

高效液相色谱-串联质谱法测定冷冻饮品中的5种季铵盐

潘项捷*, 张水锋, 盛华栋, 焦玉芬, 施元旭, 冯婷婷

(浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:建立了快速测定冷冻饮品中5种季铵盐(十二烷基二甲基苄基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵和双癸基二甲基氯化铵)的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测方法。样品经乙腈-乙酸乙酯(1:1, 体积比)提取2次, 提取液于-20℃冷冻脱脂净化, 经CAPCELL PAK CR(1:20)色谱柱分离, 以乙腈-5 mmol/L 乙酸铵(含0.1% 甲酸)水溶液为流动相, 梯度洗脱, 采用多反应监测(MRM)模式, 基质外标法进行定量分析。结果表明, 5种季铵盐在0.5~50.0 μg/L质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r)均大于0.995。5种季铵盐的检出限为0.3~1.5 μg/kg, 定量下限为1.0~5.0 μg/kg。样品基质在5.0、10.0和50.0 μg/kg 3个加标水平下的平均回收率为80.3%~114%, 相对标准偏差(RSD)为2.5%~8.3%。实际样品检测结果表明, 冷冻饮品中存在季铵盐的残留污染。该方法操作便捷, 灵敏度高, 精密度良好, 适用于冷冻饮品中5种季铵盐的定量检测。

关键词:季铵盐; 冷冻饮品; 高相液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)

中图分类号: O657.63; TQ113.79 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)09-1120-06

Determination of Five Quaternary Ammonium Salts in Frozen Drinks by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

PAN Xiang-jie*, ZHANG Shui-feng, SHENG Hua-dong, JIAO Yu-feng, SHI Yuan-xu, FENG Ting-ting
(Zhejiang Fangyuan Checking Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: A high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric (HPLC-MS/MS) method was developed for the rapid determination of five quaternary ammonium salts, e.g. benzyldimethyldodecyl ammonium chloride, benzyldimethyltetradecyl ammonium chloride, benzyldimethylhexadecyl ammonium chloride, dodecyltrimethyl ammonium chloride, and didecyltrimethyl ammonium chloride, in frozen drinks. The samples were extracted twice with acetonitrile-ethyl acetate (1:1, by volume), then frozen to degrease at -20 °C. The extract was separated on a CAPCELL PAK CR(1:20) column using acetonitrile-5 mmol/L ammonium acetate containing 0.1% formic acid as mobile phase by gradient elution. The target analytes were detected in multiple-reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by the matrix-matched external standard method. Results showed that good linearities for the five quaternary ammonium salts existed in the mass concentration range of 0.5-50.0 μg/L, with their correlation coefficients (r) larger than 0.995. The limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) were in the ranges of 0.3-1.5 μg/kg and 1.0-5.0 μg/kg, respectively. The average recoveries for the five analytes at three spiked levels of 5.0, 10.0 and 50.0 μg/kg ranged from 80.3% to 114% with relative standard deviations (RSD) of 2.5%-8.3%. With the advantages of convenient operation, high sensitivity and good precision, this method is suitable for the determination of five quaternary ammonium salts in frozen drinks.

Key words: quaternary ammonium; frozen drinks; high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)

季铵盐化合物(Quaternary ammonium compounds, QACs)是一类铵离子中的4个氢原子均被烃基取代而生成的化合物,其结构和性质根据与氮原子相连取代基性质的不同而不同^[1],具有广谱抗菌活性,被作为消毒剂和清洁剂广泛应用于医药卫生和食品工业领域^[2-4]。根据我国卫生部印发的《食品用消毒剂原料(成份)名单(2009版)》,C₁₂~C₁₆烷基二甲基苄基氯化铵(C₁₂₋₁₆-BAC),双癸基二甲基氯化铵(DDAC)等均可用于食品加工设备和容器的消毒^[5]。在食品工业中,清洁消毒过程对于消除微生物必不可少,通常使用季铵盐化学品^[6]。但如果清洁操作不当,特别在用水冲洗不充分情况下,这些化合物的残留物会持续存在于食品表面,从而成为食物污染的潜在来源。研究报道一些季铵盐能影响人类的健康,刺激皮肤和眼睛^[7],具有生殖毒性^[8]。欧洲食品安全局规定季铵盐DDAC和BAC的最大残留值为0.1 mg/kg。根据德国风险评估所数据显示,季铵盐在多种食品中被检出,其中DDAC在冰淇淋中的含量最高^[9]。我国尚未建立冷冻饮品中季铵盐类消毒剂残留的限量和国家检测标准,因此建立冰淇淋、雪糕等冷冻饮品中季铵盐类消毒剂残留的准确、灵敏分析方法具有重要意义。

目前有关季铵盐类的常见检测方法主要有紫外-可见光分光光度法^[10]、毛细管电泳法^[11]、液相色谱法^[12]、气相色谱-质谱法^[13-14]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[15-17]等。近年来,质谱法被广泛用于蔬菜、水果和奶粉等各类食品中季铵盐残留的检测^[18-19],而HPLC-MS/MS则因其灵敏度高,选择性好,抗干扰能力强,分析速度快,在各类化合物的检测分析中得到广泛应用^[20]。本文建立了冷冻饮品中十二烷基二甲基苄基氯化铵(C₁₂-BAC)、十四烷基二甲基苄基氯化铵(C₁₄-BAC)、十六烷基二甲基苄基氯化铵(C₁₆-BAC)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)和DDAC 5种季铵盐残留的HPLC-MS/MS检测方法,该方法前处理简单,分析周期短,灵敏度高,为冷冻饮品中季铵盐残留的检测提供了技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Sciex QTRAP 5500 三重四极杆串联质谱仪(美国 SCIEX 公司);Eyela N-1218BV 旋转蒸发仪(日本东京理化器械株式会社);ST16R 高速冷冻离心机(美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司);N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司);VG3 S025 涡旋混合器(德国 IKA 仪器设备有限公司);HY-2A 调速振荡器(江苏金坛荣华有限公司);BCD-218 冷藏冷冻冰箱(中国海尔集团公司);PM5-2000TD 超声波清洗器(英国普律玛公司)。

C₁₂-BAC(纯度 94.6%,德国 Dr. Ehrenstorfer);C₁₄-BAC(≥98.0%,德国 CNW Technologies);C₁₆-BAC(≥95.0%,德国 CNW Technologies);DTAC(98.0%,中国南京化学试剂股份有限公司);DDAC(93.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer);乙酸乙酯(色谱纯,美国 TEDIA 公司);乙腈、甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司)。

1.2 样品前处理

冷冻饮品融化混匀后,称取样品 2 g 至 50 mL 离心管中,加入 20 μL 甲酸,涡旋混匀 1 min,加入 10 mL 乙腈-乙酸乙酯(1:1),2 g 无水硫酸镁,涡旋振荡提取 10 min,于 8 000 r/min 离心 5 min,上清液移入旋转蒸发瓶中,重复提取 1 次,合并提取液在 45 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL,于 45 °C 下氮气吹干,加入 2 mL 甲醇溶解,涡旋 1 min,放入 -20 °C 冷冻箱中,冷冻 1 h,取甲醇层过 0.22 μm 滤膜,供 HPLC-MS/MS 测定。

1.3 标准溶液的配制

标准溶液的配制:称取适量 5 种季铵盐标准品,用甲醇配制成 1 000 mg/L 的单标储备液。混合标准储备液(1.0 mg/L)的配制:准确移取 5 种季铵盐单标储备液 100 μL 于 100 mL 容量瓶,甲醇定容,4 °C 保存。基质匹配标准溶液的配制:按照“1.2”方法获得空白基质溶液,因冰淇淋、雪糕等冷冻饮品的主要配料是牛奶,因此选取牛奶作为基质。将混合标准储备液用牛奶空白基质配制成 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L 的系列基质匹配标准工作溶液,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.4 高效液相色谱-串联质谱条件

色谱条件:色谱分析柱选择资生堂 CAPCELL PAK CR(1:20)(2.0 mm × 150 mm, 3 μm)。流动相

A 为乙腈, B 为 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% 甲酸); 柱温: 35 °C; 流速: 0.3 mL/min; 进样体积: 5 μ L; 梯度洗脱程序: 0~1 min, 60% A; 1~3 min, 60%~80% A; 3~7 min, 80% A; 7~8 min, 80%~60% A; 8~10 min, 60% A。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI); 扫描模式: 正离子扫描; 离子源温度(TEM): 550 °C; 雾化气压力(GS1): 413 kPa; 辅助气压力(GS2): 413 kPa; 气帘气压力(CUR): 241 kPa; 多反应监测(MRM)模式。5 种季铵盐的质谱条件见表 1。

表 1 5 种季铵盐的质谱参数
Table 1 MS parameters of 5 QACs

Compound	Precursor ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential(V)	Collision energy (V)
C ₁₂ -BAC	304.0	212.0, 91.0	80	30, 25
C ₁₄ -BAC	332.0	240.0, 91.0	80	32, 25
C ₁₆ -BAC	360.0	268.0, 91.0	80	28, 25
DTAC	228.0	60.0, 57.0	60	23, 30
DDAC	326.0	186.0, 57.0	60	38, 50

2 结果与讨论

2.1 质谱与色谱条件的优化

5 种季铵盐在水溶液中存在高峰度的 $[M - Cl]^+$ 母离子, 3 种含有苄基的季铵盐(C₁₂-BAC, C₁₄-BAC 和 C₁₆-BAC) 易在苄基和季铵间发生键断裂, 产生苄基片段 m/z 91 和对应的 $[NR_3]^+$ 片段(m/z 212.0、 m/z 240.0 和 m/z 268.0), 而 DDAC 和 DTAC 容易去除烷基, 产生高响应的 $[NR_3]^+$ 片段(m/z 186.0 和 m/z 60.0)。根据欧盟(EU)的 2002/657/EC 指令, 选择 1 个母离子和 2 个主要特征碎片离子作为定性和定量离子对, 优化质谱参数(见表 1), 5 种季铵盐的分子结构式见图 1。

实验尝试采用 Agilent ZORBAX C₁₈ 和 Waters ACQUITY BEH C₁₈ 柱对待测物进行分离, 发现 5 种季铵盐的峰形拖尾严重, 这可能是由于 5 种季铵盐均含有较长的碳链, 容易被 C₁₈ 色谱柱的填料吸附, 较难洗脱。文献报道使用具有亲水作用的 Hilic 正相色谱柱, 以乙腈-乙酸铵为流动相时能获得合适的保留时间和对称的峰形。但 Hilic 柱的平衡时间长, 重复性较差。本实验采用混合了 C₁₈ 填料和强阳离子交换(SCX)填料的 CAPCELL PAK CR(1:20) 色谱柱, 基于阳离子交换和反相双重作用机理^[21], 可获得分离效果好, 保留时间合适, 峰形对称的 5 种季铵盐标准溶液的色谱图(如图 2)。

2.2 样品前处理的优化

2.2.1 提取剂的选择 文献报道食品中季铵盐的提取常采用 QuEChERS 方法^[22], 常见的提取剂为乙腈。考虑到冷冻饮品中常含有巧克力等脂肪含量高的物质, 结合季铵盐类化合物含有长链烷烃, 且具亲脂性, 本实验选择乙腈和乙酸乙酯作为提取溶剂, 在牛奶基质中添加 10 μ g/kg 5 种季铵盐, 比较了

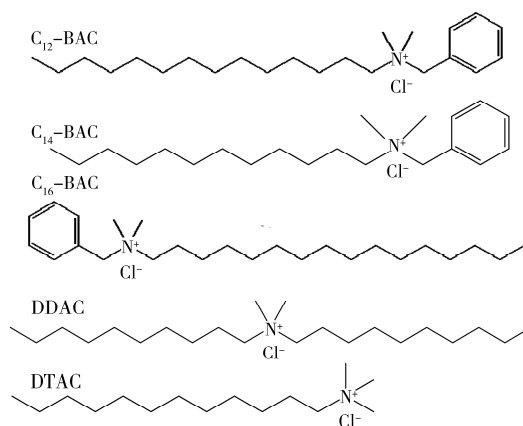


图 1 5 种季铵盐的分子结构式

Fig. 1 Structural formulas of 5 QACs

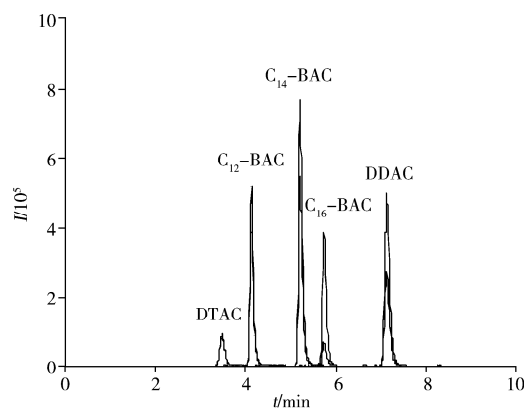


图 2 5 种季铵盐标准溶液的提取离子色谱图

Fig. 2 Extracted ion chromatogram of 5 QACs standard solution

乙腈、乙腈-乙酸乙酯(2:1)、乙腈-乙酸乙酯(1:1)、乙腈-乙酸乙酯(1:2)和乙酸乙酯5种溶剂的提取效果。结果显示,乙腈中加入一定量乙酸乙酯时,DDAC的回收率更好。当乙酸乙酯含量超过50%时,5种季铵盐的相对强度均明显下降,回收率降低(见图3),这可能是乙酸乙酯提取较多的脂溶性物质所致。考虑到冷冻饮品基质,实验最终选择乙腈-乙酸乙酯(1:1)为提取溶剂,重复提取2次。

2.2.2 净化条件的优化 QuEChERS法提取季铵盐已有较多的报道,常见的净化吸附剂有N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)和十八烷基键合硅胶(C_{18})。有学者比较上述几种净化剂对奶粉中季铵盐的吸附效果,发现单独使用PSA时的回收率最高,而 C_{18} 和GCB会吸附季铵盐,导致回收率降低^[23]。另有文献比较了3种固相萃取柱HLB、MCX和WCX的净化效果,发现使用WCX柱时,BAC和DDAC的回收率较高^[24]。本实验考察了一种简单的净化方式—冷冻脱脂法^[25]:提取后的物质用甲醇定容后,直接于-20℃冷冻1h。此低温条件下,脂类物质在甲醇中的溶解度因降低而析出,取上层清液,过0.22 μm滤膜除去产生的絮状漂浮物和沉淀物,上机测试,同时与采用Oasis WCX柱的净化结果进行比较,以牛奶基质加标20.0 μg/kg为例,发现5种季铵盐在2种净化方式下得到的回收率均在86%~96%之间,满足检测及定量需求。本实采用简单的冷冻脱脂方法对样品进行净化。

2.3 方法学评价

2.3.1 基质效应 本文采用基质配制校准曲线斜率与纯溶剂标准校准曲线斜率的比值,对5种季铵盐在2种典型样品(牛奶和雪糕)中的基质效应进行考察,其比值越接近1,则基质效应越小^[26]。由表2可知5种季铵盐的基质效应(斜率比值)为0.99~1.11,表明基质效应小,但考虑到冷冻饮品的种类繁多,且多数添加了牛奶奶粉,因此选择牛奶基质配制标准溶液。

表2 5种季铵盐的基质效应、线性方程、相关系数(r)、检出限及定量下限
Table 2 Matrix effects, solvent calibration curves, matrix-matched calibrations, correlation coefficients(r), LODs and LOQs of 5 QACs

Compound	Matrix	Calibration curve	r	Matrix effect	LOD(μg/kg)	LOQ(μg/kg)
C_{12} -BAC	Methanol	$y = 214\ 830x + 287\ 512$	0.995 5			
	Milk	$y = 219\ 719x + 118\ 020$	0.999 2	1.02	0.5	1.5
	Ice cream	$y = 223\ 238x + 116\ 989$	0.999 2	1.04	0.5	1.5
C_{14} -BAC	Methanol	$y = 386\ 597x + 639\ 069$	0.995 3			
	Milk	$y = 383\ 425x + 619\ 798$	0.995 4	0.99	0.3	1.0
	Ice cream	$y = 416\ 786x + 319\ 477$	0.999 5	1.08	0.3	1.0
C_{16} -BAC	Methanol	$y = 339\ 264x + 513\ 687$	0.997 2			
	Milk	$y = 358\ 846x + 498\ 099$	0.996 3	1.06	0.6	1.8
	Ice cream	$y = 373\ 178x + 424\ 266$	0.999 5	1.10	0.6	1.8
DTAC	Methanol	$y = 81\ 870x + 27\ 583$	0.999 6			
	Milk	$y = 86\ 570x - 24\ 184$	0.999 2	1.06	1.5	5.0
	Ice cream	$y = 84\ 476x + 13\ 408$	0.999 4	1.03	1.5	5.0
DDAC	Methanol	$y = 203\ 890x + 284\ 088$	0.995 6			
	Milk	$y = 215\ 273x + 203\ 953$	0.998 2	1.06	0.5	1.5
	Ice cream	$y = 226\ 457x + 86\ 869$	0.999 7	1.11	0.5	1.5

2.3.2 线性范围、检出限及定量下限 配制5种季铵盐的基质标准溶液,在优化条件下,通过HPLC-MS/MS测定后,以季铵盐的质量浓度(x , μg/L)为横坐标,各化合物定量离子对的峰面积(y)为纵坐标,制作标准曲线,结果见表2。结果显示,5种季铵盐均在0.5~50.0 μg/L范围内线性关系良好,相关系数(r)均大于0.995,分别以信噪比(S/N)为3和10时计算方法的检出限(LOD)和定量下限

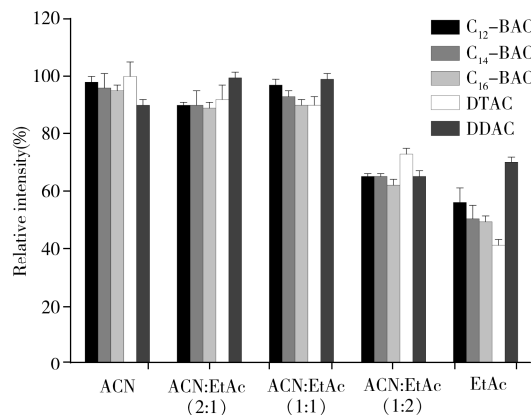


图3 提取剂种类对5种季铵盐提取效率的影响
Fig. 3 Effect of extraction type on extraction efficiencies of 5 QACs

(LOQ), 测得检出限为 0.3~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量下限为 1.0~5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3.3 准确度与精密度 在 2 种空白牛奶和雪糕基质中进行 5 种季铵盐混合标准溶液的加标回收实验, 加标水平为 5.0、10.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个浓度平行测定 6 次, 计算回收率和相对标准偏差 (RSD)。结果显示, 在 3 个加标水平下 5 种季铵盐的回收率为 80.3%~114%, 相对标准偏差 (RSD) < 10% (见表 3), 符合检测要求。

表 3 样品中 5 种季铵盐的加标回收率及相对标准偏差 ($n=6$)
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of 5 QACs in sample ($n=6$)

Sample	Spiked ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	C_{12} -BAC		C_{14} -BAC		C_{16} -BAC		DTAC		DDAC	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Milk	5.0	112	6.5	89.1	3.6	88.2	2.5	110	5.6	99.2	5.6
	10.0	110	6.2	88.5	5.3	85.3	4.6	92.2	6.8	85.2	7.2
	50.0	85.4	4.9	86.4	5.1	87.4	5.6	83.1	7.2	92.3	4.2
Ice cream	5.0	105	4.6	114	6.8	93.2	6.2	85.5	5.5	83.2	6.8
	10.0	83.2	5.6	80.3	8.3	83.2	7.3	84.6	4.4	92.2	5.6
	50.0	95.4	3.6	83.2	3.3	93.3	5.3	92.9	3.6	91.2	4.2

2.3.4 实际样品的检测 采用本文建立的方法对本地区流通市场上抽检的 39 批次冷冻饮品 (主要包括冰淇淋、雪糕和棒冰等) 进行测定。结果显示: 有 25 批次样品检出 C_{12} -BAC 和 C_{14} -BAC, 含量为 1.5~15.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。3 批次样品检出 DDAC, 含量为 2.5~20.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 说明冷冻饮品中存在季铵盐残留污染。某典型阳性样品的提取离子色谱图如图 4 所示。

3 结论

本文建立了一种冷冻饮品中 5 种季铵盐的 HPLC-MS/MS 分析方法。通过优化提取试剂, 选择乙腈-乙酸乙酯 (1:1) 为提取溶剂, 采用冷冻脱脂净化后, 使用 CAPCELL PAK CR (1:20) 柱实现了 5 种季铵盐的分离, 并采用基质匹配外标法进行定量分析。该方法操作简便, 灵敏度高, 精密度良好, 适用于冷冻饮品中 5 种季铵盐残留的定量分析。

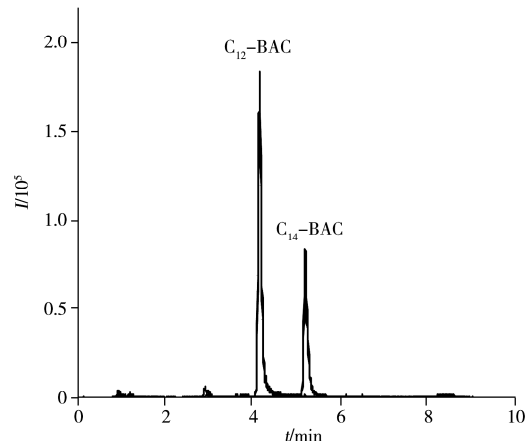


图 4 典型阳性样品的提取离子色谱图

Fig. 4 Extracted ion chromatogram of a typical positive sample

该方法操作简便, 灵敏度高, 精密度良好, 适用于冷冻饮品中 5 种季铵盐残留的定量分析。

参考文献:

- [1] Bures F. *Top. Curr. Chem.*, **2019**, 377: 14.
- [2] Hai H. *Electron. J. Gen. Stomatol.* (海涵. 全科口腔医学电子杂志), **2019**, 6(16): 7-9.
- [3] Shao J, Wang X D, Ma X, Cheng S N, Xu X M. *Food Eng.* (邵娟, 王晓东, 马欣, 成少宁, 许先猛. 食品工程), **2019**, 150(1): 47-50.
- [4] Sun Y, Lei Y, Cheng B B, Zhang X L. *Chin. J. Disinfect.* (孙晔, 雷毅, 陈宝宝, 张晓玲. 中国消毒学杂志), **2019**, 36(6): 419-421.
- [5] General Office of the Ministry of Health. Notice of the General Office of the Ministry of Health on Issuing the "List of Food Disinfectants (Ingredients)" (卫生部办公厅. 卫生部办公厅关于印发《食品用消毒剂原料(成分名单)》的通知), **2009**.
- [6] Xie X R, Cong W, Zhao F, Li H J, Xin W Y, Hou G G, Wang C H. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2018**, 33(1): 98-105.
- [7] Voorde A V D, Lorgeoux C, Gromaire M C, Chebbo G. *Environ. Pollut.*, **2012**, 164: 150-157.
- [8] Melin V E, Potineni H, Hunt P, Griswold J, Siems B, Werre S R, Hrubec T C. *Reprod. Toxicol.*, **2014**, 50: 163-170.
- [9] European Food Safety Authority (EFSA). *EFSA J.*, **2014**, 12(4): 3675-3698.
- [10] Mousavi Z E, Butler F, Danaher M. *Food Anal. Method*, **2013**, 6(5): 1265-1270.
- [11] Song B H, Ding X J, Li J, Wang Z. *Chin. J. Chromatogr.* (宋宝花, 丁晓静, 李佳, 王志. 色谱), **2012**, 30(9): 943-950.

- [12] Miyauchi T, Mori M, Ito K. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1095(1/2): 74-80.
- [13] Xiang L, Wang X K, Li Y W, Huang X P, Wu X L, Zhao H M, Li H, Cai Q Y, Mo C H. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(30): 6689-6697.
- [14] Shi J W, Yang J Q, Li Q Q. *Flavour Fragrance Cosmet.* (施敬文, 杨晋青, 李清清. 香料香精化妆品), **2019**, (2): 48-52.
- [15] He D. *J. Instrum. Anal.* (何东. 分析测试学报), **2016**, 35(5): 609-613.
- [16] Díez C, Feinberg M, Spörri A S, Cognard E, Ortelli D, Edder P, Rudaz S. *Food Anal. Method*, **2016**, 9(2): 485-499.
- [17] Lebouf R F, Virji M A, Ranpara A, Stefaniak A B. *Ann. Work Expo. Health*, **2017**, 61(6): 724-736.
- [18] Arrebola-Liébanas F J, Abdo M A, Moreno J L, Arrebola-Liébanas F J, Abdo M A, Moreno J L, Martínez-Vidal J L, Frenich A G. *J. AOAC Int.*, **2014**, 97(4): 1021-1026.
- [19] Xian Y P, Dong H, Wu Y L, Guo X D, Hou X C, Wang B. *Food Chem.*, **2016**, 212: 96-103.
- [20] Zhang F, Zhang Y, Huang Z Q, Bai S, Xi H, Cai Q Y. *J. Instrum. Anal.* (张帆, 张莹, 黄志强, 白珊, 席慧, 蔡青云. 分析测试学报), **2019**, 38(4): 411-416.
- [21] Yang Q, Xiao B K, Yang J Y, Huang R Q. *Chin. J. Anal. Chem.* (杨茜, 肖炳坤, 杨建云, 黄荣清. 分析化学), **2019**, 47(4): 627-633.
- [22] Sheng H D, Pan X J, Zhang S F, Liu M F, Shi Y X, Wang L L, Lu W Q. Simultaneous Determination of Perchlorate, Chlorate and Bromate in Vegetables and Fruits by Modified QuEChERS Method Coupled with UPLC-MS/MS. [2020-04-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190422.1649.030.html>.
- [23] Yao R X. *Mod. Food Sci. Technol.* (姚瑞雄. 现代食品科技), **2017**, 33(10): 275-280.
- [24] Bertuzzi T, Pietri A. *Food Anal. Method*, **2013**, 7(6). doi: 10.1007/s12161-013-9745-y.
- [25] Slimani K, Feret A, Pirottais Y, Pierre M, Jean-Pierre A, Dominique H. *J. Chromatogr. A*, **2017**, 1517: 86-96.
- [26] Dong Y L, Liu W J, Cao J, Wang G L. *Chin. J. Anal. Chem.* (董亚蕾, 刘文婧, 曹进, 王钢力. 分析化学), **2017**, 45(9): 1397-1404.

(责任编辑: 龙秀芬)