

PC 制品中双酚 A 定量分析方法的研究

董文丽¹, 王伟华², 巩雪¹, 孙智慧¹, 张万峰², 董静¹, 安丽娟¹

(1. 哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028; 2. 哈尔滨市环境监测中心站, 哈尔滨 150076)

摘要: **目的** 研究双酚 A 在水、乙醇(质量分数为 65%, 全文同)、乙酸(4%) 等 3 种食品模拟物中的迁移行为, 探讨温度对双酚 A 迁移行为的影响, 进而建立检测聚碳酸酯(PC) 制品中双酚 A 向食品模拟物迁移溶出的定量分析方法。 **方法** 采用溶剂萃取法提取食品模拟物中的双酚 A, 并用 GC-MS 进行迁移量测定。 **结果** 该方法的工作曲线在 0.05 ~ 200 mg/L 范围内线性关系良好($r=0.9997$), 检出限为 0.02 mg/L, 检测方法灵敏, 精确度较高。双酚 A 在 3 种模拟液中的检出量大小顺序为乙醇(65%) > 水 > 乙酸(4%)。 **结论** 双酚 A 在同一食品介质中的迁移量随温度的升高呈上升趋势, 且向水和酒精类食品的迁移比向酸性食品的迁移显著。

关键词: 气相色谱-质谱联用技术; 聚碳酸酯; 双酚 A; 迁移特性; 食品模拟物

中图分类号: TB487; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)05-0005-04

Quantitative Analysis Method of Bisphenol A in PC Products

DONG Wen-li¹, WANG Wei-hua², GONG Xue¹, SUN Zhi-hui¹,
ZHANG Wan-feng², DONG Jing¹, AN Li-juan¹

(1. Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China;

2. Harbin Environmental Monitoring Center, Harbin 150076, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish quantitative analysis method of bisphenol A migrated from polycarbonate (PC) products to food based on its migration behavior in dissolution media of water, 65% ethanol or 4% acetic acid, as influenced by temperature changes. **Methods** The solvent extraction method was employed to extract bpa migrated into the dissolution medium, and GC-MS was used to determine the migration amount. **Results** The GC-MS method established was sensitive with satisfying precision in the test curve range of 0.05 ~ 200 mg/L ($r=0.9997$) with a detection limit of 0.02 mg/L. The detectable quantity of BPA in the dissolution medium reduced in the order of 65% ethanol, water and 4% acetic acid. **Conclusion** Migration of BPA increased in the same dissolution medium as the temperature increased, and its migration to the dissolution medium of water and ethanol was significantly higher than that of acetic acid.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; polycarbonate; bisphenol A; migration; food simulant

碳酸酯(PC)制品具有质量轻、抗冲击、透明性好、耐热、耐寒等特点,被广泛用于制造婴儿奶瓶、饮水机水桶、水杯、餐盒等食品包装容器^[1]。目前应用最广泛的是双酚 A 型芳香族聚碳酸酯,其制品中残留的双酚 A 单体,以及 PC 在使用过程中降解产生的双

酚 A 会迁移进入食品,对人体健康造成危害。研究表明,双酚 A 能够诱导淋巴细胞的增殖,具有潜在的免疫毒性。双酚 A 还是环境内分泌干扰物,能够影响生殖功能或诱导恶性肿瘤的产生^[2-6]。许多国家已经禁止使用 PC 婴儿奶瓶,但用 PC 制造的其他包装材

收稿日期: 2014-01-05

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(B201319)

作者简介: 董文丽(1965—),女,黑龙江哈尔滨人,硕士,高级工程师,主要研究方向为食品包装材料及安全性评价。

料及容器仍在使用,因此有必要研究 PC 中双酚 A 的迁移特性,掌握其迁移规律,为 PC 食品包装材料及容器的安全使用提供理论参考。目前有关双酚 A 检测方法的研究报道很多,包括高效液相色谱法、液相色谱-质谱联用法^[7-9]、气相色谱-质谱联用法^[10-12]、极谱法^[13]、荧光光谱法等^[14],但对双酚 A 迁移行为的系统研究报道较少。文中采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),对双酚 A 在不同温度条件下向食品模拟物迁移的行为进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂:双酚 A 标准品,纯度为 99.5%,东京化成工业株式会社;市售 PC 水瓶;甲醇,色谱纯,天津市北方天医化学试剂厂;二氯甲烷,色谱纯,天津市福晨化学试剂厂;冰醋酸,色谱纯,天津市天新精细化工开发中心;无水乙醇,分析纯,天津市天新精细化工开发中心。

实验仪器:气相色谱-质谱联用仪,QP2010,日本岛津公司;旋转蒸发仪,RE-5299,上海亚荣生化仪器厂。

1.2 GC-MS 分析条件

GC 分析条件:色谱柱 DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为 He 气,载气流速为 1.2 mL/min,进样口温度为 260 °C,进样量为 0.4 μL。其升温程序:初始温度为 100 °C (保留 6 min),以 20 °C/min 的升温速度升温至 250 °C,保持 10 min。

MS 分析条件:电子能量为 70 eV,离子源温度为 230 °C,连接口温度为 280 °C,溶剂延迟时间为 6 min,测定方式离子扫描,范围为 50~300。

1.3 双酚 A 迁移样品的制备萃取

在温度分别为 20、40、70 °C 条件下,将 100 mL 蒸馏水、100 mL 4% 乙酸、100 mL 65% 乙醇分别置于 PC 瓶中,放置 10、20、30 d,检测时分别从上述液体平行量取 3 份 30 mL 试样,分别倒入分液漏斗。

向试样中加入盐酸调至酸性,加入 20 mL 二氯甲烷,充分振荡,待溶液分层后,将有机层分离,共萃取 3 次。合并萃取液,用无水硫酸钠吸水后在旋转蒸发

仪中浓缩,用氮气吹干,然后用甲醇定容,经 0.45 μm 滤膜过滤后待测。

2 结果与讨论

2.1 双酚 A 的 GC-MS 图

双酚 A 标准样品的质谱图中主要特征离子的质荷比(m/z)为 119, 213, 228, 其中质荷比 213 的离子流最强,将其作为定量离子,将其他 2 个离子流较弱的离子作为定性离子,双酚 A 样品的质谱图见图 1,与标样中特征离子出峰位置一致。色谱峰保留时间为 14.6 min,双酚 A 样品色谱图见图 2。

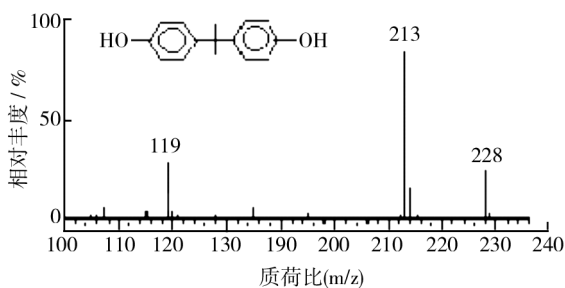


图 1 BPA 样品质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of Bisphenol A sample solution

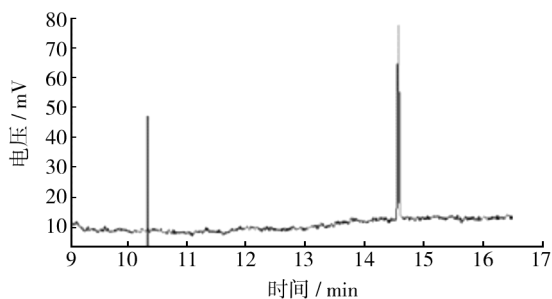


图 2 BPA 样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of Bisphenol A sample solution

2.2 标准曲线

将双酚 A 样品用甲醇配制成标准储备液,检测时用甲醇逐级稀释成系列浓度的标准溶液,进行 GC-MS 测定。以双酚 A 的定量离子色谱峰面积为纵坐标,样品浓度为横坐标进行线性回归,得回归方程为: $y=80\ 129.18x-11\ 620.77$,线性相关系数 $r=0.9997$,工作曲线在 0.05~200 mg/L 范围内线性关系良好,检出限为 0.02 mg/L。

2.3 温度对双酚 A 迁移行为的影响

温度对双酚 A 向蒸馏水迁移行为的影响见图 3, 3 种温度下双酚 A 的迁移量都随时间的延长而增加, 且温度越高迁移量越大。在 20 ℃ 和 40 ℃ 时, 迁移相对较缓慢, 70 ℃ 时, 迁移速率非常快, 超过 15 d 后, 双酚 A 的迁移量急剧增长, 第 30 天时, 双酚 A 的迁移量达到 73.92 mg/L, 为 20 ℃ (0.73 mg/L) 和 40 ℃ (1.13 mg/L) 条件下双酚 A 迁移量的 70 多倍。产生这种现象的原因是 PC 在高温下发生了水解, 并且温度越高水解反应越快, 水解后部分 PC 大分子链断裂为不同长度的小分子, 其中会伴随有双酚 A 产生, 游离到水中, 因此水溶液中检出的双酚 A 并非全部是 PC 中残留的双酚 A 单体, 其中很大一部分为 PC 水解产物^[15]。

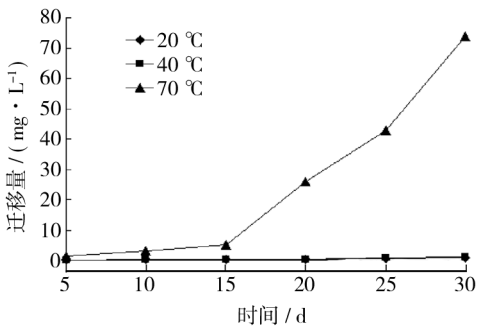


图 3 温度对双酚 A 向蒸馏水迁移的影响

Fig. 3 Influence of temperature on bisphenol A migration to water solution

图 4 显示, 乙醇(65%)溶液中双酚 A 迁移量随温度变化的趋势与水溶液中双酚 A 的迁移量变化趋势基本一致, 温度愈高, 迁移速率愈快。30 d 时, 双酚 A 的迁移量分别为 0.87 (20 ℃), 1.0 (40 ℃), 49.6

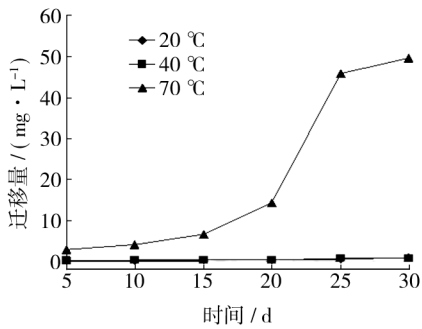


图 4 温度对双酚 A 向乙醇(65%)迁移的影响

Fig. 4 Influence of temperature on bisphenol A migration to 65% ethanol solution

(70 ℃) mg/L。双酚 A 向 2 种模拟液的迁移机理不同, 70 ℃ 高温下乙醇(65%)溶液中双酚 A 的迁移量激增, 可能有 2 个的因素: 高温下 PC 溶胀加剧, 迁移量增加; 乙醇溶液中的水会导致 PC 的高温水解。相对来说, 水解的作用要弱得多, 所以其迁移量要低于相同条件下蒸馏水中双酚 A 的迁移量。

低温下乙酸(4%)中双酚 A 的迁移趋势未发生明显变化, 仍然较缓慢, 见图 5。3 种温度下乙酸(4%)中双酚 A 的最大迁移量分别为 0.65 (20 ℃), 0.71 (40 ℃), 8.47 (70 ℃) mg/L, 与其在另外 2 种模拟液中的最大迁移量相差数倍, 迁移趋势明显减弱, 可见 PC 对弱酸的稳定性相当高。

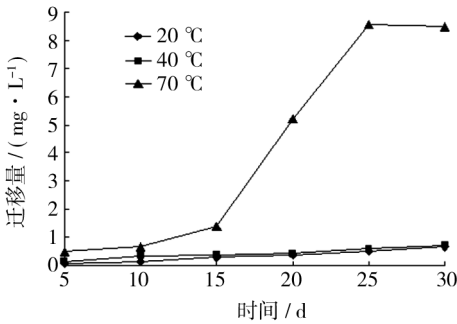


图 5 温度对乙酸(4%)中双酚 A 迁移的影响

Fig. 5 Influence of temperature on bisphenol A migration to 4% acetic acid solution

3 结语

文中建立了检测 PC 制品双酚 A 向食品介质中迁移溶出的 GC-MS 定量分析方法, 该方法操作简便, 快速灵敏, 定量线性范围 0.05 ~ 200 mg/L, 检出限为 0.02 mg/L, 是监测双酚 A 迁移的有效方法。

研究了温度对双酚 A 在不同食品介质中迁移行为的影响, 同一介质中双酚 A 的迁移随温度升高呈上升趋势, 且温度越高, 迁移越显著。不同介质中双酚 A 的迁移情况不同, 就本实验所选用的 3 种介质而言, 检出量大小顺序为乙醇(65%) > 水 > 乙酸(4%)。20 ℃ 条件下, 30 d 时水、乙醇(65%)、乙酸(4%)中双酚 A 的检出量分别为 0.73, 0.87, 0.65 mg/L, 说明双酚 A 向水、酒精类食品的迁移较向酸性食品的迁移显著。据此可以认为, PC 包装容器更适合包装酸性食品或饮料, 若用于包装或盛装水性及酒精类食品时, 则使用温度不宜过高, 且不宜久置, 放置时间超过 15 d 双酚 A 的迁移量会迅速增加。这对 PC 包装容器的

使用具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 徐振发,肖刚. 聚碳酸酯的技术与市场现状及发展趋势[J]. 合成树脂及塑料,2011,28(2):76—80.
XU Zhen-fa, XIAO Gang. Technology and Market Status Quo and Development Trends of Polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2011,28(2):76—80.
- [2] BREDE C, FJELDAL P, SKJEVRAK I, et al. Increased Migration Levels of Bisphenol A from Polycarbonate Baby Bottles after Dishwashing, Boiling and Brushing[J]. Food Additives and Contaminants,2003,20(7):684—689.
- [3] KUBWABO C, KOSARAC I, STEWART B, et al. Migration of Bisphenol A from Plastic Baby Bottles, Baby Bottle Liners and Reusable Polycarbonate Drinking Bottles[J]. Food Additives and Contaminants,2009,26(6):928—937.
- [4] SAMUELSEN M, OLSEN C, HOLME J A, et al. Estrogen-like Properties of Brominated Analogs of Bisphenol A in the MCF-7 Human Breast Cancer Cell Line[J]. Cell Biology and Toxicology,2001,17(3):139—151.
- [5] 金岭,董文丽,孙智慧. 聚碳酸酯中双酚 A 的毒性及迁移规律研究进展[J]. 包装工程,2013,34(9):122—126.
JIN Ling, DONG Wen-li, SUN Zhi-hui. Research Progress of Toxicity and Migration Rule of Bisphenol A in Polycarbonate[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(9): 122—126.
- [6] POIMENOVA A, MARKAKI E, RAHIOTIS C, et al. Corticosterone-regulated Actions in the Rat Brain are Affected by Perinatal Exposure to Low Dose of Bisphenol A[J]. Neuroscience,2010,167(3):741—749.
- [7] 彭青枝,李涛,潘思轶. 食品包装材料聚碳酸酯中双酚 A 残留量的测定[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(4):798—799.
PENG Qing-zhi, LI Tao, PAN Si-yi. Determination of Bisphenol A in Polycarbonate for Food Packing Materials[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2009,19(4):798—799.
- [8] 孙希岚,朱争礼,单营营,等. 高效液相色谱-荧光检测法检测金属食品罐用涂料中的双酚 A 含量[J]. 包装工程,2013,34(13):27—30.
SUN Xi-lan, ZHU Zheng-li, SHAN Ying-ying, et al. Determination of Bisphenol A in Coatings of Metal Food Cans by HPLC Fluorescence Detection Method[J]. Packaging Engineering,2013,34(13):27—30.
- [9] BRAUNRATH R, PODLIPNA D, PADLESACK S, et al. Determination of Bisphenol A in Canned Foods by Immunoaffinity Chromatography, HPLC, and Fluorescence Detection[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(23): 8911—8917.
- [10] IMANAKA M, SASAKI K, NEMOTO S, et al. Determination of Bisphenol A in Foods Using GC-MS[J]. The Food Hygienic Society of Japan,2001,42(2):71—78.
- [11] 卫碧文,缪俊文,于文佳. 气相色谱-质谱法分析食品包装材料中双酚 A[J]. 分析实验室,2009,28(1):107—109.
WEI Bi-wen, MIAO Jun-wen, YU Wen-jia. Determination of Bisphenol A in Food Packings by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2009,28(1):107—109.
- [12] 焦艳娜,丁利,李晖,等. 加速溶剂萃取-GC-MS/MS 法测定食品接触材料中双酚 A、双酚 F 及其衍生物的残留量[J]. 包装工程,2011,32(15):53—57.
JIAO Yan-na, DING Li, LI Hui, et al. Determination of Bisphenol A, Bisphenol F and Their Derivatives Residues in Food Contact Materials by Accelerated Solvent Extraction and GC-MS/MS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15):53—57.
- [13] 张宏,郭大城,孙成均. 示波极谱法测定聚碳酸酯塑料中双酚 A[J]. 理化检验:化学分册,2002,38(8):379—381.
ZHANG Hong, GUO Da-cheng, SUN Cheng-jun. Oscillopolarography Determination of Bisphenol A in Polycarbonate Plastics[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis,2002,38(8):379—381.
- [14] 陈志锋,刘晓华,孙利. 食品接触材料中双酚类物质迁移检测方法研究[J]. 包装工程,2009,30(12):40—43.
CHEN Zhi-feng, LIU Xiao-hua, SUN Li. Determination of Bisphenol A type Contaminants from Food Contacting Materials[J]. Packaging Engineering,2009,30(12):40—43.
- [15] 高伟斌,韩世民,许俊强,等. 热水老化对聚碳酸酯结构和性能的影响[J]. 包装工程,2010,31(11):10—15.
GAO Wei-bin, HAN Shi-min, XU Jun-qiang, et al. Effect of Hotwater Aging on Properties and Structure of Bisphenol A Polycarbonate[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11):10—15.