doi：10.19969/j.fxcsxb.22071001

气相色谱－热能分析仪法同时测定食品接触材料及制品中15种N-亚硝胺在酒精类食品模拟物中的迁移量

林 睿，徐敦明*，黄旖珏，董清木，赖 莺，杨子禾，杨 泽，庄丽丽，郭思立，吴易峰，林伟靖，林海霞，丁华军，沈露虹，涂星朋

（厦门海关技术中心，福建 厦门 361026）

摘 要：建立了气相色谱－热能分析仪法(GC－TEA)同时测定食品接触材料及制品中15种N-亚硝胺在酒精类食品模拟物中迁移量的方法。对气相色谱条件、前处理方法(液液萃取法)进行优化，以10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇作为食品模拟物，浸泡液经稀释、液液萃取、浓缩、DB－FFAP色谱柱分离后，采用热能分析仪进行检测，外标法定量。在优化实验条件下，15种N-亚硝胺实现了良好的基线分离，线性范围为0.025～0.5 mg/L，相关系数(r^2)大于0.998，检出限(LOD)为0.200 μg/kg，定量下限(LOQ)为0.625 μg/kg。加标回收率为85.7%～106%，相对标准偏差(RSD)小于10%。该方法具有操作简单、线性范围好、灵敏度和准确度高等优点，适用于食品接触材料及制品中15种N-亚硝胺迁移量的检测。

关键词：食品接触材料及制品；N-亚硝胺；酒精类食品模拟物；特殊迁移量；气相色谱－热能分析仪法(GC－TEA)

中图分类号：O657.63；F767.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1004-4957(2022)10-1542-06

Simultaneous Determination of Specific Migration Amounts of 15 N-nitrosamines in Food Contact Materials and Products by Gas Chromatography－Thermal Energy Analyzer with Alcoholic Food Simulants

LIN Rui，XU Dun-ming*，HUANG Yi-jue，DONG Qing-mu，LAI Ying，YANG Zi-he，YANG Ze，ZHUANG Li-li，GUO Si-li，WU Yi-feng，LIN Wei-jing，LIN Hai-xia，DING Hua-jun，SHEN Lu-hong，TU Xing-peng

（Xiamen Customs District Technology Center，Xiamen 361026，China）

Abstract：A gas chromatography－thermal energy analyzer(GC-TEA) method with alcoholic food simulants was established for the simultaneous determination on the migration amounts of 15 N-nitrosamines in food contact materials and products. The gas chromatographic conditions and pretreatment method(liquid－liquid extraction method) were optimized. Using 10% ethanol，20% ethanol and 50% ethanol as food simulants，the immersion solution was diluted，liquid－liquid extracted and concentrated，then separated on a DB－FFAP column，and finally detected by the thermal energy analyzer and quantified by the external standard method. Under the optimized experimental conditions，good baseline separation for 15 N-nitrosamines was achieved in the linear range of 0.025－0.5 mg/L，with correlation coefficients(r^2) greater than 0.998. The limits of detection(LODs) and limits of quantitation(LOQs) were 0.200 μg/kg and 0.625 μg/kg，respectively. The spiked recoveries ranged from 85.7% to 106%，with relative standard deviations(RSDs) less than 10%. With the advantages of simple operation，good linear range，high sensitivity and accuracy，the method was suitable for the determination of 15 N-nitrosamines in food contact materials and products.

收稿日期：2022－07－10；**修回日期**：2022－08－10

基金项目：国家重点研发计划项目(2019YFC1605401)；海关总署科研项目(2020XK13)

*通讯作者：徐敦明，博士，研究员，研究方向：食品安全，E－mail：49213971@qq.com

Key words：food contact materials and products；N-nitrosamines；alcoholic food simulants；specific migration amounts；gas chromatography – thermal energy analyzer(GC – TEA)

N-亚硝胺具有肝毒性和致癌性，为强致癌物，是国际公认毒性较大的污染物。吸烟是人群N-亚硝胺暴露的主要途径，对于非吸烟人群，膳食和食品接触材料迁移则是主要暴露途径，其它来源有内源性合成如胃中亚硝酸盐与胺的反应等。食品接触材料中亚硝胺类化合物的迁移不容忽视。以橡胶为例，绝大多数的橡胶制品均通过高温硫化最终成型，该过程中发生硫化反应主要是硫化剂和硫化促进剂。其中，以仲胺为基础的硫化促进剂和硫磺给予体分解出仲胺，并与空气或配合剂中的氮氧化合物(NOx)在酸性条件下生成稳定的N-亚硝胺类化合物。与食品接触的橡胶制品广泛用于人们的日常生活中，如：橡胶类食品接触材料及制品、橡胶奶嘴、安抚奶嘴等。

我国及欧盟针对食品接触材料及制品中N-亚硝胺类化合物的限量主要有：HG/T 2946 – 2011《橡胶奶头》[1]、GB 28482 – 2012《婴幼儿安抚奶嘴安全要求》[2]、GB 4806. 2 – 2015《食品安全国家标准 奶嘴》[3]、EN 12868 – 2017[4]，规定奶嘴及安抚奶嘴中N-亚硝胺类化合物释放量不超过0. 01 mg/kg，N-亚硝胺可生成物释放量不超过0. 1 mg/kg；国标GB 4806. 11[5]《食品安全国家标准 食品接触用橡胶材料及制品》征求意见稿，增加了N-亚硝胺和N-亚硝胺可生成物迁移量的限量，但尚无配套的测定方法。

目前，测定N-亚硝胺类化合物的主要方法有气相色谱 – 热能分析法(GC – TEA)[2-3]、气相色谱 – 质谱法(GC – MS)[6-8]、气相色谱 – 串联质谱法(GC – MS/MS)[9-12]、液相色谱 – 串联质谱法(LC – MS/MS)[13]。其中GC – TEA法具有灵敏度高(介于GC – MS法和GC – MS/MS之间)、对N-亚硝胺类化合物选择性强、基质干扰小等优点，被欧盟、美国广泛应用于N-亚硝胺类化合物的测定。目前对食品接触材料中N-亚硝胺类化合物测定主要集中在材质及释放量的研究，而针对迁移量的研究报道较少。由于迁移量的测定涉及酒精类食品模拟物，存在的乙醇将导致N-亚硝胺提取困难，本文采用GC – TEA法，选择10%乙醇、20%乙醇和50%乙醇3种食品模拟物为研究对象，建立了食品接触材料及制品中15种N-亚硝胺在酒精类食品模拟物中迁移量的测定方法。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

Agilent 7890A – Ellutia 800 Series TEA(气相色谱 – 热能分析仪)，BUCHI Rotavapor R – 300旋转蒸发仪，Milli – Q超纯水器(美国Millipore公司)，EYELA MG – 2200氮吹仪(日本东京理化器械株式会社)，电子分析天平(精度0. 01 mg)。

12种N-亚硝胺混标：N-二甲基亚硝胺(NDMA)、N-亚硝基二乙胺(NDEA)、N-亚硝基二正丙胺(NDPA)、N-亚硝基二异丁胺(NDiBA)、N-亚硝基二正丁胺(NDBA)、N-亚硝基哌啶(NPIP)、N-亚硝基吡咯烷(NPYR)、N-亚硝基吗啉(NMOR)、N-亚硝基-N-乙基苯胺(NEPhA)、N-亚硝基-N-甲基苯胺(NMPhA)、N-亚硝基-N，N-(三甲基己基)胺(NDiNA)、N-亚硝基二苄胺(NDBzA)(100 μg/mL，北京迪科马科技有限公司)，N-亚硝基-N-甲基乙胺(NMEA)、N-亚硝基二异丙胺(NDiPA)(≥ 98%，上海安谱实验科技股份有限公司)；N-亚硝基二环己基胺(NDCHA，100 μg/mL，曼哈格公司)；二氯甲烷、乙醇(色谱纯，上海安谱实验科技股份有限公司)；其他试剂均为分析纯；实验用水为经Milli – Q净化系统制备的去离子水。椰壳活性炭固相萃取小柱(上海安谱实验科技股份有限公司)；多孔聚苯乙烯 – 二乙烯苯共聚物固相萃取小柱、弱阳离子交换固相萃取小柱、亲水亲脂平衡固相萃取小柱(北京迪科马科技有限公司)。

1.2　标准溶液的制备

准确称取适量的15种N-亚硝胺化合物标准品(精确至0. 01 mg)，用乙醇配制成质量浓度约为1 000 mg/L的标准储备溶液，逐级稀释至0. 025、0. 05、0. 1、0. 2、0. 5 mg/L系列标准工作溶液，临用现配。

1.3　样品前处理

1.3.1　迁移试验　迁移试验的条件选择及操作步骤按照GB 4806. 11[5]、GB 31406. 1 – 2015[14]和GB 5009. 156 – 2016[15]的规定。迁移试验容器选择具塞锥形瓶，试验完成后，手动用力摇动3 ~ 5次，

打开锥形瓶，用镊子取出样品，得到食品模拟物试液。若不能立即实验，需将食品模拟物试液于4 ℃冰箱中避光保存。

1.3.2 N-亚硝胺化合物迁移量试液的制备 食品模拟物试液冷却后，移取40 mL试液于150 mL带聚四氟乙烯塞的分液漏斗中，加入1.0 mL 5 mol/L的氢氧化钠溶液，再向分液漏斗中加入适量水和乙醇(共约60 mL)，摇匀，使分液漏斗内的试液中乙醇含量为20%(体积分数)。

1.3.3 提取与浓缩 向“1.3.2”所得试液中加入二氯甲烷30 mL，用手轻微逆时针摇晃分液漏斗，盖上漏斗盖，剧烈振荡15 s，必要时放气。打开斗盖，静置分层，收集下层溶液，用旋蒸瓶或K－D浓缩瓶收集，重复提取2次，合并提取液，摇匀备用。

将提取液于25 ℃水浴温度，真空度25 000 Pa下旋转、蒸发、浓缩至3～4 mL，转入玻璃氮吹管中，室温下用缓慢的氮气吹至0.8～0.9 mL，无水乙醇定容至1.0 mL，用0.22 μm针式尼龙过滤器上机待测。

1.4 仪器条件

1.4.1 气相色谱条件 色谱柱：DB－FFAP色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)；进样口温度：170 ℃；程序升温条件：初始温度60 ℃，保留2 min，以15 ℃/min升至82 ℃，以1 ℃/min升至88 ℃，以15 ℃/min升至140 ℃，保留7 min，再以15 ℃/min升至240 ℃，保留7 min；载气：氦气(纯度≥99.999%)；流速：1.2 mL/min；进样方式：不分流进样；进样体积：2 μL。

1.4.2 热能分析仪条件 接口温度：250 ℃；热解室温度：500 ℃；真空度：59.8～66.5 Pa；氧气压力：13 790 Pa；臭氧水平：244(22.8 V)。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱条件的优化

2.1.1 气相色谱柱的确定 考察了HP－5MS和极性柱(HP－INNOWax、DB－FFAP、Wonda Cap Wax色谱柱等)对目标化合物分离的影响。由于N-亚硝胺类物质均为极性化合物，普通的HP－5MS弱极性柱分析时峰形易拖尾且重现性差。当采用HP－INNOWax柱时，各目标化合物均能保持良好峰形，但NEPhA与NMPhA无法实现基线分离；Wonda Cap Wax色谱柱会加速NEPhA与NMPhA降解成为乙基苯胺、甲基苯胺和一氧化氮，导致热能检测器无法对这两种物质进行测定；采用DB－FFAP色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)时，15种N-亚硝胺化合物可实现良好的基线分离(见图1)。

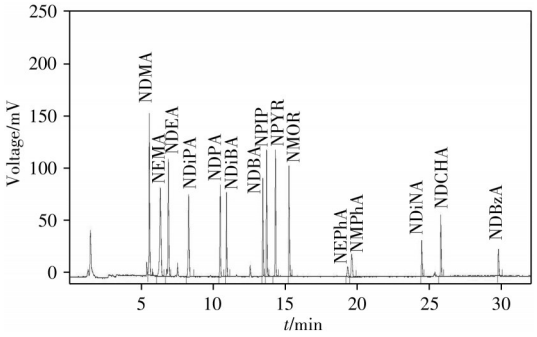


图1 15种N-亚硝胺化合物的色谱图(0.25 mg/L)

Fig. 1 Chromatogram of 15 N-nitrosamines(0.25 mg/L)

2.1.2 进样口温度的确定 实验发现进样口温度会对NEPhA与NMPhA的降解产生较大影响，其产物分别为乙基苯胺和甲基苯胺。对比了进样口温度分别为150、170、190、210 ℃时15种N-亚硝胺的色谱图，结果发现，温度对NDiNA、NDCHA、NDBzA、NEPhA、NMPhA具有显著的影响，其中NDiNA、NDCHA、NDBzA随着温度的升高，响应值逐渐增大；NEPhA、NMPhA则随着温度的升高，呈先上升后下降的趋势，且以170 ℃时的响应值最高，同时也能保证NDiNA、NDCHA、NDBzA的响应值满足检测需要；当温度升至210 ℃时，NEPhA、NMPhA已完全降解。最终将进样口温度设为170 ℃。

2.2 前处理条件的优化

N-亚硝胺类物质为路易斯碱，将浸泡液调为碱性能有效降低N-亚硝胺类化合物在模拟液中的溶解度，并增加其稳定性，提升提取效率。综合考虑N-亚硝胺类物质在不同溶剂中的溶解能力、溶剂与水溶液的相溶性、试剂的毒性等方面，同时参考GB 28482－2012和EN 12868－2017的测定方法，最后确认二氯甲烷作为提取溶剂，既能保证提取效率，又不会对实验员和大气环境造成太大污染。

由于阳性样品不易获得，本文通过对空白实际样品(天然橡胶片)的迁移试验试液加标，对前处理

条件进行优化。浸泡方式为：每60 dm^2食品接触材料及制品接触1 kg食品模拟物比例浸泡，各种液态食品的密度以1 kg/L计。分别准确移取空白食品模拟物试液40 mL（10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇）于150 mL分液漏斗中，加入1.0 mL 5.0 mol/L的氢氧化钠溶液，再加入0.5 mL 1 mg/L的N-亚硝胺化合物混合标准溶液，混合均匀，使食品模拟物中N-亚硝胺的质量浓度为12.5 μg/L（相当于迁移量为12.5 μg/kg）。

2.2.1　萃取次数的优化　分别以90 mL二氯甲烷提取1次、45 mL二氯甲烷提取2次、30 mL二氯甲烷提取3次，考察了提取次数对15种N-亚硝胺类化合物回收率的影响。结果表明，当提取次数为1次时，3种模拟物的回收率普遍较低；当提取次数为2次时，10%和20%乙醇的回收率提升至70%～80%；提取次数为3次时，20%乙醇的回收率均大于90%；10%乙醇，除NDMA回收率略低外，其余化合物的回收率均与20%乙醇相近；50%乙醇的回收率为64.8%～88.0%。造成上述回收率差异的主要原因为：①N-亚硝胺易溶于乙醇，而乙醇会阻碍二氯甲烷对目标物的提取。②随着食品模拟物中乙醇含量的提高，提取液中乙醇的含量增加。当提取液中乙醇含量过少时，后期浓缩过程易受人为或仪器设备因素的影响，造成提取液浓缩过度，低沸点N-亚硝胺化合物（特别是NDMA）损失；当提取液中乙醇含量过多时，会造成后期旋转蒸发及氮吹浓缩的时间大幅增加，也会导致低沸点N-亚硝胺的挥发，回收率下降。为保证N-亚硝胺类化合物提取完全，本文采用30 mL二氯甲烷提取3次，并以20%乙醇食品模拟物为研究对象，对前处理条件进行优化。

2.2.2　旋转蒸发条件的优化　在真空度为30 000 Pa下，考察了不同水浴温度（25、30、40、50、60 ℃）对15种N-亚硝胺类化合物回收率的影响，结果表明：25 ℃时的整体回收率与30 ℃相近，均大于90.0%；水浴温度对NDMA产生较大影响，当水浴温度大于40 ℃时，水浴温度越高，NDMA的回收率越低。由于二氯甲烷沸点为39.8 ℃、易挥发，温度越高，提取液越易爆沸，进而污染仪器设备，影响回收率。综合考虑实验耗时、安全性及回收率影响，选择水浴温度为25 ℃。

在25 ℃水浴温度下，进一步考察了不同真空度（25 000、30 000、6 000 Pa）对15种N-亚硝胺类化合物回收率的影响，结果表明：25 000 Pa和30 000 Pa的回收率无显著差异，回收率均大于90.0%，但25 000 Pa可以进一步缩短试验时间；而用6 000 Pa直接减压旋蒸至1 mL，则时间延长，且回收率降低（总体回收率为56.0%～76.8%）。综合考虑回收率及时间，本文选择旋转蒸发真空度为25 000 Pa。

2.2.3　振荡时间的优化　考察了不同振荡时间（15、30、45、60、120 s）对15种N-亚硝胺类化合物回收率的影响。结果表明，剧烈振荡15 s时，15种N-亚硝胺类化合物的回收率接近100%，随着振荡时间延长，回收率无明显变化。综合考虑操作时间和回收率，本文将提取时间设为15 s。

2.2.4　氮吹条件的优化　参照GB 28482－2012，在室温下调节氮气流速，确保浓缩表面形成的凹陷不超过2～3 mm（防止液体飞溅），考察了不同氮吹浓缩体积（近干、0.4～0.6 mL、0.8～0.9 mL）对回收率的影响（图2）。结果表明：当氮吹至近干或0.4～0.6 mL时，会造成低沸点N-亚硝胺类化合物的回收率降低，特别是NDMA；氮吹至0.8～0.9 mL时，15种N-亚硝胺类化合物的回收率为95.2%～101%。因此，本文将氮吹浓缩条件定为室温氮吹至0.8～0.9 mL。

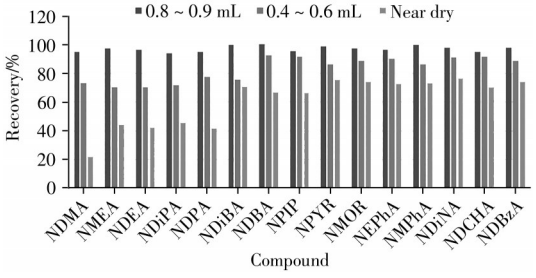


图2　氮吹浓缩体积对回收率的影响

Fig. 2　Influence of nitrogen blowing concentration volume on recovery

2.2.5　提取液中乙醇含量的优化　由于50%乙醇食品模拟物的提取液中乙醇含量高，导致浓缩时间长、回收率偏低，因此需降低乙醇含量以确保N-亚硝胺回收率。通常降低提取液中乙醇含量的方法有直接蒸馏法、反渗透膜技术、稀释法。

50%乙醇的沸点约82 ℃，采用直接蒸馏法的蒸馏时间较长，会导致低沸点的N-亚硝胺挥发，造成损失；利用反渗透膜法需要大型的设备，不适合日常检测。由于前期已经对20%乙醇模拟物进行了研究，发现具有浓缩时间适中、回收率高、重复性好等优点。因此，本文用水将50%乙醇稀释至20%乙醇后，考察对N-亚硝胺回收率的影响。结果表明：经稀释后50%乙醇提取液的浓缩时间缩短至原来的

1/4，且15种N-亚硝胺类化合物的回收率均大于90.0%。

由于本文涉及多种食品模拟物，为了确保方法统一，本文将N-亚硝胺类化合物迁移量试液的制备确定为：食品模拟物试液冷却后，移取40 mL于150 mL带聚四氟乙烯塞的分液漏斗中，加入1.0 mL 5 mol/L氢氧化钠溶液，再向分液漏斗中加入适量水和乙醇（合计约60 mL），摇匀，使分液漏斗内试液中乙醇的体积分数为20%。

2.3 固相萃取法与液液萃取法的比较

目前，固相萃取法常用于水样中N-亚硝胺类化合物的测定，但存在NDMA回收率偏低的缺点。本文考察了椰壳活性炭固相萃取小柱、多孔聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物固相萃取小柱、弱阳离子交换固相萃取小柱、亲水亲脂平衡固相萃取小柱对水及50%乙醇模拟物中15种N-亚硝胺类化合物回收率的影响。结果表明：上述4类固相萃取柱对水中的15种N-亚硝胺类化合物保留较好，回收率为71.2%～102%，但对50%乙醇中的N-亚硝胺类化合物保留差，回收率为4.02%～93.6%。造成上述结果的原因是：上述四种固相萃取柱主要通过反相作用力吸附化合物，当上样溶液乙醇含量增大时，洗脱能力增强，化合物保留能力降低，造成回收率偏低。

通过比较，上文优化的液液萃取法的回收率远高于固相萃取法，因此，本文将液液萃取法确定为酒精类食品模拟物中N-亚硝胺类化合物的提取方法。

2.4 线性关系、检出限与定量下限

对“1.2”系列标准溶液进行分析，以峰面积（y）为纵坐标，对应的质量浓度（x，mg/L）为横坐标绘制标准曲线。结果表明，15种N-亚硝胺均在0.025～0.5 mg/L范围内线性良好，相关系数（r^2）为0.998 4～0.999 9。本文以响应最低的物质为基准，确定方法的检出限（LOD，$S/N \geqslant 3$）为0.200 μg/kg，定量下限（LOQ，$S/N \geqslant 10$）为0.625 μg/kg。方法的灵敏度满足GB 4806.11－修订版中对N-亚硝胺迁移量的限量要求（SML = 0.01 mg/kg）。

2.5 准确度与精密度

选取天然橡胶片空白样品，添加不同浓度的混合标准溶液，制成含量分别为0.625、1.25、6.25 μg/kg的加标样品，每个样品按前处理方法提取并平行测定6次，计算得到15种N-亚硝胺类化合物的加标回收率及相对标准偏差（见表1）。结果表明，15种N-亚硝胺类化合物的平均回收率为85.7%～106%，相对标准偏差（RSD）小于10%，方法的准确度与精密度完全满足分析要求。

表1 天然橡胶片中15种N-亚硝胺类化合物的平均加标回收率及相对标准偏差（n = 6）

Table 1 Spiked recoveries and relative standard deviations of 15 N-nitrosamines in natural rubber sheet (n = 6)

Compound	Spiked(μg/kg)	10% Ethanol		20% Ethanol		50% Ethanol	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
NDMA	0.625, 1.25, 6.25	96.7, 94.3, 100	4.7, 4.5, 6.2	96.2, 92.9, 99.3	8.2, 3.0, 4.6	94.8, 94.8, 100	5.1, 5.6, 7.8
NMEA		89.4, 100, 99.2	4.8, 6.2, 6.2	89.7, 96.1, 99.1	9.7, 6.9, 4.6	90.1, 101, 103	7.4, 5.7, 5.5
NDEA		91.6, 100, 102	3.2, 4.6, 3.9	92.5, 103, 101	4.8, 3.9, 5.1	89.8, 97.0, 99.3	5.5, 5.9, 5.7
NDiPA		92.5, 96.7, 102	6.3, 6.3, 3.0	91.0, 93.1, 101	7.2, 3.4, 5.3	87.6, 92.7, 97.3	8.0, 3.9, 3.4
NDPA		88.4, 98.9, 103,	3.4, 8.2, 5.9	90.3, 98.1, 100	7.8, 7.8, 5.4	87.2, 98.8, 104	5.6, 6.4, 5.0
NDiBA		85.7, 98.1, 104	5.2, 7.5, 4.1	85.8, 96.1, 96.9	5.6, 3.3, 4.9	90.1, 95.6, 97.1	7.7, 7.0, 3.3
NDBA		89.8, 96.6, 106	8.4, 4.9, 3.0	92.7, 95.7, 100	3.7, 5.0, 5.5	93.8, 95.2, 103	4.9, 7.5, 5.5
NPIP		95.0, 95.5, 101	3.7, 6.2, 5.6	86.3, 98.3, 101	2.1, 6.5, 4.3	93.2, 93.1, 100	5.8, 4.2, 5.3
NPYR		91.4, 98.0, 104	3.9, 6.4, 5.4	91.6, 96.2, 99.4	7.3, 6.1, 7.5	91.7, 97.6, 96.7	4.2, 7.3, 2.9
NMOR		93.0, 94.8, 99.3	7.4, 5.9, 5.6	90.3, 99.0, 102	8.9, 5.9, 8.2	92.2, 94.6, 100	5.5, 5.3, 5.6
NEPhA		90.8, 96.3, 96.4	7.3, 7.8, 4.0	89.2, 93.8, 93.1	8.4, 6.1, 4.5	88.6, 99.2, 95.6	6.8, 6.4, 2.8
NMPhA		89.6, 96.3, 94.9	8.1, 6.7, 5.6	92.7, 98.2, 94.0	5.2, 4.3, 4.4	91.6, 99.6, 96.5	6.9, 6.0, 3.1
NDiNA		92.6, 98.3, 95.7	3.5, 4.9, 3.8	93.6, 101, 93.5	4.9, 3.9, 4.4	88.2, 98.4, 96.3	7.4, 5.3, 5.5
NDCHA		88.6, 97.9, 93.4	4.7, 3.9, 4.9	89.6, 99.1, 93.2	6.3, 5.0, 3.5	94.0, 97.1, 92.7	3.7, 7.2, 5.6
NDBzA		89.7, 96.2, 93.4	8.6, 7.9, 4.6	92.7, 95.2, 92.6	6.7, 5.3, 4.5	87.3, 97.8, 96.6	8.6, 5.5, 3.4

2.6 实际样品的检测

选择天然乳胶片、TRP汤勺、TPU片等共13份样品，按照“1.3.1”对实际样品进行迁移实验，得到模拟物试液后，按本方法进行检测，结果显示样品均为阴性。

3　结　论

本文采用液液萃取作为前处理方法，结合气相色谱－热能分析仪同时测定食品接触材料及制品中15种N-亚硝胺在酒精类食品模拟物中的迁移量，解决了N-亚硝胺类化合物在酒精类食品模拟物提取难的技术难题，并应用该方法对实际样品进行测定。该方法操作简便、定量准确、回收率高、灵敏度高、重现性好，弥补了GB 4806.11－修订版检测方法的空白，满足实际检测需求。

参考文献：

[1] HG/T 2946－2011. Rubber Nipple. Chemical Industry Standard of the People′s Republic of China(橡胶奶头. 中华人民共和国化工行业标准).

[2] GB 28482－2012. Safety Requirements of Soothers for Babies and Young Children. National Standards of the People′s Republic of China(婴幼儿安抚奶嘴安全要求. 中华人民共和国国家标准).

[3] GB 4806.2－2015. National Food Safety Standard－Nipple. National Standards of the People′s Republic of China(食品安全国家标准 奶嘴. 中华人民共和国国家标准).

[4] EN 12868－2017. Child Use and Care Articles－Method for Determining the Release of N-Nitrosamines and N-Nitrosatable Substances from Elastomer or Rubber Teats and Soothers. European Committee for Standardization.

[5] GB 4806.11. National Food Safety Standard－Rubber Materials and Products for Food Contact. National Standards of the People′s Republic of China(食品安全国家标准. 食品接触用橡胶材料及制品. 中华人民共和国国家标准).

[6] Xian Q M，Huang P L. *J. Instrum. Anal.*(鲜启明，黄沛力. 分析测试学报)，**2008**，27(4)：445－447.

[7] Cai J A，Liu Z J，Yuan J W，Pan Y H，Ye Y J. *J. Instrum. Anal.*(蔡锦安，刘志健，袁嘉伟，潘永红，叶元坚. 分析测试学报)，**2016**，35(2)：245－248.

[8] GB/T 24153－2009. Rubber and Elastomer Materials－Determination of N-Nitrosamines. National Standards of the People′s Republic of China(橡胶及弹性体材料 N-亚硝基胺的测定. 中华人民共和国国家标准).

[9] GB/T 29669－2013. Determination of 10 Volatile Nitrosamines Including N-Nitrosodimethylamine in Cosmetics－Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry. National Standards of the People′s Republic of China(化妆品中N-亚硝基二甲基胺等10种亚硝胺的测定－气相色谱－质谱/质谱法. 中华人民共和国国家标准).

[10] GB/T 39183－2020. Determination of the Migration Quantity of Nitrosamines in Consumer Products－Gas Chromatography－Tandem Mass Spectrometry. National Standards of the People′s Republic of China(消费品中亚硝胺迁移量的测定 气相色谱－串联质谱法. 中华人民共和国国家标准).

[11] Xing Y N，Wang X，Chen Z Y，Lin H X. *J. Instrum. Anal.*(幸苑娜，王欣，陈泽勇，林浩学. 分析测试学报)，**2012**，31(7)：779－884.

[12] Zhang J，Zeng M S，Lai J M，Li S Y，Yan X H，Ding Y. *J. Instrum. Anal.*(张静，曾敏珊，赖俊敏，李思源，严小红，丁怡. 分析测试学报)，**2022**，41(6)：916－920.

[13] GB/T 35956－2018. Detection and Determination of N-Nitrosodiethanolamine(NDELA) in Cosmetics－HPLC－MS/MS. National Standards of the People′s Republic of China(化妆品中N-亚硝基二乙醇胺(NDELA)的测定－高效液相色谱－串联质谱法. 中华人民共和国国家标准).

[14] GB 31604.1－2015. National Food Safety Standard－General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products. National Standard of the People′s Republic of China(食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则. 中华人民共和国国家标准).

[15] GB 5009.156－2016. National Food Safety Standard－General Rules of the Migration Test Pretreatment Methods of Food Contact Materials and Articles. National Standard of the People′s Republic of China(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. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑：龙秀芬)