

实验技术与方法

超高效液相色谱-质谱法测定被膜剂中烷基苯酚聚氧乙烯醚类

范小龙^{1,2,3}, 褚毅宏⁴, 吴婉琴^{1,2,3}, 江丰^{1,2,3}, 朱松松^{1,2,3}, 朱正伟^{1,2,3}, 朱晓玲^{1,2,3}, 张亚珍^{1,2,3}, 王福燕⁵

(1. 湖北省食品安全监督检验研究院, 湖北武汉 430075; 2. 湖北省食品安全检测工程技术研究中心, 湖北武汉 430075; 3. 国家市场监管重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 湖北武汉 430075; 4. 赛默威(湖北)智能科技有限公司, 湖北武汉 430075; 5. 江汉大学医学部, 湖北武汉 430075)

摘要:目的 建立超高效液相色谱-质谱法(UPLC-MS)测定被膜剂中辛基苯酚聚氧乙烯醚(OPEO)和壬基苯酚聚氧乙烯醚(NPEO)的含量。方法 被膜剂样品经水提取, 固相萃取柱净化后, 采用 Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) 色谱柱分离, 乙腈和 0.1% 甲酸水为流动相, 梯度洗脱, 电喷雾正离子模式, 选择离子监测模式定量。结果 OPEO 和 NPEO 在 0~400 μg/L 浓度范围内线性良好($r^2>0.996$), 在 0.12、0.24、1.2 mg/kg 添加水平下的平均回收率为 88.5%~96.9%, 相对标准偏差为 2.9%~7.0%, 两种化合物定量限均为 0.12 mg/kg。结论 该方法操作简便、快速、准确, 其灵敏度、准确度和精密度均适用于被膜剂中烷基苯酚聚氧乙烯醚类的定性分析和定量检测。

关键词:超高效液相色谱-质谱法; 被膜剂; 烷基苯酚聚氧乙烯醚类

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2024)06-0688-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2024.06.008

Determination of alkylphenol ethoxylates in coating agent by ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry

FAN Xiaolong^{1,2,3}, CHU Yihong⁴, WU Wanqin^{1,2,3}, JIANG Feng^{1,2,3}, ZHU Songsong^{1,2,3},
ZHU Zhengwei^{1,2,3}, ZHU Xiaoling^{1,2,3}, ZHANG Yazhen^{1,2,3}, WANG Fuyan⁵

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Wuhan 430075, China;
2. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test,
Hubei Wuhan 430075, China; 3. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in
Animal-derived Food for State Market Regulation, Hubei Wuhan 430075, China;
4. Thermowell (Hubei) Intelligent Technology Co., Ltd, Hubei Wuhan 430075, China;
5. School of Medicine, Jiangnan University, Hubei Wuhan 430075, China)

Abstract: Objective A method of ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS) was established for the determination of octylphenol ethoxylates (OPEO) and nonylphenol ethoxylates (NPEO) in coating agent. **Methods** Samples were extracted with water, and purified by solid phase extraction column. And Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) chromatographic column was used for separation. Acetonitrile and 0.1% formic acid water were mobile phase, gradient elution and quantification was performed in SIM mode with positive ion mode of electrospray ionization. **Results** Octylphenol ethoxylates (OPEO) and nonylphenol ethoxylates (NPEO) were in the range of 0-400 μg/L, and the linear relationships was good ($r^2>0.996$). The recoveries at three spiked levels (0.12, 0.24 mg/kg, 1.2 mg/kg) were 88.5%-96.9% with the relative standard deviation of 2.9%-7.0%, and the limits of quantitative was 0.12 mg/kg. **Conclusion** The method was simple, rapid and accurate. Its sensitivity, accuracy and precision were suitable for the quantitative analysis and determination of alkylphenol ethoxylates in coating agent.

Key words: Ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry; coating agent; alkylphenol ethoxylates

收稿日期: 2023-06-08

作者简介: 范小龙 男 工程师 研究方向为中药学

E-mail: 553503578@qq.com

烷基苯酚聚氧乙烯醚(Alkylphenol ethoxylates, APEOs)是非离子型表面活性剂,以壬基苯酚聚氧乙烯醚(Nonylphenol ethoxylate, NPEO)为主,剩下的主

要是辛基苯酚聚氧乙烯醚 (Octylphenol ethoxylate, OPEO)^[1-3]。在农药领域, APEOs 主要作为农药乳油、可溶性液剂、悬浮剂等剂型的乳化剂和润湿剂^[4]; 在被膜剂领域, 其作为乳化剂使被膜剂形成均匀的分散体易于在水果表皮涂抹均匀^[5]。而农药和被膜剂主要使用对象均为水果, 果蔬在采摘前喷洒农药防虫或者在采摘后涂抹被膜剂保鲜, 均可在果蔬表面形成一层具有适度的氧和二氧化碳的通透性薄膜, 形成适度限制供氧的小环境, 延缓果蔬的衰老进程, 减少水分蒸发, 形成的薄膜还可阻止微生物侵入。理想化的被膜剂易于涂敷, 便于交联, 同时成形的膜平滑, 拥有较好的保质保鲜作用, 主要是无毒、无味, 与食品物质接触时不会产生有害的化合物。而上述两种被膜剂应用领域加大了水果中烷基苯酚聚氧乙烯醚的残留风险。APEOs 具有很强的生态毒理学效应和生物累积性, 它通过食物链在动物和人体中积累, 危及物种的生存, 被称为环境激素^[6-7]。此外, 它还具有潜在致癌性、肝脏毒性和神经毒性等毒效应^[8]。

韩国、日本、美国、欧盟允许的食品添加剂品种列表以及我国的 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中, 烷基苯酚聚氧乙烯醚均未作为食品添加剂被应用。2015 年, 我国将 NPEO 列入了禁用物质名单。2019 年 5 月, 市场监管总局办公厅在《关于加强水果被膜剂监管严厉打击违法违规行为的通告(市监食生[2019]25 号)》中明确水果被膜剂产品中禁止使用生产农药用乳化剂。

目前国内检测标准均不适用于被膜剂中烷基苯酚聚氧乙烯醚的检测。检测手段有气相色谱-质谱法^[9-12]、高效液相-荧光光谱法^[13-17]、高效液相-质谱法等^[18-23], GC-MS 测定 APEOs 化合物时, 短链的 APEOs 需要经过衍生才能检测, 前处理复杂; 高效液相色谱仪检测灵敏度较低, 无法检测痕量化合物。高效液相色谱串联质谱仪电喷雾电离方式对于极性和离子化合物有很高的灵敏度, 而且 HPLC-MS 具备了液相色谱和质谱选择性好的优点, 可有效分离高分子量的 APEOs, 对于被膜剂中烷基苯酚聚氧乙烯醚残留量的测定是一个不错的检测手段。面对被膜剂中烷基苯酚聚氧乙烯醚的滥用情况, 作为食品安全监管部门的技术支撑机构很有必要建立快速、高效、准确的被膜剂中烷基苯酚聚氧乙烯醚残留量的检测方法, 协助打击此类违法行为, 守卫广大群众“舌尖上的安全”, 让老百姓安心。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

标准品: OPEO 标准品 (OP_nEO, CAS 号: 9002-93-1, 平均聚合度 $n=9\sim 10$, 纯度 $\geq 95\%$, 北京曼哈格生物科技有限公司); NPEO 标准品 (NP_nEO, CAS 号: 9016-45-9, 平均聚合度 $n=9\sim 10$, 纯度 $\geq 95\%$, 北京曼哈格生物科技有限公司)。甲醇、乙腈(色谱级, 德国 Merck 公司); 甲酸(质谱级, 德国 Merck 公司); 乙酸铵、甲酸铵(色谱级, 国药集团化学试剂有限公司)。亲水亲脂平衡型固相萃取柱 (HLB, 美国 Waters 公司); 7 批次被膜剂样品: 2 批来源于宜昌市某工贸有限责任公司、2 批来源于宜昌某生物科技、2 批来源于珠海某生物技术有限公司、1 批来源于广西南宁某生物研究所。

1.2 主要仪器与设备

Triple Quad 5500 型三重四级杆串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); Ultimate 3000 型超高效液相色谱仪(美国 Thermo 公司); XS204 型电子分析天平 [0.1 mg, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司]; ME2002E 型电子分析天平 [0.01 g, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司]; Allegra X-15R 型高速离心机(美国贝克曼库尔特有限公司)。

1.3 试验条件

1.3.1 样品处理

称取 1 g 被膜剂试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 纯水, 涡旋混匀 1 min, 超声提取 10 min, 备用。

固相萃取柱活化后, 取备用液过柱, 6 mL 水和 6 mL 甲醇:水=4:6(体积比)溶液淋洗, 弃去淋洗液, 准确加入 6 mL 甲醇:水=9:1(体积比)溶液洗脱, 收集洗脱液 6 mL, 涡旋 30 s, 微孔滤膜(有机系, 0.22 μm)过滤, 供液相色谱-串联质谱测定。

1.3.2 标准溶液的配制

混合标准工作溶液: 分别准确吸取混合标准中间工作液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 适量, 用空白基质(广西南宁某生物研究所提供)经固相萃取柱净化后的提取液稀释, 摇匀, 作为系列混合基质标准工作溶液, 各化合物浓度依次为 0、20、50、100、150、200、400 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3.3 仪器条件

色谱条件: 色谱柱: Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm \times 100 mm, 2.2 μm); 流动相: A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为乙腈, 梯度洗脱程序见表 1; 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 5 μL 。

质谱条件: ESI 源; 正离子模式扫描; 雾电压 4 500 V; 气帘气压力 35 psi; 雾化气压力 50 psi; 辅助气压力 50 psi; 离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$; 检测方式: 选择离

表1 梯度洗脱程序表

Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	70	30
1.0	70	30
2.5	45	55
4.0	45	55
6.0	5	95
8.0	5	95
8.1	70	30
10.0	70	30

子监测(SIM)模式, OP_nEO 监测离子为 $[M+NH_4]^+$, $m/z=224+44n$ ($n=4\sim 14$), NP_nEO 监测离子为 $[M+NH_4]^+$, $m/z=238+44n$ ($n=4\sim 14$), 定量分析: 通过加和所有 $m/z=224+44n$ ($n=4\sim 14$) 离子峰面积总和对 OP_nEO 进行定量分析; 通过加和所有 $m/z=238+44n$ ($n=4\sim 14$) 离子峰面积总和对 NP_nEO 进行定量分析。不同聚合度的烷基苯酚聚氧乙烯醚 $[M+NH_4]^+$ SIM 采集特征离子 (m/z) 见表 2。

表2 不同聚合度的烷基苯酚聚氧乙烯醚 $[M+NH_4]^+$ SIM 采集特征离子Table 2 Characteristic ions collected by APEOs $[M+NH_4]^+$ SIM with different polymerization degrees

OPEOs	$[M+NH_4]^+$ 离子/(m/z)	NPEOs	$[M+NH_4]^+$ 离子/(m/z)
OPEO ₄	400	NPEO ₄	414
OPEO ₅	444	NPEO ₅	458
OPEO ₆	488	NPEO ₆	502
OPEO ₇	532	NPEO ₇	546
OPEO ₈	576	NPEO ₈	590
OPEO ₉	620	NPEO ₉	634
OPEO ₁₀	664	NPEO ₁₀	678
OPEO ₁₁	708	NPEO ₁₁	722
OPEO ₁₂	752	NPEO ₁₂	766
OPEO ₁₃	796	NPEO ₁₃	810
OPEO ₁₄	840	NPEO ₁₄	854

1.3.4 烷基苯酚聚氧乙烯醚检测化合物的确定

烷基苯酚聚氧乙烯醚为一系类聚合度不同的 APEOs 同系混合物, 这些同系物的分布服从高斯分布。常用 APEOs 的聚合度 n 值一般介于 1~20 之间, 目前市售的 APEOs 中的 n 也均为平均数, 所以本质上它是由一系列不同 n 值的同系物组成的混

合物。参考国内外涉及 APEOs 的检测标准以及市场应用情况, 选择平均聚合度为 9~10 的 NPEO 和 OPEO 作为标准品进行分析, 考虑仪器的适用范围以及目标化合物定性定量的准确性, 选择聚合度为 4~14 的 NPEO 和 OPEO 同系物进行定性定量分析。

1.3.5 烷基苯酚聚氧乙烯醚检测化合物的定性定量分析

APEOs 均为一系列同系物, SIM (选择离子监测) 模式相对于 Scan (全扫描模式) 既可以定性又可以定量, 所以选择采用液相色谱-质谱联用的 SIM 扫描模式进行采集分析^[24-25], 使用不同聚合度的烷基苯酚聚氧乙烯醚在同一个色谱峰上的峰面积的叠加来进行定量。OPEO, 结构式: $C_8H_{17}-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$, 是由辛基酚 (OP, $C_8H_{17}-C_6H_4-OH$) 与若干个乙氧基 (OC_2H_4) 组成, 对应的相对分子质量相差 44u 即 $m/z=400, 444, 488, 532, 576, 620, 664, 708, 752, 796, 840$, 见图 1; 壬基苯酚聚 NPEO, 结构式: $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$, 是由壬基酚 (NP, $C_9H_{19}-C_6H_4-OH$) 与若干个乙氧基 (OC_2H_4) 组成, 对应的相对分子质量相差 44u 即 $m/z=414, 458, 502, 546, 590, 634, 678, 722, 766, 810, 854$, 见图 2; 通过加和所有 $m/z=224+44n$ ($n=4\sim 14$) 离子峰面积总和对 OP_nEO 进行定量分析; 通过加和所有 $m/z=238+44n$ ($n=4\sim 14$) 离子峰面积总和对 NP_nEO 进行定量分析。

1.3.6 数据处理

相关质谱数据由 Analyst 采集, 数据经 MultiQuant 处理后, 采用 Microsoft Office Excel 进行分析。

2 结果

2.1 色谱柱的选择

NPEOs 和 OPEOs 分子结构相似、分子量接近, 在色谱分离时需要选择合适的色谱柱使它们的分离度符合定量要求。Thermo Acclaim RSLC 120 C_{18} (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) 和 Waters Hss T3 C_{18}

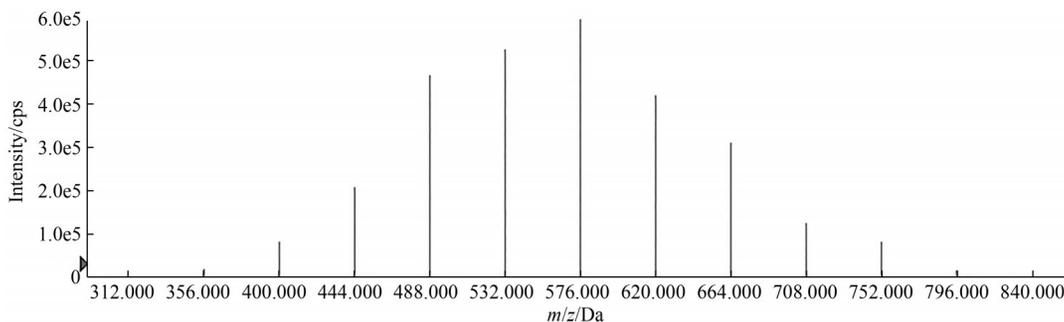


图1 辛基苯酚聚氧乙烯醚标准品质谱图

Figure 1 Mass spectrum of OPEO

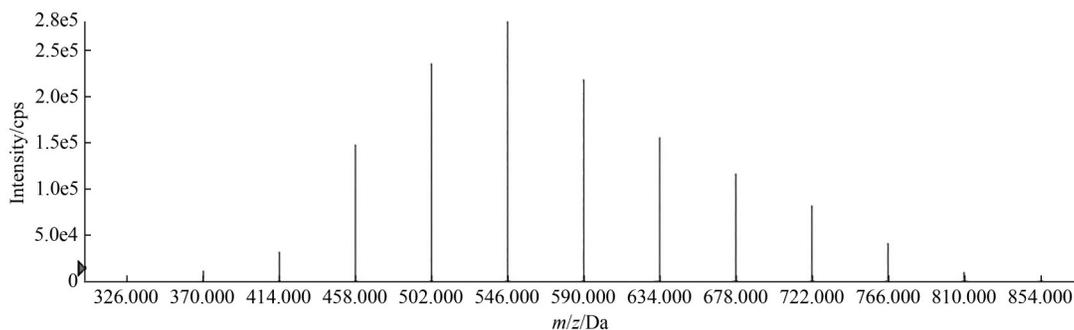
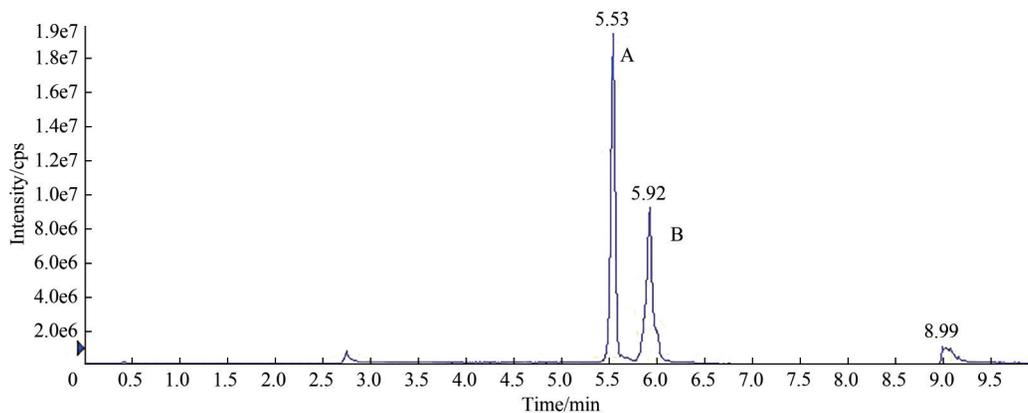


图2 壬基苯酚聚氧乙烯醚标准品质谱图

Figure 2 Mass spectrum of NPEO

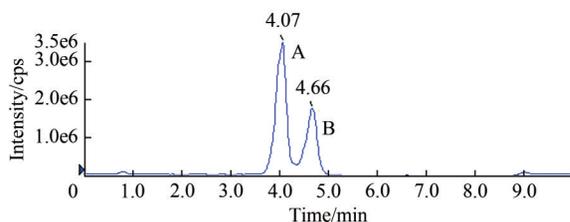
(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)两种规格的色谱柱对性质相近的化合物具有很好的分离作用。因此考察了这两根色谱柱对这两个化合物的分离效果,实验表明,在同一流动相体系下,调节梯度,NPEOs和

OPEOs在Waters Hss T3 C₁₈上的分离度都无法满足定量的需求;而在Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈上则能达到较好的分离度,因此最终确定为Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈色谱柱,见图3、图4。



注:A:化合物OPEOs;B:化合物NPEOs

图3 烷基苯酚聚氧乙烯醚液相色谱质谱总离子流图(Thermo色谱柱)

Figure 3 Chromatogram of total ion of APEOs (Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈)

注:A:化合物OPEOs;B:化合物NPEOs

图4 烷基苯酚聚氧乙烯醚液相色谱质谱总离子流图(Waters色谱柱)

Figure 4 Chromatogram of total ion of APEOs (Waters Hss T3 C₁₈)

2.2 流动相的选择

研究表明^[26-30],OPEO_s和NPEO_s在ESI⁺模式下形成的分子离子主要有[M+Na]⁺、[M+NH₄]⁺、[M+H]⁺,为了能同时测定OPEO_s和NPEO_s这两类化合物,本实验分别比较流动相为5 mmol/L乙酸铵、5 mmol/L甲酸铵、0.1%甲酸采集的标准品图,OPEO_s和NPEO_s主要的分子离子峰信号、峰形、分离度均相差不大,同时考虑到质谱中加入一定量的盐溶液容易堵塞色谱柱和质谱喷针,最后确定流动相中加

入0.1%甲酸作为流动相溶液。

2.3 样品提取净化

以不含烷基苯酚聚氧乙烯醚类的被膜剂中OPEOs和NPEOs的回收率为考察指标,考察了固相萃取法和分散固相萃取法(d-SPE)两种提取净化方式。固相萃取法:从化学结构上看,APEOs由亲水性烷基和亲脂性环氧乙烷链组成,而Waters Oasis HLB柱是一种亲水-亲脂平衡柱,其吸附剂是一种由亲水的N-乙烯基吡咯烷酮和亲脂的二乙烯苯组成的大孔共聚物,同时参考纺织品中APEOs的测定方法GB/T 23322—2018《纺织品表面活性剂的测定 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚》,选择Waters Oasis HLB柱作为基质净化和目标化合物富集。本实验空白基质中加入NPEOs和OPEOs,经过HLB净化后,以NPEOs和OPEOs回收率为指标测定,回收率为81.00%~85.00%。分散固相萃取法(d-SPE):是美国农业部提出的一种样品前处理方法,该方法一般选用乙腈做提取溶剂,净化吸附剂分散

于待净化提取液中,吸附其他组分。同时本试验用d-SPE方法净化被膜剂空白基质,提取NPEOs和OPEOs,回收率为62.30%~74.50%。吸附剂与净化剂参照了GB 23200.121—2021《食品安全国家标准植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法》中蔬菜的前处理方法。两种提取净化方法结果:固相萃取法中NPEOs和OPEOs的回收率为81.00%~85.00%,分散固相萃取法中NPEOs和OPEOs的回收率为62.30%~74.50%。NPEOs和OPEOs经过这两种方法的处理,回收率差别较大,d-SPE回收率较低可能与基质干扰有关,被膜剂基质复杂,成分较多,吸附剂和净化剂不能净化完全,导致回收率偏低;而固相萃取法在淋洗过程中可以去掉大部分杂质,保留目标化合物在萃取柱上,最后经过高比例有机相洗脱可以保证目标化合物干扰较小,回收率也就较高,最后确定固相萃取法为被膜剂基质中APEOs测定的前处理方法。

2.4 固相萃取柱淋洗液的优化

APEOs由亲水性烷基和亲脂性环氧乙烷链组成,极性较弱,在HLB固相萃取柱上吸附能力较强,而一般极性较强的亲水性化合物通过一定比例的水-甲醇混合溶液淋洗从固相萃取柱中被去除掉。本实验通过试剂空白加标,测定固相萃取柱淋洗液及洗脱液中NPEOs和OPEOs含量,以NPEOs和OPEOs的回收率为对象,直至淋洗液中测定出NPEOs和OPEOs为最适宜的淋洗液。考察了水、水:甲醇=9:1、水:甲醇=8:2、水:甲醇=7:3、水:甲醇=6:4、水:甲醇=5:5,这几种不同体积比例的淋洗液,淋洗液和洗脱液体积均为6 mL,淋洗液和洗脱液定容至6 mL后过膜上机测定,NPEOs和OPEOs回收率变化见表3。结果表明:淋洗液为水:甲醇=5:5时,淋洗液中测定出NPEOs和OPEOs,而水:甲醇=6:4及之前均未测定出该两种化合物,表明水:甲醇=6:4适合作为淋洗液净化被膜剂中的NPEOs和OPEOs。通过样品空白基质加标,水:甲醇=6:4淋洗,测定洗脱液中的NPEOs和OPEOs,结果表明NPEOs和OPEOs色谱峰杂质干扰较小且回收率在82.00%~85.00%。最后确定水:甲醇=6:4为最佳淋洗液。

2.5 方法学的考察

2.5.1 线性方程与定量限

以10倍信噪比作为定量限。由定量离子峰面积 y 为纵坐标,以质量浓度 $x(\mu\text{g/L})$ 为横坐标绘制标准曲线,结果:NPEOs线性方程(过原点) $y=1.121e^5x$,线性范围0~400 ng/mL;OPEOs线性方程(过原点) $y=1.416e^5x$,线性范围0~400 ng/mL。两种化合物在

表3 不同比例的淋洗液对两种化合物的影响

Table 3 Effect of different proportions of eluent on two compounds

淋洗液比例 (水:甲醇)	淋洗液回收率/%		洗脱液回收率/%	
	NPEOs	OPEOs	NPEOs	OPEOs
1:0	0	0	100	100
9:1	0	0	100	100
8:2	0	0	100	100
7:3	0	0	100	100
6:4	0	0	100	100
5:5	7.34	8.28	90.11	92.34

各自浓度范围内线性良好($r^2>0.996$),且2种化合物定量限均为0.12 mg/kg,表明该方法适用于被膜剂中这两种化合物残留量的测定。

2.5.2 回收率与精密度

于不含烷基苯酚聚氧乙烯醚类的被膜剂中分别添加1倍定量限(0.12 mg/kg)、2倍定量限(0.24 mg/kg)、10倍定量限(1.20 mg/kg)3个水平的混合标准溶液,按照前处理方法处理测定。结果表明,2种化合物平均回收率为88.5%~96.9%,相对标准偏差为2.9%~7.0%。见表4。

表4 2种化合物在空白基质中的平均回收率及精密度($n=6$)

Table 4 Average recoveries and RSDs of two compounds in blank matrix ($n=6$)

编号	化合物	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
1	OPEOs	0.12	89.3	5.5
		0.24	96.9	5.2
		1.20	96.5	2.9
2	NPEOs	0.12	88.5	7.0
		0.24	90.4	4.5
		1.20	93.6	5.2

2.6 实际样品的测定与分析

利用已建立的方法,对收集的6批次被膜剂样品进行测试,3批次被膜剂检出OPEOs,含量分别为30.0、40.0和50.0 mg/kg,4批次被膜剂检出NPEOs,含量分别为55.0、170、190和200 mg/kg。对于阳性样品,为了确证方法的准确性,委托第三方检测机构采用本研究方法进行测定,结果表明,第三方检测机构测定的值与本实验室测定的值偏差小于15%,进一步表明了本研究方法准确性、重现性好。

3 结论

在被膜剂领域,被膜剂主要使用对象为水果,本研究建立了一种高效液相色谱-质谱法测定被膜剂中NPEO、OPEO含量的分析方法。填补了被膜剂中无NPEO及OPEO相应检测方法的空白。与现行国家标准及行业标准相比,方法操作简便、快速、准确,其灵敏度、准确度和精密度均符合多残留检测技术的要求,为各食品检测机构提供了简单快

速的筛选方法来满足被膜剂日常监控,为保证人民饮食安全提供技术支持。

参考文献

- [1] 虞冰,林琴,张春荣,等.烷基酚聚氧乙烯醚及相关代谢物检测方法研究进展[J].浙江农业科学,2021,62(6):1181-1187,1225.
YU B, LIN Q, ZHANG C R, et al. Research progress in detection methods of alkyl phenol polyoxyethylene ether and related metabolites[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2021, 62(6): 1181-1187, 1225.
- [2] 陈荣圻.烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)生态环保问题评估[J].印染助剂,2006,23(4):1-6.
CHEN R Q. Evaluation of the ecological problems of alkylphenol ethoxylates (APEO)[J]. Textile Auxiliaries, 2006, 23(4): 1-6.
- [3] 陈荣圻.烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)的禁用和代用[J].印染,2006,32(12):45-49.
CHEN R Q. Prohibition and substitution of APEO [J]. China Dyeing & Finishing, 2006, 32(12): 45-49.
- [4] 卜元卿,王笏畅,智勇,等.农药制剂中助剂使用状况调研及风险分析[J].农药,2014,53(12):932-936.
BU Y Q, WANG Z C, ZHI Y, et al. Investigation and risk analysis of pesticide inert ingredients in pesticide products[J]. Agrochemicals, 2014, 53(12): 932-936.
- [5] 王辉辉,沈之芹,杨一青,等.阴非离子型表面活性剂的合成及性能研究[J].化学世界,2015,56(6):356-360,365.
WANG H H, SHEN Z Q, YANG Y Q, et al. Study on Synthesis and properties of anionic-nonionic surfactants[J]. Chemical World, 2015, 56(6): 356-360, 365.
- [6] 杨颖,黄国兰,孙红文.烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为[J].安全与环境学报,2005,5(6):38-43.
YANG Y, HUANG G L, SUN H W. Environmental fate of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates [J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(6): 38-43.
- [7] 董黎,杨晓燕.环境雌激素辛基酚的毒性研究进展[J].国外医学(卫生学分册),2004,31(3):140-143.
DONG L, YANG X Y. Research progress on toxicity of environmental estrogen octyl phenol[J]. Foreign Medicine (Hygiene), 2004, 31(3): 140-143.
- [8] BERNABÒ I, BIASONE P, MACIRELLA R, et al. Liver histology and ultrastructure of the Italian newt (*Lissotriton italicus*): Normal structure and modifications after acute exposure to nonylphenol ethoxylates[J]. Experimental and Toxicologic Pathology, 2014, 66(9-10): 455-468.
- [9] 窦亚菲,张一炜,翁洁灵,等.烷基酚聚氧乙烯醚的GC-MS及LC-MS检测效果对比[J].中国皮革,2015,44(17):17-21.
DOU Y F, ZHANG Y W, WENG J L, et al. Comparison of procedures for determining alkylphenol ethoxylates by GC-MS and LC-MS[J]. China Leather, 2015, 44(17): 17-21.
- [10] 吕宜春.纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的分析方法[J].纺织科技进展,2014(2):58-60.
LYU Y C. Analysis method of alkylphenol ethoxylates in textiles [J]. Progress in Textile Science and Technology, 2014(2): 58-60.
- [11] 黎军,陈纪文,陈满英,等.热裂解-气相色谱-质谱联用法测定水性涂料中表面活性剂[J].理化检验(化学分册),2014,50(6):665-669.
LI J, CHEN J W, CHEN M Y, et al. Detection of surfactants in Water-thinned coating by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(6): 665-669.
- [12] 蔡素婷,郭志顺,杨三明.GC/MS法测定水中烷基酚聚氧乙烯醚和烷基酚[J].环境监测管理与技术,2013,25(2):33-37.
CAI S T, GUO Z S, YANG S M. Determination of alkylphenol polyethoxylates and alkylphenols in water by gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25(2): 33-37.
- [13] 郭文建,王超,吕怡兵,等.固相萃取-液相色谱/荧光检测法同时测定水中8种烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚[J].环境化学,2018,37(3):497-504.
GUO W J, WANG C, LYU Y B, et al. Simultaneous determination of eight alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 497-504.
- [14] 赵陈晨,王超,郭文建,等.超声萃取-高效液相色谱法测定土壤中8种烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚[J].分析化学,2018,46(8):1306-1313.
ZHAO C C, WANG C, GUO W J, et al. Determination of eight kinds of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in soil by ultrasonic-assisted extraction and high performance liquid chromatography [J]. China Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(8): 1306-1313.
- [15] 席绍峰,李慧勇,谭建华,等.荧光摩尔吸收系数法测定洗护用品中烷基酚聚氧乙烯醚[J].分析测试学报,2013,32(7):810-816.
XI S F, LI H Y, TAN J H, et al. Determination of alkylphenol ethoxylates in detergent products and cosmetics with quantitative model based on fluorescence molar absorption coefficient [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(7): 810-816.
- [16] 洗燕萍,郭新东,杜志峰,等.奶瓶中双酚A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚残留量的高效液相色谱-荧光测定法[J].现代食品科技,2008,24(5):493-495.
XIAN Y P, GUO X D, DU Z F, et al. Determination of biphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates residues in nursing bottle by HPLC-RF[J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(5): 493-495.
- [17] 徐东峰,刘伯韬.烷基酚聚氧乙烯醚检测方法的研究[J].中国纤检,2015(14):82-85.
XU D F, LIU B T. Research for the test method of alkylphenol polyoxyethylene ether[J]. China Fiber Inspection, 2015(14): 82-85.
- [18] 杨飞,孟冬玲,邓惠敏,等.分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水基胶中的烷基酚聚氧乙烯醚[J].烟草科技,2021,54(10):54-62.
YANG F, MENG D L, DENG H M, et al. Determination of alkylphenol ethoxylates in water-based adhesives by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with dispersive solid phase extraction [J]. Tobacco

- Science & Technology, 2021, 54(10): 54-62.
- [19] 蔚彪, 冯徐根, 孙敬, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定纺织品中不同聚合度的烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 中国纤检, 2021(10): 84-88.
- WEI B, FENG X G, SUN J, et al. Determination of alkylphenol polyethylene ether of different polymer degrees by HPLC tandem mass spectrometry in textiles[J]. China Fiber Inspection, 2021(10): 84-88.
- [20] 陈松辉, 叶平, 黄银波, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定有机农药制剂中烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 质谱学报, 2020, 41(1): 93-100.
- CHEN S H, YE P, HUANG Y B, et al. Determination of alkylphenol ethoxylates in organic pesticides by UPLC-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 41(1): 93-100.
- [21] 林琴, 周利, 罗逢健, 等. 超高效液相色谱-串联质谱联法测定茶园用农药制剂中烷基酚聚氧乙烯醚含量[J]. 茶叶科学, 2019, 39(1): 105-113.
- LIN Q, ZHOU L, LUO F J, et al. Determination of alkylphenol ethoxylates in agrochemicals for tea garden by UPLC-MS/MS[J]. Journal of Tea Science, 2019, 39(1): 105-113.
- [22] 江泽军. 农产品中烷基酚聚氧乙烯醚农药助剂残留检测方法及其消解规律研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- JIANG Z J. Residue detection methods and dissipation pattern of alkylphenol ethoxylates pesticide adjuvant in agro-products[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [23] 高俊伟, 叶平, 谢坚, 等. 高效液相色谱-质谱法测定车用清洗剂中烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 化学试剂, 2018, 40(1): 57-59, 102.
- GAO J W, YE P, XIE J, et al. Determination of alkylphenol ethoxylates in cleaning agent for vehicle by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chemical Reagents, 2018, 40(1): 57-59, 102.
- [24] 张伟亚, 王成云, 李丽霞. 液质联用法测定纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 515-518.
- ZHANG W Y, WANG C Y, LI L X. Determination of alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in textile by LC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(4): 515-518.
- [25] 温裕云, 欧延, 洪小燕, 等. 皮革及纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的液相色谱-质谱测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(2): 189-193.
- WEN Y Y, OU Y, HONG X Y, et al. Rapid determination of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates in leather and textile by ultrasonic-assisted extraction and LC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(2): 189-193.
- [26] JIANG Z J, CAO X L, LI H, et al. Fast determination of alkylphenol ethoxylates in leafy vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high performance supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1525: 161-172.
- [27] 蒋平香, 王勤志, 滕建文, 等. 响应面法优化猪肉重组工艺配方[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(10): 168-173.
- JIANG P X, WANG Q Z, TENG J W, et al. Optimized pork recombination formula by response surface methodology[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(10): 168-173.
- [28] TAYLOR P J. Matrix effects: The Achilles heel of quantitative high-performance liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry[J]. Clinical Biochemistry, 2005, 38(4): 328-334.
- [29] TOMOYUKI T, MIKI K, MASAHIRO N. Compensation of matrix effects in gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides using a combination of matrix matching and multiple isotopically labeled internal standards[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1524: 233-245.
- [30] ZHANG Z P, ZHANG R J, XIAO H, et al. Development of a standardized food model for studying the impact of food matrix effects on the gastrointestinal fate and toxicity of ingested nanomaterials[J]. NanoImpact, 2019, 13: 13-25.