

高效液相色谱—串联质谱法测定食品塑料包装材料中双酚 A 和壬基酚

Determination of bisphenol A and nonylphenol in food packaging material by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

唐吉旺 袁列江 肖泳

TANG Ji-wang YUAN Lie-jiang XIAO Yong

王淑霞 潘照 邓航

WANG Shu-xia PAN Zhao DENG Hang

(湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410007)

(The Product and Commodity Quality Supervision and Inspection Institute of Hunan Province, Changsha, Hunan 410007, China)

摘要:目的:基于高效液相色谱—串联质谱技术,建立一种检测食品包装材料中双酚 A 和壬基酚的方法。方法:用不同的提取溶剂和提取方法提取标准样品中的双酚 A 和壬基酚,以目标物的提取量为指标确定最佳提取溶剂和提取方法,在此基础上考察固相萃取柱、上样溶剂、淋洗溶剂及洗脱溶剂对净化效果的影响。样品以二氯甲烷为溶剂超声提取后经硅胶固相萃取柱净化,用 Venusil MP C₁₈(2)色谱柱(100 mm×2.1 mm,2.6 μm)进行分离,以 0.1% 氨水和甲醇为流动相进行梯度洗脱,在 ESI 负离子扫描模式下采用多反应监测模式测定,内标法定量。结果:双酚 A 和壬基酚在 1.0~200.0 μg/L 范围内均具有良好的线性关系,相关系数 $R > 0.999$,在 1.0, 10.0, 200.0 μg/kg 3 个加标水平下的平均回收率为 89.2%~101.2%,相对标准偏差(RSD)为 3.1%~6.2%。方法的检测限和定量限分别为 0.5, 1.0 μg/kg。结论:该方法操作简单、准确、灵敏,可适用于食品包装材料中双酚 A 和壬基酚含量的测定。

关键词:高效液相色谱—串联质谱仪;固相萃取;双酚 A;壬基酚;食品包装材料;塑料

Abstract: Objective: A method based on high-performance liquid chromatography-mass spectrometry was developed for the simultaneous determination of bisphenol A and nonylphenol in

food packaging material. **Methods:** The extraction solvent and extraction method were investigated. Solid-phase extraction (SPE) conditions were optimized. The effects of solid phase extraction column, loading solvent, eluting solvent and elution solvent on the purification effect were systematically analyzed. The samples were ultrasonic extracted with dichloromethane and cleaned up on a solid-phase extraction (SPE) cartridge equipped with packing material of silicone. The separation was performed on a Venusil MP C₁₈(2)(100 mm×2.1 mm,2.6 μm) by gradient elution with 0.1% ammonia solution and methanol as mobile phase. The analytes were determined with multiple reaction monitoring (MRM) mode under electrospray negative ionization mode and quantified by an internal standard method. **Results:** The results indicated that good linearities was obtained for bisphenol A and nonylphenol both within the concentration range of 1.0~200.0 μg/L. The average recoveries of each analyte at three spiked levels of 1.0, 10.0, 200.0 μg/kg were in the range of 89.2%~101.2%, with relative standard deviations (RSD) of 3.1%~6.2%. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) were 0.5 μg/kg and 1.0 μg/kg, respectively. **Conclusion:** The method was proved to be a simple, accurate and sensitive method and was successfully applied to detect bisphenol A and nonylphenol in food packaging material. It can also provide reference for the determination of bisphenol A and nonylphenol in food.

Keywords: high-performance liquid chromatography-mass spectrometry; solid-phase extraction; bisphenol A; nonylphenol; food packaging material; plastic

基金项目:湖南省市场监督管理局科技计划项目(编号:2019KJJH10)

作者简介:唐吉旺(1980—),男,湖南省产商品质量检验研究院高级工程师,博士。E-mail: feifeinvzi@126.com

收稿日期:2022-05-31 **改回日期:**2022-09-05

双酚 A (Bisphenol A, BPA) 和壬基酚 (Nonylphenol, NP) 是一类典型的酚类环境雌激素, 具有雌激素效应和慢性毒效应^[1-2], 常见于食品包装材料、容器内壁涂料及阻燃剂、抗氧化剂、黏合剂等精细化工产品中^[3]。双酚 A 和壬基酚可以由食品接触材料迁移进入食品中, 成为一种内分泌干扰物质对人体癌细胞生长及生殖能力产生严重影响^[4], 因此被列入欧盟优先控制污染物质名录。GB 9685—2016 中规定: 食品接触塑料材料及制品、食品接触用涂料和涂层、食品接触材料及制品用黏合剂中双酚和壬基酚的特定迁移限量(SML)分别为 0.6 mg/kg 和不得检出(方法规定检出限为 0.01 mg/kg), 其中双酚 A 不得用于生产婴幼儿专用接触材料及制品。

常见的壬基酚和双酚 A 的检测方法有酶联免疫吸附测定(ELISA)^[5]、荧光检测法^[6]、胶体金免疫层析法(ICA)^[7]、液相色谱法(LC)^[8-10]、气相色谱—质谱法(GC/MS)^[11-12]及高效液相色谱—串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[13-15]等。高效液相色谱—串联质谱法因具有高通量、高灵敏度及高效率的特点被广泛应用于有机物的检测。研究拟通过优化样品前处理方法及固相萃取净化条件, 开发基于固相萃取的高效液相色谱—串联质谱法测定食品接触包装材料中的双酚 A 和壬基酚的检测方法, 以期对食品接触材料中双酚 A 和壬基酚的监测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

正己烷、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃及二氯甲烷: 色谱纯, 上海安谱科学仪器有限公司;

4-*n*-壬基酚标准品(纯度 99.7%)、双酚 A 标准品(纯度 99.7%)及双酚 A-D₄ 标准品: 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;

壬基酚-¹³C₆: A chemTek 公司;

高效液相色谱—串联质谱仪: QTRAP 5500 型, 美国 SCIEX 公司;

超声仪: YQ-1007A 型, 上海易净超声波仪器有限公司;

离心机: Allegra 64R 型, 美国贝克曼公司;

试管振荡器: STD VORTEX Mixer 型, 美国 Talboys 公司;

超纯水仪: Milli-Q 型, 美国 Millipore 公司;

硅胶固相萃取柱: Agela 型(1 g, 6 mL), 天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 标准溶液的配制

分别称取适量的双酚 A、4-*n*-壬基酚、双酚 A-D₄ 及壬基酚-¹³C₆ 标准品, 用甲醇溶解配制成质量浓度均为 1.0 mg/mL 的标准储备液, 于 -18 °C 冰箱密封保存。移取适量各标准储备液, 用甲醇配制成质量浓度均为 10.0 mg/L 的混合标准中间液和混合内标中间溶液。移取不同体积的混合标准中间液, 用甲醇配制成质量浓度分别为 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 μg/L 的系列混合标准

工作液, 内标的质量浓度均为 50 μg/L。

1.3 样品处理

1.3.1 样品提取 将样品剪碎成细小片状, 称取 0.2 g(精确至 0.001 g)样品于 10 mL 具盖玻璃试管中, 加入 10 mL 二氯甲烷, 涡旋振荡 1 min, 超声提取 60 min。提取液转移至另一 10 mL 具盖玻璃试管中, 在 35 °C 以下氮吹浓缩至约 1.0 mL, 用正己烷定容, 盖上塞子, 涡旋振荡混匀。

1.3.2 样品净化 将以上提取溶液全部转移至经 6 mL 甲醇和 6 mL 正己烷活化过的硅胶固相萃取柱中。待样品溶液流完后用 5 mL 正己烷淋洗, 弃去淋洗液并将柱子抽干。用 5 mL 正己烷+乙酸乙酯(V_{正己烷}:V_{乙酸乙酯}=7:3)溶液洗脱, 收集全部流出液, 准确加入 50 μL 混合内标使用液, 涡旋振荡混匀后在 35 °C 下氮吹浓缩至近干, 准确加入 1.0 mL 甲醇, 涡旋振荡 1 min, 以充分溶解残渣, 试液经 0.22 μm 有机滤膜过滤后供高效液相色谱—串联质谱测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件 Venusil MP C₁₈(2) 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm), 柱温 30 °C; 流动相 A 为 0.1% 氨水溶液, 流动相 B 为甲醇, 流速 0.3 mL/min; 进样量 10 μL; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 The elution gradient of mobile phase

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	60.0	40.0
1.00	60.0	40.0
3.50	10.0	90.0
4.50	0.0	100.0
4.51	60.0	40.0
6.00	60.0	40.0

1.4.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI); 离子源温度 500 °C; 负离子扫描; 喷雾电压 4 500 V; 气帘气压力 0.24 MPa; 喷雾气(Gas1)流速 55 μL/min; 辅助加热气(Gas2) 55 μL/min; 多反应监测(MRM)模式。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

酚类环境雌激素具有酚羟基化学电离的性质, 容易失去 H⁺, 因此, 采用负离子模式扫描, 以针泵连续流动进样, 进行一级质谱扫描, 得到各个化合物对应的母离子[M-H]⁻, 然后分别对其进行子离子全扫描, 找出两个响应强度较高的子离子并与其母离子组成两对离子对, 优化碰撞能量(CV)及去簇电压(DP), 得到的双酚 A、4-*n*-壬基酚及内标双酚 A-D₄ 和壬基酚-¹³C₆ 最优质谱参数见表 2。

表 2 双酚 A、4-*n*-壬基酚及其内标的多反应质谱参数[†]

Table 2 MRM parameters for bisphenol A, nonylphenol and internal standard

化合物名称	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞能量/V
BPA	227.2	133.2 *	90	30
		212.1		23
BPA-d ₄	231.1	216.0 *	100	23
		133.2 *		39
4- <i>n</i> -NP	219.2	147.1	110	31
		133.2 *		39
NP- ¹³ C ₆	225.1	139.0 *	120	39

† * 定量离子。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择 选用 Venusi® AS-T C₁₈、Hypersil GOLD、Phenomenex Knetex® F5、Venusil MP C₁₈ (2) 4 款柱子进行测试,试验结果表明双酚 A、4-*n*-壬基酚及其内标在 Venusil MP C₁₈ (2) 柱上具有较好的峰形、响应及分离度,因此选择 Venusil MP C₁₈ (2) 作为分析柱。

2.2.2 流动相的优化 对比了甲醇—水、乙腈—水、甲醇—0.1%氨水、乙腈—0.1%氨水、甲醇—5 mmol 乙酸铵含 0.1%乙酸、乙腈—5mmol 乙酸铵含 0.1%乙酸 6 种不同流动相体系下的目标物的色谱图强度、峰形及分离效果,试验结果表明,双酚 A、4-*n*-壬基酚及其内标在甲醇—水流动相体系中的响应值要高于其在相应的乙腈—水中的(约为 2~3 倍);当流动相为甲醇—0.1%氨水时,双酚 A、4-*n*-壬基酚及其内标的响应值比其在甲醇—水中的大 2~3 倍;而当流动相为甲醇—5 mmol 乙酸铵含 0.1%乙酸时,双酚 A、4-*n*-壬基酚及其内标的响应值相比其在甲醇—水中的有所下降。经分析,这是由于双酚 A、4-*n*-壬基酚及其内标中的羟基能够电离出氢离子而呈现出一定的弱酸性,流动相体系加入一定量的氨水(呈弱碱性)能够促进待测目标化合物电离,提高其离子化效率;加入一定量的乙酸铵含 0.1%乙酸反而抑制了待测目标化合物电离,导致其离子化效率降低。因此,最终确定甲醇—0.1%氨水为流动相。

2.3 提取方式及提取溶剂的选择

以二氯甲烷为提取溶剂,分别采取超声提取、振荡提取、快速溶剂萃取及索氏提取等不同提取方式对同时含有双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的阳性样品进行提取,结果见图 1。由图 1 可知,超声提取效果与快速溶剂萃取及索氏提取效果相当且均优于振荡提取。采用快速溶剂萃取时,由于受快速溶剂提取仪塑料管道的影响,空白对照本底中含有少量的壬基酚,易干扰样品的测定;索氏提取耗时长,有机溶剂消耗量大,不环保,且不利于批量处理,前处理效率较低;超声提取操作简单易于批量处理,且提取效果较好。因此,选择采用超声提取方式对样品进行提取。

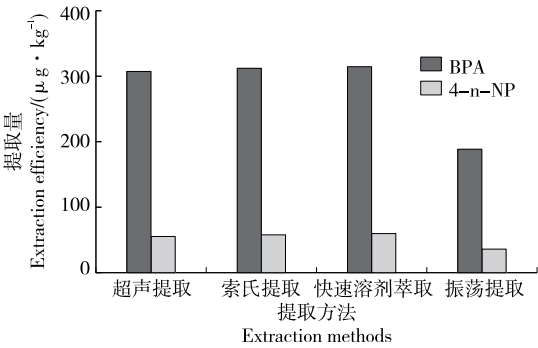


图 1 提取方式对双酚 A 和 4-*n*-壬基酚提取量的影响

Figure 1 Effects of different extraction ways on the contents of bisphenol A and 4-*n*-nonylphenol

分别用甲醇、无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷及正己烷 7 种溶剂对同时含有双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的阳性样品进行超声提取。用高效液相色谱—串联质谱测定不同提取溶剂中双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的含量,检测结果如图 2 所示。由图 2 可知,以二氯甲烷作为提取溶剂时,所测定样品中双酚 A 的含量最高,4-*n*-壬基酚的含量与以甲醇及乙酸乙酯为提取溶剂时的相当。因此,选择二氯甲烷作为提取溶剂。

2.4 净化条件的优化

2.4.1 固相萃取柱的选择 考虑到待测目标物双酚 A 和 4-*n*-壬基酚化合物中含有极性较大的官能团,因此选择具有极性固定相的萃取柱。考察了硅胶柱、氨基柱、氟里里硅土柱及中性氧化铝 4 种极性固相萃取柱的回收率。活化溶剂均为丙酮和正己烷,上样溶液均为 100 μg/L 双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的混合标准溶液[以正己烷+二氯甲烷(V_{正己烷}:V_{二氯甲烷}=9:1)为溶剂],淋洗溶剂均为正己烷,洗脱溶剂均为正己烷+丙酮(V_{正己烷}:V_{丙酮}=7:3),上柱体积均为 5 mL。试验结果(如图 3 所示)表明,双酚 A 和

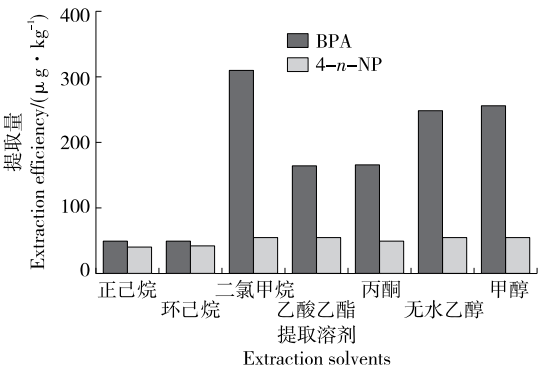


图 2 提取溶剂对双酚 A 和 4-*n*-壬基酚提取量的影响

Figure 2 Effects of different extraction solvents on the contents of bisphenol A and 4-*n*-nonylphenol

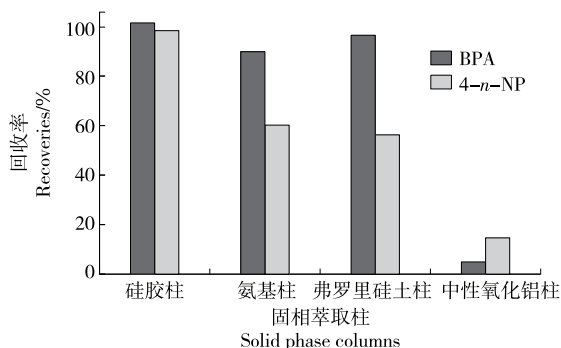


图 3 固相萃取柱对双酚 A 和 4-*n*-壬基酚回收率的影响
Figure 3 Effects of different solid phase columns on recoveries of bisphenol A and 4-*n*-nonylphenol

4-*n*-壬基酚在硅胶柱上的回收率高于其在氨基柱、氟罗里硅土柱和中性氧化铝上的,因此选择硅胶固相萃取柱进行净化处理。

2.4.2 活化溶剂的选择 硅胶多孔性的硅氧烷交链骨架表面含有很多硅醇基基团,这些基团能够通过氢键与水分子连接导致其吸附性能降低。因此,活化的第一个目的是为了除去硅胶柱的水分,充分释放硅胶表面的硅醇基,提高其吸附性能。试验对比了丙酮和甲醇两种极性较强溶剂的活化效果。由于丙酮溶解色素的能力较强,采用丙酮活化时,不利于样品中色素在硅胶柱上的保留;而采用甲醇活化时既能达到活化的目的又有利于样品中色素在硅胶柱上的保留。因此,选用甲醇作为第一活化溶剂。经 6 mL 甲醇活化后,再用 6 mL 正己烷进行活化,其目的是建立一个非极性的基质环境以增强吸附剂和目标化合物之间的极性作用力。

2.4.3 样品溶剂及淋洗溶剂的选择 由于硅胶填料具有一定的极性,非极性的样品溶剂中不含有与其形成氢键的官能团,可以避免与填料产生对目标化合物的竞争性吸附。因此,选用极性相对较小的正己烷作为样品溶剂。以极性较大的二氯甲烷作为样品提取溶剂,使用前需将其浓缩至近 1 mL,再用正己烷定容至 10 mL,相当于样品溶剂为正己烷+二氯甲烷($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}}=9:1$)溶液。试验过程中没有将样品提取溶剂二氯甲烷全部挥发干,主要是基于以下两方面考虑:① 全部挥发干会导致目标物的损失且增加浓缩时间;② 保留 1 mL 二氯甲烷更有利于后续样品加标处理,因为标准物质溶剂为甲醇,容易

与二氯甲烷混溶,但不能溶于纯正己烷。

为了确保目标物全部保留在固相萃取柱中,且尽可能除去其他干扰物,淋洗溶剂的极性不能太大,试验证明以正己烷作为淋洗溶剂能够确保目标物不被洗脱,同时还能除去一些干扰物质。因此,选择正己烷作为淋洗溶剂。

2.4.4 洗脱溶剂的选择 考察了四氢呋喃、二氯甲烷+四氢呋喃($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{四氢呋喃}}=8:2$)、正己烷+四氢呋喃($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{四氢呋喃}}=9:1$)、二氯甲烷、二氯甲烷+乙酸乙酯($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=9:1$)、正己烷+甲醇($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{甲醇}}=9:1$)、正己烷+丙酮($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=9:1$)、乙酸乙酯、正己烷+乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=7:3$)、正己烷+乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=6:4$)及正己烷+乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=5:5$)11 种溶剂的洗脱效果。洗脱效果主要是从两方面进行考察,① 洗脱目标物的回收率;② 洗脱后样品中的色素是否能够尽可能保留在硅胶固相萃取柱中而和目标物进行分离。试验结果表明,除正己烷+乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=7:3$)外,其余洗脱剂均能够将样品中的色素洗脱下来,达不到理想的洗脱效果。以正己烷+乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=7:3$)作为洗脱溶剂时,样品中的色素基本上能够保留在硅胶中,且双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的洗脱回收率均在 90%以上。

2.5 方法学验证

2.5.1 方法的线性范围、检出限及定量限 采用内标法进行定量,以待测目标物和其内标物的峰面积比值 y 和质量浓度比值 x 绘制标准曲线,考察双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的线性关系。由表 3 可知,双酚 A 和 4-*n*-壬基酚在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,相关性系数(R) >0.999 。在净化后的空白基质样品溶液中添加双酚 A 和 4-*n*-壬基酚标准溶液并对其进行测定,分别以定量离子的 3 倍信噪比($S/N=3$)和 10 倍信噪比($S/N=10$)确定该方法的检测限(LOD)为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 和定量限(LOQ)为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.5.2 方法的准确度和精密度 双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的加标水平均为 1.0,10.0,200.0 $\mu\text{g/kg}$,每个水平重复测定 6 次,对方法的准确度和精密度进行考察,结果见表 4。结果表明,双酚 A 和 4-*n*-壬基酚平均回收率在 89.2%~101.2%,相对标准偏差(RSD)为 3.1%~6.2%。

2.6 实际样品的测定

运用建立的方法对市售 30 个食品塑料包装材料中

表 3 双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的线性方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限

Table 3 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients(R), limits of detection(LODs) and limits of quantification(LOQs) of BPA and NP

化合物名称	线性方程	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R	LOD/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	LOQ/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
BPA	$y=0.024\ 2x+0.003\ 58$	1~200	0.999\ 7	0.5	1.0
NP	$y=0.030\ 9x+0.001\ 76$	1~200	0.999\ 5	0.5	1.0

表 4 食品包装材料中双酚 A 和 4-*n*-壬基酚的平均添加回收率及相对标准偏差

Table 4 Average recoveries and relative standard deviations(RSDs) of BPA and NP in food packaging material ($n=6$)

目标物	加标量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/%
BPA	1.0	89.2	6.2
	10.0	96.5	4.1
	200.0	100.2	3.6
NP	1.0	92.5	4.9
	10.0	99.2	3.8
	200.0	101.2	3.1

的双酚 A 和 4-*n*-壬基酚含量进行测定,样品包括蛋糕袋、牛奶袋、三明治饼干袋及麻辣熟食袋等常见的食品塑料包装材料。结果表明,5 个样品检出双酚 A,含量在 5.25~190.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$;10 个样品检出 4-*n*-壬基酚,含量在 6.81~987.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结论

研究建立了一种基于固相萃取的高效液相色谱—串联质谱法的食品包装材料中双酚 A 和壬基酚含量检测方法。对样品提取和净化方式进行了优化,解决了样品提取效率低、净化效果差的问题。该方法准确、高效,可应用于食品塑料包装材料中双酚 A 和壬基酚的检测。

参考文献

[1] WANG L, GUO M, FENG G L, et al. Effects of chronic exposure to nonylphenol at environmental concentration on thyroid function and thyroid hyperplasia disease in male rats [J]. *Toxicology*, 2021, 461: 152918.

[2] LIU C, NI C, LIU W, et al. Effects of long-term nonylphenol exposure on myocardial fibrosis and cardiac function in rats [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, 33(1): 1-6.

[3] 谢明勇, 刘晓珍, 陈洪杰. 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, CHENG Y J, et al. 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.

[4] YANG Q, XU W H, LUAN T G, et al. Comparative responses of cell growth and related extracellular polymeric substances in *Tetraselmis* sp. to nonylphenol, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 274: 116605.

[5] JIA X X, YAO Z Y, LIU S, et al. Suspension array for multiplex immunoassay of five common endocrine disrupter chemicals [J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(9): 1-9.

[6] ZENG L S, ZHANG X, WANG X, et al. Simultaneous fluorescence determination of bisphenol A and its halogenated analogs based on a molecularly imprinted paper-based analytical device and a

segment detection strategy [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2021, 16: 113106.

[7] ZHANG L, CHEN Y S, ZHU Q, et al. SERS based immunochromatographic assay for rapid and quantitative determination of bisphenol A [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2021, 113: 103225.

[8] 陈旭明, 李婷. 塑料食品接触材料中壬基酚含量的测定[J]. *包装与食品机械*, 2018, 36(2): 68-70, 47.

CHENG X M, LI T. Determination of nonylphenol in plastic food contact materials [J]. *Packaging and Food Machinery*, 2018, 36(2): 68-70, 47.

[9] MAHDAVIANPOUR M, CHAMKOURI N, CHAMKOURI H, et al. Determination of bisphenol a migration from food packaging by dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *MethodsX*, 2021, 8: 101415.

[10] 马强, 白桦, 王超, 等. 高效液相色谱法对纺织品和食品包装材料中的壬基酚、辛基酚和双酚 A 的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(10): 1 160-1 164.

MA Q, BAI H, WANG C, et al. Simultaneous determination of nonylphenols, octylphenols and bisphenol A in tetiles and food packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(10): 1 160-1 164.

[11] 刘苗, 朱惠扬, 甘平胜, 等. 气相色谱—三重四级杆串联质谱法检测广州市饮用水中 3 种酚类污染物含量[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(2): 163-165, 173.

LIU M, ZHU H Y, GAN P S, et al. Determination of the concentrations of 3 phenols in drinking water from Guangzhou city with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2017, 27(2): 163-165, 173.

[12] FERNÁNDEZ M F, MUSTIELES V, SUÁREZ B, et al. Determination of bisphenols, parabens, and benzophenones in placenta by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129707.

[13] 毛丽莎, 姜杰, 陈慧玲, 等. 固相萃取—液相色谱/串联质谱法测定尿中 10 种双酚类物质和壬基酚及辛基酚化合物[J]. *预防医学情报杂志*, 2020, 36(2): 212-218.

MAO L S, JIANG J, CHENG H L, et al. Determination of nonylphenol, octylphenol and 10 bisphenols in urine by solid phase extraction-liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2020, 36(2): 212-218.

[14] 黎绍学, 杨俊, 曾莹, 等. LC-MS/MS 测定食品接触材料中烷基酚类物质的溶出暴露水平[J]. *食品工业*, 2018, 39(2): 320-324.

LI S X, YANG J, ZENG Y, et al. Determination the migration of alkyl phenol in food contact materials by LC-MS/MS [J]. *Food Industry*, 2018, 39(2): 320-324.

[15] AO J J, ZHANG Q L, TANG W F, et al. A simple, rapid and sensitive method for the simultaneous determination of eighteen environmental phenols in human urine [J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130494.