

研究进展

密胺餐具中甲醛和三聚氰胺单体的迁移率研究进展

胡云¹, 严志刚², 张林¹

(1. 国家洗刷用品质量监督检验中心, 扬州 225000; 2. 扬州市第一人民医院, 扬州 225000)

摘要: 综述了密胺餐具中 2 种具危害性的残留单体——甲醛和三聚氰胺的迁移率检测方法及其迁移机理的研究现状。分析了各单体迁移率检测方法在实验室常规检验中的可行性和适用程度; 重点总结了影响密胺餐具中各单体残留量的多种因素的最新研究进展; 最后展望了密胺餐具的单体迁移行为的研究方向。

关键词: 密胺餐具; 甲醛; 三聚氰胺; 迁移率

中图分类号: TB484. 3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0112-04

Research Progress in Migration of Formaldehyde and Melamine from Melamine Tableware

HU Yun¹, YAN Zhi-gang², ZHANG Lin¹

(1. National Center of Quality Supervision And Inspection for Toilet Articles, Yangzhou 225000, China; 2. Yangzhou No. 1 People's Hospital, Yangzhou 225000, China)

Abstract: Research progress in determination and migration mechanism of harmful formaldehyde and melamine from melamine tableware was summarized. The feasibility and fitness of application of every monomer determination methods in laboratory routine measuring was analyzed; the progress in influencing factors of monomer residual determination in melamine tableware was summarized; the research direction of monomer migration of melamine tableware were prospected.

Key words: melamine tableware; formaldehyde; melamine; migration

密胺餐具因其廉价、耐用、易洗等特性, 一直被饭店和家庭广泛使用, 表面通常有漂亮的印花, 所以尤其受儿童的欢迎。在生产时, 由甲醛和三聚氰胺单体经过缩聚反应后热压成型^[1], 因此在成品中可能会有剩余单体残留, 而甲醛和三聚氰胺单体显然会对人体健康产生严重危害, 其中甲醛是国际公认的致癌物质, 具有致突变性和生殖毒性, 损害人的肝功能和神经系统^[2]; 三聚氰胺则易引起婴幼儿膀胱结石和肾结石, 继而出现肾衰竭^[3-5], 严重时可致死亡, 自三鹿奶粉事件以来, 一直是国家重点监管对象, 同时也是社会关注的热点^[6]。我国于 2009 年出台了新的 GB 9690-2009《食品容器、包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准》, 规定甲醛单体迁移率为不超过 2.5 mg/dm², 而三聚氰胺单体迁移率为不超过 0.2 mg/

dm², 比欧盟标准中 5 mg/dm² 单体迁移率的限量要求更加严格^[7-8]。虽然卫生标准的分析方法能满足新标准中甲醛单体的限量要求^[9], 但是目前三聚氰胺单体迁移率的检测方法还处在起步阶段, 国内外相关研究也甚少。近几年, 国家正逐渐加强对食品包装和食品容器的监管力度, 《中华人民共和国食品安全法》更是将食品包装材料和容器的生产提升到了法定的高度。可见, 研究成熟的密胺餐具中单体迁移率的检测方法, 探索单体迁移条件及迁移机理, 对适应密胺餐具的市场监管需求, 保障消费者的身体健康安全十分重要。

1 样品前处理及试验结果的计算

肖道清^[10]、鲁杰^[11]等都采用了 GB/T 5009.156

收稿日期: 2011-01-08

作者简介: 胡云(1979-), 女, 江苏扬州人, 硕士, 国家洗刷用品质量监督检验中心工程师, 主要从事食品及相关产品的理化分析工作。

—2003的方法^[12]进行样品的前处理,并根据标准规定采用4%乙酸(体积分数)作为模拟溶剂,使样品在60℃的条件下浸泡2h后再进行单体迁移率分析。国外研究者则多采用EN 13130-1:2004^[13]的方法进行样品制备,并在浸泡实验前,先用红外线光谱扫描样品以确认市售密胺餐具的甲醛—三聚氰胺的材质特性^[14-15]。根据浸泡试验方法通则,制品中迁移物析出量的计算方法受前处理方法的影响,所用的单位分别有mg/L和mg/dm²2种,而GB 9690-2009中的单位表示只有mg/dm²一种,目前国际通用的做法就是用常规换算系数6来实现单位的互换^[16]。由此,国标中2.5 mg/dm²的甲醛单体迁移率及0.2 mg/dm²的三聚氰胺单体迁移率的限量要求各乘以换算系数6,即分别为15 mg/kg和1.2 mg/kg。可见,新国标对单体迁移量的规定相当严格,同时也给单体迁移率检测方法的检出限和精密度提出了更高的要求。

2 甲醛单体迁移率的分析方法

比色法是甲醛单体迁移率的常规分析方法,为消除干扰,在试验中需同时扣除试剂空白^[17]。用盐酸苯肼法检测甲醛单体迁移率,方法最低检出限为5 mg/L^[9]。K. H. Lund和E. L. Bradle等^[14-15,18]则采用了CEN技术规范中的变色酸法,分析密胺餐具中的甲醛单体迁移率,并同时用乙酰丙酮法进行验证试验。结果显示,该方法的检出限可达0.12 mg/kg,在加标浓度为15 mg/kg时重复性限为1.8%。经盲样分析和比对试验,此方法在加标试验中表现出了令人满意的单体迁移率值,但在实物样品的检测中,样品自身材质的不均匀性对数据结果有较大影响。

3 三聚氰胺单体迁移率的分析方法

与食品中三聚氰胺的分析方法类似,密胺餐具中三聚氰胺单体迁移率的检测多采用液相色谱法。早期,Takiko^[19]等用NH₂柱、ODS柱和CN柱分别检测密胺杯子中的三聚氰胺单体,结果表明,用NH₂柱、乙腈和5 mmol/L的pH为6.7的磷酸盐缓冲液作流动相,能获得较好的分离度和峰形及理想的相关系数与回收率。E. L. Bradley等^[14,20]用C18反相柱作分析柱,以乙腈和5 mmol/L的pH为6.5的磷酸

盐缓冲液为流动相,使用外标法检测密胺餐具中的三聚氰胺单体,并通过与三聚氰胺标准色谱峰的峰形和最大峰值比较,计算不同检测波长下的吸收比,以验证样品中的三聚氰胺单体。经分析检测,该方法的最低检测限可达到0.085 mg/kg,在加标浓度为30 mg/kg时,重复性限为0.16%。K. H. Lund等^[15]用NH₂柱分析,流动相用75%的乙腈和25%的5 mmol/L的磷酸盐缓冲液,实验结果表明,此方法在比对试验中得到了更加满意的结果。我国有研究者^[11]在检测乳制品包装袋等食品包装材料中三聚氰胺单体迁移量时,用C8柱进行定量分析,以85%的10 mmol/L柠檬酸、辛烷磺酸钠及15%的乙腈作为流动相,该方法的最低定量质量浓度可达到0.18 mg/kg,远低于卫生标准对三聚氰胺单体迁移率1.2 mg/kg的限量要求。近年来,我国在欧盟技术规范的基础上,研究制定了GB/T 23296.15-2009和DB13/T 1081.27-2009的三聚氰胺单体检测方法^[21-22],也在一定程度上满足了国内实验人员对密胺餐具中三聚氰胺单体迁移量的精确定量和准确性的检测要求。

4 迁移规律及可能机理

密胺餐具在使用过程中,所接触的食品性质、使用温度和持续时间对三聚氰胺和甲醛单体的迁移率影响很大。在试验中,纯水、乙酸、乙醇和正己烷^[12]是使用最多的食品模拟溶剂。其中乙酸代表着苹果汁、柠檬汁等酸性物质,具有侵蚀性,是最苛刻的环境模拟条件,往往会造成样品的局部脱色,边缘被腐蚀,甚至完全破裂;而纯水则代表了牛奶、咖啡和茶这些性质较为温和的环境条件,有研究显示^[23-24],在这样的环境中,单体的迁移量非常有限。鲁杰等^[11]将密胺碗在纯水、3%乙酸、15%乙醇及正己烷这四种食品模拟溶剂中浸泡,发现在水、3%乙酸及15%乙醇这三种模拟溶剂中均有三聚氰胺单体迁出,而且在3%乙酸和15%乙醇中的迁移量要高于水,其中又以3%乙酸的迁移率最高,然而在正己烷中却未检出三聚氰胺的迁移量;在相同的温度条件下,甲醛单体在3%乙酸中的迁移量亦显著高于在15%乙醇中的值^[17]。显然,相对于纯水、乙醇和正己烷,乙酸水溶液对密胺餐具的作用力更强。

高温对单体迁移有促进作用。试验证明^[24],将

浸泡试验的温度由 60 °C 上升到 80 °C 进而再升到 95 °C, 食品模拟溶剂中的单体迁移量会有显著增加。用 3% 乙酸为模拟溶剂, 浸泡已被长期使用的密胺餐具^[15], 在 20 °C 的常温条件下处理 48 h 后, 其中的单体迁移量全部为未检出, 但在 70 °C 的温度条件下浸泡 2 h, 样品中就有半数开始迅速释放出三聚氰胺和甲醛单体。E. L. Bradley 等用纯水作模拟溶剂^[14], 分别在 20 °C 和 100 °C 时浸泡密胺杯子 30 min, 发现浸泡液中三聚氰胺单体均为未检出, 而甲醛单体虽然在常温条件下迁移量极低, 但在沸水浴中的迁移量最高可达到 9.0 mg/dm², 超过欧盟规定的特定迁移量及我国国家标准限定值的 3.6 倍。

研究表明^[17], 密胺餐具中的甲醛单体经多次试验后迁移量会显著降低, 但其变化趋势并不是线性减少的, 而是在其中的某次试验中达到最大值, 然后迁移量会减少, 一般在重复试验 10 次以后, 单体的迁移率会显著低于初次实验值。而 Lund 等^[25] 则发现三聚氰胺和甲醛单体的迁移率在第 1 次和第 2 次的试验中均可检出, 而在随后的试验中, 迁移率常常会降到定量限以下, 之后又有所增加, 最终在第 10 次的试验中, 样品会释放出能被定量检出的迁移率。试验的重复次数反映了餐具的持续使用时间, 因此, 重复性试验表明, 新餐具的单体释放总量较高, 但是经多年的使用, 餐具中单体释放量会远远低于初次使用值。

密胺餐具的单体迁移量与其制作工艺和自身的稳定性密切相关。Bradley^[14] 等重点研究了无三聚氰胺单体迁移, 但甲醛单体迁移率超标的样品。在计算了反应物前体六亚甲基四胺在乙酸水溶液中的理论降解产物的残留量, 并与实际的残重相比较后, 发现, 两者的符合度很高, 暗示了该餐具在生产过程中, 残留的过量反应物对单体迁移率有不可忽视的影响。Martin 等^[26] 发现在最初的迁移试验中, 甲醛和三聚氰胺单体的物质的量比在 9 : 1 ~ 46 : 1 之间, 之后则逐渐减少, 最终稳定在 1.9 : 1 ~ 2.6 : 1。在 K. H. Lund 等^[15] 的研究中, 甲醛和三聚氰胺单体的物质的量比则由开始的 12 降到了后来的 3, 且在分析了已多年使用的密胺餐具后发现, 其摩尔比也接近于 3。理论上, 在制造密胺餐具的缩聚反应中, 甲醛和三聚氰胺单体的物质的量之比为 2 : 1。因此, 可认为在迁移刚发生时, 作为甲醛前体的缩聚反应物之一的六亚甲基四胺的残留是迁移发生的重要原因, 此后, 随着时间的推移, 密胺餐具聚合物的老化裂解成为了单体

迁移的主要原因。

5 结论

目前, GB 9690—2009 已明确指出三聚氰胺-甲醛成型品“严禁在微波炉内加热使用”, 并规定在包装上还要标注使用条件, 一定程度上保障了密胺餐具的安全使用。但是, 密胺餐具在生产过程中, 单体的残留及成品自身的不稳定性仍是单体发生迁移从而产生安全隐患的根本原因。理论上^[1], 运用改性剂可提高产品在贮存中的稳定性; 用双氧水、亚硫酸钠等能降低甲醛单体的残留量; 而用多聚甲醛代替甲醛溶液并用减压蒸馏的方法则能提高固含量。然而, 在实际运用中, 鲜有成熟的优化工艺的实例, 亟待开展。

密胺餐具在生产中除了使用三聚氰胺、甲醛外, 还会用到着色剂、增塑剂、填充料等添加剂。这些组分的限量要求虽然在 GB 9685—2008^[27] 中有明确规定, 但相应的检测方法的标准很多是空白, 需要进一步的完善。

参考文献:

- [1] 杨惊, 沈一丁. 三聚氰胺甲醛树脂及其衍生物的研究现状与应用前景[J]. 化工时刊, 2004, 18(12): 12—15.
- [2] WHO. IARC Classifies Formaldehyde as Carcinogenic to Humans[EB/OL]. [2004-06-15]. <http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>.
- [3] 张英彪, 吴成秋. 甲醛对雄性生殖系统的毒作用及其机制[J]. 医学综述, 2008, 14(4): 581—582.
- [4] LAM H S, NG P C, CHU W C W, et al. Renal Screening in Children after Exposure to Low Dose Melamine in HongKong: Cross Sectional Study[JB/OL]. (2008-12-18). <http://www.bmj.com/content/337/bmj.a2991.full>.
- [5] 王玉燕, 柴玮杰, 王明秋, 等. 三聚氰胺形成肾结晶体机制与肾损伤关系的研究[J]. 毒理学杂志, 2010, 24(5): 367—370.
- [6] 新华网. 三鹿婴幼儿奶粉受三聚氰胺污染 有关部门紧急调查[EB/OL]. (2008-09-11). http://news.xinhuanet.com/newsc-enter/2008-09/11/content_9932071.htm.
- [7] GB 9690—2009, 食品容器、包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准[S].
- [8] EC. Commission Directive 2002/72/EC Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[J]. Official Journal of the European

- Communities, 2002, L 220:18-58.
- [9] GB/T 5009. 61-2003, 食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准的分析方法[S].
- [10] 肖道清, 曹国洲, 朱晓艳, 等. 高效液相色谱法测定密胺-甲醛制品中三聚氰胺的特定迁移量[J]. 分析实验室, 2010, 29(5):76-78.
- [11] 鲁杰, 杨大进, 王竹天, 等. 食品餐具及奶制品包装中三聚氰胺迁移量的调查研究[J]. 卫生研究, 2009, 38(2):178-179.
- [12] B/T 5009. 156-2003, 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
- [13] CEN. EN 13130-1, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-Plastics Substances Subject to Limitation-Part 1: Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants[S].
- [14] BRADKEY E L, BOUGHTFLOWER V, SMITH T L, et al. Survey of the Migration of Melamine and Formaldehyde from Melamine Food Contact Articles Available on the UK Market[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(6):597-606.
- [15] LUND K H, PETERSEN J H. Migration of Formaldehyde and Melamine Monomers from Kitchen- and Tableware Made of Melamine Plastic[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(9):948-955.
- [16] GB/T 23296. 1-2009, 食品接触材料 塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
- [17] 鲁杰, 杨大进, 王竹天, 等. 食品包装用三聚氰胺成型品中甲醛迁移规律的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2009, 21(3):212-215.
- [18] CEN. CEN/TS 13130-23, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-plastic Substances Subject to Limitation-Part 23: Determination of Formaldehyde and Hexamethylenetetramine in Food Simulants [S].
- [19] SUGITA T, ISHIWATA H, YOSHIHIRA K, et al. Determination of Melamine and Tree Hydrolytic Products by Liquid Chromatography[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1990, 44(4):567-571.
- [20] CEN. CEN/TS 13130-27, Materials and Articles in Contact with Food Stuffs-plastic Substances Subject to Limitation-Part 27: Determination of 2,4,6-Triamino-1,3,5-Triazine in Food Simulants[S].
- [21] GB/T 23296. 15-2009, 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)的测定 高效液相色谱法[S].
- [22] DB13/T 1081. 27-2009, 食品用包装材料及制品 塑料第 27 部分: 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)特定迁移量的测定[S].
- [23] ISHIWATA H, INOUE T, TANIMURA A. Migration of Melamine and Formaldehyde from Tableware Made of Malemine Resin[J]. Food Additives and Contaminants, 1986, 3(1):63-70.
- [24] SUGITA T, ISHIWATA H, YOSHIHIRA K. Release of Formaldehyde and Melamine from Tableware Made of Melamin-formaldehyde Resin [J]. Food Additives and Contaminants, 1990, 7(1):21-27.
- [25] LUND K H, PETERSON J H. Migration from Kitchen and Tableware Made of Melamine Plastic. Implementation of Two CEN Methods of Analysis. Migration Measurements of Melamine and Formaldehyde[J]. Fødevare Rapport, 2002, 17. (余不详)
- [26] MARTIN R E, HIZO C B, ONG A M, et al. Release of Formaldehyde and Melamine from Melamine Tableware Manufactured in Philippines[J]. Journal of Food Protection, 1992, 55(6):632-635.
- [27] GB 9685-2008, 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].

(上接第 111 页)

参考文献:

- [1] 林勇. 供应链库存管理[M]. 北京: 人民交通出版社, 2008.
- [2] 杨学强, 黄俊, 杜家兴, 等. 器材管理中的需求变异放大研究[J]. 物流科技, 2004(4):64-66.
- [3] 徐章一. 联合库存管理的四种实现形式[J]. 物流技术, 2006(3):28-36.
- [4] 徐章一, 江海军, 李绫瑜. 货存供方联合库存管理策略的实现[J]. 商业研究, 2007(3):53-55.
- [5] 李必强, 胡浩. 集成化供应链与供应链管理[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版), 2003(6):101-104.
- [6] HUISKONEN J. Maintenance Spare Parts Logistics: Special Characteristics and Strategic Choices [J]. International Journal of Production Economics, 2001, 71:125-133.