

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.06.016

曾雪芳, 齐春艳, 谢爱华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法筛查芽苗类蔬菜中 90 种植物生长调节剂和抗生素[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(6): 119-130.

ZENG X F, QI C Y, XIE A H, et al. Screening of plant growth regulators and antibiotics in sprout vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(6): 119-130.

超高效液相色谱-串联质谱法筛查 芽苗类蔬菜中 90 种植物生长调节剂 和抗生素

曾雪芳, 齐春艳, 谢爱华, 雷毅✉

(广东省食品检验所(广东省酒类检测中心), 广东 广州 510435)

摘要: 对色谱质谱条件、净化方式、提取溶剂、除水剂、净化剂组成和配比等样品前处理条件进行了优化, 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) 检测芽苗类蔬菜中 11 种植物生长调节剂和 79 种抗生素药物的高通量筛查方法。芽苗类蔬菜样品经 1% 甲酸乙腈-EDTA-McIlvaine 缓冲溶液提取、QuEChERS 净化, 采用 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱分离、梯度洗脱, 采用电喷雾正负离子模式同时采集的多反应监测模式, 基质曲线外标法定量。结果表明, 90 种化合物的定量限在 0.1~15.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 平均回收率范围为 36.4%~137.3%, 相对标准偏差范围均小于 18.6%, 实现了芽苗类蔬菜中 90 种高风险物质的同时、快速、高通量筛查和检测, 有利于更充分地了解芽苗类蔬菜的质量安全问题。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 筛查; 芽苗类蔬菜; 植物生长调节剂; 抗生素

中图分类号: TS207.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2023)06-0119-12

Screening of Plant Growth Regulators and Antibiotics in Sprout Vegetables by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZENG Xue-Fang, QI Chun-Yan, XIE Ai-Hua, LEI Yi✉

(Guangdong Institute of Food Inspection (Guangdong Inspection Center of Wine and Spirits),
Guangzhou, Guangdong 510435, China)

Abstract: In this study, chromatographic and mass spectrometry conditions, sample cleanup and extraction, composition and ratio of salt and purifiers were optimized, which established a high-throughput screening method for 11 plant growth regulators and 79 antibiotic drugs in sprout vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Samples were extracted by 1%

收稿日期: 2023-05-22

基金项目: 广东省市场监督管理局科技项目 (2021ZS01)

Supported by: the Guangdong Provincial Food and Drug Administration, Science and Technology Project (No.2021ZS01)

作者简介: 曾雪芳, 女, 1989 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品安全与检验。E-mail: Leiy04@qq.com

通信作者: 雷毅, 男, 1977 年出生, 博士, 主任药师, 研究方向为食品安全与检验。E-mail: 947919642@qq.com

acetonitrile-EDTA-mellvaine buffer solution, purified by QuEChERS, and separated by ACQUITY UPLC HSS T3 column with gradient elution. Electrospray positive and negative ion mode was used in multi-reaction monitoring mode, and matrix curve external standard method was used to quantify. The limits of quantitation of 90 compounds were in the range of 0.1~15.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries were in the range of 42.2%~138.6% with relative standard deviations lower than 17.2%. In this study, simultaneous, rapid and high-throughput screening and detection of 90 high-risk substances in sprout vegetables were established, which is conducive to a more full understanding of the quality and safety problems of sprout vegetables.

Key words: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; screening; sprout vegetables; plant growth regulators; antibiotics

近年来,兼具清新独特的口感以及抗疲劳、抗衰老、减肥、美容等多重功效的芽苗类蔬菜日益受到老百姓的青睐,这些“活体蔬菜”的品种由豆芽等少数经典品种发展到包括豌豆苗、花生芽等 30 多个品种^[1]。而随着国内芽苗菜产业的迅猛发展,为了增加芽苗类蔬菜的产量、缩短生长周期、增加产品的卖相,部分不法商贩在芽苗类蔬菜生产过程中违禁使用植物生长调节剂和抗生素类药物。6-苄基腺嘌呤、赤霉素等植物生长调节剂可以使豆芽产量大幅度增加,生长周期也大幅度缩短,而且卖相更佳^[2-3];而抗生素类药物如恩诺沙星、甲硝唑等,则可用于杀菌消毒,防止豆芽根部腐烂^[4]。抗生素滥用引致的耐药性以及长期摄入问题产品导致的代谢失调等多种毒副作用愈来愈引起消费者的恐慌,公众和食品监管部门对豆芽等芽苗类蔬菜的质量安全的关注度日益增加。

食品安全监管部门加大了豆芽质量安全的监管力度,2015年,国建食药总局、农业部、国家卫计委发布第 11 号公告,规定生产者不得在豆芽生产过程中使用 6-苄基腺嘌呤、4-氯苯氧乙酸钠、赤霉素等物质^[5],6-苄基腺嘌呤和 4-氯苯氧乙酸钠连续 4 年均被列为国家食品安全监督抽检计划豆芽的检测项目。2020 年起,豆芽中的 3 种喹诺酮类抗生素还被纳入国家食品安全风险监测计划。

食品安全监管和执法行为的执行有赖于准确、可靠、及时的检测,现行的检测标准^[6-8]只涉及豆芽一种基质,且检测项目只包括 11 种植物生长调节剂和 2 个类别 12 种抗生素,而公开发布的研究文献中,国内的研究文献大多数检测项目的

类别较单一或数量较少^[9-14],少数检测项目类别同时涉及植物生长调节剂和抗生素的基质也只涉及豆芽^[15-17],国外的研究文献只有少数几篇涉及豆芽^[18-20],检测项目涉及植物生长调节剂或抗生素的主要集中于水果、蔬菜、中草药等基质^[21-24],即现行的检测标准或者方法不仅无法满足豆芽之外的芽苗菜的质量安全监控,对于磺胺类、四环素类等问题发现率较高的检测项目存在标准缺失,而且针对少量检测参数的特定方法检测时间成本高昂,与监管的时效性背道而驰,也难以发现监督抽检之外潜在的风险隐患。

本研究针对芽苗类蔬菜,建立了 90 种植物生长调节剂和抗生素药物的高通量快速筛查方法,实现监管重点品种和高风险因子的全面覆盖,为执法和监管提供高效而确切的技术依据的同时,关注和致力于发现标准之外的潜在风险隐患。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

24 种磺胺类混合标准溶液、磺胺恶唑标准溶液、10 种硝基咪唑混合标准溶液、10 种大环内酯类混合标准溶液、4 种四环素类固体混标、22 种喹诺酮类混合标准溶液、培氟沙星、氯霉素、氟苯尼考、13 种植物生长调节剂混合标准溶液、7 种植物生长调节剂混合标准溶液:阿尔塔科技有限公司;林可霉素、替米考星:广州佳途科技股份有限公司;罗红霉素、甲砒霉素:德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;吡哌酸标准溶液:上海安谱实验科技股份有限公司;4-氯苯氧乙酸钠标准溶液):坛墨质检科技股份有限公司。

甲酸(色谱纯):美国赛默飞世尔科技有限公司;甲醇(色谱纯):美国默克公司;乙腈(色谱纯):美国色谱科公司;柠檬酸、磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠、无水硫酸钠、无水乙酸钠、氯化钠(分析纯):广州化学试剂厂;实验室用水为一级水:美国密理博公司 Milli-Q 超纯水系统自制。

N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、十八烷基键合硅胶(octadecylsilane, C18):天津博纳艾杰尔科技有限公司;GHP 针式过滤器(0.22 μm):美国波尔有限公司。

60 批次豆芽、花生芽、豌豆苗:广州市内菜市场、生鲜超市和综合超市。

1.2 仪器与设备

SCIEX Triple Quad™4500 三重四级杆质谱仪, 配电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)和 Analyst Software 1.7 数据处理系统:美国 SCIEX 公司;电子分析天平(MS105DU 感量 0.01 g, PL602E 感量 0.01 mg):瑞士梅特勒-托利多公司;EOAA-HM-01 多管涡旋混合器:上海安谱实验科技股份有限公司;KQ-500DE 数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;MULTIFUGE X3R 离心机:美国赛默飞世尔科技公司;AutoEVA-60 全自动氮吹浓缩仪:厦门睿科仪器有限公司;Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm)。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器条件

色谱条件:色谱柱:ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm);流动相 A:0.01%甲酸水溶液(V:V), B:甲醇;梯度洗脱程序:0~1 min, 5% B; 1~9 min, 5%~30% B; 9~18 min, 30%~95% B; 18~20 min, 95% B; 20~20.1 min, 95% B~5% B; 20.1~23 min, 5% B; 流速 0.35 mL/min; 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 5 μL 。

质谱条件:ESI, 正、负离子模式;离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$;喷雾电压 4 500 V(负离子模式为-4 500 V);气帘气压力 275.8 kPa;雾化气压力 344.8 kPa;辅助雾化气压力 344.8 kPa;其他条件

见表 1。

表 1 净化剂组成和配比优化实验设计
 Table 1 Optimization experiment design of composition and ratio of purifier

实验编号	吸附剂种类		
	PSA	C18	GCB
1	150	150	15
2	100	100	5
3	0	50	0
4	150	100	0
5	100	50	15
6	0	150	5
7	150	50	5
8	100	150	0
9	0	100	15

1.3.2 样品前处理

取芽苗类蔬菜的整体,不经水洗直接匀浆机均质或切碎后匀浆机均质, -20 ~ -16 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

称取 5 g(精确至 0.01 g)经均质处理的样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 提取液[1%甲酸乙腈:EDTA-McIlvaine 缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 4.0 \pm 0.1)4:1(V:V)],超声提取 10 min,以 8 000 r/min 离心 5 min,转移上清液于另一离心管中,加入 4 g 无水硫酸钠、1 g 无水乙酸钠、100 mg PSA 和 150 mg C18,漩涡混合 30 s,以 8 000 r/min 离心 5 min,取上清于刻度试管中,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下氮气浓缩至近干,准确加入 1 mL 0.1%甲酸水溶液-甲醇 1:4 (V:V)复溶残渣,过 0.22 μm 滤膜,供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 数据处理

使用 TRIPLE QUAD 4500 超高效液相色谱-质谱联用仪自带处理软件 Analyst Software 1.7 处理数据,使用 WPS 制表和 Origin 8.0 绘图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

本研究尝试用 ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm) 和 ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm) 色谱柱对 90 种化合物进行分离,4 种四环素类抗生素在前者上存在较严重的峰展宽和峰形对称性差的问题,

而后者则可以获得较尖锐对称的峰形，因此最终选择后者进行分析。

在流动相的选择方面，分别对有机相和水相的组成进行实验，以各待测物的质谱响应、峰形、同分异构体分离情况作为主要考察指标。有机相对比了甲醇和乙腈，甲醇作为有机相时，各待测物的保留时间略有增加，峰形和分离度与乙腈相比无明显差异，但绝大多数待测物可以获得更高的质谱响应，因此选择甲醇作为有机相。水相方面，实验比较了水、0.1%甲酸水、0.01%甲酸水、

5 mmol/L 乙酸铵、5 mmol/L 甲酸铵、5 mmol/L 甲酸铵+0.1%甲酸，结果发现水相为纯水时待测物的质谱响应最高，但此时喹诺酮类抗生素的峰形严重拖尾，且四环素类抗生素峰展宽现象严重，而甲酸铵、乙酸铵的加入对于峰形的改善效果不大，而甲酸则可以显著改善喹诺酮类抗生素和四环素类抗生素的峰形，但其浓度在 0.1%时，负离子模式检测的待测物如 2,4-二氯苯氧乙酸、甲砒霉素等质谱响应较差，因此最终选择 0.01%甲酸水作为水相。90 种化合物的总离子流图见图 1。

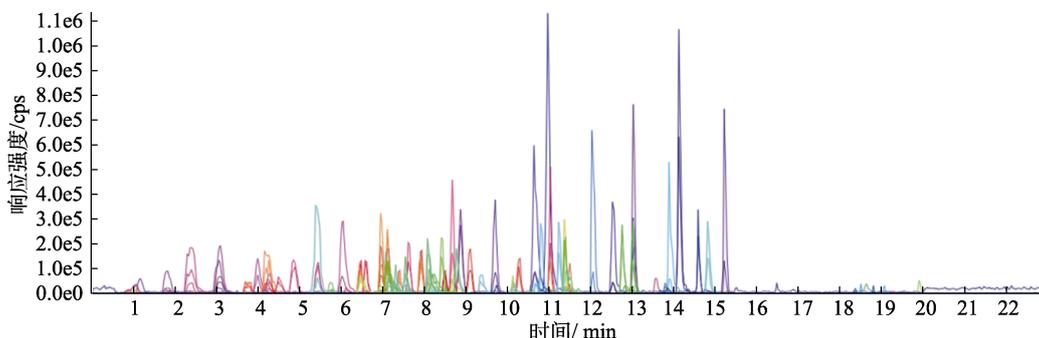


图 1 90 种化合物提取离子流色谱图 (XIC)

Fig.1 Extracted ion chromatogram (XIC) of 90 compounds

2.2 样品前处理条件优化

90 种待测物按作用类别大致分为植物生长调节剂、硝基咪唑类抗生素、磺胺类抗生素、喹诺酮类抗生素等七大类，参考现行标准 BJS 201909^[25]进行预实验，根据预实验的结果，基于回收率差的化合物优先选择、质谱正负检测模式全覆盖以及重点关注文献报道阳性率较高的化合物的原则，每个类别选取 1~3 种化合物作为典型化合物，用于后续的前处理条件优化。

2.2.1 净化方式的选择

参考标准和相关文献，实验比较了正己烷除脂法^[8]、不净化^[10-11,17,19-21,23-24,26]、保留式固相萃取法^[14,22]、通过式固相萃取法^[12-13]以及 QuEChERS 法 (BJS 201703、DB34/T 2821—2017)^[6-7,9,15-16]5 种净化方式对各待测物回收率的影响，其中，保留式固相萃取法参考 BJS 201909^[25]采用 0.1 mol/L EDTA-McIlvaine 缓冲溶液提取后选择 HLB (200 mg, 6 mL) 和 PEP (200 mg, 6 mL) 小柱净化，而后 3 种净化方式均采用 1%甲酸乙腈:0.1 mol/L EDTA-McIlvaine 缓冲溶液 (4 : 1, V : V) 提取、

无水硫酸钠相分离后分别净化，通过式固相萃取法选择 PRiME HLB (150 mg, 3 mL) 小柱，结果见图 2。结果表明，不净化以及正己烷除脂两种净化方式对于多效唑、磺胺类以及四环素类的回收率均较低；保留式固相萃取柱净化对于噻苯隆、沙星类和四环素类的回收率偏高；而与通过

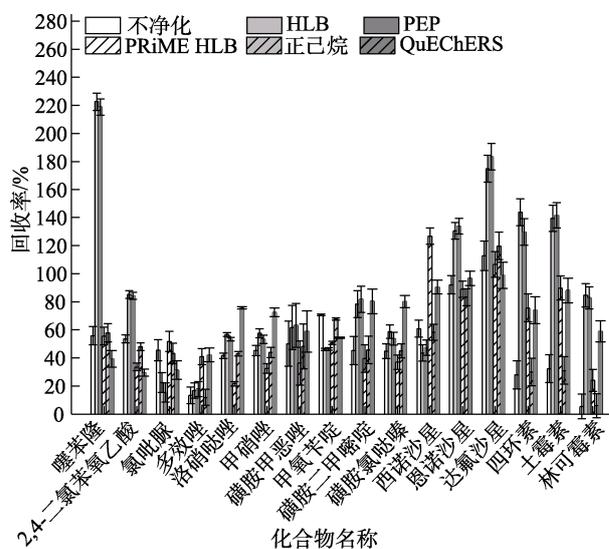


图 2 典型化合物回收率实验结果——净化方式选择 (n=3)

Fig.2 Recovery of typical compounds—Optimization of sample cleanup (n=3)

式固相萃取柱净化相比, QuEChERS 法对于各类别化合物的回收率均较好, 尤其是硝基咪唑类和磺胺类, 综上所述, 最终选择 QuEChERS 法进行进一步的条件优化。

2.2.2 提取溶剂优化

一定的水相组成有利于提取的充分性, 而较高的有机相比可以保证良好的蛋白沉淀效果, 因此常用的有机溶剂-水相比例为 4 : 1^[13,21]。沙星类、四环素类由于分子结构的特殊性, 容易与金属离子发生络合反应而致使回收率较差, 因此水相中常常需要添加 EDTA 作为掩蔽剂^[14], 因此涉及这两类化合物的现行检测标准多采用 EDTA-McIlvaine 缓冲体系作为提取溶剂, 综合上述事实, 选择了 EDTA-McIlvaine 缓冲-有机溶剂作为提取剂, 实验比较 1%乙酸乙腈、1%甲酸乙腈、乙腈 3 种有机溶剂组成对典型化合物的回收率结果影响, 同时选择纯有机溶剂体系(1%甲酸乙腈)用于验证文献调研结果的可靠性, 结果见图 3, 结果表明, 纯有机溶剂作为提取溶剂时主要影响四环素类和林可霉素的回收率, 与文献^[11-13]结果基本相符, 表明水相缓冲体系的加入具有一定必要性; 在有机溶剂-缓冲溶液体系中, 有机溶剂的组成有一定酸性对于四环素类和林可霉素的提取有利, 而甲酸相比于乙酸, 前述两类化合物以及硝基咪唑类化合物的回收率都有所提升, 因此, 最终选择的提取溶剂为 1%甲酸乙腈: 0.1 mol/L

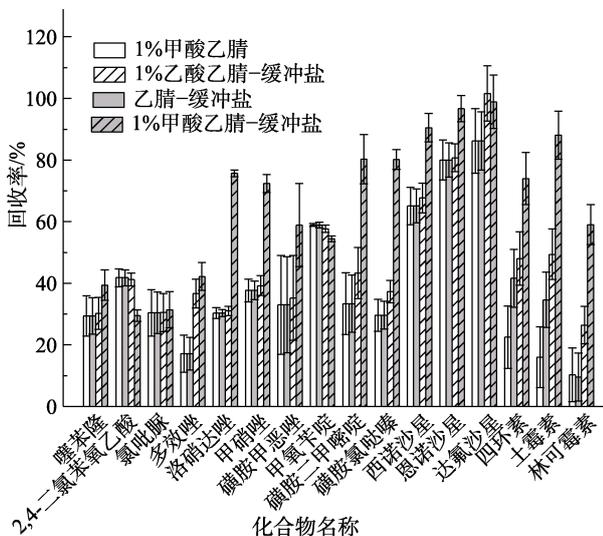


图 3 典型化合物回收率实验结果——提取溶剂优化 (n=3)

Fig.3 Recovery of typical compounds—Optimization of sample extraction (n=3)

EDTA-McIlvaine 缓冲溶液 (4 : 1, V : V)。

2.2.3 除水剂的选择

对于 QuEChERS 法而言, 除水剂的加入可以使有机相与水相分离, 有利于进一步净化并去除多余吸附剂和盐类, 目前常用的除水剂主要是无水硫酸镁、无水硫酸钠、氯化钠和无水乙酸钠其中的一种或者几种混合。根据文献调研结果, 由于大环内酯类、四环素类、喹诺酮类可与阳离子形成螯合配合物, 尤其是高水平 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 因此无水硫酸镁不适合在检测此类化合物时使用^[11,15], 此外氯化钠可能对于极性化合物的回收率有较大影响^[11]。据此, 实验比较了 4 g 无水硫酸钠+1 g 无水乙酸钠、10 g 无水硫酸钠、5 g 氯化钠、4 g 无水硫酸钠+1 g 氯化钠共 4 种除水方式, 回收率实验结果见图 4, 结果表明, 氯化钠的加入对于磺胺类、四环素类等极性相对较大的化合物影响较大; 而由于无水硫酸钠的除水效果较差, 可以通过与无水乙酸钠组合的方式来优化除水效果, 不推荐采用提高无水硫酸钠用量(如 10 g)的方式, 因为用量过大会对部分化合物(如硝基咪唑类、四环素类等)产生吸附从而导致回收率降低, 最终选择的除水剂组合是 4 g 无水硫酸钠+1 g 无水乙酸钠。

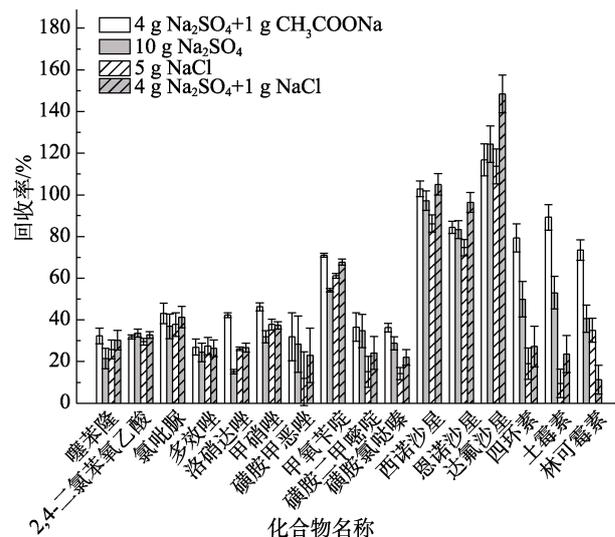


图 4 典型化合物回收率实验结果——除水剂选择 (n=3)

Fig.4 Recovery of typical compounds—Optimization of dehydrating agent (n=3)

2.2.4 净化剂组成和配比优化

QuEChERS 法常用的吸附剂种类包括 PSA、

C18、NH₂、GCB 等，但根据前期研究，NH₂ 可能会引入新的干扰峰而不适用于含磺胺类药物的净化，因此根据相关检测标准^[6-7]和文献^[9,15]的常用量，选择 PSA、C18、GCB 3 种填料的 3 个用量水平，参考正交实验（表 1）进行组成和配比的优化，典型化合物的结果见图 5，结果表明，无 PSA 时磺胺类回收率较差，而四环素类则不宜加入 GCB 以及较高含量的 PSA，综合考虑喹诺酮类的回收率结果，最终选择的净化剂组合为 100 mg PSA 和 150 mg C18（实验编号 8）。

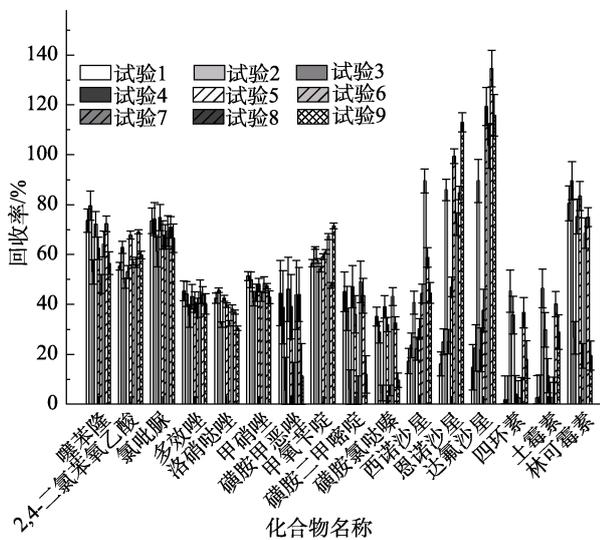


图 5 典型化合物回收率实验结果——净化剂组成和配比优化 (n=3)

Fig.5 Recovery of typical compounds—Optimization of the composition and ratio of water purifier (n=3)

2.3 方法验证

2.3.1 基质效应

将阴性黄豆芽、豌豆苗和花生芽按 1.3.2 项下前处理方法处理后，配制成 50 μg/L 的基质混合标准溶液，同时采用纯溶剂配制相同浓度的混合标准溶液，计算两者对应的目标化合物响应值比值的百分比作为基质效应评估值 ME，当 ME<100%，则表明基质对待测物的响应产生抑制作用；当 ME>100%，则表明基质对待测物的响应产生增强作用；一般 ME 在 80%~120% 范围内，视为基质效应影响不大。典型化合物在豆芽、豌豆苗、花生芽 3 种常见芽苗菜典型基质中的基质效应结果见图 6，结果表明三种芽苗菜基质对绝大多数典型化合物的测定均存在一定程度的基质抑

制作用，且绝大部分化合物的基质效应在 80%~120% 之外，因此为保证定量的准确性，建议采用基质曲线。此外，各化合物在三种基质之间两两进行 t 检验分析，P 值介于 0.406~0.425 之间，均大于 0.05，表明三组数据无显著性差异，这说明不同基质对于各化合物的基质效应无显著性差异，因此在初次筛查时可以考虑选择任意一种基质作为典型基质，但对于初筛 2,4-二氯苯氧乙酸为阳性的样品，建议选择相应的基质配制基质曲线用于定量。

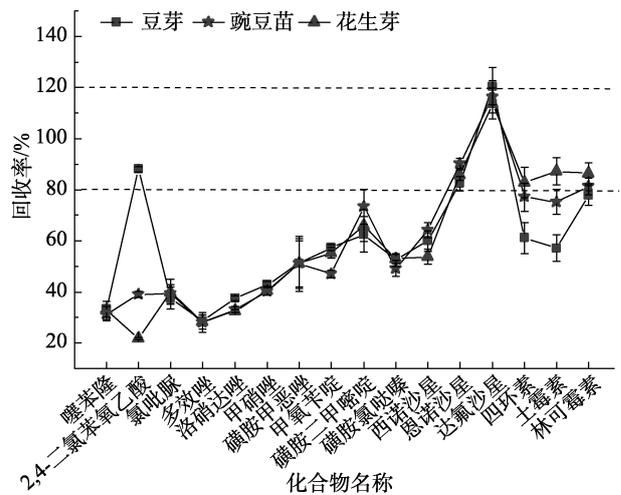


图 6 典型化合物基质效应结果 (n=3)

Fig.6 Matrix effect of typical compounds (n=3)

2.3.2 线性范围、检出限、定量限、回收率和精密度

将阴性花生芽按 1.3.2 项下前处理方法处理后，配制成一系列浓度水平的基质混合标准溶液，以待测物的质量浓度 (X, μg/L) 作为横坐标，色谱峰的峰面积 (Y) 作为纵坐标，绘制基质标准曲线，记录相关系数 r，考察方法线性范围；在阴性花生芽中添加一定浓度的 90 种待测物的混合标准溶液，按 1.3.2 项下前处理方法处理后上机测定，以 3 倍信噪比确定方法的检出限 (LOD)，以 10 倍信噪比确定方法的定量限 (LOQ)，考察方法的检出限和定量限；在阴性花生芽中分别添加 LOQ、2 倍 LOQ、10 倍 LOQ 3 个水平的 90 种混合标准溶液进行加标回收实验，每个水平平行测定 6 次，计算加标回收率和平行 6 次测定的相对标准偏差 (RSD)，考察方法的准确度和精密度。90 种化合物的线性范围、检出限、定量限、准确度和精密度结果见表 2，验证结果表明，90 种化

表 2 90 种化合物方法验证数据结果汇总表
 Table 2 Results of method validation of 90 compounds

序号	化合物中文名称	类别	保留时间/ min	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)	回收率/% (添加水平: LOQ, 2LOQ, 10 LOQ)	RSD(Relative standard deviation)/%(n=3)
1	赤霉素		9.707	1~100	$Y=17\ 482X-2\ 624(r=0.999\ 37)$	0.4	1.3	91.1, 95.1, 100.9	9.3, 13.5, 12.1
2	6-苄基腺嘌呤		10.937	1~100	$Y=556\ 285X+205\ 533(r=0.998\ 47)$	0.6	2.0	74.5, 71.1, 78.1	2.5, 6.2, 1.8
3	吡啶乙酸		9.669	1~100	$Y=181\ 169X+91\ 120(r=0.998\ 85)$	0.3	0.9	86.8, 94.8, 97.1	2.5, 7.9, 4.9
4	噻苯隆		12.513	1~100	$Y=231\ 003X+14\ 549(r=0.999\ 91)$	0.1	0.5	95.6, 102.9, 109.7	4.0, 8.4, 5.7
5	2,4-二氯苯氧乙酸		13.520	2~100	$Y=9\ 456X-3\ 872(r=0.994\ 04)$	0.4	1.3	68.7, 71.7, 80.5	0.4, 7.5, 0.8
6	4-氯苯氧乙酸	植物生长 调节剂	11.594	1~100	$Y=79\ 005e4X+205\ 195(r=0.996\ 74)$	0.2	0.7	89, 88.3, 93.7	0.6, 6.0, 0.9
7	氯吡啶		14.118	1~100	$Y=418\ 563X+214\ 608(r=0.997\ 68)$	0.1	0.2	99.1, 102.9, 106.4	5.3, 9.9, 5.3
8	多效唑		15.210	1~100	$Y=223\ 567X+106\ 142(r=0.998\ 62)$	0.4	1.4	87, 92.8, 96.2	4.8, 6.1, 5.1
9	吡啶丁酸		13.006	1~100	$Y=275\ 563X+65\ 803(r=0.998\ 47)$	0.8	2.8	73.5, 76.7, 82.4	11.2, 14.6, 10.7
10	4-氯苯氧乙酸		7.976	1~100	$Y=42\ 948X-158(r=0.995\ 49)$	0.04	0.1	101.8, 103.1, 105.9	10.3, 11.9, 12.3
11	异戊烯腺嘌呤		10.614	1~100	$Y=352\ 890X+32\ 142(r=0.999\ 24)$	0.3	1.0	91, 95.2, 97.1	6.7, 11.6, 7.8
12	4-硝基咪唑		1.121	1~100	$Y=30\ 022X+74\ 032(r=0.993\ 61)$	1.0	3.3	85.9, 86.9, 90.8	7.9, 10.8, 8.4
13	异丙硝唑		8.842	1~100	$Y=203\ 489X+8\ 456(r=0.999\ 44)$	0.04	0.1	88.9, 92.7, 99	4.9, 7.7, 4.8
14	2-硝基咪唑		1.774	1~100	$Y=78\ 943X+46\ 389(r=0.998\ 54)$	0.6	1.9	87.1, 95.8, 100.5	5.6, 12, 6.0
15	洛硝达唑		2.999	1~100	$Y=118\ 571X+68\ 560(r=0.996\ 36)$	0.3	1.1	88.3, 92, 96.4	0.2, 3.0, 0.8
16	甲硝唑	硝基咪唑	3.036	1~100	$Y=154\ 020X+84\ 672(r=0.997\ 748)$	0.2	0.7	92, 93.3, 97.3	3.1, 5.5, 3.2
17	氟甲硝咪唑	类抗生素	4.225	1~100	$Y=59\ 577X+17\ 070(r=0.997\ 72)$	0.5	1.6	107.8, 103.3, 112.9	1.0, 4.6, 2.4
18	地美硝唑		3.947	1~100	$Y=112\ 379X-3\ 384(r=0.998\ 95)$	0.7	2.3	91.2, 91.1, 96.1	3.4, 8.4, 4.5
19	苯硝咪唑		5.993	1~100	$Y=241\ 781X+33\ 669(r=0.998\ 74)$	0.3	1.0	65.9, 65.9, 77.1	7.9, 9.7, 8.1
20	羟基甲硝唑		1.780	1~100	$Y=28\ 304X+7\ 146(r=0.998\ 08)$	0.4	1.4	75.9, 73.3, 78.4	12.9, 10.6, 13.9
21	羟甲基甲硝咪唑		2.315	1~100	$Y=45\ 194X+4\ 646(r=0.999\ 49)$	0.8	2.6	91.8, 92.2, 94.8	5.9, 11.5, 5.4
22	磺胺醋酰		2.327	1~100	$Y=208\ 409X+146\ 533(r=0.997\ 97)$	0.1	0.3	64.5, 62.6, 66.8	10.8, 17.8, 12.1
23	磺胺甲基噻唑		5.395	1~100	$Y=75\ 775X+42\ 736(r=0.998\ 47)$	0.7	2.3	65, 63.3, 66.2	12.6, 15.1, 12.1
24	磺胺吡啶		4.824	1~100	$Y=97\ 942X+61\ 411(r=0.998\ 18)$	0.2	0.5	64.8, 66.3, 70.2	12.7, 11.9, 13.4
25	磺胺甲氧吡嗪	磺胺类	7.090	1~100	$Y=94\ 485X+82\ 144(r=0.997\ 090)$	0.2	0.5	56.1, 58, 58.3	13.5, 13.1, 14.6
26	磺胺甲恶唑	抗生素	7.595	1~100	$Y=74\ 328X+26\ 874(r=0.998\ 53)$	0.6	2.1	57.1, 63.2, 69.3	14.9, 14.2, 15.2
27	磺胺多辛		8.644	1~100	$Y=176\ 692X+99\ 982(r=0.998\ 07)$	0.2	0.6	55.4, 60.7, 66.4	10.5, 15.2, 10.7
28	磺胺噻唑		4.473	1~100	$Y=57\ 498X-17(r=0.998\ 65)$	0.3	1.2	51.2, 53.6, 61.1	10.3, 11.9, 9.3
29	磺胺甲噻二唑		6.557	1~100	$Y=75\ 553X+25\ 601(r=0.997\ 51)$	0.4	1.3	60.5, 64.7, 72.4	5.8, 11.9, 7.5

续表 2

序号	化合物中文名称	类别	保留时间/ min	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)	回收率/% (添加水平: LOQ, 2LOQ, 10 LOQ)	RSD(Relative standard deviation) /%(n=3)
30	甲氧苄啶		6.077	2~100	$Y=14\ 580X+4\ 708(r=0.995\ 39)$	0.4	1.2	93.4, 101.1, 104.1	0.5, 4.6, 2.0
31	磺胺异恶唑		8.463	1~100	$Y=45\ 274X+2\ 176(r=0.997\ 84)$	0.2	0.5	52.6, 57.4, 62.9	14.9, 14.3, 10.1
32	磺胺恶唑		8.468	1~100	$Y=55\ 991X-2\ 895(r=0.999\ 36)$	0.1	0.4	66.6, 62.6, 72.8	9.5, 10.7, 9.8
33	磺胺苯甲酰		9.072	1~100	$Y=106\ 346X+66\ 671(r=0.998\ 30)$	0.1	0.5	58.4, 63.9, 67.7	14.3, 17.1, 14.4
34	磺胺苯吡唑		10.247	1~100	$Y=85\ 778X+39\ 725(r=0.997\ 28)$	0.8	2.7	57.3, 59, 66.6	5.1, 8.3, 6.2
35	磺胺二甲噻啶		6.936	1~100	$Y=81\ 802X+42\ 169(r=0.998\ 11)$	0.1	0.4	56.9, 53.5, 61.9	7.0, 13.4, 9.3
36	磺胺噻啶		3.711	1~100	$Y=46\ 924X+9\ 444(r=0.998\ 45)$	0.1	0.3	55.1, 59.3, 68.1	12.5, 15, 13.8
37	磺胺噻恶唑		11.472	1~100	$Y=35\ 386X+14\ 376(r=0.999\ 15)$	1.1	3.8	56.6, 63, 64.5	13.7, 18.6, 12.9
38	磺胺氯噻唑	磺胺类	7.373	1~100	$Y=58\ 238X+19\ 378(r=0.998\ 451)$	0.3	0.9	55.8, 60.3, 65.4	2.7, 8.8, 3.3
39	磺胺对甲氧噻啶	抗生素	6.417	1~100	$Y=64\ 040X+37\ 702(r=0.998\ 38)$	0.4	1.3	60.9, 57.2, 63	3.6, 11.2, 4.5
40	磺胺索噻啶		4.185	1~100	$Y=175\ 459X+103\ 222(r=0.997\ 43)$	1.6	5.3	58.5, 59.9, 64.2	10.7, 16.8, 11.3
41	磺胺间甲氧噻啶		7.890	1~100	$Y=74\ 900X+33\ 745(r=0.997\ 94)$	0.4	1.2	57, 56.8, 59.7	0, 3.8, 1.8
42	磺胺间二甲氧噻啶		11.003	1~100	$Y=36\ 897X+36\ 163(r=0.997\ 61)$	0.6	1.9	69.6, 69.1, 71.6	13.8, 15.1, 17.1
43	磺胺脒		0.998	1~100	$Y=6\ 710X+15\ 355(r=0.996\ 85)$	0.9	3.1	37.1, 36.4, 45.3	10.3, 12.7, 10.2
44	磺胺硝苯		12.905	2~100	$Y=4\ 666X+814(r=0.997\ 76)$	4.6	15.4	72.2, 74.4, 78.6	8.3, 13.3, 8.8
45	磺胺吡唑		11.350	1~100	$Y=100\ 448X+108\ 523(r=0.996\ 95)$	0.9	3.0	65.1, 60.2, 66.3	10.0, 11.9, 8.9
46	磺胺		11.366	5~100	$Y=207X+1\ 723(r=0.998\ 29)$	2.3	7.8	66.8, 66.5, 74.2	2.2, 8.7, 2.7
47	氟罗沙星		6.398	1~100	$Y=45\ 932X+25\ 303(r=0.99\ 787)$	0.9	2.9	88.4, 87, 93.7	5.3, 6.5, 5.9
48	双氟沙星		8.654	1~100	$Y=54\ 099X+4\ 329(r=0.99\ 781)$	0.4	1.4	97.1, 100.3, 110.2	3.3, 9.6, 4.9
49	司帕沙星		10.083	1~100	$Y=22\ 773X-9\ 563(r=0.998\ 14)$	0.3	1.1	89.2, 93.9, 100.9	13.2, 14.3, 13.4
50	依诺沙星		60.908	1~100	$Y=19\ 174X+4\ 663(r=0.997\ 76)$	0.5	1.5	58.7, 61.7, 72.3	8.2, 14.9, 10.9
51	马波沙星		7.012	1~100	$Y=8\ 664X+5\ 529(r=0.997\ 27)$	1.3	4.4	71.8, 79.8, 84.6	4.1, 6.3, 4.6
52	奥比沙星		8.376	1~100	$Y=108\ 560X+28\ 632(r=0.997\ 88)$	0.4	1.2	98.4, 98.3, 105.3	7.4, 11.7, 8.4
53	吡啉酸	喹诺酮类	5.713	1~100	$Y=7\ 848X+21\ 599(r=0.998\ 30)$	1.9	6.5	42.5, 44.4, 53.8	11.6, 13.2, 10.1
54	西诺沙星	抗生素	10.522	1~100	$Y=12\ 724X+1\ 986(r=0.999\ 17)$	2.4	8.0	109.3, 112.3, 116.6	3.4, 9.5, 5.4
55	氟甲唑		12.990	1~100	$Y=92\ 852X+21\ 236(r=0.999\ 10)$	0.6	1.9	85.8, 93.4, 97.4	10.3, 13.4, 10.9
56	萘啶酸		12.737	1~100	$Y=108\ 436X+80\ 135(r=0.998\ 40)$	0.5	1.8	74.2, 77.8, 81.3	9.8, 15.8, 9.1
57	恶唑酸		11.367	1~100	$Y=80\ 681X+47\ 682(r=0.997\ 837)$	0.2	0.6	84.3, 89.6, 93.1	6.5, 10.5, 8.5
58	恩诺沙星		8.096	1~100	$Y=51\ 982X+30\ 757(r=0.997\ 23)$	0.5	1.6	93.1, 94.3, 96.7	5.3, 7.0, 4.5
59	环丙沙星		7.494	1~100	$Y=9\ 909X-20\ 052(r=0.998\ 33)$	0.3	1.0	66.6, 67.3, 71.1	9.7, 11.6, 10.2

续表 2

序号	化合物中文名称	类别	保留时间/ min	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)	回收率/ % (添加水平: LOQ, 2LOQ, 10 LOQ)	RSD(Relative standard deviation) / % (n=3)
60	培氟沙星		7.089	1~100	$Y=62.381X+44.712(r=0.99730)$	0.8	2.7	84.8, 82.7, 88.1	0.3, 3.4, 0.2
61	氧氟沙星		7.008	1~100	$Y=138.075X+37.294(r=0.99655)$	0.4	1.5	84.1, 79.9, 88.2	3.1, 6.9, 2.5
62	洛美沙星		8.047	1~100	$Y=86.881X+36.962(r=0.99614)$	0.4	1.4	87.89.5, 100.5	3.2, 9.6, 3.7
63	达氟沙星		8.044	1~100	$Y=99.456X-72.718(r=0.99716)$	0.5	1.7	80.6, 82.5, 91.8	7.3, 14.9, 8.3
64	沙拉沙星		8.740	1~100	$Y=86.100X+26.829(r=0.99618)$	0.8	2.6	90.3, 87.8, 91.4	11.2, 16.1, 13.0
65	诺氟沙星		7.100	1~100	$Y=44.957X-735(r=0.99439)$	0.3	0.9	55.2, 54.1, 63.6	11.5, 12.8, 11.2
66	加替沙星		9.309	1~100	$Y=56.785X+27.226(r=0.99710)$	0.5	1.6	96.2, 102.3, 108	6.5, 11.9, 8.0
67	加米沙星		11.220	1~100	$Y=108.892X-2.372(r=0.99821)$	1.1	3.6	80.3, 78, 86.4	2.8, 8.5, 2.9
68	莫西沙星		10.632	1~100	$Y=44.629X-3.581(r=0.99852)$	0.6	1.9	82.7, 78.6, 85.9	7.5, 9.2, 6.2
69	纳地沙星		13.877	1~100	$Y=203.127X+142.061(r=0.99890)$	0.1	0.3	99.8, 96.9, 107	4.4, 7.3, 5.6
70	托沙沙星		10.778	1~100	$Y=145.954X+7.598(r=0.99896)$	0.2	0.7	66.5, 74.1, 77.7	7.1, 8.1, 6.6
71	四环素		7.272	1~100	$Y=61.227X+514(r=0.99764)$	0.8	2.7	48, 52.7, 56.3	7.4, 10.5, 8.8
72	土霉素	四环素类	11.405	1~100	$Y=134.640X-23.030(r=0.99610)$	0.6	2.0	85.5, 83.3, 87	7.9, 10.7, 9.2
73	金霉素	抗生素	7.505	1~100	$Y=60.876X-41.410(r=0.99982)$	0.1	0.4	53.1, 47, 54.5	7.0, 12.2, 8.0
74	多西环素		10.133	1~100	$Y=31.754X-19.461(r=0.99707)$	0.8	2.5	82.7, 87.6, 93.6	4.5, 10.4, 5.5
75	氯霉素	氯霉素类	9.415	2~100	$Y=9.129X-12.841(r=0.99654)$	0.1	0.2	90.7, 87.5, 91.5	5.7, 8.7, 6.2
76	甲砜霉素	抗生素	5.435	2~100	$Y=893X+10.018(r=0.99749)$	0.8	2.8	105, 113.2, 102	3.9, 6.5, 4.1
77	氟苯尼考		7.632	2~100	$Y=6.190X+8.478(r=0.998711)$	0.4	1.2	123.4, 125, 122.9	9.3, 10.9, 9.6
78	林可霉素		5.392	1~100	$Y=282.067X+21.448(r=0.99706)$	0.1	0.3	104.3, 106.1, 116.7	5.8, 11.1, 7.4
79	替米考星		12.539	2~100	$Y=3.024X-5.856(r=0.99552)$	0.6	1.9	106, 100.2, 106.7	11.8, 16.8, 11.3
80	罗红霉素		14.783	1~100	$Y=138.228X+22.013(r=0.99774)$	0.1	0.3	98, 101.4, 108.6	9.9, 15.4, 9
81	伊维菌素		19.033	1~100	$Y=8.964X+6.791(r=0.99687)$	0.4	1.3	117.2, 118.2, 101.6	1.9, 4.3, 1.1
82	阿维菌素		18.482	1~100	$Y=6.852X+4.342(r=0.99883)$	0.7	2.4	82, 76.7, 87.8	6.7, 12.4, 8.3
83	红霉素		13.682	1~100	$Y=10.376X-2.143(r=0.99850)$	0.5	1.7	137.3, 133.3, 126.4	6, 10.4, 7.4
84	克林霉素	大环内酯 类抗生素	12.029	1~100	$Y=302.684X+145.908(r=0.99810)$	0.1	0.2	121, 125.9, 129.1	7.8, 11.6, 8.9
85	泰乐菌素		13.774	1~100	$Y=21.747X-2.731(r=0.99680)$	0.1	0.4	107.5, 112, 119.3	5.6, 9.8, 5.1
86	螺旋霉素		11.343	5~100	$Y=2.416X-8.578(r=0.99937)$	0.7	2.2	119.9, 122.8, 128.6	5.5, 7.3, 6.9
87	吉他霉素		13.834	1~100	$Y=17.083X-735(r=0.99910)$	0.4	1.4	100, 110.4, 83.7	6.7, 9.9, 6.6
88	依普菌素		18.331	1~100	$Y=5.080X+13.332(r=0.99720)$	0.8	2.5	91.4, 86.9, 95.5	9.9, 13.5, 9.3
89	多拉菌素		18.775	1~100	$Y=6.700X+4.854(r=0.99665)$	0.7	2.4	65.6, 68.9, 74.2	3.3, 8.3, 4.2
90	维吉尼霉素 M1		14.574	1~100	$Y=99.429X+24.570(r=0.99764)$	0.2	0.5	129.1, 135.2, 118	1.3, 3.5, 1.0

合物在 1、2、5~100 µg/L 浓度范围内线性良好；LOQ 浓度水平平均回收率范围为 37.1%~137.3%，相对标准偏差均小于 14.9%；2 倍 LOQ 浓度水平平均回收率范围为 36.4%~135.2%，相对标准偏差范围为 3%~18.6%；10 倍 LOQ 浓度水平平均回收率范围为 45.3%~129.1%，相对标准偏差范围为 0.2%~ 17.1%。LOQ 浓度水平时，平均回收率介于 60%~ 120%之间的化合物有 67 个，平均回收率高于 120%（121.0%~137.3%）的有 4 个，其中 3 个为大环内酯类抗生素、1 个为氯霉素类抗生素，平均回收率低于 60%（37.1%~58.7%）的有

19 个，其中 14 个为磺胺类抗生素、3 个为喹诺酮类抗生素、2 个为四环素类抗生素，对于回收率高于 120%或低于 60%的化合物，在实际筛查中若有检出，建议采用仲裁方法复核结果，无仲裁方法的则采用加标回收率校正的方式以提高检测的准确度；方法检出限在 0.04~4.6 µg/kg 范围内；方法定量限在 0.1~15.4 µg/kg 范围内，方法灵敏度与标准的检出限 1~60 µg/kg、定量限 2~10 µg/kg（BJS 201703、DB34/T 2821—2017、SZTT/SATA 08—2018、T/ZACA 021—2020）基本持平（表 3），符合检测要求。

表 3 本方法与标准方法的比较
Table 3 Comparison of the proposed method with standard methods

化合物类别	检出限/(µg/kg)		定量限/(µg/kg)	
	参考标准	本方法	参考标准	本方法
植物生长调节剂	5 ^a , 10~60 ^c	0.04~0.8	10 ^{a,b}	0.1~2.8
硝基咪唑类抗生素	1.0 ^d	0.04~0.8	2.0 ^d	0.1~2.6
喹诺酮类抗生素	1.0 ^d	0.1~2.4(超过 1.0 的马波沙星、吡哌酸、加米沙星和西诺沙星在参考标准中均未检测)	2.0 ^d	0.3~8.0(超过 2.0 的氟罗沙星、马波沙星、吡哌酸、沙拉沙星、加米沙星和西诺沙星在参考标准中均未检测)

注：参考标准 a~d 分别为 BJS 201703、DB34/T 2821—2017、SZTT/SATA 08—2018 和 T/ZACA 021—2020。

2.4 实际样品测定

按实验方法对 60 批次市售芽苗菜样品(绿豆芽 20 批次，黄豆芽 19 批次，豌豆苗 14 批次，花生芽 7 批次)进行测定，结果发现：1 批次黄豆芽和 4 批次绿豆芽检出甲氧苄啉，检出值范围为 5.30~168 µg/kg；4 批次绿豆芽检出磺胺甲恶唑，检出值范围为 10.7~139 µg/kg；3 批次黄豆芽和 3 批次绿豆芽检出环丙沙星，检出值范围为 6.10~178 µg/kg；1 批次黄豆芽和 1 批次绿豆芽检出恩诺沙星，检出值分别为 21.0 µg/kg 和 36.3 µg/kg；1 批次绿豆芽检出诺氟沙星，检出值为 15.5 µg/kg；1 批次黄豆芽检出甲硝唑，检出值为 3.30 µg/kg；1 批次黄豆芽和 1 批次绿豆芽检出土霉素，检出值分别为 15.1 µg/kg 和 59.7 µg/kg；其他项目均未检出。此外，检测发现存在一批样品检出多种目标成分的情况，其中，1 批次黄豆芽和 4 批次绿豆芽同时检出磺胺甲恶唑和甲氧苄啉，甲氧苄啉为磺胺类的增效剂，两者合并使用更能发挥抗菌效用；1 批次黄豆芽同时检出甲硝唑和环丙沙

星，但甲硝唑的检出量仅为 3.30 µg/kg，不排除是生产销售环节的残留。

3 结论

本研究针对现有标准或检测方法存在的检测基质单一、检测参数少的问题，增加检测基质的种类，扩充检测项目的类别和数量，实现了芽苗类蔬菜中 90 种高风险物质的同时、快速、高通量筛查和检测，提高检测效率，节约检测的时间和成本，提高了检测的针对性和精准性，有利于更充分地了解芽苗类蔬菜的质量安全问题。

参考文献：

- [1] 胡汉锡, 袁庚, 贺维维, 等. 芽苗菜品质分析与综合评价[J]. 福建农业科技, 2022, 53(3): 20-25.
HU H X, YUAN G, HE W W, et al. Quality analysis and comprehensive evaluation of sprouting vegetables[J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 2022, 53(3): 20-25.
- [2] 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 X W, SONG X F, YAO K. Residue and risk assessment of

- plant growth regulators in bean sprouts[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2020(6): 229-230.
- [3] 欧阳倩, 王毅梅, 夏文斌. 水培蔬菜中植物生长调节剂的功能与危害[J]. *食品安全导刊*, 2020(3): 50-51+57.
 OUYANG Q, WANG Y M, XIA W B. Functions and hazards of plant growth regulators in hydroponic vegetables[J]. *China Food Safety Magazine*, 2020(3): 50-51+57.
- [4] 程胜华. 豆芽中三类有害物残留检测方法的研究[D]. 海口: 海南大学, 2015.
 CHENG S H. Study on residue determination of three chemicals in sprout[D]. Haikou: Hainan University, 2015.
- [5] 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 2015 年第 11 号公告. 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>. [2023-04-01].
 Announcement No.11, 2015 of China Food and Drug Administration, Ministry of Agriculture of the People's Republic of China and National Health Commission of the Peoples's Republic of China. Notice Banning the Use of substances such as 6-benzyl adenine in the production of bean sprouts[EB/OL]. [2015-04-13]. <http://law.foodmate.net/show-186219.html>. [2023-04-01].
- [6] 豆芽中植物生长调节剂的测定: BJS 201703[S].
 Determination of plant growth regulators residues in bean sprouts: BJS 201703[S].
- [7] 豆芽中植物生长促进剂残留量测定 液相色谱-串联质谱法: DB 34/T 2821—2017[S].
 Determination of plant growth accelerator residues in bean sprouts LC-MS/MS method: DB 34/T 2821—2017[S].
- [8] 豆芽中氟喹诺酮类和硝基咪唑类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: T/ZACA 021—2020[S].
 Determination of residues of fluoroquinolones and nitroimidazoles in beansprout by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: T/ZACA 021—2020[S].
- [9] 朱燕燕, 汤丽华, 马桂娟. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定豆芽中 11 种植物生长调节剂残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(12): 1417-1422.
 ZHU Y Y, TANG L H, MA G J. Simultaneous determination of residual amount of eleven plant growth regulators in bean sprouts by QuEChERS-HPLC-MS/MS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis)*, 2019, 55(12): 1417-1422.
- [10] 黄志波, 何健安, 梁志刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 21 种植物生长调节剂[J]. *化学试剂*, 2019, 41(4): 392-397.
 HUANG Z B, HE J A, LIANG Z G, et al. Determination of 21 types of plant growth regulator in bean sprouts by UPLC-MS/MS[J]. *Chemical Reagents*, 2019, 41(4): 392-397.
- [11] 孙晓冬, 郝杰, 毛婷, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱快速筛查豆芽中 51 种抗生素类药物的残留[J]. *食品科学*, 2017, 38(20): 327-333.
 SUN X D, HAO J, MAO T, et al. Rapid screening of 51 antibiotic residues in bean sprouts by UPLC-MS/MS[J]. *Food Science*, 2017, 38(20): 327-333.
- [12] 苏燕, 魏宇涛, 李澍才, 等. 超高效液相色谱串联质谱同时测定豆芽、豆干、火锅底料中喹诺酮类、磺胺类、硝基咪唑类、四环素类 42 种抗生素药物[J/OL]. *中国食品卫生杂志*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3156.R.20221013.1146.006.html>.
 SHU Y, WEI Y T, LI S C, et al. Simultaneous determination of 42 antibiotics of quinolones, sulfonamides, nitroimidazoles and tetracycline antibiotics in bean sprouts, dried tofu and hot pot base by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J/OL]. *Chinese Journal of Food Hygiene*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3156.R.20221013.1146.006.html>.
- [13] 程志, 宿书芳, 魏莉莉, 等. 通过式固相萃取净化-液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 10 种喹诺酮类抗生素[J]. *分析实验室*, 2020, 39(2): 131-136.
 CHEN Z, SHU S F, WEI L L, et al. Simultaneous determination of ten quinolones in bean sprouts by solid phase extraction purification and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2020, 39(2): 131-136.
- [14] 韦航, 邹强, 李军法, 等. 液相色谱-串联质谱测定豆芽中 4 种四环素类药物残留量研究[J]. *广州化工*, 2019, 47(17): 122-124+148.
 WEI H, ZHOU Q, LI J F, et al. Determination of four tetracycline antibiotics in bean sprouts by HPLC-MS/MS[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(17): 122-124+148.
- [15] 马凯, 杨昌彪, 崔姗姗, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定豆芽中 96 种药物残留[J/OL]. *食品与发酵工业*. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.032728>.
 MA K, YANG C B, CUI S S, et al. Simultaneous determination of 96 drug residues in bean sprouts by dispersiveSPE-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J/OL]. *Food and Fermentation Industries*. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.032728>.
- [16] 冯军军, 姜海云, 王静, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定豆芽中 40 种植物生长调节剂、杀菌剂、杀虫剂和抗生素类药物残留[J]. *色谱*, 2022, 40(9): 843-853.
 FENG J J, JIANG H Y, WANG J, et al. Simultaneous determination of 40 plant growth regulators, fungicides, insecticides, and antibiotics residues in bean sprouts by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(9): 843-853.
- [17] 颜伟华, 周莹, 郭浩炜, 等. UPLC-MS/MS 快速筛查豆芽中 27 种植物生长调节剂和抗生素类药物[J/OL]. *食品科学*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200320.1657.012.html>.
 YAN W H, ZHOU Y, GUO H Y, et al. Rapid screening of 27

- plant growth regulator and antibiotic residues in bean sprouts by UPLC- MS/MS[J/OL]. Food Science. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200320.1657.012.html>.
- [18] WANG W, HE M, CHEN B B, et al. Simultaneous determination of acidic phytohormones in cucumbers and green bean sprouts by ion-pair stir bar sorptive extraction-high performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2017, 170: 128-136.
- [19] KIM K G, PARK D W, KANG G R, et al. Simultaneous determination of plant growth regulator and pesticides in bean sprouts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2016, 208: 239-244.
- [20] CHO S K, A.M. ABD E A PARK K H, et al. Simple multiresidue extraction method for the determination of fungicides and plant growth regulator in bean sprouts using low temperature partitioning and tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2013, 136: 1414-1420.
- [21] MICHAEL U, STEPHAN H, HELMUT R. Simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, tropane alkaloids, growth regulators, and pyrrolizidine alkaloids in oats and whole wheat grains after online clean-up via twodimensional liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. J Environ Sci Health B, 2019; 54(2): 98-111.
- [22] FENG Y, ZHANG W J, LIU Y W, et al. A simple, sensitive, and reliable method for the simultaneous determination of multiple antibiotics in vegetables through SPE-HPLC-MS/MS[J]. Molecules, 2018, 23(8), 1953-1965.
- [23] SUTCHARITCHAN C, MIAO S, LI W T, et al. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for residue determination of 39 plant growth regulators in root and rhizome Chinese herbs[J]. Food Chem, 2020, 322, 126766.
- [24] NARONG C. Rapid determination of polar pesticides and plant growth regulators in fruits and vegetables by liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. J Environ Sci Health B, 2018; 53(9): 622-631.
- [25] 豆制品、火锅、麻辣烫等食品中喹诺酮类化合物的测定: BJS 201909[S].
Determination of residues of fluoroquinolones in food: BJS 201909[S].
- [26] 水果和蔬菜中多种植物生长调节剂的检测 液相色谱串联质谱法: SZTT/SATA 08—2018[S].
Determination of residues of plant growth regulators in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: SZTT/SATA 08—2018[S].

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。