

植物生长调节剂在植物源性食品中残留量检测 技术的研究进展

刘思洁, 方赤光*, 崔勇, 姜楠
(吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062)

摘要: 近年来, 植物生长调节剂的应用不断增多。植物生长调节剂和其他农药一样, 也有一定的毒性, 研究表明植物生长调节剂残留在植物、水果、蔬菜中, 短期内影响不大, 但长期食用会对人体产生负作用, 造成人体内代谢失调, 从而引发各种疾病。我国对于植物生长调节剂类没有明文规定禁止使用, 因此加强植物源性食品中植物生长调节剂残留量的快速有效检测, 对保证食品安全, 促进人类健康及社会经济发展都具有重大的现实意义。本文对近几年国内外植物源性食品中植物生长调节剂残留量的前处理方法及检测技术进行了详细的分析, 同时对未来植物源性食品中植物生长调节剂残留量的检测技术发展进行展望。

关键词: 植物源性食品; 植物生长调节剂; 残留量

Advances in detection technologies of plant growth regulator residue in plant foods

LIU Si-Jie, FANG Chi-Guang*, CUI Yong, JIANG Nan

(Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, Changchun 130062, China)

ABSTRACT: More and more plant growth regulators have been widely applied in plant foods in recent years. Plant growth regulators residual may be found in plants, fruits, and vegetables. Long-term consumption will have negative effect on the human body, causing metabolic disorder and various diseases. Although there is no regulation or legislation of forbidding using the plant growth regulators in China, the fast and suitable analytical methods are required in plant foods. There is great significance for the food safety, human health and social economic development. This paper summarized the pretreatment methods and major analytical methods and discussed the development prospects of plant growth regulators in plant foods.

KEY WORDS: plant foods; plant growth regulator; residual

1 引言

植物生长调节剂是指人工合成的一类农药, 可促使植物生根、发芽、发育、早熟, 防止落花、落果、形成无子果实, 也可抑制发芽、整枝脱叶等, 这种人工合成化学物质与植物体自身产生活性物质在来源上有所不同, 所以被

称为植物生长调节剂, 也被称为外源植物激素。

近年来, 植物生长调节剂的种类不断增多, 应用也日趋广泛。植物生长调节剂和其他农药一样, 也有一定的毒性, 研究表明植物生长调节剂残留在植物、水果、蔬菜中, 短期内影响不大, 但长期食用会对人体产生负作用, 造成人体内代谢失调, 从而引发各种疾病^[1]。日前

*通讯作者: 方赤光, 主任技师, 主要从事食品安全风险监测与评估。E-mail: fangcdc@163.com

*Corresponding author: FANG Chi-Guang, Chief Technician, Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, No.3145, Jingyang Road, Changchun 130062, China. E-mail: fangcdc@163.com

有多家媒体曝光,不少作坊使用“无根豆芽素”(主要成分是 6-苄基腺嘌呤)来培育豆芽,添加含有 6-苄基腺嘌呤的添加剂后,豆芽不仅产量会大为提高,生产周期也会大幅缩短,而且生产出来的豆芽更具卖相^[2,3]。人们如果长期食用添加了 6-苄基腺嘌呤的食品,对生理机能和内分泌系统都可能会造成损害,并面临致癌、致畸等危险^[4]。同样在水果中也有不少商贩滥用植物生长调节剂,使水果果实畸变,果实显著增大,果肉疏松且粗,果心变硬,风味淡化,贮藏性能下降,容易腐烂变质^[5]。欧盟、日本、韩国、澳大利亚等国家和组织对此类物质都制定了严格的残留限量标准^[4],但我国却只有 2,4-D、多效唑、氯吡脞、矮壮素、乙烯利和噻苯隆等 6 种植物生长调节剂有相应的限量规定^[5-7]。为及时了解我国植物生长调节剂残留情况,制定合理的限量标准,2014 年国家卫计委已将植物生长调节剂残留量的检测纳入到了食品安全风险监测计划中。

目前,国内外都没有植物生长调节剂方面系统的检测标准,常用的检测方法有酶联免疫法^[8-10]、气相色谱法^[11-16]、液相色谱法^[17-26]、气相质联法^[27-30]和液相质谱法^[31-43]。国家对于植物生长调节剂类没有明文规定禁止使用,因此加强植物源性食品中植物生长调节剂残留量的快速有效检测,对保证食品安全、促进人类健康及社会经济发展都具有重大的现实意义。

2 样品前处理技术

在现代分析仪器日新月异、飞速发展的情况下,样品前处理仍是比较耗时和关键的分析步骤。含有植物生长调节剂的样品提取液,需要经过富集净化后才能进行上机分析。目前关于植物生长调节剂检测样品前处理的文献报道中,主要涉及的富集净化方式有液液萃取^[44]、固相萃取^[45,46]和基质分散固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[47]等。

2.1 液-液萃取法

液-液萃取法即两相溶剂提取,是利用混合物中各组分在两种互不相溶的溶剂中分配系数的不同而达到分离目的的方法。萃取过程的分离效果主要表现为被分离物质的萃取率和分离纯度。影响分离效果的主要因素有萃取剂、被萃取的物质在萃取剂与原样品溶液两相之间的平衡关系、在萃取过程中两相之间的接触情况。谢君等^[44]在分析玉米素、赤霉素、激动素、3-吲哚乙酸和脱落酸等 5 种植物内源激素时采用了液-液萃取法对样品进行提取和净化。虽然液-液萃取法是比较经典的样品净化提取方法,但是它存在着可适用的溶剂种类比较少、易出现乳化现象、使用有机溶剂的量、重现性差和回收率较低等缺点,目前在残留级分析方法中已逐渐被固相萃取技术所取代。

2.2 固相萃取法

固相萃取技术是近年发展起来的一种样品预处理技术,由液固萃取和液相色谱技术相结合发展而来,主要用于样品的分离、纯化和浓缩,与传统的液液萃取法相比可以提高分析物的回收率,能更有效地将分析物与干扰组分分离,减少样品预处理过程,具有操作简单、省时、省力等优点,被广泛应用于食品中农药残留的检测分析中。常用的吸附剂有氧化铝、C₁₈、氟罗里硅土、N-丙基乙二胺(PSA)和石墨化炭黑(GCB)等。固相萃取主要是通过选择不同的吸附剂、调节 pH、调节不同溶剂配比的洗脱液达到净化的效果。Hou 等^[34]、Mikiko 等^[45]和 Yoshihiro 等^[46]根据所分析的植物生长调节剂赤霉素、吲哚乙酸、脱落酸等 43 种性质不同,分别选择了不同类型的 SPE 柱进行净化。实验证明该技术简便快捷,净化效果好,回收率较高,能满足植物生长调节剂残留分析的要求。

2.3 QuEChERS 法

QuEChERS 方法,意为快速(quick)、简单(easy)、实惠(cheap)、有效(effective)、好用(rugged)、安全(safe)的样品前处理方法,是近年来国际上最新发展起来的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术,由美国农业部 Anastassiades 教授等于 2003 年开发。

QuEChERS 法具有回收率高、精确度和准确度高、可用内标法进行校正、可分析的农药范围广、分析速度快、溶剂使用量少、污染小、价格低廉、操作简便等优点,越来越广泛地用于食品及农产品中的多组分农药残留的检测。黄何何等^[47]采用 QuEChERS 方法测定水果中 21 种植物生长调节剂的残留量。分散固相萃取过程中分别考查了 MgSO₄+PSA、MgSO₄+C₁₈、MgSO₄+PSA+C₁₈ 和 MgSO₄+PSA+GCB 的净化效果,最终选择 MgSO₄+C₁₈ 作为净化材料,取 2 mL 样品提取液于分散固相萃取管(25 mg C₁₈ 和 150 mg 无水硫酸镁)中,涡混后离心,过膜后测定。21 种目标化合物的回收率均高于 75%,同时也有效去除了基质效应。周建科等^[17]采用无水硫酸钠作为分散剂对番茄酱中的 α -萘乙酸和对氯苯氧乙酸 2 种植物生长调节剂进行净化提取,无水硫酸钠用量为 2~10 g 时既能吸附番茄酱样品中的水分且分散效果良好。

3 检测方法

3.1 酶联免疫法(ELISA 法)

ELISA 是继免疫荧光和放射免疫技术之后发展起来的一种免疫酶技术。此项技术自 20 世纪 70 年代初问世以来,发展十分迅速,目前已被广泛用于生物学和医学科学的许多领域。李莉等^[8]利用 ELISA 法分析晋麦叶片中脱落酸的含量,并评价了低温处理和外施脱落酸对晋麦叶片影响的效果。Pantalcón 等^[9]建立了 ELISA 法检测猕猴桃中

氯吡脞的残留量,并对不同颜色的猕猴桃对检测造成的基质效应进行了分析。ELISA法虽然在植物生长调节剂残留量检测方面有一定的优势,可作为一种快速筛选的方法,但仍存在一些不足,使其不能应用于多组分残留分析。

3.2 气相色谱法

气相色谱法由于具有准确度高、灵敏度高等优点,已经广泛应用于农药残留的检测中。目前已有许多文献报道采用气相色谱法检测植物生长调节剂残留量。由于大部分植物生长调节剂极性大、不易挥发、热稳定性差,因此应用气相色谱分析多组分植物生长调节剂的方法比较少,大部分应用于单一组分的检测,如乙烯利、2,4-D、2,4-D-丁酯、赤霉素、多效唑等。

Tseng等^[48]采用顶空气相色谱法,利用氢火焰检测器测定了苹果、番茄、葡萄、猕猴桃和甘蔗中乙烯利的残留,该方法前处理简单、快速,回收率为88.3%~98.6%,检测限为0.1 mg/kg,适合水果中乙烯利残留的检测。付磊等^[11]采用大口径毛细管色谱柱, FID检测器,不经衍生化处理,直接进样测定草莓中赤霉素残留量,该方法最低检出限为0.26 mg/kg,相对标准偏差小于3.0%,平均回收率为85.8%~91.2%。杨挺等^[16]建立了柑橘中2,4-D残留量的检测方法。将被测样品经酸性乙腈提取,酸性硅藻土净化,三甲基氢氧化硫(TMSH)衍生后,用带电子捕获检测器的气相色谱仪进行测定。结果表明2,4-D的最低检出浓度为0.4 μg/kg,在0.001、0.01、0.1 mg/kg 3种不同添加浓度下,添加回收率范围为77.16%~97.72%,相对标准偏差为3.30%~8.65%。

3.3 液相色谱法

液相色谱法具有灵敏度高、重现性好的优点,在检测植物生长调节剂残留时,与气相色谱法相比,样品前处理较为简单,不用衍生化处理。李小平等^[3]采用液相色谱法测定豆芽中6-苄基腺嘌呤的残留。豆芽样品经酸化甲醇提取,高速离心沉淀分离后,以甲醇+乙腈+0.1%醋酸(60:5:35, V:V:V)为流动相,采用C₁₈柱分离,UV 267 nm检测,豆芽中6-苄基腺嘌呤的线性范围为0~2.0 mg/L,回收率在81.3%~87.5%之间, RSD均小于6%,最低检出限为0.04 mg/kg。同时为了验证样品经此方法前处理后,与基质干扰物有效分离,采用了液相色谱-质谱法进行验证,结果表明该方法具有快速、灵敏、简便、准确等优点,能满足实际工作的需要。

周建科等^[17]在测定番茄酱中的α-萘乙酸和对氯苯氧乙酸两种植物生长调节剂时采用固相分散萃取-高效液相色谱法。固相分散萃取过程中以无水硫酸钠为分散剂, C₁₈柱分离, UV 230 nm检测,该方法在0.005~5.0 mg/L范围内呈现良好的线性关系,相关系数大于0.999。α-萘乙酸和对氯苯氧乙酸方法检出限均为0.02 μg/g,平均回收率为

87.0%和71.0%,相对标准偏差为1.7%和1.5%。

柴勇等^[2]利用高效液相色谱法检测豆芽中赤霉素、激动素、6-苄基腺嘌呤、2,4-二氯苯氧乙酸等4种植物生长调节剂的残留情况。4种植物生长调节剂回收率在82.65%~100.53%之间,相对标准偏差均小于15%,检出限均小于0.5 mg/L。同时利用所建立的方法对市售的20份豆芽进行了检测,结果表明20份样品中全部检出了赤霉素,7份样品中检出了2,4-二氯苯氧乙酸,说明市售豆芽在生产过程中存在滥用植物生长调节剂的现象,提示应加大监督执法力度。

3.4 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱技术在食品安全风险监测中的应用越来越广泛,因其准确、灵敏,日益成为一种重要的检测技术和手段。气相色谱-质谱法也同样在植物生长调节剂的检测中发挥着重要作用。吴平谷等^[29]建立了豆芽中10种植物生长调节剂的检测技术。豆芽的前处理采用分级净化体系,可以对不同性质的植物生长调节剂进行有效净化。样品经酸性乙腈提取,浓缩后用甲醇复溶,2,4-D-乙酯和2,4-D-丁酯组分采用QuEChERS试剂盒净化后气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法分析;4-氯苯氧乙酸、α-萘乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、吲哚乙酸、吲哚丁酸组分采用经MCS固相萃取柱净化,甲醇洗脱,浓缩后用10%三氟化硼甲醇溶液甲酯化,提取后GC-MS测定;多效唑、激动素、6-苄基腺嘌呤组分采用经MCS固相萃取柱净化,5%氨化甲醇浓缩后用GC-MS测定。结果表明,10种植物生长调节剂平均回收率范围为70.5%~93.2%, RSD为5.2%~12.3%,10种植物生长调节剂的定量限为0.01~0.025 mg/kg,检出限为0.003~0.008 mg/kg。

由于气相色谱-质谱法主要检测具有挥发性的化合物,所以大部分方法都需要进行衍生化处理。Perrine等^[49]在已有方法的基础上建立了同位素稀释气相色谱质谱法检测吲哚乙酸和L-色氨酸的方法。该方法避免了衍生过程中使用重氮甲烷时样品需干燥处理的步骤,避免了吲哚乙酸的损失,更适合痕量分析。

3.5 液相色谱-质谱法

与气相色谱-质谱法相比,液相色谱-质谱法更适合分析热不稳定和极性较高的化合物,同时也不需要衍生化处理,因此液相色谱-质谱法已经成为分析植物源性食品中植物生长调节剂残留量的重要技术手段。

牟艳莉等^[50]建立了高效液相色谱-串联质谱法同时对瓜果中11种植物生长调节剂的测定方法。样品经乙腈溶液提取浓缩,以5 mmol/L乙酸铵(含0.1%甲酸)和乙腈作为流动相,采用ESI⁺和ESI⁻模式进行检测,结果表明该方法平均回收率为76.6%~119.0%,相对标准偏差小于9.1%,检出限在0.24~14.29 μg/kg之间,可用于测定瓜果中植物生长

调节剂残留量。Maria 等^[39]建立了 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 3 种植物生长调节剂残留量的测定方法。样品经含 1%乙酸的乙腈提取, 用 QuEChERS 方法处理后, 采用 ESI⁺和 ESI⁻两种模式进行检测。该方法平均回收率为 75.0%~110.0%, 室内相对标准偏差和日间相对标准偏差分别在 20%和 25%以内, 定量限 10 μg/kg。

吴凤琪等^[51]建立了水果中 8 种外源性植物生长调节剂乙烯利、丁酰肼、抑芽丹、赤霉素、玉米素、氯吡啉、矮壮素、 α -萘乙酸的液相色谱-串联质谱测定方法。样品采用乙腈提取, 固相萃取柱净化处理后, 采用电喷雾(ESI)、多反应监测(MRM)、正负离子模式的液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测。该方法在 2.0~100.0 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 8 种植物生长调节剂的回收率在 70.0%~101.0%, 相对标准偏差(RSD)均小于 10%。

Zhang 等^[35]建立了同时检测黄豆芽和绿豆芽中 4 种植物生长调节剂的 LC-MS/MS 技术。样品的前处理采用 QuEChERS 方法, 无水硫酸镁作为分散剂, C₁₈ 色谱柱, 梯度洗脱, 采用电喷雾(ESI)、多反应监测(MRM)、正负离子模式的 LC-MS/MS 检测。结果表明在 3 个添加水平 0.05、0.5、1.0 mg/kg, 4 种植物生长调节剂(2,4-D、赤霉素、6-苄基腺嘌呤和 4-氯苯氧乙酸钠)的平均回收率在 74.9%~106.3%之间, 相对标准偏差均小于 13.0%。检测限和定量限分别在 0.27~9.3 μg/kg 和 0.90~31 μg/kg 之间, 能够满足黄豆芽和绿豆芽中 4 种植物生长调节剂残留的检测需要。

4 展 望

近年来由于植物生长调节剂的使用种类越来越多、范围越来越广, 其残留问题已引起广泛关注。许多研究人员对植物源性食品中植物生长调节剂检测中样品前处理、衍生技术、仪器检测条件等方面做了深入细致的研究。本文介绍了目前植物生长调节剂残留量样品前处理常用的方法和检测的技术手段。样品前处理是检测准确与否的关键所在, 要根据所分析的植物生长调节剂选择合适的前处理方法。酶联免疫法、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法测定植物生长调节剂残留量, 都有其各自的优点和缺点。酶联免疫法在样品前处理和仪器设备的要求上相对比较简单, 适用于快速筛查, 但是酶联免疫法易出现假阳性或假阴性, 特异性、灵敏度、准确性都比较差, 易受多种因素的影响。气相色谱法具有操作简便、灵敏和快速等特点, 但是样品需要衍生, 衍生步骤繁琐, 条件限制较多, 也易造成衍生不完全的情况发生; 液相色谱法检测样品时, 前处理简单, 灵敏度高, 但在检测复杂基质的样品时, 很难去除干扰, 造成检测结果不准确。液相色谱-质谱联用法和气相色谱-质谱联用法可以提供丰

富的结构信息, 显著提高了检测的准确度、灵敏度, 也是现阶段植物生长调节剂多组分残留分析的重要检测方法, 但由于其仪器设备昂贵, 检测成本高, 使不少实验室没有能力使用该方法。无论采用什么样的前处理方法和检测技术, 都要根据所分析的植物生长调节剂的理化性质、样品基质种类、植物生长调节剂限量要求等因素, 简化前处理过程, 降低检测成本, 保证检测数据的准确。

近年来也有研究人员采用液相-四极杆飞行时间质谱(quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry, Q-TOF-MS)检测植物生长调节剂残留量^[52], 四极杆飞行时间质谱属于高分辨质谱, 可根据化合物及碎片离子的精确质量数对其进行定性分析, 增加了定性的准确性, 特别适用于低浓度的植物生长调节剂的检测, 是未来农药残留分析最具发展潜力的方法。

随着样品前处理技术和仪器设备的不断完善和更新, 建立植物源性食品中植物生长调节剂残留量的标准限值和标准检测方法, 对保证食品安全, 促进人类健康及社会发展都具有重大的现实意义。

参考文献

- [1] 徐爱东. 我国蔬菜中常用植物生长调节剂的毒性及残留问题研究进展[J]. 中国蔬菜, 2009, 4(8):1-6.
Xu AD. Research advance in the toxicity and residue of plant growth regulator in vegetables in China[J]. China Veg, 2009, 4(8): 1-6.
- [2] 柴勇, 杨俊英, 李必全, 等. 市售豆芽中激素和生长调节剂检测分析[J]. 西南农业学报, 2007, 20(4): 698-701.
Cai Y, Yang JY, Li BQ, et al. Determination of hormones in market beansprouts [J]. Southwest China J Agric Sci, 2007, 20(4): 698-701.
- [3] 李小平, 陈晓红, 姚浔平, 等. HPLC 法定豆芽中 6-苄基腺嘌呤残留研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(2): 149-150.
Li XP, Chen XH, Yao XP, et al. Determination of 6-benzylaminopurine in bean sprout by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Heal Lab Technol, 2005, 15(2): 149-150.
- [4] 谢寒冰, 林洪, 蒋万枫, 等. 高效液相色谱-电喷雾质谱联用法检测豆芽中残留的 6-苄基腺嘌呤[J]. 山东农业科学, 2008, 2: 92-94.
Xie HB, Li H, Jiang WF, et al. Determination of 6-benzylaminopurine in bean sprouts by HPLC/ESI/MS [J]. Shandong Agric Sci, 2008, 2: 92-94.
- [5] 陈卫军, 张耀海, 李云成, 等. 果蔬中常用植物生长调节剂分析方法研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(11): 283-289.
Chen WJ, Zhang YH, Li YC, et al. Research advances in analytical methods of plant growth regulators for fruits and vegetables [J]. Food Sci, 2012, 33(11): 283-289.
- [6] 牟艳莉, 郭德华, 丁卓平. 瓜果中常用植物生长调节剂的限量及检测方法[J]. 农药, 2013, 52(6): 398-401.
Mou YL, Guo DH, Ding ZP. Maximum residue limits and detection methods of plant growth regulators commonly used in amphiscarcas [J]. Agrochemicals, 2013, 52(6): 398-401.
- [7] GB 2763-2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2014 National food safety standards-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [8] 李莉, 田士林. 酶联免疫(ELISA)分析晋麦叶片中脱落酸的含量[J]. 安

- 徽农业科学, 2007, 35(23): 7098-7099.
- Li L, Tian SL. Analysis on the ABA content of jinmai leaves by ELISA [J]. J Anhui Agric Sci, 2007, 35(23): 7098-7099.
- [9] Pantaleón CS, Mercader JV, Agullo, *et al.* Hapten synthesis and polyclonal antibody-based immunoassay development for the analysis of forchlorfenuron in kiwifruit [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(15): 8502-8511.
- [10] 黄少白, 周燮. GA_{1,3,4,7} 酶联免疫检测法(ELISA)的建立[J]. 华北农学报, 1993, 8(4): 46-51.
- Huang SB, Zhou X. The development of GA_{1,3,4,7}(ELISA) [J]. Acta Agric Boreali-Sinica, 1993, 8(4): 46-51.
- [11] 付磊, 陶燕飞. 气相色谱法测定草莓中的赤霉素[J]. 武汉科技大学学报, 2002, 25(4): 359-361.
- Fu L, Tao YF. Determination of gibberellin in strawberry by gas chromatography [J]. J Wuhan Univ Sci Technol, 2002, 25(4): 359-361.
- [12] 许庆琴, 范哲锋, 杜黎明. 大口径毛细管气相色谱法快速测定植物组织中的赤霉素[J]. 分析科学学报, 2000, 16(6): 524.
- Xu QQ, Fan ZF, Du LM. Large caliber capillary gas chromatography method for rapid determination of gibberellin acid in plant tissue[J]. J Anal Sci, 2000, 16(6): 524.
- [13] 储晓刚, 雍炜, 蔡慧霞, 等. 顶空气相色谱法快速测定浓缩菠萝汁中乙烯利的残留量[J]. 色谱, 2001, 19(3): 286-288.
- Chu XG, Yong W, Cai HX, *et al.* Rapid determination of ethephon residues in concentrated pineapple juice by head-space gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2001, 19(3): 286-288.
- [14] Amer MM, Shehata MA, Lotfy HM, *et al.* Determination of tetraconazole and diniconazole fungicide residues in tomatoes and green beans by capillary gas chromatography [J]. Yakugaku Zasshi, 2007, 127(6): 993-999.
- [15] Brinkman J HW, Van Dijk A G, Wagenaar R, *et al.* Determination of daminozide in apples using gas chromatography with nitrogen phosphorus detection [J]. J Chromatogr A, 1996, 723(2): 355-360.
- [16] 杨挺, 芦晓红, 皇甫伟国. 柱前衍生-气相色谱法测定柑橘中 2,4-D 残留量[J]. 中国农学通报, 2006, 22(10): 330-333.
- Yang T, Lu XH, Huangpu WG. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid residue in orange by GC with pre-column derivatization [J]. Chin Agric Sci Bull, 2006, 22(10): 330-333.
- [17] 周建科, 徐鹏, 杨冬霞, 等. 固相分散萃取-高效液相色谱法测定番茄酱中的植物生长调节剂[J]. 中国调味品, 2011, 36(3): 99-101.
- Zhou JK, Xu P, Yang DX, *et al.* Determination of plant growth regulator by solid-phase dispersive extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. China Cond, 2011, 36(3): 99-101.
- [18] 陆益民, 易国斌, 陈创彬, 等. 西瓜中 4 种植物生长调节剂残留的分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(2): 186-189.
- Lu YM, Yi GB, Chen CB, *et al.* Study on method of determination of four plant growth regulator residues in watermelons [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(2): 186-189.
- [19] 周艳明, 汤媛, 牛森. 高效液相色谱法检测草莓中赤霉素残留量的研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(1): 311-313.
- Zhou YM, Tang Y, Niu S. Determination of gibberellin acid residues in fruit by high performance liquid chromatography [J]. Sci Technol Food Ind, 2009, 30(1): 311-313.
- [20] Hu JY, Li JZ. Determination of forchlorfenuron residues in watermelon by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography [J]. J AOAC Int, 2006, 89(6): 1635-1640.
- [21] 湛社霞, 孙世宏, 臧李纳, 等. 高效液相色谱法测定水果中的赤霉素、苯甲酸、糖精钠和胭脂红[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(7): 1330-1332.
- Zhan SX, Sun SH, Zang LN, *et al.* Determination of gibberellin, benzoic acid, sodium saccharin and carmine in fruits by high-performance liquid chromatography [J]. Chin J Heal Lab Technol, 2008, 18(7): 1330-1332.
- [22] Kobayashi M, Nagayama T, Takano I, *et al.* Simple analysis of maleic hydrazide in agricultural products by HPLC [J]. J Food Hyg Soc Japan, 2002, 43(6): 356-361.
- [23] 胡江涛, 盛毅, 方智, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱法快速检测猕猴桃中的氯吡脞[J]. 色谱, 2007, 25(3): 441-442.
- Hu JT, Sheng Y, Fang Z, *et al.* Dispersive solid-phase extraction method for rapid detection of forchlorfenuron in kiwifruit by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(3): 441-442.
- [24] 耿志明, 陈明, 王冉, 等. 高效液相色谱法测定柑橘中 2,4-二氯苯氧乙酸残留[J]. 江苏农业学报, 2007, 23(1): 67-70.
- Gen ZM, Chen M, Wang R, *et al.* Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid residue in orange using high performance liquid chromatography [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2007, 23(1): 67-70.
- [25] Chen H, Zhang ZX, Zhang GM, *et al.* Liquid chromatographic determination of endogenous phytohormones in vegetable samples based on chemical derivatization with 6-oxy(acetyl)piperazine fluorescein [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(8): 4560-4564.
- [26] 周艳明, 忻雪. 高效液相色谱法测定果蔬中 7 种植物激素的残留量[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 301-304.
- Zhou YM, Xin X. Determination of 7 kinds of plant hormone residues in vegetables and fruits by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2010, 31(18): 301-304.
- [27] Takenaka S. New method for ethephon ((2-chloroethyl) phosphonic acid) residue analysis, and detection of residual levels in the fruit and vegetables of Western Japan [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(26): 7515-7519.
- [28] 白桦, 邱月明, 张青. 气相色谱-质谱法测定苹果中多效唑残留量[J]. 分析测试学报, 2005, 24(4): 64-66.
- Bai H, Qiu YM, Zhang Q. Determination of paclobutrazol in apple with gas chromatography mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2005, 24(4): 64-66.
- [29] 吴平谷, 谭莹, 张晶, 等. 分级净化结合气相色谱-质谱联用法测定豆芽中 10 种植物生长调节剂[J]. 分析化学, 2014, 42(6): 866-871.
- Wu PG, Tan Y, Zhang J, *et al.* Determination of 10 plant growth regulators in bean sprouts by sequential cleaning-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin Anal Chem, 2014, 42(6): 866-871.
- [30] 黄红林, 张桃芝, 刘实, 等. SPE-GC-MS 选择离子法直接测定果品中赤霉素残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(3): 194-196.
- Huang HL, Zhang TZ, Liu S, *et al.* SPE-GC-MS determination of residual in the fruit [J]. PTCA (Part B:chem. Anal), 2006, 42(3): 194-196.
- [31] 王骏, 张卉, 胡梅, 等. 液相色谱-质谱测定猕猴桃中赤霉素和脱落酸的含量[J]. 食品工业, 2008, 10(4): 74-77.
- Wang J, Zhang H, Hu M, *et al.* Determination of gibberellin acid and abscisic acid contents in kiwifruit by HPLC/MS [J]. Food Ind, 2008, 10(4): 74-77.
- [32] Valverde A, Piedra L, Aguilera A, *et al.* Analysis and residue levels of

- forchlorfenuron (CPPU) in watermelons[J]. *J Environ Sci Heal Part B*, 2007, 42(7): 801–807.
- [33] Han Z, Liu G, Rao QX, *et al.* A Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for simultaneous determination of acid alkaline phytohormones in grapes [J]. *J Chromatogr B*, 2012, 881/882(1): 83–89.
- [34] Hou SJ, Zhu J, Ding MY, *et al.* Simultaneous determination of gibberellic acid, indole-3-acetic acid and abscisic acid in wheat extracts by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 76: 798–802.
- [35] Zhang FZ, Zhao PY, Shan WL, *et al.* Development of a method for the analysis of four plant growth regulators (PGRs) residues in soybean sprouts and mung bean sprouts by liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *Bull Environ Cont Tox*, 2012, 89: 674–679.
- [36] Ma LY, Zhang HY, Xu WT, *et al.* Simultaneous determination of 15 plant growth regulators in bean sprout and tomato with liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Meth*, 2013, 6: 941–951.
- [37] López-Carbonell M, Gabasa M, Jáuregui O. Enhanced determination of abscisic acid (ABA) and abscisic acid glucose ester (ABA-GE) in *Cistus albidus* plants by liquid chromatography-mass spectrometry in tandem mode [J]. *Plant Physiol Biochem*, 2009, 47: 256–261.
- [38] Zhang Y, Li YW, Hu YL, *et al.* Preparation of magnetic indole-3-acetic acid imprinted polymer beads with 4-vinylpyridine and β -cyclodextrin as binary monomer via microwave heating initiated polymerization and their application to trace analysis of auxins in plant tissues [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 7337–7344.
- [39] María I AF, Roberto RG, Antonia GF, *et al.* QuEChERS-based extraction procedure for multifamily analysis of phytohormones in vegetables by UHPLC-MS/MS [J]. *J Sep Sci*, 2011, 34, 1517–1524.
- [40] Anwar H, Markus K, Thomas R, *et al.* Rapid determination of cytokinins and auxin in cyanobacteria [J]. *Curr Microbiol*, 2010, 61:361–369.
- [41] Wu YL, Hu B. Simultaneous determination of several phytohormones in natural coconut juice by hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 7657–7663.
- [42] Fan SF, Wang XP, Li PW, *et al.* Simultaneous determination of 13 phytohormones in oilseed rape tissues by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry and the evaluation of the matrix effect [J]. *J Sep Sci*, 2011, 34: 640–650.
- [43] 王静静, 鹿毅, 杨涛, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定果蔬中 6 种植物生长抑制剂残留[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(2): 128–134.
- Wang JJ, Lu Y, Yang T, *et al.* Determination of 6 plant growth regulators in vegetables and fruits by HPLC-MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(2): 128–134.
- [44] 谢君, 张义正. 植物内源激素的反相高效液相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2001, 20(1): 60–62.
- Xie J, Zhang YZ. Determination of plant intrinsic hormones by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2001, 20(1): 60–62.
- [45] Mikiko K, Tomoe KN, Hirokazu K, *et al.* Highly sensitive and high-throughput analysis of plant hormones using ms-probe modification and liquid chromatography-tandem mass spectrometry: An application for hormone profiling in *oryza sativa* [J]. *J Plant Cell Physiol*, 2009, 50(7):1201–1214.
- [46] Yoshihiro I, Atsushi O, Takeshi B, *et al.* Development of a method for comprehensive and quantitative analysis of plant hormones by highly sensitive nanoflow liquid chromatography-electrospray ionization trap mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 648(2): 215–225.
- [47] 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.
- [48] Tseng SH, Chang PC, Chou SS. A rapid and simple method for the determination of ethephon residue in agricultural products by GC with headspace sampling [J]. *J Food Drug Anal*, 2000, 8(3): 213–217.
- [49] Perrine F, Rolfe B, Hynes M, *et al.* Gas chromatography-mass spectrometry analysis of indoleacetic acid and tryptophan following aqueous chloroformate derivatisation of *Rhizobium* exudates [J]. *Plant Physiol Biochem*, 2004, 42:723–729.
- [50] 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.
- [51] 吴凤琪, 靳保辉, 陈波. 水果中 8 种外源性植物生长调节剂的液相色谱-串联质谱测定[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(15):115–119.
- Wu FQ, Ji BH, Chen B. Determination of eight exogenous plant growth regulator in fruit by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2010, 26(15): 115–119.
- [52] 刘靖靖, 宫萍, 张晓梅, 等. 液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速测定草莓中 6 种植物生长调节剂的残留量[J]. *色谱*, 2012, 30(10): 1012–1016.
- Liu JJ, Gong P, Zhang XM, *et al.* Determination of six plant growth regulator residues in strawberry by liquid chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(10): 1012–1016.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



刘思洁, 博士, 主任技师, 主要从事食品安全检测与风险评估的研究。
E-mail: 0928lsj@163.com



方赤光, 主任技师, 主要从事食品安全风险监测与评估。
E-mail: fangcdc@163.com