

实验技术与方法

微波消解-固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定泡沫快餐盒中的双酚 A

李勇竞

(安徽省芜湖市疾病预防控制中心, 安徽 芜湖 241000)

摘要:目的 建立一种泡沫餐盒中双酚 A 的微波消解-固相萃取-气相色谱-质谱联用分析法。方法 取 0.2 g 泡沫餐盒, 置入 50 ml 微波消解罐中, 加入 20 ml 纯净水, 进行微波消解, 消解液经固相萃取小柱 (C_{18} , 500 mg, 6 ml) 富集净化, 氮气 50 °C 吹干后加入 900 μ l 甲苯和 100 μ l 衍生化试剂 BSTFA-TMCS (99:1, V/V), 于恒温干燥箱中 85 °C, 衍生化反应 30 min, 经 0.45 μ m 滤膜过滤后上机。结果 本方法的线性范围为 0.305 ~ 3.05 mg/L, $r^2 = 0.991$; 方法的加标回收率范围为 90% ~ 101%, RSD 为 2.6% ~ 5.0%。当取样量为 0.2 g 时, 双酚 A 的最低检出限为 15 μ g/kg。结论 该方法前处理过程简便, 定性、定量准确, 完全能用于泡沫餐盒的双酚 A 检测。

关键词: 双酚 A; 泡沫快餐盒; 气相色谱质谱联用; 固相萃取; 微波消解; 食品污染物

中图分类号: R155; O657.63; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2013)04-0344-04

Determination of bisphenol A in styrofoam fast food boxes by gas chromatography-mass spectrometry with microwave digestion and solid phase extraction

LI Yong-jing

(Wuhu center for Disease Control and Prevention, Anhui Wuhu 241000, China)

Abstract: Objective To establish a method of gas chromatography-mass spectrometry with microwave digestion and solid phase extraction to determine bisphenol A in styrofoam fast food boxes. **Methods** 0.2 g styrofoam fast food boxes was digested in microwave tank, then cleaned by the cartridge (C_{18} , 500 mg, 6 ml) and derivated by 100 μ l BSTFA-TMCS (99:1, V/V). Finally, 1 μ l solution was injected into GC-MS instrument. **Results** The linearity range was 0.305 to 3.05 mg/L, $r^2 = 0.991$. The average recoveries ranged from 90% to 101%, and the coefficient of variation varied between 2.6% to 5.0%. Detection limit for bisphenol A was 15 μ g/kg in 0.2 gram sample. **Conclusion** The method could be used in determination of bisphenol A in styrofoam fast food boxes for its good precision of qualification and quantification.

Key words: Bisphenol A; styrofoam fast food boxes; GC-MS; SPE; microwave extraction; food contaminant

双酚 A (bisphenol A, BPA), 分子式为 $C_{15}H_{16}O_2$ (分子结构见图 1), 是一种重要的化工原料, 是制造环氧树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂等多种高分子材料的主要原料, 被广泛用于生产聚碳酸酯类食品包装材料, 如儿童奶瓶、饮料瓶、塑料水杯等, 还被用于罐装食品容器的衬里以防止酸性食品从内部腐蚀金属容器。双酚 A 易从包装材料中迁移到食品或饮料中, 进而被人体吸收。最近的研究发现, 双酚 A 具有雌激素效应和慢性毒效应^[1], 对人 (特别是新生儿和婴儿) 及环境有危害, 是近年新认定的环境内分泌干扰物 (endocrine disrupting chemicals, ECD) 之一^[2]。目前, 加拿大、美国、韩国、丹麦等多个国家和地区发布了关于食品包装及食

品接触材料、容器及器皿中禁止使用双酚 A 的法律法规。

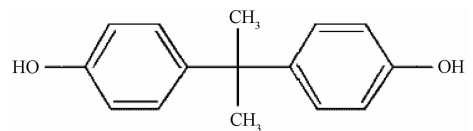


图 1 双酚 A 分子结构

Figure 1 Molecular structure of BPA

随着现代人的生活节奏加快, 外出就餐越来越普遍, 白色泡沫餐盒被各种饭店和快餐店用来盛装食物以方便人们携带。这种泡沫快餐盒的危害已经被很多学者所认识, 但是政府部门并没有明令禁止使用。由于白色泡沫饭盒的主要原料是聚苯乙烯, 其在使用时存在双酚 A 溶出的风险, 因此建立检测泡沫饭盒中双酚 A 的溶出量的方法十分必要。目前, 国内关于包装材料中的双酚 A 的检测方法已

收稿日期: 2013-01-17

作者简介: 李勇竞 男 副主任技师 研究方向为食品安全

E-mail: liyongjing0110@hotmail.com

经有不少报道^[3-8],本研究用 100 °C 沸水模拟饭盒在使用中的水性环境,结合微波消解技术,快速、充分萃取饭盒中的双酚 A,并使用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)准确检测餐盒中微量双酚 A。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

PE Clarus 600 GC-MS 分析仪(配 EI 源)、12 位固相萃取装置、XT NS1 自动氮吹仪、XT-9912 微波消解仪、SPE 小柱(C_{18} , 500 mg, 6 ml)、OV-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m)。

双酚 A 标准品(纯度 99.5%,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH);衍生化试剂 BSTFA-TMCS(99:1, V/V);甲醇、甲苯、丙酮(色谱纯,无水硫酸钠除去微量水分)。

1.2 方 法

1.2.1 样品前处理

双酚 A 提取:取 0.2 g 的泡沫饭盒于 50 ml 微波消解罐中,加入 20 ml 蒸馏水,盖好盖子,放入微波消解仪中(微波消解程序:功率为 1 300 W, 100 °C,依次在 0.1、0.5、0.8 和 1.0 MPa 压力下各消解 200 s)进行提取。

固相萃取富集净化:将微波消解罐取出冷却至室温,将提取溶液加到 SPE 小柱上。活化:依次用甲醇、蒸馏水各 10 ml 淋洗 SPE 小柱,使其处于湿润状态。上样:将 20 ml 提取溶液分次加入到 SPE 柱上,抽真空,流速为 2 ml/min,弃去流出液。吹干:连续抽真空 20 min,将小柱上面的水分抽干。洗脱:用 10 ml 丙酮洗脱 SPE 小柱上面的目标物,收集洗脱液,氮气 50 °C 吹干。

衍生化反应:向氮吹瓶中分别加入 900 μ l 的甲苯和 100 μ l 衍生化试剂 BSTFA-TMCS(99:1, V/V),将溶液转入 2 ml 自动进样瓶中,置于 85 °C 烘箱中进行衍生化反应 30 min。反应结束后,取出进样瓶冷却,上样。

1.2.2 标准溶液配制

准确称取 30.5 mg 双酚 A 标准品置于 10 ml 棕色容量瓶中,用丙酮定容至刻度,制成 3.05 mg/ml 的标准储备液。再取 10 μ l 标准储备液,加入 990 μ l 丙酮,制成浓度为 30.5 μ g/ml 的工作液 I。再各取工作液 I 5、10、20、30、40 和 50 μ l,分别以甲苯定容到 500 μ l,制成标准工作液,浓度分别为 0.305、0.610、1.22、1.83、2.44 和 3.05 mg/L。

1.2.3 仪器条件

色谱条件:进样口温度 260 °C,升温程序为 100 °C 保持 1 min,10 °C/min 升至 200 °C 保持 5 min,15 °C/min 升至 250 °C 保持 2 min。载气(He)流速

1 ml/min,不分流进样,不分流时间为 1.5 min,载气分流比 50:1,进样量 1 μ l。

质谱条件:EI 离子源(70 eV),EI 源温度 230 °C,传输线温度 250 °C,溶剂延迟 4 min,质谱扫描范围为 60 ~ 500 amu,扫描方式为全扫描(SCAN) + 选择离子扫描(SIR)。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理的优化

2.1.1 双酚 A 提取条件的选择

快餐盒经常接触到很多水份,因此用水来模拟真实的环境。同时,用 100 °C 沸水,可以考察最严苛的水性环境下饭盒中双酚 A 的溶出量,进而考察饭盒的危害性。在提取方式上,本文采用微波消解提取方法。其优点是样品在一个密闭的消解罐中被沸水反复萃取,这样双酚 A 的提取速度快,萃取效果好。

2.1.2 固相萃取条件的选择

根据双酚 A 的物理性质、极性和“相似相溶”的原则,并参考文献对环境样品和生物样品中双酚 A 所采用的固相萃取富集方法^[9-10],我们选择 C_{18} 小柱和 HLB 小柱这两种固定相对水中双酚 A 的萃取效果进行比较。从萃取结果看,两者萃取效果接近,由于 C_{18} 小柱价格相对便宜,所以选择 C_{18} 小柱作为固相萃取小柱。

2.1.3 衍生化条件的选择

衍生化试剂的选择:双酚 A 极性较强,挥发性不好、气相色谱行为差,为此必须用衍生化试剂进行衍生化反应,降低其极性,提高其挥发性,增加检测灵敏度,使其适合于气相色谱质谱检测。目前常用 BSTFA 作为衍生化试剂^[11-12],双酚 A 和 BSTFA 反应后非常适合 GC-MS 分析,且反应产物在 NIST 2008 库中有标准图谱对应。但是,单一使用 BSTFA 衍生化时间较长,影响检测速度,而 TMCS 具有催化衍生化反应的作用,故本研究采用 BSTFA-TMCS(99:1, V/V)为衍生化反应试剂,反应时间明显缩短。

衍生化试剂用量的选择:一般来说衍生化试剂越多反应速度越快,但衍生化试剂残留量过多会增加毛细管色谱柱的负担,同时也会给目标物的检测带来一定的干扰。本研究在 85 °C、30 min 条件下尝试了 30、50、80、100、150 和 200 μ l 不同的衍生剂添加量,发现衍生化产物的响应值先是开始增速较快,到 100 μ l 后增速减慢。因此,本研究选择衍生化试剂用量为 100 μ l。衍生化试剂用量对衍生反应的影响见图 2。

衍生化温度和时间的选择:在衍生化试剂

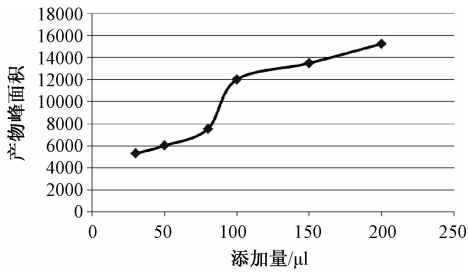


图2 衍生化试剂用量对衍生反应的影响

Figure 2 The volume of reagent on derivation reaction

100 μl, 30 min 条件下, 本研究尝试了 30、50、70、85、90 和 95 °C 不同温度条件, 发现在 85 °C 以前衍生化产物相应值逐渐增加, 85 °C 以后衍生化产物响应值略有下降。因此选择 85 °C 作为衍生化反应的最佳温度。衍生化反应温度对衍生反应的影响见图 3。

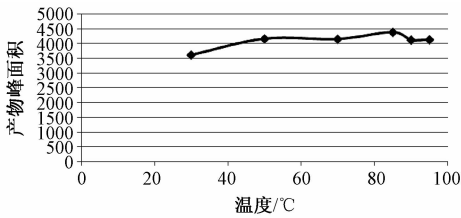


图3 温度对衍生反应的影响

Figure 3 The degree of temperature on derivation reaction

在衍生化试剂 100 μl, 85 °C 条件下, 尝试 10、20、30、40、50 和 60 min 不同的反应时间, 发现

30 min 后反应产物响应值增速减慢, 因此选择 30 min 为衍生化反应时间。衍生化反应时间对衍生反应的影响见图 4。

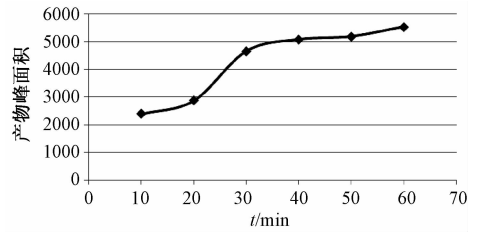


图4 时间对衍生反应的影响

Figure 4 The reaction time on derivation reaction

2.2 质谱定性与定量参数的选择

在选定的分析条件下, 首先采用全扫描 (SCAN) 得到双酚 A 的保留时间与特征定性、定量离子, 然后进行选择离子扫描 (SIR) 以提高方法的灵敏度和准确性。根据 SCAN 扫描结果, 双酚 A 衍生化产物的保留时间为 19.44 min, 定量离子为 m/z 357, 定性离子为 m/z 372、 m/z 73, 见图 5。

2.3 线性范围及检出限

在标准系列浓度范围内双酚 A 呈线性关系, 线性方程为 $y = 3635x - 391.6$, 相关系数 $r^2 = 0.991$, 方法的线性关系良好。方法检出限以仪器 3 倍信噪比 (S/N) 对应的浓度结合取样量和浓缩倍数来计算, 本方法检出限为 15 μg/kg, 见图 6、7。

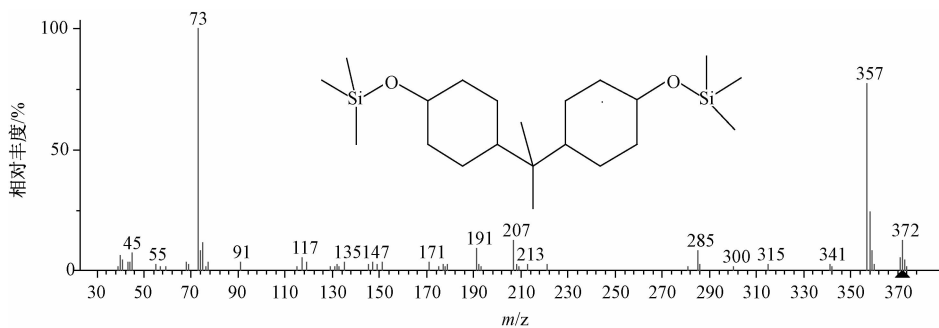


图5 双酚 A 衍生物质谱图

Figure 5 The standard mass spectrum of BPA derived product

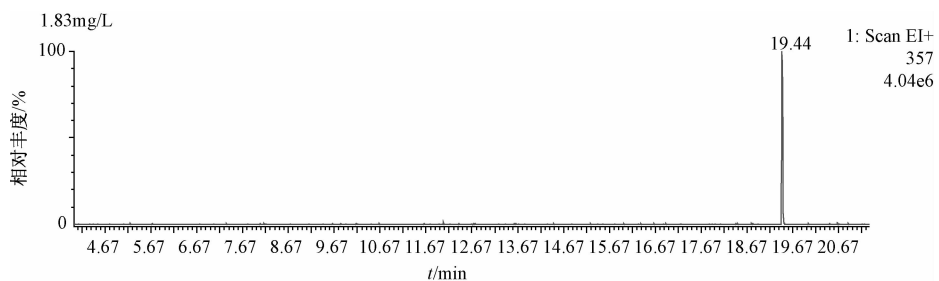


图6 双酚 A 标准品总离子流图

Figure 6 The ion monitoring chromatograms of BPA

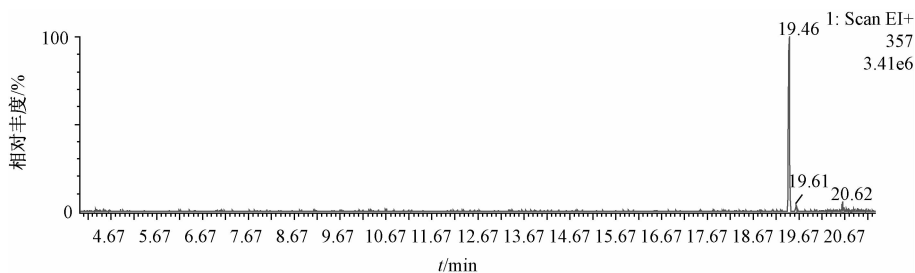


图7 泡沫餐盒样品加标总离子流图

Figure 7 The ion monitoring chromatograms of styrofoam fast food boxes

2.4 方法的回收率、精密度

取 0.2 g 样品分别加入低、中、高水平的双酚 A 标准品,每个浓度配制 3 个平行样品,按照 1.2.1 的方法进行样品处理,测定回收率和精密度。双酚 A 平均样品加标回收率为 90% ~ 101%,RSD 为 2.6% ~ 5.0%,均满足定量要求。

表1 回收率及精密度测定结果($n=3$)

Table 1 Results of average recoveries and RSD

目标物	本底值/ μg	加标水 平/ μg	平均测 定值/ μg	平均回 收率/%	RSD/%
双酚 A	0.2	0.305	0.484	96	3.8
	0.2	0.610	0.820	101	2.6
	0.2	1.220	1.280	90	5.0

2.5 泡沫餐盒样品检测结果

泡沫餐盒中双酚 A 含量检测结果见表 2。

表2 泡沫餐盒样品检测结果($n=5$)

Table 2 The standard mass spectrum of BPA derived product

样品	取样量/g	双酚 A 含量/(mg/kg)				
长方形泡沫餐盒	0.2	1.15	2.00	0.75	1.00	1.00
圆碗形泡沫餐盒	0.2	2.00	1.00	1.40	0.90	1.25

3 小结

本研究采用微波消解-固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测泡沫餐盒中双酚 A,方法前处理简捷,对于实际样品的分析定性、定量准确,可用于实际工作中对泡沫餐盒中双酚 A 的检测。

参考文献

- [1] Krishnan A V, Starhis P, Permuth S F, et al. Bisphenol A: an substance is released from poly carbonate flask s during auto claving[J]. Endocrinol Estrogenic, 1993, 132(6): 2279-2286.
- [2] 邓茂先,陈祥贵. 环境内分泌干扰物研究进展[J]. 国外医学卫生学分册, 2000, 27(2): 65-68.
- [3] 余宇燕,庄惠生,沙玫,等. 荧光法测定食品包装材料中的双酚 A[J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 99-101.
- [4] 李丽莎,杨湘霞,汪莉. 高效液相色谱法检测桶装饮用水中双酚 A[J]. 实用预防医学, 2006, 13(2): 429-430.
- [5] 李嘉,董英. 高压液相色谱测定植物纤维包装容器中的双酚 A[J]. 分析试验室, 2010, 29(增刊): 187-190.
- [6] 葛宇,印杰,曹程明,等. 高效液相色谱-荧光检测法测定罐头食品中的双酚 A、BADGE 及其衍生物[J]. 分析与检测, 2009, 35(9): 119-122.
- [7] 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]. 分析试验室, 2009, 28(1): 107-109.
- [8] 宣栋探,陈静. 固相萃取-高效液相色谱法测定婴幼儿奶瓶中溶出的双酚 A[J]. 现代预防医学, 2008, 35(23): 4663-4665.
- [9] NIE Y, QIANG Z, ZHANG H, et al. Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(42): 7071-7080.
- [10] 张宏,毛炯,孙成均,等. 气相色谱-质谱法测定尿及河底泥中的环境雌激素[J]. 色谱, 2003, 21(5): 451-455.
- [11] 李英,王楼名,张琛,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中双酚 A[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 18-21.
- [12] 王楼名,李英,刘丽,等. 顶空衍生固相微萃取-气相色谱质谱法测定聚碳酸酯树脂中的环境雌激素[J]. 分析实验室, 2006, 25(8): 79-83.

· 请示批复 ·

关于重复使用玻璃瓶包装食品的营养标签标示问题的复函

卫计生函[2013]86号

中国饮料工业协会:

你协会《关于建议对重复使用玻璃瓶包装的饮料产品豁免标示食品营养标签的函》(中饮协[2013]34号)收悉。经研究,现回复如下:

对于重复使用玻璃瓶包装的食品,如无法在瓶身印刷信息,可按照《预包装食品营养标签通则》(GB28050-2011)第7条款“包装总表面积小于 100cm^2 或最大表面面积小于 20cm^2 的食品”执行,免于标示营养标签。鼓励生产企业在上述食品的外包装箱或其包装箱内提供营养信息。

专此函复。

国家卫生和计划生育委员会办公厅
二〇一三年五月十五日