

基于超高效液相色谱-高分辨质谱快速筛查 绿茶中 12 种植物生长调节剂的方法研究

许 旭^{1,2,3}, 侯 雪^{*2}, 韩 梅², 蔡 甜^{1,3}, 陆 阳², 李荣荣²

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 四川省农业科学院 分析测试中心/
农业部农产品质量安全风险评估实验室(成都), 成都 610066; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 建立了超高效液相色谱-高分辨质谱 (ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, UPLC-HRMS) 快速筛查绿茶中 2,4-滴、对氯苯氧乙酸、吲哚丁酸、氯吡脲和吲哚乙酸等 12 种植物生长调节剂的方法。采用 CAPCELL PKA-C₁₈ 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 2 μm), 正离子模式下以体积分数为 5% 的甲醇水溶液 (含有 5 mmol/L 乙酸铵和体积分数为 0.1% 甲酸) 为流动相; 负离子模式下以体积分数为 5% 甲醇水为流动相, 梯度洗脱。在全扫描采集模式下, 基于化合物的保留时间、准分子离子峰的精确质量数、碎片离子的精确质量数和同位素分布匹配指数, 对目标物进行筛查分析。结果表明: 12 种植物生长调节剂在绿茶中的报告限 (RL) 为 0.01 mg/kg; 在 0.01、0.1 和 0.5 mg/kg 3 个添加水平下, 其回收率在 61%~130% 之间, 相对标准偏差在 1.8%~17% 之间。该方法简便快捷, 可用于绿茶中常用植物生长调节剂的筛查。

关键词: 超高效液相色谱-高分辨质谱; 绿茶; 植物生长调节剂; 筛查方法

中图分类号: S482.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2017)04-0491-09

Development of a screening method for twelve plant growth regulator residues in green tea by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

XU Xu^{1,2,3}, HOU Xue^{*2}, HAN Mei², CAI Tian^{1,3}, LU Yang², LI Rongrong²

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041; 2. Center of Analysis and Testing, Sichuan Academy of Agricultural Sciences/Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Chengdu), Ministry of Agriculture, Chengdu 610066; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: A screening method was established for the determination of twelve plant growth regulators (PGRs) in green tea using ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS), including 2,4-dichlorophenoxy acetic (2,4-D), 4-chlorophenoxy-acetic acid (4-CPA), 4-(3-indolyl) -butyric acid (IAA), forchlorfenuron (CPPU) and 4-indoly-3-ylbutyric acid (IBA), etc. The extract was measured directly by UPLC-HRMS with electrospray ionization in both positive and

收稿日期: 2017-01-03; 录用日期: 2017-04-27.

基金项目: 2017 年国家农产品质量安全风险评估项目 (GJFP2017005).

作者简介: 许旭, 女, 在读博士研究生, E-mail: xuxu5286@126.com; *侯雪, 通信作者 (Author for correspondence), 女, 博士, 研究方向为农产品质量安全风险评估, E-mail: houxue127@163.com

negative modes. The analytes were separated on CAPCELL PKA-C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 2 μm) with gradient elution. In the positive mode, the mobile phase was methanol-water containing 5 mmol/L ammonium acetate and 0.1% formic acid, while, in the negative mode, methanol-water was used as the mobile phase. The confirmation analysis was based on accurate mass measurement of all compounds (scan mode) and their fragment ions, retention times (RTs) and isotopic patterns (target MS/MS mode). The report limits (RLs) of twelve plant growth regulators were validated as 0.01 mg/kg. At 0.01, 0.1 and 0.5 mg/kg spiked levels, the recoveries and the relative standard deviations (RSDs) were 61%-130% and 1.8%-17%, respectively. This method was simple, quick, and can be applied as a screening method for PGRs detection in green tea.

Keywords: ultra liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS); green tea; plant growth regulators (PGRs); screening method

植物生长调节剂根据其来源可分为天然植物激素和人工植物激素^[1-3]。由于其能够促进植物生长、提高产量、改善品质等^[4-6]，使其在茶叶生产中的使用日益广泛，如：赤霉素可促进细胞分裂与伸长，提高茶叶产量及品质；吲哚乙酸可促进芽的生长以提高产量等^[7]。此外，植物生长调节剂还可增强茶树的抗逆性^[8]。但滥用或盲目使用，也会对人体产生一定的副作用^[9]，如造成人体免疫及造血系统紊乱、慢性肾病、消化及分泌系统失调、癌症等^[10-12]。因此，很多国家对允许使用的调节剂种类和浓度有明确规定，如欧盟规定茶叶中的农药最大残留限量 (MRL) 标准达 172 项，且 93% 以检测方法的检测下限作为最高残留限量^[13-14]，其中规定 2,4-滴在茶叶中的 MRL 值为 0.1 mg/kg；日本规定茶叶中矮壮素的 MRL 值为 1 mg/kg；但目前中国对茶叶中植物生长调节剂的限量值还未有明确规定^[15-16]。

目前，关于植物生长调节剂的检测方法主要有气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱-串联质谱法等^[17-19]。采用单一的色谱法检测，基质干扰严重，仅以保留时间作为定性标准，易出现假阳性结果^[20-21]，而串联质谱法除了保留时间外，阳性结果还必须满足离子对及离子比率符合相关要求。高分辨质谱优越的扫描速率及分辨率，不仅能提供化合物的精确质量数，还能基于母离子触发子离子扫描，获得特定母离子的碎片信息，从而进一步提高了定性结果的准确性^[22-23]。欧盟 2002/657/EC 指令^[24]规定：农药残留的确证分析最少需要 4 个识别点，而高分辨质谱所获得的母离子为 2 点，其子离子为 2.5 点。按照此项规定，高分辨质谱的确证方法，至少包含两个母离子或者一个母离子及其对应的子离子。另

一方面，欧盟 SANTE/11945/2015^[25]法规也规定，基于高分辨质谱的定性方法，至少要有包括碎片离子在内的 2 个诊断离子 (即：至少为 1 个母离子和 1 个碎片离子，或 2 个碎片离子)，其质量偏差 $< 5 \times 10^{-6}$ 。

茶叶中含有茶碱、咖啡碱、嘌呤碱、可可碱、酚类、多种维生素，以及痕量元素和微量元素等 300 多种有效成分^[26]，其基质复杂，对分析结果干扰严重。为此，本研究拟建立绿茶中 12 种植物调节剂的超高效液相色谱-高分辨质谱分析方法，以期用于大量绿茶样品中植物调节剂的快速筛查。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UltiMate3000 UPLC 液相色谱仪和 Thermo Q Exactive Focus 高分辨质谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司)。

12 种植物生长调节剂标准品，纯度均 > 97%：赤霉酸 (gibberellic acid, GA)、对硝基苯酚钠 (sodium para-nitrophenolate, SD₂)、5-硝基邻甲氧基苯酚钠 (sodium 5-nitroguaiacolate, 5-NG)、吲哚丁酸 (4-indol-3-ylbutyric acid, IBA)、氯吡脲 (forchlorfenuron, CPPU)、2,4-滴 (2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)、吲哚乙酸 (indol-3-ylacetic acid, IAA)，购自 Dr. Ehrenstorfer 公司；胺鲜酯 (diethyl aminothyl hexanoate, DA6)，购自 Adamas 公司；烯腺嘌呤 (isopentenyladenine, Z-IP)、羟烯腺嘌呤 (oxenadenine, ZT)、苄氨基嘌呤 (6-benzylamino purine, 6-BAP)，购自 Sigma-Aldrich 公司；对氯苯氧乙酸 (4-chlorophenoxyacetic, 4-CPA,) 购自

AccuStandard 公司。乙腈、甲醇、甲酸和乙酸铵均为色谱纯(美国 Fisher Scientific 公司)。

绿茶样品(毛峰)采自四川省雅安市名山区。将 300 g 绿茶样品用混合研磨仪加工至粉末状,备用。

1.2 标准溶液配制

分别准确称取 12 种植物生长调节剂标准品,用甲醇溶解,配成质量浓度为 200 mg/L 的标准储备液,于-18 ℃ 储存。再移取 12 种植物生长调节剂标准储备液各 1 mL 于 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制成 4.0 mg/L 的混合标准溶液。

1.3 样品前处理

准确称取 4 g 绿茶样品于锥形瓶中,加入 5 mL 水和 20 mL 的 $V(\text{甲酸}):V(\text{乙腈})=1:99$ 的混合溶液,振荡 30 min 后,过滤;取上清液,按体积比 1:1 的比例加水稀释后,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.4 检测条件

色谱条件:CAPCELL PKA-C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2 μm);正离子模式:流动相 A 为体积分数为 5% 的甲醇水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵和体积分数为 0.1% 甲酸),流动相 B 为含 5 mmol/L 乙酸铵和体积分数为 0.1% 甲酸的甲醇溶液;负离子模式:流动相 A 为体积分数为 5% 的甲醇水溶液,流动相 B 为甲醇。流速 0.4 mL/min;进样量 5 μL;柱温 35 ℃。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序
Table 1 Mobile phase gradient

时间Time/min	A/%	B/%
0	100	0
1	100	0
3	50	50
8	5	95
10	5	95
10.1	100	0

质谱条件:电喷雾离子源(ESI);毛细管温度 320 ℃;喷雾电压正离子+3.2 kV,负离子-2.8 kV;辅助气温度 350 ℃;辅助气流速 10 L/h;鞘气流速 40 L/h;分辨率 $R=70\,000$; m/z 150~2 000。

1.5 数据处理

用空白样品基质溶液稀释标准储备液,按 1.3 节和 1.4 节的方法测定。采用 TraceFinder 软件进行数据处理,设定母离子精确质量分数允许偏差范围 $<5\times10^{-6}$;碎片离子精确质量分数允许偏

差范围 $<1\times10^{-5}$;同位素分布匹配指数 >80 分。

2 结果与分析

2.1 色谱和质谱条件的选择及优化

色谱柱及流动相的选择是目标物峰形及分离度的重要影响因素。液相色谱法分析,流动相一般采用乙腈或甲醇,同时也会添加一定量的酸和盐以减少峰拖尾、改善峰型并达到良好的分离效果。此外,加入乙酸铵也可增强某些化合物的离子化效果^[27-28]。本研究在正离子模式下,采用体积分数为 5% 的甲醇水溶液(含 5 mmol/L 的乙酸铵及体积分数为 0.1% 的甲酸)为流动相;负离子模式下以体积分数为 5% 的甲醇水溶液为流动相。在此优化梯度洗脱程序下,在空白茶叶基质中添加 12 种植物生长调节剂的混合标准溶液,其出峰时间均在 3 min 以上,有效避免了前端水溶性物质对目标物的干扰(图 1)。

2.2 12 种植物生长调节剂数据库的建立

在全扫描采集模式下,对比正、负离子模式下 12 种化合物的响应。结果表明:正离子模式下,可检测到 DA6、Z-IP、ZT、6-BAP、IBA、CPPU 和 IAA 的 $[M+H]^+$ 准分子离子峰,选定 $[M+H]^+$ 为 DA6、Z-IP、ZT、6-BAP、IBA、CPPU 和 IAA 在正离子模式下的母离子;负离子模式下,可检测到 GA、SD₂、5-NG、Z-IP、ZT、6-BAP、CPPU、2,4-D 和 4-CPA 的 $[M-H]^-$ 准分子离子峰,选定 $[M-H]^-$ 为负离子模式下 GA、SD₂、5-NG、Z-IP、ZT、6-BAP、CPPU、2,4-D 和 4-CPA 的母离子。

在 Target MS/MS 模式下,分别以 $[M+H]^+$ 和 $[M-H]^-$ 离子为母离子得到二级碎片离子的全扫描质谱图,选择丰度相对较高的特征碎片离子作为诊断离子,二级质谱图及结构信息见图 2。由此建立 12 种植物生长调节剂的数据库,该数据库包含保留时间、母离子精确质量数、特征碎片离子精确质量数等信息(表 2)。

2.3 定量分析结果

12 种植物生长调节剂中,赤霉素、吲哚丁酸、吲哚乙酸属于内源性植物激素。因此,定量分析前需排除内源性植物激素的干扰。

准确称取绿茶样品 500 g 粉碎,按 1.3 节的方法步骤处理,按 1.4 节的条件测定。选定目标植物生长调节剂检出值低于 0.01 mg/kg 的样品作为空白样品(图 3),由此排除部分内源性激素对方法证

实试验的干扰。

12种植物生长调节剂添加回收试验结果(表3)表明：在0.01、0.1和0.5 mg/kg(对应样品浓度分

别为：0.001、0.01和0.05 mg/L)3个添加水平下，12种植物生长调节剂的回收率在61%~130%之间，RSDs位于1.8%~17%之间。其中在0.01 mg/kg

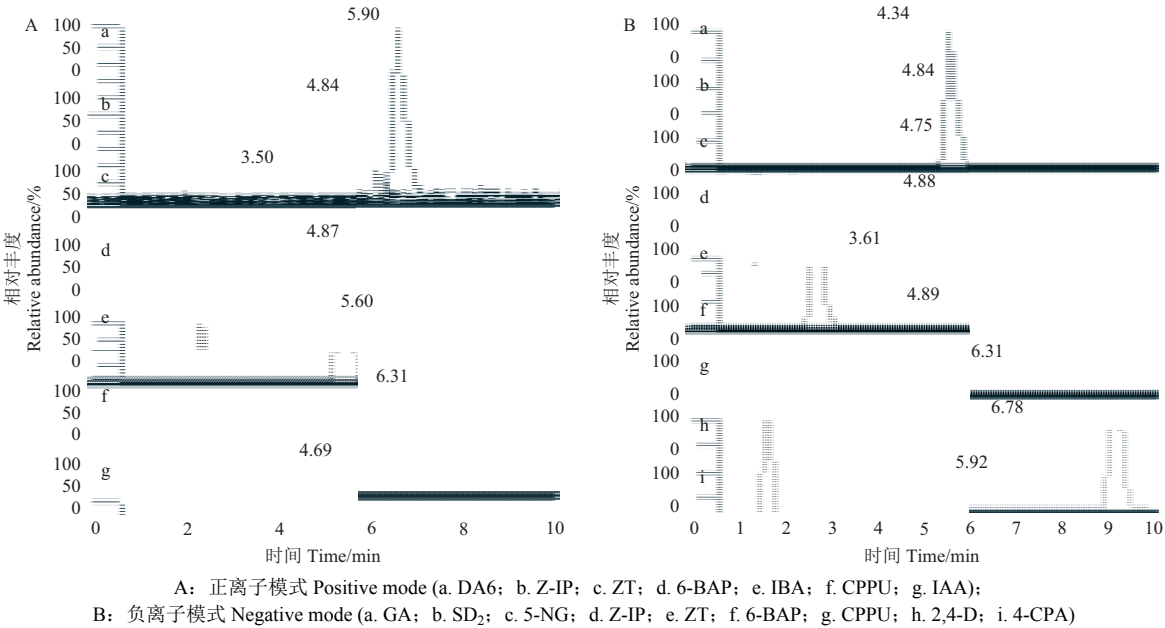
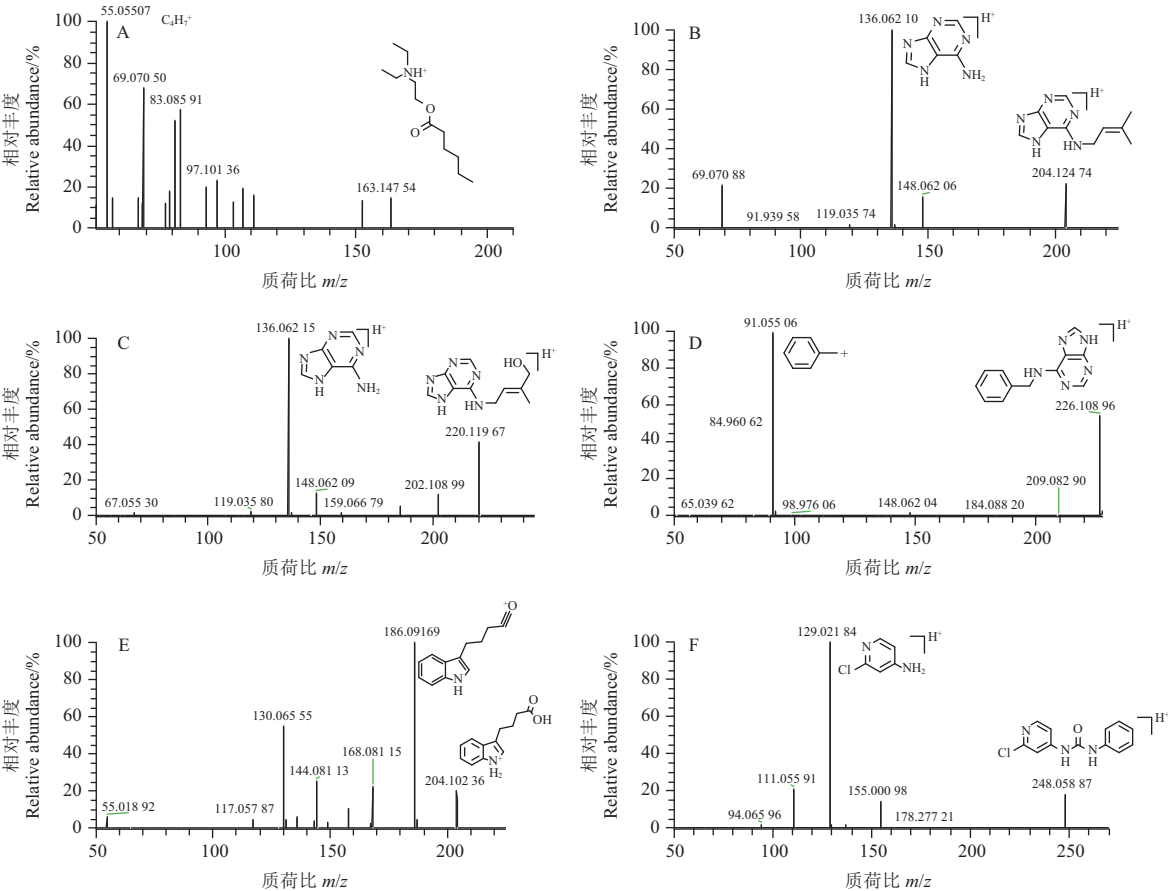


图 1 12种植物生长调节剂的提取离子流图

Fig. 1 Extraction ion chromatograms of 12 plant growth regulators



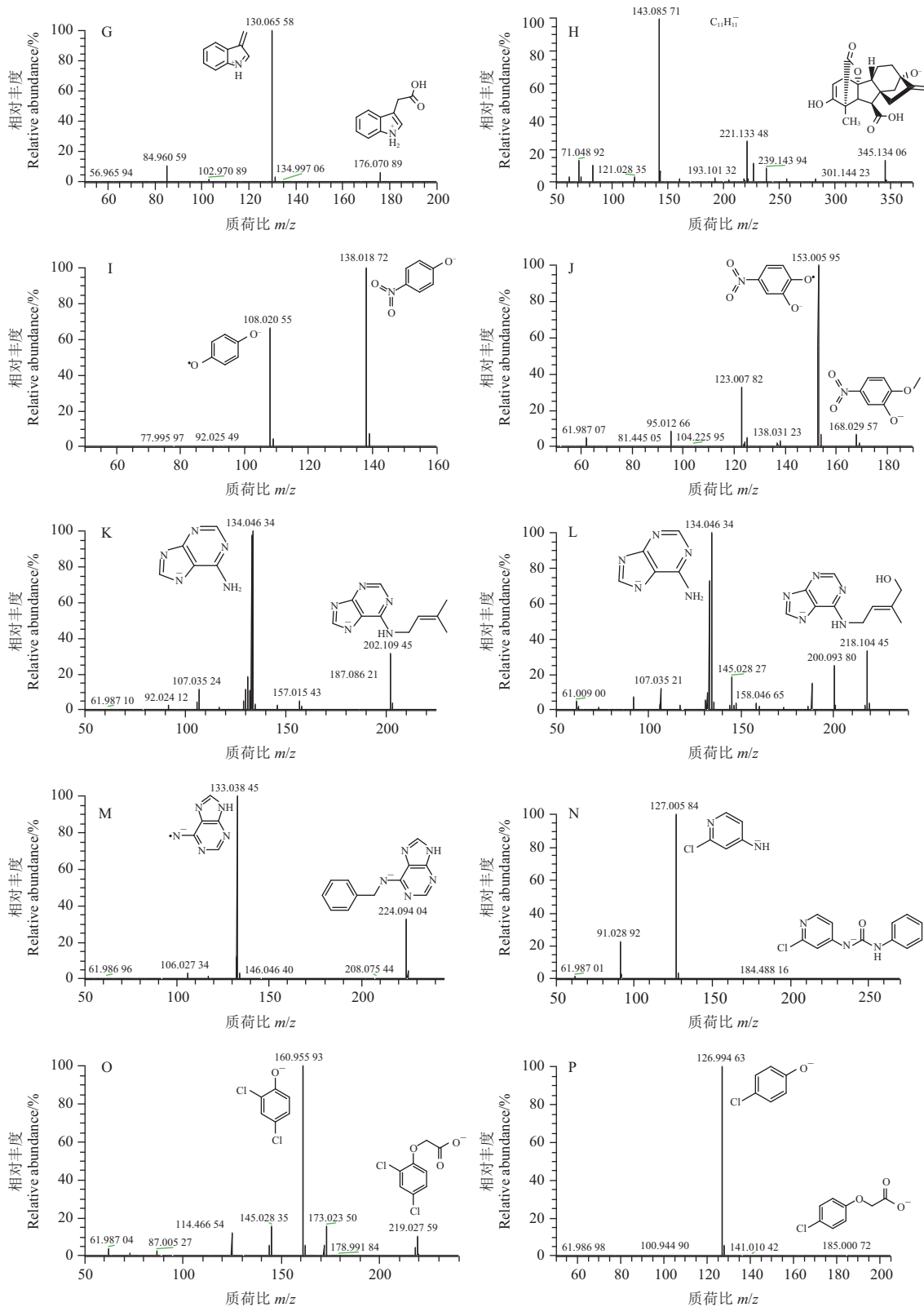
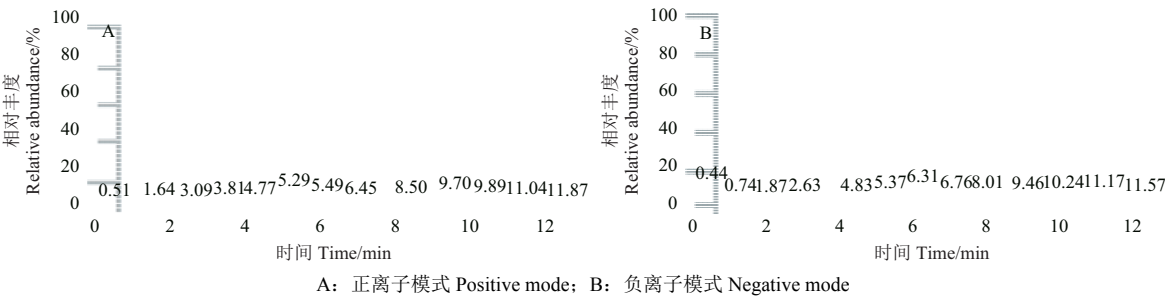


表 2 12 种植物生长调节剂的相关质谱参数

Table 2 MS parameters of 12 plant growth regulators

分析物 Analyte	分子式 Formula	ESI 模式 ESI mode	[M+H] ⁺			[M-H] ⁻		
			保留时间 Retention time/min	母离子 Precursor ion, m/z	子离子 Fragment ion, m/z	保留时间 Retention time/min	母离子 Precursor ion, m/z	子离子 Fragment ion, m/z
DA6	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	ESI ⁺	5.90	216.195 81	55.054 23	—	—	—
Z-IP	C ₁₀ H ₁₃ N ₅	ESI ⁺ / ESI ⁻	4.84	204.124 37	136.061 77	4.88	202.109 82	134.047 22
ZT	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O	ESI ⁺ / ESI ⁻	3.50	220.119 29	136.061 77	3.61	218.104 73	134.047 22
6-BAP	C ₁₂ H ₁₁ N ₅	ESI ⁺ / ESI ⁻	4.87	226.108 72	91.054 67	4.89	224.094 17	133.039 39
CPPU	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₃ O	ESI ⁺ / ESI ⁻	6.31	248.058 52	129.021 27	6.31	246.043 96	127.006 85
IBA	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂	ESI ⁺	5.60	204.101 91	186.091 34	—	—	—
IAA	C ₁₀ H ₉ NO ₂	ESI ⁺	4.69	176.070 61	130.065 13	—	—	—
GA	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	ESI ⁻	—	—	—	4.34	345.134 36	143.085 33
SD ₂	C ₆ H ₄ NNaO ₃	ESI ⁻	—	—	—	4.84	138.018 63	108.020 58
5-NG	C ₇ H ₆ NNaO ₄	ESI ⁻	—	—	—	4.75	168.030 23	153.005 66
2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	ESI ⁻	—	—	—	6.76	218.962 12	160.956 64
4-CPA	C ₈ H ₇ ClO ₃	ESI ⁻	—	—	—	5.92	185.001 1	126.994 52



A: 正离子模式 Positive mode; B: 负离子模式 Negative mode

图 3 空白绿茶基质中 12 种植物生长调节剂的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatograms of 12 plant growth regulators in blank green tea

表 3 12 种植物生长调节剂的添加回收率和相对标准偏差 (n=5)

Table 3 Recoveries and RSDs of 12 plant growth regulators (n=5)

分析物 Analyte	ESI 模式 ESI mode	添加水平 Spiked level/(mg/kg)					
		0.01		0.1		0.5	
		平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	平均回收率 Average recoverys/%	相对标准偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
DA6	ESI ⁺	79	11	73	8.4	80	5.4
Z-IP	ESI ⁺ / ESI ⁻	90	5.3	87	5.5	89	1.7
ZT	ESI ⁺ / ESI ⁻	70	7.7	61	1.8	76	3.7
6-BAP	ESI ⁺ / ESI ⁻	82	13	85	7.2	80	2.4
CPPU	ESI ⁺ / ESI ⁻	121	5.4	116	10	130	2.1
IBA	ESI ⁺	101	5.9	107	6.3	106	4.1
IAA	ESI ⁺	125	7.7	127	7.2	106	3.9
GA	ESI ⁻	103	6.3	119	8.2	109	4.2
SD2	ESI ⁻	100	14	102	2.8	107	3.2
5NG	ESI ⁻	113	17	104	3.7	107	4.2
2,4-D	ESI ⁻	89	16	98	5.8	105	8.4
4-CPA	ESI ⁻	113	11	109	5.9	116	5.8

90 个，采用本研究建立的方法进行筛查，筛查流程见图 4。确证参数包括保留时间、母离子精确质量数、特征碎片离子精确质量数和同位素分布匹配指数，其中设定母离子精确质量数允许偏差范

围 $< 5 \times 10^{-6}$; 碎片离子精确质量数允许偏差范围 $< 1 \times 10^{-5}$; 同位素分布匹配指数 > 80 分。

基于数据库的筛查结果发现: (1) 90 个茶叶样品中, 第 76 号样品检出 2,4-D, 其母离子、子离子、保留时间和同位素分布匹配指数均满足要求, 因此该样品最终筛查结论为 2,4-D 阳性结果; (2) 第 48 号样品检出 SD_2 , 母离子、子离子、保留时间均满足要求, 但同位素分布匹配指数 < 80 分, 未能匹配, 因此该样品最终筛查结论为对硝基苯酚钠阴性结果; (3) 第 12 号样品初步发现 IAA, 母离子、保留时间和同位素分布匹配指数均满足要求, 但碎片离子未能匹配, 因此该

样品最终筛查结论为 IAA 阴性结果。汇总结果见表 4。

3 结论

本研究采用超高效液相色谱-高分辨质谱建立了绿茶中 12 种植物调节剂的快速筛查方法。首先根据 12 种植物生长调节剂标准品得到母离子、子离子的精确质量数、保留时间以及同位素分布匹配指数建立数据库, 然后根据所建立的数据库对大量的茶叶样品进行快速筛查。该方法快速、简便、高效、准确, 能够适用于绿茶中植物生长调节剂的筛查。

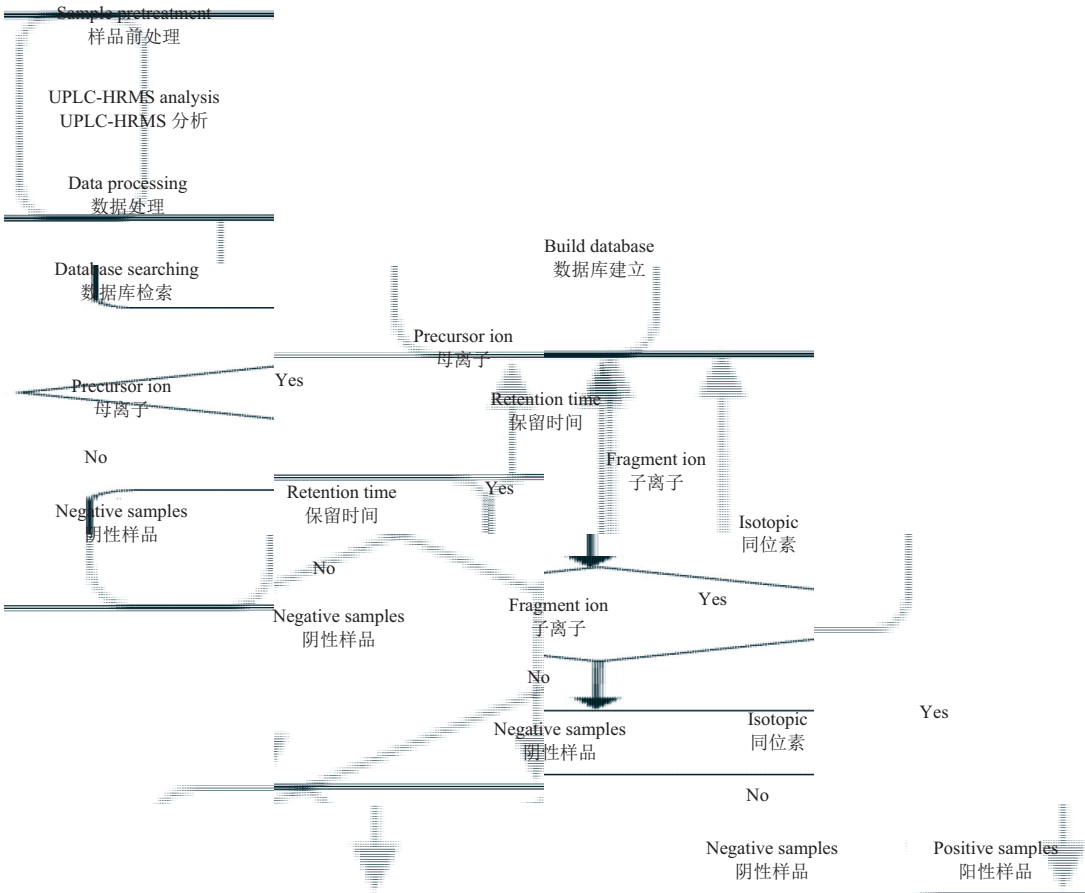


图 4 茶叶样品中 12 种植物生长调节剂筛查流程图
Fig. 4 Workflow of the screening of twelve plant growth regulators in tea

表 4 筛查结果判定汇总表

Table 4 Summary table of screening results					
样品编号 Sample No.	保留时间 Retention time/min	母离子 Precursor ion, m/z	子离子 Fragment ion, m/z	同位素分布匹配指数 Isotopic pattern index/%	结论 Conclusion
76	Yes	Yes	Yes	Yes	2,4-滴阳性 2,4-D: Positive
48	Yes	Yes	Yes	No	对硝基苯酚钠阴性 SD_2 : Negative
12	Yes	Yes	No	Yes	吲哚乙酸阴性 IAA: Negative

参考文献(Reference):

- [1] 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 H H, ZHANG J, XU D M, 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.
- [2] 牟艳丽, 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.
- MOU Y L, GUO D H, DING Z P, et al. Determination of 11 kinds of plant growth regulator residues in fruits and melons by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(11): 1640-1646.
- [3] 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.
- CHEN W J, ZHANG Y H, LI Y C, et al. Research advances in analytical methods of plant growth regulators for fruits and vegetables[J]. J Food Sci, 2012, 33(11): 283-289.
- [4] 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, 31(10): 383-385.
- ZHANG H, WU Y, LU Y, et al. Determination of gibberellin, abscisic acid, carbaryl, paclobutrazol and uniconazole in apples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Sci Technol Food Ind, 2010, 31(10): 383-385.
- [5] ZHANG W, HE L S, ZHANG R, et al. Development of a monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for the analysis of 6-benzylaminopurine and its ribose adduct in bean sprouts[J]. Food Chem, 2016, 207: 233-238.
- [6] DANEZIS G P, ANAGNOSTOPOULOS C J, 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.
- [7] 王旭, 李维. 植物生长调节剂研究现状及其在茶树上的应用[J]. 湖南农业科学, 2012(13): 117-118, 122.
- WANG X, LI W. Advances in plant growth regulators and its application on tea plants[J]. Hunan Agric Sci, 2012(13): 117-118, 122.
- [8] 陈娟. 生长调节剂在茶树抗性方面的研究及应用[J]. 贵州茶叶, 2013, 41(4): 12-14.
- CHEN J. Research and application of growth regulators in terms of resistance to tea plant[J]. Guizhou Tea, 2013, 41(4): 12-14.
- [9] KIM K G, PARK D W, KANG G R, et al. Simultaneous determination of plant growth regulator and pesticides in bean sprouts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2016, 208: 239-244.
- [10] 唐莉娟, 谭婷, 万益群. 超声波提取-高效液相色谱-电喷雾离子质谱法测定白萝卜中植物生长调节剂[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 136-141.
- TANG L J, TAN T, WAN Y Q. Determination of plant growth regulators in radish by ultrasound-assisted extraction and liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry[J]. Food Sci, 2012, 33(14): 136-141.
- [11] CAO S R, ZHOU X, XI C X, et al. Cleaning up vegetable samples using a modified “QuEChERS” procedure for the determination of 17 plant growth regulator residues by ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry[J]. Food Anal Methods, 2016, 9(7): 2097-2104.
- [12] MAN Y R, SHU M, WANG D, et al. Determination of 6-benzylaminopurine in bean sprouts by capillary electrophoresis compared with HPLC[J]. Food Anal Methods, 2016, 9(11): 3025-3031.
- [13] 冯洁. 茶叶中农药残留分析方法的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014: 1-138.
- FENG J. Application study on the analysis method of pesticide residues in tea[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014: 1-138.
- [14] 吴雪原. 茶叶中农药的最大残留限量及风险评估研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2007: 1-135.
- WU X Y. Studies on maximum residue limits for pesticides in tea and relative risk assessment[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2007: 1-135.
- [15] 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、啉虫脒的残留[J]. 分析化学, 2017, 45(4): 529-536.
- ZHU L, WANG C, CHEN H P, et al. Simultaneous determination of plant growth regulators and imidacloprid, acetamiprid in tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(4): 529-536.
- [16] 杨珺晖. 中日茶叶农药残留标准的贸易效应实证分析[J]. 兰州商学院学报, 2014, 30(5): 41-54.
- YANG J H. The empirical study on the trading impacts of Sino-Japanese tea pesticide residue standard[J]. J Lanzhou Commer Coll, 2014, 30(5): 41-54.
- [17] 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, 110.
- ZHOU C J, ZHAO B, WU D, et al. Determination of six plant growth regulators in vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(10): 94-98, 110.
- [18] WANG X F, MAO X J, YAN A P, et al. Simultaneous determination of nine plant growth regulators in navel oranges by liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Food Anal Methods, 2016, 9(12): 3268-3277.

[19] 郝杰, 冯楠, 姜洁, 等. 水果蔬菜中常见植物生长调节剂分析检测方法研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(21): 303-309.
HAO J, FENG N, JIANG J, et al. Recent advances in analytical techniques for the detection of plant growth regulators in common fruits and vegetables[J]. Food Sci, 2015, 36(21): 303-309.

[20] 侯雪, 易盛国, 韩梅, 等. 串联质谱法检测洋葱中36种例行监测农药及其基质效应的探讨[J]. 现代科学仪器, 2012(4): 115-118.
HOU X, YI S G, HAN M, et al. Study on detection and matrix effects of 36 routine monitoring pesticides in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Mod Sci Instrum, 2012(4): 115-118.

[21] 徐生坚, 曹慧, 陈小珍. 超高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 6 种植物生长调节剂残留[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 218-222.
XU S J, CAO H, CHEN X Z. Determination of plant growth regulator residues in grains by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Sci, 2013, 34(18): 218-222.

[22] 刘靖靖, 宫萍, 张晓梅, 等. 液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速测定草莓中6种植物生长调节剂的残留量[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1012-1016.
LIU J J, GONG P, ZHANG X M, et al. Determination of six plant growth regulator residues in strawberry by liquid chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(10): 1012-1016.

[23] 叶海英, 郑水庆, 梁晨, 等. LTQ-Orbitrap组合式高分辨质谱法快速筛查毛发中7种毒品及代谢物[J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1674-1679.
YE H Y, ZHENG S Q, LIANG C, et al. Analysis of seven drugs in human hair by hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometry[J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(11): 1674-1679.

[24] European Commission. Implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results: 2002/657/EC[S]. European Commission, 2002.

[25] European Commission. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed: SANTE/11945/2015[S]. European Commission, 2015.

[26] WONG S K, YU K C, LAM C H. Isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry method for determination of pyrethroids in apple juice[J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 396(5): 1877-1884.

[27] 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, 14(1): 27-32.
LI H Y, SHANG D J, GONG Z G, 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 Process, 2014, 14(1): 27-32.

[28] 虞淼, 吴淑春. 高效液相色谱-串联质谱同时测定草莓、杨梅中 20 种植物生长调节剂残留[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 246-252.
YU M, WU S C. Simultaneous determination of 20 plant growth regulator residues in strawberry and Chinese bayberry (*Myrica rubra*) by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Sci, 2015, 36(24): 246-252.

(责任编辑: 曲来娥)