

# GCMS 方法分析蜂蜜中多种有机氯农药残留

在我国有机氯农药虽然已经被明令禁用多年，但由于这类农药脂溶性高，化学性质稳定难于降解，易在自然环境中迁移与富集，它们在食品中的残留及对人体健康造成的危害是不容忽视的。目前，六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)仍然被视为绿色食品必需监测的主要对象。

蜂蜜作为一种天然产品，必须不含任何化学

有害物质。蜂蜜的农药残留直接反映出环境本底农药的污染状况。近年来，发达国家越来越重视蜂蜜中有机氯农药残留的检测。

本文以超声提取、气相色谱-电子轰击离子化-质谱(GC-EI-MS)的内标法同时分析蜂蜜试样的12种有机氯农药残留。

## ■ 实验部分

### 仪器与试剂

仪器：GCMS-QP2010 气-质联用仪

试剂：甲醇、丙酮、正己烷和乙酸乙酯均为色谱纯试剂；无水硫酸钠(AR)，650℃马弗炉中烘烤 4h；Florisil 硅藻土(AR)，100~200 目，

650℃马弗炉中烘烤 4h，加 5%超纯水去活。

农药标准物质：六六六( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、 $p,p'$ -(DDE、DDD、DDT)、 $o,p'$ -DDT；PCB103。

### 试样的提取和净化

将蜂蜜试样置于 40℃水浴中加热 10min，准确称取 1.00g 于 50mL 具塞三角瓶中，再加 1.00mL 甲醇溶剂振荡摇匀。再用 10mL V 正己烷:V 丙酮 = 1:1 混合提取剂超声提取 10min，转移出上层有机相溶液；残渣再用 5mL 混合溶剂超声提取 5min，合并两次提取液，加适量无水硫酸钠除水后氮吹浓缩至 5mL。

在 20cm(长)×1.5cm(内径)玻璃层析柱内填

入适量的玻璃毛，再依次填入 1cm 高无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、2.0g Florisil 硅藻土、1cm 高无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ；先用 10mL 正己烷淋洗层析柱，再将浓缩的提取液转移至层析柱内，然后用 15mL V 正己烷:V 乙酸乙酯 = 95:5 混合洗脱剂洗脱，洗脱液氮吹浓缩近干，加入 1.00mL  $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  PCB103 内标物溶液溶解于带刻度的小测试瓶中，最终氮吹定容至 1.00mL，供以下仪器分析。

### 气相色谱-质谱测定条件

色谱条件：DB-5 MS 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25 $\mu\text{m}$ )；He 载气(>99.999%)；柱头压 61.8kPa；载气恒线速度 36.8 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ；不分流进样 1.00 $\mu\text{L}$ ；进样口 260℃；气-质接口 250℃。色谱柱升温程序：80℃→25℃· $\text{min}^{-1}$ 升至 200℃→5℃· $\text{min}^{-1}$

升至 250℃→20℃· $\text{min}^{-1}$ 升至 290℃(保持 5min)。

质谱条件：电子能量 70eV；灯丝电流 60 $\mu\text{A}$ ；检测器电压 1.00kV；EI 源 200℃；溶剂延迟时间 5.0min。

## ■ 结果与讨论

### 蜂蜜试样前处理条件的选择

蜂蜜中含有丰富的糖类和有机酸，很粘稠，不利于分析物的提取和分离，在样品中加入1.00mL的甲醇有利于降低蜂蜜的粘度以便后续操作。分别以正己烷、正己烷/丙酮(1/1, v/v)、正己烷/乙酸乙酯(5:1, v/v)为提取溶剂做对比实验。

分析结果表明，由于蜂蜜含糖量高，以纯正己烷为溶剂提取加标回收率偏低；以正己烷/丙酮(1/1, v/v)为溶剂提取杂质较多对净化过程影响较大；而以正己烷/乙酸乙酯(5/1, v/v)作提取溶剂效果最佳。

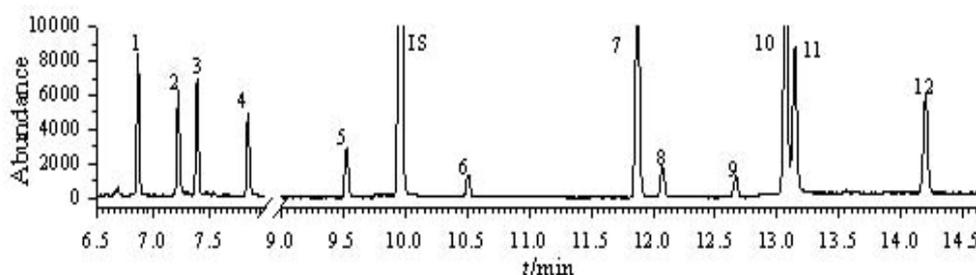


图1 GC-MS-SIM 方式测定添加 12 种  $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  有机氯农药的蜂蜜样品，内标物质  $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

表 1 GC-MS-SIM 分析时保留时间( $t_R$ )，特征离子，校准曲线数据(线性方程，响应因子( $r$ ))，方法检出限和 12 种农药和内标物重现性

No	农药名称	保留时间 /min	特征离子 m/z	校准方程 $y=a+bx$			MDL $/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	RSD* /%	
				b	a	r		$t_R$	Peak area
1	$\alpha$ -BHC	6.86	181、183、217	0.074	-0.011	0.999	0.4	0.02	1.76
2	$\beta$ -BHC	7.21		0.059	-0.014	0.999	0.7	0.02	2.29
3	$\gamma$ -BHC	7.38		0.065	-0.018	0.999	0.6	0.02	1.32
4	$\delta$ -BHC	7.83		0.052	-0.007	0.999	0.9	0.02	1.03
5	aldrin	9.52	261、263、293	0.035	-0.003	0.999	1.4	0.02	3.31
IS	PCB <sub>103</sub>	9.95	254、324、326、328	-	-	-	0.01	0.02	2.43
6	环氧七氯	10.50	217、237、263、353	0.016	-0.001	0.999	3.9	0.02	2.99
7	$p,p'$ -DDE	11.87	246、248、316、318	0.205	-0.067	0.999	0.3	0.01	1.55
8	狄氏剂	12.07	261、263、277、279	0.025	-0.003	0.999	4.2	0.01	1.40
9	异狄氏剂	12.66	261、263、279	0.016	-0.006	0.999	4.6	0.02	1.49
10	$p,p'$ -DDD	13.06	165、235、237	0.194	-0.080	0.999	0.4	0.01	1.48
11	$o,p'$ -DDT	13.14	165、235、237	0.139	-0.159	0.998	0.6	0.01	1.72
12	$p,p'$ -DDT	14.19	165、235、237	0.108	-0.273	0.996	0.85	0.02	2.19

\*保留时间和峰面积的相对标准偏差 (n=10)

表 2 蜂蜜中添加 10,50,和 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$  12 种有机氯农药的回收率和相对标准偏差 (5 次重复)

农药名称	10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	平均回收/%	RSD %	平均回收/%	RSD %	平均回收 %	RSD %
1 $\alpha$ -BHC	88.2	5.4	80.4	0.4	81.6	1.8
2 $\beta$ -BHC	102	4.4	87.5	3.1	89.1	1.9
3 $\gamma$ -BHC	92.1	5.2	82.6	1.9	84.1	2.2
4 $\delta$ -BHC	97.9	4.5	83.5	3.3	87.0	4.3
5 aldrin	93.1	4.1	82.2	1.6	86.1	1.3
6 环氧七氯	91.0	2.3	86.1	6.8	88.4	2.0
7 $p,p'$ -DDE	91.4	4.3	86.5	2.5	90.7	3.9
8 狄氏剂	100	7.8	82.8	3.8	92.2	4.6
9 异狄氏剂	101	3.0	95.4	4.6	97.1	1.5
10 $p,p'$ -DDD	99.9	3.4	81.5	3.2	92.1	9.8
11 $o,p'$ -DDT	97.9	2.7	102	5.7	100	4.6
12 $p,p'$ -DDT	106	6.0	112	7.1	106	8.2

## MS 特征离子的选择和 GC-MS-EI 分析

在选定的色谱条件下, 通过  $m/z=50\sim 500$  范围的全扫描方式(时间间隔 0.4s)获得纯溶剂混合标准溶液的总离子流色谱图(TIC), 再根据每个 TIC 色谱峰的质谱图选择 2~3 个相对丰度较高和质荷比较大的特征离子进行 SIM(时间间隔 0.2s)定量分析。

内标物和 12 种农药的 TIC 保留时间和 SIM 离子选择见表 1, 分析结果表明该组特征离子分析的灵敏度高、选择性好、定量分析准确。如图

### 线性回归方程、相关系数与检测限

分别取 1.00 $\mu\text{L}$  五种不同浓度(相当于被测样品中 10.0~500.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度水平)的有机氯农药混合标准溶液进样, 采集 SIM 色谱图, 以图中目标物与内标物的峰面积比值对目标物与内标物的浓度比值作线性回归分析。方法最低检测限

1 所示加标蜂蜜试样(添加 12 种有机氯混合标准溶液 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )的 GC-MS-SIM 谱图, 所有农药和内标物都可以达到基线分离。蜂蜜试样谱图不但干扰峰非常少, 而且谱图基线与标准溶液谱图基线几乎重叠, 表明以超声波提取, 层析柱净化的方法完全适合于分析蜂蜜中痕量有机氯农药残留, 所以用标准溶液的检测限即可代替实际样品的检测限。

(MDL)是按取样量 1.00g、定容体积 1.00mL、进样体积 1.00 $\mu\text{L}$  和  $S/N\geq 3$  计算。

12 种农药在 10~500 $\text{mg}/\text{kg}$  浓度范围内线性良好, 一般农药的 MDL 均小于 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## ■ 结论

GC-EI-MS SIM 方法应用于蜂蜜中 12 种有机氯农药残留的分析, 采用 SIM 法有效地减少试样的基体效应对仪器测定的灵敏度和 MDL 的影响,

与其它分析方法相比具有基体干扰小、选择性高和灵敏度高优点。

注: 数据出自厦门大学化学化工学院