

HPLC 检测食品接触材料中双酚 A 的含量

杨晓燕, 刘玉莲, 张 伟, 李小侠, 郑建明

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 苏州 215300)

摘要: 建立并验证了利用 HPLC 检测食品接触材料中双酚 A 的含量。样品经 3% (质量分数) 的乙酸溶液 70℃ 浸泡 2h, 过滤浸泡液于 4℃ 避光保存, HPLC 测试。结果显示, 双酚 A 在 0.1008~1008 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度范围内线性相关系数 $r^2 = 0.9999$, 本方法平均回收率为 85.78%~98.12%, 相对标准偏差 RSD 为 0.97%~1.61%, 该方法检测限 (S/N=3) 为 0.038ng/kg。本方法对于食品接触材料中双酚 A 的含量检测结果准确, 操作方便, 快捷, 满足企业对该项指标的控制要求。

关键词: 高效液相色谱法; 食品接触材料; 双酚 A

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2011)04-0047-03

Determination of Bisphenol A in Materials Contacted Food by High Performance Liquid Chromatography

YANG Xiao-yan, LIU Yu-lian, ZHANG Wei, LI Xiao-xia, ZHENG Jian-ming

(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Suzhou 215300, China)

Abstract To establish and test a method of HPLC for determination of bisphenol A in materials contacted food. Samples were soaked in 3% (mass fraction) acetic acid at 70°C for 2 hours. Filter soaking solution, under 4°C and hide from light, was detected by HPLC. The linear range for bisphenol A was 0.1008~1008 $\mu\text{g}/\text{mL}$, $r^2 = 0.9999$, this method average recoveries of bisphenol A was 85.78%~98.12%, RSD% was 0.97%~1.61%, and the method's detect limit (S/N=3) was 0.038ng/kg. The method for detected bisphenol A in materials contacted food was accurate, sensitive and rapid.

Key words bisphenol A; HPLC; material contacted food

双酚 A, 也称 BPA, 用来生产防碎塑料, 工业上又叫作聚碳酸酯。BPA 无处不在, 从矿泉水瓶、医疗器械到食品包装, 都有它的身影。它是世界上使用最广泛的工业化合物之一, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、饱和及聚酯树脂等多种高分子材料。也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品。同时在塑料制品的制造过程中, 添加双酚 A 可以使其具有无色透明、耐用、轻巧和突出的防冲击性等特性, 尤其能防止酸性蔬菜和水果从内部侵蚀金属容器, 因此也广泛用于罐头食品和饮料的包装、奶瓶、水瓶、牙齿填充物所用的密封胶、眼镜片以及其他数百种日用品的制造过程中, 每年, 全世界将近生产 2700 万吨含有 BPA 的塑料。可知双酚 A 在生活中应用广泛, 成为人们经常能接触到的

物质。因此, 其安全性问题成为了公众关注的焦点。

随着关于双酚 A 的各项研究结果和不良事件的发生, 如“含双酚 A 的婴儿奶瓶”事件, 许多国家都对这种化学物质的生产和使用进行了整顿。比如, 美国已经率先禁止婴儿奶瓶等食品和饮料容器中使用化学物质双酚 A; 加拿大政府去年就明令禁止进口和销售含双酚 A 成分的聚碳酸酯塑料婴儿奶瓶; 今年早期, 法国参议院就开始制定双酚 A 禁止政策。可知双酚 A 已深受全世界的重视, 欧美各国对含双酚 A 产品也相应地作出了法令规定, 为提高我国进出口产品的质量, 对双酚 A 的检测将不可避免。

国内对双酚 A 检测方法有高效液相色谱紫外检测器法^[1-3]、高效液相色谱荧光检测器法^[4]、高效液相色谱二级阵列管检测器法^[5]、高效液相色谱-

收稿日期: 2011-03-07

作者简介: 杨晓燕 (1982-), 女, 重庆垫江人, 主要研究方向: 液相色谱在多行业中的应用。

串联质谱法^[6]。有关资料表明:食品接触材料中双酚 A 含量的检测被忽视,无明确的检测方案,本研究建立了测定食品接触材料中双酚 A 含量的高效液相色谱法,明确的检测方案控制食品接触材料中双酚 A 的含量。

1 实验部分

1.1 试剂

甲醇,色谱纯(美国 TEDIA 试剂公司);
乙酸、无水乙醇,均为分析纯;
水,超纯水(符合实验室一级用水);
双酚 A 标准物质,纯度 > 99.0% (美国 Accustandard 公司)。

1.2 仪器与设备

LC310 高效液相色谱仪(江苏天瑞仪器股份有限公司),
DAD 二极管阵列检测器(德国诺尔有限公司),
电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司),

超声波清洗器(张家港市神科超声电子有限公司),

超纯水机(南京易普易达科学发展有限公司),
恒温水浴锅(金坛市杰瑞尔电器有限公司)。

1.3 分析条件

色谱柱:XB-C18 色谱柱(4.6mm × 250mm, 5μm),上海月旭(材料)有限公司;
流动相:V(甲醇) + V(水) = 75 + 25;
流速:0.7mL/min,
柱温:30℃,
检测波长:224nm,
进样量:10μL。

1.4 标准溶液的配制

双酚 A 标准储备液:称取适量的双酚 A 标准物质,用甲醇稀释,配制成浓度为 1000μg/mL 的双酚 A 储备液。

双酚 A 标准供试液:使用时用 3% 乙酸溶液稀释成浓度为 1.0μg/mL 的溶液,色谱图如图 1 所示。

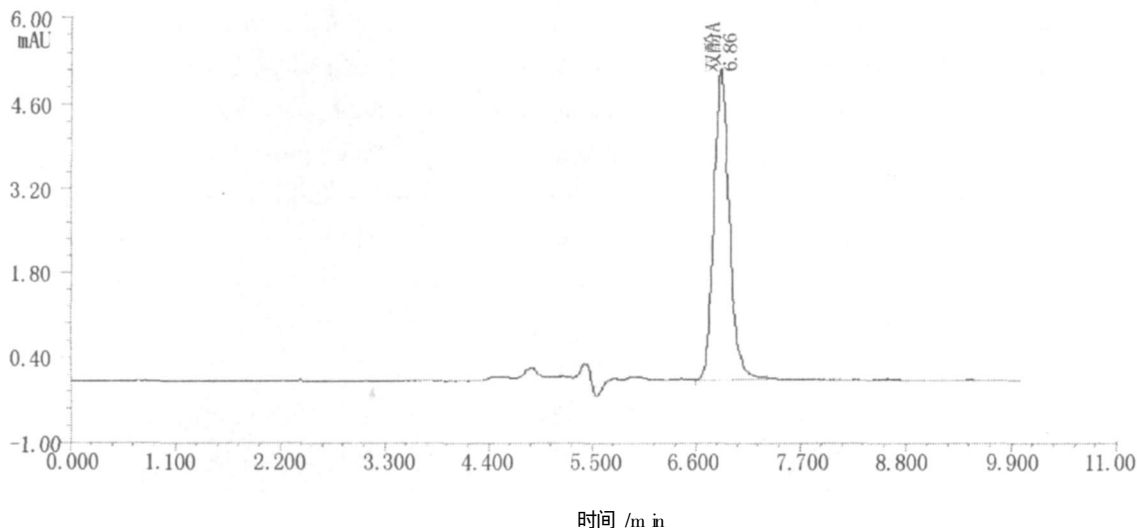


图 1 双酚 A 标液液相色谱图

Fig 1 Chromatograms of standard solutions for BPA

1.5 样品前处理

准确量取 15.00cm × 15.00cm 的奶粉罐样品, 然后将其剪成 5mm × 5mm 的小碎片, 置于 150mL 的平底烧瓶中, 加入 25mL 的 3% (质量分数) 乙酸溶液, 在 70℃ 水浴下浸泡 2h 过滤, 4℃ 避光保存, 上机测试。

(备注: 根据 SN/T 2280-2009 食品接触材料塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物

特定迁移试验和含量测定方法已经食品模拟物暴露条件选择的指南中相关规定, 结合本次实验的样品, 此处选择食品模拟物 B, 即质量分数为 3% 的乙酸溶液作为浸泡液, 浸泡条件为 70℃, 2h)

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化选择

2.1.1 流动相比例的选择

由上述参考文献可初步将流动相定为甲醇与超

纯水,从实验结果可知:当只针对标准物质测试时,使用纯甲醇做流动相对双酚 A 的响应效果最好,在检测样品含量时,可发现,以纯甲醇作为流动相将会产生大量的溶剂峰,影响到样品检测结果,因此适当地添加一定比例的水,降低流动相的洗脱能力,以避开溶剂峰的影响。由于 3% 的乙酸溶剂峰较大,因此将 V(甲醇):V(水) = 75:25 的流动相作为最佳流动相,其中根据不同样品的性质也可灵活利用色谱条件。

2.1.2 波长的选择

经过二级阵列管检测器全波段扫描可知:双酚 A 在 200nm 至 400nm 波长范围内有三个最大吸收峰,分别为 200nm、224nm、280nm,由于考虑到流动相的影响,200nm 在流动相甲醇的截至波长(210nm)内因此不予考虑,而双酚 A 在 224nm 处的响应度比在 280nm 处的响应度高,因此将最佳波长选定为 224nm。双酚 A 在不同波长下的响应谱图如图 2 所示。

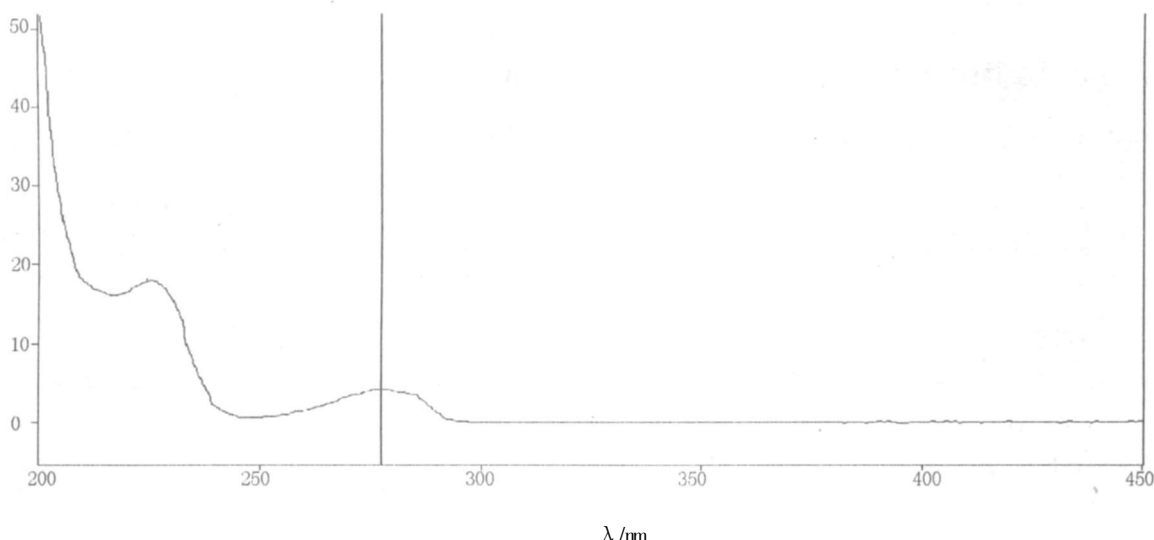


图 2 双酚 A 紫外吸收光谱图

Fig 2 UV absorption spectra for BPA

2.2 阴性和系统适用性实验

不加入样品,加入试剂,按样品处理方法进行测定,在组分相应保留时间处没有吸收;适当地更改色谱条件中的流速、流动相比比例、色谱柱品牌检测,均能符合相应的参数条件;其中取标样 10 μ L 进样检测,双酚 A 的理论板数大于 7000。

2.3 精密度和重现性实验

取双酚 A 标准供试液,连续进样 6 针,每次 10 μ L,进行测定,考察该组分精密度和重现性的相对标准偏差,精密度的相对标准偏差为 0.49%,重现性的相对标准偏差为 0.095%。

2.4 线性关系和检测限

在本方法确定的色谱条件下,双酚 A 浓度为 0.1008~1008.2 μ g/mL 范围内,线性关系良好,其峰面积-浓度的线性方程为: $y = 10.537x + 14.293$, 相关系数 $R^2 = 0.9999$ 在 $S/N = 3$ 的条件下,本方

法最低检测限为 0.038ng/kg

2.5 回收率实验

采用在实际样品中加入不同添加水平的双酚 A 标准溶液的方式进行回收率实验,按前处理方法处理后分析,采用外标法定量,每个添加水平单独测 3 次,实验结果表明,其平均回收率为 85.78%~98.12%,RSD 为 0.97%~1.63%。

2.6 实际样品的测试

采用此方法对部分食品接触材料中双酚 A 含量的检测结果如表 1 所示。

表 1 样品检测结果

| Table 1 | Sample test results | | | mg/kg |
|----------|---------------------|--------|--------|-------|
| | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | |
| 双酚 A 的含量 | 1.1066 | 3.0559 | 2.8587 | |

(下转第 52 页)

的存在,由此也证实了单核/双壳结构 CdSe/CdS/ZnS纳米晶的形成。张庆彬等^[11]对一锅合成的 CdSe/ZnSe核-壳量子点进行了 X 射线光电子能谱分析,通过计算 Cd 3d和 Zn 2p的峰面积,确定 Cd:Zn = 1:1.9。

3 结 语

X 射线分析技术在量子点纳米材料研究领域发挥着越来越重要的作用。X 射线衍射技术已经成为人们研究晶体材料最方便、最重要的手段,X 射线能谱技术也是分析量子点材料表面元素组成不可缺少的手段之一。随着技术手段的不断创新和设备的不断完善升级,X 射线分析技术在量子点纳米材料分析领域必将拥有更广阔的应用前景。

参 考 文 献

[1] 邹明强,杨蕊,李锦丰,等.量子点的光学特征及其在生命科学中的应用[J].分析测试学报,2005,24(6): 133-137.
[2] 张渝阳,高鹏,赵坤,等. CdTe量子点标记的 DNA 电化学传感器的研究[J].分析测试学报,2009,28(5): 515-518
[3] 陈启凡,杨冬芝,王文星,等. CdTe量子点对胰凝乳蛋白酶的荧光标记[J].分析测试学报,2008,27(2): 188-191
[4] 田志宏,张秀华,田志广,等. X 射线衍射技术在材料分析中的应用[J].工程与实验,2009,49(3): 40-42
[5] 杨芳芳,于俊生,谢颖,等.水溶性的 CdSe/CdS/ZnS 量子

点的合成及表征[J].无机化学学报,2008,24(7): 1142-1147

[6] 郁美娟,刘维学,王德,等. 巯基乙酸稳定的 CdSe/ZnS核壳结构量子点的制备与表征[J].硅酸盐学报,2007,35(7): 822-827.
[7] LI J, WANG Y, GUO W Z et al. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 12567-12575.
[8] 单云,王恒辉,游慧,等. 硅壳包裹核/壳型 CdSe/CdS纳米晶的制备与性能研究[J].化工时刊,2007,21(11): 20-24
[9] 林成芳.水溶性 CdSe/CdS核壳纳米晶的合成表征与牛血清白蛋白的相互作用[D].福州:福建师范大学,2007
[10] 唐爱伟,滕枫,高银浩,等.单核/双壳结构 CdSe/CdS/ZnS纳米晶的合成与发光性质[J].发光学报,2006,27(2): 234-238
[11] 张庆彬,曾庆辉,郑金桔,等. CdSe/ZnSe/ZnS多壳层结构量子点的制备与表征[J].发光学报,2009,30(6): 842-846

(本文文献格式:杨卫海,张吉,夏明星,等. X 射线分析技术及其在量子点材料分析中的应用[J].山东化工,2011,40(4): 50-52)

(上接第 49页)

3 结 论

本论文主要阐明对食品接触材料中双酚 A 含量的检测方法,综上所述,通过对部分食品接触材料中双酚 A 含量的检测及回收率的测试,可知该方法前处理简单、方便快捷、回收率高、检测限低、精密度好,且试剂用量少,避免了大量化学试剂的使用,减少了环境污染,是检测食品接触材料中双酚 A 含量的高效方案。

参 考 文 献

[1] 肖晶,邵兵,吴永宁,等.用高压液相色谱法检测罐装食品中类雌激素双酚 A 和烷基酚[J].中华预防医学杂志,2007,41(6): 449-451
[2] 中华人民共和国山东出入境检验检疫局. SN/T 2282-2009食品接触材料食品模拟物中双酚 A 的测定 高效液相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.

[3] 梁志坚,刘艳和,刘贵明,等.塑料制品中双酚 A 高效液相色谱测定[J].中国公共卫生,2005(9): 1146-1147.
[4] 全国进口食品安全检测标准化技术委员会. GB/T 23296.16-2009食品接触材料高分子材料食品模拟物中 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)的测定 高效液相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
[5] 王克利,李明元.固相萃取 HPLC-PDA 测定罐装食品中双酚 A[J].口岸卫生控制,2001(4): 43
[6] 林少彬,张森,廖岩,等.液相色谱-串联质谱法快速鉴定输配水材料中双酚 A[J].卫生研究,2008(1): 85-87

(本文文献格式:杨晓燕,刘玉莲,张伟,等. HPLC 检测食品接触材料中双酚 A 的含量[J].山东化工,2011,40(4): 47-49,52)