

《食品接触材料及制品 螺环乙二醇迁移量的测定》

简要编制说明

一、标准起草的基本情况

目前国内、外尚无检测食品接触材料及制品中螺环乙二醇迁移量的检测标准，导致该项目无法进行合规性判定、不利于生产企业产品质量控制和提升。本标准的立项旨在为企业服务，提供科学、可靠、适用性强的检测方法标准，为企业和社会及时、准确地提供产品质量状况，积极促进食品接触材料行业健康、有序发展。2025 年 10 月至 12 月对该项目开展研究，2025 年 2 月提交项目申请，2025 年 4 月 15 日召开项目立项验证会，并通过专家立项评审；根据评审建议并征集相关单位的意见，形成团体标准草案，针对标准草案征集意见，对团体标准草案进一步修改完善，形成团体标准征求意见稿。

二、标准的重要内容及主要情况

本标准适用于食品接触材料及制品中螺环乙二醇迁移量的测定。

标准的重要内容包括有：适用范围、规范性引用文件、原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、分析结果的表述、精密度、检出限和定量限以及试验报告共十一项内容，附录 A 中提供了螺环乙二醇迁移量的参考色谱图。

三、国内和国际标准情况

螺环乙二醇，又名螺甘油；螺二醇；螺环二醇；罗环乙二醇等，是一种有机物，CAS号 1455-42-1，化学式为 $C_{15}H_{28}O_6$ ，沸点 $434.2 \pm 40.0^\circ\text{C}$ ，具有易溶于热甲醇，微溶于水（168mg/L 20°C ）的性质。螺环乙二醇的在不同有机溶剂中溶解度见表1。

表1 螺环乙二醇在各种溶剂中的溶解度（ 30°C ）

序号	溶剂	溶解度g/100g溶剂
1	甲醇	4.4
2	异丙醇	1.7
3	乙酸乙酯	0.8
4	甲基异丁基酮	0.3
5	二恶烷	1.5
6	N,N-二甲基甲酰胺	12.0
7	四氢呋喃	3.0
8	苯（ 20°C ）	0.05
9	二甲苯（ 20°C ）	0.06
10	水	不溶

来源：螺环乙二醇（SPG）精细与专用化学品 2002年第7期

在食品接触材料领域中聚环己烷二亚甲基萘二甲酸酯，CAS 号 2146168-28-5，简称 PCN，是国家卫生健康委 2025 年 1 号公告批准使用的食品相关产品新品种；该材质具有较高的玻璃化转变温度和热变形温度，能在较高温度下保持较好的力学性能和尺寸稳定性，有较好的耐化学腐蚀性，对一些化学物质具有一定的抵抗能力，能在不同化学环境中保持性能稳定。螺环乙二醇对皮肤和眼睛可能具有一定的刺激性。如果直接接触到皮肤，可能会引起皮肤发红、瘙痒等不适症状；进入眼睛可能会导致眼部刺激、疼痛等。

目前,国内、外均未制定关于食品接触材料及制品中螺环乙二醇迁移量测定的检测方法标准。国内文献报道数量也相对较少,文件报道采用气相色谱仪检测,柱温220℃,气化温度240℃,检测器温度240℃(赵永涛,董武卿 螺环二醇的合成 2012年全国第18届有机和精细化工中间体学术交流会)。

国内标准:在国家卫生健康委 2025 年 1 号公告中聚环己烷二亚甲基萘二甲酸酯(PCN)中螺环乙二醇迁移量 ≤ 5 mg/kg。

国外标准:在欧盟食品接触材料领域,目前没有针对螺环乙二醇的特定迁移限量(SML)的明确规定。

国内、外尚无食品接触材料及制品中螺环乙二醇迁移量测定的检测方法标准。

国内外相应检测方法标准的缺失,导致该项目无法进行合规性判定、产品质量难以保证,不利于生产企业产品质量控制和提升。本标准的立项旨在为企业服务,提供科学、可靠、适用性强的检测方法标准,为企业和社会及时、准确地提供产品质量状况,积极促进食品接触材料行业健康、有序发展。

四、确定各项技术内容的依据

4.1 检测方法的确定

螺环乙二醇是高沸点($434.2 \pm 40.0^\circ\text{C}$)的有机化合物,气相色谱仪(GC)的原理是利用混合物中各组分在 流动相(载气) 和 固定相(色谱柱内涂层或填充物) 之间分配系数的差异,主要适用于 沸点较低(通常 $< 500^\circ\text{C}$)且热稳定性好的挥发性/半挥发性物质 的检测。食品接触材料及制品中螺环乙二醇迁移量的测定,需要涉及多种类型的食品模拟物,如果采用气相色谱质谱联用仪,一方面对含水的食品模拟物中螺环乙二醇迁移量直接测试会对检测器会产生伤害,另外食品模拟液直接上机测试,仪器检出限无法满足限值的要求,需要进行浓缩步骤,操作起来较为不便。如果采用液相色谱仪,螺环乙二醇无荧光基团。综合考虑,本标准采用气相色谱仪对螺环乙二醇迁移量进行测试。

4.2 试样前处理方法的选择

4.2.1 4%(体积分数)乙酸食品模拟物浸泡液

分别试验了甲醇稀释浸泡液、乙酸酐衍生、乙酸乙酯萃取、二氯甲烷萃取等前处理方法,最终采用二氯甲烷萃取后,加入氢氧化钠溶液中和至弱碱性,涡旋振荡2min,静置10min,取下层溶液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机相尼龙微孔滤膜过滤后测试。

4.2.2 水和含乙醇食品模拟物浸泡液

准确移取迁移试验后的浸泡液 2.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释并定容至刻度,充分摇匀,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机相尼龙微孔滤膜过滤后待测。

4.2.3 化学替代溶剂(95%乙醇)浸泡液

取 1 mL 浸泡液,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机相尼龙微孔滤膜过滤后待测。

4.2.4 含油脂食品模拟物试液

准确称取迁移试验中得到的橄榄油浸泡液 2.0 g(精确至 0.001g)于具塞玻璃试管中,加入 2 mL 甲醇萃取,涡旋振荡 2 min 后,静置分层,取 1 mL 上层清液,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机相尼龙微孔滤膜过滤后待测。

含油脂食品模拟物前处理过程优化:油脂食品模拟物采用橄榄油进行实验,实验室分别使用甲醇、乙腈、二氯甲烷萃取,发现二氯甲烷和油脂互溶,乙腈未萃取出螺环乙二醇,甲醇可以萃取螺环乙二醇,但是甲醇萃取出油脂中的物质较多,对螺环乙二醇的测试有干扰,但可以通过气相色谱条件优化,完成螺环乙二醇油脂模拟物的测定。

最终橄榄油食品模拟物的前处理方法为：橄榄油浸泡液 2.0 g 加入 2 mL 甲醇萃取，涡旋振荡 2 min 后，静置分层，取上层清液过滤后测试。

4.3 仪器参数的优化

油脂模拟物中螺环乙二醇经二氯甲烷萃取后，按照 95%乙醇模拟物的气相条件进行测试，色谱柱流量为 2 mL/min，色谱图见图 1。甲醇提取橄榄油的峰对螺环乙二醇干扰严重，调整色谱柱流量为 1.5 mL/min 和 1 mL/min，谱图见图 2 和图 3。色谱柱流量 1.5 和 1 mL/min 分离度均符合要求，选择色谱柱流量 1 mL/min 为优化后仪器条件。

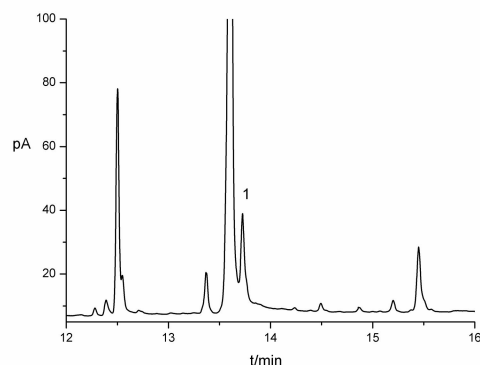


图1 橄榄油中螺环乙二醇标准溶液（10mg/kg）的气相色谱图（色谱柱流量2 mL/min）

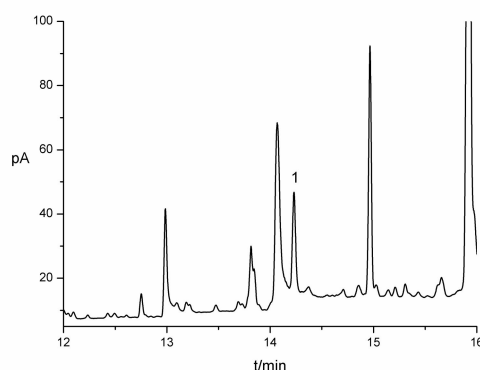


图2 橄榄油中螺环乙二醇标准溶液（10mg/kg）的气相色谱图（色谱柱流量1.5 mL/min）

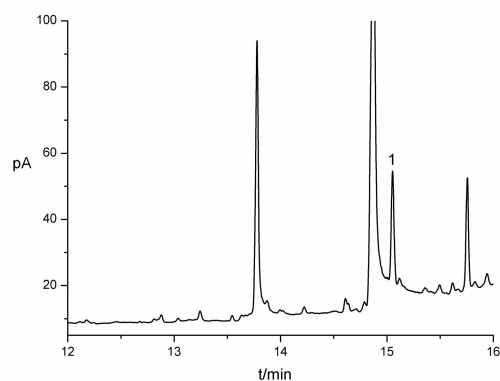


图3 橄榄油中螺环乙二醇标准溶液（10mg/kg）的气相色谱图（色谱柱流量1mL/min）

最终选定气相色谱条件如下：

a) 色谱柱： (5%-苯基)-甲基聚硅氧烷，30 m×320 μm×0.25 μm毛细管柱或性能类似的分析柱；

b) 程序升温： 60℃保持2min，以15℃/min升至300℃，保持10min；

c) 进样口温度： 320 ℃；

d) 检测器温度： 300 ℃；

e) 氢气流量： 30 mL/min；

f) 空气流速： 400 mL/min；

g) 色谱柱流速： 水基模拟物（4%乙酸、水、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇）、化学替代溶剂（95%乙醇）： 2 mL/min； 含油脂食品模拟物： 1 mL/min；

h) 进样方式： （1）水基模拟物（水、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇）： 脉冲不分流进样，脉冲压力： 30psi； （2）水基模拟物（4%乙酸）、化学替代溶剂（95%乙醇）和含油脂食品模拟物： 脉冲分流进样，分流比5:1，脉冲压力： 30psi。

i) 进样量： 1 μL；

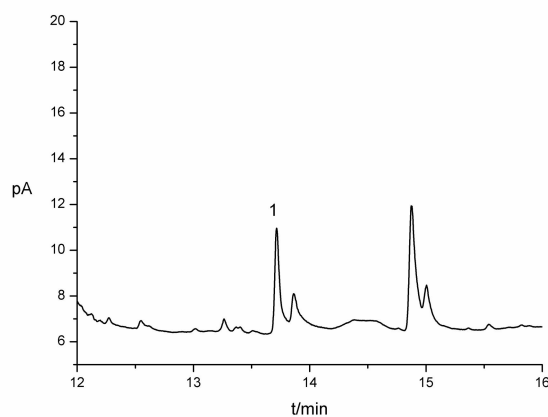


图4 水中螺环乙二醇标准溶液（2mg/L）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

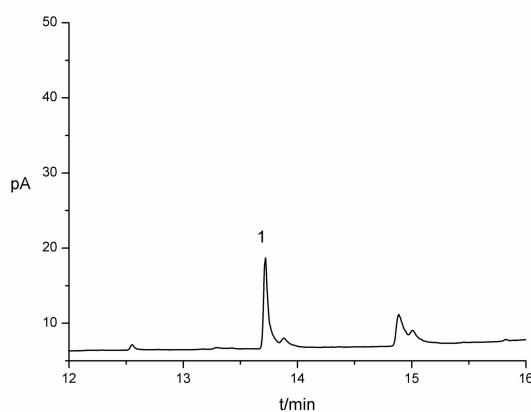


图5 4%乙酸中螺环乙二醇标准溶液（10mg/L）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

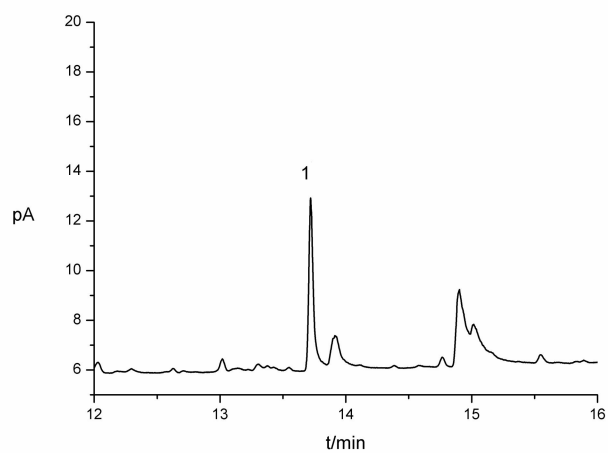


图6 10%乙醇中螺环乙二醇标准溶液（2mg/L）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

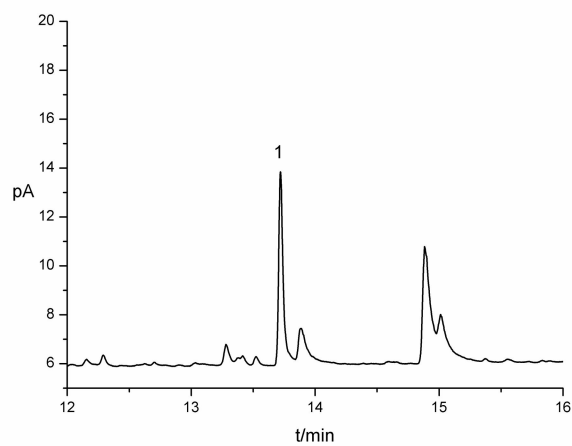


图7 20%乙醇中螺环乙二醇标准溶液（2mg/L）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

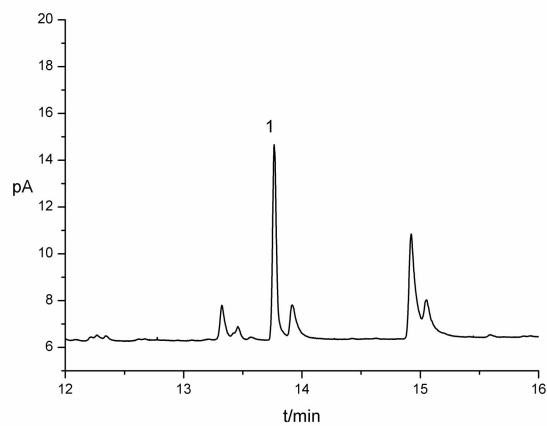


图8 50%乙醇中螺环乙二醇标准溶液（2mg/L）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

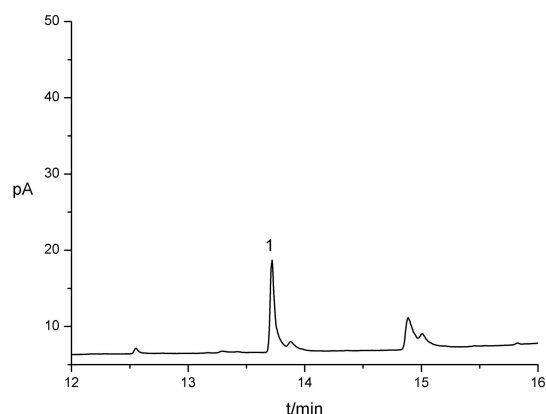


图9 95%乙醇中螺环乙二醇标准溶液（10mg/L）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

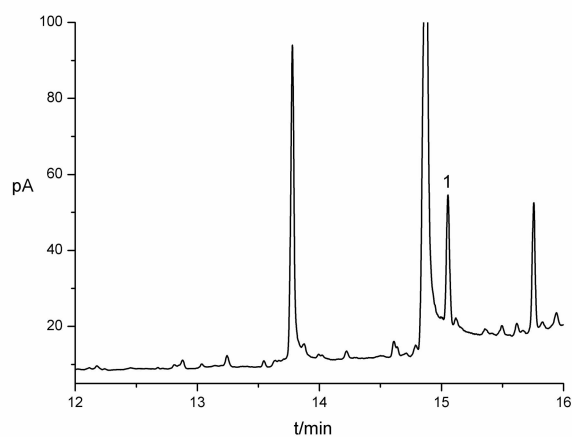


图10 橄榄油中螺环乙二醇标准溶液（10mg/kg）的气相色谱图（1—螺环乙二醇）

4.4 方法参数的验证

分别对水基食品模拟物、含乙醇类食品模拟物、油脂食品模拟物和化学溶剂替代溶剂进行了方法学的验证，不同模拟物的前处理方法、检出限、定量限、线性范围、重复性、精密度、加标回收率等，并进行了实验室间方法验证，最终形成了标准征求意见稿。本标准方法中水基食品模拟物(水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇和50%乙醇)、化学替代溶剂（95%乙醇）和含油脂食品模拟物浸泡液中螺环乙二醇迁移量的检出限均为1.0 mg/L，定量限均为2.0 mg/L。重复性满足相对标准偏差 $RSD \leq 10\%$ ，加标回收率满足80%~110%。