

《纸、纸板和纸制品 氯丙醇含量的测定》国家标准编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1、基本情况说明

氯丙醇类化合物是国际公认的食品污染物，包括3-氯-1, 2-丙二醇（3-MCPD）、2-氯-1, 3-丙二醇（2-MCPD）以及双氯取代的1, 3-二氯-2-丙醇（1, 3-DCP）和2, 3-二氯-1-丙醇（2, 3-DCP），我国制定GB/T 36420-2018《生活用纸和纸制品 化学品及原料安全评价管理体系》也有相关规定。聚酰胺环氧氯丙烷（PAE）已广泛用作纸张的湿强剂，用来提高纸张的湿强度。但是在PAE的生产过程中会伴随着有毒副产物产生，这些副产物是由未反应的环氧氯丙烷水解或酸解最终生成1,3-DCP和3-MCPD。

1,3-DCP和3-MCPD具有很高的毒性，3-MCPD被世界卫生组织列为2B类致癌物。国内外对3-MCPD高度关注，纷纷出台了食品中3-MCPD限量要求，我国GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对调味品中3-MCPD进行了限量。欧盟生活用纸生态标签中对1, 3-二氯-2-丙醇（1,3-DCP）进行了限量要求。2017年8月，我国出口至德国的一批纸质烘焙餐具，因检出3-MCPD而被欧盟通报。目前GB 4806.8-2016《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》正在修订，将考虑增加对3-MCPD的限量要求，可见对3-MCPD的关注。在检测方法方面，国内外氯丙醇检测方法包括气相色谱（GC）法、气质联用（GC / MS）、气相色谱双串联质谱（GC/MS/MS）联用法以及其它新的检测方法。我国在食品领域有相关的检测方法GB 5009.191-2016《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪含量的测定》等。

生活用纸和纸制品、食品接触用纸作为重要的纸制消费品，其安全性非常值得关注。由于湿强剂的使用，纸制消费品中存在含有氯丙醇的风险较大。所以，有必要制定纸、纸板和纸制品中氯丙醇含量的测定方法，从而能够对纸制消费品进行监测，了解产品的情况，确保产品安全，保障消费者的健康。

2、任务来源

2020年8月7日，国家标准化管理委员会公布了《国家标准化管理委员会关于下达2020年第二批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发〔2020〕37号），下达

了2020年第二批推荐性国家标准计划，计划要求制订《纸、纸板和纸制品 氯丙醇含量的测定》国家标准（计划号：20202646-T-607）。

3、编制过程

- （1）2020年8月，该项目计划下达；
- （2）2021年2月～5月，成立标准起草小组，开展前期调研工作；
- （3）2021年6～7月，收集样品，起草小组进行大量试验验证工作，汇总分析；
- （4）2021年8月，对试验数据进行整理分析，并根据试验数据完善形成标准征求意见稿。

二、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容的依据

1、编制原则

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》进行编写。

2、适用范围

本文件规定了采用气相色谱质谱仪对纸、纸板和纸制品中1,3-二氯-2-丙醇（1,3-DCP）和3-氯-1,2-丙二醇（3-MCPD）含量的测定方法。

3、主要技术内容

本文件内容主要包括：原理、试剂、仪器和设备、步骤、结果表示、精密度、试验报告、资料性附录（离子流图及质谱图）等。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证

为了验证本文件中两种氯丙醇的前处理方法、线性范围、检出限、正确度、重复性、再现性及定性离子的丰度允许偏差，起草小组进行了如下的试验验证。

1.1 前处理

1.1.1 萃取液

氯丙醇易溶于水，且对于氯丙醇的提取效果，文献及相关标准已有很多研究，目前普遍采用的是20%氯化钠溶液萃取的方式，例如GB 5009.191-2016《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯含量的测定》，因此本文件同样采用此溶液进行试样前处理，并且20%氯化钠溶液可以保证在处理含吸收性树脂样品时，有游离萃取液可以转移出以进行后续的净化及衍生化。

1.1.2 湿强剂

对于造纸湿强剂特别是PAE类造纸湿强剂，由于其中往往含有大量的氯丙醇，因此在实际萃取前，需进行大梯度的逐级稀释（如1mL湿强剂用水定容到1L，再取1mL用水稀释到1L），以保证所测结果处于标准工作曲线溶液浓度范围内。

1.1.3 硅藻土的用量

硅藻土的吸水率一般为自身质量的2倍左右，因此在净化的过程中要确保硅藻土的用量为转移出的20%氯化钠萃取液的0.5倍，以避免20%氯化钠萃取液从层析柱中流出，导致氯丙醇及其同位素内标化合物的丢失。

1.1.4 乙酸乙酯洗脱液的除水

乙酸乙酯洗脱硅藻土层析柱后，会带有一部分的水至试管中，因此需要使用无水硫酸钠对此乙酸乙酯洗脱液进行除水后再进行氮吹浓缩，以避免影响氮吹近千终点的判断，导致氯丙醇及其同位素内标化合物在正己烷复溶后仍留存在洗脱出的水中，无法参与到后续的衍生化反应中。

1.1.5 正己烷相的脱水

七氟丁酰基咪唑极易潮解，在衍生化过程中出现白色浑浊属于正常现象，不会影响衍生化反应，但在衍生化后移取的正己烷相中仍可能会残留。因此需要对衍生化后的正己烷相进行充分脱水，以避免进样瓶中由于七氟丁酰基咪唑的潮解导致进样针的污染、堵塞等问题。

1.2 线性范围

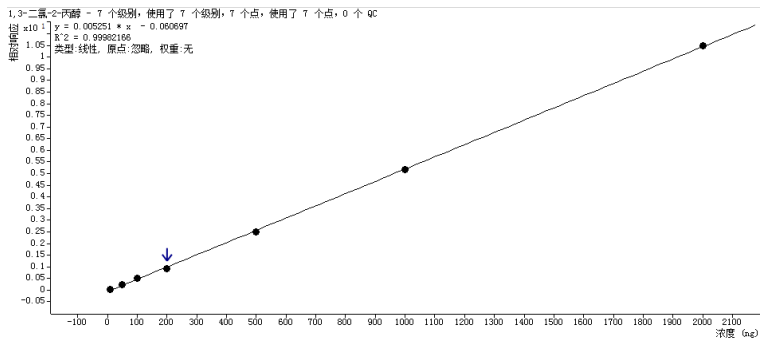
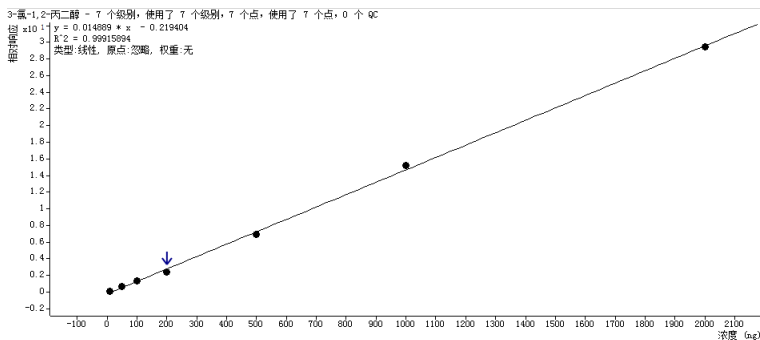


图1 1,3-DCP的标准曲线



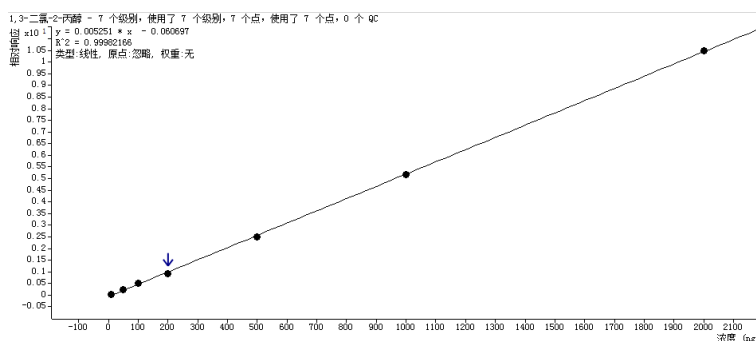


图2 3-MCPD的标准曲线

由图1、2可以看出，1,3-DCP和3-MCPD在0~2000ng的范围内均线性良好，标准曲线的相关系数均大于0.999。

1.3 检出限

色谱质谱分析方法的检出限一般可以将基质加标的3倍信噪比响应值对应的浓度作为检出限，基质加标的10倍信噪比响应值对应的浓度作为定量限。通过加标回收试验，查看气相色谱质谱仪软件中得出的信噪比结果，换算后得到的纸、纸板和纸制品中1,3-DCP的检出限为0.02mg/kg、定量限为0.08mg/kg；3-MCPD的检出限为0.01mg/kg、定量限为0.03mg/kg。

1.4 正确度

对卫生巾、纸尿裤、纸巾纸、纸杯、纸板，以 0.2mg/kg 的浓度进行加标回收测试，以验证方法的正确度，得到的结果如表 1 所示。

表 1 加标回收率 (%)

样品	加标浓度 (mg/kg)	1,3-DCP 回收率 (%)	3-MCPD 回收率 (%)
卫生巾	0.2	109	85
纸尿裤	0.2	110	90
纸巾纸	0.2	109	110
纸杯	0.2	105	108
纸板	0.2	103	98

依据 GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》中附录 A 的方法回收率偏差范围，当浓度水平范围在 0.1~1mg/kg 之间时，回收率范围应在 80%~110%之间，1,3-DCP 和 3-MCPD 加标回收率在 85%~110%之间，证明方法测量结果的偏倚满足方法正确度要求。

1.5 重复性

分别取纸巾纸、纸杯、纸板的样品溶液各一份，进行7次重复检测，进行3-MCPD的精密度评价。测试值和计算结果见表2~表4。

表2 纸巾纸精密度测试数据

测试值 $\mu\text{g/L}$							RSD %
809.41	798.98	804.15	793.88	803.71	814.34	808.52	0.85

表3 纸杯精密度测试数据

测试值 $\mu\text{g/L}$							RSD%
2.19	190.68	192.16	191.01	187.71	190.84	193.07	0.90

表4 纸板精密度测试数据

测试值 $\mu\text{g/L}$							RSD %
296.24	295.94	300.22	298.98	293.31	292.04	298.67	1.02

经计算后得到的实验室内变异系数为 0.85%~1.02%，这是在 0.4 ~1.6mg/kg 的浓度下得到的结果。

1.6 再现性

本次试验样品采用纸容器、纸巾纸进行相同试验仪器、试验条件下不同人员的 3-MCPD 测试数据对比，结果见表 5。

表5 人员比对3-MCPD浓度测试结果（mg/kg）

纸种	纸容器	纸巾纸
人员 A	0.715	0.441
人员 B	0.622	0.516

试验结果表明，不同人员对两种纸的 3-MCPD 的测试结果的绝对差值与平均值的比值均不超过算术平均值的 20%（分别为 13.9%、15.7%）。

1.7 定性离子的丰度允许偏差

定性离子作为色谱质谱分析的定性手段之一尤为重要。本实验室积累了几百批次的氯丙醇测试结果，对 1,3-DCP 和 3-MCPD 共 6 种定性离子的相对丰度比分别做了统计分析。结果表明，不论浓度、相对丰度比大小，1,3-DCP 的 3 种定

性离子的相对丰度比允许偏差 99%以上在 20%偏差范围内，而 3-MCPD 的 3 种定性离子的相对丰度比允许偏差 99%以上在 10%偏差范围内，因此规定的定性离子相对丰度比的最大允许偏差如表 6 所示。

表6 定性离子相对丰度比的最大允许偏差

化合物名称	定性离子	最大允许偏差（%）
1,3-DCP	77	20
	275	
	277	
3-MCPD	275	10
	289	
	291	

1.8 结论

通过对方法前处理萃取液的选取，操作细节的准确描述，以及对方法的线性范围、检出限、正确度、重复性、再现性、定性离子允许偏差进行验证，表明本文件中所规定方法可以准确测定纸、纸板和纸制品中氯丙醇的含量，本文件中规定的技术内容满足实际使用的需求。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准没有采用国际标准，标准水平为国内先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准规定的所有性能要求的计量单位均为国家法定计量单位，试验与检查的项目凡是有相应的国家标准的均予以采用。

标准与现行法令、法规、国家标准无抵触。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准未有重大分歧意见存在。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准作为检测的方法标准，因此本标准为推荐性标准即可。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议

标准发布后，可通过实验室间比对、能力验证等方式推广实施。

九、废止现行有关标准的建议

无，本标准为首次制定。

十、其他应予说明的事项

无。

标准起草小组

2021年8月