



橙子中 12 种有机氯农药残留的快速分析方法

应用及技术服务部

摘要：本实验依据 AOAC 2007.01 和 EN 15662-2008，采用 QuEChERS 结合气相色谱串连 ECD 检测器（GC-ECD）建立了橙子中 12 种有机氯农药的分析方法。样品经 MAS-Q 提取包辅助 1% 的酸化乙腈提取，MAS-Q 净化管净化，DA-5MS 毛细管柱分离，ECD 检测器检测，外标法定量，取得了较好的实验结果。结果表明：当加标浓度为 0.075 mg/kg 时，方法 1 中 12 种有机氯农药的回收率在 68% ~ 89% 之间，RSD 在 9% 以内；方法 2 中 12 种农药的回收率在 86% ~ 102% 之间，RSD 在 18% 以内，两种方法都能满足检测要求。

关键词：QuEChERS；GC-ECD；橙子；有机氯农药

前言

有机氯农药主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。前者如使用最早、应用最广的杀虫剂 DDT 和六六六，后者如七氯、艾氏剂、氯丹等。有机氯杀虫剂因杀虫效果好，在 20 世纪 50 ~ 80 年代被大量使用。但因有机氯农药大多具有“三致”效应，即致癌、致畸、致突变，已被禁用多年，但由于其化学性质稳定，难被降解，至今仍在全世界范围的各种环境介质中广泛存在。近年来在葡萄酒，水果，茶叶，大米等食品中均有有机氯农残检出。而水果作为人们生活的必需品，其质量问题尤其是农药残留问题和人们的健康息息相关；同时，有机氯农药残留也会制约和限制着我国水果的出口。因此，快速而准确地分析测定农产品中有机氯农药残留水平就显得十分重要。

本实验采用 QuEChERS 方法结合 GC-ECD 建立了橙子中 12 种有机氯农药的分析方法。

实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

Agilent7890A 气相色谱仪，ECD 检测器；

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



玻璃珠均质子。

试剂材料

乙腈、冰乙酸、丙酮均为色谱纯；实验用水为超纯水；

12 种农药混合标准工作溶液：七氯、艾氏剂、异狄氏剂、 β -硫丹以及 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、p,p`DDE 、o,p`DDT、p,p`DDD 和 p,p`DDT（浓度 10 mg/L，正己烷溶）；

1%酸化乙腈溶液：取乙酸 1 mL，用乙腈溶解并定容至 100 mL；

一次性无菌注射器；针式过滤器(0.22 μ m，直径 13 mm)；

博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 提取包（MS-NMS5050、MS-MG5052）；

博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 净化管（MS-9PA1011）。

样品制备

样品提取

称取 10 g 已均质好的样品，置于 50 mL 离心管中，加入 15 mL 1%酸化乙腈，加入 4 颗玻璃珠均质子，再加入 MAS-Q 提取包（方法 1：MS-MG5052，方法 2：MS-NMS5050），剧烈震荡 1 min，8000 r/min 离心 5 min，取上层清液 10 mL 做为待净化液。

样品净化

将上述 10 mL 待净化液加入到 MAS-Q 净化管中，涡旋振荡 1 min，8000 r/min 离心 5 min，取上层清液 2 mL 于 40 $^{\circ}$ C 下氮吹至近干，后用丙酮定容至 1 mL，并用 0.22 μ m 尼龙针式过滤器过滤，供 GC-ECD 检测。

基质混合标准工作溶液配制

取高浓度农药混合标准溶液，用空白样品基质溶液稀释成 0.1 μ g/mL 的基质混合标准工作溶液。

实验条件

色谱柱：DA-5MS 色谱柱，30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m；

进样口温度：250 $^{\circ}$ C；

柱温：初温 110 $^{\circ}$ C，保持 0.5 min，然后以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 320 $^{\circ}$ C，保持 5 min；

载气：氮气，纯度 \geq 99.999%

流速：3.5 mL/min；

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



进样方式：不分流进样；

进样量：1 μ L。

结果与讨论

实验结果

由表 1 可知，采用基质分散结合 GC-ECD 的分析方法检测橙子中 12 种有机氯农药，当加标量为 0.075 mg/kg 时，方法 1 的加标回收率在 68% ~ 89% 之间，RSD 小于 9%；方法 2 的加标回收率在 86% ~ 102% 之间，RSD 小于 18%，两种方法都能够满足检测要求。

表 1. 橙子基质加标回收实验结果(添加水平 0.075 mg/kg)

物质名称	保留时间 /min	方法 1		方法 2	
		平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%
α -六六六	5.906	74.2	3.9	90.0	2.9
β -六六六	6.377	79.0	5.9	92.0	6.8
γ -六六六	6.525	88.5	0.7	86.7	10.6
δ -六六六	6.758	78.8	3.8	94.8	9.2
七氯	7.036	80.2	6.7	89.6	9.2
艾氏剂	7.426	73.0	4.5	87.6	6.0
p,p`DDE	8.678	70.5	4.2	91.0	10.5
o,p`DDT	9.179	77.7	8.7	101.9	12.0
异狄氏剂	9.47	74.9	4.5	96.4	2.0
p,p`DDD	9.386	75.0	8.1	92.5	8.0
β -硫丹	9.514	68.1	6.0	90.1	11.1
p,p`DDT	9.713	76.7	3.5	94.1	17.5

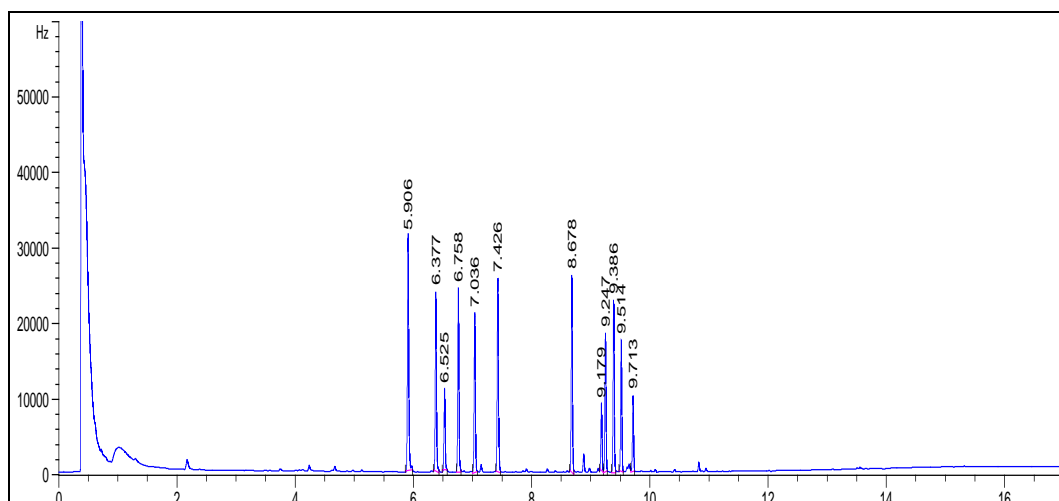




图 1. 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准工作溶液 GC-ECD 色谱图

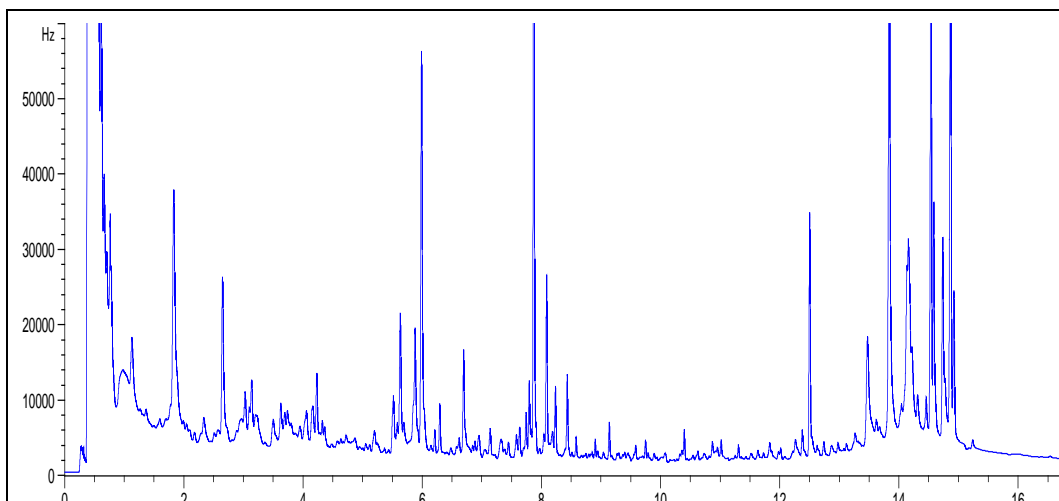


图 2. 橙子基质未净化 GC-ECD 色谱图 (方法 1)

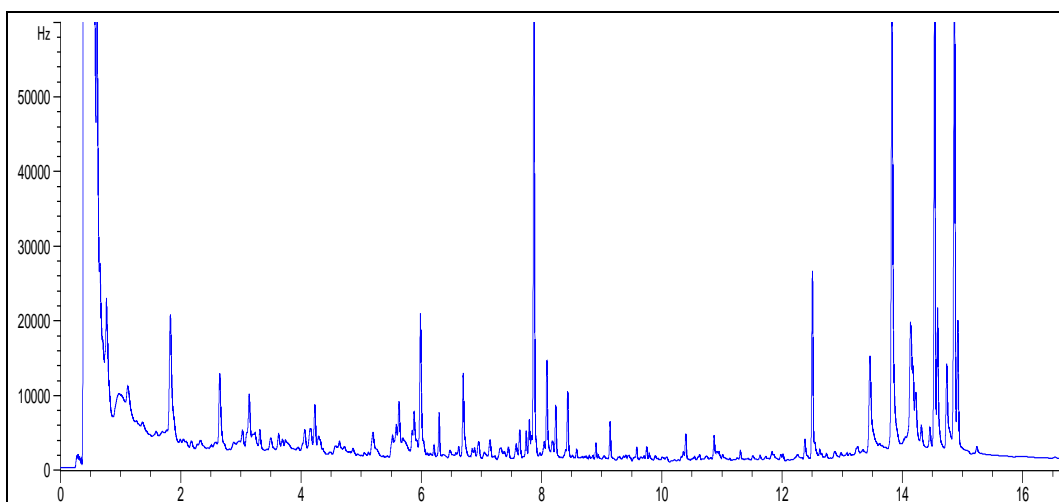


图 3. 橙子基质空白 GC-ECD 色谱图 (方法 1)

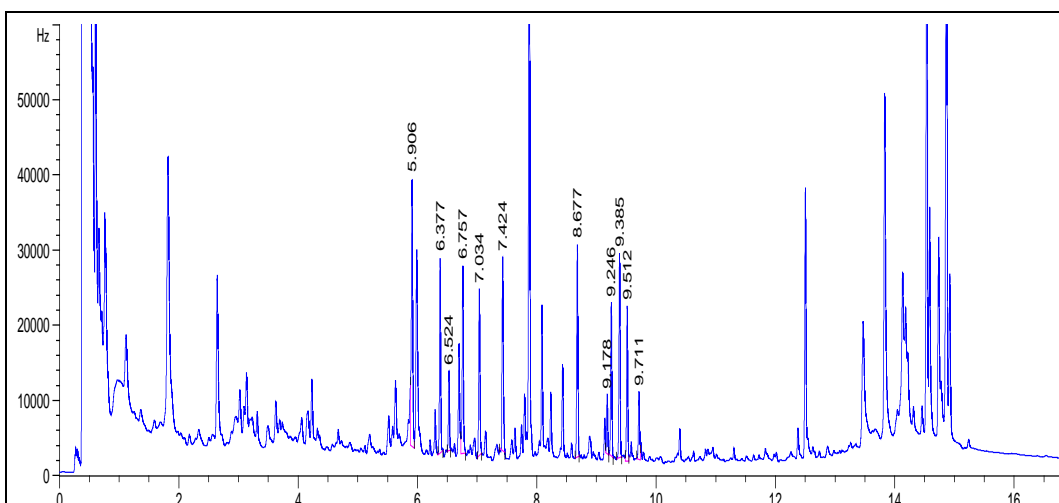


图 4. 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 橙子基质混合标准工作液 GC-ECD 色谱图 (方法 1)

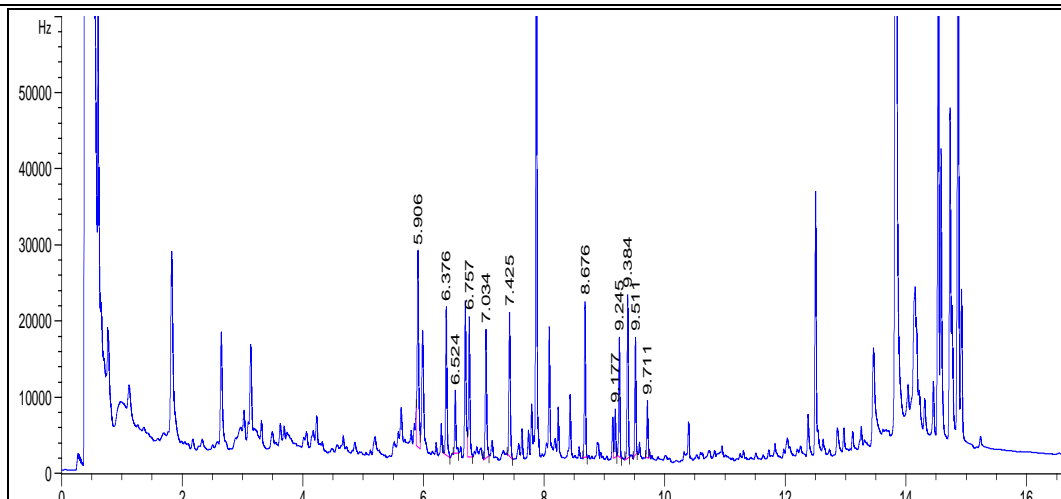


图 5. 0.075 mg/kg 橙子基质加标 GC-ECD 色谱图 (方法 1)

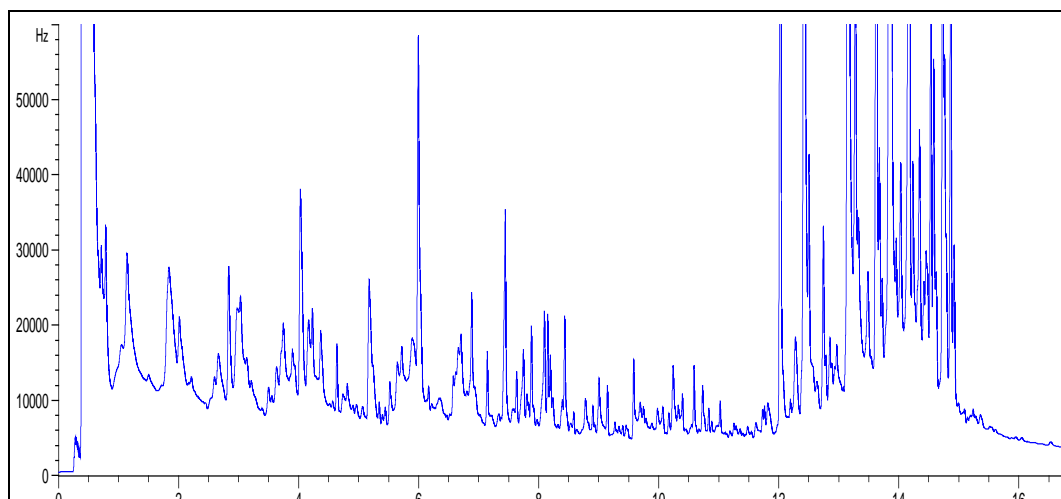


图 6. 橙子基质未净化 GC-ECD 色谱图 (方法 2)

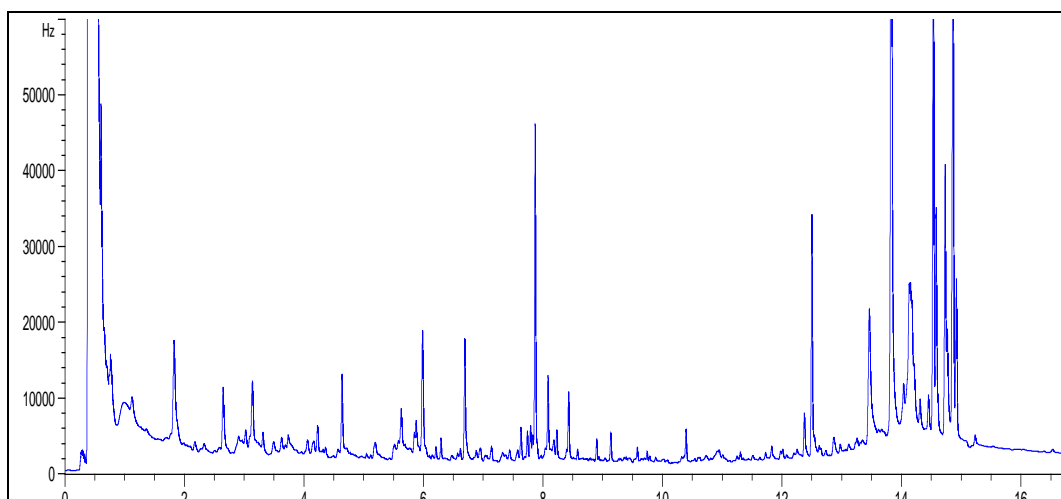


图 7. 橙子基质空白 GC-ECD 色谱图 (方法 2)

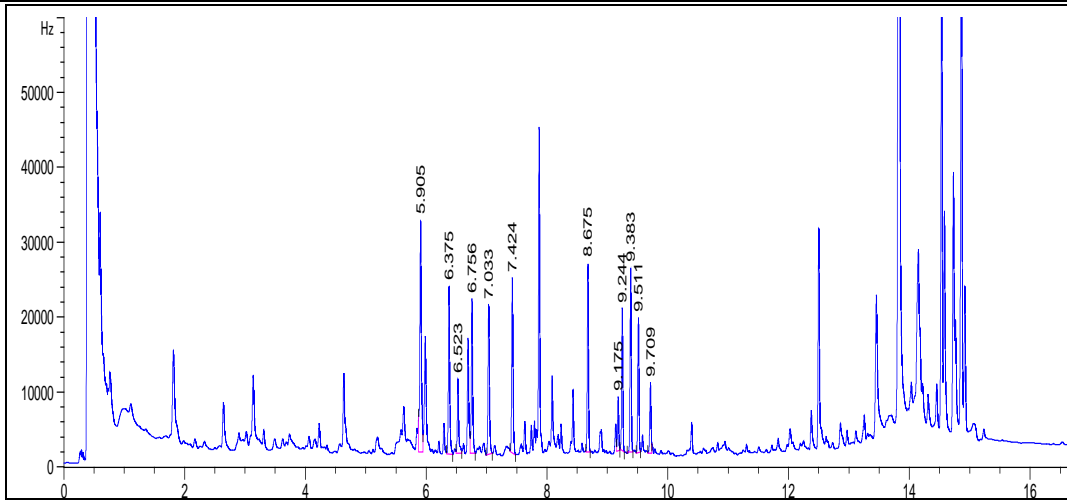


图 8. 0.1 µg/mL 橙子基质混合标准工作液 GC-ECD 色谱图 (方法 2)

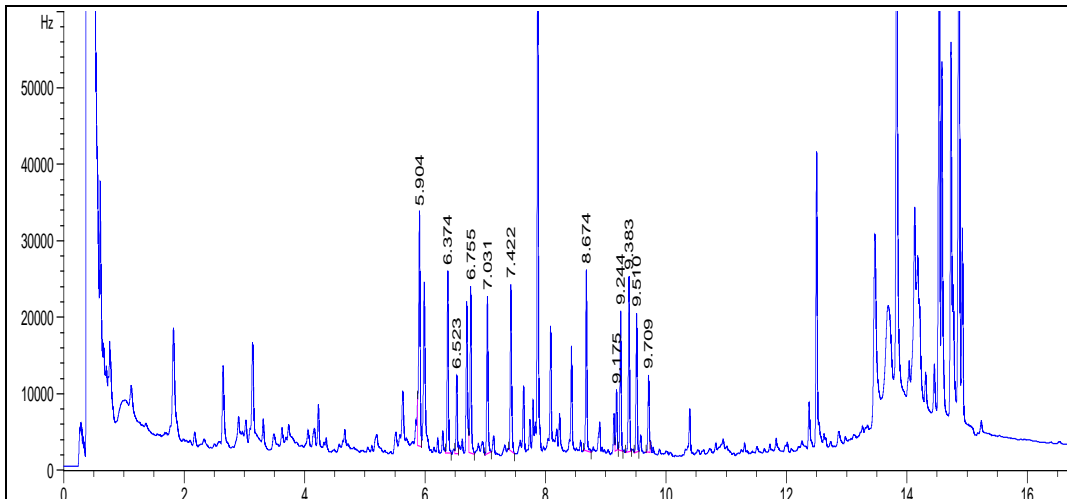


图 9. 0.075 mg/kg 橙子基质加标 GC-ECD 色谱图 (方法 2)

结论

本实验依据 AOAC 2007.01 和 EN 15662-2008, 采用基质分散并结合 GC-ECD 对橙子中 12 种有机氯农药残留进行了测定。实验结果表明, 这两种方法都能对橙子基质进行良好的净化和检测, 当加标浓度为 0.075 mg/kg 时, 方法 1 中 12 种有机氯农药的回收率在 68% ~ 89% 之间, RSD 在 9% 以内; 方法 2 中 12 种农药的回收率在 86% ~ 102%, RSD 在 18% 以内, 两种方法都能满足检测要求。



附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
蔬菜水果农残检测 MAS-Q 提取管	50 mL 离心管	50 支/包	MS-MG5052
蔬菜水果农残检测 MAS-Q 提取管	50 mL 离心管	50 支/包	MS-NMS5050
含脂类及蛋白质蔬菜水 果农残检测 MAS-Q 净化 管	15 mL 离心管	50 支/包	MS-9PA1011
DA-5MS	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	1 支	1525-3002
玻璃珠均质子	直径 10 mm	50 个/包	HG-01
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 × 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖, 红色 橡胶/米色 PTFE 隔垫 45°Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819
尼龙针式过滤器	单膜, 13 mm, 0.22 μm	200 个/包	AS021320
一次性注射器	2 mL 无针头	100 支/包	LZSQ-2ML
乙腈	4 L/瓶, 色谱纯	4 × 4 L/箱	AH015-4