

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240125008

超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱 高分辨质谱法检测婴幼儿配方奶粉中 苯并三唑类紫外线吸收剂

李若思¹, 危玲², 刘嘉颖^{1*}

(1. 中国农业大学营养与健康研究院, 北京 100083; 2. 首都医科大学附属北京妇产医院, 北京 100025)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法检测婴幼儿配方奶粉中苯并三唑类紫外线吸收剂。**方法** 样品经乙腈提取, -20°C冷冻 1 h, 离心取上清后上机测定。以 ACQUITY UPLC BEH C8 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)为分析柱, 甲醇-5 mmol/L 乙酸铵为流动相进行梯度洗脱分离, 采用电喷雾电离源正离子模式, 高分辨质谱全扫描模式检测, 基质匹配外标法定量。**结果** 6种苯并三唑类紫外线吸收剂在 0.05~10.00 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数均大于等于 0.9977。空白样品的加标回收率为 50.39%~109.00%, 相对标准偏差为 2.88%~17.99%, 方法检出限为 0.01~0.97 ng/g, 定量限为 0.04~3.23 ng/g。**结论** 该方法操作便捷、快速, 能够准确检测婴幼儿配方奶粉中 6种苯并三唑类紫外线吸收剂的含量, 对于婴幼儿食品安全监测具有良好的现实意义。

关键词: 苯并三唑类紫外线吸收剂; 婴幼儿配方奶粉; 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法

Determination of benzotriazole ultraviolet absorbers in infant formula milk powder by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry

LI Ruo-Si¹, WEI Ling², LIU Jia-Ying^{1*}

(1. Department of Nutrition and Health, China Agricultural University, Beijing 100083, China;
2. Beijing Obstetrics and Gynecology Hospital, Capital Medical University, Beijing 100025, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of benzotriazole ultraviolet absorbers in infant formulae by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, frozen at -20°C for 1 h, and centrifuged to obtain the supernatant to the machine for determination. The separation was performed on an ACQUITY UPLC BEH C8 column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with methanol-5 mmol/L ammonium acetate as mobile phase by gradient elution. The detection was performed with electrospray ionization source in positive ion mode, high resolution mass

基金项目: 国家自然科学基金项目(2217060016)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (2217060016)

*通信作者: 刘嘉颖, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境毒理与健康。E-mail: liujiaying@cau.edu.cn

*Corresponding author: LIU Jia-Ying, Ph.D, Associate Professor, China Agricultural University Department of Nutrition and Health, No.17, Qinghua East Road, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: liujiaying@cau.edu.cn

spectrometry in full scan mode, and quantitative analysis by matrix matched external standard method. **Results** The line range of 6 kinds of benzotriazole ultraviolet absorbers were good in the range of 0.05–10.00 ng/mL with the correlation coefficients greater than or equal to 0.9977. The recoveries were 50.39%–109.00%, the relative standard deviations were 2.88%–17.99%, the limits of detection and the limits of quantification of the method were 0.01–0.97 ng/g and 0.04–3.23 ng/g, respectively. **Conclusion** This method is convenient, rapid and capable of accurately detecting the content of 6 kinds of benzotriazole ultraviolet absorbers in infant formulae, which is of good practical significance for the monitoring of infant food safety.

KEY WORDS: benzotriazole ultraviolet absorbers; infant formulae; ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry

0 引言

苯并三唑类紫外线吸收剂(ultraviolet absorbers, UV absorbers)是一类重要的光稳定剂,对紫外线的吸收范围较广,能够吸收波长为 300~400 nm 的可见光,几乎不吸收 400 nm 以上的可见光,在提高产品防晒、抗老化能力的同时,又可以避免其发生泛色现象^[1-3],因此被广泛应用于各种工业和商业产品中,如塑料、建材、纺织品、皮革、化妆品、食品包装等^[4-6]。在各类材料的使用过程中,苯并三唑类紫外线吸收剂易向表面迁移、浸出,由于该物质难以降解,具有远距离传输的特性,长期、大量使用会对环境、动物和人体造成广泛污染^[7]。目前,已有多项研究发现,此类物质在空气、灰尘、土壤、水生生物甚至人体样本中均有检出^[8-13]。结果表明,大多样本,尤其是生物样本中,苯并三唑类紫外线吸收剂多为痕量水平。因此不仅样品前处理方法需要具有高稳定性,对检测器的灵敏度也有较高的要求。国内外研究者针对不同检测对象,已建立多种前处理技术,LIU 等^[14]通过优化全自动在线固相萃取法(online solid phase extraction, online SPE),便捷、高效地测定了环境水样中的 9 种苯并三唑类紫外线吸收剂,该分析技术已成功应用于河水、污水处理厂进水、污水中紫外线吸收剂的常规分析。KIM 等^[15]和 LIU 等^[16]分别利用高速溶剂萃取器和超声提取法对母乳样本中的目标物进行提取,并联合凝胶渗透色谱法进一步去除脂质,减少了部分基质效应的干扰。此外,分散液-液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)^[17]、10% H₂O-失活硅胶柱色谱法^[18]、加速溶剂萃取法^[19-20]也被用于血液、纺织品、包装袋、空气颗粒物等样本的前处理方法中。

苯并三唑类紫外线吸收剂的检测主要选用高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)和气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)。但超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass

spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap HRMS)具有高分辨率和质量精度、灵敏度好,可对目标化合物进行更加准确的定性和定量分析^[21],具有更大优势,该方法已在化学、药学及食品安全检测中得到了广泛应用。

然而,以上建立的苯并三唑类紫外线吸收剂的分析方法,大部分是针对环境样本、人体样本、纺织用品等样本,在食品中的检测方法鲜有报道。环境污染、塑料食品包装材料均有可能导致食品接触到此类物质,进一步危害人类身体健康,因此,建立食品中苯并三唑类紫外线吸收剂精准、快速检测方法十分迫切。本研究以现有检测方法为基础^[22-25],对前处理条件进行优化,拟利用 UPLC-Q-Orbitrap HRMS,建立婴幼儿配方奶粉中 6 种典型苯并三唑类紫外线吸收剂的定性、定量分析方法,以期对婴幼儿食品风险监测工作提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UHPLC Vanquish Flex tandem Orbitrap ID-X 超高分辨液质联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); ACQUITY UPLC BEH C8 液相色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); Milli-Q IQ 7005 超纯水器(美国 Millipore 公司); Centrifuge 5810 R 冷冻离心机(美国 Eppendorf 公司); ME204 分析天平(精度 0.1 mg, 美国 METTLER TOLEDO 公司)。

紫外线吸收剂标准品 UV-P (99.3%)、UV-329 (99.5%)、UV-326 (99.7%)、UV320 (99.2%)、UV-234 (99.8%)、UV-328 (99.6%)(纯品型,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 乙腈、甲醇(质谱级,美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 乙酸铵(质谱级,美国 Sigma-Aldrich 公司)。

1.2 标准溶液配制

标准储备液(500 μg/mL): 分别称取紫外线吸收剂标准品 UV-P、UV-329、UV-326、UV320、UV-234、UV-328 各 10 mg, 甲醇溶解并定容至 20 mL, 混匀后避光保存于-20°C 冰箱内。

标准中间液: 将标准储备液进行逐级稀释, 准确吸取

2 mL 标准储备液, 用甲醇定容至 10 mL, 获得 100 $\mu\text{g/mL}$ 标准中间液; 准确吸取 0.1 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 标准中间液, 用甲醇定容至 10 mL, 获得 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液, 混匀后避光保存于 -20°C 冰箱内。

混合标准系列工作溶液: 准确吸取 6 种紫外线吸收剂 1 $\mu\text{g/mL}$ 标准中间溶液各 100 μL , 用甲醇定容至 1 mL, 获得 100 ng/mL 混合标准溶液, 混匀后避光保存于 -20°C 冰箱内。再依照所需浓度, 利用上述混合标准溶液进行逐级稀释, 配制 10.00、5.00、2.00、1.00、0.50、0.10、0.05 ng/mL 混合标准系列工作溶液, 该工作溶液使用 50% 甲醇水(1:1, V:V) 定容, 需用现配。

基质匹配混合标准系列工作溶液: 使用空白样品经过前处理获得的基液和 100 ng/mL 的混合标准溶液, 配制 10.00、5.00、2.00、1.00、0.50、0.10、0.05 ng/mL 基质匹配混合标准系列工作溶液, 需用现配。

1.3 样品前处理

实验样品为北京地区购入的婴幼儿配方奶粉。准确称取 0.2 $\text{g} \pm 0.0010 \text{ g}$ 样品, 加入到 2 mL 乙腈中涡旋混匀, 超声提取 15 min, 10000 r/min 离心 5 min, 收集上清液于新的离心管中, 重复提取一次, 合并两次获取的上清液于温和氮气下浓缩, 定容至 1 mL, 涡旋混匀, 置于 -20°C 冰箱内冷冻 1 h 沉淀蛋白, 10000 r/min 离心 5 min, 上清液经 0.22 μm 尼龙过滤器过滤并置于 2 mL 进样瓶中, 上机检测^[23-24]。

1.4 仪器条件

1.4.1 液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C8 液相色谱柱 (100 $\text{mm} \times 2.1 \text{ mm}$, 1.7 μm)。流动相: A: 5 mmol/L 乙酸铵溶液; B: 甲醇。梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 10% B; 1.0~6.5 min, 50% B; 6.5~10.0 min, 100% B; 10.0~13.5 min, 100% B; 13.5~13.6 min, 10% B; 13.6~16.0 min, 10% B。流速: 0.3 mL/min 。柱温: 40°C 。进样量: 5 μL 。

1.4.2 质谱参考条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)正离子模式, 鞘气: 40 Arb, 辅助气: 20 Arb, 保护气: 20 Arb, 喷雾电压: 3.5 kV , 毛细管温度 350°C , 喷雾器温度: 400°C , 扫

描模式: 全扫描模式(Full Scan), 扫描范围 200~380 m/z 。质谱采集条件见表 1。

1.5 数据处理

超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道离子阱高分辨质谱仪采集的数据通过 Xcalibur 软件完成预处理、生成标准曲线; 使用 Origin 2023 软件对实验数据进行 t 检验, $P < 0.05$ 为差异显著, $P < 0.01$ 为差异极显著。

2 结果与分析

2.1 流动相选择

流动相体系直接决定了目标物的响应、峰型以及出峰时间。本研究考察了流动相体系甲醇-水、甲醇-5 mmol/L 乙酸铵以及不同洗脱梯度对目标物响应和色谱峰峰型的影响。结果发现, 加入乙酸铵的流动相, 色谱峰峰型得到了一定改善, 信号响应更加稳定, 半数目标物的响应值约提高了 2 倍。对于洗脱梯度, 研究发现根据目标物的极性强弱, 提前并适度延长高比例有机相的保持时间对保留时间存在影响, 洗脱梯度设置为 1.4.1 中所述时, 效果较好。因此本研究选用甲醇-5 mmol/L 乙酸铵为流动相。

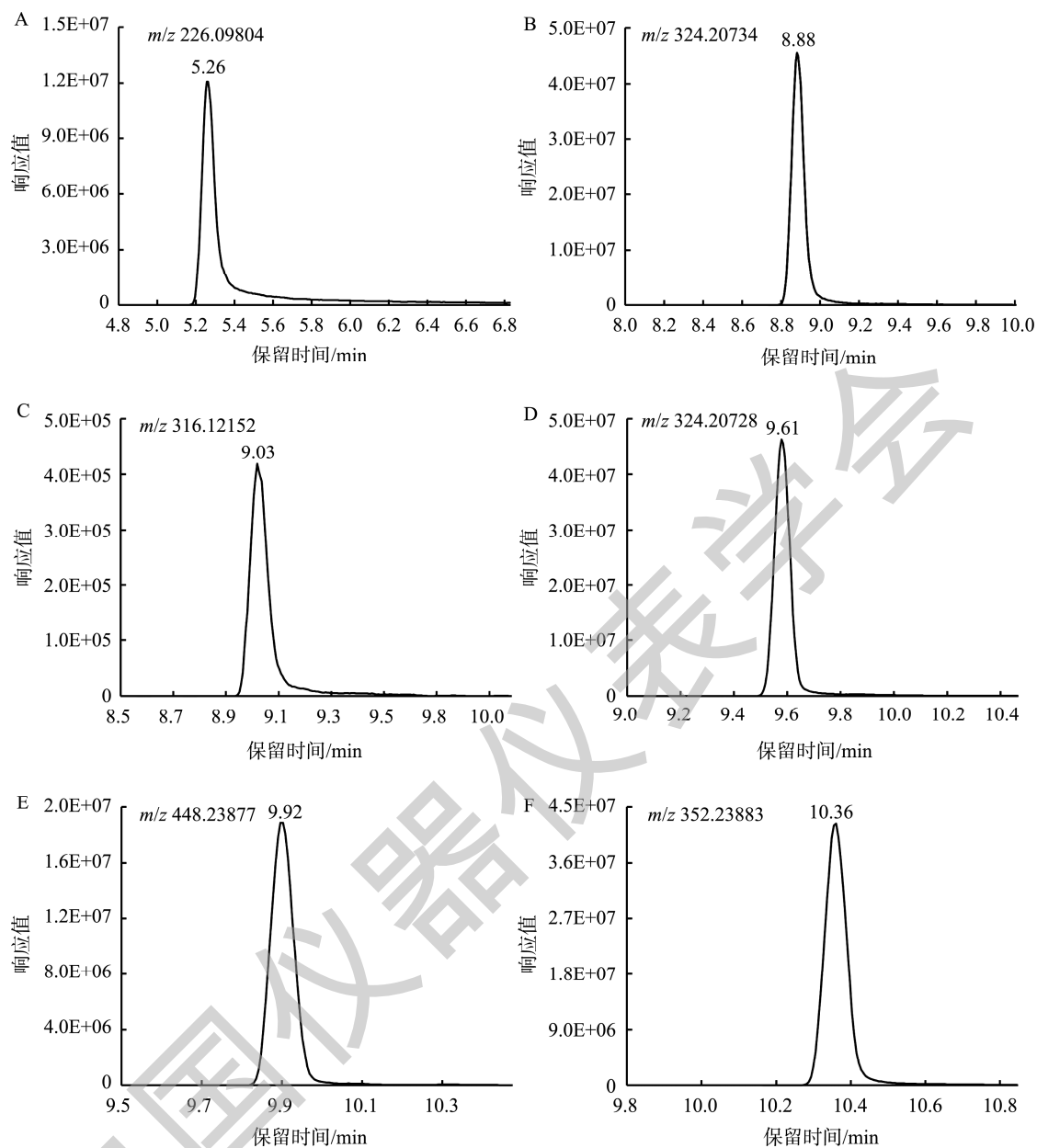
图 1 为 6 个目标化合物的 100 ng/mL 标准品在选定流动相体系下的色谱图。

2.2 前处理优化

对于奶粉样品, 通常使用超纯水溶解混匀再进行提取^[26-28], 但在预实验中发现, 经超纯水溶解的样品氮吹时间延长, 可能导致目标物的部分损失, 影响提取效率, 故本研究考察了使用纯有机溶剂乙腈对固态奶粉直接提取的效果。当奶粉称取量为 0.2 g 、提取溶剂体积为 1 mL 时, 样品无法充分混匀, 经涡旋、超声后依然呈现结块状态, 回收率仅为 2.21%~57.80%。当提取溶剂为 2 mL、3 mL 时, 样品经涡旋、超声处理后未见结块现象, 回收率分别在 50.39%~93.96% 和 30.77%~90.03% 范围内。而 3 mL 提取溶剂体积相对较大, 在氮吹浓缩时, 耗时较长, UV-328 的回收率显著低于 2 mL 实验组($P < 0.05$) (图 2)。所以本研究选择称取 0.2 g 奶粉、加入到 2 mL 提取溶剂中作为前处理方法。

表 1 6 种苯并三唑类紫外吸收剂的保留时间、母离子信息
Table 1 Retention times and parent ions of 6 kinds of benzotriazole UV absorbers

化合物	保留时间/min	母离子理论精确质荷比(m/z)	母离子测量精确质荷比(m/z)	误差($\times 10^{-6}$)
UV-P	5.26	226.09804	226.09773	-1.37
UV-329	8.88	324.20759	324.20734	-0.77
UV-326	9.03	316.12166	316.12152	-0.44
UV-320	9.61	324.20759	324.20728	-0.96
UV-234	9.92	448.23888	448.23877	-0.25
UV-328	10.36	352.23888	352.23883	-0.14



注: A: UV-P; B: UV-329; C: UV-326; D: UV-320; E: UV-234; F: UV-328。

图 1 6 种苯并三唑类紫外线吸收剂色谱图(100 ng/mL)

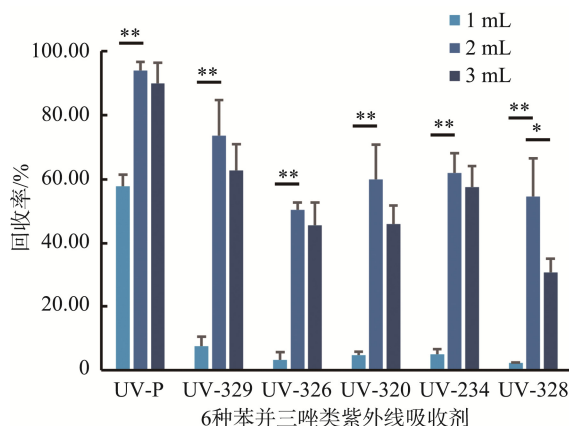
Fig.1 Chromatograms of 6 kinds of benzotriazole UV absorbers (100 ng/mL)

2.3 基质效应

基质效应(matrix effect, ME, %)是指样品检测过程中, 基质中某些组分对目标物浓度或检测准确度的影响, 评估并采取降低 ME 的有效措施可以使分析更加可靠^[29]。本研究通过建立溶剂标准曲线和基质标准曲线对 ME 进行评价, $ME = \text{基质标准曲线斜率} / \text{溶剂标准曲线斜率} \times 100\%$, 通常当 $ME > 100\%$ 时, 认为基质对目标物具有基质增强效应; $ME = 100\%$ 时, 认为无基质效应; 当 $ME < 100\%$ 时, 认为基

质对目标物具有基质抑制效应, 并且 ME 越接近 100%, 基质效应越弱^[30-31]。

结果显示, 奶粉对 6 种苯并三唑类紫外线吸收剂表现出不同的基质效应, 除 UV-P 为基质增强效应外, 其余 5 种物质均为基质抑制效应。UV-234、UV-320 的基质效应最强, 分别为 49.48%、61.70%; 其次是 UV-326、UV-329、UV-P, 分别为 73.73%、79.85%、122.13%; UV-328 的基质效应最弱, 为 93.03%。因此, 本研究建立基质匹配标准曲线进行定量, 以降低基质效应的影响。



注: *表示差异显著($P<0.05$), **表示差异极显著($P<0.01$)。

图2 不同体积的提取溶剂对6种苯并三唑类紫外线吸收剂提取回收率的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of different volumes of extraction solvents on the extraction recoveries of 6 kinds of benzotriazole UV absorbers ($n=3$)

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围、检出限和定量限

按 1.2 节方法所述, 分别配制 0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 ng/mL 的基质匹配标准溶液, 绘制标准曲线并建立线性方程, 6 种目标物在 0.05~10.00 ng/mL 的范围内线性关系良好, 相关系数(R^2)为 0.9977~0.9997。故本研究基于该标准曲线, 采用外标法进行定量分析。

对于在空白中有检出的目标物, 检出限(limit of detection, LOD)为空白中物质浓度的 3 倍标准偏差, 定量

限(limit of quantitation, LOQ)为 10 倍标准偏差; 对于空白中未检出的目标物, LOD 为 3 倍信噪比对应的物质浓度, LOQ 为 10 倍信噪比对应的物质浓度, 结果见表 2。

将此结果与已报道的 3 种母乳中苯并三唑类紫外线吸收剂的检测方法对比发现(表 3), 方法 1 中, LEE 等^[13]使用气相色谱-质谱法检测此类物质, UV-P、UV-326、UV-320、UV-328 的 LOQ 均为 2 ng/g, UV-329 的 LOQ 为 5 ng/g; 而本方法, 几种物质的 LOQ 分别为 2.02 ng/g、3.23 ng/g、0.04 ng/g、0.59 ng/g 和 0.06 ng/g。方法 2 为 MOLINS-DELGADO 等^[2]利用 HPLC-MS/MS 对母乳中紫外线吸收剂进行检测, 其中 UV-P 的 LOQ 为 13.1 ng/g, UV-329 的 LOQ 为 3.3 ng/g, UV-320 的 LOQ 为 2.4 ng/g, 均高于本方法 LOQ。LIU 等^[16]建立的方法 3, 使用 GC-MS/MS 检测母乳中 4 种苯并三唑类紫外线吸收剂, 其中 UV-329 的 LOQ 为 0.07 ng/g; 本方法为 0.06 ng/g。综上, 本研究所建立的检测方法不仅增加了一类新物质 UV-234, 可同时检测 6 种苯并三唑类紫外线吸收剂, 且提高了部分物质的灵敏度水平。

2.4.2 方法的准确度和精密度

将空白基质样品分别制备成 2 ng/g、5 ng/g 两个浓度水平的标准添加样品, 每个水平 3 个平行样品, 通过计算添加回收的回收率与相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs), 考察方法的准确度与精密度。结果显示, 6 种目标物的绝对回收率在 50.39%~109.00%之间, 且 RSDs 均小于 20.00%(表 4), 表明该方法具有良好的准确度与精密度。

表 2 6 种苯并三唑类紫外线吸收剂的线性方程、相关系数、检出限和定量限($n=3$)

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of 6 kinds of benzotriazole UV absorbers ($n=3$)

化合物	线性方程	相关系数	LOD/(ng/g)	LOQ/(ng/g)
UV-P	$Y=20309.4X+5203.36$	0.9991	0.61	2.02
UV-329	$Y=26097.8X-729.344$	0.9990	0.02	0.06
UV-326	$Y=10381.1X+1491.85$	0.9977	0.97	3.23
UV-320	$Y=103536X+2794.82$	0.9994	0.01	0.04
UV-234	$Y=487514X-9846.19$	0.9997	0.50	1.66
UV-328	$Y=81271.3X-6171.42$	0.9993	0.18	0.59

表 3 本方法定量限(ng/g)与其他检测方法定量限(ng/g)的对比结果($n=3$)

Table 3 Comparison of the LOQ (ng/g) of this method with that of other detection methods (ng/g) ($n=3$)

化合物	本方法 UPLC-Q-Orbitrap HRMS	方法 1 ^[13] GC/MS	方法 2 ^[2] HPLC-MS/MS	方法 3 ^[16] GC-MS/MS
UV-P	2.02	2	13.1	0.3
UV-329	0.06	5	3.3	0.07
UV-326	3.23	2	-	1.5
UV-320	0.04	2	2.4	-
UV-234	1.66	-	-	-
UV-328	0.59	2	-	0.04

注: -表示未检测该物质。

表 4 6 种苯并三唑类紫外线吸收剂的回收率和相对标准偏差($n=3$)
Table 4 Recoveries and RSDs of 6 kinds of benzotriazole UV absorbers ($n=3$)

化合物	2 ng/g		5 ng/g	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
UV-P	93.96	2.88	109.00	8.20
UV-329	73.68	15.02	63.73	5.81
UV-326	50.39	4.61	89.39	10.15
UV-320	59.95	17.99	58.87	4.83
UV-234	61.99	9.84	65.23	16.38
UV-328	54.63	12.10	58.37	12.88

3 结 论

本研究以婴幼儿配方奶粉为对象, 选用超高分辨率的 UHPLC Vanquish Flex tandem OrbitrapID-X 仪器, 建立了同时测定 6 种苯并三唑类紫外线吸收剂的分析方法。该方法在操作步骤、分析时间等方面较为简便、快速, 使用有机试剂毒性相对较低、用量较少, 对环境污染小, 为婴幼儿配方奶粉中苯并三唑类紫外线吸收剂的定性定量分析提供了可靠的技术手段, 对于婴幼儿食品安全监测具有良好的现实意义。

参考文献

- [1] PENG X, XIONG S, OU W, *et al.* Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 323(Pt A): 139–146.
- [2] MOLINS-DELGADO D, OLMO-CAMPOS MDM, VALETA-JUAN G, *et al.* Determination of UV filters in human breast milk using turbulent flow chromatography and babies' daily intake estimation [J]. *Environ Res*, 2018, 161: 532–539.
- [3] 徐建云, 张彤, 任一佳, 等. 高效液相色谱法测定皮革中 7 种苯并三唑类防紫外线稳定剂[J]. *中国皮革*, 2023, 52(4): 20–25, 29.
XU JY, ZHANG T, REN YJ, *et al.* Determination of seven kinds of benzotriazole ultraviolet stabilizers in leather by HPLC [J]. *Chin Lea*, 2023, 52(4): 20–25, 29.
- [4] 尚美丽, 陆心怡, 班楠. 苯并三唑类紫外线吸收剂测定方法的研究进展[J]. *化学工程与装备*, 2022, (3): 210–211.
SHANG ML, LU XY, BAN N. Advances in the determination of benzotriazoles as ultraviolet absorbers [J]. *Chem Eng Equip*, 2022, (3): 210–211.
- [5] WANG X, WANG J, DU T, *et al.* Determination of six benzotriazole ultraviolet filters in water and cosmetic samples by graphene sponge-based solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(26): 6955–6962.
- [6] 李朝辉, 胡志波, 李艳霞. 苯并三唑类紫外吸收剂及其检测方法研究进展[J]. *中国纤检*, 2021, (2): 70–73.
LI ZH, HU ZB, LI YX. Progress in benzotriazoles ultraviolet absorbers and their detection methods [J]. *China Fiber Inspect*, 2021, (2): 70–73.
- [7] Stockholm Convention, Persistent Organic Pollutants Review Committee, Reviewed Chemicals, UV-328. Risk management evaluation for UV-328 [EB/OL]. [2023-03-15]. <https://www.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Recommendations/tabid/243/Default.aspx> [2024-01-21].
- [8] MONTESDEOCA-ESPONDA S, ALVAREZ-RAYA C, TORRES-PADRON ME, *et al.* Monitoring and environmental risk assessment of benzotriazole UV stabilizers in the sewage and coastal environment of Gran Canaria (Canary Islands, Spain) [J]. *J Environ Manage*, 2019, 233: 567–575.
- [9] LU Z, PEART TE, COOK CJ, *et al.* Simultaneous determination of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole ultra violet stabilizers in blood plasma and fish homogenates by ultra high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1461: 51–58.
- [10] PROVENCHER JF, MALAISE F, MALLORY ML, *et al.* 44-Year retrospective analysis of ultraviolet absorbents and industrial antioxidants in seabird eggs from the Canadian Arctic (1975 to 2019) [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(20): 14562–14573.
- [11] GASCO CAVEROS, GARCÍA-GIL A, CRUZ-PÉREZ N, *et al.* First emerging pollutants profile in groundwater of the volcanic active island of El Hierro (Canary Islands) [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 872: 162204.
- [12] ASIMAKOPOULOS AG, WANG L, THOMAIDIS NS, *et al.* Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure [J]. *Environ Int*, 2013, 59: 274–281.
- [13] LEE S, KIM S, PARK J, *et al.* Synthetic musk compounds and benzotriazole ultraviolet stabilizers in breast milk: Occurrence, time-course variation and infant health risk [J]. *Environ Res*, 2015, 140: 466–473.
- [14] LIU R, RUAN T, WANG T, *et al.* Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2014, 120: 158–166.
- [15] KIM JW, CHANG KH, PRUDENTE M, *et al.* Occurrence of benzotriazole ultraviolet stabilizers (BUVVs) in human breast milk from three Asian countries [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 655: 1081–1088.
- [16] LIU Y, GAO L, QIAO L, *et al.* Concentrations, compound profiles, and possible sources of organic UV filters in human milk in China [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(22): 15930–15940.
- [17] DENGHEL H, GOEN T. Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and external real matrix calibration for the determination of the UV absorber 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol (UV 328) and its metabolites in human blood [J]. *Talanta*, 2021, 223(Pt 1): 121699.

- [18] SAKURAGI Y, TAKADA H, SATO H, *et al.* An analytical survey of benzotriazole UV stabilizers in plastic products and their endocrine-disrupting potential via human estrogen and androgen receptors [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 800: 149374.
- [19] MACEIRA A, BORRULL F, MARCE RM. Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: Human inhalation intake risk assessment [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 373: 649–659.
- [20] WU Y, VENIER M. High levels of synthetic antioxidants and ultraviolet filters in children's car seats [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 855: 158637.
- [21] 姚涵雅, 闫国跃, 高慧, 等. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道离子阱高分辨质谱法检测 2 种金花茶叶化学成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(24): 8091–8100.
- YAO HY, YAN GY, GAO H, *et al.* Identification of chemical constituents in the leaves of 2 species of *Camellia nitidissima* by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(24): 8091–8100.
- [22] 朱梅青, 崔蓉. 高效液相色谱法测定小鼠血浆中苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-327 和 UV-328[J]. *北京大学学报(医学版)*, 2020, 52(3): 591–596.
- ZHU MQ, CUI R. Determination of UV-327 and UV-328 in mouse plasma by high performance liquid chromatography [J]. *J Peking Univ Health Sci*, 2020, 52(3): 591–596.
- [23] LI SH, CHEN DW, LV B, *et al.* One-step cold-induced aqueous two-phase system for the simultaneous determination of fipronil and its metabolites in dietary samples by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry and the application in total diet study [J]. *Food Chem*, 2020, 309: 125748.
- [24] LIU ZB, CHEN D, LYU B, *et al.* Generic enrichment of organic contaminants in human biomonitoring: Application in monitoring early life exposures to fipronil via breast milk [J]. *Anal Chem*, 2022, 94(10): 4227–4235.
- [25] DENGHEL H, HILLER J, LEIBOLD E, *et al.* Human metabolism and kinetics of the UV absorber 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol (UV 328) after oral administration [J]. *Arch Toxicol*, 2021, 95(8): 2677–2690.
- [26] 马启明, 梁小敏. 凝胶渗透色谱法净化-同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中 4-壬基酚[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(12): 4770–4774.
- MA QM, LIANG XM. Determination of 4-nonylphenol in milk powder by gel permeation chromatography purification and isotopic dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(12): 4770–4774.
- [27] 蔡艳, 李锦清, 李聪, 等. 固相萃取结合 LC/MS-MS 法测定奶粉中四溴双酚 A[J]. *食品工业*, 2023, 44(2): 324–328.
- QI Y, LI JQ, LI C, *et al.* Determination of tetrabromobisphenol A in milk powder by solid phase extraction combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Ind*, 2023, 44(2): 324–328.
- [28] CHENG JQ, LIU T, NIE XM, *et al.* Analysis of 27 β -blockers and metabolites in milk powder by high performance liquid chromatography coupled to quadrupole orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2019, 24(4): 820.
- [29] 黄丁宁, 缪丹旎, 赵巧灵, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中 12 种新烟碱类农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(9): 186–194.
- HUANG DN, MIAO DN, ZHAO QL, *et al.* Simultaneous determination of 12 kinds of neonicotinoid pesticides in fruits and vegetables by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(9): 186–194.
- [30] 黑真真, 李莉, 李硕, 等. 超高效液相色谱-单四极杆质谱联用法检测奶粉与酸奶中 33 种兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3054–3064.
- HEI ZZ, LI L, LI S, *et al.* Determination of 33 kinds of veterinary drugs residues in milk powder and yogurt by ultra performance liquid chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 3054–3064.
- [31] 林强, 杨超, 李美丽, 等. 冷冻诱导液液萃取-超高效液相色谱-四极杆静电场轨道离子阱高分辨质谱法检测液态奶中氯酸盐和高氯酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(10): 3259–3265.
- LIN Q, YANG C, LI ML, *et al.* Determination of chlorate and perchlorate in liquid milk by freeze induced liquid-liquid extraction-ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(10): 3259–3265.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



李若思, 博士研究生, 主要研究方向为环境与营养健康。

E-mail: liruosi@cau.edu.cn



刘嘉颖, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境毒理与健康。

E-mail: liujiaying@cau.edu.cn