



中华人民共和国国家标准

GB 31604.53—2022

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 5-亚乙基-2-降冰片烯迁移量的测定

2022-06-30 发布

2022-12-30 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

5-亚乙基-2-降冰片烯迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中 5-亚乙基-2-降冰片烯迁移量的测定方法。

本标准适用于塑料、橡胶、涂层类食品接触材料及制品中 5-亚乙基-2-降冰片烯迁移量的测定。

2 原理

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的规定进行迁移试验后,对 4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇和橄榄油食品模拟物中的 5-亚乙基-2-降冰片烯采用顶空进样,对化学替代溶剂 95%(体积分数)乙醇和异辛烷采用液体进样,气相色谱-质谱法测定,峰面积外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 冰乙酸($C_2H_4O_2$)。

3.1.2 无水乙醇(C_2H_6O)。

3.1.3 异辛烷(C_8H_{18})。

3.1.4 橄榄油:须符合 GB 5009.156 中附录 A 的要求。

3.1.5 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

3.1.6 四氢呋喃(C_4H_8O):色谱纯。

3.2 试剂配制

酸性、含乙醇食品模拟物:按照 GB 5009.156 的规定配制。

3.3 标准品

5-亚乙基-2-降冰片烯(C_9H_{12} ,CAS 号:16219-75-3):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 5-亚乙基-2-降冰片烯标准储备溶液(1 000 mg/L)

准确称取 5-亚乙基-2-降冰片烯标准品 25 mg(精确到 0.1 mg),用正己烷溶解后转移至 25 mL 棕色

容量瓶中,并用正己烷定容至刻度,混匀。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于0℃~4℃下避光保存,保存期3个月。

3.4.2 5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液(100 mg/L)

吸取5-亚乙基-2-降冰片烯标准储备溶液(1 000 mg/L)2.50 mL于25 mL棕色容量瓶中,加正己烷定容至刻度,混匀。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于0℃~4℃下避光保存,保存期3个月。

3.4.3 5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液 A

分别吸取5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液(100 mg/L)0.15 mL、0.30 mL、0.50 mL、1.50 mL和3.00 mL于5 mL容量瓶中,用四氢呋喃定容并摇匀。此时系列标准中间溶液浓度分别相当于3.0 mg/L、6.0 mg/L、10 mg/L、30 mg/L和60 mg/L。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于0℃~4℃下避光保存,保存期1个月。

3.4.4 5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液 B

分别吸取5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液(100 mg/L)0.15 mL、0.30 mL、0.50 mL、1.50 mL和3.00 mL于5 mL容量瓶中,用正己烷定容并摇匀。此时系列标准中间溶液浓度分别相当于3.0 mg/L、6.0 mg/L、10 mg/L、30 mg/L和60 mg/L。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于0℃~4℃下避光保存,保存期1个月。

3.4.5 酸性和含乙醇食品模拟物标准工作溶液

分别在5只顶空瓶内加入5 mL不含5-亚乙基-2-降冰片烯的食品模拟物,再依次加入0.050 mL 5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液 A,立即加盖密封,振荡摇匀。此时标准工作溶液浓度分别为0.030 mg/L、0.060 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.60 mg/L。采用此方式分别配制酸性、含乙醇食品模拟物的系列标准工作溶液。临用前现配。

3.4.6 含油脂食品模拟物标准工作溶液

分别在5只顶空瓶加入5 g不含5-亚乙基-2-降冰片烯的橄榄油,再依次加入0.050 mL 5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液 B,立即加盖密封,振荡摇匀。此时标准工作溶液浓度分别为0.030 mg/kg、0.060 mg/kg、0.10 mg/kg、0.30 mg/kg、0.60 mg/kg。临用前现配。

3.4.7 化学替代溶剂标准工作溶液

分别移取0.050 mL 5-亚乙基-2-降冰片烯标准中间溶液 B至5 mL容量瓶中,加入化学替代溶剂定容并摇匀。此时标准工作溶液浓度分别为0.030 mg/L、0.060 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.60 mg/L。采用此方式分别配制95%(体积分数)乙醇和异辛烷的系列标准工作溶液。临用前现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱仪:配EI源,带顶空进样器和液体进样器。

4.2 分析天平:感量0.1 mg。

4.3 移液器:0.2 mL、1 mL和5 mL。

4.4 尼龙微孔滤膜:孔径0.45 μm。

5 分析步骤

5.1 样品的制备

5.1.1 迁移试验

食品模拟物及温度、时间、面积/体积比、浸泡方式等迁移试验条件的选择按照 GB 31406.1 和 GB 5009.156 的规定。迁移试验所得浸泡液如不能立即测试,应置于 0 °C~4 °C 下避光保存。若进行下一步试验,应将浸泡液恢复至室温后使用。

5.1.2 迁移试验所得浸泡液前处理

5.1.2.1 酸性和含乙醇食品模拟物浸泡液

准确吸取迁移试验后得的酸性和含乙醇食品模拟物浸泡液 5 mL 于 20 mL 顶空瓶中,立即加盖密封,待测。

5.1.2.2 含油脂食品模拟物浸泡液

准确称取迁移试验后得到的含油脂食品模拟物浸泡液 5 g 于 20 mL 顶空瓶中,立即加盖密封,待测。

5.1.2.3 化学替代溶剂浸泡液

吸取迁移试验后得到的化学替代溶剂浸泡液约 1 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤至进样小瓶中,立即加盖密封,待测。

5.1.3 空白试验

未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物及化学替代溶剂,分别按 5.1.2.1~5.1.2.3 进行处理,得到空白试液。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 适用于酸性、含乙醇和含油脂食品模拟物的仪器参考条件

5.2.1.1 顶空进样器参考条件(适用于酸性、含乙醇食品模拟物)

- a) 平衡温度:90 °C。
- b) 平衡时间:30 min。
- c) 定量环温度:110 °C。
- d) 传输线温度:120 °C。

5.2.1.2 顶空进样器参考条件(适用于含油脂食品模拟物)

- a) 平衡温度:145 °C。
- b) 平衡时间:60 min。
- c) 定量环温度:150 °C。
- d) 传输线温度:160 °C。

5.2.1.3 气相色谱-质谱仪测定参考条件

- a) 色谱柱:5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,或相当者。
- b) 程序升温:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。
- c) 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- d) 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- e) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ 。
- f) 四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$ 。
- g) 载气:He(纯度 $\geq 99.999\%$),1 mL/min,恒流模式。
- h) 进样量:1 mL。
- i) 进样方式:分流进样,分流比 5:1[针对 4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇和 20%(体积分数)乙醇]或 2:1[针对 50%(体积分数)乙醇和橄榄油]。
- j) 电离方式:电子轰击电离源(EI)。
- k) 溶剂延迟:4 min。
- l) 质谱仪扫描方式:选择离子扫描(SIM)。定量离子 m/z 66,定性离子 m/z 91、 m/z 105、 m/z 120。

5.2.2 适用于化学替代溶剂 95%(体积分数)乙醇和异辛烷的仪器参考条件

- a) 色谱柱:5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,或相当者。
- b) 程序升温:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。
- c) 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- d) 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- e) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ 。
- f) 四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$ 。
- g) 载气:He(纯度 $\geq 99.999\%$),1 mL/min,恒流模式。
- h) 进样量:1 μL 。
- i) 进样方式:分流进样,分流比 2:1。
- j) 电离方式:电子轰击电离源(EI)。
- k) 溶剂延迟:4 min。
- l) 质谱仪扫描方式:选择离子扫描(SIM)。定量离子 m/z 66,定性离子 m/z 91、 m/z 105、 m/z 120。

5.3 标准曲线的制作

按照 5.2 所列仪器参考条件,对标准工作溶液(3.4.5、3.4.6 或 3.4.7)进行测定,以标准工作液中 5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度为横坐标,以对应的 5-亚乙基-2-降冰片烯定量离子峰面积(顺反异构体的峰面积之和)为纵坐标,绘制标准曲线。5-亚乙基-2-降冰片烯标准工作溶液的色谱图参见附录 A 中图 A.1~图 A.7。

5.4 试样溶液的测定

5.4.1 定性测定

按照 5.2 所列仪器参考条件,测定待测试液(5.1.2)和标准工作溶液(3.4.5、3.4.6 或 3.4.7)。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标准溶液中相应的色谱峰的保留时间偏差在±0.5%以内,并且在扣除背景后的试样溶液质谱中,所选择的离子均出现、且信噪比不小于3,试样溶液质谱图中定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表1规定的范围,则可判断试样溶液中存在该种待测物。5-亚乙基-2-降冰片烯参考质谱图见附录A中图A.8。

表1 定性确证时相对离子丰度最大允许偏差

相对离子丰度 $K/\%$	$K > 50$	$20 < K \leq 50$	$10 < K \leq 20$	$K \leq 10$
允许的相对偏差/ $\%$	±10	±15	±20	±50

5.4.2 定量测定

5.4.2.1 酸性、含乙醇和含油脂食品模拟物

按照5.2.1所列仪器参考条件,测定待测试液(5.1.2.1或5.1.2.2)和空白试液(5.1.3),得到目标物5-亚乙基-2-降冰片烯的峰面积(顺反异构体的峰面积之和),根据标准曲线计算得到待测试液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度。

5.4.2.2 化学替代溶剂

按照5.2.2所列仪器参考条件,测定待测试液(5.1.2.3)和空白试液(5.1.3),得到目标物5-亚乙基-2-降冰片烯的峰面积(顺反异构体的峰面积之和),根据标准曲线计算得到待测试液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度。

6 分析结果的表述

由5.4.2得到的待测试液中5-亚乙基-2-降冰片烯浓度,按GB 5009.156进行迁移量计算。

试样中5-亚乙基-2-降冰片烯迁移量按式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{S_1} \times \frac{S_2}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中5-亚乙基-2-降冰片烯迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——待测试液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L或mg/kg);

c_0 ——空白试液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L或mg/kg);

V ——酸性、含乙醇食品模拟物及化学替代溶剂:迁移试验中试样浸泡液的体积,单位为升(L);含油脂食品模拟物:迁移试验中试样浸泡液的质量,单位为千克(kg);

S_1 ——迁移试验中试样与浸泡液的接触面积,单位为平方分米(dm²);

S_2 ——样品实际使用中接触食品的面积,单位为平方分米(dm²);

m ——样品实际使用中接触的固态食品质量,或实际接触液态食品的体积所对应的食品质量,单位为千克(kg);各种液态食品通常按密度为1 kg/L将其体积换算为相应的质量。

注:样品实际使用中接触食品的面积/体积比未知时,式(1)中的“ S_2/m ”取6 dm²/kg。

计算结果至少保留两位有效数字。

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其算术平均值的 20%。

8 其他

当迁移试验中样品的面积/体积比与样品在实际使用中接触食品的面积/体积比一致时,对于水性、酸性、含乙醇食品模拟物,本方法的检出限为 0.001 mg/kg,定量限为 0.003 mg/kg;对于含油脂食品模拟物和化学替代溶剂,本方法的检出限为 0.01 mg/kg,定量限为 0.03 mg/kg。当迁移试验中样品的面积/体积比与样品在实际使用中接触食品的面积/体积比不一致时,按式(1)进行换算得到实际的检出限与定量限。

附录 A
5-亚乙基-2-降冰片烯的参考谱图

标准工作溶液中 5-亚乙基-2-降冰片烯的参考色谱图见图 A.1~图 A.7。5-亚乙基-2-降冰片烯参考质谱图见图 A.8。

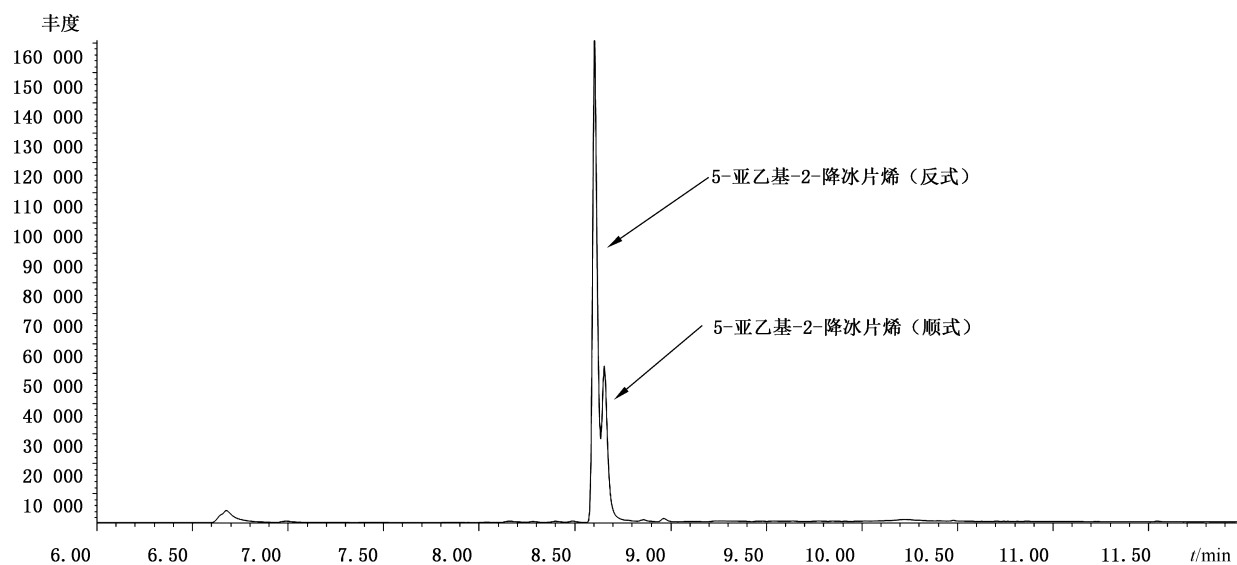


图 A.1 4% (体积分数) 乙酸中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

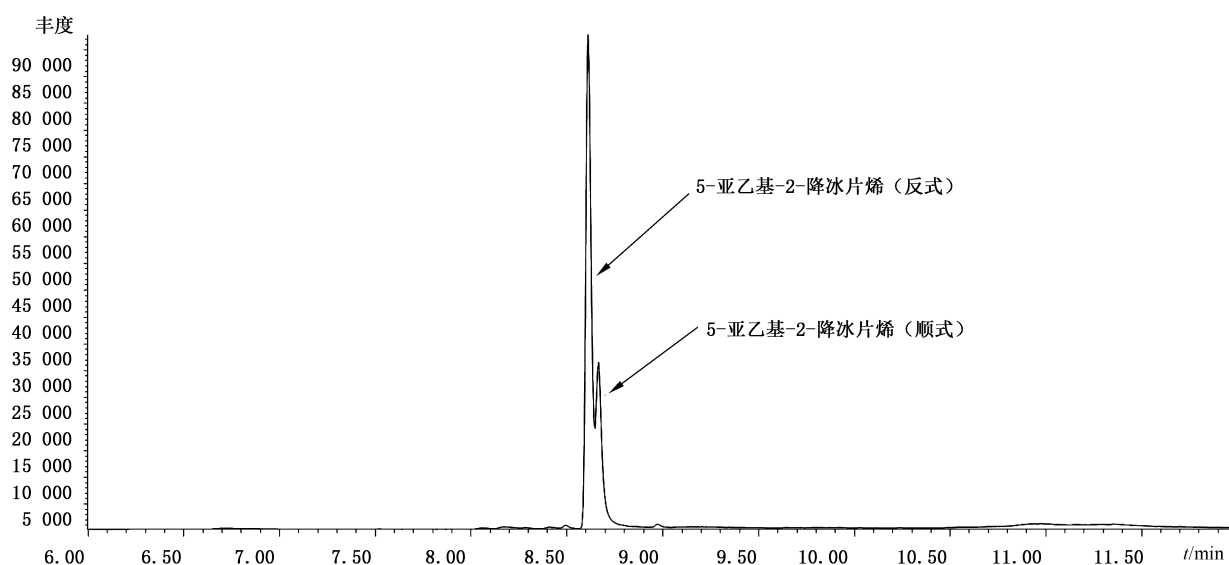


图 A.2 10% (体积分数) 乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

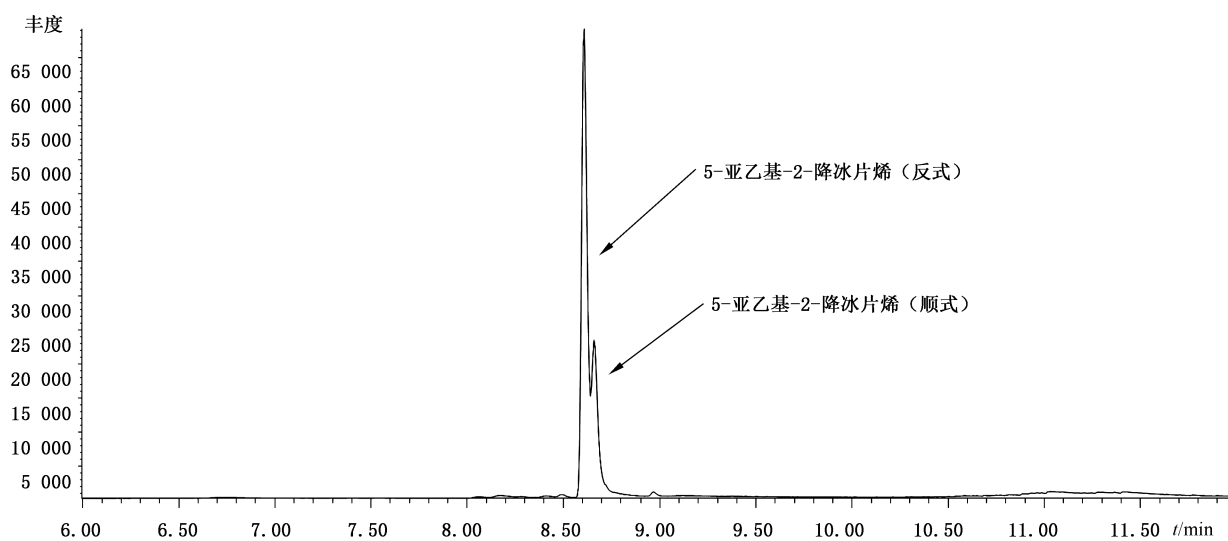


图 A.3 20%(体积分数)乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯(0.10 mg/L)气相色谱-质谱选择离子色谱图

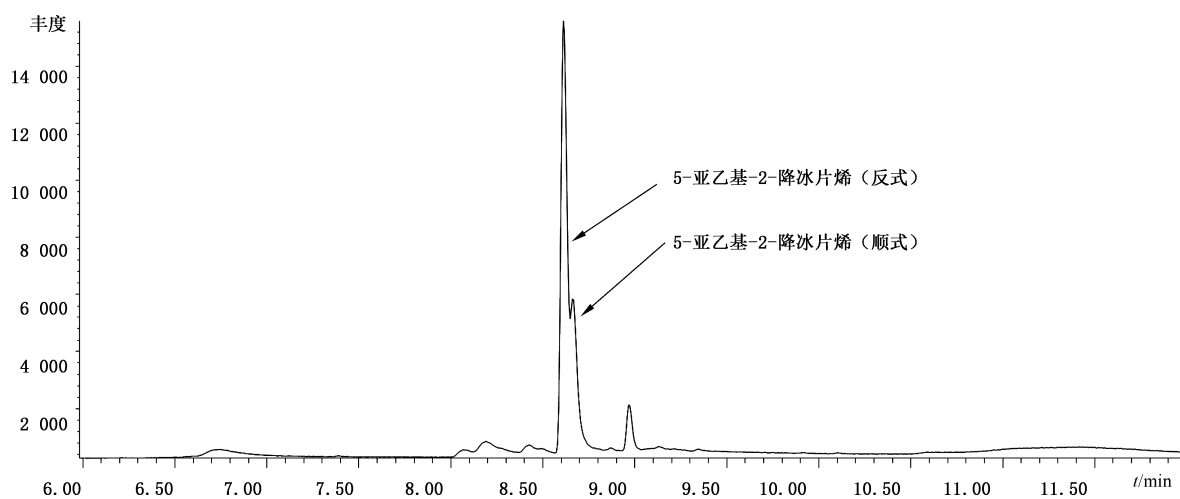


图 A.4 50%(体积分数)乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯(0.10 mg/L)气相色谱-质谱选择离子色谱图

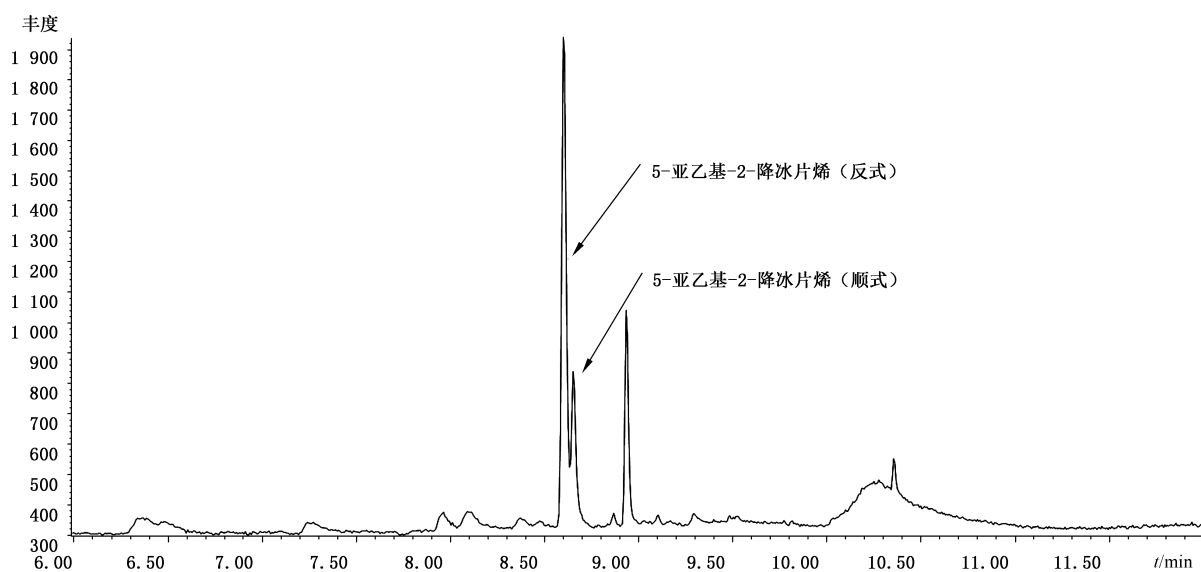


图 A.5 橄榄油中 5-亚乙基-2-降冰片烯(0.10 mg/kg)气相色谱-质谱选择离子色谱图

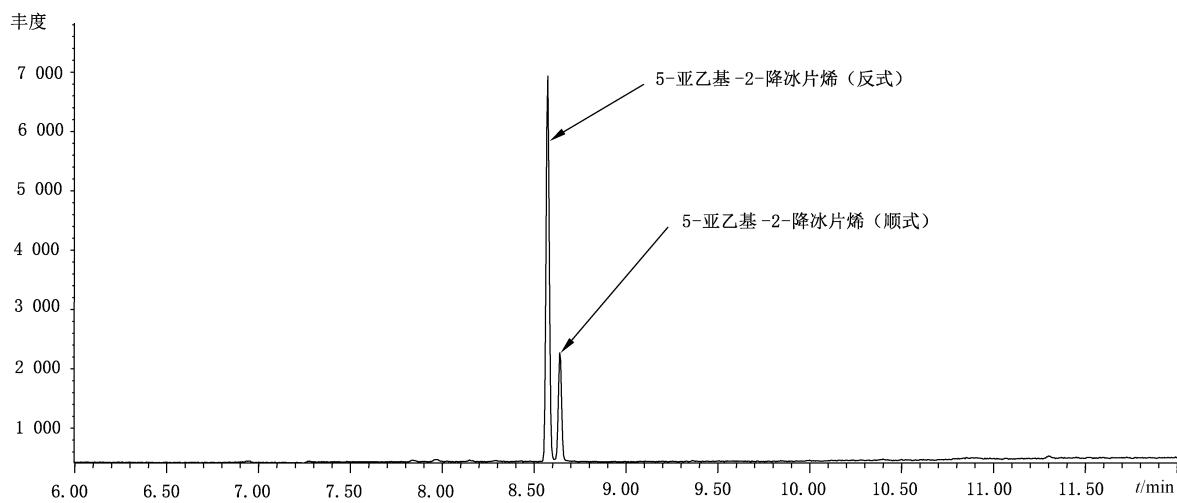


图 A.6 95%(体积分数)乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯(0.10 mg/L)气相色谱-质谱选择离子色谱图

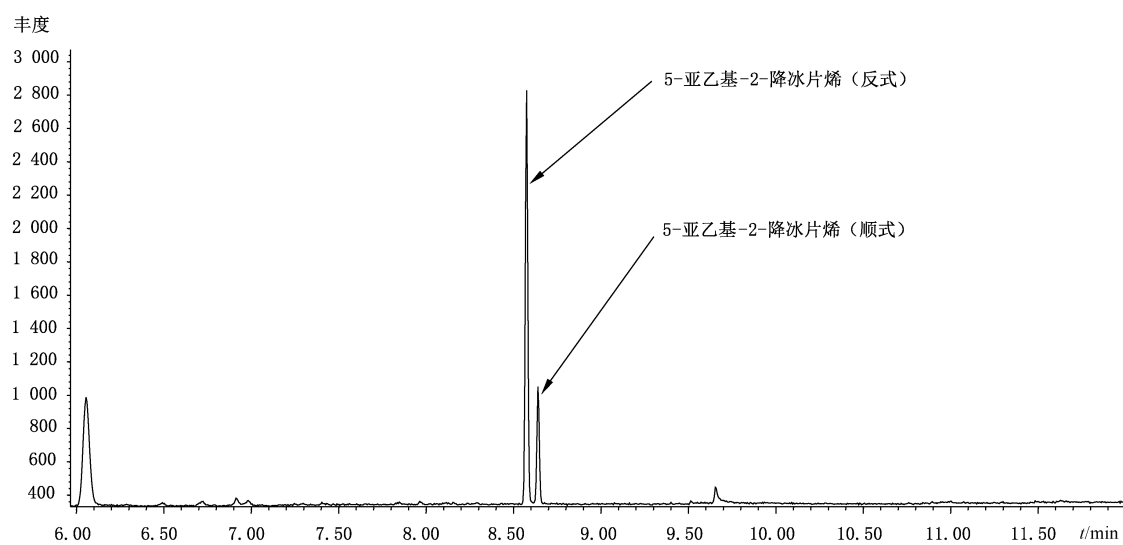


图 A.7 异辛烷中 5-亚乙基-2-降冰片烯(0.10 mg/L)气相色谱-质谱选择离子色谱图

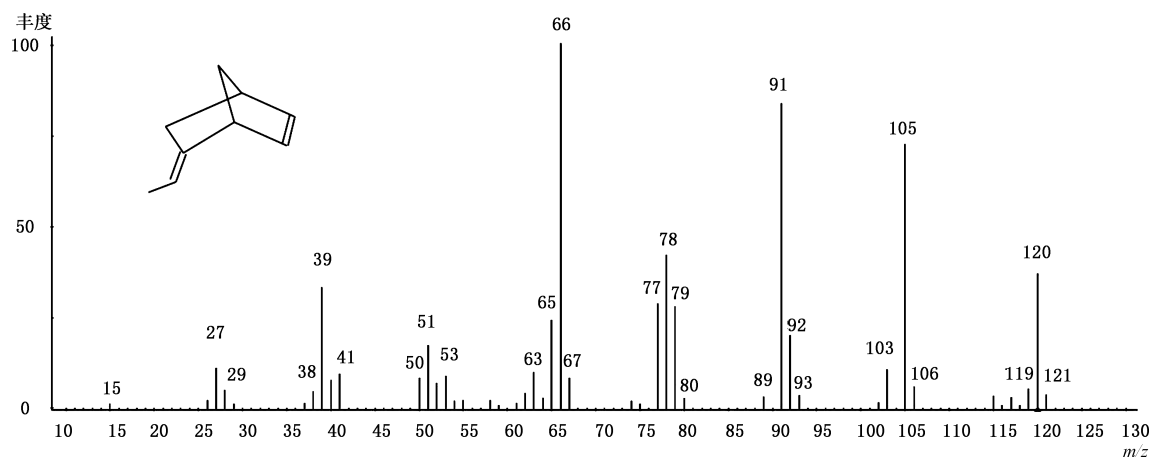


图 A.8 5-亚乙基-2-降冰片烯的参考质谱图