

QuEChERS-GC 法测定绿茶中有机氯和拟除虫菊酯农残含量

GC-044

摘要：本文应用 QuEChERS 前处理方法结合气相色谱（电子捕获检测器）建立了绿茶中 27 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药的多残留快速分析方法。2.5 g 样品用 10 mL 乙腈超声提取后，以石墨化碳与伯仲胺混合型分散固相萃取净化，氮吹近干后以正己烷复溶，用气相色谱进行检测。在 0.05 ~ 0.20 mg/kg 的添加水平，农药的平均回收率是 62.38% ~ 103.54%，相对标准偏差（n=3）是 1.16% ~ 8.85%，检出限为 0.004 ~ 0.016 mg/kg。

关键词：有机氯农药；拟除虫菊酯农药；QuEChERS；气相色谱

有机氯农药是一类广谱杀虫剂，稳定性强、残留期长，虽然在我国已停止使用，但残留于环境中的有机氯农药会富集在植物中，导致检出；拟除虫菊酯农药是目前广泛使用的一类高效、低毒的有机合成农药，但其降解速度慢，对环境也产生一定的影响。在全国的茶叶抽检中也经常发现部分茶叶被检出含有较高含量的六六六、滴滴涕、三氯杀螨醇以及拟除虫菊酯类农药残留。绿茶属于不发酵茶，较多的保留了鲜叶中的嘌呤类生物碱、糖类、色素、维生素和矿物质，基质复杂，对痕量的农药残留检测有严重干扰。本实验采用 QuEChERS 方法提取净化绿茶中 27 种有机氯和拟除虫菊酯农药，采用气相色谱电子捕获检测器法（GC-ECD）检测。

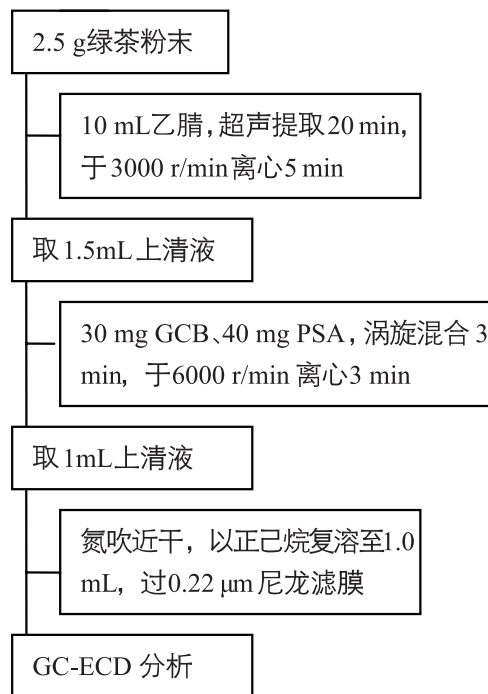
色谱柱：DB-35MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温：150°C (2 min) _10°C/min_300°C (30 min)

ECD 检测器温度：320°C

载气控制模式：恒线速度 (30 cm/sec)

1.3 样品前处理



实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2010Plus 气相色谱仪（配 ECD 检测器）

1.2 分析条件

进样口温度：280°C

进样方式：不分流进样

进样体积：1 μL

载气：氮气（纯度 99.999%）

■ 实结果与讨论

2.1 标准品色谱图

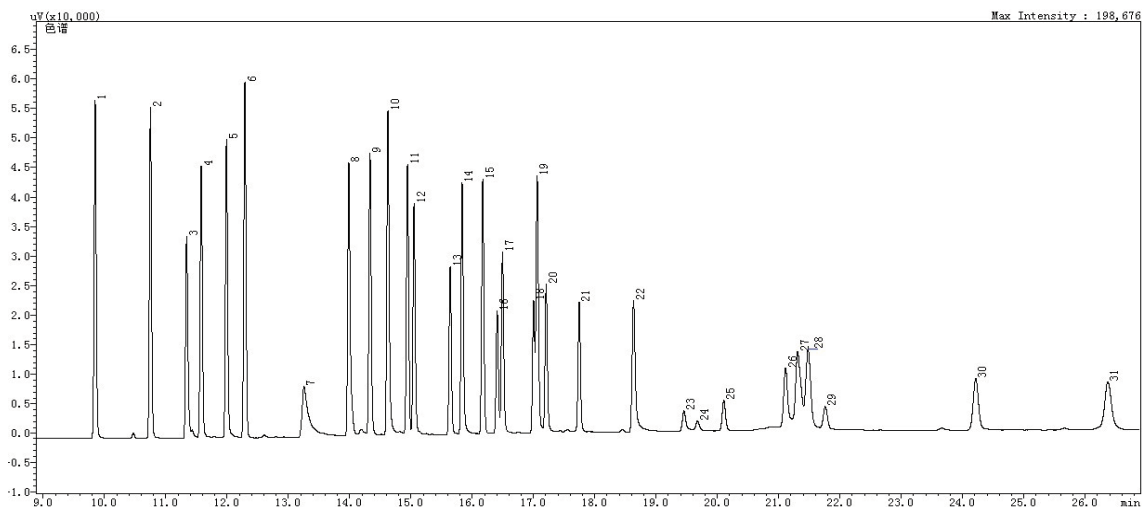


图 1 27 种有机氯和拟除虫菊酯农药标准品色谱图

(1- α -666、2- γ -666、3- β -666、4-七氯、5- δ -666、6-艾氏剂、7&18-三氯杀螨醇、8- o,p' -DDE、9- α -硫丹、10- p,p' -DDE、11-狄氏剂、12- o,p' -DDD、13- o,p' -DDT、14- p,p' -DDD、15- β -硫丹、16- p,p' -DDT、17-联苯菊酯、19-硫丹硫酸酯、20-甲氰菊酯、21-高效氯氟氰菊酯、22-三氯杀螨砜、23~24-氯菊酯、25-哒螨灵、26~28-氯氰菊酯、29-氟氰戊菊酯、30-高效氟戊菊酯、31-溴氰菊酯)

2.2 标准曲线

用正己烷将 10 mg/L 的混标储备液逐级稀释为浓度是 0.01、0.02、0.05、0.10 和 0.25 mg/L 的混标溶液进行测定，以峰面积对浓度绘制标准曲线，线性方程及相关系数见表 1。

表 1 线性方程及相关系数

No.	农药名称	线性回归方程	相关系数R
1	α -666	$Y=44854.1x-15440.2$	0.9990
2	γ -666	$Y=44974.3x-205438$	0.998
3	β -666	$Y=33230.5x-130322$	0.998
4	七氯	$Y=22340.8x-133444$	0.997
5	δ -666	$Y=203230.3x-10447$	0.998
6	艾氏剂	$Y=343530.7x-133733$	0.997
7&18	三氯杀螨醇	$Y=35719.0x-125855$	0.997
8	o,p' -DDE	$Y=338833.4x-445713$	0.998
9	α -硫丹	$Y=447444.6x-454417$	0.998
10	p,p' -DDE	$Y=22510.8x-134744$	0.998
11	狄氏剂	$Y=20980.3x-108447$	0.9990
12	o,p' -DDD	$Y=49953.8x-15864.8$	0.997
13	o,p' -DDT	$Y=50051.2x-21087.5$	0.997
14	p,p' -DDD	$Y=40534.4x-33905.8$	0.998
15	β -硫丹	$Y=31709.7x-37113.71$	0.997
16	p,p' -DDT	$Y=29999.4x-10734.2$	0.9991
17	联苯菊酯	$Y=63559.2x-10304.4$	0.998
19	硫丹硫酸酯	$Y=44854.1x-188346.1$	0.997
20	甲氰菊酯	$Y=338833.4x-445713$	0.998

21	高效氯氟氰菊酯	Y=33230.5x-120882.5	0.998
22	三氯杀螨砜	Y=22340.8x-5625.4	0.997
23~24	氯菊酯	Y=20230.3x-6140.2	0.997
25	哒螨灵	Y=32360.4x-233487	0.998
26~28	氯氰菊酯	Y=36534.6x-43933.2	0.997
29	氟氰戊菊酯	Y=33250.9x-24747.0	0.997
30	高效氟戊菊酯	Y=106560.4x-584457	0.998
31	溴氰菊酯	Y=438535.5x-344914	0.998

2.3 检出限

取不同体积的 10 mg/L 的标准品储备液配制成浓度为 0.010 ~ 0.050 mg/L 的 27 种农药的混标样品溶液进行检出限测定实验, 以 3 倍信噪比作为检出限, 结果见表 2。

表 227 种农药的检出限、添加实验 (3 次平行) 的平均回收率与相对标准偏差

No.	农药名称	检出限mg/kg	平均回收率%	RSD (n=3)
1	α -666	0.005	78.33	6.16
2	γ -666	0.005	81.14	6.19
3	β -666	0.006	62.38	4.46
4	七氯	0.005	95.26	7.24
5	δ -666	0.005	77.49	5.73
6	艾氏剂	0.004	74.86	5.64
7	三氯杀螨醇	0.012	101.24	4.23
8	o,p'-DDE	0.008	73.83	4.29
9	α -硫丹	0.009	73.88	6.17
10	p,p'-DDE	0.004	75.52	5.65
11	狄氏剂	0.004	70.36	5.36
12	o,p'-DDD	0.006	80.79	5.60
13	o,p'-DDT	0.008	86.03	6.90
14	p,p'-DDD	0.005	71.34	5.54
15	β -硫丹	0.006	68.24	7.30
16	p,p'-DDT	0.010	57.33	8.07
17	联苯菊酯	0.010	78.33	5.35
18	硫丹硫酸酯	0.006	73.67	2.63
19	甲氰菊酯	0.007	81.06	1.16
20	高效氯氟氰菊酯	0.007	84.37	7.63
21	三氯杀螨砜	0.007	77.53	6.73
22	氯菊酯	0.016	103.54	5.27
23	哒螨灵	0.014	89.39	8.85
24	氯氰菊酯	0.013	89.38	6.54
25	氟氰戊菊酯	0.010	96.94	7.49
26	高效氟戊菊酯	0.010	88.22	4.78
27	溴氰菊酯	0.010	84.28	5.07

2.4 回收率和精密度

在 0.05 ~ 0.20 mg/kg 的添加浓度，按 1.3 的实验方法进行分析，平均回收率与相对标准偏差见上表 2。

■ 结论

本实验建立了 QuEChERS- 气相色谱法检测绿茶中 27 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的分析方法。方法灵敏度能满足国内外最大残留限值的要求。在 0.05 ~ 0.20 mg/kg 的添加水平，27 种农药的平均回收率是 62.38% ~ 103.54%，相对标准偏差 (n=3) 是 1.16% ~ 8.85%，检出限是 0.004 ~ 0.016 mg/kg。本方法简便快速，准确性好，实用性强，能满足企业对绿茶中常见有机氯和拟除虫菊酯类农药的检测要求。