

超高效液相色谱-串联质谱法同时检测鸡蛋和猪肉中9种双酚-二缩水甘油醚类内分泌干扰物

古丽努尔·木哈依^{1,2}, 危玲³, 张晶², 李会^{2*}

(1. 乌鲁木齐市疾病预防控制中心微生物检验科, 乌鲁木齐 830000; 2. 北京市疾病预防控制中心食物中毒诊断溯源技术北京市重点实验室, 北京 100013; 3. 首都医科大学附属北京妇产医院, 北京 100020)

摘要: **目的** 建立可同时检测鸡蛋和猪肉中9种双酚-二缩水甘油醚(bisphenol-diglycidyl ethers, BDGEs)类内分泌干扰物的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)。**方法** 样品经磷酸盐缓冲液稀释后, 用0.1%甲酸乙腈溶液进行提取, 然后用正己烷除脂, Oasis PRiME HLB固相萃取柱净化, 在电喷雾电离正离子模式下使用超高效液相色谱-串联质谱仪进行检测, 内标法定量。**结果** 鸡蛋和猪肉样品中9种BDGEs类物质在0.5~100.0 µg/kg浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)大于0.99。方法的检出限为0.1~0.5 µg/kg, 定量限为0.5~1.0 µg/kg; 在定量限、2.0、10.0 µg/kg 3个添加水平下, 鸡蛋和猪肉样品中9种BDGEs类物质的平均回收率为80.16%~115.27%, 日内变异系数为2.13%~11.15%, 日间变异系数为7.24%~18.62%。采用该方法对28份市售鸡蛋样品进行分析, 10批次样品中检出BADGE·2H₂O, 检出率为35.71%, 浓度范围为0.020~6.450 µg/kg。4批次样品中检出BADGE·H₂O·HCl, 检出率为14.29%, 浓度范围为0.26~0.42 µg/kg。**结论** 本方法具有较高的灵敏度和准确度, 适用于动物性食品中9种BDGEs类内分泌干扰物残留量的同时检测和准确定量。

关键词: 双酚-二缩水甘油醚; 鸡蛋; 猪肉; 超高效液相色谱-串联质谱法; 内分泌干扰物

Simultaneous determination of 9 kinds of bisphenol-diglycidyl ethers endocrine disruptors in egg and pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

GULINUER Mu-Ha-Yi^{1,2}, WEI Ling³, ZHANG Jing², LI Hui^{2*}

(1. Microbiological Laboratory, Urumqi Municipal Center for Disease Control and Prevention, Urumqi 830000, China; 2. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China; 3. Department of Obstetrics, Beijing Obstetrics and Gynecology Hospital, Capital Medical University, Beijing 100020, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous detection of 9 kinds of bisphenol-diglycidyl ethers (BDGEs) endocrine disruptors in egg and pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were diluted with phosphate buffer solution and extracted

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1600501)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600501)

*通信作者: 李会, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品中化学污染物暴露评估。E-mail: lihui@bjcdc.org

*Corresponding author: LI Hui, Ph.D, Associate Professor, Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Prevention and Control, No.16, Hepingli Middle Street, Dongcheng District, Beijing 100013, China. E-mail: lihui@bjcdc.org

with 0.1% formic acid-acetonitrile solution, and the samples were degreased by n-hexane, purified by Oasis PRiME HLB solid phase extraction column, and detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in positive ion mode of electrospray ionization using internal standard method for quantification.

Results The linear relationships of the 9 kinds of BDGEs in egg and pork samples were good within the concentration range of 0.5–100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the correlation coefficient (r^2) was greater than 0.99. The limits of detection were 0.1–0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limits of quantitation were 0.5–1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; at the limits of quantitation, 2.0 and 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ levels, the average recoveries of the 9 kinds of BDGEs in egg and pork samples were 80.16%–115.27%, the intra-day coefficient of variation were 2.13%–11.15%, and the intra-day coefficient of variation were 7.24%–18.62%. A total of 28 commercial egg samples were analyzed by this method, BADGE·2H₂O was detected in 10 batches of samples, with the detection rate of 35.71% and the concentration ranges were 0.020–6.450 $\mu\text{g}/\text{kg}$. BADGE·H₂O·HCl was detected in 4 batches of samples, with the detection rate of 14.29% and the concentration ranges were 0.26–0.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Conclusion This method has high sensitivity and accuracy, and is suitable for simultaneous detection and accurate quantification of 9 kinds of BDGEs endocrine disruptors residues in animal food.

KEY WORDS: bisphenol-diglycidyl ethers; egg; pork; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; endocrine disruptors

0 引言

双酚-二缩水甘油醚类(bisphenol-diglycidyl ethers, BDGEs)主要包括双酚 A-二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)和双酚 F-二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether, BFDGE)及其衍生物,作为食品包装材料和容器原料广泛用于食品和饮料罐的保护涂层,在我国,这种类型的罐头内涂料占 90%以上^[1-3]。该类物质是一类典型的雌激素类环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs),可通过迁移转化经食物进入人体,对机体产生基因毒性、生殖发育毒性和内分泌干扰效应,因而受到社会日益关注^[4-6]。最新的研究指出,接触包括双酚 A (bisphenol A, BPA)和 BADGE 在内的 EDCs 可能会增加患过敏性疾病的风险,如呼吸道过敏、接触性皮炎、食物过敏和食物耐受性^[7]。2005 年,欧洲联盟颁布法规 No.1895/2005,限定 BADGE 及其水解衍生物在食品和食品模拟物中的迁移总量应 $\leq 9 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[8]。欧洲联盟于 2011 年也禁止了 BFDGE 在食品接触材料中的使用。目前,我国尚未颁布该类物质的食品安全限量标准,对其合理使用和监管尚存在一定的安全隐患。由于 BDGEs 类物质主要用于罐装食品涂层,对罐装食品如饮料、肉制品中该类物质的污染状况已开展了大量研究^[9-13]。然而,现有研究表明这类化合物也可在动物性食品中存在迁移转化,进而导致其在动物性食品中存在残留污染^[14]。因此,有必要对动物性食品中 BDGEs 的污染水平进行监测。考虑到这些化合物的高生物活性,迫切需要开发可靠的分析方法来检测各种动物性食品基质中 BDGEs 的残留浓度。

目前,食品中 BDGEs 类物质检测方法主要有液相色谱法(liquid chromatography, LC)^[11,13]、液相色谱串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS)^[10,15-16]、气相色谱串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS)^[17],但尚未有同时检测动物性食品中 9 种 BDGEs 类物质的研究报道。因此,本研究提出建立一种可靠灵敏的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时检测动物性食品中 9 种 BDGEs,为动物性食品中 BDGEs 的污染监测提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

BADGE(纯度 90%)、BADGE·H₂O(纯度 95%)、BADGE·2H₂O(纯度 97%)、BADGE·H₂O·HCl(纯度 90%)、BADGE·HCl(纯度 95%)、BADGE·2HCl(纯度 97%)、BFDGE(纯度 95%)、BFDGE·2H₂O(纯度 95%)、BFDGE·2HCl(纯度 90%)标准品(美国 Sigma-Aldrich 公司);BADGE-d₆标准品(纯度 95%,加拿大 CDN Isotopes 公司);BFDGE-¹³C₁₂标准品(纯度 99%,美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司)。

Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(200 mg/6 cc, 美国 Waters 公司);甲醇、乙腈(质谱纯,美国 Honeywell 公司);正己烷、乙腈(色谱纯,美国 Dikma 公司);甲酸(纯度 99%,美国 Across 公司);乙酸铵(分析纯,百灵威科技有限公司)。

本研究在北京市大中型超市采集鸡蛋和猪肉样品,用均质仪搅碎充分并分装密封,并记录其品牌、货架期、包装等信息,-20 °C 保存备用。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPLC I-Class 超高效液相色谱仪、Xevo TQ-S 三重四极杆质谱仪、ACQUITY UPLC BEH Phenyl 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、Waters 固相萃取仪(美国 Waters 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); Vortex-Genin 2 涡旋振荡器(美国 Scientific Industries 公司); N-EVAP-116 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 08895-27 超声波清洗器(美国 Cole-Parmer 公司)。

1.3 标准溶液的配制

分别准确称取 10 mg BADGE、BADGE·H₂O、BADGE·2H₂O、BADGE·H₂O·HCl、BADGE·HCl、BADGE·2HCl、BFDGE·2HCl、BFDGE·2H₂O 和 BFDGE·2HCl 标准品, 用甲醇溶解并分别定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液, -20 °C 保存。将标准储备液稀释成混合标准溶液, 配制成系列标准工作液 100、10 和 1 μg/kg, 4 °C 保存。

分别准确吸取一定量的 BADGE-d₆ 和 BFDGE-¹³C₁₂ 同位素内标储备液, 用甲醇稀释成质量浓度为 1 mg/L 的内标混合溶液, -20 °C 保存。将内标混合溶液用甲醇进行稀释, 配制成质量浓度为 100 ng/mL 的内标工作混合液。

1.4 仪器条件

(1) 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH Phenyl (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 10 μL; 柱温: 40 °C; 进样器温度: 10 °C; 流动相: 0.5 mmol/L 乙酸铵(A)-甲醇(B)。梯度洗脱程序为: 0~6.0 min, 40%~90% A; 6.0~6.5 min, 90%~100% A; 6.5~7.5 min, 100% A; 7.5~7.6 min, 100%~40% A; 7.6~9.0 min, 40% A。

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI); 扫描模式: 正离子模式(ESI⁺); 定量检测模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 3.0 kV, 锥孔电压: 30 V; 离子源温度 150 °C; 脱溶剂气温度: 450 °C; 脱溶剂气流速: 900 L/h; 碰撞气流速: 0.12 mL/min。分析物的质谱参数见表 1。

表 1 9 种 BDGEs 化合物及其内标的质谱参数

Table 1 MS parameters of 9 kinds of BDGEs and the internal standards

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
BADGE	358.0	191.2*	13
		135.1	30
BADGE·H ₂ O	376.1	209.1*	16
		135.0	26
BADGE·HCl	394.0	227.0*	12
		135.0	28

表 1(续)

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
BADGE·2H ₂ O	394.1	209.0*	15
		135.0	30
BADGE·2HCl	430.0	227.0*	11
		135.0	32
BADGE·H ₂ O·HCl	412.0	227.0*	13
		135.0	30
BFDGE	330.0	163.0*	11
		133.0	16
BFDGE·2HCl	402.0	199.0*	11
		181.0	18
BFDGE·2H ₂ O	366.1	181.1*	13
		107.0	26
BADGE-d ₆	364.0	197.1	12
		169.0	11

注: *表示定量离子。

1.5 样品前处理

准确称取 1.0 g 样品, 加入 100 μL 内标工作混合液后, 涡旋振荡 30 s。再加入 2 mL 磷酸盐缓冲液(pH 7.4)和 5 mL 乙腈(含 0.1% 甲酸)溶液, 涡旋混匀, 超声提取 20 min, 在 4 °C、9500 r/min 条件下离心 10 min, 将上清液转移至另一洁净的离心管中, 加入 5 mL 正己烷, 颠倒混匀后, 5000 r/min、4 °C 离心 5 min, 弃去正己烷层。取下层提取液氮气吹至 2 mL。

加入 6 mL 磷酸盐缓冲溶液(pH 7.4)溶解后, 上样于已活化的 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(200 mg, 6 cc, 5 mL 甲醇和 5 mL 水分别活化), 用 3 mL 40% 甲醇-水进行淋洗, 5 mL 甲醇进行洗脱。收集洗脱液, 40 °C 条件下氮气吹至近干, 1 mL 甲醇-水(40:60, *V:V*)复溶, 10000 r/min 4 °C 条件下离心 10 min, 待 UPLC-MS/MS 分析。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的优化

分别比较了 ACQUITY BEH RP C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、ACQUITY BEH Phenyl (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、ACQUITY CSH Phenyl-hexyl (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 3 种色谱柱对 9 种 BDGEs 类内分泌干扰物的分离效果。发现 ACQUITY BEH Phenyl 色谱柱可获得较好的分离效果, 且每种化合物均有较高的分离度(图 1), 其分离效果最好。因此, 本研究选择 ACQUITY BEH Phenyl 色谱柱进行方法研究。

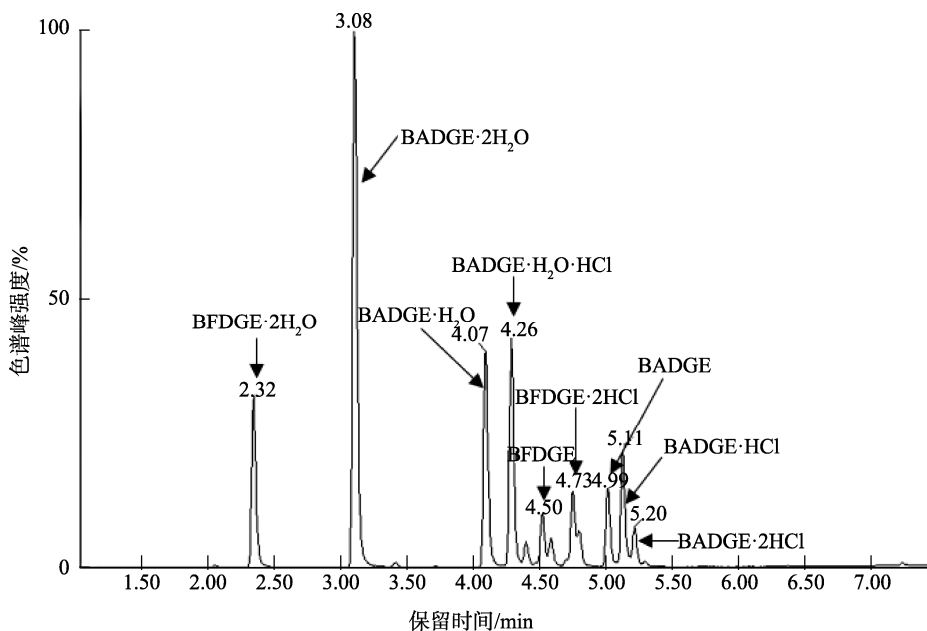


图 1 9 种 BDGEs 类物质经 ACQUITY BEH Phenyl 色谱柱分离的总离子流色谱图(50 μg/kg)
Fig.1 Total ion current chromatography of 9 kinds of BDGEs separated by ACQUITY BEH Phenyl column (50 μg/kg)

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的优化

考察不同提取溶剂甲醇/乙腈(1:1, *V:V*)、乙腈、甲醇/乙腈(1:1, *V:V*)+丙酮、甲基叔丁基醚/甲醇(1:1, *V:V*)、乙腈/丙酮(1:1, *V:V*)、乙腈(0.1%甲酸)的提取效率。结果表明(图 2), 利用甲醇/乙腈(1:1, *V:V*)进行提取, 这 9 种物质的平均回收率为 14.60%~65.91%。而采用甲醇/乙腈(1:1, *V:V*)+丙酮进行提取, 9 种 BDGEs 分析物的平均回收率为 20.03%~85.04%。经甲基叔丁基醚/甲醇(1:1, *V:V*)、乙腈/丙酮(1:1, *V:V*)提取的平均回收率分别为 10.12%~96.87%、28.67%~117.15%。采用乙腈作为提取溶剂时, 除 BADGE 和 BFDGE·2H₂O 的回收率较好外, 其他物质的回收率则偏低(<50%)。用乙腈(0.1%甲酸)作为提取溶剂时对目标物的回收率较高, 提取效果较好。因此, 本研究最终选用乙腈(0.1%甲酸)作为提取溶剂。

2.2.2 净化方法的优化

动物性食品经乙腈(0.1%甲酸)提取后, 可有效去除蛋白质干扰。接着用正己烷液液萃取法除去多余脂肪。然而, 动物性食品基质中仍可能存在其他杂质干扰, 需进一步优化样品净化方法。本研究接下来比较了 Oasis HLB、Oasis PRiME HLB、Bond Elut C₁₈ 和 Carb-GCB 4 种固相萃取柱的净化效果。由图 3 可知, 采用 Oasis HLB 固相萃取柱净化时, 9 种目标分析物的回收率为 3.82%~113.21%, 尤其是 BADGE·HCl 和 BADGE·2HCl 的回收率均低于 20%。经 C₁₈ 固相萃取柱净化后, 9 种目标化合物的回收率可到 56.57%~92.38%, 而 Oasis PRiME

固相萃取柱净化后, 9 种目标化合物的回收率可达 81.31%~94.79%。考虑到 Oasis PRiME 对大多数目标化合物的回收率较高, 且操作简单易控, 因此, 本研究采用 Oasis PRiME 固相萃取柱用于动物性食品中 9 种目标化合物的净化。

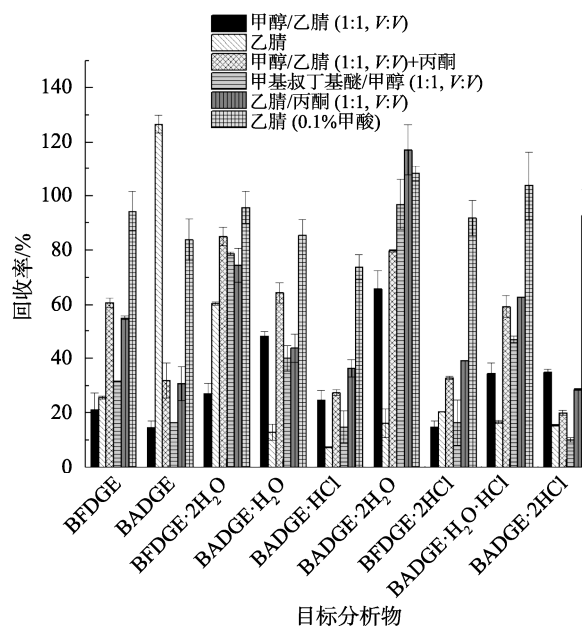


图 2 9 种 BDGEs 类物质在不同提取溶剂下的加标回收率(*n*=3)
Fig.2 Spiked recoveries of 9 kinds of BDGEs under different extraction solvents (*n*=3)

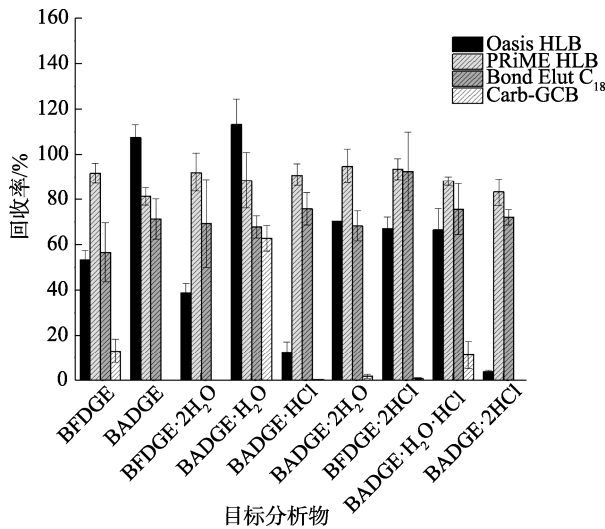


图3 不同净化方式下鸡肉中9种BDGEs的净化效果比较(n=3)

Fig.3 Comparison of the purification effects of 9 kinds of BDGEs in chicken using different purification methods (n=3)

2.3 方法的线性范围与检出限

分别采用内标 BADGE-d₆ 和 BFDGE-¹³C₁₂ 对目标化合

物进行定量, 其中 BADGE、BADGE·H₂O、BADGE·2H₂O、BADGE·H₂O·HCl、BADGE·HCl、BADGE·2HCl 采用 BADGE-d₆ 作为内标, BFDGE、BFDGE·2H₂O 和 BFDGE·2HCl 以 BFDGE-¹³C₁₂ 作为内标。结果表明, 9 种 BDGEs 类物质在 0.5~100.0 μg/kg 范围内线性良好, 相关系数(r^2)均大于 0.99。鸡蛋和猪肉中 9 种 BDGEs 类物质的检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantitation, LOQs)分别为 0.1~0.5 μg/kg、0.5~1.0 μg/kg。具体结果见表 2。

2.4 方法的回收率、精密度和重现性

将 9 种 BDGEs 类内分泌干扰物的混合标准溶液添加到空白样品, 进行 LOQ、2.0、10.0 μg/kg 3 个水平的加标回收实验, 每个浓度水平取 6 个平行, 连续进行 3 批重复实验测定精密度。结果表明, 鸡蛋中 9 种 BDGEs 类物质在 3 个添加浓度水平下的平均回收率为 84.36%~115.27%, 日内变异系数为 2.22%~11.15%, 日间变异系数为 7.24%~18.62%。猪肉中 9 种 BDGEs 类物质在 3 个添加浓度水平下的平均回收率为 80.16%~108.36%, 日内变异系数为 2.13%~10.25%, 日间变异系数为 7.62%~18.56%(表 3)。

表 2 9 种 BDGEs 类物质的线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Linearity ranges, determination coefficients, LODs, and LOQs of 9 kinds of BDGEs

分析物	线性范围/(μg/kg)	线性方程	相关系数(r^2)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
BFDGE	1.0~100.0	$Y=0.0788X-0.1311$	0.9991	0.5	1.0
BADGE	0.5~100.0	$Y=0.1312X-0.1007$	0.9998	0.1	0.5
BFDGE·2H ₂ O	0.5~100.0	$Y=0.0642X-0.0809$	0.9944	0.1	0.5
BADGE·H ₂ O	1.0~100.0	$Y=0.1213X-0.1201$	0.9998	0.5	1.0
BADGE·HCl	0.5~100.0	$Y=0.1046X-0.0990$	0.9990	0.1	0.5
BADGE·2H ₂ O	0.5~100.0	$Y=0.1838X-0.0867$	0.9993	0.1	0.5
BFDGE·2HCl	1.0~100.0	$Y=0.0708X+0.0158$	0.9962	0.5	1.0
BADGE·H ₂ O·HCl	0.5~100.0	$Y=0.1111X-0.0968$	0.9944	0.1	0.5
BADGE·2HCl	0.5~100.0	$Y=0.0435X-0.0343$	0.9995	0.1	0.5

表 3 鸡蛋和猪肉中 9 种 BDGEs 类物质的平均回收率和精密度
Table 3 Mean recoveries and coefficient variations of 9 kinds of BDGEs in egg and pork

分析物	样品	LOQ			2.0 μg/kg			10.0 μg/kg		
		回收率/%	日内变异系数(n=6) ^a	日间变异系数(n=18) ^b	回收率/%	日内变异系数(n=6) ^a	日间变异系数(n=18) ^b	回收率/%	日内变异系数(n=6) ^a	日间变异系数(n=18) ^b
BFDGE	鸡蛋	108.55	6.53	10.04	99.78	7.83	12.64	101.11	5.36	7.24
	猪肉	95.56	5.65	10.29	98.57	6.42	15.00	100.46	2.13	9.65
BADGE	鸡蛋	89.95	6.58	11.23	98.15	2.78	10.62	99.05	9.28	9.58
	猪肉	101.37	3.27	9.88	100.58	4.56	8.26	100.05	6.18	10.34
BFDGE·2H ₂ O	鸡蛋	91.62	6.85	13.45	93.64	8.22	11.25	88.56	7.43	9.68
	猪肉	88.20	5.30	10.24	83.24	7.14	15.27	93.17	2.51	14.30

表 3(续)

分析物	样品	LOQ			2.0 µg/kg			10.0 µg/kg		
		回收率 /%	日内变异 系数(n=6) ^a	日间变异系 数(n=18) ^b	回收率 /%	日内变异 系数(n=6) ^a	日间变异系 数(n=18) ^b	回收率 /%	日内变异 系数(n=6) ^a	日间变异系 数(n=18) ^b
BADGE·H ₂ O	鸡蛋	93.84	5.58	15.63	87.98	10.14	16.08	85.78	2.22	10.26
	猪肉	90.24	9.35	18.56	105.36	6.51	12.34	95.28	4.36	11.28
BADGE·HCl	鸡蛋	85.69	6.91	14.84	93.42	6.95	15.27	115.27	4.25	8.28
	猪肉	80.16	5.33	11.64	85.26	4.30	9.34	108.36	3.55	7.62
BADGE·2H ₂ O	鸡蛋	100.04	9.33	17.25	94.56	3.56	15.37	84.36	3.58	9.72
	猪肉	99.26	6.10	9.57	95.69	4.16	11.47	89.14	7.17	13.28
BFDGE·2HCl	鸡蛋	98.66	2.46	10.13	95.32	4.56	10.88	90.85	3.00	8.59
	猪肉	95.63	5.78	9.32	96.57	4.36	17.27	100.62	8.17	13.14
BADGE·H ₂ O·HCl	鸡蛋	103.06	7.15	18.62	105.83	6.21	7.84	110.26	9.49	14.85
	猪肉	105.36	5.23	12.56	99.56	3.26	12.37	108.27	6.97	16.25
BADGE·2HCl	鸡蛋	108.56	5.21	11.33	104.51	11.15	14.50	97.38	5.54	12.66
	猪肉	99.68	4.67	9.57	95.66	8.56	12.33	93.26	10.25	15.64

注: ^a 计算日内变异系数时, 每个浓度点 6 个平行(n=6); ^b 计算日间变异系数时, 连续测定 3 批, 每个浓度点 6 个平行(n=18)。

2.5 实际样品测定

采用本研究建立的方法对北京市超市购买的 28 份鸡蛋样品中 9 种 BDGEs 类内分泌干扰物的污染水平进行检测。结果显示, 10 批次样品中检出 BADGE·2H₂O, 检出率为 35.71%, 浓度范围为 0.020~6.450 µg/kg。4 批次样品中检出 BADGE·H₂O·HCl, 检出率为 14.29%, 浓度分别为 0.26、0.42、0.26、0.32 µg/kg。而本研究发现的鸡蛋样品中存在一定的 BDGEs 类物质污染可能是由于饲养过程中盛有饲料的容器内壁涂层材料迁移转化到饲料中导致鸡的摄入而引起, 因此在家禽养殖过程中应加强对动物饲料的监管。研究报道指出, 关于 BDGEs 类内分泌干扰物, 摄入罐头食品仍然是人类接触的最高途径^[18-19]。在分析的 BDGEs 中, BADGE·2H₂O 和 BFDGE 的浓度最高^[1]。XIAO 等^[20]报道鸡蛋中内分泌干扰物 BPA 的污染水平为 0.28~1.05 µg/kg, 双酚 P (bisphenol P, BPP) 的污染浓度高达 13.77 µg/kg。然而, 本研究发现动物性食品中也存在一定水平的 BDGEs 类污染, 动物性食品是人类膳食的主要构成之一, 因此, 开展 BDGEs 类内分泌干扰物的暴露水平检测对保障食品安全至关重要。

3 结论

本研究建立了可同时检测动物性食品中 9 种 BDGEs 类内分泌干扰物的 UPLC-MS/MS 分析方法。样品经磷酸盐缓冲液稀释后, 用 0.1% 甲酸乙腈溶液提取, 正己烷除脂, 经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化, UPLC-MS/MS 检测。方

法的检出限为 0.1~0.5 µg/kg, 定量限为 0.5~1.0 µg/kg。本方法灵敏度高、准确可靠, 适用于动物性食品中 9 种 BDGEs 类内分泌干扰物残留量的同时检测和准确定量。

参考文献

- [1] CABALLERO-CASERO N, LUNAR L, RUBIO S. Analytical methods for the determination of mixtures of bisphenols and derivatives in human and environmental exposure sources and biological fluids. A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 908: 22-53.
- [2] MIGUEZ J, HERRERO C, QUINTAS I, *et al.* A LC-MS/MS method for the determination of BADGE-related and BFDGE-related compounds in canned fish food samples based on the formation of [M+NH₄]⁺ adducts [J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 1310-1315.
- [3] CHAMORRO-GARCIA R, KIRCHNER S, LI X, *et al.* Bisphenol A diglycidyl ether induces adipogenic differentiation of multipotent stromal stem cells through a peroxisome proliferator-activated receptor gamma-independent mechanism [J]. *Environ Health Perspect*, 2012, 120(7): 984-989.
- [4] POOLE A, VAN HERWIJNEN P, WEIDELI H, *et al.* Review of the toxicology, human exposure and safety assessment for bisphenol A diglycidylether (BADGE) [J]. *Food Addit Contam*, 2004, 21(9): 905-919.
- [5] ZHANG J, LV CY, LI ZL, *et al.* Interactions of bisphenol diglycidyl ethers with estrogen receptors α : Fluorescence polarization, reporter gene, and molecular modeling investigations [J]. *Toxicol Lett*, 2020, 332: 14-19.
- [6] 丁利, 龚强, 朱绍华, 等. 食品包装材料中有害物质双酚 A 二缩水甘油醚体外代谢研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 102-107.
DING L, GONG Q, ZHU SH, *et al.* *In vitro* metabolic study of bisphenol A diglycidyl ether in food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 102-107.
- [7] TSUJI M, KORIYAMA C, ISHIHARA Y, *et al.* Association between

- bisphenol A diglycidyl ether-specific IgG in serum and food sensitization in young children [J]. *Eur J Med Res*, 2018, 23(1): 61.
- [8] European Commission Regulation (EC) No1895/2005 of 18 November 2005 on the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food [Z]. 2005.
- [9] GALLART-AYALA H, MOYANO E, GALCERAN MT. Fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether and their derivatives in canned food and beverages [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(12): 1603–1610.
- [10] HWANG JB, LEE S, LEE JE, *et al.* LC-MS/MS analysis of BADGE, NOGEs, and their derivatives migrated from food and beverage metal cans [J]. *Food Addit Contam A*, 2020, 37(11): 1–11.
- [11] GUO MM, HE MF, ZHONG JJ, *et al.* High-performance liquid chromatography (HPLC)-fluorescence method for determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in canned foods [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 710: 134975.
- [12] CABALLERO-CASERO N, RUBIO S. Comprehensive supramolecular solvent-based sample treatment platform for evaluation of combined exposure to mixtures of bisphenols and derivatives by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1144: 14–25.
- [13] CARDAMA AL, LOUREIRO PV, SENDON R, *et al.* Application of chromatographic analysis for detecting components from polymeric can coatings and further determination in beverage samples [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1638: 461886.
- [14] XIAO ZM, WANG RG, SUO DC, *et al.* Deposition, depletion, and potential bioaccumulation of bisphenol F in eggs of laying hens after consumption of contaminated feed [J]. *Environ Pollut*, 2021, 270: 115721.
- [15] SZCZEPANSKA N, KUBICA P, PIOTKA-WASYLKA J, *et al.* Ultrasound assisted solvent extraction of porous membrane-packed samples followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of BADGE, BFDGE and their derivatives in packed vegetables [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 708: 135178.
- [16] WANG L, XUE JC, KANNAN K, *et al.* Widespread occurrence and accumulation of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) and their derivatives in human blood and adipose fat [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(5): 3150–3157.
- [17] CARDAMA AL, SENDON R, BUSTOS J, *et al.* GC-MS screening for the identification of potential migrants present in polymeric coatings of food cans [J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(12): 2086.
- [18] ZOU YY, LIN S, CHEN S, *et al.* Determination of bisphenol A diglycidyl ether, novolac glycidyl ether and their derivatives migrated from can coatings into foodstuff by UPLC-MS/MS [J]. *Eur Food Res Technol*, 2012, 235: 231–244.
- [19] ALABI A, CABALLERO-CASERO N, RUBIO S. Quick and simple sample treatment for multiresidue analysis of bisphenols, bisphenol diglycidyl ethers and their derivatives in canned food prior to liquid chromatography and fluorescence detection [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1336: 23–33.
- [20] XIAO ZM, WANG RG, SUO DC, *et al.* Trace analysis of bisphenol A and its analogues in eggs by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2020, 327: 126882.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



古丽努尔·木哈依, 硕士, 主治医师,
主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: gulnur2009@163.com



李 会, 博士, 副研究员, 主要研究方
向为食品中化学污染物暴露评估。
E-mail: lihui@bjcdc.org