

农产品中6种植物生长调节剂残留限量标准及检测方法研究进展

戴莹, 王纪华, 韩平, 马帅, 冯晓元*

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097)

摘要: 植物生长调节剂是一类具有改善作物品质和调节生长作用的人工合成农药, 近年来, 调节剂的滥用及使用不当导致的安全问题日益引起关注, 因此有必要加强对限量标准的跟踪研究, 并进一步提高植物生长调节剂的检测水平。本文综述了农产品生产中常用的氯吡啶、赤霉素、多效唑、乙烯利、矮壮素、2, 4-二氯苯氧乙酸这6种常用植物生长调节剂残留检测研究现状, 包括农产品中残留限量标准和仪器检测技术等。随着新技术的不断发展和完善, 植物生长调节剂残留分析将向多组分、高效率、高特异性、高灵敏度等方向发展。

关键词: 植物生长调节剂; 最大残留限量; 检测方法

Research progress of 6 kinds of plant growth regulator residue limits standards and detection methods in agricultural products

DAI Ying, WANG Ji-Hua, HAN Ping, MA Shuai, FENG Xiao-Yuan*

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Plant growth regulators (PGRs) is a class of synthetic pesticides which can be used to improve crop quality and regulate their growth. In recent years, the abuse and misuse of regulators caused increasing food safety problems had aroused extensive concern in China. This paper summarized the advances of forchlorfenuron, gibberellin, paclobutrazol, ethephon, chlormequat and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, which are the most widely used PGRs in agricultural products, including the maximum residue limits and the detection technologies of PGRs. With the continuous development and perfection of novel technology, the analysis technology of PGRs is being developed with a tendency of multi-residuals, high efficiency, high specificity and high sensitivity.

KEY WORDS: plant growth regulators; maximum residue limits; detection

基金项目: 北京市农林科学院青年科研基金项目(QNJJ201521)、公益性行业(农业)科研专项课题项目(201303075)、农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京)开放课题项目(ATFM-KFKT2014004)

Fund: Supported by Youth Foundation of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (QNJJ201521), Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (201303075) and the Open Project of Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing of Chinese Ministry of Agriculture (ATFM-KFKT2014004)

*通讯作者: 冯晓元, 研究员, 博士, 主要研究方向为果品质量与安全。E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

*Corresponding author: FENG Xiao-Yuan, Professor, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Room 703, Block A, Beijing Agricultural Building, No.11 Middle Road of Shuguang Garden, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

1 引言

植物生长调节剂是人工合成的具有调节植物生长发育作用的一类化合物,广泛应用于水果、蔬菜等农产品的生产中。按照功能划分,植物生长调节剂可分为:生长素类、细胞分裂素类、催熟剂类、生长抑制剂类和赤霉素类。在农产品生产中较为常用的生长调节剂有2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)、氯吡脞、赤霉素、多效唑、乙烯利、矮壮素等,适量使用这些植物生长调节剂对于提高产量、改善品质、提高抗性、延长储藏期等具有明显作用。然而植物生长调节剂作为化学物质,同样具有一定的毒性,滥用或使用不当也会对人类健康、环境安全带来威胁^[1,2]。有文献报道赤霉素对雌性大鼠和它们的幼崽可能存在肝毒性,每天给予200 mg/L赤霉素可提高血浆中的转氨酶、乳酸脱氢酶、胆红素等的含量,并能显著提高丙二醛的含量,同时还可降低过氧化氢酶、超氧化物歧化酶、谷胱甘肽过氧化物歧化酶等的活性,这些指标的变化直接反映了赤霉素对肝脏的毒性作用,研究还发现服用赤霉素的动物更容易发生血管堵塞和白细胞浸润^[3]。Tuluce等^[4]也报道赤霉素对大鼠的抗氧化防御系统等存在毒性效应。李进寿等^[5]采用环境相关质量浓度的多效唑对褐菖鲉进行50 d的水体暴露后,可对褐菖鲉的抗氧化防御系统功能造成损伤,而且损伤程度与多效唑呈剂量-效应关系。Chen等^[6]发现孕鼠服用多效唑的剂量为每日128 mg/kg和421.2 mg/kg时,体重会减轻,受孕率和新生鼠的存活率等生育指数也会发生变化,说明多效唑可能会有生殖毒性。乙烯利对哺乳动物具有一定的细胞毒性、生殖毒性^[7-9],短期服用乙烯利残留超标的蔬菜会出现头晕、头痛、视力模糊、呕吐、腹泻等症状,长期食用乙烯利超标的蔬菜会对人体有潜在的致畸、致突变等隐患^[10]。林利美等^[11]研究了氯吡脞对小鼠的毒性作用,研究结果显示氯吡脞对雌性小鼠的LD₅₀为568 mg/kg,属于低毒;对雄性小鼠的LD₅₀为421 mg/kg,属于中等毒性。另有文献报道2,4-D能使血红细胞聚集,阻碍红细胞的携氧能力,从而损伤肌肉、肝脏、肾脏和脑组织等器官^[11]。低浓度的2,4-D可改变人类免疫活性蛋白基因的表达^[12]。还有研究发现在雄性大鼠的饲料和饮用水中添加矮壮素,即使每日摄入量低于日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI),矮壮素仍会对大鼠的繁殖能力造成不良影响,引起体重、精子活力、小鼠出生数降低等生殖毒性和胚胎毒性^[13,14]。因此,国际上对植物生长调节剂的残留问题日益关注,国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、美国、欧盟、日本等组织和发达国家相继制定严格的最大残留限量标准(maximum residue limits, MRLs),并作为各国之间农产品贸易的限制条件。为进一步增强我国农产品的国际竞争力,规避发达国家和地区对我国农产品中植物生长调节

剂限量标准的贸易技术壁垒,提高我国农产品中相关植物生长调节剂的限量标准,本文对农产品生产中常用的6种植物生长调节剂氯吡脞、赤霉素、多效唑、乙烯利、矮壮素、2,4-D的MRLs以及检测方法研究进展进行综述。

2 植物生长调节剂的限量标准和检测方法

2.1 氯吡脞

氯吡脞(forchlorfenuron),俗称“大果灵”,也叫膨大素,属于苯脞类细胞分裂素,具有促进细胞分裂,促进器官形成、增强抗逆性等作用。美国、欧盟、日本和我国均对农产品中的氯吡脞最大残留限量做出规定,CAC的最大残留限量规定中尚未涉及氯吡脞。美国对水果等农产品中的氯吡脞制定了MRLs,规定其范围为0.01~0.06 mg/kg,日本对水果、蔬菜、香料等41种(类)农产品中氯吡脞的MRLs值进行规定,限量值除杏仁中氯吡脞不超过0.01 mg/kg,其他均规定为0.1 mg/kg。欧盟对水果、蔬菜、坚果等近400种农产品中氯吡脞制定了MRLs,其值为0.01~0.05 mg/kg。我国对黄瓜、橙、枇杷、猕猴桃、葡萄、西瓜和甜瓜这7种农产品的MRLs进行限定,MRLs值的范围为0.05~0.1 mg/kg^[15-19]。常见农产品中氯吡脞最大残留限量值如表1所示。

表1 常见农产品中氯吡脞最大残留限量值(mg/kg)
Table 1 MRLs of forchlorfenuron in agricultural products (mg/kg)

农产品	CAC	中国	欧盟	美国	日本
黄瓜	/	0.1	0.01	/	0.1
猕猴桃	/	0.05	0.01	0.04	0.1
葡萄	/	0.05	0.01	0.03	0.1
西瓜	/	0.1	0.01	/	0.1
甜瓜	/	0.1	0.01	/	0.1
苹果	/	/	0.01	/	0.1
枇杷	/	0.05	0.01	/	0.1
梨	/	/	0.01	0.01	0.1
櫻桃	/	/	0.01	0.01	0.1
蓝莓	/	/	0.01	0.01	0.1
香蕉	/	/	0.01	/	0.1
番茄	/	/	0.01	/	0.1
橙	/	0.05	0.01	/	/

注:“/”表示未规定

国内外报道的氯吡脞检测方法有气相色谱法^[20]、免疫色谱法^[21,22]、液相色谱法^[23,24]等,但目前以液相色谱-紫外光谱法(liquid chromatography-ultraviolet, LC-UV)和液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry,

LC-MS)为主。陈长龙、侯玉茹等^[25-27]通过液液萃取、SPE 固相萃取、PSA 分散固相萃取等前处理方法, 采用 LC-UV 法分别对西瓜、猕猴桃、黄瓜、葡萄和土壤中氯吡啶的残留量进行检测, 确定了氯吡啶在西瓜、猕猴桃、黄瓜、葡萄、土壤中的检测限分别为 5、10、3.75、0.1、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。随着检测技术的不断发展, LC-MS 联用技术通过筛选母离子、子离子, 采用 MRM 模式, 有针对性地检测目标物, 实现更好的选择性和检测灵敏度, Valerde 等^[28]采用 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)方法净化样品, 即水溶液中的固体样品加盐后经过乙腈萃取, 接着通过分散基质萃取, 去除乙腈中存在的大部分干扰物, 得到样品的萃取液, 实现样品的前处理净化过程。萃取液采用 LC-MS 法测定, 确定了西瓜、番茄、南瓜中的氯吡啶检测参数, 西瓜中氯吡啶残留的定量限为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 番茄、南瓜中氯吡啶的定量限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Campillo 等^[29]采用分散液液微萃取法进行前处理, 采用 LC-ESI-TOF 法建立了猕猴桃、西瓜、葡萄、西红柿中氯吡啶残留量的检测方法, 所建立的方法检测限为 0.02~0.05 ng/g , 回收率为 89%~106%, 线性范围为 0.2~1.0 ng/g 。

2.2 赤霉素

赤霉素(gibberellin)是广泛存在的一类植物激素, 目前已知的种类至少有 38 种, 较为常用的是赤霉酸(gibberellic acid 3, GA_3), 幼苗期喷施后可使根系发达, 预防病害, 促进植物茎、叶生长, 生长期喷施, 可使营养均衡、促进作物生长, 花期喷施可以保花保果, 使果实膨大等。日本制定了 GA_3 在日本萝卜、大白菜、茼蒿等 50 余种蔬菜, 柠檬、西瓜、草莓等 30 余种水果, 以及杏仁等坚果中的 MRLs, 其限量值均为 0.2 mg/kg ^[19]。而 CAC、美国、欧盟和我国尚未对 GA_3 的最大残留限量做出相关规定。

GA_3 通常采用 LC 法进行测定, Xie 等^[30]采用 LC-MS/MS 法对苹果、橙、桃、梨和葡萄中的 GA_3 进行测定, 定量限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 77.8%~96.2%。张军等^[31]采用 0.5%(V:V)甲酸水溶液和乙腈(V:V=4:1)混合溶剂提取葡萄样本, 经 Strata-X 固相萃取小柱净化, LC-MS/MS 检测, GA_3 在 2.0~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 检测范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999, 检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, 定量限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 回收率为 90.3%~94.2%。Li 等^[32]对赤霉素等植物生长调节剂进行柱前荧光标记法, 采用 LC-FLD 法进行检测, 检测灵敏度显著提高。

2.3 多效唑

多效唑(pacllobutrazol)是一种三唑类植物生长调节剂, 具有高效性和广谱性, 常施用于猕猴桃、黄瓜等作物, 能够延缓植物生长, 抑制茎枝伸长, 促进根系形成, 成花和坐果等。我国、欧盟和日本均对农产品中多效唑的最大残留限量做出规定。我国规定稻谷、小麦、油菜籽、菜籽油、

花生仁、苹果和荔枝这 7 种农产品中多效唑的限量范围为 0.2~0.5 mg/kg ^[16]。欧盟对水果、蔬菜、坚果等 378 种农产品中多效唑的 MRLs 做出规定, 其中除葡萄中多效唑的 MRLs 规定不超过 0.05 mg/kg 和其他水果、坚果中多效唑的 MRLs 不超过 0.5 mg/kg 外, 蔬菜、豆类、油籽、谷类、茶叶、蜂蜜、咖啡豆等农产品中的多效唑的 MRLs 不超过 0.02 mg/kg ^[18]。日本规定 27 种农产品中多效唑的 MRLs 值, 其中苹果、梨等水果中多效唑的限量范围为 0.01~1 mg/kg , 并规定稻谷中多效唑的 MRL 为 0.05 mg/kg , 其他水果中多效唑的 MRLs 为 0.01 mg/kg , 其他浆果中多效唑的 MRLs 为 0.5 mg/kg , 其他香料中多效唑的 MRLs 为 0.2 mg/kg ^[19]。CAC 和美国的相关标准中尚未规定多效唑在农产品中的 MRLs^[15,17]。常见农产品中多效唑的最大残留限量值如表 2 所示。

表 2 常见农产品中多效唑最大残留限量值(mg/kg)
Table 2 MRLs of paclobutrazol in agricultural products(mg/kg)

农产品	CAC	中国	欧盟	美国	日本
稻谷	/	0.5	0.02	/	0.05
小麦	/	0.5	0.02	/	/
油菜籽	/	0.2	0.02	/	/
菜籽油	/	0.5	/	/	/
花生仁	/	0.5	0.02	/	/
苹果	/	0.5	0.5	/	0.5
荔枝	/	0.5	0.5	/	0.01
猕猴桃	/	/	0.5	/	0.01
梨	/	/	0.5	/	1
芒果	/	/	0.5	/	0.01
桃	/	/	0.5	/	0.2

注: “/”表示未规定

目前农产品中多效唑的检测方法主要为气相色谱法(gas chromatography, GC)、气相色谱质谱联用法(GC-MS)、液相色谱质谱联用法(LC-MS)。

2.3.1 GC 法

杨莎莎等^[33]采用 GC 法对水稻植株中的多效唑残留量进行检测。样本经过不同溶剂提取, 二氯甲烷液液萃取, 弗罗里硅土柱净化, GC 法检测, 多效唑的平均回收率可达 72.16%~103.6%, 检出限为 0.02 mg/kg 。谢艳丽等^[34]采用 GC 法测定荔枝果肉及全果中多效唑的残留量, 样本经乙腈提取, 石墨化炭黑柱净化, GC 法检测, 多效唑的平均回收率为 85%~105%, 检出限为 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3.2 GC-MS 法

张威远等^[35]采用气相色谱-三重四级杆串联质谱仪(GC-MS/MS)对成熟桃果实中的多效唑残留量进行了测定, 多效唑在 0.02~5.00 mg/kg 范围内线性相关, 最低检测浓度

为 0.005 mg/kg, 平均添加回收率在 82.82%~101.35%。宋莹等^[36]采用 GC-MS/MS 法检测了桃、樱桃和荔枝中多效唑的残留量, 样品的平均回收率为 86.7%~126.7%, 在桃、樱桃和荔枝中的检出限分别为 0.4、0.5、0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3.3 LC-MS 法

Ferracini 等^[37]采用 LC-MS/MS 法建立了芒果中多效唑残留量的检测方法, 检测限为 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 1.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 82%~94%。徐永等^[38]采用超高效液相色谱-质谱联用法(UPLC-MS/MS)分析了西瓜、杨梅中多效唑的农药残留量, 样品采用乙腈提取, 氨基固相萃取柱净化, 西瓜中多效唑的平均回收率为 85.4%~99.4%, 杨梅中多效唑的平均回收率为 84.3%~99.3%, 检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.4 矮壮素

矮壮素(chlormequat)是季铵盐类植物生长调节剂, 用于控制小麦、水稻、棉花、烟草、梨、番茄等作物的生长, 可抑制作物细胞的伸长, 但不抑制其分裂, 可使植株变矮。CAC、我国、欧盟和日本均对农产品中矮壮素的 MRLs 做出规定, CAC 规定了大麦、燕麦等 24 种农产品的 MRL, 其范围为 0.04~30 mg/kg ^[15]。我国对小麦、棉籽、玉米等 11 种农产品中多效唑的 MRLs 规定为 0.1~10 mg/kg ^[16]。欧盟制定了水果、蔬菜等 300 多种农产品中矮壮素的最大残留限量, 多数水果、蔬菜中矮壮素的残留限量不超过 0.05 mg/kg , 坚果中矮壮素的 MRLs 为 0.1 mg/kg , 亚麻籽和油菜籽中矮壮素的 MRLs 为 7 mg/kg , 梨中矮壮素的 MRLs 暂定为 0.1 mg/kg ^[18]。日本对 100 余种农产品中矮壮素的 MRLs 做出明确规定, 除梨中矮壮素的 MRLs 为 3 mg/kg , 枣中矮壮素的 MRLs 值为 2 mg/kg , 葡萄中矮壮素的 MRLs 值为 1 mg/kg 外, 其他水果中矮壮素的限量值均为 0.05 mg/kg , 大白菜、苦苣等蔬菜中矮壮素的 MRLs 为 0.05 mg/kg , 小麦、大麦等粮谷中矮壮素的 MRLs 为 0.05~10 mg/kg 。此外日本肯定列表中还规定其他豆类的 MRLs 为 0.05 mg/kg , 其他粮谷的 MRLs 为 10 mg/kg , 其他百合科、菊科、伞形花科、茄科、葫芦科等蔬菜、其他柑橘类水果中矮壮素的 MRLs 为 0.05 mg/kg , 其他十字花科蔬菜的 MRLs 为 3 mg/kg , 其他油料种籽、其他水果、其他坚果的 MRLs 为 0.1 mg/kg ^[19]。美国的相关标准中尚未规定矮壮素在农产品中的 MRLs^[17]。常见农产品中矮壮素的最大残留限量值如表 3 所示。

矮壮素的化学性质相对稳定, 紫外可见光区无吸收, 因此, 传统的光学方法无法对其进行直接检测。多数方法需要对矮壮素进行化学衍生化后才能分析, 但衍生化过程导致矮壮素的回收率降低, 干扰物质增加, 易产生假阳性结果^[39]。LC-MS 法技术同时具有液相色谱的高效分离能力和质谱的高灵敏度显著特征, 通过筛选矮壮素的离子碎片(离子对: 122/58 m/z 和 122/63 m/z), 可直接对矮壮素进行准确定性、定量分析, 被广泛应用于矮壮素残留量的检测^[40]。

鲁立良等^[41]采用 Strata-X-C 混合型阳离子萃取小柱净化, 实现了大米、面粉、梨、番茄和番茄酱中矮壮素的 HPLC-MS/MS 法检测, 矮壮素在 0.02~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内呈良好线性关系, 定量限为 0.05~0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 0.02~0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Guo 等^[42]采用 HPLC-MS 法对棉花中矮壮素的残留量进行检测, 检出限为 0.1 mg/kg 。

表 3 常见农产品中矮壮素最大残留限量值(mg/kg)
Table 3 MRLs of chlormequat in agricultural products(mg/kg)

农产品	CAC	中国	欧盟	美国	日本
大麦	2	2	2	/	0.5
棉籽	0.5	0.5	0.1	/	0.5
鸡蛋	0.1	/	0.05	/	0.1
山羊肉	0.2	/	0.05	/	/
牛肉	0.5	/	0.05	/	0.2
猪肉	0.5	/	0.05	/	0.2
鸡肉	0.04	/	0.05	/	0.04
油菜籽	5	5	7	/	5
菜籽油	0.1	0.1	/	/	0.1
小麦	3	5	2	/	5
小麦粉	2	/	/	/	5
牛奶	0.5	/	0.05	/	0.5
燕麦	10	10	5	/	/
黑麦	3	3	0.05	/	5
黑小麦	3	3	2	/	/
玉米	7	5	0.05	/	/

注: “/”表示未规定

2.5 2, 4-D

2, 4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2, 4-D), 是一种高效、内吸、高选择性、低毒性的植物生长调节剂, 可用于提高座果率、增大果实、提高农产品品质等。2, 4-D 在自然条件下难以降解, 水溶性也较低, 因此, 如果使用不当, 会对生态环境和人类健康造成严重的危害。CAC、我国、欧盟、美国和日本均对农产品中 2, 4-D 的 MRLs 做出规定。CAC 规定了 25 种(类)农产品中 2, 4-D 的 MRLs, 除饲料外, 农产品中 2,4-D 的 MRLs 0.01~2 mg/kg ^[15]。我国在 GB 2763-2014 中对谷物/油料、油料和油脂、蔬菜、水果、坚果、糖料、食用菌这 6 大类农产品中 2, 4-D 的 MRLs, 除小麦和黑麦中的限量值为 2 mg/kg , 番茄的限量值为 0.5 mg/kg 外, 其他农产品的限量范围为 0.01~0.2 mg/kg ^[16]。欧盟对水果、蔬菜等 378 种农产品中 2, 4-D 的 MRLs 做出规定, 多数水果、蔬菜、粮谷中 2, 4-D

的限量值不得超过 0.05 mg/kg, 柑橘类水果中 2, 4-D 的 MRLs 为 1 mg/kg, 坚果中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.05 mg/kg, 茶、咖啡豆、油籽中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.1 mg/kg^[17]。日本对 131 种农产品中 2, 4-D 的 MRL 同样做出明确规定, 其中西瓜、甜瓜、油桃、蓝莓等 33 种水果中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.01~5 mg/kg, 夏橙和柠檬中 2, 4-D 的 MRLs 为 2 mg/kg, 杏的 MRLs 为 5 mg/kg, 大白菜、卷心菜等多数蔬菜中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.05~0.08 mg/kg, 番茄中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.2 mg/kg, 芦笋中 2, 4-D 的 MRLs 为 5 mg/kg, 小麦、大麦等粮谷中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.05~0.5 mg/kg。此外日本肯定列表还规定其他豆类中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.05 mg/kg, 其他粮谷中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.5 mg/kg, 其他百合科蔬菜中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.05 mg/kg, 其他菊科、伞形花科、茄科、十字花科和葫芦科蔬菜中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.08 mg/kg, 其他柑橘类水果中 2, 4-D 的 MRLs 为 2 mg/kg, 其他油料种籽中 2, 4-D 的 MRLs 为 0.05 mg/kg, 其他水果和其他坚果的中 2, 4-DMRLs 为 0.2 mg/kg^[19]。美国也对 145 种农产品中 2, 4-D 的 MRLs 做出规定^[17]。常见农产品中 2, 4-D 的最大残留限量值如表 4 所示。

表 4 不同国家和组织现行规定常见农产品中 2, 4-D 最大残留限量值(mg/kg)

Table 4 MRLs of 2, 4-D in agricultural products(mg/kg)

农产品	CAC	中国	欧盟	美国	日本
橙	1	/	1	3	2
鸡蛋	0.01	/	0.01	/	0.01
玉米	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
羊肉	0.2	/	0.05	0.3	0.2
牛奶	0.01	/	0.01	0.05	0.01
马铃薯	0.2	0.2	0.05	0.4	0.2
鸡肉	0.05	/	0.05	/	0.05
小麦	2	2	0.05	2	0.5
大豆	0.01	0.01	0.1	0.02	0.05
水稻	0.01	/	0.05	0.05	0.1
大白菜	/	0.2	0.05	/	0.08
番茄	/	0.5	0.05	/	0.2
茄子	/	0.1	0.05	/	0.08
辣椒	/	0.1	0.05	/	/
蘑菇类(鲜)	/	0.1	/	/	0.05

注: “/” 表示未规定

2, 4-D 化学性质稳定, 可采用多种技术进行检测。Liu 等^[43]制备了特异性的单分散的大孔核壳分子印迹粒子并用于 2, 4-D 的测定, 回收率可达 90.0%~93.4%, RSD

为 3.1%~3.4%。而 Wang 等^[44]则采用基于表面起伏光栅的分子印迹膜对 2, 4-D 进行测定, 所建立的检测方法具有高灵敏度、快速响应、高选择性、连续感知能力、重复性好等优点。

2.6 乙烯利

乙烯利(ethephon)又名乙烯磷, 是一种人工合成的植物生长调节激素, 乙烯利可以释放出乙烯, 具有促进果实成熟, 调节性别转化等作用。广泛用于促进果蔬提早着色, 成熟, 调节花期, 缩短作物生长期和提高产量等。CAC、我国、欧盟、美国和日本均对农产品中乙烯利的 MRLs 做出规定。CAC 对苹果、大麦、蓝莓等 41 种农产品中乙烯利的 MRLs 做出规定, 其限量范围为 0.05~20 mg/kg。我国对棉籽、玉米、香蕉、菠萝、猕猴桃、荔枝、芒果等 22 种农产品中乙烯利的 MRLs 做出规定^[15]。美国制定了樱桃、黄瓜、牛肉等 54 种农产品中乙烯利的 MRLs, 其限量范围为 0.002~30 mg/kg^[17]。日本对大米、小麦、洋葱等 167 种农产品中乙烯利的 MRLs 做出规定, 其范围为 0.05~20 mg/kg^[19]。常见农产品中乙烯利的最大残留限量值如表 5 所示。

表 5 不同国家和组织现行规定常见农产品中乙烯利的最高残留限量值(mg/kg)

Table 5 MRLs of ethephon in agricultural products(mg/kg)

农产品	CAC	中国	欧盟	美国	日本
苹果	5	5	0.6	5	5
大麦	1	/	1	2	1
蓝莓	20	20	20	20	20
樱桃	10	10	3	10	10
鸡蛋	0.2	/	0.05	0.002	0.2
棉籽	2	2	0.1	6	2
牛肉	0.1	/	0.05	0.02	0.1
羊肉	0.1	/	0.05	0.02	0.1
鸡肉	0.1	/	0.05	0.01	0.1
葡萄	1	1	0.7	2	1
榛子	0.2	0.2	0.2	0.2	/
牛奶	0.05	/	0.05	0.01	0.05
番茄	2	2	1	2	2
小麦	1	1	1	2	2
玉米	/	0.5	0.05	/	0.5
香蕉	/	2	0.05	/	2
菠萝	2	2	2	2	2
猕猴桃	/	2	0.05	/	0.5
荔枝	/	2	0.05	/	/
芒果	/	2	0.05	/	2

注: “/” 表示未规定

日前农产品中乙烯利的残留量常用气相色谱法进行检测,主要利用乙烯利在碱性水溶液中受热分解成乙烯的性质。孔祥虹等^[45]建立了采用顶空气相色谱快速测定猪肉、牛肉、鸡肉中乙烯利残留的方法,将样品加入碱液后在70℃下恒温加热,吸取顶空瓶中的上层气体,采用石英毛细管色谱柱分离,乙烯利在0.1~10 μg/mL范围内线性关系良好,猪肉中乙烯利的回收率为91.2%~95.1%,牛肉中乙烯利的回收率为90.9%~94.9%,鸡肉中乙烯利的回收率为91.0%~96.0%。曹洪恩等^[46]采用静态顶空-气相色谱法检测豆芽中乙烯利残留量,检出限为0.01 mg/kg,平均回收率为86.72%~94.12%。同时,LC-MS法也被用于果蔬中乙烯利的测定。栗有志等^[47]将样品经N-丙基乙二胺和石墨化炭黑进行净化后,采用电喷雾电离正离子模式和多反应检测对黄瓜、番茄、辣椒、苹果、香蕉5种基质中的乙烯利进行测定,结果表明乙烯利在0.5~50 mg/L范围内线性关系良好,回收率在80.5%~92.7%。

3 植物生长调节剂的多残留测定

近年来,质谱技术的发展大大促进了植物生长调节剂检测技术的进步,提高了检测灵敏度,实现了痕量检测,并实现同时定性与定量分析,高效液相色谱、超高效液相色谱与质谱的联用更推进了多种植物生长调节剂的同时快速分析,实现了高效、高灵敏度、高准确性的理想分析方法解决方案。

Han等^[48]建立了液相色谱-串联质谱同时测定葡萄中吲哚-3-乙酸、吲哚-3-丁酸、 α -萘乙酸、赤霉素和异戊烯腺嘌呤等5种植物生长调节剂,样品采用含有1%甲酸的水溶液提取,Oasis HLB固相萃取柱净化,该方法平均回收率为82.5%~105.4%,检出限为0.05~1.00 μg/L,RSD在13.0%以内,可用于30种葡萄样品中快速分析植物生长调节剂多残留分析。吴凤琪等^[49]建立了水果中乙烯利、丁酰肼、抑芽丹、赤霉素、玉米素、氯吡脞、矮壮素、 α -萘乙酸等8种植物生长调节剂的LC-MS/MS检测方法,匀浆后的水果样品采用乙腈提取,SPE净化处理后,采用电喷雾-多反应监测模式,正负离子切换进行监测,并用外标法定量;8种植物生长调节剂在2.0~100.0 mg/L范围内,回收率为70.0%~101.0%之间,RSD均在10%以内,赤霉素、氯吡脞、萘乙酸和矮壮素的定量限为5.0 mg/L,玉米素、乙烯利、抑芽丹和丁酰肼的定量限为10.0 mg/L。

4 展望

随着植物生长调节剂的广泛使用,残留危害也日趋严重,对其残留的分析也越来越重要,因此,对植物生长调节剂的残留分析检测提出了更高的要求,未来检测技术会加速向自动化、高灵敏度、高特异性、现场化等方向发展,以满足快速、准确、痕量分析的检测要求。但是,目前

我国对植物生长调节剂限量标准较少,所涉及的农产品种类和产品指标比较局限,与日本、美国等发达国家存在较大的差距,我国仍需要不断革新检测技术,进一步完善植物生长调节剂的限量标准,扩大农产品限量标准的种类,实现有据可依,从而消除国际贸易中的壁垒,增强我国农产品的国际竞争力,同时为消费者的身体健康提供保障。

参考文献

- [1] Ismail I, Ismail C. Investigation of neurotoxic and immunotoxic effects of some plant growth regulators at subacute and subchronic applications on rats [J]. *Toxicol Ind Health*, 2015, 31(12): 1095-1105.
- [2] Katarzyna HW, Michal F. The studies on the toxicity mechanism of environmentally hazardous natural (IAA) and synthetic (NAA) auxin-the experiments on model *Arabidopsis thaliana* and rat liver plasma membranes [J]. *Colloid Surface B*, 2015, 130: 53-60.
- [3] Troudi A, Mahjoubi AS, Zeghal N. Hepatotoxicity induced by gibberellic acid in adult rats and their progeny [J]. *Exp Toxicol Pathol*, 2010, 62(6): 637-642.
- [4] Tuluze Y, Celik I. Influence of subacute and subchronic treatment of abscisic acid and gibberellic acid on serum marker enzymes and erythrocyte and tissue antioxidant defense systems and lipid peroxidation in rats [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2006, 86(2): 85-92.
- [5] 李进寿, 阮俊峰, 耿宏, 等. 多效唑暴露对褐菟丝子抗氧化防御系统的影响[J]. *厦门大学学报*, 2013, 52(2): 267-272.
Li JS, Ruan JF, Geng H, et al. Effects of paclobutrazol exposure on antioxidant system of fish spleen [J]. *J Xiamen Univ*, 2013, 52(2): 267-272.
- [6] Chen RT, Deng YY, Chen XY, et al. Study on the two-generation reproductive toxicity of paclobutrazol in SD rats [J]. *Toxicol Lett*, 2008, 180(3): S165.
- [7] Begum Y, Emine B, Hamza O, et al. Cytotoxic effects of ethephon and maleic hydrazide in Vero, Hep2, HepG2 cells [J]. *Drug Chem Toxicol*, 2014, 37(4): 459-465.
- [8] Deka M, Dutta U. Chronic exposure to ethephon induces reproductive stress in albino rat [J]. *Toxicol Lett*, 2013, 221(3): S218.
- [9] Bonvallot N, Canlet C, Tremblay-Franco M, et al. A low-dose of a complex pesticide mixture disrupts the metabolome of pregnant rats and their offspring [J]. *Toxicol Lett*, 2014, 229S: S234.
- [10] 于文辉, 高永泉, 赵文, 等. 乙烯利体内致突变性研究[J]. *农药学报*, 2006, 8(2): 184-186.
Yu WH, Gao YQ, Zhao W, et al. Study on mutation of ethephon in mice [J]. *Chin J Pest Sci*, 2006, 8(2): 181-186.
- [11] 林利美, 黄大伟, 郭娇娇, 等. 氯吡脞对小鼠的毒性实验研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(14): 360-362.
Lin LM, Huang DW, Guo JJ, et al. Study on toxicity test of forchlorfenuron in mice [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(14): 360-362.
- [12] Bharadwaj L, Dhami K, Schneberger D, et al. Altered gene expression in human hepatoma HepG2 cells exposed to low-level 2, 4-dichloro phenoxyacetic acid and potassium nitrate [J]. *Toxicol In Vitro*, 2005, 19(5): 603-619.
- [13] Helmut T, Steffen B, Siegfried K, et al. Influence of chlorocholine chloride-treated wheat on selected *in vitro* fertility parameters in male

- mice [J]. *Reprod Toxicol*, 1999, 13: 399–404.
- [14] 李春梅, 金芬, 于洪侠, 等. 矮壮素对小鼠一般生殖毒性的研究[J]. *环境与健康杂志*, 2011, 28(8): 667–670.
Li CM, Jin F, Yu HX, *et al*. Reproductive toxicity of chlormequat chloride to mice [J]. *J Environ Health*, 2011, 28(8): 667–670.
- [15] Codex Alimentarius International Food Standards CAC/MRL2-2015 [DB/OL]. [2015-7]. <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/>
- [16] GB2763-2014 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. GB2763-2014 National food safety standard maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [17] US Government Printing Office Federal Digital System Electronic Code of Federal Regulations [DB/OL]. [2015-11-2]. <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr&tpl=/index.tpl>
- [18] EU pesticides database [DB/OL]. [2015-10-28]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database>.
- [19] The Japan Food Chemical Research Foundation Maximum Residue Limits (MRLs) List of Agricultural Chemicals in Foods [DB/OL]. [2015-10-30]. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>
- [20] 罗伟强, 肖小华, 李攻科. 蔬果中氯吡啶残留样品前处理及分析方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(4): 1089–1093.
Luo WQ, Xiao XH, Li GK. Progress in sample preparation and analysis of forchlorfenuron in vegetables and fruits [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(4): 1089–1093.
- [21] Suarez-Pantaleon C, Mercader JV, Agullo C, *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): 6351–6353.
- [22] Xu Q, Cai LJ, Zhao HJ, *et al*. Forchlorfenuron detection based on its inhibitory effect towards catalase immobilized on boron nitride substrate [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 63: 294–300.
- [23] Negre M, Passarella I, Vindrola D, *et al*. Determination of forchlorfenuron in fruits by solid phase or QuEChERS extraction and LC-UV or LC/MS/MS [J]. *J AOAC Int*, 2014(3): 938–941.
- [24] Bharat U, Kaushik B, Ramteke SD, *et al*. Oulkar, dissipation kinetics of forchlorfenuron, 6-benzyl aminopurine, gibberellic acid and ethephon residues in table grapes (*Vitis vinifera*) [J]. *Food Chem*, 2013, 4: 4208–4214.
- [25] 侯玉茹, 杨媛, 石磊, 等. 固相萃取-高效液相色谱法检测葡萄中氯吡啶的研究[J]. *食品科技*, 2011, 36(1): 255–258.
Hou YR, Yang Y, Shi L, *et al*. Study of determination of forchlorfenuron in grape by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2011, 36(1): 255–258.
- [26] 陈长龙, 李建中, 王会利, 等. 氯吡啶在土壤和西瓜中的残留分析[J]. *环境化学*, 2006, 25(6): 789–792.
Chen CL, Li JZ, Wang HL, *et al*. Residue analysis on forchlorfenuron in watermelon soil field [J]. *Environ Chem*, 2006, 25(6): 789–792.
- [27] 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啶[J]. *色谱*, 2007, 25(3): 441–442.
Hu JT, Sheng Y, Fang Z, *et al*. Fast detection of forchlorfenuron in Kiwifruit by dispersive solid phase extraction-HPLC [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(3): 441–442.
- [28] Valverde A, Aguilera A, Ferrer C, *et al*. Analysis of forchlorfenuron in vegetables by LC/TOF-MS after extraction with the buffered QuEChERS method [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(5): 2818–2823.
- [29] Campillo N, Vinas P, Ferez M, *et al*. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of three cytokinin compounds in fruits and vegetables by liquid chromatography with time of flight mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2013, 116: 376–381.
- [30] Xie W, Han C, Zheng Z, *et al*. Determination of Gibberellin A₃ residue in fruit samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2011, 127(2): 890–892.
- [31] 张军, 杜平. 高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄中的吡效隆和赤霉素[J]. *色谱*, 2011, 29(11): 1133–1136.
Zhang J, Du P. Determination of forchlorfenuron and gibberellin acid in the grapes using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(11): 1133–1136.
- [32] Li GL, Liu SC, Sun ZW, *et al*. A simple and sensitive HPLC method based on pre-column fluorescence labelling for multiple classes of plant growth regulator determination in food samples [J]. *Food Chem*, 170: 123–130.
- [33] 杨莎莎, 李海畅, 董婷. 多效唑在水稻环境中的残留及消解动态[J]. *山地农业生物学报*, 2013, 32(1): 71–74.
Yang SS, Li HC, Dong T. Residue and decline trends of paclobutrazol in rice field [J]. *J Moun Agric Boil*, 2013, 32(1): 71–74.
- [34] 谢艳丽, 章程辉, 梁振益, 等. 毛细管气相色谱法检测荔枝中多效唑残留量[J]. *现代农药*, 2011, 10(1): 36–40.
Xie YL, Zhang CL, Liang ZY, *et al*. Residue determination of paclobutrazol in lichi with capillary gas chromatography [J]. *Mod Agrochem*. 2011, 10(1): 36–40.
- [35] 张威远, 陈锦永, 方金豹, 等. 多效唑在桃果实中的残留量评估[J]. *园艺学报*, 2013, 40(7): 1369–1374.
Zhang WY, Chen JY, Fang JB, *et al*. Evaluation on residue amount of paclobutrazol in peach fruit [J]. *Acta Horti Sin*, 2013, 40(7): 1369–1374.
- [36] 宋莹, 张耀海, 黄霞, 等. 气相色谱-串联质谱法快速检测水果中的多效唑残留[J]. *分析化学*, 2011, 39(8): 1270–1273.
Song Y, Zhang YH, Huang X, *et al*. Rapid determination of paclobutrazol in fruit by QuEChERS cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(8): 1270–1273.
- [37] Ferracini VL, Queiroz SCN, Rosa MA. Determination of paclobutrazol in mango by LC/MS/MS system [J]. *Toxicol Lett*, 2008, 180S: S232–S246.
- [38] 徐永, 寿林飞, 虞森, 等. 超高效液相色谱-串联四级质谱联用法测定水果中多效唑、氯吡啶和咪鲜胺的残留[J]. *农药学报*, 2012, 14(1): 61–66.
Xu Y, Shou LF, Yu M, *et al*. UPLC-MS/MS method for determination of paclobutrazol forchlorfenuron and prochloraz residues in fruits [J]. *Chin J Pest Sci*, 2012, 14(1): 61–66.
- [39] 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]. *J Chromatogr*, 2011, 29(3): 244–248.
- [40] Esparza X, Moyano E, Galceran MT. Analysis of chlormequat and mepiquat by hydrophilic interaction chromatography coupled to tandem mass spectrometry in food samples [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 4402–4406.
- [41] 鲁立良, 罗小玲, 王远, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中的

- 矮壮素与缩节胺残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(3): 321-325.
- Lu LL, Luo XL, Wang Y, Hao JY. Determination of chlormequat and mepiquat residues in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(3): 321-325.
- [42] Guo XL, Xu YJ, Zhang FH, *et al.* Chlormequat residues and dissipation rates in cotton crops and soil [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2010, 73(4): 642-646.
- [43] Liu YL, He YH, Jin YL, *et al.* Preparation of monodispersed macroporous core-shell molecularly imprinted particles and their application in the determination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. J Chromatogr A, 2014, 1323: 11-17.
- [44] Wang XQ, Liu XY, Wang XQ. Surface-relief-gratings based on molecularly imprinted polymer for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid detection [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2015, 220(1): 873-879.
- [45] 孔祥虹, 李春艳, 邹阳, 等. 顶空气相色谱法快速测定肉及肉制品中乙烯利的残留量[J]. 分析实验室, 2010, 29(4): 18-21.
- Kong XH, Li CY, Zou Y, *et al.* Rapid determination of ethephon residues in meats and meat products by head space gas chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(4): 18-21.
- [46] 曹洪恩, 夏慧, 卢平, 等. 静态顶空-气相色谱法测定豆芽中乙烯利的农药残留[J]. 农药, 2011, 50(4): 286-288.
- Cao HE, Xia H, Lu P, *et al.* Determination of ethephon residues in bean sprout samples by static headspace gas chromatography [J]. Chin J Pestic, 2011, 50(4): 286-288.
- [47] 粟有志, 李艳美, 尚爽, 等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法测定果蔬中乙烯利残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(10): 1237-1241.
- Su YZ, Li YM, Shang S, *et al.* Determination of ethephon residue in fruits and vegetables by QuEChERS/high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(10): 1237-1241.
- [48] 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.
- [49] 吴凤琪, 靳保辉, 陈波, 等. 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, Jin BH, Chen B, *et al.* Determination of eight exogenous plant growth regulator in fruit by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin Sci Bull, 2010, 26(15): 115-119.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



戴莹, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品安全检测技术研究。
E-mail: yingdai100@163.com



冯晓元, 博士, 研究员, 主要研究方向果品质量与安全。
E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com