



中华人民共和国国家标准

GB 1886.302—2021

食品安全国家标准 食品添加剂 聚乙二醇

2021-02-22 发布

2021-08-22 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

食品安全国家标准

食品添加剂 聚乙二醇

1 范围

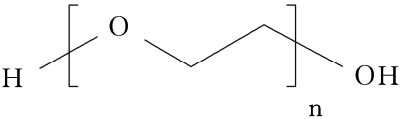
本标准适用于环氧乙烷和水缩聚而制得的食品添加剂聚乙二醇。

2 化学名称、结构式、分子式和相对分子质量

2.1 化学名称

α-氢-ω-羟基(氧-1,2-乙二基)聚合物

2.2 结构式



2.3 分子式

$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

2.4 相对分子质量

200~9 500(按 2014 年国际相对原子质量)

3 技术要求

3.1 感官要求

感官要求应符合表 1 规定。

表 1 感官要求

项 目	要 求	检 验 方 法
色泽	无色透明(相对分子质量 700 以下);半透明(相对分子质量 700~900);白色(相对分子质量 1 000 以上)	取适量试样(约 5.0 g)置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下观察色泽和状态
状态	液体(相对分子质量 700 以下);液体或蜡状软膏(相对分子质量 700~900);蜡状固体薄片或颗粒状粉末(相对分子质量 1 000 以上)	

3.2 理化指标

理化指标应符合表 2 规定。

表 2 理化指标

项 目	指 标	检验方法
平均相对分子质量	相对分子质量 1 000 以下:相对分子质量变动范围 95% ~ 105%; 相对分子质量 1 000 ~ 7 000, 相对分子质量变动范围 90% ~ 110%; 相对分子质量 7 000 以上, 相对分子质量变动范围 87.5% ~ 112.5%	附录 A 中 A.3
pH(5%水溶液)	4.5~7.5	附录 A 中 A.4
黏度	指标见附录 A 中表 A.1	附录 A 中 A.5
酸值(以乙酸计), $w/\%$	≤ 0.05	附录 A 中 A.6
环氧乙烷, $w/\%$	≤ 0.02	附录 A 中 A.7
二氧六环, $w/\%$	≤ 0.001	附录 A 中 A.7
乙二醇和二甘醇总量, $w/\%$	≤ 0.25	附录 A 中 A.8
灼烧残渣(硫酸盐), $w/\%$	≤ 0.2	附录 A 中 A.9
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 1.0	GB 5009.12
总砷(以 As 计)/(mg/kg)	≤ 1.0	GB 5009.11

附录 A

检验方法

A.1 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。试验所用溶液在未注明用何种溶剂配制时,均指水溶液。

A.2 鉴别试验

A.2.1 试剂和材料

A.2.1.1 稀盐酸:量取盐酸 234 mL,加水稀释至 1 000 mL。

A.2.1.2 氯化钡试液:称取氯化钡的细粉 5 g,加水使溶解为 100 mL。

A.2.1.3 10%磷钼酸。

A.2.1.4 硫氰酸钾。

A.2.1.5 硝酸钴。

A.2.1.6 二氯甲烷。

A.2.2 鉴别方法

A.2.2.1 称取 0.05 g 试样,加稀盐酸 5 mL 和氯化钡试液 1 mL,振摇,滤过;在滤液中加入 10%磷钼酸溶液 1 mL,产生黄绿色沉淀。

A.2.2.2 称取 0.1 g 试样,置试管中,加入硫氰酸钾和硝酸钴各 0.1 g,混合后,加入二氯甲烷 5 mL,溶液呈蓝色。

A.3 平均相对分子质量的测定

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 邻苯二甲酸酐。

A.3.1.2 无水吡啶。

A.3.1.3 氢氧化钾标准滴定溶液(0.5 mol/L)。

A.3.1.4 酚酞。

A.3.2 分析步骤

称取聚乙二醇样品(精确至 0.000 1 g),使其质量约为预期平均相对分子质量的 1/160,置干燥的 250 mL 具塞锥形瓶中。固体样品加入无水吡啶 25 mL,微温使其溶解后,准确加入邻苯二甲酸酐的吡啶溶液(取邻苯二甲酸酐 49 g,溶于无水吡啶 300 mL 中,小心摇动至溶解,放置过夜,备用)25.0 mL;液体样品直接加入邻苯二甲酸酐的吡啶溶液 25.0 mL;摇匀,置沸水浴中,加热 30 min~60 min,取出冷却,准确加入氢氧化钾滴定液(0.5 mol/L)50 mL,以酚酞的吡啶溶液(1 g/100 mL)为指示剂,用氢氧化钾滴定液(0.5 mol/L)滴定到初次出现粉红色,持续 15 s 不褪色,记录消耗的滴定液的体积,记作 S。用

同样方法以 25.0 mL 的邻苯二甲酸酐的吡啶溶液做空白测定,记录消耗的滴定液的体积,记作 B 。

A.3.3 结果计算

样品中聚乙二醇的平均相对分子质量(M)按式(A.1)计算。

$$M = \frac{2\,000 \times m}{c \times (B - S)} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

2 000——常数,聚乙二醇和氢氧化钠的摩尔反应系数 $2 \times 1\,000$ (毫升和升的单位转换系数);

m ——称量样品的质量,单位为克(g);

c ——氢氧化钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

B ——空白所消耗的氢氧化钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

S ——样品所消耗的氢氧化钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

A.4 pH 的测定

称取本品 1.0 g, 加水 20 mL 溶解后, 摇匀。按 GB/T 6368 规定方法测定。

A.5 黏度的測定

A.5.1 仪器和设备

见图 A.1

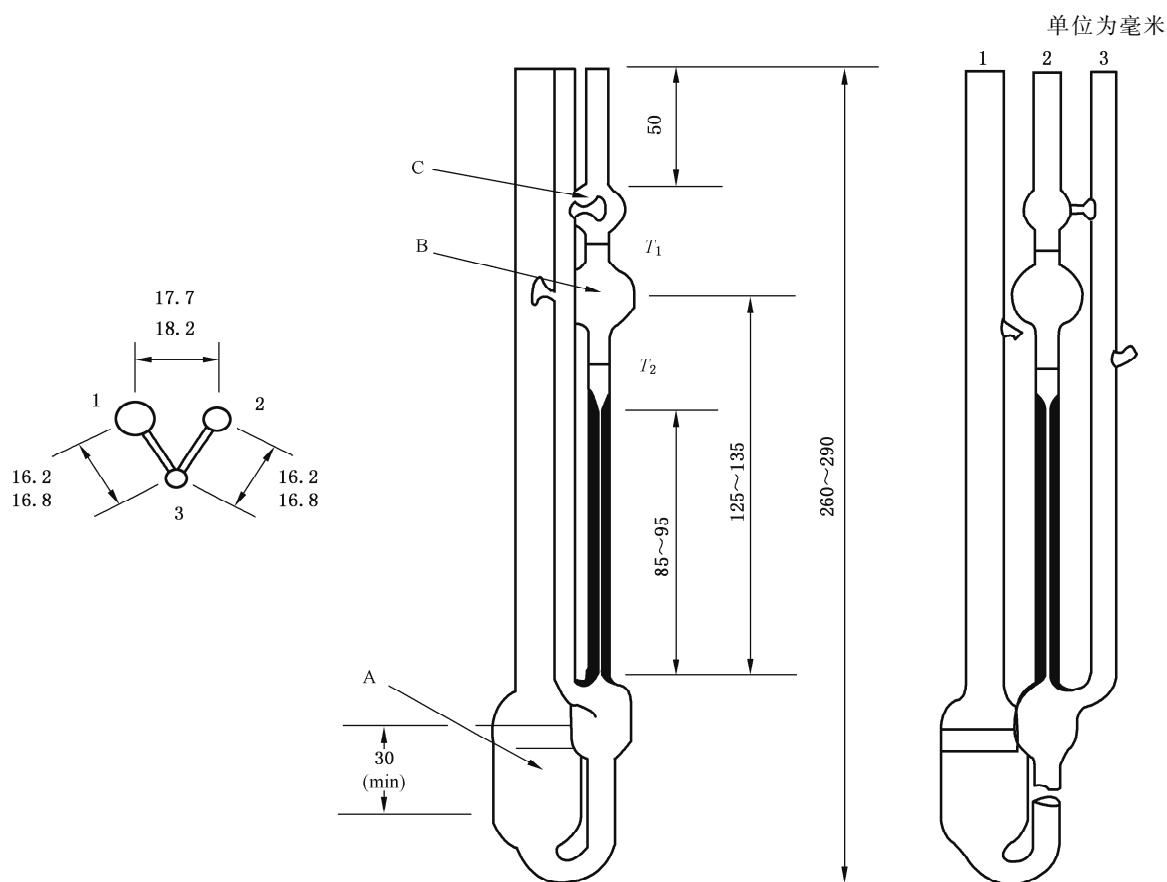


图 A.1 乌氏黏度计示意图

A.5.2 测试方法

用乌氏黏度计测定运动黏度。取符合要求的乌氏黏度计(校准并附有黏度计常数,样品流出时间不少于 200 s,如测量黏度 300 mm²/s~600 mm²/s 的样品,选用黏度计毛细管内径应为 2.00 mm±0.04 mm)1 支,将聚乙二醇样品(不得少于 7 mL)沿洁净、干燥乌氏黏度计的管 1 内壁注入球 A 中,将黏度计垂直固定于恒温浴(本标准为 100 ℃±0.3 ℃)中,并使液面高于球 C,放置 15 min 后,将管口 2、3 各接一乳胶管,夹住管口 3 的胶管,自管口 2 处抽气,使样品的液面缓缓升至球 C 的中部(此过程中要排除气泡),先开放管口 3,再开放管口 1,使样品在管内自然下落,用秒表准确记录液面自测定线 T₁ 下降至测定线 T₂ 处的流出时间,记作 t。

A.5.3 结果计算

聚乙二醇样品的运动黏度(ν)按式(A.2)计算。

$$\nu = K \times t \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

K ——用已知黏度的标准液测得的黏度计常数,单位为二次方毫米每二次方秒(mm²/s²);

t ——测得的流出时间,单位为秒(s)。

所测得的结果必须符合表(A.1)的规定(未列出相对分子质量的聚乙二醇黏度可通过内插法计算)。

表 A.1 不同相对分子质量聚乙二醇黏度范围(100 ℃±0.3 ℃)

平均相对分子质量	运动黏度/(mm ² /s)	平均相对分子质量	运动黏度/(mm ² /s)
200	3.9~4.8	2 000	38~49
300	5.4~6.4	2 100	40~53
400	6.8~8.0	2 200	43~56
500	8.3~9.6	2 300	46~60
600	9.9~11.3	2 400	49~65
700	11.5~13.0	2 500	51~70
800	12.5~14.5	2 600	54~74
900	15.0~17.0	2 700	57~78
1 000	16.0~19.0	2 800	60~83
1 100	18.0~22.0	2 900	64~88
1 200	20.0~24.5	3 000	67~93
1 300	22.0~27.5	3 250	73~105
1 400	24~30	3 350	76~110
1 450	25~32	3 500	87~123
1 500	26~33	3 750	99~140
1 600	28~36	4 000	110~158
1 700	31~39	4 250	123~177
1 800	33~42	4 500	140~200
1 900	35~45	4 750	155~228

表 A.1 (续)

平均相对分子质量	运动黏度/(mm ² /s)	平均相对分子质量	运动黏度/(mm ² /s)
5 000	170~250	7 000	350~590
5 500	206~315	7 500	405~735
6 000	250~390	8 000	470~900
6 500	295~480		

A.6 酸值的测定

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 乙醇。

A.6.1.2 酚酞。

A.6.1.3 乙醇氢氧化钾滴定液(0.1 mol/L)。取氢氧化钾 7 g,置锥形瓶中,加无醛乙醇适量使溶解并稀释为 1 000 mL,用橡皮塞密塞,静置 24 h 后,迅速倾取上清液,置具橡皮塞的棕色玻璃瓶中。临用前标定。

A.6.2 测定方法

取 6.0 g 聚乙二醇样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 中性乙醇溶解,滴加酚酞指示剂(0.5% 酚酞乙醇溶液)后用 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇滴定液滴定至显粉红色,持续 15 s 不褪色,记录消耗滴定液体积,不得超过 0.5 mL。

A.7 环氧乙烷和二氧六环的测定

A.7.1 试剂和材料

A.7.1.1 乙醛。

A.7.1.2 环氧乙烷。

A.7.1.3 二氧六环(纯度≥99%)。

A.7.1.4 氯化镁。

A.7.1.5 无水乙醇。

A.7.1.6 乙醇盐酸滴定液(0.1 mol/L)。缓慢滴加浓硫酸至浓盐酸溶液中,制备干燥的氯化氢气体,将其通入 200 mL 无醛乙醇溶液中,搅拌促使其溶解,称取通入前后乙醇溶液的质量变化,约为 0.73 g 即可。临用前标定。

A.7.1.7 乙醇氢氧化钾滴定液(0.1 mol/L)。

A.7.2 仪器和设备

A.7.2.1 气相色谱仪:配有顶空进样器及氢火焰离子化检测器(FID)。

A.7.2.2 振荡器。

A.7.3 参考色谱条件

A.7.3.1 色谱柱:聚二甲基硅氧烷为固定液的毛细管柱,或其他等效色谱柱。

A.7.3.2 载气:氮气,柱流量为 1.0 mL/min,分流比为 10 : 1。

A.7.3.3 温度:起始温度为 35 ℃,保持 5 min,以 5 ℃/min 的速率升至 180 ℃,再以 30 ℃/min 的速率升至 230 ℃,保持 5 min(可根据具体情况调整)。进样口温度为 150 ℃,检测器温度为 250 ℃。顶空瓶平衡温度为 70 ℃,平衡时间为 45 min。

A.7.4 分析步骤

A.7.4.1 环氧乙烷标准贮备液的制备

量取环氧乙烷 300 μL(相当于 0.25 g 环氧乙烷),置含 50 ml 经过处理的聚乙二醇 400(以 60 ℃, 1.5 kPa~2.5 kPa 下旋转蒸发 6 h,除去挥发性成分)的 100 mL 量瓶中,加入相同溶剂稀释至刻度,摇匀,作为环氧乙烷标准贮备液。称取 1 g(精确至 0.000 1 g)冷的环氧乙烷标准贮备液,置含 40 mL 经过处理的聚乙二醇 400 的 50 mL 量瓶中,加相同溶剂稀释至刻度。准确称取 10 g,置含 30 mL 水的 50 mL 量瓶中,加水稀释至刻度。量取 10 mL,置 50 mL 量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,作为环氧乙烷标准溶液(约 2 μg/mL)。

A.7.4.2 环氧乙烷标准贮备液的标定

取 50%氯化镁的无水乙醇混悬液 10 mL,加入 20 mL 乙醇盐酸滴定液(0.1 mol/L)混匀,放置过夜。取 5 g 环氧乙烷标准贮备液,置上述溶液中,放置 30 min,按照电位滴定法,用乙醇氢氧化钾滴定液(0.1 mol/L)滴定,以电极电位突跃为滴定终点,并将滴定的结果用空白试验校正,每 1 mL 乙醇氢氧化钾滴定液相当于 4.404 mg 的环氧乙烷,计算,即得环氧乙烷标准贮备液的浓度。

A.7.4.3 二氧六环标准溶液制备

称取二氧六环适量,用水制成每 1 mL 中含 0.1 mg 的溶液,作为二氧六环标准溶液(100 μg/mL)。

A.7.4.4 系统适应性试验

量取 0.5 mL 环氧乙烷标准溶液置顶空瓶中,加入新鲜配制的 0.001%乙醛溶液 0.1 mL 及二氧六环标准溶液 0.1 mL,密封,摇匀,作为系统适用性试验溶液。色谱检查结果满足:乙醛峰和环氧乙烷峰之间的分离度不小于 2.0,二氧六环峰高应为基线噪声的 5 倍以上。

A.7.4.5 测定

测试方法:取本品 1.0 g(精确至 0.000 1 g),置顶空瓶中,准确加入超纯水 1.0 mL,密封,摇匀,作为供试品溶液。取本品 1.0 g(精确至 0.000 1 g),置顶空瓶中,准确加入 0.5 mL 环氧乙烷标准溶液及 0.5 mL 二氧六环标准溶液,密封,摇匀,作为对照品溶液。分别取供试品溶液及对照品溶液顶空进样,记录色谱图,按峰面积定量。重复进样至少 3 次,环氧乙烷峰面积的相对标准偏差不得超过 15%,二氧六环峰面积的相对标准偏差不得超过 10%。

A.7.4.6 结果计算

聚乙二醇样品中环氧乙烷和二氧六环的含量(W_i)按式(A.3)计算。

$$W_i = \frac{m_i}{(A_{is}/A_i - 1) \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_i ——所加入的已知含量的待测组分 i 的质量,单位为克(g);

A_{is} ——加入标准溶液后组分 i 的色谱峰面积;

A_i ——供试品中组分 i 的色谱峰面积；
 m ——供试品的质量，单位为克(g)。

A.8 乙二醇和二甘醇总量的测定

A.8.1 平均相对分子质量低于 450 的聚乙二醇样品中的乙二醇和二甘醇总量的测定

A.8.1.1 试剂和材料

A.8.1.1.1 乙二醇(色谱纯)。

A.8.1.1.2 二甘醇(色谱纯)。

A.8.1.2 仪器和设备

A.8.1.2.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器(FID)。

A.8.1.2.2 振荡器。

A.8.1.3 参考色谱条件

A.8.1.3.1 色谱柱：填充不锈钢柱 3 mm×1.5 m 色谱柱由承载 12% 山梨醇的未经处理的硅藻土填充，或其他等效色谱柱。

A.8.1.3.2 载气：氮气或其他适合的惰性气体。

A.8.1.3.3 温度：柱温保持在 160 °C，进样口温度保持在 260 °C，检测器温度保持在 280 °C。

A.8.1.4 分析步骤

A.8.1.4.1 标准溶液制备：取乙二醇与二甘醇各 50 mg，置 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，作为对照溶液。

A.8.1.4.2 供试液制备：取供试品 4.0 g(精确至 0.000 1 g)，置 10 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，作为供试品溶液。

A.8.1.4.3 测定

将 1.0 μL 标准液进样，记录其色谱图，调整操作条件使灵敏度最佳化。测定第一色谱峰(乙二醇)和第二色谱峰(二甘醇)的峰高。将 1.0 μL 供试液进样，在同样操作条件下记录其色谱图，测定第一色谱峰和第二色谱峰的峰高。

A.8.1.4.4 结果计算

聚乙二醇样品中乙二醇和二甘醇的百分含量(W_i)按式(A.4)计算。

$$W_i = \frac{h_i \times C_i \times V}{H_i \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

h_i ——供试液组分 i 的峰高；
 C_i ——标准溶液中组分 i 的浓度，单位为克每毫升(g/mL)；
 V ——供试液定容体积，单位为毫升(mL)；
 H_i ——标准液组分 i 的峰高；
 m ——供试品的质量，单位为克(g)。

A.8.2 平均相对分子质量高于 450 低于 1 000 的聚乙二醇样品中的乙二醇和二甘醇总量的测定

A.8.2.1 试剂和材料

A.8.2.1.1 硝酸:0.25 mol/L。

A.8.2.1.2 硝酸铈铵溶液:将 6.25 g 硝酸铈铵溶于 100 mL 0.25 mol/L 的硝酸溶液,配置后 3 d 内使用。

A.8.2.1.3 乙腈(色谱级)。

A.8.2.1.4 二甘醇(色谱级)。

A.8.2.1.5 二苯醚。

A.8.2.2 仪器和设备

A.8.2.2.1 蒸馏瓶。

A.8.2.2.2 分光光度计。

A.8.2.3 分析步骤

A.8.2.3.1 标准液的制备:将 62.5 mg 二甘醇置于 25 mL 容量瓶中,并用新蒸馏的乙腈和水等体积混合的溶液溶解二甘醇并稀释至刻度,混匀。

A.8.2.3.2 供试液的制备:在 250 mL 蒸馏瓶中,将 50.0 g 聚乙二醇溶于 75 mL 二苯醚。如遇到结晶,可预热溶液使结晶溶解。在 0.133 kPa~0.266 kPa 的压力下缓慢蒸馏,蒸馏液收集到有 1 mL 刻度的 100 mL 接收容器中,直至收集到 25 mL 蒸馏液后蒸馏停止。向蒸馏液中加入 20.0 mL 水,用力振荡,再静置分层,冰浴该混合物使二苯醚凝固并分离固液两相。过滤分离得到的水层,收集滤液。用 5.0 mL 冰水洗涤二苯醚,过滤洗涤液并收集。将滤液和洗涤液混合入一个 25 mL 容量瓶,加水稀释至刻度,摇匀,如有必要,可将溶液加热至室温。在有玻璃塞的 125 mL 锥形瓶中,将该溶液与 25.0 mL 新蒸馏的乙腈混合均匀。

A.8.2.3.3 测定

分别移取 10.0 mL 标准液和供试液到装有 15.0 mL 的硝酸铈铵溶液的 50 mL 烧瓶中,混匀。2 min~5 min 内,使用 1 cm 比色皿,在最大吸收波长 450 nm 处同时测定两种溶液的吸光度,空白对照为含 15.0 mL 的硝酸铈铵溶液和 10.0 mL 新蒸馏的乙腈与水等体积的混和溶液。供试品的吸光度不应超过标准溶液,即乙二醇和二甘醇的总含量不应超过 0.25%。

A.9 灼烧残渣的测定

A.9.1 试剂和材料

硫酸。

A.9.2 测试方法

取供试品 5.0 g(精确至 0.000 1 g),置已灼烧至恒重的坩埚中(坩埚灰化前恒重质量 m_1),缓缓灼烧至完全炭化,放冷;加硫酸 0.5 mL~1 mL 使湿润,低温加热至硫酸蒸气除尽后,在 700 °C~800 °C 灼烧使完全灰化,移置干燥器内,放冷,称量后,再在 700 °C~800 °C 灼烧至恒重(坩埚灰化后恒重质量 m_2),即得。

A.9.3 结果计算

灼烧残渣的质量分数 w 按式(A.5)计算。

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\%$$

.....(A.5)

式中：

- m_2 ——坩埚灰化后的恒重质量,单位为克(g)；
- m_1 ——坩埚灰化前的恒重质量,单位为克(g)；
- m ——供试品的质量,单位为克(g)。
