

敏、简单稳定,适用于鱼肉中痕量汞形态的分析。

参考文献

- [1] 牟颖,刘文祥,金明华,等. 甲基汞对生物膜流动性及通透性的影响[J]. 环境与健康杂志,1996,13(3):97-99.
- [2] 李嗣新,胡菊香,池仕运,等. 汞在新建水库食物网中生物累积与风险评估研究进展[J]. 生态学报,2016,36(5):1-12.
- [3] 陈玉红,米健秋,张兰. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定环境水样中的二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. 环境化学,2011,30(4):893-896.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [5] 余晶晶,杨红霞,刘崴. 水浴浸提-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法快速测定水产品中的甲基汞[J]. 分析化学,2010,38(2):299-303.
- [6] RODRIGUES J L, DE SOUZA S S, DE OLIVEIRA SOUZA V C, et al. Methylmercury and inorganic mercury determination in blood by using liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry and a fast sample preparation procedure [J]. Talanta, 2010, 80(3):1158-1163.
- [7] 毛红,秦德元,巩俐彤. 液相色谱-原子荧光法测定鱼肉中甲基汞、乙基汞、无机汞[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(10):2439-2442.
- [8] 宗万里. 气相色谱-质谱联用法检测烤鱼片中甲基汞含量[J]. 生命科学仪器,2014,12(4):45-48.
- [9] 刘浩,甘志永,邹塞. 气相色谱-质谱法分析饮用水源水中甲基汞[J]. 环境保护科学,2013,39(3):79-81.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定:GB 5009.17—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [11] 张兰,陈玉红,施燕支,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. 环境化学,2009,28(5):772-775.
- [12] REYES L H, RAHMAN G M, KINGSTON H M. Robust microwave-assisted extraction protocol for determination of total mercury and methylmercury in fish tissues [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 631(2):121-128.
- [13] BATISTA B L, RODRIGUES J L, DE SOUZA S S, et al. Mercury speciation in seafood samples by LC-ICP-MS with a rapid ultrasound-assisted extraction procedure: application to the determination of mercury in Brazilian seafood samples [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4):2000-2004.
- [14] 陈申如,张其标,侃辉. 酸法提取鲢鱼鱼肉蛋白质技术的研究[J]. 海洋水产研究,2004,25(5):61-64.
- [15] 刘丽萍,吕超,王颖. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产品中汞化合物形态分析方法探讨[J]. 分析测试学报,2010,29(8):767-771.

实验技术与方法

密胺餐具的鉴别及其三聚氰胺和甲醛迁移风险调查

王蓉佳,张芳芳,刘小慧

(上海市食品药品包装材料测试所,上海 201203)

摘要:目的 对密胺餐具中三聚氰胺和甲醛迁移量进行调查,并对数据进行分析。方法 在上海的企业和消费市场采集密胺餐具共40份,采用红外光谱法进行材料鉴别,依照GB 4806.7—2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品》和GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》进行迁移试验,测定三聚氰胺和甲醛迁移量。结果 密胺餐具存在材质未标识、标识不清或标识有误的现象;脲醛树脂中三聚氰胺和甲醛的迁移量均高于密胺树脂,且迁出量与温度呈正相关。结论 脲醛树脂应用于餐具存在风险,国家标准中有必要增加密胺材质鉴定检测方法。

关键词:密胺餐具;餐具;三聚氰胺;甲醛;树脂;鉴别;迁移

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2017)05-0584-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2017.05.013

Melamine identification and investigation of the migration risk of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine and formaldehyde from melamine food container

WANG Rong-jia, ZHANG Fang-fang, LIU Xiao-hui

(Shanghai Food and Drug Packaging Material Control Center, Shanghai 201203, China)

收稿日期:2017-07-05

作者简介:王蓉佳 女 高级工程师 研究方向为食品接触材料风险评估 E-mail:wangrongjia@shpmcc.com

通信作者:张芳芳 女 高级工程师 研究方向为食品接触材料风险评估 E-mail:zhangfangfang@shpmcc.com

Abstract: Objective To investigate the migration of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine and formaldehyde from melamine food container. **Methods** Samples which were collected from markets in Shanghai were identified and categorized using infrared spectroscopy. Then the migration of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine and formaldehyde were tested referring to GB 4806.7-2016 and GB 31604.1-2015. **Results** Labelling of some samples were absent, incomplete or even incorrect. The migration amounts of formaldehyde from food container made of urea-formaldehyde resin were much higher than that of melamine. **Conclusion** Due to the high risk caused by migration of formaldehyde from urea-formaldehyde resin, methods should be established to identify different kind of resin of which the food containers were made.

Key words: Melamine tableware; tableware; 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine; formaldehyde; resin; identification; migration

密胺树脂 (MF) 是由三聚氰胺和甲醛经羧甲基化反应再缩聚制成。由密胺树脂为原料, 纤维素为基料, 加入颜料及其他助剂制成的餐具, 称为密胺餐具又称仿瓷餐具, 由 100% 密胺树脂制成的餐具不仅外观美观, 而且耐摔、耐磕碰, 因此在生活中被广泛使用, 尤其是各个餐饮店。而密胺餐具由于单体残留或酸性条件下降解等原因, 可能会存在三聚氰胺和甲醛超标的现象。欧盟食品与饲料类快速预警系统 (RASFF) 就连续数年通报密胺制品三聚氰胺和甲醛超标。同时, 密胺树脂还常用于加工制作成儿童餐具, 其安全风险尤其需要关注。2017 年 4 月 19 日实施的 GB 4806.6—2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》^[1] 中特别指出将用于生产接触婴幼儿食品的塑料材料或制品的三聚氰胺特定迁移量限量降至 1 mg/kg。

另外, 市场中存在采用密胺-脲醛复合餐具 (俗称包芯餐具) 冒充密胺餐具的现象^[2], 且往往标识不清、以次充好。脲醛树脂是尿素与甲醛聚合而成, 由于其聚合程度比密胺低, 容易存在大量的甲醛迁出, 且其制成的餐具外观与 100% 密胺树脂制餐具差异不大, 因此, 本试验通过红外光谱法对采购到的密胺餐具材料进行鉴别, 结合其三聚氰胺和甲醛迁出量分析劣质餐具的潜在危害性。

1 材料与方法

1.1 样品来源

采样的样品种类包括筷子、碗、杯、勺、碟、餐盘、沥水箩等, 包含常用的样品类型, 共 40 份。

1.2 方法

1.2.1 材料鉴别试验

采用红外光谱法对餐具的材质进行鉴别, 区分 100% 密胺和密胺-脲醛复合餐具; 并对密胺材料的内层、中层、外层的材料进行初步鉴别。餐具内表面测定采用单点衰减全反射 (ATR) 直接测定 (金钢石晶片, 扫描范围为 4 000 ~ 650 cm^{-1} ,

分辨率为 4, 扫描 32 次)。中间层测定以溴化钾粉末压片法制样, 样品粉末与溴化钾之比约 1: 150 (扫描范围为 4 000 ~ 450 cm^{-1} , 分辨率为 4, 扫描 32 次)。

1.2.2 提取试验

参考目前产品应执行的强制性国家标准^[1,3], 本试验设计两种条件的迁移试验, 并对结果进行比较。第一种, 以 4% 乙酸为浸泡介质, 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 h 后测定三聚氰胺和甲醛迁出量。第二种, 针对密胺餐具在日常生活中会反复使用, 造成表面磨损, 增加迁移风险的情况, 且可能接触到煮沸的食物, 因此选择以 4% 乙酸为浸泡介质, 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 h 作为迁移试验条件, 按重复使用餐具的预处理方法^[3], 进行 3 次迁移试验, 每次均使用一份新的浸泡液, 以第 3 次迁移试验测定结果为依据进行合规性判定。另外, 相较于水、乙醇和橄榄油 3 种介质, 由于三聚氰胺在乙酸介质中迁移量最大^[4], 因此本试验只考察 4% 乙酸介质中的迁移情况。

迁移试验按照实际的使用情形进行浸泡。对于空心容器, 采用将浸泡液加入至离容器上边缘 5 mm 的方式进行迁移试验; 对于筷子, 采用每 6 dm^2 接触 1 kg 浸泡液的方式进行迁移试验^[5]。

1.2.3 三聚氰胺和甲醛的测定

三聚氰胺的迁移量按照 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 (三聚氰胺) 迁移量的测定》, 采用高效液相色谱法进行测定^[6]。

甲醛的迁移量测定采用柱前衍生化-高效液相色谱法, 色谱条件: 色谱柱: Agilent Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相为水-乙腈 (55: 45, V/V), 流速 1.0 ml/min, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 20 μl , 检测波长 250 nm; 衍生化试剂: 2, 4-二硝基苯肼 (2 mg/ml) 的乙腈溶液, 含 0.5% 的盐酸; 样品溶液: 取 1 ml 提取溶液, 加入 1 ml 衍生化试剂, 混匀即得。

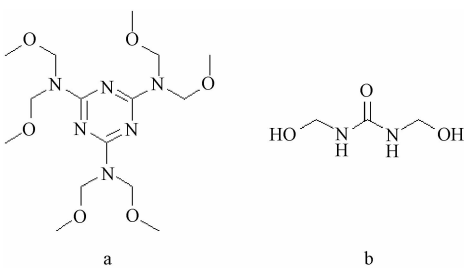
1.2.4 特定迁移量

GB 4806.6—2016^[1]中规定, 甲醛的特定迁移量 ≤ 15 mg/kg, 三聚氰胺特定迁移量 ≤ 2.5 mg/kg, 其中用于生产接触婴幼儿食品的塑料材料或制品的三聚氰胺特定迁移量 ≤ 1 mg/kg, 限度与欧盟^[7]一致。

2 结果与分析

2.1 材料鉴别

密胺树脂与脲醛树脂结构(见图1)上的差异为应用红外光谱法对二者进行鉴别奠定了理论基础。密胺树脂的特征结构为三嗪环, 其红外光谱图(图2-a)在 807.42 cm^{-1} (C_3N_3 的面外变角振动), 1443.31 和 1539.98 cm^{-1} (C_3N_3 的面内变角振动)^[8]处存在特征吸收峰, 且很少受到其他吸收峰的干扰^[9], 可以用于结构鉴别。此外, 3324.23 cm^{-1} 出现仲氨基 N-H 较宽的伸缩振动峰, 是由-OH 和-NH 的伸缩振动的吸收峰叠加而产生的; 983.13 cm^{-1} 是 C-H 的平面弯曲振动^[9]; 1146.90 cm^{-1} 出现醚键的吸收^[10]。脲醛树脂的特征结构为酰胺结构, 其红外光谱图(见图2-b)在 1623.49 和 1533.04 cm^{-1} 出现较强吸收带, 可以作为结构鉴别的特征峰。另外, 所有脲醛树脂都含有羟甲基和醚键, 所以在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 有宽度吸收, 3296.28 cm^{-1} 出现仲氨基 N-H 较宽的伸缩振动峰, 是由-OH 和-NH 的伸缩振动的吸收峰叠加而产生的; $780\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的吸收与 Uron 环的骨架振动有关, 在 1378.49 cm^{-1} 出现 C-H 振动吸收带^[8,11]。



注: a 为密胺树脂; b 为脲醛树脂

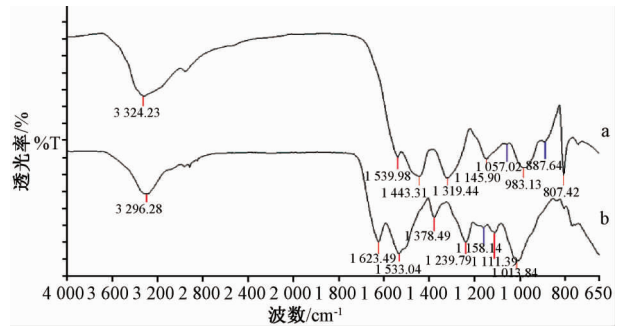
图1 密胺树脂和脲醛树脂结构单元

Figure 1 Monomer of melamine and urea-formaldehyde resin

40 份样品中, 有 1 份用密胺-脲醛复合材料冒充 100% 密胺树脂; 15 份未标识密胺餐具中, 有 3 份为密胺-脲醛复合材料(见表1)。

2.2 迁移试验结果

按照材质将样品分为两组, 分别为密胺组和密胺-脲醛组。通过红外光谱法对其进行鉴别, 两组的迁移试验结果表明(表2和3), 在密胺树



注: a 为密胺树脂; b 为脲醛树脂

图2 红外光谱图谱

Figure 2 Infrared spectroscopy

表1 红外光谱鉴别结果

产品标识	总样品份数	密胺样品份数	密胺-脲醛样品份数
密胺	19	18	1
密胺-脲醛	6	0	6
无	15	12	3

表2 三聚氰胺的迁移试验结果

分组	60 °C, 2 h		100 °C, 2 h, 第3次	
	超标率 /%	迁移量平均值 / (mg/kg)	超标率 /%	迁移量平均 值/ (mg/kg)
密胺	0.0 (0/29)	0.49	69.0 (20/29)	4.28
密胺-脲醛	0.0 (0/11)	0.76	81.8 (9/11)	13.24

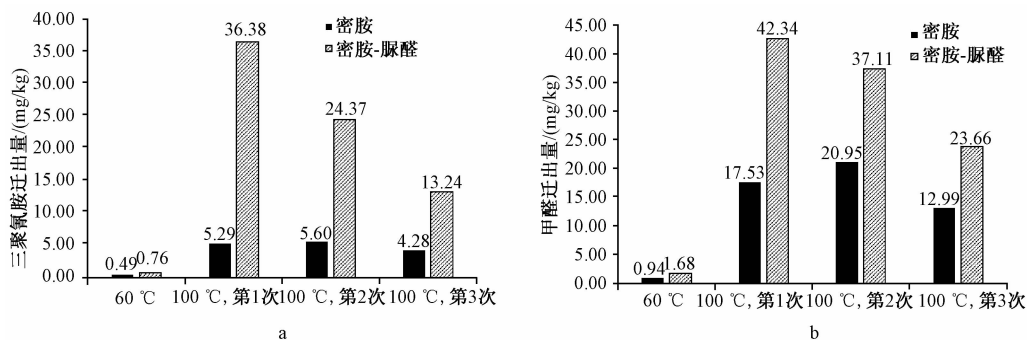
表3 甲醛的迁移试验结果

分组	60 °C, 2h		100 °C, 2h, 第3次	
	超标率 /%	迁移量平均值 / (mg/kg)	超标率 /%	迁移量平均 值/ (mg/kg)
密胺	0.0 (0/29)	0.94	27.6 (8/29)	13.0
密胺-脲醛	9.1 (1/11)	1.68	63.6 (7/11)	23.7 ^a

注: ^a 为由于其中有 1 批样品超出限度 180 倍, 故不参与平均值的计算

脂中掺杂脲醛树脂来制作餐具, 会增加单体的迁出风险, 尤其是甲醛。在 40 份样品中, 有一批采用脲醛树脂加工成的筷子, 其在 4% 乙酸中 100 °C 浸泡 2 h 后(取第 3 次浸泡液), 甲醛的迁出量高达 2 707 mg/kg, 超出限量值(15 mg/kg) 180 倍。

因为三聚氰胺和甲醛的迁出量与温度成正比(表3), 所以当迁移试验温度从 60 °C 提高到 100 °C 后, 单体迁出量的超标率也明显增加(表2和3)。采用 100 °C 浸泡条件进行的 3 次迁移试验(图3), 其中密胺材质餐具的单体迁出量平均值先升后降, 推测是由于多次浸泡过程中样品表面磨损, 使接触面积增大, 从而导致迁移量增加; 而密胺-脲醛材质餐具的单体迁出量则呈降低趋势, 推测可能是由于密胺-脲醛复合的餐具多为包芯结构, 仅表面一层为密胺, 而脲醛树脂并无三聚氰胺迁出, 因此单体迁出量逐次降低。另外, 由于



注: a 为三聚氰胺; b 为甲醛

图3 单体迁出规律

Figure 3 Statistics of the migration of monomers

这种包芯结构表面的密胺聚合度差,使其在 100 °C 条件下三聚氰胺的迁出量明显高于 100% 密胺餐具。

3 讨论

市场上的密胺餐具种类繁多,质量参差不齐。虽然我国食品包装材料目录和食品添加剂都没有把脲醛列入其中,但是确有商家采用密胺-脲醛包芯材料制作餐具,以次充好。仅本试验涉及的密胺餐具样品中,产品类型未标识的就占 37.5% (15/40),标识不清、材质标识有误的占 5.0% (2/40)。尽管脲醛树脂不存在三聚氰胺的迁出,但是由于其尿素与甲醛的聚合程度比密胺低,导致甲醛以及其表面密胺中三聚氰胺的迁出风险大增,因此,在密胺餐具的检测方法中,采用红外光谱法对密胺和脲醛树脂进行鉴别,就显得尤为重要。但是,目前密胺和脲醛材质鉴别并无相关标准方法和标准图谱。因此,建议统一建立密胺和脲醛鉴别的标准方法和标准图谱。另外,有必要通过市场监督抽查,来消除安全隐患。

同时,密胺餐具的三聚氰胺迁移量与温度呈正相关。当迁移试验条件的温度从 60 °C 升高到 100 °C 时,三聚氰胺和甲醛迁出量的超标率明显增加,而日常生活中密胺餐具经常与煮沸的食物相接触,其潜在的风险值得关注。因此,一方面建议商家标明产品最高使用温度,另一方面,需要向消费者普及宣传,尽量减小密胺餐具的浸泡温度与浸泡时间,来降低使用风险。

针对密胺餐具不同产品类型及生产企业间产品质量差异大的问题,在完善食品安全国家标准的同时,有关部门有必要加强密胺生产企业的原料和生产工艺的监管,从源头进行质量控制,保

证产品质量安全。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂: GB 4806.6—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [2] 王珊. 仿瓷餐具安全性探究——不合格仿瓷餐具的潜在安全隐患不可漠视 [J]. 中国科技财富, 2009 (11): 101-105.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则: GB 31604.1—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [4] 黄伟, 杨雪娇, 邹定波, 等. 密胺餐具中三聚氰胺的迁移规律 [J]. 理化检验-化学分册, 2012, 47 (9): 291-293.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则: GB 31604.1—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 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 (三聚氰胺) 迁移量的测定: GB 31604.15—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [7] EU. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food text with EEA [EB/OL]. 2011 (2016-9-14) [2016-12-29]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1482902855638&uri=CELEX:32011R0010>.
- [8] 琚晓晖, 齐鲁. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的研究 [J]. 热固性树脂, 2006, 21 (2): 14-17.
- [9] 邢锋, 石开勇, 倪卓, 等. 微胶囊相变储能材料的制备和表征 [J]. 深圳大学学报 (理工版), 2009, 26 (2): 151-157.
- [10] 段晓霞, 孙世斌, 吴健兴. 仿瓷餐具材质鉴别中红外光谱技术的应用 [J]. 塑料科技, 2011, 39 (4): 100-102.
- [11] 陈奶荣, 曾月鸿, 林巧佳, 等. 耐磨三聚氰胺甲醛树脂的制备及性能表征 [J]. 福建师大学报 (自然科学版), 2013, 42 (3): 328-332.