

食品接触类纸、木制品中杀菌剂的测定

景俊谦, 曹悦, 王军*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 为测定食品接触类纸、木制品中杀菌剂的含量, 建立高效液相色谱-串联质谱同时分析5种常用杀菌剂(5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(溴硝醇)、五氯苯酚)的方法。样品经过甲醇超声提取后, 以甲醇和水为流动相, 根据保留时间不同, 采用电喷雾正、负离子分段离子化, 多反应监测模式, 外标法进行分析。结果表明: 5种杀菌剂在1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 方法的检测限在2.7~47 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 加标回收率为82.88%~106.31%, 相对标准偏差为0.5%~8.1%。该方法灵敏、准确, 适合食品接触类纸、木制品中杀菌剂含量的分析, 可为监测该类产品对食品安全的影响提供一种有效的测定方法。

关键词: 杀菌剂; 食品接触类纸制品; 食品接触类木制品; 高效液相色谱-串联质谱联用法

Detection of Fungicides in Food Contact Paper and Wood Products

JING Junqian, CAO Yue, WANG Jun*

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

Abstract: A method was developed to simultaneously analyze the contents of five bactericides including 2-methyl-4-isothiazoline-3-one (MI), 5-chloro-2-methyl-3(2H)-isothiazolone (CMI), 1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT), pentachlorophenol (PCP) and bronopol, in food contact paper and wood products using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Samples were extracted ultrasonically with methanol. The analytes were separated on an Eclipse Plus column C_{18} (4.6 mm \times 100 mm, 3.5 μm) with methanol-water as the mobile phase. The multiple reaction monitoring (MRM) mode was applied to qualitatively analyze the five bactericides with a positive or negative electrospray ionization source according to their retention times and characteristic structures. The external standard method was used for quantitative analysis. The results showed that the linear ranges of the five bactericides were from 1 to 100 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection (LOD) of the method ($R_{\text{SN}} = 3$) was in the range from 2.7 to 47 $\mu\text{g/kg}$. The mean recoveries for paper and wood samples at spiked concentration levels of 8 to 500 $\mu\text{g/kg}$ ranged from 82.88% to 106.31%, and the precision relative standard deviations ($n = 5$) were 0.5%–8.1%. The method was applicable to analyze the contents of the five bactericides in food contact paper and wood products and therefore ensure food safety.

Key words: fungicide; food contact paper products; food contact wood products; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720037

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 20-0256-06

引文格式:

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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720037. <http://www.spkx.net.cn>

JING Junqian, CAO Yue, WANG Jun. Detection of fungicides in food contact paper and wood products[J]. Food Science, 2017, 38(20): 256-261. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720037. <http://www.spkx.net.cn>

纸制品和木制品在生产加工和贮藏过程中为了防止其霉变常会使用杀菌剂, 其对细菌、霉菌、藻类等具有

很强的抑制和杀灭作用, 从而达到防腐、抑菌的效果, 增加纸制品和木制品用具的贮藏和使用寿命。最常使

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局项目 (JDS201601)

作者简介: 景俊谦 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全分析。E-mail: 1021853303@qq.com

*通信作者: 王军 (1975—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品安全分析。E-mail: wangjun1@cau.edu.cn

用的杀菌剂有5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(5-chloro-2-methyl-3(2H)-isothiazolone, CMI)、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(2-methyl-4-isothiazoline-3-one, MI)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(1,2-benzisothiazolin-3-one, BIT)、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(溴硝醇)、五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)等化合物^[1-3], 这些化合物往往含有卤素或噻唑啉环, 具有良好的抑菌和杀菌效果; 但同时具有一定的生物毒性(如易造成肝肾损伤、具有一定的致癌和致畸性等)^[4-7]。这些残留物有可能会随着与不同食品接触迁移到食品中继而发生富集, 并与不同食品基质发生化学反应^[8-10], 对食品安全造成重要影响, 直接关系到消费者的身体健康。为了保障消费者的健康, GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》^[11]规定了食品接触类纸制品中异噻唑啉酮类和溴硝醇杀菌剂的使用限量, 其中CMI、BIT和MI的最大使用量分别为50 mg/kg、0.16 mg/dm²、50 mg/kg, 溴硝醇的最大使用量为0.01%; 欧盟Resolution ResAP (2002) 1^[12]指令法规限定PCP在纸质食品包装材料中的最大残留量为0.15 mg/kg。

杀菌剂的检测方法目前主要有高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法、气相色谱(gas chromatography, GC)法、高效液相色谱-串联质谱(HPLC-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)以及GC-MS/MS等方法。HPLC和GC方法对某些杀菌剂的灵敏度较差, 适合分析杀菌剂含量较高的产品^[13-19], 如皮革、纺织品、工业纸制品等, 不适用于对杀菌剂含量较低的食品接触制品进行检测。而GC-MS/MS^[20-23]的检测方法局限于分析挥发性较好且性质稳定的物质, 不适用于同时分析挥发性差、水溶性好的异噻唑啉酮类化合物、溴硝醇类物质。HPLC-MS/MS的方法广泛应用于杀菌剂的检测^[24-27], 周法东等^[28]建立了化妆品(爽肤水和润肤乳)中禁用的含氯苯酚(2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚)的超高效液相色谱-串联质谱测定方法。样品经正己烷超声辅助提取后, 取正己烷层45℃氮吹至近干, 甲醇定容, 经HPLC分离、质谱测定, 外标法定量。结果显示2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚的方法回收率分别为81.6%~94.5%和65.3%~74.3%。三氯苯酚和五氯苯酚的检出限分别为20 µg/kg和3 µg/kg, 其中五氯苯酚的回收率较低。Tsuyoshi等^[29]采用HPLC-MS/MS联用的方法建立了测定毛巾中残留的异噻唑啉酮类物质, 分析得到一些品牌毛巾中的MI残留量在0.29~154 µg/g之间, 而CMI残留量在2.2~467 µg/g之间, 其中CMI、MI和BIT的检出限分别为0.2、0.095 µg/g和0.095 µg/g, 此分析方法仅能对异噻唑啉酮类物质进行分析, 且检测限偏高。本实验采用HPLC-MS/MS的方法, 根据化合物的分子结构特点不同, 采用电喷雾正、负离子分段离子化, 多反应监测模

式(multiple reaction monitoring, MRM)进行分析, 为同时检测5种杀菌剂提供了一种高灵敏度、准确的简便方法。可以提供一种有效的测定方法, 以监测食品接触纸、木制品对食品安全造成的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

纸制品为纸盘子、纸碗等, 木制品为筷子、竹签、牙签, 以上样品购自北京多个超市。

甲醇(色谱纯)、标准品: CMI(纯度>98%, CAS号: 26172-55-4)、MI(纯度>98%, CAS号: 2682-20-4)、BIT(纯度>98%, CAS号: 2634-33-5)、溴硝醇(纯度>98%, CAS号: 52-51-7) 百灵威科技有限公司; 1 mg/mL五氯苯酚标准液(溶剂为甲醇, CAS号: 87-86-5) 美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

1260-6460 HPLC-MS/MS仪 美国Agilent公司; 飞鸽TDL-5-A离心机 上海安科公司; Milli-Q超纯水机(18.2 MΩ) 美国Millipore公司; PWC124电子分析天平 艾德姆衡器(武汉)有限公司; KQ-500DE型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; FW-100高速万能粉碎机 北京市用光明医疗仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

分别将5种杀菌剂用甲醇配制成1 mg/mL的母液, 之后将5种物质混合, 配制混合标准溶液, 按照表1的质量浓度范围进行标准曲线的制备, 混合标准溶液在4℃可保存2周。

表1 5种杀菌剂的质量浓度梯度范围
Table 1 Concentration gradients of five bactericides

杀菌剂	质量浓度梯度/(µg/L)				
CMI	1	20	50	100	200
MI	3	6	15	20	60
BIT	1	5	25	50	100
PCP	10	20	50	200	500
溴硝醇	10	20	50	100	200

1.3.2 色谱条件

色谱柱: Eclipse Plus C₁₈ (4.6 mm×100 mm, 3.5 µm), 流速: 0.4 mL/min; 柱温: 30℃; 进样量: 10 µL; 流动相: A为超纯水, B为甲醇; 梯度条件: 0~8 min, 70% A; 9 min, 10% A; 9~15 min, 10% A; 16 min, 70% A; 16~25 min: 70% A。

1.3.3 质谱条件

电喷雾离子化正、负离子模式根据被分析物的保留时间不同采取分段离子化; 离子源氮气温度350℃, 流速

9 L/min; 离子源喷雾压力0.31 MPa; 鞘气温度350 ℃, 鞘气流速11 L/min。毛细管电压4 000 V; 喷嘴电压500 V; 碎裂电压和碰撞电压根据不同的物质进行优化。5种杀菌剂的毛细管电压、监测离子对(m/z)、碎裂电压和碰撞电压见表2。

表2 5种杀菌剂的质谱分析条件

Table 2 Mass spectral parameters for the analysis of five bactericides					
保留时间/min	化合物	毛细管电压/V	MRM离子对	碎裂电压/V	碰撞电压/V
0~4	MI	+4 000	116/101* 116/71	120	21 26
4~5	溴硝醇	-4 000	168/88* 168/79	109	7 12
5~6	CMI	+4 000	150/135* 150/87	100	20 28
6~10	BIT	+4 000	152/134* 152/109	135	18 22
10~15	PCP	-4 000	265/265*	58	0

注: *.定量离子对。

1.3.4 样品前处理

用剪刀将纸制品剪成5 mm×5 mm的碎片, 竹木制品采用万能粉碎机打碎, 混匀, 放置干燥处备用。

准确称取0.5 g (精确至0.001 g) 上述样品于离心管内, 加入5 mL甲醇, 振荡使样品浸入甲醇, 之后在30 ℃, 80 Hz超声提取20 min, 取出后经3 000 r/min离心5 min, 然后将上层清液定容至10 mL容量瓶, 过0.45 μm滤膜, 待分析。

2 结果与分析

由于未收集到同时包含5种杀菌剂的样品, 所以样品分析前处理条件的优化采用空白样品进行加标浸染处理, 浸染的浓度采用各个杀菌剂的最大使用量, 样品经标样浸染后, 放置在室温条件下晾干后, 按1.3.4节处理。为了与国标和欧盟规定的限量标准单位一致, 将各个优化过程测定的结果按照每克样品中杀菌剂的含量进行比较。

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 提取溶剂对提取效果的影响

由于异噻唑啉酮类化合物易溶于水、甲醇和乙醇等有机溶剂; 氯酚类化合物易溶于醇、二氯甲烷等有机溶剂, 微溶于水; 溴硝醇易溶于水、甲醇及乙酸乙酯等。所以本实验采用3种不同比例的水和甲醇进行提取优化, 分别是水、甲醇、水-甲醇(1:1, V/V)。如图1所示, 提取溶剂对木制品和纸制品中CMI、BIT、PCP及溴硝醇提取效果相当, 而甲醇对MI的提取效果比其他两种方式好, 所以本实验采用甲醇作为提取溶剂。

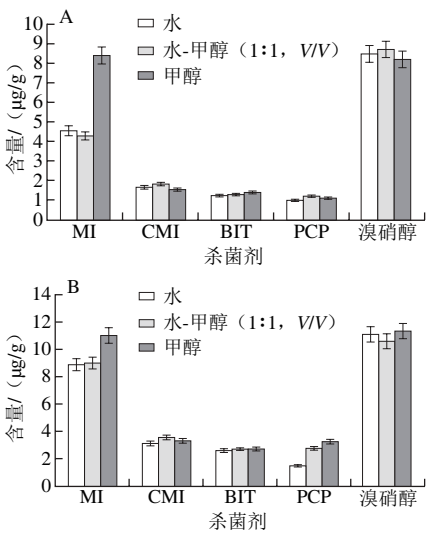


图1 提取溶剂对纸制品(A)和木制品(B)杀菌剂提取效果的影响
Fig. 1 Effect of solvents on the extraction of bactericides from paper products (A) and wood products (B)

2.1.2 提取剂用量对提取效果的影响

本实验分别选择用5、10、15、20 mL的甲醇提取样品(0.5 g), 之后定容在25 mL容量瓶中。测定提取液中杀菌剂的含量, 结果如图2所示, 不同提取剂用量对杀菌剂的提取效果没有明显影响, 所以本实验采用5 mL的甲醇提取样品中的杀菌剂。

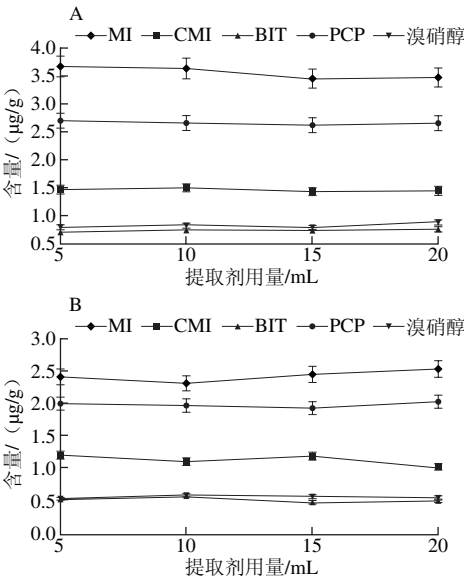


图2 提取剂用量对纸制品(A)和木制品(B)杀菌剂提取效果的影响
Fig. 2 Effect of solvent volume on the extraction of bactericides from paper products (A) and wood products (B)

2.1.3 超声时间对提取效果的影响

超声提取具有高效、快速、简单易行的特点, 所以本实验采用超声方法对杀菌剂进行提取。实验考察10、20、30、40、50 min超声时间对提取效果的影响。结果

如图3所示, 超声20 min后提取达到最大含量, 而30 min之后杀菌剂含量一直在降低, 所以本实验采用超声20 min作为提取时间。另外, 为确定杀菌剂30 min后含量降低的原因, 取混合杀菌剂标准溶液按上述操作进行实验, 结果与上述一致, 说明超声时间过长会造成杀菌剂含量的变化, 可能与超声条件下杀菌剂部分分解有关。

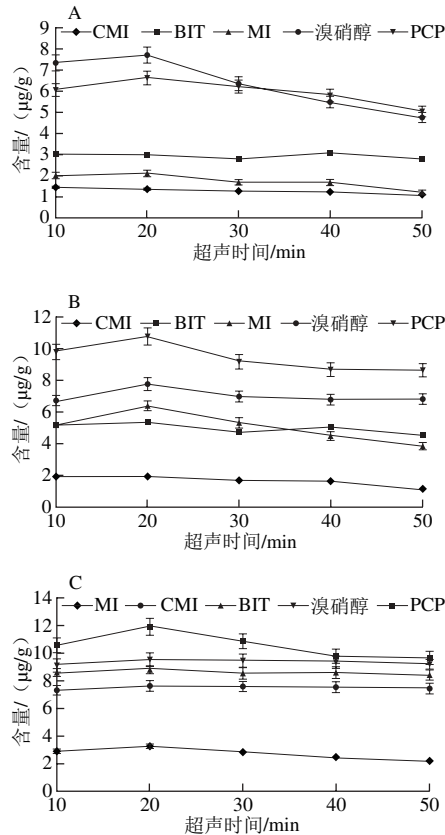


图3 不同超声时间对纸制品 (A)、木制品 (B) 和标准品 (C) 杀菌剂的提取效果

Fig. 3 Effect of ultrasonication time on the extraction of bactericides from paper products (A), wood products (B) and standards (C)

2.2 色谱条件的选择和优化

从结构上可以看出, 异噻唑啉酮类物质由于含有氮原子, 在正离子模式下容易得到 H^+ , 形成 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子; 五氯苯酚由于含有酚羟基, 易在负离子模式下失去 H^+ , 形成 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子; 又由于其负离子结构非常稳定, 不易碎裂形成子离子, 所以本实验采用其分子离子作为定量离子。溴硝醇的母离子峰 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 不稳定, 但是容易脱掉 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团形成基峰, 因此选择该离子碎片作为母离子, 在负离子模式下检测。结合5种杀菌剂的结构特点, 采用正负离子分段交换模式对5种杀菌剂进行检测。

5种杀菌剂质谱条件条件的优化, 首先采用扫描模式确定各个物质的分子离子峰; 然后再在单离子扫描模式下确定母离子响应最大的电压, 即碎裂电压; 然后使用产物离子模式来优化碰撞电压, 使母离子响应值是

物质图谱中基峰的5%~10%, 这时离子碎片的丰度和特征离子强度满足检测需求^[30]。

实验采用色谱柱Eclipse Plus C_{18} ($4.6\text{ mm}\times 100\text{ mm}$, $3.5\text{ }\mu\text{m}$), 甲醇-水作为流动相, 通过调节两相的比例, 可以有效地实现5种杀菌剂的分离。5种杀菌剂的MRM总离子流图如图4所示。

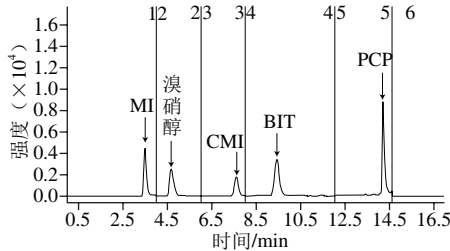


图4 5种杀菌剂标准品的MRM色谱图

Fig. 4 MRM chromatogram of the five bactericides

2.3 线性范围和检测限检测结果

配制标准溶液, 在相应的检测条件下进行测定, 以杀菌剂的峰面积为纵坐标, 对应的杀菌剂质量浓度为横坐标作图, 从而得出各个物质的标准曲线。将不同质量浓度逐级稀释的标准样品加入样品中, 按1.3.4节处理, 以3倍的信噪比计算出方法检测限, 结果如表3所示, 5种物质的方法检测限在 $2.7\sim 47\text{ }\mu\text{g/kg}$ 之间, 而且线性相关系数 R^2 均不小于0.998, 线性良好。

表3 5种杀菌剂的方法学参数
Table 3 Figures of merit of the developed method

杀菌剂	标准曲线方程	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	R^2	检测限/ ($\mu\text{g/kg}$)
MI	$y=33.25x+9.237$	$3.33\sim 66.6$	0.999	2.7
CMI	$y=8.863x+16.62$	$10\sim 200$	0.999	8
BIT	$y=115.0x+30.22$	$1\sim 100$	0.998	4
PCP	$y=1\ 223x+4\ 422$	$10\sim 500$	0.999	16
溴硝醇	$y=9.116x+7.145$	$10\sim 200$	0.998	47

2.4 方法的精密度、回收率和实际样品的分析

2.4.1 方法的日内精密度和日间精密度

选择不同加标量的杀菌剂加入空白纸制品中, 按照1.3.4节进行测试, 日内精密度每个样品测6次, 日间精密度测定过程中将样品保存在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱内保存, 在连续的5 d之内, 每日对同一样品进行测定, 每日测定样品6次, 取5 d的5个平均值进行计算, 结果如表4所示。

表4 日内精密度的测定结果 ($n=6$)
Table 4 Inter-day precision of the method ($n=6$)

化合物	加标量/ ($\mu\text{g/kg}$)	实际测量平均值/ ($\mu\text{g/kg}$)	相对标准 偏差/%
MI	20, 50, 100	20.71, 53.01, 103.30	1.3~1.7
CMI	12, 30, 60	11.81, 30.28, 61.68	0.9~1.4
BIT	16, 40, 80	16.71, 41.38, 79.62	0.5~1.2
PCP	50, 125, 250	50.54, 126.23, 251.02	0.8~1.7
溴硝醇	50, 125, 250	48.11, 120.35, 230.49	1.4~4.0

由表4可知, 对高、中、低水平加标样品6次重复进样, 测得的相对标准偏差小于4.0%, 仪器的精密度高; 由表5可知, 5 d内测得的结果相对标准偏差不大于4.9%, 所以采用HPLC-MS/MS方法具有良好的稳定性。

表 5 日间精密度的测定结果 (n=6)
Table 5 Intra-day precision of the method (n = 6)

化合物	加标量/ (μg/kg)	实际测定值/ (μg/kg)	相对 标准偏差/%
MI	50	51.10	2.7
CMI	30	32.58	3.5
BIT	40	41.29	1.9
PCP	125	123.36	1.2
溴硝醇	125	118.50	4.9

2.4.2 回收率的测定结果

按照1.3.4节的方法对空白样品进行加标回收率测试, 每种杀菌剂各加入低、中、高3个水平进行测试, 每个加标量进行5次平行实验, 加标量和测试结果如表6所示。

表 6 纸制品杀菌剂回收率的测定结果 (n=5)
Table 6 Recoveries from spiked samples of paper products (n = 5)

化合物	加标量/ (μg/kg)	实际测量值/ (μg/kg)	回收率/%	相对标准 偏差/%
MI	8、16、40	7.51、15.59、35.55	93.88、97.44、88.88	1.9~5.3
CMI	25、50、125	22.80、48.27、115.31	91.20、96.50、92.24	2.7~6.5
BIT	10、20、50	10.37、18.13、48.71	103.71、90.65、97.42	1.5~3.9
PCP	50、100、250	46.54、97.21、220.19	93.08、97.21、88.08	0.8~3.2
溴硝醇	100、200、500	87.10、172.51、459.70	87.10、86.25、91.94	1.7~7.4

表 7 木制品杀菌剂回收率的测定结果 (n=5)
Table 7 Recoveries from spiked samples of wood products (n = 5)

化合物	加标量/ (μg/kg)	实际测量值/ (μg/kg)	回收率/%	相对标准 偏差/%
MI	8、16、40	7.34、14.29、33.15	91.75、89.31、82.88	1.5~4.6
CMI	25、50、125	23.91、45.37、119.01	95.64、90.74、95.20	1.2~8.1
BIT	10、20、50	9.12、17.23、50.31	91.20、86.15、100.61	0.5~4.9
PCP	50、100、250	42.48、91.91、237.19	84.96、91.91、94.88	1.7~5.2
溴硝醇	100、200、500	93.91、212.50、439.71	93.90、106.31、87.94	1.5~5.4

由表6、7可知, 纸、木制品中杀菌剂的加标回收率为82.88%~106.31%, 相对标准偏差为0.5%~8.1%, 符合定量检测要求。

2.4.3 样品的检测结果

实验一共对15个样品进行测试, 结果如表8所示, 所采集的这些样品中均未检出PCP, 其他5种杀菌剂的最大检出量和检出率分别如下: MI为0.188 μg/g、33.3%; CMI为0.183 μg/g、26.7%; BIT为0.215 μg/g、9.1%; 溴硝醇为0.225 μg/g、13.3%。这些样品中杀菌剂的含量均未超过限量标准。

表 8 样品中杀菌剂的测定结果

Table 8 Analysis of the bactericides in real samples

μg/g					
序号	MI	CMI	BIT	PCP	溴硝醇
1	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	0.152 3	0.215 3	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	0.225 0
4	ND	0.127 0	0.052 0	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	0.184 8	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	0.203 0
10	0.062 2	0.183 3	ND	ND	ND
11	0.171 3	ND	ND	ND	ND
12	0.187 5	ND	ND	ND	ND
13	0.100 6	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	ND	ND
15	0.121 6	ND	ND	ND	ND

注: ND. 小于方法检测限, 未检出。

3 结 论

根据保留时间的不同, 采用HPLC-MS/MS的正负离子化交替模式, 建立了食品接触类纸、木制品中5种常用杀菌剂的同时检测方法。方法显示5种杀菌剂在1~100 μg/L范围内线性良好, 方法检测限为2.7~47 μg/kg, 准确度和精密度高, 并利用该方法对市售的15种纸制品和竹木制品进行测定, 可以准确测定其中杀菌剂的含量。该方法准确、操作简单, 适合此类产品的定量分析, 并能对其他食品相关产品中检测这几种杀菌剂提供良好的借鉴作用。

参考文献:

[1] 杨俊伟, 张可青, 李辉, 等. 苯并异噻唑啉酮类化合物的性质及合成进展[J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(3): 41-45.

[2] 王磊, 武绍峰, 顾学斌. 异噻唑啉酮类杀菌剂的应用研究[J]. 工业微生物, 2015, 45(5): 60-64. DOI:10.3969/j.issn.1001-6678.2015.05.013.

[3] ORSER C S, LANGE C C. Molecular analysis of pentachlorophenol degradation[J]. Biodegradation, 1994, 33(5): 277-288.

[4] 陶继来. 溴硝醇的致突变致畸及长期毒性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.

[5] LEGIN G Y. 2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol[J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 1996, 30(4): 54-64.

[6] PICCININI P, PICCHAT P, GUILLARD C. Phototransformations of solid pentachlorophenol[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 119(5): 137-142.

[7] ENGELHARDT G, WALLNÖFER P R, MÜCKE W, et al. Transformations of pentachlorophenol[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 1986, 11(3): 9-29. DOI:10.1080/02772248609357134.

[8] 岳青青. 纸杯中有害物质的迁移研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.

[9] 王天娇. 食品包装纸中有害化学物的分析测定及迁移研究[D]. 太原: 山西大学, 2011.

[10] TRIANTAFYLLOU V, AKRIDADEMERTZI K, DEMERTZIS P. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices[J]. Food Chemistry, 2007, 101(4): 1759-1768. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.02.023.

- [11] 卫生部, 国家标准化管理委员会. 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准: GB 9685—2008[S]. 北京: 国家标准出版社, 2008.
- [12] Council of Europe Committee. ResAP (2002) 1 No.1 technical document list of substances to be used with the food contact paper and board materials and products[S]. 2002.
- [13] 李梦耀, 杨婧晖, 钱会. 五氯苯酚测定方法研究进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2007, 13(4): 285-290.
- [14] RAFOTH A, GABRIEL S, SACHER F, et al. Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1164(1/2): 74-81. DOI:10.1016/j.chroma.2007.07.040.
- [15] 冯靓, 应英, 谭莹, 等. 高效液相色谱法同时测定化妆品中的12种防腐剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 9(3): 2171-2173.
- [16] 工业和信息化部. 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(布罗波尔): HG/T 4539—2013[S]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [17] 林芳, 毛树禄, 陈斌, 等. 皮革中异噻唑啉酮防腐剂的检测方法[J]. 中国皮革, 2011, 40(7): 5-10.
- [18] 李洁, 赵金辉. 高效液相色谱法测定化妆品中凯松和布罗波尔[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 10(5): 520-521.
- [19] ROSERO-MOREANO M, CANELLAS E, NERÍN C. Three-phase hollow-fiber liquid-phase microextraction combined with HPLC-UV for the determination of isothiazolinone biocides in adhesives used for food packaging materials[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(3): 272-280. DOI:10.1002/jssc.201300840.
- [20] 姬厚伟, 张丽, 赵新海, 等. 超声萃取-气相色谱-质谱法测定烟用水基胶中的5种异噻唑啉杀菌剂[J]. 中国烟草学报, 2016, 22(3): 10-16.
- [21] 孙忠松, 杜恒清, 刘宝, 等. 气相色谱-离子阱质谱法分析纸质食品包装材料中的甲基异噻唑啉酮杀菌防腐剂[J]. 分析测试学报, 2012, 31(11): 67-70.
- [22] BRÁS I, RATOLA N, ALVES A. Uncertainty in the quantification of pentachlorophenol in wood processing wastewaters by SPME-GC-MS[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2011, 66(8): 756-762. DOI:10.1134/S1061934811080053.
- [23] RAFOTH A, GABRIEL S, SACHER F, et al. Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1164(2): 74-81. DOI:10.1016/j.chroma.2007.07.040.
- [24] ALVAREZ-RIVERA G, DAGNAC T, LORES M, et al. Determination of isothiazolinone preservatives in cosmetics and household products by matrix solid-phase dispersion followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270: 41-50. DOI:10.1016/j.chroma.2012.10.063.
- [25] LIN Q B, WANG T J, SONG H, et al. Analysis of isothiazolinone biocides in paper for food packaging by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2010, 27(12): 1775-1781. DOI:10.1080/19440049.2010.521896.
- [26] 卢昕博, 肖卫强, 许高燕, 等. LC-MS/MS法测定水基胶中的3种异噻唑啉酮类防腐剂[J]. 中国烟草学报, 2015, 21(4): 7-13. DOI:10.16472/j.chinatobacco.2015.044.
- [27] ALVAREZ-RIVERA G, DAGNAC T, LORES M, et al. Determination of isothiazolinone preservatives in cosmetics and household products by matrix solid-phase dispersion followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 70(12): 41-50. DOI:10.1016/j.chroma.2012.10.063.
- [28] 周法东, 张玮, 李利元, 等. 高效液相色谱-串联质谱测定化妆品中2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚[J]. 河北省科学院学报, 2015, 32(1): 47-53.
- [29] TSUYOSHI K, ISAMA K, IKARASHI Y. Analysis of isothiazolinone preservatives in polyvinyl alcohol cooling towels used in Japan[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2014, 49(11): 1209-1217. DOI:10.1080/10934529.2014.910021.
- [30] 苑衡. Amadori和Heyns化合物的质谱碎裂规律及其在Maillard反应中含量与变化研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016: 24-25.