

气相色谱-串联质谱同位素内标法测定 果蔬食品中有机锡类农药残留

梁艺馨, 李洁, 刘康书, 蔡秋, 朱明, 戴唯, 王缅, 王兴宁

(贵阳海关综合技术中心, 贵州贵阳 550081)

摘要: 建立气相色谱-串联质谱同位素内标法测定蔬菜水果中三环锡、三唑锡、薯瘟锡、毒菌锡和苯丁锡等有机锡类农药残留的分析检测方法。样品经过 1%冰醋酸-乙腈溶液提取, 四乙基硼化钠衍生后用 PC/NH₂-SPE 固相萃取柱净化, 使用正己烷-丙酮 (99:1, V/V) 洗脱, 采用 EI 源进行测定。结果表明, 在 0.05~1.00 mg/L 质量浓度范围内, 3 种有机锡类农药呈良好线性, 相关系数均在 0.998 以上, 在 0.04、0.10、0.20 mg/kg 三个添加水平下, 阴性样品中有机锡的回收率范围在 81.64%~106.23%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 6.33% (n=6)。三环锡、薯瘟锡和苯丁锡的方法定量限分别为 0.01、0.009 和 0.039 mg/kg。该方法稳定可靠, 灵敏度高, 可用于水果蔬菜等农产品中有机锡类农药的测定, 并对其他食品中有机锡类农药的测定方法提供了参考依据。

关键词: 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS); 内标法; 四乙基硼化钠; 三环锡; 薯瘟锡; 苯丁锡

文章编号: 1673-9078(2021)01-268-275

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.01.0607

Determination of Organotin Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry with Isotope-labeled Internal Standards

LIANG Yi-xin, LI Jie, LIU Kang-shu, CAI Qiu, ZHU Ming, DAI Wei, WANG Mian, WANG Xing-ning

(Comprehensive Technology Center of Guiyang Customs, Guiyang 550081, China)

Abstract: A gas chromatography-tandem mass spectrometric (GC-MS/MS) method with isotope-labeled internal standards was developed for the determination of organotin pesticide residues such as cyhexatin, azocyclotin, fentin-acetate, triphenyltin hydroxide and fenbutatin oxide in vegetables and fruits. Samples were extracted with 1% glacial acetic acid-acetonitrile, derivatized with sodium tetraethyl borate, purified with a PC/NH₂-SPE column, eluted with n-hexane-acetone (99:1, V/V), and determined using an EI source. The results showed that good linearity was found in the concentration range of 0.05~1.00 mg/L for the determination of the three organotin pesticides, with all the correlation coefficients higher than 0.998. The recovery rates of organotin ranges in the negative samples spiked at the three levels (0.04, 0.10 and 0.20 mg/kg) ranged from 81.64% to 106.23%, with the relative standard derivations (RSDs) all lower than 6.33% (n=6). The limits of quantification (LOQ) of the proposed method for cyhexatin, fentin-acetate, and fenbutatin oxide were 0.01, 0.009 and 0.039 mg/kg, respectively. This method is stable, reliable and highly sensitive, thereby suitable for the determination of organotin pesticide residues in agricultural products such as fruits and vegetables. This method also provides a reference for the determination of organotin pesticide residues in other foods.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); internal standard method; sodium tetraethyl borate; cyhexatin; fentin-acetate; fenbutatin oxide

引文格式:

梁艺馨, 李洁, 刘康书, 等. 气相色谱-串联质谱同位素内标法测定果蔬食品中有机锡类农药残留[J]. 现代食品科技, 2021, 37(1): 268-275

LIANG Yi-xin, LI Jie, LIU Kang-shu, et al. Determination of organotin pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry with isotope-labeled internal standards [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 268-275

收稿日期: 2020-07-01

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC1601603)

作者简介: 梁艺馨 (1990-) 男, 助理工程师, 研究方向: 食品理化、有机分析检测

有机锡化合物用途十分广泛, 常用作聚乙烯薄膜的稳定剂、室温硫化过程的催化剂和船底的防污剂等^[1]。有机锡类化合物因其高效、持效期长的特点作为杀菌和杀螨农药也广泛用于农业领域, 目前有机锡类

农药主要有三唑锡、三环锡、薯瘟锡(三苯基乙酸锡)、毒菌锡(三苯基氢氧化锡)和苯丁锡等,例如三唑锡可用以柑桔的杀螨剂,防治全爪螨等,薯瘟锡可用于防治马铃薯的晚疫病,提升产量,苯丁锡用于防治山楂、桃、苹果等水果蔬菜种植过程中的各种植食性螨类害虫。同时,有机锡类农药也会对生物体造成损害,属剧烈神经毒物,会导致中枢系统脑白质水肿,使细胞能量利用中氧化磷酸过程受障,对胸腺和淋巴系统进行影响,甚至还会引起糖尿病和高血脂等疾病^[2]。若经由呼吸道、消化道和皮肤黏膜进入人体内,还会诱导细胞死亡,减弱机体对抗肿瘤和抗病毒感染^[3]。鉴于有机锡类农药对人体和环境造成的不良影响,国内外相关部门已对其残留量做出限制甚至禁用,我国食品安全国家标准 GB 2763-2019 中对水果和蔬菜中有机锡类化合物残留量有明确规定,其中三唑锡限量范围为 0.1~2 mg/kg,三环锡 0.1~0.3 mg/kg,薯瘟锡(三苯基乙酸锡) 0.1~5 mg/kg,毒菌锡(三苯基氢氧化锡) 0.1 mg/kg,苯丁锡 0.5~10 mg/kg。国际方面,以日本为例,食品中残留农业化学用品肯定列表规定,三苯锡在食物中的最大残留限量为 0.02~0.2 mg/kg,苯丁锡限量 0.05~20 mg/kg;欧盟农残限量标准规定,薯瘟锡和毒菌锡最大残留量为 0.1 mg/kg。

目前国内外有关食品中有机锡类化合物的分析方法较多,常用的检测方法主要有液相色谱法^[4-6]、气相色谱法^[7-10]、液相色谱-质谱法^[11-14]及气相色谱-质谱法^[15-17]等。相较于液相色谱法和气相色谱法,液相色谱-质谱法和气相色谱-质谱法具有更高的灵敏度和稳定性,目前也是较为广泛使用的检测方法,但测定有机锡类化合物时,能与液相色谱联用的灵敏检测器相对较少,不能有效克服因雾化引起的稀释效应从而使信号下降,而气相色谱-质谱法具有很好的灵敏度,且能分析多种有机锡形态,选择性较好。与气相色谱-单四极杆质谱法(GC-MS)相比,对于基质相对复杂的食品,气相色谱-三重四极杆质谱法具有更好的抗干扰性。目前有很多研究均采用外标法检测有机锡类化合物,但尚未见到使用内标法测定食品中有机锡类农药残留的文章,由于内标物与被测组分的峰面积比值不受进样量波动的影响,使用同位素内标法测定能在一定程度上消除了前处理方法所引起的误差及基质效应,因此结果更为准确。本文以四乙基硼化钠作为衍生试剂,采用气相色谱-串联质谱同位素内标法测定果蔬食品中三环锡、薯瘟锡、苯丁锡等有机锡类农药的残留。

1 材料与方法

1.1 主要仪器设备

7890B/7000C 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司; Allegra X-30R 高速离心机,美国贝克曼库尔特有限公司; Turbo Vap LV 氮吹仪,美国 Biotage 公司; 230V 振荡器,美国 Talboys 公司; Milli-Q 去离子发生器,美国 Millipore 公司; PB1502-L 电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司。

标准品:三环锡(纯度 98%)、薯瘟锡(纯度 98%),购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司,苯丁锡标准品(100 $\mu\text{g/mL}$, 纯度 $\geq 97\%$),购自坛墨质检标准物质中心,三苯基锡- d_{15} (纯度 98.1%),购自加拿大 C/D/N Isotopes 公司。

正己烷、丙酮(色谱纯),德国 CNW 公司;乙腈(色谱纯),德国默克公司;四乙基硼化钠(NaBEt_4 , 纯度 98%),美国 Stem chemicals 公司;甲醇(色谱纯),德国默克公司;冰醋酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;PC/ NH_2 -SPE 固相萃取柱(1000 mg/6 mL),天津博纳艾杰尔科技有限公司;无水硫酸钠(农残级),北京百灵威科技有限公司;氯化钠(农残级),成都西亚化工股份有限公司。

雪桃、油桃、柑桔、茄子、洋葱等样品购于市面。

1.2 标准溶液配制

标准储备液:分别称取三环锡、薯瘟锡有机锡类标准品各 0.1000 g,用丙酮溶解并定容至 100 mL 容量瓶,即配制成 1000 mg/L 标准储备液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存备用;量取 1.0 mL 苯丁锡标准储备液,用丙酮稀释并定容至 10 mL 容量瓶中,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存备用。

三苯基锡- d_{15} 标准储备液:称取 0.1000 g 三苯基锡- d_{15} 于 100 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并定容至刻度,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存备用。

三苯基锡- d_{15} 标准工作液:取 1.0 mL 三苯基锡- d_{15} 标准储备液,用丙酮稀释成 1.0 mg/L 备用。

基质混合-三苯基锡- d_{15} 标准校正溶液:用丙酮稀释混合标准溶液和三苯基锡- d_{15} 标准工作液,加入到 1.0 mL 样品空白基质提取液中,使系列标准校正液浓度分别为 50、100、200、500、1000 $\mu\text{g/L}$ (含三苯基锡- d_{15} 500 $\mu\text{g/L}$)。

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

称取 5 g (精确到 0.01 g) 试样于 50 mL 离心管中,加入 500 μL 浓度为 1.0 mg/L 三苯基锡- d_{15} 内标溶液,加入 15 mL 冰醋酸-乙腈(1:99, V/V),均质提取

2 min, 加入 5 g 氯化钠, 振荡 30 min, 5000 r/min 离心 5 min, 取上清液于试管中, 再加入 15 mL 冰醋酸-乙腈 (1:99, V/V), 重复上述操作, 合并提取液, 于 35 °C 水浴中减压浓缩至近干。加入 1 mL 甲醇溶解残留物, 氮气吹至 1 mL, 转移至 15 mL 试管中待衍生。

1.3.2 衍生

向上述提取液中加入 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲液 (pH 4.5) 及 1 mL 四乙基硼化钠溶液 (2 g/100 mL), 手动摇匀后旋涡器振荡衍生反应 25 min, 加入 2 mL 正己烷提取衍生产物, 混匀, 5000 r/min 离心 5 min 后取上清液, 待净化。

1.3.3 净化

先用 6 mL 正己烷预淋洗 PC/NH₂-SPE 固相萃取柱 (柱内填好约 1.5 cm 无水硫酸钠), 待溶液面降至无水硫酸钠层时, 将上述衍生的提取液转移至 PC/NH₂-SPE 柱, 再用 15 mL 正己烷-丙酮 (99:1, V/V) 溶液洗脱, 收集全部流出液, 35 °C 下氮吹至近干, 用正己烷溶解并经 0.45 μm 有机滤膜过滤定容至 1 mL, 进行气相色谱-串联质谱测定。

1.3.4 标准校正液的衍生

分别取不同浓度相同体积的混合-三苯基锡-d₁₅ 标准校正溶液于 15 mL 离心管中, 加入 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲液 (pH 4.5) 及 1 mL 四乙基硼化钠溶液 (2 g/100 mL), 手动摇匀后振荡衍生反应 25 min, 然后加入 2 mL 正己烷提取衍生产物, 混匀, 5000 r/min 离心 5 min 后取上清液, 进行气相色谱-串联质谱测定。

1.4 气相色谱-串联质谱条件

1.4.1 气相色谱条件

色谱柱: DB-5 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 260 °C, 不分流进样; 载气: 氦气 (纯度≥99.999%); 进样量: 1.0 μL; 程序升温: 初始温度为 80 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保持 1 min, 再以 5 °C/min 的速率升温至 280 °C, 保持 10 min。

1.4.2 串联质谱条件

电子轰击电离源 (EI 源): 传输线温度: 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 碰撞气体: 氦气; 采用 MRM 模式, 每个化合物检测两对母离子-子离子。

1.5 数据处理

采用 MassHunter GC/MS Acquisition B.070.01.1805 软件进行数据采集, 采用 MassHunter Workstation Software B.07.00 软件进行数据分析和处理, 图表采用 Microsoft Excel 2010 软件进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 衍生化试剂的选择

有机锡类农药极性较大、不易挥发, 难以直接使用气相色谱分析, 因此需要先将其衍生为易气化的全有机取代的化合物再进行测定。常用的衍生方法主要有三种, 一种是在酸性条件下利用硼氢化钠或硼氢化钾进行氢化反应^[18], 缺点是衍生产物不稳定且容易挥发; 第二种是采用格氏试剂在无水有机溶中进行^[19,20], 但该方法会产生有害气体且需要分解多余的衍生试剂, 操作较为繁琐; 第三种则是在水溶液中加入四乙基硼酸钠直接进行乙基化衍生^[21,22], 该方法无需分解过量的衍生试剂, 反应过程也相对简单, 形成的衍生物性质也稳定。本文分别使用了乙基溴化镁和四乙基硼酸钠作为衍生化试剂进行比较, 按 1.4 条件对 5 种相同浓度的有机锡进行衍生, 在相同条件下考察它们对衍生物峰面积的响应, 结果见图 1。结果表明使用四乙基硼酸钠作为衍生剂时衍生物的峰面积更大, 响应积极, 因此本实验选用四乙基硼酸钠作为衍生剂, 该条件下三唑锡会先水解成三环锡, 三环锡的衍生物为三环己基乙基锡, 内标物三苯基锡-d₁₅ 与毒菌锡、薯瘟锡主要官能团相同, 水解成三苯基锡, 三苯基锡的衍生物为三苯基乙基锡^[23], 苯丁锡的衍生物为三 (2-甲基-2-苯基丙基) 乙基锡。

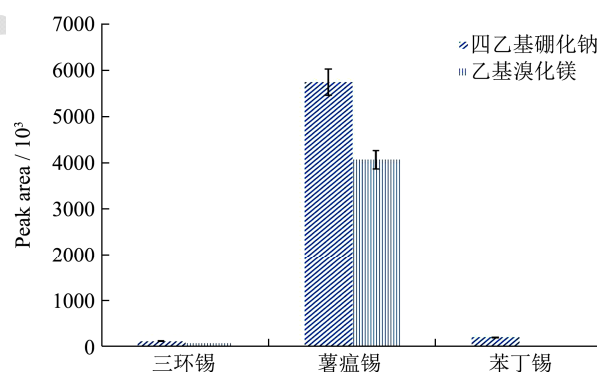


图 1 两种不同衍生剂对衍生物响应的峰面积

Fig.1 Peak areas of different derivatization reagents on the derivatization products

2.2 四乙基硼酸钠配制溶液的优化

四乙基硼酸钠成本较高, 化学性质不稳定, 易水解, 一般用甲醇或水配制, 因此有必要使用合适的配制方法。卢大胜^[24]等研究表明 2%四乙基硼酸钠四氢呋喃溶液在半个月不会出现降解和活性降低的情况, 因此该配制方法得以广泛使用, 朱萌萌^[25]等研究对比发现, 三环锡、三唑锡和苯丁锡经 2%四乙基硼

化钠水溶液衍生后的应比经 2%四乙基硼化钠四氢呋喃溶液衍生的更高。由于三环锡和三唑锡的衍生物均为三环己基乙基锡，本实验在此基础上加入了三苯基锡的对比情况，结果如图 2。结果表明，经 2%四乙基硼化钠水溶液衍生的 6 种有机锡类化合物的响应值全面高于经 2%四乙基硼化钠四氢呋喃溶液衍生的衍生物，有利于提高本次分析检测的灵敏度。因此本实验选用 2%四乙基硼化钠水溶液作为衍生剂，现配现用。

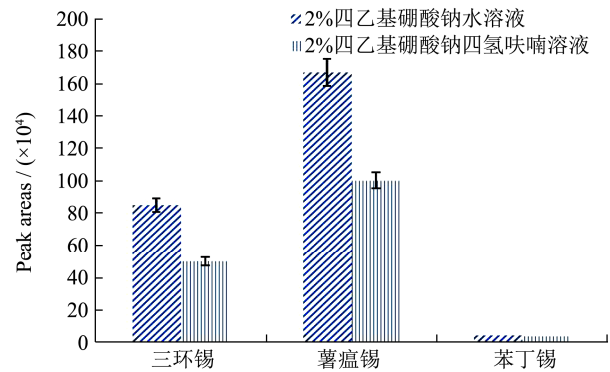


图 2 四乙基硼化钠溶剂对衍生化效率的影响

Fig.2 Effect of NaBEt₄ solvents on derivatization efficiency of organo-tin compounds

2.3 衍生时间的选择

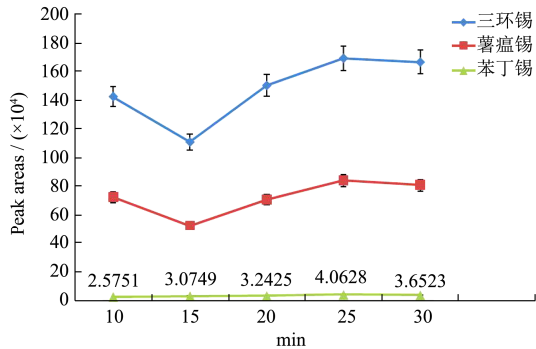


图 3 有机锡化合物衍生时间对衍生效率的影响

Fig.3 Effect of derivatization time on derivatization efficiency of organo-tin compounds

有机锡的衍生反应时间也有可能对衍生效率产生影响，因为有机锡类化合物衍生产物稳定性较差，

表 1 内标法和外标法差异比较

Table 1 Comparison of external standard method and internal standard method

目标化合物	外标法		内标法	
	测定浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	测定浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%
三环锡	530.25	106.03	512.05	102.96
薯蓣锡	402.07	80.41	464.89	92.98
苯丁锡	301.88	60.44	396.69	73.90

反应时间太长会使有机锡分解，时间太短则会导致反应不够完全。按照 1.4 条件对同一浓度的 3 种有机锡化合物使用四乙基硼酸钠作为衍生剂进行衍生，研究不同衍生时间下它们峰面积的响应情况，结果如图 3。结果表明衍生时间为 25 min 时，除了苯丁锡不明显外，其余 2 种有机锡衍生物的峰面积最大，衍生效果最好，因此本实验选择衍生时间为 25 min。

2.4 固相萃取柱的选择

目前大多数食品中有机锡类化合物的检测方法中，选择 Florisil 柱对试样进行净化，考虑到果蔬食品基质中干扰物大多是烷基酚类小分子干扰物、脂肪酸和色素等大分子干扰物，结合 PC/NH₂-SPE 柱净化效果，特别是对于蔬菜水果等色素较高的样品的前处理有良好净化效果的特性，与 Florisil 柱净化效果进行对比。向雪桃试样中加入 1 mg/kg 混合标准溶液，提取并经四乙基硼化钠溶液衍生后，分别使用 PC/NH₂-SPE 固相萃取柱和 Florisil 固相萃取柱进行净化，研究两种不同固相萃取柱对三种衍生产物的峰面积响应情况，结果如图 4。

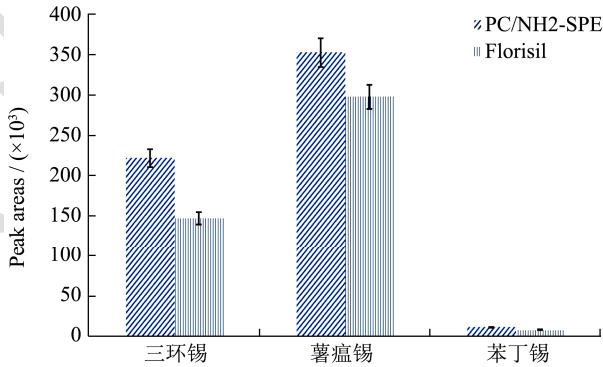


图 4 不同固相萃取柱对净化效果的影响

Fig.4 Effect of cleanup for organo-tin compounds between PC/NH₂-SPE and Florisil

结果表明，相同条件下，试样经 PC/NH₂-SPE 柱净化，三环己基乙基锡、三苯基乙基锡和三(2-甲基-2-苯基丙基)乙基锡的峰面积响应均大于经 Florisil 净化的结果，因此本次试验采用 PC/NH₂-SPE 柱进行净化。

2.5 内标法定量和外标法定量差异比较

准确称取 5 g (精确到 0.01 g) 雪桃试样于 50 mL 离心管中, 分别加入 500 μ L 浓度为 1.0 mg/L 的混合标准溶液和三苯基锡- d_{15} 标准工作液, 另取 5 g (精确到 0.01 g) 试样于 50 mL 离心管中, 只加入 500 μ L 浓度为 1.0 mg/L 的混合标准溶液。两组试样均按照 1.3 提取、衍生和净化后上机测定, 结果见表 1。

从表 1 可以看出, 相较于外标法, 内标法测定试样的回收率更好。使用加入三苯基锡- d_{15} 内标溶液, 能够反应出有机锡类化合物在前处理过程中的损失, 因此本实验采用内标法定量。

2.6 质谱特征离子对的选择

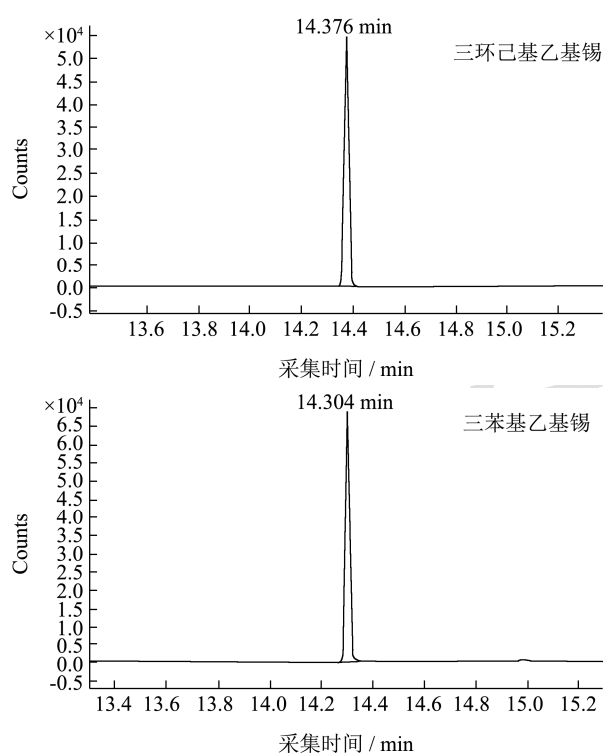


表 2 3 种有机锡衍生物的保留时间、监测离子对和碰撞能量

Table 2 Retention time, monitoring ion pairs and collision energy of three derivatization products

有机锡化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	定量离子对		定性离子对	
			m/z	碰撞能量/eV	m/z	碰撞能量/eV
三乙基锡	14.376	315	231>149	5	315>231 315>151	25
三苯基锡	14.304	351	351>197	30	349>195 351>120	30
三(2-甲基-2-苯基丙基)乙基锡	23.915	415	415>275	20	415>275 415>197	30
三苯基锡- D_{15}	14.251	366	366>202	30	366>120 364>200	30

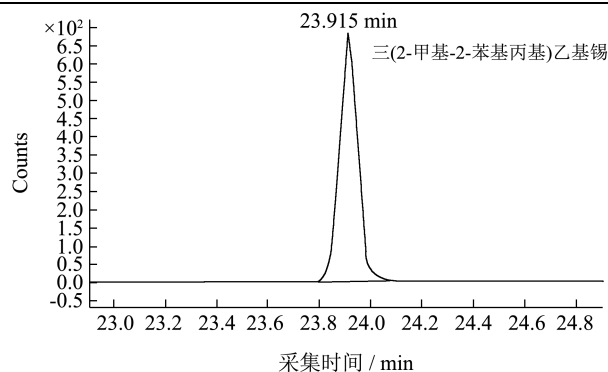


图 5 雪桃加标 MRM 模式色谱图

Fig.5 MRM Chromatograms of three derivatization products

3 种有机锡衍生物用电离源进行 Q1 全扫描 (50~580 m/z), 得到全扫描质谱图, 选择丰度较高, 质荷比合适的碎片离子作为母离子, 进行二级质谱扫描, 从二级质谱图中选择响应较高的碎片离子作为子离子, 最后改变碰撞电压来进行碰撞能量优化。3 种有机锡衍生物的专利质谱条件见表 2。

在选定的仪器条件下, 3 种有机锡化合物的衍生物可以得到良好的分离效果, 见图 5。

2.7 方法的线性范围、检出限和定量限

取 50、100、200、500、1000 μ g/L 5 个质量浓度的混合-三苯基锡- d_{15} 标准校正溶液, 按 2.5 中条件设定进样 1 μ L, 以标准校正液浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 结果见表 3。以 $S/N=3$ 确定检出限, 以 $S/N=10$ 确定定量限, 结果见表 3。结果显示 3 种有机锡衍生物的线性相关系数均大于 0.998, 三环锡、三苯基锡和苯丁锡衍生物在 50~1000 μ g/L 质量浓度范围内呈良好线性关系, 检出限分别为 0.03×10^{-1} 、 0.03×10^{-1} 和 0.12×10^{-1} mg/kg, 均能满足国内外标准限量要求。

表 3 3 种有机锡衍生物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, correlation coefficient, limit of determination (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for three derivatization products

有机锡化合物	线性范围 (mg/kg)	线性方程	相关系数 R^2	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \times 10^{-1}$)	定量限/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \times 10^{-1}$)
三环锡	0.05~1.0	$y=335066x+59.299$	0.9997	0.003	0.010
薯瘟锡	0.05~1.0	$y=640463x+2309$	0.9996	0.003	0.009
苯丁锡	0.05~1.0	$y=21036x-694.78$	0.9989	0.012	0.039

2.8 精密度和加标回收率

向雪桃样品中添加 0.04、0.10、0.20 mg/kg 的混合-三苯基锡- d_{15} 标准校正溶液, 每个水平设置 6 个平行。将加标样品进行前处理, 经提取、衍生后净化进行测定, 计算加标回收率和精密度, 结果见表 4。结果表明, 本方法回收率范围为 81.64%~106.23%, 相对标准偏差为 1.10%~6.30%。

表 4 3 种有机锡衍生物的添加回收率和精密度

Table 4 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of

three derivatization products (n=6)			
有机锡化合物	添加量 (mg/kg)	平均回收率/%	相对标准 偏差 RSD/%
三环锡	0.04	106.23	4.87
	0.10	101.11	2.80
	0.20	100.53	2.91
薯瘟锡	0.04	97.36	4.65
	0.10	92.92	1.78
	0.20	97.70	2.02
苯丁锡	0.04	81.64	6.33
	0.10	88.39	1.16
	0.20	94.71	3.40

2.9 实际样品检测

取市售水果蔬菜共 6 个品种, 按照 1.3 中方法处理并进行气相色谱-串联质谱分析测定, 结果见表 5, 均未检出有机锡化合物。

表 5 样品检测结果

Table 5 Sample test results			
试样	含量/(mg/kg)		
	三环锡	薯瘟锡	苯丁锡
雪桃	ND	ND	0.014
油桃	ND	ND	ND
柑桔	ND	ND	ND
茄子	0.0060	ND	ND
洋葱	ND	0.0048	ND
马铃薯	ND	ND	ND

3 结论

本文采用四乙基硼化钠衍生, 气相色谱-串联质谱同位素内标法测定桃中有机锡类农药残留。该方法回收率范围为 81.64%~106.23%, 相对标准偏差为 1.16%~6.33% ($n=6$), 三环锡、三苯基锡和苯丁锡的方法定量限分别为 0.10×10^{-1} 、 0.09×10^{-1} 、 $0.39 \times 10^{-1} \text{ mg/kg}$, 符合分析方法的要求, 操作简单高效, 具有灵敏度高、稳定性好的特点, 且与外标法测定有机锡类农药残留的方法相比, 同位素内标法定量能在一定程度上消除基质效应, 使测定结果更为准确, 可用于水果蔬菜等农产品中有机锡类农药残留的检测, 并作为其他食品中有机锡类农药残留的检测提供依据。

参考文献

- [1] 姜艳. 浅谈有机锡化合物及其测定方法[J]. 中国校外教育: 理论, 2010, 10: 76
JIANG Yan. A brief discussion on organotin compounds and their determination methods [J]. Education for Chinese After-School (Theory), 2010, 10: 76
- [2] 尧国民, 李中波, 谢光兵, 等. 有机锡的细胞毒性作用研究进展[J]. 畜牧兽医科技信息, 2018, 8: 5-6
YAO Guo-min, LI Zhong-bo, XIE Guang-bin, et al. Advances in cytotoxicity of organotin [J]. Chinese Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2018, 8: 5-6
- [3] 杨校华, 陈琼姜, 顾刘金, 等. 有机锡农药的安全性评价[J]. 职业与健康, 2003, 19(9): 34-36
YANG Jiao-hua, CHEN Qiong-jiang, GU Liu-jin, et al. Safety evaluation on organotin pesticide [J]. Occupation and Health, 2003, 19(9): 34-36
- [4] 蒋小良, 黄慧贤, 闫剑勇, 等. 高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法测定塑料食品包装材料中的有机锡[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 15-18
JIANG Xiao-liang, HUANG Hui-xian, YAN Jian-yong, et al. Determination of organotin compounds in plastic food packings materials by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption

- spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(6): 15-18
- [5] 蒋小良,卫佳欢,叶丽贞,等.食品塑料包装材料中有机锡化合物分析方法研究进展[J].包装与食品机械,2017,35(2): 64-68
- JIANG Xiao-liang, WEI Jia-huan, YE Li-zhen, et al. Research progress in detection method for organotin compounds in food packaging materials [J]. Packaging and Food Machinery, 2017, 35(2): 64-68
- [6] 邵秋荣,孟昭建,王秀娉,等.微波辅助提取样品-正相液相色谱法测定面粉中有机锡化合物[J].理化检验-化学分册, 2013,49(1):78-80,83
- SHAO Qiu-rong, MENG Zhao-jian, WANG Xiu-pin, et al. HPLC determination of organotin in flour with micro-wave assisted sample extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49(1): 78-80, 83
- [7] 邓爱华,庞晋山,彭晓俊,等.气相色谱/双柱双检测器测定塑料制品中 10 种有机锡[J].分析测试学报,2015,34(1):35- 42
- DENG Ai-hua, PANG Jin-shan, PENG Xiao-jun, et al. Determination of 10 organotin compounds in plastic products by gas chromatography coupled with dual columns and dual detectors [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(1): 35-42
- [8] 戴尽璇,张延梅.气相色谱-表面发射火焰光度法测定电子电气产品中的氯化有机锡化合物[J].化工时刊,2015,6:22- 28
- DAI Jin-xuan, ZHANG Yan-mei. Determination of organotin chloride compounds in electrical and electronic products by gas chromatography with flame photometric detector [J]. Chemical Industry Times, 2015, 6: 22-28
- [9] 毛雪金,李娟,万益群.超声波提取-分散固相萃取净化-气相色谱法测定紫菜中三丁基锡和三苯基锡[J].分析科学学报, 2012,28(6):757-761
- MAO Xue-jin, LI Juan, WAN Yi-qun. Determination of tributyltin and triphenyltin in laver by ultrasound-assisted extraction coupled with dispersive-solid phase extraction and gas chromatography [J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(6): 757-761
- [10] Turk, Martina Furdek, Senta, et al. Determination of organotin compounds (OTC) at low levels in seawater by solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography-pulsed flame photometric detection (GC-PFPD) [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2018, 98: 1-15
- [11] Gui Wen-jun, Tian Chun-xia, Sun Qian-qian, et al. Simultaneous determination of organotin pesticides by HPLC-ICP-MS and their sorption, desorption, and transformation in freshwater sediments [J]. Water Research, 2016, 95: 185-194
- [12] 陈金保,柳英霞,李绪涛,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用植物油中多种有机锡化合物[J].岩矿测试,2017, 36(2):180-186
- CHEN Jin-bao, LIU Ying-xia, LI Xu-tao, et al. Determination of a variety of organotin compounds in edible vegetable oil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 180-186
- [13] Masiá A, Suarez-Varela M M, Llopis-Gonzalez A, et al. Determination of pesticides and veterinary drug residues in food by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 936: 40-61
- [14] Ma, Youning, et al. Simultaneous Determination of three organotin pesticides in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33(9): 867-874
- [15] 王红,沈伟健,吴斌,等.正化学源-气相色谱-质谱法测定食用植物油中有机锡化合物残留[J].色谱,2019,37(1): 21-26
- WANG Hong, SHEN Wei-jian, WU Bin, et al. Determination of organo-tin residues in edible vegetable oil by positive chemical ionization- gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(1): 21-26
- [16] Moscoso-Pérez, C, et al. Determination of organotin compounds in waters by headspace solid phase microextraction gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry under the european water framework directive [J]. Journal of Chromatography, 2015, 1385: 85-93
- [17] 王红,沈伟健,蔡理胜,等.两种离子化技术气相色谱-串联质谱法测定青菜与草莓中 3 种有机锡类农药残留[J].分析测试学报,2018,37(5):594-598
- WANG Hong, SHEN Wei-jian, CAI Li-sheng, et al. Determination of three organo-tin pesticide residues in green vegetables and strawberry by gc-ms/ms with two ionization techniques [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(5): 594-598
- [18] 蔡琪,陈春盟,黄清辉,等.基于被动采样技术的水体中有机锡污染筛查取证研究[J].生态毒理学报,2019,14(2):113-121
- CAI Qi, CHEN Chun-zhao, HUANG Qing-hui, et al. Forensic fingerprint of trace organotin contamination in the water based on passive sampling technology [J]. Asian

- Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 113-121
- [19] 崔宗岩,孙扬,葛娜,等. 格氏试剂衍生-气相色谱-串联质谱法同时测定水果和蔬菜中的三环锡、三苯锡和苯丁锡残留[J]. 色谱, 2014, 8: 855-860
- CUI Zong-yan, SUN Yang, GE Na, et al. Simultaneous determination of cyhexatin, triphenyltin and fenbutatin oxide residues in fruits and vegetables by Grignard derivatization and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 8: 855-860
- [20] 路峰. GC-MS 法测定动物源食品中有机锡类农药[J]. 江西农业, 2019, 20: 109
- LU Feng. Determination of organotin pesticides in animal derived food by GC-MS [J]. Jiangxi Agriculture, 2019, 20: 109
- [21] 王建华,张慧丽. 四乙基硼化钠衍生-气相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中有机锡农药残留[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 178-183
- WANG Jian-hua, ZHANG Hui-li. Simultaneous determination of organo-tin residues in livestock and poultry meat by GC-MS/MS after sodium tetraethylborate derivatization [J]. Food Science, 2016, 37(6): 178-183
- [22] 左莹,施均,刘峻,等. 气相色谱-质谱法测定胶乳产品中 9 种有机锡的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(4): 455-461
- ZUO Ying, SHI Jun, LIU Jun, et al. GC-MS determination of 9 organotins in latex products [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(4): 455-461
- [23] 蔡理胜,沈伟健,王正萍,等. 气相色谱-电子轰击电离/正化学电离质谱法测定白菜和苹果中 3 种有机锡类农药残留[J]. 色谱, 2017, 35(11): 1177-1183
- CAI Li-sheng, SHEN Wei-jian, WANG Zheng-ping, et al. Determination of three organotin pesticide residues in apples and cabbages by gas chromatography-electron impact/positive chemical ionization mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(11): 1177-1183
- [24] 卢大胜,汪国权,温忆敏,等. 四乙基硼化钠衍生化和 GC-MS 测定水产品中的有机锡[J]. 环境与职业医学, 2009, 26(4): 412-416
- LU Da-sheng, WANG Guo-quan, WEN Yi-min, et al. Determination of organo-tin residues in aquatic products with GC-MS coupling with sodium tetraethylborate derivatization [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2009, 26(4): 412-416
- [25] 朱萌萌,黄亮,周敏,等. 气相色谱-串联质谱法测定水果、蔬菜中三唑锡、三环锡和苯丁锡的残留量[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(1): 262-268
- ZHU Meng-meng, HUANG Liang, ZHOU Min, et al. Determination of azocyclotin, cyhexatin and fenbutatin oxide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(1): 262-268

(上接第 171 页)

- [24] Delcour J A, Bruneel C, Derde L J, et al. Fate of starch in food processing: from raw materials to final food products [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1(1): 87-111
- [25] GB/T 35875-2018 国家标准粮油检验小麦粉面条加工品质评价[S]
- GB/T 35875-2018 National Standards Inspection of Grain and Oils-noodles-processing Quality Evaluation of Wheat Flour [S]
- [26] 师俊玲,胡新中,欧阳韶晖. 面条品质评价方法研究进展[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2002, 30(9): 87-94
- SHI Jun-ling, HU Xin-zhong, OUYANG Shao-hui. Development of research on noodle quality evaluation [J]. Jour. of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forest (Nat. Sci. Ed.), 2002, 30(9): 87-94
- [27] Padalino L, Caliendo R, Chita G, et al. Study of drying process on starch structural properties and their effect on semolina pasta sensory quality [J]. Carbohydrate Polymers, 2016: 229-235
- [28] Lagrain B, Brijs K, Delcour J A. Reaction kinetics of gliadin-glutenin cross-linking in model systems and in bread making [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22): 10660-10666
- [29] Lambrecht M A, Deleu L J, Rombouts I, et al. Heat-induced network formation between proteins of different sources in model systems, wheat-based noodles and pound cakes [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 352-370
- [30] Ooms N, Delcour J A. How to impact gluten protein network formation during wheat flour dough making [J]. Current Opinion in Food Science, 2019, 25: 88-97