



中华人民共和国国家标准

GB/T 23296.1—2009

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

Materials and articles in contact with foodstuffs—Plastics substances subject to limitation—Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants

2009-03-31 发布

2009-09-01 实施

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 通则	4
5 试验类型	5
6 食品模拟物、试验介质及试剂	6
7 食品模拟物的选择	7
8 迁移试验、替代试验、备选试验条件及残留量测定条件	12
9 仪器设备	15
10 样品及样品几何形态	15
11 取样	18
12 精密度	19
13 结果数据的表示	19
14 实验报告	21
15 恒温炉、恒温箱或冰箱中的全浸入暴露	22
16 回流温度下的全浸入暴露	24
17 置于恒温炉、恒温箱或冰箱的测试池中的单面暴露	24
18 恒温炉、恒温箱或冰箱中袋子的单面暴露	26
19 恒温炉、恒温箱或冰箱中的制品灌注单面暴露	27
附录 A (规范性附录) 基于挥发性的物质分类准则	29
附录 B (规范性附录) 脂类模拟物及试验介质特性	30
附录 C (规范性附录) 应用于本标准的接触时间及接触温度的允许误差	32
附录 D (资料性附录) 支撑物及测试池	33

前 言

本标准修改采用欧洲标准 EN 13130-1:2004《食品接触材料及制品 塑料中受限物质 第1部分：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》（英文版）。

本标准遵循 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的编写规则。为便于使用，本标准做出以下编辑性修改：

- 用“本标准”代替“本部分标准”。
- 用“物质特定迁移量测试方法标准”代替“本标准的其他部分”。
- “Q_m”和“QM”（组分限量）均统一为“QM”，以避免混淆。
- 删除欧洲标准的参考文献。
- 删除欧洲标准的前言。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录，附录 D 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出。

本标准由全国进出口食品安全检测标准化技术委员会(SAC/TC 445)归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国湖北出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：周宇艳、崔海容、钟怀宁、陈志锋、郭坚、杨勇、马明、朱晓艳、陈少鸿。

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

1 范围

本标准规定了与食品接触的塑料材料及制品中受限物质向食品和食品模拟物特定迁移的试验方法,给出了迁移试验条件选择的指南。

本标准适用于与食品接触的塑料材料及制品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法(GB/T 6379.4—2006,ISO 5725-4:1994,IDT)

GB/T 6379.5 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第5部分:确定标准测量方法精密度的可替代方法(GB/T 6379.5—2006,ISO 5725-5:1998,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 12804 实验室玻璃仪器 量筒(GB/T 12804—1991,ISO 4788:1980,NEQ)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(GB/T 12808—1991,eqv ISO 648:1977)

EN ISO 8442-2:1998 与食品接触的材料及制品 刀叉餐具及餐桌凹型餐具 不锈钢及镀银餐具要求

EN 10088-1 不锈钢 不锈钢列表

EN 14233 与食品接触的材料及制品 塑料 微波炉及常规烘箱加热以选择合适温度过程中塑料材料及制品与食品接触界面温度的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

塑料 plastics

低分子质量分子通过聚合、缩聚、加聚(或任何类似步骤),或通过化学改性天然分子所获得的有机大分子。其他物质可被添加到这些化合物中。

3.2

最终材料/制品 final material/article

处于待用或待售状态的材料或制品。

3.3

样品 sample

处于待测状态的材料或制品。

3.4

试样 test specimen

被实施测定的样品。

3.5

试件 test piece

试样的一部分。

3.6

烘箱 conventional oven

在这种烘箱中,箱中空气被加热,且热量由塑料传递给食品。

3.7

食品模拟物 food simulant

用于模拟食品的介质(见第4章至第7章)。

3.8

特定迁移量 specific migration

由试验方法测得的迁移到模拟物中物质的量。

3.9

残留量 residual content

受限物质在最终材料或制品中存在的量。

3.10

特定迁移限量 specific migration limit, SML

从最终材料或制品中迁移到食品或食品模拟物中的特定物质的最大允许量。

3.11

总特定迁移限量 total specific migration limit, SML(T)

从最终材料或其制品中迁移到食品或食品模拟物的特定物质的最大允许量,以部分或特定物质的总量表示。

3.12

组分限量 compositional limit, QM

材料或制品中“残留”单体、添加剂或受限物质的最大允许量。

3.13

总组分限量 total compositional limit, QM(T)

材料或制品中“残留”单体、添加剂或受限物质的最大允许量,以部分或特定物质的总量表示。

3.14

单位表面积组分限量 compositional limit per surface area, QMA

材料或制品中残留单体、添加剂或受限物质的最大允许量,以单位表面积含量“mg/6 dm²”表示。

3.15

缩减换算系数 reduction factor

缩减换算系数的数值范围为2~5,应用于特定类型脂类食品的迁移测定结果的换算。缩减换算系数的采用通常是由于考虑到食品模拟物相对于脂类食品具有更强的提取能力。

3.16

迁移试验 migrant test

常规试验条件下,使用食品模拟物测定受限物质特定迁移量的试验。

3.17

替代脂类试验 substitute fat test

当使用脂类模拟物进行迁移试验不可行时,在常规试验条件下使用试验介质来替代完成的相应迁移试验。

3.18

试验介质 test media

用于“替代试验”的物质,如异辛烷、95%的乙醇水溶液及改性聚苯醚(modified polyphenylene oxide,MPPO)。

3.19

备选脂类试验 alternative fat test

采用合适的,通常是挥发性介质的试验,可用于替代脂类食品模拟物进行的迁移试验。

3.20

“挥发性”试验介质 ‘volatile’ test media

备选脂类试验中使用的挥发性物质。

3.21

提取试验 extraction tests

在严厉的试验条件下,使用具有强提取能力的介质进行的试验。

3.22

溶解试验 dissolution test

将样品溶解以从塑料试样中释放出相关物质的试验。

3.23

袋子 pouch

由待测塑料膜或塑料片制成的已知尺寸的容器,当灌注食品模拟物或测试介质后,预期与食品接触塑料膜或塑料片的一侧应暴露于食品模拟物或者试验介质中。

3.24

反转袋 reverse pouch

一种将塑料表面与食品接触面制成外表面的袋子。试验期间,将其所有边缘密封以防止袋内侧与食品模拟物或试验介质接触。这种反转袋可完全浸入食品模拟物或试验介质中。

3.25

测试池 cell

可将待测塑料薄膜安装在其中的设备,当安装好且注入食品模拟物或试验介质时,膜与食品接触一侧将暴露于食品模拟物或试验介质中。

3.26

重复性值“r” repeatability value ‘r’

一个数值,在重复性条件下,两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%。

3.27

再现性值“R” reproducibility value ‘R’

一个数值,在再现性条件下,两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%。

3.28

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室,由同一操作员使用相同的设备,按相同的测试方法,在短的时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

3.29

再现性条件 reproducibility conditions

在不同的实验室,由不同的操作员使用不同设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

4 通则

4.1 概要

当测定塑料中受限物质向食品、食品模拟物或试验介质特定迁移的量时,测定过程分为两个阶段:第一阶段,在实际使用条件或模拟使用条件下,将塑料材料或制品暴露于食品、食品模拟物或试验介质中;第二阶段,测定食品、食品模拟物或试验介质中的迁移量。本标准提供了测定过程中应遵循的建议及导则,例如,制备用于暴露的塑料样品时食品模拟物或试验介质暴露条件的选择,以及完成迁移物质分析后的迁移水平计算。

此外,本标准还提供了制备用于单个受限物质或一组受限物质残留量测定的塑料试样的指南。

待分析塑料材料和制品以及食品的取样程序见第 11 章。

4.2 操作及试验注意事项

许多待测目标物是能从塑料中自发迁移出的挥发性物质。当测试一种含挥发性物质的塑料材料或制品时,应考虑到取样后及测定过程中,因挥发引起的物质损失。通过低温保存或真空密封保存,可将从取样后到测定前挥发性物质的损失降至最低(见第 11 章)。

在塑料材料及制品的实际使用过程中,挥发性物质可能不仅会迁移至食品中,还会损失至周围环境的空气中。

基于挥发性的物质分类见附录 A。

对样品进行切割或任何机械处理以制备用于食品、食品模拟物或试验介质试验的试样或试件,都可能对样品切口的成分和(或)形态产生不可逆的影响。因此,对于将试件完全浸入食品或食品模拟物中的迁移试验,获得的迁移数据可能不能真实反映实际使用条件下的迁移值。对这一现象敏感的塑料有:丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三聚物(ABS)、聚苯乙烯及其他苯乙烯共聚物。对于这几类塑料,在测试中应尽量不使其切口接触到食品、食品模拟物或试验介质,还应注意避免塑料表面的机械性损伤。

4.3 食品模拟物中受限物质的分析——迁移试验

塑料材料及制品在使用中可能接触到的食品种类广泛,因此不需要使用所有可能接触到的食品进行迁移试验。此外食品中往往存在干扰物质,不便于测定。基于上述原因,允许使用常规的食品模拟物进行迁移试验。

4.4 食品中受限物质的分析

某些情况下,特别当无法获得尚未与食品接触的塑料材料或制品时,应在实际食品中进行迁移量测试。此外,当测试在常规条件下于食品模拟物中进行,且考虑缩减换算系数也无法获得有效结果时,也宜在实际食品中进行测试。

某些分析方法,例如挥发性物质的顶空气相色谱分析,可在多种类型的食品中进行。由于这些方法的操作特性并非针对某类食品而建立,因此在对实际食品进行分析时,应注意确保测定结果的有效性。

4.5 试验介质中受限物质的分析——替代脂类试验

当与分析方法有关的技术原因导致在脂类食品模拟物中测定某一特定受限物质不可行时,则可采用使用试验介质(异辛烷、95%乙醇或改性聚苯醚)的替代脂类试验。由于适用于该介质的测定方法的操作特性可能还未建立,因此需对测定结果的有效性进行验证。

4.6 “挥发性”试验介质中受限物质的分析——备选脂类试验

采用“挥发性”试验介质的备选脂类试验可用以说明结果是否符合特定迁移限量。因为进入“挥发性”试验介质的迁移量应等于或高于进入脂类食品模拟物的迁移量,所以应仔细选择备选脂类试验条件

及“挥发性”试验介质。由于该方法的操作特性并非针对挥发性试验介质而建立,因此需验证试验结果的有效性。

4.7 塑料材料或制品中受限物质的分析

对于塑料中受限于组分限量[以每千克塑料中含有该物质的最大毫克数(mg/kg)表示——QM;或以每6平方分米塑料表面积中含有该物质的最大毫克数(mg/6 dm²)表示——QMA]的物质,应在塑料材料及制品接触食品前对其进行分析。

4.8 多组分分析

有些塑料材料及制品中含有多种受限于特定迁移限量和(或)组分限量的物质。当测定一种以上受限物质的迁移量时,可取经塑料单次暴露的试验模拟物、试验介质或食品样本以供分析。应将试验模拟物、试验介质或食品样本分成几份,使用适当的分析方法独立测定每种受限物质。若这些受限物质中的一种是挥发性物质,则食品模拟物、试验介质的暴露过程及抽样程序都应适用于挥发性物质。当分析塑料材料或制品中的多种受限物质时,也应将样品适当分成几份以供独立分析单个受限物质。

4.9 多层材料及制品

许多食品接触塑料制品与食品接触的表面在化学成分上与其他层不同。对于某种存在组分限量(QM,mg/kg)的物质,该限量仅适用于含该物质的层。若多层材料中特定层的厚度及密度是已知的或可测量的,则该层中受限物质的浓度可通过对多层材料中该物质的分析测定结果进行计算获得。

对存在特定迁移限量(SML)的物质,测试时应确保食品模拟物仅与食品接触面接触以模拟实际使用时与食品接触的条件。在暴露过程中,某一源自非食品接触层的物质能渗透至食品接触层并迁移到模拟物中,对食品模拟物中物质的分析将确定是否发生此种渗透或迁移。

5 试验类型

5.1 迁移试验

使用“食品模拟物”及“常规迁移试验条件”对塑料中受限物质的特定迁移量进行“迁移试验”,见6.2,6.3和表1。

5.2 替代试验

当与分析方法有关的技术原因导致使用脂类食品模拟物进行迁移试验不可行时,宜在常规替代试验条件下使用试验介质进行“替代试验”。替代试验包含三种替代试验介质:95%乙醇水溶液、异辛烷以及改性聚苯醚,所采用的试验条件对应于模拟物D的试验条件(见表5),且每次试验均使用一个新的试样。上述替代试验结果的计算需使用缩减换算系数(数字2~5)(见第7章)。应选取上述三种介质试验中结果的最高值来确定试验结果是否符合迁移限量。

当与分析方法有关的技术原因(如干扰、检测限、与脂类模拟物发生反应等)导致选取四种“D”类脂类食品模拟物(精炼橄榄油、甘油三酯合成油脂、向日葵油、玉米油,见6.3)中的任何一种进行迁移试验不可行时,已证明宜采用替代试验。

5.3 备选脂类试验

5.3.1 通则

备选脂类试验可采用挥发性介质进行,或作为提取试验进行。

5.3.2 采用挥发性介质进行的备选试验

备选试验采用的是挥发性试验介质,如异辛烷、95%乙醇溶液或其他挥发性溶剂、混合溶剂。可用备选试验来说明结果是否符合特定迁移限量(SML),当:

- a) “备选试验”结果等于或大于相应的脂类食品模拟物(模拟物D)迁移试验结果;
- b) 在应用了合适的缩减换算系数后,“备选试验”结果未超过特定迁移限量。

上述条件中若有一项不满足或两项均不满足,则应进行迁移试验(5.1)。

5.3.3 提取试验

提取试验是使用具有强提取能力的“其他试验介质”在严厉的实验条件下进行的试验。若数据证明提取试验结果等于或高于脂类食品模拟物(模拟物 D)试验结果,则可将提取试验用于测试是否符合特定迁移限量(SML)要求。

5.4 残留量测定

5.4.1 “QM”试验

“QM”试验测定塑料材料或制品中待测物质的总量,试验中通常使用合适的溶剂溶解塑料试样。在聚合物沉降后,使用合适的分析方法定量测定溶剂中物质的量。另一备选程序是使用一种可渗透塑料基体、且对待测物质是强溶剂的溶液来对待测塑料样品进行完全的提取,然后使用合适的分析方法定量测定溶剂中物质的量。测定结果以每千克塑料中含有该物质的毫克数(mg/kg)表示。

5.4.2 “QMA”试验

“QMA”试验与“QM”试验类似,同样是测定塑料材料或制品中待测物质的总量。“QMA”试验结果以每6平方分米食品接触塑料表面中含有的物质毫克数(mg/6 dm²)来表示。“QMA”试验与“QM”试验步骤相似,对已知面积的均一材质塑料进行溶解或在严厉的实验条件下提取,并使用合适的分析方法测定溶剂中物质的量。

5.4.2.1 厚样品的“QMA”试验

一般认为进入实际食品的迁移物主要来自塑料最表层0.25 mm厚度,来自内层厚度大于等于0.25 mm部分的迁移量相对较小,可忽略不计。因此,当进行提取试验时,仅考虑将塑料最表层0.25 mm厚度所释放的物质的量用于计算“QMA”值。

对于厚度(d)大于0.25 mm的样品,若塑料是均一的,则该样品全部可用于提取试验,但得到物质总量应除以 $d/0.25$ 。例如,若样品厚度为1 mm,则释放出的物质总量应除以4。

5.4.2.2 多层材料及制品的“QMA”试验

对于多层塑料材料及制品(层压型),可对已知面积的样品进行提取以测定“QMA”值。当测定多层样品中某受限物质“QMA”值时,只有与食品接触最表层0.25 mm厚度才可用于分析和(或)计算。

5.4.2.3 可塑化材料及制品的“QMA”试验

对于可塑化材料、泡沫塑料(例如泡沫或多孔聚苯乙烯)和其他通过机械加工生产出的具有开放式结构的塑料,最大测试厚度0.25 mm的规则并不适用,因为在这种材料中来自厚度大于0.25 mm部分的迁移可能发生。

6 食品模拟物、试验介质及试剂

6.1 试剂

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂及GB/T 6682中规定的一级水。

所有化学品对健康都存在或多或少的危害。对所有化学品的安全处理给予指导使其完全符合国家有关法律规定,不在本标准的范围之内。因此,本标准未给出特别警告,本标准使用者应确保其满足所有的安全要求。

6.2 水基食品模拟物

水基食品模拟物应包括以下规格:

——水(GB/T 6682中规定的一级水),模拟物A。

——3%(质量浓度)的乙酸水溶液,模拟物B。

根据本标准的要求,溶液的制备是将30 g乙酸用水稀释至1 L。

——10%(体积分数)的乙醇水溶液,模拟物C。

根据本标准的要求,溶液的制备是将100 mL无水乙醇用水稀释至1 L。

对于乙醇含量超过10%(体积分数)的液体或饮料,试验中应使用相当强度的乙醇水溶液。

6.3 脂类食品模拟物

脂类食品模拟物为精馏橄榄油(基准模拟物 D)。

“基准模拟物 D”可用具有标准规格(特性)的合成的甘油三酯混合物、向日葵油或玉米油代替。此即“其他脂类食品模拟物”，又称“模拟物 D”。

橄榄油、合成的甘油三酯混合物、向日葵油和玉米油的特性指标见附录 B。模拟物 D 应符合附录 B 所列规格，且使用前应预先对其进行检测以确保其在特定迁移试验中对测定受限物质特定迁移量的分析方法不造成严重干扰。

注 1:经验显示“轻质的”、“温和的”的橄榄油通常符合上述规格且易获得。这种“轻质”橄榄油中未皂化的部分要比标准橄榄油中少。

注 2:当这些脂类食品模拟物用以模拟某些类别的食品时,可使用缩减换算系数,见 7.2 和表 2。

6.4 试验介质

6.4.1 替代试验用试验介质

替代试验中使用的介质包括异辛烷、95%乙醇水溶液及改性聚苯醚(MPPO)。MPPO 的特性见附录 B。

本标准中,95%乙醇溶液是指将 950 mL 100%乙醇用水稀释至 1 L 配制而成的溶液。

6.4.2 备选试验用试验介质

通常备选试验介质均为挥发性介质,例如异辛烷、95%乙醇水溶液、其他挥发性溶剂或混合溶剂。虽然不常使用固体介质,但其在某些特殊情况是适用的,因此不能排除使用固体介质的可能。

注:除非另有说明,食品模拟物、替代和备选试验介质以及提取或溶解用溶剂均应为分析纯。模拟物、试验介质或溶剂不应含有可能干扰特定迁移测定或残留量测定的组分。

7 食品模拟物的选择

7.1 模拟接触所有类型食品

当一塑料材料或制品在使用中预期接触所有类型食品时,迁移试验中应使用 3%(质量浓度)的乙酸水溶液(模拟物 B)、10%(体积分数)的乙醇水溶液(模拟物 C)及脂类食品模拟物(模拟物 D,无需使用缩减换算系数)。当使用任何其他脂类食品模拟物(见 6.3)结果超过迁移限量时,若技术上可行,应使用橄榄油来对不符合迁移限量的判断进行确证。若此种确证方法在技术上不可行且迁移试验结果超过限量,则应视为其结果不符合迁移限量要求。

7.2 模拟接触特定类型食品

在下列情况下对预期与特定类型食品接触的塑料材料及制品作出规定:

- a) 材料或制品已经与已知食品接触。
- b) 材料或制品附特别标识,注明其可用于或不可用于接触某食品类型,例如“仅用于水基食品”。
- c) 材料或制品附特别标识,注明其可用于或不可用于接触某类食品或某组食品。标识应说明:
 - 1) 在市场销售阶段而非零售阶段,使用“编号”或“食品描述”;
 - 2) 在零售阶段,使用标识(应仅指某些食品或几组食品),最好附范例以便于理解。

表 1 说明了在 b) 情况下,迁移试验中使用的模拟物。

表 1 用于特定情况下食品接触材料试验的可选择食品模拟物

接 触 食 品	模 拟 物
仅为水基食品	模拟物 A
仅为酸性食品	模拟物 B
仅为酒精类食品	模拟物 C
仅为脂类食品	模拟物 D

表 2 (续)

编 号	食 品 描 述	选用的模拟物			
		A	B	C	D
04	水果,蔬菜及其加工品				
04.01	整果,新鲜的或冷冻的				
04.02	加工水果:				
	A 干的或脱水的水果,整果或粉末状	X(a)	X(a)		
	B 块状,浓汤状或糊状水果				
	C 水果蜜饯				
	I 以水为介质	X(a)	X(a)		
	II 以油为介质	X(a)	X(a)		X
	III 以酒精为介质(大于或等于体积分数 5%)		X ^a	X	
04.03	坚果(花生,栗子,杏仁,榛实,胡桃,松子,硬壳果仁及其他)				
	A 带壳的,干的				X/5 ^c
	B 带壳的,烘干的				X/3 ^c
	C 糊状或乳脂状	X			
04.04	整蔬菜,新鲜的或冷冻的				
04.05	加工过的蔬菜:				
	A 干的或脱水蔬菜或粉末状蔬菜	X(a)	X(a)		
	B 切片蔬菜,浓汤状蔬菜				
	C 腌制的蔬菜				
	I 水溶液介质	X(a)	X(a)		
	II 油状介质	X(a)	X(a)		X
	III 以酒精为介质(大于或等于体积分数 5%)		X ^a	X	
05	脂肪及油类				
05.01	动植物油脂(天然的或经过加工的,包括可可脂、猪油或精炼黄油)				X
	从水中的水乳状液中提取的人造黄油,黄油及其他脂类				X/2
06	动物产品及蛋类				
06.01	鱼类				
	A 新鲜的,冷冻的,腌制的,烟熏的	X			X/3 ^c
	B 糊状的	X			X/3 ^c
06.02	甲壳动物及没有天然外壳保护的软体动物(包括牡蛎,蚌类,蜗牛等)	X			
06.03	所有动物肉(包括家禽及野味)				
	A 新鲜的,冷冻的,腌制的,烟熏的	X			X/4
	B 糊状及乳脂状的	X			X/4
06.04	经过加工的肉类产品(火腿、腊肠及烤肉)	X			X/4
06.05	腌制的或部分腌制的肉类及鱼类				
	A 以水为介质	X(a)	X(a)		
	B 以油为介质	X(a)	X(a)		X
06.06	无壳蛋类				
	A 磨成粉末或烘干的				
	B 其他	X			
06.07	蛋黄				
	A 液态	X			
	B 磨成粉末或冰冻的				
06.08	干蛋白				

表 2 (续)

编 号	食 品 描 述	选用的模拟物			
		A	B	C	D
07 07.01	乳制品 牛奶 A 全乳 B 部分干的 C 完全脱脂或部分脱脂的 D 干的	X X X			
07.02	发酵牛奶如酸奶、酪乳及与水果结合产品		X		
07.03	乳酪及酸乳酪	X(a)	X(a)		
07.04	干酪 A 完整,保留外皮 B 加工干酪 C 其他	X(a) X(a)	X(a) X(a)		
07.05	凝乳块 A 液态或胶质的 B 粉末状的或干的	X(a)	X(a)		X/3 ^c
08 08.01	其他产品 齶		X		
08.02	油炸或烘烤食品 A 炸薯条,煎饼之类 B 动物类食品				X/5 X/4 X/4
08.03	用以制备汤、羹的调制食品,液态、固态或粉状(提取物、浓缩物);均质调制品 A 磨成粉末或干的 I 表面有脂类物质 II 其他 B 液体或糊状 I 表面有脂类物质 II 其他	X X(a) X(a)	 X(a) X(a)		X/5 X/3
08.04	酵母或膨化剂 A 糊状 B 干的	X(a)	X(a)		
08.05	盐				
08.06	沙司: A 表面无脂类物质 B 蛋黄酱及由蛋黄酱、色拉酱及其他油性物质与水混合而产生的沙司 C 含有水油两层的沙司	X(a) X(a)	X(a) X(a)		X/3
08.07	芥末(编号 08.17 下的芥末粉除外)	X(a)	X(a)		X
08.08	三明治,烤面包片及类似食品 A 表面含有脂类物质 B 其他	X(a)	X(a)		X/3 ^c X/5
08.09	冰激凌	X			
08.10	干性食品 A 表面有油性物质 B 其他				X/5

表 2 (续)

编 号	食 品 描 述	选用的模拟物			
		A	B	C	D
08.11	冷冻或深度冷冻的食品				
08.12	酒精强度大于等于体积浓度 5% 的浓缩提取物		X ^a	X	
08.13	可可 A 可可粉 B 可可浆				X/5 ^c X/3 ^c
08.14	咖啡,包括烘烤及未烘烤的,去除或未去除咖啡因的或可溶的,咖啡替代物,粒状或粉末状				
08.15	液态咖啡提取物	X			
08.16	芳香型草药及其他草药 甘菊、锦葵、薄荷、茶叶、莱姆花(菩提花)				
08.17	天然香料及调料 肉桂,丁香,粉末芥末,胡椒粉,香草,藏红花				

^a 该试验仅在 pH 值小于或等于 4.5 时进行。
^b 该试验可在酒精体积浓度超过 10% 的液体或饮料的情况下用相当浓度的酒精水溶液进行。
^c 若通过一个适当的试验可以证明塑料无“酯类接触”,则使用模拟物 D 的试验可以被豁免。

表 2 中的每种或每组食品,只使用以迁移量“X”标识的模拟物,对每种进行迁移试验的模拟物都应使用新的塑料材料或制品的样品。若无“X”标识,该标题或副标题下的食品类别不要求使用任何模拟物进行迁移试验,涉及干性及冷冻食品见 7.3。

当“X”后有一道斜杠和一个数字,则该迁移试验结果应除以该数字。对于确定类型的脂类食品,此数字称为“缩减换算系数”,该系数的引入是考虑到食品模拟物较之于此类食品具有更强的提取能力。

若在“X”后的括号中标有字母“a”,则应仅使用给定的两种模拟物中的一种:

——若 pH 值大于 4.5,应使用模拟物 A。

——若 pH 值等于或小于 4.5,应使用模拟物 B。

若一种食品既列在副标题下又列在大标题下,则仅使用副标题下指定的模拟物。

若某种食品或某类食品未列入表 2 中,则应从用于测试特殊情况下食品接触材料的食品模拟物列表中选择,使之与待测的某种或某类食品情况最为接近。

7.3 模拟接触干性及冷冻食品

接触谷类、鸡蛋等干性食品或冷冻食品的塑料不必使用第 6 章中列出的模拟物 A、B、C 及 D 进行迁移试验,因为这些液体食品模拟物不适合模拟干性及冷冻食品。然而,塑料中的挥发物能迁移入干性及冷冻食品,尤其当此种食品与塑料长时间接触时。因此,应测定此类食品接触材料的挥发物释放量,且这一测试能在相应的食品或替代食品模拟物中进行测定,例如,在表 3 和表 4 规定的测试条件下能使用作为挥发性物质吸收剂的改性聚苯醚(MPPO)。另外一种用于吸收非极性有机物的模拟物是炭粉。第三种用于测定干性及冷冻食品接触塑料的模拟物是用水部分饱和的硅胶,适用于检测极性挥发物的释放量。这三种模拟物用于测试干性及冷冻食品接触塑料还未完全被认证和标准化。

7.4 脂类接触试验

应根据塑料在实际或可预见使用下接触的食品类型指定食品模拟物。脂类食品模拟物(模拟物 D)可用于测定脂类食品接触塑料。对于某一食品类型,若能通过适当的试验证明塑料及食品间不存在“脂类接触”,则模拟物 D 的测试可豁免。

8 迁移试验、替代试验、备选试验条件及残留量测定条件

8.1 迁移试验条件

8.1.1 通则

测定时间及温度根据实际使用中接触条件进行选择。迁移试验中接触温度及接触时间的允许公差见表 C.1 及表 C.2。

8.1.2 引言

根据表 3 选择迁移试验时间,根据表 4 选择温度条件,该条件对应于塑料材料或制品可预见最严厉接触条件及任何标签信息注明的最高使用温度。因此,若塑料材料或制品预期与食品的接触覆盖了表中的两种或两种以上温度和时间段,则应使用等量的食品模拟物,将试样依次在所有这些可预见最严厉条件下进行迁移试验。

表 3 采用食品模拟物进行迁移试验的一般时间条件

可预见最严厉接触时间	应选择的试验时间
$t \leq 5 \text{ min}$	见 8.1.7 条件
$5 \text{ min} \leq t \leq 0.5 \text{ h}$	0.5 h
$0.5 \text{ h} \leq t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} \leq t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} \leq t \leq 4 \text{ h}$	4 h
$4 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	240 h

表 4 采用食品模拟物进行迁移试验的一般温度条件

可预见最严厉接触温度	应选择的试验温度
$T \leq 5 \text{ }^\circ\text{C}$	5 $^\circ\text{C}$
$5 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$
$20 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$
$40 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$	70 $^\circ\text{C}$
$70 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$ 或回流温度
$100 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 121 \text{ }^\circ\text{C}$	121 $^\circ\text{C}^a$
$121 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 130 \text{ }^\circ\text{C}$	130 $^\circ\text{C}^a$
$130 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$	150 $^\circ\text{C}^a$
$T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$	175 $^\circ\text{C}^a$

^a 此温度应仅适用于模拟物 D。对于模拟物 A、B 或 C,本试验的条件可以替代为:在 100 $^\circ\text{C}$ 或回流温度下,试验时间为根据 8.1.2 中一般要求所选择时间的四倍。

8.1.3 通常被认为“更加严厉”的接触条件

8.1.3.1 通则

在应用通用标准时,迁移量的测定应限于具有科学依据的最严厉的试验条件下。以下是选择测定条件的具体示例。

8.1.3.2 在任何时间及任何温度下与食品接触

许多制品能在多种温度下使用且使用时间各不相同,或使用条件可能不明。在实际使用中,若塑料材料或制品能在任何接触时间条件下应用,且没有标签或标识指示实际使用时的接触温度和时间,则依据食品类型,应在 100 $^\circ\text{C}$ 或回流温度下使用模拟物 A 和(或)B 和(或)C 试验 4 h,或在 175 $^\circ\text{C}$ 下使用模拟物 D 试验 2 h。

8.1.3.3 在室温或低于室温条件下与食品无时间限制的接触

有些材料及制品标明只能在室温或低于室温条件下使用,或有些材料本身的性质清楚地表明其只能在室温或低于室温下使用,此时试验应该在 40 °C 下进行 240 h。一般认为这一时间和温度条件是“更严厉”的试验条件。

8.1.4 温度在 70 °C ~ 100 °C 之间且时间少于 15 min 的接触

若实际中塑料材料或制品在 70 °C ~ 100 °C 间使用且使用时间少于 15 min,例如热灌装,且有适当的标签或标识予以说明,则试验应在 70 °C 下进行 2 h。但是,若该材料或制品预期在室温下继续储藏食品,则试验条件应由 70 °C 下进行 2 h 替换为 40 °C 下进行 240 h,一般认为后者是更为严厉的试验条件。

8.1.5 在微波炉中的接触

对于将在微波炉中使用的材料和制品,迁移试验能根据所选择的合适时间及温度条件在普通烘箱或微波炉中进行。

在微波加热及普通烘箱中加热时食品和包装材料间接触面温度的测定,按 EN 14233 进行。

原则上在加热过程中使用荧光温度计记录温度,温度探针置于食品与塑料材料或制品的接触面上。取所记录的最高温度作为常规的迁移试验的合适测试温度。

8.1.6 引起物理特性或其他特性改变的接触条件

若发现在选定接触条件下进行测试会引起试样物理或其他特性的变化,而在可预见最严厉使用条件下使用待测塑料材料或制品时不会发生这些变化,则迁移试验应在不发生物理特性或其他特性改变的可预见最严厉使用条件下进行。

一般而言,除了通过充分降低温度以满足要求外,还可减少接触时间。新的测定条件不一定要符合表 3、表 4 中的温度或时间条件,允许选择中间条件,但应重新评估新设定的暴露条件是否仍然可以代表实际使用条件。

8.1.7 未被常规迁移试验条件涵盖的接触

在某些情况下,当常规的迁移试验条件不能完全涵盖实际使用条件时,例如接触温度超过 175 °C 或接触时间少于 5 min 的接触条件,则能使用其他更适合此种情况的接触条件,只要能证明选定的条件代表了可预见的最严厉接触条件。

8.1.8 低温下的试验

当在 5 °C 下使用脂类模拟物进行测定时,模拟物可能部分或完全固化。由于许多脂类食品在此温度下部分或完全是固态,该模拟物的状态可以模拟食品在低温下(例如冷冻储存温度)与塑料材料或制品接触的状态。然而,模拟物的固化或部分固化会导致测试结果可变、不可靠。针对这一情况,可能的解决方法如下:

- 可使用葵花籽油,其中不含有 5 °C 测试温度下会固化的成分,即“脱蜡”油。
- 加热脂类模拟物至其恰好变为液态,模拟物与试件接触后,立刻将其冷却到预定的温度。
- 对于膜状或是片状样品,可将一固态脂类模拟物切片,例如,可将一片合成甘油三酸酯混合物夹在两片试件中间。

全浸入试验、在测试池中进行的试验或灌注法试验在低温下均可行。若使用某个测试池难以目测模拟物是否固化,则应使用脱蜡模拟物。

使用橄榄油和向日葵油在 10 °C 进行试验通常不存在这一问题。然而,这是一个“更为严厉”的试验条件,若 10 °C 下的迁移值并未超过特定迁移限量,则在 5 °C 下的迁移值也不会超过迁移限量。

8.1.9 高温下试验

全迁移试验的经验显示,当模拟接触时间短且接触温度高于 100 °C 的暴露时,很难在测试实验室内获得一致的、具可比性的和可靠的数据。造成不一致的主要原因是使橄榄油及其他脂类模拟物达到测定温度所需时间的差异。现正在研究可能解决这一问题的其他方法,例如将样品管置于电加热器或电加热控制的迁移测定池中。

8.1.10 盖子、垫圈、塞子或类似的密封件

在许多情况下,盖子和密封件也预期会接触到食品,因此可在与容器其余部分类似的条件下对其进行测试。但在某些高温应用中,盖子可能只暴露于水蒸气,且经冷凝的水蒸气将回流至食品中。在这一情况下,宜使用模拟物 A 采用回流的方式对此盖子和密封件进行测试。

8.1.11 管道、活栓、阀门、过滤器

由于接触的是流动的食品,因此很难确定管子、活栓、阀门及过滤器等制品与食品的接触时间。然而为了进行迁移试验,可将此类接触方式认定为重复的短暂接触。因此对此类制品的测试可采取重复地全浸入或重复地灌注方式来进行。管子可用惰性的塞子塞紧。对于管子这类容器暴露时间的选择,应考虑到食品的保留时间,该保留时间受食品流速及管子长度和直径这些因素的影响。同样,停止食品流动的时间也会影响最终的接触时间。

8.2 替代脂类试验条件

已认可替代试验对应的常规测试条件。常规迁移试验条件见表 5。

表 5 替代试验常规条件

采用模拟物 D 试验条件	采用异辛烷试验条件	采用 95%乙醇水溶液试验条件	采用 MPPO ^a 试验条件
5 ℃, 240 h	5 ℃, 12 h	5 ℃, 240 h	—
20 ℃, 240 h	20 ℃, 24 h	20 ℃, 240 h	—
40 ℃, 240 h	20 ℃, 48 h	40 ℃, 240 h	—
70 ℃, 2 h	40 ℃, 0.5 h	60 ℃, 2 h	—
100 ℃, 0.5 h	60 ℃, 0.5 h	60 ℃, 2.5 h	100 ℃, 0.5 h
100 ℃, 1 h	60 ℃, 1 h	60 ℃, 3.0 h ^b	100 ℃, 1 h
100 ℃, 2 h	60 ℃, 1.5 h	60 ℃, 3.5 h ^b	100 ℃, 2 h
121 ℃, 0.5 h	60 ℃, 1.5 h	60 ℃, 3.5 h ^b	121 ℃, 0.5 h
121 ℃, 1 h	60 ℃, 2 h	60 ℃, 4.0 h ^b	121 ℃, 1 h
121 ℃, 2 h	60 ℃, 2.5 h	60 ℃, 4.5 h ^b	121 ℃, 2 h
130 ℃, 0.5 h	60 ℃, 2 h	60 ℃, 4.0 h ^b	130 ℃, 0.5 h
130 ℃, 1 h	60 ℃, 2.5 h	60 ℃, 4.5 h ^b	130 ℃, 1 h
150 ℃, 2 h	60 ℃, 3 h	60 ℃, 5.0 h ^b	150 ℃, 2 h
175 ℃, 2 h	60 ℃, 4 h	60 ℃, 6.0 h ^b	175 ℃, 2 h

^a MPPO:改性聚苯醚。

^b 挥发性试验介质在低于 60 ℃的条件下使用。替代试验的一个先决条件为,材料或制品能够承受在该条件下使用模拟物 D。若物理性质发生改变,例如熔化或变形,则该材料被认为不适合在该条件下使用。若物理性质未发生改变,则使用新的样品进行替代试验。

在实验室中难以控制 12 h 的测试时间,因此可延长测试时间,如延长至 16 h。若在更为严厉的测试条件下结果未超过迁移限量,则延长测试时间是可接受的。

也可使用温度和其他时间的其他组合,应参考上述例子及待测塑料种类现存的经验。

8.3 备选脂类试验条件

8.3.1 使用挥发性介质的备选脂类试验

选择使用挥发性试验介质(例如异辛烷、95%乙醇水溶液、其他挥发性溶剂或混合溶剂)进行备选脂类试验,则:

- a) “备选试验”结果应大于或等于使用脂类模拟物 D 的迁移试验结果。

b) 使用合适的缩减换算系数进行换算后,“备选试验”结果未超过特定迁移限量。

若不能满足上述一项条件,或两项条件均不能满足,则应采用脂类食品模拟物进行迁移试验。

8.3.2 提取试验

选择试验条件以使提取试验结果等于或高于使用模拟物 D 获得的结果。

在为评价 QM 或 QMA 限量符合性所进行的残留量测试中,对塑料进行处理时应使所有的待测物质能从试件中被抽提出来。

9 仪器设备

9.1 试件支架

在通过全浸入方式进行的迁移测试中,使用十字形试样支架(参见图 D.1)。但也能使用其他支架,只要其能支撑试件并保持试件间相互分离,同时能保证试件与模拟物完全接触。图 D.2 为一种已成功使用的支架,尤其适用于特别厚或特别薄的样品,样品可被缠绕在支架上。当载有试样时,这种支架可暴露于 100 mL 烧杯中的模拟物。然后在烧杯上盖上表面皿。

9.2 试管、玻璃棒和玻璃珠

在采用全浸入的方式进行迁移试验的几种方法中,试样的表面积与食品模拟物体积之比为一固定值。为保证试样的所有部分均与食品模拟物接触,可使用合适直径的玻璃管(在个别方法中规定了玻璃管的尺寸)。然而,也可通过加入玻璃棒或足量的玻璃珠来微调管中模拟物的水平,以确保试样表面完全浸入模拟物(在个别方法中规定了玻璃棒和玻璃珠的尺寸)。

9.3 测试池

本部分试验步骤说明了图 D.3 中 A 类型 2 号测试池的有效性。然而,在误差范围内,附录 D 中的备选测试池获得的试验结果是相类似的。备选测试池的设计应具备良好的性能,尤其应无渗漏,适用于四种食品模拟物,且使试样未直接接触食品模拟物的面积达到最小。同时,池的设计及材质都应无任何污染食品模拟物的物质迁移,尤其应无影响待测物分析的物质。其他可用测试池包括 A 类(图 D.4)、B 类(图 D.5)、C 类(图 D.6)、D 类(图 D.7)、E 类(图 D.8)、F 类(图 D.9)。各类测试池在测试挥发性物质迁移中的适用性取决于测试池的设计、食品模拟物和目标物质的物理性质。可通过灌注等体积的迁移试验模拟物来确定池的适用性。将待测样与模拟物固定在一起使其达到会发生迁移的程度。在相应试验条件下储存并进行物质测定后,回收率可说明该种测试池应用于挥发性物质测定的适用性。不带气密装置且具有较大顶空体积的测试池并不适用于挥发性物质的测定。

9.4 恒温炉或恒温箱

经验表明,精确的温度控制可获得重复性良好的试验结果。因此,应仔细选择恒温炉或恒温箱以确保通过样品管、测试池或样品袋中的压缩空气进行温控以达到表 C.2 的规定。需特别指出的是,家庭储存用冰箱及烘焙食品用烘箱通常不具备足够的温控能力,因此不适用于迁移试验。

10 样品及样品几何形态

10.1 样品

进行符合性测试所选取的样品应是处于待使用状态的最终产品。某些情况下这种样品的获取是不可行的,则可从材料、制品中抽取试件进行测试,或取能够代表材料或制品的部件进行测试。也可对最终产品的组分及初始物进行测试,例如,准备用于压层的膜或未经印刷的膜,进行这种测试可为评价成品生产用材料的适用性提供指南,例如,那些在成型同时就被食品填充的制品。在这种情况下,这类测试可在一专门为测试目的而制作的制品上进行。再例如,对非均一结构样品的测试,这些样品一方面太大而无法通过灌液进行测试,另一方面不具有平的表面能供切割后置于测试池中进行测试。在这种情况下,这类试验可在一专门为测试目的而制作的制品上进行,且此制品应尽可能代表实际使用中的制品。

若样品是从生产批中随机抽取获得的,则相关情况应在报告中予以描述,试样应能代表正常生产材料。同样地,若样品并非随机抽取,而是根据其他一些参数来选择,例如厚度的差异,则这种情况也应予以报告。

样品可能是非均一性的,如不同的晶度、不同分子排列取向,或不规则的形状、不同的厚度,例如从瓶子、盘子、器具表面及餐具等切割下的部件;或样品太小而需多件样品组合成为一份试样。选取尽可能相似且代表待测制品的样品进行测试,取样详情应体现在最终报告中。

样品应清洁且避免表面污染,可使用不起绒的布擦拭或使用软质刷子除去样品表面尘污。若制品附有标识说明其在使用前应被清洁,则应在测试前按此标识进行相关处理。

10.2 表面积-体积比

若制品接触食品时的表面积-体积比为已知,则应在迁移试验中采用这一比例。例如,某个瓶子或容器预期盛放一定体积的食品,即使未能完全装满。在这个例子中,该制品应使用规定体积的模拟物进行测试。若实际使用中容器与食品接触的表面积-体积比为未知,则应使用常规暴露条件,例如,与100 g食品或100 mL食品模拟物接触的塑料表面积为 0.6 dm^2 。特定迁移限量是基于 6 dm^2 塑料表面积与1 kg食品接触这样一个假设而设定的,根据迁移试验规则,所有食品模拟物的密度一般可假定为1 kg/L,因此1 kg食品模拟物的体积为1 L。

在某些迁移试验中,适用于待测物质的分析方法难以达到足够的检测限,通过调整表面积-体积比可在用以分析的模拟物中获得更为理想的物质浓度。然而,只有在标准的和调整过的表面积-体积比试验中获得一致的迁移测定值(单位是“ mg/cm^2 ”),才能认为是有效的结果。若存在溶解度的限制,则不能获得有效结果。经验表明,对于许多物质,在使用脂类模拟物进行的迁移试验中,表面积-体积比能被缩减至 $1 \text{ dm}^2/20 \text{ mL}$ 这一最大比率,而使用水基模拟物时,其能被缩减至 $1 \text{ dm}^2/50 \text{ mL}$ 这一最大比率。

在采用不同的表面积-体积比进行迁移试验前,应在测定温度及室温下同时测定物质在用于迁移试验的模拟物中的溶解度。有些物质在测定温度下为可溶而在室温下却不能完全溶解,这将导致不可靠的分析结果。

使用试验介质进行的替代性试验中,若检测限同样难以达到,也可采用调整的表面积-体积比。

10.3 单面和双面试验(全浸入方式)

特定迁移试验中,只有在实际使用中与食品接触的样品部分才应与食品或食品模拟物接触进行试验。然而,允许进行更为严厉的试验来说明其是否符合特定迁移限量。在全浸入试验中,制品与食品接触的面及外表面均会接触到食品模拟物。由于只有与食品接触的一面的面积用于计算单位面积迁移量,不允许计入来自于外表面的任何物质迁移,因此上述试验比在袋中、测试池中或通过灌液进行的迁移试验更严厉。

但只对于对称、均匀的样品,同时计算双面才是合理的,在这种情况下,在全浸入试验中计算双面所获得的特定迁移值与单面测定获得的迁移值是一致的(允许存在分析误差)。

一般而言,若厚度超过 0.5 mm ,则测定迁移值时需考虑两侧面的面积。带有切口的试样的迁移试验结果可能会高于没有切口的试样。在实际使用中,与食品接触塑料一般不具有切口。通常情况下,以单位“ mg/cm^2 ”计算迁移结果时,仅当厚度超过 2 mm 时,切口边缘面积才能被考虑在内。采用塑料的切割部分作为试样并将其完全浸入食品模拟物中,是一种更为严厉的试验。若由于切割造成迁移值上升且超过迁移限量,则应在避免接触切口的情况下重复进行迁移试验,例如采取灌液试验或单面试验。在全浸入试验中,表面积-体积比一般为 6 dm^2 食品接触面积比 1000 mL 食品模拟物。采用全浸入方式进行的测试程序见第15章。

10.4 使用A类型2号测试池进行的单面试验

对于将单面试验作为首选方法的测试,可在A类型2号测试池或同类型测试池中进行,这对于多层材料及制品尤为重要。对于能获得平面形状的样品,例如薄膜、箔或薄片,在测试池中进行测试具有样品几何形状可重复的优势。此种测试池参见附录D。其他测试池参见9.3和附录D。A类型2号测

试池中表面积-体积比一般为 6 dm^2 食品接触面积比 $1\,000 \text{ mL}$ 食品模拟物。

当使用测试池时,应特别注意降低挥发物的损失,可使用添加已知浓度分析物的模拟物来检验。

A 类型 2 号测试池中的暴露程序见第 17 章。

10.5 使用袋装方式进行的单面试验

对于可制成牢固小袋且小袋具有足够强度的密封性来保持在特定模拟物迁移试验中样品完整性的平面材料和制品,则应优先考虑采用袋装方式进行测试,因为此试验仅需使用密封设备,且能更有效地利用恒温炉空间。

袋装试验的表面积-体积比一般为 2 dm^2 食品接触面积比 100 mL 食品模拟物。若分析物测定结果以“ mg/mL ”表示,则通过乘以 300 这个系数将结果换算为表面积-体积比 $6 \text{ dm}^2/1 \text{ kg}$ (或 1 L)食品或食品模拟物,结果以“ mg/kg (或 mg/L)”表示。

注:对测试温度高于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的试验,允许先在室温下往袋子中灌入食品模拟物,并在微波炉中将袋子预热至测试温度。宜将一光导纤维探针插入袋内模拟物中,或在加热后通过温度计检测温度。将经过灌注的袋子置于微波炉内加热至模拟物达到测试温度,然后将袋子转移至一个已预热至测试温度的恒温炉或恒温箱中。该部分操作应在最短时间内完成以避免过度的热量损失。袋子在恒温炉中放置一段预先选定的测试时间。

以袋装方式进行的测试步骤见第 18 章。

10.6 使用反转袋进行的单面试验

可使用反转袋作为一种备选方法。在这种情况下,需将与食品接触的面制作为袋子的外表面,然后采用全浸入的方式将该面暴露于食品模拟物中。

较之上述注入食品模拟物的袋子,使用反转袋具有许多优点。当一个“正常”袋子灌满食品模拟物时,封口处应能承受模拟物重量并在测定中保持完整,若密封口破损,则食品模拟物将从袋子中泄漏出来。而反转袋的密封口则不需承受来自模拟物的压力,且发生破损及泄漏的可能性更低。此外使用反转袋能减小密封口面积以更准确测量暴露于食品模拟物的面积。但是,模拟物可能会渗漏到反转袋中,从而导致暴露于食品模拟物的面积增大。一种检验透明或半透明膜制成的袋是否漏液的方法是将一片与袋尺寸相似的滤纸封入每个反转袋中,若袋发生漏液,则将观察到滤纸吸收了食品模拟物。任何发生漏液的袋均应丢弃,且重新进行测试。

反转袋的又一优点为:若需要,可调节表面积-体积比至与塑料材料或制品接触食品时的表面积-体积比一致。当用以接触食品的表面积-体积比不明确时,则应使用常规暴露条件,例如 6 dm^2 表面积接触 $1\,000 \text{ mL}$ 食品。

10.7 采用灌注方式进行的单面试验

对于容器状的制品,例如瓶和盆,往其中灌注食品模拟物是最方便的测试方法。这种灌注的测试方法不宜用于测试大容器,可制作代表待测容器的小件的试样。任何为促进测试而特别采用的制作应在报告中予以描述。

通过制品灌注方式进行的试验步骤见第 19 章。

10.8 预期重复使用的制品

若某制品预期重复接触食品,则对于该类制品的同一样品应进行三次测试,且每次使用新的食品模拟物。应以第三次测试迁移值为依据判断检测值是否符合迁移限量。然而,若试验结果表明第二次、第三次的迁移值未增加且若第一次测定值并未超过迁移限量,则无需进行进一步测试。若第三次测定结果平均值并未超过第二次测定结果平均值,则可认为迁移值未增加。除非前期货物证明待测塑料在第二次、第三次暴露中迁移值不会增加,否则所有类型的可重复使用的制品均需进行重复使用试验。

10.9 盖子、密封件及其他密封装置

盖子、密封垫圈及其他密封装置应尽可能在模拟实际使用的条件下进行测试。对于密封件的测试应在它们实际使用的状态及形式下进行。

将模拟物置于已知具有低迁移量的广口瓶/容器中,并用待测密封件将容器封口。然后将广口瓶/

容器倒置,在接近其实际使用的条件下进行测试。若使用的是高温的水基食品模拟物,则应将广口瓶/容器直立放置。若广口瓶/容器将在室温下储存,则应继续在室温下将广口瓶/容器倒置。

对于替代试验,试验介质可能通过扩散穿过密封件,这将导致试验介质的损失及迁移量的降低,而当试验介质从广口瓶/容器外部区域萃取出物质时,也可能使迁移量增加。在这种情况下,应测定实际接触面积以及整个密封件的迁移量,测定所采用的表面积-体积比应与实际使用中的比例一致。对于以“mg/kg”表示迁移值的容器,当评估特定迁移值是否符合限量时,将来自密封件的迁移量加入到容器的迁移量中。由于密封件与食品接触面积难以确定且通常相对较小,以“mg/dm²”表示密封件迁移量无意义。因此迁移量应以每个密封件迁移的毫克数表示,且迁移量与广口瓶、容器或瓶容量相关。例如,一个与 350 mL 广口瓶配套的盖子,若 X 为迁移量(以每个盖子迁移的毫克数表示),且若 $X \times 1\,000/350 < \text{SML}$,则此盖子的迁移值符合迁移限量,其适合接触食品。

10.10 大容器

对于大容器的检测,可通过将容器切割获取试样,并采用全浸入法或测试池测定法进行测试。另一备选方法是往容器中灌注食品模拟物,经充分混合后,取部分模拟物用于分析测试。第三种备选方法是制作可代表大容器的小型测试池样本,并通过灌液的方法进行测试。

10.11 管子、活栓、阀门及过滤器

诸如管子、活栓及阀门等制品可接触流动性食品,对其进行迁移试验时可认为其与食品的接触是重复性的短暂接触。这类制品可采用重复性全浸入或重复性灌液方式进行测定。测试时可用惰性塞子塞住管子。

10.12 纤维及布料

聚合纤维及布料可用于制备麻布袋、过滤器以及饮料灌装用传送带和袋等制品。对于这些制品,无需计算纤维的总表面积。例如,一个 10 cm×10 cm 的正方形试样的单侧接触面积为 1 dm²,但用于迁移值计算的接触面积并不包含该正方形试样中所有纤维的总面积。

10.13 形状不规则制品

许多待测制品具有不规则的形状或尺寸(如厚度)。例如水槽和工作台面、餐具及烹调器具、成型瓶及容器。当从这些制品中取出部分采用全浸入方式或测试池方式进行测试时,应注意确保所选试样能代表待测制品与食品接触的整个部分。同时也应注意确保试样间彼此尺寸相近以获得有效的重复性的结果。

11 取样

11.1 测试制品的取样

当待测物质需符合特定迁移限量(SML)要求或符合组分限量(QM 或 QMA)要求时,对尚未接触食品的塑料材料和制品取样时应保证用于测试的部分能代表整个食品接触面。

对于含有待测挥发性物质的塑料材料或制品,应注意确保塑料样品所处的状态代表了其与食品接触的状态。若有必要,应在试验前将样品在低温下或密封状态下贮存,以将塑料样品中挥发性物质的损失降至最低。

在单体物质特定量迁移试验中,通过切割塑料获取试样可能会引入误差,因为在切割过程中产生的热量会导致某些塑料中单体重组。例如由源自丙烯腈聚合物/共聚物和丁二烯聚合物/共聚物的单体丙烯腈和丁二烯生产的塑料。对这些类型塑料进行迁移试验时,应尽可能避免模拟物接触到切口。如确需进行这样的试验,建议切割工作应在低温条件下进行。

切割样品也能引起塑料形态的变化,这种变化反之能影响受限物质的迁移量和试验结果的正确性。同样对某些塑料样品,会导致样品表面和内部间的形态有所不同。

采用全浸入方法对带有切口的试样进行迁移试验,通常可认为是“更为严厉”的试验。

在针对 QM 或 QMA 限量符合性的测试中,切割塑料样品形成的单体会导致迁移测试结果比无切

割的测试结果更不可靠。若塑料样品尺寸相对较小,则应将整个样品置于溶剂溶解/提取或采用其他步骤分离单体,然后取出部分溶剂进行分析测试。若应切割或研磨塑料来制备试样,则应将切割或研磨操作过程中产生的热量降至最低,若可能,操作应在低温条件下进行。

在非重要情况下,塑料制品与食品的整个接触面应被切成小件,混匀后随机抽取部分件用作分析。

11.2 食品的取样

若塑料材料或制品已经接触到食品,此时使用食品模拟物对其进行测试并不可行,因此只能通过对食品进行测试来进行符合性评估。对食品取样时应注意避免挥发性物质的损失且确保用于分析的部分能代表整个食品。应尽可能在冷却条件下将制品的全部成分均一化,并取均一化的制品部分进行后续分析。

12 精密度

精密度数据能对采用标准方法测试获得的测试结果显著性进行评估,且能对不同实验室中不同实验人员所得结果进行比对的结果显著性进行评估。

每个测试方法中要求的基本精密度数据包括:

r ——重复性值。

R ——再现性值。

r 及 R 值的计算,可参考 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2、GB/T 6379.4、GB/T 6379.5。

13 结果数据的表示

13.1 概要——特定迁移试验结果

13.1.1 引言

对容积小于 500 mL 和大于 10 L 的制品,特定迁移试验结果以“mg/dm²”表示。这种情况下以“mg/kg”表示的特定迁移限量要除以常规换算系数 6 以使结果最终以“mg/dm²”表示。不同情况下的描述见 13.1.3、13.1.4 及 13.1.5。

13.1.2 表面积-体积比未知

当实际使用中的表面积-体积比未知时,测试结果以“mg/dm²”表示。

13.1.3 表面积-体积比已知且在此条件下进行的试验

当实际使用中的表面积-体积比已知,且测试在此条件下进行,且塑料制品为容器类制品或可灌液制品,容积小于 500 mL 或大于 10 L,测试结果以“mg/dm²”表示。

当实际使用中的表面积-体积比已知,且测试在此条件下进行,且塑料制品不为容器类制品或可灌液制品,容积小于 500 mL 或大于 10 L,测试结果以“mg/kg”表示。

13.1.4 表面积-体积比已知但未在此条件下进行的试验

当实际使用中的表面积-体积比已知,但测试并未在此条件下进行,且塑料制品为容器类制品、类似制品或可灌液制品,容积小于 500 mL 或大于 10 L,测试结果应根据实际使用条件重新计算,并以“mg/dm²”表示。

当实际使用中的表面积-体积比已知,但测试并未在此条件下进行,且塑料制品不为容器类制品、类似制品或可灌液制品,容积小于 500 mL 或大于 10 L,则测试结果应根据实际使用条件重新计算,最终以“mg/kg”表示。

以“mg/dm²”表示的结果应与重新计算后以“mg/dm²”表示的限量[将物质限量(mg/kg)除以常规换算系数 6 获得]进行比较。

13.1.5 重新计算的换算

将“mg/kg”换算为“mg/dm²”,按式(1)计算:

$$M = \frac{c_1 \times V_1}{A_1 \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- M——迁移量,单位为毫克每平方分米(mg/dm²);
- c₁——对样品进行迁移试验时释放至食品模拟物的受限物质浓度,单位为毫克每千克(mg/kg);
- V₁——迁移试验中使用的食品模拟物体积,单位为毫升(mL);
- A₁——迁移测定中样品与食品或食品模拟物接触的表面积,单位为平方分米(dm²)。

此处假设迁移量(以“mg/dm²”表示)是独立于表面积-体积比的。

13.2 脂类模拟物试验中的缩减换算系数

表2中当“X”后是一个斜杠及一个数字时,迁移试验结果应除此标识的数字。在某些类别的脂类食品中常使用此“换算系数”是因为考虑到脂类食品模拟物相对于这类食品具有更强的提取能力。

当使用脂类食品模拟物进行测试且待测制品预期与各种脂类食品接触时,应采用所有可能的系数计算迁移值并予以报告。

当缩减换算系数被允许用于某类食品时,计算迁移值的程序将根据此类物质的法定限量而有所不同。某些限量以单个物质的数值表示,某些限量以一组物质的总数值表示。其他一些限量以物质在使用注明检测限的分析方法检测下在分析公差范围内不得被检出表示。

在第一种情况下,即限量以某物质的数值表示时,相应程序如下:

若塑料材料或制品预期与各种脂类食品接触时,迁移量计算应不采用换算系数(并在报告中表述“不采用换算系数”);采用换算系数2;采用系数3;采用系数4;采用系数5。然而,若塑料材料或制品接触的食品已知,则迁移量的计算及报告中应仅采用适用于该已知食品的系数。

在所有其他情况下采用缩减换算系数计算迁移量的过程都会在其他相关特定物质测定方法标准中给出。

13.3 计算单位面积塑料材料或制品中含有的受限物质量(QA)是否符合 QMA 限量

当过程中使用某一特定面积的区域时,按式(2)计算 QA:

$$QA = \frac{c_2 \times V_2}{A_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- QA——单位面积塑料材料或制品中含有的受限物质量,单位为毫克每平方分米(mg/dm²);
- c₂——释放至样品萃取剂的物质浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V₂——样品萃取剂的最终体积,单位为毫升(mL);
- A₂——待测样品的面积,单位为平方分米(dm²)。

若制品厚度超过 0.25 mm,则 QA 值应根据最大厚度 0.25 mm 原则,按式(3)进行修正:

$$QA = \frac{c_2 \times V_2}{A_2} \times \frac{0.25}{d} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

d——待测样品的厚度,单位为毫米(mm)。

当需将一聚合物的具体质量放入过程中时,则 QA 按式(4)计算:

$$QA = c_2 \times V_2 \times 100 \times \rho \times \frac{d}{10 \times m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- QA——单位面积塑料材料或制品中含有的受限物质量,单位为毫克每平方分米(mg/dm²);
- c₂——释放至样品萃取剂的物质浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V₂——样品萃取剂的最终体积,单位为毫升(mL);
- ρ——聚合物密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);

d ——待测样品的厚度,最大为 0.25 mm,单位为毫米(mm);

m ——待测样品的质量,单位为克(g)。

13.4 结果的有效性

已知纯度的物质样品,或已知浓度的物质溶液,若具有足够的稳定性,则可用于校正的目的及用于确立标准检测方法。

已确定了大部分用于测定食品模拟物中特定物质或某类物质方法的性能特性。每个进行物质迁移量测试的实验室都需证明所采用的程序是完整的,例如,使用已知物质浓度的溶液获得的结果来证明。

注:当测试在实际食品中进行时,上述性能特性可能对食品分析不适用。进行测试的实验室应确保其能对食品进行有效测试且不会产生负面影响,如干扰物会与食品反应导致方法无效。

13.5 结果确证

一旦从塑料材料或制品中迁移至食品或食品模拟物中的物质量或塑料材料或制品本身所含有的该物质量超过了限量,此时应采取特定的确证程序进行确证。如适用,这些程序应包括定量分析。报告测试结果时,应使用通过标准方法测试得到的物质水平。

13.6 组限量

对于某些物质组,因其分子结构中含有相似的化学基团或官能团,其毒理性质相似且具有加和性,这些物质组已有给定的总迁移限量 SML(T),或总组分限量 QM(T)。对于每组物质的总迁移值或单类物质成分含量总和不能超过这组物质的 SML(T)或 QM(T)。例如,二醇类物质一乙二醇,二乙二醇,以及乙二醇硬脂酸酯。当只有一种二醇类物质出现在塑料样品中时,SML(T)值应用于每一个单独物质的迁移值;当三种二醇类物质全都出现在塑料样品中时,SML(T)值应用于三种二醇类物质迁移值的总和。另一个例子是异氰酸盐(或酯)类物质,其 QM(T)以最终产物中 NCO 浓度表示,对成对单体物己内酰胺和己内酰胺钠盐具有 SML(T)。

对于己内酰胺及其钠盐以及二醇类物质,可用同样的分析方法检测组中所有物质,且每种物质能在远低于组总量的水平下被可靠检测。

当加和所有水分的量时,一般可忽略低于 10%组限量及低于检测限的部分。相关标准中给出了关于如何计算及报告这几类物质测定结果的细节。

14 实验报告

实验报告应该包括以下内容:

- a) 样品完整辨识所需的全部信息,例如化学类型、商标、等级、批号、厚度等。
- b) 塑料形状,例如膜状、瓶状、罐状等。
- c) 样品预期接触的食品种类及用途,可能的食品分类编号见表 2。
- d) 预期使用的条件,例如温度/时间。
- e) 测试条件:
 - 1) 使用本标准的哪(些)部分;
 - 2) 使用的食品或食品模拟物;
 - 3) 持续时间及温度,联系表 3、表 4 中规定的“可预见最严厉接触条件”;
 - 4) 试件的面积和几何形状;
 - 5) 如适用,使用的食品或食品模拟物体积。
- f) 对标准方法的偏离及偏离的原因。
- g) 本标准部分的特定要求。
- h) 对测定结果的相关评价。
- i) 任何确证程序的详情。
- j) 独立进行的 3 次或 4 次平行实验结果,以及这些结果的平均值(对于 SMLs,以“mg/kg 食品或

食品模拟物”表示,或以“mg/dm² 表面积”表示;对于 QMs,以“mg/kg 最终产品”表示;对于 QMAs,以“mg/dm² 表面积”表示)。

15 恒温炉、恒温箱或冰箱中的全浸入暴露

15.1 引言

本方法适用于薄膜状或薄片状的塑料,但也适用于可切割成合适尺寸试件的制品或容器。本方法描述了将预期接触食品的塑料全浸入食品模拟物或试验介质中进行后续物质分析的暴露方式。该方法适用于:温度低于(但不包括)100℃时暴露于水基食品模拟物的情况;回流温度时暴露于水基食品模拟物的情况;温度低于175℃时暴露于脂类模拟物的情况;及温度低于(且包括)60℃时暴露于替代试验介质异辛烷及体积分数为95%的乙醇水溶液的情况。

15.2 原理

测试条件的选择取决于实际使用条件,见第8章。

试件于设定温度下浸入食品模拟物或试验介质中暴露一段规定的时间后,使用合适方法分析食品模拟物或试验介质。在受限物质特定迁移量测试方法标准中说明了受限物质的具体测试方法。

15.3 试剂

15.3.1 GB/T 6682 中规定的一级水(模拟物 A)

15.3.2 3%(质量浓度)的乙酸水溶液(模拟物 B)

15.3.3 10%(体积分数)的乙醇水溶液(模拟物 C)

15.3.4 酒精模拟物:模拟酒精浓度超过10%(体积分数)的液体或饮料。

注:对于预期与酒精度超过10%(体积分数)的液体或饮料接触的材料及制品,试验可采用相当浓度的乙醇水溶液。

15.3.5 橄榄油:第8章中规定的模拟物 D。

15.3.6 低温测试用脱蜡向日葵油。

15.3.7 替代试验用试验介质。

15.4 仪器设备

15.4.1 切割板:尺寸适当、清洁、表面平整的玻璃、金属或塑料板,用以制备试样。250 mm×250 mm 为合适的尺寸。

15.4.2 不锈钢制钝头镊子。

15.4.3 切割工具:切割刀、剪刀、锋利的刀或其他合适的工具。

15.4.4 制备试件和试样用金属模板

a) 100 mm±0.2 mm×60 mm±0.2 mm(长方形);

b) 20 mm±1 mm×100 mm±1 mm(长方形)。

15.4.5 尺:刻度为毫米,精度为0.1 mm。

15.4.6 样品支架:参见图 D.1,由不锈钢制成,交叉臂通过焊接或银焊连接其上。不锈钢 X4 CrNi 18 10 可根据 EN 10088-1 制作,或其组分也可为铬 17%、镍 9%、碳 0.04%。这些制品应是低热容的。初次使用前,支架应先用脱脂溶剂再用稀硝酸彻底清洁。对于酸性食品模拟物,推荐使用玻璃质支架,因为酸可能腐蚀不锈钢支架,尤其当接合处由金属银焊接时。

注:图 D.1 的支架适用于固定薄膜及薄片。然而,若其他类型的支架也可用于固定试件且保证试件分开,同时能确保试件与模拟物或试验介质完全接触,则也可使用其他支架。对于刚性样品,可使用带单交叉臂的支架。

15.4.7 25 mm×100 mm 不锈钢纱网,或长约 100 mm、直径为 2 mm~3 mm 玻璃棒,使用酸性食品模拟物时插入两片试件之间。初次使用前,纱网应先用脱脂溶剂再用稀硝酸彻底清洁。

15.4.8 带磨砂口和塞子的玻璃试管,用于保留食品模拟物、试验介质或试样。试管内径应约为 35 mm,长度在 120 mm~200 mm 之间(不包括磨砂口),且配有带气体旋塞的 B34/35 塞子。除去塞子部分,玻璃管应有 125 mL 容量,但应具最小的顶空。当测试非挥发性物质时,可使用不带气体旋塞的塞子。

15.4.9 玻璃珠,直径 2 mm~3 mm;或玻璃棒,直径 2 mm~3 mm,长约 100 mm。

15.4.10 恒温炉、恒温箱或冰箱:在表 C.2 规定的允许误差范围内能保持设定温度。

15.4.11 量筒:100 mL 容积,符合 GB/T 12804 最低要求。

15.5 试样的制备

样品不应用水或溶剂清洗。但若在使用说明中规定在使用前应洗涤或清洁,参见 10.1。

15.5.1 试样数量

薄膜状,薄片状,罐状样品、容器或类似制品需三件试样。对于迁移限量以“mg/dm²”为单位表示的某些形状不规则制品,需五件试样且每件试样尺寸相似。

这些试样使用方法如下:

- a) 三件试样用于迁移试验;
- b) 若样品形状不规则,两件试样用于表面积测试。

15.5.2 薄膜及薄片材料

首先将样品置于切割板(15.4.1)上,使用 100 mm×60 mm 模板[15.4.4a)]将每件试样切割为面积 0.6 dm²。使用尺(15.4.5)检查试样尺寸是否在允许误差范围内(±1 mm)。

使用合适模板[15.4.4b)],将每件试样切割为三块 20 mm×100 mm 的试件。在试件上穿孔,并将一片试件固定于支架一横臂上,将另两片试件置于另一横臂上。对所有剩余试样重复此步骤。

15.5.3 容器及其他制品

从罐、容器及其他制品壁上切割部分作为试样,每件试样面积约为 0.6 dm²。对于面积小于 0.6 dm²的单个制品,可用多个制品组成一份试样。使用尺测量每件试样尺寸(精确至 1 mm)。只需测量样品预期与食品接触部分的表面积,即忽略不计切口及任何不与食品接触的表面。只有当切口厚度超过 2 mm 时(见 10.3)才将切口考虑在内。测量每件试样的面积并记录(精确至 0.01 dm²)。如必要,将试样切割成更小的片使其能装入玻璃管(15.4.8)。如合适,将试样或试件置于样品支架上,但若试样或试件足够刚性,测试时无需支撑物。

15.5.4 不规则形状制品

选取制品的代表性部分,对于小件制品应选取多个,以制成五件尺寸相似的试样,每件表面积约为 0.6 dm²。使用 Schlegel 方法(EN ISO 8442-2:1998 的附录 B)或任何其他合适方法,测量这些试样中两件(件的表面积(精确至 0.05 dm²)。只需测量样品预期与食品接触部分的表面积,即忽略不计切口及任何不与食品接触的表面。记录每件试样的表面积。

15.5.5 小结

需确保试件间完全分离,且测试过程中试件表面能完全暴露于食品或食品模拟物或试验介质。对于薄膜,使用酸性模拟物时,需要在两片试件之间插入不锈钢纱网或玻璃珠。对于无需置于支架上的较厚样品,将其完全浸入食品模拟物或试验介质后,在试样间插入玻璃棒。如使用样品支架,则在支架上贴上带试样信息的标签。

15.6 操作步骤

取四支玻璃管(15.4.8),用 100 mL 量筒量取 100 mL±1 mL 用于替代试验的水基食品模拟物或试验介质于每支试管中,并塞上塞子。对于橄榄油及模拟物 D,称取 100 g±1 g 于试管中,并塞上塞子。将四支试管置于恒温炉、恒温箱或冰箱中,设置测试温度,待达到测试温度后取出。

将试样分别置于三支装有食品模拟物或试验介质的试管中,并塞上塞子,必要时应确保气体活栓关闭。标记试管以便识别。应确保试样完全暴露于模拟物或试验介质中;若未能完全暴露,则可加入预热的玻璃珠或玻璃棒(15.4.9),以提升模拟物或试验介质液面,以达到完全浸入的效果。

将所有试管再次置于恒温炉、恒温箱或冰箱中,设置测试温度并观察温度,在选定的测试时段保持此状态(应考虑到表 C.1 中规定的允许误差)。将试管从恒温炉或冰箱中取出,若为橄榄油则待其冷却至 10℃,若为合成甘油三酸酯混合物则待其冷却至 25℃。

注1:本方法考虑到应用于挥发性物质时的预防措施,对非挥发性物质,本方法可作适当修改。

注2:本部分操作应在最短时间内进行,以避免不可预估的模拟物或试验介质的热量损失。

注3:应尽快进行冷却,所需时间将取决于暴露温度。对于那些在模拟物或试验介质中溶解度较低的物质,当模拟物或试验介质冷却时,这些物质可能会发生沉淀而导致错误的低迁移值。保留食品模拟物或试验介质,适当取其中一部分用作分析。

16 回流温度下的全浸入暴露

16.1 引言

本方法描述了将预期接触食品的塑料全浸入食品模拟物或试验介质中进行后续非挥发性物质分析的暴露方式。本方法适用于在回流温度下暴露于水基模拟物的情况,不适用于测试挥发性物质特定迁移量而进行的样品暴露。

16.2 原理

测试条件的选择取决于实际使用条件,见第8章。

试件于设定温度下浸入水基食品模拟物中暴露一段规定的时间后取出,使用合适方法分析食品模拟物。在受限物质特定迁移量测试方法标准中说明了受限物质的具体测试方法。

16.3 试剂

试剂同15.3。

16.4 仪器设备

除使用15.4中仪器外,另需:

- a) 法兰口烧瓶:250 mL;
- b) 与法兰口烧瓶配套的冷凝器;
- c) 加热套管:使模拟物在暴露时保持回流。

16.5 试样的制备

试样制备同15.5,但应将试样切成20 mm×20 mm大小的试件,且无需使用支架。

16.6 操作步骤

取四个法兰口烧瓶[16.4a)],用量筒量取100 mL水基食品模拟物于每个烧瓶中。将试样分别置于三个装有100 mL食品模拟物的烧瓶中。标记烧瓶以便识别。可使用玻璃棒以确保试样完全暴露于食品模拟物。

将四个烧瓶[16.4a)]置于加热套中,并连上冷凝器[16.4b)]。开启冷凝器的循环水系统。打开加热套[16.4c)]并尽快加热至回流。达回流后,调整加热以保持温和回流。观察烧瓶中食品模拟物,在回流开始后保持一段选定的测试时间(需考虑表C.1中规定的误差)。关闭加热套、冷凝水并移走加热套。尽快将样品从烧瓶中取出。保留食品模拟物,取适当份量用于分析。

17 置于恒温炉、恒温箱或冰箱的测试池中的单面暴露

17.1 引言

本方法描述了测定食品接触塑料膜或塑料片单面特定迁移量的暴露。本方法适用于最高测定温度低于但不包括100℃时水基食品模拟物中的暴露,此时需采用回流;适用于低于但包括60℃时替代性试验介质中的暴露;适用于低于175℃时脂类模拟物中的暴露。

17.2 原理

测定条件的选择取决于实际使用条件,见第8章。

将制备好的试样置于测试池中,当使用A类型2号测试池时,暴露于食品模拟物或试验介质中的每件试样面积为2.5 dm²。使用适当的方法分析食品模拟物或试验介质。在受限物质特定迁移量测试方法标准中说明了受限物质的具体测试方法。此处所描述的A类型2号测试池的程序尤其适用于挥

发性物质。对于非挥发性物质,可以使用 A 型 2 号测试池,也可使用 9.3 中提到的任何一类测试池。

注:水基食品模拟物和替代性试验介质体积与试样面积比为 $100\text{ mL} : 0.6\text{ dm}^2$,对于橄榄油和模拟物 D 则为 $100\text{ g} : 0.6\text{ dm}^2$ 。

17.3 试剂

试剂同 15.3。

17.4 仪器设备

17.4.1 切割板:尺寸适当、清洁、表面平整的玻璃、金属或塑料板,用以制备试样。250 mm×250 mm 为合适的尺寸。

17.4.2 不锈钢制钝头镊子。

17.4.3 切割工具:切割刀、剪刀、锋利的刀或合适工具。

17.4.4 图 D.3 中的 A 类型 2 号测试池。从密封圈上密封条的中点起计算,O 形密封圈直径应为 $178.4\text{ mm} \pm 0.1\text{ mm}$,以使试样完全暴露于食品模拟物或试验介质的面积为 2.5 dm^2 。等效测试池的详细情况见 9.3。

17.4.5 炉子、恒温箱或冰箱:可在表 C.2 规定的误差范围内保持设定温度。

17.4.6 量筒:500 mL,符合 GB/T 12804 中最低要求。

17.4.7 磨口具塞锥形瓶:500 mL,用于预热模拟物或试验介质。

17.4.8 温度测定仪。

17.5 试样的制备

样品不应用水或溶剂清洗。但若在使用说明中规定在使用前应洗涤或清洁,参见 10.1。

17.5.1 试样数量

需三件试样,样品为薄膜状、片状、或从容器或类似制品上切割下的扁平部分。

17.5.2 切割试样

将样品置于切割板(17.4.1)上,使其接触食品模拟物或试验介质的一面朝上。从测试池(17.4.4)中取出一个密封圈置于样品表面。使用切割工具(17.4.3)沿密封圈外环切下试样。若使用其他类型测试池,则切割试样的步骤可能有所不同。

17.6 操作步骤

本方法全面考虑到挥发性物质的预防措施,对于非挥发性物质可对方法作出适当修改。

取三个测试池(17.4.4),标记以便识别,拆开测试池并置于预先设定温度的恒温箱或冰箱(17.4.5)中。将热电偶探针连接到密封圈上直至测试池达到测定温度。

取三个 500 mL 锥形瓶(17.4.7),用量筒量取 $450\text{ mL} \pm 5\text{ mL}$ 水基模拟物或替代性试验介质于每个锥形瓶中。对于橄榄油及模拟物 D,应称取 $450\text{ g} \pm 5\text{ g}$ 。将烧瓶置于已设定温度的恒温炉或冰箱中,直至烧瓶中模拟物或试验介质达到测试温度。将测试池从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出。将试样置于每个测试池底部。重新装配测试池以确保每个固定螺丝拧紧。将装有模拟物或试验介质的锥形瓶从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出,并将模拟物或试验介质从锥形瓶中转移至测试池中。将测试池放回预先设定温度的恒温炉或冰箱中。

注:将测试池从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出,将试样装载入测试池,将模拟物或试验介质转移到测试池中,这一过程总的时间应尽可能短,以最大程度降低测试池、模拟物或试验介质的热量损失。

用附在热电偶上的温度测定仪监测每个测试池温度,直至三个测试池均达到设定的测试温度(应考虑到表 C.2 中规定的允许误差),保持一段选定的测试时间(应考虑到表 C.1 中规定的允许误差)。

注:当暴露时间为 24 h 或更久时,应监测恒温炉、恒温箱或冰箱中空气浴的温度,而不是模拟物或试验介质的温度。

但是,由于样品与模拟物或试验介质的热容,流动空气的温度波动可能会大于样品温度波动(由于恒温器的运转)。若发现空气温度波动超出表 C.2 中规定的温度范围,建议监控样品温度,因为样品温度的波动可能处于表 C.2 中规定的误差值范围内。

保持一段测试时间,将测试池从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出。若模拟物为橄榄油及向日葵油则冷

却至 10℃,若模拟物为甘油三酸酯则冷却至 25℃。

注:应尽快冷却。所用时间取决于暴露温度。对于在模拟物中或试验介质中溶解度较低的物质,冷却时可能会发生物质沉淀现象,从而导致错误的低迁移值。

将注射器穿过瓶塞隔膜,从每个测试池中取出模拟物或试验介质样品,按待测物质测定方法进行分析。

18 恒温炉、恒温箱或冰箱中袋子的单面暴露

18.1 引言

本方法描述了预期与食品接触的塑料在小袋中与食品模拟物或试验介质单面接触并对模拟物进行后续分析的暴露。

本方法适用于温度低于但不包括 100℃需回流或使用密封系统的水基食品模拟物中的暴露;适用于温度低于但包括 60℃替代试验介质中的暴露;适用于所有温度低于 175℃脂类食品模拟物中的暴露。

18.2 原理

试验条件的选择取决于实际使用条件,见第 8 章。袋状试样可灌入食品模拟物或试验介质,在设定温度下暴露一段规定的时间。使用合适的方法对食品模拟物或试验介质进行分析。本标准的以下部分将给出一些受限物质测定的方法。

18.3 试剂

试剂同 15.3。

18.4 仪器设备

18.4.1 切割板:尺寸适当、清洁、表面平整的玻璃、金属或塑料板,用以制备试样。250 mm×250 mm 为合适的尺寸。

18.4.2 不锈钢制钝头镊子。

18.4.3 切割工具:切割刀、剪刀、锋利的刀或其他合适工具。

18.4.4 尺:刻度为 mm,精确至 0.1 mm。

18.4.5 金属模板:(120 mm±1 mm)×(120 mm±1 mm)。

18.4.6 分析天平:最小称样量为 0.1 mg。

18.4.7 袋固定器:图 D.7 中给出了例子,大小合适,材质为铝或其他合适材料,或同等的固定器,带夹子以固定袋子的四角。

18.4.8 移液管:50 mL 及 100 mL,符合 GB/T 12808 最低要求。

18.4.9 磨口具塞玻璃管:用于保留食品模拟物、试验介质及试样。内径约为 35 mm,长度在 120 mm~200 mm 范围(不包括磨口)的玻璃管最为合适。

18.4.10 恒温炉、恒温箱或冰箱:能在表 C.2 规定的误差范围内保持设定温度。

18.4.11 加热或压力密封装置:用于制备袋子。

18.4.12 量筒:100 mL,符合 GB/T 12804 标准最低要求。

18.5 试样的制备

样品不应用水或溶剂清洗。但若在使用说明中规定在使用前应洗涤或清洁,参见 10.1。建议最小程度地处理样品,如必要应带上棉手套。

18.5.1 试样数量

需要三件试样。

18.5.2 样品的切割及制备

将样品放置在切割板上(18.4.1),使接触食品模拟物或试验介质的一面朝上。使用 120 mm×120 mm 模板(18.4.5)切割试样。

将两片试件放置在一起,使其与食品模拟物接触的一面接触在一起。使用加热或压力密封器,制成与四个边缘相平行的密封条以形成袋子,距离边缘 10 mm。测定密封条内侧边缘之间的距离,精确到 1 mm,并计算暴露于食品模拟物或试验介质的试样的总面积,精确至 0.01 dm²。总面积约为 2 dm²。使用切割工具(18.4.3)切除密封区域的多余部分(为减小不直接暴露于食品模拟物或试验介质的薄膜面积,且同时保留足够的部分以确保能在不泄漏的情况下经受试验条件)。为每个袋子作好标记以便识别。切除袋子的一角,留下足够大的孔以便插入 100 mL 移液管。

18.6 操作步骤

取四个玻璃管(18.4.9),使用量筒量取 100 mL±1 mL 水基模拟物,或替代试验的试验介质于每个玻璃管内,塞上塞子。当模拟物为橄榄油及模拟物 D 时,称取 100 g±1 g,置于每个管子内塞上塞子。将四个管子和袋固定器置于恒温炉、恒温箱或冰箱中,直至达到试验温度。

将袋固定器从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出,并将试样袋置于定位条之间。

将三个装有食品模拟物或试验介质的试验管从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出,用吸液管向三个试样袋中移入足够的食品模拟物或试验介质以充满袋子,约为 100 mL 或 100 g,但对于硬质/半硬质材料,取样可少些。用夹子固定开口角。若袋子注满后仍有模拟物或试验介质剩余,则保留试管及其中的剩余部分。测量并记录剩余水基食品模拟物及替代试验介质的体积。若为橄榄油及模拟物 D,则记录其质量。测量并记录袋子与食品模拟物或试验介质的接触面积。此部分操作应在最短时间内完成,以避免不必要的热量损失。

将放有试样袋的袋固定器重新放入恒温炉、恒温箱或冰箱中,设置测定温度,在选定测试时段保持此状态,需考虑表 C.1 中规定的误差。

将袋固定器及含有空白食品模拟物的试验管从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出。若有多于一个袋子发生明显泄露,则试验为无效,需用新袋子重新操作。若至少有两个袋子未发生明显泄露,则将橄榄油冷却到 10℃,甘油三酸酯冷却到 25℃。

注:应尽快冷却,所用时间取决于暴露温度。对于在模拟物或试验介质中溶解度低的物质,当模拟物或试验介质冷却时这些物质可能会沉淀,从而导致错误且低于正常值的迁移值。保留食品模拟物或试验介质,以供分析。

19 恒温炉、恒温箱或冰箱中的制品灌注单面暴露

19.1 引言

本方法适用于以容器及可灌注制品形式存在的塑料。

19.2 原理

试样需灌入食品模拟物或试验介质,留下最小顶空,并使用合适的粘合剂,在适当的位置用一铝制盖将其密封。若无法加封盖子,则需将装满食品模拟物或试验介质的整个制品置于一个气体密封容器中。本方法适用于温度低于但不包括 100℃ 水基食品模拟物中的暴露(此时需采用回流或密封系统);适用于温度低于但包括 60℃ 替代实验的试验介质中的暴露;适用于温度低于 175℃ 的所有温度下脂类食品模拟物中的暴露。

19.3 试剂

试剂同 15.3。

19.4 仪器设备

19.4.1 烧杯:2 L。

19.4.2 恒温炉、恒温箱或冰箱:在表 C.2 中规定的误差范围内可保持设定温度。

19.4.3 玻璃广口瓶:螺纹口,具盖。

19.5 试样的制备

样品不应用水或溶剂清洗。但若在使用说明中规定在使用前应洗涤或清洁,参见 10.1。

19.5.1 试样数量

需要三件试样。测量并记录装满一件试件需要的水基食品模拟物或替代试验介质的体积。对于橄榄油及模拟物 D, 测量并记录需灌入试件中的食品模拟物质量。对于小容量制品, 可使用多个制品组成一件试件, 合并的模拟物量才足以供后续分析。

19.5.2 容量小于 500 mL 或大于 10 L 的制品

应测量这些制品与食品模拟物或试验介质接触的表面积, 因为迁移值需以“mg/dm² 表面积”表示。

19.6 操作步骤

在烧杯中放入足以灌满三件试样并提供一个空白样食品模拟物或试验介质, 将烧杯放入恒温炉、恒温箱或冰箱中, 设定测试温度, 待其达到测试温度。若合适, 在制品上加封一铝箔盖。

将装有食品模拟物或试验介质的烧杯从恒温炉、恒温箱或冰箱中取出。使用注射器穿过铝箔密封盖, 在距离顶部 0.5 cm 内将模拟物或试验介质注射灌入试样中。若容器有具体的标称值, 见 9.2。用粘合剂密封注射口。本部分操作应在尽量短的时间内完成, 以防止模拟物或试验介质发生不必要的热量损失。若密封盖子不合适, 则在开口制品中进行试验, 但应将制品置于合适的气密容器中(广口玻璃罐, 其盖子带有隔垫以便从中取样)。将气体密封容器中的试样及食品模拟物或试验介质放入恒温炉、恒温箱或冰箱中, 设定测试温度, 放置一段选定的试验时间(需考虑表 C.1 中规定的允许误差)。将其从炉子中取出, 橄榄油冷却到 10 °C, 甘油三酸酯则冷却到 25 °C。

注 1: 本步骤考虑到挥发性物质的预防性措施, 对非挥发性物质可适当修改本步骤。在组成试样的每个制品上标记识别码。

注 2: 用于密封铝箔盖的粘合剂应经过检测以确保没有干扰。

注 3: 应尽快冷却, 所用时间取决于试样及模拟物或试验介质体积。对于在模拟物或试验介质中溶解度低的物质, 当模拟物或试验介质冷却时可能会沉淀, 从而导致错误的且低于正常值的迁移值。保留食品模拟物或试验介质, 以供分析。对挥发性物质, 若使用广口玻璃瓶, 则可用注射器穿过铝盖或隔垫进行取样。

附 录 A
(规范性附录)
基于挥发性的物质分类准则

A.1 挥发性物质

许多因素会造成潜在的影响而导致挥发性物质的损失。有些因素是物质的内在性质,如物质的蒸汽压力及沸点。有些是物质/塑料共同作用的结果,如物质通过塑料的扩散速率或物质在塑料和液体或气体之间的分配系数。还有一些是暴露条件函数,如暴露时间、暴露温度及表面积-体积比。实际使用中,额外因素会影响到挥发性物质损失,如阀门、塞或密封条性能;当在消耗食品前将容器打开,挥发性物质也会发生损失。

在密封条件下测定是为了保证测定中挥发性物质的损失总是低于实际使用条件下挥发性物质的损失。根据本附录的准则对非挥发性物质进行归类,此类物质无需在密封条件下进行测定。物质特定迁移量测定标准提及的每种物质的测定方法都对该物质一般情况下是挥发性还是非挥发性作出说明。

A.2 非挥发性物质

一个食品模拟物或试验介质中物质的溶液,其浓度为特定迁移限量值(SML)的十倍,若试验过程中其在规定的温度下暴露规定的时间较之于在密封条件下同一样品的物质损失量不超过10%,该物质通常被归类为非挥发性物质。

附录 B
(规范性附录)
脂类模拟物及试验介质特性

B.1 精制橄榄油特性

精制橄榄油特性见表 B.1。

表 B.1 精制橄榄油特性(参考模拟物 D)

碘值(韦氏法)	80~88
折射率(25℃)	14 665~14 679
酸度(以%油酸表示)	≤0.5%
过氧化值(以每千克油中氧气毫克数表示)	≤80
不可皂化物质	≤1%

B.2 合成甘油三酸酯混合物的组成

合成甘油三酸酯混合物的组成(模拟物 D)见表 B.2、表 B.3、表 B.4。

表 B.2 油酸分布

脂肪酸碳原子数	6	8	10	12	14	16	18	其他
油酸分布(气液色谱法,以面积百分比表示)/%	≤1	6~9	8~11	45~52	12~15	8~10	8~12	≤1

表 B.3 纯度

甘油酯单体含量(酶的)	≤0.2%
甘油酯双体含量(酶的)	≤2.0%
非皂化物质	≤0.2%
碘值(韦氏法)	≤0.1%
酸值	≤0.1%
水含量(卡尔·费休法)	≤0.1%
熔点	28℃±2℃

表 B.4 典型吸收光谱(厚度 $d=1$ cm, 参比:水, 35℃)

波长/nm	290	310	330	350	370	390	430	470	510
透光度/%	≤2	≤15	≤37	≤64	≤80	≤95	≤97	≤95	≤98
注:在 310 nm 波长下,透光度至少 10%(1 cm 比色皿,参比:水,35℃)。									

B.3 向日葵油特性

向日葵油(模拟物 D)特性见表 B.5。

表 B.5 向日葵油特性(模拟物 D)

碘值(韦氏法)	120~145
折射率(25℃)	1.474~1.476
皂化数	188~193
相对密度(20℃)	0.918~0.925
不可皂化物质	≤0.5%
酸度(以%油酸表示)	≤0.5%

B.4 玉米油特性

玉米油(模拟物 D)特性见表 B.6。

表 B.6 玉米油特性(模拟物 D)

碘值(韦氏法)	110~135
折射率(20℃)	1.471~1.473
酸度(以%油酸表示)	≤0.5%
过氧化值(以每千克油中氧气毫克数表示)	≤10
不可皂化物质	≤0.5%

B.5 改性聚苯醚

改性聚苯醚(MPPO)特性见表 B.7。

表 B.7 改性聚苯醚(MPPO)特性

相对分子质量	500 000~1 000 000
尺寸	60 目~80 目
T_{\max}	350℃
指定质量	0.23 g/mL

附录 C

(规范性附录)

应用于本标准的接触时间及接触温度的允许误差

表 C.1 接触时间和允许误差

接触时间和允许误差
30 min+1 min
60 min+1 min
90 min+3 min
120 min+5 min
180 min+7 min
210 min+8 min
240 min+9 min
270 min+10 min
300 min+12 min
360 min+15 min
24 h+0.5 h
48 h+0.5 h
240 h+5 h

表 C.2 接触温度和允许误差

接触温度和允许误差
5 ℃±1 ℃
20 ℃±1 ℃
30 ℃±1 ℃
40 ℃±1 ℃
50 ℃±2 ℃
60 ℃±2 ℃
70 ℃±2 ℃
80 ℃±3 ℃
90 ℃±3 ℃
100 ℃±3 ℃
121 ℃±3 ℃
130 ℃±5 ℃
140 ℃±5 ℃
150 ℃±5 ℃
160 ℃±5 ℃
170 ℃±5 ℃
175 ℃±5 ℃

附录 D
(资料性附录)
支撑物及测试池

单位为毫米

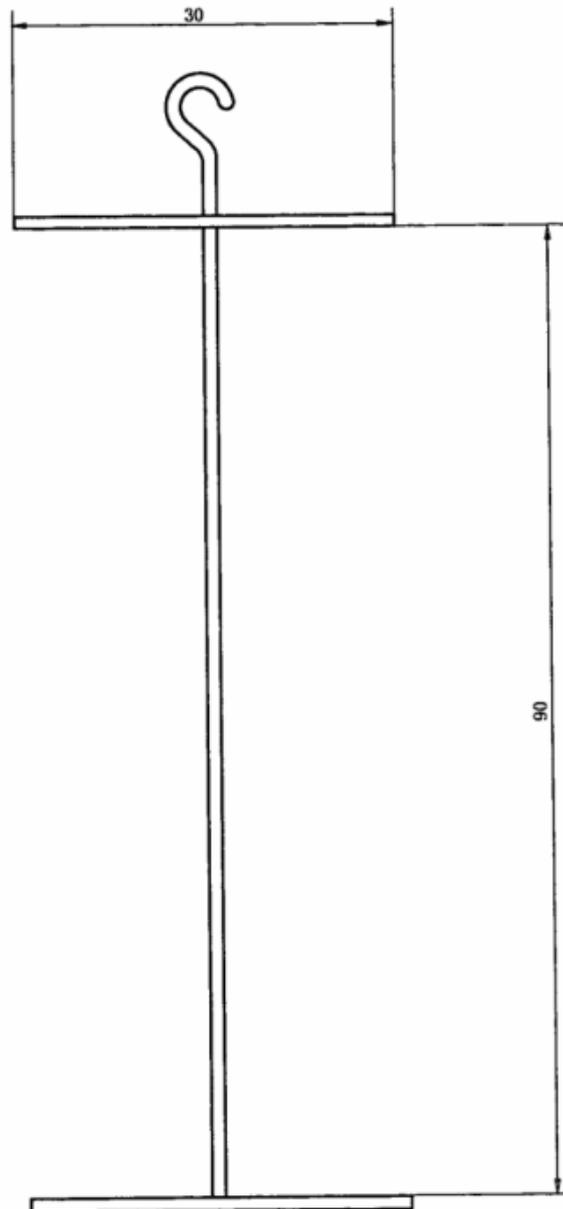


图 D.1 支撑架示例

单位为毫米

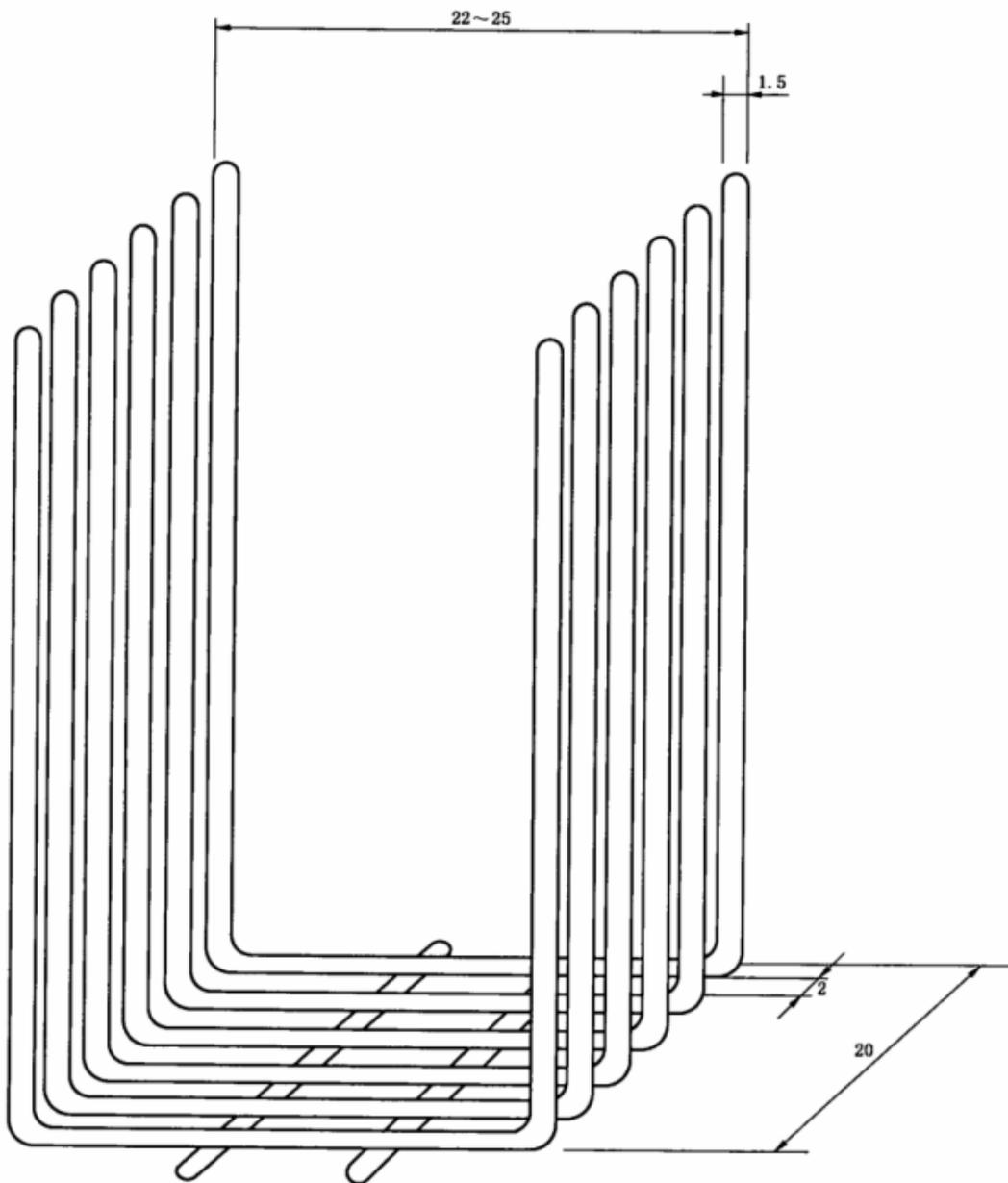
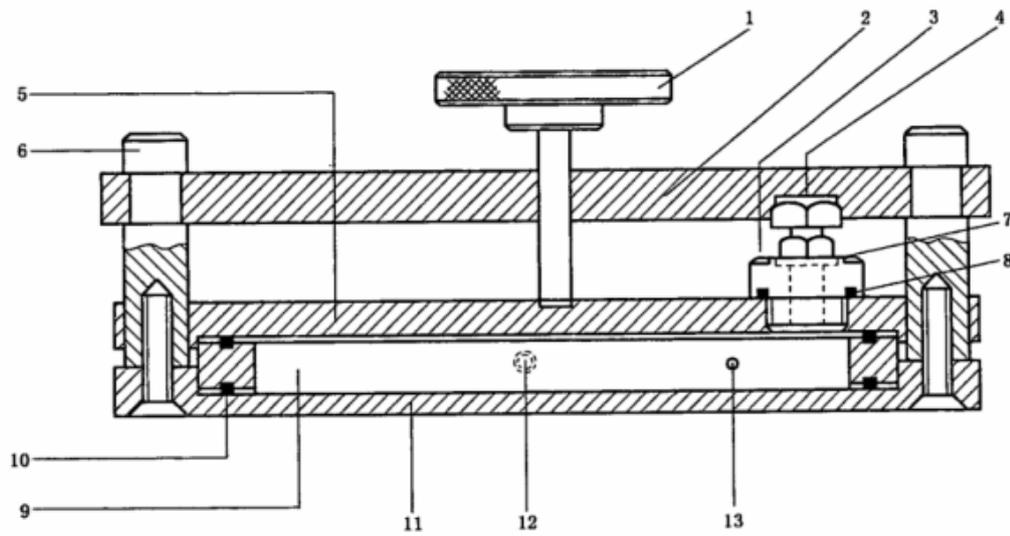


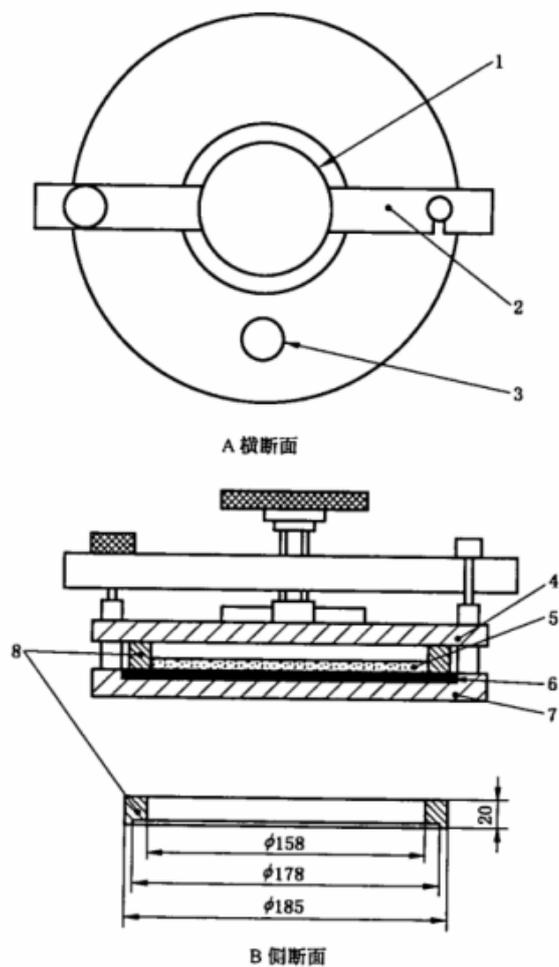
图 D.2 大型支撑架示例

单位为毫米



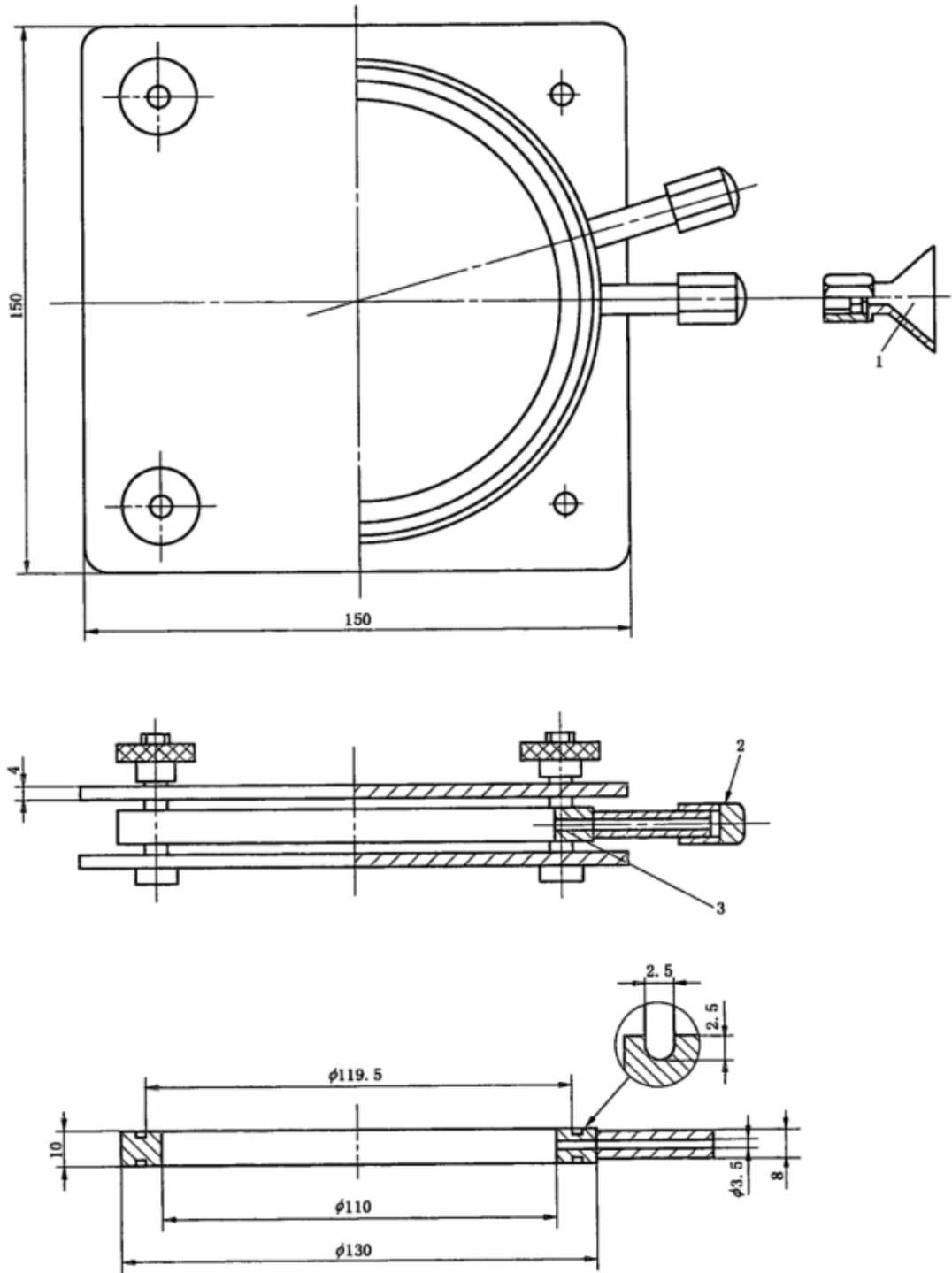
- 1—夹紧螺钉;
- 2—夹杆;
- 3—填充塞;
- 4—隔垫;
- 5—顶板;
- 6—两端夹紧固定柱;
- 7—密封垫圈;
- 8—O形圈;
- 9—池密封圈;
- 10—池两端固定圈;
- 11—底板;
- 12—排放孔;
- 13—热电偶附件。

图 D.3 A 型 2 号样品池



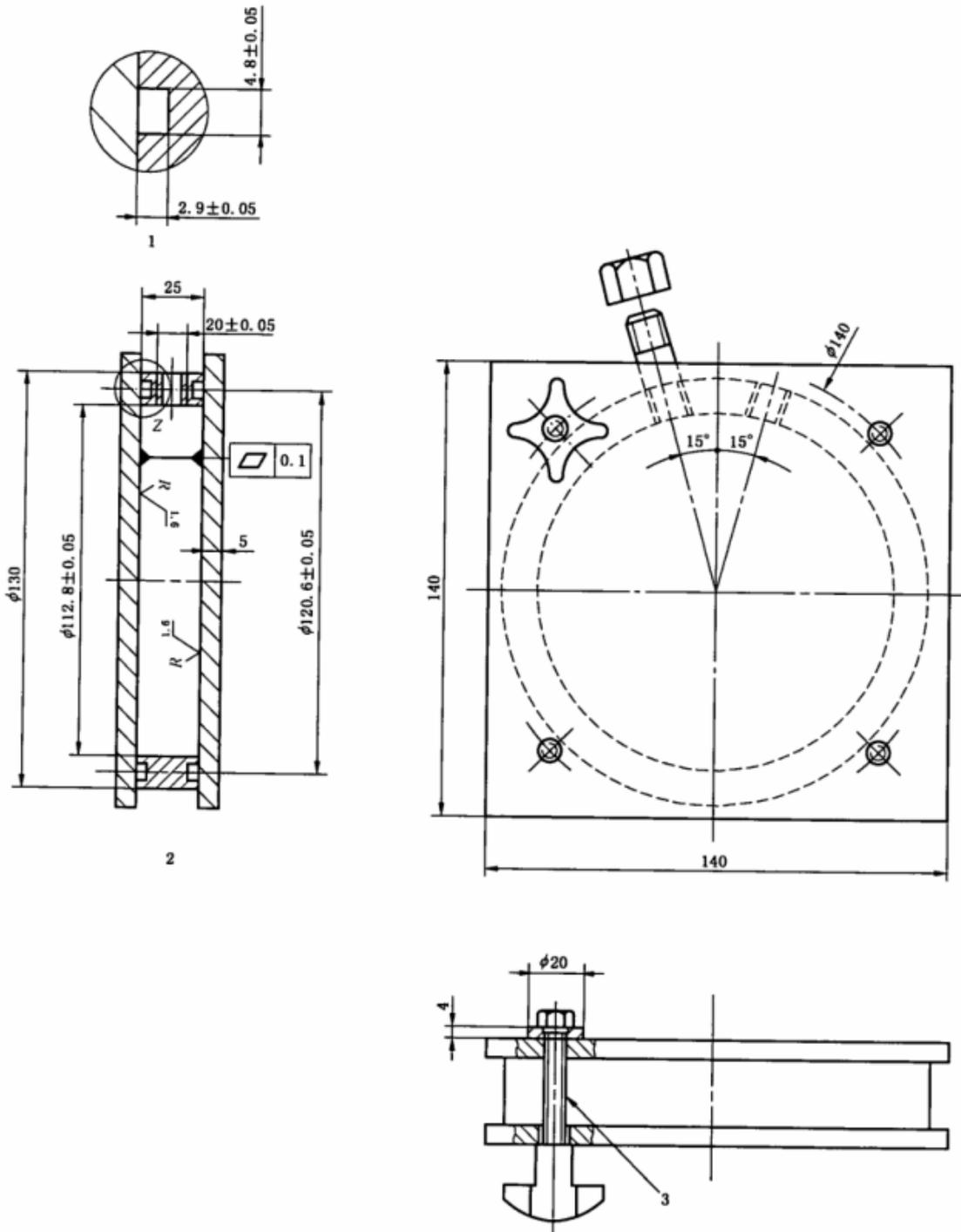
- 1—夹紧螺钉;
- 2—夹杆;
- 3—填充塞;
- 4—盖;
- 5—食品模拟物;
- 6—橡胶垫;
- 7—底板;
- 8—密封圈。

图 D.4 A 型样品池



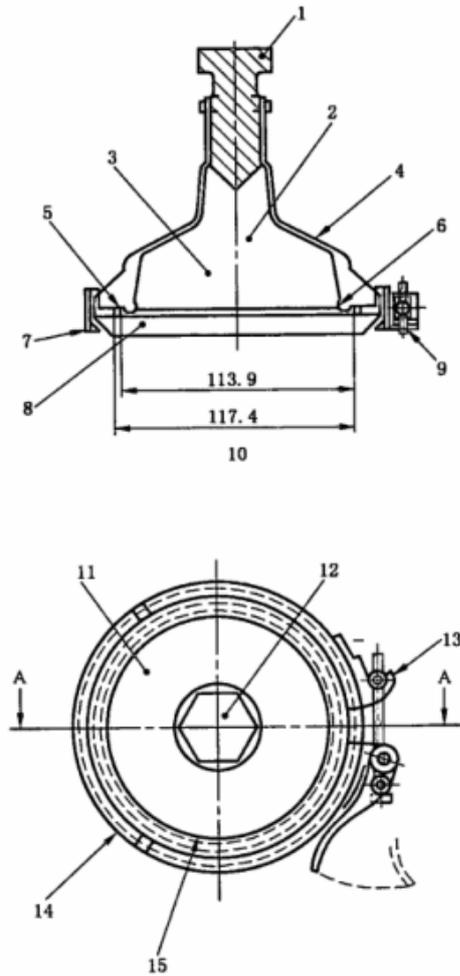
- 1—填充漏斗；
- 2—PTFE 盘；
- 3—PTFE“O”形圈。

图 D.5 B 型样品池



- 1——Z 详图；
- 2——“O”形圈；
- 3——螺丝 HM8—50。

图 D.6 C 型样品池



- 1——玻璃塞；
- 2——内部总体积:296 mL(模拟物最大体积:250 mL)；
- 3——圆形试样暴露表面积:1 019 dm²；
- 4——玻璃罩；
- 5——密封圈(“O”形圈)(硅橡胶和 PTFE)；
- 6——凸起边缘以吻合“O”形圈；
- 7——张力圈(不锈钢)；
- 8——PTFE 板；
- 9——拉力圈(不锈钢)；
- 10——剖视图 A—A；
- 11——玻璃罩；
- 12——玻璃塞；
- 13——拉力密封圈(不锈钢)；
- 14——拉力圈(不锈钢)；
- 15——密封圈。

图 D.7 D 型样品池

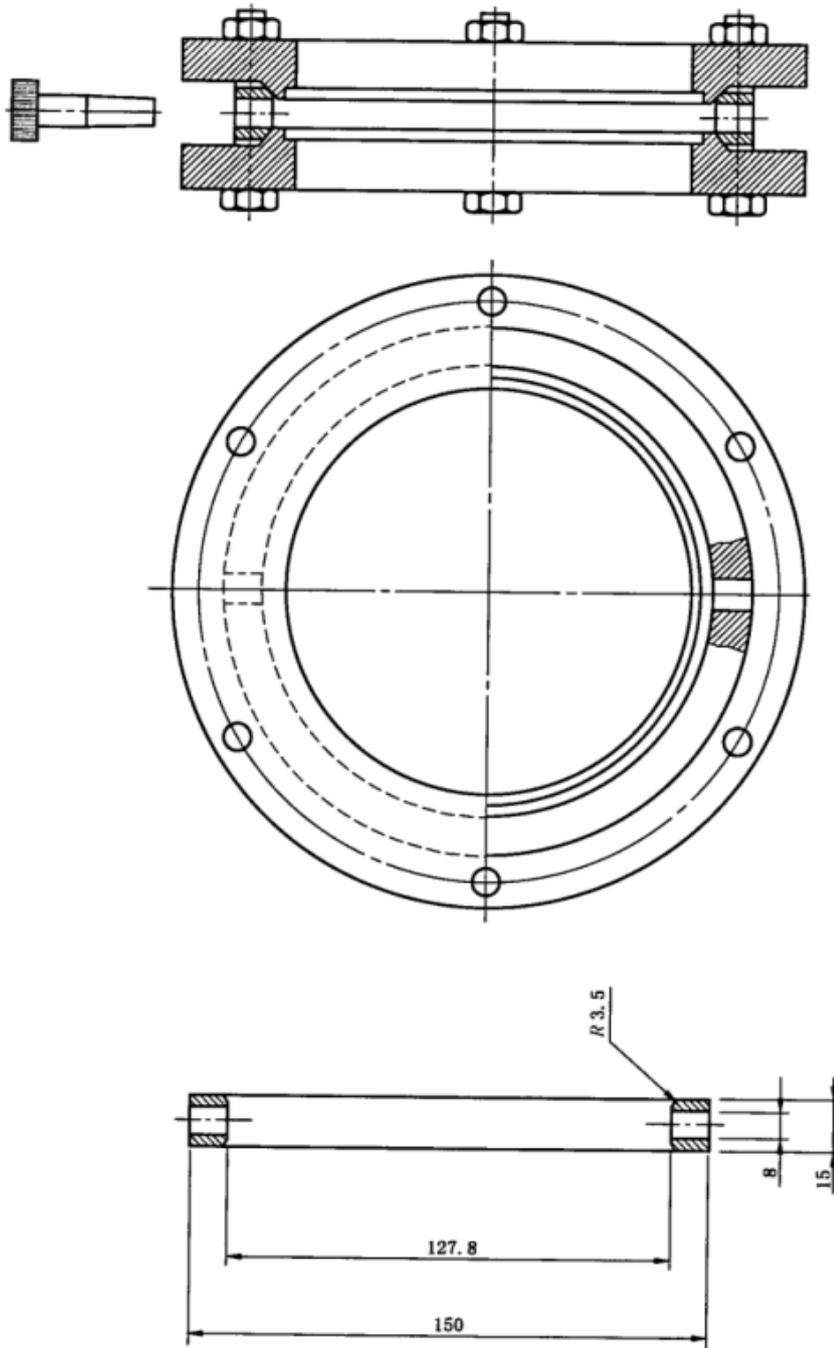
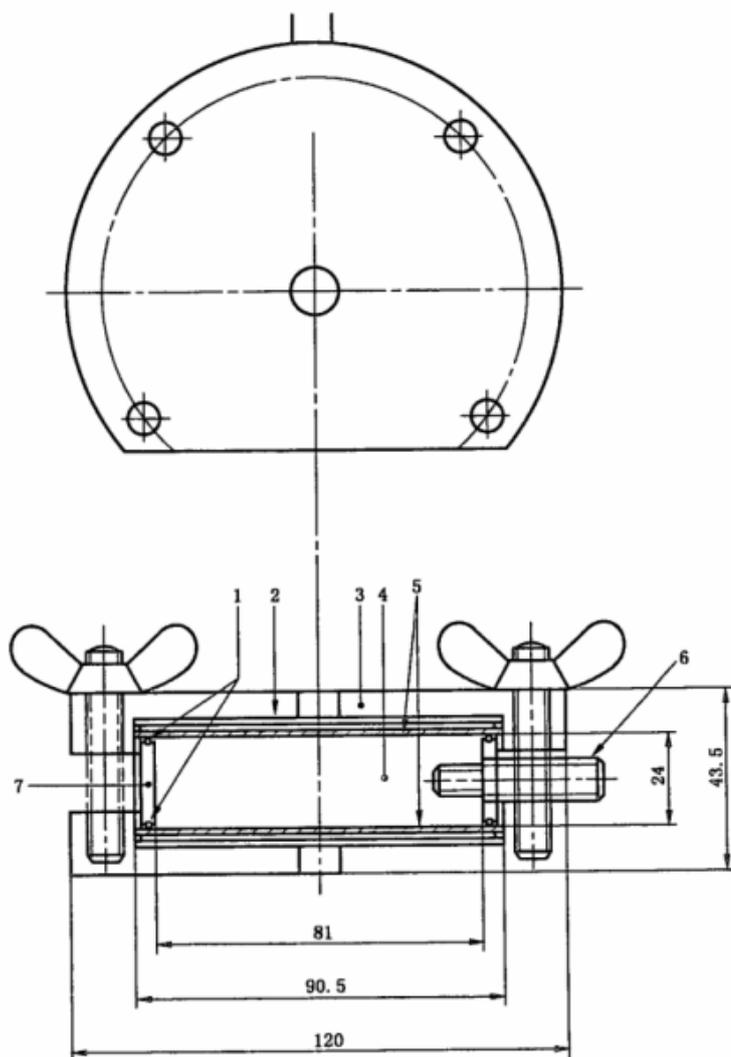


图 D.8 E 型样品池



- 1—密封圈；
- 2—盖(不锈钢)；
- 3—身(铝)；
- 4—腔体(放置模拟物)；
- 5—试样；
- 6—盖子(PTFE)；
- 9—圈(不锈钢)。

图 D.9 F 型样品池

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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
GB/T 23296.1—2009

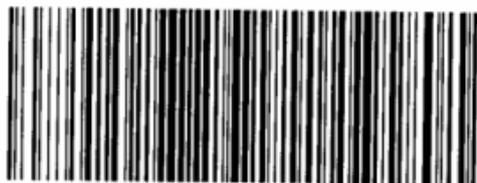
*
中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号
邮 政 编 码：100045

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 3 字 数 83 千 字
2009 年 6 月 第 一 版 2009 年 6 月 第 一 次 印 刷

*
书 号：155066·1-37440 定 价 42.00 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 23296.1—2009