

食品接触材料中壬基酚和辛基酚的测定与风险分析

赖红娟, 王海洋, 熊小婷, 邝雅怡, 邓金伟, 孙剑
(广州质量监督检测研究院, 广州 511447)

摘要: 目的 研究食品接触材料中壬基酚和辛基酚的含量和迁移量的情况, 并分析食品暴露风险。方法 采用液相色谱-质谱联用法建立食品接触材料中壬基酚和辛基酚含量和迁移量的检测方法, 并对相关检测数据进行统计分析。结果 在优化条件下, 壬基酚和辛基酚在 5~200 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 壬基酚和辛基酚含量和迁移量的检测方法定量下限分别为 0.1 mg/kg 和 10 μg/kg, 在添加水平为 10, 100, 200 μg/L 时, 样品中壬基酚和辛基酚含量的平均加标回收率为 85.6%~89.2%, 迁移量的回收率为 94.3%~100.6%, 相对标准偏差均小于 15%。对 30 批次保鲜膜和复合包装袋样品进行检测, 结果显示, 6 批次样品检出壬基酚或辛基酚, 占总体样品的 20%; 其中 1 批次样品检出壬基酚迁移量, 占阳性样品的 16.7%。**结论** 保鲜膜和复合包装袋可能含有壬基酚和辛基酚, 且容易迁移到食品模拟物中, 迁移量随着温度的升高和时间的延长而增加。保鲜膜和复合包装袋中的壬基酚和辛基酚存在一定风险, 应引起足够重视。

关键词: 食品接触材料; 壬基酚; 辛基酚; 含量; 迁移量; 测定; 风险分析

中图分类号: TS206.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)19-0110-05

Determination and Risk Analysis of Nonylphenol and Octylphenol in Food Contact Materials

LAI Hong-juan, WANG Hai-yang, XIONG Xiao-ting, KUANG Ya-yi, DENG Jin-wei, SUN Jian
(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: The work aims to study the content and migration of nonylphenol and octylphenol in food contact materials and analyze the risk of food exposure. The method used to determine the nonylphenol and octylphenol content and migration by liquid chromatography-mass spectrometry was established, and the related test data were analyzed statistically. Under optimized condition, the nonylphenol and octylphenol were in good linear relation within the range of 5~200 μg/L. The correlation coefficients were greater than 0.999. The lower limits of quantitative for the content and migration detected were 0.1 mg/kg and 10 μg/kg, respectively. The average recoveries of standard addition at three spiked levels of 10, 100 and 200 μg/L were 85.6%~89.2% and 94.3%~100.6% for content and migration determination, respectively. The relative standard deviation for both content and migration determination was less than 15%. 30 batches of plastic wrap and composite packaging bag samples were tested. The results were as follows: 6 batches of samples were detected containing nonylphenol or octylphenol, accounting for 20% of the total samples. In these 6 batches of samples, the result of nonylphenol migration in 1 batch of samples was positive, accounting for 16.7%. The nonylphenol and octylphenol may be contained in plastic wrap and composite packaging bags, and were easy to migrate to food stimulants. The migration increases as the temperature rise and time extension. There is a certain risk of nonylphenol and octylphenol in plastic wrap and composite packaging bags, which should be taken seriously.

KEY WORDS: food contact materials; nonylphenol; octylphenol; content; migration; determination; risk analysis

壬基酚和辛基酚是重要的环境激素(或称内分泌干扰物)^[1~2]。壬基酚会影响生物体正常的生殖和发

育, 有“精子杀手”之称, 辛基酚是雌激素活性最强的烷基酚类物质的降解物^[3]。研究表明, 这些物质与

男性睾丸癌、前列腺癌和女性乳腺癌、子宫癌发病率的上升有非常密切的联系^[4-5]。壬基酚和辛基酚具有持久性以及生物蓄积性^[6]，可随着产品排放或泄漏到环境中，或迁移到食品中，一旦进入人体内后很难分解，会对人体健康造成严重伤害。

在食品接触材料领域，壬基酚聚氧乙烯醚常被用作塑料添加剂，而辛基酚亚磷酸酯作为一种常用的抗氧化剂也被广泛应用于橡塑制品的生产中，它们容易分解为壬基酚和辛基酚，因而可能残留在塑料食品包装材料中^[7]。美国环保局指明，壬基酚在淡水中的含量不应高于6.6 μg/L，在咸水中不应高于1.7 μg/L^[8]。在欧洲，壬基酚和辛基酚已被欧盟列为优先危害物质^[9]。不论是欧盟成员国或是美国，均对纺织品、饮用水、污泥等物品中的壬基酚含量作出了相关规定或是最低限量推荐，而对食品或食品塑料包装内的壬基酚暴露量并没有提出最低限量，也没有对食品包装材料中壬基酚的具体迁移限量作出规定^[10]。在我国，目前暂无针对食品接触材料中的壬基酚和辛基酚进行检测的国家标准，因此，上述风险实属监管盲点，很有必要对它们进行检测和对消费者的健康风险进行评估。这里拟建立准确定量测定壬基酚和辛基酚的含量和迁移量的液相色谱-质谱联用法，可适用于食品接触材料中壬基酚和辛基酚含量与迁移量的检测。

1 试验

1.1 供试样品

选用保鲜膜、面包袋、佐料袋、熟食包装袋、高温蒸煮袋、塑料奶瓶、塑料饮料瓶、塑料牛奶瓶、塑料油瓶、刀、叉、勺、碟等13种样品。

1.2 试剂和仪器

主要试剂：甲醇（LC-MS级），正己烷（HPLC级），美国Spectrum公司；壬基酚4-NP（CAS No.25154-52-3，质量分数≥99.5%），辛基酚4-t-OP（CAS No.140-66-9，质量分数≥99.5%），Dr.Ehrenstorfer；乙酸，乙醇，橄榄油，均为AR级，广州试剂厂。主要仪器：Shimadzu LC-20ADXR高效液相色谱仪，日本岛津公司；Triple Quad 5500型三重四极杆串联质谱仪，AB SCIEX公司；氮吹仪，上海安谱科学仪器有限公司；高速冷冻离心机，美国Beckman公司；热封试验仪，上海万岛仪器科技有限公司。

1.3 标准溶液的配制

准确称取20 mg标准品，用甲醇定容至100 mL，配制为标准储备溶液，置于-20 ℃保存。吸取1 mL标准储备液，用甲醇定容至100 mL，作为标准中

间液。

1.4 样品处理

1.4.1 壬基酚和辛基酚含量的检测

将剪碎的样品称取1 g（精确到0.0001 g）于25 mL刻度管中，加入20 mL正己烷，超声萃取，用氮吹仪浓缩至干。用1 mL甲醇溶解残渣，在6000 r/min的转速下离心15 min，取上层清液，待测。

1.4.2 壬基酚和辛基酚迁移量的检测

1) 水、体积分数为4%的乙酸、体积分数为10%的乙醇的迁移量试验。准确裁取5 cm×5 cm的样品，或热封制成10 cm×10 cm的袋子，根据GB/T 5009.156—2003《食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则》^[11]，按2 mL/cm²的比例浸泡溶液，直接加50 mL模拟浸泡液到样品中，在40 ℃恒温箱中放置24 h，取浸泡液用高效液相色谱-串联质谱仪进行测定。同时制作空白溶液。

2) 橄榄油的迁移量试验。准确裁取5 cm×5 cm的样品，或热封制成20 cm×30 cm的袋子，加入50 g橄榄油，在40 ℃恒温箱中放置24 h。称取上述橄榄油浸泡液1 g（精确至0.0001 g），加3 mL甲醇于漩涡震荡器中震荡5 min，静置至分层，取上层水溶液，用0.25 μm滤膜过滤，待测。同时制作空白溶液。

1.5 色谱条件

色谱柱选择Kinetex C18(100 mm×4.6 mm, 2.6 μm)，柱温为30 ℃，进样量为2 μL，流速为0.8 mL/min。梯度洗脱条件：0~2 min，甲醇的体积分数为35%~80%；2~3 min，甲醇的体积分数为80%~100%；3~6 min，甲醇的体积分数为100%；6~8 min，甲醇的体积分数为100%~35%。

1.6 质谱条件

电离方式为电喷雾正离子电离；扫描方式为全扫描；测试模式为多反应监测；碰撞气压力设置为8等级；雾化气压力为379 kPa；辅助器压力为379 kPa；气帘气压力为310 kPa；喷雾电压为-4500 V；辅助气温度为600 ℃；每个离子对驻留时间为100 ms。壬基酚和辛基酚的检测离子对、碰撞能量、锥孔电压等质谱参数见表1。多反应检测色谱见图1。

表1 壬基酚和辛基酚质谱参数

Tab.1 Mass spectrometric parameters for nonylphenol and octylphenol

化合物	母离子 质荷比	子离子 质荷比	碰撞能量/V	锥孔电压/V
壬基酚	219	133*, 147.1	47.2, 44.3	40, 40
辛基酚	205	133*, 117.0	-33, 65	140, 140

注：“*”表示定量离子

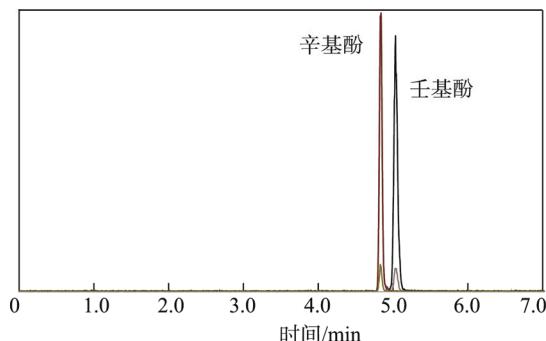


图1 壬基酚和辛基酚多反应检测色谱

Fig.1 MRM chromatogram of nonylphenol and octylphenol

2 结果

2.1 线性范围和定量限

在上述 UPLC-MS/MS 仪器条件下测定壬基酚和辛基酚混合标准系列溶液, 质量浓度均为 5, 10, 50, 100, 150, 200 $\mu\text{g/L}$, 以化合物的质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标作图, 可得壬基酚线性方程为 $y=72935x+15306.36$, 辛基酚线性方程为 $y=63547x+17546.28$, 壬基酚和辛基酚的相关系数在 0.9992 ~ 0.9994 之间, 表明壬基酚和辛基酚的质量浓度和相应的峰面积呈良好的线性关系。以加标样品中待测化合物色谱峰的信噪比为 10 来计算定量限 (LOQ), 最终确定样品 LOQ 均为 10 $\mu\text{g/kg}$, 表明该方法具有较高的灵敏度。

2.2 回收率与精密度

移取等量本底值的样品, 分别添加 3 个质量浓度水平 (10, 100, 200 $\mu\text{g/L}$) 的壬基酚和辛基酚的混合标准溶液, 每个添加水平分别重复测定 6 次, 按照 1.4 节方法制成待测样液后进行色谱分析, 见表 2。结

表 2 壬基酚和辛基酚的回收率与精密度
Tab.2 Recovery and precision degree of nonylphenol and octylphenol

目标物	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定平均 值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收 率/%	精 密 度/%
壬基酚 含量	ND	10	8.75	87.5	2.5
	ND	100	89.2	89.2	3.9
	ND	200	177.2	88.6	6.9
辛基酚 含量	ND	10	8.64	86.4	3.4
	ND	100	88.2	88.2	4.5
	ND	200	171.2	85.6	8.3
壬基酚 迁移量	ND	10	9.96	99.6	3.8
	ND	100	100.6	100.6	5.2
	ND	200	196.8	98.4	6.3
辛基酚 迁移量	ND	10	9.79	97.9	4.3
	ND	100	99.4	99.4	4.8
	ND	200	188.6	94.3	7.2

注: ND 表示未检出, 即空白溶液

果表明, 壬基酚和辛基酚含量的回收率为 85.6% ~ 89.2%, 精密度为 2.5% ~ 8.3%; 壬基酚和辛基酚迁移量的回收率为 94.3% ~ 100.6%, 精密度为 3.8% ~ 7.2%。

2.3 残留壬基酚和辛基酚含量的风险结果分析

对 30 批次样品进行风险物质检测, 6 批次样品被检出含有壬基酚和辛基酚。其中 5 批次样品的壬基酚含量在 0.1 ~ 0.5 mg/kg , 另 1 批样品的壬基酚含量高达 41.0 mg/kg , 超出了定量限 40 多倍; 1 批次样品检出辛基酚含量。具体食品包装材料中壬基酚和辛基酚含量的数据见表 3。

表 3 壬基酚和辛基酚含量阳性样品检测数据

Tab.3 Test data for positive samples containing nonylphenol and octylphenol $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

样品名称	壬基酚含量	辛基酚含量
面包袋	0.10	—
熟食包装袋 a	0.10	—
熟食包装袋 b	0.20	—
保鲜膜 a	0.10	—
保鲜膜 b	41.0	0.10
熟食包装袋 c	0.10	—

从表 3 的结果来看, 检出的 6 批次阳性样品均为食品包装袋和保鲜膜, 主要集中在 PE 材质和复合膜袋, 其中熟食包装袋检出 3 批次, 保鲜膜检出 2 批次, 面包袋检出 1 批次。PE 材质的阳性样品均为保鲜膜, 复合膜袋的材质分别为 BOPA/LDPE/LDPE, BO-PP/CPP, PET/LDPE, LDPE/BOPP/CPP。可见在保鲜膜和食品包装袋的产品中含有壬基酚和辛基酚的风险比较大。

2.4 壬基酚和辛基酚迁移量的风险结果分析

该试验中风险监测抽取的瓶、刀、叉、勺、碟等样品均未检出壬基酚和辛基酚, 故选取阳性样品保鲜膜 b 和熟食包装袋 b 进行壬基酚和辛基酚的迁移试验。在 40 $^{\circ}\text{C}$, 24 h 浸泡条件下可得, 只有在保鲜膜 b 中检出壬基酚迁移量, 检测值为 65.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为了模拟储存食物的更多条件, 选取保鲜膜 b 和熟食包装袋 b 进行食品模拟物迁移量试验, 根据 GB 31604.1—2015《食品安全国际标准食品接触材料及制品迁移试验通则》^[12]选取水、乙酸(体积分数为 4%)、乙醇(体积分数为 10%)、橄榄油这 4 种食品模拟物在 20, 40, 70 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行浸泡试验, 浸泡液在不同温度、时间下的壬基酚迁移量的数据检测结果统计见表 4^[13]。

保鲜膜和食品包装袋在水、乙酸、乙醇食品模拟浸泡液中壬基酚和辛基酚全部未检出, 而在橄榄油食品模拟浸泡液中, 在 20, 40, 70 $^{\circ}\text{C}$ 的浸泡条件下全部迁移出壬基酚, 并随着温度的升高和时间的延长而增加, 呈正相关关系。由此可见, 所抽取的 30 个样

表4 食品模拟物在不同温度、时间下壬基酚迁移量的数据检测结果
Tab.4 Monitoring results of nonylphenol and octylphenol in food stimulants under different temperatures and time

食品模拟物	温度/℃	浸泡时间/d					$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
		1	2	10	30	60	
水、乙酸、乙醇	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	40	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	70	ND	ND	ND	ND	ND	ND
橄榄油 (熟食包装袋 b)	20	17.3	25.8	38.6	54.1	70.2	
	40	35.7	53.4	78.6	92.7	110.5	
	70	57.6	95	117.2	141.5	192.8	
橄榄油(保鲜膜 b)	20	16.1	77.4	62.6	81.4	92.5	
	40	67.5	117.9	129.0	135.2	158.9	
	70	137.4	151.9	167.8	180.4	200.8	

注: ND 表示未检出

品在水、酸、醇的介质中储存食品较为安全, 而接触油脂性食品时存在风险。塑料瓶、刀、叉、勺、碟接触油脂性食品时均未检出壬基酚和辛基酚, 较为安全, 而保鲜膜和食品包装袋接触油脂性食品存在较大风险。

3 风险分析

3.1 残留原因

生产企业在生产过程中, 常常会加入塑料添加剂来改善包装材料的特性和品质, 其中壬基酚聚氧乙烯醚是一种常见的塑料添加剂^[14], 该物质是壬基酚和环氧乙烷缩合反应的产物, 具有很好的分散、渗透、乳化、抗酸碱、抗氧化还原等性能, 壬基酚聚氧乙烯醚在自然环境中容易分解产生壬基酚, 游离的壬基酚会残留在塑料包装材料中。三(壬基苯基)亚磷酸酯和辛基酚亚磷酸酯作为一种常用的抗氧化剂也被广泛应用于橡塑制品的生产中, 用以提高产品的耐热性和抗氧化性, 而烷基酚是合成该物质的原料之一, 在生产过程中很可能会将残留的游离辛基酚带入塑料制品中。

3.2 污染食物的途径

复合食品包装袋产品采用的是热塑封的方式, 塑料袋热封时会产生大量的烟气, 含有壬基酚和辛基酚的包装袋因受热瞬间挥发的烟气造成壬基酚和辛基酚污染^[13]。人们经常使用食品包装袋储存食品, 包装袋长时间接触含油脂的食物, 其中的壬基酚和辛基酚就容易迁移到食物中; 有些人经常使用保鲜膜密封食物, 在微波炉中加热, 这样就加速了壬基酚和辛基酚的迁移。

3.3 预防措施

食品包装材料中壬基酚和辛基酚的污染途径主

要有3个, 即原料带入、加工过程中的污染及塑料包材的迁移^[15]。相应的控制措施: 对于原材料的检测, 建议企业生产前送检原材料, 尽量选用优质的原材料, 减少有害物质的残留, 原材料检测合格以后才能投入生产; 优化和完善生产工艺流程, 把每一步生产环节的风险降至最低, 确保后期可生产出合格的产品; 建议消费者在日常生活中合理使用食品包装制品, 特别是保鲜膜和复合食品包装袋。同时建议有关监管部门应及时制定食品接触材料中壬基酚和辛基酚的限量标准与检测分析方法标准, 并结合风险监测、监督抽查等手段保证食品接触材料质量的安全。

4 结语

建立了快速准确定量壬基酚和辛基酚含量和迁移量的液相色谱-质谱联用法, 模拟了各种类型的接触材料接触食品的情况, 并进行了检测, 得出了大量试验数据, 并对食品安全风险进行了分析。试验结果表明, 保鲜膜和食品包装袋含有壬基酚和辛基酚的风险比较大, 接触油脂性食物容易迁移出壬基酚, 迁移量随着温度的升高和时间的延长而增加, 由此可见, 油脂性食品接触保鲜膜和食品包装袋存在较高风险。为了预防壬基酚和辛基酚的污染, 应对不同的污染途径分别加以控制, 更好地避免壬基酚和辛基酚迁移到食物中, 保证食品安全, 为消费者的身心健康保驾护航。

参考文献:

- [1] 王艳, 于滢, 褚芮, 等. 食品及食品包装材料中壬基酚和辛基酚的危害及检测技术的研究[J]. 广东化工, 2013, 40(3): 75—76.
WANG Yan, YU Ying, CHANG Rui, et al. Study on the Hazards and Detection Technology of Nonylphenol and

- [2] Octylphenol in Food and Food Packaging Materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(3): 75—76.
张钰, 奚晔, 詹铭. 超高效液相色谱法测定饮用水中壬基酚、辛基酚[J]. 实用预防医学, 2016, 23(3): 289—291.
ZHANG Yu, XI Ye, ZHAN Ming. Determination of Nonylphenol and Octylphenol in Drinking Water by Ultra High Performance Liquid Chromatography[J]. Practical Preventive Medicine, 2016, 23(3): 289—291.

[3] 董黎. 环境雌激素辛基酚的毒性研究进展[J]. 国外医学, 2004, 31(3): 140—143.
DONG Li. Research Progress on the Toxicity of Environmental Estrogen[J]. Foreign Medical Sciences, 2004, 31(3): 140—143.

[4] 张庆, 白桦, 马强, 等. 塑料食品包装材料中壬基酚的风险评估[J]. 食品工业科技, 2011(9): 340—342.
ZHANG Qing, BAI Hua, MA Qiang, et al. Risk Assessment of Nonylphenol in Plastic Food Contact Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011(9): 340—342.

[5] 武中平, 卢剑, 高巍, 等. 液相色谱-质谱法测定塑料食品包装物中 11 种环境雌激素[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 204—207.
WU Zhong-ping, LU Jian, GAO Wei, et al. Determination of 11 Environmental Estrogens in Food Packaging Materials by Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry[J]. Food Science, 2013, 34(8): 204—207.

[6] 张诺, 贾瑞宝, 孙韶华, 等. 壬基酚的检测及毒理学研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(4): 362—365.
ZHANG Nuo, JIA Rui-bao, SUN Shao-hua, et al. Research Progress on Detection Methods and Toxicology of Nonylphenol[J]. Journal of Environment and Health, 2013, 30(4): 362—365.

[7] 杨锚, 王森, 余永新, 等. 环境内分泌干扰物辛基酚、壬基酚及短链壬基酚聚氧乙烯醚残留同步检测方法[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1460—1464.
YANG Mao, WANG Miao, SHE Yong-xin, et al. Simultaneous Determination of Octylphenol, Nonylphenol and Short Chain Nonylphenol Ethoxylate in Agro-Products and Food Packages by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(7): 1460—1464.

[8] DAVID A, FENET H, GOMEZ E. Alkylphenols in Marine Environments: Distribution Monitoring Strategies and Detection Considerations[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(7): 936—942.
马强, 白桦, 王超, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定纺织品和食品包装材料中壬基酚、辛基酚和双酚 A[J]. 分析化学, 2010, 38(2): 197—201.
MA Qiang, BAI Hua, WANG Chao, et al. Simultaneous Determination of Nonylphenol, Octylphenol and Bisphenol A in Textiles and Food Packaging Materials by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(2): 197—201.

[9] 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(1): 81—87.
DAI Zhi-yong, MO Hong-wei, PENG Xi-yang, et al. A Summary of Nonylphenol Exposure in Food Packaging Materials and Migrate to Food[J]. Farm Products Processing, 2017(1): 81—87.

[10] GB/T 5009.156—2003, 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GB/T 5009.156—2003, General Principle for the Determination of Migration of Packaging Materials and Their Products[S].

[11] 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].
GB 31604.1—2015, National food Safety Standard-General Principle for the Migration Test of Food Contact Materials and Their Products[S].

[12] 李翔宇, 舒敏, 陆姝欢, 等. LC-MS-MS 法测定包装材料中壬基酚含量及其迁移量[J]. 中国食品添加剂, 2016(8): 172—176.
LI Xiang-yu, SHU Min, LU Shu-huan, et al. Determination Nonylphenol Residues and Migration in Packages by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. China Food Additives, 2016(8): 172—176.

[13] 谢明勇, 刘晓珍, 陈泱杰. 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 Ming-yong, LIU Xiao-zhen, CHEN Yang-jie. 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.

[14] 刘秀清. 婴幼儿配方粉乳中壬基酚污染检测与风险控制[J]. 食品科学, 2016(21): 260—263.
LIU Xiu-qing. Nonylphenol Pollution Detection and Control in Infant Formula Milk Powder[J]. Food Science, 2016(21): 260—263.