

棉籽油及其副产品中矮壮素与缩节胺的 HPLC-MS/MS 检测方法优化

张军^{1*}, 杜平²

(1. 新疆农业职业技术学院, 昌吉 831100; 2. 新疆中基天然植物纯化高新技术研究院, 乌鲁木齐 830002)

摘要: **目的** 建立棉籽油及其副产品中矮壮素和缩节胺的高效液相色谱-串联质谱检测方法。**方法** 样品经水或含40%乙腈的缓冲溶液(v:v)提取后, 过0.22 μm滤膜净化, 再经Agilent ZORBAX RX-SIL (100 mm×3.0 mm, 1.8 μm)色谱柱分离; 流动相以0.2%甲酸+10 mmol/L乙酸铵水为A液, 甲醇为B液; 以流速0.4 mL/min洗脱。电喷雾正离子模式(ESI⁺), 多反应监测模式(MRM)检测。**结果** 使用该方法检测矮壮素和缩节胺在0.2~0.5 μg/L范围内呈良好线性。在1.0、5.0、10.0 mg/kg三个加标水平回收率分别为92.2%~98.7%之间, 相对标准偏差在1.9%~6.7%之间。**结论** 说明此方法灵敏度高、定性准确、具有比较好的加标回收率, 可满足检测要求。**关键词:** 棉籽油; 棉粕; 矮壮素; 缩节胺

Optimized detection method for chlormequat and mepiquat in cotton seed oil and its by-products using high performance liquid chromatography-mass spectrometry

ZHANG Jun^{1*}, DU Ping²

(1. Xinjiang Agricultural Vocational Technical College, Changji 831100, China; 2. Xinjiang Chalkis Natural Plant High-Tech Institute, Urumqi 830088, China)

ABSTRACT: Objective To establish a detection method of chlormequat and mepiquat from cottonseed oil and by-products by high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted by water or containing 40% acetonitrile (v:v) buffer solution, and purified by 0.22 μm filter membrane, and separated in Agilent ZORBAX RX-SIL column (100 mm × 3.0 mm, 1.8 μm). The mobile phase was divided into A solution with 0.2% formic acid + 10 mmol/L ammonium acetate aqueous, B solution with methanol, to elute of a flow rate at 0.4 mL/min. Electrospray ionization in the positive ion mode (ESI⁺), multiple reaction monitoring mode (MRM) detection. **Results** It showed there was a good linearity in the range of 0.2~0.5 μg/L for chlormequat and mepiquat, the recovery of standard addition was 92.2%~98.7%, the relative standard deviation was 1.9~6.7% in 1, 5, and 10.0 mg/kg levels. **Conclusion** The method could better meet the test requirement in sensitive, accurate, and the recovery rate.

KEY WORDS: cottonseed oil; cottonseed meal; chlormequat; mepiquat

基金项目: 新疆农业职业技术学院自然科学重点项目(XJNZYKJ2012008)

Fund: Supported by Xinjiang Agricultural Vocational Technical College Natural Science Key Project (XJNZYKJ2012008)

*通讯作者: 张军, 副教授, 主要研究方向为食品科学及安全管理。E-mail: wusuzj@163.com

*Corresponding author: ZHANG Jun, Associate Professor, Xinjiang Agricultural Vocational Technical College, No. 29, East Cultural Road, Changji 831100, China. E-mail: wusuzj@163.com

1 引言

矮壮素(*chlormequat*), 又名稻麦立, 属拟胆碱药, 化学名: 2-氯乙基三甲基氯化铵, 白色结晶, 易溶于水, 不溶于无水乙醇等。可用于棉花、西红柿等作物, 其生理功能是控制植株的营养生长, 促进植株的生殖生长, 使植株的节间缩短、矮壮并抗倒伏, 提高植株的抗旱性、抗寒性和抗盐碱的能力。按我国毒性分级标准, 矮壮素属低毒植物生长调节剂^[1]。缩节胺(*mepiquat*), 又名甲哌鎓, 壮棉素, 化学名: 1, 1-二甲基哌啶翁氯化物, 易溶于水, 难溶于乙醇、乙醚等, 在棉花上使用较多, 可有效地防止棉花疯长, 控制株型紧凑, 减少落铃, 促进成熟, 提高棉花产量和品级。按我国毒性分级标准, 缩节胺属中毒植物生长调节剂。

矮壮素和缩节胺水剂通过食道等引起中毒, 其中毒症状和有机磷农药中毒相似, 对胃肠道、脑和心脏等重要器官都可产生明显的神经系统症状, 如呕吐、头痛、头晕、心率减慢甚至死亡, 对动物的繁殖力有不良影响^[2-5]。由于矮壮素和缩节胺能有效提高农产品产量和品质^[6], 在棉花种植过程中两者均被大量使用^[7]。因此, 矮壮素和缩节胺残留问题在国内外备受关注。

棉籽油是以棉花加工业的副产物棉籽为原料制取的, 属国家规定的食用植物油, 也是世界各国的食用油之一^[8]。棉籽油加工产生的棉籽壳、棉粕是饲料的主要成分, 其中棉籽壳也是食用菌等着生菌丝的主要载体和营养体^[9]。由于棉花种植者更多关心棉花的产量, 对于农药的毒性以及在棉籽油(副产品)中的残留等食品安全问题往往忽略。发达国家和相关组织对油料中农药残留纷纷制定了严格的限量标准, 其国际食品法典委员会(CAC)对油料中 50 多种农药残留制定了限量标准, 欧盟对油料中农药残留限量多达 136 种, 美国也对 130 多种农药在油料中的残留作出了明确规定^[10]。为了确保人们食用油安全, 国家制定了《GB 1537-2003 棉籽油》专用标准, 对于棉籽油的常规检测项目做了规定, 如烟点、棉酚含量等测定方法, 同时引用《GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法》来定量检验食用植物油中残留溶剂量和砷总量测定, 但以上国标均未对棉籽油中矮壮素、缩节胺的残留检测方法、限量等作出明确规定。棉籽油、饲料(棉籽壳、棉粕等)中矮壮素和

缩节胺含量情况未见报道。

矮壮素和缩节胺结构中均含有季铵阳离子, 都属于季铵化合物类^[11], 因此, 两者亲水性较强, 检测矮壮素和缩节胺残留的方法包括气相色谱-质谱法^[12-13]、液相色谱-质谱法^[14-16]等, 这些方法灵敏度高、选择性和特异性强, 能够对低浓度的样品进行很好的定性确认, 但对于食用油(极性较小、粘度较高)这样的基质中矮壮素和缩节胺的同时检测还未见报道。本文在前人研究基础上, 对棉籽油、棉籽壳粕及其生产过程中的副产品、利用棉籽壳粕这些副产品生产的其他农产品、蘑菇等采用液相色谱-质谱技术(HPLC-MS/MS)进行检测分析, 并优化了前处理和检测方法, 对指导油脂及其副产品中矮壮素和缩节胺残留检测, 了解新疆地区棉籽加工品中的农药残留状况具有实际意义。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent RR1200, Triple Quad MS/MS6410B 高效液相-三重四极杆质谱仪(安捷伦); BS210S 电子天平(赛多利斯); 匀浆机 HR1617(飞利浦); 离心机 GT10-1(北京时代北利离心机有限公司); 超声波仪 KQ5200DB(昆山市超声仪器有限公司)。

甲醇、甲酸、乙酸铵(色谱纯, TEDIA 公司); 矮壮素、缩节胺标准品(均>99%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲酸、乙酸铵、甲醇、乙腈(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 棉粕、棉籽壳、棉籽油来自新疆不同地区的油脂厂; 蘑菇(以棉籽壳粕为培养基)购自本地市场。

2.2 溶液的配制

2.2.1 标准溶液的配制

标准储备液: 准确称取矮壮素、缩节胺标准品各 10.0 mg 于 1 个 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 制成 100.0 mg/L 的矮壮素和缩节胺混合标准储备液。

标准使用液: 由上述标准储备液逐级稀释, 配制 2.5、0.25、0.05 mg/L 的标准使用液。

标准系列溶液: 分别用 4 种样品提取液为溶剂, 将上述标准使用液逐级稀释, 配制含标准品 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

2.2.2 缓冲溶液配制

称取乙酸铵 3.85 g, 用适量水溶解, 并加入 2 g

甲酸,用水定容至1 L。

2.3 样品前处理方法

棉籽油:称取3.0 g油于10 mL比色管中,加入丙酮-正己烷(2:3,v:v)混合溶剂4 mL,摇匀后加入3 mL水振荡萃取,静置分层后吸去上层油相,再分别用3 mL正己烷萃取3次,以除去水相中的油脂,后将水相用水定容至5 mL,过0.22 μm滤膜后待测。

棉籽壳:棉籽壳样品粉碎后过20目筛网,然后将样品用3倍体积的正己烷浸提2次,每次30 min。经晾干后除去其中的棉绒,以保证取样的均匀。称取3.0 g样品于50 mL离心管中,加入含40%乙腈的缓冲溶液(v:v)至30 mL,浸泡1 h后用匀浆机匀浆1 min,超声提取10 min,以9000 r/min离心6 min,取上清液过0.22 μm滤膜后待测。

棉粕:将棉粕样品粉碎,称取3.0 g于50 mL离心管中,加入缓冲液至30 mL,匀浆1 min,超声提取10 min,以9000 r/min离心6 min,取上清液0.5 mL,用含40%乙腈的水溶液(v:v)定容至25 mL,静置30 min使沉淀絮凝,取溶液过0.22 μm滤膜后待测。

蘑菇:取1份去除根部的蘑菇加入4份缓冲液进行匀浆,后续步骤与棉粕的处理方法相同。

2.4 实验条件

2.4.1 色谱条件

色谱柱:Agilent ZORBAX RX-SIL柱(100 mm×3.0 mm,1.8 μm);流动相:A为0.2%甲酸+10 mmol/L乙酸铵水溶液,B为甲醇;流速:0.4 mL/min;柱温:40℃;进样量:5 μL。

2.4.2 质谱条件

电喷雾正离子(ESI⁺)扫描模式;毛细管电压4000 V;干燥气温度350℃;气流量10 L/min;雾化器压力276 kPa。其它采集数据见表1。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理的优化

矮壮素、缩节胺为季铵盐,极易溶于水,可溶于极性有机溶剂如甲醇、乙醇、丙酮,难溶于非极性溶剂如正己烷等,因此,以水为主体的提取剂是最好的选择。本实验先对棉籽壳、棉粕、蘑菇3种样品进行初步实验:选择水、缓冲溶液、乙腈-缓冲溶液(2:3,v:v)、甲醇-缓冲溶液(2:3,v:v)进行初步筛选,发现未经正己烷预处理的棉籽壳离心液呈浑浊状态,后经正己烷处理可以消除这种现象。产生的原因可能是棉籽壳中夹杂着少量棉仁引起的。提取效果的好坏以检测结果峰面积表示(见表2)。结果表明,棉籽壳以乙腈-缓冲溶液的提取效果最好,棉粕、蘑菇用缓冲液和有机溶剂-缓冲液提取效果较好,二者相差不大。水的提取效果最差,这说明增大溶液离子强度,有利于将有机铵离子从植物基质上洗脱下来。而棉籽壳的组织结构密实,有机溶剂能增强溶剂的渗透性,因此以乙腈-缓冲溶液(或甲醇-缓冲溶液)为溶剂的提取效果较好。

对于植物性样品,当以水作为提取剂时,采取先水提,后用醇、乙腈有机溶剂沉淀的方法,可以最大限度地清除水溶性高分子,同时避免能溶于醇、乙腈等强极性有机溶剂的物质,减少色谱柱堵塞的可能性。因此将棉粕、蘑菇的处理方法调整为先用缓冲溶液提取,后用乙腈沉淀的方法。

棉籽油与矮壮素、缩节胺的极性相差很大,因此采用液-液萃取的方法提取。方法中先使用乙醇-正己烷或丙酮-正己烷(均为2:3,v:v)为稀释溶剂,然后用水为萃取剂。混合溶剂的作用是:首先降低油的粘度,有利于液-液萃取;其二是乙醇或丙酮可溶解两种铵盐,又是亲水性溶剂,在萃取过程中能促进铵盐由油

表1 矮壮素、缩节胺的MS/MS采集参数
Table 1 Chlormequat and Mepiquat chloride MS/MS analysis parameters

	Fragmentor/V	Precursorion(m/z)	Production(m/z)	Collision energy/V
Chlormequat (矮壮素)	120	122	58*	30
Mepiquat chloride (缩节胺)			63	20
	120	114	98*	30
			58	30

*quantitative production

表 2 不同提取溶剂的提取效果比较(峰面积)
Table 2 Comparison of the extraction effect from different extraction solvent (peak area)

	棉粕		棉籽壳		蘑菇	
	矮壮素	缩节胺	矮壮素	缩节胺	矮壮素	缩节胺
水	14316	4752	5230	318	1586	37235
缓冲溶液	18189	6340	12437	952	1654	37593
乙腈-缓冲溶液	18591	6749	27699	3075	1695	37706
甲醇-缓冲溶液	18013	6712	20594	2024	1636	37719

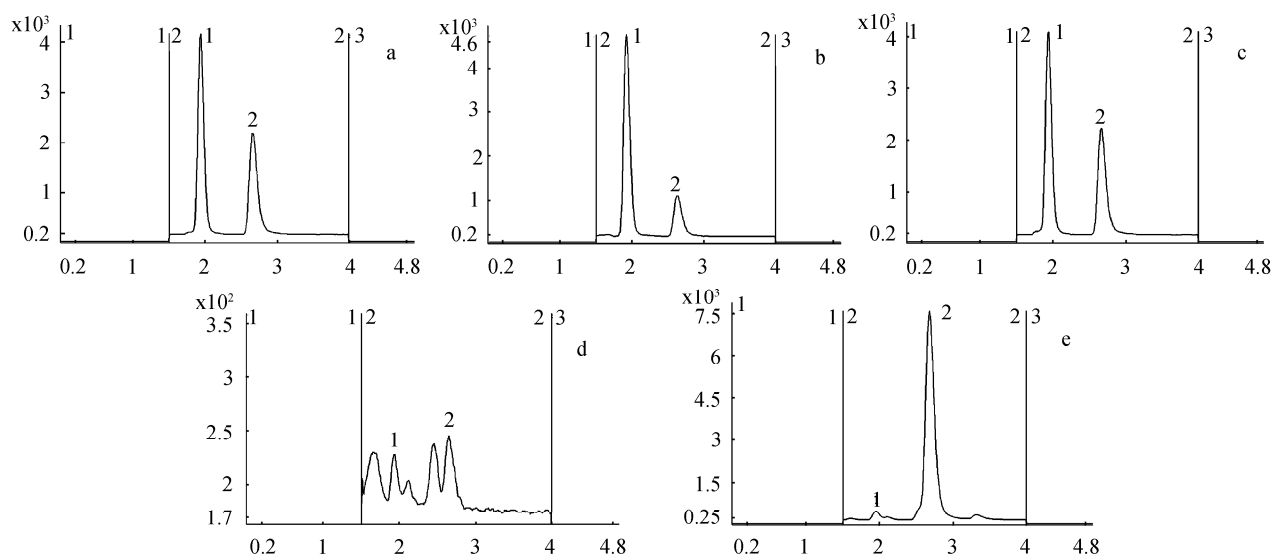


图 1 10.0 μmol/L 矮壮素和缩节胺混标溶液和 4 种样品中矮壮素和缩节胺的总离子色谱图(1.矮壮素, 2.缩节胺)
a.10.0 μmol/L 矮壮素和缩节胺混标溶液; b.棉籽壳; c.棉粕; d.棉籽油; e.蘑菇

Fig. 1 Total ion chromatogram of 10.0 μmol/L mixed standard solution and 4 samples in chlormequat and mepiquat (1.chlormequat 2. mepiquat)
a.10.0 ppb mixed standard solution of chlormequat and mepiquat; b.cotton seed hulls; c.Cottonseed meal; d.Cottonseed oil; e.Mushroom

表 3 矮壮素、缩节胺在 4 种基质中的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, correlation coefficient, LOD and LOQ of chlormequat and mepiquat chloride in 4 matrixes.

		线性方程	r	LOD/(μg/L)	LOQ/(μg/L)
棉粕	矮壮素	$Y=1038.6X+224.7$	0.9991	0.2	0.5
	缩节胺	$Y=1135.4X-92.2$	0.9993	0.2	0.5
棉籽壳	矮壮素	$Y=836.2X+83.4$	0.9990	0.4	1.2
	缩节胺	$Y=967.5X+122.5$	0.9995	0.2	0.6
棉籽油	矮壮素	$Y=1102.9X-44.7$	0.9991	0.2	0.5
	缩节胺	$Y=1010.6X+111.7$	0.9992	0.2	0.5
蘑菇	矮壮素	$Y=1219.7X-62.5$	0.9994	0.2	0.5
	缩节胺	$Y=1196.2X+89.7$	0.9989	0.2	0.5

相转入到水相,正己烷则有利于两相分离。实验结果发现乙醇-正己烷为溶剂时,水相有乳化现象;丙酮-正己烷为溶剂的方法,水相清澈透明,效果比较好。

3.2 色谱条件的优化

矮壮素、缩节胺在 C_{18} 等非极性柱上难以保留,实验选择极性硅胶柱作为分析柱。当流动相含 20% 甲醇时,矮壮素的峰形对称、无拖尾现象,而缩节胺的拖尾比较严重,通过提高流动相中甲醇的含量(40%),缩节胺的峰拖尾减弱,并且缩短了分析时间。流动相 A 中添加 HCOOH 和 NH_4AC 的主要作用是提高质谱的离子化效率,同时构成缓冲溶液稳定流动相的 pH 值,实验还发现将 HCOOH 含量从常用的 0.1% 提高到 0.2%,对缩节胺的峰拖尾也有改善作用,其原理是减小硅胶表面硅氧阴离子数量,达到减弱与季铵阳离子的作用,因此,在实验中水相使用 0.2% HCOOH。根据优化后的分析条件,4 种样品和标品的总离子流图如图 1 所示。

3.3 线性范围和检出限

将 2.2.1 节中的标准系列溶液过 0.22 μm 滤膜后测定,相应的基质作为空白样。测定结果以峰面积为

纵坐标(Y),质量浓度为横坐标(X),进行线性回归,制作标准曲线。将不同基质溶液逐级稀释进行测试,分别得到矮壮素、缩节胺的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。4 种基质的测定结果见表 3。

3.4 精密度和加标回收率

分别在 4 种样品中添加三个水平的混标样品,每个水平配制 5 个平行样,按 1.3 节的步骤处理样品,过滤后测试。结果表明方法的回收率和精密度均能达到要求(见表 4)。

3.5 实际样品检测

本实验选取新疆 5 个地区油脂厂的样品和 2 个市场的蘑菇样品,样品处理后的测试结果平均值如表 5 所示。从结果可以看出,矮壮素、缩节胺在棉粕中含量最高。蘑菇中检测出矮壮素、缩节胺说明这两种物质在生产链中可发生传递。在 5 个棉籽油样品中,也检出了矮壮素、缩节胺,只是含量很低,未达到本实验的定量限,矮壮素估计值约为 0.2 $\mu g/kg$,缩节胺估计值约为 0.4 $\mu g/kg$,其原因是大的油脂厂一般采用 6# 溶剂油浸提,二者很难转移到油相,且在油脂的进一步加工处理时,会使用水相,这都会减少矮壮素、缩节胺在油相中的残留。

表 4 矮壮素、缩节胺在 4 种样品中的加标回收率和精密度($n=5$)
Table 4 Recoveries and precision of chlormequat and mepiquat in 4 samples ($n=5$)

	矮壮素			缩节胺		
	添加水平(mg/kg)	回收率/%	RSD/%	添加水平(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
棉粕	1.0	97.2	3.4	1.0	95.8	2.7
	5.0	98.7	2.2	5.0	97.3	3.5
	10.0	96.3	3.1	10.0	97.8	1.9
棉壳	0.1	95.2	5.2	0.1	97.5	3.2
	0.5	96.9	3.6	0.5	95.3	3.8
	1.0	97.3	3.2	1.0	97.2	2.6
棉油	0.1	92.2	6.7	0.1	94.4	4.4
	0.5	94.8	5.3	0.5	94.7	3.8
	1.0	93.4	4.2	1.0	96.2	3.5
蘑菇	0.1	98.6	2.1	0.1	97.2	2.8
	0.5	101.2	2.9	0.5	95.8	3.4
	1.0	95.7	3.4	1.0	97.9	2.3

表 5 3 种样品中矮壮素、缩节胺的含量($n=4$)
Table 5 Content of chlormequat and mepiquat in 3 samples ($n=4$)

		矮壮素/(mg/kg)	缩节胺/(mg/kg)
棉粕	1	8.60	3.65
	2	6.46	4.32
	3	4.37	1.90
	4	2.88	3.56
	5	2.25	4.11
棉籽壳	1	0.58	0.22
	2	0.32	0.26
	3	0.11	0.16
	4	0.24	0.37
	5	0.22	0.41
蘑菇	1	0.013	0.29
	2	0.068	0.47

4 结 论

本实验研究建立并优化了使用 HPLC-MS/MS 检测棉籽油、棉粕、棉籽壳及蘑菇中矮壮素、缩节胺的残留量及样品前处理方法, 采用该方法检测矮壮素和缩节胺分别在 1.0、5.0、10.0 mg/kg 3 种加标水平的回收率分别为 92.2%~98.7%之间, 相对标准偏差分别为 1.9%~6.7%之间。方法灵敏度高、定性准确, 成本低且具有比较好的加标回收率、可满足检测要求。对样品的实测结果表明, 新疆的棉籽加工产品均含有矮壮素和缩节胺。测定结果为: 棉粕中含矮壮素 1.37 mg/kg~8.60 mg/kg, 缩节胺 1.90 mg/kg~4.32 mg/kg; 棉籽壳中含矮壮素 0.11 mg/kg~0.58 mg/kg, 缩节胺 0.16 mg/kg~0.41 mg/kg; 棉籽油中二者含量极少。同时在棉籽壳的下游产品蘑菇中也能检测出矮壮素为 0.013 mg/kg~0.068 mg/kg, 缩节胺为 0.29 mg/kg~0.47 mg/kg。

参考文献

- [1] 张曦, 金芬, 钱永忠, 等. 食品中矮壮素和缩节胺分析方法的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2008, 10(34): 127-131.
Zhang X, Jin F, Qian YZ, *et al.* Research progress in determination of chlormequat chloride and mepiquat chloride in food [J]. Food Fer Ind, 2008, 10(34): 127-131.
- [2] Tomer H, Blottner S, Kuhla S, *et al.* Influence of chlorocholine chloride treated wheat on selected *in vitro* fertility parameters in mice [J]. Reprod Toxicol, 1999, 13: 399-404.
- [3] Sorensen MT, Danielsen V. Effect of the plant growth regulator, chlormequat, on mammalian fertility [J]. Int J Androl, 2006, 29: 129-132.
- [4] Hagemester H, Kuhla S, Langhammer M, *et al.* Study of the influence of chlorocholine chloride (CCC: chlormequat) on selected fertility parameters in lab mice [J]. Schrift Bundes Ernaehrung Landwirtsch Forsten Reihe A Angewandte Wissenschaft, 1999, 483: 207-210.
- [5] Andersen HR, Anderson A. Environ. Comparison of short-term estrogenicity tests for identification of hormone-disrupting chemicals [J]. Environ Health Prospect, 1999, 107(Supply 1): 89-108.
- [6] 张一宾. 农药[M]. 北京: 中国物资出版社, 1997: 473.
Zhang YB. Pesticide [M]. Beijing: Chinese Material Press, 1997: 473.
- [7] 封顺, 张旭龙, 王吉德. 矮壮素和缩节胺分析方法进展[J]. 新疆农业科学, 2010, 47(10): 2091-2096.
Feng S, Zhang XL, Wang JD. Progress of analytical method of determination of chlormequat chloride and mepiquat chloride [J]. Xinjiang Agric Sci, 2010, 47(10): 2091-2096.
- [8] 杜玮. 棉籽油的特性与常用精炼工艺比较[J]. 中国油脂, 2005, 30(1): 37-41.
Du W. Characteristic and refining technology comparison of cottonseed oil [J]. Chin Oil fat, 2005, 30 (1): 37-41.
- [9] 兰宏兵, 张玲, 云志. 棉籽的综合利用及深加工技术[J]. 中国油脂, 2010, 35(7): 61-65.
Lan HB, Zhang L, Yun Z. Comprehensive utilization and deep

- processing of cottonseed [J]. *Chin Oil fat*, 2010, 35(7): 61–65.
- [10] 张宏军, 宋稳成, 段丽芳, 等. CCPR 第 46 届年会农药残留限量标准制定新进展[J]. *农药学学报*, 2014, 16: 336.
- Wu LH, Duan LF, Song WC, *et al.* The new progress of formulating standards for pesticides residue limits in The forty-sixth annual meeting of CCPR Chinese [J]. *J Pes Sci*, 2014, 16: 336.
- [11] 周旭, 许锦钢, 陈智栋, 等. 流动相离子色谱法同时测定植物中残留的矮壮素和缩节胺[J]. *色谱*, 2011, 29(3): 244–248.
- Zhou X, Xu JG, Chen ZD, *et al.* Simultaneous determination of chlormequat chloride and mepiquat chloride in plants by mobile phase ion chromatography [J]. *Chin J Chrom*, 2011, 29(3): 244–248.
- [12] GB/T 5009. 219-2008. 粮谷中矮壮素残留量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- GB/T 5009. 219-2008. Determination of the residues of chlorocholine chloride in cereals[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [13] 赵永信, 宋国良, 张晶, 等. 气相色谱-质谱法测定粮食中矮壮素残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(6): 1064–1066.
- Zhao YX, Song GL, Zhang J, *et al.* Determination of chlormequat chloride residue in grains by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Heal Lab*, 2008, 18(6): 1064–1066.
- [14] 王金花, 卢晓宇, 黄梅, 等. 超高效液相色谱-质谱法快速分析番茄及其制品中矮壮素和缩节胺残留量[J]. *分析化学*, 2007, 35(10): 1509–1512.
- Wang JH, Lu XY, Huang M, *et al.* Rapid screening and confirmation of Chlormequat and Mepiquat residues in tomato and its products using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Chin J An chem*, 2007, 35(10): 1509–1512.
- [15] Zhao Y, Lazou K, Schelfautm, *et al.* Determination of chlormequat residues in pears and pear concentrates by benchtop LC-ESI-MS[J]. *Chromatogr*, 2000, 51(9): 531–535.
- [16] Evans C S, Starin J R, Goodall D M, *et al.* Improved sensitivity in detection of chlormequat by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr: A*, 2000, 897(1/2): 399–404.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



张 军, 副教授, 主要研究方向为食品科学及安全管理。
E-mail: wusuzj@163.com