

中华人民共和国粮食行业标准

粮油检验 大米中矿物油的测定

(征求意见稿)

编制说明

标准起草组

2022 年 5 月

《粮油检验 大米中矿物油的测定》编制说明

1. 工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等）

1.1 任务来源

本标准根据国家粮食和物资储备局办公室《关于下达 2018 年第三批粮油行业标准制修订计划的通知》（国粮办发〔2018〕329 号）要求，开展制定工作。

1.2 主要工作过程

（1）2018 年 10 月～2018 年 12 月，成立标准起草组，通过网络资料、书籍、期刊等方式查询了国内外相关标准和文献，初步确定标准制定方案和工作计划；

（2）2019 年 1 月～2019 年 6 月，进行标准的研制工作，标准起草组完成标准方法的全部试验工作，包括方法优化和方法学考察；

（3）2019 年 7 月～2019 年 9 月，标准起草组制定实验室间验证方案，由其他六家分析实验室进行方法验证工作，验证结果处理统计，并形成标准编制说明草案；

（4）2019 年 9 月～2019 年 10 月，标准起草组进行了广泛征求意见工作，向全国食品分析相关的检测机构，包括质监、卫生系统、高校与科研院所等多家单位的 20 位专家征集了 150 条意见，其中采纳 127 条，部分采纳 2 条，不采纳 21 条，并且，对不予采纳给出了充分的理由；另外，对一些疑问进行了详细的解释。标准起草组根据反馈意见进一步认真修改了标准草案，形成标准征求意见稿。

（5）2022 年 5 月，该标准的征求意见材料已上报国家粮食和物资储备局标准质量管理办公室，将通过国家粮食和物资储备局官网面向社会公开征求意见。

1.3 标准起草单位、起草人员及其所做的工作

1.3.1 起草单位

本标准的起草单位有：北京市科学技术研究院分析测试研究所（北京市理化分析测试中心）、北京市粮油食品检验所、国粮武汉科学研究设计院有限公司。

本标准的主要起草人为：武彦文、刘玲玲、李冰宁、尚艳娥、谢健、刘美辰。

1.3.2 工作内容

起草人负责标准制定工作的组织协调，相关资料的查阅和收集，标准文本及编制说明的撰写，组织方法验证，通过电子邮件等方式征求意见，以及归纳整理相关意见和建议，并且作相应修改。

（1）文献查询

标准起草单位查阅和分析了国内外食品中矿物油污染物测定的相关文献和标准，详见附录 1 “参考文献” 部分。

矿物油来源于石油产品和费-托合成油，是多种烃类物质总称。矿物油的化学结构包括直链和支链烷烃、烷基取代的环烷烃和含 1~5 个苯环的烷基取代芳香烃等。其中链烷烃和环烷烃称为饱和烃矿物油（mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH）；芳香烃矿物油（mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH）与多环芳烃不同，绝大多数的芳环上有烷基取代。按照欧洲食品安全局的定义，食品中的矿物油为碳数 $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{50}$ 的饱和烃和芳香烃^[1]。因此，组成矿物油的化合物数量巨大，只能通过测定碳氢化合物的总量来表示矿物油含量。

大米中的矿物油来源于迁移污染。大米在原料收割、运输到加工过程中可能会受到机械柴油、润滑油的迁移污染；包装和销售过程可能会接触到含矿物油的包装和粘合剂，从而导致污染；此外，一些人为因素（如抛光）也会导致大米的矿物油污染，等等。

矿物油与环境分析、海洋监测中的石油烃或石油类，其化学成分均属于碳氢化合物^[2-3]，其中环境中石油烃的测定方法经历了重量法、红外法、荧光法、紫外法和气相色谱法（GC）^[4-8]。重量法的优点是可以测定石油烃的总量，但缺点是灵敏度低、操作费时，实际很少使用；红外光谱法可以同时测定饱和烃和芳香烃^[4]，但需要使用毒性较大的四氯化碳作为提取溶剂，逐渐被摒弃；紫外法和荧光法仅对含有芳环的石油烃有响应信号^[5-6]，但是操作简便，特别是紫外法，由于成本低廉，成为水质中石油烃的测定方法。

然而，紫外法只能检测芳香烃，对饱和烃没有响应。通常，饱和烃占石油烃的绝大多数，含量较高的饱和烃也相对容易检测，可以保证检测方法的灵敏度和可靠性。此外，分子光谱方法的缺点是需要合适的标准物质作参考。由于不同污染来源的石油烃组成的差异非常大，因而很难找到一种通用的标准油，对不同来源的石油烃污染进行准确定量。

氢火焰离子化检测器（FID）的等碳响应则较好地解决了这一难题。等碳响应意味着不同碳氢化合物在气相色谱图上的响应值几乎一致，这样就无需寻找与目标物组成相同的标准物质来定量，而是任意选取目标峰之外的单个化合物作内标即可定量^[9]。因此，近年来，环境分析领域发布了测定水质、土壤等基质中石油烃（C₁₀~C₄₀）的气相色谱法^[7-8]。

关于大米中矿物油污染物的测定，我国标准 GB/T 21309-2007《涂渍油脂或石蜡大米检验》中仅有定性方法，并没有相应准确、有效的定量方法^[10]。有学者曾经尝试用上述定性方法进行定量测定，认为其检出限能达到 0.02%，但该方法的准确度与可靠性并没有得到进一步验证^[11]；也有学者提出采用薄层色谱（TLC）、气相色谱-氢火焰离子化检测器（GC-FID）以及气相色谱与质谱联用（GC-MS）方法定量，但已有研究中都将正构烷烃等同于矿物油，而大米中含有天然来源的奇数碳正构烷烃，该类方法易导致误判，与现有的矿物油定义不符，应用实例很少^[12-14]。

与环境中的石油烃测定不同，食品中矿物油的检测更具有挑战性。一方面食品的基质更为复杂，如食用油本身含有正构烷烃和烯烃等天然碳氢化合物，干扰矿物油污染物的测定^[15]；另一方面，与环境样品相比，食品中的矿物油含量较低，仅为 mg/kg 级。由于 GC-FID 检测矿物油的谱图呈现无法分离的复杂混合物（UCM）的鼓包峰，从经验上看，FID 对于 UCM 鼓包峰的检测灵敏度仅为尖峰的 1/100，因此，为了保证 GC-FID 检测矿物油的灵敏度，需要加大称样量、净化量乃至进样量（或浓度）；同时，由于 FID 是通用检测器，食品中的干扰物需要事先去除以得到“纯净”的矿物油^[9]。目前矿物油最常用的净化方法是用硅胶吸附样品基质中的极性物质；如果部分硅胶与硝酸银混合后（即银渍硅胶），则可以达到净化和分离的双重目的，既除去极性基质，又分离为饱和烃和芳香烃矿物油^[16-17]。

目前食品中矿物油的检测方法主要有人工和联用两种方法^[9,18]，其区别在于人工方法采用实验室自行填装的层析柱或固相萃取柱（SPE）^[13,19]，而联用方法则采用液相色谱-气相色谱联用仪器（LC-GC）^[20-22]。其中 LC 的功能是净化（如吸附甘油三酯）和分离饱和烃和芳香烃矿物油。之后饱和烃和芳香烃矿物油分别通过阀切换至 GC，通过 LC-GC 接口（即 Y 型件、保留间隙柱（预柱）和溶剂排空阀）可以将饱和烃和芳香烃矿物油全部转移至 GC-FID 分析，从而最大程度

地提升了分析灵敏度^[9,18]。目前 LC-GC 方法已经应用在多种食品与其包装接触材料的检测中, 欧盟和德国还发布了相关标准方法^[23-24]。因此, 本标准将分别采用人工和联用两种方法建立大米中矿物油测定方法。

(2) 确定研制方案

基于国内外相关标准和文献的调研, 本标准确定研制人工和联用两种方法来测定大米中饱和烃和芳香烃矿物油的含量, 其中人工方法以填装银渍硅胶的固相萃取柱净化后结合 GC-FID 检测(第一法); 联用方法则采用 LC-GC 仪器测定(第二法)。标准研制方案包括考察大米中矿物油的提取方法, 确定人工方法的固相萃取净化流程(包括柱管选择、填料制备、装柱、上样、洗脱、收集和浓缩等), 优化仪器分析条件, 完成方法学考察(仪器性能、线性范围、定量限、回收率和精密度考察等)和实验室间验证等。

2. 标准编制原则和确定标准主要内容(如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等)的论据(包括试验、统计数据)。修订标准时, 应列出与原标准的主要差异和水平对比

本标准的编制不仅参考了国外最新的标准、方法和技术, 而且考虑到国内实验室的实际情况, 依据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分: 标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分: 试验方法标准》要求进行编写。参照德国风险评估研究所(BfR)的《固相萃取结合 GC-FID 测定包装材料和干性食品中的矿物油和塑料》[Determination of hydrocarbons from mineral oil (MOSH & MOAH) or plastics (POSH & PAO) in packaging materials and dry foodstuffs by solid phase extraction and GC-FID]^[19]、国际标准 ISO 17780: 2015《动植物油脂植物油中脂肪烃的测定》(Animal and vegetable fats and oils — Determination of aliphatic hydrocarbons in vegetable oils)^[25]、EN16995: 2017《植物油和植物油基食品中饱和烃和芳香烃矿物油的测定》[EN16995: 2017 Foodstuff - Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils - Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis]^[23]等相关标准方法, 参考国内外相关文献进行编制, 确保标准方法的科学性、先进性和可行性。

3. 主要试验（或验证）情况的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 试样的制备

称取 20 g 大米至玻璃离心管中，加入 20 mL 正己烷，20 μ L 饱和烃/芳香烃矿物油（MOSH/MOAH）混合标准溶液（125~500 mg/L），超声振荡提取 30 min，静置 30 min（必要时以 3000 r/min 离心 20 min），吸取上清提取液；向残渣加入 10 mL 正己烷，重复提取 1 次，合并 2 次提取液，浓缩至约 1 mL。

3.2 试样的净化与分离

硅胶是净化矿物油的常用填料。硅胶经过活化不仅提高了吸附容量，而且消除了干扰。此外，硅胶与硝酸银混合（即银渍硅胶）可以达到分离饱和烃与芳香烃的目的。考虑到固相萃取柱具有操作简便、快捷的优点，本标准研制了银渍硅胶固相萃取柱的净化方法，包括填料的制备、固相萃取柱的装填和洗脱条件等。

3.2.1 制备填料与固相萃取柱

（1）硅胶的活化

将商品硅胶置于马弗炉，以（400 \pm 25） $^{\circ}$ C 灼烧 16 h。活化硅胶避光可存放 1 个月左右。

（2）硝酸银溶液的配制

准确称取 1 g（精确到 0.01 g）硝酸银于铝箔包裹外壁的烧杯中，加入 100 mL（精确到 1 mL）水溶解，混和均匀。现用现配。

（3）1%银渍硅胶的制备

称取 99 g（精确到 0.01g）的活化硅胶于外壁包裹铝箔的 1 L 圆底烧瓶或其他容器中，用一次性玻璃滴管逐滴加入 100 mL 的 10 mg/mL 硝酸银溶液，边加液体边晃动烧瓶以充分混合，溶液滴加完成后再混合 1 h（可将圆底烧瓶安置于旋转蒸发仪匀速旋转混合）；然后放入烘箱中于 70 $^{\circ}$ C 干燥 1 h，之后于 80 $^{\circ}$ C 干燥 1 h，最后于 90 $^{\circ}$ C 干燥 12 h，冷却后取出，放入棕色干燥器避光保存，1 年内使用。

（4）0.3%银渍硅胶的制备

称取 33 g（精确到 0.01 g）1%银渍硅胶和 66 g（精确到 0.01 g）活化硅胶于外壁包裹铝箔的 1 L 烧瓶或其他容器，充分混合 12 h（可将圆底烧瓶安置于旋转蒸发仪匀速旋转混合），然后取出、放入棕色干燥器避光干燥保存，2 周内使用。

(5) 固相萃取柱的装填

取底部有烧结筛板或垫入圆形滤纸或玻璃棉（滤纸或玻璃棉需事先以正己烷清洗至无矿物油残留）玻璃注射器或层析柱，于柱管外壁包裹铝箔，装入 3 g（精确到 0.01 g）0.3%银渍硅胶，轻轻敲实，备用。

3.2.2 固相萃取柱的净化与分离

(1) 采用制备好的固相萃取柱净化试样

首先加入 10 mL 正己烷淋洗固相萃取柱并弃去流出液。待柱床上方的溶剂液面高度接近 1~2 mm 时一次性加入全部试样溶液，待试液液面高度接近 1~2 mm 时加入 6 mL 正己烷进行淋洗（此时开始量取流出液的体积），待正己烷液面高度接近 1~2 mm 时加入 15 mL 正己烷-二氯甲烷-甲苯混合溶液（75+20+5，体积比）。流出液的收集：弃去初始的 2 mL 流出液，收集后续流出的 5 mL 得到饱和烃矿物油部分；接着收集后续流出 12~13 mL 得到芳香烃矿物油部分（见图 1）。最后分别将饱和烃和芳香烃两部分流出液浓缩至 0.3~0.5 mL。

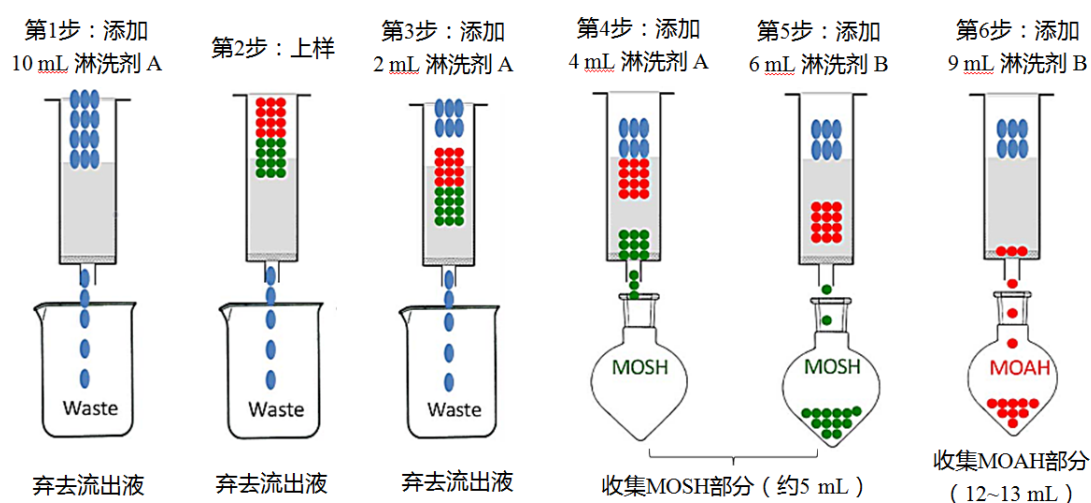


图 1 固相萃取柱净化、分离矿物油的实验步骤

(2) 饱和烃/芳香烃矿物油（MOSH/MOAH）混合标准溶液的淋洗曲线

上述固相萃取柱的净化、分离步骤的理论基础见图 2。无论是硅胶还是银渍硅胶填料，当不同结构类型的矿物油流过固相萃取柱时，首先流出的是极性最低的饱和烃矿物油，然后是极性稍高的芳香烃矿物油，最后是甘油三酯和环氧烯烃等极性更高一些的化合物。具体细分到饱和烃矿物油部分，由于体积排阻效应，首先流出的是大分子量的链烷烃、其次是低分子量的链烷烃和环烷烃；对于芳香烃矿物油部分，首先流出的是高度烷基取代的单环芳烃，其次是高度烷基取代的

多环芳烃、最后是低烷基取代或无烷基取代的芳香烃。值得注意的是：烯烃与芳香烃矿物油同时流出，对芳香烃矿物油部分造成干扰。因此，需要通过化学反应增加烯烃的极性，使其保留在色谱柱上。

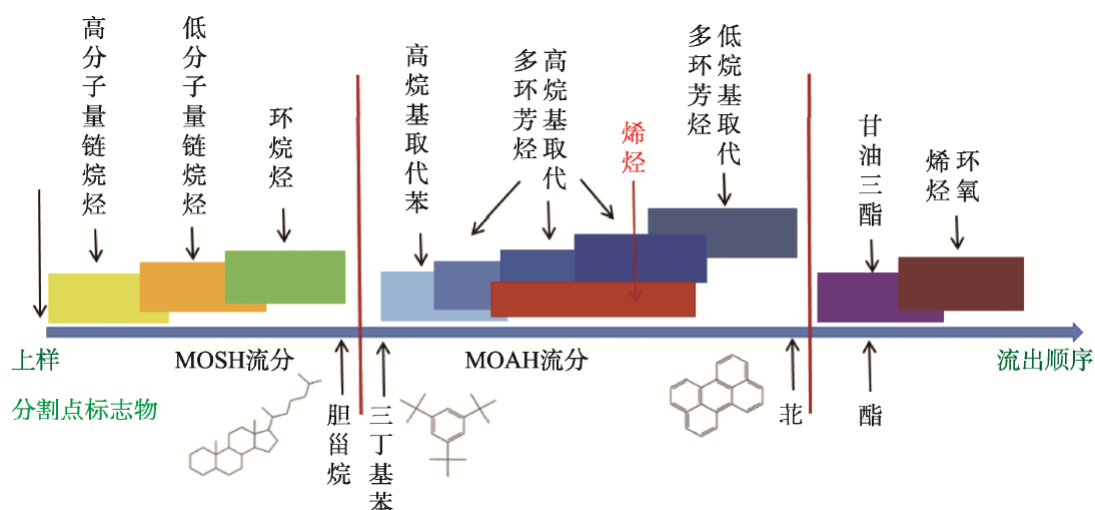


图2 硅胶（或银渍硅胶）柱净化、分离矿物油的示意图

为了严格控制矿物油的净化以及饱和烃和芳香烃矿物油的分离，通常以多个化合物标记组分的流出情况，即 5α -胆甾烷（Cho）用于标记饱和烃流出部分的末端；1,3,5-三叔丁基苯（TBB）和萘（Per，又称二萘嵌苯）分别用于标记芳香烃流出部分的前端和末端。此外，标准溶液中通常还添加低沸点的正十一烷（ $n\text{-C}_{11}$ ）和戊基苯（5B）以分别考察饱和烃和芳香烃矿物油部分在整个前处理过程是否存在挥发损失；饱和烃矿物油的定量内标是环己基环己烷（Cycy）（通常正十三烷（ $n\text{-C}_{13}$ ）的浓度为 Cycy 的一半，用于考察 Cycy 的回收率），芳香烃矿物油的定量内标 1-甲基萘（1-MN）或 2-甲基萘（2-MN）（两种化合物的浓度相同）。由上述 9 种化合物组成的 MOSH/MOAH 混合标准溶液添加至空白、样品中，用于考察整个实验过程是否存在挥发损失，以及硅胶柱的净化、分离情况和实现定量计算。

图 3 是以 MOSH/MOAH 混合标准溶液通过银渍硅胶固相萃取柱的净化、分离情况。结果表明：分别以淋洗剂 A（即正己烷）和 B（75%正己烷+20%二氯甲烷+5%甲苯混合溶剂）淋洗固相萃取柱，弃去初始的 2 mL 流出液（即死体积），收集后续的 5 mL 流出液（即 3[#]~7[#]）为饱和烃矿物油部分；然后收集接下来流出的 12~13 mL（即 8[#]~19[#]/20[#]），得到芳香烃矿物油部分。

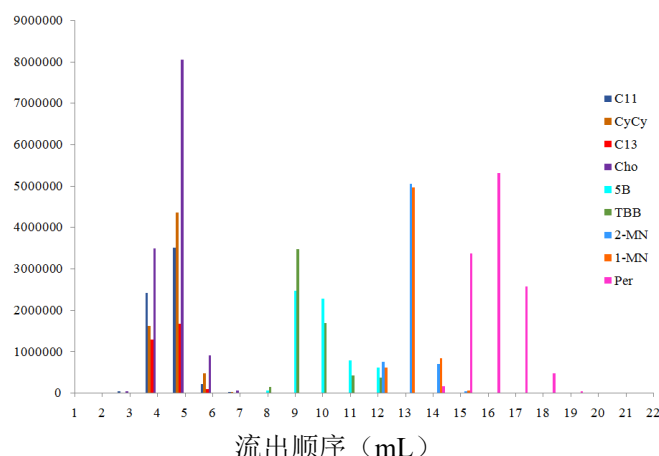


图3 MOSH/MOAH 混合标准溶液通过银渍硅胶固相萃取柱的流出顺序
(纵坐标为峰面积)

(3) 固相萃取柱净化性能考察

实际应用中也可以采用图3考察固相萃取柱的分离、净化性能。推荐方法如下：准确量取 20 μL 的 MOSH/MOAH 混合标准溶液于试管中，用正己烷稀释至约 1 mL，混合均匀。按照上述固相萃取柱的净化、分离步骤分离得到饱和烃和芳香烃矿物油，浓缩后分别测定。以 CyCy 为内标物计算 Cho 的含量，以 2-MN 为内标物分别计算 5B 和 TBB 的含量。Cho、5B 和 TBB 的含量与添加量的比值（即回收率）均应当超过 90%^[9]，实验结果见图 7 和表 1。

3.3 气相色谱法测定（方法一）

3.3.1 仪器条件（参考）

气相色谱法测定饱和烃和芳香烃矿物油的仪器参数为：

进样口温度：360 $^{\circ}\text{C}$ ；

进样量：1 μL ，不分流进样；

色谱柱：100%聚二甲基硅氧烷（15 m \times 0.25 mm*i.d.* \times 0.1 μm ）

升温程序：起始柱温 60 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min，然后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 360 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 6 min；

载气：高纯氮气（纯度 \geq 99.999%），流速 1.8 mL/min；燃烧气：氢气（纯度 \geq 99.99%），流速 40 mL/min；助燃气为空气（须去除水分和有机物），流速 400 mL/min；

检测器采用氢火焰离子化检测器（FID）：温度 380 $^{\circ}\text{C}$ 。

另外，也可采用配备大体积进样系统的气相色谱仪测定，但需要保证进样系统对低沸点的矿物油不产生损失。

3.3.2 定量计算

(1) 积分方法

矿物油在 GC-FID 谱图中呈 UCM 鼓包峰，饱和烃矿物油和芳香烃矿物油应在相同的保留时间段出现，定量计算时，需要对 UCM 鼓包峰的面积进行手动积分。具体方法是：首先对矿物油 UCM 鼓包峰及其上端尖峰的总面积进行积分，得到 A_1 (图 4)，然后再对 UCM 鼓包峰上面的尖峰总面积积分，得到 A_2 (图 5)。二者面积相减 ($A_1 - A_2$) 即可得到矿物油的峰面积 A_i 。

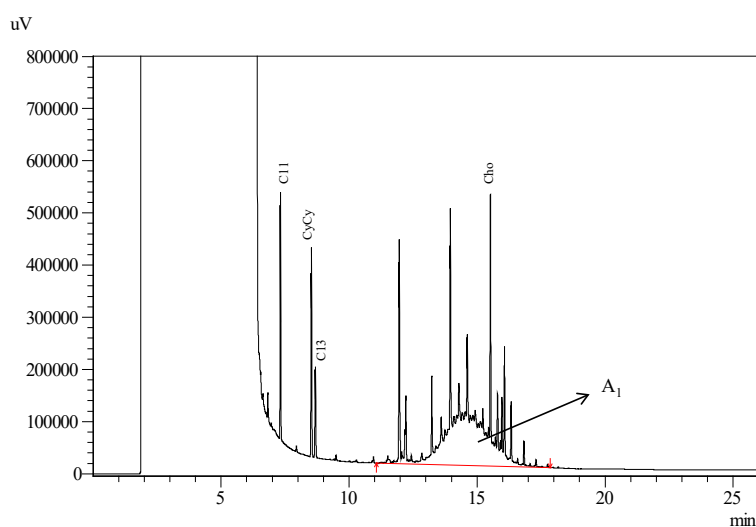


图 4 矿物油 UCM 鼓包峰总面积 A_1 的积分示意图

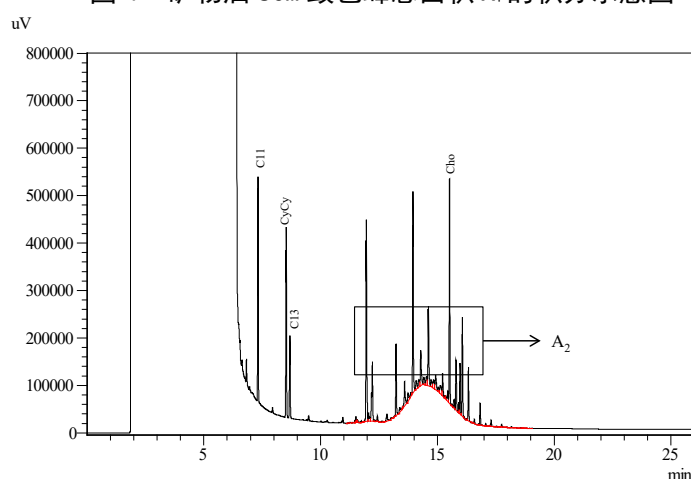


图 5 矿物油 UCM 鼓包峰上端的尖峰总面积 A_2 的积分示意图

如果需要计算 $C_{10} \sim C_{16}$ 、 $C_{16} \sim C_{25}$ 、 $C_{25} \sim C_{35}$ 、 $C_{35} \sim C_{40}$ 、 $C_{40} \sim C_{50}$ 范围（或自定义碳数范围）的矿物油含量，需要在同样测试条件下分析 $n\text{-}C_{10} \sim n\text{-}C_{50}$ 正构烷烃碳数保留时间溶液的谱图，根据对应碳数保留时间划定范围。然后按照上述计算方法，获得相应碳数范围矿物油的积分面积。

(2) 定量计算

本标准采用内标法分别对饱和烃和芳香烃矿物油进行定量。其中饱和烃矿物油的定量内标物为 Cicy, 芳香烃矿物油的定量内标物为 2-MN。样品中饱和烃矿物油或芳香烃矿物油的含量以 X_i 计, 单位以毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按照下列公式进行计算:

$$X_i = \frac{A_i \times m_{IS} \times 1000}{A_{IS} \times m_i} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试样中饱和烃或芳香烃矿物油的含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A_i ——对应试样中饱和烃或芳香烃矿物油的峰面积;

m_{IS} ——内标物的质量, 单位为毫克 (mg);

A_{IS} ——内标物的峰面积;

m_i ——样品的质量, 单位为克 (g);

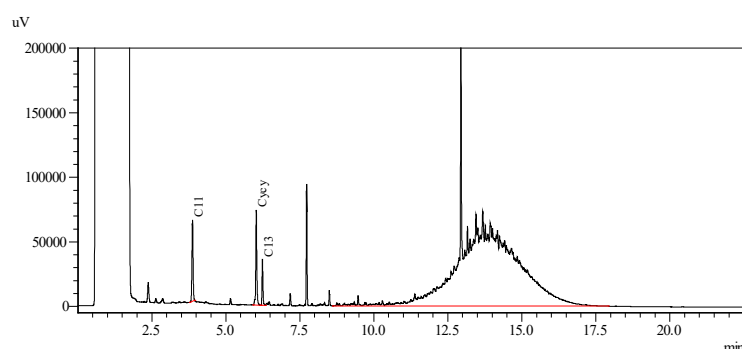
计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示, 保留小数点后两位。

(3) 计算实例

准确称取 20 g 大米, 按照 3.1~3.3.1 操作得到大米中的饱和烃矿物油的气相色谱图 (图 6), 其中, 饱和烃矿物油鼓包峰总面积 $A_1=9400133$, 尖峰总面积 $A_2=1167195$, 则矿物油峰面积 $A_i=A_1-A_2=9400133-1167195=8232938$, 样品取样量为 20.0099 g, 定量内标 Cicy 的质量为 0.01 mg, 峰面积为 186270, 以上述公式

(1) 计算饱和烃矿物油含量则为:

$$X_i = \frac{A_i \times m_{IS} \times 1000}{A_{IS} \times m_i} = \frac{8232938 \times 0.01 \times 1000}{186270 \times 20.0099} = 22.09 \text{ mg/kg}$$



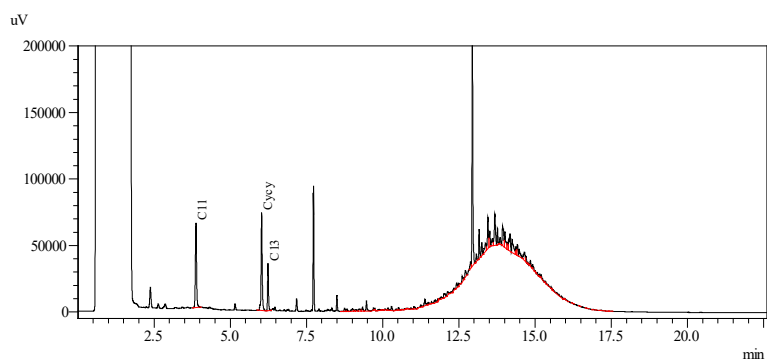


图 6 大米中饱和烃矿物油的气相色谱图
(其中上图为 UCM 鼓包峰总面积, 下图为尖峰总面积)

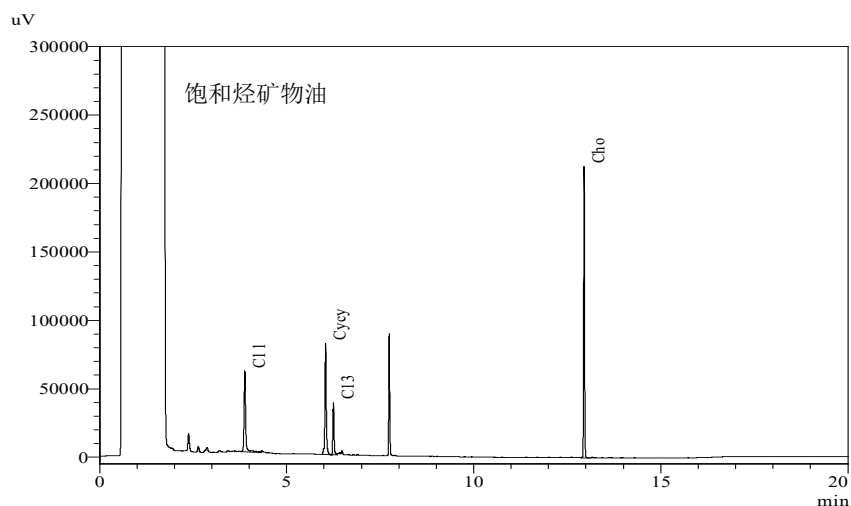
3.3.3 方法学考察

(1) 标准溶液的有效期

配制的 MOSH/MOAH 混合标准溶液、 $n\text{-C}_7\sim n\text{-C}_{40}$ 正构烷烃混合溶液、 $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{50}$ 碳数保留时间溶液以及液体石蜡溶液, $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光密闭保存, 有效期 6 个月~60 个月, 参考 GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范食品理化检测标准》^[33], 本标准规定储备溶液 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存, 有效期 6 个月, 工作溶液 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存, 有效期 2 周。

(2) 空白实验

由于矿物油污染几乎无处不在, 需要定期考察整个实验操作是否引入污染。通常采用空白样品的 GC-FID 谱图考察。图 7 的结果表明: 实验过程没有引入其他矿物油污染物。



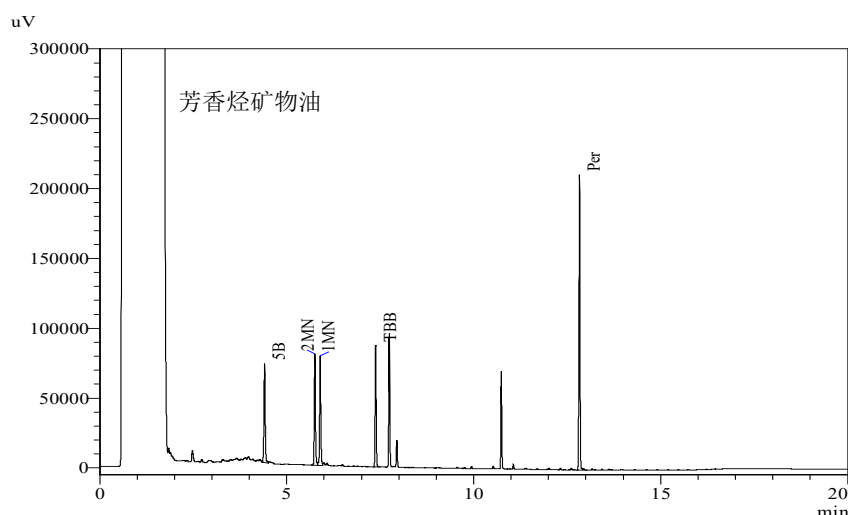


图7 空白样品的 GC-FID 谱图（其中上图为饱和烃矿物油，下图为芳香烃矿物油）

为了考察固相萃取柱净化性能和提取、浓缩、进样过程的挥发损失情况，分析空白实验谱图，要求 $n\text{-C}_{11}$ 、Cho、5B 和 TBB 的含量与添加量的比值（即回收率）均应当超过 90%；Cycy 与 $n\text{-C}_{13}$ 峰面积之比 2:1，1-MN 与 2-MN 峰面积之比为 1:1。结果表明（表 1）：MOSH/MOAH 混合标准溶液经固相萃取柱净化、分离浓缩后，5B 的回收率 $\geq 103.2\%$ ，Cho 的 $\geq 92.9\%$ ，TBB 的 $\geq 98.9\%$ ，均满足回收率 $\geq 90\%$ ，表明以 3.2.1 法制备的 SPE 柱净化性能稳定，能够满足矿物油净化需求； $n\text{-C}_{11}$ 和 5B 的回收率均超过 90%，表明提取、浓缩、进样过程的挥发损失不影响定量；并且 Cycy 与 $n\text{-C}_{13}$ 峰面积之比为 1.97~2.07，1-MN 与 2-MN 的峰面积之比为 0.96~1.00，表明空白试验中没有引入干扰定量的污染物。

表 1 固相萃取柱净化性能考察结果 (n=6)

平行性考察	1	2	3	4	5	6
$n\text{-C}_{11}$ 回收率 (%)	94.3	90.9	92.1	93.2	91.4	94.3
Cho 烷回收率 (%)	102.5	97.6	107.3	102.7	109.7	92.9
5B 回收率 (%)	104.3	106.9	109.6	107.2	104.2	103.2
TBB 回收率 (%)	101.5	100.3	99.6	104.8	104.4	98.9
Cycy/ $n\text{-C}_{13}$ 峰面积之比	2.07	2.04	2.01	2.00	1.97	1.97
1-MN/2-MN 峰面积之比	0.97	1.00	0.99	0.96	0.98	0.98

(3) 仪器性能与挥发损失考察

由于矿物油是非极性化合物，采用 100%聚二甲基硅氧烷毛细管柱才能将饱和烃/芳香烃矿物油混合标准溶液的 Cycy 和 $n\text{-C}_{13}$ 达到基线分离，弱极性柱、中等极性柱和强极性柱无法分离 Cycy 和 $n\text{-C}_{13}$ ，因此只能选用 100%聚二甲基硅氧烷毛细管柱；此外，矿物油中高沸程的 ($\text{C}_{40}\sim\text{C}_{50}$) 烃类混合物只有当柱温升到 350℃ 及以上温度时，才能与 $n\text{-C}_{20}$ 的响应因子 ≥ 0.80 ，得到近似的等碳响应，这也导致了只有高温毛细管柱才是最佳选择。

矿物油是涵盖一定沸程范围（C₁₀~C₅₀）的烃类混合物，低沸点物质容易在浓缩和进样过程产生挥发损失，本标准采用 10 mg/L 的 *n*-C₁₀~*n*-C₄₀ 正构烷烃的混合溶液模拟整个实验操作的浓缩与分析过程，考察实验操作是否会造成目标物的挥发损失，如图 8。同时以 *n*-C₂₀ 峰面积为参照，计算其他正构烷烃的峰面积与 *n*-C₂₀ 的比值（响应因子）。结果表明（图 9）：*n*-C₁₀~*n*-C₄₀ 相对于 *n*-C₂₀ 响应因子在 0.85~1.03 之间，说明浓缩与分析过程几乎没有造成低沸点矿物油挥发损失。

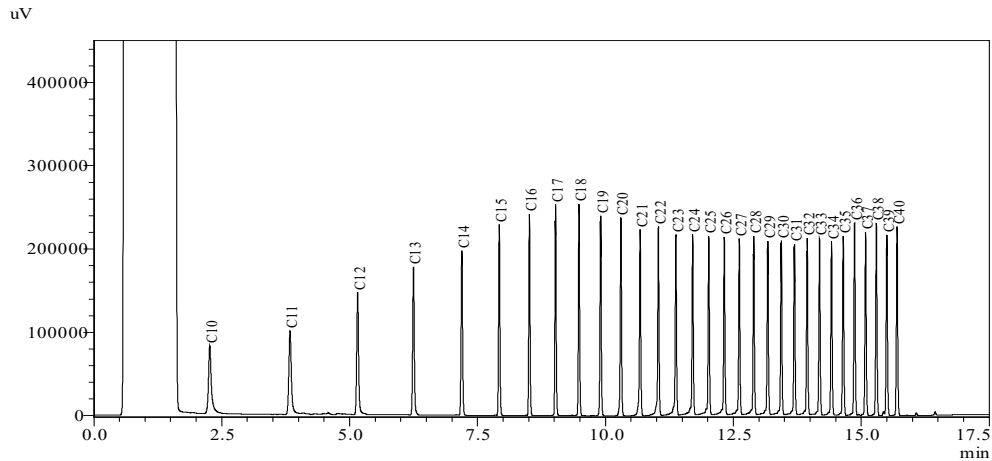


图 8 *n*-C₁₀~*n*-C₄₀ 正构烷烃混合标准溶液的 GC-FID 谱图（图中数字表示碳数）

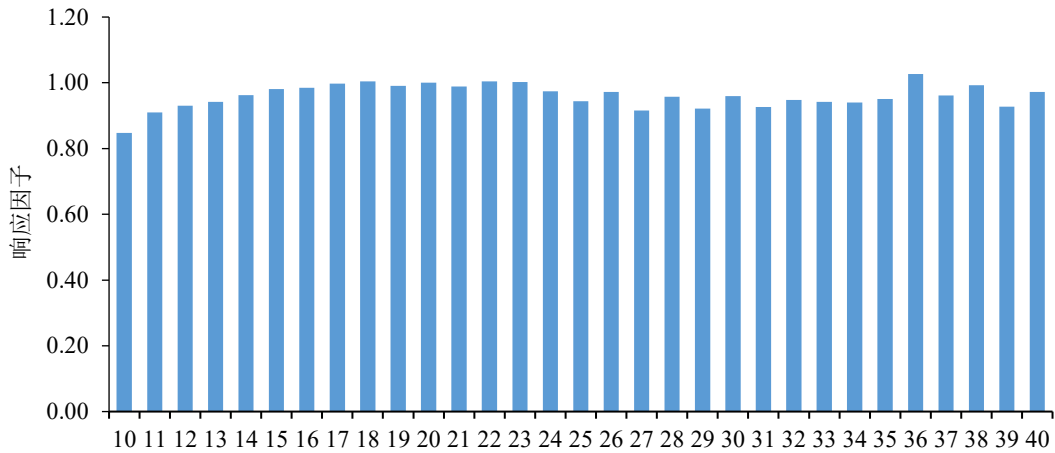


图 9 *n*-C₁₀~*n*-C₄₀ 正构烷烃相对于 *n*-C₂₀ 的响应因子（图中数字表示碳数）

表 2 气相色谱仪稳定性考察结果（n=6）

考察频次	1	2	3	4	5	6
<i>n</i> -C ₁₀ ~ <i>n</i> -C ₄₀ 正构烷烃峰面积与 <i>n</i> -C ₂₀ 峰面积之比	0.91~1.05	0.88~1.03	0.90~1.03	0.90~1.04	0.85~1.03	0.92~1.05

以 3.3.1 的仪器条件分析 10 mg/L 的 *n*-C₁₀~*n*-C₄₀ 正构烷烃混合标准溶液用于考察仪器性能（n=6）。结果见表 2：不同时间内进样，*n*-C₁₀~*n*-C₄₀ 与 *n*-C₂₀ 的峰面积比值均在 0.85~1.05 之间范围，表明仪器性能稳定性良好，能够满足分析需求。

(4) 线性范围考察

以正己烷为溶剂，分别配制 100、250、500、1000、2500、5000 mg/L 液体石蜡系列浓度溶液，注入 GC-FID 测定，得到液体石蜡系列浓度溶液的 GC-FID 谱图。以液体石蜡的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制浓度曲线（图 10）。结果表明：液体石蜡在 100~5000 mg/L 范围内线性良好。

此外，需要说明的是，由于没有只含芳香烃矿物油的有证标准物质，考虑到饱和烃和芳香烃在 GC-FID 的响应情况几乎完全相同，因此，可以通过液体石蜡表示芳香烃的线性范围。图 10 的结果表明，本方法在 100~5000 mg/L 供试液范围内具有良好线性，即对大米中 2.50~125.00 mg/kg 含量范围内的矿物油具有良好线性。

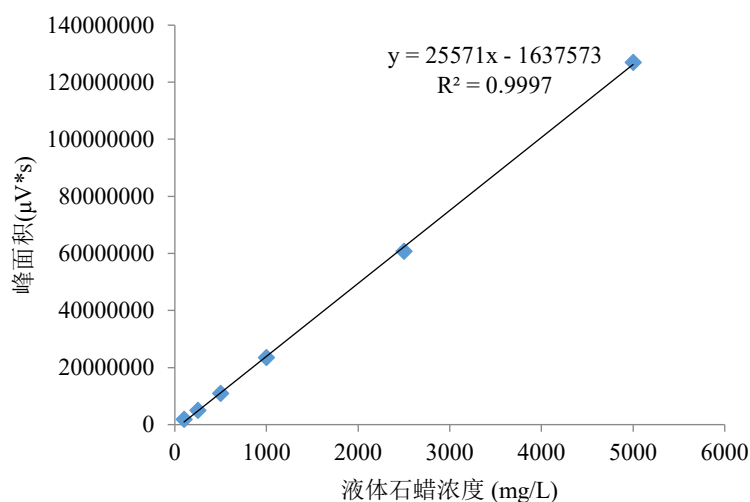


图 10 液体石蜡的线性范围

(5) 定量限

由于矿物油的 GC-FID 谱图呈 UCM 鼓包峰，采用仪器噪音计算检出限的方法 GB 5009.1-2003 不适用于本方法^[26]。本方法定量限采用文献方法计算，即进入 FID 的矿物油总量至少达到 100 ng 才能准确测定^[9]。

本方法称取 20 g（精确到 0.01 g）大米，经提取、浓缩、固相萃取柱净化、分离、二次浓缩，供试液体积 0.5 mL，最后取 1 μL 注入 GC-FID 进行定量分析，对应的 LOQ 值为 2.50 mg/kg，即只有当大米试样中的矿物油含量高于 2.50 mg/kg 才能定量测定。

(6) 回收率和精密度考察

使用已知饱和烃/芳香烃矿物油含量的工业矿物油作为加标物，对该方法进行

行回收率和精密度考察，分别在大米试样中进行 2 个水平的添加实验，测定并计算回收率和精密度（见表 3）。

表 3 固相萃取柱-气相色谱法测定大米样品中矿物油的回收率实验结果（n=6）

样品	分析目标物	本底值 (mg/kg)	添加水平 1		添加水平 2	
			测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
大米样品	饱和烃矿物油	18.48	28.63	93.4	54.03	81.7
			27.54	83.3	54.39	82.6
			27.22	80.4	58.87	92.9
			30.08	106.7	63.94	104.5
			29.25	99.1	59.28	93.8
			29.41	100.5	61.54	99.0
	平均值		28.69	93.9	58.68	92.4
	相对标准偏差 RSD (%)		3.9	-	6.7	-
	芳香烃矿物油	3.41	4.71	80.1	10.56	110.0
			4.76	83.2	10.51	109.3
			5.09	103.5	10.10	103.0
			4.75	82.6	10.00	101.4
			5.11	104.4	10.23	105.0
			5.11	104.5	10.20	104.5
	平均值		4.92	93.0	10.27	105.5
	相对标准偏差 RSD (%)		4.0	-	2.2	-

表 3 中添加到大米的饱和烃矿物油水平分别为 10.88 和 43.50 mg/kg，结果的相对标准偏差（RSD） $\leq 6.7\%$ ，回收率为 80.4%~106.7%，添加芳香烃矿物油的水平分别为 1.62 和 6.50 mg/L，结果的 RSD $\leq 4.0\%$ ，回收率为 80.1%~110.0%。

本方法的回收率范围均在 80%~110%，方法准确、可靠；实验相对标准偏差（RSD 值） $\leq 15\%$ ，说明方法的重复性较好，满足欧盟联合研究中心（JRC）发布的《食品和食品接触材料中检测矿物油的采样、分析和数据报告的指南》（Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials）的要求^[27]。

3.4 液相色谱-气相色谱联用法测定（方法二）

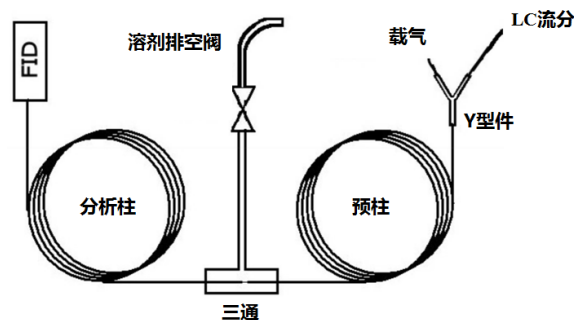


图 11 液相色谱-气相色谱联用接口（Y 接口、预柱、三通、溶剂排空阀）技术的示意图

LC-GC 中的液相色谱与人工方法中的固相萃取的作用一样，目的是将试液中的矿物油与基质分离，达到净化的目的；同时分离饱和烃和芳香烃矿物油。如前所述（3.2.2），液相色谱净化矿物油的流出顺序也与固相萃取柱相同。不同的是，由于液相色谱柱的分离效能（硅胶的粒径 $5\ \mu\text{m}$ ，孔径 $60\ \text{\AA}$ ）较固相萃取柱的高，仅用硅胶作填料即可达到银渍硅胶固相萃取柱的分离效果。通常，液相色谱的流动相采用正己烷、二氯甲烷两种溶剂。其中正己烷淋洗时，饱和烃矿物油先行流出，然后流动相变换为 70%正己烷+30%二氯甲烷，芳香烃矿物油流出。为了让液相色谱柱可以重复使用，后续采用 100%二氯甲烷反冲液相色谱柱，达到重复利用的目的。

液相色谱柱分离出来的饱和烃和芳香烃矿物油分别通过阀切换系统进入气相色谱仪。通常，气相色谱仪配备两个相同的通道，分别用于测定饱和烃和芳香烃矿物油。每个通道均由一套 Y 接口、预柱、三通、溶剂排空阀、分析柱和氢火焰离子化检测器组成（图 11）。分析时，液相色谱柱分离出来的饱和烃和芳香烃矿物油（均为 $450\ \mu\text{L}$ ）在载气（通常为氢气）的帮助下分别进入预柱（长度为 $10\ \text{m}$ ，内径为 $0.53\ \mu\text{m}$ 的空柱管），在载气的压力下，饱和烃和芳香烃矿物油流出液中大部分溶剂通过溶剂排空阀排出，低沸点组分通过溶剂捕获（部分溶剂蒸发技术）保留，高沸点组分在预柱自由扩散随后通过保留间隙技术重新汇聚在气相色谱分析柱（ $15\ \text{m}\times 0.25\ \text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$ ）入口，此时柱温箱开始程序升温，饱和烃和芳香烃矿物油分别在各自的通道完成分析。

3.4.1 大米样品的试样制备

称取 $20\ \text{g}$ （精确至 $0.01\ \text{g}$ ）大米至玻璃离心管中，加入 $20\ \text{mL}$ 正己烷， $40\ \mu\text{L}$ 饱和烃/芳香烃矿物油混合标准工作溶液（ $12.5\sim 50\ \text{mg/L}$ ），超声振荡提取 $30\ \text{min}$ ，静置 $30\ \text{min}$ （必要时 $3000\ \text{r/min}$ 离心 $20\ \text{min}$ ），取出上清提取液，向残渣加入 10

mL 正己烷，重复提取 1 次，合并 2 次提取液，浓缩至约 1 mL。

3.4.2 仪器参考条件

LC-GC 涉及的分析条件包括：液相色谱的洗脱程序和紫外监测、阀切换的时间和溶剂挥发条件以及气相色谱的分析条件等。

(1) 液相色谱条件（参考）

进样量：50 μ L；

液相色谱柱：250 mm \times 2.1 mm (*i.d.*)，粒径 5 μ m 的正相硅胶柱或性能相当者；

流动相：正己烷、二氯甲烷；

反冲溶剂：100%二氯甲烷；

液相色谱流动相的工作条件见表 4。

表 4 液相色谱流动相的工作条件

时间 (min)	正己烷 (%)	二氯甲烷 (%)	流速 (μ L/min)
初始	100	0	300
0.02	100	0	300
1.50	70	30	300
6.20	70	30	300
6.30	0	100	500
15.20	0	100	500
15.30	100	0	500
25.00	100	0	500
25.10	100	0	300
30.00	100	0	300

通常，液相色谱部分配备紫外检测器，供监视流动相的工作情况（参考图 12）。当图 12 中 Per 保留时间漂移至芳香烃矿物油切割时间窗口之外时，表明液相系统异常。

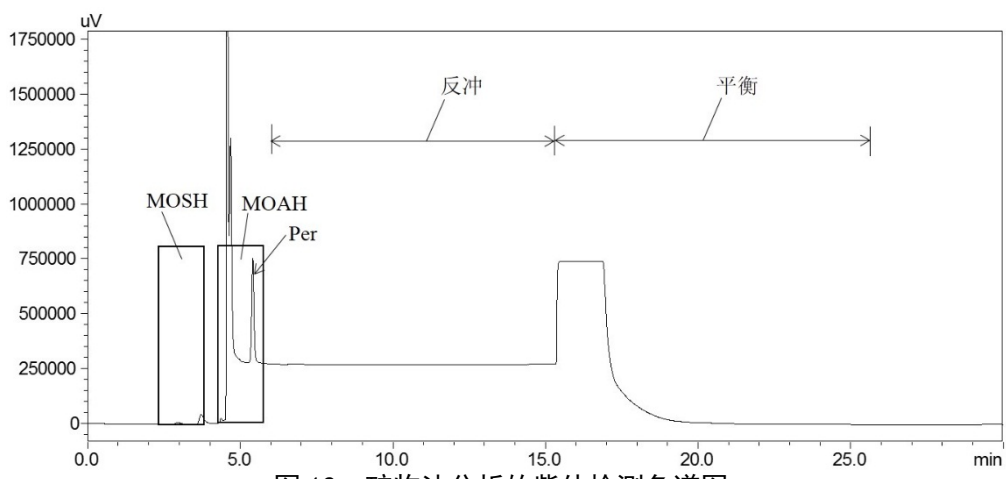


图 12 矿物油分析的紫外检测色谱图

(2) 液相阀切换与溶剂挥发条件（参考）

阀切换条件：2.0~3.5 min 转移饱和烃矿物油，4.4~5.9 min 转移芳香烃矿物油；即饱和烃和芳香烃矿物油均为 450 μL 。

切换后的饱和烃和芳香烃矿物油分别进入气相色谱的预柱中，控制载气的流速、压力，保证大部分溶剂从预柱和分析柱之间的溶剂排空阀挥发除去。

(3) 气相色谱分析条件（参考）

色谱柱：100%聚二甲基硅氧烷，15 m \times 0.25 mm (i.d.) \times 0.25 μm

升温程序：起始柱温 60 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 6 min，然后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，随后以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 370 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 6 min；

载气：氢气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）初始压力 80 kPa，关闭溶剂排空阀后压力升至 150 kPa；

燃烧气：氢气（纯度 $\geq 99.99\%$ ），流速 40 mL/min；助燃气为空气（须去除水分和有机物），流速 400 mL/min；

FID 温度：380 $^{\circ}\text{C}$ 。

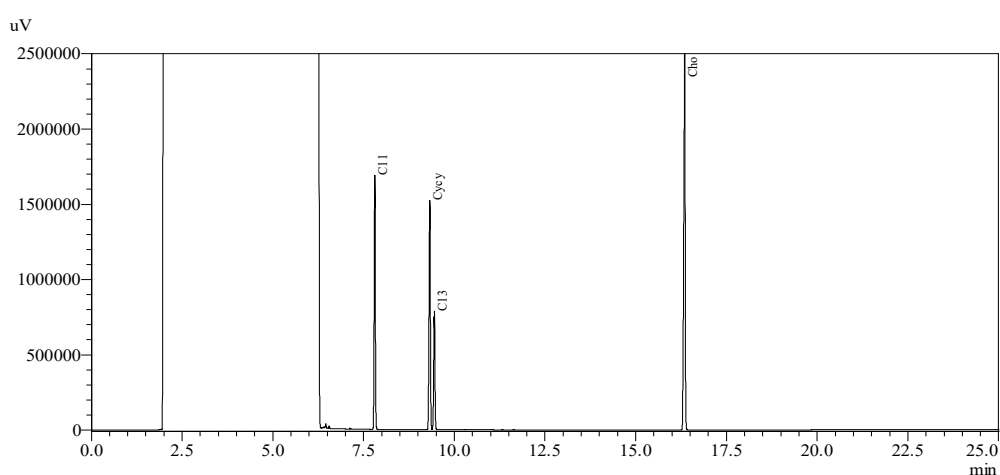
3.4.3 定量计算

定量计算方法同 3.3.2。

3.4.4 方法学考察

(1) 仪器性能考察

①饱和烃/芳香烃（MOSH/MOAH）混合标准溶液考察



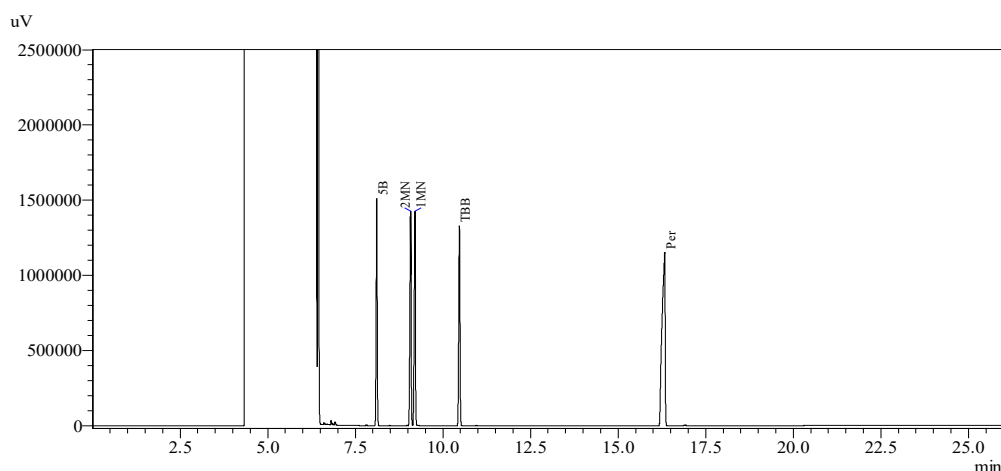


图 13 饱和烃/芳香烃矿物油混合标准溶液的 LC-GC 谱图（上图饱和烃部分，下图为芳香烃部分）

以 3.4.2 的 LC-GC 条件分析 MOSH/MOAH 混合标准溶液(图 13)。要求 $n\text{-C}_{11}$ 、 $n\text{-C}_{13}$ 、Cycy、Cho 必须出现在饱和烃矿物油谱图中；5B、1-MN、2-MN、TBB 和 Per 必须出现在芳香烃矿物油谱图中。并且 $n\text{-C}_{11}$ 、5B 没有损失（回收率不能低于 90%）；Cycy 和 $n\text{-C}_{13}$ 的峰面积比例为 2:1；1-MN、2-MN 的峰面积比例为 1:1。

② $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{40}$ 正构烷烃混合溶液考察

以 3.4.2 的 LC-GC 条件分析 $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{40}$ 正构烷烃混合溶液（图 14）， $n\text{-C}_{10}$ 、 $n\text{-C}_{11}$ 、.....、 $n\text{-C}_{39}$ 、 $n\text{-C}_{40}$ 相对于 $n\text{-C}_{20}$ 的响应因子在 0.93~1.04 之间。说明仪器对低沸点目标物没有挥发损失，对高沸点目标物没有歧视，满足分析要求（响应因子应在 0.80~1.20）。

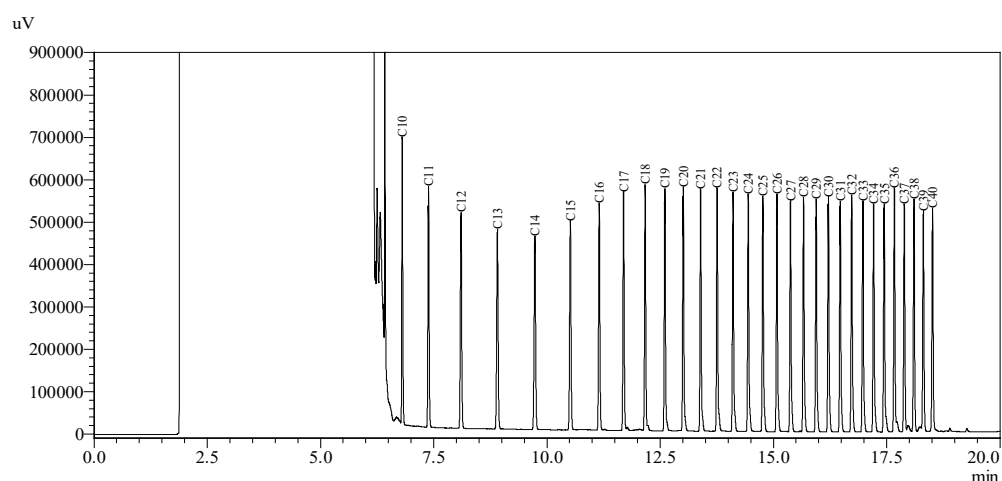


图 14 $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{40}$ 混合溶液的 LC-GC 谱图

③ 仪器性能稳定性考察

以 3.4.2 的 LC-GC 条件多次进样分析 0.5~2 mg/L 的 MOSH/MOAH 混合标准

工作溶液和 1 mg/L 的 $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{40}$ 正构烷烃混合溶液，用于考察仪器性能。结果表明（表 5）：MOSH/MOAH 混合标准溶液中内标物出峰位置正确， $n\text{-C}_{11}$ 的回收率 $\geq 92.4\%$ ，5B 的回收率 $\geq 96.9\%$ ；Cycy 和 $n\text{-C}_{13}$ 峰面积之比在 1.94~2.03 范围，1-MN 与 2-MN 峰面积之比在 1.02~1.04 范围； $n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{40}/n\text{-C}_{20}$ 的比值均在 0.90~1.05 范围，表明 LC-GC 稳定性良好，能够满足分析需求。

表 5 液相色谱-气相色谱联用仪性能稳定性考察结果 (n=6)

平行性考察	1	2	3	4	5	6
$n\text{-C}_{11}$ 回收率 (%)	96.6	95.6	95.7	95.7	92.4	97.7
Cho 烷回收率 (%)	96.9	97.7	99.1	98.8	100.6	99.8
5B 回收率 (%)	1.94	2.03	2.03	2.03	1.96	2.01
TBB 回收率 (%)	1.04	1.04	1.02	1.04	1.03	1.03
Cycy/ $n\text{-C}_{13}$ 峰面积之比	0.94~1.05	0.92~1.04	0.90~1.05	0.95~1.03	0.95~1.02	0.92~1.04

(2) 线性范围考察

以正己烷为溶剂，分别配制 2、4、6、8、10、20、30、40、50、100、150、200、250、500 mg/L 润滑油（饱和烃：芳香烃=87:13）系列浓度溶液，取 50 μL 注入 LC-GC 测定，得到饱和烃和芳香烃矿物油的 UCM 鼓包峰。以润滑油系列溶液浓度为横坐标，饱和烃和芳香烃矿物油 UCM 鼓包峰的峰面积为纵坐标，绘制曲线（图 15）。结果表明：方法在 2~500 mg/L 润滑油浓度范围内具有良好线性。3.3.3（4）提到，饱和烃和芳香烃矿物油在 GC-FID 的响应情况几乎完全相同，可认为，本方法在 2~500 mg/L 供试液范围内对矿物油线性良好，即大米中的 0.10~25.00 mg/kg 含量范围内的矿物油具有良好线性。

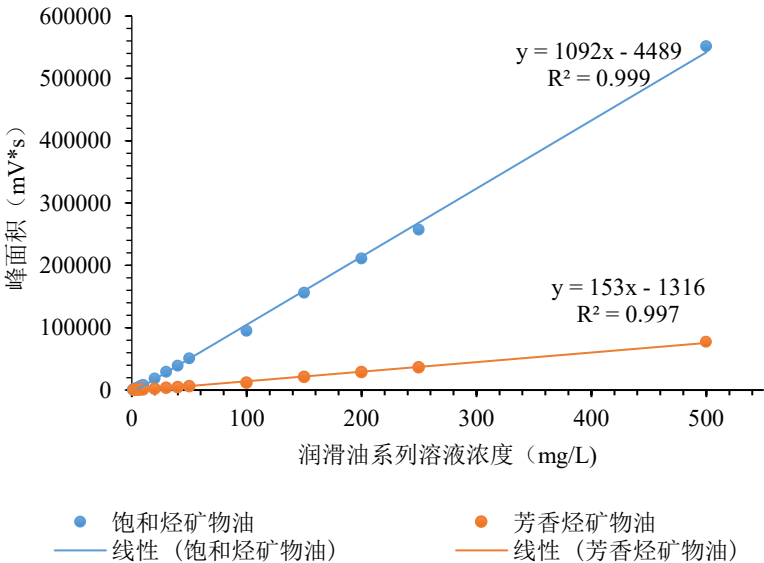


图 15 润滑油系列溶液分析的线性曲线

(3) 定量限

参照 3.3.3 (5) 中 GC-FID 定量限的计算方法, 本方法量取 20 g 大米样品, 经提取、浓缩至供试液体积 1 mL, 最后 50 μ L 注入 LC-GC 定量分析。对应的 LOQ 值为 0.10 mg/kg, 即只有当大米中的矿物油的含量高于 0.10 mg/kg 才能准确定量。

(4) 回收率和精密度考察

使用已知饱和烃/芳香烃矿物油含量的工业矿物油作为加标物, 对该方法进行回收率和精密度考察。在大米试样中进行两个水平的添加实验, 测定并计算了回收率和精密度 (见表 6)。

表 6 中添加到大米的饱和烃矿物油水平分别为 0.87 和 3.48 mg/kg, 结果的相对标准偏差 (RSD) $\leq 2.2\%$, 回收率为 83.7%~105.6%, 添加芳香烃矿物油的水平分别为 0.13 和 0.52 mg/kg, 结果的 RSD $\leq 3.0\%$, 回收率为 80.8%~103.8%。

表 6 液相色谱-气相色谱联用方法测定大米样品中矿物油的回收率实验结果 (n=6)

样品	分析目标物	本底值 (mg/kg)	添加水平 1		添加水平 2	
			测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
大米样品	饱和烃矿物油	1.46	2.19	83.7	4.73	93.9
			2.26	91.8	4.69	92.6
			2.29	95.2	4.69	92.6
			2.32	98.7	4.86	97.6
			2.35	102.1	5.03	102.5
			2.38	105.6	4.63	91.0
	平均值		2.30	96.2	4.77	95.1
	相对标准偏差 RSD (%)		2.2	-	0.5	-
	芳香烃矿物油	0.22	0.32	80.8	0.69	91.4
			0.34	96.2	0.66	85.6
			0.33	88.5	0.68	89.4
			0.35	103.8	0.65	83.6
			0.34	96.2	0.70	93.3
			0.35	103.8	0.64	81.7
	平均值		0.34	94.9	0.67	87.5
	相对标准偏差 RSD (%)		3.0	-	2.3	-

综上, 本方法的回收率范围在 80%~110%之间, 方法准确、可靠; 实验相对标准偏差(RSD 值) $\leq 15\%$, 说明方法的重复性较好, 满足欧盟联合研究中心(JRC)发布的《食品和食品接触材料中检测矿物油的采样、分析和数据报告的指南》(Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil

hydrocarbons in food and food contact materials) 的要求^[27]。

3.5 两种方法的比对

气相色谱法和液相色谱-气相色谱联用法的差异在于灵敏度上的差异。液相色谱-气相色谱联用法由于实现了大体积进样，其灵敏度远远高于气相色谱法。为了提高气相色谱法的灵敏度，本方法增加了第一法(气相色谱法)的浓缩倍数，但两种方法的定量限和线性范围仍然存在较大差异(见表7)。

表7 两种方法定量限与线性范围的比较

参数	分析方法	
	固相萃取-气相色谱法 (mg/kg)	液相色谱-气相色谱联用法 (mg/kg)
定量限	2.50	0.10
线性范围	2.50~125.00	0.10~25.00

分别采用3.3和3.4两种方法对含有不同浓度矿物油的大米样品进行了测定。结果见表8，结果表明：两种方法的测定结果基本一致，经 *T*-检验分析，两种方法没有显著性差异($P \geq 0.05$)。因此，气相色谱法和液相色谱-气相色谱联用法均可满足测定要求，且结果没有显著性差异。

表8 气相色谱法和液相色谱-气相色谱联用法测定样品中的矿物油含量

样品	分析目标物	分析方法		<i>P</i> 值
		固相萃取-气相色谱法 (mg/kg)	液相色谱-气相色谱联用法 (mg/kg)	
样品1	饱和烃矿物油	19.31	19.38	0.77
	芳香烃矿物油	3.79	3.51	0.17
样品2	饱和烃矿物油	18.21	18.95	0.31
	芳香烃矿物油	3.44	3.41	0.85
样品3	饱和烃矿物油	15.32	14.91	0.63
	芳香烃矿物油	7.88	7.61	0.21
样品4	饱和烃矿物油	10.50	10.4	0.71
	芳香烃矿物油	4.31	4.22	0.64
样品5	饱和烃矿物油	14.81	14.88	0.84
	芳香烃矿物油	3.44	3.49	0.62

3.6 方法的验证

本方法借鉴国外标准和先进的仪器设备，分别采用两种方法(固相萃取-气相色谱法和液相色谱-气相色谱联用法)将大米中矿物油净化分离为饱和烃矿物油和芳香烃矿物油并进行了含量测定。该方法属于国内大米中的矿物油含量检测方法创新，将大米中矿物油检测方法的定量限从百分含量降至 mg/kg 级别，国内

具备相应检测能力的专业技术机构数量较少。此外，液相色谱-气相色谱联用仪因其接口技术的特殊性，目前在欧洲的矿物油研究机构普遍应用，但尚未在国内实验室普及。《食品安全国家标准制（修）订项目管理规定》中指出：当制（修）订的检验方法标准属于国内创新的，进行验证的专业技术机构应当不少于 3 家（不包括标准起草单位）。因此，本标准文本中的两种方法各选择了四家具备矿物油检测能力的实验室进行方法验证。

标准编制组制备了 12 个验证样品，在其他 6 家分析测试实验室进行实验室间验证（具体样品信息见表 9，饱和烃/芳香烃矿物油混合标准溶液由标准编制组提供）。气相色谱法（方法一）和液相色谱-气相色谱联用法（方法二）的实验室间验证结果经曼德尔 h/k 检验和 Grubbs 检验，不同实验室间检测数据一致，不存在离群值，结果表明（表 10~11）：气相色谱法的实验室间相对标准偏差 $\leq 4.2\%$ ，液相色谱-气相色谱联用法的实验室间相对标准偏差 $\leq 7.4\%$ 。分别对两种方法的验证样品的回收率实验结果分析（见表 12~13），气相色谱法的总体平均回收率范围为 89.4%~104.8%，液相色谱-气相色谱联用法的总体平均回收率范围为 86.1%~94.2%。两种方法的实验室间回收率、精密度试验结果符合方法学要求。

表 9 验证样品信息

样品编号	气相色谱法	液相色谱-气相色谱联用法
大米-1	大米基质 1	大米基质 3
大米-2	添加 10 mg/kg 润滑油的大米基质 1（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=4:1）	添加了 1 mg/kg 润滑油的大米基质 3（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=87:13）
大米-3	添加 40 mg/kg 润滑油的大米基质 1（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=4:1）	添加了 4 mg/kg 润滑油的大米基质 3（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=87:13）
大米-4	大米基质 2	大米基质 4
大米-5	添加了 12.5 mg/kg 润滑油的大米基质 2（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=87:13）	添加了 1 mg/kg 润滑油的大米基质 4（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=87:13）
大米-6	添加了 50 mg/kg 润滑油的大米基质 2（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=87:13）	添加了 4 mg/kg 润滑油的大米基质 4（润滑油中饱和烃矿物油：芳香烃矿物油=87:13）

表 10 气相色谱法的实验室间验证实验数据表

样品	矿物油种类	含量（mg/kg）								RSD（%）
		中国食品发酵工业研究院		北京市疾病预防控制中心		清华大学分析中心		北京市食品安全监控和风险评估中心		
大米-1	饱和烃矿物油	10.78	10.57	10.03	10.43	11.35	10.59	11.18	11.23	4.2
	芳香烃矿物油	4.45	4.50	4.47	4.28	4.46	4.64	4.56	4.69	2.8
大米-2	饱和烃矿物油	18.21	18.12	17.63	17.86	17.63	17.55	18.23	18.14	1.6
	芳香烃矿物油	6.43	6.15	6.12	6.28	6.62	6.57	6.92	6.64	4.2
大米-3	饱和烃矿物油	43.45	43.90	42.70	43.34	46.07	45.23	44.32	45.52	2.7
	芳香烃矿物油	12.68	12.72	12.90	12.57	13.08	13.22	12.80	12.62	1.8
大米-4	饱和烃矿物油	18.86	19.37	17.98	18.21	19.41	19.32	18.58	18.43	3.0
	芳香烃矿物油	3.53	3.26	3.51	3.34	3.51	3.33	3.43	3.21	3.6
大米-5	饱和烃矿物油	29.03	29.31	29.25	29.41	29.49	29.33	29.55	29.17	0.6
	芳香烃矿物油	4.94	4.96	5.14	5.16	5.06	5.11	5.18	5.15	1.8

大米-6	饱和烃矿物油	64.03	64.39	64.28	64.54	63.16	63.25	63.46	63.22	0.9
	芳香烃矿物油	10.16	10.31	10.23	10.20	10.06	10.02	9.97	9.87	1.5

表 11 液相色谱-气相色谱联用法的实验室间验证实验数据表

样品	矿物油种类	含量 (mg/kg)								RSD (%)
		中国食品发酵工业研究院		玛氏食品（中国）有限公司		丰益（上海）生物技术研发中心有限公司		北京市食品安全监控和风险评估中心		
大米-1	饱和烃矿物油	1.31	1.37	1.46	1.46	1.43	1.52	1.42	1.47	4.6
	芳香烃矿物油	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	2.5
大米-2	饱和烃矿物油	2.31	2.28	2.15	2.17	2.13	2.18	2.31	2.36	3.9
	芳香烃矿物油	0.32	0.32	0.33	0.33	0.35	0.35	0.35	0.35	4.1
大米-3	饱和烃矿物油	4.36	4.39	4.35	4.49	4.48	4.43	5.12	5.16	7.4
	芳香烃矿物油	0.63	0.63	0.66	0.68	0.69	0.69	0.69	0.63	4.3
大米-4	饱和烃矿物油	1.43	1.49	1.51	1.47	1.48	1.42	1.47	1.49	2.1
	芳香烃矿物油	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	2.1
大米-5	饱和烃矿物油	2.23	2.29	2.28	2.26	2.27	2.23	2.33	2.36	2.0
	芳香烃矿物油	0.31	0.32	0.34	0.34	0.35	0.34	0.35	0.35	4.4
大米-6	饱和烃矿物油	4.32	4.41	4.44	4.43	4.39	4.46	5.07	5.12	7.0
	芳香烃矿物油	0.69	0.67	0.67	0.68	0.68	0.71	0.70	0.70	2.2

表 12 气相色谱法的实验室间验证回收率

样品	矿物油种类	添加水平 (mg/kg)	实验室回收率（%）								平均回收率 (%)
			中国食品发酵工业 研究院		北京市疾病预防与 控制中心		清华大学分析中心		北京市食品安全监 控和风险评估中心		
大米-2	饱和烃矿物油	8.00	94.2	93.1	92.5	95.4	83.2	82.2	87.8	86.7	89.4
	芳香烃矿物油	2.00	97.8	83.8	92.2	100.2	103.5	101.0	114.8	100.8	99.2
大米-3	饱和烃矿物油	32.00	102.4	103.8	101.5	103.5	109.7	107.1	103.5	107.2	104.8
	芳香烃矿物油	8.00	102.6	103.1	107.8	103.7	106.6	108.4	102.2	99.9	104.3
大米-5	饱和烃矿物油	10.875	91.2	93.8	102.6	104.0	93.1	91.6	101.6	98.1	97.0
	芳香烃矿物油	1.125	95.1	96.3	105.2	106.8	100.9	104.2	114.5	112.6	104.4
大米-6	饱和烃矿物油	43.50	103.2	104.1	106.2	106.8	100.7	100.9	103.3	102.8	103.5
	芳香烃矿物油	6.50	104.1	106.4	104.7	104.2	102.2	101.5	102.3	100.8	103.3

表 13 液相色谱-气相色谱联用法的实验室间验证回收率

样品	矿物油种类	添加水平 (mg/kg)	实验室回收率（%）								平均回收率 (%)
			中国食品发酵工业 研究院		玛氏食品（中国） 有限公司		丰益（上海）生物 技术研发中心有限 公司		北京市食品安全监 控和风险评估中心		
大米-2	饱和烃矿物油	0.87	111.5	108.0	79.3	81.6	74.7	80.5	99.4	105.2	92.5
	芳香烃矿物油	0.13	84.6	84.6	92.3	92.3	100.0	100.0	100.0	100.0	94.2
大米-3	饱和烃矿物油	3.48	86.8	87.6	83.0	87.1	86.2	84.8	105.6	106.8	91.0
	芳香烃矿物油	0.52	80.8	80.8	86.5	90.4	90.4	90.4	90.4	78.8	86.1
大米-5	饱和烃矿物油	0.87	88.5	95.4	90.8	88.5	94.2	89.7	97.7	101.2	93.2
	芳香烃矿物油	0.13	76.9	84.6	92.3	92.3	100.0	92.3	100.0	100.0	92.3
大米-6	饱和烃矿物油	3.48	82.2	84.8	84.8	84.5	84.5	86.5	103.2	104.6	89.4
	芳香烃矿物油	0.52	92.3	88.5	86.5	88.5	88.5	94.2	92.3	92.3	90.4

4. 与国际、国外对比情况（采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况等）

矿物油源自石油和合成油，是众多结构不同的饱和烃和芳香烃的混合物。矿物油对人体健康存在风险，是人体中含量最高的污染物，达到克级。为了检测食品及食品接触材料中矿物油污染物，国际上先后出台了 ISO 17780: 2015^[25]、EN16995: 2017^[23]和 DIN SPEC 5010: 2018^[24]。目前，针对食品中矿物油的测定，国家标准 GB/T 5009.37-2003《食用植物油卫生标准的分析方法》只是规定了定性鉴别方法，无法准确定量分析。GB/T 21309-2017《涂渍油脂或石蜡大米检验》也只规定了定性检验方法，检出限为万分之一级别，无法进行大米中痕量矿物油检测。

本方法借鉴国外标准和先进的仪器设备，同时兼顾我国的实际情况，建立了人工手动操作和仪器自动净化两种方法，即以固相萃取净化结合气相色谱的第一法，以及液相色谱-气相色谱联用的第二法建立了大米的矿物油测定方法；并且分别采用这两种检测了食用油、奶粉、大米等多种食品基质中矿物油含量^[22,28~33]，其中食用油、富油食品、奶粉、纸板中矿物油的测定方法连续 3 年成功通过了德国标物局 DRRR（2018 年~2020 年）的国际能力验证实验。

5. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系（简要说明标准与法律、法规、标准的协调性）

本标准与现行法律法规和强制性标准没有冲突。GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》中规定矿物油和白油（液体石蜡，white mineral oil）为加工助剂，并对其的使用范围和限量做出规定，其中在糖果和鲜蛋中的最大使用量为 5.0 g/kg。但是目前国内外还没有明确大米中矿物油的强制性限量要求。

6. 重大分歧意见的处理经过和依据（主要适用于矛盾、分歧较大的意见，处理结果与处理依据的说明。如没有，写“无”）

无。

7. 标准作为推荐性标准的建议

本标准可作为推荐性行业标准。

8. 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等）

本标准发布后，将通过国家粮食和物资储备局网站、标准宣贯会、培训班等渠道进行宣传，从而使得广大检验检测机构和生产企业准确理解标准的操作方法，应用到生产和市场监管环节，保障大米质量。

9. 废止现行有关标准的建议（修订时，应说明新旧标准的替代关系；如制定，写“无”；）

无。

10. 其他应予说明的事项（陈述是否涉及专利及有关说明、本标准编制阶段与原计划有差异情况说明及原因等）

无。

11. 附录（如没有，写“无”）

附录 1：参考文献

《粮油检验 大米中矿物油的测定》行业标准起草组

2022 年 5 月 20 日

附录 1 参考文献

- [1] European Food Safety Authority (EFSA), scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J], EFSA Journal, 2012 10(6): 704-185. <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2704.htm>.
- [2] GB 17378.4-2007, 海洋监测规范第 4 部分: 海水分析[S].
- [3] GB 17378.6-2007, 海洋监测规范第 6 部分: 生物体分析[S].
- [4] HJ 637-2018, 水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法[S].
- [5] HJ970-2018, 水质石油类的测定紫外分光光度法[S].
- [6] SL 366-2006, 水质石油类的测定分子荧光光度法[S].
- [7] HJ 894-2017, 水质可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定气相色谱法[S].
- [8] HJ 1021-2019, 土壤和沉积物石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定气相色谱法[S].
- [9] Biedermann M, Grob K. On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: method of analysis [J]. J Chromatogr A, 2012, 1255: 76-99.
- [10] GB/T 21309-2007 涂渍油脂或石蜡大米检验[S].
- [11] Paquot C, Hautfenne A. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives [M]. 7th ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1987:73–200.
- [12] 毕艳兰, 范璐, 孙尚德, 等. 掺矿物油大米的定性分析方法研究[J].粮食与饲料工业, 2005,4:3-4.
- [13] 李东刚, 鞠福龙, 史娟, 等. 指纹特征-毛细管气相色谱法定性检测大米中矿物油[J].化学工程师, 2009, 3:33-35.
- [14] 孙力军, 徐枫, 李仁伟, 等. 气相色谱-质谱联用法测定大米中的石蜡[J].食品研究与开发, 2013, 34(9):58-61.
- [15] 黄华, 武彦文, 李冰宁, 等. 食用植物油中矿物油污染物的分析进展[J].中国油脂, 2018, 48(7): 97-101.
- [16] Fiselier K, Grundböck F, Schönb K, et al. Development of a manual method for the determination of mineral oil in foods and paperboard [J]. J Chromatogr A, 2013, 1271(1):192-200.
- [17] Biedermann M, Fiselier K, Grob K. Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: method for determining the total concentration and first results [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57: 8711–8721.
- [18] Biedermann M, Grob K. On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 2: Migration from paperboard into dry foods: Interpretation of chromatograms [J]. J Chromatogr A, 2012, 1255: 76-99.
- [19] BfR (Bundeminstitut für Risikobewertung), 2012. Bestimmung von kohlenwasserstoffen aus mineralöl (MOSH und MOAH) oder kunststoffen (POSH, PAO) in verpackungsmaterialien und trockenen lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID. Available at: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oderkunststoffen.pdf>
- [20] Vollmer A, Biedermann M, Grundböck F, et al. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market[J]. Eur Food Res Technol, 2011, 232: 175-182.
- [21] Biedermann M, Grob K. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for characterizing mineral oils in foods and distinguishing them from synthetic hydrocarbons [J]. J Chromatogr A, 2015, 1375:146-153.
- [22] 刘玲玲, 李冰宁, 武彦文, 等. 高效液相色谱-气相色谱联用法测定稻谷和大米中的饱和烃矿物油[J], 食品科学, 2018, 45 (4): 514-520.
- [23] EN 16995-2017, Foodstuffs - Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils - Determination of mineral oil saturated hydrocarbons(MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons(MOAH) with on-line

- HPLC-GC-FID analysis[S].
- [24] DIN SPEC 5010-2018, Testing of paper and board Determination of the transfer of mineral oil hydrocarbons from food contact materials manufactured with portions of recycled pulp[S].
- [25] ISO/DIS 17780:2015, Animal and vegetable fats and oils—Determination of aliphatic hydrocarbons in vegetable oils[S].
- [26] GB/T 5009.1-2013. 食品卫生检验方法理化部分总则[S].
- [27] Bratinova S, Hoekstra E. Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019 ISBN 978-92-76-00172-0, doi:10.2760/208879, JRC115694
- [28] Li BN, Wu YW, Liu LL, *et al.* Determination of mineral oil-saturated hydrocarbons(MOSH) in vegetable oils by large scale off-line spe combined with gc-fid[J]. J Am oil Chem Soc, 2017, 94: 215-223.
- [29] 李冰宁, 刘玲玲, 张贞霞, 武彦文.银离子固相萃取-程序升温大体积进样-气相色谱法定量分析市售巧克力中的饱和烷烃矿物油[J].分析化学, 2017, 45(4): 514-520.
- [30] 刘玲玲,张贞霞,李冰宁,武彦文.离线 SPE-LVI-GC-FID 法分析婴幼儿配方奶粉中饱和烷烃矿物油[J].食品科学, 2017, 38(22): 303-308.
- [31] Liu LL, Huang H, Wu YW, *et al.* Offline solid-phase extraction large-volume injection-gas chromatography for the analysis of mineral oil-saturated hydrocarbons in commercial vegetable oil[J]. Journal of oleo science, 2017, 66(9):981-990.
- [32] Zhang SC, Liu LL, Li BN, *et al.* Concentrations of migrated mineral oil/polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (MOSH/POSH) in Chinese commercial milk powder products[J]. Food Additi Contam A, 2019, 36(8):1261-1272.
- [33] Xie YQ, Li BN, Liu LL, *et al.* Rapid screening of mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) in grains by fluorescence spectroscopy [J].Food Chem , 2019, 294:458-467.