《食品安全国家标准食品接触材料及制品 己内酰胺含量和迁移量的测定》（征求意见稿）编制说明

一、标准起草的基本情况（包括简要的起草过程、主要起草单位、起草人等）

（1）简述起草过程

本标准于2014年7月获得立项，并于当时开始标准修订工作。首先，查阅与食品接触材料及制品中己内酰胺含量和迁移量相关的国内外法律、法规、检测标准等资料。第二、确定本标准的整合方式及技术修订内容。第三、详细计划标准技术实施内容。第四、通过试验，优化并确认各项检测技术参数。第五、完成实验室内及实验室间的方法验证工作。第六、上报标准文本、编制说明等相关材料。

（2）起草单位、起草人

任务来源：国家卫生计生委《食品安全国家标准整合项目计划（2014-2015年）》。

起草单位：上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心。

起草人：刘曙、周宇艳、沈康俊、马明、蔡婧、张凯。

二、标准的重要内容及主要修改情况

（一）原标准内容概述

（1）方法国家标准GB/T5009.125-2003《尼龙6树脂及成型品中己内酰胺的测定》：首先，使用沸水浸泡尼龙6制品；然后，浸泡液经过滤膜过滤后直接进液相色谱-紫外检测器分析，外标法定量。存在缺点：仅仅规定水在比较苛刻的浸泡条件下对尼龙中己内酰胺进行提取、且以此作为迁移量来进行测定的方式不符合实际使用情况；而从迁移试验角度看，其规定的提取条件、模拟物的选择过于单一绝对，未考虑酸性、酒精性及油性食品模拟物的的迁移情况，不太完善。（2）GB/T 23296.20-2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中己内酰胺及己内酰胺盐的测定 气相色谱法》、SN/T 2283-2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中己内酰胺和己内酰胺盐的测定 气相色谱法》：首先，均使用若干种模拟物对样品在食品模拟物中浸泡；然后，采用液液萃取法对浸泡液提取；最后，将澄清溶液进气相色谱-质谱测定，外标法定量。存在缺点：同GB/T5009.125-2003一样，该标准也存在需食品模拟物种类偏少的问题；上述标准均使用水溶液直接进样气相色谱-质谱分析的方法进行测定，根据相关分析仪器公司技术人员的技术咨询及一般仪器的使用规律，液体进样-气相色谱仪特别是气相色谱-质谱联用法并非是测定水溶液中物质的常规检测手段，不宜使用。因为进样水溶液可能对气相色谱系统，特别是气质系统造成损坏，气相色谱方法往往适用于易挥发的有机试剂及目标物的检测，因此该标准是非常规方法，宜进行修改为液相方法。

（二）整合标准拟进一步更改及优化的技术内容

由于上述三项标准内容存在交叉、重复（GB/T 23296.20-2009、SN/T 2283-2009内容上是一致的），同时也存在一定差异（有气相色谱法及液相色谱法），因此，本标准拟对主要其技术路线进行统一，即将食品接触材料和模拟物中己内酰胺检测方法统一为更加常规、通用的高效液相色谱法（紫外检测器）检测。另外，根据GB5009.156增加食品模拟物种类。液相色谱相关条件可沿用GB/T5009.125-2003《尼龙6树脂及成型品中己内酰胺的测定》提供的条件。

1.液相色谱条件

根据GB/T5009.125-2003《尼龙6树脂及成型品中己内酰胺的测定》提供的方法，主要参数如下：其色谱柱选用反向液相色谱中使用最为普遍的C18色谱柱；检测器选择紫外检测器，波长选择210nm，说明该物质存在紫外吸收；流动相选择乙腈与水混和液。

（1）色谱柱的选择

根据GB/T5009.125-2003，本标准选择的色谱柱类型确定为C18，具体规格选择当前常规高效液相色谱上使用更为常见的E clipse XDB-C18 250mm×4.6 mm(内径)×5μm。

（2）检测器及检测紫外波长的选择

根据GB/T5009.125-2003，本标准选择紫外检测器分析。另外，通过对己内酰胺的紫外吸收谱图分析（见图1）可知，其在200nm处的紫外吸收最强，然后随波长增加而吸收逐步减弱。由于200nm处的波长偏短，较接近溶剂的截止波长容易造成干扰，而波长大于225nm处其几乎没有紫外吸收，因此不会产生色谱峰信号。综合考虑，选择检测波长为210nm。

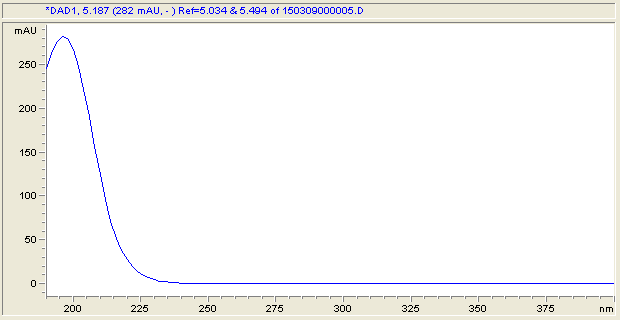


图1己内酰胺的紫外吸收图

（3）其他常规色谱条件

综合考虑，分析灵敏度、保留时间、色谱峰型等因素，经过试验，最终确定以下液相色谱条件，色谱柱：E clipse XDB-C18 250mm×4.6 mm(内径)×5μm；检测器：紫外检测波长：210nm；流动相：乙腈+水（20+80）；流速：1.0 mL/min；进样体积：10µL。能获得保留时间短、峰形尖而对称、灵敏度满足限量要求的检测效果。（色谱图见2）。

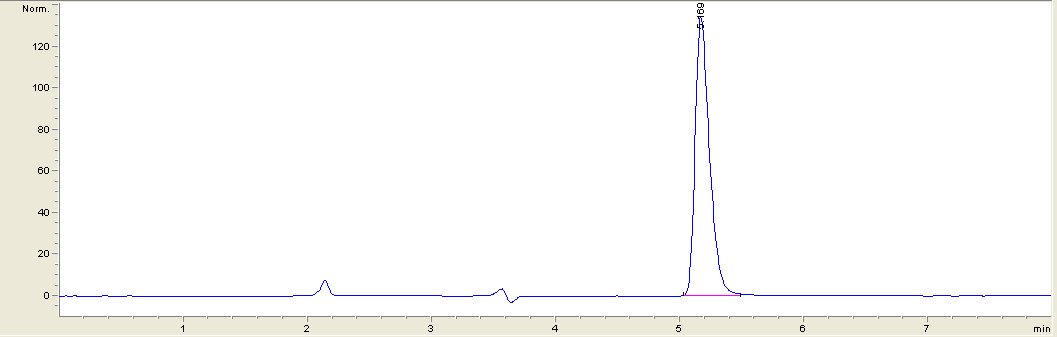


图2 己内酰胺水溶液的典型液相色谱图

2.前处理条件的选择

（1）模拟物中己内酰胺检测

对于原标准中食品模拟物前处理方式保持不变（原标准GB/T 23296.20-2009、SN/T 2283-2009）。总的原则是，对于水基、酸性、酒精类食品模拟物，用过滤膜过滤后直接进样液相色谱的方式进行分析。根据GB5009.156标准，则是新增加了数种酒精类食品模拟物，因此，无需额外进行前处理，只要过滤膜过滤后直接进样即可。而对于油性食品模拟物（植物油或橄榄油），处理方法如下：准确称取迁移试验中得到的油基模拟物8g（精确到0.001g）于分液漏斗中，加入1.6mL食品模拟物，混匀，加入15mL正己烷，混匀，加入8mL乙醇-水混合溶液，振荡10min，静置30min使两相分层，移取5mL下层水溶液，经脱脂棉过滤后待测。通过此方法可获得不含油脂的乙醇水溶液，可直接进样。

（2）食品接触材料及制品中己内酰胺含量的测定

a.提取溶剂的选择

测定食品接触材料及制品中己内酰胺含量，可选择两种方式：使用有机溶剂将尼龙6完全溶解而释放己内酰胺；使用溶剂完全提取尼龙6中的己内酰胺。根据相关文献，常规几种能在液相色谱中使用的试剂均无法有效溶解尼龙6制品，因此选择完全提取的方法。另外，能在反相液相色谱中使用的常规溶剂一般是水、甲醇、乙腈等，而己内酰胺可溶解于水、甲醇、乙腈等溶剂，因此，从环保及节省的角度讲，选择水作为提取试剂。

b.提取方式的选择

参照GB/T5009.125-2003《尼龙6树脂及成型品中己内酰胺的测定》的方法，通过沸水浴提取制品中的己内酰胺含量。高温不但可以增加水对己内酰胺的溶解度，而且，可提高其对与尼龙6基质的渗透能力，从而提高其对尼龙6制品中己内酰胺的提取效率。因此，本标准拟选择沸水浴提取方法。

c.样品颗粒大小的影响

样品的颗粒度将直接影响提取效率，因为颗粒度越小，样品与溶剂的接触面积则越大，那么在同等条件下，提取效率将更高，因此须将样品进行破碎。本法选择了冷冻研磨仪研磨，在粉碎过程中使用液氮可保证不发热，且能设置时间及频率来改变样品的粉碎程度。若没有冷冻研磨仪，也可选择剪刀等工具，进行剪碎等处理，也可获得较小的样品颗粒，但此方法较费时费力。因此，推荐使用冷冻研磨粉碎方法。本试验选择将不溶于溶剂的阳性聚酯树脂样品分别处理成①块状、②粒度约为5mm×5mm、③粒度约为1mm×1mm三种颗粒大小，分别考察同等质量下使用沸水浴提取30min的提取量。结果表明，三种状态下均能使用溶剂水均提取出一定量的己内酰胺，但是随着颗粒度的减少，该条件下提取出的目标物物更多。因此，本方法选择将样品粒度粉碎成粒度约1mm×1mm。若根据后续的方法摸索，在该粒度下无法完全提取，则需要进一步的增加样品的粉碎程度。

d.提取时间的影响

将样品粉碎成粒径约为1mm×1mm后，称量八份同等质量样品（1.00g），以沸水浴方式使用10mL溶剂水提取，考察了分别提取10min、20min、30min、40min、50min、60min条件下，提取出目标物的峰面积。结果表明，随着提取时间的增加，目标物的色谱峰面积不断增加，且在短时间内增幅较大、时间越长增幅逐渐减少（见图3）。这说明，时间越长提取量越高，且提取量越接近于完全，但仍然无法一次完成完全提取，考虑到分析时间、效率，确定提取时间为40min。

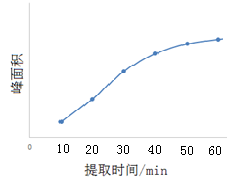


图3提取（一次）时间与峰面积（提取量）关系

e.提取次数的影响

将样品粉碎成粒径约为1mm×1mm后，称取一定1.00g的样品。加入10mL新鲜提取液，使用超声波清洗机在常温下提取30min，将提取液倒出。然后，第二次加入10mL新鲜提取液提取，使用超声波清洗机在常温下再次提取30min后，将提取液倒出。依据上述方法，再次提取第三次、第四次。最终，获得第一次提取液、第二次提取液、第三次提取液、第四次提取液，分别进样气相色谱进行比较。结果表明，第一次提取液、第二次提取液均含有目标物，但第二次提取物峰面积远远低于第一次峰面积，而第三、四次，提取液目标物峰为未检出。另外，考察了其他3种阳性样品，均为如此。因此，可确定在此提取条件下，提取两次可将样品中目标物完全提取。

综上所述，对于尼龙6中己内酰胺的提取，可采取以下方式：①将样品冷冻研磨粉碎成粒度约为或小于1mm×1mm；②分别两次使用水以在沸水浴中提取40min。

3.分析步骤

3.1标准溶液的配制

3.1.1己内酰胺标准储备液

称取100 mg（精确至0.001g）己内酰胺于100mL容量瓶中，用水定容，配置成浓度为1000mg/L的储备液。。

3.1.2己内酰胺标准溶液

分别吸取0.05 mL、0.25mL、0.5mL、1.0mL、2.5mL、5.0mL己内酰胺储备液于10mL容量瓶中，水定容，得到己内酰胺浓度为5.0 mg/L、25.0mg/L、50.0mg/L、100.0mg/L、250.0mg/L、500.0mg/L的标准溶液。

3.1.3水基、酸性食品、酒精类食品模拟物标准工作溶液

准确吸取1.0mL己内酰胺标准溶液于6支10mL具塞玻璃试管中，加入4.0mL水基食品模拟物，混匀，使得水基食品模拟物中己内酰胺浓度为1.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L、50.0mg/L、100.0mg/L。采用同样方式，分别用对应水基、酸性食品、酒精类食品模拟物配置同样浓度系列的己内酰胺标准工作溶液。其中，水溶液既用于测定己内酰胺迁移量，也用于测定己内酰胺含量。

3.1.4油基食品模拟物标准工作溶液

分别称取8 g油基食品模拟物（精确到0.001 g）于6个分液漏斗中，加入1.6 mL己内酰胺标准溶液，混匀，使得油基模拟物中己内酰胺浓度为1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、10.0 mg/kg、20.0 mg/kg、50.0 mg/kg、100.0 mg/kg。然后加入15 mL正己烷，混匀，加入8 mL乙醇—水混合溶液，振荡10 min，静置30 min使两相分层，移取5 mL下层水溶液，经脱脂棉过滤后待测。

3.2 试样制备

3.2.1 己内酰胺迁移量的测定

食品模拟物类型、迁移实验接触时间和接触温度须按照国标GB5009.156-规定的条件和原则选取。完成迁移、浸泡试验后，将溶液转移至烧杯，冷却备用。

按照GB/T 23296.20-2009、SN/T 2283-2009，水基、酸性、酒精性等水溶液食品模拟物中无需前处理而可以直接进样，而本标准使用的液相色谱法，因此，对这些水溶液食品模拟物更可以此方式进行检测。对于油性食品模拟物，由于粘性太大且极性太小，因此，需要进行溶剂转化，方法如下：准确称取迁移试验中得到的油基模拟物8g（精确到0.001g）于分液漏斗中，加入1.6mL水，混匀，加入15mL正己烷，混匀，加入8mL乙醇-水混合溶液，振荡10min，静置30min使两相分层，移取5mL下层水溶液，经脱脂棉过滤后待测。这与己内酰胺的油性食品模拟物标样的处理方式是一样的。准确量取迁移试验中得到的食品模拟物处理液约1.0mL，通过0.2µm滤膜过滤后供高效液相色谱进样。

3.2.2己内酰胺含量的测定

先将试样用冷冻研磨仪或剪刀等其它切割工具将其破碎成粒径小于1 mm×1 mm后再称量。称取粉碎样品1.0 g（精确到0.0001 g）于锥形瓶中，加入10 mL水后于沸水浴中浸泡40后，放冷至室温，然后过滤并将滤液置于25 mL容量瓶中。再用10mL水按照上述方式提取一次，并合并两次滤液后，用水定容至25 mL刻度，取1 mL浸泡液通过0.2 µm滤膜过滤后供高效液相色谱进样。

3.3线性范围及检出限

按照上述液相色谱条件，分别将标准工作溶液依次进样液相色谱仪测定。以标准溶液中己内酰胺溶度为横坐标(单位为微克µg/mL），以对应其峰面积为纵坐标，分别绘制标准曲线。

3.3.1迁移量

获得水基模拟物中己内酰胺的线性方程为y=21.891x+0.406，相关系数0.9998，线性范围为1.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为0.4mg/L，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为1.0mg/L；获得10%乙醇（低酒精）模拟物中己内酰胺的线性方程为y=21.395x+2.222，相关系数0.9993，线性范围为1.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为0.4mg/L，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为1.0mg/L；获得50%乙醇（高酒精性）模拟物中己内酰胺的线性方程为y=22.661x+0.668，相关系数0.9994，线性范围为1.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为0.4mg/L，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为1.0mg/L；获得4%乙酸，酸性模拟物中己内酰胺的线性方程为y=21.671x-2.671，相关系数0.9999，线性范围为1.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为0.4mg/L，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为1.0mg/L；获得95%乙醇（超高酒精）模拟物中己内酰胺的线性方程为y=24.891x+0.606，相关系数0.9998，线性范围为1.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为0.4mg/L，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为1.0mg/L；获得油基模拟物中己内酰胺的线性方程为y=15.993x+16.039，相关系数0.9998，线性范围为2.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为0.6mg/L，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为2.0mg/L；

3.3.2含量

获得水溶液中己内酰胺的线性方程为y=21.891x+0.406，相关系数0.9998，线性范围为1.0μg/mL～100.0μg/mL，选择不含目标化合物的样品作为空白基质添加己内酰胺，以信噪比(S/N)为3确定其方法检出限为10mg/kg，以信噪比(S/N)为10确定其方法定量限为25mg/kg；

4.方法的回收试验和精密度

4.1食品接触材料中己内酰胺含量

采用在阴性空白样品中添加标准溶液的方法, 进行加标回收试验, 添加50.0mg/kg 、100.0 mg/kg、200.0mg/kg三个水平的己内酰胺, 每个浓度水平平行测定6次, 计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)，结果见表1。

表1 不溶性样品精密度及回收试验结果（n=6）

Tab.1 Results of test for recovery and precision

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 目标物 | 加入浓度  mg/kg | 测定结果mg/g | | | | | | 平均回收量mg/g | 回收率/% | RSD/％ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 己内酰胺 | 50 | 43.74 | 46.47 | 47.21 | 45.04 | 45.66 | 44.63 | 45.46 | 90.9 | 2.8 |
| 100 | 92.65 | 93.46 | 96.82 | 91.06 | 94.82 | 97.42 | 94.37 | 94.4 | 2.6 |
| 200 | 189.67 | 188.47 | 183.83 | 187.93 | 184.32 | 183.74 | 186.33 | 93.2 | 1.4 |

4.2 食品模拟物中己内酰胺迁移量

选择不含目标化合物的食品模拟物作为空白基质添加己内酰胺, 进行加标回收试验。水基、酸性及高酒精性食品模拟物中添加2.0mg/L 、10.0 mg/L、20.0mg/L三个水平的己内酰胺；油基食品模拟物中添加5.0mg/kg 、10.0 mg/kg、20.0mg/kg三个水平的己内酰胺每个浓度水平行测定6次, 计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)，结果见表2。

表2模拟物中己内酰胺精密度及回收试验结果（n=6）

Tab.2 Results of test for recovery and precision

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 目标物 | 加入浓度 | 测定结果 | | | | | | 平均回收量mg/g | 回收率/% | RSD/％ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 己内酰胺 | 50%乙醇（mg/L） | | | | | | |  |  |  |
| 1.0 | 0.93 | 0.88 | 0.96 | 0.94 | 0.91 | 0.89 | 0.92 | 91.8 | 3.3 |
| 5.0 | 4.55 | 4.78 | 4.92 | 4.77 | 4.81 | 4.64 | 4.75 | 94.9 | 2.8 |
| 10.0 | 9.51 | 9.76 | 9.49 | 9.29 | 9.87 | 9.62 | 9.59 | 95.9 | 2.2 |
| 95%乙醇（mg/L） | | | | | | |  |  |  |
| 1.0 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.91 | 0.88 | 0.93 | 0.93 | 92.7 | 2.9 |
| 5.0 | 4.71 | 4.74 | 4.82 | 4.85 | 4.99 | 4.69 | 4.80 | 96.0 | 1.9 |
| 10.0 | 9.61 | 9.82 | 9.59 | 9.69 | 9.81 | 9.42 | 9.66 | 96.6 | 1.4 |
| 水（mg/L） | | | | | | |  |  |  |
| 1.0 | 0.93 | 0.89 | 0.95 | 0.92 | 0.91 | 0.94 | 0.92 | 92.3 | 2.3 |
| 5.0 | 4.68 | 4.76 | 4.89 | 4.87 | 4.78 | 4.63 | 4.77 | 95.4 | 2.1 |
| 10.0 | 9.94 | 9.78 | 9.82 | 9.76 | 9.89 | 9.62 | 9.80 | 98.0 | 1.1 |
| 4%乙酸（mg/L） | | | | | | |  |  |  |
| 1.0 | 0.96 | 0.94 | 0.95 | 0.91 | 0.91 | 0.94 | 0.94 | 93.5 | 2.2 |
| 5.0 | 4.77 | 4.76 | 4.82 | 4.81 | 4.98 | 4.69 | 4.82 | 96.1 | 2.0 |
| 10.0 | 9.77 | 9.78 | 9.52 | 9.66 | 9.87 | 9.73 | 9.72 | 97.2 | 1.2 |
| 橄榄油（mg/kg） | | | | | | |  |  |  |
| 5.0 | 4.08 | 4.24 | 4.32 | 4.25 | 4.39 | 4.56 | 4.307 | 86.133 | 3.7 |
| 10.0 | 9.11 | 9.24 | 8.69 | 8.75 | 9.02 | 9.02 | 8.972 | 89.717 | 2.4 |
| 20.0 | 18.31 | 19.12 | 19.03 | 18.29 | 18.21 | 18.22 | 18.530 | 92.650 | 2.3 |

三、国外有关法律、法规和标准情况的说明

我国强制性国家卫生标准GB16332-1996《食品包装材料用尼龙成型品卫生标准》规定，尼龙6类食品接触材料中己内酰胺在食品模拟物中迁移量不得超过15mg/L，国家标准GB/T5009.125-2003《尼龙6树脂及成型品中己内酰胺的测定》是该卫生标准对应的分析方法标准。国家标准GB/T 23296.20-2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中己内酰胺及己内酰胺盐的测定 气相色谱法》及检验检疫行业标准SN/T2283-2009《食品接触材料高分子材料食品模拟物中己内酰胺和己内酰胺盐的测定气相色谱法》，也是相应的测定食品接触材料中己内酰胺迁移量的方法。欧盟塑料类食品接触材料的法规(EU)No.10/2011、韩国食品药品管理局及日本颁布相关的食品接触材料法均规定食品接触材料中己内酰胺在食品模拟物中的迁移量不得超过15mg/L，这与我国强制性国家标准GB 16332-1996《食品包装材料用尼龙成型品卫生标准》规定相同。欧盟标准CEN/TS 13130-16-2005、韩国及日本食品接触材料检测方法均提供了食品接触材料中己内酰胺在食品模拟物中的迁移量的检测方法。我国对食品接触材料中己内酰胺含量未作出规定，也尚未制定对应的测定食品接触材料中己内酰胺含量。另外，各国对食品接触材料中己内酰胺含量未作出规定，也尚未制定对应的测定方法。

四、其他需要在网上公开说明的事项

无。