

## 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-EIMS)分析方法的研究, 并对其中 3种农药的 EIMS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(SM)方式下的 GC-EIMS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 mixture of hexane and ethyl acetate (7:3 v/v), and analyzed by gas chromatography-electron ionization mass spectrometry (GC-EIMS) in the selected ion monitoring mode (SM) 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

收稿日期: 2005-09-20

第一作者: 金 珍, 女, 硕士研究生。

通讯联系人: 林竹光, 男, 副教授, Tel (0592) 2184660, Email: lizg@xmu.edu.cn

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(SM)下的气相色谱-电子轰击离子源质谱法(GC-EIMS)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-MSQP 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  $650\text{ }^\circ\text{C}$  马弗炉中烘烤 4 h; Florisil 硅藻土(分析纯), 100~200 目, 于  $650\text{ }^\circ\text{C}$  马弗炉中烘烤 4 h 使用前再于  $140\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘 2 h 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  $40\text{ }^\circ\text{C}$  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  $20\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  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  $10\text{ }\mu\text{g/L}$  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-EIMS 分析条件

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

EIMS 分析条件: 电子能量 70 eV; 灯丝电流 60  $\mu\text{A}$ ; 检测器电压 1.00 kV; EI 源温度  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; 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 EIMS 碎片离子的断裂机理与结构

为了准确识别 EIMS 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 EIMS 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 EIMS 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。

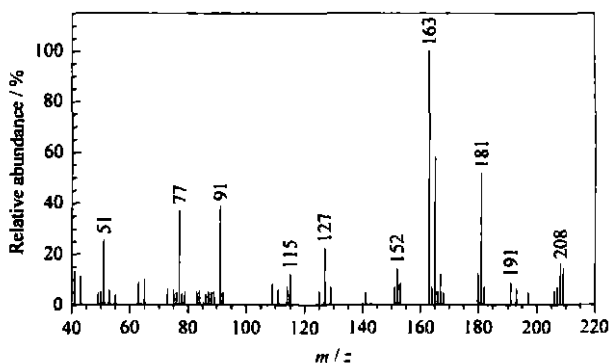


图 1 氯氰菊酯的 EIMS 谱图  
Fig 1 EIMS spectrum of cypermethrin

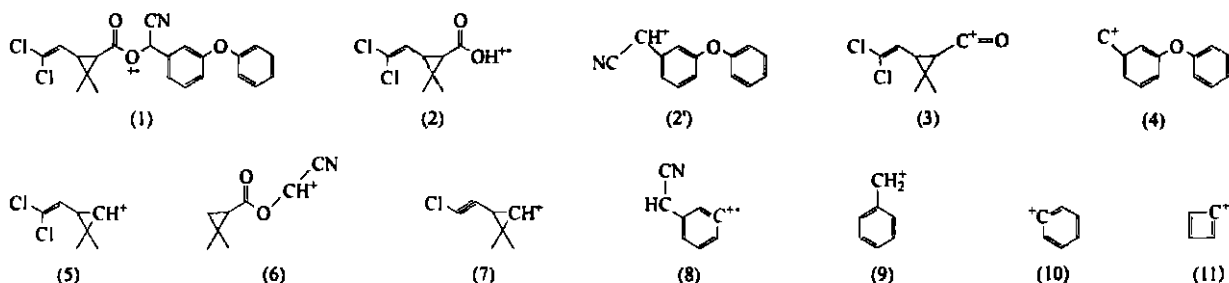


图 2 氯氰菊酯的 EIMS 谱图解析  
Fig 2 Interpretation of EIMS spectrum of cypermethrin  
For fragment interpretations see Table 1

表 1 氯氰菊酯的 EIMS 主要碎片离子的组成及其相对丰度  
Table 1 EIMS 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	$C_7H_9C_2^+$	163 (100%), 165 (64%), 167 (10%), 164 (8%), 166 (5%)
2	$C_8H_{10}ClO_2^+$	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	$C_7H_8C_2^+$	127 (100%), 129 (32%), 128 (8%), 130 (3%)
3	$C_8H_9ClO^+$	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 EIMS 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。

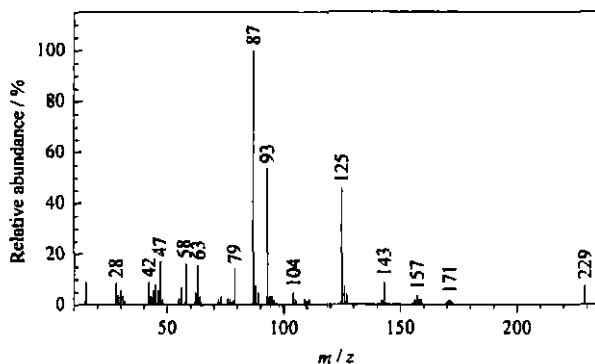


图 3 乐果的 EIMS 谱图  
Fig 3 EIMS spectrum of diazinon

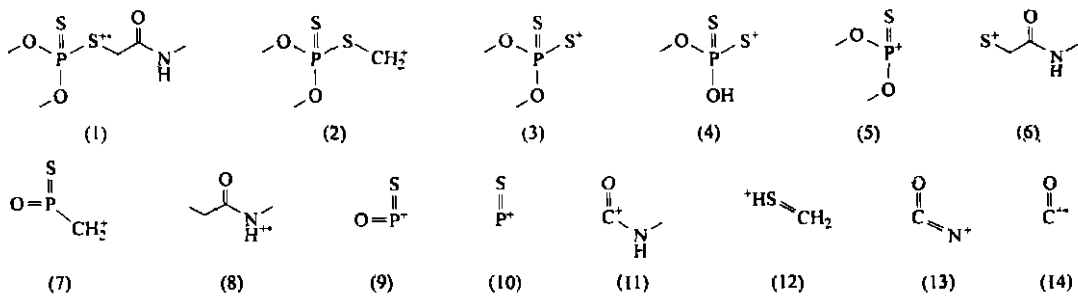


图 4 乐果的 EIMS 谱图解析

Fig 4 Interpretation of EIMS spectrum of dimethoate  
For fragment interpretations see Table 2

表 2 乐果的 EIMS 主要碎片离子的组成及其相对丰度

Table 2 EIMS fragment ions of dimethoate and their relative abundances

No. 1)	Ion fom	Characteristic ions ( <i>m/z</i> ) 2)	No. 1)	Ion fom	Characteristic ions ( <i>m/z</i> ) 2)
1	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	229(100%), 231(10%), 230(8%)	8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>+</sup>	87(100%), 88(5%)
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	171(100%), 173(10%), 172(5%)	9	OPS <sup>+</sup>	79(100%), 81(5%)
3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	157(100%), 159(10%), 158(4%)	10	PS <sup>+</sup>	63(100%), 65(5%)
4	CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	143(100%), 145(10%), 144(3%)	11	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO <sup>+</sup>	58(100%), 59(3%)
5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PS <sup>+</sup>	125(100%), 127(5%), 126(3%)	12	CH <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	47(100%), 49(5%), 48(2%)
6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NOPS <sup>+</sup>	104(100%), 106(5%), 105(5%)	13	CNO <sup>+</sup>	42(100%), 43(2%)
7	CH <sub>2</sub> OPS <sup>+</sup>	93(100%), 95(5%), 94(2%)	14	CO <sup>+</sup>	28(100%), 29(1%)

1) For fragment No. see Fig 4

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

### 2.2.3 仲丁威碎片离子的断裂机理与结构

图 5 是仲丁威的 EIMS 图。由图 5 可看出该农药的主要特征离子是 *m/z* 为 150、121 的离子。图 5 中 *m/z* 为 58、65、77、91、103、107、121、135、150、207 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 6 及表 3。图 6 中离子 (1) 是分子离子, 在 EI 源中不稳定, 所以其相对丰度很弱; 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 (3)、(4)、(5)、(6) 都是离子 (2) 的碎片离子; 其他碎片离子基本上都是离子 (1) 经过断裂机理较复杂的重排后的碎片离子。

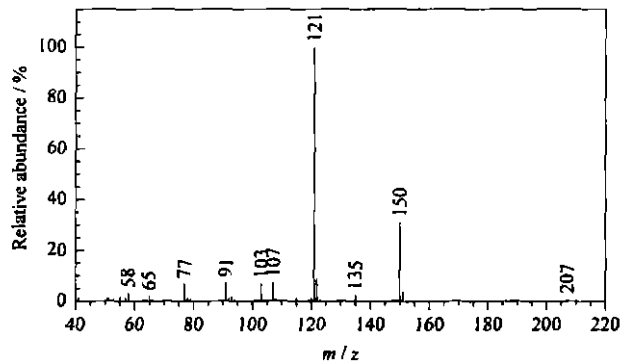


图 5 仲丁威的 EIMS 谱图

Fig 5 EIMS spectrum of fenobucarb

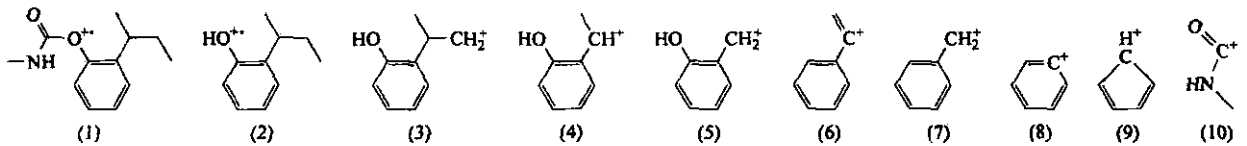


图 6 仲丁威的 EIMS 谱图解析

Fig 6 Interpretation of EIMS spectrum of fenobucarb  
For fragment interpretations see Table 3

表 3 仲丁威的 EIMS 主要碎片离子的组成及其相对丰度

Table 3 EIMS fragment ions of fenobucarb and their relative abundances

No. 1)	Ion fom	Characteristic ions ( <i>m/z</i> ) 2)	No. 1)	Ion fom	Characteristic ions ( <i>m/z</i> ) 2)
1	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	207(100%), 208(14%), 209(1%)	6	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	103(100%), 104(9%)
2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sup>+</sup>	150(100%), 151(11%)	7	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	91(100%), 92(8%)
3	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	135(100%), 136(10%)	8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	77(100%), 78(7%)
4	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	121(100%), 122(9%)	9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	65(100%), 66(6%)
5	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	107(100%), 108(8%)	10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO <sup>+</sup>	58(100%), 59(3%)

1) For fragment No. see Fig 6

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

2.3 GC-EIMS SM分析

蜂蜜试样的基体较为复杂,提取、净化和浓缩后的提取液采用全扫描方式(SCAN)下的GC-EIMS分析时,得到的GC-EIMS SCAN总离子流(TIC)色谱图较为复杂,干扰峰较多;若采用选择离子监测(SM)方式下的GC-EIMS分析,由于GC-EIMS

SM只对分析物的特征离子进行选择分析,不但分析物的SM色谱峰强度增大,而且还消除了试样基体中其他共存组分产生的影响,极大地提高了分析方法的选择性和灵敏度。

23种农药的GC-EIMS分析的保留时间( $t_R$ )及特征离子的选择结果见表4

表 4 23种农药及内标物(IS)的保留时间( $t_R$ )、特征离子( $m/z$ )、线性方程、相关系数( $r$ )及方法的检测限(LOD)

Table 4 Retention times ( $t_R$ ), characteristic ions ( $m/z$ ), regression equations correlation coefficients ( $r$ ) and limits of detection (LOD) of 23 pesticides and internal standard (IS) analyzed by GC-EIMS SM

Peak No <sup>1)</sup>	Pesticide	$t_R$ min	Characteristic ions ( $m/z$ )	Regression equation <sup>2)</sup>	$r$	LOD / ( $\mu g/kg$ )
1	metolcarb(速灭威)	4.26 7.32	108 107	$y=0.0998x-0.2468$	0.997	3.5
2	isoprocarb(叶蝉散)	5.06 8.05	121 136	$y=0.2263x-0.0146$	0.998	1.1
3	fenobucarb(仲丁威)	5.63 8.81	121 150	$y=0.2505x-0.0994$	0.999	0.9
4	dinethoate(乐果)	10.28	87 93 125	$y=0.0276x-0.0944$	0.996	6.3
5	carbofuran(呋喃丹)	5.86 10.34	164 149	$y=0.0492x+0.0025$	0.997	1.2
6	diazinon(二嗪农)	10.92	137 179 152	$y=0.0801x-0.0499$	0.999	1.3
7	pirimicarb(抗蚜威)	11.50	166 72 238	$y=0.1699x-0.1467$	1.000	0.8
8	methy parathion(甲基对硫磷)	12.21	109 125 263	$y=0.0169x-0.0197$	0.997	6.0
9	carbaryl(西维因)	7.94 12.40	144 115	$y=0.0412x-0.0769$	0.996	8.7
10	fenitrothion(杀螟硫磷)	12.79	277 125 260	$y=0.0160x-0.0213$	0.998	6.5
11	malathion(马拉硫磷)	12.98	125 93 173	$y=0.0576x-0.1169$	0.999	2.4
12	chlorpyrifos(毒死蜱)	13.15	97 197 314	$y=0.0569x-0.0849$	0.999	3.4
13	fenthion(倍硫磷)	13.26	278 109	$y=0.0709x-0.1244$	0.999	2.8
14	parathion(对硫磷)	13.34	291 109 97	$y=0.0210x-0.0389$	0.999	5.9
IS	PCB 103(多氯联苯 103)	13.78	254 324 326 328			0.04
15	phenthoate(稻丰散)	14.30	93 125 274	$y=0.0487x-0.1009$	0.999	3.5
16	ethion(乙硫磷)	16.51	231 153 384	$y=0.0293x-0.0496$	0.999	3.1
17	bifenthrin(联苯菊酯)	18.50	181 165	$y=0.1604x-0.0843$	0.999	0.3
18	fenpropathrin(甲氰菊酯)	18.74	97 181 265	$y=0.0531x-0.0672$	0.997	5.5
19	phosalone(伏杀硫磷)	19.32	182 121 367	$y=0.0205x-0.0427$	0.997	5.0
20	pemethrin(氯菊酯)	20.95	183 163	$y=0.0572x-0.0734$	0.999	1.0
21	cypemethrin(氰菊酯)	22.26	163 181 165	$y=0.0609x-0.0044$	0.996	6.5
22	fenvalerate(氰戊菊酯)	23.80	125 167 225	$y=0.0226x-0.0599$	0.996	5.7
23	deltamethrin(溴氰菊酯)	25.59	181 253 255	$y=0.0092x-0.0221$	0.995	9.5

1) For peak No. see Fig 7.

2)  $y$ : the ratio of peak areas of pesticide to internal standard;  $x$ : the ratio of contents of pesticide to internal standard

图7为蜂蜜试样添加23种农药混合标准溶液和内标物的GC-EIMS SM色谱图。从图7可以看出,经过乙酸乙酯超声提取、Fbrisil硅藻土净化和

前述正己烷-乙酸乙酯混合溶剂洗脱后,加标蜂蜜试样中的23种农药及其异构体和内标物的色谱峰都能达到很好的分离,而且干扰峰非常少。从图7还

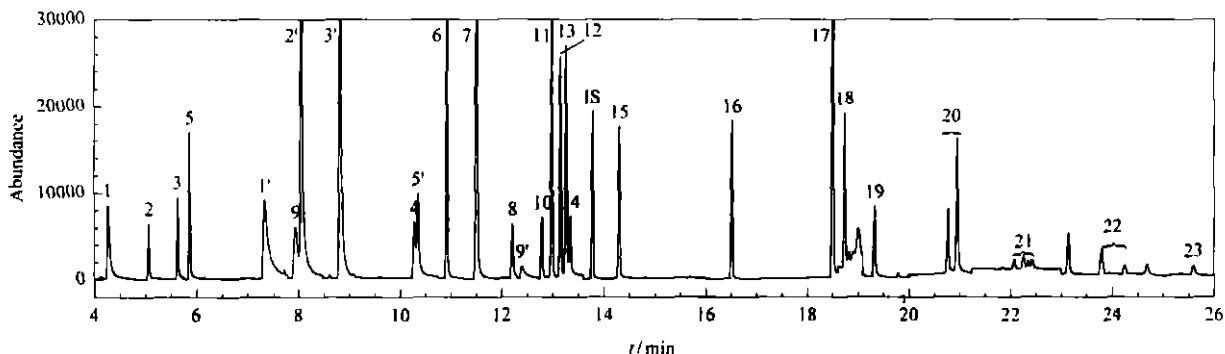


图 7 含内标物 ( $10 \mu g/L$ )和 23种加标农药 ( $200 \mu g/L$ )的蜂蜜试样的 GC-EIMS SM 色谱图

Fig 7 GC-EIMS SM chromatogram of extract of blank honey spiked internal standard at  $10 \mu g/L$  and 23 pesticides at  $200 \mu g/L$ . For peak identifications see Table 4.

可以看出:除了抗蚜威农药(峰 7)外,其余氨基甲酸酯类农药都存在保留时间和强度都不同的两个色谱峰,如峰(1)和峰(1'),峰(2)和峰(2'),峰(3)和峰(3'),峰(5)和峰(5'),峰(9)和峰(9');若从 GC-EIMS SCAN TIC 色谱图(图略)中观察,两个 TIC 色谱峰的 EIMS 谱图也不完全相同,其中从保留时间较长的 TIC 色谱峰(1'),(2'),(3'),(5')和(9')的 EIMS 谱图中可以观测到分子离子峰及其他碎片离子,而保留时间较短的 TIC 色谱峰(1),(2),(3),(5)和(9)的 EIMS 谱图中均不存在分子离子峰,此现象与贾薇等<sup>[9]</sup>报道的结果一致。有机磷类农药大都只有一个 SIM 色谱峰;拟除虫菊酯类农药中氯菊酯(峰 20)、氰菊酯(峰 21)、氰戊菊酯(峰 22)分别存在 2 个、4 个、2 个异构体的 SIM 色谱峰,以它们各自所有异构体的色谱峰面积之和进行定量分析。

#### 2.4 线性方程、相关系数与方法的检测限

分别取 5 种不同浓度(相当于蜂蜜试样中的含量为 10.0~500.0  $\mu\text{g/kg}$ )的 23 种农药和内标物的混合标准溶液各 1.00  $\mu\text{L}$  进样,分别采集 GC-EI/MS SIM 色谱图,以分析物与内标物的峰面积比值( $y$ )对分析物与内标物的含量比值( $x$ )做线性回归分析。方法的检测限(LOD)在取样量 1.00 g 定容

体积 1.00 mL、进样体积 1.00  $\mu\text{L}$  的条件下,以信噪比( $S/N$ ) $\geq 3$  计算。

线性回归结果表明,在 10.0~500.0  $\mu\text{g/kg}$  范围内 23 种农药都呈现良好的线性关系, $r$  为 0.995~0.999 23 种农药的检测限均小于 10.0  $\mu\text{g/kg}$  具体数据列于表 4。

#### 2.5 加标回收率及相对标准偏差

称取 1.00 g 空白蜂蜜试样(经分析 23 种农药残留均小于 LOD)分别添加相当于试样中含 50、100、200  $\mu\text{g/kg}$  的 23 种农药混合标准溶液,按照“1.2”节所述处理后平行测定 5 次。分析结果见表 5。从表 5 可看出,对于低加标浓度的试样,有机磷和拟除虫菊酯类农药的平均加标回收率普遍偏高,这是由于试样中的基体组分在分析过程中能够覆盖或掩蔽衬管内表面的部分活性位点,减少了分析物与活性位点之间的相互作用,降低了分析物被吸附或降解的程度,从而使更多的分析物能够进入色谱柱内分离后被检测,增强了检测信号的强度,即产生“基体诱导色谱响应增强效应”<sup>[10]</sup>。随着加标浓度的升高,分析物受该效应的影响逐渐减小,平均加标回收率逐渐趋于正常。23 种农药的 3 个加标质量浓度下的平均加标回收率均为 82%~120%,相对标准偏差( $RSD$ ) $\leq 12\%$ 。

表 5 蜂蜜试样中 23 种农药的平均加标回收率及其相对标准偏差( $n=5$ )

Table 5 Average recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 23 pesticides ( $n=5$ )

%

No	Pesticide	Spiked levels					
		50 $\mu\text{g/kg}$		100 $\mu\text{g/kg}$		200 $\mu\text{g/kg}$	
		recovery	RSD	recovery	RSD	recovery	RSD
1	metolcarb	82	11.0	91	4.5	85	3.9
2	isoprocarb	106	11.0	91	7.1	95	7.5
3	fenobucarb	102	5.1	91	5.0	96	9.3
4	dinethoate	115	5.2	83	8.1	92	7.8
5	carbofuran	84	4.8	99	7.2	91	2.7
6	diazinon	92	7.1	88	5.2	95	11.0
7	pirin carb	88	6.5	84	6.1	91	12.0
8	methylparathion	114	3.9	94	3.6	101	5.1
9	carbaryl	85	9.0	97	1.8	97	7.0
10	fenitrothion	107	8.6	87	7.1	103	4.8
11	malathion	112	4.4	92	8.5	98	6.2
12	chlorpyrifos	102	4.1	90	5.6	97	3.2
13	fenthion	107	5.8	96	7.2	89	6.9
14	parathion	105	3.7	94	3.6	99	4.5
15	phenthoate	109	3.4	98	7.6	98	3.2
16	ethion	112	5.0	102	9.2	97	7.2
17	bifenthrin	112	4.8	98	3.9	97	5.1
18	fenprothrin	108	7.2	97	8.4	104	5.8
19	phosalone	120	10.0	102	8.3	108	8.0
20	pemethrin	112	5.2	86	7.9	97	5.8
21	cypemethrin	101	7.8	96	8.4	103	7.7
22	fenvalerate	110	5.8	108	3.6	100	11.0
23	deltamethrin	112	6.0	91	8.5	103	6.6

## 2.6 蜂蜜试样的分析

将本方法应用于蜂蜜试样(购于当地超市)的分析,结果见表 6。在枇杷蜜(Loquat)、枣花蜜(Jujube)、槐花蜜(Scholar)、百花蜜(Flow ers)、老蜂农冬蜜(Fam ing)试样中均分析出多种痕量农药残留。在分析出的农药残留中,大多是氨基甲酸酯类农药仲丁威、呋喃丹和抗蚜威等;还分析出有机磷类农药二嗪磷和甲基对硫磷等;对于拟除虫菊酯类农药,甲氰菊酯的检出率较高。

表 6 蜂蜜试样的分析结果

Table 6 Determination results of real honey samples with GC-EIMS SIM  $\mu\text{g/kg}$

No	Pesticide	Loquat	Jujube	Scholar	Flow ers	Fam ing
1	metolcarb	-	-	-	-	-
2	isoprocab	-	-	-	-	-
3	fenobucaib	9.5	3.5	2.3	-	-
4	din ethoate	-	-	-	-	-
5	carbofuran	-	1.2	3.0	2.2	3.5
6	diazinon	2.5	5.2	1.5	1.5	2.5
7	pirin carb	-	1.5	1.8	1.5	1.0
8	methy para thion	10.3	9.0	6.5	6.0	12.5
9	carbaryl	-	-	-	-	-
10	fen itrothion	-	-	-	-	-
11	malathion	-	-	-	-	6.2
12	chlorpyrifos	-	-	-	-	-
13	fenthion	-	-	-	-	-
14	para thion	-	-	-	-	-
15	phen thioate	-	-	-	-	-
16	ethion	-	-	-	-	-
17	bifenthrin	-	-	1.0	2.5	-
18	fenpropathrin	10.0	15.4	10.5	10.0	15.0
19	phosalone	-	-	-	-	-
20	perm ethrin	-	-	5.2	6.0	-
21	cypemethrin	-	-	-	-	-
22	fenvalerate	-	-	-	-	-
23	deltamethrin	-	-	-	-	-

-: not detected

## 3 结论

本文将 GC-EIMS SIM 方法应用于分析蜂蜜中的 23 种农药残留,探讨了一些代表性农药的 EI/MS 特征离子的结构与断裂机理,采用 SM 方法有效地减少了试样基体组分对分析灵敏度和检测限的影响。与其他分析方法相比,具有基体干扰小、选择性高和灵敏度高等优点。分析方法的线性范围、检测限、平均加标回收率和 RSD 等指标均满足蜂蜜中痕量农药残留的分析要求。

## 参考文献:

- [1] Jimenez J J, Bernal J L, del Nozal M J, Torbio L, Martin M T. *J Chromatogr A*, 1998, 823, 381
- [2] Jimenez J J, Bernal J L, del Nozal M J, Martin M T, Mayor ga A L. *J Chromatogr A*, 1998, 829, 269
- [3] Rissato S R, Galhane M S, Knoll F R N, Apon B M. *J Chromatogr A*, 2004, 1048, 153
- [4] Abero B, Sanchez Brunete G, Tadeo J L. *J Agric Food Chem*, 2004, 52, 5828
- [5] Abero B, Sanchez Brunete G, Tadeo J L. *J AOAC Int*, 2004, 84(4), 1165
- [6] Liu Pengyan, Shi Wenli, Zhao Mengbin. *Chemical Analysis and Meterage* (刘芃岩, 史文礼, 赵孟彬. 化学分析计量), 2004, 13(6), 45
- [7] Liu Pengyan, Wang Yongsan, Shi Wenli. *Chinese Journal of Chromatography* (刘芃岩, 汪泳三, 史文礼. 色谱), 2004, 22(3), 290
- [8] GB/T 19426-2003
- [9] Jia Wei, Wang Leishi, Zhao Lei, Yu Xiaoying, Gou Yanling. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology* (贾薇, 王磊石, 赵雷, 于晓英, 勾艳玲. 中国卫生检验杂志), 2003, 13(2), 205
- [10] Hajšlová J, Zrostlíková J. *J Chromatogr A*, 2003, 1000, 181

## 2007年《环境化学》征订启事

《环境化学》(双月刊)是中国科学院生态环境研究中心主办的学术性刊物,被列为化学类中文核心期刊。自 1982 年创刊以来,为推动我国环境化学学科的发展,促进国际学术交流,发挥了重要作用。迄今为止,《环境化学》是我国环境化学学科的唯一科技期刊。

《环境化学》以促进我国环境保护事业及环境化学学科的发展,加强国内外学术交流为方向,主要刊登大气、水和土壤环境化学,环境分析化学,污染生态化学,污染控制,绿色化学和环境监测等方面的研究论文。主要涉及行业有:科研、教育、环境保护、环境监测、污水处理、垃圾处理、市政、印染、化工、造纸、煤炭、食品、医疗、农业等。

《环境化学》为中国科技论文统计与分析选用刊物。已被美国的《化学文摘》及《中国化学文摘》、《中国化工文摘》、《中国环境科学文摘》、《中国医学文摘(卫生学分册)》、《中国科技论文与引文数据库》、《中国科学引文数据库》等收录,并在《中文科技期刊数据库》、《中国学术期刊数据库》、“万方数据——数字化期刊群”、“龙源期刊网”及《台湾华艺中文电子期刊服务数据库》等数据库及检索系统全文网上刊登。

《环境化学》为双月刊,大 16 开本,单月 27 日出版。单价 25 元,全年 150 元。国际标准刊号 ISSN 0254-6108 国内统一刊号 CN 11-1844/X 国内邮发代号 82-394 欢迎读者到各地邮局订购。

《环境化学》编辑部联系方式:

电话 传真: 010-62923569 Email: hjhxr@rcees.ac.cn 网址: http://hjhxrcees.ac.cn