# 竹纤维密胺餐具中单体物质界面迁移的机理研究

卢波[1]，王海波[1*]，徐龙[2]，陈建国[1]，朱晓艳[1]，马明[1]
（1.宁波海关技术中心，宁波 315000；2.宁波中盛产品检测有限公司，宁波 315000）

**摘要：目的** 分析竹纤维密胺复合制品中有害单体物质在材料中扩散系数（Diffusion Coefficient，$D_C$）的影响因素，探索其特定迁移量变化的规律和界面迁移机理。**方法** 本文以相同原料、不同工艺制成的竹纤维密胺餐具为试验样本，采用液相色谱仪、紫外分光光度计、扫描电子显微镜/能谱仪等方法研究了竹纤维密胺复合制品中三聚氰胺和甲醛残留单体的含量、特定迁移量、材料结构、扩散系数之间的关系和影响。**结果** 不同工艺制成的样本存在界面结构和残留单体浓度差异是影响单体物质扩散系数的主要内在因素。扩散系数是单体物质界面浓度因素和材料结构因素共同作用后形成的变量。随着浸泡时间的增加，模拟液对材料表面结构造成破坏，会促使扩散系数变大。同时，材料内单体浓度也在发生变化，单体浓度和界面结构共同影响下致使扩散系数增加或减少。**结论** 竹纤维密胺复合制品在单体物质特定迁移量的试验过程中，由于界面结构的变化，影响了扩散系数，验证了特定迁移量数值上的变化规律，为评价竹纤维密胺制品的安全性提供了参考。

**关键词：**竹纤维；餐具；甲醛；三聚氰胺；迁移；界面
**中图分类号：**TB484.9 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2023)21-0196-08
**DOI：**10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.21.024

## Mechanism of Interfacial Migration of Monomer in Bamboo Fiber/Melamine Tableware

*LU Bo*[1], *WANG Hai-Bo*[1*], *XU Long*[2], *CHEN Jian-Guo*[1], *ZHU Xiao-Yan*[1], *MA Ming*[1]
(1. Ningbo Customs District Technology Center, Ningbo 315000, China;
2. Ningbo Joysun Product Testing Service Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to analyze the factors influencing the diffusion coefficient ($D$c) of hazardous monomers in bamboo fiber/melamine composite products and to explore the pattern of variation of their specific migration amounts and the mechanism of interfacial migration. In this paper, with bamboo fiber/melamine tableware of the same raw materials and different processes as test sample, the relationship between the content, specific migration, material structure and diffusion coefficient of melamine and formaldehyde residue monomers in bamboo/melamine products and their effect were investigated with liquid chromatography, UV spectrophotometer and scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer (SEM/EDS). The presence of interfacial structures and differences in residual monomer concentrations in samples made by different processes were the main intrinsic factors affecting the diffusion coefficient $D$c of monomers. The diffusion coefficient $D_C$ was a variable that resulted from the combined effect of the interfacial concentration factor of the monomer and the structural factor of the material. As the immersion time increased, the simulated liquid caused damage

**收稿日期：**2023-03-29
**基金项目：**宁波市公益性科技计划项目（2021S197）
*通信作者

to the surface structure of the material, which drove the diffusion coefficient $D_C$ to become larger. At the same time, the concentration of monomers within the material was also changing, and the combined effect of monomer concentration and interfacial structure caused the diffusion coefficient $D_C$ to increase or decrease. During the testing of bamboo fiber/melamine composite products for specific migration of monomers, the diffusion coefficient $D_C$ is influenced by changes in the interfacial structure, and the pattern of changes in the values of specific migration is verified, providing a reference for evaluating the safety of bamboo fiber/melamine tableware.

**KEY WORDS:** bamboo fiber; tableware; formaldehyde; melamine; migration; interface

竹纤维密胺餐具主要是以密胺树脂为原料，添加一定量的竹粉和添加剂制成的复合塑料制品。该产品拥有密胺制品类似的光亮表面，由于竹粉等添加成分，使得其密度增加，使用时更有质感。天然竹粉具有可降解性，其“天然环保”的属性也成为了一大卖点。竹纤维密胺餐具属于新兴产品，标准法规还不完善，加上原料种类、等级和生产工艺对产品的安全质量存在很大影响，一些厂家为了追求利益，使用劣势原料，简化工艺，压缩成本，导致产品中甲醛和三聚氰胺迁移检出率、超标率较高的情况发生[1-4]。

竹纤维的质量安全问题引起了国外监管机构的高度重视，在欧盟食品及饲料快速预警系统（Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF）通报案例中就有不少关于竹纤维餐具的案例[5]。2021 年 5 月，欧盟委员会正式宣布停止未经授权的含竹纤维食品接触塑料材料及制品在市场上销售，含有不符合欧盟规定的植物性添加剂的食品接触塑料将被边境拒绝，并禁止进入欧盟市场[6]，这些国外要求使得研究竹纤维密胺制品的迁移机理变得更为重要和迫切。

竹纤维密胺复合餐具主要的有害迁移物质是三聚氰胺和甲醛单体，这些是由生产原料未反应完全产生的残留单体[7]。一些研究也发现存在三聚氰胺衍生物，则是来自生产过程中的副反应[8]，总体来看有害物质的影响与原料组成和生产工艺相关[9]。为了科学评价竹纤维密胺复合制品的使用安全性，需研究竹纤维密胺餐具的有害单体物质迁移机理。

迁移过程主要分为单体物质在聚合物内部的扩散、材料界面的溶解过程和溶液内的扩散过程[10]。竹纤维密胺制品的单体迁移机理，主要涉及扩散系数和分配系数。在食品接触制品中，扩散系数是反映基质材料中特定物质扩散到食品或食品模拟物中的速率参数。分配系数反映在一定条件下，基质中特定物质在聚合物和食品（或模拟物）达到平衡时，在两相中的浓度比。扩散系数获取需要进行大量实验和复杂运算，有不少研究通过构建模型进行推导计算[11-14]，一些扩散系数的推导公式中显示扩散系数与小分子迁移物的分子量成反比，与温度成正比，与迁移物的浓度成正比[10]，而且还与聚合物的结晶度[15]、密度、溶解参数，迁移物的体积形态，聚合物与迁移物的相互作用[16]等因素有关。聚合物与浸泡液出现溶胀现象，会使扩散系数变大[17]。

本文通过实验对相同原料、不同结构的竹纤维密胺制品中的甲醛、三聚氰胺单体进行特定迁移量重复测定，并与材料中单体物质含量、材料界面的形貌结构和能谱结合起来分析，来探讨单体物质迁移的机理和规律。

# 1　实验

## 1.1　标准物质及试剂耗材

主要标准物质及试剂耗材：三聚氰胺标准溶液，1 000 mg/L，坛墨质检科技股份有限公司；甲醛标准溶液，1 000 mg/L，坛墨质检科技股份有限公司；乙酸，分析纯，国药集团；乙醇，分析纯，国药集团。

## 1.2　仪器设备

主要仪器设备：Agilent 1200 高效液相色谱仪，配氨基色谱柱（4.6×250 mm 5-Micron）、二极管阵列（DAD）检测器，美国安捷伦公司；UV-2550 紫外可见分光光度计，日本岛津公司；CPA224S 电子天平，德国赛多利斯公司；ZM200 冷冻粉碎机，德国 Retsch 公司；Elmasonic P 超声提取器，德国 Elma 公司；AL25 水浴锅，德国 LAUDA 公司；MILI-Q ADVANTAGE A10 超纯水系统，美国 Millipore 公司；JCM-7000 扫描电子显微镜，日本电子公司。

## 1.3　样品制备

联系竹纤维密胺制品工厂，以模压成型工艺，按照成型时间不同、排气次数和时间不同，制备了一系列不同的竹纤维密胺复合水杯，并进行表面微观形貌和能谱（SEM/EDS）、甲醛迁移量、三聚氰胺迁移量等项目的检测。将试样杯子通过冷冻粉碎机制成粒径为 0.2 mm 的粉末，用于甲醛含量、三聚氰胺含量的检测。

## 1.4　方法

扫描电镜试验：从样品中取下一部分进行扫描电镜形貌和能谱测试，试验前对样品表面进行镀金处理，加速电压为 15.0 kV。

甲醛迁移量试验按照 GB 31604.48—2016[18]进行，三聚氰胺迁移量试验按照 GB 31604.15—2016[19]进行，迁移条件：体积分数为 3%的乙酸和体积分数为 20%的乙醇，温度为 70 ℃，时间为 2 h，重复数次。最终结果依据标准要求按照 6 $dm^2$ 对应 1 kg 食品模拟物的比例进行换算得出。

三聚氰胺含量的测定按照 SN/T 2941—2011[20]进行。甲醛含量的测定参照该标准制成 0.2 mm 的粉末，再称取 0.2 g 试样，加入 10 mL 超纯水，漩涡震荡 30 min，之后取上清液参照 GB 31604.48—2016 中乙酰丙酮分光光度法进行测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 迁移实验目的介绍

按特定迁移条件开展单体物质迁移试验，随着浸泡时间和次数的增加，测定相同体积浸泡液中浓度的变化情况，可以反映界面单体物质含量变化。通过扫描电镜形貌和能谱的表征，能够探讨界面结构与迁移量的联系和影响。

迁移模型主要基于 Fick 第二定律来描述相关过程，本文研究的甲醛和三聚氰胺单体属于小分子单体在食品接触材料与液体溶液的界面扩散，符合非稳态的迁移过程，其变量关系可表述为式（1）[14]。

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

式中：$D$ 为特定迁移物质的扩散系数；$C$ 为特定迁移物质经过 $t$ 时间在 $x$ 距离处的浓度。

竹纤维密胺复合制品的组分复杂，三聚氰胺和甲醛都是聚合物的反应单体，其扩散过程中涉及的未知因素也更多。由于本实验中模拟液为 3%的乙酸和 20%的乙醇水溶液，在液体相中的扩散速率远大于材料相，液体相的阻力可以忽略，参照食品接触材料的迁移模型[21-22]，竹纤维密胺复合制品中单体迁移在浸泡液中的模型可描述为图 1。

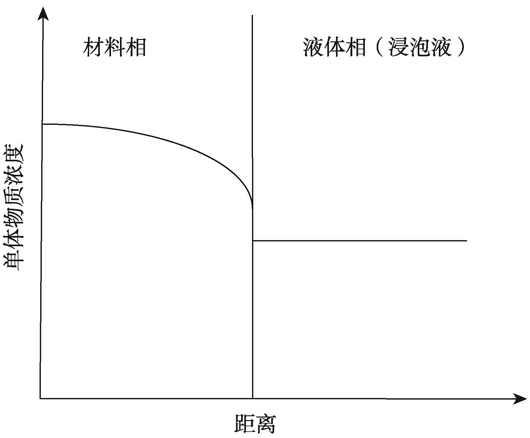



图 1 竹纤维密胺材料单体迁移扩散模型
Fig.1 Monomer migration and diffusion model of bamboo fiber/melamine material

### 2.2 三聚氰胺含量及迁移量测试结果

通过实验测试了一组不同工艺条件下制作的竹纤维密胺复合制品水杯样品中三聚氰胺单体含量以及迁移量，测试结果见表 1。

分析表 1 结果可知，样品 5 号和 6 号残留三聚氰胺单体相较于其他样品的残留含量明显减少，说明更多三聚氰胺单体参与反应，聚合反应后期三聚氰胺参与到缩聚反应中[23]，使得样品聚合更加充分，从而形成了更加致密的内部结构，使单体扩散系数 $D_C$ 下降，从而使得特定迁移量减少。在 3%的乙酸中的迁移量明显大于在 20%的乙醇中的迁移量，这与三聚氰胺在 2 种浸泡液中的溶解性有关，三聚氰胺微溶于水，在水中的溶解性大于在乙醇中的溶解性[24]，三聚氰胺能溶于乙酸，因此在 2 种浸泡液中存在迁移量差异。

### 2.3 甲醛含量及迁移量测试结果

本文通过实验，分别测试了一组不同工艺条件下制作的竹纤维密胺复合制品水杯样品中甲醛单体含量以及甲醛迁移量，测试结果见表 2。

表 1 竹纤维密胺复合材质水杯样品中三聚氰胺含量及迁移量测试结果（单位：mg/kg）
Tab.1 Content and migration results of melamine in bamboo fiber/composite melamine water cup samples (Unit: mg/kg)

| 样品编号 | 三聚氰胺含量/($mg\cdot kg^{-1}$) | 三聚氰胺迁移量（3%乙酸）/($mg\cdot kg^{-1}$) | | | | | 三聚氰胺迁移量（20%乙醇）/($mg\cdot kg^{-1}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 |
| 1 | 1 735.4 | 3.96 | 2.66 | 3 | 4.02 | 4.68 | 0.66 | 0.42 | 0.36 | 0.36 | 0.42 |
| 2 | 2 199.4 | 1.44 | 2.1 | 1.98 | 3 | 3.36 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 3 | 1 803.7 | 0.6 | 0.54 | 0.9 | 1.44 | 1.8 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 4 | 1 716 | 1.44 | 1.08 | 1.44 | 1.98 | 2.46 | 0.3 | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 1 059.7 | 1.14 | 0.78 | 0.9 | 1.32 | 1.56 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 6 | 809.3 | 0.54 | 0.36 | 0.48 | 0.72 | 0.84 | 0.3 | ND | ND | ND | ND |

注：不同样品编号样品为生产过程中通过改变成型时间、排气时间等参数制作的一批杯子样品，1~6 号工艺逐渐优化；每个样品分别进行了 5 次重复迁移试验；以 0.2 mg/kg 作为检出限，检测结果中小于检出限的以“ND”表示。

表 2　竹纤维密胺水杯样品中甲醛含量及迁移量测试结果

**Tab.2 Content and migration results of formaldehyde in bamboo fiber/melamine water cup samples**

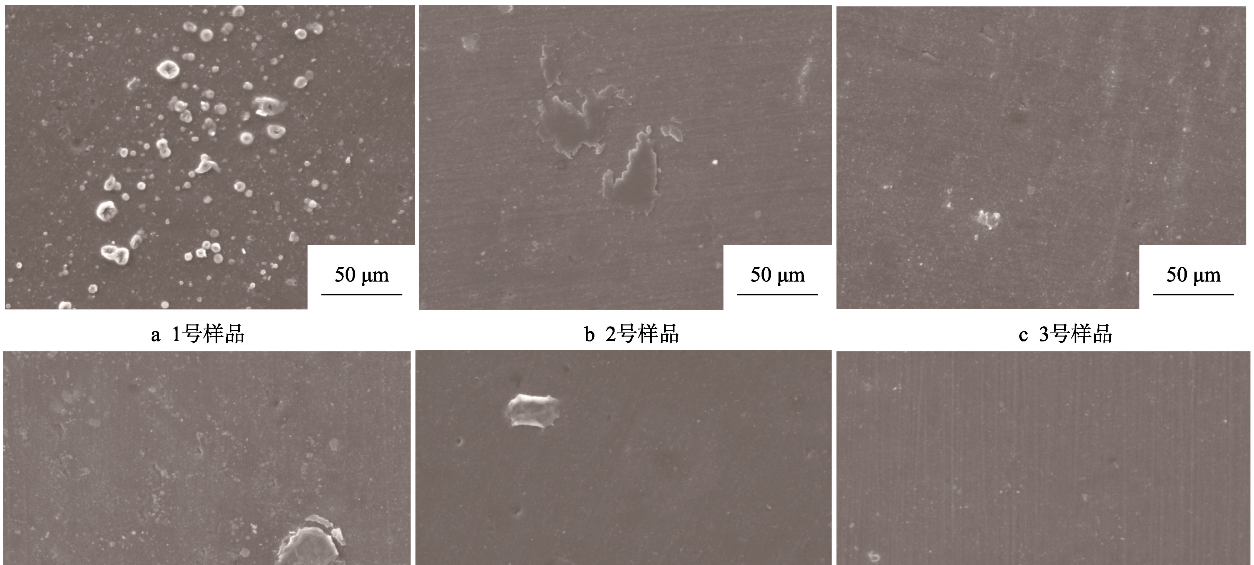
| 样品编号 | 甲醛含量/($mg\cdot kg^{-1}$) | 甲醛迁移量（3%的乙酸）/($mg\cdot kg^{-1}$) | | | | | 甲醛迁移量（20%的乙醇）/($mg\cdot kg^{-1}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 |
| 1 | 514.7 | 18.42 | 11.88 | 9.3 | 9.54 | 9.66 | 4.8 | 5.04 | 3.96 | 3.9 | 3.72 |
| 2 | 530.6 | 13.26 | 10.86 | 8.4 | 9.24 | 9.06 | 2.76 | 3.48 | 3.18 | 3.18 | 3 |
| 3 | 525.1 | 7.38 | 7.98 | 6.84 | 7.74 | 7.38 | 2.22 | 2.58 | 2.46 | 2.58 | 2.46 |
| 4 | 498.4 | 8.46 | 7.62 | 5.88 | 6.6 | 6.3 | 2.64 | 3.18 | 2.82 | 2.94 | 2.64 |
| 5 | 493.2 | 7.68 | 7.44 | 6.18 | 6.72 | 6.72 | 2.22 | 2.58 | 2.52 | 2.58 | 2.28 |
| 6 | 450.1 | 5.04 | 5.1 | 4.44 | 5.22 | 4.98 | 2.04 | 2.28 | 2.04 | 2.22 | 2.1 |

注：不同样品编号样品为生产过程中通过改变成型时间、排气时间等参数制作的一批杯子样品，1~6 号工艺逐渐优化。每个样品分别进行了 5 次重复迁移试验。

结合表 1 和表 2 数据分析，可以得到以下结果。在相同的浸泡条件下，三聚氰胺和甲醛单体在 3%的乙酸中的迁移量比在 20%的乙醇溶液中的更大，说明在溶解性更好的乙酸溶液中 2 种单体物质的溶解速率更大。甲醛在上述 2 种浸泡液中的迁移量比三聚氰胺单体大，这是由于三聚氰胺的分子比甲醛大，在聚合物中甲醛单体的扩散系数大于三聚氰胺的扩散系数，并且三聚氰胺属于微溶于水的物质，甲醛属于易溶于水，两者在溶液的溶液性和溶解速率也影响着迁移量结果。分析甲醛单体在同一样本、同种浸泡溶液、同样时长的迁移量数值的变化，1 号和 2 号样品中甲醛迁移量在 3%的乙酸浸泡液前 3 次的对比中呈现显著的下降趋势，在第 3 次后迁移量呈现为小幅波动变化的状态。6 号样品甲醛迁移量从第 1 次浸泡开始就呈现小幅波动变化的状态。说明随着浸泡时间的增大，扩散系数 $D_C$ 一直在发生着变化，不是恒定值。分析扩散系数 $D_C$ 影响因素可知，上述实验在浸泡介质、时间、温度、压力相同情况下进行，主要由复合材料内部单体浓度和复合材料结构变化引起。复合材料结构特性包括界面上聚合物的界面形态、填料物质的影响[25]、内部空隙分布情况和表面缺陷的多少等。随着浸泡时间的增加，内部材料结构发生变化，也影响着扩散系数[26]。

## 2.4　样本表面扫描电镜形貌表征分析

为了探究甲醛和三聚氰胺在竹纤维密胺复合制品中迁移的机理，通过扫描电镜放大 500 倍，对竹纤维密胺复合制品表面进行了观察分析。电镜扫描图片竹纤维密胺复合制品表面扫描电镜图见图 2，分别对应 1 ~ 6 号样品的表面形貌。




a 1号样品　b 2号样品　c 3号样品

d 4号样品　e 5号样品　f 6号样品

图 2　竹纤维密胺复合制品表面扫描电镜图

Fig.2 SEM images of surface of bamboo fiber/melamine composite product

通过电镜图片观察，图 2a 对应的 1 号样品表面大颗粒物质和凹陷缺陷最为明显。图 2b 和图 2c 对应 2 号和 3 号样品，其表面形貌较 1 号样平整很多，但仍有一些小颗粒夹杂在材料表面。产品表面某些位置还能观察到较大的、不平整的鼓包或凹陷，原因可能是生产过程中聚合物包覆不充分导致的，也有可能是成型过程中气体排放不及时在模具表面造成的不平整。图 2e 和图 2f 对应 5 号和 6 号样品，表面更为致密、平整，其中 6 号样品表面缺陷相对最少。结合表 1 和表 2 数据分析，可以解释虽然 2 号样本中甲醛和三聚氰胺残留量是最大的，但其表面聚合形态好于 1 号样品，将填料和小分子物质包覆在界面以下，表面的单体含量小于 1 号样品，使得 2 号样品在前 2 次试验中甲醛的溶出量小于 1 号样品。随着浸泡次数的增加，表面甲醛浓度下降，溶出量逐渐减少，甲醛单体在复合材料中的扩散速率成为影响甲醛迁移量的主要因素。6 号样品甲醛残留含量最小，初次迁移量也最小，说明其界面结构致密，表面甲醛含量最少，扩散系数 $D_C$ 也最小，随着浸泡次数的增加，其迁移值也保持在最小水平。

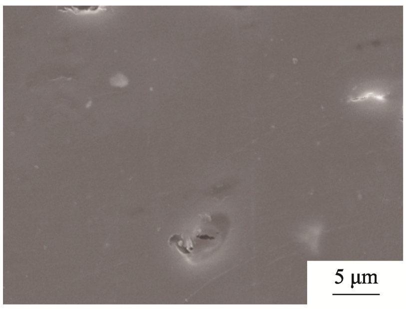
另一批样品在未浸泡、4%的乙酸浸泡 10 次和 4%的乙酸浸泡 20 次后的扫描电镜形貌图（3 000 倍）对比见图 3。图像表面在经过 10 次浸泡后，表面已经出现了明显的裂纹。20 次后表面出现更大、更多的溶胀、凹陷和裂纹缺陷。由此可说明，至少在前 20 次 4%的乙酸的浸泡迁移试验过程中，随着浸泡次数的增加，界面结构在持续发生破坏，这会导致浸泡液与复合材料接触表面积大幅增加，单体物质在界面附近的结构中更加容易扩散，这些因素将导致扩散系数 $D_C$ 随着浸泡时间和次数的增加而变大。

由表 2 可知，1 号和 2 号样品前 3 次在 3%的酸性浸泡液中，甲醛的迁移量呈下降趋势，第 3 次开始迁移量呈小幅波动状态，而 6 号样品 5 次浸泡迁移量均呈小幅波动状态。这说明由于复合材料内部甲醛单体不断迁移至溶液中，内部的甲醛浓度不断减少，从而使得扩散系数 $D_C$ 随着浸泡时间的增加而变小。当浓度因素和界面结构因素对扩散系数 $D_C$ 量值的影响接近时，甲醛迁移量的数值就呈现小幅波动的状态。而在其他工艺的样品中，也出现过前几次浸泡液中单体迁移量呈逐渐上升的现象，该情况则是界面因素影响的幅度大于单体浓度影响的幅度，致使随着浸泡时间和次数的增加，扩散系数 $D_C$ 逐渐变大，几次浸泡后达到 2 种因素影响接近的状态，单体迁移量也呈现小幅波动或在局部时间内相对稳定的状态。

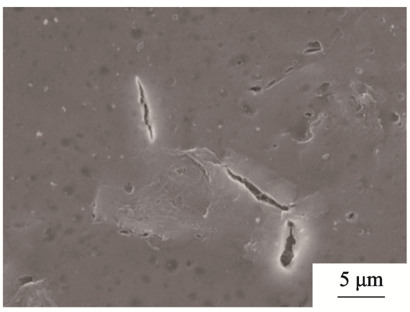
## 2.5 能谱分析

将 1 号样品浸泡前后与 6 号样品浸泡前后进行能谱分析，在 1 000 倍下能谱和形貌见图 4。对这 4 个样品的表面元素进行能谱分析，主要元素能谱分析结构见表 3。

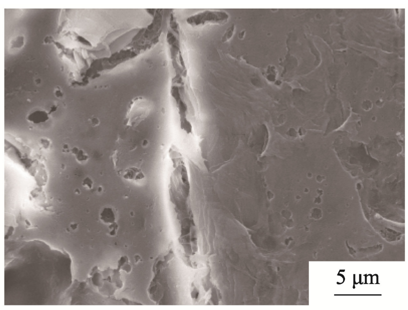
图 4a 和图 4b 是 1 号样品在 3%的乙酸中浸泡 5 次前后扫描电镜的形貌和能谱图，图 4c 和图 4d 则是对应的 6 号样品在 3%的乙酸中浸泡 5 次前后的扫描电镜的形貌和能谱图。对照 1 号、3 号、6 号样品表面能谱图可知，1 号样品界面的无机元素较多，尤其是含 Mg 和 Ca 元素，6 号样品界面的 Mg 和 Ca 元素处于未检出的状态。Mg、Ca 元素是滑石粉、碳酸钙等无机添加剂的主要成分，说明 6 号样品表面聚合充分、平整，缺陷很少，粉末填料基本都被包覆在界面以内。对比浸泡前后的能谱变化可知，在浸泡后 1 号样品界面的 Mg 和 Ca 元素显著减少，说明含 Mg 和 Ca 元素的填料易溶于浸泡溶液，在浸泡后基本都从表面迁移至浸泡溶液中，这些无机粉末溶出后会在界面留下凹陷，使材料界面上产生新的缺陷。对照形貌图可知，1 号浸泡后的表面形成新的空隙和凹陷，界面缺陷变大变多，这些缺陷的增加与能谱中 Mg 和 Ca 元素代表的填料物质溶解的推论一致。对比 6 号样品，从酸浸泡液 5 次前后能谱图和形貌图发现，浸泡后元素变化不大，界面结构虽然也出现了一些凹陷缺陷，但大部分表面与 1 号样品相比还是相对平整，说明其界面结构更为致密，能够更好地抵挡 3%的乙酸溶液的浸蚀，其界面结构的破坏也未使扩散系数 $D_C$ 显著增加。因此，6 号样品在初始阶段多次浸泡后都保持在了较低的迁移水平，界面的结构状态情况能够与浸泡迁移过程的各样品单体物质浓度变化情况形成很好的关联。




a 浸泡前




b 浸泡10次




c 浸泡20次

图 3 竹纤维密胺复合制品在 4%的乙酸浸泡前后表面的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of surface of bamboo fiber/melamine composite product before and after 4% acetic acid soak test

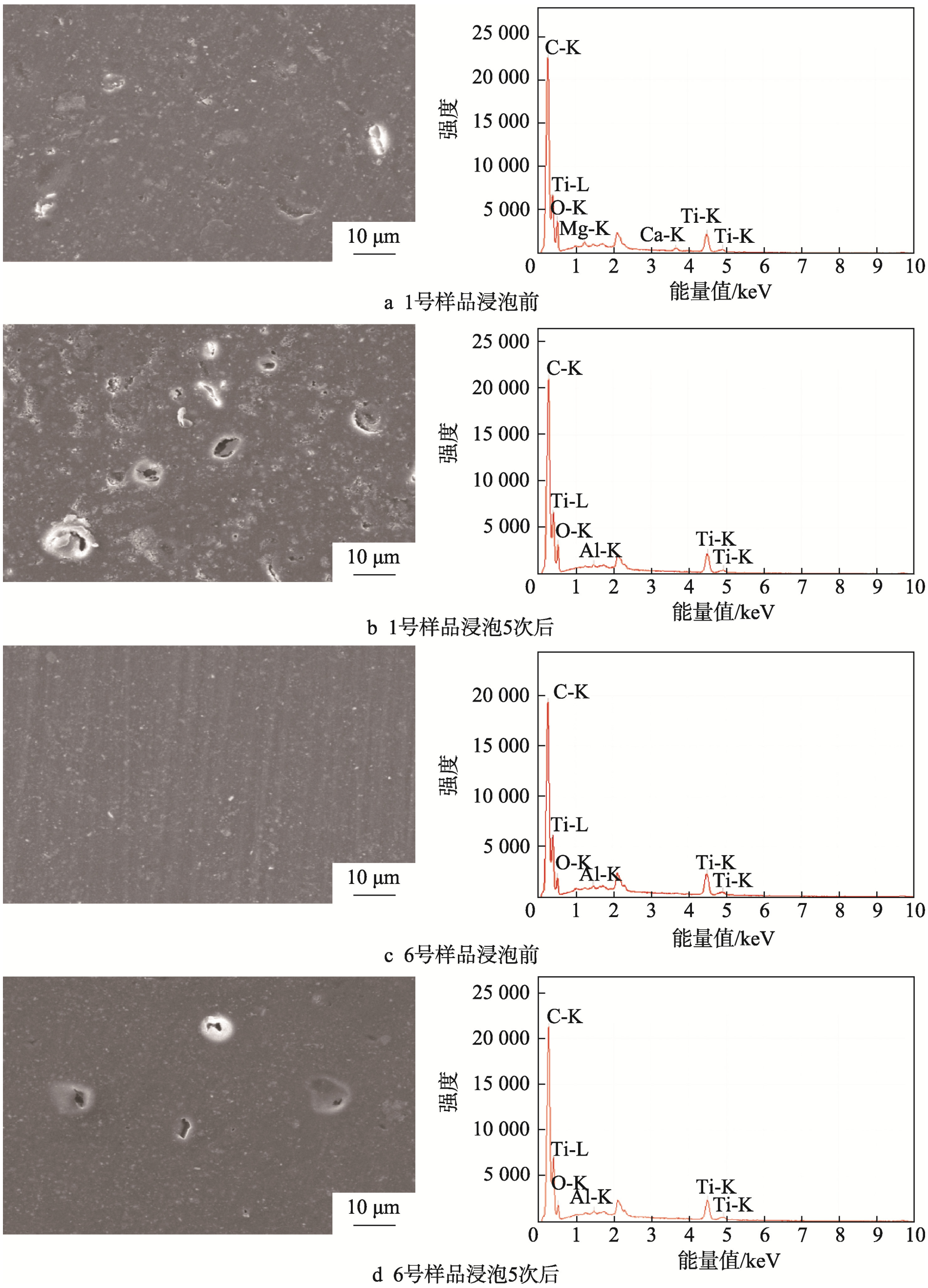



图 4　竹纤维密胺复合制品 3%乙酸浸泡前后表面扫描电镜能谱图
Fig.4 SEM/EDS images of surface of bamboo fiber/melamine composite products before and after 3% acetic acid soak test

**表 3　竹纤维密胺复合制品表面浸泡前后各元素的扫描电镜能谱（EDS）分析**
**Tab.3 Scanning electron microscope energy spectroscopy (EDS) analysis of elements in bamboo/melamine composite products before and after surface immersion**

| 元素 | 谱线系列 | 质量分数/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 号未浸泡 | 1 号经 3%的乙酸浸泡 | 6 号未浸泡 | 6 号 3%的乙酸浸泡 |
| C | K | 54.25 | 55.16 | 57.79 | 59.63 |
| O | K | 35.66 | 34.85 | 30.20 | 28.90 |
| Mg | K | 0.63 | / | / | / |
| Ca | K | 0.83 | / | / | / |
| Ti | K | 8.63 | 9.62 | 11.60 | 11.08 |
| Al | K | / | 0.37 | 0.41 | 0.39 |

注：“/”表示未检出。

## 3 结语

由于影响单体物质扩散速率的因素很多，本文通过相同原料制成不同工艺条件下的竹纤维密胺复合样品，在成分因素不变的条件下，通过测定特定迁移量和残留单体含量，运用界面电镜形貌结构和能谱分析，研究三聚氰胺和甲醛单体扩散速率变化与界面特性之间的规律。发现不同成型工艺会影响竹纤维密胺制品的聚合程度和材料构造，从而反映在浸泡试验单体特定迁移值及其变化情况上。通过对同一样品的 20 次重复浸泡试验发现，随着浸泡时间的增加，界面结构明显发生了破坏。运用 Fick 第二定律和构建的扩散模型，可将单体物质特定迁移规律的机理归纳为以下三方面。

1）由于三聚氰胺的分子量和体积明显大于甲醛分子，其在材料界面的扩散系数要小于甲醛。同时，三聚氰胺在浸泡液中的溶解度也小于甲醛，致使三聚氰胺单体相较于甲醛单体在浸泡液中的迁移速率更小。

2）从单因素分析，界面单体物质的浓度随着浸泡时间增加而减小，会使扩散系数 $D_C$ 变小。材料表面凹陷、裂纹等缺陷的增加或者界面结构遭到破坏，会使扩散系数 $D_C$ 变大。

3）在外部因素不变的情况下，样品浸泡迁移过程是材料中单体浓度下降和界面结构破坏共同作用的结果。以甲醛单体为例，在样品浸泡初期，材料界面的单体浓度会直接影响溶出量，当材料内部单体向界面迁移的扩散速率小于界面上单体向浸泡液中的溶解速率时，界面上的单体浓度将呈下降趋势，使扩散系数 $D_C$ 变小，表现为单体迁移量也随之下降。随着浸泡时间的增大，界面结构逐渐遭到破坏，凹陷、裂纹等缺陷增加，在这 2 种因素的共同作用下，尤其是浸泡初期会出现扩散系数 $D_C$ 变小、小幅波动，甚至变大等情况。在长时间的浸泡后，材料内部的扩散系数趋于稳定，界面破坏造成的扩散系数变大占据主导因素，使得单体迁移量总体呈现增加趋势。

上述机理则很好地解释了不同工艺、组分的竹纤维密胺餐具在浸泡迁移试验过程中出现的各种单体迁移量情况，也说明材料界面的结构是影响单体物质迁移的一个重要因素。文中的研究对生产中控制该类餐具的单体迁移量有很好的指导意义。

**参考文献：**

[1] 熊丽，王艳敏，李娟，等. 江西省市售竹纤维餐具中有害物质迁移量调查[J]. 现代预防医学, 2021, 48(10): 1780-1783.
XIONG Li, WANG Yan-min, LI Juan, et al. Transfer of Harmful Substances in Bamboo Fiber Tableware Sold in Jiangxi Market[J]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48(10): 1780-1783.

[2] 许超，郭振梅，张建茂，等. 基于竹纤维餐具中有害物质迁出的分析研究[J]. 塑料工业，2022，50(5): 130-133.
XU Chao, GUO Zhen-mei, ZHANG Jian-mao, et al. Based on the Analysis and Research of Harmful Substances Removal from Bamboo Fiber Tableware[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(5): 130-133.

[3] 孙梦捷，石鎏杰，李文慧，等. 密胺及含竹纤维密胺餐具质量安全比较研究[J]. 食品工业，2022，43(3): 261-264.
SUN Meng-jie, SHI Liu-jie, LI Wen-hui, et al. Comparative Study on Quality and Safety of Melamine and Melamine Tableware Containing Bamboo Fiber[J]. The Food Industry, 2022, 43(3): 261-264.

[4] BOUMA K, KALSBEEK-VAN WIJK D K, SIJM D T H M. Migration of Formaldehyde from 'Biobased' Bamboo/Melamine Cups: A Dutch Retail Survey[J]. Chemosphere, 2022, 292: 133439.

[5] 袁琳嫣. 竹纤维餐具在欧盟预警通报情况与质量安全风险浅析[J]. 食品安全导刊, 2021(6): 24-26.
YUAN Lin-yan. Alert Notification of Bamboo Fiber Tableware in the European Union and Risk of Qualifity Safety[J]. China Food Safety Magazine, 2021(6): 24-26.

[6] 谢静，姜侃，王锐兰，等. 欧盟通报我国食品接触材料安全状况分析[J]. 现代食品, 2022, 28(7): 146-149.
XIE Jing, JIANG Kan, WANG Rui-lan, et al. Analysis on the Safety of Food Contact Materials from China Alerted by the European Union[J]. Modern Food, 2022, 28(7): 146-149.

[7] European Union. Commission Regulation (EU) 2020/1245 of 2 September 2020 Amending and Correcting Regulation (EU) No 10/2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[EB/OL]. [2020-09-01] (2021-03-25). https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2020/1245/ oj.

[8] OSORIO J, AZNAR M, NERÍN C, et al. Ambient Mass Spectrometry as a Tool for a Rapid and Simultaneous Determination of Migrants Coming from a Bamboo-Based Biopolymer Packaging[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122891.

[9] 商贵芹，魏洪兵，寇海娟，等. 三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量与生产工艺关系的研究[J]. 包装工程，2013, 34(13): 20-22.
SHANG Gui-qin, WEI Hong-bing, KOU Hai-juan, et al.

Relationship between Formaldehyde Migration of Melamine-Formaldehyde Moulded Product and Production Technology[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 20-22.

[10] 王平利. 塑料包装材料中迁移物扩散系数的分子动力学研究[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
WANG Ping-li. Studies on Diffusion Coefficients of Migrants in Plastic Packaging by Molecular Dynamics[D]. Guangzhou: Jinan University, 2010.

[11] EWENDER J, WELLE F. A New Method for the Prediction of Diffusion Coefficients in Poly(ethylene terephthalate)-Validation Data[J]. Packaging Technology and Science, 2022, 35(5): 1-9.

[12] 王平利, 王志伟, 胡长鹰, 等. 迁移预测模型中扩散系数的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(1): 11-14.
WANG Ping-li, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Study on Diffusion Coefficient in Migration Prediction Model[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1): 11-14.

[13] LI Bo, WANG Zhi-wei, BAI Yan-hong. Determination of the Partition and Diffusion Coefficients of Five Chemical Additives from Polyethylene Terephthalate Material in Contact with Food Simulants[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21(6): 100332.

[14] YUAN Hui, HAO Qian, SU Rong-xin, et al. Migration of Phthalates from Polyvinyl Chloride Film to Fatty Food Simulants: Experimental Studies and Model Application[J]. Journal for Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit, 2019, 15(2): 135-143.

[15] MAGHSOUD Z, RAFIEI M, FAMILI M H N. Effect of Processing Method on Migration of Antioxidant from HDPE Packaging into a Fatty Food Simulant in Terms of Crystallinity[J]. Packag Technol Sci, 2018, 31(3): 141-149.

[16] SUN Li-nan, LU Li, PAN Liao, et al. Development of Active Low-Density Polyethylene (LDPE) Antioxidant Packaging Films: Controlled Release Effect of Modified Mesoporous Silicas[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 27(5): 100616.

[17] GUAZZOTTI V, EBERT A, GRUNER A, et al. Migration from Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Polymer: Swelling Effect of Food Simulants Compared to Real Foods[J]. Journal for Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit, 2021, 16(2): 19-33.

[18] GB 31604.48—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定[S].
GB 31604.48-2016, Determination of Formaldehyde for Food Packaging Material[S].

[19] GB 31604.15—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 2, 4, 6-三氨基-1, 3, 5-三嗪[S].
GB 31604.15-2016, Food Contact Materials -- Polymer -- Determination of 2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-Triazine (Melamine) in Food Simulants--High Performance Liquid Chromatography[S].

[20] SN/T 2941—2011, 塑料原料及制品中三聚氰胺含量的测定[S].
SN/T 2941-2011, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China[S].

[21] 池海涛, 程静, 高峡, 等. 食品接触塑料中添加剂迁移模型研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3315-3322.
CHI Hai-tao, CHENG Jing, GAO Xia, et al. Review on Migration Model of Additives in Food Contact Plastics Material[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(9): 3315-3322.

[22] MARIA F, POCAS J. A Critical Survey of Predictive Mathematical Models for Migration from Packaging[J]. Critica Rev Food Sci Nutr, 2008, 48: 913-928.

[23] 周宗华, 覃军. 密胺树脂的合成反应研究[J]. 塑料工业, 1989, 17(5): 10-13.
ZHOU Zong-hua, QIN Jun. A Study of the Synthesis Reaction of Melamine Resin[J]. China Plastics Industry, 1989, 17(5): 10-13.

[24] 刘光启, 马连湘, 项曙光. 化学化工物性数据手册-有机卷[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2013.
LIU Guang-qi, MA Lian-xiang, XIANG Shu-guang. Handbook of Physical Properties of Chemistry and Chemical Engineering-Organic Volume[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.

[25] ABOLGHASEMI-FAKHRI L, GHANBARZADEH B, DEHGHANNYA J, et al. Styrene Monomer Migration from Polystyrene Based Food Packaging Nanocomposite: Effect of Clay and ZnO Nanoparticles[J]. Food and Chemical Toxicology: an International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2019, 129: 77-86.

[26] LIU Yu-jia, ZHANG Shu-yan, CHEN Si-qian, et al. Controlling Plasticizer Migration Based on Crystal Structure and Micromorphology in Propionylated Starch-Based Food Packaging Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 273: 118621.

责任编辑：曾钰婵