

GCMSMS 法测定鸡肉中六六六和 DDT 的残留量

GCMSMS-257

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了鸡肉中六六六和 DDT 残留量测定的方法。在 2.5~500 ng/mL 范围内建立标准曲线，线性关系良好，r 值均大于 0.999，检测限在 0.01~0.13 ng/mL 之间。重复性测试结果表明，浓度为 50 ng/mL 的标准样品连续进样 6 针的峰面积 RSD 均小于 3%，重复性良好。样品的测试结果证明，方法适用性良好。

关键词：气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 鸡肉 六六六 DDT

有机氯农药六六六和 DDT 是一类高效广谱杀虫剂，曾经是世界各国使用量最大的农药。由于化学性质稳定，这两种杀虫剂在农业上使用后，往往在农作物和土壤中较长时间保持不分解，给农产品和环境造成污染。

我国在 20 世纪 80 年代初就已禁止生产和使用六六六和 DDT，但作为其他农药的原料依然还保有少量的生产；此外，由于 30 多年来长期的使用，不仅农、林、畜产品受到严重污染，而且土壤、水中都有较高的残留，所以很容易通过土壤和水迁移到植物中，进入食物链进行富集，影响人类健康，因此，六六六和 DDT 在食品中农药残留的检测依然很重要。

六六六有多种同分异构体，其中以 α 、 β 、 γ 、 δ 四种占比最多，在动物体内主要的分解产物是脱氯形成多

氯苯或多氯酚。GB 2762-2021《食品中农药最大残留限量》规定六六六的残留物检测取上述四种同分异构体含量之和。

DDT 在动物体内的降解，一方面可以脱去氯化氢生成 DDE，但过程较为缓慢；另一方面，可以通过一级还原作用生成 DDD。此外，DDT 存在两种同分异构体： o,p' -DDT 和 p,p' -DDT。GB 2762-2021《食品中农药最大残留限量》规定 DDT 的残留物检测取上述四者含量之和。

本文使用 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了一种测定鸡肉中六六六和 DDT 残留量的方法。该方法准确可靠，可为鸡肉等肉制品中六六六和 DDT 残留物检测提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m

柱温程序：60°C _15°C /min_250°C _5°C /min_280°C (5 min)

进样口温度：250°C

进样方式：不分流进样 (1 min)

载气控制方式：恒线速度，36.5 cm/sec

柱流量：1.0 mL/min

进样量：1 μ L

离子源温度：230°C

离子化方式：EI

接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集方式：MRM (采集参数见表 1)

表 1 MRM 采集参数表

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	α -六六六	10.265	181.00>145.00	15	219.00>183.00	6	181.00>109.00	27
2	β -六六六	10.613	181.00>145.00	15	181.00>109.00	27	109.00>73.00	15
3	γ -六六六	10.752	181.00>145.00	15	219.00>183.00	6	181.00>109.00	27
4	δ -六六六	11.126	181.00>145.00	15	219.00>183.00	9	181.00>109.00	27
5	p,p'-DDE	13.609	246.00>176.10	27	318.00>246.00	21	318.00>248.00	24
6	o,p'-DDT	14.276	235.00>165.10	27	235.00>199.10	18	165.00>163.10	30
7	p,p'-DDD	14.327	235.00>165.10	27	235.00>199.10	18	165.00>163.10	30
8	p,p'-DDT	14.934	235.00>165.10	21	235.00>199.00	5	165.00>163.10	30

1.3 样品前处理

样品前处理流程参照 GB/T 9695.10-2008 《肉与肉制品 六六六、滴滴涕残留量测定》，流程图见图 1。

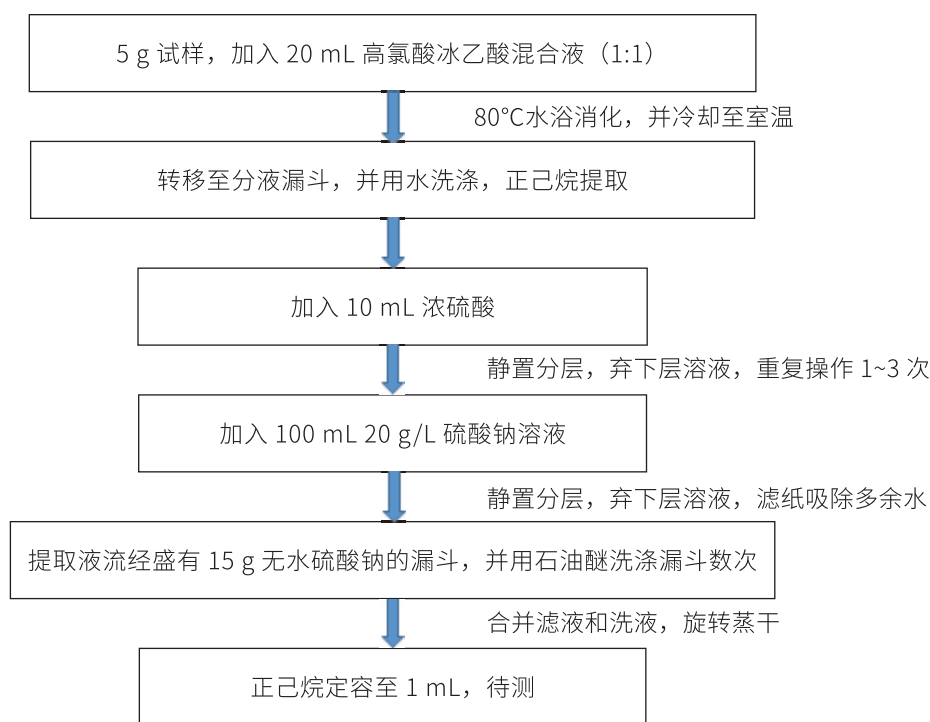


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液 TIC 图

50 ng/mL 的混合标准溶液 TIC 图如图 2 所示, 化合物相关信息见表 1。

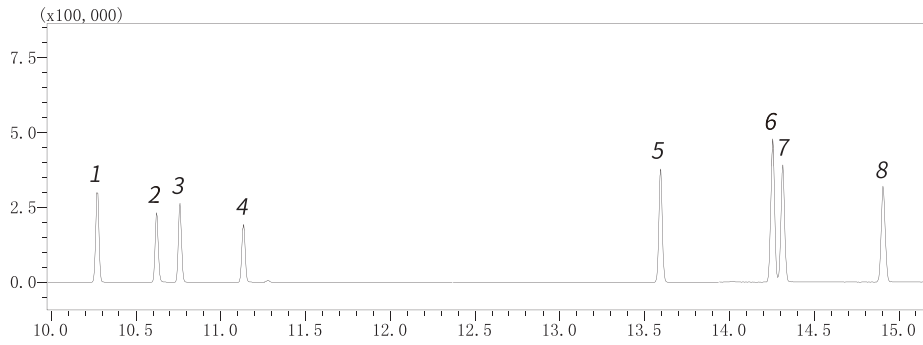
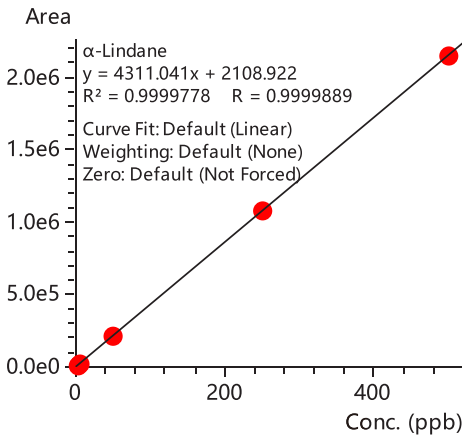


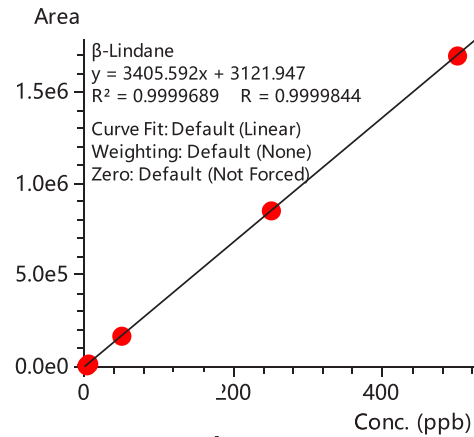
图2 标准溶液 TIC 图

2.2 标准曲线

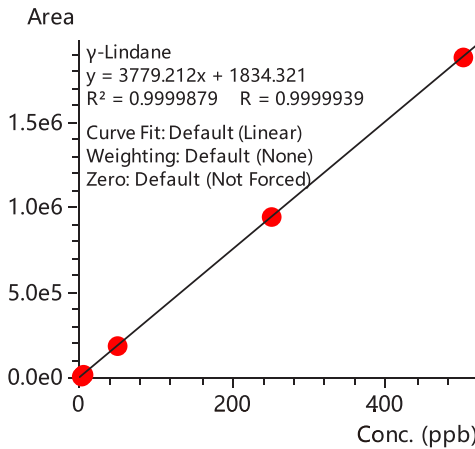
以 5 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准品为母液，使用鸡肉空白基质通过梯度稀释的方法依次配制成浓度为 2.5、5.0、50、250 和 500 ng/mL 的混合标准溶液。按 1.2 中分析条件测定后，以各农药浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，如图 3 所示；浓度为 2.5 ng/mL 的混合标准溶液中 8 种农药的质量色谱图见图 4。以浓度为 2.5 ng/mL 的标准溶液，按照 3 倍 S/N 计算各化合物的仪器检测限，各农药的标准曲线相关系数及检测限见表 2。



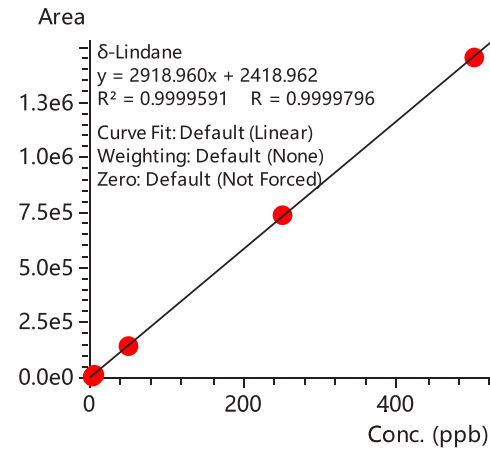
α - 六六六



β - 六六六



γ - 六六六



δ - 六六六

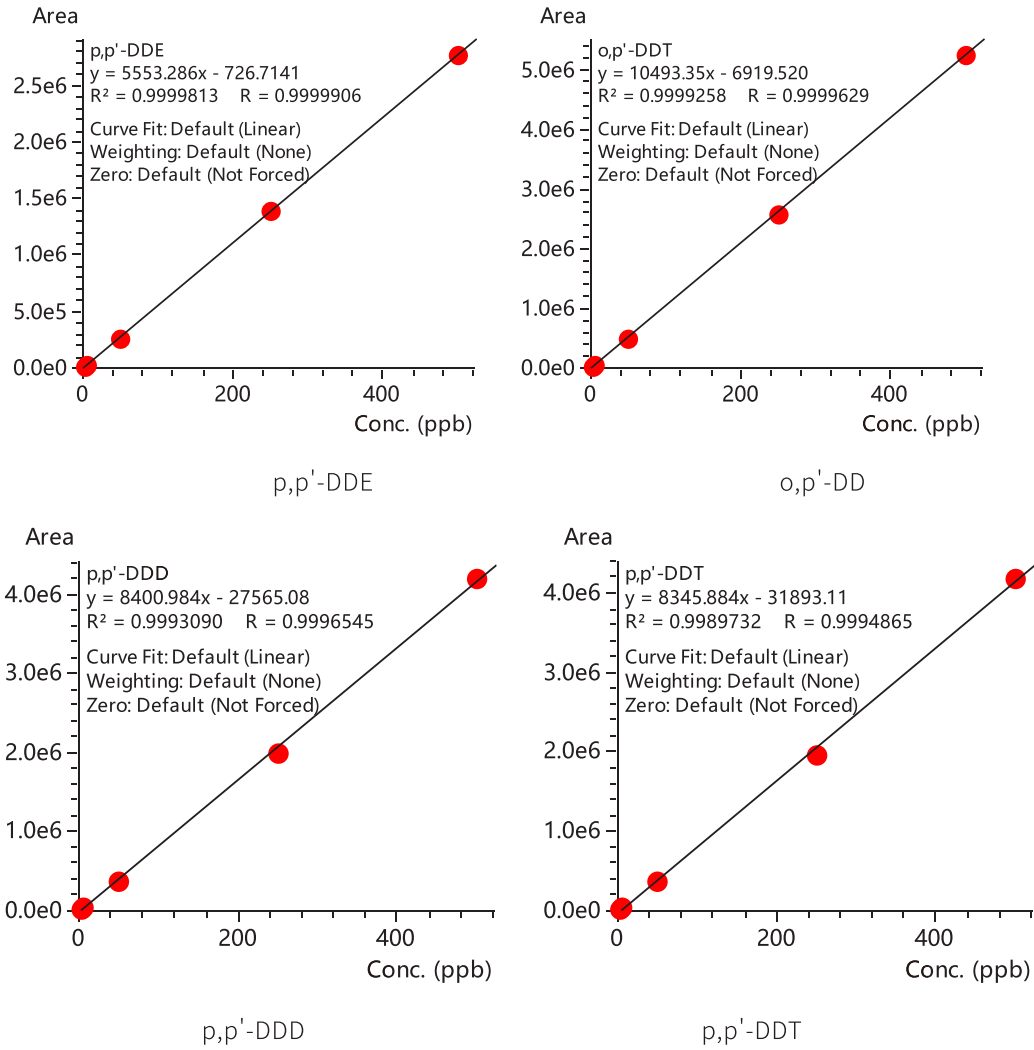
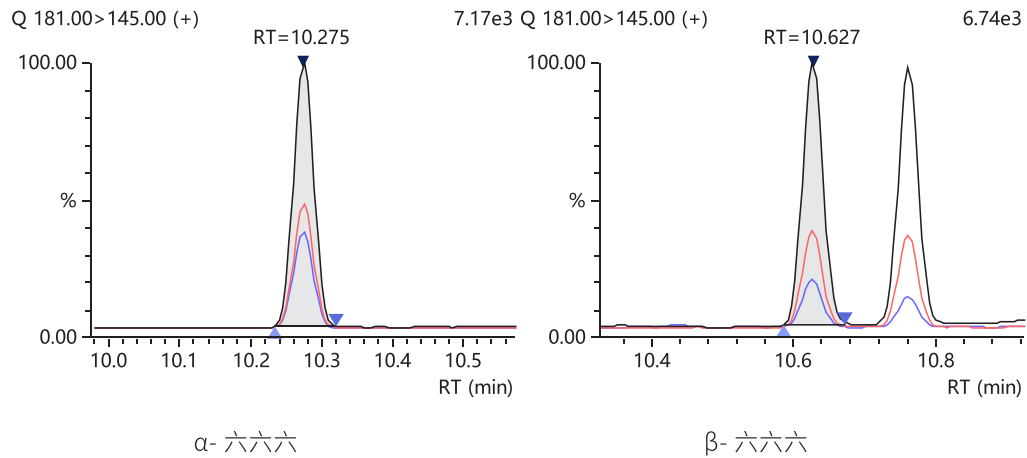


图3 8种农药标准曲线



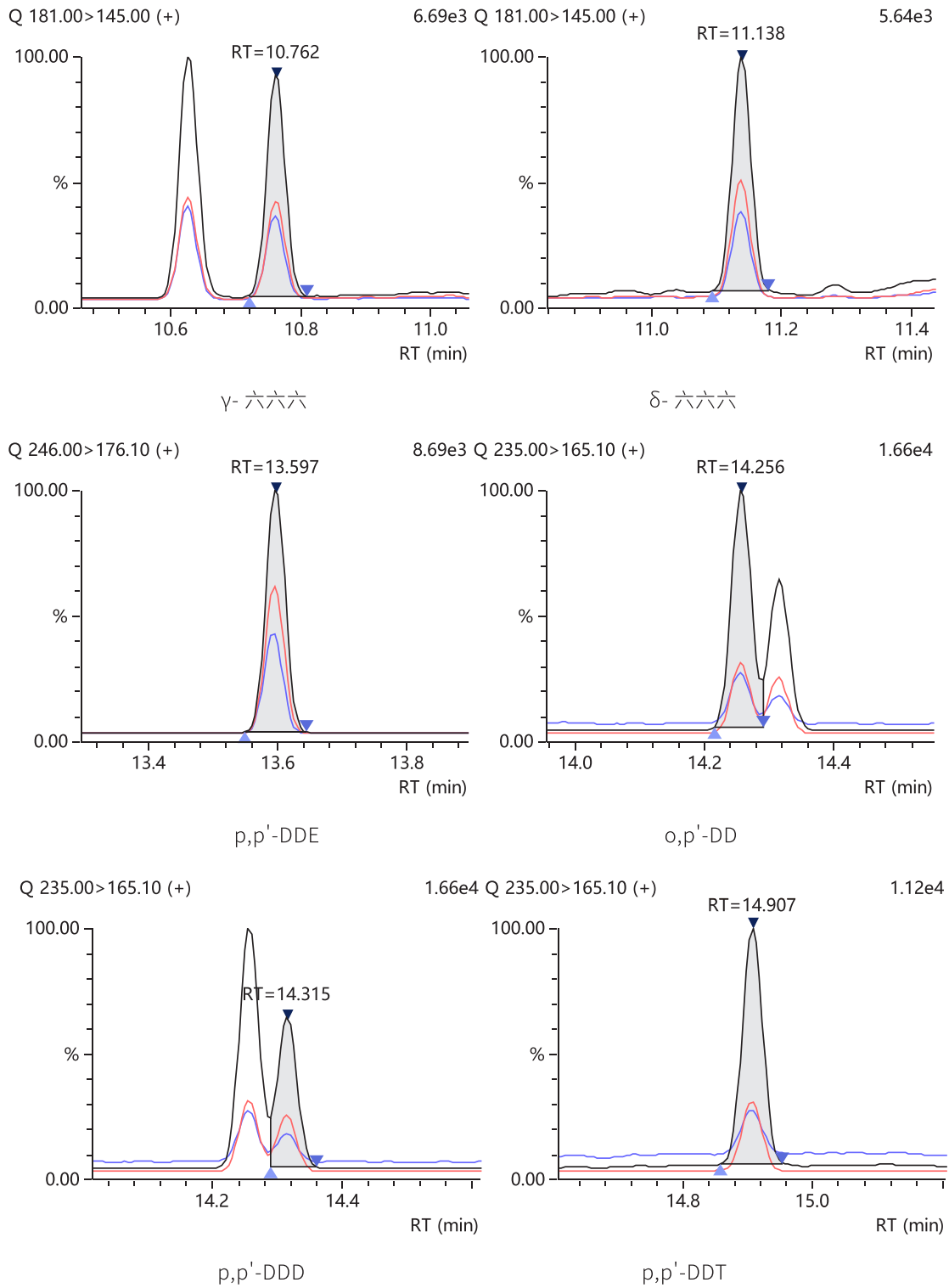


图4 8种农药质量色谱图 (2.5 ng/mL)

表 2 8 种农药标准曲线相关系数及仪器检测限

序号	农药名称	相关系数 R	检测限 (ng/mL)
1	α - 六六六	0.9999	0.02
2	β - 六六六	0.9999	0.01
3	γ - 六六六	0.9999	0.03
4	δ - 六六六	0.9999	0.13
5	p,p'-DDE	0.9999	0.01
6	o,p'-DDT	0.9999	0.02
7	p,p'-DDD	0.9997	0.05
8	p,p'-DDT	0.9995	0.03

2.3 重复性测试结果

以浓度为 50 ng/mL 的标准样品连续进样 6 针, 考察仪器重复性, 8 种农药组分的峰面积相对标准偏差 (RSD%) 结果见表 3。

表 3 8 种农药重复性测试结果

序号	农药名称	峰面积						RSD% (n=6)
		1	2	3	4	5	6	
1	α - 六六六	254299	259608	273542	271285	265468	271285	2.87
2	β - 六六六	205261	210537	218045	212961	216386	212961	2.13
3	γ - 六六六	207950	198013	201336	207291	203297	204303	1.83
4	δ - 六六六	177417	177427	186710	181845	185124	181845	2.11
5	p,p'-DDE	345297	345287	356736	343952	333102	343952	2.18
6	o,p'-DDT	701313	701333	702388	739278	707759	702480	2.11
7	p,p'-DDD	320014	305931	317048	327907	315076	313824	2.29
8	p,p'-DDT	211672	211682	215242	216891	214539	218840	1.33

2.4 样品测试结果

取 10 份鸡肉样品, 按照 1.3 中所述前处理流程进行样品前处理, 按照 1.2 中所述分析条件进行测试, 定量结果见表 4。

表 4 样品定量结果

样品编号	检测结果 (ng/mL)							
	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	p,p'-DDT
1	3.32	38.91	-	-	-	-	-	-
2	24.44	29.05	-	-	-	-	-	-
3	-	3.15	-	-	-	-	-	-
4	153.12	27.88	3.32	-	-	-	-	-
5	208.10	6.84	5.11	-	-	-	-	-
6	58.60	-	62.36	-	-	-	-	-
7	33.17	-	101.70	-	-	-	-	-

8	20.52	106.06	-	-	-	-	-	-
9	10.77	385.59	-	-	-	-	-	-
10	37.41	191.29	-	-	-	-	-	-

注：“-”表示未检出。

■ 结论

本文利用 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了鸡肉中六六六和 DDT 残留量的测定方法。在 2.5~500 ng/mL 浓度范围内，8 种农药线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.999，检测限在 0.01~0.13 ng/mL 之间。浓度为 50 ng/mL 的标准样品连续进样 6 针，峰面积的 RSD 均小于 3%，重复性良好。该方法适用于鸡肉等肉制品中六六六和 DDT 残留量的准确测定。

岛津应用云

