

橄榄油总迁移量测试行业标准中问题探讨

孙文文*, 李伟涛, 刘桂华, 寇海娟, 承 艳, 何秋旻

(常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022)

摘 要: 目的 针对橄榄油总迁移量测试参考的行业标准中的几个问题, 讨论并提出相关改进建议, 以提高测试的可操作性和结果的准确性。**方法** 采用控制变量法, 考察适宜性判定时不同橄榄油质量对试样中橄榄油干扰物定量结果的影响, 考察不同温度和时间对橄榄油中水分干燥程度的影响。**结果** 以 45~55 mg 橄榄油做单点标准曲线定量适宜性判定限量附近的试样时, 检测结果准确性欠佳, 由 10.3、7.0、2.8 mg 橄榄油做单点标准曲线定量试样中橄榄油干扰物的质量基本一致; 行业标准中橄榄油中水分的干燥条件要求高、操作困难, 较难实现。**结论** 适宜性判定时宜采用小于 10 mg 的橄榄油做单点标准曲线, 以此来定量试样中橄榄油干扰物的质量, 对于水分敏感性试样尽量避免采用干燥橄榄油的方法, 建议采用调理法确定试样的准确质量, 以提高橄榄油总迁移量测试结果的准确性。

关键词: 橄榄油总迁移量; 适宜性判定; 橄榄油质量; 橄榄油水分干燥

Discussion on the problems in the industry standards for olive oil overall migration test

SUN Wen-Wen*, LI Wei-Tao, LIU Gui-Hua, KOU Hai-Juan, CHENG Yan, HE Qiu-Min

(Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213022, China)

ABSTRACT: Objective To address several issues in the industry standards referenced for the total migration of olive oil, discuss and propose relevant improvements to improve the operability of the test and the accuracy of the results. **Methods** The control variable method was used to investigate the effect of different olive oil quality on the quantitative results of olive oil interference in the sample. The effects of different temperature and time on the dryness of olive oil were investigated. **Results** When 45 mg to 55 mg of olive oil were used as a single point standard curve for quantitative suitability to determine the sample near the limit, the accuracy of the test results was not good. The quality of olive oil interferents in the quantitative samples with single point standard curve made by 10.3 mg, 7.0 mg and 2.8 mg olive oil was basically consistent. In the industry standards, the moisture in the olive oil requires high drying conditions and is difficult to operate, and more difficult to achieve. **Conclusions** For the determination of suitability, olive oil of less than 10 mg should be used as a single point standard curve to quantify the quality of the olive oil interferents in the sample. For moisture sensitive samples, the method of drying olive oil shall be avoided as far as possible. It is suggested to use conditioning method to determine the accurate quality of samples, so as to improve the accuracy of the test results of the total migration of olive oil.

KEY WORDS: overall migration into olive oil; suitability determination; quality of olive oil; water drying of olive oil

*通讯作者: 孙文文, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测和研究。E-mail: yingxue1735@163.com

*Corresponding author: SUN Wen-Wen, Engineer, Changzhou Testing Center for Import-Export Industrial and Consumable Products, No. 47, Qingyang North Road, Tianning District, Changzhou 213022, China. E-mail: yingxue1735@163.com

1 引言

食品接触材料及制品的总迁移量是从食品接触材料及制品中迁移到与之接触的食品模拟物中的所有非挥发性物质的总量^[1]。一般情况下,这些非挥发性物质可能包括单体、多聚体、添加剂和污染物等^[2]。由于物质种类繁多,要对成千上万种化学物质一一进行检测,不仅需要花费大量的人力物力,还需要花费大量的时间,短时间内很难实现^[3],因此为了管控这些有毒有害物质的风险,我国采用总迁移量的指标,监测从食品接触材料中迁移到食品中所有非挥发性物质的总量。这一指标可以较好的反映和控制食品接触材料的安全卫生情况^[4]。

总迁移量测试的模拟物分水基食品模拟物和油脂类食品模拟物^[5,6]2种。油脂类食品模拟物总迁移量通常采用精炼橄榄油作为基准模拟物,所以通常也称为橄榄油总迁移量^[2]。橄榄油总迁移量的常规测试目前依据的标准主要是 SN/T 2824-2011《食品接触材料 高分子材料 总迁移试验条件和方法选择指南》^[7], SN/T 2334-2009《食品接触材料 高分子材料 橄榄油中总迁移量的试验方法 全浸没法》^[8], SN/T 2817-2011《出口食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 测试池法》^[9], SN/T 2735-2010《食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 袋装法》^[10], SN/T 2818-2011《食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 填充法》^[11], SN/T 2809-2011《出口食品接触材料 高分子材料 高温下总迁移量的试验方法》^[12], SN/T 3182-2012《食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 橄榄油不完全抽提时的改进方法》^[13], SN/T 3386-2012《食品接触材料 高分子材料 迁移到 14C 标记合成甘油三酯混合物的总迁移量试验方法》^[14], SN/T 2816-201《食品接触材料 高分子材料 低温下总迁移量的试验方法》^[15]系列行业标准(以下简称相关行业标准)。

在实际工作中发现,橄榄油总迁移量测试的相关行业标准中的有关操作在执行上存在问题,如适宜性判定所用橄榄油质量较大导致定量限量附近结果时会有较大差异、橄榄油模拟物的干燥在实际执行层面上存在诸多问题,难以实现。鉴于此,本研究根据实际经验和国际标准^[7-15],从适宜性判定用橄榄油质量和橄榄油模拟物的干燥进行研究,提出相关建议,以提高橄榄油总迁移量测试结果的准确性。

2 材料与方法

2.1 仪器

7890B-7693A 气相色谱(配有氢火焰离子检测器,美国 Agilent 公司); HH-4 恒温水浴锅(常州市凯航仪器有限公司); B-811 自动索氏提取器(瑞士 BUCHI 公司); DC-12 氮吹

仪(上海安谱实验科技股份有限公司); C30 水分测试仪(瑞士梅特勒-托利多公司); DLSB-5/20 低温循环冷凝泵(上海越众仪器设备有限公司); R-210 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); XS204 分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

2.2 试剂与材料

十七烷酸甘油三酯(纯度 99.9%,上海安谱实验科技股份有限公司); 橄榄油(化学纯,上海国药集团); 正戊烷、无水乙醇、正庚烷、环己烷、甲醇、三氟化硼甲醇混合液(分析纯,德国 CNW 科技公司); 无水硫酸钠、氢氧化钾(化学纯,江苏强盛功能化学股份有限公司)。

3 个测试样品为市售 PVC 保鲜膜。

2.3 气相色谱测定条件

色谱柱: INNOWAX(30.0 m×250 μ m, 0.25 μ m); 载气: 氮气, 1 mL/min; 进样口温度 220 $^{\circ}$ C; 分流进样, 分流比 10:1; 进样体积 1.0 μ L; 升温程序: 初始温度 120 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C, 保持 10 min; 火焰离子检测器温度 250 $^{\circ}$ C; 氢气流速 40 mL/min; 空气流速 400 mL/min; 尾吹气: 氮气, 流速: 20 mL/min。

2.4 试剂配制

正戊烷与乙醇(95:5, V/V)混合溶剂: 量取 950 mL 正戊烷, 与 50 mL 无水乙醇混匀。

氢氧化钾溶液(11.0 g/L): 称取 5.5 g(精确到 0.1 g)氢氧化钾于塑料烧杯, 量取 500 mL 甲醇缓慢加到烧杯中, 边加边搅拌, 溶液冷却到室温备用。

饱和和无水硫酸钠溶液: 蒸馏水中加入过量无水硫酸钠, 煮沸 10 min, 加热过程中添加无水硫酸钠直至不再溶解, 冷却至室温后过滤。

内标溶液(2.0 mg/mL): 准确称取 1.0 g(精确到 0.1 mg)十七烷酸甘油三酯于 100 mL 烧杯中, 加入环己烷溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 用环己烷洗涤烧杯 2~3 次, 洗涤液合并入容量瓶中, 用环己烷定容至刻度。

2.5 实验方法

2.5.1 适宜性判定

标准溶液配制: 称量或移取一定量橄榄油模拟物或稀释液于 50 mL 烧瓶中, 再向烧瓶中加入 10.0 mL 内标溶液, 旋干溶剂。

试样中橄榄油干扰物的提取: 取一份面积约为 1 dm² 的试样放入索氏萃取器中, 向接收瓶中加入 10.0 mL 环己烷和萃取溶剂, 并加入沸石或玻璃珠防止暴沸。将试样放入索氏萃取器中回流萃取 7~8 h, 每小时至少循环 6 次, 并确保每一次循环中试样都完全浸没在溶剂中且保持相互分离。萃取液用旋转蒸发仪或蒸馏装置蒸发至 10 mL 左右, 转移至 50 mL 烧瓶中, 用萃取溶剂分 3 次洗涤烧瓶, 并将 3 次洗涤液合并到 50 mL 烧瓶中, 在

旋转蒸发仪上蒸干。

标准溶液和试样提取物的衍生: 用 10.0 mL 正庚烷将 50 mL 容量瓶中残渣溶解或完全分散, 向烧瓶中加入 10.0 mL 氢氧化钾溶液和沸石, 回流 10 min±1 min。通过冷凝器加入 5.0 mL 三氟化硼甲醇溶液, 煮沸回流 2 min±0.25 min。冷却至室温, 向烧瓶中加入 15~20 mL 饱和无水硫酸钠溶液, 充分振荡, 静置至两相分层, 取上层正庚烷溶液经微孔滤膜过滤后, 采用气相色谱进行测定。

以橄榄油产生的甲基酯峰面积之和为纵坐标, 以相应橄榄油的质量为横坐标, 与原点连接做单点标准曲线, 定量试样中提取的橄榄油干扰物质量。橄榄油干扰物的限量要求为 2 mg。

2.5.2 橄榄油水分含量测定

仪器漂移稳定后, 用注射器吸取 0.5~1 mL 样品, 用天平称出注射器和样品的质量。待仪器稳定后, 将样品缓慢匀速滴入滴定杯中, 开始反应。再次称量注射器的质量, 将两次的质量差即样品质量输入仪器中, 仪器会自动根据公式计算出样品的水分含量。

2.5.3 橄榄油水分干燥

模拟物干燥: 取足够用于迁移试验的模拟物和空白, 在 150 °C 下用干燥氮气吹扫 4 h, 氮气流量 15~20 mL/min。保存干燥过的模拟物于密闭容器中。

3 结果与分析

3.1 适宜性判定用橄榄油质量

相关行业标准附录 A 给出采用 45~55 mg 橄榄油做单点标准曲线定量试样中橄榄油干扰物的质量, 实际工作中发现, 由于定量所用的橄榄油质量比适宜性判定限量高 25 倍, 因此对于适宜性判定限量附近的试样定量结果准确性

欠佳。为了了解不同橄榄油质量对试样中橄榄油干扰物测定的影响程度, 进行了不同橄榄油质量定量试样中橄榄油干扰物的实验, 结果见表 1。以 48.2 mg 橄榄油做单点标准曲线定量的试样中橄榄油干扰物的质量较其它质量橄榄油单点标准曲线定量结果高, 而且定量橄榄油干扰物质量在 2 mg 左右的试样时, 结果在判定限量上下浮动。由 10.3、7.0、2.8 mg 橄榄油做单点标准曲线定量试样中橄榄油干扰物的质量基本是一致的(标准偏差均小于 0.02 mg/dm²)。

3.2 橄榄油中水分干燥

SN/T 2334-2009^[8], SN/T 2817-2011^[9], SN/T 2818-2011^[11]附录 D、SN/T 3386-2012 附录 C^[14]和 SN/T 2735-2010^[10]附录 E, 以卡尔费休滴定法测量橄榄油在迁移试验前后水分含量的变化以确定试样水分的变化, 不需要对水分敏感性试样进行调理。但在实际工作中发现, 该方法具体执行时有如下问题:

1) 对迁移试验装置密封性要求高

以卡尔费休滴定法测量橄榄油中水分隐含的前提是橄榄油在迁移试验前后水分含量的变化完全是由试样的水分含量变化引起的, 在这一前提下, 在迁移试验前、中、后 3 个时期内迁移试验装置的密封要求非常高。对于不同迁移试验方法, 需要采取必要的措施保证迁移试验装置的良好密封性。全浸没法可以使用顶空瓶、带磨口的玻璃容器等器皿进行, 测试池法需要密切注意迁移试验装置的气密性。但对于采用填充法测试空心制品时, 迁移试样样品的密封性就很难保证。此外, 高温灭菌迁移试验条件需要借助高温灭菌锅来实现, 常见的高温灭菌条件是 121 °C 30 min, 主要是借助热水蒸气实现高温高压的灭菌功能, 这给迁移试验装置的密封性带来极大的挑战。

表 1 不同质量橄榄油定量的研究结果
Table 1 Results quantized of different quality olive oil

试样编号		不同质量橄榄油定量结果/(mg/dm ²)				
		2.8 mg 橄榄油	7.0 mg 橄榄油	10.3 mg 橄榄油	标准偏差/(mg/dm ²)	48.2 mg 橄榄油
试样 A	平行样 1	1.85	1.80	1.85	0.0157	2.01
	平行样 2	1.77	1.73	1.77	0.0131	1.93
	平行样 3	1.91	1.86	1.91	0.0152	2.08
	平行样 4	1.80	1.76	1.80	0.0129	1.97
试样 B	平行样 1	1.79	1.75	1.79	0.0130	1.95
	平行样 2	1.94	1.89	1.94	0.0150	2.12
	平行样 3	1.91	1.86	1.91	0.0152	2.09
	平行样 4	1.97	1.92	1.97	0.0148	2.15
试样 C	平行样 1	1.77	1.73	1.77	0.0131	1.93
	平行样 2	1.85	1.80	1.85	0.0157	2.01
	平行样 3	1.78	1.73	1.78	0.0164	1.94
	平行样 4	1.79	1.74	1.79	0.0163	1.95

此外, 相关行业标准对迁移试验空白橄榄油的再现性要求规定, 如果 3 个迁移实验空白橄榄油平行样的水分含量结果标准偏差超过 10 mg/kg, 则需要检查程序排除偏差来源。迁移试验空白橄榄油的水分含量的再现性影响因素主要有迁移试验前新鲜橄榄油的水分含量的均匀性、迁移试验过程中橄榄油水分的变化、卡尔费休法测试过程, 其中迁移试验过程中各个空白橄榄油试样水分的变化, 受空白橄榄油试样密封程度影响较大, 如果迁移试验过程中 3 个空白橄榄油试样密封性不一致导致迁移试验后空白橄榄油平行样的水分含量偏差超过 10 mg/kg 时, 则需要重新进行迁移试验。这会使得检测周期延长一倍。

2) 橄榄油水分含量测试精密度要求难实现

以卡尔费休滴定法测量橄榄油中水分时, 标准对新鲜橄榄油模拟物、迁移试验所得橄榄油、迁移试验空白橄榄油要求同一份橄榄油试样分成 3 个平行样, 分别测定 3 个平行样水分含量, 测定的精密度(标准偏差)应为 10 mg/kg 或更低。

采用卡尔费休滴定法测定 4 份新鲜橄榄油模拟物中水分含量, 每份试样 3 个平行样, 结果见表 2。每个平行样的多个测定结果之间极差在 7~50 mg/kg 之间, 因此, 在对 3 个平行试样之间满足标准偏差≤10 mg/kg 水分含量的选

择, 有很多人为控制的因素。即使是同一橄榄油试样的水分含量检测数据, 也可以选择出不同的检测结果。以表 2 中橄榄油 2 为例, 3 个平行样, 可以选出平均值在 105、130、140 mg/kg 3 个结果。

3) 橄榄油干燥难以实现

以卡尔费休滴定法测量橄榄油中水分时标准规定经过氮吹处理后新鲜橄榄油模拟物中水分约为 50 mg/kg 或更低, 分别取新开封的橄榄油 100 mL 置于 3 个烧杯中, 用 20 L/min 干燥氮气吹拂。不同温度、时间条件下氮吹前后橄榄油的水分含量的测试数据见表 3。采用标准中规定的 150 °C 氮吹 4 h, 橄榄油水分含量由 230 mg/kg 降低到 150 mg/kg, 3 个试样的干燥效果不一致且均未达到标准规定的 50 mg/kg 以下。延长氮吹时间、提高油浴温度也未使橄榄油水分下降, 反而使标准偏差变大, 不同烧杯内橄榄油水分含量平行性变差。因此, 在 150 °C 以上的高温、敞口状态下, 无法稳定实现对橄榄油的干燥。

从需要干燥的橄榄油质量来看, 迁移试验样品面积取 1 dm², S/V 按 6 dm²/kg 来计算时, 每个平行样所需橄榄油 167 g, 按标准要求做 4 个平行样、3 个迁移试验空白橄榄油, 共需橄榄油约 1.17 kg, 干燥如此大量的橄榄油实难实现。

表 2 采用卡尔费休测定橄榄油中水分含量数据
Table 2 The data of moisture content in olive oil by Karl Fischer titration

样品编号		水分含量测试结果/(mg/kg)				
		1	2	3	4	5
橄榄油 1	平行样 A	277	269	260	260	--
	平行样 B	272	278	279	--	--
	平行样 C	291	265	284	271	270
橄榄油 2	平行样 A	128	152	151	120	108
	平行样 B	129	111	109	136	132
	平行样 C	146	123	100	124	136
橄榄油 3	平行样 A	112	106	101	129	143
	平行样 B	96	115	126	118	92
	平行样 C	120	151	143	138	149
橄榄油 4	平行样 A	140	154	147	154	--
	平行样 B	126	142	152	97	109
	平行样 C	113	106	126	110	95

表 3 氮吹前后橄榄油中水分含量数据
Table 3 The data of moisture content in olive oil before and after purging with dry nitrogen

氮吹条件	水分含量测试结果/(mg/kg)				标准偏差/(mg/kg)	环境温湿度
	橄榄油	平行样 A	平行样 B	平行样 C		
150 °C, 4 h	干燥前	232	235	237	2.5	25 °C, RH 64%
	干燥后	150	152	148	2.4	
150 °C, 5 h	干燥前	203	202	220	10	25 °C, RH 64%
	干燥后	190	155	243	44	
170 °C, 6 h	干燥前	170	167	174	3.5	25 °C, RH 78%
	干燥后	216	310	196	61	
180 °C, 6.5 h	干燥前	160	163	168	4.0	25 °C, RH 79%
	干燥后	176	181	149	17	

4 小 结

以 45~55 mg 橄榄油做单点标准曲线对于适宜性判定限量附近的试样定量结果准确性影响较大。由 10.3、7.0、2.8 mg 橄榄油做单点标准曲线定量试样中橄榄油干扰物的质量基本是一致的。同时考虑称量小于 10 mg 的橄榄油时的误差大于称量 45~55 mg 的误差, 建议称量 45~55 mg 橄榄油采用稀释法将其稀释至小于 10 mg, 采用小于 10 mg 的橄榄油做单点标准曲线来定量试样中橄榄油干扰物的质量。

由于橄榄油模拟物的干燥存在对迁移试验装置密封性要求高、难达到橄榄油水分含量测试精密密度要求、经过氮吹处理后新鲜橄榄油模拟物中水分难以达到 50 mg/kg 或更低及需要干燥的橄榄油质量较大等问题, 因此对于水分敏感性试样尽量避免采用干燥橄榄油的方法, 建议采用调理法确定试样的准确质量, 以提高橄榄油总迁移量测试结果的准确性。

参考文献

- [1] GB 4806.1-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求[S].
GB 4806.1-2016 National food safety standard-General safety requirements for food contact material and articles [S].
- [2] EN 1186-1-2002 Materials and articles in contact with foodstuffs—plastics. Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration.
- [3] 王宇, 刘坤, 张力, 等. 精炼橄榄油全浸泡法测定食品接触材料的高温总迁移量[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 246–250.
Wang Y, Liu K, Zhang L, *et al.* Determination of overall migration of materials in contact with foodstuffs immersed in olive oil at high temperatures [J]. J Instr Anal, 2012, 31(12): 246–250.
- [4] 孙文文, 商贵芹, 何秋旻, 等. 水分敏感性试样橄榄油总迁移量测试调理必要性的探究[J]. 塑料科技, 2019, 47(8): 95–99.
Sun WW, Shang GQ, He QM, *et al.* Exploration on the necessity of water sensitive sample conditioning for olive oil total migration test [J]. Plast Sci Technol, 2019, 47(8): 95–99.
- [5] 彭彦泽, 司存, 郭丽敏. 食品接触材料及制品迁移试验中正己烷和正庚烷食品模拟物的对比[J]. 绿色包装, 2017, 5(5): 47–50.
Peng YZ, Si C, Guo LM. The comparison of n-hexane and n-heptane food simulants in the migration test of food contact materials and products [J]. Green Pack, 2017, 5(5): 47–50.
- [6] 朱蕾, 张俭波. 食品接触材料及制品迁移试验标准实施指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Zhu L, Zhang JB. Implementing guidelines to migration tests of food contact materials and articles [M]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [7] SN/T 2824-2011 食品接触材料 高分子材料 总迁移试验条件和方法

选择指南[S].

SN/T 2824-2011 Food contact material-High molecular material-Guidelines for selection of overall migration test conditions and methods [S].

- [8] SN/T 2334-2009 食品接触材料 高分子材料 橄榄油中总迁移量的试验方法 全浸没法[S].
SN/T 2334-2009 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration in olive oil- Full immersion method [S].
- [9] SN/T 2817-2011 食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 测试池法[S].
SN/T 2817-2011 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration in olive oil simulants-Testing method of pool [S].
- [10] SN/T 2735-2010 食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 袋装法[S].
SN/T 2735-2010 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration in olive oil simulants-Bags method [S].
- [11] SN/T 2818-2011 食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 填充法[S].
SN/T 2818-2011 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration in olive oil simulants-completion method [S].
- [12] SN/T 2809-2011 食品接触材料 高分子材料 高温下总迁移量的试验方法[S].
SN/T 2809-2011 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration at high temperatures [S].
- [13] SN/T 3182-2012 食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中总迁移量的试验方法 橄榄油不完全抽提时的改进方法[S].
SN/T 3182-2012 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration in olive oil simulants- An improved method for the partial extraction of olive oil [S].
- [14] SN/T 3386-2012 食品接触材料 高分子材料 迁移到 14C 标记合成甘油三酯混合物的总迁移量试验方法[S].
SN/T 3386-2012 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration to 14C labeled synthetic triglyceride mixtures [S].
- [15] SN/T 2816-2011 食品接触材料 高分子材料 低温下总迁移量的试验方法[S].
SN/T 2816-2011 Food contact material-High molecular material-Test method for total migration at low temperature [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



孙文文, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测和研究。
E-mail: yingxue1735@163.com