

聚碳酸酯容器中双酚 A 迁移量的研究进展

吴丽旋 王玫瑰 陈红杰 邓颖琦 周振波

(广东轻工职业技术学院,广东省高校高分子材料加工工程中心,广州 510300)

摘要 介绍了双酚 A 的毒性、卫生限量标准、检测的手段及研究成果,重点论述了聚碳酸酯容器使用条件对双酚 A 迁移量影响的研究进展,指出时间和温度是影响双酚 A 迁移量的主要因素。

关键词 聚碳酸酯容器 双酚 A 迁移 使用条件

塑料容器因其质轻、抗摔、易携带和价格低廉等优点,已经成为目前瓶装水、饮料和食品的主流容器。用聚碳酸酯(PC)做成的奶瓶、婴幼儿食具、咖啡具、饮料瓶及容器等具有透明度好、耐热、耐高温、耐撞击及抗辐射等特点,因而备受青睐。PC是由双酚 A(BPA)与二苯基碳酸酯或氯羧酸聚合而成的,在聚合物包装材料与食品接触过程中和适宜条件下,聚合物包装材料内的游离单体、低聚体、共聚体、大分子降解产物连同添加剂或助剂会向食品中迁移^[1-3]。Brotons等^[4]、Cooper等^[5]早在1995年、1996年就从食品罐头中检出了BPA,这引起了科学工作者对食品及包装容器中BPA研究的热潮。近年来,针对包装材料中有害成分的迁移及包装辅助材料给食品带来的污染问题,各国均制定了相关的食品包装卫生法规^[6-7]。BPA单体有可能从PC材料中迁移到饮用水、饮料或其他食品中,从而被人们摄入。目前国内外主要针对环境样品中的BPA进行研究,对食品接触材料的关注不多^[8]。笔者从PC容器中BPA的迁移量特性出发,论述其毒性、卫生限量标准,论述了PC容器使用条件对BPA迁移量影响的研究进展。

1 BPA的毒性

BPA,学名2,2-双(4-羟基苯基)丙烷,简称双酚基丙烷,白色晶体,可燃,微带苯酚气味^[9]。沸点250~252℃(1.773 kPa)。相对密度1.195(25℃),闪点79.4℃。溶于乙醇、丙酮、乙醚、苯及稀碱液等,微溶于四氯化碳,几乎不溶于水。

BPA是由苯酚、丙酮在酸性介质中合成的,是生产环氧树脂、PC、聚砜、聚芳酯、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、阻燃剂等产品的重要原料。医学研究证明,BPA是一种内分泌干扰物质,会引起雄性哺乳动物性腺发育不良、精子数量减少等,引起雌性哺乳动物阴道、子宫、卵巢等的形态及功能异常^[10-12]。流行病学调查显示,儿童、成年男性及女性血中游离BPA的浓度为 $0.3 \times 10^3 \sim 4.4 \times 10^3$ ng/L时,会对肌体产生一定的影响^[13]。大量的动物实验证明,BPA对雄性生殖系统有影响,可引起雄性性腺发育不良,生精细胞、支持细胞

和间质细胞等数目减少,睾丸及附睾的质量减轻,影响精液质量及精子数目,还可能是前列腺癌等疾病的潜在发生因素^[14]。目前研究发现,BPA可促进雌激素依赖性乳腺癌细胞MCF-7和ER阳性卵巢癌细胞株PEO4以及子宫肌瘤细胞增殖,并可抑制这三种细胞凋亡,提示BPA对乳腺癌和卵巢癌的发病有一定影响,并且可能通过ER发挥作用^[15]。

2 BPA的卫生限量标准

BPA在加热时能析出到食物和饮料当中,它可能扰乱人体代谢过程,对婴儿发育、免疫力有影响,甚至致癌,对于人体的毒性,一些受其支持的研究也正在开展^[16]。加拿大卫生部2008年4月18日表示,正是由于其不确定性,加拿大将采取措施保护新生儿和婴儿。加拿大政府2008年10月更进一步将BPA列入有毒物质清单,禁止在全加进口、生产和销售含BPA的婴儿用瓶,成为第一个全面禁BPA的国家^[17]。2009年4月,美国出台了禁止出售供3岁或以下儿童使用的婴儿奶瓶和吸管杯中使用化学品BPA的法规。欧盟从2011年3月1日起全面禁止企业生产含BPA的塑料瓶。

目前,国内对PC奶瓶的监管主要依据1994年卫生部颁布的《食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品卫生标准》,该标准规定PC中酚的溶出量不大于0.05 mg/kg。自从欧盟禁止生产含BPA的婴儿奶瓶后,国家正加紧对PC材料的塑料制品国家标准进行修订,中国疾控中心营养与食品安全所副所长李宁亦表示,国家评估部门正从市场上搜集各类奶瓶、奶嘴等婴幼儿用品,检测BPA的迁移量到底有多少,从而为评估其对健康的影响提供数据支持。

3 BPA迁移量的检测方法

BPA迁移量是指BPA从PC向食品模拟液中迁出的量,它的迁移机理包含两个过程:一是合成树脂上残留的BPA由容器向内容物的扩散(物理性的迁移过程);二是PC的降解(化学反应过程)。BPA进入肌体的一个重要途径就是通过PC容器进入食品,造成食源性污染。所以对PC容器及内容物中BPA的检测至关重要。用于PC容器及其内容物

中 BPA 检测的方法包括气相色谱(GC)[包括气相色谱和质谱联用(GC-MS)]法、液相色谱(包括液相色谱和质谱联用)法、催化动力学分光光度法、电化学分析方法等。其中最主要的是气相和液相色谱法。

3.1 GC 法

GC 法为检测食品包装材料单体迁移物的最常用检测手段之一,主要用于检测食品塑料包装材料中具有较高挥发性的单体或二聚体,该方法灵敏度高、准确、可靠,但用 GC 测定 BPA 均需要烦琐的预处理和对样品进行衍生化^[18]。唐熙等^[19]用 GC 法来检测 PC 奶瓶中 BPA 的迁移量:样品用食品模拟物(水)浸泡后,浸泡液经固相萃取富集,五氟丙酸酐衍生后用 GC-电子捕获检测器检测。该方法的最低检测检出限为 0.2 mg/kg,在 0.2~50 mg/kg 的线性范围内,相关系数为 0.9994,平均回收率为 92.3%~98.5%,方法的精密度为 3.35%~5.96%。

3.2 GC-MS 法

与 GC 法相比,GC-MS 法可通过各种物质的特有质谱图更准确地对食品塑料包装材料的单体迁移物进行定性分析,但 GC-MS 法对前处理的要求较高。王玉飞等^[20]用 GC-MS 法检测桶装水的 BPA 迁移量,桶装水用二氯甲烷萃取后,脱水、浓缩后用衍生剂双三甲基硅基三氟乙酰胺进行三甲基硅烷化,然后用 GC-MS 法测定,检出市面出售 20 种桶装纯净水 BPA 的迁移量为 0.112~0.600 mg/kg,其线形范围为 0.1~1.5 mg/L,检出限为 0.2 μg/L。

3.3 高效液相色谱(HPLC)法

HPLC 法无需衍生化,是食品及包装材料中 BPA 检测最常见的方法。常用于检测食品塑料包装材料中挥发性较低的低聚体或高聚体等物质,需使用标准物质进行物质的定性定量分析。彭青枝等^[21-22]用 HPLC 法测定 PC 容器中 BPA 的残留量,操作方法为:先采用二氯甲烷溶解样品,甲醇沉淀,然后采用 Agilent ZORBAX C18 型色谱柱,乙腈/水(42/58)为流动相,带荧光检测器的 HPLC 在 228 nm 波长进行检测,检出市面出售的 PC 材质的水杯、水桶、婴儿奶瓶中 BPA 的含量为 4.8~91.5 mg/kg,PC 水桶和 PC 奶瓶的加标回收率分别为 94.8%和 97.3%,检出限为 1.2 μg/L。

3.4 HPLC-MS 法

HPLC-MS 与 GC-MS 相似,首先通过 HPLC 对各种物质进行分离后,再利用 MS 对检测的食品塑料容器单体进行质谱信息确认。黄少婵等^[23]认为样品含量低时,采用 MS 检测器定量,PC 塑料容器中 BPA 的残留量比 PC 塑料容器中 BPA 的迁移量高,所以用 HPLC 法检测 PC 塑料容器中 BPA 的残留量,用 HPLC-MS 法检测 PC 塑料容器中 BPA 的迁移量。到目前为止,HPLC-MS 法有了进一步的发展,

杨红梅等^[24]建立了 HPLC 串联三重四级杆 MS 检测饮料中 BPA 的方法;俞晔等^[25-26]建立了 HPLC-电喷雾电离串联 MS 检测饮用水中 BPA 的方法;另外,也有研究者采用紫外检测器和发光二极管阵列检测器检测食品包装和 PC 奶瓶中 BPA 的含量^[27]。

3.5 催化动力学分光光度法

相对于气相法与液相法来说,催化动力学分光光度法是一种比较简单快捷的分析方法,但与其他现代的检测方法相比较,其稳定性及精确度都有一定的不足。施梅等^[28]根据盐酸介质中 BPA 对溴酸钾氧化罗丹明 B 产生的促进作用,建立了催化动力学分光光度法测定痕量 BPA 的方法,并将该法用于塑料包装杯和地表水中 BPA 的含量测定,结果令人满意。

3.6 电化学分析方法

各种气相和液相色谱法快速、灵敏、检测限低,是检测 PC 塑料容器 BPA 含量的有效方法。但是这些方法所采用的仪器价格昂贵,操作繁琐、复杂、费时,检测过程中大量使用的有机溶剂会危害环境和分析人员的健康。M.Portaccio 等^[29-30]研究了 BPA 在不同电极上的电化学性质,建立了相应的检测方法,并成功用于环境水样等样品的检测中。这种方法快速、准确,适于微量和痕量,所采用的仪器装置简单且价格低廉,容易实现自动化、连续分析。

4 容器中 BPA 的迁移量

4.1 不同温度下 PC 奶瓶 BPA 迁移量的研究

PC 奶瓶的使用温度是影响 BPA 迁移量的主要因素,根据奶瓶的实际使用情况并参考欧盟食品接触法规对食品容器中特定物质浸泡迁移实验的条件^[31-34],唐熙等^[19]用 GC 法模拟奶瓶使用状态,得到在室温(25℃)、温水(40℃)、沸水(100℃)恒温 1 h 后 PC 奶瓶 BPA 的迁移量分别为未检出、0.015 mg/kg、0.052 mg/kg,这说明 PC 奶瓶在室温条件下使用是安全的;随着使用温度的升高,从奶瓶中迁移出的 BPA 逐步增大。虽然 PC 耐热、耐高温,但是高温会使 PC 老化,100℃ BPA 迁移量明显增加,说明了随温度的升高 PC 奶瓶中 BPA 的迁移可以分为滞后、稳定、老化 3 个阶段^[35]。

4.2 不同保温时间下 PC 奶瓶 BPA 迁移量的研究

PC 奶瓶与牛奶长时间接触是影响 BPA 迁移量的主要因素。姚卫蓉等^[36-37]用 HPLC-MS 法研究不同保温时间 PC 奶瓶 BPA 的迁移量。发现随着保温时间的增加,BPA 向牛奶的迁移情况较为显著,保温 4 h 后增至 0.0738 mg/kg,之后,BPA 迁移量随保温时间的延长,增加并不明显。牛奶在保温 3 h 后,BPA 的迁移量已超过国家标准(0.05 mg/kg),牛奶在保温 16 h 后变质分层。故用 PC 奶瓶冲牛奶时,保温时间不要超过 1 h。

4.3 不同放置时间下PC桶装饮用水中BPA的迁移量

姚卫蓉等^[36-39]取正常生产的桶装饮用水,密封,常温放置,持续12周,用HPLC-MS法研究饮用水中BPA的迁移量。发现储存时间对BPA的迁移量确实有一定的影响,储存时间越长,BPA的迁出量越多。2个月的有效期内,BPA含量达到1.27 mg/kg,BPA的迁移量已超过国家标准(0.05 mg/kg),在3个月内,纯净水中BPA的含量已经达到1.46 mg/kg。所以,PC桶装饮用水最好在1个月内喝完。

5 结论

目前研究主要集中于利用现代分析手段研究PC容器在各种模拟液和不同条件下BPA的迁移量以确定塑料容器的安全性。但对于多次重复使用PC容器中BPA迁移量的研究很少。因此,要加强这方面的研究,加强PC容器中BPA迁移量的监测,提高PC容器抗老化性能,降低BPA的迁移量,提高PC容器的使用周期。同时,也要正确使用PC容器:用PC奶瓶冲牛奶时保温时间不要超过1 h;PC桶装饮用水存放时间不要超过1个月,以减少BPA对人体的伤害。

参考文献

- [1] 张伟,等. 中国包装工业,2007(3):26-27.
- [2] 王志伟,等. 包装工程,2004,25(5):1-4,10.
- [3] 姚卫蓉. 现代食品科技,2005,21(1):150-153.
- [4] Poimenova A, et al. Neuroscience, 2010, 167(3):741-749.
- [5] Brotons J A, et al. Environ Health Perspect. 1995, 103:608-612.
- [6] 颜亦斌. 包装与食品机械,2004,22(2):50-52.
- [7] 张双灵,等. 食品工业科技,2007,28(9):169-172.
- [8] 万云洋. 塑料容器与饮水安全性关系[EB/OL]. [2009-08-20].
- [9] 陈咏梅,等. 高分子基础[M]. 北京:科学出版社,2009.
- [10] 河村叶子,等. 食品卫生学杂志(日),1998,39(3):206.
- [11] BS EN 13130-1:2004 Materials and articles in contact with foodstuffs—plastics substances subject to limitation[S]. British, 2004:19-31.
- [12] Peng Xianzhi, et al. Journal of Chromatography A, 2006, 1116:51-56.
- [13] Vandenberg L N, et al. Reprod Toxicol, 2007, 24(2):139-177.
- [14] 秦定霞. 国际生殖健康/计划生育, 2010(1):27-29.
- [15] 刘涛,等. 中国药物与临床, 2010(3):271-273.
- [16] Bucher J R. Environ Health Perspect. 2009, 117(3):96-97.
- [17] HCSC (Health Canada). Government of Canada protect families with bisphenol A regulations[EB/OL]. [2008-12-10].
- [18] Huang Ling, et al. Petrochemical Technology, 2002, 31(6):476.
- [19] 唐熙,等. 福建分析测试, 2010, 19(4):13-17.
- [20] 王玉飞,等. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5):581-582.
- [21] 彭青枝,等. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4):798-799.
- [22] 彭青枝,等. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(10):2415-2416.
- [23] 黄少婵,等. 色谱, 2010, 28(9):863-866.
- [24] 杨红梅,等. 食品研究与开发, 2009, 30(12):137-139.
- [25] 俞晔,等. 环境与健康杂志, 2010, 27(2):143-144.
- [26] 俞晔,等. 食品科技, 2009, 34(12):324-326.
- [27] 李嘉,等. 分析实验室, 2010, 29(S1):188-190.
- [28] 施梅,等. 光谱实验室, 2009, 26(5):1672-1675.
- [29] 何琼,等. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(1):70-74.
- [30] Portaccio M, et al. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(9):2003-2008.
- [31] 李丽莎,等. 实用预防医学, 2006, 13(2):429-430.
- [32] 王楼名,等. 分析实验室, 2006, 25(8):79-83.
- [33] 李英,等. 质谱学报, 2005, 26(1):18-21.
- [34] 陈啟荣,等. 食品科学, 2010, 31(6):165-167.
- [35] Sung Hyun Nam, et al. Chemosphere, 2010, 79(9):949-952.
- [36] 姚卫蓉,等. 食品包装容器中双酚A含量的调查和迁移研究[C]//第二届国际食品安全高峰论坛论文集. 北京:[出版者不详], 2009:118-120.
- [37] 王文枝,等. 婴儿奶瓶及食品包装材料中双酚A的风险评估[D]. 上海:中国科学院上海冶金研究所, 2008:197-199.
- [38] 俞晔,等. 环境与健康杂志, 2010, 27(2):143-144.
- [39] Mercea P. Applied Polymer Science, 2009, 112(2):579-593.

PROGRESS ON BISPHENOL A MIGRATION FROM POLYCARBONATE PLASTIC CONTAINERS

Wu Lixuan, Wang Meigui, Chen Hongjie, Deng Yingqi, Zhou Zhenbo

(Guangdong Industry Technical College, Polymer Materials Processing Engineering Development Center, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT The toxicity, health limits, means of testing of bisphenol A were introduced. The progress of the influence of polycarbonate plastic containers using conditions on migration of bisphenol A was presented, it was pointed out that time and temperature were the main factors affecting migration.

KEYWORDS polycarbonate plastic containers, bisphenol A, migration, conditions of use

普瑞曼聚丙烯混配物全球扩产

日本普瑞曼聚合物公司近日宣布,将实施全球聚丙烯混配物产能扩张战略,在2013财年底之前使其产能增加至84万t/a。该公司未来两年将对美国和墨西哥装置扩能2.7万t/a,对泰国和印度生产厂扩能3.2万t/a,并在中国新建一

座产能达2.7万t/a的工厂,2013年之前在巴西新建一个聚丙烯复合物生产厂。日本普瑞曼聚合物公司是由三井化学和出光兴产分别出资65%和35%组建、以车用聚丙烯混配物为核心业务的专业公司,是世界第二大聚丙烯混配物生产厂,其全球产能约为74万t/a。(化工报)