

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030371

YUE Xiaoqing, WANG Yuting, WANG Jun. Advances in the Study of Fungicides in Bamboo and Wood Products for Food Contact[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(2): 477-486. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030371

· 专题综述 ·

食品接触用竹木制品中杀菌剂的研究进展

岳晓庆, 王宇婷, 王 军*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要:食品接触竹木制品如一次性竹木筷、竹木砧板等在我国家庭或工作生活中应用广泛。由于竹木的特殊质地, 在其加工过程中可能会使用一些杀菌防腐剂来保证其使用性能并延长贮藏期限。经处理过的竹木制品中残留杀菌剂是否会迁移至食品中对人体产生危害以及如何检测残留杀菌剂等问题也引起了人们的关注。本文以食品接触用竹木制品中杀菌剂为研究对象, 结合国内外竹木制品中杀菌剂的研究进展, 综述了竹木制品中杀菌剂的分类、应用、限量标准和检测方法, 并对杀菌剂在食品模拟物中的迁移规律进行归纳, 为检测食品接触用竹木制品中杀菌剂的残留提供参考。最后对食品接触用竹木制品中杀菌剂现有检测技术和迁移研究存在的问题做出总结, 并对其研究前景进行展望。

关键词:食品接触用竹木制品, 杀菌剂, 应用, 检测方法, 迁移

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)02-0477-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030371



本文网刊:

Advances in the Study of Fungicides in Bamboo and Wood Products for Food Contact

YUE Xiaoqing, WANG Yuting, WANG Jun*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Bamboo and wood products for food contact are widely used in our family and working life, such as disposable chopsticks and chopping boards. Due to the special texture of bamboo and wood, some fungicides could be used to ensure their effects of application and to extend the storage period. There is a growing concern of whether residual fungicides in treated bamboo and wood products will migrate into foods to be harmful to human body. Furthermore, the methods of detecting residual fungicides are also focused as research hotspots. Based on the domestic and foreign research progress of fungicides in bamboo and wood products, this paper reviews the classification, application, limit standards and detection methods of fungicides in bamboo and wood products, and summarizes the migration rules of fungicide in systems of food simulation, which provide references for the analysis of fungicides. Finally, the problems of existing detection and migration study about fungicides in bamboo and wood products for food contact are summarized, and the research prospects are discussed.

Key words: bamboo and wood products for food contact; fungicides; applications; detection method; migration

食品接触材料(Food Contact Materials, FCMs)涉及领域非常广泛, 包含了食品在生产、加工、包装、运输、贮存、销售和使用过程中的食品包装材料、容器、工具和设备, 以及可能直接或间接接触食品的油墨、粘合剂、润滑油等^[1]。用于食品的包装材

料和容器又包含纸、竹、木、金属、搪瓷、陶瓷、塑料、橡胶、天然纤维、化学纤维、玻璃等制品^[2]。竹、木材料作为食品接触材料既环保又实用, 且木竹碗筷等在我国已有数千年历史, 深受大家喜爱和广泛使用。食品接触用竹木制品种类繁多, 按照用途可大

收稿日期: 2022-03-30

基金项目: 国家市场监督管理总局食品相关产品安全监管技术项目(2017JGJSGF-12)。

作者简介: 岳晓庆(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品及食品相关产品安全分析, E-mail: 2453317143@qq.com。

* 通信作者: 王军(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全检测、食品相关产品分析, E-mail: wangjun1@cau.edu.cn。

致划分为三类,一是器具类,如筷子、牙签、砧板、串串签等;二是容器类,如桶、锅、瓢、蒸笼、盘、盒等;三是包装类,如包装罐、软木塞等^[3]。中国是一次性筷子、竹签等生产大国,随着经济发展和人民生活水平的提高,餐饮业也在进一步发展,对一次性筷子、竹签等的需求将会持续扩大^[4]。

食品接触材料安全问题在逐渐引起人们关注的同时,国内食品相关产品的安全监管也日益严格^[5]。当前我国食品接触用竹木制品的国家标准和法规仍在不断完善,相关检测技术也在不断发展。根据调查^[6],我国目前仍然缺乏专门针对食品接触用竹木材料防腐处理的企业,也未对防腐竹木的用途做出相应的严格限制规定,经防腐处理的木竹原材料有可能在结构工程或食品接触用材中混用^[7-8]。竹木材料的特性导致它们在生产加工过程中可能会出现霉斑、生虫或散发异味,因此在其生产过程中会使用杀菌剂防止霉变。使用杀菌防腐剂对竹木制品进行防腐处理后,残留的杀菌剂可能在竹木制品残留并有可能在使用过程中迁移到食品中,对人体健康产生潜在危害^[9],还有可能造成土壤和水体污染^[10-11],对环境也产生危害,由此引发的健康安全卫生问题也越来越多被人们所关注。本文对当前竹木制品中主要使用的杀菌防腐剂进行归纳分类,总结了竹木制品中前处理方法和检测技术,并对色谱法、质谱法等不同检测方法的适用性和局限性进行讨论。此外,本文还对杀菌剂的迁移规律研究进行概述,从检测、迁移变化等多维度分析了竹木制品中杀菌剂对食品安全的影响等,并对当前现存主要问题做出总结,期望对食品接触竹木制品中杀菌剂的研究和生产规范的制定提供参考。

1 食品接触竹木制品杀菌剂应用概况

1.1 食品接触竹木制品中杀菌剂的应用及分类

食品接触用竹木制品的制作原材料为天然竹、木或竹木复合材料,主要包含纤维素(40%~50%)、半纤维素(15%~35%)、木质素(20%~35%)和少量其它成分^[12]。日常生活中,被用于食品包装、运输的竹木制品有很多,如木砧板、包装果蔬的木盒、街头小吃使用的竹木签等。在温暖潮湿的环境下,竹木制品在使用或储存过程中可能会产生霉变和虫蛀等现象。为增强竹木制品的耐久性和使用性,在木材、竹材生长或加工过程会采用防霉、防虫等处理^[13]。

从上个世纪至今,人们使用的竹木材杀菌防腐剂有铜基防腐剂,如铜铬砷氧化物(chromium copper arsenic, CCA)^[14]、烷基铜铵化合物(alkaline copper quaternary, ACQ)^[15];硼基防腐剂^[16],如硼酸(Orthoboric acid)、四水八硼酸钠(disodium octaborate tetrahydrate, DOT)等;壳聚糖金属配合物(chitosan metal complexes, CMC)^[17-18];以及有机杀菌剂,如三唑类杀菌剂^[19]、五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)^[20]、异噻唑啉酮类杀菌剂^[21]、苯并咪唑类杀菌剂^[22]等。三

唑类杀菌剂常用的有:戊唑醇(tebuconazole, TEA)、丙环唑(propiconazole, PPZ)等,其中 TEA、PPZ 等可抑制真菌细胞膜中麦角甾醇的合成,对木材中易滋生的担子菌具有较好的抑制效果,是当前应用较多的木材防腐剂^[23]。异噻唑啉酮类杀菌剂包括:4,5-二氯-2-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮(4,5-dichloro-2-n-octyl-3-isothiazolone, DCOIT)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(1,2-Benzisothiazolin-3-One, BIT)等,对大多数的细菌和霉菌都有较好的杀灭效果。苯并咪唑类杀菌剂代表品种有:噻苯咪唑(thiabendazole, TBZ)、多菌灵(carbendazim, CBZ)等,其作用机理是干扰病原菌有丝分裂中纺锤体的形成,阻碍细胞正常分裂,从而达到杀菌效果^[24]。这些杀菌剂既能单独使用,也可以按一定比例混合使用^[25],如 TEA 和 PPZ 在抑制真菌生长时具有协同效应,保护木材或木制品免受真菌破坏^[26]。出于环保和安全的考虑^[27],CCA 类等高毒性的防腐剂已不再符合木材防腐行业可持续绿色发展的要求,非金属防腐剂和有机防腐剂没有重金属污染等问题,有较好的发展趋势。其中,PCP 及其钠盐是大家公认的效果较佳、价格适中的木材防腐剂^[6]。但由于 PCP 的毒性较大^[28-29],美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)于 2010 年将 PCP 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);世界卫生组织国际癌症研究机构于 2017 年公布 PCP 为一类致癌物;我国农业农村部、卫生健康委员会、国家市场监督管理总局等陆续也将 PCP 列为禁用物质^[30]。

1.2 国内外食品接触用竹木制品杀菌剂的限量标准

我国关于食品接触竹木制品的标准有 GB/T 19790.1-2021《一次性筷子 第 1 部分:木筷》^[31]和 GB 19790.2-2005《一次性筷子 第 2 部分:竹筷》^[32],后者规定了竹木筷中 TBZ、邻苯基苯酚(o-phenylphenol, OPP)、抑霉唑(Imazalil, IMZ)、联苯(biphenyl, DP)四种杀菌防腐剂的残留量 ≤ 10 mg/kg;团体标准如 T/ZZB 0346-2018《工艺竹木筷》则规定工艺竹木筷中防腐剂残留物 OPP、TBZ、IMZ、DP 不得检出;行业标准 SN/T 2595-2010^[33]《食品接触材料检验规程 软木、木、竹制品类》规定了木竹筷中 TBZ、OPP、IMZ、DP 的最大残留量为 10 mg/kg,软木塞和其它软木、木、竹制品 PCP 最大残留量为 0.15 mg/kg。

欧盟 Res AP(2002) 1 决议^[34]限定与食品接触的纸和纸板材料及其制品中 PCP 的最大残留量为 0.15 mg/kg;欧盟 Res AP(2004) 2 决议^[35]限定与食品接触的软木塞和其它软木材料及制品中 PCP 的最大残留量为 0.15 mg/kg,PCP 和三氯苯酚的最大迁移量分别为 150 ng/kg、2000 ng/kg。美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)《21CFR 178.3800 木材防腐剂》对木竹制品中 PCP 及其盐类限量做出了明确规定,其用量不能超过木材防腐、防

霉、防潮等工艺的必需用量, PCP 用量不得超过 50 ppm^[36]; 德国 LFGB《食品、烟草制品、化妆品和其它日用品管理法》B82.02-8 (2001-06) 中规定了食品接触用纸制品和木制品 PCP 残留量 < 0.15 ppm; 法国食品级安全法规 DGCCFR 2004-64 中 DM-4B-COM-004-v01 和 NI 2012-93 中分别规定了食品接触用纸和纸板及木制品中 PCP < 0.1 mg/kg。

对比当前国内外食品接触用竹木制品中杀菌剂的应用标准, 可以发现不同国家和地区对竹木制品中杀菌剂的应用种类和范围有些许差别。欧美等发达国家主要规定了木材及其制品中 PCP 的用量。我国关于食品接触竹木制品的现行标准中也只规定了 PCP、TBZ、OPP、IMZ、DP 五种杀菌剂的限量标准, 针对市场上其它常使用的杀菌剂的种类和用量, 如尼泊金酯类等暂无任何规定。

2 竹木制品杀菌剂检测方法及应用

竹木制品中杀菌剂的分析方法包含样品前处理方法、检测方法两部分。竹木基质相对简单, 在前处理时通常不需要繁琐的去脂、去糖、提纯等环节, 因此检测方法一般是研究重点。色谱法和质谱法具有高灵敏度和良好的准确性, 是测定竹木制品中有机杀菌防腐剂的常用检测方法, 但存在分析周期长、仪器昂贵、结果反馈滞后等问题。快速检测法具有检测速度快、操作简便、便于携带等特点, 能够满足现场快速检测的需求, 在食品检测方面也有着快速发展和广泛应用。

2.1 竹木制品中杀菌剂检测的前处理方法

木材中部分化合物会被有机溶剂提取出来, 这些化合物会影响目标物质的检测结果。合适的前处理方法不仅能够降低基质效应, 而且也能将样品中的多种杀菌剂充分提取出来。竹木基质常用的杀菌剂前处理方法主要包括提取和净化, 前者有超声波提取法 (sonication-assisted extraction, SAE)、索氏抽提法、固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME)、液液萃取 (liquid liquid extraction, LLE) 等; 后者则有 QuEChERS (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)、固相萃取 (Solid-Phase Extraction, SPE) 等。

2.1.1 超声提取法 超声波提取具有效率高、时间短、适应性广等优点, 已广泛应用于化学化工^[37]、医疗、兽药^[38] 和食品^[39] 等领域。超声波提取是利用超声波具有的机械效应、空化效应和热效应, 通过增大介质分子的运动速度、增强介质的穿透力, 提高物质的溶解速度, 进而实现对有机物质的提取^[40]。在确定所要检测物质的理化性质之后, 依据相似相溶原理, 选择甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂作为提取溶剂, 通过超声波使目标物质溶解于提取溶剂中。陈启镌等^[41] 将一次性竹筷粉碎后用乙腈浸泡后超声提取 20 min, 采用 HPLC 测定, 样品中二硫氰基甲烷、多菌灵和水杨酰苯胺三种防腐抑霉剂的加标回收率为 89.5%~108.4%, 精密度 1.7%~5.5%。该方法

操作简单、耗时短, 为食品接触用竹木制品中其它常用防腐抑霉剂的提取提供参考。超声提取法还可以与 QuEChERS 结合, 具有提取效率高、重现性好、成本低、对环境污染小等优点。伍尚森等^[42] 用乙腈-水溶液 (1:1, V:V) 超声提取, 单次提取 30 min, 重复两次, 结合 QuEChERS 方法净化除杂; 并采用 HPLC 检测纸杯中异噻唑啉酮类和苯并咪唑类等 14 种杀菌剂, 得出检出限为 0.05 mg/kg, 加标回收率为 73.8%~96.3%。超声提取法操作简便、快速, 具有较高的重复性和良好的提取效率。对大量样品测定时, 超声提取法是一种可供优选的方法。

2.1.2 索氏抽提法 索氏抽提法一般适用于各类食品中脂肪含量的测定等。因为索氏提取过程中总是用纯度较高的提取溶剂对样品进行浸泡提取, 提取率较高。对于基质简单的竹木原料, 其中脂溶性较好的杀菌剂可以采用该方法实现有效提取。何淑娟等^[43] 采用索氏抽提、振荡、超声三种提取方式对提取一次性竹筷中的 TBZ、OPP、DP 含量分析进行比较。结果表明, 以甲醇为提取溶剂时, 索氏抽提 4 h, 目标物质能够得到有效的提取, 回收率也高于另外两种方法。该方法认为索氏抽提的提取效果更好, 主要是因为该实验中索氏提取时间足够长。索氏抽提法是通过虹吸作用和溶剂回流, 使得固体中的可溶物富集在溶剂中, 通常需要较长的时间才能获得高提取率。由于该方法前处理时间过长, 对大批量样品检测来说不是一个很好的选择。

2.2 竹木制品中杀菌剂的检测方法

2.2.1 高效液相色谱法 高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 是一种经典常用的检测方法。HPLC 具备高分离能力, 能够分析强极性、不易挥发、高分子量及对热不稳定的化合物, 是杀菌剂检测比较常用的方法, 应用范围较广。对于大部分具有光谱特性的杀菌剂, 可以选用二极管阵列检测器 (diode array detector, DAD) 或荧光检测器 (fluorescence detector, FLD) 进行检测。

Li 等^[44] 建立了 HPLC 检测卫生竹筷中 TBZ、OPP、IMZ、DP 四种杀真菌剂的方法。通过对色谱条件优化, C₁₈ 色谱柱分离, 采用 FLD 选择激发波长 285 nm, 发射波长 325 nm 检测 TBZ、OPP、DP 的含量。该方法操作简便、通过 DAD 和 FLD 两种检测器实现对目标化合物准确定性, 而且荧光检测既可以消除基质干扰, 也能提高灵敏度。牛增元等^[45] 通过超声提取法对木材制品进行提取, 实验得到乙醇溶剂中 PCP、TeCP 和 OPP 具有较高的提取率, 用甲醇和 10 mmol/L 乙酸铵水溶液为流动相进行梯度洗脱, C₁₈ 色谱柱分离, 检出限为 0.1 mg/kg, 回收率为 96.70%~104.4%。这是国内外首次采用 HPLC 检测法对木材样品中 PCP、TeCP、OPP 进行同时检测, 该方法满足了木材制品中三种酚类防腐剂的检测要求。周铭林等^[46] 也建立了一种竹筷中苯甲酸、尼

泊金酯类、纳他霉素等 15 种食品及日化用品中常用杀菌剂的检测方法。样品经甲醇超声提取, C_{18} 色谱柱分离, 采用带有二极管阵列检测器的液相色谱在双波长下定量检测, 各物质检出限在 0.2~25.0 mg/kg 之间, 平均回收率为 89.0%~119.3%。该方法分离效果良好, 操作简单, 可实现对竹木食品相关产品中多种抗菌防腐剂的进行有效监控, 是当前国内文献报道中可同时检测食品接触竹木制品中杀菌剂种类最多的高效液相色谱方法。

美国木材防腐协会(American Wood Preservers Association, AWWA)^[47-48] 制定了 TEB、PPZ 及氯菊酯的标准测定方法。Miyachi 等^[49] 和 Schoknecht 等^[50] 分别采用 HPLC 法分析测定木材和木材制品及老化木材中 TEB 和 PPZ 的含量。采用甲醇对目标物质进行有效提取, 结合 SPE 净化降低基质干扰, 两种杀菌剂在多种基质下都有较好的回收率。总而言之, 液相色谱法检测杀菌剂多采用 C_{18} 色谱柱, 具有较好的回收率和精密度, 应用广泛。液相色谱虽然具备一定的分离能力, 但无法确定化合物的具体结构, 主要依靠与标准品的保留时间对比来判断未知物, 容易受到基质干扰, 影响目标物检测的准确性。

2.2.2 液相色谱-串联质谱法 液相色谱串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)将液相色谱技术和质谱技术联合起来, 根据峰的保留时间和特征碎片离子相结合进行定性, 实现对目标物质更加准确的定量分析, 是近些年来分析竹木制品中杀菌剂的重要方法。通过液相分离和离子对的选择, 能够有效排除基质中干扰物对目标物质的影响。

景俊谦等^[51] 采用 HPLC-MS/MS 对筷子、竹签、牙签中 5 种杀菌剂 CMI、MI、BIT、溴硝醇、PCP 进行定量分析。根据目标化合物分子结构特点不同, 采用电喷雾正、负离子分段离子化, 在质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下检测, 5 种物质分离效果良好, 检出限在 2.7~4.7 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 加标回收率为 82.8%~106.3%。该方法可同时检测样品中异噻唑啉酮类和酚类两大类杀菌剂, 具有良好的稳定性。与 HPLC 只能根据对比标准品的保留时间和最大吸收波长定性定量检测不同, LC-MS 法还能对特征化合物同位素进行准确分析。赵光升等^[52] 等通过保留时间和同位素精确质量数定性, 同位素准分子离子进行定量, 采用全扫描模式测定一次性竹筷子中 PCP 的含量, 检出限为 2.0 $\mu\text{g/kg}$, 加标回收率为 80.7%~95.3%。Ito 等^[53] 开发了一种能够同时定量分析柑橘果实中 TBZ、IMA 和 OPP 的 ESI-MS/MS 方法, 采用 MRM 模式检测, 结合保留时间定性, 同位素内标定量, 回收率在 62%~112% 之间。该方法可对这三种杀菌剂在食品接触竹木制品基质中的检测提供参考。LC-MS 法相对于 HPLC 法拥有更高的选择性, 能够通过离子碎片信息推测目标化合物可

能的分子结构, 具有更好的定性定量能力。

2.2.3 气相色谱法 气相色谱(gas chromatography, GC)以惰性气体为流动相, 多组物质在流动相和固定相中因分配系数不同逐渐分离后依次进入检测器进行检测。由于色谱柱长度差异较大, GC 相比 HPLC 通常具有更好的分离能力, 能够有效地将干扰物和目标物分离开, 也是实验室常用的测定杀菌剂的手段之一。

Domeno 等^[54] 建立了 SPME-GC-ECD 直接测定食品包装纸和纸板样品中 PCP 的方法, 将 SPME 与传统的液-液萃取和衍生方法进行了比较。样品加水覆盖并用盐酸将其 pH 调为 1 保证 PCP 分子形态, 2,4,6-三溴酚(2,4,6-Tribromophenol, TCP)作为内标, 该方法检出限为 0.015 $\mu\text{g/g}$, RSD 为 14%。SPME 作为一种直接、无溶剂的提取方法与其它提取方法相比具有操作简便、去除基质干扰物质作用强的优势。陈铭学等^[55] 建立了一种同时检测包含 PPZ 在内的 6 种三唑类杀菌剂 GC-ECD 方法, 样品经超声提取, 弗罗里硅土柱净化后上机检测, 检出限低。该方法快速、简便, 且具有较好的选择性, 对竹木制品中三唑类杀菌剂的检测提供参考。高翠玲等^[56] 建立了一种利用 GC 测定木包装中 PCP 防腐剂的检测技术, 对木包装中 PCP 通过甲醇超声提取, TCP 为内标, 乙酰化处理后通过 ECD 检测, 检出限为 0.01 mg/kg, 回收率为 82.7%~96.5%, 该方法适用于木包装中 PCP 防腐剂的检测。GC 法具有良好的分离效果, 但对于那些沸点高、难挥发的杀菌剂, 往往需要将其衍生化转化为挥发性强的物质, 提高其可检测性和灵敏度。但衍生步骤相对复杂, 无法给出分子结构信息, 应用受到一定限制。

2.2.4 气相色谱-串联质谱法 气相色谱-质谱联用(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS)将色谱与质谱优点相结合, 具有良好的分离与定性定量能力。对于那些容易气化或衍生气化的杀菌剂可以采用该技术进行分析检测, 是目前杀菌剂残留检测常用的方法之一。

Diserens 等^[57] 开发了一种快速、灵敏的 GC-MS 检测方法, 能够测定木材、纸板、纸张、水果和果浆中 19 种氯酚含量。木材中存在的氯酚可能会通过迁移污染储存的水果。该方法将提取后的样品通过乙酰化处理, 在离子监控(single ion monitor, SIM)模式下检测, 能同时分析水果、木材和纸板中的氯酚含量, 纸张、木材中检出限均低于 20 $\mu\text{g/kg}$, 水果中检出限低于 2 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法可同时分析检测多种杀菌剂, 是一种检测食品接触的包装和食品原料的有效方法。付善良等^[58] 采用加速溶剂萃取前处理法, 结合 GC-MS 检测纸、纸板、木材和木制品中 6 种氯酚类物质, 以二氯甲烷为萃取溶剂进行提取, 衍生后分析检测, 平均回收率在 86.8%~108.8% 之间, 检出限为 0.01 mg/kg; 应用本方法对木材、软木塞、纸和纸板

等 4 种不同类型的样品进行检测, 证明了该方法准确可靠, 可用于实际样品的 CPs 残留量的监测。采用 GC 检测时, 氯酚类化合物往往需要进行衍生化处理, 但其它沸点低、易挥发的杀菌剂就无需衍生化处理。例如, 孙魁魁等^[59]采用 GC-MS 测定竹木制餐具 OPP、IMZ、DP、百菌清和克菌丹 5 种杀菌剂含量。样品粉碎后用正己烷超声提取, 外标法定量, 操作简单, 平均回收率在 83.5%~108.4% 之间。采用该方法对市场上不同品牌食品接触用竹木制品(竹蒸笼、竹木砧板、竹签、竹木筷子等)共 50 批次进行检测, 证明了此方法适合竹木制品中多种防腐剂测定。GC-MS 与 GC 相比具有更高的灵敏度和准确性, 选择 SIM 模式检测能够有效降低复杂样品中的基质干扰, 还能对未知化合物结构进行定性分析。

2.2.5 快速检测方法 色谱法和质谱法虽然灵敏度和准确性比较高, 但分析时间较长, 便携性较差, 在现场快速分析时应用受到限制, 因此需要开发适用于现场快速检测杀菌剂的方法, 相关研究也越来越受到关注。开发适用于测定各种基质中杀菌剂的快速、有效的分析方法仍然是一项重要且紧迫的问题。目前在竹木材基质中检测杀菌剂的快速检测方法仍然较少^[60], 相关研究包括电化学分析法^[61-62]、表面增强拉曼光谱(surface-enhanced raman spectroscopy, SERS)^[63-64]等。

电化学分析方法不仅检测速度快, 而且具有良好的灵敏性和准确度, 适用于现场分析检测, 可用于含卤素的杀菌剂分析。纳米材料因其良好的性能可以用作传感器材料提高检测的灵敏度, 已被广泛应用于电化学领域^[65]。封亚辉等^[66]开发了一种木制品中 PCP 的电化学传感器检测方法, 该方法利用水热法合成的二氧化锰纳米棒修饰丝网印刷电极(screen-printed carbon electrode, SPCE), 通过增加电极表面的活性位点制备电化学传感器对实际样品中的 PCP 进行检测, 检测限为 0.028 mg/L, 加标回收率为 87.0%~92.6%。将数据结果与木材中 PCP 测定的标准测定方法相比较, 证明了此方法的可靠性, 可用于木制品中 PCP 的快速检测。朱翔等^[67]则利用改进的 Hummers 方法合成氧化石墨烯(graphene oxide, GO)并修饰到 SPCE 上, 通过电化学还原, 还原石墨烯(rGO)修饰的 SPCE (rGO/SPCE)对 PCP 具有快速、高选择性的电化学响应, 对包装纸中 PCP 进行检测, 检测限为 0.032 mg/L, 平均回收率为 83.73%~94.3%。提高电化学方法的检测性能仍然是当前杀菌剂电化学检测法研究的重点。

SERS 技术具有检测灵敏度高、操作简单、成本低, 作为一种快速检测农兽药残留的方法具有很大的发展潜力。Kurti 等^[68]采用拉曼光谱法测定了云杉木材中 PPZ 的含量, 检出限为 1.0 mg/g, 该方法快速、实用性良好。该方法在速度和空间分辨率方面具有明显优势, 在现场快速分析木材中 PPZ 的含量

具有一定的应用价值。张莎等^[69]建立了一种基于 SERS 的脐橙果皮中 IMZ 残留快速检测方法, 利用 SERS 光谱数据进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)及支持向量回归(Support Vector Regression, SVR)建模, 检出限可达到 1.43 mg/kg, 低于国家标准中规定的 IMZ 在脐橙中残留最大限量 5 mg/kg, 该方法可为竹木制品中 IMZ 的检测提供参考。

目前文献中报道了一些适用于竹木制品以及纸制品中不同种类杀菌防腐剂的应用和测定, 对这些文献内容归纳总结见表 1, 为食品接触用竹木制品中杀菌剂的分析提供参考。

3 竹木制品中杀菌剂的迁移变化研究

食品接触竹木制品中的杀菌剂残留是否会迁移到食物中是近些年食品安全研究的重要方向之一。但当前对杀菌剂残留物的迁移变化研究主要集中在通过水体、土壤迁移到植物中的层面, 对食品接触竹木制品中使用的杀菌剂向食品中迁移、变化的研究仍然非常缺乏。此外, 现有研究多聚焦于杀菌剂在食品模拟物中的变化, 其与食品中的迁移变化仍存在一些差别。因此, 研究食品接触竹木制品在不同食品基质中的迁移变化规律对保障食品安全具有重要意义。

我国 SN/T 2204-2015《食品接触材料 木制品类食品模拟物种五氯苯酚的测定 气相色谱-质谱法》^[76]规定了食品接触木制品中 PCP 在六种食品模拟物(水、3% 乙酸溶液、10% 乙醇溶液、20% 乙醇溶液、50% 乙醇溶液和 95% 乙醇溶液)中迁移物的 GC-MS 测定方法。该标准通过测定杀菌剂在食品模拟物中的迁移量, 研究 PCP 在水性、酸性等不同性质的食品中的迁移规律, 为食品接触用竹木制品中 PCP 迁移变化研究提供参考标准。王岚等^[77]通过模拟竹筷的使用条件, 设定不同接触温度和接触时间, 依据标准 GB 31604.1-2015《食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验通则》选择体积分数为 4% 乙酸、10% 乙醇、20% 乙醇、50% 乙醇及橄榄油 5 种作为食品模拟液, 采用 LC-MS/MS 研究 PCP 迁移情况。研究表明, 在设定接触条件情况下, 食品介质和接触温度对竹筷中 PCP 特定迁移量影响最大; 在同一食品模拟物中, PCP 迁移量与接触温度、时间呈正相关。该实验结果显示 PCP 在体积分数 50% 的乙醇溶液中迁移量最大, 这可能与 PCP 易溶于有机溶剂、微溶于水的性质有关。GB19790.2-2005《一次性筷子 第 2 部分: 竹筷》规定了 OPP、TBZ、DP 和 IMZ 的残留量, 但当前对这四种物质的研究多集中在食品、纺织等领域, 以食品接触产品为基质的迁移检测技术鲜见报道。陈旻实等^[78]将待测样品木制碗分别在水、4% 乙酸、20% 乙醇、50% 乙醇 4 种模拟物中浸泡 2 h, 通过 GC-MS 检测样品中 OPP、TBZ、DP 和 IMZ 四种杀菌剂在模拟物中的迁移量。研究表明, 经处理的阳性样品中 4 种杀菌剂

表 1 竹木制品中杀菌剂应用与分析方法总结
Table 1 Summary of fungicide application and analysis methods in bamboo and wood products

种类	杀菌剂	基质	前处理方法	检测仪器	参考文献
烃类	联苯	竹蒸笼、竹木砧板、 竹签、竹木筷	超声提取	GC-MS	[59]
		竹筷	索氏抽提	HPLC	[43]
		木包装	超声提取	GC	[56]
酚类	五氯苯酚	食品包装纸	超声提取、SPE	LC-MS/MS	[70]
		竹砧板、木筷子	液液萃取	GC-MS/MS	[71]
		竹筷	超声提取	HPLC	[46]
		筷子、竹签、牙签	超声提取	LC-MS/MS	[51]
	2,4,6-三氯酚、4-氯-3,5-二甲基-苯酚	食品包装纸	超声提取、SPE	LC-MS/MS	[70]
		砧板	液液萃取	LC-MS/MS	[72]
		一次性筷子	超声提取、SPE	LC-MS/MS	[52]
	邻苯基苯酚	竹蒸笼、竹木砧板、 竹签、竹木筷	超声提取	GC-MS	[59]
		竹筷	甲醇索氏抽提	HPLC	[43]
	对羟基苯甲酸酯类	尼泊金甲酯、 尼泊金乙酯、 尼泊金丙酯、 尼泊金丁酯、	竹筷	超声提取	HPLC
苯并咪唑类	噻菌灵	竹筷	索氏抽提	HPLC	[43]
	麦穗宁、甲基硫菌灵	纸杯、蒸笼纸	超声提取、QuEChERS	HPLC	[42]
		纸杯、蒸笼纸	超声提取、QuEChERS	HPLC	
三唑类	丙环唑	木材	索氏抽提	GC-MS	[73]
	戊唑醇	木材	超声提取	HPLC	[74]
异噻唑啉酮类	2-甲基-4异噻唑啉-3酮	木材及木制品	超声提取	LC-MS/MS	[75]
		纸盘子、纸碗、筷子、 竹签、牙签	超声提取	LC-MS/MS	[51]
	2-甲基-4异噻唑啉-3酮	纸杯、蒸笼纸	超声提取、QuEChERS	HPLC	[42]
异噻唑啉酮类	5-氯-2甲基-4异噻唑啉-3酮	木材及木制品	超声提取	LC-MS/MS	[75]
		纸盘子、纸碗、筷子、 竹签、牙签	超声提取	LC-MS/MS	[51]
		纸杯、蒸笼纸	超声提取、QuEChERS	HPLC	[42]
	1,2-苯并异噻唑啉-3酮	纸盘子、纸碗、筷子、 竹签、牙签	超声提取	LC-MS/MS	[51]
		纸杯、蒸笼纸	超声提取、QuEChERS	HPLC	[42]
		木材及木制品	超声提取	LC-MS/MS	[75]
有机氯、硫杀菌剂	克菌丹、 百菌清	竹蒸笼、竹木砧板、 竹签、竹木筷	超声提取	GC-MS	[59]
其它	水杨酰苯胺、 二硫氰基甲烷	一次性竹筷	超声提取	HPLC	[41]
	2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	纸盘子、纸碗、筷子、 竹签、牙签	超声提取	LC-MS/MS	[51]
	抑霉唑	竹蒸笼、竹木砧板、 竹签、竹木筷	超声提取	GC-MS	[59]
		竹筷	超声提取	HPLC	[46]

在模拟物溶液中均能被检测到,表明这 4 种杀菌剂确实能够从竹木制品迁移至食品模拟物中。上述研究主要还是关于杀菌剂在不同食品模拟物中的迁移变化规律研究,食品模拟物与实际食品基质存在一定差别,杀菌剂在食品模拟物中的迁移规律并不能准确代表其在实际食品中的迁移与变化,在后续研究中应

多关注杀菌剂在食品基质中的迁移与变化,为保障食品安全提供支持。

4 总结与展望

由于竹木制品结构的特殊性,在其加工过程中有可能会使用到一些杀菌防腐剂来保证其使用性能和防止存放过程中霉变。随着人们对食品安全问题

越来越关注,食品接触材料的安全使用也得到了更多的重视。本文综述了国内外竹木制品中所使用的杀菌剂的主要种类和限量要求,并对其检测方法进行归纳总结。当前检测方法选择多为色谱法和质谱法,检测方法准确、灵敏度高,但存在分析周期长、操作繁琐、结果反馈滞后等问题。近年来包括电化学分析、拉曼光谱等可用于现场检测的快速检测方法方面的研究成为热点,但这些快速检测方法只能针对具有特殊结构表征的部分杀菌剂进行分析检测。目前国际上对安全检测技术发展主要呈现两种趋势:一是实验室仪器检测方法向着更加精密、抗基质干扰能力更强、检测限更低的方向发展;二是现场检测方法向着快速、便携、检测范围更广泛的方向发展,光谱法由于其灵敏、快速的特点,具有较好的发展前景。QuECHERS、SPE等简单高效的前处理技术结合色谱、质谱仍是当前实验室检测的主要手段,也符合未来实验环保、高效的发展趋势。快速检测法能够现场快速检测并及时发现问题,将监测到的问题样品送实验室进行进一步确认,与实验室分析检测互为补充,为食品接触用竹木制品质量安全监测提供全方位支持,对促进该行业健康快速发展也具有重要意义。

食品接触用竹木制品中杀菌剂向食品中的迁移是影响食品安全的重要因素之一,目前关于食品接触用竹木制品中杀菌剂在迁移方面的研究是以食品模拟物为主体,该方法在一定程度上能够反映杀菌剂向食品中迁移的状况。但真实食品基质比模拟物更为复杂,当前缺乏对此类基质的相关研究,今后应继续深入研究杀菌剂在食品接触用竹木制品中的稳定性以及在食品中的迁移变化机制,建立竹木制品中的杀菌剂与食品接触过程中的迁移模型,阐明迁移规律,进一步完善食品接触材料领域的检测与控制手段,为保障食品安全提供科学参考。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 4806.1-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 4806.1-2016 National standard for food safety. General safety requirements for food contact materials and products[S]. Beijing: National Standards Press, 2016.]
- [2] 新修订《食品安全法》分类解读——食品相关产品篇[J]. 饮料工业, 2015, 18(6): 4-5. [Newly revised Food Safety Law—Food-related products[J]. Beverage Industry, 2015, 18(6): 4-5.]
- [3] 李霞镇, 徐金梅, 徐明, 等. 食品接触用竹木制品质量安全评价[J]. 世界林业研究, 2015, 28(5): 55-60. [LI X Z, XU J M, XU M, et al. Evaluation on quality and safety of wood-bamboo utensils for food[J]. World Forestry Research, 2015, 28(5): 55-60.]
- [4] 李志高, 王勇, 马芳. 我国主要木制品产业发展概况[J]. 湖南林业科技, 2013, 40(5): 63-66. [LI Z G, WANG Y, MA F. Overview of China's major wood products industry[J]. Hunan Forestry Science & Technology, 2013, 40(5): 63-66.]
- [5] 朱南, 王飞轩, 顾建华. 国内外食品接触材料检测标准与认证制度现状分析[J]. 中国标准化, 2022(1): 225-228. [ZHU N, WANG F X, GU J H. Analysis of the current testing standards and certification of food contact materials at home and abroad[J]. China Standardization, 2022(1): 225-228.]
- [6] 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]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48(14): 2538-2541.]
- [7] 王晶, 杨珊, 王学忠, 等. 2017—2019年普洱市食品中化学污染物监测结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 2043-2048. [WANG J, YANG S, WANG X Z, et al. Analysis of monitoring results of chemical pollutants in food in Pu'er city in 2017-2019[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(5): 2043-2048.]
- [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制品中五氯酚残留[J]. 现代预防医学, 2021, 48(1): 144-147. [YANG C X, ZHANG K, ZHONG H Y. Determination of residual pentachlorophenol in disposable paper products for food by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry internal standard method[J]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48(1): 144-147.]
- [9] MARTIN T J, GABURE S, MAISE J Q, et al. The organochlorine pesticides pentachlorophenol and dichlorodiphenyl-trichloroethane increase secretion and production of interleukin 6 by human immune cells[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, 72: 103263.
- [10] ZHAO L Y, GUO W J, ZHAO W H, et al. Bioremediation technologies and mechanisms for pentachlorophenol contaminated soil and sediment of water environment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 125: 278-284.
- [11] MARIA A R, GIUSEPPE D R, ROSALIA S, et al. Biochar based remediation of water and soil contaminated by phenanthrene and pentachlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 193-201.
- [12] UNGER A, SCHNIEWIND A, UNGER W. Conservation of wood artifacts: A handbook[M]. Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2001.
- [13] 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 S D, LI B, HONG J Q, et al. Determination of fungicides, plasticizers, pyrethroids and organochlorines in paper products by GC-MS/MS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(8): 39-45.]
- [14] 中华人民共和国商务部. SB/T 10433-2007 木材防腐剂 铜铬砷(CCA)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. [Ministry of Commerce of the People's Republic of China. SB/T 10433-2007 Wood preservatives copper chromium arsenic (CCA) [S]. Beijing: National Standards Press, 2007.]
- [15] 王雅梅, 刘君良, 王喜明. ACQ防腐剂处理竹材的防腐性能和抗流失性能[J]. 木材工业, 2008(2): 14-16. [WANG Y M, LIU J L, WANG X M. Decay and leaching resistance of bamboo

- treated with ACQ preservatives[J]. China Wood Industry, 2008(2): 14–16.]
- [16] 李志强. 硼酸盐化合物的合成及其处理材的抗流失性和耐腐蚀性[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010. [LI Z P. Synthesis of borate compounds and the leachability and durability of treated wood[D]. Beijing: China Academy of Forestry, 2010.]
- [17] SUN F, BAO B, MA L, et al. Mould-resistance of bamboo treated with the compound of chitosan-copper complex and organic fungicides[J]. *Journal of Wood Science*, 2012, 58(1): 51–56.
- [18] 孙芳利, 段新芳, 文桂峰, 等. CMC 系列防腐剂对毛竹材的防霉效果[J]. 林业科学, 2006(3): 40–43. [SUN F L, DUAN X F, WEN G F, et al. Anti-mold effects of CMC wood preservatives on the bamboo wood[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2006(3): 40–43.]
- [19] 李晓文, 蒋明亮. 三唑杀菌剂在木材保护中的应用和发展展望[J]. 林业科技通讯, 2016(12): 61–65. [LI X W, JIANG M L. A review on the studies about triazole fungicides applied in wood preservatives[J]. *Forest Science and Technology*, 2016(12): 61–65.]
- [20] 王以燕, 袁善奎, 李富根, 等. 五氯酚钠的境内外管理概况[J]. 农药, 2014, 53(5): 379–381. [WANG Y Y, YUAN S K, LI F G, et al. Situation of the management of sodium pentachlorophenolate at home and abroad[J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(5): 379–381.]
- [21] 曲振斌. 异噻唑啉酮类杀菌剂的应用探究[J]. 化工设计通讯, 2016, 42(9): 103. [QU Z B. Exploration of the application of isothiazolinone fungicides[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2016, 42(9): 103.]
- [22] 尤娟, 郭宏斌, 曾绍东, 等. 苯并咪唑类杀菌剂性质及检测技术[J]. 农药, 2016, 55(12): 859–863, 876. [YOU J, GUO H B, ZENG S D, et al. Properties and detection technologies of benzimidazole fungicide[J]. *Ageochemicals*, 2016, 55(12): 859–863, 876.]
- [23] 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能评价[J]. 木材工业, 2018, 32(6): 9–12. [JIANG M L, LI X W, MA X X, et al. Durability of wood treated with preservatives containing propiconazole, tebuconazole and copper by field stake testing in China[J]. *China Wood Industry*, 2018, 32(6): 9–12.]
- [24] 詹家媛, 吴娥娇, 刘西莉, 等. 植物病原真菌对几类重要单位点杀菌剂的抗药性分子机制[J]. 中国农业科学, 2014, 47(17): 3392–3404. [ZHANG J S, WU E J, LIU X L, et al. Molecular basis of resistance of phytopathogenic fungi to several site-specific fungicides[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(17): 3392–3404.]
- [25] 马青, 刘书馨. 杀菌剂组合物在木材防腐中的应用研究[J]. 林产工业, 2020, 57(11): 90–92. [MA Q, LIU S X. Study on the application of fungicide composition in wood anticorrosion[J]. *China Forest Products Industry*, 2020, 57(11): 90–92.]
- [26] VALCKE A. Synergistic compositions containing propiconazole and tebuconazole: CA, US5397795 A[P]. 1993.
- [27] CATALLO W J, SHUPE T F, GAMBRELL R P. Hydrothermal treatment of CCA-and penta-treated wood[J]. *Wood & Fiber Science Journal of the Society of Wood Science & Technology*, 2004, 36(2): 152–160.
- [28] MAHESHWARI N, MAHMOOD R. Protective effect of catechin on pentachlorophenol-induced cytotoxicity and genotoxicity in isolated human blood cells[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(12): 13826–13843.
- [29] ZHANG X N, KANG H, PENG L Z, et al. Pentachlorophenol inhibits CatSper function to compromise progesterone's action on human sperm[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127493.
- [30] 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 X Q, WANG Y J, LI Y N, et al. Discussion on source and hazard analysis of pentachlorophenol in animal-derived products[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(19): 7840–7845.]
- [31] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19790.1-2021 一次性筷子 第1部分: 木筷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021. [Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 19790.1-2021 Disposable chopsticks— Part 1: Wooden chopsticks[S]. Beijing: National Standards Press, 2021.]
- [32] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19790.2-2005 一次性筷子 第2部分: 竹筷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. [Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 19790.2-2005 Disposable chopsticks— Part 2: Bamboo chopsticks[S]. Beijing: National Standards Press, 2005.]
- [33] 中国国家认证认可监督管理委员会. SN/T 2595-2010 食品接触材料检验规程 软木、木、竹制品类[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010. [Certification and Accreditation Administration of the People's Republic of China. SN/T 2595-2010 Rules for inspection of food contact materials. Cork, wood and bamboo articles[S]. Beijing: National Standards Press, 2010.]
- [34] Public Health Committee. Committee of experts on materials coming into contact with food, policy statement concerning paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Resolution AP. Version 1, 2002.
- [35] Committee of Experts on Materials Coming into Contact with Food. Cork stoppers and other cork materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Council of Europe. Resolution AP, 2004.
- [36] DAVID L, REGISTRAR C. The U. S. Food and Drug Administration (FDA) Food Safety Modernization Act: Current & future requirements[C]// Beijing International Conference on Food Testing and Traceability. 2014.
- [37] 梁广. 关于超声波在化学化工中的应用研究[J]. 化工设计通讯, 2016, 42(2): 48, 58. [LIANG G. Research on ultrasonic wave in chemistry and chemical engineering[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2016, 42(2): 48, 58.]
- [38] 张俊升, 谭梅, 杨建鸣, 等. 兽药残留分析中样品前处理方法综述[J]. 中国动物保健, 2009, 11(6): 60–62. [ZHANG J S, TAN M, YANG J M, et al. A review of sample pre-treatment methods in veterinary drug residue analysis[J]. *China Animal Health*, 2009, 11(6): 60–62.]
- [39] 方桂红, 李晓珍, 周静. 超声技术在食品行业中的应用[J]. 轻工科技, 2021, 37(11): 1–3. [FANG G H, LI X Z, ZHOU J. Ultrasound technology in the food industry[J]. *Guangxi Journal of Light Industry*, 2021, 37(11): 1–3.]

- [40] SINGLA M, SIT N. Application of ultrasound in combination with other technologies in food processing: A review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 73(6): 105506.
- [41] 陈启鐸, 廖文彬, 李聪. 食品接触用竹木制品中二硫氨基甲烷、多菌灵、水杨酰苯胺检测方法研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(7): 168–169, 178. [CHEN Q J, LIAO W B, LI C. Study on the detection method of dithiocyanomethane, carbendazim and salicylanilide in bamboo and wood products for food contact[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(7): 168–169, 178.]
- [42] 伍尚森, 蔡艳, 李锦清, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(18): 7229–7234. [WU S S, QI Y, LI J Q, et al. Determination of 14 kinds of organic antimicrobials in high temperature resistant paper products for food contact by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(18): 7229–7234.]
- [43] 何淑娟, 范斌, 李润岩, 等. 高效液相色谱法测定竹筷中噻苯咪唑、邻苯基苯酚和联苯[J]. *食品科学*, 2011, 32(16): 312–314. [HE S J, FAN B, LI R Y, et al. Determination of thiabendazole, O-phenylphenol and diphenyl residues in chopsticks by high performance liquid chromatography[J]. *Food Science*, 2011, 32(16): 312–314.]
- [44] LI J, LI M, SUI K, et al. Determination of four fungicides in bamboo chopsticks[J]. *Chinese Journal of Public Health* 2006, 22(11): 1408.
- [45] 牛增元, 包艳, 叶曦雯, 等. 高效液相色谱法测定木材及其制品中的酚类防腐剂[J]. *分析实验室*, 2009, 28(6): 57–60. [NIU Z Y, BAO Y, YE X W, et al. Determination of phenolic preservatives in wood products by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2009, 28(6): 57–60.]
- [46] 周铭林, 何海彤, 李聪. 高效液相色谱法测定竹筷中 15 种防腐抗菌剂[J]. *食品工业*, 2020, 41(3): 278–281. [ZHOU M L, HE H T, LI C. Determination of 15 antibacterial preservatives in bamboo chopsticks by high performance liquid chromatography[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(3): 278–281.]
- [47] AWWA. Standard method for determination of propiconazole and tebuconazole in waterborn formulations and in treating solutions by HPLC[S]. American Wood Preservers Association. Standard A28-14, 2014.
- [48] AWWA. Standard method for analysis of propiconazole, tebuconazole and imidicloprid in treated wood products by high performance liquid chromatography[S]. American Wood Protection Association. Standard A48, 2015.
- [49] MIYAUCHI T, MORI M, ITO K. Application of solid-phase extraction to quantitatively determine cyproconazole and tebuconazole in treated wood using liquid chromatography with UV detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1063(1-2): 137–141.
- [50] SCHOKNECHT U, DRESCHER P, FISCHER M, et al. Suitability of analytical methods to determine tebuconazole, propiconazole and permethrin in aged wood samples[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2020, 78(2): 271–279.
- [51] 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 J Q, CAO Y, WANG J. Detection of fungicides in food contact paper and wood products[J]. *Food Science*, 2017, 38(20): 256–261.]
- [52] 赵光升, 袁利杰, 郭立净, 等. 高分辨液质联用法测定一次性筷子中的五氯酚钠[J]. *河南预防医学杂志*, 2020, 31(9): 696–698. [ZHAO G S, YUAN L J, GUO L J, et al. High resolution liquid mass for determination of sodium pentachlorophenol in disposable chopsticks[J]. *Henan Journal of preventive Medicine*, 2020, 31(9): 696–698.]
- [53] ITO Y, GOTO T, OKA H, et al. Simple and rapid determination of thiabendazole, imazalil and o-Phenylphenol in citrus fruit using flow-injection electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(4): 861.
- [54] DOMENO C, MUNIZZA G, NERIN C. Development of a solid-phase microextraction method for direct determination of pentachlorophenol in paper and board samples: Comparison with conventional extraction method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1095(1-2): 8–15.
- [55] 陈铭学, 牟仁祥, 应兴华, 等. 植物源食品中 6 种三唑类杀菌剂残留量的气相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(7): 846–848, 854. [CHEN M X, MOU R X, YING X H, et al. Determination of six triazole bactericides residues in vegetable origin food by gas chromatography[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(7): 846–848, 854.]
- [56] 高翠玲, 陈淑祥, 陈浩, 等. 木包装中五氯苯酚防腐剂的提取及检测[J]. *包装工程*, 2015, 36(11): 51–54, 82. [GAO C L, CHEN S X, CHEN H, et al. Extraction and detection of pentachlorophenol in wooden packing[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(11): 51–54, 82.]
- [57] DISERENS J M. Rapid determination of nineteen chlorophenols in wood, paper, cardboard, fruits, and fruit juices by gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of AOAC International*, 2001, 84(3): 853–860.
- [58] 付善良, 丁利, 肖家勇, 等. 加速溶剂萃取-GC-MS 法检测食品接触材料——纸、纸板、木材和木制品中的 6 种氯酚类物质残留[J]. *包装工程*, 2011, 32(15): 48–52. [FU S L, DING L, XIAO J Y, et al. Determination of 6 chlorophenolic residues in food contact materials- paper, cardboard, wood and wood products by accelerated solvent extraction-GC-MS[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(15): 48–52.]
- [59] 孙魁魁, 廖文彬, 陈启鐸, 等. 气相色谱-质谱联用法测定竹木制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, 46(21): 116–117, 115. [SUN K K, LIAO W B, CHEN Q J, et al. Simultaneous determination of o-phenylphenol, imazalil, chlorothalonil and captan residues in bamboo and wooden products by gas chromatography mass spectrometry[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(21): 116–117, 115.]
- [60] FANG L, LIAO X, JIA B Y, et al. Recent progress in immunosensors for pesticides[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 164: 112255.
- [61] ZHAO F N, YAO Y, LI X J, et al. Metallic transition metal dichalcogenide nanosheets as an effective and biocompatible transducer for electrochemical detection of pesticide[J]. *Analytical*

Chemistry, 2018, 90: 11658–11664.

[62] RAVI A K, NAVANEETH P, SUNEESH P V, et al. Manganese dioxide based electrochemical sensor for the detection of nitro-group containing organophosphates in vegetables and drinking water samples[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 859: 113841.

[63] LU Y X, TAN Y T, XIAO Y, et al. A silver@gold nanoparticle tetrahedron biosensor for multiple pesticides detection based on surface-enhanced Raman scattering[J]. *Talanta*, 2021, 234: 122585.

[64] WEI X, SUN Y, LIN C, et al. A nitrile-mediated SERS aptasensor coupled with magnetic separation for optical interference-free detection of atrazine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129075.

[65] GOVINDHAN M, MANICKAM S, VELLAICHAMY G. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 103: 113–129.

[66] 封亚辉, 吴成媛, 查燕青, 等. MnO_2 纳米棒检测木制品中五氯苯酚[J]. *中国测试*, 2021, 47(12): 52–57. [FENG Y H, WU C Y, ZHA Y Q, et al. Detection of pentachlorophenol in wood product based on MnO_2 nanomaterials[J]. *China Measurement & Test*, 2021, 47(12): 52–57.]

[67] 朱翔, 陈惠兰, 汪宣, 等. 包装纸中五氯苯酚的快速检测[J]. *绿色包装*, 2019(2): 41–46. [ZHU X, CHEN H L, WANG X, et al. Rapid determination of pentachlorophenol in packing paper[J]. *Green Packagine*, 2019(2): 41–46.]

[68] KURTI E, HEYD D V, WYLIE R S. Raman microscopy for the quantitation of propiconazole in white spruce[J]. *Wood Science & Technology*, 2005, 39(8): 618–629.

[69] 张莎, 刘木华, 陈金印, 等. 采用表面增强拉曼光谱技术快速检测脐橙果皮中抑霉唑残留[J]. *智慧农业(中英文)*, 2021, 3(4): 42–52. [ZHANG S, LIU M H, CHEN J Y, et al. Rapid detection of imazalil residues in navel orange peel using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Smart Agriculture*, 2021, 3(4): 42–52.]

[70] 王天娇, 林勤保, 宋欢, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品包装纸中的酚类化合物[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(12): 1153–1157. [WANG T J, LIN Q B, SONG H, et al. Determination of phenols in food packaging paper by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(12): 1153–1157.]

[71] 兰红军, 吴雪梅, 冯耀基, 等. 旋涡辅助-柱前衍生-气相色谱-串联质谱法测定木砧板及木筷子中的五氯酚[J]. *中国食品卫生杂志*, 2019, 31(3): 231–236. [LAN H J, WU X M, FENG Y J, et al. Determination of pentachlorophenol in wooden chopping boards and wooden chopsticks by vortex-assisted pre-column derivatization

gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2019, 31(3): 231–236.]

[72] 李启, 徐峻卿, 纪律. 液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定砧板中五氯酚钠[J]. *中国食品卫生杂志*, 2019, 31(3): 236–239. [LI Q, XU J Q, JI L. Determination of sodium pentachlorophenolate in chopping board by liquid liquid extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2019, 31(3): 236–239.]

[73] JANA Á, SEDGEMAN C A, SMITH Z T, et al. Method development for the determination of wood preservatives in commercially treated wood using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702(2): 205–212.

[74] 李怡欣, 陈利芳, 李兴伟, 等. 高效液相色谱法测定防腐木材中戊唑醇含量的不确定度评估[J]. *林业与环境科学*, 2016, 32(6): 25–28. [LI Y X, CHEN L F, LI X W, et al. The evaluation of uncertainty for the determination of tebuconazole in preservative-treated woods by high performance liquid chromatography[J]. *Forestry and Environmental Science*, 2016, 32(6): 25–28.]

[75] 张丽, 董丽君, 伦才智, 等. 液相色谱-串联质谱法测定木材及木制品中3种异噻唑啉酮类防腐剂[J]. *湖北林业科技*, 2016, 45(3): 45–47, 85. [ZHANG L, DONG L J, LUN C Z, et al. Determination of three isothiazolinone preservatives in wood and products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Hubei Forestry Science and Technology*, 2016, 45(3): 45–47, 85.]

[76] 中国国家认证认可监督管理委员会. SN/T 2204-2015 食品接触材料木制品类 食品模拟物中五氯苯酚的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [Certification and Accreditation Administration of the People's Republic of China. SN/T 2204-2015 Determination of pentachlorophenol in food contact materials, wood products, food simulants by gas chromatography-mass spectrometry[S]. Beijing: National Standards Press, 2015.]

[77] 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(16): 162–166. [WANG L, LI H Y, WANG J, et al. Study on the specific migration of pentachlorophenol(PCP) in bamboo chopsticks by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Modern Food*, 2020(16): 162–166.]

[78] 陈旻实, 林星辉, 郑洁, 等. 固相萃取-气相色谱质谱联用法同时测定食品接触产品中邻苯基苯酚、噻苯咪唑、联苯及抑霉唑的迁移量[J]. *福建分析测试*, 2015, 24(1): 1–5. [CHEN M S, LIN X H, ZHENG J, et al. Simultaneous determination of the migration of o-phenylphenol, thiabendazole, biphenyl and bifidazole in food contact products by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2015, 24(1): 1–5.]