

固相分散萃取-气相色谱-质谱联用法 测定葡萄酒中43种农药残留量

谢建军^{1*}, 李菊², 陈捷¹, 席静¹, 陈文锐¹, 李敏青¹

(1. 广东出入境检验检疫局, 广州 510623; 2. 东莞出入境检验检疫局, 东莞 523000)

摘要: **目的** 建立固相分散萃取结合气相色谱-质谱联用法(GC/MS)快速测定葡萄酒中敌敌畏、乐果、二嗪磷等葡萄种植过程中常用43种杀虫剂、杀螨剂及杀菌剂残留量。**方法** 样品用乙腈快速提取、氯化钠和无水硫酸镁盐析后,经GCB粉、NH₂粉和PSA粉组合吸附剂净化,GC/MS外标法定性定量。**结果** 43种农药在10~500 μg/L范围内线性关系良好,相关系数 R^2 在0.9851~0.9997范围内,空白添加浓度在50~200 μg/kg时,其回收率在67.43%~114.74%之间,相对标准差($n=6$)小于13.6%,方法的测定下限(LOD)介于1~50 μg/kg之间。**结论** 本法简单、准确、快速,适合于葡萄酒中对43种农药残留量的检测。

关键词: 气相色谱-质谱联用法; 固相分散萃取; 农药; 残留检测

Determination of 43 pesticide residues in grape wine by solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry

XIE Jian-Jun^{1*}, LI Ju², CHEN Jie¹, XI Jing¹, CHEN Wen-Rui¹, LI Min-Qing¹

(1. Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China;
2. Dongguan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dongguan 523000, China)

ABSTRACT: Objective A rapid analytical method was developed for the determination of 43 pesticide residues in grape wine by solid-phase dispersion with gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). **Methods** Totally 43 pesticide residues were extracted from the samples with acetonitrile, and then detected by GC/MS with external standard method after being cleaned up with three sorbents (PSA 80.0 mg, GCB 30.0 mg and NH₂ 30.0 mg). **Results** Good linearities of 10~500 μg/L were obtained and correlation coefficients were 0.9851~0.9997. The recoveries of all pesticides were in the range from 67.43% to 114.74% at the spiked levels of 50, 100, and 200 μg/kg in grape wine, and the relative standard deviations (RSDs) were not more than 13.6%. The limits of detection (LOD) were 1~50 μg/kg. **Conclusion** The method could be used for the determination of 43 pesticide residues in grape wine due to its simpleness, accuracy and rapidness.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; solid-phase dispersion; pesticide; residue detection

基金项目: 广东出入境检验检疫局科技计划项目(2014GDK13)

Fund: Supported by the Project of Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Science and Technology Program(2014GDK13)

*通讯作者: 谢建军, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。E-mail: jianjunxjj@126.com

*Corresponding author: XIE Jian-Jun, Senior Engineer, Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.66, Huacheng Road, Tianhe District, Guangzhou 510623, China. E-mail: jianjunxjj@126.com

1 引言

近几年, 全球葡萄酒总产量基本维持在 2700 万吨, 而中国是葡萄酒消费量最多的国家, 也是增长量最快的国家, 中国从 2004 年的 4000 万箱消费量迅速增长到 7200 万箱(9 L/箱)。2012 年 8 月 9 日, 一则关于张裕葡萄酒检出“致癌农残”的报道, 让这家百年历史的中国葡萄酒企业遭遇信任危机^[1-3]。据文献报道, 葡萄酒中的确有残留农药的检出, 其中甲霜灵、腐霉利、西维因等杀菌剂检出频率较高^[4]。此外, 还有文献报道葡萄酒中有嘧霉胺、腈菌唑、地虫硫磷和甲基对硫磷的检出, 残留浓度在 $\mu\text{g/L}$ 数量级^[3,5,6]。这些结果也表明: 在葡萄的田间管理过程中, 大量使用农药包括杀菌剂、杀虫剂和杀螨剂, 虽经葡萄酒发酵过程可降解一部分农药, 但仍有部分农药残留于葡萄酒中。

目前, 检测葡萄酒中农药残留的色谱分析方法主要包括气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法, 而样品的前处理主要有液液萃取、固相萃取、固相微萃取及搅拌子吸附萃取等, 农药残留的检测也由单一农药品种检测向多农药残留组分同时检测方向发展^[7-17]。我国虽有国家标准 GB/T 23206-2008 可以用于干酒、半干酒、甜酒、半甜酒中 512 种农药及相关化学品的检测; 但是, 该标准方法前处理步骤复杂, 耗时长, 成本相对较高, 且使用了毒性较高的溶剂如甲苯^[18]。有文献报道使用固相分散萃取如 QuEChERS 法对葡萄酒中残留的农药进行处理, 但是目前尚未见对葡萄种植过程中大量使用农药的残留量检测方法报道。

因此, 本文在前期文献调研的基础上, 针对酿酒葡萄种植过程中常用的 43 种杀虫剂、杀螨剂及杀菌剂, 在 QuEChERS 前处理方法的基础上, 通过对 4 种净化吸附剂筛选, 确定了 PSA 粉 80.0 mg、GCB 粉 30.0 mg 和 NH_2 粉 30.0 mg 的吸附剂组合, 建立了基于固相分散萃取和气相色谱-串联质谱法同时检测葡萄酒中 43 种农药残留量检测方法。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪; 5973N 质谱仪, 美国 Agilent 公司; IKA Ms 3 basic 涡旋振荡器, 德国 IKA

公司; Turbovap LV 氮气吹干浓缩仪, 美国 Zymark 公司; Heidolph promax 2020 水平振荡仪, 德国 Heidolph 公司。

乙腈和乙酸乙酯为色谱纯, 美国 TEDIA 公司; 无水硫酸镁、氯化钠均为分析纯, 广州化学试剂厂。PSA(乙二胺-*N*-丙基硅烷, 粒度 40~63 μm)购于 CNW Technologies 公司; 石墨化碳黑(GCB, 粒度 120~400 目)、中性氧化铝粉(Al_2O_3 , 粒度 100~200 目)、氨基粉(NH_2 , 粒度 40~63 μm)均购于北京振翔工贸有限公司; 敌敌畏、乐果、二嗪磷等 43 种农药标准品均购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司, 有效成分含量大于 96.0%。葡萄酒样品来自广东出入境检验检疫局技术中心。

2.2 标准溶液的配制

准确称取适量 43 种农药标准品, 分别置于 25 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解并定容, 分别配制成 1.0 g/L 的标准储备液, $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存。使用前根据需要将标准储备液稀释成适当浓度的标准工作液, 现配现用。

2.3 样品处理

2.3.1 提取

称取 10 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min 后加入 4 g 氯化钠和 6 g 无水硫酸镁, 置于水平振荡器中振荡 10 min, 4500 r/min 离心 5.0 min, 待净化。

2.3.2 净化

取 2.3.1 中上清液 1 mL 于 1.5 mL 高速离心管中, 加入 150 mg 无水硫酸镁、80 mg PSA、30 mg GCB 粉、30 mg NH_2 粉, 涡旋 1 min, 以 12000 r/min 离心 5 min 后取 0.8 mL 上清液于带刻度试管中, 置于吹氮仪中用氮气吹至近干, 用乙酸乙酯定容至 0.8 mL, 过 0.22 μm 滤膜于气相进样瓶中, GC/MS 上机测定。

2.4 色谱与质谱条件

2.4.1 气相色谱(GC)条件

色谱柱: Agilent HP-5 毛细管柱, 30 m \times 0.25 mm(*i.d.*), 0.25 μm ; 升温程序: 80 $^\circ\text{C}$ 保持 1.5 min, 以 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 130 $^\circ\text{C}$, 保持 5.0 min, 再以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^\circ\text{C}$, 保持 5.0 min 再以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^\circ\text{C}$, 保持 10 min, 总运行时间 38.5 min; 进样口温度: 270 $^\circ\text{C}$, 载气: 氦气(99.999%以上), 流速 1.5

mL/min; 进样量: 1.0 μ L; 进样模式: 脉冲无分流进样; 溶剂延迟时间: 5 min。

2.4.2 质谱(MS)条件

离子源: 电子轰击电离源(EI); 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C, 扫描方式: 选择离子监测(SIM); 43种杀菌剂的选择离子和定量离子见表1。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂的选择优化

3.1.1 吸附剂种类的筛选

QuEChERS文献报道方法主要使用PSA、 C_{18} 和GCB吸附剂来去除提取液中的干扰基质, 而由于GCB对含苯环化合物的特殊选择性, 使用时会导致该类农药如百菌清的回收率降低^[8,19]。同时, 葡萄酒作为一种含有上千种化合物的复杂基体^[20], 需要净化效果更好才能满足农药残留的分析。因此, 本实验采用回收试验法筛选吸附剂的种类和用量, 预期达到满足分析的净化效果。分别称取50 mg PSA粉, 30 mg GCB粉、 NH_2 粉和 Al_2O_3 粉于1.5 mL高速离心管中, 加入0.100 mg/L的43种农药混合标准溶液, 涡旋1 min, 静置10 min后, 以12000 r/min离心10 min, 取上清液过0.22 μ m滤膜, 经GC/MS分析。结果表明, PSA粉、GCB粉、 NH_2 粉对这43种农药的吸附不明显, 回收率为80.8%~118.2%之间, 而 Al_2O_3 粉对亚胺唑、氟菌唑、抑霉唑、咯菌腈等9种农药的吸附比较明显, 最低的回收率为43.93%, 回收率偏低, 所以本实验考虑选用PSA粉、GCB粉、 NH_2 粉作为净化吸附剂的种类。

3.1.2 吸附剂用量的筛选

选定了净化用吸附剂种类后, 分别称取50、100、200、300 mg PSA粉, 30、50、100、150 mg GCB粉, 30、50、100、150 mg NH_2 粉于1.5 mL高速离心管中, 其余处理方法同3.1.1。实验结果表明, 随着吸附剂用量的增加, 吸附剂对个别农药的吸附作用也越强。其中, PSA粉用量50 mg和100 mg时, 43种农药的回收率都在71.1%以上; 而当PSA粉用量200 mg和300 mg时, 除敌敌畏的回收率分别为54.74%和47.01%外, 其他42种农药的回收率都在72.05%以上。GCB粉用量30 mg时, 43种农药的回收率都在81.4%以上, GCB粉用量为50 mg和以上时, 亚胺唑、

氟菌唑、抑霉唑、咯菌腈、咪鲜胺、腈苯唑等的回收率介于13.88%~45.38%之间, 表明随着GCB用量的增加, 农药回收率急剧下降。 NH_2 粉在30、50、100、150 mg用量时, 除了敌敌畏受影响较大, 四种 NH_2 粉用量相应的回收率分别为92.29%、69%、57.82%和53.25%, 其他42种农药的回收率都大于70.91%以上。通过以上实验大致确定了PSA粉、GCB粉和 NH_2 粉的用量范围, 即PSA粉的用量在100 mg以下, GCB粉的用量在30 mg左右, NH_2 粉的用量在50 mg以内。

3.1.3 吸附剂最佳组合的确定

为了达到较好的净化效果, 但又要免于正交实验的繁复, 考虑到PSA粉的重要性, 本方法考察了3组PSA粉、GCB粉和 NH_2 粉的组合回收实验。将不同的吸附剂按一定比例混合使用, 第一组GCB粉30 mg、 NH_2 粉30 mg、PSA粉50 mg, 第二组GCB粉30 mg、 NH_2 粉30 mg、PSA粉80 mg, 第三组GCB粉30 mg、 NH_2 粉30 mg、PSA粉100 mg, 研究3种吸附剂组合对农药回收率的影响, 具体操作按照3.1.1进行。实验结果表明, GCB粉30 mg、 NH_2 粉30 mg、PSA粉100 mg组合对亚胺唑、氟菌唑、抑霉唑、咯菌腈、咪鲜胺、腈苯唑等的吸附较强, 回收率偏低介于50.47%~64.46%之间, 第一组和第二组的回收率都可以满足农药残留检测的要求, 43种农药的回收率都在73.25%以上。通过提取溶剂筛选后的方法精密度实验也表明, GCB粉30 mg、 NH_2 粉30 mg、PSA粉80 mg组合完全可以满足葡萄酒中这43种农药残留的检测净化要求。

3.2 提取溶剂的选择

葡萄酒大部分是水和乙醇, 其次含有上千种酯类、酚类、有机酸等化合物, 为了达到农药残留检测的目的, 即将农药残留提取出来, 同时尽可能少地带入干扰杂质, 本实验对葡萄酒中农药残留提取溶剂进行了探讨, 分别用乙腈、乙酸乙酯和正己烷饱和乙腈作为提取溶剂进行了空白葡萄酒样品加标回收实验。实验结果表明, 乙腈作为提取溶剂能获得比较高的回收率, 43种农药的回收率均在89.4%以上, 乙酸乙酯回收率在69.21%以上, 最低的是正己烷饱和乙腈, 其中敌敌畏的回收率只有62.85%。3种溶剂提取葡萄酒样品空白上机测定, 由图1可知, 乙腈作为提取溶剂提取出的杂质最少, 质谱图的基线低; 乙酸乙

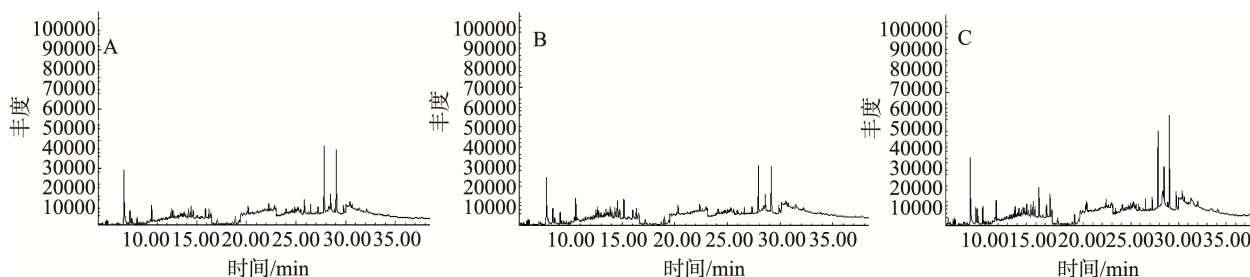


图 1 乙腈、乙酸乙酯和正己烷饱和乙腈提取溶剂的选择离子质谱图

Fig. 1 SIM chromatograms of grape wine extracted with three different solvents

(A: 乙腈; B: 乙酸乙酯; C: 正己烷饱和乙腈)

(A: acetonitrile; B: ethyl acetate; C: acetonitrile saturated with hexane)

酯和正己烷饱和乙腈作为提取溶剂提取的杂质多,特别是正己烷饱和乙腈的质谱图基线最高。因此,本实验选择乙腈作为提取溶剂。

3.3 基质效应的去除

在 3.2 实验中发现,标准用纯乙酸乙酯配制作标准曲线进行添加回收实验进行定量时,检测出添加已知浓度 43 种农药其中有些农药的测定值明显偏高,如二嗪磷、甲基对硫磷、三唑酮、氟虫腈、氟环唑、咪鲜胺、联苯菊酯等,回收率介于 121.2%~192.39% 之间,而用空白葡萄酒净化后基质配制标准曲线进行定量,回收率在正常范围之内,部分农药的基质配标准和纯溶剂配标准的回收率比较,实验结果表明葡萄酒空白样品添加回收在 GC/MS 测定时存在明显的基质效应,见图 2。已有文献报道纯溶剂配制实验农药组分在气相进样口衬管内会被部分吸附,导致农药峰面积降低,而样品基质配标准时,样品基质会与农药竞争进样口的活性位点,起到了增强峰的作用,造成回收率偏高的现象^[3,19,21]。因此,为了消除基质效应的干扰,本方法使用空白葡萄酒样品净化后基体配制标准,制作基质标准曲线进行定量。

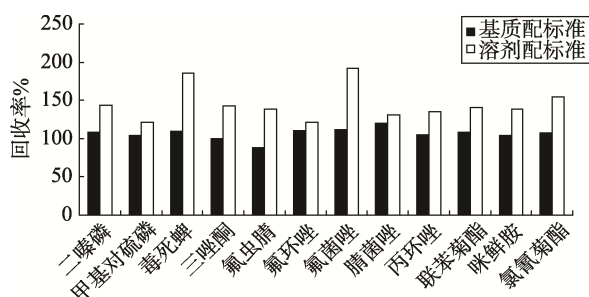


图 2 基质效应对部分农药回收率影响

Fig. 2 Effects of matrix on recoveries of 43 pesticides

3.4 方法的线性关系与检出限

采用葡萄酒空白样品净化后基体溶液配制 43 种农药混合标准工作液,配制成浓度分别为 10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液按 2.4 条件测定,以峰面积 Y 为纵坐标,质量浓度 X (mg/L) 为横坐标,绘制标准工作曲线,得到其相关线性方程。结果表明,43 种农药在 10~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数 R^2 为 0.9851~0.9997,根据信噪比 $S/N > 3$ 确定方法的检测低限(LOD)在 1~50 $\mu\text{g/kg}$ 之间,43 种农药的保留时间、质谱参数、检出限、线性方程和相关系数见表 1。

3.5 方法的回收率及精密度

按照 2.3 提取和净化步骤,测定方法的回收率和精密度。向葡萄酒空白样品中分别添加 50、100、200 $\mu\text{g/kg}$ 三个水平的 43 种农药标准,每个添加水平平行实验 6 次,计算 43 种农药的平均回收率和相对标准偏差。结果表明,43 种农药的平均回收率均处于 67.43%~114.74% 之间,相对标准偏差均小于 13.6% 结果,见表 2。葡萄酒空白样品、200 $\mu\text{g/kg}$ 43 种农药基体配标准及添加 200 $\mu\text{g/kg}$ 农药标准的红葡萄酒样品选择离子质谱图,见图 3。

3.6 实际样品的测定

用所建立的固相分散萃取法对 20 个来自不同国家和国内不同地区的葡萄酒样品进行前处理,供 GC/MS 检测,结果发现有 9 个样品检出有农药残留,检出农药品种主要有啉菌酯、氟环唑、腈苯唑、啉菌酯和异菌脲,其中检出氟环唑最高含量达到 136.96 $\mu\text{g/kg}$ 。

表1 43种农药的保留时间、质谱参数、检出限、线性方程和相关系数

序号	农药	保留时间 (min)	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)		检测低限 (mg/kg)	线性方程	相关系数 <i>R</i> ²
1	敌敌畏	5.273	109	185	79	0.002	$Y=1495X-27713$	0.9988
2	乐果	13.196	87	93	113	0.030	$Y=717X-30015$	0.9940
3	二嗪磷	14.772	137	304	152	0.006	$Y=1082X-7184$	0.9997
4	甲基对硫磷	17.126	233	263	246	0.005	$Y=536X-15335$	0.9946
5	乙烯菌核利	17.189	198	285	212	0.001	$Y=439X-3829$	0.9995
6	杀螟硫磷	18.944	125	260	277	0.014	$Y=576X-18019$	0.9962
7	马拉硫磷	19.689	127	158	127	0.020	$Y=843X-17144$	0.9978
8	水胺硫磷	20.109	209	136	230	0.016	$Y=617X-7819$	0.9919
9	毒死蜱	20.111	199	316	257	0.007	$Y=1419X+397$	0.9993
10	三氯杀螨醇	20.139	139	251	141	0.008	$Y=347X-12175$	0.9851
11	对硫磷	20.139	250	291	139	0.008	$Y=905X-8272$	0.9948
12	三唑酮	20.307	208	181	293	0.017	$Y=2344X-33671$	0.9996
13	戊菌唑	21.6	159	248	250	0.003	$Y=563X-19593$	0.9993
14	腐霉利	22.246	96	285	283	0.006	$Y=1214X-24947$	0.9992
15	喹硫磷	22.274	157	298	162	0.020	$Y=781X-10382$	0.9981
16	三唑醇	22.373	112	168	128	0.045	$Y=1432X-17653$	0.9992
17	氟虫腈	22.288	367	369	351	0.005	$Y=701X-16873$	0.9971
18	杀扑磷	22.457	145	278	206	0.018	$Y=1026X-44351$	0.9932
19	氟环唑	22.471	219	217	272	0.050	$Y=98X-1415$	0.9991
20	氟菌唑	22.471	278	206	287	0.018	$Y=410X-7579$	0.9991
21	抑霉唑	23.469	215	173	217	0.024	$Y=527X-27578$	0.9908
22	咯菌腈	23.834	248	249	182	0.005	$Y=1715X-38841$	0.9986
23	腈菌唑	23.989	150	288	206	0.014	$Y=1743X-14042$	0.9993
24	噻嗪酮	24.003	172	305	249	0.004	$Y=1975X-32385$	0.9995
25	氟硅唑	24.068	233	206	315	0.003	$Y=4021X-61298$	0.9993
26	烯唑醇	24.808	268	232	234	0.014	$Y=30X-207$	0.9989
27	亚胺唑	24.817	270	272	235	0.006	$Y=1188X-21967$	0.9966
28	丙环唑	25.772	259	261	186	0.018	$Y=378X-5242$	0.9995
29	肟菌酯	25.95	116	222	206	0.004	$Y=2005X-29251$	0.9992
30	异菌脲	26.933	314	316	187	0.018	$Y=45X-1375$	0.9935
31	联苯菊酯	27.159	181	166	182	0.003	$Y=5852X-30957$	0.9997
32	甲氰菊酯	27.32	265	349	208	0.018	$Y=1951X-7680$	0.9996
33	伏杀硫磷	27.91	182	367	184	0.007	$Y=321X-13371$	0.9922
34	甲基谷硫磷	27.91	160	132	104	0.046	$Y=86X-5654$	0.9859
35	哒螨灵	29.403	147	148	132	0.004	$Y=5329X-44353$	0.9996
36	咪鲜胺	29.629	180	308	310	0.043	$Y=424X-20715$	0.9964
37	腈苯唑	30.082	129	198	130	0.020	$Y=2745X-91031$	0.9964
38	氯氰菊酯	30.519	181	165	163	0.013	$Y=207X-923$	0.9989
39	氟氰戊菊酯	30.881	199	157	184	0.012	$Y=705X-12539$	0.9986
40	氰戊菊酯	32.159	167	169	225	0.005	$Y=723X-9988$	0.9975
41	苯醚甲环唑	33.000	265	323	267	0.020	$Y=428X-15828$	0.9982
42	溴氰菊酯	33.772	181	253	172	0.023	$Y=388X-9146$	0.9955
43	啉菌酯	34.481	344	372	388	0.011	$Y=562X-13661$	0.9991

表 2 空白葡萄酒样品中添加 43 种农药标准的测定平均回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 2 Average recoveries and RSDs of 43 pesticides spiked in grape wine ($n=6$)

农药	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
敌敌畏	67.43	1.8	74.38	2.2	73.83	6.9
乐果	107.36	3.6	109.83	3.4	97.64	12.8
二嗪磷	91.37	5.3	93.98	3.1	90.82	7.5
甲基对硫磷	106.43	4.9	93.18	6.0	92.69	12.2
乙烯菌核利	68.94	1.7	77.46	1.0	83.82	8.6
杀螟硫磷	102.96	4.2	98.12	6.0	97.75	13.4
马拉硫磷	109.53	3.4	101.50	3.4	92.61	9.6
水胺硫磷	91.18	5.1	86.30	3.7	87.30	13.0
毒死蜱	79.47	2.8	87.62	7.7	97.62	4.9
三氯杀螨醇	90.29	1.2	81.54	1.1	84.54	9.1
对硫磷	108.78	2.2	97.00	3.2	87.06	4.1
三唑酮	91.77	1.6	84.18	2.2	84.85	4.3
戊菌唑	85.01	7.4	90.61	9.9	91.88	9.9
腐霉利	103.55	5.9	93.92	6.7	98.85	11.5
啶硫磷	93.12	4.8	96.96	9.6	95.47	9.1
三唑醇	102.52	5.5	97.08	8.5	106.63	10.8
氟虫腈	98.64	4.7	90.37	9.8	102.79	10.3
杀扑磷	110.56	3.6	108.61	5.1	99.13	12.6
氟环唑	107.40	3.7	94.32	9.5	98.66	12.8
氟菌唑	114.74	1.2	87.35	2.8	83.69	2.1
抑霉唑	111.75	1.6	97.43	10.5	89.77	11.2
咯菌腈	82.23	2.1	80.01	9.9	83.51	4.9
腈菌唑	99.11	7.5	96.31	6.5	93.63	9.9
噻嗪酮	98.25	1.9	96.51	2.7	85.89	3.1
氟硅唑	96.13	3.6	89.67	3.2	84.39	7.4
烯唑醇	86.16	3.9	77.71	3.5	84.79	6.8
亚胺唑	97.00	1.4	82.22	2.5	86.07	9.1
丙环唑	103.26	3.6	100.83	3.8	96.28	11.9
肟菌酯	107.88	2.8	100.45	4.1	87.74	5.2
异菌脲	95.32	5.8	84.44	11.2	92.24	9.2
联苯菊酯	109.64	2.7	108.33	3.3	96.58	7.8
甲氰菊酯	109.42	9.8	107.77	5.2	96.14	12.2
伏杀硫磷	112.46	1.3	89.99	4.9	91.84	12.0
甲基谷硫磷	112.63	2.8	92.04	9.7	94.03	13.6
啞螨灵	114.06	1.9	103.31	3.2	96.21	12.7
咪鲜胺	107.10	5.4	87.23	5.8	85.64	7.9
腈苯唑	109.71	3.8	90.30	3.3	85.79	11.6
氯氰菊酯	103.86	3.2	102.22	7.2	100.89	12.0
氟氰戊菊酯	114.11	2.0	105.84	2.3	99.71	12.7
氰戊菊酯	106.40	2.9	98.98	5.9	99.87	12.2
苯醚甲环唑	107.33	4.6	97.96	7.9	96.36	12.0
溴氰菊酯	106.43	2.6	92.26	2.7	92.30	11.4
啞菌酯	106.52	3.9	93.07	1.1	99.16	8.3

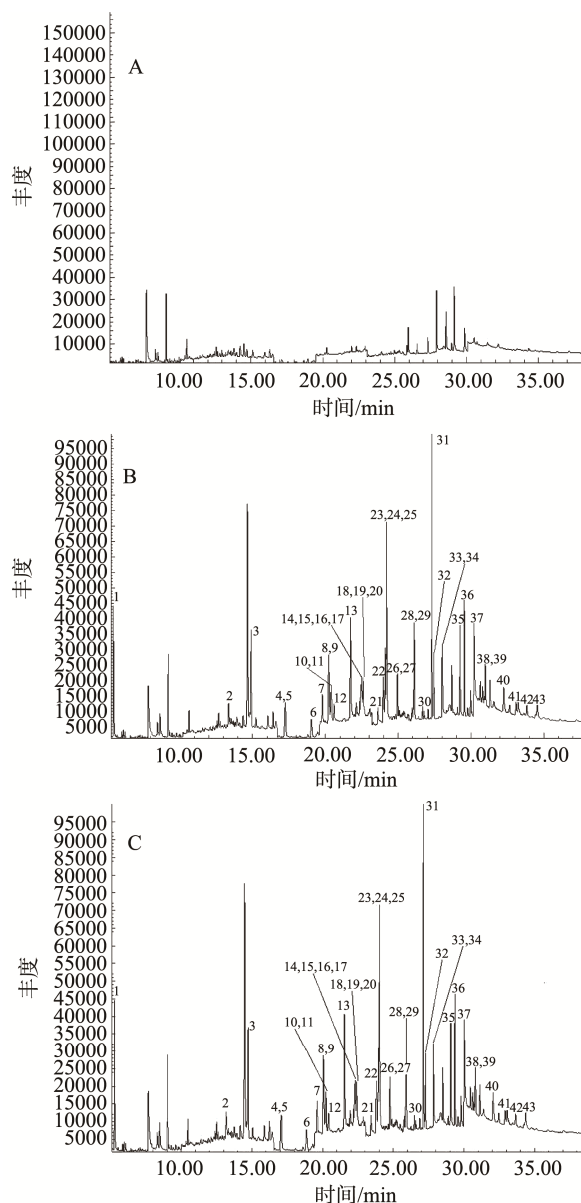


图3 葡萄酒空白样品A、43种农药标准(B, 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和空白添加标准样品(C, 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的选择离子质谱图

Fig. 3 SIM chromatograms of grape wine blank(A), 43 pesticides standard solutions(B, 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$), and grape wine spiked with 43 pesticide standards (C, 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

4 结论

本文通过对葡萄酒农药残留检测前处理净化时使用的吸附剂种类和用量进行筛选和优化,建立了固相分散萃取净化、气相色谱质谱联用法同时检测葡萄酒中43种杀虫剂、杀螨剂和杀菌剂等葡萄种植过程中最常用的农药残留量快速检测方法。样品用乙

腈振荡提取,经PSA粉80.0 mg、GCB粉30.0 mg和 NH_2 粉30.0 mg吸附杂质净化后,用GC/MS外标法定性定量。结果表明,当添加水平为50~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,43种农药的回收率介于67.42%~114.74%之间,方法的测定下限(LOD)介于1~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,相对标准差($n=6$)小于13.6%。该方法可同时一次性检测43种农药,样品前处理简单,操作简便,方法的重现性好,灵敏度高,值得推广应用。

参考文献

- [1] 朱玉增. 2012年中国进口葡萄酒的现状与未来趋势[J]. 中国酒, 2013, 1: 33-35.
Zhu YZ. Current situation and future trend of China import wine in 2012[J]. China Wine, 2013, 1: 33-35.
- [2] 李记明, 司合芸, 于英, 等. 葡萄农药残留及其对葡萄酒酿造的影响[J]. 中国农业科学, 2012, 45(4): 743-751.
Li JM, Si HY, Yu Y, *et al.* Effects of the residues of agricultural chemicals in grapes on wine making[J]. Sci Agric Sinica, 2012, 45(4): 743-751.
- [3] 王金芳, 栾鸾, 王正全. 微液液提取或固相萃取法净化、气相色谱-质谱联用检测葡萄酒中19种农药多残留[J]. 分析化学, 2007, 35(10): 1430-1434.
Wang JF, Luan L, Wang ZQ, *et al.* Determination of 19 multi-residue pesticides in grape wine by gas chromatography-mass spectrometry with micro liquid-liquid extraction and solid phase extraction[J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(10): 1430-1434.
- [4] 淑英, 王华, 王贞强. 葡萄酒中农药残留的色谱分析法研究进展[J]. 中国农学通报, 2005, 21(8): 65-69.
Shu Y, Wang H, Wang ZQ. Advances of studies on analytical methods for pesticide residues in wine with chromatographic[J]. Chin Agric Sci Bull, 2005, 21(8): 65-69.
- [5] 沈伟健, 毛应民, 吴斌, 等. 气相色谱-正化学源-质谱联用技术测定葡萄和葡萄酒中多种唑类杀菌剂的残留量[J]. 分析化学, 2010, 38(7): 941-947.
Chen WJ, Mao YM, Wu B, *et al.* Determination of multiple azoles fungicides residues in vegetables by offline disperse solid phase extraction and gas chromatography-positive chemical ionization mass spectrometry[J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(7): 941-947.
- [6] 庄丽丽. 固相萃取-气相色谱法测定葡萄酒中16种有机磷农药残留[J]. 福建分析测试, 2012, 21(5): 11-16.
Zhuang LL. Determination of 16 organophosphorous pesticide residues in grade wine by SPE GC-FPD[J]. Fujian Anal Test, 2012, 21(5): 11-16.
- [7] 陈晶, 苏建峰, 张光军, 等. 固相萃取气相色谱-质谱法测定

- 葡萄酒中 118 种农药残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47: 449-452.
- Chen J, Su JF, Zhang GJ, *et al.* Determination of 118 pesticide residues in grade wine by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2011, 47: 449-452.
- [8] Zhang K, Wong JW, Hayward DG, *et al.* Multiresidue pesticide analysis of wines by dispersive solid-phase extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 4019-4029.
- [9] Jiang Y, Li X, Xu J, *et al.* Multiresidue method for the determination of 77 pesticides in wine using QuEChERS sample preparation and gas chromatography with mass spectrometry[J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2009, 26(6): 859-866.
- [10] Jimenez JJ, Bernal JL. Analysis of pesticide residues in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection[J]. *J Chromatogr A*, 2001, 919(1): 147-156.
- [11] Čuš F, Česnik HB, Bolta ŠV, *et al.* Pesticide residues and microbiological quality of bottled wines[J]. *Food Control*, 2010, 21(2): 150-154.
- [12] 任晓燕, 谢勇, 唐宗贵, 等. 基质固相分散气相色谱-质谱联用检测葡萄酒中 9 种有机磷农药残留[J]. *农产品加工学刊*, 2010, 205(4): 66-68.
- Ren XY, Xie Y, Tang ZG, *et al.* Determination of nine organophosphorus pesticides in wine by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Academic Periodical Farm Prod Proces*, 2010, 205(4): 66-68.
- [13] 王春利, 李天宝, 刘炜, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱联用快速检测葡萄酒中 14 种农药残留[J]. *酿酒科技*, 2012, 218(8): 112-115.
- Wang CL, Li TB, Liu W, *et al.* Rapid determination of 14 kinds of pesticides residue in grape wine by gas chromatography-mass spectrometry with liquid-liquid extraction[J]. *Liquor-making Sci Technol*, 2012, 218(8): 112-115.
- [14] 蒋宏, 王鹏, 朱龙仙. 葡萄酒中 17 种残留农药的固相萃取-气相色谱/负化学离子源质谱测定方法研究[J]. *酿酒科技*, 2012, 215(5): 98-101.
- Jiang H, Wang P, Zhu LX. Determination of 17 kinds of pesticide residues in grape wine using gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry coupled with offline disper solid phase extraction[J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2012, 215(5): 98-101.
- [15] 周建科, 唐翠苓, 韩朝家, 等. 分散液液微萃取-液相色谱法测定白葡萄酒中拟除虫菊酯类农药[J]. *中国酿造*, 2012, 31(7): 164-166.
- Zhou JK, Tang CL, Han CJ, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in white wine by disperse liquid-liquid microextraction coupled to high performance liquid chromatograph[J]. *China Brewing*, 2012, 31(7): 164-166.
- [16] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method emptying acetonitrile extraction partitioning and“dispersive solid-phase extraction”for the determination of pesticide residues in produce[J]. *J AOAC Int*, 2003, 86: 412-431.
- [17] 王岑, 吴广枫. 液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 69 种农药多残留[J]. *食品科学*, 2011, 32(增刊): 165-171.
- Wang C, Wu GF. Multi-residue determination of 69 pesticides in wine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Sci*, 2011, 32 (Supplment): 165-171.
- [18] GB/T 23206-2008 果蔬汁、果酒中 512 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 [S].
- GB/T 23206-2008 Determination of 512 pesticides and related chemicals residues in fruit juice, vegetable juice and fruit wine-LC-MS-MS method[S].
- [19] 陈楠楠, 高红波, 钟其顶, 等. 分散固相萃取 GC-MS 法快速测定葡萄酒和葡萄中 22 种农药残留[J]. *酿酒科技*, 2012, 7(217): 119-123.
- Chen NN, Gao HB, Zhong QD, *et al.* Fast determination of 22 kinds of pesticide residuals in grape wine and in grape by d-SPE Plus GC-MS[J]. *Liquor-making Sci Technol*, 2012, 7(217): 119-123.
- [20] Gomez MJ, Cacho JF, Ferreira V, *et al.* Volatile components of Zalema white wines[J]. *Food Chem*, 2007, (100): 1464-1473.
- [21] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. *色谱*, 2008, 26(1): 98-104.
- He LM, Liu XG, Zeng ZL. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by Gas chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 26(1): 98-104.

(责任编辑:赵静)

作者简介



谢建军, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: jianjunxj@126.com