

分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法 检测一次性筷子中 5 种杀菌剂

胡晓楠, 张瑞华, 郭文丽, 张艾蕾, 徐慧静*

(天津市食品安全检测技术研究院, 天津 300308)

摘 要: **目的** 建立分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)分析一次性筷子中 5 种杀菌剂的检测方法。**方法** 一次性筷子试样经 1%甲酸乙腈振荡提取, 高速离心后取上层提取液, 用酸性氧化铝粉末净化, 经 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱分离后, 采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式进行 5 种杀菌剂的测定, 基质曲线外标法定量。**结果** 5 种杀菌剂在 1~500 ng/mL 范围内呈现良好线性关系, 相关系数为 0.9967~0.9991, 方法检出限为 5.0 µg/kg, 定量限为 10.0 µg/kg。在 5.0、10.0 和 100.0 µg/kg 3 个水平加标回收率为 85.6%~106.8%, 相对标准偏差为 7.3%~9.9% (n=6)。**结论** 该方法针对一次性筷子基质, 采用酸性氧化铝粉末的净化方式, 前处理方法简单、净化效果好, 且灵敏度高、准确性好, 适用于一次性筷子中常用杀菌剂的检测。

关键词: 杀菌剂; 一次性筷子; 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 5 types of fungicides in disposable chopsticks by dispersed solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HU Xiao-Nan, ZHANG Rui-Hua, GUO Wen-Li, ZHANG Ai-Lei, XU Hui-Jing*

(Tianjin Institute for Food Safety Inspection Technology, Tianjin 300308, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 5 types of fungicides in disposable chopsticks by dispersed solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The sample of disposable chopsticks was extracted by acetonitrile with 1% formic acid. The supernatant liquid was taken and purified with acidic alumina powder after high-speed centrifugation. Separated by ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ chromatographic column, 5 types of fungicides were finally determined by multiple reaction monitoring (MRM) mode. The calibration curve was set up by external standard calibration method. **Results** The linear relationship of 5 types of fungicides was strong in the range of 1~500 ng/mL. The correlation coefficient was 0.9967~0.9991, the limit of detection of the method was 5.0 µg/kg and the limit of quantitation was 10.0 µg/kg. The recoveries at the levels of 5.0, 10.0 and 100.0 µg/kg were 85.6%~106.8%, and the relative standard deviations were 7.3%~9.9% (n=6). **Conclusion** Purified with acidic alumina powder, this method has a

基金项目: 天津市市场监督管理委员会科技项目(2021-W21)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Tianjin Administration for Market Regulation (2021-W21)

*通信作者: 徐慧静, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: huijingxu99@126.com

*Corresponding author: XU Hui-Jing, Senior Engineer, Tianjin Institute for Food Safety Inspection Technology, Tianjin 300308, China. E-mail: huijingxu99@126.com

simple pretreatment, good purification effect, high sensitivity and excellent accuracy, which is especially applicable for the determination of common fungicides in disposable chopsticks.

KEY WORDS: fungicide; disposable chopsticks; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

筷子的使用起源于中国,是中餐餐具的代表,与中国老百姓的生活紧密相关。随着我国经济的高速发展和人民生活水平的日益提高,我国餐饮外卖业也在迅速发展,对一次性筷子需求也在持续扩大^[1]。但近年来,一次性筷子作为常用的中餐餐具,却频频因为“毒筷子”“霉筷子”等问题而引发广大消费者的担忧。钟佳耘等^[2]研究发现市售某合格品牌一次性竹筷浸出液可导致斑马鱼胚胎发育延迟、仔鱼畸形和早期死亡。陈思凡等^[3]研究发现经一次性筷子浸提液作用 4 d 后的小鼠 L-929 细胞生长形态明显发生改变,呈现凋亡或坏死的特征。这些结果均提示一次性筷子浸提液对细胞具有毒性作用。因此,一次性筷子的产品质量与老百姓的生命健康密切相关^[4]。

一次性筷子由天然竹、木或竹木复合材料制作而成^[5],在使用或储存过程中尤其在温暖潮湿的环境里,可能会出现发霉和虫蛀等现象,因此加工中需要进行防霉、防虫等处理^[6]。使用进行防霉处理后的一次性筷子,残留的杀菌剂容易迁入食品进而进入人体中,对人体的健康产生潜在危害^[7]。常用的杀菌剂有五氯苯酚^[8]、抑霉唑^[9]、噻苯咪唑^[10]、丙环唑^[11]、戊唑醇等^[12]。其中抑霉唑、噻苯咪唑^[13]、丙环唑、戊唑醇^[14]可以有效抑制木材中易滋生的担子菌^[15-17],但是它们本身有生物毒性,过量进入人体中会对肝脏和肾脏造成严重损伤^[18-19]。五氯苯酚因其具有良好的防霉效果和低廉的价格,是常用于木材的防霉剂^[20],但由于五氯苯酚的毒性较大^[21-23],2010 年被美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)列为优先控制的环境有机污染物和持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)^[24];2017 年被世界卫生组织国际癌症研究机构列为一类致癌物^[25-27],在我国五氯苯酚也陆续被农业农村部、卫生健康委员会、国家市场监督管理总局等列为禁用物质^[28]。

目前,常见检测五氯苯酚的方法多为气相色谱质谱法,由于五氯苯酚的结构为苯环上连五个氯离子和一个羟基,分子极性较强,因此前处理需进行衍生后才可以进行气相色谱质谱检测,前处理方法较为复杂。针对抑霉唑、噻苯咪唑、丙环唑、戊唑醇主要检测方法为液相色谱法和液相色谱串联质谱法,但针对木材基质且将五氯苯酚和抑霉唑、噻苯咪唑、丙环唑、戊唑醇同时检测的方法报道较少。我国关于一次性筷子相关检测标准有 GB 19790.1—2021《一次性筷子第 1 部分:木筷》、GB 19790.2—2005《一次性筷子第 2 部分:竹筷》、GB/T 24398—2009《植物纤维一次性筷子》和 GB 4806.12—2022《食品接触用竹木材料及其制品》,标

准中对于常见杀菌剂(五氯苯酚、丙环唑、戊唑醇)等关键指标的检测方法和限量值均未做出明确规定,标准中对于噻苯咪唑、抑霉唑虽然规定了限量值,但检测方法为液相色谱法,液相色谱可以对目标物进行分离,但无法对未知物准确定性,主要依靠与标准品的保留时间进行定性,检出限较高,灵敏度较低。因此建立一个快速、准确、灵敏度高的的一次性筷子中常用杀菌剂的检验方法具有重大的意义。

本研究以五氯苯酚、抑霉唑、噻苯咪唑、丙环唑、戊唑醇 5 种常用杀菌剂为分析对象,拟优化提取目标物的最佳提取试剂,并优化净化效果最好的吸附剂及其用量,结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)进行检测,建立一次性筷子中常用 5 种杀菌剂同时检测的定性定量方法,为相关检测方法标准的制定建立了技术基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售一次性筷子产品。

五氯苯酚、噻苯咪唑(100 μg/mL,德国 DRE 公司);丙环唑、抑霉唑、戊唑醇(100 μg/mL,农业部环境保护科研监测所);酸性氧化铝粉末(100~200 目)、甲酸铵(色谱级)(上海麦克林生化科技股份有限公司);N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA)吸附剂(40~60 μm,上海安谱实验科技股份有限公司);石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)吸附剂(40~60 μm,通拓色谱技术天津有限公司);甲醇、乙腈(色谱级,德国默克公司);甲酸(色谱级,梯希爱上海化成工业发展有限公司)。

1.2 仪器与设备

1290-6470 高效液相色谱-串联质谱仪、ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国 Agilent 公司);Minilab 全自动稀释配标仪(美国 Labtech 公司);BSA224S-CW 电子天平(精度 0.1 mg,德国赛多利斯公司);Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司);Vortex-5 涡旋仪(江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司);H-2100R 高速冷冻离心机(湖南湘潭湘仪仪器有限公司);JYL-C022E 破壁机(九阳股份有限公司);HVS-6 垂直振荡器(天津市恒奥科技发展有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准储备溶液配制

分别吸取五氯苯酚、抑霉唑、噻苯咪唑、丙环唑、戊

唑醇 100 μg/mL 标准溶液各 1 mL, 用甲醇定容至 10 mL, 配制成 10 μg/mL 混合标准储备液, 存储于棕色储液瓶中, -20℃保存。

1.3.2 基质标准工作溶液配制

准确吸取标准储备液 1、10、50、100、200、300、500 μL 于 7 个 10 mL 容量瓶中, 用空白基质溶液稀释至刻度, 混匀。得到五氯苯酚、抑霉唑、噻苯咪唑、丙环唑、戊唑醇质量浓度为 1、10、50、100、200、300、500 ng/mL 的基质标准工作溶液, 供高效液相色谱-串联质谱法测定。

1.3.3 样品前处理

用剪刀或斜口钳等将一次性筷子剪成粒径不超过 2.5 mm 的颗粒, 装入破壁机内, 混匀。称取试样 2.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 1%甲酸乙腈溶液提取, 涡旋 1 min, 振荡提取 20 min, 10000 r/min 离心 5 min。称取 0.2 g 酸性氧化铝粉末(100~200 目), 并准确吸取 2 mL 提取溶液于离心管中, 涡旋 1 min, 在转速为 15000 r/min 下离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 待进样分析。

1.3.4 色谱条件

柱温 35℃, 进样体积 5 μL, 色谱柱为 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。流动相 A 为 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸-水溶液, 流动相 B 为 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸-甲醇溶液, 流速 0.30 mL/min。梯度洗脱条件见表 1。

表 1 色谱梯度洗脱条件
Table 1 Conditions of gradient elution

时间 /min	流动相 A/%	流动相 B/%	流速 /(mL/min)	压力 /bar
0	25	75	0.3	1200
1	20	80	0.3	1200
5	10	90	0.3	1200

1.3.5 质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), ESI(+/-)扫描; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)扫描; 喷雾电压正模式 5 kV, 负模式 4 kV; 雾化气压力 40 psi; 辅助气压力 5 psi; 离子源温度 350℃。

1.4 数据处理

样品中各杀菌剂含量按照公式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V}{m \times 1000} \tag{1}$$

式(1)中: X-样品中被测组分的含量, mg/kg; C-按照标准曲线计算所得的被测组分的质量浓度, ng/mL; V-定容体积, mL; m-样品称样量, g。

绘图制表软件为 Origin 2019b。

2 结果与分析

2.1 提取试剂的选择

五氯苯酚, 酸度系数为(pKa)为 4.99, 辛醇水分配系数(logK_{ow})为 5.01, 在酸性条件下呈分子形态, 极易溶于甲醇、乙腈、乙醚等有机溶剂, 在中性和碱性条件下呈离子形态, 更易溶于水。利用五氯苯酚分子及其离子可互相转化的性质, 可通过酸化或碱化提取液来提高萃取效率^[29]。噻苯咪唑、抑霉唑、丙环唑、戊唑醇均为极性化合物, 易溶于甲醇、乙腈等有机溶剂。而酸化可以促进目标物呈分子状态, 因此, 本研究选取 1%甲酸乙腈、3%甲酸乙腈、5%甲酸乙腈作为提取试剂进行实验, 向样品中添加 100 ng/mL 混合标准溶液 100 μL, 通过目标物平均回收率对 3 种提取溶剂的提取效果进行评价。5%甲酸乙腈在试样中目标物平均回收率为 65.5%, 其中五氯苯酚的提取率为 55.2%, 提取率最低; 3%甲酸乙腈作为提取试剂时, 五氯苯酚回收率为 70.5%, 各目标物回收率为 73.9%; 1%甲酸乙腈作为提取试剂时, 五氯苯酚回收率为 82.5%, 各目标物平均回收率为 88.5%, 提取效果高于其他提取试剂。因此本研究选择 1%甲酸乙腈作为提取试剂, 各试剂提取率效果见图 1。

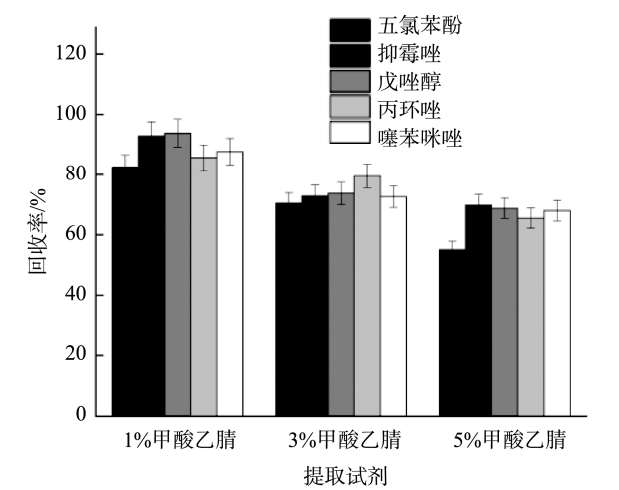


图 1 不同提取试剂的 5 种杀菌剂回收率对比(n=6)
Fig.1 Comparison of recovery rates of 5 kinds of fungicides under different extraction reagents (n=6)

2.2 净化吸附剂的选择

本研究选取 PSA、酸性氧化铝粉末、GCB 3 种常见净化吸附剂进行实验, 向样品中添加 100 ng/mL 混合标准溶液 100 μL, 保持其他前处理条件一致, 通过目标物加标回收率对 3 种净化吸附剂进行评价。一次性筷子经提取剂提取后发现溶液出现微黄浑浊现象, 使用 PSA 和 GCB 进行有色杂质的吸附, 结果发现目标物中五氯苯酚回收率只有 15.1%和 19.5%, 这可能是一次性筷子多为天然竹木材料,

纤维素含量高而色素含量较少, PSA 粉末和 GCB 粉末吸附色素除杂能力较强, 而尝试使用酸性氧化铝粉末后发现各目标物均有较高的回收率, 5 种杀菌剂平均回收率为 91.2%, 且目标物均有较好的峰形, 因此本研究选择酸性氧化铝粉末进行样品的净化。实验结果见图 2 和图 3。同时对酸性氧化铝粉末的使用量进行进一步优化, 选择 100、150、200、250 mg 的净化用量, 向样品中添加 100 ng/mL 混合标准溶液 100 μ L, 每种用量的吸附剂均加入 2 mL 提取后的溶液, 对比 5 种目标物的平均回收率, 发现随着酸性氧化铝的加入, 目标物的平均回收率也随之升高, 加入 200 mg 时, 目标物平均回收率最大, 为 94.5%; 加入 250 mg 时, 目标物平均回收率趋于平缓。因此本研究选择加入 200 mg 酸性氧化铝粉末进行样品的净化。实验结果见图 4 和图 5。

2.3 质谱条件的优化

ESI 和大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)均为常见的液质接口的离子源。APCI 离子源不易形成多电荷离子, 分子量的可测定范围较小, 适用于分析非极性化合物。而 ESI 离子源可用于分析热不稳定及极性较大的分子^[30]。本研究目标物属于中等极性化合物, 因此选择 ESI。

配制质量浓度为 100 ng/mL 的 5 种目标物单标, 分别进行正离子模式和负离子模式下的全扫描, 扫描范围为 m/z 100~500, 进样量为 2 μ L, 得到各化合物离子质量数, 并对毛细管出口电压逐步进行优化, 保证母离子的传输效率。再对各物质的母离子进行子离子扫描, 选择定量离子和定性离子, 优化碰撞能量, 优化子离子的响应。其中, 噻苯咪唑、丙环唑、抑霉唑、戊唑醇在正离子模式下容易形成分子离子 $[M+H]^+$; 五氯苯酚由于含有酚羟基, 选择了负离子扫描模式 $[M-H]^-$ 。5 种目标物的信息及离子对、锥孔电压、碰撞能量等质谱参数见表 2。

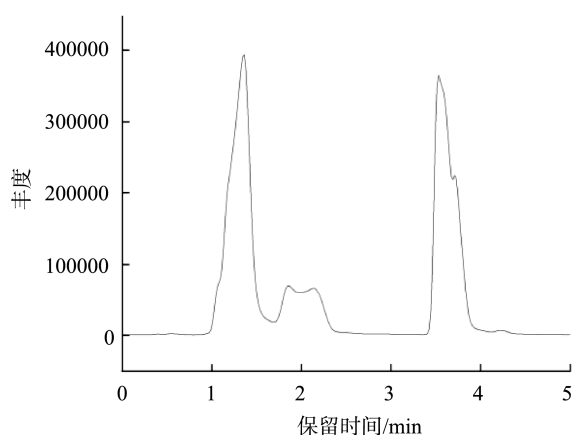


图 2 5 种杀菌剂净化前总离子流图(100 ng/L)

Fig.2 Total ion flow diagram of 5 kinds of fungicides before purification (100 ng/L)

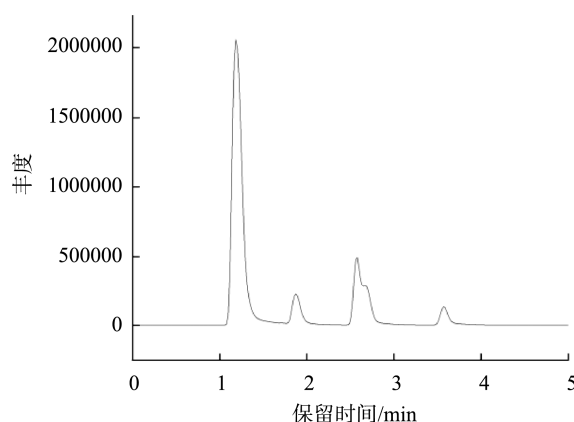


图 3 5 种杀菌剂净化后总离子流图(100 ng/L)

Fig.3 Total ion flow chart of 5 kinds of fungicides after purification (100 ng/L)

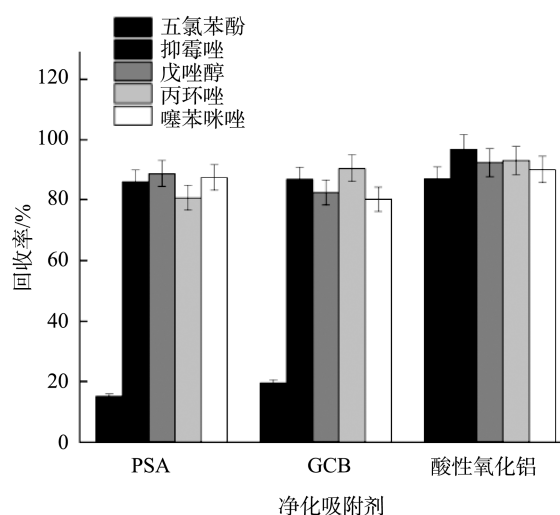


图 4 不同净化吸附剂的 5 种杀菌剂回收率对比(n=6)

Fig.4 Comparison of recovery rates of 5 kinds of fungicides under different purifying adsorbents (n=6)

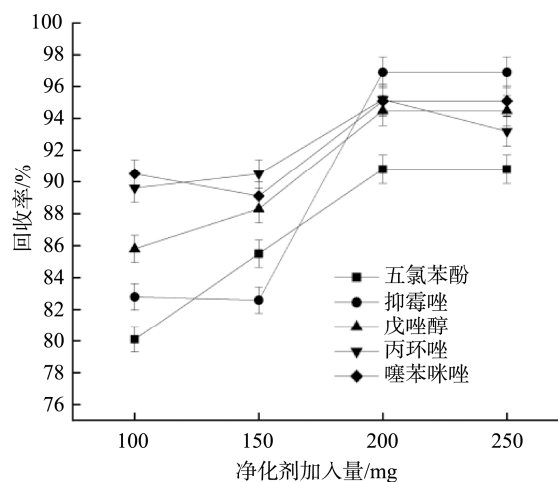


图 5 净化吸附剂不同加入量的 5 种杀菌剂回收率对比(n=6)

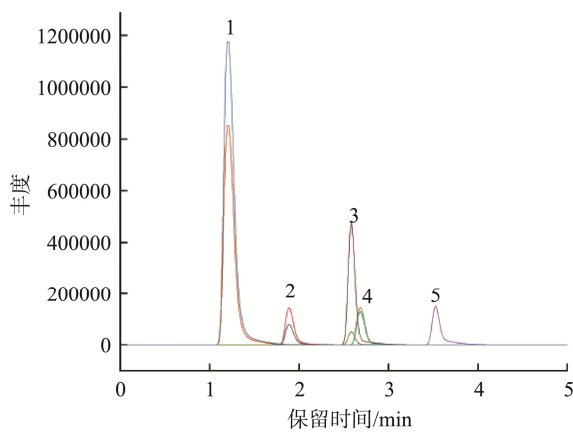
Fig.5 Comparison of recovery rates of 5 kinds of fungicides with different additions of purification adsorbents (n=6)

表 2 MRM 质谱采集参数
Table 2 MRM mass spectrum acquisition parameters

序号	化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	毛细管出口电压/V	碰撞能量/V	扫描模式
1	噻苯咪唑	202.1	175; 131	120	30; 30	+
2	丙环唑	342	159; 69	120	20; 20	+
3	戊唑醇	308.1	125; 70	120	30; 35	+
4	抑霉唑	297	255; 159	160	20;20	+
5	五氯苯酚	264.8	264.8; 35.1	80	5; 35	-

2.4 色谱条件的优化

本研究的 5 种目标物均为中等极性化合物, 因此可以选用实验室分析极性化合物常用的 C₁₈ 色谱柱进行液相色谱的分离。5 种目标物采用反相色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)进行分离, 对比了水-乙腈, 水-甲醇, 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸甲醇-5 mmol/L-甲酸铵-0.1%甲酸水 3 种比例的流动相进行分离。实验表明, 甲醇作为有机相时各目标物响应高于乙腈, 这是由于甲醇是质子型溶剂, 有利于各杀菌剂形成正离子加合物, 而且甲醇的挥发性更高、表面张力更低, 提高了离子化过程中离子化效率, 因此选择甲醇作为有机相。甲酸-甲酸铵缓冲液经常加到液相流动相中提高待测物的质谱的响应, 因此本研究考查不同浓度的甲酸-甲酸铵作为流动相时各目标物的响应情况。结果显示, 随着甲酸铵和甲酸浓度增加, 5 种杀菌剂的响应增加, 当浓度为 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸时响应最高, 因此, 本研究选取 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)进行分离, 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸甲醇-5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸水为流动相进行梯度洗脱, 5 种目标物的 MRM 色谱图见图 6。



注: 1: 噻苯咪唑; 2: 抑霉唑; 3: 戊唑醇; 4: 丙环唑; 5: 五氯苯酚。

图 6 5 种目标物的 MRM 色谱图(100 ng/L)

Fig.6 MRM chromatograms of 5 kinds of targets (100 ng/L)

2.5 基质效应

本研究通过对空白基质匹配标准曲线与溶剂标准曲

线斜率进行比较评价基质效应(matrix effect, ME), 当 $0 \leq |ME| \leq 20\%$ 时基质干扰程度不显著, $20\% < |ME| < 50\%$ 时基质干扰中等, $|ME| \geq 50\%$ 时基质干扰显著。配制质量浓度为 1、10、50、100、200、300、500 ng/mL 的基质标准曲线, 同时配制相同质量浓度的溶剂标准曲线溶液, 对斜率进行比较。结果显示目标物平均|ME|为 58.1%, 基质效应比较显著, 尤其对抑霉唑的影响较大, |ME|为 60.9%。因此, 本研究最终采用基质匹配标准曲线进行定量。

2.6 方法学验证

配制基质标准曲线溶液并绘制标准曲线, 纵坐标(Y)为各目标物的定量离子峰面积、横坐标为质量浓度(X, ng/mL), 考察定量方法的线性关系和相关系数(r^2), 并按照信噪比(S/N)为 3 和 10 时的方法计算各目标物的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)。线性回归方程和检出限、定量限见表 3。在空白试样中进行 3 水平 6 平行加标实验, 分别在空白基质中添加 5.0、10.0 和 100.0 μg/kg 3 个水平的混合标准溶液, 考察相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)和加标回收率, 结果见表 4。

结果表明, 5 种杀菌剂在 1~500 ng/mL 范围内相关系数为 0.9967~0.9991, 线性关系良好。加标回收率为 85.6%~106.8%, RSDs 为 7.3%~9.9%, 准确度和精密度良好。符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》要求。

2.7 实际样品的检测

随机选取天津市市售的 20 个样本, 每个样本随机选取一次性筷子 10 双, 对所选取的样品进行检测。检测结果显示, 20 个样本中有 1 个样本检出噻苯咪唑 1.4 mg/kg, 小于 GB 19790.2—2005 中的要求。检验结果表明该方法适用于一次性筷子中杀菌剂的检测。

2.8 与文献方法比对

与 LIU 等^[31]的检测方法相比, 其检测方法为气相色谱-质谱法, 前处理需要进行衍生化才可以进行仪器分析, 而本研究前处理更为简单, 只需要加入提取试剂及净化吸附剂即可进行仪器分析; 与景俊谦等^[32]的检测方法相比, 本研究建立的方法检测目标物针对一次性筷子基质常用杀菌剂, 专属性更强, 其前处理选择甲醇超声提取上机分析, 质谱检

表 3 5 种杀菌剂线性回归方程、相关系数与检出限、定量限
Table 3 Linear regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 5 kinds of fungicides

化合物	回归方程	相关系数(r^2)	LODs/($\mu\text{g/kg}$)	LOQs/($\mu\text{g/kg}$)
噻苯咪唑	$Y=1890X+65679$	0.9967	5.0	10.0
丙环唑	$Y=15372X+11009$	0.9985	5.0	10.0
戊唑醇	$Y=10096X-10223$	0.9968	5.0	10.0
抑霉唑	$Y=17802X+22377$	0.9991	5.0	10.0
五氯苯酚	$Y=16995X+12480$	0.9986	5.0	10.0

表 4 5 种杀菌剂添加回收率($n=6$)
Table 4 Added recoveries of 5 kinds of fungicide ($n=6$)

化合物	添加水平/($\mu\text{g/kg}$)	RSDs/%	平均回收率/%
噻苯咪唑	5.0; 10.0; 100.0	7.7; 7.5; 9.5	85.6; 85.9; 98.2
丙环唑	5.0; 10.0; 100.0	9.9; 7.7; 7.3	89.5; 88.0; 104.5
戊唑醇	5.0; 10.0; 100.0	8.6; 8.6; 9.1	97.4; 90.6; 101.0
抑霉唑	5.0; 10.0; 100.0	9.2; 8.9; 9.5	106.8; 103.5; 101.2
五氯苯酚	5.0; 10.0; 100.0	8.7; 7.7; 7.9	91.2; 94.7; 95.0

测需要 16.5 min, 本研究前处理选择酸性氧化铝粉末净化, 净化效果更好, 杂质干扰程度更低, 质谱检测只需要 5 min, 时间更短; 与张景朋等^[33]的研究相比, 其检测目标物只包含常用木材杀菌剂 2 种, 液相色谱法测定, 检测目标物种类较少, 本研究检测对象为常用木材杀菌剂 5 种, HPLC-MS/MS 测定, 相对于液相色谱法拥有更好的选择性, 灵敏度更高, 能通过二级质谱特征离子准确性目标物, 检测结果更可靠准确。

3 结 论

本研究针对一次性筷子基质, 通过优化提取试剂和净化吸附剂的前处理条件, 并结合高效液相色谱-串联质谱法实现了常用 5 种杀菌剂的同时测定。结果表明, 相较于国家标准液相色谱法, 本研究检测时间更短, 5 种目标物通过选定特征离子进行定性定量, 有效去除了杂质干扰, 检测结果更加准确。相比较现有报道的气相色谱-质谱法, 本研究样品前处理过程更简单、净化效果更好且方法灵敏度高、准确性好, 适用于一次性筷子中常用杀菌剂的检测, 为相关检测方法标准的制定提供了技术依据。

参考文献

[1] 岳晓庆, 王宇婷, 王军. 食品接触用竹木制品中杀菌剂的研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(2): 477-486.
YUE XQ, WANG YT, WANG J. Advances in the study of fungicides in bamboo and wood products for food contact [J]. Sci Technol Food Ind, 2023, 44(2): 477-486.

[2] 钟佳耘, 严洁, 王娅, 等. 一次性竹筷浸出液对斑马鱼(*Danio rerio*)胚胎发育的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(6): 2391-2398.
ZHONG JY, YAN J, WANG Y, *et al.* Effects of disposable chopsticks leachate on zebrafish embryo development [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(6): 2391-2398.

[3] 陈思凡, 李文学, 贾慧影, 等. 一次性筷子、牙签及纸杯浸提液对小鼠

L-929 细胞的毒性作用[J]. 癌变·畸变·突变, 2011, 23(3): 209-212.
CHEN SF, LI WX, JIA HY, *et al.* Toxic effects of the extracted solution of disposable chopstick toothpick or cup in murine L-929 cells [J]. Carcinogen Teratogen Mutagen, 2011, 23(3): 209-212.

[4] 方正杰, 石丽珠, 吴路明. 筷子中有害物质分析及检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6494-6503.
FANG ZJ, SHI LZ, WU LM. Research progress on the analysis and detection of harmful substances in chopsticks [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18): 6494-6503.

[5] UNGER A, SCHNIEWIND A, UNGER W. Conservation of wood artifacts: A handbook [M]. Berlin Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media, 2001.

[6] 陈山丹, 李柏, 洪锦清, 等. 气相色谱-串联质谱法测定纸制品中杀菌剂、增塑剂、拟除虫菊酯和有机氯农药残留[J]. 化学分析计量, 2021, 30(8): 39-45.
CHEN SD, LI B, HONG JQ, *et al.* Determination of fungicides, plasticizers, pyrethroids and organochlorines in paper products by GC-MS/MS [J]. Chem Anal Meter, 2021, 30(8): 39-45.

[7] MARTIN TJ, GABURE S, MAISE JQ, *et al.* The organochlorine pesticides pentachlorophenol and dichlorodiphenyltrichloroethane increase secretion and production of interleukin 6 by human immune cells [J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2019, 72: 103263.

[8] SYED IHT, AMBER RS, JAMIL AB, *et al.* Plant extract-based green fabrication of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles: An operative platform for non-enzymatic determination of pentachlorophenol [J]. Chemosphere, 2022, (294): 13376.

[9] VALLADARES-DIESTRA KK, VANDENBERGHE LPDS, NISHIDA VS, *et al.* The potential of imidazole as a new solvent in the pretreatment of agro-industrial lignocellulosic biomass [J]. Bioresour Technol, 2023, (372): 128666.

[10] 周铭林, 何海彤, 李聪. 高效液相色谱法测定竹筷中 15 种防腐防腐剂[J]. 食品工业, 2020, 41(3): 278-281.
ZHOU ML, HE HT, LI C. Determination of 15 antibacterial fungicide in bamboo chopsticks by high performance liquid chromatography [J]. Food Ind, 2020, 41(3): 278-281.

[11] 孙魁魁, 廖文彬, 陈启陂, 等. 气相色谱-质谱联用法测定竹木制品食品相关产品中邻苯基苯酚、抑霉唑、联苯、百菌清、克菌丹的残留量[J]. 广东化工, 2019, 21(46): 115-117.
SUN KK, LIAO WB, CHEN QJ, *et al.* Simultaneous determination of o-phenylphenol, imazalil, biphenyl, chlorothalonil and captan residues in bamboo and wooden products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2019, 21(46): 115-117.

[12] 蒋明亮, 李晓文, 马星霞, 等. 丙环唑/戊唑醇处理材的野外耐久性性能评价[J]. 木材工业, 2018, 32(6): 9-12.
JIANG ML, LI XW, MA XX, *et al.* Durability of wood treated with

- fungicide containing propiconazole, tebuconazole and copper by field stake testing in China [J]. China Wood Ind, 2018, 32(6): 9–12.
- [13] CHRISTINA VP, MARIA K, ELISABETH EG, *et al.* Isolation, characterization and industrial application of a *Cladosporium herbarum* fungal strain able to degrade the fungicide imazalil [J]. Environ Pollut, 2022, 301: 119030.
- [14] CHELSEA W, BOB D, ROD S, *et al.* Tebuconazole and propiconazole tolerance and possible degradation by *Basidiomycetes*: A wood-based bioassay [J]. Int Biodeter Biodegr, 2010, 64(5): 403–408.
- [15] CHRISTINA LS, CHRISTOPHER LSII, CARLOS JP. Neurotoxicity assessment of triazole fungicides on mitochondrial oxidative respiration and lipids in differentiated human SH-SY5Y neuroblastoma cells [J]. Neurotoxicology, 2020, 80: 76–86.
- [16] LI J, DING Y, CHEN H, *et al.* Development of an indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for propiconazole based on monoclonal antibody [J]. Food Control, 2022, 134: 108751.
- [17] MALGORZATA B, JADWIGA W, JAN K. Bacterial diversity and enzymatic activity in a soil recently treated with tebuconazole [J]. Ecol Ind, 2021, 123: 107373.
- [18] HE ZZ, ZHOU LL, TAN YT, *et al.* Stereoselective toxicity, bioaccumulation, and metabolic pathways of triazole fungicide cyproconazole in zebrafish [J]. Aquat Toxicol, 2022, 253: 106330.
- [19] TRESNAKOVA N, FAMULARI S, ZICARELLI G, *et al.* Multi-characteristic toxicity of enantioselective chiral fungicide tebuconazole to a model organism Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 (Bivalve: Mytilidae) [J]. Sci Total Environ, 2023, 862: 160874.
- [20] 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.
- [21] MAHESHWARI N, MAHMOOD R. Protective effect of catechin on pentachlorophenol-induced cytotoxicity and genotoxicity in isolated human blood cells [J]. Environ Sci Pollut R Int, 2020, 27(12): 13826–13843.
- [22] ZHANG XN, KANG H, PENG Z, *et al.* Pentachlorophenol inhibits CatSper function to compromise progesterone's action on human sperm [J]. Chemosphere, 2020, 259: 127493.
- [23] RUIZ-LARA A, FIERRO F, CARRASCO U, *et al.* Proteomic analysis of the response of *Rhizopus oryzae* ENHE to pentachlorophenol: Understanding the mechanisms for tolerance and degradation of this toxic compound [J]. Process Biochem, 2020, 95: 242–250.
- [24] VINOTH KV, SENTHIL K, ISITA S, *et al.* Removal of pentachlorophenol and phenanthrene from lignocellulosic biorefinery wastewater by a biocatalytic/biosurfactant system comprising cross-linked laccase aggregates and rhamnolipid [J]. Environ Pollut, 2023, 329: 121635.
- [25] CUI YJ, LIANG L, ZHONG Q, *et al.* The association of cancer risks with pentachlorophenol exposure: Focusing on community population in the areas along certain section of Yangtze River in China [J]. Environ Pollut, 2017, 224: 729–738.
- [26] SCHMIED-TOBIES MIH, MURAWSKI A, SCHMIDT L, *et al.* Pentachlorophenol and nine other chlorophenols in urine of children and adolescents in Germany-Human biomonitoring results of the German Environmental Survey 2014–2017 (GerES V) [J]. Environ Res, 2021, 196: 110958.
- [27] GEORGE J, KUMAR VV. Designing a novel poly (methyl vinyl ether maleic anhydride) based polymeric membrane with enhanced antifouling performance for removal of pentachlorophenol from aqueous solution [J]. Environ Res, 2023, 223: 115404.
- [28] 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 source and hazard analysis of pentachlorophenol in animal-derived products [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(19): 7840–7845.
- [29] 韩沐珂, 尹杰, 温凯, 等. 免疫亲和柱净化-高效液相色谱-串联质谱法测定母乳中的五氯苯酚[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(7): 235–240.
- HAN MK, YIN J, WEN K, *et al.* Determination of pentachlorophenol in breast milk by immunoaffinity column coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(7): 235–240.
- [30] 刘吉林, 于凯, 张洪, 等. 质谱离子源技术用于电化学反应机理研究的进展[J]. 化学学报, 2020, 78(6): 504–515.
- LIU JL, YU K, ZHANG H, *et al.* Progress in the study of electrochemical reaction by mass spectrometric ionization sources [J]. Acta Chim Sin, 2020, 78(6): 504–515.
- [31] LIU MX, HU P, LIAO YZ. Simultaneous determination of nineteen chlorophenols in textiles by gas chromatography-mass spectrometry combined with KOH ultrasonic extraction [J]. J Donghua Univ (Nat Sci Ed), 2022, 48(6): 72.
- [32] 景俊谦, 曹悦, 王军. 食品接触类纸、木制品中杀菌剂的测定[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 256–261.
- JING JQ, CAO Y, WANG J. Detection of fungicides in food contact paper and wood products [J]. Food Sci, 2017, 38(20): 256–261.
- [33] 张景朋, 张卿硕, 吴玉章, 等. 防腐木材中戊唑醇和丙环唑的高效液相色谱分析方法[J]. 林业工程学报, 2022, 7(5): 99–105.
- ZHANG JP, ZHANG QS, WU YZ, *et al.* Determination of the content of tebuconazole and propiconazole in treated wood by high performance liquid chromatography [J]. J For Eng, 2022, 7(5): 99–105.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



胡晓楠, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: mermaid0410@163.com



徐慧静, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: huijingxu99@126.com