

紫外线吸收剂和稳定剂污染及检测方法 研究进展

Research progress for the contamination of ultra violet stabilizers
and absorbers and their determination methods

黄翠莉^{1,2} 周 隼³ 唐穗平^{1,2}

HUANG Cui-li^{1,2} ZHOU Quan³ TANG Sui-ping^{1,2}

李锦清^{1,2} 吴炜亮⁴ 綦 艳^{1,2}

LI Jin-qing^{1,2} WU Wei-liang⁴ QI Yan^{1,2}

(1. 国家食品质量监督检验中心〔广东〕, 广东 佛山 528300; 2. 广东产品质量监督检验研究院, 广东 佛山 528300;
3. 华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642; 4. 广东省疾病预防控制中心营养与食品安全所, 广东 广州 511430)

(1. National Testing Center for Food Quality and Supervision, Foshan, Guangdong 528300, China; 2. Guangdong Testing Institute for Product Quality and Supervision, Foshan, Guangdong 528300, China; 3. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China; 4. Institute of Nutrition and Food Safety, Guangdong Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou, Guangdong 511430, China)

摘要:由于多种紫外线稳定剂和吸收剂具有一定的雌激素作用,其在工业中的广泛应用造成的环境介质、生物体内浓度水平升高引起了较多关注。文章通过综述环境介质和生物体内紫外线稳定剂和吸收剂的浓度水平及其可能产生的毒性作用,提示塑料食品接触材料中紫外线稳定剂和吸收剂的迁移可能对食品安全造成影响,并综述国内外监测塑料食品接触材料中紫外线稳定剂和吸收剂技术手段研究进展。

关键词:紫外线;稳定剂;吸收剂;食品接触材料;检测方法;食品模拟物;液相色谱;气相色谱

Abstract: The wide applications of ultra violet stabilizers and absorbers in industry caused the elevation of the contaminated levels in environmental media and livings. Because of many violet stabilizers and absorbers have estrogenic effects on livings, and more concerns are attracted on them. In order to prevent the aging process of plastic food contact materials, violet stabilizers and absorbers are employed in the process of manufacture. Therefore, these chemicals could migrate into food when the plastic food contact materials were used for food package. The migration quantity needed to be determined to pre-

vent proceeding the limits. In this paper, the research progress for the contaminated level, hazardous effects of ultra violet stabilizers and absorbers was carried to imply that the migration from plastic food contact materials to food could cause food safety problem. Finally, the relative determination methods for ultra violet stabilizers and absorbers were reviewed to prospect the surveillance technique and measures for the ultra violet stabilizers and absorbers in plastic food contact materials.

Keywords: ultra violet; stabilizers; absorbers; food contact materials; determination method; food simulants; liquid chromatography; gas chromatography

塑料等高分子材料暴露于日光或强荧光时,易因吸收紫外线而引发自身降解的光老化作用,最终导致外观和物理机械性能劣变。若添加光稳定剂,则可有效防止老化并延长其使用寿命。紫外线吸收剂为其中一类光稳定剂,能选择性地吸收光源中的紫外线,使之转变为无害能量或阻止光氧化分解,达到保护材料的目的^[1-3]。为了保证塑料食品接触材料在保存食品期间不因吸收紫外线而导致其失去保护食品的功能,中国 GB 9865—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及其制品用添加剂使用标准》允许部分紫外线稳定剂和吸收剂 (ultra violet stabilizers and absorbers, UVSAs) 在食品接触材料及其制品中添加使用,但规定了使用范围和使用

基金项目:广东省质量技术监督局科技项目(编号:2015CZ09)

作者简介:黄翠莉,女,广东产品质量监督检验研究院高级工程师,硕士。

通信作者:綦艳(1978—),女,广东产品质量监督检验研究院高级工程师,硕士。E-mail: qian1102@163.com

收稿日期:2017—08—27

量。根据分子结构式的不同,被允许使用的 UVSAs 主要分为苯并三唑类、二苯甲酮类和苯并噻唑类三类^[4-5]。然而,若超范围或超限量添加于塑料食品接触材料中,则可能在与食品的接触过程中迁移至食品而引起安全隐患。有研究^[6-7]表明,UVSAs 除具有蓄积作用外,还具有一定的内分泌干扰作用。

自从“白酒塑化剂”事件爆发以来,目前公众关注的焦点主要集中于塑料食品接触材料中塑化剂的迁移,而 UVSAs 的迁移及可能涉及的安全性问题则未引起足够重视,为保证塑料食品接触材料的安全性,有必要对其中的 UVSAs 向食品中的迁移进行风险监测及分析,确保 UVSAs 既可在食品接触材料中发挥重要作用,又不会对食品安全带来潜在威胁。本文主要对 UVSAs 目前的污染水平、可能的危害、国内外使用情况 & 检测方法进行综述,旨在为有效监管和检测提供参考。

1 紫外线稳定剂和吸收剂的污染水平及毒性作用

1.1 紫外线稳定剂和吸收剂的污染水平

具有广泛商业用途的新型人工合成化学物在环境中的浓度水平、归趋和毒性作用近年来受到的关注逐渐增多,因此,美国环境保护署成立了高产量化学物(High Production Volume,HPV)计划,以应对这些化学物在评估和管理方面的挑战。

在 HPV 中,UVSAs 在环境中的浓度水平引起了研究者的重点关注^[8-10]。例如,苯并三唑类化合物的年平均使用量高达 9 000 t,因其易溶解及对普通污水处理手段具有一定稳定性,使得其在初级污水、地表水以及饮用水等多种水体样本中均有检出^[11]。然而,苯并三唑的 2-羟基苯基衍生物则具有与其相反的极性,呈现中等至极高的疏水性,因此可累积于环境介质中,甚至通过食物链而累积放大^[12]。此外,如苯甲酮衍生物和氧苯酮类 UVSAs 在自然水体^[8, 11-12]、土壤^[8],以及沉积物和污泥^[8, 13-14]等环境介质中均可检出,浓度水平在 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ g/L 时,甚至在生物体内,如鱼肉组织^[13-18]、人体血液^[19]和尿液样本^[20]中,均可检出多种 UVSAs,见表 1。由此可知,UVSAs 在环境介质中蓄积的浓度水平越高,越可能影响环境体系,还可能通过食物链蓄积至食品中。同样地,UVSAs 也会用于食品接触材料中,尤其是各种塑料成型品^[21]。在接触过程中,此类化合物可能从材料迁移至食品中而造成食品污染^[22-25]。因此,对 UVSAs 进行定量的特定迁移水平检测,对保证食品质量安全具有重要意义。此外,当 UVSAs 在环境介质和食品中的浓度水平达到一定程度时,其引起的健康副作用也成为关注的焦点。

1.2 紫外线稳定剂和吸收剂的毒性作用

目前,已有越来越多的皮肤毒性试验、急性毒性试验或长期重复给药毒性试验的结果证明,部分 UVSAs 对生物或人体具有一定的毒性作用,如苯甲酮类、茋酮、氰双苯丙烯酸辛酯、甲氧基肉桂酸酯等 UVSAs 均被认为具有一定的雌激

素作用^[1, 6, 8, 13]。

皮肤毒性试验方面,有报道^[26-27]指出,直接与 2-(2H-苯并三唑-2-基)对甲苯酚(UV-P)接触,可能会引起皮炎和皮肤刺激作用。对于 UVSAs 的急性毒性试验主要使用啮齿类动物和水生生物。其中,使用淡水甲壳纲动物评价常用的苯甲酮类 UVSAs 的急性毒性时,试验结果提示此类化合物的半数致死量 LC_{50} 均 > 10 mg/L^[28]。苯并三唑类 UVSAs UV326、UV327 和 UV328 急性毒性试验结果表明,它们对动物均具有一定的毒性作用,半数致死量 LD_{50} 分别为 5 000, 2 000, 5 000 mg/kg · 大鼠体重(Bw)^[19, 29-30],使用大型蚤进行的急性毒性试验结果则显示,UV329 的 24 h 半数最大效应浓度 EC_{50} 为 15 mg/L^[31]。根据急性毒性剂量分级表,苯甲酮类和苯并三唑类 UVSAs 属于低毒性化合物。

然而,若长期暴露于某些 UVSAs 中,均可能会对多个器官产生潜在的毒性作用。苯甲酮类 UVSAs UV-9 的体外和体内毒性试验均表明其具有弱雌激素作用,UV-24 被认为同样具有弱雌激素作用,因其在 大鼠和小猪体内均可代谢为 UV-9^[32-33]。苯并三唑类 UVSAs UV326、UV327 和 UV328 在动物试验中,可影响新生大鼠的性激素,且具有明显的性别差异。UV320 的大鼠长期重复给药毒性试验提示,其可导致大鼠血液和肝脏、肾脏、脾脏、甲状腺的病变,且具有显著的性别差异,可能与肝脏的过氧化物酶的增殖活性具有性别差异有关^[34-35]。相类似的动物试验^[34]得出 UV328 的无可见不良作用剂量水平 < 15 mg/kg · Bw,肝脏为最敏感的靶器官。

UVSAs 中低毒性化合物被允许使用于塑料食品接触材料中,以防止塑料老化,但是化合物的雌激素作用及具有性别差异的毒性作用,则使相关标准限定了其在食品接触材料中的使用量及特定迁移量。

2 紫外线稳定剂和吸收剂在食品接触材料中的限量规定

2.1 国外限量规定

面对食品接触材料存在的安全隐患,欧盟相继颁布了 30 多项相关的法令或法规,其中的 2007/19/EC 专项指令规定了用于生产塑料食品接触材料的单体、原料、添加剂名单及其迁移限量和最大残留量,如塑料食品接触材料中的成分迁移到食品中的量不得超过 10 mg/dm²,当塑料食品接触材料为容器且其容量为 0.5~1.0 L,或与食品接触表面积不易估算时,其总迁移量不能超过 60 mg/kg。85/572/EEC 指令则规定了塑料食品接触材料的成分向食品迁移的测试条件,包括食品及模拟物种类、模拟物选择、迁移条件选择^[21, 23]。

对于 UVSAs,许多国家已规定了其在塑料食品接触材料中的最大使用量、最大残留量或迁移量。其中,美国、日本、法国等国家允许常见的 UVSAs 的最大使用量为 0.5%^[1-3],而意大利则规定最大使用量为 0.2%^[4-6]。此外,欧盟还规定了 9 种常用的 UVSAs 的特定迁移量或最大残留量,见表 2。

表 1 环境介质和生物样品中紫外线稳定剂和吸收剂的浓度水平

Table 1 The concentration levels of violet stabilizers and absorbers in environmental media and biological samples

样品种类	样品	国家/地区	紫外线稳定剂和吸收剂	浓度水平	参考文献
地表水	瑞士	3 种 UVSAs	苏黎世湖	2-羟基-4-甲氧基苯基苯甲酮(UV-9):n.d.(<2 ng/L)~4 ng/L; 苄基樟脑:n.d.(<2 ng/L)~22 ng/L; 4-叔丁基-4-甲氧基二苯甲酰甲烷:n.d.(<2 ng/L)~22 ng/L	[8]
			Hüttnersee Lake	UV-9:n.d.(<5 ng/L)~125 ng/L; 苄基樟脑:n.d.(<2 ng/L)~82 ng/L; 4-叔丁基-4-甲氧基二苯甲酰甲烷:n.d.(<2 ng/L)~19 ng/L	
废水	瑞士	4 种 UVSAs	UV-9;700~7 800 ng/L; 苄基樟脑:600~6 500 ng/L; 乙基己基甲氧基肉桂酸(OCT):500~1 900 ng/L; 氧双苯丙烯酸辛酯(OCL):100~1 200 ng/L	[8]	
废水	中国天津	4 种 UVSAs	UV-9;68~722 ng/L; 苄基樟脑:299~2 128 ng/L; OCT:30~116 ng/L; OCL:21~153 ng/L	[8]	
水体	澳大利亚	6 种苯并三唑类和 8 种苯并噻唑类 UV-SAs	二级废水	苯并三唑:3 300 ng/L; 4-甲基-苯并三唑和 5-甲基-苯并三唑总和:2 800 ng/L; 其他苯并三唑和苯并噻唑化合物均未检出	[11]
			反渗透处理水	苯并三唑:974 ng/L; 4-甲基-苯并三唑和 5-甲基-苯并三唑总和:416 ng/L; 其他苯并三唑和苯并噻唑化合物:n.d.	
饮用水和地表水	荷兰	3 种苯并三唑类 UVSAs	饮用水	苯并三氮唑:100 ng/L; 甲基苯并三氮唑:100 ng/L; 二甲基苯并三氮唑:10 ng/L	[11]
河水、污水和 处理后污水	西班牙	5 种苯并三唑类 UVSAs	河水	2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚(Tinuvin P):6~16 ng/L; 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚(Allyl-bzt):n.d.(<80 ng/L); 2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚(Tinuvin 326):19~57 ng/L; 2-(2-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑(Tinuvin 327):n.d.(<40 ng/L); 2-(2-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)苯并三唑(Tinuvin 328):n.d.(<20 ng/L)~19 ng/L	[12]
			污水	Tinuvin P:5 ng/L; Allyl-bzt:n.d.(<80 ng/L); Tinuvin 326:3.5 ng/L; Tinuvin 327:n.d.(<40 ng/L); Tinuvin 328:2.0 ng/L	
			处理后污水	Tinuvin P:n.d.(<100 ng/L); Allyl-bzt:n.d.(<80 ng/L); Tinuvin 326:n.d.(<100 ng/L); Tinuvin 327:n.d.(<40 ng/L); Tinuvin 328:1.0 ng/L	
土壤	土壤	西班牙马德里	7 种 UVSAs	4-羟基苯甲酮:n.d.(<70 ng/kg); 2,4-二羟基苯甲酮:n.d.(<100 ng/kg); UV-9:n.d.(<100 ng/kg); UV-24:n.d.(<70 ng/kg); 2,2-二羟基-4,4-二甲氧基二苯甲酮:n.d.(<90 ng/kg)~6 100 ng/kg·干基; 水杨酸异辛酯:n.d.(<80 ng/kg)~ 2.0×10^4 ng/kg·干基; 3,3,5-三甲基-环己基-水杨酸:n.d.(<70 ng/kg)	[8]
污泥和沉积物	污泥	瑞士	4 种 UVSAs	苄基樟脑: $1.5 \times 10^5 \sim 4.98 \times 10^6$ ng/kg·干基; OCT: $1.0 \times 10^4 \sim 3.9 \times 10^5$ ng/kg·干基; OCL: $3.2 \times 10^7 \sim 1.9 \times 10^7$ ng/kg·干基; 辛基三嗪酮: $7.0 \times 10^5 \sim 2.8 \times 10^7$ ng/kg·干基	[8]
沉积物	沉积物	西班牙马德里	7 种 UVSAs	4-羟基苯甲酮:n.d.(<70 ng/kg); 2,4-二羟基苯甲酮:n.d.(<100 ng/kg)~5 700 ng/kg·干基; UV-9:n.d.(<100 ng/kg); UV-24:n.d.(<70 ng/kg); 2,2-二羟基-4,4-二甲氧基二苯甲酮:n.d.(<90 ng/kg)~600 ng/kg·干基; 水杨酸异辛酯:n.d.(<80 ng/kg); 3,3,5-三甲基-环己基-水杨酸:n.d.(<70 ng/kg)	[8]

续表 1

样品种类	样品	国家/地区	紫外线稳定剂和吸收剂	浓度水平	参考文献
				生物污泥 Tinuvin P;n.d.(<400 ng/kg) $\sim 3.0 \times 10^4$ ng/kg·干基;2-(2H-苯并三唑-2)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(Tinuvin234); $3.70 \times 10^4 \sim 1.26 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin320;n.d.(<1 400 ng/kg) $\sim 4.1 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 326; $7.5 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin 327;n.d.(<1 200 ng/kg) $\sim 3.3 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 328; $2.8 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ ng/kg·干基;2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑(Tinuvin 329);n.d.(<1 000 ng/kg) $\sim 2.3 \times 10^4$ ng/kg·干基;2-(2-羟基-3-异丁基-5-叔丁基苯基)苯并三唑(Tinuvin350);n.d.(<1 200 ng/kg)	
污泥和沉积物	污泥	西班牙	8种苯并三唑类 UVSAs	初级污泥 Tinuvin P;n.d.(<400 ng/kg) $\sim 2.1 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin234; $4.1 \times 10^4 \sim 6.3 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin320;n.d.(<1 400 ng/kg); Tinuvin 326; $4.4 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 327;n.d.(<1 200 ng/kg); Tinuvin 328; $5.9 \times 10^4 \sim 7.4 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 329;n.d.(<1 000 ng/kg); Tinuvin350;n.d.(<1 200 ng/kg) 稳定化污泥 Tinuvin P;n.d.(<400 ng/kg) $\sim 3.0 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin234; $3.7 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin320;n.d.(<1 400 ng/kg) $\sim 4.1 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 326; $7.5 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin 327;n.d.(<1 200 ng/kg) $\sim 3.3 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 328; $2.8 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin 329;n.d.(<1 000 ng/kg) $\sim 2.3 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin350;n.d.(<1 200 ng/kg)	[13]
	沉积物	日本 明海	有 4种苯并三唑类 UVSAs	Tinuvin320; $3.0 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 326; $1\ 800 \sim 2.0 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin 327; $1.6 \times 10^3 \sim 1.9 \times 10^5$ ng/kg·干基; Tinuvin 328; $2.6 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^5$ ng/kg·干基	[14]
	潮滩和浅海生物	日本 明海	有 4种苯并三唑类 UVSAs	Tinuvin320;n.d.(50 ng/kg·湿基) $\sim 4.1 \times 10^4$ ng/kg·湿基; Tinuvin 326;n.d.(100 ng/kg·湿基) $\sim 5\ 600$ ng/kg·湿基; Tinuvin 327;n.d.(120 ng/kg·湿基) $\sim 1.3 \times 10^4$ ng/kg·湿基; Tinuvin 328;n.d.(150 ng/kg·湿基) $\sim 5.5 \times 10^4$ ng/kg·湿基	[14]
	鱼	菲律宾 马尼拉湾	8种苯并三唑类 UVSAs	Tinuvin P;n.d. $\sim 2.22 \times 10^5$ ng/kg·脂肪; Tinuvin 9;n.d. $\sim 1.6 \times 10^4$ ng/kg·脂肪; Tinuvin 234;n.d. $\sim 1.3 \times 10^5$ ng/kg·脂肪; Tinuvin 320;n.d. $\sim 2.9 \times 10^4$ ng/kg·脂肪; Tinuvin 326;n.d. $\sim 7.1 \times 10^4$ ng/kg·脂肪基; Tinuvin 327;n.d. $\sim 2.2 \times 10^5$ ng/kg·脂肪; Tinuvin 328;n.d. $\sim 5.6 \times 10^5$ ng/kg·脂肪; Tinuvin 329;n.d. $\sim 9.7 \times 10^4$ ng/kg·脂肪 8种UVSAs的检出限为0.2~9.0 ng/kg	[15]
生物样品	鱼		9种苯并三唑类 UVSAs	Tinuvin 234;n.d.(200 ng/kg·干基) ~ 320 ng/kg·干基; Tinuvin 320;n.d.(500 ng/kg·干基) $\sim 4.1 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 326;n.d.(7 000 ng/kg·干基); Tinuvin 327; $5.3 \times 10^3 \sim 6.8 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 328; $6.0 \times 10^2 \sim 3.1 \times 10^4$ ng/kg·干基; Tinuvin 329;n.d.(1 500 ng/kg·干基); Tinuvin350;n.d.(200 ng/kg·干基) $\sim 8\ 000$ ng/kg·干基;2,2-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑苯酚)(Tinuvin360);n.d.(1 000 ng/kg·干基);2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(Tinuvin928);n.d.(500 ng/kg·干基)	[16]
	鱼	瑞士	2种UVSAs	苯基樟脑; $5.0 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^6$ ng/kg·脂肪; OCL; $4.0 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^6$ ng/kg·脂肪	[17]
	鱼	瑞士	4种UVSAs	2-乙基-己基-4-三甲氧基肉桂酸酯(EHMC);n.d. $\sim 7.0 \times 10^5$ ng/kg·脂肪;3-(4-甲基)苯亚甲基-樟脑(4-MBC);n.d.; Tinuvin 9;n.d.;BP-4;n.d. 4种UVSAs的检出限为 $6 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ ng/kg	[18]
	血液	—	3种UVSAs	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮;女 200 ng/mL,男 300 ng/mL;甲氧基肉桂酸辛酯;女 10 ng/mL,男 20 ng/mL;4-MBC;女 20 ng/mL,男 20 ng/mL	[19]
	尿液	—	3种UVSAs	2,4-二羟基二苯甲酮;1.0~14.6 ng/mL;三氯生;n.d.(0.5 ng/mL) ~ 95.3 ng/mL;三氯二苯脲;n.d.(0.5 ng/mL) ~ 13.8 ng/mL	[20]

2.2 中国限量规定

目前,中国 GB 9685—2016 明确规定了食品容器、食品接触材料用添加剂的使用原则、使用范围、允许使用的添加剂名称、最大使用量、最大残留量或特定迁移量,其中塑料接触材料用添加剂占 58%。塑料制品中添加的 UVSAs 则是其中一大类,标准中规定了常用的 9 种 UVSAs 的最大允许

使用量及特定迁移量,见表 2。

虽然国家标准规定了可在食品接触材料中使用的多种 UVSAs,并设定了其中部分的特定迁移量,但由于缺乏相应的检测方法支持,当超限量或超范围使用时,未能对其进行有效监管,从而可能使 UVSAs 在食品接触材料储存食品时过量迁移至食品中而影响食品安全^[1-2]。

表 2 紫外线稳定剂和吸收剂的最大使用量和特定迁移量

Table 2 The maximum usage amounts and specific migration limit of violet stabilizers and absorbers

名称	使用范围	最大使用量/%	特定迁移量/(mg·kg ⁻¹)	
			中国	欧盟
UV-0	涂料	按生产需要适量使用	6.0	6.0
UV-24	PE、PP、PET	0.30	6.0	6.0
UV-2	PVC	0.30	0.05	5.0(食品中的限制量)
UV-9	PE、ABS、PET	0.30	6.0	6.0
	PE、PP、PS、AS、ABS、PC	0.50		
UV-71	PA	按生产需要适量使用	30.0	30.0
	PET	0.20		
UV-3	PET	0.50	0.05	0.05
	PVC	0.30		
UV-531	PE、PP、AS、ABS、PET	0.50	6.0	6.0
	PC	3.80		
UV-326	PP、PE	0.50	30.0	30.0
UV-327	PA、PC、PET	按生产需要适量使用	30.0	30.0

3 紫外线稳定剂和吸收剂的检测方法

一般地,UVSAs 使用液相色谱或气相色谱进行检测,但针对不同样品种类,可选择更有针对性的前处理手段,从而有效地净化样品,去除杂质对检测的干扰,并对目标物进行富集。当高通量地检测样品中一类结构及性质相近的 UVSAs 时,则需串联质谱产生特征性离子碎片用于鉴别色谱中可能无法分离的 2 种或多种 UVSAs。

3.1 食品接触材料

在中国,普遍采用高效液相色谱法检测塑料食品接触材料中的 UVSAs。李静等^[5]采用超声辅助提取和固相萃取技术进行前处理,使用高效液相色谱法(HPLC)对复合食品包装袋中的 2 种苯并三唑类(UV326 和 UV327)UVSAs 含量进行测定,而李丽怡等^[3]则采用相同的检测方法对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶中 UV-P 和 UV-234 2 种 UVSAs 的迁移进行研究。然而没有同时运用这 2 种方法测定多种 UVSAs 的研究。艾连峰等^[2]进一步开发获得可同时测定食品接触材料与食品模拟物中 6 种 UVSAs 的超高效液相色谱法(UPLC)。近年来,可同时测定 9 种 UVSAs 的 HPLC 及气相色谱-串联质谱法(GC-MS)也已分别应用于食品塑料包装材料及运动饮料的检测^[1, 6]。此外,可同时测定抗氧化剂和 UVSAs 的 HPLC 方法也已应用于检测食品模拟物中相关化合物的浓度水平,以研究其迁移至食品的浓度及迁移行为^[22-23]。在上述研究中,普遍选用固相萃取对样品进行净化处理,但过程耗时较长且不能同时处理大量样品,因此

Chang 等^[25]将新型前处理技术溶剂浮选应用于塑料饮料包装材料中抗氧化剂和 UVSAs 的检测,并研究了溶剂、氮气流速、浮选时间等参数对浮选效率的影响,该项前处理技术具有高分离效率、低有机溶剂消耗和操作简单等特点。各研究开发的检测方法参数归纳于表 3。

国外所研发的检测方法更倾向于使用色谱-质谱串联技术,如 Choi 等^[24]使用液相色谱-常压化学电离质谱检测聚丙烯塑料食品接触材料中的 UVSAs;Bodai 等^[21]则使用 HPLC-MS/MS 检测牛奶中来源于塑料材料的潜在迁移物(抗氧化剂和 UVSAs),并开发了更有针对性的液液萃取和低温净化前处理方法;Rani 等^[36]使用 HPLC-MS 检测塑料海洋废弃物中抗氧化剂和 UVSAs 的浓度水平,并与其相应的新产品进行比较。除 HPLC-MS 技术外,气相色谱-质谱串联技术(GC-MS)也可用于 UVSAs 的检测,但在测定前需要对化合物进行衍生化反应,如 Chung 等^[37]将新型的分散固相微萃取结合甲基硅烷化及热解吸前处理技术应用于水性样品的苯甲酮类 UVSAs 的快速测定。相关检测方法的参数见表 3。

3.2 环境介质及生物样品

相较于塑料食品接触材料,环境介质及生物样品的基质更为复杂,因此需高选择性和净化效率的前处理方法,以及准确的定性和定量检测方法。相关方法在污泥及沉积物、水和水生生物等样品中的 UVSAs 检测过程中得到应用。

对于污泥及沉积物中 UVSAs 的检测,Zhang 等^[38]使用

HPLC-MS/MS 和 GC-MS 调查中国东北地区河流中污泥和沉积物的苯甲酮类和苯并三唑类 UVSAs 的浓度水平;Ruan 等^[8]则使用 HPLC-MS/MS 检测中国 60 个市政污水处理厂的污泥样品中 12 种苯并三唑类 UVSAs 的浓度水平,以监测其对环境 的污染情况及归趋。在国外的研究中,Casado 等^[13]在测定污泥样品中 9 种苯并三唑类 UVSAs 的研究中,

使用了基质固相分散-气相色谱-四极杆飞行时间质谱法分析样品。在沉积物中 UVSAs 浓度水平的调查中,Nakata 等^[14]使用 GC-MS 检测日本有明海中污泥的 4 种苯并三唑类 UVSAs 的浓度水平(范围为 7.9~720.0 ng/g·干基);Wick 等^[39]使用 HPLC-MS/MS 测定河流沉积物中 9 种苯并三唑类 UVSAs 的浓度水平及其时间趋势。

表 3 紫外线稳定剂和吸收剂检测方法参数的比较

Table 3 The comparison of the characteristics of the determination methods for violet stabilizers and absorbers

样品	紫外线稳定剂和吸收剂	检测方法	检测条件	定量限	回收率/%	相对标准偏差/%
运动饮料 ^[1]	9 种 UVSAs	三重四级杆气相色谱质谱联用	色谱柱:Rx [®] -5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气:氦气;流速:1.0 mL/min;升温程序:60 °C,保持 1 min;25 °C/min 至 200 °C,保持 1 min;10 °C/min 至 300 °C,保持 5 min;进样口温度:250 °C;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样 质谱条件:离子源温度 230 °C;电子轰击电离模式;化合物的母离子和子离子信息参见文献[1]	UV-P:1.0 μg/kg	66.7~107.3	3.2~13.8
				UV-0:5.0 μg/kg UV-9:0.08 μg/kg UV-24:2.0 μg/kg UV531:4.0 μg/kg UV-326:0.6 μg/kg UV-327:0.2 μg/kg UV-328:0.4 μg/kg UV-329:0.6 μg/kg		
聚氯乙烯及聚乙烯塑料食品接触材料 ^[2]	UV-9、UV324、UV-326、UV-327、UV-329、UV-1577	超高效液相色谱法	色谱柱:BEH C ₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm),柱温:30 °C 流动相:0.1%乙酸水溶液(A)-乙腈(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~2 min,10%~95% B;2~9 min,95% B;9~9.1 min,95%~10% B;9.1~11 min,10% B;流速:0.3 mL/min,进样量:20 μL 检测器:紫外检测器(UV)(300 nm)	0.01 mg/L	93~99	1.3~4.0
PET 瓶 ^[3]	UV-P、UV234	高效液相色谱法	色谱柱:X Bridge [™] -C ₁₈ (250 mm × 4.6 mm,5 μm),柱温:40 °C 流动相:甲醇(A)-超纯水(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~10 min,A 80%~95% A;10~20 min,95%~100% A;20~25 min,100%~80% A;流速:1.0 mL/min,进样量:10 μL 检测器:UV(275 nm)	UV-P:0.15 mg/L UV-234:0.20 mg/L	76.2~111.7	1.2~11.7
塑料包装材料 ^[4]	UV-0、UV-2、UV-3、UV-9、UV-24、UV-71、UV531、UV326、UV327	高效液相色谱法	色谱柱:ZORBZX SB-C ₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm),柱温:30 °C 流动相:甲醇(A)-水(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~10 min,75%~95% A;10~13 min,95% A;13~22 min,95%~100% A;22~28 min,100% A;28~32 min,100%~75% A;流速:1.0 mL/min,进样量:10 μL 检测器:二极管阵列检测器(DAD)(310 nm)	0.15~0.30 mg/L	70.2~89.0	0.4~4.5
复合食品包装袋 ^[5]	UV326、UV327	高效液相色谱法	色谱柱:ZORBZX SB-C ₁₈ (250 mm × 4.6 mm,5 μm),柱温:30 °C 流动相:甲醇 洗脱程序:等速洗脱(1.0 mL/min) 进样量:10 μL 检测器:UV(310 nm)	0.20 mg/kg	UV326: 75~90 UV327: 80~85	UV326: 3.6~6.7 UV327: 3.4~4.2
牛奶 ^[21]	Cyasorb UV-1164、Tinuvin P、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 327、Tinuvin 1577	高效液相色谱-三重四级杆质谱	色谱柱:PFP core-shell(100 mm × 2.1 mm,2.6 μm),柱温:30 °C 流动相:1 mmol/L 甲酸铵缓冲溶液(pH 2.8)(A)-0.1 mL/100 mL 甲酸水溶液(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~8 min,0%~90% B;8~18 min,90% B;流速:0.25 mL/min,进样量:5 μL 质谱条件:正电荷模式;电喷雾离子源电压:4 500 V;雾化器温度:550 °C;化合物的母离子和子离子信息参见文献[21]	0.75~30.00 μg/kg	93~109	—

续表 3

样品	紫外线稳定剂和吸收剂	检测方法	检测条件	定量限	回收率/%	相对标准偏差/%
食品模拟液 ^[22]	14 种 UVSAs	超高效液相色谱	色谱柱:Shimadzu Shim-pack XR-ODS(75 mm × 3.0 mm, 2.2 μm),柱温:35 °C 流动相:乙腈(A)–水(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~3.5 min,60% A,流速 0.4 mL/min;3.5~7.0 min,60%~80% A,流速 0.4 mL/min;7~11 min,80%~87% A,流速 0.4 mL/min;11~18 min,87% A,流速 0.6 mL/min;18~23 min,87%~100% A,流速 0.6 mL/min;23~36 min,100% A,流速 0.6 mL/min;36~37 min,100%~60% A;流速:0.4 mL/min;进样量:4 μL 检测器:DAD(220 nm)	Tinuvin P;0.07 mg/L;BP-8;0.08 mg/L; Tinuvin329、Tinuvin 328;0.10 mg/L;BP、Chimassorb 8、Tinuvin234、UV-360; 0.20 mg/L; BP3、Tinuvin326、Tinuvin120、Tinuvin1577;0.21 mg/L; UV2908;0.30 mg/L; UV-1164;0.40 mg/L	88.43~115.28	0.33~8.43
			3 种 UVSAs	色谱柱:ZORBZX Eclipse XDB C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 5 μm),柱温:30 °C 流动相:乙腈(A)–水(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~4 min,55%~85% A;4~25 min,85%~100% A;25~100 min,100% A,进样量:20 μL 检测器:DAD(276 nm)	Chimassorb 81;0.20 mg/L Tinuvin326;0.41 mg/L Tinuvin328;0.85 mg/L	Chimassorb 81;67.48~77.24 Tinuvin326;83.72~92.45 Tinuvin328;81.26~91.79
聚丙烯塑料食品接触材料 ^[24]	5 种 UVSAs	液相色谱–常压化学电离质谱	色谱柱:ZORBZX Eclipse-C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm,5 μm),柱温:30 °C 流动相:二氯甲烷/乙醇溶液 80:20(A)–甲醇(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~4 min,0% A;4~8 min,0~80% A;8~10 min,80% A;10~12 min,80%~100% A;28~32 min,100%~75% A;流速:1.0 mL/min,进样量:10 μL 检测器:DAD(340 nm) 质谱条件:正电荷模式;喷雾器压力:414 kPa;毛细管电压:-4 kV;碰撞电压:75 V;干燥气流速:12.0 L/min;干燥气温度:350 °C;四级杆温度:100 °C;雾化器温度:325 °C;化合物的母离子和子离子信息参见文献[24]	Tinuvin 329;0.002 mmol/L Tinuvin 234;0.002 mmol/L Tinuvin 360;0.001 mmol/L Tinuvin 770;0.000 2 mmol/L Tinuvin 123;0.003 mmol/L	—	—
塑料饮料包装材料 ^[25]	3 种 UVSAs	高效液相色谱	色谱柱:ZORBZX Eclipse XDB C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 5 μm);柱温:30 °C 流动相:乙腈(A)–水(B) 洗脱程序:梯度洗脱,0~4 min,55%~85% A;4~25 min,85%~100% A;25~45 min,100% A;进样量:10 μL 检测器:DAD(276 nm)	Chimassorb 81;1.56 μg/L Tinuvin326;1.50 μg/L Tinuvin328;4.15 μg/L	Chimassorb 81;101.34~106.35 Tinuvin326;89.34~93.98 Tinuvin328;94.40~95.81	Chimassorb 81;4.36~4.97 Tinuvin326;2.16~5.27 Tinuvin328;6.20~7.68
用于包装食品的海洋塑料废弃物 ^[38]	4 种 UVSAs	高效液相色谱–三重四级杆质谱	色谱柱:ZORBZX Eclipse-C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm,3 μm),柱温:40 °C 流动相:85%甲醇(A)–甲醇(B)–甲醇乙腈混合溶液(7:3)(C) 洗脱程序:梯度洗脱,0~6 min,100% A,流速 0.4 mL/min;6.0~6.1 min,0~100% B;6.1~10.1 min,100% B,流速 0.4 mL/min;10.1~14.1 min,100% B,流速 0.5 mL/min;14.1~14.2 min,0~100% C;14.2~17.4 min,100% C,流速:1.0 mL/min;进样量:10 μL 质谱条件:负电荷模式;常压化学电离源;MRM 模式;化合物的母离子和子离子信息参见文献[36]	UV-326;0.27 μg/L UV327;0.39 μg/L UV328;2.19 μg/L UV320;5.31 μg/L	UV-326;116 UV327;96 UV328;88 UV320;115	—

与污泥和沉积物相似,生物样品基质也比较复杂。因此,在相关监测工作中也常使用色谱串联质谱技术对样品进行检测。Nakata 等^[14]使用 GC-MS 检测日本有明海域海鸟和双髻鲨中 4 种苯并三唑类 UVSAs 的浓度水平,分别为 74,190 ng/g·脂肪;Kim 等^[15]使用 UPLC-MS/MS 调查菲律宾宾马尼拉湾 22 种鱼类体内 8 种苯并三唑类 UVSAs 的污染状况和生物积累水平;Lu 等^[40]使用 UPLC-MS/MS 研究二苯胺基抗氧化剂和 UPLC-MS/MS 在小环境体系(水生

物、沉积物、地表水)中的分布、分配及生物累积情况;Wick 等^[39]则使用 HPLC-MS/MS 技术对样品进行测定,有针对性地回答了苯并三唑类紫外线吸收剂在河流沉积物、悬浮颗粒物及鱼类体内的水平、时间趋势及持久性等问题。

水体是环境体系中的重要一环,其中的污染物可通过水体流动污染所经过的流域,因此监测水体中相关污染物的浓度水平可有助于了解环境污染的整体状况。Loi 等^[11]将开发的固相萃取–液相色谱串联质谱检测方法应用于废水和

处理水中苯并三唑和苯并噻唑两类 UVSAs 的检测; Carpinteiro 等^[12]则使用顶空固相萃取-气相色谱串联质谱法检测水体样品中的苯并三唑类 UVSAs。

4 结论

综上所述,通过各种现代检测技术发现,UVSAs 的广泛使用不仅对环境介质造成了严重的负担,而且还通过食物链的传递累积于动物源性食品中而对食品安全造成潜在影响。然而,目前的研究仍集中于厘清环境介质以及水生生物中的 UVSAs 本底的浓度水平,未对消费者通过膳食途径摄入 UVSAs 及其风险进行研究,为了保障食品安全有必要对此进行深入的调查研究。

除此之外,UVSAs 在塑料食品包装材料中的使用普遍性及风险等级并不亚于塑化剂,但塑料食品接触材料中 UVSAs 的检测方法尚未制定国家标准,导致对其超量超范围使用的监管或进行风险监测缺乏相应的技术支撑。因此,为了加大塑料食品接触材料中 UVSAs 的监管力度,排除其因不正确使用而导致塑料食品接触材料发生突发安全事件,有必要为食品接触材料中 UVSAs 的监管建立有效的检测技术手段,以规范 UVSAs 的使用及对其迁移特性进行风险监测,并建立有效的筛查方法用于快速定性阳性样品。

参考文献

[1] 刘伟,张楠,范赛,等.固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定运动饮料中的9种紫外线稳定剂[J].分析化学,2014,42(5):706-710.

[2] 艾逢峰,郭春海,葛世辉,等.超高效液相色谱法同时测定食品接触材料与食品模拟物中6种紫外吸收剂[J].分析测试学报,2011,30(1):13-17.

[3] 李丽怡,梁锡镇,林勤保,等.PET瓶中UV-P和UV-234两种光稳定剂的迁移研究[J].包装与食品机械,2015,33(4):1-5.

[4] 朱蕾,樊永祥,徐海滨,等.欧美和日本等国食品包装材料膳食暴露评估方法的比较分析[J].中国食品卫生杂志,2012,24(5):479-484.

[5] 隋海霞,刘兆平,李凤琴.不同国家和国际组织食品接触材料的风险评估[J].中国食品卫生杂志,2011,23(1):36-40.

[6] 张居舟,李静,邵栋梁,等.固相萃取-高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中9种光稳定剂[J].色谱,2012,30(2):190-195.

[7] 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.

[8] RUAN Ting, LIU Run-zeng, FU Qiang, et al. Concentrations and composition profiles of benzotriazole UV stabilizers in municipal sewage sludge in China[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46(4): 2 071-2 079.

[9] HOWARD P H, MUIR D C G. Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(7): 2 277-2 285.

[10] RICHARDSON S D, TERNES T A. Water analysis: Emerging contaminants and current issues[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(12): 4 614-4 648.

[11] LOI C H, BUSETTI F, LINGE K L, et al. Development of a solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for benzotriazoles and benzothiazoles in wastewater and recycled water[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1 299(13): 48-57.

[12] CARPINTEIRO I, ABUÍN B, RODRÍGUEZ I, et al. Head-space solid-phase microextraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the sensitive determination of benzotriazole UV stabilizers in water samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397(2): 829-839.

[13] CASADO J, RODRÍGUEZ I, CARPINTEIRO I, et al. Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1 293(9): 126-132.

[14] NAKATA H, MURATA S, FILATREAU J. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan[J]. Environmental Science and Technology, 2009(20): 6 920-6 926.

[15] KIM 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.

[16] NAGTEGAAL H, TERNES T A, BAUMANN W, et al. UV-Filtersubstanzen in wasser und fischen[J]. UWSF-Z. Umweltchemie Okotoxikologie, 1997, 9: 79-86.

[17] BUSER H R, BALMER M E, SCHMID P, et al. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(5): 1 427-1 431.

[18] FENT K, ZENKER A, RAPP M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland[J]. Environment Pollution, 2010, 158(5): 1 817-1 824.

[19] JANJUA N R, MOGENSEN B, ANDERSSON A M, et al. Systemic absorption of the sunscreens benzophenone-3, octyl-methoxycinnamate, and 3-(4-methyl-benzylidene) camphor after whole-body topical application and reproductive hormone levels in humans[J]. Journal of Investigative Dermatology, 2004, 123(1): 57-61.

[20] JIMÉNEZ-DÍAZ I, ZAFRA-GÓMEZ A, BALLESTEROSA O, et al. Analytical methods for the determination of personal care products in human samples; An overview[J]. Talanta, 2014, 129(1): 448-458.

[21] BODAI Z, SZABÓ B S, NOVÁK M, et al. Analysis of potential migrants from plastic materials in milk by liquid chromatography-mass spectrometry with liquid-liquid extraction and low-temperature purification[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2014, 62(41): 10 028-10 037.

[22] LI Chang-fa, LI Ying, CHEN Zhi-nan, et al. Simultaneous determination of antioxidants and ultraviolet absorbers by ultra-performance liquid chromatography in food simulants[J]. Food

- Analytical Methods, 2014, 7(9): 1 755-1 762.
- [23] GAO Ya-li, GU Yan-xiang, WEI Yun. Determination of polymer additives-Antioxidants and ultraviolet (UV) absorbers by high-performance liquid chromatography coupled with UV photodiode array detection in food simulants[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2011, 59(24): 12 982-12 989.
- [24] CHOI S S, JANG J H. Analysis of UV absorbers and stabilizers in polypropylene by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry[J]. Polymer Testing, 2011, 30(6): 673-677.
- [25] CHANG Lin, BI Peng-yu, LIU Ya-nan, et al. Simultaneous analysis of trace polymer additives in plastic beverage packaging by solvent sublation followed by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2013, 61(29): 7 165-7 171.
- [26] YAMANO T, SHIMIZU M, NODA T. Relative elicitation potencies of seven chemical allergens in the guinea pig maximization test[J]. Journal of Health Science, 2001, 47(2): 123-128.
- [27] OKEREKE C S, ABDEL-RAHMAN M S, FRIEDMAN M A. Disposition of benzophenone-3 after dermal administration in male rats[J]. Toxicological Letters, 1994, 73(2): 113-122.
- [28] KIM J, CHANG K, ISOBE T, et al. Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (*Daphnia pulex*) [J]. Journal of Toxicological Science, 2011, 36(2): 247-251.
- [29] SCHLUMPF M, COTTON B, CONSCIENCE M, et al. In vitro and vivo estrogenicity of UV screens[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(3): 329-244.
- [30] NAKAGAWA Y, SUZUKI T. Metabolism of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone in isolated rat hepatocytes and xenoestrogenic effects of its metabolites on MCF-7 human breast cancer cells[J]. Chemico-Biological Interactions, 2002, 139(2): 115-118.
- [31] SUZUKI T, KITAMURA S, KHOTA R, et al. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 203(1): 9-17.
- [32] JEON H, SARMA S N, KIM Y, et al. Toxicokinetics and metabolism of benzophenone-type UV filters in rats[J]. Toxicology, 2008(2/3): 89-95.
- [33] KASICHAYANULA S, HOUSE J D, WANG Tao, et al. Simultaneous analysis of insect repellent DEET, sunscreen oxybenzone and five relevant metabolites by reversed-phase HPLC with UV detection: Application to an in vivo study in piglet model[J]. Journal of Chromatography B, 2005, 822(1/2): 271-277.
- [34] HIRATA-KOIZUMI M, MATSUYAMA T, IMAI T, et al. Gender-related difference in the toxicity of ultraviolet absorber 2-(3, 5-ditert-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotrazole in rats[J]. Drug and Chemical Toxicology, 2008, 31(3): 383-398.
- [35] WATANABE Y, KOJIMA H, TAKEUCHI S, et al. Metabolism of UV-filter benzophenone-3 by rat and human liver microsomes and its effect on endocrine-disrupting activity[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2015, 282(2): 119-128.
- [36] RANI M, SHIM W J, HAN G M, et al. Benzotriazole-type ultraviolet stabilizers and antioxidants in plastic marine debris and their new products [J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 745-754.
- [37] CHUNG W H, TZING S H, DING W H. Optimization of dispersive micro solid-phase extraction for the rapid determination of benzophenone-type ultraviolet absorbers in aqueous samples [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1 411(1): 17-22.
- [38] ZHANG Zi-feng, REN Nan-qi, LI Yi-fen, et al. Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(9): 3 909-3 916.
- [39] WICK A, JACOBS B, KUNKEL U, et al. Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers; New insights into occurrence, time trends and persistency [J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 401-412.
- [40] LU Zhe, DE SILVA A O, PEART T E, et al. Distribution, partitioning and bioaccumulation of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in an urban creek in Canada[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(17): 9 089-9 097.

(上接第 207 页)

- [35] OKPALA C O R. Changes in some proximate, colour and textural characteristics of ozone-processed shrimp; Combined effects of increasing ozone discharge and iced storage[J]. Iranian Journal of Fisheries Sciences, 2017, 16(2): 625-638.
- [36] 钟智豪. 减菌处理对草鱼片脂肪氧化及蛋白质氧化的影响和控制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015: 17-27.
- [37] 陈东清. 草鱼片调理处理及其贮藏过程中的品质变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015: 22-33.
- [38] 刘妙, 杨宪时, 李学英, 等. 复配保鲜剂对冻藏鲑鱼品质变化的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(11): 192-197.
- [39] 苏辉, 谢晶. 生物保鲜剂在水产品保鲜中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2013, 34(5): 60-64.
- [40] 凌萍华. 冰温、气调包装和保鲜剂在南美白对虾保鲜上的应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011: 48-54.
- [41] FENG Xiao, BANSAL N, YANG Hong-shun. Fish gelatin combined with chitosan coating inhibits myofibril degradation of golden pomfret (*Trachinotus blochii*) fillet during cold storage [J]. Food Chemistry, 2016, 200: 283-292.
- [42] 王庆丽, 项方守, 励建荣, 等. 壳聚糖复合生物保鲜剂结合气调包装对冷藏模拟蟹肉品质的影响[C]// 中国食品科学技术学会东西方食品业高层论坛. 上海: [出版者不详], 2011: 185-188.
- [43] 朱迎春, 马丽珍, 党晓燕, 等. 不同天然保鲜液对气调包装冰温贮藏鲑鱼片品质的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(1): 292-300.