

顶空气相色谱法快速测定肉及肉制品中乙烯利的残留量

孔祥虹^{*1}, 李春艳², 邹阳¹, 何强¹, 储晓刚³

(1. 陕西出入境检验检疫局, 西安 710068; 2. 西安理工大学理学院, 西安 710054;
3. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要: 利用乙烯利在碱性水溶液中受热能够快速分解成乙烯的特性, 建立了顶空气相色谱法快速测定乙烯利在肉及肉制品中残留量的方法。在样品中添加碱液后恒温加热, 吸取顶空瓶中的上层气体, 采用石英毛细管色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器测定。该方法的检测限为 0.01 mg/kg, 回收率为 90.9%~96.0%, 相对标准偏差为 3.5%~8.5%。适用于猪肉、牛肉、鸡肉等肉及肉制品中乙烯利残留量的检测。

关键词: 乙烯利; 残留量; 顶空气相色谱; 肉及肉制品

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2010)04-018-04

乙烯利(Ethephon)是一种促进植物生长的调节剂, 它可以加速水果及蔬菜成熟。但是乙烯利的超量滥用, 造成食品中乙烯利残留严重超标, 特别是乙烯利通过在动物体内积累, 导致肉类产品中含有乙烯利, 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。

乙烯利残留量的检测主要集中在水果、蔬菜、果汁及土壤中, 相应的检测方法有离子色谱法^[1, 2]和气相色谱法^[3, 4]两类。对于肉类产品中乙烯利残留量的检测方法, 只有衍生化法^[5], 该方法已无法满足快速、高效检测的需求。本文参考文献^[6~8], 利用乙烯利在碱性水溶液中受热能够快速分解成乙烯的特性, 在样品中加适量的浓碱液, 并在 70 °C 下恒温加热。用气相色谱法测定, 外标法定量。该方法具有简便、快速、灵敏、准确的特点且方法的回收率、精密度和检测下限都符合残留检测的要求, 适合于肉及肉制品的出口及质量控制中乙烯利残留的检验。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 带有氢火焰离子化

检测器(FID); 7694E 自动顶空进样器(美国 Agilent 公司); 色谱柱: HP-1701 (30 m × 0.53 mm × 1.0 μm); 顶空样品瓶(20 mL); 液体涡旋混合器。

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 1.00 mg/mL 的乙烯利储备液, 储存于冰箱中备用。再用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液将储备液稀释至质量浓度为 0.1、0.2、0.5、1、5、10、50、100 mg/L 的标准工作液。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。

1.2 实验方法

操作中应注意乙烯利可以被玻璃器皿吸附, 故检测前应先将这些器皿进行硅烷化处理。乙烯利标准储备液及标准工作液应存放在聚乙烯瓶中。称取 10.00 g 样品于 20 mL 顶空瓶中, 加入 3 mL KOH (饱和)溶液, 立即将瓶盖压好。在涡旋混合器上将样液混匀, 放入已预热到 70 °C 的电热恒温水浴锅中, 恒温加热 2 h, 其间不时摇动, 取出顶空瓶放到顶空进样器上待测。

1.3 顶空汽化条件

炉温 80 °C; 定量环温度 80 °C; 气体传输线温

* 收稿日期: 2009-05-17; 修订日期: 2009-08-01

基金项目: 中国出入境检验检疫行业标准制标(2007B994r)项目资助

作者简介: 孔祥虹(1965-), 男, 高级工程师; E-mail: kong-xiarghong@163.com

度 100 °C; 气相色谱运行时间 15 min; 样品瓶在炉内平衡时间 5.0 min; 样品瓶内加压时间 0.4 min; 定量环充样气时间 0.2 min; 定量环平衡时间 0.02 min; 进样时间 0.2 min。

1.4 气相色谱条件

采用 HP-1701 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.53 mm × 1.0 μm); 进样口温度 180 °C; 载气为高纯氮气 (纯度大于 99.999%), 流速为: 1.0 mL/min; 柱温升温程序: 初始温度 60 °C 保持 4 min, 以 50 °C/min 升至 250 °C, 保持 7 min, 全部程序时间 12.8 min; 检测器: 氢火焰离子化检测器 (FID), 温度: 250 °C, 氢气流量: 40 mL/min, 空气流量: 450 mL/min, 辅助气流量: 45 mL/min; 分流进样, 分流比 5:1, 分流流量: 5 mL/min; 进样量: 1 mL。

2 结果与讨论

2.1 碱液的浓度及用量

本方法利用了乙烯利在碱性条件下加热可分解释放出乙稀的化学性质。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 6 组实验值: 300 g/L KOH 溶液分别添加 1 mL、3 mL 和 5 mL, 饱和 KOH 溶液分别添加 1 mL、3 mL 和 5 mL。结果表明, 随着碱液量的增加, 乙烯利分解的完全程度和速度逐渐加大。当 KOH 饱和溶液的用量为 3 mL 时乙烯利已基本分解完全。最终选择 KOH 饱和溶液添加 3 mL。

2.2 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。在选定的碱液为 KOH 饱和溶液的条件下, 反应 2.5 h, 比较了加热温度分别是 60、65、70、80 和 90 °C 时乙烯利的分解速度和程度。回收率分别为 62.3%、79.8%、93.6%、92.8%、93.1%, 最终选择 70 °C 为反应温度。

2.3 反应时间

实验了 1.5、2、2.25、2.5、2.75、3 h 6 种反应时间, 结果表明, 反应时间 2.5 h 时, 回收率可达最高; 时间再延长, 回收率不但不增加, 反而有下降趋势。

2.4 加入挥发性溶剂的影响

一般来说, 温度越高, 蒸气压越大, 顶空气体

中待测组分浓度就越高, 但太高会导致溶剂的蒸气分压增大, 待测组分的蒸气分压变小, 测定灵敏度反而降低; 同时, 顶空瓶内压强过高, 易造成气体泄漏等问题, 影响定量测定。在不同浓度样品的处理中均添加 1 mL 丙酮, 对照组其他处理均相同, 仅不加丙酮, 结果发现丙酮对于提高灵敏度确有作用。但是, 加入丙酮的样品, 回收率不是很稳定, 因此, 本试验选择不添加挥发性溶剂的方式。

2.5 色谱柱的选择

乙烯利的分解产物乙烯的相对分子质量是 28, 出峰较快, 其余溶剂及杂质的色谱峰都在其后出峰。本实验还对不同极性的毛细管色谱柱的分离效果进行了考察, 发现 HP-1701 的分离效果与灵敏度更高。

2.6 标准曲线与检测限

在所确定的实验条件下, 移取一系列标准溶液 (0.1、0.2、0.5、1.0、5.0、10.0 μg/mL), 以峰面积 (Y 轴) 对相应浓度 (X 轴) 作图, 结果表明, 在 0.1~10.0 (μg/mL) 范围内质量浓度与峰面积呈良好的线性关系, 线性方程为 $y = 4.7183x + 0.4381$, 相关系数为 0.9999。

称取 10.0g 肉类样品, 按实验方法处理, 定容 1.00 mL, 进样量 1 mL 计算, 猪肉、牛肉、鸡肉及肉制品中乙烯利的最低检测限均为 0.01 mg/kg。标准品的色谱图见图 1。

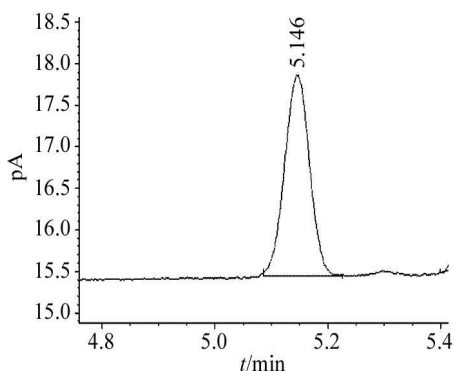


图 1 乙烯利标准品气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of an ethephon standard solution

2.7 精密度和回收率

以猪肉、牛肉、鸡肉为实验样品。选取不含乙烯利的空白样品, 称取样品 10.0 g, 分别往样品中添加 1 mL 质量浓度为 0.1、0.2 和 0.5 μg/mL 的乙烯利标准工作液, 重复测定 6 次, 结果见表 1。符

合农药残留分析的要求。图 2 是猪肉、牛肉、鸡肉样品添加乙烯利的色谱图。

2.8 样品分析

利用本文建立的方法对市售的猪肉、鸡肉、

鱼肉及香肠等肉制品进行了检测, 其中部分鱼肉和牛肉中检出乙烯利。部分样品中乙烯利残留浓度超出限量要求, 应引起重视。

表 1 方法的回收率和精密度测定结果

Tab. 1 The results of recovery and precision test ($n=6$)

添加量 $w/(mg/kg)$	平均回收率/%			RSD/%		
	猪肉	牛肉	鸡肉	猪肉	牛肉	鸡肉
0.01	91.2	90.9	91.0	6.8	8.5	8.4
0.02	93.9	94.9	92.3	6.2	4.8	7.1
0.05	95.1	94.6	96.0	5.1	3.5	3.5

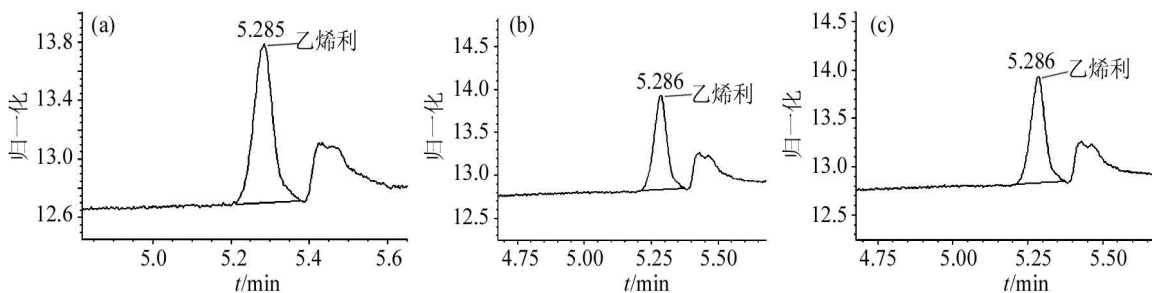


图 2 肉样品添加乙烯利色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of pork beef and chicken samples spiked with ethephon standard

(a) 猪肉; (b) 牛肉; (c) 鸡肉

参考文献

- [1] 贾丽, 范筱京, 顾平圻等. 分析试验室, 2006, 25(10): 99
- [2] 张培敏, 吴军, 徐育. 农药, 2001, 40(11): 22
- [3] 尹桂豪, 党玉丽, 刘茵等. 河南农业大学学报, 2006, 40(6): 611
- [4] Shigeyuki Takenaka. Agric Food Chem, 2002, 50: 7515
- [5] SN 0705-1997 出口肉及肉制品中乙烯利残留量检验方法
- [6] 储晓刚, 雍炜, 蔡慧霞等. 色谱, 2001, 19(3): 286
- [7] 郭潇, 孙昌梅, 田益玲等. 食品研究与开发, 2008, 29(2): 116
- [8] 姚伟琴, 李锋格, 尚德军等. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(8): 1537

Rapid determination of ethephon residues in meats and meat products by head space gas chromatography

KONG Xiang-hong^{*1}, LI Chun-yan², ZOU Yang¹, HE Qiang¹ and CHU Xiao-gang³ (1. Shanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068; 2. College of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054; 3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123), Fenxi Shiyanshi, 2010, 29(4): 18~21

Abstract: A rapid method has been developed for the determination of residues of 2-chloroethylphosphonic acid (ethephon) in meats and meat products by means of the headspace gas chromatography based on degradation of ethephon to ethylene in an alkaline solution by heating. The sample in the alkaline solution was first loaded in headspace bottle, and then the headspace bottle was heated up. The headspace gas of the sample was extracted and detected by GC with FID. The detection limit was 0.01 mg/kg, the recoveries 80.3%~104.5%, and the relative standard deviations

3.5%~8.5%。This determination method is feasible to test the ethephon residues in pork, beef and chicken products.

Keywords: Ethephon; Residues; Headspace gas chromatography; Meats and meat products

关于召开中国有色金属分析情报网第十一届轻金属分析学术会议 暨《铝及铝合金化学分析方法》标准宣贯培训会议的通知

根据中国有色金属分析情报网工作安排及上届会议干事会和代表的建议,第十一届全国轻金属分析学术会议由中国铝业郑州研究院主办,会议拟于 2010 年 9 月下旬在郑州市召开,现将会议征文及有关事宜通知如下:

一、会议征文内容:

- 1、有关铝、镁、锂、铷、铯、工业硅等轻金属冶炼产品及其加工产品分析检测方法的研究报告。
- 2、轻金属产品生产过程中关于环境保护的分析检测方法研究、仪器使用经验和基础理论研究。
- 3、标准物质的研究和标准分析方法的研究报告。
- 4、氧化铝、炭素材料、氟化盐、白云石、硅石等原材料的分析检测方法与物理性能检测技术的应用与研究。
- 5、实验室管理、实验室认可和分析技术培训方面的经验介绍。
- 6、轻金属行业和质量状况分析。

二、标准宣贯培训内容:

- 1、GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准中新增元素的分析方法、ICP-AES 测定元素含量方法。
- 2、铝及铝合金中 Na、Li 等难检出元素的分析方法。
- 3、欧盟 ROHS 指令规定的 Pb、Cd、Hg、Cr 元素以及 As 和其他有害元素的分析方法。
- 4、GB/T 7999-2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》。

三、征文要求:

- 1、凡在国内外正式刊物及全国学术会议上发表过的论文不在应征范围。
- 2、论文以 Word 文字处理系统编排,论文标题用三号黑体字,作者单位及姓名用四号楷体字,“摘要”二字用五号黑体字,摘要内容用五号楷体字,正文用五号仿宋体字,字符跨度 10.5 磅,行跨度 14.25 磅,页边距上下各 2.45 厘米,左右各 3.17 厘米。

四、征文截止日期: 2010 年 8 月 15 日

地址:河南省郑州市上街区济源路 82 号质检中心(450041) 石磊 收

准备参加会议的单位,请与 2010 年 7 月 31 日前将会议回执返回,待确定会议具体时间和地点后另行通知。

电话: 0371-68918693、68918315

传真: 0371-68918400、68930371

中国有色金属分析情报网轻有色分网
国家轻金属质量监督检验中心
2010 年 2 月 28 日