



中华人民共和国国家标准

GB 31604.10—2016

食品安全国家标准
食品接触材料及制品
2,2-二(4-羟基苯基)
丙烷(双酚 A)迁移量的测定

2016-08-31 发布

2017-03-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

食品安全国家标准
食品接触材料及制品
2,2-二(4-羟基苯基)
丙烷(双酚 A)迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品(聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂及其成型品)中双酚 A 迁移量的测定方法。

本标准适用于食品接触材料及制品(聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂及其成型品)中双酚 A 迁移量的液相色谱-质谱/质谱检测。

2 原理

对于食品接触材料及制品(聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂及其成型品)的食品模拟物采用液相色谱-质谱/质谱进行检测,其中水基、酸性食品、酒精类食品模拟物直接进样,油基食品模拟物通过甲醇溶液萃取后进样利用液相色谱-质谱/质谱方法对食品模拟物中的双酚 A 进行检测,方法采用外标峰面积法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。试验中容器及转移器具应避免使用塑料材质。

3.1 试剂

3.1.1 水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物:所用试剂依据 GB 31604.1 的规定。

3.1.2 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

3.1.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物:按 GB 5009.156 操作。

3.2.2 甲醇-水混合液(1+1):量取 100 mL 甲醇(3.1.3)和 100 mL 水,混匀。

3.3 标准品

双酚 A($C_{15}H_{16}O_2$):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 双酚 A 标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取双酚 A 标准品 10 mg(精确至 0.01 mg),用甲醇定容至 10 mL。

3.4.2 双酚 A 标准中间溶液(10 mg/L):吸取 1.0 mL 双酚 A 贮备液用甲醇定容至 100 mL。

3.5 仪器和设备

3.5.1 液相色谱串联四级杆质谱仪:配电喷雾离子源(ESI)。

3.5.2 涡旋振荡器。

3.5.3 微量注射器:10 μ L、50 μ L、1 000 μ L。

3.5.4 分析天平:感量 0.000 1 g、0.01 g。

3.5.5 恒温恒湿箱。

3.5.6 0.2 μ m 尼龙滤膜针式过滤器。

4 分析步骤

4.1 标准工作溶液及试样制备

4.1.1 标准工作溶液的制备

4.1.1.1 水基、酸性食品、酒精类食品模拟物标准工作溶液

准确吸取双酚 A 标准中间溶液 0 mL、0.01 mL、0.05 mL、0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用水定容,得到双酚 A 浓度分别为 0.00 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L 的标准工作液。采用同样方式,分别用对应水基、酸性食品、酒精类食品模拟物配置同样浓度系列的双酚 A 标准工作溶液。

4.1.1.2 油基食品模拟物标准工作溶液

分别称取 1 g(精确至 0.01 g)油基食品模拟物至 7 个具塞试管中,用经重量法校准的微量玻璃注射器分别移取 0 mL、0.01 mL、0.03 mL、0.05 mL、0.07 mL、0.1 mL、0.3 mL 双酚 A 标准中间溶液于试管中,得到浓度分别为 0.00 mg/kg、0.10 mg/kg、0.30 mg/kg、0.50 mg/kg、0.70 mg/kg、1.0 mg/kg、3.0 mg/kg 的标准工作溶液。分别在每个试管中再加入 3 mL 正己烷,混匀,加入 2 mL 甲醇-水混合液(1+1),涡旋振荡 2 min,静置分层。用玻璃注射器吸取下层水溶液,通过 0.2 μ m 尼龙滤膜过滤后供测定用。

4.1.2 食品模拟物试液的制备

4.1.2.1 总则

本标准食品模拟试验采用水基、酸性食品、酒精类、油基食品模拟物,可以包括水基、酸性食品、酒精类食品和脂肪类食品。所需试液通过迁移试验获取,可在 4 $^{\circ}$ C 冰箱中避光保存一周。

4.1.2.2 迁移试验

按照 GB 5009.156 及 GB 31604.1 的要求,对样品进行迁移试验,得到食品模拟物试液。

4.1.2.3 浸泡液的处理

4.1.2.3.1 水基、酸性食品、酒精类食品模拟物

准确量取迁移试验中得到的水基、酸性食品、酒精类食品模拟物约 1 mL,通过 0.2 μ m 滤膜过滤后

供测定用,平行制样 2 份。

4.1.2.3.2 油基食品模拟物

准确称取迁移试验中得到的油基食品模拟物 $1\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 于试管中,加入 3 mL 正己烷,混匀,加入 2 mL 甲醇-水混合液(1+1),涡旋振荡 2 min,静置分层。用注射器吸取下层水溶液,通过 $0.2\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后供测定用。平行制样 2 份。

4.1.3 空白试液的制备

按照 4.1.2.3 的操作处理未与食品接触材料接触的食品模拟物。

4.2 仪器参考条件

4.2.1 液相色谱条件

色谱柱: C_{18} 柱,柱长 150 mm,内径 4.6 mm,粒度 $5\ \mu\text{m}$,或同等性能的色谱柱(以 $0.1\ \text{mg/L}$ 水基双酚 A 标准溶液测定,双酚 A 色谱峰理论塔板数不低于 2 000 片/m)。

流动相:甲醇-水-氨水(70+30+0.1)。

流速: $0.5\ \text{mL}/\text{min}$ 。

柱温:室温。

进样量: $1\ \mu\text{L}$ 。

4.2.2 质谱条件

离子化模式:电喷雾电离负离子模式(ESI^-)。

质谱扫描方式:多反应监测(MRM)。

其他质谱参考条件参见附录 A 中 A.1。

4.3 食品模拟物试样溶液的测定

4.3.1 定量测定

将试样溶液注入液相质谱仪中,得到峰面积,根据标准曲线得到待测液中双酚 A 的浓度。

4.3.2 定性测定

按照仪器参考条件(4.2)测定食品模拟物试样溶液和标准工作溶液,如果食品模拟物试样溶液的质量色谱峰保留时间与标准溶液在 $\pm 2.5\%$ 范围内;定性离子对的相对丰度与浓度相当的混合基质标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不得超过表 1 的规定,则可判断样品中存在相应的待测物。

表 1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

| 相对离子丰度, $k/\%$ | $k \geq 50$ | $20 < k < 50$ | $10 < k \leq 20$ | $k \leq 10$ |
|----------------|-------------|---------------|------------------|-------------|
| 允许的相对偏差/ $\%$ | ± 20 | ± 25 | ± 30 | ± 50 |

4.4 空白试验

空白试验系指除不加试样外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行平行操作。

5 分析结果的表述

5.1 绘制标准工作曲线

按照 4.2 所列测定条件,对标准工作溶液(4.1.1)进行检测,测定相应的峰面积。以食品模拟物标准工作曲线中双酚 A 浓度为横坐标,以对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性方程。

食品模拟物试液中双酚 A 浓度按式(1)计算:

$$c = \frac{y - b}{a} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——食品模拟物试液中双酚 A 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

y ——食品模拟物试液中双酚 A 的峰面积;

b ——回归曲线的截距;

a ——回归曲线的斜率。

5.2 双酚 A 特定迁移量的转化计算

由 5.1 得到的食品模拟物试液中双酚 A 浓度,根据迁移实验中所使用的食品模拟物的体积和测试试样与食品模拟物检出面积,通过数学换算计算出双酚 A 的特定迁移量,单位以(mg/kg)或(mg/dm²)表示。具体操作参考 GB 5009.156 的规定。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留两位有效数字。

6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

7 其他

本方法对水基、酸性食品、酒精类食品模拟物中双酚 A 的检出限为 0.001 mg/L,油基食品模拟物中双酚 A 的检出限为 0.01 mg/kg。

本方法对水基、酸性食品、酒精类食品模拟物中双酚 A 的定量限为 0.01 mg/L,油基食品模拟物中双酚 A 的定量限为 0.10 mg/kg。

附录 A 参考质谱条件

参考质谱条件见 A.1

A.1 参考质谱条件

- a) 雾化气:207 Pa(即 30 psi);
- b) 喷雾电压:500 V;
- c) 毛细管电压:3 500 V;
- d) 气流速度:8 L/min;
- e) 气流温度:330 °C;
- f) 鞘气(N₂)流速:11 L/min;
- g) 鞘气(N₂)温度:250 °C;
- h) 其他质谱参数见表 A.1。

表 A.1 双酚 A 的主要参考质谱参数

| 化合物 | 母离子 <i>m/z</i> | 子离子 <i>m/z</i> | 驻留时间 ms | 碎裂电压 V | 碰撞能量 eV |
|--|-------------------|--------------------|------------|-----------|------------|
| 双酚 A | 227 | 211.9 ^a | 200 | 125 | 10 |
| | 227 | 132.8 | 200 | 125 | 20 |
| ^a 离子为定量离子。 | | | | | |
| 注: 对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。 | | | | | |