

# 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

洗燕萍, 郭新东, 杜志峰, 罗海英, 吴玉銮

(广州市产品质量监督检验所, 国家包装产品质量监督检验中心(广州), 广东 广州 510110)

**摘要:** 建立了奶瓶中双酚A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚残留量的高效液相色谱-荧光测定方法。样品用二氯甲烷-甲醇提取后, 采用高效液相色谱分离, 荧光检测器检测。BPA、OP、NP、OPEO在0.05~1.0 μg/mL, NPEO在0.2~1.0 μg/mL范围呈线性。对奶瓶样品作添加回收试验, 各种成分的平均回收率在81.1%~100.3%之间, 相对标准偏差在2.7%~5.5%之间。方法检出限: BPA为1 mg/kg; OP、NP、OPEO为2 mg/kg; NPEO为5 mg/kg。结果表明, 该法简便、灵敏、精确度高, 适用于奶瓶中双酚A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚的残留分析。

**关键词:** 双酚A; 烷基酚; 烷基酚聚氧乙烯醚; 液相色谱; 荧光; 奶瓶; 残留

中图分类号: TS207.3; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)05-0493-04

## Determination of Biphenol A, Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Residues in Nursing Bottle by HPLC-RF

XIAN Yan-ping, GUO Xin-dong, DU Zhi-feng, LUO Hai-ying, WU Yu-luan

(Guangzhou Product Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Package (Guangzhou), Guangzhou 510110, China)

**Abstract:** A method was developed for the determination of biphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates residues in nursing bottle by HPLC-RF. Samples were extracted by dichloromethane-methanol, and analyzed by HPLC-RF. The linear range of BPA, OP, NP, OPEO were within 0.05~1.0 μg/mL and that of NPEO was within 0.2~1.0 μg/mL. Recovery rates of these compounds in nursing bottle ranged from 81.1% to 100.3%, and the relative standard deviations were of 2.7%~5.5%. The detection limits of the method was: BPA 1 mg/kg, OP 2 mg/kg, NP 2 mg/kg, OPEO 2 mg/kg, and NPEO 5 mg/kg. This method was simple, sensitive and precise, which was suitable for qualitative and quantitative analysis of BPA, AP and APEO residues in nursing bottle.

**Key words:** BPA; AP and APEO; HPLC-RF; nursing bottle; residues

烷基酚和双酚A是常见的环境激素类物质。烷基酚对生物体内分泌系统有较大的扰乱作用, 双酚A具有致畸性、致突变性和致癌性<sup>[1]</sup>。双酚A(bisphenol A, BPA), 简称双酚基丙烷, 主要用于生产聚碳酸酯(PC)、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂等高分子材料。烷基酚(Alkylphenols, APs)在助剂工业中是制造烷基酚聚氧乙烯醚类(Alkylphenol ethoxylates, APEOs)非离子型表面活性剂的主要原料。其中壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)和辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)占了APEO总量的95%以上。APEOs可降解产生短乙氧基链烷基酚聚氧乙烯醚、烷基酚(APs), 如NP、OP。这些小分子在许多塑料

收稿日期: 2008-02-20

作者简介: 洗燕萍(1975-), 女, 工程师, 研究方向为食品工程及质量检测

通讯作者: 郭新东, 高级工程师

制品、奶瓶、食具、容器及涂有容器内壁材料的罐装食品和饮料会有部分残留, 而且可由塑料迁移至食品中对人体造成危害<sup>[2]</sup>。研究表明这些APEOs代谢物的毒性远高于母系化合物, 具有扰乱生物体内分泌系统的环境荷尔蒙作用; 且可诱导人类雌激素敏感型乳腺癌细胞MCF-7增生, 降低机体免疫能力, 影响神经系统<sup>[3]</sup>。

目前, 相关文献对于BPA、OP、NP、OPEO、NPEO的分析基体多为环境样品或水性样品, 检测方法有气相色谱法和高效液相色谱法, 但GC法需进行酰化、烷基化、硅烷化等衍生, 操作较繁琐; 相对而言HPLC法简便、快速<sup>[1-12]</sup>。而对奶瓶中BPA、OP、NP、OPEO、NPEO的同时检测方法尚未见报导, 本文建立了奶瓶中BPA、OP、NP、OPEO、NPEO的高效液相色谱-荧光测定方法, 该法简便、灵敏、准确, 也可应用于塑料

制品中双酚A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

SHIMADZU公司液相色谱仪(由SIL-HTa自动进样器、LC-10ATvp泵、CTO-10ASvp柱温箱构成),配有RF-10AXL荧光检测器;涡旋振荡器(德国IKA公司);二氯甲烷、甲醇、乙腈(色谱纯,美国Fisher公司);4-t-辛基酚(OP)、辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)、4-壬基酚(NP)、壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)、双酚A(BPA)(纯度均 $\geq 99.5\%$ ,德国Dr. Ehrenstorfer公司);其它试剂均为分析纯。

### 1.2 色谱条件

色谱柱: Dikma C18 ( $5\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\ \text{mm}\times 250\ \text{mm i.d}$ );流速:  $1.0\ \text{mL/min}$ ; 荧光检测器激发波长为 $230\ \text{nm}$ , 发射波长为 $296\ \text{nm}$ ; 柱温:  $30\ ^\circ\text{C}$ ; 进样量:  $10\ \mu\text{L}$ 。流动相组成及梯度见表1。

表1 流动相组成和梯度

时间/min	乙腈	水
0.0	50%	50%
20.0	95%	5%
30.0	95%	5%

### 1.3 标准溶液的配制

用色谱纯甲醇分别配制BPA、OP、NP、OPEO、NPEO质量浓度均为 $100\ \text{mg/L}$ 的储备液,使用时再用甲醇稀释成所需的混合标准工作溶液。

### 1.4 样品处理

称取 $0.2\ \text{g}$ (精确至 $0.01\ \text{g}$ )剪碎( $0.5\ \text{mm}\times 0.5\ \text{mm}$ )的待测样品于 $10\ \text{mL}$ 比色管中,加入适量二氯甲烷,超声萃取,使样品溶解或溶胀后,再用甲醇定容到刻度,涡旋振荡 $1\ \text{min}$ , $4000\ \text{r/min}$ 离心 $3\ \text{min}$ ,上层清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,待测。

### 1.5 定性定量方法

采用标准物质的保留时间定性。依次配制不同浓度的混合标准工作液进样分析,以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标绘制标准曲线,外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的选择

将样品分别用乙腈、甲醇、正己烷等溶剂超声萃取,样品均不能溶解或溶胀,检测结果偏低。用丙酮作为萃取溶剂,样品虽能溶解或溶胀,但同时也能溶解大量的杂质,直接进样容易污染色谱柱,缩短色谱

柱寿命。故本文先用二氯甲烷将样品溶解或溶胀,使萃取溶剂将待测物从样品中充分提取和溶解,再加入甲醇将大分子物质析出,提高净化效果。

### 2.2 流动相中有机相的比例对分离效果的影响

等度洗脱分析的条件下,乙腈比例大于 $80\%$ 时,双酚A的保留时间太短,与其他杂质分离效果不好,而且NPEO、OP峰重叠;减少乙腈的比例,OP、NP、OPEO、NPEO保留时间太长。因而本文优选梯度洗脱,其分离效果最好,分析时间短。

### 2.3 检测器和检测波长的选择

在相同的液相条件下,对比紫外检测器检测(波长 $277\ \text{nm}$ )和荧光检测器检测(激发波长 $230\ \text{nm}$ ,发射波长 $296\ \text{nm}$ )。结果表明,选用荧光检测器的灵敏度高,选择性好,杂质干扰少。

BPA、OP、NP、OPEO、NPEO的标准溶液如图1所示。各成分的保留时间: BPA为 $7.685\ \text{min}$ 、OPEO为 $18.401\ \text{min}$ 、NPEO为 $21.257\ \text{min}$ 、OP为 $21.773\ \text{min}$ 、NP为 $23.857\ \text{min}$ 。

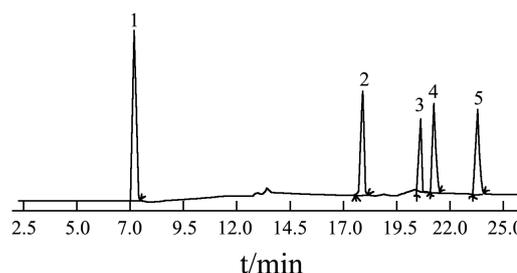


图1 BPA、OP、NP、OPEO、NPEO的标准溶液荧光色谱图

Fig.1 Chromatogram of BPA, OP, NP, OPEO, NPEO standard solution

注: 1.双酚A(BPA)、2.辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)、3.壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)、4.4-t-辛基酚(OP)、5.4-壬基酚(NP)

### 2.4 标准曲线线性范围、仪器检出限与方法检出限

配制 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.5$ 、 $1.0\ \mu\text{g/mL}$ 混合标准工作液进行测定,结果呈线性。以仪器 $S/N=3$ 计算仪器最低检出限,由样品前处理最低的回收率和稀释倍数关系确定方法的检出限。线性范围、回归方程( $Y$ 为峰面积, $X$ 为浓度, $\mu\text{g/mL}$ )和相关系数、仪器最低检出限、方法检出限见表2。

### 2.5 方法的回收率和变异系数

分别按本文所述前处理方法称取空白奶瓶样品,分别作三个水平的添加试验,每个添加水平做5次平行,其回收率与变异系数见表3。从表3知,各种成分的三个添加水平回收率在 $81.1\%\sim 100.3\%$ 之间,变异系数在 $2.7\%\sim 5.5\%$ 之间,说明方法的准确度和精密度均达到要求。

表2 BPA、OPEO、NPEO、OP、NP的线性范围、回归方程、相关系数、检出限

Tab.2 The linear plots、equation、relativity and the detected limit of BPA、OPEO、NPEO、OP、NP

名称	线性范围/( $\mu\text{g/mL}$ )	回归方程	相关系数	仪器最低检出限/( $\mu\text{g/mL}$ )	方法检出限/( $\text{mg/kg}$ )
BPA	0.05~1.0	$Y=39953X-604.8$	0.9994	0.02	1
OPEO	0.05~1.0	$Y=30237X+478.8$	0.9991	0.04	2
NPEO	0.2~1.0	$Y=21156X-748.6$	0.9990	0.1	5
OP	0.05~1.0	$Y=24088X+690.3$	0.9992	0.04	2
NP	0.05~1.0	$Y=21994X+323.2$	0.9994	0.04	2

表3 样品中各种成分不同添加浓度的回收率 (n=5) 和变异系数

Tab.3 The recoveries and coefficients of variation of BPA、OP、NP、OPEO、NPEO in sample fortified with different concentrations (n=5)

名称	添加浓度/( $\text{mg/kg}$ )	回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%
BPA	10	87.3	91.8	81.5	89.4	86.7	87.3	4.4
	25	101.2	98.8	97.4	98.9	105.1	100.3	3.0
	50	88.7	94.5	98.6	92.3	93.2	93.5	3.8
OPEO	10	89.5	93.6	95.4	98.2	94.8	94.3	3.4
	25	89.4	85.7	92.1	88.7	90.7	89.3	2.7
	50	81.6	89.2	83.3	87.1	85.6	85.4	3.5
NPEO	20	88.8	90.7	85.1	91.5	84.2	88.1	3.7
	30	82.1	85.3	86.2	87.1	79.6	84.1	3.7
	50	82.5	86.1	83.3	78.8	74.6	81.1	5.5
OP	10	79.8	82.1	86.3	83.4	75.9	81.5	4.8
	25	89.6	92.2	88.9	95.1	91.7	91.5	2.7
	50	89.1	80.5	86.3	82.9	84.4	84.6	3.9
NP	10	95.3	94.4	95.2	89.1	90.7	92.9	3.1
	25	79.8	85.7	82.6	89.5	83.9	84.3	4.3
	50	80.4	87.1	78.1	78.2	85.8	81.9	5.2

### 3 结论

本方法建立了奶瓶中BPA、OP、NP、OPEO、NPEO残留量的高效液相色谱-荧光检测法。该方法简单、灵敏、准确,适用范围广,可用于不同塑料制品中双酚A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚的检测分析。

### 参考文献

[1] 任仁,陈明,武少华,等.环境样品中烷基酚和双酚A的分析方法[J].北京工业大学学报.2004,30(3):348-353

[2] 梁志坚,刘艳和,刘贵明,等.塑料制品中双酚A高压液相色谱测定[J].中国公共卫生,2005,21(9):1146,1147

[3] 杨颖,黄国兰,孙红文.烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为[J].安全与环境学报.2005,5(6):38-43

[4] 张伟亚,李丽霞,王成云,等.HPLC法测定纺织品中AP和APEO[J].纺织学报,2007,28(2):44-47

[5] 王晓东,赵新华,张新波,等.固相萃取-高效液相色谱-荧光检测法同时测定水中的壬基酚和双酚A[J].分析试验

室,2006,25(9):27-29

[6] 李丽莎,杨湘霞,汪莉.高效液相色谱法检测桶装饮用水中双酚A[J].实用预防医学,2006,13(2):429-430

[7] 郝瑞霞,梁鹏,赵曼,等.固相萃取-气相色谱-质谱-选择离子法检测污水中壬基酚[J].环境科学,2006,27(11):2222-2227

[8] 社会芳,闫慧芳,李晔,等.蔬菜中内分泌干扰物4-壬基酚和双酚A的GC-MS检测方法研究[J].卫生研究,2007,36(3):369-371

[9] 张晶,张昱,杨敏,等.液相色谱-电喷雾质谱法同时测定水体中的壬基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物[J].分析测试学报,2007,26(2):178-182

[10] 韩灏,邵兵,马亚鲁,等.高效液相色谱法测定饮料类食品中的类雌激素[J].色谱,2005,23(2):176-179

[11] 江明,林怡,张江华,等.高效液相色谱法测定环境水中超痕量双酚A[J].分析化学研究简报.2006,34:1419-1422

[12] 刘欣,谷明生,河合富佐子.正相高效液相色谱法分离检测壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚[J].分析化学研究简报.2005,33:1189-1191