

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2014.03.004

文章编号:2095-6002(2014)03-0014-09

引用格式:陈士恒,章晴,史晓梅,等. DSPE-GC/MS 快速检测葡萄酒中 52 种农药残留. 食品科学技术学报,2014,32(1): 14-22.

CHEN Shiheng, ZHANG Qing, SHI Xiaomei, et al. Fast determination of 52 pesticide residues in grape wine by DSPE-GC/MS. Journal of Food Science and Technology, 2014,32(1):14-22.

DSPE-GC/MS 快速检测葡萄酒中 52 种农药残留

陈士恒, 章晴, 史晓梅, 杨永坛*, 俞伟祖
(中粮营养健康研究院/北京市营养健康与食品安全重点实验室, 北京 100020)

摘要: 利用分散固相萃取 GC-MS 分析,建立了葡萄酒中 52 种不同极性农药残留的快速检测方法. 葡萄酒样品用酸化乙腈经振荡提取和超声辅助提取后,上清液用混合吸附填料进行分散固相萃取净化,高速离心后,再通过氮吹方式浓缩,复溶,过滤膜,用 GC/MS 检测. 与传统前处理方法相比,分散固相萃取技术在检测成本和处理速度上有很大优势. 52 种农药在 3 个浓度添加水平上的加标回收率范围是 60%~110%, RSD < 15% ($n=5$),定量限是 0.000 7~0.032 3 mg/kg.

关键词: 多农药残留;分散固相萃取;葡萄酒;快速测定

中图分类号: TS267.1

文献标志码: A

葡萄酒是指以葡萄或葡萄汁为原料,经全部或部分发酵酿制而成、酒精度(体积分数)大于等于 7% 的酒精饮品^[1]. 葡萄酒中富含如矿物质、糖、维生素、氨基酸等对人体有益的营养成分,已知的约有 600 种. 因此,葡萄酒的营养价值也受到消费者广泛的认可和青睐.

在种植酿酒葡萄过程中,农民为了保证产量,如防止在雨天潮湿条件下果实腐烂、去除田间杂草、预防虫害等,往往喷洒一定量的农药,如杀菌剂、除草剂和杀螨剂等. 虽然经过葡萄酒生产工艺,如去梗、压榨果粒、榨汁和发酵等^[2],农药残留量会降低,但仍有一些农药可能因性质稳定而残留在酒中,因此葡萄酒产品中存在农药残留超标等风险. 如 2012 年张裕葡萄酒被检出甲霜灵和多菌灵的残留超过最大残留限量标准,造成企业股价下跌,消费者对国产葡萄酒产生信任危机,国内葡萄酒市场受到牵连. 由此可见,建立可在基层企业应用、快速准

确的葡萄酒中多农药残留检测方法具有十分重要的意义.

目前多农药残留检测方法主要有气相色谱-质谱法^[3-5]、液相色谱-串联质谱法^[6-7]和气相色谱法^[8-9]等. 前处理方法包括固相萃取^[10]、凝胶渗透色谱^[11]、分散固相萃取^[12-14]和分散液液微萃取^[15]等. 其中固相萃取法需要预处理、上样、洗脱等多个步骤,消耗溶剂较多,操作复杂,不适合在基层企业推广;凝胶渗透色谱则需要较为昂贵的仪器;分散液液微萃取的适用范围较窄,且受人为因素影响较大. 分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, DSPE)也称 QuEChERS 方法,利用在提取液中充分涡旋的分散吸附填料,将基质中的色素、糖类、有机酸等去除,从而实现复杂样品中多农药残留快速、高效、经济的测定. 原始的 QuEChERS 方法的提取步骤只采用简单的人工振荡提取,某些农药化合物的提取效率较低. 本研究结合超声提取

收稿日期:2014-03-06

基金项目:中粮集团应用基础研究项目(2013-C2-F013).

作者简介:陈士恒,男,工程师,博士,主要从事农药残留分析方面的研究;

* 杨永坛,男,高级工程师,博士,主要从事色谱质谱技术在食品安全领域应用方面的研究. 通讯作者.

技术,提高样品中农药的提取效率,同时利用石墨化炭黑和 N-丙基乙二胺键合硅胶混合吸附填料去除葡萄酒基质中色素和糖分,结合 GC/MS 实现了葡萄酒中 52 种农药化合物的同时检测,回收率和检出限均满足农药残留分析要求,操作简便,适于在基层企业进行推广应用。另外,本研究中所检测的 52 种农药中,有 43 种是针对性地从国家食品安全标准 GB 2763—2012 食品中农药最大残留限量^[16]中对葡萄有规定限量的农药,另有 9 种(丙溴磷、除草醚、氟环唑、仲丁威、乙霉威、毒死蜱、丙环唑、炔螨特、甲氰菊酯)是作者在葡萄种植园区进行常用农药调查过程中发现,可能存在滥用的农药,并且这些农药适合于用 GC-MS 检测,对于葡萄酒农药残留检测具有较大的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

52 种农药标准品包括霜霉威、内吸磷、杀虫脒、甲拌磷、特丁硫磷、啉霉胺、百菌清、磷胺、七氯、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、腐霉利、苯线磷、p, p'-滴滴伊、氟硅唑、p, p'-滴滴滴、o, p'-滴滴涕、p, p'-滴滴涕、戊唑醇、氯菊酯、咪鲜胺、啉菌酯、敌敌畏、灭线磷、治螟磷、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、地虫硫磷、 δ -六六六、氯唑磷、甲基对硫磷、甲霜灵、艾氏剂、己唑醇、狄氏剂、腈菌唑、异狄氏剂、烯唑醇、蝇毒磷、氰戊菊酯、丙溴磷、除草醚、氟环唑、仲丁威、乙霉威、毒死蜱、丙环唑、炔螨特、甲氰菊酯,均来自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH。

内标化合物为环氧七氯 B。无水硫酸镁,氯化钠,无水乙酸钠,乙酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、N-丙基乙二胺键合硅胶(primary secondary amine, PSA),天津博纳艾杰尔科技有限公司。

葡萄酒样品购自市场。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C 型 GC-MS 仪(配超高惰性衬管),美国安捷伦公司;TG 16-II 型台式高速离心机,长沙平凡仪器仪表有限公司;BSA 224S-CW 型电子天平,德国赛多利斯;SB-3200 DTDN 型超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;HGC-24A 型氮吹仪,天津恒奥科技发展有限公司;QL-902 型旋涡混合器,海门其林贝尔仪器制造有限

公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

精确取 52 种农药的标准品,用甲苯-丙酮(9:1, V:V)混合溶液配制成 1.0 mg/mL 的单一农药标准储备液,于 -18 ℃ 条件下储存。

逐一吸取一定体积的单个农药标准储备液分别注入同一容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,配制成单个农药质量浓度均为 10 μ g/mL 的混合农药标准储备液,于 -20 ℃ 条件下储存。

1.3.2 色谱-质谱条件

色谱柱为 DB-5 ms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m),美国安捷伦公司;程序升温条件是 100 ℃ 保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 150 ℃,5 ℃/min 升至 300 ℃;载气为高纯氮气,纯度 $\geq$ 99.999%,恒流模式,流速为 1.0 mL/min;进样口温度为 280 ℃;进样方式为不分流进样;进样量 1.0 μ L;质谱检测器的接口温度 280 ℃,离子源温度 230 ℃,四级杆温度 150 ℃,扫描模式为选择离子模式。

1.3.3 前处理方法

试样制备:取葡萄酒样品一瓶,4 ℃ 冷藏保存,使用前混匀。

提取:称取 10 g 均匀葡萄酒于 50 mL 离心管中,加入适量内标物(环氧七氯 B),加入 20 mL 乙腈(含体积分数 1% 乙酸)作为提取液,4 g 氯化钠和 1 g 无水乙酸钠,手动振摇 2 min 后超声提取 20 min,超声时需用冰袋降温,以防止水温快速升高,加入 6 g 无水硫酸镁后快速振摇 2 min,于低速离心机中以 3 000 r/min 离心 5 min,取上清提取液。

净化:取 15 mL 聚丙烯离心管,加入 50 mg GCB、250 mg PSA 吸附剂和 1 g 无水硫酸镁,加入上述上清提取液 10 mL,手动振摇 2 min 后,以 6 000 r/min 离心 3 min,制得上清净化液。

浓缩:取 5 mL(精准刻度的)玻璃离心管,加入上清净化液 5 mL,在 30 m 条件下用氮气浓缩至 1 mL,样品过 0.22 μ m 尼龙滤膜后,待 GC/MS 分析。

1.3.4 定量方法

采用内标法单离子定量测定,内标物为环氧七氯 B。为减少基质效应的影响,定量用标准溶液采用基质匹配混合标准工作溶液,其浓度应与待测化合物的浓度相近。

2 结果与分析

2.1 质谱参数

利用单一农药标准溶液在 1.3 节色谱条件下,进行质谱的全扫描,获得每个农药组分的质谱图.每个化合物分别选择 1 个定量离子和 3 个定性离子,并记录保留时间.选择定量离子和定性离子遵

循以下原则:定量离子尽量选择 m/z 大于 150 u 且丰度最大的离子,定性离子则选择 m/z 丰度强度次之的 3 个离子.按照这些化合物的出峰时间,进行分时段的选择离子检测(SIM),同时确保在每个分段时间内,所检测的化合物离子之间不存在干扰.每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子,和每组开始扫描时间见表 1.

表 1 52 种农药扫描结果
Tab. 1 Scan results of 52 pesticides

序号	农药名称	保留时间/ min	开始扫描时间/ min	特征离子				序号	农药名称	保留时间/ min	开始扫描时间/ min	特征离子			
				定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3					定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
1	敌敌畏	4.52	3	109	185	220	187	15	环氧七氯 B	16.53	16	353	355	351	357
2	霜霉威	5.98	3	58	129	188	144	29	腐霉利	17.21	16	283	285	255	284
3	仲丁威	8.94	7	121	150	107	122	30	苯线磷	18.29	18	303	154	288	217
4	内吸磷	9.01	7	88	129	143	115	31	己唑醇	18.34	18	214	231	256	216
5	灭线磷	9.34	9.2	158	200	242	168	32	丙溴磷	18.62	18	339	374	297	208
6	杀虫脒	9.74	9.2	196	152	198		33	p,p'-滴滴伊	18.74	18	318	316	246	248
7	治螟磷	10.18	10	322	202	238	266	34	狄氏剂	18.74	18	263	277	380	345
8	甲拌磷	10.33	10	260	231	75	—	35	腈菌唑	19.02	18.9	179	288	150	—
9	α-六六六	10.48	10	183	219	221	181	36	氟硅唑	19.14	18.9	233	206	315	234
10	β-六六六	11.34	11	219	217	183	181	37	除草醚	19.49	18.9	283	253	202	285
11	γ-六六六	11.54	11	183	219	181	221	38	异狄氏剂	19.50	18.9	263	317	345	281
12	特丁硫磷	11.72	11	231	153	288	186	39	烯唑醇	20.09	19.8	268	270	232	272
13	地虫硫磷	11.83	11	246	174	202	—	40	p,p'-滴滴滴	20.21	19.8	235	237	199	165
14	噻霉胺	12.00	11.92	198	199	200	77	41	o,p'-滴滴涕	20.32	19.8	235	237	165	199
15	δ-六六六	12.33	11.92	219	217	183	181	42	p,p'-滴滴涕	21.53	21	235	237	246	165
16	百菌清	12.51	11.92	266	264	268	229	43	丙环唑	21.53	21	259	173	261	175
17	氯唑磷	12.57	11.92	161	257	285	313	44	戊唑醇	21.99	21.8	250	163	252	125
18	磷胺	13.43	13	264	138	227	—	45	炔螨特	22.25	21.8	135	350	173	201
19	甲基对硫磷	13.73	13	263	233	246	200	46	氟环唑	22.63	21.8	192	165	138	194
20	七氯	13.95	13	272	237	337	100	47	甲氰菊酯	23.71	23	265	181	349	208
21	甲霜灵	14.19	13	206	249	234	220	48	氯菊酯	26.90	25	183	184	163	165
22	杀螟硫磷	14.70	13	277	260	247	—	49	蝇毒磷	26.96	25	362	226	364	210
23	马拉硫磷	15.09	14.9	173	158	143	125	50	咪鲜胺	27.29	25	180	308	266	310
24	艾氏剂	15.14	14.9	263	265	293	329	51	氰戊菊酯	30.53	28	419	225	181	167
25	乙霉威	15.26	14.9	267	225	286	316	52	噻菌酯	32.23	31.5	344	388	372	403
26	倍硫磷	15.37	14.9	278	169	153	279								
27	毒死蜱	15.45	14.9	314	258	286	316								
28	对硫磷	15.47	14.9	291	186	235	261								

2.2 提取溶剂和提取方式选择

考察了乙酸乙酯、丙酮和乙腈等 3 种提取溶剂的效果和回收率,结果发现农药在乙酸乙酯提取溶剂中的响应最高,但回收率都大于 120%。丙酮作为提取溶剂时,基质共提物较多,净化之后颜色较深,容易污染进样口。乙腈在回收率和基质共提物方面表现均较好,因此本实验均采用乙腈作为提取溶剂。

实验中选择了超声辅助提取的方式加强溶剂的提取效率^[14],超声辅助提取所采用的设备为超声波发生器,所需时间短,操作简便,可实现大批量样品的同时处理,因此实验中采用超声辅助提取的方式,进行 20 min 的超声提取即可达到较好的回收率。同时实验中还在超声波发生器中放置冰袋,在超声提取过程强制降温,防止敏感农药降解。

2.3 净化剂填料的添加量

葡萄酒的乙腈提取液中含有大量的色素、糖类和酸类物质,这些物质大多无法在进样口气化,如不加以去除,容易污染进样系统,如内衬管中积碳等。对于葡萄酒这种色素和糖分含量都很高的样品,GCB 和 PSA 的混合吸附填料可以起到较好的净化效果。实验中考察了 GCB 和 PSA 的用量。

首先保持 PSA 用量为 250 mg,将 GCB 用量从 25 mg 增加到 250 mg,见图 1。结果发现,净化后溶液的颜色随着 GCB 的增加而变浅,说明 GCB 可有效去除色素。但 GCB 可吸附一些平面结构的农药,如嘧霉胺、百菌清、氟环唑、咪鲜胺、乙霉威、烯唑醇和蝇毒磷等。如图 1,当 GCB 大于 50 mg 时,上述农药的加标回收率已小于 60%,说明此时 GCB 已对这些农药产生较大吸附,影响了定量结果。在尽量减少色素含量的前提下,实验最终采用 GCB 的添加量为 50 mg。

PSA 可利用—NH—H 产生的氢键作用去除葡萄酒提取液中的糖、酸和某些极性基质,减少基质对进样系统的污染。实验中保持 GCB 为 50 mg,PSA 用量从 50 mg 增加至 250 mg 的使用量,考察了 52 种农药的加标回收率。结果发现,PSA 的用量对 52 中农药的加标回收率基本无影响,最终选择 PSA 用量为 250 mg。

最终混合吸附填料的使用量为 GCB 50 mg 和 PSA 250 mg,同时含有 1 000 mg 的无水硫酸镁。

2.4 线性范围和检出限

在 1.3.2 节的条件下,对 52 种农药进行分离,

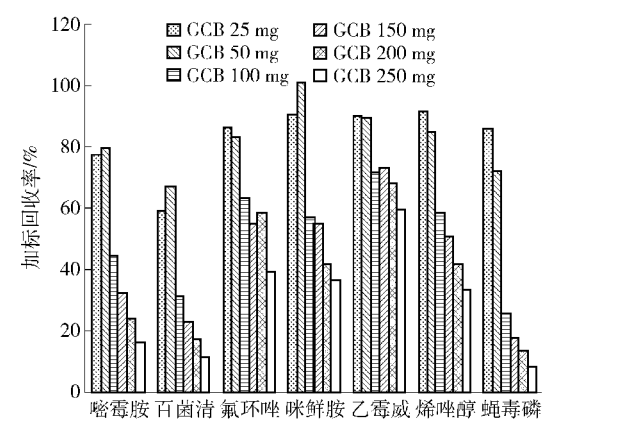


图 1 GCB 使用量对几种农药回收率影响
Fig. 1 Effect of GCB amount on recoveries of some pesticides

见图 2。用空白样品提取液配制 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 和 1.0 μg/mL 的基质匹配标准溶液。以 52 种农药的定量离子峰面积与内标物环氧七氯 B 定量离子峰面积之比对相应的质量浓度,进行线性回归,绘制内标标准曲线。以 3 倍信噪比计算方法的检出限(LOD),10 倍信噪比计算方法的定量限(LOQ),见表 2。

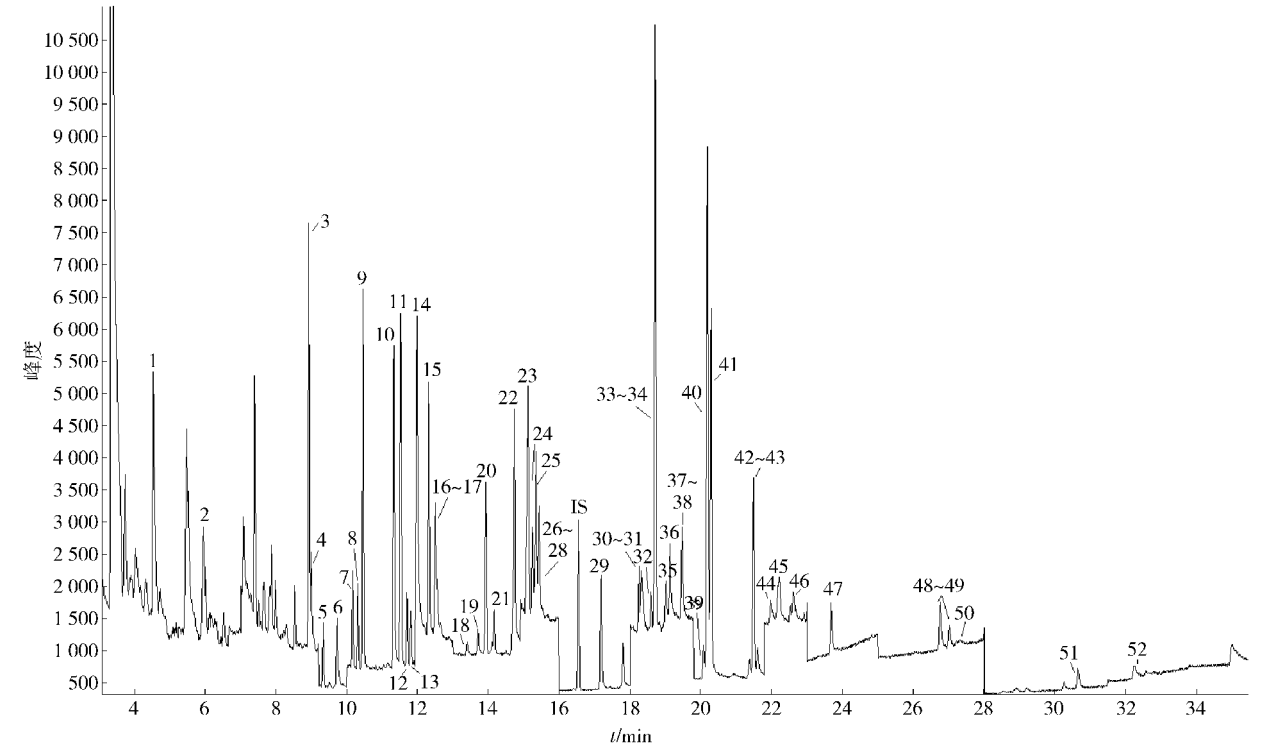
2.5 加标回收率和精密度实验

称取 10 g 均匀葡萄酒,添加混合标准溶液使样品的添加浓度分别为 0.02, 0.04, 0.20 mg/kg,按 1.3 节的实验方法进行分析,各添加水平下的平均回收率和相对标准偏差见表 3。

2.6 实际样品测定

利用本实验所开发的检测方法,对市场上销售的 5 种葡萄酒样品进行上述 52 种农药的筛查检测,结果见表 4。其中定性标准为检出色谱峰的保留时间与甲霜灵标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子($m/z = 206, 249, 234, 220$)均出现,而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致。

实验结果表明,这 5 种葡萄酒中均有甲霜灵检出,甲霜灵检出频率较高,应当引起相关企业和监管部门的重视。目前国内尚无针对葡萄酒的农药残留最大残留限量标准,标准的缺失让葡萄酒行业的正常发展缺少公正、明确的法律依据,也使相关的葡萄酒生产企业、消费者和监管部门产生困惑和误解。因此希望国家相关部门加快制定葡萄酒中农药残留限量标准和检测方法标准,使葡萄酒行业发展能够更加规范,为国人提供更加安全健康的葡萄酒产品。



1—敌敌畏;2—霜霉威;3—仲丁威;4—内吸磷;5—灭线磷;6—杀虫脒;7—治螟磷;8—甲拌磷;9—α-六六六;10—β-六六六;11—γ-六六六;12—特丁硫磷;13—地虫硫磷;14—嘧霉胺;15—δ-六六六;16—百菌清;17—氯唑磷;18—磷胺;19—甲基对硫磷;20—七氯;21—甲霜灵;22—杀螟硫磷;23—马拉硫磷;24—艾氏剂;25—乙霉威;26—倍硫磷;27—毒死蜱;28—对硫磷;29—腐霉利;30—苯线磷;31—己唑醇;32—丙溴磷;33—p,p'-滴滴伊;34—狄氏剂;35—腈菌唑;36—氟硅唑;37—除草醚;38—异狄氏剂;39—烯唑醇;40—p,p'-滴滴涕;41—o,p'-滴滴涕;42—丙环唑;43—p,p'-滴滴涕;44—戊唑醇;45—炔螨特;46—氟环唑;47—甲氰菊酯;48—氯菊酯;49—蝇毒磷;50—咪鲜胺;51—氰戊菊酯;52—嘧菌酯

图 2 52 种农药组分基质匹配标准溶液总离子流图

Fig. 2 TIC of 52 pesticides matrix-match standard solutions by GC-MS

表 2 52 种农药线性方程和相关系数

Tab. 2 Linear equations and correlation coefficients of 52 pesticides matrix-match standard solutions

序号	农药名称	线性方程	R^2	定量限 mg/kg	检出限 mg/kg
1	敌敌畏	$y = 7.177x - 0.1573$	0.9990	0.0247	0.0074
2	霜霉威	$y = 9.198x + 1.284$	0.9975	0.0323	0.0097
3	仲丁威	$y = 22.77x - 1.028$	0.9980	0.0113	0.0034
4	内吸磷	$y = 2.234x + 0.07492$	1.0000	0.0200	0.0060
5	灭线磷	$y = 12.88x - 0.3717$	0.9995	0.0070	0.0021
6	杀虫脒	$y = 1.458x + 0.08174$	0.9975	0.0090	0.0027
7	治螟磷	$y = 6.031x - 0.1333$	0.9995	0.0010	0.0003
8	甲拌磷	$y = 0.6663x - 0.01778$	1.0000	0.0267	0.0080
9	α-六六六	$y = 1.241x + 0.01247$	1.0000	0.0143	0.0043
10	β-六六六	$y = 1.221x - 0.02429$	0.9995	0.0133	0.0040
11	γ-六六六	$y = 2.858x - 0.1802$	0.9990	0.0090	0.0027
12	特丁硫磷	$y = 2.58x - 0.07578$	1.0000	0.0083	0.0025
13	地虫硫磷	$y = 14.70x - 0.3311$	0.9995	0.0017	0.0005
14	嘧霉胺	$y = 14.01x + 4.013$	0.9995	0.0007	0.0002

续表 2

序号	农药名称	线性方程	R^2	定量限 mg/kg	检出限 mg/kg
15	δ-六六六	$y = 2.259x - 0.061$	0.999 5	0.012 3	0.003 7
16	百菌清	$y = 8.066x - 0.220 1$	0.999 5	0.003 0	0.000 9
17	氯唑磷	$y = 3.658x - 0.071 07$	1.000 0	0.011 0	0.003 3
18	磷胺	$y = 2.024x - 0.112 6$	0.996 0	0.010 3	0.003 1
19	甲基对硫磷	$y = 14.05x - 1.364$	0.995 5	0.003 0	0.000 9
20	七氯	$y = 2.402x + 0.016 02$	0.999 5	0.008 0	0.002 4
21	甲霜灵	$y = 5.718x + 0.303$	0.999 5	0.001 7	0.000 5
22	杀螟硫磷	$y = 9.602x - 0.755 7$	0.998 5	0.004 7	0.001 4
23	马拉硫磷	$y = 6.527x - 0.235 7$	0.999 5	0.005 3	0.001 6
24	艾氏剂	$y = 2.143x - 0.032 72$	1.000 0	0.007 3	0.002 2
25	乙霉威	$y = 4.285x - 0.057 31$	0.999 0	0.005 7	0.001 7
26	倍硫磷	$y = 2.256x + 0.004 113$	1.000 0	0.003 3	0.001 0
27	毒死蜱	$y = 4.448x - 0.108 1$	1.000 0	0.003 0	0.000 9
28	对硫磷	$y = 7.473x - 0.624 8$	0.998 5	0.005 7	0.001 7
29	腐霉利	$y = 2.832x + 0.051 12$	1.000 0	0.009 7	0.002 9
30	苯线磷	$y = 14.37x - 1.566$	0.994 5	0.002 7	0.000 8
31	己唑醇	$y = 9.443x - 0.433 7$	0.999 5	0.005 0	0.001 5
32	丙溴磷	$y = 0.9373x - 0.020 85$	0.998 0	0.011 3	0.003 4
33	p,p'-滴滴伊	$y = 2.151x + 0.033 65$	0.999 5	0.006 7	0.002 0
34	狄氏剂	$y = 2.463x - 0.043 47$	0.998 5	0.002 7	0.000 8
35	腈菌唑	$y = 5.253x - 0.112 3$	0.998 5	0.007 7	0.002 3
36	氟硅唑	$y = 9.110x - 0.459 8$	0.999 5	0.008 7	0.002 6
37	除草醚	$y = 7.066x - 0.692 6$	0.996 5	0.008 0	0.002 4
38	异狄氏剂	$y = 8.035x - 0.216 9$	0.999 0	0.002 3	0.000 7
39	烯唑醇	$y = 2.20x - 1.563$	0.998 0	0.002 7	0.000 8
40	p,p'-滴滴涕	$y = 3.669x - 0.122 7$	1.000 0	0.006 0	0.001 8
41	o,p'-滴滴涕	$y = 2.747x - 0.020 26$	0.999 5	0.005 0	0.001 5
42	丙环唑	$y = 4.414x - 0.291 9$	0.998 0	0.010 0	0.003 0
43	p,p'-滴滴涕	$y = 0.708 8x - 0.001 255$	0.999 0	0.021 0	0.006 3
44	戊唑醇	$y = 10.89x - 0.753 4$	0.998 5	0.008 7	0.002 6
45	炔螨特	$y = 13.06x + 0.051 58$	0.999 5	0.012 3	0.003 7
46	氟环唑	$y = 9.787x - 0.724 1$	0.998 0	0.008 3	0.002 5
47	甲氰菊酯	$y = 2.44x - 0.156 9$	0.999 0	0.013 7	0.004 1
48	氯菊酯	$y = 17.82x - 1.216$	0.999 0	0.005 3	0.001 6
49	蝇毒磷	$y = 13.29x - 1.731$	0.991 5	0.004 7	0.001 4
50	咪鲜胺	$y = 4.619x - 0.662$	0.990 5	0.022 3	0.006 7
51	氰戊菊酯	$y = 21.23x - 1.326$	0.999 0	0.003 3	0.001 0
52	啞菌酯	$y = 14.31x - 1.729$	0.992 0	0.024 0	0.007 2

表 3 52 种农药添加实验平均回收率、相对标准偏差

Tab. 3 Average spiked recoveries and relative standard deviations of 52 pesticides

出峰顺序	农药名称	添加质量分数 0.02 mg/kg		添加质量分数 0.04 mg/kg		添加质量分数 0.2 mg/kg	
		RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%
1	敌敌畏	7.8	107.0	3.9	79.3	7.3	83.1
2	霜霉威	7.8	72.1	7.5	81.1	7.2	95.6
3	仲丁威	8.8	77.7	3.6	66.4	9.3	85.1
4	内吸磷	10.0	74.3	5.0	62.1	10.9	87.0
5	灭线磷	7.9	73.4	5.9	65.3	9.2	84.7
6	杀虫脒	7.9	80.5	5.0	67.9	7.0	85.1
7	治螟磷	7.4	73.7	8.6	70.4	11.9	86.5
8	甲拌磷	8.2	80.9	1.5	60.6	10.2	89.9
9	α-六六六	5.2	73.1	9.9	64.5	7.9	82.3
10	β-六六六	0.9	71.2	6.9	67.6	5.7	87.8
11	γ-六六六	4.0	75.0	9.4	62.2	6.7	83.4
12	特丁硫磷	9.5	77.5	0.5	63.1	13.5	92.8
13	地虫硫磷	6.4	72.6	7.8	64.6	9.5	83.9
14	噻霉胺	8.0	91.9	2.4	91.2	8.8	108.4
15	δ-六六六	2.1	78.4	5.7	66.4	4.5	86.5
16	百菌清	7.9	80.4	7.7	62.3	10.7	80.5
17	氯唑磷	4.0	77.8	2.3	71.1	5.2	92.6
18	磷胺	8.4	91.3	3.8	79.2	7.1	93.1
19	甲基对硫磷	8.0	86.3	4.1	73.6	7.8	83.5
20	七氯	7.0	83.0	4.1	65.3	8.1	85.2
21	甲霜灵	2.4	82.0	3.4	89.0	5.3	87.1
22	杀螟硫磷	7.3	81.7	3.2	64.8	12.3	82.9
23	马拉硫磷	8.9	79.4	3.1	72.7	10.7	80.8
24	艾氏剂	3.3	76.5	7.3	65.9	3.2	80.3
25	乙霉威	3.4	80.0	5.2	80.5	7.2	88.2
26	倍硫磷	8.8	77.0	2.7	68.8	9.5	91.4
27	毒死蜱	6.6	74.6	4.2	74.9	6.1	86.5
28	对硫磷	8.8	78.8	6.5	69.4	10.7	81.8
29	腐霉利	0.9	89.7	3.0	100.2	11.9	82.5
30	苯线磷	6.0	72.6	5.4	67.2	7.2	80.2
31	己唑醇	4.5	72.7	6.6	89.1	5.8	89.7
32	丙溴磷	6.6	76.0	4.2	63.7	13.2	87.4
33	p,p'-滴滴伊	6.1	75.4	3.7	67.6	13.3	80.4
34	狄氏剂	3.9	75.3	6.0	74.5	1.3	84.8
35	腈菌唑	4.4	74.3	4.8	76.8	4.5	90.6
36	氟硅唑	3.3	92.5	6.0	77.6	8.5	84.0
37	除草醚	4.5	78.5	2.5	63.0	13.3	83.6

续表 3

出峰顺序	农药名称	添加质量分数 0.02 mg/kg		添加质量分数 0.04 mg/kg		添加质量分数 0.2 mg/kg	
		RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%
38	异狄氏剂	6.0	77.9	2.7	75.3	1.5	87.2
39	烯唑醇	7.4	75.2	7.1	77.8	4.5	90.1
40	p,p'-滴滴滴	6.8	73.7	3.4	70.8	6.7	87.0
41	o,p'-滴滴涕	8.9	77.4	3.2	66.8	9.5	84.7
42	丙环唑	5.5	75.7	5.4	71.3	2.0	91.6
43	p,p'-滴滴涕	8.8	77.4	1.6	67.7	10.7	85.0
44	戊唑醇	5.4	83.3	6.8	74.3	7.4	87.4
45	炔螨特	6.1	84.7	2.4	90.3	1.5	98.5
46	氟环唑	8.7	78.5	6.0	63.6	6.0	81.4
47	甲氰菊酯	2.6	79.9	5.7	84.7	1.9	89.8
48	氯菊酯	7.8	72.7	2.0	77.6	7.5	86.8
49	蝇毒磷	6.5	92.0	0.2	97.8	1.9	105.3
50	咪鲜胺	1.2	83.8	9.2	67.0	3.0	96.2
51	氰戊菊酯	4.7	96.6	2.0	92.6	1.2	96.4
52	啉菌酯	4.1	81.2	3.5	74.6	5.4	83.2

注： $n=5$

表 4 市售葡萄酒样品中农药残留检测结果

Tab. 4 Determination of pesticide residues in wine samples from market					mg/kg
农药名称	葡萄酒编号				
	1	2	3	4	5
甲霜灵	0.002 8	0.007 8	0.001 1	0.002 0	0.002 0

3 结 论

建立了 DSPE-GC/MS 法快速检测葡萄酒中 52 种农药残留的分析方法,该方法在 0.02 ~ 0.20 mg/kg 的添加水平下,52 种农药的加标回收率在 60% ~ 120% 之间,相对标准偏差 $RSD(n=5)$ 小于 15%,定量限为 0.000 7 ~ 0.032 3 mg/kg. 方法操作简便快速,准确性好,无需特殊的前处理装置,成本低廉,适合于葡萄酒农药残留的日常检测.

参考文献:

[1] 全国食品工业标准化技术委员会酿酒分技术委员会. GB 15037—2006 葡萄酒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[2] 李华. 葡萄酒工艺学[M]. 西安: 陕西人民出版社, 2007.

[3] Lagunas-Allué L , Sanz-Asensio J, Martínez-Soria M T.

Comparison of four extraction methods for the determination of fungicide residues in grapes through gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270(28) : 62–71.

[4] Rodríguez-Cabo T, Rodríguez I, Ramil M, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction using non-chlorinated, lighter than water solvents for gas chromatography-mass spectrometry determination of fungicides in wine [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(38) : 6603–6611.

[5] 杜娟,吕冰,朱盼,等. 凝胶渗透色谱-固相萃取联合净化气相色谱-质谱联用法测定动物性食品中 30 种有机氯农药的残留量[J]. 色谱,2013, 31(8) :739–746.

[6] Moreno-Gonzalez D, Huertas-Perez J F, Garcia-Campana A M, et al. Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction for the determination of carbamates in wines by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1315:1–7.

- [7] Chen Xiaohong, Zhao Yonggang, Shen Haoyu, et al. Application of dispersive solid-phase extraction and ultra-fast liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry in food additive residue analysis of red wine [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1263:34–42.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Pecsek G, Pavlovic D M, Babic S. Development and validation of a SPE-GC-MS method for the determination of pesticides in surface water [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93 (12): 1311–1328.
- [11] Pang Guofang, Cao Yanzhong, Zhang Jinjie, et al. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1125(1): 1–30.
- [12] Kwon H, Lehotay S J, Geis-Asteggianti L. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1270(28): 235–245.
- [13] Koesukwiwat U, Lehotay S J, Mastovska K, et al. Extension of the QuEChERS Method for Pesticide Residues in Cereals to Flaxseeds, Peanuts, and Doughs [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(10): 5950–5958.
- [14] 章晴, 陈士恒, 杨永坛. 分散固相萃取气相色谱法测定茶叶中 25 种有机氯与拟除虫菊酯农药残留 [J]. *分析仪器*, 2013, (4): 16–22.
- [15] 杜晓婷, 周敏, 张剑, 等. 蔬菜中甲胺磷等 5 种有机磷农药残留量的分散液-液微萃取/气质联用技术检测 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(7): 751–754.
- [16] 中华人民共和国卫生部; 中华人民共和国农业部. GB 2763—2012 食品安全国家标准——食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

Fast Determination of 52 Pesticide Residues in Grape Wine by DSPE-GC/MS

CHEN Shiheng, ZHANG Qing, SHI Xiaomei, YANG Yongtan*, YU Weizu
(COFCO Nutrition and Health Research Institute/Beijing Key Laboratory of Nutrition,
Health and Food Safety, Beijing 100020, China)

Abstract: A fast method was developed for determination of 52 pesticides in grape wine by using DSPE and GC-MS. The samples were first extracted using acetonitrile with the addition of vibration and ultrasound. Then mix adsorbents were used in dispersive solid phase extraction to purify the extracts. After the high speed centrifugation, nitrogen flushing concentration, and filtration, the samples were detected by GC/MS using selective ion monitoring (SIM). Compared with traditional methods, QuEChERS had advantages in cost and pretreatment speed. The spiked recoveries at three levels of 52 pesticides were in range of 60%–110% while the relative standard deviations ($n=5$) were all less 15%. Meanwhile, the limit of quantity (LOQ) were in the range of 0.000 7–0.032 3 mg/kg. With features such as accuracy and easy operation, this method could be used to fast determination of 52 pesticides in grape wine without any special apparatus and also satisfied the requirement of the pesticide routine analysis.

Key words: multiple pesticide residues; dispersive solid phase extraction; grape wine; fast determination