

## 重复使用下聚碳酸酯饮水桶中双酚A的迁移规律

王君, 许超, 慕春玲, 李宁, 李丽, 刘容宏

(山东省产品质量检验研究院 山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250102)

**摘要:**目的 研究重复使用条件下聚碳酸酯(PC)饮水桶中双酚A(BPA)的迁移规律及主要影响因素, 为日常生活中PC饮水桶的正确使用提供参考。方法 采用高效液相色谱方法, 研究了重复使用时间、温度和换水间隔对收集的5只饮水桶中BPA迁移行为的影响, 同时分析新桶与使用1年的旧桶的区别。结果 PC饮水桶中BPA的迁移主要受重复使用时间和温度的影响, 并且随使用时间的延长和温度的升高而增加; 间隔换水时间对BPA迁移影响较小; 已使用过的PC旧桶中BPA迁移量显著高于新桶。结论 在PC桶的日常使用中, 应注意在常温下短期使用, 避免高温长期使用, 使用一段时间的PC桶应注意废弃回收。

**关键词:** PC饮水桶; 双酚A; 迁移; 重复使用

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0044-05

### Migration of Bisphenol A from Polycarbonate (PC) Drinking Bucket under the Reused Condition

WANG Jun, XU Chao, MU Chun-ling, LI Ning, LI Li, LIU Rong-hong

(Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250102, China)

**ABSTRACT:** The aim of this study was to investigate the main influencing factors and behaviors of Bisphenol A (BPA) migration from Polycarbonate (PC) drinking bucket under the repeated use condition, thus to provide reference for correct use of PC drinking bucket in the daily life. Using high performance liquid chromatography (HPLC), the influence of reused terms, temperature and interval time of changing water on BPA migration from the five collected drinking buckets was studied. In the meantime, the difference between the new PC bucket and old PC bucket used for one year was analyzed. The migration of BPA from PC buckets was mainly affected by the use terms and temperature. The migration amount increased with the reused terms and temperature. The interval time of changing water had little influence on the BPA migration. Also, the amount of BPA migration from the reused old PC bucket was apparently higher than that from the new PC bucket. During the daily use of PC buckets, they should be used at normal temperature for short terms, in avoid of high temperature and long terms. After being used for some terms, PC buckets should be discarded and recycled.

**KEY WORDS:** PC drinking bucket; BPA; migration; reuse

聚碳酸酯(PC)树脂因其具有优异的透明性、尺寸稳定性、抗冲击性等性能,而得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>,是生产饮水桶的主要原料。近来发生的饮用水安全问题引发了社会对PC饮水桶质量的高度关注。PC制品的质量安全多考虑其主要合成单体双酚A(BPA)的残留

及其在食品中的迁移<sup>[3-4]</sup>。相关研究表明<sup>[5-8]</sup>,BPA是一种内分泌干扰物,具有雌性激素特性,可导致生殖器官异常和组织癌变等,因此,近年来PC制品中有关BPA的监测研究报道较多。吴丽旋等人<sup>[9-10]</sup>综述了PC容器中BPA迁移量测定的技术方法以及迁移规律,研

收稿日期: 2016-01-07

作者简介: 王君(1980—),女,河北人,博士,高级工程师,主要研究方向为食品包装质量安全检测与评价。

究了不同保温时间下PC奶瓶中BPA的迁移量。结果发现,存储时间会对BPA的迁移产生影响,随着保温时间的增加,BPA向牛奶的迁移越加显著。Belcher课题组<sup>[11-12]</sup>和其他研究学者<sup>[13-15]</sup>分别研究了PC饮用水瓶及婴幼儿PC奶瓶中的BPA在真实使用条件下的迁移,研究表明温度是影响BPA迁移的主要因素,100℃下的迁移速率相当于室温下迁移速率的55倍。

PC饮水桶的主要特点为可重复使用,据调查,目前对重复使用条件下PC制品中BPA迁移的研究较少。吴丽旋等人<sup>[16]</sup>采用HPLC检测方法研究了使用半年和一年的某品牌PC水杯中BPA向水中的迁移情况。研究发现,PC水杯使用时间越长,BPA的迁移量越大,使用半年的PC水杯中的迁移已超过国家标准。Maragou<sup>[17]</sup>研究了在真实的重复使用条件下婴儿PC奶瓶中BPA的迁移情况,研究表明温度仍是BPA迁移量的关键决定因素,调查的31只婴儿奶瓶均存在BPA的迁移,迁移量范围为2.4~14.3 mg/kg。

文中以PC饮水桶为考察对象,模拟办公室和家庭用水的真实使用环境,系统研究了不同重复使用条件(重复使用时间、次数、温度、换水间隔时间)下,PC饮水桶中BPA的迁移规律,并对比了新桶与旧桶的区别,从而为相关政策制定、企业生产、消费者使用提供一定的数据参考。

## 1 实验

### 1.1 试样、试剂与仪器

1) 试样。研究收集的5只PC饮水桶试样分别来自3家规模大小不同的生产企业,其中试样I和试样II分别为公司1的新桶和使用1年的旧桶;试样IV和试样V分别为公司3的新桶和使用1年的旧桶。试样编号和对应的企业信息如下:I.PC饮水桶,来自公司1,新桶;II.PC饮水桶,来自公司1,使用1年的旧桶;III.PC饮水桶,来自公司2,新桶;IV.PC饮水桶,来自公司3,新桶;V.PC饮水桶,来自公司3,使用1年的旧桶。

2) 试剂:双酚A、甲醇、四氢呋喃均为色谱纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

3) 仪器:高效液相色谱仪(HPLC,型号E2695,美国Waters公司)、分析天平(精度0.0001 g,型号ME204, Mettler Toledo仪器公司)、微量注射器、玻璃器皿。

### 1.2 方法

1) 双酚A储备液(375 mg/L)。准确称取37.5 mg

BPA至100 mL容量瓶,用甲醇定容,于-20~20℃条件下避光保存。

2) 双酚A标准中间液(37.5 mg/L)。取10 mL BPA储备液于100 mL容量瓶中,用甲醇定容。

3) 双酚A标准工作溶液的配制。用微量注射器分别准确量取20, 40, 100, 200, 500  $\mu$ L BPA标准中间液(37.5 mg/L)于5只25 mL容量瓶中,用水定容,得到BPA质量浓度分别为0.03, 0.06, 0.15, 0.30, 0.75 mg/L的标准工作液。

4) 重复使用条件下的迁移浸泡实验。按照GB/T 23296.1—2009<sup>[18]</sup>的规定,分别裁取面积为1 dm<sup>2</sup>(按双面计)的正方形试样,按最大比率1 dm<sup>2</sup>/50 mL取50 mL蒸馏水,将裁取的试样全部浸泡于蒸馏水(食品模拟液)中。为了模拟重复使用条件,浸泡温度、换水间隔时间和浸泡时间(模拟重复使用次数,总时间除以换水间隔时间即为重复使用次数)分别见表1。即,将每个待测试样在25℃和50℃下分别浸泡100 d,期间每隔“1 d”和“7 d”对浸泡水进行更换,然后分别在第30, 60, 80, 100天取蒸馏水浸泡液进行BPA迁移测试。需说明的是,换水间隔“1 d”是模拟办公室的换水时间,“7 d”是模拟家庭饮水的换水间隔时间。准确量取每个测试点的水食品模拟物1 mL,通过0.2  $\mu$ m滤膜过滤后采用高效液相色谱仪进行测试。

5) 测试条件。色谱柱为C18柱,流动相为甲醇/水(70/30),流速为1 mL/min,柱温为30℃,进样量10  $\mu$ L,荧光检测器激发波长为227 nm,发射波长为313 nm。

6) 试液测定。首先对标准工作溶液进行检测,绘制标准工作曲线;然后对试样浸泡液(食品模拟液)中的BPA进行测定。

## 2 结果与讨论

实验首先测定了BPA标准水溶液的高效液相色谱,并绘制了色谱峰面积对BPA浓度的标准曲线以及拟合曲线,见图1。其中,标准校正曲线方程为: $y=326.56x+0.3482$ ,线性相关系数为 $R^2=1$ 。

考虑到家庭用水和办公室饮水的特点,实验考察了重复使用换水间隔时间(“1 d”和“7 d”)的影响,并且模拟了重复使用时间(30, 60, 80, 100 d)或次数对PC水桶中BPA迁移的影响。考虑到饮水机在加热过程中会有热蒸汽排出,一般情况下都是将排气管接入饮水机的冷缸,而冷缸又连接PC水桶,加热过程中PC水桶有可能会受加热的影响发生变质而释放有害物质,因此,实验同时考察了温度对PC水桶中BPA迁移的影响。

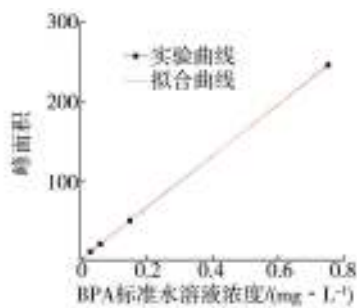


图1 双酚A水溶液的标准(校正)曲线  
Fig.1 Standard calibration curve of BPA aqueous solution

重复使用条件下BPA迁移实验数据见表1与表2中,数据均为3次平行试验的算术平均值。

表1 5只PC饮水桶试样中的双酚A在不同浸泡条件下的迁移量(25℃)

Tab.1 BPA migration from five PC drinking buckets under different immersion condition(25℃)

| 浸泡时间<br>(测试点)/d | 浸泡时<br>间间隔/d | 5个试样浸泡液中双酚A浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |       |     |    |       |
|-----------------|--------------|-------------------------------------|-------|-----|----|-------|
|                 |              | I                                   | II    | III | IV | V     |
| 30              | 1            | —                                   | —     | —   | —  | —     |
|                 | 7            | —                                   | —     | —   | —  | —     |
| 60              | 1            | —                                   | 0.037 | —   | —  | 0.031 |
|                 | 7            | 0.028                               | 0.046 | —   | —  | 0.034 |
| 80              | 1            | 0.026                               | 0.098 | —   | —  | 0.039 |
|                 | 7            | 0.032                               | 0.103 | —   | —  | 0.052 |
| 100             | 1            | 0.035                               | 0.118 | —   | —  | 0.050 |
|                 | 7            | 0.039                               | 0.129 | —   | —  | 0.089 |

注:“—”为未检出,检出限为0.03 mg/L。

表2 5只PC饮水桶试样中的双酚A在不同浸泡条件下的迁移量(50℃)

Tab.2 BPA migration from five PC drinking buckets under different immersion condition (50℃)

| 浸泡时间<br>(测试点)/d | 浸泡时<br>间间隔/d | 5个试样浸泡液中双酚A浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |       |       |       |       |
|-----------------|--------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                 |              | I                                   | II    | III   | IV    | V     |
| 30              | 1            | 0.027                               | 0.129 | —     | 0.028 | 0.113 |
|                 | 7            | 0.028                               | 0.123 | —     | 0.023 | 0.109 |
| 60              | 1            | 0.031                               | 0.184 | 0.023 | 0.027 | 0.131 |
|                 | 7            | 0.045                               | 0.179 | 0.025 | 0.031 | 0.167 |
| 80              | 1            | 0.039                               | 0.208 | 0.027 | 0.039 | 0.234 |
|                 | 7            | 0.047                               | 0.296 | 0.029 | 0.047 | 0.289 |
| 100             | 1            | 0.052                               | 0.351 | 0.031 | 0.045 | 0.271 |
|                 | 7            | 0.057                               | 0.377 | 0.034 | 0.049 | 0.297 |

注:“—”为未检出,检出限为0.03 mg/L。

2.1 重复使用时间(次数)对PC饮水桶中BPA迁移的影响

理论上,如果食品包装制品重复使用次数过多或使用时间过长,其中潜在的某些有害物质会释放出来,若在人体内累积可能会超出人体可接受的最大限量而危害人体健康。为了更为直接地分析重复使用时间(次数)对PC饮水桶中BPA迁移的影响,将表1和表2中相关实验数据分别绘制成曲线,见图2。

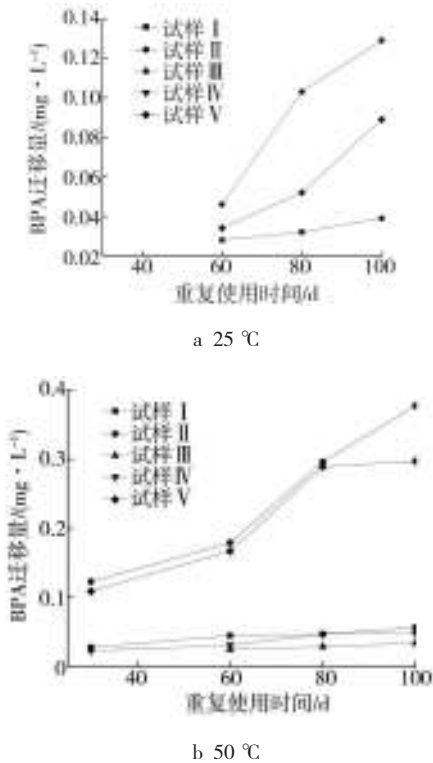


图2 试样中的双酚A在不同重复使用时间的迁移量(换水间隔时间为7 d)

Fig.2 BPA migration from PC samples with different reused time (water changing interval of 7 d)

由图2可知,对同一样品,在其他相同的浸泡条件下,试样中的BPA迁移量随重复使用时间(次数)的增加而增加。例如,试样II在50℃、间隔换水时间为7 d时,重复使用30,60,80,100 d的迁移量分别为0.123,0.179,0.296,0.377 mg/L,迁移量呈显著增加趋势。考虑到PC在与水接触过程中会发生程度不同的水解而释放出BPA,而多次重复使用会使PC桶老化从而促进BPA的迁移。

这种规律也可通过比较同一企业出产的新桶和使用一年的旧桶中BPA的迁移情况得出。在相同条件下新桶和使用一年的旧桶中BPA的迁移量相差较大,旧桶中BPA迁移量远高于新桶。如在50℃使用

100 d、间隔换水时间为7 d(图 2b)的条件下,试样 I(新桶)中 BPA 迁移量为 0.057 mg/L,而试样 II(旧桶)为 0.377 mg/L,相当于新桶的 6.6 倍。这是由于 PC 材质的旧桶会发生程度不同的高分子降解,特别是在热水环境下高分子降解速度增加,而 BPA 恰是 PC 降解产物之一,因此,BPA 在旧桶中的迁移量要远高于在新桶中的迁移量。

2.2 使用温度对 PC 饮水桶中 BPA 迁移的影响

考虑到家用和办公室用桶装水均在室温下使用,因此,选择了 25 ℃作为其中一个考察温度。而饮水机在加热中会有热蒸汽排出,因此 PC 桶可能会接触到稍高于室温的温度,在此选择了 50 ℃作为对比温度进行分析。

表 3 5 只 PC 饮水桶试样浸泡不同时间后双酚 A 的迁移量  
Tab.3 BPA migration amount from five PC buckets after immersion for different days mg/L

| 浸泡<br>时间/d | 温度<br>/℃ | 样品 I  |       | 样品 II |       | 样品 III |       | 样品 IV |       | 样品 V  |       |
|------------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|            |          | 1 d   | 7 d   | 1 d   | 7 d   | 1 d    | 7 d   | 1 d   | 7 d   | 1 d   | 7 d   |
| 30         | 25       | —     | —     | —     | —     | —      | —     | —     | —     | —     | —     |
|            | 50       | 0.027 | 0.028 | 0.129 | 0.123 | —      | —     | 0.028 | 0.023 | 0.113 | 0.109 |
| 60         | 25       | —     | 0.028 | 0.037 | 0.046 | —      | —     | —     | —     | 0.031 | 0.034 |
|            | 50       | 0.031 | 0.045 | 0.184 | 0.179 | 0.023  | 0.025 | 0.027 | 0.031 | 0.131 | 0.167 |
| 80         | 25       | 0.026 | 0.032 | 0.098 | 0.103 | —      | —     | —     | —     | 0.039 | 0.052 |
|            | 50       | 0.039 | 0.047 | 0.208 | 0.296 | 0.027  | 0.029 | 0.039 | 0.047 | 0.234 | 0.289 |
| 100        | 25       | 0.035 | 0.039 | 0.118 | 0.129 | —      | —     | —     | —     | 0.050 | 0.089 |
|            | 50       | 0.052 | 0.057 | 0.351 | 0.377 | 0.031  | 0.034 | 0.045 | 0.049 | 0.271 | 0.297 |

为了便于比较,将表 1 和表 2 中的实验结果按照一定规律列于表 3。表 3 结果纵向对比可知,相同条件下,同一试样中的 BPA 迁移量在高温下要远高于低温下的迁移量。如试样 V 浸泡 100 d、换水间隔 1 d 的条件下,使用温度为 25 ℃时 BPA 迁移量为 0.050 mg/L,温度为 50 ℃时 BPA 迁移量为 0.271 mg/L,相当于室温下的 5.5 倍。

分析其原因,在高 pH 下的热水中,PC 高分子会发生水解而降解生成 BPA,因此,高温下会有更多的 BPA 分子从 PC 饮水桶中迁移至水中。这与 Belcher 课题组<sup>[11-12]</sup>的研究结论相吻合,他们研究<sup>[11]</sup>发现,在室温下 BPA 从 PC 水瓶中的迁移速率为 0.20~0.79 ng/h,而沸水中 BPA 的迁移速率增加了 55 倍。在他们的另外一项研究<sup>[12]</sup>中也发现了类似的规律,室温下 PC 瓶中 BPA 的迁移质量浓度为 0.2~0.3 mg/L,环氧树脂衬里的铝瓶中迁移的 BPA 质量浓度变化范围为 0.08~1.9 mg/L,而沸水显著增加了环氧树脂衬里瓶中 BPA 的迁移。

2.3 重复使用间隔时间对 PC 饮水桶中双酚 A 迁移的影响

将表 3 中的数据横向对比可知,对相同试样,在其他相同的实验条件下,换水间隔时间(7 d 之内)对 BPA 迁移基本无影响。如试样 V 在 50 ℃浸泡 100 d 的条件下,间隔 1 d 换水情况下 BPA 迁移量为 0.271 mg/L,而间隔 7 d 换水情况下 BPA 迁移量为 0.297 mg/L。

3 结语

采用高效液相色谱方法考察了不同重复使用条件对 PC 饮水桶中 BPA 的迁移规律的影响。结果显示,PC 饮水桶中 BPA 的迁移主要受使用时间(模拟重复使用次数)和温度的影响,而中间换水间隔时间(7 d 之内)对 BPA 迁移的影响较小。迁移量随着重复使用时间(次数)的增加、使用温度的升高而显著增加,已使用过的 PC 旧桶中 BPA 迁移量显著高于新桶。因此建议 PC 饮水桶适宜在室温下使用,而且桶装水不宜长时间存放,最长一周换水一次,使用一段时间的旧桶最好废弃回收。

参考文献:

[1] 徐振发,肖刚. 聚碳酸酯的技术与市场现状及发展趋势[J]. 合成树脂及塑料,2011,28(2):76—80.  
XU Zhen-fa, XIAO Gang. Technology and Market Status Quo and Development Trends of Polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(2): 76—80.  
[2] 肖永清. 我国聚碳酸酯市场前景分析[J]. 化学工业, 2010, 28(11): 15—17.  
XIAO Yong-qing. Strong Market Demand Propelled the Development of PC[J]. Chemical Industry, 2010, 28(11): 15—17.  
[3] 何明枫,周建伟,刘东红. 食品罐内涂层中双酚 A 及其环氧

- 衍生物的迁移及检测研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(1): 381—385.
- HE Ming-feng, ZHOU Jian-wei, LIU Dong-hong. Review on Migration and Determination of Bisphenol A and Its Epoxy Derivatives in Food Can Coatings[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(1): 381—385.
- [4] 李璐, 芦春梅, 胡婷婷, 等. 食品塑料包装中双酚A迁移规律研究[J]. 中国公共卫生, 2014, 30(2): 246—247.
- LI Lu, LU Chun-mei, HU Ting-ting, et al. Study on the migration of bisphenol A from food Plastic Packaging[J]. Chinese Journal of Public Health, 2014, 30(2): 246—247.
- [5] 蔡义林, 邓大庆, 丁鑫, 等. 食品及其包装材料中双酚A的测定方法研究[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 33—36.
- CAI Yi-lin, DENG Da-qing, DING Xin, et al. Determination of Bisphenol A in Food and Plastic Food Containers[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 33—36.
- [6] CHAPIN R E, ADAMS J, BOEKELHEIDE K, et al. NTP-CERHR Expert Panel Report on the Reproductive and Developmental Toxicity of Bisphenol A[J]. Birth Defects Research Part B: Developmental and Reproductive Toxicology, 2008, 83(3): 157—395.
- [7] 金岭, 董文丽, 孙智慧. 聚碳酸酯中双酚A的毒性及迁移规律研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(9): 122—126.
- JIN Ling, DONG Wen-li, SUN Zhi-hui. Research Progress of Toxicity and Migration Rule of Bisphenol A in Polycarbonate [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(9): 122—126.
- [8] LUDOVIC L C, LYDIE I D M, PHILIPPE B, et al. Bisphenol a Disrupts the Intestinal Lipid Metabolism[J]. Toxicology Letters, 2012, 211(3): 210.
- [9] 吴丽旋, 王玫瑰, 陈红杰, 等. 聚碳酸酯容器中双酚A迁移量的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(11): 93—95.
- WU Li-xuan, WANG Mei-gui, CHEN Hong-jie, et al. Progress on Bisphenol A Migration from Polycarbonate Plastic Containers[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11): 93—95.
- [10] 姚卫蓉, 俞晔. 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, 2009.
- YAO Wei-rong, YU Ye. Study on the Content and Migration of Bisphenol A from Food Packaging Containers[C]// Proceedings of the Second International Food Safety Peak Forum, 2009.
- [11] HOA H L, EMILY M C, JASON P C, et al. Bisphenol A is Released from Polycarbonate Drinking Bottles and Mimics the Neurotoxic Actions of Estrogen in Developing Cerebellar Neurons[J]. Toxicology Letters, 2008, 176(2): 149—156.
- [12] JAMES E C, ERIC L K, SCOTT M B. Assessment of Bisphenol A Released from Reusable Plastic, Aluminium and Stainless Steel Water Bottles[J]. Chemosphere, 2011, 85(6): 943—947.
- [13] BREDE C, FIEDAL P, SKJEVRAK I. Increased Migration Levels of Bisphenol A from Polycarbonate Baby Bottles after Dishwashing, Boiling and Brushing[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(7): 684—689.
- [14] BILESJ E, MCNEAL T P, BEGLEY T H. Determination of Bisphenol-A in Reusable Polycarbonate Food-Contact Plastics and Migration to Food-Simulating Liquids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(9): 3541—3544.
- [15] MARAFOU N C, MAKRI A, LAMPI E N, et al. Migration Of Bisphenol A From Polycarbonate Baby Bottles under Real Use Conditions[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(3): 373—383.
- [16] 吴丽旋, 王玫瑰, 邓颖琦, 等. 聚碳酸酯塑料容器中双酚A迁移量的研究进展[C]// 中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集, 2011.
- WU Li-xuan, WANG Mei-gui, DENG Ying-qi, et al. Progress on Bisphenol A Migration from Polycarbonate Plastic Containers[C]// Proceedings of Chinese Engineering Plastic Composite Technology Symposium, 2011.
- [17] MARAGOU N C, ATHINA M, LAMPI E N, et al. Migration Of Bisphenol A From Polycarbonate Baby Bottles under Real Use Conditions[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(5): 373—383.
- [18] GB/T 23296.1—2009, 食品接触材料塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移实验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
- GB/T 23296.1—2009, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs—Plastics Substances Subject to Limitation—Guide to Test Methods for The Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants[S].