

超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 28种植物生长调节剂残留量

苏海雁, 吕敏, 薛亚馨, 陆小康, 刘华文*

(广西-东盟食品检验检测中心, 南宁 530021)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法快速测定果蔬中 28 种植物生长调节剂(plant growth regulators, PGRs)残留量的方法。**方法** 样品经 1%甲酸乙腈提取, QuEChERS 方法净化后, 根据样品状态, 最后再经过 MPFC-QuEChERS 超滤净化柱进行滤过式净化。采用 5 mmol/L 乙酸铵 0.1%甲酸水溶液-乙腈梯度洗脱, Hypersil GOLD 柱进行分离, 多反应监测模式监测, 用上海青、豆芽、苹果 3 种基质分别匹配标准曲线, 外标法定量。**结果** 各组分在 20~300 ng/mL 范围内线性关系良好, $r \geq 0.990$ 。在 4、20、60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个不同加标浓度下, 平均回收率为 60.49%~120.96%, 相对标准偏差为 0.3%~14.6%。定量限为 0.09~4.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。**结论** 该方法快速、准确、干扰小, 可满足实验室对于常见类别果蔬的植物生长调节剂进行快速筛查。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 植物生长调节剂; 果蔬; MPFC-QuEChERS 超滤净化柱

Determination of 28 kinds of plant growth regulators residues in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SU Hai-Yan, LV Min, XUE Ya-Xin, LU Xiao-Kang, LIU Hua-Wen*

(Guangxi-ASEAN Food Inspection Center, Nanning 530021, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 28 kinds of plant growth regulators (PGRs) in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Samples were extracted with 1% formic acid acetonitrile and purified by QuEChERS method, and finally filtered through the MPFC-QuEChERS ultrafiltration purification column according to the state of the sample. The targets were separated with a Hypersil GOLD column using 5 mmol/L ammonium acetate solution contain 0.1% formic acid and acetonitrile as the mobile phases in gradient program, and then analyzed by multiple reaction monitoring mode (MRM). Three matrixes including Shanghai cabbage, bean sprout and apple were matched with the standard curve and the content was quantified by external standard method. **Results** Each component had a good linear relationship in the range of 20–300 ng/mL, $r \geq 0.990$. At 3 different spiked concentrations of 4, 20 and 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the average recoveries were 60.49%–120.96% and the relative standard deviations were 0.3%–14.6%. The limits of

基金项目: 广西-东盟食品检验检测中心科学研究项目(KY201902)、广西-东盟食品检验检测中心科学研究项目(KY202102)

Fund: Supported by the Guangxi-ASEAN Food Inspection Center Scientific Research Project (KY201902), and Guangxi-ASEAN Food Inspection Center Scientific Research Project (KY202102)

*通信作者: 刘华文, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: liuhuawen105@163.com

*Corresponding author: LIU Hua-Wen, Master, Engineer, Guangxi-Asean Center for Food and Drug Safety Control, No.9, Qinghu Road, Nanning 530021, China. E-mail: liuhuawen105@163.com

quantitation were 0.09–4.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** The method is fast, accurate and had lower interference, which can be used for laboratory rapid screening of plant growth regulators in common fruits and vegetables.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; plant growth regulators; fruits and vegetables; MPFC-QuEChERS ultrafiltration column

0 引言

近年来, 网络和朋友圈中流传着这样的说法: “又大又直的黄瓜、茄子是打了‘激素’不能吃”“猕猴桃是空心的, 是不是加了膨大剂?” “豆芽是‘AB 水’催生的, 是‘毒豆芽’”等^[1-4], 由此可见, 植物生长调节剂已经影响到人们对“菜篮子”安全的信心。植物生长调节剂(plant growth regulators, PGRs)是一类人工合成的, 用于提高果蔬的产量、改善品质、延长货架寿命的低毒农药^[5], 但是过度使用就可能对果蔬光有“颜值”却平淡无味^[6-8]。已有研究指出植物生长调节剂的残留会通过食物链积累, 进入人体造成性早熟^[9-10], 甚至产生致畸致癌^[11]等危害。因此, 开展果蔬中植物生长调节剂残留量的高通量筛查, 对保证食品安全、促进国民健康及社会经济发展都有十分重要的现实意义。

目前检验机构对于 PGRs 的检测, 关注的品种仅限在豆芽。国家食品药品监督管理局、农业部、国家卫生和计划生育委员会公告 2015 年第 11 号《关于豆芽生产过程中禁止使用 6-苄基腺嘌呤等物质的公告》^[12]中规定了 6-苄基腺嘌呤、4-氯苯氧乙酸、赤霉素等 11 种植物生长调节剂在豆芽中不得检出, 但是我国目前登记使用的植物生长调节剂却有 51 种^[13]。另外, 除豆芽以外的水果蔬菜中有些色素较深或者含水量、含糖量较高, 如韭菜、油麦菜、西瓜等, 如果参照豆芽的检验方法进行检测, 基质干扰大, 实际测定时达不到定性定量的要求^[14]。且目前同时检测蔬菜、水果基质中多种植物生长调节剂残留量的研究相对较少。因此, 针对这一难点, 本研究采用一次净化的 MPFC-QuEChERS 超滤净化柱对上海青、豆芽、苹果 3 种基质代表进行超滤净化, 建立了超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定果蔬中 28 种植物生长调节剂残留量, 并对黄瓜、辣椒、豆角、茄子、上海青、豆芽、韭菜、番茄、油麦菜、丝瓜、莲藕、姜、山药、空心菜共 14 个蔬菜品种, 苹果、梨、李子、芒果、桃子、橙子、甜瓜、柠檬、百香果、西瓜、火龙果、葡萄共 12 个水果品种, 共 380 个批次的果蔬进行筛查, 以期用科学的数据分析评价果蔬中植物生长调节剂的使用情况, 能为人们的“菜篮子”安全把关, 也能监管部门制定相关限量标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

380 批样品: 来自本单位承担国家监督抽检样品, 调

研时采集于当地农贸市场、超市、果蔬种植基地的样品, 以及网购的样品。

乙腈、甲酸(色谱纯, 德国默克公司); 乙酸铵(色谱纯, 天津市光复精细化工研究所); QuEChERS 提取盐包(含 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 无水乙酸钠, 美国 Waters 公司); QuEChERS 净化离心管(含 300 mg 无水硫酸镁和 100 mg C_{18} , 美国 Stan Quik 公司); MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(北京绿棉科技有限公司)。

标准物质: 矮壮素、6-糠氨基嘌呤、胺鲜酯、丁酰肼、多效唑、氟醚唑、抗倒酯、啶啉草醚、戊唑醇、西玛津、烯效唑、烯唑醇、抑芽丹、3-吡啶丁酸、3-吡啶乙酸、莠去津、2, 4-二氯苯氧乙酸、4-氯苯氧乙酸、6-苄基腺嘌呤、赤霉素、氯吡脞、噻苯隆(纯度大于 99%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲哌鎓、芸苔素内酯、4-氟苯氧乙酸(纯度大于 99%, 美国 Stanford Chemicals 公司); 啶啉草醚、吡啶酯、玉米素、异戊烯腺嘌呤(纯度大于 99%, 天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Exion LC 超高效液相色谱-联用 TRIPLE QUAD 6500⁺三重四极杆质谱仪(配备 ESI 离子源, 美国 AB SCIEX 公司); CPA225D 电子天平(德国赛多利斯公司); Vortex 3 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); Multifuge X3R 冷冻离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); TurboVap LV 氮吹仪(瑞典 Biotage 公司); Gradient A10 Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液配制

准确称取适量标准品, 分别用乙腈稀释配制制成 1 mg/mL 的标准储备液。精密移取适量标准溶液置同一容量瓶中, 乙腈稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准中间液, 再精密量取 1 mL 混合标准中间液于 10 mL 容量瓶中, 乙腈稀释定容至刻度得到混合标准使用液。

取上海青、豆芽、苹果空白样品(阴性样品)每份 10.0 g, 按 1.3.4 制备得到空白基质溶液。精密量取混合标准使用液 0.02、0.05、0.1、0.15、0.2、0.3 mL, 用空白基质溶液配制成为 20、50、100、150、200、300 ng/mL 系列基质混合标准工作溶液。

1.3.2 液相色谱条件

色谱柱: Hypersil GOLD 柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.9 μm); 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: A 为 5 mmol/L 乙酸铵 0.1%甲酸水溶液、B 为乙腈; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 2 μL ; 梯度洗脱程

序: 0~2 min, 10% B; 2~10 min, 90% B; 10~12 min, 95% B; 12.01~15 min, 10% B。

1.3.3 质谱条件

采用电喷雾电离(electrospray ion, ESI)源, 电喷雾正、负离子模式, 多反应监测(multiple response monitoring, MRM)扫描, 电喷雾电压: 5500 V, 离子源温度: 350 °C, 气帘气: 流速 25 L/min, 雾化气: 流速 50 L/min, 辅助加热气: 流速 50 L/min, 射入电压: 10 V, 其他质谱条件见表 1。

1.3.4 样品溶液的制备

参照 BJS 201703 《豆芽中植物生长调节剂的测定》方法稍加改进: 称取 10 g (精确至 0.01 g) 经粉碎均匀的样品置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 1% 甲酸乙腈溶液 20 mL, 剧烈振摇 30 min, 加入 QuEChERS 提取盐包涡旋 1 min, 4500 r/min 离心 5 min, 吸取约 11 mL 上清液于 15 mL 离心管(含 300 mg 无水硫酸镁和 100 mg C₁₈)中涡旋净化 1 min, 4500 r/min 离心 5 min, 精密吸取 10 mL 上清液置于另一 15 mL 离心管中, 40 °C 水浴氮吹至近干, 加入乙腈定容至 1 mL, 根据样品的状态如色素深的韭菜、空心菜、油麦菜、上海青等用复杂基质的 MPFC-QuEChERS 超滤净化柱, 色素较浅的如黄瓜、豆角、苹果等用简单基质的 MPFC-QuEChERS 超滤净化柱进行过滤式净化, 取续滤液上机测定。

1.3.5 数据处理

利用 AB SCIEX 的 Multi Quant 3.0.2 软件对 28 种化合物的超高效液相色谱-串联质谱图谱进行定性定量分析。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

本研究用乙腈分别配制 100 ng/mL 的标准溶液, 通过蠕动泵持续注入质谱中。化合物进入 ESI 离子源后, 通过母离子扫描, 分别切换正、负离子模式观察, 选择响应较高的离子加合方式, 然后优化去簇电压让其离子化效率达到最大。之后逐渐加大碰撞能量, 观察记录离子碎片, 选择相对丰度较高、出峰稳定、干扰较小的碎片, 最后优化碰撞能量, 使得子离子信号达到最佳。各化合物质谱参数的优化结果见表 1。

表 1 28 种植物生长调节剂的多反应监测扫描模式的质谱参数
Table 1 MRM mass spectrometric parameters of 28 kinds of PRGs

序号	化合物名称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压 /V	碰撞电压 /V
1	矮壮素	159	89.1 [*] /123.1	212	42; 30
2	6-糠氨基嘌呤	253.1	69.1 [*] /165.1	47	35; 25
3	胺鲜酯	216	81 [*] /148.2	76	30; 19
4	丁酰肼	161.1	143.1 [*] /101	17	15; 18
5	多效唑	294.2	70 [*] /125	33	31; 35
6	氟醚唑	373	161.1 [*] /69.9	23	37; 54
7	甲哌鎓	114.6	98 [*] /58.1	66	31; 31
8	抗倒酯	253	207 [*] /69/165	65	14; 27; 23

表 1(续)

序号	化合物名称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压 /V	碰撞电压 /V
9	啶啉脲草醚	610.2	413.2 [*] /180	6	29; 29
10	戊唑醇	308.2	70 [*] /125	121	52; 58
11	西玛津	202	124 [*] /102	66	27; 31
12	烯效唑	292.1	125.1 [*] /70.1	120	30; 30
13	烯唑醇	326.4	70.2 [*] /159.2	16	26; 50
14	抑芽丹	113.1	53 [*] /67	28	28; 27
15	3-吡啶丁酸	203.9	186 [*] /130	97	19; 39
16	3-吡啶乙酸	175.8	130.1 [*] /102.9	110	23; 42
17	吡啶酯	238.9	164.9 [*] /137.9	63	25; 49
18	莠去津	216	174 [*] /96	24.2	25; 36
19	玉米素	220.1	202 [*] /136	61	18; 24
20	芸苔素内酯	481.4	445.4 [*] /71	187	13; 45
21	2,4-二氯苯氧乙酸	218.9	161 [*] /89	-51	-16; -48
22	4-氟苯氧乙酸	169.1	94.9 [*] /111	-70	-21; -20
23	4-氯苯氧乙酸	185	126.9 [*] /110.9	-36	-18; -20
24	6-苄基腺嘌呤	224.1	133 [*] /106	-85	-26; -421
25	赤霉素	345.1	143.2 [*] /221.1	-114	-32; -35
26	氯吡脞	246.2	126.9 [*] /90.9	-85	-16; -33
27	噻苯隆	218.9	99.9 [*] /70.9	-70	-18; -45
28	异戊烯腺嘌呤	202.1	134 [*] /107.1	-82	-24; -22

注: *为定量离子。

2.2 色谱条件法优化

本研究对比了 Thermo Hypersil GOLD (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm)、Waters Atlantis T3 (2.1 mm×150 mm, 3 μm)、SHISEIDO CAPCELL PAK C₁₈ BB-H (2.1 mm×150 mm, 3 μm)、Agilent RRHD SB-C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) 4 种色谱柱的分离效果, 见图 1。通过实验发现甲哌鎓、矮壮素、多效唑在 T3 柱有些拖尾, 在 C₁₈ BB-H 柱中, 矮壮素出现分叉、多效唑出峰变宽, 胺鲜酯在 C₁₈ BB-H 和 SB-C₁₈ 柱上定性离子响应极小, 在 Hypersil GOLD 柱上, 6-糠氨基嘌呤出峰变宽, 但是其余化合物的峰型及响应都较好。流动相的选择, 考察了农残实验中常用到的 5 mmol/L 乙酸铵 0.1% 甲酸水溶液-乙腈、5 mmol/L 乙酸铵 0.1% 甲酸水溶液-甲醇、0.1% 甲酸水溶液-甲醇、0.1% 甲酸水溶液-乙腈 4 种组合。结果发现当乙腈作为有机相, 结合 5 mmol/L 乙酸铵 0.1% 甲酸水溶液作为流动相时, 多效唑、矮壮素、6-糠氨基嘌呤峰形得到改善, 化合物的离子化效率较高, 响应值较好。综上, 选择 5 mmol/L 乙酸铵 0.1% 甲酸水溶液-乙腈作为流动相, Hypersil GOLD 柱进行分离。

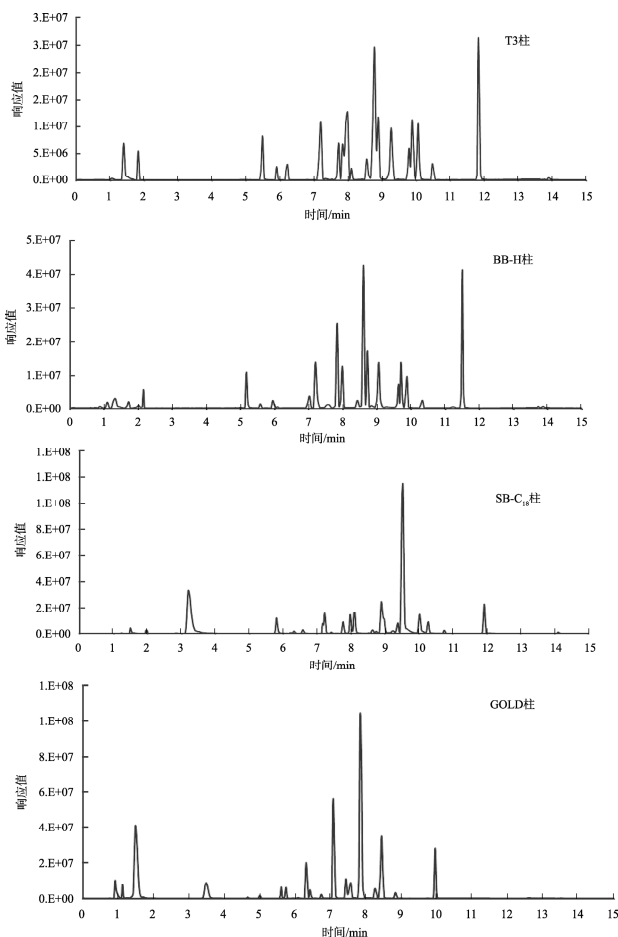


图 1 不同色谱柱分离效果色谱图

Fig.1 Chromatography of separation effect of different chromatographic columns

2.3 样品提取方法的优化

本研究选取上海青、豆芽、苹果作为基质代表进行提取方法的研究, 参照 BJS 201703 进行提取测定时发现, 上海青及苹果的加标化合物中极性较强的丁酰肼、抗倒酯、抑芽丹、玉米素干扰较大, 这可能与上海青基质中含有叶绿素及苹果基质中富含糖类物质有关^[9], 而且减小稀释倍数时, 豆芽中 2, 4-二氯苯氧乙酸、4-氟苯氧乙酸、异戊烯腺嘌呤的响应变小, 可能是豆芽基质浓缩后对这些植物生长调节剂表现出电离抑制作用^[3]。为保证日常检品的检验需要及果蔬植物生长调节剂高通量筛查的需求, 因此对 BJS 201703 方法进行了改良。实验中, 在最后过滤膜时采用 MPFC-QuEChERS 超滤净化柱对样品溶液进行滤过式净化, 既节约时间又能起到更好的净化效果, 即将乙腈定容后的上海青、豆芽、苹果代表基质样品溶液, 分别过复杂、简单基质的 MPFC-QuEChERS 超滤净化柱, 取续滤液上机测试, 结果 28 种化合物均获得了较满意的回收率。

2.4 基质效应和线性范围

基质效应(matrix effects, ME)在质谱分析中是不容忽视的, 它会使得目标物质的响应出现增强或者抑制的现象。实验中采用相对响应值法(基质效应 = 空白基质标准响应值/纯溶剂标准响应值)^[15-17]评价了 28 种植物生长调节剂在上海青、豆芽、苹果中的基质效应, 见表 2。结果显示, 3 种基质中均出现较强的基质增强或者抑制效应, 特别是胺鲜酯、氟醚唑、3-吡啶乙酸、芸苔素内酯表现出较强的基质增强作用, 影响着检测结果, 所以实验采用上海青、豆芽、苹果空白基质匹配标准曲线, 以峰面积(Y)对质量浓度(X)绘制基质曲线, 结果 28 种 PGRs 在 20~300 ng/mL 范围内呈现出较好的线性关系, 相关系数 $r \geq 0.990$, 见表 3。

表 2 28 种植物生长调节剂的溶剂曲线及基质效应
Table 2 Solvent curve and matrix effects of 28 kinds of PRGs

序号	化合物名称	溶剂曲线线性方程	r	上海青基质效应	豆芽基质效应	苹果基质效应
1	矮壮素	$Y=124719X+4389999$	0.9979	0.78	0.54	0.72
2	6-糠氨基嘌呤	$Y=39124.5X+9081$	0.9975	0.62	0.36	0.54
3	胺鲜酯	$Y=5948.4X+153493$	0.9997	4.38	3.90	5.43
4	丁酰肼	$Y=80353.7X-7592.7$	0.9978	0.59	0.83	0.62
5	多效唑	$Y=204369X+86106.3$	0.9967	0.51	0.28	0.11
6	氟醚唑	$Y=7274.8X+433744$	0.9970	8.19	5.72	7.53
7	甲哌鎓	$Y=11227.0X+4130.2$	0.9983	0.50	0.41	0.64
8	抗倒酯	$Y=40767.1X+33255.5$	0.9955	0.49	0.27	0.48
9	嘧啶肟草醚	$Y=58114.2X+89416.1$	0.9990	0.11	0.09	0.09
10	戊唑醇	$Y=89202.9X+135793$	0.9999	0.67	0.41	0.60
11	西玛津	$Y=77010.3X+490659$	0.9965	0.64	0.28	0.55
12	烯效唑	$Y=49043.8X+60704.5$	0.9965	0.10	0.06	0.60
13	烯唑醇	$Y=30450.2X+38079.7$	0.9998	0.63	0.50	0.69
14	抑芽丹	$Y=2016.5X+90370.3$	0.9972	0.54	0.82	2.35

表2(续)

序号	化合物名称	溶剂曲线线性方程	<i>r</i>	上海青基质效应	豆芽基质效应	苹果基质效应
15	3-吡啶丁酸	$Y=66612.1X+277585$	0.9922	0.68	0.43	0.20
16	3-吡啶乙酸	$Y=3513.7X+53056.9$	0.9987	3.80	1.70	3.97
17	吡啶酯	$Y=186516X+329794$	0.9979	0.24	0.25	0.06
18	莠去津	$Y=352335X+2232530$	0.9977	0.57	0.24	0.66
19	玉米素	$Y=22004.9X+4067.0$	0.9990	0.68	0.41	2.49
20	芸苔素内酯	$Y=601.5X+35625.4$	0.9945	5.59	3.56	2.88
21	2,4-二氯苯氧乙酸	$Y=4246.2X+10315.5$	0.9994	0.54	0.49	0.41
22	4-氟苯氧乙酸	$Y=5756.1X-219826$	0.9987	0.25	0.16	4.87
23	4-氯苯氧乙酸	$Y=5700X-64436.8$	0.9978	2.34	0.37	2.24
24	6-苄基腺嘌呤	$Y=11927.8X+22695.4$	0.9997	0.39	0.26	0.42
25	赤霉素	$Y=1427.9X-17086.5$	0.9957	2.16	1.44	2.00
26	氯吡啶	$Y=37585.5X+146988$	0.9993	0.84	0.62	0.58
27	噻苯隆	$Y=15187.4X+11084.3$	0.9983	0.43	0.48	0.40
28	异戊烯腺嘌呤	$Y=5063.04X+12010.4$	0.9995	0.94	0.69	0.93

表3 3种基质中28种植物生长调节剂的线性关系
Table 3 Linear relationship of 28 kinds of PRGs in 3 kinds of typical matrix

序号	化合物名称	生菜		豆芽		苹果	
		线性方程	<i>r</i>	线性方程	<i>r</i>	线性方程	<i>r</i>
1	矮壮素	$Y=97716.5X+4834.2$	0.9994	$Y=67765.1X+13145.1$	0.9990	$Y=89349.2X+149704$	0.9998
2	6-糠氨基嘌呤	$Y=24166.2X+3665.2$	0.9961	$Y=13890.9X-6275.8$	0.9991	$Y=21076.3X+8736.2$	0.9973
3	胺鲜酯	$Y=26040.2X+501.9$	0.9969	$Y=23221.4X+27478.3$	0.9988	$Y=32289.8X+689265$	0.9992
4	丁酰肼	$Y=47625.1X+13875$	0.9953	$Y=67074.7X-2210$	0.9942	$Y=50201.4X+2017$	0.9970
5	多效唑	$Y=104022X+3605.05$	0.9987	$Y=57655.8X+237708$	0.998	$Y=22819.2X-33582.7$	0.9982
6	氟醚唑	$Y=59566.1X+3285.7$	0.9974	$Y=41596.2X+7664.7$	0.9993	$Y=54767X+250446$	0.9971
7	甲哌鎓	$Y=5607X+778.4$	0.9953	$Y=4659.2X+29934.8$	0.9985	$Y=7140.3X+7598.2$	0.9956
8	抗倒酯	$Y=19941.3X+10398.2$	0.9957	$Y=10882.09X+15485.7$	0.9981	$Y=19480.7X+61369.8$	0.9925
9	啶啉肟草醚	$Y=63015.6X+2307.1$	0.9927	$Y=50175.2X+688.2$	0.9955	$Y=55863.8X+136096$	0.9982
10	戊唑醇	$Y=60120.5X+6118.5$	0.9990	$Y=36685X+10653.05$	0.9989	$Y=53513.2X+89422$	0.9994
11	西玛津	$Y=49287.2X+660.03$	0.9983	$Y=21796.3X+3134.2$	0.9987	$Y=42626.8X+131707$	0.9987
12	烯效唑	$Y=4690.5X+1166.6$	0.9996	$Y=2852.1X+6720.3$	0.9968	$Y=29620.7X+41554.2$	0.9969
13	烯唑醇	$Y=19264.8X+996.4$	0.9998	$Y=15230.3X+11990.7$	0.9996	$Y=20943.5X-1249.8$	0.9997
14	抑芽丹	$Y=1079.3X+254776$	0.9988	$Y=1663.5X+34008.3$	0.9947	$Y=4731.2X+2124.9$	0.9978
15	3-吡啶丁酸	$Y=45456.7X+21669.4$	0.9921	$Y=28712.8X+699995$	0.9953	$Y=13541.4X+57208.4$	0.9947
16	3-吡啶乙酸	$Y=13342.7X+143317$	0.9936	$Y=5962.1X+744430$	0.9938	$Y=13935.2X+16107.4$	0.9998
17	吡啶酯	$Y=44846.3X+946132$	0.9931	$Y=46208.4X+18976$	0.9983	$Y=104611X+56332.1$	0.9985
18	莠去津	$Y=202013X+3013.2$	0.9978	$Y=84781X+20709.4$	0.9982	$Y=232772X+11117600$	0.9980
19	玉米素	$Y=15033.08X+2704760$	0.9919	$Y=9122.9X+2591030$	0.9981	$Y=54752.8X+101999$	0.9992
20	芸苔素内酯	$Y=3360.7X+1709.6$	0.9979	$Y=2142.2X+23565.8$	0.9983	$Y=1733.08X-3084.6$	0.9964
21	2,4-二氯苯氧乙酸	$Y=2295.8X+4066.03$	0.9980	$Y=2065.8X+9519.6$	0.9958	$Y=1722.8X+1322.8$	0.9973
22	4-氟苯氧乙酸	$Y=1423.3X+272.8$	0.9995	$Y=939.6X+68327$	0.9951	$Y=28023.3X-37851.4$	0.9991
23	4-氯苯氧乙酸	$Y=13365.3X+389.7$	0.9985	$Y=2132.7X-3324.4$	0.9991	$Y=12790.7X-8972.2$	0.9986
24	6-苄基腺嘌呤	$Y=4606.4X+131.6$	0.9987	$Y=3106.7X-2859.1$	0.9996	$Y=5062.9X-7309.3$	0.9985
25	赤霉素	$Y=3078.8X+60.1$	0.9995	$Y=2063.5X-1861.7$	0.9993	$Y=2855.3X-212.01$	0.9992
26	氯吡啶	$Y=31540X+1960.1$	0.9949	$Y=23410X+84884.4$	0.996	$Y=21710.1X+66467.2$	0.9996
27	噻苯隆	$Y=6490.8X+48611$	0.9982	$Y=7282.2X+24339.3$	0.9976	$Y=6009.9X+15722.1$	0.9989
28	异戊烯腺嘌呤	$Y=4744.1X+91.92$	0.9996	$Y=3514.5X+249.8$	0.9997	$Y=4704.2X-7057.9$	0.9994

2.5 检出限与定量限

本研究选取空白上海青样品添加 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 混合标准溶液, 按照 1.3.4 方法进行提取, 上机测定后按信噪比 3:1 得到化合物的检出限(limit of detection, LOD), 按信噪比 10:1 得到目标化合物的定量限(limit of quantitation, LOQ), 结果见表 4。对比 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中的检验依据可以看出, 本实验的方法检出限为 0.03~1.22 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.09~4.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 远低于我国现行残留限量标准, 可用于实际样品检测。由表 4 中还可以看出, 目前我国对于 6-糠氨基嘌呤、胺鲜酯、甲哌鎗、抗倒酯、嘧啶肟草醚、吲熟酯、玉米素、芸苔素内酯这 8 种 PRGs 还未指定检验依据, 其余 20 种 PRGs 的仪器方法中包含液相色谱法(liquid chromatography, LC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass

spectrometry, GC-MS/MS), 方法比较分散, 无疑加大了实际风险检验中的工作量。而优化后的实验方法可以一次同时测定 28 种 PRGs, 缩短了检测时间, 大大提升了检验效率, 能够及时发现风险点。

2.6 回收率与精密度

在上海青、豆芽、苹果 3 种代表的空白基质中分别添加 4、20、60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个浓度水平的 28 种 PRGs 进行加标回收实验, 按照样品溶液进行提取, 每个浓度水平测定 7 次(自由度为 6), 结果见表 5。结果表明, 上海青基质的平均回收率 61.02%~120.96%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.0%~14.6%; 豆芽基质的平均回收率 61.41%~118.56%, RSD 为 0.8%~14.3%; 苹果基质的平均回收率 60.49%~97.90%, RSD 为 0.3%~13.9%, 均能达到 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中方法学对于回收率及精密度的要求。

表 4 28 种植物生长调节剂的定量限
Table 4 Limits of quantitation of 28 kinds of PGRs

序号	检验项目	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	GB 2763—2019 中检验依据	标准定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	仪器方法
1	矮壮素	0.20	0.67	参照 5009.219	10	GC
2	6-糠氨基嘌呤	0.84	2.81	/	/	/
3	胺鲜酯	0.31	1.02	/	/	/
4	丁酰肼	0.28	0.93	参照 GB 23200.32	10	GC-MS/MS
5	多效唑	0.29	0.97	BJS 201703	10	LC-MS/MS
6	氟醚唑	0.20	0.68	GB 23200.113	10	GC-MS/MS
7	甲哌鎗	0.21	0.68	/	/	/
8	抗倒酯	0.92	3.08	/	/	/
9	嘧啶肟草醚	0.03	0.09	/	/	/
10	戊唑醇	0.23	0.78	GB 23200.113	10	GC-MS/MS
11	西玛津	0.20	0.68	GB 23200.113	10	GC-MS/MS
12	烯效唑	0.25	0.84	参照 GB/T 20770	1.2	LC-MS/MS
13	烯唑醇	0.72	2.40	GB 23200.113	10	GC-MS/MS
14	抑芽丹	0.33	1.08	GB 23200.22	200	LC
15	3-吲哚丁酸	1.01	3.35	BJS 201703	10	LC-MS/MS
16	3-吲哚乙酸	0.37	1.23	BJS 201703	10	LC-MS/MS
17	吲熟酯	0.26	0.85	/	/	/
18	莠去津	0.13	0.45	GB 23200.113	10	GC-MS/MS
19	玉米素	0.17	0.56	/	/	/
20	芸苔素内酯	1.22	4.06	/	/	/
21	2,4-二氯苯氧乙酸	0.29	0.96	BJS 201703	10	LC-MS/MS
22	4-氟苯氧乙酸	0.44	1.46	BJS 201703	10	LC-MS/MS
23	4-氯苯氧乙酸	0.63	2.09	BJS 201703	10	LC-MS/MS
24	6-苄基腺嘌呤	0.33	1.10	BJS 201703	10	LC-MS/MS
25	赤霉素	0.33	1.09	BJS 201703	10	LC-MS/MS
26	氯吡脞	0.07	0.22	BJS 201703	10	LC-MS/MS
27	噻苯隆	0.04	0.12	BJS 201703	10	LC-MS/MS
28	异戊烯腺嘌呤	0.23	0.75	BJS 201703	10	LC-MS/MS

表5 3种基质中28种植物生长调节剂的回收率和相对标准偏差($n=7$)
Table 5 Recoveries and RSDs of 28 kinds of PGRs in 3 typical matrix ($n=7$)

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	上海青		豆芽		苹果	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	矮壮素	4	64.81	4.9	65.12	11.7	78.84	11.6
		20	86.76	11.2	83.59	4.6	79.65	6.8
		60	91.74	6.7	103.50	4.3	79.11	3.5
2	6-糠氨基嘌呤	4	97.69	9.0	75.99	3.8	65.20	6.6
		20	103.09	8.4	79.32	7.8	84.47	6.6
		60	120.96	1.7	75.03	11.9	88.09	3.3
3	胺鲜酯	4	84.40	9.0	74.84	3.8	75.98	1.1
		20	78.22	7.8	80.84	11.4	82.27	9.1
		60	76.58	3.1	86.45	6.3	86.45	6.3
4	丁酰肼	4	74.78	3.0	118.56	11.8	63.77	4.8
		20	110.25	2.9	113.30	10.6	73.83	9.3
		60	105.77	1.1	111.98	3.9	65.84	11.7
5	多效唑	4	62.44	13.2	71.68	4.9	96.13	9.7
		20	83.10	6.4	95.50	4.4	70.71	13.2
		60	79.66	8.5	111.39	6.6	72.37	8.4
6	氟醚唑	4	68.10	12.1	75.64	12.6	79.69	13.9
		20	76.70	6.4	102.18	12.1	87.02	7.9
		60	64.23	4.7	106.31	4.2	80.82	5.9
7	甲哌鎓	4	61.67	4.7	73.83	5.7	63.67	3.2
		20	61.02	12.0	62.27	7.4	71.76	9.1
		60	67.98	8.1	61.92	12.2	74.21	3.9
8	抗倒酯	4	91.49	7.3	83.39	3.5	68.00	6.6
		20	105.26	8.2	78.77	6.9	81.18	5.3
		60	106.34	7.7	81.47	11.6	85.89	9.8
9	啉啉肟草醚	4	78.85	14.6	106.33	7.0	64.15	9.8
		20	93.41	9.9	101.57	9.9	87.61	9.9
		60	80.03	7.1	115.58	1.4	71.20	10.9
10	戊唑醇	4	61.82	5.2	105.55	4.9	79.84	8.5
		20	83.05	6.0	97.23	9.6	79.89	6.2
		60	81.20	8.2	108.52	5.2	86.16	5.0
11	西玛津	4	67.39	7.5	82.09	3.3	86.70	12.2
		20	83.89	6.1	95.97	9.1	92.78	8.4
		60	80.33	3.7	112.22	9.9	84.05	3.1
12	烯效唑	4	98.31	4.2	100.07	10.2	97.90	4.4
		20	78.66	12.3	95.98	12.8	76.80	8.2
		60	84.84	6.5	114.69	7.1	90.60	7.1
13	烯唑醇	4	72.52	4.2	89.64	4.0	66.79	6.8
		20	92.07	5.5	89.63	8.5	82.54	8.8
		60	92.90	6.5	98.73	2.3	81.11	6.9
14	抑芽丹	4	70.22	13.7	74.11	9.5	83.97	10.6
		20	111.30	5.3	75.66	7.4	86.14	5.6
		60	107.13	13.3	117.67	7.8	86.71	4.1
15	3-吲哚丁酸	4	93.22	10.4	75.18	11.5	66.34	13.5
		20	99.72	14.0	74.17	10.3	69.39	9.0
		60	90.17	11.6	70.10	11.2	66.57	4.4
16	3-吲哚乙酸	4	73.91	1.9	96.84	12.3	70.83	13.5
		20	111.27	5.5	76.99	9.9	81.91	7.1
		60	106.67	3.4	68.80	3.3	88.24	6.3

表 5(续)

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	上海青		豆芽		苹果	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
17	吲熟酯	4	70.04	7.2	94.11	7.7	68.30	5.9
		20	74.91	13.9	82.37	8.3	70.30	9.9
		60	80.04	8.2	101.67	13.4	71.89	1.7
18	莠去津	4	68.72	8.6	82.42	6.1	83.01	10.8
		20	86.20	7.8	90.48	10.4	97.33	10.6
		60	76.52	1.8	112.56	9.4	88.43	4.5
19	玉米素	4	83.16	5.4	78.34	10.6	60.57	5.8
		20	85.30	8.6	114.08	14.2	73.50	4.1
		60	86.73	2.9	82.99	12.5	78.49	7.2
20	芸苔素内酯	4	88.93	3.6	78.74	6.7	84.62	10.6
		20	89.16	11.8	83.48	6.4	94.59	8.6
		60	94.32	3.8	73.03	11.7	91.40	4.2
21	2,4-二氯苯氧乙酸	4	61.49	6.1	84.82	11.4	80.63	0.3
		20	111.07	9.4	62.25	14.1	88.62	4.7
		60	117.71	7.3	89.99	3.5	72.71	0.9
22	4-氟苯氧乙酸	4	73.58	8.7	62.67	6.9	68.33	8.4
		20	84.71	3.1	96.25	5.9	85.29	5.7
		60	110.74	8.0	69.41	0.8	86.00	4.6
23	4-氯苯氧乙酸	4	68.68	6.0	75.86	13.0	71.03	8.0
		20	71.52	1.0	74.93	8.6	71.12	10.5
		60	102.81	1.6	87.89	2.1	92.16	3.2
24	6-苄基腺嘌呤	4	80.41	7.6	70.79	2.7	79.21	10.1
		20	92.94	6.1	74.46	2.7	92.96	7.6
		60	88.59	3.2	61.41	12.6	78.83	7.8
25	赤霉素	4	71.60	7.9	83.11	4.0	80.00	6.3
		20	108.64	4.1	78.83	7.4	84.00	3.9
		60	110.38	7.6	103.61	9.5	81.62	8.7
26	氯吡脞	4	69.62	4.3	99.87	8.4	64.43	4.9
		20	96.76	4.7	90.92	7.7	82.31	6.9
		60	116.24	5.1	81.58	7.5	80.73	2.5
27	噻苯隆	4	110.90	6.8	97.59	11.3	60.49	2.8
		20	120.01	5.0	85.75	6.2	77.49	3.3
		60	118.23	11.4	86.45	7.3	75.81	6.4
28	异戊烯腺嘌呤	4	67.74	5.0	65.59	4.8	83.83	7.3
		20	98.30	9.7	68.93	3.7	89.98	6.7
		60	106.20	1.1	84.57	14.3	72.67	2.8

2.7 实际样品的测定

应用该方法分别测定 380 批市售样品, 其中黄瓜(30 批)、辣椒(28 批)、豆角(27 批)、茄子(14 批)、上海青(33 批)、豆芽(22 批)、韭菜、番茄、油麦菜(各 36 批)、丝瓜、莲藕、姜、山药、空心菜(各 5 批); 苹果(6 批)、梨(14 批)、李子(8 批)、芒果、桃子(各 13 批)、橙子、甜瓜(各 7 批)、柠檬、百香果、西瓜、火龙果、葡萄(各 5 批), 结果在 380 批样品中检测出矮壮素、丁酰肼、多效唑、戊唑醇、烯效唑、吲唑乙

酸、2,4-二氯苯氧乙酸、4-氟苯氧乙酸、4-氯苯氧乙酸、6-苄基腺嘌呤 10 种有检验依据的 PRGs, 另外未指定检验依据的 8 种 PGRs 中有 1 批胺鲜酯含量为 0.039 mg/kg, 甲哌鎇、玉米素各有 8 批含量大于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中甲哌鎇最大含量为 0.39 mg/kg, 玉米素最大含量为 0.081 mg/kg。

筛查时发现, 在 22 批豆芽样品中, 检出 10 批次含有的 4-氯苯氧乙酸, 其中有 3 批与当地市场局已经公布的不合格豆芽信息相符^[18-20], 证明该实验方法测得的结果准确, 与现行标准具有可比性。

3 结 论

本研究通过优化质谱、色谱条件,改进净化方法,建立了适用于果蔬中测定28种植物生长调节剂的UPLC-MS/MS分析方法。该方法前处理简单、线性关系、定量限、精密密度等均能满足方法学指标,可以满足实验室对常见果蔬的植物生长调节剂进行快速筛查,有利于评估果蔬中植物生长调节剂的风险情况,为监管部门提供科学的数据和技术支撑。

参考文献

- [1] 郭虹,任武洁,魏玉霞,等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中7种植物生长调节剂[J].中国卫生检验杂志,2018,28(6):660-666.
GUO H, REN WJ, WEI YX, *et al.* Determination of 7 kinds of plant growth regulators in vegetables by dispersive solid phase extraction ultra performance liquid chromatography tandem-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(6): 660-666.
- [2] 乐渊,李春丽,张振山,等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定莲雾中植物生长调节剂[J]. 分析科学学报, 2018, 34(2): 234-238.
LE Y, LI CL, ZHANG ZS, *et al.* Determination of plant growth regulators in wax apple using QuEChERS method coupled to ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2018, 34(2): 234-238.
- [3] 刘运明,刘华良,吉文亮,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定豆芽中7种植物生长调节剂的残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(12): 1880-1883.
LIU YM, LIU HL, JI WL, *et al.* Simultaneous determination of 7 plant growth regulators residues in bean sprout by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2015, 25(12): 1880-1883.
- [4] 宋晓婉,宋旭凤,姚凯. 豆芽中植物生长调节剂的残留及风险监测评估[J]. 现代农业科技, 2020, 6: 229-230.
SONG XW, SONG XF, YAO K. Residue and risk assessment of plant growth regulators in bean sprouts [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2020, 6: 229-230.
- [5] 占绣萍,陈建波,马琳,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄中16种植物生长调节剂的残留量[J]. 农药科学与管理, 2020, 41(4): 32-45.
ZHAN XP, CHEN JB, MA L, *et al.* Determination of 16 plant growth regulator residues in grapes by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Pestici Sci Admin*, 2020, 41(4): 32-45.
- [6] 郝杰,姜洁,毛婷,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬果中34种植物生长调节剂的残留[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 267-275.
HAO J, JIANG J, MAO T, *et al.* Determination of 34 plant growth regulator residues in vegetable and fruit by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2018, 39(8): 267-275.
- [7] 牟艳莉,郭德华,丁卓平,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定瓜果中11种植物生长调节剂的残留量[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1640-1646.
MOU YL, GUO DH, DING ZP, *et al.* Determination of 11 kinds of plant growth regulator residues in fruits and melons by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(11): 1640-1646.
- [8] 仲秀娟,吴传万,顾大路,等. 采前不同植物生长调节剂处理对淮安红椒室温贮藏品质的影响[J]. 中国农学通报, 2020, 36(7): 122-127.
ZHONG XJ, WU CW, GU DL, *et al.* Huai'an red pepper storage quality under room temperature: Preharvest treatment effect of plant growth regulators [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2020, 36(7): 122-127.
- [9] HOSSEINCHI M, SOLTANALINEJAD F, NAJAFI G, *et al.* Effect of gibberellic acid on the quality of sperm and *in vitro* fertilization outcome in adult male rats [J]. *Veter Res Forum*, 2013, 4(4): 259-264.
- [10] LIANG Y, ZHU XC, WU TB, *et al.* Rapid and sensitive detection of auxins and flavonoids in plant samples by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(19): 2559-2566.
- [11] SAGELSDORFF P, LUTZ WK, SCHLATTER C. DNA methylation in rat liver by daminozide, 1,1-dimethylhydrazine, and dimethylnitrosamine [J]. *Fundament Appl Toxicol*, 1988, 11(4): 723-730.
- [12] 国家食品药品监督管理总局,农业部、国家卫生和计划生育委员会.关于豆芽生产过程中禁止使用6-苄基腺嘌呤等物质的公告[EB/OL]. [2015-04-13]. <http://law.foodmate.net/show-186219.html> [2021-02-18].
National Medical Food and Products Administration, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, National Health and Family Planning Commission. Forbid using the 6-benzyladenine and other PGRs in the bean sprout, [EB/OL]. [2015-04-13]. <http://law.foodmate.net/show-186219.html> [2021-02-18].
- [13] 莫迎,吕敏,张荣林,等. 改良 QuEChERS 结合超高效液相色谱四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定果蔬中15种植物生长调节剂残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(2): 195-206.
MO Y, LV M, ZHANG RL, *et al.* Determination of 15 plant growth regulators residues in fruits and vegetables by modified QuEChERS coupled with UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(2): 195-206.
- [14] 叶倩,黄健祥,孙玲,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定叶类蔬菜中5种植物生长调节剂的残留[J]. 农药学报, 2017, 19(5): 589-596.
YE Q, HUANG J X, SUN L, *et al.* Determination of five plant growth regulator residues in leafy vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2017, 19(5): 589-596.
- [15] 姚恬恬,刘翻,金鑫,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定果蔬中19种植物生长调节剂残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(5): 543-550.
YAO TT, LIU F, JIN X, *et al.* Simultaneous determination of nineteen plant growth regulators in fruits and vegetables by QuEChERS-UPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. *J Anal Sci*, 2019, 35(5): 543-550.
- [16] 黄何何,张缙,徐敦明,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中21种植物生长调节剂的残留量[J]. 色谱, 2014, 32(7): 707-716.
HUANG HH, ZHANG J, XU DM, *et al.* Determination of 21 plant growth regulator residues in fruits by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(7): 707-716.
- [17] 张文,邱国玉,王小乔,等. 液相色谱-串联质谱法同时测定浆果类、瓜

果类水果中 19 种植物生长调节剂的残留量[J]. 食品工业科技, 2019, 40(5): 225-232.

ZHANG W, QIU GY, WANG XQ, *et al.* Simultaneous determination of 19 kinds of plant growth regulator residues in berries and melons by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(5): 225-232.

- [18] 广西壮族自治区市场监督管理局. 食品安全监督抽检信息通告(2020 年第 103 期)[EB/OL]. [2020-08-13]. <http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/tzgg/t5932398.shtml> [2021-02-18].

Announcement of food safety supervision sampling inspection from Market Regulation of Guangxi (No.103 of 2020) [EB/OL]. [2020-08-13]. <http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/tzgg/t5932398.shtml> [2021-02-18].

- [19] 广西壮族自治区市场监督管理局. 食品安全监督抽检信息通告(2020 年第 139 期)[EB/OL]. [2020-10-16]. <http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/tzgg/t6667425.shtml> [2021-02-18].

Announcement of food safety supervision sampling inspection from Market Regulation of Guangxi (No.139 of 2020) [EB/OL]. [2020-10-16]. <http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/tzgg/t6667425.shtml> [2021-02-18].

- [20] 广西壮族自治区市场监督管理局. 食品安全监督抽检信息通告(2020 年第 146 期)[EB/OL]. [2020-10-29]. <http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/tzgg/t6825534.shtml> [2021-02-18].

t6825534.shtml [2021-02-18].

Announcement of food safety supervision sampling inspection from Market Regulation of Guangxi (No.146 of 2020) [EB/OL]. [2020-10-29].

<http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/tzgg/t6825534.shtml> [2021-02-18].

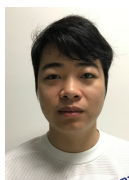
(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



苏海雁, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测技术。

E-mail: 1016669779@qq.com



刘华文, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。

E-mail: liuhuawen105@163.com