



中华人民共和国国家标准

GB 31604.30—2016

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定

2016-10-19 发布

2017-04-19 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》和 SN/T 2037—2007《与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定 气相色谱-质谱联用法》。

本标准与 GB/T 21928—2008 和 SN/T 2037—2007 相比,主要变化如下:

- 修改了标准的名称“食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定”;
- 修改了适用范围;
- 修改了测定方法;
- 修改了检出限。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定方法。

本标准适用于食品塑料包装材料及制品中邻苯二甲酸酯类物质的测定以及食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类物质迁移量的测定。

邻苯二甲酸酯的测定

2 原理

食品塑料包装材料及制品经粉碎后,用正己烷超声提取,提取液经过滤后,采用气相色谱-质谱联用法测定。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM),以保留时间和碎片的丰度比定性,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯(或分析纯再进行重蒸馏)。水为采用全玻璃装置进行重蒸馏的水,且储存于玻璃容器中。

3.1 试剂

3.1.1 正己烷(C_6H_{14})。

3.1.2 丙酮(CH_3COCH_3)。

3.2 邻苯二甲酸酯标准品

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP);纯度 $>95.0\%$ 。

3.3 标准溶液的配制

3.3.1 18种邻苯二甲酸酯标准储备液($1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):分别准确称取18种邻苯二甲酸酯标准品25 mg,用正己烷溶解并准确定容至25 mL,于4℃冰箱中避光保存。

3.3.2 17种邻苯二甲酸酯标准使用液($10\ \mu\text{g}/\text{mL}$):准确移取除邻苯二甲酸二异壬酯外17种邻苯二甲

酸酯标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1 mL至100 mL容量瓶中,加入正己烷定容至100 mL,于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。

3.3.3 邻苯二甲酸二异壬酯标准使用液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确移取邻苯二甲酸二异壬酯标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)10 mL至100 mL容量瓶中,加入正己烷定容至100 mL,于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。

3.3.4 邻苯二甲酸酯系列标准工作溶液:准确移取适量邻苯二甲酸酯标准使用液,用正己烷配制浓度为0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L的17种邻苯二甲酸酯类物质的混合标准使用液和浓度为0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L的邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)单标使用液。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

4.2 分析天平:感量0.000 1 g和0.01g。

4.3 超声波发生器。

4.4 玻璃器皿。

注:所用玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗3次,丙酮浸泡1 h,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤2 h,冷却至室温备用。

5 分析步骤

5.1 试样制备

取5 g典型样品,将试样(不含保鲜膜)剪碎至单个碎片直径 ≤ 0.2 cm,保鲜膜碎片直径 ≤ 0.3 cm,混合均匀,准确称取0.2 g~0.5 g试样(精确至0.000 1 g)于具塞三角瓶中,加入20 mL正己烷,超声提取30 min后过滤,残渣再用20 mL正己烷重复提取1次,合并滤液于50 mL容量瓶中,用正己烷定容至刻度,再视试样中邻苯二甲酸酯含量作相应的稀释,混匀后过0.45 μm 有机相玻璃滤膜,进气相色谱-质谱仪分析。

5.2 空白试验

试验中使用的试剂按5.1处理,进行GC-MS分析。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱:5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱或性能类似的分析柱,规格为:柱长30.0 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 μm ;
- 进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;
- 升温程序:初始柱温60 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,再以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至250 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至290 $^{\circ}\text{C}$,保持7.5 min;
- 载气:氦气(纯度 $> 99.999\%$),流速:1 mL/min;
- 进样方式:不分流进样;
- 进样量:1 μL 。

5.3.2 质谱参考条件

- 色谱与质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;

- b) 离子源温度:230 ℃;
- c) 电离方式:电子轰击电离源(EI);
- d) 监测方式:选择离子扫描模式(SIM),监测离子参见附录 B;
- e) 电离能量:70 eV;
- f) 溶剂延迟:7 min。

5.4 标准曲线的制作

将系列标准工作液分别注入气相色谱-质谱仪中,测定相应的邻苯二甲酸酯化合物的定量离子的峰面积,以标准工作液的浓度为横坐标,以各邻苯二甲酸酯化合物的定量离子的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

5.5 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱仪中,得到各邻苯二甲酸酯化合物的定量离子的峰面积,根据标准曲线得到待测液中各邻苯二甲酸酯化合物的浓度。

5.6 定性

试样待测液和标准品的选择离子在相同保留时间处($\pm 0.5\%$)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度比与标准品相比应符合表 1,可定性确证目标分析物。各邻苯二甲酸酯类化合物的保留时间、定性离子和定量离子见附录 B。各邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录 C。

表 1 离子相对丰度比最大允许偏差

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
允许的最大偏差 %	± 10	± 15	± 20	± 50

6 分析结果的表述

试样中邻苯二甲酸酯化合物的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times k}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中某种邻苯二甲酸酯含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_i ——试样萃取液中某种邻苯二甲酸酯峰面积对应的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——空白试样中某种邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

k ——稀释倍数;

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

7 精密度

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算术平均值的 20%。

8 其他

本方法邻苯二甲酸二异壬酯定量限为 50.0 mg/kg;其余 17 种邻苯二甲酸酯的定量限为 5.00 mg/kg。

迁移量的测定

9 原理

食品塑料包装材料及制品采用食品模拟物浸泡,增塑剂迁移到浸泡液中,取一定量模拟物浸泡液进行浓缩,正己烷溶解后离心,上清液经气相色谱-质谱测定,在一定浓度范围内,可以对样品中的增塑剂迁移量进行外标法定量检测并确证。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯(或分析纯试剂再进行重蒸馏)。水为采用全玻璃装置进行重蒸馏的水,且储存于玻璃容器中。

10.1 试剂

10.1.1 正己烷(C_6H_{14})。

10.1.2 无水乙醇(C_2H_5OH)。

10.1.3 乙酸(CH_3COOH)。

10.1.4 配制酸性、酒精类食品模拟物所需试剂:按 GB 31604.1 的规定。

10.1.5 异辛烷:油基食品模拟物。

10.2 标准品

18 种邻苯二甲酸酯标准品,同 3.2。

10.3 标准溶液的配制

10.3.1 标准储备液:同 3.3.1。

10.3.2 17 种邻苯二甲酸酯标准使用液:同 3.3.2。

10.3.3 邻苯二甲酸二异壬酯标准使用液:同 3.3.3。

10.3.4 邻苯二甲酸酯标准系列工作溶液:准确移取适量邻苯二甲酸酯标准使用液,用正己烷配制浓度为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、3.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L 的 17 种邻苯二甲酸酯类物质的混合标准使用液和浓度为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、3.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)单标待用。

11 仪器和设备

- 11.1 气相色谱-质谱联用仪:带电子轰击源(EI)。
- 11.2 离心机。
- 11.3 振荡器。
- 11.4 固相萃取装置。
- 11.5 恒温烘箱。
- 11.6 低温培养箱。
- 11.7 离心管:10 mL。
- 11.8 容量瓶:10 mL。
- 11.9 玻璃器皿。

注:所用玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗3次,丙酮浸泡1 h,在200℃下烘烤2 h,冷却至室温备用。

12 分析步骤

12.1 食品模拟物试液的制备

按照 GB 5009.156 及 GB 31604.1 的要求,对样品进行迁移试验,得到食品模拟物试液。

12.2 浸泡液的处理

将浸泡液放置至室温,对于异辛烷和95%乙醇水溶液($\geq 50\%$ 酒精类食品)模拟物浸泡液,准确取 $10\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 浸泡液于梨形蒸馏瓶中,在45℃水浴中减压旋转蒸发至近干后挥干,加入1 mL正己烷溶解,涡旋振荡3 min,4 000 r/min离心5 min,收集上清液供仪器检测。

对于其他模拟物浸泡液(包括水基、酸性食品、 $< 50\%$ 酒精类食品模拟物),量取 $10\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 模拟物浸泡液于25 mL离心管中,加入4 mL正己烷,振荡提取10 min,4 000 r/min转速下离心5 min,取出上层正己烷层,再重复提取两次,合并正己烷相于梨形蒸馏瓶中,在45℃水浴中减压旋转蒸发至近干后挥干,加入1 mL正己烷溶解,涡旋振荡3 min,4 000 r/min离心5 min,收集上清液供仪器检测。

样液可根据具体情况进行稀释,使其测定值在标准曲线的线性范围内。

12.3 空白实验

试验中使用的试剂按12.2处理,进行GC-MS分析。

12.4 仪器参考条件

同5.3。

12.5 标准曲线的制作

同5.4。

12.6 试样溶液的测定

同5.5。

12.7 定性

同 5.6。

13 分析结果的表述

13.1 食品模拟物中邻苯二甲酸酯化合物浓度的计算

食品模拟物中邻苯二甲酸酯化合物的含量按式(2)计算：

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times k}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X_i ——食品模拟物试液中某种邻苯二甲酸酯含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
- ρ_i ——试样萃取液中某种邻苯二甲酸酯峰面积对应的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- ρ_0 ——空白试样中某种邻苯二甲酸酯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- V ——试样定容体积,单位为毫升(mL)；
- k ——稀释倍数；
- m ——食品模拟物试液质量,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

13.2 邻苯二甲酸酯迁移量的计算

由 13.1 得到的试样溶液中某种邻苯二甲酸酯浓度,按 GB 5009.156 进行迁移量的计算,得到食品模拟物及制品中某种邻苯二甲酸酯的迁移量。结果保留三位有效数字。

14 精密度

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算术平均值的 15%。

15 其他

本方法对水基、酸性食品、酒精类食品模拟物中邻苯二甲酸二烯丙酯的定量限为 0.01 mg/kg,其余邻苯二甲酸酯类化合物的定量限为 0.1 mg/kg。

附录 A

18种常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂信息

18种常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂名称、缩写、CAS号、分子式、纯度见表A.1。

表 A.1 18种常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂信息

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	纯度/%
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	99.5
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	99.0
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	Diallyl phthalate	DAP	131-17-9	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	97.0
4	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	99.0
5	邻苯二甲酸二正丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	99.0
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	94.0
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	BMPP	146-50-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	98.0
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	99.5
9	邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	99.2
10	邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	99.0
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	97.0
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	98.5
13	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	99.5
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	99.0
15	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	99.5
16	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	97.5
17	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl ortho-phthalate	DINP	28553-12-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	98.5
18	邻苯二甲酸二壬酯	Dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	99.5

附录 B

邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

18 种邻苯二甲酸酯的保留时间、定性和定量离子参数见表 B.1。

表 B.1 邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

序号	化合物名称	保留时间/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.66	163,77,194,133	163
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.51	149,177,105,222	149
3	邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	9.73	41,132,149,189	149
4	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.21	149,223,104,167	149
5	邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	10.93	149,223,205,104	149
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	11.25	59,149,104,176	149
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	11.97	149,167,85,251	149
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	12.29	72,149,104,193	149
9	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	12.65	149,237,219,104	149
10	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	14.73	149,251,104,233	149
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	14.88	149,91,206,104	149
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	16.30	149,101,85,193	149
13	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	16.95	149,167,249,104	149
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	17.19	149,167,279,113	149
15	邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	17.31	225,77,104,153	225
16	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	18.5~21.5	127,149,167,293	149
17	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	19.55	149,279,104,261	149
18	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	22.03	149,293,167,275	149

附录 C

邻苯二甲酸酯标准样溶液气相质谱总离子流色谱图

17 种邻苯二甲酸酯化合物标准溶液气相色谱-质谱总离子流色谱图(0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)见图 C.1。

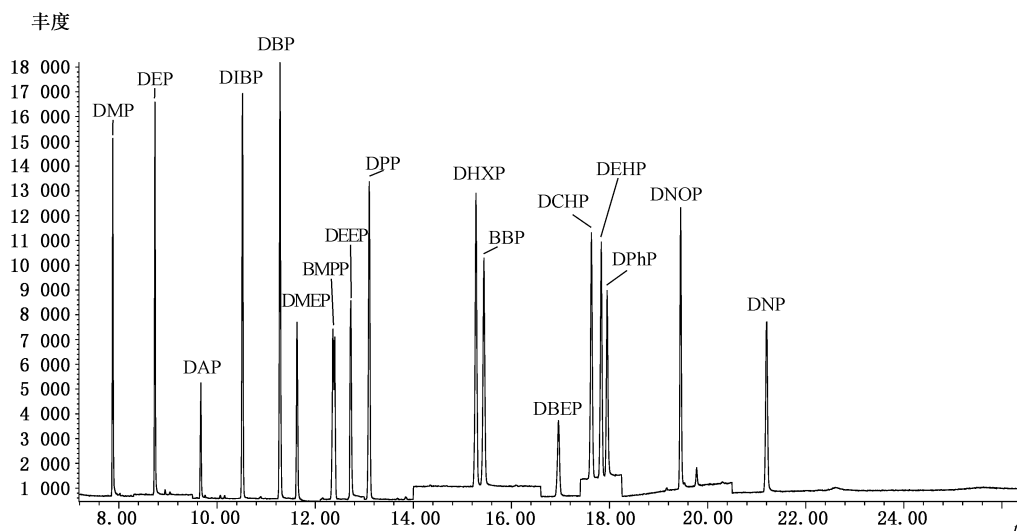


图 C.1 17 种邻苯二甲酸酯化合物标准溶液气相色谱-质谱总离子流色谱图(TIC)(0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准溶液气相色谱-质谱总离子流图(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)见图 C.2。

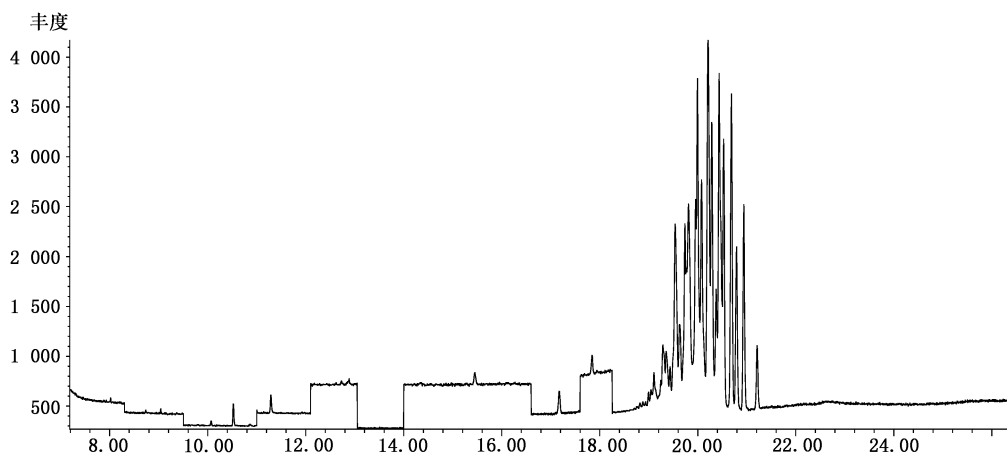


图 C.2 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准溶液气相色谱-质谱总离子流色谱图(TIC)(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

