



中华人民共和国国家标准

GB/T 20499—2006

食品包装用聚氯乙烯膜中己二酸二(2-乙基) 己酯迁移量的测定

Method for the determination of di(2-ethylhexyl)adipate migrating
from polyvinyl chloride film in contact with foodstuffs



2006-09-14 发布

2007-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食品包装用聚氯乙烯膜中己二酸二(2-乙基)
己酯迁移量的测定
GB/T 20499—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

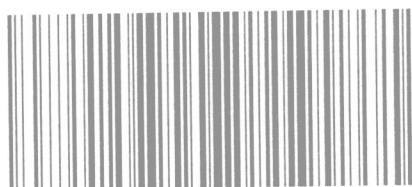
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字
2006年12月第一版 2006年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-28549 定价 12.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 20499-2006

前 言

本标准由中华人民共和国国家标准化管理委员会提出并归口。

本标准附录 A 和附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

本标准起草单位:中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人:陈志锋、凌云、孙利、彭涛、雍炜、唐英章、国伟、李军、孔莹、储晓刚。

本标准首次发布。

食品包装用聚氯乙烯膜中己二酸二(2-乙基) 己酯迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品包装用聚氯乙烯(PVC)膜中己二酸二(2-乙基)己酯[di(2-ethylhexyl) adipate, DEHA]迁移量的测定方法。

本标准适用于食品包装用聚氯乙烯(PVC)膜中己二酸二(2-乙基)己酯(di(2-ethylhexyl) adipate, DEHA)迁移量的测定。

2 原理

PVC膜在本标准附录A规定的条件下与相应的食品模拟物接触,材料中的DEHA迁移到食品模拟物中,经溶剂提取后,注入气相色谱仪中,采用氢火焰离子化检测器测定,外标法定量,气相色谱/质谱确证。

3 试剂与材料

除另有规定外,试剂均为分析纯。

3.1 冰乙酸。

3.2 无水乙醇。

3.3 乙酸乙酯:色谱纯。

3.4 正己烷:色谱纯。

3.5 模拟物A:去离子水或相当者。

3.6 模拟物B:3%乙酸(质量浓度)水溶液。

3.7 模拟物C:15%乙醇(体积分数)水溶液。

3.8 模拟物D:异辛烷。

3.9 标准品:DEHA标准品,纯度 $\geq 99\%$ 。

3.10 标准储备液:准确称取DEHA标准品100.0 mg(精确至0.1 mg),移入100 mL容量瓶中,加正己烷至刻度,混合均匀后该标准储备液浓度为1 000 $\mu\text{g/mL}$,储存在冰箱中保存备用。

3.11 实验用气体:氮气、氢气、氦气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4 仪器与玻璃器皿

4.1 气相色谱:配置氢火焰离子化检测器(FID)。

4.2 气相色谱/质谱仪。

4.3 迁移试验机

4.4 氮吹仪。

4.5 离心机。

4.6 涡旋振荡器。

4.7 恒温烘箱。

4.8 具塞锥形瓶:300 mL。

4.9 容量瓶:10 mL、100 mL。

4.10 离心管:10 mL。

4.11 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL。

实验所用的玻璃器皿,都经过丙酮淋洗,通风晾干后待用。

5 分析步骤

5.1 样品处理

5.1.1 食品模拟物与迁移条件

食品模拟物类型、迁移实验接触时间和接触温度须按照本标准附录 A 规定的条件和原则选取。

5.1.2 迁移方式

取一张洁净 PVC 膜,放置在附录 B 所示的塑料溶出物迁移试验机中,从试验机模拟物导入口处加入一定量食品模拟物,使其充满整个试验机腔体,同时确保 PVC 膜的一面与食品模拟物良好接触,而另一面不与食品模拟物接触。调节恒温烘箱温度到所需的迁移实验温度,然后将整个试验装置放置到该恒温烘箱中,放置时间为迁移实验选取的接触时间。最后从烘箱中取出迁移试验机,冷却到室温后,模拟物浸泡液从试验机导出口导入磨口锥形瓶中,盖好瓶盖,待进一步处理。

5.1.3 模拟物 A、B 和 C 处理方法

准确量取 2.0 mL 模拟物浸泡液于 10 mL 离心管中,加入 2 mL 乙酸乙酯,振荡提取 10 min 后,4 500 r/min 离心 5 min,移取乙酸乙酯层;2 mL 乙酸乙酯再提取一次,合并乙酸乙酯层,氮气室温吹干后用正己烷定容至 1.0 mL,供仪器检测。

5.1.4 模拟物 D 处理方法

准确量取 1.0 mL 模拟物 D,可直接供仪器检测,也可用正己烷稀释定容到 10.0 mL 后供仪器检测。

5.2 测定

5.2.1 GC/FID 条件

5.2.1.1 色谱柱:DB-1 毛细管柱[30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm,100%二甲基聚硅氧烷]或相当者。

5.2.1.2 柱温程序:初始温度为 100℃,然后以 15℃/min 的速率升至 280℃,保持 1 min。

5.2.1.3 进样口温度:280℃。

5.2.1.4 检测器温度:300℃。

5.2.1.5 载气:氮气 1.5 mL/min。

5.2.1.6 进样方式:不分流方式。

5.2.1.7 进样量:1 μL。

5.2.2 标准工作曲线

用正己烷稀释标准储备液,得到浓度为 1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、25 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL 的系列标准工作溶液,供气相色谱测定,以标准工作溶液浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

5.3 确证

5.3.1 GC/MS 条件

5.3.1.1 色谱柱:DB-1 毛细管柱[30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm,100%二甲基聚硅氧烷]或相当者。

5.3.1.2 柱温程序:初始温度为 100℃,然后以 15℃/min 的速率升至 280℃,保持 1 min。

5.3.1.3 进样口温度:280℃。

5.3.1.4 色谱/质谱接口温度:280℃。

5.3.1.5 载气:氮气 1.0 mL/min。

- 5.3.1.6 电离方式:EI。
- 5.3.1.7 电离能量:70 eV。
- 5.3.1.8 监测方式:总离子流(TIC)方式。
- 5.3.1.9 监测离子范围:40~400 (m/z),其特征离子(相对丰度)为 129(100)、147(22)、112(31)、57(37),相对丰度允许变化范围<±15%。
- 5.3.1.10 进样方式:不分流方式,溶剂延迟 5 min。
- 5.3.1.11 进样量:1 μL。
- 5.3.2 阳性结果判断

在 5.2.1 仪器条件下,样液色谱峰保留时间与标准样品一致(小于±0.5%),并且在 5.3.1 仪器条件下,样品待测液和标准品的 TIC 图在相同保留时间处仍有色谱峰出现,而且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其特征离子丰度比变化范围小于±15%时,判断为阳性结果。

5.4 空白试验

不加试样,按照 5.1 进行处理,得到的样液按照 5.2 仪器条件进行测定。

6 结果计算

DEHA 的迁移量(mg/dm²)按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V}{1\,000 \times S \times K} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X——DEHA 的迁移量,单位为毫克每平方米(mg/dm²);
- c——标准曲线求得的 DEHA 的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V——模拟物浸泡液稀释或浓缩后的总体积,单位为毫升(mL);
- S——样品与食品模拟物的接触面积,单位为平方分米(dm²);
- K——折算因子,当采用模拟物 A、B、C 时,K 值为 1,当采用模拟物 D 时,K 值为 3(考虑到异辛烷比实际脂肪食品对 PVC 膜中 DEHA 的提取能力更强);
- 1 000——单位校正因子。

7 精密度

本标准方法相对标准偏差(RSD)小于 10%。

8 检测限

采用水性食品模拟物时,本方法的检测限为 0.008 mg/dm²(S/N=3);当采用脂肪食品模拟物时,本方法的检测限为 0.005 mg/dm²(S/N=3)。

附 录 A
(规范性附录)

食品包装用 PVC 膜中 DEHA 迁移检测的基本规定

A.1 食品模拟物

由于食品包装用 PVC 膜可能包裹各种不同类型食品,不可能针对所有可能食品开展 DEHA 迁移量检测,因此引进食品模拟物。食品模拟物通常按照具有一种或多种食品类型特征进行分类,表 A.1 列出了食品类型和使用的食品模拟物。

表 A.1 食品类型和食品模拟物

食品类型	食品模拟物	缩 写
水性食品($\text{pH}>4.5$)	蒸馏水或同质水	模拟物 A
酸性食品($\text{pH}\leq 4.5$ 的水性食品)	3%(质量浓度)乙酸	模拟物 B
酒性食品	15%(体积分数)乙醇	模拟物 C
脂肪食品	异辛烷	模拟物 D

A.2 食品模拟物的选择

表 A.2 列出了 PVC 膜可能接触的各类食品及进行迁移检测时可选用的食品模拟物。

表 A.2 在特定情况下检测食品包装用 PVC 膜选用的食品模拟物

接触食品类型	选取的模拟物
仅接触水性食品	模拟物 A
仅接触酸性食品	模拟物 B
仅接触酒性食品	模拟物 C
仅接触脂肪类食品	模拟物 D
接触所有水性和酸性食品	模拟物 B
接触所有水性和酒性食品	模拟物 C
接触所有酸性和酒性食品	模拟物 C 和 B
接触所有脂肪和其他类型食品	模拟物 D

A.3 迁移检测条件(时间和温度)

A.3.1 选择迁移检测条件须按照 PVC 膜在实际使用过程中可预见的与食品接触的最长时间和最高使用温度进行选择。表 A.3、表 A.4 列举了食品模拟物 A、B 和 C 的迁移条件;表 A.5 列举了脂肪食品模拟物异辛烷的迁移条件。

A.3.2 当 PVC 膜标明为在室温或低于室温条件下使用,或该膜性质清楚表明应在室温或低于室温条件下使用时,对于水性模拟物 A 或 B 或 C,应在接触温度为 40℃、接触时间为 10 d 的迁移条件下进行检测,对于脂肪食品模拟物异辛烷应在接触温度为 20℃、接触时间为 2 d 的迁移条件下进行检测。

表 A.3 使用食品模拟物的常规迁移检测时间

接触时间	检测时间
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0.5 \text{ h}$	0.5 h
$0.5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$	4 h
$4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 d

表 A.4 使用食品模拟物的常规迁移检测温度

接触温度	检测温度
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5°C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20°C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40°C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70°C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100°C 或回流温度
$100^{\circ}\text{C} < T < 120^{\circ}\text{C}$	实际使用最高温度
a 该温度对模拟物 A、B 或 C 可替换为 100°C 或回流温度。PVC 膜的熔点在 120°C 左右,因此实际使用温度不可能达到 120°C 。	

表 A.5 模拟物 D 异辛烷的迁移条件

按照表 A.3 和表 A.4 选取的 PVC 膜的迁移条件	对应使用模拟物 D 异辛烷的检测条件
$5^{\circ}\text{C}, 10 \text{ d}$	$5^{\circ}\text{C}, 0.5 \text{ d}$
$20^{\circ}\text{C}, 10 \text{ d}$	$20^{\circ}\text{C}, 1 \text{ d}$
$40^{\circ}\text{C}, 10 \text{ d}$	$20^{\circ}\text{C}, 2 \text{ d}$
$70^{\circ}\text{C}, 2 \text{ h}$	$40^{\circ}\text{C}, 0.5 \text{ h}$
$100^{\circ}\text{C}, 0.5 \text{ h}$	$60^{\circ}\text{C}, 0.5 \text{ h}$
$100^{\circ}\text{C}, 1 \text{ h}$	$60^{\circ}\text{C}, 1 \text{ h}$
$100^{\circ}\text{C}, 2 \text{ h}$	$60^{\circ}\text{C}, 1.5 \text{ h}$
$< 120^{\circ}\text{C}, 0.5 \text{ h}$	$60^{\circ}\text{C}, 1.5 \text{ h}$

附 录 B
(规范性附录)

塑料溶出物单面迁移试验机

- B.1 塑料溶出物单面迁移试验机应该具有以下功能：
- 能够确保 PVC 膜单面良好接触食品模拟物，另外一面不接触食品模拟物，接触面积为 2.5 dm^2 。
 - 食品模拟物能充满整个试验机腔体，不留下顶部空间，并密封良好，食品模拟物的量与接触面积之间的关系为每 0.6 dm^2 接触面积对应 100 mL 食品模拟物。
 - 试验机的材质应针对食品模拟物在迁移条件范围内耐温耐腐蚀，应确保在迁移试验过程中没有干扰物或污染物溶出。
- B.2 塑料溶出物单面迁移试验机示意图见图 B.1。

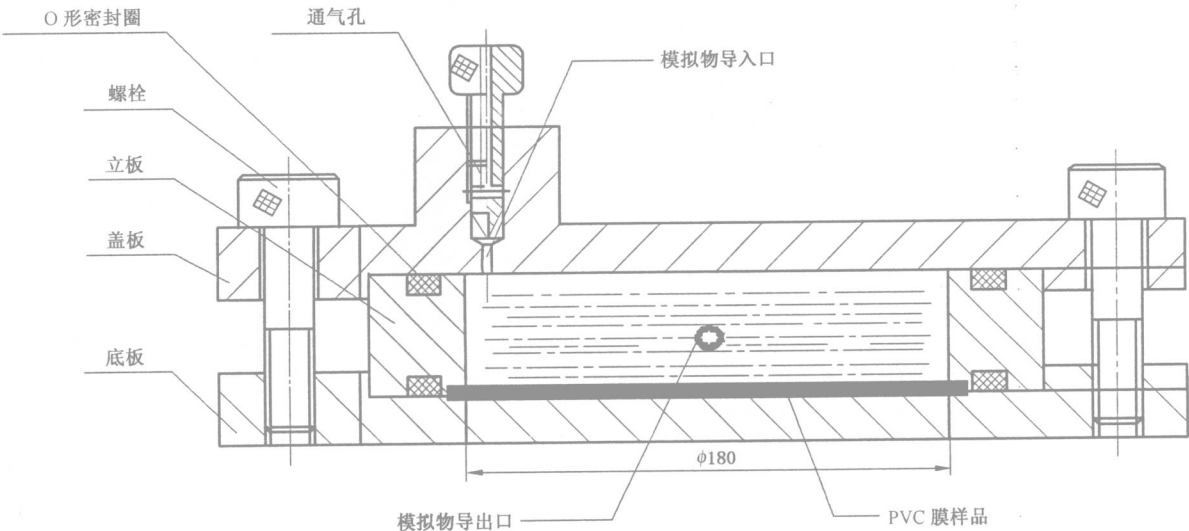


图 B.1 塑料溶出物单面迁移试验机示意图

附 录 C

(资料性附录)

食品包装用 PVC 膜中 DEHA 迁移实验相关谱图

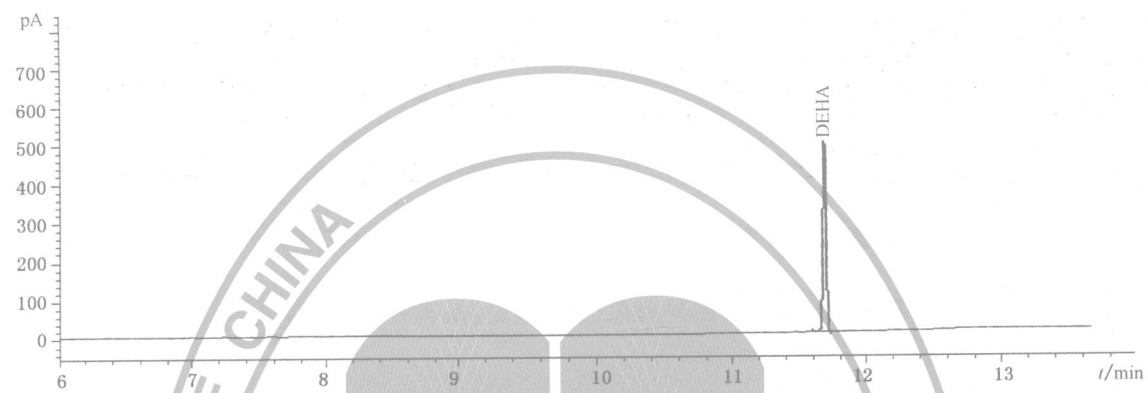


图 C.1 DEHA 标准物质气相色谱图(GC/FID)

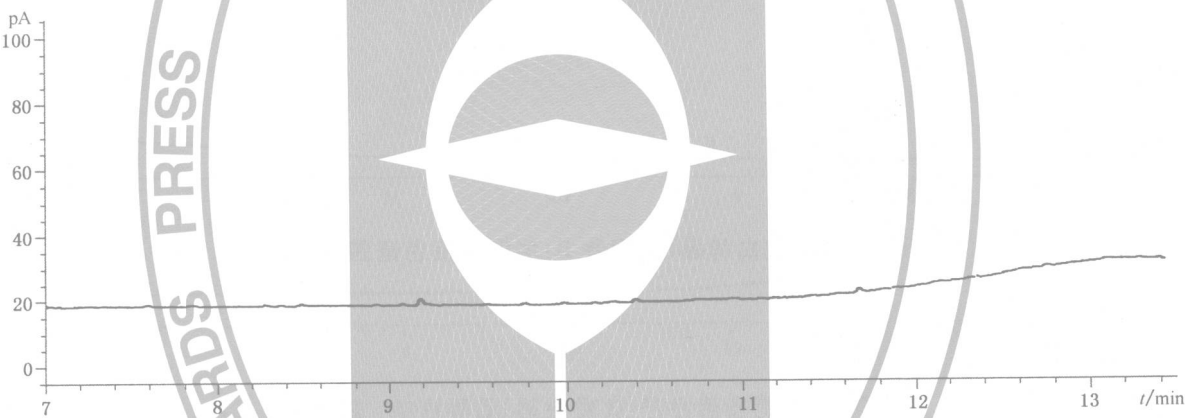


图 C.2 空白样品(模拟物 A)气相色谱图(GC/FID)

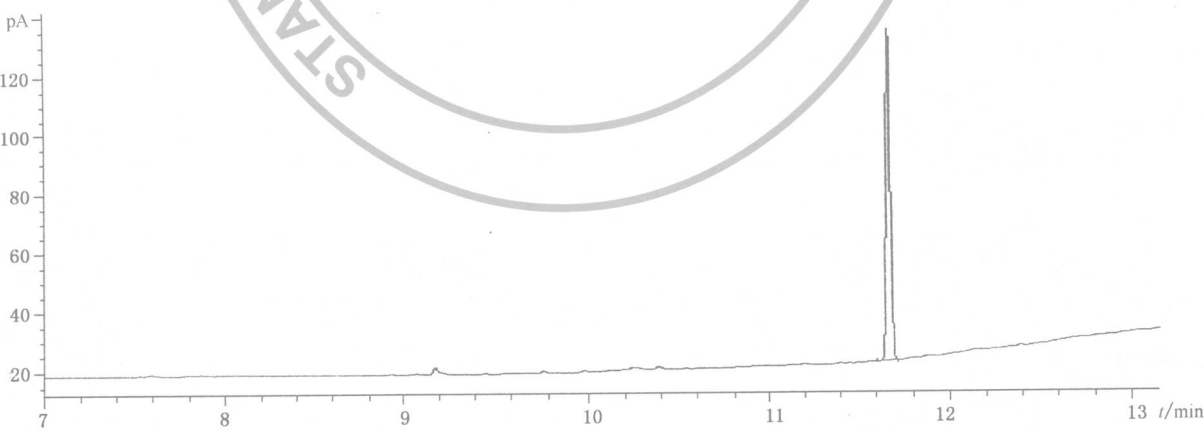


图 C.3 空白样品(模拟物 A)加标气相色谱图(GC/FID)

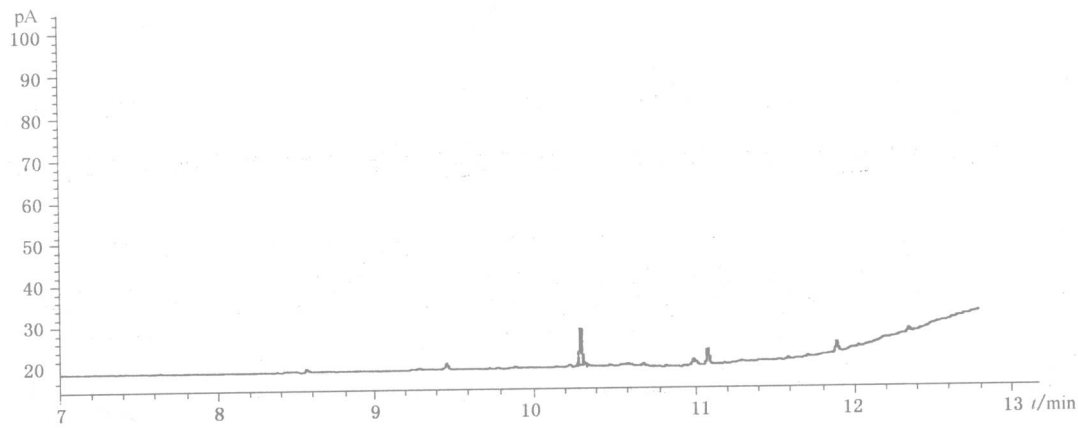


图 C.4 空白样品(模拟物 B)气相色谱图(GC/FID)

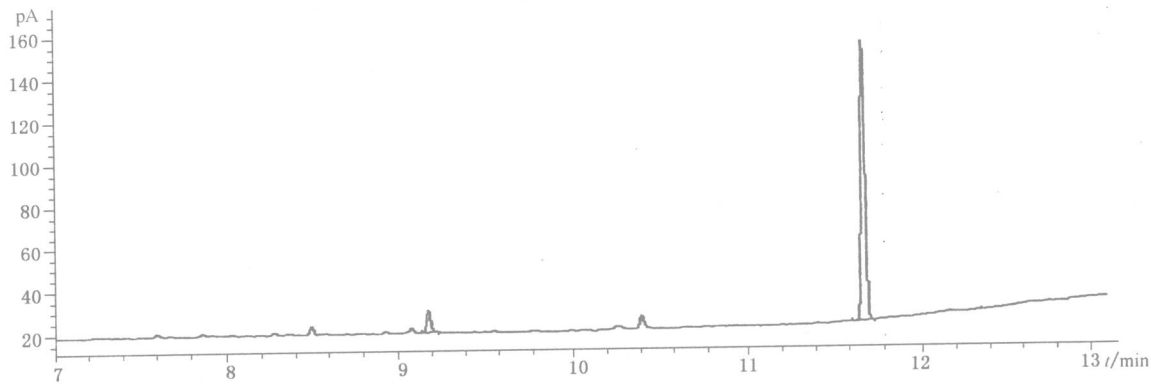


图 C.5 空白样品(模拟物 B)加标气相色谱图(GC/FID)

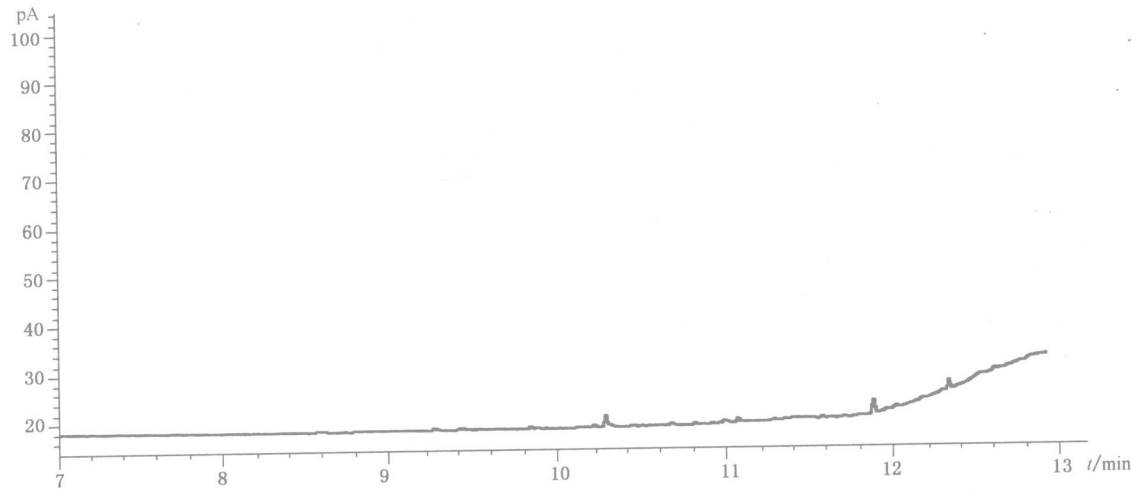


图 C.6 空白样品(模拟物 C)气相色谱图(GC/FID)

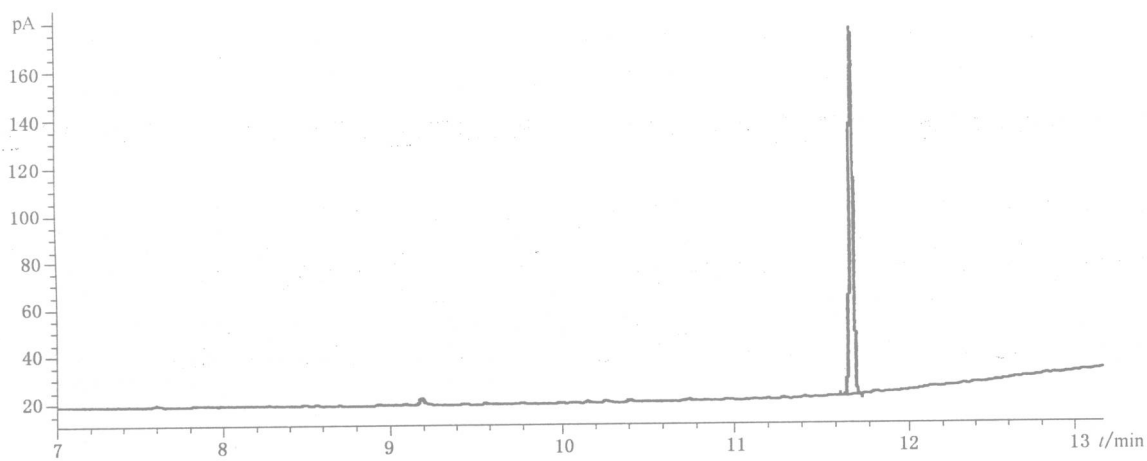


图 C.7 空白样品(模拟物 C)加标气相色谱图(GC/FID)

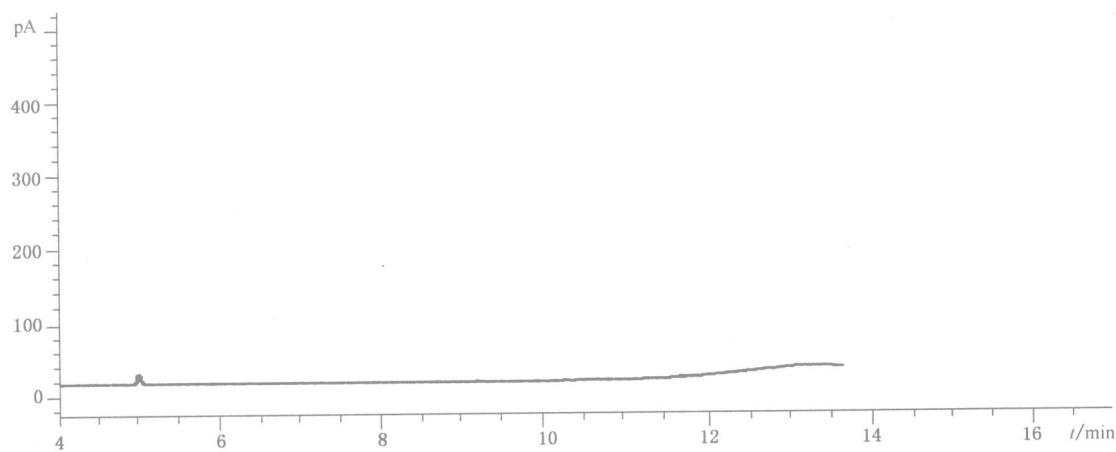


图 C.8 空白样品(模拟物 D)气相色谱图(GC/FID)

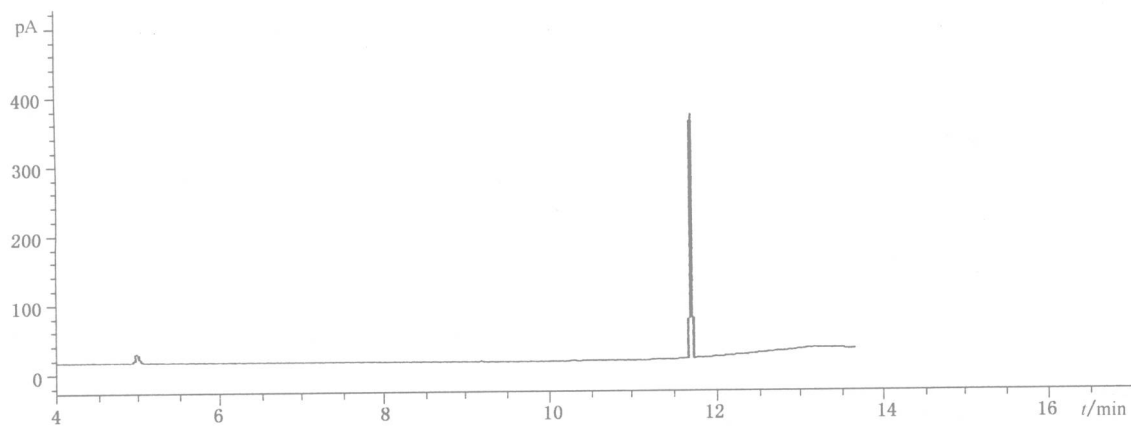


图 C.9 空白样品(模拟物 D)加标气相色谱图(GC/FID)

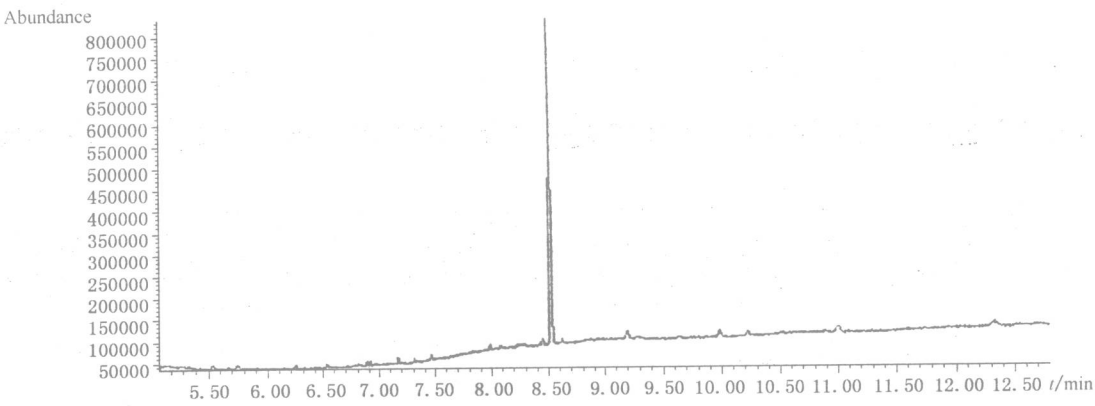


图 C. 10 DEHA 标准物质气相色谱/质谱总离子流图(TIC)

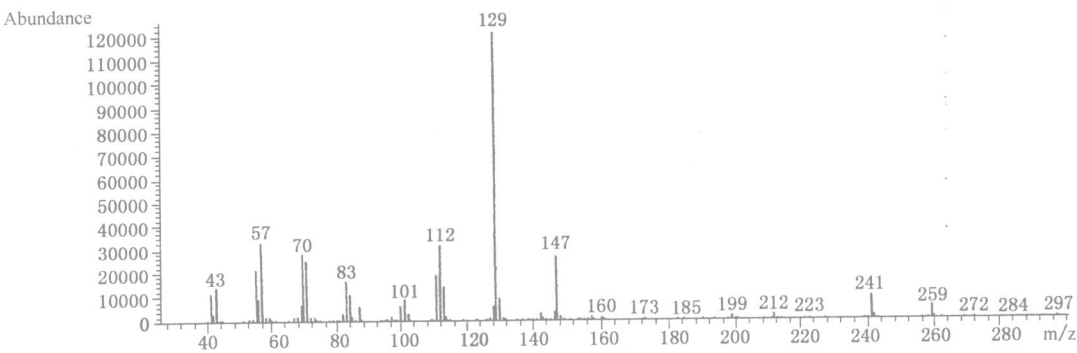


图 C. 11 DEHA 标准物质质谱图