

人类健康的新杀手——双酚 A (BPA) 等内分泌干扰物

作者:黎朋 (密理博中国 实验室纯水市场部)

近日,多家媒体报道美国环保组织环境工作组(EWG)对多家商业机构发出的小票收据(包括购物单据、银行 ATM 打印凭证等)进行抽检化验。结果显示,超过 40%的小票收据含有过量的有毒化学物质双酚 A,浓度比已知含有该物质的商品(塑料瓶罐)要高出 250 至 1000 倍。据悉,长期接触双酚 A 或严重扰乱人体激素分泌,甚至可能致癌。一时间把有机化工原料双酚 A 推上了风口浪尖。

此外,尽管倍受关注的"奶粉疑致婴儿性早熟事件"已被卫生部盖棺定论"奶粉中激素含量没有异常"、"激素检测结果表明婴儿性早熟与食用的奶粉无关",可是人们的疑虑仍未被消除——是什么导致婴儿的性早熟?虽然许多专家和研究者已对性早熟原因进行了分析,可是笔者认为,除了食物和生理的原因外,PC 塑料奶瓶或塑料餐饮器具中含有双酚 A 的影响不应被忽视。动物实验发现双酚 A 有模拟雌激素的作用,是一种内分泌干扰物质。

双酚 A 是什么?

双酚 A 学名 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷,又称二酚基丙烷,结构如图所示,英文缩写名称为 BPA。白色针状晶体,熔点 156-158 ℃,分子量 228。工业上主要是由苯酚和丙酮在酸性介质中缩合制成。BPA 主要用于制备环氧树脂(约占 65%)和聚碳酸酯(约占 35%),其钾盐或钠盐是生产聚砜的原料,少量用作橡胶防老剂等。在塑料品制造过程中,添加 BPA 可以使其具有无色透明、耐用、轻巧和突出的防冲击性等特性,因此广泛用于罐头食品和饮料的包装、奶瓶、水瓶、太空杯、密封胶,以及其他数百种日用品的制造过程中。如一些奶瓶、太空杯等聚碳酸酯(PC)类塑料容器,该容器的"身份证"——三角形内数字编号(一般在容器底部)为 7,会含有 BPA。

BPA 的影响有多大? 是否有使用限制?

近年来,动物试验研究发现 BPA 有模拟雌激素的效果,即使很低的剂量也能使动物产生雌性早熟、精子数下降、前列腺增长等作用。此外,有资料显示双酚 A 具有一定的胚胎毒性和致畸性,可明显增加动物卵巢癌、前列腺癌、白血病等癌症的发生。关于 BPA 是否对人类健康构成危害,各界学者说法不一。从 2002



年至 2008 年,许多国家都对 BPA 进行了风险评估,普遍认为一定量的 BPA 是对人体无害的。然而 2009 年我国的研究人员发现,BPA 会对男性职业接触工人的生殖功能造成影响。2010 年 8 月,南非癌症协会宣称经过 3 年的调查研究,进一步确认了在塑料制品中含有的 BPA 对人体有害,可能引发癌症和其他严重的健康问题。该协会得出的结论是,BPA 是一种具有激素活性的内分泌干扰物,对人类健康构成潜在威胁。BPA 侵入人体的途径主要为吸入和食入,用聚碳酸酯塑料制造的瓶子或杯子,其含有的 BPA 会扩散进牛奶等液体中,特别是当瓶子被热水煮或微波加热时,释放出的 BPA 将多出 55 倍。

虽然一些研究结果提示,塑料奶瓶等塑料制品中的 BPA 可能会影响婴幼儿的成长发育,并对儿童大脑和性器官造成损伤,但是迄今未有充足证据证明婴儿或者儿童因摄取 PC 奶瓶释放的 BPA 成分而受到伤害。然而由于关于 BPA 的各项研究结果和不良事件的发生,如"含 BPA 的婴儿奶瓶"事件,许多国家都对这种化学物质的生产和使用进行了整顿。比如,加拿大率先于 2008 年宣布 BPA 为有害化学物质,并禁止在婴儿奶瓶制作过程中使用 BPA。美国各州及联邦在去年和今年陆续立法禁止婴儿奶瓶等食品和饮料容器中使用化学物质 BPA;从去年开始,欧洲一些国家也开始制定 BPA 的禁止政策。

然而到目前为止,中国却还没有关于 BPA 在某领域的禁用政策出台,仅在 GB 13116-91 食品容器及包装材料用聚碳酸酯树脂卫生标准和 GB 14942-94 食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品卫生标准等国家标准中规定了游离酚的溶出量不大于 0.05 mg/kg,并未对 BPA 的检测方法和限量做出具体的规定。因此,国内各界还应加大对 BPA 的关注程度。

如何检测 BPA?

根据文献报道 BPA 的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、分光光度法、酶联免疫吸附法(ELISA)和极谱法等。GC-MS 具有较高的灵敏度(ppt 级,ng/kg)但样品前处理复杂,为减小极性和提高灵敏度,需要对分析样品衍生化后才进行分析。HPLC 由于 UV 检测器的限制,检测灵敏度不高(ppb 级,μg/kg),不能满足痕量 BPA 残留检测的需要,而分光光度法和 ELISA 等方法的应用面较窄。目前应用较多的是经过固相萃取(SPE)将 BPA 提取出来后,采用 LC-MS 的方法分析微量或痕量的 BPA 残留,该方法具有较高的灵敏度(ppt 级)和选择性,重现性高。这些检测方法常用于 BPA 的残留分析、BPA 毒理学研究和相关的精密化工分析等。

其他环境内分泌干扰物(EDs)

除 BPA 以外,环境中常见的内分泌干扰物(EDs)有壬基酚、辛基酚、邻苯二甲酸二乙脂和邻苯二甲



酸二丁酯等。近日,一家国际环保组织发布调查报告称,在长江野生江鲶和江鲤体内,测出含有壬基酚和辛基酚,引起轩然大波。壬基酚和辛基酚是一种重要的精细化工原料和中间体,主要用于生产表面活性剂、也用于抗氧剂、纺织印染助剂、润滑油添加剂、农药乳化剂、树脂改性剂、树脂及橡胶稳定剂等领域,具有生物毒性,干扰内分泌系统,可导致雌性性早熟等性发育和生殖系统问题,促进乳腺癌细胞增殖,且被怀疑为致癌物质。美国环保总署(EPA)推荐标准指出淡水中壬基酚的含量不应高于 6.6 ppb,咸水中不应高于 1.7 ppb。邻苯二甲酸脂类为常见的化工溶剂及增塑剂,对皮肤、眼睛和呼吸道有刺激作用,胚泡植入后死亡率提高,对胎儿有毒,对胎儿肌肉骨骼系统有影响。

EDs 研究的发展

由于在化工行业中的用量迅速增加,此类 EDs 在环境中的迁徙和残留有增无减,广大研究者逐渐把目光聚焦在 EDs 对人类健康和生态环境的具体影响和危害上。在欧洲,超过 300 家实验室已投入到 EDs 的研究中,28 个大型联合研究项目正在开展。美国和日本政府专门设立研究机构,负责 EDs 的全面研究工作。国内一些高校和科研机构也进行了相关内容的研究。随着实验研究的逐步深入,微量、痕量的准确检测成为了必须,ppb 甚至 ppt 级的 EDs 才是研究者重点关注的浓度范围。然而,EDs 在环境中的残留导致实验分析用水含有较高的背景值,微量、痕量 EDs 的研究和检测将会受到影响。

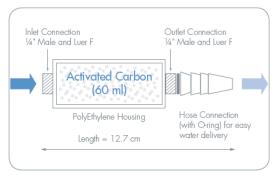
密理博对 BPA 等 EDs 研究的支持

高灵敏度检测方法对分析实验用水提出了更高的要求,特别是对于具有 ppb、ppt 级检测要求的 EDs 研究实验,若实验用水中的 EDs 残留达到 ppb 或 ppt 级别,如此高的背景值将会严重影响到检测的灵敏度和准确度。

对此,密理博公司为了满足 BPA 等 EDs 的研究需求,专门开发了一种新型超纯水终端过滤器 EDS-Pak。该终端过滤器主要由活性炭构成,用于去除 BPA、壬基酚、邻苯二甲酸二乙脂和邻苯二甲酸二丁酯等常见 EDs。产水可用于 EDs 研究实验的空白及试剂配制等。该过滤器可安装于密理博超纯水系统的出水口,进水要求为超纯水(TOC<5 ppb),可生产至少 300 升无 EDs 的超纯水,并提供质量证书。







Millipore EDS-Pak

EDS-Pak 去除常见 4 种 EDs 的挑战性实验结果表

EDs 测试物	进水(ppb)	产水(ppt)	体积 (L)	流量 (L/min)
双酚 A(Bisphenol A)	<4	<dl(5 ppt)<="" td=""><td>300</td><td>0. 5-2. 0</td></dl(5>	300	0. 5-2. 0
邻苯二甲酸二乙酯 (Diethyl hthalate)	<1.5	<dl(200 ppt)<="" td=""><td>300</td><td>0. 5–2. 1</td></dl(200>	300	0. 5–2. 1
邻苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl hthalate)	<1.5	<dl(200 ppt)<="" td=""><td>300</td><td>0. 5–2. 2</td></dl(200>	300	0. 5–2. 2
壬基酚(Nonylphenol)	<3.3	<dl(100 ppt)<="" td=""><td>300</td><td>0. 5-2. 3</td></dl(100>	300	0. 5-2. 3

欢迎电邮<u>联系作者</u>,或点击<u>求购意向/索取产品资料</u>