

doi: 10.19969/j.fxcxb.21100802

表层取样法结合气相色谱 – 串联质谱测定竹木砧板中19种防腐防霉剂残留

张 权¹, 刘利亚¹, 周贻兵¹, 吴玉田¹, 李 磊¹, 林 野¹, 郭 华¹,
周 雪^{2*}, 陈庆园^{1*}

(1. 贵州省疾病预防控制中心, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学 药学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 建立了表层取样/气相色谱 – 串联质谱(GC – MS/MS)测定竹木砧板中19种防腐防霉剂残留的方法。通过表层取样法制备样品后先进行酸化, 然后利用乙酸乙酯 – 正己烷(2:8, 体积比)混合溶剂提取, 经方法优化后无需进行衍生化反应及净化操作, 采用多反应监测扫描(MRM)模式检测, 基质匹配溶液外标法定量。结果表明, 19种组分在0.005 ~ 200.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围呈良好的线性关系($r^2 > 0.990$), 检出限(LOD, $S/N = 3$)为0.001 ~ 0.17 mg/kg, 定量下限(LOQ, $S/N = 10$)为0.003 ~ 0.55 mg/kg; 在低、高2个不同加标水平下, 19种目标物的回收率为65.8% ~ 97.2%, 相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为4.3% ~ 13%。利用该方法对市售竹木砧板和一次性筷子样品进行检测, 发现非定型包装竹木砧板中存在五氯酚残留量高的风险隐患, 可为相关部门提供风险预警。

关键词: 竹木砧板; 表层取样; 防腐防霉剂; 气相色谱 – 串联质谱; 风险预警

中图分类号: O657.7; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2022)05-0724-07

Determination of 19 Antiseptic and Antifungal Agents Residues in Wooden Chopping Boards by Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry with Surface Sampling Method

ZHANG Quan¹, LIU Li-ya¹, ZHOU Yi-bing¹, WU Yu-tian¹, LI Lei¹, LIN Ye¹, GUO Hua¹,
ZHOU Xue^{2*}, CHEN Qing-yuan^{1*}

(1. Guizhou Center for Disease Control and Prevention, Guiyang 550004, China; 2. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A gas chromatography – tandem mass spectrometry (GC – MS/MS) with surface sampling method was established for the determination of 19 kinds of antiseptic and antifungal agents residues in wooden chopping boards. The samples were prepared by surface sampling method, followed by acidification, and then extracted with ethyl acetate – *n*-hexane(2:8, volume ratio) mixed solvent. The optimized method eliminated the need for derivatization reactions and purification operations. Multi-reaction monitoring scanning mode(MRM) was used for monitoring, and the external standard method with matrix-matched solution was used for quantification. Results of the optimized analysis showed that there were good linear relationships for the 19 components in the range of 0.005 – 200.0 $\mu\text{g/mL}$, with their correlation coefficients(r^2) larger than 0.990. The limits of detection (LODs, $S/N = 3$) and limits of quantitation(LOQs, $S/N = 10$) were in the ranges of 0.001 – 0.17 mg/kg and 0.003 – 0.55 mg/kg, respectively. The recoveries for the 19 targets at two spiked concentration levels ranged from 65.8% to 97.2%, with relative standard deviations(RSDs, $n = 6$) of 4.3% – 13%. This method was used for special food safety risk monitoring on the bamboo and wooden products related to food in Guizhou province, and the hidden risks of high pentachlorophenol residues in non-shaped packaging wooden chopping boards were discovered, which could provide an early risk warning for relevant departments.

Key words: wooden chopping board; sampling in surface; antiseptic and antifungal agent; gas

收稿日期: 2021 – 10 – 08; 修回日期: 2021 – 11 – 14

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC1601806, 2017YFC1601805)

* 通讯作者: 周 雪, 硕士, 副教授, 研究方向: 药物制剂研究与质量控制, E-mail: 393043101@qq.com
陈庆园, 硕士, 研究员, 研究方向: 卫生检验与实验室质量控制, E-mail: jkzxcqy@126.com

chromatography – tandem mass spectrometry (GC – MS/MS); risk early warning

竹木砧板是日常居民厨房中的必需品, 其是以竹、木材为主要原材料, 经过适当的材质预处理, 再进行加工后用于食品接触的产品。由于其外形美观、使用轻便等特点近年来深受消费者的喜爱^[1-2]。在竹木砧板的生产过程中, 需要加入一定的防腐防霉剂抑制霉菌生长, 防止产品变质。但竹木生产企业多数为小微企业, 由于其质量意识、安全意识较差, 会出现滥用防腐防霉剂甚至违规使用非食品接触用防腐防霉剂等情况^[3-5]。然而防腐防霉剂具有一定的生物毒性, 通过与食品的直接接触很容易迁入食品, 最终进入人体造成健康威胁, 过量的引入甚至会对肝脏和肾脏造成严重损伤^[6-8]。

目前, 我国竹木制品尚未纳入生产许可管理产品类别, 相关的技术规范、产品国家标准尚不完善。现有标准仅包括 GB/T 38742 – 2020 《竹砧板》^[9]、GB 19790.1 – 2021 《一次性筷子第1部分: 木筷》^[10] 和 GB 19790.2 – 2005 《一次性筷子第2部分: 竹筷》^[11], 其余的竹木制品标准尚处于空白阶段。多数竹木制品的理化检测方法是参照 GB 19790.2 – 2005, 而该标准中只涉及噻苯咪唑、邻苯基苯酚、联苯、抑霉唑等化学指标, 未涵盖五氯酚、苯甲醇、碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、百菌清、对羟基苯基酸酯类等高效广谱的防腐防霉剂。五氯酚及其钠盐是效果较佳、价格低廉的植物纤维防腐防霉剂^[12], 通常竹木制品经 2% ~ 5% 五氯酚钠溶液浸泡处理即可。其次, 针对竹木制品的多种防腐防霉剂同时快速检测的方法较少, 方法灵敏度较低^[13]。因此现阶段的竹木产品缺乏快速有效的检测监控手段, 因而建立一个准确、快速、高效的测定竹木制品中多种防腐防霉剂的检测方法具有重要意义。

本研究在参考《2018年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[14]的基础上, 针对滥用及非法添加的防腐防霉剂在竹木砧板分布不均匀、取样缺乏代表性等问题, 优化样本制备过程和前处理条件, 利用质谱多反应监测(MRM)模式对贵州省市售竹木砧板中的防霉防腐剂残留水平进行筛查和确证, 发现其未知风险隐患, 为今后竹木制品中防霉防腐剂的溯源分析、风险评估以及标准制定等方向提供了数据支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

布鲁克 Scion – TQ 三重四极杆质谱联用仪(美国 Bruker 公司); MilliQ 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); HGC – 36A 氮吹仪(天津恒奥科技发展有限公司); 安捷顺电动刨木机(捷顺工具有限公司)。

苯甲酸、山梨酸(纯度 99.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 2,4,6-三氯酚(1.01 mg/mL, 中国计量科学研究院); 苯噻唑(100 μg/mL, 北京曼哈格生物科技有限公司); 对羟基苯基酸甲酯、对羟基苯基酸丙酯、对羟基苯基酸丁酯(纯度 99.4%, 美国 AccuStandard 公司); 抑霉唑、噻苯咪唑(100 μg/mL, 上海安谱实验科技有限公司); 邻苯基苯酚(100 μg/mL, 纯度 99.0%)、富马酸二甲酯(纯度 99.7%)、苯甲醇(纯度 99.8%)、2,4,6-三溴酚(纯度 99.57%)、碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯(纯度 98.79%)均购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 戊唑醇、联苯、克菌丹、林丹、百菌清、五氯酚标准溶液(100 μg/mL, 农业部环境保护科研监测所); 三氯乙酸(纯度 99.7%, 北京百灵威科技有限公司); 乙酸乙酯(HPLC 级, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙腈、正己烷(色谱纯, 默克有限公司); 醋酸酐(分析纯, 成都金山化学试剂有限公司); SLC 固相萃取柱(500 mg/6 mL, 杭州福裕科技服务有限公司); 竹木砧板、一次性筷子为贵州省 2020 年食品安全风险监测样品, 均购于超市、农贸市场。

混合标准工作液的配制: 分别吸取不同体积的单一标准溶液后混合, 用丙酮定容至刻度即得, 其中联苯、邻苯基苯酚的质量浓度为 0.05 μg/mL, 富马酸二甲酯、2,4,6-三氯酚、碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、百菌清为 0.5 μg/mL, 苯甲酸、山梨酸、苯甲醇、对羟基苯基酸甲酯为 2.5 μg/mL, 对羟基苯基酸丙酯、对羟基苯基酸丁酯、林丹、噻苯咪唑、抑霉唑、戊唑醇、苯噻唑、五氯酚、克菌丹为 5.0 μg/mL。标准使用液于 4 °C 冷藏保存, 现用现配。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 取砧板, 板下放锡箔纸, 用电刨在砧板表层从左至右依次刨削, 砧板表层深度 2 ~ 3 mm, 要全部覆盖砧板表层(双面), 收集所有木屑于锡箔纸上, 用粉碎机低转速粉碎均匀后, 装入聚乙烯塑料袋中。试样量不少于 20 g, 贴好试样编号, 室温下干燥处保存, 备用。

1.2.2 样品前处理 称取 2.00 g 试样放入 50 mL 塑料离心管内, 加入 10 mL 水, 60 °C 超声提取 10 min, 再加入 5 mL 5% 三氯乙酸溶液, 进一步超声提取 5 min, 取出冷却后加入 10 mL 乙酸乙酯-正己烷 (2:8, 体积比) 提取溶剂, 振荡提取 2 min, 10 000 r/min 离心 4 min。吸出上层有机相在 50 °C 水浴内氮气吹至干, 加入 1 mL 乙腈超声溶解 2 min, 10 000 r/min 离心 2 min, 取上层清液待测定。

1.3 色谱及质谱条件

色谱条件: 色谱柱: Agilent DB-5MS 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气: 高纯氦气, 纯度 ≥ 99.999%; 分流模式: 不分流进样, 进样口温度: 260 °C, 流速: 1 mL/min, 进样量: 1.0 μL。程序升温条件: 起始温度 50 °C, 保持 1 min, 以 10 °C/min 升至 250 °C, 再以 50 °C/min 升至 300 °C 保持 5 min, 共 20 min。溶剂延迟 3.5 min。

质谱条件: 电离模式: 电子轰击离子化 (EI), 电离能量: 70 eV, 分析模式: 多反应监测模式 (MRM), CID 气: 高纯氦气, 离子源温度: 230 °C, 传输线温度: 280 °C。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

通过质谱全扫描模式, 确定各化合物的特征碎片离子作为母离子, 进行子离子全扫描, 选择响应强度较大的二级碎片离子作为子离子, 确定定量和定性离子对, 并优化每个离子对的最优碰撞能量, 最终得到的质谱参数见表 1。

表 1 19 种待测物的保留时间和质谱分析条件
Table 1 Retention times and MS parameters for the analysis of 19 target compounds

No.	Compound	Retention time (min)	CAS	Ion pair (<i>m/z</i>)	Collision energy (eV)
1	Benzoic acid (苯甲酸)	4.41	100-51-6	105.0 > 77.0 [*] , 105.0 > 95.0	15, 5
2	Sorbic acid (山梨酸)	4.58	110-44-1	97.0 > 69.0 [*] , 112.0 > 69.0	15, 5
3	Dimethyl fumarate (富马酸二甲酯, DMF)	5.21	624-49-7	113.0 > 85.0 [*] , 113.0 > 59.0	5, 10
4	Benzyl alcohol (苯甲醇)	5.36	100-51-6	108.0 > 79.0 [*] , 108.0 > 107.0	15, 10
5	2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6-三氯酚, 2,4,6-TCP)	7.86	88-06-2	108.0 > 79.0 [*] , 108.0 > 107.0	20, 30
6	Biphenyl (联苯)	8.06	92-52-4	154.0 > 153.0 [*] , 154.0 > 128.0	10, 25
7	Methyl parahydroxybenzoate (对羟基苯甲酸甲酯, MeP)	8.42	99-76-3	121.0 > 93.0 [*] , 153.0 > 121.0	15, 8
8	<i>o</i> -Phenylphenol (邻苯基苯酚, OPP)	8.98	90-43-7	170.0 > 141.0 [*] , 115.0 > 63.0	20, 35
9	Propyl <i>p</i> -hydroxybenzoate (对羟基苯甲酸丙酯, PrP)	9.65	94-13-3	121.0 > 65.0 [*] , 180.0 > 138.0	5, 6
10	IPBC (碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯)	9.96	55 406-53-6	165.0 > 127.0 [*] , 182.0 > 154.0	25, 5
11	Butyl <i>p</i> -hydroxybenzoate (对羟基苯甲酸丁酯, BuP)	10.41	94-26-8	138.0 > 121.0 [*] , 194.0 > 138.0	12, 20
12	Lindane (林丹, <i>r</i> -666)	10.91	58-89-9	219.0 > 183.0 [*] , 219.0 > 147.0	10, 20
13	2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole (苯噻唑, TCMTB)	10.92 + 13.21	21 564-17-0	180.0 > 136.0 [*] , 180.0 > 109.0	15, 5
14	Chlorothalonil (百菌清)	11.26	1 897-45-6	266.0 > 231.0 [*] , 266.0 > 133.0	18, 30
15	Pentachlorophenol (五氯酚, PCP)	11.27	87-86-5	266.0 > 167.0 [*] , 266.0 > 202.0	25, 25
16	Thiabendazole (噻苯咪唑, TBZ)	12.77	148-79-8	201.0 > 174.0 [*] , 201.0 > 130.0	10, 35
17	Captan (克菌丹)	12.81	133-06-2	149.0 > 105.0 [*] , 149.0 > 70.0	5, 18
18	Imazalil (抑霉唑)	13.28	35 554-44-0	215.0 > 173.0 [*] , 215.0 > 159.0	5, 5
19	Tebuconazole (戊唑醇)	14.32	107 534-96-3	250.0 > 125.0 [*] , 250.0 > 153.0	15, 10

*quantitative ion pair

2.2 色谱条件的优化

由于各目标物的极性不同, 实验分别考察了 DB-1701MS 和 DB-5MS 色谱柱对 19 种防腐剂的分离效果。结果显示, 当采用 DB-1701MS 色谱柱分析时, 对羟基苯基甲酸酯类物质的色谱峰拖尾严重; 而采用 DB-5MS 色谱柱分析时目标峰的拖尾现象有所改善, 且 DB-5MS 色谱柱在质谱分析时应用较为普遍, 也避免更换色谱柱时影响工作效率。因此, 实验选择 DB-5MS 色谱柱进行分析。实验发现当起始柱温超过 60 °C 时, 富马酸二甲酯的峰形拖尾严重, 这与文献报道一致^[15], 所以本实验设置起始温度为 50 °C, 并将测定时间控制在 16 min 内, 通过优化色谱条件以降低色谱峰的拖尾程度。19 种目标物混合标准溶液的总离子流色谱图如图 1 所示, 各目标物得到有效分离, 可满足测试要求。

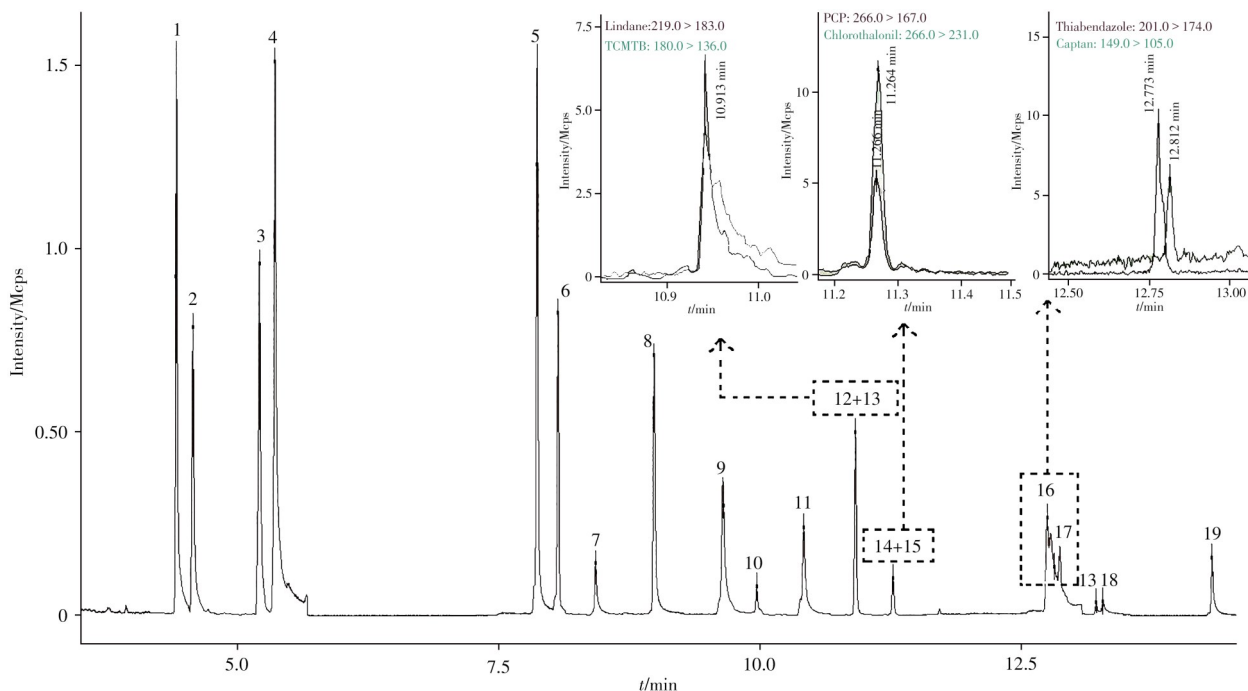


图1 19种目标物混合标准溶液的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the mix standard solution of 19 compounds
the peak numbers were the same as those in Table 1

2.3 样品取样方法的优化

在竹木砧板样品制备过程中,因为材质较硬不易将整块砧板粉碎,大多采用正反梅花九点式布点法制备样品。通常竹木砧板中五氯酚的检出频次及含量较高^[16],且五氯酚属于人为添加物质,存在分布不均匀问题,如果按照常规布点法制备样品,取样随机性较大,只有砧板的双面表层与食物相接触,其中间部分未能接触食品。实验比较了正反梅花九点式布点法和表层取样法两种制备方法对检测结果的影响(见图2)。选取16个五氯酚检出含量较高的代表性样本,对刨削及钻孔下的样品进一步粉碎,按照优化后的前处理方法操作后上机检测,两种制备方法下的五氯酚测定结果及比值关系如图3所示。

由图3可知,表层取样法制备样品的五氯酚检出含量均高于九点式布点法,两种制备方法的检出含量比值在1.0~56.1倍之间,推测五氯酚可能是以短暂浸泡的添加方式浸入竹木砧板内。本实验采用表层取样法制备样品。

2.4 提取溶剂的优化

通常竹木制品的化学防腐是将改性剂或防霉防腐等化学药剂注入到竹木制品中,与竹材中的纤维素、半纤维素和木质素的活性基团发生反应形成醚键、酯键或缩醛联结,改变竹木制品的化学结构^[17]。目前提取不同种类防腐剂的溶剂主要有乙酸乙酯、正己烷等,本实验在空白竹木砧板基质中添加不同浓度的混合标准溶液,考察了分别以乙酸乙酯、乙酸乙酯-正己烷(8:2)、乙酸乙酯-正己烷(6:4)、乙酸乙酯-正己烷(4:6)、乙酸乙酯-正己烷(2:8)、正己烷为提取溶剂时19种目标物的平均提取效率,提取液体积均为10 mL。结果显示:上述6种提取溶剂的平均提取率分别为51.2%、65.6%、

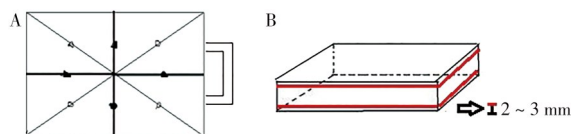


图2 长方形砧板九点式布点采样法(A)及表层取样法(B)示意图

Fig. 2 Schematic diagram of nine-point sampling method (A) and surface sampling (B) for rectangular wooden chopping board

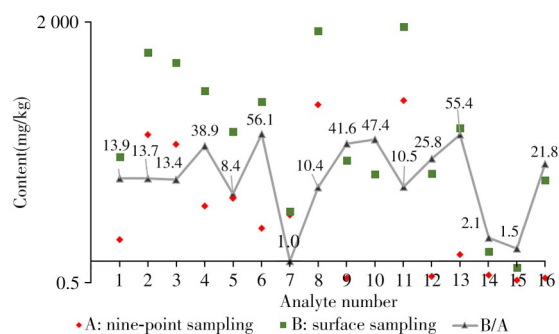


图3 两种样本制备方法下五氯酚的结果比较

Fig. 3 Comparison of pentachlorophenol results under two sample preparation methods

78.2%、81.2%、91.3%、92.5%，以正己烷作为提取溶剂时19种目标物的平均提取率最高，但邻苯基苯酚的提取率只有54.6%，而乙酸乙酯-正己烷(2:8)混合提取溶剂对19种目标物的提取率均高于65.0%，所以后续实验均以乙酸乙酯-正己烷(2:8)作为提取溶剂。在其他操作相同条件下，分别考察了提取溶剂体积(5、10、15 mL)对提取效率的影响。结果显示：当提取溶剂体积为5 mL时19种目标物的平均提取率为65.3%，以10 mL提取时各组分的平均提取率为93.7%，而10 mL及15 mL时的提取率无较大差别。为节省溶剂，实验选择以10 mL乙酸乙酯-正己烷(2:8)为提取溶剂。

2.5 衍生化及净化操作的讨论

含氯酚是竹木制品中一类常用的防腐剂^[18]，检测时需在碱性环境中将乙酸酐五氯酚衍生成五氯苯乙酸酯，内标物2,4,6-三溴酚衍生成2,4,6-三溴苯乙酸酯，然后上机测定。实验比较了含氯酚类物质未衍生化及衍生化后的灵敏度差异。结果表明：在相同的仪器条件下，五氯酚衍生后的灵敏度约提高了10倍，内标物2,4,6-三溴酚约提高了40倍，2,4,6-三氯酚只提高了1.4倍。由于在木砧板中检出五氯酚的浓度通常较高，所以本方法省略衍生化操作，利用GC-MS/MS采用二级MS离子定性，既可排除假阳性，又可提高检测灵敏度和准确性^[19]，方法检出限也满足相关要求。

文献报道中防腐剂的检测采用SLC固相萃取柱净化法^[20]。本实验在空白竹木砧板样本中添加低浓度的19种防腐剂混标，比较了样本提取液经SLC固相萃取柱净化前后的全扫描谱图及平均回收率，分别在衍生化前、衍生化后进样分析。结果表明，无论是在衍生化前还是衍生化后，过SLC固相萃取柱的净化效果一般，而且对测定结果的重现性产生了影响，其次经固相萃取法净化后19种目标物的平均回收率仅为76.2%，且联苯等5种防腐剂的回收率低于60.0%。因此，本方法选择不进行净化操作。

2.6 基质效应

实验考察了竹木制品中19种防腐防霉剂检测时的基质效应(ME)，通过不同浓度的混合标准溶液在空白样品基质与纯溶剂中信号强度的比值百分比评价ME。比值百分比越接近100%，表明基质效应对结果影响越小；比值百分比大于100%，表明存在基质增强效应；比值百分比小于100%，表明存在基质抑制效应。结果显示：五氯酚、2,4,6-三氯酚、苯噻氰、富马酸二甲酯、苯甲醇、邻苯基苯酚的比值百分比均大于130%，表明存在基质增强效应；碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、戊唑醇、抑霉唑、噻苯咪唑的比值百分比为110%~130%。为减少基质效应对定量的影响，本实验采用基质匹配工作曲线法进行定量分析。

2.7 线性范围、检出限、定量下限及加标回收率

取6份木砧板空白样品，按照本方法进行样品前处理至浓缩近干步骤，分别加入1 mL 6个不同质量浓度的混合标准使用液。在最佳色谱条件下，利用基质匹配外标法定量，以目标物的峰面积为纵坐标(Y)，质量浓度为横坐标(X, $\mu\text{g/mL}$)，绘制线性回归方程。并采用空白样品中添加目标物的方法，以3倍信噪比(S/N)对应的质量浓度确定检出限(LOD)，10倍信噪比(S/N)对应的质量浓度确定定量下限(LOQ)。另取数份竹木砧板空白样品，分别添加100、500 μL 不同质量浓度的混合标准使用液，密闭常温放置24 h后按照本方法进行样品前处理，并上机分析，利用基质匹配标准溶液外标法定量，每个加标水平平行测定5次。结果如表2所示。

由表2可知，19种待测物在0.005~200.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围呈良好的线性关系($r^2 > 0.990$)，方法LOD为0.001~0.17 mg/kg，LOQ为0.003~0.55 mg/kg；在低、高2个不同加标水平下19种目标物的回收率为65.8%~97.2%，相对标准偏差(RSD, $n=6$)为4.3%~13%。表明本方法具有较高的准确度，能够满足检测要求。

2.8 实际样品分析

以2020年贵州省食品安全风险专项监测中对贵州省采集的80批次市售竹木砧板及20批次一次性筷子为实际样品，采用本方法进行检测，结果在65批次竹木砧板中检出五氯酚，且非定型包装竹木砧板中的检出含量较高，2个批次一次性筷子中检出对羟基苯基丙酸丙酯，含量为0.2~1.2 mg/kg，未发现其他防腐防霉剂超限量使用情况。

目前我国未对竹木砧板中五氯酚的残留量做出限量要求。按照欧盟 ResAP(2004)2决议中五氯酚的

最大残留量 0.15 mg/kg 限量值^[21]，本次监测的竹木砧板中五氯酚的超标率为 72.5%。其中在农贸市场采集的 1 份非定型包装竹木砧板中的残留量最高为 314.35 mg/kg，根据 2018 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册^[14]中五氯酚的检测方法进行复核，结果为 (312.23 ± 3.5) mg/kg，超出限量值 2 000 倍以上，与文献报道基本相符^[22]。阳性样品的检测谱图如图 4 所示。

表 2 19 种待测物的线性关系、检出限、定量下限及回收率
Table 2 Linear relations, LODs, LOQs and recoveries of 19 target compounds

Compound	Linear range (μg/mL)	Linear equation	<i>r</i> ²	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Spiked 100 μL		Spiked 500 μL	
						Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Benzoic acid	0.25 ~ 50.0	<i>Y</i> = 1 268.760 5 <i>X</i> + 54.758 1	0.998 8	0.04	0.15	75.3	7.9	97.2	8.0
Sorbic acid	0.25 ~ 50.0	<i>Y</i> = 422.692 6 <i>X</i> + 22.548 6	0.996 6	0.04	0.15	79.6	6.8	78.6	9.7
DMF	0.5 ~ 10.0	<i>Y</i> = 463.076 8 <i>X</i> + 10.152 6	0.990 9	0.01	0.03	81.3	10	80.4	6.5
Benzyl alcohol	2.5 ~ 50.0	<i>Y</i> = 396.390 0 <i>X</i> + 5.035 1	0.999 0	0.04	0.13	96.3	5.3	90.5	5.8
2,4,6-TCP	0.05 ~ 10.0	<i>Y</i> = 55.960 0 <i>X</i> - 3.893 8	0.997 8	0.01	0.03	85.4	4.3	81.8	8.8
Biphenyl	0.005 ~ 1.0	<i>Y</i> = 6 121.326 2 <i>X</i> + 18.756 1	0.999 3	0.04	0.01	65.8	8.6	79.0	10
MeP	0.25 ~ 50.0	<i>Y</i> = 39.442 4 <i>X</i> - 1.371 0	0.992 3	0.04	0.13	71.5	5.9	76.8	8.0
OPP	0.005 ~ 10.0	<i>Y</i> = 872.062 8 <i>X</i> + 8.558 5	0.996 3	0.001	0.003	96.3	6.3	75.0	12
PrP	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 75.774 0 <i>X</i> + 0.474 6	0.995 5	0.08	0.25	80.6	7.4	71.2	4.7
IPBC	0.05 ~ 10.0	<i>Y</i> = 12.147 4 <i>X</i> - 0.025 5	0.993 7	0.01	0.03	87.2	5.6	84.1	7.5
BuP	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 32.894 8 <i>X</i> - 0.825 0	0.995 1	0.08	0.25	70.3	4.9	77.9	12
γ-666	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 94.528 7 <i>X</i> + 2.052 7	0.997 7	0.08	0.25	70.6	6.8	90.7	8.0
TCMTB	1.0 ~ 200.0	<i>Y</i> = 6.081 6 <i>X</i> + 0.143 8	0.997 1	0.15	0.50	68.6	7.6	87.2	8.9
Chlorothalonil	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 2.207 2 <i>X</i> + 0.026 5	0.999 7	0.03	0.10	83.4	9.3	95.2	9.3
PCP	1.0 ~ 200.0	<i>Y</i> = 6.938 2 <i>X</i> + 0.136 1	0.997 9	0.15	0.50	69.5	5.8	73.7	5.3
TBZ	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 0.651 2 <i>X</i> + 0.039 3	0.992 2	0.08	0.25	71.9	7.2	94.0	6.8
Captan	1.0 ~ 200.0	<i>Y</i> = 5.070 6 <i>X</i> - 0.029 9	0.997 2	0.17	0.55	89.3	9.6	80.0	5.3
Imazalil	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 6.072 6 <i>X</i> + 0.228 4	0.992 4	0.08	0.25	91.4	7.9	78.2	13
Tebuconazole	0.5 ~ 100.0	<i>Y</i> = 20.305 0 <i>X</i> + 0.991 5	0.994 0	0.08	0.25	84.3	9.6	90.0	10

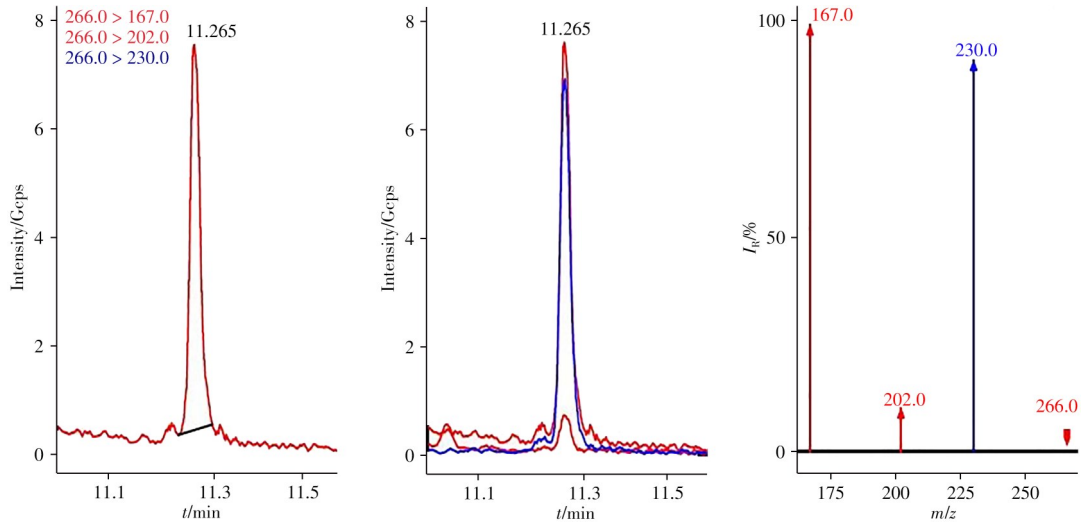


图 4 阳性样品中五氯酚的 MRM 总离子流图
Fig. 4 MRM total ion chromatograms of PCP in a positive sample

3 结 论

本研究建立了表层取样结合气相色谱-串联质谱快速测定竹木砧板中 19 种防腐防霉剂残留的方法。该样品制备方法可减少取样随机性，使样品中目标物更均匀，且前处理无需衍生化及净化操作。方法简便、高效，为竹木制品中防腐防霉剂的检测提供了科学基础。

参考文献：

[1] Zhou M L, Wang Q, Liu D Q, Huang Y J, Li C. *J. Food Saf. Qual.* (周铭林, 王邱, 刘德群, 黄雅静, 李聪. 食品安全质量检测学报), 2020, 11(13): 4201 - 4206.

- [2] He S J, Fan B, Li R Y, Yu J, Zhang J. *Food Sci.* (何淑娟, 范斌, 李润岩, 俞婧, 张京. 食品科学), **2011**, 32(16): 312–314.
- [3] Wang J, Yang S, Wang X Z, Guo Y Y, Li X J, Li K N. *J. Food Saf. Qual.* (王晶, 杨珊, 王学忠, 郭莹莹, 李晓娟, 李康年. 食品安全质量检测学报), **2021**, 12(5): 2043–2048.
- [4] Sun K K, Liao W B, Chen Q J, Zhang Y, Li C. *Guangdong Chem. Ind.* (孙魁魁, 廖文彬, 陈启鏊, 张燕, 李聪. 广东化工), **2019**, 46(21): 116–117.
- [5] Hu Y X, Yang X M, Wang Z, Wang C, Zhao J. *Chin. J. Chromatogr.* (胡彦学, 杨秀敏, 王志, 王春, 赵锦. 色谱), **2005**, 23(6): 581–584.
- [6] Zhang X N, Kang H, Peng L Z, Song D D, Jiang X, Li Y T, Chen H Y, Zeng X H. *Chemosphere*, **2020**, 259: 127493.
- [7] Zheng L, Liu Z T, Yan Z G, Zhang Y H, Yi X L, Zhang J, Zheng X, Zhou J L, Zhu Y. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2017**, 135: 216–224.
- [8] Li E C, Bolser D G, Kroll K J, Brockmeier E K, Falciani F, Denslow N D. *Aquat. Toxicol.*, **2018**, 201: 66–72.
- [9] GB/T 38742–2020. Bamboo Chopping Board. National Standards of the People's Republic of China(竹砧板. 中华人民共和国国家标准).
- [10] GB 19790.1–2021. Disposable Chopsticks – Part 1: Wooden Chopsticks. National Standards of the People's Republic of China(一次性筷子 第1部分: 木筷. 中华人民共和国国家标准).
- [11] GB 19790.2–2005. Disposable Chopsticks – Part 2: Bamboo Chopsticks. National Standards of the People's Republic of China(一次性筷子 第2部分: 竹筷. 中华人民共和国国家标准).
- [12] Li Q, Xu J Q, Ji L. *J. Food Hyg.* (李启, 徐峻卿, 纪律. 中国食品卫生杂志), **2019**, 31(3): 236–239.
- [13] Zhou M L, He H T, Li C. *Food Ind.* (周铭林, 何海彤, 李聪. 食品工业), **2020**, 41(3): 278–281.
- [14] China National Center for Food Safety Risk Assessment. National Handbook for Risk Monitoring of Food Contamination and Harmful Factors(国家食品安全风险评估中心. 2018年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册), **2018**.
- [15] Ma H W, Zhang D Y, Huang X X. *Leather Sci. Eng.* (马贺伟, 张丹云, 黄新霞. 皮革科学与工程), **2009**, 19(3): 71–74.
- [16] Lan H J, Wu X M, Feng Y J, Li S Y. *J. Food Hyg.* (兰红军, 吴雪梅, 冯耀基, 黎少映. 中国食品卫生杂志), **2019**, 31(3): 231–236.
- [17] Bao M Z, Chen Y H, Li N, Wu Z X, He S. *J. Northwest For. Univ.* (鲍敏振, 陈玉和, 李能, 吴再兴, 何盛. 西北林学院学报), **2019**, 34(6): 197–201, 239.
- [18] Zhang Z R, Zhang L Y, Wang Y J, Liu Y T, Xin Z J. *J. Food Hyg.* (张志荣, 张来颖, 王玉江, 刘裕婷, 信振江. 中国食品卫生杂志), **2019**, 31(3): 226–230.
- [19] Jiang K L, Hu B, Wu X Q, Xie Y J, Li T M, Fan C L, Wang M L, Wang W W, Chen H. *J. Instrum. Anal.* (蒋康丽, 扈斌, 吴兴强, 谢瑜杰, 李铁梅, 范春林, 王明林, 王雯雯, 陈辉. 分析测试学报), **2021**, 40(9): 1257–1270.
- [20] Yang C X, Zhang K, Zhong H Y. *Mod. Prev. Med.* (杨长晓, 张坤, 钟海洋. 现代预防医学), **2021**, 48(1): 144–147.
- [21] Council of Europe. Resolution AP(2004) 2 on Cork Stoppers and Other Cork Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs.[2021–07–06]. https://search.coe.int/cm/Pages/result_details.aspx?ObjectID=09000016804e47f6.
- [22] Yuan Y, Zhou Y, Xiong L, Song Y C. *Mod. Prev. Med.* (袁娅, 周颖, 熊丽, 宋迎春. 现代预防医学), **2021**, 48(14): 2538–2541.

(责任编辑: 丁 岩)