

塑料包装食品及饮品检测中双酚类 标准物质的应用

孟 伟, 曹艳秋*, 王开清, 弓爱君

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘 要: 双酚类物质(bisphenols, BPs)类别多且结构相似, 有特殊毒性, 属内分泌干扰物, 对人类健康有潜在危害, 近年相关研究逐渐增多并涉及标准物质。本文依托近 11 年(2011—2021)国内外对塑料包装食品及饮品中 BPs 的研究情况发现: BPs 存在基质较多, 检出种类丰富; 近年来 BPs 标准物质使用比例逐年上升, 近 3 年接近 80%, 说明 BPs 相关研究出现热潮; 研究主要由高校/科研院所开展, 未经广泛监测和应用研究, 结合 BPs 毒理学数据缺乏和相关立法空白现状, 说明其研究在起步阶段, 标准物质应用和拓展空间较大。本文对 BPs 的总结与建议, 揭示了 BPs 危险性, 促使人们关注其研究进展, 增加标准物质使用比例, 制定标准检测方法; 助力我国对 BPs 标准物质的建设; 有利于加强食品生产质量监控; 鼓励低毒型 BPs 替代品的探索; 改良包装材料制备工艺等。

关键词: 双酚类物质; 标准物质; 塑料包装; 食品; 饮品

Research progress of the application of reference materials in the detection of bisphenols in plastic packaged food and beverages

MENG Wei, CAO Yan-Qiu*, WANG Kai-Qing, GONG Ai-Jun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Bisphenols (BPs) have many kinds and similar structures, have special toxicity, are endocrine disruptors, and are potentially harmful to human health, in recent years, related research has gradually increased and involves standard. Based on the recent 11 years (2011—2021) of domestic and foreign research on BPs in plastic packaged food and beverages, this paper found that: BPs existed in many matrices, and the types of them were abundant; it was also found that the proportion that the BPs reference materials were used had increased year by year in recent years, reaching nearly 80% in the past 3 years, indicating a boom in BPs-related research; what's more, the research was mainly carried out by universities/research institutes without extensive monitoring and application research, combined with the current status that the toxicological data of BPs are lacking and the relevant legislation are in the blank, it could be inferred that the research are in its infancy, and there would be a large space for the application and expansion of reference materials. The summary and suggestions of BPs in this paper revealed the danger of BPs, prompting people to pay attention to their research progress and increase the proportion of reference

*通信作者: 曹艳秋, 副教授, 主要研究方向为食品安全与环境分析、色谱分析和复杂体系中组分的分离提纯及分析。E-mail: yqcaohx@163.com

*Corresponding author: CAO Yan-Qiu, Associate Professor, Technical University of Science and Technology Beijing, No.30, Xueyuan Road, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: yqcaohx@163.com

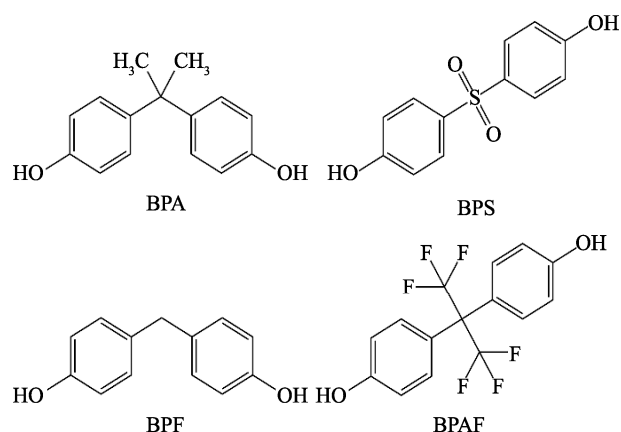
materials to formulate standard detection methods; this paper will also help China to build BPs reference materials and strengthen food production quality monitoring, it might conduce the exploration of alternatives to toxic BPs and the improvement of the preparation process of packaging materials, etc.

KEY WORDS: bisphenols; standard materials; plastic packaging; food; beverages

0 引言

双酚类物质(bisphenols, BPs)是具有两个羟苯基结构,但羟苯基和碳桥上的取代基存在差别,主要通过醛、酮与芳香烃或其衍生物缩合而成的化学品,作为塑料的改性单体,目前被广泛应用。在塑料被制备过程中或在高温及碱性条件下被使用时,由于其降解或残余组分的扩散会导致 BPs 进入到环境中^[1],进而对人体健康产生危害。BPs 主要有双酚 A (bisphenol A, BPA)、双酚 B (bisphenol B, BPB)、双酚 F (bisphenol F, BPF)、双酚 S (bisphenol S, BPS)等,其中 BPA 应用最广泛,但由于其属典型内分泌干扰物质,目前大多数国家推出了对 BPA 的限用或禁用规定。

在 BPA 的应用受限以后,与 BPA 结构性质类似的 BPs 逐渐投入应用,图 1 列出了 4 种常见 BPs 的结构式。



注: 双酚 AF (bisphenol AF, BPAF)。

图 1 4 种常见 BPs 的结构式

Fig.1 Structural formulas of 4 kinds of common BPs

近年来针对食品及饮品中这些 BPs 的研究逐渐增多,许多研究应用到相关标准物质。本文以“塑料包装食品及饮品检测中双酚类标准物质的应用”为主题,依托国家标准物质资源共享平台(National Sharing Platform for Reference Materials, CNRM)和中国国家知识基础设施(China National Knowledge Infrastructure, CNKI)及科学引文索引及科学引文索引扩展版(Science Citation Index Expanded, SCIE)数据库,对最近 11 年(2011—2021)塑料包装食品及饮品中 BPs 研究进行详实的调查,对 BPs 在塑料包装食品及饮品中的污染情况、相关标准物质的使用情况、来源及需求进行了分析总结。本文有助于提高对塑料包装食品及饮品中 BPs

的关注,及时制定与标准物质应用相匹配的标准检测方法;增加 CNRM 对双酚类标准物质的建设;加强双酚类标准物质在科学研究中的应用;建立包装塑料生产过程的质量控制,推进标准物质向生产过程控制延伸;探索低毒型双酚类替代品,改良塑料包装材料制备工艺流程。

1 双酚类物质概述

1.1 双酚类物质的性质和应用

BPA 常被作为单体来合成聚碳酸酯和环氧树脂等材料,同时被用作增塑剂、抗氧化剂和热稳定剂等。其在空气、水、土壤等环境基质及食物和日用品甚至人体中都有发现^[2-5]。BPS 是 BPA 的衍生物,二者结构极其相似,但 BPS 含有磺基和两个羟基,具有强电子吸收能力和较强酸性,也更稳定。BPS 可用来合成酚醛树脂和作为电镀溶剂的成分,目前主要被用作中间体来生产聚碳酸酯等塑料,还可用作环氧树脂胶中的防腐剂或者用作聚合物反应中的原料。BPS 也用于合成罐头食品内衬,而且被引入到热敏纸的合成中。同时替代 BPA 被应用到食品包装及容器中,但加热塑料食品容器或使用磨损严重的塑料包装时 BPS 单体会被分解出来,在酸、油或其他环境条件影响下可能会迁移到食品和饮品中,然后被人体吸收,所以经常有报道称在人体尿液中发现 BPS^[6]。目前饮食是人类接触 BPS 的主要来源。BPF 被广泛应用于涂料、清漆和黏合剂等塑料制作中^[7]。BPF 也可用于制造环氧树脂^[8],应用范围包括罐和管道内衬、工业地板等,目前已在许多食品、日常用品^[2]、地表水、生活污水及沉积物中被检出^[9-10]。在人尿中也被发现,尤其值得注意的是,其检出频率和浓度与 BPA 相当。BPAF 主要用作氟橡胶、电子和光学纤维中的交联剂和医药中间体等。除了环境样品,目前消费品和食品中都检测到了 BPAF,在人类体液^[11]和脂肪组织中也有发现。

双酚 Z (bisphenol Z, BPZ)主要被用于高耐热塑料材料的固化或电气绝缘,还被用作共聚碳酸酯的原料。四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA)是一种高产溴化阻燃剂,其主要用途是作为塑料、纸张、纺织品和电路板中的反应性阻燃剂。目前, TBBPA 单体主要在污泥中被检出^[9]。双酚 AP (bisphenol AP, BPAP)主要被用作塑化剂和助燃剂,在塑料和橡胶的合成中也被用到,在环境及人体中均有所分布。BPAP 和 BPZ 均在印度地表水中被发现。BPB 一般可以用于石油和能源化工领域。双酚 C (bisphenol C, BPC)主要用途是作为阻燃剂。BPB 在多种基质中被发现,包括人体体

液(血液和尿液^[12])、环境介质^[13]、日常消费品等^[2]。付国瑞等^[14]在袋装液态乳制品(纯牛奶、牛奶风味饮料和酸奶)中同时检测出了BPB和BPC。

由上述内容可知,在BPA被限制使用之后,由于结构和性质的相似性,其他BPs作为替代品出现在当前的工业及商业领域。有研究表明,人类对BPs的接触水平可以用“广泛”形容,虽然BPs的生产和使用数据普遍缺乏,但以BPS和BPF为代表的BPA替代品的生产和应用在全球呈上升趋势,所以BPs的应用安全问题应引起足够重视。

1.2 双酚类物质的毒性

BPA具有雌激素性能,能影响人类正常的生殖活动。研究表明,暴露于BPA时,雄性生殖系统会产生生殖器官发育异常、精子数量和质量下降等变化,导致雄性体内性激素分泌异常,生殖系统受损,同时可能会通过破坏遗传机制来影响雄性生殖系统发育^[15]。雌性长期接触BPA会导致自身体内雄性激素增多,增加多囊卵巢综合征的发病率^[16]。BPA通过胎盘可能对胎儿产生影响^[3]。BPA还被证明与人类内分泌失调和肥胖症有关^[17],影响体内新陈代谢,还能降低人的记忆力,引发细胞DNA损伤和染色体异常,人体内较高BPA含量与心血管疾病和糖尿病也有关系^[18]。BPS对人类健康产生的影响主要表现为引发肥胖、干扰代谢、致癌和影响生殖等方面。BPF也具有干扰内分泌、影响遗传和生殖发育等特殊毒性。近些年的研究表明^[19],BPAF在雌激素、抗雌激素和抗雄激素活性方面干扰效应比BPA更高。

BPZ可干扰内分泌系统^[20],影响对象不仅限于人类,同时还包括被污染水环境中的野生动植物^[21]。根据GB 30000.28—2013《化学品分类和标签规范第28部分:对水生环境的危害》对急性水环境毒性的分级标准,判定BPA、BPB、BPF、BPZ和BPAF为II级毒性物质。对于斑马鱼,双酚P(bisphenol P, BPP)是毒性最大的种类,对水蚤而言,毒性最大的是BPP和BPAF^[22]。TBBPA即使在较高剂量下,也没有持续观察到严重的生殖功能障碍^[23]。BPAP则能够导致成年雄性斑马鱼T水平显著降低和E2水平升高。BPC可以刺激眼睛、呼吸系统和皮肤,并使相应的部位产生反应。BPE的内分泌干扰和生物活性与BPA类似。

1.3 各国对双酚类物质的立法

2008年,加拿大首先宣布BPA有毒,并禁止其在奶嘴产品中出现。2010年,加拿大又限制了BPA在所有食品包装和容器中的添加和使用,随后许多国家相继立法。2016年,我国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》规定:BPA在食品或食品模拟物中的迁移限量为0.6 mg/kg。国家卫生基金会(National Sanitation Foundation, NSF)《ANSI. NSF/ANSI 61 标准. 饮用

水系统元件:健康效应》建议了饮用水中BPA含量标准:总允许浓度为0.1 mg/L和单一产品允许浓度0.01 mg/L。对于BPS,欧盟法规《(EU) No10/2011 of 14 January on plastic materials and articles intended to come into contact with food》要求食品接触材料相关制品中允许使用的特定迁移量不超过0.05 mg/kg,2016年我国国家和行业标准做出相同要求,但其他双酚类化合物尚未有相关规定。对于BPF,中国和韩国规定其在食品接触材料中的特定迁移量不高于50 µg/kg。美国在2019年要求禁止在儿童产品中使用部分BPs,包括BPS、BPF、BPAP、BPAF、BPB和BPZ。

1.4 双酚类物质存在的塑料包装食品及饮品基质

目前文献中检出的BPs存在基质比较丰富,主要包括塑料包装饮用水^[24]、罐装啤酒^[25-26]、碳酸饮料^[27]。同时苏打水^[28]、蜂蜜^[29]、牛奶^[30]和其他食品(食用油、调味品、鸡蛋、海鲜和谷制品等)也比较常见。其中,塑料包装饮用水中BPs的检出报道较少、检出量较低(BPs种类包括BPA、BPE、BPF、BPAP和BPAF,含量范围为0.0010~6.4528 µg/L);在啤酒中检测到的BPs种类及含量明显高于塑料包装饮用水[检出BPA、BPB、双酚A-缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)和BPF,含量范围为0.013~58.7 µg/L];碳酸饮品中的BPs检出种类和含量较多[BPA、BPF、BPZ、BPS、BPE、双酚G(bisphenol G, BPG)、双酚M(bisphenol M, BPM),含量范围为0.1~13.43 µg/L];苏打水中BPs以BPA为主(含量最高为232 µg/L),其次是BPF(最高含量为0.218 µg/L);蜂蜜基质中BPs测定的文献较少,但是检出的BPs种类和含量最多(BPA、BPAF、BPE、BPF、BPS和BPZ, BPA含量范围为0.364~107 µg/kg; BPS含量为302 µg/kg; BPAF含量范围为1.69~31.6 µg/kg; BPF含量为3.89~53.5 µg/kg; BPZ和BPE含量范围分别为5.05~28.4 µg/kg和3.66~12.8 µg/kg);牛奶中BPs检测的研究较少,但检出的BPs种类较多(BPA、BPAP、BPZ、BPB、BPS和BPF)。

1.5 双酚类物质的前处理方法和检测手段

BPs在实际样品中含量较少,检测前需要一定程度的前处理。目前文献中常见的前处理方式主要为固相萃取法(solid phase extraction, SPE)^[31]。同时溶剂萃取法^[32]和QuEChERS法^[33]等运用得也比较多。而BPs的测定方法主要有色谱法(高效液相色谱法、气相色谱法及色谱-串联质谱法)^[34-35]、电化学传感器法^[36]、化学发光免疫法和酶联免疫吸附法^[37]等。

2 标准物质在塑料包装食品及饮品中双酚类物质检测中的应用

2.1 标准物质的定义

标准物质(reference material, RM)指的是具有足够均

匀和稳定的特定特性的物质, 其特性适用于测量或标称特性检查中的预期用途。一般来说, 标准物质既包括具有量的物质, 也包括具有标称特性的物质。

而有证标准物质指的是附有由权威机构发布的文件, 提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特征量值的标准物质。所附文件通常是以“证书”形式给出, 我国的一级或二级标准物质附有标准物质定值证书。在定义中, “不确定度”包含了测量不确定度和标称特征值的不确定度两个含义, 这样做是为了统一和连贯。“溯源性”既包含量值的计量溯源性, 也包含标称特征值的追溯性。“有证标准物质”的特定量值要求附有所有测量不确定度的计量溯源性。

2.2 国家标准物质资源共享平台中的双酚类标准物质

目前, 国家标准物质资源共享平台中可获得的双酚类标准物质有 BPA、BPS、BPF、TBBPA 和 BPAF(如表 1), 样品数量为 16 种, 12 种为有证标准物质。其中, BPA 标准物质的存在形式最丰富, 有 3 种基体标准物质、3 种纯度标准物质和 4 种甲醇溶液标准物质, TBBPA 存在 2 种甲醇溶液标准物质, BPS、BPF 和 BPAF 均只存在 1 种甲醇溶液标准物质, 同时平台中还存在 1 种 BPs 的甲醇混合溶液标准物质(BPA、BPS 和 BPF)。

目前国外的双酚类标准物质中, BPA 标准物质最为丰富, 其他 BPs(BPS、BPF、BPAF、BPZ、BPE、BPM、BPAP、BPP、BPB、BPC、BADGE、TBBPA)基本存在两种形式, 一为溶液标准物质, 二为纯度标准物质, 包括有证标准物质。目前国内外仅有聚氯乙烯中 BPA 基体标准物质, 在国际标

准物质数据库和国家标准物质资源共享平台中均查询不到 BPs 的食品基体标准物质。

2.3 双酚类标准物质的需求情况

2011—2021 年间文献中在塑料包装食品及饮品中各种 BPs 的检出情况见图 2。可以发现, 在 8 种类型食品及饮品(饮用水、罐装与塑料包装饮料、罐头食品、模拟样品、水产品、调味品和蔬菜水果和其他)里所有检出的 BPs 中, BPA 检出频率最高, 为 85.1%, 其次为 BPS, 为 64.9%, 然后是 BPF 和 BPAF, 频率分别为 58.1%和 32.4%, 可见针对上述 4 种 BPs 的研究最广泛。除此之外, BPB 检出的频率占比也较高, 为 29.7%, 而 BPE 和 BPZ 略少, 但检出频率也超过 20%, 其余均低于 20%。由此可见, 除了 BPA、BPS、BPF 和 BPAF, 在目前针对 BPs 的研究中 BPB 最受关注^[38-39], 其次是 BPE 和 BPZ, 说明在塑料包装食品及饮品中关于 BPs 的研究热点包括 BPA、BPS、BPF、BPAF、BPB、BPE 和 BPZ。

塑料包装食品及饮品中 BPs 检测使用标准品的情况见图 3。分析表明, 所有检测工作使用标准物质的比例都在 50%以上, 其中 BPM 和 BADGE 使用标准物质的比例最高^[40-41], 达到了 80%, BPZ、BPB、BPAP 和 BPC 略低, 但都达到或超过了 70%。然后是 BPA、BPS、BPF、BPE、BPP 和 TBBPA, 均超过 60%, BPAF 最低, 为 54.2%^[42]。

同时可以发现, BPA、BPS、BPF 和 BPAF 在塑料食品及饮品的研究中处于热门行列, 但是其标准物质的使用率还有很大提升空间^[43-44]。

表 1 国家标准物质资源共享平台中的双酚类标准物质
Table 1 Bisphenol reference materials in the CNRM

双酚类标准物质	BPs 名称	编号	规格	是否为有证标准物质
(聚氯乙烯中)基体标准物质	BPA	GBW(E)082997	20 g/瓶	是
		GBW(E)082998	20 g/瓶	是
		GBW(E)082999	20 g/瓶	是
	BPA	GBW(E)100205	---	否
		GBW(E)082274	---	否
		GBW(E)083747	---	是
(甲醇)溶液标准物质	BPS	GBW08754	1 mL	是
		GBW08756	1 mL	是
		GBW08755	1 mL	是
	BPAF	GBW08757	1 mL	是
		GBW08758	1 mL	是
		NIM-RM2801	1 mL	是
纯度标准物质	BPA	NIM-RM2802	1 mL	是
		GBW(E)100136	0.2 g	是
		GBW(E)100204	---	否
		GBW(E)100319	---	否

注: ---为未标注。

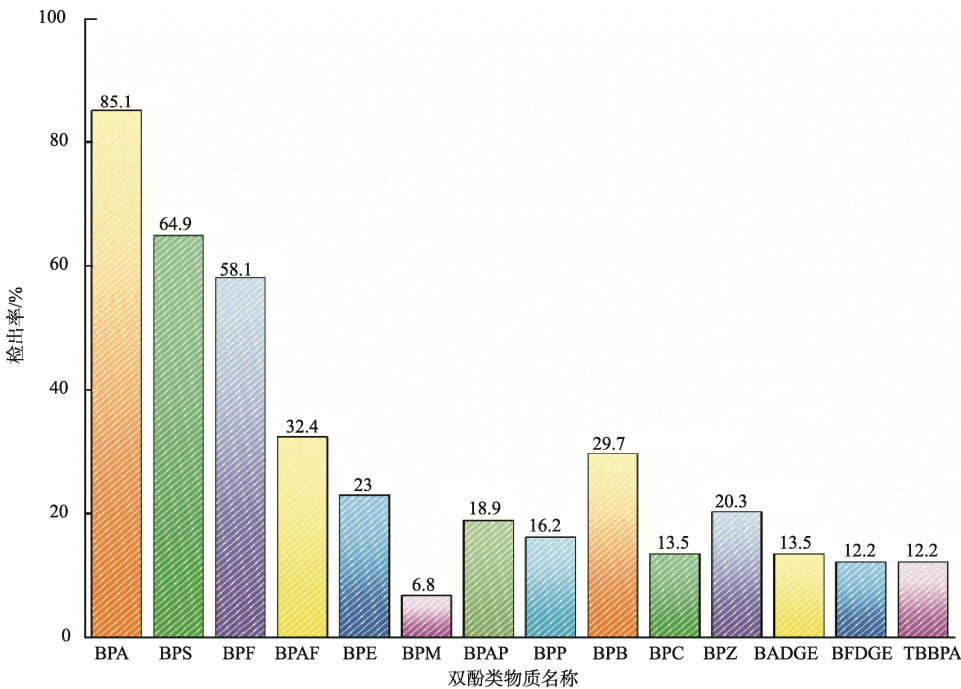


图 2 塑料包装食品及饮品中 BPs 检出情况对比

Fig.2 Comparison of the detection frequency of bisphenols in plastic packaged food and beverages

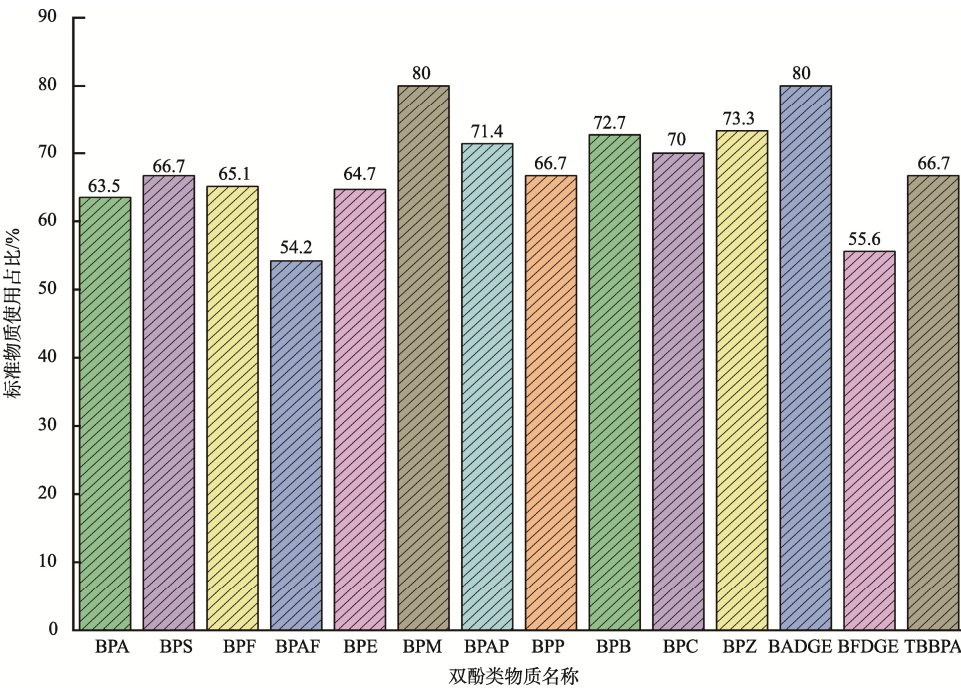


图 3 塑料包装食品及饮品中 BPs 检测使用标准物质比例

Fig.3 Proportion of standard substances used in the detection of bisphenol in plastic packaged food and beverages

2.4 双酚类物质研究者所在单位分析

BPs 的研究者(第一作者)所在单位基本分为 4 种类型: 高校/科研院所、疾控中心^[45-46]、检测机构^[47]及其他单位。图 4 展示了研究者所在单位的分布情况, 高校/科研院所占 71.6%, 检测/监测机构占 16.2%, 疾控中心占 9.5%, 其他单

位(主要是公司企业)占 2.7%。值得注意的是检测/监测机构中的研究对象种类仅仅只有 7 种[BPA、BPS、BPF、BPB、BPC、BADGE 和双酚 F-缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether, BFDGE)], 而且其中 BPB 仅出现 2 次, BPC、BADGE 和 BFDGE 均只出现 1 次, 说明检测/监测机构对 BPs 的研究

比较匮乏。由此可见,食品及饮品中 BPs 的研究主要由高校/科研院所开展,检测机构对其开展的研究较为匮乏,还没有进入到广泛的监测和应用研究中,同时考虑到其他 BPs 毒理学数据缺乏和相关立法基本处于空白的现象(国家标准仅仅覆盖到 BPA、BPS 和 BPF),双酚类标准物质的需求会与日俱增。

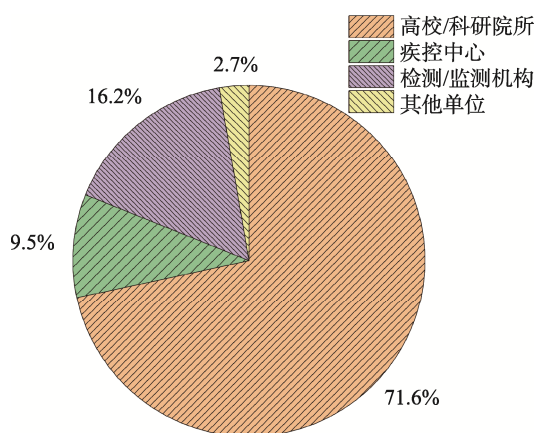


图 4 BPs 研究者所在单位

Fig.4 Units of the investigators of bisphenols

各类单位使用双酚类标准物质比例情况如图 5 所示,4 类研究单位使用标准物质的比例都达到了 60%以上,疾控中心、检测/监测机构和其他单位使用标准物质的比例均较高^[48-49],高校和科研单位开展研究采用标准物质比例还需提高^[50]。

2.5 近年来双酚类标准物质的使用比例变化情况

近年来 BPs 研究中标准物质使用比例变化趋势见图 6,双酚类标准物质的使用比例整体为增长趋势,最近 3 年的使用频率维持在一个相对较高且上升的状态^[51-52]。2021 年时双酚类标准物质的使用比例最高,为 90.1%;相对其他年份而言,2018 年时双酚类标准物质的使用比例最低,低于 35%。

2.6 双酚类标准物质的来源分析

本文调查的关于塑料包装食品及饮品中 BPs 检测工作中 52.7%的样本检测通过国外供应商获得标准物质,33.8%的样本检测未使用标准物质,5.4%的样本检测未注明所使用标准物质的来源^[53],8.1%的样本检测从国内供应商获取标准物质^[54]。由于调查文献中国外研究占比超过 70%,因此多采用国外标准物质。

图 7 展示了各个国外标准物质供应商对双酚类标准物质获取的贡献情况。其中,美国 Sigma 化学试剂公司对双酚类标准物质的贡献率最高,达到 23.3%,其次是日本东京化成

工业株式会社(Tokyo Chemical Industry, TCI)^[55-56],贡献率为 20%,加拿大 Toronto Research Chemicals 公司^[57]为 18.3%,然后是德国 Dr.Ehrenstorfer 公司和美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司^[58],贡献率都是 10%,其余公司贡献率则较低。

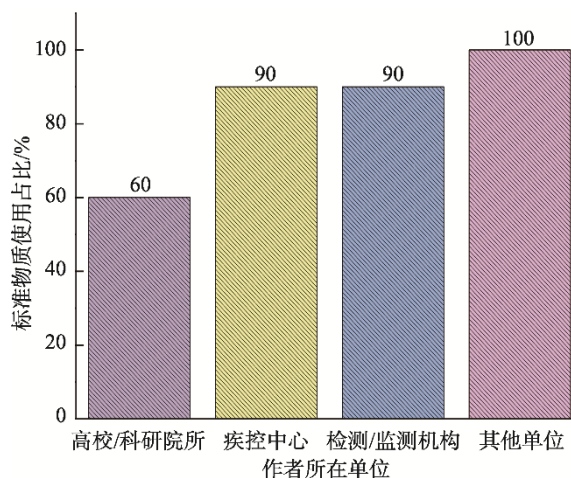


图 5 各类单位使用双酚类标准物质比例

Fig.5 Proportion of bisphenol reference materials used by various units

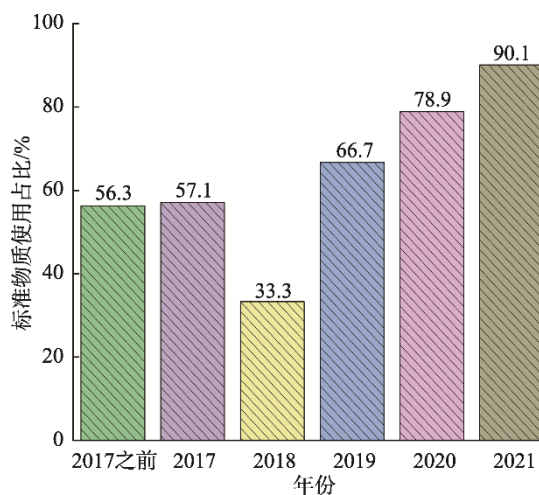


图 6 近年来双酚类标准物质使用比例

Fig.6 Proportion of bisphenol reference materials used in recent years

除了国家标准物质资源共享平台,国内能够提供双酚类标准物质的公司比较少,有 4 家公司,分别是中国北京百灵威科技有限公司、中国上海安谱实验科技股份有限公司、上海麦克林生化科技有限公司和中国国药集团化学试剂有限公司,各自的贡献率分别为 37.5%、37.5%、12.5%和 12.5%。

2.7 双酚类标准物质应用检测的样品基质分析

塑料包装食品及饮品中 BPs 检测的样品基质主要有饮用水、饮料、罐头食品、模拟样品、水产品、调味品和蔬菜

水果^[59-62]。各种基质的 BPs 检测中标准物质的应用比例如图 8 所示, 其中应用比例最高的是塑料包装材料模拟物分析, 所占比例为 90.9%, 这类研究主要关注 BPs 的迁移规律; 其

次是调味品分析, 应用比例为 70%; 而蔬菜水果和罐头食品分析中标准物质使用比例基本一致, 约为 64%, 其余几种基质占比较低, 最低的为塑料包装饮料和罐装饮料^[63-66]。

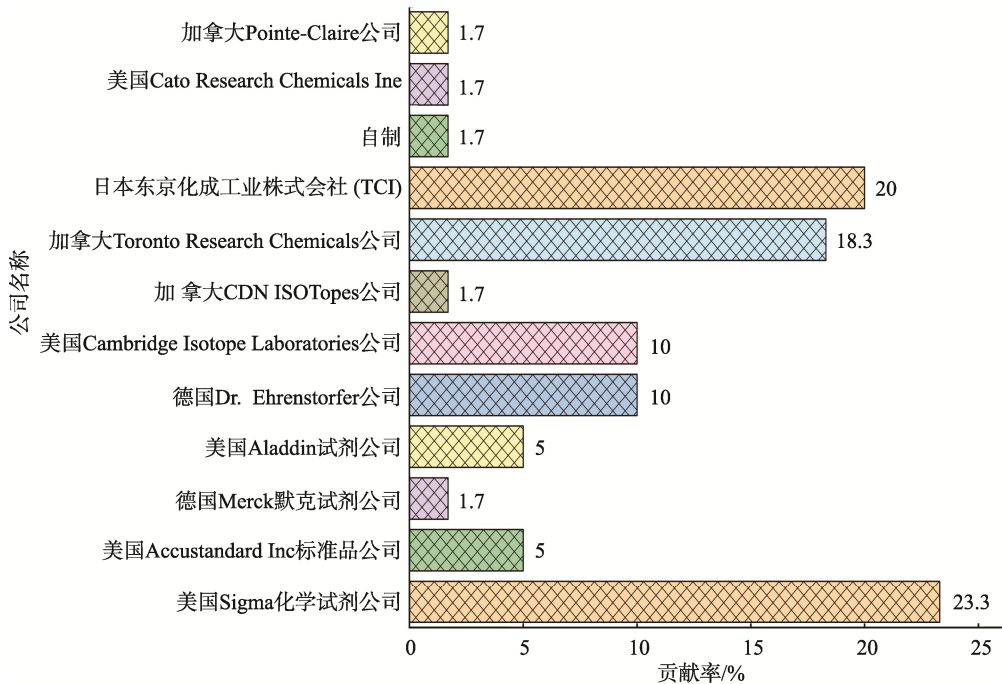


图 7 各个外国供应公司对双酚类标准物质的贡献率

Fig.7 Contribution rates of each foreign supplier company to bisphenol reference materials

3 结束语

BPs 种类繁多, 结构相近, 对人类健康存在潜在威胁, 在食品及饮品中主要检出的BPs有十多种, 其中BPA、BPS、BPF、BPAF、BPB、BPE 和 BPZ 的研究较多。食品及饮品中 BPs 存在的基质种类较多, 例如塑料瓶装饮用水、塑料包装饮料、塑料包装材料模拟样、罐装饮料、水产品、调味品、蔬菜水果等。

近年来双酚类标准物质的使用比例整体呈逐年上升趋势, 最近 3 年的平均使用比例接近 80%, 2021 年标准物质使用比例已达 90.9%。从整体调研结果看, BPA、BPS、BPF 和 BPE 标准物质使用率较高, BPAF 的标准物质使用比例较低。标准物质的来源主要是外国供应商, 如美国 Sigma 化学试剂公司、日本东京化成工业株式会社(TCI)、加拿大 Toronto Research Chemicals 公司等。

目前研究食品及饮品中 BPs 的机构主要为高校/科研院所、疾控中心和检测机构, 其中高校/科研院所占比最高, 而且在研究数量和 BPs 的种类数上面均远远大于其他单位, 再结合 1.3 中关于 BPs 的国家标准或立法情况, 说明食品及饮品中 BPs 的研究还在起步探索阶段, 标准物质进一步的应用和拓展空间很大。

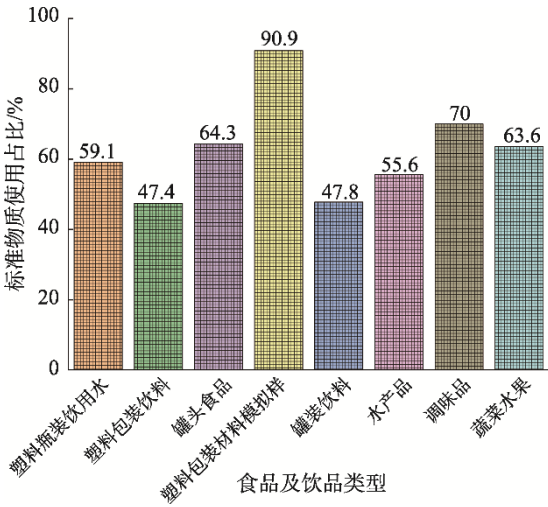


图 8 双酚类标准物质应用领域分析

Fig.8 Analysis of application fields of bisphenol reference materials

我国国家标准物质资源共享平台对于双酚类标准物质建设已经初具规模, 目前提供的标准物质包括 5 种最为常见的 BPs, 可以满足目前大部分相关研究工作的开展, 但随着研究的深入和扩展, 还应根据研究和应用需要及时补充新的双酚类标准物质, 比如 BPE、BPB 和 BPZ 等。因

为目前缺乏聚碳酸酯类等材料中BPs特定迁移量标准物质和食品基质双酚类标准物质,因此应该加强聚碳酸酯类等材料中BPs特定迁移量标准物质且加强双酚类食品及饮品基体(如调味品、蔬菜水果、罐头食品及饮用水等)标准物质的研究。不仅如此,关注BPs在塑料包装食品及饮品中的研究进展,及时制定与标准物质应用相匹配的标准检测方法,推进食品及饮品塑料包装材料中其他BPs的限量法规建立,创立食品及饮品包装类塑料的生产过程质量监控机制,推进标准物质在食品塑料包装生产质量控制中的应用向生产过程控制延伸等也十分重要和紧迫。

参考文献

- [1] 任贝贝, 路杨, 王丽英, 等. 河北省市售食品中双酚A和双酚S残留状况调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1720–1724.
REN BB, LU Y, WANG LY, *et al.* Investigation and analysis of bisphenol A and bisphenol S in market food in Hebei Province [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(5): 1720–1724.
- [2] LIAO C, KANNAN K. A survey of alkylphenols, bisphenols, and triclosan in personal care products from China and the United States [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2014, 67(1): 50–59.
- [3] 贺秀锦, 徐杨, 宋红艳. 环境内分泌干扰物的女性生殖毒性及其在妇科肿瘤发生发展中的作用分析[J]. 首都食品与医药, 2020, 27(6): 43–44.
HE XJ, XU Y, SONG HY. Analysis of female reproductive toxicity of environmental endocrine disruptors and their role in the occurrence and development of gynecological tumors [J]. Cap Food Med, 2020, 27(6): 43–44.
- [4] HUANG Z, ZHAO JL, ZHANG CY, *et al.* Profile and removal of bisphenol analogues in hospital wastewater, landfill leachate, and municipal wastewater in South China [J]. Sci Total Environ, 2021, 790: 9.
- [5] JIN H, ZHU J, CHEN Z, *et al.* Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in adults' blood from China [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(2): 812–820.
- [6] ASIMAKOPOULOS AG, XUE J, CARVALHO BP, *et al.* Urinary biomarkers of exposure to 57 xenobiotics and its association with oxidative stress in a population in Jeddah, Saudi Arabia [J]. Environ Res, 2016, 150: 573–581.
- [7] DROBNA Z, TALAROVICOVA A, SCHRADER HE, *et al.* Bisphenol F has different effects on preadipocytes differentiation and weight gain in adult mice as compared with bisphenol A and S [J]. Toxicology, 2019, 420: 66–72.
- [8] GALLART-AYALA H, MOYANO E, GALCERAN MT. Analysis of bisphenols in soft drinks by on-line solid phase extraction fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2011, 683(2): 227–233.
- [9] SONG S, SONG M, ZENG L, *et al.* Occurrence and profiles of bisphenol analogues in municipal sewage sludge in China [J]. Environ Pollut, 2014, 186: 14–19.
- [10] YANG Y, LU L, ZHANG J, *et al.* Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2014, 1328: 26–34.
- [11] NIU Y, WANG B, ZHAO Y, *et al.* Highly sensitive and high-throughput method for the analysis of bisphenol analogues and their halogenated derivatives in breast milk [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(48): 10452–10463.
- [12] CUNHA SC, FERNANDES JO. Quantification of free and total bisphenol A and bisphenol B in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry (MD-GC/MS) [J]. Talanta, 2010, 83(1): 117–125.
- [13] YAN ZY, LIU YH, YAN K, *et al.* Bisphenol analogues in surface water and sediment from the shallow Chinese freshwater lakes: Occurrence, distribution, source apportionment, and ecological and human health risk [J]. Chemosphere, 2017, 184: 318–328.
- [14] 付国瑞, 鲁文嘉. 袋装液态乳中4种双酚类化合物的检测与分析[J]. 食品安全导刊, 2018, (6): 153–156.
FU GH, LU WJ. Detection and analysis of 4 bisphenol compounds in bagged liquid milk [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (6): 153–156.
- [15] 李昀谦, 梁书秋, 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, MING Y. Effect of bisphenol A on male reproductive system and its epigenetic mechanisms [J]. Shenyang Med Coll, 2020, 22(2): 179–182.
- [16] YANG Z, SHI J, GUO Z, *et al.* A pilot study on polycystic ovarian syndrome caused by neonatal exposure to tributyltin and bisphenol A in rats [J]. Chemosphere, 2019, 231: 151–160.
- [17] WARGO J, CULLEN MR, TAYLOR HS. Plastics that may be harmful to children and reproductive health [J]. 2008. <https://www.ehhi.org/plastics.php>
- [18] LANG IA, GALLOWAY TS, SCARLETT A. Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults [J]. JAMA, 2008, 300(11): 1303–1310.
- [19] OKAZAKI H, TAKEDA S, KAKIZOE K. Bisphenol AF as an inducer of estrogen receptor β (ER β): Evidence for anti-estrogenic effects at higher concentrations in human breast cancer cells [J]. Biol Pharm Bull, 2017, 40(11): 1909–1916.
- [20] HUANG C, WU LH, LIU GQ, *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of eight endocrine-disrupting chemicals in urban river water and sediments of South China [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2018, 75(2): 224–235.
- [21] STADEN RISV, GUGOAŞĂ LA, CALENIC B. Screening of children saliva samples for bisphenol A using stochastic, amperometric and multimode microsensors [J]. Anal Chem Res, 2014. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.06.001
- [22] LIU JC, ZHANG LY, LU GH, *et al.* Occurrence, toxicity and ecological risk of bisphenol A analogues in aquatic environment-A review [J]. Ecotox Environ Saf, 2021, 208: 14.
- [23] SIRACUSA JS, YIN L, MEASEL E, *et al.* Effects of bisphenol A and its analogs on reproductive health: A mini review [J]. Reprod Toxicol, 2018, 79: 96–123.
- [24] WANG H, LIU ZH, TANG Z, *et al.* Bisphenol analogues in Chinese bottled water: Quantification and potential risk analysis [J]. Sci Total Environ, 2020, 713: 136583.
- [25] YUNFEI X, YANG B, HEYA W. Release of bisphenols from can

- coatings into canned beer in China market [J]. *J Sci Food Agric*, 2015, 95(4): 764–770.
- [26] VIDAL RBP, IBANEZ GA, ESCANDAR GM. A green method for the quantification of plastics-derived endocrine disruptors in beverages by chemometrics-assisted liquid chromatography with simultaneous diode array and fluorescent detection [J]. *Talanta*, 2016, 159: 336–343.
- [27] MANDRAH K, SATYANARAYANA GNV, ROY SK. A dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by injector port silylation coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of nine bisphenols in bottled carbonated beverages [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1528: 10–17.
- [28] YANG Y, YU J, YIN J, *et al.* Molecularly imprinted solid-phase extraction for selective extraction of bisphenol analogues in beverages and canned food [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(46): 11130–11137.
- [29] CESEN M, LAMBROPOULOU D, LAIMOU-GERANIOU M, *et al.* Determination of bisphenols and related compounds in honey and their migration from selected food contact materials [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(46): 8866–8875.
- [30] YAO K, ZHANG J, YIN J, *et al.* Bisphenol A and its analogues in Chinese total diets: Contaminated levels and risk assessment [J]. *Oxid Med Cell*, 2020, 2020: 14.
- [31] REGUEIRO J, WENZL T. Determination of bisphenols in beverages by mixed-mode solid-phase extraction and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1422: 230–238.
- [32] WU H, WU LH, WANG F, *et al.* Several environmental endocrine disruptors in beverages from South China: Occurrence and human exposure [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(6): 5873–5884.
- [33] ZHOU J, CHEN XH, PAN SD, *et al.* Contamination status of bisphenol A and its analogues (bisphenol S, F and B) in foodstuffs and the implications for dietary exposure on adult residents in Zhejiang Province [J]. *Food Chem*, 2019, 294: 160–170.
- [34] KARAYAKA S, CHORMEY DS, FIRAT M, *et al.* Determination of endocrine disruptive phenolic compounds by gas chromatography mass spectrometry after multivariate optimization of switchable liquid-liquid microextraction and assessment of green profile [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 205–210.
- [35] MUHD SNEA, MD SS, MOHAMAD ZNN, *et al.* An efficient biosorption-based dispersive liquid-liquid microextraction with extractant removal by magnetic nanoparticles for quantification of bisphenol A in water samples by gas chromatography-mass spectrometry detection [J]. *J Sep Sci*, 2020, 43(16): 3294–3303.
- [36] YAO J, CHEN M, LI NN, *et al.* Experimental and theoretical studies of a novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer and B,N,F-CQDs/AgNPs for enhanced specific identification and dual signal amplification in highly selective and ultra-trace bisphenol S determination in plastic products [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1066: 36–48.
- [37] 张玉超, 刘旭东. 基于单克隆抗体的双酚 A 半抗原直接包被的酶联免疫吸附法的建立[J]. *食品科技*, 2020, 45(3): 320–325.
- ZHANG YC, LIU XD. Establishment of hapten coated enzyme-linked immunosorbent assay for bisphenol A based on monoclonal antibody [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(3): 320–325.
- [38] WANG DX, WANG XC, HU QJ, *et al.* Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled to dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of bisphenol A and six analogs (B, E, F, S, BADGE, BFDGE) in canned coffee drinks by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Methods*, 2021, 14(3): 441–452.
- [39] CIRILLO T, ESPOSITO F, FASANO E, *et al.* BPA, BPB, BPF, BADGE and BFDGE in canned beers from the Italian market [J]. *Food Addit Contam B Surveill*, 2019, 12(4): 268–274.
- [40] RUSSO G, VARRIALE F, BARBATO F, *et al.* Are canned beverages industries progressively switching to bisphenol AF? [J]. *J Food Sci*, 2019, 84(11): 3303–3311.
- [41] 王东旭, 王新财, 胡奇杰, 等. 基于盐析辅助液液萃取结合超高效液质联用测定罐装咖啡中 7 种双酚[J]. *分析实验室*, 2020, 39(8): 986–992.
- WANG DX, WANG XC, HU QJ, *et al.* Determination of 7 bisphenols in canned coffee drinks by salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2020, 39(8): 986–992.
- [42] LI YR, LU PP, CHENG JC, *et al.* Simultaneous solid-phase extraction and determination of three bisphenols in water samples and orange juice by a porous beta-cyclodextrin polymer [J]. *Mod Methods Food Anal*, 2018, 11(5): 1476–1484.
- [43] SHAN WC, YAO K, WEN K, *et al.* Development of low matrix effects method for the analysis of bisphenol A and bisphenol S in aquatic products by immunoaffinity purification [J]. *J Chromatogr B*, 2019, 1109: 19–24.
- [44] ZHANG JJ, CHEN Y, WU WY, *et al.* Hollow porous dummy molecularly imprinted polymer as a sorbent of solid-phase extraction combined with accelerated solvent extraction for determination of eight bisphenols in plastic products [J]. *Microchem J*, 2019, 145: 1176–1184.
- [45] 张媛媛, 李延升, 韩晓鸥. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定瓶装饮用水中双酚 A、双酚 S[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(9): 2158–2163.
- ZHANG YY, LI YS, HAN XOU. Determination of bisphenol A and bisphenol S residues in bottled drinking water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(9): 2158–2163.
- [46] 刘红丽, 马青青, 卢素格, 等. 河南省蔬菜水果双酚 S 污染的居民膳食暴露风险评估[J]. *预防医学*, 2021, 33(5): 442–445.
- LIU HL, MA QQ, LU SG, *et al.* Dietary exposure risk of bisphenol S in vegetables and fruits in Henan Province [J]. *Prev Med*, 2021, 33(5): 442–445.
- [47] 杨永超, 杜宇, 于艳军, 等. 高效液相色谱法测定纸质食品接触材料中双酚 A 和双酚 S 的含量[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(17): 137–142.
- YANG YC, DU Y, YU YJ, *et al.* Quantitative detection of bisphenol A and bisphenol S in food packaging papers by high performance liquid chromatography [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(17): 137–142.
- [48] 张莹, 余恩其, 俞朱敏, 等. HPLC 法检测食品接触材料中的双酚 A 含量[J]. *化工管理*, 2021, (20): 58–59.
- ZHANG Y, YU ENQ, YU ZM, *et al.* Determination of bisphenol A in food contact materials by HPLC [J]. *Chem Enterp Manage*, 2021, (20): 58–59.
- [49] 陈旭明, 李锐. 食品用塑料包装中双酚 F 和双酚 S 迁移规律的分析[J]. *塑料包装*, 2021, 31(3): 49–52.

- CHEN XM, LI R. Analysis of migration rule of bisphenol F and bisphenol S in plastic packaging for food [J]. *Plast Packag*, 2021, 31(3): 49–52.
- [50] GARCIA-CORCOLES MT, CIPA M, RODRIGUEZ-GOMEZ R, *et al.* Determination of bisphenols with estrogenic activity in plastic packaged baby food samples using solid-liquid extraction and clean-up with dispersive sorbents followed by gas chromatography tandem mass spectrometry analysis [J]. *Talanta*, 2018, 178: 441–448.
- [51] YANG FF, XU L, LIU X, *et al.* Chemiluminescence immunoassay approach to quantify bisphenol S in canned beverage using a NSP-SA-labeled specific monoclonal antibody [J]. *Eur Food Res Technol*, 2020, 246(9): 1857–1865.
- [52] CAO P, ZHONG HN, QIU K, *et al.* Exposure to bisphenol A and its substitutes, bisphenol F and bisphenol S from canned foods and beverages on Chinese market [J]. *Food Control*, 2021, 120: 8.
- [53] ALI SMA, ELAMIN MB, OMAR MMA, *et al.* High-performance liquid chromatography method for simultaneous determination of bisphenols in plastic packed dry fruits using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent [J]. *Curr Anal Chem*, 2021, 17(7): 1054–1060.
- [54] 左莹, 吕庆, 罗婵, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中双酚 S 的迁移量 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7460–7465.
- ZUO Y, LV Q, LUO C, *et al.* Determination of bisphenol S migration in food contact materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7460–7465.
- [55] RUSSO G, BARBATO F, CARDONE E, *et al.* Bisphenol A and bisphenol S release in milk under household conditions from baby bottles marketed in Italy [J]. *J Environ Sci Health B*, 2018, 53(2): 116–120.
- [56] ZHANG N, SCARSELLA JB, HARTMAN TG. Identification and quantitation studies of migrants from BPA alternative food-contact metal can coatings [J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 13.
- [57] WANG H, LI X, SHAO MY, *et al.* Simultaneous determination of 9 environmental pollutants including bisphenol A in vegetable oil by solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Method*, 2021, 13(31): 3527–3534.
- [58] ZHANG ZZ, ZHANG J, WANG Y, *et al.* Controlled synthesis of hollow porous carbon spheres for enrichment and simultaneous determination of nine bisphenols from real samples [J]. *Talanta*, 2017, 167: 428–435.
- [59] ZHANG HF, ZHANG YP, LI JB, *et al.* Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 655: 607–613.
- [60] DIAO CP, YANG X, SUN AL, *et al.* Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of bisphenol S prior to its determination by HPLC with UV detection [J]. *Microchim Acta*, 2015, 182(15-16): 2593–2600.
- [61] CACHO JI, CAMPILLO N, VINAS P, *et al.* Stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the determination of bisphenols in canned beverages and filling liquids of canned vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1247: 146–153.
- [62] LI YT, YANG GR, ZHAO J, *et al.* Vortex-assisted hollow-fiber liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of three synthetic endocrine disrupting compounds in milk [J]. *J Braz Chem Soc*, 2014, 25(8): 1512–1519.
- [63] TIAN L, ZHENG JY, GOODYER CG, *et al.* Non-targeted screening of plastic-related chemicals in food collected in Montreal, Canada [J]. *Food Chem*, 2020, 326: 8.
- [64] REGER D, PAVLOVIC M, PIETSMANN-KECK M, *et al.* Bisphenol F in mustard: Recent facts and detection by LC-MS/MS [J]. *J Consum Prot Food Saf*, 2017, 12(2): 131–137.
- [65] CHEN S, CHANG QY, YIN K, *et al.* Rapid analysis of bisphenol A and its analogues in food packaging products by paper spray ionization mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(23): 4859–4865.
- [66] NOORI L, GHANEMI K. Selective extraction of bisphenol A and 4-nonylphenol from canned tuna and marine fish tissues using choline-based deep eutectic solvents [J]. *Chem Pap*, 2019, 73(2): 301–308.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



孟 伟, 硕士研究生, 主要研究方向为利用超声辅助分散液-液微萃取法测定塑料包装饮品中的四种双酚类物质。
E-mail: 1509896260@qq.com



曹艳秋, 副教授, 主要研究方向为食品安全与环境分析、色谱分析和复杂体系中组分的分离提纯及分析。
E-mail: yqcaohx@163.com