

УДК 543.51:547.673.1:547.638.1

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТРАХИНОНА И БИСФЕНОЛА А В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ–ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2019 г. А. С. Амосов^а, Н. В. Ульяновский^а, Д. С. Косяков^{а, *}

^аСеверный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием “Арктика”

163002 Россия, Архангельск, Набережная Северной Двины, 17

*e-mail: d.kosyakov@narfu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2018 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Предложена методика экспрессного одновременного определения антрахинона и бисфенола А в бумаге и картоне, основанная на сочетании экстракции субкритическим метанолом с последующим анализом экстрактов методом ВЭЖХ–танDEMной масс-спектрометрии. Достигнутые пределы обнаружения составляют 25 и 250 мкг/кг для антрахинона и бисфенола А соответственно и полностью удовлетворяют современным требованиям к безопасности целлюлозно-бумажной продукции. Общая продолжительность анализа, включая пробоподготовку, не более 45 мин. Чувствительность определения антрахинона на 1–2 порядка превосходит известные методики, в том числе и с предварительным концентрированием аналитов. Полученные результаты успешно использованы для исследования образцов бумаги и картона, в большинстве из которых обнаружены недопустимо высокие уровни содержания антрахинона.

Ключевые слова: ВЭЖХ, танDEMная масс-спектрометрия, антрахинон, бисфенол А, жидкостная экстракция под давлением, бумага, картон.

DOI: 10.1134/S0044450219110021

Современные технологии производства целлюлозно-бумажной продукции (ЦБП) включают множество стадий и процессов с применением самых разнообразных реагентов и добавок сложного состава. Они предназначены для повышения выхода целлюлозы при варке древесины, способствуют разрушению остаточного лигнина в ходе отбелки, облегчают формирование бумажного полотна, придают бумаге заданные потребительские свойства [1]. Вместе с остаточными количествами продуктов деструкции лигнина и полисахаридов, а также примесями экстрактивных веществ древесины такие добавки формируют чрезвычайно сложный компонентный состав бумаги, включающий ряд опасных для человека и окружающей среды соединений [2]. Среди них в последние годы особое внимание привлекают 9,10-антрахинон (антрахинон, АХ) и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (бисфенол А, БФА).

Антрахинон является эффективным катализатором делигнификации древесины, повышающим выход полисахаридов за счет окисления их концевых звеньев и предотвращения дальнейшей де-

градации [3]. В связи с этим к началу XXI в. более ста крупных целлюлозно-бумажных предприятий во всем мире использовали АХ в технологическом процессе в количествах порядка 1 кг/т целлюлозы. В 2012 г. на основе токсикологических исследований АХ был включен международным агентством по изучению рака в перечень потенциальных канцерогенов, а его предельное содержание в продуктах питания установлено на уровне 0.01 мг/кг [4]. На этой основе Немецкий федеральный институт оценки рисков исключил АХ из перечня разрешенных соединений в упаковочных материалах [5], а ориентировочный безопасный уровень его содержания в бумаге был понижен с 30 до 0.5 мг/кг [3]. Несмотря на последовавший массовый отказ от применения АХ, он до сих пор используется частью предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, а также в больших количествах поступает в оборот с вторичным сырьем.

Бисфенол А широко используется при производстве полимерных покрытий, эпоксидных смол и полиграфических красок, а также входит в состав некоторых видов термобумаг [6]. Являясь мимети-

ком эстрогенов, БФА негативно влияет на репродуктивную систему человека, блокирует действие тиреоидного гормона и может служить причиной ряда онкозаболеваний. Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США поставило под сомнение безопасность БФА в 2008 г. [7]. В настоящее время его ПДК в готовой ЦБП установлена на уровне 3 мг/кг [8].

В связи с ужесточением требований к содержанию АХ и БФА в бумаге и картоне большое значение приобретает разработка экспрессных и высокочувствительных методов их определения. Для анализа различных объектов ранее применяли электрохимические методы [9–11], спектрофотометрию и флуориметрию [12–14], однако в настоящее время ведущая роль принадлежит хроматографическим методам. Наибольшее распространение получили методы газовой хроматографии–масс-спектрометрии, ставшие традиционными при определении БФА в различных объектах. Достигнутый для этого аналита предел обнаружения (c_{\min}) в экстрактах упаковочной бумаги составил 64 мкг/л [15]. Для определения АХ в целлюлозе и бумаге Национальным советом по улучшению состояния водной и воздушной среды США с 2008 г. также принята методика [16] с минимальным определяемым содержанием аналита 250 мкг/кг при концентрировании экстракта в 300 раз. Высокая температура кипения АХ (379.8°C) и его способность к адсорбции на поверхности кварцевого капилляра снижают воспроизводимость результатов анализа и существенно сокращают срок службы газохроматографических колонок. Для решения данной проблемы предложено использовать высокотемпературные капиллярные колонки с рабочим диапазоном температур до 400°C, что позволило снизить предел обнаружения до 6 мкг/кг и обеспечить величину относительного стандартного отклонения на уровне 5% [17].

Очевидно, при решении задачи одновременного определения АХ и БФА в бумаге и картоне значительным потенциалом обладает ВЭЖХ, применение которой для контроля содержания АХ в технологических растворах и продукции ЦБП известно с 80-х гг. XX в. [18, 19]. Необходимый уровень чувствительности и селективности анализа может быть достигнут с применением масс-спектрометрического детектирования [20–23]. В наибольшей степени это справедливо для метода ВЭЖХ–танDEMная масс-спектрометрия (ВЭЖХ–МС/МС), позволившего достичь предела обнаружения БФА в упаковочной бумаге порядка 0.33 мг/кг [24] при использовании ультразвуковой экстракции аналита. Ульяновский с соавт. [20] предложили способ экспрессного определения АХ в бумаге, основанный на прямом сочетании определения методом ВЭЖХ–МС/МС с предваритель-

ной экстракцией субкритическим метанолом, с величиной c_{\min} 1 мг/кг без применения концентрирования экстрактов. Использование жидкостной экстракции под давлением (ЖЭД) позволило радикально сократить продолжительность стадии пробоподготовки (менее 30 мин) по сравнению с большинством исследований, основанных на применении продолжительной экстракции по Сокслету [16]. Развитие данного подхода для одновременного определения АХ и БФА в концентрациях, соответствующих современным нормативам, является целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Антрахинон (97%) и бисфенол А ($\geq 98\%$) для приготовления градуировочных и рабочих растворов были приобретены у компании “Sigma-Aldrich” (Германия). В качестве растворителей использовали тетрагидрофуран для спектроскопии (Компонент-реактив, Россия) и этанол квалификации “HPLC grade” (Merck, Германия). В качестве компонентов подвижной фазы использовали метанол “HPLC gradient grade” (Merck, Германия), муравьиную кислоту “puriss p.a., ACS reagent” (Sigma-Aldrich, Германия), а также ультрачистую воду, полученную с применением системы Millipore Simplicity UV (Millipore, Франция).

Приготовление растворов. Исходные растворы АХ и БФА (100 мг/л) готовили растворением точной навески и хранили в холодильнике при 4°C не более недели. Рабочие растворы аналитов с концентрациями 0.005–10 мг/л получали путем последовательного разбавления исходного раствора метанолом.

Образцы целлюлозно-бумажной продукции. Для апробации разработанного способа в розничных торговых сетях приобрели образцы офисной бумаги (плотность 80 г/м²) различных отечественных (I, II) и зарубежных (III, IV) производителей; бумажные пакеты для упаковки пищи в ресторанах быстрого питания (V); картонные коробки для упаковки пищи в крупной сети пиццерий (VI); картонные коробки для упаковки выпечки и кондитерских изделий в сети пекарен (VII); чековую ленту для кассовых аппаратов (VIII); туалетную бумагу отечественного производителя, изготовленную с применением вторичного сырья (IX). Один из крупных целлюлозно-бумажных предприятий предоставил три образца флютинга (бумага для изготовления гофрированного слоя гофрокартона) плотностью 140 г/м² (X, XI, XII).

Для оценки матричных эффектов в хромато-масс-спектрометрическом анализе, а также при определении степени извлечения аналитов методами экстракции по Сокслету и ЖЭД использовали образец офисной бумаги, не содержащий АХ

и БФА (аналиты не были обнаружены с использованием разработанного подхода). Для приготовления образцов с определенным содержанием аналитов бумагу пропитывали метанольным раствором АХ и БФА известной концентрации в герметичной емкости в течение часа и далее высушивали на воздухе.

Получение экстрактов. Образцы бумаги или картона (20–30 г) измельчали нарезанием на квадраты с длиной стороны 3–5 мм. Полученную пробу тщательно усредняли перемешиванием и использовали для дальнейшей экстракции аналитов.

Для экстракции по Сокслету использовали автоматическую систему В-811 (Buchi, Швейцария) с цельностеклянными экстракционными гильзами с пористым дном. Навеску образца массой 5 г экстрагировали 100 мл метанола течение 12 ч.

Жидкостную экстракцию под давлением выполняли в системе ASE 350 (Dionex, США) в экстракционных ячейках из нержавеющей стали объемом 10 мл. В ячейку помещали 1 г образца и экстрагировали метанолом при 100°C и давлении 100 атм в течение двух циклов по 10 мин. Объем получаемого экстракта составлял 25–30 мл.

При необходимости концентрирования полученные экстракты последовательно упаривали в токе азота при 40°C до объема 1 мл с помощью системы концентрирования MultiVar-8 (LabTech, Италия) и далее до 500 мкл в стеклянных конических сосудах объемом 3 мл в испарителе Reacti-Var (Thermo Scientific, США). Точный объем контролировали взвешиванием.

Экстракты фильтровали через шприцевой нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0.22 мкм и вводили в хроматографическую систему.

Хромато-масс-спектрометрический анализ. Использовали систему для ВЭЖХ–МС/МС, состоящую из жидкостного хроматографа Ultimate 3000 (Dionex, США) и tandemного масс-спектрометра 3200 QTRAP (ABSciex, США) с источником ионов Turbo V со сменными зондами для ионизации электрораспылением и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД). Система для ВЭЖХ включала сдвоенный хроматографический насос с формированием градиента на стороне высокого давления, вакуумный дегазатор, термостат колонок и автоматический дозатор. Разделение проводили в обращенно-фазовом режиме на колонке (150 × 3.0 мм) Zorbax Eclipse Plus C18 с размером частиц 3.5 мкм (Agilent, США). Объем вводимой пробы 10 мкл, расход подвижной фазы 0.5 мл/мин, температура термостата 40°C. Детектирование осуществляли в режиме мониторинга заданных реакций, при этом для каждого аналита регистрировали по два ионных перехода — основной (аналитический) и подтверждающий. В качестве газа для активируемой соударением диссоциации ионов-предшественников использовали азот.

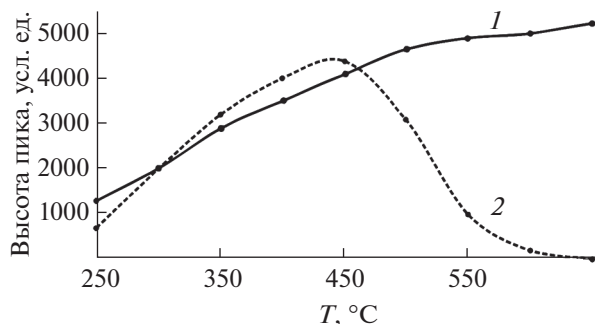


Рис. 1. Зависимость высоты хроматографического пика от температуры ионного источника для антрахинона (1, 0.1 мг/л) и бисфенола А (2, 3.5 мг/л).

Для управления системой для ВЭЖХ–МС/МС и регистрации хроматограмм использовали программное обеспечение Analyst 1.5 (ABSciex, Канада). Для построения градуировочных зависимостей и количественного определения использовали программное обеспечение MultiQuant (ABSciex, Канада).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий ионизации. В качестве метода ионизации аналитов выбрали ХИАД, которая в предварительных экспериментах обеспечила чувствительность детектирования АХ и БФА, на порядок превосходящую достигаемую с использованием ионизации электрораспылением. Благодаря различию в составе функциональных групп, наибольшую интенсивность сигналов можно получить для протонированной молекулы $[M + H]^+$ с m/z 209 в случае АХ и депротонированной молекулы $[M - H]^-$ с m/z 227 в случае БФА, что требует применения для детектирования выбранных аналитов ионизации с различной полярностью.

Ключевым параметром, определяющим эффективность ХИАД, является температура ионного источника. Ее повышение в диапазоне 250–650°C способствует ионизации АХ, в то время как для БФА температурная зависимость высоты пика $[M - H]^-$ в масс-спектре проходит через ярко выраженный максимум при 450°C (рис. 1), что обусловлено ограниченной термической стабильностью этого соединения. Исходя из этого, для детектирования обоих аналитов оптимальным является диапазон 450–500°C, а максимальная чувствительность может быть достигнута при использовании программирования температуры в ходе хроматографического анализа с установкой значений 450 и 650°C для БФА и АХ соответственно.

Путем введения растворов аналитов в поток подвижной фазы вода–метанол (1 : 1) без применения хроматографического разделения оптими-

Таблица 1. Оптимальные параметры химической ионизации при атмосферном давлении

Параметр	Антрахинон	Бисфенол А
Газ завесы, у. е.	20	20
Напряжение	5500	5500
Входной потенциал, В	10	10
Полярность	Положительная	Отрицательная
Температура, °С	650	450
Энергия соударения, эВ	40	40
Потенциал декластеризации, В	50	40
Основной ионный переход, Да	209 → 152	227 → 212
Подтверждающий ионный переход, Да	209 → 105	227 → 113

зированы величины потенциала декластеризации и потоков газа завесы, распыляющего и осушающего газов. На основе анализа тандемных масс-спектров выбраны ионы-продукты для регистрации аналитического и подтверждающего ионных

переходов, оптимизированы величины энергии соударения и входного потенциала ячейки соударений (табл. 1).

Хроматографическое разделение. Разделение АХ и БФА в режиме обращенно-фазовой хроматографии не представляет проблемы даже при использовании изократического элюирования, а оптимизация его условий должна быть связана с решением задачи достижения максимальной чувствительности масс-спектрометрического детектирования и отделения аналитов от компонентов матрицы.

Сравнение ацетонитрила и метанола как органических компонентов подвижной фазы показало преимущество последнего, обеспечивающего по сравнению с ацетонитрилом трехкратный рост чувствительности детектирования АХ. Повышение доли воды в подвижной фазе не только приводит к росту удерживания аналитов, но и существенно увеличивает эффективность их ионизации в диапазоне содержания 0–40% (рис. 2). Учитывая, что подвижная фаза вода–метанол (40 : 60, по объему) обеспечивает как оптимальные величины факторов удерживания, так и наиболее низкие пределы обнаружения, ее выбрали для анализа в изократическом режиме элюирования.

Добавка в подвижную фазу муравьиной кислоты способствует улучшению формы пиков аналитов и повышению воспроизводимости времен удерживания, при этом ее влияние на эффективность ионизации аналитов имеет сложный характер (рис. 3), обусловленный, по-видимому, формированием в газовой фазе кластеров различного состава. Примечательно, что повышение концентрации НСООН от 0.1 до 0.5 об. % приводит к росту высот хроматографических пиков как АХ, так и БФА, несмотря на различную полярность соответствующих ионов-предшественников. Во всех последующих экспериментах использовали добавку 0.5 об. % НСООН.

В выбранных условиях элюирования продолжительность анализа составила 12 мин (рис. 4а), при этом расстояние между пиками БФА и АХ (~5 мин) подтверждает необходимость повышения температуры ионного источника в ходе анализа от 450 до 650°С (для ионизации БФА и АХ соответственно) и ее стабилизации, которые в соответствии с временной программой выполняются на 6–7-ой мин анализа.

Извлечение аналитов. Поскольку ЖЭД имеет несомненные преимущества перед другими способами извлечения загрязнителей из целлюлозных материалов и уже успешно использовалась нами для определения в бумаге АХ [20], проверили пригодность найденных ранее условий одновременного количественного извлечения обоих определяемых соединений [20]. Сравнение результатов анализа экстрактов искусственно загрязненного образца бумаги, полученных путем

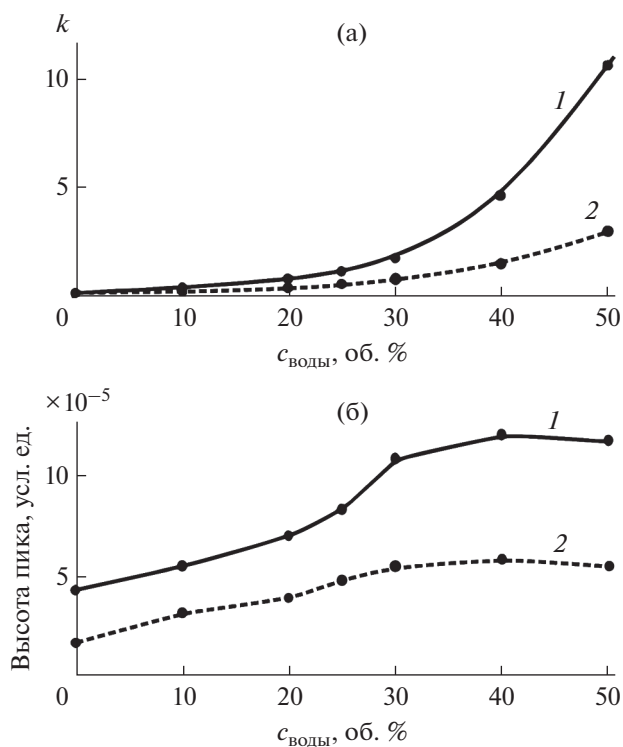


Рис. 2. Зависимость фактора удерживания (а) и высоты хроматографического пика (б) от содержания воды в подвижной фазе для антрахинона (1) и бисфенола А (2).

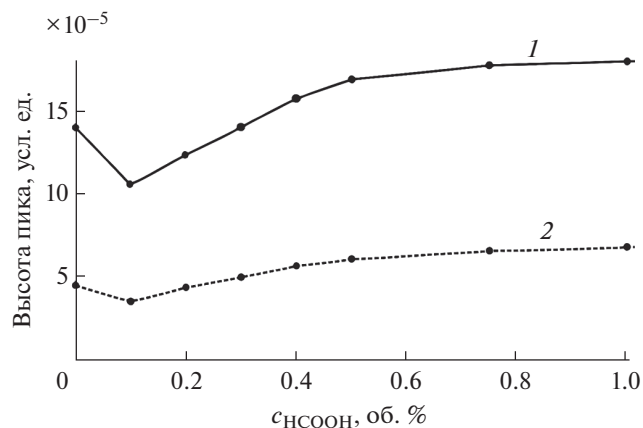


Рис. 3. Зависимость высоты хроматографического пика от содержания муравьиной кислоты в подвижной фазе для антрахинона (1) и бисфенола А (2).

экстракции по Сокслету и ЖЭД (табл. 2), показывает практически идентичные степени извлечения, близкие к 100% как для АХ, так и БФА. При этом в случае ЖЭД продолжительность подготовки проб для хроматографического анализа сокращается в 25 раз, а расход экстрагента — в 4 раза. Немаловажной является также возможность работы с малыми навесками образцов при использовании субкритической экстракции, что позволяет проводить локальный анализ.

Метрологические характеристики разработанной методики. Анализ модельных растворов аналитов в смеси воды с метанолом и в экстракте, полученном из незагрязненной АХ и БФА бумаги, показал строгое соблюдение линейности градуировочных зависимостей в широком (3 порядка) диапазоне концентраций (табл. 3). Угловые коэффициенты таких зависимостей, полученные для экстрактов бумаги, составили 176000 и 9500 для АХ и БФА соответственно и практически совпали со значениями, полученными для чистого растворителя. Данный факт свидетельствует об отсутствии существенных матричных эффектов, что позволяет отказаться от использования изотопных внутренних стандартов и упрощает градуировку системы.

На основе критериев отношения сигнал/шум, равных 3 и 10, рассчитаны величины c_{min} и нижних границ определяемых концентраций (c_{H})

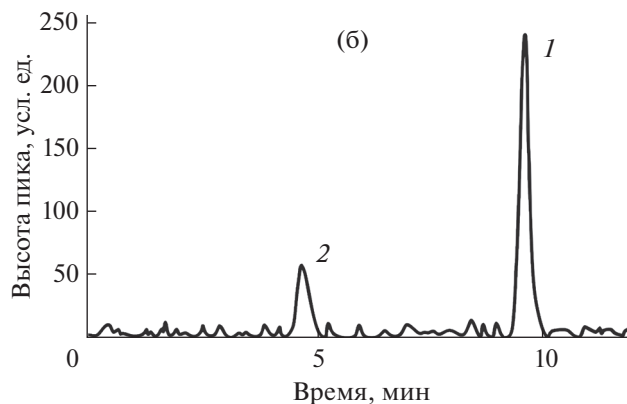
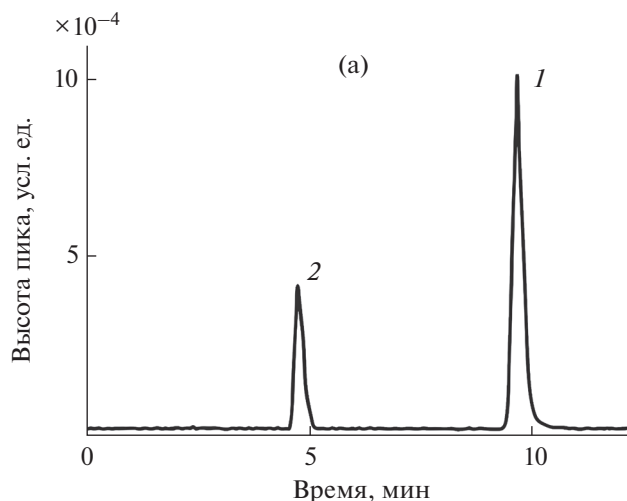


Рис. 4. Хроматограммы модельных растворов, содержащих 0.22 мг/л антрахинона и 3.5 мг/л бисфенола А (а) и 5.5 мкг/л антрахинона и 50 мкг/л бисфенола А (б): 1 — антрахинон, 2 — бисфенол А.

соответственно (табл. 3). Полученные значения подтверждены анализом модельного раствора с концентрациями аналитов, близкими к c_{H} (рис. 4б). Достигнутые пределы обнаружения в экстрактах, составляющие 1 и 10 мкг/л для АХ и БФА соответственно, позволяют при применении ЖЭД определять АХ и БФА при содержаниях в бумаге от 80 и 800 мкг/кг соответственно, что полностью удовлетворяет современным требованиям к безопасности ЦБП. Следует отметить, что по чувствительности определения АХ разработанная мето-

Таблица 2. Результаты извлечения антрахинона и бисфенола А различными методами ($n = 5$, $P = 0.95$)

Соединение	Введено, мг/кг	Экстракция по Сокслету		Жидкостная экстракция под давлением	
		найдено, мг/кг	R , %	найдено, мг/кг	R , %
Антрахинон	2.00	1.8 ± 0.1	91 ± 6	1.9 ± 0.1	95 ± 7
Бисфенол А	2.00	1.9 ± 0.1	94 ± 7	1.9 ± 0.1	95 ± 6

Таблица 3. Метрологические характеристики разработанной методики

Компонент	a	b	R^2	c_{\min}		$c_{\text{н}}$	
				мкг/л	мкг/кг	мкг/л	мкг/кг
Антрахинон	173000	-5000	0.98	1.1	25	4.0	80
Бисфенол А	9200	17	0.97	10	250	35	800

Примечание: уравнения градуировочных зависимостей площади пика от концентрации ($y = ax + b$).

дика на 1–2 порядка превосходит известные, в том числе предполагающие предварительное концентрирование экстрактов бумаги [16]. В случае БФА достигнутые величины $c_{\text{н}}$ сопоставимы с результатами работ [15, 24], однако очевидным преимуществом предлагаемого подхода является возможность определения БФА одновременно с АХ практически без дополнительных затрат времени на пробоподготовку и анализ.

Для проверки правильности разработанной методики рассчитаны погрешности определения аналитов на уровнях концентраций, близких к $c_{\text{н}}$, как в модельных растворах в чистом растворителе, так и в экстрактах ЦБП с добавкой аналитов (5 и 50 мкг/л АХ и БФА соответственно). Полученные значения составили 9% для АХ и 15% для БФА ($n = 11$, $P = 0.95$). Внутрилабораторная воспроизводимость в течение четырех суток ($n = 11$, $P = 0.95$) существенно не отличалась от прецизионности и составила 10 и 15% для АХ и БФА соответственно.

Концентрирование экстрактов. Для изучения загрязнения ЦБП и миграции токсичных соединений в контактирующие с ней среды большое значение имеет достижение максимально возможной чувствительности анализа. Такая задача может быть решена путем концентрирования по-

лучаемых экстрактов. Благодаря низкой летучести АХ и БФА, это достигается простым упариванием метанольных растворов в токе азота. Результаты анализа полученных после концентрирования модельных образцов экстрактов бумаги показали отсутствие значимых потерь аналитов и помех со стороны концентрированной матрицы – рассчитанные величины степени извлечения составили 94 ± 6 и 93 ± 7 для АХ и БФА соответственно, что практически совпадает с данными анализа ЖЭД-экстрактов до концентрирования (табл. 2). Применение такого подхода позволило снизить пределы обнаружения в 40–50 раз и обеспечить определение в бумаге и картоне АХ и БФА при содержании от 2 и 17 мкг/кг соответственно. Недостатком концентрирования является усложнение процедуры пробоподготовки с большими затратами времени (не менее 1 ч дополнительно) и ручного труда, а также повышение вероятности связанных с этим погрешностей.

Анализ целлюлозно-бумажной продукции. Проведенное исследование двенадцати выбранных образцов ЦБП продемонстрировало применимость разработанных методик для решения задач мониторинга загрязненности бумаги и картона АХ и БФА. Аналиты были обнаружены в восьми образцах (флютинги, упаковочная бумага и картон, чековая лента, туалетная бумага), при этом все исследованные образцы офисной бумаги не содержали АХ и БФА в количествах, обнаруживаемых после концентрирования экстрактов (табл. 4).

Уровни концентрации АХ в упаковочных материалах близки (1.4–2.4 мкг/кг) и превышают действующий норматив в 3–5 раз. Особое внимание привлекает крайне высокая загрязненность образца туалетной бумаги (IX), содержание АХ в котором превышает норму более чем в 120 раз. Очевидно, это связано с использованием в производстве сильно загрязненного вторичного сырья, не соответствующего не только современным нормативам, но и действовавшим ранее стандартам. Содержание БФА в исследованных образцах невелико (0.03–0.13 мкг/кг) и на 1–2 порядка ниже действующих нормативов. Для его определения потребовалось концентрирование экстрактов. Наибольшей загрязненностью бисфенолом, как и в случае АХ, отличается образец туалетной бумаги.

Таблица 4. Результаты (мг/кг) анализа образцов бумаги и картона ($n = 5$, $P = 0.95$)

Образец	Антрахинон	Бисфенол А
I	н/о*	н/о
II	н/о	н/о
III	н/о	н/о
IV	н/о	н/о
V	1.07 ± 0.09	0.04 ± 0.01
VI	2.1 ± 0.1	0.03 ± 0.01
VII	1.5 ± 0.1	н/о
VIII	н/о	0.09 ± 0.02
IX	66 ± 4	0.13 ± 0.03
X	2.4 ± 0.2	0.05 ± 0.01
XI	2.1 ± 0.1	0.04 ± 0.01
XII	2.2 ± 0.2	0.04 ± 0.01

*н/о – не обнаружено.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.2518.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sixta H.* Handbook of Pulp. V. I. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 1352 p.
2. *Abildgaard A., Mikkelsen S.H., Stuer-Lauridsen F.* Survey of chemical substances in paper handkerchiefs and toilet paper / Survey of Chemical Substances in Consumer Products. 2003. № 34. 65 p.
3. *Hart P.W., Rudie A.W.* Anthraquinone—a review of the rise and fall of a pulping catalyst // TAPPI J. 2014. V. 13. № 10. P. 23.
4. *World Health Organization*, "Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water: Anthraquinone", IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum. V. 101. Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 2012. P. 41.
5. BfR removes anthraquinone from its list of recommendations for food packaging. BfR opinion № 005/2013. February 12, 2013.
6. *Biedermann S., Tschudin P., Grob K.* Transfer of bisphenol A from thermal printer paper to the skin // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 398. № 1. P. 571.
7. Update on Bisphenol A for Use in Food Contact Applications. U.S. Food and Drug Administration. January, 2010.
8. European commission, Commission Regulation (EU) No. 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food // Off. J. Eur. Union. 2011. № 1. P. 12.
9. *Bronstad J., Schroder K.* Determinations of trace amounts of 9,10-anthraquinone in aqueous systems by differential pulse polarography // Anal. Chim. Acta. 1980. V. 119. P. 243.
10. *Deng K.Q., Liu X.Y., Li C.X., Hou Z.H., Huang H.W.* A comparative study of different Fe₃O₄-functionalized carbon-based nanomaterials for the development of electrochemical sensors for bisphenol A // Anal. Methods. 2017. V. 9. № 37. P. 5509.
11. *Tan J., Shi Z.H., Hu Y.F., Xiao X.H., Li G.K.* An electrochemical sensor for determination of bisphenol A based on reduced graphene/silver nanoparticles composites // Chin. J. Anal. Chem. 2017. V. 45. № 12. P. 2011.
12. *Chai X.S., Yang X.T., Hou Q.X., Zhu J.Y., Danielsson L.-G.* Spectroscopic determination of anthraquinone in kraft pulping liquors using a membrane interface / International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. 2003. P. 203.
13. *Batista A.D., Rocha F.R.P.* A green flow-injection procedure for fluorimetric determination of bisphenol A in tap waters based on the inclusion complex with beta-cyclodextrin // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2013. V. 93. № 13. P. 1402.
14. *Cai Y.O., Jiang G.B., Liu J.F., Liang X., Yao Z.W., Liu J.M., Liu Y.J., Zhou Q.X.* Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography-fluorimetric detection for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol in environmental water samples // Anal. Lett. 2004. V. 37. № 4. P. 739.
15. *Sanchisa Y., Yusà V., Coscollà C.* Analytical strategies for organic food packaging contaminants // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1490. P. 22.
16. NCASI method AQ-S108.01. Anthraquinone in uncoated papers and market pulps by Soxhlet extraction and GCMS. Technical Bulletin No. 953. Research Triangle Park, NC: National Council for Air and Stream Improvement, Inc., 2008.
17. *Yang K.R., Seo H.S., Lee Y.S., Choi M.H., Hong J.* A HT column GC/MS method for the determination of anthraquinone and its toxic impurities in paper products // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 15. P. 6060.
18. *Schneiderman M.A., Sharma A.K., Locke D.C.* Determination of anthraquinone in paper and wood using supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatography with electrochemical detection // J. Chromatogr. A. 1987. V. 409. P. 343.
19. *Revenga J., Rodriguez F., Tijero J.* Determination of 9,10-dihydroxyanthracene and anthraquinone in Kraft pulping liquors by high performance liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1995. V. 712. P. 372.
20. *Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Панфилова М.В., Жданов А.А., Боголицын К.Г.* Определение антрахинона в целлюлозно-бумажной продукции методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии с предварительной автоматической ускоренной экстракцией // Заводск. лаборатория. 2012. Т. 79. № 6. С. 18.
21. *Hao Z.M., Xiao Y.P., Jiang L.L., Bai W.D., Huang W.S., Yuan L.P.* Simultaneous determination of bisphenol A, bisphenol F, 4-nonylphenol, 4-n-nonylphenol, and octylphenol in grease-rich food by carb/PSA solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry // Food Anal. Methods. 2018. V. 11. № 2. P. 589.
22. *Gao L.H., Zou J., Liu H.H., Zeng J.B., Wang Y.R., Chen X.* Determination of bisphenol A in thermal printing papers treated by alkaline aqueous solution using the combination of single-drop microextraction and HPLC // J. Sep. Sci. 2013. V. 36. № 7. P. 1298.
23. *Yalcin M.C., Gececi C., Battal D.* Determination of bisphenol A in thermal paper receipts // J. Turkish Chem. Soc. A. 2016. V. 3. № 3. P. 167.
24. *Perez-Palacios D., Fernandez-Recio M.A., Moreta C., Tena M.T.* Determination of bisphenol-type endocrine disrupting compounds in food-contact recycled-paper materials by focused ultrasonic solid-liquid extraction and ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry // Talanta. 2012. V. 99. P. 167.