

# 聚醯胺材質廚房食品用具中初級芳香胺溶出檢驗方法建立

陳冠好 賴君宜 彭冠智 沈盈如 張淑涵 林汝青 高雅敏 曾素香 王德原

食品藥物管理署研究檢驗組

## 摘要

初級芳香胺(Primary aromatic amines, PAAs)為一類化合物總稱，係偶氮染劑之前驅物。而聚醯胺材質廚房食品用具可能使用偶氮染劑作為染劑或聚合單體，若烹調過程釋出PAAs污染食品，恐產生攝食風險。本研究依據國際法規文獻及參考IARC風險分類，完成27品項PAAs目標物質之分析方法。溶出條件依循我國食品器具容器包裝衛生標準，選擇4%醋酸、去離子水及20%乙醇作為溶出用溶劑，分別進行溶出測試，溶出後經液相層析串聯質譜儀分析。經評估，4%醋酸於95°C加熱30分鐘有較高PAAs溶出量，故選擇以此條件進行後續確效評估。確效試驗部分排除不耐酸或不耐高溫之3品項PAAs進行添加回收試驗，於溶出液中分別添加27品項PAAs標準品，使溶出液含各分析物濃度0.001、0.005及0.01 µg/mL，結果顯示平均回收率介於83.4 - 124.8%，變異係數介於0.5 - 11.4%，異日添加回收分別添加0.001及0.005 µg/mL，變異係數介於0.9 - 19.2%，均符合本署食品化學檢驗方法之確效規範。本方法之溶出液定量極限訂為0.001 µg/mL。為驗證本建立方法之適用性，進行13件產品檢測，結果有2件檢出ANL或4,4'-MDA，ANL含量為0.024及0.025 µg/mL，4,4'-MDA含量為0.602 µg/mL。

**關鍵詞：**初級芳香胺、聚醯胺材質廚房食品用具、溶出試驗、液相層析串聯質譜儀

## 前言

### 一、初級芳香胺介紹

初級芳香胺(Primary aromatic amines, PAAs)為苯環上接有一級胺之一大類化合物總稱，可作為偶氮染劑之前驅物。由於多種PAAs被國際癌症研究署(International Agency for Research on Cancer, IARC)分類為致癌物或可能致癌物，因此倍受國際重視<sup>(1)</sup>。歐盟食品飼料快速通報系統(Rapid alert system for food and feed, RASFF)於2020年及2021年(截止

至12月15日)分別有23件及21件食品接觸物質(food contact material) PAAs溶出超標之通報，且多為中國生產之聚醯胺材質廚房食品用具之PAAs遷移量超標案例<sup>(2)</sup>。聚醯胺(又稱尼龍，nylon)材質廚房食品用具，因低成本、耐高溫、不易刮傷器皿等特性廣受歡迎。聚醯胺材質之合成方式有兩類，一類是由環狀單體組成，例如nylon 6；另一類為由二胺(diamines)及二酸(diacids)聚合而成，例如nylon 6,6，而此類聚醯胺材質可能使用偶氮染劑作為共聚單體(comonomer)。由於PAAs是形成偶氮染劑之



前驅物，若聚醯胺材質廚房食品用具使用偶氮染料作為原料或染劑，廚房食品用具在高溫烹調過程可能釋出PAAs污染食品，產生攝食風險<sup>(3)</sup>。

## 二、國際規範

歐盟Commission Regulation (EU) No 284/2011法案規範自中國或香港出口至歐盟之聚醯胺材質廚房食品用具，於食品或食品模擬物(food simulants)中不得檢出PAAs，其檢驗方法之PAAs總和偵測極限(detection limit)為0.01 mg/kg<sup>(4)</sup>。另外Commission Regulation (EU) No 10/2011訂定塑膠之食品接觸物質<sup>(5)</sup>應不得檢出(EC) No 1907/2006法案<sup>(6)</sup>中羅列之22品項PAAs，個別PAA偵測極限為0.002 mg/kg，非上述22品項之PAAs總和不得超過0.01 mg/kg。2019年韓國食品用器具、容器及包裝之標準與規範，訂定聚醯胺材質之遷移限量以苯胺(Aniline, ANL)、4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-methylenedianiline, 4,4'-MDA)及二胺基甲苯(2,4-toluenediamine, 2,4-TDA)合計，不得大於0.01 mg/L<sup>(7)</sup>。中國GB9683-88針對複合食品包裝袋中2,4-TDA訂有限量標準0.004 mg/kg<sup>(8)</sup>。

## 三、檢驗方法

儀器分析部分，近期關於PAAs之研究<sup>(7,9,10)</sup>多使用液相層析串聯質譜儀(liquid chromatograph-tandem mass spectrometer, LC-MS/MS)進行分析，與分光光度計法相比，LC-MS/MS具有省略溶出液淨化濃縮和同時分析多品項PAAs之優點。溶出試驗部分，歐盟聚醯胺材質廚房食品用具PAAs檢驗之操作指引，建議檢體以3%醋酸或水於100°C加熱2小時，檢測8 - 20種PAAs品項<sup>(9)</sup>。中國GB 31604.52-2021標準，訂定食品接觸材料及製品中芳香族伯胺(即我國所稱初級芳香胺)之檢測方法，依接觸之食品類型選擇溶出用溶劑與溶

出條件，經LC-MS/MS檢測共29品項PAAs，各品項之定量極限均為0.003 mg/kg<sup>(10)</sup>。韓國食品用器具、容器及包裝之標準與規範，係以4%醋酸作溶出用溶劑，於70°C或100°C加熱30分鐘進行溶出，溶出液經LC-MS/MS分析，監測PAAs共3品項<sup>(7)</sup>。

目前臺灣尚未訂定聚醯胺材質廚房食品用具中PAAs溶出之相關規範。本研究收集國際法規文獻及參考IARC致癌性風險，選取30項PAAs作為分析目標，如表一。以聚醯胺材質廚房食品用具為基質，溶出條件參考食品器具容器包裝衛生標準<sup>(11)</sup>，經LC-MS/MS分析。並以開發之方法進行市售產品之PAAs溶出調查，以了解市售產品中PAAs溶出之風險。

## 材料與方法

### 一、材料與試藥

#### (一)檢體來源

為驗證所開發方法之產品適用性，於PC home及博客來線上價購聚醯胺材質之鍋鏟、湯杓等食品調理用具共13件，產地為臺灣2件、日本3件及中國8件。挑選檢體時，盡可能挑選不同產地、顏色和品牌。由於聚醯胺材質之食品調理用具多元，優先選擇鍋鏟和湯杓，預期這類產品在高溫下進行食物烹調，對於PAAs溶出有較高之風險。

#### (二)溶劑與對照用標準品

##### 1. 對照用標準品

苯胺(Aniline, ANL)購自美國AccuStandard公司(New Haven, CT, USA)；2,6-二氨基甲苯(2,6-toluenediamine, 2,6-TDA)、4-甲氧基間苯二胺(2,4-diaminoanisole, 2,4-DAA)、1,5-萘二胺(1,5-diaminonaphthalene, 1,5-DAN)、2-甲氧基-5-甲基苯胺(2-methoxy-

表一、30項PAAs標準品之IARC分類與質譜分析之MRM參數

Compound	CAS NO.	IARC group**	Precursor ion ( <i>m/z</i> ) > Product ion ( <i>m/z</i> )	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
m-PDA	108-45-2	3	109 > 92*	24	14
			109 > 65	24	20
			109 > 80	24	16
2,6-TDA	823-40-5	-	123 > 106*	30	18
			123 > 108	30	14
			123 > 77	30	28
2,4-DAA	615-05-4	2B	139 > 108*	20	16
			139 > 124	20	14
			139 > 77	20	20
2,4-TDA	95-80-7	2B	123 > 106*	20	14
			123 > 108	20	14
			123 > 77	20	22
1,5-DAN	2243-62-1	3	159 > 115*	26	26
			159 > 143	26	20
			159 > 142	26	20
ANL	62-53-3	3	94 > 77*	30	14
			94 > 51	30	26
			94 > 67	30	20
BNZ	92-87-5	1	185 > 168*	30	18
			185 > 167	30	26
			185 > 141	30	24
4,4'-DPE	101-80-4	2B	201 > 108*	30	20
			201 > 80	30	30
			201 > 93	30	24
p-ASD	104-94-9	3	124 > 93*	24	16
			124 > 109	24	16
			124 > 64	24	28
4,4'-MDA	101-77-9	2B	199 > 106*	26	22
			199 > 77	26	36
			199 > 164	26	34
o-ASD	90-04-0	2B	124 > 109*	24	25
			124 > 65	24	20
			124 > 80	24	24
o-TOL	95-53-4	1	108 > 91*	24	16
			108 > 93	24	14
			108 > 65	24	20

表一、30項PAAs標準品之IARC分類與質譜分析之MRM參數(續)

Compound	CAS NO.	IARC group**	Precursor ion ( <i>m/z</i> ) > Product ion ( <i>m/z</i> )	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
4-MT-ANL	104-96-1	-	140 > 93*	20	16
			140 > 125	20	20
			140 > 108	20	24
3,3'-DMB	119-93-7	2B	213 > 180*	28	32
			213 > 196	28	20
			213 > 153	28	40
2-M-5-MA	120-71-8	2B	138 > 123*	20	16
			138 > 106	20	20
			138 > 78	20	24
2,4-DMA	95-68-1	3	122 > 105*	24	16
			122 > 77	24	22
			122 > 103	24	18
4-CA	106-47-8	2B	128 > 93*	26	16
			128 > 111	26	20
			128 > 75	26	24
4,4'-MDOT	838-88-0	2B	227 > 120*	36	26
			227 > 180	36	32
2,6-DMA	87-62-7	2B	122 > 105*	20	16
			122 > 107	20	14
			122 > 77	20	22
4,4'-TDA	139-65-1	2B	217 > 124*	30	20
			217 > 80	30	34
			217 > 200	30	18
2-ANP	91-59-8	1	144 > 127*	28	20
			144 > 77	28	30
			144 > 117	28	18
2,4,5-TMA	137-17-7	3	136 > 121*	30	16
			136 > 91	30	20
			136 > 77	30	26
4-COT	95-69-2	2A	142 > 107*	22	16
			142 > 125	22	20
			142 > 106	22	22
2-M-5-NA	99-55-8	3	153 > 90*	22	24
			153 > 107	22	16
			153 > 77	22	26

表一、30項PAAs標準品之IARC分類與質譜分析之MRM參數(續)

Compound	CAS NO.	IARC Group**	Precursor ion ( <i>m/z</i> ) > Product ion ( <i>m/z</i> )	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
4-ABP	92-67-1	1	170 > 152*	30	26
			170 > 153	30	20
			170 > 92	30	20
4-AAB	60-09-3	2B	198 > 77*	22	18
			198 > 105	22	12
			198 > 93	22	30
3,3'-DCB	91-94-1	2B	253 > 217*	32	20
			253 > 182	32	26
			253 > 154	32	38
MOCA	101-14-4	1	267 > 231*	38	20
			267 > 140	38	24
			267 > 195	38	30
o-AT	97-56-3	2B	226 > 91*	24	22
			226 > 121	24	22
			226 > 106	24	22
o-D	119-90-4	2B	245 > 230*	30	18
			245 > 187	30	32
			245 > 213	30	18

\* Quantification ion.

\*\* IARC classification groups: 1, carcinogenic to humans; 2A, probably carcinogenic to humans; 2B, possibly carcinogenic to humans; 3, not classifiable as carcinogenic to humans; -, no classification in IARC library.

5-methylaniline, 2-M-5-MA)、2,4-二甲基苯胺(2,4-dimethylaniline, 2,4-DMA)、4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline, 4,4'-TDA)、2-萘胺(2-naphthylamine, 2-ANP)、2,4,5-三甲苯胺(2,4,5-trimethylaniline, 2,4,5-TMA)、5-硝基-鄰甲苯胺(2-methyl-5-nitroaniline, 2-M-5-NA)、3,3'-二氯聯苯胺(3,3'-dichlorobenzidine, 3,3'-DCB)、4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷(4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline), MOCA)、鄰氨基偶氮甲苯(*o*-aminoazotoluene, *o*-AT)及聯

甲氧基苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine, *o*-D)購自美國ChemService公司(West Chester, PA, USA)；間苯二胺(*m*-phenylenediamine, *m*-PDA)、對甲氧基苯胺(*p*-anisidine, *p*-ASD)、4-氯苯胺(4-chloroaniline, 4-CA)及2,6-二甲基苯胺(2,6-dimethylaniline, 2,6-DMA)購自英國LGC公司(Teddington, UK)；4-氨基茴香硫醚(4-(methylthio)aniline, 4-MT-ANL)、2,4-二氨基甲苯(2,4-toluenediamine, 2,4-TDA)、聯苯胺(benzidine, BNZ)、4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-diaminodiphenyl ether,



4,4'-DPE )、4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-methylenedianiline, 4,4'-MDA )、2-氨基苯甲醚(*o*-anisidine, *o*-ASD)、鄰-甲苯胺(*o*-toluidine, *o*-TOL)、3,3'-二甲氧基聯苯胺(3,3'-dimethylbenzidine, 3,3'-DMB)、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基聯苯基甲烷(4,4'-methylene-di(*o*-toluidine), 4,4'-MDOT)、4-氯鄰甲苯胺(4-chloro-*o*-toluidine, 4-COT)、4-胺基聯苯(4-aminobiphenyl, 4-ABP)及4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene, 4-AAB)購自美國Sigma Aldrich公司(Saint Louis, MO, USA)。

## 2. 溶劑

醋酸(分析級)，購自德國Merck公司；甲酸(分析級)，購自美國Honeywell公司(Charlotte, NC, USA)；無水乙醇(分析級)，購自美國Sigma Aldrich公司。

### (三)試藥調製

#### 1. 溶出用溶劑之配製

- (1)4%醋酸溶液：取冰醋酸40 mL，加去離子水使成1000 mL。
- (2)20%乙醇溶液：取無水乙醇200 mL，加去離子水使成1000 mL。

#### 2. 標準溶液之配製

取PAAs對照用標準品(除4,4'-DPE外)約20 mg，精確稱定，以甲醇溶解並定容至10 mL，作為標準原液，於4℃避光貯存備用。4,4'-DPE配製方法相同，但以丙酮溶解並定容至10 mL，作為標準原液。臨用時，取適量各標準原液混合，以4%醋酸溶液稀釋至5 µg/mL，作為混合標準原液。再取適量混合標準原液，以4%醋酸溶液稀釋至0.0005 - 0.05 µg/mL，供作標準溶液。

#### 3. 移動相溶液

- (1)移動相溶液A：取甲酸1 mL，加去離子水使成1000 mL。

- (2)移動相溶液B：取甲酸1 mL，加甲醇使成1000 mL。

## 二、儀器設備

- (一)高效液相層析串聯質譜儀(Acquity UPLC 及Xevo TQS-micro, Waters, USA)
- (二)分析管柱(Acquity UPLC HSS T3, 1.8 µm, 內徑2.1 mm, 100 mm, Waters, USA)
- (三)去離子水製造機(Millipore milli-Q, Millipore, USA)
- (四)烘箱(OV-80, 海博特股份有限公司, 臺灣)
- (五)旋渦混合器(VTX-3000L, LMS Co. Ltd., Japan)
- (六)傅立葉轉換紅外線光譜儀(IR Spirit, Shimadzu, Japan)

## 三、材質鑑別

使用傅立葉轉換紅外線光譜儀進行材質鑑別。檢體與食品接觸部分以全反射(attenuated total reflection, ATR)掃描方式，以解析度為4 cm<sup>-1</sup>，範圍400 - 4000 cm<sup>-1</sup>，進行45次掃描。所得之IR圖譜再與資料庫圖譜進行比對分析。

## 四、檢液之調製

檢體用水洗淨晾乾後，量測與食品接觸之表面積，以每cm<sup>2</sup>為單位，加入預先加熱至規定溫度之溶出用溶劑2 mL，用鋁箔覆蓋(當溶出用溶劑為4%醋酸時，以錶玻璃及鋁箔紙依序覆蓋)，置於規定溫度之烘箱中。30分鐘後取出溶出液，冷卻至室溫，取適量溶出液以濾膜過濾。取濾液500 µL，加入溶出用溶劑500 µL，混合均勻，供作檢液。

## 五、基質匹配檢量線之配製

取空白檢體依第四節調製空白溶出液，以濾膜過濾，取濾液各500 µL，加入適量混合標準原液及4%醋酸溶液，使體積為1 mL，配製0.0005 - 0.05 µg/mL之基質匹配檢量線溶液。

## 六、儀器參數之設定

### (一)液相層析儀

層析管柱為Waters HSS T3, 1.8  $\mu\text{m}$ , 內徑 2.1 x 100 mm, 管柱溫度40° C, 注入量為5  $\mu\text{L}$ , 移動相A為0.1%甲酸溶液, 移動相B為含0.1%甲酸之甲醇溶液, 流速0.4 mL/min, 時間梯度如表二。

表二、移動相梯度

Time (min)	A (%)	B (%)
0	95	5
10	0	100
12	0	100
12.01	95	5
15	95	5

### (二)串聯質譜儀

離子源採電灑式游離源(Electrospray ion source)正離子模式(ESI+), 毛細管電壓1.0 KV, 離子源溫度150°C, 溶媒揮散溫度600°C, 溶媒揮散氣體流速1200 L/hr (Nitrogen), 進樣錐氣體流速: 0 L/hr (Nitrogen)。使用多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM), 偵測離子對、進樣錐電壓(cone voltage)與碰撞能量(collision energy)如表一。

## 七、鑑別試驗及含量測定

精確量取檢液及基質匹配檢量線溶液各5  $\mu\text{L}$ , 分別注入液相層析串聯質譜儀中, 依上述條件進行分析。就檢液與基質匹配檢量線溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測相對離子強度比鑑別之, 並依下列計算式求出溶出液中各PAA之含量( $\mu\text{g/mL}$ ):

溶出液中各PAA之含量( $\mu\text{g/mL}$ ) =

$$\frac{C \times V \times F}{2 \times A}$$

C: 由基質匹配檢量線求得檢液中各PAA

之濃度( $\mu\text{g/mL}$ )

V: 溶出液體積(mL)

F: 溶出液之稀釋倍數為2

A: 檢體與溶液接觸之面積( $\text{cm}^2$ )

2: 每 $\text{cm}^2$ 為單位, 加入預熱之溶出用溶劑 2 mL ( $\text{mL}/\text{cm}^2$ )

## 八、添加回收試驗

空白溶出液以濾膜過濾, 取濾液各500  $\mu\text{L}$ , 加入適量混合標準原液及4%醋酸溶液, 使體積為1 mL。使溶出液中PAAs濃度分別為0.001、0.005及0.01  $\mu\text{g/mL}$ , 每種濃度進行5重複。計算5重複試驗之平均回收率及變異係數(coefficient of variation, CV), 評估本方法之準確度及精密度。

## 九、定量極限之評估

含有已知量待測物之低濃度檢液, 經分析後層析圖中待測物波峰之定量離子對S/N  $\geq$  10; 定性離子對S/N  $\geq$  3。且回收率和重複性符合「食品化學檢驗方法之確效規範」<sup>(12)</sup>要求。

## 結果與討論

### 一、溶出條件測試

#### (一)標準品穩定性測試

溶出條件之選用係依據食藥署「食品器具容器包裝衛生標準」, 以測試標準品在5種溶出條件下之穩定性。以4%醋酸配製之PAAs標準溶液分別經過60°C及95°C烘箱加熱30分鐘, 60°C加熱處理後各品項之平均回收率介於73.1 - 103.7%之間; 95°C加熱處理後, 27品項之平均回收率介於69.7 - 113.4%, 而2,4-DAA、1,5-DAN及o-D之平均回收率低於60%, 推測此3品項可能不耐酸或不耐高溫。查詢文獻也有類似結果, Mutsuga等人發現o-D及2,4-DAA易被酸或熱分解<sup>(1)</sup>; Sendón等人進行3%醋



酸耐熱性試驗，結果1,5-DAN回收率僅6%<sup>(3)</sup>。標準品以去離子水配製之溶液分別於60°C及95°C烘箱加熱30分鐘，PAAs之平均回收率分別介於86.5 - 118.5%及93.6 - 138.1%。標準品以20%乙醇配製之標準溶液於60°C加熱30分鐘，PAAs之平均回收率介於101.3 - 145.5%之間。推測PAAs因化合物特性差異，造成在不同溶出用溶劑與加熱條件下之穩定性不同。

#### (二)溶出條件測試

因材質溶出試驗，難以外添加方式模擬不同溶出條件對材質中目標物之溶出率，必須以有值檢體測試才會與實際狀況較相似。為比較5種溶出條件對PAAs溶出量之差異，每件檢體剪成約6~8小塊，取1小塊先量測其表面積，再以2倍表面積作為溶出液之體積進行1種條件溶出，每件檢體皆會測試5種溶出條件。所測試13件檢體中僅3件有檢出(如表三)，檢出品項以ANL及4,4'-MDA為主，且隨溶出溫度增加，溶出量提高。5種溶出條件以4%醋酸加熱95°C之PAAs溶出量最高。由於多數文獻選擇高溫、酸性溶出用溶劑，並視之為最嚴峻之溶出條件<sup>(3)</sup>，故本研究以4%醋酸於95°C加熱30分鐘作為後續溶出條件。

#### (三)濾膜測試

測試以0.01 µg/mL標準溶液(以4%醋酸配製)分別經聚醯胺(nylon)、聚四氟乙烯(PTFE)及聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF) 3種濾膜過濾後之效果。結果，30品項PAAs經nylon濾膜過濾，其中4-AAB、3,3'-DCB、MOCA及o-AT 4品項之平均回收率介於0.6 - 51.3%之間，推測待測物可能被nylon濾膜吸附。PVDF及PTFE濾膜過濾後，30品項之平均回收率分別介於61.0 - 99.8%及81.6 - 100.3%，為避免試驗之目標分析物受濾膜影響，選擇PTFE材質濾膜過濾。

#### (四)基質效應評估

分別建立標準曲線(standard curve)及基質匹配檢量線，並依下列公式求出基質效應：基質效應(%) = (基質匹配檢量線之斜率 - 標準曲線之斜率) / 標準曲線之斜率 × 100。多數品項無明顯基質效應，但2,4-DMA及o-D之基質效應分別為-26.8及-18.9%，皆小於-15%，顯示有明顯之基質抑制狀況，故後續採用基質匹配檢量線進行定量。

## 二、確效試驗

表三、檢體經5種溶出試驗後之PAAs溶出結果

Sample	Compound	Migration level (µg/mL)*				
		4% AcOH		ddH <sub>2</sub> O		20%EtOH
		60°C	95°C	60°C	95°C	60°C
P-01	ANL	N.D.	0.001	N.D.	N.D.	N.D.
	4,4'-MDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P-03	ANL	0.007	0.024	0.003	0.022	0.004
	4,4'-MDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P-07	ANL	0.009	0.062	0.012	0.074	0.008
	4,4'-MDA	0.288	1.282	0.298	1.126	0.538

\*溶出時間：30分鐘

N.D.: not detected



由前述標準品穩定性結果，排除酸或高溫不穩定之2,4-DAA、1,5-DAN及o-D 3品項，進行其他27品項PAAs之確效評估。27項PAAs之基質匹配檢量線線性範圍，皆介於0.0005 - 0.05  $\mu\text{g/mL}$ ，其相關係數介於0.998 - 1.000之間。添加回收方式參考McCall等人研究採用溶出後添加<sup>(13)</sup>。同日(intraday)試驗，依材料方法第八節操作，結果如表四。含0.001、0.005及0.01  $\mu\text{g/mL}$  PAAs含量之3種溶出液之平均回收率分別介於83.4 - 117.7%、88.5 - 124.8%及92.2 - 121.1%；變異係數分別為1.1 - 9.6%、0.5 - 4.2%及0.5 - 11.4%。異日(interday)試驗，分別添加0.001及0.005  $\mu\text{g/mL}$ 濃度，變異係數分別為5.3 - 19.2%及0.9 - 10.1%。上述之平均回收率介於60 - 125 %之間，同日之變異係數小於30%，異日之變異係數小於32%，皆符合食藥署食品化學檢驗方法之確效規範，顯示此方法之準確度、重複性及中間精密密度皆良好。

本研究之低濃度(0.001  $\mu\text{g/mL}$ )檢液，經分析後27品項層析圖譜之定量離子對S/N皆大於10，定性離子對S/N皆大於3。且添加回收皆符合食品化學檢驗方法之確效規範。顯示本方法於此濃度下準確性、穩定性佳，故各PAA之溶出定量極限訂為0.001  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 三、檢體檢測結果

為驗證本建立方法之市售產品適用性，進行13件產品檢測。13件檢體經FTIR材質鑑別皆為聚醯胺材質，與產品標示符合。其中3件為nylon 6，8件為nylon 6,6，2件無法以FTIR資料庫比對辨認是nylon 6或nylon 6,6。由於nylon 6和nylon 6,6之IR圖譜相近，並且市售nylon產品有nylon 6與nylon 6,6混合使用之應用，故鑑別結果如擬應用於管理上，可透過其他材質鑑別方法，或源頭調查及佐證資料綜合判定。檢體檢測是以產品與食品接觸部分盡可能完整之狀態進行溶出，避免裁切邊緣造成溶出結果差異。13件檢體之溶出結果如表五，共2件有檢

出，P-03檢體檢出ANL 0.024  $\mu\text{g/mL}$ 以及P-07檢體檢出ANL 0.025  $\mu\text{g/mL}$ 與4,4'-MDA 0.602  $\mu\text{g/mL}$ 。而PAAs溶出條件測試結果與檢體檢測結果不盡相同，可能原因包括初步檢體溶出後未搭配基質匹配檢量線定量、初步檢體溶出有經過裁切而市調檢體不經裁切、無法確定兩試驗檢體為相同批號等<sup>(3)</sup>。ANL及4,4'-MDA皆為常見溶出品項，其中4,4'-MDA常作為聚醯胺材質之共聚單體，可提高塑膠材質之耐高溫與增加機械強度等特性<sup>(1)</sup>。本次溶出結果，nylon 6,6及nylon 6材質各溶出1件，產品分別為日本製及中國製。另2件檢體皆為黑色，可能和McCall等人推測有關，黑色聚醯胺材質為較高風險之檢體<sup>(13)</sup>。

### 結 論

本研究建立聚醯胺材質廚房食品用具中27品項PAAs之檢驗方法。經確效於空白檢體溶出液中添加相當於0.001、0.005及0.01  $\mu\text{g/mL}$ 之PAAs，平均回收率介於83.4 - 124.8%，變異係數介於0.5 - 11.4%；異日添加回收分別添加0.001及0.005  $\mu\text{g/mL}$ ，變異係數介於0.9 - 19.2%。回收率與變異係數皆符合本署食品化學檢驗方法之確效規範，顯示此方法之準確度、重複性及中間精密密度皆良好。本方法之溶出液定量極限訂為0.001  $\mu\text{g/mL}$ 。為驗證本建立方法之市售產品適用性，進行13件聚醯胺材質煎鑊與湯勺檢測，結果2件有檢出，其ANL含量範圍為0.024 - 0.025  $\mu\text{g/mL}$ ，4,4'-MDA含量為0.602  $\mu\text{g/mL}$ 。本研究結果將提供相關單位進行法規制定之參考。

表四、27項PAAAs以液相層析串聯質譜儀分析之滯留時間、相關係數(r)、線性範圍、回收率及變異係數

Analytes	RT (min.)	Intraday <sup>a</sup>						Interday <sup>b</sup>						Standard curve	
		0.001 (µg/mL)		0.005 (µg/mL)		0.01 (µg/mL)		0.001 (µg/mL)		0.005 (µg/mL)		0.005 (µg/mL)		Linear range (µg/mL)	r
		Rec. (%)	CV(%)	Rec. (%)	CV(%)	Rec. (%)	CV(%)	Rec. (%)	CV(%)	Rec. (%)	CV(%)	Rec. (%)	CV(%)		
<i>m</i> -PDA	0.72	103.1	5.4	117.0	1.3	119.1	1.2	100.1	5.3	106.9	10.1	0.0005-0.05	1.000		
2,6-TDA	0.75	103.1	6.9	117.5	1.5	117.4	1.2	102.9	5.8	110.2	7.2	0.0005-0.05	1.000		
2,4-TDA	1.03	93.7	3.1	117.2	1.1	119.9	0.5	99.6	6.1	108.8	8.3	0.0005-0.05	1.000		
ANL	1.22	90.3	9.6	124.8	3.5	121.1	1.3	104.5	15.8	116.1	8.3	0.0005-0.05	0.999		
BNZ	1.27	88.7	3.5	112.8	2.6	114.9	1.1	99.5	11.9	109.4	4.0	0.0005-0.05	1.000		
4,4'-DPE	1.34	95.3	8.0	114.9	2.2	102.0	11.4	104.5	10.6	110.6	4.4	0.0005-0.05	1.000		
<i>p</i> -ASD	1.54	85.7	5.6	109.6	1.0	112.8	1.0	96.4	12.4	107.0	2.8	0.0005-0.05	1.000		
4,4'-MDA	1.70	100.2	1.7	114.8	1.4	114.3	1.0	120.7	19.2	112.1	6.1	0.0005-0.05	1.000		
<i>o</i> -ASD	1.86	87.1	2.3	107.6	0.7	110.9	0.7	94.6	8.5	106.6	1.3	0.0005-0.05	0.999		
<i>o</i> -TOL	2.04	91.0	1.9	108.2	0.8	109.2	1.1	100.2	9.8	106.8	2.0	0.0005-0.05	1.000		
4-MT-ANL	2.76	84.5	3.2	105.0	2.6	105.3	1.2	93.8	10.7	102.6	3.4	0.0005-0.05	1.000		
3,3'-DMB	2.77	83.4	4.2	101.9	1.6	99.5	5.9	85.7	5.4	101.8	1.5	0.0005-0.05	1.000		
2-M-5-MA	3.00	89.1	1.7	102.7	1.5	105.7	0.9	97.9	9.6	103.9	1.7	0.0005-0.05	1.000		
2,4-DMA	3.02	112.8	5.1	105.8	2.7	105.7	2.0	108.3	7.1	105.1	2.4	0.0005-0.05	1.000		
4-CA	3.00	93.4	5.0	105.0	4.2	108.3	1.6	98.8	6.7	104.2	3.5	0.0005-0.05	0.999		
4,4'-MDOT	3.11	97.5	1.1	104.4	1.0	99.3	5.6	106.9	9.4	105.4	1.4	0.0005-0.05	1.000		
2,6-DMA	3.68	91.6	2.0	99.3	1.4	98.8	6.9	98.8	8.0	101.5	2.5	0.0005-0.05	1.000		
4,4'-TDA	4.02	86.7	3.5	103.6	0.9	99.3	6.3	96.8	11.3	103.2	1.3	0.0005-0.05	1.000		
2-ANP	4.00	89.1	2.9	103.2	0.9	104.2	0.8	99.0	10.7	103.6	0.9	0.0005-0.05	1.000		
2,4,5-TMA	4.02	86.7	3.8	103.7	1.6	105.2	1.1	94.8	9.3	104.7	2.2	0.0005-0.05	1.000		
4-COT	4.76	92.6	2.5	102.3	0.7	103.8	0.8	103.1	10.9	102.9	1.0	0.0005-0.05	1.000		
2-M-5-NA	5.31	86.0	5.3	98.1	3.0	101.4	1.3	97.0	12.6	99.3	2.8	0.0005-0.05	1.000		
4-ABP	5.33	94.5	4.4	99.0	1.7	102.5	0.8	108.8	14.1	103.5	4.7	0.0005-0.05	1.000		
4-AAAB	7.38	99.7	1.1	93.8	0.5	93.7	1.8	113.6	13.0	97.8	4.4	0.0005-0.05	0.999		
3,3'-DCB	7.28	92.1	6.5	88.5	3.0	97.3	1.8	94.3	7.0	89.6	3.4	0.0005-0.05	1.000		
MOCA	7.49	104.3	5.1	106.6	2.4	106.3	2.4	108.4	8.1	104.9	3.0	0.0005-0.05	0.999		
<i>o</i> -AT	8.57	117.7	1.1	91.9	1.6	92.2	1.6	124.4	5.7	95.7	4.4	0.0005-0.05	0.998		

<sup>a</sup> n=5; <sup>b</sup> n=10.

表五、市售產品之材質鑑別與27品項PAAs溶出之調查結果

檢體編號	產地	顏色	最高耐熱溫度標示	材質標示	FTIR材質鑑別	PAAs*溶出量 (µg/mL)
P-01	臺灣	黑色	未標示	尼龍	Nylon 6	N.D.
P-02	日本	黑色	180°C	尼龍6,6	Nylon 6,6	N.D.
P-03	日本	黑色	200°C	尼龍	Nylon 6,6	ANL: 0.024
P-04	中國	黑色	210°C	尼龍	Nylon 6,6	N.D.
P-05	中國	黑色	210°C	尼龍	Nylon 6	N.D.
P-06	臺灣	黑色	190°C	尼龍	Nylon 6,6	N.D.
P-07	中國	黑色	200°C	尼龍6,6	Nylon 6	ANL: 0.025 4,4'-MDA: 0.602
P-08	日本	黑色	200°C	尼龍6,6	Nylon 6,6	N.D.
P-09	中國	紅色	230°C	尼龍	Nylon 6,6	N.D.
P-10	中國	綠色	200°C	尼龍	Nylon 6,6或 Nylon 6	N.D.
P-11	中國	黑色	210°C	尼龍	Nylon 6,6	N.D.
P-12	中國	紅色	204°C	尼龍	Nylon 6,6或 Nylon 6	N.D.
P-13	中國	黃色	210°C	尼龍6,6	Nylon 6,6	N.D.

\* N.D.: not detected.

### 參考文獻

- Mutsuga, M., Yamaguchi, M., Ohno, H. and Kawamura, Y. 2010. Migration of monomers and primary aromatic amines from nylon products. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 51(5): 228-236.
- Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF). RASFF Window. [<https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/search>] 查詢日期：2021年12月15日。
- Sendón, R., Bustos, J., Sánchez, J. J., Paseiro, P. and *et al.* 2010. Validation of a liquid chromatography–mass spectrometry method for determining the migration of primary aromatic amines from cooking utensils and its application to actual samples. *Food Addit. Contam.* 27(1): 107-117.
- European Commission. 2011. Commission regulation (EU) 284/2011. Laying down specific conditions and detailed procedures for the import of polyamide and melamine plastic kitchenware originating in or consigned from the People's Republic of China and Hong Kong Special Administrative Region, China. *Off. J. Eur. Union. L 77*: 25-28.
- European Commission. 2020. Commission regulation (EU) 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *OJ L 12*, 15.1.2011.
- European Commission. 2021. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European parliament and of the council of 18 December 2006 concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals



- (REACH), establishing a European chemicals agency, amending directive 1999/45/EC and repealing council regulation (EEC) No 793/93 and commission regulation (EC) No 1488/94 as well as council directive 76/769/EEC and commission directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. OJ L 396, 30.12.2006.
7. Ministry of Food and Drug Safety. 2019. Standards and Specifications for Utensils, Containers and Packages (Part I) and (Part II). [[https://www.mfds.go.kr/eng/brd/m\\_15/view.do?seq=72428&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm\\_seq\\_1=0&itm\\_seq\\_2=0&multi\\_itm\\_seq=0&company\\_cd=&company\\_nm=&page=1](https://www.mfds.go.kr/eng/brd/m_15/view.do?seq=72428&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1)]
  8. 中華人民共和國衛生部。1988。複合食品包裝袋衛生標準。GB9683-88。
  9. Simoneau, C., Hoekstra, E., Bradley, E., Bustos, J. and *et al.* 2011. Technical guidelines on testing the migration of primary aromatic amines from polyamide kitchenware and of formaldehyde from melamine kitchenware - 1<sup>st</sup> edition 2011. EUR 24815 EN. Publications Office of the European Union. Luxembourg.
  10. 中華人民共和國國家衛生健康委員會，國家市場監督管理總局。2021。食品安全國家標準，食品接觸材料及製品，芳香族伯胺遷移量的測定。GB 31604.52-2021。
  11. 衛生福利部。2013。食品器具容器包裝衛生標準。102.08.20部授食字第1021350146號令修正。[<http://consumer.fda.gov.tw/Law/Detail.aspx?nodeID=518&lawid=107&k=%u98DF%u54C1%u5668%u5177%u5B9%u56>]
  12. 衛生福利部食品藥物管理署。2021。食品化學檢驗方法之確效規範。110.11.01修正。[<http://www.fda.gov.tw/tc/includes/GetFile.ashx?id=f637713826789525112&type=2&cid=38868>]
  13. McCall, E., Keegan, J. and Foley, B. 2012. Primary aromatic amine migration from polyamide kitchen utensils: method development and product testing. Food Addit. Contam. Part

## Development of Analysis Method for Determining Primary Aromatic Amine Migration from Polyamide Kitchen Cooking Utensils

KUAN-YU CHEN, CHUN-YI LAI, GUAN-JHIH PENG, YING-RU SHEN, SHU-HAN CHANG, NU-CHING LIN, YA-MIN KAO, SU-HSIANG TSENG AND DER-YUAN WANG

Division of Research and Analysis, TFDA

### ABSTRACT

Primary aromatic amines, also called PAAs, are a group of chemical compounds that used as precursors for azo-dyes and polyamide, which are made into polyamide kitchenware. Since PAAs are widely used in the kitchenware, it may migrate from kitchenware into food, and people might explore under the risk of food safety hazards. This study aimed at developing an analytical method for the determination of PAAs migrated from polyamide kitchen cooking utensils. Based on the international regulations, research papers and IARC classification, 30 PAAs were selected. The migration conditions followed the regulation of Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages (Taiwan), which applied 4% acetic acid, deionized water and 20% ethanol as food simulants for testing. The results showed that the highest amount of PAAs were found migrated from utensils under the condition of 4% acetic acid at 95°C for 30 minutes. Therefore, 4% acetic acid was chosen as the simulant for method validation. Three PAAs were excluded due to they were unstable under acid and high temperature conditions. The matrices extracted from blank samples by 4% acetic acid were fortified with 27 PAAs compounds at concentrations of 0.001, 0.005 and 0.01  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (as simulant's concentration) individually. The average recoveries were between 83.4% and 124.8%, and the coefficients of variation (CV) were between 0.5% and 11.4%. The CVs of interday test were 0.9 - 19.2%. The LOQ of each PAA in this method was 0.001  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . A total of 13 samples of polyamide ladles and paddles were analyzed by the established method, and the PAAs including ANL and 4,4'-MDA were detected in 2 samples. The concentrations of ANL were from 0.024 to 0.025  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and that of 4,4'-MDA was 0.602  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

**Key words:** primary aromatic amine, polyamide kitchenware, migration test, liquid chromatograph–tandem mass spectrometer