

## 泡面桶中壬基酚总迁移量测定及风险分析

李海玉, 王霞, 陈杰, 王正梅, 张庆, 宗艺晶

### Determination and Risk Analysis of Nonylphenol Migration in Instant Noodle Barrel

LI Haiyu, WANG Xia, CHEN Jie, WANG Zhengmei, ZHANG Qing, and ZONG Yijing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021050078>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### UPLC-MS/MS测定婴幼儿配方乳粉中双酚A和壬基酚

Determination of Bisphenol A and Nonylphenol in Infant Formula Milk Powder by UPLC-MS/MS

食品工业科技. 2019, 40(17): 238-243,250

#### 气相色谱-质谱法测定鱼油胶囊壳中22种邻苯二甲酸酯类含量及迁移量

Determination of 22 Kinds of Phthalate Esters in Fishoil Capsule Shells and Their Migration by Gas Chromatography-mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(11): 261-266

#### 食品流通领域风险分析与风险控制

Risk Analysis and Control in the Field of Food Circulation

食品工业科技. 2020, 41(19): 240-243

#### 桑葚粗提液对壬基酚诱导大鼠焦虑行为的干预作用及其机制

Intervention effects and mechanism research of mulberry crude extract on nonylphenol anxiety behavior of SD rats induced by nonylphenol

食品工业科技. 2017(14): 294-298

#### UPLC-MS/MS法研究雌性大鼠低剂量4-壬基酚暴露的代谢动力学

Metabolic Kinetics of Low Dose 4-Nonylphenol Exposure in Female Rats by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2019, 40(18): 224-228

#### 苏丹红I在辣椒活性成分辣椒红和辣椒油树脂提取过程中的迁移规律研究

Study on the Migration of Sudan I during the Extraction Process of Active Ingredients of Pepper: Capsicum Red and Capsicum Oleoresin

食品工业科技. 2021, 42(15): 72-77



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李海玉, 王霞, 陈杰, 等. 泡面桶中壬基酚总迁移量测定及风险分析 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 286–292. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021050078

LI Haiyu, WANG Xia, CHEN Jie, et al. Determination and Risk Analysis of Nonylphenol Migration in Instant Noodle Barrel[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 286–292. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021050078

# 泡面桶中壬基酚总迁移量测定及风险分析

李海玉<sup>1</sup>, 王霞<sup>1,\*</sup>, 陈杰<sup>1</sup>, 王正梅<sup>1</sup>, 张庆<sup>2</sup>, 宗艺晶<sup>2,\*</sup>

(1. 无锡学院环境工程学院, 江苏无锡 214105;

2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

**摘要:**建立了高效液相色谱串联质谱法测定泡面桶中总壬基酚迁移量的分析方法, 并对市售泡面桶中壬基酚迁移进行了风险分析与评估。优化了色谱分离条件和固相萃取条件, 线性范围 1~500  $\mu\text{g/L}$  内线性关系良好, 壬基酚的方法检出限为 0.002~0.004  $\mu\text{g/L}$ , 对实际样品迁移液进行加标回收试验, 回收率在 79.8%~105.2% 之间, 相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSDs) 在 1.74%~9.88% 之间。应用该方法对市售 54 批泡面桶中壬基酚总迁移量进行测定, 其中 45 件样品的迁移液中检出了壬基酚, 壬基酚含量在 0.006~0.079  $\mu\text{g/L}$ 。根据检测结果对市售泡面桶中壬基酚的安全性进行了风险分析, 壬基酚的最大每日摄入量为 0.0237  $\mu\text{g/d}$ , 远低于壬基酚的健康指导值 3  $\mu\text{g/d}$ , 说明市场上泡面桶相对比较安全, 对人体健康存在较低风险。

**关键词:**泡面桶, 壬基酚, 高效液相色谱串联质谱 (HPLC/MS/MS), 迁移, 风险分析

中图分类号: R155.5<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)02-0286-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021050078

本文网刊:



## Determination and Risk Analysis of Nonylphenol Migration in Instant Noodle Barrel

LI Haiyu<sup>1</sup>, WANG Xia<sup>1,\*</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, WANG Zhengmei<sup>1</sup>, ZHANG Qing<sup>2</sup>, ZONG Yijing<sup>2,\*</sup>

(1. School of Environmental Engineering, Wuxi University, Wuxi 214105, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

**Abstract:** A method was established for the detection of nonylphenol migration in instant noodle barrel by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC/MS/MS). Using this method, we conduct risk analysis and assessment to marketed instant noodle barrels. The chromatographic separation and solid phase extraction conditions were optimized. The calibration curves of the nonylphenol showed good linear relationship in the range of 1~500  $\mu\text{g/L}$ . The limits of detection ranged from 0.002~0.004  $\mu\text{g/L}$ . The recoveries of real samples migration fluid at different spiked levels were in the range of 79.8%~105.2%, and the relative standard deviations (RSDs) were 1.74%~9.88%. 54 batches commercial instant noodle barrel were determined with this method, 45 samples detected nonylphenol, and nonylphenol content was 0.006~0.079  $\mu\text{g/L}$ . According to the test results, the safety of nonylphenol in the instant noodle barrel was analyzed. The maximum daily intake of nonylphenol was 0.0237  $\mu\text{g/d}$ , which was far lower than the health guidance value of nonylphenol (3  $\mu\text{g/d}$ ), indicating that the instant noodle barrel in the market is relatively safe and has a low risk to human health.

**Key words:** instant noodle barrel; nonylphenol; high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC/MS/MS); migration; risk analysis

壬基酚是典型的酚类内分泌干扰物之一, 具有雌激素活性, 疏水性高, 降解率低, 可通过食物链富

集, 对生态系统和人类的健康造成威胁<sup>[1-3]</sup>。壬基酚作为一种非离子表面活性剂, 是壬基酚聚氧乙烯醚的

收稿日期: 2021-05-12 +并列第一作者

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFF0214801); 无锡学院人才启动经费 (2021r029#); 江苏省自然科学基金 (BK20210063)。

作者简介: 李海玉 (1986-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 分析化学, E-mail: haiyuaa@126.com。

王霞 (1978-), 女, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 有机食品, E-mail: 78213083@qq.com。

\* 通信作者: 宗艺晶 (1984-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 消费品安全, E-mail: zongyj@caiq.org.cn。

主要代谢产物<sup>[4]</sup>,其作为重要的精细化工原料,被广泛应用于纺织印染、造纸、皮革化工、石油乳化剂、聚氯乙烯造粒助剂等生产中<sup>[5-6]</sup>。各个国家纷纷出台了相应的政策来限制壬基酚的使用,如美国环境保护署<sup>[7]</sup>、欧盟<sup>[8]</sup>、丹麦<sup>[9]</sup>和中国<sup>[10]</sup>等都对壬基酚迁移量提出了严格的禁限用规定。桶装泡面具有方便、快捷、易于保存等特点,是我们日常生活中常见的快餐之一。泡面桶的组成主要包括食用纸板和内部一层聚乙烯涂层,在其原材料的生产、加工、包装等环节均可能存在壬基酚暴露;另外方便面食用时,对泡面桶高温长时间的浸泡,也增加了壬基酚暴露的风险。相关调查显示目前方便面类食品仍然普遍受到消费者青睐,其市场销量巨大<sup>[11-12]</sup>,因此,对泡面桶的壬基酚暴露情况进行风险分析,无论对于消费者安全还是市场监管都具有重要的意义。

目前对壬基酚迁移量的研究主要集中在塑料类食品接触材料<sup>[13-14]</sup>、儿童用品<sup>[15]</sup>、洗涤产品<sup>[16]</sup>等方面,尚无专门针对泡面桶中壬基酚迁移量的研究与风险分析。王超等<sup>[17]</sup>对市售方便面纸碗在浸泡过程中内容物的迁移情况进行了分析,芦智远等<sup>[18]</sup>对方便面复合包装袋中的 2,4-二氨基甲苯的迁移量进行了分析,王丽婷等<sup>[19]</sup>对一次性纸杯和桶装方便面盒中双酚 A 的含量进行了分析,但均未涉及到壬基酚迁移情况。壬基酚的常规检测方法主要有气相色谱质谱法<sup>[20-22]</sup>、液相色谱法<sup>[23-24]</sup>、液相色谱串联质谱法<sup>[25-26]</sup>等,而气相色谱质谱法通常需要对样品进行衍生化,样品前处理较为复杂,液相色谱法检出限低,对于微量甚至痕量检测通常达不到检测要求,而液相色谱串联质谱法可以克服上述两种方法的缺点,无需复杂样品前处理,且方法准确、灵敏度高。

因此,本文以壬基酚为研究对象,选择了高效液相色谱串联质谱法作为测定方法,采用 MRM 模式,建立了一种泡面桶中壬基酚总迁移量的测定方法,并对市售泡面桶中壬基酚的迁移量进行了测定和风险分析。该研究不仅可以为消费者深入了解泡面桶的安全性提供理论指导,也为市场监管和相应法律法规的制定提供技术参考,具有重要的理论和现实意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

甲醇、乙腈、二氯甲烷、无水乙醇 均为色谱纯,德国 Merck 公司;氨水(纯度 25%~28%) 国药集团化学试剂有限公司;邻正壬基酚(100  $\mu\text{g/mL}$  in Methanol)、4-(2,6-二甲基庚基)苯酚(100  $\mu\text{g/mL}$  in Methanol)、对正壬基酚(100  $\mu\text{g/mL}$  in Methanol) 均购自百灵威科技有限公司;实验用泡面桶均购自大型超市和网上商城,具体信息如下表 1 所示。

Alliance 2695 高效液相色谱仪、Quattro micro API 质谱仪,配有电喷雾离子源(ESI)、Oasis HLB 固相萃取柱(200 mg, 6 cc)、Sep-Pak C<sub>18</sub> 固相萃取柱(500 mg, 6 cc) 美国 Waters 公司;12 通道半自动

固相萃取装置 美国 Supelco 公司;Milli-Q 超纯水器 美国 Millipore 公司;XT-NS1 氮吹仪 上海新拓有限公司;MS 2 型涡旋振荡器 德国 IKA 公司;MK-SH7312 不锈钢电水壶 中国美的集团;0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜 美国 Pall 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 迁移实验 考虑到泡面桶为一次性制品,根据其使用方法,使用前无需清洗,故本实验不对样品进行清洗预处理,直接采用浸泡的方式。另外,参照《食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移实验通则》(GB 31604.1-2015)<sup>[27]</sup>和《食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》(GB 5009.156-2016)<sup>[28]</sup>的相关规定,并模拟产品的极限使用条件,最终选择本次迁移试验的条件:量取一定体积开水(超纯水)加入泡面杯桶内,自然冷却至室温,迁移 2 h;再加入一定体积无水乙醇,混匀,配成终浓度 10% 的乙醇水溶液,继续迁移 2 h,收集全部浸泡液作为迁移液。

1.2.2 固相萃取实验 依次用 5 mL 甲醇,5 mL 纯水活化 HLB 固相萃取小柱,将上述迁移液以 5 mL/min 的速度流经萃取柱,待水样全部通过,抽干柱内剩余的溶液;依次用 5 mL 甲醇、5 mL 二氯甲烷进行洗脱;收集全部洗脱液至玻璃氮吹管中,用氮气吹至近干,再加入甲醇复溶残留物,并定容至 2 mL,过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,待上机分析。

### 1.3 测定方法

1.3.1 液相色谱条件 色谱柱:Waters XBridge C<sub>18</sub> (2.1 mm $\times$ 150 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ );流速:0.3 mL/min;柱温:25  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量:5  $\mu\text{L}$ ;流动相 A 为 0.1% 氨水,流动相 B 为纯甲醇,梯度洗脱程序:0~5 min, 40%~80%B; 5~10 min, 80%~95%B; 10~12 min, 95%B; 12~13.5 min, 95%~40%B; 13.5~14 min, 40%B。

1.3.2 质谱条件 电离方式:电喷雾离子源;负离子源模式(ESI<sup>-</sup>);数据采集模式:多反应监测(MRM);毛细管电压:3.00 kV;离子源温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;去溶剂气温度:400  $^{\circ}\text{C}$ ;去溶剂气流量:800 L/h;锥孔气流量:50 L/h;碰撞气体为氩气(纯度不小于 99.999%),碰撞气压:3.2 $\times 10^{-3}$  mbar;低/高质量端分辨率 1:13.0;低/高质量端分辨率 2:13.0;离子能量 1 和 2:0.5 V;两种壬基酚异构体的质谱条件见表 2。

1.3.3 标准物质的选择 由于壬基酚存在多种同分异构体,市场上可以购买到的壬基酚标准物质主要有 3 种,CAS 号分别为 84852-15-3、25154-52-3 和 104-40-5,实验购买了 3 种标准物质并进行了测试。结果发现相同测定条件下 84852-15-3 和 25154-52-3 两种物质的色谱峰分不开,且两者的监测离子对也相同,无法区分,因此,两者均可用本方法进行测定,但需注明所用标准物质的 CAS 号,本研究采用的标准物质为 CAS 号为 84852-15-3 和 104-40-5 的壬基酚。

表 1 采购泡面桶样品信息

Table 1 The sample information of instant noodle barrels

序号	品牌	口味	序号	品牌	口味
1	苏伯	虾仁海鲜汤饭	28	韩国品牌	hot spicy flavor epice
2	NISSIN	飞碟炒面鱼香肉丝风味	29	和厨	番茄鸡蛋面
3	韩国品牌	不倒翁 辣味	30	和厨	日式担担面
4	韩国品牌	不倒翁 原味	31	海福盛	香辣牛肉面
5	NISSIN	点心杯香香牛肉风味	32	海福盛	私房牛肉面
6	香港品牌	公仔碗仔面鲜鱿海鲜味	33	七味呢	泰式冬荫功风味(酸辣虾味)
7	合味道	香辣牛肉风味	34	七味呢	泰式香辣牛肉风味方便面(浓汤面)
8	农心	辛拉面香菇牛肉风味	35	都会小馆	重庆豌杂小面风味
9	韩国品牌	真拉面热拉面	36	Reeva	阮婆婆牛肉味方便河粉
10	NISSIN	意式肉酱风味	37	光华	粉丝馆够味酸辣粉
11	汤达人	韩式辣牛肉汤面	38	农心	炭(热辣鸡排拌面)
12	NISSIN合味道	猪骨浓汤风味	39	龙嫂米线	红烧牛肉
13	康师傅	白胡椒肉骨面	40	海福盛	淮南牛肉汤香辣 方便粉丝
14	康师傅	匠汤海鲜面	41	白家陈记	酸辣粉
15	农心	辣白菜正宗拉面	42	白象	大骨面有骨汤的方便面
16	陈村	老坛酸菜重庆酸辣粉	43	白家陈记	肥肠味粉
17	统一	香辣牛肉面	44	印尼	Indo Mie Mi goreng Fried needles
18	鲜乐福	兰州拉面	45	EDO江户拉面	熊本地鸡味
19	陈村	过桥米线	46	EDO江户拉面	札幌豚骨味
20	鲜乐福	刀削面	47	林富记	香辣牛肉味
21	杨掌柜	粉面菜蛋诱惑酸麻味	48	养养牌	泰式香辣海鲜味汤面
22	杨掌柜	粉面菜蛋金汤肥牛味	49	养养牌	冬荫功面(酸辣虾味汤面)
23	KOKA SEAFOOD	海鲜味快熟面	50	香港制造 出前一丁	黑蒜油猪骨汤风味油炸方便面
24	韩国品牌	御膳章鱼海鲜	51	妈咪牌	金厨香浓咖喱汤味杯面
25	泰国妈妈	绿咖喱味方便面	52	印尼	香葱汤味杯面
26	韩国品牌	Hot Chicken Flavor Ramen cup	53	日本	海鲜味 五日中华
27	韩国品牌	黑桶 Fire	54	林富记	海虾柠檬味方便面

表 2 壬基酚的质谱分析参数

Table 2 MS parameters for nonylphenols

中文名称	CAS号	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压(V)	碰撞能量(eV)
邻正壬基酚	84852-15-3	219.2	133.1 <sup>*</sup> , 147.1	30	30, 28
对正壬基酚	104-40-5	219.2	106.1 <sup>*</sup> , 119.1	35	20, 30

注: \*表示定量离子。

## 1.4 数据处理

实验用质谱仪配置有 MassLynx 4.1 版软件, 该软件具有运行样品、监视运行、采集数据、处理数据、查看数据等功能, 实验所有数据均由该软件自动处理完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱条件优化

本文分别考察了不同键合相、不同选择性的 XBridge C<sub>18</sub>、Xselect CSH C<sub>18</sub>、Acquity UPLC C<sub>18</sub>、Atlantic T<sub>3</sub>、Sunfire C<sub>18</sub> 和 XBridge phenyl 色谱柱对壬基酚的分离测定效果, 综合考虑信号强度、色谱峰形、分析效果、分析时间和方法的普适性等因素, 最终选用了 Waters XBridge C<sub>18</sub> 色谱柱。

由于壬基酚的结构中带有酚羟基, 具有一定的碱性, 在流动相中加入一定浓度的挥发性碱, 可能会提高信号的响应值。因此, 分别考察了甲醇-水、甲

醇-0.1% 氨水、甲醇-0.2% 氨水和甲醇-0.3% 氨水溶液的分离效果, 结果发现有氨水存在时的分离效果要好于纯水的效果, 这是因为氨水的存在促进了负离子模式下壬基酚的电离, 但考虑到高浓度的氨水会对色谱柱及进样系统造成一定的损伤, 因此, 综合考虑, 选择了甲醇-0.1% 氨水溶液作为流动相。在此基础上, 还进一步优化了流动相的梯度洗脱程序和流速, 达到比较满意的效果, 2 种壬基酚的多反应监测色谱图 (MRM) 见图 1。

### 2.2 固相萃取条件优化

本研究比较了 Sep-Pak C<sub>18</sub> 和 Oasis HLB 两种固相萃取柱对壬基酚的富集效果, 结果如图 2A 所示, 在相同测定条件下, Oasis HLB 固相萃取柱的富集效果要好于 Sep-Pak C<sub>18</sub> 柱, 另外, Oasis HLB 固相萃取柱的富集是基于反相色谱保留机理, 与 C<sub>18</sub> 柱相比具有更高的吸附容量和更宽的 pH 适用范围, 所以



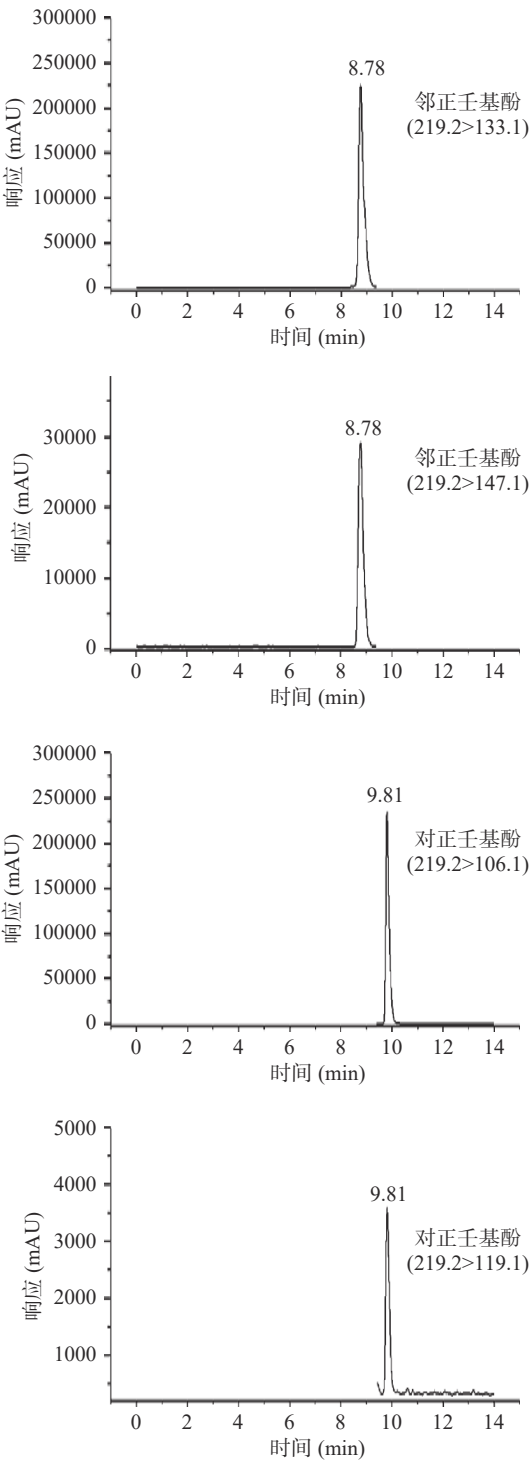


图 1 壬基酚的 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of nonylphenol

本文选择 Oasis HLB 固相萃取柱作为最佳吸附净化柱。另外,还考察了 10 mL 甲醇、10 mL 二氯甲烷、甲醇和二氯甲烷(各 5 mL)的洗脱效果,如图 2B 所示,全部为甲醇时的洗脱效果稍差些,其他均可将壬

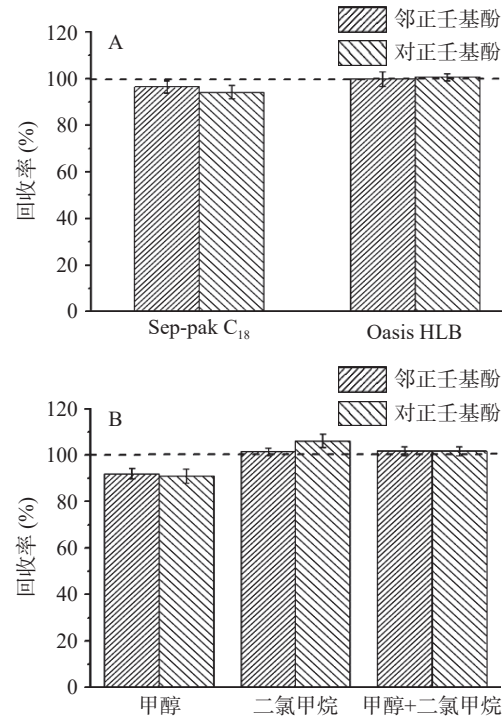


图 2 不同固相萃取条件对壬基酚回收率的影响

Fig.2 Effect of different SPE condition on the recovery rate of nonylphenol

注: A: 不同固相萃取柱; B: 不同洗脱溶剂。

基酚完全从固相萃取柱上洗脱下来,但考虑到二氯甲烷沸点低、毒性大等因素,选择甲醇和二氯甲烷(各 5 mL)为最佳的洗脱溶剂。

2.3 线性范围及检出限

将混合标准储备溶液配制浓度梯度为 1、5、10、50、100、200、500 μg/L 的混合标准工作溶液,在优化的液相色谱-质谱条件下进行测定,用定量离子的峰面积和壬基酚的质量浓度绘图。如表 3 所示,壬基酚标液在 1~500 μg/L 的浓度范围内线性良好,以信噪比为 3 时的浓度作为方法检出限(LOD, 总迁移溶液的体积按 500 mL 计算),邻正壬基酚的方法检出限为 0.002 μg/L,对正壬基酚的方法检出限为 0.004 μg/L。

2.4 回收率和精密度

本研究向空白泡面桶迁移液中添加低、中、高三个浓度水平的标准溶液进行加标回收实验,每个水平平行测定 6 次,结果如表 4 所示,2 种壬基酚的加标回收率在 79.8%~105.2% 之间,相对标准偏差在 1.74%~9.88% 之间。

2.5 实际样品测定及风险分析

2.5.1 迁移实验结果 将测得的每个样品中壬基酚

表 3 线性参数及方法检出限

Table 3 Linear equations and LODs of nonylphenol

名称	保留时间(min)	线性方程	线性相关系数(r)	LOD(μg/L)
邻正壬基酚	8.76	Y=249.16X+60.9472	0.9982	0.002
对正壬基酚	9.79	Y=282.6X-88.8723	0.9979	0.004

同分异构体的含量相加,作为总的壬基酚迁移量。应用该方法对购买的不同产地、不同品牌、不同口味泡面桶进行了迁移实验,共计 54 件样品进行了壬基酚迁移量测定,结果如表 5 所示,其中 45 件实际样品迁移液中检出了壬基酚,迁移液中壬基酚含量最大值为 0.079  $\mu\text{g/L}$ ,最小含量为 0.006  $\mu\text{g/L}$ 。典型样品 MRM 色谱图如图 3 所示,邻正壬基酚有检出,对正壬基酚未检出,总的迁移量为 0.079  $\mu\text{g/L}$ 。

表 4 泡面桶迁移液中壬基酚的加标回收率和精密度( $n=6$ )

Table 4 Recoveries and precisions of nonylphenol in instant noodle barrels migration fluid ( $n=6$ )

化合物	添加浓度( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率(%)	RSD(%)
邻正壬基酚	0.008	79.8	9.88
	0.08	105.0	4.67
	0.8	100.0	3.62
对正壬基酚	0.008	86.7	9.42
	0.08	95.2	6.32
	0.8	105.2	1.74

表 5 泡面桶中壬基酚总迁移量( $\mu\text{g/L}$ )

Table 5 Total migration of nonylphenol from instant noodle barrels ( $\mu\text{g/L}$ )

样品序号	总迁移量	样品序号	总迁移量	样品序号	总迁移量
1	0.019	19	0.032	37	0.022
2	0.017	20	0.019	38	0.012
3	0.022	21	0.023	39	0.033
4	0.010	22	0.033	40	0.018
5	N.D.	23	N.D.	41	0.021
6	0.019	24	0.022	42	0.013
7	0.022	25	0.040	43	0.036
8	0.016	26	0.029	44	0.079
9	0.013	27	0.020	45	0.006
10	0.013	28	0.017	46	N.D.
11	0.007	29	0.014	47	0.035
12	0.009	30	0.018	48	N.D.
13	0.014	31	0.010	49	0.025
14	0.027	32	0.007	50	N.D.
15	N.D.	33	N.D.	51	0.014
16	0.013	34	N.D.	52	N.D.
17	0.022	35	0.035	53	0.007
18	0.014	36	0.020	54	0.013

注: N.D. 表示未检出。

## 2.5.2 风险评估结果

2.5.2.1 暴露评估 目前,我国尚未建立系统的食品包装材料暴露评估方法,现有资料大多参考欧盟和美国的方法开展暴露评估<sup>[29-30]</sup>。本文壬基酚暴露量的计算也采用了美国食品药品监督管理局(FDA)推荐的方法《行业指南:食品接触物质上市前提交的准备:化学建议》<sup>[31]</sup>,如下公式(1)所示:

$$\text{EDI} = M \times \text{CF} \times m \quad \text{式(1)}$$

式中: EDI 指的是每日摄入量; M 指的是食品模拟物中的迁移量; CF 指的是消费因子, m 指的每人每天消耗食品的量(包括固体和液体食品)。

美国 FDA《行业指南》在评估食品接触材料中特定物质膳食暴露量时,根据每种食品模拟物中特定物

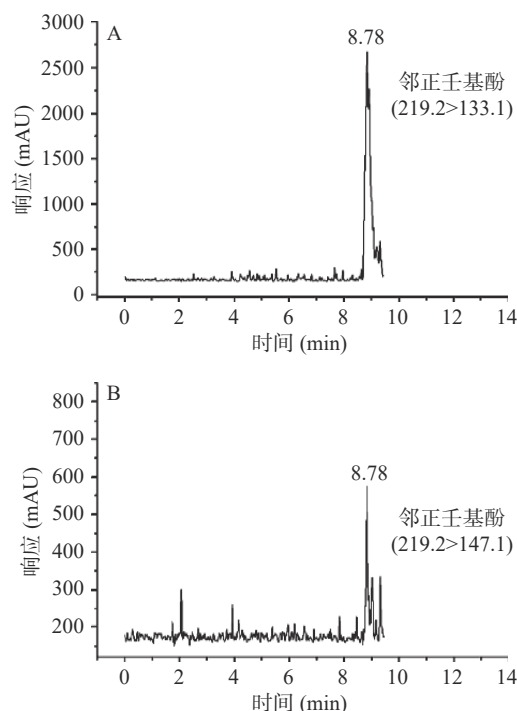


图 3 典型样品壬基酚迁移量的 MRM 色谱图

Fig.3 MRM chromatograms of nonylphenol in typical sample

注: A: 219.2>133.1 离子对; B: 219.2>147.1 离子对。

质的迁移量和相应食品的分布系数,计算出食品中特定物质总含量。查阅美国 FDA《行业指南》附录 IV 中的内容,对于水、酸类、10% 乙醇、脂肪模拟液,纸制品(含聚合物涂层)的食品类分布因数( $f_T$ )分别为 0.54、0.25、0.01、0.20。计算过程如下公式(2)所示:

$$M_{\max} = f_{\text{水}} \times M_{\text{水}} + f_{\text{酸}} \times M_{\text{酸}} + f_{10\% \text{乙醇}} \times M_{10\% \text{乙醇}} + f_{\text{脂肪}} \times M_{\text{脂肪}} \quad \text{式(2)}$$

考虑到泡面桶的使用环境和壬基酚的溶解性,为了最大限度地评估壬基酚的风险性,假设壬基酚在所有模拟液中的迁移量均为 10% 乙醇模拟液中的最大迁移浓度( $M_{\max}$ )0.079  $\mu\text{g/L}$ ,又因食品类分布因数的总和为 1,因此壬基酚的最大暴露量  $M_{\max} = 0.079 \mu\text{g/L}$ 。

根据美国 FDA《行业指南》附录 IV 中的内容,纸制品(含聚合物涂层)的消费因子(CF)为 0.2,由上述式(2)计算得到的  $M_{\max}$  值,假设每次泡面用水的体积为 500 mL,每天最多吃 3 次,则每天最多摄入的量为 1.5 L,且全部进入人体,计算 EDI 值,如下:

$$\begin{aligned} \text{EDI}_{\max} &= M_{\max} \times \text{CF} \times m \\ &= 0.079 \mu\text{g/L} \times 0.2 \times 1.5 \text{ L/d} \\ &= 0.0237 \mu\text{g/d} \end{aligned}$$

2.5.2.2 健康指导值评估 随着各国对壬基酚危害的重视,很多学者开始研究壬基酚每日可耐受摄入量(TDI)<sup>[32-33]</sup>,通过资料查询,本研究中的计算采用了丹麦毒理学安全性与毒理学研究所提出的人体可容忍的每日允许摄入量为 5  $\mu\text{g/kg} \cdot \text{bw/day}$ <sup>[34]</sup>。根据食品接触材料风险评估的基本原则和要求,参考国标

GB15193.18-2015<sup>[35]</sup>的要求,推导计算得到壬基酚的健康指导值(HBGV),如下式(3)所示:

$$HBGV = \frac{POD}{UF} \quad \text{式 (3)}$$

其中,HBGV 指的健康指导值,POD 指的起始点,是指基于与人类相关的最灵敏观察指标的剂量反应所确定的一个值,在这里定义为 TDI 乘以人均体重,假设人均体重为 60 kg;UF 表示不确定系数,一般将不确定系数定为 100。带入上述公式计算得到本次评估的壬基酚健康指导值为 3 μg/d。

**2.5.2.3 风险分析** 将泡面桶迁移液中壬基酚暴露评估的结果显示,理论上壬基酚的每日最大暴露量为 0.0237 μg/d,而壬基酚的健康指导值为 3 μg/d,两者相比较可以看出壬基酚的暴露量远低于壬基酚的健康指导值,说明市场上的泡面桶普遍较为安全,对人体健康存在较低风险,应用该方法也可对其他食品包装材料进行风险评估,以评估产品壬基酚暴露风险,保障消费者健康安全。

### 3 结论

本文通过对样品前处理和色谱质谱条件等方面的优化,建立了针对泡面桶中壬基酚迁移量的测定方法,检出限达 0.002~0.004 μg/L,加标回收率在 79.8%~105.2% 之间,方法快速、高效、灵敏,并应用该方法首次对市场上常见的泡面桶中壬基酚迁移量进行了测定和风险分析。研究结果表明泡面桶中壬基酚的暴露对消费者存在较小的健康风险。该壬基酚迁移量的测定及风险评估方法的建立,可以完善该领域检测技术,为相关消费品监管部门提供技术支撑,对全方位保障消费者健康安全具有重要的意义,但方法对其他消费品的适用性还需要进一步探索和验证。

#### 参考文献

- [1] HAMLIN H J, MARCIANO K, DOWNS C A. Migration of nonylphenol from food-grade plastic is toxic to the coral reef fish species *Pseudochromis fridmani*[J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 223-228.
- [2] BULEANDRA M, RABINCA A A, MITRAN E C, et al. Differential pulse voltammetric method for 4-nonylphenol determination in water samples[J]. *Materiale Plastice*, 2016, 53(3): 491-494.
- [3] SHIRDEL I, KALBASSI M R, ESMAEILBEIGI M, et al. Disruptive effects of nonylphenol on reproductive hormones, antioxidant enzymes, and histology of liver, kidney and gonads in caspian trout smolts[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C Toxicology & Pharmacology*, 2020, 232: 108756.
- [4] ZHENG L F, ZHANG C, MA J, et al. Fabrication of a highly sensitive electrochemical sensor based on electropolymerized molecularly imprinted polymer hybrid nanocomposites for the determination of 4-nonylphenol in packaged milk samples[J]. *Analytical Biochemistry*, 2018, 559: 44-50.
- [5] NOORIMOTLAGH Z, MIRZAEI S A, MARTINEZ S S, et al. Environmental exposure to nonylphenol and cancer progression risk[J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109263.
- [6] DE BRUIN W, KRITZINGER Q, BORNMAN R, et al. Occurrence, fate and toxic effects of the industrial endocrine disrupter, nonylphenol, on plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 419-427.
- [7] E. P. A. (EPA) National Science Center for Environmental Publications (NSCEP), Document Display | NEPIS | US EPA, Off. Water. (2016) 843-F-03-013.
- [8] 王朝晖, 孙树国, 刘金昱, 等. 欧盟 No 10/2011《关于预期与食品接触的塑料材料和制品的委员会法规》解读[J]. *中国塑料*, 2011, 25(7): 83-88. [WANG Z H, SUN S G, LIU J Y, et al. Understanding of commission regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food[J]. *China Plastics*, 2011, 25(7): 83-88.]
- [9] 谢明勇, 刘晓珍, 陈央杰. 壬基酚在食品中的污染现状及其生物毒性概述[J]. *食品科学技术学报*, 2014, 32(1): 1-7. [XIE M Y, LIU X Z, CHEN Y J. Review on exposure level of nonylphenol in food and related biological toxicity profile[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 32(1): 1-7.]
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 9685-2016 National food safety standards-Standard for using additives for food contact materials and products[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.]
- [11] 陈威林, 吴梦园, 何颖. 康师傅方便面营销战略研究[J]. *经济研究导刊*, 2020, 23(445): 49-52. [CHEN W L, WU M Y, HE Y. Study on kang shifu instant noodles marketing strategy[J]. *Economic Research Guide*, 2020, 23(445): 49-52.]
- [12] 李振兴. 复产保供销量大涨 方便面行业被疫情激活[J]. *中国食品*, 2020: 130-131. [LI Z X. The instant noodle sales have soared when return to production and ensure supply-The instant noodle industry was activated by the epidemic[J]. *Chinese Food*, 2020: 130-131.]
- [13] 王君, 王微山, 苏本玉, 等. 食品包装制品中壬基酚迁移量测定及迁移规律研究[J]. *塑料科技*, 2018, 46(9): 128-132. [WANG J, WANG W S, SU B Y, et al. Study on determination and migration of nonylphenol in food packaging products[J]. *Plastic Technology*, 2018, 46(9): 128-132.]
- [14] 赖红娟, 王海洋, 熊小婷, 等. 食品接触材料中壬基酚和辛基酚的测定与风险分析[J]. *包装工程* [J], 2017, 38(19): 110-114. [LAI H J, WANG W S, XIONG X T, et al. Determination and risk analysis of nonylphenol and octylphenol in food contact materials[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(19): 110-114.]
- [15] 孙春云. 儿童玩具中环境雌激素的溶出行为研究[D]. 成都: 四川大学, 2005. [SUN C Y. Study on the migration behavior of environmental estrogens from toys[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.]
- [16] 丁净文, 吴晓芳, 钟浩, 等. 网购日用洗涤产品中烷基酚类化合物的调查分析[J]. *当代化工* [J], 2021, 50(2): 278-280, 286. [DING J W, WU X F, ZHONG H, et al. Investigation and analysis of alkylphenols in daily washing products for online shopping[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2021, 50(2): 278-280, 286.]
- [17] 王超, 侯殿志, 沈群. 市售品牌方便面纸碗浸泡过程中内容



- 物的迁移情况分析[J]. 中国食品学报, 2019, 19(12): 258-268.
- [ WANG C, HOU D Z, SHEN Q. Analysis on the migration of contents during immersion of instant noodles paper bowl[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(12): 258-268. ]
- [ 18 ] 芦智远, 王冰, 田娜, 等. 离子交换固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定方便面皮复合包装袋中 2, 4-二氨基甲苯的迁移量[J]. 色谱, 2019, 37(10): 1053-1058. [ LU Z Y, WANG B, TIAN N, et al. Determination of 2, 4-diaminotoluene in mianpi composite packaging film bags by ion-exchange solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(10): 1053-1058. ]
- [ 19 ] 王丽婷. 纸杯及方便面盒中双酚 A 的检测和迁移规律及茶叶中联苯菊酯的检测研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.
- [ WANG L T. Study on determination and migration of bisphenol A in paper cups and bottled instant noodles boxes and determination of bifenthrin in tea[D]. Lanzhou: Northwestern Normal University, 2014. ]
- [ 20 ] ERARPAT S, BODUR S, CHOEMEY D S, et al. Switchable solvent liquid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole isotope dilution mass spectrometry for the determination of 4-nonylphenol in municipal wastewater[J]. Microchemical Journal, 2018, 144: 1-5.
- [ 21 ] 云鹏, 路杨, 刘印平, 等. 气相色谱-质谱法测定植物油中壬基酚含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1705-1710.
- [ YUN P, LU Y, LIU Y P, et al. Determination of 4-nonylphenol in vegetable oil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(5): 1705-1710. ]
- [ 22 ] WU Z Y, ZENG Z D, MARRIOTT P J. Comparative qualitative analysis of nonylphenol isomers by gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometric resolution[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(49): 7759-7766.
- [ 23 ] SHIH H K, SHU T Y, PONNUSAMY V K, et al. A novel fatty-acid-based in-tube dispersive liquid-liquid microextraction technique for the rapid determination of nonylphenol and 4-tert-octylphenol in aqueous samples using high-performance liquid chromatography ultraviolet detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 854: 70-77.
- [ 24 ] ZHOU Q X, GAO Y Y, XIE G H. Determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detector[J]. Talanta, 2011, 85(3): 1598-1602.
- [ 25 ] 毛丽莎, 周鑫, 黄世权, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品接触材料中 11 种双酚 A 类和 3 种烷基酚类化合物迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1072-1080.
- [ MAO L S, ZHOU X, HUANG S Q, et al. Determination of migration amount of 11 bisphenol A and 3 alkylphenol compounds in food contact materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(4): 1072-1080. ]
- [ 26 ] DONG H, ZENG X, BAI W. Solid phase extraction with high polarity Carb/PSA as composite fillers prior to UPLC-MS/MS to determine six bisphenols and alkylphenols in trace level hotpot seasoning[J]. Food Chemistry, 2018, 258(AUG.30): 206-213.
- [ 27 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [ The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 31604.1-2015 National food safety standards-General rules for migration test of food contact materials and products[S]. Beijing: China Standard Press, 2015. ]
- [ 28 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [ The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.156-2016 National food safety standards-General rules for the pretreatment method in migration test of food contact materials and products[S]. Beijing: China Standard Press, 2016. ]
- [ 29 ] 张小明, 张玉萍, 陶晓琳, 等. 纸吸管中铝元素迁移量的风险分析与评估[J]. 现代食品, 2021, 4(1): 195-199. [ ZHANG X M, ZHANG Y P, TAO X L, et al. Risk analysis and evaluation of the migration of aluminum in paper straws[J]. Modern Food Products, 2021, 4(1): 195-199. ]
- [ 30 ] 戴智勇, 莫红卫, 彭喜洋, 等. 壬基酚在食品和食品包装材料中暴露及迁移至食品的情况综述[J]. 农产品加工, 2017, 4(1): 81-87, 91. [ DAI Z Y, MO H W, PENG X Y, et al. A summary of nonylphenol exposure in food packaging materials and migrate to food[J]. Farm Products Processing, 2017, 4(1): 81-87, 91. ]
- [ 31 ] US Food and Drug Administration. Guidance for Industry: Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations. Washington DC [EB/OL]. (2007-12) [2012-03-28]. <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-preparation-premarket-submissions-food-contact-substances-chemistry>.
- [ 32 ] 陈锦瑶, 刘兆平, 霍娇, 等. 壬基酚每日可耐受摄入量建议值的探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(1): 104-108. [ CHEN J Y, LIU Z P, HUO J, et al. Discussion of tolerable daily intake for nonylphenol[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(1): 104-108. ]
- [ 33 ] CHANG W H, LIU S C, CHEN H L, et al. Dietary intake of 4-nonylphenol and bisphenol A in taiwanese population: Integrated risk assessment based on probabilistic and sensitive approach[J]. Environmental Pollution, 2019, 244: 143-152.
- [ 34 ] NIELSEN E, STERGAARD G, THORUP I, et al. Toxicological evaluation and limit values for nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, tricresyl, phosphates and benzoic acid[J]. Environment International, 2000, 512: 1791-1798.
- [ 35 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB15193.18-2015《食品安全国家标准 健康指导值》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [ The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 15193.18-2015 National food safety standards-Health guidance values[S]. Beijing: China Standard Press, 2015. ]