

## 实验技术与方法

## QuEChERS-超高效液相色谱法检测瓜果中 14 种植物生长调节剂残留量

胡晓科,孙丹红,罗晓飞

(成都市疾病预防控制中心,四川 成都 610041)

**摘要:**目的 建立 QuEChERS-超高效液相色谱法同时检测黄瓜、番茄等瓜果中 14 种植物生长调节剂残留量。方法 样品经含 0.5% 甲酸的乙腈-二氯甲烷(1:1, V/V)提取、分散固相萃取法净化,采用 Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm),0.05% 乙酸和乙腈为流动相梯度洗脱,在 220、254 nm 同时进行检测。结果 14 种植物生长调节剂在 12 min 内实现快速分离,在线性范围内的相关系数(*r*)均大于 0.999,检出限为 0.005~0.076 mg/kg,定量限为 0.02~0.32 mg/kg,加标回收率为 71.9%~113.8%,相对标准偏差(*RSD*)均小于 5.0%。结论 该方法能同时快速检测多种植物生长调节剂。操作简单,具有较好的灵敏度、精密度及回收率,检测成本低,适用于大批量样品的定量筛查。

**关键词:**超高效液相色谱; QuEChERS; 植物生长调节剂; 蔬菜; 水果

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2019)01-0029-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.01.007

### Simultaneous determination of 14 plant growth regulator residues in melons and fruits by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography

HU Xiaoke, SUN Danhong, LUO Xiaofei

(Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610041, China)

**Abstract: Objective** A method for the simultaneous determination of 14 plant growth regulator residues in cucumbers and tomatoes, etc. by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography (UPLC) was developed. **Methods** The samples were extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN (1:1, V/V) containing 0.5% formic acid, and purified with dispersive solid phase extraction. Chromatographic analysis was carried out on Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> column (4.6 mm×100 mm, 2.7 μm) with acetonitrile-0.05% acetic acid as the mobile phase using gradient elution, and detected at 220 and 254 nm. **Results** Rapid separation of 14 analytes could be performed in 12 minutes. The correlation coefficients of calibration curves were above 0.999. The limits of detection and quantification were in the ranges of 0.005-0.076 mg/kg and 0.02-0.32 mg/kg. The average recoveries varied from 71.9% to 113.8% with relative standard deviations less than 5.0%. **Conclusion** The method was rapid for simultaneous determination of varied residues. It was simple, reliable and cost-effective and was suitable for quantitative screening of large quantities of samples.

**Key words:** Ultra-high performance liquid chromatography; QuEChERS; plant growth regulator; vegetables; fruits

植物生长调节剂能调控作物的生长发育,增强作物抗逆性、稳产增产、改善品质和贮藏条件<sup>[1]</sup>,因而被广泛应用于黄瓜、番茄等瓜果生产。由于各类调节剂性质各异,毒理机制和残留安全期尚不明确<sup>[2]</sup>,尤其是近年来因为滥用生长调节剂导致植物生长调节剂在瓜果中残留<sup>[2-3]</sup>,其潜在的安全隐患不容忽视。我国在 GB 2763—2016《食品安全标准食品中农药最大残留限量》<sup>[4]</sup>中制定了 16 种植物

生长调节剂的最大残留限量值,并且规定生产绿色食品时禁止使用植物生长调节剂。

植物生长调节剂的测定方法主要包括酶联免疫(ELISA)法<sup>[5]</sup>、太赫兹光谱法<sup>[6]</sup>、气相色谱(GC)法<sup>[7]</sup>、气相色谱-质谱(GC-MS)法<sup>[8-9]</sup>、液相色谱-紫外检测(LC-UV)法<sup>[10-12]</sup>以及液相色谱-质谱(LC-MS)法<sup>[13-15]</sup>。ELISA法可用于快速筛选,但不能多组分同时检测;太赫兹光谱法仪器普及低,方法不易推广;GC和GC-MS法部分植物生长调节剂需先衍生化,操作相对繁琐;LC-UV法仪器使用及维护费都较低,在基层检测机构应用广泛,适合大批量样品定量筛选,而使用成本高的LC-MS法则更适用于超标样品的确证。但目前文

收稿日期:2019-01-04

基金项目:成都市科技局科技惠民技术研发项目(2015-HM01-00184-SF)

作者简介:胡晓科 女 副主任技师 研究方向为卫生理化检验

E-mail:kekedragon@126.com

献报道的 LC-UV 法检测效率一般较低:首先,前处理多采用传统的固相萃取法,溶剂使用量大、步骤繁琐且耗时耗力<sup>[16]</sup>;其次,能同时分离检测的项目数较少、且色谱分离时间长。QuEChERS 前处理技术因其简单、便宜、有效、可靠和安全的特点逐渐成为检测蔬菜、水果中农药残留的常用样品前处理方法<sup>[9,17-20]</sup>,其方法为在样品中加盐后用乙腈萃取,再通过分散固相萃取去除乙腈中大部分的干扰物。由于净化液中存在较多的干扰杂质,一般结合高选择性的检测器,如 MS 或 MS-MS 进行检测。本试验以黄瓜、番茄等瓜果为研究对象,调整了现有的 QuEChERS 方法,使其应用于紫外检测时,基质干扰得到明显改善。净化后的样品采用超高效液相色谱(UPLC)进行分离,能够在短时间内同时分离检测 14 种生长调节剂,极大提高了检测效率。

## 1 材料与仪器

### 1.1 主要试剂与仪器

Agilent 1290-infinity 型超高效液相色谱仪[配二极管阵列(DAD)检测器,美国 Agilent]、T-25 型分散机(德国 IKA)、Vortex 2 涡旋振荡器、3K15 高速冷冻离心机、EZ-2 型溶剂蒸发工作站(英国 Gene Vac)。

标准品:噻苯隆(thidiazuron, CAS:51707-55-2)、氯吡脞(forchlorfenuron, CAS:68157-60-8)、4-氯苯氧乙酸(4-chlorophenoxyacetic acid, CAS:122-88-3)、6-苄氨基嘌呤(6-benzylaminopurine, CAS:1214-39-7)、吲哚-3-丁酸(indole-3-butyric acid, CAS:133-32-4)、吲哚-3-乙酸(indole-3-acetic acid, CAS:87-51-4)、 $\alpha$ -萘乙酸(1-naphthaleneacetic acid, CAS:86-87-3)纯度均大于 98%,均购自德国 Dr. Ehrentorfer GmbH;脱落酸(abscisic acid, CAS:14375-45-2)、N6-异戊烯基腺嘌呤(isopentenyladenine, CAS:2365-40-4)、4-氟苯氧乙酸(4-fluorophenoxyacetic acid, CAS:405-79-8)纯度均大于 98%,均购自美国 Sigma-Adrich;2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, CAS:94-75-7)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, CAS:93-76-5)纯度均大于 99%,均购自中国 DIKMA; $\alpha$ -萘乙酸甲酯(1-naphthaleneacetic acid methyl ester, CAS:2876-78-0)、6-糖基氨基嘌呤(kinetin, CAS:525-79-1)纯度均大于 99%,均购自美国 CHEM Service。甲醇、乙腈、二氯甲烷均为色谱纯;吸附剂:无水  $MgSO_4$ 、 $C_{18}$ 、N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化碳黑(GCB)均购自美国 Agilent Technologies。

## 1.2 方法

### 1.2.1 标准溶液的配制

准确称取 14 种标准品各 10 mg,用甲醇溶解并定容至 10.0 ml,配制成浓度为 1.00 mg/ml 标准贮备液,-20 °C 保存。

分别准确量取一定体积的上述标准贮备液,用甲醇定容至 10 ml,配制成氯吡脞为 6.25  $\mu\text{g/ml}$ 、 $\alpha$ -萘乙酸、 $\alpha$ -萘乙酸甲酯为 12.5  $\mu\text{g/ml}$ 、吲哚-3-丁酸、吲哚-3-乙酸、噻苯隆、脱落酸为 25  $\mu\text{g/ml}$ 、6-糖基氨基嘌呤、N6-异戊烯基腺嘌呤、6-苄氨基嘌呤为 50  $\mu\text{g/ml}$ 、4-氯苯氧乙酸、4-氟苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸为 100  $\mu\text{g/ml}$  的混合标准溶液。取该混合标准溶液各 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0 ml,用甲醇稀释成一定浓度范围的标准系列溶液。

### 1.2.2 样品前处理

提取:黄瓜、西瓜、番茄、葡萄、猕猴桃、苹果等瓜果按照 GB 2763—2016 中“附录 A 食品类别及测定部位”取样、切碎,混匀后准确称取 10.0 g 于 50 ml 离心管中,加入 20 ml 含 0.5%甲酸的乙腈-二氯甲烷(1:1, V/V)混合提取液,匀浆 2 min,加入 4 g 无水  $MgSO_4$  和 1 g NaCl,涡旋振荡 2 min,8 000 r/min 离心 5 min(转子半径 6 cm),取 15 ml 上清液。

净化:提取液中加入 900 mg 无水  $MgSO_4$ 、15 mg GCB、150 mg  $C_{18}$  作为净化吸附剂,当样品中色素含量较高时可增大 GCB 用量为 30 mg。涡旋振荡 1 min,8 000 r/min 离心 5 min(转子半径 6 cm)。取 13 ml 上清液,浓缩至近干,加入 1.0 ml 甲醇溶解,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后上机测试。

### 1.2.3 仪器条件

色谱:分析柱:Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC- $C_{18}$ (4.6 mm $\times$ 100 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ );DAD 检测器检测波长:220、254 nm;柱温 35 °C;进样量 2  $\mu\text{l}$ ;流动相为 0.05%乙酸(A)和乙腈(B),流速 0.6 ml/min,梯度洗脱程序:0~4 min, 10%~30%B;4~7 min, 30%~50%B;7~10 min, 50%~90%B;10~11 min, 90%~10%B。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱条件优化

#### 2.1.1 检测波长的选择

试验采用 DAD 检测器,可以选择在不同波长下同时检测。吲哚-3-丁酸、吲哚-3-乙酸、 $\alpha$ -萘乙酸、 $\alpha$ -萘乙酸甲酯和 4 种苯氧乙酸类植物生长调节剂在 220 nm 的吸收更强,因此选择 220 nm 进行检测。6-糖基氨基嘌呤、N6-异戊烯基腺嘌呤、6-苄氨基嘌呤、

噻苯隆、氯吡脞、脱落酸在 254 nm 具有较强的紫外吸收,并且基线平滑,因此选择 254 nm 进行检测。

### 2.1.2 流动相的选择

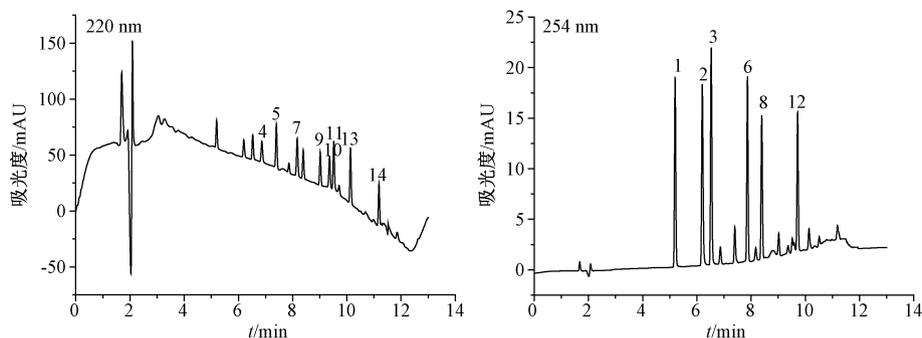
因需在 220 nm 短波长下进行高灵敏度分析,考虑到乙腈产生的噪声比甲醇小,并且梯度洗脱时产生的鬼峰也较甲醇少,因此选择乙腈作有机相。

试验证明在流动相中加入一定量的酸,能改善 4-氯苯氧乙酸等酸性物质的峰形。试验分别比较了 0.02%、0.05%、0.1% 乙酸作水相时的分离效果,结果表明,0.02% 乙酸不能分离氯吡脞和 2,4,5-三氯苯氧乙酸;0.1% 乙酸不能分离 2,4-二氯苯氧乙酸和  $\alpha$ -萘乙酸;0.05% 乙酸则能完全分离 14 种待测组

分;因此选择 0.05% 乙酸作流动相的水相。

### 2.1.3 色谱柱的选择

通过调节流动相流速,Agilent ZORBAX Eclipse Plus C<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm, 1.8  $\mu$ m) 和 Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> (4.6 mm × 100 mm, 2.7  $\mu$ m) 两种色谱柱均能在 12 min 内快速分离 14 种待测物。在前一种色谱柱上,样品中的极性杂质难以和 6-糖基氨基嘌呤分开,后一种色谱柱则能有效避免极性杂质对色谱分离造成的干扰,故本试验选择 Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> 色谱柱。14 种植物生长调节剂混合标准的液相色谱图见图 1。



注:1:6-糖基氨基嘌呤;2:N6-异戊烯腺嘌呤;3:6-苄氨基嘌呤;4:4-氟苯氧乙酸;5:吡啶-3-乙酸;6:脱落酸;7:4-氯苯氧乙酸;8:噻苯隆;9:吡啶-3-丁酸;10:2,4-二氯苯氧乙酸;11: $\alpha$ -萘乙酸;12:氯吡脞;13:2,4,5-三氯苯氧乙酸;14: $\alpha$ -萘乙酸甲酯

图 1 14 种植物生长调节剂的色谱图

Figure 1 Chromatogram of 14 plant growth regulator standards

## 2.2 样品前处理优化

### 2.2.1 提取条件优化

已有的 QuEChERS 方法常用乙腈作提取剂,虽然乙腈对不同极性的物质均有一定溶解能力,适合多种物质同时检测的要求<sup>[21]</sup>,但同时提取的极性杂质较多。试验证明,即使在乙腈提取液中加入 PSA、中性氧化铝、氟罗里硅等极性吸附剂,也难以去除提取液中大量的极性干扰物。当采用极性较小的二氯甲烷进行提取时,提取液中的极性杂质很少,但待测物的回收率过低。将二氯甲烷和乙腈按体积比为 1:1 混合后进行提取,既能避免极性杂质的干扰,同时待测物具有较高的回收率。由于 4-氟苯氧乙酸等待测物的分子结构中含有羧基,酸性条件能抑制羧基在溶液中电离成离子形态,从而提高回收率<sup>[17]</sup>,因此在二氯甲烷-乙腈(1:1, V/V) 混合提取液中再加入体积含量为 0.5% 的甲酸。

样品提取时应加入无水 MgSO<sub>4</sub>, 否则二氯甲烷和乙腈的混合有机层难与水分层,并且  $\alpha$ -萘乙酸甲酯的回收率明显偏低;根据文献<sup>[22]</sup>报道, MgSO<sub>4</sub> 与 NaCl 按照 4:1 的比例混合使用能够避免干扰物(如果糖)一同被提取出来,回收率测定结果表明,4 g

无水 MgSO<sub>4</sub> + 1 g NaCl 的用量既适用于 10 g 黄瓜,也适用番茄、西瓜、葡萄等样品。

### 2.2.2 净化条件的优化

QuEChERS 采用分散固相萃取净化方式,通过极性、非极性或离子交换作用除去基质中的干扰组分。首先,需要加入一定量的无水 MgSO<sub>4</sub> 除去提取液中的水分。以西瓜和黄瓜为基质,考察了无水 MgSO<sub>4</sub> 的用量对待测物回收率的影响。结果表明,无水 MgSO<sub>4</sub> 用量为 900 ~ 1 200 mg 时,西瓜中各待测物的回收率不受影响,而黄瓜却随无水 MgSO<sub>4</sub> 用量增加略有降低,因此,选择 900 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> 吸水。PSA、C<sub>18</sub>、GCB 是目前常用的净化吸附剂。其中,PSA 可去除样品中的有机酸、脂肪酸和糖等极性干扰;C<sub>18</sub> 吸附极性较弱的脂肪酸、烯烃类及甾醇等基质干扰物;GCB 则对叶绿素、类胡萝卜素等色素具有很好的去除效果。试验用黄瓜为样品基质,比较了 900 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> + 15 mg GCB、900 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> + 30 mg GCB、900 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> + 150 mg PSA + 15 mg GCB、900 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> + 15 mg GCB + 150 mg C<sub>18</sub>、900 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> + 15 mg GCB + 300 mg C<sub>18</sub> 的净化效果,回收率结果见图 2。试验表明,加入

15 mg GCB 可以吸附黄瓜提取液中的色素,且各目标化合物具有 75% 以上的回收率。30 mg GCB 可以吸附更高含量的色素,此时对待测物回收率并无明显影响;加入 150 mg PSA 净化后,未见极性杂质峰明显减少,羧酸类待测物 4-氯苯氧乙酸、4-氟苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸、吡啶-3-丁酸、吡啶-3-乙酸、 $\alpha$ -萘乙酸、脱落酸,或极性较强的 6-苄氨基嘌呤、6-糖基氨基嘌呤、N6-异戊烯腺嘌呤的回收率却明显下降,这与 PSA 是一种极性吸附

剂且对带有羧基的化合物有一定保留作用<sup>[17]</sup>的结论一致;加入  $C_{18}$  吸附剂后,一些弱极性杂质干扰峰被去除,当  $C_{18}$  用量为 150 和 300 mg 时,目标化合物的回收率没有明显变化。对含有不同水分、色素、糖分的其他样品,如西瓜、番茄、葡萄等也做了以上比较,结果一致;因此,本试验选择采用 900 mg 无水  $MgSO_4$ +15 mg GCB+150 mg  $C_{18}$  作为检测黄瓜、番茄等瓜果中植物生长调节剂残留的净化吸附剂,当样品的色素含量较高时可增大 GCB 用量为 30 mg。

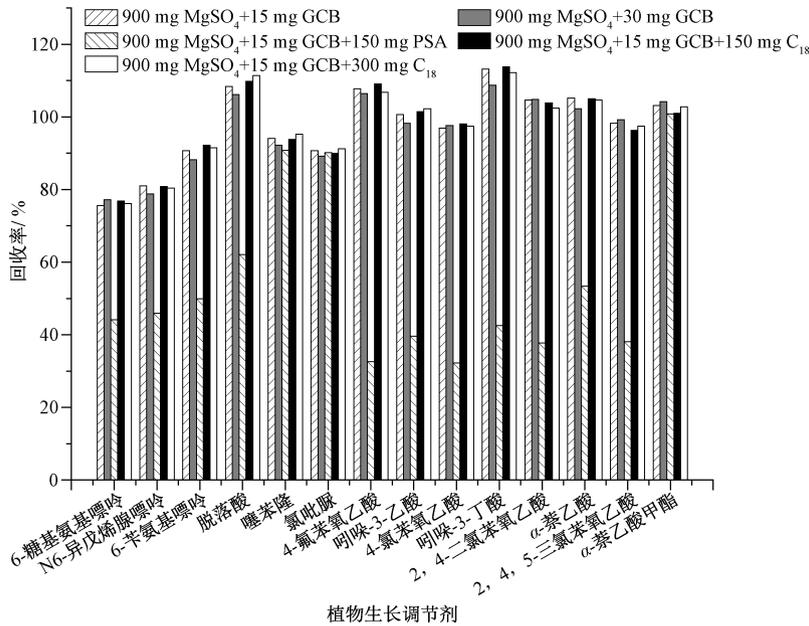


图2 不同分散吸附剂净化 14 种植物生长调节剂的回收率

Figure 2 Recoveries of 14 analytes purified by different dispersive adsorbent

### 2.3 标准曲线和检出限及定量限

分别取标准系列溶液及样品溶液,在选定的色谱条件下进行测定,以峰面积( $y$ )为纵坐标、质量浓度( $x$ ,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )为横坐标作标准曲线方程。如表 1 所示,4-氯苯氧乙酸、4-氟苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、

2,4,5-三氯苯氧乙酸在 2.0~40  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,6-糖基氨基嘌呤、N6-异戊烯腺嘌呤、6-苄氨基嘌呤在 1.0~20  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,吡啶-3-丁酸、吡啶-3-乙酸、噻苯隆、脱落酸在 0.50~10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , $\alpha$ -萘乙酸、 $\alpha$ -萘乙酸甲酯在 0.25~5.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,氯吡脞在 0.12~2.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  浓度范围呈

表 1 14 种植物生长调节剂的线性方程、检出限和定量限

Table 1 Linear relationships, detection and quantification limits of 14 analytes

植物生长调节剂	线性范围 /( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	回归方程	相关系数	检出限 /( $\text{mg}/\text{kg}$ )	定量限 /( $\text{mg}/\text{kg}$ )
4-氯苯氧乙酸	2.0~40	$y = 8.28502x + 3.73122$	0.999 1	0.076	0.32
4-氟苯氧乙酸	2.0~40	$y = 6.23249x + 1.74219$	0.999 1	0.076	0.32
2,4-二氯苯氧乙酸	2.0~40	$y = 8.22101x + 2.65413$	0.999 2	0.076	0.32
2,4,5-三氯苯氧乙酸	2.0~40	$y = 11.64429x + 1.53020$	0.999 5	0.076	0.32
6-糖基氨基嘌呤	1.0~20	$y = 8.23814x + 0.554411$	0.999 9	0.038	0.16
N6-异戊烯腺嘌呤	1.0~20	$y = 8.76596x + 0.576444$	0.999 9	0.038	0.16
6-苄氨基嘌呤	1.0~20	$y = 9.87049x + 0.538160$	0.999 9	0.038	0.16
吡啶-3-丁酸	0.50~10	$y = 27.58310x + 3.15929$	0.999 3	0.019	0.08
吡啶-3-乙酸	0.50~10	$y = 35.47559x + 2.42433$	0.999 3	0.019	0.08
噻苯隆	0.50~10	$y = 12.81036x + 0.62206$	0.999 4	0.019	0.08
脱落酸	0.50~10	$y = 15.72770x + 1.28475$	0.999 7	0.019	0.08
$\alpha$ -萘乙酸	0.25~5.0	$y = 97.43725x + 2.32296$	0.999 6	0.010	0.04
$\alpha$ -萘乙酸甲酯	0.25~5.0	$y = 71.70950x - 2.17739$	0.999 2	0.010	0.04
氯吡脞	0.12~2.5	$y = 52.29713x + 1.50990$	0.999 3	0.005	0.02

良好的线性关系,相关系数均大于 0.999。将标准系列最低点经过多次稀释,测定 14 种植物生长调节剂的仪器检出限为 0.030~0.500 μg/ml,方法检出限为 0.005~0.076 mg/kg。以黄瓜为样品基质,按照标准系列最低点对样品进行加标试验,14 种生长调节剂的方法定量限为 0.02~0.32 mg/kg。

### 2.4 回收率及精密度

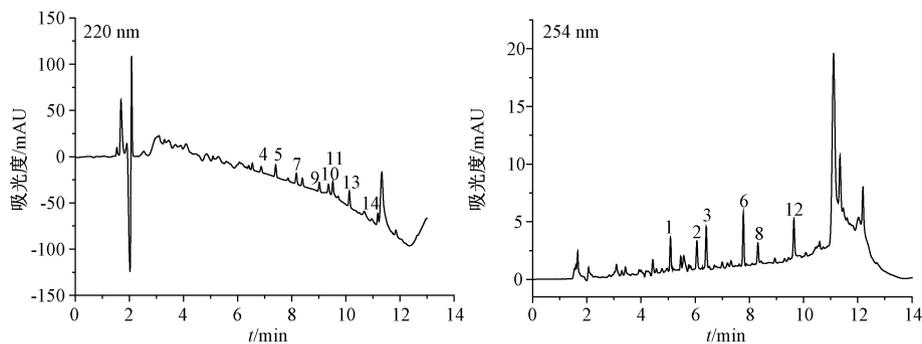
以黄瓜为样品基质,对 14 种植物生长调节

剂进行低、中、高三种浓度水平的加标回收试验,添加浓度分别为 0.02~0.32、0.10~1.60、0.20~3.20 mg/kg,每个浓度水平连续测定 6 次,计算回收率和相对标准偏差(RSD)。如表 2 所示,14 种生长调节剂的回收率为 71.9%~113.8%,RSD 均小于 5.0%。黄瓜中 14 种生长调节剂加标浓度为 0.02~0.32 mg/kg 的样品液相色谱图见图 3。

表 2 14 种植物生长调节剂的回收率和 RSD(n=6)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of 14 analytes

植物生长调节剂	加标浓度 / (mg/kg)	测定浓度 / (mg/kg)	回收率 / %	RSD / %	植物生长调节剂	加标浓度 / (mg/kg)	测定浓度 / (mg/kg)	回收率 / %	RSD / %
4-氯苯氧乙酸	0.32	0.290	90.6	4.1	吲哚-3-丁酸	0.08	0.082	102.5	4.2
	1.60	1.570	98.1	3.6		0.40	0.455	113.8	3.6
	3.20	3.162	98.8	3.8		0.80	0.901	112.6	3.2
4-氟苯氧乙酸	0.32	0.321	100.2	3.8	吲哚-3-乙酸	0.08	0.075	93.8	3.1
	1.60	1.746	109.1	3.4		0.40	0.406	101.5	2.7
	3.20	3.481	108.8	3.2		0.80	0.818	102.2	2.4
2,4-二氯苯氧乙酸	0.32	0.309	96.6	3.2	噻苯隆	0.08	0.069	86.2	3.6
	1.60	1.661	103.8	2.9		0.40	0.375	93.8	3.4
	3.20	3.289	102.8	3.0		0.80	0.760	95.0	3.0
2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.32	0.291	90.9	3.4	脱落酸	0.08	0.081	101.2	2.8
	1.60	1.541	96.3	2.8		0.40	0.439	109.8	2.3
	3.20	3.104	97.0	2.6		0.80	0.880	110.0	2.9
6-糖基氨基嘌呤	0.16	0.115	71.9	3.8	α-萘乙酸	0.04	0.039	97.5	3.9
	0.80	0.614	76.8	3.2		0.20	0.210	105.0	3.0
	1.60	1.251	78.2	2.8		0.40	0.415	103.8	2.5
N6-异戊烯腺嘌呤	0.16	0.119	74.4	3.6	α-萘乙酸甲酯	0.04	0.037	92.5	3.5
	0.80	0.646	80.8	3.0		0.20	0.202	101.0	3.0
	1.60	1.304	81.5	3.0		0.40	0.408	102.0	3.1
6-苜氨基嘌呤	0.16	0.137	85.6	3.3	氯吡脞	0.02	0.017	85.0	2.9
	0.80	0.738	92.2	2.4		0.10	0.090	90.0	2.8
	1.60	1.493	93.3	2.2		0.20	0.181	90.5	2.6



注:1:6-糖基氨基嘌呤;2:N6-异戊烯腺嘌呤;3:6-苜氨基嘌呤;4:4-氟苯氧乙酸;5:吲哚-3-乙酸;6:脱落酸;7:4-氯苯氧乙酸;8:噻苯隆;9:吲哚-3-丁酸;10:2,4-二氯苯氧乙酸;11:α-萘乙酸;12:氯吡脞;13:2,4,5-三氯苯氧乙酸;14:α-萘乙酸甲酯

图 3 黄瓜中 14 种植物生长调节剂加标样品色谱图

Figure 3 Chromatogram of blank sample spiked with 14 analytes in cucumber

### 2.5 实际样品分析

采用本方法对市售 6 批次的黄瓜、番茄、西瓜、葡萄、猕猴桃、苹果样品中 6-糖基氨基嘌呤等 14 种植物生长调节剂残留进行检测,结果仅在 2 批次的番茄样品中检出吲哚-3-乙酸残留,但含量均低于方

法定量限。

### 3 小结

本试验将 QuEChERS 前处理技术与超高效液相色谱法结合,实现短时间内快速分离检测黄瓜、

番茄等瓜果中 14 种植物生长调节剂的残留量。该方法所用仪器通用性强、操作简便、快捷,通过对现有 QuEChERS 方法的改进,能基本克服使用紫外检测器时样品基质对分析造成的干扰。本方法具有较好的灵敏度、精密度及回收率,应用于日常检测可大大降低检测成本,适用于大批量样品定量筛查。

## 参考文献

- [1] 苏杭,张鹏,李慧,等.我国常用植物生长调节剂对水果品质影响研究[J].农产品质量与安全,2017(2):44-48.
- [2] 陈卫军,张耀海,李云成,等.果蔬中常用植物生长调节剂分析方法研究进展[J].食品科学,2012,33(11):283-289.
- [3] 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):2575-2579.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量:GB 2763—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [5] JIANG X X, SHI H Y, WU N, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for diniconazole in agricultural samples[J].Food Chemistry, 2011, 125(4): 1385-1389.
- [6] 陈锡爱,武雪,张松,等.基于太赫兹光谱的植物生长调节剂检测技术研究[J].光谱学与光谱分析,2018,38(3):665-669.
- [7] AMER M M, SHEHATA M A, LOTFY H M, et al. Determination of tetraconazole and diniconazole fungicide residues in tomatoes and green beans by capillary gas chromatography[J].Yakugaku Zasshi Journal of the Pharmaceutical Society of Japan, 2007, 127(6): 993-999.
- [8] 张文华,谢文,侯建波,等.气相色谱-串联质谱法测定豆芽与番茄中 6 种植物生长调节剂[J].分析测试学报,2016,35(10):1241-1247.
- [9] 薛荣旋,黄诚,刘国平,等. QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定水果中 5 种植物生长调节剂[J].中国食品卫生杂志,2017,29(5):561-566.
- [10] 朱松,袁晓晴,戴军,等. QuEChERS/HPLC/DAD 法同时检测果蔬中多种植物激素残留[J].分析测试学报,2017,36(4):513-518.
- [11] 邵金良,樊建麟,林涛,等.高效液相色谱法同时测定果蔬中 5 种植物生长调节剂残留[J].食品安全质量检测学报,2015,6(8):3255-3261.
- [12] 袁文新,刘志平,刘平,等.固相萃取-超高效液相色谱法同时测定豆芽中 4 种植物生长调节剂[J].卫生研究,2017,46(5):783-787.
- [13] 郝杰,姜洁,毛婷,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬果中 34 种植物生长调节剂的残留量[J].食品科学,2018,39(8):267-275.
- [14] 邱暑婷,林学飞,傅冰梦,等. QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱法同时测定葡萄中 18 种植物生长调节剂残留[J].中国卫生检验杂志,2017,27(7):931-936.
- [15] 王炼,骆春迎,张礼春,等.液相色谱-串联质谱法测定水果中 6 种植物生长调节剂残留量[J].中国食品卫生杂志,2016,28(4):451-456.
- [16] 周鸿艳,黄方取,刘洋,等. QuEChERS 高效液相色谱-串联质谱法测定多种水果中的 6 种植物生长调节剂的残留量[J].中国卫生检验杂志,2016,26(13):1847-1851.
- [17] 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.
- [18] 张泸文,焦广睿,王柯,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中 26 种植物生长调节剂残留[J].食品安全质量检测学报,2016,7(7):2677-2689.
- [19] 金艳红,朱群英. QuEChERS 耦合 UPLC-MS/MS 同时测定葡萄中 9 种植物生长调节剂[J].食品安全导刊,2017(21):144-149.
- [20] 周纯洁,赵博,吴丹,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 6 种植物生长调节剂[J].食品工业科技,2016,37(10):94-98.
- [21] 牟艳莉,郭德华,丁卓平,等.高效液相色谱-串联质谱法测定瓜果中 11 种植物生长调节剂的残留量[J].分析化学,2013,41(11):1640-1646.
- [22] WILKOWSKA A, BIZIUK M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology [J]. Food Chem, 2011, 125(3): 803-812.

## · 资讯 ·

### 印度修订乳及乳制品等食品中微生物标准

2018年12月27日,印度食品安全标准局发布 F.No.1-110/SP(Biological Hazard)/Amendment-1/FSSAI/2018.公告,发布《食品与食品添加剂标准》中微生物标准修订草案,主要修订内容包括:一是修订附录 B 中涉及的乳及乳制品中微生物标准;二是修订表 4B 中水果和蔬菜及其制品中微生物标准;三是修订表 5B 中肉类及其制品中微生物标准。

(来源食品伙伴网,相关链接:<http://news.foodmate.net/2019/01/500947.html>)