安徽省地方标准编制说明

|  |  |
| --- | --- |
| 标准名称 | 复合食品包装材料中二氨基甲苯类物质迁移量的测定液相色谱-质谱/质谱法 |
| 任务来源（项目计划号） | 安徽省市场监督管理局《关于下达2018年第三批安徽省地方标准制修订计划的函》（皖市监函〔2019〕10号），计划编号为2018-3-259 |
| 负责起草单位 | 安徽省食品药品检验研究院（国家农副加工食品质量监督检验中心） |
| 单位地址 | 合肥市包河工业区乌鲁木齐路15号 |
| 参与起草单位 | 安徽省产品质量监督检验研究院、安徽国科检测科技有限公司 |
| 1. 标准起草人（全部起草人，应与标准文本前言中起草人排序一致）
 |
| 序号 | 姓名 | 单位 | 职务/职称 | 电话 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |
| 编制情况 |
| 1、编制过程简介 |
| 2019年1月，收到《关于下达2018年第三批安徽省地方标准制修订计划的函》（皖市监函〔2019〕10号）后，立即成立标准编制小组，成员有李静、张居舟、刘毅、余晓娟、聂磊等。标准起草过程：2018年10月，安徽省食品药品检验研究院等单位向安徽省食品质量安全检验方法标准化技术委员会提出安徽省地方标准DB34/T 1769-2012《复合食品包装袋中2,4-二氨基甲苯的测定气相色谱-质谱法》修订申请，将气相色谱-质谱法修订为液相色谱-质谱/质谱法，同时增加2,4-二氨基甲苯同分异构体的检测。2019年1月，经过答辩、公示等程序，《复合食品包装材料中二氨基甲苯类物质迁移量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》被批准正式立项，随后成立标准编制小组。编制小组制定了规范的编制计划、方法步骤和具体分工。2019年2月至3月，系统查阅了二氨基甲苯类物质的分析方法、前处理技术等相关技术资料，系统全面的整理立项标准的关键点和创新点，准备标准样品，设计方法方案。2019年4月至5月，通过试验研究，确定了复合食品包装材料中二氨基甲苯类物质迁移量的检测技术，完成初稿的起草。2019年6月，在前期调研和对相关政策文件研究的基础上，参考相关标准内容，并经多次征询相关专家的意见对标准初稿进行了修改完善，形成征求意见稿。征求意见情况：2020年6月，将标准征求意见稿发至同行业单位和其他检测机构进行了广泛征求意见，截止到7月底，共收到相关意见和建议如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序 号 | 提 出 单 位 | 标准条款 | 意 见 内 容 | 处理意见及理由 |
| 1 | 安徽省产品质量监督检验研究院 | 2 | 规范性引用文件中GB 5009.156标准在文中未引用，建议在标准内容中加以引用 | 采纳 |
| 2 | 合肥海关技术中心 | 2 | 2中引用了GB 5009.156，但文本中未发现引用之处 | 采纳 |
| 4.1 | 建议补充冰乙酸和氨水的纯度 | 采纳 |
| 6.3 | 建议将表1梯度洗脱程序和表多反应监测条件放入附录中 | 采纳 |
| 7 | 建议在计算公式中体现空白扣除 | 采纳 |
| 10 | 建议修改精密度的表述 | 采纳 |
| 3 | 安徽国科检测科技有限公司 | 2 | “GB 5009.156食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则”在标准文本中未明确体现 | 采纳 |
| 6.2和6.3 | 尺寸和公差建议以无歧义的方式表示（如“60±2℃”建议改为“60℃±2℃”） | 采纳 |

标准编制小组认真分析了收集的宝贵意见，并对征求意见稿进行了修改，形成最终的征求意见稿。 |
| 2、制定标准的必要性和意义 |
| **必要性：**二氨基甲苯共有6种同分异构体，在复合食品包装膜（袋）中产生的主要是2,4-二氨基甲苯，其与同分异构体的相对分子质量相同、沸点相近、极性相差不大、溶解性相似、质谱的特征离子相同，在2,4-二氨基甲苯检测中，这些同分异构体会对其造成严重干扰和误判。目前，测定2,4-二氨基甲苯的标准有GB 31604.23-2016《食品接触材料及制品 复合食品接触材料中二氨基甲苯的测定》、SN/T 2277-2009《食品接触材料 复合包装袋中二氨基甲苯的测定 气相色谱质谱法》和DB 34/T 1769-2012《复合食品包装袋中2,4-二氨基甲苯的测定 气相色谱-质谱法》，这三个标准中共涉及气相色谱法（GC-ECD）和气相色谱-质谱法（GC-MS），这两种方法都需要进行衍生化处理后才能达到标准的检出限要求，操作相对繁琐，关键未对2,4-二氨基甲苯的同分异构体进行检测。显然难以满足当前快速、精准的检验水平的要求。**意义：**复合食品包装材料的胶粘剂主要为聚酯型聚氨酯胶粘剂和聚氨酯型聚氨酯胶粘剂。大部分聚酯型、聚氨酯型胶粘剂的固化剂是以甲苯二异氰酸酯（TDI）为主要原料通过聚合得到的。但TDI极易水解生成致癌性的二氨基甲苯，而二氨基甲苯易溶于水和乙醇，如果这些复合食品包装材料与食品接触，水解产生的二氨基甲苯就会迁移到食品中；另外，为了商品的美观，一些食品接触材料表面会进行染色设计，多以偶氮材料作为染色剂，该材料在分解后也会形成有害的芳香胺。目前，市场上多数的塑料餐具都会受到染色影响，分解出多种芳香胺，对人身健康造成危害。所以，建立一种能准确测定复合食品包装材料中二氨基甲苯类的检测方法对人们的健康和环境的保护都具有重要的意义。 |
| 3、制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系。 |
| **编制原则：**本标准在制定过程中，遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”原则，注重标准的先进性和可操作性。按照《GB/T 1.1-2009 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的相关规定进行编写，在术语定义、结构版式以及单位符号等方面保持一致性。另在编制过程中：① 符合相关法律法规、现行国家标准和技术法规的要求；②符合食品安全法、国家相关食品的安全标准要求。**编制依据：**1.相关的政策法规；《中华人民共和国标准化法》；《安徽省地方标准管理办法》（皖质发[2013]61号）。2.相关标准：《复合食品包装袋卫生标准》GB 9683-1988、《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》GB 5009.156-2016等。 |
| 4、主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述（详细说明） |
| **4.1主要条款：**本标准的章节由：范围、规范性引用文件、原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、分析结果的表述、灵敏度、准确度、精密度和附录组成。其中“分析步骤”体现出方法的具体操作和检测的详细内容，“分析结果的表述、灵敏度、准确度”重点说明本方法的计算和方法的精确度水平。**4.2 主要技术指标、参数：**采用超高效液相色谱-串联质谱技术建立了同时测定食品包装材料中2,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯和3,4-二氨基甲苯迁移量的方法。样品经4％乙酸浸泡后，采用Phenyl色谱柱分离，以甲醇-甲酸铵溶液为流动相进行梯度洗脱，在电喷雾正离子模式下，多反应监测（MRM）模式测定，内标法定量。二氨基甲苯类物质在各自浓度范围内线性关系良好（*r*2≥0.998），相对标准偏差（RSD）为3.2％～10.1％，定量限为0.5～1.0 μg/L。2,4-二氨基甲苯在0.5 µg/L～10 µg/L 添加浓度的回收率为78%～105%；2,5-二氨基甲苯在2.0 µg/L～20 µg/L添加浓度的回收率为70%～92%、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯在1.0 µg/L～10 µg/L 添加浓度的回收率为70%～106%，重现性和精密度符合方法要求。**4.3 试验验证的论述**方法成熟后与2020年6月，在3家实验室进行结果验证，选取复合食品包装材料，添加浓度为1倍、2倍、10倍定量限，平均回收率和相对标准偏差（RSD）如下：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 安徽省产品质量监督检验研究院 | 合肥海关技术中心 | 安徽国科检测科技有限公司 |
| 回收率/%；RSD/% | 回收率/%；RSD/% | 回收率/%；RSD/% |
| 2,4-二氨基甲苯 | 82～98；≤8.6 | 83～96；≤8.9 | 70～102；≤8.6 |
| 2,5-二氨基甲苯 | 70～81；≤10.3 | 72～86；≤9.4 | 63～90；≤10.7 |
| 2,6-二氨基甲苯 | 77～95；≤8.6 | 79～94；≤7.2 | 70～96；≤7.4 |
| 3,4-二氨基甲苯 | 70～89；≤8.6 | 76～82；≤7.3 | 68～92；≤8.6 |
| 2,3-二氨基甲苯 | 75～95；≤9.2 | 74～96；≤8.6 | 70～95；≤8.3 |

通过以上过程，最终建立了食品包装材料中2,4-二氨基甲苯及其系列同分异构体迁移量的UPLC-MS/MS同时测定方法。能够实现各同分异构体在液相色谱柱上的有效分离，内标法定量。该方法定性可靠，定量准确，灵敏度高，可为复合食品包装材料的监督抽查和风险预警提供技术支持。 |
| 5、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明 |
| 本标准不涉及任何专利 |
| 6、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况 |
| 本标准没有采用国际标准。 本标准制定过程中未查到同类国内外标准。  |
| 7、重大分歧意见的处理经过和依据 |
| 无 |
| 8、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法、实施日期等） |
| 标准一经发布，在安徽省范围内组织实施，并按标准实施保护。 |
| 9、废止现行相关标准的建议 |
| 标准代替DB 34/T 1769-2012《复合食品包装袋中2,4-二氨基甲苯的测定 气相色谱-质谱法》 |
| 10、其它应予说明的事项 |
| 无 |

**注：没有的请填写 “无”**

**附图：**



图1 5种化合物标准溶液（5.0μg/L）的TIC色谱图

（依次为2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯）



图2 阳性样品总离子流（TIC）色谱图





图3 校准曲线图