

# 高效液相色谱法分析塑料玩具中的环境雌激素双酚 A

许志刚, 李智源, 毛翠萍, 刘智敏  
(昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 双酚 A 是常用的塑料添加剂,也是常见的环境雌激素,塑料玩具中的双酚 A 对儿童的健康具有潜在的风险. 建立了 5 种市售儿童玩具中双酚 A 的溶剂提取和高效液相色谱分析方法,共有 2 种塑料玩具检出双酚 A. 对 5 种塑料进行加标回收试验,回收率在 93.13% ~ 112.35% 之间. 该分析方法快速、简便、可靠,可用于塑料玩具中双酚 A 的分析测定.

**关键词:** 环境雌激素;双酚 A;高效液相色谱;塑料玩具

**中图分类号:** O657.72;X503 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2012)03-0028-02

## Analysis of Environmental Estrogen Bisphenol A in Plastic Toys by High Performance Liquid Chromatography

XU Zhi-gang, LI Zhi-yuan, MAO Cui-ping, LIU Zhi-min

(Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Kunming 650093, China)

**Abstract:** Bisphenol A is a commonly used plastic additive. It is also a common environmental estrogen. Bisphenol A in plastic toys has the potential risks to children's health. The method of determination bisphenol A in five kinds of commercial children's toys by solvent extraction and high performance liquid chromatography was tested. Bisphenol A has been found in two kinds of toys. The spiked recoveries of bisphenol A in five kinds of toys are within the range of 93.13%—112.35%. This analyzing method is fast, simple and reliable and can be applied to detect bisphenol A in plastic toys.

**Key words:** environmental estrogen; bisphenol A; high performance liquid chromatography; plastic toys

双酚 A 是广泛使用的工业原料之一,用于环氧树脂和聚碳酸酯等高分子材料的生产,也用于橡胶防老剂、增塑剂、阻燃剂、农药和涂料等化学品的生产. 双酚 A 同时又是一种常见的酚类环境雌激素,对人和动物的内分泌系统产生干扰,导致生殖毒性和胚胎毒性,如生殖器异常、雄性特征雌性化等. 双酚 A 的污染和毒害问题已受到世界范围的关注<sup>[1]</sup>. 双酚 A 作为塑料制品添加剂,随包装材料、玩具等塑料成品进入食品或人体,危害人体健康,尤其是婴幼儿敏感人群. 2011 年 5 月 23 日,卫生部、工业和信息化部、商务部、工商总局、质检总局和食品药品监管局 6 部门联合发出第 15 号公告:禁止双酚 A 用于婴幼儿奶瓶. 奶瓶中双酚 A 问题现已得到法律法规的约束,但目前尚无塑料玩具中双酚 A 的相关法规,仍具有潜在的安全风险,已有相关文献[2~6]报道从市售儿童玩具中检出包括双酚 A 在内的多种环境雌激素. 本研究拟在文献方法的基础上,对 5 种市售儿童玩具样品进行了色谱分析检测,期望能为进一步了解塑料玩具中双酚 A 的含量情况提供数据参考与较完善的检测方法.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Dionex UltiMate — 3000 高效液相色谱仪,配备 DAD 检测器和 C18 色谱柱(5  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm  $\times$  250 mm);N — 1001 型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司);TG16 — WS 台式高速离心机(湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司);BS224S 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司);SHZ — D (III) 循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司);UPT — I — 10 超纯水机(成都超纯科技有限公司);PS — 20 超声波清洗机(东莞市洁康超声波设备有限公司).

甲醇为色谱纯;双酚 A 及其他化学试剂均为分析纯;实验用水为超纯水;标准溶液采用色谱甲醇配制,试样在色谱分析前经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤.

### 1.2 样品前处理

5 种塑料玩具样品均从昆明玩具市场购买. 样品剪碎,准确称取 0.10 g,置于 25.00 mL 比色管中,加入萃取溶剂 2.00 mL,超声振荡并完全浸没,放置 12 h. 然后逐滴加入甲醇溶液,振荡比色管,产生沉淀,继续滴加甲醇,直至沉淀完全,定容至 25.00

收稿日期:2012-04-11

基金项目:云南省科技厅资助项目(2011FZ043);昆明理工大学分析测试基金资助项目(2011453);昆明理工大学大学生创新项目(2012BA158)

作者简介:许志刚(1979—),男,湖北黄冈人,副教授,博士,主要从事色谱分析和样品前处理技术研究.

mL,超声 10 min,静置 30 min,取上清液 3 mL,以 10 000 r/min 速度离心 5 min,55 °C 下旋蒸至干,再用甲醇定容至 25.00 mL,待色谱进样分析.

1.3 色谱条件

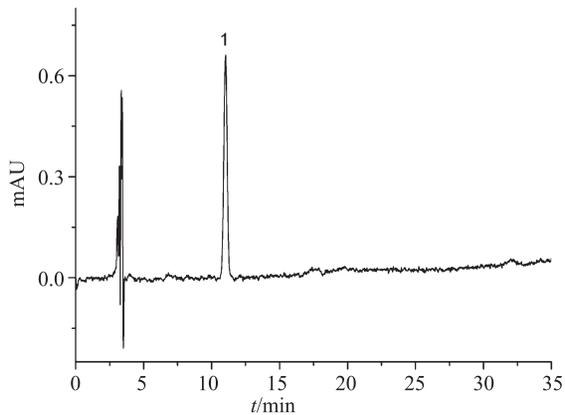
流动相为甲醇-水, V(甲醇):V(水) = 20:80, 流速 0.8 mL/min,柱温 30 °C,检测波长 278 nm,进样体积均为 20 μL,采用保留时间定性和峰面积外标法进行定量.

2 结果与讨论

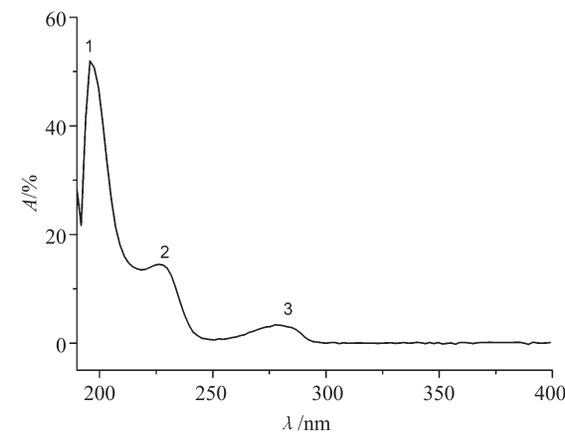
2.1 色谱分析方法的建立

2.1.1 紫外吸收波长的选择

配制质量浓度为 0.50 μg/mL 双酚 A 标准溶液,进行色谱标样分析,测定波长 278 nm. 在选定的色谱条件下,双酚 A 峰形尖锐、对称性好. 目前,双酚 A 的测定波长分别有 200<sup>[2]</sup>,224<sup>[3-6]</sup>,280 nm<sup>[7]</sup>. 通过 DAD 检测器对标样中双酚 A 的色谱峰进行光谱扫描,结果表明:双酚 A 分别在 196,226,278 nm 处有最大紫外吸收(见图 1),考虑到低波段下溶剂及杂质的干扰严重,最后选择检测波长 278 nm.



(a) 0.50 μg/mL 双酚 A 标准溶液色谱图. 1: 双酚 A



(b) 双酚 A 色谱峰的光谱扫描. 1: 196 nm; 2: 226 nm; 3: 278 nm

图1 双酚 A 标准溶液色谱图及光谱扫描图

2.1.2 标准曲线及线性相关系数

分别配制系列双酚 A 标准溶液(质量浓度分别

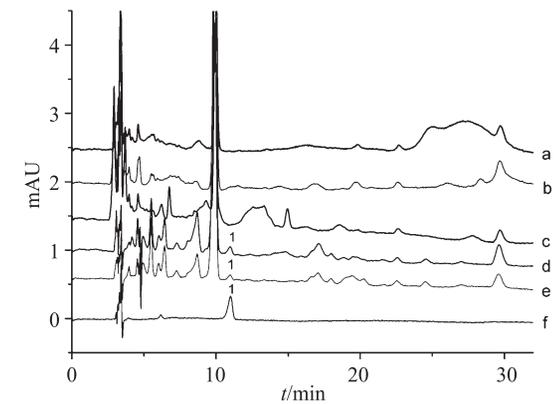
为 0.020,0.025,0.050,0.100,0.250,0.500 μg/mL), 色谱进样 20 μL 进行分析,绘制峰面积-浓度标准曲线,线性方程为  $y = 6.85 \times 10^{-3} + 3.73 \times 10^{-1} x$ ,相关系数为 0.999 2,线性范围为 0.020 ~ 0.500 μg/mL,检出限为 0.006 μg/mL(S/N=3).

2.2 双酚 A 含量测定

分别采用丙酮、四氢呋喃、四氯化碳和石油醚 4 种有机溶剂对市售 5 种塑料玩具进行提取,提取方法按照 1.2 节样品前处理方法进行. 处理后的样品进行高效液相色谱分析,分析结果如表 1 所示. 结果表明:四氢呋喃的提取效果最佳,这可能是由于塑料在四氢呋喃中具有较好的溶解性,而在其它几种溶剂中不能完全溶解. 因此,后续分析均采用四氢呋喃作为提取溶剂. 所分析的 5 种塑料中,有 2 种检出双酚 A,其质量分数分别为 0.498 mg/g 和 0.546 mg/g. 采用四氢呋喃提取 5 种塑料的色谱分析图如下图 2 所示.

表 1 塑料玩具中双酚 A 的溶剂提取与测定结果

玩具样品种类	不同溶剂提取双酚 A 的测定结果/μg			
	丙酮	四氢呋喃	四氯化碳	石油醚
黑色塑料	0	0	0	0
灰色塑料	0	0	0	0
红色塑料	0	0	0	0
粉色塑料	11.30	49.80	17.90	0
白色塑料	11.50	54.60	21.10	2.50



a: 黑色塑料; b: 灰色塑料; c: 红色塑料; d: 粉色塑料; e: 白色塑料; f: 0.25 μg/mL 双酚 A 标准溶液色谱图; 1: 双酚 A

图2 5种塑料玩具中双酚 A 的色谱分析

2.3 加标回收试验

分别称取 5 种剪碎塑料各 0.10 g,加入质量浓度为 50 mg/L 双酚 A 标准溶液 0.60 mL,加标质量为 30 μg. 加标样品露置在空气中放置 12 h,然后按照 1.2 节样品前处理方法进行,萃取溶剂采用四氢呋喃. 处理后的样品进行高效液相色谱分析,分析结果如表 2 所示. 结果表明:5 种塑料中双酚 A 的加标回收率在 93.13% ~ 112.35% 之间,精密度在 1.2% ~ 3.6% 之间(n=3). 所建立的方法适用于塑料样品中双酚 A 的分析检测.

(下转第 45 页)

洱熟茶 ECG 与 EGCG 的质量分数最低,几乎接近于零。

### 3 小结与讨论

普洱茶、熟茶及红茶在 278 nm 处具有截然不同的色谱图及化学成份组成。普洱茶在加工“杀青”过程中,由于酶的钝化作用而防止了多酚类物质的氧化,保留了较多的 ECG,EGCG 以及 C 等多酚类物质;红茶由于酶促作用形成了一系列的氧化产物—茶黄素类和茶红素类,但也保留了一些多酚类物质;普洱熟茶因其湿热作用只形成一定量的 TR,未氧化多酚类物质的含量(质量分数)也较低,但 ECG 却几乎完全氧化,且氧化产物中不含茶黄素类。

由于普洱茶、熟茶及红茶所含主要成分不同,以致对人体产生的功效也有差异。由于茶多酚具有收敛性,对胃有一定的刺激作用,尤其在空腹的情况下刺激性更强,所以普洱茶对胃有强烈的刺激作用;而普洱熟茶与红茶中的大部分多酚类物质均发

生了氧化其含量(质量分数)减少了;红茶中茶多酚的氧化产物茶黄素还能够促进人体消化,因此红茶不仅不会伤胃,反而能够养胃。

#### [参考文献]

- [1]邵宛芳,CLLFFORD M N,POWELL C. 红茶及普洱茶主要成份差异的初步研究[J]. 1995,10(4):285-291.
- [2]沈丽萍. 茶黄素研究进展[J]. 中国农学通报,2010,26(1):134-139.
- [3]仇燕嵘,李楠,韩国柱,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯的研究进展[J]. 中草药,2006,37(2):303-306.
- [4]王景梓,王岗,徐贵发,等. 茶多酚的药理研究[J]. 食品与药品,2006,8(3):23-26.
- [5]杨贤强,王岳飞. 茶多酚药理药效研究进展[J]. 茶叶,2005,31(3):139-142.
- [6]祖勉,刘艾林,杜冠华. 茶黄素及其衍生物药理作用研究进展[J]. 中国药理学杂志,2011,46(20):1537-1541.
- [7]杨贤强,曹明富,沈生荣,等. 茶多酚生物学活性的研究[J]. 茶叶科学,1993,13(1):51-59.

(上接第 29 页)

表 2 塑料玩具中双酚 A 的加标回收结果

玩具样品种类	本底值 /μg	加标量 /μg	检测值 /μg	回收率 /%	RSD /%
黑色塑料	0	60.00	64.92	108.20	1.2
		60.00	63.48	105.80	
		60.00	64.71	107.85	
灰色塑料	0	60.00	58.34	97.23	2.6
		60.00	58.51	97.52	
		60.00	55.88	93.13	
红色塑料	0	60.00	62.13	103.55	2.6
		60.00	59.62	99.37	
		60.00	62.52	104.20	
粉色塑料	49.80	60.00	113.47	106.12	2.9
		60.00	117.21	112.35	
		60.00	115.64	109.73	
白色塑料	54.60	60.00	116.09	102.48	3.6
		60.00	117.54	104.90	
		60.00	120.67	110.00	

### 3 结论

采用溶剂提取法对塑料玩具样品中的双酚 A 进行提取,并结合高效液相色谱进行定量分析,市售 5 种塑料玩具中有 2 种玩具检出双酚 A,其含量(质量分数)分别为 0.498 mg/g 和 0.546 mg/g。所建立的分析方法进一步用于 5 种塑料的加标回收试验,

回收率在 93.13% ~ 112.35%,精密度在 1.2% ~ 3.6% 之间( $n=3$ ),该方法适用于塑料样品中双酚 A 的分析测定。研究结果也表明:部分市售的儿童塑料玩具中含有双酚 A,使用不当会影响儿童的身体健康,消费者和社会都应当对儿童玩具中的双酚 A 问题引起足够的重视。

#### [参考文献]

- [1]KAISER J. Endocrine disruptors: panel cautiously confirms low-dose effects[J]. Science,2000,290(5492):695-697.
- [2]徐靖,刘娟,汪欢晃,等. 塑料玩具中酚类环境雌激素在模拟汗液和唾液中溶出行为研究[J]. 化学分析计量,2010,19(3):19-21.
- [3]刘海文,刘琳,刘渠. 塑料玩具中 7 种环境雌激素含量测定[J]. 中国公共卫生,2006,22(8):1003-1004.
- [4]孙春云,张克荣,吴德生,等. 玩具气相溶出环境雌激素的高效液相色谱测定[J]. 中国公共卫生,2006,22(1):27-28.
- [5]孙春云,张克荣,郑波,等. 市售塑料玩具 7 种环境雌激素含量调查[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(8):974-979.
- [6]刘海文,林少杰,刘渠,等. 塑料玩具七种环境雌激素在模拟汗液和唾液溶出行为研究[J]. 中国热带医学,2006,6(1):39-41.
- [7]OU J J, HU L H, HU L G, et al. Determination of phenolic compounds in river water with on-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2006,69(4):1001-1006.