

《食品接触材料及制品 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量的测定》

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 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量的测定标准，导致 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量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。

上海市质量监督检验技术研究院有限公司于 2025 年 2 月至 3 月期间开展相关调研工作，2025 年 4 月向上海市食品接触材料协会提交项目申请。2025 年 4 月 15 日上海市食品接触材料协会召开 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量测定标准项目的立项论证会，通过专家评审后，根据专家组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修改情况

本标准适用于食品接触材料及制品中 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量的测定。

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、精密度和其他共 11 项内容，附录 A 中提供了 2,6-萘二甲酸二甲酯标准溶液的气相色谱质谱图。

二、国内和国际标准情况

2,6-萘二甲酸二甲酯，英文名称：Dimethyl 2,6-Naphthalenedicarboxylate，化学式 $C_{14}H_{12}O_4$ ，CAS 号：840-65-3。常温下为白色或类白色结晶性粉末或片状晶体。在常压下沸点较高，为 $375.3^{\circ}C$ ，具有轻微的酯类芳香气味，化学性质相对稳定，在常温常压下不易分解。难溶于水，可溶于热的醇类（如甲醇、乙醇），易溶于有机溶剂，如氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、DMF（N,N-二甲基甲酰胺）、THF（四氢呋喃）等。

2,6-萘二甲酸二甲酯是一种重要的有机化工原料中间体，具有广泛的用途，是食品接触材料领域中聚环己烷二亚甲基萘二甲酸酯的合成单体，CAS 号 2146168-28-5，简称 PCN，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。是国家卫生健康委 2025 年 1 号公告《关于甜叶菊多酚等 20 种“三新食品”的公告》批准使用的食品相关产品新品种。

2,6-萘二甲酸二甲酯由于其化学结构中含有萘环等芳香族结构，在一些特定的条件下，可能会发生某些化学反应，生成具有潜在毒性的物质。目前国内、外尚无检测食品接触材料及制品中 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量的测定标准，因此，亟需建立针对食品接触材料中 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量进行测定的检测方法标准。

国家卫生健康委 2025 年 1 号公告新材质聚环己烷二亚甲基萘二甲酸酯（PCN），其中规定了 2,6-萘二甲酸二甲酯的迁移量 $\leq 0.05 \text{ mg/kg}$ 。

由于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、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 方法的研制和实验条件的确定

4.1.1 样品制备的要求

按照 GB 5009.156 及 GB 31604.1 的要求,对样品进行迁移试验,得到食品模拟物试液。

4.1.2 仪器测定条件的选择和优化

4.1.2.1 检测设备的选择

2,6-萘二甲酸二甲酯,英文名称: Dimethyl 2,6-Naphthalenedicarboxylate, 化学式 $C_{14}H_{12}O_4$, CAS 号: 840-65-3。常温下为白色或类白色结晶性粉末或片状晶体。在常压下沸点较高,为 $375.3^{\circ}C$,具有轻微的酯类芳香气味,化学性质相对稳定,在常温常压下不易分解。难溶于水,可溶于热的醇类(如甲醇、乙醇),易溶于有机溶剂,如氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、DMF (N,N-二甲基甲酰胺)、THF (四氢呋喃)等。

目前,国内、外均未制定关于食品接触材料及制品中 2,6-萘二甲酸二甲酯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。本方法使用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定食品接触材料及制品中 2,6-萘二甲酸二甲酯的迁移量,具有普适性高且快速、准确、灵敏度高的特点,可满足相关法规中规定的“ 0.05 mg/kg ”的限量要求,适用于对食品接触材料及制品中 2,6-萘二甲酸二甲酯的检测。

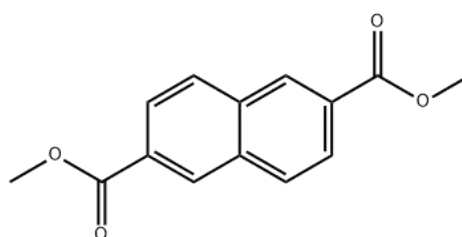


图 1 2,6-萘二甲酸二甲酯结构图

食品接触材料及制品中 2,6-萘二甲酸二甲酯迁移量的测定,需要涉及多种类型的食品模拟物,气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(GC-FID)虽然对目标物有响应,但是对于橄榄油目标物附近有明显干扰。有少量文献报道利用 GC-MS/MS 测定聚萘二甲酸乙二醇酯中 2,6-萘二甲酸二甲酯的检测方法,该方法涉及模拟物范围不全,且普适性较低。气相色谱质谱联用仪能对大多数有机化合物有响应,在企业实验室的普及度较高,在检出限能够满足限值要求的前提下,优先选择使用气相色谱质谱法。综合考虑,本标准考虑采用气相色谱质谱法建立的 2,6-萘二甲酸二甲酯测定方法。

4.1.2.2 前处理方法的选择

2,6-萘二甲酸二甲酯可溶于热的醇类(如甲醇、乙醇),易溶于有机溶剂,如氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、DMF (N,N-二甲基甲酰胺)、THF (四氢呋喃)等。实验室考虑到食品模拟物基质的复杂性,选用 4%乙酸模拟物和 20%乙醇模拟物加标实验,比较了正己烷,乙酸乙酯,二氯甲烷三种提取溶剂效率。

从图 2 和图 3 可以看出,在 4%乙酸模拟物加标提取试验中,正己烷的提取效果较差,乙酸乙酯和二氯甲烷的效果较好,但是在 20%乙醇模拟物加标提取试验中,乙酸乙酯的提取效率明显降低。可能原因是使用乙酸乙酯提取时,会发生混溶现象,尤其在 50%乙醇模拟物溶液中,混溶现象更明显,乳化很严重,因此,乙酸乙酯不适用于 50%乙醇食品模拟物。而采用正己烷和二氯甲烷提取时,五种食品模拟物均不会发生混溶现象。当采用正己烷作为提取溶剂时其提取效率远低于二氯甲烷,这可能是因为 2,6-萘二甲酸二甲酯是一种极性物质,在二氯甲烷中的溶解度更大,因此,最终选用二氯甲烷作为提取溶剂。

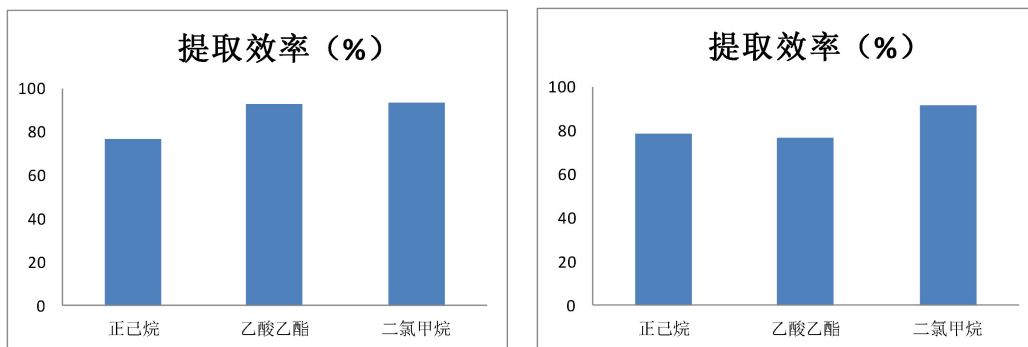


图 2 4%乙酸模拟物中各提取溶剂对应提取效率图 图 3 20%乙醇模拟物中各提取溶剂对应提取效率图

4.1.2.3 仪器测定条件的选择和优化

4.1.2.3.1 气相色谱柱的选择

由于 2,6-萘二甲酸二甲酯在常压下沸点较高, 为 375.3° C, 结构上邻苯二甲酸酯较为相似, 实验室验证了在 DB-5ms 色谱柱上的目标物响应峰型效果好, 目标化合物出峰附近没有干扰干扰, 因此本试验选择 DB-5ms 色谱柱进行测试。

4.1.2.3.2 进样口及离子源温度参数的选择

分别将气相色谱质谱联用仪进样口温度设定为 240°C, 260°C, 280°C, 300°C 时, 2,6-萘二甲酸二甲酯响应强度有所提高, 但温度达到 300°C 后总体峰面积趋于平稳, 因此进样口温度设置为 300°C。考察离子源温度分别为 210°C, 230°C, 250°C, 270°C 时进行试验, 随着离子源温度的升高, 相应逐渐增大, 当离子源温度为 250°C 时, 8 种总体峰面积达到最大, 随后略有下降, 因此将离子源温度设定为 250°C, 见下图 4 和图 5, 最终确定了进样口温度为 300°C, 离子源温度为 250°C。

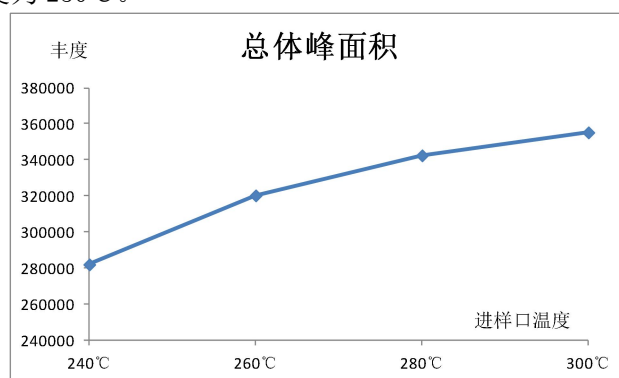


图 4 不同进样口温度对应总体峰面积变化图

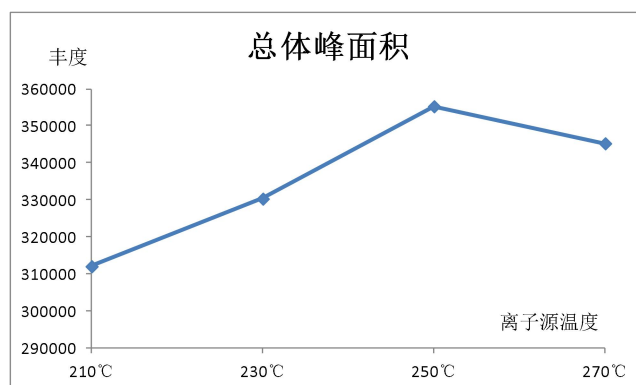


图 5 不同离子源温度对应总体峰面积变化图

4.1.2.3.3 气相色谱最终优化的参考条件

实验室考虑到各种食品模拟物基质的复杂性，不同模拟物中基质峰和杂质干扰物质不一样，实验室分别试验了水、4%（体积分数）乙酸、10%（体积分数）乙醇、20%（体积分数）乙醇、50%（体积分数）乙醇、95%（体积分数）乙醇、橄榄油，考察了不同的升温程序对目标物出峰的影响。

最终选择的气相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷，30 m×250 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30 ℃/min升至300 ℃，保持10 min；
- c) 进样口温度：300 ℃；
- d) 载气：氦气，纯度≥99.999%；
- e) 载气流速：2.0 mL/min；
- f) 进样方式：分流进样；
- g) 分流比：5:1；
- h) 进样量：1 μL。

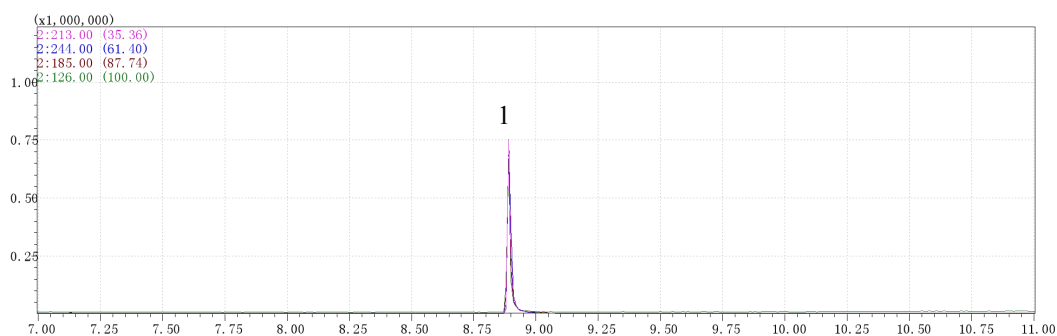
质谱参考条件如下：

- a) 色谱与质谱接口温度：280℃；
- b) 离子源温度：250 ℃；
- c) 电离方式：电子轰击电离源（EI）；
- d) 监测方式：选择离子扫描模式（SIM），选择离子见表1；
- e) 电离能量：70eV；
- f) 溶剂延迟：4min。

表1 2,6-萘二甲酸二甲酯定量和定性选择离子表

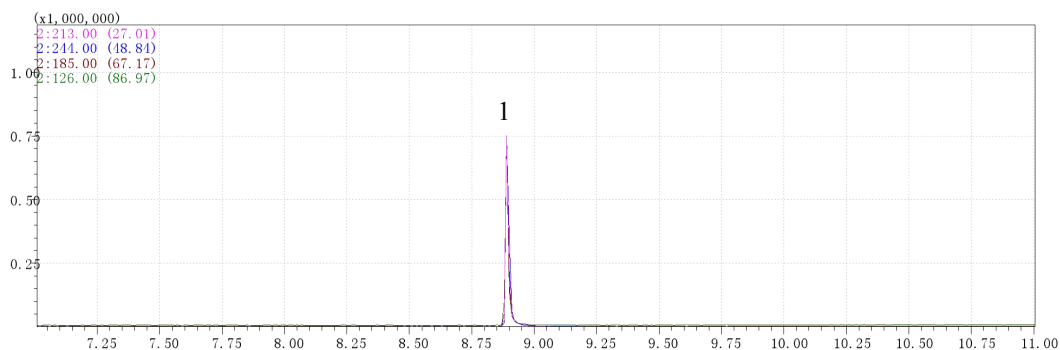
序号	化合物名称	选择离子m/z	参考丰度比
1	2,6-萘二甲酸二甲酯	213*, 244, 185, 126	100:67:41:34

注：*为定量离子



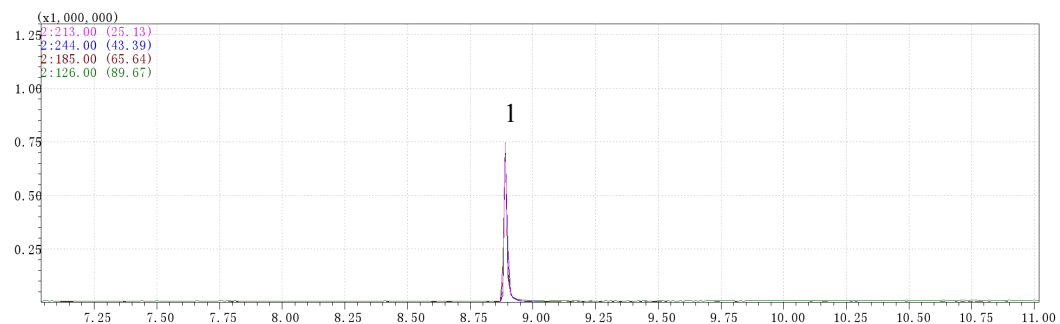
标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图6. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（水基模拟物）



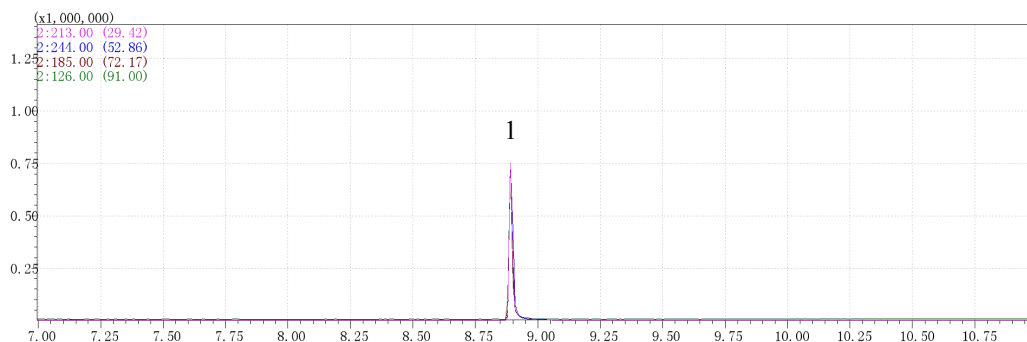
标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 7. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（4%乙酸模拟物）



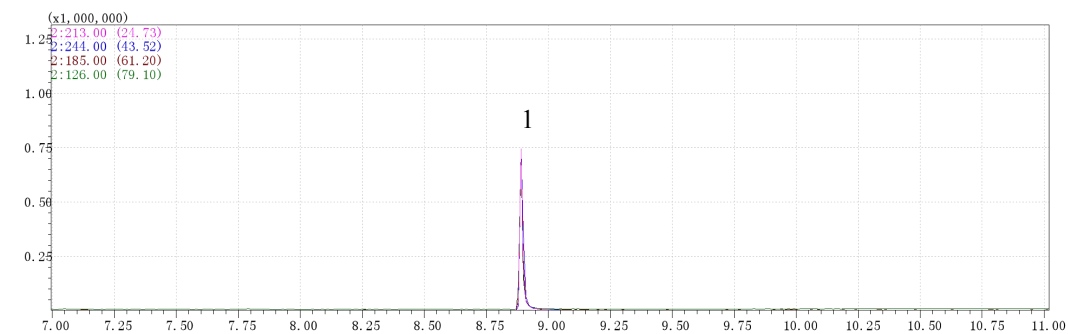
标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 8. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（10%乙醇模拟物）



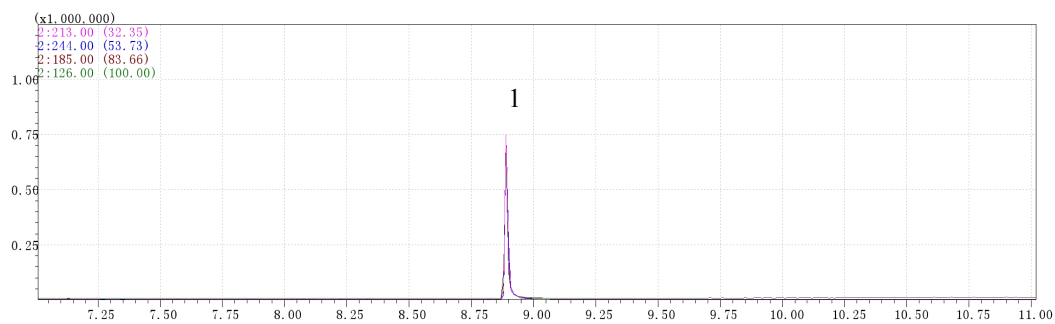
标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 9. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（20%乙醇模拟物）



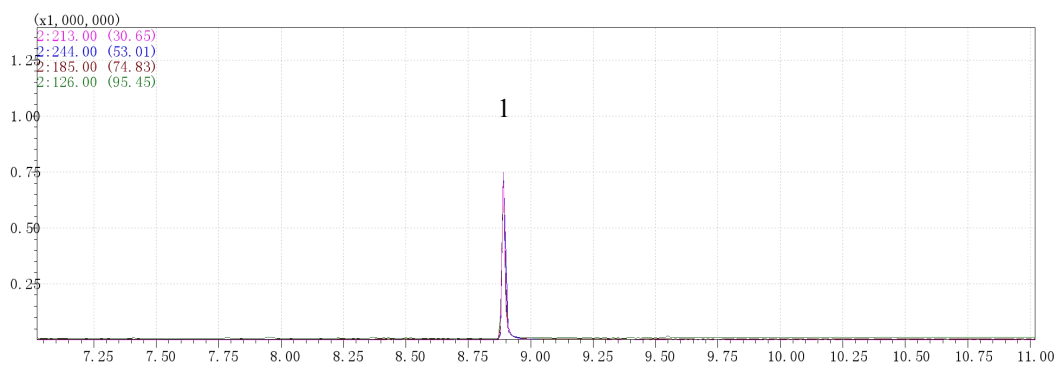
标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 10. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（50%乙醇模拟物）



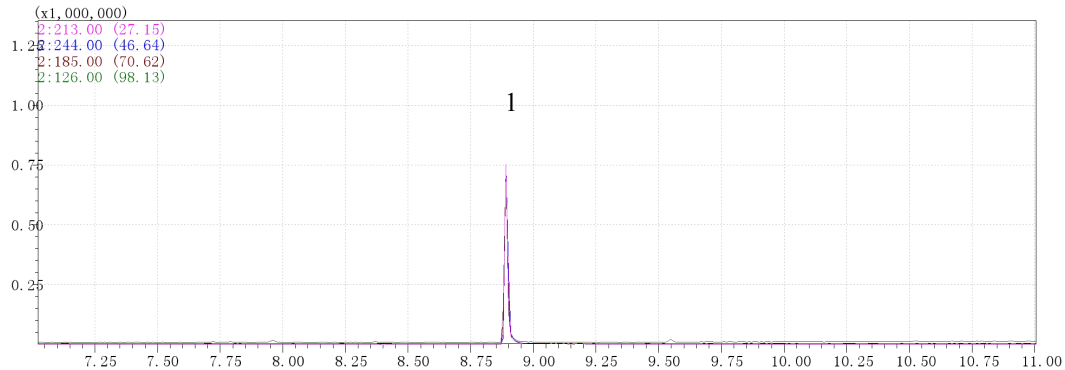
标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 11. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（95%乙醇模拟物）



标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 12. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（橄榄油模拟物）



标引序号说明：2,6-萘二甲酸二甲酯

图 13. 2,6-萘二甲酸二甲酯的气相色谱-质谱总离子流色谱图（异辛烷模拟物）

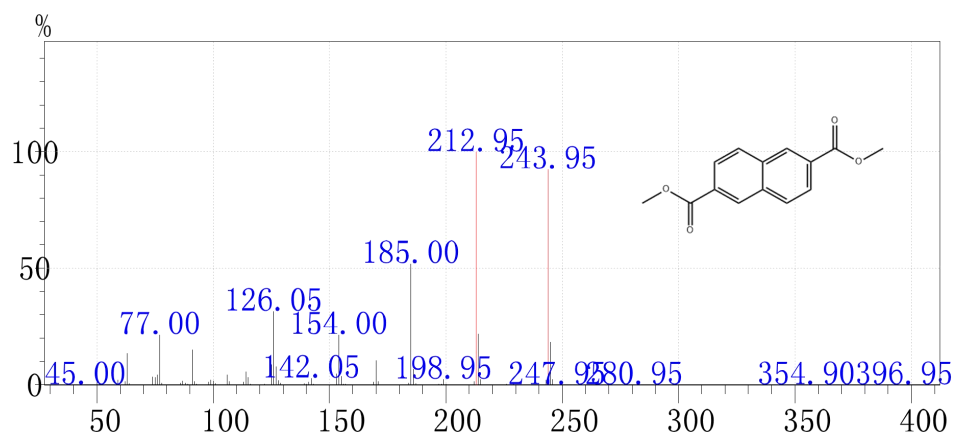


图 14. 2,6-萘二甲酸二甲酯质谱图

4.2. 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。本标准方法线性范围 0.05 mg/L~1.0 mg/L，方法检出限 0.01 mg/kg，定量限 0.02 mg/kg，重复性 RSD<10%，回收率在 80%~110%。