

# 液相色谱 - 串联质谱法测定 葡萄酒中 69 种农药多残留

王 岑, 吴广枫\*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 建立了液相色谱三重串联四级杆质谱 (LC-MS/MS) 法同时测定葡萄酒中 69 种农药多残留的分析方法。样品采用 1% 乙酸乙腈提取, 应用固相萃取柱净化, 经 C18 柱分离后, 在电喷雾 (ESI) 正离子化模式下, 通过多反应监测 (MRM) 方式测定。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 g/mL-0.01 g/mL; 添加水平为 0.5 g/mL 时的回收率和相对标准偏差分别为 65.91% -121.25% 和 0.41% -24.97%; 添加水平为 0.05 g/mL 时的回收率和相对标准偏差分别为 66.20% -121.06% 和 0.93% -26.17%, 其中绝大部分农药化合物的回收率为 70% -120%, 相对标准偏差小于 15%。该方法简便、快速、灵敏, 适用于葡萄酒中农药多残留的检测分析。

**关键词:** 葡萄酒; 农药残留; 液相色谱 - 串联质谱法 (LC-MS/MS)

Multi-residue determination of 69 pesticides in wine by liquid chromatography – tandem mass spectrometry

WANG Cen, WU Guang-feng\*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agriculture University, Beijing 100083)

**Abstract:** A liquid chromatography-tandem mass spectrometric (LC-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of 69 pesticides in wine. Sample were extracted with 1% acetic acetonitrile, then cleaned up by SPE. Chromatographic separation was performed on a C18 cloumn before the analytes were detected with positive-ion electrospray ionization-mass spectrometry in multiple reaction monitoring(MRM)mode. The linear ranges for all the pesticides were 1.0-0.001 g/mL with correlation coefficients not less than 0.99. The detection limits(LODs) ranged from 0.001 to 0.01 g/mL. The average spiked recoveries of 69 pesticides at 0.5 g/mL ranged from 65.91% to 121.25% with relative standard deviations of 0.41% -24.97%, and the average spiked recoveries at 0.05 g/mL were from 66.20% to 121.06% with the relative standard deviations of 0.93% -26.17%. The average spiked recoveries of most of pesticides were from 70% to 120% with the relative standard deviations not less than 15%. This method is simple, rapid, sensitive and suitable for simultaneous determination of multi-residues for 69 pesticides in wine.

**Key words:** wine; pesticide residues; liquid chromatography tandem mass spectrometry

中图分类号: TS207.53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011) 增刊 1-0165-07

收稿日期:

作者简介: 王 岑 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。E-mail: wangcen871103@163.com

通讯作者: 吴广枫, 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品安全。E-mail: wumaple@vip.sina.com

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<sup>[1]</sup>。葡萄在种植过程中会受到农业环境诸多因素的影响,我国主要葡萄栽培区的气候表现为夏季高温多雨,春秋冬比较干燥少雨,葡萄容易爆发霜霉病、白粉病、炭疽病等病害,如果不及时喷洒农药,对葡萄种植户来说则会带来不可挽回的损失。

在我国,农药施用量过大、滥用、使用时间不合理、喷施技术落后等问题非常普遍<sup>[2]</sup>,不科学的使用最终造成葡萄酒中的农药残留。虽然在葡萄酒酿造过程中,尤其是在酒精发酵和澄清过程中,有一部分农药会发生降解,如酵母菌能够降解部分菊酯类农药或吸附部分残留农药,导致酒精发酵过程中部分农药残留量的减少(如苯酰草胺)<sup>[3]</sup>,但仍有一部农药残留在酒中<sup>[4-9]</sup>。因此对葡萄酒中农药多残留的检测十分有必要。

目前对于葡萄酒中农药残留的检测分析方法有很多种,以色谱法为主,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-质谱联用法等。其中,由于四级杆质谱具有灵敏度高、线性范围宽等特点而得到广泛应用<sup>[10-11]</sup>。有关GC-MS、LC-MS/MS的在多组分测定中的应用,已成为当前农残检测技术研究的热点<sup>[12-15]</sup>。由于液相色谱法对一些非挥发性和热稳定性差的农药,如氨基甲酸酯类农药,更显示其优越性,同时质谱检测器能够提供丰富的信息和高灵敏度,对于复杂基质的农药多残留快速筛选工作而言,液质联用无疑是首选的最佳检测手段。

本文利用液相色谱三重串联四极杆质谱联用(LC-MS/MS)技术,结合NH<sub>2</sub>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,方法快速、灵敏,能有效应对当前葡萄酒中农残监测的要求。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

乙酸、甲苯	分析纯	北京化学试剂公司
甲醇、甲酸、乙腈	色谱纯	美国Burdick & Jackson公司
无水硫酸钠、无水乙酸钠	分析纯	北京化学试剂公司
69种农药标准品	纯度>98.5%	德国Dr. Ehrenstorfer
氨基固相萃取柱	1g/6mL	迪马科技

### 1.2 仪器与设备

Agilent 6410 Triple Quad LC/MS液质联用仪,美国Agilent Technologies;

色谱柱: ZORBAX SB-C<sub>18</sub>, 50m m × 2.1 mm, 1.8 m, 美国Agilent Technologies;

0.2 μm有机系微孔过滤膜;

RE-52AA旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;

QL-901涡旋振荡器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;

TTL-DL型多功能氮吹仪;

SG3200HBT超声波清洗器,上海冠特超声仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品前处理方法

准确量取10mL样品于50mL具塞离心管中,加入15mL1%乙酸乙腈溶液,在涡旋混合器上涡旋2min。向具塞离心管中加入1.5g无水乙酸钠,再震荡1min,再向离心管中加入6g无水硫酸钠,震荡2min,8000r/min离心5min,取上清液收集于鸡心瓶中,40℃水浴旋转蒸发至约1mL。

在ProElut NH<sub>2</sub>固相萃取柱中加入约2cm高无水硫酸钠,并将柱子放入下接鸡心瓶的固定架上。加样前先用5mL乙腈+甲苯(3+1)预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,迅速将样品提取液转移至净化柱上并更换鸡心瓶接收。之后用25mL乙腈+甲苯(3+1)洗脱农药及相关化学品,合并于鸡心瓶中,并在40℃水浴旋转浓缩至约0.5mL,于35℃下氮气吹干,用1mL甲醇溶解残渣,0.2 μm微孔滤膜过滤后供液相色谱-串联质谱测定。

#### 1.3.2 液相色谱-串联质谱条件

##### 1.3.2.1 色谱条件

色谱柱: ZORBAX SB-C<sub>18</sub>, 50m m × 2.1 mm, 1.8 m

柱温: 40℃

进样量: 5 μL

表1 流动相及梯度洗脱条件

Table 1 The washing grads of the flowing phase

总时间 /min	流速 /(μL/min)	流动相 A (0.1% 甲酸水) /%	流动相 B (乙腈) /%
0.00	400	99.0	1.0
3.00	400	70.0	30.0
6.00	400	60.0	40.0
9.00	400	60.0	40.0
15.00	400	40.0	60.0
19.00	400	1.0	99.0
23.00	400	1.0	99.0
23.01	400	99.0	1.0

##### 1.3.2.2 质谱条件

电离源模式: 电喷雾离子化

电离源极性: 正模式

雾化气: 氮气

雾化气压力: 0.28MPa

离子喷雾电压: 4000V

干燥气温度: 350℃

干燥气流速: 10L/min

检测方式: MRM多反应扫描方式

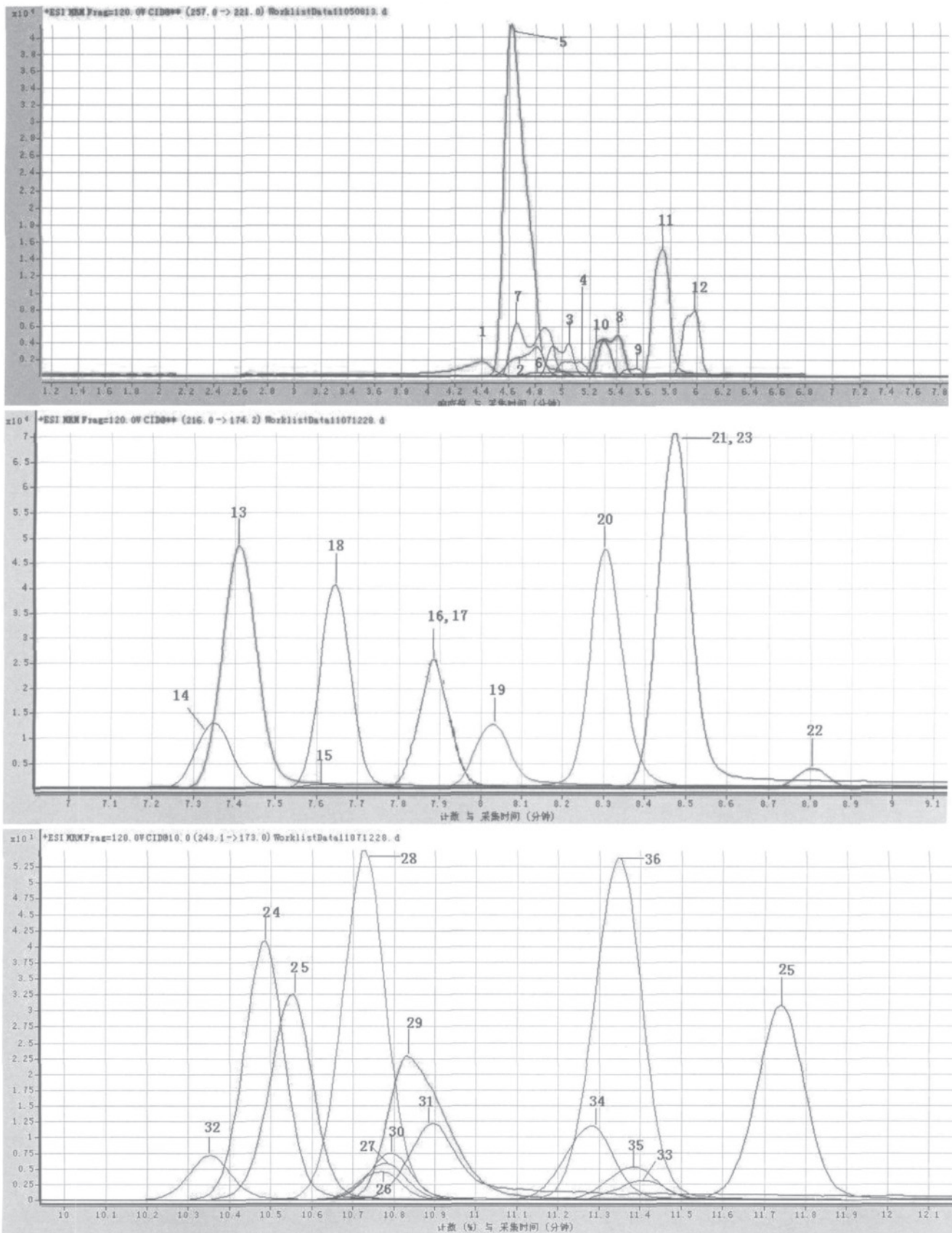
表2 69种目标农药的离子检测条件及保留时间  
Table 2 The detection conditions and retention time of the ions of 69 pesticides

农药名称 Pesticide	保留时间 Retention time (min)	定量离子对 MRM1(quantitative ion m/z)	定性离子对 MRM2(qualitative ion m/z)	碎裂电压 CV(V)	碰撞能量 CE(eV)	离子对比 MRM1: MRM2 ratio
1 敌百虫 trichlorphon	4.631	257/221	257/109	120	10:20	16.38:100
2 噻虫胺 clothianidin	4.81	250.2/169.1	250.2/132	80	10:15	90.81:100
3 噻虫嗪 thiamethoxam	4.924,5.038	292.1/211.2	292.1/181.1	80	10:20	100:49.58
4 二氧威 dioxacarb	5.207	224.1/123.1	224.1/167.1	80	15:5	100:66.23
5 抗蚜威 pirimicarb	5.223	239.2/72	239.2/182.2	120	20:15	100:54.91
6 吡虫啉 imidacloprid	5.417	256.1/209.1	256.1/175.1	80	10:10	100:85.17
7 蚜灭磷 amidofethion	5.473	288.2/146.1	288.2/118.1	80	10:20	100:41.41
8 啉虫脒 acetamiprid	5.501	223.2/126	223.2/56	120	15:15	100:43.05
9 霜脲氰 cymoxanil	5.607	199.1/111.1	199.1/128.1	80	20:15	100:81.87
10 6-氯-4-羟基-3-苯基吡啶 4-hydroxy-3-phenyl-pyridazin	5.767	207.1/77	207.1/104	120	25:35	100:73.06
11 丁酮威 burocarboxim	5.803	213/75.1	213/156.1	100	15:5	100:21.66
12 噻虫啉 thiacloprid	5.882	253.1/126.1	253.1/186.1	120	20:10	100:5.52
13 莠去津 atrazine	7.449	216/174.2	216/132	120	15:20	100:23.87
14 甲萘威 carbaryl	7.472	202.1/145.1	202.1/127.1	80	10:5	100: 极低
15 乙硫苯威 ethiofencarb	7.627	227/107	227/164	80	5:5	100:10.19
16 精甲霜灵 mefenoxam	7.871	280.1/192.1	280.1/220	100	15:10	77:100
17 甲霜灵 metalaxyl	7.922	280.1/192.2	280.1/220.2	120	15:20	100:13.88
18 粉唑醇 flutriafol	7.932	302.1/70	302.1/123	120	15:20	100:28.72
19 异丙威 isoprocarb	8.122	194.1/95	194.1/137.1	80	20:5	100:44.58
20 丁苯吗啉 fenpropimorph	8.304	304/147.2	304/130	120	30:30	100:33.48
21 内吸磷 demeton (o+s)	8.504	259.1/89	259.1/61	60	10:35	100:38.6
22 硫菌灵 thiophanate ethyl	8.799	371.1/151.1	371.1/325	120	15:10	100:12.58
23 硫赶内吸磷 demeton-s	8.811	259.1/89.1	259.1/61	60	10:35	100:38.6
24 咪唑啉 prochloraz	10.502	376.1/308	376.1/266	80	10:10	100:18.11
25 糠菌唑 bromuconazole	7.524,8.914	376/159	376/70	80	20:20	100:20.86
26 氟苯啶 fenarimol	10.756	331/268.1	331/81	120	25:30	100:80.63
27 腈菌唑 myclobutanil	10.763	289.1/125	289.1/70	120	20:15	25.54:100
28 丙森锌 iprovalicarb	10.781	321.1/119	321.1/203.2	100	25:5	100:20
29 多果定 dodine	10.783	228.2/57.3	228.2/60.1	160	25:20	100:82.8
30 苯线磷 fenamiphos	10.846	304/216.9	304/202	100	20:35	100:41.71
31 灭线磷 ethoprophos	10.911	243.1/173	243.1/215	120	10:10	100:43.09
32 亚胺硫磷 phosmet	10.98	318/160.1	318/133	80	10:35	100:27.75
33 氟环唑 epoxiconazole	11.177	330.1/141.1	330.1/121.1	120	20:20	8.62:100
34 三唑酮 triadimefon	11.323	284/2/69	294.2/197.1	100	20:15	100:55.86
35 啶酰菌胺 boscalid	11.35	343.2/307.2	343.2/271	140	20:35	100:42.23
36 啉菌酯 azoxystrobin	11.409	404/372	404/344.1	120	10:15	100:9.86
37 腐霉利 procymidone	13.224	284/256	284/145	140	10:45	100:23.42
38 氟酰胺 flutolanil	13.273	324.2/262.1	324.2/282.1	120	20:10	100:58.62
39 鱼藤酮 rotenone	13.299,13.626	395.3/213.2	395.3/192.2	160	20:20	100:72.6
40 联苯二唑醇 betertanol	10.721,11.43	338.2/70	338.2/269.2	60	5:1	100:55.27
41 烯啶醇 diniconazole	13.471	326.1/70	326.1/159	120	25:30	100:6.2
42 杀虫畏 tetrachlorvinphos	13.567	365/127	365/239	120	15:15	100:17.24
43 益棉磷 azinphos-ethyl	13.648	346/233	346/261.1	120	10:5	99.2:100
44 敌瘟磷 edifenphos	13.854	311.1/283	311.1/109	100	10:35	86.76:100
45 氯吡啶 isazofos	13.942	314.1/162.1	314.1/120	100	10:35	70.12:100
46 丙环唑 propiconazole	14.049	342.1/159.1	342.1/69	120	20:20	100:90.01
47 苯霜灵 benalxylyl	14.496	326.2/148.1	326.2/294	120	1:5	21.8:100
48 百克敏 pyraclostrobin	16.052	388/163	388/194	120	20:10	100:88.24
49 甲基立枯磷 tolclofos methyl	16.169	301.2/269	301.2/125.2	120	15:20	100:70.56
50 蝇毒磷 coumaphos	16.177	363.1/227.2	363.1/307.1	120	20:15	100:41.77
51 甲基毒死蜱 chlorprifos methyl	16.204	322/125	322/290	80	15:15	100:29.82
52 治螟磷 sulfotep	16.405	323/171	323/143	120	10:20	100:65.79
53 辛硫磷 phoxim	16.646	299/77	299/129	80	20:10	94.15:100
54 丙溴磷 profenofos	16.706	373/302.9	373/345	120	15:10	100:35.06
55 异柳磷 isofenphos	17.16	346.1/217	346.1/245	80	20:10	100:92.02
56 氟铃脲 hexaflumuron	17.165	461/141.1	461/158.1	120	35:35	100:58.07
57 亚胺唑 imibenconazole	17.262	411/125.1	411/171.1,411/341	120	25:15:10	100:17.03:10.99
58 吡蚜胺 tebufenpyrad	17.268	334.3/147	334.3/117.1	160	25:40	76.96:100
59 苯硫磷 EPN	17.325	324/296	324/157.1	120	10:20	100:85.12
60 氟虫脒 flufenoxuron	18.852	489/158.1	489/141.1	80	10:15	100:69.48
61 乙硫磷 ethion	18.904	385/199.1	385/171	80	5:15	100:38.81
62 硫丙磷 sulprofos	18.917	323/219.1	323/247	120	15:10	100:37.31
63 虫螨磷 chlorthiophos	19.002,19.206	361/305	361/225	100	10:15	100:39.96
64 快螨特 propargite	19.202	368.1/231	368.1/175.1	100	5:15	100:64.78
65 甲氧菊酯 spiroticlofen	19.364	350.2/125.2	350.2/97	120	5:20	100:5.61
66 螺螨酯 spiroticlofen	19.442,19.693	411.1/71	411.1/313.1	100	10:5	100:73.09
67 乙基溴硫磷 bromophos-ethyl	19.56	393/337	393/162.1	100	20:30	100:31.92
68 生物吡啶菊酯 bioresmethrin	19.905	339.2/171.1	339.2/143.1	100	15:25	100:75.79
69 醚菊酯 etofenprox	20.346	394/177	394/359	100	15:5	100:62.85

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分离结果

根据保留时间将 69 种农药分别放在六个不同的时间段进行 MRM 扫描, LC-MS/MS 分离获得了令人满意的结果, 各时间段得到的农药化合物的提取离子色谱图如下 (各物质的编号对应上表中物质的编号):



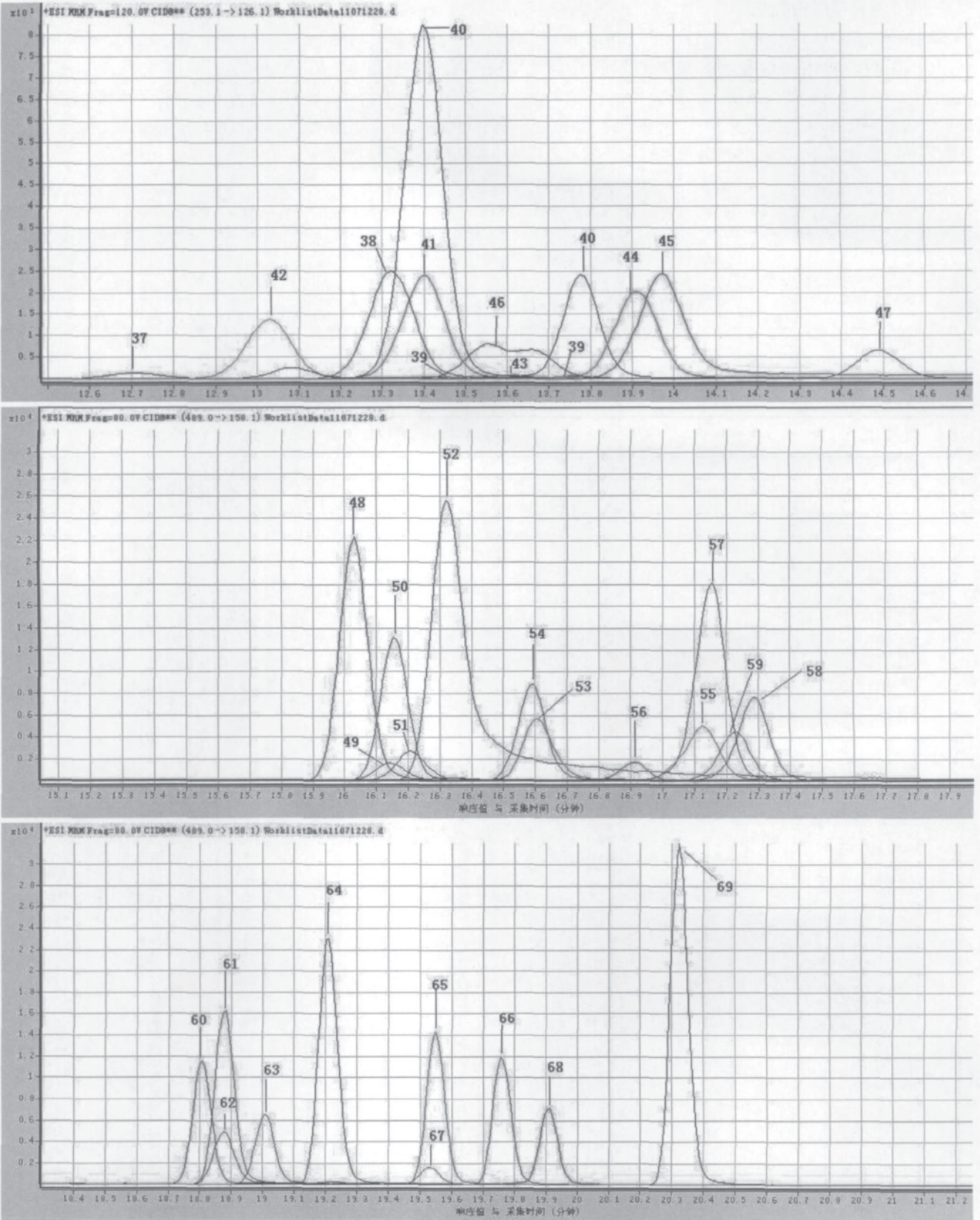


图 1-6 69 种农药混合标样的 MRM 图

Fig. 1-6 Multiple reaction monitoring chromatogram of mixture standard solution of 69 pesticides

## 2.2 线性范围和检出限

将浓度为 100 g/mL 的农药标准物质溶液用甲醇分别稀释为 1.0、0.5、0.1、0.05、0.02、0.01、0.001 g/mL 七个浓度梯度的标准溶液。用定量离子峰面积和浓度做校正曲线,并按信噪比  $R_{SN}=3$  和 10 分别计算方法检出限(LOD)和定量限(LOQ)。结果表明: 69 种农药在 1.0-0.001  $\mu\text{g/mL}$  范围内具有良好的线性关系,其相关系数均超过 3 个数量级 ( $R^2>0.99$ ),其中 49 种农药的相关系数  $R^2>0.999$ ; 69 种农药的检出限为 0.001-0.01 g/mL,待测农药化合物的检出限均低于相关的国内外限量标准,满足葡萄酒中农药残留检测的要求。

表 3 69 种农药的检出限 (LOD)、定量限 (LOQ)、线性范围、相关系数 (R<sup>2</sup>)、回收率、相对标准偏差

Table 3 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)、Linear range、correlation coefficients、recoveries and relative standard deviation of 69 pesticides

农药名称 Pesticide	检出限 LOD( $\mu\text{g/mL}$ )	定量限 LOQ( $\mu\text{g/mL}$ )	线性范围 Linear range	相关系数 R <sup>2</sup>	添加水平 0.5 (g/mL)		添加水平 0.05 (g/mL)	
					回收率%	RSD (n=3) %	回收率%	RSD (n=3) %
1 敌百虫 trichlorphon	0.01	0.034	1.0-0.001	0.9992	69.27	2.95	87.47	14.69
2 噻虫胺 clothianidin	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9992	80.02	24.97	66.33	16.28
3 噻虫嗪 thiamethoxam	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9972	73.95	1.27	82.47	12.78
4 二氧威 dioxacarb	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9996	84.56	7.02	85.92	10.09
5 抗蚜威 pirimicarb	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9985	79.89	5.59	79.65	11.30
6 吡虫啉 imidacloprid	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9966	82.43	4.37	82.30	6.09
7 蚜虱磷 vamidothion	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9995	89.94	5.12	89.04	11.21
8 啉虫脒 acetamiprid	0.01	0.034	1.0-0.001	0.9988	116.87	1.84	83.33	10.11
9 霜脲氰 cymoxanil	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9998	90.47	1.16	110.78	5.08
10 6-氯-4-羟基-3-苯基噻吩 6-chloro-4-hydroxy-3-phenyl-pyridazin	0.004	0.013	1.0-0.001	0.9978	87.29	1.22	116.87	15.86
11 丁酮威 burocarboxim	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9985	74.18	3.76	78.23	7.48
12 噻虫啉 thiacloprid	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9991	88.29	0.98	90.03	10.61
13 莠去津 atrazine	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9968	91.08	9.78	88.72	4.94
14 甲萘威 carbaryl	0.005	0.017	1.0-0.001	0.9996	85.37	5.47	85.94	5.76
15 乙硫苯威 ethiofencarb	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9996	69.12	4.09	75.2	12.87
16 精甲霜灵 mefenoxam	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9996	81.49	5.55	86.73	6.59
17 甲霜灵 metalaxyl	0.003	0.010	0.5-0.001	0.9990	81.49	5.55	86.73	6.59
18 粉唑醇 flutriafol	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9997	94.28	3.39	70.87	3.11
19 异丙威 isoprocarb	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9999	91.03	10.13	92.08	13.10
20 丁苯吗啉 fenpropimorph	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9969	101.51	7.31	99.08	10.71
21 内吸磷 demeton (o+s)	0.001	0.003	0.5-0.001	0.9992	81.72	4.67	83.47	4.89
22 硫菌灵 thiophanate ethyl	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9990	82.73	1.88	70.33	9.08
23 硫代内吸磷 demeton-s	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9993	81.72	4.67	83.47	4.89
24 咪唑啉 prochloraz	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9990	105.83	1.25	101.27	1.71
25 糠菌唑 bromuconazole	<0.001	<0.001	0.5-0.001	0.9936	110.09	3.22	105.27	9.04
26 氟苯唑啉 fenarimol	<0.001	<0.001	1.0-0.001	0.9994	81.00	11.35	83.87	9.88
27 腈菌唑 myclobutanil	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9986	81.29	5.39	80.13	5.24
28 丙森锌 iprovalicarb	0.003	0.010	1.0-0.001	0.9998	80.20	4.23	75.47	4.97
29 多果定 dodine	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9989	121.25	1.85	113.75	2.54
30 苯线磷 fenamiphos	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9994	95.97	1.62	94.27	7.02
31 灭线磷 ethoprophos	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9991	77.56	7.62	72.93	3.85
32 亚胺硫磷 phosmet	<0.001	<0.001	1.0-0.001	0.9932	97.29	0.41	121.06	1.82
33 氟环唑 epoxiconazole	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9994	77.99	1.45	106.73	3.23
34 三唑醇 triadimefon	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9998	76.31	2.04	78.33	1.70
35 啶酰菌胺 boscalid	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9985	83.59	2.54	86.8	5.66
36 啉菌酯 azoxystrobin	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9990	72.11	0.98	69.47	1.59
37 腐霉利 procymidone	0.005	0.017	1.0-0.001	0.9997	85.60	5.88	73.27	16.82
38 氟吡啶 flutolanil	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9988	67.81	0.42	74.37	5.45
39 氟吡啶 flutolanil	0.008	0.027	1.0-0.001	0.9994	74.69	22.53	91.27	15.06
40 联苯三唑醇 betertanol	0.001	0.003	0.5-0.001	0.9989	83.58	2.08	87.69	10.29
41 烯唑醇 diniconazole	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9993	75.93	1.49	72.27	6.49
42 杀虫畏 tetrachlorvinphos	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9995	67.31	0.42	68.93	5.37
43 益棉磷 azinphos-ethyl	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9998	70.13	0.61	81.05	26.17
44 敌瘟磷 edifenphos	0.007	0.023	1.0-0.001	0.9991	78.43	7.39	72.53	6.37
45 氟唑磷 isazofos	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9999	90.06	8.33	76.47	6.62
46 氟唑磷 isazofos	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9990	94.89	10.58	69.58	5.70
47 丙环唑 propiconazole	0.003	0.010	1.0-0.001	0.9995	81.90	4.49	78.33	5.41
48 苯霜灵 benalaxyl	<0.001	<0.001	1.0-0.001	0.9991	69.19	0.20	78.90	0.93
49 甲基立枯磷 tolclofos methyl	0.004	0.013	1.0-0.001	0.9990	75.29	0.75	88.42	1.29
50 甲霜灵 benalaxyl	0.01	0.034	1.0-0.001	0.9997	76.33	4.08	83.20	6.40
51 毒死蜱 chlorpyrifos methyl	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9989	80.37	1.09	85.27	2.77
52 毒死蜱 chlorpyrifos methyl	0.01	0.034	1.0-0.001	0.9998	91.74	15.02	78.57	4.24
53 治螟磷 sulfotep	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9997	101.29	17.25	68.13	8.67
54 辛硫磷 phoxim	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9999	68.69	2.33	83.80	2.89
55 丙溴磷 profenofos	<0.001	0.001	1.0-0.001	1.0000	79.43	6.38	77.73	4.78
56 异柳磷 isofenphos	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9992	65.91	10.73	80.09	3.89
57 氟铃脲 hexaflumuron	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9994	94.63	2.99	82.47	5.78
58 亚胺唑 imibenconazole	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9999	74.54	0.95	76.80	5.23
59 吡啶啉 tebufenpyrad	<0.001	<0.001	1.0-0.001	0.9986	87.59	2.39	79.25	3.56
60 苯硫磷 EPN	0.003	0.010	1.0-0.001	0.9987	78.04	1.81	78.13	3.49
61 氟虫脒 flufenoxuron	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9994	82.97	4.87	71.07	4.73
62 乙硫脒 ethion	0.001	0.005	1.0-0.001	0.9983	66.00	5.36	83.08	11.93
63 硫丙磷 sulphos	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9999	73.59	4.19	86.29	2.92
64 虫螨脲 chlorthiophos	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9998	89.10	9.33	66.20	8.42
65 快螨特 propargite	<0.001	<0.001	1.0-0.001	0.9984	69.88	4.65	79.94	5.04
66 甲氧菊酯 spiroticlofen	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9996	73.26	7.14	68.53	5.43
67 螺螨酯 spiroticlofen	0.001	0.003	1.0-0.001	0.9996	85.93	7.59	81.04	6.02
68 乙基溴硫脲 bromophos-ethyl	0.002	0.007	1.0-0.001	0.9996	66.55	12.54	79.25	10.23
69 生物苯唑菊酯 bioresmethrin	<0.001	0.001	1.0-0.001	0.9994	88.27	5.49	89.74	13.07

### 2.3 方法准确度和精密度

方法的准确度和精密度在农药残留检测中分别用样品的添加回收率和变异系数(相对标准偏差)来表示:在0.5 g/mL和0.05 g/mL的添加水平下,平行测定三次加标回收率,同时做空白实验,根据三次测定结果计算相对标准偏差。结果表明:0.5 g/mL水平的平均回收率和相对标准偏差分别为65.91%~121.25%和0.41%~24.97%,其中59种农药的回收率在70%~120%之间,65种农药的相对标准偏差小于15%;0.05 g/mL水平的平均回收率和相对标准偏差分别为66.20%~121.06%和0.93%~26.17%,其中62种农药的回收率在70%~120%之间,64种农药的相对标准偏差小于15%,均符合农药残留检测的要求。

### 3 结论

本文建立了葡萄酒中69种农药多残留的液相色谱-串联质谱的检测方法。本方法在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;最低检出限为0.001 g/mL~0.01 g/mL;添加水平为0.5 g/mL时的回收率和相对标准偏差分别为65.91%~121.25%和0.41%~24.97%;添加水平为0.05 g/mL时的回收率和相对标准偏差分别为66.20%~121.06%和0.93%~26.17%,各项技术指标均符合国内外各项农药残留检测要求。方法简便快速、灵敏度高,适用于葡萄酒中农药多残留的测定。

### 参考文献

- [1] GB15037-2006, 葡萄酒[S]
- [2] 吴新颖,张久慧,曾毅等. 农药的使用与绿色葡萄生产[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2008, 4: 21-23.
- [3] Gonz á lez-Rodr í guez R M, Cancho-Grande B, Torrado-Agrasar, et al. Evolution of tebuconazole residues through the winemaking process of Menc í a grapes[J]. Food Chemistry, 2009, 117: 529-537
- [4] JIMENEZ J J, BERNAL J L, NOZAL M J, et al.

- Persistence and degradation of metalaxyl, lindane, fenvalerate and deltamethrin during the wine making process[J]. Food Chem., 2007, 104: 216-223.
- [5] KAUSHIK G, SATYA S, NAIK S N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation—A review[J]. Food Research International, 2009, 42: 26-40.
  - [6] Navarro S, Barba A, Navarro G, et al. Multiresidue method for the rapid determination—in grape, must and wine—of fungicides frequently used on vineyards[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 882: 221-229.
  - [7] 赖以飞编译. 葡萄酒过程的杀虫剂归趋[J]. 农药译丛, 1996, 18(5): 43-46.
  - [8] Angioni A, Garau A, Caboni et al. Gas chromatographic ion trap mass spectrometry determination of zoxamide residues in grape, grape processing, and in the fermentation process[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1097: 165-170.
  - [9] C ˇ u F, C ˇ esnik H B, Bolta S V, et al. Pesticide residues in grapes an during vinification process[J]. Food Control, 2010, 21: 1512-1518.
  - [10] PIC Y, BLASCO C, FONT G. Environmental and food applications of LC-tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview[J]. Mass Spectrom Rev, 2004, 23(1): 45-85.
  - [11] SCHUHMACHER R, SULTYOK M, KRŠKA R. Recent developments in the application of liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of organic residues and contaminants[J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 390 (10): 253-256.
  - [12] 胡小钟, 储晓刚, 余建新, 张艺兵, 严志刚, 倪澜荪, 林雁飞, 王鹏, 黄鑫. 气相色谱-质谱法快速筛选测定浓缩苹果汁中105种农药残留量[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 26-31.
  - [13] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 孙军, 潘守奇. 果蔬中54种农药残留的QuEChERS/GC-MS快速分析[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 66-69.
  - [14] FRENICH A G, VIDAL J L M, MONTORO E A, GONZ LEZ R. High-throughput determination of pesticide residues in food commodities by use of ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 390(3): 947-959.
  - [15] MOL HGJ, ROOSEBOOM A, DAM R V, RODING M, ARONDEUS K, SUNARTO S. Modification and revalidation of the ethyl acetate-based multi-residue method for pesticides in produce[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 389(6): 1715-1754.