

硅烷化衍生气相色谱法测定蔬菜、水果中 乙烯利残留量

Determination of ethephon residues in vegetables and fruits by silane derivation gas chromatography

王杰斌^{1,2} 洪霞^{1,2} 钱滢文^{1,2} 柴宗龙^{1,2}

WANG Jie-bin^{1,2} HONG Xia^{1,2} QIAN Yin-wen^{1,2} CHAI Zong-long^{1,2}

周鑫魁^{1,2} 张彦军^{1,2} 张亚鑫^{1,2}

ZHOU Xin-kui^{1,2} ZHANG Yan-jun^{1,2} ZHANG Ya-xin^{1,2}

(1. 甘肃省商业科技研究所, 甘肃 兰州 730010; 2. 甘肃中商食品质量检验检测有限公司, 甘肃 兰州 730010)

(1. Gansu Institute of Business and Technology, Lanzhou, Gansu 730010, China;

2. Gansu Zhongshang Food Quality Test and Detection Co., Ltd., Lanzhou, Gansu 730010, China)

摘要:建立测定蔬菜、水果中乙烯利残留量的硅烷化衍生-气相色谱(GC-FPD)检测方法,样品经甲醇超声提取,乙醚液液萃取,浓缩吹干,分别比较2种硅烷化试剂在不同衍生条件下的衍生效果,采用火焰光度检测器(磷滤光片)的气相色谱仪测定,外标法定量。结果显示:在吹干的提取物中加入100 μ L BSTFA和50 μ L 乙腈,于烘箱中65 $^{\circ}$ C衍生35 min的衍生效果最佳;乙烯利浓度为10~5 000 μ g/L时,线性关系良好,相关系数均在0.999以上,方法的检出限为1 μ g/kg,定量限为3 μ g/kg。3种浓度水平下不同基质中乙烯利的回收率为84.3%~95.1%,相对标准偏差为1.31%~3.92%。该方法前处理简单,抗干扰能力强,灵敏度高,方法稳定,适用于蔬菜、水果中乙烯利残留量的测定。

关键词:三甲基硅烷化;气相色谱;BSTFA;MSTFA;乙烯利

Abstract: A silane derivatization gas chromatography (GC-FPD) detection method was established to determine the residual amount of ethylene in vegetables and fruits. Samples from ultrasonic extraction by methanol, liquid-liquid extraction by ether, and concentrated blow drying, were compared the derivative effects of 2 kinds of silanization reagents under different derivatization conditions. After that, they were determined by gas chromatograph with flame photometric detector (P filter), external scalar method. The optimum derivation

was as follows. Adding 100 μ L BSTFA and 50 μ L acetonitrile to the dry extract, derivation 35 min in the oven at 65 $^{\circ}$ C. The external has good linear relationship in the concentration ranged from 10 to 5 000 μ g/L, and the correlation coefficient was above 0.999, with the detection limit of 1 μ g/kg and the limits of quantification of 3 μ g/kg. The recovery rate of ethephon in different substrates at 3 concentrations was 84.3%~95.1%, and the relative standard deviation was 1.31%~3.92%. The method was simple, strong anti-interference ability, sensitive and stable, and was suitable for the determination of ethephon residues in vegetables and fruits.

Keywords: trimethyl silanization; gas chromatography; BSTFA; MSTFA; ethephon

乙烯利化学名2-氯乙基磷酸,是一种植物生长调节剂型农药,在部分果蔬生产中使用普遍,被广泛应用于农作物生长调节和水果蔬菜催熟,但使用不当,过量的乙烯利会造成果蔬中乙烯残留,食用后可能产生危害,如加速衰老,腐蚀消化道,造成消化道溃疡等^[1]。近年来国外对果蔬中乙烯利残留量都进行了严格限制,欧盟最新规定的果蔬中乙烯利最高限量为0.05 mg/kg^[2]。

乙烯利是酸性较强的有机酸,在pH<3时稳定存在,在碱作用下降解、分解出乙烯,其不稳定、挥发性低的特点决定了它不能直接用气相色谱检测^[3]。目前报道的检测方法有离子色谱法^[4-6]、重氮甲烷衍生-气相色谱法^[7-8]、顶空气相色谱法^[9-11]、LC/MS/MS法^[12-14]、滴定法^[15]等。离子色谱法使用不普遍且易存在其他离子干扰;重氮甲烷衍生反应迅速、高效、无副产物,但毒性大,不易贮存,制备过程中有爆

基金项目:中-马清真食品国家联合实验室食品检测平台建设(编号:1505JTCA017)

作者简介:王杰斌,男,甘肃省商业科技研究所工程师,硕士。

通信作者:钱滢文(1978—),男,甘肃省商业科技研究所高级工程师,硕士。E-mail:609118995@qq.com

收稿日期:2017-11-08

炸的危险,且制备时间较长;顶空气相色谱法操作简单、稳定、安全,但容易引入待测果蔬自身产生的乙烯,从而影响结果的准确性,且受顶空瓶体积大小和温度变化的影响较大;LC/MS/MS法直接检测能够获得较好的回收率和灵敏度,但是仪器昂贵,费用高,步骤多,耗时长,不利于普及和推广。本试验拟采用甲醇作为提取剂,通过液液萃取净化后,研究最佳的硅烷化衍生条件,包括衍生试剂、衍生试剂和溶剂比例、衍生温度、衍生时间等因素条件,用GC-FPD进行分析,建立一种前处理简单、快速、安全,抗干扰能力强,灵敏度高,方法稳定的果蔬中乙烯利残留量的分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

西红柿、辣椒、橘子、香蕉、葡萄:实验室送检样品。

甲醇、乙腈:色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

盐酸、吡啶、无水乙醚:分析纯,西陇科学股份有限公司;

N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA):纯度 $\geq 97\%$,北京百灵威科技有限公司;

N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA):纯度 $\geq 98\%$,北京百灵威科技有限公司;

二硫赤藓糖醇(DTE):纯度 $\geq 99.0\%$,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

乙烯利标准品[GBW(E)081909]:100 $\mu\text{g/mL}$,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司;

三甲基碘硅烷(TMIS):纯度 $\geq 98\%$ (含稳定剂铜),北京百灵威科技有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

气相色谱仪:Agilent7890B型,配火焰光度检测器,安捷伦科技有限公司;

超声波清洗机:SB-800DT型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9243BS-III型,上海新苗医疗器械制造有限公司;

氮吹仪:N-EVAP-24型,美国 Organomation 公司;

涡旋混匀器:Vortex 2型,艾卡(广州)仪器设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准工作液的配制 准确吸取1 mL 乙烯利标准物质(100 $\mu\text{g/mL}$)于10 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制成10 $\mu\text{g/mL}$ 的乙烯利标准储备液,0~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。根据检测需要移取一定体积的标准储备液用甲醇逐级稀释成适当浓度的标准工作溶液,标准工作溶液需现配现用。

1.2.2 衍生化试剂的配制 准确称取0.01 g二硫赤藓糖醇,分别溶解于5 mL N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)或N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)中,在液面下加入10 μL 三甲基碘硅烷,混匀,配制成MSTFA衍生化试剂和BSTFA衍生化试剂,0~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置过夜后使用,避光防潮密封保存。

1.2.3 仪器条件 色谱柱:DB-17 石英毛细管柱[30 m $\times$ 0.53 mm(内径) $\times$ 0.50 μm];进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:120 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}\rightarrow$ 220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min);进样方式:不分流进样;进样量:1 μL ;检测器温度:240 $^{\circ}\text{C}$;载气:高纯氮气(99.999%以上);流速:5 mL/min;空气:100 mL/min;氢气:75 mL/min;尾吹气:60 mL/min。

1.2.4 样品前处理

(1) 样品制备:西红柿、辣椒、葡萄去柄,橘子、香蕉去皮后直接放入匀浆机匀浆,放入聚乙烯瓶中在-20~-16 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

(2) 提取:称取样品10.00 g于聚乙烯烧杯中,加入0.5 mL甲醇盐酸溶液和25 mL甲醇,超声震荡5 min,过滤于50 mL的聚乙烯容量瓶中,残渣再用15 mL甲醇提取一次,合并提取液于50 mL聚乙烯容量瓶中并定容至刻度。准确吸取10 mL上述定容溶液放入15 mL离心管中,在干燥氮气流下于30~35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上浓缩至1.5 mL,加入0.5 mL甲醇盐酸溶液和8 mL无水乙醚,充分混合,放置10 min,将上清液移入另一聚乙烯离心管中,残留液用1 mL无水乙醚萃取2次,萃取液并入上述清液中,于30~35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上浓缩至约0.5 mL^[16]。用移液枪转移至样品反应瓶中,用0.5 mL的乙醚清洗离心管,合并至同一样品反应瓶中,氮气吹干,待衍生。

1.2.5 衍生条件的优化

(1) 衍生试剂的选择:

① 吸取15.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后加入100 μL MSTFA和50 μL 乙腈,衍生化小瓶加盖后放入烘箱在65 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min^[17];

② 吸取15.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后加入100 μL BSTFA和50 μL 乙腈,衍生化小瓶加盖后放入烘箱在65 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min;

③ 吸取15.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后加入100 μL MSTFA和50 μL 吡啶,衍生化小瓶加盖后放入烘箱在65 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min;

④ 吸取15.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后加入100 μL MSTFA和50 μL 吡啶,衍生化小瓶加盖后放入烘箱在65 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min;

⑤ 吸取10.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后加入1.2.2中事先配好的MSTFA衍生化试剂,衍生化小瓶加盖后放入烘箱在65 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min;

⑥ 吸取10.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后加入1.2.2中事先配好的BSTFA衍生化试剂,衍生化小瓶加盖后放入烘箱在65 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min;

衍生结束后,将衍生产物转移至250 μL 衬管,再放入样品瓶中进行测定,同时做空白试验。

(2) 衍生试剂与溶剂比例的选择优化:分别吸取10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,在氮气吹干后加入100 μL BSTFA或MSTFA溶液,再依次加入0, 25, 50, 75, 100, 125, 150 μL 的乙腈(待衍生液中乙烯利浓度均为1 $\mu\text{g/mL}$),进样瓶加盖后放入烘箱60 $^{\circ}\text{C}$ 衍生40 min,冷却至室温,将衍生产物转移至250 μL 衬管,再放入样品瓶中进行测定。

(3) 衍生温度的选择:吸取9组15.0 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后,加入100 μL BSTFA和50 μL 乙腈。进样小瓶加盖后放入烘箱,分别在40,45,50,55,60,65,70,75,80 $^{\circ}\text{C}$ 下衍生40 min。冷却至室温,将衍生产物转移至250 μL 衬管,再放入样品瓶中进样测定。

(4) 衍生时间的选择:吸取10组15 μL 乙烯利标准物质(10 $\mu\text{g/mL}$)至2 mL进样小瓶,氮气吹干后,加入100 μL BSTFA和50 μL 乙腈。衍生小瓶加盖后放入烘箱65 $^{\circ}\text{C}$ 进行衍生反应,控制衍生反应时间依次为5,10,15,20,25,30,35,40,45,50 min。冷却至室温,将衍生产物转移至250 μL 衬管,再放入样品瓶中进样测定。

2 结果与讨论

2.1 衍生试剂的选择

乙烯利分子上的羟基容易与硅烷化试剂发生反应生成硅脂;本试验比较了N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)和N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)与乙烯利在不同的衍生条件下发生硅烷化反应的可行性。浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 的乙烯利标准溶液在各衍生条件下得到的衍生物——双(三甲基硅烷基)乙烯利在FPD检测器上的峰

高与出峰情况见图1~6。

由图1~6可知,衍生得到的双(三甲基硅烷基)乙烯利在4.6 min左右出峰,衍生方法⑤、⑥得到的衍生产物在气相上有较好的响应值,但因加入催化剂和保护剂出现极大的杂峰,且会造成色谱柱的流失和检测器灵敏度的下降。衍生方法①~④得到的衍生产物都具有良好的响应值,且杂峰较少;但以吡啶作为溶剂时会出现明显的峰拖尾,且吡啶毒性大,故最终选择衍生方法为①、②。

2.2 衍生试剂和溶剂比例的选择

由图7可知,以MSTFA作为硅烷化试剂时,加入100 μL 乙腈进行衍生化反应得到的产物峰面积最大;以BSTFA作为硅烷化试剂时,加入50 μL 乙腈进行衍生化反应得到的产物峰面积最大,且峰面积比前者要大;因此本试验采用在吹干的提取物残渣中加入100 μL BSTFA、50 μL 乙腈对样品进行分析。

2.3 衍生温度的选择

由图8可知,硅烷化反应于45 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始发生,到65 $^{\circ}\text{C}$ 时趋于稳定,之后再提高温度,峰面积没有明显的变化。由于温度太高会导致溶剂的挥发及其他副反应的发生,故采用65 $^{\circ}\text{C}$ 作为最佳反应温度。

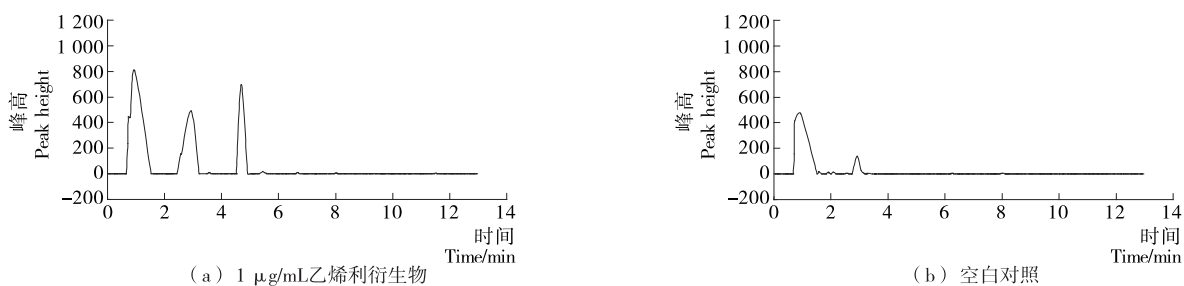


图1 衍生条件①得到的乙烯利衍生物和空白对照的色谱图

Figure 1 Chromatograms of ethephon derivatives and blank control obtained from derived conditions ①

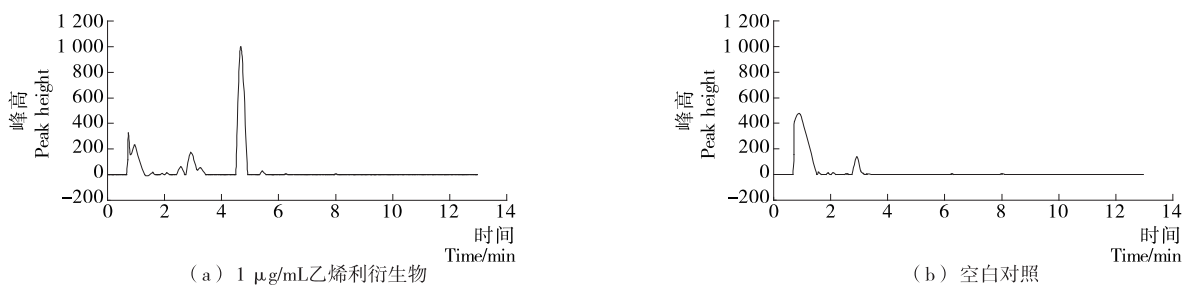


图2 衍生条件②得到的乙烯利衍生物和空白对照的色谱图

Figure 2 Chromatograms of ethephon derivatives and blank control obtained from derived conditions ②

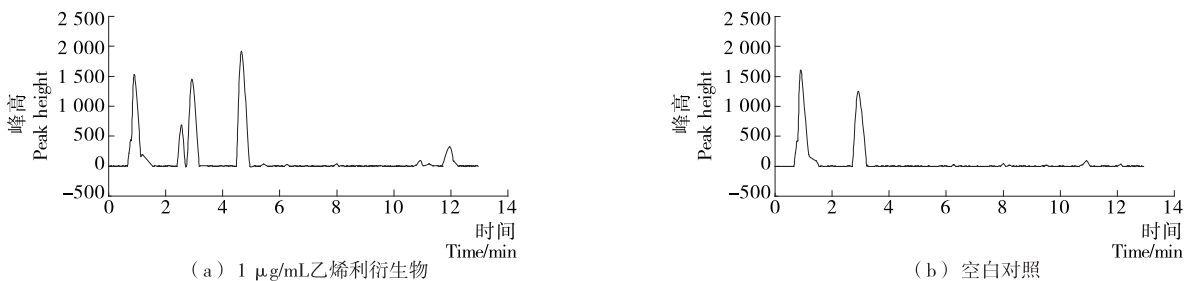


图3 衍生条件③得到的乙烯利衍生物和空白对照的色谱图

Figure 3 Chromatograms of ethephon derivatives and blank control obtained from derived conditions ③

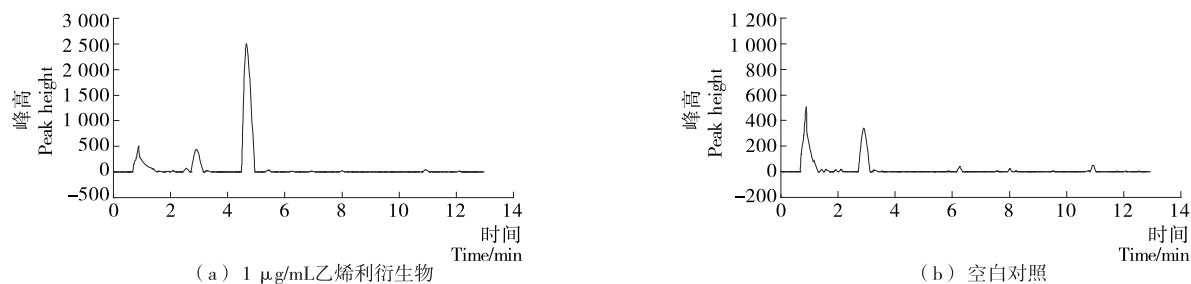


图4 衍生条件④得到的乙烯利衍生物和空白对照的色谱图

Figure 4 Chromatograms of ethephon derivatives and blank control obtained from derived conditions ④

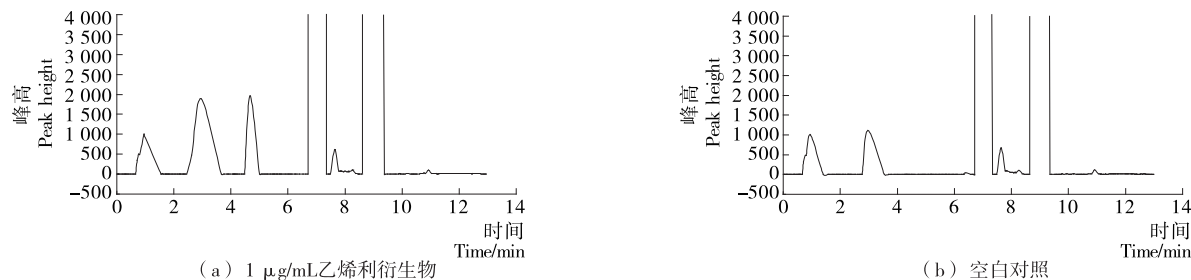


图5 衍生条件⑤得到的乙烯利衍生物和空白对照的色谱图

Figure 5 Chromatograms of ethephon derivatives and blank control obtained from derived conditions ⑤

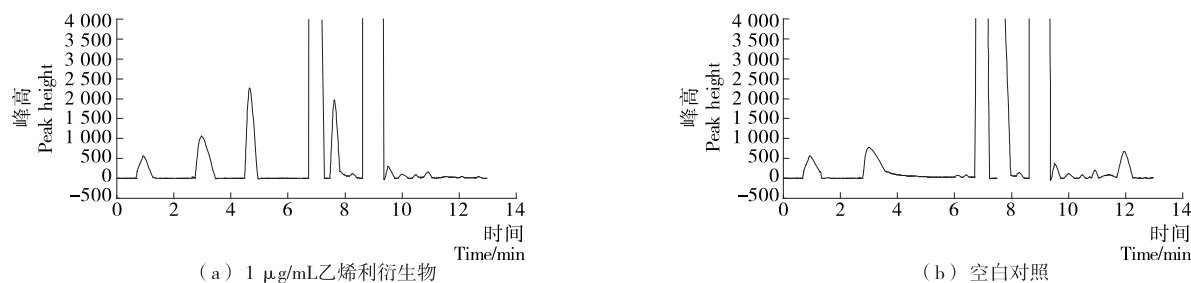


图6 衍生条件⑥得到的乙烯利衍生物和空白对照的色谱图

Figure 6 Chromatograms of ethephon derivatives and blank control obtained from derived conditions ⑥

2.4 衍生时间的选择

由图9可知,在30 min左右时反应产物的峰面积趋于稳定,说明此时衍生化反应结束。为保证反应完全,以35 min作为最佳反应时间。

2.5 方法的标准曲线,线性范围,相关系数,检出限

根据建立的试验方法,选取空白样品基质配制10,20,50,100,200,500,1 000,2 000,5 000 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液,以峰面积对乙烯利的质量浓度进行线性回归,绘制标准曲线。不同基质配制的乙烯利线性回归方程、相关系数、检出限、定量限见表1。

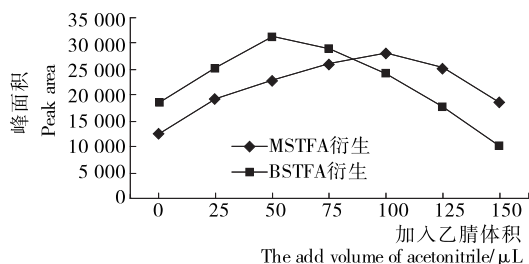


图7 2种衍生试剂与不同体积乙腈混合的衍生效果比较图

Figure 7 Comparison diagram of the derivatization effects of two kinds of derivatization reagents mixed with different volumes of acetonitrile

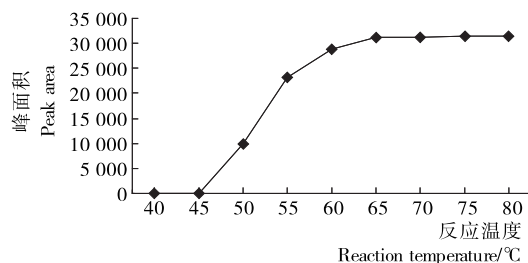


图8 不同反应温度下的衍生效果图

Figure 8 Derivative effect diagram at different reaction temperatures

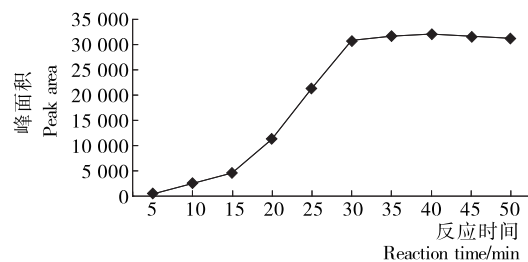


图9 不同反应时间下的衍生效果图

Figure 9 Derivative effect diagram at different reaction times

由表 1 可知:乙烯利浓度为 10~5 000 $\mu\text{g/L}$ 时线性关系良好,相关系数 R^2 均在 0.999 以上;方法的最低检出限 ($S/N\geq 3$) 为 1 $\mu\text{g/kg}$,定量限 ($S/N\geq 10$) 为 3 $\mu\text{g/kg}$,符合分析方法的要求。

2.6 回收率和精密度

用阴性果蔬样品基质中进行乙烯利标准溶液的加标回收试验,在 5,20,100 $\mu\text{g/kg}$ 3 个加标水平下,按本试验方法进行前处理,每个浓度水平重复测定 6 次。乙烯利在 5 种果蔬中的加标回收率见表 2,相对标准偏差见表 3。

表 1 不同基质中乙烯利的线性方程、相关系数
Table 1 Linear equation, correlation coefficient of ethephon in different substrates

样品基质	线性方程	相关系数 R^2
西红柿	$Y=32.209X-234.21$	0.999 7
辣椒	$Y=33.119X-336.77$	0.999 1
橘子	$Y=32.505X-178.9$	0.999 1
香蕉	$Y=30.458X-19.693$	0.999 4
葡萄	$Y=34.042X-440.70$	0.999 2

表 2 不同样品基质中乙烯利的加标回收率
Table 2 The recovery rate of ethephon in different sample substrates

样品类型	添加量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%
番茄	5.00	4.66	4.10	4.55	4.44	88.7
	20.00	18.35	18.45	18.08	18.29	91.5
	100.00	87.33	94.90	88.42	90.22	90.2
辣椒	5.00	4.89	4.67	4.71	4.70	95.1
	20.00	17.96	18.83	18.15	18.31	91.6
	100.00	89.20	91.12	86.29	88.87	88.9
橘子	5.00	4.82	4.18	4.78	4.59	91.9
	20.00	17.99	17.72	17.36	17.69	88.4
	100.00	91.88	93.78	90.59	92.08	92.1
香蕉	5.00	4.50	4.48	4.14	4.37	87.5
	20.00	18.45	17.69	17.83	17.99	89.9
	100.00	88.16	87.73	82.28	86.06	86.1
葡萄	5.00	4.27	4.33	4.05	4.22	84.3
	20.00	17.13	18.20	18.41	17.91	89.6
	100.00	91.12	94.87	92.27	92.75	92.8

表 3 不同样品基质中乙烯利的相对标准偏差
Table 3 The relative standard deviation of ethephon in different sample substrates

样品类型	浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	峰面积						RSD/%
		1	2	3	4	5	6	
番茄	5.00	2 116.017	1 989.515	2 070.026	1 971.405	1 984.028	2 016.622	2.81
	20.00	8 823.345	8 465.537	8 546.673	8 728.982	8 602.625	9 082.843	2.57
	100.00	44 057.580	45 478.460	43 846.170	46 771.990	45 213.030	44 818.760	2.36
辣椒	5.00	1 984.904	2 112.639	2 029.899	2 003.247	1 985.527	2 181.648	3.92
	20.00	8 616.350	8 561.278	8 911.645	9 085.837	8 671.201	8 800.223	2.27
	100.00	45 063.690	45 342.790	46 282.540	44 379.340	46 788.520	46 526.050	2.17
橘子	5.00	1 963.517	2 043.075	1 930.006	2 045.801	2 013.396	1 974.073	2.34
	20.00	8 986.173	9 189.304	8 862.442	8 797.964	8 811.946	9 154.740	1.92
	100.00	44 166.820	46 370.480	46 084.830	45 556.200	44 933.300	46 563.780	2.02
香蕉	5.00	2 069.646	2 042.514	1 952.425	1 911.054	2 045.072	1 987.341	3.08
	20.00	8 581.385	8 806.203	8 750.554	8 633.142	8 678.513	8 494.042	1.31
	100.00	44 839.810	43 911.680	46 236.090	45 210.050	46 522.130	46 436.520	2.30
葡萄	5.00	1 900.616	2 043.153	1 986.717	1 969.886	1 911.548	1 948.063	2.67
	20.00	8 890.598	8 622.748	8 931.074	8 706.926	8 520.384	8 866.178	1.89
	100.00	44 047.950	46 205.310	45 394.670	45 782.730	44 175.870	46 262.960	2.17

由表 2、3 可知:3 种添加水平下不同基质中乙烯利的回收率为 84.3%~95.1%,相对标准偏差为 1.31%~3.92%,满足痕量分析的要求。

2.7 方法的应用

分别采用 GB 23200.16—2016《食品国家安全标准 水果及蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法》、顶空气相色谱法^[18]和本试验的方法对送检的 40 份果蔬样品进行检测,结果见表 4。

表 4 不同检测方法下乙烯利的测试结果
Table 4 Test results of ethephon under different detection methods

检测方法	阳性 样本数	假阳性 样本数	检出限/ (mg·kg ⁻¹)
GB 23200.16—2016	6	0	0.01
顶空气相色谱法 ^[18]	4	1	0.1
本试验方法	10	0	0.001

由表 4 可知,顶空气相色谱法利用乙烯利在碱性环境中受热快速分解为乙烯这一特性来检测,但乙烯在 GC-FID 上的响应值一般,故当样品中乙烯利残留量较低时可能会有假阴性的现象,且容易受到果蔬自身产生的乙烯干扰,出现假阳性。比较 GB 23200.16—2016 方法利用重氮甲烷衍生得到的二甲基乙烯利和本研究方法得到的双(三甲基硅烷基)乙烯利,发现后者在 GC-FPD 上的响应值要高于前者,且 GB 23200.16—2016 方法衍生所用重氮甲烷制备过程有发生爆炸的危险,且不易贮存。本研究方法定性准确,灵敏度高,无制备重氮甲烷的危险,具有明显的检测优势。

3 结论

本试验在单因素试验分析的基础上,通过对衍生试剂、衍生试剂和溶剂比例、衍生温度、衍生时间等因素条件的优化,得到最佳衍生条件(在吹干的提取物中加入 100 μL BST-FA 和 50 μL 乙腈,于烘箱中 65 °C 衍生 35 min);建立了三甲基硅烷化衍生气相色谱法测定蔬菜、水果中乙烯利残留量的快速检测分析方法。结果表明:该方法前处理简单,所使用的硅烷化试剂可直接购买,有效地解决了重氮甲烷衍生气相色谱法中制备重氮甲烷繁琐危险的问题,衍生物双(三甲基硅烷基)乙烯利抗干扰能力强,能较好地避免假阳性现象;且试验获得了良好的回收率和精密度,适合蔬菜、水果中乙烯利残留量的日常检测,可为乙烯利及类似结构物质含量检测提供参考。

参考文献

[1] 陈卫军,张耀海,李云成,等. 果蔬中常用植物生长调节剂分析方法研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(11): 283-289.
[2] THE EUROPEAN COMMISSION. (EU) code 2017/1777 Annex II [S]. Brussels: Official Journal of the European Union, 2017.
[3] 董祺杰,赵俊虹,李煜. 重氮甲烷衍生-气相色谱法测定黄瓜中

乙烯利残留量[J]. 理化检验:化学分册, 2011, 47(9): 1 071-1 073.
[4] 张锦梅,王敬花,毕富春,等. IC 法测定乙烯利水剂中乙烯利、亚磷酸、磷酸的含量[J]. 现代农药, 2012, 11(1): 36-39.
[5] 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]. 分析实验室, 2006(10): 99-101.
[6] 张锦梅,王敬花,毕富春,等. IC 法测定乙烯利水剂中乙烯利、亚磷酸、磷酸的含量[J]. 现代农药, 2012, 11(1): 36-39.
[7] 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, 34(6): 32-35.
[8] 中华人民共和国农业部. GB 23200.82—2016 食品国家安全标准 肉及肉制品中乙烯利残留量的检测方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
[9] 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]. 分析实验室, 2010, 29(4): 18-21.
[10] 秦旭,徐应明,孙扬,等. 催熟剂乙烯利在番茄及土壤中的残留动态研究[J]. 食品工业, 2016, 37(4): 173-177.
[11] 汪霞. 顶空气相色谱法测定水果蔬菜中乙烯利[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(16): 2 316-2 318, 2 322.
[12] 薛荣旋,黄诚,刘国平,等. QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定水果中 5 种植物生长调节剂[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(5): 561-566.
[13] 张莹,丁春瑞,鹿毅. HPLC-MS/MS 法测定果蔬中乙烯利的残留[J]. 新疆农业科学, 2015, 52(1): 157-161.
[14] 栗有志,李艳美,尚爽,等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法测定果蔬中乙烯利残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(10): 1 237-1 241.
[15] 江涛,吴学锋,刘京平. 自动电位滴定法测定乙烯利含量[J]. 理化检验:化学分册, 2000(8): 377.
[16] 中华人民共和国农业部. GB 23200.16—2016 食品国家安全标准 水果及蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
[17] 赵媛媛,景治中,王红,等. 气相色谱中的衍生试剂及新进展[J]. 分析科学学报, 2003(1): 92-96.
[18] 黄玉婷,邵华,杨丽华,等. 顶空气相色谱法测定玉米中的乙烯利残留[J]. 食品工业科技, 2012, 33(22): 78-80.