

《食品金属容器 双酚 A 迁移量的电化学测定法》行业标准编制说明

(征求意见稿)

标准起草工作组 2023-7

一、工作概况

1、任务来源

本项目是根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2021 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》，《食品金属容器 双酚 A 迁移量的电化学测定法》（计划号：2021-0840T-OB）被列入标准制定计划，主要起草单位：中国食品发酵工业研究院有限公司、义乌市易开盖实业公司等，计划应完成时间 2023 年。已提交延期申请。

2、行业及标准概况

由于经济快速的发展、食品进出口贸易的频繁，人们对食品安全日益重视，食品中双酚 A（BPA）的迁移量进行准确检测和有效控制成为当前的研究热点，发展快速、高灵敏度的检测方法显得愈来愈重要。目前，对 BPA 的检测方法主要有色谱法、光谱法、免疫测定法、电化学分析法等。液相色谱法对样品的提取和净化要求较高，待测样品需要经过固相萃取、液相微萃取等预处理。光谱分析法作为经典的分析方法，常用于检测水样中微量 BPA，主要有紫外分光光度法、荧光法和化学发光法。免疫分析法是基于一个或一类化合物作为抗原、利用抗体和抗原的特异性反应对待测物进行检测的方法。电化学分析通常使用电极作为转换元件，将目标分析物在特定电极表面发生电化学反应产生的电化学信号转化为电信号，通过电化学检测仪将电信号进行处理，最终在计算机终端进行显示。由于电化学分析检测具有容易自动化的优点以及电化学仪器设备价格相对低廉，所以以修饰电极为重点开发应用于 BPA 的快速、高灵敏检测广受研究人员关注。

目前新型薄壁金属容器广泛应用于食品包装行业中，涂料铁作为其原料之一备受关注。涂料是为了保护食品不与金属直接接触，以防止金属容器被其内容物腐蚀。在罐头的加工和储藏过程中，涂料中的化学污染物难免会向食品内容物中迁移，对人体健康造成潜在危害。双酚 A（BPA）是主要迁出物质之一，BPA 有

类似于雌性激素的作用，能干扰内分泌系统，降低免疫功能。目前，检测 BPA 的常用方法主要集中在色谱技术以及色谱联用技术，如气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱联用技术、液相色谱-质谱联用技术等，但上述方法不足之处是仪器对样品的提取和净化要求较高，样品预处理繁琐，所需色谱仪及检测器等设备昂贵。故本研究尝试开发操作简单、分析快速的电化学分析方法对微量 BPA 进行测定。

3、主要工作过程

(1) 起草（草案、论证）阶段

2021 年 8 月，项目立项后，金属制品分技术委员会秘书处开始筹建标准起草工作组，并进行了行业情况调研。2022 年 7 月，牵头单位及秘书处组织召开《食品金属容器 双酚 A 迁移量的电化学测定法》行业标准启动网络会议，会议就标准适用范围、制标难点以及工作分工进行了讨论，并初步形成标准制定工作方案：样品收集、基础数据测定、草案编写。

(3) 征求意见阶段

(4) 审查阶段

(5) 报批阶段

3、主要参加单位和工作组成员及其所作的工作等

本标准主要由 XXXXX 等生产企业、行业机构、科研院所共同负责起草。

主要成员：XX 等。

所做的工作：XX 任工作组组长，主持全面协调工作。XX 为本标准主要持笔人，负责本标准的起草、编写。XX 负责收集、分析国内外相关技术文献和资料，并对生产现状和发展情况进行了全面调研。XX 负责对各方面的意见及建议进行归纳、分析。

二、标准编制原则和主要内容

1、标准编制原则

本标准的制定符合产业发展的原则，本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则以及标准的目标、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性原则来进行本标准的制定工作。

本标准起草过程中，主要按 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标

准的结构和编写》进行编写。本标准制定过程中，主要参考了以下标准或文件：

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 31604.1 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则

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

2、标准主要内容的论据

本文件描述了采用电化学方法测定食品金属容器中双酚 A 迁移量的方法。

本文件适用于食品金属容器中双酚 A 迁移量的测定。

方法原理：

电化学分析通常使用电极作为转换元件，将目标分析物在特定电极表面发生电化学反应产生的电化学信号转化为电信号，通过电化学检测仪将电信号进行处理，最终在计算机终端进行显示。循环伏安法(Cyclic Voltammetry)是一种常用的电化学研究方法。该法控制电极电势以不同的速率，随时间以三角波形一次或多次反复扫描，电势范围是使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应，并记录电流-电势曲线。根据曲线形状可以判断电极反应的可逆程度，中间体、相界吸附或新相形成的可能性，以及偶联化学反应的性质等。

通过将双酚 A 在特定电极表面发生电化学反应产生的电化学信号转化为电信号，经过电化学检测仪对电信号进行处理，建立电流值与双酚 A 摩尔浓度间的关系，从而实现对双酚 A 的定量测定。

本标准规定了食品金属容器中双酚 A 迁移量的试验步骤与检验报告，为食品安全提供更加全面的保障。项目起草工作组查阅了食品金属容器中双酚 A 的测定的相关标准，未检索到国际相关标准。

三、主要试验（或验证）情况

本文件所规定的技术要求已在长期的生产实践中得到验证。因此标准技术内容合理、可行，具有较强的适用性。

采用实例测试的形式对该方法的重点部分进行诠释验证。

1、丝网印刷电极

传统电极的一个缺点就是稳定性差，丝网印刷电极可作为传统电极的替代品，用于环境，临床或农业食品领域的电化学分析。丝网印刷电极具有低成本、免维

护的一次性电极、每片电极之间具有高度重复性、多功能，可订制，满足多种研究需要、体积小等优点，使其成为质量控制、科学研究或电化学教学的理想工具。

丝网印刷电极一般包括印制电极的基片，基片上印有外部绝缘层和电极引线，同时基片上还印制有三个电极，分别为工作电极（WE）、参比电极（RE）以及辅助电极（AE），各电极与对应的引线相连，以此组成经典的电化学三电极体系。经过表面修饰，赋予碳电极不同的性质，使其适用于各种应用。如对丝网印刷的碳电极用电化学活性体和纳米材料等进行修饰，使其成为灵敏度高的检测器，实现对微量物质的精密测定。

本方法采用市售的商业化的丝网印刷电极构成三电极体系（Ag/AgCl/1nKCl），采用循环伏安法（Cyclic voltammetry）实现对双酚 A 迁移量的测定。

2、电化学测定方法的步骤

1) 电解液配制

根据三电极体系的参比电极要求，缓冲电解液采用以下方式进行配制：

甲液：取 3.5490 g Na_2HPO_4 和 37.275 g KCl ，用水溶至 500 mL；

乙液：取 2.9995 g NaH_2PO_4 和 37.275 g KCl ，用水溶至 500 mL；

将甲液和乙液等体积混合，并用氢氧化钠溶液（0.1 M）将溶液 pH 调至 7。

2) 双酚 A 标准储备液、使用液与标准工作液

采用逐级稀释的方法，进行配置，由于双酚 A 浓度过高会对电极造成“钝化”现象，因此不宜配置过高浓度的双酚 A 标准工作液，因此，建议配置低浓度的双酚 A 标准工作液。

3) 方法验证

将双酚 A 工作液滴在丝网印刷电极的工作区域，选择循环伏安(CV)模式，对双酚 A 工作液进行测定，取最大氧化峰对应的电流值。设置电位扫描范围为-0.1 V~ 1 V，电流扫描范围为-100 mA~100 mA，扫描速度为 50 mV/s，循环圈数为 1，每一圈记录的数据点数为 200。

采用札纳电化学工作站（Zennium Pro）测定的循环伏安曲线如图 1 所示。

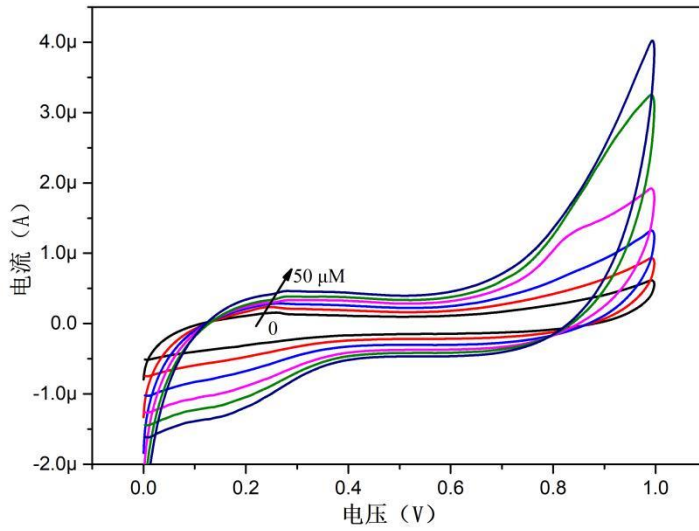


图 1 BPA 在丝网印刷电极上的循环伏安曲线（从上到下 BPA 浓度依次为 50 $\mu\text{mol/L}$ 、10 $\mu\text{mol/L}$ 、1 $\mu\text{mol/L}$ 、0.1 $\mu\text{mol/L}$ 、0.01 $\mu\text{mol/L}$ 和 0 $\mu\text{mol/L}$ ）

双酚 A 标准工作液的浓度为横坐标，以测定的氧化峰电流值作为纵坐标，绘制标准曲线。BPA 氧化峰电流与其浓度对数的线性关系如图 2 所示。

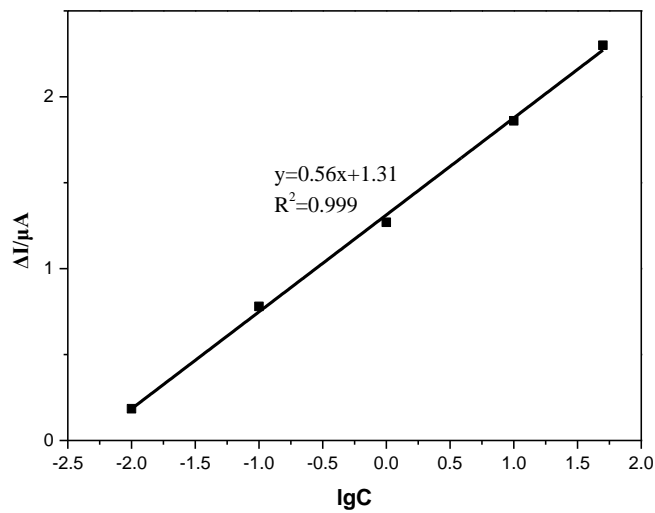


图 2 BPA 氧化峰电流与其浓度对数的线性关系图

采用万通电化学工作站(Metrohm Vionic)测定的循环伏安曲线如图 3 所示，BPA 氧化峰电流与其浓度对数的线性关系如图 4 所示。

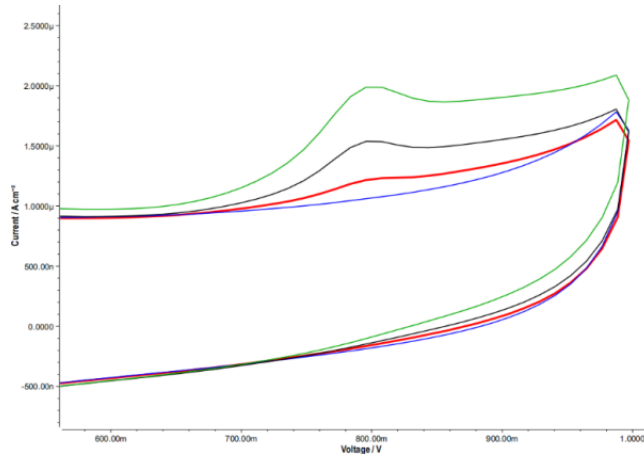


图 3 BPA 循环伏安曲线（从上到下 BPA 浓度依次为 1 μmol/L、0.1 μmol/L、0.01 μmol/L 和 0 μmol/L）

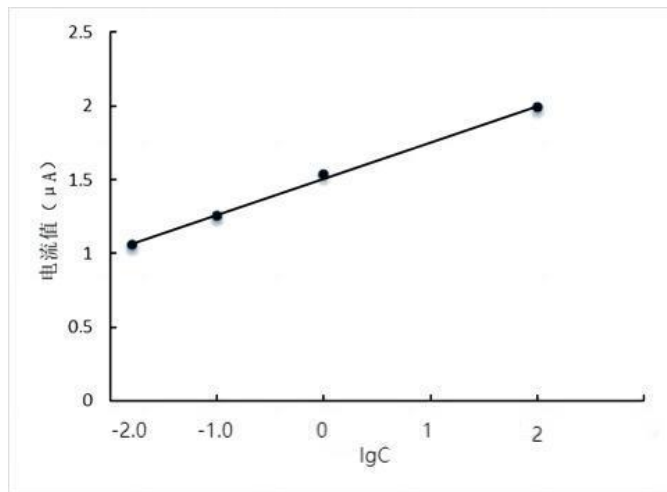


图 4 BPA 氧化峰电流与其浓度对数的线性关系图

取迁移试验后的试样溶液 5 mL，向其加入 95 mL 电解液，混匀，静置。通过电化学工作站测定试样迁移试验溶液的最大氧化峰的电流值。食品模拟物中双酚 A 的浓度按式（1）计算：

$$\rho = 10^{\frac{y-b}{a}} \times 20 \quad \dots\dots\dots\text{式 (1)}$$

式中：

- ρ ——食品模拟物中双酚 A 的浓度，单位为 μM ；
- y ——食品模拟物中双酚 A 的电流值，单位为 μA ；
- b ——标准工作曲线的截距；
- a ——标准工作曲线的斜率。

四、 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

由于电化学分析检测具有容易自动化的优点以及电化学仪器设备价格相对低廉，所以以修饰电极为重点开发应用于双酚 A 的快速、高灵敏检测广受研究人员关注。查阅相关标准，目前尚没有相对应的有国家标准或行业标准，本标准重点解决标准缺失问题，使双酚 A 的电化学检测技术有法可依，为市场监管也提供有力保障，同时该标准的制定对我司标准走出国门具有一定的现实意义，减少国外技术性贸易壁垒制约，对完善食品直接接触材料及制品标准体系及整个产业的发展具有重要意义，是我国食品直接接触材料及制品领域亟需制定的产品标准。

六、 与国际、国外对比情况

本标准没有采用国际标准。

本标准水平为国内领先水平。

七、 在标准体系表中的位置，与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、 标准性质的建议说明

建议本标准的性质为推荐性行业标准。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、 废止现行相关标准的建议

无。

十二、 其他应予说明的事项

申请延期：为确保标准的科学性和可操作性，开发和建立了相关试验方法，并对样品进行测试分析与普查，起草工作组召开多次标准专题研讨会，广泛征集行业专家意见并针对研究内容进行充分论证，因此标准制定周期延长至 2023 年 12 月。