



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3549—2013

食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中环氧大豆油的测定 气相色谱-质谱法

Food contact materials—Polymers—Determination of epoxidised
soybean oil in food simulants—Gas chromatography-mass spectrometry

2013-03-01 发布

2013-09-16 实施

中 华 人 民 共 和 国
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局 发 布

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
食品接触材料 高分子材料
食品模拟物中环氧大豆油的测定
气相色谱-质谱法
SN/T 3549—2013

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)64275323
网址 www.spc.net.cn
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 18 千字
2013 年 9 月第一版 2013 年 9 月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号: 155066 • 2-25801 定价 16.00 元

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中华人民共和国常州出入境检验检疫局、广东珠江桥生物科技股份有限公司。

本标准主要起草人：钟怀宁、王志元、张卓、周明辉、商贵芹、冯笑军、刘君锋、王红松、林塬。

食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中环氧大豆油的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了四种食品模拟物(水、3%乙酸、10%乙醇和精炼橄榄油)中环氧大豆油含量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于与食品接触材料接触的食品模拟物中环氧大豆油含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 23296.1 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南

3 原理

食品模拟物中的环氧大豆油(epoxidised soybean oil; ESBO)经乙酸乙酯提取,经甲酯化和用环戊酮衍生化后,用气相色谱-质谱联用仪(SIM模式)测定其中含量最大的18:2E的衍生物,采用内标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为去离子水。

- 4.1 环氧大豆油: CAS 编号 8013-07-8, 纯度大于 99.7%, 参见附录 A。
- 4.2 氯化钠。
- 4.3 无水硫酸钠。
- 4.4 甲醇钠。
- 4.5 柠檬酸氢二钠。
- 4.6 11,14-二环氧二十烷酸乙酯: $C_{22}H_{40}O_4$, CAS 编号 355803-78-0, 纯度大于 99.7%。
- 4.7 三氟化硼乙醚络合物。
- 4.8 异辛烷: 色谱纯。
- 4.9 环戊酮: 色谱纯。
- 4.10 乙酸乙酯: 色谱纯。
- 4.11 甲醇: 色谱纯。
- 4.12 乙酸。
- 4.13 无水乙醇: 色谱纯。

4.14 正己烷:色谱纯。

4.15 氯化钠溶液(2 mol/L):称取 10.7 g 氯化钠(精确到 0.1 g)(4.2)于 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,充分摇匀。

4.16 甲醇钠溶液(0.02 mol/L):称取 0.11 g 甲醇钠(精确到 0.1 g)(4.4)于 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,充分摇匀。

4.17 柠檬酸钠溶液(10%,质量分数):称取 10.0 g 柠檬酸氢二钠(精确到 0.1 g)(4.5)于 100 mL 容量瓶中,用去离子水溶解并定容至刻度,充分摇匀。

4.18 环氧大豆油标准储备液(10 g/L):准确称取 1.0 g 环氧大豆油(精确至 0.1 mg)(4.1)至 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(4.10)定容至刻度。充分摇匀,配成 10 g/L 的标准储备溶液。

注:在-20℃~8℃条件下避光保存,密封的环氧大豆油标准储备液浓度在 6 个月内保持稳定。

4.19 环氧大豆油标准中间液(2 500 mg/L):准确移取 2.5 mL 的环氧大豆油标准储备液(4.18)至 10 mL 容量瓶(5.7)中,用乙酸乙酯(4.10)定容。充分摇匀,配成 2 500 mg/L 的标准中间溶液。

4.20 11,14-二环氧二十烷酸乙酯内标溶液(5 000 mg/L):准确称取 0.5 g 11,14-二环氧二十烷酸乙酯(精确至 0.1 mg)(4.6)至 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(4.10)定容至刻度。充分摇匀,配成 5 000 mg/L 的内标溶液。

注:在-20℃~8℃条件下避光保存,密封的 11,14-二环氧二十烷酸乙酯内标溶液浓度在 6 个月内保持稳定。

4.21 食品模拟物:包括水基模拟物 A、B、C 和脂类模拟物 D。

4.21.1 模拟物 A:蒸馏水。

4.21.2 模拟物 B:3%(质量分数)乙酸溶液。称取 15.0 g(精确到 0.1 g)乙酸(4.12)于 500 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,充分摇匀。

4.21.3 模拟物 C:10%(体积分数)乙醇溶液。量取 50 mL 无水乙醇(4.13)于 500 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,充分摇匀。

4.21.4 模拟物 D:精炼橄榄油。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱-质谱仪:配 EI 离子源。

5.2 分析天平:感量为 0.01 g。

5.3 旋涡振荡器。

5.4 离心机。

5.5 移液器:10 μ L,50 μ L,1 000 μ L。

5.6 具塞离心管:10 mL,25 mL。

5.7 容量瓶:10 mL,50 mL,100 mL。

6 试样的制备

6.1 测试试样的制备

6.1.1 总则

测试试样按照 GB/T 23296.1 的要求从迁移试验中获取,在 0℃~4℃条件下避光保存。

6.1.2 水基食品模拟物试样

移取 5 mL 经迁移试验获得的水基食品模拟物到具塞离心管(5.6)中,加入 5 mL 乙酸乙酯(4.10)

和 100 μL 11,14-二环氧二十烷酸乙酯内标物溶液(4.20),涡旋振荡 1 min,在 4 000 r/min 下离心 3 min,将有机相转移至另一具塞离心管中,用氮气吹干溶剂,加入 4 mL 0.02 mol/L 甲醇钠溶液(4.16),再加入约 1 g 无水硫酸钠(4.3),混匀,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 2 h 进行甲酯化(每隔 20 min 充分振摇)。冷却至室温后,加入 5 mL 正己烷(4.14)和 5 mL 10%的柠檬酸钠溶液(4.17),混匀,在 4 000 r/min 下离心 3 min,将有机相转移至另一离心管中,加入约 1 g 无水硫酸钠,在 4 000 r/min 下离心 3 min,将有机相转移至另一离心管中,用氮气吹干溶剂;依次加入 2 mL 异辛烷(4.8)、1.5 mL 环戊酮(4.9)和 0.5 mL 三氟化硼乙醚络合物(4.7),振荡 30 s,加入 5 mL 2 mol/L 氯化钠溶液(4.15),振匀,停止衍生反应。在 4 000 r/min 下离心 3 min,转移上清液并用异辛烷定容至 5 mL,供 GC/MS 进样测定。

6.1.3 橄榄油模拟物试样

从迁移试验中准确量取 5.0 g(精确至 0.01 g)橄榄油于具塞离心管(5.6)中,加入 5 mL 乙酸乙酯(4.10)和 100 μL 11,14-二环氧二十烷酸乙酯内标物溶液(4.20),涡旋振荡 1 min,在 4 000 r/min 下离心 3 min,将有机相转移至另一具塞离心管(5.6)中,用氮气吹干溶剂,加入 4 mL 0.02 mol/L 甲醇钠溶液(4.16),再加入约 1 g 无水硫酸钠(4.3),混匀,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 2 h 进行甲酯化(每隔 20 min 充分振摇)。冷却至室温后,加入 5 mL 正己烷(4.14)和 5 mL 10%的柠檬酸氢二钠溶液(4.17),振荡混匀,在 4 000 r/min 下离心 3 min,将有机相转移至另一离心管中,加入约 1 g 无水硫酸钠,在 4 000 r/min 下离心 3 min,将有机相转移至另一离心管中,用氮气吹干溶剂;依次加入 2 mL 异辛烷(4.8)、1.5 mL 环戊酮(4.9)和 0.5 mL 三氟化硼乙醚络合物(4.7),振荡 30 s,加入 5 mL 2 mol/L 氯化钠溶液(4.15),振匀,停止衍生反应。在 4 000 r/min 下离心 3 min,转移上清液并用异辛烷定容至 5 mL,供 GC/MS 进样测定。

6.2 空白试样

取没有与食品包装材料接触的食品模拟物,按照 6.1 所规定的程序处理。

6.3 标准工作溶液的制备

6.3.1 水基食品模拟物标准工作溶液

用微量移液器(5.5)分别准确量取 0 mL,0.20 mL,0.40 mL,1.0 mL,2.0 mL,4.0 mL 环氧大豆油标准中间液(4.19)至系列 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容,此时去离子水中环氧大豆油浓度分别为 0 mg/L,5 mg/L,10 mg/L,25 mg/L,50 mg/L,100 mg/L。采用同样方式,分别用 3%(质量分数)乙酸和 10%(体积分数)乙醇溶液配制同样浓度系列的环氧大豆油标准工作溶液。然后按 6.1.2 步骤进行操作。

6.3.2 橄榄油标准工作溶液

在 6 个具塞试管(5.6)中准确称取 10 g(精确至 0.01 g)橄榄油,然后用微量移液器(5.5)分别移取 0 μL ,20 μL ,40 μL ,100 μL ,200 μL ,400 μL 环氧大豆油标准中间液(4.19)于试管中,此时橄榄油中环氧大豆油的浓度分别为 0 mg/kg,5 mg/kg,10 mg/kg,25 mg/kg,50 mg/kg,100 mg/kg。然后按 6.1.3 步骤进行操作。

7 测定

7.1 气相色谱-质谱工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数,设定的参数应保证色谱

测定时,被测组分能够得到有效的分离,下列参数已被证明是合适的。

- a) 色谱柱:DB5-MS,30 m(长度)×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚),或性能相当者。
- b) 柱温:80 ℃保持 2 min,以 20 ℃/min 升温至 275 ℃,保持 12 min。
- c) 进样口温度:250 ℃。
- d) 四极杆温度:150 ℃。
- e) 离子源温度(EI):230 ℃。
- f) 载气(氦气)流速:35 cm/s。
- g) 进样量:2 μL。
- h) 扫描方式:SIM。
- i) 选择离子:目标物: m/z 309(定量离子), m/z 277;内标物: m/z 377(定量离子), m/z 305。

7.2 绘制标准工作曲线

按 7.1 相同工作条件,对标准工作溶液(6.3)依次进样测定,以环氧大豆油浓度为横坐标,单位以 mg/kg 或者 mg/L 表示,以对应的环氧大豆油与内标物峰面积比值为纵坐标(环氧大豆油选两种非对映异构体 18 : 2E₁ 或 18 : 2E₂ 中的一种来计算,内标物则选两种非对映异构体 20 : 2E₁ 或 20 : 2E₂ 中的一种来计算),绘制标准工作曲线,得到线性方程和相关系数。标准曲线的相关系数要求等于或大于 0.996。标准色谱图参见附录 B。

按式(1)计算回归参数:

$$A_s/A_{si} = a \cdot c_s + b$$

.....(1)

式中:

- A_s ——标准工作溶液中环氧大豆油色谱峰的峰面积;
- A_{si} ——标准工作溶液中内标物色谱峰的峰面积;
- a ——回归曲线的斜率;
- c_s ——标准工作溶液中环氧大豆油的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);
- b ——回归曲线的截距。

7.3 试样检测及确证

按 7.1 相同工作条件,分别对空白样品(6.2)和测试试样(6.1)依次进样测定。扣除空白值,记录环氧大豆油色谱峰的峰面积,平行测定两次;用标准曲线内标法对样品进行定量。测定之前,确保基线平稳,检测器响应具有良好线性。在上述条件下,环氧大豆油衍生物的参考保留时间为 18.44 min (18 : 2E₁)、18.91 min(18 : 2E₂),内标物衍生物的参考保留时间为 22.31 min(20 : 2E₁)、23.03 min (20 : 2E₂)。标准品色谱图参见附录 B。

进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选离子均出现,并且其丰度比与标准品的丰度比在允许范围内(见表 1),则可判定样品中存在相应的目标物。

表 1 气相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大允许误差

相对丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
GC/MS 相对离子丰度 最大允许误差/%	±10	±15	±20	±50

8 结果表示

按式(2)计算试样中环氧大豆油的含量,以质量分数 c 表示:

$$c = (A/A_i - b)/a \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——试样中环氧大豆油的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或者 mg/kg);

A ——试样中环氧大豆油色谱峰的峰面积;

A_i ——试样中内标物色谱峰的峰面积;

a ——回归曲线的斜率;

b ——回归曲线的截距。

注: 计算结果以平行测定结果的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

9 方法检测低限和精密度

9.1 检测低限

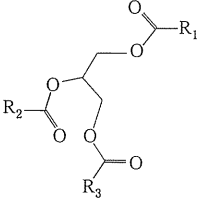
本标准的方法检测低限为 0.5 mg/L。

9.2 精密度

在重复条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过算术平均值的 10%。

附 录 A
(资料性附录)
环氧大豆油化合物

表 A.1 环氧大豆油化合物信息

名 称	CAS 编号	相对分子质量	结构式
环氧大豆油 epoxidised soybean oil (ESBO)	8013-07-8	750~1 000	

附 录 B
(资料性附录)

食品模拟物中标准物质衍生物质谱图和色谱图

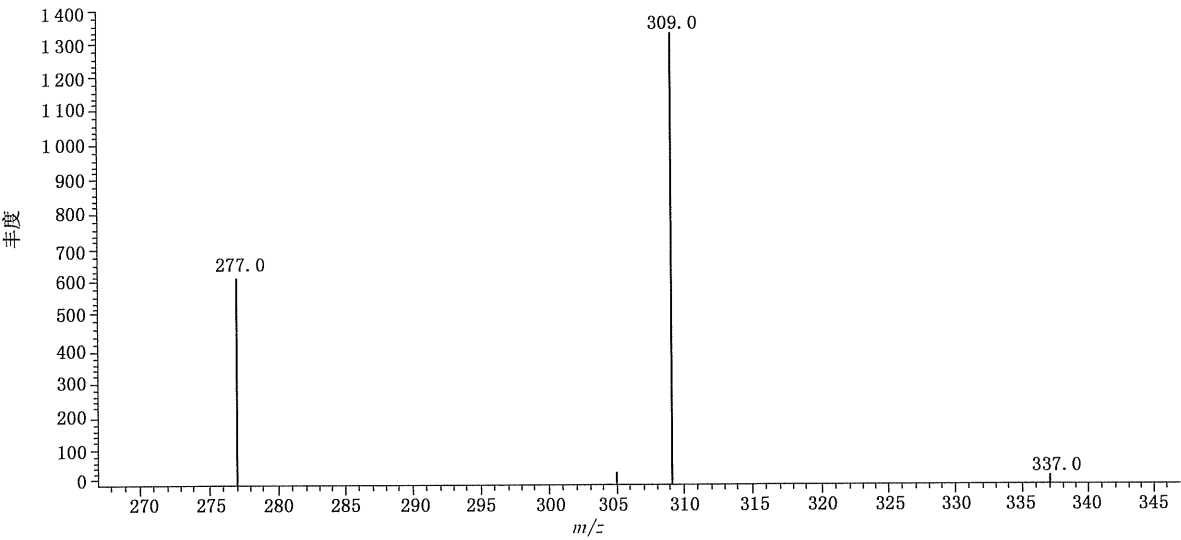


图 B.1 环氧大豆油标准衍生物选择离子质谱图

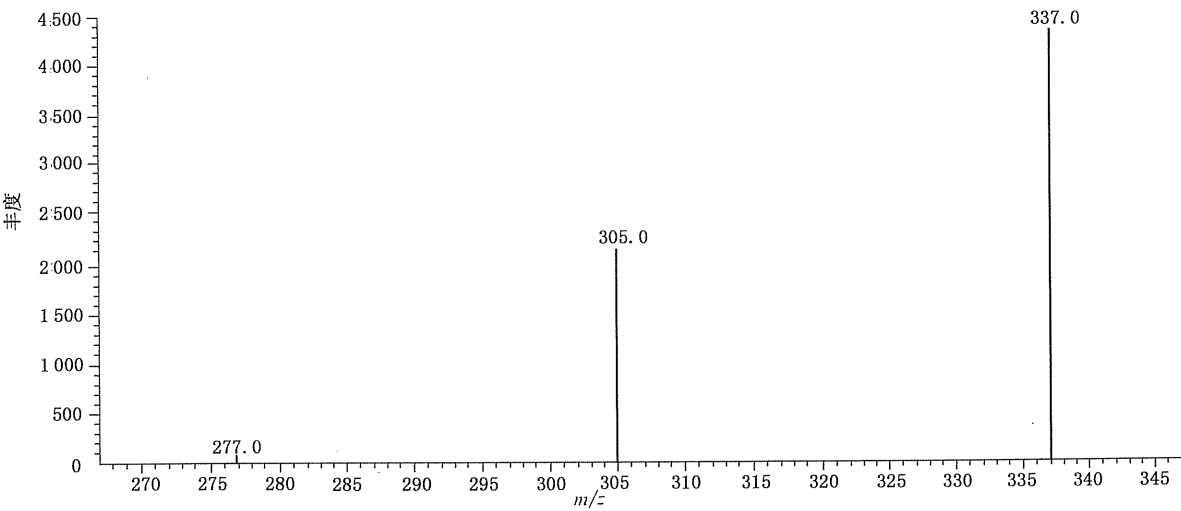


图 B.2 11,14-二环氧二十烷酸乙酯内标衍生物选择离子质谱图

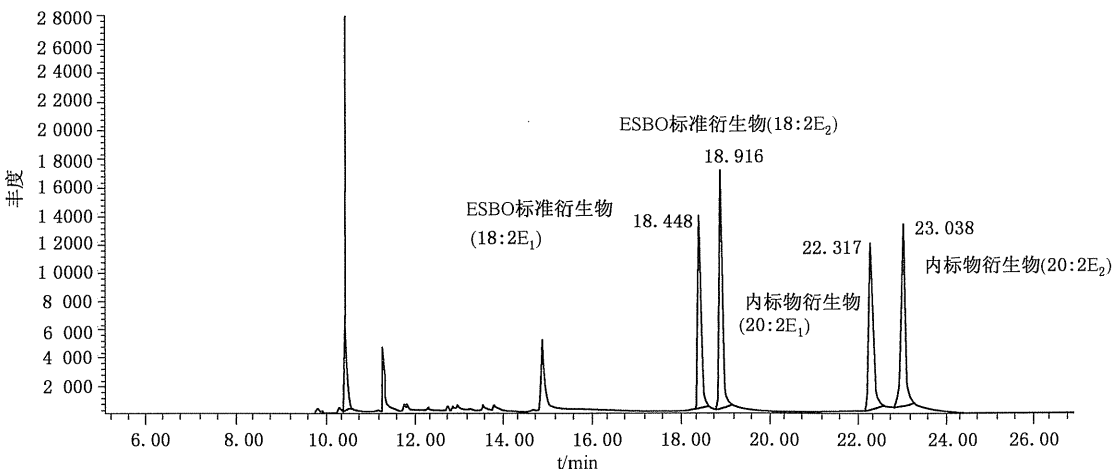


图 B.3 环氧大豆油标准及内标物衍生物总离子色谱图