

水果、蔬菜中乙烯利残留量的测定方法

周艳明, 牛 森, 许仁骥

(沈阳农业大学分析测试中心, 辽宁 沈阳 110161)

摘 要: 乙烯利是一种人工合成的植物激素, 广泛用于水果和蔬菜的催熟, 同时, 也易造成食品中的残留污染。为此, 研究提出了一种用顶空气相色谱法测定蔬菜、水果中乙烯利残留量的较简便和快速的方法。样品置于顶空瓶中, 添加碱液后立即密封加热, 吸取样品顶空气体, 用气相色谱仪和氢火焰离子化检测器测定, 标准曲线法定量。本方法添加回收率在 99.1%~105.0% 之间; 变异系数为 8.64%~10.20%; 最小检出限为 0.01mg/kg。适于水果、蔬菜中乙烯利残留量的检测。

关键词: 乙烯利; 顶空气相色谱法; 残留

Assay Method of Ethephon Residue in Fruits and Vegetables

ZHOU Yan-ming, NIU Sen, XU Ren-ji

(Analysis Test Center of Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Ethephon was applied widely to accelerate the ripening of fruit and vegetable as a plant-growth regulator. But at the same time, it easily became the residue contamination in food. A simple and fast determination method of ethephon residue in food was therefore developed by means of the headspace gas chromatography. The sample and lye were first loaded in headspace bottle, then the headspace bottle was airproofed and heated up. The headspace gas of the sample was extracted and detected by GC with FID, and the quantitation was made by standard curve. The minimum detection limit was 0.01mg/kg, the average recovery 99.1%~105.0%, the relative standard deviation 8.64%~10.10%, and the linear range of method 0.01~100mg/kg. This determination method is feasible to test the ethephon residue in fruits and vegetables.

Key words: ethephon; headspace gas chromatography; residue

中图分类号: TS207.53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)03-0176-03

乙烯利(Ethephon)又称 2-氯乙烯磷酸, 是一种人工合成的植物激素, 广泛应用于农业生产中蕃茄、菠萝、香蕉、西瓜等水果和蔬菜的催熟。但如果其施用量过大, 或施用期距采收期过短, 就会造成乙烯利在蔬菜、水果中的大量残留, 过量乙烯利被食用后, 可腐蚀消化道, 造成消化道溃疡等疾病。因此制定一种果蔬中乙烯利残留量的测定方法十分必要。为此, 研究建立了一种用顶空气相色谱法测定食品中乙烯利残留量的较简便和快速的方法。利用乙烯利在碱性条件下加热可分解为乙烯的化学性质, 称取样品置于顶空瓶中, 添加碱液后立即密封加热, 乙烯利即分解为乙烯。用气密注射器或顶空进样器吸取含有乙烯的样品顶空气体, 用气相色谱仪附氢火焰离子化检测器测定。预先用标准样品建立乙烯利含量与其顶空气体中乙烯的相关

关系, 计算出待测样品中乙烯利的含量。

1 材料与方法

1.1 试剂 氢氧化钾、盐酸均为分析纯, 用二次蒸馏水配制成 1000g/L 氢氧化钾溶液和 8g/L 盐酸水溶液。称取乙烯利标准品(纯度 $\geq 98\%$, 由国家农药质检中心提供)(准确至 0.01mg), 用 8g/L 盐酸溶液配制 1000 μ g/ml 标准样品储备液。再用 8g/L 盐酸溶液将标准样品储备液稀释至浓度各为 100、50、10、1、0.1 μ g/ml 的标准使用液。

1.2 仪器和设备 气相色谱仪(具氢火焰离子化检测器); 色谱柱: DB-17 大口径毛细管色谱柱(0.53mm \times 长 30m \times 1.5 μ m); 顶空样品瓶: 容积 20ml。气密微量

收稿日期: 2005-04-26

基金项目: 国家标准制定资助项目(2000-111)

作者简介: 周艳明(1955-), 女, 教授, 硕士, 研究方向为农产品及食品质量标准与分析检测技术。

注射器: 1 ml; 恒温水浴: 可 70℃ 控温; 匀浆机。

1.3 试样处理

1.3.1 样品擦去表面泥水, 取代表性可食部分切碎、混匀, 用匀浆机匀浆。

1.3.2 密封 称取样品匀浆 10.0g 置于顶空瓶中, 加入 2ml 1000g/L 氢氧化钾水溶液, 压盖密封, 混匀。

1.3.3 恒温加热处理 置 70℃ 恒温水浴 2h, 其间不时摇动。

1.4 测定

1.4.1 色谱条件

温度: 气化器 200℃; 检测器 230℃; 色谱柱 40℃。

气体流速: 载气 高纯氮气 10ml/min; 高纯氢气 30ml/min; 空气 400ml/min。

进样方式: 分流进样, 分流比: 5:1; 进样量: 500μl。

1.4.2 色谱测定

1.4.2.1 标准样品制备

取 9.0ml 蒸馏水 5 份, 分别加入浓度为 100、50、10、1、0.1μg/ml 的标准工作溶液各 1ml, 得样品浓度各为 10、5、1、0.1、0.01μg/g 的标准样品。

1.4.2.2 标准曲线制备

将各标准样品经上述步骤同样方法处理和测定, 用气密微量注射器各吸取顶空瓶中气体 100μl 注入气相色谱仪测定峰面积, 绘制样品浓度与峰面积的关系曲线, 即标准曲线。标准样品浓度在 0.01~10μg/g 范围内线性良好, 回归方程为: $y=42.895x+0.9744$, 相关系数为: 0.9999。

1.4.3 样品测定 用气密微量注射器吸取待测样品顶空瓶中气体 100μl, 注入气相色谱仪测定, 以保留时间定性, 标准曲线法定量。在上述色谱条件下, 乙烯利所分解的乙烯的保留时间为 1.53min, 见图 1。

1.4.4 空白试验 选取经确认不含乙烯利残留的空白样品, 按上述步骤处理和测定。

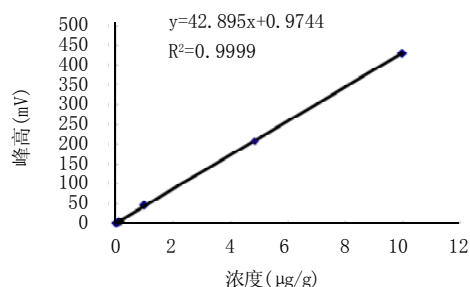


图1 乙烯利标准曲线

Fig.1 The calibration curve of ethephon

1.5 计算

标准曲线上查得的结果即为待测样品含量的最终结果, 单位为 μg/g 或 mg/kg。

2 结果与分析

2.1 顶空瓶装样量 顶空瓶装样量对测定结果影响较大。如果装样量过大, 顶空预留空间小, 反应后顶空气体浓度过大, 将造成压力过大和结果不稳定; 若称样量过小, 顶部空间过大, 相当于稀释了顶空气体, 会造成灵敏度降低。本标准试用了 135ml 和 20ml 两种容积的顶空瓶, 分别选取了 70、50g 称样量和 10、5g 称样量。结果证明使用 20ml 顶空瓶和 10g 称样量时回收率较高, 且试剂用量较少, 故予以采用。

2.2 碱液浓度和用量 本方法利用了乙烯利在碱性条件下加热可分解释放出乙烯的化学性质。碱液的用量和浓度直接影响乙烯利的分解, 若碱液浓度过低、用量过少, 乙烯利分解将不完全; 随碱液浓度和用量增加, 乙烯利转化率不断提高, 当乙烯利完全分解, 碱液再增加对回收率无影响。本实验设定了四组试验值: 30% KOH 溶液分别添加 1ml 和 5ml, 50% KOH 溶液分别添加 1ml 和 5ml。最终选择具较高回收率的 30% KOH 溶液添加 2ml。

2.3 反应温度 反应温度对测定结果有直接影响, 提高反应温度, 可增加反应效率, 但温度过高, 顶空瓶内压强过高, 易造成气体泄漏等问题。温度过低, 将使反应速度过慢。本实验设定了 60℃ 和 70℃ 两个试验值, 反应 2h, 回收率分别为 55.4%、77.3%、84.3%; 70℃ 时回收率分别为 77.0%、89.8%、98.0%。最终选择 70℃ 为反应温度。

2.4 反应时间 化学反应的时间若过短, 反应将不完全, 因而造成回收率偏低; 但若反应时间过长, 回收率也不再增加。本实验设计了 1.5、2、2.25、2.5、2.75、3h 六种反应时间, 结果表明, 反应时间在 1.5~2h 时, 回收率可达 99.6%~97.1%; 时间再延长, 回收率不但不增加, 反而有下降趋势。

2.5 标准样品溶剂 使用 0.8% 盐酸水溶液作为标准溶液的溶剂, 因为乙烯利在酸性条件下 (低于 pH3) 比较稳定。

2.6 方法技术参数

以番茄, 橙子为样品, 测定方法检测限、准确度、精密度如下。

2.6.1 检测限 0.01mg/kg。

2.6.2 准确度 在不同标样添加量下, 平均添加回收率

表1 番茄添加回收率

Table 1 Recovery of standard additions in tomato

添加量 (mg/kg)	三次重复试验回收率(%)			平均回收率 (%)	变异系数 (CV%)
	1	2	3		
0.1	87.5	90.9	95.2	91.2	4.17
0.05	91.8	82.8	94.6	89.7	6.87
0.02	88.3	81.2	87.5	85.6	4.58

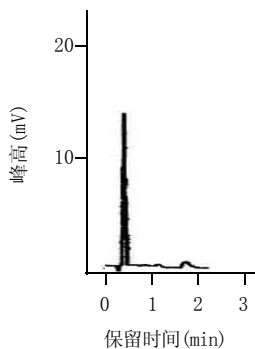


图2 空白样品色谱图

Fig.2 Chromatogram of blank sample

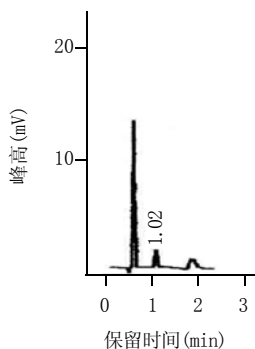


图3 茄子添加0.01mg/kg标准品图谱

Fig.3 Chromatogram of 0.01mg/kg added standard in brinjal

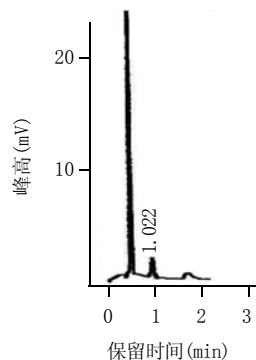


图4 橙子添加0.01mg/kg标准品图谱

Fig.4 Chromatogram of 0.01mg/kg added standard in orange

在85.6%~91.2%之间,番茄回收率详见表1。

2.6.3 精密度 不同添加浓度的变异系数为4.17%~6.87%,番茄变异系数详见表1。

2.7 参考色谱图

空白样品色谱图、茄子添加0.01mg/kg标准品色谱图、橙子添加0.01mg/kg标准品色谱图分别见图2、图3和图4。

参考文献:

- [1] 李伯岭,等. 乙烯利催熟西瓜的快速测定[J]. 食品科学, 1989, (3): 41-42.
- [2] Hemmerling C, Seidl G. 食品中乙烯利残留量的顶空气相色谱法[J]. Lebensm-Rundsh, 1997, 93(8): 239-242.
- [4] Ostrzycka J, Gorecki R. 用乙烯利处理植物后储存洋葱中乙烯利残余量的测定[J]. Roczniki Państwowego Zakładu Higieny, 1989, 40(1): 29-37.
- [5] 储小刚. 顶空气相色谱法测定浓缩菠萝汁中乙烯利的残留量[J]. 色谱, 2001, 19(3): 286.
- [6] 杜黎明. 大口经毛细管气相色谱法直接测定植物生长激素[J]. 分析化学, 2000, (9): 114.