

## 液相色谱-串联质谱法快速测定肥料中 15 种植物生长调节剂

朱海荣, 张娟\*, 刘爽, 孙文丹, 齐云, 张开亮 (山东省产品质量检验研究院, 山东济南 250100)

**摘要** [目的]采用液相色谱-串联质谱技术,建立同时测定肥料中 15 种植物生长调节剂的方法。[方法]样品经含 0.1% 甲酸的乙腈溶液提取, Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm, 2.7 μm) 色谱柱分离, 甲醇和 0.01% 甲酸溶液作为流动相梯度洗脱, 采用多反应监测模式, 外标法定量。[结果]15 种植物生长调节剂在各自的线性范围内均呈现良好的线性关系( $r>0.996$ ), 加标回收率为 78.62%~113.12%, 相对标准偏差(RSD)为 2.11%~13.65%, 检出限为 0.03~0.20 μg/g。[结论]该方法样品前处理快捷高效, 定性、定量准确, 适用于肥料中 15 种植物生长调节剂的同时检测。

**关键词** 肥料; 植物生长调节剂; 液相色谱-串联质谱法

中图分类号 S482.8 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2022)11-0173-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.11.045



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

### Rapid Determination of 15 Plant Growth Regulators in Fertilizers by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHU Hai-rong, ZHANG Juan, LIU Shuang et al (Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan, Shandong 250100)

**Abstract** [Objective] A method was established for the simultaneous determination of 15 plant growth regulators in fertilizers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. [Method] The samples were extracted with acetonitrile solution containing 0.1% formic acid and separated on an Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm, 2.7 μm) column. The mobile phase was gradient eluted with methanol and 0.01% formic acid solution. The multiple reaction monitoring mode was used for quantitative analysis. [Result] The 15 plant growth regulators showed a good linear relationship in their respective linear ranges ( $r>0.996$ ), the recovery rates of standard additions were 78.62%~113.11%, and the relative standard deviations (RSD) were 2.11%~13.65%. The detection limit was 0.03~0.20 μg/g. [Conclusion] The method was fast and efficient in sample pretreatment, accurate in qualitative and quantitative determination, and was suitable for simultaneous determination of 15 plant growth regulators in fertilizers.

**Key words** Fertilizers; Plant growth regulators; Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

近年来各类植物生长调节剂产品在甘蔗、水稻、瓜果蔬菜等领域大规模推广应用<sup>[1-2]</sup>,对改善作物品质、提高作物产量起到了重要作用。但植物生长调节剂具有一定毒性,若使用不规范,将对农产品质量安全、人体健康和生态环境等方面产生潜在危害<sup>[3-7]</sup>。植物生长调节剂属于农药管理范畴,原农业部明确指出,重点查处水溶性肥料添加植物生长调节剂的行为。随着植物生长调节剂的广泛应用,一些违规现象开始出现,部分肥料生产厂商以在肥料中隐性添加植物生长调节剂的非法方式来提高肥效、抢占市场,严重扰乱了肥料市场秩序。此类“药肥”产品一旦投入使用,极易与植物生长调节剂产品重复使用,将给农作物产品质量安全和食品安全带来隐患。

植物生长调节剂种类多样、行业发展迅速,多种目标物同时检测难度较大。目前借鉴相对成熟和完善的食品中植物生长调节剂残留检测方法<sup>[8-12]</sup>,建立系统、全面的多组分同时快速分析技术,是现阶段化肥行业亟待解决的主要问题之一。近几年出现的肥料中植物生长调节剂检测技术主要以色谱法为主<sup>[13-16]</sup>,液相色谱-串联质谱(LC-MS)法因灵敏度高、可筛查目标物种类多、检测结果准确度高而具有独特优势,2021年发布的GB/T 40459—2021提供了肥料中13种植物生长调节剂的LC-MS筛选法<sup>[17]</sup>,该研究在该技术基础上增加应用范围较广的矮壮素和助壮素为研究对象,采用超

声提取法,以液相色谱-串联质谱为检测手段,以保留时间和特征离子进行阳性结果确证,旨在建立适用范围广、可操作性强的快捷检测技术。

### 1 材料与方法

**1.1 仪器** Agilent 1260-6460 液相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司,配电喷雾离子源及自动进样系统);KQ-700DB 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司,具有自动扫频功能);HC-3618R 高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司,温控范围-20~40℃);ML204/02 十万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];ZX/XH-D 漩渦混合器(上海旌派仪器有限公司)。

**1.2 试剂** 标准品购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度≥97.0%,包括矮壮素、助壮素、赤霉酸、吲哚-3-乙酸、5-硝基邻甲氧基苯酚钠、2-硝基苯酚钠、4-硝基苯酚钠、6-苄氨基嘌呤、脱落酸、吲哚丁酸、萘乙酸、氯吡脞、2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-D)、多效唑、烯效唑;乙腈、甲醇,色谱纯,购自美国 Fisher 公司;甲酸(色谱纯),购自 Honeywell 公司;试验用水为超纯水。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 标准溶液配制。

**1.3.1.1 标准储备液。**分别精确称取适量各标准品(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 容量瓶,用甲醇溶解并稀释至刻度,配制成浓度为 1 mg/mL 的单标储备液,-18℃条件下保存,可存放 90 d。

**1.3.1.2 标准工作溶液。**准确移取适量体积标准储备液,用甲醇-0.01%甲酸水(10:90, V:V)配制系列混合标准工作

**基金项目** 山东省重点研发计划项目(2019JZZY010723)。

**作者简介** 朱海荣(1986—),女,山东菏泽人,工程师,硕士,从事肥料、化工产品检测技术研究。\*通信作者,教授级高级工程师,硕士,从事肥料、化工产品质量安全监测及标准科研工作。

**收稿日期** 2021-12-13

液,其中 2-硝基苯酚钠、4-硝基苯酚钠、氯吡脞、烯效唑、多效唑、6-苄氨基嘌呤、矮壮素、助壮素系列标准工作液均为 2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/L}$ ,5-硝基邻甲氧基苯酚钠、2,4-D、脱落酸、萘乙酸、赤霉素、吲哚-3-乙酸、吲哚丁酸系列混合标准工作液均为 25、50、100、250、500、1 000  $\mu\text{g/L}$ 。

**1.3.2 样品前处理。**称取制备好的肥料样品 0.1~0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 15 mL 螺旋盖聚丙烯离心管中,准确加入 10 mL 添加 0.1%甲酸的乙腈溶液,涡旋 1 min 后室温超声提取 30 min,以 6 000 r/min 的转速离心 5 min,取约 1 mL 上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相微孔滤膜,待测。

**1.3.3 色谱-质谱条件。**

**1.3.3.1 液相色谱条件。**色谱柱为 Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm,2.7  $\mu\text{m}$ );流动相为 0.01% 甲酸水-甲醇;流速 0.3 mL/min;柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量 2  $\mu\text{L}$ ;梯度洗脱程序见表 1。

表 2 正负离子切换扫描模式下 15 种植物生长调节剂的保留时间与质谱参数

Table 2 Retention time and mass spectrum parameters of 15 plant growth regulators in positive and negative ion switching scanning mode

| 序号<br>No. | 化合物<br>Compound | 保留时间<br>Retention time//min | 母离子<br>Parent ion( <i>m/z</i> ) | 子离子<br>Daughter ion( <i>m/z</i> ) | 锥孔电压<br>Cone voltage//V | 碰撞电压<br>Collision energy//V |
|-----------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1         | 矮壮素             | 2.102                       | 122.0                           | 63.1,58.2*                        | 130                     | 20,25                       |
| 2         | 助壮素             | 2.319                       | 114.0                           | 98.1,58.2*                        | 130                     | 20,25                       |
| 3         | 赤霉素             | 7.166                       | 345.0                           | 143.0,239.0*                      | 105                     | 10,25                       |
| 4         | 吲哚-3-乙酸         | 7.746                       | 174.0                           | 130.0,128.1*                      | 60                      | 15,20                       |
| 5         | 5-硝基邻甲氧基苯酚钠     | 7.758                       | 168.0                           | 123.0,153.0*                      | 100                     | 25,15                       |
| 6         | 2-硝基苯酚钠         | 7.922                       | 138.0                           | 92.0,108.0*                       | 100                     | 25,15                       |
| 7         | 4-硝基苯酚钠         | 7.931                       | 138.0                           | 92.0,108.0*                       | 100                     | 25,15                       |
| 8         | 6-苄氨基嘌呤         | 8.028                       | 226.1                           | 147.9,91.1*                       | 70                      | 10,20                       |
| 9         | 脱落酸             | 8.277                       | 263.0                           | 153.0,219.0*                      | 110                     | 15,10                       |
| 10        | 吲哚丁酸            | 8.712                       | 201.9                           | 115.9,158.0*                      | 135                     | 10,20                       |
| 11        | 萘乙酸             | 9.337                       | 185.0                           | 113.0,141.0*                      | 70                      | 10,5                        |
| 12        | 氯吡脞             | 9.427                       | 248.0                           | 129.0,155.0*                      | 110                     | 35,30                       |
| 13        | 2,4-D           | 9.709                       | 219.0                           | 125.0,161.0*                      | 100                     | 10,15                       |
| 14        | 多效唑             | 10.105                      | 294.0                           | 70.0,125.0*                       | 110                     | 15,25                       |
| 15        | 烯效唑             | 10.795                      | 292.0                           | 70.0,125.0*                       | 105                     | 20,25                       |

注: \* 表示定量离子

Note: \* means quantitative ion

## 2 结果与分析

**2.1 质谱条件的优化** 以浓度为 1 mg/L 单个标准溶液开启质谱单针自动进样 Scan 模式,发现氯吡脞、烯效唑、多效唑、6-苄氨基嘌呤、矮壮素、助壮素 6 种目标物采用正离子扫描模式,其余 9 种目标物采用负离子扫描模式可产生稳定的母离子;在 SIM 模式下获得相应的碎片离子;在 Product ion 模式下优化目标化合物母离子锥孔电压,选择两对稳定、响应值高的特征碎片离子;继而利用 MRM 模式获得子离子的最佳碰撞电压及干燥气温度等参数,确保目标化合物响应尽可能高、干扰尽可能降低,提取离子质谱图见图 1。为提高仪器灵敏度和准确度,发现质量轴偏离时,应使用校准标样(G1969-85000)对质谱进行调谐。

## 2.2 色谱条件的选择

**2.2.1 色谱柱的选择。**最初尝试了窄径细颗粒的 Agilent SB-C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm,1.7  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱,但 15 种目标物极性差异较大,强极性化合物矮壮素、助壮素难以分离且出峰

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

| 时间<br>Time//min | 流动相 A<br>Mobile phase A//% | 流动相 B<br>Mobile phase B//% |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.00            | 90                         | 10                         |
| 1.50            | 90                         | 10                         |
| 3.00            | 40                         | 60                         |
| 7.50            | 10                         | 90                         |
| 9.00            | 90                         | 10                         |
| 14.00           | 90                         | 10                         |

**1.3.3.2 质谱条件。**该分析方法使用了正负离子切换扫描模式下运行的 Agilent 6460 精确质量四级杆飞行时间质谱仪,离子源类型为喷射流电喷雾离子源,采用多反应监测模式;喷雾电压为 3 500 V(正极)和-2 000 V(负极);干燥气温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,鞘气温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ,干燥气和鞘气流速均为 8 mL/min;雾化气压力为 206.8 kPa。质谱参数见表 2。

时间在 1 min 左右,极性干扰物对矮壮素、助壮素产生一定干扰。使用粒径更大、柱长更长的 Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm,2.7  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱后发现,15 种目标物化合物的保留时间均在 2 min 以后,分离度明显得到了提高,共流出物干扰亦有所降低(图 2)。因此,该试验选择效果更佳的 Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm,2.7  $\mu\text{m}$ ) 作为分离柱,再利用 Masshunter 采集软件流路切换功能,可显著减小极性干扰物的影响,得到较高的回收率。

**2.2.2 流动相体系的选择。**液相色谱-串联质谱法分离多种目标物,选择流动相时,需要兼顾各目标化合物的响应强度、峰形及分离性能,该试验选择甲醇或乙腈为强洗脱溶剂,并对其不同搭配的二元流动相体系分离性能进行了综合性比较。结果表明,以甲醇为强洗脱溶剂时,各目标化合物响应良好,且分离性能优于乙腈;弱洗脱溶剂中乙酸铵的加入未明显提高目标化合物的分离度,甲酸的加入可促进目标化合

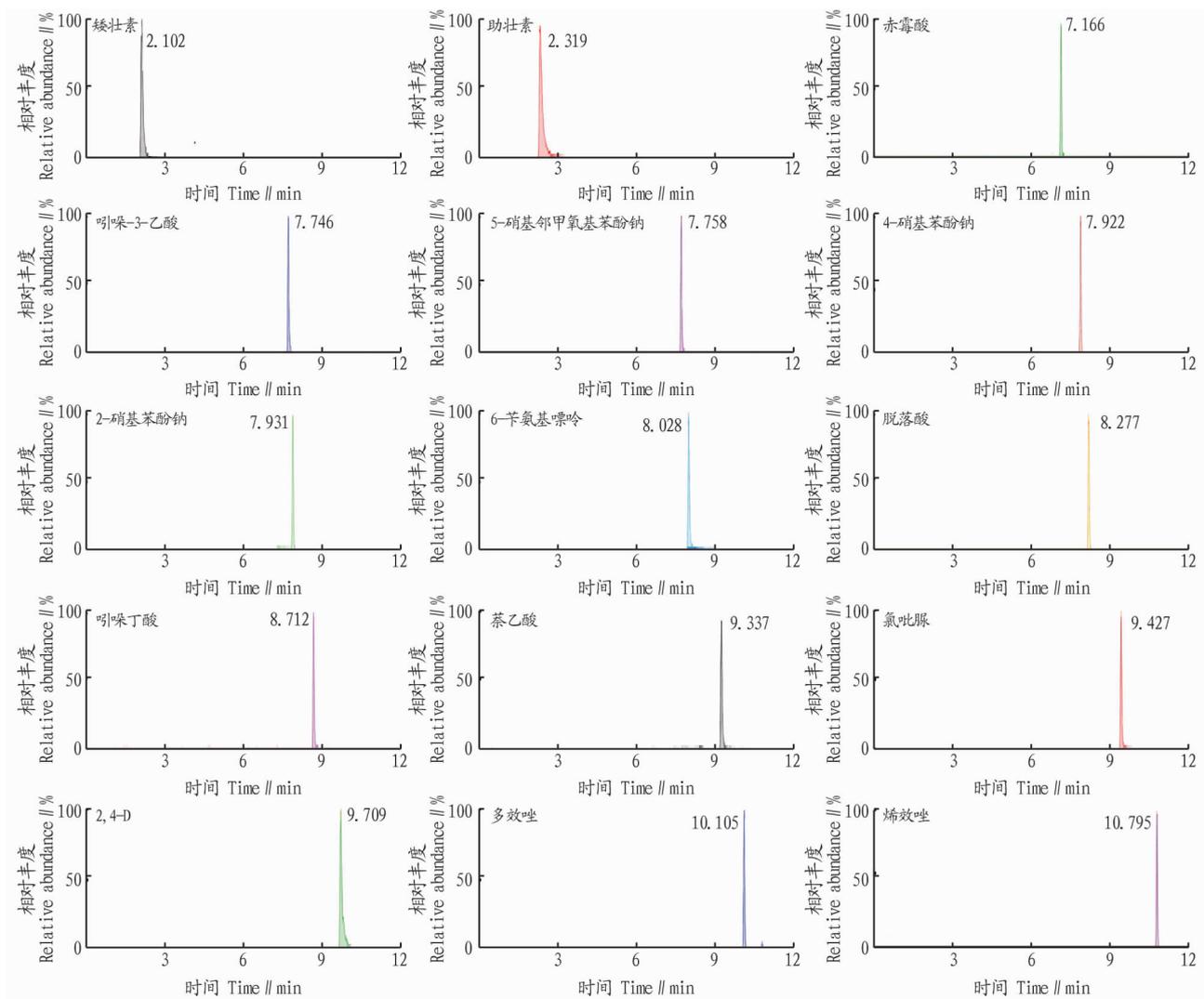
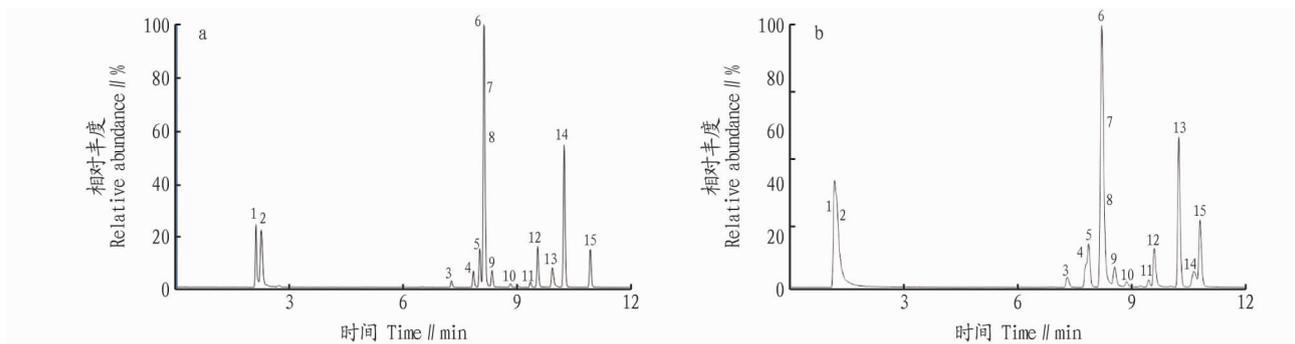


图 1 标准溶液的提取离子质谱图

Fig. 1 Extraction ion mass spectrogram of standard solution



注: a. Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm, 2.7 μm) 色谱柱; b. Agilent SB-C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 色谱柱。1. 矮壮素; 2. 助壮素; 3. 赤霉素; 4. 吲哚-3-乙酸; 5. 5-硝基邻甲氧基苯酚钠; 6. 4-硝基苯酚钠; 7. 2-硝基苯酚钠; 8. 6-苄氨基嘌呤; 9. 脱落酸; 10. 吲哚丁酸; 11. 萘乙酸; 12. 氟吡啶; 13. 2,4-D; 14. 多效唑; 15. 烯效唑

Note: a. Agilent SB-C<sub>18</sub>(3.0 mm×150 mm, 2.7 μm) column; b. Agilent SB-C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) column. 1. Chloromequat chloride; 2. Mepiquat chloride; 3. Gibberellic acid; 4. Indole-3-acetic acid; 5. 5-Nitroguaiacol sodium salt; 6. 4-Nitrophenol sodium salt; 7. 2-Nitrophenol sodium salt; 8. 6-Benzylaminopurine; 9. Abscisic acid; 10. 4-(3-indolyl)-butyric acid; 11. 1-Naphthylacetic acid; 12. Forchlorfenuron; 13. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid; 14. Paclobutrazol; 15. Uniconazole

图 2 不同色谱柱条件下 15 种植物生长调节剂混合标准溶液的总离子流图

Fig. 2 Total ion current diagram of mixed standard solutions of 15 plant growth regulators under different chromatographic column conditions

物的分离并能显著改善峰形。选择甲醇和0.01%甲酸水溶液作为流动相,在优化的梯度洗脱条件下,可在14 min内将15种目标物从色谱柱中洗脱。

**2.3 提取剂的选择** 大部分植物生长调节剂在有机溶剂中溶解度良好,以含氨基酸水溶肥料为基质对象,考察了甲醇、含0.1%甲酸的甲醇、乙腈、含0.1%甲酸的乙腈4种提取剂对15种目标化合物的提取效果。结果表明,提取溶剂中加入适量甲酸可有效抑制赤霉素、萘乙酸、吲哚丁酸等含羧基酸性目标物在提取剂中的解离。提取剂为0.1%甲酸的乙腈溶液时,整体提取效果优于其他4种提取剂,矮壮素和助壮素的回收率在80%左右,其余13种目标物回收率大于83%。

**2.4 基质效应的评价** 基质效应(ME)是准确分析目标物的常见干扰因子之一<sup>[18]</sup>。若 $80\% \leq ME \leq 120\%$ ,表示基质效应较弱,可忽略;若 $ME > 120\%$ ,表示基质增强效应显著;若 $ME < 80\%$ ,表示基质抑制效应显著<sup>[19]</sup>。试验结果表明,15种植物生长调节剂的基质效应(ME)在82.6%~115.4%(表3),可忽略。因此,该试验未建立基质标准曲线。

**2.5 线性范围、相关系数和检出限** 以甲醇-0.01%甲酸水(10:90, V:V)配制系列混合标准工作溶液,按照“1.3.3”条件

对混合标准工作溶液以浓度由低至高的顺序进行测定。以15种植物生长调节剂的质谱响应值为纵坐标(Y),对应的混合标准工作溶液浓度为横坐标(X,  $\mu\text{g/L}$ ),绘制标准工作曲线,得到线性回归方程和相关系数,以加标样品信噪比(S/N)为3时对应的浓度确定方法检出限,结果见表4。从表4可以看出,各目标物在各自的线性范围内线性关系良好( $r > 0.996$ ),矮壮素和助壮素检出限为0.04  $\mu\text{g/g}$ ,其余目标物的检出限低于GB/T 40459中公布的数据。

表3 基质效应

Table 3 Matrix effect

| 序号<br>No. | 化合物名称<br>Compound | ME    | 序号<br>No. | 化合物名称<br>Compound | ME    |
|-----------|-------------------|-------|-----------|-------------------|-------|
| 1         | 矮壮素               | 112.8 | 9         | 脱落酸               | 108.4 |
| 2         | 助壮素               | 115.4 | 10        | 吲哚丁酸              | 82.6  |
| 3         | 赤霉素               | 95.3  | 11        | 萘乙酸               | 92.5  |
| 4         | 吲哚-3-乙酸           | 96.2  | 12        | 氯吡脞               | 98.1  |
| 5         | 5-硝基邻甲氧基苯酚钠       | 95.6  | 13        | 2,4-D             | 86.4  |
| 6         | 2-硝基苯酚钠           | 98.4  | 14        | 多效唑               | 93.2  |
| 7         | 4-硝基苯酚钠           | 98.2  | 15        | 烯效唑               | 105.8 |
| 8         | 6-苄氨基嘌呤           | 113.5 |           |                   |       |

表4 15种植物生长调节剂的线性方程和检出限

Table 4 Linear equation and detection limit of 15 plant growth regulators

| 序号<br>No. | 化合物名称<br>Compound | 线性范围<br>Linear range/ $\mu\text{g/L}$ | 线性方程<br>Linear equation      | 相关系数<br>Correlation coefficient( <i>r</i> ) | 检出限 LOD<br>$\mu\text{g/g}$ |
|-----------|-------------------|---------------------------------------|------------------------------|---|----------------------------|
| 1         | 矮壮素               | 2.5~100.0                             | $Y=805.74948X+24.73136$      | 0.9999                                      | 0.04                       |
| 2         | 助壮素               | 2.5~100.0                             | $Y=545.426819X-258.488359$   | 0.9996                                      | 0.04                       |
| 3         | 赤霉素               | 25~1000                               | $Y=3.855788X-12.896805$      | 0.9991                                      | 0.20                       |
| 4         | 吲哚-3-乙酸           | 25~1000                               | $Y=1.965325X+26.326930$      | 0.9968                                      | 0.20                       |
| 5         | 5-硝基邻甲氧基苯酚钠       | 25~1000                               | $Y=9.777058X+4.977293$       | 0.9989                                      | 0.10                       |
| 6         | 2-硝基苯酚钠           | 2.5~100.0                             | $Y=279.116827X+1205.411879$  | 0.9990                                      | 0.05                       |
| 7         | 4-硝基苯酚钠           | 2.5~100.0                             | $Y=272.361589X+1126.659821$  | 0.9992                                      | 0.05                       |
| 8         | 6-苄氨基嘌呤           | 2.5~100.0                             | $Y=2709.065289X+4278.851183$ | 0.9999                                      | 0.03                       |
| 9         | 脱落酸               | 25~1000                               | $Y=9.396672X+13.877476$      | 0.9979                                      | 0.20                       |
| 10        | 吲哚丁酸              | 25~1000                               | $Y=2.152098X-5.834554$       | 0.9978                                      | 0.20                       |
| 11        | 萘乙酸               | 25~1000                               | $Y=5.146221X-13.113726$      | 0.9995                                      | 0.20                       |
| 12        | 氯吡脞               | 2.5~100.0                             | $Y=283.566589X-198.484605$   | 0.9999                                      | 0.04                       |
| 13        | 2,4-D             | 25~1000                               | $Y=20.372719X-64.194999$     | 0.9982                                      | 0.20                       |
| 14        | 多效唑               | 2.5~100.0                             | $Y=1050.843632X-612.425227$  | 0.9998                                      | 0.03                       |
| 15        | 烯效唑               | 2.5~100.0                             | $Y=222.616645X+768.274102$   | 0.9997                                      | 0.04                       |

**2.6 方法的准确度和精密度** 使用优化的样品前处理和仪器方法,对方法性能进行了准确度和精密度评估。以水溶肥料和复混肥料样品为代表基质,称取样品0.5g(精确至0.0001g),分别添加高浓度、中浓度和低浓度3个水平,每个水平重复进行6次试验,进行加标回收测试和精密度试验,计算结果见表5。从表5可以看出,各样品的加标回收率在78.62%~113.12%,RSD为2.11%~13.65%,表明该方法具有良好的准确度和精密度,满足准确定量的要求。

**2.7 实际样品检测** 应用所建立的分析方法对市售20批次肥料样品进行测定,并以Agilent MassHunter定性分析软件的“质量数和保留时间”功能选择定性离子对阳性样品进行确证。结果显示,4批次样品检出赤霉素、多效唑或6-苄

氨基嘌呤,总体检出率为20%。其中1批次样品赤霉素含量为0.12%,1批次样品多效唑含量为1.33%,1批次样品6-苄氨基嘌呤含量为0.02%;另有1批次样品同时检出多效唑和6-苄氨基嘌呤,含量分别为0.96%和0.15%。

### 3 结论

该试验基于超声提取建立的液相色谱-串联质谱法,实现了高通量快速分析肥料中15种植物生长调节剂。该方法简单、快速、灵敏,准确度、精密度等均满足方法学指标,扩大了现有国标的应用范围,可用于肥料中多种植物生长调节剂的快速筛选;与现有方法相比,提供了更高的通量,可为肥料产品风险监测和质量控制提供可靠的技术依据。

表 5 样品加标回收率和 RSD ( $n=6$ )

Table 5 Spiked recoveries and RSD

| 序号<br>No. | 化合物<br>Compound | 加标量<br>Spiked<br>$\mu\text{g/g}$ | 水溶肥料 Water soluble fertilizer |          | 复合肥料 Compound fertilizer |          |
|-----------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|----------|
|           |                 |                                  | 回收率<br>Recovery//%            | RSD<br>% | 回收率<br>Recovery//%       | RSD<br>% |
| 1         | 矮壮素             | 0.1                              | 78.62                         | 8.52     | 79.52                    | 7.91     |
|           |                 | 0.5                              | 81.31                         | 8.05     | 82.63                    | 7.62     |
|           |                 | 1.0                              | 85.44                         | 5.04     | 84.91                    | 4.29     |
| 2         | 助壮素             | 0.1                              | 80.49                         | 7.12     | 81.54                    | 6.98     |
|           |                 | 0.5                              | 82.65                         | 6.58     | 83.97                    | 6.55     |
|           |                 | 1.0                              | 83.16                         | 4.89     | 85.65                    | 4.36     |
| 3         | 赤霉酸             | 1.0                              | 82.30                         | 9.12     | 81.23                    | 5.16     |
|           |                 | 5.0                              | 86.41                         | 8.03     | 84.26                    | 4.39     |
|           |                 | 10.0                             | 113.12                        | 3.95     | 90.32                    | 3.08     |
| 4         | 吲哚-3-乙酸         | 1.0                              | 85.32                         | 12.34    | 84.28                    | 13.65    |
|           |                 | 5.0                              | 87.67                         | 5.67     | 86.47                    | 6.18     |
|           |                 | 10.0                             | 92.08                         | 4.92     | 80.12                    | 3.49     |
| 5         | 5-硝基邻甲氧基苯酚钠     | 1.0                              | 90.21                         | 5.68     | 89.45                    | 6.28     |
|           |                 | 5.0                              | 94.35                         | 4.36     | 92.36                    | 5.43     |
|           |                 | 10.0                             | 98.63                         | 2.96     | 102.53                   | 3.95     |
| 6         | 2-硝基苯酚钠         | 0.1                              | 103.60                        | 5.14     | 101.62                   | 7.14     |
|           |                 | 0.5                              | 101.56                        | 4.38     | 95.69                    | 6.25     |
|           |                 | 1.0                              | 98.56                         | 3.15     | 93.14                    | 3.18     |
| 7         | 4-硝基苯酚钠         | 0.1                              | 101.53                        | 5.06     | 93.18                    | 6.95     |
|           |                 | 0.5                              | 98.33                         | 4.21     | 95.62                    | 4.82     |
|           |                 | 1.0                              | 96.42                         | 2.93     | 105.39                   | 3.61     |
| 8         | 6-苄氨基嘌呤         | 0.1                              | 92.88                         | 6.13     | 95.62                    | 5.28     |
|           |                 | 0.5                              | 93.71                         | 7.02     | 91.06                    | 4.92     |
|           |                 | 1.0                              | 102.68                        | 3.25     | 102.51                   | 2.67     |
| 9         | 脱落酸             | 1.0                              | 91.53                         | 10.90    | 85.65                    | 11.67    |
|           |                 | 5.0                              | 86.42                         | 6.92     | 89.63                    | 5.28     |
|           |                 | 10.0                             | 96.29                         | 3.16     | 95.61                    | 2.36     |
| 10        | 吲哚丁酸            | 1.0                              | 86.18                         | 7.58     | 89.15                    | 6.58     |
|           |                 | 5.0                              | 90.54                         | 4.25     | 91.28                    | 5.42     |
|           |                 | 10.0                             | 93.16                         | 5.18     | 94.06                    | 3.95     |
| 11        | 萘乙酸             | 1.0                              | 90.84                         | 6.42     | 90.16                    | 12.59    |
|           |                 | 5.0                              | 93.42                         | 6.05     | 94.15                    | 8.65     |
|           |                 | 10.0                             | 92.53                         | 4.29     | 93.63                    | 4.12     |
| 12        | 氯吡脞             | 0.1                              | 94.67                         | 5.45     | 93.25                    | 6.90     |
|           |                 | 0.5                              | 95.49                         | 4.26     | 94.38                    | 4.76     |
|           |                 | 1.0                              | 103.67                        | 3.58     | 103.36                   | 2.35     |
| 13        | 2,4-D           | 1.0                              | 82.65                         | 9.16     | 83.65                    | 9.24     |
|           |                 | 5.0                              | 91.48                         | 6.05     | 106.21                   | 5.46     |
|           |                 | 10.0                             | 92.07                         | 4.18     | 94.63                    | 3.09     |
| 14        | 多效唑             | 0.1                              | 92.39                         | 5.02     | 96.15                    | 4.18     |
|           |                 | 0.5                              | 93.84                         | 4.39     | 95.30                    | 5.26     |
|           |                 | 1.0                              | 101.92                        | 2.11     | 104.54                   | 3.15     |
| 15        | 烯效唑             | 0.1                              | 94.51                         | 4.95     | 96.27                    | 6.91     |
|           |                 | 0.5                              | 93.86                         | 5.18     | 95.66                    | 5.49     |
|           |                 | 1.0                              | 101.57                        | 3.16     | 103.52                   | 3.02     |

## 参考文献

- [1] 庞钰洁,俞慧明,吴胜祥,等. 植物生长调节剂和省力化栽培技术在阳光玫瑰葡萄上的应用效果[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(6): 1113-1115.
- [2] 欧阳倩,王毅梅,夏文斌. 水培蔬菜中植物生长调节剂的功能与危害[J]. 食品安全导刊, 2020(3): 50-51, 57.
- [3] 宋志远,聂波. 赤霉素在杂交水稻中的应用研究[J]. 现代农业研究, 2020, 26(9): 65-66.
- [4] 丁川,宋柏权. 植物生长调节剂在糖料作物上的应用及展望[J]. 中国农学通报, 2017, 33(9): 27-30.
- [5] EL-SAYYAD H I, ABO EGLA M H, MORTADA M M, et al. Evaluation of acute toxicity and teratogenic effects of some plant growth regulators on albino rat embryo[J]. J Plant Prot Pathol, 2012, 3(9): 905-919.
- [6] 曹洪恩,夏慧,杨益众. 植物生长调节剂的毒理学研究进展[J]. 毒理学杂志, 2011, 25(5): 383-387.
- [7] WANG K S, LU C Y, CHANG S H. Evaluation of acute toxicity and teratogenic effects of plant growth regulators by *Daphnia magna* embryo assay[J]. J Hazard Mater, 2011, 190(1/2/3): 520-528.

(下转第 193 页)

- mixed-integer linear programming approach for crop area planning under uncertainty[J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 204: 489–500.
- [9] HOEKSTRA A Y. Virtual water trade: Proceedings of the international expert meeting on virtual water trade[R]. Delft, the Netherlands: Value of Water Research Report Series, 2003.
- [10] SU X L, LI J F, SINGH V P. Optimal allocation of agricultural water resources based on virtual water subdivision in Shiyang River Basin[J]. *Water resources management*, 2014, 28(8): 2243–2257.
- [11] FARAMARZI M, YANG H, MOUSAVI J, et al. Analysis of intra-country virtual water trade strategy to alleviate water scarcity in Iran[J]. *Hydrology and earth system sciences*, 2010, 14(8): 1417–1433.
- [12] ERCIN A E, HOEKSTRA A Y. Water footprint scenarios for 2050: A global analysis[J]. *Environment international*, 2014, 64: 71–82.
- [13] 孙世坤, 王玉宝, 刘静, 等. 中国主要粮食作物的生产水足迹量化及评价[J]. *水利学报*, 2016, 47(9): 1115–1124.
- [14] 陈守煜, 马建琴, 张振伟. 作物种植结构多目标模糊优化模型与方法[J]. *大连理工大学学报*, 2003, 43(1): 12–15.
- [15] 张端梅, 梁秀娟, 李钦伟, 等. 灌区多目标种植结构优化模型研究[J]. *人民黄河*, 2013, 35(1): 91–93.
- [16] 周惠成, 彭慧, 张弛, 等. 基于水资源合理利用的多目标农作物种植结构调整与评价[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(9): 45–49.
- [17] SEDGHAMIZ A, NIKOO M R, HEIDARPOUR M, et al. Developing a non-cooperative optimization model for water and crop area allocation based on leader-follower game[J]. *Journal of hydrology*, 2018, 567: 51–59.
- [18] DAI C, QIN X S, LU W T. A fuzzy fractional programming model for optimizing water footprint of crop planting and trading in the Hai River Basin, China[J/OL]. *Journal of cleaner production*, 2021, 278 [2021-04-27]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123196>.
- [19] DALKEY N, HELMER O. An experimental application of the DELPHI method to the use of experts[J]. *Management science*, 1963, 9(3): 458–467.
- [20] HUANG X X. Credibility-based chance-constrained integer programming models for capital budgeting with fuzzy parameters[J]. *Information sciences*, 2006, 176(18): 2698–2712.
- [21] ZHU H, HUANG G H. SLFP: A stochastic linear fractional programming approach for sustainable waste management[J]. *Waste management*, 2011, 31(12): 2612–2619.
- [22] DAI C, QIN X S, TAN Q, et al. Optimizing best management practices for nutrient pollution control in a lake watershed under uncertainty[J]. *Ecological indicators*, 2018, 92: 288–300.
- [23] HOEKSTRA A, CHAPAGAIN A, ALDAYA M M, et al. The water footprint assessment manual: Setting the global standard[M]. London, UK: Earthscan, 2011.
- [24] MALI S S, SINGH D K, SARANGI A, et al. Crop water footprints with special focus on response formulation: The case of Gomti River Basin (India)[J]. *Environmental earth sciences*, 2017, 76(23): 1–13.
- [25] HANASAKI N, KANAE S, OKI T, et al. An integrated model for the assessment of global water resources Part 1: Model description and input meteorological forcing[J]. *Hydrology and earth system sciences*, 2008, 12(4): 1007–1025.
- [26] KONAR M, DALIN C, SUWEIS S, et al. Water for food: The global virtual water trade network[J]. *Water resources research*, 2011, 47(5): 1–17.
- [27] MEKONNEN M M, HOEKSTRA A Y. A global and high-resolution assessment of the green, blue and grey water footprint of wheat[J]. *Hydrology and earth system sciences*, 2010, 14(7): 1259–1276.
- [28] FRANKE N, HOEKSTRA A Y, BOYACIOGLU H. Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines[M]. Delft, the Netherlands: Unesco-IHE Institute for Water Education, 2013.
- [29] MOJTABAVI S A, SHOKOOHI A, RAMEZANI ETEDALI H, et al. Using regional virtual water trade and water footprint accounting for optimizing crop patterns to mitigate water crises in dry regions[J]. *Irrigation and drainage*, 2018, 67(2): 295–305.
- [30] SUN S K, WU P T, WANG Y B, et al. The virtual water content of major grain crops and virtual water flows between regions in China[J]. *Journal of the science of food and agriculture*, 2013, 93(6): 1427–1437.
- [31] ZHANG Y, HUANG K, YU Y J, et al. Impact of climate change and drought regime on water footprint of crop production: The case of Lake Dianchi Basin, China[J]. *Natural hazards*, 2015, 79(1): 549–566.
- [32] ALLAN R G, PEREIRA L S, RAES D, et al. Crop evapotranspiration—Guidelines for computing crop water requirements[M]. Rome: FAO Irrigation and Drainage Paper, 1998.
- [33] HARGREAVES G H, SAMANI Z A. Reference crop evapotranspiration from temperature[J]. *Applied engineering in agriculture*, 1985, 1(2): 96–99.
- [34] HUANG F, LI B G. Assessing grain crop water productivity of China using a hydro-model-coupled-statistics approach[J]. *Agricultural water management*, 2010, 97(7): 1077–1092.
- [35] ZHANG Y M, HUANG G H. Optimal water resource planning under fixed budget by interval-parameter credibility constrained programming[J]. *Engineering optimization*, 2011, 43(8): 879–889.

(上接第 177 页)

- [8] PRASAD K, DAS A K, OZA M D, et al. Detection and quantification of some plant growth regulators in a seaweed-based foliar spray employing a mass spectrometric technique sans chromatographic separation[J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(8): 4594–4601.
- [9] XUE J Y, WANG S L, YOU X W, 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.
- [10] OULKAR D P, BANERJEE K, KULKARNI S. Multiresidue analysis of plant growth regulators in grapes by triple quadrupole and quadrupole-time of flight-based liquid chromatography/mass spectrometry[J]. *J AOAC Int*, 2011, 94(6): 1715–1721.
- [11] TAN T, LI Z, MAO X J, et al. Deep eutectic solvent-based liquid-phase microextraction for detection of plant growth regulators in edible vegetable oils[J]. *Anal Methods*, 2016, 8(17): 3511–3516.
- [12] LI N, WU D, LI X T, et al. Effective enrichment and detection of plant growth regulators in fruits and vegetables using a novel magnetic covalent organic framework material as the adsorbents[J]. *Food Chem*, 2020, 306: 1–8.
- [13] 吴爱娟, 陈建波. 液相色谱法同时测定水溶性肥料中 4 种植物生长调节剂[J]. *农药科学与管理*, 2013, 34(11): 38–41.
- [14] 姚莎, 陈萌, 湛芳, 等. 肥料中胺鲜酯的气相色谱分析[J]. *云南化工*, 2015, 42(3): 43–45.
- [15] 李珍, 郑义, 段路路, 等. HPLC 法同时测定叶面肥中 4 种植物生长调节剂[J]. *化学试剂*, 2018, 40(3): 231–234.
- [16] 苏本玉, 刘爽, 朱海荣, 等. 气相色谱法测定肥料中 3 种植物生长调节剂含量[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(18): 191–193.
- [17] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 肥料中多种植物生长调节剂的定性筛选 液相色谱-质谱联用法: GB/T 40459—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [18] 姚恬恬, 刘翻, 金鑫, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定果蔬中 19 种植物生长调节剂残留[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(5): 543–550.
- [19] 胡胜杰, 李优, 周莹, 等. QuEChERS 法结合液相色谱-串联质谱测定保健食品中 50 种非食用添加剂[J]. *色谱*, 2019, 37(7): 701–711.