



黄瓜中 12 种有机氯农药残留的快速分析方法

AF10115

应用及技术服务部

摘要: 本实验依据 AOAC 2007.01, 采用 QuEChERS 并结合气相色谱串联 ECD 检测器 (GC-ECD) 建立了黄瓜中 12 种有机氯农药的快速分析方法。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 毛细管柱分离后, 通过 ECD 检测器检测, 并采用外标法定量。实验结果表明: 当加标浓度为 0.075 mg/kg 时, 回收率在 48% ~ 97% 之间, RSD 在 15% 以内, 满足检测要求。

关键词: QuEChERS; GC-ECD; 黄瓜; 有机氯农药

前言

有机氯农药是一种含有氯元素的有机化合物, 由于它们具有防治面广、药效稳定持久等特性, 自 20 世纪 40 年代开始得到了大量的应用。但随着有机氯农药残毒的发现, 它们在环境中的迁移和归宿引起了人们的关注。它不仅污染作物, 还大量残留在土壤中 (水中溶解度低)。这种农药因为不易被生物体内酶系降解, 通过食物进入人体后, 会在肝、肾、心脏等组织内蓄积, 蓄积的农药还可通过母乳排出, 直接影响后代的健康。因此, 各国对有机氯农药在食品中的残留控制甚严。中国从 20 世纪 60 年代开始禁止在蔬菜、茶叶、烟草等作物上施洒滴滴涕、六六六。

QuEChERS 方法是由美国农业部农业研究服务中心的 Anastassiades M. 等人在 2003 年开发的一种快速、简便、价格低廉的预处理方法, 可实现农药多残留物的分析。该方法的优越性主要表现在: 1、对大量极性 & 碱性农药品种的回收率介于 85% ~ 101% 之间; 2、用内标法校正, 精确度高 (重现性小于 5%); 3、在 30 ~ 40 min 内即可完成 6 个预先称重的样品处理; 4、溶剂使用量小, 污染小且不适用含氯有机溶剂。

本实验采用 QuEChERS 法对样品进行简单而有效的预处理, 使用 GC-ECD 对黄瓜中 12 种有机氯农药残留进行了同时测定。

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；

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-MG5052）；

博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 净化管（MS-PA1012）。

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 MS-MG5052，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 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，后用丙酮溶解定容至 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;

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，当加标浓度为 0.075 mg/kg 时，回收率在 48% ~ 97% 之间，RSD 在 15% 以内，满足检测要求，从图 2 ~ 5 可知，使用 QuEChERS 净化管可将黄瓜基质中的大部分杂质去除，可满足这 12 种有机氯农药残留的检测。

表 1. 黄瓜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	平均回收率 /%	RSD /%
α -六六六	5.902	88.8	2.7
β -六六六	6.372	82.0	3.7
γ -六六六	6.520	93.3	5.1
δ -六六六	6.753	89.3	5.3
七氯	7.030	77.4	4.0
艾氏剂	7.421	92.2	3.7
OP-DDT	8.674	96.3	4.9
PP-DDT	9.174	63.3	11.8
异狄氏剂	9.243	88.5	4.4
PP-DDE	9.382	94.0	3.6
β -硫丹	9.509	92.5	3.9
PP-DDD	9.709	48.6	13.7

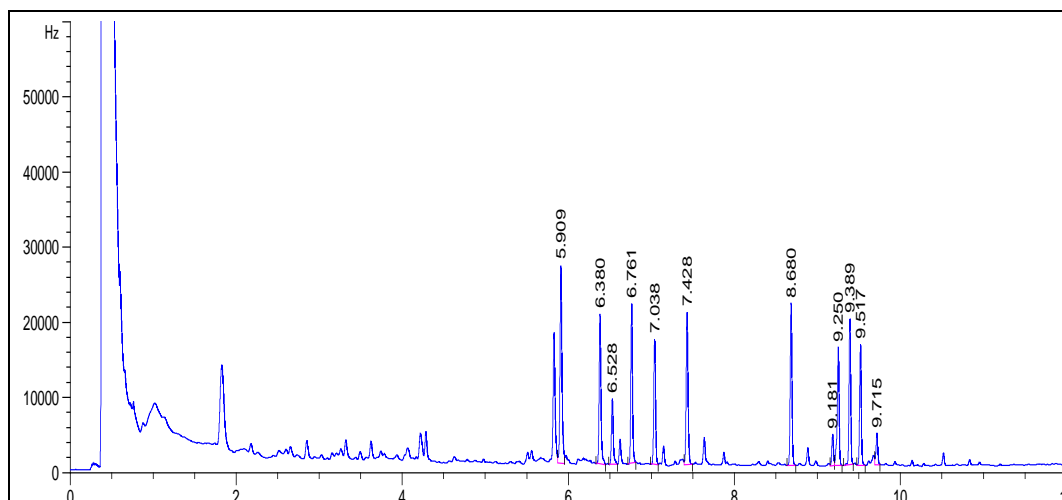




图 1. 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准工作溶液 GC-ECD 色谱图

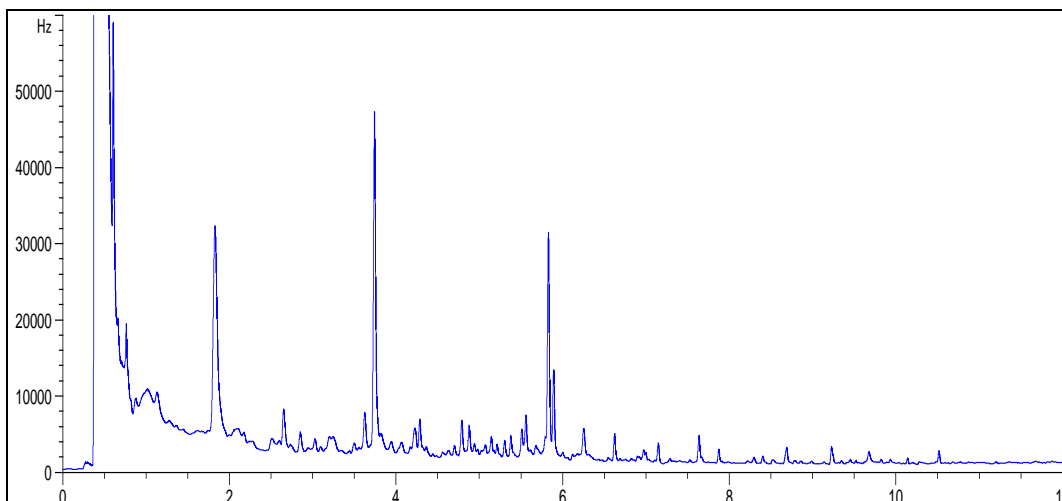


图 2. 黄瓜基质未净化 GC-ECD 色谱图

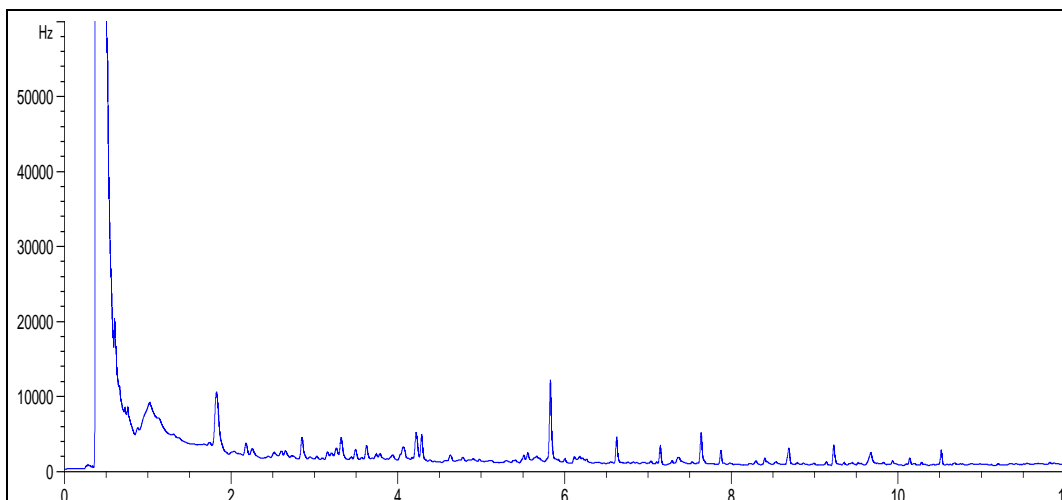


图 3. 黄瓜基质空白 GC-ECD 色谱图

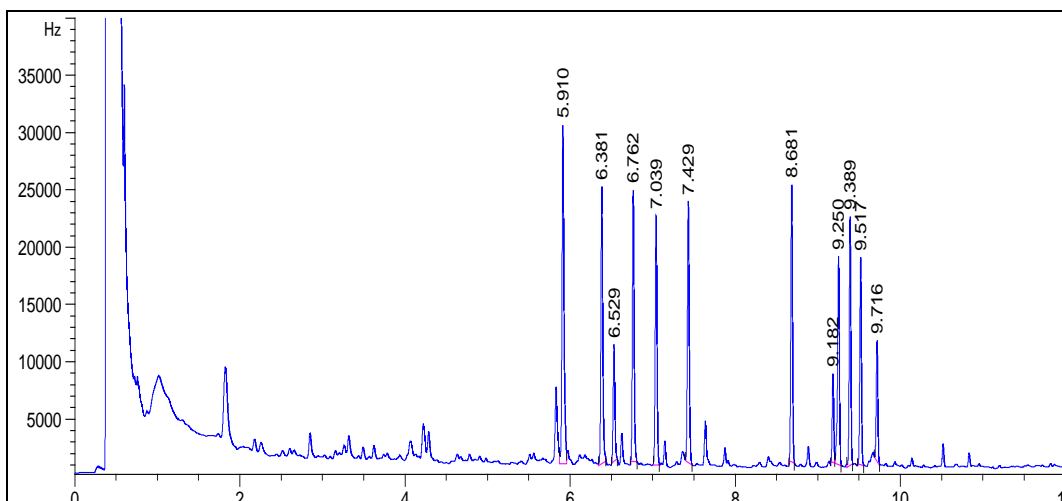


图 4. 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 黄瓜基质混合标准工作液 GC-ECD 色谱图

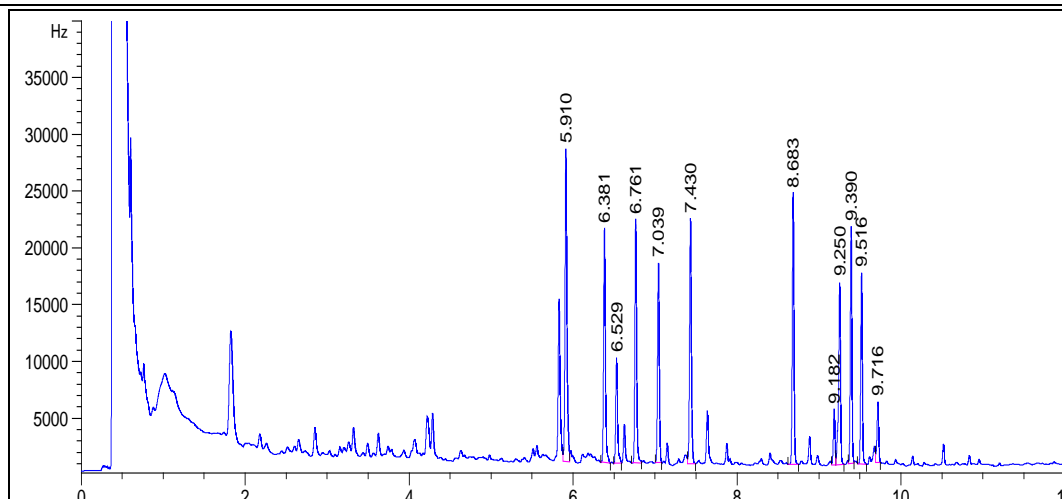


图 5. 0.075 mg/kg 黄瓜基质加标 GC-ECD 色谱图

结论

本实验依据 AOAC 2007.01，采用基质分散并结合 GC-ECD 对黄瓜中 12 种有机氯农药残留进行了测定。实验结果表明，当加标浓度为 0.075 mg/kg 时，目标物的回收率在 48% ~ 97% 之间，RSD 在 15% 以内，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
简单基质蔬菜水果农残 检测 MAS-Q 净化管	15 mL 离心管	50 支/包	MS-PA1012
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