

- 药研究,2006,2:22-24.
- [12] 董英,施卫东,周兴华,等. 转高赖氨酸融合蛋白基因大米喂养SD大鼠90天试验研究[J]. 中国农业科学,2011,44(13):2768-2776.
- [13] He X Y, Tang M Z, Luo Y B, et al. A 90-day toxicology study of transgenic lysine-rich maize grain (Y642) in Sprague-Dawley rats[J]. Food Chem Toxicol, 2009,47(2):425-432.
- [14] Séralini G E, Mesnage R, Clair E, et al. Long term toxicity of a Roundup herbicide and a Roundup-tolerant genetically modified maize[J]. Food Chem Toxicol,2012,50(11):4221-4231.
- [15] Schroder M, Poulsen M, Wilcks A, et al. A 90-day safety study of genetically modified rice expressing Cry1Ab protein (Bacillus thuringiensis toxin) in Wistar rats [J]. Food Chem Toxicol, 2007, 45(3): 339-349.

论著

仿瓷餐具中两种聚合起始物迁移量的关联研究

鲁杰,杨大进,宋书锋,方从容,杨杰,王竹天

(国家食品安全风险评估中心,卫生部食品安全风险评估重点实验室,北京 100021)

摘要:目的 了解我国仿瓷餐具中三聚氰胺和甲醛迁移情况以及两者迁移是否存在关联,为以后进行危险性评估奠定基础。方法 采用分光光度法测定模拟物中甲醛的迁移量,高效液相色谱法测定模拟物中三聚氰胺的迁移量,迁移实验条件为90℃,30 min,模拟溶剂为3%乙酸。结果 41个样品中,有28个样品检出三聚氰胺,其中最大值为0.85 mg/dm²,最大迁移量约为欧盟限量标准的17.0%,所有样品的三聚氰胺迁移量均未超过欧盟的限量值;41个样品中,全部检出甲醛,其中最大迁移量为270.56 mg/dm²,约为欧盟限量标准的108.2倍,有22个样品超过欧盟的特定迁移量规定,超标率达53.66%;41个样品中有27个样品甲醛与三聚氰胺的迁移量的比值大于6,最大比值为10 033.0,是文献中所提供最大比值6的2 090.2倍。结论 仿瓷餐具中甲醛的迁移值异常高而三聚氰胺的迁移量为未检出时,其不为三聚氰胺-甲醛(密胺)餐具的可能性极大。目前市售的仿瓷餐具的安全性值得进一步的关注。

关键词:食品安全;仿瓷餐具;甲醛;三聚氰胺;特定迁移量;关联研究

中图分类号:R155.51;TQ224 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)02-0117-05

Correlation analysis on migration of two polymer monomers in melamine tableware

Lu Jie, Yang Dajin, Song Shufeng, Fang Congrong, Yang Jie, Wang Zhutian

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health, China National Centre of Food Safety Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To investigate the migration and correlation of melamine and formaldehyde from melamine tableware in China markets, and to provide the scientific basis for future risk assessment. **Methods** Migration of formaldehyde was analyzed by spectrophotometric and migration of melamine was analyzed by HPLC. Migration experimental conditions were 90 degree for 30 minutes, and the analog solvent was 3% acetic acid. **Results** 41 samples were collected from markets. Melamine was detected in 28 samples and the maximum migration value was 0.85 mg/dm². It was about 17.0% of SML regulated by EU. Formaldehyde was detected in all 41 samples. The maximum migration value was 270.56 mg/dm². It was about 108.2 times SML regulated by EU. 53.66% of samples exceeded the SML value. **Conclusion** If melamine wasn't detected but high amount of formaldehyde was detected, then the tableware might not be melamine tableware. The safety of melamine tableware is worthy of further attention.

Key words: Food safety; melamine tableware; formaldehyde; melamine; SML; correlation analysis

收稿日期:2013-02-17

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(2011BAK10B05-02)

作者简介:鲁杰 女 副研究员 研究方向为食品及食品包装材料检验 E-mail:lujie0308@163.com

通信作者:王竹天 男 研究员 研究方向为食品安全 E-mail:wangzt@chinacdc.cn

仿瓷(密胺)餐具色彩鲜艳、款式多样、不易碎裂,在家庭、学校、快餐店使用普遍,特别是儿童更加喜欢这种餐具。这种被大量使用的仿瓷(密胺)餐具是否会释放出其聚合起始物三聚氰胺或甲醛等有害物质,成了相关部门、消费者关注的热点问题。目前我国国家标准 GB 9690—88《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准》中仅对密胺制品中甲醛的迁移量有规定,其迁移条件为4%乙酸,60℃,2h,对于密胺制品中三聚氰胺的迁移则无限量规定。

我国餐饮食品的加工方式有生食、热加工后即时食用、热加工后放凉食用、热加工后保温食用等,其中以热加工方式食用较为广泛。密胺制品餐具的不正常使用方式为盛装热加工后的食品。本研究在查阅了大量的文献资料的基础上,综合考虑日本人的饮食习惯与我国相近,选用日本卫生烯烃和苯乙烯塑料协会(JHOSPA)规定的实验,即实际使用条件为100℃或更低时,迁移试验为90℃,30min。本研究对从农贸市场、超市中抽取的密胺餐具进行迁移试验研究,目的是了解我国密胺餐具中三聚氰胺和甲醛迁移以及两者迁移是否存在关联,为以后进行危险性评估奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

从国内大型超市和批发市场中采购的密胺餐具来自北京、福建泉州、浙江台州、广东、上海等主要密胺餐具制品生产地。

1.1.2 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪附二极管阵列检测器、超声波清洗仪、离心机、涡旋混合器、分光光度计、恒温箱。

柠檬酸、盐酸、乙醇、正己烷、乙酸、甲醛(38%~40%)、盐酸、冰乙酸、硫酸、铁氰化钾、氢氧化钠(均为分析纯);辛烷磺酸钠,高效液相色谱离子对试剂;乙腈(色谱纯);0.1 mol/L碘标准溶液、0.100 4 mol/L硫代硫酸钠标准滴定溶液(均购自国家化学试剂质检中心);三聚氰胺对照品(纯度>99%);缓冲液:称取2.10 g柠檬酸和2.16 g辛烷磺酸钠,加入约980 ml水溶解,调pH为3.0,定容至1 L;盐酸苯胂溶液(10 g/L)。

1.2 方法

1.2.1 样品处理

采用国标 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》,食品用具、容器等成型的包装按测得的试样面积准确量取模拟

溶剂于其中,并用铝箔膜覆盖于其顶端,将其放于恒温箱中,于相应的模拟温度、模拟时间下进行浸泡。浸泡完成后,迅速用冰水降温至室温,然后转移至锥形瓶中,密封待用。扁平制品测得其面积后,采用全部浸泡的方法,其面积以二面计算,其余步骤同成型的食品用具。

1.2.2 迁移试验条件

模拟溶剂:3%乙酸;模拟温度:90℃;模拟时间:30 min,溶剂的百分浓度均指体积百分浓度(V/V)。

1.2.3 色谱条件

色谱柱:C₈柱(250 mm×4.6 mm,5 μm),流动相为缓冲液:乙腈=85:15,流速1.0 ml/min,柱温40℃,波长240 nm,进样量20 μl。

1.2.4 标准曲线的制作

1.2.4.1 甲醛校正曲线的制作

吸取相当0、2.0、4.0、8.0、10.0 μg甲醛标准使用液,分别置于25 ml比色管中,加水至2 ml。各加1 ml盐酸苯胂溶液摇匀,放置20 min,加铁氰化钾溶液0.5 ml,放置4 min,加2.5 ml盐酸(10+2),再加水至10 ml,混匀(其中以甲醛含量为0 μg的试管中的试剂溶液作为试剂空白)。在10~40 min内以1 cm比色杯,用试剂空白液调节零点,在520 nm波长处测定其吸光度值,以吸光度值和含量绘制标准曲线。

1.2.4.2 三聚氰胺校正曲线的制作

将1.0 mg/ml三聚氰胺标准储备液用0.1 mol/L盐酸逐级稀释得到的浓度分别为0.5、1.0、2.0、5.0和10 μg/ml的标准系列,在1.3.3色谱条件下,分别进样20 μl。以相对保留时间定性,以测得的峰面积积分与三聚氰胺浓度绘制标准曲线,求出直线回归方程定量。

1.2.5 模拟溶剂中甲醛、三聚氰胺单体迁移量的测定

①模拟溶液中甲醛的测定:吸取2 ml上述浸泡液于25 ml比色管中。按照1.2.4.1依次加入盐酸苯胂、铁氰化钾、盐酸(10+2)等试剂,于520 nm波长处测定其吸光度值,代入标准曲线中进行定量分析。②模拟溶液中三聚氰胺的测定:样品溶液的测定吸取浸泡液于进样小瓶中,待液相色谱分析用。

2 结果与讨论

2.1 迁移试验条件的研究

2.1.1 加工食品的模拟温度、时间的研究

根据文献^[1]资料,中餐烹调时油达到三四成热时温度可达到70~100℃,在上菜时,菜肴的最佳食

用时机是烹调出锅后稍冷,待温度降至 60~65 ℃ 时食用最佳。这一参数符合大部分中餐的烹调要求。根据欧盟指令 97/48/EC,用于盛装热食品的制品,其初始温度为 85 ℃,然后 15 min 内温度将降至 70 ℃。另外日本卫生烯烃和苯乙烯塑料协会(JHOSPA)^[2]规定实际使用条件为 100 ℃ 或更低时,迁移试验为 90 ℃,30 min。1.2.5 中甲醛、三聚氰胺的迁移结果也说明温度越高,迁移量相对也增多,故本研究选用的迁移试验条件为 90 ℃,30 min。

2.1.2 模拟溶剂的选择

欧盟 97/48/EC 中提出“更加苛刻”的试验条件^[3],除了模拟温度和时间条件外,另一个条件为模拟溶剂。本文参考前期的研究结果^[4]选用了 3% 乙酸作为最苛刻的模拟溶剂进行迁移试验的研究。

2.2 样品测定结果

由表 1 可见,41 个密胺餐具中有 26 个样品来源于全国 9 个省市和地区,另外有 15 个样品没有标明产地。26 个样品中北京的样品为 4 个,浙江 3 个,福建 8 个,广东 4 个,河南 2 个,广西 2 个,上海、山东、台湾各 1 个。

表 1 3% 乙酸作为模拟溶剂的迁移结果
Table 1 Migration results of 3% acetic acid as a simulation solvent

序列	样品生产地	接触面积 (cm ²)	体积 (ml)	容积与内表 面积比值 (ml/cm ²)	三聚氰胺 迁移量 (mg/dm ²)	甲醛迁移量 (mg/dm ²)	甲醛/MF 摩尔比值	浸泡后外观变化
1	浙江杭州	249.17	780	3.13	0.18	6.05	141.1	无明显变化
2	浙江台州	95.24	200	2.10	未检出	2.34	—	无明显变化
3	浙江台州	227.27	300	1.32	0.09	3.51	163.8	无明显变化
4	福建泉州	220.89	540	2.44	0.29	1.00	14.5	无明显变化
5	福建泉州	263.89	310	1.17	0.12	2.83	99.1	无明显变化
6	福建泉州	228.75	700	3.06	0.04	2.27	238.1	无明显变化
7	福建南安	182.98	430	2.35	0.09	6.27	292.7	无明显变化
8	福建莆田	278.07	520	1.87	0.34	15.6	192.8	无明显变化
9	福建泉州	305.08	720	2.36	0.25	9.35	157.1	无明显变化
10	福建福州	163.64	270	1.65	0.12	2.36	82.7	无明显变化
11	福建泉州	137.68	285	2.07	0.15	2.14	60.1	无明显变化
12	北京	113.88	250	2.19	0.38	3.15	34.8	无明显变化
13	北京	209.11	460	2.20	0.05	0.01	0.8	无明显变化
14	北京	137.68	285	2.01	0.08	1.76	92.4	无明显变化
15	北京	179.49	350	1.95	0.03	1.85	259.1	无明显变化
16	广东东莞	90.91	200	2.20	0.18	1.83	42.8	无明显变化
17	广东惠州	80.65	150	1.86	0.12	1.93	67.6	无明显变化
18	广东惠州	248.00	310	1.25	0.11	14.3	546.0	无明显变化
19	广东东莞	226.19	380	1.68	0.07	1.69	101.2	无明显变化
20	河南益美	220.66	470	2.13	0.04	27.0	2 835.0	无明显变化
21	河南益美	288.89	650	2.25	0.06	6.50	454.9	无明显变化
22	广西南宁	139.24	220	1.58	0.85	2.20	10.9	无明显变化
23	广西南宁	70.42	150	2.13	0.20	2.28	47.9	无明显变化
24	上海	173.47	340	1.96	未检出	1.64	—	无明显变化
25	山东临沂	188.69	430	2.28	未检出	212.44	—	比较粗糙,有明显痕迹,第二天,碗表面破碎
26	台湾	152.44	260	1.71	0.06	1.23	86.1	无明显变化
27	无	303.56	640	2.11	0.56	2.64	19.8	无明显变化
28	无	179.27	400	2.23	未检出	270.56	—	取出时浸泡表面粗糙,第二天,碗表面破碎成粉碎状
29	无	134.19	230	1.71	未检出	49.79	—	表面轻微粗糙,
30	无	127.43	240	1.88	未检出	180.79	—	表面变化非常明显,很粗糙
31	无	220.89	540	2.44	未检出	37.75	—	无明显变化
32	无	236.40	270	1.14	未检出	141.30	—	表面变化非常明显,很粗糙,第二天,杯面有多道明显裂痕
33	无	287.46	720	2.50	0.04	0.65	68.0	无明显变化
34	无	332.22	850	2.56	0.05	1.76	147.8	无明显变化
35	无	325.35	1 000	3.07	0.05	0.01	0.8	无明显变化
36	无	283.53	800	2.82	0.11	2.09	79.8	无明显变化
37	无	162.58	420	2.58	未检出	85.18	—	表面光滑度下降,比较粗糙
38	无	132.73	280	2.11	0.07	167.22	10 033.0	表面粗糙,有明显痕迹,第二天,表面起泡
39	无	113.88	250	2.19	未检出	11.20	—	无明显变化
40	无	367.37	1 200	3.27	未检出	29.09	—	无明显变化
41	无	273.91	830	3.03	未检出	34.69	—	无明显变化

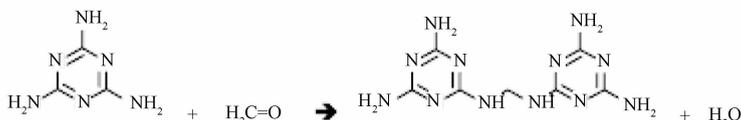
注:三聚氰胺检出值低于 0.01 mg/dm²,则三聚氰胺迁移量标注为“未检出”,甲醛/MF 摩尔比值标注为“—”。

2.2.1 容积与内表面积比值

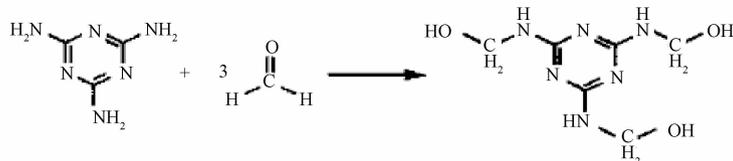
本研究分别测定密胺餐具盛装模拟物的容积和容器接触模拟物的内表面积。结果显示,所测样品的容积与内表面积的比值范围为 1.14 ~ 3.27 ml/cm²,可见几乎所有的样品,其每平方厘米所需的浸泡液不是超过就是不能满足 2 ml/cm² 的比例。这表明,在现行标准方法中普遍采用的“按 2 ml/cm² 进行浸泡”,对于现实中的很多容器只是一个“理想值”,在实际操作中,小容量容器“按 2 ml/cm² 浸泡”无法容纳规定量的溶剂;反之,大容量容器溶剂则不够。这样造成操作的不规范,故计算结果时必须进行换算。

2.2.2 三聚氰胺的迁移量及超标情况

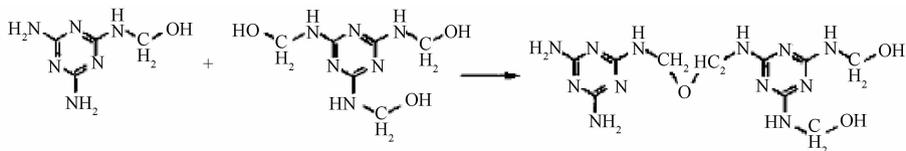
所检测的 41 个样品中,有 13 个样品的三聚氰胺迁移量低于方法的最低检出限,28 个样品检出三聚氰胺,其中最大值为 0.85 mg/dm²,最小值为 0.03 mg/dm²,迁移量的平均值为 0.16 mg/dm²。依据欧盟对三聚氰胺特定迁移量规定为 5 mg/dm²,其中三聚氰胺的最大迁移量约为欧盟对其限量标准



式 1



式 2



式 3

计算结果表明,甲醛与三聚氰胺的迁移量的比值范围为 0.8 ~ 10 033.0,最高值为最低值的 12 541.2 倍,是文献^[7]中所提供最大比值 6 的 2 090.2 倍。从三聚氰胺的结构式可以看出,1 分子三聚氰胺仅含有 6 个氢,即使 6 个氢全部与甲醛进行缩合反应,也仅能反应 6 分子的甲醛,从两者比值的结果显示,41 个样品中有 27 个样品甲醛与三聚氰胺的迁移量的比值大于 6,其原因有两个:①三聚氰胺的量太低,从而使两者的比值结果较高;②此树脂中含有其他和甲醛聚合的物质,形成的聚合物冒充三聚氰胺甲醛树脂用于食品餐具中。另外还有 11 个样品因三聚氰胺的迁移量低于方法的检出限,而无法计算两者的比值。

2.2.5 浸泡后外观变化的异常情况

41 个样品中,编号分别为 25、28、29、30、32、37、

的 17.0%,最小值约为其值的 0.6%,所有样品的三聚氰胺迁移量均未超过欧盟的限量值。

2.2.3 甲醛的迁移量及超标情况

检测的 41 个样品中,全部检出甲醛,其中最大迁移量为 270.56 mg/dm²,最小迁移量为 0.01 mg/dm²,迁移量的平均值为 32.9 mg/dm²。依据欧盟对甲醛特定迁移量规定为 2.5 mg/dm²,其中甲醛的最大迁移量约为欧盟对其限量标准的 108.2 倍,最小值约为其值的 0.4%,有 22 个样品超过欧盟对其特定迁移量的规定,超标率达 53.66%。

2.2.4 甲醛/MF 比值分布情况

密胺树脂又名三聚氰胺甲醛树脂(MF)^[5],一般是由三聚氰胺与甲醛在中性或微碱性条件下经羟甲基化生成各种羟甲基三聚氰胺,因三聚氰胺具有六官能度,所以这一反应过程往往得到的是多种加成产物的混合物^[6]。另有文献^[7]指出,三聚氰胺与甲醛混合料的摩尔比为(1:1.2)~(1:6)。三聚氰胺与甲醛的化学反应式:

38 的样品,经过 3% 乙酸于 90 °C,30 min 浸泡后,外观发生了明显的变化,主要现象为内表面变得粗糙、容器在浸泡当天或第二天出现开裂现象。从 7 个样品三聚氰胺、甲醛迁移量的数值看,它们有着共同的特征,即除一个样品三聚氰胺的迁移量为 0.07 mg/dm² 外,其余三聚氰胺的迁移量均低于方法的检出限,但相应的甲醛的迁移量值均很高,范围值为 49.79 ~ 270.56 mg/dm²。7 个样品中仅有 1 个标有生产厂家,其余均无标识。外观变化的情况具体见表 1。

3 结论

浸泡条件为 90 °C,30 min,模拟溶剂为 3% 醋酸时,仿瓷餐具中甲醛的迁移值异常高而三聚氰胺的迁移量为未检出时,其不是三聚氰胺-甲醛(密胺)