

密胺餐具中三聚氰胺单体的迁移研究

贾芳, 席绍峰, 李慧勇, 王继才

(广州市质量监督检测研究院, 广州 510110)

摘要:采用高效液相色谱法(HPLC)测定了密胺餐具中三聚氰胺单体的迁移量。研究了2种不同材质(脲醛表面覆密胺的制品、密胺树脂模塑制品)中三聚氰胺单体的迁移行为,以及浸泡温度和浸泡时间对密胺餐具中三聚氰胺迁移量的影响。实验结果表明:随着浸泡温度的升高,三聚氰胺单体的迁出量呈上升的趋势;特定温度下,三聚氰胺的迁出量随着浸泡时间的延长而增大。市面购得密胺餐具96份,其中密胺树脂模塑制品51份,脲醛表面覆密胺制品45份,脲醛表面覆密胺制品中三聚氰胺单体迁移量的合格率低于密胺树脂模塑制品。

关键词:密胺餐具;三聚氰胺单体;迁移;高效液相色谱

中图分类号:TS206;TB487 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3563(2012)05-0077-03

Study on Migration of Melamine Monomer in Melamine Tableware

JIA Fang, XI Shao-feng, LI Hui-yong, WANG Ji-cai

(Guangzhou Institute of Quality Supervision and Testing, Guangzhou 510110, China)

Abstract: Melamine monomer's migration quantity from melamine tableware was determined by high performance liquid chromatography. The migration behavior of melamine monomer in two kinds of different material (urea-formaldehyde resin covered by melamine resin and melamine resin produce) were studied. The impact of immersion time and immersion temperature on melamine monomer's migration was also studied. The test results showed that the migration quantity increases with immersion temperature rise; the migration quantity increases with migration time increase at specific temperature. Ninety-sixth melamine tableware bought from market were inspected, including fifty-one melamine resin produce and forty-five urea-formaldehyde resin covered by melamine resin. The pass percent of melamine monomer's migration quantity of urea-formaldehyde resin covered by melamine resin was lower than the melamine resin produce.

Key words: melamine tableware; melamine monomer; migration; high performance liquid chromatography

密胺树脂即三聚氰胺-甲醛树脂,是由三聚氰胺和甲醛缩聚而成的热固性树脂,密胺树脂易制成各种颜色鲜艳的塑料制品,并且具有耐热、难燃、耐腐蚀、硬度高、耐摔和制品表面平整等特性,被广泛应用于餐具、生活日用品等领域^[1-2]。有调查显示,现在市面在售的密胺餐具分为密胺树脂模塑制品、脲醛表面覆密胺的制品、脲醛替代密胺模塑制品,其中密胺树脂模塑制品和脲醛表面覆密胺的制品,都可能在使用过程中迁移出三聚氰胺。目前国内未见详细研究密胺树脂模塑制品和脲醛表面覆密胺的制品中三聚氰胺迁移量的报道^[3-5]。笔者在市场所售密胺餐具中

随机抽取样品,分别考察了浸泡温度和浸泡时间对三聚氰胺迁移量的影响^[6-7]。

1 实验

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺标准品:纯度99%;己烷磺酸钠:高效液相色谱离子对试剂;三氟乙酸:化学纯,纯度>99.0%;乙腈:色谱纯;乙酸:分析纯。

高效液相色谱:Waters 2695-2998,配有紫外检测器/二极管阵列检测器;恒温鼓风干燥箱:DHG-

收稿日期:2011-01-04

基金项目:广州市质量技术监督局项目(20090805)

作者简介:贾芳(1982-),女,山东人,广州市质量监督检测研究院工程师,主要从事高分子材料的检测和化学分析工作。

9146A 型。

1.2 方法

1.2.1 样品处理

取市面所售各种密胺餐具,包括碗、筷子、碟子、杯子等。按 GB/T 5009.156—2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则,空心制品(如碗和杯子)置于水平桌面上,用量筒注入模拟溶液至离上边缘(溢出面)5 mm 处,将端口密封好;其他制品先计算出与浸泡液接触的面积,按 2 mL/cm^2 的量加入浸泡液,密封后置于恒温箱中进行迁移实验。

1.2.2 迁移条件

迁移条件 1。实验模拟液:4%乙酸(体积分数),迁移温度:60,100 °C,迁移时间:2 h。

迁移条件 2。实验模拟液:3%乙酸(体积分数),迁移温度:100 °C,迁移时间:0.5,1,2,4 h。

1.2.3 标准溶液配制

精确称取 2 mg 三聚氰胺标准品,用水溶解定容至 10 mL,得到 $200 \mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,再将储备液分别稀释到 0.05,0.1,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。迁移量分析公式:

$$X = \frac{CV}{S} \times 10^{-3}$$

式中: X 为三聚氰胺单体迁移量(mg/dm^2); C 为从校正曲线中得到的浸泡液中三聚氰胺含量($\mu\text{g/mL}$); V 为浸泡液体积(mL); S 为食品容器或包装材料试样面积(dm^2)。

1.2.4 色谱条件

色谱柱:Diamonsil C18 柱,5 μm 250×4.6 mm;
流动相:己烷磺酸钠(0.01 mol/L)-三氟乙酸(0.02%):乙腈=92:8;流速 1.0 mL/min;

柱温为 35 °C,紫外检测器波长为 235 nm;进样体积为 10 μL 。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围

在设定的色谱条件下,测定 0.05~10.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围的三聚氰胺标准溶液,其质量浓度与峰面积成线性关系,线性回归方程为: $Y = 5.97 \times 10^4 X + 2.31 \times 10^3$, $R = 0.9999$,方法检出限为 0.01 mg/dm^2 。

2.2 浸泡温度对三聚氰胺迁移量的影响

取 3 个具有代表性的密胺树脂模塑制品(分别为

白碗、印花碗和杯子)和 3 个具有代表性的脲醛表面覆密胺的制品(分别为白碗、印花碗和杯子),以 4% 乙酸为迁移模拟液,在 60 °C 和 100 °C 下迁移实验 2 h,测定其三聚氰胺迁移量,结果见图 1 和 2。从图 1

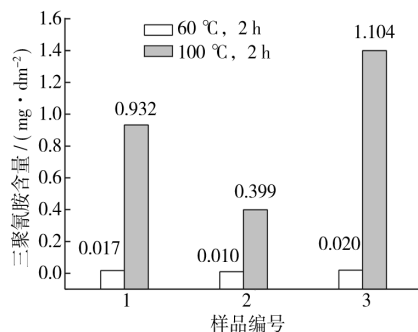


图 1 不同温度下密胺树脂模塑制品的三聚氰胺单体迁移量
Fig. 1 The melamine monomer's migration quantities of melamine resin produce at different temperature

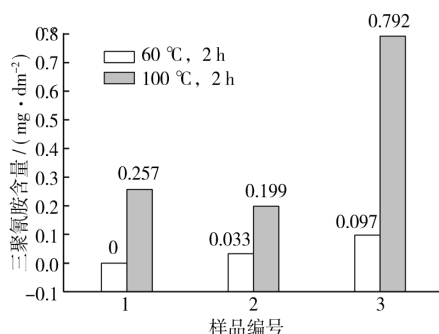


图 2 不同温度下脲醛表面覆密胺制品的三聚氰胺单体迁移量
Fig. 2 The melamine monomer's migration quantity of urea-formaldehyde resin covered by melamine resin at different temperature

和 2 可以看出,浸泡温度越高,三聚氰胺的迁移量越大。另外,在 60 °C 条件下迁移 2 h,没有三聚氰胺迁出的制品,在 100 °C 条件下迁移 2 h 后,也有 0.257 mg/dm^2 的三聚氰胺迁移量。这是因为随着温度的升高,密胺餐具样品体积发生膨胀,增加了浸泡液和高聚物大分子的接触面积;另一方面,高温环境增加了整个高聚物体系的能量,从而使高聚物大分子活动更加活跃,以上两者都促进了浸泡液对密胺树脂的溶胀作用,因此密胺树脂有更多的大分子链更容易发生断链(包括高温下的老化断链),从而有更多的三聚氰胺迁移到浸泡液中。

2.3 浸泡时间对三聚氰胺迁移量的影响

取以上 3 个密胺树脂模塑制品和 3 个脲醛表面覆密胺的制品,以 3% 乙酸为迁移模拟液,在 100 °C 下

迁移 0.5, 1, 2, 4 h, 测定其三聚氰胺迁移量, 结果见表 1。由表 1 可见, 6 个样品在 100 °C 下迁移 0.5 h 后,

表 1 浸泡时间对密胺餐具三聚氰胺单体迁移量的影响(mg/dm²)

Tab. 1 The melamine monomer's migration quantity of melamine tableware after different immersion time(mg/dm²)

编号	材质	迁移时间/h				
		0.5	1	2	4	8
1	密胺树脂模塑制品	—	0.304	0.937	2.215	3.262
2	密胺树脂模塑制品	—	—	0.399	1.104	2.547
3	密胺树脂模塑制品	—	0.324	1.104	7.624	15.369
4	脲醛表面覆密胺制品	—	—	0.257	1.708	4.251
5	脲醛表面覆密胺制品	—	0.175	0.199	0.893	2.506
6	脲醛表面覆密胺制品	—	0.582	0.792	14.486	19.705

均未检出有三聚氰胺迁出。迁移 1 h 后, 有 4 个样品检出三聚氰胺。迁移 2 h 和 4 h 后 6 个样品全部检出有三聚氰胺迁出。并且随着浸泡时间的增加, 三聚氰胺的迁出量也逐步增加。这是因为三聚氰胺是一种耐热、耐腐蚀性能优异的热固型塑料, 浸泡较短时间内未有三聚氰胺迁出; 随着浸泡时间的延长, 乙酸溶液对三聚氰胺树脂产生溶胀作用, 使得树脂大分子的自由体积增大, 增加了密胺树脂大分子和乙酸溶液的接触面积, 部分大分子链在溶剂的作用下产生断链的同时产生出三聚氰胺单体, 所以三聚氰胺的迁出量随着浸泡时间的延长而增大, 且一段时间内难以达到迁移的动态平衡。

2.4 不同材质产品的迁移量分析

市面购得密胺餐具 96 份, 其中密胺树脂模塑制品 51 份, 脲醛表面覆密胺制品 45 份, 分别检测其在 GB 9690—2009 规定的试验条件(4%乙酸, 60 °C, 浸泡 2 h)和参照欧盟标准的比对试验条件(3%乙酸, 100 °C, 浸泡 2 h)下的三聚氰胺迁移量。

结果显示, 51 份密胺树脂模塑制品, 在国标规定的试验条件下, 有 26 份样品未检出有三聚氰胺迁出, 25 份样品的浸泡液中有微量的三聚氰胺检出, 但均符合 GB 9690—2009 中规定的小于 0.2 mg/dm² 的限量要求, 检出率为 49.0%, 合格率为 100%。在参照欧盟标准的比对试验条件下, 51 份密胺树脂模塑制品的浸泡液中均有三聚氰胺检出, 其中 10 份低于 GB 9690—2009 中规定的小于 0.2 mg/dm² 的限量要求, 检出率为 100%, 合格率为 19.6%。

另外, 45 份脲醛表面覆密胺制品, 在国标规定的试验条件下, 有 12 份样品未检出有三聚氰胺迁出, 33 份样品的浸泡液中有三聚氰胺检出, 且其中 3 份样品

的浸泡液中的三聚氰胺迁移量高于 GB 9690—2009 中规定的 0.2 mg/dm² 的限量要求, 检出率为 73.3%, 合格率为 95.6%。在参照欧盟标准的比对试验条件下, 45 份脲醛表面覆密胺制品的浸泡液中均有三聚氰胺检出, 其中 5 份低于 0.2 mg/dm² 的限量要求, 检出率为 100%, 合格率为 15.5%。

上述结果显示, 2 种浸泡条件下, 脲醛表面覆密胺制品的三聚氰胺的迁出率均高于密胺树脂模塑制品, 合格率均低于密胺树脂模塑制品。这是因为, 脲醛表面覆密胺的餐具制品仅从外表上看较难以与密胺餐具进行区分, 但由于其耐水性和耐酸碱性能较差, 增加了乙酸溶液对餐具制品的溶胀作用, 因此会有更多的三聚氰胺等有害物质迁出。

3 结论

同种浸泡液条件下, 随着浸泡温度的升高, 三聚氰胺单体的迁出量呈上升的趋势, 促进了浸泡液对密胺树脂的溶胀作用, 从而为更多的三聚氰胺迁移到浸泡液中提供了条件。另外, 特定温度下, 三聚氰胺的迁出量随着浸泡时间的延长而增大, 且一段时间内难以达到迁移的动态平衡。

在“3%乙酸, 100 °C, 浸泡 2 h”这种更加严苛的条件下, 三聚氰胺的迁出量会较国标规定的试验条件下大大增加, 因此密胺餐具应尽量避免长时间接触高温食品, 短时间盛装水果等常温、低温食品或短时间接触高温食品是相对安全的。

现在市售的密胺餐具制品质量参差不齐, 因此, 消费者在选购密胺餐具时, 应选择取得了生产许可证(QS)的正规厂家所生产的制品。

参考文献:

- [1] 董金狮. 食品包装安全 360 问[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
DONG Jin-shi. 360 Questions of Food Packaging Safety [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010.
- [2] 宁建中, 付鸿, 杨联芝, 等. 三聚氰胺与食品的安全性[J]. 中州大学学报, 2009, 26(3): 109—112.
NING Jian-zhong, FU Hong, YANG Lian-zhi, et al. Melamine and Food Safety [M]. Journal of Zhongzhou University, 2009, 26(3): 109—112.

和堆码时间进行自动化测试。

5) 判定准则。经过一定的堆码时间后,要求袋体本身没有破裂,内部填充的吸水材料没有撒漏。

3.3 断裂强力试验

断裂强力是织物的强力性能指标,遇水自膨胀麻袋是麻袋和填充物的复合体,在使用过程中填充物吸水后,外层麻袋应满足一定的拉伸负荷,才能保证其使用安全性能,该项指标是用于评定外层麻袋的强力性能指标。

1) 设备。电子万能拉断力试验机。

2) 试验预处理。将遇水自膨胀麻袋的内填充物去除,然后裁取经纬向试样进行测试。

3) 方法。按照麻袋的断裂强力试验方法进行测定^[8]。

4) 判定准则。目前,国家标准中规定麻袋分为 1~5 号袋^[8],具体分为盛装粮食、盛装一般颗粒物质、盛装颗粒较大物质、盛装颗粒较小物质。遇水自膨胀麻袋应满足 2 号袋的要求。

4 结语

遇水自膨胀麻袋的出现为防洪截流带来了极大的便利,同时作为一种救急产品,其质量安全必须引起重视,保证产品的质量,才能确保其使用的安全。

参考文献:

[1] 应急吸水膨胀袋新技术以洪涝克制洪涝提高防汛抢险

(上接第 79 页)

[3] 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].

GB 9690—2009, Health Standard of Food Containers, Packaging Materials Products Used Melamine-Formaldehyde[S].

[4] 鲁杰,肖晶,杨大进,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.

LU Jie, XIAO Jing, YANG Da-jin, et al. The Melamine Migration Research of Tableware and Milk Products Package[J]. Journal of Hygiene Research, 2009, 38(2): 178—179.

[5] 陈葭玲. 高效液相色谱法测定三聚氰胺-甲醛食品容器中三聚氰胺单体迁移量[J]. 质量技术监督研究,2010(2):40—43.

CHEN Jia-ling. Determination of Melamine Monomer's

效率[J]. 中国水利,2006(14):39.

The Water Swelling Bag for Increasing Efficiency of Anti-flood [J]. China Water Resources, 2006(14):39.

[2] 张承铎. 吸水膨胀袋:中国,99245501.4[P]. 2000-09-13. ZHANG Cheng-duo. The Water Swelling Bag: China, 99245501.4[P]. 2000-09-13.

[3] 陈海郎. 一种防洪吸水袋:中国,200520066258.8[P]. 2006-12-13.

CHEN Hai-lang. The Water Absorbing Bag for Anti-flood: China, 200520066258.8[P]. 2006-12-13.

[4] 张华. 吸水膨胀袋:中国,201120130361.X[P]. 2011-11-09. ZHANG Hua. The Water Swelling Bag: China, 201120130361.X[P]. 2011-11-09.

[5] 宋艳萍,任玉苗,刘志潜,等. 防汛抢险膨胀袋的研制及推广应用[J]. 水利建设与管理,2003(4):67—68.

SONG Yan-ping, REN Yu-miao, LIU Zhi-qian, et al. The Development and Application of the Water Swelling Bag for Anti-flood [J]. Water Resources Development & Management, 2003(4):67—68.

[6] 董继坤. 吸水膨胀袋:中国,200920292793.3[P]. 2010-09-22.

DONG Ji-kun. The Water Swelling Bag: China, 200920292793.3[P]. 2010-09-22.

[7] GB/T 4122.5—2010,包装术语 第5部分:检验与试验[S].

GB/T 4122.5—2010, Packaging Terms-Parts: Inspection and Test[S].

[8] GB/T 731—2008,黄麻布和麻袋[S].

GB/T 731—2008, Gunny Cloth and Bags[S].

Migratory Quantity from Melamine-Formaldehyde Products used as Containers by High Performance Liquid Chromatography[J]. Quality and Technical Supervision Research, 2010(2):40—43.

[6] 贾芳,李慧勇,王继才,等. 食品包装用 PVC 瓶盖垫片中增塑剂 DEHP 的迁移研究[J]. 包装工程,2009,30(1):60—62.

JIA Fang, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, et al. Study on Migration of DEHP in PVC Gasket of Food Packaging [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1):60—62.

[7] 朱勇,郭新华,王志伟,等. 塑料食品包装材料添加剂迁移的数值模拟[J]. 包装工程,2009,30(1):8—10.

ZHU Yong, GUO Xin-hua, WANG Zhi-wei, et al. Numerical Simulation on Migration of Additives from Plastic Food Packaging Materials into Foods [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1):8—10.