



中华人民共和国国家标准

GB XXXX—XXXX

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 (征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 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、橡胶等类型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%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%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%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,乙醇水溶液和乙酸水溶液浓度均为体积分数。

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、酒精类食品模拟物: 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)。

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 (1000 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。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 (1000 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 (此时该系列标准中间溶液浓度相当于3.0 mg/L、6.0 mg/L、10 mg/L、30 mg/L和60 mg/L)。溶液于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（此时该系列标准中间溶液浓度相当于3.0 mg/L、6.0 mg/L、10 mg/L、30 mg/L和60 mg/L）。溶液于0℃～4℃下避光保存，保存期1个月。

3.4.5 酸性和酒精类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、酒精类食品模拟物的系列标准工作溶液。临用前现配。

3.4.6 油脂类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%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，配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：0.200 mL、1.00 mL和5.00 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℃～4℃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 酸性和酒精类食品模拟物浸泡液

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

5.1.2.2 油脂类食品模拟物浸泡液

准确称取迁移试验后得到的油脂类食品模拟物浸泡液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，即得空白试液。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 适用于酸性、酒精类和油脂类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（适用于酸性和酒精类食品模拟物）

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

5.2.1.2 顶空进样器参考条件（油脂类食品模拟物）

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

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30.0 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℃，保持5 min；30℃/min升至280℃，保持3 min。

c) 进样口温度：280℃。

d) 色谱-质谱接口温度：280℃。

e) 离子源温度：230℃。

f) 四极杆温度：150℃。

g) 载气：He（纯度>99.999%），1 mL/min，恒流。

h) 进样量：1 mL。

i) 进样方式：分流进样，分流比2:1。

j) 电离方式：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 78、m/z 91、m/z 105、m/z 120。

5.2.2 适用于化学替代溶剂的仪器参考条件

a) 色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱，柱长30.0 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℃，保持5 min；30℃/min升至280℃，保持3 min。

c) 进样口温度：280℃。

d) 色谱-质谱接口温度：280℃。

e) 离子源温度：230℃。

f) 四极杆温度：150℃。

g) 载气：He（纯度≥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：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 78、 m/z 91、 m/z 105、 m/z 120。

5.3 标准曲线的制作

将标准工作液分别注入气相色谱-质谱仪进行测定，以标准系列工作液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度为横坐标，以5-亚乙基-2-降冰片烯（顺、反式异构体）的峰面积和为纵坐标，绘制标准曲线。

5.4 试样溶液的测定

5.4.1 定量测定

5.4.1.1 酸性、酒精类和油脂类食品模拟物

将待测溶液采用顶空进样的方式注入气相色谱-质谱仪中，得到目标物5-亚乙基-2-降冰片烯（顺、反式异构体）的峰面积和，根据标准曲线计算得到待测液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度。

5.4.1.2 化学替代溶剂

将待测溶液采用液体进样的方式注入气相色谱-质谱仪中，得到目标物5-亚乙基-2-降冰片烯（顺、反式异构体）的峰面积和，根据标准曲线计算得到待测液中5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度。

5.4.2 定性测定

按照5.2所列测定条件测定空白试样溶液（5.1.3）和试样溶液（5.1.2）。在相同的实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的色谱峰的保留时间的偏差在 $\pm 0.5\%$ 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，偏差超过表1规定的范围，则可判定为试样溶液中存在该种待测物。标准溶液色谱图与质谱图见附录A。

表1 相对离子丰度最大容许偏差

相对丰度（%基峰）	EI-GC-MS（相对）
>50%	$\pm 10\%$
>20%到50%	$\pm 15\%$
>10%到20%	$\pm 20\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$

6 分析结果的表述

由5.4.1得到的待测溶液中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：

$$X(\text{mg/kg}) = \frac{(c - c_0) \times V_1}{S_1} \times \frac{S_2}{m} \dots\dots\dots (1)$$

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 ——迁移试验所得待测溶液中 5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度，单位为毫克每升（ mg/L 或 mg/kg ）；

c_0 ——空白试验所得待测溶液中 5-亚乙基-2-降冰片烯的浓度，单位为毫克每升（ mg/L 或 mg/kg ）；

V_1 ——酸性、酒精类食品模拟物及化学替代溶剂：样品浸泡溶液的体积，单位为升（ L ）；油脂类食品模拟物：样品浸泡溶液的质量，单位为千克（ kg ）；

S_1 ——样品测试时的接触面积，单位为平方分米 (dm^2)；

S_2 ——样品实际接触食品的面积，单位为平方分米 (dm^2)；

m ——固体样品实际接触食品的质量，或液态食品接触体积相应的质量，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：样品实际接触食品的 S/V 不能确定时，式 (1) 中的 “ S_2/m ” 取为 $6 \text{ dm}^2/\text{kg}$ 。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，计算结果保留 2 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10%。

8 其他

对于酸性、酒精类、油脂类食品模拟物和化学替代溶剂，本方法的检出限为 0.010 mg/kg ，定量限为 0.030 mg/kg 。

食品安全国家标准公开征求意见稿 2016062401

附录 A

5-亚乙基-2-降冰片烯色谱图

食品模拟物及化学替代溶剂中 5-亚乙基-2-降冰片烯的色谱图见图 A.1～图 A.7；5-亚乙基-2-降冰片烯标准质谱图见图 A.8。

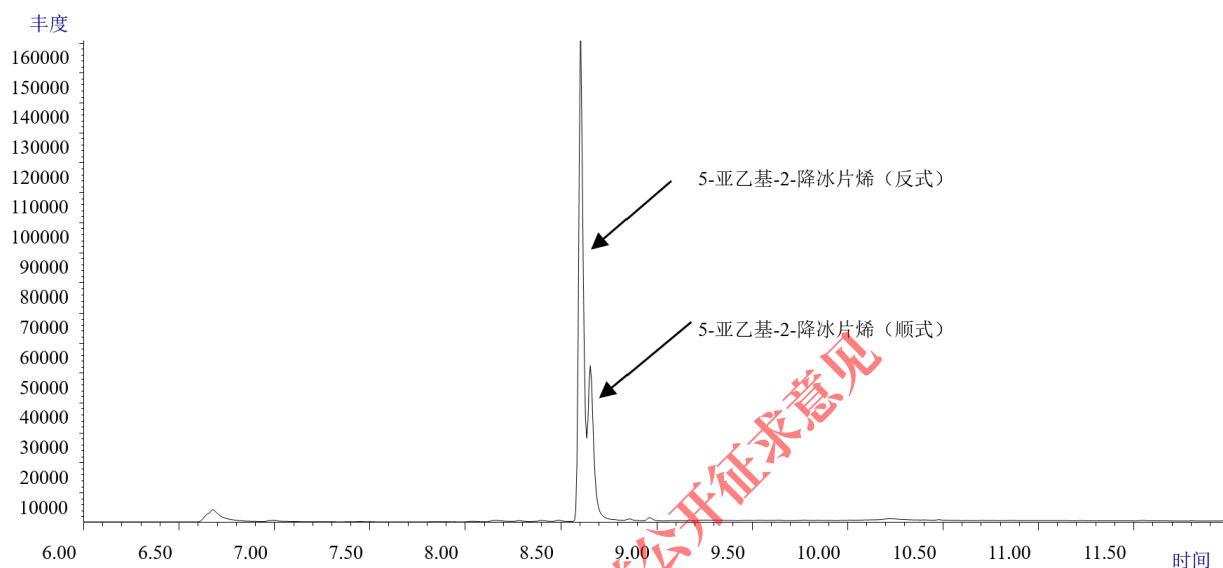


图 A.1 4%乙酸中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

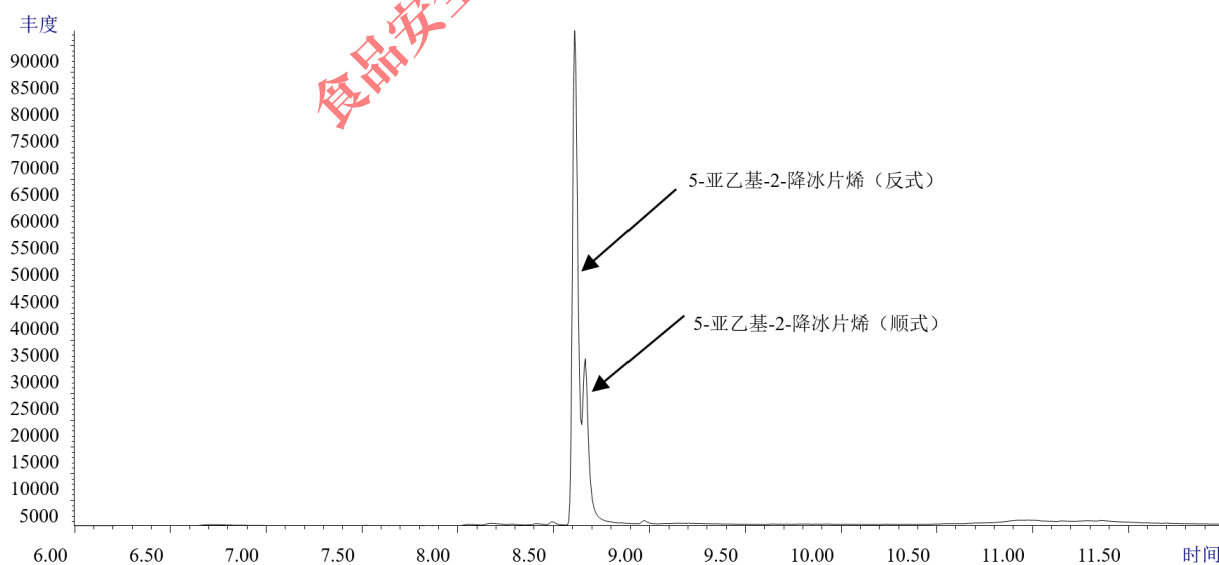


图 A.2 10%乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

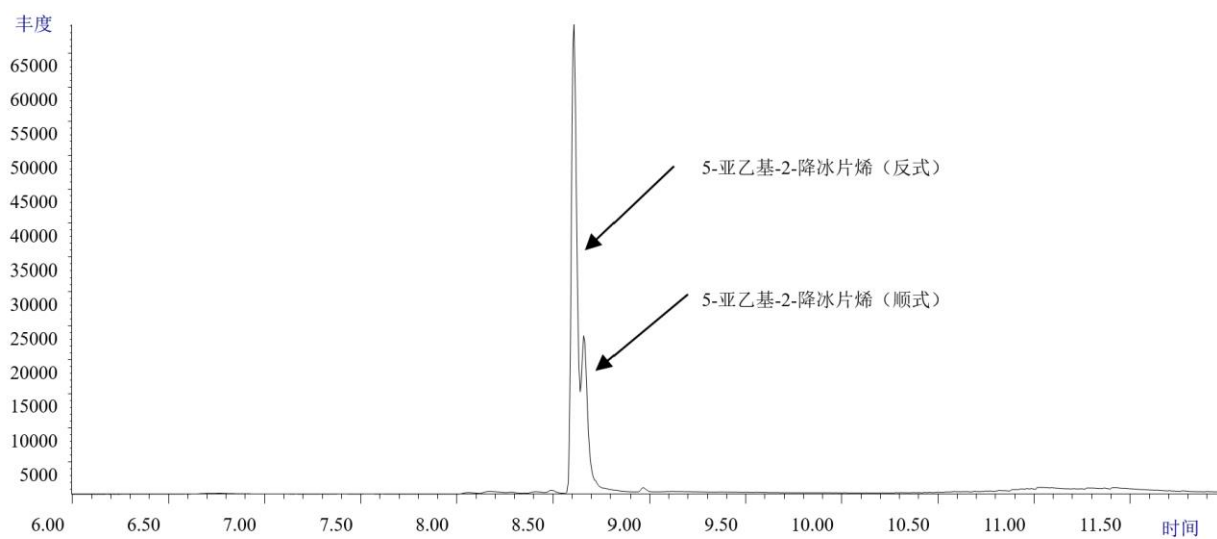


图 A.3 20%乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

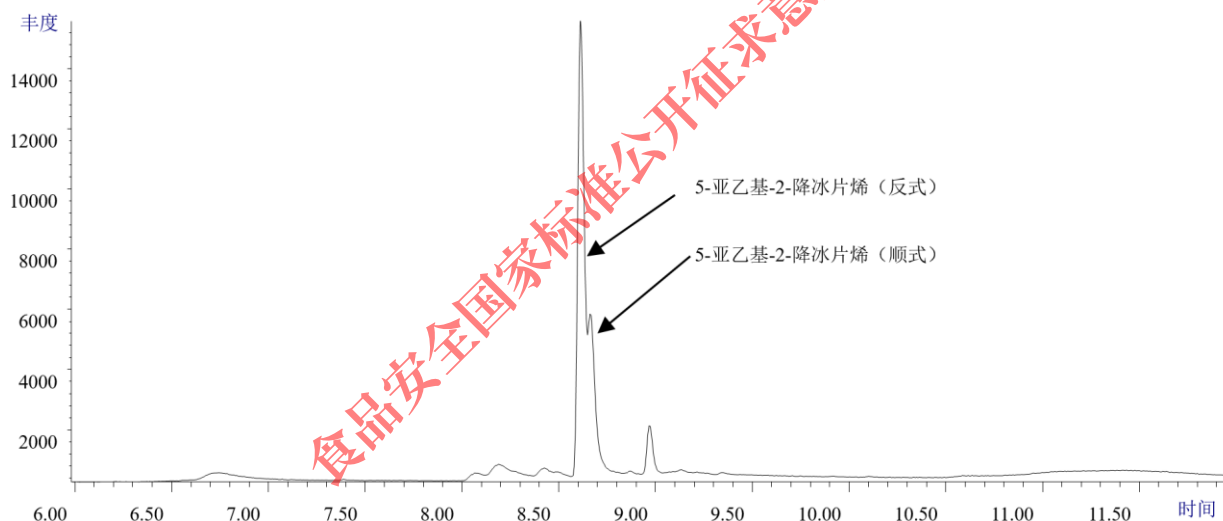


图 A.4 50%乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

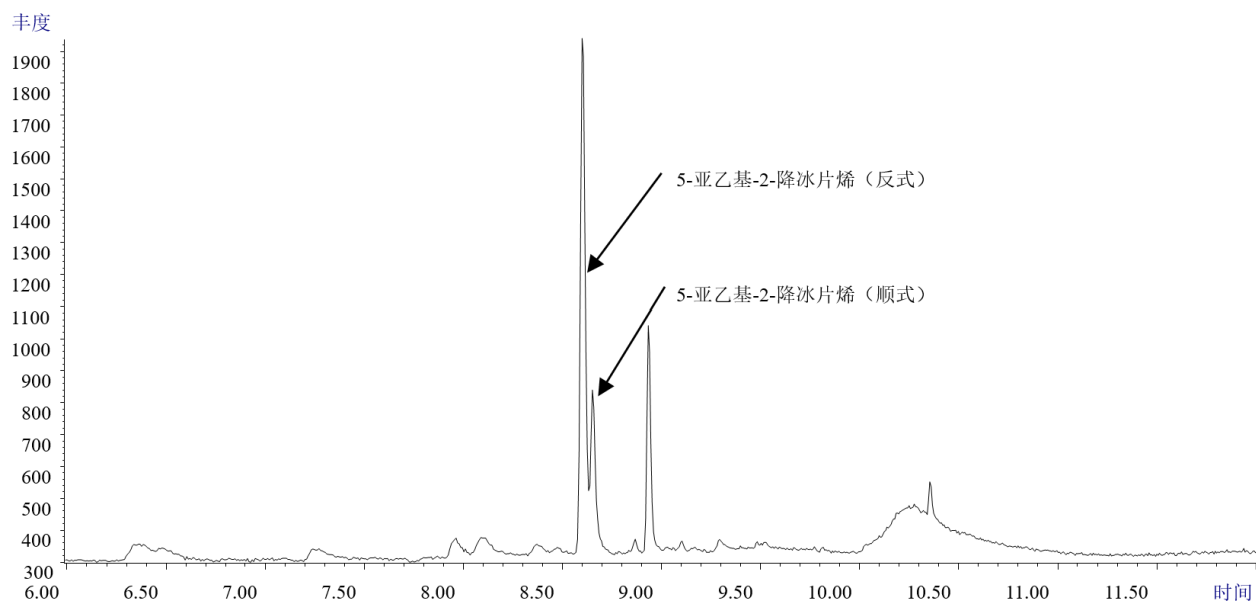


图 A.5 橄榄油中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/kg) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

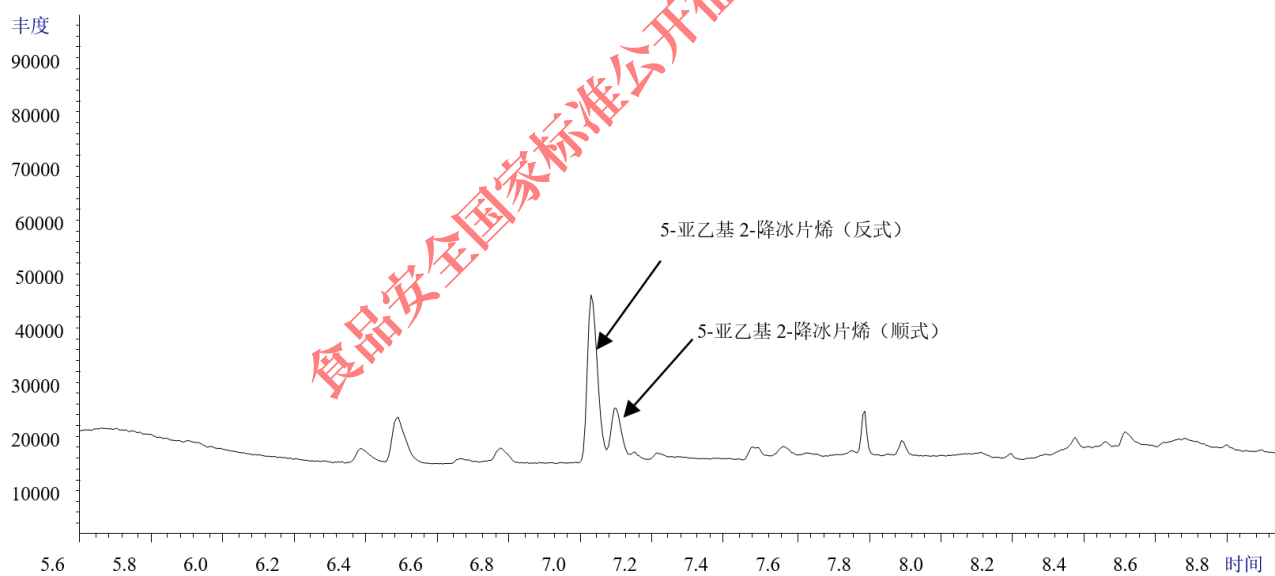


图 A.6 95%乙醇中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

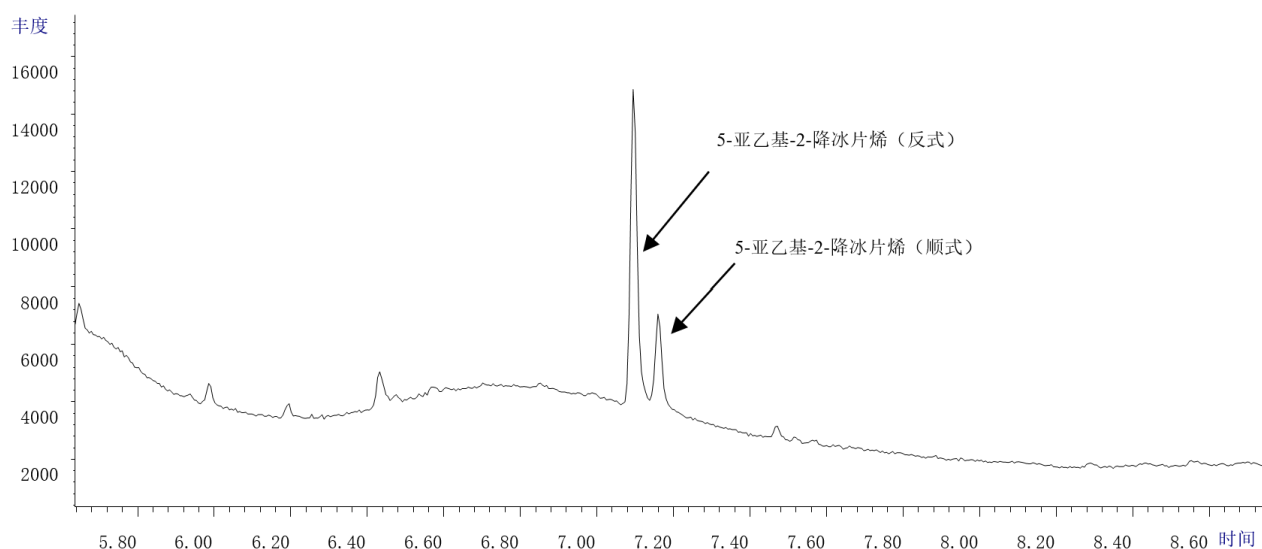


图 A.7 异辛烷中 5-亚乙基-2-降冰片烯 (0.10 mg/L) 气相色谱-质谱选择离子色谱图

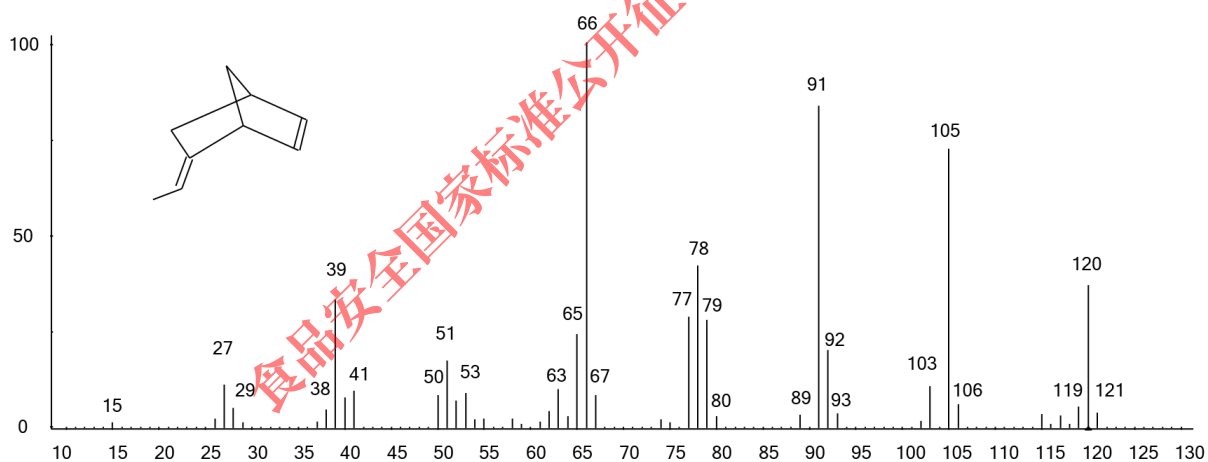


图 A.8 5-亚乙基-2-降冰片烯标准质谱图