团体标准《造纸化学品中丙烯酰胺含量的测定 液相色谱法》编制说明

一、任务来源及起草单位

1、任务来源、起草单位、起草人

丙烯酰胺（Acrylamide AM）是一种低分子量，高水溶性的取代烯烃，是合成聚丙烯酰胺的单体，广泛应用于造纸工业中。丙烯酰胺具有神经毒性、免疫毒性、消化系统毒性、生殖毒性和致癌性。因此 AM 的存在受到全社会的担忧和关注。

对于造纸和纸制品生产而言，聚丙烯酰胺是一种非常重要的化工原料，它在多种类型的造纸化学品都起到重要功能，如助留剂、干强剂、助滤剂等，在这些造纸化学品中聚丙烯酰胺往往起到功能组分的作用。但聚丙烯酰胺中往往会含有一定量的丙烯酰胺单体残留，纸制品中若含有丙烯酰胺，就会容易迁移到食品中，引发食品安全风险。我国的强制性国家标准GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中允许在食品接触用纸制品中将聚丙烯酰胺作为添加剂使用，但针对纸制品的丙烯酰胺迁移量给出了明确的限量要求：丙烯酰胺迁移量不得检出（检出限=0.01mg/kg）。如此低的迁移限量，表明使用的造纸化学品中丙烯酰胺单体残留量必须处于非常低的水平才有可能使得作为终产品的纸制品达到安全要求。因此严格控制造纸化学品中丙烯酰胺残留量对保证食品接触用纸的安全性具有重要意义。

到目前为止，国内外对于造纸化学品中丙烯酰胺的测试方法并没有官方检测标准，这对造纸化学品生产企业有效管控造纸化学品中丙烯酰胺的残留、以及造纸企业选择尽量低丙烯酰胺残留的造纸化学品原材料都带来巨大的挑战，也为检测机构对相关产品和原材料提供检测技术服务造成困难。因此亟需尽快建立造纸化学品中丙烯酰胺含量的检测方法标准，为造纸和造纸原材料生产企业做好各自的产品质量控制提供技术支持，确保食品接触用纸的安全性，保障消费者健康与安全。

受中国食品工业协会委托，结合多家国内知名纸制品及造纸化学品生产企业

的行业诉求，由广州海关技术中心联合多家国内知名纸制品及造纸化学品生产企业等多家单位共同参与了共同参与了《造纸化学品中丙烯酰胺含量的测定 液相色谱法》团体标准的起草工作。

本标准主要起草单位有：XXX、XXX、XXX。

本标准主要起草人有：XXX、XXX、XXX。

2、简要起草过程

根据《团体标准管理规定》的要求，起草工作组于 2024 年 5 月开始正式启动标准起草工作，期间收集整理了国内外相关法规、标准要求，并进行分析、研究确定标准制订的内容。2024 年 9 月基本确定标准内容，并开始建立相关方法，对检测方法参数进行了确认，确认内容包括：线性范围、检出限定量限的估算验证、正确度和精密度等一系列方法参数。就相关重大问题于 2024 年 5 月-2025 年 1 月期间多次召开专题讨论，咨询行业专家、企业意见。2025 年 3 月-2025 年 5 月期间面向多家测试机构进行方法验证、意见征求并修订，在此基础上形成了标准草案，2025 年 5 月 26 日至 2025 年 6 月 26 日定向征求行业意见。预计根据截至 2025 年 6 月 26 日收集到的意见对征求意见稿进一步修改，形成标准征求意见。2025 年 7 月进行专家评审，收到预审反馈意见，针对这些意见逐条进行修改回复，形成提交第二次专家评审的版本。

二、标准制订的基本原则和依据

国内外对丙烯酰胺的监管力度各不同，但都规定丙烯酰胺在食品接触材料中的最大使用量和限量。欧盟塑料法（EU 10/2011）及其修正案规定丙烯酰胺迁移量不得检出（DL=0.01 mg/kg）；瑞士 SR 817.023.21 法规规定丙烯酰胺迁移量不得检出（DL=0.01 mg/kg）；在南方共同市场 MERCOSUR/GMC/RES.N^{0} 02/12 规定丙烯酰胺迁移量不得检出（DL=0.01 mg/kg）；德国 BfR Recommendations on Food Contact Materials 中的 XXXVI Paper and Board for Food Contact 部分，对食品接触用纸和纸板中所用聚丙烯酰胺中的丙烯酰胺单体含量给出了限制性要求：丙烯酰胺单体不得超过 0.1%。而我国的强制性国家标准 GB 9685-2016《食品安

全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》规定了油墨、粘合剂、纸和纸板材料及其制品的丙烯酰胺迁移量不得检出（DL=0.01 mg/kg）。

目前，国外对于丙烯酰胺并没有提供相关检测方法；国内关于丙烯酰胺相关的检测方法标准主要有：GB 31604.18-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酰胺迁移量的测定》、GB/T 37859-2019《纸、纸板和纸制品 丙烯酰胺的测定》、GB/T 17514-2017《水处理剂 阴离子和非离子型聚丙烯酰胺》、GB/T 31246-2014《水处理剂 阳离子型聚丙烯酰胺的技术条件和试验方法》、GB/T 22312-2008《塑料 聚丙烯酰胺 残留丙烯酰胺含量测定方法》等。但这些标准要测试的造纸化学品在基质成分上尚有较大差异：纸和塑料的成分以植物纤维和塑料高聚物分子为主，无论是形态还是成分和造纸化学品都存在巨大差异；而对于助留剂、干强剂、湿强剂等造纸化学品而言，虽然聚丙烯酰胺可能是这些化学品中的功能性组分，但这些化学品中也可能除了含有聚丙烯酰胺之外，还额外加入了一些其他成分，因此以上列举的这些相关标准都不是完全适合于造纸化学品中丙烯酰胺含量的测定，需要重新建立检测方法标准。

有关法规：

序号	国家/地区	核心内容
1	欧盟	欧盟塑料法（EU 10/2011）及其修正案 丙烯酰胺迁移量：（DL=0.01 mg/kg）
2	瑞士	瑞士 SR 817.023.21 丙烯酰胺迁移量：（DL=0.01 mg/kg）
3	南方共同市场	南方共同市场 MERCOSUR/GMC/RES.N0 02/12 丙烯酰胺迁移量：（DL=0.01 mg/kg）
4	德国	德国 BfR Recommendations on Food Contact Materials 中的 XXXVI Paper and Board for Food Contact 食品接触用纸和纸板中丙烯酰胺单体含量：不得超过0.1%。

5	中国	GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中油墨、粘合剂、纸和纸板材料及其制品的丙烯酰胺迁移量：（DL=0.01 mg/kg）。

有关标准：

序号	分类	标准编号	标准名称
1	国内	GB 31604.18-2016	《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酰胺迁移量的测定》
2	国内	GB/T 37859-2019	《纸、纸板和纸制品 丙烯酰胺的测定》
3	国外	GB/T 17514-2017	《水处理剂 阴离子和非离子型聚丙烯酰胺》
4	国家	GB/T 31246-2014	《水处理剂 阳离子型聚丙烯酰胺的技术条件和试验方法》
5	国家	GB/T 22312-2008	《塑料 聚丙烯酰胺 残留丙烯酰胺含量测定方法》

三、方法概述

1．基本信息

本文件描述了造纸化学品中丙烯酰胺含量的测定方法。采用了必要的样品前处理和仪器方法进行含量分析，本方法适用于干强剂或纤维增强剂、纤维改性剂、助留剂、助滤剂、施胶剂、絮凝剂、胶乳等造纸化学品中丙烯酰胺含量的测定。

2. 方法原理

样品用水溶解、有机试剂沉淀，或用有机溶剂超声提取，过滤后用液相色谱法测定，峰面积外标法定量。

3．标准品及标准溶液配制

3.1 标准品

丙烯酰胺（C3H5NO，CAS 号：79-06-1）：纯度≥98%；或经国家认证并授

予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.2 标准溶液配制

3.2.1 丙烯酰胺标准储备液（1000 mg/L）：准确称取 0.05 g（精确至 0. 1 mg）丙烯酰胺标准品（3.1），用甲醇溶解后转移至 50 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于-20 ℃～-18 ℃下密闭保存，保存期为 6 个月。

3.2.2 丙烯酰胺标准中间液（100 mg/L）：准确移取 1 mL 丙烯酰胺标准储备液（3.2.1）于 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于-20 ℃～-18 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

3.2.3 丙烯酰胺标准中间液（10 mg/L）：准确移取 0.1 mL 丙烯酰胺标准储备液（3.2.1）于 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于-20 ℃～-18 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

3.3 丙烯酰胺标准工作液（0.2-10 mg/L）

取 6 个 10 mL 容量瓶，分别吸取丙烯酰胺标准中间液（3.2.3）0.2 mL、0.5 mL 和丙烯酰胺标准中间液（3.2.2）0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL，并用对应的空白基质定容至刻度，混匀。得到浓度为 0.2 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 的标准工作曲线。标准工作溶液应临用现配。注：氟离子标准工作溶液用于建立定量工作曲线。

四、方法的研制和实验条件的确定

本实验室用到带紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪，超声波发生器，感量分别为 0.01 g 和 0.1 mg 的分析天平，量程分别为 200 μL, 1.00 mL 和 10 mL 的移液器，0.45 μm 的尼龙微孔滤膜和转速≥10000 r/min 的高速离心机

1．样品处理

本研究收集了干强剂或纤维增强剂、纤维改性剂、助留剂、助滤剂、施胶剂、絮凝剂、胶乳等造纸化学品， 根据样品的状态、粘稠度、性质、成分及性能，对样品分类处理，处理情况如下：

1.1 对于干强剂，纤维增强剂、纤维改性剂等水溶性液体化学品：准确称取1

g(精确到0.1 g) 样品于50 mL比色管中，加入15 mL水（5.1.1）溶解样品，常温超声30 min后，取出，缓慢滴加乙腈（5.1.3）沉淀，边滴加边振荡，并用乙腈（5.1.3）定容到50 mL，常温超声30 min，静置1 h。取2 mL清液于离心管中，10000 r/min离心10 min，0.45 μm微孔滤膜过滤后，供测定用。

1.2 对于胶乳，施胶剂等水溶性液体化学品：准确称取1 g(精确到0.1g) 样品于50 mL比色管中，加入10 mL水（5.1.1）溶解样品，常温超声30 min后，取出，缓慢滴加乙腈（5.1.3）沉淀，边滴加边振荡，并用乙腈（5.1.3）定容到25 mL，常温超声30 min后，静置1 h。取2 mL清液于离心管中，10000 r/min离心10 min，0.45 μm微孔滤膜过滤后，供测定用。

1.3对于助留剂、助滤剂等非水溶液液体化学品：准确称取1 g (精确到0.1g) 样品于50 mL比色管中，加入10 mL甲醇（5.1.2）溶解样品，涡旋1 min，再缓慢滴加甲醇（5.1.2），边滴加边振荡，并用甲醇（5.1.2）定容到25 mL，常温超声60 min。取2 mL溶液于离心管中，10000 r/min离心10 min，0.45 μm微孔滤膜过滤后，供测定用。

1.4 对于固体颗粒等化学品：准确称取1 g (精确到0.1g)样品于50 mL比色管中，加入25 mL80%甲醇水（5.1.6）溶解样品，涡旋1 min，常温超声60 min。取2 mL溶液于离心管中，10000 r/min离心10 min，0.45 μm微孔滤膜过滤后，供测定用。

注1：如果样品在水或甲醇中无法溶解或者呈悬浊液状态（一般是非牛顿流体状态），可考虑更换其他溶剂进行溶解或提取。溶剂可选择：乙腈或丙酮。

注2：对于7.1.1和7.1.2中的沉淀剂乙腈，也可用其他沉淀效果较好的沉淀剂(如甲醇)代替。

注3：当10000 r/min转速下离心效果不佳、仍然有浑浊时，可将离心转速提升至15000 r/min或更高。

2. 空白样品的制备

不加样品，按1.1-1.4进行前处理。

3. 液相色谱参考条件

在前期起草过程中，经查阅相关标准和参考文献，色谱条件参考标准GB 31604.18-2016 《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酰胺迁移量

的测定》进行优化，参数如下：

1) 色谱柱：离子排斥色谱柱，250 mm×4.6 mm，5 μm，或等效柱。
2) 流动相流速：0.25 mL/min。
3) 进样量：20 μL。
4) 柱温箱温度：30 ℃
5) 流动相：A =100%， A为3.6 mmol/L 硫酸溶液（5.1.5）
6) 吸收波长：198 nm

4. 标准工作曲线

将标准系列工作液分别注入液相色谱中，测定丙烯酰胺的峰面积，以标准工作溶液中丙烯酰胺的浓度为横坐标，以丙烯酰胺的仪器响应值为纵坐标，绘制标准曲线。

按照所列测定条件测定标准工作溶液（5.3.4）和试样溶液（四-1）。在相同的试验条件下进行测定时，若试样溶液中待测物的色谱峰的保留时间与相应标准品的色谱峰的保留时间的偏差在±2.5%以内，则可认为试样溶液中存在丙烯酰胺。如图1所示，在1 mg/L浓度下丙烯酰胺溶液的出峰时间约为 27.425 min。

按照所列测定条件测定空白溶液（四-2）和试样溶液（四-1）。在相同的试验条件下进行测定，得到丙烯酰胺的峰面积。根据标准曲线计算得到试样溶液中丙烯酰胺的含量。

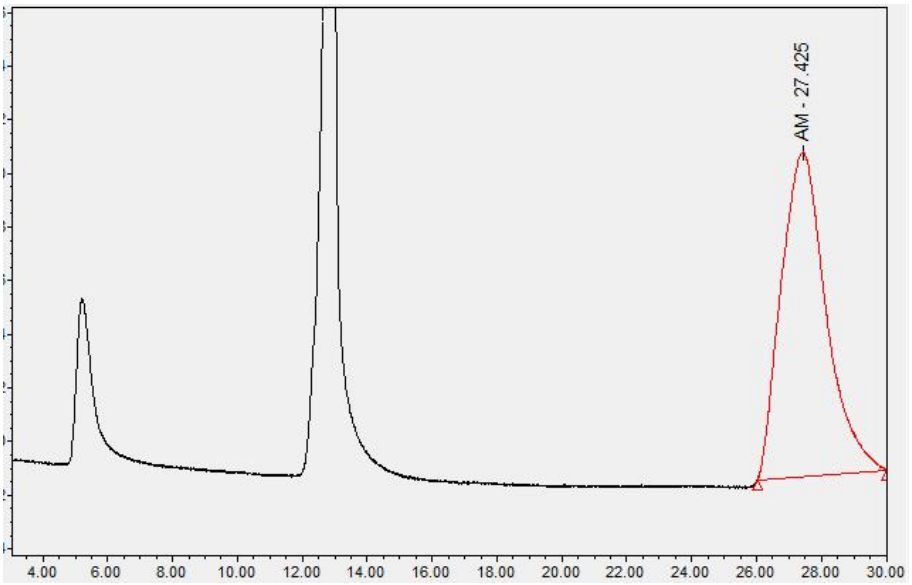

图1. 1 mg/L浓度下丙烯酰胺溶液的色谱图（保留时间：27.425 min）

按照所列优化后的测定条件，对3.3的标准工作溶液（0.2~10 mg/kg）进行检测，以标准工作液中目标化合物浓度为横坐标，以对应物质峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线，得到线性方程和相关系数。试验结果表明，其浓度与峰面积比值有良好的线性关系，线性方程及相关系数见表1。从表1中可以看出线性相关系数均大于0.995，能很好地满足测试工作的需要。

表1.不同模拟物的标准曲线

模拟液（基质）	浓度范围（mg/kg）	标准曲线	R^2
水：乙腈（V:V==3：7）	0.2-10	y=236000x-45400	R^2=0.999
甲醇	0.2-10	y=487000x-7050	R^2=0.999
水：甲醇（V:V==2：8）	0.2-10	y=767000x-18900	R^2=0.998

5. 方法检出限和方法定量限的验证

5.1 LOD、LOQ 的估算

参考国家标准《GB 31604.59-2023 食品安全国家标准 食品接触材料及制品化学分析方法验证通则》，将信号（S）与噪声（N）的比值为 3 时所对应的浓度作为估算检出限（LOD），以信号与噪声比值为 10 左右时所对应浓度为估算定量限（LOQ）。本方法检出限、定量限是根据检测的灵敏度而制定的。采用逐级稀释法，在空白基质的样品中准确添加一定量的混合标准溶液，配制不同目标物的浓度进行检出限和定量限的验证。当丙烯酰胺为 0.1 mg/kg 和 0.2 mg/kg 的标准样品上机分析。验证可得丙烯酰胺为 0.1 mg/kg 时目标物信噪比 S/N 均大于 3，迁移量为 0.2 mg/kg 时各目标物信噪比均大于 10。因此以 0.1 mg/L、0.2 mg/L 为仪器检出限和定量限，并按照样品称样量 1 g 和不同前处理的稀释倍数进行计算，检出限 LOD、定量限 LOQ 如下：

1) 对于干强剂，纤维增强剂、纤维改性剂等水溶液液体化学品，当取样量为 1g、定容到 50 ml 时，本标准对丙烯酰胺的检出限是 5 mg/kg，定量限是 15 mg/kg。
2) 对于胶乳，施胶剂等水溶液液体化学品，当取样量为 1g、定容到 25 ml 时，本标准对丙烯酰胺的检出限是 2.5 mg/kg，定量限是 7.5 mg/kg。

3) 对于助留剂、助滤剂等非水溶液液体化学品，当取样量为 1g、定容到 25 ml 时，本标准对丙烯酰胺的检出限是 2.5 mg/kg，定量限是 7.5 mg/kg。

4) 对于固体颗粒等化学品，当取样量为 1g、定容到 25 ml 时，本标准对丙烯酰胺的检出限是 2.5 mg/kg，定量限是 7.5 mg/kg。

5.2 LOD 和 LOQ 的测试验证

因无标准样品的提取液，因此选择相似材质的空白样品进行迁移试验，获取基质空白提取液。

检出限：向基质空白提取液中添加一定量的目标分析物，将信噪比为 3 的添加浓度作为估算检出限。获得预估检出限值后，制备 20 个基质空白提取液，分别添加估算检出限浓度的目标物，进行验证。

定量限：向基质空白提取液中添加一定量的目标分析物，将信噪比为 10 的添加浓度作为估算定量限。获得预估定量限值后，制备 6 个基质空白提取液，分别添加估算定量限浓度的目标物，进行验证。

经过试验确定本方法的目标物仪器检出限均为 0.1 mg/kg，选取典型造纸化学品（胶乳）中目标分析物的检出概率均为 100%。目标物仪器定量限确定为 0.2 mg/kg，经过数据统计，目标分析物的正确度和精密度满足要求。检测结果如表 2~表 3。

表 2　　丙烯酰胺检出限验证结果

基质	浓度（mg/kg）	检测结果（mg/kg）						
		1	2	3	4	5	6	7
胶乳	0.1	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12
		8	9	10	11	12	13	14
		0.10	0.10	0.12	0.10	0.12	0.12	0.12
		15	16	17	18	19	20	检出率/%
		0.11	0.12	0.12	0.10	0.11	0.11	100%

表 3　　丙烯酰胺定量限的正确度和精密度（*n*=6）

基质	测定值（mg/kg）						平均值（mg/kg）	回收率（%）	RSD（%）
	1	2	3	4	5	6			
胶乳	0.20	0.22	0.21	0.22	0.20	0.19	0.21	103	5.9

6. 正确度、精密度验证

在基质空白提取液中，加入丙烯酰胺的标准中间溶液，添加水平为最低浓度（0.2 mg/kg）、中间浓度（1 mg/kg）和高浓度（10 mg/kg），对于每一浓度，分别进行 6 次平行独立试验，并进行数据统计分析。回收率和精密度试验结果详见表 4。从表 4 的数据可以明显看出，本方法测定样品中加标回收率介于 98%-103%之间，相对标准偏差均低于 5.9%，表明本方法具有良好的回收率和精密度。

表 4　丙烯酰胺的回收率和精密度试验

样品基质	胶乳			添加水平（mg/kg）			0.2	
测试结果	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD（%）
（mg/kg）	0.20	0.22	0.21	0.22	0.20	0.19	0.21	5.9
回收率（%）	100	110	105	110	100	95.0	103	/

样品基质	胶乳			添加水平（mg/kg）			1	
测试结果	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD（%）
（mg/kg）	0.98	0.97	0.98	0.99	0.97	0.99	9.8	0.91
回收率（%）	98	97	98	99	97	99	98	/

样品基质	胶乳			添加水平（mg/kg）			10	
测试结果	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD（%）
（mg/kg）	9.99	9.95	10.1	10.2	10.1	10.2	10.1	1.0
回收率（%）	99.9	99.5	101	102	101	102	101	/

7.结果计算与评估

7.1 试样中丙烯酰胺的含量用公式（1）计算：

$$X = \frac{(C-C_0)\times V}{m} \quad \text{……（1）}$$

式中：

X——样品中丙烯酰胺的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——由标准工作曲线求得的样品溶液中丙烯酰胺的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c0——由标准工作曲线求得的方法空白溶液中丙烯酰胺的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样的实际称样质量，单位为克（g）。

结果至少保留两位有效数字。

7.2 精确度：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 20%。

8. 结论

综上所述，《造纸化学品中丙烯酰胺含量的测定 液相色谱法》覆盖范围广，操作简单、重复性好，且具有较好的准确度，其他技术指标等均符合要求，适合实际工作使用。