

食品容器中双酚A的一种现场检测方法

罗敏¹, 张吉坪¹, 李晨曦¹, 周冕^{1,2}

(1. 重庆理工大学, 重庆 400054; 2. 重庆市模具工程技术研究中心, 重庆 400054)

摘要: **目的** 鉴于实验室仪器分析方法不适合现场快速检测食品容器中的双酚A, 建立薄层色谱(TLC)方法对样品中双酚A进行定性检测。 **方法** 以PC材质桶装水水桶作为样品, 甲醇为提取溶剂, 石油醚/乙酸乙酯/乙腈体系(体积比为7:3:0.5)为展开剂, 碘蒸汽显色, 检测出食品容器中的双酚A, 并通过红外光谱验证测定结果。 **结果** 采用TLC法能有效地分离检测食品容器中的双酚A。 **结论** TLC法操作简便、灵敏度高、重现性好, 适用于食品容器中双酚A的现场快速检测。

关键词: 双酚A; 食品容器; 薄层色谱; 检测

中图分类号: TS207 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)15-0011-04

A Portable Method for Rapid Determination of Bisphenol A in Food Containers

LUO Min¹, ZHANG Ji-ping¹, LI Chen-xi¹, ZHOU Mian^{1,2}

(1. Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing Mold Engineering Research Center, Chongqing 400054, China)

ABSTRACT: Objective To set up a thin layer chromatography (TLC) assay for qualitative determination of bisphenol A in food containers as a field rapid determination method to overcome the disadvantages of laboratory instrumental analysis.

Methods Bisphenol A was determined by extracting from polycarbonate (PC) water bottle with methanol, eluting with petroleum ether/ethyl acetate/acetonitrile (volume ratio 7:3:0.5) and developing color with iodine steam on TLC plate. And the determination results were further verified by infrared spectroscopy. **Results** Bisphenol A in food containers was effectively detected by TLC. **Conclusion** This method is convenient, sensitive and highly reproducible, and is therefore suitable for rapid field determination of bisphenol A in food containers.

KEY WORDS: bisphenol A; food container; thin layer chromatography; detection

双酚A也称BPA(Bisphenol A),被认为与心血管、肠道、免疫系统等疾病有密切关系^[1]。食品容器中的双酚A游离到食品中,会造成食源性污染,是双酚A进入人体的一个主要途径,因而对食品容器中双酚A的检测技术进行研究至关重要^[2-4]。

目前,双酚A的分析方法^[5-7]主要有高效液相色谱法(HPLC)^[8]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[9-10]、极谱法、

荧光分光光度法、电化学分析法^[11]、分子印迹法及拉曼光谱法等。这些分析方法的共同缺点是将待测物从样品中分离提取并去除共存杂质干扰的前期处理过程十分复杂,对实验室和仪器化程度要求高,分析成本昂贵,不利于推广使用,尤其难以适应大量样本和现场检测的要求。由于食品安全危机具有事件突发性和任务紧迫性等特点,因此实验室常规检测方法不

收稿日期: 2014-05-14

基金项目: 重庆理工大学拔尖创新人才培养项目(BC201204)

作者简介: 罗敏(1992—),女,广西人,重庆理工大学本科生,主攻产品质量检测与功能高分子材料制备。

通讯作者: 周冕(1973—),男,重庆人,重庆理工大学副教授,主要研究方向为产品质量检测与功能高分子材料制备。

能满足实际需求。为此,设想建立一种快速、操作简便、成本低廉的方法——薄层色谱法(Thin Layer Chromatography, TLC)^[12-14],以满足双酚A现场快速检测要求。

双酚A主要用于制备环氧树脂(EP,约占65%)和聚碳酸酯(PC,约占35%),这些材料广泛用于金属涂层的食品罐头内包装、饮料容器、餐具等的生产,尤以金属罐容器的内涂层与PC材质的容器最为普遍^[15]。其中,日常生活中用到的桶装水水桶绝大多数为PC材质,使用时PC会发生缓慢水解并游离出双酚A。由此,选择桶装水水桶作为实验样品,利用薄层色谱-红外光谱法(TLC-IR)对样品进行检测分析,建立一种超声萃取-薄层色谱法来快速检测食品容器中的双酚A。

1 实验

1.1 仪器与试剂

1) 仪器:SB-100D超声清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;DZG-6020真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;Nicolet Is10傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;层析柱;小型真空泵。

2) 试剂:硅胶GF254、石油醚、乙酸乙酯、乙腈、碘,分析纯,成都科龙化工试剂厂;双酚A,色谱级,阿法埃莎(中国)化学有限公司。

3) 样品:桶装水水桶,容积为18.9 L,四川成都某品牌。

1.2 样品处理与净化

参考文献[16],选择甲醇作为提取溶剂。取部分桶装水水桶外壳破碎成粉末,并称取样品5.0 g,置入样品瓶中,加入甲醇至浸没样品粉末,于室温下超声波萃取2 h,经过滤后得到溶液,蒸干,并添加少量丙酮配成溶液,标记为Ⅰ号待测样品。取一定量的待测样品,加入少量的双酚A标准品制成溶液,标记为Ⅱ号加标样品。精确称取双酚A标准品0.025 g,用丙酮溶解并定容至250 mL,标记为Ⅲ号标准样品。

在1.5 cm × 30 cm的层析柱中装入硅胶,将待测样品滴入层析柱中,用洗脱剂石油醚/乙酸乙酯/乙腈(体积比为7:3:0.5)洗脱,收集洗脱液,浓缩定容至1

mL,供薄层色谱和红外光谱测定。

1.3 薄层色谱分析

将硅胶GF254制成薄层色谱板,于105℃下活化0.5 h。用毛细管吸取待测样品、加标样品和标准样品点样于板上。用展开剂进行展开,展开完毕后置于通风橱内风干,然后以碘蒸汽显色。观察记录斑点的比移值(Rf值),并对其拍照。

1.4 红外光谱分析

将1.2节中分离的样品,经过TLC检测,得到与杂质分离开来的样品双酚A,烘干备用。精确称取样品与一定量的KBr研磨均匀,压片测定。光谱范围为4000~500 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描40次,扫描信号通过Thermo Scientific OMNIC处理分析。

2 结果与讨论

2.1 展开体系确定

展开剂体系^[17]一般为二元以上的流动相体系,采用极性-非极性组合,以便于调节展开剂极性。综合考虑各目标物质的溶解度参数和极性,通过实验对常用展开剂体系进行筛选,最终采用的基础展开剂体系为石油醚/乙酸乙酯体系。实验采用体积比为1:9~9:1的石油醚/乙酸乙酯体系来检测双酚A,不同体积比的石油醚/乙酸乙酯体系对双酚A展开的Rf值见表1。当石油醚/乙酸乙酯体系的体积比为4:6~7:3时,其Rf值的大小较为合适(一般取Rf值为0.2~0.8之间)。

表1 不同体积比的石油醚/乙酸乙酯体系对双酚A展开的Rf值

Tab.1 Rf values of bisphenol A in different volume ratios of petroleum ether-ethyl acetate

体积比(V _{石油醚} :V _{乙酸})	Rf值	体积比(V _{石油醚} :V _{乙酸})	Rf值
1:9	0.763	6:4	0.450
2:8	0.862	7:3	0.327
3:7	0.875	8:2	0.144
4:6	0.716	9:1	0.037
5:5	0.598		

尽管采用石油醚/乙酸乙酯体系对待测样品有分离的迹象,但效果不佳。为了调节Rf值至合适范围及避免拖尾情况,并使样品能达到更好的分离效果,

实验在基础展开剂中添加少量的乙腈,作为调节剂。比较展开剂的展开效果(见表2),发现三元体系石油醚/乙酸乙酯/乙腈体系的体积比为7:3:0.5时展开效果最好。

表2 不同展开剂的展开效果
Tab.2 Effect of different developing agents

展开剂体积比	展开效果
$V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=7:3$	分离效果不好,拖尾
$V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{乙腈}}=7:3:0.5$	分离效果较好,无拖尾
$V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{乙腈}}=7:3:1$	双酚A与杂质未能分离开

2.2 薄层色谱分析

运用TLC建立双酚A的分离方法,展开体系为 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{乙腈}}=7:3:0.5$,以碘蒸汽作为显色剂,点样量约为5 μL,展开时间约为5 min,可将双酚A和其他杂质组分分开,样品的TLC分离结果见图1a。其中,Ⅲ号标准样品的斑点为双酚A,Rf值为0.233;Ⅰ号待测样品在薄层色谱板上出现5个较为明显的斑点,标号1表示待测样品中的双酚A斑点,Rf值为0.216;标号2,3,4,5表示样品中的4种杂质,其Rf值分别为0.358,0.442,0.533和0.625,且杂质的斑点与双酚A的斑点能明显分开。重复进行4次超声萃取-TLC实验,得到相同的分离效果。结果表明,在该条件下TLC可以有效分离样品中各个组分,无杂质干扰双酚A的检测。

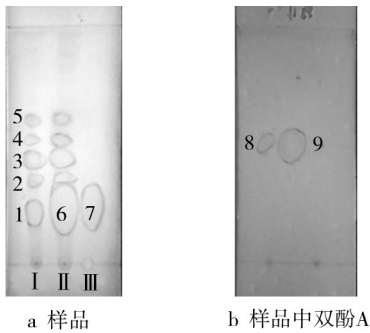


图1 样品及样品中双酚A的薄层色谱图
Fig.1 Thin layer chromatogram of the sample and bisphenol A in the parified sample

Ⅰ号待测样品中双酚A的Rf值与Ⅲ号标准样品中的Rf值存在较小的偏差,分析原因可能是待测样品中杂质组分对双酚A的展开产生了干扰。为此,通过加标样品进行确认,比较图1中Ⅰ号待测样品和Ⅱ号

加标样品中标号1、6的样品斑点Rf值,结果表明,未加标的样品斑点与加标后的样品斑点Rf值一致,因此,可认为标号1、6的斑点均为双酚A。

2.3 红外光谱分析

样品经柱层析分离后,检测分离样品的薄层色谱图见图1b。其中,标号9表示标准品双酚A的斑点,标号8表示样品的斑点,样品的斑点有且仅有1个斑点,并与标准品双酚A的斑点在同一Rf值的位置上,可认为样品是纯净的双酚A,即经柱层析分离后可得到纯净的双酚A。至此,实验室证明了TLC可对桶装水水桶中的双酚A进行快速检测,此结果可作为现场快速检测的依据。

采用红外光谱法进一步证明待测样品中含有双酚A(图1a中标号1的斑点,图1b中标号9的斑点)。双酚A的红外光谱谱图见图2。其中,A为标准品双酚A,B为经过柱层析分离后得到的样品中所含双酚A。在3368 cm⁻¹处出现O-H伸缩振动吸收峰,在2965 cm⁻¹处出现C-H伸缩振动吸收峰,在1612,1510,1446 cm⁻¹处出现苯环伸缩振动吸收峰,表明该化合物为双酚A。根据A、B谱图的比对结果,可以认为B谱图所反映的化合物为双酚A,即证明样品中含有双酚A。至此,TLC快速检测双酚A的可靠性得到了证明。

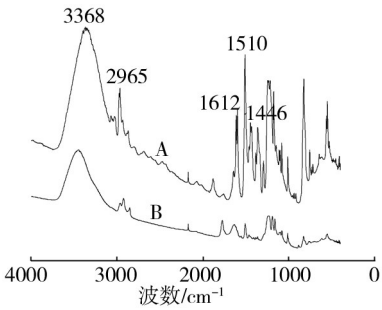


图2 样品中双酚A的红外光谱图
Fig.2 Infrared spectra of bisphenol A in the sample

3 结语

采用超声萃取-TLC测定食品包装材料中的双酚A,确定最佳展开体系为石油醚/乙酸乙酯/乙腈体系(体积比为7:3:0.5),可快速检测出桶装水水桶的双酚A,并且杂质无干扰,可用于实际样品的检测,重现性

较好,可用作筛查食品容器中是否存在双酚A的应急监测手段。

参考文献:

- [1] LUDOVIC L C, LYDIE I D M, PHILIPPE B, et al. Bisphenol a Disrupts the Intestinal Lipid Metabolism[J]. Toxicology Letters, 2012, 211: 210.
- [2] HUANG H, WEN J T, WANG C C, et al. Bisphenol a Induces Corticotropin-Releasing Hormone Expression in the Placental Cells JEG-3[J]. Reproductive Toxicology, 2012, 34(3): 317—322.
- [3] KYOKO I, TAKESHI Y, SHINJI F, et al. An Endocrine-Disrupting Chemical, and Brain Development[J]. Neuropathology, 2012, 32(4): 447—457.
- [4] NEHA P S, RAMTEJ J V, MRUGESH H T. Testing the Efficacy of Quercetin in Mitigating Bisphenol A Toxicity in Liver and Kidney of Mice[J]. Toxicology and Industrial Health, 2012(5): 1—17.
- [5] 罗辉甲, 曹国荣, 许文才. 食品包装材料中双酚A检测与分析方法的研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(17): 47—50.
- LUO Hui-jia, CAO Guo-rong, XU Wen-cai. Research Progress in Detection and Analysis Method for Bisphenol A in Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 47—50.
- [6] 蒋小良, 黄承斌, 麦彩焕, 等. 食品包装材料中双酚A检测方法的研究进展[J]. 包装与食品机械, 2012, 30(3): 55—59.
- JIANG Xiao-liang, HUANG Cheng-bin, MAI Cai-huan, et al. Research Progress in Detection Method for Bisphenol A in Food Packaging Materials[J]. Packaging and Food Machinery, 2012, 30(3): 55—59.
- [7] 田权, 王静, 刘英丽, 等. 食品及包装材料中双酚A的检测方法[J]. 中国食品学报, 2013, 13(3): 156—162.
- TIAN Quan, WANG Jing, LIU Ying-li, et al. Determination Method of Bisphenol A in Food and Packaging Materials[J]. Journal of Chinese Institute Of Food Science and Technology, 2013, 13(3): 156—162.
- [8] 李丽莎, 杨湘霞, 汪莉. 高效液相色谱法检测桶装饮用水中的双酚A[J]. 实用预防医学, 2006, 13(2): 429—430.
- LI Li-sha, YANG Xiang-xia, WANG Li. Determination of the Bisphenol A in Bottled Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [J]. Practical Preventive Medicine, 2006, 13(2): 429—430.
- [9] 卫碧文, 缪俊文, 宇文佳. 气相色谱—质谱法分析食品包装材料中双酚A[J]. 分析试验室, 2009, 28(1): 107—109.
- WEI Bi-wen, MIU 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.
- [10] 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—56.
- 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—56.
- [11] 王玉春, 刘赵荣, 弓巧娟. 电化学分析法对食品包装材料中双酚A的检测[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 303—306.
- WANG Yu-chun, LIU Zhao-rong, GONG Qiao-juan. Electrochemical Determination of Bisphenol A in Food Packaging Materials[J]. Food Science, 2010, 31(20): 303—306.
- [12] PANNEERSELVAM K, CHIGEN T, SEUNG H Y, et al. An Improved Method to Resolve Plant Saponins and Sugars by TLC[J]. Chromatographia, 2012, 75(23/24): 1445—1449.
- [13] STAREK M, KRZEK J. TLC Determination of Meloxicam in Tablets and after Acidic and Alkaline Hydrolysis[J]. Acta Polonicae Pharmaceutica, 2012, 69(2): 225—235.
- [14] 汪瑗, 朱若华, 陈惠. 薄层色谱分析法及其进展[J]. 大学化学, 2006, 21(3): 34—40.
- WANG Yuan, ZHU Ruo-hua, CHEN Hui. The Progress of Thin Layer Chromatography[J]. University Chemistry, 2006, 21(3): 34—40.
- [15] 王光辉. 浅谈双酚A的生产技术及其下游产品的发展趋势[J]. 中国科技信息, 2013, 25(3): 96—97.
- WANG Guang-hui. Introduction to Trends of Bisphenol A Production Technology and Downstream Products[J]. China Science and Technology Information, 2013, 25(3): 96—97.
- [16] 蒋小良, 贾长生, 贺拂, 等. 食品包装材料中双酚A快速检测方法[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(1): 88—90.
- JIANG Xiao-liang, JIA Chang-sheng, HE Fu, et al. Study on Rapid Determination Method of Bisphenol A in Food Packing Materials[J]. Food Research and Development, 2013, 34(1): 88—90.
- [17] 孙毓庆, 胡育筑. 液相色谱溶剂系统的选择与优化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- SUN Yu-qing, HU Yu-zhu. Selection and Optimization of HPLC Solvent System[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.