

中华人民共和国国家标准

GB ××××—××××

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 柠檬酸酯和癸二酸 酯类化合物迁移量的测定 (征求意见稿)

食品安全国家标准

××××-××-××发布

××××-××-××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 柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯迁移量的测定方法。

本标准适用于塑料、橡胶、粘合剂和涂层等食品接触材料及制品中柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯迁移量的测定。

2 原理

食品接触材料及制品采用食品模拟物或化学替代溶剂进行迁移试验，水性、酸性、酒精类食品模拟物浸泡液经正己烷萃取；含油脂食品模拟物浸泡液经乙腈提取，提取液经基质分散萃取净化；化学替代溶剂(95%乙醇和异辛烷)浸泡液经过滤后直接上机测定。试液通过气相色谱柱分离，质谱检测器检测，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。试验过程中所用玻璃器皿洗净后，用正己烷浸泡1 h，在200℃下烘烤2 h，冷却至室温备用。试验过程中应避免使用塑料材质器具，或使用经空白试验分析未检出待测柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物的塑料材质器具。

3.1 试剂

- 3.1.1 正己烷(C₆H₁₄)：色谱纯。
- 3.1.2 乙腈(C₂H₃N)：色谱纯。
- 3.1.3 25%氨水(NH₃·H₂O)。
- 3.1.4 硫酸镁(MgSO₄)。
- 3.1.5 无水乙醇(C₂H₆O)：色谱纯。
- 3.1.6 冰醋酸(C₂H₄O₂)。
- 3.1.7 异辛烷(C₈H₁₈)：色谱纯。
- 3.1.8 橄榄油：需符合GB 5009.156中附录A的要求。

3.2 材料

- 3.2.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶填料(PSA)：40 μm~60 μm。
- 3.2.2 十八烷基硅烷键合硅胶填料(C₁₈)：40 μm~60 μm。

3.2.3 离心管。

3.2.4 有机相尼龙微孔滤膜：孔径为 0.45 μm 。

3.3 试剂配制

水性、酸性、含乙醇和含油脂食品模拟物及化学替代溶剂：所用试剂要求及配制方法依据 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的规定。

3.4 标准品

3.4.1 柠檬酸三乙酯 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$, CAS: 77-93-0)：纯度 \geq 98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.4.2 癸二酸二正丁酯 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$, CAS: 109-43-3)：纯度 \geq 98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.4.3 乙酰柠檬酸三丁酯 ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_8$, CAS: 77-90-7)：纯度 \geq 98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.4.4 癸二酸二(2-乙基己基)酯 ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$, CAS: 122-62-3)：纯度 \geq 98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.4.5 癸二酸二异辛酯 ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$, CAS: 27214-90-0)：纯度 \geq 98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.4.6 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯 ($\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$, CAS: 52829-07-9)：纯度 \geq 98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

3.5 标准溶液配制

3.5.1 柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯标准储备液(1000 mg/L)的配制：

分别准确称取 10 mg(精确到 0.1 mg)柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯标准物质，用正己烷溶解后转移至 10 mL 棕色容量瓶中，用正己烷定容至刻度并摇匀，将溶液转移至棕色玻璃瓶中，于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存，保存期为 6 个月。

3.5.2 混合标准中间溶液 A (100 mg/L)：

分别准确吸取以上 6 种标准储备液各 1.0 mL 于同一个 10 mL 棕色容量瓶中，用无水乙醇准确定容至刻度后摇匀，将溶液转移至棕色玻璃瓶中，于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存，保存期为 3 个月。

3.5.3 混合标准中间溶液 B (100 mg/L)：

分别准确吸取以上 6 种标准储备液各 1.0 mL 于同一个 10 mL 棕色容量瓶中，用正己烷准确定容至刻度后摇匀，将溶液转移至棕色玻璃瓶中，于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存，保存期为 3 个月。

3.5.4 酸性食品模拟物标准工作溶液：

分别吸取 10.0 mL 酸性食品模拟物(4%乙酸)于 5 支玻璃试管中，用移液器准确吸取 0.020 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL 和 0.50 mL 的混合标准中间溶液 A，混匀后添加 0.95 mL 25%氨水，将溶液 pH 值调节至 7~8 之间，再分别加入 10.0 mL 正己烷，涡旋振荡萃取 5 min，4000 r/min 转速下离心 5 min。得到质量浓度分别为 0.20 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L 和 5.0 mg/L 的混合标准工作溶液。临用现配。

3.5.5 水、含乙醇食品模拟物标准工作溶液：

分别吸取 10.0 mL 食品模拟物于 5 支玻璃试管中，用移液器准确吸取 0.020 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL 和 0.50 mL 的混合标准中间溶液 A，混匀后加入 0.1 mL 25%氨水和 10.0 mL 正己烷，涡旋振荡萃取 5 min，4000 r/min 转速下离心 5 min。得到质量浓度分别为 0.20

mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L 和 5.0 mg/L 的混合标准工作溶液。临用现配。

3.5.6 含油脂食品模拟物标准工作溶液：

分别称取 3.0 g（精确至 0.1 g）橄榄油于 5 支玻璃试管中，用移液器准确吸取 0.015 mL、0.030 mL、0.060 mL、0.12 mL 和 0.15 mL 的混合标准中间溶液 B，混匀后加入 0.1 mL 25%氨水和 3.0 mL 乙腈，涡旋振荡萃取 5 min，静置分层，取上清液至另一洁净的容量瓶中。如上重复提取一次，合并两次提取液到内含 900 mg 硫酸镁、150 mg PSA、150 mg C₁₈ 的 15 mL 离心管中，4000 r/min 转速下离心 5 min。取 4.0 mL 上层乙腈溶液氮吹至近干，再用乙腈定容至 1.0 mL，得到质量浓度分别为 0.50 mg/kg、1.0 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的混合标准工作溶液。临用现配。

3.5.7 化学替代溶剂（95%乙醇和异辛烷）标准工作溶液：

用移液器分别准确吸取 0.020 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.50 mL 的混合标准中间溶液 B 于 5 个 10 mL 容量瓶中，用 95%乙醇或异辛烷定容至刻度并摇匀，得到质量浓度分别为 0.20 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L 和 5.0 mg/L 的混合标准工作溶液。临用现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）：配电子轰击离子源和自动进样器。

4.2 电子天平：感量分别为 0.0001 g 和 0.1 g。

4.3 精密 pH 试纸。

4.4 涡旋振荡器。

4.5 移液器：量程为 10~200 μL、1.0 mL 和 10.0 mL。

4.6 离心机：最高转速 > 3000 r/min。

4.7 氮吹仪。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 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，迁移试验所得浸泡液若不能立即测试，应置于 0°C~4°C 冰箱中避光保存。若进行下一步试验，应将浸泡液恢复至室温后再使用。

5.1.2 酸性食品模拟物浸泡液的处理

准确吸取 10.0 mL 浸泡液于玻璃试管中，混匀后添加 0.95 mL 25%氨水，将溶液 pH 值调节至 7~8 之间，再加入 10.0 mL 正己烷，涡旋振荡萃取 5 min，4000 r/min 转速下离心 5 min。取 1 mL 上清液经 0.45 μm 有机相尼龙微孔滤膜过滤后，待上机测定。

5.1.3 水、含乙醇食品模拟物浸泡液的处理

准确吸取 10.0 mL 浸泡液于玻璃试管中，加入 0.1 mL 25%氨水和 10.0 mL 正己烷，涡旋振荡萃取 5 min，4000 r/min 转速下离心 5 min。取 1 mL 上清液经 0.45 μm 有机相尼龙微孔滤膜过滤后，待上机测定。

5.1.4 含油脂食品模拟物浸泡液的处理

准确称取3.0 g(精确至0.1 g)橄榄油浸泡液于玻璃试管中,加入0.1 mL 25%氨水和3.0 mL乙腈,涡旋振荡萃取5 min,静置分层,取上清液至另一洁净的容量瓶中。如上重复提取一次,合并两次提取液到内含900 mg硫酸镁、150 mg PSA、150 mg C₁₈的15 mL离心管中,4000 r/min下离心5 min。取4.0 mL上层乙腈溶液氮吹至近干,再用乙腈定容至1.0 mL,经0.45 μm有机相尼龙微孔滤膜过滤后,待上机测定。

5.1.5 化学替代溶剂(95%乙醇和异辛烷)浸泡液前处理

取迁移试验后得到的浸泡液1 mL,经0.45 μm有机相尼龙微孔滤膜过滤后,待上机测定。

5.1.6 空白试验

按5.1.2~5.1.5分别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,得到空白试验的试液,待上机测定。

5.2 仪器参考条件

- a) 色谱柱: 50%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,或等效柱;
- b) 升温程序: 起始温度150 °C,保持0 min;以10 °C/min速率升至320 °C,保持3 min。
- c) 进样口温度: 280 °C;
- d) 离子源温度: 280 °C;
- e) 载气: 氦气,恒流模式,流量1.5 mL/min;
- f) 进样方式: 分流进样,分流比5:1;
- g) 进样量: 1 μL;
- h) 电离方式: EI;
- i) 溶剂延迟: 3.0 min;
- j) 质谱扫描方式: 选择离子模式(SIM);
- k) 各目标物的定性和定量离子参见附录A。

5.3 标准工作曲线的制作

按照5.2所列仪器参考条件,对标准工作溶液进行测定。分别以标准工作溶液中柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯的浓度为横坐标,以对应的定量离子峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。6种目标分析物标准工作溶液的总离子流图参见附录B。

5.4 试样溶液的测定

5.4.1 定性测定

按照5.2所列仪器条件,分别测定试样溶液和标准工作溶液。如果试样溶液与标准工作溶液中相对应的色谱峰保留时间偏差在±0.5%范围以内,并且在扣除背景后的试样溶液质谱图中,所选择的离子均出现、且信噪比不小于3,将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工作溶液的相对丰度进行比较,偏差不超过表1规定的范围,则可判定样品中存在相应的待测物。

表1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度, $k\%$	$k > 50$	$20 < k \leq 50$	$10 < k \leq 20$	$k \leq 10$

允许的最大相对偏差/%	±10	±15	±20	±50
-------------	-----	-----	-----	-----

5.4.2 定量测定

按照 5.2 所列仪器参考条件，将试样溶液和空白溶液分别注入气相色谱-质谱仪中，得到各待测目标物的色谱峰峰面积，根据标准工作曲线计算得到试样溶液和空白试液中目标化合物的浓度。

6 分析结果的表述

6.1 食品接触材料及制品中目标分析物迁移量的计算（以 mg/kg 表示）

对于密封制品类和非密封制品类食品接触材料及制品，单种目标分析物的特定迁移量以 mg/kg 表示时，按式（1）进行计算：

$$X_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{m_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中

：

X_1 ——目标分析物的特定迁移量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ ——试样浸泡液中单种目标分析物的含量，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克（mg/kg）；

ρ_0 ——空白浸泡液中单种目标分析物的含量，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克（mg/kg）；

V ——试样浸泡液体积或质量，单位为升（L）或千克（kg）；

S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积，单位为平方分米（dm²）；

S_0 ——样品实际使用中与食品接触的面积，单位为平方分米（dm²）；

m_1 ——对于非密封制品，指食品接触材料及制品实际使用时接触固态食品质量或液体食品体积对应的质量，单位为千克（kg）；对于密封制品，指食品接触材料及制品实际配套使用容器盛装固态食品质量或液体食品体积对应的质量，单位为千克（kg）；各种液态食品按密度为 1 kg/L 将体积换算为对应的质量。

当实际使用情形下的 $\frac{S_0}{m_1}$ 未知或无法估算时， $\frac{S_0}{m_1}$ 按 6 dm²/kg 计，即 6 dm² 食品接触材料及制品接触 1 kg 食品或食品模拟物。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定的算术平均值表示，结果保留 2 位有效数字。

6.2 密封制品类食品接触材料及制品中目标分析物迁移量的计算（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目标分析物的特定迁移量以 mg/件表示时，按式（2）计算，此时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。

$$X_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式(2)中：

X_2 ——目标分析物的特定迁移量，单位为毫克每件（mg/件）；

ρ ——试样浸泡液中单种目标分析物的含量，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克

(mg/kg) ;

ρ_0 ——空白浸泡液中单种目标分析物的含量，单位为毫克每升 (mg/L) 或毫克每千克

(mg/kg) ;

V ——试样浸泡液体积或质量，单位为升 (L) 或千克 (kg) ;

n ——浸泡用密封制品的数量，单位为件。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定的算术平均值表示，结果保留 2 位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15 %。

8 其他

本方法对水、酸性、含乙醇食品模拟物及化学替代溶剂 (95%乙醇和异辛烷) 浸泡液中柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二 (2-乙基己基) 酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸二 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶) 酯迁移量的检出限均为 0.1 mg/L，定量限均为 0.2 mg/L；对含油脂食品模拟物浸泡液中柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二 (2-乙基己基) 酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸二 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶) 酯迁移量的检出限均为 0.2 mg/kg，定量限均为 0.5 mg/kg。柠檬酸三乙酯、癸二酸二正丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二 (2-乙基己基) 酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸二 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶) 酯迁移量的检出限和定量限按第 6 章进行计算。

食品安全国家标准公开征求意见稿

附录A

目标分析物的定性和定量离子

表 A.1 6 种目标分析物的定性和定量离子

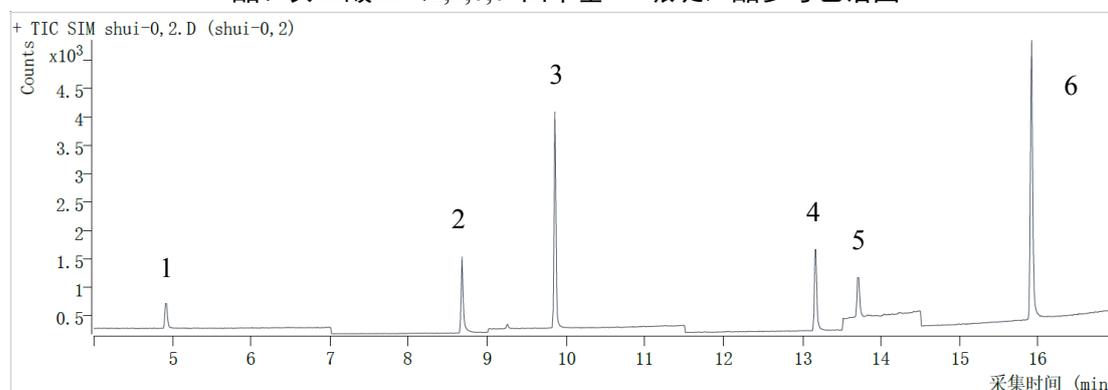
序号	化合物名称	选择离子 (m/z)
1	柠檬酸三乙酯	111, 115, 157*, 203
2	癸二酸二正丁酯	166, 185, 199, 241*
3	乙酰柠檬酸三丁酯	129, 185*, 259, 329
4	癸二酸二(2-乙基己基)酯	112, 185*, 203, 297
5	癸二酸二异辛酯	185*, 255, 297, 315
6	癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯	107, 124*, 141, 342

注：带*者为定量离子。

食品安全国家标准公开征求意见

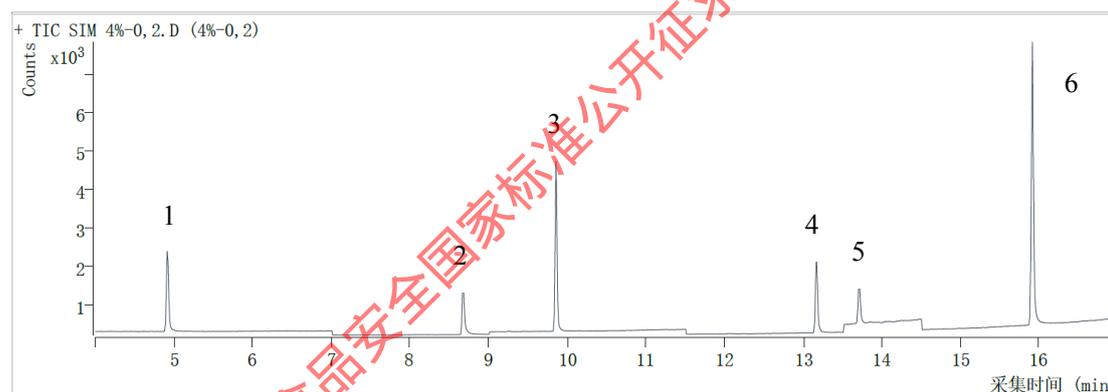
附录B

柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三丁酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯参考色谱图



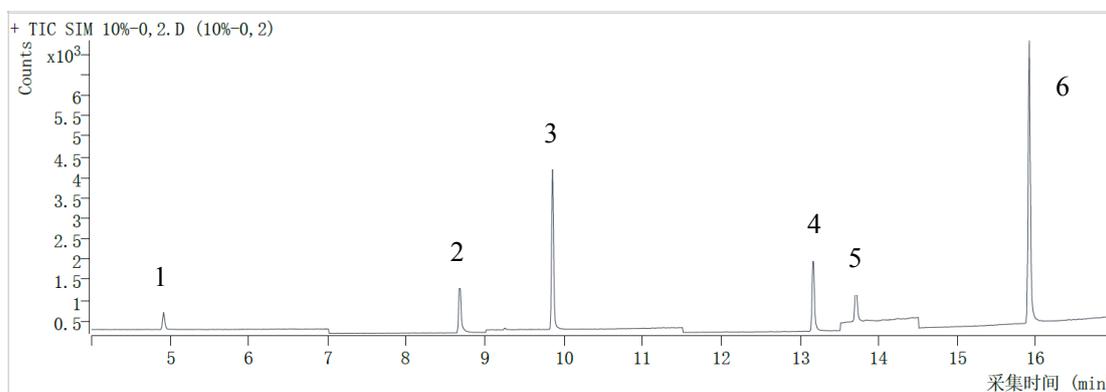
图B.1 水中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



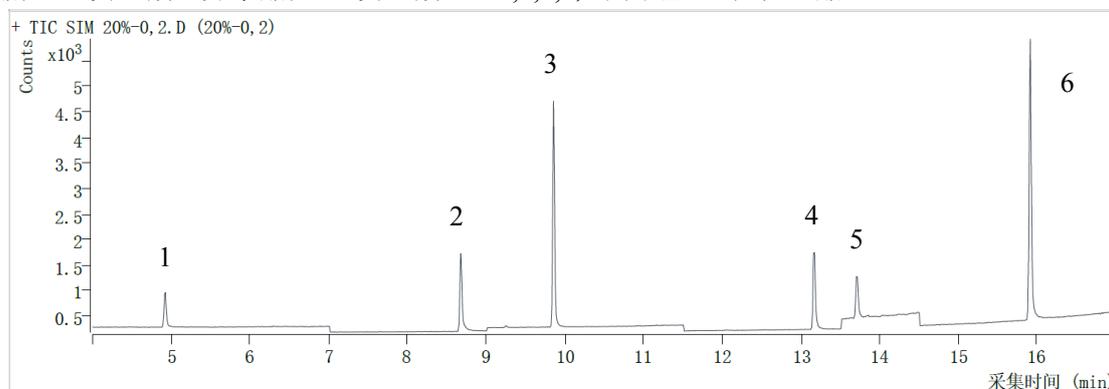
图B.2 4%乙酸中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



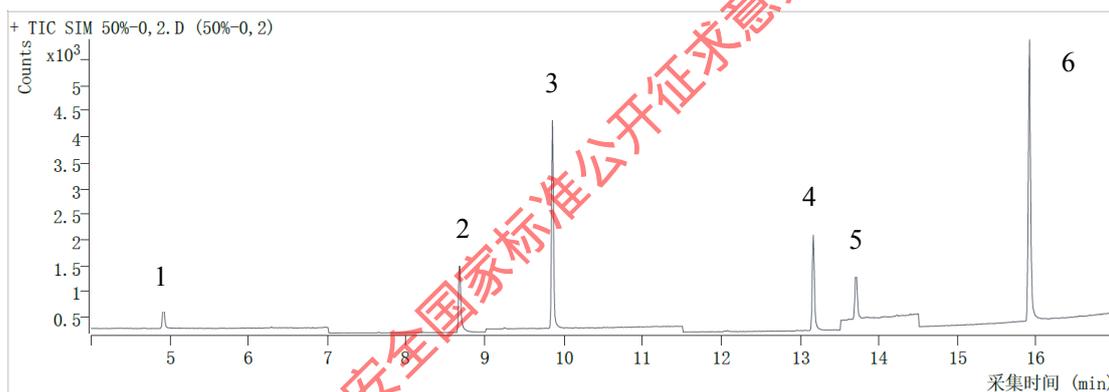
图B.3 10%乙醇中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



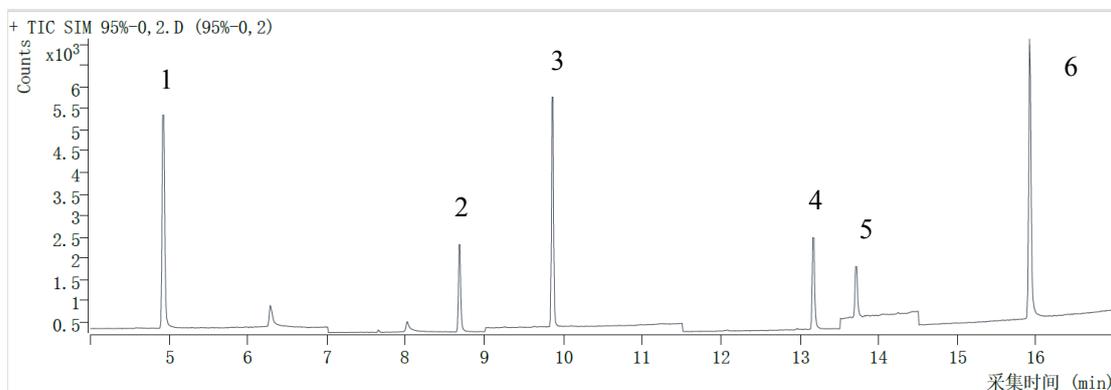
图B.4 20%乙醇中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



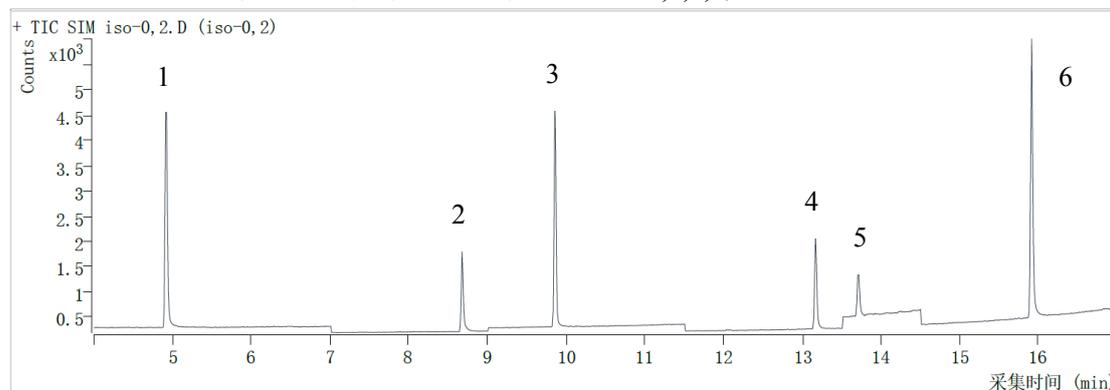
图B.5 50%乙醇中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



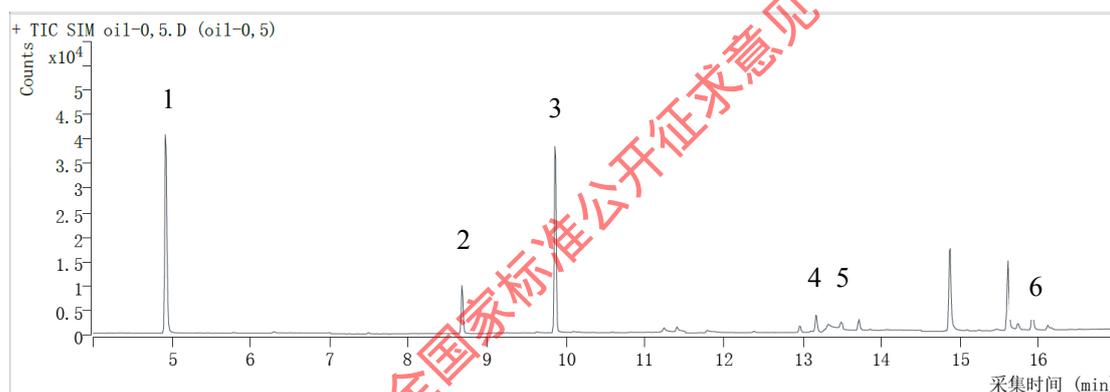
图B.6 95%乙醇中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



图B.7 异辛烷中6种目标分析物(0.20 mg/L)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯



图B.8 橄榄油中6种目标分析物(0.50 mg/kg)在GC-MS上的总离子流色谱图

注：1—柠檬酸三乙酯；2—癸二酸二正丁酯；3—乙酰柠檬酸三丁酯；4—癸二酸二(2-乙基己基)酯；5—癸二酸二异辛酯；6—癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯