

## 气相色谱-质谱法分析蜂蜜中的多种农药残留

金 珍<sup>1</sup>, 林竹光<sup>1</sup>, 陈美瑜<sup>1</sup>, 马 玉<sup>1</sup>, 谭 君<sup>1</sup>,  
范玉兰<sup>1</sup>, 翁嘉辰<sup>1</sup>, 陈招斌<sup>1</sup>, 涂逢樟<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 龙岩学院化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

**摘要** :开展了蜂蜜中 23 种农药残留的气相色谱-电子轰击离子源质谱( GC-EI/MS )分析方法的研究,并对其中 3 种农药的 EI/MS 碎片离子的断裂机理与结构进行了初步解析。探讨了蜂蜜试样前处理条件的优化与选择。将蜂蜜试样用乙酸乙酯提取剂超声提取、Florisil 硅藻土色谱柱净化和正己烷-乙酸乙酯( 体积比为 7:3 )混合洗脱剂洗脱后,以 PCB103 为内标物,采用选择离子监测( SIM )方式下的 GC-EI/MS 分析。当试样的加标浓度为 50、100 和 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时,加标回收率为 82% ~ 120% 相对标准偏差小于 11.0%。23 种农药的检测限都小于 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,线性范围为 10 ~ 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,相关系数都大于 0.995。此分析方法已成功地应用于蜂蜜中 23 种痕量农药残留的分析。

**关键词** :气相色谱-质谱法;氨基甲酸酯;有机磷;拟除虫菊酯;蜂蜜;农药残留

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2006)05-0440-07 栏目类别 :研究论文

## Determination of Multiple Pesticide Residues in Honey Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry

JIN Zhen<sup>1</sup>, LIN Zhuguang<sup>1</sup>, CHEN Meiyu<sup>1</sup>, MA Yu<sup>1</sup>, TAN Jun<sup>1</sup>, FAN Yulan<sup>1</sup>,  
WENG Jiachen<sup>1</sup>, CHEN Zhaobin<sup>1</sup>, TU Fengzhang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

**Abstract** : An analytical method was developed for the simultaneous determination of 23 pesticide residues in various commercial honeys. Meanwhile, the characteristic ions and fragmentation mechanism of three pesticides in the process of electron ionization mass spectrometry ( EI/MS ) were evaluated. After the optimization of different parameters such as the extraction solvent, pesticides were extracted from honey with ethyl acetate in an ultrasonic bath, cleaned up on a Florisil column by an elution of mixture of hexane and ethyl acetate ( 7:3, v/v ), and analyzed by gas chromatography-electron ionization mass spectrometry ( GC-EI/MS ) in the selected ion monitoring mode ( SIM ) with PCB103 as internal standard. Recovery studies were performed at 50, 100 and 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  fortification levels for each pesticide, and the recoveries ranged from 82% to 120% with relative standard deviations between 1.8% and 11.0% for different pesticides. The limit of detection was less than 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for all the pesticides. The developed method was linear in the range of 10 - 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , with correlation coefficients larger than 0.995. Finally, the developed analytical method has been successfully applied to the determination of pesticide residues in several honey samples.

**Key words** : gas chromatography-mass spectrometry ( GC-MS ); carbamate ; organophosphorus ; pyrethroid ; honey ; pesticide residues

蜂蜜作为一种天然、营养和保健食品备受欢迎。20 世纪 90 年代以来,国外对蜂蜜食品的质量、卫生和安全的要求越来越严格,对蜂蜜中农药残留的分

析也有严格的技术标准。

Jimenez 等利用 Florisil 硅藻土净化、气相色谱( GC )的选择性检测器分析了蜂蜜中 36 种农药残

留<sup>[1]</sup>,并研究了固相微萃取法在蜂蜜中多种农药残留分析的应用<sup>[2]</sup>。Rissato等<sup>[3]</sup>利用超临界流体萃取-GC-电子捕获检测器(ECD)分析了蜂蜜中有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯等农药的残留。Beatriz等<sup>[4]</sup>利用固相萃取-GC-质谱(MS)分析了蜂蜜中51种农药残留。Albero等<sup>[5]</sup>利用基质固相分散-GC-ECD分析了蜂蜜中有机氯、有机磷和拟除虫菊酯类等15种农药残留。目前,我国关于蜂蜜中农药残留的标准分析方法大多是单类和单种,如氟胺氰菊酯农药残留的分析<sup>[6-7]</sup>。GC-MS同时分析蜂蜜中多种农药残留的报道较少<sup>[8]</sup>。

本文以超声辅助提取,色谱柱净化,选择离子监测方式(SIM)下的气相色谱-电子轰击离子源质谱法(GC-EI/MS)和内标法同时分析蜂蜜中氨基甲酸酯、有机磷和拟除虫菊酯类等23种农药的残留量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:Shimadzu GC/MS-QP 2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);KQ 3200E 超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司);DK-S22 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司);自制的氮吹浓缩装置。

试剂:甲醇、丙酮、正己烷和乙酸乙酯均为农残级试剂(美国Tedia公司);无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (分析纯),于650℃马弗炉中烘烤4h;Florisil 硅藻土(分析纯),100~200目,于650℃马弗炉中烘烤4h,使用前再于140℃烘箱中烘2h,加8%超纯水去活。

农药标准物质:速灭威、叶蝉散、仲丁威、呋喃丹、抗蚜威、西维因、乐果、二嗪磷、甲基对硫磷、杀螟松、马拉硫磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、稻丰散、乙硫磷、伏杀硫磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯(中国农业部环境保护科研监测所);PCB103(2,2',4,5',6-pentachlorobiphenyl)内标物(IS)(美国Accu Standard公司)。

内标物的配制:取1 mL 35 mg/L PCB103 内标物,将其溶于正己烷溶液中稀释成所需要的浓度。

### 1.2 蜂蜜试样的提取与净化

提取:将蜂蜜试样置于40℃恒温水浴中加热10 min,准确称取1.00 g 试样于50 mL 具塞三角瓶中,加入1.00 mL 甲醇溶剂振荡摇匀。用10 mL 乙酸乙酯提取剂超声提取10 min,转移出上层有机提取液,残渣再用5 mL 乙酸乙酯提取剂超声提取10 min。合并两次提取液,加适量无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  除水后,氮吹浓缩至5 mL。

净化:在20 cm × 1.5 cm i. d. 玻璃色谱柱内填

入适量的玻璃毛,再依次填入1 cm 高无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、2.0 g Florisil 硅藻土和1 cm 高无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。先用10 mL 正己烷预淋洗色谱柱,再将浓缩后的提取液转移至色谱柱内,然后用15 mL 正己烷-乙酸乙酯(体积比为7:3)混合洗脱剂洗脱,洗脱液氮吹浓缩近干,加入1.00 mL 10 μg/L PCB103 内标物溶液溶解于带刻度的小测试瓶中,氮吹定容至1.00 mL,供下一步进行仪器分析。

### 1.3 GC-EI/MS 分析条件

GC 分析条件:DB-5 MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm);载气为He(纯度>99.999%);柱头压58.8 kPa;载气恒线速度36.8 cm/s;不分流进样,进样体积1.00 μL;进样口温度250℃;GC-MS 接口温度250℃。色谱柱升温程序:60℃(保持1.0 min),以30℃/min 的速率升至150℃,再以8℃/min 的速率升至280℃(保持10 min)。

EI/MS 分析条件:电子能量70 eV;灯丝电流60 μA;检测器电压1.00 kV;EI 源温度200℃;溶剂延迟时间3.0 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蜂蜜试样前处理条件的优化与选择

多种农药残留分析采用的提取剂较为特殊,相对于拟除虫菊酯类农药,有机磷和氨基甲酸酯类农药的极性较强,若仅以正己烷为提取剂,则提取效率偏低,因此必须选择二氯甲烷、乙酸乙酯和丙酮等极性较强的溶剂或它们的混合溶液为提取剂。

分别以正己烷-二氯甲烷(体积比为1:1)、正己烷-丙酮(体积比为1:1)、正己烷-乙酸乙酯(体积比为1:1)和乙酸乙酯为提取剂做提取效率对比试验,结果表明:以正己烷-二氯甲烷和正己烷-乙酸乙酯为提取剂时,各种农药的提取加标回收率偏低;以正己烷-丙酮为提取剂时,提取出的基体杂质较多,对后续净化过程和仪器分析的影响较大;而以乙酸乙酯为提取剂时,提取效率最佳。因此,实验中采用乙酸乙酯作为蜂蜜试样中多种农药残留的提取剂。

### 2.2 EI/MS 碎片离子的断裂机理与结构

为了准确识别EI/MS 的特征离子与试样基体、固定相流失或隔垫流失所产生的干扰离子,特对拟除虫菊酯类农药氯氰菊酯、有机磷类农药乐果和氨基甲酸酯类农药仲丁威的EI/MS 碎片离子的断裂机理、结构及其相对丰度进行初步解析。

#### 2.2.1 氯氰菊酯碎片离子的断裂机理与结构

图1是氯氰菊酯的EI/MS 谱图。由图1可以看出该农药主要的特征离子是 $m/z$ 为181,163和

165 的离子。图 1 中  $m/z$  为 51, 77, 91, 115, 127, 152, 163, 181, 191, 208 的碎片离子的断裂机理、结构及其相对丰度的初步解析结果见图 2 及表 1。图 2 中离子(1)是氯氰菊酯的分子离子, 由于其在 EI 源中不稳定, 所以相对丰度很弱。离子(2)是离子(1)经过重排脱去中性分子后的奇电子离子, 离子(2')是离子(1)半异裂后的碎片离子; 按照图 2 和表 1 的解析结果可以确定是以离子(2')为主。其他的碎片离子基本上都是离子(1)和离子(2)的碎片离子, 还存在断裂机理比较复杂的碎片离子(6)和(8)等。

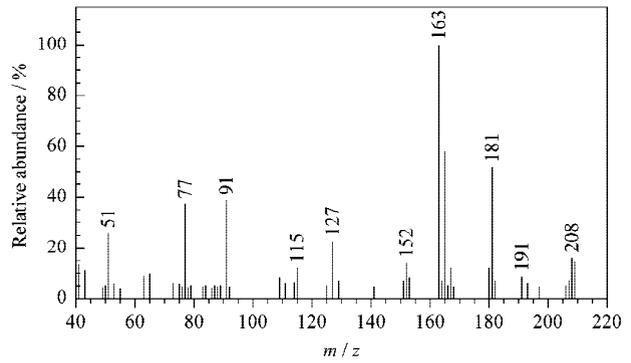


图 1 氯氰菊酯的 EI/MS 谱图  
Fig. 1 EI/MS spectrum of cypermethrin

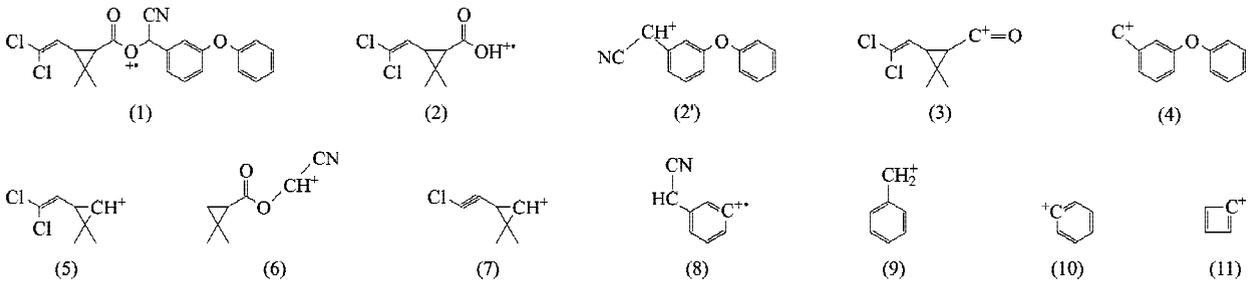


图 2 氯氰菊酯的 EI/MS 谱图解析  
Fig. 2 Interpretation of EI/MS spectrum of cypermethrin  
For fragment interpretations, see Table 1.

表 1 氯氰菊酯的 EI/MS 主要碎片离子的组成及其相对丰度

Table 1 EI/MS fragment ions of cypermethrin and their relative abundances

No. <sup>1)</sup>	Ion form	Characteristic ions ( $m/z$ ) <sup>2)</sup>	No. <sup>1)</sup>	Ion form	Characteristic ions ( $m/z$ ) <sup>2)</sup>
1	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3^{+}$	415(100%) 417(67%) 416(25%), 418(16%) 419(13%) 420(3%)	5	$C_7H_9Cl_2^+$	163(100%) 165(64%) 167(10%), 164(8%) 166(5%)
2	$C_8H_{10}Cl_2O_2^{+}$	208(100%) 210(65%) 212(11%), 209(9%) 211(6%)	6	$C_8H_{10}NO_2^+$	152(100%) 153(9%)
2'	$C_{14}H_{10}NO^+$	208(100%) 209(16%) 210(1%)	7	$C_7H_8Cl^+$	127(100%) 129(32%) 128(8%) 130(3%)
3	$C_8H_9Cl_2O^+$	191(100%) 193(65%) 195(11%) 192(9%) 194(6%)	8	$C_8H_5N^{+}$	115(100%) 116(9%)
4	$C_{13}H_9O^+$	181(100%) 182(14%) 183(1%)	9	$C_7H_7^+$	91(100%) 92(8%)
			10	$C_6H_5^+$	77(100%) 78(7%)
			11	$C_4H_3^+$	51(100%) 52(4%)

1) For fragment No., see Fig. 2.

2) Values in parentheses express the relative abundances of the fragment ions.

### 2.2.2 乐果碎片离子的断裂机理与结构

图 3 是乐果的 EI/MS 谱图。由图 3 可以看出该农药的主要特征离子是  $m/z$  为 125, 93 和 87 的离子。图 3 中  $m/z$  为 28, 42, 47, 58, 63, 79, 87, 93, 104, 125, 143, 157, 171 的碎片离子的断裂机理、结构及其相对丰度的初步解析结果见图 4 及表 2。图 4 中离子(1)是分子离子, 离子(2)、(3)、(5)、(6)和(11)是离子(1)半异裂后的碎片离子, 其他的碎片离子基本上都是离子(1)经过断裂机理比较复杂的重排后的碎片离子。

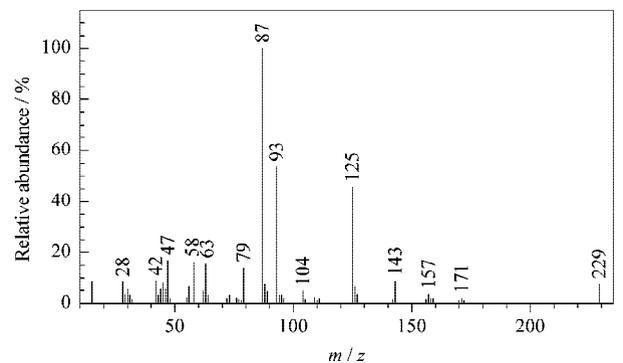


图 3 乐果的 EI/MS 谱图  
Fig. 3 EI/MS spectrum of dimethoate