DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260113007
引用格式: 李苑雯, 兰程程, 吴炜亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 38 种有机紫外吸收剂含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 281–289.
LI YW, LAN CC, WU WL, *et al*. Determination of 38 kinds of organic ultraviolet absorbents content in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 281–289. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 38 种有机紫外吸收剂含量

李苑雯[1,2], 兰程程[1,2], 吴炜亮[1], 吕 冰[2*], 李敬光[1,2*]
(1. 南方医科大学公共卫生学院, 广州 510515; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘 要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定猪肉中 38 种有机紫外吸收剂(organic ultraviolet absorbents, OUVAs)的方法。**方法** 经乙腈提取、通过式固相萃取柱 EMR-Lipid 净化目标物, 随后以甲醇-0.1%甲酸水溶液和甲醇-0.1%氨水溶液两种体系梯度洗脱, 采用 Acquity UPLC BEH C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离。质谱采用电喷雾正/负离子源电离, 多反应监测模式采集数据, 内标法靶向定量。**结果** 38 种 OUVAs 在相应质量浓度范围内呈现良好线性关系(r^2≥0.9958), 检出限为 0.002~0.300 μg/kg, 定量限为 0.005~0.900 μg/kg。空白基质中 3 个添加水平的加标回收率为 61.2%~128.2%, 相对标准偏差均小于等于 11.8%。应用该方法对 19 份市售猪肉进行检测, 共检出 17 种 OUVAs。样品中 ΣOUVAs 含量范围为 4.28~30.39 μg/kg。**结论** 该方法便携高效、重现性好、覆盖目标物种类多, 适用于猪肉中 38 种 OUVAs 的痕量测定。

关键词: 有机紫外吸收剂; 超高效液相色谱-串联质谱法; EMR-Lipid; 通过式固相萃取; 猪肉

Determination of 38 kinds of organic ultraviolet absorbents content in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Yuan-Wen[1,2], LAN Cheng-Cheng[1,2], WU Wei-Liang[1], LV Bing[2*], LI Jing-Guang[1,2*]
(1. *School of Public Health*, *Southern Medical University*, *Guangzhou* 510515, *China*;
2. *China National Center for Food Safety Risk Assessment*, *Beijing* 100021, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 38 kinds of organic ultraviolet absorbents (OUVAs) in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The target compounds were extracted with acetonitrile and purified by pass-through solid-phase extraction EMR-Lipid, followed by gradient elution with 2 kinds of mobile phase systems:

收稿日期: 2026-01-13
基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1104800)
第一作者: 李苑雯(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品中新污染物暴露评估。E-mail: lywen0209@163.com
***通信作者:** 吕冰(1987—), 女, 副研究员, 主要研究方向为食品污染物暴露解析。E-mail: lvbing@cfsa.net.cn
李敬光(1975—), 男, 研究员, 主要研究方向为新化学污染物健康风险评估。E-mail: lijg@cfsa.net.cn

Methanol-0.1% formic acid aqueous solution and methanol-0.1% ammonia aqueous solution. The separation was performed on an Acquity UPLC BEH C_{18} column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm). Mass spectrometry analysis was conducted using positive and negative electrospray ionization sources in multiple reaction monitoring mode, with targeted quantification performed by the internal standard method. **Results** Within their respective mass concentration range, 38 kinds of OUVAs showed good linear relationships ($r^2 \geqslant 0.9958$), with the limits of detection ranging from 0.002 to 0.300 μg/kg and the limits of quantitation from 0.005 to 0.900 μg/kg. At 3 fortification levels in blank matrices, recoveries ranged from 61.2% to 128.2%, with relative standard deviations all below 11.8%. This method was applied to 19 commercially available pork samples, identifying 17 kinds of OUVAs. The concentration levels of ΣOUVAs ranged from 4.28 to 30.39 μg/kg. **Conclusion** This method is portable, efficient, reproducible and capable of multiple target compounds, making it suitable for the trace determination of 38 kinds of OUVAs in pork.

KEY WORDS: organic ultraviolet absorbents; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; EMR-Lipid; pass-through solid-phase extraction; pork

0 引 言

有机紫外吸收剂(organic ultraviolet absorbents, OUVAs)主要涵盖二苯甲酮类、苯并三唑类、肉桂酸酯类、水杨酸酯类和三嗪类等类别。其分子结构存在特有的共轭体系, 能够高效捕获紫外线辐射。因此, 这类物质广泛用于防晒用品[1–2]、食品包装材料[3–4]和建筑材料[5]中, 以实现皮肤防护或抗光降解功能。然而, 斑马鱼与青鳉鱼相关毒理实验证实, OUVAs 具有内分泌干扰毒性及生殖毒性等[6–9]; 流行病学研究亦表明, OUVAs 可能对青春期发育及卵巢稳态产生不良影响[10–12]。

随着 OUVAs 的市场消费量逐年增长[13], 这些污染物不可避免地流入各种环境介质中[14–17], 并经食物链传递以及皮肤吸收等途径, 最终在人体[18–21]中检出。膳食摄入是人体内暴露于环境污染物的重要途径。OUVAs 具备较强的亲脂特性, 易在脂肪组织内蓄积。我国居民肉类消费以猪肉为主, 然而目前关于猪肉中 OUVAs 的相关报道较为匮乏。鉴于OUVAs种类繁多, 亟需开发同时测定多组分OUVAs的检测方法, 实现该类污染物在猪肉中赋存水平的精准定量。

超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)相较于气相色谱-串联质谱法, 具有强特异性识别、短分析时间、无需衍生化等显著优势, 是目前检测海洋环境和海洋生物中 OUVAs 的主流方法[22–24]。CARVE 等[22]针对海水中 7 种 OUVAs 建立了 UPLC-MS/MS 检测方法, 该方法检出限为 0.011~0.045 ng/mL, 展现出较高的灵敏度。而猪肉中丰富的脂肪成分, 在后续的仪器检测中可能引起较强的基质效应(matrix effect, ME)。因此, 前处理过程需有效提取目标物并且最大限度除去脂肪的干扰。QuEChERS 法[25–27]和亲水亲油平衡(hydrophilic-lipophilic balance, HLB)固相萃取柱[13,28]是环境污染物检测分析中应用广泛的两类净化技术。前者可通过灵活搭配不同种类的除杂填料, 经过混匀离心后, 一定程度上净化提取液。相比之下, 后者需按照活化柱子-淋洗除杂-洗脱目标物三步流程, 仍存在有机试剂消耗大、操作耗时等不足。近年来, 通过式固相萃取仅需上样-洗脱两步操作, 柱子吸附提取液中油脂、蛋白等基质的同时, 可同步实现目标物的洗脱收集。例如, 基于 EMR-Lipid 直通式净化已应用于动物源性食物中多种兽药、抗生素以及酚类污染物的前处理环节[29–30]。

综上所述, 本研究旨在通过对 UPLC-MS/MS 仪器条件的优化以及提取溶剂和净化体系的对比筛选, 建立可同时测定 38 种 OUVAs 的检测技术, 为保障我国居民膳食安全、完善食品中 OUVAs 残留风险防控体系提供了重要的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

19 份猪肉采购于农贸市场。

38 种 OUVAs 的标准品(纯度均>97%)见表 1; 9 种稳定同位素内标(纯度>98%): UV-P-D_3、UV-327-D_{20}、$^{13}C_6$-UV-329、EHS-D_4(中国 Alta 公司); BP-1-D_5、BP-3-D_5、BP-8-D_3、$^{13}C_3$-OC(中国 ZZStandard 公司); $^{13}C_6$-UV-328(加拿大 Wellington 公司); 甲醇、乙腈、甲酸、乙酸铵(色谱级, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18})、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)填料、乙二胺-N-丙基硅烷(ethylenediamine-N-propylsilane, PSA)、陶瓷均质子(美国 Agilent 公司)。

1.2 仪器与设备

Acquity UPLC 超高效液相色谱联用 Xevo TQ-Absolute 三重四极杆质谱仪、ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、CORTECS UPLC C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、Oasis PRiME HLB 柱(150 mg/3 mL)(美国 Waters 公司);

表 1　38 种 OUVAs 的基本信息

Table 1　Basic informations of 38 kinds of OUVAs

序号	中文名称	英文名称	简称	生产厂家
1	4-羟基-二苯甲酮	4-hydroxybenzophenone	4-OH-BP	德国 Dr. Ehrenstorfer 公司
2	2,2’-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	2,2’-dihydroxy-4-methoxybenzophenon	BP-8	
3	2,4-二羟二苯甲酮	2,4-dihydroxybenzophenone	BP-1	
4	2,2’-二羟基-4,4’-二甲氧基二苯甲酮	2,2’-dihydroxy-4,4’-dimethoxybenzophenone	BP-6	
5	二苯甲酮	benzophenone	BP	
6	2-羟基-5-氯二苯甲酮	2-hydroxy-5-chlorobenzophenon	BP-7	
7	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	2-hydroxy-4-benzophenone	BP-3	
8	2-羟基-4-甲氧基-4-甲基苯甲酮	2-hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenone	BP-10	
9	3-苄亚基樟脑	benzylidene camphor	3-BC	
10	N-(2-乙氧基苯基)-N’-(4-乙基苯基)-乙二酰胺	N-(2-ethoxyphenyl)-N’-(4-ethylphenyl)-ethlyene diamide	UV-312	
11	甲氧基肉桂酸异戊酯	isoamyl 4-methoxycinnamate	IAMC	
12	2-(2’-羟基-5’-甲基苯基)-苯并三唑	2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole	UV-P	
13	4-甲基苄亚基樟脑	4-methylbenzylidene camphor	4-MBC	
14	水杨酸-4-叔丁基苯酯	4-tert-butylphenyl salicylate	TBS	
15	二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯	diethylamino hydroxybenzoyl hexylbenzoate	DHHB	
16	奥克立林	octocrylene	OC	
17	水杨酸-2-乙基己基酯	2-ethylhexyl salicylate	EHS	
18	2-(5-叔丁基-2-羟苯基)-苯并三唑	2-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-benzotriazole	UV-PS	
19	阿伏苯宗	avobenzone	BMDBM	
20	对二甲氨基苯甲酸异辛酯	2-ethylhexyl 4-dimethy-laminobenzoate	OD-PABA	
21	胡莫柳酯	homosalate	HMS	
22	对甲氧基肉桂酸辛酯	2-ethylhexyl-4-methoxy-cinnamate	EHMC	
23	2-烯丙基-6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚	2-allyl-6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	UV-9	
24	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	2-hydroxy-4-(octoxy)benzophenone	BP-12	
25	2-(2’-羟基-5’-叔辛基苯基)-苯并三唑	2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)- benzotriazole	UV-329	
26	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸-2,4-二叔丁基苯酯	2,4-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4hydroxybenzoate	UV-120	
27	2-(3-仲丁基-5-叔丁基-2-羟苯基)-苯并三唑	2-(3-sec-butyl-5-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-benzotriazole	UV-350	
28	2-(3,5-二-叔-丁基-2-羟基苯)-2H-苯并三唑	2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole	UV-320	
29	二乙基己基丁酰胺基三嗪酮	diethylhexylbutamido triazone	DBT	
30	2-[2’-羟基-3’,5’双(a,a-二甲基苄基)苯基]苯并三唑	2-[2-hydroxy-3,5-di(1,1-dimethyl benzyl)phenyl]-2H-benzotriazole	UV-234	
31	2’-(2’-羟基-3’-叔丁基-5’-甲基苯基)-5-氯苯并三唑	2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methyl-phenyl)-5-chlorobenzotriazole	UV-326	
32	2-(2’-羟基-3’,5’-二特戊基苯基)苯并三唑	2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-benzotriazole	UV-328	
33	2-(2’-羟基-3’,5’-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑	2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole	UV-327	
34	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	2-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(benzotriazol-2yl)phenol	UV-928	
35	2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己基氧基-苯酚	2-(2-hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine	UV-1577	
36	2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-辛氧基酚	2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-noctyloxyphenyl)-1,3,5-triazine	UV-1644	
37	2,2’-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑苯酚)	2,2’-methylenebis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tertoctylphenol]	UV-360	中国 Alta 公司
38	双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	bemotrizinol	BEMT	

MS204S 电子分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司); Vortex Genie 2 涡旋振荡器(美国 Scientific Industries 公司); KQ300DB 型数控超声清洗器(苏州美达超声仪器厂); N-EVAP™ 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 3K15 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); Captiva EMR-Lipid HF 柱(300 mg/3 mL)(美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的制备

分别准确称取适量固体标准品和内标物质, 加入乙腈超声混匀后, 于 10 mL 容量瓶定容, 将定容后的溶液移入至棕色玻璃瓶, 置于–20 ℃避光条件储存备用。使用时, 根据实验需求配制溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线, 混合内标质量浓度均为 2 ng/mL。

1.3.2 样品前处理

准确称取 2 g 均质好的猪肉样品(精确至 0.0001 g), –80 ℃真空冷冻干燥 48 h 至干粉状态。加入 2 ng 的内标混合液, 5 mL 乙腈提取, 放入陶瓷均质子, 经 20 min 涡旋振荡与 30 min 超声提取后, 以 9500 r/min 转速下离心 10 min, 收集上清液。重复以上萃取步骤 1 次, 合并两次上清液, 氮吹浓缩至 2 mL, 重力流经 EMR-Lipid 净化小柱, 用 2 mL 乙腈洗脱后合并滤液和洗脱液, 氮吹至 1 mL。经–40 ℃冷冻 2 h 后、15300 r/min 低温冷冻离心 10 min 后, 取上层液检测分析。

1.3.3 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流速 0.3 mL/min; 柱温 40 ℃; 进样量 3 μL; 正离子模式下, 流动相 A 为 0.1% (*V*:*V*)甲酸水溶液, 负离子模式则为 0.1% (*V*:*V*)氨水溶液。流动相 B 统一采用甲醇。梯度洗脱程序初始 0~1 min, 保持流动相 B 为 20%; 随后 1 min 升至 70%, 继而 5 min 内升至 100%; 然后维持 10 min; 再经 0.1 min 快速降至 20%, 并维持该比例 3 min 以平衡系统。

1.3.4 质谱条件

离子源为电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI^+/ESI^-)。以分段式多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)扫描模式采集数据。相关参数: 离子化电压设定为 2.5 kV; 脱溶剂气温度与流速分别为 500 ℃和 800 L/Hr; 锥孔气流速 150 L/Hr。38 种目标物的保留时间和其余质谱参数, 见表 2。

1.4 数据处理

借助 Masslynx 4.2 软件完成数据采集和定性鉴别与定量分析。利用 Microsoft Excel 2021 软件开展数据处理和统计运算, 结合 Python 3.1.2 和 Origin 2022 软件完成实验图谱绘制。

2 结果与分析

2.1 仪器工作条件优化

2.1.1 质谱参数优化

在 ESI 电离模式下, 开展 MRM 模式的建立与优化。采用流动注射进样方式, 将 0.1 μg/mL 的混合标准工作液直接注入质谱仪中。在手动调谐模式下, 优化锥孔电压与碰撞能量, 筛选出 2 个丰度最高、信号稳定的特征碎片离子, 分别作为定量离子和定性离子。38 种目标物的离子对信息、锥孔电压及碰撞能量参数, 均汇总于表 2 中。

表 2 38 种 OUVAs 质谱参数以及线性范围、回归方程、相关系数、检出限、定量限

Table 2 Mass spectrum parameters, linear ranges, linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation for 38 kinds of OUVAs

化合物	保留时间/min	母离子(*m*/z)	子离子(*m*/z)	碰撞能量/eV	锥孔电压/V	内标物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r^2)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
4-OH-BP	3.30	199.1	121.0*/105.0	19/19	20	BP-1-D_5	0.02~100.00	Y=1.2261X+0.0127	0.9998	0.013	0.040
BP-8	3.36	243.1	93.0*/123.0	–18/–19	–30	BP-8-D_3	0.02~100.00	Y=0.8853X–0.0116	0.9999	0.007	0.020
BP-1	3.50	215.1	137.0*/105.0	18/20	30	BP-1-D_5	0.02~100.00	Y=1.3461X–0.0283	0.9992	0.013	0.040
BP-6	3.52	273.1	123.0*/108.0	–20/–30	–28	BP-8-D_3	0.02~100.00	Y=1.6438X–0.0191	0.9999	0.007	0.020
BP	3.81	183.1	105.0*/77.0	14/29	14	BP-1-D_5	0.1~100.0	Y=1.0960X+0.5058	0.9998	0.300	0.900
BP-7	3.97	231.0	121.0*/77.0	–21/–29	–27	BP-8-D_3	0.02~100.00	Y=0.5387X–0.0026	0.9992	0.008	0.025
BP-3	4.24	229.1	151.0*/105.0	20/20	25	BP-3-D_5	0.02~100.00	Y=1.0088X+0.0129	0.9997	0.008	0.025
BP-10	4.73	243.1	151.0*/119.0	23/23	35	BP-3-D_5	0.01~100.00	Y=1.6632X+0.0075	0.9991	0.007	0.020
3-BC	5.11	241.2	143.1*/97.1	18/18	29	$^{13}C_3$-OC	0.05~100.00	Y=0.4787X+0.0117	0.9992	0.050	0.150
UV-312	5.26	313.2	138.1*/122.1	15/15	29	BP-3-D_5	0.01~100.00	Y=1.2633X+0.0021	0.9987	0.017	0.050
IAMC	5.38	249.2	161.1*/179.1	17/10	23	BP-3-D_5	0.05~100.00	Y=0.8779X–0.0110	0.9996	0.017	0.050
UV-P	5.57	226.1	120.1*/107.0	17/19	18	UV-P-D_3	0.1~100.0	Y=0.7223X+0.0717	0.9994	0.033	0.100
4-MBC	5.64	255.2	171.0*/97.1	19/20	28	$^{13}C_3$-OC	0.02~100.00	Y=0.7421X–0.0061	0.9988	0.013	0.040
TBS	5.97	269.1	149.1*/225.1	–23/–12	–29	EHS-D_4	0.02~100.00	Y=0.2236X–0.0023	0.9994	0.013	0.040

表 2(续)

化合物	保留时间/min	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碰撞能量/eV	锥孔电压/V	内标物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r^2)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
DHHB	6.00	398.2	149.0*/296.1	27/27	28	BP-3-D_5	0.01~50.00	Y=3.4829X+0.3143	0.9990	0.003	0.010
OC	6.39	362.2	250.1*/232.1	7/19	10	$^{13}C_3$-OC	0.05~100.00	Y=0.8016X+0.0081	0.9995	0.008	0.025
EHS	6.69	249.2	137.0*/93.0	–19/–22	–25	EHS-D_4	0.1~100.0	Y=0.9698X+0.3738	0.9997	0.083	0.250
UV-PS	6.70	268.1	212.1*/57.0	20/20	20	UV-P-D_3	0.05~100.00	Y=1.4389X–0.0141	0.9992	0.017	0.050
BMDBM	6.71	311.2	161.1*/135.0	27/26	25	BP-3-D_5	0.01~100.00	Y=1.4207X+0.0190	0.9997	0.025	0.075
OD-PABA	6.73	278.2	151.1*/166.1	28/22	28	BP-3-D_5	0.01~50.00	Y=5.2120X+0.0154	0.9998	0.002	0.005
HMS	6.84	261.2	137.0*/93.0	–21/–25	–20	EHS-D_4	0.1~100.0	Y=1.0492X+0.0722	0.9991	0.067	0.200
EHMC	6.88	291.2	161.1*/179.1	17/10	25	$^{13}C_3$-OC	0.05~100.00	Y=0.9107X+0.0767	0.9994	0.042	0.125
UV-9	7.36	266.1	119.1*/91.0	25/30	27	$^{13}C_6$-UV-328	0.05~100.00	Y=1.3580X–0.0442	0.9966	0.013	0.040
BP-12	7.80	327.2	137.0*/215.1	25/28	28	BP-3-D_5	0.02~100.00	Y=1.9210X–0.0640	0.9962	0.017	0.050
UV-329	8.08	324.2	212.1*/92.0	25/44	30	$^{13}C_6$-UV-329	0.01~100.00	Y=0.7999X+0.0063	0.9998	0.008	0.025
UV-120	8.17	439.3	233.2*/383.2	25/12	28	BP-3-D_5	0.01~50.00	Y=4.2730X–0.5122	0.9958	0.002	0.005
UV-350	8.62	324.2	268.2*/212.1	25/25	28	$^{13}C_6$-UV-329	0.01~100.00	Y=1.6479X+0.0216	0.9997	0.042	0.125
UV-320	8.76	324.2	268.1*/212.1	22/30	16	UV-327-D_{20}	0.05~100.00	Y=0.7579X+0.0149	0.9997	0.010	0.030
DBT	8.76	766.5	468.2*/307.2	57/75	44	$^{13}C_6$-UV-328	0.01~100.00	Y=0.2109X+0.1045	0.9993	0.003	0.010
UV-234	8.79	448.2	370.2*/119.1	22/33	34	$^{13}C_6$-UV-328	0.01~50.00	Y=4.7505X+0.0110	0.9970	0.002	0.005
UV-326	8.86	316.1	260.1*/107.0	22/25	32	$^{13}C_6$-UV-328	0.05~100.00	Y=0.2912X+0.0348	0.9974	0.083	0.250
UV-328	9.17	352.2	282.2*/212.1	23/26	32	$^{13}C_6$-UV-328	0.02~100.00	Y=1.1605X+0.0353	0.9996	0.007	0.020
UV-327	9.28	358.2	302.1*/246.0	22/26	34	UV-327-D_{20}	0.05~100.00	Y=1.2968X+0.0427	0.9991	0.050	0.150
UV-928	9.44	442.3	364.2*/252.1	23/33	35	$^{13}C_6$-UV-328	0.01~100.00	Y=2.4491X+0.0219	0.9997	0.003	0.010
UV-1577	10.23	426.2	104.0*/136.0	42/42	32	$^{13}C_6$-UV-328	0.01~100.00	Y=2.0882X+0.3198	0.9976	0.002	0.005
UV-1644	11.61	510.3	136.0*/132.1	40/40	34	$^{13}C_6$-UV-328	0.01~100.00	Y=0.4196X+0.0420	0.9986	0.033	0.100
UV-360	11.01	657.4	322.2*/250.1	–45/–82	–33	BP-8-D_3	0.05~100.00	Y=1.7621X+0.2161	0.9969	0.002	0.005
BEMT	14.26	628.4	136.0*/404.1	37/43	35	$^{13}C_6$-UV-328	0.05~100.00	Y=0.3268X–0.0189	0.9963	0.050	0.150

注: *为定量离子; 检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantitation, LOQs)。

2.1.2　色谱柱优化

为实现 38 种目标分析物及其一组同分异构体的准确定性和定量, 需筛选合适的色谱柱, 以获得良好的保留性能和分离效能。本研究考察了常见的 3 种色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)和 CORTECS UPLC C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。结果表明, 针对 UV-320 和 UV-350 这一对同分异构体, 3 种色谱柱基本实现基线分离。但是分离三嗪类 OUVAs 时, CORTECS UPLC C_{18} 和 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱出现严重的色谱峰拖尾现象。相比之下, ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱展现出尖锐对称的峰形, 在相同梯度条件下出峰时间提早 1.5~2.0 min, 质谱响应值普遍提高了 2~4 倍。因此, 选择 ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱进行分离。

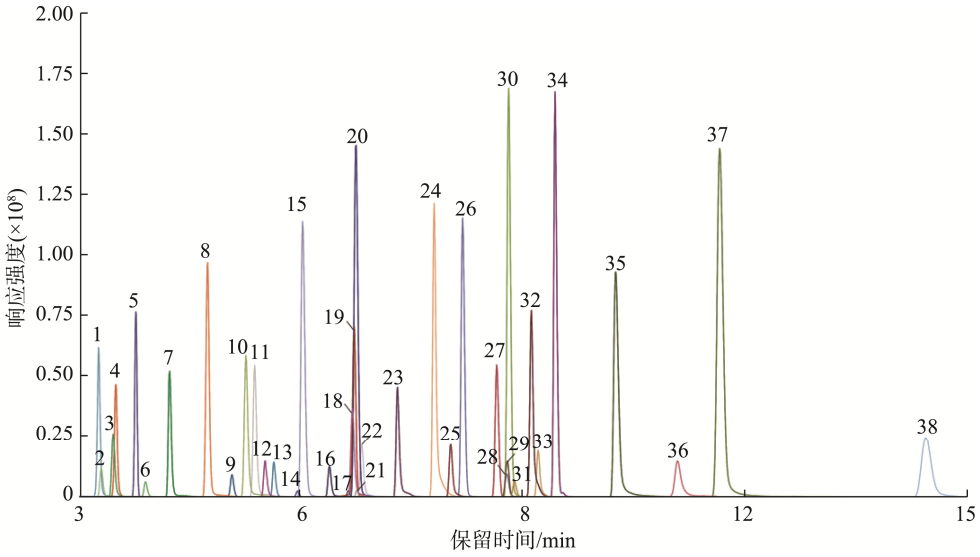
2.1.3　流动相优化

在色谱分离的优化过程中, 本研究重点考察流动相 pH 对目标物的分离效果、色谱峰形态以及响应强度的影响。多数 OUVAs 结构含有三唑环和甲氧基, 适合正离子采集模式。水相体系对比结果表明, 相比 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 0.1%甲酸水溶液可有效改善色谱峰拖尾, 提升峰形对称性。而水杨酸酯 OUVAs 含有酚羟基, 0.1%氨水体系能大幅提升其去质子化效率, 响应丰度增加 8~10 倍。故正、负离子模式对应的水相分别为 0.1%甲酸-水溶液和 0.1%氨水溶液。在最优条件下, 38 种 OUVAs 的 MRM 色谱图见图 1。

2.2　样品前处理优化

2.2.1　提取溶剂的优化

鉴于 38 种 OUVAs 的亲脂特性(Log$P$ 均大于 3), 通常表现出较强的有机溶剂溶解特性[13]。但猪肉基质在纯有机相体系易发生聚团现象, 会对目标物的提取效率产生一定影响。因此, 本研究以空白猪肉基质中添加标准品计算绝对回收率的方式(添加水平为 10 μg/kg), 对比考察了二氯甲烷、乙腈和乙腈-水混合体系(8:2, V:V)的提取效果。结果如图 2(A)所示, 纯乙腈对其中 29 种 OUVAs 的回收率高于二氯甲烷。尽管二氯甲烷溶解能力强, 但其沉淀蛋白能力较弱且易共萃取样品中大量非极性复杂基质, 造成较强的



注: 图中的数字与表 1 中的数字相对应。

图 1 38 种 OUVAs 混合标准溶液(10 μg/L)的 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 38 kinds of OUVAs mixed standard solutions (10 μg/L)

基质干扰。而乙腈-水(8:2, *V*:*V*)的混合体系因极性提升, 降低了对大部分苯并三唑类 OUVAs 的萃取亲和力, 导致目标物提取回收率整体下降。为解决蛋白质聚团对提取效率的不利影响, 本研究最终选用纯乙腈作为提取溶剂的同时, 并引入陶瓷均质子, 借助物理外力以分散蛋白聚团。优化后, 38 种 OUVAs 回收率范围为 35.0%~110.2%, 经内标校正后在 63.8%~121.3%之间。综上, 本研究选用乙腈作为提取溶剂。

2.2.2 净化方式的选择

样品经过有机溶剂提取后, 仍然存在大量的干扰杂质。若直接进样分析易导致色谱柱柱效降低、质谱离子源污染, 进而影响定量准确性。故需要进一步的净化。本研究分别考察 QuEChERS (25 mg PSA+10 mg GCB+10 mg C_{18})、Oasis PRiME HLB 柱 (150 mg/3 mL)、Captiva EMR-Lipid HF 柱 (300 mg/3 mL)的净化效果。结果见图 2(B), QuEChERS 方法虽通用性强, 但其中的 GCB 和 C_{18} 填料即便在低用量下仍对部分二苯甲酮类和水杨酸酯类 OUVAs 产生吸附作用。Captiva EMR-Lipid HF 柱对 29 种 OUVAs 的净化效果优于 Oasis PRiME HLB 柱。预实验采用标准品溶液进行洗脱时发现, 尽管 EMR-Lipid 填料本身对 OUVAs 具有一定吸附性, 但肉类基质中的大量脂质能通过特异性相互作用优先占据填料吸附位点, 从而使目标物更容易洗脱下来[31]。而 Oasis PRiME HLB 对脂质类物质去除较弱, 更适用于净化相对干净的样品。最终结果显示, Captiva EMR-Lipid HF 柱(300 mg/3 mL)的净化效果最优, 回收率范围在 32.6%~103.0%之间, 内标校正后均可达 65.0%以上。综上, 本研究选择 Captiva EMR-Lipid HF 柱(300 mg/ 3 mL)作为净化方式。

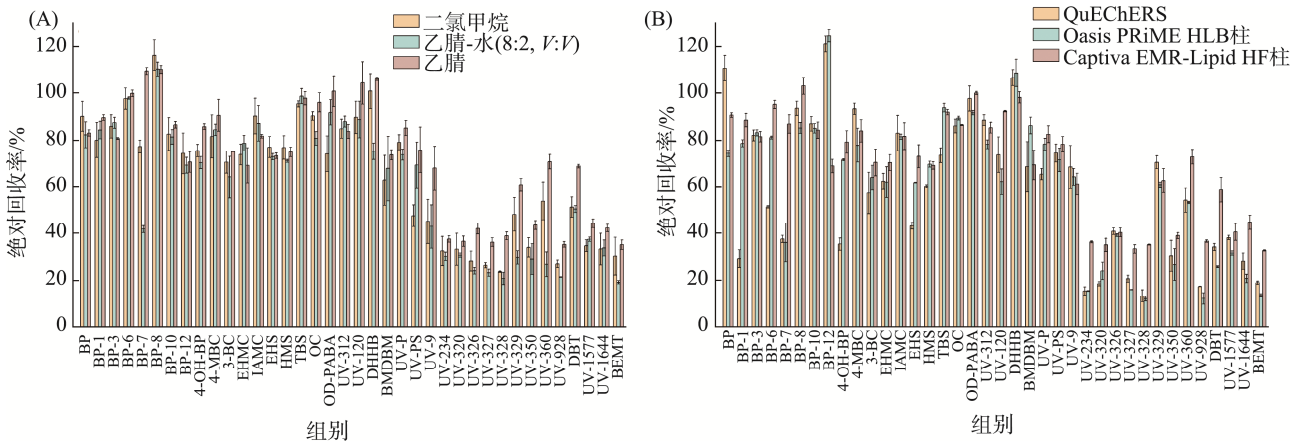


图 2 不同提取溶剂(A)和不同净化条件(B)对 38 种 OUVAs 回收率的影响

Fig.2 Effects of different extraction solvents (A) and different purification (B) on the recoveries of 38 kinds of OUVAs

2.3　基质效应

ME 会干扰离子化效率, 进而影响 UPLC-MS/MS 的准确定量。本研究采用基质匹配标准曲线与溶剂标准曲线的斜率比值 k 表示 ME, 计算公式为 ME/%=(1–k)×100%。若 |ME|≤20%, ME 可忽略不计。结果显示, DBT 及之后出峰的化合物均存在不同程度的基质干扰, 绝对值范围在 30%~60%。因此, 采用稳定同位素内标法进行校正。经校正后|ME|均控制在 25%以内, 证实该方法有效消除基质干扰。

2.4　方法学验证

2.4.1　线性范围、检出限和定量限

对 38 种 OUVAs 进行线性范围考察。配制 0.01~100.00 ng/mL 的系列溶剂标准曲线, 内标法定量。结果见表 2, 相关系数(r^2)介于 0.9958~0.9999 之间, 相应浓度范围内线性关系良好。本研究依据空白标准偏差和信噪比法, 确定 LODs 和 LOQs。针对实验过程空白中检出的 4 种目标物(EHS、HMS、BP、UV-P), 平行开展 6 次过程空白实验, 以空白均值加上 3 倍标准偏差确定 LODs, 空白均值加上 10 倍标准偏差确定 LOQs。其余化合物则在空白猪肉基质中进行低浓度加标回收实验, 按照 1.3.2 方法完成前处理后, 以 3 倍信噪比对应浓度为 LODs, 10 倍信噪比为 LOQs。最终, 38 种 OUVAs 的 LODs 范围为 0.002~0.300 μg/kg, LOQs 范围为 0.005~0.900 μg/kg。该 LODs 与 LOQs 水平均处于低浓度区间, 能够实现对复杂基质中 OUVAs 的精准定性与定量检测。

2.4.2　方法准确度和精密度

以空白猪肉为基质, 进行加标回收实验。分别采用回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)评价方法的准确度与精密度。结果如图 3 所示, 在低(LOQs)、中(10×LOQs)、高(100×LOQs) 3 个加标浓度水平下, 38 种 OUVAs 的加标回收率介于 61.2%~128.2% (n=6), RSDs 为 0.3%~11.8% (n=6)。该方法具备良好的准确度和精密度, 定量结果可靠、重复性好, 为目标物的精准检测提供了稳定的技术支撑。

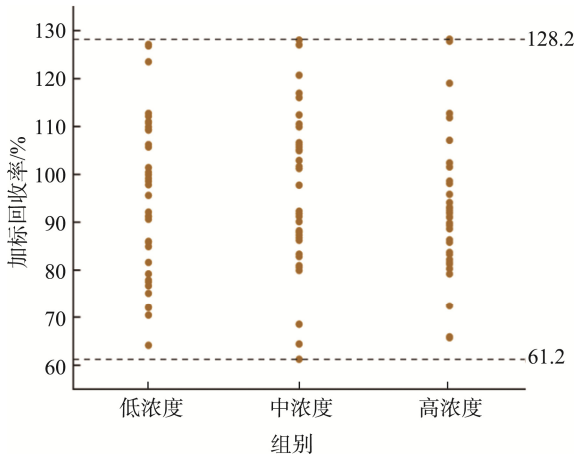


图 3　猪肉中 38 种 OUVAs 的加标回收率(n=6)
Fig.3　Spiked recoveries of 38 kinds of OUVAs in pork (n=6)

2.5　实际样品的测定

采用本方法对 19 份市售猪肉进行测定, 检测结果见表 3。数据显示, 19 份样品中 OUVAs 检出率 100.0%, 其中 12 种 OUVAs 的检出率超过 50.0%。单个样品中最多检出 15 种, 共 17 种检出。样品中 ΣOUVAs 含量范围为 4.28~30.39 μg/kg。单个目标物来看, EHMC 检出浓度最高, 为 9.55 μg/kg。其次是 BP-12 和 UV-329, 检出浓度分别为 8.72 μg/kg 和 8.49 μg/kg。

表 3　检出的 17 种 OUVAs 的浓度水平
Table 3　Concentration levels of the detected 17 kinds of OUVAs

分析物	检出频率/%	中位值/(μg/kg)	最大值/(μg/kg)	分析物	检出频率/%	中位值/(μg/kg)	最大值/(μg/kg)
BP	100.0	2.37	4.77	OC	100.0	0.93	7.05
BP-3	100.0	0.11	0.96	EHMC	100.0	1.78	9.55
BP-12	94.7	0.14	8.72	EHS	100.0	1.34	3.63
UV-P	57.9	0.10	0.57	HMS	100.0	0.99	5.92
UV-234	42.1	<LOD	0.03	4-MBC	42.1	<LOD	0.62
UV-329	57.9	0.02	8.49	DHHB	100.0	0.39	3.92
UV-326	42.1	<LOD	0.71	BMDBM	94.7	0.11	2.30
UV-360	78.9	0.25	2.96	OD-PABA	47.4	<LOD	0.37
UV-312	31.6	<LOD	0.06	ΣOUVAs	100.0	11.09	30.39

3　结　论

本研究以乙腈为提取溶剂, 加入陶瓷均质子破坏蛋白聚团, 通过 EMR-Lipid 通过式固相萃取进行净化, 成功建立猪肉中 38 种 OUVAs 的 UPLC-MS/MS 同步分析方法。该方法操作简便、灵敏度高、准确度和精密度良好, 可满

足痕量水平的定量分析需求。检测结果表明，市售猪肉中普遍存在 OUVAs 污染，其中 12 种 OUVAs 的检出率超过 50.0%，提示人群存在潜在的膳食暴露风险。未来研究将进一步拓展至多种类动物源性食物基质，系统验证该方法的普适性，为 OUVAs 的暴露解析与风险监测提供技术支撑。

参考文献

[1] PANTELIC MN, WONG N, KWA M, *et al*. Ultraviolet filters in the United States and European Union: A review of safety and implications for the future of US sunscreens [J]. Journal of the American Academy of Dermatology, 2023, 88(3): 632–646.

[2] LIAO C, KANNAN K. Widespread occurrence of benzophenone-type UV light filters in personal care products from China and the United States: An assessment of human exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 4103–4109.

[3] MARCHIANDI J, ALGHAMDI W, DAGNINO S, *et al*. Exposure to endocrine disrupting chemicals from beverage packaging materials and risk assessment for consumers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133314.

[4] 李杰, 夏飞, 时凯. 《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》应用探讨[J]. 塑料助剂, 2017(6): 1–4, 16.
LI J, XIA F, SHI K. Discussion on the application of *National food safety standard-Uses of additives in food contact materials and products* [J]. Plastic Additives, 2017(6): 1–4, 16.

[5] GRANADOS-GALVAN IA, PROVENCHER JF, GAMBERG M, *et al*. Tissue distribution of ultraviolet absorbents and industrial antioxidants in Atlantic walruses (*Odobenus rosmarus rosmarus*) and ringed seals (*Pusa hispida*) from the Canadian Arctic: Influence of sex, body size, and spatial variation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 499: 140121.

[6] KWON R. Thyroid, neurodevelopmental, and kidney toxicities of common organic UV filters in embryo-larval zebrafish (*Danio rerio*), and their potential links [J]. Environment International, 2024, 192: 109030.

[7] GAYATHRI M, SUTHA J, MOHANTHI S, *et al*. Ecotoxicological evaluation of the UV-filter octocrylene (OC) in embryonic zebrafish (*Danio rerio*): Developmental, biochemical and cellular biomarkers [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2023, 271: 109688.

[8] LUCAS J, LOGEUX V, RODRIGUES AMS, *et al*. Exposure to four chemical UV filters through contaminated sediment: Impact on survival, hatching success, cardiac frequency, and aerobic metabolic scope in embryo-larval stage of zebrafish [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(23): 29412–29420.

[9] YAN S, LIANG M, CHEN R, *et al*. Reproductive toxicity and estrogen activity in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to environmentally relevant concentrations of octocrylene [J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114104.

[10] ZHOU Y, WANG P, LI J, *et al*. Mixed exposure to phthalates and organic UV filters affects children's pubertal development in a gender-specific manner [J]. Chemosphere, 2023, 320: 138073.

[11] HUANG Y, WANG P, LAW JCF, *et al*. Organic UV filter exposure and pubertal development: A prospective follow-up study of urban Chinese adolescents [J]. Environment International, 2020, 143: 105961.

[12] HUANG Y, LAW JCF, LAM TK, *et al*. Risks of organic UV filters: A review of environmental and human health concern studies [J]. Science of the Total Environment, 2021, 755: 142486.

[13] ZHOU H, HU X, LIU M, *et al*. Benzotriazole ultraviolet stabilizers in the environment: A review of analytical methods, occurrence, and human health impacts [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2023, 166: 117170.

[14] MITCHELMORE CL, HE K, GONSIOR M, *et al*. Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from hawaii [J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 398–410.

[15] AN D, SUN J, MA J, *et al*. Organic ultraviolet absorbents in soils and typical plants from an industrial metropolis in China: Concentrations, profiles and environmental implications [J]. Chemosphere, 2023, 343: 140242.

[16] LI Y, XING X, AN D, *et al*. Occurrence and distribution of organic ultraviolet absorbents in sediments from small urban rivers, tianjin, China: Implications for risk management [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 230: 113120.

[17] SHARKEY M, MA Y, YANG L, *et al*. Organic ultraviolet filters in irish sediments and biosolids [J]. Science of the Total Environment, 2025, 999: 180382.

[18] CHEN Q, CHEN Q, SU G, *et al*. The associations between high-levels of urine benzophenone-type UV filters (BPs) and changes in serum lipid concentrations [J]. Chemosphere, 2024, 346: 140545.

[19] YANG W, FENG J, LIANG W, *et al*. A high-throughput method for the determination of 14 UV-filters in human plasma by LC-MS/MS: Minimize interferences from proteins and phospholipids in the matrix [J]. Journal of Chromatography B, 2024, 1237: 124090.

[20] 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]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(10): 844–850.

[21] IRIBARNE-DURÁN LM, SERRANO L, PEINADO FM, *et al*. Biomonitoring bisphenols, parabens, and benzophenones in breast milk from a human milk bank in Southern Spain [J]. Science of the Total Environment, 2022, 830: 154737.

[22] CARVE M, SINGH N, ASKELAND M, *et al*. Salting-out assisted liquid-liquid extraction combined with LC-MS/MS for the simultaneous determination of seven organic UV filters in environmental water samples: Method development and application [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(47): 104870–104885.

[23] GÓMEZ-REGALADO MC, MARTÍN-POZO L, CANTARERO-MALAGÓN S, *et al*. Ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of UV filters in marine mussels (*Mytilus galloprovinciallis*) from the southern coast of Spain [J].

Microchemical Journal, 2021, 171: 106800.

[24] CADENA-AIZAGA MI, MONTESDEOCA-ESPONDA S, TORRES-PADRÓN ME, *et al*. Organic UV filters in marine environments: An update of analytical methodologies, occurrence and distribution [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2020, 25: e00079.

[25] HUANG YF, LIU YJ, YANG KC, *et al*. Determination of 16 ultraviolet-absorbing compounds in marine invertebrates by using LC-USI-MS/MS coupled with QuEChERS [J]. Food Chemistry, 2024, 459: 140328.

[26] TAYLOR RB, SAPOZHNIKOVA Y. Comparison and validation of the QuEChERSER mega-method for determination of per- and polyfluoroalkyl substances in foods by liquid chromatography with high-resolution and triple quadrupole mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1230: 340400.

[27] 李红丽, 贺超, 苏敏, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定猪肉中 24 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 86–96.
LI HL, HE C, SU M, *et al*. Simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in pork by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 86–96.

[28] LUKIĆ J, RADULOVIĆ J, LUČIĆ M, *et al*. Chemometric optimization of solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and probabilistic risk assessment of ultraviolet filters in an Urban Recreational Lake [J]. Frontiers in Environmental Science, 2022, 10: 916916.

[29] 申雷, 柳溪, 羊银, 等. Captiva EMR-Lipid 技术结合液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉及内脏中 4 种抗生素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(11): 220–229.
SHEN L, LIU X, YANG Y, *et al*. Determination of four antibiotic residues in livestock and poultry meat and offal by Captiva EMR-Lipid technology combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(11): 220–229.

[30] 崔广, 李岳桦, 张东升, 等. Captiva EMR-Lipid 固相萃取柱净化-高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 37 种兽药的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2025, 61(11): 1267–1276.
CUI G, LI YH, ZHANG DS, *et al*. Determination of 37 veterinary drug residues in pork by Captiva EMR-Lipid solid-phase extraction column purification coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2025, 61(11): 1267–1276.

[31] YIN Z, YUAN B, LYU W, *et al*. Method development and validation for analysis of phenolic compounds in fatty complex matrices using enhanced matrix removal (EMR) lipid cleanup and UHPLC-QqQ-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131096.

(责任编辑: 安香玉　韩晓红)