

# 金属食品罐内涂层中双酚类物质的迁移及检测研究进展

鲍 洋, 汪何雅, 李竹青, 姚卫蓉\*  
(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 鉴于双酚 A 及其他双酚类物质作为食品罐内涂层材料有潜在的毒性与危害, 中国、欧盟、美国等国家均已严格限制它们在金属食品罐内涂料中的使用。本文介绍双酚 A、双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F、双酚 F 二缩水甘油醚的结构、应用、危害、检测方法及迁移结果, 并简述固相萃取在样品前处理中的应用。

**关键词:** 罐头内涂层; 双酚类物质; 固相萃取; 迁移; 检测

## Migration and Determination of Bisphenol Compounds in Can Linings

BAO Yang, WANG He-ya, LI Zhu-qing, YAO Wei-rong\*  
(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Due to the potential toxicity and health risk of bisphenol A and epoxy derivatives thereof, the application of can linings for food packaging has been strictly prohibited in China, the United States and the European Union. In this article, the structures, application, toxicity, migration and analytical methods of four bisphenol compounds such as bisphenol A (BPA), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), bisphenol F (BPF) and bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) are summarized. Meanwhile, recent applications of solid-phase extraction in the sample pre-treatment for determination of these bisphenol compounds are reviewed in brief.

**Key words:** can linings; bisphenol compounds; solid-phase extraction; migration; determination

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)21-0261-07

金属食品罐常用环氧树脂(也有用机溶胶树脂)作为内涂层来防止罐体重金属迁移至食品和内容物对罐体的腐蚀。其中, 环氧树脂一般由双酚 A(bisphenol A, BPA)和双酚 F(bisphenol F, BPF)等物质合成, 双酚 A 二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)和双酚 F 二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether, BFDGE)作为稳定剂用以中和材料生产过程中产生的盐酸, 避免分解涂层。因反应不完全, 以及储运等过程的影响, 会导致上述 4 种物质的残留(4 种物质的分子结构见图 1), BADGE 和 BFDGE 还会因与酸、水接触产生一系列相应的衍生物(BADGE 与酸、水反应产生衍生物的过程见图 2, BFDGE 的反应与其类似), 它们会迁移到食品中, 通过食物链进入人体, 对人类产生危害<sup>[1-3]</sup>。

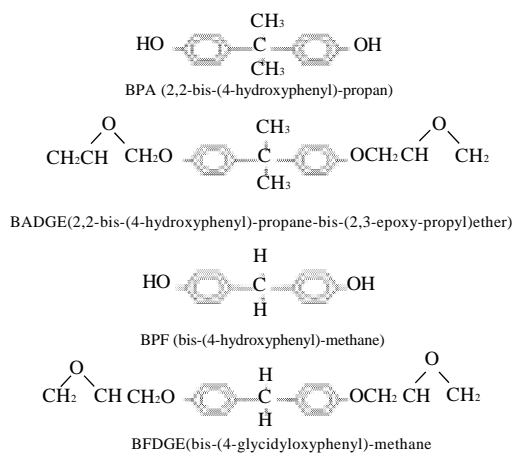


图 1 主要研究物质的分子结构

Fig.1 Molecular structures of bisphenol compounds frequently investigated

收稿日期: 2010-11-02

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重点项目(2009BADB9B04); 中央高校基本科研业务费专项(JUSRP21124)

作者简介: 鲍洋(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: bob\_0502@163.com

\* 通信作者: 姚卫蓉(1970—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: yaoweirongcn@jiangnan.edu.cn

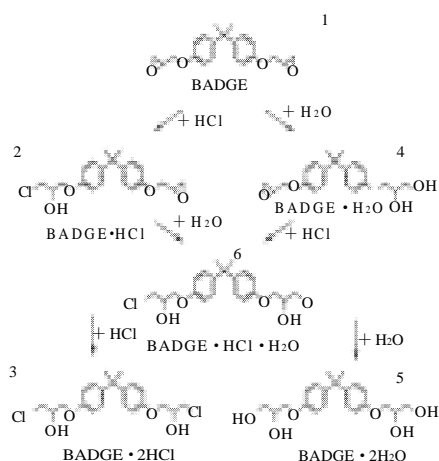


图2 BADGE 及其反应产物

Fig.2 BADGE and its reaction products

## 1 金属食品罐内涂层中双酚类物质的迁移行为

### 1.1 BPA

BPA 是世界上生产量最大的化学物质之一，主要用于生产聚碳酸酯和环氧树脂<sup>[4]</sup>。Zincke<sup>[5]</sup>首先提出 BPA 的生产过程：以离子交换树脂为催化剂，通过浓缩酚与丙酮反应得到它。其用途包括生产用于婴儿奶瓶、餐具、微波烤箱、储存容器、水管等的聚碳酸酯和用于食品和饮料罐内保护涂层、玻璃瓶盖涂层、储水箱和大酒桶内衬涂层的环氧树脂<sup>[6-8]</sup>。金属罐内表面涂层因与食品直接接触，可以在食品的加工和储藏过程中释放出 BPA。研究还发现在多种以环氧树脂作为包装涂层材料的食品中都能检测出 BPA<sup>[9-11]</sup>，并且当食品中含酸、温度升高、剧烈振荡时更容易引起 BPA 的迁移<sup>[12]</sup>。

BPA 是典型的酚类环境雌激素，其对公众健康的潜在危害早已引起科学界的关注。早在 1993 年就有关于 BPA 雌激素活性与干扰内分泌的报道，它可能引起性早熟，对哺乳动物和水生动物的生殖发育造成不同程度的影响<sup>[13]</sup>。BPA 对雌激素受体的亲和力比雌二醇弱 10000~100000 倍，因此被认为是一种弱环境雌激素。然而，大量的体外实验显示，低剂量的 BPA 就会影响细胞功能。例如引起前列腺癌细胞的增殖，阻碍睾丸激素的合成，影响甲状腺激素的功能等<sup>[14-16]</sup>。为了保护消费者健康，各国相关管理机构对所有与食品接触的环氧树脂涂料中 BPA 的安全性进行新的风险评估。欧盟提出的每日可耐受摄入量<sup>[5]</sup>和美国环境保护署提出的参考剂量<sup>[17]</sup>都是 0.05mg/(kg·d)。2004 年，欧盟规定食品接触塑料材料中 BPA 的迁移限量标准为 0.6mg/kg<sup>[18]</sup>。我国在新修订的 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中也规定塑料、涂料和黏合剂中 BPA

的迁移限量为 0.6mg/kg<sup>[19]</sup>。

Goodson 等<sup>[20]</sup>研究了罐身损坏、储存、杀菌对 BPA 迁移的影响。选取不同的食品及食品模拟物，按照一定条件处理，在食品装填、罐子密封及杀菌的过程中，BPA 的迁移比例可达到 80%~100%，但其迁移不受储存条件或罐身变形的影响。研究还发现，BPA 在存储时很稳定，食用前加热罐头食品对 BPA 迁移也没有明显影响。马强等<sup>[21]</sup>调查了国内包括金属制品在内的多种食品包装材料中 BPA 的迁移量，结果表明 BPA 的迁移量范围是 5.91~79.48μg/kg。Ivana 等<sup>[22]</sup>在啤酒金属罐中检测出了 BPA，最大迁移量为 0.34mg/dm<sup>2</sup>。Goodson 等<sup>[23]</sup>、Thomson 等<sup>[24]</sup>和 Braunrath 等<sup>[25]</sup>分别调查了不同地区中多种果蔬罐头中 BPA 的含量，结果显示 BPA 的含量分别为 9~48、12~24、5~35ng/g。李丽莎等<sup>[26]</sup>检测了 10 种市售 10L 装以上的桶装水，发现 BPA 溶出量随着储存时间增加而增加，其迁移量在 15d 为 150~266ng/L，30d 后可达 568ng/L。

### 1.2 BADGE 及其衍生物

金属食品容器(如罐头)内壁涂层常使用的材料包括环氧树脂和有机溶剂树脂，这两类物质在生产过程中需要添加 BADGE 作为稳定剂，用来吸收树脂形成过程中产生的盐酸。但是，涂层生产过程常出现成品涂料不完全交联，残留 BADGE。BADGE 在与盐酸、水或酸性食品接触时，能发生氢氯化和水解反应，产生相应的水解产物和氢氯化产物，它们可以迁移到食物中，对人类健康造成潜在危害<sup>[27-30,2]</sup>。毒理学研究发现，BADGE 具有低急性毒性，由其平均分子质量为 380g/mol 单体形成的树脂 LD<sub>50</sub>(相对小鼠质量)是 11.4mg/(kg·d)<sup>[28]</sup>。研究还发现 BADGE 及其衍生物具有遗传毒性，并且 BADGE 的遗传毒性强于 BADGE·H<sub>2</sub>O 和 BADGE·2H<sub>2</sub>O，BADGE·HCl 的遗传毒性和 BADGE·H<sub>2</sub>O 相近，毒性的大小可能与衍生物中未反应的环氧基团的浓度成正比<sup>[31]</sup>。尽管 BADGE·2HCl 中不含有环氧基团，但其结构里存在氯元素，并且结构类似于具有遗传毒性的氯丙二醇类物质，因此它同样可能具有遗传毒性。目前还缺少这类物质致癌致畸的直接证据，需要对它们潜在的危害进一步研究<sup>[31-33]</sup>。

欧盟发布的关于与食品相接触的材料和制品中使用某些环氧衍生物的指令 EC/1895/2005 中规定与食品接触的 BADGE、其水解衍生物(BADGE·H<sub>2</sub>O、BADGE·2H<sub>2</sub>O)和其氢氯化衍生物(BADGE·HCl、BADGE·2HCl、BADGE·H<sub>2</sub>O·HCl)的总迁移限量不应超过 1mg/kg<sup>[34]</sup>。EC/16/2002 则规定在包装材料中，BADGE 及其水解衍生物的迁移总量应低于 9mg/6dm<sup>2</sup>，氢氯化衍生物的迁移总量应低于 1mg/6dm<sup>2</sup><sup>[35]</sup>。

缪佳铮等<sup>[36]</sup>检测了国内市场上 21 种食品罐头内涂层

中BADGE及其衍生物,发现BADGE·H<sub>2</sub>O·HCl的检出率高达100%,BADGE、BADGE·HCl、BADGE·2HCl和BADGE·H<sub>2</sub>O的检出率分别为90.48%、80.95%、80.95%和90.48%。20种罐头中检出的BADGE及其衍生物未超标。Erkan等<sup>[37]</sup>研究了土耳其市场上不同品牌的鱼罐头,发现沙丁鱼罐头中BADGE的含量最高为0.33mg/kg。Garcia等<sup>[29]</sup>检测了易拉罐中BADGE及其衍生物的迁移量,均低于欧盟标准。Ivana等<sup>[22]</sup>检测了食品罐头材料中的多种双酚类物质,在某些样品中BADGE的最大迁移量为3.67mg/dm<sup>2</sup>。Natchanun等<sup>[38]</sup>检测了2种罐头中的BADGE及其衍生物,它们在糖水荔枝罐头中的总量低于0.42mg/kg,在金枪鱼罐头中低于1mg/kg。Petersen等<sup>[3]</sup>检测了4种土豆炖牛肉罐头,均存在BADGE及其衍生物,迁移总量为2.139~2.925mg/kg,超出欧盟规定的1mg/kg。

### 1.3 BPF、BFDGE及其衍生物

双酚F型环氧树脂由BPF和环氧氯丙烷缩合而成,在耐热、耐酸等方面具有优异的性能。它经过加工在金属罐内部形成有机涂层,从而避免内容物与金属容器直接接触,避免电化学腐蚀,提高罐头食品货架期。如果缩合过程不完全,就可能导致BPF残留,并迁移到食品中<sup>[39-41]</sup>。BFDGE是环氧树脂生产过程中的稳定剂,由BPF与表氯醇反应合成,其稳定性不高,溶脂性较强,在脂肪含量较高的罐头产品中以多种衍生物的形式存在,包括:BFDGE·H<sub>2</sub>O、BFDGE·2H<sub>2</sub>O、BFDGE·HCl、BFDGE·2HCl、BFDGE·H<sub>2</sub>O·HCl(BPF和BFDGE等物质的关系可由图3说明)<sup>[42-44]</sup>。它们可以从包装容器迁移入食品,经摄食进入体内,可能引起人类内分泌系统、免疫系统、神经系统的异常,产生致癌、致畸、致突变的危害,还会干扰生殖遗传功能<sup>[45-46]</sup>。

欧盟规定在与食品接触的包装材料和制品(包括任何种类塑料制成的材料和制品、表面涂层覆盖的材料和制品和黏合剂)中BFDGE及其衍生物的总量应小于1mg/6dm<sup>2</sup><sup>[35]</sup>。世界贸易卫生组织制定的《实施卫生与植物卫生措施协定》中也提出,在没有具备更加完整的科学风险评估所必须的数据之前,以及在没有建立用于检测食品中这类组分含量的适当方法之前,应采用这类临时性的限制<sup>[47]</sup>。2005年欧盟颁布的EC/1895/2005号条例确认从2006年1月1日起,与食品接触的涂料中不能检出BFDGE的存在<sup>[34]</sup>。

缪佳铮等<sup>[36]</sup>在国内市场上21种食品罐头内涂料中,都检测出了BPF环氧衍生物,含量最高达到3.0mg/dm<sup>2</sup>。Natchanun等<sup>[38]</sup>发现糖水荔枝罐头中BFDGE及其衍生物的总量低于0.42mg/kg,金枪鱼罐头中它们的总量低于1mg/kg。Cabado等<sup>[46]</sup>检测了多种水产罐头(包括贝类、

大西洋鲑鱼、沙丁鱼、鳕鱼、金枪鱼罐头),结果显示贝类、沙丁鱼、鳕鱼和金枪鱼罐头中存在BFDGE的迁移。其中大西洋鲑鱼罐头中BFDGE的迁移水平最高,为0.74mg/kg。Ivana等<sup>[22]</sup>在罐子、罐盖、金属桶(啤酒)等食品罐头材料中都检测出了BPF和BFDGE,最大迁移量分别为 $3.41 \times 10^{-3}$ mg/dm<sup>2</sup>和0.13mg/dm<sup>2</sup>。

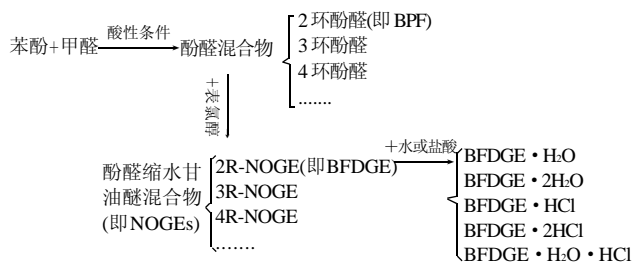


图3 BPF和BFDGE等物质的关系

Fig.3 The relationship between BPF and BFDGE

## 2 金属食品罐内涂层中双酚类物质的固相萃取及检测方法

### 2.1 固相萃取在样品前处理的应用

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是目前萃取含双酚类物质的液体食品和对粗提取物除杂以及样品浓缩最常用的技术之一。使用SPE可避免液-液萃取带来的许多问题,比如,不完全的相分离,较低的定量分析回收率,大量的有机废液等。SPE更有效,容易定量萃取且快速和自动化,同时减少了溶剂的使用和工作时间,是一种非常有效的样品处理技术<sup>[48-50]</sup>。表1列举了部分双酚类物质的固相萃取的方法。

根据填料的不同,SPE一般可分为正相SPE、反相SPE、离子交换SPE等类型。根据目标物特性和食品体系的差异,选择合适的SPE类型非常重要。处理含双酚类的样品时,通常使用含C<sub>18</sub>吸附剂的反相SPE<sup>[9,10,26]</sup>。不同的样品,其上样前的处理方法也不尽相同。处理水样时,先用针式过滤器去除明显颗粒物后直接上样<sup>[11,51]</sup>,也可以用冰醋酸调节样品pH值后再上样<sup>[26]</sup>;处理酒精饮料时,一般要用水或缓冲液稀释酒精含量<sup>[9]</sup>;处理牛奶时,必须先沉淀蛋白质,除去脂肪<sup>[52]</sup>;处理蜂蜜时,用水稀释,降低黏度,而后都可以按照水样的SPE过程操作<sup>[53-54]</sup>。Zymanski等<sup>[50]</sup>比较了含不同吸附剂的SPE柱的性质和行为,发现I型新型含酮亚胺吸附剂的SPE柱效果最好,检测出瓶装水中残余的BPA、BPF、BADGE、BFDGE,BPA和BPF的检测限是0.20μg/L,回收率在90%以上,BADGE和BFDGE的检测限是0.50μg/L,回收率大80%。Lucia等<sup>[54]</sup>比较了C<sub>18</sub>、Florisil、Chem-Elut和Oasis HLB萃取柱分别使用和联合使用的结果,研究发现先用C<sub>18</sub>柱萃取,然后用Florisil处理,效果最好,加标回收率可达94.3%。

表1 BPA及其环氧衍生物在食品、食品模拟物和包装材料中的检测方法

Table 1 Determination methods reported in the literature for BPA and its epoxy derivatives in foodstuffs, food stimulants and packaging materials

样品	测定物	样品前处理	色谱条件	检测方法	文献
脂类 食品或 脂肪 模拟物	BPA、 BADGE 衍生物	Chromabond C <sub>18</sub> 。平衡: 2mL; 乙腈上样: 2mL 乙腈提取; 洗脱: 2mL 的乙腈-水(90:10, V/V), 合并后的洗脱液用乙腈 定容至 5mL。用水等体积 稀释后, 进样分析	Multospher 100 5-C <sub>18</sub> (250mm × 4mm) 柱子: 梯度洗脱, 甲酸氨缓冲液 (A)和乙腈-甲醇(1:2, V/V)(B), 40%A 到 25%A 在 30min, 10min 5%A, 10min 40%A; 30℃; 流速 0.8mL/min。FD 是 275~305nm	HPLC-FD LOD: 10~30 μg/kg	[3]
食品模 拟物、 啤酒、 金枪鱼 罐头	BPA、 BADGE、 BFDGE 及其多种 衍生物	水基食品模拟物过滤后直接进样; 橄榄油用正己烷、甲醇-乙腈(1:1)提取; 啤酒经 C <sub>18</sub> -SPE 萃取, 甲醇洗脱, 浓缩金枪鱼均质, 正己烷、甲醇- 乙腈超生萃取, SPE 过滤浓缩	C <sub>18</sub> 液相色谱柱, (TC-C <sub>18</sub> , 4.0mm × 250mm, 5 μm) 水和乙腈梯度 洗脱	HPLC-FD; SPE-HPLC-FD R: 85%~110% RSD ≤ 9.4 LOD: 0.06 μg/L	[9]
水、 碳酸 饮料	BPA	4- <i>n</i> - 壬基酚萃取, SPE 过滤浓缩	Symmetry C <sub>18</sub> (50mm × 2.1mm, 3.5 μm), 0.1% 氨水和甲醇梯度洗脱	HPLC- MS-MS R: 82%~97% LOD: 0.01~0.6ng/L	[10]
水	BPA	样品调至 pH2, SPE 提取。活化: 4mL 甲基叔丁基醚(MTBE), 甲醇, 4mL 水; 上 样: 250mL 样品溶液, 3mL 含 10% 甲醇溶液、 3mL 水、3mL 10% 甲醇-2%NH <sub>4</sub> OH 溶液淋 洗装样品的容器, 入 SPE。洗脱: 8mL 含 10% 甲醇的 MTBE。洗脱液 50℃氮 吹至 0.20mL, 用水稀释至 1mL, 进样分析	ACQUITY (trademarked) UPLC BEH C <sub>18</sub> (2.1mm × 50mm, 1.7 μm), 5% 氨水和 5% 甲醇- 氨水梯度洗脱	LC-MS-MS MDL: 5ng/L, RSD: 25% R: 40%~120%	[11]
30 种食 品包装 材料	BPA、 烷基 酚	食品包装材料浸泡液 经 Sμpelclean Envi-Carb 石墨化 碳黑固相萃取柱净化	Waters XBridge C <sub>18</sub> (150mm × 211mm, 315 μm) 色谱柱, 甲醇和 0.1% 氨水梯度洗脱	LC-MS-MS BPA: LOD 为 4 μg/kg, R: 82%~ 94%, RSD: 3.9%~8.7%	[21]
多种 器皿	BPA、BPF、 BADGE、 BFDGE	乙腈及 3 种水性 食品模拟物(水、3% 乙酸、 10% 乙醇)提取	DB5-MS (30m × 0.32mm) 硅毛细管柱	GC-MS LOD: 0.15~0.86 μg/dm <sup>2</sup> LOQ: 0.51~2.77 μg/dm <sup>2</sup>	[22]
多种 食品 罐头	BPA	BPA-d14 内标, 液液萃取, 无水乙酸衍生化	DB-5MS (30m × 0.25mm)	GC-MS LOQ: 10~20ng/g R: 42%~112%	[24]
桶装水	BPA	1000mL 水样, 用冰乙酸调节 pH4.0 后上样。10mL 甲醇分 3 次洗脱吸附在 GDX-502 树脂 上的待测物	C <sub>18</sub> 柱, 流动相: 乙腈+0.02mol/L 乙酸铵(80:20); 检测波长: 226nm; 流速: 1.0mL/min; 柱温: 25℃; 进样量 10 μL	HPLC-UV LOD: 60ng/L, R: 84.9%~95.1% RSD: 2.2%~7.6%	[26]
土豆 炖牛 肉罐头	BADGE 及其 衍生物	内标法, 乙腈提取, 固相萃取	Multospher 100 5-C <sub>18</sub> (250mm × 4mm) 柱子; 甲酸氨缓冲液 和乙腈-甲醇(1:2, V/V)梯度洗脱	RPLC-FD RPLC-MS LOD: 10~30 μg/kg	[28]
易拉 罐、 瓶盖	BADGE 及其 衍生物	乙腈提取	Kromasil 100 C <sub>18</sub> (15cm × 0.4cm, 5 μm) 柱	RPLC-MS LOD: 0.05~0.4mg/L RSD: 3.9%~5.0%	[29]
糖水荔 枝和金 枪鱼罐头	BADGE、 BFDGE 及其 10 种衍生物	3- 丁基甲基醚、 甲醇和乙腈提取	ODS Hypersil C <sub>18</sub> 柱 (250mm × 4.0mm, 5 μm), 甲醇和水梯度洗脱	HPLC-FD LOD: 4~28 μg/L R: 33%~120%	[38]
瓶装水	BPA、BPF、 BADGE、BFDGE	含新型酮亚胺吸附剂的洗脱: SPE 和 C <sub>18</sub> 柱提取。平衡、活化: 5mL 甲醇- 二氯甲醇(HPLC 级)(1:1)、5mL 甲醇、 10mL 超纯水。上样: 500mL 水, 真空干燥 20min。2mL 甲醇, 洗脱液蒸干, 250 μL 甲醇复溶	liChrospher 100 Rp-18(250mm × 4mm, 5 μm); 甲醇-含 0.05% 乙酸的超纯水(1:1)(A)和 甲醇(B) 梯度洗脱; 进样量 20 μL; 流速 1mL/min; 紫外波长 277nm	HPLC-UV LOD: 0.20 μg/L R: 79.7%~97.0%	[50]

续表 1

样品	测定物	样品前处理	色谱条件	检测方法	文献
牛奶	BPA	内标 BPA-d16, SPE 过滤浓缩	LiChrospher 100 RP-18 (250mm × 4mm, 5 μm) 甲醇-水(70:30, V/V)	HPLC-MS R: 101% LOD: 0.7ng/mL	[51]
番茄罐头	BPA、BPB	C <sub>18</sub> SPE 柱活化、 平衡: 5.0mL 乙腈, 5.0mL 水-乙腈 (90:10, V/V); 上样: 6.0mL 除脂样品入 SPE 柱; 淋洗: 20.0mL 水-乙腈(80:20, V/V); 洗脱: 5.0mL 乙腈, 洗脱 4 次; 合并乙腈, 旋转蒸干, 6.0mL 正己烷- 乙酸乙酯(96:4, V/V)复溶; 加入已平衡的 Florisil 柱(5.0mL 正 己烷-乙酸乙酯(96:4, V/V)); 淋洗: 20.0mL 正己烷-乙酸乙酯 (93:7, V/V); 洗脱: 5.0mL 乙酸乙酯, 洗脱 4 次; 20.0mL 的乙酸乙酯, 旋转 蒸干, 20.0mL 乙腈复溶	柱: Synergi 4 μ Fusion-RP80A(250mm × 4.60mm); 流速: 1mL/min; 进样量: 20 μL。 梯度洗脱: 乙腈-水(50:50, V/V), FLD: 激发波长 273nm, 吸收波长 300nm; UV 波长: 228nm	HPLC-FLD-UV FLD: BPA 和 BPB 的 LOD 分别为 1.1、0.7 μg/kg, LOQ: 3.7、2.3 μg/kg UV: BPA 和 BPB 的 LOD 分别为 20.0、15.4 μg/kg LOQ: 66.9、51.3 μg/kg	[54]
肉	BPA、辛基酚	4- <i>n</i> - 壬基酚萃取, PLE-SPE 过滤浓缩	Symmetry C <sub>18</sub> (50mm × 2.1mm, 3.5 μm), 0.1% 氨水和甲醇梯度洗脱	HPLC-MS-MS R: 92%~97% LOD: 0.3ng/g	[62]
脂肪性 罐头 食品	BADGE 及其 衍生物	正己烷、 甲醇-乙腈萃取, SPE 过滤浓缩	Nucleosil-100 C <sub>18</sub> , (250mm × 4mm, 5 μm) 甲醇和乙腈梯度洗脱	HPLC-FD LOD: 4.5~7.9ng/g R: 87%~105%	[63]

注: R.回收率; RSD.相对标准偏差; LOD.检出限; LOQ.定量限。

## 2.2 双酚类物质的检测方法

双酚类物质的分析方法主要是高效液相色谱法(HPLC),常用的检测器有紫外检测器(UVD)、荧光检测器(FLD)、质谱(MS)等。气相色谱-质谱法(GC-MS)也较为常用,而酶联免疫法(ELISA)是新发展的一种检测手段。表 1 列举了部分双酚类物质的检测方法。

UVD 应用较早,较为广泛,灵敏度高,最小检出量可达  $10^{-7} \sim 10^{-12} \text{g}$  [26,50]。二极管阵列检测器(DAD)的出现,弥补了普通 UVD 扫描速度慢的缺点, DAD 可以同时获得样品的色谱图及每个色谱组分的吸收光谱,得到定量、定性信息 [55]。通过 SPE 处理样品,有实验室在检测食品或食品模拟物中的 BPA 时,检测限可达  $0.05 \sim 0.7 \text{mg/kg}$  [3,9,28,54]。如果使用分离能力更强的含新型酞亚胺吸附剂的固相萃取柱,检测限可降至  $0.20 \mu\text{g/L}$  [50]。FLD 的灵敏度比 UVD 高 2~3 个数量级,再结合 SPE 技术,对食品模拟物中的双酚类物质,检测限可达  $1 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$  [9]。MS 也是目前研究的热点,可以同时定量及定性的分析双酚类物质,灵敏度更好,但是设备购买及维护的成本较高。考虑到各种方法都有其局限性, Biedermann 等 [56] 整合了 3 种检测手段,建立了一种可同时检测罐头食品中 BADGE、BFDGE 及其 10 种衍生物的方法:首先,

用反相色谱-荧光法(RPLC-FLD)分析,如果得到阳性结果,则对其乙酰基化,并用正相色谱-荧光法(NPLC-FLD)进一步确认。如果两个结果不一致,则要将正向色谱分离的物质通过 GC-MS 进一步确认。总体而言, HPLC 因分辨率高,速度快,重复性好等优点,被广泛用于双酚类物质的分析检测。

ELISA 技术近些年来才用于食品中双酚类物质的检测。它简单、灵敏度高、有特异性,不需专门人员操作,也无需昂贵的仪器。目前,主要用于分析液体食品,如牛奶、水、食品模拟物 [57-59]。由于双酚类物质相对分子质量较小(如 BPA 的相对分子质量为 228.29, BPF 为 200.24, BADGE 为 340.42, BFDGE 为 312.37),它们必须与蛋白质结合,形成一个完整的抗原,才能实现免疫反应。因免疫原和抗体类型的不同,检测能力也不同,如 BPA 的检测范围为  $0.05 \sim 500 \text{ng/mL}$  [60-61]。Ryoko 等 [61] 检测了日本静冈地区女性母乳中 BPA 的含量,样品用乙腈提取后 SPE, ELISA 检测。101 例样品 BPA 的质量浓度为  $1 \sim 7 \text{ng/mL}$ , 加标回收率为  $(102.6 \pm 19.0)\%$ 。Zhao 等 [58] 用 ELISA 检测水样中 BPA 等物质,回收率大于 92%,检测限为  $0.1 \text{ng/mL}$ 。ELISA 目前应用范围比较有限,需要进一步的研究和完善。

### 3 结 论

目前,国内外对食品罐头内涂料中双酚类物质的研究非常活跃,各种报道层出不穷。但是这类物质结构复杂且痕量,很难用一种方法完全有效地进行多组分同时分析。因此,建立灵敏度、精密度、准确度和检测限都理想的检测技术是科学界的研究热点之一。同时,如何从复杂的食品成分中简单、有效的提取双酚类物质也是一个重要的研究课题。

进入世界贸易组织后,我国的罐头出口量逐年递增,但美国、日本、欧盟等国家不断用技术贸易壁垒来制约,要求国内产品出口商提供罐头内涂层中BPA等物质的检测报告。但中国的检测机构无力承担此项目,只能委托国外机构,致使大量外汇流失。为尽快扭转这种局面,建立一种简单、高效、准确的检测方法迫在眉睫。它不仅可以为政府制定和颁布食品包装材料安全性相关标准、法令法规提供有效的科学理论依据,也有助于提高食品包装材料的安全性,增强公众消费食品的信心,还能促进我国包装技术的进步和包装产业的稳定发展;对提高我国相关进口食品的准入门槛,突破发达国家对我国相关出口食品的技术壁垒具有重要意义。

### 参考文献:

- MUNGUIA-LOPEZ E M, GERARDO-LUGO S, PERALTA E, et al. Migration of bisphenol A (BPA) from can coatings into a fatty-food simulant and tuna fish[J]. *Food Addit Contam*, 2005, 22(9): 892-898.
- MUNGUIA-LOPEZ E M, SOTO-VALDEZ H. Effect of heat processing and storage time on migration of bisphenol A (BPA) and bisphenol A-diglycidyl ether (BADGE) to aqueous food simulant from Mexican can coatings[J]. *J Agri Food Chem*, 2001, 49(8): 3666-3671.
- PETERSEN H, SCHAEFER A, BUCKOW C A, et al. Determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in food identification and quantification by internal standard[J]. *Eur Food Res Technol*, 2003, 216(4): 355-364.
- BURRIDGE E. Bisphenol A: product profile[J]. *Eur Chem News*, 2003, 17: 14-20.
- ZINCKE T. Mittheilungen aus dem chemischen labororium der universitat marburg[J]. *Justus Libigs Annals Chemie*, 1905, 343(1): 75-99.
- YOSHIDA T, HORIE M, HOSHINO Y, et al. Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography [J]. *Food Addit Contam*, 2001, 18(1): 17-23.
- MCKETTA J J, CUNNINGHAM W A. Encyclopedia of chemical processing and design[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993: 350-371.
- EFSA (European Food Safety Authority). Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (Bisphenol A)[J]. *EFSA J*, 2006, 428: 1-75.
- 陈志锋. 塑料食品包装材料中有毒物质系统检测方法研究及卫生安全评价[R]. 北京: 中国检验检疫科学研究院, 2009.
- SHAO Bing, HAN Hao, HU Jianying, et al. Determination of alkylphenol and bisphenol A in beverages using liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 530 (2): 245-252.
- ASTM. D7574-09-2009 Standard test method for determination of bisphenol A in environmental waters by liquid chromatography/tandemmass spectrometry[S]. West Conshohocken, PA: ASTM, 2009.
- FROMME H, KÜCHLER T, OTTO T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. *Water Res*, 2002, 36(6): 1429-1438.
- 吴永宁, 江桂斌. 重要有机污染物痕量与超痕量检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 597-599.
- VOM-SAAL F S, HUGHES C. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment environ health perspect[J]. *Environ Health Perspect*, 2005, 113(8): 926-933.
- WETHERILL Y B, PETRE C E, MONK K R, et al. The xenoestrogen bisphenol A induces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma cells[J]. *Mol Cancer Ther*, 2002, 1(7): 515-524.
- AKINGBEMI B T, SOTTAS C M, KOULOVA A I, et al. Inhibition of testicular steroidogenesis by the xenoestrogen bisphenol A is associated with reduced pituitary luteinizing hormone secretion and decreased steroidogenic enzyme gene expression in rat leydig cells[J]. *Endocrinology*, 2004, 145(2): 592-603.
- US Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS): Bisphenol A (CASRN 80-05-7)[EB/OL]. Washington DC, 1988. <http://www.epa.gov/iris/subst/0356.htm>.
- European Economic Community(EEC). Commission Directive 2004/19/EC-2004 Amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. *Off J Eur Communities*, 2004, L71: 8-21.
- 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. GB 9685—2008食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- GOODSON A, ROBIN H, SUMMERFIELD W, et al. Migration of bisphenol A from can coatings-effects of damage, storage conditions and heating[J]. *Food Addit Contam*, 2004, 21(10): 1015-1026.
- 马强, 白桦, 王超. 纺织品与食品包装材料中烷基酚及双酚A迁移量的液相色谱-串联质谱分析[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(12): 1415-1418.
- IVANA J, JAROSLAV D, MICHAL V, et al. Determination of bisphenol a, bisphenol f, bisphenol a diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether migrated from food cans using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Czech J Food Sci*, 2003, 21(3): 85-90.
- GOODSON A, SUMMERFIELD W, COOPER I. Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods[J]. *Food Addit Contam*, 2002, 19(8): 796-802.
- THOMSON B M, GROUNDS P R. Bisphenol A in canned foods in New Zealand: an exposure assessment[J]. *Food Addit Contam*, 2005, 22 (1): 65-72.
- BRAUNRATH R, PODLIPNA D, PADLESACK S, et al. Determination of bisphenol A in canned foods by immunoaffinity chromatography, HPLC, and fluorescence detection[J]. *Agric Food Chem*, 2005, 53(23): 8911-8917.
- 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.
- SIMONEAU C, THEOBALD A, HANNAERT P, et al. Monitoring of bisphenol-A-diglycidyl-ether (BADGE) in canned fish in oil[J]. *Food Addit Contam*, 1999, 16(5): 189-195.
- PETERSEN H, SCHAEFER A, BUCKOW C A, et al. Determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in food

- identification and quantification by internal standard[J]. *Eur Food Res Technol*, 2003, 216(4): 355-364.
- [29] GARCIA R S, LOSADA P P. Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chlorohydroxy derivatives by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1032(1): 37-43.
- [30] HAMMARLING L, GUSTAVSSON H, SVENSSON K, et al. Migration of bisphenol-A diglycidyl ether (BADGE) and its reaction products in canned foods[J]. *Food Addit Contam*, 2000, 17(11): 937-943.
- [31] SUAREZ S, SUEIRO R A, GARRIDO J, et al. Genotoxicity of the coating lacquer on food cans, bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), its hydrolysis products and a chlorohydrin of BADGE[J]. *Mutat Res*, 2000, 470(2): 221-228.
- [32] ARAUJO M, SUEIRO R A, GÓMEZ M J, et al. Evaluation of fluorogenic TSC agar for recovering Clostridium perfringens in groundwater samples [J]. *Water Sci Technol*, 2001, 43(12): 201-204.
- [33] NAKAZAWA H, YAMAGUCHI A, IONUE K, et al. *in vitro* assay of hydrolysis and chlorohydroxy derivatives of bisphenol A diglycidyl ether for estrogenic activity[J]. *Food Chem Toxicol*, 2002, 40(12): 1827-1832.
- [34] Commission of the European Communities. EC/1895/2005 The restriction of use certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food[S]. Luxembourg: Off J Eur Commun, 2005.
- [35] Commission of the European Communities. EC/16/2002 The use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Luxembourg: Off J Eur Commun, 2002.
- [36] 缪佳铮, 薛鸣, 张虹. 高效液相色谱分析食品罐内涂料中双酚 A 和双酚 F 环氧衍生物残留[J]. *分析化学*, 2009, 37(6): 911-914.
- [37] ERKAN N, HELLE N, OZDEN O. Determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in canned fish in oil from the Turkish market [J]. *Deut Lebensm-Rundsch*, 2005, 101(7): 301-305.
- [38] NATCHANUN L, ORNTHIDA S K, SIRIPASTR J. Simultaneous determination of bisphenol-A-diglycidyl ether, bisphenol-F-diglycidyl ether, and their derivatives in oil-in-water and aqueous-based canned foods by high-performance liquid[J]. *Chromatogr A*, 2005, 1073(1/2): 331-339.
- [39] BREM S, GROB K, BIEDERMANN M. Method for determining novolac glycidyl ether (NOGE) and its chlorohydrins in oily canned foods[J]. *Food Addit Contam*, 2001, 18(7): 655-672.
- [40] NERIN C, PHILO M R, SALAFRANCA J, et al. Determination of bisphenol-type contaminants from food packaging materials in aqueous foods by solid-phase microextraction-high-performance liquid chromatography[J]. *Chromatogr A*, 2002, 963(1/2): 375-380.
- [41] 胡向蔚, 张之德, 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, 27(4): 264-266.
- [42] UEMATSU Y, HIRATA K, SUZUKI K, et al. Chlorohydrins of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and of bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) in canned foods and ready-to-drink coffees from the Japanese market[J]. *Food Addit Contam*, 2001, 18(2): 177-185.
- [43] UEMATSU Y, OGIMOTO M, KABASHIMA J, et al. Simulation of migration from a multi-layer laminated film intended for retort foods[J]. *Food Addit Contam*, 2005, 46(4): 133-138.
- [44] 周建科, 张前莉, 韩康, 等. 中老年奶粉中双酚 A 和己烯雌酚的反相高效液相色谱测定[J]. *食品工业科技*, 2007, 28(2): 233-234.
- [45] 李思瑜, 刘兴荣, 黄敏, 等. 环境内分泌干扰物双酚 A 脱除方法研究进展[J]. *现代预防医学*, 2007, 34(11): 2094-2095.
- [46] CABADO A G, ALDEA S, PORRO C, et al. Migration of BADGE (bisphenol A diglycidyl-ether) and BFDGE (bisphenol F diglycidyl-ether) in canned seafood[J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(5): 1674-1680.
- [47] World Trade Organization. Review of the operation and implementation of the agreement on the application of sanitary and phytosanitary measures [R]. Geneva: WTO, 1999.
- [48] 陈芳, 杨冰仪, 龙军标, 等. 固相萃取技术在农药残留分析中的应用[J]. *中国热带医学*, 2007, 7(1): 84-86.
- [49] ANDERSSON L I. Molecular imprinting for drug bioanalysis: a review on the application of imprinted polymers to solid-phase extraction and binding assay[J]. *Chromatogr B*, 2000, 739(1): 163-173.
- [50] ZYMANSKI A, RYKOWSKA I, WASIAK W. New ketoimine sorbents in solid phase extraction for HPLC analysis of bisphenol A and other endocrine disrupting residues in drinking water[J]. *Pol J Environ Stud*, 2006, 15(3): 479-483.
- [51] MARAGOU N C, LAMPIE N, THOMAIDIS N S, et al. Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chromatogr A*, 2006, 1129(2): 165-173.
- [52] LAI Jiaping, NIESSNER R, KNOPP D. Benzo[ $\alpha$ ]pyrene imprinted polymers: synthesis, characterization and SPE application in water and coffee samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 522(2): 137-144.
- [53] 安谱科学仪器有限公司. 固相萃取指导手册[EB/OL]. (2009-03-19) [2010-10-01]. <http://www.anpel.com.cn/Chi/TechnologyView.aspx?TechID=105&TechName=固相萃取>固相萃取手册>.
- [54] LUCIA G, DOMENICO M, SERENELLA S, et al. Determination of bisphenol A and bisphenol B residues in canned peeled tomatoes by reversed-phase liquid chromatography[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(22): 10633-10637.
- [55] 王骏, 胡梅, 张卉, 等. 二极管阵列检测器在食品分析中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(8): 154-157.
- [56] BIEDERMANN M, BRONZ M, BÜCHLER B, et al. Reaction products of BADGE and bisphenol-F-diglycidyl ether (BFDGE) with hydrochloric acid and water in canned foods with aqueous matrix[J]. *Mitt Lebensm Hyg*, 1999, 90: 177-194.
- [57] OHKUMA H, ABE K, ITO M, et al. Development of a highly sensitive enzyme-linked immunosorbent assay for bisphenol A in serum[J]. *Analyst*, 2002, 127(1): 93-97.
- [58] ZHAO Meiping, LI Yuanzong, GUO Zhenquan, et al. A new competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for determination of estrogenic bisphenols[J]. *Talanta*, 2002, 57(6): 1205-1210.
- [59] CHO M C, LEE H S, KIM J H, et al. A simple ELISA for screening ligands of peroxisome proliferator-activated receptor  $\gamma$  [J]. *J Biochem Mol Biol*, 2003, 36(2): 207-213.
- [60] KIM A, LI C R, JIN C F, et al. A sensitive and reliable quantification method for bisphenol A based on modified competitive ELISA method [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1204-1209.
- [61] RYOKO K N, YUMIKO T, YASUTERU U, et al. Measurement of bisphenol A concentrations in human colostrum[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(6): 1160-1164.
- [62] SHAO Bing, HAN Hao, LI Dongmei, et al. Analysis of alkylphenol and bisphenol A in meat by accelerated solvent extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2007, 105(3): 1236-1241.
- [63] CUILIAN S, LAI P L, PHILIP J B, et al. Single laboratory validation of a method for the determination of bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in canned foods by reversed-phase liquid chromatography[J]. *Chromatogr A*, 2006, 1129(1): 145-148.