

农产品中噻苯隆的残留现状、降解特点及分析方法进展

张丽¹, 刘腾飞², 杨代凤^{2*}, 张志才³

(1. 苏州市职业大学食品安全与营养研究中心, 苏州 215104; 2. 江苏太湖地区农业科学研究所, 苏州 215105; 3. 金湖县农业技术推广中心, 淮安 211600)

摘要: 噻苯隆是一种具有生长素和细胞分裂素活性的苯基脲类植物生长调节剂, 在农产品生产中合理使用可起到增加产量、改善品质的作用。但是, 随着噻苯隆的大量使用, 其在农产品中的残留问题逐渐显现, 由于对哺乳动物存在一定的毒性风险, 许多国家针对噻苯隆都制定了严格的限量标准, 对噻苯隆残留降解、检验检测等方面的研究也日益增多, 但缺乏对近期已有研究成果的比较系统全面的综述。本文介绍了近几年我国农产品中噻苯隆的残留现状, 总结了不同农产品中噻苯隆的降解特点, 综述了噻苯隆的主要检测方法, 以及各方法在实际检测应用中的优缺点, 并对噻苯隆今后的研究工作提出建议, 旨在为农产品生产中合理规范使用噻苯隆以及建立农产品中噻苯隆快速、高效和精准的残留检测方法提供参考。

关键词: 农产品; 噻苯隆; 残留现状; 降解特点; 分析方法

Residue status, degradation characteristics and analytical methods of thidiazuron in agricultural products

ZHANG Li¹, LIU Teng-Fei², YANG Dai-Feng^{2*}, ZHANG Zhi-Cai³

(1. Suzhou Vocational University Center for Food Safety and Nutrition, Suzhou 215104, China; 2. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215105, China; 3. Jintu Agricultural Technology Extension Center, Huai'an 211600, China)

ABSTRACT: Thidiazuron is a phenylurea-derivative plant growth regulator with auxin- and cytokinin-like activity. The reasonable application of thidiazuron can increase the yield and improve the quality of agricultural products. However, extensive use of thidiazuron has contributed to the contamination of agricultural products. Due to the toxicity risk to mammals, many countries have set strict maximum residue limits for thidiazuron in agricultural products, and the researches on degradation and detection of thidiazuron residues are also increasing, but systematic and comprehensive review articles are emergent, especially for the recent literatures. This paper described the residue status of thidiazuron in agricultural products in China in recent years, summarized the degradation characteristics of thidiazuron in different agricultural products, reviewed the main detection methods of thidiazuron, as well as the advantages and disadvantages of each method in the detection of real samples, and put forward several suggestions for the further study on thidiazuron, in order to provide references for standardizing the use of thidiazuron and

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(21)3055]

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Independent Innovation Funds of Jiangsu Province [CX(21)3055]

*通信作者: 杨代凤, 硕士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: saasydf@163.com

*Corresponding author: YANG Dai-Feng, Master, Professor, Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, No.2351, Dongshan Road, Wuzhong District, Suzhou 215105, China. E-mail: saasydf@163.com

establishing rapid, efficient and accurate methods for determining thidiazuron residues in agricultural products.

KEY WORDS: agricultural products; thidiazuron; residue status; degradation characteristic; detection method

0 引言

植物生长调节剂(plant growth regulators, PGRs)是一类天然或人工合成的植物激素类物质,具有调控植物生长发育的功能,可促进、抑制或延缓植物的生长发育,常用于作物增产和改善品质^[1-3]。PGRs 属于农药类物质,大部分具有一定的毒性(如肝毒性、免疫毒性和神经毒性,甚至致癌性、致畸性)^[4],不规范使用加上部分 PGRs 降解慢的特性,导致其容易在农产品中产生残留甚至超标问题^[5-6],再通过饮食摄入给人类健康带来安全风险。如何科学看待、理性认识、合理使用 PGRs 成为近年来研究的热点。

噻苯隆,化学名称 N-苯基-N'-1,2,3-噻二唑-5-脒,属苯基脒类化合物,是一种高效的具有生长素和细胞分裂素双重作用的 PGRs,常用于调节生长、促进果实成熟等,也用作除草剂,在棉花、玉米、水稻、果蔬等生产中广泛使用,为农产品提质增效发挥了积极作用^[7-10]。与此同时,噻苯隆在农产品中的残留问题逐渐引起人们的关注,许多国家对噻苯隆在农产品中的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)进行了规定,如美国、日本规定其在棉籽中的 MRL 值均为 0.3 mg/kg,在牛奶中分别为 0.05、0.02 mg/kg^[11-12],澳大利亚规定其在棉籽、奶类及哺乳动物可食内脏和肉中的 MRL 值分别为 0.5、0.01 和 0.05 mg/kg^[13],韩国规定其在猕猴桃和葡萄中的 MRL 值分别为 0.1、0.2 mg/kg^[14],我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定其在棉籽上的 MRL 值为 1.0 mg/kg,在番茄、黄瓜、苹果、鲜枣、葡萄和甜瓜类水果中的 MRL 值均为 0.05 mg/kg,有关噻苯隆的残留降解、检验检测等方面的研究也逐渐增多,但缺乏系统的整理与总结。鉴于此,本文从残留现状、降解特点和检测分析 3 个方面,对近年来噻苯隆在农产品中的研究进展进行综述,以期今后噻苯隆在农产品生产中的合理使用、残留测定等提供一定的参考。

1 农产品中噻苯隆的残留现状

随着噻苯隆在生产中的使用,其在农产品种的残留问题逐渐被报道,主要在豆芽、猕猴桃、草莓、葡萄、番茄等果蔬类农产品中残留较多^[15-18],但检出率和检测值均不高。例如,对山东烟台市 14 种市售水果中 6 种 PGRs 进行检测,在蓝莓样品中检测到噻苯隆,检出率仅 0.4%,检测值在 0.0028~0.01 mg/kg 之间^[19]。对河北省市售水果(草莓、葡萄、猕猴桃、樱桃和西瓜)中 6 种 PGRs 残留状况进行分析,在樱桃样品中检测到噻苯隆,检出率为 2.6%,检

测值只有 0.0007 mg/kg^[20]。对云南省优势水果(葡萄、香蕉、草莓和芒果)中 20 种 PGRs 进行监测,在葡萄和草莓中检出噻苯隆,最大检测值分别为 0.042 和 0.048 mg/kg^[21],均低于我国 GB 2763—2021 规定的 MRL 值(0.05 mg/kg)。

但是,在部分地区一些水果中存在噻苯隆残留超标的现象。例如,对广西和海南两地芒果样品进行检测,在广西芒果果皮中检出噻苯隆,含量为 0.092 mg/kg,在海南芒果果皮和果肉中同时检出噻苯隆,含量分别为 0.16 和 0.11 mg/kg^[22],均高于我国 GB 2763—2021 规定的 MRL 值(0.05 mg/kg)。虽然噻苯隆毒性较低,但对哺乳动物仍具有潜在的刺激性,能抑制中枢神经系统,对肾脏也有一定的危害^[23],而且被作物吸收后可转化为具有细胞毒性的代谢产物,如 3-羟基-噻苯隆、4-羟基-噻苯隆等^[24],因而其残留毒性不容忽视,应引起足够的重视。

2 农产品中噻苯隆的残留降解

噻苯隆在农产品中的降解代谢过程比较复杂,由于具有光不稳定性,喷施到作物上后,除了极少量被吸收代谢外,大部分被光降解而消失。研究发现,光催化剂可以使噻苯隆分子中某些化学键发生裂解而被分解,在水中噻苯隆光催化降解中,其主要的降解途径包括两种:一种是羟基自由基(OH·)使芳环羟基化,另一种是通过超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)或空穴氧化五元杂环中 N=N 和硫原子,然后再进一步转化为低分子量分子、 CO_2 和 H_2O ^[25]。但目前噻苯隆在农产品中的降解机制尚不明确,有关研究相对滞后。不过,很多科研工作者对不同农产品、尤其是果蔬中噻苯隆的降解动态、最终残留等进行了研究,对于科学合理使用噻苯隆起到了重要指导作用。研究表明,噻苯隆在农产品中的降解受到施药剂量的影响,施药剂量越大,降解速度越快,例如在芒果谢花后喷施不同剂量的噻苯隆,其降解速度由大到小表现为 20 mg/L > 15 mg/L > 10 mg/L^[26];在葡萄膨果初期施用不同剂量的噻苯隆,其降解速度由大到小为 0.8 mg/kg > 0.6 mg/kg > 0.2 mg/kg^[27]。噻苯隆在农产品中的降解也受到农产品部位的影响,即使在同一农产品不同部位的降解速度也不尽相同,如噻苯隆在葡萄穗轴中的降解速度比在葡萄果实中要快,而且在穗轴中的残留量高于果实中^[27]。此外,环境条件也对噻苯隆在农产品中的降解产生影响,如在室内和大田种植草莓中,由于室内温度、湿度较高,噻苯隆在室内草莓中的降解速度明显快于大田草莓^[28]。

表 1 列举了噻苯隆在部分农产品中的残留降解情况。可以看出,噻苯隆原始沉积量较低,半衰期较短,属于易降解性农药(半衰期 < 30 d),降解行为遵循一级动力学规律,

表 1 噻苯隆在部分农产品中的降解情况
Table 1 Degradation of thidiazuron in several agricultural products

供试药剂	供试农产品	施药剂量	原始沉积量 (mg/kg)	消解动态		半衰期/d	备注	参考文献
				消解方程	相关系数 $ r $			
0.1%噻苯隆 可溶液剂	芒果	10 mg/L	0.089	$C_t=0.089e^{-0.178t}$	0.9613	3.89		[26]
		15 mg/L	0.127	$C_t=0.127e^{-0.187t}$	0.9695	3.71	—	
		20 mg/L	0.222	$C_t=0.222e^{-0.194t}$	0.9613	3.57		
0.1%噻苯隆可湿性粉剂	葡萄	5.0 g/kg	0.0174	$C_t=0.0178e^{-0.41t}$	0.9863	1.7	2014 年河南	[29]
			0.0349	$C_t=0.0344e^{-0.84t}$	0.9950	0.8	2014 年江苏	
			0.0391	$C_t=0.0433e^{-0.42t}$	0.9734	1.7	2015 年河南	
			0.0381	$C_t=0.0347e^{-0.12t}$	0.9676	5.7	2015 年江苏	
540 g/L 噻苯·敌草隆 悬浮剂	棉花	145.8 g/hm ²	—	$C_t=2.420e^{-0.254t}$	0.9090	2.7	2014 年山东	[30]
				$C_t=1.840e^{-0.201t}$	0.9630	3.4	2014 年安徽	
				$C_t=7.790e^{-0.310t}$	0.9210	2.2	2015 年山东	
0.1%噻苯隆	草莓	2 mg/L	0.043	$C_t=7.550e^{-0.269t}$	0.9490	2.6	2015 年安徽	[31]
			0.072	$C_t=0.043e^{-0.480t}$	0.9975	1.44	2018 年	
			0.005	$C_t=0.072e^{-0.530t}$	0.9980	1.31	2019 年	
0.1%噻苯隆可湿性粉剂	甜瓜	200 倍 稀释液	0.008	$C_t=0.0053e^{-0.9547t}$	1.0000	0.7	2007 年河南	[32]
			0.008	$C_t=0.0089e^{-0.6797t}$	0.9360	1.0	2007 年山东	
			0.010	$C_t=0.0093e^{-0.699t}$	0.9900	1.0	2008 年河南	
0.1%噻苯隆	甜椒	3.0 mg/kg	0.010	$C_t=0.0112e^{-0.5849t}$	0.9010	1.2	2008 年山东	[33]
			0.153	$C_t=0.2278e^{-0.4324t}$	0.9916	2.7	—	

注: —表示文献未报道。

可用一级反应动力学方程[公式(1)]来描述, 不同农产品中噻苯隆降解速度存在差异, 这可能与农产品种类、农药剂型、施药剂量不同等原因密切相关^[26-31], 但具体影响因素还有待进一步深入研究探讨。基于噻苯隆降解较快的特点, 按照推荐剂量和方法在农业生产上使用, 在达到安全间隔期后采收, 一般不会造成农产品污染。

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

式中, k 为噻苯隆降解速率常数, t 为施药后的天数, C_0 为噻苯隆的初始质量浓度, C_t 为 t 时刻农产品中噻苯隆的质量浓度。

3 农产品中噻苯隆的残留检测

3.1 样品提取净化

对于不同农产品中噻苯隆的前处理, 一般使用乙腈^[30,32,34-36]作为提取剂, 其优点是对噻苯隆溶解性较好, 能够得到较高的回收率, 且提取出来的基质成分(叶绿素、油脂等)较少, 有利于后续净化过程。用乙腈提取样品时, 通常会向其中添加一定量的酸, 如甲酸或乙酸^[16,27,33-34], 破坏样品中所含淀粉和蛋白质的结构, 使这些物质在乙腈提取剂中沉淀, 从而减少基质干扰, 提高回收率。

采取的样品提取方法主要为涡旋振荡提取^[29-30,32-33]和超声提取^[15-16,22,26], 与超声法相比, 涡旋振荡法设备要求简单, 提取效率更高, 整个提取过程在几分钟内即可完

成, 适用于同时处理大批量样品。净化方法主要包括固相萃取法(solid phase extraction, SPE)^[16,22,37]和分散固相萃取法(dispersive solid phase extraction, d-SPE)^[20,27,30,33]。SPE 法主要采用保留杂质的模式进行样品净化, 除了使用传统的弗罗里硅土、十八烷基硅烷键合硅胶(octadecylsilane bonded silica, C₁₈)作为吸附剂外, 一些新型吸附材料也被用作 SPE 吸附介质。例如, 以聚丙烯腈纳米纤维膜为基体材料, 进行巯基修饰后作为 SPE 吸附剂, 用于净化蔬菜中的噻苯隆等 4 种 PGRs, 取得了较好的效果, 而且该材料稳定性良好, 重复使用 6 次后, 吸附能力不发生改变, 降低了使用成本^[17]。此外, 以离子液体修饰的酚醛树脂作为 SPE 吸附剂用于黄瓜中噻苯隆和氯吡嘧的萃取净化, 可有效去除黄瓜基质干扰, 得到满意的回收^[38]; 以 3,5-二甲苯氨基甲酰化 β -环糊精为吸附剂用于固相萃取果蔬中的噻苯隆和氯吡嘧, 对 2 种农药表现出良好的吸附选择性, 吸附能力分别达到 40.0 和 30.0 g/g^[39]。SPE 法具有净化效果好的优点, 但 SPE 小柱价格较贵, 使用成本偏高, 小柱的活化及洗脱等需要消耗大量有机溶剂, 对环境不够友好, 且操作烦琐费时, 大大影响净化的效率。d-SPE 法将吸附剂直接分散在样品提取液中, 通过振摇使其充分接触, 使干扰杂质尽可能地被吸附在吸附剂上, 达到除杂净化的目的。与 SPE 法相比, 该方法省去了过柱、洗脱等操作, 大大降低有害溶剂的用量, 可快速、简单地完成净化过程, 常

用吸附剂包括 C₁₈、乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)、石墨化炭黑(graphitized carbon blacks, GCB)、多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)等,通常根据样品基质类型,将不同吸附剂进行组合使用,以获得更加理想的除杂效果。在上述吸附剂中, MWCNTs 具有超大的比表面积和独特的中空管状结构,基于其表面吸附和中空结构吸收作用^[40],能够有效吸附样品中色素类、脂类等干扰物质,用于水果和蔬菜样品前处理过程中,与 C₁₈、PSA 和 GCB 等相比,具有更优异的净化效果^[41]。

3.2 定性定量检测

3.2.1 仪器检测方法

噻苯隆热稳定性差,较易溶于甲醇、丙酮等有机溶剂,主要使用基于液相色谱的仪器方法进行检测,包括高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[22,34,38]、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[18-20,22,29]和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[26-27,31-33]。

HPLC 适用于沸点高、难气化或受热易分解农药的分析,是噻苯隆常用的检测方法之一,也是我国行业标准 SN/T 4586—2016《出口食品中噻苯隆残留量的检测方法 高效液相色谱法》中推荐的检测方法。主要基于 C₁₈ 色谱柱分离,以乙腈-水为流动相洗脱后,利用紫外检测器(ultraviolet absorption detector, UVD)在 210 或 290 nm 波长下进行测定。LI 等^[38]采用 HPLC-UVD 建立了黄瓜中噻苯隆和氯吡脞的检测方法,对农贸市场 5 个黄瓜样品进行检测,在 1 个样品中检出了噻苯隆,含量为 0.0435 mg/kg。HPLC 仪器价格较低,操作维护简单,但对样品前处理和色谱分离要求较高,仅通过标准品比对进行定性,容易出现假阳性问题,而且分析时间较长,在大量样品检测中受限较大。三重四极杆质谱法(triple quadrupole mass spectrometry, QqQ-MS)依靠获得的特征母离子和子离子信息,通过与液相色谱法联用,可在复杂基质中检测特定的目标物,是目前噻苯隆残留检测的主流方法之一^[17,42-43]。QqQ-MS 具有 3 组四极杆,第 1 组四极杆根据设定的质荷比范围扫描和选择母离子,第 2 组通过设置合适的能量,引入碰撞气体将母离子打碎,第 3 组用于检测产生的碎片离子(即“子离子”),它们之间串联使用有效提高了质谱的灵敏度及选择性。多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)是 QqQ-MS 最常用的扫描方式,通过对目标物的特定母离子和子离子进行信号扫描,去除不符合要求的离子信号干扰,从而降低背景信号,提高信噪比。在 MRM 模式下, QqQ-MS 可在一次运行中对农产品中多种类型的农药残留进行测定,大幅提高检测的效率,如在我国 GB

23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》中,将 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe)方法与 QqQ-MS 相结合,采用 MRM 扫描模式实现了植物源性食品中噻苯隆等 331 种农药及其代谢物的同时检测,并在准确度、灵敏度和重现性等方面均取得满意的结果,但 QqQ-MS 存在分辨率低、不能区分分子量相近的化合物等不足,且只能用于靶向检测,需要依靠标准品才能对目标物进行准确分析,无法用于非目标物的筛查。与 QqQ-MS 相比,四极杆-飞行时间质谱法(quadrupole-time of flight mass spectrometry, Q-TOF-MS)和四极杆-静电场轨道阱质谱法(quadrupole-orbitrap mass spectrometry, Q-Orbitrap-MS)具有分辨率高、质量精度高等优点,在全扫描模式下可以获得精确质量信息,通过化合物的精确分子离子质量数,结合二级碎片离子精确质量数,可在没有标准品的情况下,对样品中的目标物及非目标物进行筛查检测,还可进行谱库检索,或者与标准品进行比对,为化合物的确认提供支持^[44-45]。莫迎等^[41]采用 UPLC-Q-Orbitrap-MS 的全扫描/数据依赖的二级扫描模式进行数据采集,提取一级质谱准分子离子精确质量数用于定量分析,二级质谱特征子离子精确质量数用于定性识别,实现了果蔬中噻苯隆等 15 种 PRGs 的快速筛查和确证,方法的回收率为 70.3%~107.2%,定量限为 10.0~20.0 μg/kg。姚恬恬等^[46]采用 UPLC-Q-TOF-MS 对橙子、黄瓜和葡萄中噻苯隆等 19 种 PRGs 进行了高通量快速筛查,检出限可达 0.03~14 μg/kg,通过母离子、主要碎片离子的精确质量数及保留时间匹配进行定性分析,提高了筛查结果的可靠性。虽然 Q-TOF-MS 和 Q-Orbitrap-MS 具有诸多优势,但在进行实际检测时,仍需对样品进行适当的前处理,以保证检测结果的精准性,同时减少对仪器的污染,而且这些设备价格昂贵,专业化程度高,使用复杂且维护难度大,限制了其大范围推广普及使用。

从近年来众多的噻苯隆残留检测方法^[47-52]中可以看出, QqQ-MS 与液相色谱法联用是目前使用的最主要的检测手段, QuEChERS 方法因快速、简单、高效等特点,在不同农产品的前处理当中广泛应用。不同检测方法的准确度、精密度及灵敏度结果良好,部分检测方法在豆芽、人参等一些复杂样品的检测过程中,甚至可以省去样品净化过程^[15,53-54],大大减少了检测步骤,提高了检测效率,但同时也增加了仪器污染的风险和维护保养的频率。因此,在实际检测中,应合理分析不同仪器方法的优缺点,以检测目标为依据,对检测仪器进行科学选择。

3.2.2 其他检测方法

近年来,一些快速检测技术在噻苯隆残留检测当中得到了发展与应用,如表面增强拉曼光谱法(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)和酶联免疫吸附法

(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)。与仪器方法相比, 它们具有特异性强、灵敏度高、操作快速简便及对大型仪器依赖小等优势, 在现场快速检测当中具有巨大的应用潜力。

SERS 法基于在特定波长入射光激发下, 基底表面发生等离激元共振, 引起极强的局域电磁场(即“热点”), 使吸附在基底上的待测物分子的拉曼散射信号明显增强, 从而实现对待测物的高灵敏检测与识别。利用 SERS 进行待测物检测时, 其关键是制备出优异的基底材料^[55-56]。金和银纳米粒子由于制备方法简单和增强效果好, 常被用作 SERS 基底。CHEN 等^[39]采用金纳米粒子作为 SERS 活性基底, 建立了葡萄、黄瓜、猕猴桃及西红柿中噻苯隆和氯吡啶的 SERS 检测方法, 在 785 nm 波长激光照射下, 选择 640 和 1005 cm^{-1} 作为 2 种待测物的特征峰, 获得了满意的检测结果, 方法的回收率为 78.9%~87.9%, 检出限均为 15.0 $\mu\text{g/L}$, 远低于我国限值要求。该方法的不足是样品需要经过烦琐费时的萃取净化才能用于分析, 大大限制了其在一线的使用。ELISA 法基于抗原抗体间的高特异性结合反应, 通过标记物的信号放大, 实现对待测物的快速灵敏检测。噻苯隆作为一种农药小分子化合物, 通常采用间接竞争 ELISA 法进行测定, 其原理如图 1 所示^[57-58]。将包被原吸附于固相(如聚苯乙烯微孔板)后, 加入待测农药和该农药抗体进行竞争性结合反应, 洗涤除去游离物, 固相上只留下与包被原结合的抗体(第一抗体), 然后加入酶标记的第二抗体(酶标二抗), 与第一抗体进行选择性的结合, 洗涤后加入酶的底物, 酶促显示反应的强度与固相上结合的第一抗体和酶标二抗的量成正比, 与待测农药含量呈反比。该方法的优点是抗原、抗体用量少, 检测灵敏度高。抗体的制备是建立 ELISA 方法的关键。张威等^[59]研究制备了一株特异性识别噻苯隆的单克隆杂交瘤细胞株, 并建立了基于单克隆抗体的噻苯隆间接竞争 ELISA 检测方法, 对噻苯隆的抑制中浓度为 0.61 ng/mL , 用于水和土壤加标样品检测, 回收率在 76%~126%之间, 与 LC-MS 检测结果一致, 这说明 ELISA 法具有高灵敏性、结果准确等优点, 为噻苯隆的环境残留监测提供了可行方法, 但目前尚无在农产品中应用方面的报道。

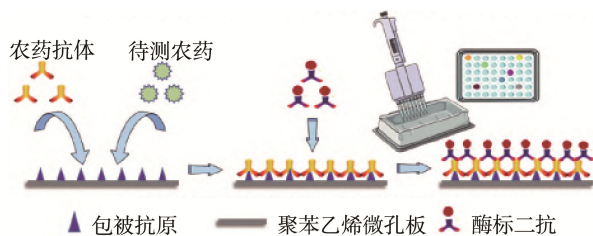


图 1 间接竞争 ELISA 法示意图

Fig.1 Schematic diagram of indirect competitive ELISA

4 结束语

噻苯隆在农产品中具有易降解的特点, 使用后容易自然降解而减少, 但相关的降解机制尚不清楚。噻苯隆残留污染主要在水果和蔬菜中较为普遍, 表明在果蔬生产中存在不当使用噻苯隆的情况。在众多的分析检测技术中, QqQ-MS 凭借其高灵敏度、高选择性等优势, 与 HPLC 或 UPLC 联用成为当前噻苯隆残留检测的主流技术, 但往往要配套使用高效的前处理方法, 才能满足样品高通量快速检测的需求, 而且在非靶向筛查中对非目标物的定性识别能力不如 Q-TOF-MS 和 Q-Orbitrap-MS。此外, SERS 与 ELISA 作为快速分析检测技术, 具有高效、精准等特点, 在噻苯隆残留检测方面已取得一定进展, 但目前仍面临样品前处理复杂、仪器不够便携、仅适合于实验室使用等问题, 无法用于现场快速检测。今后关于噻苯隆的研究工作可从以下几个方面开展: 一是加强噻苯隆在农业生产中的科学使用研究, 以最小用量获得最大的效果, 最大程度地减少其残留污染; 二是探明噻苯隆在农产品中的降解机制, 充分认识噻苯隆的降解本质特征, 开发能够去除和降解噻苯隆的控制技术; 三是研发集分离、净化、富集于一体的高通量与智能化的绿色快速样品前处理新方法与技术产品, 同时研制配套的便携式快速检测设备, 以真正实现在现场检测中的应用。此外, 重视噻苯隆的毒理学研究, 加强在农产品安全性方面的评价, 确保其在实际应用中的安全性。

参考文献

- [1] AHMED IHM, ALI EF, GAD AA, *et al.* Impact of plant growth regulators spray on fruit quantity and quality of pepper (*Capsicum annum* L.) cultivars grown under plastic tunnels [J]. *Saud J Biol Sci*, 2022, 29(4): 2291-2298.
- [2] GONG LS, QU SJ, HUANG GM, *et al.* Improving maize grain yield by formulating plant growth regulator strategies in North China [J]. *J Integr Agric*, 2021, 20(2): 622-632.
- [3] CRUPI P, ALBA V, MASI G, *et al.* Effect of two exogenous plant growth regulators on the color and quality parameters of seedless table grape berries [J]. *Food Res Int*, 2019, 126: 108667.
- [4] 岳可心, 闫伊萌, 张鸿旭, 等. 植物生长调节剂的毒性研究进展[J]. *农药*, 2021, 60(4): 239-243.
- [5] YUE KX, YAN YM, ZHANG HX, *et al.* Advances in toxicity of plant growth regulators [J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(4): 239-243.
- [6] SI RS, HAN YH, WU D, *et al.* Ionic liquid-organic-functionalized ordered mesoporous silica-integrated dispersive solid-phase extraction for determination of plant growth regulators in fresh *Panax ginseng* [J]. *Talanta*, 2020, 207: 120247.
- [7] WANG MW, NIE HL, HAN DD, *et al.* Cauliflower-like resin microspheres with tuneable surface roughness as solid-phase extraction adsorbent for efficient extraction and determination of plant growth regulators in cucumbers [J]. *Food Chem*, 2019, 295: 259-266.

- [7] 李钊阳, Shaukat Ali, 唐良德, 等. 0.2%噻苯隆可溶液剂对金桔产量和品质的影响[J]. 中国农学通报, 2021, 37(16): 33–36.
LI ZY, SHAUKAT A, TANG LD, *et al.* Effects of thidiazuron 0.2% SL on yield and quality of Kumquat tree [J]. Chin Agric Sci Bull, 2021, 37(16): 33–36.
- [8] 程大伟, 何莎莎, 谷世超, 等. GA3 和 TDZ 对‘红艳无核’葡萄果实品质的影响[J]. 果树学报, 2021, 38(2): 212–221.
CHEN DW, HE SS, GU SC, *et al.* Influence of GA3 and TDZ on fruit quality of ‘Hongyan Wuhe’ grape [J]. J Fruit Sci, 2021, 38(2): 212–221.
- [9] 夏丽娟, 陈浩, 侯勇. 赤霉素和噻苯隆复配的室内活性测定及葡萄田间试验效果研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2021, 45(1): 98–104.
XIA LJ, CHEN H, HOU Y. The effects of gibberellin acid and thidiazuron combinations to grape growth by the laboratory bioactivity test and field efficacy trial [J]. J Anhui Univ (Nat Sci Ed), 2021, 45(1): 98–104.
- [10] 苏杭, 王琦, 李春梅, 等. 植物生长调节剂噻苯隆对甜瓜品质的影响[J]. 中国农业科学, 2018, 51(16): 3095–3105.
SU H, WANG Q, LI CM, *et al.* Effects of plant growth regulators thidiazuron on melon quality [J]. Sci Agric Sin, 2018, 51(16): 3095–3105.
- [11] United States Department of Agriculture. Maximum residue limits (MRL) database [DB/OL]. <https://beglobal.bryantchristie.com/db#pesticides/query> [2022-10-10].
- [12] The Japan Food Chemical Research Foundation. Maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods [DB/OL]. <http://db.fccr.or.jp/front/> [2022-10-10].
- [13] Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. Agricultural and veterinary chemicals code (MRL standard) instrument 2019 [EB/OL]. [2020-03-05]. <https://www.legislation.gov.au/details/F2020C00223> [2022-10-10].
- [14] Korea Ministry of Food and Drug Safety. MRLs in pesticide [DB/OL]. <https://residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/mrl> [2022-10-10].
- [15] 颜伟华, 周莹, 郭浩炜, 等. UPLC-MS/MS 快速筛查豆芽中 27 种植物生长调节剂和抗生素类药物[J]. 食品科学, 2021, 42(12): 302–308.
YAN WH, ZHOU Y, GUO HW, *et al.* Rapid screening of 27 plant growth regulator and antibiotic residues in bean sprouts by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2021, 42(12): 302–308.
- [16] 梁素丹, 陈剑刚, 张艳. 固相萃取-超高效液相色谱-串联四级杆质谱法测定水果中 5 种植物生长调节剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(10): 1173–1176.
LIANG SD, CHEN JG, ZHANG Y. Determination of 5 plant growth regulators in fruits by solid phase extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(10): 1173–1176.
- [17] CAO JK, LI RX, LIANG SH, *et al.* Simultaneous extraction of four plant growth regulators residues in vegetable samples using solid phase extraction based on thiol-functionalized nanofibers mat [J]. Food Chem, 2020, 310: 125859.
- [18] 兰珊珊, 林昕, 沙凌杰, 等. 植物生长调节剂对番茄产量和品质的影响及膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8004–8011.
LAN SS, LIN X, SHA LJ, *et al.* Effects of plant growth regulator on yield and quality of tomato and the dietary intake risk assessment [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(23): 8004–8011.
- [19] 张桂芳, 张晓瑜, 张艺, 等. 2016—2017 年烟台市水果中 22 种杀菌剂和植物生长调节剂残留情况[J]. 卫生研究, 2018, 47(6): 970–973.
ZHANG GF, ZHANG XY, ZHANG Y, *et al.* 22 kinds of fungicides and plant growth regulators residues in fruits in Yantai City during 2016–2017 [J]. J Hyg Res, 2018, 47(6): 970–973.
- [20] 王丽英, 任贝贝, 刘印平, 等. 河北省市售水果中植物生长调节剂残留状况调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3929–3935.
WANG LY, REN BB, LIU YP, *et al.* Investigation and analysis of plant growth regulator residues in fruit in Hebei Province [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(12): 3929–3935.
- [21] 兰珊珊, 邹艳虹, 沙凌杰, 等. 云南优势水果中植物生长调节剂残留的膳食摄入与风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(23): 6313–6319.
LAN SS, ZOU YH, SHA LJ, *et al.* Dietary intake and risk assessment of plant growth regulator residues in advantage fruits of Yunnan [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(23): 6313–6319.
- [22] 王丽荣, 贾文君, 陈明敏, 等. 高效液相色谱法(HPLC)测定芒果多种植物生长调节剂含量[J]. 植物生理学报, 2022, 58(5): 981–988.
WANG LR, JIA WJ, CHEN MM, *et al.* Determination of contents of several plant growth regulators in mango by high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. Plant Physiol J, 2022, 58(5): 981–988.
- [23] FITZPATRICK RB. Haz-Map: Information on hazardous chemicals and occupational diseases [J]. Med Ref Serv Quart, 2004, 23(2): 49–56.
- [24] ZHANG ZW, YANG HH, GAO ZH, *et al.* Identification, synthesis, and safety assessment of thidiazuron [1-phenyl-3-(1,2,3-thiazol-5-yl)urea] and its metabolites in kiwifruits [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(51): 11273–11279.
- [25] YANG YS, ZHANG Y, DONG MG, *et al.* Highly efficient degradation of thidiazuron with Ag/AgCl-activated carbon composites under LED light irradiation [J]. J Haz Mat, 2017, 335: 92–99.
- [26] 江唐鑫, 罗聪, 李雨泽, 等. 噻苯隆在芒果中的残留与消解动态研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(7): 2349–2356.
JIANG TX, LUO C, LI YZ, *et al.* Study on the residue and digestion dynamics of thidiazuron in *Mangifera indica* [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(7): 2349–2356.
- [27] 张文, 闫君, 彭涛, 等. UPLC-MS/MS 测定葡萄中的生长调节剂及其中 7 种外源生长调节剂的残留消解动态[J]. 食品工业科技, 2019, 40(23): 183–188, 192.
ZHANG W, YAN J, PENG T, *et al.* Determination of plant growth regulators and degradations of 7 kinds of exogenous growth regulators in grapes using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(23): 183–188, 192.
- [28] YANG GQ, ZHAN S, GONG J, *et al.* Dissipation and the effects of thidiazuron on antioxidant enzyme activity and malondialdehyde content in strawberry [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(9): 4331–4337.

- [29] 王超, 庞涛, 黄玉南, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄和土壤中噻苯隆残留消解动态[J]. 果树学报, 2017, 34(1): 69-74.
WANG C, PANG T, HUANG YN, *et al.* Study on decline and residue of thidiazuron in grape and soil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Fruit Sci, 2017, 34(1): 69-74.
- [30] 冯义志, 金杰, 潘金菊, 等. 噻苯隆和敌草隆在棉花中的残留消解动态及残留量[J]. 现代农药, 2017, 16(4): 35-38.
FENG YZ, JIN J, PAN JJ, *et al.* Residues and degradation dynamics of thidiazuron and diuron in cotton [J]. Mod Agrochem, 2017, 16(4): 35-38.
- [31] 兰珊珊, 沙凌杰, 林昕, 等. 噻苯隆在草莓和土壤中的残留动态及膳食评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(24): 9522-9527.
LAN SS, SHA LJ, LIN X, *et al.* Residual dynamic and acute risk assessment of thidiazuron in strawberry and soil [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(24): 9522-9527.
- [32] 王旭, 刘新刚, 董丰收, 等. 噻苯隆在甜瓜和土壤中的残留及消解动态[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 277-280.
WANG X, LIU XG, DONG FS, *et al.* Residue and degradation of thidiazuron in melon and soil [J]. Environ Chem, 2010, 29(2): 277-280.
- [33] 林涛, 樊建麟, 杨东顺, 等. 甜椒中噻苯隆的测定及其残留动态[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(3): 694-697.
LIN T, FAN JL, YANG DS, *et al.* Determination of thidiazuron and its dissipation behavior in pimiento [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2016, 32(3): 694-697.
- [34] 黄玉南, 罗静, 乔成奎, 等. 高效液相色谱检测水果蔬菜中噻苯隆的残留量[J]. 农药, 2015, 54(9): 664-666, 677.
HUANG YN, LUO J, QIAO CK, *et al.* HPLC method for detection of thidiazuron residues in fruits and vegetables [J]. Agrochemicals, 2015, 54(9): 664-666, 677.
- [35] 乔成奎, 庞涛, 黄玉南, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测 4 种果蔬中噻苯隆的残留[J]. 农药学报, 2015, 17(5): 622-626.
QIAO CK, PANG T, HUANG YN, *et al.* Application of dispersive solid phase extraction for the determination of thidiazuron in four fruits and vegetables samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(5): 622-626.
- [36] 戴唯, 李巧, 宋明, 等. QuEChERS-同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中植物生长调节剂类农药残留[J]. 色谱, 2021, 39(11): 1213-1221.
DAI W, LI Q, ZHU M, *et al.* Determination of plant growth regulators in animal-derived foods using QuEChERS-isotope-labeled internal standards with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2021, 39(11): 1213-1221.
- [37] 何晓明, 赵月钧, 倪娟楨, 等. β -环糊精磁性石墨烯固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定瓜果中的 9 种植物生长调节剂残留量[J]. 食品科技, 2018, 43(10): 345-351.
HE XM, ZHAO YJ, NI JZ, *et al.* β -cyclodextrin modified graphene oxide-based solid phase extraction combined with UPLC-MS/MS for the analysis of nine plant growth regulator residues in fruits and melons [J]. Food Sci Technol, 2018, 43(10): 345-351.
- [38] LI PF, LU YK, CAO JX, *et al.* Imidazolium ionic-liquid-modified phenolic resin for solid-phase extraction of thidiazuron and forchlorfenuron from cucumbers [J]. J Chromatogr A, 2020, 1623: 461192.
- [39] CHEN XM, YAN KL, XIAO XH, *et al.* Analysis of forchlorfenuron and thidiazuron in fruits and vegetables by surface-enhanced raman spectroscopy after selective solid-phase extraction with modified beta-cyclodextrin [J]. J Sep Sci, 2016, 39(12): 2340-2346.
- [40] ZHAO PY, ALVAREZ PJJ, LI XS, *et al.* Development of an analytical method for pesticide residues in berries with dispersive solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes and primary secondary amine sorbents [J]. Anal Methods, 2018, 10(7): 757-766.
- [41] 莫迎, 吕敏, 张荣林, 等. 改良 QuEChERS 结合超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定果蔬中 15 种植物生长调节剂残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(2): 195-200, 206.
MO Y, LV M, ZHANG RL, *et al.* Determination of 15 plant growth regulators residues in fruits and vegetables by modified QuEChERS coupled with UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(2): 195-200, 206.
- [42] PU CH, LIN SK, CHUANG WC, *et al.* Modified QuEChERS method for 24 plant growth regulators in grapes using LC-MS/MS [J]. J Food Drug Anal, 2018, 26(2): 637-648.
- [43] YAN Z, NIE JY, XU GF, *et al.* Simultaneous determination of plant growth regulators in fruits using a modified QuEChERS procedure and UPLC-MS/MS [J]. Horticult Plant J, 2016, 2(4): 203-208.
- [44] 胡明珠, 孟宪双, 王春, 等. 质谱在高通量快速检测技术中的应用研究进展[J]. 分析测试学报, 2018, 37(2): 127-138.
HU MZ, MEGN XS, WANG C, *et al.* Advances in application of mass spectrometry in high-throughput and rapid detection [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(2): 127-138.
- [45] 王晨晨, 李慧冬, 方丽萍, 等. 液相色谱-串联质谱在农药残留测定中的应用[J]. 分析实验室, 2018, 37(5): 614-620.
WANG CC, LI HD, FANG LP, *et al.* Application of liquid chromatography-tandem mass spectrometry in the determination of pesticide residues [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(5): 614-620.
- [46] 姚恬恬, 刘翻, 金鑫, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定果蔬中 19 种植物生长调节剂残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(5): 543-550.
YAO TT, LIU F, JIN X, *et al.* Simultaneous determination of nineteen plant growth regulators in fruits and vegetables by QuEChERS-UPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. J Anal Sci, 2019, 35(5): 543-550.
- [47] 李晓贝, 吴海平, 赵晓燕, 等. 上海地产葡萄和草莓中植物生长调节剂残留及膳食摄入风险评估[J]. 农药学报, 2022, 24(1): 152-160.
LI XB, WU HP, ZHAO XY, *et al.* Plant growth regulator residues and dietary risk assessment of table grapes and strawberries in Shanghai [J]. J Pestic Sci, 2022, 24(1): 152-160.
- [48] 苏海雁, 吕敏, 薛亚馨, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 28 种植物生长调节剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(14): 564-5673.
SU HY, LV M, XUE YX, *et al.* Determination of 28 kinds of plant growth regulators residues in fruits and vegetables by ultra performance liquid

- chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 564–5673.
- [49] 吴学进, 王明月, 马晨, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定香蕉中 8 种植物生长调节剂残留[J]. *热带作物学报*, 2020, 41(11): 2297–2304.
- WU XJ, WANG MY, MA C, *et al.* simultaneous determination of 8 plant growth regulator residues in banana by using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in combination with QuEChERS methodology [J]. *Chin J Trop Crops*, 2020, 41(11): 2297–2304.
- [50] 刘炜, 刘行, 杨晓凤, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中 9 种植物生长调节剂残留[J]. *农产品质量与安全*, 2020, (3): 18–23.
- LIU W, LIU X, YANG XF, *et al.* Determination of nine plant growth regulator residues in cucumber by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2020, (3): 18–23.
- [51] 占绣萍, 陈建波, 马琳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄中 16 种植物生长调节剂的残留量[J]. *农药科学与管理*, 2020, 41(4): 32–45.
- ZHAN XP, CHEN JB, MA L, *et al.* Determination of 16 plant growth regulator residues in grapes by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Pestic Sci Admin*, 2020, 41(4): 32–45.
- [52] 吴学进, 刘春华, 罗金辉, 等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法同步测定荔枝中 10 种植物生长调节剂残留[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(10): 2532–2539.
- WU XJ, LIU CH, LUO JH, *et al.* Simultaneous determination of ten plant growth regulators residues in litchi by QuEChERS clean up-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Southern Agric*, 2020, 51(10): 2532–2539.
- [53] 邱世婷, 韩梅, 侯雪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 23 种植物生长调节剂[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(6): 660–668.
- QIU ST, HAN M, HOU X, *et al.* Rapid detection of 23 plant growth regulators in vegetables by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(6): 660–668.
- [54] 彭韵洁, 陈丽娜, 杨明, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 测定人参中 19 种植物生长调节剂残留及膳食暴露评估[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(24): 161–169.
- PENG YJ, CHEN LN, YANG M, *et al.* Determination of 19 plant growth regulators in ginseng and dietary exposure assessment by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(24): 161–169.
- [55] LIU C, XU D, DONG X, *et al.* A review: Research progress of SERS-based sensors for agricultural applications [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2022, 128: 90–101.
- [56] 成祝, 冉琴, 刘洁, 等. 用于检测农药残留的 SERS 基底的研究进展[J]. *分析化学进展*, 2019, 9(2): 53–60.
- CHENG Z, RAN Q, LIU J, *et al.* Development of substrate for detecting pesticide residues based on SERS [J]. *Adv Anal Chem*, 2019, 9(2): 53–60.
- [57] 孙新琪, 安芳, 鹿倩, 等. 我国中药材禁用农药残留现状、毒性及分析方法研究进展[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(3): 611–627.
- SUN XQ, AN F, LU Q, *et al.* Residual status, toxicity, and analytical method of banned pesticides in traditional Chinese medicines [J]. *China J Chin Mater Med*, 2022, 47(3): 611–627.
- [58] FENG HY, TONG X, LI WL, *et al.* Indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay of tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate with monoclonal antibody [J]. *Talanta*, 2014, 128: 434–444.
- [59] 张威, 崔永亮, 谭桂玉, 等. 棉花脱叶剂啶吡隆单克隆抗体制备及其酶联免疫检测方法的建立[C]. 全国棉花青年学术研讨会论文汇编, 2015.
- ZHANG W, CUI YL, TAN GY, *et al.* A monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for detection of cotton defoliant thidiazuron in soil and water samples [C]. A compilation of papers from the National Cotton Youth Symposium, 2015.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



张丽, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全与营养。
E-mail: 381891657@qq.com



杨代凤, 硕士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: saasydf@163.com