

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

杨 锚^{1,2}, 王 森^{1,3}, 余永新^{1,3*}, 李腾飞^{1,3}, 王 静^{1,3*}, 王珊珊^{1,3}, 金 芬^{1,3},
金茂俊^{1,3}, 邵 华^{1,3}, 曹维强⁴

(1.中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 2.农业部农药检定所, 北京 100084; 3.农业部农产品质量标准研究中心, 北京 100081; 4.广东惠州出入境检验检疫局检测中心, 广东 惠州 516000)

摘要:建立了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降解产物的高效液相色谱串联质谱分析方法。选择易受环境污染的玉米、白菜等农产品及目标物可能迁移到环境中的食品包装材料为研究对象, 经过液液萃取、浓缩, 乙腈甲苯(3:1)溶液溶解, 经 ENVI™ Carb II/PSA 氨基固相萃取柱净化, 甲醇-二氯甲烷(4:3)溶液为洗脱液。采用 Agilent ZORBAX RX-C18 柱, 以甲醇:10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵(9:1)为流动相, 梯度洗脱分离后, 在 LC-MS/MS 多反应监测模式下正负离子同时扫描进行定性定量分析。结果表明, 该方法对辛基酚、壬基酚、壬基酚一氧乙烯醚和壬基酚二氧乙烯醚的检出限分别为 0.03、0.6、1.6、0.03 μg·kg⁻¹, 在不同基质中添加浓度为 0.5~5 μg·kg⁻¹ 的四种物质平均回收率在 62%~113%之间。对实际样品进行检测时, 在蔬菜和粮食作物及其包装材料中分别检测到不同含量的上述物质, 表明该方法准确、快速、灵敏度高, 可用于农产品和食品包装材料中该类物质的监控。

关键词:辛基酚; 壬基酚; 短链壬基酚聚氧乙烯醚类; 高效液相色谱串联质谱法

中图分类号: X830.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)07-1460-05 doi:10.11654/jaes.2014.07.029

Simultaneous Determination of Octylphenol, Nonylphenol and Short Chain Nonylphenol Ethoxylate in Agro-Products and Food Packages by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

YANG Mao^{1,2}, WANG Miao^{1,3}, SHE Yong-xin^{1,3*}, LI Teng-fei^{1,3}, WANG Jing^{1,3*}, WANG Shan-shan^{1,3}, JIN Fen^{1,3}, JIN Mao-jun^{1,3}, SHAO Hua^{1,3}, CAO Wei-qiang⁴

(1. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agri-Products, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China; 2. Institute of Pesticide Verification of Agricultural Ministry, Beijing 100012, China; 3. Centre for Agro-Products Quality Standard of Agricultural Ministry, Beijing 100081, China; 4. Huizhou Import and Export Inspection and Quarantine Bureau, Huizhou 450012, China)

Abstract: A novel method was established for simultaneous determination of octylphenol (OP), nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylates (NPEO1) and nonylphenol diethoxylates (NPEO2) in agro-products and food packages with liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry (HPLC-MS/MS). These analytes were extracted from vegetables, crops and food packaging materials with acetonitrile and toluene solution. The extracts were cleaned using solid phase extraction with graphitized carbon black tandem and primary secondary amine (PSA) cartridges. LC-MS/MS was utilized for simultaneous analysis of OP, NP, NPEO1 and NPEO2. After chromatographic separation on Agilent ZORBAX RX-C18 column with methanol-10 mmol·L⁻¹ ammonium acetate gradient elution, qualitative and quantitative analyses were carried out under the simultaneous scanning models of positive and negative. The average recoveries for agro-products and food packaging materials at spiked levels of 0.5~5 μg·kg⁻¹ were from 62% to 113%. The limit of detection (LOD) of OP, NP, NPEO1 and NPEO2 was 0.03 μg·kg⁻¹, 0.6 μg·kg⁻¹, 1.6 μg·kg⁻¹ and 0.03 μg·kg⁻¹, respectively. This method is accurate, rapid, and sensitive, and could be used for quick and routine determination of OP, NP, NPEO1 and NPEO2 in agro-products and food packages.

Keywords: octylphenol; nonylphenol; short chain nonylphenol polyethoxylates; LC-MS/MS

收稿日期: 2013-12-04

基金项目: 国家科技支撑计划(2011BAK10B05-05); 国家自然科学基金(31260620); 科技基础性工作专项(2013FY110100)

作者简介: 杨 锚(1978—), 博士, 助理研究员, 研究方向为食品安全与检测技术。

* 通信作者: 余永新 E-mail: 0891syx@163.com; 王 静 E-mail: w_jing2001@126.com

烷基酚聚氧乙烯醚(Alkylphenol ethoxylates, APEO)是第二大非离子型表面活性剂,广泛应用于纺织、塑料、橡胶、日用化工、医药、造纸、农药等领域^[1],这类物质在一定环境条件下,主要降解为短链的聚合物如壬基酚一氧乙基醚(NPEO1)、壬基酚二氧乙基醚(NPEO2)、壬基酚(NP)或辛基酚(OP),这些降解产物具有比母体更强的内分泌干扰活性以及生殖毒性等,对人类健康和农业环境构成了威胁^[2-4]。因此,生态环境中土壤、饮水、食品、包装材料以及农药助剂中APEO表面活性剂的使用增加了农田环境和农产品中这类物质的存在风险^[4-5]。各国政府及其环保部门对此广泛关注,许多国家已经采取相应措施禁止或限制使用这类物质^[6-8]。

目前,国内外对水体和纺织品、包装材料等介质中NP和OP的污染情况及其检测方法进行了深入研究,结果表明水体和土壤等生态环境中APEO大量存在,包括食品包装材料中这些物质会通过水和土壤等多种途径迁移到农产品中^[8-12]。Keith等建立了OP、NP和BPA的检测方法,证实了壬基酚广泛存在于各种动物源性食品中^[13];Cheng等研究了污水中壬基酚聚氧乙烯醚降解产物同时定量的GC-MS检测方法^[14];Alexandros G等报道了饮水中OP、NP和BPA的检测方法,研究了这些物质的来源、迁移等规律^[15]。由于APEO降解产物在水、淤泥、土壤等不同基质中通常以痕量水平存在,短链NPEOn的挥发性较差,其在色谱上保留行为相同,采用HPLC法尚不能对这些降解产物实现同时分离和确证^[16],目前关于NPEO1和NPEO2等降解产物残留LC-MS/MS检测方法尚未见报道。本文采用液液提取-固相萃取-HPLC/MS/MS技术,建立了农产品和食品包装材料中的环境内分泌干扰物辛基酚和壬基酚及其短链壬基酚聚氧乙烯醚同步检测方法,适用于蔬菜和粮食作物及包装材料中该类物质的残留检测,为环境内分泌干扰物从农田环境-农产品-食品流通迁移规律及其代谢行为的研究提供了技术支撑。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

液相色谱仪 Agilent 1200, 质谱仪 API 5000(AB公司), N-EVAPTM111 氮吹仪(美国OA公司); KQ-500DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器公司); IKAT18basic 均质器(广州仪科实验室技术有限公司); Dual Layer ENVI™ 固相萃取装置以及 ENVI™

Carb II/PSA 氨基固相萃取柱(600 mg, 6 mL)。

壬基酚(NP, 纯度 99.0%)、辛基酚(OP, 纯度 99.0%)、壬基酚一氧乙基醚(NPEO1, 纯度 99.0%)和壬基酚二氧乙基醚(NPEO2, 纯度 99.0%)均购自东京化成工业株式会社;乙腈、甲醇为 HPLC 级(Fisher 科技公司),水为 MilliQ 超纯水;其他试剂均为分析纯(上海试剂厂)。

1.2 样品处理

准确称取 25.00 g 备用样品(按照 GB/T 19648—2005 方法预处理)于 150 mL 烧杯,加入 50.0 mL 乙腈(粮食作物样品事先加入 20 mL 去离子水溶解),在均质器中高速均质 2 min,过滤匀浆好的样品。收集滤液置于 100 mL 具塞量筒(内放 5~7.5 g NaCl),剧烈振荡 1 min,在室温下静置约 10 min,乙腈相和水相分层。准确量取 25 mL 乙腈相溶液于 50 mL 烧杯中,在 40 °C 水浴中旋转蒸发近干, N₂ 吹干,加入 3.0 mL 乙腈/甲苯(3:1)混合溶液,超声,涡旋,上柱。准确称取剪碎的食品包装材料样品 2 g,加入一定量乙腈超声 30 min,旋蒸浓缩至干,加入乙腈/甲苯提取液溶解上柱。Carb II/PSA 氨基复合固相萃取柱用 15 mL 乙腈/甲苯(3:1)混合液预淋, 25 mL 乙腈/甲苯(3:1)溶液洗脱。将收集的洗脱液旋转浓缩至近干, N₂ 吹干,用 5 mL 甲醇溶解,供 HPLC-MS/MS 分析。

1.3 检测条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱 Agilent ZORBAX RX-C18 柱(150×2.1 mm, 4.5 μm);柱温 25 °C,进样体积 5 μL。流动相为甲醇和 10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵,梯度洗脱为:初始甲醇比例为 95%, 2 min 后甲醇变为 99%,保持 2 min 后甲醇变为最初比例。流速为 0.2 mL·min⁻¹。

1.3.2 质谱参数

采用正负离子同时扫描,具体参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件

由于 OP、NP、NPEO1、NPEO2 理化性质不同,本实验分别考察了流动相配比和流动相中添加剂的种类与浓度对目标化合物的电离效应。结果表明,当实验选择甲醇/水(9:1)作为流动相时, NP 响应值较高,但 NPEO1 和 NPEO2 离子化效率差,响应值极低。在流动相中加入一定浓度(2~10 mmol·L⁻¹)的乙酸铵添加剂,对 NP 电离有一定的抑制作用,但能显著改善 NPEO1 和 NPEO2 的离子化效率,其响应值随着浓度

表1 辛基酚和壬基酚聚氧乙烯醚类降解物的质谱参数

Table 1 MS Parameters for determination of OP, NP, NPEO1 and NPEO2

化合物 Compounds	离子对 Ion pairs	碰撞能量 CE/V	去簇电压 DP/V	射入电压 EP/V	气帘气压 CUR/psi	雾化气 GAS1/psi	辅助气 GAS/psi	
NP	219.5	133.2	-42	-126	-10	20	20	40
		147.2#	-37					
OP	205.1	106.1	-26	-27	-10	20	20	40
		119.1#	-51					
NPEO1	282.3	127.1	12	55	5	20	40	40
		71.2#	20					
		85.1	18					
NPEO2	326.4	183.4#	16	65	8	20	40	40
		165.4	30					

注:# 为定量离子。

增加而增加,但当乙酸胺浓度超过 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NP、NPEO1 和 NPEO2 目标化合物的响应值均有所降低,因为浓度过高的乙酸胺抑制了目标化合物的离子化效率。试验最后选择初始流动相为甲醇: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸胺溶液(9:1)。

2.2 质谱参数优化

根据 NP、OP、NPEO1 和 NPEO2 这 4 类物质的不同性质,采用不同的电离模式,结果表明:在负离子模式下, NP 和 OP 的分子离子 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 最理想;在正离子模式下, NPEO1 和 NPEO2 主要以 Na^+ 和 NH_4^+ 的加合离子峰存在,其中加 Na^+ 峰度最高,但由于其较稳定不易产生相应碎片。因此, NP、OP、NPEO1 和 NPEO2 分别选用 m/z 219 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 、 m/z 205 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 、 m/z 282 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 、 m/z 326 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 作为碰撞诱导解离的母离子,并对碰撞能量进行了比较和优化(表 1)。

2.3 样品前处理

由于样品的复杂性和壬基酚聚氧乙烯醚类在各基质中的痕量水平,本研究采用液液萃取和固相萃取相结合的方式对样品进行处理。在液液萃取中乙腈、二氯甲烷均可以有效提取该类化合物,虽然二氯甲烷对 NP 等降解物提取效率高,但考虑到其毒性较强故选择乙腈为提取溶剂。

在固相萃取中考察了 HLB 柱和氨基柱对四种物质的净化效果,结果表明, Carb II/PSA 复合氨基柱回收率($>70\%$)显著优于 HLB 柱回收率($50\% \sim 60\%$);在洗脱液的筛选中采用 25 mL 的乙腈/甲苯(3:1)溶液即可将目标化合物全部洗脱下来。因此,本实验选择复合氨基柱作为固相萃取小柱,洗脱液为 25 mL 的乙腈/甲苯(3:1)溶液。在实验过程中发现,经前处理的空白样品,用甲醇溶解后过有机滤膜时, NP 的测定值会

升高,故前处理过程中不过滤膜,以避免使用塑料制品造成阳性本底。

2.4 线性范围及其检出限

取四种母液分别配制四种工作液,其中 NP 浓度为 0.2、0.4、0.8、2、4、8 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, OP 浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, NPEO1 浓度为 0.5、1、2、5、10、20 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, NPEO2 浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。将不同浓度的标准溶液在上述选定的液相-质谱条件下分别进行测定,通过液-质数据处理软件绘制标准曲线和计算回归方程及其相关系数。结果表明:四种物质在以上质量浓度范围内,浓度与其峰面积呈良好的线性关系,其线性回归方程如下:

$$\text{NP 为 } y=3.43\text{E}+004x+3.25\text{E}+004, R^2=0.9963$$

$$\text{OP 为 } y=20.1x+435, R^2=0.9997$$

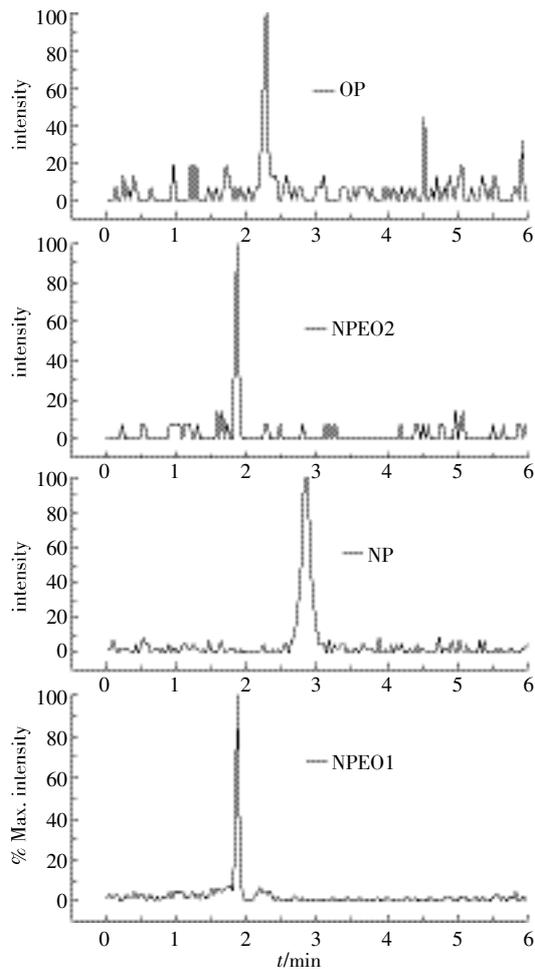
$$\text{NPEO1 为 } y=1.18\text{E}+004x+8.56\text{E}+003, R^2=0.9971$$

$$\text{NPEO2 为 } y=3.9\text{E}+005x+3.15\text{E}+005, R^2=0.9982$$

取信噪比(S/N)等于 3 所对应的待测物浓度作为检出限,取信噪比(S/N)等于 10 倍对应的待测物浓度作为定量限。该方法对于 OP 的定量限为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出限为 $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; NP 的定量限为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出限为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; NPEO1 定量限为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出限为 $1.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, NPEO2 定量限为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出限为 $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。样品中辛基酚和壬基酚聚氧乙烯醚类降解物的提取色谱图见图 1。

2.5 方法的回收率和精密度

为评价方法的准确性,分别测定了蔬菜、粮食作物和食品包装中 OP、NP、NPEO1 和 NPEO2 的加标回收率。在不同基质空白样品中分别添加三个浓度(低、中、高)的四种物质标准溶液,平行测定 5 次,以基质加标为基准,计算平均回收率。结果显示,不同基质中



NP 浓度为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、OP 浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、NPEO1 浓度为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、NPEO2 浓度为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

图 1 样品中辛基酚和壬基酚聚氧乙烯醚类降解物的提取离子图谱

Figure 1 Ion chromatograms of OP, NP, NPEO1, and NPEO2 in spiked samples

方法的回收率为:OP 70%~103%, NP 81%~113%, NPEO1 62%~109%, NPEO2 65%~112%。其 RSD 均小于 4% ($n=5$), 其结果见表 2。

2.6 实际样品测定

采用上述方法对送检蔬菜、粮食和牛奶液体包装袋、蛋糕塑料包装等 20 个样品进行检测, 3 个韭菜样品中 NP 含量均为 $9.70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占被检样品 50%; 所有被检甘蓝样品均检出 NP 在 $2\sim 21.46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间; 黄瓜是被检测蔬菜中含量最高的样品, NP 可达 $33.39 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; NPEO1 在抽检的蔬菜中未检出。在粮食作物中大豆壬基酚残留存在较为普遍, 被检测样品均有检出, 在 $1.1\sim 37.61 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 与蔬菜样品不同的是, 大豆中 NPEO1 也有检出, NPEO2 存在较为普遍, 各样品均有检出, 在 $2.59\sim 7.20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。蔬菜中未检测

表 2 不同基质中辛基酚、壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚的日间和日内精密度的试验

Table 2 Intra-day and inter-day precision tests of NP, NPEO1 (spiked $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and OP, NPEO2 (spiked $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化合物 Compound		日内精确度 Intra-day precision ($n=5$)		日间精确度 Inter-day precision ($n=3$)	
		平均值 Mean/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	相对标准偏差 RSD/ %	平均值 Mean/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	相对标准偏差 RSD/ %
甘蓝	NP	4.02	1.0	5.21	2.1
Pakchoi	NPEO1	4.05	1.4	4.12	2.6
	NPEO2	1.91	1.5	2.03	2.0
	OP	1.75	0.8	1.90	1.1
小白菜	NP	4.16	2.0	3.61	3.0
Cabbage	NPEO1	4.05	1.8	4.50	2.4
	NPEO2	1.50	3.4	5.10	2.1
	OP	1.88	1.5	1.75	1.1
玉米	NP	3.21	3.4	4.59	2.1
Maize	NPEO1	4.11	3.1	4.02	2.5
	NPEO2	2.05	1.5	1.69	3.4
	OP	1.68	1.5	2.01	1.1
大豆	NP	4.60	2.0	3.97	2.0
Soy bean	NPEO1	5.60	1.5	4.70	5.1
	NPEO2	2.00	1.1	2.10	3.0
	OP	1.64	1.0	1.66	1.8
牛奶袋装包	NP	3.52	2.5	4.21	2.0
Plastic bag	NPEO1	3.72	2.0	4.07	3.4
	NPEO2	2.04	1.3	1.98	2.6
	OP	1.77	1.5	2.18	1.1
蛋糕包装纸	NP	3.47	2.8	4.40	3.0
Packing paper	NPEO1	3.21	3.0	3.95	2.0
	NPEO2	1.95	4.1	1.87	1.1
	OP	2.10	2.5	1.88	2.1

到 OP 含量, 在 1 个牛奶塑料包装中检测到 OP, 其含量为 $21.31 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在蛋糕包装纸中检测到 NP 含量为 $23.45 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3 结论

本文建立了农产品和食品包装材料中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降解产物的高效液相色谱串联质谱分析方法。该方法准确、快速、灵敏度高, 可用于农产品和食品包装材料的实际检验, 具有很好的实用价值。

参考文献:

- [1] 吴永宁, 江桂彬. 重要有机污染物痕量与超痕量检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

- WU Yong-ning, JIANG Gui-bin. Trace and ultra-trace inspection technology of important organic pollutants[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 俞捷, 张鏢, 许洁. 环境内分泌干扰物壬基酚对神经系统影响的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2013, 30(3): 226-228.
YU Jie, ZHANG Biao, XU Jie. Review on effects of environmental endocrine disruptor nonylphenol on nervous system of organisms[J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2013, 30(3): 226-228.
- [3] Saito I, Onuki A, Seto H. Indoor air pollution by alkylphenols in Tokyo [J]. *Indoor Air*, 2004(5): 325-332.
- [4] Mortazavi S, Bakhtiari A R, Sari A E, et al. Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran; Elevated concentrations of 4-nonylphenol, octylphenol and bisphenol A[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(5): 1067-1073.
- [5] European Union Risk Assessment Report, European Union Risk Report Assessment Report. 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol[R]. Oxfordshire, UK, 2001: 4-5.
- [6] Blackburn M A, Kirby S J, Waldock M J. Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries[J]. *Mar Pollut Bull*, 1999, 38(2): 109-118.
- [7] John D M, House W A, White G F. Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: Differential adsorption of homologs to components of river sediment[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19(2): 293-300.
- [8] Diehl J, Johnson S E, Xia K, et al. The distribution of 4-nonylphenol in marine organisms of North American Pacific Coast estuaries[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(5): 490-497.
- [9] 罗金辉, 吕岱竹, 林勇. 超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物[J]. 农药学报, 2011, 13(5): 514-518.
LUO Jin-hui, LÜ Dai-zhu, LIN Yong. Determination of nonylphenol polyethoxylates and its metabolites nonylphenol in banana by UPLC-MS/MS [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(5): 514-518.
- [10] Lee C C, Jiang L Y, Kuo Y L, et al. The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 904-911.
- [11] 王艳平. 高风险农药助剂在土壤中的残留特征及环境行为初探[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
WANG Yan-ping. Exploratory studies on the residue and environmental behavior of high risk pesticide adjuvants in soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agriculture Science, 2011.
- [12] 曹慧. 农药助剂的环境毒理研究进展 [J]. 农药研究与应用, 2011, 15(2): 8-11.
CAO Hui. Research progress on environmental toxicology of pesticide adjuvants[J]. *Agrochemicals Research & Application*, 2011, 15(2): 8-11.
- [13] Keith T L, Snyder S A, Naylor C, et al. Identification and quantitation of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol in fish tissues from Michigan[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(1): 10-13.
- [14] Cheng C Y, Li W R, Chang J W, et al. Synthesis and determination of dicarboxylic degradation products of nonylphenol polyethoxylates by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1127(1-2): 246-253.
- [15] Asimakopoulos A G, Thomaidis N S, Koupparis M A. Recent trends in biomonitoring of bisphenol A, 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol[J]. *Toxicology Letters*, 2012, 210(2): 141-154.
- [16] Fountoulakis M, Drillia P, Pakou C, et al. Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1089(1-2): 45-51.