

色谱分析法在葡萄酒农药残留检测中的应用进展

徐豪¹, 李洋¹, 张廷廷¹, 赵峰^{2*}

(1. 临沂海关, 临沂 276000; 2. 临沂大学, 自动化与电气工程学院, 临沂 276000)

摘要: 葡萄酒具有丰富的营养价值和良好的保健功效, 近年来深受人们的喜爱。葡萄栽培中滥用农药会使其残留在葡萄上并最终转移到葡萄酒中, 长期饮用会损害人体健康。随着人们食品安全意识的提高, 葡萄酒的农药残留问题逐渐受到关注, 因此建立适合葡萄酒中农药残留的分析方法对保障食品安全有非常重要的意义。目前研究葡萄酒中农药残留分析的方法很多, 其中以色谱技术为主。本文对近年来应用于检测葡萄酒中农药残留的色谱分析方法——气相色谱法、气相色谱质谱法、气相色谱串联质谱法、高效液相色谱法、液相色谱串联质谱法和气/液相色谱-高分辨质谱法的优点和限制因素进行了概述, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 葡萄酒; 农药残留; 气相色谱; 气相色谱质谱; 液相色谱; 液相色谱质谱

Application of chromatography in the detection of pesticide residues in wine

XU Hao¹, LI Yang¹, ZHANG Ting-Ting¹, ZHAO Feng^{2*}

(1. Linyi Customs, Linyi 276000, China; 2. School of Automation and Electrical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China)

ABSTRACT: Wine has rich nutritional value and good health effects, it has become more and more popular in recent years. Abuse of pesticides in cultivation will cause pesticide residues on grapes and eventually transfer to wine, long-term drinking will damage human health. With the improvement of people's awareness of food safety, the problem of pesticide residues in wine has gradually attracted attention. Therefore, the establishment of analytical methods suitable for pesticide residues in wine is of great significance to ensure food safety. At present, there are many methods for studying the analysis of pesticide residues in wine, among which chromatography is the main method. This paper summarized the advantages and limiting factors of the chromatographic methods for pesticide residues in wine, including gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-tandem mass spectrometry, high performance liquid chromatography, high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas/liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. Their development prospects was prospected.

KEY WORDS: wine; pesticide residues; gas chromatography; gas chromatography-mass spectrometry; liquid chromatography; liquid chromatography-mass spectrometry

基金项目: 原山东出入境检验检疫局科研项目(SK201749)

Fund: Supported by Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Foundation (SK201749)

*通讯作者: 赵峰, 博士, 主要研究方向为智能检测。E-mail: fzhao1986163@163.com

*Corresponding author: ZHAO Feng, Ph.D, School of Automation and Electrical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China. E-mail: fzhao1986163@163.com

1 引言

葡萄酒是以鲜葡萄或葡萄汁为原料,经全部或部分发酵酿制而成的、含有一定酒精度的发酵酒^[1]。葡萄酒中富含多种营养及保健成分,具有延缓衰老、美容养颜和预防心脑血管疾病等多种功效,随着人们对健康、高水平生活的重视和追求,葡萄酒的需求量越来越大^[2]。在葡萄种植过程中为了提高产量,需要使用杀菌剂、杀虫剂和除草剂等农药控制病虫害,而残留在葡萄中的农药会随着发酵过程迁移至葡萄酒中,因而葡萄酒中经常残留多种农药^[3]。目前,我国国家标准 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[4]仅对原料葡萄和葡萄汁设定了农药残留限量,还未针对葡萄酒设定农药残留限量。因此,研究葡萄酒中农药残留分析方法对于保障食品安全具有重要意义。

目前,研究葡萄酒中农药残留分析的方法很多,其中以色谱技术为主。色谱技术由于具有分离效率高、应用范围广、分析速度快、样品用量少、灵敏度高等优点,在多种基体类型(水、土壤、沉积物等环境样品^[5]、食品^[6]、中药材及其制剂^[7]等)样品农残分析中获得广泛应用^[8]。本文对近年来应用于检测葡萄酒中农药残留的气相色谱法、气相色谱质谱法、气相色谱串联质谱法、高效液相色谱法、液相色谱串联质谱法和气/液相色谱-高分辨质谱法进行了概述,并对其发展前景进行了展望,旨在为今后开展葡萄酒中农药残留的分析研究提供参考。

2 葡萄酒中农药残留的色谱分析法

2.1 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)是 20 世纪 50 年代发展起来的,在农残分析中的应用始于 60 年代初^[8],具有分析速度快、灵敏度高、检测限低的优点,主要适用于挥发性好、热稳定性好、分离效率高的化合物^[9]。气相色谱的检测器种类繁多,特别是专属性检测器电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)、火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)等广泛应用于葡萄酒中农药残留的测定。李晓燕等^[10]研究了萃取柱净化条件对提取效果的影响,优化了气相色谱分析条件,建立了葡萄酒中有机氯农药六六六 4 种同分异构体的固相萃取与 GC-ECD 联用分析方法,六六六 4 种同分异构体在 0.1~0.5 mg/L 范围内具有良好的线性关系,检出限为 0.1~0.2 μg/kg。庄丽丽^[11]利用固相萃取(solid phase extraction, SPE)与气相色谱火焰光度(GC-FPD)技术建立了葡萄酒中 16 种有机磷农药残留量分析方法,各农药的方法定量限均为 0.01 mg/kg,添加回收率为 65.3%~92.3%。胡媛等^[12]采用溶胶-凝胶包埋技术制备了耐高温固相微萃取头,利用固相微萃取(solid phase

micro-extraction, SPME)技术与气相色谱-热离子化检测器联用对红葡萄酒中的 12 种有机磷农药残留进行了测定,各种有机磷农药的检测限为 5 ng/L~0.38 μg/L。朱学良等^[13]用 Florisil 硅土作基质固相分散剂,建立了基质固相分散 GC-ECD 法,测定了葡萄酒中五氯苯、腐霉利等 5 种有机氯农药残留,检出限为 0.1~0.8 μg/kg。通过基质匹配标准校正方法补偿基质效应,添加回收率和相对标准偏差均较好。Pelit 等^[14]建立了 DFG-S19 与 GC-ECD 分析葡萄酒中腐霉利、毒死蜱等 6 种农药的方法,6 种农药的相关系数均大于 0.99,相对标准偏差不高于 16%,检出限为 0.6~2.9 ng/mL。Hyotylainen 等^[15]利用微孔膜液液萃取与 GC-FID(flame ionization detector)测定葡萄酒中噻硫磷、莠去津等农药,检出限为 0.05~2.3 μg/L,定量限为 0.2~7.5 μg/L。王洁莲等^[16]采用乙腈二次提取红葡萄酒中的百菌清等 8 种农药残留,利用气相色谱 ECD 检测器进行定性定量分析,研究表明红葡萄酒中 8 种农药残留检测重复性试验相对标准偏差为 2.95%~5.51%,检出限为 0.0003~0.003 mg/kg,说明方法灵敏度高,稳定性好,可作为红葡萄酒中 8 种农药残留的检测方法。

气相色谱仪价格便宜,维护成本低,易气化且热稳定的农药目标物均可用气相色谱法进行分析,但气相色谱法对于热不稳定的农药组分难以准确测定。由于容易受到基质干扰出现假阳性的结果,因此气相色谱法在定性方面存在局限性。

2.2 气相色谱质谱法

气相色谱质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)既具有色谱技术的分离效能,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点,已被广泛用于葡萄酒中农药残留的定性和定量测定。我国现行的有关葡萄酒中农药残留检测的国家标准 GB 23200.7-2016《食品安全国家标准 蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》^[17]采用的就是气相色谱质谱法。冯然军等^[18]将葡萄酒样品用酸化乙腈提取后,提取液采用 QuEChERS (quick、easy、cheap、effective、rugged、safe)前处理法,经 N-丙基乙二胺-石墨化碳黑-C₁₈粉末净化,采用电子轰击离子源-选择离子监测模式测定葡萄酒中有机磷类及有机氯类等 16 种农药残留,16 种农药的线性范围为 0.05~2.00 mg/L,方法的检出限在 0.006~0.060 mg/kg 之间。Chen 等^[19]利用分散液相微萃取与气相色谱质谱分析了葡萄酒中的 27 种农药,在 3 个不同浓度水平的添加下,27 种农药的回收率在 66.7%~126.1%之间,检出限为 0.025~0.88 μg/L。Zambonin 等^[20]以 SPME 为样品前处理手段,建立了气相色谱质谱仪分析马拉硫磷、甲基对硫磷等 8 种有机磷农药的方法,该方法既可用于葡萄酒又可用于果汁样品中 8 种农药残留的检测。郭亚芸等^[21]以超声辅助-分散液

液微萃取为富集和净化手段, 采用气相色谱质谱法检测葡萄酒中 4 种三唑类农药残留量, 所建的方法对 4 种三唑类杀菌剂显示出良好的萃取效果, 4 种农药的检出限在 0.019~0.039 $\mu\text{g/L}$ 之间, 回收率在 87.3%~107.5% 之间。张仕云等^[22]采用正己烷提取, 结合 GC-MS, 建立了葡萄酒中 7 种有机磷农药残留分析方法, 结果表明建立的方法准确可靠, 消耗有机溶剂少, 实验耗时短、快速, 适用于大批量快速检测。蒋宏等^[23]选取了葡萄酒中 17 种残留风险较大的杀虫剂和杀菌剂作为研究对象, 采用 C_{18} 固相萃取柱富集和净化, 样品前处理简便快捷, 采用气相色谱-负化学离子源质谱法测定, 选择性和灵敏度大大提高。Pelajić 等^[24]利用固相萃取和气相色谱质谱法建立了葡萄酒中 25 种农药残留的分析方法, 并将该方法用于 32 个红酒样品的检测。Anjos 等^[25]建立了 SDME(single drop micro-extraction)与气相色谱质谱分析葡萄酒中 18 种农药残留的方法, 并且通过考察酒精含量(0%~40%, V/V)对农药提取效果的影响, 发现该方法适合酒精含量不高于 15%(V/V)样品的分析。

发展相对成熟的 GC-MS 已成为常规的分析葡萄酒中农药残留的方法, 但易受基质影响而导致灵敏度降低, 随着目前标准要求的农药残留限量的降低, 此法难以满足有些农药对检出限的要求。

2.3 气相色谱串联质谱法

与传统的 GC-MS 相比, 气相色谱串联质谱仪(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)的多反应监测模式(multiple reaction monitor, MRM)可以有效排除基质和共流出峰的干扰^[26], 化合物背景噪音更低, 响应值更高, 减少了“假阳性”风险, 而且检测下限可满足目前世界范围内主要法规中对葡萄酒中各农残限量的要求^[27]。徐豪等^[28]通过优化分散液相微萃取的条件, 建立与气相色谱串联质谱检测葡萄酒中 12 种农药残留的方法。每个葡萄酒样品仅需加入 30 μL 四氯化碳和 0.8 mL 丙酮, 超声萃取 0.5 min, 方法操作简便, 有机溶剂用量少, 富集倍数高。Walorczyk 等^[29]利用分散固相萃取与气相色谱串联质谱分析了红葡萄酒、白葡萄酒和玫瑰红葡萄酒中的 160 种农药残留, 在 0.01、0.05 和 0.2 mg/kg 3 个浓度水平的添加下回收率在 80%~110% 之间, 相对标准偏差均小于 10%。崔宗岩等^[30]将葡萄酒样品稀释后进行固相微萃取, 直接进入气相色谱串联质谱检测, 单个样品分析时间不超过 1 h, 满足检出限小于 10 $\mu\text{g/L}$, 可以实现葡萄酒中 94 种农药的筛查检测。吴凤琪等^[31]将葡萄酒样品经二氯甲烷提取, 经过 Carbon NH_2 Cartridge 复合固相萃取柱净化处理后, 采用 GC-MS/MS 在选择反应监测离子的模式下进行质谱定性与内标法定量, 建立了葡萄酒中常见的 75 种禁限用农药残留量的分析方法, 在 50.0~500.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 75 种农药的回收率在 60.0%~110.0%, 相对标准偏差均在 15% 之内。刘

滨等^[3]将葡萄酒样品经 HR-X 固相萃取小柱提取和净化, 乙酸乙酯洗脱, 在 MRM 模式下检测硅噻菌胺、氟吡菌胺、吡啶菌胺和啶酰菌胺 4 种杀菌剂, 4 种杀菌剂在 2~100 ng/mL 范围内呈良好的线性关系, 相关系数均大于等于 0.9988, 方法定量限为 2 $\mu\text{g/kg}$, 方法平均回收率为 77.2%~93.9%。

2.4 高效液相色谱法

20 世纪 70 年代, 在液相色谱法的基础上发展起来的具有高效、新颖、快速分析分离等特点的新检测技术, 称为高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[9]。该方法特别适合于非挥发性、大分子、强极性和热稳定性差的农药的分离分析^[8]。李培培等^[2]建立了以 QuEChERS 作为前处理方法, 采用高效液相色谱检测红葡萄酒中多菌灵和甲霜灵的有效方法, 所建的方法操作简便、成本低、提取效率高, 多菌灵和甲霜灵在 0.2~5.0 mg/L 范围内具有良好的线性关系。郭亚芸等^[32]以 Tween-20 为分散剂、十一醇为萃取剂, 建立了表面活性剂辅助-凝固-漂浮分散液液微萃取-高效液相色谱法测定葡萄酒中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净残留的方法。该方法具有操作简单、耗时短、成本低、环境友好等优点。周建科等^[33]建立了用分散液液微萃取法处理样品, 结合高效液相色谱测定白葡萄酒中氯氰菊酯、氰戊菊酯等 4 种拟除虫菊酯类农药残留的方法, 4 种菊酯类农药的平均回收率为 83.20%~102.71%, 相对标准偏差为 1.47%~3.24%。淑英等^[34]利用乙酸乙酯提取葡萄酒中多菌灵残留, 利用二氯甲烷进行萃取净化, 利用反相高效液相色谱进行定性定量分析, 样品前处理简单, 能够有效去除杂质的干扰, 建立了葡萄酒中多菌灵残留量的测定方法。

高效液相色谱法和气相色谱法一样, 在农药定性方面存在一定局限性。与气相色谱法相比, 高效液相色谱法不需要考虑样品的挥发性和热稳定性, 但是溶剂消耗大, 检出限高, 检测器种类少, 但由于仪器价格便宜, 普通检测实验室易于配备和使用, 且操作维护简单^[35], 在葡萄酒农药残留检测中的应用也很普遍。

2.5 液相色谱串联质谱法

液相色谱串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)是以高效液相色谱为分离手段, 以质谱为鉴定工具的一种分离分析技术。HPLC 方法在针对复杂样品的农药残留分析时, 受到一定要求的限制。而液相色谱-串联质谱法可以对复杂样品的农药进行有效分离、定性和定量分析^[36]。Zhang 等^[37]建立了用 DPX(disposable pipette extraction)处理样品, 结合液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 28 种农药残留的方法, 并且通过与 QuEChERS 和 SPE 2 种前处理技术对比, 发现 DPX 操作简单快速, 节省时间和溶剂, 有

更高的回收率和更弱的基质效应,更适合葡萄酒中 28 种农药残留的检测。王岑等^[38]利用液相色谱-串联质谱技术,结合 NH₂ 固相萃取净化手段,建立了同时测定葡萄酒中 69 种农药多残留的分析方法,方法在 1.0~0.001 g/mL 质量浓度范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.99,检出限为 0.001~0.01 g/mL,适用于葡萄酒中农药多残留的检测分析。Wang 等^[39]建立了以 QuEChERS 作为前处理方法,采用 UHPLC/ESI-MS/MS 检测红葡萄酒和白葡萄酒中 187 种农药残留的分析方法,采用该方法检测有 98.4%(红酒)和 96.8%(白酒)的农药回收率在 71%~120%之间,可满足葡萄酒中 187 种农药残留的快速筛查和定量检测。Economou 等^[40]建立了 SPE 与液相色谱串联质谱检测葡萄酒中 46 种农药残留的分析方法,46 种农药的检出限为 0.0003~0.003 mg/L,定量限为 0.001~0.01 mg/L。Dias 等^[41]将葡萄酒样品 3700 r/min 离心 4 min,再用乙腈:甲醇(1:1, V:V)稀释,稀释液过 0.45 μm PTFE 针式过滤器后直接进 UPLC-MS/MS 分析,成功的对 185 种农药中的 162 种农药完成了方法学验证。Christodoulou 等^[42]用乙酸乙酯提取葡萄酒中农药,然后用液相色谱串联质谱分析,建立了分析 172 种农药的方法,其中 128 种农药的回收率在 70%~120%之间,精密度小于 20%。赵建晖等^[43]建立了固相萃取-液相色谱串联质谱同时检测葡萄酒中 27 种农药残留的分析方法,该方法对空白葡萄酒加标水平下 27 种农药残留的测定线性良好,检测下限在 2.5~10 μg/kg 之间,平均回收率在 60%~88%之间,相对标准偏差在 5.5%~16.2%之间。

在日常检测工作中,液相色谱串联质谱法对浓度低、不易挥发、热稳定性差、分子量大小等不易用气相色谱分析的农药具有明显的检测优势。

2.6 气/液相色谱-高分辨质谱法

高分辨质谱(high resolution mass spectrometry, HRMS)技术是质谱技术的一种,凭借其高分辨率、稳定且高质量精度、高灵敏度、宽动态范围、高选择性等优势,不仅是现代食品检测技术中最有效的定性定量技术,更具有确证未知化合物的能力,能对未知物质进行筛查确证^[44]。目前农药残留检测应用最多的高分辨质谱是飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS)和静电场轨道阱质谱(orbitrap mass spectrometry, Orbitrap-MS),通常作为色谱仪器的检测器,与之联用的主流色谱仪是经典的 LC 和 GC^[45]。广泛使用的三重四极杆质谱在多农残分析中存在对复杂基质的抗干扰能力不足、选择反应监控扫描限制了同时检测的农残数量、检测方法的建立费时费力等问题^[46],而高分辨率质谱则不存在这些问题,可用于葡萄酒中多种农药残留的高通量定性筛选和定量分析。柳菡等^[46]采用优化的 QuEChERS 前处理方法和高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱建立 111 种农残的快速筛选定性和定

量方法,111 种农药在 1~100 μg/L 范围内线性关系良好,相关系数(r^2)大于 0.99,通过加标验证,该方法检出限可达到 5 μg/kg,回收率为 63.3%~123.7%,相对标准偏差 3.2%~18.8%。He 等^[47]采用直接进样的方式将葡萄酒样品过 0.22 μm PTEE 过滤器后,直接进 LC-QTOF MS 和 LC-QqLIT MS 进行检测,建立了筛查葡萄酒中 50 种农药残留的方法,用 LC-QTOF MS 检测得到农药定量限为 0.05~0.5 μg/L,用 LC-QqLIT MS 检测得到农药定量限为 0.01~0.5 μg/L。Patil 等^[48]建立了分散固相萃取与气相色谱飞行时间质谱分析白葡萄酒和红葡萄酒中 83 种农药残留的分析方法,在 5、10 和 20 ng/mL 3 个不同浓度水平的添加下,除噻嗪酮、啉菌环胺、异菌脲外其它分析物回收率均大于 80%,除了氟氯氰菊酯和氯氰菊酯外,其它农药的检出限都低于 1 ng/mL。Dasgupta 等^[49]建立了全二维气相色谱-飞行时间质谱分析葡萄酒中 160 种农药残留的方法,回收率为 70%~120%,大部分农药的定量限小于 10 μg/L,并将该方法用于 50 个葡萄酒样品的分析。陈达炜等^[50]比较了固相萃取和分散固相萃取 2 种前处理方法,采用 Q Exactive 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱同时快速测定红葡萄酒中的 18 种农药残留,用所建立的方法对市售的 5 种红葡萄酒进行测定,共检出多菌灵、吡虫啉、啉霉胺、戊唑醇和三唑醇 5 种农药残留。Dasgupta 等^[51]采用分散固相萃取处理葡萄酒样品,GC/TOF-MS 分析葡萄酒中的 135 种农药,各农药的相关系数均大于 0.99,除敌菌丹、克菌丹、扑海因、拟除虫菊酯外,其它农药的定量限为 10 ng/g。

3 结 论

近年来,随着人们生活水平的提高和保健意识的增强,葡萄酒的品质优劣与质量安全也逐渐引起人们的广泛关注。经典的气相色谱法和液相色谱法由于仪器价格便宜,普通检测实验室易于配备和使用,且操作维护简单,在最初葡萄酒农药残留检测中发挥了重要作用,但气相色谱法和液相色谱法容易受到基质干扰出现假阳性的结果,在农药定性方面存在一定局限性。面对日益严格的限量标准,以及近年来 GC-MS、GC-MS/MS、HPLC-MS/MS 价格降低和更加普及,色谱和质谱联用技术在葡萄酒农药残留测定中的应用变的更加广泛,但是受限于仪器的分辨率和扫描速率,所能监测农药种类和数量有限,而且对农药对照品的依赖程度较高。随着科学技术的发展,农药新种类越来越多,需要检测的农药种类也在不断增加,常规检测一种或几种农药残留的方法已经不能满足实际需求,建立能同时检测多种不同种类农药残留的高通量筛查方法显得尤为重要,因此色谱与高分辨质谱联用技术在葡萄酒农药多残留高通量检测中将发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] GB 15037-2006 葡萄酒[S].
GB 15037-2006 Wines [S].
- [2] 李培培, 陈敏, 王军. QuEChERS-高效液相色谱法检测红葡萄酒中多菌灵和甲霜灵杀菌剂残留[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 202-206.
Li PP, Chen M, Wang J. Determination of carbendazim and metalaxyl pesticides in red wine by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. Food Ferment Ind, 2015, 41(1): 202-206.
- [3] 刘滨, 陈瑶, 朱振瓯, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 4 种新型杀菌剂[J]. 分析科学学报, 2018, 34(6): 837-840.
Liu B, Chen Y, Zhu ZO, *et al.* Determination of four fungicides in grape wine by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2018, 34(6): 837-840.
- [4] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [5] Zhao PF, Wang ZK, Li KJ, *et al.* Multi-residue enantiomeric analysis of 18 chiral pesticides in water, soil and river sediment using magnetic solid-phase extraction based on amino modified multiwalled carbon nanotubes and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2018, 1568: 8-21.
- [6] Chen TT, Xu H. *In vivo* investigation of pesticide residues in garlic using solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1090: 72-81.
- [7] Chen LN, Yin LH, Song FR, *et al.* Determination of pesticide residues in ginseng by dispersive liquid-liquid microextraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2013, 917-918: 71-77.
- [8] 金维平, 曹志林. 国内农药残留的色谱分析法研究进展[J]. 计量与测试技术, 2007, 34(1): 15-17, 22.
Jin WP, Cao ZL. Advances of studies on analytical methods for pesticide residues with chromatographer in China [J]. Metrol Meas Tech, 2007, 34(1): 15-17, 22.
- [9] 于海潇, 李青, 刘智. 植物源性食品农药残留检测技术的研究进展[J]. 中国卫生工程学, 2019, 18(5): 796-800.
Yu HX, Li Q, Liu Z. Research progress on detection techniques of plant-derived food pesticide residues [J]. Chin J Public Health Eng, 2019, 18(5): 796-800.
- [10] 李晓燕, 苑函, 徐美霞. 采用 SPE-GC-ECD 联用技术测定葡萄酒中 4 种有机氯农药残留[J]. 食品科技, 2014, 39(10): 327-330.
Li XY, Yuan H, Xu MX. SPE-GC-ECD determination of four organochlorine pesticides residue in wines [J]. Food Sci Technol, 2014, 39(10): 327-330.
- [11] 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.
- [12] 胡媛, 刘文民, 周艳明, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定红葡萄酒中残留的有机磷农药[J]. 色谱, 2006, 24(3): 290-293.
Hu Y, Liu WM, Zhou YM, *et al.* Determination of organophosphorous pesticide residues in red wine by solid phase microextraction-gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(3): 290-293.
- [13] 朱学良, 戚向阳, 岳晶念, 等. 基质固相分散气相色谱电子捕获检测器测定葡萄酒中 5 种农药残留[J]. 分析化学, 2007, 35(2): 259-262.
Zhu XL, Qi XY, Yue JN, *et al.* Determination of 5 pesticide residues in wine by matrix solid phase dispersion and gas chromatography-electron capture detector [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(2): 259-262.
- [14] Pelit FO, Ertas H, Seyrani I, *et al.* Assessment of DFG-S19 method for the determination of common endocrine disruptor pesticides in wine samples with an estimation of the uncertainty of the analytical results [J]. Food Chem, 2013, 138: 54-61.
- [15] Hyotylainen T, Luthje K, Rautiainen-Rama M, *et al.* Determination of pesticides in red wines with on-line coupled microporous membrane liquid-liquid extraction-gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2004, 1056: 267-271.
- [16] 王洁莲, 阎会平, 何锦慧, 等. 气相色谱法检测葡萄酒中 8 种农药残留分析[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 149-152.
Wang JL, Yan HP, He JH, *et al.* The determination for eight pesticide residues in wine by gas chromatography with electron capture detector [J]. Food Res Dev, 2016, 37(22): 149-152.
- [17] GB 23200.7-2016 食品安全国家标准 蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.7-2016 National food safety standards-Determination of 497 pesticides and related chemicals residues in honey, fruit juice and wine gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [18] 冯然军, 粟智, 刘俊. QuEChERS 法结合气相色谱-质谱法同时测定葡萄酒中 16 种农药残留[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(4): 480-484.
Feng RJ, Su Z, Liu J. Determination of 16 pesticide residues in wines by GC-MS combined with QuEChERS [J]. Phys Test Chem Anal B, 2015, 51(4): 480-484.
- [19] Chen B, Wu FQ, Wu WD, *et al.* Determination of 27 pesticides in wine by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Microchem J, 2016, 126: 415-422.
- [20] Zamboni CG, Quinto M, Vietro ND, *et al.* Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry: A fast and simple screening method for the assessment of organophosphorus pesticides residues in wine and fruit juices [J]. Food Chem, 2004, 86: 269-274.
- [21] 郭亚芸, 丁燕, 韩晓梅, 等. 超声辅助-分散液液微萃取-气相色谱/质谱法测定葡萄酒中三唑类农药残留[J]. 分析科学学报, 2018, 34(3): 409-412.
Guo YY, Ding Y, Han XM, *et al.* Determination of triazole residues in wine using ultrasound assisted-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2018, 34(3): 409-412.
- [22] 张仕云, 郑仲华, 丘峰, 等. 气相色谱-质谱法快速测定葡萄酒中 7 种有机磷农药[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(6): 91-95.
Zhang SY, Zheng ZH, Qiu F, *et al.* Rapid determination of 7 organophosphorus pesticides in wine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Ferment Sci Technol, 2016, 52(6): 91-95.
- [23] 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, (5): 98-101.
Jiang H, Wang P, Zhu LX. Determination of 17 kinds of pesticide residues in grape wine by solid phase extraction-gas chromatography/negative chemical ionization mass spectrometry [J]. Liquor-making Sci Technol, 2012, (5): 98-101.

- [24] Pelajić M, Peček G, Pavlović DM, *et al.* Novel multiresidue method for determination of pesticides in red wine using gas chromatography-mass spectrometry and solid phase extraction [J]. *Food Chem*, 2016, 200: 98–106.
- [25] Anjos JPD, Andrade JBD. Simultaneous determination of pesticide multiresidues in white wine and rosé wine by SDME/GC-MS [J]. *Microchem J*, 2015, 120: 69–76.
- [26] 田菲菲, 张曦, 马金凤, 等. 气相色谱-串联质谱法同时分析葡萄基质中 196 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 1069–1081. Tian FF, Zhang X, Ma JF, *et al.* Simultaneous analysis of 196 pesticide residues in grape matrix using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(3): 1069–1081.
- [27] 吴凤琪, 沈金灿, 洪小柳, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 56 种农药残留[J]. *酿酒科技*, 2014, (12): 88–93. Wu FQ, Shen JC, Hong XL, *et al.* Determination of 56 pesticide residues in grape wine by gas chromatography tandem mass spectrometry combined modified QuEChERS method [J]. *Liquor-making Sci Technol*, 2014, (12): 88–93.
- [28] 徐豪, 钱家亮, 陈伟, 等. 分散液相微萃取-GC-MS/MS 分析葡萄酒中 12 种农药残留[J]. *食品工业*, 2019, 40(11): 304–308. Xu H, Qian JL, Chen W, *et al.* Determination of 12 pesticide residues in wine by DLLME-GC-MS/MS [J]. *Food Ind*, 2019, 40(11): 304–308.
- [29] Walorezyk S, Drozdzyński D, Gnusowski B. Multiresidue determination of 160 pesticides in wines employing mixed-mode dispersive-solid phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2011, 85: 1856–1870.
- [30] 崔宗岩, 王晶, 曹彦忠, 等. 固相微萃取-气相色谱-串联质谱法快速筛查葡萄酒中农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(7): 2705–2717. Cui ZY, Wang J, Cao YZ, *et al.* Rapid screening of pesticides residues in wine by solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(7): 2705–2717.
- [31] 吴凤琪, 沈金灿, 吴卫东, 等. 固相萃取-气相色谱串联质谱法测定葡萄酒中 75 种农药残留量[J]. *食品科技*, 2014, 39(5): 268–274. Wu FQ, Shen JC, Wu WD, *et al.* Multiresidue analysis of seventy-five pesticides in grape wine by GC-MS/MS with SPE pretreatment [J]. *Food Sci Technol*, 2014, 39(5): 268–274.
- [32] 郭亚芸, 张宗磊, 韩晓梅, 等. 表面活性剂辅助-凝固-漂浮分散液-液微萃取-高效液相色谱法检测葡萄酒中 4 种三嗪类除草剂残留[J]. *农药学报*, 2017, 19(5): 624–630. Guo YY, Zhang ZL, Han XM, *et al.* Development and application of a screening method for four kinds of triazine herbicides determination in wine samples using SA-DLLME-SFO-HPLC [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2017, 19(5): 624–630.
- [33] 周建科, 唐翠琴, 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 chromatography [J]. *Chin Brew*, 2012, 31(7): 164–166.
- [34] 淑英, 王华. 高效液相色谱法测定葡萄酒中多菌灵的残留量[J]. *酿酒科技*, 2006, (2): 94–96, 98. Shu Y, Wang H. Measurement of the residual carbendazim in grape wine by high performance liquid chromatography(HPLC) [J]. *Liquor-making Sci Technol*, 2006, (2): 94–96, 98.
- [35] 刘腾飞, 杨代凤, 张丽, 等. 茶叶中农药残留分析技术研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2017, 35(4): 80–94. Liu TF, Yang DF, Zhang L, *et al.* Review on analytical methods of pesticide residues in tea [J]. *J Food Sci Technol*, 2017, 35(4): 80–94.
- [36] 柳洪芳, 户江涛. 液相色谱在食品农药残留中的应用进展[J]. *现代食品*, 2017, (18): 36–38. Liu HF, Hu JT. The application development of liquid chromatography in the food pesticide residue [J]. *Mod Food*, 2017, (18): 36–38.
- [37] Zhang H, Li YY, Zhu J, *et al.* Disposable pipette extraction (DPX) coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of pesticide residues in wine samples [J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12: 2262–2272.
- [38] 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(S1): 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(S1): 165–171.
- [39] Wang J, Cheng W. UHPLC/ESI-MS/MS determination of 187 pesticides in wine [J]. *J AOAC Int*, 2016, 99(2): 539–557.
- [40] Economou A, Botitsi H, Antoniou S, *et al.* Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 5856–5867.
- [41] Dias JV, Nunes MDGP, Pizzutti IR, *et al.* Simultaneous determination of pesticides and mycotoxins in wine by direct injection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis [J]. *Food Chem*, 2019, 293: 83–91.
- [42] Christodoulou DL, Kanari P, Hadjiloizou P, *et al.* Pesticide residues analysis in wine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and using ethyl acetate extraction method: validation and pilot survey in real samples [J]. *J Wine Res*, 2015, 26(2): 81–98.
- [43] 赵建晖, 郭菁, 吴文凡, 等. 固相萃取-液相色谱串联质谱法测定葡萄酒中 27 种农药残留[J]. *福建分析测试*, 2015, 24(6): 7–13. Zhao JH, Guo J, Wu WF, *et al.* Determination of residual amounts of 27 pesticides in grape wine with SPE pretreatment(LC-MS/MS) [J]. *Fujian Anal Testing*, 2015, 24(6): 7–13.
- [44] 曾苑, 黄少瑶, 李仲唐, 等. 静电场轨道阱质谱技术在食品检测中的发展[J]. *轻工科技*, 2019, 35(3): 4–6, 9. Zeng Y, Huang SY, Li ZT, *et al.* Development of Orbitrap-MS in food detection [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2019, 35(3): 4–6, 9.
- [45] 刘佳铭, 苗水, 李雯婷, 等. 高分辨质谱技术在农药残留检测中的应用[J]. *分析试验室*, 2020, 39(1): 116–124. Liu JM, Miao S, Li WT, *et al.* Application of high resolution mass spectrometry in the detection of pesticide residues [J]. *Chin J Anal Lab*, 2020, 39(1): 116–124.
- [46] 柳蒨, 张亚莲, 丁涛, 等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱用于葡萄酒中 111 种农药残留的定性筛查与定量分析[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(5): 489–498. Liu H, Zhang YL, Ding T, *et al.* Screening and quantification of 111 pesticide residues in wines by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution

- mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(5): 489–498.
- [47] He ZY, Xu YP, Wang L, *et al.* Wide-scope screening and quantification of 50 pesticides in wine by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry combined with liquid chromatography/quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, 196: 1248–1255.
- [48] Patil SH, Banerjee K, Dasgupta S, *et al.* Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in wine by gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 2307–2319.
- [49] Dasgupta S, Banerjee K, Patil SH, *et al.* Optimization of two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for separation and estimation of the residues of 160 pesticides and 25 persistent organic pollutants in grape and wine [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 3881–3889.
- [50] 陈达炜, 吕冰, 丁颢, 等. 超高效液相色谱-同位素稀释高分辨质谱法测定红葡萄酒中的 18 种农药残留[J]. *色谱*, 2014, 32(5): 485–492.
- Chen DW, Lv B, Ding H, *et al.* Determination of 18 pesticide residues in red wine by ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry with isotope dilution technique [J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(5): 485–492.
- [51] Dasgupta S, Banerjee K, Dhumal KN, *et al.* Optimization of detection

conditions and single-laboratory validation of a multiresidue method for the determination of 135 pesticides and 25 organic pollutants in grapes and wine by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. *J AOAC Int*, 2011, 94(1): 273–285.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

徐 豪, 工程师, 主要研究方向为食品中农药残留分析。

E-mail: xuhao678@126.com

赵 峰, 博士, 主要研究方向为智能检测。

E-mail: fzhaol986163@163.com