

# 气相色谱质谱法测定葡萄酒中 104 种农残含量

## GCMS-146

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 仪器建立了一种测定葡萄酒中 104 种农残含量的方法。试样用乙腈提取，经不同 SPE 柱净化，以环氧七氯为内标，采用 GCMS 的方法对多种农药残留进行定性与定量分析。结果表明：在 10~200  $\mu\text{g/L}$  的范围内，标准曲线相关系数  $r$  均在 0.99 以上。对加标后的样品连续 5 针进样，绝大多数农药峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 小于 10.0%，加标回收率在 50.0~136.0% 之间，适合葡萄酒样品的多种农残定量分析。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 葡萄酒 农残

随着农药的广泛应用，人们日益关注其在食品原料及相应制品中的残留甚至超标而对人类健康造成的影响。2012 年下半年国内某著名品牌葡萄酒农残超标事件对消费量超过 200 万千升的市场无疑造成了巨大经济损失。

另一方面，许多国家通过制定食品中农药最大残留限量标准，作为影响国际贸易的技术性壁垒及市场准入门槛。我国作为 WTO 的成员国，于 2012 年 12 月发布了我国监管食品中农药残留的强制性国家标准《食品中农药最大残留限量》。新标准制定了 322 种农药的 2293

个残留限量。但尚没有针对葡萄酒基质中农残的限量标准。加之，葡萄酒的嗜好性，其在人们膳食结构中已占据重要部分。因此，有必要建立葡萄酒中多种农残的分析方法，为限量标准的制定，甚至相关风险评估工作的开展奠定基础。

本文在 GB/T 19648-2006 基础上，针对葡萄酒基质，利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 仪器建立了一种分析葡萄酒中 104 种农药残留的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

### 1.2 分析条件

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 (36.5 cm/sec)

进样口温度：260°C

进样方式：不分流 (1 min)

色谱柱：DB-5 ms, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：60°C (3 min)\_10°C /min\_150°C \_

2°C /min\_220°C \_10°C /min\_280°C (10 min)

接口温度：280°C

离子源温度：200°C

采集方式：SIM (定量及定性离子见表 1)

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 去除胶体物质

准确移取 20 mL 葡萄酒样品至 80 mL 具塞离心管中，并加入 5 g 氯化钠、20 mL 乙腈，以沉淀葡萄酒中蛋白质、果胶等胶体物质。涡旋震荡 5 min 后，3000 r/min 离心 5 min，精确量取上清液 20 mL，待净化。

#### 1.3.2 净化

方法依照 GB/T 19648-2006 对 1.3.1 得到的上清液进行处理。

## 结果讨论

### 2.1 标准谱图

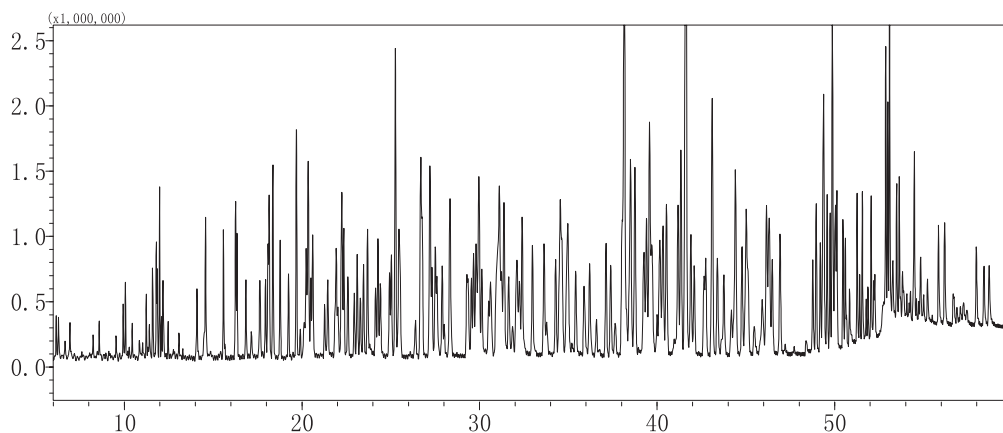


图1 104种农残混标IC图 (1.0 mg/L)

表1 104种农残特征碎片离子(m/z)

NO.	组分名	定量离子	定性离子	定性离子	NO.	组分名	定量离子	定性离子	定性离子
1	敌敌畏	109	185	220	57	苄氯三唑醇	270	272	
2	草毒死	138	132		58	恶草灵	177	302	
3	氟虫脲	127	164	192	59	麦草氟草酯	276	105	230
4	苯胺灵	125	208		60	噻嗪酮	172	305	
5	虫螨畏	121	136		61	乙氧氟草醚	252	361	
6	异丙威	203	261		62	苯氧菌胺	191	238	284
7	四氯硝基苯	121	150		63	亚胺菌	206	131	
8	毒草胺	158	242		64	氟唑虫清	59	247	
9	灭线磷	127	213	129	65	亚磷酸钾	91	55	412
10	氯苯胺灵	180	125		66	乙酯杀螨醇	139	251	
11	戊菌隆	124	206	176	67	丰索磷	293	308	
12	氯硝胺	229	143	125	68	啞草啞	302	330	
13	乐果	201	186		69	乙硫磷	153	384	
14	西玛津	220	262		70	丙氧灭溴氨	119	269	
15	解草噁唑	200	215		71	硫丹	229	387	
16	莠去津	109	185	220	72	苯霜灵	148	325	
17	异恶草松	138	132		73	啞氧灵	237	272	
18	五氯硝基苯	237	295		74	啞螨酯	145	352	
19	杀螟睛	243	180		75	稗草威	108	165	
20	戊炔草胺	173	145	147	76	唑酮草酯	312	340	
21	施佳乐	198	199		77	噻醚草胺	288	287	
22	特草定	161	160	117	78	肱菌酯	222	206	
23	氯唑磷	257	119		79	啞草醚	302	256	
24	异稻瘟净	91	204		80	氟唑虫酯	412	414	
25	二甲噻草胺	279	223		81	禾草灵	253	340	
26	溴丁酰草胺	264	127	193	82	苯硫磷	97	199	
27	甲基对硫磷	263	246		83	溴螨酯	169	323	
28	乙烯菌核利	285	287	198	84	吡氟酰草胺	183	343	
29	砒氟唑	121	211	195	85	解毒啞	192	194	
30	甲草胺	160	188	269	86	联苯菊酯	181	166	

31	灭藻醌	172	144		87	甲氰菊酯	97	265	181
32	杀螟硫磷	260	125	277	88	乙螨唑	204	359	
33	甲基嘧啶磷	290	305		89	吡螨胺	318	333	
34	异丙甲草胺	162	238		90	治草醚	341	343	
35	Z-甲基毒虫畏	295	297		91	氯甲酰草胺	288	290	
36	抑菌灵	267	196		92	三氯杀螨砜	354	356	
37	氰草津	172	173	225	93	氰氟草酯	256	229	
38	四氯苯酞	243	272		94	氯氟氰菊酯1	181	449	197
39	氟醚唑	336	338	101	95	异醚菌醇	139	330	
40	酞菌酯	236	194	254	96	氯氟氰菊酯2	181	449	197
41	戊菌唑	248	250		97	氟酯菊酯1	93	289	247
42	啶草丹	119	145		98	正氯菊酯	183	165	
43	b-氯酚乙烯基磷	267	323		99	哒螨灵	309	364	
44	啶硫磷	156	298		100	反氯菊酯	183	165	
45	异硫磷	213	345	255	101	氟啶唑	340	342	
46	氟虫晴	367	369		102	乙氧苯草胺	179	149	
47	腐霉利	283	285		103	氟氯氰菊酯1	163	226	
48	三唑醇	112	168	128	104	氟氯氰菊酯2	163	226	
49	苯硫威	72	160		105	氟氯氰菊酯3	163	226	
50	萘草酰草胺	72	271		106	氟氯氰菊酯4	163	226	
51	草胺磷	286	258		107	氯氟菊酯1	165	163	
52	狄氏剂	79	108	380	108	卤醚菊酯	263	265	
53	稻瘟灵	290	231		109	氯氟菊酯2	163	165	
54	烯效唑	234	236		110	氯氟菊酯3	163	165	
55	苯氧菌胺	191	196		111	氯氟菊酯4	165	163	
56	丙草胺	176	202						

## 2.2 标准曲线

配制浓度分别为 10、20、50、100、200  $\mu\text{g/L}$  农残混合标准溶液。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。根据 10  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。

表 2 各组分相关系数及检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )

NO.	组分名	相关系数	检出限	NO.	组分名	相关系数	检出限
1	敌敌畏	0.9999	2.17	57	苄氯三唑醇	0.9942	9.96
2	草毒死	0.9999	5.84	58	恶草灵	0.9992	4.79
3	氟虫脲	0.9998	15.85	59	麦草氟草酯	0.9993	3.33
4	苯胺灵	0.9999	2.34	60	噻嗪酮	0.9995	6.55
5	虫螨畏	0.9998	1.72	61	乙氧氟草醚	0.9939	10.68
6	四氯硝基苯	0.9998	2.60	62	苯氧菌胺	0.9960	9.41
7	仲丁威	0.9997	1.09	63	亚胺菌	0.9977	7.98
8	毒草胺	0.9999	5.40	64	氟唑虫清	0.9996	1.14
9	灭线磷	0.9998	1.16	65	亚磷酸钾	0.9981	1.62
10	氯苯胺灵	0.9998	2.12	66	乙酯杀螨醇	0.9991	1.06
11	戊菌隆	0.9999	2.85	67	丰索磷	0.9901	2.46
12	氯硝胺	0.9997	4.89	68	啞草啞	0.9985	1.48
13	乐果	0.9990	18.62	69	乙硫磷	0.9941	2.76
14	西玛津	0.9998	12.79	70	丙氧灭溴氨	0.9989	1.76

15	解草噁唑	0.9996	3.27	71	硫丹	0.9978	2.78
16	莠去津	0.9999	2.38	72	苯霜灵	0.9997	1.99
17	异恶草松	0.9999	17.92	73	喹氧灵	0.9996	1.41
18	五氯硝基苯	0.9986	7.22	74	啞螨酯	0.9989	1.84
19	杀螟睛	0.9993	2.42	75	稗草威	0.9996	2.10
20	戊炔草胺	0.9985	2.39	76	唑酮草酯	0.9970	3.58
21	施佳乐	0.9996	0.67	77	噻醚草胺	0.9978	3.65
22	特草定	0.9957	1.35	78	肟菌酯	0.9997	2.73
23	氯唑磷	0.9981	3.68	79	啞草醚	0.9973	2.92
24	异稻瘟净	0.9993	1.18	80	氟唑虫酯	0.9993	1.65
25	二甲噻草胺	0.9999	0.76	81	禾草灵	0.9996	2.80
26	溴丁酰草胺	0.9997	1.62	82	苯硫磷	0.9940	17.24
27	甲基对硫磷	0.9963	5.27	83	溴螨酯	0.9975	6.08
28	乙烯菌核利	0.9997	22.08	84	吡氟酰草胺	0.9996	2.72
29	硅氟唑	0.9901	17.87	85	解毒喹	0.9931	2.10
30	甲草胺	0.9998	3.75	86	联苯菊酯	0.9994	0.68
31	灭藻醌	0.9901	29.69	87	甲氰菊酯	0.9987	9.37
32	杀螟硫磷	0.9948	24.02	88	乙螨唑	0.9976	3.70
33	甲基嘧啶磷	0.9992	3.61	89	吡螨胺	0.9992	1.87
34	异丙甲草胺	0.9998	1.01	90	治草醚	0.9916	17.77
35	Z-甲基毒虫畏	0.9986	37.62	91	氯甲酰草胺	0.9992	3.05
36	抑菌灵	0.9991	4.65	92	三氯杀螨砜	0.9998	2.07
37	氰草津	0.9923	3.26	93	氰氟草酯	0.9973	3.23
38	四氯苯酞	0.9997	2.59	94	氯氟氰菊酯1	0.9957	7.85
39	氟醚唑	0.9905	3.53	95	异醚菌醇	0.9957	5.20
40	酞菌酯	0.9926	3.13	96	氯氟氰菊酯2	0.9964	11.97
41	戊菌唑	0.9905	1.97	97	氟酯菊酯1	0.9981	19.07
42	啶草丹	0.9989	1.89	98	正氯菊酯	0.9992	0.39
43	b-氯酚乙炔基磷	0.9978	5.39	99	啞螨灵	0.9975	4.13
44	喹硫磷	0.9972	5.69	100	反氯菊酯	0.9991	0.65
45	异硫磷	0.9972	11.25	101	氟喹唑	0.9969	2.60
46	氟虫晴	0.9936	3.02	102	乙氧苯草胺	0.9977	3.10
47	腐霉利	0.9999	5.62	103	氟氯氰菊酯1	0.9982	21.08
48	三唑醇	0.9903	14.02	104	氟氯氰菊酯2	0.9968	23.06
49	苯硫威	0.9994	2.14	105	氟氯氰菊酯3	0.9975	22.22
50	萘草酰草胺	0.9994	2.77	106	氟氯氰菊酯4	0.9941	22.22
51	草胺磷	0.9939	6.34	107	氯氰菊酯1	0.9968	22.39
52	狄氏剂	0.9999	3.56	108	卤醚菊酯	0.9928	1.82
53	稻瘟灵	0.9999	2.27	109	氯氰菊酯2	0.9946	22.98
54	烯效唑	0.9900	4.76	110	氯氰菊酯3	0.9973	16.73
55	苯氧菌胺	0.9962	4.87	111	氯氰菊酯4	0.9969	34.93
56	丙草胺	0.9987	3.61				

### 2.3 重复性、回收率试验

选取市售某种葡萄酒进行回收率试验, 加标 100  $\mu\text{g/L}$ , 按照样品前处理方法平行制备 3 份, 进样分析, 其中之一份重复进样 5 次。平均回收率及重复性结果见表 3。

表3 重复性、回收率结果(%)

NO.	组分名	重复性 (n=5)	回收率 (n=3)	NO.	组分名	重复性 (n=5)	回收率 (n=3)
1	敌敌畏	2.38	51.06	57	苄氯三唑醇	5.03	51.06
2	草毒死	4.35	59.13	58	恶草灵	17.20	59.13
3	氟虫脲	2.02	97.91	59	麦草氟草酯	4.24	94.50
4	苯胺灵	2.39	61.87	60	噻嗪酮	3.13	137.57
5	虫螨畏	1.98	93.37	61	乙氧氟草醚	4.96	84.84
6	四氯硝基苯	2.83	94.08	62	苯氧菌胺	4.03	114.83
7	仲丁威	2.72	97.47	63	亚胺菌	2.96	115.11
8	毒草胺	2.31	94.07	64	氟唑虫清	2.79	74.63
9	灭线磷	1.88	55.97	65	亚磷酸钾	1.88	82.41
10	氯苯胺灵	3.05	45.13	66	乙酯杀螨醇	3.32	81.61
11	戊菌隆	2.09	134.73	67	丰索磷	14.81	101.44
12	氯硝胺	3.48	44.26	68	啞草啞	3.56	132.02
13	乐果	5.63	97.01	69	乙硫磷	3.20	53.65
14	西玛津	2.56	102.29	70	丙氧灭溴氨	2.75	121.47
15	解草噁唑	2.42	91.71	71	硫丹	4.03	91.03
16	莠去津	1.70	91.45	72	苯霜灵	3.14	115.78
17	异恶草松	2.22	109.07	73	啞氧灵	3.50	78.66
18	五氯硝基苯	14.54	112.45	74	啞螨酯	1.83	112.87
19	杀螟睛	2.78	99.21	75	稗草威	3.66	71.40
20	戊炔草胺	3.05	62.22	76	唑酮草酯	4.10	120.34
21	施佳乐	1.97	80.65	77	噻醚草胺	3.91	126.68
22	特草定	1.14	93.82	78	肟菌酯	3.46	129.93
23	氯唑磷	3.66	82.68	79	啞草醚	4.22	133.00
24	异稻瘟净	2.33	107.28	80	氟唑虫酯	4.35	93.95
25	二甲噻草胺	1.95	79.82	81	禾草灵	3.25	77.77
26	溴丁酰草胺	2.01	112.03	82	苯硫磷	28.25	115.76
27	甲基对硫磷	4.66	50.36	83	溴螨酯	8.89	110.51
28	乙烯菌核利	2.24	89.03	84	吡氟酰草胺	2.97	87.72
29	硅氟唑	2.91	61.98	85	解毒啞	5.15	104.50
30	甲草胺	2.20	92.64	86	联苯菊酯	3.84	80.94
31	灭藻醌	1.99	76.04	87	甲氰菊酯	6.62	85.55
32	杀螟硫磷	6.74	137.76	88	乙螨唑	3.90	87.57
33	甲基啞啞磷	2.21	98.89	89	吡螨胺	3.96	84.64
34	异丙甲草胺	2.30	107.57	90	治草醚	5.68	112.29
35	Z-甲基毒虫畏	3.71	103.51	91	氯甲酰草胺	4.33	72.49
36	抑菌灵	15.16	88.01	92	三氯杀螨砜	4.06	59.62
37	氰草津	8.05	55.04	93	氰氟草酯	4.01	101.99
38	四氯苯酞	4.41	92.83	94	氯氟氰菊酯1	4.75	114.29
39	氟醚唑	2.44	58.96	95	异醚菌醇	18.70	96.21
40	酞菌酯	5.27	78.89	96	氯氟氰菊酯2	3.69	103.71
41	戊菌唑	3.19	123.99	97	氟酯菊酯1	16.92	62.68
42	啞草丹	2.73	94.90	98	正氯菊酯	2.83	74.52
43	b-氯酚乙烯基磷	1.72	83.11	99	啞螨灵	2.53	72.68
44	啞硫磷	2.58	87.73	100	反氯菊酯	4.11	73.34
45	异硫磷	5.84	111.51	101	氟啞唑	4.05	109.82

46	氟虫晴	4.58	93.52	102	乙氧苯草胺	2.81	88.49
47	腐霉利	3.64	136.59	103	氟氯氰菊酯1	4.34	83.49
48	三唑醇	17.23	91.01	104	氟氯氰菊酯2	3.70	79.77
49	苯硫威	2.59	132.95	105	氟氯氰菊酯3	7.09	101.59
50	萘草酰草胺	3.61	40.90	106	氟氯氰菊酯4	2.12	108.59
51	草胺磷	4.67	93.02	107	氯氰菊酯1	4.78	108.03
52	狄氏剂	8.74	100.40	108	卤醚菊酯	2.88	103.01
53	稻瘟灵	2.62	121.31	109	氯氰菊酯2	3.57	151.44
54	烯效唑	6.87	102.78	110	氯氰菊酯3	5.68	105.69
55	苯氧菌胺	5.89	78.44	111	氯氰菊酯4	9.36	107.59
56	丙草胺	3.78	55.38				

## 2.4 样品测定结果

选取某品牌葡萄酒，依照前处理方法处理后进样分析，定量结果如下表 4 所示。

表 4 葡萄酒样品定量结果

NO.	组分名	含量 (μg/L)	NO.	组分名	含量 (μg/L)
5	虫螨畏	8.72	10	氯苯胺灵	2.81
9	灭线磷	4.20	101	氟啶唑	2.11

注：其余农药均未检出

## 结论

采用气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 测定葡萄酒中 104 种农药残留，方法操作简单，在 10~200 μg/L 范围内线性良好，仪器检出限为 1.0~37.6 μg/L(3 倍信噪比计算)，加标回收率平均值为 50%~136%。本方法可用于葡萄酒中 104 种农药残留的分析。