

# 毒死蜱等7种农药残留在玉米酿酒加工过程中的迁移与降解规律

刘振龙<sup>1</sup>, 潘灿平<sup>2\*</sup>, 韩永涛<sup>2</sup>, 邹楠<sup>2</sup>

(1. 潍坊职业学院化学工程学院, 潍坊 261041; 2. 中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100094)

**摘要:** **目的** 开发了多残留检测方法并研究了以玉米为原料发酵加工白酒酿造过程中的几种农药残留变化及残留浓度。**方法** 用改进的 QuEChERS 方法进行样品前处理, 采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对毒死蜱等7种农药残留水平及残留浓度进行检测。**结果** 玉米和白酒中7种农药的添加回收率在81%~95%之间, 方法检出限均在1~10 μg/kg之间, 定量限均在3~30 μg/kg之间。随着发酵时间的延长, 毒死蜱等7种农药的残留水平1~14 d内降低缓慢; 蒸馏后的轻组分酒液样品中有痕量农药残留检出。**结论** 发酵并不引起测试的农药残留显著降解, 但酿酒过程农药迁移率很低, 白酒中农药残留风险不高。

**关键词:** 农药; 玉米; 发酵; 蒸馏

## Migration and degradation of 7 pesticide residues in maize brewing process

LIU Zhen-Long<sup>1</sup>, PAN Can-Ping<sup>2\*</sup>, HAN Yong-Tao<sup>2</sup>, ZOU Nan<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Weifang Vocational College, Weifang 261041, China; 2. Department of Applied Chemistry, China Agriculture University, Beijing 100094, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a pesticide multi-residue detection method in liquor and investigate the changes of pesticide residues and the residual concentrations of maize in the process of brewing. **Methods** After pretreatment using modified QuEChERS method, the residue levels and residual concentrations of chlorpyrifos and other 6 pesticides were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** The recoveries of the 7 pesticides in maize and liquor were 81%~95%. The limits of detection (LODs) were 1~10 μg/kg and the limits of quantification (LOQs) were 3~30 μg/kg in maize and liquor. With the extension of fermentation time, the residue levels of 7 pesticides basically remained the same from 1 to 10 d, and decreased after 10 d, and some trace level of pesticides could be detected after the distillation. **Conclusion** Fermentation does not cause significant degradation of pesticide residue and the process of pesticide mobility is very low. The pesticide residue risk is not high in liquor.

**KEY WORDS:** pesticides; maize; fermentation; distillation

## 1 引言

中国白酒是人们非常喜爱的酒类饮料。在酒类的质量

控制方面, 我国的法规主要侧重其微生物学、感官、理化指标等(GB/T 15037-1994), 目前尚未有酒类中农药残留量的相关规定出台。而在酿酒原料稻米、小麦、玉米的田

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ510391)、2013年度山东省高等学校优秀青年教师国内访问学者项目

**Fund:** Supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (2013YQ510391) and the Higher School Outstanding Young Teacher Domestic Visiting Scholar Project in Shandong Province in 2013.

\*通讯作者: 潘灿平, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留分析。E-mail: canpingp@cau.edu.cn

\*Corresponding author: PAN Can-Ping, Ph.D, Professor, China Agricultural University, Beijing 100193, China. E-mail: canpingp@cau.edu.cn

间管理过程中,经常喷施大量的农药,包括杀虫剂、杀菌剂和除草剂等。在其贮存阶段,大量的粮食熏蒸剂如磷化铝、磷化锌、氯化苦、环氧乙烷等被使用。在粮食深加工企业,因原材料农药污染可导致产品的农药残留超标时有发生。白酒以高粱、大米、玉米等粮食为主要原料,经发酵、蒸馏而成,虽然经过发酵、蒸馏过程,减少了农药的残留量,但仍有一部分会残余在酒中,对人身健康有潜在的威胁。因此,建立白酒中农药多残留的检测方法并研究酿造过程对农药残留的影响是非常有意义的。由于样品基质的复杂性,农药残留检测技术离不开预处理方法。QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)法快速、容易、便宜、有效、耐用和安全,自 2003 年 Anastassiades 等首次报道将其用于蔬菜和水果的预处理<sup>[1]</sup>,还适用于含脂肪的样本、鸡蛋<sup>[2]</sup>、橄榄油<sup>[3]</sup>、谷物类<sup>[4]</sup>等,配合气相色谱-质谱联用仪检测,能够实现高质量的农药多残留定性和定量分析。2007 年,Nguyen 等<sup>[5]</sup>运用改良的 QuEChERS 法-GC-MS 检测大米中 109 种农药残留,低温萃取,回收率为 80%~115%,重现性小于 15%,最低检出限小于最大残留量(MRLs)。王蓉等<sup>[6]</sup>用气相色谱-质谱法(gas chromatography/mass spectrometry,GC-MS)测定了白酒中的有机氯农药残留,结果有一种白酒中检出 *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDE,含量分别为 0.032 mg/L 和 0.047 mg/L。李艳清等<sup>[7]</sup>建立了固相萃取结合 GC-MS 测定白酒中氨基甲酸酯类农药的方法,并在检测的 6 种白酒中,有 2 种检出氨基甲酸甲酯,含量分别为 1.8 μg/L、28.9 μg/L,其余酒样未检出。刘敏等<sup>[8]</sup>使用 QuEChERS 法-LC-MS 检测蔬菜水果中氨基甲酸酯和有机磷农药。赵祥梅等<sup>[9]</sup>使用改良后的 QuEChERS-GC-MS 检测了大米中 12 种农药的残留情况。王金芳<sup>[10]</sup>检测了红酒发酵过程中农药的残留情况。李记明等<sup>[11]</sup>研究了葡萄农药残留及其对葡萄酒酿造的影响,表明,发酵结束后葡萄酒中检测出 2 种农药残留。张倩等<sup>[12]</sup>研究了甲基嘧啶磷等 7 种农药在米酒酿造过程中的降解情况,结果表明,丁草胺在发酵的第 3 d 已检测不到,戊唑醇、乙草胺在发酵的第 7 d 检测不到,发酵过程中多数农药的浓度呈递减趋势。发酵

结束时,甲基嘧啶磷、毒死蜱、高效氯氟菊酯与啉菌酯有微量残留。目前,国内外的研究主要集中在应用在葡萄及葡萄酒酿造过程中的农药残留检测,农药在粮食作物酿造白酒过程中的残留检测研究较少,尤其玉米生料酿酒对农药残留的影响尚无报道。“中国白酒 3C 计划”研究项目中的“品质诚实”部分是重要的研究内容之一。本文系统研究了玉米上登记使用的常用 7 种农药在玉米发酵中的残留水平及蒸馏后轻组分酒液样品中的最终残留,为我国今后开展粮食作物酿酒过程风险评估、制定白酒中农药残留限量及相关法律法规提供一定的参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂与材料

乙腈(CH<sub>3</sub>CN)(色谱纯, Honeywell B&J 公司); Milli-Q 超纯水; 无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)(分析纯, 北京化学试剂公司), 使用前在 120 °C 烘箱内烘 7 小时, 取出装瓶后贮存于干燥器中; N-丙基乙二胺(PSA)(分析纯, Agilent 公司); Cleanert ODS C<sub>18</sub> 粉末(天津博纳艾杰尔公司); 氯化钠(NaCl)(分析纯, 北京化学试剂公司)。

农药标准品: 7 种农药, 中国农业大学理学院应化系提供。用乙腈稀释并配制所需浓度的混合标准溶液。

### 2.2 仪器与设备

气相色谱-质谱仪: Agilent 6890N/5975B Inert MSD 气质联用仪(美国 Agilent Technologies 公司), 包括 7683 自动进样器、分流/不分流进样口及 EPC(电子自动控制)模式; 化学工作站软件: Agilent Enhanced ChemStation G1701DA Revision D.03.00; 色谱柱: HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm, J&W Scientific); Sartorius 万分之一天平(感量 0.0001 g, 北京赛多利斯仪器系统有限公司); JY 2002 电子天平(感量 0.01 g, 上海精密科学仪器有限公司); Anke TDL-40B 飞鸽牌系列离心机, 转速不低于 4000 r/min; 高速植物粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司); 超纯水纯化系统(美国 Millipore 公司)。

表 1 7 种农药的理化性质  
Table 1 Physical and chemical properties of 7 pesticides

中文名称	英文名称	水溶性(20 °C, mg/L)	油水分配系数	饱和蒸汽压(20 °C, Pa)
乙草胺	acetochlor	23	3.03	133.3
甲基嘧啶磷	pirimiphos-methyl	8.6	4.2	1.333×10 <sup>-2</sup> (30 °C)
毒死蜱	chlorpyrifos	1.12	4.96	2.493×10 <sup>-3</sup> (25 °C)
异丙甲草胺	methlochlor	530	4.5	1.73×10 <sup>-3</sup>
杀螟硫磷	fenitrothion	36	3.7	8.0×10 <sup>-4</sup>
莠去津	atrazine	33	6.6	4×10 <sup>-5</sup>
三唑酮	triadimefon	64	3.11	2×10 <sup>-5</sup>

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 标准溶液的配制

标准储备液: 准确称取农药标准品 0.01 g(精确到 0.01 mg)于 10 mL 容量瓶中, 用色谱纯乙腈定容至刻度, 配制成 1000 mg/L 的标准溶液母液, 转移至标准溶液储备瓶中, 于 -20 °C 条件下避光保存。

标准工作液: 使用时根据需要由标准储备液稀释获得。

### 2.3.2 玉米酿造方法

本研究采用生料酿酒工艺, 工艺流程如下:

#### (1) 活化酵母

量取 10 mL 纯净水于小烧杯中, 水浴加热至 30 °C。称取 7 g 酵母加入小烧杯, 边加边搅拌, 使其均匀分散, 活化 30 min, 至冒泡即可。

#### (2) 样品添加

将 100 mg/L 7 种农药的混合标准溶液 50 mL 均匀喷洒于 1 kg 已粉碎的玉米上, 置于 8 L 的玻璃发酵罐中。

#### (3) 发酵

发酵罐中加入活化好的酵母与 2.5 L 纯净水, 搅拌均匀, 注水封口, 于 20~25 °C 下发酵 14 d, 每天搅拌 1 次, 至发酵液冒泡明显减少时停止搅拌。罐口外沿处及时加水, 防止进入空气(发酵过程中发酵液体积可视为不变)。

#### (4) 蒸馏

发酵液由米汤色变清时即可蒸馏。将专用的甌桶各接口处加水密封, 冷凝管连接自来水管, 将发酵好的物料倒入甌桶, 加热, 收集馏出的酒液。

#### (5) 检测

分别取第 1、3、5、7、10、14 d 及蒸馏后的轻组分酒液样品, 处理后检测。

### 2.3.3 样品前处理

#### (1) 样品的提取

玉米为干样品, 提取前需加入水使其充分浸润, 以保

证提取剂与样品充分接触。乙腈、丙酮和乙酸乙酯均是常用的分析农药的提取剂, 但丙酮和乙酸乙酯提取的共萃物中油脂含量较高, 不利于净化。乙腈提取色素和基质中的蜡质、脂肪等非极性成分的能力相对较小, 而且更容易通过盐析作用除去样品中的水分, 故本方法采用乙腈作为提取溶剂<sup>[13]</sup>。提取时加入氯化钠, 有利于提取体系中水与乙腈的分层; 加入无水硫酸镁可进一步除水, 而且无水硫酸镁吸水的同时放热, 使提取体系的温度升高更利于农药萃取<sup>[14]</sup>。

#### (2) 净化

样品净化加入 PSA 能够吸附许多极性基质成分, 如脂肪酸、亲脂性色素和糖类等, 对农药残留物无吸附作用; C<sub>18</sub> 材料可吸附油脂和其他一些非极性的杂质, 同时 C<sub>18</sub> 对各种农药化合物几乎没有吸附<sup>[12]</sup>。

### 2.3.4 检测方法的建立

#### (1) 气相色谱条件

载气: 氦气, 纯度 99.999%; 柱流量: 恒流模式(1 mL/min); 进样方式: 不分流进样; 进样量 1 μL; 进样口温度: 250 °C;

柱温箱升温程序: 初始温度 120 °C, 保持 1 min, 以 25 °C/min 程序升温到 200 °C, 保持 1 min, 再以 20 °C/min 升温到 240 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 升温至 260 °C, 保持 3 min。

#### (2) 质谱检测条件

色谱-质谱接口温度: 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 离子化方式: 电子轰击电离源(EI), 电子能量, 70 eV; 质谱检测方式: 全扫描模式(SCAN), 扫描质量范围 50~450, 确定各个化合物保留时间和扫描离子; 选择离子监测模式(SIM), 每种目标化合物分别选择 1 个定量离子和 2~3 个定性离子。

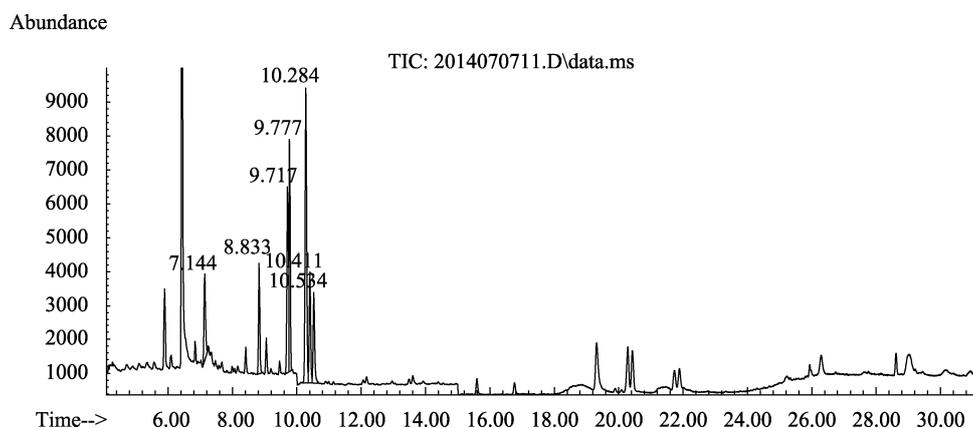


图1 7种农药标准样品的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 7 pesticide standards

### 3 结果与分析

#### 3.1 定性、定量特征离子的选择

按实验方法 2.3.4 的色谱-质谱条件, 对 7 种农药混合标样进行气相色谱-质谱全扫描测定, 结果见图 1。根据每一种农药的保留时间和相应的质谱图, 确定 7 种农药 SIM 模式下分组情况、保留时间、监测离子, 见表 2。

#### 3.2 玉米和白酒中农药的添加回收率

本研究采用优化后的 QuEChERS 法为前处理方法, 以回收率好、灵敏度高的 7 种农药为目标化合物, 进行玉米和白酒中的添加回收实验, 结果见表 3 和表 4。

#### 3.3 标准工作曲线、检出限、定量限

在白酒基质中分别添加标准溶液配制成 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L; 玉米基质空白提取液中分别添加 0.02、0.05、0.2、0.5、2.0 mg/L 5 个不同浓度系列基质匹配标样, 以化合物定量离子峰面积定量, 以各组分的峰面积对浓度做标准曲线。分别以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )和 10 倍信噪比( $S/N=10$ )计算检出限(LOD)和定量限(LOQ)。各农药的线性

方程和 LOD、LOQ 见表 5、表 6。结果表明, 各农药线性系数( $r^2$ )均大于 0.990, LOD 范围为 1~10  $\mu\text{g/L}$ , LOQ 范围为 3~30  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 3.4 7 种农药在玉米发酵液和轻组分酒液样品中的残留水平

玉米经过破碎发酵形成了两相: 液相(发酵液)和固相(酒糟), 而发酵液中的农药残留不仅与酒糟的吸附相关也与在发酵液中的溶解度相关<sup>[11,15]</sup>。本研究发现, 生料酿酒过程中, 第 1 d 的初始浓度均小于添加浓度(约 1.43 mg/kg), 而且所有农药残留浓度在 1~10 d 内有微弱增大的趋势, 这可能是随着时间的进行, 发酵液中乙醇浓度升高, 7 种农药在发酵液中的溶解度提高, 酒糟对农药的吸附量减少, 从而使发酵液中的农药浓度呈现增大趋势<sup>[11]</sup>; 而 10 d 后发酵完成, 发酵液中的乙醇浓度不再增大, 故发酵液中的农药残留浓度快速减小。见表 7。

在发酵液蒸馏后的轻组分酒液样品中, 所有农药残留的含量很少甚至没有检出, 值得注意的是, 毒死蜱的残留浓度最大, 浓度约为 3  $\mu\text{g/L}$ , 这与张倩的研究结果基本相似<sup>[12]</sup>。

表 2 7 种农药的定性和定量离子  
Table 2 Qualitative and quantitative ions of 7 pesticides

分组	中文名称	英文名称	保留时间(min)	定量离子( $m/z$ )	定性离子 1 ( $m/z$ )	定性离子 2 ( $m/z$ )
1	莠去津	atrazine	7.18	200	215	173
1	乙草胺	acetochlor	8.84	162	146	223
2	甲基嘧啶磷	pirimiphos-methyl	9.7	290	305	276
2	杀螟硫磷	fenitrothion	9.89	277	125	109
3	异丙甲草胺	butachlor	10.29	162	238	211
3	毒死蜱	chlorpyrifos	10.45	198.9	313.8	196.9
3	三唑酮	triadimefon	10.59	208.1	128	180.9

表 3 玉米中 7 种农药的添加回收率( $n=5$ )  
Table 3 Average recoveries of 7 pesticides spiked in the maize sample ( $n=5$ )

农药名称	保留时间(min)	添加回收率(%)			RSD(%)		
		0.05	0.2	1	0.05	0.2	1
莠去津	7.18	80.9	85.3	87.8	3.2	2.4	1.9
乙草胺	8.84	87.2	84.6	81.9	4.5	2.5	3.0
甲基嘧啶磷	9.77	86.9	91.5	90.5	3.8	2.5	3.0
杀螟硫磷	9.89	88.9	92.6	91.5	4.7	2.6	2.4
异丙甲草胺	10.29	87.1	95.2	93.5	3.0	3.2	2.4
毒死蜱	10.45	91.5	92.5	93.0	3.2	3.5	3.1
三唑酮	10.59	85.2	84.9	89.2	3.7	2.7	3.1

表4 白酒中7种农药的添加回收率( $n=5$ )  
Table 4 Average recoveries of 7 pesticides spiked in the liquor sample ( $n=5$ )

农药	保留时间(min)	添加回收率(%)			RSD(%)		
		0.025	0.1	1	0.025	0.1	1
莠去津	7.18	81.5	86.3	88.8	4.2	2.4	3.0
乙草胺	8.84	87.6	87.6	86.9	3.8	2.9	3.0
甲基嘧啶磷	9.77	85.9	90.5	84.5	5.2	2.5	3.2
杀螟硫磷	9.89	87.6	92.6	89.5	4.5	2.2	2.8
异丙甲草胺	10.29	87.5	95.2	88.5	4.5	3.1	3.6
毒死蜱	10.45	90.5	82.5	91.4	3.8	3.5	2.8
三唑酮	10.59	84.2	84.0	89.2	5.1	3.7	2.8

表5 7种农药的白酒基质标准曲线、相关系数、检出限和定量限  
Table 5 Linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs for 7 analytes in the liquor sample

农药	保留时间(min)	线性范围(mg/L)	线性方程	$r^2$	LOD( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ( $\mu\text{g/kg}$ )
莠去津	7.18	0.01~1	$Y=858791X+2079$	0.998	3	10
乙草胺	8.84	0.01~1	$Y=517233X+2536.7$	0.995	3	10
甲基嘧啶磷	9.77	0.01~1	$Y=606967X+2492.6$	0.996	1	3
杀螟硫磷	9.89	0.01~1	$Y=291154X-6989.5$	0.990	1	3
异丙甲草胺	10.29	0.01~1	$Y=3000000X+12594$	0.997	6	20
毒死蜱	10.45	0.01~1	$Y=632891X-278.63$	0.999	1	3
三唑酮	10.59	0.01~1	$Y=770825X-6512.3$	1	10	30

表6 7种农药的玉米基质标准曲线、相关系数、检出限和定量限( $n=5$ )  
Table 6 Linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs for 7 analytes in the maize sample ( $n=5$ )

农药	保留时间(min)	线性范围(mg/L)	线性方程	$r^2$	LOD( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ( $\mu\text{g/kg}$ )
莠去津	7.18	0.02~2	$Y=939385X-17848$	0.9996	3	10
乙草胺	8.84	0.02~2	$Y=618294X-15723$	0.9992	3	10
甲基嘧啶磷	9.77	0.02~2	$Y=276667X-17832$	0.9949	1	3
杀螟硫磷	9.89	0.02~2	$Y=671456X-6319.8$	0.999	3	10
异丙甲草胺	10.29	0.02~2	$Y=777427X-23057$	0.9995	6	20
毒死蜱	10.45	0.02~2	$Y=3000000X-69169$	0.9994	1	3
三唑酮	10.59	0.02~2	$Y=858814X-23705$	0.9993	10	30

表7 不同发酵时间及蒸馏后白酒中各药的检出浓度(mg/L,  $n=2$ )  
Table 7 Concentrations of 7 analytes in the liquor sample with different fermentation time and after distillation (mg/L,  $n=2$ )

农药	保留时间(min)	发酵时间(d)						蒸馏后
		1	3	5	7	10	14	
莠去津	7.18	0.71	0.70	0.72	0.71	0.78	0.65	ND
乙草胺	8.84	0.75	0.72	0.77	0.79	0.88	0.82	ND
甲基嘧啶磷	9.77	0.73	0.71	0.74	0.74	0.87	0.81	ND
杀螟硫磷	9.89	0.58	0.60	0.67	0.67	0.91	0.82	< LOQ
异丙甲草胺	10.29	0.47	0.57	0.59	0.60	0.84	0.73	< LOQ
毒死蜱	10.45	0.86	0.75	0.78	0.80	0.97	0.93	0.003
三唑酮	10.59	0.79	0.70	0.73	0.72	0.87	0.80	ND

ND: 表示未检出; < LOQ: 表示有检出, 但小于定量检测限。

## 4 结 论

本研究建立了以玉米为原料的发酵加工产品白酒(蒸馏酒)中的农药多残留的检测方法, 并对生料发酵液和蒸馏后轻组分酒液中农药残留的变化情况进行考察, 为我国制定相关的政策或标准提供科学依据与参考。

随着玉米酿造过程进行, 发酵的前段时间农药残留浓度基本不变, 而发酵后期农药残留浓度逐渐降低; 在蒸馏后的轻组分酒液样品中, 农药残留为痕量或未检出。本文研究结果初步表明, 农药残留在蒸馏过程迁移量很低, 白酒中的农药残留安全风险不高。

### 参考文献

- [1] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *JAOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [2] Lehotay S, Mastovska K, Yun S. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes [J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(2): 630–638.
- [3] Cunha SC, Lehotay SJ, Mastovska K, *et al.* Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives [J]. *J Sep Sci*, 2007, 30(4): 620–632.
- [4] Diez C, Traag WA, Zommer P, *et al.* Comparison of an acetonitrile extraction partitioning and "dispersive solidase extraction" method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1131(1–2): 11–23.
- [5] Nguyen TD, Lee BS, Lee BR, *et al.* A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration [J]. *Rapid Commun Mass Spectr*, 2007, 21: 3115–3122.
- [6] 王蓉, 袁东, 付大友, 等. 气相色谱/质谱法测定白酒中的有机氯农药残留 [J]. *酿酒科技*, 2007, 12: 102–104.  
Wang R, Yuan D, Fu DY, *et al.* Determination of organochlorine pesticides in liquor by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2007, 12: 102–104
- [7] 李艳清, 付大友. 白酒中氨基甲酸酯农药残留量的测定与调查 [J]. *酿酒科*, 2006, 9(147): 21–24.  
Li YQ, Fu DY. Determination of methyl carbamate pesticide residue in liquor [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2006, 9(147): 21–24.
- [8] 刘敏, 端裕树, 宋苑苑, 等. 分散固相萃取-液相色谱-质谱检测蔬菜水果中氨基甲酸酯和有机磷农药 [J]. *分析化学*, 2006, 34(7): 941–945.  
Liu M, Duan YS, Song YY, *et al.* Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry with dispersive solid phase extraction [J]. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34(7): 941–945.
- [9] 赵祥梅, 董英, 王和生, 等. QuEChERS-气质联用法检测大米中 12 种农药残留物 [J]. *中国食品学报*, 2010, 4(10): 214–219.  
Zhao XM, Dong Y, Wang HS, *et al.* Determination of multi-residues for 12 pesticides in rice by QuEChERS and GC-MS-SIM [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2010, 4(10): 214–219.
- [10] 王金芳. 葡萄及葡萄酒中农药多残留检测与红酒发酵过程中农药的降解 [D]. 北京: 中国农业大学, 2008.  
Wang JF. Detection of pesticide residues in grape and grape wine and degradation of pesticides in red wine fermentation [D]. Beijing: China Agriculture University, 2008.
- [11] 李记明, 司合芸, 于颖, 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 winemaking [J]. *Sci Agric Sin*, 2012, 45(4): 743–751.
- [12] 张倩. 稻谷酿酒、烹饪过程中甲基嘧啶磷等 7 种农药的残留迁移规律 [D]. 北京: 中国农业大学, 2014.  
Zhang Q. Mobility of seven pesticides including pirimiphos-methyl during cooking and fermentation of rice [D]. Beijing: China Agriculture University, 2014.
- [13] 卢晓宇, 韩深, 王金花, 等. 气相色谱-质谱法测定玉米中 50 种残留农药 [J]. *现代科学仪器*, 2007, 5: 84–88.  
Lu XY, Han S, Wang JH, *et al.* Multiresidue determination of 50 kinds of pesticides in corn by gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Mod Sci Instrum*, 2007, 5: 84–88.
- [14] 董伟峰, 杨春光, 徐凤敏, 等. QuEChERS-气相色谱法检测大米中 28 种农药残留量 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(3): 78–85.  
Dong WF, Yang CG, Xu FM *et al.* QuEChERS-gas chromatography method for detection of 28 kinds of pesticide residues in rice [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(3): 78–85.
- [15] 袁玉伟. 加工过程对农产品中农药残留的影响 [J]. *农业质量标准*, 2003, 6: 38–41.  
Yuan YW. Effect of processing on pesticide residues in agricultural products [J]. *Agric Qual Stand*, 2003, 6: 38–41.

(责任编辑: 杨翠娜)

### 作者简介



刘振龙, 硕士研究生, 讲师, 主要研究方向有机化工产品分析。  
E-mail: zhenlong0211@163.com

潘灿平, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留分析。  
E-mail: canpingp@cau.edu.cn