

植物源性食品中乙烯利残留分析方法的研究进展

周逸凡^{1,2}, 曹佳音^{1,2,3}, 李雯婷², 苗水^{1,2*} 季申^{1,2*}

(1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203; 2. 上海市食品药品检验研究院, 国家药品监督管理局中药质量控制重点实验室, 上海 201203; 3. 上海杉达学院管理学院, 上海 201209)

摘要: 乙烯利是一种常见的含有磷酸基团的植物生长调节剂, 主要作用为释放乙烯与促进植物体释放乙烯, 起到使农作物催熟、增产的效果, 由于其经济易得, 在农业生产中被广泛使用。然而生产实践中缺乏科学有效的指导, 存在不合理或过量使用乙烯利的现象, 影响人民群众健康的同时导致环境的污染。乙烯利在植物源性食品上的残留量低, 常需要进行痕量分析。但由于乙烯利物理性质特殊, 极性大、难挥发、无生色基团, 且植物源性食品的种类繁多、基质复杂, 无法并入现有常用农药多残留分析方法, 而目前主流的检测方法步骤烦琐、危险性大, 给分析检测造成了一定的困难。因此, 本文从国内外研究乙烯利残留分析方法入手, 围绕前处理方法及检测方法进行综述, 总结现有分析方法的优缺点, 并阐述其发展趋势, 为研究人员开发简便、经济、可靠的新方法提供参考, 为保障食品质量安全研究提供依据。

关键词: 植物源性食品; 乙烯利; 残留

Research progress on the analytical methods of ethephon residue in plant-derived foods

ZHOU Yi-Fan^{1,2}, CAO Jia-Yin^{1,2,3}, LI Wen-Ting², MIAO Shui^{1,2*}, JI Shen^{1,2*}

(1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 2. Shanghai Institute for Food and Drug Control, National Medical Products Administration Key Laboratory for Quality Control of Traditional Chinese Medicine, Shanghai, 201203, China; 3. Department of Management, Sanda University, Shanghai 201209, China)

ABSTRACT: Ethephon is a common plant growth regulator containing phosphoric acid group. Its main function is to release ethylene and promote the release of ethylene from plants, so as to accelerate the ripening and yield increase of crops. Ethephon is widely used in agricultural production due to its economic availability. However, the lack of scientific and effective guidance in production practice, unreasonable or excessive use of ethephon phenomenon, affect people's health and lead to environmental pollution. Ethephon residues in plant-derived foods are low and often

基金项目: 国家药典委标准提高项目(2021Z03)、上海市中药和保健食品品质与安全检测专业技术服务平台项目(21DZ2290200)、上海市自然科学基金项目(20ZR1450700)

Fund: Supported by the National Pharmacopoeia Committee Standard Improvement Project (2021Z23), the Technical Service Platform for Quality and Safety Testing of Traditional Chinese Medicine and Healthy Food in Shanghai (21DZ2290200), and the Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1450700)

***通信作者:** 苗水, 硕士, 主任药师, 硕士生导师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品和有害残留物的质量标准研究。E-mail: qmiao2008@163.com

季申, 博士, 主任药师, 博士生导师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品质量控制和安全性检测方法研究。E-mail: jishen2021@126.com

***Corresponding author:** MIAO Shui, Master, Chief Pharmacist, Shanghai Institute for Food and Drug Control, No.1500 Zhangheng Road, Pudong New District, Shanghai 201203, China. E-mail: qmiao2008@163.com

JI Shen, Ph.D, Chief Pharmacist, Shanghai Institute for Food and Drug Control, No.1500 Zhangheng Road, Pudong New District, Shanghai 201203, China. E-mail: jishen2021@126.com

require trace analysis, but due to the special physical properties of ethephon, such as large polarity, difficult volatilization and no chromogenic groups, and plant-derived food has many kinds and complex matrix, so it cannot be incorporated into the existing methods for multi-residue analysis of pesticides. However, the current mainstream detection methods have complicated steps and high risk, causing certain difficulties for analysis and detection. Therefore, this paper started from domestic and foreign research on ethephon residue analysis methods, reviewed the pretreatment methods and detection methods, summarized the advantages and disadvantages of existing analysis methods, and expounded its development trend, so as to provide a reference for researchers to develop simple, economical and reliable new methods, and provide a basis for food quality and safety research.

KEY WORDS: plant-derived foods; ethephon; residue

0 引言

乙烯利(ethephon, ETH)为常见的植物生长调节剂(plant growth regulators, PGRs)的一种^[1],别名一试灵、乙烯磷、益收生长素。其化学名称为2-氯乙基磷酸(2-chloroethylphosphonic acid)^[2],化学结构式如图1。乙烯利可以经由细胞液作用释放出植物体内源激素乙烯,也能够诱导植物体产出乙烯,具有促使雌花分化、植株矮化和果实成熟,阻止植物休眠,调节性别转化等功能^[3]。文献报道,乙烯利具有生殖毒性、肝毒性、免疫毒性、中枢神经毒性、发育毒性等毒副作用,易致畸、致癌和致突变^[4]。

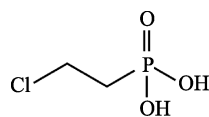


图1 乙烯利的化学结构式

Fig.1 Chemical formula of ethephon

乙烯利被广泛应用于农业生产中^[5],因此美国、日本、欧盟、中国等都颁布了最大残留限量(maximum residues limits, MRLs)。乙烯利在我国食品中的使用范围涵盖了谷物、油料和油脂、蔬菜、水果、坚果、调料及动物源性食品等。徐爱东^[6]随机调查了济宁市的68份蔬菜样品,其中59份有乙烯利的检出,在反季节蔬菜中的乙烯利残留超标现象较多,检出率高达86.76%,合格率不足90%。文献调研表明黄芩^[7]、铁皮石斛^[8]和人参^[9]等中药材中也存在使用乙烯利的情况。

较多植物源性食品可药食两用,由于中医药现代化及国际化的持续推进,药食同源类食品获得人民广泛认可,但野生的中药材已无法满足人们的需求,因此使得中药材的栽培品种增多,栽培面积增加,农药使用更为频繁。中药种植过程中保证药材品质不退化、有效成分种类及含量不降低是当前中药现代化发展的重要任务之一^[10-11]。为提高产量,植物生长调节剂也有所应用。而农业技术的推广相对滞后,对农药的合理应用缺少科学的指导,使部分地区药食同源类中药材的种植生产处于无序状态,但尚未引

起业界的足够关注。中药材作为药物来讲,较一般农作物的种植更严格,不仅要考虑到对产量、对残留毒性物质的要求,同时更要求保证药用效果。

鉴于此,本文结合近年来国内外植物源性食品中乙烯利残留检测所用的前处理方法及检测技术进行综述,以期建立准确、灵敏地测定乙烯利残留的方法提供依据与参考,确保食品的质量安全。

1 前处理方法

乙烯利是强极性的二元酸,在极性溶剂中的溶解度较大,常用水、甲醇、酸化甲醇等作为样品中乙烯利的提取溶剂。目前提取乙烯利常见的前处理方法有直接提取法、液-液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)、QuEChERS法(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)及极性农药快速提取法(quick polar pesticides extraction method, QuPPE)。

1.1 直接提取法

由于乙烯利的极性较大,在样品基质较为简单的情况下,可以考虑使用一种极性溶剂直接提取。张莹等^[12]使用甲醇:甲酸=20:1(V:V)将果蔬样品浸提过夜,乙烯利回收率为75.4%~77.5%。李二虎等^[13]使用甲醇:水=6:4(V:V)提取大麦中的乙烯利,用NaOH溶液调节pH至8,回收率为74.15%~96.17%。卢思佳等^[14]以纯水提取蔬菜样品中的乙烯利,通过超滤管离心后,回收率为88.3%~96.8%,使净化效率得到改善。该法操作简便,所使用的极性溶剂也较为环保安全,但对于较复杂样品并不适用。

1.2 液-液萃取法

液-液萃取法常用两种互不相溶的溶剂来分离目标化合物与杂质,以达到提纯并富集的目的。CHO等^[15]在匀质番茄样品中加入乙腈与正己烷,高速振荡离心后,放入-80℃冰箱使三相分离,弃去乙腈与正己烷层,以达到去除脂溶性物质的目的,乙烯利的回收率为82%~108%。此法回收率较为满意,但液-液萃取法操作繁杂、耗时较长,消耗大量试剂,而且在处理较复杂食品基质时可能会出现

乳化或沉淀等现象。

1.3 固相萃取法

固相萃取法是一种采用分离柱选择性吸附及选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离、净化的方法。在之前的研究中多采用阴离子交换柱、烷基柱与亲水亲脂平衡柱。汤涛等^[16]采用酸化甲醇提取棉籽、棉叶和土壤中的乙烯利，上样至 MAX 柱，用 2% 甲酸的甲醇洗脱，回收率 78.3%~95.1%。赵立苹等^[17]使用 0.1% 甲酸水超声处理榛子，上样至 WAX 柱，使用 10% 氯化甲醇洗脱，回收率为 90%~102%。李煜等^[18]使用 1% 甲酸水超声提取核桃样品，经 C₁₈ 小柱分离后，回收率 94%~105%。GASPARINI 等^[19]使用 0.1% 甲酸水-10% 乙腈提取果蔬样品，经 HLB 柱萃取，回收率为 70%~105%。虽然固相萃取法可以获得较为满意的回收率，但一种分离柱无法同时适配多种基质，因此应根据样品的基质特点及检测的目标化合物选择合适的分离柱。

1.4 改良的 QuEChERS 法

QuEChERS 法由是一种基于固相萃取和基质固相分散技术的前处理方法，其被广泛应用于水果、蔬菜中的农药残留检测。该法快速简便，但净化过程中的除水步骤需要加入无水 MgSO₄，与水相互作用放出大量热量，使稳定性较差的农药发生降解而损失。栗有志等^[20]以纯水提取果蔬样品中的乙烯利，提取液加入适量石墨化碳黑 (graphitized carbon black, GCB) 与 N-丙基乙二胺 (N-propylenediamine, PSA)，涡旋离心后的上清液过微孔滤膜，回收率为 80.5%~92.7%，该法提取溶剂采用纯水，避免 QuEChERS 法的除水步骤，从而在一定程度上提高了净化效率。尽管 QuEChERS 法是目前农药残留测定最为常用的方法，但由于乙烯利等极性农药的特殊性质，使得目前的 QuEChERS 前处理方法已改用溶剂，弃用除水步骤，在净化填料的选择上也较为慎重。

1.5 衍生化法

乙烯利不稳定、挥发性低的特点决定了其直接进入常规仪器时响应值低^[21]。现有乙烯利的衍生化方法为使用不同的试剂对其羟基进行衍生化反应，生成易于气化的待测化合物。GB 23200.16—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》及行业标准 NY/T 1016—2006《水果蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法》中使用酸化甲醇提取果蔬中的乙烯利，提取液经重氮甲烷衍生，将乙烯利衍生为二甲基乙烯利进行检测。重氮甲烷虽然在衍生化反应中有较好的效果，但它需要实验室自行制备，毒性大，吸入或接触会使人中毒，且在室温下不稳定，制备及储存条件十分严苛，重氮甲烷与磨砂玻璃的接口接触或受热都可能会发生爆炸^[12]。因此研究者在不断探索其他衍生化方法，尽量避免使用重氮甲烷，以规避危险。安建华等^[22]

采用酸化甲醇提取果蔬和土壤中的乙烯利，提取液加入原乙酸三甲酯等试剂，将乙烯利衍生为二甲基乙烯利进行检测，回收率为 82.3%~90.8%。陈克云等^[23]使用酸化甲醇提取果蔬中的乙烯利，加入毒性较小的三甲基硅重氮甲烷衍生，回收率提升至 93%~102%。但三甲基硅重氮甲烷的保质期短、价格昂贵，不适宜推广。王杰斌等^[24]使用酸化甲醇提取果蔬中的乙烯利，再用乙醚液液萃取，提取液氮吹至干后加入乙腈与硅烷化试剂 N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺后放入烘箱衍生，检测衍生化产物双(三甲基硅烷基)乙烯利，回收率 84.3%~95.1%。周婷婷等^[25]使用甲醇提取果蔬中的乙烯利，后用 N-(特丁基二甲基硅烷)-N-甲基三氟乙酰胺 [N-(terbutyl dimethylsilane)-n-methyl trifluoroacetamide, MTBSTFA] 进行衍生，回收率为 81.3%~105.0%。但有文献报道使用 MTBSTFA 衍生化耗时较长，且反应体系中的乙腈对色谱柱有损害^[26]。衍生化法虽然可获得较好的回收率，但其操作繁杂、危险性大、试剂昂贵，不利于日常检测工作的进行。

1.6 极性农药快速提取法

欧盟农药残留参考实验室在 QuEChERS 方法的基础上提出了直接测定极性农药残留的 QuPPE 法。该法使用水-酸化甲醇处理样品，采用快速冷冻技术对提取液进行高效净化，使用同位素内标稀释技术进行质谱定量分析，同时对乙烯利及其代谢物 2-羟基乙烷膦酸 (2-hydroxyethanephosphonic acid, HEPA) 进行检测，已被应用于果蔬、谷物等作物的乙烯利残留检测^[27]。SILVA 等^[28]在 QuPPE 法的基础上对葡萄中的乙烯利残留进行检测，回收率为 70%~120%。QuPPE 法快速简便，但由于过程简单、步骤较少，对样品的净化不够完全，提取液中水溶性基质成分较多，基质效应较强，导致灵敏度较低、检出限较高，使得该法对仪器要求高，因此应结合样品特点选择合适的前处理方法。

2 检测方法

乙烯利对紫外光敏感，液相色谱法无法对其直接测定，目前乙烯利残留常用的检测方法有重量法^[29]、滴定法^[30]、色谱法、色谱-质谱联用法。但因重量法及滴定法的检出限较高、灵敏度较低，现已无法满足对乙烯利残留的检测需求，因此本文不对其加以叙述。

2.1 色谱法

2.1.1 气相色谱法

乙烯利由于挥发性低、无生色基团，本身不可直接使用气相色谱法 (gas chromatography, GC)，但经过衍生化后可使用气相色谱法定量检测。目前国家标准 (GB 23200.16-2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法》) 及农业部行业标准 (NY/T

1016-2006)中检测简单食品基质果蔬中的乙烯利残留使用的方法为气相色谱法。气相色谱法常利用火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)^[23-24,31]、氮磷检测器(nitrogen phosphorous detector, NPD)^[32]进行分析。王杰斌等^[24]使用气相色谱法分析果蔬中乙烯利的残留,检出限及定量限分别为1.3 μg/kg, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为1.31%~3.92%, 方法检出限较低, 满足国家标准的相关限量要求, 但其衍生过程复杂, 且易受到样品基质的干扰, 难免出现假阳性现象。

2.1.2 顶空气相色谱法

顶空气相色谱法(headspace gas chromatography, HS-GC)利用乙烯利在碱性环境中受热快速分解为乙烯的特性进行检测, 可避免复杂的衍生化步骤。常用检测器为氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)^[33-39]。张兰等^[36]针对茄果类蔬菜建立了顶空气相色谱法, 检出限为0.03 mg/kg, 定量限为0.1 mg/kg, RSDs为2.87%~3.90%, 该方法在一定情况下可代替毒性大、对环境不友好的衍生化方法。但由于乙烯在GC-FID中的响应较差, 且部分果蔬中本身含有乙烯, 存在干扰, 因此在乙烯利残留量低时, 此法易产生假阳性^[24]。

2.1.3 离子色谱法

离子色谱法以阴阳离子交换为原理, 适用于检测强极性的化合物。乙烯利极性较强, 易溶于水, 具有离子的特性, 适用于离子色谱分析。近年来该法对瓜果进行了较多检测。香蕉上市前需要使用乙烯利进行催熟, 针对这一情况, 尚政等^[40]开发了检测香蕉中乙烯利残留的方法, 检出限0.03 mg/kg, 定量限0.1 mg/kg, RSDs为1.9%~4.7%。颜金良等^[41]建立快速测定瓜果中乙烯利残留的方法, RSDs为3.71%~4.67%, 操作简便, 较适用于大批量样品的分析。虽然在环境领域中离子色谱法方便快捷, 但食品安全分析中, 离子色谱仪的检验成本和实际应用前景劣于色谱-质谱法。

2.2 色谱-质谱法

近年来质谱在检测领域的覆盖面越来越广, 其高灵敏度的特点适合分析基质复杂且目标化合物痕量的样品, 经过与色谱联用后, 可以实现准确的定性定量。目前此法正在成为检测乙烯利残留的首选方法, 应用较多的色谱-质谱法主要有气相色谱-质谱法、反向液相色谱-质谱法、离子色谱-质谱法与亲水作用色谱-质谱法。

2.2.1 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS), 利用气相色谱的分离能力使混合物中的组分分离, 使用质谱进行定性分析和精确的定量分析, 该法同时具备气相色谱的高分辨率和质谱的高灵敏度。周婷婷等^[25]采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式分析水果、蔬菜中的乙烯利, 外标法定量, 检出限及定量限为0.2、0.6 μg/kg, RSDs小于5.4%。VEMULA等^[42]扩宽

了检测范围, 同时对乙烯利及其中间产物乙烯基膦酸(vinylphosphonic acid, VPA)进行分析测定, 检出限及定量限为1、2 μg/kg, RSDs小于15%。该法检出限较低, 但需要进行繁杂的衍生化反应。

2.2.2 液相色谱-质谱法

(1)反相液相色谱-质谱法

液相色谱-质谱法不需要对样品进行衍生, 并可利用其抗干扰能力强、灵敏度高的优点直接进行检测。目前国内番茄制品出口标准SN/T 4522—2016《出口番茄制品中乙烯利残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》及国内外其他使用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测乙烯利残留的研究多使用电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)负离子模式下的多反应监测模式进行检测^[12,43-44]。XIE等^[43]采用高效液相色谱-串联质谱法检测棉花中乙烯利残留, 定量限为0.04 mg/kg, RSDs为7.2%~11.2%。张莹等^[12]优化条件, 使用串联四极杆质谱的选择离子监测模式(selective reaction monitoring, SRM)对果蔬中的乙烯利残留进行检测, 检出限0.01 mg/kg, RSDs小于7.35%, 满足检验的需求。针对中药材人参中的乙烯利残留, 宋志峰等^[9]建立了超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS), 该法采用MRM正离子模式, 检出限0.15 mg/kg, RSD为4.72%。赵立苹等^[17]也采用UPLC-MS/MS的MRM正离子模式, 在榛子中检出限0.04 mg/kg, 定量限0.13 mg/kg, RSD为4.9%~6.6%。

(2)离子色谱-质谱法

离子色谱法虽然可以检测样品中乙烯利的残留量, 但由于乙烯利的电离比较弱, 且分子量比常规的无机阴离子大很多, 因此使用电导抑制-离子色谱法检测的灵敏度较低, 而且可能由于目标化合物的结构相似等因素出现假阳性, 为此常使用离子色谱-串联质谱法来提高检出限及灵敏度^[45]。在国内离子色谱-质谱法(ion chromatography mass spectrometry, IC-MS)的研究比较少, 卢思佳等^[14]开发了在蔬菜中测定乙烯利残留的方法, 检出限0.2 μg/L, 定量限0.7 μg/L, 能够较好地满足检验的需要。国外检测乙烯利残留的IC-MS法研究较多。如: ADAMS等^[46]和MELTON等^[47]结合QuPpe前处理方法建立了基于果蔬、谷物中乙烯利残留的检测方法, 检出限为0.05 mg/kg。此外, GASPRAINI等^[19]在检测果蔬、小麦中的乙烯利残留中也优化了QuPpe的前处理方法并且建立了离子色谱-高分辨质谱法(ion chromatography-high resolution mass spectrometry, IC-HRMS), 其在FULLMS模式下记录乙烯利的准确质量, 随后在平行反应监测(parallel reaction monitoring, PRM)模式下进行打碎, 内标法定量, 定量限为0.05 mg/kg, RSDs不超过20%。该法灵敏度较高, 在检测乙烯利的残留量时具有一

定优势,但离子色谱柱价格昂贵,难以推广。

(3)亲水作用色谱-质谱法

乙烯利是强极性的阴离子化合物,在常规的反向色谱柱中无法保留,但是采用极性固定相的亲水作用色谱(hydrophilic interaction chromatography, HILIC)可较好地分析此类极性化合物。HAVOT 等^[48]建立了基于亲水作用色谱-质谱法检测葡萄中乙烯利残留的方法,定量限 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, RSDs 为 5%~11%。LOPEZ 等^[49]也应用此法在葡萄酒等饮料中检测乙烯利残留,定量限 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, RSDs 为 4.6%~16.4%。MANZANO-SANCHEZ 等^[50]首次建立了亲水作用色谱-高分辨质谱法对橘子、茄子等果蔬进行检测,定量限 25~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, RSDs 为 6.7%~15.8%。近年来该方法在国外得到广泛应用,检出限较低,可较好满足我国国家标准的相关检测要求。近年来有关植物源性食品中乙烯利残留的分析方法的研究情况总结见表 1。

3 结束语

乙烯利使用广泛,并具有多种潜在的毒副作用,然而其分子量小、不稳定、强极性、难气化、对紫外敏感、无

生色基团的特点使得分析检测有一定难度。尤其是在痕量分析中,前处理繁杂、色谱峰形差、灵敏度低,对食品检验工作造成不小的困难,因此需要开发和选择合适的检测分析方法以加强对食品中乙烯利的残留监管。

目前检测食品中乙烯利残留的前处理方法和检测方法取得了很大发展,但仍存在一些不足之处。随着 QuEChERS 法和 QuPPE 法的不断成熟,已出现自动化前处理设备,多数情况下实验室优先使用这两种前处理方法可大幅提高检测精度和效率。实验室检测方法的主流发展趋势为不需要进行衍生的液相色谱-质谱法,特别是亲水作用色谱-质谱法的出现,很适用于极性农药的分析。今后的研究应考察现有的较成熟的方法,各取所长并加以优化,建立乙烯利检测的专属方法,以便准确、快速、安全地监测乙烯利的残留量;同时开发灵敏度高、准确性好的快速检测产品,例如胶体金检测法等,以便在实际的市场监管中发挥作用。当前亟须完善并提高国家及行业标准,指导农业生产活动中科学合理使用乙烯利,规范乙烯利的使用量,以达到提质、增产的目的,同时保证食品的质量安全,保障人民群众的健康不受损害。

表 1 植物源性食品中乙烯利残留分析方法总结
Table 1 Summary of analytical methods for ethephon residues in plant-derived foods

	基质	前处理方法	检测方法	文献
直接测定法	人参、苹果、番茄	d-SPE	LC-MS	[9, 44]
	葡萄、苹果、桃子、大麦、番茄、棉花	直接提取法	LC-MS	[12-13, 43]
	茄子、番茄、玉米、辣椒	直接提取法	IC-MS	[14]
	番茄	LLE	LC-MS	[15]
	棉籽、棉叶、土壤	SPE	LC-MS	[16]
	榛子、核桃	QuPPE-SPE	LC-MS	[17-18]
	玉米、草莓、蜂蜜	SPE	IC-MS	[19]
	黄瓜、番茄、苹果、香蕉	QuEChERS	LC-MS	[20]
	葡萄	QuPPE	LC-MS	[28]
	豌豆、辣椒、菠萝、瓜	QuPPE	IC-MS	[46-47]
	番茄、草莓、豆芽、茄子、芒果浆	直接提取法	HS-GC-FID	[33-39]
	香蕉	LLE	IC-CD	[40]
	橘子、青瓜、草莓、香蕉	SPE	IC-CD	[41]
	葡萄、橘子、茄子	直接提取法	HILIC-MS	[48-50]
间接测定法	芒果、香蕉、土壤、草莓、萝卜	LLE+衍生	GC-MS	[22, 25]
	辣椒、香蕉、番茄、苹果、梨、葡萄、橘子	LLE+衍生	GC-FPD	[23-24, 31]
	番茄	LLE+衍生	GC-NPD	[32]
	人心果	d-SPE+衍生	GC-MS	[42]

参考文献

- [1] HE SH, CAO XC, WU HJ, *et al.* Rapid determination of glyphosate, aminomethyl phosphonic acid, glufosinate, and ethephon residues in environmental water by direct injection-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(11): 1179–1184.
- [2] 农业部农药检定所. FAO/WHO 农药产品标准手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
Institute for the Control of Agrochemicals. Handbook of FAO/WHO pesticide product specifications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [3] 秦旭, 徐应明, 孙扬, 等. 催熟剂乙烯利在番茄及土壤中的残留动态研究[J]. *食品工业*, 2016, 37(4): 173–177.
QIN X, XU YM, SUN Y, *et al.* Residue and dissipation dynamics of chemical ripener ethephon in tomato and soil [J]. *Food Ind*, 2016, 37(4): 173–177.
- [4] 许春爽, 姜宙, 沈伟, 等. 植物生长调节剂的毒理作用及其损害雄性生殖健康的研究进展[J]. *中华男科学杂志*, 2018, 24(4): 370–375.
XU CS, JIANG Z, SHEN W, *et al.* Toxicological characteristics of plant growth regulators and their impact on male reproductive health [J]. *Natl J Androl*, 2018, 24(4): 370–375.
- [5] 李晓冰. 生长素、乙烯利对大豆生根及茎伸长的调控作用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2018.
LI XB. Regulation of auxin and ethephon on rooting and stem elongation of soybean [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2018.
- [6] 徐爱东. 蔬菜中乙烯利使用现状调查、残留量测定及安全性评价[J]. *北方园艺*, 2011, (2): 36–39.
XU AID. Research in utilization of current situation, residue measurement and safety evaluation of ethephon in vegetables [J]. *North Hortic*, 2011, (2): 36–39.
- [7] 宋琦, 曹伍林, 孟祥才. 乙烯利对栽培黄芩光合作用和药材质量的影响[J]. *现代中药研究与实践*, 2015, 29(4): 7–9.
SONG Q, CAO WL, MENG XC. The effect of ethephon on photosynthesis of *scutellaria baicalensis* and the quality of *ridix scutellaria* [J]. *Res Pract Chin Med*, 2015, 29(4): 7–9.
- [8] 丁久玲, 郑凯, 史俊, 等. 乙烯利和晒复配剂对铁皮石斛抗寒性的影响[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(20): 164–169.
DING JL, ZHENG K, SHI J, *et al.* Effects of ethephon and selenium compound on cold resistance of *Dendrobium officinale* [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2020, 48(20): 164–169.
- [9] 宋志峰, 李刚, 何智勇, 等. UPLC-MS-MS同时测定人参中4种植物生长调节剂残留量[J]. *化学分析计量*, 2016, 25(6): 46–50.
SONG ZF, LI G, HE ZY, *et al.* Determination of 4 kinds of plant growth regulator residues in ginseng by UPLC-MS/MS [J]. *Chem Anal Meter*, 2016, 25(6): 46–50.
- [10] 魏赫, 王莹, 金红宇, 等. 植物生长调节剂研究进展及其在中药种植中使用和检测[J]. *中国药理学杂志*, 2016, 51(2): 81–85.
WEI H, WANG Y, JIN HY, *et al.* Research progress in plant growth regulators and their application, content determination in planting traditional chinese medicine [J]. *Chin Pharm J*, 2016, 51(2): 81–85.
- [11] 曹佳音, 李雯婷, 潘惠勤, 等. 植物源性食品中氨基酸类有机磷除草剂分析方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7203–7212.
CAO JY, LI WT, PAN HQ, *et al.* Research progress on the analytical methods of amino acid organophosphorus herbicide residues in plant-derived foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7203–7212.
- [12] 张莹, 丁春瑞, 鹿毅. HPLC-MS/MS法测定果蔬中乙烯利的残留[J]. *新疆农业科学*, 2015, 52(1): 157–161.
ZHANG Y, DING CR, LU Y. Detection of ethephon's residues in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometric method [J]. *Xinjiang Agric Sci*, 2015, 52(1): 157–161.
- [13] 李二虎, 吴兵兵, 张武, 等. 三重四级杆串联液质联用仪测定大麦中乙烯利残留[J]. *农药科学与管理*, 2017, 38(10): 36–40.
LI EH, WU BB, ZHANG W, *et al.* Determination of ethephon residue in barley by HPLC-MS/MS [J]. *Pestic Sci Adm*, 2017, 38(10): 36–40.
- [14] 卢思佳, 杨瑞琴, 于素华, 等. 离心超滤/离子色谱-三重四级杆质谱法同时测定蔬菜中乙烯利和2,4-二氯苯氧乙酸[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(2): 261–265.
LU SJ, YANG RQ, YU SH, *et al.* Simultaneous determination of ethephon and 2,4-D in vegetables by centrifugal ultrafiltration/ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2022, 41(2): 261–265.
- [15] CHO SK, CHO JM, ABD EA, *et al.* Simple extraction method using syringe filter for detection of ethephon in tomatoes by negative-ion mode liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Biomed Chromatogr*, 2015, 29(10): 1480–1485.
- [16] 汤涛, 张昌朋, 吴珉, 等. 固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法分析乙烯利在棉籽、棉叶和土壤中的残留[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(1): 69–74.
TANG T, ZHANG CP, WU M, *et al.* Determination of ethephon residues in cotton seed, cotton leaf and soil by solid phase extraction/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(1): 69–74.
- [17] 赵立苹, 林芳. 超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定榛子中乙烯利的残留[J]. *检验检疫学刊*, 2019, 29(3): 55–57.
ZHAO LP, LIN F. Determination of ethylene residues in hazelnut by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. *J Inspect Quarant*, 2019, 29(3): 55–57.
- [18] 李煜, 王晨晨. 核桃中乙烯利农药残留分析方法[J]. *农药科学与管理*, 2019, 40(11): 40–43.
LI Y, WANG CC. Method for analysis of ethephon pesticide residues in walnut [J]. *Pestic Sci Adm*, 2019, 40(11): 40–43.
- [19] GASPARINI M, ANGELONE B, FERRETTI E. Glyphosate and other highly polar pesticides in fruit, vegetables and honey using ion chromatography coupled with high resolution mass spectrometry: Method validation and its applicability in an official laboratory [J]. *J Mass Spectrom*, 2020, 55(11): e4624.
- [20] 粟有志, 李艳美, 尚爽, 等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法测定果蔬中乙烯利残留[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(10): 1237–1241.
SU YZ, LI YM, SHANG S, *et al.* Determination of ethephon residue in fruits and vegetables by QuEChERS/high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(10): 1237–1241.
- [21] 董祺杰, 赵俊虹, 李煜. 重氮甲烷衍生-气相色谱法测定黄瓜中乙烯利残留量[J]. *理化检验-化学分册*, 2011, 47(9): 1071–1073.
DONG QJ, ZHAO JH, LI Y. GC determination of residual amount of

- ethephon in cucumber after derivatization with diazomethane [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2011, 47(9): 1071-1073.
- [22] 安建华, 韦红映, 乐佳玲, 等. 一种土壤和蔬菜水果中乙烯利的检测新方法[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(2): 133-134.
AN JH, WEI HY, LE JL, *et al.* A new method for detecting ethephon in soil and vegetable fruits [J]. *Chem Eng Des Commun*, 2019, 45(2): 133-134.
- [23] 陈克云, 王艳丽, 沈祥震, 等. 三甲基硅重氮甲烷衍生化-气相色谱法测定水果蔬菜中乙烯利的残留[J]. *农药学报*, 2018, 20(4): 495-499.
CHEN KY, WANG YL, SHEN XZ, *et al.* Determination of ethephon residue in fruits and vegetables by gas chromatography after derivatization with (trimethylsilyl) diazomethane [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(4): 495-499.
- [24] 王杰斌, 洪霞, 钱滢文, 等. 硅烷化衍生气相色谱法测定蔬菜、水果中乙烯利残留量[J]. *食品与机械*, 2018, 34(2): 73-78.
WANG JB, HONG X, QIAN YW, *et al.* Determination of ethephon residues in vegetables and fruits by silane derivation gas chromatography [J]. *Food Mach*, 2018, 34(2): 73-78.
- [25] 周婷婷, 陈卢涛, 周敏, 等. 气相色谱-串联质谱法测定水果、蔬菜中乙烯利的残留量[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(15): 201-206.
ZHOU TT, CHEN LT, ZHOU M, *et al.* Determination of ethephon residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(15): 201-206.
- [26] ROYER A, LAPORTE F, BOUCHONNET S, *et al.* Determination of ethephon residues in water by gas chromatography with cubic mass spectrometry after ion-exchange purification and derivatisation with N-(tert-butyl dimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1108(1): 129-135.
- [27] ANASTASSIADE M, KOLBERG DI, EICHHORN E, *et al.* Quick method for the analysis of numerous highly polar pesticides in food involving extraction with acidified methanol and LC-MS/MS measurement (QuPpe, method, version 12) [EB/OL]. [2021-07-23]. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_meth_QuPpe_PO_V12.pdf [2021-12-23].
- [28] SILVA H, BEDOR D, CUNHA A, *et al.* Ethephon and fosetyl residues in fruits from Sao Francisco Valley, Brazil [J]. *Food Addit Contam Part B Surveill*, 2020, 13(1): 16-24.
- [29] 毕富春, 吴国旭. 乙烯利重量法分析的改进[J]. *现代农药*, 2008, (4): 33-35.
BI FC, WU GX. Improvement on the gravimetric analytical method of ethephon [J]. *Mod Agrochem*, 2008, (4): 33-35.
- [30] 江涛, 吴学锋, 刘京平. 自动电位滴定法测定乙烯利含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2000, (8): 377.
JIANG T, WU XF, LIU JP. Determination of ethephon content by automatic potentiometric titration [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2000, (8): 377.
- [31] 尹桂豪, 党玉丽, 刘茵, 等. 番茄中乙烯利残留量测定的新方法[J]. *河南农业大学学报*, 2006, 40(6): 611-613.
YIN GH, DANG YL, LIU Y, *et al.* A new method for determination of ethephon residue in tomatoes [J]. *J Henan Agric Univ*, 2006, 40(6): 611-613.
- [32] 李晓娜, 刘龙腾, 陈钟, 等. 气相色谱法测定番茄中乙烯利的残留量[J]. *农药科学与管理*, 2013, 34(6): 32-35.
LI XN, LIU LT, CHEN Z, *et al.* Determination of ethephon residue in tomatoes by GC [J]. *Pestic Sci Adm*, 2013, 34(6): 32-35.
- [33] 汪霞. 顶空气相色谱法测定水果蔬菜中乙烯利[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(16): 2316-2318.
WANG X. Determination of ethephon in vegetables and fruits by head-space gas chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(16): 2316-2318.
- [34] 曹洪恩, 夏慧, 卢平, 等. 静态顶空-气相色谱法测定豆芽中乙烯利的农药残留[J]. *农药*, 2011, 50(4): 286-288.
CAO HEN, XIA H, LU P, *et al.* Determination of ethephon residues in bean sprout samples by static headspace gas chromatography [J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(4): 286-288.
- [35] 张伟, 杨红莲, 房彦军, 等. 静态顶空-气相色谱法检测蔬菜中乙烯利的残留量[J]. *解放军预防医学杂志*, 2013, 31(3): 225-227.
ZHANG W, YANG HL, FANG YJ, *et al.* Determination of ethephon residues in vegetables by static headspace gas chromatography [J]. *J Prev Med Chin*, 2013, 31(3): 225-227.
- [36] 张兰, 白雪, 潘秀丽, 等. 茄果类蔬菜中乙烯利残留量的测定方法[J]. *甘肃科技纵横*, 2021, 50(2): 14-16.
ZHANG L, BAI X, PAN XL, *et al.* Method for determination of ethephon residues in solanaceous vegetables [J]. *Gansu Sci Technol*, 2021, 50(2): 14-16.
- [37] 马天文, 张静, 张黎凤, 等. 设施番茄中乙烯利残留检测分析[J]. *现代农业科技*, 2017, (1): 102-103.
MA TW, ZHANG J, ZHANG LF, *et al.* Detection and analysis of ethephon residue in greenhouse tomato [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2017, (1): 102-103.
- [38] 付骋宇, 李莹, 孔祥虹, 等. 自动顶空气相色谱法测定芒果浆中乙烯利的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(11): 4389-4392.
FU PY, LI Y, KONG XH, *et al.* Determination of residue of ethephon in mango puree by capillary gas chromatography with auto HS headspace sampler [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(11): 4389-4392.
- [39] 冉琴, 刘洁, 杨晓凤, 等. 顶空-气相色谱法测定葡萄中乙烯利的残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(2): 161-164.
RAN Q, LIU J, YANG XF, *et al.* GC Determination of residual amount of ethephon in grapes with headspace gas chromatography [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2020, 56(2): 161-164.
- [40] 尚政, 张宇, 王明月, 等. 离子色谱法检测香蕉中乙烯利的残留降解动态[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(9): 152-156.
SHANG Z, ZHANG Y, WANG MY, *et al.* Determination of ethephon residue degradation dynamics in banana by ion chromatography [J]. *Food Ferment Ind*, 2014, 40(9): 152-156.
- [41] 颜金良, 王立. 离子色谱法快速测定瓜果中乙烯利含量研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, (8): 1544-1545.
YAN JL, WANG L. Ion chromatography determination of ethephon residues in fluid [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2008, (8): 1544-1545.
- [42] VEMULA M, SREEDASHYAM H, SHAIKH AS, *et al.* Determination of 2-chloroethylphosphonic acid and its intermediate vinylphosphonic acid from artificially ripened sapota fruit by modified dispersive solid-phase extraction cleanup and gas chromatography/mass spectrometry analysis [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2020, 34(21): e8907.
- [43] XIE W, SHI Y, HOU J, *et al.* Simultaneous determination of ethephon, thidiazuron, diuron residues in cotton by using high performance liquid

- chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(2): 179–183.
- [44] XUE J, WANG S, YOU X, *et al.* Multi-residue determination of plant growth regulators in apples and tomatoes by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2011, 25(21): 3289–3297.
- [45] 张文, 闫君, 陈婷, 等. 离子色谱法同时测定饮用水中强极性农药草甘膦、草铵膦、乙烯利和调节膦[J]. *分析实验室*, 2021, 40(3): 307–311. ZHANG W, YAN J, CHEN T, *et al.* Simultaneous detection of strongly polar pesticides glyphosate, glufosinate, ethephon and fosamine ammonium in drinking water by ion chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(3): 307–311.
- [46] ADAMS S, GUEST J, DICKINSON M, *et al.* Development and validation of ion chromatography-tandem mass spectrometry-based method for the multiresidue determination of polar ionic pesticides in food [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(34): 7294–7304.
- [47] MELTON L, TAYLOR M, FLYNN E. The utilisation of ion chromatography and tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) for the multi-residue simultaneous determination of highly polar anionic pesticides in fruit and vegetables [J]. *Food Chem*, 2019, 298: 125028.
- [48] HANOT V, JOLY L, BONNECHÈRE A, *et al.* Rapid determination of ethephon in grapes by hydrophilic interaction chromatography tandem mass spectrometry [Z]. 2014.
- [49] LOPEZ S, DIAS J, MOL H, *et al.* Selective multiresidue determination of highly polar anionic pesticides in plant-based milk, wine and beer using hydrophilic interaction liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1625: 461226.
- [50] MANZANO-SANCHEZ L, MARTINEZ J, DOMINGUEZ I, *et al.* Development and application of a novel pluri-residue method to determine polar pesticides in fruits and vegetables through liquid chromatography high resolution mass spectrometry [Z]. 2020.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



周逸凡, 硕士研究生, 主要研究方向为中药质量控制与安全性研究。

E-mail: zlisayfavor@163.com



苗 水, 硕士, 主任药师, 硕士生导师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品和有害残留物的质量标准研究。

E-mail: qmiao2008@163.com



季 申, 博士, 主任药师, 博士生导师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品质量控制和安全性检测方法研究。

E-mail: jishen2021@126.com