

环氧酚醛衍生物的检测方法与应用

柏建国, 辛文青, 赵宇晖

(奥瑞金包装股份有限公司, 北京 101407)

摘要: 以金属包装涂料中双酚 A 类环氧衍生物为研究对象, 开展了对其检测方法、迁移规律和工艺优化方面的研究。探讨了 BADGE, BFDGE 及其衍生物的高效液相色谱-荧光检测方法, 并将该检测方法用于涂料生产工艺的优化。并最终确定了最优的生产工艺条件, 即烘烤温度为 190 °C, 涂膜厚度为 11 g/m², 烘烤时间为 12 min。在此工艺条件下, BFDGE, BADGE, BADEG·2H₂O, BFDEG·2H₂O 的残留质量浓度最少, 分别为 0.066, 0.047, 0.092, 0.071 μg/mL。

关键词: 金属罐内涂膜; 环氧衍生物; 工艺优化; 检测方法

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)04-0045-04

Detection Method of Epoxy Derivatives and Its Application

Bai Jianguo, Xin Wenqing, Zhao Yuhui

(O.R.G. Packaging Co., Ltd, Beijing 101407, China)

Abstract: The bisphenol A and epoxy derivatives in metal can inwall coating, as object of research, were studied on its determination method, migration regulation and process optimization. A high performance liquid chromatography with fluorescence detection method was carried out to investigate the migration of BFDGE, BADGE and their hydrolysis derivatives, and then this method was applied to process optimization. The optimum conditions were: baking temperature at 190 °C, coating thickness of 11 g/m², baking time of 12 min. Under these conditions, the residual volume of BFDGE, BADGE, BADEG·2H₂O, BFDEG·2H₂O were minimum, and of 0.066 μg/mL, 0.047 μg/mL, 0.092 μg/mL, 0.071 μg/mL, respectively.

Key words: metal can inwall coating; epoxy derivatives; process optimization; detection method

0 引言

“民以食为天, 食以安为先”, 这句古老的哲语道出了食品安全的重要性。近年来, 食品安全事件频发, “瘦肉精”“染色馒头”“一滴香”等一系列非法添加剂事件陆续被曝光^[1], 引发了社会各界的极大关注。为此, 国务院食品安全委员会于 2011 年 4 月 23 日公布了 151 种食品和饲料中的非法添加剂名单, 其中包括 47 种可能在食品中违法添加的非食用物

质、22 种易滥用的食品添加剂和 82 种禁止在饲料、动物饮用水和畜禽水产养殖过程中使用的药物或物质。由此可以看出, 我国已把食品安全放到了国家战略的高度上。现在, 世界各国都把食品安全放在国家的核心利益上。2011 年 1 月 4 日, 美国总统奥巴马签署了《食品安全现代化法案》, 该法案是美国食品安全监管体系 70 多年来最大的一次变革, 标志着全球的食品安全工作以预防为主的开端。该法案要求食品企业承担更多的责任。

收稿日期: 2011-08-10

作者简介: 柏建国(1982-), 男, 黑龙江大庆人, 奥瑞金包装股份有限公司工程师, 主要研究方向为金属包装有害物迁移规律, E-mail: bjg@orgpackaging.com

奥瑞金包装股份有限公司作为金属包装行业的领跑者,公司的利益与食品安全紧密相关^[3],食品安全成为企业的核心利益。因此,奥瑞金成立了有害物质迁移项目科研小组。在过去的几年里,该科研小组以环氧酚醛涂料金属包装罐作为研究对象^[4-6],对特定有害物质的迁移检测方法、迁移规律及金属罐生产工艺的改进进行了系统的研究。

食品罐内涂料是涂布在金属罐内壁的有机涂层,可起到防止内容物与金属直接接触,避免发生电化学腐蚀现象,延长灌装食品货架期的作用。但食品包装涂层中的化学物质在不同条件下会有向内容物迁移的现象,从而引发食品安全问题。本文主要对双酚A类物质的检测方法及其应用进行了研究,完成了BADGE (bisphenol A diglycidyl ether), BFDGE (bisphenol formaldehyde diglycidyl ether), BADGE · 2H₂O, BFDGE · 2H₂O及其同分异构体的标准品检测,并将该检测方法用于产品涂覆工艺的优化。

1 实验

1.1 实验试剂与样品

双酚A-二缩水甘油醚BADGE、双酚A-二缩水甘油醚双水合物BADGE · 2H₂O、双酚F-二缩水甘油醚BFDGE和双酚F-二缩水甘油醚双水合物BFDGE · 2H₂O,均为标准品(质量分数≥97%),由Sigma公司生产。

乙腈,色谱纯,TEDIA公司生产;甲醇,色谱纯,MERCK公司生产;超纯水,采用美国Millipore公司纯水系统自制。

1.2 仪器与设备

LC-10AT高效液相色谱仪,日本岛津公司生产;RF10AXL型荧光光检测器、Promosil C18色谱柱(规格为5 μm, 250 mm × 4.6 mm),东莞市宏展仪器有限公司生产;液相色谱溶剂过滤系统,北京八方世纪科技有限公司生产;0.45 μm水系滤膜,天津奥特赛恩斯仪器有限公司生产。

1.3 溶液配制与样品处理

1) 标准储备液的配制。首先,精确称取各标准品1 mg,将其置于100 mL容量瓶中,然后用乙腈定容到刻度线,摇匀,即得到质量浓度均为10 mg/L的各标准储备液。将所制得的各标准储备液放于4 °C冰箱中避光储存,最长储存期为6个月。

2) 乙腈标准工作液的配制。用乙腈溶液稀释所得的标准储备液,即得一系列标准工作液。各标准工作液内含BADGE, BADGE · 2H₂O, BFDGE, BFDGE · 2H₂O

的质量浓度分别为0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 μg/mL。标准工作液配置好后放于4 °C冰箱中避光储存,且储存时间不超过3个月。

3) 样品的处理。本实验中,所有样品的处理均根据GB/T 23296.1—2009《迁移试验含量测定指南》中第7节和第8节的限制条件,根据不同的产品热灌装条件制定,目前的检测样一般采用100 °C水浴下浸提0.5 h。

2 结果与分析

色谱柱的柱温及流动相配比是液相色谱分离的重要参数。色谱柱的温度太高,容易使被测物出峰重合;温度太低,会使被测物出峰时间太长。由前期试验可知,柱温在23~30 °C内较为合适,故本实验中选取色谱柱的柱温为25 °C。

液相色谱中,流动相的选择是一个重要环节,如果选择不当,不仅得不到理想的检测物质分离效果,还会影响色谱柱的使用寿命。本实验中分别采用甲醇/水和乙腈/水两种体系组成液相色谱流动相,对目标分析物进行分离。实验结果表明,采用乙腈/水体系优于采用甲醇/水体系,该体系能使目标物很好地实现分离。

将各种食品模拟物的系列浓度标准工作液过滤后,按照上述色谱条件测定,并绘制各食品基质下的BFDGE · 2H₂O, BADGE · 2H₂O, BFDGE, BADGE标准曲线。样品中BFDGE · 2H₂O及BFDGE各有3种同分异构体,其峰面积应为各个异构体面积之和。在质量浓度为0.05~2 μg/mL (g)范围内,各标准曲线线性关系良好,相关系数均大于0.99,满足定量要求。图1是BFDGE · 2H₂O, BADGE · 2H₂O, BFDGE, BADGE的质量浓度为2 μg/mL标样的色谱图。

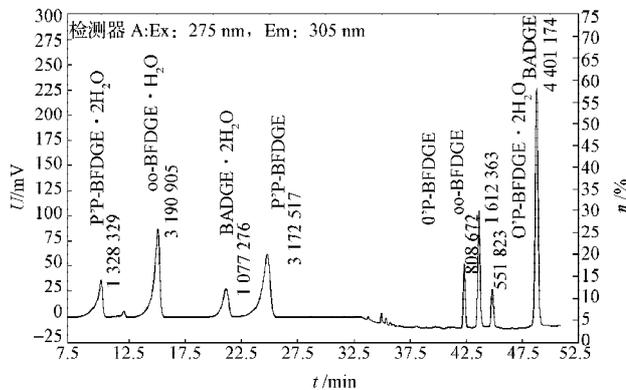


图1 质量浓度为2 μg/mL的各标样色谱图

Fig. 1 The chromatogram of each standard solution of 2 μg/mL

由图1可看出,尽管基线并不平稳,但在此条件下各标准品很好地完成了分离。

如图1所示,色谱图中的前3个色谱峰为BFDGE·2H₂O的3种同分异构体,而第4个峰为BADGE·2H₂O,最后1个峰为BADGE,其余峰为BFDGE的3种同分异构体,各个峰都得到了很好地分离。双酚类物质是一类以双酚A和双酚F为特征主体结构单元的环氧衍生物,它们不仅结构复杂,且种类繁多,不仅限于以上4种,其有效而全面的检测方法还有待于进一步地深入研究。

另外,目前对于检测双酚类物质而言,高效液相色谱-荧光法(high performance liquid chromatography with fluorescence detection, HPLC-FD)检测法是比较有效的一种检测方法。其他的干扰物质很少,但是,不同异构体的分离将是重大的考验。目前,欧

盟标准2002/72/EC及2005/1895/EC都是将BADGE和BFDGE及其水合物、氯化物及同分异构体共同计算,标准是小于1 μg/mL^[7],而用峰面积进行统一计算,具有较明显的优势。

3 方法应用

涂料的生产工艺对于产品的有害物残余有着重大的影响,本文仅对该生产工艺中的烘烤温度、烘烤时间、涂膜厚度等3个因素进行考察,以了解这些因素对涂料的影响^[8-11]。

在本实验中,共设置了185℃(-1),190℃(0),195℃(1)3个烘烤温度,8 min(-1),12 min(0),16 min(1)3个烘烤时间,10 g/m²(-1),12 g/m²(0),14(1) g/m²3个涂膜厚度,进行3因素水平试验,所得检测结果如表1所示。

表1 工艺优化设计检测结果表

Table 1 Test results of optimization design

实验号	实验组合			残留量/(mg·6dm ⁻²)			
	烘烤温度 X ₁ / ℃	涂膜厚度 X ₂ / (g·m ⁻²)	烘烤时间 X ₃ / min	BFDGE	BADGE	BADEG·2H ₂ O	BFDEG·2H ₂ O
1	-1	-1	0	0.176	0.139	0.241	0.172
2	-1	1	0	0.275	0.248	0.321	0.271
3	1	-1	0	0.281	0.261	0.275	0.224
4	1	1	0	0.207	0.192	0.268	0.181
5	0	-1	-1	0.197	0.152	0.248	0.210
6	0	-1	1	0.153	0.144	0.182	0.161
7	0	1	-1	0.212	0.204	0.273	0.251
8	0	1	1	0.174	0.148	0.234	0.205
9	-1	0	-1	0.302	0.268	0.344	0.313
10	1	0	-1	0.259	0.233	0.286	0.275
11	-1	0	1	0.223	0.210	0.241	0.223
12	1	0	1	0.281	0.262	0.259	0.241
13	0	0	0	0.088	0.072	0.103	0.096
14	0	0	0	0.092	0.069	0.101	0.091
15	0	0	0	0.094	0.070	0.098	0.095

注:其中1~12是析因试验;13~15是中心试验,用来估计实验误差。

根据表1中的数据,科研小组最终确认在烘烤温度为190℃,涂膜厚度为11 g/m²,烘烤时间为12 min时,BFDGE, BADGE, BADEG·2H₂O及BFDEG·2H₂O的相对残留质量浓度最少,分别为0.066, 0.047, 0.092, 0.071 μg/mL。

4 结语

本文对食品罐内涂料中双酚类物质的检测建立了一种可行、有效的检测方法——HPLC-FD法。该方法不仅可以使双酚类物质(BADGE, BFDGE,

BADGE·2H₂O及BFDGE·2H₂O)得到较好地分离,还有较好的精密度、准确性及线性回归性,可满足定量测定要求。将此检测方法用于涂料工艺的优化,在同时考察温度、时间、涂膜厚度的条件下完成了奥瑞金包装股份有限公司产品的工艺优化,在此工艺下,双酚A类物质的迁移量最少。本方法简单直接,具有较好的通用性,可用于其他产品的检测。

感谢华南农业大学向红教授及其科研小组在整个项目合作中给予的帮助。

参考文献:

- [1] [佚名]. 瑞典检测出欧洲雀巢婴幼儿食品含大量有毒元素[EB/OL]. [2011-04-20]. <http://news.sohu.com/20110415/n305874278.shtml>.
[Anon]. Large Amounts of Toxic Elements Were Found in European Nescafe Infant Food in Sweden[EB/OL]. [2011-04-20]. <http://news.sohu.com/20110415/n305874278.shtml>.
- [2] 盛卉. 院士称中国食品安全问题不容忽视 分析认识误区[EB/OL]. [2011-06-20]. http://www.chinatibetnews.com/yiliao/2011-05/16/content_699367.htm.
Sheng Hui. Academician Says: Not to Ignore Misunderstanding of China Food Safety [EB/OL]. [2011-06-20]. http://www.chinatibetnews.com/yiliao/2011-05/16/content_699367.htm.
- [3] 胡向蔚, 张文德, 刘炎桥. 食品罐内涂料中双酚 A 环氧衍生物的迁移及其检测[J]. 食品科学, 2006 (4): 264-266.
Hu Xiangwei, Zhang Wende, Liu Yanqiao. Migration and Detection of Bisphenol A Epoxy Derivatives in Food Container Coatings[J]. Food Science, 2006(4): 264-266.
- [4] 彭立春, 曹国荣, 许文才, 等. 食品罐内涂料中 NOGE 及其衍生物迁移检测方法的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(10): 17-19.
Peng Lichun, Cao Guorong, Xu Wencai, et al. Study the Determination Method of NOGE Migration in Food Container Coatings[J]. Packaging Engineering, 2007, 28 (10): 17-19.
- [5] 朱勇, 王志伟. 再生塑料内污染物迁移的有限元分析[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 88-90.
Zhu Yong, Wang Zhiwei. Finite Element Analysis of Pollutants Migration in Regeneration Plastic[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 88-90.
- [6] 孙彬青, 王志伟, 刘志刚. 用气相色谱分析 PET 瓶中化学物的迁移[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 9-13.
Sun Binqing, Wang Zhiwei, Liu Zhigang. Analysis of Chemical Migration in PET Bottle with Gas Chromatography[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(5): 9-13.
- [7] European Commission. Commission Directiv 2011/8/EU (Amending Directive 2002/72/EC) the Restriction of Use of Bisphenol A in Plastic Infant[J]. Official Journal of the European Union, 2011, 26: 11-14.
- [8] 慕运动. 响应面方法及其在食品工业中的应用[J]. 郑州工程学院学报, 2001, 22(3): 91-94.
Mu Yundong. Response Surface Methodology and Its Application in Food Industry[J]. Journal of Zhengzhou Grain College, 2001, 22(3): 91-94.
- [9] 马宝胜. 响应面方法在多种实际优化问题中的应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2007: 21-24.
Ma Baosheng. The Application of Surface Response Method for Various Practical Optimization Problems[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007: 21-24.
- [10] Monigome D C. 实验设计与分析[M]. 汪仁官, 陈荣昭, 译. 北京: 中国统计出版社, 1998: 589-612.
Monigome D C. Experiment Design and Analysis[M]. Wang Renguan, Chen Rongzhao, translator. Beijing: China Statistical Publishing Company, 1998: 589-612.
- [11] 欧宏宇, 贾士儒. SAS 软件在微生物培养条件优化中的应用[J]. 天津轻工业学院学报, 2001, 36(1): 14-17, 27.
Ou Hongyu, Jia Shiru. The Application of SAS System in Optimization of Microbial Culture Conditions[J]. Journal of Tianjin Institute of Light Industry, 2001, 36(1): 14-17, 27.

(责任编辑: 廖友媛)