

GC-MS/MS 结合 QuEChERS 方法测定葡萄酒中多农药残留

GCMSMS-048

摘要：利用程序升温进样 - 气相色谱串联二级质谱 (PTV-GC-MS/MS) 结合 QuEChERS 方法建立了同时快速分析葡萄酒中 90 种农药残留的检测方法。在 2.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 各农药组分相关系数均在 0.998 以上。在葡萄酒样品中加入 90 种农药混合标液, 进行加标试验, 加标浓度为 7.0 $\mu\text{g/kg}$, 90 种农药的加标回收率在 71~116% 之间, 完全满足日常检测对葡萄酒中农药残留分析的要求。

关键词：PTV GC-MS/MS QuEChERS 方法 葡萄酒 农药残留

葡萄酒是新鲜葡萄或葡萄汁经过发酵获得的饮料。然而, 在葡萄的田间管理过程中, 经常喷施大量的农药, 虽然经过酿造过程, 减少了农药残留量, 但仍有一部分残余在葡萄酒中, 对人身健康产生潜在的威胁。因此, 研究葡萄酒中的农药残留势在必行。

QuEnChERS 以快速、简便、价格低廉的分析方法已成为常用的前处理方法之一。

本文采用 QuEChERS 前处理方法, 结合岛津程序

升温进样 - 三重四极杆气相色谱质谱仪 (PTV-GC-MS/MS) 建立了同时分析葡萄酒中 90 种农药残留的检测方法。该方法利用程序升温进样, 在低温进样时去除乙腈, 提高了色谱柱的耐用性。同时三重四极杆串联质谱具有抗干扰能力强、灵敏度高等特点, 这使其在复杂基质背景下仍能完成目标化合物的准确鉴定。该方法具有简单、快速、灵敏、可靠等特点, 完全满足对葡萄酒中农药残留检测的要求。

实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8030
(配 PTV 程序升温进样口)

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5sil MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm
进样口温度: 65 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ (200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
_250 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)
分流阀程序:

0~0.9 min	Split; 20:1
0.9~3.5 min	Splitless
3.5 min	Split; 20:1

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (4min) _ (25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_125 $^{\circ}\text{C}$ _
(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)

恒线速度方式: 36.2 cm/sec

进样量: 2 μL

离子源: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM, 采集条件见表 1。

■ 样品制备

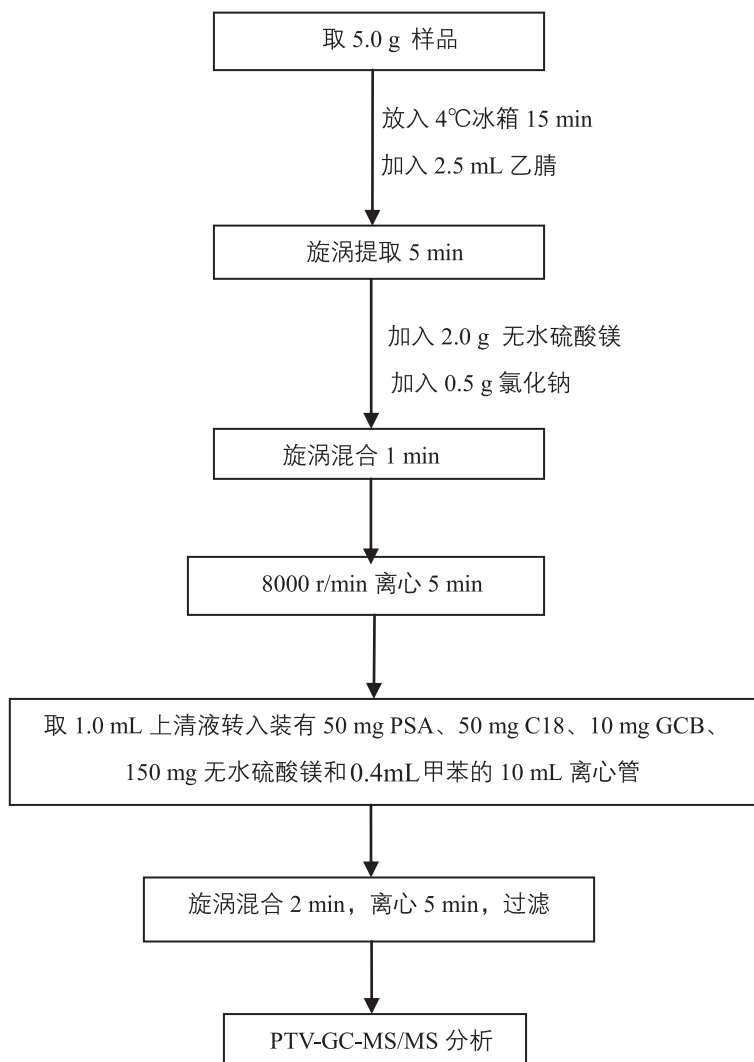


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS号	英文名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	敌敌畏	62-73-7	Dichlorvos	10.016	185>93	14	185>109	14
2	敌草腈	1194-65-6	Dichlobenil	11.120	171>100	24	171>136	14
3	杀虫环	31895-21-3	Thiocyclam	12.935	135>71	8	135>56	24
4	2-苯基苯酚	90-43-7	2-Phenylphenol	13.090	171>141	24	170>115	28
5	氧化乐果	1113-02-6	Omethoate	13.825	156>80	22	156>141	14
6	二苯胺	122-39-4	Diphenylamine	14.261	169>66	24	169>77	28
7	灭线磷	13194-48-4	Ethoprophos	14.318	200>158	6	200>114	14
8	百治磷	141-66-2	Dicrotophos	14.585	127>95	18	192>127	10
9	治螟磷	3689-24-5	Sulfotep	14.704	322>202	10	322>294	4
10	久效磷	6923-22-4	Monocrotophos	14.766	127>95	18	192>127	10
11	硫线磷	95465-99-9	Cadusafos	14.891	159>97	18	127>99	10

12	甲拌磷	298-02-2	Phorate	14.967	260>75	8	260>231	4
13	alpha-六六六	319-84-6	alpha-HCH	15.112	219>183	8	219>145	20
14	乐果	60-51-5	Dimethoate	15.333	125>47	14	125>79	8
15	莠去津	1912-24-9	Atrazine	15.545	215>58	14	215>200	6
16	beta-六六六	319-85-7	beta-HCH	15.602	219>183	8	219>145	20
17	五氯硝基苯	82-68-8	Quintozene	15.719	295>237	16	295>265	12
18	gamma-六六六	58-89-9	gamma-HCH	15.803	219>183	8	219>145	20
19	特丁硫磷	13071-79-9	Terbufos	15.848	231>175	14	231>129	26
20	炔敌稗	23950-58-5	Propyzamide	15.920	173>145	16	173>109	26
21	地虫磷	944-22-9	Fonofos	15.951	246>109	18	246>137	6
22	二嗪农	333-41-5	Diazinon	15.952	304>179	10	304>162	8
23	磷胺-1	13171-21-6	Phosphamidon-1	15.983	264>127	14	264>193	8
24	嘧霉胺	53112-28-0	Pyrimethanil	16.076	198>158	18	198>158	28
25	百菌清	1897-45-6	chlorothalonil	16.123	266>231	14	266>168	22
26	delta-六六六	319-86-8	delta-HCH	16.338	219>183	10	219>145	20
27	磷胺-2	13171-21-6	Phosphamidon-2	16.748	264>127	14	264>193	8
28	敌稗	709-98-8	Propanil	16.865	161>99	24	161>90	22
29	甲基毒死蜱	5598-13-0	Chlorpyrifos-methyl	16.935	286>93	22	286>271	14
30	乙烯菌核利	50471-44-8	Vinclozolin	17.019	285>212	12	285>178	14
31	甲基对硫磷	298-00-0	Parathion-methyl	17.067	263>109	14	263>136	8
32	甲霜灵	57837-19-1	Metalaxyl	17.240	249>190	8	249>146	22
33	七氯	76-44-8	Heptachlor	17.290	272>237	20	274>239	16
34	杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	17.561	277>260	6	277>109	14
35	马拉硫磷	121-75-5	Malathion	17.716	173>99	14	173>127	6
36	异丙甲草胺	51218-45-2	S-Metolachlor	17.870	238>162	12	238>133	26
37	毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	17.884	314>258	14	314>286	8
38	倍硫磷	55-38-9	Fenthion	17.957	278>109	20	278>125	20
39	氯酞酸甲酯	1861-32-1	Chlorthal-dimethyl	17.990	301>223	26	301>273	14
40	艾氏剂	309-00-2	Aldrin	18.010	263>193	28	293>220	26
41	对硫磷	56-38-2	Parathion	18.030	291>109	14	291>137	6
42	三唑酮	43121-43-3	Triadimefon	18.100	208>181	10	208>127	14
43	水胺硫磷	24353-61-5	Isocarbophos	18.112	289>136	14	289>113	6
44	三氯杀螨醇	115-32-2	Dicofol	18.204	250>139	14	250>215	8
45	甲基异柳磷	83733-82-8	Isofenphos-methyl	18.417	199>121	14	241>121	22
46	氟虫腈	120068-37-3	Fipronil	18.605	367>213	30	367>255	22
47	稻丰散	2597-03-7	Phenthoate	18.858	274>125	20	274>246	6
48	喹硫磷	13593-03-8	Quinalphos	18.830	157>129	14	157>93	10
49	噁菌灵	148-79-8	Thiabendazole	18.900	201>174	16	201>130	26
50	腐霉利	32809-16-8	Procymidone	18.939	283>96	10	283>255	12
51	杀扑磷	950-37-8	Methidathion	19.142	145>85	8	145>58	14

52	稻瘟灵	50512-35-1	Isoprothiolane	19.705	290>204	6	290>118	14
53	抑霉唑	35554-44-0	Imazalil	19.720	215>173	6	215>159	6
54	丙溴磷	41198-08-7	Profenofos	19.766	337>267	14	337>309	6
55	三赛唑	41814-78-2	Tricyclazole	19.810	189>162	12	189>135	18
56	乐灭草	19666-30-9	Oxadiazon	19.820	258>175	8	258>112	28
57	p,p'-滴滴伊	72-55-9	p,p'-DDE	19.871	246>176	30	246>211	22
58	醚菌酯	143390-89-0	Kresoxim-methyl	19.950	206>116	6	206>131	14
59	狄氏剂	60-57-1	Dieldrin	20.025	277>241	8	263>228	24
60	异狄氏剂	72-20-8	Endrin	20.410	263>191	30	263>193	28
61	乙硫磷	563-12-2	Ethion	20.630	231>175	14	231>185	12
62	p,p'-滴滴滴	72-54-8	p,p'-DDD	20.669	235>165	24	235>199	14
63	o,p'-滴滴涕	789-02-6	o,p'-DDT	20.734	235>165	24	235>199	14
64	灭普宁	55814-41-0	Mepronil	20.875	269>119	14	269>227	6
65	三唑磷	24017-47-8	Triazophos	20.892	257>162	8	257>134	22
66	唑草酮	128639-02-1	Carfentrazone-ethyl	21.030	340>312	14	340>151	28
67	丙环唑-1	60207-90-1	Propiconazole-1	21.215	259>69	14	259>191	8
68	苯氧喹啉	124495-18-7	Quinoxifen	21.260	237>208	28	237>182	28
69	丙环唑-2	60207-90-1	Propiconazole-2	21.335	259>69	14	259>191	8
70	p,p'-滴滴涕	50-29-3	p,p'-DDT	21.385	235>165	24	235>199	16
71	戊唑醇	107534-96-3	Tebuconazole	21.640	250>125	22	250>153	12
72	异菌脲	36734-19-7	Iprodione	22.055	314>245	12	314>56	22
73	联苯菊酯	82657-04-3	Bifenthrin	22.204	181>166	12	181>153	8
74	甲氰菊酯	39515-41-8	Fenpropathrin	22.397	265>210	12	265>172	14
75	伏杀磷	2310-17-0	Phosalone	22.901	182>102	14	367>154	6
76	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	Cyhalothrin-1	22.989	197>141	12	197>161	8
77	甲基谷硫磷	86-50-0	Azinphos-methyl	22.995	160>132	6	160>77	20
78	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	Cyhalothrin-2	23.174	197>141	12	197>161	8
79	氯菊酯-1	52645-53-1	Permethrin-1	24.007	183>168	14	183>165	14
80	氯菊酯-2	52645-53-1	Permethrin-2	24.132	183>168	14	183>165	14
81	蝇毒磷	56-72-4	Coumaphos	24.159	362>109	16	362>226	14
82	吡螨灵	96489-71-3	Pyridaben	24.198	147>117	22	147>132	14
83	咪鲜胺	67747-09-5	Prochloraz	24.250	180>138	12	308>85	10
84	丙啉草酯	134605-64-4	Butafenacil	24.260	331>180	14	331>152	28
85	氟氯氰菊酯-1	68359-3-5	Cyfluthrin-1	24.527	226>206	14	226>199	6
86	氟氯氰菊酯-2	68359-3-5	Cyfluthrin-2	24.621	226>206	14	226>199	6
87	氟氯氰菊酯-3,4	68359-3-5	Cyfluthrin-3,4	24.688	226>206	14	226>199	6
88	氯氰菊酯-1	52315-07-8	Cypermethrin-1	24.862	163>127	6	163>91	14
89	氯氰菊酯-2	52315-07-8	Cypermethrin-2	24.959	163>127	6	163>91	14
90	氟氰菊酯-1	70124-77-5	Flucythrinate-1	25.019	199>157	10	199>107	22
91	氯氰菊酯-3,4	52315-07-8	Cypermethrin-3,4	25.024	163>127	6	163>91	14

92	精噁禾灵	76578-14-8	Quizalofop-ethyl	25.055	372>299	14	372>272	10
93	氟氰菊酯-2	70124-77-5	Flucythrinate-2	25.216	199>157	10	199>107	22
94	氰戊菊酯-1	51630-58-1	Fenvalerate-1	25.840	419>225	6	419>167	12
95	唑菌胺酯	175013-18-0	Pyraclostrobin	25.950	164>132	14	164>77	28
96	氟胺氰菊酯-1	69409-94-5	Fluvalinate-1	25.962	250>55	20	250>200	20
97	氟胺氰菊酯-2	69409-94-5	Fluvalinate-2	26.031	250>55	20	250>200	20
98	氰戊菊酯-2	51630-58-1	Fenvalerate-2	26.082	419>225	6	419>167	12
99	苯醚甲环唑-1	119446-68-3	Difenoconazole-1	26.407	323>265	14	323>202	28
100	苯醚甲环唑-2	119446-68-3	Difenoconazole-2	26.489	323>265	14	323>202	28
101	溴氰菊酯-1	52918-63-5	Deltamethrin-1	26.520	253>93	20	253>172	8
102	溴氰菊酯-2	52918-63-5	Deltamethrin-2	26.784	253>93	20	253>172	8
103	恶唑酮菌	13180-57-3	Famoxadone	27.285	330>224	10	330>196	22

结果讨论

3.1 农药混合标准溶液色谱图

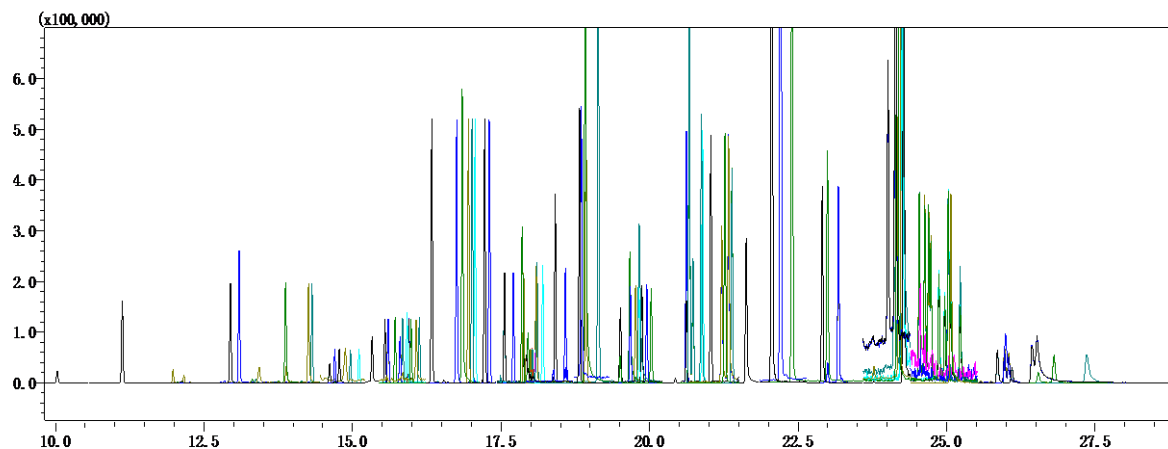
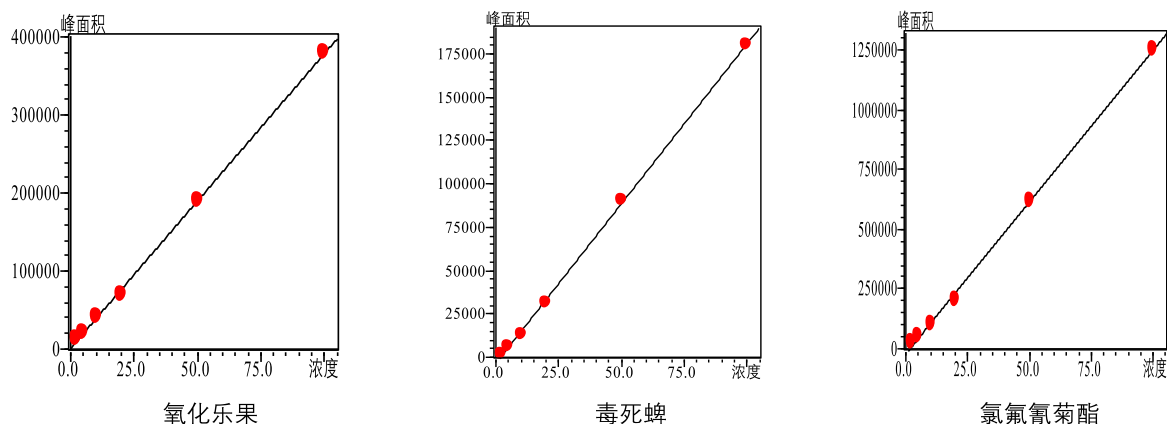


图 2 农药混合标样的 MRM 图 (50 $\mu\text{g/L}$)

3.2 标准曲线

用葡萄酒空白基质溶液分别配制浓度为 2.0、5.0、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合农药标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。



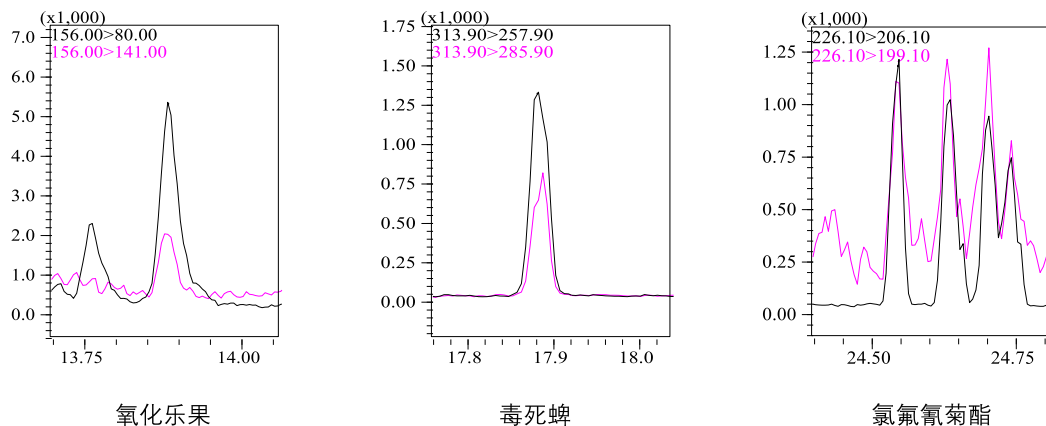


图3 部分农药组分标准曲线及质量色谱图 (2.0 µg/L)

表2 各农药组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)及加标回收率结果

No.	化合物名称	相关系数r	LOD (µg/L)	加标浓度7.0 µg/kg	
				平均回收率(%)	RSD(% n=5)
1	敌敌畏	0.9997	0.20	111.1	4.6
2	敌草腈	0.9994	0.10	108.4	4.5
3	杀虫环	0.9992	0.04	111.1	7.1
4	2-苯基苯酚	0.9991	0.09	107.5	4.3
5	氧化乐果	0.9996	0.30	82.4	5.9
6	二苯胺	0.9991	0.18	103.3	2.4
7	灭线磷	0.9992	0.05	97.3	4.6
8	百治磷	0.9997	0.06	87.6	2.2
9	治螟磷	0.9991	0.05	104.5	5.5
10	久效磷	0.9995	0.07	80.9	4.7
11	硫线磷	0.9996	0.08	95.2	4.9
12	甲拌磷	0.9991	0.06	104.1	4.9
13	alpha-六六六	0.9993	0.09	107.4	4.5
14	乐果	0.9997	0.06	94.6	2.9
15	莠去津	0.9993	0.09	98.6	2.9
16	beta-六六六	0.9991	0.08	102.1	4.6
17	五氯硝基苯	0.9984	0.10	100.7	4.5
18	gamma-六六六	0.9990	0.10	102.7	4.1
19	特丁硫磷	0.9988	0.10	102.3	6.0
20	炔敌稗	0.9995	0.30	95.7	5.6
21	地虫磷	0.9991	0.04	102.0	5.0
22	二嗪农	0.9991	0.05	97.8	5.8
23	磷胺	0.9996	0.13	89.5	3.3
24	啞霉胺	0.9996	0.04	104.2	2.3
25	百菌清	0.9982	0.11	81.3	5.5
26	delta-六六六	0.9994	0.03	101.7	4.1
27	敌稗	0.9984	0.02	90.9	3.0

28	甲基毒死蜱	0.9989	0.05	98.5	4.2
29	乙烯菌核利	0.9993	0.05	102.6	4.8
30	甲基对硫磷	0.9993	0.07	101.2	3.8
31	甲霜灵	0.9996	0.01	115.1	2.7
32	七氯	0.9995	0.09	104.8	5.5
33	杀螟硫磷	0.9996	0.05	97.2	4.2
34	马拉硫磷	0.9997	0.05	103.3	5.0
35	异丙甲草胺	0.9997	0.02	107.7	4.7
36	毒死蜱	0.9997	0.06	98.6	3.2
37	倍硫磷	0.9994	0.04	100.6	5.8
38	氯酞酸甲酯	0.9992	0.05	98.1	5.3
39	艾氏剂	0.9989	0.25	105.7	5.8
40	对硫磷	0.9995	0.04	103.8	4.1
41	三唑酮	0.9993	0.05	105.5	4.2
42	水胺硫磷	0.9996	0.05	105.8	4.3
43	三氯杀螨醇	0.9992	0.04	110.7	3.5
44	甲基异柳磷	0.9996	0.04	111.4	5.3
45	氟虫腈	0.9996	0.02	94.8	4.2
46	稻丰散	0.9995	0.05	97.0	4.9
47	啶硫磷	0.9996	0.40	105.8	5.0
48	噻菌灵	0.9991	0.02	93.0	3.6
49	腐霉利	0.9994	0.01	104.0	4.7
50	杀扑磷	0.9996	0.02	96.4	4.2
51	稻瘟灵	0.9994	0.04	101.4	3.9
52	抑霉唑	0.9993	0.10	99.8	2.0
53	丙溴磷	0.9996	0.03	96.1	5.7
54	三赛唑	0.9995	0.15	86.3	2.9
55	乐灭草	0.9996	0.05	111.6	4.1
56	p,p'-滴滴伊	0.9996	0.04	105.2	4.5
57	醚菌酯	0.9994	0.06	104.5	4.1
58	狄氏剂	0.9984	0.30	95.4	6.4
59	异狄氏剂	0.9995	0.45	102.9	5.0
60	乙硫磷	0.9994	0.06	102.6	4.4
61	p,p'-滴滴涕	0.9995	0.03	104.2	5.6
62	o,p'-滴滴涕	0.9996	0.03	108.6	4.8
63	灭普宁	0.9994	0.04	96.9	2.0
64	三唑磷	0.9995	0.10	92.5	4.4
65	唑草酮	0.9994	0.04	93.3	4.4
66	丙环唑	0.9993	0.17	96.5	2.1
67	苯氧喹啉	0.9993	0.06	98.6	3.2

68	p,p'-滴滴涕	0.9995	0.05	105.0	3.9
69	戊唑醇	0.9992	0.06	98.4	1.5
70	异菌脲	0.9994	0.09	93.6	2.5
71	联苯菊酯	0.9996	0.07	95.1	3.9
72	甲氰菊酯	0.9993	0.15	94.5	4.4
73	伏杀磷	0.9995	0.03	92.0	3.2
74	氯氟氰菊酯	0.9994	2.50	92.1	2.7
75	甲基谷硫磷	0.9989	0.12	71.2	6.8
76	氯菊酯	0.9991	1.20	92.1	1.8
77	蝇毒磷	0.9997	0.20	81.8	2.2
78	哒螨灵	0.9994	0.20	94.7	2.8
79	咪鲜胺	0.9986	0.60	91.2	5.6
80	丙密草酯	0.9996	0.03	92.9	3.2
81	氟氯氰菊酯	0.9994	2.40	93.6	2.2
82	氯氰菊酯	0.9992	3.00	92.2	3.0
83	氟氰菊酯	0.9989	1.50	90.4	4.0
84	精噻禾灵	0.9991	0.12	92.4	3.6
85	氰戊菊酯	0.9994	0.50	87.6	2.0
86	唑菌胺酯	0.9996	0.60	72.0	5.0
87	氟胺氰菊酯	0.9993	0.40	80.5	4.4
88	苯醚甲环唑	0.9991	0.60	91.2	4.8
89	溴氰菊酯	0.9991	2.00	80.0	2.9
90	恶唑酮菌	0.9994	0.40	81.9	3.1

3.3 回收率测试

在葡萄酒空白基质样品中加入农药混合标准溶液，加标浓度为 7.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照前述前处理，平行处理 5 份，样品加标回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

对市售的葡萄酒样品进行检测，其中某品牌葡萄酒检测出甲霜灵，含量分别为 0.08 mg/kg 。该样品色谱图见图 4。

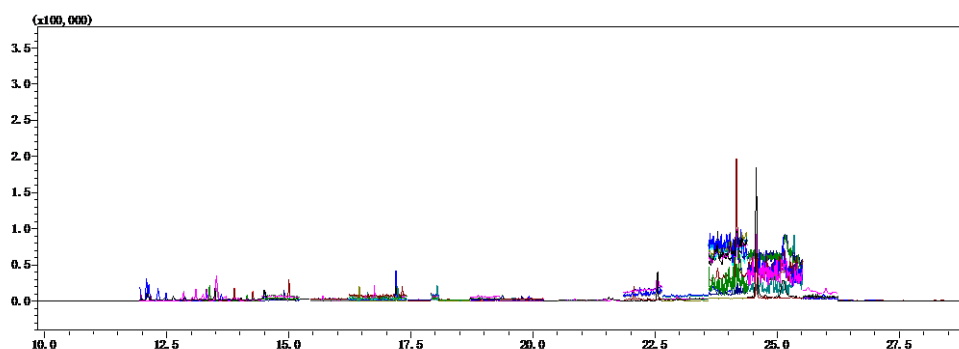


图 4 葡萄酒样品 MRM 色谱图

■ 结论

采用 QuEnChERS 方法结合岛津公司程序升温进样 – 三重四极杆气相色谱质谱仪，对葡萄酒中 90 种农药残留进行分析。该方法重复性好，灵敏度高，90 种农药组分加标回收率在 71~116% 之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。