

水产品中常见酚类化合物检测方法研究进展

承海¹, 李杨², 邢家溧^{1*}, 张书芬¹, 郑睿行¹, 应璐¹, 曹丽丽¹, 毛玲燕¹

(1. 宁波市食品检验检测研究院, 宁波 315048; 2. 宁波大学食品与药学学院, 宁波 315211)

摘要: 作为当前被广泛关注的水体污染物之一, 酚类化合物分布广泛、种类繁多、危害性高。酚类化合物不仅可通过生活饮用水直接进入人体, 也可经水体及水体微生物转移到水产品中, 在水产品中富集, 并通过食物链对人体造成潜在的危害, 因此对水产品中酚类化合物的研究具有极其重要的意义。本研究综合调研了水产品中常见酚类化合物的研究现状, 重点聚焦了常见酚类化合物相关检测技术进展, 以期探寻便捷、高效、灵敏的酚类化合物检测技术, 为研究和制定水产品中酚类化合物检测方法标准提供依据。

关键词: 酚类化合物; 水产品; 检测技术

Research progress on detection methods of common phenolic compounds in aquatic products

CHENG Hai¹, LI Yang², XING Jia-Li^{1*}, ZHANG Shu-Fen¹, ZHENG Rui-Xing¹, YING Lu¹,
CAO Li-Li¹, MAO Ling-Yan¹

(1. Ningbo Institute for Food Control, Ningbo 315048, China; 2. School of Food and Pharmacy, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

ABSTRACT: As one of the water pollutants that is currently receiving widespread attention, phenolic compounds are widely distributed, diverse, and highly hazardous. Phenolic compounds can not only enter the human body directly through drinking water, but also can be transferred to aquatic products through water bodies and water microorganisms to accumulate in aquatic products and cause potential harm to the human body through the food chain. Therefore, the study of phenolic compounds in aquatic products is of great significance. This paper comprehensively investigated the research status of common phenolic compounds in aquatic products, focused on the development of related detection technology of common phenolic compounds, so as to explore convenient, efficient and accurate detection technology of phenolic compounds, and provide a basis for the research and development of detection method standards of phenolic compounds in aquatic products.

KEY WORDS: phenolic compounds; aquatic products; detection technology

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK080)、浙江省基础公益研究计划项目(GC20C200013)、宁波市现代服务业项目(2019F1017)、宁波市自然科学基金(2018A610223、2018A610336)、浙江省食品药品监管系统科技计划项目(201811、201802、2019006)、宁波市泛 3315 创新团队(2018B-18-C)、宁波国家高新精英项目(甬高科[2018]63 号)、宁波海洋高值利用公共服务平台(NBHY-2017-P2)

Fund: Supported by the Science and Technology Plan Program of State Administration for Market Regulation(2019MK080), the Basic Research Plan Program of Zhejiang (GC20C200013), Ningbo Modern Service Industry Project (2019F1017), Ningbo Natural Science Foundation (2018A610223, 2018A610336), Science and Technology Plan Project of Zhejiang Food and Drug Supervision System (201811, 201802, 2019006), Ningbo Pan 3315 Innovation Team (2018B-18-C), Ningbo National High-tech Elite Project (Ningbo Hi-tech[2018]63 号), Ningbo Ocean High-value Utilization Public Service Platform (NBHY-2017-P2)

*通讯作者: 邢家溧, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: 875266016@qq.com

*Corresponding author: XING Jia-Li, Ph.D, Senior Engineer, Ningbo Institute for Food Control, Ningbo 315048, China. E-mail: 875266016@qq.com

1 引言

近年来,酚类化合物污染已经成为我国环境污染的突出问题,给社会和公众健康造成了极大的负面影响。自然界中的酚类化合物多达 2000 余种,根据其定义,苯及其稠环羟基衍生物均可称为酚类物质,常见的酚类化合物主要包括氯酚类、硝基酚类、壬基酚、辛基酚、双酚 A、苯酚、丁香酚等^[1]。酚类化合物是高分子材料的主要原料,被普遍应用于染料、医药、消毒剂、防腐剂、炸药及有机合成等方面^[2,3],环境中的酚类化合物污染,主要来源于工业污水和生活污水的排放、有机磷农药、氯代苯氧酸等降解等途径^[4],而在含酚废水中则以甲酚和苯酚污染水平较高。酚类化合物多属于高毒有机污染物,有潜在致癌性,其中以苯酚的毒性最大。长期饮用被酚类物质污染的水,会造成头昏、出疹、瘙痒、贫血等不良反应以及多种神经系统紊乱病症^[5]。研究发现,部分酚类化合物,如双酚 A、壬基酚、辛基酚等属于环境内分泌干扰物,在人体内会影响和干扰机体内分泌系统平衡^[6]。酚类化合物可在人体内蓄积,且在体内代谢过程缓慢,因而具有慢性危害效应。由于酚类化合物不仅可通过污染的生活饮用水直接进入人体,也可经水体及水体微生物转移并富集到水产品中,继

而通过食物链造成健康危害^[7],因此对水产品中酚类化合物的深入研究具有极其重要的意义。本文综述了水产品中常见酚类化合物污染情况以及检测技术的研究进展,以期探寻便捷、高效、精确的酚类化合物检测技术,为进一步研究和制定水产品中酚类化合物检测标准提供依据。

2 水产品中酚类化合物污染现状

工业污染是环境水体中酚类化合物污染的主要来源。2012年2月,江苏省镇江市饮用水水源由于受到苯酚污染,造成自来水出现怪味^[8]。大量的工业废水、生活废水排放到河流中,造成环境水体污染,其中所含酚类化合物可由水体转移到水生生物中,在其体内富集且长期存在。由于含酚废水危害大、污染范围广、影响时间长,目前已被广泛列为严格控制的污染物之一^[6]。

表 1 为近年来国内外报道的不同国家和地区水产品中酚类化合物污染情况。由表 1 可知,壬基酚、辛基酚、双酚 A 是水体污染中最常见的酚类污染物,氯酚、丁香酚等酚类化合物也多有检出。在国内,包括宁波及舟山海域等主要渔场海洋水产品中均检出酚类化合物。因此本文着重针对水域中具有高检出率的丁香酚、溴酚、烷基酚等主要酚类化合物的检测技术研究进展进行综述。

表 1 不同地区河流或海域水产品中酚类化合物含量
Table 1 Phenolic compounds in aquatic products of rivers or sea areas in different regions

地区	年份/年	检测样本	酚类化合物种类	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
美国密歇根	2001	鱼	壬基酚	0~21.2	[1]
美国凯霍加河	2003	鲤鱼	壬基酚	6.6~110	[2]
			4-叔辛基苯酚	4.6	
云南滇池湖	2011	鱼	4-非苯酚	18.9	[6]
			双酚 A	83.5	
台湾淡水河	2012	鱼	壬基酚	235	[5]
			辛基酚	30.7	
香港沿海水域	2013	水产品	壬基酚	13.7~788	[8]
			4-壬基酚	20.1~657.5	
宁波海域	2014	海产品	4-辛基酚	0~1.8	[9]
			双酚 A	0~7.5	
象山海域	2014	海产品	4-壬基酚	0~98.5	[9]
			4-辛基酚	0~2.2	
舟山海域	2014	海产品	双酚 A	0~8.6	[9]
			4-壬基酚	1.5~79.3	
			4-辛基酚	0~1.5	
			双酚 A	0.2~1.2	

3 水产品中部分酚类化合物的检测方法

3.1 水产品中的丁香酚类化合物的检测方法

丁香酚(eugenol), 分子式为 $C_{10}H_{12}O_2$, 是无色或苍黄色液体, 有强烈的丁香香气, 不溶于水^[10]。丁香酚类化合物自从被发现对鱼类有麻醉作用后, 因其廉价易得, 且具有麻醉效果好、低休药期等特点, 被广泛使用^[11-13]。但美国部分学者研究发现, 使用丁香酚后的动物体内含有致癌物质或癌细胞, 美国国家毒理学规划处(National Toxicology Program, NTP)通过对小鼠进行毒理学实验发现甲基丁香酚是一种潜在的致癌物质^[14]。在日本可以使用丁香酚类麻醉剂, 但要在规定的用量内使用^[15]。在加拿大同样可以使用丁香油类麻醉剂, 不过仅限于活鱼安乐死, 不可以作为食用鱼类的麻醉剂^[13]。虽然国内对鱼用麻醉剂的使用及用量还没有明确的规定^[16]。但是, 我国市场监督管理总局于2019年4月8号发布的食品补充检验方法的公告明确了《水产品及水中丁香酚类化合物的测定》。

到目前为止, 已报道检测丁香酚类化合物的技术主要有紫外分光光度法^[17,18]、毛细管电泳法^[19]、液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱联用法、气相色谱-质谱联用法。采用液相色谱法检测时, 不需要对样品进行衍生化, 操作相对简单, 对水产品中丁香酚类化合物的检测具有较好的效果, 是目前一种非常重要的检测技术。如陈焕等^[20]建立了一种同时检测罗非鱼、南美白对虾、鳊鲴中5种丁香酚类麻醉剂的高效液相色谱-紫外检测法, 该方法检出限、定量限均较低, 能够同时检测水产品中多种丁香酚类化合物。高平等^[21]建立了检测南美白对虾、罗非鱼、鳊鲴中丁香酚类麻醉剂的高效液相色谱-荧光检测法, 相比与陈焕所采用的检测法, 该方法前处理有机溶剂消耗更少, 耗时更短且灵敏度更高。Meinertz等^[22]通过建立具有吸光度检测的液相色谱法, 分析检测鱼肉组织上异丁香酚浓度, 结果表明, 在一定浓度范围内线性关系良好, 该方法的检出限为 $0.03 \mu\text{g/g}$, 方法定量限为 $0.09 \mu\text{g/g}$ 。

气相色谱法具有高分离能力、高检测能力、分析时间短、分析效率高等特点, 也是当前一种不可或缺的检测技术。陈焕等^[23]建立了分散固相萃取-气相色谱检测法同时测定罗非鱼、南美白对虾、鳊鲴和梭子蟹中6种丁香酚类麻醉剂。何洪健等^[16,24]建立了分子印迹固相萃取与气相色谱、高效液相色谱法联用的研究方法检测南美白对虾、石斑鱼、鳊鱼中的丁香酚类麻醉剂残留。该检测技术使用分子印迹技术(molecular imprinting technique, MIT)从而优化了前处理方法, 不仅提高了萃取效率, 同时操作简单、耗时少。

虽然液相色谱法和气相色谱法对水产品中丁香酚类化合物的检测具有较好的检测效果, 但却很难检测基质复杂且含多种基质的水产品, 无法有效排除杂质的干扰。倪

峥飞等^[25]建立了固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱分析法, 采用HLB固相小柱萃取进化, 多反应监测正、负离子模式同时测定, 同时测定鲫鱼、对虾等水产品中4种丁香酚类麻醉剂的残余量。陈焕等^[26]建立了同时检测罗非鱼、南美白对虾、扇贝中6种丁香酚类麻醉剂的气相色谱-质谱检测方法。Chang等^[27]通过将气相色谱与在电子电离模式下操作的三重四级杆串联质谱联用, 同时测定鱼片中丁香酚、异丁香酚、甲基丁香酚的含量。黄武等^[28]建立了QuEChERS-气相色谱-质谱联用法, 测定罗非鱼、南美白对虾中6种丁香酚类麻醉剂。Huang等^[29]建立了体内固相萃取偶联气相色谱-质谱联用技术, 检测罗非鱼中五种麻醉剂残留量。Kildea等^[30]通过建立气相色谱-质谱联用的方法, 检测银鲈可食用组织中丁香油类麻醉剂含量, 该方法虽然前处理消耗时间长、效率低, 但提取效果好。

3.2 溴酚类化合物的检测方法

溴酚类化合物化学结构新颖独特, 生物活性多样, 按溴原子的取代数目和位置不同, 主要包括19种单体。溴酚类化合物具有半挥发性, 是一类具有调味作用的重要海洋风味物质, 低浓度的溴酚会产生令人愉快的气味, 而高浓度的溴酚则相反, 其气味会令人不愉快气味, 同时也会降低水产品质量^[31]。在抗菌、抗肿瘤、抗氧化等方面的应用亦被广泛关注。此外, 人工合成的溴酚类化合物常用于溴代阻燃剂和防腐剂^[32]。Sérot等^[33]根据酚类化合物特性, 通过开发使用固相微萃取技术, 并应用优化的气相色谱法测定了烟熏鲑鱼中酚类化合物。作为较早将反向高效液相色谱技术应用于鱼肉中溴酚类化合物测定的研究, Vilma等^[34]利用反向高效液相色谱法测定海水鱼中简单溴酚类化合物, 结果发现所研究鱼类肌肉组织中2,4,6-三溴苯酚具有较高水平, 达到 229 ng/g 。徐英江等^[35]采用气相色谱串联质谱分析法, 测定水产品中溴酚类化合物, 结果发现市售水产品中溴酚类化合物含量为 $0.56\sim 4.44 \mu\text{g/kg}$, 其中2,4,6-三溴苯酚含量最高。以上研究表明, 该类方法在检测水产品溴酚类化合物中具有较高的灵敏度和精确度。

3.3 氯酚类化合物的检测方法

氯酚类化合物性质稳定, 用途多样, 常作为原料或中间体, 被广泛应用于农业、纺织、印刷、有机溶剂、农药和药物等工业生产中。该类化合物常以钠盐形式存在, 在环境中性质稳定, 不易被分解, 因此蓄积污染严重。氯酚类化合物具有致癌、致畸和致突变等多种生物学毒性^[36], 可通过食物链传递进入人体并富集, 造成严重的健康危害^[37]。除了自然界中一些物质通过催化反应自然生成, 环境中氯酚类化合物主要来源于工业污水和生活废水^[38], 早在2001年, 欧洲环境署等通过决议, 将氯酚类化合物列为优先控制有毒污染物^[39,40]。

梁倩等^[41]建立了气相色谱内标测定法, 测定鲫、鳊等

水产品中五氯苯酚的含量,最低检测限为 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。池缔萍^[42]采用自动固相微萃取(Automated SPME)超声波辅助萃取技术与气相色谱联用法,测定了鲑鱼中的五氯苯酚,可用于实际样品中苯酚和氯酚的测定。除此之外,符昌雨等^[43]建立气相色谱-质谱法检测鲫鱼、扇贝、鱿鱼等水产品中 10 种含氯苯酚,该检测技术方法精密度、灵敏度均较高,可用于水产品中含氯苯酚的日常监测。钟惠英等^[37]建立了用气相色谱-质谱联用法,测定南美白对虾、草鱼、大黄鱼等水产品中 19 种氯代酚的含量,方法检出限在 0.2~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Wang 等^[44]建立了气相色谱-质谱法一步萃取和衍生化液相微萃取测定氯酚的检测技术,是一种非常有前景的检测方法。

3.4 双酚 A、烷基酚类化合物检测方法

双酚 A、壬基酚、辛基酚具有相似的结构特征和类雌激素效应,是 3 种典型的酚类内分泌干扰物^[45]。流行病学研究发现,动物和人类的生殖系统、免疫系统、神经系统功能异常以及某些肿瘤的发生与环境内分泌干扰物有关^[46]。

高智席等^[47]建立了固相萃取-反向高效液相色谱法,测定草鱼、对虾等水产品中辛基酚和壬基酚的含量。Nehring 等^[48]使用高效液相色谱法,测量波罗的海灰海豹中双酚 A、4-叔辛基苯酚和 4-壬基酚含量,以及在母体中的转移情况,结果表明,所有雄性、雌性、幼崽血液中以及雌性乳液中均含有酚类衍生物,体内的酚类衍生物主要来源与食物暴露且会在体内富集。乔玲等^[49]采用凝胶渗透色谱凝胶净化结合快速液相串联质谱法,检测水产品中双酚 A、壬基酚及辛基酚的含量,为水产品安全提供了快速有效的技术支持。Ahn 等^[50]建立了固相萃取联合冷冻-脂质过滤净化气相色谱/质谱-选择离子监测模式定量法,测定鱼类体内 8 种烷基酚和双酚 A,可作为鱼类内分泌酚类检测的快速方法之一。鞠玲燕等^[51]建立了超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱法,同时快速筛查和分析水产品中 14 种邻苯二甲酸酯以及双酚 A、壬基酚和辛基酚 3 种酚类环境雌激素,适用于多种酚类化合物的高通量快速筛查以及准确的定量分析。Gu 等^[52]建立了同时固相萃取结合液相色谱-串联质谱和气相色谱串联质谱法,测定海产品中 15 种内分泌干扰物,该方法优化了乙腈超声提取和 PSA 纯化等前处理方法,减少了空白污染,同时获得了双酚 A 的低基质效应;能满足海产品样品的多残留分析要求。

4 展 望

众多研究表明,酚类化合物在水产品中污染现象普遍存在^[53],已成为食品安全检测领域的一个研究热点,值得重点关注。当前,水产品中酚类化合物的研究主要集中在丁香酚类麻醉剂、氯酚、溴酚、双酚 A、烷基酚类等常见种类,检测技术一般包括液相色谱法、气相色谱法、液

相色谱质谱联用法、气相色谱质谱联用法等。在此其中,液相色谱技术和气相色谱技术虽然应用广泛,但易受到水产品中复杂基质的干扰;液相色谱-质谱联用法由于不需要衍生化,灵敏度高、选择性好、检出限低,并可同时完成多组分测量,具有更高的检测效率,但检测过程需消耗大量的有机溶剂、且设备价格昂贵;气相色谱质谱联用法虽然精准确度高、定性可靠,但样品需要进行衍生化,前处理繁琐,耗时长。因此,研发检出限低、灵敏度高、经济节能、小巧便携、能够实现在线监测的检测体系,并开发与之配套的操作便捷、耗时短、绿色无污染的前处理方法,将是水产品中酚类化合物检测技术的重要研究方向。与此同时,随着对酚类化合物研究的不断深入和拓展,进一步开发高分辨率、高灵敏度、高通量的实验室检测方法,也将是未来技术研发的重要发展方向。

参考文献

- [1] Keith TL, Snyder SA, Naylor CG, *et al.* Identification and quantitation of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol in fish tissues from Michigan [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(1): 10-13.
- [2] Rice C, Schmitz AI, Loyo RJ, *et al.* Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga river, Ohio [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(17): 3747-3754.
- [3] Puma GL, Yue PL. Photocatalytic oxidation of chlorophenols in single-component and multicomponent systems [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(9): 3238-3245.
- [4] Grimvall A. Evidence of naturally produced and man-made organohalogenes in water and sediments [M]. Springer: Springer Netherlands, 1995.
- [5] Chen WL, Wang GS, Gwo JC, *et al.* Ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of feminizing chemicals in river water, sediment and tissue pretreated using disk-type solid-phase extraction and matrix solid-phase dispersion [J]. *Talanta*, 2012, 89: 237-245.
- [6] Liu J, Wang R, Huang B, *et al.* Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Dianchi Lake, China [J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(10): 2815-2822.
- [7] Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, *et al.* Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo Metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(6): 1041-1049.
- [8] Xu EGB, Morton B, Lee JHW, *et al.* Environmental fate and ecological risks of nonylphenols and bisphenol A in the Cape D'Aguilar Marine Reserve, Hong Kong [J]. *Mari Pollut Bull*, 2015, 91(1): 128-138.
- [9] 俞雪钧, 谷云云, 冯睿, 等. 高效液相色谱串联质谱法同时测定海产品中双酚 A 及烷基酚残留[J]. *华中农业大学学报*, 2014, 33(3): 52-59. Yu XJ, Gu YY, Feng R, *et al.* Simultaneously determining alkylphenols and bisphenol A residues in seafood by high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *J Huazhong Agric Univ*, 2014, 33(3): 52-59.
- [10] 金元, 何雅静, 程波, 等. 丁香酚类麻醉剂的安全性探讨[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(1): 33-40.

- Jin Y, He YJ, Cheng B, *et al.* Research on safety of eugenol derivatives anesthetics [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 33(3): 52–59.
- [11] 李晓芹, 朱振华, 翟纹静, 等. 渔用麻醉剂使用现状和检测技术研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(29): 72–73, 170.
- Li XQ, Zhu ZH, Zhai WJ, *et al.* Research progress in detection technology and current situation of anesthetic residues in aquatic products [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2017, 45(29): 72–73, 170.
- [12] 刘长琳, 何力, 陈四清, 等. 鱼类麻醉研究综述[J]. *渔业现代化*, 2007, (5): 21–25.
- Liu CL, He L, Chen SQ, *et al.* Review of studies on fish anesthesia [J]. *Fishery Mod*, 2007, (5): 21–25.
- [13] 吕海燕, 王群, 刘欢, 等. 鱼用麻醉剂安全性研究进展[J]. *中国渔业质量与标准*, 2013, 3(2): 24–28.
- Lv HY, Wang Q, Liu H, *et al.* The research progress of anesthetics safety in fish [J]. *Chin Fishery Qual Stand*, 2013, 3(2): 24–28.
- [14] 彭勤, 黄和, 高平, 等. 水产品中丁香酚类麻醉剂残留检测技术研究进展[J]. *广东海洋大学学报*, 2017, 37(6): 96–100.
- Peng Q, Huang H. Research progress on detection technology of clove phenol drug residues in aquatic products [J]. *J Guangdong Ocean Univ*, 2017, 37(6): 96–100.
- [15] 李清. 日本重新调整水产养殖用药规定[J]. *世界农业*, 2007, (4): 45–50, 54.
- Li Q. Japan renews rules on drug use in aquaculture [J]. *World Agric*, 2007, (4): 45–50, 54.
- [16] 何洪健, 黄和, 高平, 等. MISPE-HPLC 检测水产品 5 种丁香酚麻醉剂的残留量[J]. *食品与机械*, 2016, 32(11): 39–44, 67.
- He HJ, Huang H, Gao P, *et al.* Determination of five kinds of clove phenol anesthetic in aquatic product by HPLC with molecularly imprinted solid phase extraction [J]. *Food Mach*, 2016, 32(11): 39–44, 67.
- [17] 向英, 邱松山. 紫外分光光度法测定丁香油树脂中丁香酚的含量[J]. *香料香精化妆品*, 2007, (4): 5–7.
- Xiang Y, Qiu SS. Determination of eugenol in clove oleoresin by UV spectrophotometry [J]. *Flavour Fragr Cosmet*, 2007, (4): 5–7.
- [18] 张智敏, 朱倩倩. 紫外分光光度法测定丁香油和风油精中丁香酚的含量[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2006, (3): 272–274.
- Zhang ZM, Zhu QQ. Determination of eugenol in clove oil and essential balm by UV spectrophotometry [J]. *J Anhui Univ Technol (Nat Sci)*, 2006, (3): 272–274.
- [19] 黄先敏, 伍文聪, 吴银梅, 等. 高效毛细管电泳法测定山茱萸中丁香酚的含量[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(11): 5612–5613, 5618.
- Huang XM, Wu WC, Wu YM, *et al.* Determination of eugenol content in *cornus officinalis* Sieb. et Zucc. by HPCE [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2010, 38(11): 5612–5613, 5618.
- [20] 陈焕, 黄和, 高平, 等. 高效液相色谱法测定水产品中丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(12): 156–160.
- Chen H, Huang H, Gao P, *et al.* Determination of clove phenol drug residues in aquatic products by high performance liquid chromatography [J]. *Food Ferment Ind*, 2014, 40: 156–160.
- [21] 高平, 黄和, 刘文侠, 等. 固相萃取-高效液相色谱-荧光检测法测定水产品中 4 种丁香酚类化合物[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(1): 56–61.
- Gao P, Huang H, Liu WX, *et al.* Determination of our eugenol derivatives in aquatic products by SPE-HPLC-FLD [J]. *Chin J Food Hyg*, 2016, 28(1): 56–61.
- [22] Meinertz JR, Greseth SL, Schreier TM, *et al.* Isoeugenol concentrations in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) skin-on fillet tissue after exposure to AQUI-STM at different temperatures, durations, and concentrations [J]. *Aquaculture*, 2005, 254(1): 347–354.
- [23] 陈焕, 黄和, 高平, 等. 分散固相萃取-气相色谱法同时测定水产品中六种丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(8): 88–92, 102.
- Chen H, Huang H, Gao P, *et al.* Determination of six clove phenol drug residues in aquatic products by gas chromatography with dispersive solid-phase extraction [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 36(8): 88–92, 102.
- [24] 何洪健. 分子印迹固相萃取技术在水产品丁香酚类麻醉剂检测中的应用[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2016.
- He HJ. A molecularly imprinted solid-phase extraction technologies of eugenol in aquatic products the use of narcotics detection [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2016.
- [25] 倪峥飞, 顾晔, 冯永巍, 等. UPLC-MS/MS 同时测定水产品中 4 种丁香酚类麻醉剂残留量[J]. *质谱学报*, 2018, 39(4): 451–458.
- Ni ZF, Gu Y, Feng YW, *et al.* Simultaneous determination of 4 eugenol derivatives anesthetics residues in aquatic products by UPLC-MS/MS [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2018, 39(4): 451–458.
- [26] 陈焕, 黄和, 高平, 等. GC-MS 法同时测定水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. *食品工业*, 2017, 38(7): 305–309.
- Chen H, Huang H, Gao P, *et al.* Determination of 6 clove phenol drug residues in aquatic products by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method [J]. *Food Ind*, 2017, 38(7): 305–309.
- [27] Chang LK, Qi L, Liu DL, *et al.* Simultaneous determination of eugenol, isoeugenol and methyleugenol in fish fillet using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *J chromatogr B*, 2016, 1031: 189–194.
- [28] 黄武, 李红权, 刘建芳, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱联用法同时测定水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(2): 422–428.
- Huang W, Li HQ, Liu JF, *et al.* Determination of 6 kinds of eugenol derivatives residues in aquatic products by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(2): 422–428.
- [29] Huang S, Xu J, Wu J, *et al.* Rapid detection of five anesthetics in tilapias by in vivo solid phase microextraction coupling with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2017, 168: 263–268.
- [30] Kildea MA, Allan GL, Kearney RE. Accumulation and clearance of the anaesthetics clove oil and AQUI-STM from the edible tissue of silver perch (*Bidyanus bidyanus*) [J]. *Aquaculture*, 2004, 232(1): 265–277.
- [31] 王亚斐, 徐涛. 溴酚类化合物的合成研究进展[J]. *国际药学研究杂志*, 2018, 45(4): 245–252.
- Wang YF, Xu T. Advances in the synthesis of bromophenol compounds [J]. *J Int Pharm Res*, 2018, 45(4): 245–252.
- [32] 刘艳伟, 刘稷燕, 江桂斌. 溴酚的气相色谱和液相色谱检测方法[C]. 中国化学会第 30 届学术年会-第二十三分会: 复杂样品分离分析, 2016.
- Liu YW, Liu JY, Jiang GB. Analysis of bromophenols by gas chromatography and liquid chromatography [C]. The 30th Annual Meeting of Chinese Chemical Society: Complex Sample Separation and Analysis, 2016.
- [33] Sérot T, Lafficher C. Optimisation of solid-phase microextraction coupled to gas chromatography for determination of phenolic compounds in smoked herring [J]. *Food Chem*, 2003, 82(4): 513–519.

- [34] Silva VMD, Veloso MCDC, Oliveira ASD, *et al.* Determination of simple bromophenols in marine fishes by reverse-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) [J]. *Talanta*, 2005, 68(2): 323–328.
- [35] 徐英江, 张世娟, 宫向红, 等. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱-质谱法测定水产品中的溴酚类化合物[J]. *质谱学报*, 2011, 32(6): 350–354, 366. Xu YJ, Zhang SJ, Gong XH, *et al.* Determination of Bromophenols in Fishery Product by GPC and GC/MS [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2011, 32(6): 350–354, 366.
- [36] Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment [J]. *Sci Total Environ*, 2003, 322(1): 21–39.
- [37] 钟惠英, 柳海, 柴丽月, 等. 气相色谱-质谱法测定水产品中 19 种氯代酚及其钠盐[J]. *分析科学学报*, 2016, 32(3): 371–376. Zhong HY, Liu H, Cai LY, *et al.* Determination of 19 chlorophenols and their sodium salts by gas chromatography-mass spectrometry in aquatic products [J]. *J Anal Sci*, 2016, 32(3): 371–376.
- [38] 郭耀广, 关杰, 顾卫星. 氯酚类化合物的污染现状及去除方法研究进展[J]. *上海第二工业大学学报*, 2016, 33(3): 198–207. Guo YG, Guan J, Gu WX. Progress in pollution and removal of chlorophenol compounds [J]. *J Shanghai Polytechn Univ*, 2016, 33(3): 198–207.
- [39] 林茂发, 黄永辉, 廖军海. 气相色谱法检测水果蔬菜中苯酚类污染物残留[J]. *广州化工*, 2018, 46(1): 142–144, 155. Lin MF, Huang YH, Liao JH. Determination of phenolic pollutants residues in fruits and vegetables by gas chromatography [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2018, 46(1): 142–144, 155.
- [40] Wang KD, Chen PS, Huang SD. Simultaneous derivatization and extraction of chlorophenols in water samples with up-and-down shaker-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(8): 2123–2131.
- [41] 梁倩, 朱晓华, 王凯, 等. 水产品中五氯苯酚及其钠盐含量的气相色谱内标测定法[J]. *水产学报*, 2012, 36(5): 779–786. Liang Q, Zhu XH, Wang K, *et al.* Determination of residues of pentachlorophenol and its sodium salt in aquatic product by gas chromatography using internal standard method [J]. *J Fisher China*, 2012, 36(5): 779–786.
- [42] 池缔萍. 固相微萃取气相色谱法测定水产品中五氯苯酚及其钠盐残留量[J]. *分析试验室*, 2007, (S1): 321–323. Chi DP. Determination of pentachlorophenol and its sodium residue in aquatic products by solid phase microextraction gas chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, (S1): 321–323.
- [43] 符昌雨, 段文锋, 施敬文, 等. 气相色谱-质谱法测定水产品中的 10 种含氯苯酚及其盐类的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(7): 2852–2859. Fu CY, Duan WF, Shi JW, *et al.* Determination of ten chlorinated phenols and their salts in aquatic products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(7): 2852–2859.
- [44] Wang X, Luo L, Ouyang G, *et al.* One-step extraction and derivatization liquid-phase microextraction for the determination of chlorophenols by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(35): 6267–6273.
- [45] Singh S, Li SSL. Bisphenol A and phthalates exhibit similar toxicogenomics and health effects [J]. *Gene*, 2012, 494(1): 85–91.
- [46] 金芬, 张妍, 王静. 食品中酚类内分泌干扰物的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2008, (12): 263–266, 270. Jin F, Zhang Y, Wang J. Review on advance of phenolic endocrine disrupting chemicals in food [J]. *Food Ind Technol*, 2008, (12): 263–266, 270.
- [47] 高智席, 吴艳红, 黎司, 等. 赤水河下游水产品中辛基酚和壬基酚的测定[J]. *湖北农业科学*, 2012, 51(5): 999–1001. Gao ZX, Wu YH, Li S, *et al.* Determination of octylphenol and nonylphenol in aquatic products in the downstream of chishuihe river [J]. *Hubei Agric Sci*, 2012, 51(5): 999–1001.
- [48] Nehring I, Falkowska L, Staniszewska M, *et al.* Maternal transfer of phenol derivatives in the baltic grey seal *Halichoerus grypus grypus* [J]. *Environ Pollut*, 2018, 242: 1642–1651.
- [49] 乔玲, 凌睿, 胡文彦, 等. 食品中双酚 A 等 3 种酚类物质含量测定[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(17): 97–99. Qiao L, Ling R, Hu WY, *et al.* Determination of three phenols including BPA in food by GPC-RRLC/MS/MS [J]. *Food Res Dev*, 2014, 35(17): 97–99.
- [50] Ahn YG, Shin JH, Kim HY, *et al.* Application of solid-phase extraction coupled with freezing-lipid filtration clean-up for the determination of endocrine-disrupting phenols in fish [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 603(1): 67–75.
- [51] 鞠玲燕, 李兆杰, 王骏, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查水产品中邻苯二甲酸酯和酚类环境雌激素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(6): 2171–2179. Ju LY, Li ZJ, Wang J, *et al.* Rapid screening of phthalates and phenolic environmental estrogens in aquatic products by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(6): 2171–2179.
- [52] Gu YY, Yu XJ, Peng JF, *et al.* Simultaneous solid phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry and gas chromatography tandem mass spectrometry for the highly sensitive determination of 15 endocrine disrupting chemicals in seafood [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 965: 164–172.
- [53] Kovarova J, Blahova J, Divisova L, *et al.* Alkylphenol ethoxylates and alkylphenols-update information on occurrence, fate and toxicity in aquatic environment [J]. *Polish J Veter Sci*, 2013, 16(4): 763–772.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



承海, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测。

E-mail: echenghai@163.com



邢家凛, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 875266016@qq.com