

非靶向筛查技术用于食品接触用小家电的 检测与评价

潘静静, 尹琴, 丁晓, 任照芳, 吴学峰, 黎梓城, 李丹, 陈胜, 钟怀宁*

[广州海关技术中心, 国家食品接触材料检测重点实验室(广东), 广州 510623]

摘要: **目的** 建立一种食品接触用小家电整机筛查和评估技术。**方法** 模拟厨房家电制作或接触食物的使用场景, 采用气相色谱-质谱法和超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法, 构建整机非靶向筛查技术, 并应用于食品接触用家电产品: 不粘电热锅、酸奶机、折叠水壶、测温勺、咖啡机、搅拌杯和制冰机。**结果** 所测样品中挥发性物质均未检出; 酸奶机、折叠水壶和测温勺中检出半挥发性物质和不挥发性物质包括芥酸酰胺等 20 个化合物, 7 种检出物包括折叠水壶中的溶剂黄 56、月桂酰胺, 测温勺中的 2-甲基-N-[(2-甲基丙氧基)-甲基]-2-丙烯酰胺、N-丁基苯磺酰胺、硬脂酸甲酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮的暴露量超过安全暴露阈值, 需引起健康风险关注。**结论** 本研究开发的整机筛查方法快速有效, 适用于家电产品的食品安全评价。

关键词: 非靶向筛查; 厨房电器; 食品安全; 毒理学关注阈值法

Non-targeted screening technology used for the detection and evaluation of small household appliance for food contact

PAN Jing-Jing, YIN Qin, DING Xiao, REN Zhao-Fang, WU Xue-Feng, LI Zi-Cheng,
LI Dan, CHEN Sheng, ZHONG Huai-Ning*

[National Reference Laboratory for Food Contact Material (Guangdong), Guangzhou Customs District
Technology Center, Guangzhou 510623, China]

ABSTRACT: Objective To establish a screening and evaluation technology for food contact small household appliances. **Methods** The actual use scenarios of kitchen appliance for production or food contact were simulated. Gas chromatography-mass spectrometry, ultra liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry were used to develop whole machine non-targeted screening technology. And this technology was applied to non-stick electric cookers, yogurt machines, folding kettles, temperature-sensing spoons, coffee machines, blending cups and ice maker household appliances. **Results** None of the volatile substances was detected in the samples. Semi-volatile substances and non-volatile substances including 20 compounds such as erucic acid amide *etc.* were detected in yogurt machines, folding kettles and temperature measuring spoons. The 7 kinds of detected objects included solvent yellow 56 and laurylamide in the folding kettles, 2-methyl-N-[(2-methylpropoxy)-methyl]-2-acrylamide,

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0203705)、广州海关科研项目(2020GZCK010)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFF0203705), and the Guangzhou Customs Research Project (2020GZCK010)

*通信作者: 钟怀宁, 硕士, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料的检测及风险评估。E-mail: marco_zhong@126.com

*Corresponding author: ZHONG Huai-Ling, Master, Professor, National Reference Laboratory for Food Contact Material (Guangdong), Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510623, China. E-mail: marco_zhong@126.com

N-butylbenzenesulfonamide, methyl stearate, methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl from temperature-sensing spoons exceeded safety exposure threshold, which needed to be concerned about health risks. **Conclusion** The method developed in this study is fast and effective, which is suitable for food safety evaluation of household appliances.

KEY WORDS: non-targeted screening technology; kitchen appliances; food safety; threshold of toxicological concern method

0 引言

食品接触小家电行业近年来发展迅猛,多功能食品接触小家电持续走红^[1],2021年全年中国厨房电器零售额达1663亿元,同比增长5.0%^[2],2021年家电产业突破千亿美元出口规模,是重要的进出口贸易产品。但近年来“市售豆浆机、果汁机中电机用的是工业用润滑油”“天使之橙铝污染争议”等相关食品安全舆情,不仅影响消费者信心,还可能破坏行业的良性发展。食品接触材料中食品安全事件易发的原因是大量的化学品(约12285种^[3])被许可用于食品接触材料的生产,其中388种为三致、内分泌干扰等值得高度关注的物质^[4],加上更大数量的非有意添加物(如杂质、污染物、分解产物和反应副产物),食品接触材料中可能存在多达100000种化学物质,其中超过1000种化学物质在食品或模拟物中检出^[5-6]。而食品接触小家电产品的品类和功能多元,是各种材质和零部件的组合体^[7],可能迁移进入食品的物质种类更加复杂和多样。

为管控此类多材质多部件的食品接触组合产品,目前欧盟提出可以使用整机方式模拟食品加工设备运行,但无相关方法指南或标准。中国也尚未建立针对食品接触用小家电整机的迁移实验方法标准或指南。目前食品接触检测主要针对各部件分别进行,较少针对整机的测试评价方法的研究。邓旭等^[7]探索了整机模拟测试和分配件加权回归整机两种方法在厨房家电的食品接触安全评价中的应用,发现电压力煲各食品接触部件的镍迁移量均合格时整机镍的迁移超标,证实了整机迁移测试的重要性。陈萌等^[8]采用整机方法结合固相萃取-高效液相色谱-三重四极杆质谱法测试食品加工电器的工作状态下双酚A、4-*n*-辛基酚和4-*n*-壬基酚的迁移量,在1件咖啡壶样品中检出双酚A迁移量为0.0195 mg/dm²。彭剑林等^[9]基于动态顶空-气相色谱-质谱法建立了家用搅拌机中7种苯系物迁移量的测定方法,并将此方法应用于9款实际搅拌机样品中苯系物的迁移量检测。可见整机迁移方法具有节省样品,高效快捷的优势,但文献报道均为靶向测试,检测目标物种类很有限。非靶向筛查方法基于高分辨质谱技术和化合物海量数据库,近年来被报道用于纸和纸板^[10-14]、塑料^[15-18]、橡胶^[19-20]、硅橡胶^[21-23]等食品接触材料及制品中有意和非有意添加物的筛查测试。相比目标

物靶向测试方法,非靶向筛查方法具有筛查物质范围广、准确可靠、高效等优点^[24-26],有望成为家电产品食品安全评估新的解决方案。

总之,食品接触用家电产品作为多材质多部件的复合材料具有更复杂和多样的单体、添加剂及其非有意添加物的迁移风险,而传统基于单部件、目标物靶向标准化分析为主的符合性检验和评估模式检测方法效率低、化学指标少,缺乏主动性,严重落后于行业发展,难以满足口岸有效把关和快速监管的要求。为高效广泛的监测食品接触用家电产品的安全风险,本研究开展适用于食品接触小家电整机的非靶向筛查技术研究,建立整机迁移合规筛查技术,将毒理学关注阈值法(threshold of toxicological concern, TTC)应用于小家电产品整机实际使用场景下的安全性评估,以期提升我国食品接触用小家电质量安全水平和竞争力,有效增强口岸监管的针对性、时效性和科学性,规范小家电进出口贸易奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

市购7款食品接触用小家电产品(测温勺、酸奶机、折叠水壶、不粘电热锅、制冰机、搅拌杯和咖啡机),涉及材质包括塑料、树脂、硅橡胶、金属、涂层以及有马达轴和焊接点等高风险部件。

乙醇(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);异辛烷、二氯甲烷、四氢呋喃、甲醇(色谱纯,美国Fisher Chemical公司);无水硫酸钠、氯化钠、二甲苯、冰乙酸(分析纯,广州化学试剂厂);正己烷(色谱纯,德国CNW Technologies公司)。

7890B GC/5975C气相色谱-质谱仪(配备G6500-CTC自动顶空进样器)、DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、1290-6546超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪、Proshell C₁₈色谱柱(150 mm×2.8 mm, 2.1 μm)(美国Agilent公司);SQP电子天平(感量0.1 mg,德国赛多利斯科学仪器公司);Milli-Q超纯水制备仪(美国Millipore公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 迁移实验

按照产品实际使用条件,选择相应的食品模拟物及

迁移实验条件进行整机迁移实验, 获得浸泡液。样品信息和迁移实验条件具体见表 1。空白实验为不经迁移实验, 直接使用食品模拟物进行后续操作。

1.2.2 浸泡液前处理方法

挥发性物质: 采用移液枪取浸泡液 10 mL 直接于顶空瓶中, 即为待测溶液, 无需其他前处理。

半挥发性物质: 对于 10%~50%乙醇为模拟物时, 取 50 mL 浸泡液于 500 mL 的分液漏斗中, 分两次加入 20 mL 二氯甲烷, 手动振荡萃取, 待液液分层后, 旋开活塞从下层收取二氯甲烷层, 合并两次萃取液, 在 45°C 下旋转蒸发, 浓缩到 1 mL, 通过 0.22 μm 滤膜后, 即为待测溶液。模拟液为 95%乙醇时, 取 50 mL 浸泡液, 经过无水硫酸钠过滤至烧瓶中, 在 45°C 下旋转蒸发, 浓缩到 1 mL, 通过 0.22 μm 滤膜后, 即为待测溶液。模拟液为异辛烷时, 取 10 mL 浸泡液于试管中, 氮气浓缩至 1 mL, 在 45°C 下旋转蒸发, 浓缩到 1 mL, 通过 0.22 μm 滤膜后, 即为待测溶液。

不挥发物质: 模拟物为 10%~50%乙醇时, 取 1 mL 浸泡液, 通过 0.22 μm 滤膜后, 即为待测溶液。模拟液为 95%乙醇时, 将 10 mL 浸泡液置于试管中, 采用氮气浓缩系统吹干溶液, 采用 1 mL 甲醇复溶, 通过 0.22 μm 滤膜后, 即为待测溶液。

1.2.3 非靶向筛查的色谱和质谱条件

挥发性物质采用顶空气相色谱-质谱法(headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS)筛查, 仪器具体条件为: 加热炉温度 85°C, 加热时间 90 min, 进样针温度为 100°C, 进样体积 10 μL, 循环时间 20 min。分流进样模式, 分流比为 2:1; 进样温度 280°C; DB-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氦气 (纯度>99.999%), 1.0 mL/min 恒流; 升温程序为在 35°C 保持 12 min, 10°C/min 升温到 100°C 保持 0 min; 20°C/min 升温到 250°C 保持 2 min; 采用 Scan 模式采集。离子源为电子轰击

电离源(electron impact, EI), 70 eV, 质谱接口温度为 250°C, 离子源温度为 230°C, 四极杆温度为 150°C, 溶剂延迟 2 min。

半挥发性物质采用 GC-MS 筛查, 具体仪器条件为: 进样温度 280°C; DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氦气(纯度>99.999%), 1.0 mL/min 恒流; 升温程序: 在 40°C 保持 1 min, 15°C/min 到 315°C 保持 8 min; 质谱离子源为 EI, 70 eV, 质谱接口温度为 250°C, 离子源温度为 230°C, 四极杆温度为 150°C, 溶剂延迟 5 min; 采用 Scan 模式全扫描采集, 不分流。

不挥发性物质采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(ultra liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS)筛查, 具体仪器条件为: A 相: 0.1%甲酸, B 相: 乙腈; 洗脱梯度: 0~1.5 min, 5% B; 1.5~15.0 min, 5%~40% B; 15.0~25.0 min, 40%~98% B; 25.0~32.0 min, 98% B; 后运行时间 3.0 min; 柱温: 40°C; 进样量: 3 μL; 扫描模式: 全一级离子扫描与全二级离子扫描, 正负离子模式; 扫描范围: 一级离子 50~1100 *m/z*, 二级离子 20~800 *m/z*; 二级离子碰撞能量 10、20、40 eV。

1.3 安全评估

首先查找检出物在国内外标准中是否许可使用, 对许可使用的检出物, 比较迁移量与限量进行符合性验证; 对未许可使用的检出物, 没有限量, 则计算每日估计暴露量进行毒理学安全性评价。每日估计暴露量(estimated daily intake, EDI)计算按照公式(1):

$$EDI[\mu\text{g}/(\text{kg bw})]=M\times\text{FW}/\text{BW}\times 1000 \quad (1)$$

式中, *M* 为筛出物的迁移量, mg/kg; *FW* 为每日摄入量, kg; *BW* 为体重, kg。对于成年人, 假定一个 60 kg 体重的成年人一生中每天摄入食品接触材料包装的 1 kg 含目标物的食品, 食品和包装材料接触面积为 6 dm², 计算得出人群对目标物的 EDI, 即 $EDI=M\times 1 \text{ kg}/60 \text{ kg}\times 1000$ 。

表 1 样品信息与迁移实验
Table 1 Sample information and migration test

序号	样品	预期接触食品的材质	预期接触食品类型	<i>T</i> 和 <i>t</i>	食品模拟物	迁移实验条件
1	测温勺	聚丙烯、硅橡胶、热塑性弹性体	婴幼儿全类型食品	$T\leq 100^\circ\text{C}$, $t\leq 2 \text{ h}$	95%乙醇 异辛烷	60°C, 3 h 60°C, 1 h
2	酸奶机	不锈钢、聚丙烯、聚碳酸酯	酸奶	$T\leq 40^\circ\text{C}$, $t\leq 12 \text{ h}$	50%乙醇	加入预热的 50%乙醇, 插电保温 12 h
3	折叠水壶	不锈钢、硅橡胶、不锈钢	水	$T\leq 100^\circ\text{C}$, $t\leq 24 \text{ h}$	10%乙醇	插电煮沸 1 次, 然后室温放置 24 h
4	不粘电热锅	铝、不粘涂层、玻璃和不锈钢	全类型食品	$T\leq 100^\circ\text{C}$, $t\leq 2 \text{ h}$	95%乙醇 异辛烷	60°C, 6 h 60°C, 4 h
5	咖啡机	塑料、硅橡胶	咖啡	$T\leq 100^\circ\text{C}$, $t\leq 15 \text{ min}$	10%乙醇	按产品使用说明书操作
6	搅拌杯	不锈钢、润滑油、硅橡胶	水果、谷物、脱脂奶	$T\leq 70^\circ\text{C}$, $t\leq 0.5 \text{ h}$, 室温放置最长 2 h	50%乙醇	开机搅拌 3 min 后 70°C, 0.5 h+40°C, 2 h
7	制冰机	聚四氟乙烯、聚丙烯、硅橡胶管、聚甲醛、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	水	室温或以下, $t\leq 10 \text{ min}$	10%乙醇	按产品使用说明书操作

注: *T* 为预期接触食品的温度; *t* 为预期接触食品的时间。

对于婴幼儿专用食品材料中化学成分的暴露评估,基于 WHO 数据假定一个 5 kg 体重的婴幼儿,每天摄入 0.75 L 的水^[27],计算得出婴幼儿对目标物的 EDI,即 $EDI = M \times 0.75 \text{ kg} / 5 \text{ kg} \times 1000$ 。

对于迁移量低且缺乏明确毒理学数据的化学物质,可以应用毒理学关注阈值(threshold of toxicological concern, TTC)方法进行危害评估,按化合物结构的不同^[28-29],将其分为 Cramer I类、II类和III类,并赋予相应的安全暴露阈值。

1.4 数据处理

所有样品在每一个迁移实验条件下平行测定 3 次,取 3 次测试均出现的化合物进行分析。对于峰高度低于 100 倍基线噪音的色谱峰不予考虑。对于气相色谱仪所得色谱峰,与仪器工作站中的 NIST 谱库相比较,匹配度 > 98% 以上,认为检出该物质。对 UPLC-Q-TOF-MS 的测试数据,未知化合物通过 Agilent Mass Hunter Qualitative Analysis 软件进行分析。通过实验室自建食品接触材料数据库使用非靶向筛查的方法根据软件的“化合物发现”和“鉴别”功能筛选出候选分子式,通过与未知化合物的测试谱图信息进行比较分析,理论碎片和实验碎片之间的匹配程度是确认未知化合物的关键因素。检出物质的定量是通过半定量的方法进行。标准品尽可能选择与待定量化合物物理化学性质相近且不与待定量化合物发生化学反应的物质。选择油酸乙酯、邻苯二甲酸丁基苯酯和对苯二甲酸作为内标物进行半定量,在半定量时选择与内标物结构或性质相近的一种物质进行半定量。

2 结果与分析

2.1 整机非靶向筛查结果

为模拟家电产品接触食品的使用场景,对于多功能产品,基于严苛和科学的原则,选择合适的迁移实验条件,按照表 1 进行迁移实验。例如酸奶机接触食品的材质有聚丙烯(polypropylene, PP)内胆、PP 内盖和聚碳酸酯(polycarbonate, PC)外盖,接触食品为乳制品,制作时需长时间加热保温,为了模拟酸奶机的食品接触场景,整机迁移测试选择迁移条件为加入 40°C 预热后的 50% 乙醇,然后

插电保温 12 h, 得到浸泡液。测温勺食品接触材质为 PP 柄、硅橡胶和热塑性弹性体(thermoplastic elastomer, TPE),可能接触全类型食品,为模拟测温勺的常见使用场景,分别选择 95% 乙醇溶液中浸泡 60°C, 3 h 和异辛烷中浸泡 60°C, 1 h 进行整机迁移测试。

对浸泡液进行挥发性物质非靶向筛查,扣除空白后,所测不粘电热锅、酸奶机、折叠水壶、感温咖啡机、搅拌杯和制冰机中,均未发现需要关注的挥发性化合物。对浸泡液进行半挥发性物质非靶向筛查,扣除空白后,所测不粘电热锅、酸奶机、咖啡机、搅拌杯和制冰机中,均未发现需要关注的半挥发性化合物,折叠水壶和测温勺中半挥发性物质筛查结果详见表 2,检出物迁移量分布在 0.025~1.200 mg/kg,其中硬脂酸甲酯在测温勺的不同模拟物中均有检出。其中,对苯二甲酸二甲酯可能来源于合成聚酯的单体或对苯二甲酸二辛酯增塑剂的原料残留,柠檬酸三乙酯可能来源于胶黏剂和密封剂的增塑剂^[30],邻苯二甲酸苄酯可能来源于塑料使用的的增塑剂^[31],4-叔丁基苯酚可能来源于塑料、橡胶使用的抗氧化剂^[32],N-丁基苯磺酰胺是尼龙的良好增塑剂^[33],硬脂酸甲酯可用于塑料的增塑剂。其余检出物可能是杂质、反应副产物或降解产物等非有意添加物,其来源和产生机制有待进一步研究。

对浸泡液进行不挥发性物质非靶向筛查,扣除空白后,不粘电热锅、咖啡机、搅拌杯和制冰机中未发现需要关注的化合物。酸奶机、折叠水壶和测温勺中不挥发性物质筛查结果详见表 3。检出物中芥酸酰胺可能来源于塑料树脂的抗粘剂和滑爽剂^[34],丙二醇单甲醚乙酸酯、己二酸二甲酯和己二酸二异丙酯为高沸点溶剂,月桂酰胺可能来源于表面活性剂或塑料脱模剂降解产物,其余检出物的来源尚不明确。以折叠水壶样品为例,图 1 展示了 10% 乙醇浸泡液迁移物的总离子流色谱图(total ion chromatogram, TIC)。检出化合物与标准谱图对比,主要碎片峰基本吻合,主要碎片的相对丰度基本一致,以月桂酰胺为例,该物质在 21.65 min 出峰,其二级质谱图见图 2,其母离子为 $[M+H]^+$ 峰,而碎片 184.0769 是母离子脱去 $-NH_2$ 产生,与数据库中对应的化合物碎片匹配较好,鉴定结果可靠。

表 2 半挥发性物质迁移量的筛查实验结果

Table 2 Screening test result from migration of semi-volatile substances

样品	迁移实验条件	检出物	迁移量/(mg/kg)
折叠水壶	10%乙醇插电煮沸 1 次, 然后室温放置 24 h	对苯二甲酸二甲酯	0.025
		柠檬酸三乙酯	0.730
		邻苯二甲酸苄酯	0.022
		2-甲基-N-[(2-甲基丙氧基)-甲基]-2-丙烯酰胺	0.062
测温勺	95%乙醇, 60°C, 3 h	4-叔丁基苯酚	0.044
		N-丁基苯磺酰胺	0.052
		硬脂酸甲酯	1.200
		硬脂酸甲酯	0.830
	异辛烷, 60°C, 1 h		

表 3 不挥发性物质迁移量的筛查实验结果
Table 3 Screening test result from migration of non-volatile substances

样品	迁移实验条件	检出物	迁移量/(mg/kg)
酸奶机	加入 40°C 预热后的 50% 乙醇, 然后 插电保温 12 h	聚(二甲基硅氧烷)	0.083
		芥酸酰胺	1.200
		戊二酸	0.085
		溶剂黄 56	0.097
		四甲基一硫化秋兰姆	0.530
折叠水壶	10% 乙醇插电煮沸 1 次, 然后室温 放置 24 h	2,2'-(十二烷基氨基)双乙醇	0.028
		丙二醇单甲醚乙酸酯	0.068
		己二酸二甲酯	0.019
		己二酸二异丙酯	0.210
		月桂酰胺	0.150
		3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯	0.220
		正己酸	0.076
测温勺	95% 乙醇, 60°C, 3 h	3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮	0.130
		3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯	0.016
		3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮	0.023
	异辛烷, 60°C, 1 h		

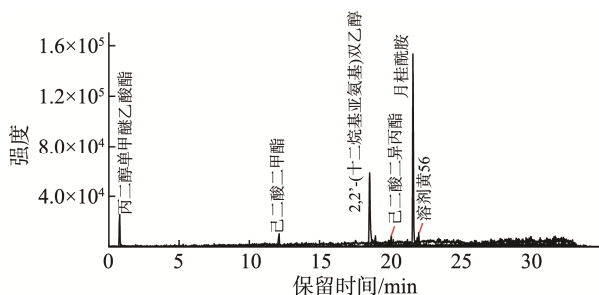


图 1 折叠水壶样品的不挥发性化合物迁移量的 TIC 图

Fig.1 TIC chromatogram of non-volatile compound migration of folding kettles

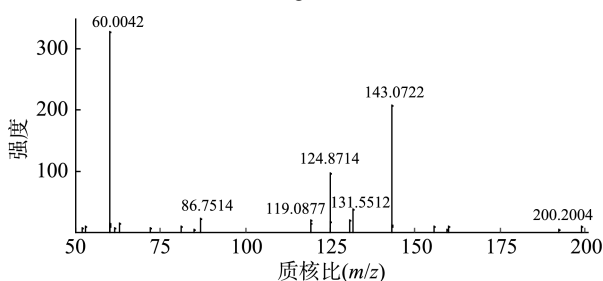


图 2 化合物月桂酰胺的质谱图

Fig.2 Mass spectrogram of lauramide

表 4 非靶向筛查中检出物的符合性评价

Table 4 Compliance check for screened substances

样品	筛查出的物质	CAS	迁移量/(mg/kg)	限量/(mg/kg)	限量来源
酸奶机	芥酸酰胺	112-84-5	1.200	60	GB 9685—2016
	对苯二甲酸二甲酯	120-61-6	0.025	60	(EU) No 10/2011
	柠檬酸三乙酯	77-93-0	0.730	60	(EU) No 10/2011
折叠水壶	邻苯二甲酸苄酯	523-31-9	0.022	0.5 mg/inch ²	21 CFR 178.3740
	戊二酸	110-94-1	0.085	60	(EU) No 10/2011
测温勺	四甲基一硫化秋兰姆	97-74-5	0.530	无	21CFR 177.2600
	4-叔丁基苯酚	98-54-4	0.044	0.05 mg/kg	(EU) No 10/2011
	正己酸	142-62-1	0.076	60	(EU) No 10/2011

注: GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》。

2.2 安全评估

针对所测家电产品的应用场景和筛查物质迁移量, 依据相关法规标准、毒理学 TTC 方法进行安全评估。对于不同条件下多个检出物迁移量结果, 本研究选取最高迁移量进行评估。

2.2.1 符合性验证

将检出的化合物在国内外食品接触材料及制品的法规标准中进行检索, 查询到许可使用的检出物及其限量详见表 4, 酸奶机、折叠水壶和测温勺 3 款产品中检出的芥酸酰胺、对苯二甲酸二甲酯等 8 种化合物的迁移量均低于限量, 说明迁移量符合标准限量要求, 不会影响食品安全。需要留意的是除芥酸酰胺外, 其余检出物如对苯二甲酸二甲酯、柠檬酸三乙酯、邻苯二甲酸苄酯、4-叔丁基苯酚等添加剂在我国食品安全标准中均未许可使用, 可能是污染或违法使用的添加剂。

2.2.2 毒理学安全性评价

对于国内外标准中均未查询到的检出物, 由于检出化合物迁移量低, 且不含有基因毒性和致癌性警示结构基团, 本研究采用 TTC 分类决策树法将检出物分为 Cramer

I、II、III类,对应安全暴露阈值分别为30.0、9.0和1.5 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ 。基于暴露条件分别对折叠水壶和测温勺计算成人和婴幼儿人群对检出物的暴露量,与毒理学关注阈值比较,评价检出物可能存在的风险,结果见表5。可以看出,折叠水壶中己二酸二异丙酯等检出物的迁移量低于相应的安全暴露阈值,无需进一步关注健康安全风险,而折叠水壶中检出物溶剂黄56和月桂酰胺的暴露量略高于相应的安全暴露阈值,可能存在一定的健康风险。测温勺中检出物如2-甲基-N-[(2-甲基丙氧基)-甲基]-2-丙烯酰胺、

N-丁基苯磺酰胺、硬脂酸甲酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮,其暴露量超过相应的安全暴露阈值,对人体健康风险需要关注。测温勺中较多有害物质暴露量超过安全阈值的重要原因是测温勺直接接触婴幼儿食品,婴幼儿是化学物质的敏感人群,体重显著低于成年人,同等迁移量计算得到的暴露量更大。此外需说明的是,本研究中筛查物质的迁移量是基于内标物的半定量积分所得,建议进一步开发特定物质迁移量的检测方法,并依据定量结果重新评估对婴幼儿健康产生的风险。

表5 非靶向筛查中检出物的安全评估
Table 5 Safety assessment of screened substances

样品	筛查出的物质	CAS	迁移量/(mg/kg)	估计每日暴露量/ [$\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$]	TTC 分类	安全暴露阈值/ [$\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$]
折叠水壶	己二酸二异丙酯	6938-94-9	0.21	3.5	I类	30
	溶剂黄56	2481-94-9	0.097	1.6	III类	1.5
	丙二醇单甲醚乙酸酯	84540-57-8	0.068	1.1	III类	1.5
	己二酸二甲酯	627-93-0	0.019	0.3	I类	30
	月桂酰胺	1120-16-7	0.15	2.5	III类	1.5
	2,2'-(十二烷基亚氨基)双乙醇	1541-67-9	0.028	0.5	I类	30
	2-甲基-N-[(2-甲基丙氧基)-甲基]-2-丙烯酰胺	4548-27-0	0.062	9.3	III类	1.5
测温勺	N-丁基苯磺酰胺	3622-84-2	0.052	7.8	III类	1.5
	硬脂酸甲酯	112-61-8	1.2	180	I类	30
	3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯	6386-38-5	0.22	33	II类	9
	3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮	14035-33-7	0.13	19.5	II类	9

3 结论

为解决食品接触用小家电产品的安全监测中现行检测方法所需样品量大,检测项目单一,效率低下的问题,本研究选取典型的小家电产品,按照使用场景应用整机迁移实验,结合GC-MS和UPLC-Q-TOF-MS开发建立非靶向筛查实验技术,对小家电整机进行全面的风险物质筛查,根据接触食品人群计算暴露量并结合TTC方法进行安全评估,结果显示所测食品接触家电产品中酸奶机、折叠水壶和测温勺产品存在违法使用多种未经许可使用的添加剂的情况;折叠水壶、测温勺等新型人气产品中部分非有意添加物的迁移量超过安全阈值,需要引起健康关注;说明需加强食品接触小家电产品生产中原料的规范使用和成品整机的检测和监管。此研究为家电产品食品安全的快速、高效监测预警提供了一定的理论依据及新的科学便捷方法。

参考文献

- [1] 孙芳,孔美阳.我国小家电发展的现状与发展趋势研究[J].家电科技,2018(06):28-29.
SUN F, KONG MY. Research on the present situation and development trend of China's small household appliances [J]. J Appl Sci Technol, 2018, (6): 28-29.
- [2] 2021年中国家电市场报告[R].北京:中国电子信息产业发展研究院,2022.
China home appliance market report 2021 [R]. Beijing: China Electronics Information Industry Development Institute, 2022.
- [3] GROH KJ, GEUEKE B, MARTIN O, et al. Overview of intentionally used food contact chemicals and their hazards [J]. Environ Int, 2021, 150: 106225-106239.
- [4] ZIMMERMANN L, SCHERINGER M, GEUEKE B, et al. Implementing the EU chemicals strategy for sustainability: The case of food contact chemicals of concern [J]. J Hazard Mater, 2022, 437: 129167-129178.

- [5] GEUEKE B, GROH KJ, MAFFINI MV, *et al.* Systematic evidence on migrating and extractable food contact chemicals: Most chemicals detected in food contact materials are not listed for use [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2022. DOI: org/10.1080/10408398.2022.2067828
- [6] ETXABIDE A, YOUNG B, BREMER PJ, *et al.* Non-permanent primary food packaging materials assessment: Identification, migration, toxicity, and consumption of substances [J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2022, 21(5): 4130–4145.
- [7] 邓旭, 李博文, 商贵芹, 等. 厨房家电的食品接触安全合规性评价方法研究[J]. *家电科技*, 2018, (3): 54–57.
DENG X, LI BW, SHANG GQ, *et al.* Whole product food contact safety assessment of kitchen appliance [J]. *J Appl Sci Technol*, 2018, (3): 54–57.
- [8] 陈萌, 郭项雨, 王志娟, 等. 固相萃取-高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定食品加工电器中3种酚类内分泌干扰物的迁移量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2018, 54(6): 669–673.
CHEN M, GUO XY, WANG ZJ, *et al.* Determination of migration of three phenolic endocrine disruptors from food processing appliances by solid-phase extraction combined with high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2018, 54(6): 669–673.
- [9] 彭剑林, 王志娟, 李海玉, 等. 动态顶空-气相色谱质谱法测定家用搅拌机中苯系物迁移量[J]. *化学试剂*, 2018, 40(5): 437–441.
PENG JL, WANG ZJ, LI HY, *et al.* Determination of BTEXs migration amount in food blender by dynamic headspace GC-MS [J]. *Chem Reag*, 2018, 40(5): 437–441.
- [10] GROB K. How to make the use of recycled paperboard fit for food contact? A contribution to the discussion [J]. *Food Addit Contam A*, 2022, 39(1): 198–213.
- [11] SELIN E, SVENSSON K, GRAVENFORS E, *et al.* Food contact materials: An effect-based evaluation of the presence of hazardous chemicals in paper and cardboard packaging [J]. *Food Addit Contam A*, 2021, 38(9): 1594–1607.
- [12] SAPOZHNIKOVA Y. Non-targeted screening of chemicals migrating from paper-based food packaging by GC-Orbitrap mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2021, 226: 122120–122130.
- [13] GUTIERREZ J, ROYALS A, JAMEEL H, *et al.* Evaluation of paper straws versus plastic straws: Development of a methodology for testing and understanding challenges for paper straws [J]. *Bioresources*, 2019, 14: 8345–8363.
- [14] SAPOZHNIKOVA Y, NUNEZ A. Non-targeted analysis with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for the identification of food packaging migrants [J]. *J Chromatogr A*, 2022, 1676: 463215–463215.
- [15] TISLER S, CHRISTENSEN JH. Non-target screening for the identification of migrating compounds from reusable plastic bottles into drinking water [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 429: 128331–128343.
- [16] SAPOZHNIKOVA Y, NUNEZ A, JOHNSTON J. Screening of chemicals migrating from plastic food contact materials for oven and microwave applications by liquid and gas chromatography-orbitrap mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1651(6): 462261–462274.
- [17] KATO LS, CONTE-JUNIOR CA. Safety of plastic food packaging: The challenges about non-intentionally added substances (NIAS) discovery, identification and risk assessment [J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2077–2130.
- [18] SU QZ, VERA P, VANWIELE C, *et al.* Non-target screening of (semi-)volatiles in food-grade polymers by comparison of atmospheric pressure gas chromatography quadrupole time-of-flight and electron ionization mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2019, 202: 285–296.
- [19] FENG D, YANG HM, QI DL, *et al.* Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS [J]. *Polym Test*, 2016, 56: 91–98.
- [20] PUYPE F, SAMSONEK J. Target and non-target screening strategies for organic substances, reaction products and contaminants in rubber defects by mass spectrometry [J]. *KGK-Kaut Gummi Kunst*, 2014, 67: 30–33.
- [21] LIU YQ, WRONA M, SU QZ, *et al.* Influence of cooking conditions on the migration of silicone oligomers from silicone rubber baking molds to food stimulants [J]. *Food Chem*, 2021, 347: 128964–128973.
- [22] FENG D, YANG H, QI D, *et al.* Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS [J]. *Polym Test*, 2016, 56: 91–98.
- [23] HALL AD, PATEL M. Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: Headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91(10): 2532–2539.
- [24] NERÍN C, BOURDOUX S, FAUST B, *et al.* Guidance in selecting analytical techniques for identification and quantification of non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials (FCMS) [J]. *Food Addit Contam B*, 2022, 39(3): 620–643.
- [25] MARTÍNEZ-BUENO MJ, GÓMEZ RAMOS MJ, BAUER A, *et al.* An overview of non-targeted screening strategies based on high resolution accurate mass spectrometry for the identification of migrants coming from plastic food packaging materials [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 110: 191–203.
- [26] 刘宏, 王亮, 陈胜, 等. 食品接触塑料材料及制品中高关注化合物的高分辨质谱分析技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4139–4149.
LIU H, WANG L, CHEN S, *et al.* Research progress on high-resolution mass spectrometry analysis of high concern compounds in food contact plastic materials and products [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(13):

- 4139–4149.
- [27] DITTMANN B, SCHMID P, KEMMER D. Role of food contact materials in the safety assessment of potentially hazardous substances and in the dietary exposure of infants [J]. *Glob Pediatr*, 2022, 2: 100013–100017.
- [28] 钟怀宁, 陈俊骐, 冯婕莉, 等. 食品接触材料中非有意添加物的安全评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(2): 238–243.
ZHONG HN, CHEN JQ, FENG JL, *et al.* Safety assessment of non intentionally added substance migrated from food contact material [J]. *Chin J Food Hyg*, 2017, 29(2): 238–243.
- [29] COMMITTEE ES, MORE SJ, BAMPIDIS V, *et al.* Guidance on the use of the threshold of toxicological concern approach in food safety assessment [J]. *EFSA J*, 2019, 17(6): 5708–5725.
- [30] BENSON RW. Hazards of food contact material: Phthalates [J]. *Encyc Food Saf*, 2014, 2: 438–443.
- [31] PARK SR, PARK SJ, JEONG MJ, *et al.* Fast and simple determination and exposure assessment of bisphenol A, phenol, *p*-tert-butylphenol, and diphenylcarbonate transferred from polycarbonate food-contact materials to food stimulants [J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 300–306.
- [32] HWANG J, BAE IA, LEE C, *et al.* Simultaneous analysis and exposure assessment of migrated bisphenol analogues, phenol, and *p*-tert-butylphenol from food contact materials [J]. *Food Addit Contam A*, 2018, 35(11): 2270–2278.
- [33] 郭宝华, 徐军, 钱震宇, 等. 高柔韧性尼龙 1010 材料的制备[J]. *橡塑技术与装备*, 2008, 34(1): 32–36.
GUO BH, XU J, QIAN ZY, *et al.* The preparation of high flexibility nylon 1010 materials [J]. *China Rubber/Plast Technol Equip*, 2008, 34(1): 32–36.
- [34] 王旖旎, 林勤保, 钟怀宁, 等. 低密度聚乙烯薄膜中芥酸酰胺的检测及其向食品模拟物的迁移[J]. *中国塑料*, 2018, 32(4): 118–124.
WANG YN, LIN QB, ZHONG HN, *et al.* Detection of erucamide in low-density polyethylene films and its migration to simulant foods [J]. *China Plast*, 2018, 32(4): 118–124.

(责任编辑: 黄周梅 韩晓红)

作者简介



潘静静, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料中高关注物质的检测。
E-mail: jingjing.pan@iqtc-fcm.com

钟怀宁, 硕士, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料的检测及风险评估。
E-mail: marco_zhong@126.com