

包装纸中丙烯酰胺及芳香胺迁移量的检测研究

黄海智^{1,2}, 盛华栋^{1,2}, 李红艳¹, 张水锋¹

(1.浙江方圆检测集团股份有限公司, 杭州 310018;

2.浙江省产品质量安全检测研究院, 杭州 310018)

摘要: **目的** 建立同时测定包装纸中丙烯酰胺和6种芳香胺迁移量的检测方法。**方法** 通过筛选固相萃取小柱种类, 优化净化方法和液相色谱条件, 从而形成丙烯酰胺和6种芳香胺迁移量的固相萃取-高效液相色谱检测方法。**结果** 丙烯酰胺在0.2~20 mg/L的浓度范围内线性关系良好($R^2=0.9989$), 检测波长为220 nm, 检出限为0.01 mg/L; 芳香胺在0.2~20 mg/L的浓度范围内线性关系良好($R^2>0.998$), 检测波长为240和280 nm, 检出限也为0.01 mg/L。纯水样品中, 各化合物的加标回收率在90%以上, 相对标准偏差为2.3%~5.9%。实际样品中, 芳香胺的加标回收率在86.9%以上, 相对标准偏差为2.0%~6.1%; 丙烯酰胺的加标回收率为78.7%~81.9%, 相对标准偏差为4.2%~6.2%。**结论** 该方法处理步骤简单, 分离效果好, 精密度高, 从提高检测效率、节约成本的角度来看, 该方法值得推广成为常规检测方法。

关键词: 丙烯酰胺; 芳香胺; 固相萃取; 迁移; 液相色谱

中图分类号: TB484.1; TS77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0027-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.005

Migration Detection of Acrylamide and Aromatic Amines in Packaging Paper

HUANG Hai-zhi^{1,2}, SHENG Hua-dong^{1,2}, LI Hong-yan¹, ZHANG Shui-feng¹

(1.Zhejiang Fangyuan Checking Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China;

2.Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a detection method that can measure the migration of acrylamide and 6 aromatic amines. A solid phase extraction-high performance liquid chromatography (HPLC) was established to measure the migration of acrylamide and 6 aromatic amines, through screening the types of columns based on solid-phase extraction, and optimizing the purification method and liquid chromatography conditions. The acrylamide had a good linear relation ($R^2=0.9989$), the detection wavelength was 220 nm and the limit of detection was 0.01 mg/L when the concentration range was 0.2~20 mg/L. The aromatic amine had a good linear relation ($R^2>0.998$), the detection wavelength was 220 and 280 nm and the limit of detection was also 0.01 mg/L when the concentration range was 0.2~20 mg/L. In the water sample, the recovery of each compound was above 90% while the relative standard deviation (RSD) was 2.3%~5.9%. In the practical samples, the recoveries of aromatic amines were above 86.9% with 2.0%~6.1% of RSD, while the recovery of acrylamide was 78.7%~81.9% with 4.2%~6.2% of RSD. Featured by simple processing step, good separation effect and high precision, the method is worth being popularized as a routine detection method from the viewpoint of improving detection efficiency and saving cost.

KEY WORDS: acrylamide; aromatic amines; solid phase extraction; migration; high performance liquid chromatography (HPLC)

随着人们环保意识的提高, 近年来, 包装材料的
主角从原来的塑料逐步向纸包装转变^[1]。目前, 纸包

装材料已广泛应用在食品包装中, 包括蛋糕、面包纸
袋, 蛋糕托纸, 餐厅托盘纸, 超市熟食包装纸等。这

收稿日期: 2018-03-04

基金项目: 浙江省技术质量监督局科技计划(重大)(20160102)

作者简介: 黄海智(1988—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为化学分析。

通信作者: 盛华栋(1976—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为化学分析。

些包装纸通常都会印刷上各种精美的图案或者文字,会使用化工生产的涂料,其含有的偶氮染料会与水基食品接触,从而分解释放出芳香胺^[2]。芳香胺具有高毒性、致癌性或者潜在致癌性^[3],在使用过程中会严重污染环境并且危害人类健康,特别是在与食品接触的包装材料中。聚丙烯酰胺是造纸工业中使用得最早也是最广泛的造纸助剂之一^[4],聚丙烯酰胺是较为稳定的聚合物,但在自然条件下也会发生缓慢的降解,其中包括物理降解、化学降解和生物降解^[5-6],这些降解的主要原理都是通过自由基引起的氧化反应,造成聚丙烯酰胺主链断裂和相对分子质量降低,从而产生大量的低聚物,低聚物会进一步降解产生大量的丙烯酰胺单体。此外,聚丙烯酰胺在聚合过程中也会有单体残留。丙烯酰胺是一种无色无味的水溶性分子有机物,因其致癌性^[7-8]而备受人们关注,目前已被国际癌症研究机构定位为二类致癌物。研究发现,纸产品的迁移物中可以检测到丙烯酰胺^[9]。

高效液相色谱串联质谱法和气相色谱串联质谱法是常用检测芳香胺化合物和丙烯酰胺的方法^[10-13]。固相萃取技术也是芳香胺化合物和丙烯酰胺检测中经常使用的分离净化方法^[14-16]。文中研究将从提高检测效率、节约成本的角度出发,使用固相萃取-高效液相色谱方法同时检测 6 种较为常见的芳香胺化合物和丙烯酰胺。

1 实验

1.1 仪器与材料

主要仪器: LC-20AD 高效液相色谱,日本岛津公司; Milli-Q 超纯水仪,德国 Merc 公司; Oasis HLB 固相萃取小柱,美国 Waters 公司; Bond Elut C18 固相萃取小柱,美国 Agilent 公司。

主要材料: 甲醇,色谱纯, Thermo Fisher 公司; 6 种芳香胺和丙烯酰胺标样, Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; 氢氧化钠、柠檬酸、连二亚硫酸试剂,均为分析纯,国药集团; 12 种包装纸样品(3 种糖果包装纸,3 种巧克力包装纸,3 种蛋糕包装纸,2 种快餐食品袋,1 种餐厅托盘用纸),均为单层包装纸,厚度小于 1 mm,并且纸面有印刷图案。

1.2 液相色谱条件

色谱条件: WondaSil C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm, 日本岛津公司); 流动相为水和甲醇,流速为 1 mL/min; 柱温为 35 ℃; 进样量为 50 μL; 检测波长为 220, 240, 280 nm。采用梯度洗脱,梯度洗脱程序见表 1。根据保留时间和特征光谱定性化合物种类,采用外标法定量,目标物为 6 种较为常见的芳香胺化合物和丙烯酰胺,见表 2。

表 1 梯度洗脱程序
Tab.1 Gradient elution program

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	体积分数/%	
		水	甲醇
0	1.0	95	5
1	1.0	95	5
4	1.0	60	40
25	1.0	75	25
26	1.0	75	25
26.1	1.0	5	95
33	1.0	5	95

表 2 丙烯酰胺和 6 种芳香胺
Tab.2 Acrylamide and 6 aromatic amines

序号	中文名	英文名	分子式
1	丙烯酰胺	acrylamide	C ₃ H ₅ NO
2	联苯胺	benzidine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂
3	邻甲苯胺	o-toluidine	C ₇ H ₉ N
4	4-氯联苯胺	4-chlorobenzenamine	C ₆ H ₆ ClN
5	3,3'-二甲基联苯胺	3,3'-dimethylbenzidine	C ₁₄ H ₁₆ N ₂
6	2-萘胺	2-naphthylamine	C ₁₀ H ₉ N
7	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-dichlorobenzidine	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂

1.3 样品处理

1.3.1 实际样品(加标)测定

取 15 cm×15 cm 包装纸样品(选取空白样品纸,添加 3 个水平的混标溶液),放入玻璃皿中,加入 17 mL 预加热到 70 ℃的 0.06 mol/L 柠檬酸缓冲溶液(pH 值为 6.0),剧烈摇动使反应液浸没样品,在 70 ℃下静置 30 min,然后加入新鲜配制的 3.0 mL(质量浓度为 200 mg/L)的连二亚硫酸钠溶液,剧烈摇动使溶液混匀,继续在 70 ℃水浴条件下静置 30 min,使之充分反应。随后取出上清液,快速冷却到室温,用 NaOH 溶液将 pH 值调节到弱碱性,以待净化。

1.3.2 净化

固相萃取小柱先经甲醇和水活化,接着倒入 3.0 或 10.0 mL 浸泡液,收集流出液,过膜上机,进行丙烯酰胺含量测定,3.0 mL 纯水洗涤 1 次,然后用 3.0 mL 甲醇洗脱,过膜上机。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

文中实验考察了丙烯酰胺与芳香胺在甲醇-水、甲醇-甲酸(体积分数为 0.1%)、乙腈-水、乙腈-甲酸(体积分数为 0.1%)等 4 种流动相体系下的色谱分离效果,最终确定甲醇-水作为流动相。通过对梯度

洗脱程序、柱温等色谱参数的优化,最终确定最佳色谱条件,并且获得良好的色谱分离效果,见图 1。邻甲苯胺、4-氯联苯胺和 2-萘胺的最大吸收波长在 240 nm 附近,联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺和 3,3'-二氯联苯胺的最大吸收波长在 280 nm 附近,但在

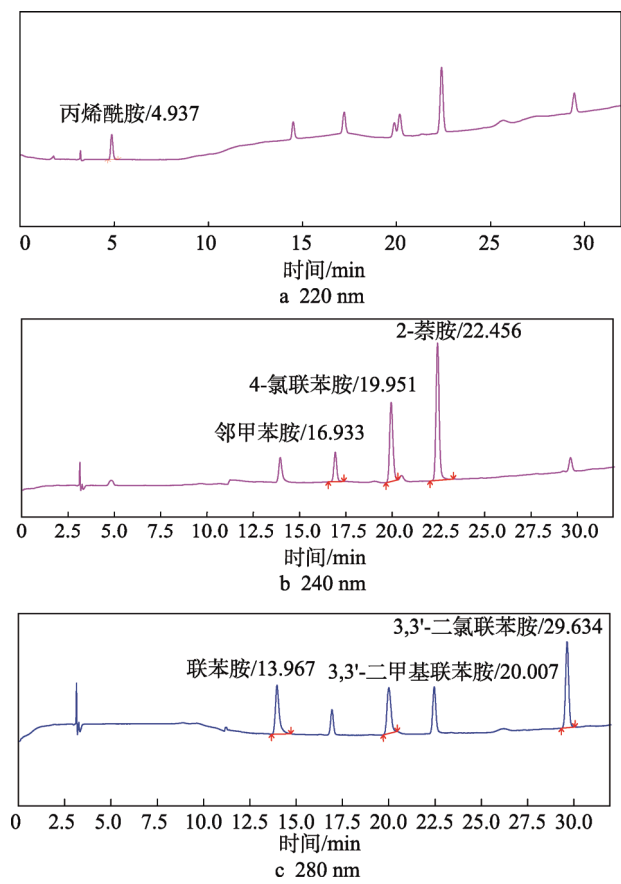


图 1 芳香胺和丙烯酰胺标样色谱
Fig.1 Chromatogram of standard samples of aromatic amines and acrylamide

240 nm 时响应较低。此外,丙烯酰胺在 220 nm 时有较大响应,随着波长的增加,响应显著降低。由此,选择 220, 240 和 280 nm 这 3 个波长进行分析。

2.2 方法检出限及线性范围

取丙烯酰胺和 6 种芳香胺的标准储备液,稀释后

配成一系列标准混合工作液,使用优化过的色谱条件,分别测定标准工作溶液,得出线性范围和相关系数,然后以 3 倍信噪比确定方法检出限,结果见表 3。

2.3 上样量及固相萃取小柱的选择

根据以往的研究发现^[17],使用固相萃取方法净化丙烯酰胺目标物时,上样液中丙烯酰胺会部分吸附于固相小柱,部分直接流出,推测样品回收率与上样体积有关。文中实验考察加标纯水样品,各目标化合物的加标量为 1 mg/L (为浸泡液中的质量浓度),并且进行 6 个平行实验。当上样体积为 3.0 和 10.0 mL 时,使用不同固相萃取小柱净化样品目标物回收率的差异,结果见表 4—5。当上样体积为 3.0 mL 时,Oasis HLB 小柱丙烯酰胺的回收率为 79.1%,比 Bond Elut C18 小柱的回收率(89.3%)低 10.2%。针对邻甲苯胺和 4-氯联苯胺的回收率,Oasis HLB 小柱比 Bond Elut C18 小柱分别高 23.0%和 24.6%,其余目标物无明显差异。当上样体积为 10.0 mL 时,Oasis HLB 固相萃取小柱丙烯酰胺的回收率明显增加,为 98.1%,与 Bond Elut C18 小柱无明显差异,其余目标物回收率无明显变化。Bond Elut C18 小柱的邻甲苯胺和 4-氯联苯胺的回收率明显降低,分别为 31.1%和 59.1%,不能满足检测需求。由此,选择 Oasis HLB 固相萃取为文中实验的固相萃取柱,将上样体积定为 10.0 mL。

2.4 实际样品加标实验

文中实验考察了实际样品的三水平加标回收率(浸泡液质量浓度分别为 0.2, 1, 5 mg/L),对每个添加量平行测定 6 次,结果见表 6。与加标的纯水样品相比,加标的实际样品的丙烯酰胺回收率明显下降。实际样品的浸泡液基质较为复杂,检测时会产生基质效应,从而使丙烯酰胺测得值偏低。其他芳香胺目标物的回收率没有明显发生变化,联苯胺为 86.9%~93.7%,邻甲苯胺为 96.4%~98.1%,4-氯联苯胺为 95.2%~97.2%,3,3'-二甲基联苯胺为 90.2%~95.9%,2-萘胺为 92.1%~96.3%,3,3'-二氯联苯胺为 91.1%~95.1%,该结果与文献[14]较为接近。

表 3 丙烯酰胺和芳香胺的线性方程、线性范围、相关系数及检出限
Tab.3 Linear equation, linear ranges, correlation coefficient and detection limit of acrylamide and aromatic amines

类别	线性范围/(mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数 R ²	检出限/(mg·L ⁻¹)
丙烯酰胺	0.1~20	y=146362x-4911	0.9989	0.01
联苯胺	0.1~20	y=200890x+18820	0.9993	0.01
邻甲苯胺	0.1~20	y=135344x-19198	0.9994	0.01
4-氯联苯胺	0.1~20	y=286284x+22018	0.9987	0.01
3,3'-二甲基联苯胺	0.1~20	y=224604x-23233	0.9995	0.01
2-萘胺	0.1~20	y=743298x+15556	0.9991	0.01
3,3'-二氯联苯胺	0.1~20	y=268504x-40445	0.9993	0.01

表 4 Oasis HLB 小柱对水中丙烯酰胺和芳香胺的加标回收率和精密度 ($n=6$)

Tab.4 Recovery and precision of acrylamide and aromatic amines in water when using Oasis HLB ($n=6$)

类别	上样体积 3.0 mL		上样体积 10.0 mL	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
丙烯酰胺	79.1	5.3	98.1	2.7
联苯胺	96.9	2.9	90.8	6.1
邻甲苯胺	96.2	3.3	99.3	2.8
4-氯联苯胺	97.3	3.2	97.7	3.9
3, 3'-二甲基联苯胺	98.9	3.8	95.4	3.1
2-萘胺	93.9	2.5	97.6	3.4
3,3'-二氯联苯胺	92.0	2.3	98.9	2.5

表 5 Bond Elut C18 小柱对水中丙烯酰胺和芳香胺的加标回收率和精密度 ($n=6$)

Tab.5 Recovery and precision of acrylamide and aromatic amines in water when using Bond Elut C18 ($n=6$)

类别	上样体积 3.0 mL		上样体积 10.0 mL	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
丙烯酰胺	89.3	4.2	98.7	3.1
联苯胺	99.0	2.4	93.8	2.2
邻甲苯胺	73.2	5.1	31.1	7.1
4-氯联苯胺	72.7	4.8	60.7	6.2
3, 3'-二甲基联苯胺	98.3	3.2	98.2	3.4
2-萘胺	89.9	2.9	96.6	2.9
3,3'-二氯联苯胺	90.0	3.5	98.9	3.6

2.5 实际样品检测

文中实验选取 12 种食品包装纸作为样品对其丙烯酰胺和芳香胺的迁移量进行检测,同一样品进行 3 次平行实验。这些样品均未检出丙烯酰胺,但在其中 2 种样品中分别检测到有 3,3'-二氯联苯胺和联苯胺迁移出,见表 7。聚丙烯酰胺作为造纸助剂,广泛使用

于造纸行业中。以前的研究发现,丙烯酰胺单体也普遍存在于纸品包括包装用纸中^[18]。该实验中,12 个样品均未检出丙烯酰胺,这可能与样品的选择有关,这些纸样的生产过程中未加入聚丙烯酰胺类助剂。文中实验检测出有芳香胺迁移出的包装纸皆为染色纸张,原因是这 2 种样品使用了偶氮芳香胺作为染料,偶氮芳香胺在反应液中还原裂解释放出芳香胺。

表 6 不同添加量的丙烯酰胺和芳香胺在实际样品中的回收率 ($n=6$)

Tab.6 Recovery and precision of acrylamide and aromatic amines in practical samples ($n=6$)

类别	添加量/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
丙烯酰胺	0.2	78.7	6.2
	1	81.4	5.9
	5	81.9	4.2
联苯胺	0.2	86.9	4.8
	1	93.1	6.1
	5	93.7	4.9
邻甲苯胺	0.2	96.4	3.9
	1	97.7	2.9
	5	98.1	3.0
4-氯联苯胺	0.2	95.2	4.9
	1	97.2	3.5
	5	97.1	3.5
3, 3'-二甲基联苯胺	0.2	95.9	3.8
	1	90.2	4.9
	5	92.9	5.4
2-萘胺	0.2	96.3	3.2
	1	94.5	2.0
	5	92.1	2.3
3,3'-二氯联苯胺	0.2	91.1	3.7
	1	93.4	5.7
	5	95.1	3.9

表 7 包装纸中丙烯酰胺和芳香胺的检测结果 ($n=3$)

Tab.7 Detection results of acrylamide and aromatic amines in packaging paper ($n=3$)

样品	迁移量检测结果/(mg·L ⁻¹)						
	丙烯酰胺	联苯胺	邻甲苯胺	4-氯联苯胺	3, 3'-二甲基联苯胺	2-萘胺	3,3'-二氯联苯胺
糖果包装纸	—	—	—	—	0.23 ± 0.5	—	—
快餐食品袋	—	0.16 ± 0.4	—	—	—	—	—

3 结语

为了节省成本和提高效率,文中建立了同时测定丙烯酰胺和 6 种芳香胺迁移量的前处理方法和仪器分析

方法。纯水样品的加标回收率在 90%以上,而实际样品的加标回收中,芳香胺的回收率在 86.9%以上,丙烯酰胺回收率为 78.7%~81.9%。由此可见,该方法可满足日常检测需求,有实用价值。另外,该方法处理简单,分离效果好,精密度高,值得推广成为常规检测方法。

参考文献:

- [1] 王成云, 杨左军, 谢堂堂, 等. 纸质食品包装材料中禁用芳香胺迁移量的测定[J]. 中国造纸, 2011, 30(11): 7—12.
WANG Cheng-yun, YANG Zuo-jun, XIE Tang-tang, et al. Determination of the Migration of Banned Aromatic Amines in Paper Packaging Materials for Foodstuffs Using Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. China Pulp & Paper, 2011, 30(11): 7—12.
- [2] 孙利, 陈志锋, 储晓刚, 浅析食品接触材料中的芳香胺问题[J]. 食品与机械, 2006, 22(6): 121—126.
SUN Li, CHEN Zhi-feng, CHU Xiao-gang. Analysis of Primary Aromatic Amines in Food Contact Materials[J]. Food & Machinery, 2006, 22(6): 121—126.
- [3] SKIPPER P L, KIM M Y, SUN H L, et al. Monocyclic Aromatic Amines as Potential Human Carcinogens: Old is New Again[J]. Carcinogenesis, 2010, 31(1): 50—58.
- [4] 张光华, 王义伟, 李楠, 等. 聚丙烯酰胺增强剂的双水相合成及其应用[J]. 中国造纸, 2008, 27(7): 32—35.
ZHANG Guang-hua, WANG Yi-wei, LI Nan, et al. Preparation of Polyacrylamide in Brine with Aqueous Two-phase Copolymerization and Its Application as Paper Strengthen Agent[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(7): 32—35.
- [5] 李彩云, 胡号, 刘金峰, 等. 聚丙烯酰胺生物降解研究进展[J]. 油田化学, 2016, 33(3): 557—563.
LI Cai-yun, HU Hao, LIU Jin-feng, et al. Research Progress of Polyacrylamide Biodegradation[J]. Oil Field Chemistry, 2016, 33(3): 557—563.
- [6] 韩昌福, 李大平, 王晓梅. 聚丙烯酰胺生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2005, 11(5): 130—132.
HAN Chang-fu, LI Da-ping, WANG Xiao-mei. Progress of Studies on Polyacrylamide Biodegradation[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2005, 11(5): 130—132.
- [7] MOTTRAM D S, WEDZICHA B L, DODSON A T. Acrylamide is Formed in the Maillard Reaction[J]. Nature, 2002, 419: 448—449.
- [8] BERGMARK E, CALLEMAN C J, HE F, et al. Determination of Hemoglobin Adducts in Humans Occupationally Exposed to Acrylamide[J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 1993, 120(1): 45—54.
- [9] 肖有玉, 毛敏明, 步江涛, 等. 纸巾纸、湿纸巾产品风险质量分析[J]. 纸和造纸, 2015, 34(2): 53—56.
XIAO You-yu, MAO Min-ming, BU Jiang-tao, et al. Products Investigation and Analysis of Towel Paper and Wet Wipes[J]. Paper and Paper Making, 2015, 34(2): 53—56.
- [10] 王紫梦, 鲁迨, 石星波, 等. 食品中丙烯酰胺检测新技术研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(10): 210—214.
WANG Zi-meng, LU Dai, SHI Xing-bo, et al. New Determination Methods of Acrylamide in Food Products[J]. Food & Machinery, 32(10): 210—214.
- [11] 陈萌萌, 方丽雯, 蒋可志, 等. 芳香胺类化合物及其衍生物的检测方法研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2016, 15(5): 454—460.
CHEN Meng-meng, FANG Li-wen, JIANG Ke-zhi, et al. Research Progress on Detection Methods of Aromatic Amine Compounds and Their Derivatives[J]. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Sciences Edition), 2016, 15(5): 454—460.
- [12] VANHOENACKER G, DUMONT E, DAVID F, et al. Determination of Arylamines and Aminopyridines in Pharmaceutical Products Using In-situ Derivatization and Liquid Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(16): 3563—3570.
- [13] ROSEN J, HELLENAS K E. Analysis of Acrylamide in Cooked Foods by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Analyst, 2002, 127(7): 880—882.
- [14] 康苏媛, 张庆, 白桦, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定儿童彩泥中的初级芳香胺[J]. 分析化学, 2011, 39(6): 872—876.
KANG Su-yuan, ZHANG Qing, BAI Hua, et al. Determination of Aromatic Amines in Play-clay by Solid Phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(6): 872—876.
- [15] 陈妍, 李兴根, 钱辉, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定工业染料中芳香胺[J]. 理化检验(化学分册), 2013(3): 297—302.
CHEN Yan, LI Xing-gen, QIAN Hui, et al. UHPLC-MS/MS Determination of Aromatic Amines in Industrial Dyes by Solid Phase Extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013(3): 297—302.
- [16] 冯岸红, 幸苑娜, 叶淋泉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中的丙烯酰胺残留[J]. 理化检验(化学分册), 2016(8): 941—946.
FENG An-hong, XING Yuan-na, YE Lin-quan, et al. Determination of Acrylamide Residue in Cosmetics by UHPLC-MS/MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016(8): 941—946.
- [17] 谢顺萍, 刘剑, 姬厚伟, 等. 固相萃取-超高效液相色谱法测定烟用水基胶中丙烯酰胺[J]. 化学研究与应用, 2014(9): 1510—1514.
XIE Shun-ping, LIU Jian, JI Hou-wei, et al. Determination of Acrylamide in Water-based Emulsion Adhesives for Cigarette by Solid Phase Extraction-ultra Performance Liquid Chromatography[J]. Chemical Research and Application, 2014(9): 1510—1514.
- [18] 王玉峰, 石葆莹, 余伟梅. 固相萃取-高效液相色谱法测定纸品中的丙烯酰胺[J]. 中国造纸, 2013, 32(10): 11—14.
WANG Yu-feng, SHI Bao-ying, YU Wei-mei. Determination of Acrylamide in Paper by Solid-phase Extraction and HPLC[J]. China Pulp & Paper, 2013, 32(10): 11—14.