

食品器具、容器、包裝檢驗方法—金屬合金類(與食品直接接觸面為合成樹脂塗漆者)之檢驗(草案)

Methods of Test for Food Utensils, Containers and Packages- Test of Metal Alloy (the Direct Contact Surface Material with Food is Synthetic Resins)

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於與食品直接接觸面為合成樹脂塗漆之金屬合金類食品器具、容器、包裝之檢驗

2. 溶出試驗：

2.1. 蒸發殘渣之檢驗：

2.1.1. 檢驗方法：檢體經溶出後，溶出液蒸發後稱重之方法。

2.1.1.1. 裝置：

2.1.1.1.1. 水浴(Water bath)：溫差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以內者。

2.1.1.1.2. 烘箱(Oven)：附有自動溫度調節，其溫差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以內者。

2.1.1.2. 試藥：乙醇(95%)；氯仿及冰醋酸均採用試藥特級。

2.1.1.3. 器具及材料：

2.1.1.3.1. 蒸發皿：石英製或白金製。

2.1.1.4. 試劑之調製：

2.1.1.4.1. 4%醋酸溶液：

取冰醋酸40 mL，加水使成1000 mL。

2.1.1.4.2. 20%乙醇溶液：

取乙醇210 mL，加水使成1000 mL。

2.1.1.5. 檢液之調製：

檢體用水洗淨乾燥後，依表一所列用途別選擇溶出用溶劑，加入約容器80%容積量之預先加熱至規定溫度之溶出用溶劑，或以表面積每 cm^2 為單位，加入預先加熱至規定溫度之溶出用溶劑2 mL，用鋁箔(4%醋酸溶液作溶出用溶劑時，則用錶玻璃)覆蓋後，置於規定溫度之烘箱中，於規定時間後取出溶出液，供作檢液。

表一、蒸發殘渣溶出試驗之溶出條件

用途別	溶出用溶劑	溶出條件
模擬盛裝pH 5以上之食品	水	60°C，30分鐘 ^a
		95°C，30分鐘 ^b
模擬盛裝pH 5以下(含pH 5)	4%醋酸溶液	60°C，30分鐘 ^a

之食品		95°C，30分鐘 ^b
模擬盛裝含酒精成分之食品	20%乙醇溶液	60°C，30分鐘

^a食品製造加工或調理等過程中之使用溫度為100°C以下者。

^b食品製造加工或調理等過程中之使用溫度為100°C以上者。

2.1.1.6. 含量測定：

2.1.1.6.1. 蒸發殘渣：

精確量取檢液200~300 mL，置於預先在105°C乾燥至恆量之蒸發皿中，於水浴中蒸發至乾後，移入烘箱，於105°C乾燥2小時後，取出，移入乾燥器內，冷卻至室溫時迅速稱重，另取等量之相對溶出用溶劑同樣操作，作空白試驗，並依下列計算式求出溶出液中蒸發殘渣量(ppm)：

$$\text{溶出液中蒸發殘渣量(ppm)} = \frac{(a - b) \times 1000 \times V}{M \times 2 \times A}$$

a：檢液經乾燥後之重量(mg)

b：空白試驗之溶出用溶劑經乾燥後之重量(mg)

M：檢液之取量(mL)

V：溶出液體積(mL)

A：檢體與溶液接觸之面積(cm²)

2.1.1.6.2. 氯仿可溶物^(註)：

將2.1.1.6.1節水溶出檢液之蒸發殘留物加氯仿50 mL，加溫溶解後過濾，濾液置於預先在105°C乾燥至恆量之蒸發皿中，再將殘留物以每次氯仿25 mL洗滌兩次，加溫後過濾，洗液合併濾液，於水浴上蒸發至乾後，移入烘箱，於105°C乾燥2小時後，取出，移入乾燥器內，冷卻至室溫時迅速稱重。另取氯仿50 mL同樣操作，作空白試驗，並依下列計算式求出氯仿可溶物量(ppm)：

$$\text{氯仿可溶物量(ppm)} = \frac{(a - b) \times 1000 \times V}{M \times 2 \times A}$$

a：檢液氯仿可溶之殘渣重量(mg)

b：空白試驗之殘渣重量(mg)

M：檢液之取量(mL)

V：溶出液體積(mL)

A：檢體與溶液接觸之面積(cm^2)

註：水溶出檢液依2.1.1.6.1節操作之蒸發殘渣量超過30 ppm，則加作氣仿可溶物之測定。

2.2. 酚之檢驗：

2.2.1. 檢驗方法：檢體經溶出後，溶出液以比色分析之方法。

2.2.1.1. 裝置：

2.2.1.1.1. 分光光度計(Spectrophotometer)：應具有可見光波長者。

2.2.1.1.2. 烘箱(Oven)：附有自動溫度調節，其溫差在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以內者。

2.2.1.2. 試藥：酚、硼酸(boric acid)、4-胺基安替比林(4-aminoantipyrine)及鐵氰化鉀(potassium ferricyanide)均採用試藥特級；氫氧化鈉及氨水(25%)均採用試藥級。

2.2.1.3. 試劑之調製：

2.2.1.3.1. 1 N氫氧化鈉溶液：

稱取氫氧化鈉4 g，以水溶解使成100 mL。

2.2.1.3.2. 1 M硼酸溶液：

稱取硼酸6.2 g，以水溶解使成100 mL。

2.2.1.3.3. 硼酸緩衝溶液：

取1 N氫氧化鈉溶液與1 M硼酸溶液以9：10 (v/v)之比例混合均勻。

2.2.1.3.4. 4-胺基安替比林溶液：

稱取4-胺基安替比林1.36 g，以水溶解使成1000 mL。

2.2.1.3.5. 鐵氰化鉀溶液：

稱取鐵氰化鉀8.6 g，溶於適量水中，加氨水1.8 mL，再加水使成1000 mL。

2.2.1.4. 標準溶液之配製：

取酚約1 g，精確稱定，以水溶解並定容至100 mL，作為標準原液。臨用時取適量標準原液，以水稀釋至2~25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，供作標準溶液。

2.2.1.5. 檢液之調製：

檢體用水洗淨乾燥後，依表二所列溶出條件，加入約容器80%容積量之預先加熱至規定溫度之水，或以表面積每 cm^2 為單位，

加入預先加熱至規定溫度之水2 mL，用鋁箔覆蓋後，置於規定溫度之烘箱中，30分鐘後取出溶出液，供作檢液。

表二、酚溶出試驗之溶出條件

溶出條件	備註
60°C，30分鐘	食品製造加工或調理等過程中之使用溫度為100°C以下者
95°C，30分鐘	食品製造加工或調理等過程中之使用溫度為100°C以上者

2.2.1.6. 標準曲線之製作：

精確量取標準溶液各10 mL，分別置於50 mL容量瓶中，加入硼酸緩衝溶液3 mL，振搖混合後，加4-胺基安替比林溶液5 mL及鐵氰化鉀溶液2.5 mL，再加水定容至50 mL，充分混勻後，於室溫下放置10分鐘。另取水10 mL同樣操作，作空白試驗，以分光光度計於波長510 nm處，測定其吸光值，製作標準曲線。

2.2.1.7. 含量測定：

精確量取檢液10 mL，置於50 mL容量瓶中，加硼酸緩衝溶液3 mL，以下同2.2.1.6節操作。就檢液及標準溶液所得吸光值，依下列計算式求出溶出液中酚之含量(ppm)：

$$\text{溶出液中酚之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{2 \times A}$$

C：由標準曲線求得檢液中酚之濃度(μg/mL)

V：溶出液體積(mL)

A：檢體與溶液接觸之面積(cm²)

2.3. 甲醛之檢驗：

2.3.1. 檢驗方法：檢體經溶出後，溶出液以比色分析之方法。

2.3.1.1. 裝置：

2.3.1.1.1. 分光光度計(Spectrophotometer)：應具有可見光波長者。

2.3.1.1.2. 水蒸氣蒸餾裝置(Steam distiller)。

2.3.1.1.3. 水浴(Water bath)：溫差在± 1°C以內者。

2.3.1.1.4. 烘箱(Oven)：附有自動溫度調節，其溫差在± 1°C以內者。

2.3.1.2. 試藥：碘化鉀、碘、硫代硫酸鈉(sodium thiosulfate)、無水碳酸鈉、醋酸及甲醛溶液(約37%)均採用試藥特級；鹽酸、醋酸銨、乙醯丙酮(acetylacetone)、氫氧化鉀、硫酸、澱粉及磷酸(85%)均採用試藥級。

2.3.1.3. 器具及材料：

2.3.1.3.1. 容量瓶：100 mL、200 mL、1000 mL。

2.3.1.3.2. 滴定管：25 mL，褐色。

2.3.1.3.3. 玻璃栓試管：內徑1.5 cm。

2.3.1.4. 試劑之調製：

2.3.1.4.1. 0.1 N碘溶液：

稱取碘化鉀36 g，以水100 mL溶解，稱取碘14 g，迅速加入，溶解後，加鹽酸3滴，再加水使成1000 mL。

2.3.1.4.2. 1 N氫氧化鉀溶液：

稱取氫氧化鉀5.6 g，以水溶解使成100 mL。

2.3.1.4.3. 10%硫酸溶液：

取硫酸5.7 mL，徐徐加入水10 mL中，冷卻後再加水使成100 mL。

2.3.1.4.4. 0.1 N硫代硫酸鈉溶液：

精確稱取硫代硫酸鈉26 g及無水碳酸鈉0.2 g，以新煮沸冷卻之水溶解使成1000 mL。

2.3.1.4.5. 澱粉試液：

取澱粉1 g，加冷水10 mL研磨之，攪拌下徐徐加入沸水200 mL中，煮沸至形成稀薄透明液為止，放冷、靜置，使用時取上澄液，臨用時調製。

2.3.1.4.6. 乙醯丙酮溶液：

稱取醋酸銨150 g，溶於水，加醋酸3 mL及乙醯丙酮2 mL，再加水使成1000 mL，臨用時調製。

2.3.1.4.7. 20%磷酸溶液：

取磷酸23.5 mL，加水使成100 mL。

2.3.1.5. 標準溶液之配製：

取甲醛溶液約1 g，精確稱定，置於含有水5 mL之100 mL容量瓶中，以水溶解並定容。精確量取10 mL，加0.1 N碘溶液50 mL及1 N氫氧化鉀溶液20 mL，混合均勻，於室溫下放置15分鐘後，加入10%硫酸溶液15 mL，以0.1 N硫代硫酸鈉溶液滴定(以澱粉試液為指示劑)。另取水10 mL同樣操作，作空白試驗，並依下列計算式求出甲醛溶液中甲醛之含量(%)：

$$\text{甲醛含量C (\%)} = \frac{1.501 \times (V_0 - V) \times f}{W}$$

V：0.1 N硫代硫酸鈉溶液之滴定量(mL)

V₀：空白試驗0.1 N硫代硫酸鈉溶液之滴定量(mL)

f：0.1N硫代硫酸鈉溶液之力價

W：甲醛溶液稱取量(g)

精確稱取甲醛溶液200/C g，以水溶解並定容至100 mL(相當於甲醛20000 μg/mL)，再以水稀釋至0.5~8 μg/mL，供作標準溶液。

2.3.1.6. 檢液之調製：

檢體用水洗淨乾燥後，依表三所列溶出條件，加入約容器80%容積量之預先加熱至規定溫度之水，或以表面積每cm²為單位，加入預先加熱至規定溫度之水2 mL，用鋁箔覆蓋後，置於規定溫度之烘箱中，30分鐘後取出溶出液，精確量取溶出液25 mL於蒸餾瓶中，加20%磷酸溶液1 mL，進行水蒸氣蒸餾，其冷卻管末端須浸入盛有水5~10 mL之200 mL容量瓶液面下，蒸餾至餾出液約190 mL，再加水定容至200 mL，供作檢液。

表三、甲醛溶出試驗之溶出條件

溶出條件	備註
60°C，30分鐘	食品製造加工或調理等過程中之使用溫度為100°C以下者
95°C，30分鐘	食品製造加工或調理等過程中之使用溫度為100°C以上者

2.3.1.7. 標準曲線之製作：

精確量取甲醛標準溶液各5 mL，分別置於玻璃栓試管中，加乙醯丙酮溶液5 mL，振搖後，於沸水浴中加熱10分鐘。另取水10 mL同樣操作，作空白試驗，以分光光度計在波長415 nm處測定其吸光值，製作標準曲線。

2.3.1.8. 含量測定：

精確量取檢液5 mL，置於玻璃栓試管中，加乙醯丙酮溶液5 mL，以下同2.3.1.7節操作。就檢液及標準溶液所得吸光值，依下列計算式求出溶出液中甲醛之含量(ppm)：

$$\text{溶出液中甲醛之含量(ppm)} = \frac{C \times 8 \times V}{2 \times A}$$

C：由標準曲線求得檢液中甲醛之濃度(μg/mL)

V：溶出液體積(mL)

A：檢體與溶液接觸之面積(cm²)

2.4. 環氧氯丙烷單體之檢驗：

2.4.1. 檢驗方法：檢體經溶出後，以氣相層析質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)分析之方法。

2.4.1.1. 裝置：

2.4.1.1.1. 氣相層析質譜儀：

2.4.1.1.1.1. 離子源：電子游離(electron ionization, EI)。

2.4.1.1.1.2. 層析管：DB-624毛細管，1.4 μm，內徑0.25 mm × 30 m，或同級品。

2.4.1.1.2. 烘箱(Oven)：附有自動溫度調節，其溫差在±1°C以內者。

2.4.1.2. 試藥：正戊烷採用試藥特級；環氧氯丙烷(epichlorohydrin)對照用標準品。

2.4.1.3. 標準溶液之配製：

取環氧氯丙烷對照用標準品約1 g，精確稱定，以正戊烷溶解並定容至100 mL，作為標準原液。臨用時取適量標準原液，以正戊烷稀釋至0.1~5 μg/mL，供作標準溶液。

2.4.1.4. 檢液之調製：

檢體用水洗淨乾燥後，加入約容器80%容積量之正戊烷，或以表面積每cm²為單位，加入正戊烷2 mL，用鋁箔覆蓋後，置於25°C烘箱中，1小時後取出溶出液，供作檢液。

2.4.1.5. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各1 μL，分別注入氣相層析質譜儀中，依下列條件進行分析。就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及選擇離子偵測相對離子強度^(註1)鑑別之，並依下列計算式求出溶出液中環氧氯丙烷單體之含量(ppm)：

$$\text{溶出液中環氧氯丙烷單體之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{2 \times A}$$

C：由標準曲線求得檢液中環氧氯丙烷單體之濃度(μg/mL)

V：溶出液體積(mL)

A：檢體與溶液接觸之面積(cm²)

氣相層析質譜測定條件^(註2)：

層析管：DB-624毛細管，1.4 μm，內徑0.25 mm × 30 m。

層析管溫度：初溫：40°C，1 min；
升溫速率：8°C/min；
中溫：70°C，1 min；
升溫速率：30°C/min；
終溫：250°C，2 min。

移動相流速：氦氣，1 mL/min。

注入器溫度：230°C。

介面溫度：220°C。

離子源溫度：230°C。

離子化模式：EI，70 eV。

注入模式：分流(split)，1：1。

偵測模式：選擇離子偵測(selected ion monitoring, SIM)，偵測離子如下表：

分析物	定量離子(m/z)	定性離子(m/z)
環氧氯丙烷單體	57	62、49

註：1. 相對離子強度由定性離子與定量離子之波峰面積相除而得(≤ 100%)，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 10
> 20~50	± 15
> 10~20	± 20
≤ 10	± 50

2. 上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

2.5. 氯乙烯單體之檢驗：

2.5.1. 檢驗方法：檢體經溶出後，以氣相層析質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)分析之方法。

2.5.1.1. 裝置：

2.5.1.1.1. 氣相層析質譜儀：

2.5.1.1.1.1. 離子源：電子游離(electron ionization, EI)。

2.5.1.1.1.2. 層析管：DB-624毛細管，1.4 μm，內徑0.25 mm × 30 m，或同級品。

2.5.1.2. 試藥：乙醇(99.5%以上)採用氣相層析級；氯乙烯(vinyl chloride)

對照用標準品(50 µg/mL in ethanol)。

2.5.1.3. 標準溶液之配製：

精確量取適量氯乙烯對照用標準品，以預冷至5°C以下之乙醇稀釋至0.01~0.2 µg/mL，供作標準溶液，新鮮配製並冷凍保存。

2.5.1.4. 檢液之調製：

檢體用水洗淨乾燥後，加入約容器80%容積量之預冷至5°C以下之乙醇，或以表面積每cm²為單位，加入預冷至5°C以下之乙醇2 mL，用鋁箔覆蓋後，置於5°C以下，24小時後取出溶出液，供作檢液。

2.5.1.5. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各1 µL，分別注入氣相層析質譜儀中，依下列條件進行分析。就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及選擇離子偵測相對離子強度^(註1)鑑別之，並由下列計算式求出溶出液中氯乙烯單體之含量(ppm)：

$$\text{溶出液中氯乙烯單體之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{2 \times A}$$

C：由標準曲線求得檢液中氯乙烯單體之濃度(µg/mL)

V：溶出液體積(mL)

A：檢體與溶液接觸之面積(cm²)

氣相層析質譜測定條件^(註2)：

層析管：DB-624毛細管，1.4 µm，內徑0.25 mm × 30 m。

層析管溫度：初溫：35°C，1 min；

升溫速率：7°C/min；

中溫：70°C，0 min；

升溫速率：60°C/min；

終溫：250°C，1 min。

移動相流速：氦氣，1 mL/min。

注入器溫度：220°C。

介面溫度：230°C。

離子源溫度：250°C。

離子化模式：EI，70 eV。

注入模式：分流(split)，1：1。

偵測模式：選擇離子偵測(selected ion monitoring, SIM)，偵測

離子如下表：

分析物	定量離子(m/z)	定性離子(m/z)
氯乙烯單體	62	64、63

註：1. 相對離子強度由定性離子與定量離子之波峰面積相除而得($\leq 100\%$)，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 10
$> 20\sim 50$	± 15
$> 10\sim 20$	± 20
≤ 10	± 50

2. 上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

附註：本檢驗方法之定量極限，酚為2 ppm，甲醛為4 ppm，環氧氯丙烷單體為0.1 ppm，氯乙烯單體為0.01 ppm。

參考文獻：

日本藥學會。2015。日本衛生試驗法·注解。金原出版株式會社。東京，日本。