

# 高效液相色谱-质谱法测定聚碳酸酯 水杯中双酚 A 迁移量

杨 光, 王珊珊\*, 王佳祥

(黑龙江省质量监督检测研究院, 哈尔滨 150010)

**摘 要:** **目的** 建立高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)测定聚碳酸酯(polycarbonate, PC)水杯中双酚 A 迁移量的方法。**方法** 选用水、4%乙酸溶液、10%乙醇和异辛烷溶液作为食品模拟液, 准确量取迁移试验中得到的食品模拟液 1 mL, 通过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜后, 用高效液相色谱-质谱联用仪对双酚 A 进行分离测定。**结果** 该方法相对标准偏差不大于 3.24%( $n=6$ ), 回收率在 87.7%~105.0%之间; 检出限为 1  $\mu\text{g/L}$ 。**结论** 该方法样品前处理方法简便, 检出限高, 操作简单, 线性关系好, 适合于 PC 水杯及不同塑料制品中迁移双酚 A 的检测分析。

**关键词:** 高效液相色谱-质谱法; 聚碳酸酯水杯; 双酚 A

## Determination of migration of bisphenol A in polycarbonate cup by high performance liquid chromatography-mass spectrometry

YANG Guang, WANG Shan-Shan\*, WANG Jia-Xiang

(Heilongjiang Institute of Quality Supervision and Testing, Harbin 150010, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of the migration of bisphenol A in polycarbonate (PC) cups by high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) method. **Methods** Water, 4% acetic acid solution, 10% ethanol and isooctane solution were used as food simulation solution. The 1 mL of the food simulating solution obtained in the migration test was accurately measured, and passed through a 0.22  $\mu\text{m}$  microporous membrane, and the bisphenol A was separated by HPLC-MS. **Results** The relative standard deviations of the method were less than 3.24% ( $n=6$ ), the recovery rates were 87.7%-105.0%; and the detection limit was 1  $\mu\text{g/L}$ . **Conclusion** The method has the advantages of simple sample preparation method, high detection limit, simple operation and good linear relationship, which is suitable for detection and analysis of migration of bisphenol A in PC water cups and different plastic products.

**KEY WORDS:** high performance liquid chromatography-mass spectrometry; polycarbonate water cup; bisphenol A

基金项目: 国家自然科学基金项目(21105125)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21105125)

\*通讯作者: 王珊珊, 工程师, 主要研究方向为食品包装材料安全检测。E-mail: wss\_523@163.com

\*Corresponding author: WANG Shan-Shan, Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: jingdaping@gmail.com

## 1 引言

双酚 A(bisphenol A)是世界上使用最广泛的工业化合物之一,是制造水瓶及其它食品和饮料容器等坚硬和透明聚碳酸酯(polycarbonate, PC)塑料的关键物质<sup>[1]</sup>。双酚 A 因具有耐用、轻巧和防摔、可提高产品透明度的特性,而被广泛用于加工生产塑料制品,如太空杯,饮料瓶等<sup>[2]</sup>。PC 水杯加热、机械清洗时,会增加双酚 A 的溶出,导致对人体的危害<sup>[3]</sup>。

研究表明双酚 A 是一种内分泌干扰物,会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>[4,5]</sup>。Botha 等<sup>[6]</sup>研究表明双酚 A 可能影响生殖系统,属可能致癌物质,有可能导致肥胖、过度活跃症、免疫系统失调、儿童性早熟等。如果长期、过多地接触双酚 A,可能会对儿童智力发育有不良影响。有研究认为,双酚 A 与成年人的心脏病、糖尿病、肝功能不正常等有关联。双酚 A 会引起大脑生化物质改变,影响人体免疫系统,以及提高乳腺癌患病几率。

目前双酚 A 的分析方法主要有化学发光法<sup>[7]</sup>、极谱法<sup>[8]</sup>、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[9-11]</sup>、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[11-13]</sup>和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)<sup>[14-17]</sup>等。本研究建立了高效液相色谱-质谱联用仪测定水杯中双酚 A 迁移量的方法,以期为市售 PC 材质水杯的质量监管提供简便、准确的检测方法。

## 2 实验方法

### 2.1 仪器、试剂与材料

Sample Manager 液质进样器、ACQUITY QDa 质谱检测器、Binary Solvent Manager 液质泵(美国沃特世科技有限公司); BS 224S 分析天平(德国赛多利斯公司); KQ3200E 超声波清洗器(昆山舒美超声仪器有限公司); 甲醇、甲酸(色谱纯,德国默克公司); 乙酸、乙醇、异辛烷(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司); 双酚 A 标准品(80-08-7,德国 Dr 公司); 娃哈哈纯净水。

PC 水杯来源于市场监督抽样。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 流动相: 乙腈; 流速: 0.4 mL/L; 柱温: 40 °C; 样品室: 10 °C; 进样量: 10 μL。

#### 2.2.2 质谱条件

质谱仪毛细管电压: 正 0.5 kV, 负 0.8 kV; 质谱电离

方式: 正离子; 监控模式: 选择离子监测(select ion monitoring, SIM), 采样速率: 15 点/秒; 运行时间: 5 min。

#### 2.2.3 标准液的配制

用电子天平准确称取双酚 A 标准品 100 mg(精确至 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中,以甲醇为溶剂,准确配制 1000 μg/mL 储备液,使用时用娃哈哈水逐级稀释至所需浓度。储备液于 4 °C 下避光储存(可稳定存放 1 个月)。

#### 2.2.4 样品前处理

选用水、4%乙酸溶液、10%乙醇和异辛烷溶液作为食品模拟液,按照接触面积取 2 mL/cm<sup>2</sup>模拟液浸 PC 水杯,食品模拟物浸泡液在(70±1) °C 恒温干燥箱中恒温放置 3 d; 由于异辛烷为有机溶剂,浸泡温度过高、时间过长会导致样品内部结构破坏,故选异辛烷做食品模拟物浸泡液时选择 20 °C, 2 d。取出食品模拟物浸泡液,迅速静置冷却至室温,准确量取迁移试验中得到的水性食品、醇类食品、酸性食品和脂肪食品模拟物 1 mL,通过 0.22 μm 微孔滤膜后,上机测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品前处理条件的选择

待测样品的浸泡方式按照 GB/T 5009.156-2016<sup>[18]</sup>进行,模拟物浸泡液体积按照接触面积选取 2 mL/cm<sup>2</sup>模拟液。分别选择 4 种模拟物浸泡液: 4%乙酸溶液(模拟物 1)、水(模拟物 2)、10%乙醇溶液(模拟物 3)和异辛烷(模拟物 4),它们分别代表了醇类食品、水性食品、酸性食品和脂肪食品。根据 GB 31604.1-2016<sup>[19]</sup>标准选择与食品接触的最长时间和最高使用温度,PC 水杯在实际使用过程中可预见最苛刻条件下的温度和时间,具体条件为: 4%乙酸溶液、水、10%乙醇溶液模拟物 PC 水杯可预见接触的食品介质,在 70 °C 恒温箱条件下恒温放置 3 d,异辛烷模拟物介质在 20 °C 恒温条件下放置 2 d。

### 3.2 线性范围、线性方程与检出限

准确吸取双酚 A 标准中间溶液 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用水定容,得到双酚 A 浓度分别为 0.00、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L 的标准工作液。采用同样方式,分别用对应水基、酸性食品、酒精类食品模拟物配置同样浓度系列的双酚 A 标准工作溶液。以峰面积(Y)和质量浓度(X, mg/L)绘制工作曲线,线性方程为  $Y=1.696 \times 10^5 X+1.9 \times 10^4$ ,  $r=0.9990$ , 在 0~1.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好。根据 3 倍信噪比计算检出限,双酚 A 检出限为 0.001 mg/L。

### 3.3 方法的回收率和精密度

PC 水杯样品中,分别进行 3 个水平的添加试验,测定待测样品中双酚 A 的回收率,每个样品平行测定 6 次,结

果见表1, 样品中双酚A的回收率为87.7%~105%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为0.7%~3.2%, 待测样品得到很高的回收率和精密度, 表明本色谱-质谱条件的重现性很好。

表1 方法的回收率和精密度( $n=6$ )

Table 1 recovery and precision of the method ( $n=6$ )

本底值 /(mg/L)	加标量 /(mg/L)	平均值 /(mg/L)	RSD/ %	平均回收 率/%
0.0159	0.010	0.0261	1.26	102.0
0.0159	0.030	0.0422	3.24	87.7
0.0159	0.050	0.0686	0.65	105.0

### 3.4 实际样品的测定方法

本方法可应用于市售PC材质水杯测定, 通过实验室多次测定市售PC水杯结果(图1)表明: PC水杯在食品模拟物4%乙酸浸泡条件下有双酚A的溶出, 最大迁移量为69.85  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。溶出试验表明了双酚A的迁移量与溶剂极性及其温度的关系其迁移量高低顺序为: 异辛烷(20  $^{\circ}\text{C}$ , 2 d)>4%乙酸(70  $^{\circ}\text{C}$ , 3 d)>10%乙醇(70  $^{\circ}\text{C}$ , 3 d)>水(70  $^{\circ}\text{C}$ , 3 d)。

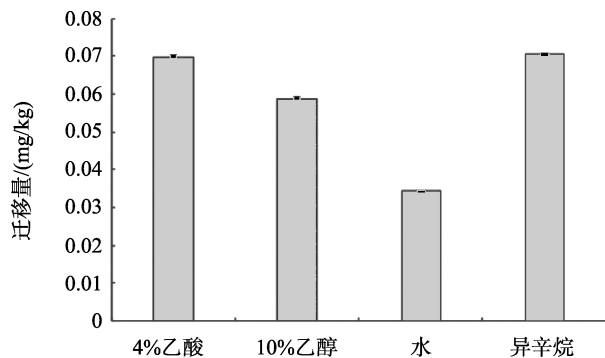


图1 PC水杯在不同浸泡液中双酚A的迁移量结果( $n=6$ )

Fig. 1 Results of migration of melamine in different soaking liquids of PC water cup ( $n=6$ )

## 4 结论

本方法建立了高效液相色谱-质谱法测定PC水杯中迁移双酚A的检测方法。该法样品前处理方法简便, 检出限高, 操作简单, 线性关系好, 可用于PC水杯及不同塑料制品中迁移双酚A的检测分析。双酚A在四种食品模拟物中的迁移情况不同, 其中异辛烷迁移量最大, 说明PC水杯内装油脂类食品时安全性较低, 内装水安全性较高, 建议消费者使用时应避免接触油脂类食品。

## 参考文献

- 丁红春, 李建林, 徐逸云, 等. 婴幼儿奶瓶中迁移双酚A的高效液相色谱-电喷雾串联质谱检测方法研究[J]. 化学分析计量, 2010, (5): 42.  
Ding HC, Li JL, Xu YY, *et al.* Determination of bisphenol A in infant bottles by high performance liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Measur, 2010, (5): 42.
- 蒋小良, 黄承斌, 麦彩焕, 等. 食品包装材料中双酚A检测方法的研究进展[J]. 包装与食品机械, 2012, 30(3): 55-59.  
Jiang XL, Huang CB, Mai CH, *et al.* Research progress of bisphenol A detection methods in food packaging materials [J]. Packag Food Mach, 2012, 30(3): 55-59.
- 王松. 塑料器具中双酚A的溶出研究[D]. 太原: 山西医科大学, 2012.  
Wang S. Dissolution of bisphenol A in plastic appliances [D]. Taiyuan: Shanxi Medical University, 2012.
- Alexander HC, Dill DC, Smith LW, *et al.* Bisphenol A: Acute aquatic toxicity [J]. Environ Toxicol Chem, 1988, (7): 19-26.
- Cousins IT, Staples CA, Klecka GM, *et al.* Multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A [J]. Human Ecol Risk Ass, 2002, (8): 1107-1135.
- Botha LCB. Toxic baby bottles: a risk of cancer [J]. Holy Horm J, 2007, (10): 12-15.
- 魏新庭, 杜凌云, 庄惠生, 等. 双酚A的流动注射化学发光法测定[J]. 分析试验室, 2005, 2(24): 5-7.  
Wei XT, Du LY, Zhuang HS, *et al.* Determination of bisphenol A by flow injection chemiluminescence method [J]. Anal Lab, 2005, 2(24): 5-7.
- 孙仕萍, 马志东. 单扫示波极谱法测定食品包装材料中双酚A的研究[J]. 分析科学学报, 2002, 6(18): 490-492.  
Sun SP, Ma ZD. Determination of bisphenol A in food packaging materials by single sweep oscillography [J]. J Anal Sci, 2002, 6(18): 490-492.
- 李向丽, 林里, 邹世春, 等. 衍生化固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定生活垃圾渗沥液中双酚A [J]. 分析化学, 2006, 3(34): 325-328.  
Li XL, Lin L, Zou SC, *et al.* Determination of bisphenol A in landfill leachate by derivatization solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2006, 3(34): 325-328.
- Kuo HW, Ding WH. Trace determination of bisphenol A and phytoestrogens in infant formula powders by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004, 1027(1-2): 67-74.
- Chang CM, Chou CC, Lea MR. Determining leaching of bisphenol A from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2005, (539): 41-47.
- Watabe Y, Kondo T, Morita M, *et al.* Determination of bisphenol A in environmental water at ultra-low level by high-performance liquid chromatography with an effective on-line pretreatment device [J]. J Chromatogr A, 2004, (1032): 45-49.

- [13] 邓琳, 张维昊, 封享华, 等. 固相微萃取 - 高效液相色谱法测定垃圾渗滤液中的双酚 A[J]. 分析科学学报, 2004, 20(5): 461-464.  
Deng L, Zhang WH, Feng H, *et al.* Determination of bisphenol A in landfill leachate by solid phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *J Anal Sci*, 2004, 20(5): 461-464.
- [14] Kang JH, Kondo F. Determination of bisphenol A in milk and dairy products by high performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Food Protect*, 2003, (66): 1439-1443.
- [15] 岳强, 于志强, 王德超, 等. 人体尿液中双酚 A 与壬基酚的同位素稀释的 LC-MS/MS 分析[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 859-862.  
Yue Q, Yu ZQ, Wang DC, *et al.* LC-MS/MS analysis of isotope dilution of bisphenol A and nonylphenol in human urine [J]. *J Anal Test*, 2009, 28(7): 859-862.
- [16] 马强, 白桦, 王超, 等. 液相色谱 - 串联质谱法同时测定纺织品和食品包装材料中的壬基酚、辛基酚和双酚 A[J]. 分析化学, 2010, 38(2): 197-201.  
Ma Q, Bai H, Wang C, *et al.* Simultaneous determination of nonylphenol, octylphenol and bisphenol a in textiles and food packaging materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(2): 197-201.
- [17] Shao B, Han H, Hu JY, *et al.* Determination of alkylphenol and bisphenol A in beverages using liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, (530): 245-252.
- [18] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].  
GB 5009.156-2016 National food safety standards-General rules for pretreatment of food contact materials and products migration test [S].
- [19] GB 31604.1-2015 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].  
GB 31604.1-2015 General rules for the migration test of food contact materials and products [S].

(责任编辑: 陈雨薇)

## 作者简介



杨 光, 高级工程师, 主要研究方向为质量检验。

E-mail: 41921995@qq.com

王珊珊, 工程师, 主要研究方向为食品包装材料安全。

E-mail: wss\_523@163.com