

# 自动顶空气相色谱法测定芒果浆中 乙烯利的残留量

付骋宇\*, 李莹, 孔祥虹, 李建华, 何强, 邹阳, 张璐

(陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

**摘要:** **目的** 建立芒果浆中乙烯利残留量的自动顶空气相色谱法检测方法。**方法** 将芒果浆样品加入顶空样品瓶中, 加入适量饱和氢氧化钾溶液, 在 80 °C 的条件下恒温加热, 氢火焰检测器检测产生的乙烯含量, 外标法定量。**结果** 乙烯利在 0.5~100.0 µg/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.9999。添加水平为 0.02、0.05、0.10 mg/kg 时, 乙烯利的平均回收率分别为 79.9%、85.4%和 86.8%, 相对标准偏差为 3.97%~5.26%。**结论** 该方法简便、快速、经济实用, 适用性强, 结果准确可靠, 可用于样品批量快速检测。**关键词:** 顶空气相色谱法; 乙烯利; 芒果浆

## Determination of residue of ethephon in mango puree by capillary gas chromatography with AutoHS headspace sampler

FU Cheng-Yu\*, LI Ying, KONG Xiang-Hong, LI Jian-Hua, HE Qiang, ZOU Yang, ZHANG Lu

(Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of the ethephon residue in mango puree by combining AutoHS headspace sampler with gas chromatography (GC). **Methods** After charging mango puree into headspace sample bottle, a certain amount of saturated KOH solution were added. Then the headspace bottle was heated up to 80 °C and ethylene released was detected by GC with a FID detector. The quantitation of ethephon was made by standard curve. **Results** The method showed a good linearity ranged from 0.5 to 100.0 µg/mL of ethephon concentration with correlation coefficients above 0.9999. The determined average recoveries were 79.9%, 85.4% and 86.8% at the spiked level of 0.02, 0.05 and 0.10 mg/kg, respectively. The relative standard deviation was between 3.97%~5.26%. **Conclusion** The method is simple, rapid, economical and practical, and the analyzed result is accurate and reliable, which is suitable for the rapid determination of sample.

**KEY WORDS:** headspace gas chromatography; ethephon; mango puree

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK016)

**Fund:** Supported by the Science and Technology Planning Project of General Administration of Quality Supervision and Quarantine of the People's Republic of China (2014IK016)

\*通讯作者: 付骋宇, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: fucy@snciq.gov.cn

\*Corresponding author: FU Cheng-Yu, Ph.D, Senior Engineer, Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, 10 Hanguang North Road, Xi'an 710068, China. E-mail: fucy@snciq.gov.cn

## 1 引言

芒果为典型热带水果,采后一般需7 d成熟,自然放置的果实成熟不均匀,影响果实外观商品性,又因成熟期不一致而造成先成熟的果过熟而大量感病腐烂<sup>[1,2]</sup>。乙烯利是一种低毒植物生产调节剂,被植物吸收后可在植株体内逐渐释放出乙烯,促进花青素形成,从而使果皮着色,提早成熟,还能刺激伤流、调节性别转化等<sup>[3,4]</sup>。因此,常采用乙烯利催熟芒果达到使其成熟一致、外观好以及防止腐烂的目的<sup>[1,5]</sup>。但乙烯利作为一种化学污染物残留在果蔬中并进入人体,对人体具有急性毒性和亚慢性毒性<sup>[6]</sup>以及致突变作用<sup>[7]</sup>,对健康造成很大影响。近年来,由于乙烯利的滥用、随意提高使用浓度及改变使用时间等现象,导致乙烯利在芒果中的残留过高,这一问题已经成为影响芒果原浆食用安全的重要因素之一。日本食品中农业化学品“肯定列表制度”及其残留限量中对于芒果中乙烯利的最大残留量为2 mg/kg;而欧盟规定芒果中乙烯利最高残留量为0.05 mg/kg。

乙烯利的检测方法主要有离子色谱法<sup>[8,9]</sup>和气相色谱法<sup>[10-17]</sup>两类,目前水果蔬菜中乙烯利测定标准 NY/T 1016-2006<sup>[2]</sup>为气相色谱法,此方法用甲醇提取样品中乙烯利后需重氮甲烷化生成可供检测的二甲基乙烯利,操作复杂,所用试剂毒性大,不利用规模快速检测。本研究提出将全自动顶空进样器与气相色谱仪联用,对测定条件进行了优化,建立了自动顶空气相色谱测定芒果浆中乙烯利的残留量的方法。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(美国安捷伦公司),配氢火焰离子化检测器(FID);色谱柱:PE Elite-wax (30 m×0.32 mm, 250 μm, 美国PE);AutoHS 自动顶空进样器(成都科林);液体涡旋混合器(德国IKA)。

乙烯利标准品(纯度98%,德国Dr. Ehrenstorfer公司)。乙烯利标准储备液:用0.1 mol/L HCl 配制1000 μg/mL的乙烯利储备液,并分别稀释至质量浓度为0.5、1、5、10、50、100 μg/mL的标准工作液,转移至聚乙烯样品瓶中储存于冰箱中备用。实验室所

用其他试剂均为分析纯,水为超纯水。

### 2.2 气相色谱条件

气相色谱柱采用PE Elite-wax (30 m×0.32 mm, 250 μm),进样口:温度250℃,分流进样,分流比为10:1,压力为6.70 Psi;载气:高纯氮气(纯度99.999%),流速为1.5 mL/min;程序升温:起始温度40℃,保持4 min,然后以20℃/min上升到150℃,保持2 min,全部程序时间9 min;检测器:氢火焰检测器(FID),温度250℃;补偿气:氮气,流速为10 mL/min,空气:450 mL/min,氢气:40 mL/min。

### 2.3 自动顶空条件

载气压力120 kPa;加压时间120 s;进样时间2 s;放空时间20 s;恒温时间120 min;循环时间20 min;加热温度80℃;进样针温度105℃;传输线温度105℃。

### 2.4 样品处理

准确称取标准工作样品或混匀的芒果浆样品5.00 g于20 mL顶空瓶中,加丙酮1 mL,饱和氢氧化钾溶液4.0 mL,加盖密封混合均匀后放入自动顶空进样器进行测定。由于乙烯利易被玻璃器皿吸附,检测前应对所用器皿进行硅烷化处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 顶空瓶溶液体积的选择

经过多次实验表明,样品以及碱液的总体积为顶空瓶体积一半时效果最佳。当总样品体积过大,则顶空瓶顶部预留体积过小,反应后顶空气体浓度过高,会造成顶空压力过大使得和实验结果不稳定的现象;而且总体积过大,顶空进样针也会插入样品中造成样品间交叉污染以及进样针腐蚀;当样品总体积过小,顶空预留空间过大,稀释了顶空气体,会造成灵敏度降低,所以20 mL顶空瓶选择溶液体积为10.0 mL。

### 3.2 标准曲线

按实验条件2.2、2.3所述,分别取标准工作溶液(0.5、1、5、10、50、100 μg/mL)10 mL进行色谱分析,测试结果以峰高(Y轴)对标准工作溶液乙烯利浓度(X轴)作图,结果如图1所示。

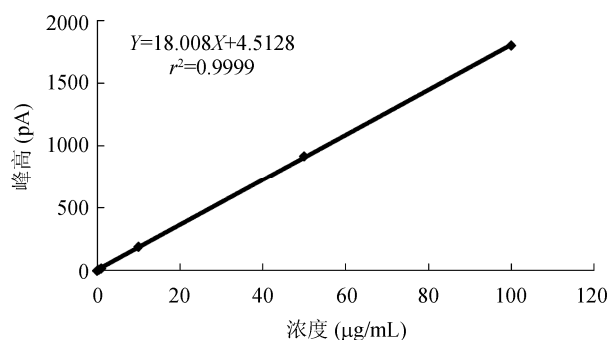


图 1 乙烯利标准曲线

Fig. 1 The determined standard curve of ethephon

实验结果表明, 在 0.5 ~ 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内乙烯利质量浓度与测试峰面积呈良好的线性关系。结果拟合所得线性方程为  $Y=18.008X+4.5128$ , 相关系数可达 0.9999。乙烯利测试结果色谱图如图 2 所示, 其中乙烯保留时间为 1.985 min。

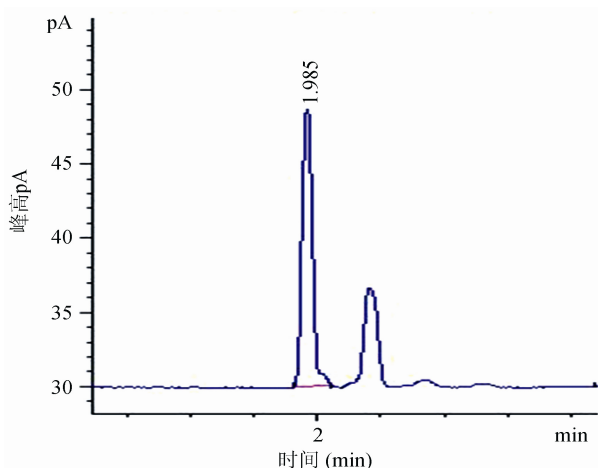


图 2 乙烯利标准品气相色谱图

Fig. 2 The gas chromatogram of ethephon standard sample

对上述标准工作溶液进行精密度测定, 每一标准工作溶液均进行 10 次平行测定, 测试结果如表 1 所示。

表 1 精密度测定结果( $n=10$ )Table 1 The determined precision of standard sample ( $n=10$ )

标准工作溶液浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.5	1	10	50	100
RSD (%)	1.97	1.31	0.27	0.06	0.05

由结果可知, 对于乙烯利标准工作溶液, 测试精密度(以相对标准偏差 RSD 计)最大只有 1.97%, 达到分析精密度要求。

### 3.3 方法的精密度和回收率

按照实验方法 2.4 所述, 称取 5.00 g 芒果浆样品, 分别添加不同浓度的乙烯利标准溶液, 做 3 水平加标回收率试验。按前述方法进行样品的气相色谱分析, 测定添加回收率。结果列于表 2。

结果表明, 乙烯利在 3 个水平上添加平均回收率为 79.9%~86.8%, 符合残留分析的要求; 测定结果的精密度(以相对标准偏差 RSD 计)为 3.97%~5.26%。

但实验结果中乙烯利检出浓度偏高。这是由于芒果本身也可能产生内源性乙烯, 而检测使用芒果浆并非不含乙烯的空白样品, 无法排除样品本身产生的干扰, 导致乙烯利检出浓度偏高。

## 4 结论

本研究采用顶空气相色谱法实现了成功检测芒果浆中的乙烯利残留。该方法利用乙烯利在碱性水溶液中受热分解成乙烯的特性, 采用顶空进样, 使用氢火焰离子检测气实现乙烯利的快速检测, 具有快速、灵敏、准确、成本低等优点, 乙烯利的最低检测限为 0.01 mg/kg。但芒果的内源性乙烯可能对该法造成干扰, 导致乙烯利检出浓度偏高。

表 2 精密度和回收率结果( $n=6$ )Table 1 The determined precision and recovery rate of mango puree sample ( $n=6$ )

添加量(mg/kg)	回收率(%)						平均回收率(%)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
0.02	78.9	77.8	80.1	79.2	75.6	87.9	79.9	5.26
0.05	81.6	82.3	87.6	83.7	84.6	92.5	85.4	4.77
0.10	86.5	87.2	93.1	82.7	85.9	85.5	86.8	3.97

## 参考文献

- [1] 罗保康, 韦祖桂, 邓飞洪. 芒果药剂催熟试验 [J]. 广西热作科技, 1991, 1: 7-9.  
Luo BK, Wei ZG, Deng FH. Mango ripening test [J]. Guangxi Trop Agric, 1991, 1: 7-9.
- [2] NY/T1016—2006 水果蔬菜中乙烯利残留量的测定-气相色谱法[S].  
NY/T1016—2006 Determination of residue of ethephon in fruit and vegetable by gas chromatography [S].
- [3] 岳晖, 王文亮, 邹元娟. 乙烯利在果蔬中的应用及其残留的危害分析[J]. 中国食物与营养, 2009, 9: 14-15.  
Yue H, Wang WL, Wu YJ. Hazard analysis and residue of application of ethephon in fruit and vegetable [J]. Food Nutr China, 2009, 9: 14-15.
- [4] Ugare B, Banerjee K, Ramteke SD, *et al.* Dissipation kinetics of for chlorfenuron, 6-benzyl aminopurine, gibberellic acid and ethephon residues in table grapes (*Vitis vinifera*) [J]. Food Chem, 2013, 141(4): 4208-4214.
- [5] Chacko EK, Kohli RR, Randhawa GS. Investigations on the use of (2-chloroethyl) phosphonic acid (ethephon, CEPA) for the control of biennial bearing in mango [J]. Sci Hortic, 1974, 2(4): 389-398.
- [6] 张海东, 李斐, 杨治峰, 等. 乙烯利的毒理学研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(11): 1032-1034.  
Zhang HD, Li F, Yang ZF, *et al.* Toxic effects of ethephon on human health: a review of recent studies [J]. Environ Health, 2014, 31(11): 1032-1034.
- [7] 于文辉, 高永泉, 赵文, 等. 乙烯利体内致突变性研究[J]. 农药学学报, 2006, 8(2): 184-186.  
Yu WH, Gao YQ, Zhao W, *et al.* Study on mutation of ethephon in mice [J]. Chin J Pestic Sci, 2006, 8(2): 184-186
- [8] 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, 18(8): 1544-1545.  
Jing L, Wang L. Ion chromatography determination of ethephon residues in fluid [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(8): 1544-1545.
- [9] 贾丽, 范筱京, 顾平圻, 等. 离子色谱法测定土壤中植物激素乙烯利[J]. 分析试验室, 2006, 25(10): 99-101.  
Jia L, Fan YJ, Gu PZ, *et al.* Determination of ethephon in soil by ion chromatography [J]. Anal Lab, 2006, 25(10): 99-101.
- [10] 郭潇, 孙昌梅, 田益玲, 等. 乙烯利在果蔬中残留量的快速分析方法[J]. 食品研究与开发, 2008, 2: 116-119.  
Guo X, Sun CM, Tian YL, *et al.* Rapid determination method of ethephon residues in fruits and vegetables [J]. Food Res Dev, 2008, 2: 116-119.
- [11] 孔祥虹, 李春艳, 邹阳, 等. 顶空气相色谱法快速测定肉及肉制品中乙烯利的残留量[J]. 分析试验室, 2010, 29(4): 18-21.  
Kong XH, Li CY, Zhou Y, *et al.* Rapid determination of ethephon residues in meats and meat products by head space gas chromatography [J]. Anal Lab, 2010, 29(4): 18-21.
- [12] 姚伟琴, 李锋格, 尚德军, 等. 自动顶空气相色谱法测定番茄酱中乙烯利的残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(8): 1537.  
Yao WQ, Li FG, Shang DJ, *et al.* Determination of residue of ethephon in tomato paste by capillary gas chromatography with AutoHS headspace sampler [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(8): 1537.
- [13] 储晓刚, 雍炜, 蔡慧霞, 等. 顶空气相色谱法快速测定浓缩菠萝汁中乙烯利的残留量[J]. 色谱, 2001, 19(3): 286-288.  
Chu XG, Yong W, Cai HX, *et al.* Rapid determination of ethephon residues in concentrated pineapple juice by head-space gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2001, 19(3): 286-288.
- [14] 周艳明, 牛森, 许仁骥, 等. 水果、蔬菜中乙烯利残留量的测定方法[J]. 食品科学, 2006, 19(3): 176-178.  
Zhou YM, Niu S, Xu J, *et al.* Assay method of ethephon residue in fruits and vegetables [J]. Food Sci, 2006, 19(3): 176-178.
- [15] 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, 6: 32-35.  
Li XN, Liu LT, Chen Z, *et al.* Determination of ethephon residue in tomatoes by GC [J]. Pestic Sci Admin, 2013, 6: 32-35.
- [16] Deme P, Upadhyayula VVR. Ultra performance liquid chromatography atmospheric pressure photoionization high resolution mass spectrometric method for determination of multiclass pesticide residues in grape and mango juices [J]. Food Chem, 2015, 173: 1142-1149.
- [17] Filho AM, dos Santos FN, de Paula Pereira PA. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes [J]. Talanta, 2010, 81(1-2): 346-354.

(责任编辑: 白洪健)

## 作者简介



付骋宇, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: fucy@snciq.gov.cn