植物源食品中植物生长调节剂检测标准与分析技术研究进展

莫 迎, 张荣林*, 范 兴, 薛亚馨, 苏海雁, 陆小康, 韦 钰

(广西-东盟食品药品安全检验检测中心, 南宁 530001)

摘 要: 植物生长调节剂是一类可调控植物生长发育的物质, 一般为高效、低毒、低残留农药, 起到增产、改善品质、缩短生长周期、延长保鲜期的作用。随着植物生长调节剂在农业生产中发挥日趋重要作用, 一些种植户受利益驱动而滥用植物生长调节剂, 由此引起的食品安全问题成为公众的关注焦点, 残留检测技术研究凸显重要性。本文依据我国登记使用的植物生长调节剂种类, 分别介绍了食品安全国家标准中规定植物源食品中植物生长调节剂的最大残留限量和相应的检测标准, 概述了国内外最新样品制备方法和仪器分析技术, 重点关注多残留检测技术的应用, 并对植物生长调节剂残留分析技术发展方向进行展望, 以期为更新与完善残留限量标准以及检测标准提供参考依据。

关键词: 植物源食品; 植物生长调节剂; 残留限量标准; 检测标准; 分析技术

Research progress in the detection standards and analytical techniques of plant growth regulators in plant-derived foods

MO Ying, ZHANG Rong-Lin*, FAN Xing, XUE Ya-Xin, SU Hai-Yan, LU Xiao-Kang, WEI Yu

(*Guangxi-Asean Center Food and Drug Safety Control*, *Nanning* 530001, *China*)

ABSTRACT: Plant growth regulators are a class of substances those regulate the growth and development of plants. Generally, with the features of high-efficiency, low-toxic, low-residue pesticide, they play a role in increasing production, improving quality, shortening the growth cycle, and prolonging the shelf life. With plant growth regulators playing an increasingly important role in agricultural production, some farmers are driven by the benefit to abuse the plant growth regulators, and the food safety problems caused thereby have become the focus of public attention. The research on residue detection technology is of great importance. Based on the kinds of plant growth regulators registered in China, this article introduced the maximum residue limit of plant growth regulators in the national food safety standards and the corresponding detection standards, summarized the latest sample preparation methods and analytical techniques of instruments at home and abroad, focused on the application of multi-residue determination technology, and prospected the development trend of residue analysis of plant growth regulators, so as to provide technical support for updating and perfecting the residue limit standard and detection standard.

KEY WORDS: plant-derived foods; plant growth regulators; residue limit standard; detection standard; analytical techniques

基金项目: 广西食品药品监督管理局研究项目(2018-12)、食品安全地方标准制定(修订)项目(桂地标食 2017003 号)

Fund: Supported by Guangxi Food and Drug Administration Research Projects (2018-12), and Local Food Safety Standard Establishment (Revision) Project (GUI Landmark Food No. 2017003)

***通讯作者:** 张荣林, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: zhronglin@sina.com

***Corresponding author:** ZHANG Rong-Lin, Master, Pharmacist, Guangxi-Asean Center Food and Drug Safety Control, No.9 Qinghu Road, Nanning 530001, China. E-mail: zhronglin@sina.com

1 引 言

植物生长调节剂(plant growth regulators, PGRs)是人类了解植物内源激素的结构和功能后人工合成的一类具有调控植物生长发育过程的物质, 也包括从植物中提取的天然激素。迄今为止, 植物生长调节剂的应用已有 60 多年的历史, 农业生产中一直使用天然和合成生长调节剂来控制植物发芽、生长、繁殖、成熟、衰老和收获后的发育过程[1]。植物生长调节剂不以杀伤有害生物为目的, 在较低浓度下促进植物生长和繁殖, 一般为高效、低毒、低残留农药, 我国将植物生长调节剂纳入农药进行管理。植物生长调节剂在进入植物体内会随着其新陈代谢而逐步降解, 仅有少量或微量的残留, 但近年来很多农业生产者误认为加大剂量或者超范围使用会达到更好的效果, 农药药害事件屡有发生, 比如毒豆芽和西瓜炸裂等食品安全事件引起公众的关注。残留的植物生长调节剂通过食物链积累和生物放大, 造成生殖障碍、性早熟[2,3]、引起肝损害[4], 甚至致畸、致突变、致癌[5]。目前我国对植物生长调节剂实行登记管理, 但缺乏完整的控制标准。

本文介绍了我国植物源食品中常用植物生长调节剂的分类、残留限量和相应的检测标准, 综述了近年来国内外植物生长调节剂的分析方法, 以期为建立和完善植物生长调节剂残留限量标准与检测标准提供科学依据。

2 植物生长调节剂的分类

根据植物生长调节剂调节功能, 一般将其分为生长促进剂(生长素类、赤霉素类、细胞分裂素类)、生长抑制剂、生长延缓剂。据中国农药信息网数据统计, 目前我国常用植物生长调节剂共 51 种, 生长素类有胺鲜酯、单氰胺、复硝酚钠、调环酸钙、芸苔素、吲哚丁酸、萘乙酸、三十烷醇、2,4-二氯苯氧乙酸、对氯苯氧乙酸钠、吲哚乙酸 11 种; 赤霉素类有赤霉素; 细胞分裂素有氯吡脲、噻苯隆、异戊烯腺嘌呤、羟烯腺嘌呤、6-苄氨基嘌呤、糠氨基嘌呤 6 种; 生长抑制剂有氯苯胺灵、抑芽丹、氟节胺 3 种; 生长延缓剂包括矮壮素、多效唑、甲哌鎓、抗倒酯、烯效唑、乙烯利、丁酰肼、氯化胆碱、1-甲基环丙烯 9 种; 还有 21 种其他类具有调节植物生长作用的农药: S-诱抗素、超敏蛋白、氨基寡糖素、香菇多糖、二甲戊灵、仲丁灵、硅丰环、敌草快、几丁聚糖、灭草松、莠去津、乙氧氟草醚、烯唑醇、氟醚唑、芸苔素内酯、2-(乙酰氧基)苯甲酸、丙酰芸苔素内酯、抗坏血酸、苯肽胺酸、吡草醚、嘧啶肟草醚。

3 植物生长调节剂残留限量标准与检测方法标准

PGRs 大部分为低毒、低残留农药, 但随着人们对 PGRs 研究的逐步深入, 其潜在的毒性问题也引起许多国家和政府的重视, 如中国、欧盟、美国、韩国和日本都分别制定了食品中植物生长调节剂最大残留限量(maximum residue limit, MRL)。

我国 GB 2763-2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》[6]中规定了 24 种 PGRs 在谷物、油料和油脂、蔬菜、水果、干制水果、坚果、调味料 7 类植物源食品中最大残留限量以及配套的检测标准。综合分析标准存在以下问题: (1)残留限量、检测方法标准不全, 两者不配套, 除了 S-诱抗素、超敏蛋白、三十烷醇、几丁聚糖、氨基寡糖素、香菇多糖等 6 种 PGRs 因其不存在安全风险, 按照国际惯例列入豁免制定限量标准农药名单外, 常用植物生长调节剂尚有 21 种未制定限量标准, 检测方法标准可能未收入其中; 而胺鲜酯、单氰胺、复硝酚钠、甲哌鎓、噻苯隆、灭草松、抑芽丹只有临时限量, 相应的检测方法也可能未收录其中; (2)残留限量、涵盖的食品类别与其他国家和地区存在较大差距, 如 2,4-D 被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC, 2015)列为人类可能的致癌剂[7], 我国标准规定其在大白菜中残留量不得超过 0.2 mg/kg, 而欧盟和美国的限量标准为 0.05 mg/kg, 日本为 0.08 mg/kg; (3)标准规定的检测方法滞后, 18 项标准中有 3 项样品提取基于液液萃取模式, 4 项仍在采用低灵敏度与弱抗干扰能力的色谱法测定单一成分(见表 1)。

综上, 我国植物生长调节剂残留限量标准的项目数量和覆盖食品类别不足, 不利于保障农产品质量安全; 滞后的分析方法无法满足日趋严苛的残留限量要求; 出口国和进口国之间限量标准不一致严重制约了我国农产品的出口贸易。

4 分析方法

4.1 样品提取

研究表明大部分 PGRs 在植物体内经过代谢后残留量较少, 处于微量和痕量水平, 而植物中糖、色素、脂质、有机酸等基质干扰目标化合物的检测, 因此有必要对样品进行适当的提取和富集, 减少基质干扰, 提高定性定量准确性。前处理方法主要有液液萃取[25−28]、固相萃取[29−31]和 QuEChERS[32−37]方法。

4.1.1 液液萃取

液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)是最基础目标物提纯与富集方法。液液萃取通常选用甲醇[38]、乙腈[39]、酸化的甲醇/乙腈、乙酸乙酯、丙酮等作为提取剂。由于适当浓度的酸能够破坏植物性食品中所含淀粉和蛋白质的结构, 使其在有机溶剂中沉淀, 减少基质干扰, 因此含 1%甲酸或乙酸的甲醇/乙腈成为常用提取溶剂[40,41]。此外, 在液液萃取的基础上加以其他实验方法辅助萃取, 能够达到较佳的萃取效果, 常用的辅助手段有超声波辅助[42]、振荡辅助[43]等。

表 1　GB 2763-2016 中 PGRs 的检测方法标准
Table1　Detection standards for PGRs in GB 2763-2016

化合物	前处理方法	分析方法	文献
矮壮素	液液萃取-衍生化	气相色谱-质谱法(单成分)	[8]
多效唑	液液萃取+SPE 净化	气相色谱-质谱法(单成分)	[9]
多效唑、仲丁灵、乙氧氟草醚	液液萃取+SPE 净化	液相色谱-串联质谱法(多成分)	[10]
多效唑、仲丁灵、乙氧氟草醚、烯效唑、氯吡脲、抗倒酯	液液萃取+凝胶色谱净化	液相色谱-串联质谱法(多成分)	[11]
多效唑、仲丁灵、乙氧氟草醚、烯效唑、二甲戊灵、氯苯胺灵	加速溶剂萃取+SPE 净化	气相色谱-质谱法(多成分)	[12]
多效唑、四氯硝基苯、二甲戊灵、乙氧氟草醚	液液萃取+SPE 净化	气相色谱-质谱法(多成分)	[13]
调环酸钙	液液萃取+SPE 净化	液相色谱法(单成分)	[14]
乙烯利	液液萃取+重氮化衍生	气相色谱法(单成分)	[15]
萘乙酸	液液萃取+凝胶色谱净化+衍生	气相色谱-质谱法(多成分)	[16]
二甲戊灵	液液萃取+SPE 净化	气相色谱-质谱法(多成分)	[17]
二甲戊灵	液液萃取+SPE 净化	气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法(多成分)	[18]
2,4-二氯苯氧乙酸	液液萃取+衍生+SPE 净化	气相色谱法(单成分)	[19]
2,4-二氯苯氧乙酸	液液萃取+分散固相萃取	液相色谱-质谱法(多成分)	[20]
丁酰肼	液液萃取+衍生化+SPE 净化	气相色谱-质谱法(单成分)	[21]
仲丁灵	液液萃取+SPE 净化	液相色谱-串联质谱法(多成分)	[22]
敌草快	液液萃取	气相色谱-质谱法(单成分)	[23]
莠去津	液液萃取+SPE 净化	气相色谱法(单成分)	[24]

4.1.2　固相萃取

液液萃取虽然可以满足痕量分析的要求, 但实验过程中试剂消耗大, 且在提取过程中易发生乳化, 因此逐渐被固相萃取(solid phase extraction, SPE)替代。固相萃取具有简单、高效、高选择性的特点。常用键合硅胶 C_{18}、N-丙基乙二胺 PSA、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)作为固定相进行分离, C_{18} 去除非极性干扰, 如脂质; PSA 除糖、脂肪酸; GCB 去除样品中的色素和甾醇。由于食品基质复杂, 如茶叶、韭菜含色素多, 单一吸附剂不足以消除干扰, 一般混合使用几种吸附剂清除共提物中杂质。

近年来随着越来越多的新型萃取材料被应用于固相萃取模式中, 发展了新方法如基质固相分散萃取(matrix solid-phase dispersion extraction, MSPD)[44]、分子印迹固相萃取(molecularly imprinted solid phase extraction, MISPE)[45]、多壁碳纳米管固相萃取(multiwalled carbon nanotube solid phase extraction, MWCNT-SPE)[46,47]、磁固相萃取(magnetism solid phase extraction, MSPE)[48,49]。这些新技术的广泛应用, 使得萃取和净化过程缩短, 减少有机溶剂使用量, 大大提高分析效率, 其缺点是成本高且对化合物的选择范围窄。

4.1.3　QuEChERS

QuEChERS 方法最早在 2003 年由 Anastassiades 等[50]提出, 之后分析工作者对方法改良, 采用有机溶剂提取、无水硫酸镁和氯化钠盐析分层、用不同的分散固相萃取剂净化样品, 与传统的萃取技术相比, QuEChERS 方法具有快速、简便、廉价、有效、可靠、安全的特点, 对于大多数植物源样品和不同类别的农药, QuEChERS 方法都体现出了良好的适用性而成为主流前处理技术, 并被美国分析化学家协会(Association of Official Analytical Chemists, AOAC) 和欧洲标准委员会(European Committee for Standardization, CEN)确定为“官方”标准。

4.2　仪器分析技术

植物生长调节剂一般以低浓度存在于复杂基质中, 对仪器的灵敏度要求高。国内外用于植物生长调节剂残留的检测方法从早期的单一色谱法快速发展到现在占主导地位的色谱-串联质谱联用技术。

4.2.1　气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)用于分析热稳定性好、易挥发的化合物, 对于受热易分解或挥发性低的物质, 需要经化学衍生的方法使其转化为热稳定性好或高挥发性的衍生物。根据植物生长调节剂化学性质可选择不同类型的检测器, 多数化合物采用通用型氢火焰离子检测器(flame ionization detector, FID)[51], 杜黎明等[52]在其研究中

采用 GC-FID 直接测定萘甲酸、吲哚乙酸、吲哚丁酸、脱落酸和赤霉酸 5 种植物生长调节剂, 无需衍生化, 操作简单。电负性极高的卤代化合物多选择电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)[53,54]。王杰斌等[55]对蔬菜、水果中残留的乙烯利进行硅烷化衍生, 采用气相色谱-火焰光度检测器(gas chromatography-flame photometric detector, GC-FPD)测定, 方法灵敏度高。Brinkman 等[56]将丁酰肼衍生成 1,1-二甲基肼, 采用氮磷检测器(nitrogen-phosphorus detector, NPD)分析, 取得满意结果。由于大多数 PGRs 的分子量相对较大, 且是极性分子, 加热时较难气化或容易分解, 因此气相色谱在PGR分析应用受限[57]。

4.2.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)具有各种检测器, 如紫外吸收检测器(ultraviolet detector, UVD)、二极管阵列检测器(diode array detector DAD)、荧光检测器(fluorescence detector, FLD), 可以同时测定多种不同官能团的化合物, 不需衍生化反应, 比气相色谱法对化合物选择范围更宽[58−60]。采用荧光检测方法可以达到较高灵敏度, 但是该法依赖于荧光衍生试剂的性能[40]。Peeters 等[26]提出了一种用于矮壮素残留分析的离子色谱(ion chromatography, IC)方法, 检测限为 0.5 mg/kg, 灵敏度不如 GC, 但也可以作为现有 GC 和 LC-MS 质量控制方法的替代方法。潘广文等[61]应用高效离子排斥色谱(high performance ion exclusion chromatography, HPIEC)法分离分析马铃薯、洋葱、大蒜中的马来酰肼, 该法的淋洗液条件完全可应用于常规 HPLC 中, 并且可与质谱检测器联用。

4.2.3 色谱-质谱联用法

随着各国对 PGRs 最大残留限量要求的越来越严格, 色谱-质谱联用技术因其快速准确、高灵敏度以及能够同时检测多种目标化合物而逐渐成为检测植物生长调节剂的首选方法。高分辨率质谱(high-resolution mass spectrometry, HRMS)分析仪不断扩展其功能, 更是推动了靶向性和非靶向性化合物的快速筛查技术迅速发展[62]。

气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)由于其具有强大的标准谱库一直是 PGRs 残留的主要分析手段。气质离子化方法通常包括电子轰击(electron impact, EI)和化学电离(chemical ionization, CI)。EI 是常用的电离方式, 可以电离大部分有机化合物[63,64]。CI 对特定基团的化合物具有较高的灵敏度和选择性, 负离子化学电离(negative ion chemical ionization, NCI)具有比正离子化学电离(positive ion chemical ionization, PCI)更高的选择性, 并且可以作为传统上用 GC-ECD 分析农药替代方法[65]。Chertaa 等[66]认为通常用于液相色谱串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)的大气压化学电离(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)可成为替代 GC-MS 的离子源, 显著提高灵敏度。气相色谱串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)是多残留分析中使用最多的技术[35,44], 通过使用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)和选择反应监测(selected reaction monitoring, SRM)模式, 显示了更高的灵敏度、选择性和可靠性。

液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)以其高灵敏度、强抗干扰能力成为 PGRs 常用检测技术[67−69], 离子源包括 ESI 和 APCI 模式。ESI 主要用于极性、大分子化合物, APCI 一般用于中等极性、小分子化合物。Liu 等[70]在其研究中用 QuEChERS 结合同位素稀释-超高效液相色谱串联质谱的方法用于同时分离 280 种植物源食品中 19 种植物生长调节剂, 定量结果是基于正离子和负离子电离模式下电离后的多反应监测模式。

HRMS 技术提供高分辨率、准确质量和高全扫描灵敏度以及高选择性, 使其对目标和非目标化合物筛选都极具吸引力[32,41,71−73], 按质量分析器不同, 可分为飞行时间质谱、静电场轨道阱质谱、磁质谱以及傅立叶变换离子回旋共振质谱, 飞行时间质谱在高通量 PGRs 筛查的日趋普及。Campillo 等[71]用飞行时间质谱技术对多种水果和蔬菜中 3 种细胞分裂噻苯隆、1,3-二苯基脲和氯吡脲测定, 用乙醇从样品基质中提取分析物, 用水稀释后, 将提取物进行分散液-液微萃取(dispersion liquid-liquid microextraction, DLLME), 检测限已达到 0.02~0.05 ng/g 范围。Cheng 等[72]采用常压气相色谱四极杆飞行时间质谱(atmospheric pressure gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry, APGC-QTOF-MS)结合自动筛选平台, 建立了筛选水果和蔬菜中 104 种有机污染物的数据库, 有机污染物的检出限介于 0.02~6.00 μg/kg 之间, 其中包括多效唑和四氯硝基苯 2 种 PGRs。

表 2 列举了近几年国内外 PGRs 残留分析方法的应用, 文献按时间顺序排列, 以概述样品提取和仪器分析技术的发展。表 2 显示早期样品提取以液液萃取模式为主, 而近 5 年 QuEChERS 方法日益普及, 在 34 种多残留方法中, 有 15 种(44%)基于 QuEChERS 方法。2013~2018 年, 气相/液相色谱方法应用大幅减少, 而高灵敏度的色谱-质谱联用技术推动多残留方法的快速发展。

5 结 论

植物生长调节剂对于我国农业有着至关重要的影响, 但由于缺乏正确引导种植户规范使用植物生长调节剂的有效机制, 滥用错用植物生长调节剂引起的食品安全问题一直存在, PGRs 残留检测技术的研究是保障食品安全的技术支撑。

表 2　植物源食品中植物生长调节剂残留分析方法概述

Table2　Overview of Analytical methods of PGRs in plant-derived foods

化合物	样品基质	前处理方法	分析方法	文献
丁酰肼	苹果	液液萃取	GC-NPD(衍生化)	[56]
乙烯利	苹果	顶空进样	GC-FID	[51]
单氰胺	葡萄	液液萃取	LC-UV	[25]
莠去津、氯苯胺灵	覆盆子、草莓、蓝莓、葡萄	液液萃取+SPE 净化	GC-EI-MS	[63]
萘乙酸	大蒜	QuEChERS	HPLC-ESI-MS / MS	[67]
烯效唑	苹果、菠菜、黄瓜	QuEChERS +在线凝胶渗透色谱(GPC)	GPC-GC-EI- MS	[64]
抑芽丹	大蒜	液液萃取	HPLC-UV	[58]
抑芽丹	马铃薯、洋葱、大蒜	液液萃取+SPE 净化	HPIEC	[61]
四氯硝基苯	咖啡豆	QuEChERS	GC-NCI-MS	[65]
氯苯胺灵、乙氧氟草醚	橙子、胡萝卜、番茄	QuEChERS	GC-APCI-MS / MS	[66]
氯吡脲、噻苯隆	猕猴桃、甜瓜、西瓜、葡萄、番茄	DLLME	LC-ESI-TOF-MS	[71]
赤霉素	果蔬	液液萃取	HPLC-UV	[38]
赤霉素	大豆	液液萃取+SPE 净化	毛细管电泳结合电化学发光检测(CE-ECL)	[29]
氯吡脲	黄瓜、番茄、西瓜	QuEChERS	GC-ECD	[53]
16 种 PGRs	黄瓜、茄子、豆芽、番茄、梨、桃、西瓜	花粉粒作为吸附剂的固相萃取	UHPLC-ESI-MS/MS	[30]
莠去津、多效唑	苹果、西兰花等 10 种植物源食品	QuEChERS	UPLC-QTOF-MS	[32]
莠去津	苹果、柠檬、橙子、西红柿	QuEChERS	超高压液相色谱线性离子阱轨道阱质谱(UHPLC/LTQ-Orbitrap-MS)	[73]
矮壮素	梨	液液萃取	IC	[26]
4 种 PGRs	莴苣、橘子	液液萃取	UHPLC-ESI-MS/MS	[27]
3 种 PGRs	韭菜、莴苣、菊花	MWCNTs-QuEChERS	LC-ESI-MS/MS	[33]
7 种 PGRs	桃、香蕉、苹果、马铃薯和番茄	液液萃取	HPLC-FLD(衍生化)	[40]
5 种 PGRs	黄瓜、西红柿	同位素衍生法	HPLC-MS/MS	[68]
敌草快、甲哌鎓	橄榄	液液萃取	UHPLC-TOF/MS	[41]
仲丁灵	豇豆	QuEChERS	LC-MS/MS	[46]
莠去津	甜菜	MSPD 和 QuEChERS	GC-EI-MS/MS 和 LC-ESI-MS/MS	[44]
赤霉素	番茄	液液萃取+SPE 净化	UPLC-ESI-MS/MS	[31]
6-苄氨基嘌呤	豆芽	QuEChERS	LC-ESI-MS / MS	[34]
吲哚丁酸	柠檬叶	MISPE	HPLC-DAD/FD	[59]
5 种 PGRs	苹果、杏子、生菜、洋葱、小麦、鹰嘴豆	液液萃取	LC-ESI-MS/MS	[28]
噻苯隆	苹果、猕猴桃、西红柿、西瓜、甜瓜	分子印迹聚合物纤维固相微萃取	离子迁移谱(IMS)	[74]
5 种 PGRs	苹果、桃、橙、葡萄、草莓	QuEChERS	UHPLC-ESI-MS / MS	[36]
莠去津、氟醚唑	辣椒	QuEChERS	UHPLC-ESI-MS / MS	[69]
多效唑、烯效唑	黄瓜	MISPE	LC-ESI-MS/MS	[45]

续表 2

化合物	样品基质	前处理方法	分析方法	文献
19 种 PGRs	280 种植物源食品	QuEChERS	UPLC-ESI-MS/MS	[70]
单氰胺	21 种植物源食品	MWCNT	LC-HESI-MS/MS	[47]
4 种 PGRs	新鲜蔬菜	MSPE	GC-EI-MS	[48]
多效唑、四氯硝基苯	苹果、梨、番茄、黄瓜、卷心菜、韭菜	QuEChERS	APGC-QTOF-MS	[72]
24 种 PGRs	葡萄	QuEChERS	LC-ESI-MS/MS	[37]
3 种 PGRs	大豆芽	石墨烯-移液管尖端固相萃取	HPLC-UV	[60]
乙烯利	番茄、苹果、柠檬、鳄梨和小麦	快速极性农药提取(QuPPe)	离子色谱串联质谱(IC-ESI-MS / MS)	[75]

样品制备是准确分析的关键，随着新型吸附剂的研发和推广使用，一些对特定分析物选择性较强的前处理方法应用也日益增多。目前 QuEChERS 是高通量筛查 PGRs 残留的主要前处理方法，但它也有局限性，比如不适用强极性化合物。欧盟参考实验室开发了一种名为 QuPPe(快速极性农药提取)的方法，适用于极性化合物的分析，弥补了 QuEChERS 的不足。

色谱法作为曾经的主流分析技术，定性能力与抗干扰能力不足，无法应对多残留分析的挑战。随着科学技术的发展，检测器灵敏度的日趋提高，色谱-质谱联用技术占据主导地位，其局限性是只能分析靶向性化合物，而色谱-高分辨质谱法具有同时筛查靶向与非靶向目标化合物的能力，并且在全扫描模式下无需考虑目标化合物的数量。对于确保食品安全而言，未来的发展趋势应该是简便的样品前处理方法与色谱质谱联用技术相结合，实现多种类多残留的快速筛查与确证。

植物生长调节剂的广泛应用大力推动了我国农业的可持续发展，为了促进植物生长调节剂的规范使用，打破一些国家和地区以农药残留限量标准为核心的贸易技术壁垒，有必要把日趋成熟的高精度多残留快速筛查技术纳入食品安全国家标准，加快植物生长调节剂限量标准与检测方法标准的制定与完善。

参考文献

[1] Jamwal K, Bhattacharya S, Puri S. Plant growth regulator mediated consequences of secondary metabolites in medicinal plants [J]. J Appl Res Med Aromatic Plant, 2018, (9): 26–38.

[2] 许春爽, 姜宙, 沈伟, 等. 植物生长调节剂的毒理作用及其损害雄性生殖健康的研究进展[J]. 中华男科学杂志, 2018, (4): 370–375.
Xu CS, Jiang Z, Shen W, *et al*. Toxicological characteristics of plant growth regulators and their impact on male reproductive health [J]. Natl J Androl, 2018, (4): 370–375.

[3] Hosseinchi M, Soltanalinejad F, Najafi G, *et al*. Effect of gibberellic acid on the quality of sperm and *in vitro* fertilization outcome in adult male rats [J]. Vet Res Forum, 2013, 4(4): 259–264.

[4] Troudi A, Samet AM, Zeghal N. Hepatotoxicity induced by gibberellic acid in adult rats and their progeny [J]. Exp Toxicol Pathol, 2010, 62(6): 637–642.

[5] Sagelsdorff P, Lutz WK, Schlatter C. DNA methylation in rat liver by daminozide, 1,1-dimethylhydrazine, and dimethylnitrosamine [J]. Fundam Appl Toxicol, 1988, 11(4): 723–730.

[6] GB2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].

[7] Ruiz DAC, Soloneski S, Larramendy ML. Toxic and genotoxic effects of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)-based herbicide on the Neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus* [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2016, 128: 222–229.

[8] GB/T 5009.219-2008 粮谷中矮壮素残留量的测定[S].
GB/T 5009.219-2008 Determination of the residues of chlorcholine chloride in cereals [S].

[9] SN/T 1477-2012 出口食品中多效唑残留量检测方法[S].
SN/T 1477-2012 Determination of paclobutrazol residues in food for export [S].

[10] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables LC-MS MS method [S].

[11] GB/T 20770-2008 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20770-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicalsresidues in grains-LC-MS-MS method [S].

[12] GB 23200.9-2016 食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.9-2016 National food safety standards-Determination of 475 pesticides and related chemicals residues in grains Gas chromatography-mass spectrometry [S].

[13] GB 23200.8-2016 食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.8-2016 National food safety standards-Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Gas chromatography-mass spectrometry [S].

[14] SN/T 0931-2013 出口粮谷中调环酸钙残留量检测方法 液相色谱法[S].
SN/T 0931-2013 Determination of prohexadione calciumresidues in

cereals for export-LC method [S].

[15] GB 23200.16-2016 食品安全国家标准水果和蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法[S].
GB 23200.16-2016 National food safety standards-Determination of ethephon residue in fruits and vegetables Gas chromatography [S].

[16] SN/T 2228-2008 进出口食品中31种酸性除草剂残留量的检测方法 气相色谱-质谱法[S].
SN/T 2228-2008 Determination of 31 acid pesticide residues in foods for import and export-GC/MS method [S].

[17] GB 23200.24-2016 食品安全国家标准 粮谷和大豆中11种除草剂残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.24-2016 National food safety standards-Deternimation of 11 herbicide residues in cereals and soybean-Gas chromatography-mass spectrometry [S].

[18] NY/T 1379-2007 蔬菜中 334 种农药多残留的测定 气相色谱质谱法和液相色谱质谱法[S].
NY/T 1379-2007 Multi-residue determination of 334 pesticides in vegetable-GC/MS and LC/MS [S].

[19] GB/T 5009.175-2003 粮食和蔬菜中 2,4-滴残留量的测定[S].
GB/T 5009.175-2003 Determination of 2,4-D in grains and vegetables [S].

[20] NY/T 1434-2007 蔬菜中 2,4-D 等 13 种除草剂多残留的测定液相色谱质谱法[S].
NY/T 1434-2007 Multi-residue determination of 2.4-D and other 13 herbicides invegetable by LC/MS [S].

[21] GB 23200.32-2016 食品安全国家标准 食品中丁酰肼残留量的测定气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.32-2016 National food safety standards-Determination of daminozide residue in foods-Gas chromatograply-mass spectrometty [S].

[22] GB 23200.69-2016 食品安全国家标准 食品中二硝基苯胺类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB 23200.69-2016 National food safety standards-Determination of dinitroaniline pesticides residue in foods-Liquid chromatography-mass spectrometry [S].

[23] GB/T 5009.221-2008 粮谷中敌草快残留量的测定[S].
GB/T 5009.221-2008 Determination of the residues of diquat in cereals [S].

[24] GB/T 5009.132-2003 食品中莠去津残留量的测定[S].
GB/T 5009.132-2003 Determination of atrazine residues in foods [S].

[25] Pramanik SK, Dutta S, Bhattacharyya A. Studies on the residue of hydrogen cyanamide in grape berries [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, 82(5): 644–646.

[26] Peeters MC, Defloor I, Coosemans J, *et al*. Simple ion chromatographic method for the determination of chlormequat residues in pears [J]. J Chromatogr A, 2001, 920(1): 255–259.

[27] Hanot V, Goscinny S, Deridder M. A simple multi-residue method for the determination of pesticides in fruits and vegetables using a methanolic extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Optimization and extension of scope [J]. J Chromatogr A, 2015, 1384: 53–66.

[28] Danezis GP, Anagnostopoulos CJ, Liapis K, *et al*. Multi-residue analysis of pesticides, plant hormones, veterinary drugs and mycotoxins using HILIC chromatography–MS/MS in various food matrices [J]. Anal Chim Acta, 2016, 942: 121–138.

[29] Zhu GM, Long SH, Sun H, *et al*. Determination of gibberellins in soybean using tertiary amine labeling and capillary electrophoresis coupled with electrochemiluminescence detection [J]. J Chromatogr B, 2013, 941: 62–68.

[30] Lu Q, Wu JH, Yu QW, *et al*. Using pollen grains as novel hydrophilic solid-phase extraction sorbents for the simultaneous determination of 16 plant growth regulators [J]. J Chromatogr A, 2014, 1367: 39–47.

[31] 李腾飞, 赵风年, 张超, 等. 高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时测定番茄中水杨酸和赤霉酸[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 182–186.
Li TF, Zhao FN, Zhang C, *et al*. Simultaneous determination of salicylic acid and gibberellic acid in tomato by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2016, 37(8): 182–186.

[32] Gómez-Ramos MM, Ferrer C, Malato O, *et al*. Liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry for pesticide residue analysis in fruit and vegetables: Screening and quantitative studies [J]. J Chromatogr A, 2013, 1287(8): 24–37.

[33] Han YT, Zou N, Song L, *et al*. Simultaneous determination of 70 pesticide residues in leek, leaf lettuce and garland chrysanthemum using modified QuEChERS method with multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction materials [J]. J Chromatogr B, 2015, 1005: 56–64.

[34] Kim KG, Park DW, Kang GR, *et al*. Simultaneous determination of plant growth regulator and pesticides in bean sprouts by liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2016, 208(1): 239–244.

[35] Liu XQ, Li YF, Meng WT, *et al*. A multi-residue method for simultaneous determination of 74 pesticides in Chinese material medica using modified QuEChERS sample preparation procedure and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2016, (1015–1016): 1–12.

[36] Zhen Y, Yun NJ, Cheng Y, *et al*. Simultaneous determination of plant growth regulators in fruit by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry coupled with modified QuEChERS procedure [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(5): 1719–1725.

[37] Pu CH, Lin SK, Chuang WC. Modified QuEChERS method for 24 plant growth regulators in grapes using LC-MS/MS [J]. J Food Drug Anal, 2018, 26(2): 637–648.

[38] 王佳祥, 王珊珊. 高效液相色谱法测定水果及蔬菜中赤霉素残留[J]. 化学工程师, 2013, (7):33–35.
Wang JX, Wang SS. Determination of gibberellin in fruits and vegetables by HPLC [J]. Chem Eng, 2013, (7): 33–35.

[39] Liu C, Dou X, Zhang L, *et al*. Determination of triazine herbicides and their metabolites in multiple medicinal parts of traditional Chinese medicines using streamlined pretreatment and UFLC-ESI-MS/MS [J]. Chemosphere, 2017, 190: 103–113.

[40] 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, 2015, 170: 123–130.

[41] Nortes-Méndez R, Robles-Molina J, López-Blanco R, *et al*. Determination of polar pesticides in olive oil and olives by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry [J]. Talanta, 2016, 158: 222–228.

[42] 魏赫, 金红宇, 王莹, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药材中 23 种植物生长调节剂残留量[J]. 中草药, 2017, (8): 1653−1660.
Wei H, Jin HY, Wang Y, *et al*.Simultaneous determination of 23 plant growth regulators residues in Chinese material medical by ultra performence liquid chromatograph-tandem massspectrometry [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2017, (8): 1653−1660.

[43] 张慧, 吴颖, 路勇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定苹果中的赤霉素、脱落酸、甲萘威、多效唑和烯效唑残的残留量[J]. 食品工业科技, 2010, (10): 383−385.
Zhang H, Wu Y, Lu Y, *et al*. Determination of gibberellin, abscisic acid carbaryl, paclobutrazol and uniconazole in apples by ultra performence liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2010, (10): 383−385.

[44] Lozowicka B, Ilyasova G, Kaczynski P, *et al*. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph [J]. Talanta, 2016, 151: 51−61.

[45] Zhao FN, She YX, Zhang C, *et al*. Selective solid-phase extraction based on molecularly imprinted technology for the simultaneous determination of 20 triazole pesticides in cucumber samples using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2017, 1064: 143−150.

[46] Han YT, Song L, Zou N. Multi-residue determination of 171 pesticides in cowpea using modified QuEChERS method with multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction materials [J]. J Chromatogr B, 2016, 103: 199−108.

[47] Cheng C, Di S, Zhang W, *et al*. Determination of cyanamide residue in 21 plant-derived foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2018, (239): 529−534.

[48] Chen JY, Cao SR, Xi C, *et al*. A novel magnetic b-cyclodextrin modified graphene oxide adsorbent with high recognition capability for 5 plant growth regulators [J]. Food Chem, 2018, 239: 911−919.

[49] Zhao PF, Wang KF, Li KJ, *et al*. Multi-residue enantiomeric analysis of 18 chiral pesticides in water, soil and river sediment using magnetic solid-phase extraction based on amino modified multiwalled carbon nanotubes and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2018, 1568: 8−21.

[50] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al*. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412.

[51] 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.

[52] 杜黎明, 许庆琴, 范哲锋. 大口径毛细管气相色谱法直接测定植物生长激素[J]. 分析化学, 2000, 28(9): 1114−1117.
Du LM, Xu QQ, Fan ZF. Direct determination of plant growth regulators by gas chromatography on wide bore capillary column [J]. Chin J Anal Chem, 2000, 28(9): 1116−1117.

[53] 赵莉, 马青, 马琳. 蔬菜瓜果中氯吡脲残留检测方法研究[J]. 分析科学学报, 2013, 29(4) : 583−586.
Zhao L, Ma Q, Ma L. Determination of chloropylurea residue in vegetables and fruits [J]. J Anal Sci, 2013, 29(4): 583−586.

[54] Zhao XS , Zhou YK, Kong WJ, *et al*. Multi-residue analysis of 26 organochlorine pesticides in *Alpinia oxyphylla* by GC-ECD after solid phase extraction and acid cleanup [J]. J Chromatogr B, 2016, (1017-1018): 211−220.

[55] 王杰斌, 洪霞, 钱滢文, 等. 硅烷化衍生气相色谱法测定蔬菜、水果中乙烯利残留量食品与机械[J]. 食品与机械, 2018, 34(2): 73−78.
Wang JB, Hong X, Qian YW, *et al*. Determination of ethephon residues in vegetables and fruits bysilane derivation gas chromatography [J]. Food Mach, 2018, 34(2): 73−78.

[56] Brinkman JHW, Dijk AGV, Wagenaar R, *et al*. Determination of daminozide residues in apples using gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection [J]. J Chromatogr A, 1996, 723(2): 355−360.

[57] Cao S, Zhou X, Li X, *et al*. Determination of 17 plant growth regulator residues by ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry based on modified QuEChERS method [J]. Food Anal Methods, 2017, 10(9): 3158−3165.

[58] Moreno CM, Stadler T, Silva AAD, *et al*. Determination of maleic hydrazide residues in garlic bulbs by HPLC [J]. Talanta, 2012, 89: 369−376.

[59] Campanella B, Pulidori E, Onor M, *et al*. New polymeric sorbent for the solid-phase extraction of indole-3-acetic acid from plants followed by liquid chromatography-fluorescence detector [J]. Microchem J, 2016, 128: 68−74.

[60] Zhang H, Wu XQ, Yuan YN. An ionic liquid functionalized graphene adsorbent with multiple adsorption mechanisms for pipette-tip solid-phase extraction of auxins in soybean sprouts [J]. Food Chem, 2018, 265(1): 290−297.

[61] 潘广文, 赵增运, 胡忠阳, 等. 高效离子排斥色谱法测定蔬菜中的马来酰肼[J]. 色谱, 2012, 128(7): 712−715.
Pan GW, Zhao ZY, Hu ZY, *et al*. Determination of maleichydrazidein vegetables by high performance ion-exclusion chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 128(7): 712−715.

[62] 王聪, 梁瑞强, 曹进, 等. 高分辨质谱在食品检测分析中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1038−1044.
Wang C, Liang RQ, Cao J, *et al*. Application progress of high resolution mass spectrometry in food analysis [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(5): 1038−1044.

[63] Yang X, Zhang H, Liu Y, *et al*. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS [J]. Food Chem, 2011, 127: 855−865.

[64] Lu DS, Qiu XL, Feng C, *et al*. Simultaneous determination of 45 pesticides in fruit and vegetable using an improved QuEChERS method and on-line gel permeation chromatography–gas chromatography/mass spectrometer [J]. J Chromatogr B, 2012, 895-896(none): 17−24.

[65] Pizzutti IR, Kok AD, Cardoso CD, *et al*. A multi-residue method for pesticides analysis in green coffee beans using gas chromatography−negative chemical ionization mass spectrometry in selective ion monitoring mode [J]. J Chromatogr A, 2012, 1251: 16−26.

[66] Chertaa L, Portolés T, Beltran J, *et al*. Chromatography–(triple quadrupole) mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization for the determination of multiclass pesticides in fruits and vegetables [J]. J

Chromatogr A, 2013, 1314: 224–240.

[67] Guan WB, PengjunXu PJ, Wang K, *et al*. Determination and study on dissipation of 1-naphthylacetic acid in garlic and soil using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49(11): 2869–2874.

[68] Cai YP, Sun ZW, Wang XY. Determination of plant growth regulators in vegetable by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with isotop-coded derivatization [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(3): 419–423.

[69] Martins ML, Kemmerich M, Prestes OD, *et al*. Evaluation of an alternative fluorinated sorbent for dispersive solid-phase extraction clean-up of the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method for pesticide residues analysis [J]. J Chromatogr A, 2017, 1514: 36–43

[70] Liu S, Wu Y, Fang C, *et al*. Simultaneous determination of 19 plant growth regulator residues in plant-originated foods by quechers and stable isotope dilution–ultraperformance liquid chromatography–mass spectrometry [J]. Anal Sci, 2017, 33(9): 1047–1052.

[71] Campillo N, Viñas P, Férez-Melgarejo G, *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.

[72] Cheng ZP, Zhang XZ, Geng X, *et al*. A target screening method for detection of organic pollutants in fruits and vegetables by atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry combined with informatics platform [J]. J Chromatogr A, 2018, 1577: 82–91.

[73] Farré M, Picó Y, Barceló D. Application of ultra-high pressure liquid chromatography linear ion-trap orbitrap to qualitative and quantitative assessment of pesticide residues [J]. J Chromatogr A, 2014, 1328: 66–79.

[74] Mirzajani R, Ramezani Z, Kardani F. Selective determination of thidiazuron herbicide in fruit and vegetable samples using molecularly imprinted polymer fiber solid phase microextraction with ion mobility spectrometry detection (MIPF-SPME-IMS) [J]. Microchem J, 2017, 130: 93–101.

[75] Bauer A, Luetjohann J, Rohn S, *et al*. Ion chromatography tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) multimethod for the determination of highly polar pesticides in plant-derived commodities [J]. Food Control, 2018, 86: 71–76

(责任编辑: 武英华)

作者简介

莫　迎, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为食品检测
E-mail: 812381259@qq.com

张荣林, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: zhronglin@sina.com