

GCMSMS 法测定牛奶中 30 种有机氯农药残留量

GCMSMS-284

摘要: 本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了牛奶中 30 种有机氯农药残留量的检测方法。在 0.01-0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 30 种农药标准曲线线性相关系数均大于 0.998。取浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液连续进样 6 针, 目标物峰面积 RSD% 均小于 6.0%。在加标回收实验中, 加标浓度 0.01 mg/kg , 30 种农药加标回收率分布在 66.8%~122% 之间。实验结果证明: 该方法准确, 灵敏度高, 为牛奶中 30 种有机氯农药残留量测定提供可靠的参考。

关键词: 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 农药残留 牛奶 有机氯

技术特点:

- ❖ 采用合适的色谱条件, 30 种有机氯农药获得良好的分离效果。
- ❖ 牛奶样品采用固相萃取净化、GC-MS/MS 测定, 有效抑制基质干扰, 结果可靠。

有机氯农药作为持久性有机污染物中的重要类别之一, 具有很高的抵抗降解能力并可进行生物富集。产奶动物通过摄入受农药污染的饲料或水源, 导致有机氯农药在体内富含脂肪的组织中富集, 随后转运并通过乳汁排出。

有机氯农药是内分泌干扰物质, 会产生多种不良健康结果, 包括生育能力降低、神经行为障碍、免疫功能受损以及多种癌症。尤其依赖母乳或动物奶的婴儿容易暴露在这些污染物中, 这可能会导致婴儿智力功能受损或产生对中枢神经系统功能的负面影响。因此, 监测牛奶和乳粉中的有机氯农药残留物对于评估人类暴露于这些污染物至关重要。我国农药残留限

量标准 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了牛奶中有机氯农药限量值, 此 30 种有机氯农药限量值分布在 0.002-0.05 mg/kg 之间。

本文参考 GB 23200.86-2016《食品安全国家标准 乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法》, 采用岛津 GCMS-TQ8050 NX, 建立了 30 种有机氯农药的检测方法, 测定牛奶中有机氯农药残留量。本方法灵敏度高、结果准确, 完全满足 GB 23200.86-2016 的检测要求, 可为牛奶中 30 种有机氯农药残留的检测提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱 :	SH-I-35Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)	离 子 化 方 式 :	EI
柱 温 程 序 :	55°C (1 min)_40°C /min_140°C (5 min)_5°C /min_210°C _10°C /min_280°C (10 min)	离 子 源 温 度 :	230°C
进 样 口 温 度 :	280°C	色 谱 质 谱 接 口 温 度 :	280°C
载 气 控 制 方 式 :	恒 线 速 度	检 测 器 电 压 :	调 谐 电 压 +0.7 kV
柱 流 量 :	1.2 mL/min	采 集 模 式 :	MRM, 离子信息见表 1
进 样 方 式 :	不 分 流 进 样		
进 样 量 :	1 μL		

■ 样品前处理

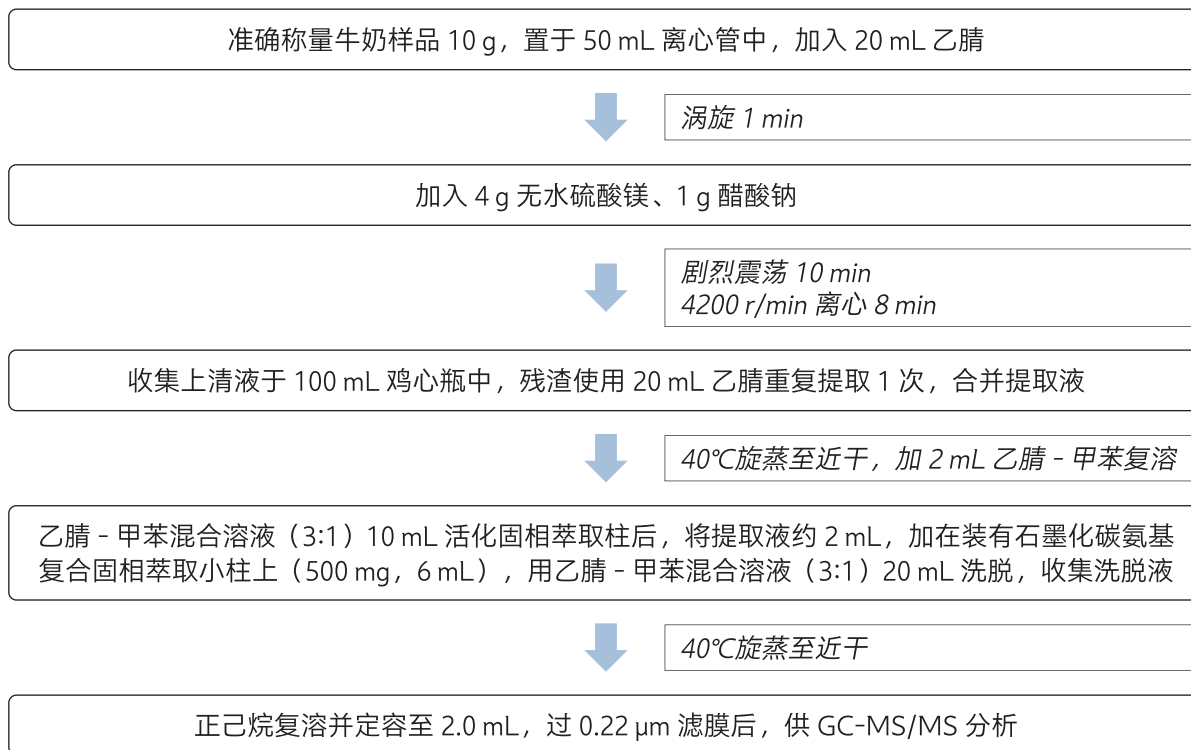


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

30 种有机氯农药标准溶液色谱图见图 2，详细信息见表 1。

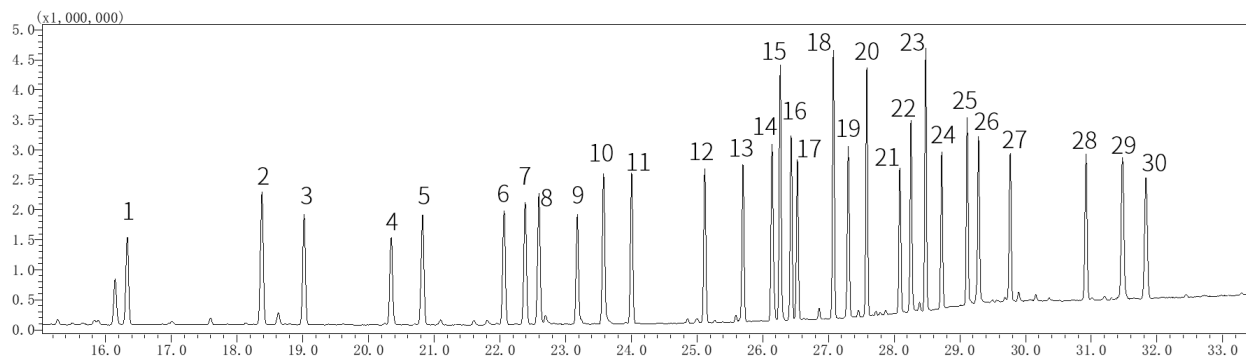


图 2 30 种有机氯农药标准溶液色谱图 (2 μg/mL)

表 1 30 种农药信息表

序号	农药名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)	参考离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)
1	四氯硝基苯	Tecnazene	117-18-0	16.445	260.9>202.9	14	202.9>142.9	22
2	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	18.504	283.8>213.8	28	285.8>250.8	22

3	α -六六六	alpha-BHC	319-84-6	19.156	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
4	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	20.466	264.8>236.8	10	294.8>264.8	12
5	γ -六六六	gamma-BHC	58-89-9	20.958	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
6	β -六六六	beta-BHC	319-85-7	22.249	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
7	七氯	Heptachlor	76-44-8	22.492	271.8>236.9	20	273.8>238.9	16
8	五氯苯胺	Pentachloroaniline	527-20-8	22.721	262.9>191.9	22	264.9>193.9	18
9	δ -六六六	delta-BHC	319-86-8	23.319	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
10	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	23.674	262.9>191.0	34	292.9>219.9	26
11	甲基五氯苯基 硫醚	Pentachloroanisole	1825-19-0	24.106	295.8>262.9	14	295.8>245.8	30
12	氧化氯丹	oxy-Chlordane	27304-13-8	25.207	185.0>121.0	12	185.0>85.0	26
13	内环氧七氯	Heptachlor- endo-epoxide	28044-83-9	25.783	253.0>217.9	24	253.0>183.0	36
14	反式氯丹	trans-Chlordane	5103-74-2	26.225	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
15	o,p'-滴滴伊	o,p'-DDE	333-41-5	26.347	246.0>176.0	30	248.0>211.0	26
16	顺式氯丹	cis-Chlordane	5103-71-9	26.516	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
17	α -硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8	26.608	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
18	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	72-55-9	27.157	317.9>248.0	24	317.9>283.0	14
19	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	27.376	276.9>241.0	8	262.9>193.0	34
20	o,p'-滴滴滴	o,p'-DDD	53-19-0	27.664	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
21	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	28.157	262.9>228.0	22	244.9>173.0	32
22	o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	789-02-6	28.331	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
23	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	72-54-8	28.564	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
24	β -硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9	28.798	194.9>125.0	24	338.9>160.0	18
25	p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	50-29-3	29.192	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
26	异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	7421-93-4	29.364	345.0>281.0	8	279.0>243.0	10
27	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8	29.852	271.8>236.9	18	386.8>252.9	16
28	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	72-43-5	31.014	227.1>169.1	24	227.1>212.1	14
29	异狄氏剂酮	Endrin ketone	53494-70-5	31.578	316.9>101.0	16	316.9>244.9	20
30	灭蚁灵	Mirex	2385-85-5	31.930	271.8>236.8	18	273.8>238.8	18

3.2 标准曲线及质量色谱图

以空白的牛奶提取液为溶剂, 配制 30 种有机氯农药标准溶液, 各农药浓度梯度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 取 1 μL 进样, 以浓度值为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。30 种农药标准曲线 (由于篇幅所限, 仅列出一部分) 如图 3 所示, 各农药线性相关系数见表 2。部分农药的质量色谱图如图 4 所示。

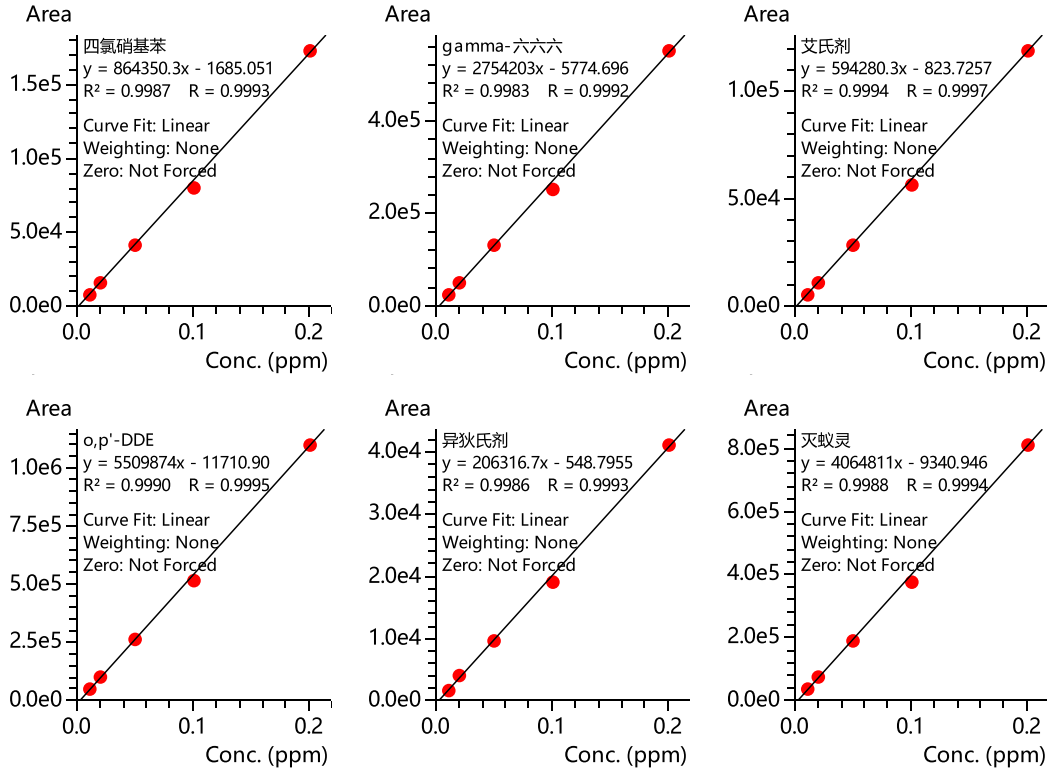


图3 部分农药标准曲线

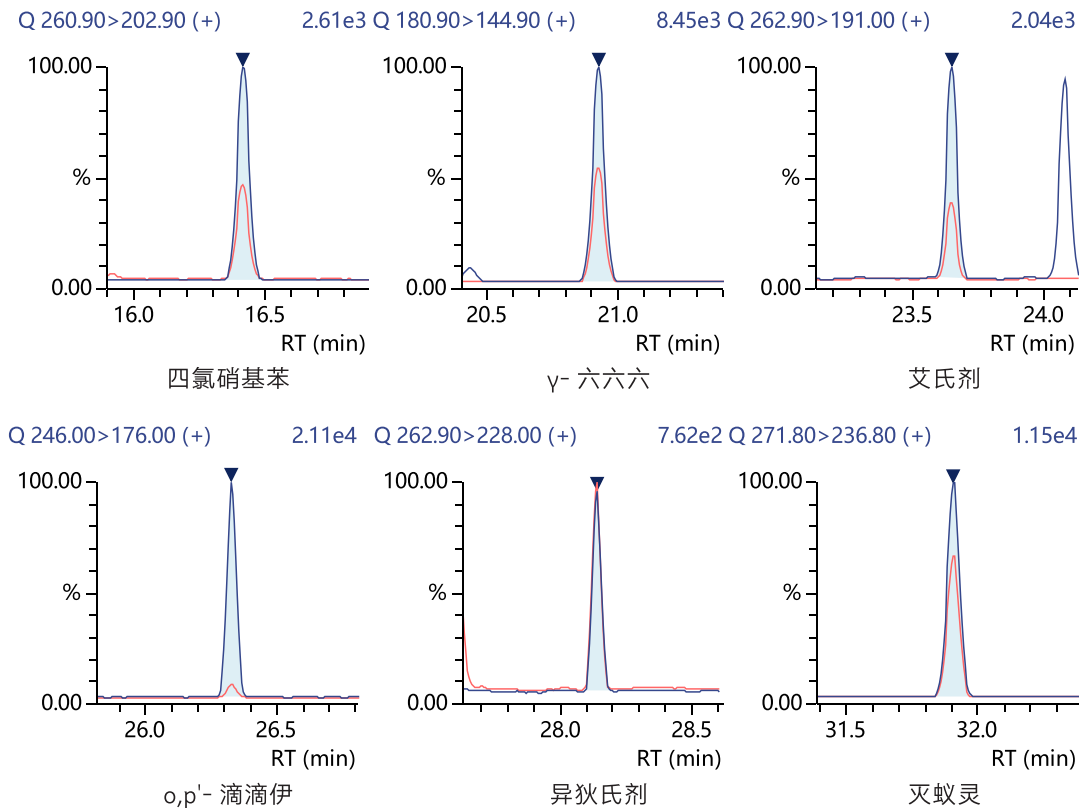


图4 部分农药质量色谱图 (0.01 µg/mL)

表 2 30 种有机氯农药标准曲线浓度范围、线性相关系数 R、检出限

序号	农药名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)	序号	农药名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)
1	四氯硝基苯	0.9993	0.092	16	顺式氯丹	0.9996	0.069
2	六氯苯	0.9995	0.072	17	α- 硫丹	0.9992	0.275
3	α- 六六六	0.9992	0.018	18	p,p'- 滴滴伊	0.9994	0.043
4	五氯硝基苯	0.9990	0.421	19	狄氏剂	0.9997	0.410
5	γ- 六六六	0.9992	0.026	20	o,p'- 滴滴滴	0.9993	0.334
6	β- 六六六	0.9993	0.074	21	异狄氏剂	0.9993	0.365
7	七氯	0.9992	0.037	22	o,p'- 滴滴涕	0.9987	0.027
8	五氯苯胺	0.9996	0.070	23	p,p'- 滴滴滴	0.9992	0.007
9	δ- 六六六	0.9993	0.087	24	β- 硫丹	0.9997	0.965
10	艾氏剂	0.9997	0.764	25	p,p'- 滴滴涕	0.9986	0.010
11	甲基五氯苯基硫酸酯	0.9993	0.074	26	异狄氏剂醛	0.9994	0.537
12	氧化氯丹	0.9995	0.597	27	硫丹硫酸酯	0.9996	0.198
13	内环氧七氯	0.9995	1.093	28	甲氧滴滴涕	0.9992	0.063
14	反式氯丹	0.9998	0.058	29	异狄氏剂酮	0.9999	0.906
15	o,p'- 滴滴伊	0.9995	0.041	30	灭蚁灵	0.9994	0.026

3.3 检出限及重复性

取 30 种有机氯农药标准溶液 (0.01 µg/mL), 连续进样 6 次, 考察峰面积重复性, 测定结果见表 3。根据该标准溶液数据计算仪器检出限 (3 倍信噪比, 峰至峰), 30 种有机氯农药在牛奶基质中检出限见上表 2。

表 3 牛奶基质中 30 种有机氯农药峰面积重复性 (n=6)

序号	农药名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	四氯硝基苯	7869	7788	7736	7849	7982	8219	2.20
2	六氯苯	21331	20728	20838	20962	21375	21527	1.55
3	α- 六六六	30213	29611	29419	29838	30622	30895	1.93
4	五氯硝基苯	5843	5786	5874	5913	5927	6228	2.62
5	γ- 六六六	25602	25409	25021	25657	25402	26492	1.92
6	β- 六六六	25358	25298	25371	25259	25719	26084	1.27
7	七氯	18904	19244	19122	19599	19782	20239	2.51
8	五氯苯胺	14315	13907	13791	13853	14435	14286	1.97
9	δ- 六六六	23734	23107	23415	23898	24556	24841	2.77
10	艾氏剂	5420	5504	5320	5439	5664	5683	2.60
11	甲基五氯苯基硫酸酯	10876	10648	10562	10810	10931	11155	1.95
12	氧化氯丹	7825	7591	8404	7489	7622	8071	4.44
13	内环氧七氯	1904	1954	1747	2043	1994	1890	5.35
14	反式氯丹	8506	8307	8481	8478	8564	8668	1.40
15	o,p'- 滴滴伊	50876	50804	49781	51409	51977	51741	1.55

16	顺式氯丹	7424	7220	7138	6986	7181	7535	2.76
17	α - 硫丹	3991	3847	4092	3896	4353	4057	4.45
18	p,p'- 滴滴伊	17205	16190	15894	16089	16457	16679	2.89
19	狄氏剂	2763	2457	2529	2497	2583	2702	4.65
20	o,p'- 滴滴滴	67232	66465	65145	66083	63113	64420	2.29
21	异狄氏剂	1598	1584	1617	1728	1759	1702	4.46
22	o,p'- 滴滴涕	46280	48577	48844	48415	50021	50534	3.05
23	p,p'- 滴滴滴	75740	74887	74172	76799	75778	76319	1.26
24	β - 硫丹	2194	2066	2145	2005	2181	2179	3.58
25	p,p'- 滴滴涕	46968	49274	49727	50134	52377	52815	4.28
26	异狄氏剂醛	1209	1206	1096	1194	1293	1289	5.97
27	硫丹硫酸酯	13674	13829	13706	13824	14468	14306	2.39
28	甲氧滴滴涕	32518	34080	33695	33409	33710	34939	2.36
29	异狄氏剂酮	1561	1689	1603	1682	1629	1646	2.97
30	灭蚁灵	37448	37828	37744	37818	38362	38215	0.88

3.4 加标回收率实验

加标回收率实验中，选取空白牛奶添加 30 种有机氯农药标准溶液，加标浓度 0.01 mg/kg，加标样品按前述样品处理流程平行处理 3 份，上机分析。各农药回收率结果分布在 66.8%~122% 之间，加标回收率详细结果见表 4，牛奶加标样品谱图如图 5。

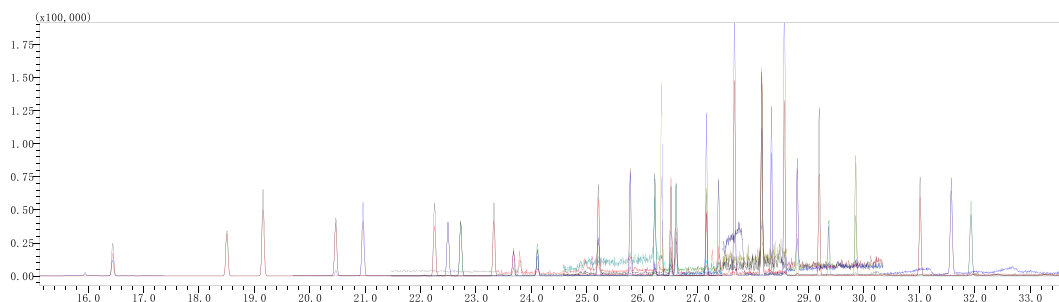


图 5 牛奶样品加标 30 种有机氯农药谱图（加标浓度 0.01 mg/kg）

表 4 30 种有机氯农药加标回收率结果（n=3）

序号	农药名称	加标浓度 0.01 mg/kg				
		回收率 1(%)	回收率 2(%)	回收率 3(%)	平均回收率 (%)	RSD%(n=3)
1	四氯硝基苯	116.68	114.64	115.78	115.7	0.95
2	六氯苯	94.14	98.98	98.30	97.14	2.76
3	α - 六六六	118.84	116.78	117.08	117.57	0.97
4	五氯硝基苯	119.88	116.12	115.78	117.26	1.91
5	γ - 六六六	119.26	117.9	117.24	118.13	0.90
6	β - 六六六	122.00	118.94	117.9	119.61	1.63
7	七氯	98.02	100.48	101.26	99.92	1.77

8	五氯苯胺	108.70	110.52	108.64	109.29	1.00
9	δ-六六六	121.06	119.32	117.92	119.43	1.60
10	艾氏剂	90.44	97.72	99.42	95.86	5.33
11	甲基五氯苯基硫酸酯	97.30	100.38	100.2	99.29	1.77
12	氧化氯丹	110.74	114.28	110.62	111.88	0.73
13	内环氧七氯	118.16	118.52	118.16	118.28	0.19
14	反式氯丹	107.28	110.06	110.1	109.15	1.61
15	o,p'-滴滴伊	103.30	107.5	106.54	105.78	2.17
16	顺式氯丹	106.52	109.06	110.56	108.71	1.93
17	α-硫丹	113.60	114.28	121.02	116.30	1.44
18	p,p'-滴滴伊	98.66	103.82	103	101.83	2.74
19	狄氏剂	117.90	120	115.66	117.85	1.64
20	o,p'-滴滴涕	112.76	115.68	118.32	115.59	2.53
21	异狄氏剂	108.20	110.98	114.32	111.17	2.87
22	o,p'-滴滴涕	89.00	96.66	97.3	94.32	5.34
23	p,p'-滴滴涕	115.44	116.9	116.88	116.41	0.76
24	β-硫丹	117.84	117.38	119.98	118.4	1.19
25	p,p'-滴滴涕	81.46	91.74	91.8	88.33	7.56
26	异狄氏剂醛	67.01	65.48	67.89	66.79	0.36
27	硫丹硫酸酯	123.71	121.97	120.32	122	1.45
28	甲氧滴滴涕	97.08	101.76	103.2	100.68	4.00
29	异狄氏剂酮	120.02	119.48	119	119.50	1.61
30	灭蚁灵	76.64	84.78	84.9	82.11	6.06

3.5 实际样品分析结果

选取市售某品牌牛奶作为样品，按前述样品处理流程进行样品制备，并采用上述仪器条件测定，样品中未检出 30 种有机氯农药。

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了牛奶中 30 种有机氯农药残留量的检测方法。30 种有机氯农药标准曲线在 0.01-0.2 μg/mL 浓度范围内，线性相关系数均大于 0.998。取浓度为 0.01 μg/mL 标准溶液连续进样 6 针，目标物峰面积 RSD% 均小于 6.0%。0.01 mg/kg 加标浓度下，30 种有机氯农药加标回收率分布在 66.8%~122% 之间。对市售牛奶样品进行测定，此 30 种农药均未检出。实验结果证明：该方法抗基质干扰能力强，灵敏度高，结果准确，可为牛奶中 30 种有机氯农药残留测定提供参考。

岛津应用云

