

# QuEChERS 结合高效液相色谱法测定食品接触用 耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂

伍尚森, 綦艳\*, 李锦清, 黄翠莉, 冉继伟

(广东产品质量监督检验研究院, 顺德 528300)

**摘要:** **目的** 建立 QuEChERS 结合高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定食品接触用耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂的方法。**方法** 样品用乙腈-水溶液(1:1, V:V)超声提取, QuEChERS 方法净化, C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)分离, 以乙腈、甲醇、0.1%乙酸溶液为流动相进行梯度洗脱, 二极管阵列检测器于 191~400 nm 检测, 外标法定量。**结果** 14 种有机抗菌剂在 0.05~20.00 mg/L 范围内呈良好线性关系,  $r \geq 0.996$ ; 方法检出限均为 0.05 mg/kg, 定量限均为 0.15 mg/kg; 平均加标回收率为 73.8%~96.3%, 相对标准偏差为 2.8%~5.5%。**结论** 该方法操作简单、快速、准确可靠, 适用于食品接触用耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂的检测。

**关键词:** QuEChERS; 高效液相色谱法; 食品接触用纸; 耐高温纸制品; 有机抗菌剂

## Determination of 14 kinds of organic antimicrobials in high temperature resistant paper products for food contact by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography

WU Shang-Sen, QI Yan\*, LI Jin-Qing, HUANG Cui-Li, RAN Ji-Wei

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Shunde 528300, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of 14 kinds of organic antimicrobials in high temperature resistant paper products for food contact by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography (HPLC). **Methods** The samples were extracted ultrasonically with acetonitrile-water solution (1:1, V:V), purified by QuEChERS, separated by C<sub>18</sub> (250 mm×4.6 mm, 5 μm) column combined with acetonitrile, methanol and 0.1% acetic acid solution as mobile phases for gradient elution, detected by diode array detector (DAD) at 191–400 nm, and quantified by external standard method. **Results** The calibration curves of the 14 kinds of organic antimicrobials showed good linear relationships in the range of 0.05–20.00 mg/L with the correlation coefficients great than or equal to 0.996. The limits of detection (LODs) and the limits of quantification (LOQs) of the 14 kinds of organic antimicrobials were 0.05 mg/kg and 0.15 mg/kg, respectively. The average recoveries were in the range of 73.8%–96.3% with relative standard deviations (RSDs) in the range of 2.8%–5.5%. **Conclusion** The method is simple, fast, accurate and reliable, and suitable for the detection of the 14 kinds of organic antimicrobials in

基金项目: 广东省市场监督管理局科技项目(2018CZ07)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Market Supervision and Administration of Guangdong Province (2018CZ07)

\*通信作者: 綦艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品、食品相关产品检测与方法开发。E-mail: 460661142@qq.com

\*Corresponding author: QI Yan, Master, Senior Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Shunde 528300, China, E-mail: 460661142@qq.com

high temperature resistant paper products for food contact.

**KEY WORDS:** QuEChERS; high performance liquid chromatography; food contact paper; high temperature resistant paper products; organic antimicrobials

## 0 引言

纸是由植物纤维抄造加工而成,植物纤维的主要成分是纤维素,纤维素是微生物的营养基,当环境条件适宜时,微生物就会在纸及其制品上生长繁殖,被细菌污染后的纸,不仅容易发生霉变而影响其使用质量,同时还可以成为许多病菌传播的媒体,因此抗菌纸便应运而生。抗菌纸是在纸中添加抗菌剂以抑制细菌生长或杀灭细菌,使之具有抗菌性能,以此延长其的保质期,抗菌纸通常用于工业用纸或生活用纸中,但随着电子商务的发展,很多食品成为网络热销产品,运输过程中食品(特别是一些生鲜食品)的抗菌和防腐将成为消费者和商家关注的重点。因此,具有抗菌功能的食品包装纸的应用将越来越广泛。食品接触用纸制品中的抗菌剂在一定的条件下(比如高温条件下)可能会迁移至食品中,长期摄入受到抗菌剂污染的食物可能会对人体产生潜在的危害<sup>[1]</sup>。抗菌剂一般可分为无机抗菌剂、有机抗菌剂以及天然抗菌剂<sup>[2]</sup>。其中,有机抗菌剂包括季胺盐类、酚类、卤素类、有机氮类、醛基水溶液类、异噻唑啉酮类及苯并咪唑类等,其抗菌机制主要是:使微生物代谢酶失活,影响微生物的新陈代谢;或者与细胞内蛋白酶反应,破坏细胞机能,破坏蛋白质和细胞膜的合成系统,从而抑制细菌和霉菌的繁殖,起到杀菌、防腐及防霉等作用<sup>[3-6]</sup>。异噻唑啉酮类抗菌剂是一类广谱高效杀菌剂,在纺织工业中应用十分广泛<sup>[7-9]</sup>,异噻唑啉酮类抗菌剂具有接触致敏性,会引起接触性皮炎<sup>[10-14]</sup>,因此,各国纷纷立法限制其使用<sup>[15]</sup>。我国 GB 9685—2016《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》也对食品接触材料中异噻唑啉酮类抗菌剂的使用量和特定迁移量制定了限量要求<sup>[16]</sup>。另外,三氯生、三氯卡班等抗菌剂已被发现具有潜在的内分泌干扰效应,可致水生生物急性中毒<sup>[17]</sup>,对人体和环境有害,长期接触可能导致皮肤过敏,引起胎儿畸形,甚至诱发癌变<sup>[18-19]</sup>;多菌灵、噻菌灵以及麦穗宁等苯并咪唑类抗菌剂的毒性低,但它们的主要降解产物 2-氨基苯并咪唑对人体皮肤及眼睛有毒害作用<sup>[20]</sup>。

目前抗菌剂的常用检测方法主要有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)等, HPLC-MS 和 GC-MS 灵敏度高,但是成本较高,难以普及; HPLC 成本较低,推广性强。当前仍然缺乏完善的食品接触用纸制品杀菌剂(抗菌剂)检测标准,其安全卫生质量监管相

对不足,可能存在违规、超量、超范围使用杀菌剂(抗菌剂)的安全隐患,危害消费者健康。目前,针对食品接触用耐高温纸制品中抗菌剂,尤其是多种抗菌剂同时检测的研究鲜少报道,因此,有必要建立食品接触用耐高温纸制品中多种抗菌剂同时检测的方法。本研究采用 QuEChERS 萃取技术,结合高效液相色谱法,对食品接触用耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂进行快速测定,以期实现纸制品中有机抗菌剂快速准确的定性和定量分析,为相应杀菌剂的监测和检测提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

乙腈(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲醇(色谱纯,美国 TEDIA 公司); 冰乙酸(色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司); 四丁基硫酸氢铵(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 无水硫酸镁(分析纯,西陇科学股份有限公司); 0.22 μm 有机系滤膜(天津津腾实验设备有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)粉(50~75 μm, 100 Å)、C<sub>18</sub>粉(40~60 μm, 120 Å)(广州飞恩新材料科技有限公司)。

14 种标准物质: 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(methylisothiazolinone, MIT, CAS: 2682-20-4)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one, CMIT, CAS: 26172-55-4)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(1,2-benzisothiazolin-3-one, BIT, CAS: 2634-33-5)、2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮(2-octyl-2h-isothiazol-3-one, OIT, CAS: 26530-20-1)、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(4,5-dichloro-2-octyl-isothiazolone, DCOI, CAS: 64359-81-5)、阿苯达唑(CAS: 54965-21-8)、阿苯达唑砒(CAS: 75184-71-3)、阿苯达唑亚砒(CAS: 54029-12-8)、阿苯达唑-2-氨基砒(CAS: 80983-34-2)、多菌灵(CAS: 10605-21-7)、噻菌灵(CAS: 148-79-8)、麦穗宁(CAS: 3878-19-1)、三氯卡班(CAS: 101-20-2)、三氯生(CAS: 3380-34-5)(纯度≥97%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

### 1.2 仪器与设备

Waters e2695 高效液相色谱仪(配 Waters 2998 检测器,美国 Waters 公司); 3-18K SIGMA 高速冷冻离心机(美国 SIGMA 公司); MV-3000 多位涡旋振荡器(广东晋元科技有限公司); EYELA 旋转蒸发仪(日本东京理化公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); DT-502A 电子天平(常熟市金羊砝码仪器有限公司); JP-C300 超声波清洗机

(广州吉普超声波电子有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液的制备

准确称取 14 种标准品 10 mg(精确至 0.01 mg)分别置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 混匀后配得质量浓度为 1000 mg/L 的标准品储备液, -20 °C 保存。分别精密移取 1 mL 标准品储备液, 置于同一 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释定容, 配得混合标准溶液(100 mg/L)。精密吸取适量混合标准溶液, 用乙腈-水溶液(1:1, V:V)稀释成系列混合标准工作溶液, 使混合标准工作溶液中 14 种有机抗菌剂的质量浓度分别在 0.05~20.00 mg/L 之间。

#### 1.3.2 样品前处理

取食品接触用耐高温纸制品剪碎至约 5 mm×5 mm 大小, 混匀后称样 2 g(精确至 0.01 g)置于锥形瓶中加入 20 mL 乙腈-水溶液(1:1, V:V), 摇匀后超声提取 30 min, 抽滤, 将滤液转移至 50 mL 离心管中。纸制品再用 20 mL 乙腈-水溶液(1:1, V:V)重复萃取 1 次, 超声提取 30 min, 抽滤, 合并滤液于 50 mL 离心管中, 加入 5 g 无水硫酸镁, 1600 r/min 涡旋提取 5 min, 8000 r/min 离心 5 min, 吸取上层清液经过无水硫酸钠过滤至鸡心瓶中, 48 °C 水浴旋转蒸发浓缩至近干, 氮气吹干, 加入 2 mL 乙腈溶解, 超声 2 min, 涡旋 1 min, 吸取 1.5 mL 置于聚丙烯离心管中, 加入 50 mg PSA 粉末、50 mg C<sub>18</sub> 粉末和 150 mg 无水硫酸镁, 涡旋混合 30 s, 9000 r/min 离心 2 min, 准确吸取清液 1 mL 置于聚丙烯离心管中, 再加入 1 mL 一级水, 混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜, 制得待测液, 用高效液相色谱法测定。

#### 1.3.3 液相色谱条件

色谱柱: Welch Ultimate AQ-C<sub>18</sub> 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 柱温: 25 °C; 流动相: A 相为乙腈、B 相为甲醇、C 相为 0.1% 乙酸水溶液(V:V, 含 0.4753 g 四丁基硫酸氢铵), 梯度洗脱程序见表 1; 进样体积: 50 μL; 检测波长: 二极管阵列检测器, 波长范围 191~400 nm。

表 1 梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient elution programs

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%	C/%
0.01	1.00	5.0	5.0	90.0
6.00	1.00	5.0	5.0	90.0
15.00	1.00	5.0	10.0	55.0
25.00	1.00	5.0	10.0	55.0
28.00	1.00	38.0	15.0	47.0
32.00	1.00	38.0	15.0	47.0
35.00	1.00	80.0	8.0	12.0
43.00	1.00	80.0	8.0	12.0
43.10	1.00	100.0	0.0	0.0
48.00	1.00	100.0	0.0	0.0
50.00	1.00	5.0	5.0	90.0

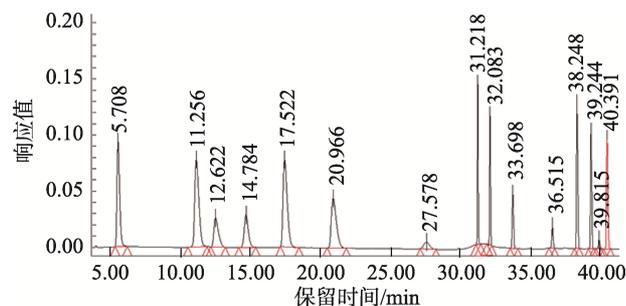
## 2 结果与分析

### 2.1 检测波长的选择

为了使目标物获得较好的响应, 配制质量浓度均为 10 mg/L 的 14 种有机抗菌剂标准溶液, 分别在 191~400 nm 范围内进行紫外光谱扫描, 获得 14 种有机抗菌剂的特征吸收波长。为了兼顾各组分的灵敏度, 本研究选择多波长进行检测, 根据各物质的特征吸收波长, 选择响应高、干扰小的波长进行检测。其中 MIT、多菌灵、阿苯达唑-2-氨基砒、CMIT、阿苯达唑亚砒、阿苯达唑砒、阿苯达唑、OIT、三氯生、DCOI、三氯卡班在 280 nm 附近均有较强吸收, 因此选择 280 nm 作为检测波长; 噻菌灵、麦穗宁、BIT 在 310 nm 附近均有较强吸收, 因此选择 310 nm 作为检测波长。实验采用二极管阵列检测器在 191~400 nm 范围进行监测, 提取特定检测波长进行定量分析, 其他特征吸收光谱图辅助定性分析。

### 2.2 流动相的选择与优化

本研究比较了乙腈、甲醇作为有机相分别与 0.1% 乙酸水溶液组合作为流动相, 考察各流动相组合对 14 种有机抗菌剂的分离效果。结果表明, 14 种有机抗菌剂不能完全达到基线分离, 存在部分化合物的色谱峰重叠的现象, 无法定量, 但乙腈-0.1% 乙酸水溶液为流动相时, 达到基线分离的色谱峰最多, 峰形最好。为进一步提高分离度, 在流动相中加入少量甲醇调节有机相的极性和在 0.1% 乙酸水溶液中加入离子对试剂四丁基硫酸氢铵, 根据色谱峰的分离度, 调节甲醇的比例和四丁基硫酸氢铵的加入量, 通过一系列的比较实验进行优化, 最终建立了“1.3.3”所述的最佳色谱分离条件。图 1 为 14 种有机抗菌剂在 280 nm 处的色谱分离效果图。



注: MIT: 5.708 min; 多菌灵: 11.256 min; 阿苯达唑-2-氨基砒: 12.622 min; CMIT: 14.784 min; 噻菌灵: 17.522 min; 麦穗宁: 20.966 min; BIT: 27.578 min; 阿苯达唑亚砒: 31.218 min; 阿苯达唑砒: 32.083 min; 阿苯达唑: 33.698 min; OIT: 38.248 min; 三氯卡班: 39.244 min; 三氯生: 39.815 min; DCOI: 40.391 min。

图 1 14 种有机抗菌剂标准溶液色谱图(5 mg/L)

Fig.1 HPLC chromatogram of 14 kinds of organic antibacterial agents standard solution (5 mg/L)

### 2.3 样品前处理的优化

14 种有机抗菌剂均易溶于乙腈、甲醇, 当直接用乙腈或甲醇提取时, 目标化合物色谱峰附近有大量杂质峰, 甚至与目标峰重合, 通过调整流动相比、流速、色谱柱温度等色谱条件也难分开, 影响定性和定量分析。为解决杂质干扰问题, 采用 QuEChERS 方法提取和净化, 样品用乙腈-水溶液萃取, 向提取液中加入无水硫酸镁, 一方面可促使乙腈和水分层, 另一方面促使目标化合物转移至乙腈相中, 而部分杂质保留在水中, 起到初步净化除杂作用。乙腈提取液进一步用无水硫酸钠脱水, 去除残留的水分, 避免旋转蒸发浓缩时暴沸飞溅。提取液经浓缩、复溶后再用 PSA 粉末、 $C_{18}$  粉末和无水硫酸镁进一步净化。PSA 粉末、 $C_{18}$  粉末和无水硫酸镁的用量对样品的净化效果有较大的影响, 当用量过多时, 会吸附目标化合物, 导致结果偏低, 同时增加检验成本; 当用量过少, 净化效果不理想。经系列比较实验发现, 当 PSA 粉末、 $C_{18}$  粉末和无水硫酸镁的加入量分别为 50、50、150 mg 时, 回收率最佳, 14 种有机抗菌剂回收率均达到 70% 以上。不同吸附剂加入量对回收率的影响见表 2。

表 2 不同吸附剂加入量的回收率( $n=3$ )

Table 2 Recoveries of different adsorbent addition ( $n=3$ )

序号	净化方式	回收率/%
1	25 mg PSA+25 mg $C_{18}$ +75 mg $MgSO_4$	61.8~87.2
2	50 mg PSA+50 mg $C_{18}$ +150 mg $MgSO_4$	73.9~91.8
3	100 mg PSA+100 mg $C_{18}$ +300 mg $MgSO_4$	45.2~66.9

虽然 14 种有机抗菌剂均易溶于乙腈, 但实验结果表明, 乙腈作为溶剂配制标准品工作溶液和复溶样品时, 在“1.3.3”下, 14 种有机抗菌剂分离效果不理想, 部分色谱峰完全重叠, 影响定性和定量分析。为提高分离度, 分别比较以 80%、70%、60%、50% 乙腈水溶液作溶剂时的分离效果, 结果表明, 80%~70% 乙腈水溶液作溶剂时仍然有部

分色谱峰完全重叠; 60% 乙腈水溶液作溶剂时分离效果有较大改善, 但仍未能使所有化合物达到基线分离; 50% 乙腈水溶液作溶剂时, 所有化合物完全分离(图 2), 因此最终选择 50% 乙腈水溶液作溶剂。

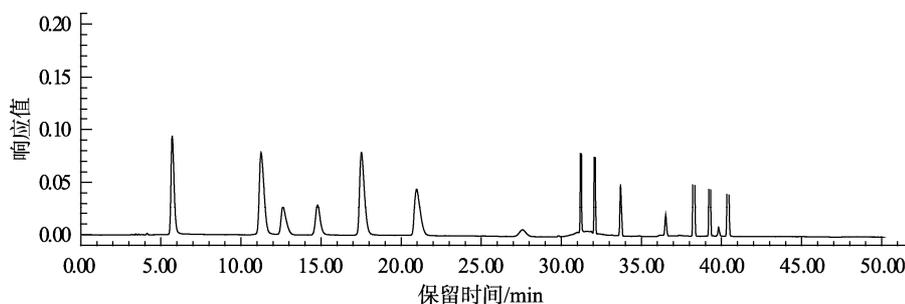
### 2.4 线性范围、检出限和定量限

以 14 种有机抗菌剂混合标准溶液的峰面积为纵坐标( $Y$ ), 对应的质量浓度为横坐标( $X$ , mg/L)作线性方程, 14 种有机抗菌剂在 0.05~20.00 mg/L 浓度范围内呈良好线性关系, 相关系数  $r \geq 0.996$ , 14 种有机抗菌剂的线性方程见表 3。采用不含目标化合物的食品接触用耐高温纸制品纸杯和蒸笼纸为研究对象, 添加标准品, 按“1.3.2”处理样品, 考察检出限与定量限, 以信噪比( $S/N$ )不低于 3 时计算检出限(limit of detection, LOD), 信噪比( $S/N$ )不低于 10 时计算定量限(limit of quantitation, LOQ), 检出限为 0.05 mg/kg, 定量限为 0.15 mg/kg。由此可见, 方法的满足相关标准要求, 可用于食品接触用耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂的检测。

### 2.5 加标回收率和精密度

采用不含目标化合物的食品接触用耐高温纸制品纸杯和蒸笼纸为研究对象, 分别进行 3 个水平加标回收和精密度考察, 加标量分别为 0.15、0.30、1.5 mg/kg, 每个浓度水平平行测定 6 次, 测得的平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)见表 4。结果显示, 平均回收率为 73.8%~96.3%, 相对标准偏差为 2.8%~5.5%, 方法具有较好的回收率和精密度。

采用不含目标化合物的纸杯为研究对象, 14 种有机抗菌剂加标量均为 0.30 mg/kg, 按优化的样品前处理方法制得待测液, 将待测液在室温(25 °C)条件下放置 1、2、3 d, 每个时间点连续进样 3 次, 获得 3 次进样的平均值和 3 个时间点之间的 RSD, 结果见表 5。由表 5 可知, 日间相对标准偏差为 6.1%~11.5%, 14 种有机抗菌剂的存放稳定性较好, 满足日常检测需要。



注: 各峰对应的保留时间和目标物质与图 1 相同。

图 2 50% 乙腈水溶液作溶剂的 14 种有机抗菌剂标准溶液色谱图(5 mg/L)

Fig.2 HPLC chromatogram of 14 kinds of organic antibacterial agents standard solution with 50% acetonitrile aqueous solution as solvent (5 mg/L)

## 2.6 实际样品测定

从市场上购买纸杯、蒸笼纸各 15 批次, 采用本方法进行检测。结果显示, 纸杯和蒸笼纸中均未检出 14 种有机抗菌剂。

## 3 结论

本研究通过优化色谱分析条件和样品前处理条件, 建立了 QuEChERS 结合 HPLC 测定食品接触用耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂的方法。14 种有机抗菌剂在 0.05~20.00 mg/L 浓度范围内呈良好线性关系; 方法检出限均为 0.05 mg/kg, 定量限均为 0.15 mg/kg; 加标回收率为 73.8%~96.3%, 相对标准偏差为 2.8%~5.5%, 具有较好的回收率和精密度。本方法具有操作简单、快速、准确可靠等特点, 能够满足日常食品接触用耐高温纸制品中 14 种有机抗菌剂的定性和定量分析的需求, 同时, 由于本方法检测周期短, 检测成本低, 推广性强, 为有效控制食品接触用耐高温纸制品中有机抗菌剂的检测

提供技术支撑。

表 3 14 种有机抗菌剂的线性方程  
Table 3 Regression equations of 14 kinds of organic antibacterial agents

化合物名称	线性方程
MIT	$Y=1.52 \times 10^5 X + 2.16 \times 10^4$
多菌灵	$Y=9.53 \times 10^4 X - 5.11 \times 10^3$
阿苯达唑-2-氨基砒	$Y=1.28 \times 10^5 X - 3.02 \times 10^3$
CMIT	$Y=6.02 \times 10^4 X - 4.82 \times 10^4$
噻菌灵	$Y=2.95 \times 10^5 X - 2.55 \times 10^4$
麦穗宁	$Y=5.79 \times 10^5 X - 2.55 \times 10^4$
BIT	$Y=8.29 \times 10^4 X + 6.14 \times 10^3$
阿苯达唑亚砒	$Y=1.30 \times 10^5 X + 1.43 \times 10^4$
阿苯达唑砒	$Y=1.29 \times 10^5 X - 4.46 \times 10^3$
阿苯达唑	$Y=7.05 \times 10^4 X - 1.31 \times 10^3$
OIT	$Y=8.33 \times 10^4 X + 7.70 \times 10^3$
三氯卡班	$Y=4.92 \times 10^5 X + 1.24 \times 10^5$
三氯生	$Y=8.10 \times 10^4 X + 4.39 \times 10^4$
DCOI	$Y=6.88 \times 10^4 X - 6.33 \times 10^3$

表 4 14 种有机抗菌剂的回收率及相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 4 Recoveries and RSDs of 14 kinds of organic antibacterial agents ( $n=6$ )

化合物	加标量/(mg/kg)	纸杯		蒸笼纸	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
MIT	0.15, 0.30, 1.5	76.4, 84.2, 86.2	4.1, 3.3, 3.8	87.3, 93.3, 96.3	4.1, 3.5, 3.7
多菌灵	0.15, 0.30, 1.5	86.2, 87.4, 89.6	4.4, 4.6, 3.7	86.6, 87.4, 91.3	4.2, 3.7, 4.9
阿苯达唑-2-氨基砒	0.15, 0.30, 1.5	83.7, 79.7, 83.5	4.5, 3.6, 3.7	84.5, 85.3, 83.8	3.4, 3.7, 4.3
CMIT	0.15, 0.30, 1.5	85.7, 86.3, 92.4	2.9, 3.5, 3.8	84.7, 87.3, 91.5	3.4, 3.2, 3.8
噻菌灵	0.15, 0.30, 1.5	78.8, 79.5, 82.6	5.1, 4.3, 3.6	77.4, 79.8, 83.1	4.5, 4.3, 3.7
麦穗宁	0.15, 0.30, 1.5	83.1, 79.3, 84.4	4.5, 3.9, 3.7	79.8, 82.6, 86.5	4.4, 4.6, 5.4
BIT	0.15, 0.30, 1.5	73.8, 91.3, 88.5	2.8, 3.1, 3.5	88.5, 90.1, 92.4	3.8, 4.0, 3.2
阿苯达唑亚砒	0.15, 0.30, 1.5	79.7, 81.5, 83.8	3.4, 4.2, 3.9	81.3, 83.5, 86.1	4.4, 4.3, 3.6
阿苯达唑砒	0.15, 0.30, 1.5	82.6, 80.8, 83.8	4.5, 3.9, 4.3	81.3, 83.2, 86.5	3.1, 3.3, 3.7
阿苯达唑	0.15, 0.30, 1.5	79.5, 81.8, 85.8	4.4, 4.9, 5.5	83.4, 85.6, 84.5	3.9, 3.7, 4.1
OIT	0.15, 0.30, 1.5	85.8, 90.1, 91.3	4.1, 4.9, 3.7	85.3, 87.1, 91.3	3.5, 4.8, 3.6
三氯卡班	0.15, 0.30, 1.5	84.8, 86.2, 85.1	3.6, 4.2, 3.9	84.2, 85.7, 87.4	4.3, 3.8, 4.6
三氯生	0.15, 0.30, 1.5	79.3, 83.2, 85.5	5.1, 4.3, 5.0	79.7, 83.5, 85.5	4.5, 5.3, 4.8
DCOI	0.15, 0.30, 1.5	85.5, 84.2, 91.3	4.6, 3.8, 4.5	84.8, 87.9, 85.3	4.9, 4.8, 5.5

表 5 纸杯中 14 种有机抗菌剂的回收率及相对标准偏差  
Table 5 Recoveries and RSDs of 14 kinds of organic antibacterial agents in paper cup

化合物	1 d/(mg/kg)	2 d/(mg/kg)	3 d/(mg/kg)	RSD/%
MIT	0.260	0.241	0.218	8.8
多菌灵	0.268	0.251	0.214	11.3
阿苯达唑-2-氨基砒	0.243	0.226	0.212	6.8
CMIT	0.260	0.249	0.220	8.5
噻菌灵	0.238	0.224	0.205	7.4
麦穗宁	0.236	0.210	0.197	9.3
BIT	0.276	0.251	0.232	8.7
阿苯达唑亚砒	0.251	0.237	0.222	6.1
阿苯达唑砒	0.245	0.233	0.206	8.8
阿苯达唑	0.255	0.240	0.217	8.1
OIT	0.274	0.259	0.229	9.0
三氯卡班	0.266	0.242	0.217	10.1
三氯生	0.252	0.238	0.209	9.4
DCOI	0.247	0.220	0.196	11.5

## 参考文献

- [1] 綦艳, 李锦清, 陈满英, 等. 高效液相色谱法同时测定生活用纸及纸制品中19种有机抗菌剂[J]. 分析测试学报, 2021, 40(7): 1018-1024.  
QI Y, LI JQ, CHEN MY, *et al.* Simultaneous determination of 19 organic antibacterial agents in tissue paper and products by high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(7): 1018-1024.
- [2] 徐韵扬, 秦鑫, 顾虎, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定纺织品中的有害抗菌剂[J]. 毛纺科技, 2020, 48(9): 50-54.  
XU YY, QIN X, GU H, *et al.* Determination of four antibacterial agents from textiles by solid phase extraction with high performance liquid chromatography [J]. Wool Text J, 2020, 48(9): 50-54.
- [3] 张静, 臧莉静. 有机抗菌剂应用于纺织品的研究进展[J]. 印染助剂, 2019, 36(3): 11-14.  
ZHANG J, ZANG LJ. Research progress of organic antimicrobial agents used in textiles [J]. Text Aux, 2019, 36(3): 11-14.
- [4] 白露, 李志明, 周成琳, 等. 抗菌剂在食品包装领域的研究进展[J]. 农产品加工, 2020, (4): 72-73.  
BAI L, LI ZM, ZHOU CL, *et al.* Research progress of antibacterial agents in food packaging [J]. Farm Prod Process, 2020, (4): 72-73
- [5] 刘呈坤, 江志威, 毛雪, 等. 常见抗菌材料的研究进展[J]. 西安工程大学学报, 2020, 34(2): 37-46.  
LIU CK, JIANG ZW, MAO X, *et al.* Research progress of common antibacterial materials [J]. J Xi'an Polytech Univ, 2020, 34(2): 37-46.
- [6] 杨开吉, 苏文强. 纸张抗菌剂的研究进展[J]. 造纸化学品, 2006, 18(5): 26-29.  
YANG KJ, SU WQ. Research progress of antibacterial agent for paper [J]. Pap Chem, 2006, 18(5): 26-29.
- [7] 刘玉勇, 孔令红, 朱泉, 等. 异噻唑啉酮类抗菌整理剂的制备及应用[J]. 印染助剂, 2009, 26(10): 15-18.  
LIU YY, KONG LH, ZHU Q, *et al.* Synthesis and application of reactive isothiazolone antibacterial agent [J]. Text Aux, 2009, 26(10): 15-18.
- [8] 李世超, 唐长波. 异噻唑啉酮类树脂对真丝绸的抗菌整理[J]. 丝绸, 2009, 9: 29-31.  
LI SC, TANG CB. Anti-bacterial finishing of isothiazolinone resins to silk fabric [J]. J Silk, 2009, 9: 29-31.
- [9] 谢堂堂, 王成云, 林君峰, 等. 超高效液相色谱法快速测定纺织品中5种异噻唑啉酮类抗菌剂[J]. 分析仪器, 2016, (3): 32-36.  
XIE TT, WANG CY, LIN JF, *et al.* Rapid determination of five kinds of isothiazolinones antibacterial agents in textiles by UPLC [J]. Anal Instrum, 2016, (3): 32-36.
- [10] PODMORE P. An epidemic of isothiazolinone sensitization in a flax spinning mill [J]. Contact Dermatitis, 1998, 38(3): 165-166.
- [11] BASKETTER DA, RODFORD R, KIMBER I, *et al.* Skin sensitization risk assessment: A comparative evaluation of 3-isothiazolinone [J]. Contact Dermatitis, 1999, 40(3): 150-154.
- [12] HAHN S, SCHNEIDER K, GARTISER S, *et al.* Consumer exposure to biocides-identification of relevant sources and evaluation of possible health effects [J]. Environ Health, 2010, 9(7): 1-11.
- [13] CLAIRE F, ROSEMARY N, AMANDA P, *et al.* Allergic contact dermatitis caused by benzisothiazolinone in a continuous positive airway pressure mask liquid soap [J]. Contact Dermatitis, 2019, 81(2): 152-153.
- [14] 王成云, 冯均利, 白爽, 等. 气质联用法同时测定皮革及其制品中7种限用异噻唑啉酮类抗菌剂[J]. 皮革与化工, 2021, 38(2): 10-15.  
WANG CY, FENG JL, BAI S, *et al.* Simultaneous determination of seven kinds of restricted isothiazolinone antibacterial agents in leather and leather products by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Leather Chem, 2021, 38(2): 10-15.
- [15] European Economic Community. Regulation (EU) No.528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products [J]. Off J Eur Union, 2012, L167: 1-123.
- [16] 章平泉, 许嵩飞, 杜秀敏, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定烟用接装纸中2种异噻唑啉酮抗菌剂[J]. 现代化工, 2018, 38(6): 233-236.  
ZHANG PQ, XU AIF, DU XM, *et al.* Determination of two isothiazolinone antibacterial agents in tipping paper for cigarette by d-SPE/GC-MS [J]. Mod Chem Ind, 2018, 38(6): 233-236.
- [17] 连秋燕, 林宁婷, 朱峰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定染整助剂中的三氯生和三氯卡班[J]. 印染助剂, 2021, 38(1): 61-64.  
LIAN QY, LIN NT, ZHU F, *et al.* Determination of triclosan and triclocarban in dyeing and finishing auxiliaries by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Text Aux, 2021, 38(1): 61-64.
- [18] 王成云, 谢堂堂, 杨左军, 等. 超高效液相色谱法测定纺织品中三氯生的含量[J]. 分析测试学报, 2010, 29(12): 1231-1234.  
WANG CY, XIE TT, YANG ZJ, *et al.* Determination of triclosan in textiles by ultra performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(12): 1231-1234.
- [19] 秦鑫, 顾虎, 徐韵扬, 等. 超声萃取高效液相色谱法测定纺织品中抗菌剂[J]. 棉纺织技术, 2016, 44(10): 38-41.  
QIN X, GU H, XU YY, *et al.* Antibacterial agent in textiles measured by ultrasound extraction and high performance liquid chromatography [J]. Cotton Text Technol, 2016, 44(10): 38-41.
- [20] 牟仁祥, 谢绍军, 闵捷, 等. PSA分散固相萃取和离子对液相色谱测定蔬菜中苯并咪唑类残留的研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(3): 280-283.  
MOU RX, XIE SJ, MIN J, *et al.* Determination of benzimidazole fungicides and their toxic metabolite in vegetables by PSA dispersive solid phase extraction and ion pairing liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(3): 280-283.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

## 作者简介

伍尚森, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品、食品相关产品检测与方法开发。  
E-mail: 454318771@qq.com

綦艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品、食品相关产品检测与方法开发。  
E-mail: 460661142@qq.com