



# 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 N-亚硝胺类化合物

### 迁移量和释放量的测定

(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 *N*-亚硝胺类化合物迁移量和释放量的测定

安全提醒:

- 各标准溶液配置时,需在通风良好的环境下进行。
- 各标准溶液废弃前按 5.5.3 的要求处理到所有 *N*-亚硝胺类化合物均为未检出为止。
- 试验过程中应避免橡胶材质的物品(如手套、密封垫、切割工具等)带来的污染。

### 1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中*N*-亚硝胺类化合物和*N*-亚硝胺可生成物的迁移量及释放量的测定方法。

本标准适用于食品接触用橡胶材料及制品中*N*-亚硝胺类化合物和*N*-亚硝胺可生成物的迁移量、奶嘴中*N*-亚硝胺类化合物和*N*-亚硝胺可生成物释放量的测定。

### 第一部分 *N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量的测定

#### 第一法 气相色谱-质谱法

### 2 原理

迁移试验所得浸泡液中*N*-亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后,采用气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定,外标法定量。

迁移试验所得浸泡液中可亚硝胺物质,在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成*N*-亚硝胺类化合物,*N*-亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后,采用GC-MS测定,外标法定量。

### 3 试剂与材料

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

- 酸性、酒精类食品模拟物及化学替代溶剂:所用试剂依据 GB 5009.156 的规定。
- 二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):色谱纯,不含 *N*-亚硝胺类化合物。
- 盐酸(HCl)。
- 氢氧化钠(NaOH)。
- 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ):色谱纯,不含 *N*-亚硝胺类化合物。
- 冰醋酸( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ):优级纯。
- 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )。
- 氯化钠(NaCl)。
- 碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )。
- 亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )。
- 无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

## 3.2 试剂配制

3.2.1 酸性、酒精类食品模拟物：按 GB 5009.156 配制。

3.2.2 0.1 mol/L 盐酸溶液：按 GB 5009.156 配制。

3.2.3 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液：按 GB 5009.156 配制。

3.2.4 1 mol/L 盐酸溶液：量取 90 mL 盐酸加入水中，并定容至 1000 mL。

3.2.5 5 mol/L 氢氧化钠溶液：称取 5.0 g 氢氧化钠于聚乙烯或聚四氟乙烯塑料烧杯中，加水溶解至 250 mL。冷却后，转移到塑料(PET 除外)瓶中，待用。

3.2.6 人工唾液：按 GB 5009.156 配制，或采购市售人工唾液。

## 3.3 标准品

15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准品：纯度均>98%，参见附录 A；或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

## 3.4 标准溶液配制

3.4.1 单一 *N*-亚硝胺类化合物标准储备液（1 000 mg/L）：准确称取单一 *N*-亚硝胺类化合物标准品各 25 mg（精确至 0.1 mg），分别用无水乙醇溶解后转移至 15 个 25 mL 棕色容量瓶中，定容至刻度，-18 °C 避光保存，有效期为 3 个月。

3.4.2 *N*-亚硝胺类化合物混合标准中间溶液（10.0 mg/L）：分别移取 15 种单一 *N*-亚硝胺类化合物标准储备液（1 000 mg/L）1.00 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中，用无水乙醇定容至刻度，-18 °C 避光保存，有效期 3 个月。

### 3.4.3

3.4.4 *N*-亚硝胺类化合物混合标准中间溶液（1.00 mg/L）：准确移取 *N*-亚硝胺类化合物混合标准中间溶液（10.0 mg/L）5.00 mL 于 50 mL 棕色容量瓶中，用无水乙醇定容至刻度，-18 °C 避光保存，有效期 3 个月。

3.4.5 混合标准系列工作液：分别移取 *N*-亚硝胺类化合物混合标准中间溶液（1.00 mg/L）0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于 5 个 10 mL 棕色容量瓶中，用无水乙醇定容至刻度，得到的 15 种 *N*-亚硝胺类化合物的质量浓度分别为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L、0.400 mg/L、0.500 mg/L 的标准工作溶液，临用现配。

## 4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪-质谱仪（GC-MS）：配电子轰击源（EI 源）。

4.2 电子天平：感量为 0.1 g、0.1 mg。

4.3 电热鼓风干燥箱：在 40 °C 温控精度为 ±2 °C。

4.4 旋转蒸发仪：可调节水浴温度。

4.5 氮吹仪。

4.6 pH 计：精度 0.1。

4.7 微孔滤膜：尼龙，孔径 0.22 μm。

4.8 分液漏斗：150 mL，配聚四氟乙烯塞。

## 5 分析步骤

## 5.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行迁移试验。迁移试验中应避免使用橡胶材质的耗材，如密封圈、手套等。迁移试验所得浸泡液恢复至室温后应尽快进行测试。

## 5.2 试液的制备

### 5.2.1 *N*-亚硝胺类化合物迁移量试液的制备

#### 5.2.1.1 浸泡液的处理

按表1要求依次将浸泡液、5 mol/L的氢氧化钠溶液加入到150 mL的带聚四氟乙烯塞分液漏斗中混合均匀；然后按表1中要求向分液漏斗中加入规定体积的水和乙醇，摇匀，使分液漏斗内试液中乙醇含量约为20%。

表 1 *N*-亚硝胺类化合物迁移量试液相关试剂用量表

移取体积 (mL) 食品模拟物种类	食品模拟物	5 mol/L 氢氧化钠溶液	乙醇	水
水	40.0	1.0	20.0	39.0
4% (体积分数) 乙酸	40.0	6.5	20.0	33.5
10% (体积分数) 乙醇	40.0	1.0	16.0	43.0
20% (体积分数) 乙醇	40.0	1.0	12.0	47.0
50% (体积分数) 乙醇	40.0	1.0	0.0	59.0
95% (体积分数) 乙醇	20.0	0.5	1.0	78.5

#### 5.2.1.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

向分液漏斗中加入二氯甲烷 30.0 mL，逆时针轻微摇晃漏斗，盖上盖子，剧烈振荡 15 s（必要时放气），打开盖子，静置分层，收集下层提取液。再用二氯甲烷 30 mL 重复提取 2 次，合并提取液，摇匀。将提取液于 25 °C 水浴温度、250 mbar 真空度下，旋转蒸发浓缩至约 5 mL，转移至带刻度玻璃氮吹管中，室温下调节氮气流速确保浓缩表面形成的凹陷不超过 3 mm，缓慢浓缩至约 (0.8 ~ 0.9) mL，用无水乙醇定容至 1.0 mL，经微孔滤膜过滤后待测。

### 5.2.2 *N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量试液的制备

#### 5.2.2.1 浸泡液中 *N*-亚硝胺可生成物的亚硝化反应及处理

按表 2 要求，移取迁移试验后得到的浸泡液于 150 mL 的具塞锥形瓶中，加入人工唾液。将锥形瓶置于电热鼓风干燥箱中，于 (40 ± 2) °C 恒温 (30 ± 1) min，将锥形瓶取出后，加入 1 mol/L 盐酸溶液，盖上磨口玻璃塞，混匀。将锥形瓶置于电热鼓风干燥箱中，在 (40 ± 2) °C 下反应 (30 ± 1) min。取出锥形瓶，加入 5 mol/L 的氢氧化钠溶液混匀终止反应。待试液冷却至室温后，转移至 150 mL 的分液漏斗中。按表 2 的要求，然后按表 2 中要求向分液漏斗中加入规定体积的水和乙醇，使分液漏斗内的试液的乙醇含量约为 20%，摇匀。

表 2 *N*-亚硝胺可生成物迁移量试液相关试剂用量表

移取体积 (mL) 食品模拟物种类	食品模拟物	人工唾液	1 mol/L 盐酸溶液	5 mol/L 氢氧化钠溶液	乙醇	水
水	40.0	40.0	5.0	2.0	20.0	0.0
4% (体积分数) 乙酸	40.0	40.0	5.0	7.5	20.0	0.0
10% (体积分数) 乙醇	40.0	40.0	5.0	2.0	16.0	0.0
20% (体积分数) 乙醇	40.0	40.0	5.0	2.0	12.0	0.0
50% (体积分数) 乙醇	40.0	40.0	5.0	2.0	0.0	13.0
95% (体积分数) 乙醇	20.0	20.0	2.5	1.0	1.0	55.5

5.2.2.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

同 5.2.1.2。

## 5.2.3 空白试液的制备

按 5.1、5.2.1 和 5.2.2 处理未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物和化学替代溶剂。

## 5.3 仪器参考条件

## 5.3.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：聚乙二醇色谱柱，30 m×0.25 mm（内径）×0.5 μm（膜厚）或性能相当者。
- b) 进样口温度：250 °C。
- c) 程序升温条件：初始温度 40 °C，保持 2 min，以 20 °C/min 升至 240 °C，保持 18 min。
- d) 载气：氦气（纯度≥99.999%）。
- e) 流速：1.5 mL/min。
- f) 进样方式：不分流。
- g) 进样体积：1 μL。

## 5.3.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 接口温度：250 °C。
- b) 离子源温度：230 °C。
- c) 电离方式：电子轰击源（EI 源）。
- d) 溶剂延迟：3 min。
- g) 扫描模式：选择离子扫描（SIM），离子参数见附录 B 的表 B.1。

## 5.4 标准曲线的绘制

按照 5.3 列仪器参考条件，对混合标准系列工作液依次进样测定。以混合标准系列工作液中 *N*-亚硝胺类化合物的质量浓度为横坐标，以对应的定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准工作溶液的色谱图参见附录 B 的图 B.1。

## 5.5 试样溶液的测定

## 5.5.1 定性测定

按照所列的仪器参考条件，测定试样溶液和混合标准系列工作液，若试液与标准溶液中待测物的质量色谱峰保留时间的偏差在±0.5%范围内，并且在扣除背景后的试样质谱图中，所有定性离子均出现且信噪比≥3，而且定性离子的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液中对应物质的相对丰度偏差不超过表 3 规定，则可判断试样中存在相应的待测物。

表 3 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50 %	20 %~50 %（含）	10 %~20 %（含）	≤10 %
允许的最大偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

## 5.5.2 定量测定

将试液和空白试液注入气相色谱-质谱仪中，得到各 *N*-亚硝胺化合物的峰面积，根据标准曲线得到试液中各 *N*-亚硝胺化合物的浓度。若各 *N*-亚硝胺化合物的含量超出标准曲线范围，试液可适当稀释后，重新测定。

5.5.3 *N*-亚硝胺类化合物的定性确证

如果 *N*-亚硝胺类化合物迁移总量超过产品标准的限量要求，应通过以下途径之一予以确认：

- a) 利用 *N*-亚硝胺类化合物受紫外线照射分解的性质，取一部分剩余的测试溶液置于透明的、能完全透过紫外线的容器中，在波长为 365 nm 的紫外线下照射 3 h 后重新采用 GC-MS 测定。若照射后

试液检出的 *N*-亚硝胺类化合物对应色谱峰峰面积大幅减少甚至消失, 则可确认为检出物质为相应的 *N*-亚硝胺类化合物。若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺类化合物峰面积无明显变化, 则可判定所检出色谱峰为假阳性。此方法不适用于 *N*-亚硝基-*N*-甲基苯胺和 *N*-亚硝基-*N*-乙基苯胺。

b) 参照 5.5.3.a 的方法, 采用气相色谱-热能分析法确认。若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺类化合物对应色谱峰峰面积大幅减少甚至消失, 则可确认为检出物质为相应的 *N*-亚硝胺类化合物。若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺类化合物峰面积无明显变化, 则可判定所检出色谱峰为假阳性。

## 6 分析结果的表述

### 6.1 *N*-亚硝胺类化合物迁移量的计算

#### 6.1.1 非密封制品类食品接触材料及制品单种 *N*-亚硝胺化合物特定迁移量的计算 (以 mg/kg 表示)

对除了盖子、密封圈、连接件等密封制品 (以下简称密封制品) 以外食品接触材料及制品, 单种 *N*-亚硝胺化合物特定迁移量以 mg/kg 表示时, 按式 (1) 进行计算。

$$X_{a1} = \frac{(c_a - c_{a0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{S_1} \times \frac{S_2}{V_4} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

$X_{a1}$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物的特定迁移量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

$c_a$ ——*N*-亚硝胺迁移量试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

$c_{a0}$ ——*N*-亚硝胺迁移量空白试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

$V_1$ ——*N*-亚硝胺迁移量试液的定容体积, 单位为升 (L);

$V_2$ ——检测时浸泡液的移取体积, 单位为升 (L);

$V_3$ ——迁移试验中试样浸泡液体积, 单位为升 (L);

$S_1$ ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积, 单位为平方分米 (dm<sup>2</sup>);

$S_2$ ——试样实际使用中与食品接触的面积, 单位为平方分米 (dm<sup>2</sup>);

$V_4$ ——试样实际使用中接触食品的质量, 单位为千克 (kg), 各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

当非密封制品类食品接触材料及制品实际使用情况下的接触面积/体积比 (即  $S_2/V_4$ ) 未知时,  $S_2/V_4$  按照 6 dm<sup>2</sup>/kg 计, 即每 6 dm<sup>2</sup> 的试样面积接触 1 kg 食品。结果至少保留 2 位有效数字。

#### 6.1.2 密封制品类食品接触材料及制品单种 *N*-亚硝胺化合物特定迁移量的计算 (以 mg/件表示)

当预期用途未知时, 密封制品类食品接触材料及制品中单种 *N*-亚硝胺化合物特定迁移量以 mg/件表示时, 按式 (2) 计算, 需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

$$X_{a2} = \frac{(c_a - c_{a0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{n} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

$X_{a2}$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物的特定迁移量, 单位为毫克每件 (mg/件);

$c_a$ ——*N*-亚硝胺迁移量试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

$c_{a0}$ ——*N*-亚硝胺迁移量空白试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

$V_1$ ——*N*-亚硝胺迁移量试液的定容体积, 单位为升 (L);

$V_2$ ——检测时浸泡液的移取体积, 单位为升 (L);

$V_3$ ——迁移试验中试样浸泡液体积, 单位为升 (L);

$n$ ——浸泡用密封制品的数量, 单位为件。

结果至少保留 2 位有效数字。

## 6.2 单种 *N*-亚硝胺可生成物迁移量的计算（以相应的 *N*-亚硝胺计）

### 6.2.1 非密封制品类食品接触材料及制品中单种 *N*-亚硝胺可生成物迁移量的计算（以 mg/kg 表示）

非密封制品类食品接触材料及制品单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物特定迁移量总量（以相应的 *N*-亚硝胺计）以 mg/kg 表示时，按式（3）进行计算。

$$X_{b1} = \frac{(c_b - c_{b0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{S_1} \times \frac{S_2}{V_4} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

$X_{b1}$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物的特定迁移量总量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$c_b$ ——*N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

$c_{b0}$ ——*N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量空白试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

$V_1$ ——*N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量试液的定容体积，单位为升（L）；

$V_2$ ——检测时浸泡液的移取体积，单位为升（L）；

$V_3$ ——迁移试验中试样浸泡液体积，单位为升（L）；

$S_1$ ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积，单位为平方分米（dm<sup>2</sup>）；

$S_2$ ——试样实际使用中与食品接触的面积，单位为平方分米（dm<sup>2</sup>）；

$V_4$ ——试样实际使用中接触食品的质量，单位为千克（kg），各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

当非密封制品类食品接触材料及制品  $S_2/V_4$  未知时， $S_2/V_4$  按照 6 dm<sup>2</sup>/kg 计，即每 6 dm<sup>2</sup> 的试样面积接触 1 kg 食品。

非密封制品类食品接触材料及制品单种 *N*-亚硝胺可生成物特定迁移量（以相应的 *N*-亚硝胺计）以 mg/kg 表示时，按式（4）进行计算。

$$X_{c1} = X_{b1} - X_{a1} \dots \dots \dots (4)$$

式中：

$X_{c1}$ ——单种 *N*-亚硝胺可生成物的特定迁移量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$X_{b1}$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物的特定迁移总量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$X_{a1}$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物的特定迁移量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

结果至少保留 2 位有效数字。

### 6.2.2 密封制品类食品接触材料及制品中单种 *N*-亚硝胺可生成物迁移量的计算（以 mg/件表示）

当预期用途未知时，密封制品类食品接触材料及制品中单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物特定迁移总量以 mg/件表示时，按式（5）计算，需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

$$X_{b2} = \frac{(c_b - c_{b0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{n} \dots \dots \dots (5)$$

式中：

$X_{b2}$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物的特定迁移总量，单位为毫克每件（mg/件）；

$c_b$ ——*N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

$c_{b0}$ ——*N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量试液空白试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

$V_1$ ——*N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量总量试液的定容体积，单位为升（L）；

$V_2$ ——检测时浸泡液的移取体积，单位为升（L）；

$V_3$ ——迁移试验中试样浸泡液体积，单位为升（L）；

$n$ ——浸泡用密封制品的数量，单位为件。

密封制品类食品接触材料及制品单种  $N$ -亚硝胺可生成物特定迁移量（以相应的  $N$ -亚硝胺计）以 mg/件表示时，按式（6）进行计算。

$$X_{c2} = X_{b2} - X_{a2} \dots \dots \dots (6)$$

式中：

$X_{c2}$ ——单种  $N$ -亚硝胺可生成物的特定迁移量，单位为毫克每件（mg/件）；

$X_{b2}$ ——单种  $N$ -亚硝胺化合物及其可生成物的特定迁移总量，单位为毫克每件（mg/件）；

$X_{a2}$ ——单种  $N$ -亚硝胺化合物的特定迁移量，单位为毫克每件（mg/件）。

结果至少保留 2 位有效数字。

### 6.3 $N$ -亚硝胺类物质迁移总量的计算

$N$ -亚硝胺类物质迁移总量为各种  $N$ -亚硝胺化合物的迁移量之和。若某种  $N$ -亚硝胺迁移量低于其检出限，应记录为“未检出”或“ND”，其值以零处理。

### 6.4 $N$ -亚硝胺可生成物（以相应的 $N$ -亚硝胺计）迁移总量的计算

$N$ -亚硝胺可生成物迁移总量为各种  $N$ -亚硝胺可生成物迁移量之和。若某种  $N$ -亚硝胺可生成物迁移量低于其检出限，应记录为“未检出”或“ND”，其值以零处理。

## 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

当迁移试验的 S/V 与实际使用情况下的 S/V 相同时，本方法对 95%（体积分数）乙醇浸泡液中单种  $N$ -亚硝胺化合物的检出限为 1.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 2.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其他浸泡液中单种  $N$ -亚硝胺化合物的检出限为 0.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。当迁移试验的 S/V 与实际使用情况下的 S/V 不同时，各亚硝胺类物质的检出限和定量限按第 6 章计算。

## 第二法 气相色谱-热能分析法

## 9 原理

迁移试验所得浸泡液中  $N$ -亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后，采用气相色谱-热能分析仪（GC-TEA）测定，外标法定量。

迁移试验所得浸泡液中可亚硝胺化物质，在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成  $N$ -亚硝胺类化合物， $N$ -亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后，采用 GC-TEA 测定，外标法定量。

## 10 试剂与材料

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。

### 10.1 试剂

同 3.1。

### 10.2 试剂配制



同3.2。

### 10.3 标准品

同3.3。

### 10.4 标准溶液配制

混合标准系列工作液：分别移取*N*-亚硝胺类化合物混合标准中间溶液（1.00 mg/L）0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL于5个10 mL棕色容量瓶中，用无水乙醇定容至刻度，得到的15种*N*-亚硝胺类化合物的质量浓度分别为0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.250 mg/L、0.500 mg/L的标准工作溶液，临用现配。

## 11 仪器和设备

11.1 气相色谱仪-热能分析仪（GC-TEA）。

11.2 其他同4.2~4.7。

## 12 分析步骤

### 12.1 迁移试验

同5.1。

### 12.2 试液的制备

同5.2。

### 12.3 仪器参考条件

#### 12.3.1 气相色谱条件

气相色谱参考条件如下：

- 色谱柱：改性聚乙二醇色谱柱，30 m×0.25 mm（内径）×0.32 μm（膜厚）或性能相当者。
- 进样口温度：170 °C。
- 程序升温条件：初始温度60 °C，保留2 min，以15 °C/min升至82 °C，以1 °C/min升至88 °C，以15 °C/min升至140 °C，保留7 min，再以15 °C/min升至240 °C，保留7 min。
- 载气：氮气（纯度≥99.999%）。
- 流速：1.2 mL/min。
- 进样方式：不分流进样。
- 进样体积：2 μL。

#### 12.3.2 热能分析仪条件

热能分析仪参考条件如下：

- 接口温度：250 °C。
- 热解室温度：500 °C。
- 真空度：59.8 Pa~66.5 Pa。
- 氧气压力：2 psi。
- 臭氧水平：244。

### 12.4 标准曲线的制作

按照12.3所列的仪器参考条件，对混合标准系列工作液依次进样测定。以混合标准系列工作液中*N*-亚硝胺类化合物的质量浓度为横坐标，以对应的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。15种*N*-亚硝胺类化合物标准工作溶液的色谱图参见附录C的图C.1。

## 12.5 试液的测定

### 12.5.1 定性测定

按照 12.3 所列的仪器参考条件，测定试样溶液和混合标准系列工作液，若试液与标准溶液中待测物色谱峰保留时间的偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围内，则可判断试样中存在相应的待测物。

### 12.5.2 定量测定

将试液和空白试液注入气相色谱-热能分析仪中，得到各 *N*-亚硝胺化合物的峰面积，根据标准曲线得到试液中各 *N*-亚硝胺化合物的浓度。若各 *N*-亚硝胺化合物的含量超出标准曲线范围，试液可适当稀释后，重新测定。

### 12.5.3 亚硝胺的定性确证

如果 *N*-亚硝胺总释放量超过产品标准的限量要求，应通过以下途径之一予以确认：

a) 利用 *N*-亚硝胺受紫外线照射分解的性质，取一部分剩余的测试溶液置于透明的、能完全透过紫外线的容器中，在波长为 365 nm 的紫外线下照射 3 h 后重新采用 GC-TEA 测定。测定时，若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺对应色谱峰峰面积大幅减少甚至消失，则可确认为检出物质为相应的 *N*-亚硝胺类物质。若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺峰面积无明显变化，则可判定所检出色谱峰为假阳性。

b) 参照 12.5.3.a 的方法，采用气相色谱-质谱法确认。若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺类化合物对应色谱峰峰面积大幅减少甚至消失，则可确认为检出物质为相应的 *N*-亚硝胺类化合物。若照射后试液检出的 *N*-亚硝胺类化合物峰面积无明显变化，则可判定所检出色谱峰为假阳性。此方法不适用于 *N*-亚硝基-*N*-甲基苯胺和 *N*-亚硝基-*N*-乙基苯胺。

## 13 分析结果的表述

同 6。

## 14 精密度

同 7。

## 15 其他

当迁移试验的 S/V 与实际使用情况下的 S/V 相同时，本方法对 95%（体积分数）乙醇浸泡液中单种 *N*-亚硝胺化合物的检出限为 0.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其他浸泡液中单种 *N*-亚硝胺化合物的检出限均为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限均为 0.625  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。当迁移试验的 S/V 与实际使用情况下的 S/V 不同时，各亚硝胺类物质的检出限和定量限按第 13 章计算。

## 第二部分 奶嘴 *N*-亚硝胺及 *N*-亚硝胺可生成物释放量的测定

### 第一法 气相色谱-质谱法

## 16 原理

待测试样用人工唾液浸泡，试样中 *N*-亚硝胺类化合物释放到人工唾液溶液中，所得试液经过萃取、浓缩后，采用 GC-MS 测定，外标法定量。

待测试样用人工唾液浸泡，试样中可亚硝胺物质释放到人工唾液中，在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成 *N*-亚硝胺类化合物，所得试液经过萃取、浓缩后，采用 GC-MS 测定，外标法定量。

## 17 试剂与材料

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。

### 17.1 试剂

同3.1。

### 17.2 试剂配制

同3.2。

### 17.3 标准品

同3.3。

### 17.4 标准溶液配制

同3.4。

## 18 仪器和设备

同4。

## 19 分析步骤

### 19.1 试样的预处理

使用前有清洗或特殊处理要要求的试样，按照标签或说明书上的要求进行清洗或处理。选择同一批次的奶嘴，制备两份试样，一份用于*N*-亚硝胺释放量的检测，另一份用于*N*-亚硝胺可生成物释放量的检测。每份试样均沿着主轴裁切切成近似对称的小块，称取10 g（精确到0.1 g）试样至加入约300 mL水的烧杯中，确保每片试样均完全浸入水中，煮沸10 min。用镊子将试样从水中取出，并摇落多余的水，立即转入50 mL磨口锥形瓶。

### 19.2 试液的制备

#### 19.2.1 *N*-亚硝胺释放量试液的制备

##### 19.2.1.1 浸泡液的制备与处理

向磨口锥形瓶中加入40.0 mL人工唾液，盖上磨口玻璃塞，轻轻摇晃以确保每片试样均完全浸没在溶液中。将锥形瓶置于温度为 $(40\pm 2)$  °C电热鼓风干燥箱中， $(24\pm 0.5)$  h之后，将锥形瓶从电热鼓风干燥箱中取出，并手动用力摇动3次~5次，打开瓶塞，用镊子取出试样。向锥形瓶中加入5 mol/L氢氧化钠溶液1.0 mL，摇匀，待试液冷却至室温之后转移至150 mL的分液漏斗中。向分液漏斗中加入39.0 mL水和20.0 mL无水乙醇，摇匀静置。

##### 19.2.1.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

同5.2.1.2。

#### 19.2.2 *N*-亚硝胺可生成物释放量试液的制备

##### 19.2.2.1 浸泡液的处理

向磨口锥形瓶中加入40.0 mL人工唾液，盖上磨口玻璃塞，轻轻摇晃以确保每片试样均完全浸没在溶液中。将锥形瓶置于温度为 $(40\pm 2)$  °C电热鼓风干燥箱中， $(24\pm 0.5)$  h之后，将锥形瓶从电热鼓风干燥箱中取出，并手动用力摇动3次~5次，打开瓶塞，用镊子取出试样。向锥形瓶中加入1 mol/L盐酸溶液5.00 mL，盖上瓶塞，手动用力摇晃3次~5次混匀。将锥形瓶重新置于 $(40\pm 2)$  °C电热鼓风干燥箱中，恒温 $(30\pm 1)$  min。从电热鼓风干燥箱中取出锥形瓶，打开瓶塞，用镊子取出试样。向锥形瓶中加入5 mol/L氢氧化钠溶液2.0 mL，摇匀。待试液冷却至室温后转移至150 mL的分液漏斗中。向分液漏斗中加入33.0 mL水和20.0 mL无水乙醇，摇匀静置。

19.2.2.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

同 5.2.1.2。

## 19.2.3 空白试液的制备

按 19.2.1 和 19.2.2 处理未与奶嘴接触的人工唾液。

## 19.3 仪器参考条件

同 5.3。

## 19.4 仪器参考条件

同 5.4。标准工作溶液的色谱图参见附录 B 的图 B.1。

## 19.5 试样溶液的测定

同 5.5。

## 20 分析结果的表述

20.1 试样中单种 *N*-亚硝胺化合物释放量的计算

试样中单种 *N*-亚硝胺化合物的释放量，按式 (7) 进行计算：

$$M_d = \frac{(c_d - c_{d0}) \times V}{m} \dots\dots\dots (7)$$

$M_d$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物的释放量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$c_d$ ——*N*-亚硝胺释放量试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

$c_{d0}$ ——*N*-亚硝胺释放量空白试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

$V$ ——*N*-亚硝胺释放量试液的定容体积，单位为毫升 (mL)；

$m$ ——取样质量，单位为克 (g)。

结果至少保留 2 位有效数字。

20.2 试样中单种 *N*-亚硝胺可生成物释放量的计算 (以相应的 *N*-亚硝胺计)

试样中单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物释放量总量 (以相应的 *N*-亚硝胺计) 以 mg/kg 表示时，按式 (8) 进行计算。

$$M_e = \frac{(c_e - c_{e0}) \times V}{m} \dots\dots\dots (8)$$

$M_e$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物释放量总量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$c_e$  ——*N*-亚硝胺化合物及其可生成物释放量试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

$c_{e0}$  ——*N*-亚硝胺化合物及其可生成物释放量空白试液中单种 *N*-亚硝胺化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

$V$ ——*N*-亚硝胺释放量试液的定容体积，单位为毫升 (mL)；

$m$ ——取样质量，单位为克 (g)。

试样中单种 *N*-亚硝胺可生成物释放量 (以相应的 *N*-亚硝胺计) 以 mg/kg 表示时，按式 (9) 进行计算。

$$M_f = M_e - M_d \dots\dots\dots (9)$$

式中：

$M_f$ ——单种 *N*-亚硝胺可生成物的释放量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$M_e$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物及其可生成物释放量总量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$M_d$ ——单种 *N*-亚硝胺化合物的释放量，单位为毫克每千克 (mg/kg)。

结果至少保留 2 位有效数字。

### 20.3 *N*-亚硝胺类物质释放量总量的计算

*N*-亚硝胺类物质释放总量为各种 *N*-亚硝胺化合物的释放量之和。若某种 *N*-亚硝胺释放量低于其检出限，应记录为“未检出”或“ND”，其值以零处理。

### 20.4 *N*-亚硝胺可生成物（以相应的 *N*-亚硝胺计）释放量总量的计算

*N*-亚硝胺可生成物释放总量为各种 *N*-亚硝胺可生成物释放量之和。若某种 *N*-亚硝胺可生成物释放量低于其检出限，应记录为“未检出”或“ND”，其值以零处理。

## 21 精密度

同 7。

## 22 其他

当取样量为 10 g，定容体积为 1 mL 时，本方法对 15 种 *N*-亚硝胺类化合物释放量的检出限为 2.5 μg/kg，定量限为 5.00 μg/kg。

## 第二法 气相色谱-热能分析仪法

## 23 原理

待测试样用人工唾液浸泡，试样中 *N*-亚硝胺释放到人工唾液溶液中，经过萃取、浓缩后，采用 GC-TEA 测定，外标法定量。

待测试样用人工唾液浸泡，试样中可亚硝胺化合物释放到人工唾液中，在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成 *N*-亚硝胺类化合物，经过萃取、浓缩后，采用 GC-TEA 测定，外标法定量。

## 24 试剂与材料

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。

### 24.1 试剂

同 3.1。

### 24.2 试剂配制

同 3.2。

### 24.3 标准品

同 3.3。

### 24.4 标准溶液配制

同 10.4。

## 25 仪器和设备

同 11。

## 26 分析步骤

26.1 试样的预处理

同19.1。

26.2 试液的制备

同19.2。

26.3 仪器参考条件

同 12.3。

26.4 标准曲线的制作

同 12.4。标准工作溶液的色谱图参见附录 C 的图 C.1。

26.5 试液的测定

同 12.5。

27 分析结果的表述

同 20。

28 精密度

同 7。

29 其他

当取样量为 10 g，定容体积为 1 mL 时，本方法对 15 种 *N*-亚硝胺类化合物释放量的检出限为 1.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 2.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

食品安全国家标准公开征求意见

## 附录 A

## 亚硝胺标准物质信息

15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准物质信息见表 A.1。

表A.1 15种*N*-亚硝胺类化合物的中英文名称、英文缩写、CAS号和分子式

序号	名称	英文名称	英文缩写	CAS号	分子式
1	<i>N</i> -二甲基亚硝胺	<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	NDMA	62-75-9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O
2	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基乙胺	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -nitrosoethylamin	NMEA	10595-95-6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
3	<i>N</i> -亚硝基二乙胺	<i>N</i> -Nitrosodiethylamine	NDEA	55-18-5	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
4	<i>N</i> -亚硝基二异丙胺	<i>N</i> -Nitrodiisopropylamine	NDiPA	601-77-4	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
5	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	<i>N</i> -Nitrosodipropylamine	NDPA	621-64-7	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
6	<i>N</i> -亚硝基二异丁胺	<i>N</i> -nitrosodiisobutylamine	NDiBA	997-95-5	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
7	<i>N</i> -亚硝基二正丁胺	<i>N</i> -Nitrosodibutylamine	NDBA	924-16-3	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
8	<i>N</i> -亚硝基哌啶	<i>N</i> -Nitrosopiperidine	NPIP	100-75-4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
9	<i>N</i> -亚硝基吡咯烷	<i>N</i> -Nitrosopyrrolidine	NPYR	930-55-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
10	<i>N</i> -亚硝基吗啉	<i>N</i> -Nitrosomorpholine	NMOR	59-89-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
11	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -乙基苯胺	<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -phenylnitrous amide	NEPhA	612-64-6	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
12	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基苯胺	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylnitrous amide	NMPhA	614-00-6	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
13	<i>N</i> -亚硝基- <i>N,N</i> -(三甲基己基) / <i>N</i> -亚硝基二异壬胺	<i>N</i> -nitrosodiisononylamine	NDiNA	1207995-62-7	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O
14	<i>N</i> -亚硝基二环己基胺	<i>N</i> -nitrosodicyclohexylamine	NDCHA	947-92-2	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
15	<i>N</i> -亚硝基二苄胺	<i>N</i> -Nitrosodibenzylamine	NDBzA	5336-53-8	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O

## 附录B

## 气相色谱-质谱法参考条件

15种 *N*-亚硝胺类化合物气相色谱-质谱法选择离子信息见表 B.1。

表 B.1 15种 *N*-亚硝胺类化合物定性和定量离子信息汇总表

序号	名称	英文缩写	定量离子	定性离子
1	<i>N</i> -二甲基亚硝胺	NDMA	74	42、43
2	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基乙胺	NMEA	88	42、43
3	<i>N</i> -亚硝基二乙胺	NDEA	102	42、56
4	<i>N</i> -亚硝基二异丙胺	NDiPA	130	43、70
5	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	NDPA	130	27、43、70
6	<i>N</i> -亚硝基二异丁胺	NDiBA	158	57、43、84
7	<i>N</i> -亚硝基二正丁胺	NDBA	158	41、57
8	<i>N</i> -亚硝基哌啶	NPIP	114	42、55
9	<i>N</i> -亚硝基吡咯烷	NPYR	100	27、41
10	<i>N</i> -亚硝基吗啉	NMOR	116	86、56
11	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -乙基苯胺	NEPhA	120	77、106
12	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基苯胺	NMPhA	107	77、106
13	<i>N</i> -亚硝基- <i>N,N</i> -（三甲基己基）/ <i>N</i> -亚硝基二异壬胺	NDiNA	169	57、281、268
14	<i>N</i> -亚硝基二环己基胺	NDCHA	129	55、83、98、210
15	<i>N</i> -亚硝基二苄胺	NDBzA	91	65、226



15 种 *N*-亚硝胺类化合物混合标准工作液的典型气相色谱-质谱图见图 B.1。

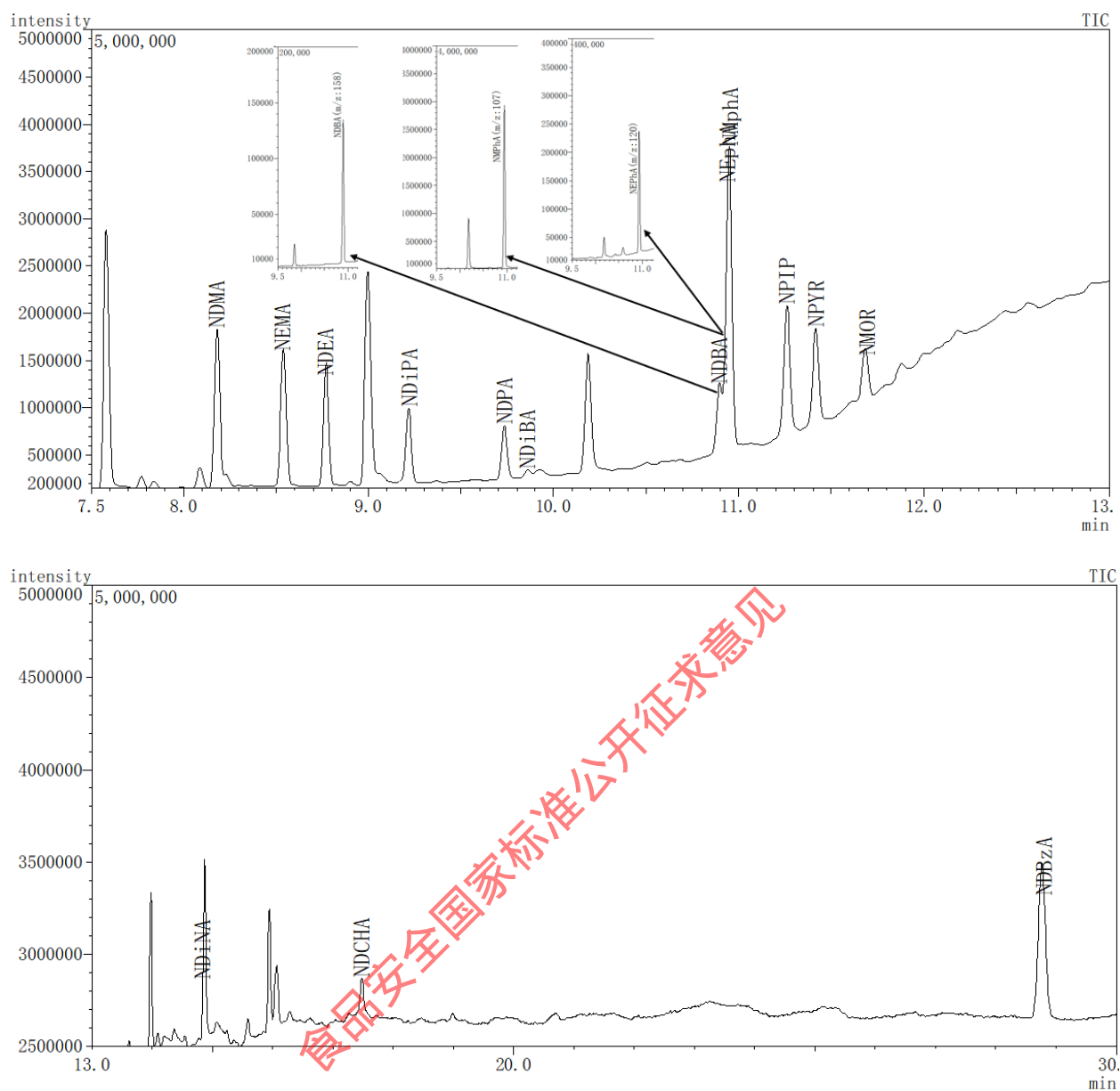
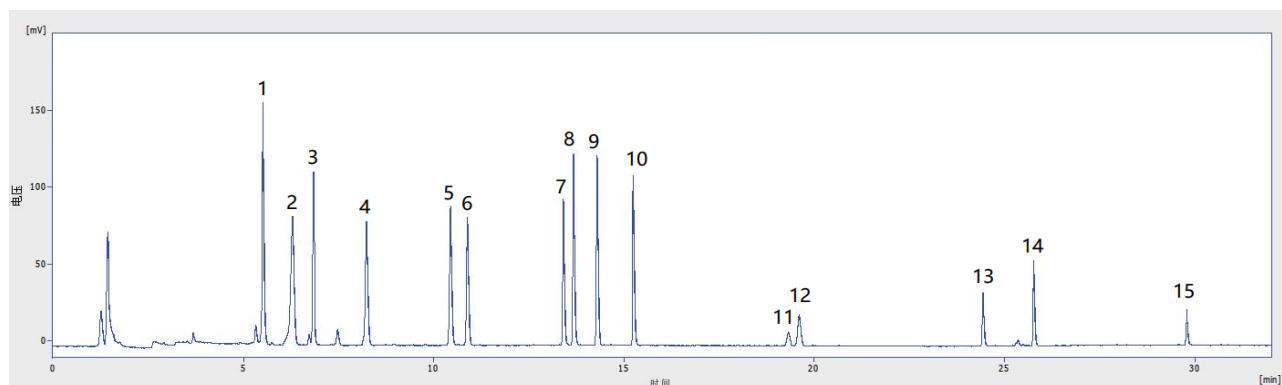


图 B.1 乙醇中 15 种 *N*-亚硝胺类化合物色谱图 (0.50 mg/L)

## 附录C

## 气相色谱-热能分析色谱图

15种 *N*-亚硝胺类化合物混合标准工作液的典型气相色谱-热能分析色谱图见图 C.1。



图C.1 乙醇中15种 *N*-亚硝胺类化合物气相色谱-热能分析色谱图 (0.25 mg/L)

## 说明:

1—NDMA

2—NMEA

3—NDEA

4—NDiPA

5—NDPA

6—NDiBA

7—NDBA

8—NPIP

9—NPYR

10—NMOR

11—NEPhA

12—NMPPhA

13—NDiNA

14—NDCHA

15—NDBzA

食品安全国家标准公开征求意见