

标准物质在食品中三氯生类及二苯甲酮类物质检测中的应用

王家宁, 王开清, 侯欣妍, 弓爱君, 曹艳秋*

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 杀菌剂三氯生类和紫外线过滤剂二苯甲酮类物质是典型的内分泌干扰物, 会通过食物链进入人体而对人类健康造成不良影响, 近年来相关检测研究逐渐增多。本文综述了三氯生类和二苯甲酮类物质的毒理学数据, 通过统计 2015—2022 年国内外关于食品中三氯生类和二苯甲酮类检测的相关文献, 综述近年来三氯生类和二苯甲酮类物质在食品检测中的研究情况, 汇总了三氯生类标准物质和二苯甲酮类标准物质在食品检测研究中的使用情况, 对比了国内外的研究进展, 并结合国家标准物质资源共享平台提供的信息, 对国内三氯生类和二苯甲酮类标准物质的建设提出建议, 为完善国家标准物质资源库提供数据支撑。

关键词: 典型内分泌干扰物; 标准物质; 三氯生类; 二苯甲酮类; 食品安全

Application of reference materials in the detection of triclosan and benzophenones in food

WANG Jia-Ning, WANG Kai-Qing, HOU Xin-Yan, GONG Ai-Jun, CAO Yan-Qiu*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Bactericide triclosan and ultraviolet filter benzophenone are typical endocrine disrupting chemicals, which will enter the human body through the food chain, thus causing adverse effects on human health. In recent years, the related detection research has gradually increased. This paper reviewed the toxicological data of triclosan and benzophenones, and summarized the relevant literature on the detection of triclosan and benzophenones in food from 2015 to 2022, reviewed the research of triclosan and benzophenones in food detection in recent years, summarized the use of triclosan and benzophenones in food detection research, and compared the research progress at home and abroad. Combined with the information provided by the National Sharing Platform for Reference Materials, suggestions are made for the construction of domestic triclosan and benzophenones standard substances to provide data support for the improvement of the National Standard Substance Resource Base.

KEY WORDS: typical endocrine disrupting chemicals; reference material; triclosan; benzophenones; food safety

0 引言

内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs),

由于具有激素活性, 是一个新兴的公共卫生问题, 同样也是食品安全研究的焦点。内分泌干扰物目前包含 800 多种不同的化合物, 已在空气、土地、饮用水、动植物食品、

*通信作者: 曹艳秋, 副教授, 主要研究方向为食品安全与环境分析、色谱分析和复杂体系组分的分离提纯及分析。E-mail: yqcaohx@163.com

*Corresponding author: CAO Yan-Qiu, Associate Professor, University of Science and Technology Beijing, No.30, Xueyuan Road, Beijing 100083, China. E-mail: yqcaohx@163.com

消费品和个人护理产品、燃料、药品和合成激素中发现^[1-3]。典型的内分泌干扰物有抗菌剂三氯生(triclosan, TCS)、紫外线过滤剂二苯甲酮类(benzophenones, BzPs)等。本文统计了2015—2022年在食品基质中三氯生类及二苯甲酮类检测时标准物质的使用情况。这些化学物质在长时间与身体接触时,会影响正常的内分泌功能,例如影响生殖系统、神经系统、免疫系统,引起基因突变和致癌效应^[4]。研究表明,存在于水环境中的内分泌干扰物会污染地下水、土壤及水生生物等,进而通过食物链进入人体,从而对人体健康造成不良影响。

标准物质(reference material, RM)是具有足够均匀性和稳定性的特定特性的物质,其特性被证实适合用于测量或标称特性检查中的预期用途。其作为分析测量行业中的“量具”,在校准测量仪器和装置、评价测量分析方法、测量物质或材料特性值和考核分析人员的操作技术水平,以及在生产过程中产品的质量控制在等领域起着不可或缺的作用。

有证标准物质(certified reference material, CRM)是指是附有由权威机构发布的文件,提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特征量值的标准物质。我国的有证标准物质又分为一级有证标准物质和二级有证标准物质。

近年来针对食品及饮品中的内分泌干扰物的研究逐渐增多,许多研究应用到相关标准物质^[5]。本文以“标准物质在食品中典型内分泌物质分布检测的应用”为主题,依托国家标准物质资源共享平台(National Sharing Platform for Reference Materials, CNRM)和中国国家知识基础设施(China National Knowledge Infrastructure, CNKI)及科学引文索引及科学引文索引扩展版(Science Citation Index Expanded, SCIE)数据库,对最近8年(2015—2022)食品中典型内分泌干扰物研究进行详实的调查,对典型内分泌干扰物在食品中的污染情况、相关标准物质的使用情况、来源及需求进行了分析总结,有助于提高对食品中典型内分泌干扰物污染的关注,及时制定相关的检测标准方法,增加典型内分泌干扰物标准物质的增量,提高典型内分泌干扰物检测准确度,为食品安全提供技术保障。

1 典型内分泌干扰物概述

EDCs 是一种外源性化学物质,干扰人或动物内分泌系统,并导致异常效应,也称环境激素。EDCs 通过模仿内源性激素的活性阻碍机体正常功能,类似雌激素对生物体的作用。三氯生及其衍生物三氯卡班(triclocarban, TCC)和甲基三氯生(methyl-triclosan, MTCS)、紫外线过滤剂二苯甲酮类物质属于典型内分泌干扰物,它们对人体健康产生不利影响^[6],如干扰人体内分泌系统并产生对人类发育、生殖、神经、心血管、代谢和免疫的不利影响^[7]。这些化合物广泛用作塑料、热敏纸、罐头衬里和个人护理产品

(personal care products, PCPs)等日常消费品中的抗菌剂、增塑剂或防腐剂。这些 EDCs 在周围环境中普遍存在,浓度范围很广,通常为 1.0 至 10000 ng/g。例如,在中国的环境介质中经常检测到 EDCs(检测频率 50%~100%),包括室内灰尘^[8]、食品^[9]、PCPs^[10]等。

典型内分泌干扰物在日常生活中无处不在。根据近年来的文献报道,人类接触典型内分泌干扰物的途径非常广泛^[11]。虽然目前对于食品中部分典型内分泌干扰物的数据较为缺乏,但其引起的安全问题应引起足够的重视。流行病学研究发现,接触这些 EDCs 与某些疾病有关。例如, TCS 具有弱雌激素性质,与婴儿生殖激素水平的变化或低出生体重有关^[12]。因此,这些 EDCs 在人体内的暴露状态、相关来源和健康风险评估再次成为近年来的研究热点。

2 三氯生类物质概述

2.1 三氯生类物质的性质和应用

TCS、TCC 及三氯生的主要转化产物 MTCS, 结构图如图 1 所示。TCS 和 TCC 是广谱抗菌剂,对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及部分病毒具有良好的杀灭、抑制作用,因此广泛应用于食品包装材料^[13]、食品工业地板^[14]、牙膏和肥皂等个人护理产品^[15]、医疗设备和临床环境。因为个人护理产品使用过后通常会排入生活废水,所以 TCS 和 TCC 在环境中无处不在。MTCS 是 TCS 的主要转化产物,主要来源于废水处理过程中微生物的好氧消化作用,而且 MTCS 在环境中的持久性高于其母体化合物 TCS。此外, TCS 和 TCC 都是疏水性有机化学物质,对有机物具有很高的亲和力,logKow(辛醇-水分配系数)分别为 4.9 和 4.8。这两种化学物质会在受污染的土壤和水中生长的植物根部和其他可食用部分积聚,并可能通过生物积累到随后被人类食用的放牧动物中^[16],从而对人体健康造成不良影响。

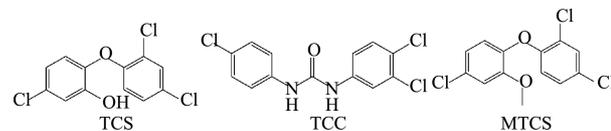


图 1 TCS、TCC 和 MTCS 结构

Fig.1 Structural formulas of TCS, TCC and MTCS

最近的研究主要集中在环境样品^[17-19]或人类生物样品中的 TCC 和 TCS^[20-22]。然而,关于人类通过食用食品暴露于 TCC、TCS 以及 MTCS 的数据有限^[23-26]。受污染食品中 TCC、TCS 和 MTCS 的测定通常是一项挑战,因为它们的浓度低且基质成分复杂。

2.2 三氯生类物质的毒性

由于 TCS 和 TCC 的广泛使用,且其本身具有良好的热稳定性和难挥发性,极易通过生活废水排放等方式进

入并积累于生态系统中。研究数据表明, TCS 和 TCC 可能会促进细菌耐药性和其他健康风险, 包括人类微生物修饰和内分泌干扰作用, 特别是破坏甲状腺激素稳态和生殖轴^[27]。

TCS 具有内分泌干扰能力, GEE 等^[28]证明 TCS 具有雌激素和雄激素活性。TCS 在急性研究中显示出严重毒性的高阈值。长时间接触 TCC 后, 会对人类健康构成潜在威胁。TCC 可能在体内抑制可溶性环氧化物水解酶, 导致高铁血红蛋白血症, 上调与雌激素和雄激素受体反应相关的基因表达, 并扰乱新生儿的出生体重、妊娠期和体长^[29]。目前, 对于 MTCS 的毒性研究数据较少, 有研究表明, 暴露于 MTCS 会降低细胞存活率和诱导线粒体凋亡^[30]。

2.3 三氯生类物质的相关立法

食品及环境中 TCS 和 TCC 的污染均与个人护理品的使用有一定程度的关联。许多国家对 TCS 的使用作出了十分严格的限定。2016 年, 美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)明令禁止在肥皂中使用 TCS; 2017 年 1 月, 欧盟(European Union, EU)禁止在所有人类卫生产品中 TCS; 日本化妆品法规规定 TCC 在淋洗类产品中没有使用限制, 而在驻留类化妆品和使用粘膜的化妆品中用量不超过 0.03%, TCS 在全化妆品中用量不超过 0.01%。

我国也在部分领域颁布了关于 TCS 和 TCC 的限制使用规定。《化妆品安全技术规范》准用防腐剂表对 TCC 的允许使用最大浓度限制为 0.20%, TCS 允许使用最大浓度限制为 0.30%; GB 14930.1—2015《食品安全国家标准 洗涤剂》中规定 A 类产品(直接清洗食品的洗涤剂)中不应使用 TCS 和 TCC, 《牙膏用原料规范》中规定了 TCS 和 TCC 的用量分别为 0.3%和 0.2%, 洗涤餐具、食品工具的洗涤剂中 TCS 和 TCC 的限量可参考此要求。

3 二苯甲酮类物质概述

3.1 二苯甲酮类物质的性质和应用

BzPs 紫外线过滤剂是一种化学类别的新兴污染物, 主要包括二苯甲酮-1 (benzophenone-1, BzP-1)、二苯甲酮-2 (benzophenone-2, BzP-2)、二苯甲酮-3 (benzophenone-3, BzP-3)、二苯甲酮-8 (benzophenone-8, BzP-8)和 4-羟基二苯甲酮(4-hydroxybenzophenone, 4HBP), 结构图如图 2 所示。关于二苯甲酮类物质, 通常用作个人护理产品中的防晒剂, 并用于塑料材料中以防止其通过光氧化过程降解。在二苯甲酮类物质的类别中, BzP-3 使用最广泛, 有时与其他二苯甲酮类如 BzP-2 结合使用^[31]。BzP-1 是 BzP-3 的主要转化产物, 也被用作食品包装塑料表面涂层的紫外线稳定剂。由于二苯甲酮类可以防止聚合物降解或色素沉着, 还广泛应用于其他化妆品, 如口红、润肤露、面霜和香水以及洗发水、沐浴露、香皂、发胶和驱虫剂等。

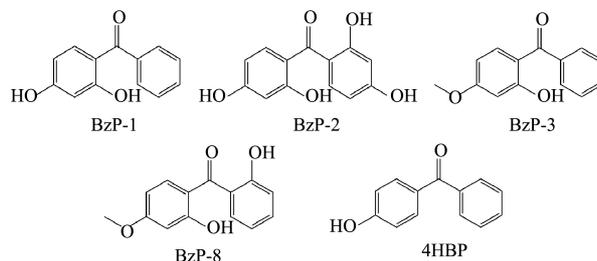


图 2 5 种常见的二苯甲酮类物质结构

Fig.2 Structure of 5 kinds of common BzPs compounds

3.2 二苯甲酮类物质的毒性

二苯甲酮类物质具有内分泌干扰活性, 可以与雄激素、雌激素和甲状腺激素受体相互作用^[32-33]。二苯甲酮类物质具有亲脂性、光稳定性和生物累积性^[34], 可通过口服和皮肤途径迅速吸收。据报道, BzP-3 在体内转化为 3 种主要代谢物, 即 BzP-1、BzP-8 和 2,3,4-三羟基二苯甲酮(2,3,4-trihydroxybenzophenone, THB)。BzP-1 比其母体化合物具有更长的生物半衰期, 并且在体外表现出更强的雌激素效力。此外, 也有研究表明, BzP-8 和 4HBP 也表现出了雌激素性和抗雌激素性。美国一项研究表明^[35], 长期暴露于 TCS 和 BzP-3 的混合物下, 会影响女性的生育能力, 增加患不孕症的风险。

3.3 二苯甲酮类物质的相关立法

一些国家对二苯甲酮类物质的使用进行了限制规定。欧盟化妆品法规(EC) No 1223/2009 附录 VI 第 4 条款监管, 最高允许使用浓度为 6%, 当用作产品配方保护剂使用时, 允许使用的最高浓度为 0.5%。

4 典型内分泌干扰物的前处理方法和检测手段

目前食品基典型内分泌干扰物常用的前处理方法有液相萃取(liquid extraction, LE)、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)以及 QuEChERS[快速(Quick)、简单(Easy)、便宜(Cheap)、高效(Effective)、耐用(Rugged)和安全(Safe)]法等。在上述前处理方法中主要使用的是液相萃取。在已有的文献报道中, 检测典型内分泌干扰物的手段主要为气相色谱法(gas chromatography, GC)^[36]、液相色谱法(liquid chromatography, LC)^[37]和电化学传感器法(electrochemical sensor, ECS)^[38]。

5 标准物质在食品中典型内分泌干扰物质检测中的应用

5.1 近年来三氯生类标准物质使用情况

本文调查的关于食品中三氯生类检测研究中, TCS、TCC 和 MTCS 使用标准物质的比例各不相同。对于三氯生类, 整体使用标准物质的比例为 46.40%。

各年度三氯生类研究中标准物质使用比例情况见图 3, 三氯生类标准物质的使用频率整体维持在一个相对较高的状态。除了 2015 年、2017 年和 2021 年以外, 三氯生类标准物质的使用频率均在 50.00% 及以上, 在 2015 年的三氯生类物质相关研究中未使用标准物质, 2017 年的使用频率占比为 33.30%^[39], 2021 年的使用频率占比为 38.00%^[26,40]。由此可见, 近年来三氯生类标准物质的使用频率增加。统计表明, 2015—2022 年 TCS、TCC、MTCS 的标准物质使用比例均在 50.00% 及以上。其中, 对于 TCS 和 TCC 有 50.00% 的样本检测使用了标准物质; 对于 MTCS 有 62.50% 的样本检测使用了标准物质。

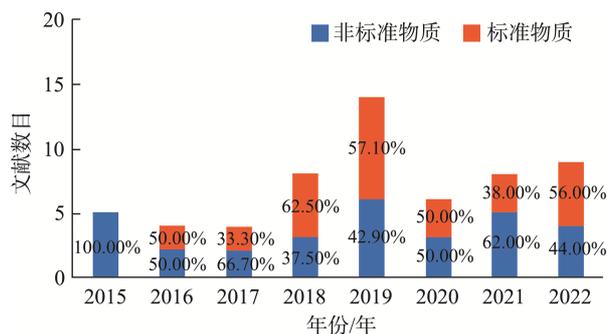


图 3 各年度三氯生类标准物质使用占比情况

Fig.3 Proportion of triclosan standard substances used in each year

5.2 近年来二苯甲酮类标准物质使用情况

本文调查的关于食品中二苯甲酮类物质类检测工作中, BzP-1、BzP-2、BzP-3、BzP-8 和 4HBP 使用标准物质的比例各不相同。对于二苯甲酮类物质, 整体使用标准物质的比例为 47.20%。

如图 4 所示, 对于二苯甲酮类标准物质的使用, 整体使用频率较高, 但在 2015 年、2018 年和 2020 年的研究当中, 未使用到二苯甲酮类标准物质^[41-46], 2022 年的使用频率最高, 比例达到 72.70%, 其次是 2017 年, 比例为 66.70%。整体来说, 近几年在食品基质样本检测对于二苯甲酮类标准物质的使用不断增多。根据文献统计,

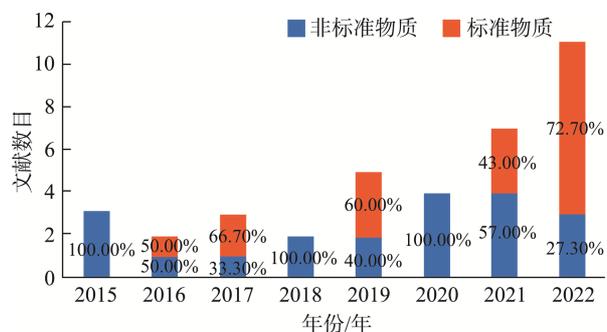


图 4 各年度二苯甲酮类标准物质使用比例

Fig.4 Proportions of BzPs standard substances used in each year

2015—2022 年在关于食品中二苯甲酮类物质的检测研究中, 对于 BzP-1 有 40.70% 的样本检测中使用了标准物质; 对于 BzP-3 有 45.70% 的样本检测中使用了标准物质; 对于 4HBP 有 47.60% 的样本检测中使用了标准物质; 对于 BzP-2 和 BzP-8 均有 50.00% 的样本检测中使用了标准物质。

5.3 三氯生类和二苯甲酮类标准物质来源分析

根据统计, 在使用标准物质的样本检测中, 三氯生类的标准物质均来源于国外供应商, 二苯甲酮类的标准物质大部分来源于国外供应商, 国内供应商仅有一家。

图 5 展示了各标准物质供应商对三氯生类标准物质的贡献情况。其中, 美国 Sigma-Aldrich 公司^[25,36,40,47-49]对三氯生类标准物质的贡献率最高, 达到了 61.00%, 其次是德国 Dr.Ehrenstorfer 公司^[25,50-52], 贡献率达到了 19.40%, 美国 AccuStandard Inc 标准品公司^[9,39]的贡献率为 5.60%, 其余公司的贡献率则较低^[26,36,53-54]。

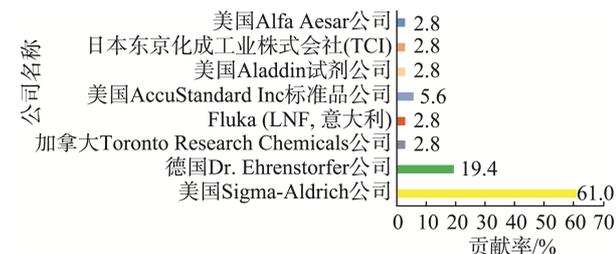


图 5 各供应商对三氯生类标准物质贡献情况

Fig.5 Contributions to TCS-based reference standards by suppliers

图 6 展示了各标准物质供应商对二苯甲酮类标准物质的贡献情况。对于二苯甲酮类标准物质, 美国 Sigma-Aldrich 公司^[51-53,55-56]的贡献率最高, 达到 55.80%, 其次是美国 AccuStandard Inc 标准品公司^[57-60]和日本东京化成工业株式会社(Tokyo Chemical Industry, TCI)^[58-59], 贡献率均为 13.20%, 美国 Alfa Aesar 公司^[61]和北京百灵威科技有限公司^[62]的贡献率均为 7.40%, 德国 Merck 默克试剂公司^[63]和美国 Chemservice 公司的贡献率最低, 均为 1.50%。

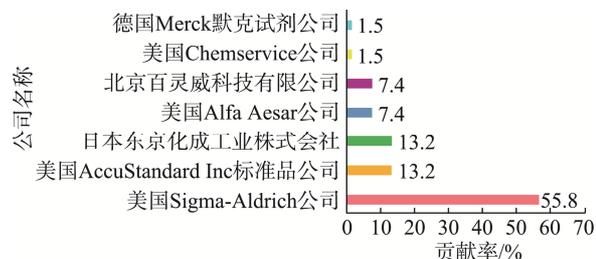


图 6 各供应商对二苯甲酮类标准物质贡献情况

Fig.6 Contributions to BzPs standards by suppliers

目前, 国家标准物质资源共享平台中可购买的二苯甲酮类标准物质有 BzP-3, 为纯度标准物质。其他二苯甲酮类标准物质和三氯生类标准物质在国家标准物质资源共享平台上均未查询到。

5.4 近年来食品中三氯生类物质研究状况

本文统计了 2015—2022 年国内外有关于食品中三氯生类物质的研究情况。涉及食品基质中三氯生类物质检测的文献共计 57 篇。关于 TCS 的样本检测文献数目最多, 共计 50 篇, 其次是 TCC, 有 14 篇文献, 对于 MTCS 的检测研究文献数目最少, 仅有 8 篇。由此可以看出, 对于食品中 TCC 和 MTCS 的关注仍处在初级阶段, 相关文献发表数量较少。

图 7 展示了各年度三氯生类检测研究比例, 数据计算方式为各年文献数/总文献数。如图 7 所示, 对于食品中三氯生类物质的研究 2015—2017 年呈现下降趋势, 2017 年文献数量最少, 比例为 5.30%, 2017—2019 年呈现上升趋势, 于 2019 年达到了顶峰, 比例为 24.60%, 2020—2022 年的文献数量又呈现上升趋势。由此可见, 对于二苯甲酮类物质的关注度在近年来不断增加。

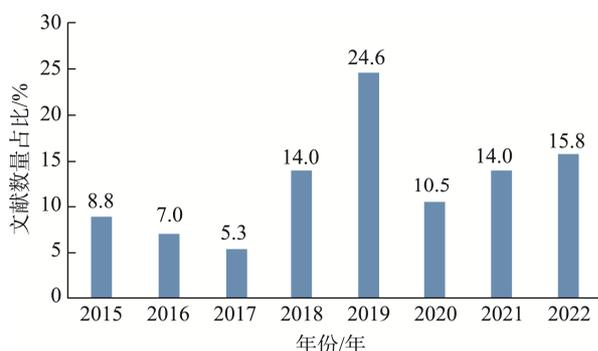


图 7 各年度三氯生类检测研究比例

Fig.7 Proportions of TCS-based testing studies by year

图 8 统计了 2015—2022 年各年度对于食品中各三氯生类物质检测的文献数量比例情况。对于食品中 TCS 的检测研究中, 2017 年的检测文献数量最少, 所占比例为 5.30%, 2019 年对于食品中 TCS 的检测文献数量最多, 所占比例为 24.60%, 随后下降趋于平缓。对于食品中 TCC 检测的文献数量比例情况, 其中 2015 年、2016 年和 2017 年的文献数量比例最低, 为 1.80%。与 TCS 相同, 2019 年

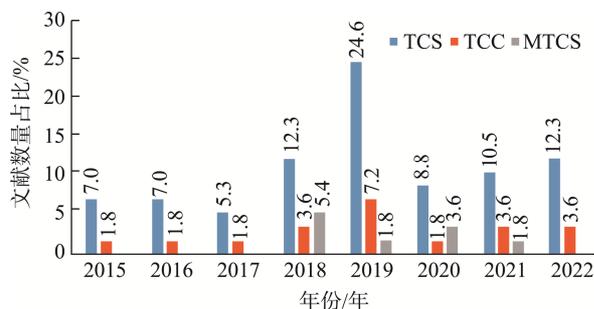


图 8 各三氯生类研究比例年度详情

Fig.8 Annual details of the proportions of studies in each TCS category

发表的关于食品中 TCC 检测的文献数量比例最大, 所占比例为 7.20%。对于食品中 MTCS 检测文献数量的比例情况, 根据统计, 2015—2017 年以及 2022 年没有关于食品中 MTCS 检测的文章发表, 2018 年的文献数目比例最大, 所占比例为 5.40%, 其次是 2020 年, 所占比例为 3.60%。

5.5 近年来食品中二苯甲酮类物质研究状况

本文统计了 2015—2022 年国内外有关于食品中二苯甲酮类物质的研究情况。涉及食品中二苯甲酮类物质检测的文献共计 36 篇。其中涉及到 BzP-3 的样本检测文献数目最多, 共计 35 篇, 其次是 BzP-1, 涉及的文献数目有 27 篇, 涉及 4HBP 检测的文献数目有 21 篇, 涉及 BzP-2 和 BzP-8 检测的文献数目最少, 均为 20 篇。

图 9 展示了近年来食品中二苯甲酮类物质检测的文献数量比例情况。对于食品中二苯甲酮类的研究虽总体数目较少, 但总体呈现出上升的趋势, 说明近年来对于食品中二苯甲酮类物质的研究关注度在不断增加。

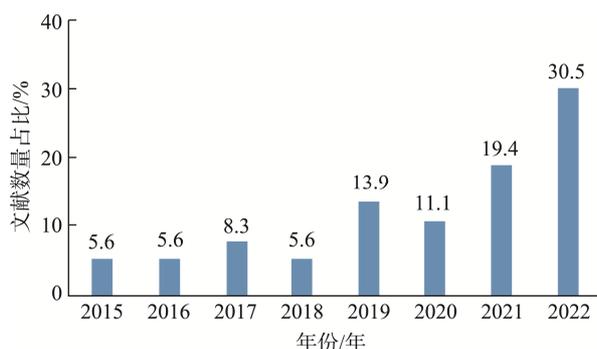


图 9 各年度二苯甲酮类检测研究比例

Fig.9 Proportions of BzPs detection studies by year

图 10 展示了 BzP-1、BzP-2、BzP-3、BzP-8 和 4HBP 各自的文献数目比例情况。如图 10 所示, 各二苯甲酮类物质的研究整体呈现逐年增多的趋势。其中, 关于 BzP-1 检测的文献数目在 2021 年的比例最大, 所占比例为 17.10%。其中对于 BzP-2 的样本检测中, 2022 年的文献数目比例最大, 所占比例为 12.20%, 其次是 2019 年和 2021 年, 文献数目所占比例相同, 均为 9.80%。对于 BzP-3 的样本检测中, 2022 年文献数目比例最大, 所占比例为 24.40%, 其次是 2021 年, 所占比例为 17.10%。BzP-8 检测的文献数目在 2019 年、2021 年和 2022 年的比例最大, 所占比例达到 12.20%, 但是在 2020 年没有关于 BzP-8 在食品中的相关研究。对于 4HBP 的样本检测中, 2022 年文献数目比例最大, 所占比例为 14.60%, 其次是 2021 年, 所占比例为 12.20%。

根据以上调查显示, 在二苯甲酮类物质中, 关注度最高的是 BzP-3, 而且其关注度呈逐年上升趋势, 其次是 BzP-1。虽然食品中对于 BzP-2、BzP-8 和 4HBP 检测的文献数量整体较少, 但近几年的关注度在增加。因此, 建立

与紫外线过滤剂二苯甲酮类物质的相关标准物质数据库是非常必要的。

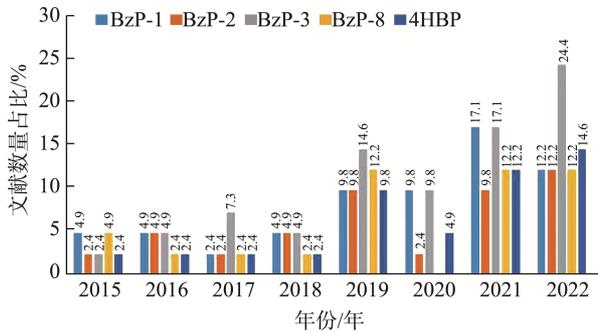


图 10 各二苯甲酮类研究比例年度详情

Fig.10 Annual details of the proportions of studies in each BzPs category

5.6 三氯生类和二苯甲酮类标准物质的需求情况

2015—2022 年食品中不同三氯生类物质检测研究比例不同。TCS 的检出频率最高^[23,25,36,64], 检出率可达 64.90%, 其次是 TCC, 检出率为 17.50%^[25,37,48,65], MTCS 的检出最低^[36,48,66], 为 8.80%。由此可见, 针对食品中三氯生类物质的分析中, 针对 TCS 的研究最为广泛。统计表明, 在对三氯生类的检测工作中, 使用标准物质的比例都在 50.00%及以上, 其中 MTCS 使用标准物质的比例最高, 达到了 62.50%, 其次是 TCS 和 TCC, 比例均为 50.00%^[25,36,48,64,67]。

2015—2022 年食品中不同二苯甲酮类物质检测研究比例不同。BzP-3 的检出频率最高^[43,58-59,68-69], 检出率为 70.70%, 其次是 4HBP^[58-59,70], 检出率为 39.00%, 对于 BzP-1^[58-59,70-71]、BzP-2^[58-59,70]和 BzP-8^[63,72]的检出率较低, 分别为 29.30%、23.00%和 19.50%。根据上述文献统计, 可以看出目前在针对食品中二苯甲酮类物质的研究当中, BzP-3 检出率最高, 其次是 4HBP^[73]。统计表明, 在对二苯甲酮类物质的检测工作中, BzP-2^[50,74-77]和 BzP-8^[51,57,59,69,78]使用标准物质的比例最高, 使用比例均为 50.00%, 其次是 4HBP^[57-60,78]、BzP-3^[60-63,79]和 BzP-1^[58-59,61,78], 使用比例分别为 47.60%、45.70%和 40.70%。

根据上述统计分析, TCS、BzP-3 和 4HBP 在食品中的研究关注度较高, 但其标准物质的使用率较低。尽管在食品中对于 MTCS 的研究较少, 但其标准物质的使用比例很大。TCS、MTCS、BzP-3 以及 4HBP 标准物质的研制工作对相关研究的开展十分迫切。

5.7 研究者所在单位分析

根据文献统计, 三氯生类的研究者(第一作者)所在单位基本分为 3 种类型, 包括: 高校、科研院所和检测/监测机构。关于三氯生类研究者所在单位的分布情况, 其中高校所占比例最高, 为 71.90%, 科研院所所占比例为 22.80%,

检测/监测机构所占比例最低, 为 5.30%^[25,50]。

对于食品中二苯甲酮类物质的研究与三氯生类的的数据相似, 高校所占比例最高, 为 75.00%, 其次是检测/监测机构, 比例为 16.70%, 科研院所的比例最低, 为 8.30%^[48,76]。

由此可见, 食品中三氯生类和二苯甲酮类的研究主要是由高校开展, 检测/监测机构和科研院所对其开展的研究力度较小, 未进入到大面积的应用研究当中。同时考虑到部分物质(TCC 和 MTCS)的毒理学数据缺乏, 以及相关立法基本处于空白的现象(MTCS 和 BzPs), 对其标准物质的需求会不断扩大。

各类单位使用三氯生类及二苯甲酮类标准物质的比例情况如图 11 所示。对于三氯生类的研究, 科研院所^[56,80-81]使用标准物质的比例最大, 所占比例为 61.50%, 其次是高校^[26,40], 所占比例为 46.30%, 检测/监测机构^[48]使用标准物质的比例最低, 所占比例为 33.30%。

对于二苯甲酮类的研究, 各研究单位使用标准物质的占比情况与三氯生类的研究相似。其中科研院所^[69,82]使用标准物质的比例最高, 比例为 66.70%, 其次是高校, 使用频率为 46.30%, 检测/监测机构使用的频率最低^[69], 比例为 33.30%, 由此可见, 高校^[71,83]和检测/监测机构^[60,76]对于标准物质的使用还需加强。

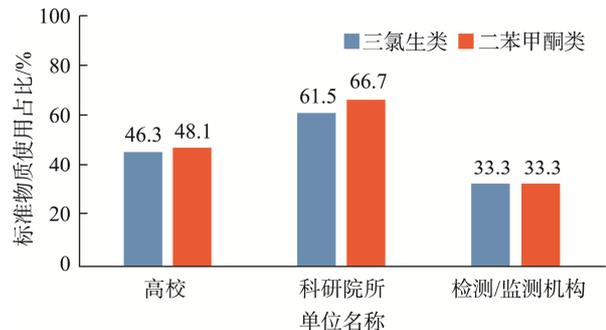


图 11 各单位使用三氯生类及二苯甲酮类标准物质比例

Fig.11 Proportion of standard substances of TCS and BzPs used by each unit

5.8 三氯生类和二苯甲酮类标准物质应用检测的样品基质分析

根据统计, 食品和饮品中三氯生类和二苯甲酮类检测的样品基质主要有饮用水、水产品、蔬菜水果、谷物食品、饮料、肉蛋类和奶制品。

图 12 展示了各食品基质的三氯生类及二苯甲酮类物质检测中标准物质的应用比例情况。对于食品中三氯生类的检测, 标准物质应用比例最高的水产品^[23,48,51,67], 所占比例为 45.60%, 其次是饮用水^[9,36,47], 所占比例均为 28.10%, 其余几种基质所占比例较低, 比例最低的是谷物类食品和肉蛋类食品^[9,24,84], 均为 5.30%。

对于食品中二苯甲酮类物质的检测研究, 标准物质应用比例最高的是水产品, 所占比例为 39.00%, 其次为饮用水, 所占比例为 14.60%, 其余几种基质应用所占比例较低, 其中最低的是蔬果类食品^[36], 所占比例为 14.60%。相较于三氯生类的检测, 肉蛋类食品中未应用到二苯甲酮类的标准物质。因此建立不同食品基质的相关标准物质数据库是必要且紧迫的。

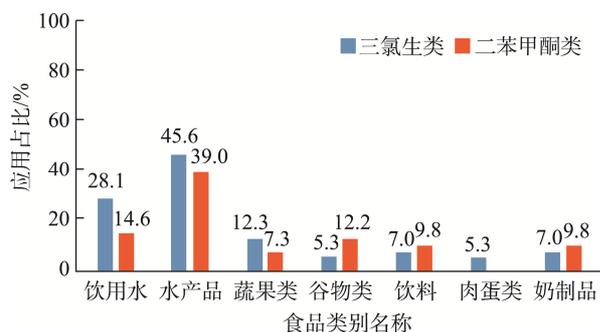


图 12 三氯生类及二苯甲酮类标准物质应用领域分析

Fig.12 Application field analysis of TCS and BzPs reference materials

5.9 三氯生类和二苯甲酮类物质的国内外研究现状

根据统计, 对食品中三氯生类和二苯甲酮类物质的研究在国内外均有报道。在 2015—2022 年期间, 国内对于食品中三氯生类和二苯甲酮类物质的研究少于国外。对于三氯生类, 国内的研究仅占 35.10%, 对于二苯甲酮类, 国内的研究所占比例为 39.00%。

图 13 展示了近年来食品中三氯生类物质的国内外研究进展。整体来看, 除 2022 年外, 国外的文献报道数量均多于国内。对于国外的研究, 在 2015—2019 年呈现上升趋势并于 2019 年达到顶峰, 2019—2022 年呈现下降趋势。而来自于国内的报道较少, 在 2016 年、2017 年和 2020 年报道的文献中, 未出现来自国内的报道, 但在 2021 年和 2022 年国内研究呈现上升的趋势, 说明国内对于食品中三氯生类物质的研究正在加强, 对其关注度也在不断提高。

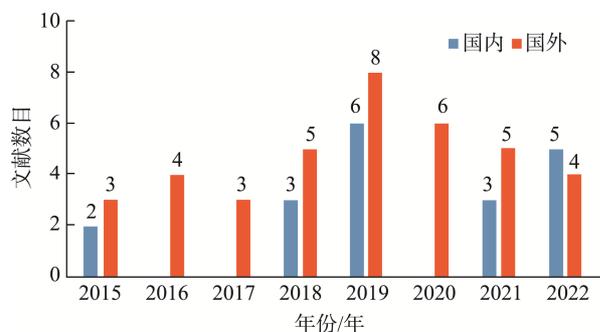


图 13 三氯生类物质国内外研究进展分析

Fig.13 Analysis of domestic and international research progress of TCS-like substances

图 14 展示了近年来食品中二苯甲酮类物质的国内外研究进展。可以看出, 国内外研究人员对于食品中二苯甲酮类物质的关注度整体呈现上升趋势, 且在 2021 年和 2022 年国内的报道多于国外的报道, 说明国内外研究人员对二苯甲酮类物质的关注度在不断增加且国内的关注度在近年高于国外。

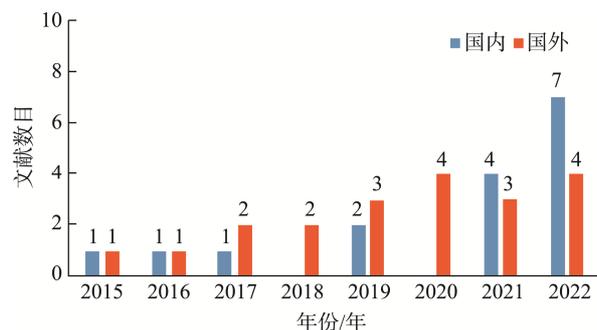


图 14 二苯甲酮类物质国内外研究进展分析

Fig.14 Analysis of domestic and international research progress of BzPs

6 结束语

杀菌剂三氯生类和紫外线过滤剂二苯甲酮类物质是典型的内分泌干扰物。食品和饮品中三氯生类和二苯甲酮类物质检测研究的样品基质主要有水产品、蔬菜水果、谷物食品、饮用水、饮料、肉蛋类和奶制品, 其中水产品中三氯生和二苯甲酮类物质检测研究中应用标准物质比例最高。在食品和饮品中主要检出的三氯生类物质是三氯生, 二苯甲酮类物质是二苯甲酮-3。

近年来三氯生类物质检测中相关标准物质的使用平均比例为 46.40%, 最高比例为 62.50%; 二苯甲酮类检测中相关标准物质的使用平均比例为 47.20%, 最高比例为 72.70%。文献调研发现, 检测研究中所需的三氯生类和二苯甲酮类相关标准物质绝大多数来自国外供应商。为了便于国内开展相关研究, 建议国家标准物质资源共享平台加紧研制三氯生、甲基三氯生、4-羟基二苯甲酮和二苯甲酮-1 标准物质。

目前食品中三氯生类和二苯甲酮类物质检测研究的机构主要是高校, 说明食品中三氯生类和二苯甲酮类的研究还在起步探索阶段。近年来国内对于食品中三氯生类和二苯甲酮类物质的研究关注度低于国外, 但整体呈上升趋势, 说明国内研究人员的关注度正在不断增加, 对于三氯生类和二苯甲酮类标准物质的需求也会增加, 因此, 完善标准物质资源库, 提高标准物质供给能力对促进国内研究发展具有重要意义。同时, 丰富的三氯生类和二苯甲酮类标准物质群可以对食品安全监测和生产环节质量控制提供充分保障。此外, 根据食品中典型内分泌干扰物的检测研究进展, 应及时制定与相关标准物质应用相匹配的标准方

法,推进食品中典型内分泌干扰物的限量法规建立,创建食品生产过程质量监控机制,推进标准物质在食品生产质量控制中的应用向生产过程控制延伸等也十分重要。

参考文献

- [1] SCOGNAMIGLIO V, ANTONACCI A, PATROLECCO L, *et al.* Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2016, 80: 555–567.
- [2] COSTER S, LAREBEKE N. Endocrine-disrupting chemicals: Associated disorders and mechanisms of action [J]. *J Environ Public Health*, 2012, 2012: 713696.
- [3] AZZOZ A, KAILASA SK, KUMAR P, *et al.* Advances in functional nanomaterial-based electrochemical techniques for screening of endocrine disrupting chemicals in various sample matrices [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 113: 256–279.
- [4] BOCATO MZ, CESILA CA, LATARO BF, *et al.* A fast-multiclass method for the determination of 21 endocrine disruptors in human urine by using vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction (VADLLME) and LC-MS/MS [J]. *Environ Res*, 2020, 189: 109883.
- [5] 林永健, 李雨哲, 徐敦明, 等. 食品安全检测主要标准样品研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(10): 3164–3171.
LIN YJ, LI YZ, XU DM, *et al.* Research progress of main standard samples for food safety testing [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(10): 3164–3171.
- [6] WITORSCH RJ, THOMAS JA. Personal care products and endocrine disruption: A critical review of the literature [J]. *Crit Rev Toxicol*, 2010, 40 Suppl 3: 1–30.
- [7] WEATHERLY LM, GOSSE JA. Triclosan exposure, transformation, and human health effects [J]. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, 2017, 20(8): 447–469.
- [8] AO J, YUAN T, MA Y, *et al.* Identification, characteristics and human exposure assessments of triclosan, bisphenol-A, and four commonly used organic UV filters in indoor dust collected from Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 575–583.
- [9] WU H, WU LH, WANG F, *et al.* Several environmental endocrine disruptors in beverages from South China: Occurrence and human exposure [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(6): 5873–5884.
- [10] ALABI A, CABALLERO-CASERO N, RUBIO S. Quick and simple sample treatment for multiresidue analysis of bisphenols, bisphenol diglycidyl ethers and their derivatives in canned food prior to liquid chromatography and fluorescence detection [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1336: 23–33.
- [11] GOLDEN R, GANDY J, VOLLMER G. A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health [J]. *Crit Rev Toxicol*, 2005, 35(5): 435–458.
- [12] CHEN D, KANNAN K, TAN H, *et al.* Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity-A review [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(11): 5438–5453.
- [13] 徐腾洋, 牛灿杰, 朱帅, 等. 高效液相色谱测定食品包装纸中三氯生和三氯卡班[J]. *食品安全导刊*, 2020, (36): 139–140.
XU TY, NIU CJ, ZHU S, *et al.* Determination of triclosan and triclocarban in food wrapping paper by high performance liquid chromatography [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2020, (36): 139–140.
- [14] MORETTO T, SONERUD T, MANGELROD E, *et al.* Evaluation of the antibacterial effect of a triclosan-containing floor used in the food industry [J]. *J Food Protect*, 2006, 69(3): 627–633.
- [15] XIA K, HUNDAL LS, KUMAR K, *et al.* Triclocarban, triclosan, polybrominated diphenyl ethers, and 4-nonylphenol in biosolids and in soil receiving 33-year biosolids application [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29(3): 597–605.
- [16] CLARKE R, HEALY MG, FENTON O, *et al.* Quantitative risk assessment of antimicrobials in biosolids applied on agricultural land and potential translocation into food [J]. *Food Res Int*, 2018, 106: 1049–1060.
- [17] BU Q, WANG B, HUANG J, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 262: 189–211.
- [18] MONTASERI H, FORBES PBC. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2016, 85: 221–231.
- [19] MA X, WAN Y, WU M, *et al.* Occurrence of benzophenones, parabens and triclosan in the Yangtze River of China, and the implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 517–525.
- [20] WEI L, QIAO P, SHI Y, *et al.* Triclosan/triclocarban levels in maternal and umbilical blood samples and their association with fetal malformation [J]. *Clin Chim Acta*, 2017, 466: 133–137.
- [21] AO J, ZHANG Q, TANG W, *et al.* A simple, rapid and sensitive method for the simultaneous determination of eighteen environmental phenols in human urine [J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130494.
- [22] VU THV, LIM HH, SHIN HS. Determination of 15 biomarkers of endocrine disrupting chemicals in human saliva by gas chromatography–mass spectrometry [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2020, 41(4): 424–432.
- [23] ZAOATA NI, PENUELA GA. Modified QuEChERS/UPLC-MS/MS method to monitor triclosan, ibuprofen, and diclofenac in fish *Pseudoplatystoma magdaleniatum* [J]. *Food Anal Method*, 2021, 14(6): 1289–1304.
- [24] ZHANG M, YANG YK, WANG YW, *et al.* A molecularly imprinted electrochemical sensor based on cationic intercalated two-dimensional titanium carbide nanosheets for sensitive and selective detection of triclosan in food samples [J]. *Food Control*, 2022, 132: 8.
- [25] YAO K, WEN K, SHAN W, *et al.* An immunoaffinity purification method for the simultaneous analysis of triclocarban and triclosan in foodstuffs by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(32): 9088–9095.
- [26] XIAO S, LV S, CHENG Z, *et al.* A simple method for the determination of pharmaceutical and personal care products in fish tissue based on matrix solid-phase dispersion [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(51): 15738–15745.
- [27] DANN AB, HONTELA A. Triclosan: Environmental exposure, toxicity and mechanisms of action [J]. *J Appl Toxicol*, 2011, 31(4): 285–311.
- [28] GEE RH, CHARLES A, TAYLOR N, *et al.* Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells [J]. *J Appl Toxicol*, 2008, 28(1): 78–91.
- [29] GEER LA, PYCKE BFG, WAXENBAUM J, *et al.* Association of birth outcomes with fetal exposure to parabens, triclosan and triclocarban in an immigrant population in Brooklyn, New York [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 323(Pt A): 177–183.
- [30] LI XQ, AN J, LI H, *et al.* The methyl-triclosan induced caspase-dependent mitochondrial apoptosis in HepG2 cells mediated through oxidative stress [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2019, 182: 7.
- [31] 林忠洋, 马万里, 齐迹, 等. 对羟基苯甲酸酯类防腐剂的人体暴露[J]. *化学进展*, 2015, 27(5): 614–622.

- LIN ZY, MA WL, QI J, *et al.* Human exposure to parabens preservatives [J]. *Progress Chem*, 2015, 27(5): 614–622.
- [32] KIM S, CHOI K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review [J]. *Environ Int*, 2014, 70: 143–157.
- [33] MAO JF, LI WX, ONG CN, *et al.* Assessment of human exposure to benzophenone-type UV filters: A review [J]. *Environ Int*, 2022, 167: 13.
- [34] GAGO-FERRERO P, DIAZ-CRUZ MS, BARCELO D. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 518–519: 518–525.
- [35] ARYA S, DWIVEDI AK, ALVARADO L, *et al.* Exposure of U. S. population to endocrine disruptive chemicals (parabens, benzophenone-3, bisphenol-A and triclosan) and their associations with female infertility [J]. *Environ Pollut*, 2020, 265(Pt A): 114763.
- [36] CABRERA-PERALTA J, PENA-ALVAREZ A. Simple method for the determination of personal care product ingredients in lettuce by ultrasound-assisted extraction combined with solid-phase microextraction followed by GC-MS [J]. *J Sep Sci*, 2018, 41(10): 2253–2260.
- [37] YAO L, LV YZ, ZHANG LJ, *et al.* Bioaccumulation and risks of 24 personal care products in plasma of wild fish from the Yangtze River, China [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 665: 810–819.
- [38] HUANG X, JIANG A, JIN X, *et al.* Nitrogen-doped hollow carbon nanospheres as highly efficient electrocatalysts for detection of triclosan [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106022.
- [39] ARYA G, TADAYON S, SADIGHIAN J, *et al.* Pharmaceutical chemicals, steroids and xenoestrogens in water, sediments and fish from the tidal freshwater Potomac River (Virginia, USA) [J]. *J Environ Sci Heal A*, 2017, 52(7): 686–696.
- [40] HEJJI L, AZZOUZ A, COLON LP, *et al.* A multi-residue method for determining twenty-four endocrine disrupting chemicals in vegetables and fruits using ultrasound-assisted solid-liquid extraction and continuous solid-phase extraction [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128158.
- [41] CUNHA SC, TRABALON L, JACOBS S, *et al.* UV-filters and musk fragrances in seafood commercialized in Europe Union: Occurrence, risk and exposure assessment [J]. *Environ Res*, 2018, 161: 399–408.
- [42] APARICIO I, MARTIN J, ABRIL C, *et al.* Determination of household and industrial chemicals, personal care products and hormones in leafy and root vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1533: 49–56.
- [43] EMNET P, MAHALIYANA AS, NORTHCOTT G, *et al.* Organic micropollutants in wastewater effluents and the receiving coastal waters, sediments, and biota of Lyttelton Harbour (Te Whakaraupo), New Zealand [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2020, 79(4): 461–477.
- [44] CABUK H, KAVARACI O. Magnetic retrieval of a switchable hydrophilicity solvent: Fast homogeneous liquid-liquid microextraction for the determination of benzophenone-type UV filters in environmental waters [J]. *Int J Environ An Ch*, 2020, 102 (11): 2569–2585.
- [45] SUN H, LI Y, HUANG C, *et al.* Solid-phase extraction based on a molecularly imprinted polymer for the selective determination of four benzophenones in tap and river water [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38 (19): 3412–3420.
- [46] RODRIGUEZ-GOMEZ R, ZAFRA-GOMEZ A, DORIVAL-GARCIA N, *et al.* Determination of benzophenone-UV filters in human milk samples using ultrasound-assisted extraction and clean-up with dispersive sorbents followed by UHPLC-MS/MS analysis [J]. *Talanta*, 2015, 134: 657–664.
- [47] USTUN-ODABASI S, MARYAM B, OZDEMIR N, *et al.* Occurrence and seasonal variations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and wastewater treatment plants in Samsun, Turkey [J]. *Environ Earth Sci*, 2020. DOI: 10.1007/s12665-020-09047-7
- [48] DASSARKAR S, NAG SK, KUMARI K, *et al.* Occurrence and safety evaluation of antimicrobial compounds triclosan and triclocarban in water and fishes of the multitrophic niche of river Torsa, India [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2020, 79(4): 488–499.
- [49] SAFWAT N, ABDEL-GHANY MF, AYAD MF. Sensitive derivative synchronous and micellar enhanced ecofriendly spectrofluorimetric methods for the determination of atenolol, diclofenac, and triclosan in drinking tap water [J]. *J Aoac Int*, 2021, 104(1): 103–112.
- [50] YAO K, WANG J, REN Z, *et al.* Development of a novel monoclonal antibody-based indirect competitive ELISA with immunoaffinity cleanup for the detection of triclosan in chickens [J]. *Food Anal Method*, 2019, 13(2): 382–389.
- [51] JIA YW, WANG P, YANG S, *et al.* Influence of microplastics on triclosan bioaccumulation and metabolomics variation in Tilapia fish tissues [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2022, 29(42): 62984–62993.
- [52] LU S, WANG N, MA S, *et al.* Parabens and triclosan in shellfish from Shenzhen coastal waters: Bioindication of pollution and human health risks [J]. *Environ Pollut*, 2019, 246: 257–263.
- [53] RUSSO G, LANERI S, DI LORENZO R, *et al.* Monitoring of pollutants content in bottled and tap drinking water in Italy [J]. *Molecules*, 2022. DOI: 10.3390/molecules27133990
- [54] HE X, ZHANG H, XUE R, *et al.* Green analysis: High throughput analysis of emerging pollutants in plant sap by freeze-thaw-centrifugal membrane filtration sample preparation-HPLC-MS/MS analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(46): 12927–12935.
- [55] AZZOUZ A, COLON LP, SOUHAIL B, *et al.* A multi-residue method for GC-MS determination of selected endocrine disrupting chemicals in fish and seafood from European and North African markets [J]. *Environ Res*, 2019, 178: 108727.
- [56] ALVAREZ-MUNOZ D, RAMBLA-ALEGRE M, CARRASCO N, *et al.* Fast analysis of relevant contaminants mixture in commercial shellfish [J]. *Talanta*, 2019, 205: 119884.
- [57] ARISTIZABAL-CIRO C, BOTERO-COY AM, LOPEZ FJ, *et al.* Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(8): 7335–7347.
- [58] CHEN HC, HUANG YF, HSIEH CS, *et al.* Determining the trace-level photoinitiators in juices and milk from various types of packages in Taiwan by a micro-QuEChERS-based UPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2022, 388: 132929.
- [59] HUANG YF, HUANG JJ, LIU XR. Development and validation of benzophenone derivatives in packaged cereal-based foods by solid-liquid extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Foods*, 2022. DOI: 10.3390/foods11091362
- [60] HAN C, XIA B, CHEN X, *et al.* Determination of four paraben-type preservatives and three benzophenone-type ultraviolet light filters in seafoods by LC-QqLIT-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2016, 194: 1199–1207.
- [61] GOMEZ-REGALADO MC, MARTIN-POZO L, CANTARERO-MALAGON S, *et al.* Ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of UV filters in marine mussels (*mytilus galloprovincialis*) from the southern coast of Spain [J]. *Microchem J*,

2021. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106800
- [62] SUN Y, XIE H, DU B, *et al.* Widening the lens on UV filters: Newfound ubiquity of triazine UV filters in breast milk from South China and implications for augmented “cocktail” exposure in infants [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2022, 9(10): 844–850.
- [63] DIAZ-CRUZ MS, MOLINS-DELGADO D, SERRA-ROIG MP, *et al.* Personal care products reconnaissance in EVROTAS river (Greece): Water-sediment partition and bioaccumulation in fish [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 651(Pt 2): 3079–3089.
- [64] WANG X, WANG M, WANG X, *et al.* A novel naphthalene carboxylic acid-based ionic liquid mixed disperser combined with ultrasonic-enhanced in-situ metathesis reaction for preconcentration of triclosan and methyltriclosan in milk and eggs [J]. *Ultrason Sonochem*, 2018, 47: 57–67.
- [65] MARTIN J, ZAFRA-GOMEZ A, HIDALGO F, *et al.* Multi-residue analysis of 36 priority and emerging pollutants in marine echinoderms (*Holothuria tubulosa*) and marine sediments by solid-liquid extraction followed by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis [J]. *Talanta*, 2017, 166: 336–348.
- [66] LI Y, DONG G, LI J, *et al.* A solid-phase microextraction fiber coating based on magnetic covalent organic framework for highly efficient extraction of triclosan and methyltriclosan in environmental water and human urine samples [J]. *Ecoto Environ Saf*, 2021, 219: 112319.
- [67] GAO M, WANG J, ZHANG X, *et al.* Integrated disperser freezing purification with extraction using fatty acid-based solidification of floating organic-droplet (IDFP-EFA-SFO) for triclosan and methyltriclosan determination in seawater, sediment and seafood [J]. *Mar Pollut Bull*, 2018, 137: 677–687.
- [68] GALINDO MV, OLIVEIRA WDS, GODOY HT. Multivariate optimization of low-temperature cleanup followed by dispersive solid-phase extraction for detection of bisphenol A and benzophenones in infant formula [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1635: 461757.
- [69] SUNYER-CALDU A, DIAZ-CRUZ MS. Development of a QuEChERS-based method for the analysis of pharmaceuticals and personal care products in lettuces grown in field-scale agricultural plots irrigated with reclaimed water [J]. *Talanta*, 2021, 230: 122302.
- [70] LIAO C, KANNAN K. Species-specific accumulation and temporal trends of bisphenols and benzophenones in mollusks from the Chinese Bohai Sea during 2006–2015 [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 653: 168–175.
- [71] CASTRO G, FOURIE AJ, MARLIN D, *et al.* Occurrence of bisphenols and benzophenone UV filters in wild brown mussels (*Perna perna*) from Algoa Bay in South Africa [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 813: 152571.
- [72] HUANG YF, CHANG JP, CHEN HC, *et al.* Fish consumption is an indicator of exposure to benzophenone derivatives: A probabilistic risk assessment in Taiwanese population [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 812: 152421.
- [73] HUANG YF, CHIEN JT, CHEN HC, *et al.* Rapid determination of benzophenone derivatives in cereals using FaPEX coupled with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Drug Anal*, 2021, 29(2): 287–302.
- [74] MACHADO KC, GRASSI MT, VIDAL C, *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 572: 138–146.
- [75] AZZOUZ A, RASCON AJ, BALLESTEROS E. Simultaneous determination of parabens, alkylphenols, phenylphenols, bisphenol A and triclosan in human urine, blood and breast milk by continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2016, 119: 16–26.
- [76] CHANG HC, CHEN YJ, CHANG MH, *et al.* Novel multi-analyte method for detection of thirty photoinitiators in breakfast cereal and packaged juice [J]. *J Chromatogr B*, 2019, 1130–1131: 121788.
- [77] JIN Y, YUAN T, LI J, *et al.* Occurrence, health risk assessment and water quality criteria derivation of six personal care products (PCPs) in Huangpu River, China [J]. *Environ Monit Assess*, 2022, 194(8): 577.
- [78] CHEN ML, CHEN CH, HUANG YF, *et al.* Cumulative dietary risk assessment of benzophenone-type photoinitiators from packaged foodstuffs [J]. *Foods*, 2022. DOI: 10.3390/foods11020152
- [79] PORTILLO-CASTILLO OJ, CASTRO-RIOS R, CHAVEZ -MONTES A, *et al.* Fabrication and characterization of a laboratory-made new coating based on 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for SPME fibers, an exploration to its application in extractions by direct-immersion mode [J]. *J Mex Chem Soc*, 2022. DOI: 10.29356/jms.v66i2.1693
- [80] PASHAEI R, DZINGELEVICIENE R, ABBASI S, *et al.* Determination of 15 human pharmaceutical residues in fish and shrimp tissues by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environ Monit Assess*, 2022, 194(5): 325.
- [81] ALVAREZ-MUNOZ D, RODRIGUEZ-MOZAZ S, JACOBS S, *et al.* Pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw and cooked seafood from European market: Concentrations and human exposure levels [J]. *Environ Int*, 2018, 119: 570–581.
- [82] PENG X, FAN Y, JIN J, *et al.* Bioaccumulation and biomagnification of ultraviolet absorbents in marine wildlife of the Pearl River Estuarine, South China Sea [J]. *Environ Pollut*, 2017, 225: 55–65.
- [83] LIU XR, HUANG YF, HUANG JJ. Identification of benzophenone analogs in rice cereal through fast pesticide extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Foods*, 2022. DOI: 10.3390/foods11040572
- [84] AZZOUZ A, COLON LP, HEJJI L, *et al.* Determination of alkylphenols, phenylphenols, bisphenol A, parabens, organophosphorus pesticides and triclosan in different cereal-based foodstuffs by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412(11): 2621–2631.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



王家宁, 硕士研究生, 主要研究方向为食品中 TCS 等典型内分泌干扰物同时检测研究。

E-mail: wjn990516@163.com



曹艳秋, 副教授, 主要研究方向为食品安全与环境分析、色谱分析和复杂体系组分的分离提纯及分析。

E-mail: yqcaohx@163.com