

高效液相色谱-串联质谱法测定水果中多种天然植物生长调节剂的残留量

黄何何^{1,2}, 徐敦明^{2*}, 周昱², 罗佳¹, 吕美玲³, 陈树宾⁴, 王连珠²

(1. 福建农林大学植物保护学院, 福州 350002; 2. 厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 厦门 361026; 3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京 100102; 4. 宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 宁波 315000)

摘要: **目的** 采用高效液相色谱-串联质谱法建立了同时测定水果中赤霉素 GA₃、吲哚-3-乙酸和 1-萘乙酸 3 种天然植物生长调节剂残留的检测方法。**方法** 样品经 QuEChERS 法进行预处理, 以 1% 乙酸乙腈提取, 无水硫酸镁和 C₁₈ 粉末净化。选用水-乙腈为流动相, C₁₈ 色谱柱分离, 采用 Agilent AJS ESI 源、负离子扫描和多反应检测模式(MRM)进行质谱检测, 基质匹配标准溶液外标法定量。**结果** 3 种天然植物生长调节剂在 0.005~1.000 mg/L 浓度范围内线性关系良好, 赤霉素 GA₃ 的方法定量限(S/N=10)分别为 0.010 mg/kg, 吲哚-3-乙酸和 1-萘乙酸均为 0.005 mg/kg。对空白水果样品进行 0.020、0.050、0.100 mg/kg 3 个添加水平的回收实验, 赤霉素 GA₃、吲哚-3-乙酸和 1-萘乙酸的回收率分别为 75.4%~109.8%、79.1%~109.3%和 79.6%~112.9%, 相对标准偏差(n=6)分别为 3.5%~17.4%、6.5%~15.8%和 4.8%~13.9%。**结论** 该方法快速简便, 定量准确, 可满足水果中 3 种农药的残留检测要求。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱; 天然植物生长调节剂; 水果

Determination of several natural plant growth regulators in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HUANG He-He^{1,2}, XU Dun-Ming^{2*}, ZHOU Yu², LUO Jia¹, LV Mei-Ling³,
CHEN Shu-Bin⁴, WANG Lian-Zhu²

(1. Plant Protecet College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Inspection and Quarantine Technology Center, Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China; 3. Agilent Tchnologies (China) Limited, Beijing 100102, China; 4. Inspection and Quarantine Technology Center, Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315000, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the simultaneous detection of GA₃, IAA and NAA in fruits by QuEChERS-HPLC-ESI-MS/MS. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile with 1% acetic acid, purified using powder of magnesium sulfate and C₁₈. Three pesticides were separated on a C₁₈ column with the mobile phases of water and acetonitrile and finally detected with negative electrospray ionization in MRM mode. The matrix-matched external standard calibration curves were used for quantitative analysis. **Results** The linearities of GA₃, IAA and NAA were in the concentration ranges of 0.005~1.000

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2011J01386)、浙江省公益性技术应用研究计划项目(2012C37074)

Fund: Supported by Science and Technology Planning Project of Fujian Province (2011J01386) and Public Technology Applied Research Projects of Zhejiang Province (2012C37074)

*通讯作者: 徐敦明, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: Xudm@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: XU Dum-Ming, Professor, Senior Engineer, Technical center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.2165, Haicang Jiangang Road, Xiamen 361026, China. E-mail: Xudm@xmciq.gov.cn

mg/L, with the correlation coefficients higher than 0.9990 for the 3 pesticides. The limit of quantification (LOQ) were 0.010 mg/kg for GA3, 0.005 mg/kg for IAA and NAA. For all the samples, the mean spiked recoveries of GA3, IAA and NAA ranged from 75.4%~109.8%, 79.1%~109.3% and 79.6%~112.9%, respectively, and the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were in the range of 3.5%~17.4%, 6.5%~15.8% and 4.8%~13.9%, respectively. **Conclusion** The method is quick, easy, effective, sensitive and accurate, and it can meet the requirements for the determination of GA3, IAA and NAA pesticide residues in fruits.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS); natural plant growth regulator; fruits

1 引言

1-萘乙酸(α -naphthaleneacetic acid; NAA)、吲哚-3-乙酸(indole-3-acetic acid; IAA)和赤霉素(gibberellin A3; GA3)属于天然植物生长调节剂,对植物生长发育起着重要的调节作用^[1],在增强植物抗逆性、促进植物细胞分裂与生长、提高产量以及改善品质等方面发挥着重要的作用,为农业生产和发展做出了巨大的贡献^[2]。NAA对促进植物伤口愈合、疏花疏果、防止落果和提高果实品质具有显著效果^[3]; IAA可以影响植物细胞的伸长、分裂和分化,影响植物营养器官和生殖器官的生长、成熟和衰老^[4]; GA3主要用于促进植物种子发芽和茎叶生长,调节开花,增加产量及改善品质,同时保鲜果实^[5]。这些植物生长调节剂在农业生产中被广泛应用,然而过度使用,将对环境与健康造成不利影响。研究表明, NAA对人体肝和肾有损害作用^[6]; IAA对皮肤呼吸系统和眼睛有刺激作用; GA3能引起皮肤和膀胱的慢性炎症,而慢性炎症具有促使氧化应激和癌症的作用^[7]。3种天然植物生长调节剂在各国限量要求中,日本肯定列表制定的标准最为严格, NAA的最低残留限量为0.05 mg/kg。

目前,国内外对 NAA、IAA 和 GA3 的测定方法已有大量研究,常用的检测技术有酶联免疫法(ELISA)^[8-9]、气相色谱法(GC)^[10-11]、高效液相色谱法(HPLC)^[12-13]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[14-15]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[16-19]。酶联免疫法、气相色谱法和液相色谱法易产生假阳性而无法确证,且灵敏度较低;气相色谱-质谱法需要进行衍生化,检测方法费时费力;液相色谱-串联质谱法是当前应用广泛的检测方法,具有灵敏度高、选

择性强等特点。本文采用 QuEChERS 法对样品进行前处理, LC-MS/MS 测定水果中 NAA、IAA 和 GA3 的残留量。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

高效液相色谱-串联质谱仪: Agilent 1290 液相色谱, Agilent 6460 质谱仪(美国 Agilent 公司), 配 AJS ESI 源; IKA T18 Basic 均质器(德国 IKA 公司); 离心机(上海安亭科学仪器厂); 固相萃取装置; 氮吹仪; 涡旋混匀器; MilliQ 超纯水系统。

乙腈和甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯)、1-萘乙酸(α -naphthaleneacetic acid; NAA)、吲哚-3-乙酸(indole-3-acetic acid; IAA)和赤霉素(Gibberellin A3; GA3)(德国 Dr. Ehrensterfer 公司); Agilent SampliQ 净化试剂盒(美国, Agilent 公司), 实验用水均为超纯水。

准确称取适量的 1-萘乙酸、吲哚-3-乙酸和赤霉素标准品, 分别用甲醇溶液配制成 100 mg/L 的储备液并储存在 -4°C 冰箱中。根据实验需要, 以甲醇溶液稀释标准储备液, 配成适当浓度的标准工作溶液。

2.2 样品前处理

称取 10.0 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 丙烯酰胺离心管中, 加入 10 mL 1%乙酸乙腈, 匀浆 2 min 后, 加入脱水试剂(6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸盐), 涡旋振荡 1 min, 以 4000 r/min 离心 3 min, 取 2.0 mL 上清液于净化小管中(含 25 mg C_{18} 和 150 mg 无水硫酸镁), 涡旋混匀 1 min 后于 16000 r/min 速率下离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 有机滤膜, 待测定。

2.3 LC-MS/MS 条件

色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C₁₈(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。流动相 A: 水, 流动相 B: 乙腈; 流动相梯度洗脱条件见表 1; 后运行时间: 3 min; 流速: 0.2 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样量: 2 μL。采用电喷雾离子源(ESI), 负离子扫描, 多反应监测模式(MRM)。雾化气压力: 45 psi; 喷嘴电压: 500 V; 干燥气温度与流速: 325 °C, 8 L·min⁻¹; 鞘气温度与流速: 300 °C, 10 L·min⁻¹; 毛细管电压: 3500 V。定量和定性离子、碰撞能量和碎裂电压等参数见表 2。3 种化合物的子离子扫描质谱图见图 1 及浓度为 50 μg/L 的总离子流图见图 2。

3 结果与讨论

3.1 提取溶剂的选择

对 GA₃、IAA 和 NAA 留检测的取溶剂包括 1% 甲酸甲醇^[17]、甲醇^[18]及丙酮^[19]等。乙腈作为常用的提取试剂, 具有优良的溶剂性质, 实验对比了乙腈和 1% 乙酸乙腈作为提取试剂的实验, 结果表明, 采用

1% 乙酸乙腈提取回收率大于 85%。这是因为, 3 种农药为酸性农药, 结构中多含有羟基、酚羟基、羧基等官能团, 因此, 选用 1% 乙酸-乙腈提取, 可有效抑制酸性农药解离, 有利于酸性农药向有机相转移, 从而提高对目标化合物的提取效率。乙腈和 1% 乙酸乙腈的萃取对比见图 3。

表 1 3 种农药流动相梯度洗脱条件
Table 1 Gradient conditions for the analysis of 3 pesticides

T(min)	流速(mL/min)	H ₂ O(%)	Acetonitrile(%)
0	0.2	98	2
2	0.2	98	2
2.1	0.2	60	40
5	0.2	60	40
5.1	0.2	2	98
8	0.2	2	98
8.1	0.2	98	2
10	0.2	98	2

表 2 3 种农药质谱分析参数
Table 2 MS/MS parameters of 3 pesticides

目标化合物	化学式	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量(eV)	碎裂电压(V)
赤霉素	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	345.3	142.9*	29	170
			221.3	24	
吲哚乙酸	C ₁₀ H ₉ NO ₂	174.0	130.1*	7	70
			128.1	20	
1-萘乙酸	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	185.0	141.1*	20	50

*为定量离子

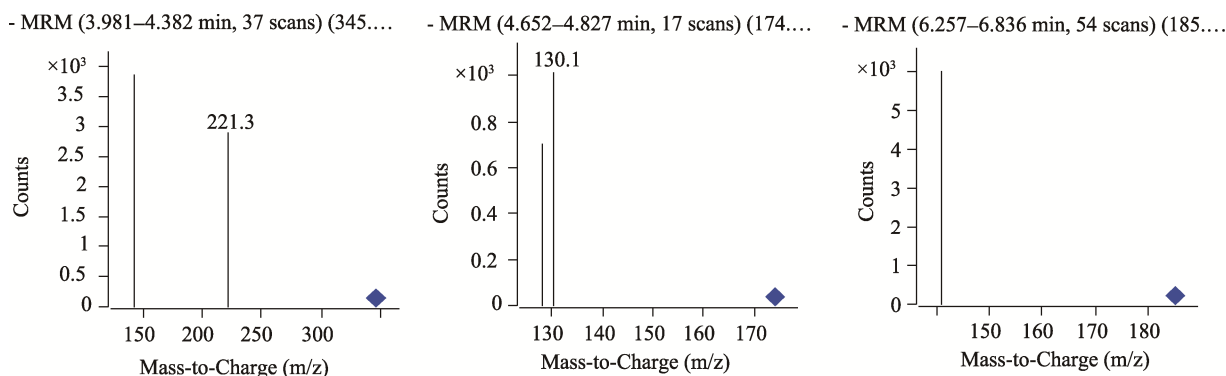


图 1 3 种农药子离子扫描质谱图
Fig.1 MS/MS spectrum of 3 pesticides

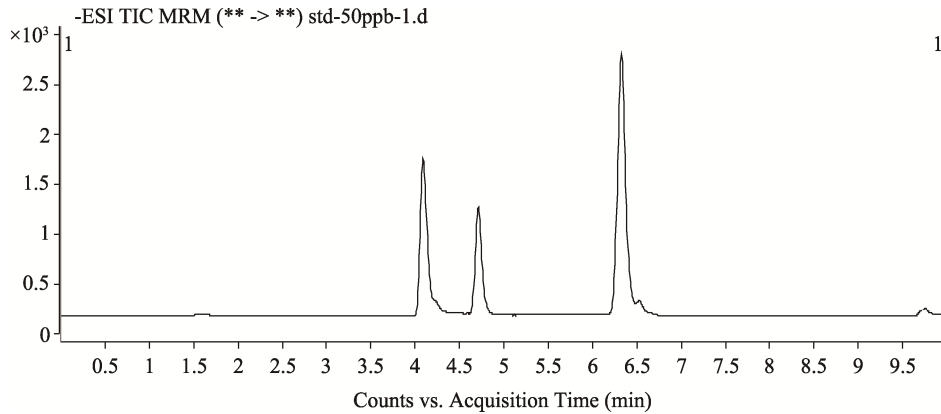


图2 3种农药总离子流图

Fig.2 TIC of 3 pesticides

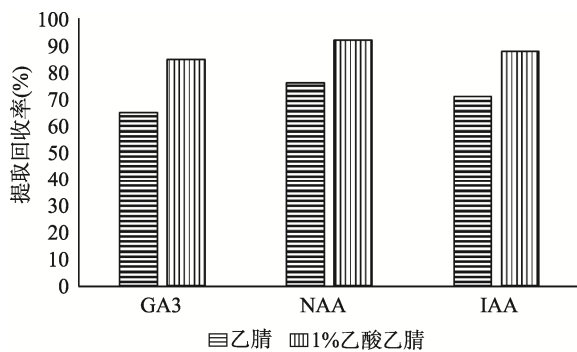


图3 乙腈和1%乙酸乙腈的提取效率

Fig.3 Extraction efficiency with acetonitrile and acetonitrile with 1% acetic acid

3.2 净化条件优化

本方法采用 QuEChERS 对样品进行前处理, 实验对比了乙二胺 *N*-丙基硅烷(PSA)+MgSO₄、乙二胺 *N*-丙基硅烷(PSA)+C₁₈EC+MgSO₄ 以及 MgSO₄+C₁₈的净化效果。结果表明, 采用 MgSO₄+C₁₈可获得理想回收率, 均高于 80%, 其余两种净化材料对三种物质的回收率低。通过对三种目标物质的结构与性质分析, 由于 GA3、NAA 及 IAA 均为酸性化合物, 而乙二胺 *N*-丙基硅烷(PSA)对酸性物质具有较强的保留能力, 因此不适合用于对酸性目标物的进行净化。

3.3 色谱条件优化

分析物测定采用负离子 MRM 模式, 且使用反相色谱柱进行分离。本方法比较了乙腈-5 mmol/L 乙酸铵水溶液、乙腈-0.1%甲酸水溶液和乙腈-水三种流动相的效果, 实验结果表明, 乙酸铵水溶液或甲酸水溶

液影响了目标化合物的灵敏度, 而选用乙腈-水作为流动相灵敏度、峰型好。因此本实验选用乙腈-水作为流动相, 并以梯度进行洗脱分离目标化合物。

3.4 空白样品筛查

本文选用苹果、猕猴桃、西瓜、脐橙和葡萄五种水果作为研究对象, 进行了空白样品筛查实验。为验证是否由背景干扰或假阳性引起, 进行了流动相背景采集及以超纯水为样品的实验, 通过提取所得总离子流的 MRM 色谱图可见, 流动相及水中均不含有实验目标化合物。因此, 排除了该方法引起假阳性的可能。流动相背景总离子流和超纯水总离子流见图 4。

3.5 线性范围、基质效应和定量限

基质效应是在提取基质中目标物时, 基质中的干扰物影响目标化合物的离子化, 使得目标化合物在仪器上的响应发生了增强或者抑制的现象。为提高目标化合物的测定准确度, 需要对不同基质产生的基质效应做出评价, 并选择合适的方法减小基质效应的干扰。当前, 评价基质效应的方法主要有: 1): 相对响应值法, 基质效应=纯溶剂响应值/样品响应值 × 100%; 2): 标准曲线法, 通过比较目标化合物在纯溶剂、空白基质提取后加标和空白基质加标后提取所得三组标准曲线的斜率, 系统地评价目标化合物的基质效应影响^[20]。实验采用标准曲线法, 考察了三种目标化合物在未净化的条件下, 于不同水果中的基质效应, 结果表明 GA3 在水果基质中均表现出强的抑制效应; IAA 和 NAA 在不同水果基质均有不同程度的抑制效应或增强效应。因此, 为准确测定 GA3、

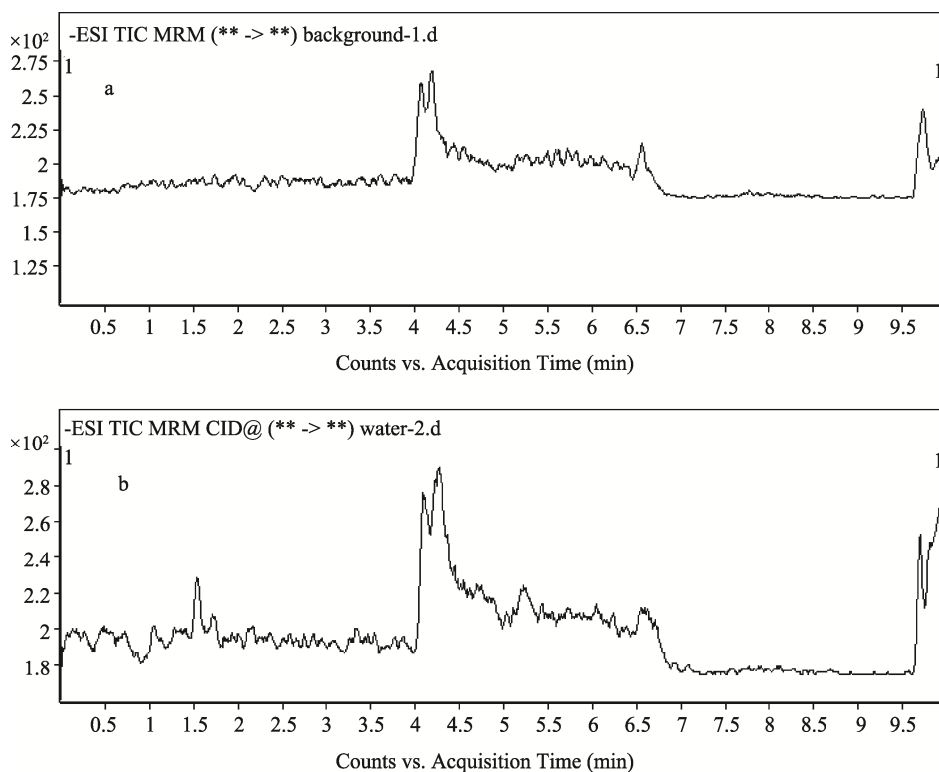


图 4 流动相背景和超纯水总离子流图

Fig.4 TIC of background and ultrapure water

a. 流动相背景采集总离子流图; b. 超纯水总离子流图

IAA 和 NAA 在水果中的残留量, 应对分析样品作净化处理, 并采用基质标准匹配的方法进行校准。

将 3 种农药的标准溶液稀释成适量的混合标准工作溶液, 在已优化的色谱与质谱条件下, 以浓度为横坐标, 定量离子的峰面积为纵坐标作标准曲线图。结果表明, GA₃、NAA 和 IAA 空白基质溶液标准在 5~1000 μg/L 内具有良好的线性关系。该方法的线性方程、相关系数、方法定量限(LOQ, $S/N=10$)和基质效应等参数见表 3。

3.6 准确度和精密度

准确称取 10.0 g(精确至 0.01 g)空白水果样品, 样品以 0.02、0.05、0.1 mg/kg 的浓度水平进行 3 个浓度的添加回收试验。每个浓度设 3 个平行样, 样品按照 1.2 节方法前处理, 并进行 HPLC-MS/MS 测定。结果如表 4 所示, 在添加水平范围内, 水果样品中 GA₃ 的回收率为 75.4%~109.8%, 相对标准偏差(RSD)为 3.5%~17.4%; IAA 的回收率为 79.1%~109.3%, 相对标准偏差(RSD)为 6.5%~15.8%; NAA 的回收率为

79.6%~112.9%, 相对标准偏差(RSD)为 4.8%~13.9%。3 种天然植物生长调节剂在空白葡萄样中加标量为 0.05 mg/kg 的 TIC 和 MRM 色谱图如图 5 所示。

4 结 论

本文建立了高效液相色谱-串联质谱同时测定水果中 3 种天然植物生长调节剂的方法。检测方法通过 QChERS 法进行前处理, 以 1%乙酸乙腈提取目标物, 经过 C₁₈ 和 MgSO₄ 分散固体萃取净化, 采用 HPLC-MS/MS 测定。GA₃ 的方法定量限($S/N=10$)为 0.010 mg/kg, IAA 和 NAA 均为 0.005 mg/kg。对空白水果样品进行 0.020、0.050、0.100 mg/kg 3 个添加水平的回收试验, GA₃、IAA 和 NAA 的回收率分别为 75.4%~109.8%、79.1%~109.3%和 79.6%~112.9%, 相对标准偏差分别为 3.5%~17.4%、6.5%~15.8%和 4.8%~13.9%。该方法具有灵敏度高、前处理简单、可操作性强及重复性好等特点, 符合农药残留分析的要求, 适用于水果中 GA₃、IAA 和 NAA 的残留检测。

表 3 不同水果中 3 种农药的基质添加标准曲线、相关系数、基质效应和定量限
 Table 3 Calibration curves, correlation coefficients (r^2), matrix effects and LOQs of 3 pesticides in fruits

分析物	基质	线性方程	r^2	基质效应	LOQ(mg/kg)
GA3	苹果	$Y=15.71X-106.72$	0.9991	0.101	0.010
	猕猴桃	$Y=13.51X-97.03$	0.9995	0.043	0.010
	西瓜	$Y=20.49X+108.10$	0.9992	0.411	0.010
	脐橙	$Y=2.43X-93.28$	0.9997	0.032	0.010
	葡萄	$Y=9.44X-20.82$	0.9993	0.071	0.10
	IAA	苹果	$Y=183.15X-1283.45$	0.9992	5.750
猕猴桃		$Y=148.68X-1084.33$	0.9995	4.575	0.005
西瓜		$Y=81.33X+782.75$	0.9993	0.739	0.005
脐橙		$Y=55.90X+57.15$	0.9993	0.416	0.005
葡萄		$Y=131.43X-38.10$	0.9996	0.630	0.005
NAA		苹果	$Y=183.47X+1279.02$	0.9990	0.922
	猕猴桃	$Y=182.99X-378.28$	0.9999	1.299	0.005
	西瓜	$Y=190.40X+174.13$	0.9993	0.669	0.005
	脐橙	$Y=121.98X+58.96$	0.9999	0.128	0.005
	葡萄	$Y=186.69X-358.36$	0.9995	0.668	0.005

表 4 3 种农药的添加回收率及相对标准偏差($n=6$)
 Table 4 Recoveries and precisions of 3 pesticides spiked in fruits ($n=6$)

分析物	添加水平 (mg/kg)	苹果		猕猴桃		西瓜		脐橙		葡萄	
		Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%
GA3	0.02	88.6 ± 14.4	16.3	79.5 ± 7.8	9.8	15.4 ± 3.5	3.5	99.8 ± 8.6	8.6	98.9 ± 8.5	8.6
	0.05	90.1 ± 19.0	10.3	77.2 ± 11.0	14.3	89.0 ± 13.6	15.3	88.8 ± 16.2	17.4	86.0 ± 14.3	12.9
	0.10	84.0 ± 10.1	12.0	82.1 ± 8.8	10.7	93.7 ± 10.5	11.2	85.9 ± 12.6	14.7	109.8 ± 9.9	12.4
IAA	0.02	109.3 ± 8.6	8.2	88.0 ± 4.9	6.5	98.2 ± 4.4	10.2	84.9 ± 6.8	7.6	79.2 ± 9.2	11.6
	0.05	93.6 ± 10.8	8.8	86.3 ± 5.6	7.5	97.9 ± 8.2	11.6	82.9 ± 5.1	13.3	85.2 ± 5.0	12.7
	0.10	92.7 ± 7.9	7.7	79.1 ± 8.3	13.6	98.1 ± 10.8	8.2	75.2 ± 7.7	15.8	85.8 ± 8.0	9.7
NAA	0.02	112.9 ± 8.9	7.6	90.8 ± 5.7	5.4	79.6 ± 10.0	5.5	96.7 ± 6.5	7.0	86.9 ± 9.2	10.5
	0.05	91.1 ± 9.0	13.9	82.0 ± 6.5	6.8	85.5 ± 11.4	9.5	94.5 ± 11.0	5.4	91.1 ± 14.1	4.8
	0.10	94.6 ± 7.1	8.3	88.5 ± 10.8	9.3	88.1 ± 8.1	12.3	89.9 ± 8.1	9.0	88.5 ± 7.4	9.0

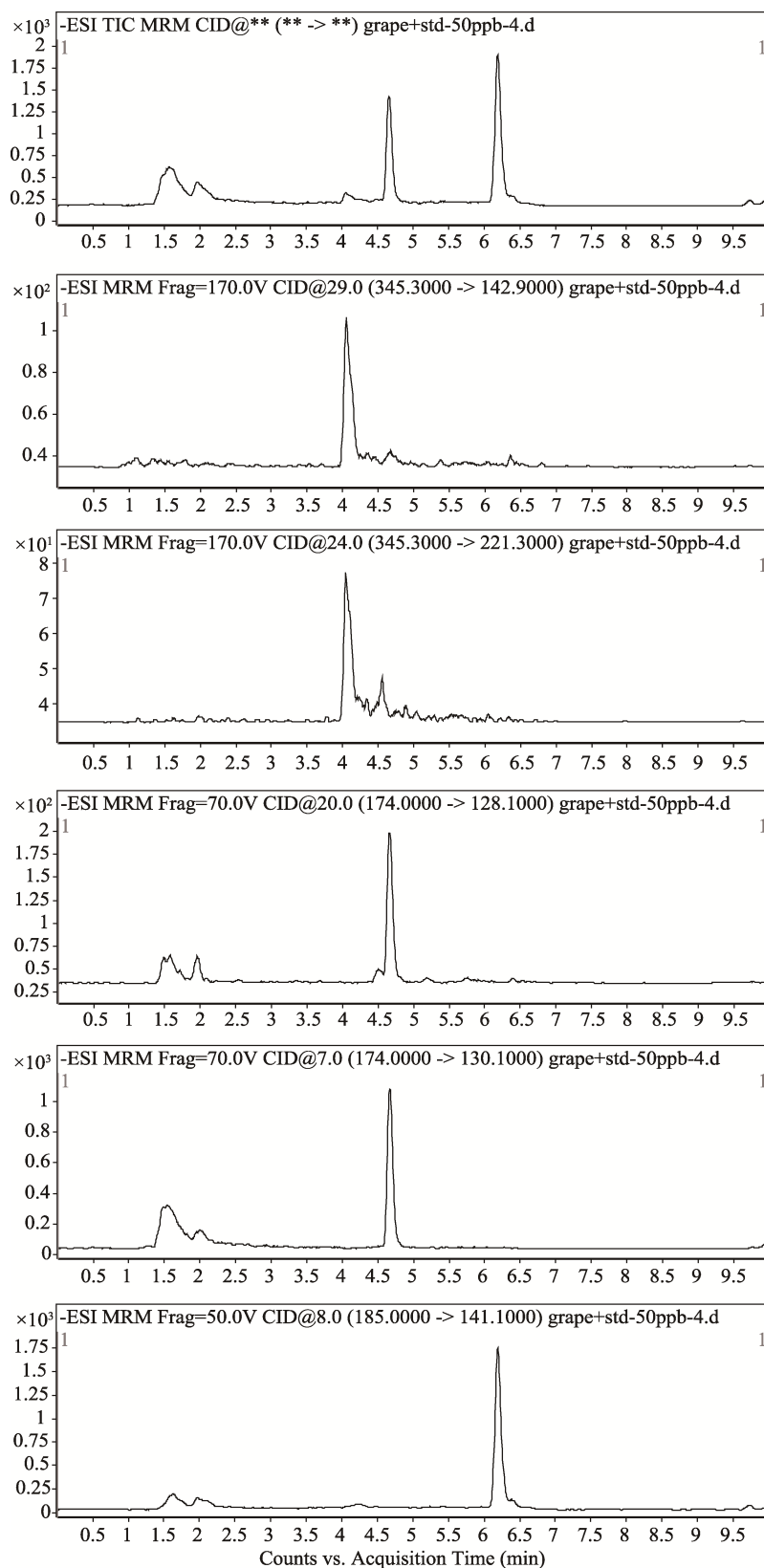


图 5 3 种农药在空白葡萄样中加标量为 0.05 mg/kg 的 TIC 和 MRM 色谱图
Fig. 5 TIC and MRM chromatograms of 3 pesticides spiked in grape at 0.05 mg/kg

参考文献

- [1] Bari R, Jones JD. Role of Plant Hormones in Plant Defence Responses [J]. *Plant Mol Biol*, 2009, 69: 473–488.
- [2] 田丽丽. 几类常用的蔬菜生长调节剂[J]. *西北园艺*, 2005, 17(11): 40–41.
Tian LL. Several Common Vegetables Growth Regulator [J]. *Northwest Horticulture*, 2005, 17(11): 40–41.
- [3] 宋文, 肖景义, 赵莹, 等. 植物激素萘乙酸在果树生产中的应用[J]. *特种经济动植物*, 2012, 12: 48–49.
Song W, Xiao JY, Zhao Y, *et al.* Application of NAA in the Production of Fruit Trees [J]. *Spec Econ Anim and Plant*, 2012, 12: 48–49.
- [4] 苑博华, 廖祥儒, 郑晓洁, 等. 吲哚乙酸在植物细胞中的代谢及其作用[J]. *生物学通报*, 2005, 40(4): 21–23.
Yuan BH, Liao XR, Zheng XJ, *et al.* Metabolism and the Role of IAA in Plant Cells [J]. *Bull Biol*, 2005, 40(4): 21–23.
- [5] 霍树春, 李建科, 李锋, 等. 赤霉素的剂型及其应用研究[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(24): 7394–7395, 7397.
Huo SC, Li JK, Li F, *et al.* Study on the Formulations and Application of Gibberellic Acid [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2007, 35(24): 7394–7395, 7397.
- [6] 徐爱东. 我国蔬菜中常用植物生长调节剂毒性及残留问题研究进展[J]. *中国蔬菜*, 2009, (8): 1–6.
Xu AD. Research Advance in the Toxicity and Residue of Plant Growth Regulator in Vegetables in China [J]. *Chin Vegetable*, 2009, (8): 1–6.
- [7] Erin N, Afacan B, Ersoy Y, *et al.* Gibberellic Acid, a Plant Growth Regulator, Increases Mast Cell Recruitment and Alters Substance P levels [J]. *Toxicology*, 2008, 254(2): 75–81.
- [8] 周振华, 楚霞, 沈国励, 等. 间接竞争 ELISA 方法用于脱落酸的检测[J]. *化学传感器*, 2009, 29(3): 29–33.
Zhou ZH, Chu X, Shen GL, Y, *et al.* Establishment of Indirect Competitive ELISA for the Determination of Abscisic Acid [J]. *Chem Sensors*, 2009, 29(3): 29–33.
- [9] 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. ELISA Analysis on the ABA Content of Jinmai Leaves [J]. *Anhui Agric Sci*, 2007, 35(23): 7098–7099.
- [10] 杜黎明, 许庆琴. 气相色谱法直接测定植物生长素[J]. *色谱*, 2000, 18(3): 160–161.
Du LM, Xu QQ. Study on the Direct Determination of Auxins by Gas Chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2000, 18(3): 160–161.
- [11] 周昱, 庄无忌. 毛细管气相色谱法测定果蔬中萘乙酸残留量[J]. *分析测试学报*, 1993, 12(4): 49–51.
Zhou Y, Zhuang W J. Determination of α -Naphthylacetic Acid Residues in Fruits and Vegetables by GC using Series 530 μm Column [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1993, 12(4): 49–51.
- [12] Wu Y, 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.
- [13] 孔德洋, 石利利, 单正军, 等. 萘乙酸残留的高效液相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(4): 382–385.
Kong DY, Shi LL, Shan ZJ, *et al.* Determination of α -Naphthylacetic Acid by ASE-GPC Coupled with HPLC [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(4): 382–385.
- [14] Perrine FM, Rolfe BG, Hynes MF, *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(9): 723–729.
- [15] 李金克, 陈华君, 陈少良. GC-MS 内标法定量分析植物组织中的 JA、IAA 和 ABA [J]. *北京林业大学学报*, 2010, 32(5): 143–148.
Li JK, Chen HJ, Chen SL. Quantitative Analysis of Jasmonic Acids, Indole-3-Acetic Acid and Abscisic Acid in Plant Tissues by GC-MS [J]. *J Beijing Forestry Univ*, 2010, 32(5): 143–148.
- [16] Hou S, Zhu J, Ding M, Lv G. 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(4): 798–802.
- [17] Han Z, Liu G, Rao Q, *et al.* A liquid chromatography tandem mass spectrometry method for simultaneous determination of acid/alkaline phytohormones in grapes [J]. *J Chromatogr B*, 2012, 881: 83–89.
- [18] 陈红平, 刘新, 王川丕, 等. 分散固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱法测定茶叶中赤霉素和 1-萘乙酸[J]. *分析化学*, 2012, 40(7): 1059–1064.
Chen HP, Liu X, Wang CP, *et al.* Determination of Gibberellic Acid and α -Naphthylacetic Acid in Tea by Ultra-pressure Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry with Dispersive Solid Phase Extraction [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, 40(7): 1059–1064.
- [19] 唐莉娟, 谭婷, 万益群. 超声波提取-高效液相色谱-电喷雾离子化质谱法测定白萝卜中植物生长调节剂[J]. *食品科学*, 2012, 33(14): 136–141.

Tang LJ, Tan T, Wang YQ. Determination of Plant Growth Regulators in Radish by Ultrasound-Assisted Extraction and Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometry [J]. Food Sci, 2012, 33(14): 136-141.

- [20] 黄宝勇, 肖志勇, 陈丹, 等. 农药残留检测方法中关于基质效应补偿的相关问题探讨[J]. 农药科学管理, 2010, 31(3): 39-43.
Huang BY, Xiao ZY, Chen D, *et al.* Discussion on Compensation of Matrix Effects in Pesticide Residue Analysis [J]. Pestic Sci Admin, 2010, 31(3): 39-43.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



黄何何, 硕士研究生, 主要研究方向为有害生物防御与管理。
E-mail: hhehe0609@163.com



徐敦明, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: Xudm@xmciq.gov.cn