

超高效液相色谱-串联质谱法测定塑料包装果汁饮料中 10 种苯并三唑类紫外吸收剂

勾新磊^{1,2}, 刘伟丽^{1,2}, 高 峡^{1,2}, 周明强^{1,2}, 赵新颖^{1,2}

(1. 北京市理化分析测试中心, 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100089;

2. 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室, 北京 100089)

摘要:本研究建立了同时测定塑料包装果汁饮料中 10 种苯并三唑类紫外吸收剂的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)分析方法。使用 Waters Acquity UPLC BEH C18(100 mm×2.1 mm×1.7 μm) 色谱柱分离目标物,以甲醇和 0.1%甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱,在电喷雾正离子模式下,采用多反应监测(MRM)模式进行定性和定量分析。样品以甲醇-二氯甲烷(1:1, V/V)为洗脱溶剂,经 C18 固相萃取柱净化浓缩处理。结果表明,10 种苯并三唑类紫外吸收剂在 1~100 μg/L 浓度范围内的线性关系良好,线性相关系数(R^2)均大于 0.996,方法定量限为 0.1 μg/kg,阴性样品在 2.5、5.0 和 25.0 μg/kg 添加水平下的回收率介于 79.8%~101.5%之间,相对标准偏差在 1.0%~5.5%($n=6$)之间。该方法准确、简便,可用于塑料包装果汁饮料中 10 种苯并三唑类紫外吸收剂的检测。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS);紫外吸收剂;苯并三唑类化合物;塑料包装果汁

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2016)03-0255-07

doi:10.7538/zpxb.youxian.2016.0010

Simultaneous Determination of Ten Benzotriazole Ultraviolet Stabilizers in Plastic Bottled Fruit Juices Beverage by UPLC-MS/MS

GOU Xin-lei¹, LIU Wei-li^{1,2}, GAO Xia^{1,2}, ZHOU Ming-qiang^{1,2}, ZHAO Xin-ying^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology & Quality Evaluation,

Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China;

2. Key Laboratory of Analysis and Testing Technology,

Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100089, China)

Abstract: A method was developed for the simultaneous determination of ten benzotriazole ultraviolet stabilizers in plastic bottled fruit juices beverages by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The separation was performed by using water containing 0.1% formic acid and methanol as the mobile

收稿日期:2015-07-23;修回日期:2015-10-12

基金项目:北京市自然科学基金(2122018);北京市科学技术研究院创新工程Ⅲ-1(2015-178305);北京市科学技术研究院萌芽计划(2015-02)资助

作者简介:勾新磊(1983—),男(汉族),天津人,助理研究员,从事色谱质谱分析。E-mail: 817411@163.com

通信作者:赵新颖(1981—),女(汉族),北京人,副研究员,从事生物医药分析。E-mail: zhaoxinying_123@sina.com

网络出版时间:2016-01-19;网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160119.0950.014.html

phases with gradient elution at a flow rate of 0.3 mL/min. Qualitative and quantitative analysis were achieved after the chromatographic separation on a Waters Acquity UPLC BEH C18 column (100 mm × 2.1 mm × 1.7 μm). The electrospray ionization (ESI) source in positive ion mode was used of the analysis of the ten benzotriazole ultraviolet stabilizers in the multiple reaction monitoring (MRM) mode. The parameters were optimized, like as the effect of different solid-phase extraction (SPE) columns, elution solvents and elution volume. The condition of the final choice was that the sample was purified by C18 SPE column with 4 mL methanol-dichloromethane (1 : 1, V/V). The standard curves are obtained with good correlation coefficients ($R^2 > 0.996$) in their concentration range. The limit of quantification (LOQ, S/N=10) for the ten benzotriazole ultraviolet stabilizers is 0.1 μg/kg. The mean recoveries for the ten benzotriazole ultraviolet stabilizers at three spiked levels of 2.5, 5.0 and 25.0 μg/kg are 79.8%-101.5% with the relative standard deviations of 1.0%-5.5% ($n=6$). Ten kinds of food contacting materials were tested, benzotriazole ultraviolet stabilizer was not found in the sample. The method is accurate, simple and feasible for the simultaneous determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in plastic bottled fruit juices beverages.

Key words: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); ultraviolet stabilizers; benzotriazole; plastic bottled fruit juices beverages

苯并三唑类化合物(benzotriazoles, BZTs)是一种常用的紫外吸收剂,广泛用于食品接触类塑料制品的制造工艺中。它可以吸收280~400 nm范围的紫外线,并将光能以热能的形式释放出来,以减少塑料制品的光降解和老化,延长使用寿命^[1-2]。研究表明,多种苯并三唑类化合物均具有一定的生理毒性,可以导致皮炎和皮肤过敏^[3],且具有生物蓄积性,影响生物体的长度和质量^[4],导致甲状腺系统和脂肪酸代谢失衡^[5]。目前已有文献报道,苯并三唑类化合物可以通过多种途径进入地表水、污水、污泥甚至生物体内,造成二次污染^[6-7]。液相色谱法(LC)^[8-9]、气相色谱-质谱联用法(GC/MS)^[10-11]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[12-13]等均可以实现环境样本和食品接触类材料中苯并三唑类化合物的检测。如 Jiang 等^[14]利用 LC-MS/MS 法检测了水体样本中 9 种苯并三唑类化合物;张居舟等^[15]利用 LC 法检测了食品塑料包装中 2 种苯并三唑类化合物。但是,与塑料包装接触的食品中苯并三唑类紫外吸收剂的检测方法尚未见报道。

与塑料包装接触的食品中苯并三唑类化合物可能是由环境引入的,如:2-(2-羟基-5-叔丁

基苯基)苯并三唑(UV-PS)、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑(UV-320)、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑(UV-326)和 2-(2-羟基-3-仲丁基-5-叔丁基苯基)苯并三唑(UV-350)等土壤、水体样本中常被检出的苯并三唑类化合物;也可能来自与其直接接触的塑料包装制品^[15],如:我国目前现行标准《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准 GB 9685—2008》中规定的 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(UV-P)、2-(2-羟基-3,5-二叔基苯基)苯并三唑(UV-234)、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑(UV-327)、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑(UV-328)、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑(UV-329)和 2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑苯酚)(UV-360)共 6 种允许添加的苯并三唑类化合物,其中仅规定了 UV-P、UV-234、UV-327 的特定迁移量分别为 30、1.5、30 mg/kg,而 UV-328、UV-329、UV-360 未限定其最大残留量和特定迁移量。

本研究在前期工作的基础上^[16],拟利用固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法同时检测塑料包装果汁饮料中 10 种苯并三唑类化合物,旨为食品中苯

并三唑类化合物的检测及监控提供科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Acquity 超高效液相色谱仪, Xevo TQ 串联质谱仪, Masslynx4.1 工作站: 美国 Waters 公司产品; KQ6000V 超声波清洗器: 昆山超声仪器有限公司产品; N-EVAP-112 氮吹仪: 美国 Organomation 公司产品; Milli-Q 超纯水器: 美国 Millipore 公司产品; CR22G III 离心机: 日本日立公司产品。

UV-P、UV-PS、UV-234、UV-326、UV-327、UV-328、UV-329 和 UV-350 (纯度 $\geq 97\%$): 上海安谱实验科技股份有限公司产品; UV-320 (纯度 $\geq 99\%$): 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品; UV-360 (纯度 $\geq 98\%$): 日本 TCI 公司产品; Sep-Pak C18 固相萃取柱 (500 mg/3 mL): 美国 Waters 公司产品; 甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮 (色谱纯): 美国 Fisher 公司产品; 实验用水为经 Milli-Q 净化系统 (0.22 μm 滤膜) 过滤的去离子水; 其他试剂均为分析纯; 实验样品均购自超市。

1.2 标准溶液的配制

分别准确称取适量的上述标准物质, 用甲醇溶解并定容, 制得质量浓度为 1 000 mg/L 的储备液。准确移取各标准储备液, 混于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成 1 mg/L 的混合对照品储备液。所有标准溶液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

1.3 样品处理

将适量的果汁饮料样品倒入离心管中, 以 8 000 r/min 离心 10 min, 取上层清液, 备用。准确称取 2 g (精确至 0.1 mg) 上清液至 10 mL 刻度管中, 加入适量的水, 超声混匀, 用去离子水定容, 备用。

固相萃取净化: 分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 去离子水活化和平衡固相萃取小柱; 取全部 10 mL 定容液加入 C18 固相萃取小柱中, 再分别用 1 mL 去离子水和 1 mL 丙酮淋洗, 弃去流出液; 然后用甲醇-二氯甲烷溶液 (1:1, V/V) 洗脱, 收集洗脱液于氮吹管中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至干, 甲醇定容至 1.0 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜, 待 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱: Waters Acquity UPLC BEH C18 柱 (100 mm \times 2.1 mm \times 1.7 μm); 流动相: A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为甲醇溶液; 进样量 5 μL ; 流速 0.3 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 梯度洗脱程序: 0~6 min, 90%~94%B, 6~7 min, 94%~99%B, 7~12 min, 99%B, 12~12.5 min, 99%~90%B, 12.5~14 min, 90%B。

1.4.2 质谱条件 电喷雾电离正离子模式 (ESI⁺), 多反应监测模式 (MRM), 毛细管电压 3.0 kV, 萃取电压 5.0 V, 离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气流速 650 L/h, 锥孔气流速 20 L/h。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的选择

分别取 10 种苯并三唑类化合物的标准溶液, 采用蠕动泵方式将其单独注入质谱的离子源中, 在正离子 (ESI⁺) 和负离子 (ESI⁻) 模式下进行全扫描, 选择合适的准分子离子峰和电离方式。结果表明, 在 ESI⁺ 模式下, 10 种苯并三唑类化合物均可获得较高丰度的 [M+H]⁺ 准分子离子峰。确定母离子后, 采用子离子扫描方式进行二级质谱分析, 通过对子离子进行优化选择, 确定定量离子和定性离子。然后对离子源温度、去溶剂气温度及流量、锥孔气流量进行优化, 使待测物质的离子化效率达到最佳, 其条件列于表 1。

2.2 色谱条件的优化

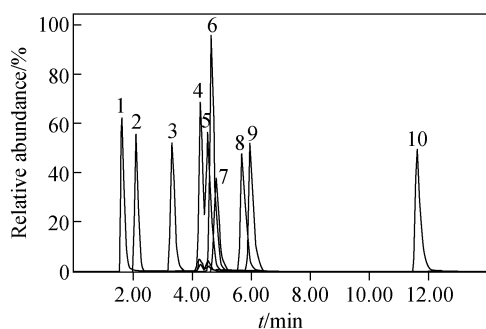
实验分别考察了甲醇-水溶液、甲醇-0.1% 甲酸水溶液、乙腈-0.1% 甲酸水溶液作为流动相体系对目标化合物分离效果的影响。结果表明, 以甲醇为有机相时, 各待测物响应强度稳定, 色谱峰形较好, 而以乙腈为有机相时的响应值明显降低。在流动相中加入甲酸, 可以提高目标化合物的离子化效率, 色谱峰的响应增加了 1 个数量级, 获得了更高的灵敏度。缓冲体系进一步增强了系统稳定性, 大大缩短了 UPLC 分析时间^[14], 提高了苯并三唑类化合物各组分在色谱柱中的分析效率。因此, 本实验选择甲醇-0.1% 甲酸水溶液作为流动相, 得到 10 种苯并三唑类化合物的色谱图, 示于图 1。

表 1 10 种苯并三唑类化合物的质谱条件

Table 1 MS/MS parameters for ten BZTs

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV	化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV
UV-P	226.2	120.1*/107.0	25	18/20	UV-234	448.5	370.3*/119.1	28	22/35
UV-PS	268.3	212.2*/92.0	30	20/40	UV-326	316.3	260.2*/107.0	30	20/26
UV-329	324.4	92.0*/212.1	32	45/25	UV-328	352.2	282.3*/212.1	32	25/30
UV-350	324.4	268.3*/212.1	30	20/25	UV-327	358.4	302.2*/246.2	30	25/28
UV-320	324.4	268.3*/212.1	30	24/30	UV-360	659.6	265.2*/336.3	28	55/28

注：* 表示定量离子



注：1. UV-P; 2. UV-PS; 3. UV-329; 4. UV-350; 5. UV-320;
6. UV-234; 7. UV-326; 8. UV-328; 9. UV-327; 10. UV-360

图 1 10 种苯并三唑类化合物叠加的
MRM 色谱图 (50 µg/L)

Fig. 1 Combined MRM chromatograms
of ten BZTs (50 µg/L)

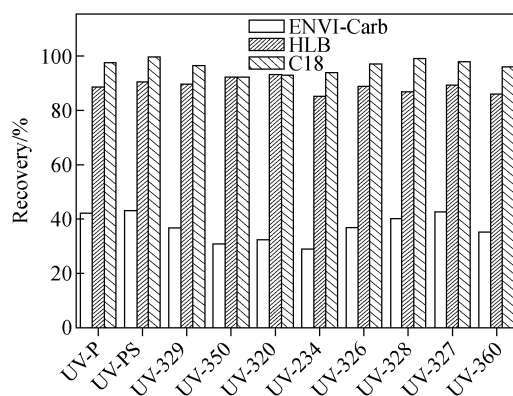


图 2 不同固相萃取柱对 10 种苯并三唑类
化合物回收率的影响

Fig. 2 Effect of different SPE columns
on recoveries of ten BZTs

2.3 固相萃取条件的优化

2.3.1 固相萃取小柱的选择 用阴性样品在 25 µg/kg 的加标水平下,分别考察石墨化炭黑填充的 ENVI-Carb 柱、亲水-亲脂平衡吸附剂填充的 HLB 柱和十八烷基氯硅烷填充的疏水性 C18 柱的回收效果。结果表明:ENVI-Carb 柱对 10 种苯并三唑类化合物的回收率均不足 50%;HLB 柱和 C18 柱的回收率比较接近,均高于 85%,但 C18 柱的回收率较佳,示于图 2。根据 10 种苯并三唑类化合物的辛醇水分配系数^[19]可知,它们属于中等至弱极性物质,而 C18 柱中的十八烷基氯硅烷固定相能够保留非极性至中等极性化合物,因此待测物可以在 C18 柱上得到较好的保留。

2.3.2 洗脱溶剂的选择 用阴性样品在 25 µg/kg 的加标水平下,分别考察丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇、甲醇-二氯甲烷混合溶液对目标化合物的洗脱效果,结果示于图 3。结果表明:丙酮作为洗脱溶剂时,各化合物的回收率

均不足 50%;乙酸乙酯作为洗脱溶剂时,目标化合物的回收率在 79.5%~87.8%之间;二氯甲烷和甲醇作为洗脱溶剂时,目标化合物的回收率在 90.4%~102.4%之间。甲醇对极性较强的 5 种待测物 UV-P、UV-PS、UV-239、UV-350 和 UV-320 的洗脱效果较好,二氯甲烷则对极性较弱的 5 种待测物 UV-234、UV-326、UV-327、UV-328 和 UV-360 的洗脱效果更佳。因此,选择甲醇和二氯甲烷混合溶液作为洗脱溶剂,在体积比为 1:1 时,10 种苯并三唑类化合物的最佳回收率在 92.0%~99.9%之间。

2.3.3 洗脱体积的优化 用阴性样品在 25 µg/kg 的加标水平下,以甲醇-二氯甲烷混合溶液 (1:1, V/V) 为洗脱溶剂,分别比较了 2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0 mL 洗脱溶剂的洗脱效果。结果表明,随着洗脱溶剂体积的增加,10 种苯并三唑类化合物的回收率得到明显提高;但当洗脱溶剂体积大于 4.0 mL 时,10 种苯并三唑类化合物的回收率趋于稳定,变化不大。

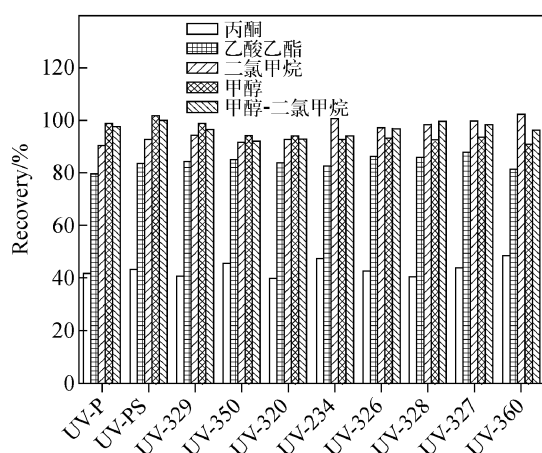


图3 不同洗脱溶剂对10种苯并三唑类化合物回收率的影响

Fig. 3 Effect of different elution solvents on recoveries of ten BZTs

综合洗脱效率和有机溶剂使用量,选择4.0 mL洗脱溶剂进行洗脱。

2.4 方法学考察

2.4.1 基质效应和标准曲线 由于基质效应(matrix effects, ME)的影响,在ESI模式下,UPLC-MS/MS系统的共洗脱化合物的电离程度会增加或减小。ME为1时,不产生基质效应,待测物电离不受干扰;ME大于1为基质增强效应,待测物电离程度被提高;ME小于1为基质抑制效应,待测物电离程度被减弱。因此,可以利用公式(1)对基质效应进行评估:

$$ME = A_{is}/A_i \quad (1)$$

式中: A_{is} 为阴性样品经前处理后,甲醇溶剂中

添加待测物的系列标准溶液曲线的斜率; A_i 为甲醇溶剂系列标准溶液曲线的斜率。

在1.0~100.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,对10种苯并三唑类化合物系列混合标准工作溶液进行测定。结果表明:UV-329和UV-320的基质效应分别为97.0%和95.4%,表现为待测物电离程度减弱;其余化合物的基质效应均大于105.0%,表现为待测物电离程度增强。为降低基质效应的影响,本研究以阴性样品经前处理后得到的甲醇溶液为空白溶剂,配制系列标准溶液,并采用外标法进行定量测定。

分别以10倍信噪比($S/N > 10$)和3倍信噪比($S/N > 3$)计算10种苯并三唑类化合物的方法定量限(LOQ)和方法检出限(LOD)。结果表明,10种苯并三唑类化合物在1.00~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,线性相关系数 R^2 均大于0.996,结果列于表2。这说明本方法可用于塑料包装果汁饮料中10种苯并三唑类化合物的定量测定。

2.4.2 加标回收率和精密度 在阴性样品中分别添加不同浓度的标准溶液,进行加标回收率和精密度实验。在样品添加水平分别为2.50、5.00和25.0 $\mu\text{g/kg}$ 时,依据本方法处理,所得上机测试液理论浓度水平为5.00、10.0和50.0 $\mu\text{g/L}$,每个添加浓度平行测定6次。结果表明,待测物的平均回收率为79.8%~101.5%,相对标准偏差为1.0%~5.5%,能满足10种苯并三唑类化合物的测定要求,结果列于表3。

表2 10种苯并三唑类化合物的线性方程、相关系数、检出限、定量限和基质效应

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantitation, matrix effects of ten BZTs

化合物	线性方程	相关系数 R^2	检出限/ $(\mu\text{g/kg})$	定量限/ $(\mu\text{g/kg})$	基质效应/ $\%(n=3)$
UV-P	$y=458.5x-197.6$	0.997	0.2	0.5	105.2 \pm 0.11
UV-PS	$y=443.0.1x-195.3$	0.999	0.2	0.5	112.3 \pm 0.08
UV-329	$y=410.7x-101.8$	0.997	0.2	0.5	97.0 \pm 0.12
UV-350	$y=568.6x-105.3$	0.998	0.2	0.6	114.8 \pm 0.06
UV-320	$y=450.1x+106.2$	0.997	0.2	0.5	95.4 \pm 0.04
UV-234	$y=658.9x-119.8$	0.996	0.03	0.1	112.8 \pm 0.05
UV-326	$y=329.8x+53.6$	0.997	0.1	0.3	106.5 \pm 0.02
UV-328	$y=488.1x-158.6$	0.996	0.2	0.5	118.3 \pm 0.10
UV-327	$y=475.8x-128.3$	0.999	0.2	0.5	116.7 \pm 0.08
UV-360	$y=586.8x-98.6$	0.997	0.2	0.5	107.9 \pm 0.07

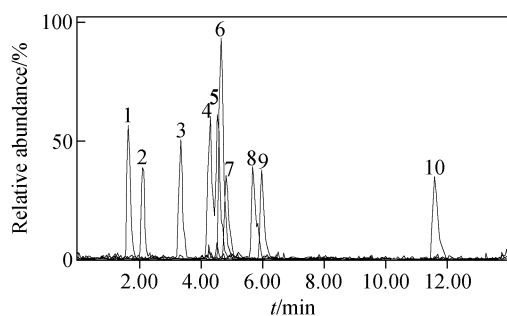
表3 加标回收率和精密度检测结果($n=6$)
Table 3 Results of precision and recovery ($n=6$)

化合物	加标浓度 1		加标浓度 2		加标浓度 3	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
UV-P	89.6	4.0	92.6	2.1	94.6	2.2
UV-PS	79.8	2.5	86.8	1.2	92.3	4.9
UV-329	92.3	1.2	95.6	3.4	92.5	2.7
UV-350	98.6	3.3	91.0	2.4	89.4	4.1
UV-320	93.2	1.7	93.6	2.0	95.3	4.5
UV-234	100.5	4.9	97.5	1.6	98.7	2.5
UV-326	86.9	5.4	90.6	1.2	93.3	1.0
UV-328	92.6	2.5	95.7	2.9	94.0	1.8
UV-327	95.8	2.1	97.8	3.3	92.9	3.1
UV-360	97.6	4.1	101.5	5.5	99.0	3.8

注:加标浓度 1 为样品添加水平 $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 测试液理论水平 $5.00 \mu\text{g}/\text{L}$; 加标浓度 2 为样品添加水平 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 测试液理论水平 $10.00 \mu\text{g}/\text{L}$; 加标浓度 3 为样品添加水平 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 测试液理论水平 $50.0 \mu\text{g}/\text{L}$

2.5 实际样品分析

利用本方法对市售 10 种塑料包装果汁饮料进行测定, 结果表明, 样品中上述 10 种苯并三唑类化合物均低于方法定量限。阴性样品在 $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下, 测试液的叠加 MRM 色谱图示于图 4。



注: 1. UV-P; 2. UV-PS; 3. UV-329; 4. UV-350; 5. UV-320; 6. UV-234; 7. UV-326; 8. UV-328; 9. UV-327; 10. UV-360

图 4 阴性样品添加 $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 标准溶液的叠加 MRM 色谱图

Fig. 4 Combined MRM chromatograms of negative sample at $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ spiked level

3 结论

本研究将固相萃取技术和超高效液相色谱-串联质谱法相结合, 兼具了固相萃取选择性

好和超高效液相色谱-串联质谱灵敏度高的优点。该方法能满足塑料包装果汁饮料中 10 种紫外吸收剂的检测要求, 可为其迁移规律的研究提供监测手段, 方法定量限能够满足《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准 GB 9685—2008》的要求。

参考文献:

- [1] BARAN D, BALAN A, STUBHAN T, et al. Photovoltaic properties of benzotriazole containing alternating donor-acceptor copolymers: Effect of alkyl chain length[J]. Synthetic Met, 2012, 162(23): 2 047-2 051.
- [2] PEI K, CUI Z H, CHEN W G. An adduct of Cl-substituted benzotriazole and hydroxy benzophenone as a novel UVA/UVB absorber: Theory-guided design, synthesis, and calculations[J]. J Mol Struct, 2013, 1 032(4): 100-104.
- [3] YAMANO T, SHIMIZU M, NODA T. Relative elicitation potencies of seven chemical allergens in the guinea pig maximization test[J]. J Health Sci, 2001, 47(2): 123-128.
- [4] KIN J W, ISOBE T, RAMASWAMY B R, et al. Contamination and bioaccumulation of benzotriazole ultraviolet stabilizers in fish from Manila Bay, the Philippines using an ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry

- [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(5): 751-758.
- [5] FENT K, CHEW G, LI J, et al. Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: Antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 482/483(3): 125-136.
- [6] KIM J W, RAMASWAMY B R, CHANG K H, et al. Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1 218(22): 3 511-3 520.
- [7] RUAN T, LIU R, FU Q, et al. Concentrations and composition profiles of benzotriazole UV stabilizers in municipal sewage sludge in China[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(4): 2 071-2 079.
- [8] 李成发,李英,陈枝楠,等. 高效液相色谱法同时测定食品接触材料中抗氧化剂和紫外吸收剂的迁移量[J]. *色谱*, 2014, 32(6): 616-622.
LI Chengfa, LI Ying, CHEN Zhinan, et al. Simultaneous determination of migration amounts of antioxidants and ultraviolet absorbents by high performance liquid chromatography in food contact material[J]. *Chinese J Chromatogr*, 2014, 32(6): 616-622(in Chinese).
- [9] 林睿,赖莺,林伟靖,等. 食品接触材料中19种紫外光吸收剂迁移量的测定及迁移规律研究[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(1): 20-27.
LIN Rui, LAI Ying, LIN Weijing, et al. Investigation on determination of 19 UV absorbers in food contact materials and their migration regularity[J]. *J Instrum Anal*, 2015, 34(1): 20-27 (in Chinese).
- [10] CARPINTEIRO I, ABUIN B, RODRIGUEZ I, et al. Pressurized solvent extraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole light stabilizers in indoor dust[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1 217(24): 3 729-3 735.
- [11] LIU Y S, YING G G, SHAREEF A, et al. Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and bio-solid samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1 218(31): 5 328-5 335.
- [12] PENG X Z, JIN J B, WANG C W, et al. Multi-target determination of organic ultraviolet absorbents in organism tissues by ultrasonic assisted extraction and ultra-highperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1 384: 97-106.
- [13] 欧玮辉,唐才明,王春维,等. 超高效液相色谱-串联质谱多目标分析沉积物中的微量有机紫外线吸收剂[J]. *分析化学*, 2015, 43(5): 734-741.
OU Weihui, TANG Caiming, WANG Chunwei, et al. Multi-target determination of trace organic ultraviolet absorbents in sediments using ultra-high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2015, 43(5): 734-741(in Chinese).
- [14] LIU R Z, 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(1): 158-166.
- [15] 李静,张居舟,邵栋梁,等. 高效液相色谱法对复合食品包装袋中三唑类光稳定剂含量的测定[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(4): 435-438.
LI Jing, ZHANG Juzhou, SHAO Dongliang, et al. Determination of triazole ultraviolet stabilizer in composite laminated food packaging bags by high performance liquid chromatography[J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(4): 435-438 (in Chinese).
- [16] 勾新磊,赵新颖,池海涛,等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品接触塑料制品中10种苯并三唑类紫外吸收剂[J]. *色谱*, 2015, 33(6): 571-576.
GOU Xinlei, ZHAO Xinying, CHI Haitao, et al. Simultaneous determination of ten benzotriazole ultraviolet stabilizers in food plastic materials by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. *Chinese J Chromatogr*, 2015, 33(6): 571-576(in Chinese).