

广东省分析测试协会团体标准
《水质 4 种紫外吸收剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 4 种紫外吸收剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》标准编制组

2025 年 12 月

目录

1 项目背景	5
1.1 任务来源	5
1.2 工作过程	6
1.2.1 成立标准编制工作组	6
1.2.2 调研国内外相关标准和文献资料	6
1.2.3 标准计划立项	7
1.2.4 研究建立标准方法，开展方法验证工作	8
1.2.5 标准征求意见稿的起草	8
1.2.6 标准的征求意见	9
2 标准制修订的必要性分析	9
2.1 紫外吸收剂的环境危害	9
2.1.1 二苯甲酮类紫外吸收剂概述	9
2.1.2 环境中紫外吸收剂的来源	10
2.1.3 环境污染现状	10
2.1.4 BPs 的毒性效应	11
2.2 目标物筛选	13
2.3 相关生态环境标准和环保工作需要	14
3 国内外相关分析方法研究	14
3.1 国内外相关分析方法研究	14
3.1.1 样品前处理	14
3.1.2 仪器分析	15
3.2 国内相关标准分析方法	15
4. 标准制订的基本原则和技术路线	16
4.1 标准制定的基本原则	16
4.2 标准制定的技术路线	17
5 方法研究报告	18
5.1 方法研究目标	18
5.2 方法原理	18
5.3 试剂和材料	18
5.3.1 实验用水和试剂	18

5.3.1 实验耗材.....	19
5.3.3 标准样品.....	19
5.4 仪器和设备.....	20
5.5 样品采集、运输和保存.....	20
5.6 干扰消除.....	20
5.7 分析步骤.....	21
5.7.1 提取净化方法.....	21
5.7.2 仪器参考条件.....	22
5.7.3 标准曲线的建立.....	23
5.7.4 方法检出限与测定下限.....	24
5.7.5 方法精密度和正确度.....	26
5.7.6 标准参考谱图.....	30
5.8 结果计算与表示.....	31
5.8.1 定性分析.....	31
5.8.2 定量分析.....	32
5.8.3 结果表示.....	32
5.9 质量保证和质量控制.....	32
5.9.1 标准曲线.....	32
5.9.2 空白样品设置.....	33
5.9.3 平行样品测定.....	33
5.9.3 基体测定.....	33
5.10 废物处置.....	33
6 方法验证.....	34
6.1 方法验证方案.....	34
6.1.1 验证实验室基本情况.....	34
6.1.2 方法验证方案.....	34
6.2 方法验证过程和结果.....	35
6.2.1 方法验证前的准备.....	35
6.2.2 方法检出限和测定下限.....	35
6.2.3 精密度.....	36
6.2.4 正确度.....	38
6.3 方法验证结论.....	40

7 标准实施建议	40
8 重大分歧意见的处理经过和依据	40
9 涉及专利的有关说明	40
10 其他应予说明的事项	40
11 参考文献	40

1 项目背景

1.1 任务来源

紫外吸收剂是一类广泛应用于防晒化妆品、塑料制品及纺织品中的有机化合物，主要用于吸收和抵御紫外线辐射，以防止产品老化或减轻紫外线对皮肤的损伤。随着其生产和使用规模的持续扩大，这类化学物质通过工业废水排放、生活污水及产品淋洗等多种途径不断进入环境介质。由于其具有生物累积性、环境持久性和潜在生态毒性，已被视为备受关注的新污染物。目前，在地表水、饮用水乃至地下水体中均已检出多种紫外吸收剂，其对水生生态系统和人体健康的潜在风险日益引发环境研究人员、政府管理部门及公众的重视。

贯彻落实国家关于加强新污染物治理、完善生态环境监测标准体系的工作部署，构建科学、灵敏且可操作性强的水体中紫外吸收剂检测技术体系，亟需制定统一、规范的分析方法标准。本标准依据《新污染物治理行动方案》中“建立完善技术标准体系，构建新污染物环境调查监测制度”的要求编制，旨在填补我国水质监测领域在该类物质检测标准方面的空白，为水污染防治、水质管理和新污染物风险评估提供关键技术支撑。

本标准方法选择使用量大、检出频率高，且环境与健康风险突出的4种具有代表性的二苯甲酮类紫外吸收剂（BPs）作为目标物，包括4-羟基二苯甲酮（BP-1）、2,4'-二羟基二苯甲酮（BP-2）、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（BP-3）和2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸二苯甲酮（BP-4），建立采用高效液相色谱-三重四级杆质谱法的水质4种紫外吸收剂的检测方法。在建立该检测方法的基础上于2024年6月向广东省分析测试协会申请团体标准并于2024年7月获立项。根据《广东省分析测试协会关于2024年第一批团体标准立项的公告》（粤测协字〔2024〕14号），广东省分析测试协会下达了编制“水质9种紫外吸收剂的测定 高效液相色谱-三重四级杆质谱法”的项目计划，项目计划编号为GAIA/JH20240103，任务书起止时间为：2024年7月至2025年7月。广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担该标准的制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制工作组

2024年1月，成立标准编制工作组，由广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）牵头组织，工作组成员长期从事新污染物分析和液相色谱-质谱联用技术的应用，熟悉样品前处理、痕量检测及质量控制等关键环节，具备丰富的标准方法研发经验和实验验证能力，能够承担本标准的编制工作。

1.2.2 调研国内外相关标准和文献资料

2024年2月，标准编制组依据《国家环境保护标准制订工作管理办法》的相关规定，系统检索并分析了国内外与紫外吸收剂测定有关的标准和文献资料。调研发现，目前已发布的紫外吸收剂检测标准主要集中于纺织品、化妆品、涂料、塑料产品及医疗器械等产品领域，如《纺织品 二苯甲酮类紫外线吸收剂的测定》（GB/T 39109-2020）、《纺织品-苯并三唑类物质的测定》（GB/T 36940-2018）、《防晒化妆品中紫外线吸收剂定量测定 高效液相色谱法》（QB/T 2333-1997）、《进出口化妆品中紫外线吸收剂的测定 液相色谱法》（SN/T 1032-2018）等。然而，针对水体样品中紫外吸收剂的检测，尚缺乏国家、行业或地方标准。

紫外吸收剂的检测方法包括紫外分光光度计法、气相色谱-质谱联用（GC-MS、GC-MS/MS）和液相色谱-质谱联用（LC-MS、LC-MS/MS）等。紫外分光光度计法操作简便、成本较低，但其选择性差、抗干扰能力弱，难以满足复杂水样的痕量污染物的检测需求；气相色谱-质谱联用法主要依赖于电子轰击离子源（EI）进行“硬电离”^[1]，易使化合物碎裂，母离子信号较弱，对高极性或不稳定化合物适用性差。而液相色谱质谱联用法采用电喷雾离子源（ESI）进行“软电离”^[2]，可保留化合物的完整分子信息，结合三重四极杆检测能显著提高定性与定量能力^[3]，具有检出限低（可达 ng/L）、灵敏度高、选择性好、适用范围广等优势，特别适合水体中低浓度、多组分紫外吸收剂的同步分析。但是，目前国内暂无采用 LC-MS/MS 法测定水体中紫外吸收剂的相关标准。

鉴于此，本标准以“高效液相色谱-三重四极杆质谱法（HPLC-MS/MS）”为核心分析技术，以满足紫外吸收剂环境监测及管理工作的需求。

1.2.3 标准计划立项

2024年7月12日，广东省分析测试协会在广州市组织专家召开了标准开题论证会，会议邀请了来自高校、科研院所及环境监测机构的多位专家组成论证委员会。会议由工作组汇报了标准的研究背景、制定依据、主要技术路线及前期工作基础。专家组认真听取了编制组的开题报告，审阅了相关技术资料，并围绕目标化合物的选取依据、方法技术路线、样品前处理方式、仪器分析条件、验证计划及质量控制措施等方面进行了充分讨论。

专家组一致认为，紫外吸收剂作为典型新污染物，在环境中具有广泛分布和潜在风险，制定水体中该类物质的测定标准具有重要的科学意义和现实需求。本标准提出采用固相萃取法，结合高效液相色谱-三重四极杆质谱法（LC-MS/MS）进行检测的技术路线可行，能够满足地下水、地表水、生活污水中痕量紫外吸收剂的监测要求。论证委员会同意本标准的开题，建议编制组按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）等相关规范要求，进一步完善实验验证方案，细化检测精密度、准确度及检出限评估工作，为标准草案编制奠定基础。

在标准开题论证和后续方法研究过程中，标准编制组围绕原立项名称《水质 9 种紫外吸收剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》开展了系统实验研究。研究发现，原计划纳入的苯并三唑类紫外稳定剂在水环境中普遍含量较低，且具有较强的吸附性和基质干扰特征，在多次优化样品前处理和仪器分析条件后，其回收率和精密度仍难以稳定满足标准方法制定的技术要求。文献调研结果亦表明，苯并三唑类紫外稳定剂在水体中的检测回收率普遍偏低，方法适用性和可重复性存在一定局限。基于保证标准方法科学性、可操作性和推广应用价值的原则，编制组经充分论证，建议暂不将苯并三唑类紫外稳定剂纳入本标准研究范围。相比之下，4 种二苯甲酮类紫外吸收剂在水体中的赋存情况明确，方法稳定性和可靠性较高，具备形成成熟标准方法的条件。经向广东省分析测试协会提出团体标准变更申请，并经专家组讨论一致同意，本标准名称调整为《水质 4 种紫外吸收剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》，研究内容相应聚焦于 4 种二苯甲酮类紫外吸收剂，为后续标准研制和实施奠定了坚实基础。

1.2.4 研究建立标准方法，开展方法验证工作

在完成前期调研和开题论证的基础上，标准编制组于 2024 年 9 月至 2025 年 3 月组织开展了标准方法研究与建立工作。围绕水体中二苯甲酮类紫外吸收剂的检测需求，结合目标化合物的理化性质及水体样品的基质特征，对样品采集与保存条件、前处理分析条件、色谱分离条件及质谱检测参数等关键技术环节进行系统研究，确定分析方法的技术路线和操作流程，形成了标准方法草案。

在完成方法建立和条件优化的基础上，标准编制组于 2025 年 4~8 月组织开展了 5 个实验室的方法验证工作。按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）的有关要求，选取地表水、地下水和生活污水等典型水样，对方法的线性范围、检出限和定量限、准确度、精密度、回收率及基质效应等关键技术指标进行了系统验证，以全面评价方法的稳定性、可靠性和适用性。

2025 年 9~10 月，标准编制组对各验证实验室提交的验证数据进行了汇总、统计和分析，系统评估了方法在不同实验室条件下的重复性和再现性，编制完成方法验证报告，确定标准中各项技术指标，完善标准文本。

1.2.5 标准征求意见稿的起草

在完成标准方法研究和多个实验室方法验证工作的基础上，标准编制组依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）和《国家生态环境监测标准制修订工作细则（试行）》（监测函〔2021〕25 号）等相关要求，于 2025 年 10~11 月组织编写完成本标准的征求意见稿及编制说明。

标准征求意见稿在方法研究和验证的基础上，对适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器设备、样品采集与保存、分析步骤、结果计算、质量保证与质量控制等内容进行了系统规范；编制说明对标准制定的背景与必要性、技术路线选择依据、方法性能指标验证情况及标准主要技术内容进行了全面阐述。

2025 年 11 月，广东省分析测试协会组织召开了专家论证会。会议邀请了科研院所、高校及生态环境监测机构等单位的 4 位专家，对标准文本的技术内容、结构设置、方法适用性及质量控制要求等进行了审议，并提出了具体修改意见。

标准编制组对专家意见进行了研究和回应，对标准文本和编制说明进行了补

充说明和修改完善，进一步提升了标准的科学性、规范性和可操作性，形成了用于后续审查的征求意见稿和编制说明。

1.2.6 标准的征求意见

2025年12月，标准起草小组对《水质 4种紫外吸收剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》团体标准征求意见稿及编制说明进行了意见征求。起草工作小组向高校、科研机构、仪器企业、行业协会等企事业单位的XX名专家征求了意见，征求单位包括XXX、XXX。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 紫外吸收剂的环境危害

2.1.1 二苯甲酮类紫外吸收剂概述

紫外吸收剂种类繁多，包括二苯甲酮类、樟脑衍生类、对氨基苯甲酸酯类、肉桂酸酯类、水杨盐酸类、二苯甲酰基甲烷类、苯并三唑类等。其中，二苯甲酮类紫外线吸收剂因其广谱吸收能力、价格低廉、结构稳定且与多种合成树脂具有良好的相容性，被广泛应用于防晒化妆品、纺织品和高分子材料中，以防止产品变黄或老化^[4,5]。此外，二苯甲酮类与多种塑料相容性良好，对聚氯乙烯和不饱和聚酯具有保护作用，因此也被广泛添加于塑料制品中^[6-8]。其作用机理是吸收紫外光后破坏氢键，并使羰基被激发，发生互变异构现象，形成烯醇式结构。羟基数量不同吸收效果也不同，单羟基化合物可吸收290~380 nm的紫外线，几乎不吸收可见光，且与树脂相容性良好。两个羟基的化合物偏向吸收300~400 nm的紫外线，但与树脂相容性略差。二苯甲酮类热稳定性和光稳定性高，但易被氧化，因此在化妆品中通常需配合抗氧化剂使用。

二苯甲酮由于对皮肤和黏膜的亲合力好，被美国FDA批准为I类防晒剂。我国《化妆品安全技术规范》（2022年版）允许使用2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（BP-3）、2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸二苯甲酮（BP-4）作为防晒剂，其最高允许浓度分别达10%和5%。BP-1、BP-3和BP-4的年产量约为100~1000吨^[9]。

2.1.2 环境中紫外吸收剂的来源

由于 BPs 类紫外吸收剂在防晒霜等个人护理品，以及塑料、纺织品、涂料等工业产品中的广泛使用，且近年来这些相关产品消费需求持续增长，使得其生产和使用量逐年增加，且随着其生产、使用及消费过程的持续排放，BPs 不断向环境中输入，已成为一类具有代表性的新污染物。

水环境是 BPs 最重要的环境归趋之一^[10]，其进入水体的途径主要包括直接排放和间接输入两种方式^[11]：（1）直接排放主要来源于相关生产企业及含 BPs 产品加工过程中产生的工业废水^[12]；（2）间接输入则与居民日常洗漱、防晒类产品使用以及游泳、戏水等水上娱乐活动密切相关^[13]，这些行为可使 BPs 经生活污水系统或直接释放进入水环境。

目前，针对 BPs 类紫外吸收剂的环境管理与监测标准尚不健全，常规污水处理工艺对 BPs 的去除效果有限。同时，该类化合物具有较好的化学稳定性和环境持久性^[14, 15]，易在水体中长期存在并呈现一定程度的累积特征。因此，BPs 在地表水、地下水及受污水影响的水体中频繁检出，已对水生态系统安全构成威胁，并为健康风险防控带来新的监测需求与技术挑战。

2.1.3 环境污染现状

已有研究表明，BPs 类紫外吸收剂在水环境中已被广泛检出，尤其在污水处理系统和地表水中检出率较高、浓度水平相对突出。综合国内外研究结果（表 2-1），BP-1、BP-3 和 BP-4 是水环境中检出最为普遍的几种 BPs，已在污水处理厂（WWTP）进水、出水、地表水及地下水等多类水体中被检测到。其中，WWTP 进水中 BPs 的浓度一般处于 ng/L 至 μg/L 水平，个别研究中浓度高达 mg/L 级；经常规污水处理后，出水中仍可检出 BP-1、BP-3 和 BP-4，浓度多为 ng/L 至 μg/L 级，表明现有污水处理工艺对 BPs 类紫外吸收剂的去除效果有限，导致其持续向接纳水体排放并成为水环境的重要输入来源。

在自然水体中，BPs 的分布呈现出明显的区域差异和人类活动影响特征。长江流域、上海地表水、九龙江及其支流等典型水体中均检测到 BP-3、BP-1 和 BP-4 等化合物，其浓度水平以 ng/L 为主，在部分地表水域可达到 μg/L 级，如 BP-4 的最高浓度可达 161 μg/L（见表 2-1 和表 2-2）。相比之下，地下水中 BPs 的检出

浓度普遍较低，多处于 ng/L 或 pg/L 水平，但其检出仍表明该类物质具有一定的环境迁移性和持久性。总体而言，水环境已成为 BPs 的重要汇集介质，其在不同类型水体中的普遍存在及持续输入对水生态系统和饮用水安全构成潜在风险，也凸显了建立水体中 BPs 标准化、灵敏检测方法的现实必要性。

表 2-1 不同类型水样中典型 BPs 的平均浓度 (ng/L)

	WWTP 进水	WWTP 出水	地表水	地下水
BP-1	43-258000	4-18000	0.9-5000	0.78-1.9
BP-3	195-1195000	81-231000	2.9-10000	0.64-7.9
BP-4	286-4152000	106-3370000	37.6-161000	1.1-3.8
4-OH-BP	/	2	0.11-6.77	0.2-0.38

注：参考文献：[11, 16-24]

表 2-2 典型流域 BPs 的平均浓度 (ng/L)

	BP-1	BP-3	4-OH-BP	参考文献
长江	0.15-44.7	nd-45.1	0.06-0.72	[18]
上海地表水	Max: 12.6 Mean: 4.7	Max: 30 Mean: 10.3	Max: 4.7	[25]
九龙江	/	0.2-37.2	/	[26]
九龙江支流	/	nd-547.0	/	[26]
英国塔夫河与伊利河	nd-17	<15-44	/	[27]

nd: 未检出。

2.1.4 BPs 的毒性效应

BPs 是一类具有较高疏水性和环境持久性的有机化合物，易在水体、生物体及沉积物中累积，并通过食物链传递，发生生物放大。毒理学研究表明，BPs 具有细胞毒性、内分泌干扰性、生殖和发育毒性、神经毒性、遗传毒性及潜在致癌性，对水生生态系统及人类健康构成潜在威胁^[28-32]。

2.1.4.1 内分泌干扰效应

许多 BPs 被证明是内分泌干扰物，并参与破坏下丘脑-垂体-性腺 (HPG) 轴的正常功能^[33, 34]。各种体外和体内试验也证实了 BPs 对雌激素受体、雄激素受体和孕酮受体等具有不同的内分泌干扰作用^[34-39]。如 BP-3 可通过激活雌激素受体引起未成熟大鼠子宫重量增加^[35]，还能够对孕酮受体产生拮抗作用^[40]。BP-1、BP-3、BP-4 和 4-OH-BP 能够与雌激素受体、雄激素受体及孕酮受体结合，表现出类雌激素、抗雄激素或孕酮拮抗作用，导致激素平衡紊乱^[11]。在水生生物中，BP-

3 暴露会诱导鱼类卵黄蛋白原过度表达^[41], 造成性别比例偏雌化及生殖腺结构异常^[42]; BP-1 则表现出更强的雌激素样活性和更长的半衰期^[43]。BPs 能抑制 [3H]17 β -雌二醇 ([3H]E2) 与雌激素受体 (ER) 的结合, 促进人类乳腺癌 (MCF-7) 细胞的增殖, 增加肿瘤细胞 pS2 的分泌以及使大鼠的子宫重量增加^[31, 34, 35]。

2.1.4.2 生殖与发育毒性

BPs 的生殖与发育毒性主要体现在配子发育受损、性别分化异常及胚胎发育受阻。BP-3 可以通过影响早期生殖细胞的发育而引起生殖毒性^[44]。鱼类长期暴露于 BP-2 浓度超过 1 mg/L 时, 其精母细胞与卵母细胞发育受到明显抑制, 雌鱼产卵量减少甚至停止^[28, 31]。德国一项对男性人群使用防晒产品的研究发现, BPs 影响精子质量和受孕过程^[45]。流行病学研究发现, 人群尿液中 BP-1、BP-3 浓度升高与精子浓度下降、青春期提前及女性生殖激素紊乱呈正相关^[46]。BP-1 和 2,2',4,4'-OHBP 和较少的出生率有关^[45]。孕妇体内 BPs 水平的升高与新生儿低出生体重、胎龄缩短等相关^[47]。BP-3 会导致妊娠期的小鼠自发性的胎儿损失, 且胎儿损失的数量呈现出剂量依赖性, 甚至可以通过影响母体代谢形成胎盘血栓从而诱导胎儿死亡^[44]。

BPs 可干扰性别分化过程。低剂量 BP-3 暴露会导致斑马鱼性别比例发生轻微改变, 当浓度达 $\mu\text{g/L}$ 以上级别时, 会显著降低雄性斑马鱼的数量并增加雌性斑马鱼的数量^[48]。2,2',4,4'-OHBP 长期暴露可诱导两栖动物雄性个体雌性化^[49]。

BPs 可穿透血脑屏障, 对神经系统发育与功能产生干扰。BP-1 暴露引起中枢神经系统及多巴胺能神经元发育缺陷, 造成运动和光/暗反应异常^[50]; 低浓度 BP-3 亦可诱导神经行为和认知障碍, 且雌性较雄性更为敏感^[51]。大鼠研究进一步证实, BP-3 暴露可升高脑内谷氨酸水平, 导致空间记忆受损, 雄性个体出现更明显的海马体细胞凋亡^[52, 53], 其性别差异可能与体内化合物浓度有关^[54]。流行病学结果同样提示, 孕期母体尿液中较高的 BP-3 与儿童亲社会行为下降有关^[55], 而孕期暴露 4-OH-BP 可导致后代表现出认知障碍和精神运动发育迟缓^[56, 57]。

2.1.4.3 致癌性

BPs 类紫外吸收剂的致癌性目前尚未完全明确。但现有动物和细胞实验结果显示其具有潜在致癌风险。动物实验表明, 长期高剂量暴露可能诱发一定的肿瘤效应。长期喂养实验表明, 大鼠和小鼠摄入不同浓度的二苯甲酮 (BP) 后, 雄性

大鼠出现肾癌、雄性小鼠出现肝脏肿瘤、雌性小鼠出现组织细胞肉瘤^[58]，因此 BP 被归为 2B 类致癌物^[59, 60]。高脂饮食下 BP-3 可能促进肿瘤形成^[61, 62]。体外细胞研究发现，部分 BPs 可通过激活雌激素或雄激素受体促进癌细胞增殖和迁移^[63-65]。其中，BP-1、2,2',4,4'-OHBP 和 BP-3 对雌激素受体阳性的乳腺癌细胞具有明显的促增殖作用，而 BP-1 还能刺激雄激素受体阳性的前列腺癌细胞生长^[39, 66]，说明其具有激素依赖与非依赖的致癌潜能。

此外，BPs 可通过诱导 DNA 损伤参与致癌过程。SOS/umu 与 Ames 测试结果显示，包括 BP-1 和 BP-3 在内的多种 BPs 可以产生基因毒性^[15, 67, 68]，官能团取代可明显增强其基因毒性，导致不同 BPs 具有不同的致癌风险。对于羟基取代的 BPs，羟基取代数量越多，基因毒性越强；羟基集中于单个苯环的化合物（如 BP-1）较双苯环分布型表现出更高的致突变性，如 BP-1 的基因毒性明显高于 2,2'-OHBP 和 4,4'-OHBP 的基因毒性^[69]。非羟基官能团（如甲氧基或磺酸基）亦可调节其基因毒性，表明结构差异直接影响致癌潜能。总体而言，BPs 可能通过激素受体介导途径与 DNA 损伤机制共同促进肿瘤发生，其具体结构-毒性关系尚需进一步研究。

2.1.4.4 其他毒性

日常生活中，长期接触 BPs 还可能造成许多其他不利影响。例如，一些研究证实了 BP-3 可以抑制乙酰胆碱酯酶的活力，这可能会导致乙酰胆碱酯在体内积累，致使神经受到过度刺激，引起机体痉挛、神经麻痹等神经毒性作用^[70-72]。而 4-OH-BP、BP-3 和 BP-4 还可以引起生物体内抗氧化平衡体系的破坏，造成脂质过氧化损伤和 DNA 损伤等^[70, 73, 74]。

2.2 目标物筛选

基于前期调研结果，本标准筛选 4 种二苯甲酮类紫外吸收剂作为目标化合物（表 2-3），筛选理由如下：

（1）使用量大、检出频率高：四种化合物在化妆品及个人护理品中使用最广泛，在国内外水体中均为主要检出组分；

（2）理化性质相近、便于联合测定：均为中等极性、低挥发性物质，可采用统一前处理及 LC-MS/MS 同步检测；

(3) 环境与健康风险突出：BP-3、BP-1、BP-2 具有明显内分泌干扰活性，BP-4 对水生藻类和珊瑚有光毒性，符合新污染物优先监测要求。

表 2-3 目标物基本信息及其理化性质

化合物名称	英文名称	缩写	CAS 编号	分子式	分子量	LogK _{ow} ^a	pK _a ^b
2,4'-二羟基二苯甲酮	Benzophenone-1	BP-1	131-56-6	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	214.22	2.96	7.72
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	Oxybenzone	BP-3	131-57-7	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228.24	3.79	7.56
2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸二苯甲酮	Benzophenone-4	BP-4	4065-45-6	C ₁₄ H ₁₂ O ₆ S	308.31	0.37	-0.70
4-羟基二苯甲酮	4-Benzoylphenol	4-OH-BP	1137-42-4	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	198.22	3.07	8.14

注：LogK_{ow} 为辛醇-水分配系数；pK_a^b 为酸度系数。

2.3 相关生态环境标准和环保工作需要

目前，在大多数国家 BPs 的生产还没有受到限制，但是一些国家和组织已经对其使用量做了明确的限制。我国《化妆品安全技术规范》（2022 年版）规定 BP-3、BP-4 和 2,2'-OH-BP 的最大允许浓度分别为 10%、5%和 5%。美国、欧盟和日本规定防晒霜中 BP-3 和 BP-4 的最大的使用量为 10%^[75]，韩国规定 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮（2,2'-diOH-4-MeO-BP）在防晒霜中最大的使用量为 3%^[76]。

新污染物治理是我国“十四五”生态环境保护的工作重点，科技需求迫切。党中央、国务院高度重视新污染物治理工作。《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》提出“加强新污染物治理。制定实施新污染物治理行动方案。《新污染物治理行动方案》要求“建立完善技术标准体系，构建新污染物环境调查监测制度”。建立新污染物生态环境监测标准体系，制订新污染物生态环境监测标准，是新污染物环境调查监测及治理的必要支撑。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国内外相关分析方法研究

3.1.1 样品前处理

水体中 BPs 类紫外吸收剂的前处理方法主要包括液液萃取（LLE）、固相萃

取（SPE）和固相微萃取（SPME）等。其中，液液萃取方法操作原理简单，但有机溶剂用量大、富集倍数有限，对极性较强的紫外吸收剂萃取效率相对较低，易造成二次污染，且难以实现样品的批量处理，近年来在水体样品分析中的应用逐渐减少。

固相萃取（SPE）是目前应用最为广泛的水样前处理方法。该方法通过不同类型固相填料对目标物的选择性吸附，实现水样中目标物的富集与净化。目前常用的 SPE 填料包括 C18 和 HLB 等，其中 HLB 填料因兼具亲水性和疏水性，对不同极性紫外吸收剂均具有较好的适用性，被多项研究用于水体中 BPs 类紫外吸收剂的前处理分析。SPE 方法操作成熟、重复性好，适合痕量水平 BPs 类紫外吸收剂的富集分析，是当前水环境分析中较为可靠的前处理技术。

同时，在水体样品分析过程中，应重视样品过滤、实验器材及试剂背景控制，防止因实验过程引入紫外吸收剂而造成空白污染，对分析结果产生干扰。

3.1.2 仪器分析

有机紫外吸收剂检测方法主要包括气相色谱-质谱联用（GC-MS）和液相色谱-质谱联用（LC-MS 或 LC-MS/MS）技术。

GC-MS 方法适用于挥发性较好、热稳定性较高的紫外吸收剂。但对于羟基取代的二苯甲酮类化合物，由于其极性较强、沸点较高，在气相色谱分析过程中往往存在响应较低或需进行衍生化处理的问题，从而在一定程度上限制了 GC-MS 方法在该类化合物分析中的应用。

相比之下，液相色谱-质谱联用技术在有机紫外吸收剂分析中应用更为广泛。文献综述显示，LC-MS/MS 通常采用电喷雾离子源进行电离，适用于极性较强、不易挥发的紫外吸收剂，可在不进行衍生化处理的条件下实现多种二苯甲酮类化合物的同步检测。三重四极杆质谱在多反应监测（MRM）模式下具有灵敏度高、选择性强的优势，特别适合水体中痕量 BPs 类紫外吸收剂的定量分析。

总体来看，固相萃取结合液相色谱-三重四极杆质谱联用技术是目前水体中有机紫外吸收剂分析研究中应用较多、技术相对成熟的分析组合。

3.2 国内相关标准分析方法

目前，国内已发布的紫外吸收剂检测相关标准主要集中于纺织品、化妆品、

涂料等产品领域，如《纺织品 二苯甲酮类紫外线吸收剂的测定》（GB/T 39109-2020）、《纺织品-苯并三唑类物质的测定》（GB/T 36940-2018）、《化妆品中紫外线吸收剂定性测定 紫外分光光度计法》（QB/T 2334-1997）、《防晒化妆品中紫外线吸收剂定量测定 高效液相色谱法》（QB/T 2333-1997）、《进出口化妆品中紫外线吸收剂的测定 液相色谱法》（SN/T 1032-2018）、《涂料中 UV-320 和 UV-328 紫外线吸收剂的测定 高效液相色谱法》（SN/T 5258-2020）和《涂料中 UV-320、UV-327、UV-328 和 UV-350 紫外线吸收剂的测定 气相色谱-质谱法》（SN/T 5259-2020）等。这类标准主要面向产品质量控制、进出口检验和安全监管需求，多采用紫外分光光度法、液相色谱法或气相色谱-质谱法，对样品基质、检测对象、检测目的针对性较强，适用于产品及材料中紫外吸收剂的定性或定量检测。

然而，针对水体等环境介质中紫外吸收剂的检测，目前尚未发布国家、行业或团体层面的分析方法标准。现有环境监测标准体系中，缺乏针对水体中 BPs 紫外吸收剂的统一检测方法和技术规范，难以满足环境调查、常规监测及生态风险评估等工作的实际需要。

4. 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

本标准在制定和编写过程中，遵循《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）、《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）和《国家生态环境监测标准制修订工作细则（试行）》（监测函〔2021〕25号）等相关规范要求，在充分结合水体中紫外吸收剂的环境赋存特征和监测实际需求的基础上，遵循以下基本原则：

（1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

针对紫外吸收剂在环境水体中以痕量水平存在、检出浓度主要集中在 ng/L 级别的实际情况，所建立的方法在检出限和测定范围等方面，能够满足地表水、地下水和生活污水等不同类型水体中的检测需求。

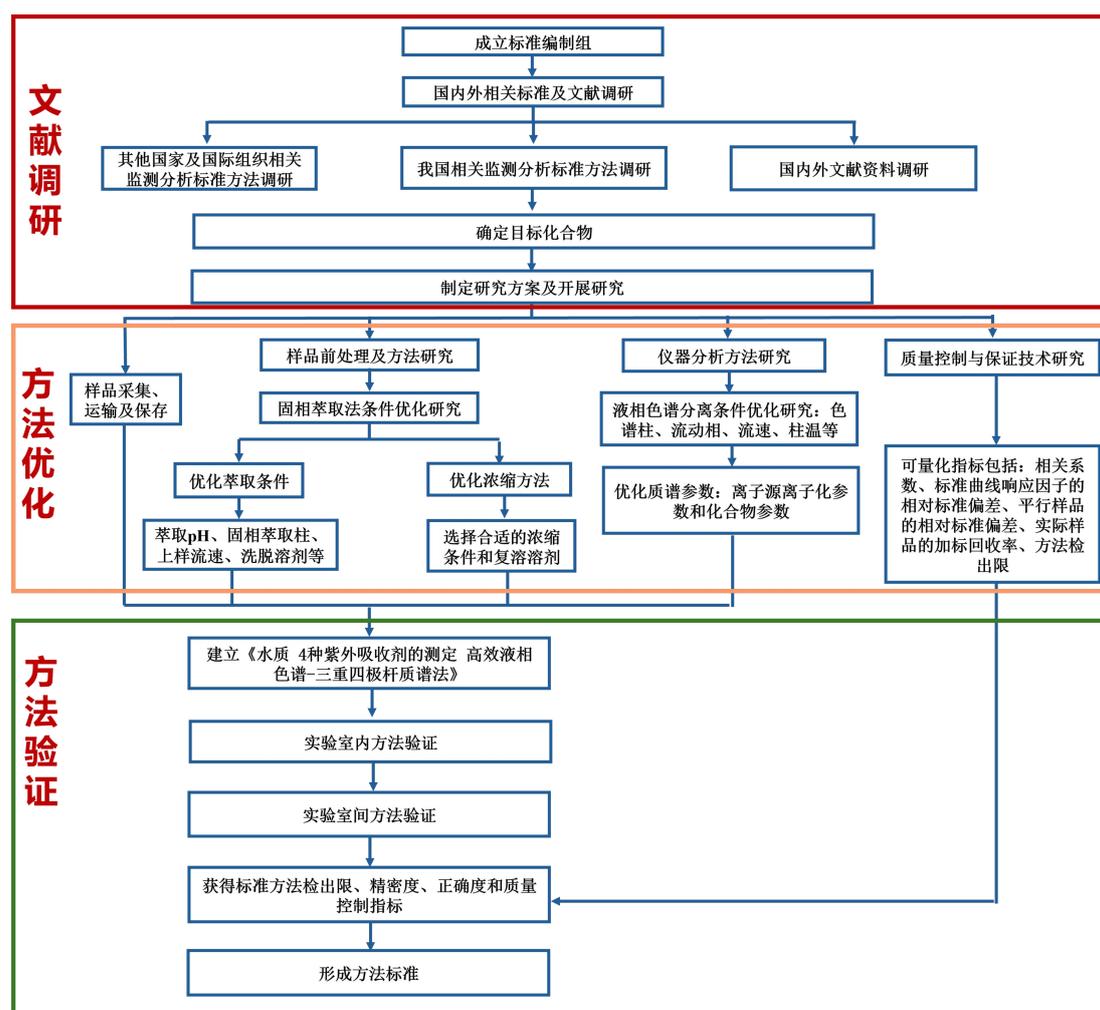
（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

标准方法通过实际水样加标实验，对线性关系、检出限、测定下限、准确度、精密度、回收率及基质效应等关键指标进行验证，并进行不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标的稳定性、可靠性和再现性。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准采用固相萃取作为前处理技术，结合高效液相色谱-三重四极杆质谱法进行检测。相关仪器设备和前处理技术已在我国生态环境监测体系中得到广泛配置和应用，方法操作流程成熟，技术要求明确，适用于国内主要环境监测和分析检测实验室开展水体中紫外吸收剂的常规监测与调查工作，具备良好的推广应用基础，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制定的技术路线



5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准规定了测定水中 4 种紫外吸收剂的固相萃取-高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法包括测试目标物的适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等方面的内容,研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要,又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

本方法拟达到的性能指标为,方法检出限 $<1\text{ ng/L}$,正确度要求回收率范围拟控制在 $60\%\sim 140\%$,精密度要求各实验室内平行样品测定结果(≥ 7 次)的相对标准偏差在 $\pm 25\%$ 以内。

5.2 方法原理

水样经滤膜过滤去除颗粒物,经固相萃取柱富集净化,用高效液相色谱-三重四极杆质谱仪分离测定。根据保留时间和特征离子定性,采用内标法和外标法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 实验用水和试剂

除非另有说明,分析时均采用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的不含目标化合物的超纯水。

- (1) 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。
- (2) 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。
- (3) 甲酸 (HCOOH): 色谱纯。
- (4) 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$): 色谱纯。
- (5) 丙酮 (CH_3COCH_3): 色谱纯。
- (6) 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。
- (7) 盐酸: $\rho=1.19\text{ g/mL}$, $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

(8) 氨水： $\rho=0.91\text{ g/mL}$ ，优级纯。

(9) 乙酸铵/甲酸缓冲液： $C(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=5\text{ mmol}$ ， $\phi(\text{HCOOH})=0.1\%$ 。

准确称取 0.385 g 乙酸铵，用超纯水溶解，转移至 1000 ml 容量瓶中，加入 1 mL 甲酸，稀释定容至标线，混匀。

(10) 甲醇溶液：用甲醇和超纯水按 1:9 体积比混合。

5.3.1 实验耗材

(1) 固相萃取柱：填料为二乙烯苯 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB）或其它等效固相萃取柱，聚丙烯外壳，参考规格为 6 mL、200 mg。

(2) 滤膜：孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ ，玻璃纤维或其他等效材质滤膜。

(3) 过滤器： $0.22\ \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯（PTFE）滤膜或其他等效材质过滤器。

(4) 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3.3 标准样品

(1) 标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲醇溶解，于 -20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。也可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

(2) 标准使用液： $\rho=100\ \mu\text{g/L}$ （参考浓度）。

移取适量标准贮备液，用甲醇稀释，配置成目标物浓度为 $100\ \mu\text{g/L}$ 的混合标准使用液，于 -20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。使用时应恢复至室温，超声 1 min，并使用漩涡混合器摇匀。标准使用液需每次分析时新鲜配制。

(3) 内标贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

推荐内标物为 2-羟基-4 甲氧基二苯甲酮- D_5 ，也可使用其它同位素物质。用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲醇溶解，于 -20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。也可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

(4) 内标使用液： $\rho=100\ \mu\text{g/L}$ （参考浓度）。

将内标贮备液按需要用甲醇稀释，于 -20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。使用时应恢复至室温，超声 1 min，并使用漩涡混合器摇匀。

5.4 仪器和设备

(1) 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱具备梯度洗脱功能；质谱配有电喷雾离子源（ESI），具备多反应监测功能（MRM），具备可识别色谱峰的数据分析系统。

(2) 色谱柱：填料粒径为 2.5 μm ，柱长 100 mm，内径 2.1 mm 的 C18 反相色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

(3) 样品瓶：1 L 磨口或具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

(4) 进样瓶：2 mL 具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶。

(5) 天平：精确度达 0.0001 g。

(6) 固相萃取装置：配有真空系统、缓冲瓶，自动或手动，流速可调节。

(7) 浓缩装置：氮气浓缩仪或其他性能相当的设备。

(8) 混合装置：涡旋混匀器（0~3000 r/min）或其他可混合样品仪器。

(9) 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品采集、运输和保存

参照 GB 17378.3、HJ/T 91、HJ/T 91.1、HJ 164 和 HJ 493 的相关规定进行采样布点、样品采集、运输和保存。

(1) 样品采集：采样前依次采用甲醇和纯水清洗 1 L 棕色带盖玻璃瓶；采样时采样人需戴丁腈橡胶手套进行采样，以避免来自食物包装、食物和饮料中的污染；采集样品应充满样品瓶，记录样品编号、采样地点、采样时间、采样人等信息。

(2) 样品运输：采集后的样品应放置在加入冰块或其他制冷剂的保温箱中，尽快运回实验室。

(3) 样品保存：水样运回实验室，立即加入叠氮化钠以抑制微生物对目标化合物的降解，并于 4°C 以下冷藏、密封、避光保存，于 7 天内完成样品前处理。

5.6 干扰消除

当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及优化样品预处理条件等方式降低或消除。对于基质较复杂的样品在满足方法检出限的前提下可适当减少样品体积或增加试样稀释倍数以降低基质干扰。

5.7 分析步骤

5.7.1 提取净化方法

样品的制备采用固相萃取法，将目标分析物从水样中提取并加以浓缩。固相萃取柱采用 HLB 柱，该柱填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合成的的大孔共聚物，可吸附极性和非极性化合物，且其 pH 耐受范围宽，可吸附酸性、中性和碱性化合物。

二苯甲酮类紫外吸收剂兼具疏水性的芳香环和亲水性的酚羟基或磺酸基团，酸性和水溶性差异较大。其中，BP-1、BP-3、4-OH-BP 含酚羟基，在水中具有弱酸性（ pK_a : 7.56-8.14），中等至高等疏水性（ $\text{Log}K_{ow}$: 2.96-3.79）；而 BP-4 同时含有酚羟基和磺酸基，酸性较强（ pK_a : -0.7），水溶性和极性较高（ $\text{Log}K_{ow}$: 0.37），在水中主要以离子形式存在。由于 BP 类紫外吸收剂极性跨度大，常规前处理难以同时兼顾疏水性和高极性目标物，而 HLB 柱凭借其亲脂性与亲水性，可同时吸附疏水性较强的 BP-1、BP-3 和 4-OH-BP 及极性较高的 BP-4，实现有效富集和净化。鉴于 BP 类紫外吸收剂在水体中酸碱性和极性差异显著、基质复杂多变，工作组选用 6 mL、200 mg 的 HLB 小柱对不同水样进行富集净化，并对洗脱溶剂等操作参数进行了优化确认，从而保证水中 BP 类紫外吸收剂检测的灵敏度和准确性。

在样品前处理方法研究过程中，标准编制组系统考察了可能引入背景干扰或影响回收率的关键环节，对实验所用容器和器材材质（包括玻璃容器及不同类型针式过滤器）进行了比选，以降低空白污染风险；同时，围绕水体样品中目标物的提取与净化效果，对前处理条件进行了优化，重点考察了水样 pH 条件、样品负载速率、洗脱溶剂组成及体积、浓缩方式等因素，并选取地表水、地下水和污水处理厂进水等实际样品进行验证。结果表明，在水样中加入 NaN_3 抑制生物降解、调节水样 pH 至中性条件，并采用 HLB 固相萃取柱进行富集和净化，可获得较为稳定且理想的回收效果。最终确定的前处理流程为：将调节至 $\text{pH}=7$ 的水样加载至预先活化的 HLB 柱，采用超纯水淋洗去除基体干扰后，使吸附剂脱水至流沙状，再依次用 2 mL 甲醇、2 mL 丙酮、3 mL 二氯甲烷进行洗脱；洗脱液经柔和氮吹浓缩至近干后，以含有 10% 甲醇的水溶液进行复溶并涡旋混匀，经

0.22 μm PTFE 针式过滤器过滤，以待仪器分析。

5.7.2 仪器参考条件

5.7.2.1. 液相色谱参考条件

流动相 A：乙酸铵/甲酸缓冲液；流动相 B：甲醇；梯度洗脱程序见表 1；流速：0.35 mL/min；柱温：30 °C；进样体积：2 μL。梯度洗脱程序见下表 5-1。

表 5-1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	65	35
2	100	0
4	100	0
5	35	65
后运行时间：5min		

5.7.2.2. 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源 (ESI)，正离子模式。

监测方式：多反应监测 (MRM) 模式。

毛细管电压：3000 V。

干燥气流量：7 L/min。

干燥气温度：200 °C。

鞘气流量：10 L/min。

鞘气温度：350 °C。

雾化器压力：20 psi。

目标化合物多反应离子监测条件见表 5-2。

表 5-2 目标化合物多反应离子监测条件

目标物	保留时间 (min)	锥孔电压 (V)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (V)	定量方法/内标
BP-1	3.73	112	215.2*	137.2*	22	外标法
				81.2	46	
BP-3	4.042	96	229.3	151.2*	18	BP-3-D ₅
				77.2	50	
BP-4	2.958	144	309.3	231.3*	22	外标法

目标物	保留时间 (min)	锥孔电压 (V)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (V)	定量方法/ 内标
				59.3	18	
4-OH-BP	3.539	96	199.2	105.2*	18	BP-3-D ₅
				121.2	18	
BP-3-D ₅	4.034	115	234.4	151.0*	20	/
				82.1	48	

注：*为定量离子对；对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

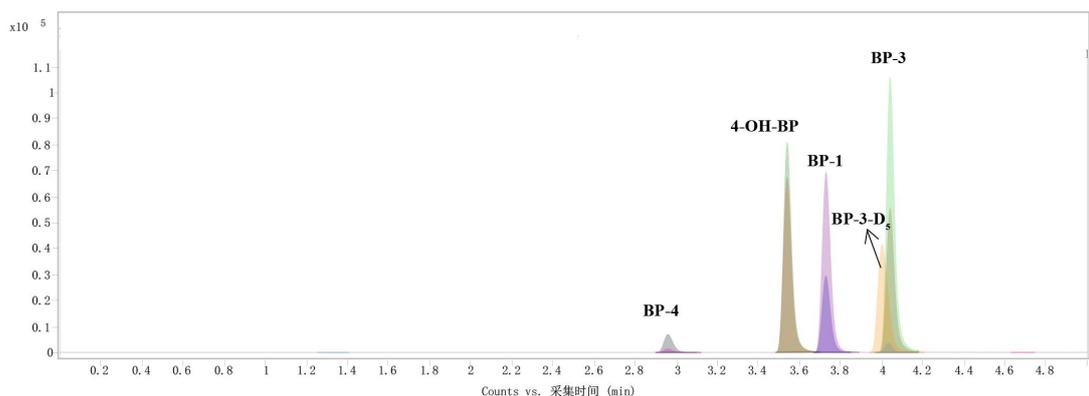


图 5-1 种紫外吸收剂和内标物的总离子流色谱图 ($\rho=200 \mu\text{g/L}$)

(注：4-OH-BP：4-羟基二苯甲酮，BP-1：2,4'-二羟基二苯甲酮，BP-3：2-羟基-4 甲氧基二苯甲酮，BP-4：2-羟基-4 甲氧基-5-磺酸二苯甲酮)。

5.7.2.3. 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正高效液相色谱-三重四极杆质谱仪的质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

5.7.3 标准曲线的建立

(1) 校准标准溶液系列配制过程

分别取 1、2、5、10、20、50、100、200、300 μL 浓度为 1.0 mg/L 标准使用液，加入 20 μL 内标 (20 ng) 使用液，配成溶剂为甲醇/水 (1:1) 的浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200、300 $\mu\text{g/L}$ 的校准标准溶液系列。

(2) 校准曲线

标准曲线进样分析结果表明：在该浓度范围内 4 种目标物均呈现较好的线性关系，相关系数 (R^2) 均大于 0.999，各目标物标准曲线的相关参数见表 5-3，标准曲线见图 5-2。

表 5-3 4 种紫外吸收剂标准曲线线性方程、线性范围、相关系数、准确度

化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	准确度 (%)
BP-1	1-300	$Y=951.295199x-139.974511$	1.000	97.3-103.1
BP-3	1-300	$Y=0.062794x-0.00457$	1.000	97.8-102.7
BP-4	1-300	$Y=42.915386x-0.099865$	0.999	87.5-112.4
4-OH-BP	1-200	$Y=0.056636x+0.014461$	0.999	92.6-104.3

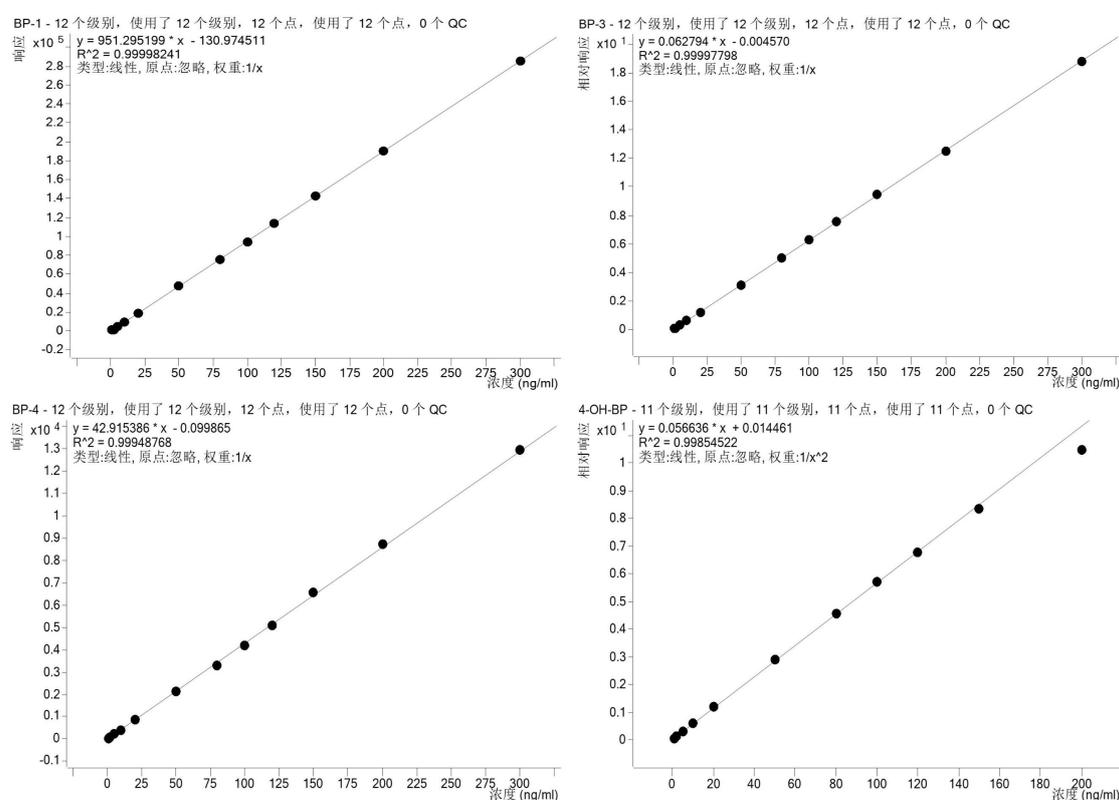


图 5-2 4 种紫外吸收剂标准曲线

5.7.4 方法检出限与测定下限

(1) 方法检出限

按照标准 HJ 168-2020 要求，测定空白试验中未检出目标物的方法检出限 (MDL)。

对于目标物为多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的目标物浓度在 1~

10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的目标物浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明初次用于测定 MDL 的样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的目标物，应调整样品浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

本实验按照样品分析的全部步骤，首先进行全流程空白（超纯水）实验，全流程空白中均未检出 4 种紫外吸收剂，进而通过在空白样品中添加含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 n (n≥7) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，计算公式如下：

$$MDL=t_{(n-1, 0.99)}\times S$$

式中：

MDL—方法检出限；

n—样品的平行测定次数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）；

S—n 次平均测定的标准偏差。

其中，根据 HJ 168-2020 附录 A (A.1) 中的 t 值表，本实验平行测定次数为 7 次， $t_{(n-1, 0.99)}$ 取值为 3.143。方法检出限数据见下表 5-4。

当样品取样量为 1 L，定容体积为 1.0 mL 时，BP-1 的方法检出限为 0.7 ng/L，BP-3 的方法检出限为 0.7 ng/L，BP-4 的方法检出限为 0.9 ng/L，4-OH-BP 的方法检出限为 0.5 ng/L。本实验室内建立的方法检出限<1 ng/L，符合文献报道的环境浓度中 ng/L 级的要求，因此能够满足我国履约监测的需要。

表 5-4 超纯水中 4 种紫外吸收剂的方法检出限与测定下限（ng/L）

平行样品编号	BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
1	1.9	1.6	1.7	1.7
2	1.5	2.3	1.0	1.3
3	1.5	2.0	1.6	1.6
4	1.9	1.9	1.7	1.6
5	1.5	1.9	1.7	1.3
6	1.9	2.0	1.9	1.7
7	1.9	2.0	1.3	1.5

平行样品编号	BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
1	1.9	1.6	1.7	1.7
平均值 \bar{x} (ng/L)	1.7	2.0	1.6	1.5
标准偏差 S (ng/L)	0.2	0.2	0.3	0.2
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (ng/L)	0.7	0.7	0.9	0.5
测定下限 (ng/L)	2.7	2.6	3.7	2.2

(2) 测定下限

测定下限以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限，见表 5-4。

当样品取样量为 1 L，定容体积为 1.0 mL 时，BP-1 的方法检出限为 0.7 ng/L，BP-1 的测定下限为 1.6 ng/L，BP-3 的测定下限为 2.0 ng/L，BP-4 的测定下限为 2.0 ng/L，4-OH-BP 的测定下限为 1.6 ng/L。

5.7.5 方法精密度和正确度

本实验方法精密度和正确度按照标准 HJ 168-2020 要求，分别根据其附录 A.4 和附录 A.5 中的公式进行计算。

5.7.5.1 空白基质精密度和正确度

选取实验用水作为基质，采用低、中、高 3 种浓度的空白基质加标样品的浓度测定，计算相对标准偏差来检验方法精密度，计算加标回收率检验方法正确度。每个浓度测试 7 个平行样，分别计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。

实验用水选用超纯水，加标浓度分别为 2 ng/L、20 ng/L、100 ng/L，测量结果的精密度和正确度数据如下表 5-5~5-7 所示。

表 5-5 实验用水加标测试结果（低浓度）

平行样品编号		浓度（含量）1: 2 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
测定结果 (ng/L)	1	1.9	1.6	1.7	1.7
	2	1.5	2.3	1.0	1.3
	3	1.5	2.0	1.6	1.6
	4	1.9	1.9	1.7	1.6

平行样品编号		浓度（含量）1: 2 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
	5	1.5	1.9	1.7	1.3
	6	1.9	2.0	1.9	1.7
	7	1.9	2.0	1.3	1.5
平均值 \bar{x} (ng/L)		1.7	2.0	1.6	1.5
标准偏差 S (ng/L)		0.2	0.2	0.3	0.2
相对标准偏差 RSD (%)		12.3	10.6	18.7	11.4
加标回收率 (%)		87.4	98.4	77.6	75.9

表 5-6 实验用水加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		浓度（含量）2: 20 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
测定结果 (ng/L)	1	14.4	17.9	22.6	13.4
	2	16.4	17.5	23.0	14.0
	3	16.0	17.2	21.7	13.5
	4	17.3	21.0	25.4	14.5
	5	19.8	22.9	20.7	16.8
	6	19.9	23.4	19.5	16.3
	7	18.6	21.9	18.5	16.8
平均值 \bar{x} (ng/L)		17.5	20.3	21.6	15.0
标准偏差 S (ng/L)		2.1	2.7	2.3	1.5
相对标准偏差 RSD (%)		11.8	13.2	10.8	10.2
加标回收率 (%)		87.4	101.3	108.1	75.2

表 5-7 实验用水加标测试结果（高浓度）

平行样品编号		浓度（含量）3: 100 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
测定结果 (ng/L)	1	76.9	97.0	90.6	64.7
	2	79.7	85.2	113.4	69.0
	3	80.1	89.9	109.1	70.5
	4	76.3	83.0	92.8	74.1
	5	95.7	88.2	117.9	75.2
	6	98.5	87.1	123.9	77.1

平行样品编号		浓度（含量）3：100 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
	7	98.8	92.3	124.2	76.0
平均值 \bar{x} (ng/L)		86.6	89.0	110.3	72.4
标准偏差 S (ng/L)		10.5	4.7	13.8	4.5
相对标准偏差 RSD (%)		12.1	5.2	12.5	6.2
加标回收率 (%)		86.6	89.0	110.3	72.4

5.7.5.1 实际样品精密度和正确度

选取广州市花都区地下水样品制备低浓度地下水加标样品，选取广州市越秀区某河涌样品制备中浓度加标样品，选取广州市白云区某生活污水处理厂出水样品制备高浓度污水加标样品，通过测定不同类型、不同浓度的加标水样，计算相对标准偏差检验方法精密度，计算加标回收率来检验方法正确度。

每个浓度样品测试 7 个平行样，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。其中，地下水样品加标浓度为 5 ng/L，地表水样品加标浓度为 20 ng/L，污水处理厂出水样品加标浓度为 100 ng/L。测量结果的精密度和正确度数据如下表 5-8~5-10 所示。

表 5-8 地下水样品加标测试结果（低浓度）

平行样品编号		加标浓度：5 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
地下水本底浓度 (ng/L)		ND	0.8	ND	ND
测定结果 (ng/L)	1	3.3	4.0	5.7	4.1
	2	3.5	3.8	6.2	3.9
	3	2.9	3.9	5.9	4.0
	4	2.6	3.8	5.2	4.2
	5	3.4	3.6	5.9	3.8
	6	3.4	2.9	6.2	4.1
	7	2.4	3.4	6.0	3.9
平均值 \bar{x} (ng/L)		3.1	3.6	5.9	4.0
标准偏差 S (ng/L)		0.4	0.4	0.4	0.1
相对标准偏差 RSD (%)		13.9	10.2	6.1	3.1

平行样品编号		加标浓度：5 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
地下水本底浓度 (ng/L)		ND	0.8	ND	ND
测定结果 (ng/L)	1	3.3	4.0	5.7	4.1
	2	3.5	3.8	6.2	3.9
	3	2.9	3.9	5.9	4.0
	4	2.6	3.8	5.2	4.2
	5	3.4	3.6	5.9	3.8
	6	3.4	2.9	6.2	4.1
	7	2.4	3.4	6.0	3.9
加标回收率 (%)		61.2	72.7	117.6	80.1

注：ND 为未检出。

表 5-9 地表水样品加标测试数据（中浓度）

平行样品编号		加标浓度：20 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
地表水本底浓度 (ng/L)		0.8	1.4	17.0	2.3
测定结果 (ng/L)	1	19.7	18.9	19.5	16.3
	2	17.9	19.0	17.5	17.7
	3	19.9	17.3	18.2	16.9
	4	18.5	18.5	20.0	18.3
	5	20.1	18.7	15.4	16.8
	6	19.1	18.4	18.6	17.3
	7	18.2	20.0	19.9	17.4
平均值 \bar{x} (ng/L)		19.1	18.7	18.4	17.2
标准偏差 S (ng/L)		0.9	0.8	1.6	0.6
相对标准偏差 RSD (%)		4.5	4.3	8.9	3.6
加标回收率 (%)		95.3	93.4	92.2	86.2

表 5-10 污水处理厂出水样品加标测试数据（高浓度）

平行样品编号		加标浓度：100 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
污水处理厂出水本底浓度 (ng/L)		ND	6.8	1.8	ND
测定结果 (ng/L)	1	92.7	97.5	94.3	79.4
	2	90.8	92.1	98.2	74.6

平行样品编号		加标浓度：100 ng/L			
		BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
	3	93.6	99.2	92.2	86.5
	4	92.1	96.8	99.9	80.4
	5	94.7	90.8	97.2	79.2
	6	94.4	92.1	88.3	74.4
	7	92.9	98.9	90.5	79.0
平均值 \bar{x} (ng/L)		93.0	95.3	94.4	79.1
标准偏差 S (ng/L)		1.3	3.6	4.3	4.1
相对标准偏差 RSD (%)		1.4	3.7	4.5	5.1
加标回收率 (%)		93.0	95.3	94.4	79.1

实验室精密度：对 4 种紫外吸收剂平均加标浓度为 2 ng/L、20 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定，相对标准偏差分别为 10.6%~18.7%、10.2%~13.2%和 5.2%~12.5%。对加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水和污水处理厂出水样品进行 7 次重复测定，相对标准偏差分别为 3.1%~13.9%、3.6%~8.9%和 1.4%~5.1%，说明方法的精密度良好。

实验室正确度：对 4 种紫外吸收剂平均加标浓度为 2 ng/L、20 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定，平均加标回收率范围分别为 75.9%~98.4%、75.2%~108.1%和 72.4%~110.3%。对加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水和污水处理厂出水样品进行 7 次重复测定，平均加标回收率范围分别为 61.2%~117.6%、86.2%~95.3%和 79.1%~95.3%，说明方法的正确度良好。

综上，实验室内部的实验用水、地下水、地表水和生活污水处理厂出水加标实验结果统计显示，实验室平均相对标准偏差均<20%，平均加标回收率均在 60%~120%范围内，空白均低于方法检出限，方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

5.7.6 标准参考谱图

在本文件推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流色谱图见图 1（200 $\mu\text{g/L}$ ）。

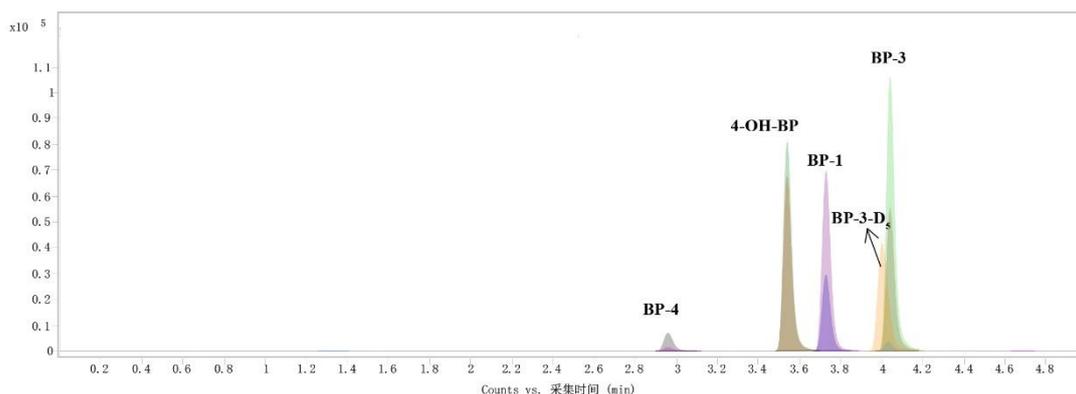


图 1 4 种紫外吸收剂和内标物的总离子流色谱图

(注：4-OH-BP：4-羟基二苯甲酮，BP-1：2,4'-二羟基二苯甲酮，BP-3：2-羟基-4 甲氧基二苯甲酮，BP-4：2-羟基-4 甲氧基-5-磺酸二苯甲酮)。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

按照质谱参考条件（5.7.2.2）中确定的母离子与子离子进行监测，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%；且对试样中目标化合物定性离子相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表 5-11 规定的最大允许偏差范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

定性离子相对离子丰度分别按照公式（1）和公式（2）计算。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中某目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中某目标化合物二级质谱定性离子的响应值（峰面积或峰高）；

A_1 ——样品中某目标化合物二级质谱定量离子的响应值（峰面积或峰高）。

样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某目标化合物定性离子的相对丰度比，%；

A_{std2} ——标准样品中某目标化合物定性离子对响应值（峰面积或峰高）；

A_{std1} ——标准样品中某目标化合物二级质谱定量离子的响应值（峰面积或峰高）。

表 5-11 相对离子丰度比的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 允许的偏差 (%)
$K_{std} > 50$	± 20
$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

5.8.2 定量分析

通过定性离子的丰度进行定量。如出现干扰情况，可用二级子离子进行定量。式样中目标化合物 i 对应的浓度按照公式 (3) 计算：

$$C_i = \frac{X_s V_l D}{V} \quad (3)$$

式中： C_i ——样品中某目标化合物的质量浓度，ng/L；

X_s ——由标准曲线得到的样品中某目标化合物的质量浓度，ng/L；

V_l ——样品经过固相萃取后的体积，mL；

D ——稀释倍数，若样品萃取液经过稀释后进样则计算相应的稀释系数，若未稀释 $D=1$ ；

V ——样品固相萃取前的体积，mL。

5.8.3 结果表示

结果以 ng/L 表示，测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 标准曲线

(1) 标准曲线至少需要 5 个浓度，标准曲线线性相关系数 (R^2) 应 ≥ 0.990 ；或标准曲线系数的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ；每个标准样品的计算浓度应为理论浓度的 75%~125%。

(2) 每 20 个样品或每批次样品 (≤ 20 个) 应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则

应重新建立标准曲线。

5.9.2 空白样品设置

为确保测定结果的准确性与可靠性，实验过程中应设置仪器空白样、样品制备空白样和现场空白样等，以排除各环节可能引入的污染。

(1) 仪器空白样

仪器空白样由甲醇/水溶液（v/v=1:1）与 20 μL （20 ng）浓度为 1.0 mg/L 的内标使用液组成，用于检测仪器系统的背景污染情况。仪器空白样应在仪器运行后首个进样测定，并在最高浓度标准样品进样后再次测定；此后，每分析 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 次仪器空白样。仪器空白样中目标化合物浓度应低于定量限的 1/2。

(2) 样品制备空白样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应设置 1 个样品制备空白样。该样品以 1 L 实验用水为基体，按样品全程序进行制备和分析，用以排除样品制备过程中带来的污染。样品制备空白样中目标物浓度应低于定量限的 1/2。

(3) 现场空白样品

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少设置 1 个现场空白样品。现场空白样品随其他样品运输至实验室进行分析，以排除采样、运输过程中的污染。现场空白样中目标化合物的浓度应低于定量限的 1/2。

5.9.3 平行样品测定

每批次（ ≤ 20 个样品）至少测定一个平行样。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于其算术平均值的 20%。

5.9.3 基体测定

每 20 个样品或每批次样品（ ≤ 20 个样品）至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 50%~150%之间。

5.10 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，尤其是包含有机溶剂（如甲醇、乙腈等）的

废液。收集后的废液应置于通风橱中分类保存，并做好相应标识，标识应包含废物累积起始时间、废物组成、废物收集人、收集实验室位置等相关信息。委托有资质的单位进行处理。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求，组织了5家在新污染物分析方面具有丰富分析测试经验的实验室进行验证。方法验证内容包括方法检出限、定量下限、精密度和准确度等方法性能指标数据。

6.1.1 验证实验室基本情况

开展验证前，编制组通过组织验证单位相关人员结合本标准的原理对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习，使参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位需按照要求完成方法验证报告。参与方法验证的单位包括广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、广州汇标检测技术中心、安捷伦科技(中国)有限公司广州分公司、广东托斯特检测技术服务有限公司等5家验证单位。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选取实验用水作为空白基质，通过分析 2.0 ng/L 空白基质加标样品来计算方法检出限。

选取实验用水作为基质，采用低、中、高3种浓度的空白基质加标样品的浓度测定，每个浓度测试7个平行样，计算实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再限性限检验空白基质的方法精密度，计算加标回收率和加标回收率最终值检验空白基质的方法正确度。

选取广州市花都区地下水样品制备低浓度地下水加标样品,选取广州市越秀区某河涌样品制备中浓度加标样品,选取广州市白云区某生活污水处理厂出水样品制备高浓度污水加标样品。每个浓度设置 7 个平行样,通过测定不同类型、不同浓度的加标水样,计算实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再限性限检验实际样品的方法精密度,计算加标回收率和加标回收率最终值检验实际样品的方法正确度。

6.2 方法验证过程和结果

6.2.1 方法验证前的准备

筛选了有资历的验证单位,并提供方法草案、验证方案、标准溶液、实际样品和验证报告格式。各验证单位按照本标准草案中的要求准备试样、标准取值和实验设备,在规定时间内完成验证试验并反馈验证结果报告。

在方法验证前,参加验证的分析人员熟练掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

6.2.2 方法检出限和测定下限

按照标准 HJ 168-2020 要求,选取实验用水作为空白基质,通过分析全程序空白样品及空白基质加标样品计算方法检出限。

各验证试验室实验用水均选取 1 L 超纯水,按照本标准草案分析全程序空白样品,5 家实验室空白试验中均未检测出目标物质,进而对加标浓度为 2.0 ng/L 的空白加标样品进行分析,且每个实验室均设置 7 个平行样,计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差,当自由度为 6,置信度为 99%时, t 值为 3.143,按照 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限,测定下限为 4 倍检出限。5 家实验室的方法检出限和测定下限数据汇总结果见下表 5-12。

最终方法的检出限为各实验室所得检出限结果的最高值。方法检出限和测定下限验证结果如下:

(1) 方法检出限: 4 种紫外吸收剂的方法检出限范围为 0.7 ng/L~0.9 ng/L。其中, BP-1 方法检出限为 0.8 ng/L, BP-3 方法检出限为 0.7 ng/L, BP-4 方法检出限为 0.9 ng/L, 4-OH-BP 方法检出限为 0.7 ng/L。

(2) 测定下限：测定下限范围为 2.6 ng/L~3.7 ng/L。其中，BP-1 测定下限为 3.4 ng/L，BP-3 测定下限为 2.6 ng/L，BP-4 测定下限为 3.7 ng/L，4-OH-BP 测定下限为 2.7 ng/L。

表 5-12 方法验证的方法检出限和测定下限汇总表

实验室号	检出限 (ng/L)				测定下限 (ng/L)			
	BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP	BP-1	BP-3	BP-4	4-OH-BP
1	0.8	0.5	0.5	0.7	3.4	1.9	2.0	2.7
2	0.6	0.3	0.8	0.3	2.5	1.2	3.1	1.3
3	0.7	0.7	0.9	0.5	2.7	2.6	3.7	2.2
4	0.3	0.3	0.6	0.2	1.0	1.1	2.3	0.9
5	0.3	0.3	0.7	0.2	1.1	1.2	2.7	1.0
最大值	0.8	0.7	0.9	0.7	3.4	2.6	3.7	2.7

6.2.3 精密度

5 家实验室对空白基质中低、中、高 3 种浓度的空白基质加标样品进行浓度测定，每个浓度测试 7 个平行样，计算空白基质的方法精密度。

5 家实验室对地下水、地表水和生活污水处理厂水三种实际样品基质加标进行测定，计算实际样品的方法精密度。其中，地下水样品加标浓度为 5 ng/L，地表水样品加标浓度为 20 ng/L，污水处理厂出水样品加标浓度为 100 ng/L，每个样品均测试 7 个平行样。

5 家实验室的方法精密度数据汇总结果见下表 5-13。

表 5-13 方法精密度汇总表

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再限性限 (ng/L)
BP-1	空白加标	2	1.8	3.7-16.5	16.4	0.5	1.0
		10	17.6	3.0-15.4	8.5	4.9	6.2
		100	85.8	3.6-12.1	7.2	18.5	24.4
	地下水加标	5	3.5	6.6-13.9	8.9	1.1	1.4

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性 限 (ng/L)	再限性限 (ng/L)
	地表水加 标	20	19.2	1.8-7.3	3.4	2.6	3.0
	污水加标 ^a	100	93.9	1.4-4.9	2.1	9.0	10.0
BP-3	空白加标	2	1.8	4.5-10.6	6.9	0.4	0.5
		10	20.1	2.5-13.2	7.2	4.3	5.7
		100	90.6	1.9-5.2	5.1	10.6	16.2
	地下水加 标	5	4.0	5.3-14.3	14.6	1.0	1.9
	地表水加 标	20	19.0	2.7-4.7	1.0	2.0	2.0
	污水加标	100	94.5	3.7-8.8	3.5	15.1	16.8
BP-4	空白加标	2	1.9	7.9-18.7	26.7	0.6	1.5
		10	20.7	8.0-24.2	5.1	9.5	9.5
		100	111.0	1.9-14.2	10.2	29.3	41.7
	地下水加 标	5	5.8	6.1-11.3	9.1	1.5	2.0
	地表水加 标	20	18.4	5.6-8.9	2.5	3.7	3.7
	污水加标	100	91.8	2.5-9.5	2.6	15.5	15.8
4OH-BP	空白加标	2	1.5	4.1-17.5	15.4	0.4	0.8
		10	15.0	3.2-11.4	6.6	3.4	4.2
		100	71.3	2.8-9.0	6.0	11.3	15.9
	地下水加 标	5	3.9	2.7-5.4	5.4	0.4	0.7
	地表水加 标	20	17.7	3.3-10.7	2.4	3.2	3.2
	污水加标	100	85.6	5.1-14.5	6.8	20.9	25.2

^a: 生活污水处理厂出水加标; ND 为未检出。

精密度验证结论如下:

(1) 5 个实验室分别对 4 种紫外吸收剂平均测定浓度为 2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为 3.7%~18.7%、2.5%~24.2%、1.9%~14.2%；
 实验室间相对标准偏差分别为 6.9%~26.7%、5.1%~8.5%、5.1%~10.2%；
 重复性限范围分别为 0.4 ng/L~0.6 ng/L、3.4 ng/L~9.5 ng/L、10.6 ng/L~29.3
 ng/L；

再现性限范围分别为 0.5 ng/L~1.5 ng/L、4.2 ng/L~9.5 ng/L、16.2 ng/L~41.7
 ng/L。

(2) 5 个实验室分别对 4 种紫外吸收剂加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、
 100 ng/L 的地下水、地表水、生活污水处理厂出水的统一实际样品进行了 7 次重
 复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~14.3%、1.8%~10.7%、1.4%~14.5%；
 实验室间相对标准偏差分别为 5.4%~14.6%、1.0%~3.4%、2.1%~6.8%；
 重复性限范围分别为 0.4 ng/L~1.5 ng/L、2.0 ng/L~3.7 ng/L、9.0 ng/L~20.9
 ng/L；

再现性限范围分别为 0.7 ng/L~2.0 ng/L、2.0 ng/L~3.7 ng/L、10.0 ng/L~25.2
 ng/L。

6.2.4 正确度

5 家实验室对空白基质中低、中、高 3 种浓度的空白基质加标样品进行浓度
 测定，每个浓度测试 7 个平行样，计算空白基质的方法正确度。

5 家实验室对地下水、地表水和生活污水处理厂水三种实际样品基质加标进
 行测定，计算实际样品的方法正确度。其中，地下水样品加标浓度为 5 ng/L，地
 表水样品加标浓度为 20 ng/L，污水处理厂出水样品加标浓度为 100 ng/L，每个
 样品均测试 7 个平行样。

5 家实验室的方法正确度数据汇总结果见下表 5-14。验证结论如下：

表 5-14 方法正确度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范 围 (%)	P (%) ^a	S _P (%) ^b	P±2S _P (%) ^c
BP-1	空白加标	2	63.1-120.6	92.3	15.1	92.3±15.1
		20	71.4-104.2	88.0	7.5	88.0±7.5
		100	74.2-98.8	85.8	6.2	85.8±6.2

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	P (%) ^a	S _P (%) ^b	P±2S _P (%) ^c
	地下水	5	48.5-89.9	71.0	6.4	71.0±6.4
	地表水	20	78.3-104.2	96.0	3.3	96.0±3.3
	污水加标	100	87.5-100.1	93.9	2.0	93.9±2.0
BP-3	空白加标	2	75.6-116.1	91.5	6.3	91.5±6.3
		20	86.2-117.2	100.3	7.2	100.3±7.2
		100	80.3-97.3	90.6	4.6	90.6±4.6
	地下水	5	58.0-99.8	79.3	11.6	79.3±11.6
	地表水	20	86.7-103.3	95.0	0.9	95.0±0.9
	污水加标	100	82.9-109.2	94.5	3.3	94.5±3.3
BP-4	空白加标	2	50.3-145.9	93.4	22.1	93.4±22.1
		20	73.6-134.7	103.3	5.3	103.3±5.3
		100	72.2-127.6	111.0	11.3	111±11.3
	地下水	5	89.2-144.7	115.7	10.5	115.7±10.5
	地表水	20	76.8-103.7	92.1	2.3	92.1±2.3
	污水加标	100	79.8-100.8	91.8	2.4	91.8±2.4
4OH-BP	空白加标	2	51.2-100.0	77.1	11.9	77.1±11.9
		20	60.8-85.7	74.8	4.9	74.8±4.9
		100	58.6-79.7	71.3	4.3	71.3±4.3
	地下水	5	69.3-88.0	78.7	4.2	78.7±4.2
	地表水	20	79.4-112.3	88.4	2.1	88.4±2.1
	污水加标	100	74.4-111.9	85.6	5.8	85.6±5.8

^a: P 表示 5 家验证实验室加标回收率的均值; ^b: S_P 表示 5 家验证实验室加标回收率的标准偏差; ^c: P±2S_P 表示 5 家验证实验室加标回收率最终值。

正确度验证结论如下:

(1) 5 个实验室分别对 4 种紫外吸收剂平均测定浓度为 2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定:

加标回收率范围分别为 50.3%~145.9%、60.8%~134.7%、58.6%~127.6%;

加标回收率最终值分别为 77.1%±11.9%~93.4%±22.1%、74.8%±4.9%~103.3%±5.3%、71.3%±4.3%~111%±11.3%。

(2) 5 个实验室分别对 4 种紫外吸收剂加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水、生活污水处理厂出水的统一实际样品进行了 7 次重

复测定：

加标回收率范围分别为 48.5%~144.7%、76.8%~112.3%、74.4%~111.9%；

加标回收率最终值分别为 71.0%±6.4%~115.7%±10.5%、88.4%±2.1%~96.0%±3.3%、85.6%±5.8%~94.5%±3.3%。

6.3 方法验证结论

(1) 4 种紫外吸收剂的方法检出限范围为 0.7 ng/L~0.9 ng/L，测定下限范围为 2.6 ng/L~3.7 ng/L，能够满足水环境中痕量分析的要求。

(2) 5 个实验室对地下水、地表水和生活污水处理厂出水加样品加标实验结果统计显示，实验室内和实验室间相对标准偏差范围分别为 2.7%~14.5%和 1.0%~14.6%，加标回收率范围为 48.5%~144.7%，加标回收率最终值范围为 71.0%±6.4%~115.7%±10.5%，说明方法的精密度和准确度良好，方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

7 标准实施建议

本标准属于分析方法标准，同时也属于环境监测与化学分析技术领域，建议作为推荐性标准批准发布。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

9 涉及专利的有关说明

本标准目前没有检索到涉及专利的信息。

10 其他应予说明的事项

无。

11 参考文献

[1] Eschner, M. S.,Gröger, T. M.,Horvath, T.,Gonin, M.,Zimmermann, R. Quasi-Simultaneous Acquisition of Hard Electron Ionization and Soft Single-Photon Ionization Mass Spectra during

- GC/MS Analysis by Rapid Switching between Both Ionization Methods: Analytical Concept, Setup, and Application on Diesel Fuel [J]. *Anal. Chem.*, 2011, 83(10), 3865-3872.
- [2] Banerjee, S.,Mazumdar, S. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte [J]. *Int. J. Anal. Chem.*, 2012, 2012, 40.
- [3] Pei, J. Y.,Wang, Y. H.,Yu, K. F. Sensitive Determination of Quinones by High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry with Methanol Derivatization [J]. *Anal. Sci.*, 2018, 34(3), 335-340.
- [4] 宁培森,王克昌,丁著明. 二苯甲酮类紫外线吸收剂的发展趋势 [J]. *塑料助剂*, 2008, (2), 7-12.
- [5] 周如江. 二苯甲酮类紫外线吸收剂的合成及提纯工艺的研究. 华中科技大学, 2007.
- [6] 姚孝元. 我国防晒化妆品中紫外线吸收剂分类和紫外吸收光谱 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, 15(2), 236-241.
- [7] 杨纯瑜. 防晒剂的种类及其研究进展 [J]. *北京日化*, 2007, (2), 1-9.
- [8] 余丽丽,朱雷. 防晒化妆品的研究开发及发展趋势 [J]. *中国化妆品*, 2008, (14), 91-97.
- [9] Agency, E. C. European Chemicals Agency. Registration Dossiers [WWW Document]. URL[EB/OL]. (accessed 6.15.21) <https://echa.europa.eu/> [J]. 2021.
- [10] Tang, Z. W.,Han, X.,Li, G. H.,Tian, S. L.,Yang, Y. F.,Zhong, F. Y.,Han, Y.,Yang, J. Occurrence, distribution and ecological risk of ultraviolet absorbents in water and sediment from Lake Chaohu and its inflowing rivers, China [J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2018, 164, 540-547.
- [11] 马俊超. 二苯甲酮类紫外吸收剂与生物大分子结合作用及机制研究. 南京农业大学, 2019.
- [12] 董为. 典型二苯甲酮类紫外防晒剂在氯化、氯胺化、UV/氯化过程中转化的研究. 南京农业大学, 2017.
- [13] Du, Y.,Wang, W. Q.,Pei, Z. T.,Ahmad, F.,Xu, R. R.,Zhang, Y. M.,Sun, L. W. Acute Toxicity and Ecological Risk Assessment of Benzophenone-3 (BP-3) and Benzophenone-4 (BP-4) in Ultraviolet (UV)-Filters [J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2017, 14(11), 15.
- [14] Ma, J. C.,Qin, C.,Waigi, M. G.,Gao, Y. Z.,Hu, X. J.,Mosa, A.,Ling, W. T. Functional group substitutions influence the binding of benzophenone-type UV filters with DNA [J]. *Chemosphere*, 2022, 299(134490), 10.
- [15] Wang, W. Q.,Duan, H. X.,Pei, Z. T.,Xu, R. R.,Qin, Z. T.,Zhu, G. C.,Sun, L. W. Evaluation by the Ames Assay of the Mutagenicity of UV Filters Using Benzophenone and Benzophenone-1 [J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2018, 15(9), 12.
- [16] Carstensen, L.,Beil, S.,Börnack, H.,Stolte, S. Structure-related endocrine-disrupting potential of environmental transformation products of benzophenone-type UV filters: A review [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 430, 20.
- [17] Jurado, A.,Gago-Ferrero, P.,Vázquez-Suñé, E.,Carrera, J.,Pujades, E.,Díaz-Cruz, M. S.,Barceló, D. Urban groundwater Redox conditionsUrban groundwater contamination by residues of UV filters [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2014, 271, 141-149.
- [18] Ma, X. Q.,Wan, Y. J.,Wu, M. Y.,Xu, Y.,Xu, Q.,He, Z. Y.,Xia, W. Occurrence of benzophenones, parabens and triclosan in the Yangtze River of China, and the implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2018, 213, 517-525.
- [19] Pompei, C. M. E.,Campos, L. C.,da Silva, B. F.,Fogo, J. C.,Vieira, E. M. Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration [J]. *Chemosphere*, 2019, 226, 210-219.
- [20] Kameda, Y.,Kimura, K.,Miyazaki, M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in

- surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes [J]. *Environ. Pollut.*, 2011, 159(6), 1570-1576.
- [21] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters [J]. *Water Res.*, 2009, 43(2), 363-380.
- [22] Kusk, K. O., Krüger, T., Long, M. H., Taxvig, C., Lykkesfeldt, A. E., Frederiksen, H., Andersson, A. M., Andersen, H. R., Hansen, K. M. S., Nellemann, C., Bonefeld-Jorgensen, E. C. Endocrine potency of wastewater: Contents of endocrine disrupting chemicals and effects measured by in vivo and in vitro assays [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(2), 413-426.
- [23] Wu, M. H., Li, J., Xu, G., Ma, L. D., Li, J. J., Li, J. S., Tang, L. Pollution patterns and underlying relationships of benzophenone-type UV-filters in wastewater treatment plants and their receiving surface water [J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2018, 152, 98-103.
- [24] Wick, A., Fink, G., Ternes, T. A. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2010, 1217(14), 2088-2103.
- [25] Wu, M. H., Xie, D. G., Xu, G., Sun, R., Xia, X. Y., Liu, W. L., Tang, L. Benzophenone-type UV filters in surface waters: An assessment of profiles and ecological risks in Shanghai, China [J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2017, 141, 235-241.
- [26] Lv, M., Sun, Q., Hu, A. Y., Hou, L. Y., Li, J. W., Cai, X., Yu, C. P. Pharmaceuticals and personal care products in a mesoscale subtropical watershed and their application as sewage markers [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2014, 280, 696-705.
- [27] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK [J]. *Water Res.*, 2008, 42(13), 3498-3518.
- [28] Weisbrod, C. J., Kunz, P. Y., Zenker, A. K., Fent, K. Effects of the UV filter benzophenone-2 on reproduction in fish [J]. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2007, 225(3), 255-266.
- [29] Zenker, A., Schmutz, H., Fent, K. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1202(1), 64-74.
- [30] Zucchi, S., Blüthgen, N., Ieronimo, A., Fent, K. The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males [J]. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2011, 250(2), 137-146.
- [31] 龙飞, 卢平, 任璐, 张建清, 刘桂华, 陆少游. 二苯甲酮类紫外吸收剂人体暴露的研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(7), 643-646.
- [32] 裴继影, 庞可, 王明威, 张瑞杰, 余克服. 有机紫外吸收剂对珊瑚的毒理效应研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2023, 18(1), 51-67.
- [33] Krause, M., Klit, A., Jensen, M. B., Søeborg, T., Frederiksen, H., Schlumpf, M., Lichtensteiger, W., Skakkebaek, N. E., Drzewiecki, K. T. Sunscreens: are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters [J]. *Int. J. Androl.*, 2012, 35(3), 424-436.
- [34] Schlumpf, M., Schmid, P., Durrer, S., Conscience, M., Maerkel, K., Henseler, M., Gruetter, M., Herzog, I., Reolon, S., Ceccatelli, R., Faass, O., Stutz, E., Jarry, H., Wuttke, W., Lichtensteiger, W. Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters - an update [J]. *Toxicology*, 2004, 205(1-2), 113-122.

- [35] Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B., Lichtensteiger, W. In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens [J]. *Environ. Health Perspect.*, 2001, 109(8), 239-244.
- [36] Morohoshi, K., Yamamoto, H., Kamata, R., Shiraiishi, F., Koda, T., Morita, M. Estrogenic activity of 37 components of commercial sunscreen lotions evaluated by in vitro assays [J]. *Toxicol. In Vitro*, 2005, 19(4), 457-469.
- [37] Nashev, L. G., Schuster, D., Lagner, C., Sodha, S., Langer, T., Wolber, G., Odermatt, A. The UV-filter benzophenone-1 inhibits 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 3: Virtual screening as a strategy to identify potential endocrine disrupting chemicals [J]. *Biochem. Pharmacol.*, 2010, 79(8), 1189-1199.
- [38] Ozaez, I., Martinez-Guitarte, J. L., Morcillo, G. J. S. o. t. T. E. Effects of in vivo exposure to UV filters (4-MBC, OMC, BP-3, 4-HB, OC, OD-PABA) on endocrine signaling genes in the insect *Chironomus riparius* [J]. 2013, 456-457(jul.1), 120-126.
- [39] Williams, G. P., Darbre, P. D. Low-dose environmental endocrine disruptors, increase aromatase activity, estradiol biosynthesis and cell proliferation in human breast cells [J]. *Mol. Cell. Endocrinol.*, 2019, 486, 55-64.
- [40] Schreurs, R., Sonneveld, E., Jansen, J. H. J., Seinen, W., van der Burg, B. Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR), and progesterone receptor (PR) in reporter gene bioassays [J]. *Toxicol. Sci.*, 2005, 83(2), 264-272.
- [41] Schmutzler, C., Bacinski, A., Gotthardt, I., Huhne, K., Ambrugger, P., Klammer, H., Schlecht, C., Hoang-Vu, C., Grüters, A., Wuttke, W., Jarry, H., Köhrle, J. The ultraviolet filter benzophenone 2 interferes with the thyroid hormone axis in rats and is a potent in vitro inhibitor of human recombinant thyroid peroxidase [J]. *Endocrinology*, 2007, 148(3), 2835-2844.
- [42] Blüthgen, N., Zucchi, S., Fent, K. Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2012, 263(2), 184-194.
- [43] 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.
- [44] Han, X. M., Lu, T., Hu, Y. H., Duan, J. W., Guan, Y. S., Huang, X. M., Zhou, J. J., Huang, R., Tang, M. M., Sun, R. L., Wang, Y., Song, L., Xia, Y. K., Wang, X. R., Chen, M. J., Chen, T. A metabolomic study on the effect of prenatal exposure to Benzophenone-3 on spontaneous fetal loss in mice [J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2022, 233, 10.
- [45] Frederiksen, H., Krause, M., Jorgensen, N., Rehfeld, A., Skakkebaek, N. E., Andersson, A. M. UV filters in matched seminal fluid-, urine-, and serum samples from young men [J]. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2021, 31(2), 345-355.
- [46] Calafat, A. M., Wong, L. Y., Ye, X. Y., Reidy, J. A., Needham, L. L. Concentrations of the sunscreen agent benzophenone-3 in residents of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003-2004 [J]. *Environ. Health Perspect.*, 2008, 116(7), 893-897.
- [47] Fu, J. F., Yao, Y., Huang, Z. H., Huang, J. Y., Zhang, D., Li, X. Y., Xu, J. Y., Xiao, Q. R., Lu, S. Y. Prenatal exposure to benzophenone-type UV filters and the associations with neonatal birth outcomes and maternal health in south China [J]. *Environ. Int.*, 2024, 189, 9.
- [48] Xu, M. Y., Zheng, D. Y., Gong, S. Z. Effects of Low Concentration Benzophenone-3 Exposure on the Sex Ratio and Offspring Development of Zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106(5), 740-746.
- [49] Haselman, J. T., Sakurai, M., Watanabe, N., Goto, Y., Onishi, Y., Ito, Y., Onoda, Y., Kosian, P. A., Korte, J. J., Johnson, R. D., Iguchi, T., Degitz, S. J. Development of the Larval Amphibian Growth and

- Development Assay: Effects of benzophenone-2 exposure in *Xenopus laevis* from embryo to juvenile [J]. *J. Appl. Toxicol.*, 2016, 36(12), 1651-1661.
- [50] Song, S. M., He, Y., Huang, Y. Y., Huang, X. F., Guo, Y. K., Zhu, H. K., Kannan, K., Zhang, T. Occurrence and transfer of benzophenone-type ultraviolet filters from the pregnant women to fetuses [J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, 726, 8.
- [51] Bai, C. L., Dong, H. J., Tao, J. Y., Chen, Y. H., Xu, H., Lin, J., Huang, C. J., Dong, Q. X. Lifetime exposure to benzophenone-3 at an environmentally relevant concentration leads to female-biased social behavior and cognition deficits in zebrafish [J]. *Sci. Total Environ.*, 2023, 857, 12.
- [52] Pomierny, B., Krzyzanowska, W., Broniowska, Z., Strach, B., Bystrowska, B., Swiechowicz, B. S., Maciejska, A., Skórkowska, A., Wesolowska, J., Walczak, M., Budziszewska, B. Benzophenone-3 Passes Through the Blood-Brain Barrier, Increases the Level of Extracellular Glutamate, and Induces Apoptotic Processes in the Hippocampus and Frontal Cortex of Rats [J]. *Toxicol. Sci.*, 2019, 171(2), 485-500.
- [53] Skórkowska, A., Maciejska, A., Pomierny, B., Krzyzanowska, W., Starek-Swiechowicz, B., Bystrowska, B., Broniowska, Z., Kazek, G., Budziszewska, B. Effect of Combined Prenatal and Adult Benzophenone-3 Dermal Exposure on Factors Regulating Neurodegenerative Processes, Blood Hormone Levels, and Hematological Parameters in Female Rats [J]. *Neurotox. Res.*, 2020, 37(3), 683-701.
- [54] Janjua, N. R., Kongshoj, B., Andersson, A. M., Wulf, H. C. Sunscreens in human plasma and urine after repeated whole-body topical application [J]. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.*, 2008, 22(4), 456-461.
- [55] Guo, J. Q., Wu, C. H., Zhang, J. M., Li, W. T., Lv, S. L., Lu, D. S., Qi, X. J., Feng, C., Liang, W. J., Chang, X. L., Zhang, Y. B., Xu, H., Cao, Y., Wang, G. Q., Zhou, Z. J. Maternal and childhood urinary phenol concentrations, neonatal thyroid function, and behavioral problems at 10 years of age: The SMBCS study [J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, 743, 8.
- [56] Cui, F. Z., Pan, Q. F., Wang, S. Y., Zhao, F. M., Wang, R. X., Zhang, T. T., Song, Y. Y., He, J., Zhang, H. L., Weng, Q., Jin, Y., Xia, W., Li, Y. Y., Yang, G. Y., De Vos, W. H., Timmermans, J. P., Xu, S. Q., Tang, Y. H., Sheng, X. Maternal Benzophenone Exposure Impairs Hippocampus Development and Cognitive Function in Mouse Offspring [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(23), 16.
- [57] Jiang, Y. Q., Zhao, H. Z., Xia, W., Li, Y. Y., Liu, H. X., Hao, K., Chen, J., Sun, X. J., Liu, W. Y., Li, J. F., Peng, Y., Hu, C., Li, C. H., Zhang, B., Lu, S., Cai, Z. W., Xu, S. Q. Prenatal exposure to benzophenones, parabens and triclosan and neurocognitive development at 2 years [J]. *Environ. Int.*, 2019, 126, 413-421.
- [58] (NTP), N. T. P. NTP technical report on the toxicity studies of benzophenone (CAS No. 119-61-9). Administered in feed to F344/N rats and B6C3F mice [R], 61; Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program, Technical Report 533, 2000.
- [59] EFSA. Toxicological evaluation of benzophenone [J]. *EFSA Journal*, 2009, 7(6), 1104.
- [60] IARC Working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some chemicals present in industrial and consumer products, food drinking-water. Lyon (FR). International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 101.) Benzophenone[R]. [J]. 2013
- [61] (NTP), N. T. P. NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 2-hydroxy-4-

- methoxybenzophenone (CASRN 131-57-7) administered in feed to Sprague Dawley (Hsd:Sprague Dawley® SD®) rats and B6C3F1/N mice[R]. Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program. Technical Report 597 [J]. 2020.
- [62] Kariagina, A.,Morozova, E.,Hoshyar, R.,Aupperlee, M. D.,Schwartz, R. C. J. O. Benzophenone-3 promotion of mammary tumorigenesis is diet-dependent [J]. 2020, 11(48), 4465-4478.
- [63] Alamer, M.,Darbre, P. D. Effects of exposure to six chemical ultraviolet filters commonly used in personal care products on motility of MCF-7 and MDA-MB-231 human breast cancer cells in vitro [J]. J. Appl. Toxicol., 2018, 38(2), 148-159.
- [64] Kim, S. H.,Hwang, K. A.,Shim, S. M.,Choi, K. C. Growth and migration of LNCaP prostate cancer cells are promoted by triclosan and benzophenone-1 via an androgen receptor signaling pathway [J]. Environ. Toxicol. Pharmacol., 2015, 39(2), 568-576.
- [65] Park, M. A.,Hwang, K. A.,Lee, H. R.,Yi, B. R.,Jeung, E. B.,Choi, K. C. Benzophenone-1 stimulated the growth of BG-1 ovarian cancer cells by cell cycle regulation *via* an estrogen receptor alpha-mediated signaling pathway in cellular and xenograft mouse models [J]. Toxicology, 2013, 305, 41-48.
- [66] Shin, S.,Go, R. E.,Kim, C. W.,Hwang, K. A.,Nam, K. H.,Choi, K. C. Effect of of benzophenone-1 and octylphenol on the regulation of epithelial-mesenchymal transition via an estrogen receptor dependent pathway in estrogen receptor expressing ovarian cancer cells [J]. Food Chem. Toxicol., 2016, 93, 58-65.
- [67] Nakajima, D.,Asada, S.,Kageyama, S.,Yamamoto, T.,Kuramochi, H.,Tanaka, N.,Takeda, K.,Goto, S. Activity related to the carcinogenicity of plastic additives in the benzophenone group [J]. Journal of UOEH, 2006, 28(2), 143-156.
- [68] Zhang, J.,Pei, Z. T.,Zhao, Y. N.,Zhang, M.,Zhang, L. L.,Wang, W. Q.,Wu, J. Y.,Yu, R.,Sun, L. W. Mutagenicity evaluation to UV filters of benzophenone-6, benzophenone-8, and 4-methylbenzylidene camphor by Ames test [J]. PLoS One, 2021, 16(9), 14.
- [69] Zhao, H. M.,Wei, D. B.,Li, M.,Du, Y. G. Substituent contribution to the genotoxicity of benzophenone-type UV filters [J]. Ecotox. Environ. Safe., 2013, 95, 241-246.
- [70] Gautam, K.,Seth, M.,Dwivedi, S.,Jain, V.,Vamadevan, B.,Singh, D.,Roy, S. K.,Downs, C. A.,Anbumani, S. Soil degradation kinetics of oxybenzone (Benzophenone-3) and toxicopathological assessment in the earthworm, *Eisenia fetida* [J]. Environ. Res., 2022, 213, 15.
- [71] Sandoval-Gío, J. J.,Noreña-Barroso, E.,Escalante-Herrera, K.,Rodríguez-Fuentes, G. Effect of Benzophenone-3 to Acetylcholinesterase and Antioxidant System in Zebrafish (*Danio rerio*) Embryos [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 107(5), 814-819.
- [72] Yang, H. H.,Lu, G. H.,Yan, Z. H.,Liu, J. C. Influence of suspended sediment on the bioavailability of benzophenone-3: Focus on accumulation and multi-biological effects in *Daphnia magna* [J]. Chemosphere, 2021, 275, 11.
- [73] Huang, X. X.,Li, Y. Y.,Wang, T. T.,Liu, H.,Shi, J. Q.,Zhang, X. S. Evaluation of the Oxidative Stress Status in Zebrafish (*Danio rerio*) Liver Induced by Three Typical Organic UV Filters (BP-4, PABA and PBSA) [J]. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2020, 17(2), 13.
- [74] Novo, M.,Muñiz-González, A. B.,Trigo, D.,Casquero, S.,Guitarte, J. L. M. Applying sunscreens on earthworms: Molecular response of *Eisenia fetida* after direct contact with an organic UV filter [J]. Sci. Total Environ., 2019, 676, 97-104.

- [75] Guo, Q. R.,Wei, D. B.,Zhao, H. M.,Du, Y. G. Predicted no-effect concentrations determination and ecological risk assessment for benzophenone-type UV filters in aquatic environment [J]. Environ. Pollut., 2020, 256, 9.
- [76] Jeon, H. K.,Chung, Y.,Ryu, J. C. Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J. Chromatogr. A, 2006, 1131(1-2), 192-202.