

多功能针式过滤器净化-UPLC-MS/MS 法同步测定香蕉全果、果肉及叶中 9 种植物生长调节剂残留

覃国新¹, 李慧玲¹, 周其峰¹, 杨玉霞¹, 何洁¹, 韦宇宁¹, 王海军¹, 陈泳敏¹, 王天顺¹, 陈伟¹, 黄曲燕^{2*}
(1. 广西壮族自治区农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所, 农业部甘蔗品质监督检验测试中心(南宁), 广西南宁 530007) (2. 广西壮族自治区农业科学院生物技术研究所, 广西南宁 530007)

摘要: 建立同步测定香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶中烯效唑、多效唑等 9 种植物生长调节剂 (Plant Growth Regulators, PGRs) 的多功能过滤器净化-超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS), 为香蕉中多种 PGRs 残留的同步测定提供技术参考。样品经 1% (V/V) 乙酸-乙腈提取, 多功能针式过滤器净化, 净化后的提取液以 UPLC-MS/MS 在选择反应监测模式下对烯效唑等 9 种 PGRs 目标物残留进行测定。在 0.001~0.50 mg/L 范围内, 9 种 PGRs 的浓度与峰面积呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.9992。在 0.05、0.10、0.50 mg/kg 的加标浓度下, 回收率在 80.50%~113.00%之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 0.40%~5.60%之间, 检出限 (LOD) 在 0.20~10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 定量限 (LOQ) 在 0.70~33.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。该方法快速简便、灵敏准确, 可用于同步测定烯效唑等 9 种 PGRs 在香蕉全果、香蕉果肉及香蕉叶中的残留。

关键词: 多功能针式过滤器; 超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS); 香蕉; 植物生长调节剂 (PGRs)

文章编号: 1673-9078(2022)11-324-331

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.11.0013

Determination of Plant Growth Regulator Residues in Whole Bananas, Pulp, and Leaves by Multifunctional Needle Filter Purification and UPLC-MS/MS Method

QIN Guoxin¹, LI Huiling¹, ZHOU Qifeng¹, YANG Yuxia¹, HE Jie¹, WEI Yuning¹, WANG Haijun¹, CHEN Yongxian¹, WANG Tianshun¹, CHEN Wei¹, HUANG Quyan^{2*}

(1. Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Quality Inspection and Test Center for Sugarcane and Its Product, China Ministry of Agriculture (Nanning), Nanning 530007, China) (2. Biotechnology Research Institute, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: A method was developed for the simultaneous determination of nine plant growth regulator (PGR) residues, such as uniconazole and paclobutrazol, in whole banana fruit, banana pulp, and banana leaves by combining ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) and multifunctional needle filter methodology, to provide a reference for the simultaneous determination of multiple PGR residues in bananas. The analytes were extracted from a sample with 1% acetonitrile acetate, and purified by a multifunctional needle filter; the purified sample solutions were analyzed through UPLC-MS/MS in the selective reaction

引文格式:

覃国新,李慧玲,周其峰,等.多功能针式过滤器净化-UPLC-MS/MS 法同步测定香蕉全果、果肉及叶中 9 种植物生长调节剂残留[J].现代食品科技,2022,38(11):324-331

QIN Guoxin, LI Huiling, ZHOU Qifeng, et al. Determination of plant growth regulator residues in whole bananas, pulp, and leaves by multifunctional needle filter purification and UPLC-MS/MS method [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(11): 324-331

收稿日期: 2022-01-06

基金项目: 广西省创新驱动发展专项资金项目 (桂科 AA20302016-6); 广西省自然科学基金面上项目 (2020GXNSFAA159073); 广西农业科学院基本科研业务专项项目 (桂农科 2021YT139; 2021YT138); 广西农业科学院科技发展基金项目 (桂农科 2021JM119); 科技先锋队“强农富民”“六个一”专项行动 (桂科盟 202216)

作者简介: 覃国新 (1982-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 农产品质量安全检测, E-mail: qinguoxin168@163.com

通讯作者: 黄曲燕 (1983-), 女, 助理研究员, 研究方向: 香蕉矮化密植, E-mail: 80803594@qq.com

monitoring (SRM) mode for the detection of uniconazole and other PGR residues in the samples. The concentrations of nine PGRs showed good linearity with the corresponding peak area in the 0.001~0.50 mg/L range, and the correlation coefficient (r^2) was more than 0.9992. The average recoveries at the spiked levels of 0.05, 0.10 and 0.50 mg/kg for all target compounds in the samples were 80.50%~113.00%, with relative standard deviations (RSD) between 0.40% and 5.60%. The limits of detection (LODs, $S/N=3$) for the nine PGRs ranged from 0.20 to 10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limits of quantification (LOQs, $S/N=3$), ($S/N=10$) ranged from 0.70 to 33.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The proposed method is quick, easy, sensitive and accurate, and can be used for the simultaneous determination of the above-mentioned nine PGR residues in whole bananas, banana pulp, and banana leaves.

Key words: multifunctional needle filter; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); banana; plant growth regulators (PGRs)

香蕉是全球重要的热带水果之一,也是消费量和贸易量名列前茅的水果品种之一^[1,2]。我国是香蕉第二大生产国,香蕉消费量在总水果消费量中排名第4^[1,2]。香蕉已成为农业生产国非常重要的粮食和经济作物,在提高农村经济收入中起关键性的作用。因此,香蕉鲜果的产品质量安全一直备受关注,然而长期以来人们的关注点在于香蕉中的农药残留,忽视了香蕉及香蕉叶中的植物生长调节剂(Plant Growth Regulators, PGRs)残留。PGRs是一类广泛用于现代农业种植的植物激素化合物,它们可以促进或者抑制植物的生长,可以调节植物的生长发育过程^[3,4]。但若其在香蕉及香蕉叶中残留量过高,不仅可致畸致癌、影响心机功能等毒副作用,而且会对生态环境会造成不可估量的毒害^[5]。然而,目前我国国家标准未规定有香蕉中PGRs的残留限量值以及检测标准。所以,建立快速检测香蕉产品中PGRs残留的分析方法具有重要意义。

目前,对果蔬农产品中植物生长调节剂残留的检测方法主要有液相色谱-串联质谱法^[6-8]、液相色谱法^[9]、气相色谱-串联质谱法^[10]。前处理技术主要有固相萃取法^[11,12]、简单、快速、安全、价格低廉的分散固相萃取净化法(Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe, QuEChERS)^[13,14]等。近年来,基于QuEChERS原理,报道了通过式固相萃取前处理净化技术^[15,16],覃国新等^[17]基于通过式固相萃取净化技术,建立了同步测定蔬菜中克百威和涕灭威及代谢物残留的检测方法,该净化方法明显缩短了样品前处理时间,具有方便、快捷等优点。多功能针式过滤器净化是在通过式固相萃取技术的基础上,将样品提取溶液的净化和过滤集于一步完成而建立的农药多残留检测样品前处理技术^[18],相对于QuEChERS法,多功能针式过滤器净化方法节省了振摇净化及离心的多个环节,极大地提高了检测效率。

常见的用于果蔬种植中的植物生长调节剂主要有矮壮素、缩节胺、多效唑、丙环唑、抗倒酯、氯苯胺灵、氯吡啶、烯效唑、抑芽丹、芸苔素内酯、吲哚乙

酸、吲哚丁酸、噻苯隆、胺鲜酯、赤霉素等。但我国国家标准GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中仅规定了2,4-D、矮壮素、胺鲜酯、单氰胺、丁酰肼、多效唑、氟节胺、复硝酸钠、甲哌鎓(助壮素)、抗倒酯、氯苯胺灵、氯吡啶、萘乙酸、噻苯隆、噻节因、四氯硝基苯、调环酸钙、烯效唑、乙烯利和抑芽丹等20种PGRs在部分果蔬中的残留限量标准及检测标准,目前尚未见采用多功能针式过滤器净化方法对香蕉全果、香蕉果肉及香蕉叶中烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吲哚丁酸、吲哚乙酸、芸苔素内酯、丙环唑和氯吡啶等9种植物生长调节剂残留检测前处理的研究报道。因此,本实验建立了多功能针式过滤器净化-超高效液相色谱串联质谱同步检测香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶中烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吲哚丁酸、吲哚乙酸、芸苔素内酯、丙环唑和氯吡啶9种植物生长调节剂残留的分析方法。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

Xevo TQ-S型超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(UPLC-MS/MS)配有电喷雾离子源,美国Waters公司;DS-1型高速组织捣碎机,上海标模仪器厂;LD5-2A型离心机,北京京立离心机有限责任公司;多功能针式过滤器(含150 mg MgSO_4 、50 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、50 mg 十八烷基键合相硅胶(C_{18})),天津阿尔塔科技有限公司;

烯效唑(纯度 $\geq 98.0\%$, m/m)、多效唑(纯度 $\geq 98.8\%$, m/m)、噻苯隆(纯度 $\geq 99.4\%$, m/m);胺鲜酯(纯度 $\geq 99.7\%$, m/m)、吲哚丁酸(纯度 $\geq 99.5\%$, m/m)、吲哚乙酸(纯度 $\geq 99.6\%$, m/m)、芸苔素内酯(纯度 $\geq 98.0\%$, m/m)、丙环唑(纯度 $\geq 99.0\%$, m/m)、氯吡啶(纯度 $\geq 99.5\%$, m/m)、乙酸(色谱纯),上海安普实验科技股份有限公司;乙腈(色谱纯),赛默飞世尔(中国)科技有限公司。

1.2 标准溶液的配制

准确称取适量的 9 种待测化合物标准品, 用乙腈配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液; 准确移取 9 种标准储备液, 用乙腈稀释成浓度为 10.0 mg/L 的标准中间混合溶液; 使用时用乙腈或者空白基质提取净化液逐级稀释至所需要的浓度。

1.3 样品前处理

提取: 取香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶试样, 采用组织捣碎机捣碎制备得到混合均匀的样品, 称取 10.00 g, 加入 20.0 mL 体积分数 1% 乙酸乙腈, 涡旋提取 1 min, 加入 3 g 氯化钠, 再涡旋提取 1 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 收集上清液待净化。

净化: 取上述上清液 1.5 mL 以 2 滴/s 的速度通过多功能针式过滤器于进样瓶中, 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 超高效液相色谱-质谱条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (2.1×100 mm, 1.7 μm), 美国 Waters 公司; 流动相 A: 0.1% 甲酸溶液, 流动相 B: 乙腈。梯度洗脱程序为: 0~0.8 min, 90% A; 0.8~1.8 min, 90%~70% A; 1.8~3.8 min, 70%~50% A; 3.8~5.5 min, 50%~30% A; 5.5~7.0 min, 30%~10% A; 7.0~8.5 min, 10% A; 8.5~9.2 min, 10%~50% A; 9.2~9.6 min, 50%~90% A; 9.6~10.0 min, 90%; 柱温 35 °C, 流速 0.25 mL/min, 进样体积 2.0 μL。

1.4.2 质谱条件

表 1 9 种植物生长调节剂的质谱分析参数

Table 1 MS/MS analysis parameters for the 9 PGRs

PGR	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Declustering potential/V	Collision energy/V
Uniconazole	292.2	125*, 139	20, 20	27, 21
Pacllobutrazol	294.1	125.1*, 70.2	30, 30	38, 20
Thidiazuron	221	101.9*, 93.9	30, 30	15, 13
Diethyl aminoethyl hexanoate	216	100*, 143	28, 28	16, 18
Indolyl butyric acid	204	130.06*, 143.98	2, 2	24, 20
Indolyl acetic acid	176	130.1*, 103.0	30, 30	26, 20
Brassinolide	481.2	95.0*, 315.2	36, 36	26, 16
Propiconazole	342	159.0*, 69.0	40, 40	34, 22
Forchlorfenuron	248.1	93.0*, 129.0	36, 36	35, 15

注: *Quantitative ion.

采用电喷雾 ESI⁺离子源和多反应监测 (MRM) 的模式; 脱溶剂气温度 350 °C, 电喷雾电压 3.0 kV, 离子源的温度为 150 °C, 脱溶剂的气体流速为 700 L/hr。在仪器检测分析过程的中, 以母离子和两个子离子的信息比较来定性分析; 用母离子及响应值最高的子离子来定量分析。9 种 PGRs 的多反应监测模式质谱参数如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的确定

2.1.1 质谱条件的优化

由于 9 种 PGRs 中绝大多数化合物属于含氮的碱性化合物, 根据目标化合物的性质, 在质谱扫描时碱性化合物适合选择正离子 (ESI⁺) 模式扫描。因此, 本实验采用正离子的扫描方式, 以浓度大小为 0.1 mg/L 的标准溶液扫描测定, 优化了烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吲哚丁酸、吲哚乙酸、芸苔素

内酯、丙环唑和氯吡脞的母离子分别为 *m/z* 292.2、294.1、221、216、204、176、481.2、342、248.1。其它质谱参数见表 1。

2.1.2 色谱条件的优化

当用正离子 (ESI⁺) 模式进行扫描时, 加酸可以向待测化合物提供 H⁺, 以提高化合物在质谱中的响应值; 实验考察了以甲醇及乙腈做为有机流动相的分离效果, 当选用乙腈时 9 种 PGRs 的峰形更好且响应值更高, 综合考虑, 本文采用乙腈和 0.1% 甲酸作为流动相, 并优化了流动相的梯度洗脱程序, 以获得更好的分离效果。

在优化的色谱-质谱条件下, 烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吲哚丁酸、吲哚乙酸、芸苔素内酯、丙环唑和氯吡脞在香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶混合空白基质加标下的 MRM 色谱图如图 1, 出峰时间依次为 6.16、5.73、4.22、3.51、4.56、3.75、5.73、6.74、4.95 min, 由图 1 可见, 样品基质不干扰待测化合物的测定。

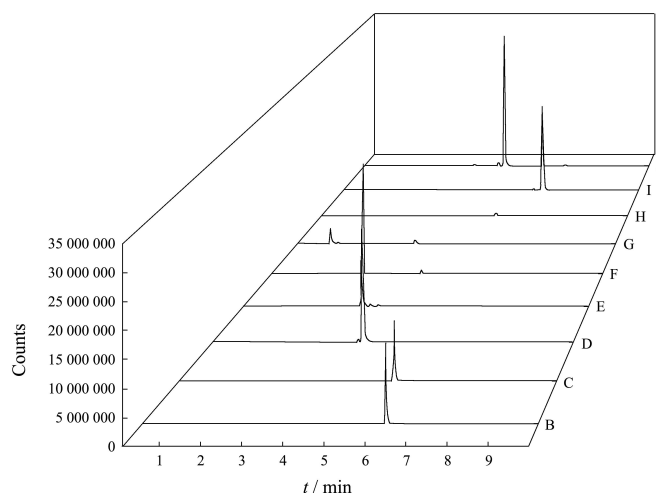


图1 9种PGRs在香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶混合空白基质加标(0.1 mg/kg)下的MRM色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 9 PGRs of mixed blank samples of banana whole fruit, banana pulp and banana leaf spiked at 0.1 mg/kg level

注: B 烯效唑; C 多效唑; D 噻苯隆; E 胺鲜酯; F 吡啶丁酸; G 吡啶乙酸; H 芸苔素内酯; I 丙环唑; J 氯吡脞。

2.2 净化方式的选择

目标物的提取及净化是植物源性样品农药残留测定的重要环节,其直接影响检测方法的重现性和回收率。本文采用体积分数1%乙酸乙腈涡旋提取,加入氯化钠,再涡旋提取,离心后,上清液直接经过多功能针式过滤器净化以吸附色素、蛋白质等干扰物质,与QuEChERS分散固相萃取净化方式对比,本方法操作更简便,适合批量快速检测需求。

2.3 考察样品的基质效应

取不含待测PGRs的香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶样品,经“1.3”方法处理,得到空白样品基质提取的净化溶液,用此溶液逐渐稀释10 mg/L的混合标准溶液,配成0.001、0.005、0.01、0.05、0.1和0.5 mg/L的基质标准工作溶液。在以上优化的实验条件下上机检测,用目标物的质量浓度(X , mg/L)作为横坐标,相对应定量离子对的峰面积(Y)作为纵坐标制作基质标准曲线。基质校准曲线斜率与纯溶剂校准曲线斜率的比值即为基质效应(ME),当计算得到 ME 值越接近于1时,基质效应就越小,具体实验结果见表2。从表2可知,烯效唑在香蕉果皮、香蕉果肉和香蕉叶片中以及芸苔素内酯在香蕉果皮、香蕉果肉中的基质效应很大($ME > 1.7$),胺鲜酯的基质效应较弱(ME 值接近于1),其它化合物均存在程度不同的基质效应。这可能与化合物本身性质、待测样品基质及目标物离子化的效果有关,为减小基质效应,采用基质校准进行定量。

2.4 方法的线性范围、检出限及定量限

在上述优化的实验条件下,香蕉全果、香蕉果肉和香蕉叶中的烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吡啶丁酸、吡啶乙酸、芸苔素内酯、丙环唑和氯吡脞在0.001~0.5 mg/L范围内具有良好的线性关系(9种PGRs在香蕉全果中的基质标准曲线图如图2所示),不同基质标准曲线线性方程见表2,相关系数均大于0.999 2。以3倍信噪比($S/N=3$)计算得到9种PGRs的检出限(LOD)分别为0.50、0.20、0.50、0.80、10.00、10.00、3.00、0.20和4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,以 $S/N=10$ 计算得到其定量限(LOQ)分别为1.60、0.70、1.60、2.50、33.50、33.50、10.00、0.80和13.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,满足检测需要。

2.5 回收率和精密度

取未检出有9种待测目标化合物的香蕉全果、香蕉果肉及香蕉叶为空白样品进行加标回收实验(多功能针式过滤器和QuEChERS对比),10 g样品中9种PGRs的加标浓度分别为0.05、0.10、0.50 mg/kg。测定结果见表3。在香蕉全果、香蕉果肉及香蕉叶中,本方法的平均添加回收率在80.50%~113.00%,QuEChERS法的平均添加回收率在80.70%~112.30%之间,两种方法的相对标准偏差(RSD)分别为0.40%~5.60%和1.00%~5.90%。可见,它们的回收率及精密度都达到要求,但多功能针式过滤器前处理净化法,集净化和过滤一步完成,省去了振摇分散净化及离心环节,简化了净化步骤、缩短了前处理时间,不但有效提高了检测效率,而且能很好除去提取液中色素、蛋白质等基质干扰物质,本方法更简便、快捷。

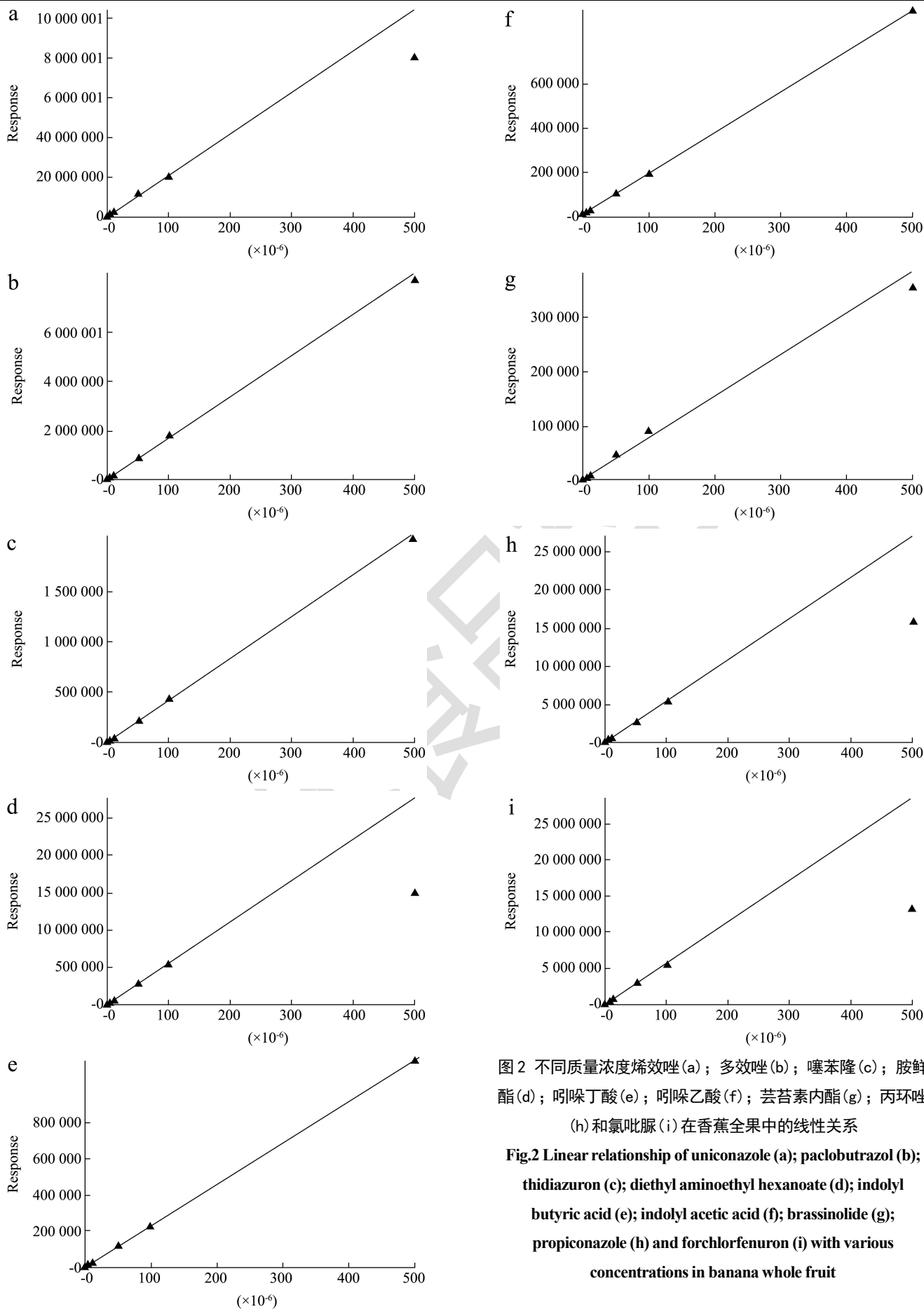


图2 不同质量浓度烯效唑(a); 多效唑(b); 噻苯隆(c); 胺鲜酯(d); 吲哚丁酸(e); 吲哚乙酸(f); 芸苔素内酯(g); 丙环唑(h)和氯吡脞(i)在香蕉全果中的线性关系

Fig.2 Linear relationship of uniconazole (a); paclobutrazol (b); thidiazuron (c); diethyl aminoethyl hexanoate (d); indolyl butyric acid (e); indolyl acetic acid (f); brassinolide (g); propiconazole (h) and forchlorfenuron (i) with various concentrations in banana whole fruit

表2 香蕉果皮、香蕉果肉和香蕉叶片中9种植物生长调节剂的基质效应

Table 2 Matrix effects of 9 PGRs in matrix of banana whole fruit, banana pulp and banana leaf

PGR	Calibration equation				Slope matrix/slope solvent		
	Acetonitrile	banana whole fruit	banana pulp	banana leaf	Banana whole fruit	banana pulp	banana leaf
Uniconazole	$Y=10\ 840.9X-1\ 772.07$	$Y=20\ 724.6X+71\ 607.1$	$Y=20\ 857.5X+4\ 302.45$	$Y=19\ 254.8X+70\ 420.7$	1.912	1.92	1.776
Paclobutrazol	$Y=21\ 985.8X-1\ 165.91$	$Y=16\ 680.1X+20\ 530.2$	$Y=18\ 653.8X+1\ 029.59$	$Y=15\ 017.7X+20\ 679.1$	0.759	0.848	0.683
Thidiazuron	$Y=4\ 594.18X-861.33$	$Y=4\ 128.53X+541.0$	$Y=3\ 857.9X-1\ 026.3$	$Y=3\ 540.63X-547.22$	0.899	0.840	0.771
Diethyl aminoethyl hexanoate	$Y=46\ 286.3X-6\ 052.27$	$Y=55\ 466.2X+2\ 272.92$	$Y=49\ 435.4X+17\ 507$	$Y=48\ 530X-16\ 397.6$	1.198	1.068	1.048
Indolyl butyric acid	$Y=3\ 323.48X-2\ 969.23$	$Y=2\ 288.71X+425.53$	$Y=2\ 768.04X-992.83$	$Y=1\ 856.12X-363.74$	0.689	0.833	0.558
Indolyl acetic acid	$Y=2\ 150.55X-2\ 174.07$	$Y=1\ 828.09X+14\ 462.5$	$Y=1\ 805.49X+9\ 460.86$	$Y=1\ 925.28X+5\ 120.41$	0.850	0.840	0.895
Brassinolide	$Y=447.61X-194.967$	$Y=761.43X+948.696$	$Y=802.18X+1\ 797.95$	$Y=459.92X-46.27$	1.701	1.792	1.028
Propiconazole	$Y=66\ 348.8X+42.54$	$Y=54\ 033X+8\ 350.12$	$Y=52\ 934X+14\ 268.2$	$Y=50\ 604.6X+29\ 093.2$	0.814	0.798	0.763
Forchlorfenuron	$Y=60\ 662.6X+12\ 748.4$	$Y=57\ 172.1X+15\ 460.8$	$Y=56\ 217.6X+21\ 879.1$	$Y=40\ 751.2X+2\ 195.59$	0.942	0.927	0.672

表3 检测样品中9种植物生长调节剂的平均加标回收率与相对标准偏差 ($n=6$)Table 3 Average spiked recoveries and RSD ($n=6$) of 9 PGRs in real samples

Sample	Component	Spiked level (/mg/kg)	Recovery/%		RSD/%	
			Multifunctional needle filter extraction	QuEChERS extraction	Multifunctional needle filter extraction	QuEChERS extraction
Banana whole fruit	Uniconazole		87.90, 99.70, 92.20	91.01, 90.73, 97.64	1.91, 1.42, 1.51	1.71, 2.92, 1.90
	Paclobutrazol		104.61, 101.31, 100.10	89.62, 87.44, 91.02	1.20, 1.41, 1.72	2.61, 3.75, 1.81
	Thidiazuron		109.31, 99.42, 100.40	101.33, 97.44, 101.44	5.60, 1.61, 1.32	3.81, 2.64, 1.91
	Diethyl aminoethyl hexanoate		101.51, 101.22, 87.22	98.52, 100.21, 97.23	2.32, 2.33, 1.21	3.33, 2.91, 3.22
	Indolyl butyric acid		94.91, 95.62, 98.71	90.92, 97.61, 90.74	3.90, 3.02, 1.11	4.90, 3.61, 1.90
	Indolyl acetic acid		80.50, 83.71, 87.62	82.11, 84.74, 89.64	4.90, 4.31, 2.82	4.20, 3.34, 5.81
	Brassinolide		97.50, 86.51, 80.62	96.13, 96.52, 84.62	4.61, 4.22, 1.81	1.82, 5.81, 4.02
	Propiconazole		101.72, 98.91, 89.32	100.12, 93.93, 91.03	1.92, 2.71, 1.11	4.33, 2.80, 3.11
	Forchlorfenuron		105.02, 103.02, 98.81	95.02, 101.01, 93.80	1.42, 1.51, 1.02	3.22, 5.90, 3.81
Banana pulp	Uniconazole		95.91, 93.33, 87.42	94.33, 90.54, 89.22	0.91, 2.51, 2.91	4.31, 3.62, 2.54
	Paclobutrazol		102.72, 93.74, 95.54	84.12, 86.91, 91.30	1.52, 2.31, 3.52	3.95, 2.42, 3.60
	Thidiazuron		99.22, 95.51, 96.14	82.01, 84.42, 91.64	1.41, 1.22, 2.51	4.62, 3.55, 2.81
	Diethyl aminoethyl hexanoate		113.00, 98.65, 89.01	81.33, 86.00, 86.41	0.72, 1.04, 2.11	5.52, 3.30, 4.23
	Indolyl butyric acid	0.05, 0.1, 0.5	99.12, 99.31, 101.72	96.15, 95.64, 91.92	2.11, 3.42, 3.80	4.90, 5.41, 3.52
	Indolyl acetic acid		90.50, 97.54, 96.92	92.54, 96.43, 91.74	5.01, 3.42, 5.11	2.71, 3.33, 1.90
	Brassinolide		88.91, 84.64, 80.71	89.62, 85.71, 87.23	5.40, 4.61, 2.52	2.91, 3.32, 4.11
	Propiconazole		98.24, 91.44, 83.72	93.65, 96.34, 88.52	1.70, 2.01, 2.72	4.22, 3.25, 3.02
	Forchlorfenuron		100.22, 95.53, 81.22	96.72, 88.43, 81.81	0.72, 2.11, 2.01	3.81, 4.11, 3.92
Banana leaf	Uniconazole		89.11, 107.44, 93.12	91.85, 94.52, 95.01	0.60, 0.74, 1.71	2.11, 4.32, 1.74
	Paclobutrazol		98.32, 106.33, 99.81	81.53, 85.64, 93.22	1.90, 1.24, 1.61	4.90, 1.31, 4.62
	Thidiazuron		105.91, 99.62, 99.93	85.54, 89.32, 87.65	2.52, 2.11, 1.81	5.22, 3.63, 1.00
	Diethyl aminoethyl hexanoate		93.91, 94.82, 82.54	86.91, 88.63, 87.94	2.32, 2.44, 0.84	5.73, 3.11, 2.92
	Indolyl butyric acid		106.44, 100.10, 105.62	112.30, 111.61, 107.14	5.50, 2.41, 0.64	3.84, 3.14, 2.24
	Indolyl acetic acid		91.81, 99.62, 100.22	111.81, 102.60, 101.8	5.31, 5.33, 5.51	4.72, 2.44, 2.12
	Brassinolide		85.73, 101.33, 99.01	80.70, 98.33, 102.02	5.10, 4.60, 2.71	5.90, 4.42, 2.00
	Propiconazole		97.72, 100.20, 95.64	102.74, 106.22, 91.62	0.40, 1.41, 1.11	1.34, 2.41, 1.51
	Forchlorfenuron		100.32, 99.62, 89.33	99.33, 109.62, 87.01	1.62, 0.90, 1.71	1.81, 3.43, 2.92

2.6 实际样品的检测

从种植地中取 10 份香蕉及对应的香蕉叶样品,按“1.3 节”处理,对其中的烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吲哚丁酸、吲哚乙酸、芸苔素内酯、丙环唑和氯吡脞进行检测,均未检出有上述 PGRs 残留。

3 结论

本研究建立了多功能过滤器净化-超高效液相色谱-串联质谱法同步测定香蕉全果、香蕉果肉及香蕉叶中烯效唑、多效唑、噻苯隆、胺鲜酯、吲哚丁酸、吲哚乙酸、芸苔素内酯、丙环唑和氯吡脞残留的分析方法。样品经 1% (V/V) 乙酸-乙腈提取,多功能针式过滤器一步式净化后,采用电喷雾 ESI⁺离子源和多反应监测 (MRM) 的模式进行质谱测定。方法检出限 (LOD) 在 0.20~10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,定量限 (LOQ) 在 0.70~33.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。该方法简便快捷,具有良好的准确度、灵敏度和精密性,适用于同步批量快速检测烯效唑等 9 种 PGRs 在香蕉全果、香蕉果肉及香蕉叶片中的残留。

参考文献

- [1] WANG Siwei, SUN Haibin, LIU Yanping. Residual behavior and risk assessment of tridemorph in banana conditions [J]. Food Chemistry, 2018, 244: 71-74
- [2] Gomes Hiagode O, Menezes Jorgemarcell C, Da Costa José Galberto M, et al. Evaluating the presence of pesticides in bananas: An integrative review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 189: 110016
- [3] 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,2014,2(7):707-716
- [4] 戴唯,李巧,朱明,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
- [5] 诸力,王晨,陈红平,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 11 种植物生长调节剂及吡虫啉、啶虫脒的残留量[J].分析化学,2017,45(4):529-536
- [6] 仲伶俐,胡莉,郭灵安,等.固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱测定水果中 5 种植物生长调节剂残留量[J].分析测试学报,2016,35(4):406-470
- [7] 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
- [8] 朱仁愿,刘兴国,白雯静,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定党参中 18 种植物生长调节剂残留量[J].分析实验室,2020,39(12):1450-1455
- [9] 仲伶俐,雷绍荣,郭灵安,等.固相萃取-高效液相色谱法同时测定水果中 4 种植物生长调节剂[J].分析实验室,2016, 35(1): 51-55
- [10] 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
- [11] 崔春艳,张红医,吴兴强,等.固相萃取-液相色谱-飞行时间质谱法快速筛查与确证谷物和果蔬中 25 种杀菌剂残留[J].分析化学,2017,45(8):1195-1202
- [12] 黄绍军,杜萍,杨俊,等.固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测丽江玛咖中 41 种有机氯和菊酯类农药残留[J].食品科学,2020,41(16):307-313
- [13] 陈汝,王金政,王贵平,等.QuEChERS-UPLC-MS/MS 法检测苹果中 5 种农药残留[J].分析实验室,2021,40(2):163-168
- [14] 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
- [15] 励炯,邱红钰,贾彦博,等.通过式固相萃取净化/UPLC-MS/MS 法测定特殊医学用途配方食品中的 13 种非法添加化学成分[J].分析测试学报,2018,37(3):307-312
- [16] 高洁,陈达伟,赵云峰.通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定猪肉中 52 种同化激素[J].中国卫生检验杂志,2018,28(12):1422-1425
- [17] 覃国新,劳水兵,莫仁甫,等.通过式固相萃取净化/超高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜、番茄及豇豆中的克百威与涕灭威残留[J].分析测试学报,2019,38(8):967-972
- [18] 覃国新,闫飞燕,周其峰,等.多功能针式过滤器-HPLC 法快速检测豆芽中的吲哚乙酸[J].现代食品科技,2022,38(1):324-328