

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240124002

QuEChERS-高效液相色谱法测定食品中 溴硝醇残留量

彭晓俊*, 易碧华, 梁伟华, 秦 汉

(江门海关技术中心食品实验室, 江门 529100)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS-高效液相色谱法测定食品中溴硝醇残留量的分析方法。**方法** 前处理采用 QuEChERS 方法, 样品粉碎后用甲醇提取, 改性多壁碳纳米管净化, Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 对净化液进行分离, 以甲醇-乙腈(含 0.1%磷酸)体系作为流动相, 210 nm 波长下检测分析。**结果** 在优化实验条件下, 溴硝醇在 0.02~10.00 μg/mL 范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于 0.9999, 检出限($S/N=3$)为 0.050 mg/kg, 加标回收率为 95.3%~104.0%, 相对标准偏差为 4.2%~5.3%, 实际样品检测中均未检出溴硝醇。**结论** 该方法简单、快速、准确、灵敏度高, 可应用于粮食、水果和蔬菜中溴硝醇残留的快速检测。

关键词: 高效液相色谱法; QuEChERS; 改性多壁碳纳米管; 溴硝醇

QuEChERS-high performance liquid chromatography for determination of residue bronopol in foods

PENG Xiao-Jun*, YI Bi-Hua, LIANG Wei-Hua, QIN Han

(Food Laboratory of Jiangmen Customs District Technology Center, Jiangmen 529100, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of bronopol residue in foods by QuEChERS-high performance liquid chromatography. **Methods** The QuEChERS method was adopted for pretreatment. The sample was extracted using methanol after crushing, and purified by MWNTs, then separated by Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ column (250 mm×4.6 mm, 5 μm) using a methanol acetonitrile (containing 0.1% phosphoric acid) system as mobile phase, and detected at 210 nm. **Results** Under the optimized experimental conditions, there was a good linear relationship in the range of 0.02–10.00 μg/mL, and the correlation coefficient was greater than 0.9999. The limit of detection ($S/N=3$) was 0.050 mg/kg, the recovery was 95.3%–104.0%, and the relative standard deviation was 4.2%–5.3%. No bromonitrosol was detected in the actual samples. **Conclusion** The method is simple, rapid, accurate and sensitive, and can be applied to the rapid detection of bromonitrosol residues in grain, fruits and vegetables.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography; QuEChERS; modified multiwalled carbon nanotubes; bronopol

基金项目: 海关总署科技计划项目(2023HK133)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of General Administration of Customs (2023HK133)

*通信作者: 彭晓俊, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农兽药残留和食品添加剂检测。E-mail: pxj2129@163.com

*Corresponding author: PENG Xiao-Jun, Master, Senior Engineer, Jiangmen Customs District Technology Center, No.13, Zihua Road, Jiangmen 529100, China. E-mail: pxj2129@163.com

0 引言

溴硝醇, 又称 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇, 作为一种新型的卤代羧酸类有机杀菌剂常用于化妆品、农产品、纸制品的杀菌、防霉, 具有高效、广谱、低毒等优点^[1-4]。其作用方式是使其活性组分穿透微生物的细胞壁进入细胞内部与核酸上的碱基结合, 来抑制或彻底杀死微生物, 从而使微生物难以产生抗菌性^[5-8]。虽然溴硝醇作为杀菌剂已应用于粮食、水果和蔬菜的种植和储存中^[9-11], 但目前报道的溴硝醇残留测定主要集中在化妆品。溴硝醇损害人体的神经系统, 鲜少有关于食品中溴硝醇残留检测方法的研究, 不利于对溴硝醇这种新型杀菌剂引发的食品安全风险的有效监管, 因此有必要建立食品中溴硝醇残留的测定方法。

目前测定溴硝醇的主要方法有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[12-13]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)^[14]、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[15-19], 由于 HPLC 检测成本低, 操作简便准确, 而溴硝醇具有紫外吸收的特性, 因此可采用 HPLC 法测定。

现代分析仪器的灵敏度和准确性越来越高, 前处理成为检测误差的主要来源。传统的前处理方法如索氏抽提、溶剂萃取、固相萃取等, 存在提取步骤烦琐、有机溶剂消耗量大、成本较高且操作时间长和重现性差等缺点, 在快速检测中不具优势。QuEChERS (quick, easy, cheap, rugged, safe)法在 2003 年首次报道^[18-21], 该方法可根据待测物的化学特性和样品基质, 选择适当的有机提取试剂及净化填料, 利用不同净化吸附剂与样品提取液直接作用, 可减少样品中杂质对检测结果的影响, 具有简便、快速、高效、绿色等优点^[22-26]。

近年来多壁碳纳米管(multi walled carbon nanotubes, MWNTs)以优异的吸附性能被广泛关注^[27], 但 MWNTs 缺少官能基团影响了其作为吸附剂的应用, 因此需要增加 MWNTs 的官能基团使之具有更好的吸附净化能力。如彭晓俊等^[28]以强酸对 MWNTs 进行氧化改性, 使 MWNTs 表面产生羧基、羟基等含氧活性官能基团, 用改性 MWNTs 对新会陈皮进行净化, 能有效降低样品的基质效应; 段鹤君等^[29]对多壁碳纳米管进行改性增加其表面的氨基官能基团, 用氨基化 MWNTs 对牛奶样品进行净化能吸附样品中的大部分杂质, 从而降低杂质对农药多残留检测的干扰。

鉴于此, 本研究以 QuEChERS 法提取、改性 MWNTs 净化、HPLC 测定的方式, 建立食品中溴硝醇残留的分析方法, 以期对食品安全有效监管提供可靠的检测技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米、白菜、柑桔样品均购自新会华润万家超市。

溴硝醇标准品(纯度 $\geq 90.0\%$, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技公司); 磷酸、乙酸铵、甲酸(优级纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); MWNTs 填料(纯度 $> 95\%$, 直径 10~20 nm, 长度 200~900 nm, 北京索莱宝科技有限公司); 弗罗里硅土(magnesium silicate, Florisil)(粒径 80~100 目, 上海颀心实验室设备有限公司); N-丙基乙二胺粉(primary secondary amine, PSA)(平均粒度 45 μm , 孔体积 0.8 m^3/g)、硅胶(60~100 目, 青岛邦凯高新技术材料有限公司); 实验用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

Agilent 1260 II Prime 高效液相色谱仪、ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm , 美国安捷伦科技公司); JEM-2100F 发射透射电子显微镜(日本株式会社日立制作所); Nicolet 6700A 红外光谱扫描仪(天津天光光学仪器有限公司); CHT210 高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); FW 100 高速粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); DZF-6020 真空干燥箱(上海精密仪器仪表公司); SB25-12DT 超声波振荡器(浙江新芝科技有限公司); Vortex3000 涡旋振荡器(德国 IKA 科技公司); ELGA Genetic 超纯水机(英国 ELGA 公司); 聚四氟乙烯微孔滤膜(50 mm \times 0.22 μm , 上海汉丞新材料科技有限公司); 不锈钢筛网(孔径 1.0 mm, 河北德祥仪器有限公司); BS244S 电子天平(精度 0.001 g, 德国 Sartorius 科技公司); DS-1 组织捣碎机(上海精科实业有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 改性 MWNTs 制备

准确称取 50 g MWNTs, 转置 500 mL 单口烧瓶中, 加入 100 mL 浓硫酸, 超声处理 1 h, 加入 50 mL 浓硝酸, 超声处理 30 min, 取出, 静置, 弃去上层酸清液, 再加入 1000 mL 超纯水, 混匀, 过 0.22 μm 的微孔滤膜, 反复用超纯水清洗滤渣, 洗至滤液 pH 为 7 左右, 所得黑色固体经 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 1 h 即得改性 MWNTs。

1.3.2 样品处理

(1) 粮食及粮食制品

将样品研磨, 硬质的粮食等用高速粉碎机粉碎并通过孔径 1.0 mm 的不锈钢筛网, 处理好的试样分别放入聚乙烯瓶中, 于 -18°C 保存, 备用。

(2) 水果及蔬菜

按照 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定, 取供试水果及蔬菜待测部位, 用

组织捣碎机碎成匀浆,处理好的试样分别放入聚乙烯瓶中,于 -18°C 保存,备用。

(3) 试样处理

称取 5 g(精确至 0.01 g)均质试样于 50 mL 塑料离心管中,加入 25 mL 甲醇,盖上离心管盖,涡旋振荡 2 min,再加入 1 g 改性 MWNTs,涡旋振荡 2 min,超声 10 min,以 8000 r/min 离心 5 min,取上层清液过 50 mm \times 0.22 μm 聚四氟乙烯微孔滤膜,待测。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 柱温: 35°C ; 进样量: 10 μL ; 流速: 1.0 mL/min; 流动相: 甲醇: 乙腈: 0.1% 磷酸溶液 = 2:1:7 (V:V:V); 波长: 210 nm。

1.4 数据处理

采用 Open Lab CDS 软件建立方法、数据采集及定量处理,数据分析及表格、柱状图的绘制采用 WPS Office (2019 版)软件。在方法学考察中,重复性实验平行测定 6 份,加标回收率测定 3 组 18 份,线性测定 6 个点,每个点平行测定 2 份,适用性样品测定 2 份。

2 结果与分析

2.1 QuEChERS 前处理条件的优化

2.1.1 提取溶剂的选择

将溴硝醇从试样中有效提取是制定测试方法的首要问题,本研究目标化合物溴硝醇为极性物质,易溶于甲醇、乙醇、丙二醇,依据提取溶剂与目标分析物之间“相似相溶”的原则,以目标物溴硝醇回收率作为考察指标。称取 5 g 大米空白基质试样,分别以 20% 甲醇、40% 甲醇、60% 甲醇、80% 甲醇及 100% 甲醇作为提取溶剂,且分别添加溴硝醇标准溶液,添加水平为 10 mg/kg,考察不同提取溶剂的溴硝醇回收率(图 1)。从图 1 可知,100% 甲醇作为提取溶剂的溴硝醇回收率最高且没有杂质的干扰,因此,本研究选择 100% 甲醇作为提取溶剂。

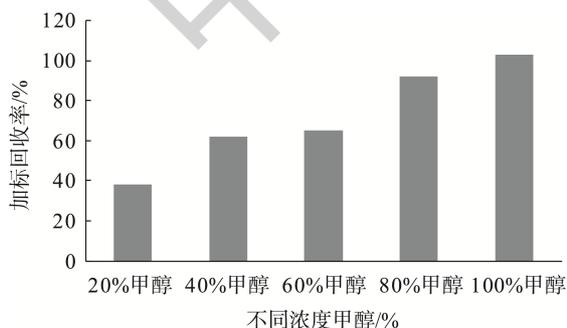


图1 甲醇浓度对溴硝醇回收率的影响

Fig.1 Effects of methanol concentration on the recovery of bromonitrol

2.1.2 MWNTs 酸氧化改性

MWNTs 特有的高比表面积及中空管结构,是作为吸附净化剂的理想性能,但 MWNTs 由于材料表面少活性官能基团,限制了其作为吸附净化剂的应用。本研究利用混酸的氧化作用增加 MWNTs 表面的活性官能基团以提升其吸附净化能力。氧化改性前后的 MWNTs 透射电镜(transmission electron microscope, TEM)照片见图 2,由图 2 可见,氧化后的改性 MWNTs 分散均匀且有一定的长径比,证明酸氧化改性效果明显。由图 3 的氧化改性前后 MWNTs 红外光谱图对比,氧化后的改性 MWNTs 在 1704.53 cm^{-1} 处吸收峰是羧基中的羰基伸缩振动所引起的;在 3414.30 cm^{-1} 波数处吸收峰较宽,该波数处吸收峰是羟基伸缩振动所引起的,由此可以证明,混酸氧化后的改性 MWNTs 在表面产生了羧基和羟基的含氧活性官能基团。

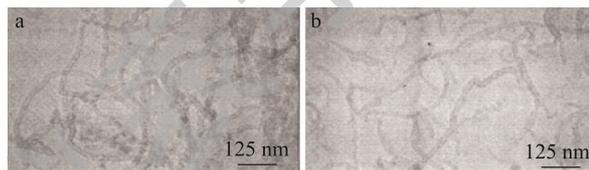


图2 MWNTs在混酸氧化前(a)及氧化后(b)的TEM照片

Fig.2 TEM photos of MWNTs of raw untreated (a) and treated (b) with mixed acid oxidation

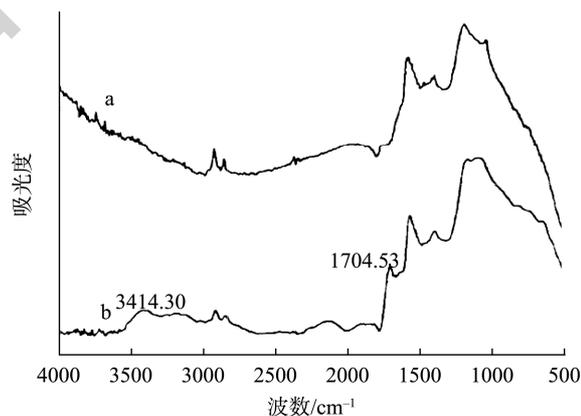


图3 MWNTs在混酸氧化前(a)及氧化后(b)的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of MWNTs of raw untreated (a) and treated (b) with mixed acid oxidation

2.1.3 混酸超声处理时间优化

利用混酸的强烈氧化可在 MWNTs 表面产生功能基团,但是破坏了 MWNTs 原结构,使其管壁受到不同程度腐蚀且管长变小。为保证混酸氧化得到具有一定的长径比和相对完整结构的改性 MWNTs,其他条件不变,考察了超声 20、30 和 40 min 后改性 MWNTs 结构,用过滤的方法收集氧化后的 MWNTs 并透射电镜观察变化,确定超声处理 30 min 所得到 MWNTs 比较合适,结果见表 1。

表 1 超声时间对氧化效果的影响
Table 1 Effects of ultrasound time on the oxidation efficiency

| 超声时间/min | 滤过情况 | 投射电镜照片 |
|----------|---|---|
| 20 | 微孔滤膜上收集到黑色固体 | 氧化后的 MWNTs 长度有了 一定的减少, 分散不够均匀 |
| 30 | 微孔滤膜上收集到黑色固体 | 氧化后的 MWNTs 长度明显减小且分布比较均匀, 大 约在 300~800 nm 的范围内, 分散较为均匀 |
| 40 | 氧化的 MWNTs 很碎, 通过了滤膜 微孔, 滤膜上没有收集到黑色固体 | 氧化后的 MWNTs 长度很短, 长径比很小, 直径变小, 说明受到严重的氧化腐蚀 |

2.1.4 净化吸附剂的选择

粮食、水果和蔬菜所含化学成分复杂, 采用 QuEChERS 法净化, 首先要选用合适的净化吸附剂, 本研究分别考察了硅胶、改性 MWNTs、Florisol 和 PSA 作为净化吸附剂的效果^[30-31]。硅胶对脂肪、蛋白质、维生素等杂质吸附效果好, 并且吸附目标化合物溴硝醇效果也好; 改性 MWNTs 可有效吸附脂溶性和水溶性杂质; Florisol 适用于吸附醌、醛和酮类杂质, 也适用于吸附弱的有机酸和碱等; PSA 则适用于吸附生物碱、黄酮、酚类、脂肪酸和糖类杂质。在大米空白基质中添加溴硝醇标准溶液, 添加水平为 10 mg/kg, 分别以硅胶、改性 MWNTs、Florisol 和 PSA 作为净化吸附剂测定回收率, 由实验结果可见, 硅胶、改性 MWNTs、Florisol 和 PSA 作为净化吸附剂的回收率分别为 48%、107%、66%和 75%, 所以本研究选用改性 MWNTs 作为净化吸附剂。

2.1.5 净化吸附剂用量的选择

对 QuEChERS 法填料用量进行了考察, 研究分别使用 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 g 改性 MWNTs 净化吸附剂对溴硝醇回收率的影响, 结果见图 4。溴硝醇含 π 电子少, 随着净化吸附剂用量增加, 杂质与净化吸附剂的 π - π 吸附更强, 减少了对溴硝醇的干扰, 溴硝醇回收率增大, 净化吸附剂用量为 1.0 g 时溴硝醇回收率最高, 继续增加净化吸附剂的用量, 溴硝醇回收率变化不大, 因此, 选择净化吸附剂用量为 1.0 g。

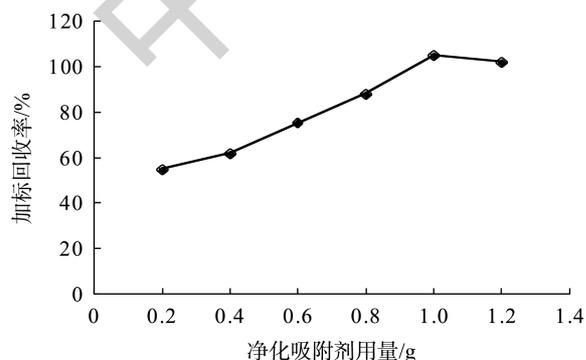


图4 净化吸附剂用量对溴硝醇回收率的影响
Fig.4 Effects of purification adsorbent amount on the recovery of bronopol

2.1.6 超声时间优化

超声处理是加速目标化合物在试样和提取溶剂间平衡的方法, 因此超声时间是一个影响目标化合物提取效率的重要因素。本研究考察超声处理时间分别为 2、4、6、8、10、12 min 对溴硝醇回收率的影响, 见图 5。由图 5 可知, 溴硝醇回收率随超声处理时间的增长而提高, 在超声处理时间为 10 min 时, 回收率最高, 超声处理时间再延长, 由于超声处理产生热量造成溴硝醇的分解, 溴硝醇回收率降低, 因此选择超声时间为 10 min 最佳。

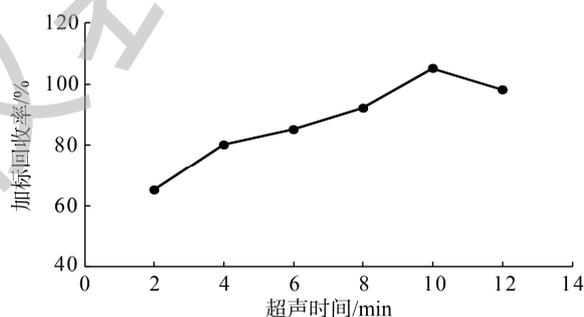


图5 超声时间对回收率的影响
Fig.5 Effects of the ultrasonic time on the recovery of bronopol

2.2 色谱条件优化

溴硝醇极性适中、分子量不大、可采用反相色谱柱分离。在反相 HPLC 检测中, C_{18} 色谱柱对待测物极性的适用范围较大, 对于极性适中、分子量不大的待测物均有较好的保留特性。本研究考察了溴硝醇在 C_{18} 反相色谱柱上的色谱保留特性, 结果表明 C_{18} 色谱柱对溴硝醇都有较好的分离, 因此色谱柱可自行选择, 本研究最终采用 Agilent ZORBAX Eclipse XDB- C_{18} (250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m) 色谱柱。

本研究根据溴硝醇的性质, 考察了溴硝醇在不同流动相等梯度洗脱下的 HPLC 保留特性, 不同种类流动相会影响溴硝醇的信号响应, 采用甲醇+乙腈+0.1%磷酸溶液体系为流动相的信号响应, 优于水-甲醇、水-乙腈、水-甲醇+0.1%磷酸、水-乙腈+0.1%磷酸等流动相体系, 最终选择以甲醇+乙腈+0.1%磷酸溶液为流动相。优化色谱条件下的溴硝醇色谱图见图 6。

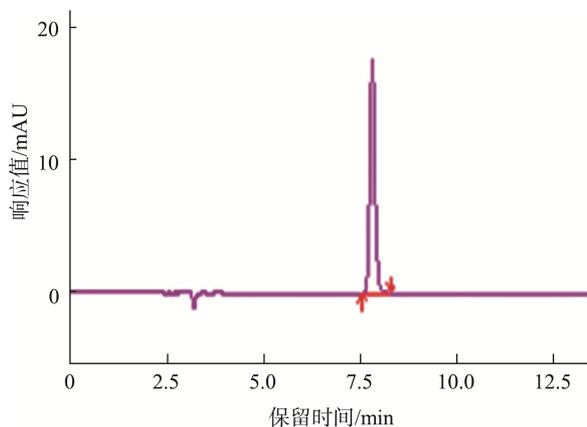


图6 优化色谱条件下的溴硝醇HPLC图

Fig.6 Bronopol HPLC under optimizing chromatographic conditions

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围和检出限

用甲醇将溴硝醇溶解并定容配制 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,再用甲醇将标准储备液配制为 0.02、0.05、0.20、1.00、2.50、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液。在优化好的色谱条件下测定,以色谱峰面积(Y)对质量浓度(X)进行线性回归,溴硝醇的线性方程为 $Y=10005X+1825$,相关系数大于 0.9999,可见溴硝醇在 0.02~10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内有良好的线性关系,满足测定要求。以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算检出限(limit of detection, LOD)为 0.050 mg/kg。

2.3.2 精密度

(1)系统精密度

质量浓度为 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液连续进样 6 次,以溴硝醇峰面积计算精密度。连续 6 针溴硝醇峰面积的相对标准偏差(relative standard deviations, RSD)为 0.88%,表明本法的系统精密度好,满足痕量检测要求。

(2)重复性

在优化的 HPLC 条件下,取 6 份粮食空白样品,添加标准储备液制得质量浓度为 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的供试品溶液,每份样品测定一次得到溴硝醇的峰面积,6 次重复性实验得到溴硝醇峰面积 RSD 为 0.98%,RSD 小于 1%,说明本法的重复性较好。

2.3.3 加标回收率

为了验证本方法的准确性,本研究对溴硝醇进行了加标回收率实验,在最优实验条件下,大米空白基质中添加溴硝醇标准溶液,3 个添加水平分别为 0.10、0.25、5.00 mg/kg,每个添加水平重复 6 次测定,溴硝醇的加标回收率分别为 95.3%、98.7%、104.0%,RSD 分别为 5.3%、4.8%、4.2%。由结果可知,本法的准确度高、重复性好,满足痕量分析的要求。

2.4 实际样品检测

采用本研究建立的方法测定了大米、白菜、柑桔等 3 个样品。按照 1.3 中方法进行制备,每个样品取平行样 2 份,并对样品进行检测,采用实验室空白、平行样和样品加标进行质量控制,结果样品中均未检出溴硝醇。不同样品色谱图见图 7。

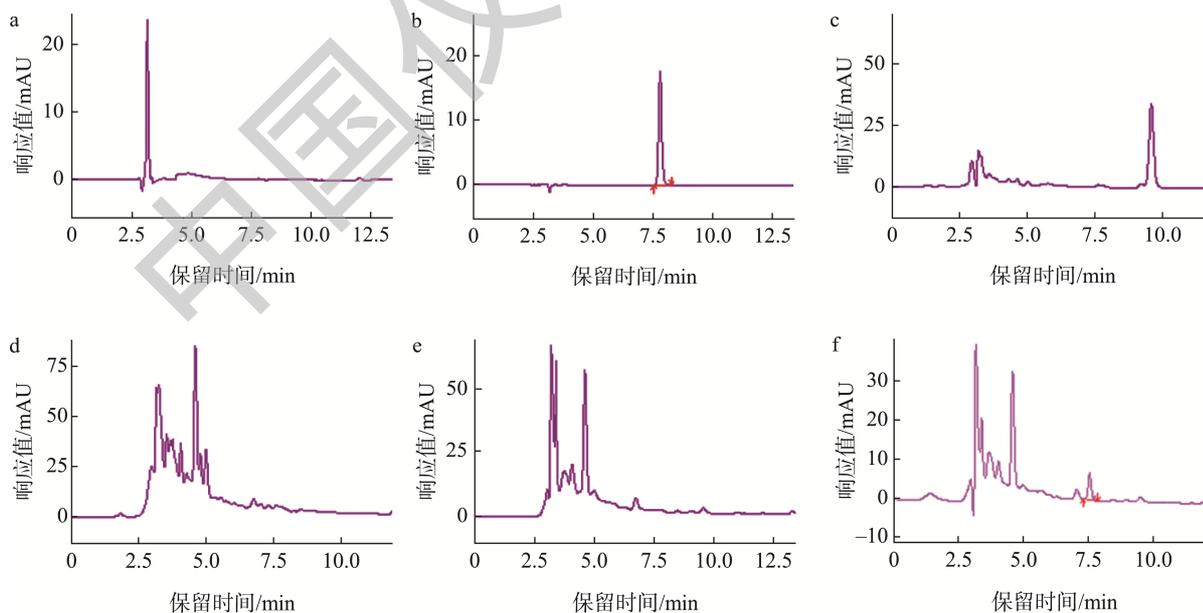
注: a: 空白; b: 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准品; c: 大米样品; d: 白菜样品; e: 柑桔样品; f: 柑桔添加 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准品。

图7 不同样品的色谱图

Fig.7 Chromatograms of different samples

3 结 论

改性 MWNTs 在保留独特的大比表面积及中空管结构基础上, 通过酸氧化在表面产生一定量的羧基、羟基等活性官能基团, 提升了 MWNTs 的分散性和对有机物的吸附性能, 因此其是一种理想的净化吸附剂。本研究以改性 MWNTs 作为吸附剂, 将 QuEChERS 净化法与 HPLC 结合应用于食品中溴硝醇残留的检测。实验结果表明, 溴硝醇在线性范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于 0.9999, 检出限($S/N=3$)为 0.050 mg/kg。对样品进行 0.10、0.25、5.00 mg/kg 3 个添加水平的加标回收率实验, 回收率为 95.3%~104.0%, RSD 为 4.2%~5.3%。实验结果证明证明本方法简单、快速、准确、灵敏度高, 为食品质量安全监管提供了坚实的检测技术支撑, 值得广泛推广与应用。

参考文献

- [1] KIURU J, TSTKIO I. Optimization of biocide strategies on fine paper machines [J]. *Bioresources*, 2019, 5(2): 514–524.
- [2] BLANCO MA, NEGRO C. Slime problems in the paper and board industry [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2020, 46(3): 203–208.
- [3] 范赛, 张楠, 刘平, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测熟肉制品中 10 种工业染料残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4177–4184.
- [4] FAN S, ZHANG N, LIU P, *et al.* Determination of 10 industrial dyes in cooked meat products by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(13): 4177–4184.
- [4] 孙克. 全球十大杀菌剂的市场与展望 [J]. *农药*, 2013, 52(7): 469–475.
- [5] SUN K. Market and outlook of the top ten fungicides in the world [J]. *Agrochemicals*, 2013, 52(7): 469–475.
- [5] SHEPHERD JA, WAIGH RD. Antibacterial action of antibacterial action of 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol (bronopol) [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 2014, 58(11): 1693–1698.
- [6] 崔春艳, 张红医, 吴兴强, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定谷物、蔬菜、水果中 27 种新型杀菌剂 [J]. *色谱*, 2017, 35(5): 487–494.
- [6] CUI CY, ZHANG HY, WU XQ, *et al.* Determination of 27 new fungicides in cereals, vegetables and fruits by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(5): 487–494.
- [7] 韩振宇, 孙铁强, 刘颖, 等. 基于局域表面等离子共振的比色法用于食品质量安全检测的研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5568–5576.
- [7] HAN ZY, SUN TQ, LIU Y, *et al.* Research progress of colorimetry based on local surface plasmon resonance in food quality and safety detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5568–5576.
- [8] CUI N, ZHANG XX, XIE Q, *et al.* Toxicity profile of labile preservative bronopol in water: The role of more persistent and toxic transformation products [J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(2): 609–615.
- [9] WANG HF, PROVAN GJ, HELLIWELL K. Determination of bronopol and its degradation products by HPLC [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2002, 29(1-2): 387–392.
- [10] CHALLIS BC, YOUSAF TI. The reaction of geminal bromonitroalkanes with nucleophiles. Part 1, the decomposition of 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol (bronopol) in aqueous base [J]. *J Chem Soc*, 1991, 3: 283–289.
- [11] SANYAL AK, BASU M, BANERJEE AB. Rapid ultraviolet spectrophotometric determination of bronopol: Application to raw material analysis and kinetic studies of bronopol degradation [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 1996, 14(11): 1447–1455.
- [12] 刘永龙, 朱礼坪, 黄晓冰, 等. 化妆品防腐剂布罗波尔的稳定性及其释放甲醛的研究 [J]. *工业微生物*, 2021, 51(1): 18–24.
- [12] LIU YL, ZHU LP, HUANG XB, *et al.* Stability of cosmetic preservative bronopol and its release of formaldehyde [J]. *Ind Microbiol*, 2021, 51(1): 18–24.
- [13] 马宝龙, 周银辉, 魏学鑫, 等. 溴硝醇液相检测法的研究探索 [J]. *工业微生物*, 2021, 51(5): 36–44.
- [13] MA BL, ZHOU YH, WEI XX, *et al.* Detection method of bronopol compound formulations by HPLC [J]. *Ind Microbiol*, 2021, 51(5): 36–44.
- [14] 王枚博, 钟吉强, 陈丹丹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36(7): 925–932.
- [14] WANG MB, ZHONG JQ, CHEN DD, *et al.* Determination of 2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol in cosmetics by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(7): 925–932.
- [15] 孙晶, 郑瑞州, 王雅丽, 等. 利用 UPLC-MS/MS 检测草鱼中溴硝醇残留方法的建立 [J]. *基因组学与应用生物学*, 2020, 39(11): 4910–4917.
- [15] SUN J, ZHENG RZ, WANG YL, *et al.* Determination of bronopol residues in grass carp by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Genomics Appl Biol*, 2020, 39(11): 4910–4917.
- [16] CHAI SS, QIN ML, MA YN, *et al.* Analysis of bronopol (2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol) residues in rice (*Oryza sativa* L.) by SPE using bond elut plexa and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(21): 399–406.
- [17] MATCZUK M, OBARSKI N, MOJSKI M. The impact of the various chemical and physical factors on the degradation rate of bronopol [J]. *Int J Cosmet Sci*, 2012, 34(5): 451–459.
- [18] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHE RD, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and ‘dispersive solid-phase extraction’ for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [19] 曾霞, 于雅汇, 王鸟, 等. QuEChERS 前处理技术在农药多残留检测中的研究进展 [J]. *当代化工研究*, 2022, (6): 33–35.
- [19] ZENY X, YU YH, WANG N, *et al.* Research progress of QuEChERS pretreatment technology in the detection of pesticide [J]. *Mod Chem Res*, 2022, (6): 33–35.
- [20] POL H, FRANCESC B, EVA P, *et al.* A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction method followed by liquid chromatography-(Orbitrap) high resolution mass spectrometry was developed for the simultaneous determination of five benzotriazole, four benzothiazole and five benzenesulfonamide derivatives in sewage sludge [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1339: 34–41.
- [21] 邵丽, 董耀, 王晓, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法快速测定鸡肉中 36 种兽药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5561–5567.

- SHAO L, DONG Y, WANG X, *et al.* Rapid detection of 36 kinds of veterinary drug residues in chicken by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5561–5567.
- [22] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, *et al.* QuEChERS fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1070: 1–28.
- [23] 温海滨, 林清纯, 叶靖怡, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 20 种苯并咪唑类药物及其代谢物残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(18): 7214–7221.
- WEN HB, LIN JC, YE JY, *et al.* Simultaneous determination of 20 kinds of benzimidazoles and their metabolites residues in aquatic products by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(18): 7214–7221.
- [24] GRANDE-MARTINEZ A, MORENO-GONZALEZ D, ARREBOLALIEBANAS FJ, *et al.* Optimization of a modified QuEChERS method for the determination of tetracyclines in fish muscle by UHPLC-MS/MS [J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2018, 155: 27–32.
- [25] 魏进, 张盈, 王洪瑶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大米中 5 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1783–1788.
- WEI J, ZHANG Y, WANG HY, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in rice by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(5): 1783–1788.
- [26] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 122–136.
- SI LL, LIANG YL, LV CQ, *et al.* Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 122–136.
- [27] YUAN XC, CHU L, JING Z, *et al.* A novel magnetic multiwalled carbon nanotubes-based magnetic solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction method for determination of four phenoxy carboxylic acid herbicides in food crops by using ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2018, 10(26): 3263–3272.
- [28] 彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 等. 基于 QuEChERS 法提取液相色谱-串联质谱法测定新会陈皮中的 9 种真菌毒素和农药残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(6): 738–743.
- PENG XJ, ZENG LZ, WU CC, *et al.* Determination of nine mycotoxins and pesticide residues in Xinhui dried orange peel by Liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS clean-up [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(6): 738–743.
- [29] 段鹤君, 刘平, 郭巧珍, 等. 氨基化多壁碳纳米管净化液相色谱-飞行时间质谱测定牛奶中 80 种农药残留[J]. *卫生研究*, 2023, 52(5): 740–748.
- DUAN HJ, LIU P, GUO QZ, *et al.* Determination of 80 pesticide residues in milk using NH₂-MWNTs by liquid chromatography-time of flight mass spectrometry [J]. *J Hyg Res*, 2023, 52(5): 740–748.
- [30] 江伊彤, 张佳铭, 陈定宁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测柑橘中的氟唑菌酰胺残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5513–5518.
- JIANG YT, ZHANG JM, CHEN DN, *et al.* Determination of fluxapyroxad residues in citrus by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5513–5518.
- [31] 刘瑜, 张柏瑀, 毕孝瑞, 等. 超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法测定肉制品中非法添加的碱性工业染料[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6343–6348.
- LIU Y, ZHANG BY, BI XR, *et al.* Determination of illegally added basic industrial dyes in meat products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem ion trap combined mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(16): 6343–6348.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)

作者简介



彭晓俊, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农兽药残留和食品添加剂检测。
E-mail: pxj2129@163.com