

# 总迁移量测试橄榄油提取次数的探究

孙文文<sup>1\*</sup>, 李江华<sup>2</sup>, 姜欢<sup>1</sup>, 祝雨筱<sup>1</sup>, 邢飞<sup>1</sup>

(1. 常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022; 2. 常州海关, 常州 213022)

**摘要: 目的** 探究试样吸收橄榄油是否完全提取对橄榄油总迁移量测试结果的影响。**方法** 以橄榄油为食品模拟物, 迁移实验后的试样分别由正戊烷(或正戊烷:无水乙醇(95:5, V:V))、乙醚各提取 1 次和正戊烷(或正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V))提取 1 次、乙醚提取 3 次, 对总迁移量进行测试。**结果** 试样 A、B、C 和 D 经乙醚提取 1 次的总迁移量测试结果分别为 <3.0、<3.0、3.7、<3.0 mg/dm<sup>2</sup>, 乙醚提取 3 次的结果分别为 6.1、6.7、9.2、4.1 mg/dm<sup>2</sup>。对于吸收橄榄油较多的质地疏松的材质, 乙醚提取 1 次的橄榄油总迁移量明显低于乙醚提取 3 次的橄榄油总迁移量。**结论** 不同的基材材质对橄榄油的吸收程度不同, 进行橄榄油总迁移量测试时必须保证试样吸收橄榄油的完全提取, 以获得准确的测试结果。

**关键词:** 橄榄油总迁移量; 完全提取; 不完全提取

## Exploration on the extraction times for olive oil overall migration

SUN Wen-Wen<sup>1\*</sup>, LI Jiang-Hua<sup>2</sup>, JIANG Huang<sup>1</sup>, ZHU Yu-Xiao<sup>1</sup>, XING Fei<sup>1</sup>

(1. Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213022, China;  
2. Changzhou Custom, Changzhou, 213022, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the influence of whether the olive oil absorbed by the sample is completely extracted on the test results of the total olive oil migration. **Methods** Olive oil was used as food simulant. After the migration experiment, the samples were extracted by n-pentane (or n-pentane + anhydrous ethanol (95:5, V:V)) and diethyl ether for one time respectively, and extracted with n-pentane (or n-pentane + absolute ethanol (95:5, V:V)) for one time and diethyl ether for 3 times, and the total migration was tested. **Results** The total migration test results of sample A, B, C, and D after extraction with diethyl ether for one time were <3.0, <3.0, 3.7, <3.0 mg/dm<sup>2</sup> respectively, and the results of extraction with diethyl ether for three times were 6.1, 6.7, 9.2, 4.1 mg/dm<sup>2</sup> respectively. For materials with loose texture that absorb more olive oil, the total migration amount of olive oil extracted by diethyl ether for one time was significantly lower than the total migration amount of olive oil extracted by diethyl ether for three times. **Conclusion** Different substrate materials have different absorption levels of olive oil. When testing the total migration of olive oil, it is necessary to ensure that the sample absorbs the olive oil completely to obtain accurate test results.

**KEY WORDS:** olive oil overall migration; complete extraction; incomplete extraction

## 1 引言

食品接触材料及制品是指在正常使用条件下, 各种已经或预期可能与食品或食品添加剂(以下简称食品)接

触、或其成分可能转移到食品中的材料和制品<sup>[1]</sup>, 涉及食品生产、运输、储存、流通等各个环节。在与食品接触的过程中, 其含有的化学物质(添加剂、单体、低聚物等)会迁移到食品中<sup>[2,3]</sup>, 可能会危害人体健康, 加之相继出现的食

\*通讯作者: 孙文文, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料安全检测和法规研究。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

品安全问题<sup>[4,5]</sup>更加引起了人们对食品接触材料及制品的广泛关注<sup>[6-10]</sup>。

总迁移量测试的是食品接触材料及制品迁移到食品模拟物中所有非挥发性物质的总量<sup>[1]</sup>,是评估食品接触材料及制品安全的重要参数<sup>[11,12]</sup>。橄榄油(油脂类食品模拟物)总迁移量测试采用的是试样减量法,涉及初始质量、最终质量和被试样吸收的橄榄油质量 3 个关键量值。初始质量和最终质量通过称量即可获得,而被试样吸收的橄榄油质量则需要经过有机溶剂提取、衍生化和气相色谱(配有氢火焰离子检测器)分析而获得<sup>[13,14]</sup>。被试样吸收的橄榄油质量的准确获取尤为重要,因此有机溶剂提取过程中需要尽可能的提取完全,将对测试结果的影响降至最小。关于橄榄油完全提取是否对总迁移量结果存在影响以及影响程度,鲜见文献报道。

本研究采用迁移实验过程吸收橄榄油量较大的热塑性弹性体(thermoplastic elastomer, TPE)材质和共聚酯材质试样以及常见的聚丙烯(polypropylene, PP)、聚乙烯(polyethylene, PE)材质试样,以橄榄油为食品模拟物,依据 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》<sup>[13]</sup>中给出的方法,迁移实验后的试样分别经过正戊烷(或正戊烷:无水乙醇(95:5, V:V))、乙醚各提取一次和正戊烷(或正戊烷:无水乙醇(95:5, V:V))提取 1 次、乙醚提取 3 次 2 种方法提取,并进行了总迁移量的测试,探究试样吸收橄榄油的完全提取对橄榄油总迁移量测试结果的影响,为企业内部和相关监管部门采用总迁移量进行质量控制和监督提供技术参考。

## 2 材料与方 法

### 2.1 试剂与仪器

精炼橄榄油(化学纯,上海国药集团,符合 GB 5009.156 附录 A 的质量要求<sup>[15]</sup>);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);正戊烷(色谱纯,德国 CNW 科技公司);正庚烷、甲醇(色谱纯,德国 CNW 科技公司);环己烷(分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司);无水乙醚(分析纯,江苏彤晟化学试剂有限公司);乙醇(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司),无水硫酸钠(分析纯)、氢氧化钾(化学纯,江苏强盛功能化学股份有限公司)。

XS204 分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司);B-811 自动索氏提取器、R-210 旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司);IU400 电加热鼓风干燥箱、VD115 真空干燥箱(德国 BINDER 公司);DLSB-5/20 低温循环冷凝泵(上海越众仪器设备有限公司);HH-4 恒温水浴锅(常州市凯航仪器有限公司);7890B-7693A 气相色谱(配有氢火焰离子检测器,美国 Agilent 公司)。

样品来源:热塑性弹性体材质、共聚酯材质、聚丙烯材质、聚乙烯材质试样均为市售。

### 2.2 溶液配制

正戊烷+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,溶于 500 mL 无水甲醇中,混匀。

饱和硫酸钠溶液:称取 50 g(精确到 0.1 g)无水硫酸钠置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水加热煮沸溶解,冷却至室温后过滤。

内标溶液(2.0 mg/mL):称取十七烷酸甘油三酯 1.0 g(精确到 0.1 mg),加入环己烷溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用环己烷洗涤烧杯 3 次,洗涤液合并入容量瓶中,用环己烷定容。

### 2.3 色谱条件

色谱柱:5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱(30.0 m×250 μm, 0.25 μm);载气:氮气,流速:1.0 mL/min;进样口温度:280 °C;进样体积:1.0 μL;进样方式:分流进样,分流比 40:1;升温程序:初始温度 180 °C,以 20 °C/min 升温至 240 °C,再以 80 °C/min 升温至 300 °C;氢气流速:35 mL/min;检测器温度:250 °C;空气流速:460 mL/min;尾吹气:氮气,流速:25 mL/min。

### 2.4 实验流程

#### 2.4.1 适宜性判定

具体方法参见 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》附录 A 的方法。

#### 2.4.2 真空干燥法水分敏感性的判定及试样调理

具体方法参见 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》附录 C 的方法。

#### 2.4.3 迁移实验

空白试样:不与橄榄油接触的试样,用于挥发物损失校正。

空白橄榄油:不与试样接触的空白橄榄油,用于配制橄榄油标准溶液。

将全浸没在已预热到测试温度的橄榄油(约 167.0 g)中的 4 份平行试样(面积约为 1 dm<sup>2</sup>)和 2 份空白试样(面积约为 1 dm<sup>2</sup>)、空白橄榄油一并进行迁移实验。

迁移实验完成后,尽快将试样从橄榄油中取出,放在干燥器中冷却到室温。将试样放在滤纸或擦拭纸中间,轻轻按压,吸去试样表面附着的橄榄油。重复按压步骤,直到纸上不出现油斑为止,纸纤维不得存留在试样表面。

空白试样置于干燥器中,1 h 后称量空白试样质量。

空白橄榄油置于干燥器中待其降至室温后配制标准溶液。

#### 2.4.4 试样吸收橄榄油质量的获取

橄榄油的提取: 获得最终质量的 4 份试样分别放入 4 个索氏萃取器中, 向接收瓶中加入约 160 mL 正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V)或正戊烷和 10.0 mL 内标溶液。水浴加热提取 7~8 h, 每小时循环 6~8 次, 确保试样不粘连且都浸没在溶剂中。将提取液浓缩至 10 mL 左右。改用乙醚继续萃取试样, 萃取液进行衍生化, 获得待测液。

脂肪酸甲酯的制备: 将每份提取的浓缩液全部转移至 50 mL 圆底烧瓶中, 在旋转蒸发仪上浓缩至干。用 10 mL 正庚烷超声溶解或完全分散萃取物, 振荡混匀。加入 10 mL 氢氧化钾-甲醇溶液, 煮沸回流(10±1) min。再加入 5 mL 三氟化硼甲醇溶液, 继续回流(2±0.25) min。冷却至室温, 取下旋蒸瓶, 加入 15~25 mL 饱和硫酸钠溶液, 轻轻摇匀, 静置, 待分层后取上层正庚烷溶液过滤膜用气相色谱测定。

标准工作曲线的制作: 称量取 5 个空白橄榄油标样至 50 mL 烧瓶中, 所称橄榄油最大质量要覆盖提取所得橄榄油的量。向每个烧瓶中加入 10 mL 内标溶液, 旋干溶剂。按 2.4.4 所述脂肪酸甲酯的制备步骤对橄榄油标样进行衍生化, 得到待测溶液。

将标液和试样溶液按照 2.3 给出的仪器参考条件进行测定。以橄榄油主要脂肪酸成分(C<sub>16</sub>和 C<sub>18</sub>组分)的甲酯峰面积之和与内标物的峰面积比为纵坐标, 对应的橄榄油质量为横坐标建立标准工作曲线。根据橄榄油与内标峰面积比值, 对照标准曲线计算试样吸附的橄榄油质量  $m_c$ 。

#### 2.4.5 总迁移量的计算

试样在橄榄油中总迁移量按式(1)计算:

$$M = \frac{m_a - (m_b - m_c)}{S} \quad (1)$$

式中:

- $M$  —— 橄榄油中的总迁移量, mg/dm<sup>2</sup>;
- $m_a$  —— 试样的初始质量, mg;
- $m_b$  —— 试样的最终质量或校正质量, mg;
- $m_c$  —— 被试样吸收的橄榄油质量, mg;
- $S$  —— 试样与橄榄油接触的面积, dm<sup>2</sup>。

当挥发物损失超过 2 mg/dm<sup>2</sup> 时, 试样最终质量应对挥发物损失进行校正, 试样在橄榄油中总迁移量按式(2)计算:

$$m_b = m_{b1} + (m_{d1} - m_{d2}) \quad (2)$$

式中:

- $m_b$  —— 校正质量, mg;
- $m_{d1}$  —— 迁移试验前空白试样的质量, mg;
- $m_{d2}$  —— 迁移试验后空白试样的质量, mg;
- $m_{b1}$  —— 试样接触橄榄油后的质量, mg。

注: 假定浸没在橄榄油中的试样损失的挥发物质量等于空白试样的挥发物平均量。

## 3 结果与分析

### 3.1 试样的适宜性判定

对 8 批试样分别进行适宜性判定, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 8 批试样中干扰物的量均小于 2 mg/dm<sup>2</sup>, 则本方法适于待测材料。且试样中未出现与十七烷酸甲酯峰保留时间相近的色谱峰, 则无需更换内标。

表 1 适宜性判定结果  
Table 1 Sample suitability judgment results

试样编号	A	B	C	D	E	F	G	H
试样材质	TPE	TPE	TPE	共聚聚酯	PE	PE	PP	PP
干扰物 (mg/dm <sup>2</sup> )	0.60	0.61	1.00	0.17	0.52	0.52	0.60	0.48
判定结论	适宜							

### 3.2 试样水分敏感性的判定

对 8 批试样分别采用真空干燥法进行水分敏感性的判定, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 试样 A、B、C、E、F、G、H 的水分敏感性判定结果分别为 1.10、0.70、0.23、0.86、1.12、0.78 和 0.52 mg/dm<sup>2</sup>, 均小于 2 mg/dm<sup>2</sup>, 所以 7 个试样均对水分不敏感, 无需对试样进行调理。试样 D 的水分敏感性判定结果为 4.40 mg/dm<sup>2</sup>, 为水分敏感性试样, 需要对试样调理恒重获得初始质量  $m_a$  后再进行迁移实验, 迁移实验后也需再次采用获得初始质量  $m_a$  相同的调理方法对试样进行调理恒重获得最终质量  $m_b$  后再进行橄榄油的提取。

表 2 水分敏感性判定结果  
Table 2 Judgment results of moisture sensitivity of samples by vacuum drying method

试样编号	A	B	C	D	E	F	G	H
试样材质	TPE	TPE	TPE	共聚聚酯	PE	PE	PP	PP
调理结果 (mg/dm <sup>2</sup> )	1.10	0.70	0.23	4.40	0.86	1.12	0.78	0.52
判定结论	不敏感	不敏感	不敏感	敏感	不敏感	不敏感	不敏感	不敏感

### 3.3 橄榄油总迁移量测试结果

对 8 批试样均采用全浸没法进行总迁移量的测试, 迁移实验后的 TPE 和共聚聚酯试样经过正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V)、乙醚提取 1 次和正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V)、乙醚提取 3 次, PP 和 PE 试样经过正戊烷、乙醚提取 1 次和正戊烷、乙醚提取 3 次的测试结果见表 3。由表 3 可以看出, 试样 A、B 和 D 经过正戊烷+无水乙醇(95:5,

V:V)提取 1 次、乙醚提取 1 次后, 橄榄油总迁移量的测试结果均 $<3.0 \text{ mg/dm}^2$ ; 而经过正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V)提取 1 次、乙醚提取 3 次(完全提取)后, 橄榄油总迁移量的测试结果分别为 6.1、6.7、4.1  $\text{mg/dm}^2$ 。试样 C 经过正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V)、乙醚提取 1 次后橄榄油总迁移量的测试结果为 3.7  $\text{mg/dm}^2$ , 而经过正戊烷+无水乙醇(95:5, V:V)提取 1 次、乙醚提取 3 次(完全提取)后, 橄榄油总迁移量的测试结果为 9.2  $\text{mg/dm}^2$ 。不完全提取的总迁移量测试结果明显低于完全提取的测试结果。试样 E、F、G、H 经过 2 种不同提取方式的提取总迁移量测试结果均相同。

## 4 结 论

进行橄榄油总迁移量测试时, 不能仅凭主观经验、样品材质、样品厚度等对试样吸收的橄榄油提取 1 次或提取 2 次, 因为不同的基体材质, 其结构的疏密度不同, 对橄榄油的吸收程度也不同。要一样一议, 吸收橄榄油较多的质地疏松的材质且乙醚提取(第 2 次提取)橄榄油质量大于 10 mg 的试样, 为保证测试的准确性和有效性, 则必须对被试样吸收的橄榄油采用乙醚继续提取直至将橄榄油提取完全(建议最后一次提取获得的橄榄油质量小于 2.0 mg), 而获得较为准确的被试样吸收的橄榄油质量  $m_e$ , 以保证得到较为准确的总迁移量测试结果。

表 3 橄榄油总迁移量测试结果  
Table 3 Test results of total migration of olive oil

试样编号	试样材质	迁移试验条件	乙醚提取 3 次后橄榄油质量/mg	测试结果/( $\text{mg/dm}^2$ )	
				乙醚提取 1 次	乙醚提取 3 次
A	TPE	70 °C, 4 h	191.5	$< 3.0$	6.1
B	TPE	70 °C, 6 h	218.4	$< 3.0$	6.7
C	TPE	70 °C, 6 h	123.1	3.7	9.2
D	共聚聚酯	100 °C, 8 h	11.4	$< 3.0$	4.1
E	PE	40 °C, 10 d	89.5	17.1	17.1
F	PE	70 °C, 2 h	171.5	27.5	27.5
G	PP	100 °C, 6 h	42.4	17.7	17.7
H	PP	100 °C, 1 h	27.5	7.4	7.4

## 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 materials and products [S].
- [2] 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.
- [3] 孙文文, 李伟涛, 刘桂华, 等. 橄榄油总迁移量测试行业标准中问题探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8171–8175  
Sun WW, Li WT, Liu GH, *et al.* Discussion on the problems in the industry standards for olive oil overall migration test [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(23): 8171–8175.
- [4] 刘艇飞, 王建玲, 林丽, 等. 食品接触(塑料器皿)总迁移量测试的替代试验方法[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(11): 1397–1400.  
Liu TF, Wang JL, Lin L, *et al.* Alternative method for determination of over-all migration from plastic wares intended to come into contact with food [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2014, 50(11): 1397–1400.
- [5] 黄香丽. 食品接触材料及制品总迁移量的测定方法探讨[J]. 酿酒, 2019, 46(3): 88–90.  
Huang XL. Discussion on the determination method of total migration of food contact materials and products [J]. *Liquor Mak*, 2019, 46(3): 88–90.
- [6] 韦存茜, 张丽媛, 朱佳欢. 食品接触材料油脂模拟物中总迁移量的探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1028–1032.  
Wei CQ, Zhang LY, Zhu JH. Discussion on the food contact materials overall migration in fat simulation [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(4): 1028–1032.
- [7] 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. Guidelines for implementation of food contact materials and products migration test standards [M]. Beijing: Chinese Standard Publishers, 2018.
- [8] Grob K. The role of the European food safety authority (EFSA) in a better European regulation of food contact materials-some proposals [J]. *Food Addit Contam*, 2019, 36: 1895–1902.
- [9] Addo NS, Goodwin DG, Sung L, *et al.* Long-term wear effects on nanosilver release from commercially available food contact materials [J]. *Food Addit Contam*, 2019, 36: 1757–1768.
- [10] Enescu D, Cerqueira MA, Fucinos P, *et al.* Recent advances and

- challenges on applications of nanotechnology in food packaging [J]. Food Chem Toxicol, 2019, 134: 110814.
- [11] 王洪涛, 张玉霞, 彭彦泽, 等. 中欧塑料食品包装总迁移量检测方法比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 548-552.  
Wang HT, Zhang YX, Peng YZ, *et al.* Comparative study of plastic food packaging testing for overall migration between China and Europe [J]. J Food Saf Qual, 2012, 3(5): 548-552.
- [12] Ehlers C, Taylor B. Static pentane extraction as a potential alternative to Soxhlet extraction for polypropylene olive oil overall migration limit measurements [J]. Packag Technol Ence, 2018, 31(1): 53-57.
- [13] 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-Test methods for overall migration into olive oil-Total immersion [S].
- [14] 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-Guidelines for selecting test conditions and methods for total migration of polymer materials [S].
- [15] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].  
GB 5009.156-2016 National food safety standards-General principle for the determination of migration of food contact materials and their products [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安全检测和法规研究。  
E-mail: yingxue1735@163.com