食品金属罐用涂层中双酚 A 的快速定性分析方法

孙希岚[1]，朱争礼[1]，单营营[2]，闫卫东[2]
(1. 杭州中粮包装有限公司，杭州 310018；2. 浙江大学，杭州 310027)

摘要： 介绍了一种可以快速鉴定食品金属包装用涂料中双酚 A 的方法。通过分析样品的红外吸收光谱图，比对双酚 A 结构中特有的 5 种官能团的特征峰，即可判断出该涂料是否以双酚 A 为原材料进行加工。该方法快速、简便、准确，符合包装涂料使用者对原材料的定性鉴定要求。

关键词： 双酚 A；涂料；红外光谱；定性检测
中图分类号： TB487；TS206　**文献标识码：** A　**文章编号：** 1001-3563(2013)01-0038-06

Quick Qualitative Analyzing Method of Bisphenol A in Metal Food Cans Coating

SUN Xi-lan[1], *ZHU Zheng-li*[1], *SHAN Ying-ying*[2], *YAN Wei-dong*[2]
(1. Hangzhou CPMC Co., Ltd., Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A quick analysis method of bisphenol A (BPA) in the coating of food metal packaging was established. It can judged whether the coating was produced with BPA as raw material by analyzing the infrared absorption spectrum of the samples and comparing the five characteristic peaks of peculiar functional groups in the BPA´s structure. The method is very quick, simple, and accurate, meeting coating users´ requirements of qualitative appraisal of raw materials.

Key words: bisphenol A; coating; infrared spectrum; qualitative inspection

环氧酚醛涂料作为成熟体系，以其优异的施工性能，抗酸、抗硫及耐腐蚀性，被广泛应用于食品饮料的金属包装领域[1]。双酚 A(BPA)是生产环氧树脂的主要原料，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，尤其能防止酸性蔬菜和水果从内部侵蚀金属容器。双酚 A 具有生物毒性，长时间吸入双酚 A 粉末有害于肝功能及肾功能，更严重的是降低血液中血红素的含量。目前的一些研究结果还表明，塑料奶瓶等塑料制品中的双酚 A 可能会影响婴幼儿的成长发育，并对儿童大脑和性器官造成损伤[2]。在金属容器用涂料的制造过程中，有很多品种的树脂需要或者可能用到双酚 A 作为原料，例如环氧树脂、酚醛树脂等，这些树脂与交联剂反应固化成膜，由于高分子成链过程中官能团的结晶性或空间位阻等影响因素，极有可能存在尚未反应的游离态双酚 A。在长期的食品包装储存过程中，若游离态双酚 A 迁移出来，则会对食品卫生安全造成极大威胁。目前，为应对欧盟、美国、加拿大等多个国家都可能出台的双酚 A 禁令，涂料供应商研发推广了多种不含双酚 A 的涂料，以替代传统的环氧酚醛涂料。

分析与检测食品接触材料中双酚 A 的文献，多限于开发环氧类涂层中双酚 A 迁移量的定量分析方法，尚未发现对涂料原材料中双酚 A 进行定性检测的相关报道[3-5]。对有机物的定性和结构分析，多采用红外光谱分析方法。各种物质都有其特定的红外光谱图，通过谱图可以区分出由不同原子和化学键所组成的物质以及识别各种同分异构体。在实际工作中接触到的各种漆膜、色漆、树脂、助剂和添加剂的官能团分析、未知物的结构鉴定、物质纯度检查、未知物剖析中，红外光谱法发挥着重要的作用[6]。笔者介绍一种可以简便准确地鉴定出涂料中双酚 A 成分的红外光谱定性分析方法。通过比对红外谱图，可以快速判断出涂料产品中是否添加双酚 A 作为原材料，从而能更好地控制涂料原材料的质量，保障最终金属包装成品的安全性。

收稿日期： 2012-10-13
作者简介： 孙希岚(1984-)，女，满族，浙江人，硕士，杭州中粮包装有限公司工程师，主要从事金属包装材料应用与工艺研究。

1　实验

1.1　仪器

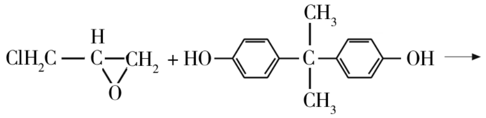
采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS670 傅里叶变换红外光谱仪，配有 OMNIC 软件操作平台，光谱范围 7400 ~ 50 cm^{-1}。

1.2　样品处理及分析方法

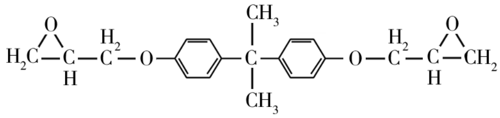
液体涂料样品采用液膜法进行处理；双酚 A 固体原料采用 KBr 压片法进行处理。涂膜样品的前处理，裂解法效果不理想，不能用于剖析，压片法或薄膜法比萃取法效果好[7]。将液体涂料按 7 ~ 8 g/m^2 的涂布量，涂覆在镀锡马口铁基材上，于 195 ~ 205 ℃下烘烤 9 ~ 12 min，使之在基材上形成固化薄膜，再在质量分数约为 5% 的 Na_2CO_3 溶液中进行电解脱膜，得到的透明涂膜即可采用薄膜法进行红外分析。

2　结果与讨论

传统的环氧酚醛涂料大多以双酚 A 型环氧树脂为主要原材料，双酚 A 和环氧氯丙烷先反应生成小分子环氧树脂，即双缩水甘油醚：

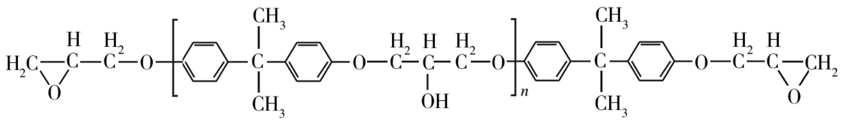


(环氧氯丙烷)　(双酚A)



(双缩水甘油醚)

依此进一步反应，最后的大分子环氧树脂通式为[8]：



双酚 A 固体、双缩水甘油醚和大分子环氧树脂（相对分子质量为 2500 ~ 5600）的红外吸收光谱见图 1–3。

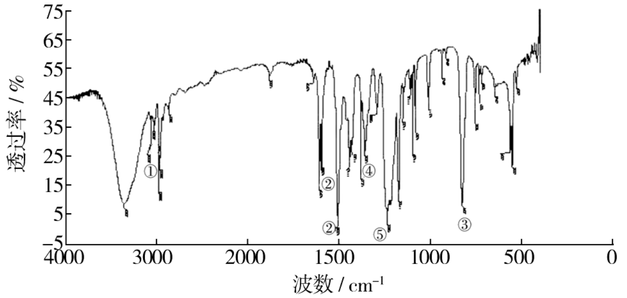


图 1　双酚 A 的红外吸收光谱

Fig. 1 Infrared absorption spectrum of BPA

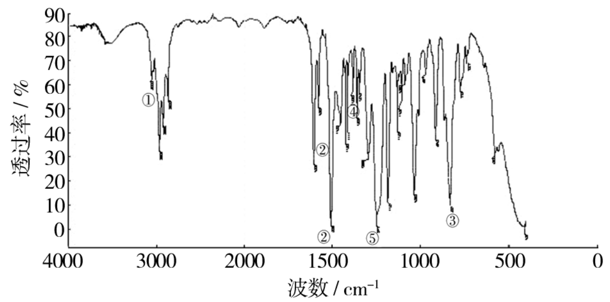


图 2　双缩水甘油醚的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of double glycidyl ether

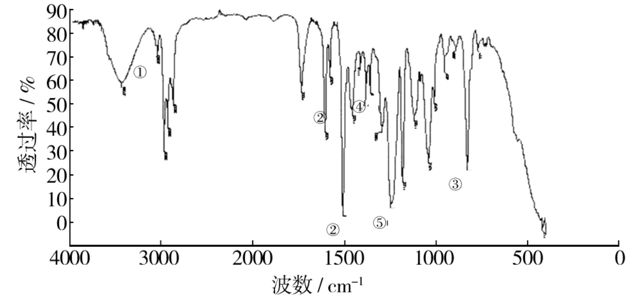


图 3　大分子环氧树脂的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectrum of macromolecular epoxy resin

观察图 1–3 中的特征峰，并比对标准谱图中官能团的特征峰吸收强度和位移，发现以双酚 A 为原材料制成的涂料，其红外吸收谱图所包含双酚 A 基团嵌端的所有强吸收峰和特征峰如下[9-10]。

① 苯环的 C—H 伸缩振动特征峰：一般出现在 3030 cm^{-1}附近。

② 对位取代苯环特征峰：芳香族化合物环内碳原子伸缩振动引起的环的骨架振动的特征吸收峰，分别出现在 1600 ~ 1585 cm^{-1}及 1500 ~ 1400 cm^{-1}，因环上取代基的不同，吸收峰略有差异。

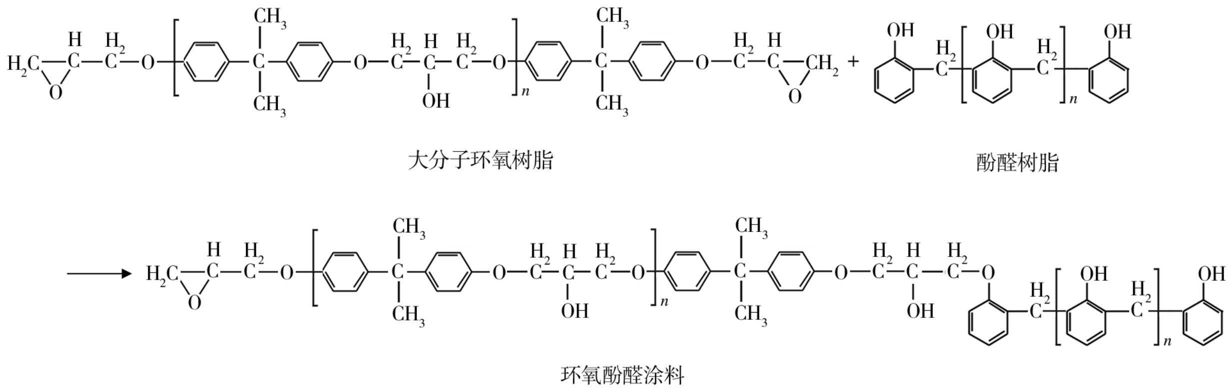
③ 苯环面外弯曲振动、环弯曲振动特征峰：此类

特征峰出现在 910 cm^{-1}以下,苯环对位取代一般在 810 cm^{-1}处有强吸收峰。如果在此区间内无强吸收峰,一般表示无芳香族化合物。含有双酚 A 基团片段的红外谱图中,波数为 829 cm^{-1}附近的较强吸收峰即为苯环的弯曲振动特征峰。

④ 双甲基对称变形振动:2 个甲基连在同一碳原子上的偕二甲基有特征吸收峰,一般是 1375 cm^{-1}的吸收峰分叉为 2 个峰。分叉的原因在于 2 个甲基同时连在同一个碳原子上,因此有同位相和反位相的对称弯曲振动的相互耦合。其中 C—H 的对称弯曲振动出现在 1380 cm^{-1}和 1365 cm^{-1},2 个苯环之间双甲基的对称变形振动也体现在该区域。

⑤ 脂肪芳香醚键的反对称伸缩振动(C—O 伸缩振动):C—O 单键振动在 1300 ~ 1050 cm^{-1}处,如醇、酚、醚、羧酸、酯等,通常强度非常强。如果在 1333 ~ 909 cm^{-1}区域的吸收带超过 2900 cm^{-1}或接近 1460 cm^{-1}附近的 CH 吸收带强度,均说明了氧的存在。1242 ~ 1255 cm^{-1}处的强吸收峰属于脂肪芳香醚键(Ar—O—R)的反对称伸缩振动。

金属包装物常用的环氧酚醛涂料是由热固性酚醛树脂与环氧树脂发生共缩聚交联反应所生产的,最终生成的环氧酚醛大分子中亦保留了双酚 A 的主要官能团。当要判断一款涂料是否含有双酚 A 基团片段(即添加双酚 A 作为原料)时,必须同时观察以上 5 种特征峰,若其全部存在,则基本可以判断该款涂料添加了双酚 A 原料。



首先,同种环氧酚醛涂料样品 A 的液体样品及其高温固化后的涂膜样品的红外吸收光谱见图 4 和 5,

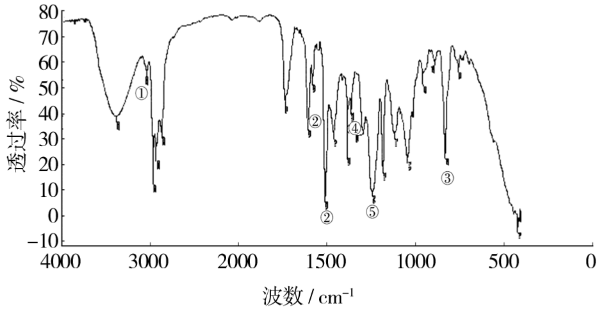


图 4 环氧酚醛涂料 A 的红外吸收光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectrum of epoxy-phenolic coating A

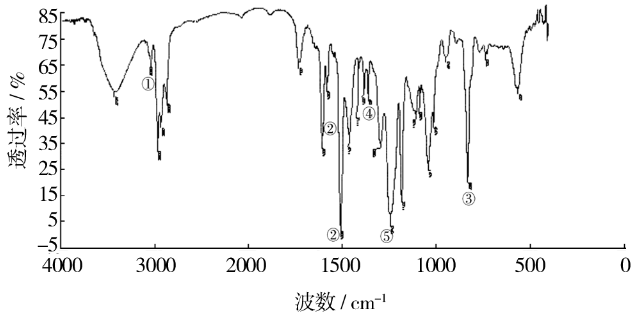


图 5 固化后环氧酚醛涂膜 A 的红外吸收光谱

Fig. 5 Infrared absorption spectrum of cured epoxy-phenolic coating A

发现涂料经过高温固化成膜后,其红外谱图中所显示的特征峰与固化前的液体样品基本一致,其中双酚 A 结构中的官能团的特征峰的位移和吸收强度无明显的变化。可以判断,涂料在固化前后的红外吸收特征峰基本不变,排除了固化后变性和双酚 A 特征官能团消失的可能性。说明无论是通过涂料还是涂膜的红外吸收光谱图来做鉴定,其对双酚 A 的定性结果都是可靠的。

不同供应商提供的环氧酚醛涂料 B,B 涂膜,环氧酚醛涂料 C,BPA-free 易开盖涂料 a,BPA-free 饮料罐涂膜 b,BPA-free 饮料罐涂膜 c 的红外吸收光谱分别见图 6-11。

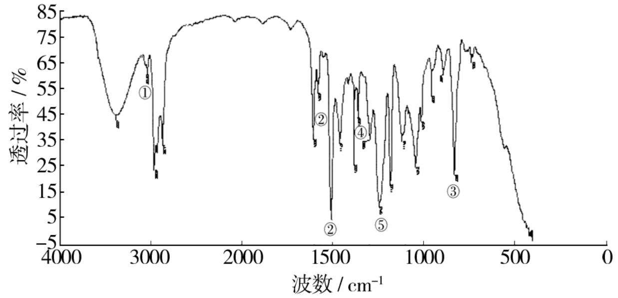


图 6　环氧酚醛涂料 B 红外吸收光谱

Fig. 6 Infrared absorption spectrum of epoxy-phenolic coating B

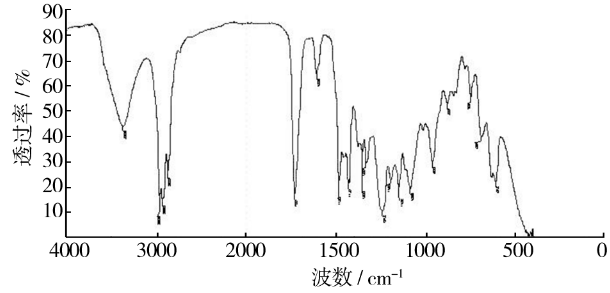


图 9　BPA-free 易开盖涂料 a 的红外吸收光谱

Fig. 9 Infrared absorption spectrum of BPA-free coating a for easy-open ends

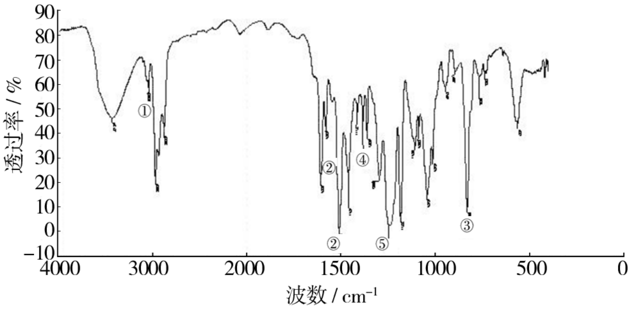


图 7　固化后环氧酚醛涂膜 B 的红外吸收光谱

Fig. 7 Infrared absorption spectrum of cured epoxy-phenolic coating B

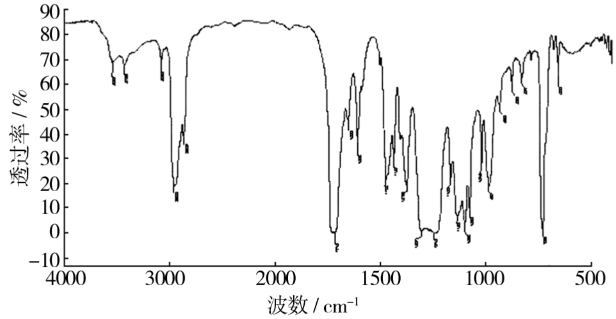


图 10　BPA-free 饮料罐涂膜 b 的红外吸收光谱

Fig. 10 Infrared absorption spectrum of BPA-free coating b for beverage cans

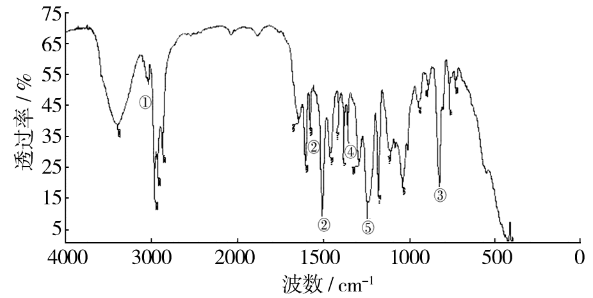


图 8　环氧酚醛涂料 C 的红外吸收光谱

Fig. 8 Infrared absorption spectrum of epoxy-phenolic coating C

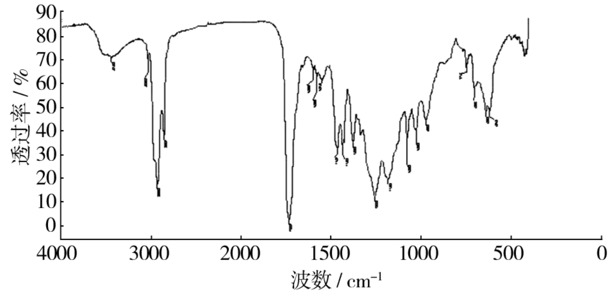


图 11　BPA-free 饮料罐涂膜 c 的红外吸收光谱

Fig. 11 Infrared absorption spectrum of BPA-free coating c for beverage cans

各涂料及涂膜样品的红外吸收光谱的特征峰位移信息见表 1,对照上述分析中包含的双酚 A 基团嵌端的所有强峰和特征峰可得:所有环氧酚醛涂料及涂膜样品的红外吸收谱图上均能找到双酚 A 结构中官能团的特征峰;同时,BPA-free 型涂料的红外吸收谱图中无法同时找到双酚 A 的 5 种特征位移,说明此类涂料不添加双酚 A 作为原材料。

表 1 样品红外吸收光谱的特征峰位移

Tab. 1 Characteristic peaks displacement of samples´ infrared absorption spectrum

样品名称	环氧酚醛涂料 A	环氧酚醛涂膜 A	环氧酚醛涂料 B	环氧酚醛涂膜 B
	3385	3427	3384	3424
	3036 ①	3036 ①	3036 ①	3036 ①
	2964	2965	2962	2964
	2930,2872	2931,2872	2871	2872
	1737	1731	1607,1582,1509 ②	1607,1582,1509 ②
	1607,1582,1509 ②	1607,1582,1509 ②	1461	1461
	1461	1461	1383,1362 ④	1384,1362 ④
特征峰位移	1383,1363 ④	1384,1362 ④	1296	1296
/cm^{-1}	1296	1296	1245 ⑤	1245 ⑤
	1245 ⑤	1245 ⑤	1183	1183
	1183	1183	1119	1107
	1118	1107	1043	1042
	1043	1041	955,891,736	946,891,769
	955,889,755	946,736	829 ③	829 ③
	829 ③	829 ③	736	736
	755	561	/	561
样品名称	环氧酚醛涂料 C	BPA-free 易开盖涂料 a	BPA-free 饮料罐涂膜 b	BPA-free 饮料罐涂膜 c
	3396	3369	3637	3436
	3036 ①	2959	3429	3030
	2963	2930,2872	3076	2926,2861
	2932、2871	1731	2986,2962	1732
	1645	1609	1716	1599
	1608,1582,1510 ②	1485	1655	1579
	1463	1434	1608	1545
	1383,1362 ④	1365	1473	1464
特征峰位移	1296	1334	1437	1435
/cm^{-1}	1245 ⑤	1243	1375	1376
	1183	1196	1304,1245	1256
	1108	1153	1165	1180
	1042	1089	1135	1075
	829 ③	965	1098,1076	1026
	948,893,771	882	1019	970
	736	752	984	743
	/	/	935	/
			876,827	
			729	

备注:标有数字记号的特征峰分别对应双酚 A 官能团的 5 种特征峰

3 结论

双酚 A 的成本低廉且制造工艺成熟,目前绝大多数可能与食品直接接触的金属包装物依然采用以双酚 A 为主要原材料的环氧酚醛涂料。因其特殊的生物毒性,近年来双酚 A 引起了食品卫生界广泛且高度的关注。国内外涂料供应商正积极推广 BPA-free 型涂料,旨在配合国际上相关的食品卫生安全禁令,逐步取代传统的环氧酚醛涂料。由于 2 种涂料在食品卫生安全性能和成本上存在差异,BPA-free 型涂料使用方势必需要找到一种快捷准确的检测方法来定性鉴定筛选原材料,确保涂料不以双酚 A 作为原材料进行加工,从而保障涂料质量及食品安全性能的稳定。

分析涂料或涂膜样品的红外吸收光谱图,可以通过比对双酚 A 结构中特有官能团的特征吸收峰来判断其是否存在。若谱图中未同时包含上述 5 种特征峰,则可确定该样品中未添加双酚 A;若 5 处特征峰

的位移与双酚 A 型环氧树脂或环氧酚醛涂料的红外吸收谱图完全吻合,则表明该涂料结构中含有双酚 A 或类似原材料的结构嵌端,需要提高警惕并做出防范,必要时可以通过其他方法验证涂料配方。

参考文献:

[1] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
LI Gui-lin. Epoxy Resin and Epoxy Coatings[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.

[2] 张彦丽,任佳丽,李忠海,等. 食品包装材料中双酚 A 的研究进展[J]. 食品与机械,2011,27(1):155-157.
ZHANG Yan-li,REN Jia-li,LI Zhong-hai,et al. Progress on Bisphenol A in Food Packing Materials[J]. Food and Machinery,2011,27(1):155-157.

[3] 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):47-51.
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):47-51.

[4] 陈志锋,刘晓华,孙利. 食品接触材料中双酚类物质迁移检测方法研究[J]. 包装工程,2009,30(12):40-43.
CHEN Zhi-feng, LIU Xiao-hua, SUN Li. Determination of Bisphenol-type Contaminants from Food Contacting Materials[J]. Packaging Engineering,2009,30(12):40-43.

[5] 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):53-57.
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):53-57.

[6] 陈燕舞. 涂料分析与检测[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
CHEN Yan-wu. Coating Analysis and Detection[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2009.

[7] 马春妹. FT-IR 红外光谱法在涂料工业中的应用[J]. 上海涂料,2002,40(3):35-38.
MA Chun-mei. FT-IR Application in the Coatings Industry[J]. Shanghai Coating,2002,40(3):35-38.

[8] 涂料工艺编委会. 涂料工艺上册[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
Coating Process Committee. Coating Process (Part A)[M]. Beijing:Chemical Industry Press,1997.

[9] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都:四川大学出版社,1989.
WANG Zheng-xi. Infrared Spectral Analysis and Identification of Polymer[M]. Chengdu:Sichuang University Press,1989.

[10] 利帕托夫,谢缅诺维奇,赫拉莫娃. 聚合物物理化学手册第三卷 聚合物的红外光谱和核磁共振谱[M]. 北京:中国石化出版社,1995.
ROSTOV L, BURMANORWICH D, HERAMOVA. Polymer Physical Chemistry Manual(Part 3:Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance of Polymer)[M]. Beijing:China Petrochemical Press,1995.

(上接第 28 页)

[5] 潘松年. 塑料薄膜包装材料的渗透反应动力学研究[J]. 北京印刷学院学报,2004(4):13-21.
PAN Song-nian. Research on the Penetration Kinetic of Plastic Film Packaging Materials[J]. Learned Journal of Beijing Institute of Printing,2004(4):13-21.

[6] 崔爽. 产品内环境调控技术模型及其应用[D]. 西安:西安理工大学,2006.
CUI Shuang. Products within Environmental Control Model and Its Application[D]. Xi′an:Xi′an University of Technology,2006.

[7] 刘颖,李云飞. 基于 Michaelis-Menten 型呼吸速率模型的实验研究[J]. 上海交通大学学报,2004,38(7):170-173.
LIU Ying,LI Yun-fei. Experimental Study of the Respiration Rate Model Based on Michaelis-Menten Type[J]. Learned Journal of Shanghai Jiaotong University,2004,38(7):170-173.

[8] 高德,胡红艳,巩雪. 大米气调保鲜技术研究[C]. 中国机械工程学会包装与食品工程分会 2010 年学术年会论文集,2010.
GAO De,HU Hong-yan,GONG Xue. Research on the Modified Atmosphere Fresh-keeping Packaging Technology of Rice[C]. Chinese Mechanical Engineering Society of Packaging and Food Engineering Branch 2010 Annual Conference Proceedings,2010.

[9] 王钦德,杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 北京:中国农业大学出版社,2003:330-365.
WANG Qin-de, YANG Jian. The Food Experiment Design and Statistical Analysis[M]. Beijing:China Agricultural University Press,2003:330-365.