

气相色谱分析柑橘类水果中残留的苯丁锡

刘志杏¹, 郭平², 王远兴^{1*}, 占春瑞^{2*}, 左海根²

(1. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047;

2. 江西出入境检验检疫局, 江西南昌 330002)

摘要:建立了气相色谱-火焰光度检测器测定柑橘类水果中苯丁锡残留量的检测方法。样品在酸性条件下经丙酮及正己烷萃取并浓缩,用正己烷溶解残渣,经乙基溴化镁衍生后,采用硅胶固相萃取柱净化,正己烷-二氯甲烷(体积比为4:1)混合液洗脱,用毛细管气相色谱-火焰光度检测器(锡滤光片:610 nm)测定,外标法定量。结果表明:该方法的线性范围为0.2~2.0 mg/L,相关系数r=0.9995;当阴性脐橙样品中加标水平为0.1~0.4 mg/kg时,苯丁锡的回收率为79.6%~109.6%,相对标准偏差为3.60%~9.05%,方法的检出限为0.1 mg/kg。该方法重复性好,灵敏度高,完全满足国内外柑橘类水果中苯丁锡残留分析的要求。

关键词:气相色谱;苯丁锡;残留;柑橘

中图分类号:O658 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-8713(2009)06-0760-04 **栏目类别:**研究论文

Determination of fenbutatin oxide residue in orange products by gas chromatography

LIU Zhixing¹, GUO Ping², WANG Yuanxing^{1*}, ZHAN Chunrui^{2*}, ZUO Haigen²

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Jiangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330002, China)

Abstract: An analytical method for the determination of fenbutatin oxide (FBT) residue in oranges by capillary gas chromatography-flame photometric detection (GC-FPD) was developed. The FBT was extracted with acetone-acetic acid (99:1, v/v) and hexane, filtered and evaporated by nitrogen evaporator in a water bath at 35 °C. The residue was dissolved in hexane. The FBT in the solvent was derivatized with ethylmagnesium bromide for 15 min, 1 mol/L hydrochloride was added, the supernatant was collected and the solvent was evaporated to get dry supernatants, then the supernatant was dissolved in hexane and cleaned up with a silica solid phase extraction column, eluted with 5 mL hexane-dichloromethane (4:1, v/v), determined by GC. The standard curve was linear in the range of 0.2~2.0 mg/L. The correlation coefficients (r) were more than 0.9995, the average recoveries were 79.6%~109.6% with the relative standard deviations (RSDs) of 3.60%~9.04% at the spiked levels of 0.1~0.4 mg/kg, and the detection limit of fenbutatin oxide was 0.1 mg/kg. This method is suitable for the analysis of fenbutatin oxide residue in orange products.

Keywords: gas chromatography (GC); fenbutatin oxide (FBT); residue; orange

苯丁锡(fenbutatin oxide),中文商品名为托尔克,化学名为双-[三(2-甲基-2-苯基丙基)锡]氧化物,由壳牌化学公司于1974年开发^[1],属于有机锡类杀螨剂,对植物叶螨、瘿螨和锈螨具有良好的防治效果,主要用于防治柑橘、苹果、葡萄、茶树和蔬菜等作物的叶螨,具有较长的残效期^[2,3]。世界各国均

对苯丁锡在柑橘类水果中的残留限量提出了要求,日本等国将柑橘中苯丁锡的最大残留量(MRL)定值为5.0 mg/kg^[4]。目前我国还没有柑橘中苯丁锡残留测定的标准方法,因此建立柑橘中快速、准确、灵敏度高的苯丁锡残留检测方法十分必要。苯丁锡难以气化,因此必须经过衍生化反应才能用气相色

*通讯联系人:王远兴,博士,教授。Tel: (0791) 8304447-8315, Email: yuanxingwang@ncu.edu.cn

占春瑞,高级工程师。Tel: (0791) 8329125。

基金项目:教育部长江学者和创新团队发展计划项目子课题(IRT0540)。

收稿日期:2009-02-27

谱法(GC)测定。目前报道的苯丁锡残留的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[1]、气相色谱质谱法(GC-MS)^[5-9]、GC法^[10-13]。这些报道主要涉及水及动物源性食品中苯丁锡的残留分析,而有关植物源性食品特别是柑橘类产品中苯丁锡残留检测方法的报道较少。本文针对柑橘类基质的复杂性建立了适合柑橘类水果中微量苯丁锡的测定方法。该方法提取效率高,重现性好,回收率高且稳定,可满足国内外柑橘类水果中苯丁锡残留量检测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

岛津GC-2010型气相色谱仪,配有火焰光度检测器(锡滤光片:610 nm),AOC自动进样器。旋涡混合器(上海康华生化仪器制造厂),SIGMA 3K15高速冷冻离心机(美国Sigma公司),Mettler-TOLEDO AE-240型精密电子天平(梅特勒托利多公司),HGC-12型氮吹仪(HENGATO & D公司)。

丙酮、二氯甲烷、正己烷(HPLC级)购于美国Fisher公司。0.5 mol/L乙基溴化镁的乙醚溶液购于英国Johnson Matthey公司。苯丁锡标准品(纯度98%)购于德国Dr Ehrenstorfer公司。冰乙酸(分析纯)购于江西同盟试剂化工厂。硅胶柱购于美国Mallinckrodt Baker公司。

1.2 色谱条件

色谱柱:Rtx-1柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温:150(保持1 min),以25/min升至280(保持9 min)。进样口温度:280;检测器温度:300;检测波长:610 nm;载气(氮气)流速:1.0 mL/min;氢气流速:100 mL/min;空气流速:80 mL/min;尾吹气流速:5.0 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL。

1.3 试样制备

剥离样品表皮,取可食部分,将其收集于烧杯中,用均质机均质后冰冻保存。

1.3.1 提取

称取试样约5 g,置于50 mL离心管中,加入5 mL水、10 mL丙酮乙酸(体积比为99:1)溶液和10 mL正己烷,旋涡混合器上混匀1 min后于离心机上离心(4 200 r/min)5 min,将正己烷层转移至50 mL离心管中。再用5 mL正己烷重复提取残渣2次。合并正己烷萃取液于离心管中,在35下用氮气吹干。

1.3.2 衍生

向离心管中加入5 mL正己烷溶解残留物,加入0.5 mL乙基溴化镁,静置15 min。加入1 mol/L

的盐酸4 mL,充分混匀,静置片刻,移取上清液(正己烷层)于玻璃离心管中。再用5 mL正己烷重复提取残渣2次。合并正己烷提取液于离心管中,在35下氮吹仪上吹干,备用。

1.3.3 净化

向玻璃离心管中加入3 mL正己烷溶解衍生产物,过预先用3 mL丙酮、5 mL正己烷活化的硅胶柱,用5 mL正己烷-二氯甲烷(体积比为4:1)混合液洗脱,收集洗脱液于小试管中,在35下氮吹仪上吹至近干,再准确加入1 mL正己烷溶解,供GC测定。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

2.1.1 提取剂的选择

柑橘类样品除水分含量高外,还带有颜色,且品种不同颜色不同,这给提取、分析和测定样品中的苯丁锡带来了麻烦。为了能够将残留在柑橘类产品中微量的苯丁锡高效率地提取出来,本文比较了酸性条件下丙酮-正己烷、丙酮-石油醚的提取回收率。结果表明二者的提取回收率均在95%左右,但丙酮-石油醚提取液的基质较复杂,产生色素干扰。因此,本文选择丙酮-正己烷作为提取剂。

2.1.2 衍生剂的选择

苯丁锡是有机锡氧化物,沸点高,不能直接进行气相色谱分析,对苯丁锡的测定主要是通过衍生化反应将其转化成无机锡再进行测定。常用的衍生试剂主要有各种格林试剂。以甲基格林试剂进行衍生反应产生的有机锡化合物易挥发,在前处理过程中有机锡化合物会大量损失;另外,甲基格林试剂不能用于衍生自然界中存在的甲基丁基锡化合物,因为这样可能会造成形态的混淆^[14]。因此,本文选择市售的乙基溴化镁的乙醚溶液作为衍生试剂。

2.1.3 净化方法的选择

在提取、衍生方法相同的条件下,考察了C18柱、硅胶柱(Silica柱)、弗罗里硅土柱(Florisil柱)、中型氧化铝柱(Alumina-N柱)的净化效果,获得的苯丁锡平均回收率分别为78.6%、98.4%、95.8%、80.3%。由于硅胶柱获得的平均回收率最高为98.4%,因此实验选择硅胶柱净化,同时对洗脱试剂进行了优化,对不同体积比的正己烷-乙酸乙酯、正己烷-二氯甲烷的洗脱效果进行试验,结果表明:当基质加标过柱时,采用正己烷-乙酸乙酯作为洗脱剂,由于洗脱剂中含有乙酸乙酯,杂质容易被洗脱下来,因而不能满足检测要求;而采用正己烷-二氯甲烷作为洗脱剂,洗脱的干扰组分较少,且以正己烷-

二氯甲烷(体积比为 4:1)的洗脱效果最好,回收率最高。因此,选择正己烷-二氯甲烷(体积比为 4:1)混合液作为洗脱剂。

2.2 方法的评价

2.2.1 方法的回收率

以不含苯丁锡残留的脐橙、蜜柚和蜜橘为实验材料进行 3 个添加水平(0.1, 0.2, 0.4 mg/kg)的苯丁锡添加回收测定,每个样品基体及其 3 个添加水平重复测定 6 次,回收率与精密度见表 1,

表 1 不同柑橘类产品中苯丁锡的加标回收率和相对标准偏差(RSD)(n=6)

Table 1 Recoveries and the relative standard deviations (RSDs) of fenbutatin oxide at different spiked levels (n=6)

Sample	Spiked/(mg/kg)	Recovery/%	RSD/%
Tangerine (蜜橘)	0.4	79.6	5.9
	0.2	80.6	8.3
	0.1	88.8	7.6
Navel orange (脐橙)	0.4	83.6	7.9
	0.2	79.9	3.6
	0.1	86.4	6.5
Pomelo (蜜柚)	0.4	80.4	9.0
	0.2	81.3	8.8
	0.1	87.5	9.0

2.2.2 日内及日间精密度的测定

在阴性脐橙样品中按 0.1, 0.2, 0.4 mg/kg 3 个水平分别添加苯丁锡标准溶液,在 1 d 内重复测定 6 次,在 1 周内重复测定 6 d,计算日内及日间精密度,结果见表 2。

2.2.3 方法的检出限及线性关系

用正己烷作溶剂,将苯丁锡配制成适当浓度的标准溶液,按 1.3 节所述方法操作,按 1.2 节所述色谱条件进行分析,苯丁锡在 0.2~2.0 mg/L 范围内其质量浓度(X)与峰面积(Y)呈线性关系,相关系数为 $r = 0.9995$,回归方程为 $Y = 149901.0X - 3605.746$ 。

以 3 倍信噪比计,经实际加标测得苯丁锡在柑橘样品中的最低检出限为 0.1 mg/kg。

2.3 实际样品分析

从江西出入境检验检疫局抽取 3 种柑橘类(脐橙、蜜柚、蜜橘)品种,按建立的方法进行苯丁锡残留量检测,测定结果表明所测样品均为阴性。脐橙空白样品、苯丁锡标准溶液及脐橙加标样品的色谱图见图 1。

表 2 阴性脐橙样品中添加苯丁锡的日内及日间精密度(n=6)

Table 2 Intra-day and inter-day precisions of febutatin oxide spiked in negative navel orange (n=6)

Spiked/(mg/kg)	Intra-day		Inter-day	
	mean \pm SD/(mg/kg)	RSD/%	mean \pm SD/(mg/kg)	RSD/%
0.1	0.090 \pm 0.017	3.75	0.090 \pm 0.034	7.67
0.2	0.198 \pm 0.042	4.24	0.164 \pm 0.040	4.90
0.4	0.392 \pm 0.043	2.19	0.340 \pm 0.062	3.63

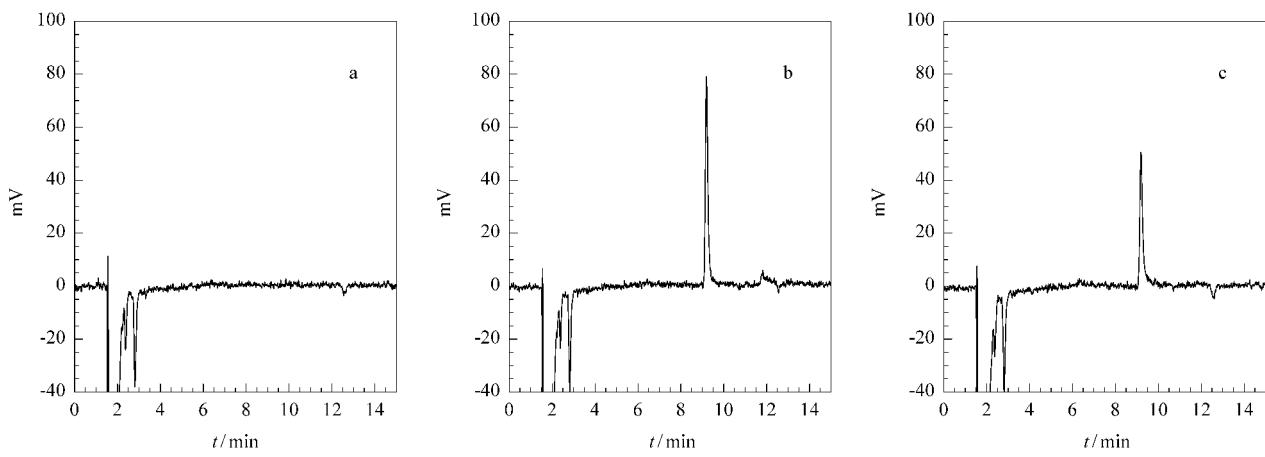


图 1 (a) 脐橙空白样品、(b) 苯丁锡标准溶液(1.0 mg/L)和(c) 脐橙加标(0.1 mg/kg)样品的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of (a) a negative blank navel orange sample, (b) fenbutatin oxide standard solution (1.0 mg/L) and (c) a spiked navel orange sample (0.1 mg/kg)

3 结语

本文建立了快捷、简便的检测柑橘类水果中苯丁锡残留的气相色谱方法。该方法能够有效地去除基质中的色素等杂质,抗干扰能力强,较好地保护了

色谱系统;方法的重复性好,日内和日间测定精密度均能满足残留分析的要求;检出限可满足国内外对柑橘类水果中苯丁锡限量的要求。所建立的方法已实际应用于江西出入境检验检疫局对柑橘中苯丁锡的检测。

参考文献:

[1] Ji R Q, Zhu C M. Modern Agrochemicals (季汝泉, 朱传明. 现代农药), 2005, 4(3): 21

[2] Jiang K Z, Chen G X, Huang Q Q, et al. Chinese Journal of Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (蒋可志, 陈关喜, 黄巧巧, 等. 理化检验: 化学分析), 2004, 40(8): 254

[3] Pharmacopoeia Commission of People's Republic of China. Pharmacopoeia of People's Republic of China. Beijing: Chemical Industry Press (国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 北京: 化学工业出版社), 2000

[4] Japanese Ministry of Health, Labour and Welfare. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, transl. Maximum residue limits of agricultural chemicals in foods. Volume of agricultural chemicals: Positive list system in Japan. Beijing: Standards Press of China (日本厚生劳动省. 中国国家质量监督检验检疫总局, 译. 食品中农业化学品残留限量. 药品卷: 日本肯定列表. 北京: 中国标准出版社), 2006: 492

[5] Cui L Y, Liu S C, Lü G. Chemical Reagents (崔连艳, 刘绍从, 吕刚. 化学试剂), 2008, 30(1): 23

[6] Lei Z, Huang C J, Jia L, et al. Journal of Instrumental Analysis (雷瓒, 黄长江, 贾丽, 等. 分析测试学报), 2003, 22(2): 28

[7] Chou C C, Lee M R. J Chromatogr A, 2005, 1064: 1

[8] Muñoz J, Baena J R, Gallego M, et al. J Chromatogr A, 2004, 1023: 175

[9] Babu Rajendran R, Tao H, Miyazaki A, et al. J Environ Monit, 2001, 3: 627

[10] Wasik A, Ciesielski T. Anal Bioanal Chem, 2004, 378(5): 1357

[11] Bancon Montigny Ch, Lespes G, Potin Gautier M. J Chromatogr A, 2000, 896: 149

[12] Amirav A, Jing H W. Anal Chem, 1995, 67(18): 3305

[13] Zhou Q F, Jiang G B. Journal of Analytical Science (周群芳, 江桂斌. 分析科学学报), 2006, 18(3): 240

[14] Maguire R J. Environ Sci Technol, 1984, 18(4): 291