

北京市售桶装饮用水中双酚 A 的污染水平

朱华蓉, 郝鹏鹏, 魏思雨
(首都经济贸易大学, 北京 100070)

摘要: **目的** 建立定量分析桶装饮用水中双酚 A 的方法, 研究北京市桶装饮用水中双酚 A 的污染水平。**方法** 采用固相萃取技术进行样品前处理, 运用液相色谱-质谱联用法进行样品检测。**结果** 在质量浓度为 122.9~1190.7 ng/L 范围内, 在最优的质谱检测条件下, 一级质谱的线性回归方程为 $y=69.4x+2186.1$, 相关系数为 0.993, 检出限为 7.0 ng/L, 定量限为 23.5 ng/L。方法的回收率为 78.8%~108.1%, 相对标准偏差($n=6$) $\leq 13.5\%$ 。在随机检测的北京市 6 个水站的 53 种桶装饮用水中有 36 种检出双酚 A, 但浓度均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定的双酚 A 限值(0.01 mg/L)。**结论** 该方法选择性好、灵敏度高、重现性好, 能够满足定量检测桶装饮用水中双酚 A 的要求。北京市售桶装水中较为普遍地存在双酚 A, 长期饮用有健康风险。

关键词: 双酚 A; 固相萃取; 液相色谱-质谱联用法; 桶装饮用水

中图分类号: R155.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0103-05

Pollution Level of Bisphenol A in Barrelled Drinking Water Products Sold in Beijing Market

ZHU Hua-rong, HAO Peng-peng, WEI Si-yu
(Capital University of Economics and Business, Beijing 100070, China)

ABSTRACT: The work aims to establish a quantitative method for detecting bisphenol A in barrelled drinking water and to investigate the pollution level of bisphenol A in barrelled drinking water products sold in Beijing market. After sample pretreatment by a solid phase extraction method, bisphenol A was detected by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Under the optimal mass spectrum conditions for bisphenol A detection, the linear regression equation of level 1 mass spectrometry was $y=69.4x+2186.1$ with the correlation coefficient of 0.993 within the concentration range of 122.9~1190.7 ng/L. The limit of detection was 7.0 ng/L, and the limit of quantitation was 23.5 ng/L. The recoveries were between 78.8% and 108.1%, and the relative standard deviations ($n=6$) were less than 13.5%. Among 53 barrelled drinking water products from 6 water stations in Beijing, bisphenol A was detected in 36 products, but the concentrations were all lower than 0.01 mg/L that was the concentration limit required in Standards for Drinking Water Quality (GB 5749—2006). Owing to the advantages of excellent selectivity, high sensitivity and good reproducibility, this method can meet the detection demands of bisphenol A in barrelled drinking water. Bisphenol A widely exists in barrelled drinking water products sold in Beijing market, and long-term drinking thus leads to health risks.

KEY WORDS: bisphenol A; solid phase extraction; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; barrelled drinking water

双酚 A (Bisphenol A, BPA), 又称 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_2$, 常被用来合

收稿日期: 2016-08-05

基金项目: 北京市高等学校“青年英才计划”(YETP1690); 首都经济贸易大学特大城市经济社会发展 2011 协同创新中心资助项目(TDJD201604)

作者简介: 朱华蓉(1989—), 女, 首都经济贸易大学硕士生, 主攻食品安全检测。

通讯作者: 郝鹏鹏(1979—), 女, 博士, 首都经济贸易大学副教授, 主要研究方向为食品安全。

成聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂等高分子材料,也用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品^[1]。BPA的全球年产量高达27亿kg^[2],其制品广泛存在于人们的日常生活中,如矿泉水瓶、塑料桶、医疗器械及食品包装等^[3-5]。由于BPA是一种内分泌干扰物,因而会导致内分泌失调,诱发性早熟,致癌,并引起因新陈代谢紊乱而致的肥胖^[6-8]。此外,BPA对胚胎发育、生殖系统有毒性影响,并具有遗传毒性^[9-12]。据此,中国从2011年6月1日起禁止生产,2011年9月1日起禁止进口和销售含BPA的婴幼儿奶瓶^[13]。

目前市售桶装水的品种很多,有纯净水、山泉水、矿泉水、矿化水等^[14],其消费量与日俱增。北京市桶装饮用水销售行业协会调查数据显示:北京日均消耗桶装水约65万桶,水站超过万家,其中正规水站仅占50%~60%^[15-16]。桶装水作为居民饮用水的重要来源,其水质状况需密切关注。文中研究运用固相萃取-液相色谱-质谱联用法检测桶装水中的BPA,调查北京市售桶装水中BPA的污染情况并分析其来源,为BPA的人体膳食暴露评估提供科学依据。

1 实验

1.1 材料与试剂

采用BPA标准样品,纯度98.5%(德国Dr. Ehrenstorfer公司);甲醇,色谱纯,美国J. T. Baker公司;桶装水样品,采自北京市6个水站。

1.2 仪器与设备

仪器与设备有液相色谱-质谱联用仪,Agilent 6130 Quadrupole LC/MS型,配有自动进样器、可变波长检测器(Variable wavelength detector, VWD)、电喷雾电离源(Electrospray ionisation, ESI),美国Agilent公司;固相萃取装置,VisiprepTM SPE Vacuum Manifold standard (24-port model)型,美国Supelco公司;固相萃取柱,SupelcleanTM ENVITM-18SPE Tube (500 mg, 3 mL)型,美国Supelco公司;大容量采样器,VisiprepTM Large Volume Sampler (for 3-6 mL SPE tubes)型,美国Supelco公司;氮吹仪,BF-2000(可控温)型,中国八方世纪公司;电子天平,BS21S型,德国Sartorius公司;移液器,Eppendorf Research plus10-100 uL, 100-1000 uL型,德国Eppendorf公司;超纯水机,Milli-Q Reference型,美国Millipore公司;隔膜真空泵,GM-0.33B型,中国天津津滕公司。

1.3 实验条件

1.3.1 样品前处理

固相萃取小柱经6 mL甲醇、6 mL超纯水活化后,

取2000 mL水样上样,流速为1~2 mL/min。上样结束后,将柱内残留水分抽干,用9 mL甲醇洗脱。洗脱液经氮气吹干后,用甲醇定容至1000 μ L,转移至1.5 mL样品瓶内。

1.3.2 仪器分析

色谱检测条件:Agilent ZORBAX Extend-C18色谱柱(4.6 mm \times 150 mm, 5 μ m),柱温为常温;流动相为甲醇和水(体积比为95:5),流速为1 mL/min;进样体积为10 μ L;停止时间为4.0 min;检测波长为280 nm。

质谱检测条件:干燥气流速为11 L/min,干燥气温度为350 $^{\circ}$ C,雾化气压力为35 psi(1 psi=6.895 kPa);选择离子扫描(SIM), m/z 为227。

2 结果与分析

2.1 质谱检测条件优化

BPA在甲醇-水溶液中离子化效果好(m/z 为227),保留时间为1.5 min(图1)。

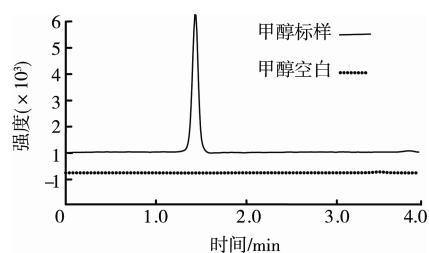


图1 BPA的萃取离子流
Fig.1 Extracted ion chromatogram of BPA

质谱的离子化条件对检测灵敏度有一定影响。使用质量浓度为1051.3 ng/mL的BPA标准溶液,分别在仪器参数设置范围内改变干燥气流速(8~13 L/min)、干燥气温度(240~350 $^{\circ}$ C)、雾化气压力(30~50 psi)取值,进行检测。BPA的最优质谱检测条件:干燥气流速为11 L/min,干燥气温度为350 $^{\circ}$ C,雾化气压力为35 psi,见图2。

2.2 色谱柱选择

水样经样品前处理后进行检测,质谱图上有2个峰,通过与甲醇配制的BPA标样的质谱图相比较,确认第1个峰为BPA,第2个峰为杂质峰。采用ZORBAX SB-C18柱(2.1 mm \times 150 mm, 5 μ m)进行色谱分离,将流动相甲醇-水从甲醇体积分数为100%开始逐渐降低甲醇比例进行试验,结果表明,甲醇体积分数大时,BPA峰形好,但不能有效地与杂质峰分离(图3a);当甲醇体积分数为85%时,BPA峰和杂质峰拖尾严重,难以满足定性、定量分析要求(图3b)。采用ZORBAX Extend-C18柱(4.6 mm \times 150 mm,

5 μm) 进行试验, 当流动相流速为 1.0 mL/min、组成为甲醇-水 (体积比为 95 : 5) 时, 样品峰和杂质峰很好地实现了分离 (图 3c), 且峰形较好, 更有利于 BPA 的定性、定量分析。

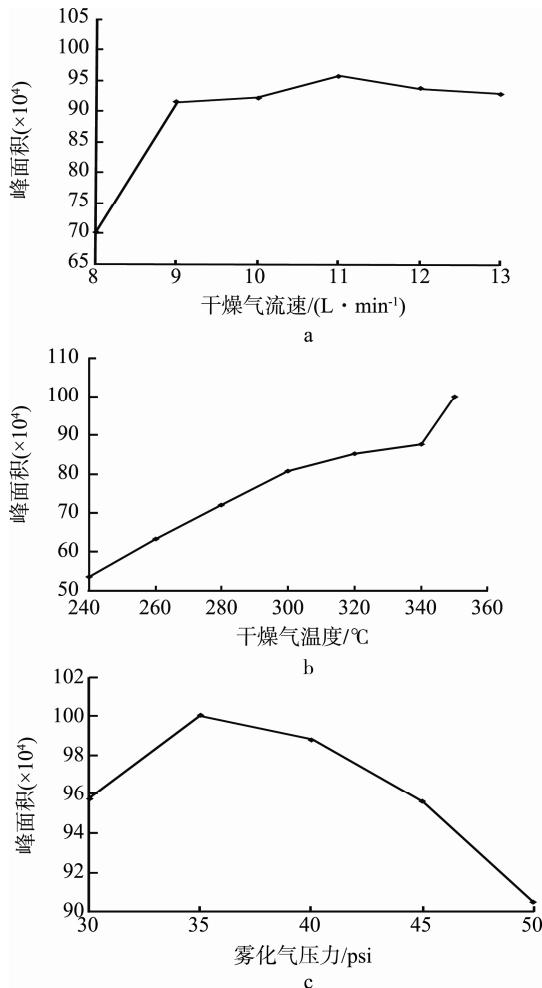


图 2 干燥气流速、干燥气温度和雾化气压力对 BPA 检测的影响

Fig.2 Effects of dry gas flow velocity, dry gas temperature and nebulizer pressure on BPA detection

2.3 标准曲线与灵敏度

利用 m/z 227 对 BPA 进行定量分析。以甲醇为溶剂, 配制质量浓度系列为 2.7 mg/mL, 129.0 μg/mL, 6142.9 ng/mL, 29 769.2 ng/mL 的 BPA 标准溶液, 分别取一定体积上述溶液加入 2000 mL 超纯水中, 配制质量浓度系列为 122.9, 245.7, 372.1, 744.2, 1190.7 ng/L 的 BPA 水溶液。经样品前处理后上机检测, 以水溶液的 BPA 质量浓度为横坐标, 质谱峰面积为纵坐标, 采用最小二乘法进行回归运算, 建立了标准曲线 (图 4), $y=69.4x+2186.1$ ($R^2=0.993$)。对经样品前处理后的水样 (质量浓度为 122.9 ng/L) 进行检测, 信噪比 (S/N) 为 52.4, 据此求出方法的检出限 ($S/N=3$) 为 7.0 ng/L, 定量限 ($S/N=10$) 为 23.5 ng/L。

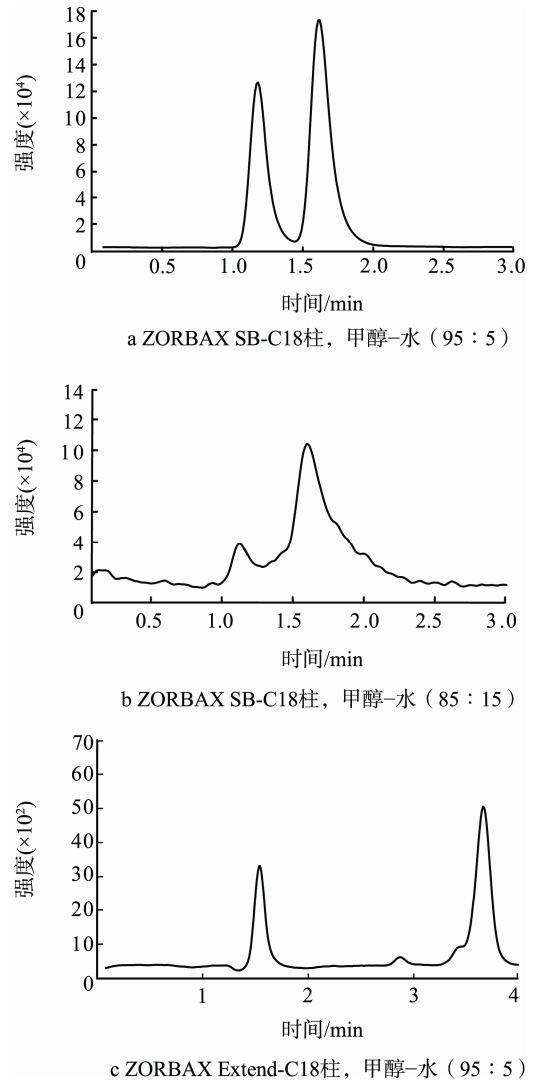


图 3 不同色谱柱对 BPA 检测的影响

Fig.3 Effects of different chromatographic columns on BPA detection

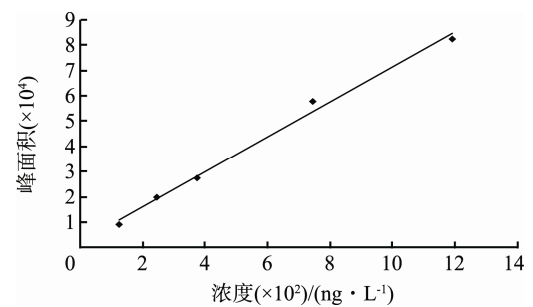


图 4 BPA 浓度与峰面积的线性关系

Fig.4 The linear relationship between concentration and peak area of BPA

2.4 准确度与精密度

配制 BPA 的质量浓度分别为 445, 890 ng/L 的水样, 经样品前处理后进行检测, 结果表明: 2 个水样的回收率分别为 82.7%~88.5%, 78.8%~108.1%, 相对标准偏差 ($n=6$) 分别为 3.0%, 13.5%, 方法的准确

度、精密度均能满足定量分析的要求。

2.5 样品分析

运用该方法对北京市售桶装饮用水进行检测,检测结果显示:6个水站的53种桶装水中有36种检出BPA,检出率为67.9%;在检出BPA的桶装水中,2种桶装水中BPA浓度低于定量限,其余34种桶装水中BPA质量浓度范围为41.3~1592.8 ng/L,均低于《生活饮用水标准》(GB 5749—2006)的限定值0.01 mg/L。

桶装饮用水中的BPA有2个来源:饮用水本身含有BPA^[17],传统的给水处理工艺不能完全去除BPA^[18];水桶材料中含有BPA。由BPA和碳酸二苯酯缩聚而成的聚碳酸酯(PC)常用于制作水桶。此外,很多水厂使用非PC材料制成的水桶,有些甚至使用国家禁止使用的废料和回收旧PC材料制成的水桶^[19]。PC水桶中的BPA会迁移至饮用水中,迁移量随使用时间的延长和温度的升高而增加,且旧桶中的迁移量显著高于新桶^[20]。桶装饮用水中的BPA浓度虽然较低,但因其对人体的内分泌干扰性及毒性作用,长期饮用将对健康造成威胁^[21—22]。

3 结语

针对桶装饮用水中BPA低浓度溶出的现状,采用固相萃取法对桶装水中的BPA进行富集浓缩,并对液相色谱-质谱联用的检测条件进行了优化,建立了灵敏、准确地检测桶装饮用水中BPA的方法。采用该方法随机检测北京市售桶装饮用水,发现超过一半以上的样品检出了BPA。BPA在桶装饮用水中的污染不容忽视,需开展更加深入的人体膳食暴露评估研究,并规范BPA在工业生产中的应用。

参考文献:

- [1] 李振东,韩占元,郭桂荣. 双酚A市场发展趋势[J]. 热固性树脂, 2011, 26(4): 50—53.
LI Zhen-dong, HAN Zhan-yuan, GUO Gui-rong. Bisphenol A Market Trend[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(4): 50—53.
- [2] MATTHEW L, AMOLD S, OLAF P, et al. Exposure Assessment of Adult Intake of Bisphenol A (BPA) with Emphasis on Canned Food Dietary Exposures[J]. Environment International, 2015, 77: 55—62.
- [3] 董文丽,王伟华,巩雪,等. PC制品中双酚A定量分析方法的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(5): 5—8.
DONG Wen-li, WANG Wei-hua, GONG Xue, et al. Quantitative Analysis Method of Bisphenol A in PC Products[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(5): 5—8.
- [4] 孙汉文,李挥,高文慧,等. 食品包装材料中双酚A迁移量的测定[J]. 食品科学, 2012, 33(2): 235—239.

- SUN Han-wen, LI Hui, GAO Wen-hui, et al. Determination of Bisphenol A Migration in Food Packaging Materials[J]. Food Science, 2012, 33(2): 235—239.
- [5] 孙希岚,朱争礼,单营营,等. 高效液相色谱-荧光检测法检测金属食品罐用涂料中的双酚A含量[J]. 包装工程, 2013, 34(3): 27—30.
SUN Xi-lan, ZHU Zheng-li, SHAN Ying-ying, et al. Determination of Bisphenol A in Coatings of Metal Food Cans by HPLC Fluorescence Detection Method[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3): 27—30.
- [6] FREDERICK S S, SUSAN C N, BENJAMIN L C, et al. The Estrogenic Endocrine Disrupting Chemical Bisphenol A (BPA) and Obesity[J]. Environment, Epigenetics and Reproduction, 2012, 354(1/2): 74—84.
- [7] JUDY S L, DANIEL Q N. Temporal Trends in Bisphenol A Exposure in the United States from 2003—2012 and Factors Associated with BPA Exposure: Spot Samples and Urine Dilution Complicate Data Interpretation[J]. Environmental Research, 2015, 142: 84—95.
- [8] 张彦丽,任佳丽,李忠海,等. 食品包装材料中双酚A的研究进展[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 155—157.
ZHANG Yan-li, REN Jia-li, LI Zhong-hai, et al. Progress on Bisphenol A in Food Packing Materials[J]. Food and Machinery, 2011, 27(1): 155—157.
- [9] PFEIFER D, CHUNG Y M, HU M C-T. Effects of Low-dose Bisphenol A on DNA Damage and Proliferation of Breast Cells: the Role of c-Myc[J]. Environmental Health Perspectives, 2015, 123(12): 1271—1279.
- [10] KUNDAKOVIC M, GUDSNUK K, FRANKS B, et al. Sex-specific Epigenetic Disruption and Behavioral Changes Following Low-dose in Utero Bisphenol A Exposure[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(24): 9956—9961.
- [11] JINHUA L, KATHERINE Z F, SAI V, et al. Studying Developmental Neurotoxic Effects of Bisphenol A(BPA) Using Embryonic Stem Cells[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 36: 173—177.
- [12] VICENTE M, ROCÍO P L, NICOLÁS O, et al. Bisphenol A: Human Exposure and Neuro Behavior[J]. Neuro Toxicology, 2015, 49: 174—184.
- [13] 郭永梅. 双酚A的危害及相关限制法规[J]. 现代食品科技, 2012, 28(5): 549—551.
GUO Yong-mei. Analysis of Health Hazards, Legal Restrictions and Regulations for BPA[J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(5): 549—551.
- [14] 徐述坚. 桶装饮用水卫生质量状况[J]. 实用预防医学, 2015, 22(1): 124—126.
XU Shu-jian. Analysis on the Hygienic Quality of Bottled Drinking Water[J]. Practical Preventive Medicine, 2015, 22(1): 124—126.
- [15] 葛耀溶. 瓶装水、桶装水造假为何屡禁不止[J]. 中国

- 防伪报道, 2015(10): 112—118.
- GE Yao-rong. Why Bottled Water and Barrelled Water Repeated Fraud[J]. China Anti-Counterfeiting Report, 2015(10): 112—118.
- [16] 王元元. 北京“水站”黑幕 [N]. 民主与法制时报, 2014-03-24(10).
- WANG Yuan-yuan. The Shady of Water Stations in Beijing[N]. The Democracy and Law Times, 2014-03-24(10).
- [17] 陈虎, 念东, 甘一萍, 等. 北京市再生水与地表水中的内分泌干扰物分析[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 352—356.
- CHEN Hu, NIAN Dong, GAN Yi-ping, et al. Analysis of Endocrine Disrupting Chemicals in Beijing City of Reclaimed Water and Surface Water[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(S2): 352—356.
- [18] 周自严, 黄仁德, 钟巍, 等. 广州市饮用水中双酚 A 及邻苯二甲酸酯的调查[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(1): 43—45.
- ZHOU Zi-yan, HUANG Ren-de, ZHONG Yi, et al. Investigation of Bisphenol A and Phthalates in Drinking Water in Guangzhou[J]. Journal of Environment and Health, 2015, 32(1): 43—45.
- [19] 董金狮. 饮用水桶现状、问题及发展趋势[J]. 中国包装, 2011(4): 66—70.
- DONG Jin-shi. The Situation, Problems and Development Trend of Drinking Water Barrel[J]. China Packaging, 2011(4): 66—70.
- [20] 王君, 许超, 慕春玲, 等. 重复使用下聚碳酸酯饮水桶中双酚 A 的迁移规律[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 44—48.
- WANG Jun, XU Chao, MU Chun-ling, et al. Migration of Bisphenol A from Polycarbonate (PC) Drinking Bucket under the Reused Condition[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 44—48.
- [21] CANDACE R, NORA K, HUGUES P'H. Is Container Type the Biggest Predictor of Trace Element and BPA Leaching from Drinking Water Bottles?[J]. Food Chemistry, 2016, 202: 88—93.
- [22] FREDERICK S S, WADE V W. Evidence that Bisphenol A(BPA) can be Accurately Measured without Contamination in Human Serum and Urine, and that BPA Causes Numerous Hazards from Multiple Routes of Exposure[J]. Environment, Epigenetics and Reproduction, 2014, 398(1/2): 101—113.