

固相萃取-高效液相色谱法测定纸质食品包装材料中五氯酚含量

陆阳¹, 朱鹏飞¹, 姚誉阳^{1*}, 潘春燕¹, 邵彪², 吴宇伧¹

[1. 无锡市疾病预防控制中心, 江苏省食品安全风险监测重点实验室(有机污染物领域), 无锡 214023;
2. 南通市产品质量监督检验所, 南通 220611]

摘要: **目的** 建立固相萃取-高效液相色谱法测定纸质食品包装材料中五氯酚的分析方法。**方法** 2 g 样品经过 0.5%甲酸-甲醇超声提取 2 次, 合并提取液, 经 Waters Oasis PRiME HLB (200 mg/6 mL)固相萃取小柱净化, 洗脱液氮吹浓缩至近干, 经甲醇复溶后采用高效液相色谱-二极管阵列检测器测定, 以 C₁₈ 柱为色谱柱, 甲醇-5 mmol/L 乙酸铵(65:35, V:V)为流动相, 等度洗脱, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 35 °C, 进样量为 20 μL, 检测波长为 217 nm。**结果** 五氯酚在 0.05~10.00 μg/mL 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999, 检出限为 0.01 mg/kg, 定量限为 0.03 mg/kg, 平均加标回收率为 84.7%~92.8%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.74%~4.79%。**结论** 该方法回收率高、重复性好、前处理简便, 可用于纸质食品包装材料中五氯酚的大批量检测。

关键词: 固相萃取; 高效液相色谱法; 纸质食品包装材料; 五氯酚

Determination of pentachlorophenol by solid phase extraction-high performance liquid chromatography in paper packaging materials for foodstuffs

LU YANG¹, ZHU Peng-Fei¹, YAO Yu-Yang^{1*}, PAN Chun-Yan¹, SHAO Biao², WU Yu-Kang¹

[1. Wuxi Centre for Disease Control and Prevention, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Food Safety Risk Monitoring (In the field of Organic Pollutants) Wuxi 214023, China; 2. Nantong Products Quality Supervision and Inspection, Nantong 220611, China]

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of pentachlorophenol in paper packaging materials for foodstuffs by solid phase extraction-high performance liquid chromatography. **Methods** The 2 g samples were ultrasonically extracted with 0.5% formic acid and methanol twice, the extracted solution was combined, and purified by Waters Oasis PRiME HLB (200 mg/6 mL) solid phase extraction cartridge, the eluent was concentrated by blowing nitrogen to near dryness, then redissolved in methanol, and determined by high performance liquid chromatography-diode array detector. The separation was performed on C₁₈ column using methanol-5 mmol/L ammonium acetate (65:35, V:V) as mobile phase for isocratic elution. The flow rate was 1.0 mL/min, column

基金项目: 无锡市“科教强卫工程”项目[CXPT(SYS)002]、“双百”卫生人才-后备拔尖人才-朱鹏飞项目

Fund: Supported by the Wuxi “Science Education Strengthening Sanitation” Project [CXPT(SYS)002], and the “Double Hundreds” Health Talents-Reserve Top Talents-Zhu Pengfei

*通信作者: 姚誉阳, 助理研究员, 主要研究方向为分析化学, 有机污染物的检测。E-mail: 657659592@qq.com

*Corresponding author: YAO Yu-Yang, Assistant Professor, Wuxi Centre for Disease Control and Prevention, No.499, Jincheng Road, Wuxi 214023, China. E-mail: 657659592@qq.com

temperature was 35 °C, sample size was 20 μ L, and the detection wavelength was 217 nm. **Results** Pentachlorophenol had a good linear relationship in the range of 0.05–10.00 μ g/mL, the correlation coefficient was greater than 0.999, the limit of detection was 0.01 mg/kg, the limit of quantification was 0.03 mg/kg, and the average recoveries were 84.7%–92.8%, the relative standard deviations were 1.74%–4.79%. **Conclusion** The method has high recovery, good repeatability, simple pre-treatment, and can be used for large-scale detection of pentachlorophenol in paper packaging materials for foodstuffs.

KEY WORDS: solid phase extraction; high performance liquid chromatography; paper packaging materials for foodstuffs; pentachlorophenol

0 引言

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)是一种广谱、高效、廉价的杀菌剂、杀虫剂和除草剂,曾在世界范围内长期使用^[1]。在我国,PCP 主要应用于消灭田间寄生血吸虫的钉螺,养殖水体的消毒杀菌等,由此产生了水污染等环境问题^[2]。PCP 也曾应用于木材、皮革、纸制品及纸浆的防腐^[3]。PCP 易吸附于土壤中,在土壤和水体中通过生物富集作用蓄积于动植物体内,并经过食物链产生生物放大作用^[4]。研究表明,PCP 具有致癌、致畸、致突变等毒副作用,对人体的血液系统、神经系统、呼吸系统、内分泌系统、生殖系统、肝脏、肾脏、皮肤等均有毒性^[5-6],国际癌症研究机构(international agency for research on cancer, IARC)将其列为“2B”类致癌物质^[7]。

纸质食品包装材料主要包括食品包装用纸、纸杯、纸碗、纸袋、纸盒等,其广泛应用于一次性食品包装领域^[8]。2021年1月1日起,全国范围餐饮行业禁止使用不可降解一次性塑料吸管,大量企业改用纸质吸管,进一步扩大了纸质食品包装材料的使用范围。纸制品在生产储运过程中,为了防止其霉变,经常添加有机抗菌剂,以达到抗菌、防腐等效果,从而增加纸制品的贮藏和使用寿命^[9]。其中,五氯酚曾被广泛应用于木材、纸浆等的防腐,因此纸质材料中可能有五氯酚残留^[3,10]。目前,许多国家对五氯酚的使用进行了严格的限制。如欧盟 ResAP(2002)1 指令规定食品包装用纸中五氯酚含量不得超过 0.15 mg/kg^[11]。我国食品包装用纸相关标准中五氯酚的限量仍在研究中,目前尚未规定^[10],因此,开展纸质食品包装材料中五氯酚的检测,为相关部门提供数据支撑很有必要。

五氯酚测定的前处理方法有(quick、easy、cheap、effective、rugged、safe, QuEChERS)法^[1,12-13]、固相萃取(solid phase extraction, SPE)法^[2-3,5,8,14-15]、固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)法^[16-18]等。其中,QuEChERS 法虽然前处理简便,但是除杂效果差;固相微萃取法虽然分析速度快、净化效果好,但是 SPME 萃取头价格昂贵,使用次数有限,重现性较差,不适合于大批量样品的检测。而固相萃取法主要采用商品化 SPE 小柱,价格适中,萃取效

果和重现性较好,技术成熟,适合于大批量样品的检测。五氯酚的检测方法主要有气相色谱法^[19-20]、气相色谱-质谱法^[3,8,10,21-24]、高效液相色谱法^[9,14-15]、高效液相色谱-质谱法等^[1-2,25-28]。其中,气相色谱和气相色谱-质谱法测定时需要进行衍生化,将五氯酚转化为易气化的五氯苯乙酸酯,操作烦琐,在南方等潮湿地区失败率高^[6]。衍生化试剂为乙酸酐-吡啶,其中,吡啶有恶臭,具有“三致”作用,已被 IARC 列为“2B”类致癌物质,且在环境中降解缓慢^[29],应尽量减少使用。气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法仪器昂贵,复杂基质样品易污染质谱检测器。而高效液相色谱法测定五氯酚无需进行衍生化,且线性范围宽,采用紫外或二极管阵列检测器,不易被污染。

目前,采用固相萃取-高效液相色谱法测定纸质食品包装材料中五氯酚的方法鲜有报道,本研究结合二者的优点,拟使用低毒性溶剂提取,选择合适的固相萃取小柱净化,缩短净化时间,结合高效液相色谱法进行测定,旨在建立一种更简便有效的检测方法,以期食品安全监督提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

五氯酚标准溶液[浓度 1.00 mg/mL, 编号 GBW (E)080475, 中国计量科学研究院]; 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国默克公司); 甲酸、乙酸(色谱级, 上海安谱实验科技有限公司); 乙酸铵(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Waters Oasis PRiME HLB 固相萃取小柱(200 mg/6 mL, 美国 Waters 公司); Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m, 美国 Agilent 公司); 实验用水为 Milli Q 超纯水。

纸质食品包装材料购自于本市市场。

1.2 仪器与设备

1200 型高效液相色谱仪, 配二极管阵列检测器(美国安捷伦公司); SK3200H 型超声仪(上海汉克科学仪器有限公司); Milli-Q 型超纯水机(美国 Millipore 公司); KDC-80 型低速离心机(科大创新股份有限公司); AL104 型电子天平

(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确吸取五氯酚标准溶液 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇溶液定容至刻度, 配得质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。分别吸取五氯酚标准储备液 5、10、50、100、500、1000 μL 至 10 mL 容量瓶中, 准确加甲醇定容至刻度, 配制质量浓度为 0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液系列。

1.3.2 样品提取、净化

将纸质食品包装材料样品分别粉碎, 称取 2 g (精确至 0.01 g) 粉碎样品置于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 0.5% 甲酸-甲醇溶液, 超声提取 15 min, 并于 8000 r/min 下离心 5 min, 分离出上清液, 离心管中残渣再用 15 mL 0.5% 甲酸-甲醇溶液重复超声提取 15 min, 8000 r/min 下离心 5 min, 合并 2 次上清液。用 Waters Oasis PRiME HLB (200 mg/6 mL) 固相萃取小柱净化、吸附、洗脱, 洗脱液氮吹至近干, 并用 1 mL 甲醇复溶, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤至进样小瓶, 供液相色谱分析。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-5 mmol/L 乙酸铵(65:35, V:V); 流量: 1.0 mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 20 μL ; 检测器: 二极管阵列检测器(diode array detector, DAD); 波长: 217 nm; 等度洗脱。

2 结果与分析

2.1 提取、净化条件的优化

为探究最佳提取、净化条件, 本研究选用阴性纸杯样品进行 0.5 mg/kg 加标, 以此考察各因素对回收率的影响。

2.1.1 提取溶剂的选择

五氯酚的 pK_a 为 4.93^[2], 为弱酸性化合物, 故其在酸性条件下, 电离受到抑制, 主要以分子的形式存在, 更有利于有机溶剂提取。根据待测物的性质, 比较了未酸化和酸化的甲醇或乙腈对提取效率的影响, 结果见图 1, 溶剂酸化以后提取效率有所提升, 酸化甲醇的提取效率高于酸化乙腈, 同时考虑到甲醇毒性较乙腈小, 价格较乙腈低廉, 故本方法提取溶剂选用酸化甲醇。0.5% 甲酸-甲醇和 2% 甲酸-甲醇提取效率差异较小。这可能是由于加入 0.5% 甲酸后溶液酸度已足够, 绝大部分五氯酚以分子的形式存在, 故继续增加甲酸含量对回收率基本无影响, 同时甲酸含量高减缓氮吹浓缩速度, 增加样品前处理时间, 故本方法提取溶剂选择 0.5% 甲酸-甲醇溶液。

2.1.2 提取次数和提取液体积的优化

采用 0.5% 甲酸-甲醇溶液作为提取溶剂, 为探究提取次数和提取液体积对提取效率的影响, 本研究选择纸杯、纸吸管、纸盒、包装用纸作为基质进行优化。由于纸制品

多为纤维组织成分, 对提取溶剂有一定的吸附作用, 1 次提取回收率偏低, 因此本实验采用多次提取, 离心后合并上清液再进行固相萃取以提高目标物的回收率。经多次实验结果表明, 采用 2 次提取的方式, 4 种基质中的五氯酚回收率均大于 80%, 3 次提取回收率基本无变化, 故提取次数确定为 2 次。其中, 1 次提取液体积达 20 mL, 2 次提取液体积达 15 mL 以上时, 回收率基本无变化, 为尽量减少提取液总体积, 节约过柱和氮吹时间, 故采用 20 mL+15 mL 0.5% 甲酸-甲醇溶液分次提取。

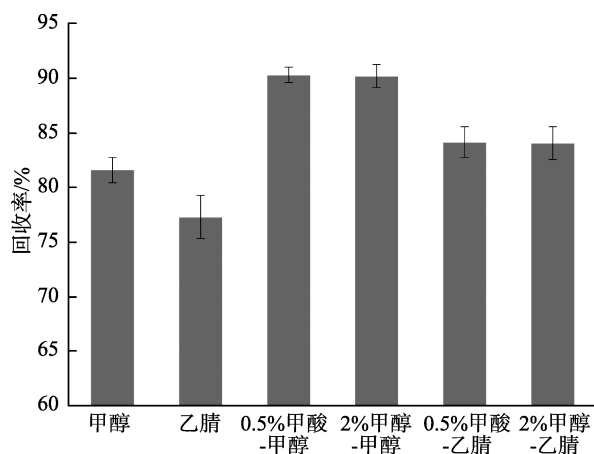


图 1 不同溶剂对回收率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of different solutions on the recoveries ($n=3$)

2.1.3 SPE 小柱的选择

纸质食品包装材料的提取液中, 除了目标物, 还有大量共萃杂质, 如果不采用合适的固相萃取小柱净化, 则可能会污染仪器或色谱柱, 影响目标物的定性定量。本实验探究了 3 种不同类型的 SPE 小柱对五氯酚回收率的影响, 分别是 C₁₈ (500 mg/6 mL)、PXA MAX (500 mg/6 mL) 和 CNW Poly-Sery HLB (200 mg/6 mL), 实验结果如表 1 所示。可知 HLB 小柱的回收率是 93.5%, 高于 C₁₈ 和 PXA MAX 固相萃取小柱, 且相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)最小, 重复性最好。同时 HLB 是可用于酸性、中性和碱性化合物的通用型固相萃取小柱, 同时具备高而稳定的回收率。故本方选用 HLB 固相萃取小柱净化。

表 1 不同类型的固相萃取小柱对五氯酚回收率的影响($n=3$)

Table 1 Effects of different types of solid phase extraction columns on the recovery of pentachlorophenol ($n=3$)

固相萃取柱种类	平均回收率/%	RSDs/%
C ₁₈	67.2	3.21
PXA MAX	76.8	2.10
HLB	93.5	1.25

进一步探究了不同品牌的 HLB 固相萃取小柱对五氯酚回收率的影响, 本实验选择了 3 种不同的生厂商: CNW

Poly-Sery HLB 小柱(200 mg/6 mL)、Waters Oasis PRiME HLB 小柱(200 mg/6 mL)和 SHIMADZU Styra HLB 小柱(200 mg/6 mL)进行对比, 实验结果如表 2 所示。可知不同生产商 HLB 固相萃取小柱对五氯酚的回收率差异不大, 均在 90%以上, 其中 Waters Oasis PRiME HLB 小柱(200 mg/6 mL)的结果略高于其他两者, 重复性也最好, 并且无需进行柱活化和平衡步骤, 可直接上样并洗脱, 简化了实验步骤, 常规的固相萃取小柱净化时间约 1.5 h^[30], 而 Waters Oasis PRiME HLB 小柱(200 mg/6 mL)净化时间仅 30 min 左右, 缩短了近 2/3 的时间, 提升了实验效率。因此, 本方法选用 Waters Oasis PRiME HLB 小柱(200 mg/6 mL)进行实验。

表 2 不同生产商 HLB 小柱对五氯酚回收率的影响($n=3$)
Table 2 Influences of HLB columns from different manufacturers on the recovery of pentachlorophenol ($n=3$)

不同生产商	平均回收率/%	RSDs/%
CNW	93.5	1.25
Waters	94.2	0.86
SHIMADZU	91.6	1.32

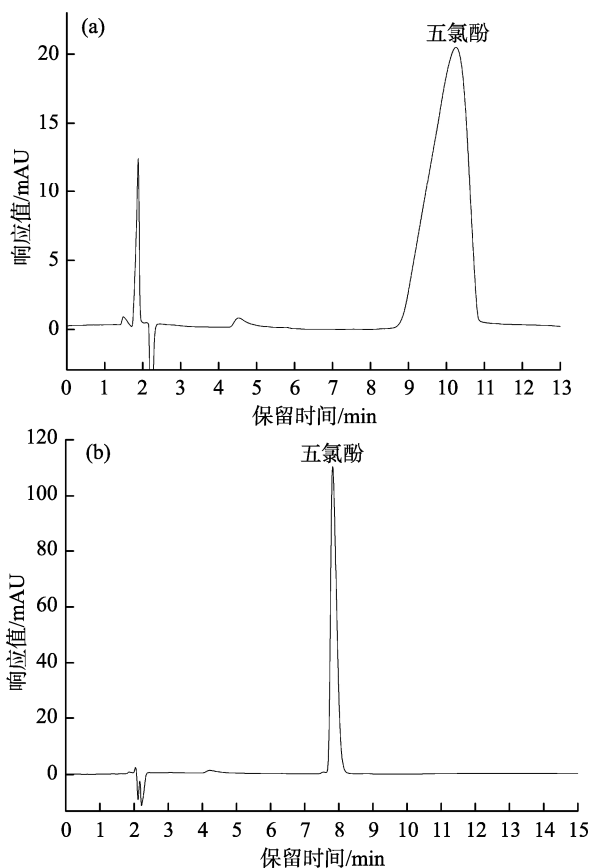
2.2 色谱条件的优化

2.2.1 流动相的选择

研究甲醇-水和乙腈-水体系对分离效果的影响, 结果发现二者基本无差异, 从毒性和成本考虑, 因此选用低毒廉价的甲醇作为有机相。调节甲醇-水的比例, 发现随着有机相比例的降低, 五氯酚出峰时间迅速增大, 与杂峰分离效果较好, 但是峰型始终明显前沿, 峰展宽过大, 无法满足分析要求, 色谱图见图 2(a)。推测是由于五氯酚呈弱酸性, 在中性溶剂中部分发生解离, 与色谱柱残留硅羟基发生作用, 造成峰型不对称且变宽。根据文献[2,14-15,25]等, 尝试在水相中添加不同浓度的甲酸、乙酸或乙酸铵以改善峰型, 结果发现, 添加 0.1%~1.0%的甲酸或乙酸时, 峰前延有一定改善, 但是出峰时间重复性差, 峰型不稳定, 无法满足分析要求。继续增加甲酸或乙酸浓度, 出峰情况改善不明显, 且流动相 pH 过低可能对色谱柱造成损害。在水相中添加一定量的乙酸铵后, 峰型改善较为明显, 保留时间稳定。进一步考察了乙酸铵加入量对出峰情况的影响, 配制了 2、3、5、8、10、15 mmol/L 的乙酸铵溶液, 发现随着乙酸铵浓度的增加, 峰型迅速改善, 当加入量为 5 mmol/L 时, 峰型对称性最好, 且保留时间稳定, 继续提高乙酸铵的浓度, 出峰情况基本无变化, 且高浓度的乙酸铵溶液造成体系压力上升, 与有机相混合后可能会析出, 对色谱柱有损害, 故本研究选择甲醇-5 mmol/L 乙酸铵作为流动相体系, 色谱图见图 2(b)。

考察了不同的流动相比例对出峰的影响, 甲醇-5 mmol/L 乙酸铵分别为 75:25、70:30、65:35、60:40 ($V:V$)时峰型均较

好, 随着甲醇比例的降低, 目标峰与杂质的分离度增大。兼顾到分析时间, 本研究选用甲醇-5 mmol/L 乙酸铵(65:35, $V:V$)作为流动相, 洗脱方式为等度洗脱。图 3 为加标回收样品的色谱图, 目标物的出峰时间为 7.75 min, 与杂质充分分离, 满足分析要求。



注: (a)流动相: 甲醇-水; (b)流动相: 甲醇-5 mmol/L 乙酸铵。

图 2 五氯酚标准物质色谱图

Fig.2 Chromatogram of pentachlorophenol standard substance

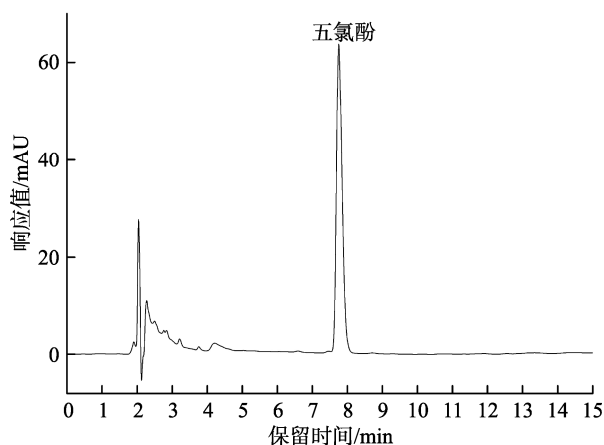


图 3 加标回收样品色谱图

Fig.3 Chromatogram of spiked recovered sample

2.2.2 波长的选择

利用二极管阵列检测器对五氯酚标准溶液在 200~500 nm 进行波长扫描,紫外光谱图见图 4。可知五氯酚的最大吸收波长有 217、248 和 320 nm, 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准物质在以上 3 种波长下的峰面积分别为 1377.9、325.6 和 135.9, 217 nm 波长下的响应值高于其他 2 种波长。由于 217 nm 波长下干扰较多,所以大部分文献方法选用 320 nm 左右作为测定波长,但是本研究中,纸质食品包装材料中五氯酚含量普遍较低,选用 320 nm 波长灵敏度可能无法满足分析要求。本方法通过调节流动相比例,增大五氯酚与杂质的分离度,并采用固相萃取小柱净化提取液,减少杂质含量。对加标样品和实际样品进行测定,217 nm 下目标峰未受到明显干扰,故本研究选用 217 nm 作为测定波长。

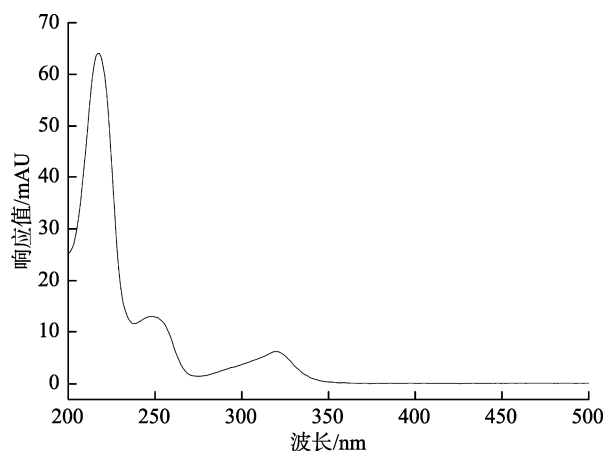


图 4 五氯酚紫外光谱图

Fig.4 UV spectrum of pentachlorophenol

2.3 方法学考察

2.3.1 线性范围、回归方程、相关系数、检出限及定量限

配制质量浓度为 0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

的标准工作溶液,用 1.3.3 的色谱条件进行测定,得到目标物的线性范围为 0.05~10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 回归方程为 $Y=137.0789X-3.3377$; 相关系数(r^2)为 0.9996。以 3 倍信噪比计算检出限为 0.01 mg/kg , 10 倍信噪比计算定量限为 0.03 mg/kg 。由实验结果可知,标准曲线线性关系良好,相关系数大于 0.999,满足定量要求。

2.3.2 回收率及精密度

选取 4 种具有代表性的纸质食品包装材料,经测定均不含五氯酚。分别添加低、中、高 3 个浓度的五氯酚进行加标回收实验,结果如表 3 所示。平均回收率为 84.7%~92.8%,相对标准偏差为 1.74%~4.79%,4 种材料的实验结果基本无差异,表明本方法回收率高,重复性好,适合于纸质食品包装材料中的五氯酚的测定。

2.4 实际样品的测定

从当地市场采集纸杯、纸袋、纸勺、纸碗、纸盘、纸盒、纸吸管、食品包装用纸等纸质食品包装材料 50 件,2 件检出五氯酚。其中,一件纸杯样品检出量为 0.028 mg/kg ,一件食品包装用纸检出量为 0.043 mg/kg ,符合欧盟标准 ResAP (2002)1。本研究所建立的分析方法适合于实际样品的测定。

3 结论

本研究建立了一种固相萃取-高效液相色谱法测定纸质食品包装材料中五氯酚的方法,采用低毒性的酸化甲醇提取; Waters Oasis PRiME HLB (200 $\text{mg}/6 \text{ mL}$)固相萃取小柱净化; 高效液相色谱-二极管阵列检测器测定。方法回收率为 84.7%~92.8%,相对标准偏差为 1.74%~4.79%,检出限为 0.01 mg/kg ,定量限为 0.03 mg/kg 。提取液无需衍生化,较气相色谱-质谱法简便。采用的固相萃取小柱无需柱活化和平衡,净化时间仅为 30 min 左右,较传统的固相萃小柱,缩短了近 2/3 的净化时间,适合于大批量样品的测定。

表 3 方法回收率及精密度实验($n=6$)
Table 3 Recoveries and repeatability test ($n=6$)

加标量/(mg/kg)	纸杯		纸盒		包装用纸		纸吸管	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
0.1	87.0	2.17	84.7	2.81	84.8	3.45	86.8	4.79
0.5	90.3	1.97	92.8	1.96	92.0	2.61	90.1	2.97
2.0	91.8	1.74	92.2	2.26	90.4	3.29	89.6	3.79

参考文献

- [1] 赵浩军, 杨青梅岭, 张燕, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定猪肉中氯霉素、氟苯尼考和五氯酚的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 4121-4126.
ZHAO HJ, YANG QML, ZHANG Y, et al. Simultaneous determination

of chloramphenicol, florfenicol and pentachlorophenol in pork by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(12): 4121-4126.

- [2] 杨宵, 李小玲, 刘伶俐, 等. 大体积固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中的五氯酚[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2021, 44(4): 119-125.

- YANG X, LI XL, LIU LL, *et al.* Large volume solid phase extraction combined with high liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pentachlorophenol in surface water [J]. *J Nat Sci Hunan Normal*, 2021, 44(4): 119–125.
- [3] 云鹏, 刘印平, 路杨, 等. 气相色谱-质谱法测定食品用纸制品中五氯酚含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1699–1704.
- YUN P, LIU YP, LU Y, *et al.* Determination of pentachlorophenol by gas chromatography mass spectrometry in paper packaging materials for foodstuffs [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(5): 1699–1704.
- [4] 余晋霞, 郭婧怡, 高宇, 等. 五氯酚毒理学研究进展[J]. *环境卫生学杂志*, 2019, 9(6): 615–620.
- YU JX, GUO JY, GAO Y, *et al.* Research advances in toxicology of pentachlorophenol [J]. *J Environ Hyg*, 2019, 9(6): 615–620.
- [5] 唐吉旺, 何浩, 王淑霞, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中五氯酚和游离棉酚[J]. *食品科技*, 2020, 45(7): 364–370.
- TANG JW, HE H, WANG SX, *et al.* Simultaneous determination of pentachlorophenol and free gossypol in animal-derived foods by solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(7): 364–370.
- [6] 张秀芹, 王玉晶, 李胤楠, 等. 动物源产品中五氯酚来源探讨及危害分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7840–7845.
- ZHANG XQ, WANG YJ, LI YN, *et al.* Discussion on soyrcce and hazard analysis of pentachlorophenol in animal-derived products [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7840–7845.
- [7] 刘泊麟, 倪玲, 钟建, 等. 五氯酚及其钠盐的样品前处理方法和残留检测技术研究进展[J/OL]. *农药学报*, [2021-06-11]. <https://doi.org/10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0104>
- LIU BL, NI L, ZHONG J, *et al.* Research progress on sample preparation method and residue detection technology of pentachlorophenol and its sodium salt [J/OL]. *Chin J Pestic Sci*, [2021-06-11]. <https://doi.org/10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0104>
- [8] 杨长晓, 张坤, 钟海洋. 固相萃取-气相色谱-串联质谱内标法测定一次性食品用纸中五氯酚残留[J]. *现代预防医学*, 2021, 48(1): 144–147.
- YANG CX, ZHANG K, ZHONG HY. Determination of residual pentachlorophenol in disposable paper products for food by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry internal standard method [J]. *Mod Prev Med*, 2021, 48(1): 144–147.
- [9] 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 paper products by high performance liquid chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(7): 1018–1024.
- [10] 袁娅, 周颖, 熊丽, 等. 江西省食品接触用纸制品和竹木制品中五氯酚的污染状况调查[J]. *现代预防医学*, 2021, 48(14): 2538–2541.
- YUAN Y, ZHOU Y, XIONG L, *et al.* Investigation on pollution of pentachlorophenol in products made of paper, bamboo and woods for food contact in Jiangxi Province [J]. *Mod Prev Med*, 2021, 48(14): 2538–2541.
- [11] Council of Europe. Resolution AP (2002)1 on Cork stoppers and other Cork materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [EB/OL]. [2002-09-18]. https://search.coe.int/cm/Pages/result_detail.aspx?ObjectID=09000016804e47f6 [2021-09-12].
- [12] 林长钦, 苏哪锋, 李家宏, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法测定不同食品基质中五氯酚及其钠盐残留量[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(6): 190–192.
- LIN CQ, SU NF, LI JH, *et al.* QuEChERS-GC-MS determination of pentachlorophenol and its sodium salt residues in different food matrices [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2021, 49(6): 190–192.
- [13] 黄建芳. QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱法同时测定大黄鱼中五氯酚及氯霉素类药物残留[J]. *现代食品*, 2020, 6(21): 170–173.
- HUANG JF. Simultaneous determination of pentachlorophenol and chloramphenicols in large yellow croaker by QuEChERS and HPLC/MS/MS [J]. *Mod Food*, 2020, 6(21): 170–173.
- [14] 黎钰韬. 固相萃取-高效液相色谱仪测定水中的五种酚类物质[J]. *广东化工*, 2020, 47(21): 134–136.
- LI YT. Determination of five phenolic compounds in water by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47(21): 134–136.
- [15] 葛璇, 李海滨, 张厚勇, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中11种酚类化合物[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(2): 100–103.
- GE X, LI HB, ZHANG HY, *et al.* Determination of eleven phenolic compounds in surface water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Environ Monit China*, 2016, 32(2): 100–103.
- [16] 庄立, 闵建青, 陈晓红, 等. 超声辅助固相微萃取-超快速液相色谱串联质谱法测定尿液中五氯酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(22): 3209–3211.
- ZHANG L, MIN JQ, CHEN XH, *et al.* Determination of pentachlorophenol in urine by SPME-LC-MS/MS [J]. *Chin J Heal Lab Technol*, 2017, 27(22): 3209–3211.
- [17] 张博, 梅勇, 邹晓雪, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定尿中五氯酚[J]. *环境与职业医学*, 2016, 33(12): 1187–1190.
- ZHANG B, MEI Y, ZOU XX, *et al.* Determination of pentachlorophenol in human urine by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. *J Environ Occup Med*, 2016, 33(12): 1187–1190.
- [18] 张文韬, 罗晓飞. 顶空固相微萃取-气相色谱法同时测定饮用水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚[J]. *预防医学情报杂志*, 2021, 37(8): 1159–1163.
- ZHANG WT, LUO XF. Simultaneous determination of 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and penta chlorophenol in drinking water by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. *J Prev Med Inf*, 2021, 37(8): 1159–1163.
- [19] 杨平华, 陈小艳, 张新华, 等. 气相色谱法测定鄱阳湖湿地多种环境介质中五氯酚钠[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(11): 1246–1249.
- YANG PH, CHEN XY, ZHANG XH, *et al.* GC determination of sodium pentachlorophenol in multi environment media of Poyang Lake wetland [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(11): 1246–1249.
- [20] 丁先锋, 方丰平, 石文超, 等. 木材中五氯苯酚的检测方法研究进展[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(1): 128–131.
- DING XF, FANG FP, SHI WC, *et al.* Research progress of the detection of pentachlorophenol in wood products [J]. *Chem Anal Meter*, 2020, 29(1): 128–131.
- [21] 刘印平, 云鹏, 路杨, 等. 河北省淡水鱼中五氯酚钠的残留调查[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7642–7646.
- LIU YP, YUN P, LU Y, *et al.* Survey of sodium pentachlorophenol

- residues in freshwater fish of Hebei province [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7642-7646.
- [22] 何正和, 魏云计, 朱臻怡, 等. 气相色谱-串联质谱法测定饲料中五氯酚及其钠盐的研究[J]. *饲料研究*, 2021, 44(14): 120-122
HE ZH, WEI YJ, ZHU ZY, *et al.* Study on determination of pentachlorophenol and its sodium salt in feed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Feed Res*, 2021, 44(14): 120-122.
- [23] 张权, 刘利亚, 吴玉田, 等. 气相色谱-串联质谱法测定竹木砧板表层中五氯酚含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(10): 879-884.
ZHANG Q, LIU LY, WU YT, *et al.* Determination of pentachlorophenol on the surface of wooden chopping board by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2021, 57(10): 879-884.
- [24] 周继恩, 杨振清, 赵永信, 等. 气相色谱质谱联用法同时测定水中 2,4,6-三氯酚、五氯酚、2,4-二氯苯氧乙酸和灭草松[J]. *预防医学*, 2021, 33(12): 1282-1285.
ZHOU JEN, YANG ZQ, ZHAO YX, *et al.* Simultaneous determination of 2, 4, 6-trichlorophenol, pentachlorophenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and imazam by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Prev Med*, 2021, 33(12): 1282-1285.
- [25] 欧天成, 郭艳芬, 陈少芬, 等. 高效液相色谱法同时测定水中挥发酚(以苯酚计)、2,4,6-三氯酚、五氯酚[J]. *中国卫生工程学*, 2018, 17(1): 55-57.
OU TC, GUO YF, CHEN SF, *et al.* Simultaneous determination of volatile phenols(phenol meter), 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol in water by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Public Health Eng*, 2018, 17(1): 55-57.
- [26] 曾议霆, 廖俊林, 杨春梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄喉中五氯酚酸钠的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(9): 3709-3714.
ZENG YT, LIAO JL, YANG CM, *et al.* Determination of pentachlorophenol sodium in Huanghou by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(9): 3709-3714.
- [27] 王群利, 陈晓红. 同位素内标稀释-分散固相萃取-液相色谱串联质谱测定环境水中五氯酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2021, 30(7): 775-782.
WANG QL, CHEN XH. Determination of pentachlorophenol in water by isotopo internal standard dilution-dispersive solid phase extraction-liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Heal Lab Technol*, 2021, 30(7): 775-782.
- [28] 王岚, 李红艳, 王瑾, 等. 基于液相色谱-串联质谱法对竹筷中五氯酚特定迁移量研究[J]. *现代食品*, 2020, 6(16): 162-166.
WANG L, LI HY, WANG J, *et al.* Study on the specific migration of pentachlorophenol in bamboo chopsticks by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Mod Food*, 2020, 6(16): 162-166.
- [29] 杨海君, 邓蓉蓉, 易勇, 等. 加拿大一枝黄花茎秆生物炭的制备及其对吡啶的吸附[J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1922-1932.
YANG HJ, DENG RR, YI Y, *et al.* Preparation of biochar from *Solidago canadensis* L. stalk and its pyridine adsorption performance [J]. *Environ Chem*, 2021, 40(6): 1922-1932.
- [30] 王嘉琦, 曹英华, 朱琳娜, 等. HLB 固相萃取技术 HPLC 法测定地表水中 9 种酚类化合物[J]. *分析仪器*, 2020, 52(4): 38-41.
WANG JQ, CAO YH, ZHU LN, *et al.* Detection of nine phenol compounds in surface water by solid phase extraction with HPLC [J]. *Anal Instrum*, 2020, 52(4): 38-41.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



陆 阳, 工程师, 主要研究方向为食品理化检验检测。

E-mail: 847400574@qq.com



姚誉阳, 助理研究员, 主要研究方向为分析化学, 有机污染物的检测。

E-mail: 657659592@qq.com