

聚碳酸酯水桶中 5 种酚类物质的残留量检测 以及迁移风险评估

高亚婷, 刘桂华, 商贵芹*

(常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 231000)

摘 要: **目的** 利用超高效液相色谱法研究聚碳酸酯水桶(polycarbonate, PC)中 5 种酚类物质(苯酚、双酚 A、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚和 2,4-二叔丁基苯酚)的残留量并对迁移风险进行评估。**方法** 利用溶解-沉淀法对 30 批 PC 水桶中的酚类物质进行提取。参考 GB 31604.1-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》和 GB 5009.156-2015《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》对 PC 水桶进行迁移试验。利用超高效液相色谱法对提取液和迁移试液中的酚类物质进行定性和定量分析。**结果** 在线性范围 0.02~5 mg/L 内, 线性系数均大于 0.999, 加标回收率在 82%~109%之间, 相对标准偏差范围为 0.6%~5.2%($n=3$)。30 批饮用水桶中, 各酚类物质的检出率分别为 73%、93%、50%、43%和 93%。食品模拟物为水的迁移实验中, 只有苯酚和双酚 A 有检出, 且数值都小于国家标准中的限量值。**结论** 5 种酚类物质在 PC 水桶中的迁移风险都较小, 研究可为 PC 产品的质量控制和酚类物质风险监测提供技术基础。

关键词: 聚碳酸酯水桶; 酚类物质; 超高效液相色谱法; 残留量; 迁移量

Residue detection and migration risk assessment of 5 kinds of phenolic substances in polycarbonate buckets

GAO Ya-Ting, LIU Gui-Hua, SHANG Gui-Qin*

(Changzhou Safety Testing Center for Enter-exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 231000, China)

ABSTRACT: Objective To study the residual and migration risk of 5 kinds of phenols (phenol, bisphenol A, p-tert-butylphenol, p-cumylphenol and 2,4-di-tert-butyl phenol) in polycarbonate (PC) buckets by ultra performance liquid chromatography (UPLC). **Methods** Total of 30 batches of PC were extracted by dissolution precipitation method. The migration test for PC bucket was carried out according to GB 31604.1-2016 *National food safety standard-General principle for the migration test of food contact materials and their products* and GB 5009.156-2015 *National food safety standard-General principle to the pretreatment for migration test of materials and articles in contact with food*. Qualitative and quantitative analysis of phenols in extract and migration test solution were conducted by ultra high performance liquid chromatography. **Results** In the linear range of 0.02–5 mg/L, the linear coefficients were all greater than 0.999. The recovery rates and RSDs were 82%–109% and 0.6%–5.2% ($n=3$). The positive rates of 5 phenols in PC were 73%, 93%, 50%, 43% and 93%, respectively. Only phenol and bisphenol A were detected in the water migration experiment, and all the values were lower than limits in the national standards. **Conclusion** The migration risk of 5 phenolic substances in PC bucket is relatively small, and this study can provide

*通讯作者: 商贵芹, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料法规标准、合规测试和安全评估。E-mail: shangguiqin@126.com

*Corresponding author: SHANG Gui-Qin, Senior Engineer, Changzhou Safety Testing Center for Enter-exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 231000, China. E-mail: shangguiqin@126.com

technical basis for quality control of PC products and risk monitoring of phenolic substances.

KEY WORDS: polycarbonate bucket; phenols; ultra performance liquid chromatography; residue; migration

1 引言

聚碳酸酯(polycarbonate, PC)是 5 大通用工程塑料之一,良好的力学性能、光学性能、热性能和阻燃性能使其在电子电气、汽车、板材、薄膜、光学以及医药、包装市场中广泛应用。当 PC 用于食品包装时,其中的有害组分会迁移到食品中进而威胁人体健康。目前,PC 合成工艺主要有界面缩聚法和熔融酯交换缩聚法^[1],其合成反应步骤见图 1。其中界面缩聚法为双酚 A(bisphenol A, BPA)钠盐溶液在惰性溶剂和催化剂存在下,于常温常压下进行光气化界面缩聚反应;熔融酯交换缩聚法采用碳酸二苯酯和双酚 A 在催化剂存在下于高温、高真空下进行反应^[2,3]。

由生产工艺可知,酚类物质是生产 PC 必不可少的原料。研究显示,随着使用时间的增加,PC 制品会发生老化、降解并释放出苯酚(phenol)、BPA、对叔丁基苯酚(p-tert-butylphenol, 4-TBP)、对枯基苯酚(p-cumylphenol, 4-CP)和 2,4-二叔丁基苯酚(2,4-di-tert-butyl phenol, 2,4-DTBP)等^[4-7]。由于酚类物质的高毒性^[8-11],我国法规对迁移到食品中的量做了严格的限制性要求,对于 phenol、BPA、4-TBP 和 4-CP,我国食品安全国家标准 GB 4806.6-2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》^[12]和 GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[13]规定的迁移量限量分别为 3.0、0.6、0.05 和 0.05 mg/kg;而对于 2,4-DTBP,由于其可能为 PC 生产时添加的抗氧剂 168 的氧化降解产物^[14],因此并不在标准的授权列表中。由于 PC 制品常作为包装材料或容器与食品接触,酚类物质极有可能会通过食品进入人体,造成危害,因此,评估各酚类物质在实际 PC 制品中的残留量及其迁移风险尤为重要。

酚类物质常用的提取方法为超声提取法^[15,16]、溶解沉淀法^[3,17,18]和索氏提取法^[19]。对于提取物和迁移试液中酚类物质的检测方法通常有荧光法^[15,20]、液相色谱-荧光检测

器法^[4,21]、液相色谱-紫外可见检测器法^[3]、液相色谱-串联质谱法^[5,22]和气相色谱-质谱联用法^[2,19]。其中液相色谱-荧光检测器法相较于其他方法而言,操作简单、抗干扰能力强、定性定量准确,可作为酚类物质分析的优先选用方法。本研究利用超高效液相色谱法对聚碳酸酯水桶中 5 种酚类物质(苯酚、双酚 A、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚和 2,4-二叔丁基苯酚)的残留量进行检测,并对酚类物质迁移风险进行评估,以期 PC 产品的质量控制和酚类物质风险监测提供技术基础。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 实验仪器

1290 超高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); XS205 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); 超声清洗仪(上海科导超声公司); 3-15 离心机(德国 Sigma 公司)。

2.1.2 实验试剂

苯酚、双酚 A、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚(纯度≥99%)、乙腈、甲醇(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司); 二氯甲烷、丙酮、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

2.1.3 水桶样品

购于市售的不同年份的饮用水桶,水桶年份为 2002-2019 年。

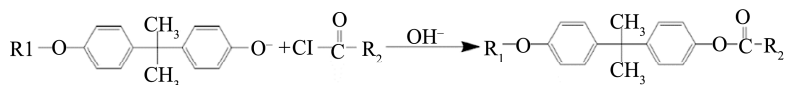
2.2 实验方法

2.2.1 残留量实验方法

(1) 超声提取法

称取 0.5 g 剪碎的水桶样品(0.5 cm × 0.5 cm),加入 15 mL 提取溶剂(甲醇、乙腈和丙酮)。超声 30 min 后,取 2 mL 提取液,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,滤液供高效液相色谱测定。

界面缩聚法:



熔融酯交换法:

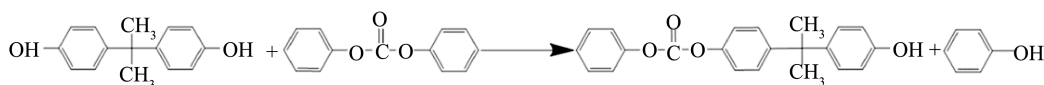


图 1 PC 生产工艺

Fig.1 The production process of PC

(2) 溶解-萃取法

称取 0.5 g 剪碎的水桶样品(0.5 cm × 0.5 cm), 加入 5.0 mL 二氯甲烷, 完全溶解后加入 5.0 mL 5.0 mmol/L NaOH 萃取, 取 2 mL 上层水溶液, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 滤液供高效液相色谱测定。

(3) 溶解-沉淀法

称取 0.5 g 剪碎的水桶样品(0.5 cm × 0.5 cm), 加入 5.0 mL 二氯甲烷, 完全溶解后加入 15.0 mL 沉淀剂(乙腈)。3000 r/min 下离心 3 min, 取 2.0 mL 上层清液, 氮吹吹干后, 加入 2.0 mL 乙腈, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 滤液供高效液相色谱测定。

为评估每种方法的回收率, 对于每种提取方法, 均在称量后的样品中加入 20 mg/kg 的混标溶液再进行提取。

2.2.2 迁移量试验方法

(1)迁移试验条件

按照 GB 31604.1-2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[23]以及 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》^[24], 取 5.0 cm×5.0 cm 的水桶样, 分别加入 200 mL H₂O, 封口后, 置于 50 °C恒温箱中 10 d, 进行迁移实验。迁移实验结束后取 1 mL 迁移试液供高效液相色谱测定。

(2)实际迁移条件

取 5.0 cm×5.0 cm 的水桶样, 分别加入 200 mL H₂O。封口后, 分别于 20 和 40 °C恒温箱中放置 40 d, 进行迁移。迁移结束后取 1 mL 迁移试液供高效液相色谱测定。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

超高效液相色谱条件: Agilent Proshell120 SB-Aq 柱 (15 mm × 4.6 mm × 2.7 μm), 柱温 40 °C; 荧光激发波长为 227 nm, 发射波长为 313 nm; 流动相为水和乙腈; 流速 1.0 mL/min; 进样体积 10.0 μL; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序		
Table 1 Mobile phase gradient elution procedure		
时间/min	水/%	乙腈/%
0	65	35
6	65	35
8	10	90
13	10	90
15	65	35

3 结果与分析

3.1 酚类物质残留量测定

3.1.1 提取方法优化

超声提取法、溶解-萃取法和溶解-沉淀法的回收率和提取效率的比较结果见表 2, 每个样品均做 2 次平行。对于超声提取法, 本研究对比了 3 种提取溶剂(甲醇、丙酮和乙腈)的回收率和提取效率。3 种提取溶剂的回收率范围为 91%~105%, 提取效率顺序为甲醇<乙腈<丙酮。溶解-萃取法只能提取 phenol、BPA 和 4-TBP。以二氯甲烷为溶解剂, 乙腈为沉淀剂的溶解-沉淀法回收率范围为 98%~102%, 提取效率较前 2 种方法高。因此, 本文采取溶解沉淀法对 PC 水桶中的酚类物质残留量进行提取。

3.1.2 方法学验证

5 种酚类物质的标准样品的色谱图见图 2, 可知各物质出峰区分度明显。各酚类物质的保留时间、线性方程、相关系数、线性范围和检出限见表 3。如图 2 和表 3 所示, 在该色谱条件下, 酚类物质可以很好的分离, 仪器检出限为 0.007 mg/L, 并且在 0.02~5 mg/L 的浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数在 0.9997~0.9999 之间, 说明该仪器方法可对目标物质进行准确定量分析。

表 2 5 种酚类物质提取方法探究											
Table 2 Study on the extraction methods of 5 phenolic residues											
方法	溶剂	提取效率/(mg/kg)									
		phenol		BPA		4-TBP		4-CP		2,4-DTBP	
		0	AS	0	AS	0	AS	0	AS	0	AS
超声	甲醇	—	19.2	—	18.9	—	19.2	—	19.2	18.3	36.6
	乙腈	4.2	22.5	6.6	24.6	9.0	28.8	16.8	34.8	27	45.6
	丙酮	6.4	25.5	12.6	33	15.0	36.0	26.4	47.4	37.2	57.2
溶解-萃取		2.92	22.1	12.1	31.8	17.7	36.6	-	-	-	-
溶解-沉淀	乙腈	7.8	27.6	13.6	33.2	17.4	37.3	31.4	51.5	47.2	67.7

注: 其中“0”代表样品中的检出数值, “AS”代表加标浓度为 20 mg/kg 时的提取效率。

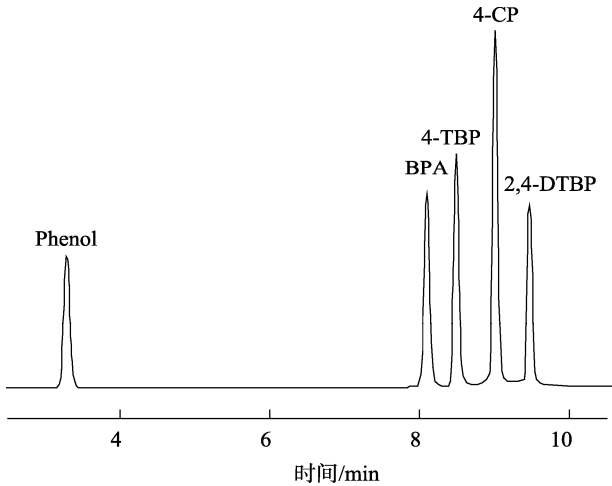


图 2 5 种酚类物质标准样品的色谱图
Fig.2 Chromatogram of standard samples of 5 phenols

向水桶样品中添加不同量(10、15、20 mg/kg)的标准溶液进行方法的回收率和精密度实验。实验结果如表 4 所

示。由表中数据可知,在该 3 种添加水平上,5 种酚类物质的回收率范围为 82%~109%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)范围为 0.6%~5.2%,说明本方法的准确度及精密度均良好。

3.1.3 实际样品检测结果

对 30 个 PC 水桶中的酚类物质的残留量进行测试($n=2$),结果显示,苯酚、双酚 A、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚和 2,4-二叔丁基苯酚都有检出,数据见表 5。从各酚类物质检出比例来看,双酚 A、2,4-二叔丁基苯酚均有 28 个样品检出,检出率高达 93%,说明抗氧剂 168 在 PC 水桶的生产中应用非常普遍;苯酚有 22 个样品检出,检出率 73%,苯酚的残留量也是不容忽视的安全风险;对枯基苯酚检出率有 50%,对叔丁基苯酚检出率 43%,这两种链终止剂在材料中有一定比例的残留。各酚类物质的残留量分布如图 3 所示。由图可知,在各物质的残留量数值中,对叔丁基苯酚的分布最为集中,在 0~20 mg/kg 之间;苯酚、对枯基苯酚、双酚 A 次之,分别为 0~40、0~50 和 0~100 mg/kg;2,4-二叔丁基苯酚分布最为离散,数值超过 100 mg/kg 的占 6.7%。

表 3 5 种酚类物质的保留时间、线性方程、相关系数、线性范围和检出限
Table 3 The retention time, linear equation, correlation coefficient, linear range and detection limit of 5 phenolic substances

酚类物质	保留时间/min	线性方程	相关系数
phenol	3.26	$Y = 4.5685X - 0.0011$	0.9999
BPA	8.09	$Y = 8.4962X - 0.0209$	0.9999
4-TBP	8.50	$Y = 9.8629X - 0.0126$	0.9998
4-CP	9.03	$Y = 15.966X - 0.0887$	0.9997
2,4-DTBP	9.50	$Y = 7.7273X - 0.0315$	0.9999

表 4 5 种酚类物质的回收率和精密度结果(%)($n=3$)
Table 4 Recovery and precision of 5 phenolic substances(%)($n=3$)

		添加量/(mg/kg)					
		10		15		20	
酚类物质	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	
phenol	107	2.6	82	0.6	91	3.1	
BPA	102	2.1	105	2.2	100	3.6	
4-TBP	101	2.3	103	5.2	100	1.6	
4-CP	94	1.4	107	1.1	105	1.0	
2,4-DTBP	109	0.6	100	0.7	96	2.3	

表 5 30 批 PC 水桶酚类物质残留量测试结果
Table 5 Results of 30 batches of PC bucket phenolic residues

样品编号	含量/(mg/kg)					总量
	苯酚	双酚 A	对叔丁基苯酚	对枯基苯酚	2,4-二叔丁基苯酚	
1	N.D.	N.D.	8.9±0.03	N.D.	N.D.	8.9
2	N.D.	N.D.	8.4±0.23	N.D.	N.D.	8.4
3	14.5±0.01	8.3±0.10	N.D.	N.D.	13.8±0.67	36.7
4	12.1±0.65	7.7±0.08	N.D.	N.D.	19.3±0.22	39.1
5	10.8±0.04	8.0±0.69	N.D.	N.D.	17.3±1.34	36.1
6	12.8±0.39	10.6±0.4	N.D.	N.D.	24.7±0.59	48.1
7	22.5±0.04	18.7±0.43	N.D.	N.D.	25.2±1.74	66.4
8	N.D.	20.6±0.54	N.D.	27.9±0.56	17.5±0.52	66.0
9	N.D.	36.2±0.34	7.6±0.45	14.3±1.14	60.0±0.86	118.1
10	N.D.	40.5±0.72	N.D.	30.3±0.78	48.1±0.66	119.0
11	34.0±1.00	60.4±0.97	N.D.	N.D.	56.1±0.77	150.5
12	11.7±0.36	10.0±0.25	N.D.	N.D.	20.7±0.55	42.5
13	11.6±0.59	9.9±0.09	N.D.	N.D.	28.5±0.67	50.0
14	19.3±0.09	51.3±0.03	N.D.	N.D.	63.0±1.00	133.6
15	19.8±0.20	51.2±1.62	N.D.	N.D.	81.9±0.89	152.9
16	13.6±0.12	11.4±0.15	1.7±0.05	N.D.	22.3±0.31	48.9
17	N.D.	7.9±0.52	12.3±0.40	N.D.	1.9±0.02	22.2
18	N.D.	41.5±0.01	N.D.	29.8±0.30	28.3±0.49	99.6
19	10.2±0.11	27.0±0.61	5.0±0.18	6.3±0.21	129.3±1.59	177.8
20	30.2±0.71	37.8±1.06	8.6±0.31	2.1±0.00	76.2±0.34	155.0
21	37.5±1.60	35.7±1.82	1.0±0.06	2.9±0.10	116.3±0.57	193.4
22	8.2±0.14	32.5±0.02	11.2±0.21	13.4±0.45	28.8±0.39	94.1
23	9.5±0.18	35.7±0.30	7.5±0.15	17.8±0.45	30.7±0.36	101.1
24	11.0±0.57	35.0±0.99	6.7±0.30	22.3±0.30	24.4±1.83	99.4
25	11.6±0.12	49.6±0.53	10.0±0.82	26.1±0.56	41.4±1.37	138.8
26	5.6±0.05	35.0±1.10	N.D.	34.5±0.18	30.0±0.51	105.0
27	13.3±0.73	37.0±1.22	N.D.	N.D.	30.4±0.61	80.7
28	11.6±0.46	22.0±0.80	5.6±0.66	9.4±0.07	18.4±1.61	67.1
29	N.D.	41.6±0.88	N.D.	40.4±1.33	53.2±0.39	135.2
30	16.4±0.58	55.3±1.32	N.D.	N.D.	33.7±1.23	105.5
检出率%	73	93	50	43	93	/
最大值	37.5	60.4	12.3	40.4	129.3	/
平均值	11.6	27.9	3.1	9.6	38.0	/

注: N.D.表示低于检出限。

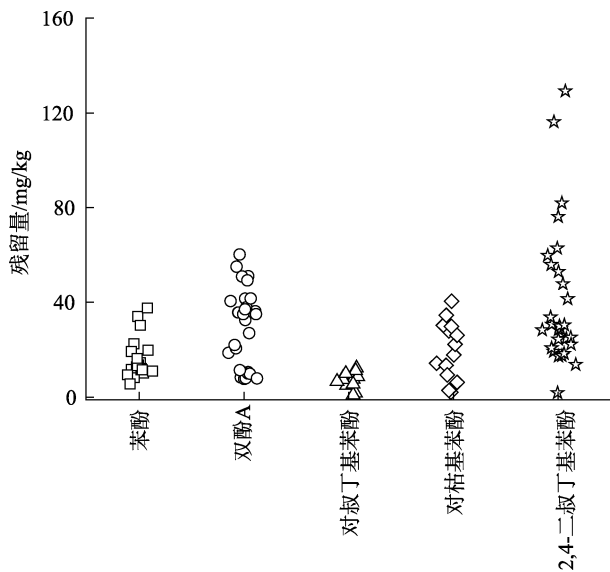


图 3 30 批饮用水桶中 5 种酚类物质的残留量数值分布图
Fig. 3 Numerical distribution of 5 phenolic residues in 30 batches

另外,收集到的 30 批水桶中有 10 批水桶(1~10)来自于同一生产商。将其中的酚类物质残留量和水桶的生产年份进行统计分析可见,水桶中的双酚 A 和酚类物质总量随着生产年份的递减总体呈增加的趋势。具体如图 4 所示。可能原因有如下 2 方面,一方面可能是企业生产工艺不断改进,使酚类物质的残留量减少;另一方面可能是生产年份越久的水桶老化程度越大,降解产生的酚类物质越多。

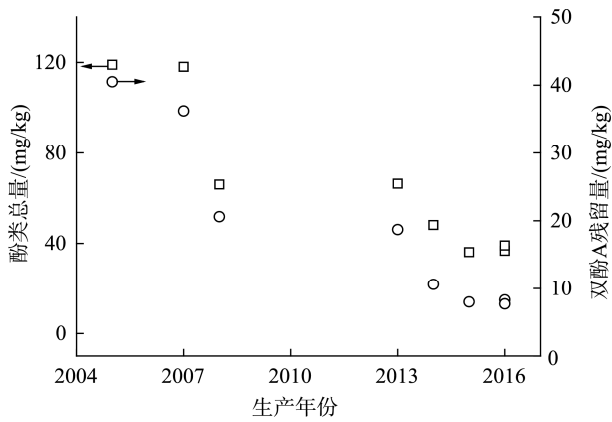


图 4 水桶中的酚类物质总量和双酚 A 残留量与生产年份的关系
Fig.4 The relationship between the total amount of phenolic substances and the residual amount of bisphenol A in water bucket and the production year

3.2 酚类物质迁移风险评估

按照 GB 31604.1-2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[23],选取 PC 水桶的升温加速迁移实验条件为 50 ℃ 10 d,食品模拟物为水。根据 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》^[24]确定的实验方法为全浸没,由于试样的厚度大于 0.5 mm 小于 2 mm,因此试样面积按双面计。具体实验细节见 2.2.2(1)。另外,马洁清等^[25]对 PC 水桶中的总迁移量和游离酚迁移总量的研究表明,第一次浸泡液中的迁移量最大,因此本研究中采用第一次迁移实验结果。

迁移试液经液相色谱法定量测量,使用的仪器方法与残留量测试时使用的方法一致,检出限为 0.007 mg/L,定量限为 0.02 mg/L。按照如下公式进行计算:

$$X = \frac{(C_i - C_0) \times V \times S_1}{S \times V \times \rho}$$

其中 X 为迁移量,mg/kg; C_i 为迁移试液中的浓度,mg/L; C₀ 为空白试液中的浓度,mg/L; V 为浸泡体积, L; V₁ 为实际接触体积, L; S 为浸泡面积, dm²; S₁ 为实际面积, dm²; ρ 为迁移试液密度(1 kg/L)。结果汇总于表 6。

如表 6 所示,30 批水桶样品中虽都有酚类物质的残留,但是在迁移试液中有检出的物质只有苯酚和双酚 A,其中苯酚检出只有 1 批且在定量限附近;双酚 A 检出 9 批,平均值为 0.069 mg/kg,数值分布在 0.023~0.211 mg/kg 之间都低于法规中的限量值。因此,PC 水桶中研究的 5 种酚类物质的迁移风险都较小。另外,并未发现双酚 A 迁移量及其残留量之间有明显的关联性。Mercea^[26]的研究指出双酚 A 的迁移与 PC 表面的老化程度有着密切关系,研究也显示在双酚 A 残留量为 2~70 mg/kg 的范围内,双酚 A 向水溶液中的迁出量与其残留量无明显联系。

除此之外,为了模拟实际使用环境,研究选取了酚类物质残留量较大且有双酚 A 迁出的第 25 号水桶进行了长时间的迁移实验。具体实验过程见 2.2.2(2)。实验结果显示,该水桶在 20 ℃迁移 40 d 时无酚类物质迁出,在 40 ℃迁移 40 d 时有双酚 A 检出,数值为 0.034 mg/kg,小于升温加速实验中的数值(0.087 mg/kg)也远小于国家限量(0.6 mg/kg),因此无迁移风险。这一结果也证明了升温加速实验的数据可以反映实际使用过程中的酚类物质的迁移风险。

表 6 30 批水桶中酚类物质第 1 次迁移实验的迁移量结果汇总表(n=2)
Table 6 Summary of the results of the first migration test of phenolic substances in 30 batches of buckets(n=2)

酚类物质	检出数量	检出率/%	最大值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	法规限量/(mg/kg)
phenol	1	3.3	0.019	0.019	0.05
BPA	9	30.0	0.211	0.069	0.6
4-TBP	0	0	—	—	—
4-CP	0	0	—	—	—
2,4-DTBP	0	0	—	—	—

4 结论与讨论

本研究利用超高效液相色谱-荧光法对 30 批 PC 水桶中酚类物质的残留量和迁移量进行检测, 并对迁移风险进行评估。实验数据表明, 苯酚、双酚 A、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚和 2,4-二叔丁基苯酚残留量的检出率都超过 43%, 其中双酚 A 和 2,4-二叔丁基苯酚的残留量检出率高达 93%。但是迁移试液中只有苯酚和双酚 A 检出, 且检出数值都小于国家标准中的限量值。本研究可为 PC 水桶中 5 种酚类物质在水中的迁移风险提供技术基础, 对于该 5 种物质在不同食品模拟物中迁移行为还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 董浩然. 对比分析聚碳酸酯的合成工艺[J]. 云南化工, 2018, 45(5): 110–111.
Dong HR, The analysis of synthetic technology of polycarbonate [J]. Yunnan Chem Technol, 2018, 45(5): 110–111.
- [2] 王玉飞, 陈衡平, 陈晖. 桶装饮用水中双酚 A 的溶出及 GC/MS 分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5): 581–582.
Wang YF, Chen HP, Chen H. Detection of bisphenol A in barreled drinking water by GC/MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2003, 13(5): 581–582.
- [3] 勾新磊, 刘伟丽, 胡光辉, 等. 高效液相色谱法测定聚碳酸酯水桶中 6 种酚类物质[J]. 分析实验室, 2014, 33(4): 448–451.
Gou XL, Liu WL, Hu GH, *et al.* Determination of 6 phenols in polycarbonate bucket by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2003, 13(5): 581–582.
- [4] 池海涛, 高峡, 刘伟丽, 等. 聚碳酸酯新料和回收料中双酚 A 含量及迁移规律分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4424–4429.
Chi HT, Gao X, Liu WL, *et al.* Analysis of bisphenol A content and migration rule in new and recycled polycarbonate [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(11): 4424–4429.
- [5] 马洁清, 丁枫芸, 徐坚琪, 等. HPLC-MS/MS 法测定聚碳酸酯食品包装材料中的酚类化合物[J]. 塑料科技, 2018, 46(4): 113–116.
Ma JQ, Ding FY, Xu JQ, *et al.* Determination of Phenolic Compounds in Polycarbonate Food Packaging Materials by HPLC-MS/MS [J]. Plast Sci Technol, 2018, 46(4): 113–116.
- [6] Ozaki A, Yamaguchi Y, Fujita T. Improved method for determining bisphenol A in polycarbonate products without using dichloromethane [J]. J Jpn Soc Food Sci, 2003, 44(1): 39–43.
- [7] Hoekstra E, Simoneau C. Release of bisphenol A from polycarbonate: A review [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2013, 53(4): 386–402.
- [8] 吴笛, 张国栋, 孙立伟, 等. 苯酚和邻甲酚的遗传毒理学研究[J]. 南京大学学报, 2001, (37): 719–723.
Wu D, Zhang GD, Sun LW, *et al.* Genetic toxicology of phenol and o-cresol [J]. J Nanjing Univ, 2001, (37): 719–723.
- [9] Anonymous. Scientific opinion on the toxicological evaluation of phenol [J]. EFSA J, 2013, 11(4): 3189.
- [10] 李昀谦, 梁书秋, 马明月. 双酚 A 对雄(男)性生殖系统的影响及其表观遗传学机制[J]. 沈阳医学院学报, 2020, 22(2): 179–182.
Li YQ, Liang SQ, Ma MY. Effects of bisphenol A on the male (male) sexual reproductive system and its epigenetic mechanism [J]. J Shenyang Med Coll, 2020, 22(2): 179–182.
- [11] Gal KL, Ibrahim MX, Wiel C, *et al.* Antioxidants can increase melanoma metastasis in mice [J]. Sci Transl Med, 2015, 7(308): 308re8.
- [12] GB 4806.6-2016 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂[S].
GB 4806.6-2016 National food safety standard-Plastic resin for food contact [S].
- [13] GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 4806.6-2016 National food safety standard-Standard for use of additives in food contact materials and products [S].
- [14] 杨岳平, 胡长鹰, 钟怀宁, 等. 抗氧剂 168 的降解及其降解产物的测定[J]. 现代食品科技, 2016, 32(6): 304–309.
Yang YP, Hu CY, Zhong HN, *et al.* Degradation of irgafos 168 and determination of its degradation products [J]. Mod Food Sci Technol, 2016, 32(6): 304–309.
- [15] 刘开闵, 张帅华, 毕家海. 超声萃取-荧光光度法测定塑料制品萃取液中的双酚 A[J]. 河北农业大学学报, 2011, 34(6): 119–121, 126.
Liu HM, Zhang SH, Bi JH. Determination of bisphenol A in plastic product extracts by ultrasonic extraction-fluorophotometry [J]. J Agric Univ Hebei, 2011, 34(6): 119–121, 126.
- [16] 陈娟, 白桦, 陈伟, 等. 玩具中苯酚和双酚 A 的高效液相色谱-荧光检测方法研究[J]. 分析科学学报, 2009, 25(2): 181–184.
Chen J, Bai H, Chen W, *et al.* Determination of phenol and bisphenol A in toys by high performance liquid chromatography-fluorescence [J]. J Anal Sci, 2009, 25(2): 181–184.
- [17] 洗燕萍, 郭新东, 杜志峰, 等. 奶瓶中双酚 A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚残留量的高效液相色谱-荧光测定法[J]. 现代食品科技, 2008, (5): 493–495.
Xian YP, Guo XD, Du ZF, *et al.* Determination of biphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates residues in nursing bottle by HPLC-RF [J]. Mod Food Sci Technol, 2008, (5): 493–495.
- [18] 彭青枝, 李涛, 潘思轶. 食品包装材料聚碳酸酯中双酚 A 残留量的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4): 798–799.
Peng QZ, Li T, Pan SY. Determination of bisphenol A in polycarbonate for food packing materials [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(4): 798–799.
- [19] 卫碧文, 繆俊文, 于文佳. 气相色谱-质谱法分析食品包装材料中双酚 A[J]. 分析实验室, 2009, 28(1): 107–109.
Wei BW, Miao JW, Yu WJ. Analysis of bisphenol A in food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2009, 28(1): 107–109.
- [20] 李琳, 常辉, 赵灿方, 等. 荧光分光光度法与直接分光光度法测定饮用水中挥发酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(9): 2048–2051.
Li L, Chang H, Zhao CF, *et al.* Determination of volatilizable phenol in drinking water by fluorescence spectrophotometry and direct spectrophotometric method [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(9): 2048–2051.
- [21] Arce M, Sanllorente S, Ortiz M, *et al.* Easy-to-use procedure to optimise a chromatographic method. Application in the determination of bisphenol-A and phenol in toys by means of liquid chromatography with fluorescence detection [J]. J Chromatogr A, 2018, (1534): 93–100.
- [22] 王建玲, 肖晓峰, 陈彤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定塑料制品中 18 种酚类或酚类衍生物的特定迁移量[J]. 塑料科技, 2015, 43(6): 110–111.

82–88.
Wang JL, Xiao XF, Chen T, *et al.* Simultaneous determination of specific migration limit of 18 phenols and its derivatives in plastic products by HPLC-MS/MS [J]. *Plast Sci Technol*, 2015, 43(6): 82–88.

[23] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
GB 31604.1-2015 National food safety standard-General rules for migration tests of food contact materials and products [S].

[24] 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 standard-General rules for pretreatment methods for migration test of food contact materials and products [S].

[25] 马洁清, 陶艳侠, 徐坚琪, 等. 聚碳酸酯饮用水桶中总迁移量和游离酚含量的测定[J]. *塑料科技*, 2018, 46(11): 90–92.
Ma JQ, Tao YX, Xu JQ, *et al.* Determination on total migration and free phenol content in drinking bucket of polycarbonate for food contact [J]. *Plast Sci Technol*, 2018, 46(11): 90–92.

[26] Mercea P. Physicochemical processes involved in migration of bisphenol A from polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, (112): 579–593.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介

高亚婷, 博士, 主要研究方向为食品接触材料化学迁移。
E-mail: yatgao@qq.com

商贵芹, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料法规标准、合规测试和安全评估。
E-mail: shangguiqin@126.com