

2015年吉林省市售水果中植物生长调节剂残留量 监测结果分析

姜楠*, 刘思洁, 崔勇, 李青

(吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062)

摘要: **目的** 了解吉林省内市售水果中植物生长调节剂的残留情况, 通过对监测数据的分析, 为制定食品安全政策法规提供科学依据。 **方法** 2015年从吉林省9个地区采集75份水果样品, 采用 BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 色谱柱, 以乙腈和 0.01% 氨水为流动相, 梯度洗脱, 流速为 0.3 mL/min, 柱温 35 °C, 多效唑, ESI(+); 赤霉素、2,4-D、噻苯隆、氯吡脞和 4-氯苯氧乙酸, ESI(-), 在此色谱质谱条件下进行检测。 **结果** 4-氯苯氧乙酸检出率为 6.67%, 赤霉素检出率 10.67%, 氯吡脞检出率为 18.67%, 多效唑检出率为 16%, 2,4-D 检出率为 16%, 噻苯隆检出率 0%。 **结论** 市售水果中植物生长调节剂残留量检出率比较高, 应加大监测力度, 通过监测数据的结果分析, 采取相应措施以提高食品安全性。

关键词: 植物生长调节剂; 超高效液相色谱质谱法; 残留量; 水果

Monitoring results of plant growth regulators residues of fruits in Jilin in 2015

JIANG Nan*, LIU Si-Jie, CUI Yong, LI Qing

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

ABSTRACT: Objective To detect and analyze the plant growth regulators residues of fruits in Jilin, so as to provide the scientific evidence for developing food safety policies and regulations. **Methods** Seventy-five samples were collected from 9 regions of Jilin province in 2015. The samples were separated on a BEH C₁₈ column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), with the mobile phase of acetonitrile and water (containing 0.01% ammonium hydroxide). A gradient program was set up, the mobile phase flow rate was 0.3 mL/min, and the column temperature was set at 35 °C. An ESI interface was used for mass analysis. Paclobutrazol was detected in the positive ion mode and gibberellins, 2,4-D, thidiazuron, forchlorfenuron, and 4-chlorophenoxyacetic acid were detected in the negative ion mode. **Results** The detection rates of 4-chlorophenoxyacetic acid, gibberellic acid, forchlorfenuron, paclobutrazol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, and thidiazuron were 6.67%, 10.67%, 18.67%, 16%, 16%, 0%, respectively. **Conclusion** The detection rates of the plant growth regulators in the fruits of Jilin were high. The monitoring strength should be enhanced and certain measures should be taken to assure the safety of the food.

KEY WORDS: plant growth regulator; ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry; residues; fruit

*通讯作者: 姜楠, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 86646932@qq.com

*Corresponding author: JIANG Nan, Technologist-in-charge, Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, Changchun130062, China. E-mail: 86646932@qq.com

1 引言

植物生长调节剂是一种经由外部施予植物即可以对植物生长发育达成调节或促进作用的非营养类化学物质,主要分为人工合成和生物提取天然植物激素两种。植物生长调节剂在极低浓度下对植物的发育过程起到重要作用,依照它所具有的功能区分可分为生长素类、赤霉素类、细胞分裂类、催熟剂类和生长抑制剂类等。目前,国内外已生产的植物生长调节剂达到100种以上,而其中应用广泛有40种左右。如今植物生长调节剂因其在改善作物生长、提高作物产量与质量上的重要作用而越来越多地应用于农业生产中,但和其他农药一样,植物生长调节剂也有一定的毒性,例如经常食用由激素催熟长成的反季节蔬菜和水果可能造成人体代谢失调,进而可能引发各种疾病。因此,随着植物生长调节剂在农业生产中日益广泛应用,其因滥用及使用不当导致的食品安全问题日渐增多,由此引发的食品安全事故也频繁发生,给人民身体健康造成了不可忽视的危害。植物生长调节剂在食品中的残留也因此成为影响我国食品安全的主要因素之一。从食品安全的角度来看,加快食品中植物生长调节剂残留技术的研究,并且对其监测数据分析研究很有必要^[1-4]。

目前 GB 2763-2014《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[5]中规定的植物生长调节剂只有矮壮素、胺鲜酯、单氰胺、多效唑、氯苯胺灵、氯吡脞、萘乙酸、噻苯隆、噻节因、四氯硝基苯、抑芽丹和乙烯利12种,这些项目基本都是使用单一农药检测技术,而其他滥用的植物生长调节剂残留的检测标准有北京市地方标准 DB11/T 379-2006《豆芽中4-氯苯氧乙酸钠、6-苄基腺嘌呤、2,4-滴、赤霉素、福美双的测定》^[6]和浙江省地方标准 DB33/T 625.3-2007《无公害豆芽第3部分:6-苄基腺嘌呤残留量和4-氯苯氧乙酸钠残留量的测定》^[7]; GB/T 23381-2009《食品中6-苄基腺嘌呤的测定高效液相色谱法》; GB/T 5009.165-2003《粮食中2,4-D丁酯残留量的测定》; GB/T 5009.175-2003《粮食和蔬菜中2,4-D残留量的测定》。上述几个标准和相关检测植物生长调节剂的文献报道采用了气相色谱法^[8]、气相色谱-质谱法^[9]、液相色谱法^[10-12]、液相色谱-质谱法^[13-20]等方法对单一或几个植物生长调节剂进行检测。给出的检测方法较为繁琐,检测成本高,检测效率低,灵敏度

达不到国际上残留级别检测的要求;且上述标准和文献也仅仅覆盖了部分果蔬中使用的植物生长调节剂,难以满足实际食品安全监测工作的需要。目前针对水果中植物生长调节剂残留情况的监测数据进行分析的文献很少,而且分析的比较简单笼统,分析的对象也是单一对象,没有专门进行多种类植物生长调节剂的数据分析^[21]。本研究已经列入2015年国家食品安全风险监测项目中,所以对本测定结果研究分析很有必要。

2 材料与方法

2.1 样品来源

葡萄、西瓜、猕猴桃、樱桃、蓝莓、草莓、杨梅等样品分别在吉林省食品安全风险监测点(主要是农贸市场、副食品商店和超级市场)采集。

2.2 检测指标

赤霉素、多效唑、2,4-D、噻苯隆、氯吡脞、4-氯苯氧乙酸。

2.3 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱联用仪(美国 Waters 公司);离心机(CF16RN, 日本日立公司)。

赤霉素、多效唑、2,4-D、噻苯隆、氯吡脞标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;4-氯苯氧乙酸标准品购自德国 CNW 公司。乙腈、乙酸(色谱纯,美国 Fisher 公司);氨水(优级纯,国药集团);氯化钠(分析纯,北化厂);分散固相萃取管(含有25 mg C₁₈和150 mg 无水硫酸镁);实验用水为 Milli-Q 超纯水。

2.4 检测方法

2.4.1 方法

采用2015年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册^[22]中的方法进行检测。

2.4.2 色谱条件

色谱柱为 Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, Waters 公司);流动相为乙腈-0.01%氨水,流速为0.3 mL/min,采用梯度洗脱方法:0~12 min, 5%乙腈~70%乙腈;12.0~12.1 min, 70%乙腈~5%乙腈,平衡时间2.9 min,总运行时间15 min;柱温35℃,进样量2 μL。

2.4.3 质谱条件

离子源为电喷雾离子源,电离模式:多效唑,

ESI(+); 赤霉素、2,4-D、噻苯隆、氯吡脞、4-氯苯氧乙酸,ESI(-); 多离子反应监测 MRM, 毛细管电压: 2.8kV(-); 2.9 kV (+); 离子源温度: 150 °C; 脱溶剂气温度: 500 °C; 脱溶剂气流量: 1000 L/h。赤霉素、多效唑、2,4-D、噻苯隆、氯吡脞、4-氯苯氧乙酸的 MRM 质谱参数见表 1。

2.5 质量控制

在进样时采取每 10 个样品后添加 1 个标准, 保证进样结果准确。

3 结果与分析

3.1 方法的标准曲线、线性范围、检出限、精密度和准确度

本方法测定的线性范围为 0.5~200.0 $\mu\text{g/L}$; 检出

限为 0.05~1.0 $\mu\text{g/kg}$, 精密度为 2.34%~5.02%; 准确度为 81.2%~105.0%, 均满足 6 种植物生长调节剂的实验要求, 具体数据见表 2。

3.2 监测结果

吉林省在 2015 年对共计 75 份样品中的 6 种植物生长调节剂进行了监测, 监测结果见表 3 和表 4。

由表 3 和表 4 可以看出, 2015 年吉林省市售水果中 6 种植物生长调节剂的检出率相对较高: 除噻苯隆外均有检出, 并且最高的检出率达到近 20%。2015 年吉林省市售水果采样共计 75 份, 其中 34 份样品检出含有植物生长调节剂, 检出率达到 45.3%, 检出样品中植物生长调节剂成分 1~3 种不等。

表 1 6 种植物生长调节剂的 MRM 质谱参数

Table 1 MS parameters in MRM mode of 6 kinds of plant growth regulators

植物生长调节剂	母离子(m/z)	定量离子(m/z)	碰撞能量(eV)	定性离子(m/z)	碰撞能量(eV)	锥孔电压(V)
多效唑	294	70	25	124.9	40	10
赤霉素	345.1	239.1	20	143.1	35	15
2,4-D	218.9	160.9	18	124.9	35	10
噻苯隆	219	100	13	71	35	8
氯吡脞	246	127	15	91	35	10
4-氯苯氧乙酸	185	127	15	141	9	15

表 2 6 种植物生长调节剂标准曲线、检出限、精密度、加标回收率及线性范围 ($n=6$)

Table 2 Linearity curve, LOD, precision, relative standard deviation, and linear range of 6 kinds of plant growth regulators ($n=6$)

组分	线性曲线	相关系数(r)	检出限($\mu\text{g/kg}$)	RSD(%)	回收率(%)	线性范围($\mu\text{g/L}$)
4-氯苯氧乙酸	$Y=1619.71X-360.889$	0.9995	1.0	4.02	81.2	5.0~200.0
赤霉素	$Y=1040.26X+728.458$	0.9991	1.0	2.34	95.4	5.0~200.0
氯吡脞	$Y=12157.7X-1332.7$	0.9992	0.1	5.02	105.0	0.5~100.0
多效唑	$Y=128017X-3129.61$	0.9990	0.05	4.78	89.5	0.5~100.0
2,4-D	$Y=1404.15X+608.759$	0.9995	0.5	3.87	81.2	5.0~200.0
噻苯隆	$Y=2129.13X-311.235$	0.9993	0.5	2.53	95.6	5.0~200.0

表3 2015年吉林省市售水果中植物生长调节剂残留的监测结果
Table 3 Results of 6 kinds of plant growth regulator in Jilin in 2015

名称	样品个数	检出样品数量	检出组分数量	检出率(%)	检出组分
葡萄	21	11	1~3	52.4	多效唑、赤霉素、氯吡脞、2,4-D
西瓜	10	2	1	20.0	氯吡脞、多效唑
猕猴桃	14	7	1	50.0	氯吡脞
樱桃	12	8	1~3	66.7	赤霉素、氯吡脞、2,4-D、多效唑
蓝莓	5	0	0	0	/
草莓	8	1	2	12.5	氯吡脞、多效唑
杨梅	5	5	2~3	100.0	2,4-D、4-氯苯氧乙酸、多效唑

表4 75种水果中6种植物生长调节剂的检出范围、检出样品个数及检出率
Table 4 Detection range, number and rate of 6 kinds of plant growth regulators in 75 kinds of fruits

组分	检出范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出样品个数	检出率(%)
4-氯苯氧乙酸	11.6~65.6	5	6.67
赤霉素	2.77~506	8	10.67
氯吡脞	0.38~1.85	14	18.67
多效唑	0.13~145	12	16
2,4-D	1.36~80.3	12	16
噻苯隆	/	0	0

表5 6种植物生长调节剂在GB 2763-2014中最大残留限量规定、检出个数及超标率
Table 5 The maximum residue limits, detection number and over standard rate of 6 kinds of plant growth regulators in GB 2763-2014

组分	水果种类	最大残留限量(mg/kg)	检出样品个数	超标率(%)
4-氯苯氧乙酸	/	/	/	/
赤霉素	/	/	/	/
氯吡脞	橙	0.05	/	/
	枇杷	0.05	/	/
	猕猴桃	0.05	7	0
	葡萄	0.05	5	0
	西瓜	0.1	1	0
	甜瓜	0.1	/	/
多效唑	苹果	0.5	/	/
	荔枝	0.5	/	/
2,4-D	柑橘类水果	1	/	/
	仁果类水果	0.01	/	/
	核果类水果	0.05	5	0
	浆果及其他小型水果	0.1	3	0
噻苯隆	葡萄	0.05	0	0
	甜瓜	0.05	/	/

由表 3、表 4 和表 5 可以看出 2015 年吉林省市售水果中 6 种植物生长调节剂虽然按照 GB 2763-2014 中最大残留限量规定来看没有超标样品, 不过这是由于 GB 2763-2014 中规定的组分和种类不全, 其实植物生长调节剂的残留情况在水果中还是比较严重的。不同水果因为果实的性质不同导致使用植物生长调节剂的种类也不相同, 这对于植物生长调节剂的监管也造成一定的困难。

4 讨论

市售水果中植物生长调节剂残留检出率比较高, 根据抽检情况, 除葡萄外其他种类水果的检测样品比较少, 所得检出率不一定能代表所有产品, 需要加大采集的样本量。另外, 以上抽检结果应当引起国家的高度重视, 尽快制定出水果中多种植物生长调节剂的限量标准并且继续加大监测力度和种类, 增加抽检的数量及频次, 获得更多的食品安全监测数据, 为百姓食用安全的水果产品提供保障。

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, (8): 1-6.
Xu AD. Research progress of plant growth regulator commonly used in vegetables toxicity and residue problems [J]. China Veg, 2009, (8): 1-6.
- [2] 朱杰丽, 杨柳, 柴振林, 等. 国内外植物生长调节剂限量标准分析研究[J]. 生物灾害科学, 2013, 36(2): 232-236.
Zhu JL, Yang L, Chai ZL, *et al.* Analysis of maximum permissible concentrations of plant growth regulators [J]. Biol Disaster Sci, 2013, 36(2): 232-236.
- [3] 史晓梅, 金芬, 黄玉婷, 等. 水果中常用植物生长调节剂的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(4): 417-426.
Shi XM, Jin F, Huang YT, *et al.* Review on advance of plant growth regulators in fruits [J]. Sci Technol Food, 2012, 33(4): 417-426.
- [4] 苏明明, 杨春光, 李一尘, 等. 植物生长调节剂对粮食作物、瓜果的影响及其残毒研究综述[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 127-137.
Su MM, Yang CG, Li YC, *et al.* Research and application of plant growth regulators on amphiscarcas and food crop [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 127-137.
- [5] 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 standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [6] DB11/T 379 -2006 北京市地方标准 豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠、6-苄基腺嘌呤、2,4-滴、赤霉素、福美双的测定[S].
DB11/T 379 -2006 The provincial standard-Determination of 4-chlorophenoxyacetic sodium, 6-benzylam inopurine, 2,4-D, gibberellic acid and thiram residues in soybean sprout and mungbean sprout [S].
- [7] DB33/T 625.3-2007 无公害豆芽第 3 部分: 6-苄基腺嘌呤残留量和 4-氯苯氧乙酸钠残留量的测定[S].
DB33/T 625.3-2007 Environment-friendly bean sprouts-Part 3-Determination of 4-chlorophenoxyacetic sodium and 6-benzylam inopurine [S].
- [8] 李春丽, 尹桂豪, 刘春华. 超声萃取-气相色谱法测定芒果园土壤中多效唑残留量[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11): 4856-4857.
Li CL, Yin GH, Liu CH. Determination of paclobutrazolresidue in soil of mango garden by ultrasonic extraction-GC method [J]. J Anhui Agric Sci, 2009, 37(11): 4856-4857.
- [9] 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.* Determination of residual gibberellin in fruits by SPE-GC-MS [J]. Phy Test Chem Anal Part, 2006, 42(3): 194-196.
- [10] 湛社霞, 孙世宏, 臧李纳, 等. SPE-HPLC 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 2009, 19(3): 579-581.
Zhan SX, Sun SH, Zang LN, *et al.* Determination of gibberellin, benzoic acid, saccharin sodium and ponceau4R in fruits by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(3): 579-581.
- [11] 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): 311-312.
Zhou YM, Tang Y, Niu S. Determination of gibberellic acid residue in fruit by high performance liquid chromatography [J]. Sci Technol, 2009, 30(1): 311-312.
- [12] 曹斌, 于传宗, 何宝, 等. 蔡乙酸残留量的液相色谱法测定[J]. 现代农药, 2008, 7(6): 36-38.
Cao B, Yu CZ, He B, *et al.* Research of liquid chromatography method on naphthylacetate residues [J]. Mod Pestic, 2008, 7(6): 36-38.
- [13] 张婧雯, 郭春海, 葛世辉, 等. 固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法同时测定豆芽中 6-苄基腺嘌呤、赤霉素和 4-氯苯氧乙酸的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 441-445.
Zhang JW, Guo CH, Ge SH, *et al.* Simultaneous determination of 6-benzylaminopurine, gibberellin and 4-chlorophenoxyacetic acid in bean sprouts by solid phase extractionultra high

- performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2014, 26(5): 441-445.
- [14] 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 Agric Sci Bull*, 2010, 26(15): 115-119.
- [15] 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.
- [16] 李岩, 郑锋, 王明林, 等. 液相色谱-串联质谱法快速筛查测定浓缩果蔬汁中的 156 种农药残留[J]. *色谱*, 2009, 27(2): 127-137.
- Li Y, Zheng F, Wang ML, *et al.* Rapid screening and confirmation of 156 kinds of pesticide residues in concentrated fruit and vegetable juices using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(2): 127-137.
- [17] 张莹, 鹿毅, 杨涛, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法测定果蔬中 7 种植物生长促进剂残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(4): 442-447.
- Zhang Y, Lu Y, Yang T, *et al.* Determination of 7 kinds of plant growth regulator residues in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(4): 442-447.
- [18] 牟艳丽, 郭德华, 丁卓平. 高效液相色谱 - 串联质谱法检测瓜果中的 4 种植物生长调节剂的残留量[J]. *色谱*, 2013, 31(10): 1016-1020.
- Mou YL, Guo DH, Ding ZP. Determination of four plant growth regulator residues in amphisarcas by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(10): 1016-1020.
- [19] 李海艳, 尚德军, 巩志国, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法检测葡萄干中五种植物生长调节剂的残留[J]. *保鲜与加工*, 2014, 1(14): 27-32.
- Li HY, Shang DJ, Gong ZG, *et al.* Determination of the residues of the five kinds of plant growth regulators in raisins using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Storage Proc*, 2014, 1(14): 27-32.
- [20] 于红, 鹿毅, 王静静. HPLC-MS/MS 测定水果中残留的多效唑和烯效唑[J]. *新疆农业科学*, 2011, 48(1): 187-193.
- Yu H, Lu Y, Wang JJ. Determination of uniconazole and MET residues in fruits by HPLC-MS/MS [J]. *Xinjiang Agric Sci*, 2011, 48(1): 187-193.
- [21] 刘淑艳, 胡喜珍, 齐宏业, 等. 市售水果中乙烯利残留量调查[J]. *中国卫生工程学*, 2004, 3(4): 221-222.
- Liu SY, Hu XZ, Qi HY, *et al.* Ethephon commercial fruit survey [J]. *Chin Health Eng*, 2004, 3(4): 221-222.
- [22] 2015 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册[Z]. 2015.
- Manual for the national food contamination and hazardous factors risk monitoring in 2015 [Z]. 2015.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



姜楠, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 86646932@qq.com