

美耐皿餐具之三聚氰胺溶出情形探討

張美華 顏維良 高雅敏 施養志

研究檢驗組

摘要

為了解市售美耐皿餐具之三聚氰胺溶出狀況，進行不同溶出條件之檢驗方法探討及市售產品調查。三聚氰胺之溶出試驗係參考行政院衛生署食品器具容器包裝衛生標準之6種溶出條件，分別為水(60°C, 30分鐘及95°C, 30分鐘)、4%醋酸溶液(60°C, 30分鐘及95°C, 30分鐘)、20%乙醇溶液(60°C, 30分鐘)及正庚烷(25°C, 1小時)。於水溶出液、4%醋酸溶出液及20%乙醇溶出液中加入三聚氰胺同位素內部標準品，注入Oasis® MCX層析匣，以含5%氫水之乙腈溶液沖提，正庚烷溶出液則於加入三聚氰胺同位素內部標準品後，直接以氮氣吹乾，並以移動相溶液轉溶，最後以LC/MS/MS分析。於水溶出液、4%醋酸溶出液、20%乙醇溶出液及正庚烷溶出液中分別添加0.1、0.25及0.5 ppm三聚氰胺，其平均回收率為97.1~108.4%，變異係數為0.2~2.6%，方法檢出限量均為0.01 ppm。利用此方法應用於52件美耐皿餐具檢體之三聚氰胺溶出試驗，結果有1件檢體於6種溶出條件均未檢出三聚氰胺，其餘51件檢體於水(95°C, 30分鐘)、4%醋酸溶出液(95°C, 30分鐘)及20%乙醇溶出液(60°C, 30分鐘)均有三聚氰胺溶出，其中1件於4%醋酸(95°C, 30分鐘)之溶出量為4.8 ppm，其餘50件皆小於1.7 ppm，均符合歐盟三聚氰胺之特定溶出限量標準(30 ppm)。6種溶出條件之三聚氰胺溶出量平均值依序為4%醋酸溶出液(95°C, 30分鐘) > 水溶出液 > 4%醋酸溶出液(60°C, 30分鐘) > 20%乙醇溶出液(60°C, 30分鐘) > 水溶出液(60°C, 30分鐘) > 正庚烷溶出液(25°C, 1小時)，其中正庚烷溶出液均未溶出三聚氰胺，此可能係三聚氰胺不溶於正庚烷之故。

關鍵詞：美耐皿餐具、三聚氰胺、溶出試驗、液相層析串聯質譜法

前言

美耐皿餐具係以三聚氰胺與甲醛反應形成「三聚氰胺-甲醛樹脂」，或尿素與甲醛製成「尿素-甲醛樹脂」壓製而成，於家庭、學校、餐館中作為日常生活用品、幼兒餐具、盛裝器皿等。我國、日本及美國均准許美耐皿樹脂作為食品器具⁽¹⁻³⁾，美耐皿餐具若製造過程聚合不完全，盛裝食品時會產生單體溶出之情形，歐盟2002/72/EC有關三聚氰胺單體之特定溶出限量(specific migration level, SML)為30 ppm⁽⁴⁾。

三聚氰胺(melamine; 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine)之分子式為C₃H₆N₆，CAS No. 108-78-1，

為白色結晶粉末，略溶於水、微溶於熱酒精、不溶於乙醚⁽⁵⁾。1999年國際癌症研究署(International Agency for Research on Cancer, IARC)發表有關三聚氰胺之評估報告中，三聚氰胺會使雄性大白鼠膀胱結石，結石會刺激膀胱細胞，增加膀胱癌發生率，缺乏生殖與發育之毒理資料及對人致癌之證據，分類上屬第三類化合物⁽⁶⁾。

考量三聚氰胺對動物影響如膀胱結石、結晶尿、腎結石、腎衰竭甚至死亡，不允許用於食品中。由於三聚氰胺分子中氮佔67%，較蛋白質分子中平均氮含量16%高，近來被非法添加到飼料、乳類製品中，以提高蛋白質含量。2007年美國FDA證實寵物飼料三聚氰胺污染，造成貓、狗

腎臟病變、死亡，2008年三聚氰胺非法使用於乳製品中，導致以牛乳為主食之嬰兒發現腎結石甚至死亡。受三聚氰胺污染之飼料、奶粉、乳製品、液態乳、嬰兒配方、豬肉、禽肉、魚肉、小麥麵筋等也陸續被發現。為了檢測上述各類食品中三聚氰胺污染物，各種儀器偵測方法被採用，有ELISA、高效液相層析法配合紫外光檢出器(UV)、光二極體陣列檢出器(DAD)、液相層析或氣相層析質譜法(MS)或串聯質譜法(MS/MS)⁽⁷⁻¹²⁾等。

民眾除了從食品攝入三聚氰胺外，可能攝入來自美耐皿器具溶出之三聚氰胺。有關美耐皿餐具之三聚氰胺由於溶出量低，為提高其檢測之靈敏度，檢液必須予以高倍濃縮⁽¹³⁻¹⁴⁾，實驗所需時間較長，故本研究依據衛生署公告之「食品器具、容器、包裝檢驗方法」中溶出試驗之溶出方法，採靈敏度及選擇性均高之LC/MS/MS儀器，建立美耐皿餐具三聚氰胺之分析方法，同時調查市售美耐皿產品中三聚氰胺可能之溶出情形。

材料與方法

一、檢體來源

本研究所使用之檢體係於98年3月至6月間自臺北縣市超市、零售市場及十元商品店價購，包括杯6件、盤8件、碗25件、碟6件及湯匙7件，共52件美耐皿餐具，進行三聚氰胺溶出試驗。

二、裝置

1. 水浴槽：BT-350，附往復式振盪器，其溫差在±1°C以內，德國Labortechnik GmbH公司(Schwabach, Germany)產品。
2. 高效液相層析質譜儀(LC/MS/MS)：Waters Alliance 2695及Micromass® Quattro Premier XE，美國Waters公司(Milford, MA, U.S.A.)產品。資料處理系統為Masslynx V4.1數據分析軟體。
3. 樣品快速濃縮裝置(Turbo Vap evaporation system)：Turbo Vap (II)，美國Caliper Life Sciences公司(Hopkinton, MA, U.S.A.)產品。

4. 吹氣式試管濃縮裝置：EYELA MG-2200，日本Tokyo Rikakikai公司(Tokyo, Japan)產品。

三、化學藥品

1. 對照標準品

三聚氰胺(melamine)購自美國ChromaDex公司(Irvine, CA, U.S.A.)、重碳氮標幟三聚氰胺標準品[¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃, 13C3, 99%, AMINO-15N3, 98%) 95% PURE, 100 µg/mL, 1.2 mL]購自美國Cambridge Isotope Laboratories公司(Andover, MA, U.S.A.)。

2. 試藥

乙腈、甲醇及正庚烷均購自德國Merck公司(Darmstadt, Germany)，純度為LC級。醋酸鉍、氨水、乙醇及冰醋酸均購自德國Merck公司，純度為試藥特級。

四、標準溶液之調製

1. 內部標準溶液之調製：取¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃標準品(100 µg/mL, 1.2 mL)置入100 mL容量瓶，以乙腈溶解並定容至100 mL，使成1.2 µg/mL之內部標準原液。
2. 標準溶液：精確稱取三聚氰胺標準品10 mg，以乙腈溶解並定容至100 mL，精確量取1 mL，以乙腈定容至10 mL，供作三聚氰胺標準原液。使用時，精確量取三聚氰胺標準原液0.005~0.5 mL，分別置入10 mL容量瓶，各加入內部標準溶液0.2 mL，以乙腈定容並混合均勻，使濃度為0.005~0.5 µg/mL(含內部標準品濃度0.024 µg/mL)，供作標準溶液。

五、分析方法

參考美國FDA分析食品中三聚氰胺之檢驗方法⁽¹⁰⁾，檢液中加入三聚氰胺之同位素內部標準品作校正，使用MCX層析匣淨化及以LC/MS/MS進行檢測。

1. 檢液之配製

美耐皿餐具之三聚氰胺溶出情形探討

表一、美耐皿餐具之三聚氰胺溶出試驗條件

溶出用溶劑	溶出條件
水	60°C，30分鐘
	95°C，30分鐘
4%醋酸溶液	60°C，30分鐘
	95°C，30分鐘
20%酒精溶液	60°C，30分鐘
正庚烷	25°C，1小時

(1)溶出試驗

檢體以水洗淨乾燥後，依表一所列溶出條件，加入約容器80%容積量之預先加熱至規定溫度之溶出用溶劑，置於規定溫度之水浴中，並時時輕搖，於規定時間後取出溶出液，並計算檢體與溶出用溶劑接觸之表面積，冷卻後，取水溶出液及20%酒精溶出液5 mL，分別加冰醋酸0.2 mL (4%醋酸含量)，上述溶液及4%醋酸溶出液5 mL分別加入內部標準溶液0.1 mL，進行陽離子層析匣(MCX)淨化處理。

(2)Oasis[®] MCX (150 mg, 6cc)層析匣處理

MCX層析匣先以甲醇5 mL及水5 mL活化，注入五、一、(1)之水、4%醋酸及20%酒精溶出液，以甲醇5 mL潤洗，抽乾層析匣吸附之溶劑，以含5%氨水之乙腈溶液5 mL沖提，供作檢液，進行HPLC/MS/MS檢測。

(3)另取正庚烷浸出液5 mL，加入內標溶液0.1 mL後以氮氣吹乾，以乙腈：20 mM醋酸銨(9：1, v/v)溶液5 mL溶解，供作檢液，進行HPLC/MS/MS檢測。

2. LC/MS/MS定量分析

(1)HPLC分析條件

- 層析管柱：Atlantis HILIC Silica，100 × 4.6 mm i.d. 5 μm，美國Waters公司(Milford, MA, U.S.A.)產品。
- 移動相溶液：乙腈：20 mM醋酸銨溶液(9：1, v/v)。
- 流速：0.7 mL/min。
- 注入量：5 μL。

(2)MS條件

- 離子化模式：電灑離子化正離子(ESI⁺)。
- 毛細管電壓：3.2 KV。
- Desolvation gas: Nitrogen 900 L/hr。
- Desolvation temp: 400°C。
- Source temp: 130°C。
- Cone gas: Nitrogen 50 L/hr。
- Acquisition: Multiple Reaction Monitoring (MRM)。
- Collision Gas: Argon, 3.5 × 10⁻³ mBar。

(3)標準曲線之製作

取前述配製之0.005~0.5 μg/mL三聚氰胺標準溶液(含內部標準溶液0.024 μg/mL)，精確量取標準溶液各5 μL，分別注入液相層析質譜儀中，以上述HPLC及MS條件進行分析，由三聚氰胺 m/z 85離子及內部標準品 m/z 89離子之波峰面積比與對應之三聚氰胺濃度作圖，經回歸分析製作標準曲線。

(4)含量測定

精確量取檢液與標準溶液各5 μL，分別注入高效液相層析質譜儀，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並由標準曲線中求得溶出液中三聚氰胺含量，計算式如下：

$$\text{溶出液中三聚氰胺含量(ppm)} = \frac{C \times V}{A \times 2}$$

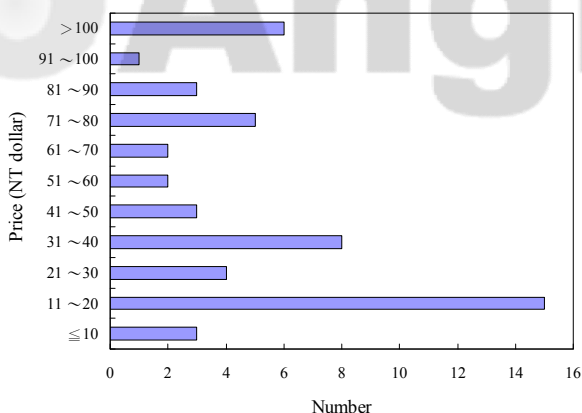
C：由標準曲線求得溶出液中三聚氰胺之濃度(μg/mL)

V：溶出液之體積(mL)

A：溶出液與器具接觸之表面積(cm²)

六、三聚氰胺添加回收試驗

分別於水溶出液、4%醋酸溶出液、20%乙醇溶出液及正庚烷溶出液5 mL中添加0.1、0.25、0.5 ppm三聚氰胺，每一添加量作三重複，同時作空白試驗，依分析方法操作，經LC/MS/MS定量後，與添加濃度比較，計算其回收率。



圖一、美耐皿餐具之單價及件數分佈圖

結果與討論

一、檢體類別

52件美耐皿餐具之市售價格為7~180元，依其單價件數分佈圖(如圖一)，主要為11~20元價位。產地依據產品標示，包括中國5件、泰國2件、臺灣32件及未標示產地13件。

二、LC/MS/MS分析之探討

使用Waters Alliance 2695及Micromass® Quattro Premier XE三段式四極柱質譜儀，Atlantis HILIC Silica (100 × 4.6 mm i.d., 5 μm thickness) 層析管柱，移動相溶液組成為乙腈：20 mM醋酸銨(9：1, v/v)，流速為0.7 mL/min，注入量5 μL，三聚氰胺及其同位素內標¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃經ESI⁺撞擊後，以多重反應監測(Multiple reaction monitoring, MRM)模式監測離子片段，進行質譜條件之最適化探討。表二為其偵測之參數。三聚氰胺之前驅離子為m/z 127、經氫氣碰撞產生之子離子為m/z 85、68及60，由其感度選擇定量離子

為m/z 85、定性離子為m/z 68，同位素內部標準品¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃之前驅離子為m/z 133、定量離子為m/z 89，其層析圖如圖二。針對三聚氰胺之母離子可得1.0個鑑別點數(identification points, IP)，每一個子離子可得1.5個鑑別點數，符合歐盟法規2002/657/EC規範至少具4個鑑別點數之規定⁽¹⁵⁾。

三、前處理方法

由於目前衛生署公告之「食品器具、容器、包裝衛生標準」尚未訂定美耐皿餐具之三聚氰胺溶出限量標準，故對於三聚氰胺溶出試驗係參考此標準所採用之6種溶出條件，即水(60°C, 30分鐘及95°C, 30分鐘)、4%醋酸溶液(60°C, 30分鐘及95°C, 30分鐘)、20%乙醇溶液(60°C, 30分鐘)及正庚烷(25°C, 1小時)。

美國FDA所公布之魚肉中三聚氰胺分析方法⁽¹⁰⁾中，以酸性乙腈/水溶液為萃取液，此時三聚氰胺帶正電荷，故淨化、濃縮選擇陽離子交換樹脂層析匣Oasis® MCX，沖提液經氮氣吹乾後，以HPLC移動相溶解，進行LC/MS/MS分析。本研究先於4%醋酸溶液中加入¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃同位素內標及三聚氰胺標準品，注入Oasis® MCX層析匣，以含5%氨水之乙腈溶液沖提後進行分析，結果顯示，4%醋酸溶出液5 mL(含內標)，於此測試方法回收率大於95%，可得良好之結果。為使melamine帶正電荷，於水溶出液及20%乙醇溶出液中分別加入醋酸使成4%，再依相同之分析步驟進行檢驗，檢驗方法流程如圖三。由於正庚烷溶出液為有機相，僅需加入內部標準品，經氮氣吹乾後，以移動相轉溶即可進行分析。

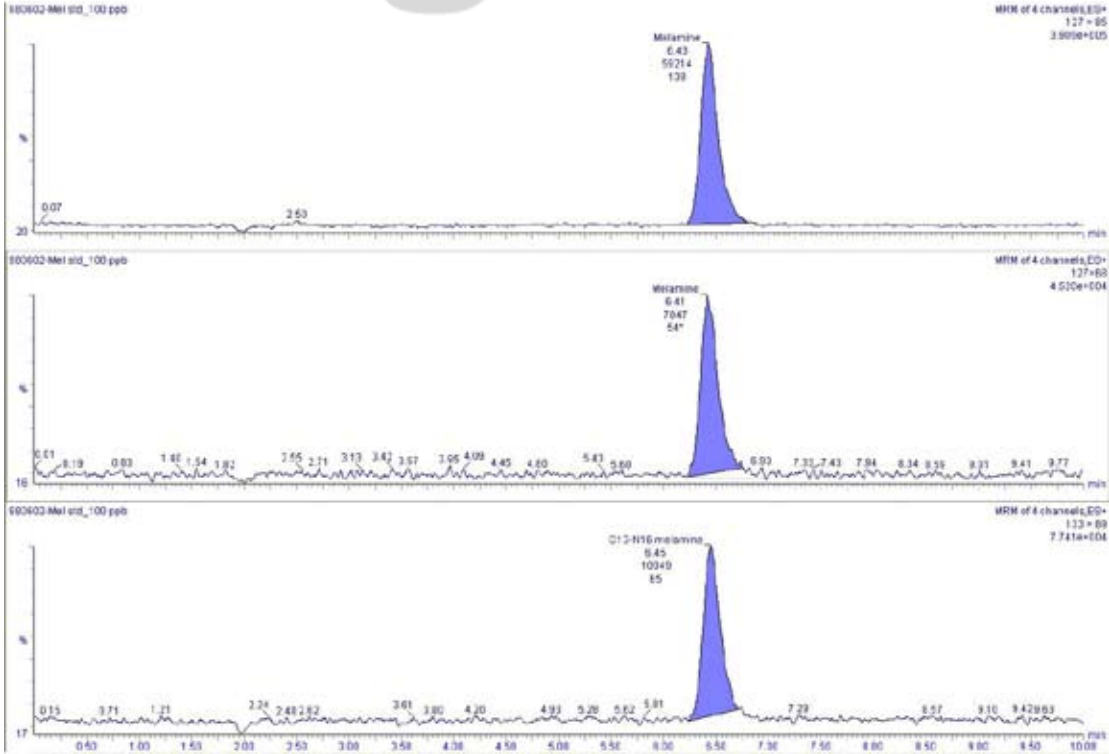
四、標準曲線之製作

圖四為三聚氰胺標準品依照標準曲線之製作方式所得之標準曲線，其線性相關係數(r²)為

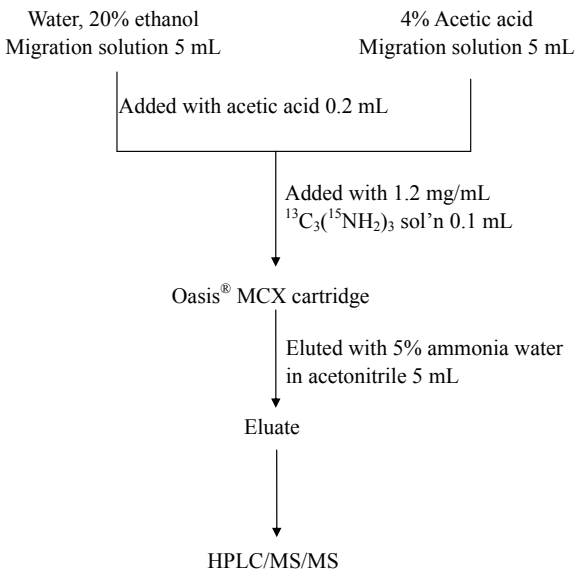
表二、三聚氰胺及同位素內標¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃之偵測參數

Compound	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Cone energy (V)	Collision energy (eV)
Melamine	127	85	40	17
	127	68	40	22
¹³ C ₃ N ₃ (¹⁵ NH ₂) ₃	133	89	40	17

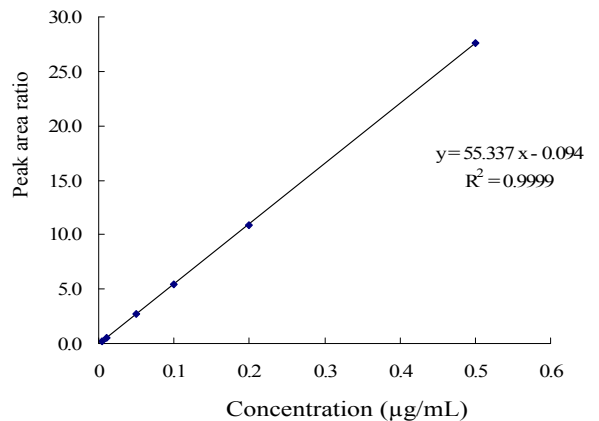
美耐皿餐具之三聚氰胺溶出情形探討



圖二、三聚氰胺之液相層析串聯質譜層析圖



圖三、美耐皿餐具之水、4% 醋酸及 20% 乙醇溶出液中三聚氰胺之檢驗流程



圖四、三聚氰胺之標準曲線

0.999，顯示三聚氰胺在0.005~0.5 µg/mL之濃度與波峰面積比值有良好之線性相關。

五、添加回收試驗

表三、美耐皿餐具中添加三聚氰胺之回收率

Migration solution	Recovery (%) ^a		
	0.1 ppm ^b	0.25 ppm	0.5 ppm
Water	102.2 (0.5) ^c	99.5 (0.7)	100.2 (0.5)
4% Acetic acid	108.4 (2.1)	100.2 (0.4)	99.9 (0.4)
20% Ethanol	102.5 (2.0)	100.4 (0.2)	99.5 (0.9)
<i>n</i> -Heptane	97.1 (2.6)	99.2 (0.7)	98.4 (2.1)

^aAverage of triplicate

^bSpiked level

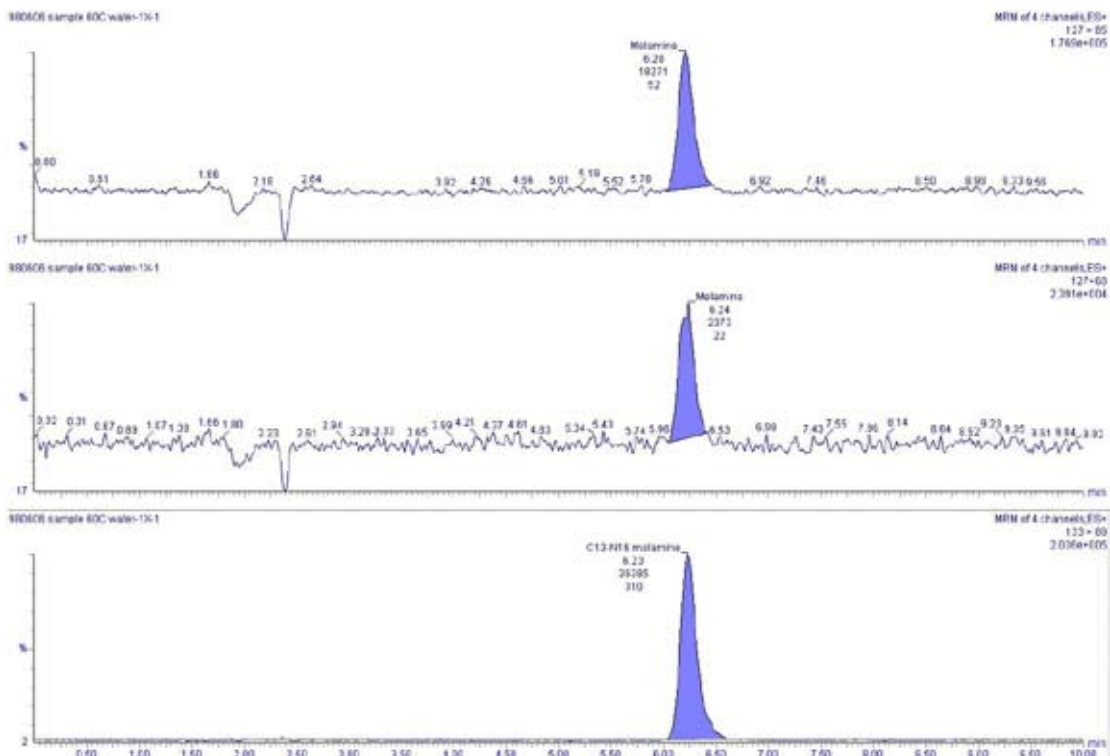
^cNumber in parentheses represents coefficient of variation (%)

取水、4%醋酸溶出液、20%乙醇溶出液及正庚烷溶出液 5 mL，各加入 ¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃ 內標 0.1 mL，於每一溶出液中分別加入 10 μg/mL 之三聚氰胺 0.05、0.125 及 0.25 mL，每一添加量作三重複，依所建立之檢驗方法進行操作，經 LC/MS/MS 定

量後，三聚氰胺之平均回收率為 97.1~108.4%，變異係數為 0.2~2.6%，如表三，顯示本檢驗方法準確性及穩定性良好。依本檢驗方法測試結果，三聚氰胺之方法檢出限量為 0.01 ppm，其定量離子及定性離子之 S/N 比值分別為 52 及 22 (如圖五)，可準確定量三聚氰胺。

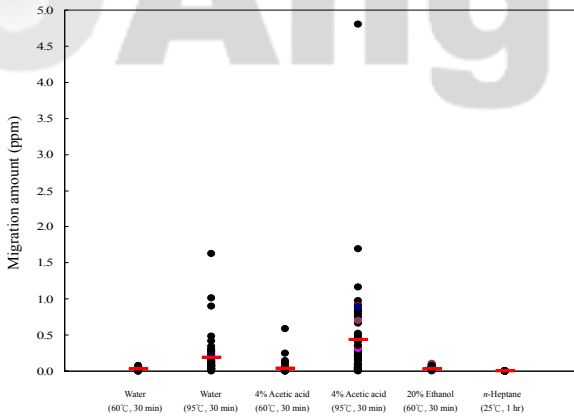
六、市售美耐皿餐具之三聚氰胺溶出情形調查

圖六為 52 件市售美耐皿餐具之三聚氰胺溶出試驗檢驗結果，52 件檢體中有 1 件檢體於 6 種溶出條件均未溶出三聚氰胺，其餘 51 件檢體中有 1 件檢體於 4% 醋酸 (95°C, 30 分鐘) 之溶出量為 4.8 ppm，其餘檢體於水 (95°C, 30 分鐘)、4% 醋酸溶出液 (95°C, 30 分鐘) 及 20% 乙醇溶出液 (60°C, 30 分鐘) 三聚氰胺溶出量皆小於 1.7 ppm。整體三聚氰胺溶出量平

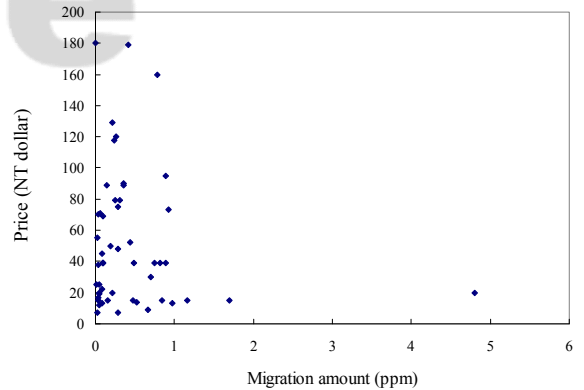


圖五、水溶出液 (60°C, 30 分鐘) 中 0.01 ppm 三聚氰胺之層析圖譜

美耐皿餐具之三聚氰胺溶出情形探討



圖六、美耐皿餐具於 6 種溶出條件之三聚氰胺溶出量



圖七、美耐皿餐具於 4% 醋酸溶出液 (95°C, 30 分鐘) 之三聚氰胺溶出量及其單價分布

表四、市售美耐皿餐具之三聚氰胺溶出量

Condition		Amount ^a (ppm)
Water	60°C, 30 min	0.03 (N.D. ^b ~0.08)
	95°C, 30 min	0.19 (N.D.~1.63)
4% Acetic acid	60°C, 30 min	0.05 (N.D.~0.59)
	95°C, 30 min	0.45 (N.D.~4.80)
20% Ethanol	60°C, 30 min	0.03 (N.D.~0.10)
n-Heptane	R.T. ^c , 1 Hour	N.D.

^aAverage (range)

^bNot detected (<0.01 ppm)

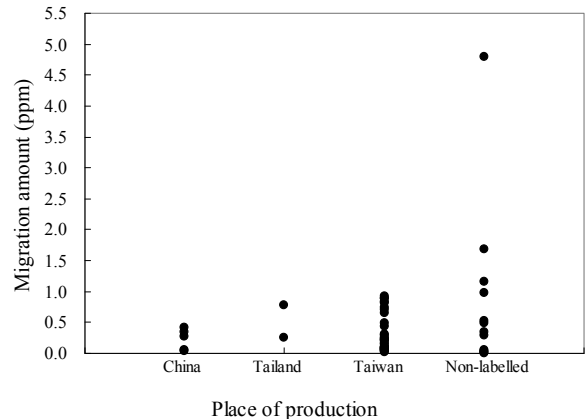
^cRoom temperature

均值依序為4%醋酸溶出液(95°C, 30分鐘)>水溶出液(95°C, 30分鐘)>4%醋酸溶出液(60°C, 30分鐘)>20%乙醇溶出液(60°C, 30分鐘)>水溶出液(60°C, 30分鐘)>正庚烷溶出液(25°C, 1小時)，其中正庚烷溶出液均未溶出三聚氰胺，如表四，此可能係三聚氰胺不溶於正庚烷之故。

由三聚氰胺溶出量較高之4%醋酸溶出液(95°C, 30分鐘)作基準，比較其溶出量與美耐皿餐具價格之相關性，圖七顯示兩者間相關性差，無法以價格決定其品質。產品清楚標示其產地為中國、泰國及台灣之檢體，其三聚氰胺溶出量皆小於1 ppm，而3件均未標示產地之檢體其三聚氰胺溶出量則介於1~4.8 ppm之間，如圖八。

七、本研究與國外調查結果之比較

考量溶出條件之一致性，表五為本研究與日



圖八、美耐皿餐具於 4% 醋酸溶出液 (95°C, 30 分鐘) 之三聚氰胺溶出量及其產地分布

本Ishiwata等人⁽¹³⁾三聚氰胺研究之比較，三聚氰胺溶出量相當，均為4%醋酸溶出液(95°C, 30分鐘)>水溶出液(95°C, 30分鐘)>4%醋酸溶出液(60°C, 30分鐘)，惟Ishiwata等人所建立之檢驗方法檢出限量為0.05 ppm。本研究因靈敏度佳，故三聚氰胺於溶出較低之20%乙醇溶出液(60°C, 30分鐘)及水溶出液(60°C, 30分鐘)均可檢出，而正庚烷溶出液(25°C, 1小時)則均為未檢出。歐盟2002/72/EC指引⁽⁴⁾中規定當餐具之容量<500 mL或>10 L時，三聚氰胺SML值為5 mg/dm² (即30 mg/kg除以6)。Bradley等人⁽¹⁶⁾以3%醋酸(70°C, 2小時)探討英國市售美耐皿餐具之三聚氰胺溶出量為LOQ~2.5 mg/dm²。Lund等人⁽¹⁷⁾亦以3%醋酸(70°C, 2小時)探

表五、本研究之三聚氰胺溶出量與文獻之比較

Migration amounts of melamine (ppm)						Reference
Water		4% Acetic acid		20% Ethanol	<i>n</i> -Heptane	
60°C, 30 min	95°C, 30 min	60°C, 30 min	95°C, 30 min	60°C, 30 min	25°C, 60 min	
<0.05	0.3 ± 0.2	0.08 ± 0.03	2.1 ± 0.2	<0.05	<0.05	Ishiwata <i>et al.</i> (1986)
0.03 (ND ^a ~0.08)	0.19 (ND~1.63)	0.05 (ND~0.59)	0.45 (ND~4.8)	0.03 (ND~0.10)	ND	This study

^aNot detected (<0.01 ppm)

討丹麥市售美耐皿餐具之三聚氰胺溶出量皆小於 0.4 mg/dm²。綜觀上述結果，各國三聚氰胺溶出量均低於歐盟指令2002/72/EC中三聚氰胺之特定溶出限量(specific migration limit, SML) 30 ppm或5 mg/dm²。

結 論

本研究以¹³C₃N₃(¹⁵NH₂)₃作內部標準品，使用 Oasis[®] MCX層析匣轉溶水相溶出液，以LC/MS/MS分析，建立美耐皿餐具中三聚氰胺溶出量之檢驗方法，兼具準確性、選擇性及靈敏性高之優點，可節省溶出液濃縮所需時間，方法檢出限量為0.01 ppm。

本研究為國內首次分析美耐皿餐具中三聚氰胺之溶出量，溶出條件包括水(60°C, 30分鐘及95°C, 30分鐘)、4%醋酸溶液(60°C, 30分鐘及95°C, 30分鐘)、20%乙醇溶液(60°C, 30分鐘)及正庚烷(25°C, 1小時)，係代表容器盛裝中性、酸性、酒精性及油脂性食品之不同溶出情形。檢驗結果51件檢體之三聚氰胺溶出量皆小於1.7 ppm，僅有1件檢體於4%醋酸(95°C, 30分鐘)之溶出量為4.8 ppm，溶出量依序為4%醋酸溶出液(95°C, 30分鐘) > 水溶出液(95°C, 30分鐘) > 4%醋酸溶出液(60°C, 30分鐘) > 20%乙醇溶出液(60°C, 30分鐘) > 水溶出液(60°C, 30分鐘) > 正庚烷溶出液(25°C, 1小時)，均低於歐盟三聚氰胺之SML 30 ppm，結果已提供有關單位訂定美耐皿餐具中三聚氰胺溶出限量標準及檢驗方法之參考。

三聚氰胺溶出量排名前三高之檢體均未標示產地，顯示民眾應避免購買來路不明之美耐皿餐具。

參考文獻

1. 行政院衛生署。2009。食品器具、容器、包裝衛生標準。98.10.20衛署食字第0980461439號令修正。
2. Japan Ministry of Health, Labour and Welfare. 2009. Specifications and standards for foods, food additives, etc.
3. US FDA. 2009. 21CFR177.1460, Melamine-formaldehyde resins in molded articles.
4. Commission Directive 2002/72/EC. 2002. Relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.
5. Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A. and Heckelman, P. E. 1989. The Merck Index. Merck & Co., Inc. New Jersey, U.S.A.
6. International Agency for Research on Cancer (IARC). 1999. Summaries & Evaluations - MELAMINE.
7. WHO. 2008. Analytical methods available for detecting and quantifying melamine and cyanuric acid in food (and feed). [http://www.who.int/foodsafety/fs_management/Melamine_methods.pdf].
8. Anderson, W. C., Turnipseed, S. B., Karbiwnyk, C. M. and Madson, M. R. 2007. Determination of melamine residues in catfish tissue by triple quadrupole LC-MS-MS with hilic chromatography. Laboratory Information Bulletin. No. 4396.
9. Turnipseed, S., Casey, C., Nochetto, C. and Heller, D. N. 2008. Determination of melamine

- and cyanuric acid residues in infant formula using LC-MS/MS. US FDA Laboratory Information Bulletin. No. 4421.
10. Smoker, M. and Krynitsky, A. J. 2008. Interim method for determination of melamine and cyanuric acid residues in foods using LC-MS/MS: version 1.0. US FDA Laboratory Information Bulletin. No. 4422.
 11. Litzau, J. J., Mercer, G. E. and Mulligan, K. J. 2008. GC-MS screen for the presence of melamine, ammeline, ammelide, and cyanuric acid. Laboratory Information Bulletin. No. 4423.
 12. Veyrand, B., Elaoudais, S. and Marchand, P. H. 2008. Identification and quantification of melamine and its degradation compounds in food by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. LABERCA/08MEL-A1.7 Method.
 13. Ishiwata, H., Inoue, T. and Tanimura, A. 1986. Migration of melamine and formaldehyde from tableware made of melamine resin. Food Additives and Contaminants 3(1): 63-70.
 14. Inoue, T., Ishiwata, H., Yoshihira, K. and Tanimura, A. 1985. High-performance liquid chromatographic determination of melamine extracted from cups made of melamine resin. Journal of Chromatography 346: 450-452.
 15. Commission Decision 2002/657/EC. 2002. Commission decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.
 16. Bradley, E. L., Boughtflower, V., Smith, T. L., Speck, D. R. and Castle, L. 2005. Survey of the migration of melamine and formaldehyde from melamine food contact articles available on the UK market. Food Additives and Contaminants 22(6): 597-606.
 17. Lund, K. H. and Petersen, J. H. 2006. Migration of formaldehyde and melamine monomers from kitchen- and tableware made of melamine plastic. Food Additives and Contaminants 23(9): 948-955.

Studies on the Migration of Melamine from Melamine Tablewares

MEI-HUA CHANG, WEI-LIANG YAN, YA-MIN KAO AND
DANIEL YANG-CHIH SHIH

Division of Research and Analysis

ABSTRACT

This research is aimed to establish the analytical methods of the migration amounts of melamine from commercially available melamine tablewares. According to Executive Yuan's Department of Health, hygiene standards of food utensils, containers and packaging, six migration conditions were applied, including water (60 °C, 30 min and 95 °C, 30 min), 4% acetic acid solution (60 °C, 30 min and 95 °C, 30 min), 20% ethanol solution (60 °C, 30 min) and *n*-heptane (25 °C, 1 hour). The water, 4% acetic acid and 20% ethanol migration solutions added melamine isotope internal standard were injected into Oasis[®] MCX cartridges from which melamine was eluted with 5% ammonia in acetonitrile. The *n*-heptane migration solution was directly dried by nitrogen after being added melamine isotope internal standard and dissolved in the mobile phase solution. All were analyzed by LC/MS/MS. The average recoveries of the melamine at the spiked levels of 0.1, 0.25 and 0.5 ppm in all migration solutions were 97.1~108.4% and the coefficients of variation were 0.2~2.6%. The detection limits of melamine were 0.01 ppm. The developed methods were employed to analyze migration amounts of melamine in six conditions from 52 melamine tablewares. The results showed that the melamine was migrated from 51 samples in water (95 °C, 30 min), 4% acetic acid solution (95 °C, 30 min) and 20% ethanol solution (60 °C, 30 min) except for one sample from which melamine was undetected in all conditions. Melamine was migrated from 1 sample at the level of 4.8 ppm and the remaining 50 samples less than 1.7 ppm. All results were compliant with the European Union standards for the specific migration limit (30 ppm) of melamine. The detected melamine migration amounts decreased in order of 4% acetic acid solution (95 °C, 30 min) > water (95 °C, 30 min) > 4% acetic acid solution (60 °C, 30 min) > 20% ethanol solution (60 °C, 30 min) > water (60 °C, 30 min) > *n*-heptane (25 °C, 1 hour), in which melamine in *n*-heptane solution were not detected and this may be related to the undissolvable property of melamine in *n*-heptane.

Key words: melamine tableware, melamine migration test, LC/MS/MS