

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.05.021

刘付英, 杨水艳, 郭颖, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定粮谷和油料油脂中矮壮素残留[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(5): 234-243.
LIU F Y, YANG S Y, GUO Y, et al. Determination of chlormequat residues in grains and oils by gas chromatography-tandem massspectrometry with QuEChERS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(5): 234-243.

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法 测定粮谷和油料油脂中 矮壮素残留

刘付英, 杨水艳[✉], 郭颖, 邵志凌

(云南省粮油科学研究院(云南省粮油产品质量监督检验测试中心), 云南 昆明 650033)

摘要: 通过前处理及仪器条件优化, 建立了 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法(QuEChERS-GC-MS/MS)法测定粮食和油料油脂中矮壮素残留的分析方法。选用小麦粉、大米、玉米、大豆、大豆油、油菜籽、菜籽油作为样品, 样品经乙腈提取, 无水硫酸镁和氯化钠盐析脱水、再经 N-丙基乙二胺(PSA)、十八烷基键合硅胶(C₁₈)吸附剂净化。采用衍生质谱方法考察了不同基质(小麦粉、大米、油菜籽、菜籽油)的基质效应, 基质匹配外标法定量。结果表明, 不同基质中矮壮素在 0.05~2 μg/mL 浓度范围内有较好的线性关系, 相关系数 R² 均大于 0.998 0。检出限为 0.004~0.009 mg/kg, 定量限为 0.01~0.03 mg/kg; 在 3 个添加水平下的平均加标回收率为 73.6%~99.1%, 相对标准偏差(RSD)为 2.34%~7.78% (n=6)。该方法高效、灵敏度高, 可满足粮谷和油料油脂样品中矮壮素残留量的检测要求。

关键词: 气相色谱串联质谱法; 粮谷; 油料油脂; 矮壮素

中图分类号: TS210.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)05-0234-10

Determination of Chlormequat Residues in Grains and Oils by Gas Chromatography-Tandem Massspectrometry with QuEChERS

LIU Fu-ying, YANG Shui-yan[✉], GUO Ying, SHAO Zi-lin

(Yunnan Grain and Oil Science Research Institute (Yunnan Grain and Oil Product Quality Supervision and Inspection Center), Kunming, Yunnan 650033, China)

Abstract: The aim of this study is to develop a method for the determination of chlormequat (CCC) residues in grain and oil. The pretreatment by using QuEChERS and Gas Chromatography-Tandem Massspectrometry (GC-MS/MS) analysis were optimized. The samples were extracted from wheat flour, rice, corn, soybean, soybean oil, rapeseed, and rapeseed oil with acetonitrile and salted out with anhydrous magnesium sulfate, and sodium chloride, then cleaned up by a mixture of N-propyl ethylenediamine (PSA) and octadecyl silane (C₁₈) adsorbents. The matrix effects of different substrates (wheat flour, rice, rapeseed, rapeseed oil) were

收稿日期: 2022-04-20

作者简介: 刘付英, 女, 1981 年出生, 硕士, 高级工程师, 研究方向为粮油检验与质量控制。E-mail: 372243690@qq.com.

通讯作者: 杨水艳, 女, 1987 年出生, 硕士, 高级工程师, 研究方向为粮油检验与食品安全。E-mail: 373073944@qq.com.

investigated by derived mass spectrometry and matrix-matched calibration combined with external standards was used for quantitative analysis. The results showed a good linearity in the range of 0.05~2 $\mu\text{g/mL}$ for CCC in different matrixes, with correlation coefficients (R^2) of more than 0.9980. The limits of detection (LODs) and the limits of quantification (LOQs) of the method were 0.004~0.009 mg/kg and 0.01~0.03 mg/kg, respectively. The average recoveries at three spiked levels were 73.6%~99.1%, and the relative standard deviations (RSDs) were 2.34%~7.78% ($n = 6$). The method was efficient and sensitive, and satisfied the testing requirements for chlormequat residues in grain and oil samples.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS-MS); grain; oil; chlormequat (CCC)

矮壮素 (chlormequat, CCC), 化学名为氯化氯代胆碱或 2-氯乙基三甲基氯化铵, 是一种优良的季铵盐类植物生长调节剂, 主要用于小麦、水稻、水果等作物^[1-3]。近年来, 由于植物生长调节剂在农产品生产中的大量使用以及可能导致的农产品的品质发生变化, 使得人们对植物生长调节剂的关注越来越高。研究表明^[4], 即使在低于日允许摄入量 (ADI) 浓度水平下, 矮壮素对动物的繁殖能力仍有不良影响。目前, 欧盟、国际食品法典委员会 (CAC)、日本等均对矮壮素在食品中的残留量制定了严格的限量标准 (表 1)。2020 年美国环保署发布了 2020-10483 和 2020-10331 号条例, 修订矮壮素在燕麦类中的残留限量为 40 mg/kg。我国现行的《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021) 规定了谷物、油料和油脂 2 大类 14 小类中矮壮素的残留限量和标准方法, 限量为 0.1~10 mg/kg, 谷物按照《粮谷中矮壮素残留量的测定》(GB/T 5009.219—2008) 测定, 油料和油脂参照该标准执行, 主要采用气相色谱质谱法, 检出限为 0.01 mg/kg。

表 1 国内外农产品中矮壮素最大残留限量
 Table 1 Maximum residue limits of chlormequat in agricultural products at home and abroad mg/kg

植物调节剂	农产品	中国	CAC	欧盟	日本	澳大利亚
矮壮素	小麦	5.00	3.00	2.00	5.00	5.00
	玉米	5.00	—	0.05	0.05	—
	棉籽	0.50	0.50	0.10	0.50	—

注: —表示未规定。

Note: — is not specified.

目前国内外关于矮壮素的检测方法主要有薄层色谱法^[5-6]、气相色谱-质谱法 (GC-MS) ^[7-9]、

液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS^[10-27]) 和离子色谱法^[28]等, 常用的前处理方法有直接萃取法^[13,29-30]、固相萃取 (SPE) 法^[17-20,23-24]、QuEChERS 法^[25-27,31-33]等。粮食谷物中矮壮素的检测^[7,18-19]主要采用液相色谱-串联质谱法和气相色谱-质谱法, 前处理是固相萃取法 (SPE)。SPE 法净化效果较好, 操作简单, 但存在净化方法相对单一、消耗时间等不足, 难以满足同时净化理化性质差异较大的多种化合物^[34]。QuEChERS 是一种新型分散固相萃取技术, 是 Quick (快速)、Easy (简单)、Cheap (便宜)、Effective (高效)、Rugged (耐用) 和 Safe (安全) 的缩写, 此方法主要是通过盐析分层, 利用基质分散萃取原理, 采用适当的吸附剂填料 (C_{18} 、PSA、GCB 等) 与干扰物结合, 通过离心去除基质 (如色素、糖、脂肪等) 干扰以达到净化的目的。该方法具有快速、高效、经济、安全等优点, 被广泛应用于各类食品检测中。同时随着色谱-质谱技术的发展, 尤其是二级质谱 (MS/MS) 相对一级质谱 (MS) 来说, 其抗干扰能力更强, 对样品前处理的要求更低, QuEChERS 结合高灵敏度的色谱-串联质谱分析会带来更好的测定效果。目前采用 QuEChERS 方法前处理测定粮食和油料油脂中矮壮素残留的气相色谱-串联质谱法尚无相关研究报道。本工作结合谷物、油料和油脂其基质和性质的差异, 以《粮谷中矮壮素残留量的测定》(GB/T 5009.219—2008) 方法为基础, 考察了气相色谱-串联质谱检测条件, 衍生剂、提取溶剂、净化剂等因素的影响, 建立了 QuEChERS-气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 测定粮谷和油料油脂中矮壮素残留的分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

矮壮素甲醇标准溶液(100 mg/L):安诺伦(北京)生物科技有限公司;乙腈、2-丁酮为分析纯:国药集团有限公司;甲醇、无水硫酸镁、氯化钠为分析纯:天津市风船化学试剂科技有限公司;苯硫酚钠(90%纯度):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(HPLC级):赛默飞世尔科技(中国)有限公司;C₁₈、PSA(40-60 μm):天津博纳艾杰尔科技有限公司;柠檬酸钠、柠檬酸二钠为分析纯、ZrO₂珠:北京 Ability 公司。

1.2 仪器设备

TSQ9000 三重串联四级杆气质联用仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司;XT-NS1 全自动氮吹浓缩仪:上海新拓分析仪器科技有限公司;SiO-6512 QuEChERS-全自动样品制备系统(配有涡流振动离心机、12位均质离心转子、均质分离工作站):北京本立科技有限公司;PM200 行星式球磨机:德国 RETSCH(莱驰)公司;3100型-实验磨:瑞典波通仪器公司;CD1 仿工业实验磨粉机:法国肖邦技术公司;JLG-II 检验用砬谷机:中储粮成都粮食储藏科学研究所;JNM-III 碾米机:中储粮成都粮食储藏研究院有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

稻谷样品经砬谷机脱壳后用碾米机碾成大米,与玉米样品通过波通磨进行粉碎(80目);小麦经磨粉机制成小麦粉,大豆、油菜籽经球磨机粉碎。所有粉碎后的样品装入容器后密封,于0~4℃冷藏保存。

1.3.2 样品前处理

分别称取粮谷 5.00 g、植物油 2.00 g、油料 3.00 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,依次加入 5 mL 水、ZrO₂珠(24粒)、15 mL 乙腈、1.25 g 氯化钠、4.00 g 无水硫酸镁,装入净化内管(含 100 mg 无水硫酸镁、100 mg C₁₈、100 mg PSA),放入 SiO-6512 主机中,按设定程序运行(提取:2 000 r/min 涡旋 20 min,4 500 r/min 离心 5 min;

净化:2 000 r/min 涡旋 20 min,4 500 r/min 离心 5 min)。准确移取 2 mL 内管上清液,40℃氮吹至近干,加入 1 mL 质量浓度 2 mg/mL 的苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液,60℃水浴中衍生 30 min,冷却混匀后过 0.22 μm 有机滤膜,供 GS-MS/MS 测定。

1.3.3 标准溶液的配制

矮壮素标准工作液(5 mg/L):精确移取矮壮素(100 mg/L)100 μL 用甲醇稀释成质量浓度为 5 mg/L 标准工作液,用于质谱工作条件的优化和探索;取适量矮壮素标准溶液(100 mg/L),用甲醇配制成质量浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μg/mL 的系列标准工作溶液,现配现用。

1.3.4 色谱和质谱条件

色谱柱: TG-5SILMS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:250℃;升温程序:初始温度 50℃,保持 1 min,以 8℃/min 升温至 170℃,再以 25℃/min 升温至 280℃,保持 5 min;载气:氦气(纯度≥99.999%),流速:1.20 mL/min;进样方式:不分流进样;进样体积:1 μL。

质谱条件:离子源:EI源;离子源温度:300℃;传输线温度:280℃;电子能量:70 eV;扫描方式:多反应离子监测(SRM),矮壮素与苯硫酚钠衍生物定量离子对 136-135,碰撞电压 8 V;定性离子对 136-91,碰撞电压 20 V;定性离子对 135-65,碰撞电压 28 V。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

采用程序升温条件,选择 TG-5SILMS 弱极性色谱柱,用质量浓度为 5 μg/mL 的矮壮素衍生溶液,ESI+模式下对质量数 50~500 进行全扫描(fullscan),选择目标化合物质谱图中 2 个强度较大的碎片离子 136,135 作为母离子,逐步对子离子及碰撞能(CE)进行优化,最终确定能量最强、效果最优的 136-135 作为定量离子对,碰撞电压 8 V;136-91 为定性离子对,碰撞电压 20 V;135-65 为定性离子对,碰撞电压 28 V,见图 1。在此条件下测定的矮壮素标准溶液衍生物的离子图见图 2。

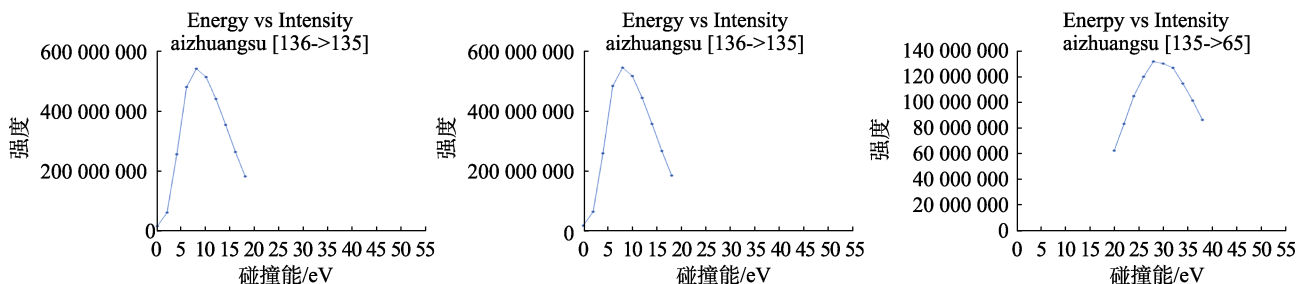


图 1 不同离子对的碰撞电压优化曲线

Fig.1 Optimization curve of collision voltage for different ion pairs

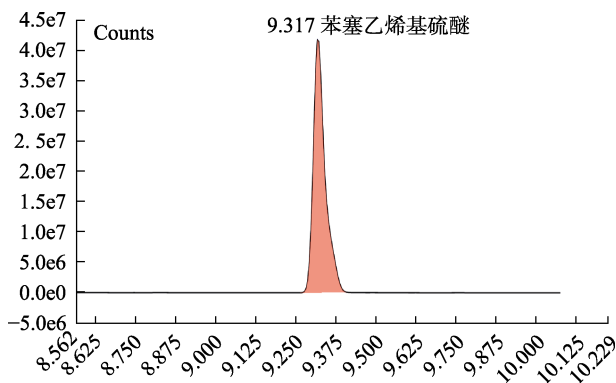


图 2 矮壮素标准溶液衍生物的离子图

Fig.2 Ion chromatogram of chlormequat standard solution derivatives

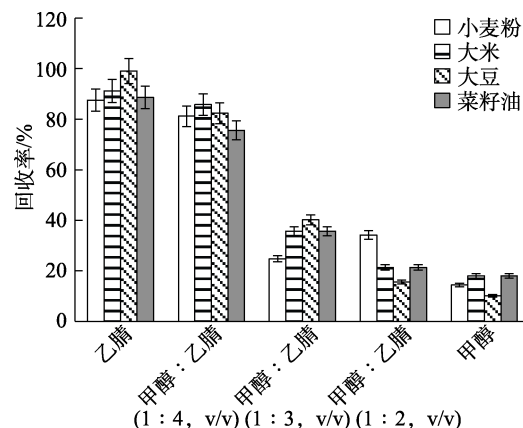


图 3 矮壮素在不同基质样品和不同提取溶剂中的提取效率

Fig.3 Extraction efficiencies of the CCC in different matrix samples and different extraction

2.2 样品前处理条件优化

2.2.1 提取溶剂的选择

矮壮素具有强极性，易溶于水、甲醇和乙腈等溶剂，常采用乙腈、酸化乙腈、甲醇水、甲醇-乙腈等溶剂提取，赵永信等^[7]采用甲醇-乙腈(1:4, v/v)混合溶液提取大米、玉米中的矮壮素，固相萃取法净化，回收率达到 62.0%~91.6%；曹慧^[7]等用甲醇-水-乙酸(22:77:1, v/v/v)混合溶液提取大米、玉米、小麦等样品的矮壮素，固相萃取小柱净化，回收率为 77.7%~93.1%。考虑矮壮素的极性和溶解性，本工作以小麦粉、大米、大豆、菜籽油为基质样品，添加 0.5 ug/kg 的矮壮素标准溶液，比较了乙腈、甲醇-乙腈(1:4, v/v)、甲醇-乙腈(1:1, v/v)、甲醇-乙腈(4:1, v/v)、甲醇的提取效果，如图 4 所示，结果显示乙腈和甲醇-乙腈(1:4, v/v)作为提取溶剂时，矮壮素的提取效率较好，回收率均大于 80%，且提取液杂质较少。随着提取溶剂中甲醇量的增加，提取液中的干扰物变多，溶液变得混浊，提取效率也较低，原因可能是乙腈比甲醇有更好的除蛋白效果，综合考虑本工作选择乙腈作为提取溶剂。

2.2.2 提取方式的优化

QuEChERS 法由美国学者 ANASTASSIADES 等^[35]于 2003 年首次提出，是一种针对蔬菜水果中多组分农药残留的净化。由于蔬菜水果的含水量较大，当样品含水量小于 25%时，需在处理过程中加入水来增加细胞的通透性，以提高样品在提取过程中农药残留的析出。本工作研究了小麦粉样品中矮壮素添加水平为 0.5 mg/kg 时加水量不同及加水后不同操作的提取效果。受 SiO-6512 主机对提取管量程限制，实验讨论了样品处理中不加水、加 2 mL 和 5 mL 水，其他步骤按 1.3.2 操作矮壮素的提取效率，结果显示，不加水矮壮素的提取效率较低，回收率在 20%左右，加 5 mL 水矮壮素的提取效率要优于加 2 mL 水的。加水后不同的操作：方式 1 样品加水后涡旋振荡 2 min，静置 30 min 后按 1.3.2 操作，结果显示矮壮素基本没有提取出来。方式 2 样品加水后立即按 1.3.2 操作，矮壮素的回收率可以达到 80%以上。加水后静置与否对矮壮素回收率影响较大，主要原因是矮壮素具有强极性、易溶于水，在加水静置的

过程中,矮壮素已经溶于水中,后续加入乙腈萃取时,矮壮素在有机相中的分配较差,导致回收率偏低。

2.2.3 净化方式的优化

粮谷中含有大量蛋白质、淀粉和脂肪,油料和油脂主要由脂肪酸甘油酯组成,在净化过程中需尽可能地除去基质中的这些干扰物。本工作基于粮食和油料油脂高脂肪、高蛋白的基质特点,对 QuEChERS 方法进行了优化,通过调整不同吸附剂及其用量从而达到对目标物有最优的提取净化效果。QuEChERS 方法中常用的吸附剂主要有 C₁₈、PSA、GCB 等,鉴于粮谷和油料油脂类样品的基质,GCB 价格昂贵等因素,本工作未对 GCB 吸附剂进行研究,重点研究了 C₁₈ 和 PSA 及其 C₁₈+PSA 组合(含 100 mg 无水硫酸镁)的净化效果,并结合基质效应对吸附剂含量进行了优化。本工作在空白小麦粉、大米、油菜籽、菜籽油样品中添加 0.5 mg/kg 矮壮素,加入不同质量吸附剂的实验结果见图 5。PSA+C₁₈ 组合净化效果较好,优于单个吸附剂使用时的效果,对于大米、小麦粉样品,当 PSA+C₁₈ 的质量为 50 mg+100 mg 时,净化效果最佳,基质效应随 PSA、C₁₈ 含量的增加并没有明显的变化;当 PSA+C₁₈ 的质量为 100 mg+100 mg 时,油菜籽、菜籽油的净化效果最佳,提取液几乎为无色,色谱图中杂峰较少,增加 PSA+C₁₈ 的质量其基质效应并没有明显的变化。上述实验结果显示,PSA+C₁₈ 组合已能够有

效去除提取液中脂肪、色素等干扰物,并能有效降低基质效应的影响。综合考虑样品基质、仪器污染、去除杂质效果等因素,本工作选择 100 mg C₁₈+100 mg PSA(含 100 mg 无水硫酸镁)的组合作为 QuEChERS 的净化吸附剂。

2.2.4 衍生条件的优化

矮壮素为季胺盐类化合物,极性高不容易气化,无法直接进行气相色谱分析,需要进行衍生化反应。矮壮素衍生化使用的试剂有苯硫酚钠^[7]和五氟代苯硫酚盐^[8],其与苯硫酚钠的衍生物为苯基乙烯基硫醚,通过测定挥发物苯基乙烯基硫醚的含量确定样品中矮壮素的残留量。《粮谷中矮壮素残留量的测定》(GB/T 5009.219—2008)方法是在氮气环境下加入 2 mL 6 mg/mL 的苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液,于 80 °C 下反应 30 min,然后用 GC/MS 进行定性、定量分析。本工作比较了 2.0、4.0、6.0 mg/mL 苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液各 1 mL 在 60、70、80 °C 下反应 30、40、50 min 对 0.5 μg/mL 矮壮素标准工作液的衍生效果。

通过正交实验结果分析(表 2),以 2.0 mg/mL 苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液在 60 °C 下衍生 30 min 效果最佳。当苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液浓度大于 2.0 mg/mL 时,衍生反应的产率变化不大,但苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液浓度越高对色谱柱及离子源污染越大。在 60 °C 反应 30 min 衍生反应已基本完成,随着时间和温度的增加,衍生产物的产率无明显变化。故本工作确定衍生化条件为提取液中加入 1 mL 质量浓度 2.0 mg/mL 苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液,在 60 °C 下反应 30 min,衍生剂现用现配。

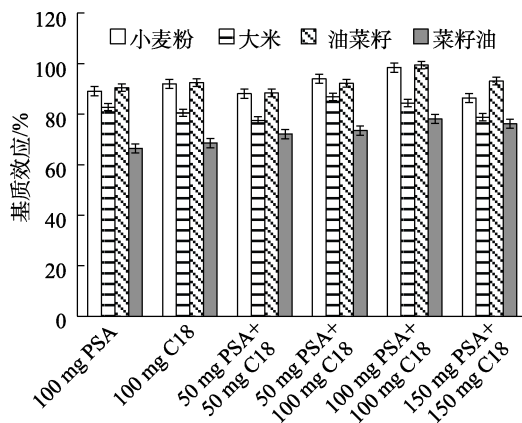


图 4 不同吸附剂对矮壮素基质效应的影响
Fig.4 Effect of different adsorbent on matrix effect of CCC (n=3)

表 2 矮壮素衍生化正交实验
Table 2 Orthogonal experiment of derivatization of CCC

序号	反应温度/°C	k (产率/%)	反应时间/min	k (产率/%)	苯硫酚钠质量浓度/(mg/mL)	k (产率/%)
1	60	95.0	30	92.0	2.0	92.7
2	70	88.3	40	92.0	4.0	92.3
3	80	88.0	50	87.3	6.0	86.3

注: k 代表同一水平下不同因素实验结果的平均值。

Note: k represents the average value of experimental results of different factors at the same level.

方法的不足和局限性：矮壮素与苯硫酚钠/2-丁酮悬浊液在衍生过程中生成的干扰产物较多，见图 5。衍生剂之间、衍生剂与试剂之间会相互反应，生成产物的干扰会降低被测目标的灵敏度。另外衍生目标物不包含矮壮素的特征结构，其他季铵盐类物质也可能发生脱烷基化反应得到相同的衍生产物，该方法对矮壮素不具有特异性，当样品中存在性质相近的组分时，定量分析的准确度无法保证。

2.3 基质效应

基质效应是指基质成分和目标化合物在进行离子化时相互竞争而导致目标化合物信号强度有不同程度的增强或减弱的现象，包括基质增强效应和基质抑制效应^[36-37]。目标物和样品本身的性质均会影响其基质效应，而基质效应对目标物定量与定性的准确性也会有影响，因此对基质效应的评估非常必要。本工作采用基质中矮壮素衍生物响应值与纯溶剂中矮壮素衍生物响应值的比值

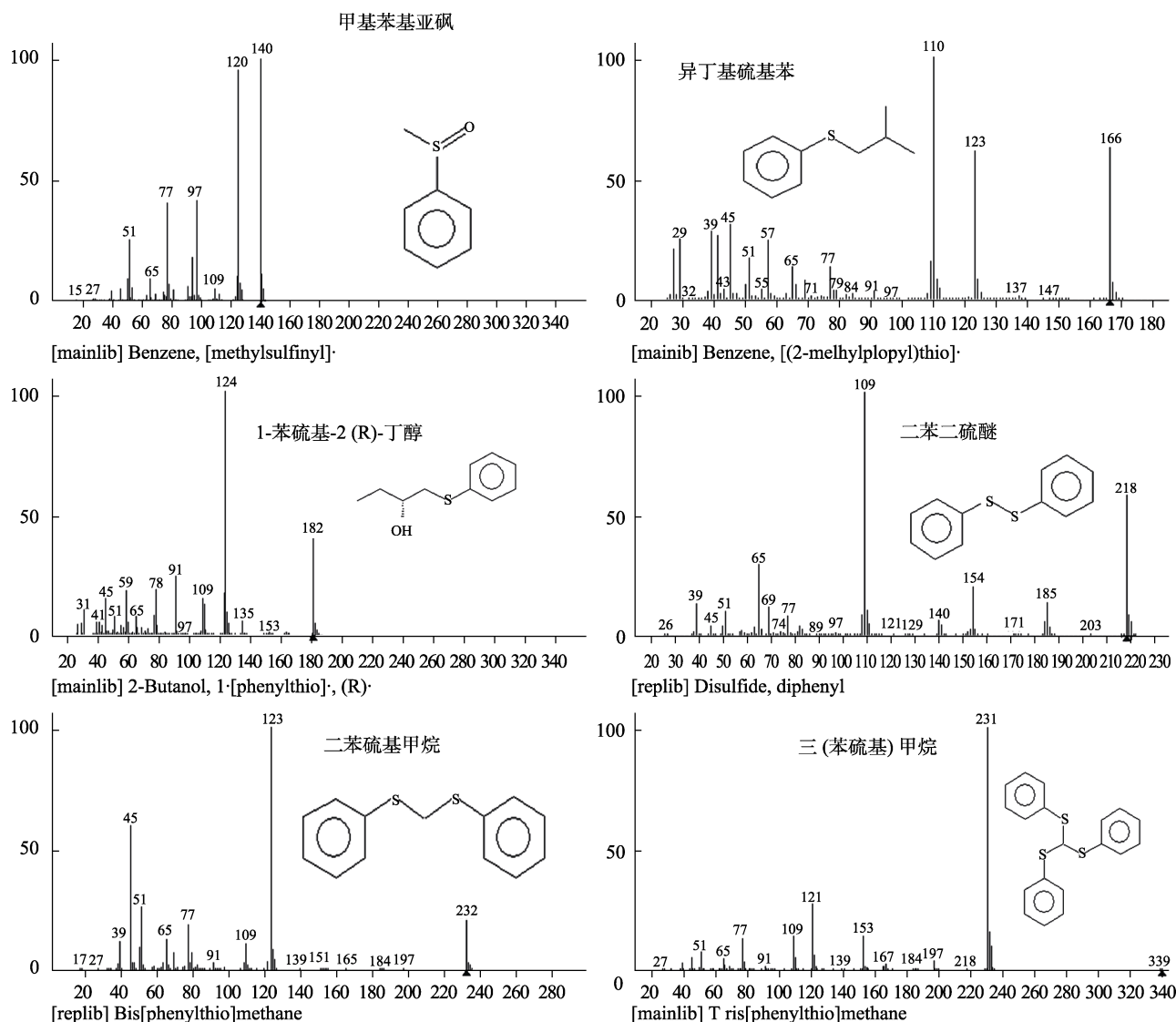


图 5 矮壮素标准溶液衍生反应的主要副产物质谱图

Fig.5 Mass spectrum of main byproducts in derivative reaction of chlormequat standard solution

ME 来进行，即 $ME = (\text{基质中矮壮素标准溶液衍生物的峰面积} / \text{溶剂中矮壮素标准溶液衍生物的峰面积}) \times 100\%$ ^[38]。小麦粉、大米、玉米、大豆、大豆油、油菜籽、菜籽油空白样品采用 1.3.2 处

理，用基质分别配制 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的矮壮素标准溶液，考察矮壮素的基质效应。ME 大于 1 为增强效应，ME 小于 1 为抑制效应，结果显示，矮壮素在不同基质样品中均呈现不同程度的基质抑制

效应, ME 在 78.2%~98.4%之间。ME 在 0.8~1.2 时, 通常认定为弱基质效应。除菜籽油外, 其余样品的基质效应均超过 80%, 为弱基质抑制效应。菜籽油可能是因为其基质中所含的色素、脂肪等内源性物质对检测结果有较大的干扰, 表现为中等基质抑制效应, 本工作主要通过配制基质匹配标准曲线来消除基质效应的干扰^[39]。

2.4 线性范围、定量限和检出限

以矮壮素衍生物的质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标 (x), 矮壮素衍生物定量离子的峰面积为纵坐标 (y), 绘制标准曲线, 不同基质中矮壮素衍生物在 0.05~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内有较好的线性关系, R^2 均大于 0.998, 结果见表 3。

通过加标回收实验, 向空白样品中添加不同

水平浓度的矮壮素标准溶液, 按照 1.3.2 方法对不同样品进行前处理, 以最低添加浓度的基质标准溶液进样, 分别以信噪比 ($S/N \geq 3$) 和信噪比 ($S/N \geq 10$) 计算方法的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ), 如表 3 所示, 矮壮素在不同基质下的 LOD 为 0.004~0.006 mg/kg , LOQ 为 0.01~0.03 mg/kg 。

2.5 回收率与精密度

取 7 种阴性研究样品进行加标回收实验, 加标水平分别为 0.02、0.1、0.5 mg/kg , 每个添加水平进行 6 次实验结果见表 4。矮壮素的平均回收率在 73.6%~99.1%, 相对标准偏差在 2.34%~7.78%。方法的准确度和回收率完全满足实验室质量控制理化检测中对回收率和精密度要求。

表 3 矮壮素在不同基质中的线性关系、检出限和定量限
Table 3 Linear relationships, LODs, and LOQs of CCC in different matrices

基质	线性范围/ $(\mu\text{g/mL})$	线性方程	相关系数(R^2)	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)
小麦粉	0.05~2	$y=776\ 702x+6\ 131$	0.999 3	0.004	0.01
大米	0.05~2	$y=613\ 980x+6\ 583$	0.998 9	0.004	0.01
玉米	0.05~2	$y=991\ 738x+12\ 051$	0.999 5	0.004	0.01
大豆	0.05~2	$y=735\ 043x+5\ 868$	0.999 2	0.006	0.02
大豆油	0.05~2	$y=1\ 192\ 507x+13\ 316$	0.999 6	0.009	0.03
油菜籽	0.05~2	$y=1\ 241\ 399x+20\ 246$	0.998 9	0.006	0.02
菜籽油	0.05~2	$y=1\ 459\ 043x-562$	0.999 5	0.009	0.03

表 4 不同基质中矮壮素的加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)
Table 4 Spiked recoveries and RSDs of CCC in different matrices ($n=6$)

基质	加标回收率			相对标准偏差		
	0.02 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg	0.02 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg
小麦粉	85.4	89.8	85.3	3.68	4.25	4.28
大米	78.9	87.9	97.7	6.74	3.06	5.66
玉米	80.7	92.5	94.1	4.65	2.45	6.18
大豆	73.6	99.1	78.2	2.85	5.62	3.04
大豆油	82.3	77.4	91.2	7.78	3.20	4.05
油菜籽	84.1	78.3	82.7	5.96	3.52	2.58
菜籽油	76.2	88.3	85.6	2.72	4.84	2.34

2.6 样品的检测

随机选取 45 份市售及扦取的库存粮食及油料油脂样品, 小麦粉 6 份、大米 10 份、玉米 10 份, 大豆 3 份、油菜籽 3 份、大豆油 5 份、菜籽油 8 份进行矮壮素残留检测。结果显示, 有 2 份玉米样品中检出矮壮素, 结果为 0.65 mg/kg 和

1.08 mg/kg , 检出值低于国家标准对其规定的最大残留限量, 其余样品均未检测出矮壮素。

3 结论

本研究通过完善优化国标方法中对粮食和油料油脂中矮壮素残留前处理及测定条件, 建立了 QuEChERS-GC-MS/MS 法测定粮谷和油料油脂

中矮壮素残留的分析方法, 该方法高效、灵敏度高, 线性关系、准确度和精密度均能满足方法学对不同指标的要求。通过采用基质匹配标准曲线进行定量, 能较大程度地消除基质干扰, 且方法的定量限完全满足不同国家和组织对矮壮素残留限量标准的要求, 可为粮食和油料油脂中矮壮素残留的检测提供具体有效的方法技术参考。

参考文献:

- [1] 覃国新, 劳水兵, 李慧玲, 等. 一步式提取净化/超高效液相色谱-串联质谱法测定水生蔬菜中矮壮素和灭蝇胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3619-3624.
QIN G X, LAO S B, LI H L, et al. Determination of chlormequat and cyromazine residues in aquatic vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with extraction and purification on one step[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(11): 3619-3624.
- [2] 王静静, 苏敏, 巩志国, 等. 多效唑、烯效唑、矮壮素和缩节胺色谱分析方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2014, 23(5): 135-138.
WANG J J, SU M, GONG Z G, et al. Development of chromatography determination of paclobutrazol, uniconazole, chlormequat chloride and mepiquat chloride[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(5): 135-138.
- [3] 王岚, 林海丹, 徐娟, 等. 国内外植物生长调节剂残留限量标准的比对分析[J]. 广东农业科学, 2015, 42(3): 70-73+78.
WANG L, LIN H D, XU J, et al. Comparative analysis on MRLs between China and abroad in plant growth regulator[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2015, 42(3): 70-73+78.
- [4] TORNER H S, BLOTTNER S, KUHLA, et al. Influence of chlorocholinechloride-treated wheat on selected in vitro fertility parameters in male mice[J]. Reprod Toxicol, 1999, 13: 399-404.
- [5] 封顺, 张旭龙, 王吉德. 矮壮素和缩节胺分析方法进展[J]. 新疆农业科学, 2010, (47): 2091-2096.
FENG S, ZHANG X L, WANG J D. Progress of analytical method of determination of chlormequat chloride and mepiquat chloride[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2010, (47): 2091-2096.
- [6] 张曦, 金芬, 钱永忠, 等. 食品中矮壮素和缩节胺分析方法的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(10): 127-131.
ZHANG X, JIN F, QIAN Y Z, et al. Research progress in determination of chloride and mepiquat chloride in food[J]. Food and Fermentation Industries, 2008, 34(10): 127-131.
- [7] 赵永信, 宋国良, 张晶, 等. 气相色谱-质谱法测定粮食中矮壮素残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008(6): 1064-1066.
ZHAO Y X, SONG G L, ZHANG J, et al. Determination of chlormequat chloride residue in grains by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008(6): 1064-1066.
- [8] ALLENDER W J. Determination of chlormequat residues in cotton seed by gas chromatography[J]. Pesticide Science, 1992, 35: 265-269.
- [9] MORTIMER R D, WEBER D F. Weber some comments on a recently proposed method of determining chlormequat residues by derivatization with pentafluorothiophenol[J]. Pestic. Sci, 1994, 40: 31-35.
- [10] 黄志波, 何健安, 梁志刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 21 种植物生长调节剂[J]. 化学试剂, 2019, 41(4): 392-397.
HUANG Z B, HE J A, LIANG Z G, et al. Determination of 21 types of plant growth regulator in bean sprouts by UPLC-MS/MS[J]. Chemical Reagents, 2019, 41(4): 392-397.
- [11] 张维一, 张井, 高晴盈, 等. 超高效液相色谱串联质谱测定蔬菜中 23 种植物生长调节剂残留[J]. 西北农业学报, 2019, 28(2): 260-266.
ZHANG W Y, ZHANG J, GAO Q Y, et al. Simultaneous determination of 23 plant growth regulators in vegetables by UPLC-MS/MS[J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2019, 28(2): 260-266.
- [12] 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]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(23): 183-188+192.
- [13] 黄何何, 吴媛, 徐敦明. 液相色谱-串联质谱法测定水果中 8 种极性农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(20): 5333-5339.
HUANG H H, WU Y, XU D M, Determination of 8 kinds of polar pesticides residues in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of food safety & quality, 2018, 9(20): 5333-5339.
- [14] 李春梅, 金芬, 徐思远, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法检测小鼠肌肉组织中矮壮素[J]. 分析化学, 2012, 40(12): 1924-1928.
LI C M, JIN F, XU S Y, et al. Determination of chlormequat in muscles of mice by solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(12): 1924-1928.
- [15] 张洪霞, 李锋格, 李学文, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定育苗基质中矮壮素与助壮素[J]. 分析测试学报, 2012, 31(5): 559-563.
ZHANG H X, LI F G, LI X W, et al. Determination of chlormequat and mepiquat residues in seeding cultivation using accelerated solvent extraction-solid-phase extraction/ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J].

- Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(5): 559-563.
- [16] 张海燕. 超高效液相色谱-串联质谱法测定番茄(酱)及雪梨中矮壮素和缩节胺残留量[J]. 农药学学报, 2016, 18(5): 619-624.
ZHANG H Y. Analysis of chlormequat chloride and mepiquat chloride residues in tomato paste and pear by using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2016, 18(5): 619-624.
- [17] 李娜, 郭藤, 刘学. 高效液相色谱-串联质谱法测定农产品中矮壮素残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(3): 336-339.
LI N, GUO T, LIU X. HPLC-MS/MS Determination of chlormequat in agricultural products[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(3): 336-339.
- [18] 曹慧, 陈小珍, 张东雷, 等. 液相色谱-串联质谱法快速测定粮谷中矮壮素和敌草快残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(4): 425-427+431.
CAO H, CHEN X Z, ZHANG D L, et al. LC-MS/MS determination of residual amounts of chlormequat and diquat in grains[J]. Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(4): 425-427+431.
- [19] 鲁立良, 罗小玲, 王远, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定粮食中矮壮素和缩节胺残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(3): 332-335.
LU L L, LUO X L, WANG Y, et al. HPLC-MS/MS determination of residual amounts of chlormequat and mepiquat in grains with solid phase extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(3): 332-335.
- [20] 杨涛, 王静静, 鹿毅. HPLC-MS/MS 法同时测定果蔬中 7 种植物生长延缓剂残留[J]. 广州化工, 2013, 41(10): 169-171, 198.
YANG T, WANG J J, LU Y. Simultaneous detection of seven plant growth retardants residues in fruits and vegetables by HPLC-MS/MS[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(10): 169-171, 198.
- [21] 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.
HAO J, JIANG J, MAO T, et al. Determination of 34 plant growth regulator residues in vegetables and fruits by quechers-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2018, 39(8): 267-275.
- [22] 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]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(7): 707-716.
- [23] 肖泳, 吴海智, 袁列江, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中矮壮素残留[J]. 色谱, 2020, 38(2): 218-223.
XIAO Y, WU H Z, YUAN L J, et al. Determination of chlormequat chloride residues in animal derived food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(2): 218-223.
- [24] 赵森, 黄健, 王炯. 超高效液相色谱-串联质谱法分析水及 3 种生物基质中矮壮素和野麦枯残留[J]. 农药学学报, 2020, 22(4): 685-692.
ZHAO S, HUANG J, WANG J. Determination of chlormequat and difenzoquat in the blank water and three blank biological matrixes using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22(4): 685-692.
- [25] 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 X J, LIU C H, LUO J H, 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]. Journal of Southern Agriculture, 2020, 51(10): 2532-2539.
- [26] 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.
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]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(11): 1213-1221.
- [27] 肖泳, 邓航, 潘照, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速测定动物源性食品中矮壮素残留[J]. 食品与发酵工业, 2022, 1-7.
XIAO Y, DENG H, PAN Z, et al. Rapid determination of chlormequat residues in animal derived food by QuEChERS-PLC-MS/MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 1-7.
- [28] 周旭, 许锦钢, 陈智栋, 等. 流动相离子色谱法同时测定植物中残留的矮壮素和缩节胺[J]. 色谱, 2011, 29(3): 244-248.
ZHOU X, XU J G, CHEN Z D, et al. Simultaneous determination of chlormequat chloride and mepiquat chloride in plants by mobile phase ion chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(3): 244-248.
- [29] BAUER A, LUETJOHANN J, ROHN S, et al. Development of an LC-MS/MS method for simultaneous determination of the quaternary ammonium herbicides paraquat, diquat, chlormequat, and mepiquat in plant-derived commodities[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(8): 2237-2243.
- [30] 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): 33-41.
- QIU S T, 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]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(6): 33-41.
- [31] 周纯洁, 刘欢, 赵博, 等. QuEChERS-HILIC-MS/MS 法快速测定蔬菜中 3 种强极性植物生长延缓剂[J]. 现代农业科技, 2016(6): 268-271.
- ZHOU C J, LIU H, ZHAO B, et al. Determination of three extremely polar plant growth retardators in vegetables by QuEChERS-HILIC-MS/MS[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2016(6): 268-271.
- [32] SHREOSI B, TIRTHANKAR B, TALAVIYA H, et al. Development of a QuEChERS-LC MS/MS method for simultaneous estimation of tebuconazole and chlormequat chloride in wheat crop[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2021, 56(3): 1-10.
- [33] 任水英, 封顺, 鹿毅, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中 10 种微量植物生长延缓剂[J]. 分析试验室, 2016, 35(12): 1457-1462.
- REN S Y, FENG S, LU Y, et al. Simultaneous determination of trace bioinhibitors in fruits and vegetables by QuEChERS technique coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(12): 1457-1462.
- [34] 张毅, 岳振峰, 郭文, 等. 动物源性食品中药物多残留分析的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 213-221.
- ZHANG Y, YUE Z F, GUO W, et al. Progress in multiresidue analysis of veterinary drugs in foods of animal origin[J]. Food Science, 2016, 37(1): 213-221.
- [35] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide 431.-residues in produce[J]. J AoAC Int, 2003, 86(2): 412-415.
- [36] 张凯, 秦宇, 卞华, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测羊肉中 8 种抗真菌药[J]. 色谱, 2018, 36(10): 999-1004.
- ZHANG K, QIU Y, BIAN H, et al. Determination of eight antifungal drugs in mutton by QuEChERS coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 999-1004.
- [37] 刘柏林, 谢继安, 赵紫薇, 等. 同位素内标-超高效液相色谱-串联质谱法测定水果和蔬菜中 4 种杀菌剂残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(10): 1143-1150.
- LIU B L, XIE J A, ZHAO Z W, et al. Determination of four fungicides residues in fruits and vegetables by isotope internal standard-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis), 2019, 55(10): 1143-1150.
- [38] 伊雄海, 时逸吟, 赵善贞, 等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查食品中 182 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(11): 1097-1105.
- YI X H, SHI Y Y, ZHAO S Z, et al. Rapid screening of 182 pesticide residues in foods by gas chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(11): 1097-1105.
- [39] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 潘灿平. 色谱法测定农产品中农药残留时的基质效应[J]. 农药学报, 2005, 7(4): 299-305.
- HUANG B Y, OUYANG X H, PAN C P. Matrix effect in determination of pesticide residues in agricultural products by chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2005, 7(4): 299-305. ㊟
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。