

中华人民共和国国家标准

GB 31604.52—2021

食品安全国家标准
食品接触材料及制品
芳香族伯胺迁移量的测定

2021-02-22 发布

2021-08-22 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国 家 市 场 监 督 管 理 总 局 发 布

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

芳香族伯胺迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中 29 种芳香族伯胺迁移量的测定方法。

本标准适用于食品接触材料及制品中芳香族伯胺迁移量的测定。

2 原理

食品接触材料及制品根据 GB 31604.1 及 GB 5009.156 进行迁移试验后,采用液相色谱-质谱/质谱法进行检测。其中 4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇食品模拟物及化学替代溶剂 95%乙醇经过滤后直接进样;化学替代溶剂异辛烷通过甲醇-水溶液萃取后取水层过滤进样。峰面积外标法定量。

3 试剂和材料

水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 酸性、酒精类食品模拟物及化学替代溶剂:所用试剂依据 GB 5009.156 的规定。

3.1.2 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

3.1.3 甲酸(HCOOH):色谱纯。

3.1.4 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

3.1.5 冰醋酸(CH_3COOH):优级纯。

3.1.6 异辛烷(C_8H_{18}):色谱纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 酸性、酒精类食品模拟物及化学替代溶剂:按 GB 5009.156 配制。

3.2.2 0.1%甲酸:取 1 mL 甲酸(3.1.3)于容量瓶中,加水定容至 1 L。

3.2.3 甲醇-水提取液:量取 50 mL 甲醇(3.1.2)和 50 mL 水,吸取 0.4 mL 冰醋酸(3.1.5),混匀。

3.3 标准品

29 种芳香族伯胺:标准品(见附录 A),纯度 $\geqslant 98\%$;或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 29 种芳香族伯胺标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 29 种芳香族伯胺标准品各 25 mg(精确到 0.1 mg),分别用甲醇溶解后转移至 25 mL 棕色容量瓶中,并用甲醇定容至刻度,于 4 ℃冰箱中避光密闭保存,保存期为 1 个月。

3.4.2 芳香族伯胺标准中间溶液 A(1 mg/L,甲醇):分别吸取 29 种芳香族伯胺标准储备溶液 10 μL 于

10 mL 棕色容量瓶中,用甲醇定容至刻度,于4℃冰箱中避光密闭保存,保存期为1个月。

3.4.3 芳香族伯胺标准中间溶液B(1 mg/L,异辛烷):分别吸取29种芳香族伯胺标准储备溶液10 μL于10 mL棕色容量瓶中,用异辛烷定容至刻度,于4℃冰箱中避光密闭保存,保存期为1个月。

3.4.4 标准工作溶液的制备

3.4.4.1 异辛烷标准工作液

准确吸取芳香族伯胺标准中间溶液B(3.4.3)30 μL、50 μL、100 μL、300 μL、500 μL于10 mL容量瓶中,用异辛烷定容,得到芳香族伯胺浓度分别为3.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、30.0 μg/L、50.0 μg/L的标准工作溶液。移取2 mL异辛烷标准工作溶液至试管中,加入2 mL甲醇-水提取液(3.2.3),振荡30 s,静置分层后,取下层水溶液,用尼龙滤膜过滤后供测定用。

3.4.4.2 其他食品模拟物、化学替代溶剂的标准工作溶液

准确吸取芳香族伯胺标准中间溶液A(3.4.2)30 μL、50 μL、100 μL、300 μL、500 μL于10 mL容量瓶中,用10%乙醇定容,得到芳香族伯胺浓度分别为3.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、30.0 μg/L、50.0 μg/L的标准工作溶液。采用同样方式,分别用4%乙酸、20%乙醇、50%乙醇食品模拟物及化学替代溶剂95%乙醇配制同样浓度系列的芳香族伯胺标准工作溶液。

4 仪器和设备

4.1 液相色谱串联质谱仪:配电喷雾离子源(ESI)。

4.2 分析天平:感量0.000 1 g。

4.3 微量注射器:10 μL、100 μL、1 000 μL。

4.4 恒温干燥箱或恒温水浴装置。

4.5 涡旋混合器。

4.6 针式尼龙过滤器:孔径0.22 μm。

5 分析步骤

5.1 食品模拟物的制备

5.1.1 总则

本标准迁移试验采用4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇食品模拟物,及化学替代溶剂95%乙醇、异辛烷。植物油不适用于芳香族伯胺迁移量的测定。

5.1.2 迁移试验

迁移试验的条件选择及操作步骤按照GB 31406.1和GB 5009.156的规定。

5.1.3 试液制备

5.1.3.1 化学替代溶剂异辛烷试液

移取2 mL迁移试验后得到的异辛烷至试管中,加入2 mL甲醇-水提取液(3.2.3),涡旋振荡30 s,静置分层后,取下层水溶液,用针式尼龙过滤器过滤后供测定用。

5.1.3.2 其他食品模拟物和化学替代溶剂95%乙醇试液

移取迁移试验后得到的食品模拟物或95%乙醇替代溶剂约1 mL,用针式尼龙过滤器过滤后,供测定用。

5.1.3.3 空白试液的制备

未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物和化学替代溶剂按 5.1.3.1 和 5.1.3.2 处理即得空白试液。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 液相色谱条件

液相色谱条件如下：

- a) 色谱柱: C₁₈柱, 柱长 150 mm, 柱内径 3.0 mm, 粒径 2.6 μm, 或同等性能色谱柱;
- b) 流动相: A 为 0.1% 甲酸, B 为乙腈, 洗脱梯度见表 1;

表 1 洗脱梯度表

时间/min	A/%	B/%
0	90	10
1	90	10
4	60	40
10	5	95
13	5	95
13.6	90	10
20	90	10

- c) 流速: 0.4 mL/min;
- d) 柱温: 40 °C;
- e) 进样量: 10 μL。

5.2.2 质谱条件

质谱条件如下：

- a) 离子化模式: 电喷雾电离正离子模式(ESI⁺);
- b) 质谱扫描方式: 多反应监测(MRM);
- c) 其他质谱参考条件参见附录 B。

5.3 标准曲线的绘制

按照 5.2 所列的仪器参考条件, 对标准工作溶液进行测定, 以标准工作溶液中芳香族伯胺的浓度为横坐标, 以对应的定量离子峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到线性方程。

5.4 试液的测定

5.4.1 定性测定

按照仪器参考条件(5.2)测定食品模拟物试样溶液(5.1.3)和标准工作溶液, 如果食品模拟物试样溶液与标准溶液的质量色谱峰保留时间偏差在±2.5% 范围以内; 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, 相对丰度偏差不超过表 2 的规定, 则可判断样品中存在相应的待测物。29 种芳香族伯胺的主要参考质谱参数参见附录 B 中表 B.1, 29 种芳香族伯胺液相色谱-质谱/质谱

多反应监测(MRM)色谱图参见附录C中的图C.1~图C.7。

表2 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

5.4.2 定量测定

将试液和空白试液(5.1.3)注入液相色谱-质谱/质谱仪中,得到峰面积,根据标准曲线得到待测液中芳香族伯胺的浓度。

6 分析结果的表述

6.1 非密封制品类食品接触材料及制品单种芳香族伯胺特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

对于除了盖子、密封圈、连接件等密封制品(以下简称密封制品)以外的食品接触材料及制品,单种芳香族伯胺特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(1)进行计算。

$$X_1 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{m_1} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中:

X_1 ——单种芳香族伯胺的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试液中芳香族伯胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——空白试液中芳香族伯胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V ——迁移试验中试样浸泡液体积或质量,单位为升(L);

S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);

S_0 ——样品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);

m_1 ——样品实际接触固态食品的质量,或实际接触液态食品的体积所对应的食品质量,单位为千克(kg);各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

结果至少保留 2 位有效数字。

6.2 密封制品类食品接触材料及制品单种芳香族伯胺特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

当预期用途已知时,对于密封制品类食品接触材料及制品,单种芳香族伯胺特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(2)进行计算。

$$X_2 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{m_2} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

式中:

X_2 ——单种芳香族伯胺的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

S_0 ——密封制品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);

m_2 ——密封制品实际使用容器盛装固态食品的质量,或实际接触液态食品的体积所对应的食品质量,单位为千克(kg);各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

结果至少保留 2 位有效数字。

6.3 密封制品类食品接触材料及制品单种芳香族伯胺特定迁移量的计算(以 mg/件表示)

当预期用途未知时,密封制品类食品接触材料及制品中单种芳香族伯胺特定迁移量以 mg/件表示

时,按式(3)计算,需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

式中：

X_3 ——单种芳香族伯胺特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件);

n ——浸泡用密封制品的数量,单位为件。

结果至少保留 2 位有效数字。

6.4 芳香族伯胺迁移量总量的计算

芳香族伯胺迁移量总量为每一种芳香族伯胺的迁移量之和。如果某种芳香族伯胺没有检测信号(即低于3倍背景噪音),应记录为“未检出”或“ND”,其值以零处理。

7 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其算术平均值的 10%。

8 其他

本方法对 4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇食品模拟物及化学替代溶剂 95%乙醇、异辛烷中单种芳香族伯胺的检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

附录 A
29种芳香族伯胺的名称、化学文摘编号和分子式

表 A.1 29种芳香族伯胺的名称、化学文摘编号和分子式

序号	名称	CAS号	分子式
1	对苯二胺	106-50-3	C ₆ H ₈ N ₂
2	间苯二胺	108-45-2	C ₆ H ₈ N ₂
3	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	C ₇ H ₁₀ N ₂
4	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O
5	联苯胺	92-87-5	C ₁₂ H ₁₂ N ₂
6	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	C ₁₃ H ₁₄ N ₂
7	苯胺	62-53-3	C ₆ H ₇ N
8	邻甲氧基苯胺	90-04-0	C ₇ H ₉ NO
9	邻甲苯胺	95-53-4	C ₇ H ₉ N
10	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0	C ₁₅ H ₁₈ N ₂
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂
12	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	C ₁₄ H ₁₆ N ₂
13	2,6-二甲基苯胺	87-62-7	C ₈ H ₁₁ N
14	2,4'-二氨基二苯甲烷	1208-52-2	C ₁₃ H ₁₄ N ₂
15	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	C ₇ H ₁₀ N ₂ O
16	3-氨基对甲苯甲醚	120-71-8	C ₈ H ₁₁ NO
17	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	C ₉ H ₁₃ N
18	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S
19	对氯苯胺	106-47-8	C ₆ H ₆ ClN
20	2,4-二甲基苯胺	95-68-1	C ₈ H ₁₁ N
21	2-萘胺	91-59-8	C ₁₀ H ₉ N
22	2,2'-二氨基二苯甲烷	6582-52-1	C ₁₃ H ₁₄ N ₂
23	4-氨基联苯	92-67-1	C ₁₂ H ₁₁ N
24	4-氯邻甲苯胺	95-69-2	C ₇ H ₈ ClN
25	2-氨基-4-硝基甲苯	99-55-8	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂
26	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂
27	对氨基偶氮苯	60-09-3	C ₁₂ H ₁₁ N ₃
28	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	101-14-4	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂
29	邻氨基偶氮甲苯	97-56-3	C ₁₄ H ₁₅ N ₃

附录 B

质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 雾化气:45 psi($1 \text{ psi} = 6.89 \times 10^3 \text{ Pa}$)。
- b) 喷雾电压:500 V。
- c) 毛细管电压:4 000 V。
- d) 气流速度:7 L/min。
- e) 气流温度:300 °C。
- f) 鞘气(N_2)流速:11 L/min。
- g) 鞘气(N_2)温度:380 °C。
- h) 其他质谱参数见表 B.1。

表 B.1 29 种芳香族伯胺的质谱参考参数

序号	化合物	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)	驻留时间/ms	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
1	对苯二胺	109.1	92.0	10	115	15
			65.0*			21
2	间苯二胺	109.1	92.0	10	115	15
			65.0*			21
3	2,4-二氨基甲苯	123.1	77.0*	10	115	14
			106.1			22
4	4,4'-二氨基二苯醚	201.2	80.0	10	135	18
			108.1*			18
5	联苯胺	185.2	168.2*	10	130	18
			167.1			25
6	4,4'-二氨基二苯甲烷	199.2	106.0	10	145	25
			77.0*			50
7	苯胺	94.2	77.0*	10	55	20
			51.0			25
8	邻甲氧基苯胺	124.1	109.1*	10	110	13
			92.1			15
9	邻甲苯胺	108.1	93.0	10	118	15
			91.0*			15
10	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	227.1	178.1	10	155	22
			120.1*			25
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	245.2	230.1	10	135	18
			213.2*			18

表 B.1 (续)

序号	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
12	3,3'-二甲基联苯胺	213.1	196.1	10	145	15
			180.1 [*]			35
13	2,6-二甲基苯胺	122.1	107.1 [*]	10	105	15
			105.1			15
14	2,4'-二氨基二苯甲烷	199.2	106.0 [*]	10	50	25
			77.0			50
15	2,4-二氨基苯甲醚	139.1	124.1 [*]	10	112	14
			108.1			14
16	3-氨基对甲苯甲醚	138.1	123.1 [*]	10	125	15
			106.1			25
17	2,4,5-三甲基苯胺	136.1	121.1 [*]	10	125	14
			119.1			14
18	4,4'-二氨基二苯硫醚	217.1	200.0	10	135	16
			124.1 [*]			18
19	对氯苯胺	128.1	111.1	10	120	22
			93.1 [*]			18
20	2,4-二甲基苯胺	122.1	107.1 [*]	10	105	15
			105.1			15
21	2-萘胺	144.1	127.0 [*]	10	120	22
			117.0			18
22	2,2'-二氨基二苯甲烷	199.2	106.0	10	25	25
			77.0 [*]			50
23	4-氨基联苯	170.1	153.1	10	120	20
			152.1 [*]			26
24	4-氯邻甲苯胺	142.1	125.0	10	120	18
			107.1 [*]			15
25	2-氨基-4-硝基甲苯	153.2	107.1 [*]	10	115	15
			90.0			18
26	3,3'-二氯联苯胺	253.1	217.0	10	145	21
			182.1 [*]			28

表 B.1 (续)

序号	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
27	对氨基偶氮苯	198.2	77.1 [*]	10	130	15
			93.2			20
28	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	267.1	195.1	10	155	30
			140.0 [*]			30
29	邻氨基偶氮甲苯	226.3	121.1	10	105	25
			91.1 [*]			25

* 为定量离子。

附录 C

29 种芳香族伯胺液相色谱-质谱/质谱总离子流(TIC)色谱图和多反应监测(MRM)色谱图

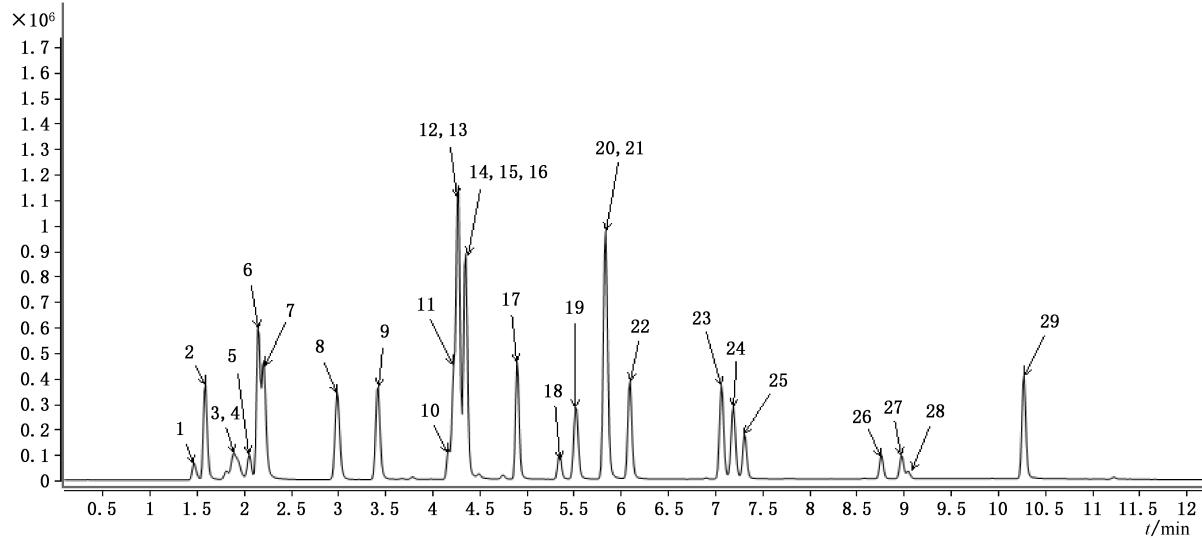


图 C.1 4%乙酸中 29 种芳香族伯胺总离子流色谱图(0.01 mg/L)

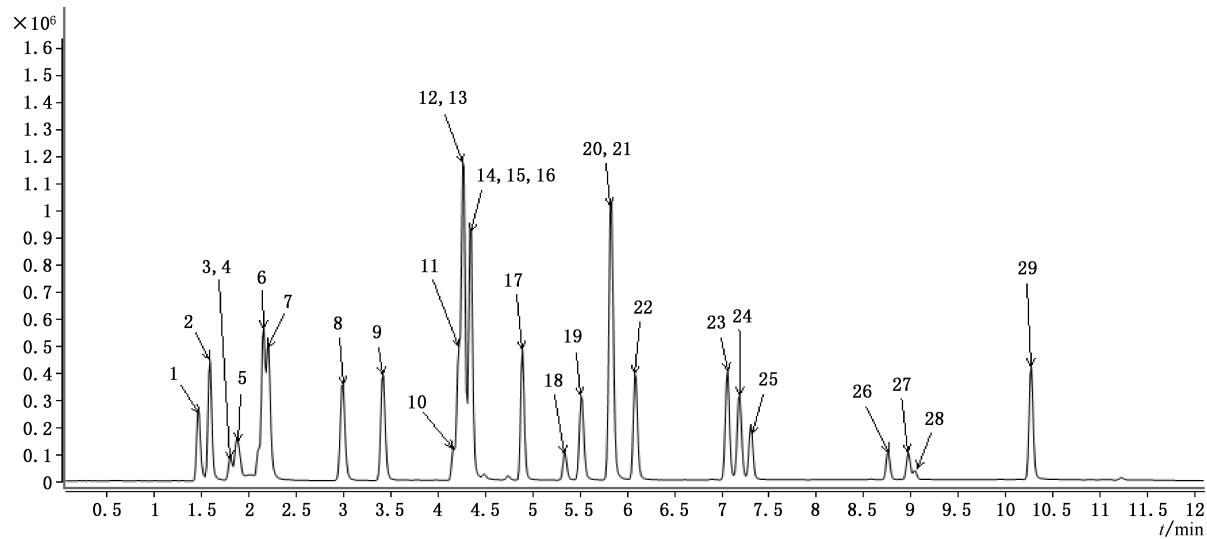


图 C.2 10%乙醇中 29 种芳香族伯胺总离子流色谱图(0.01 mg/L)

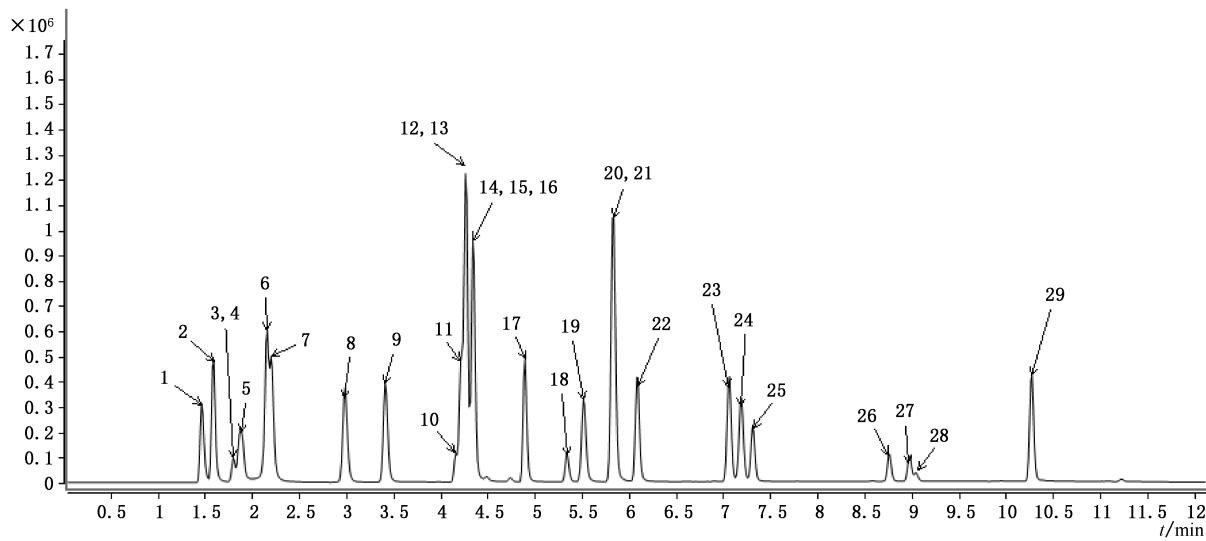


图 C.3 20%乙醇中 29 种芳香族伯胺总离子流色谱图(0.01 mg/L)

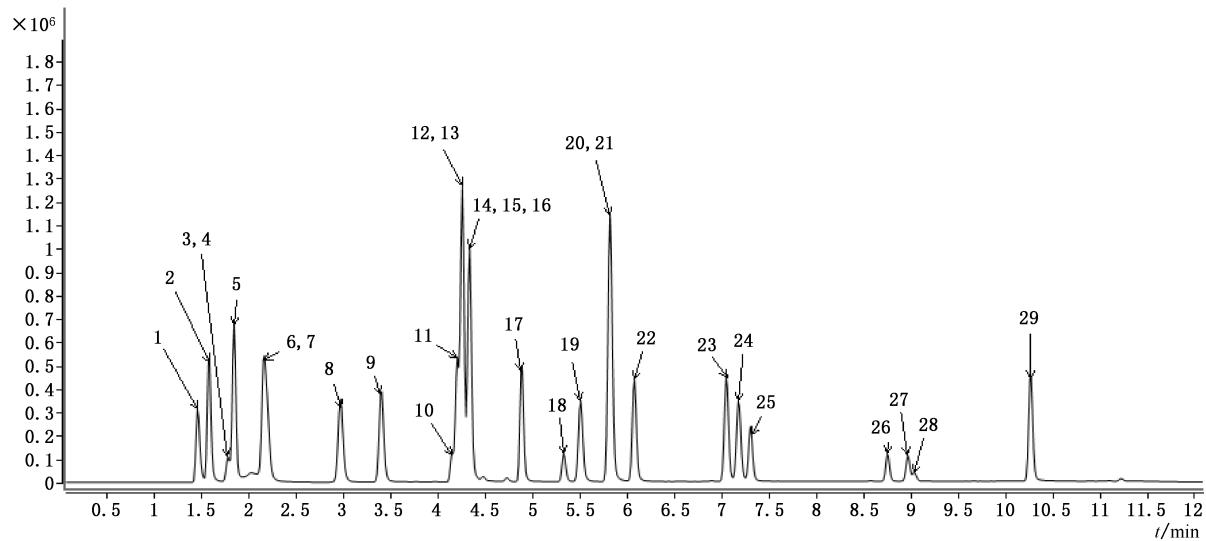


图 C.4 50%乙醇中 29 种芳香族伯胺总离子流色谱图(0.01 mg/L)

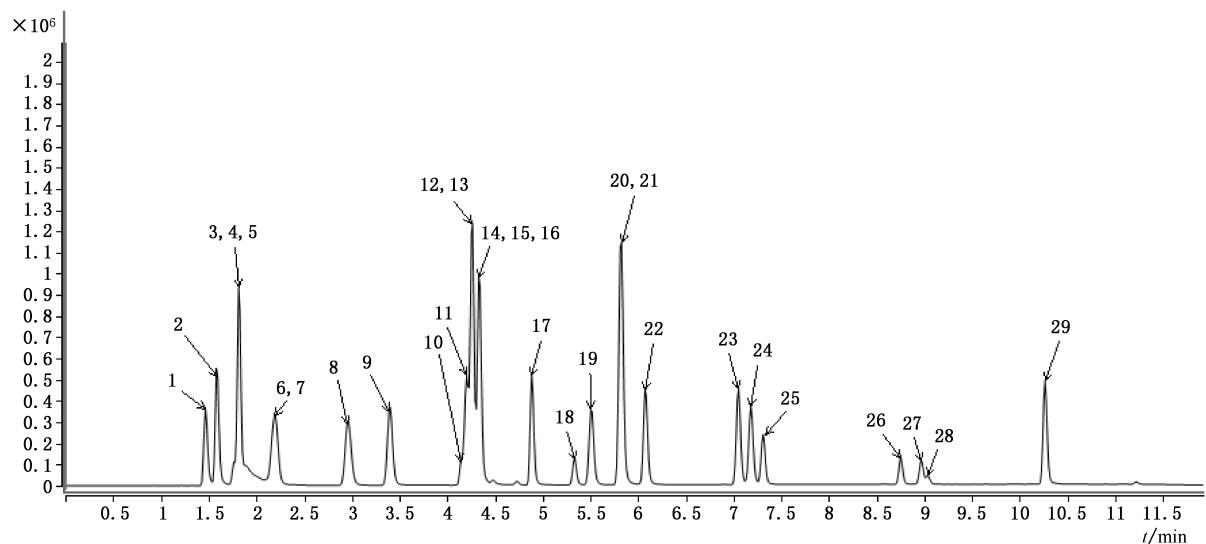
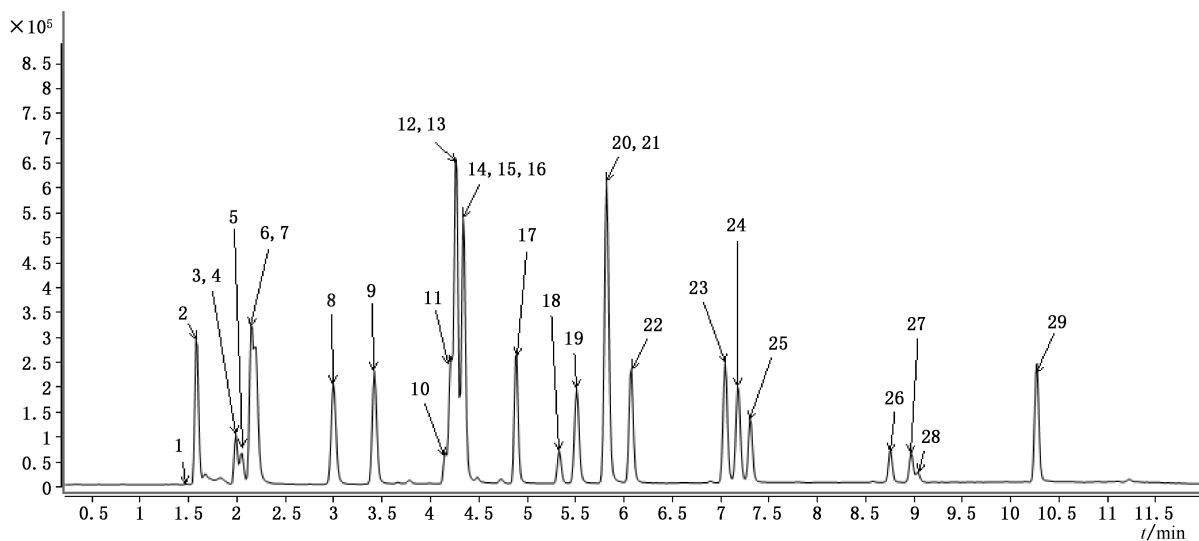


图 C.5 95%乙醇中 29 种芳香族伯胺总离子流色谱图(0.01 mg/L)



说明：

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1 —— 对苯二胺； | 16 —— 3-氨基对甲苯甲醚； |
| 2 —— 间苯二胺； | 17 —— 2,4,5-三甲基苯胺； |
| 3 —— 2,4-二氨基甲苯； | 18 —— 4,4'-二氨基二苯硫醚； |
| 4 —— 4,4'-二氨基二苯醚； | 19 —— 对氯苯胺； |
| 5 —— 联苯胺； | 20 —— 2,4-二甲基苯胺； |
| 6 —— 4,4'-二氨基二苯甲烷； | 21 —— 2-萘胺； |
| 7 —— 苯胺； | 22 —— 2,2'-二氨基二苯甲烷； |
| 8 —— 邻甲氧基苯胺； | 23 —— 4-氨基联苯； |
| 9 —— 邻甲苯胺； | 24 —— 4-氯邻甲苯胺； |
| 10 —— 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷； | 25 —— 2-氨基-4-硝基甲苯； |
| 11 —— 3,3'-二甲氧基联苯胺； | 26 —— 3,3'-二氯联苯胺； |
| 12 —— 3,3'-二甲基联苯胺； | 27 —— 对氨基偶氮苯； |
| 13 —— 2,6-二甲基苯胺； | 28 —— 4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)； |
| 14 —— 2,4'-二氨基二苯甲烷； | 29 —— 邻氨基偶氮甲苯。 |
| 15 —— 2,4-二氨基苯甲醚； | |

图 C.6 异辛烷中 29 种芳香族伯胺总离子流色谱图(0.01 mg/L)

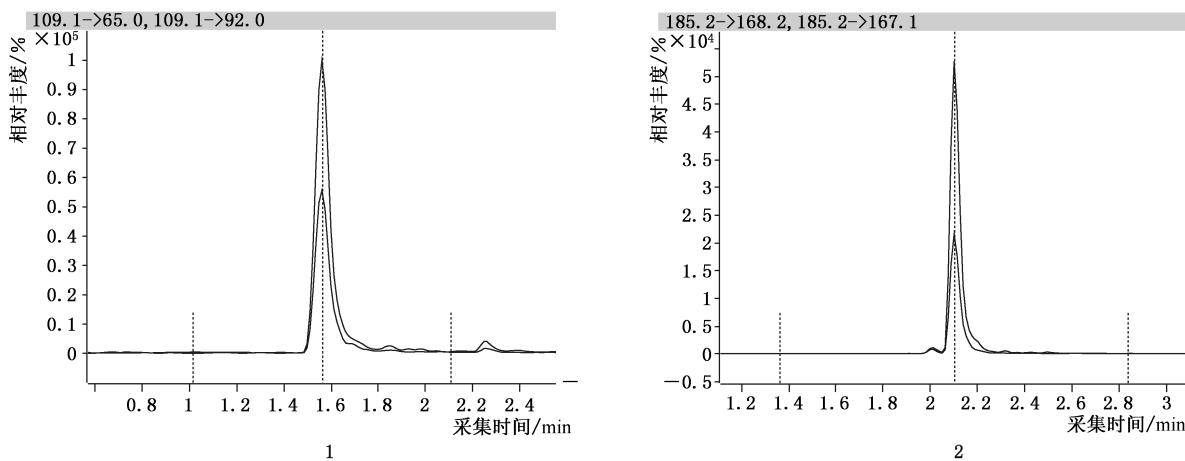


图 C.7 29 种芳香族伯胺的 MRM 色谱图

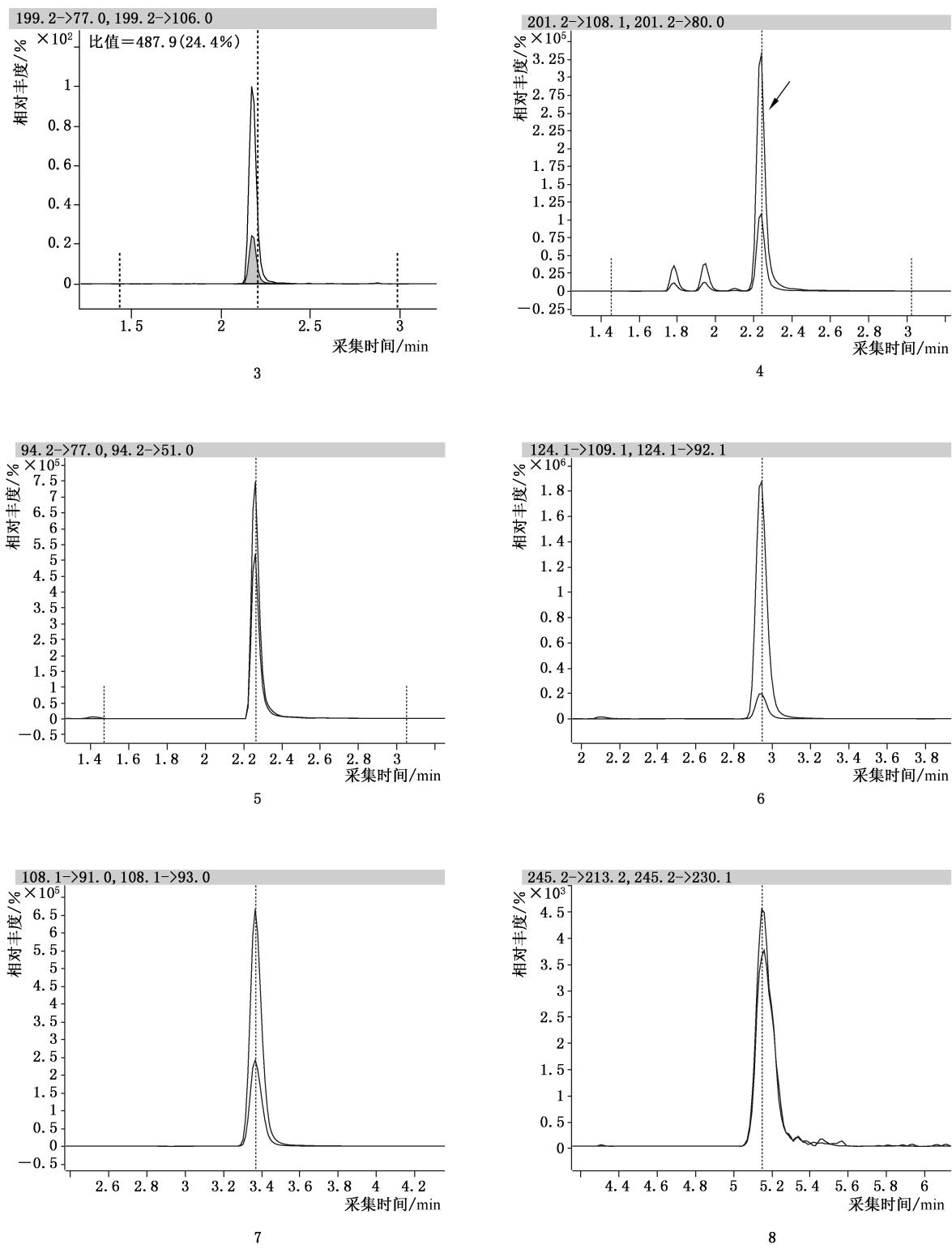


图 C.7 (续)

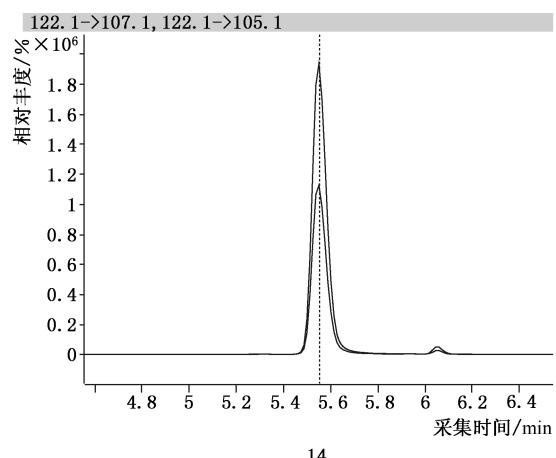
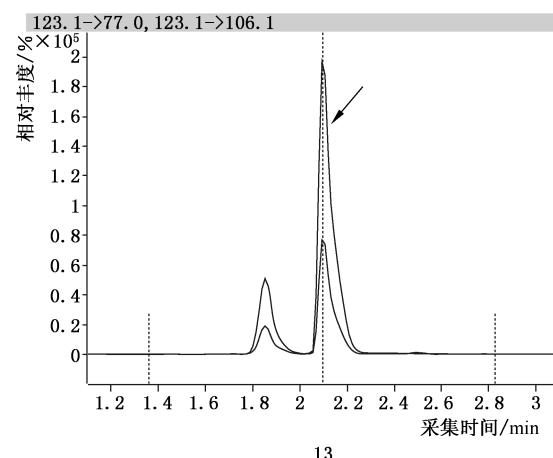
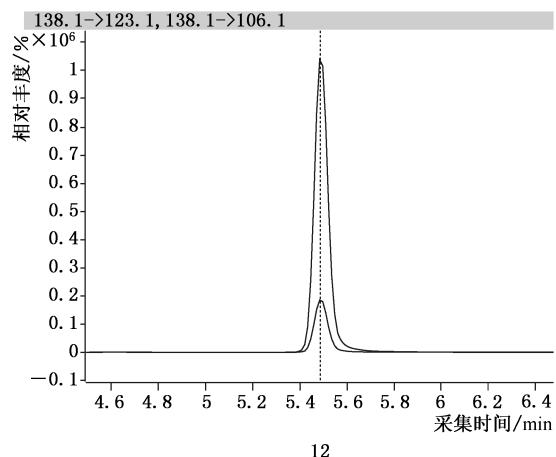
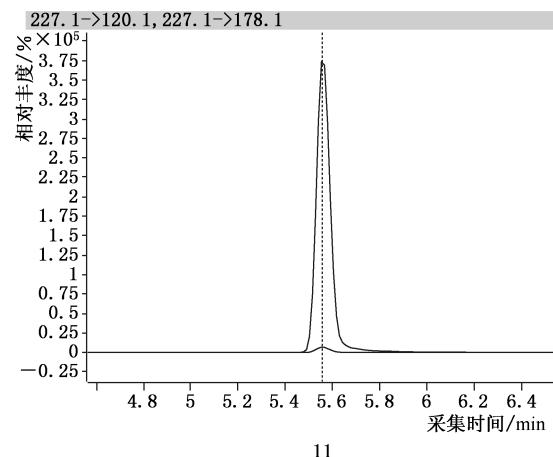
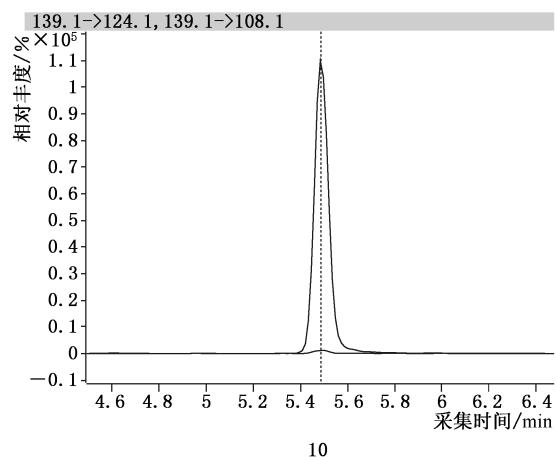
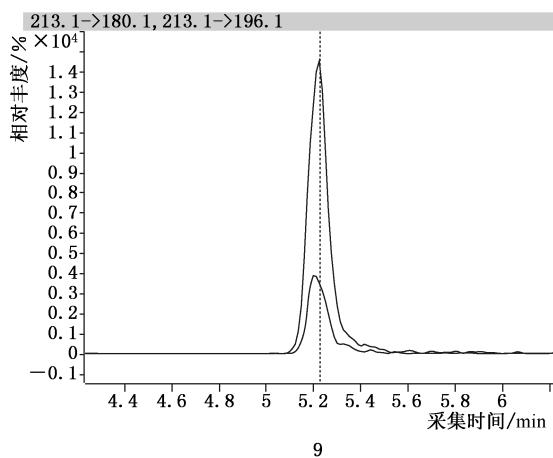


图 C.7 (续)

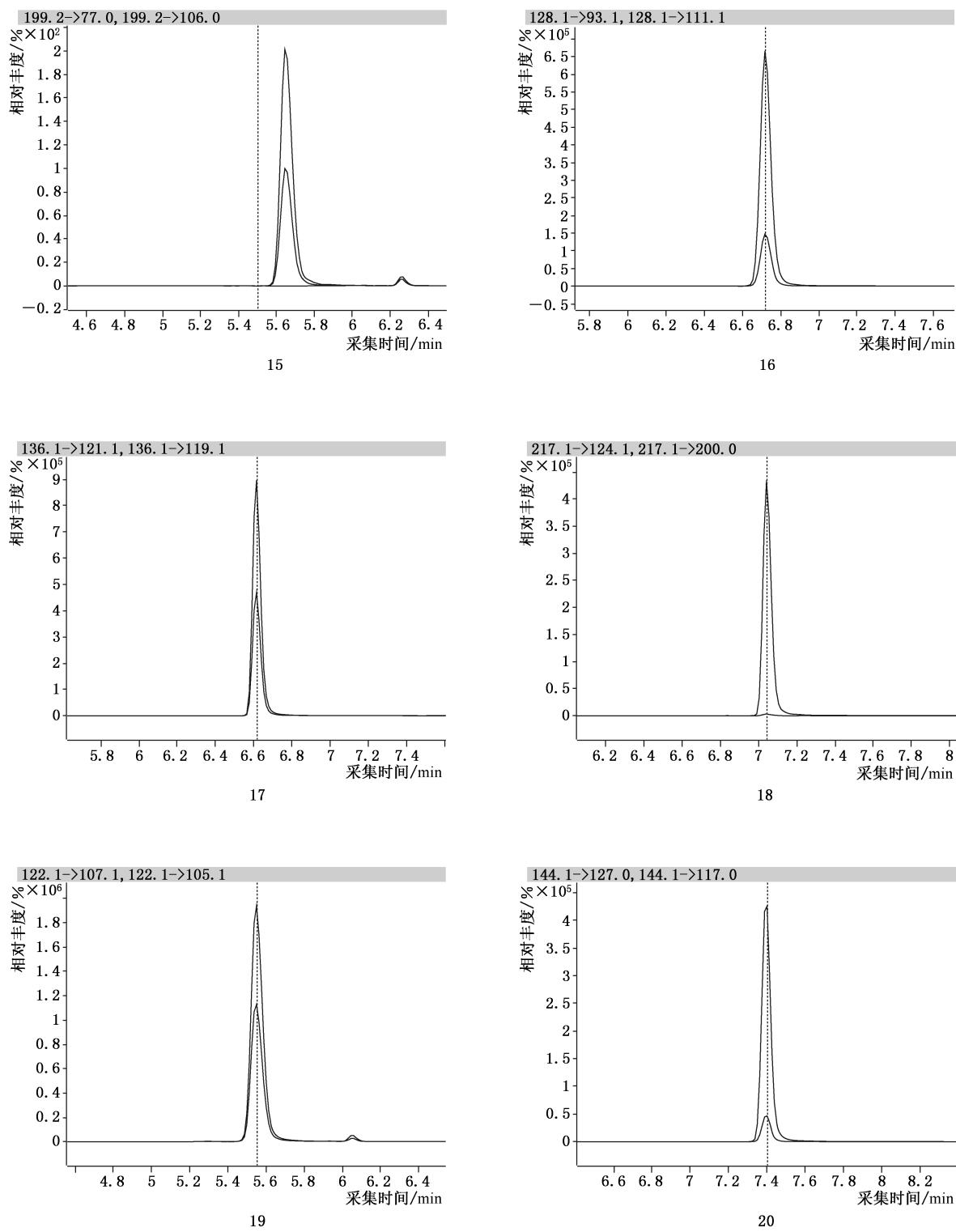


图 C.7 (续)

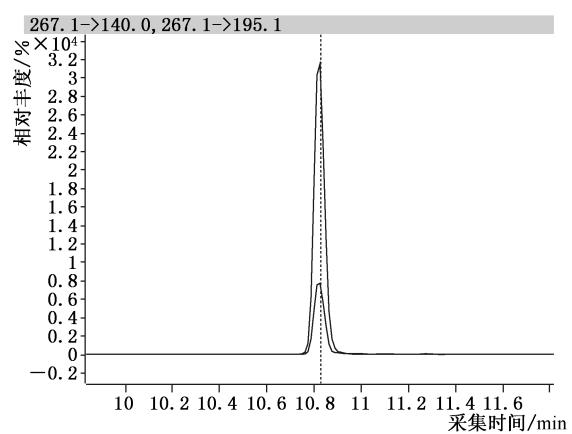
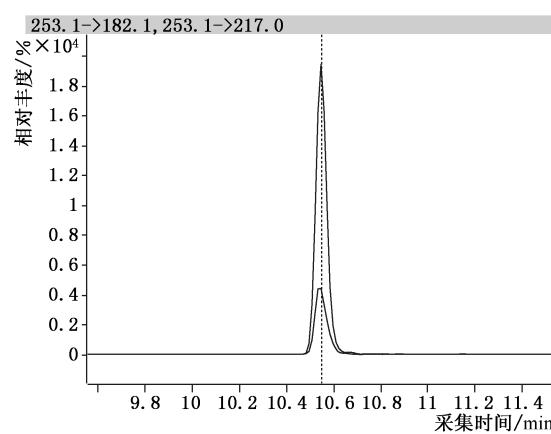
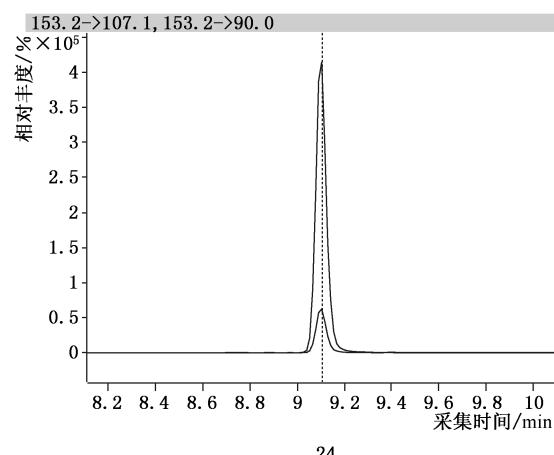
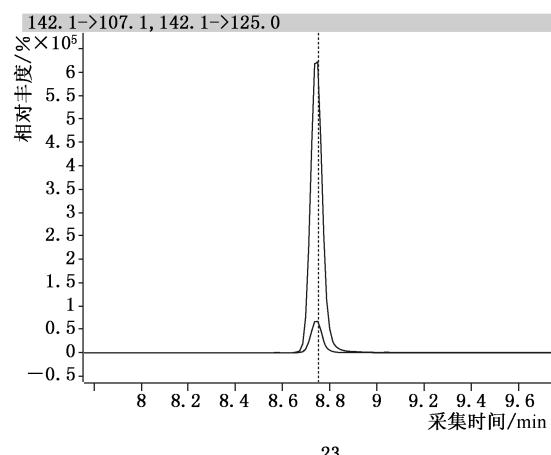
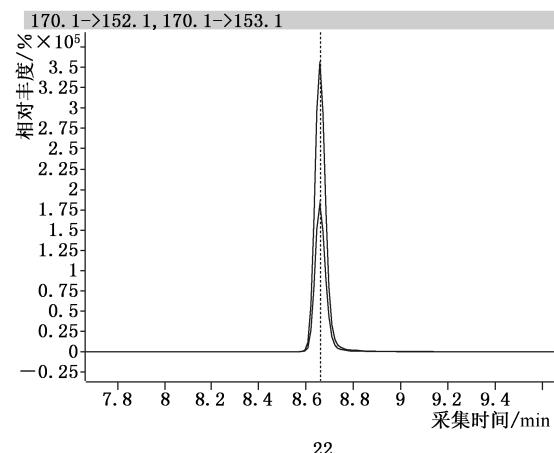
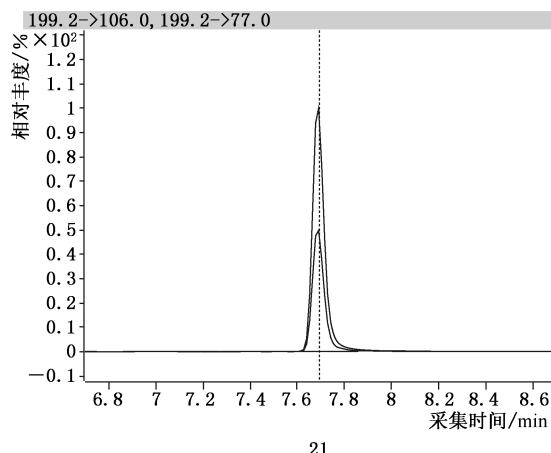
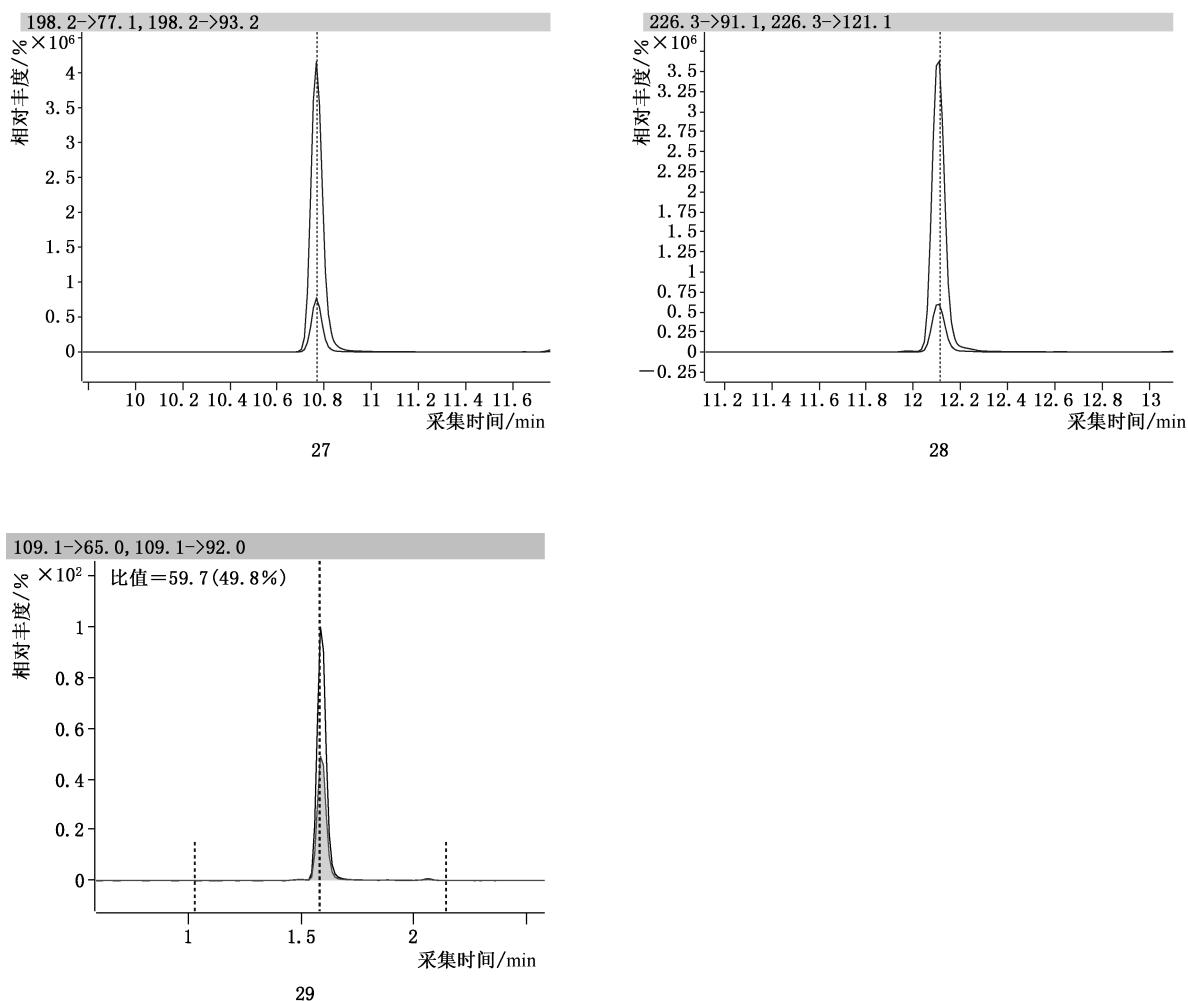


图 C.7 (续)



说明：

- 1 ——对苯二胺；
- 2 ——联苯胺；
- 3 ——4,4'-二氨基二苯甲烷；
- 4 ——4,4'-二氨基二苯醚；
- 5 ——苯胺；
- 6 ——邻甲氧基苯胺；
- 7 ——邻甲苯胺；
- 8 ——3,3'-二甲氧基联苯胺；
- 9 ——3,3'-二甲基联苯胺；
- 10 ——2,4-二氨基苯甲醚；
- 11 ——3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷；
- 12 ——3-氨基对甲苯甲醚；
- 13 ——2,4-二氨基甲苯；
- 14 ——2,6-二甲基苯胺；
- 15 ——2,4'-二氨基二苯甲烷；

- 16 ——对氯苯胺；
- 17 ——2,4,5-三甲基苯胺；
- 18 ——4,4'-二氨基二苯硫醚；
- 19 ——2,4-二甲基苯胺；
- 20 ——2-萘胺；
- 21 ——2,2'-二氨基二苯甲烷；
- 22 ——4-氨基联苯；
- 23 ——4-氯邻甲苯胺；
- 24 ——2-氨基-4-硝基甲苯；
- 25 ——3,3'-二氯联苯胺；
- 26 ——4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)；
- 27 ——对氨基偶氮苯；
- 28 ——邻氨基偶氮甲苯；
- 29 ——间苯二胺。

图 C.7 (续)