

# 固相萃取—气相色谱/质谱法同时测定咖啡干果皮中 24 种农药残留

Simultaneous determination of 24 kinds of pesticide residues in coffee peel by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

刘 超<sup>1</sup> 梅丽宝<sup>1</sup> 尹海飞<sup>1</sup> 李树珍<sup>1</sup> 龙宇宙<sup>2</sup>

LIU Chao<sup>1</sup> MEI Li-bao<sup>1</sup> YIN Hai-fei<sup>1</sup> LI Shu-zhen<sup>1</sup> LONG Yu-zhou<sup>2</sup>

(1. 保山市质量技术监督综合检测中心, 云南 保山 678000;

2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南 万宁 571533)

(1. Baoshan Quality and Technical Supervision Comprehensive Testing Center,

Baoshan 678000, China; 2. Flavor Beverage Institute, Chinese Academy of Tropical

Agriculture Science, Wanning, Hainan 571533, China)

**摘要:**目的:建立一种同时分析咖啡干果皮中 24 种农药残留的固相萃取—气相色谱/质谱方法。方法:样品用水润湿,加入乙腈提取,过 ProElut TPC 固相萃取柱净化,乙腈—甲苯( $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲苯}}=3:1$ )洗脱,氮吹浓缩,并采用峰面积内标法定量。结果:在 28 min 内 24 种农药得到很好的分离,农药残留量为 0.016~0.400 mg/kg,方法的线性良好,相关系数为 0.997 9~0.999 9,定量限为 0.01~0.03 mg/kg。当农药加标水平为 0.03,0.30 mg/kg 时,加标回收率分别为 65.2%~108.5%和 81.4%~105.7%,日内精密度相对标准偏差分别为 3.7%~6.8%和 2.5%~5.9%,日间精密度相对标准偏差为 4.2%~7.2%和 2.8%~6.4%。当采用乙腈—甲苯( $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲苯}}=3:1$ )作洗脱溶剂、ProElut TPC 固相萃取小柱作净化柱时,洗脱和净化效率最高,效率值为 95%。结论:该方法各性能参数均满足国家标准要求,测定结果准确、可靠,能运用于咖啡干果皮中多组分农药残留的定性和定量分析。

**关键词:**固相萃取技术;气相色谱—质谱法;咖啡干果皮;农药残留

**Abstract: Objective:** A solid phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) method was developed for the simultaneous determination of 24 pesticide residues in coffee peel.

**Methods:** The sample was wetted with water, extracted with acetonitrile, the extract solution is concentrated and then purified with ProElut TPC solid phase extraction column, eluted with acetonitrile and toluene=3:1, after concentration, the sample was determined by GC-MS and the peak area was measured by internal standard method. **Results:** The 24 pesticides were separated well within 28 minutes. The residue of pesticide was in the range of 0.016~0.400 mg/kg, the linearity of the method was good, the correlation coefficient  $r$  was between 0.997 9~0.999 9, the quantitative limit was between 0.01~0.03 mg/kg, when the concentration of pesticide is 0.03 mg/kg and 0.30 mg/kg, the recovery rate is between 65.2%~108.5% and 81.4%~105.7%, The relative standard deviation of intra day precision is between 3.7%~6.8% and 2.5%~5.9%, and the relative standard deviation of daytime precision is between 4.2%~7.2% and 2.8%~6.4%, compared with acetonitrile: toluene=3:1, as eluting solvent and ProElut TPC as purification column, the elution and purification efficiency were the highest, and the recovery was 95%. **Conclusion:** The performance parameters of the method meet the requirements of national standards, and the determination results are accurate and reliable. It can be applied to the qualitative and quantitative analysis of multi-component pesticide residues in dried coffee peel.

**基金项目:**国家市场监督管理总局科技计划项目(编号:2019KM068)

**作者简介:**刘超,男,保山市质量技术监督综合检测中心工程师,硕士。

**通信作者:**梅丽宝(1970—),女,保山市质量技术监督综合检测中心高级工程师,硕士。E-mail: 1259066294@qq.com

**收稿日期:**2022-05-07 **改回日期:**2022-11-08

**Keywords:** solid phase extraction technology; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); coffee peel; pesticide residue

咖啡与可可、茶叶并称世界三大饮料,是仅次于石油的第二大世界贸易产品,全球咖啡及其制品的消费人数已超过 15 亿<sup>[1]</sup>。作为咖啡副产物的咖啡果皮,质量约占咖啡鲜果的 43%~50%,每年中国咖啡生产过程中有 40 万 t 鲜果皮产生,除少量用于沤肥外,大量被丢弃<sup>[2]</sup>。目前,有关咖啡果皮的研究较多,如咖啡果皮成分研究<sup>[3-5]</sup>、咖啡果皮活性物质分析<sup>[6-9]</sup>、咖啡果皮茶<sup>[10-12]</sup>、咖啡果皮酒新产品研发<sup>[13-14]</sup>等。其中较为成熟的研究是将咖啡鲜果皮晒干后,制成干果皮泡水喝,其味道香甜,深受消费者喜爱。但是,咖啡作为农作物,种植过程中会施用农药,因此咖啡果皮农药残留问题是消费者关注的热点。而有关农药残留的检测方法主要有快速试剂盒法<sup>[15]</sup>、分光光度法<sup>[16]</sup>、色谱法<sup>[17-18]</sup>、质谱法<sup>[19-20]</sup>等。快速试剂盒法只能初步筛查样品中是否存在农药残留,不能准确定量;分光光度法只适用于部分农药残留的检测;气相色谱法对农药残留假阳性峰不能准确识别,存在误判;气相色谱—质谱法因具有分析准确、灵敏度高、线性范围宽等优点被广泛应用<sup>[21-24]</sup>,已成为当前农残检测技术的重要手段<sup>[25-26]</sup>。

针对咖啡果皮基质成分复杂:含糖类、脂肪、蛋白质、粗纤维、咖啡因、花青素、绿原酸、葫芦巴碱、生物碱等<sup>[27]</sup>,在农残检测过程中存在基质效应高、回收率低、检测结果不准确的问题。研究拟通过优化提取溶剂、控制洗脱溶剂极性、选择合适的固相萃取净化填料,建立固相萃取净化技术—气相色谱/质谱法同时测定咖啡干果皮中 24 种农药残留的方法,为咖啡干果皮中多种农药残留的检测提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

咖啡干果皮:采自云南省保山市、普洱市、临沧市、德宏州,共 12 份样品,常温密封贮藏;

农药标准物质(敌敌畏、甲胺磷、异丙威、灭线磷、甲拌磷、二嗪磷、氯唑磷、久效磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、甲基对硫磷、倍硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、对硫磷、二甲戊灵、啶硫磷、水胺硫磷、三唑醇、杀扑磷、溴虫腈、丙环唑、三唑磷、戊唑醇、环氧七氯):质量浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,1.2 mL/支,坛墨质检—标准物质中心;

正己烷、乙腈、丙酮、甲苯:色谱纯,美国 Supelco 公司;  
水:UP 超纯水,实验室自制;

ProElut Florisil 固相萃取小柱:500 mg/6 mL,迪马科技有限公司;

Mega BE Carb/ $\text{NH}_2$  固相萃取小柱:500 mg/6 mL,美国 Agilent Technologies 公司;

ProElut TPC 固相萃取小柱:3 g/12 mL,迪马科技有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

气相色谱—质谱联用仪:7890A-5975C 型,配有 EI 电子轰击离子源,美国 Agilent Technologies 公司;

石英毛细管色谱柱:ZB-1701 型,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ,广州菲罗门科学仪器有限公司;

电子分析天平:MS205DM 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

超声仪:AS3120 型,北京华瑞博远科技发展有限公司;

氮吹浓缩装置:MTN-2800W 型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;

旋转蒸发仪:RE-3000 型,上海亚荣生化仪器厂;

离心机:TDL-40B 型,上海安亭科学仪器厂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 混合标准工作溶液的配制

(1) 混合标准储备液:以丙酮为溶剂,依次吸取 24 种农药标准物质各 1.00 mL 于 25.00 mL 棕色容量瓶中,定容,摇匀,配制成质量浓度为 4.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的储备液。

(2) 内标溶液:准确移取质量浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的环氧七氯标准溶液 1.00 mL,用丙酮定容至 2.00 mL,配成质量浓度为 50.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的内标溶液。

(3) 混合标准工作液:分别移取 0.00,0.20,0.50,1.00,2.50,5.00 mL 混合标准储备液于 10.00 mL 棕色容量瓶中,用空白基质溶液定容,配制成质量浓度分别为 0.00,0.08,0.20,0.40,1.00,2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准工作液,移取 1.00 mL 于 1.5 mL 进样瓶中,加入 20  $\mu\text{L}$  内标溶液,使内标浓度为 1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2.2 试样的制备 取咖啡干果皮 400 g,按四分法取样,粉碎,过 0.22 mm 孔径筛网。

1.2.3 试样的提取 称取 5.00 g 试样于 50 mL 塑料离心管中,加 3.0 mL 水润湿,加入 20  $\mu\text{L}$  内标和 30 mL 乙腈,盖紧塞子,超声提取 30 min,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液,加入 20 mL 乙腈,重复上述操作,合并离心液于 150 mL 鸡心瓶中,45  $^{\circ}\text{C}$  水浴减压蒸发近干,加入 2.0 mL 丙酮溶解,待净化。

1.2.4 试样的净化 将 ProElut TPC 固相萃取小柱安装于固相萃取装置上,用 5.0 mL 乙腈—甲苯( $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲苯}}=3:1$ )预淋洗小柱,待淋洗液到达吸附层表面时,将浓缩

液转移至固相萃取柱中,下接 10 mL 比色管,用 10 mL 洗脱液洗脱,控制流速为 2~3 mL/min,收集洗脱液于 10 mL 比色管中,45 ℃水浴氮吹浓缩近干,用 1.0 mL 丙酮溶解,定容,过 0.22 μm 尼龙滤头,供气相色谱—质谱联用仪测定。

### 1.2.5 分析条件

(1) 色谱条件:升温程序为 80 ℃保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 200 ℃,保持 7 min,以 20 ℃/min 升温至 265 ℃,保持 10 min;载气(He)流速 1.0 mL/min,压力 70.3 kPa,进样口温度 260 ℃,进样量 1.0 μL,不分流进样。

(2) 质谱条件:电子能量 70 eV;传输线温度 280 ℃;离子源温度 200 ℃;选择离子(SIM)监测模式;扫描时间 5~28 min。

1.2.6 方法的定量限、回收率和精密度测定 取咖啡干果皮空白样品,按试验方法处理后,测定被测样品信号强度  $S$  与噪音强度  $N$ ,按  $S/N=10$  计算定量限;另取两份咖啡干果皮空白样品,分别在 0.03,0.30 mg/kg 水平进行加标试验,重复测定 6 次,计算加标回收率和日内精密度,同时取相同含量的对照品,连续监测 6 d,计算方法的日间精密度。

1.2.7 试验分析 依次准确吸取 1.0 μL 标准工作液及处理后的样品溶液注入气相色谱—质谱联用仪(GC-MS),以保留时间和离子丰度比定性,以峰面积内标法定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取溶剂的选择

查阅相关资料<sup>[28-30]</sup>,农药残留检测常用的提取溶剂有石油醚、丙酮、乙腈。石油醚作为提取溶剂时,主要用于油脂含量高、极性小的有机氯类农药化合物的提取,如 GB/T 5009.19—2008《食品中有机氯农药多组分残留量的测定》,对极性较大的农残化合物提取效率低。丙酮作为提取溶剂,适用于大多数农残的提取,特别是极性较大的有机磷类农药的提取,如 GB/T 5009.20—2003《食品中有机磷农药残留量的测定》,但丙酮在提取过程中,植物组织中的油脂和色素也会被提取出来,严重影响后续的净化处理<sup>[31]</sup>。乙腈作提取剂时,提取效率高、溶出杂质少、后处理简便<sup>[32]</sup>。因此,选择乙腈作为提取溶剂。

### 2.2 洗脱溶剂和固相萃取小柱的选择

3 种不同的洗脱溶剂[正己烷—丙酮( $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=9:1$ )、丙酮、乙腈—甲苯( $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲苯}}=3:1$ )]对 3 种不同填料固相萃取小柱(ProElut Florisil 固相萃取小柱、Mega BE Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱、ProElut TPC 固相萃

取小柱)中农残的洗脱效率见表 1。

由表 1 可知,吸附于 ProElut Florisil 固相萃取小柱中的农药残留洗脱效果为乙腈—甲苯>丙酮>正己烷—丙酮;吸附于 Mega BE Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱中的农药残留洗脱效果为乙腈—甲苯>丙酮>正己烷—丙酮;吸附于 ProElut TPC 固相萃取小柱中的农药残留洗脱效果为乙腈—甲苯>丙酮>正己烷—丙酮,说明选取正己烷—丙酮和丙酮作为洗脱溶剂时,24 种农药洗脱效率值均低于乙腈—甲苯溶液,同时误差也最大。当用正己烷—丙酮作洗脱溶剂时,吸附在 ProElut Florisil 固相萃取小柱和 Mega BE Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱上的敌敌畏、甲拌磷较难被洗脱。由图 1 可知,敌敌畏、甲拌磷在 GC-MS 中的响应值非常低,主要与农药的结构及洗脱溶剂的极性有关,而被检测的农药多为有机磷类和杂环类结构,极性大,依据相似相溶原理,当用极性较低的溶剂正己烷—丙酮和丙酮时,极性大的农药化合物较难被洗脱,当增大极性,用乙腈—甲苯洗脱时,被检测的农药化合物较易被洗脱。

在正己烷—丙酮( $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=9:1$ )洗脱溶剂体系下,3 种固相萃取小柱的净化效果为 ProElut TPC 固相萃取小柱>ProElut Florisil 固相萃取小柱>Mega BE Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱;在丙酮洗脱溶剂体系下,3 种固相萃取小柱的洗脱效果为 ProElut TPC 固相萃取小柱>ProElut Florisil 固相萃取小柱>Mega BE Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱;在乙腈—甲苯( $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲苯}}=3:1$ )洗脱溶剂体系下,3 种固相萃取小柱的洗脱效果为 ProElut TPC 固相萃取小柱>Mega BE Carb/NH<sub>2</sub>>固相萃取小柱 ProElut Florisil 固相萃取小柱。3 种固相萃取小柱的洗脱净化效率存在差异,主要与固相萃取小柱的填充材料有关,Florisil 固相萃取小柱以无机材料弗罗里硅藻土(MgO·SiO<sub>2</sub>)为主,是一种高选择性能的吸附剂,主要吸附油脂、烃类含氮化合物及色素;Mega BE Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱以石墨化碳(CARB)和氨基(NH<sub>2</sub>)为主,主要通

表 1 农药标准物质在不同固相萃取小柱和洗脱溶剂下的洗脱效率

Table 1 Elution efficiency values of pesticide reference materials in different solid phase extraction columns and eluting solvents %

| 固相萃取小柱                       | 正己烷—丙酮 | 丙酮 | 乙腈—甲苯 |
|------------------------------|--------|----|-------|
| ProElut Florisil             | 33     | 63 | 88    |
| Mega BE Carb/NH <sub>2</sub> | 31     | 53 | 89    |
| ProElut TPC                  | 75     | 86 | 95    |

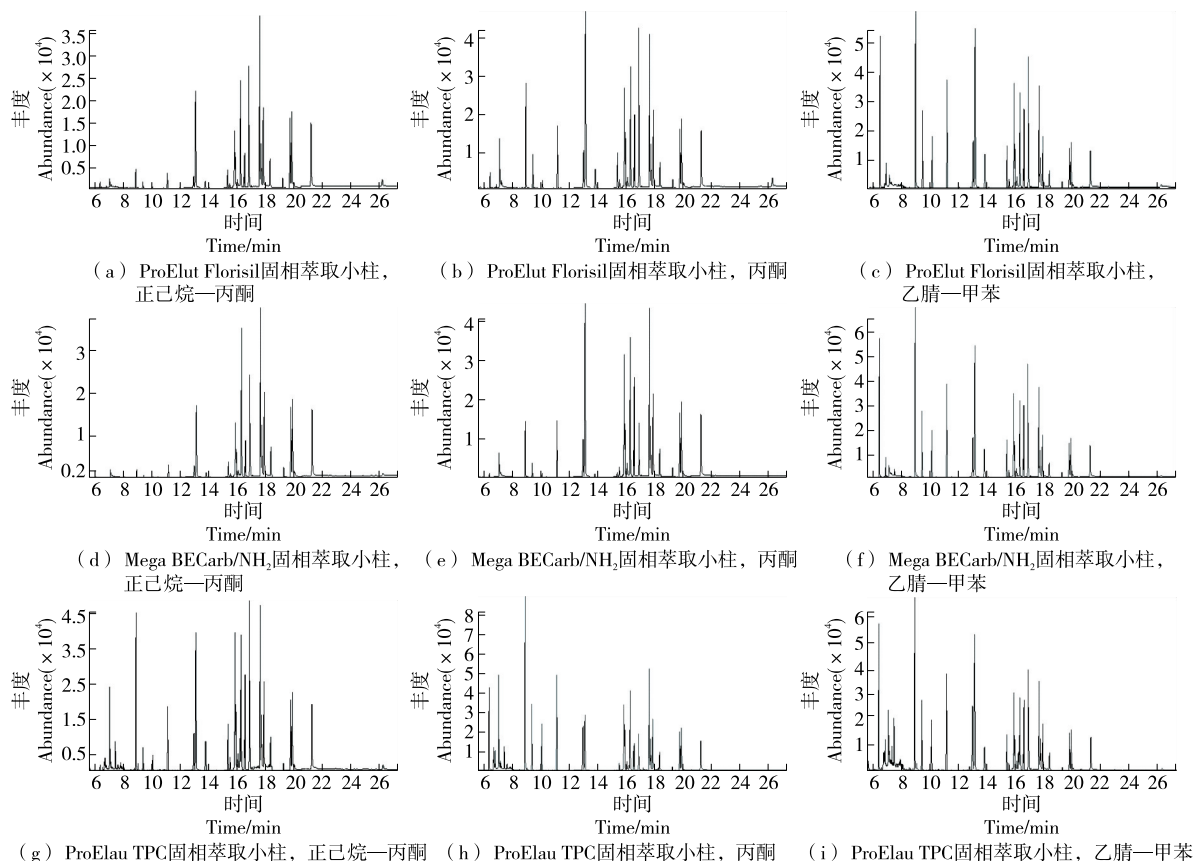


图 1 24 种农残标准溶液(1.00  $\mu\text{g/mL}$ )在不同固相萃取小柱和洗脱溶剂中选择离子流色谱图

Figure 1 The SIM chromatogram of 24 kinds of pesticide residue standard solution (1.00  $\mu\text{g/mL}$ ) in different solid phase extraction column and different eluent

过离子交换和极性吸附达到保留的作用;ProElut TPC 固相萃取小柱是以高聚物 PAS、石墨化碳(CARB)和硫酸镁为主,是与  $\text{NH}_2$  相似的吸附柱,但具有比  $\text{NH}_2$  更强的离子交换能力,可用于去除农残分析中的金属离子、有机酸、色素和酚类物质。24 种农残在 ProElut TPC 固相萃取小柱上的吸附效率最低,经 GC-MS 检测,目标峰最多,其次为 ProElut Florisil 固相萃取小柱,吸附最大的为 Mega BE Carb/ $\text{NH}_2$  固相萃取小柱。

综上,选择乙腈—甲苯( $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲苯}}=3:1$ )作为洗脱溶剂,ProElut TPC 固相萃取小柱作为净化柱。

### 2.3 分析条件的优化

以两相邻色谱峰分离度 $\geq 1.5$ 为原则,优化气相色谱条件,通过全扫描获得混合标准农药总离子流图(TIC),根据总离子流图中目标化合物的保留时间和质荷比( $m/z$ ),确定选择离子扫描(SIM)模式下的分析条件,24 种农药残留的保留时间、定性离子、定量离子及丰度见表 2。

### 2.4 校准曲线及其相关性

由图 2 可知,24 种农药在 28 min 内得到较好分离,

各农药在质量浓度为 0.016~0.400 mg/kg 时线性关系良好,其相关系数为 0.997 9~0.999 9,符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》定量分析要求。

### 2.5 方法的定量限、回收率和精密度

由表 3 可知,24 种农药残留的方法定量限为 0.01~0.03 mg/kg;0.03 mg/kg 加标水平下,回收率为 65.2%~108.5%,日内精密度相对标准偏差(RSD)为 3.7%~6.8%,日间精密度相对标准偏差为 4.2%~7.2%;0.30 mg/kg 加标水平下,回收率为 81.4%~105.7%,日内精密度相对标准偏差为 2.5%~5.9%,日间精密度相对标准偏差为 2.8%~6.4%,符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》要求。

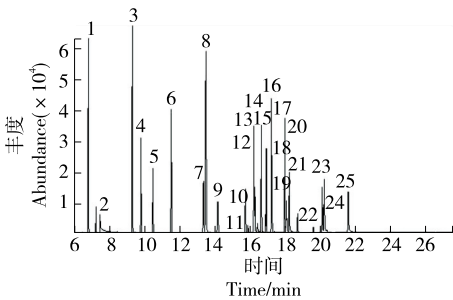
### 2.6 实际样品分析

运用建立的方法对保山市、普洱市、临沧市、德宏州 4 个咖啡主产区的 12 份咖啡干果皮样品进行农药残留检测,结果表明:2 份样品检出毒死蜱,含量分别为 0.041, 0.037 mg/kg;1 份样品检出戊唑醇,含量为 0.058 mg/kg,为了进一步验证方法的准确性,将检测出毒死蜱和戊唑

表2 24种农药保留时间、定量和定性离子、线性方程等相关参数表

Table 2 Retention times, quantitative and qualitative ions etc. correlation parameters of 10 organophosphorous pesticides

| 农药名称     | 保留时间/min      | 定量离子     |          | 定性离子     |         | 线性方程             | 相关系数    |
|----------|---------------|----------|----------|----------|---------|------------------|---------|
| 环氧七氯(内标) | 16.266        | 351(100) | 353(100) | 355(43)  |         |                  |         |
| 敌敌畏      | 6.389         | 109(100) | 185(34)  | 220(7)   |         | $Y=5.252C-0.225$ | 0.999 6 |
| 甲胺磷      | 7.105         | 94(100)  | 95(108)  | 141(50)  |         | $Y=0.427C-0.025$ | 0.997 9 |
| 异丙威      | 8.900         | 121(100) | 168(36)  | 130(25)  |         | $Y=6.040C-0.163$ | 0.999 4 |
| 灭线磷      | 9.394         | 158(100) | 200(42)  | 242(20)  | 168(16) | $Y=1.655C-0.092$ | 0.999 0 |
| 甲拌磷      | 10.076        | 260(100) | 121(160) | 231(56)  | 153(3)  | $Y=4.236C-0.207$ | 0.999 6 |
| 二嗪磷      | 11.125        | 304(100) | 179(192) | 137(172) |         | $Y=2.013C-0.134$ | 0.999 1 |
| 氯唑磷      | 12.962        | 161(100) | 257(55)  | 285(40)  | 313(15) | $Y=1.351C-0.124$ | 0.998 2 |
| 久效磷      | 13.101        | 127(100) | 109(45)  | 95(27)   |         | $Y=1.044C-0.021$ | 0.999 7 |
| 甲基毒死蜱    | 13.787        | 286(100) | 288(70)  | 197(5)   |         | $Y=1.204C-0.098$ | 0.999 2 |
| 毒死蜱      | 15.357        | 314(100) | 258(57)  | 286(42)  |         | $Y=2.013C-0.195$ | 0.999 3 |
| 甲基对硫磷    | 15.482        | 263(100) | 233(65)  | 246(10)  | 200(6)  | $Y=0.907C-0.018$ | 0.999 9 |
| 倍硫磷      | 15.837        | 278(100) | 169(16)  | 153(9)   |         | $Y=1.235C-0.058$ | 0.998 9 |
| 马拉硫磷     | 15.898        | 173(100) | 158(36)  | 143(15)  |         | $Y=3.254C-0.438$ | 0.999 3 |
| 杀螟硫磷     | 16.085        | 277(100) | 260(52)  | 247(60)  |         | $Y=0.847C-0.032$ | 0.999 0 |
| 对硫磷      | 16.501        | 291(100) | 186(23)  | 235(35)  | 263(11) | $Y=2.113C-0.279$ | 0.998 8 |
| 二甲戊灵     | 16.553        | 252(100) | 220(20)  | 162(12)  |         | $Y=1.125C-0.102$ | 0.997 9 |
| 啶硫磷      | 16.841        | 146(100) | 298(28)  | 157(66)  |         | $Y=0.974C-0.085$ | 0.999 8 |
| 水胺硫磷     | 16.881        | 136(100) | 230(26)  | 289(22)  |         | $Y=4.005C-0.397$ | 0.998 6 |
| 三唑醇      | 17.602,17.862 | 112(100) | 168(81)  | 130(15)  |         | $Y=1.287C-0.102$ | 0.998 8 |
| 杀扑磷      | 17.701        | 145(100) | 157(5)   | 302(8)   |         | $Y=1.004C-0.132$ | 0.999 4 |
| 溴虫腈      | 19.232        | 247(100) | 328(47)  | 408(42)  |         | $Y=0.142C-0.021$ | 0.999 9 |
| 丙环唑      | 19.739,19.858 | 259(100) | 173(97)  | 261(65)  |         | $Y=0.936C-0.103$ | 0.999 2 |
| 三唑磷      | 20.005        | 161(100) | 172(47)  | 257(38)  |         | $Y=0.741C-0.054$ | 0.999 2 |
| 戊唑醇      | 21.227        | 250(100) | 163(55)  | 252(38)  |         | $Y=1.232C-0.114$ | 0.998 4 |



1. 敌敌畏 2. 甲胺磷 3. 异丙威 4. 灭线磷 5. 甲拌磷 6. 二嗪磷 7. 氯唑磷 8. 久效磷 9. 甲基毒死蜱 10. 毒死蜱 11. 甲基对硫磷 12. 倍硫磷 13. 马拉硫磷 14. 杀螟硫磷 15. 环氧七氯(内标) 16. 对硫磷 17. 二甲戊灵 18. 啶硫磷 19. 水胺硫磷 20. 三唑醇 21. 杀扑磷 22. 溴虫腈 23. 丙环唑 24. 三唑磷 25. 戊唑醇

图2 24种农药标准溶液(0.4 μg/mL)选择离子流色谱图

Figure 2 The SIM chromatogram of 24 kinds of pesticides standard

醇的样品进液相色谱—质谱/质谱联用仪分析确证,结果一致。依据 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》进行判定,均未超出标准要求;其余样品均未检出,说明云南咖啡果皮农药残留安全状况总体良好。

3 结论

建立了一种同时分析咖啡干果皮中24种农药残留的固相萃取—气相色谱/质谱方法。该方法各性能参数经验证均满足国家标准要求,测定结果准确、可靠,能够运用于咖啡果皮中多组分农药残留的定性和定量分析。当选用乙腈—甲苯( $V_{乙腈}:V_{甲苯}=3:1$ )作洗脱溶剂、ProElut TPC 固相萃取小柱作净化柱时,净化和洗脱效能最高,效率为95%。从农药残留检出情况看,12批次样品中,3批次样品检出农药残留,依据 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》判定,均未

表 3 0.03,0.30 mg/kg 加标水平下 24 种农药残留的定量限、回收率和精密度  
Table 3 Limits of detection, recoveries and precisions of 24 kinds of pesticides at 0.03 mg/kg and 0.30 mg/kg spiked levels ( $n=6$ )

| 农药名称  | 0.03 mg/kg |             |             | 0.30 mg/kg |             |             | 定量限/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|----------------------------------|
|       | 回收率        | 日内精密度 RSD/% | 日间精密度 RSD/% | 回收率        | 日内精密度 RSD/% | 日间精密度 RSD/% |                                  |
| 敌敌畏   | 77.5       | 4.4         | 5.3         | 84.7       | 2.6         | 3.0         | 0.01                             |
| 甲胺磷   | 65.8       | 6.4         | 6.8         | 82.3       | 4.5         | 4.8         | 0.03                             |
| 异丙威   | 83.6       | 3.7         | 4.2         | 90.7       | 3.4         | 3.7         | 0.01                             |
| 灭线磷   | 85.9       | 4.6         | 4.9         | 88.2       | 4.1         | 4.6         | 0.01                             |
| 甲拌磷   | 70.8       | 5.7         | 5.8         | 81.4       | 4.9         | 5.3         | 0.02                             |
| 二嗪磷   | 108.5      | 6.2         | 6.5         | 103.4      | 3.5         | 3.9         | 0.01                             |
| 氯唑磷   | 87.5       | 4.9         | 5.3         | 88.7       | 5.1         | 5.4         | 0.02                             |
| 久效磷   | 90.7       | 4.4         | 4.5         | 91.5       | 2.5         | 2.8         | 0.01                             |
| 甲基毒死蜱 | 76.5       | 4.6         | 4.8         | 83.1       | 4.8         | 5.0         | 0.02                             |
| 毒死蜱   | 81.0       | 5.5         | 5.9         | 82.3       | 3.7         | 4.1         | 0.02                             |
| 甲基对硫磷 | 76.3       | 5.1         | 5.4         | 82.0       | 4.9         | 5.2         | 0.03                             |
| 倍硫磷   | 80.9       | 4.6         | 4.9         | 88.5       | 3.2         | 3.6         | 0.01                             |
| 马拉硫磷  | 72.8       | 5.0         | 5.3         | 84.1       | 4.7         | 4.9         | 0.02                             |
| 杀螟硫磷  | 78.5       | 3.9         | 4.2         | 86.7       | 2.8         | 2.9         | 0.03                             |
| 对硫磷   | 88.5       | 4.3         | 4.5         | 90.4       | 3.6         | 3.8         | 0.03                             |
| 二甲戊灵  | 90.6       | 4.8         | 5.1         | 94.3       | 4.9         | 5.5         | 0.01                             |
| 啶硫磷   | 87.4       | 5.6         | 5.9         | 86.2       | 4.3         | 4.8         | 0.01                             |
| 水胺硫磷  | 72.1       | 6.0         | 6.3         | 83.9       | 5.9         | 6.4         | 0.02                             |
| 三唑醇   | 108.5      | 3.8         | 4.2         | 105.7      | 3.3         | 3.6         | 0.01                             |
| 杀扑磷   | 77.5       | 4.9         | 5.5         | 89.0       | 5.1         | 5.5         | 0.02                             |
| 溴虫腈   | 68.7       | 5.4         | 5.9         | 82.0       | 5.0         | 5.4         | 0.03                             |
| 丙环唑   | 76.8       | 4.0         | 4.6         | 85.7       | 3.8         | 4.1         | 0.01                             |
| 三唑磷   | 65.2       | 6.8         | 7.2         | 84.6       | 5.2         | 5.6         | 0.03                             |
| 戊唑醇   | 80.5       | 5.2         | 5.5         | 95.7       | 4.6         | 5.1         | 0.01                             |

超出标准要求值,表明咖啡干果皮农残安全性较高。同时,由于此次采集的样品数量有限,在农残检测数据充分性上还有待完善,后续将加大对云南各咖啡主产区咖啡果皮农药残留的监测力度,以便更加准确、客观、科学、全面地评价云南咖啡果皮农药残留状况。

参考文献

[1] 孙娟,熊惠波.世界咖啡产销情况及中国咖啡产业发展分析[J].世界农业,2010(2): 38-40.  
SUN J, XIONG H B. Analysis of world coffee production and marketing and the development of China's coffee industry[J]. Word Agriculture, 2010(2): 38-40.  
[2] 刘丽,林珊,严亮,等.探讨咖啡果皮茶加工技术提高咖啡产品附加值[J].中国食品,2020(23): 107-108.  
LIU L, LIN S, YANG L, et al. To explore the processing technology of coffee peel tea and improve the added value of coffee products[J].

China Food, 2020, 803(23): 107-108.  
[3] 胡荣锁,董文江,宗迎,等.5个产区咖啡果皮成分分析与营养评价[J].热带作物学报,2018,39(5): 987-992.  
HU R S, DONG W J, ZONG Y, et al. Analysis and evaluation of nutritional components of coffee peel from five different growing regions[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2018, 39(5): 987-992.  
[4] 王丹丹,董文江,赵建平,等.剪切乳化辅助酶法提取咖啡果皮可溶性膳食纤维[J].热带作物学报,2019,40(3): 567-575.  
WANG DD, DONG W J, ZHAO J P, et al. Extraction of soluble dietary fiber from coffee peel by shear emulsification assisted enzyme method[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(3): 567-575.  
[5] 李晓娇,陈志刚,李丽,等.小粒咖啡果皮色素提取及稳定性研究[J].广州化工,2019,47(21): 95-98.  
LI X J, CHEN Z G, LI L, et al. Study on extraction and stability of pigment from pericarp of arabica coffee[J].Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(21): 95-98.

- [6] 张云鹤, 付晓萍, 梁文娟, 等. 云南小粒种咖啡果皮粗提物花青素成分及抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2016, 41(5): 219-223.  
ZHANG Y H, FU X P, LIANG W J, et al. Antioxidant activity and compoition of anthocyanins of crude from Yunnan arabica coffee husk[J]. Food Science and Technology, 2016, 41(5): 219-223.
- [7] 李晓娇, 付文相, 杨丽华, 等. 云南小粒咖啡果皮中果胶的提取及其水解物抑菌活性分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(11): 79-84.  
LI X J, FU W X, YANG L H, et al. Study on extraction of pectin from arabica coffea pomace and antibacterial activity of its hydrolysate[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(11): 79-84.
- [8] 王彦兵, 王晓媛, 肖兵, 等. 小粒咖啡果皮总黄酮提取工艺优化及其体外抗氧化活性分析[J]. 南方农业学报, 2020, 51(2): 385-393.  
WANG Y B, WANG X Y, XIAO B, et al. Optimization of extraction technology and in vitro antioxidant activity of total flavonoids from the pericarp of arabica coffee[J]. Journal of Southern Agriculture, 2020, 51(2): 385-393.
- [9] 陈小伟, 范昊安, 张婷, 等. 咖啡果皮酵素发酵过程中代谢产物与抗氧化功能评价[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(9): 18-25.  
CHEN X W, FAN H A, ZHANG T, et al. Study on evaluation of metabolites and antioxidant activity during the fermentation process of coffee peel Jiaosu[J]. Food Research and Development, 2019, 40(9): 18-25.
- [10] 何红艳, 程金焕, 黄家雄, 等. 咖啡果茶的制作工艺研究[J]. 农产品加工, 2020(3): 21-22, 28.  
HE H Y, CHENG J H, HUANG J X, et al. Study on the production technology of coffee peel tea[J]. Farm Products Processing, 2020, (3): 21-22, 28.
- [11] 罗娅婷, 张国忠, 谢恩翰, 等. 咖啡果皮茶制作工艺初步研究[J]. 普洱学院学报, 2018, 34(6): 15-17.  
LUO Y T, ZHANG G Z, XIE E H, et al. Preliminary study on the processing technology of coffee peel tea [J]. Journal of Puer University, 2018, 34(6): 15-17.
- [12] 文志华, 程金焕, 何红艳. 咖啡果皮茶的加工技术[J]. 食品安全导刊, 2019(18): 163.  
WEN Z H, CHENG J H, HE H Y. Processing technology of coffee peel tea[J]. China Food Safety Magazine, 2019(18): 163.
- [13] 尹雄, 李泽林, 付晓萍, 等. 云南小粒咖啡果皮粉发酵酸奶的研制[J]. 保鲜与加工, 2019, 19(3): 104-110.  
YIN X, LI Z L, FU X P, et al. Development of fermented yoghurt with Yunnan coffee pericarp powder[J]. Storage and Process, 2019, 19(3): 104-110.
- [14] 刘静, 傅冰, 刘苏瑶, 等. 云南咖啡果发酵型果酒的酿造[J]. 食品工业科技, 2017, 38(10): 194-199.  
LIU J, FU B, LIU S Y, et al. Study on wine brewing technology of coffee pulp grown in Yunnan province[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(10): 194-199.
- [15] 罗俊霞, 赵建波, 张刚, 等. 商品化农残速测试剂盒对农药的敏感性比较研究[J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2021, 39(3): 47-50.  
LUO J X, ZHAO J B, ZHANG G, et al. Comparative study on the sensitivity of commercial pesticide residue rapid test kits to pesticides[J]. Journal of Foshan University (Natural Sciences Edition), 2021, 39(3): 47-50.
- [16] 潘建文. 酶抑制分光光度法在蔬果农残检测中的应用探讨[J]. 福建农业科技, 2013(12): 53-55.  
PAN J W. Study on application of enzyme inhibition Spectrophotometry in the detection of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 2013(12): 53-55.
- [17] 熊俊杰, 刘超, 尹海飞, 等. 硫酸铜处理—气相色谱法测定洋葱中12种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2 246-2 251.  
XIONG J J, LIU C, YIN H F, et al. Determination of 12 kinds of organophosphorus pesticide residues in onion by copper sulfate treatment-gas chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(6): 2 246-2 251.
- [18] 孙志高, 盛冉, 郝静梅, 等. QuEChERS-高效液相色谱法检测柑橘中毒死蜥、吡虫啉和残杀威农残[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 68-72.  
SUN Z G, SHENG R, HAO J M, et al. Detected chlorpyrifos, imidacloprid, and propoxur residues in citrus by QuEChERS-high performance liquid chromatography method[J]. Food & Machinery, 2017, 33(6): 68-72.
- [19] 聂宏骞, 杨路平, 毛书青, 等. 分散液液微萃取—气相色谱—质谱法测定茶饮料中5种农药残留[J]. 食品科技, 2020, 45(7): 338-343.  
NIE H S, YANG L P, MAO S Q, et al. Determination of five pesticide residues in tea drinks by dispersive liquid-liquid microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(7): 338-343.
- [20] 黄小波, 刘维平. 基于 QuEChERS 的 UHPLC-MS/MS 同时检测鸡蛋中19种农药残留量[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 56-60.  
HUANG X B, LU W P. Simultaneous determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by UHPLC-MS/MS based on QuEChERS[J]. Food & Machinery, 2021, 37(10): 56-60.
- [21] 姚清华, 李捷, 林虬, 等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法同时测定银耳中17种杀虫剂残留[J]. 分析科学学报, 2021, 37(2): 211-216.  
YAO Q H, LI J, LIN Q, et al. Determination of seventeen insecticide residues in tremella fuciformis berk by QuEChERS-Gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(2): 211-216.
- [22] 黄小兰, 周祥德, 何旭峰, 等. QuEChERS 结合气相色谱—三重四极杆串联质谱法快速测定地参中63种农药残留[J]. 中国酿造, 2021, 40(3): 170-176.

- HUANG X L, ZHOU X D, HE X F, et al. Determination of 63 kinds of pesticide residues in *Lycopus lucidus* by QuEChERS-GC-MS/MS[J]. *China Brewing*, 2021, 40(3): 170-176.
- [23] 钱冲, 勾新磊, 周明强, 等. 气相色谱—质谱法在食品药品安全检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4 307-4 311.
- QIAN C, GOU X L, ZHOU M Q, et al. Application of gas chromatography-mass spectrometry in the safety detection of food and drug[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(11): 4 307-4 311.
- [24] 陶晓杰, 白龙律, 杜金凤, 等. 浅析 GC-MS/MS 在食品农残检测中的运用[J]. *食品界*, 2021(9): 101.
- TAO X J, BAI L L, DU J F, et al. Application of GC-MS/MS in the detection of agricultural residues in food[J]. *Food Industry*, 2021(9): 101.
- [25] MICHALIS K, FOTEINI K, VALERII R, et al. Serum levels of organochlorine pesticides in the general population of thessaly, greece, determined by HS-SPME GC-MS method[J]. *Environ Res*, 2016, 148: 318-321.
- [26] 李晓娟, 彭涛, 陈冬东, 等. 质谱法在食品样本农药残留分析中的应用进展[J]. *农药学报*, 2011, 13(16): 555-567.
- LI X J, PENG T, CHEN D D, et al. Application of mass spectrometry techniques for pesticides residue analysis in food matrix[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(16): 555-567.
- [27] 李贵平, 胡广发, 黄家雄. 小粒种咖啡生产新技术[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2020: 3-10.
- LI G P, HU G F, HUANG J X. New techniques for the production of arabica coffee[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2020: 3-10.
- [28] 李萍萍, 吴小芳, 万瑶, 等. 固相萃取—气相色谱—串联质谱法测定大蒜中 19 种有机磷农药残留量[J]. *农药学报*, 2014, 16(6): 720-727.
- LI P P, WU X F, WANG Y, et al. Determination of 19 organophosphorus pesticide residues in garlic using solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2014, 16(6): 720-727.
- [29] 胡业琴, 烯存显, 曹淑瑞, 等. 介孔氧化铝净化—气相色谱法同时测定蔬菜、水果及茶叶中 16 种有机磷农药残留[J]. *色谱*, 2014, 32(7): 784-788.
- HU Y Q, XI C X, CAO S R, et al. Simultaneous determination of 16 organophosphorus pesticide in vegetables' fruits and tea by gas chromatography coupled with clean-up by mesoporous alumina as solid-phase extraction adsorbent [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(7): 784-788.
- [30] SIVAPERUMAL P, ANAND P, RIDDH L. Rapid determination of pesticide residues in fruits and vegetables, using ultra-high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2015, 168(1): 356-365.
- [31] 张卫国, 章晓麟. 残留农药分析中提取溶剂的选择方法[J]. *公安大学学报(自然科学版)*, 2001, 23(3): 9-12.
- ZHANG W G, ZHANG X L. Selection of extraction solvent for pesticide residue analysis[J]. *Journal of People's Public Security University of China (Science and Technology)*, 2001, 23(3): 9-12.
- [32] 宾婕, 王以鑫, 胡建林, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速测定香茅草中 33 种农药残留量[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(3): 466-473.
- BIN J, WANG Y B, HU J L, et al. Rapid determination of 33 pesticide residues in citronella by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2021, 41(3): 466-473.
- 
- (上接第 46 页)
- [18] 蒲江华, 赵峡, 韩文伟, 等. 亲水作用色谱在糖类化合物分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2017, 12(3): 33-36.
- PU J H, ZHAO X, HAN W W, et al. Application of hydrophilic interaction chromatography in the analysis of sugars[J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2017, 12(3): 33-36.
- [19] 王立琦, 贺利民, 曾振灵, 等. 液相色谱—串联质谱检测兽药残留中的基质效应研究进展[J]. *质谱学报*, 2011, 32(6): 321-332.
- WANG L Q, HE L M, ZENG Z L, et al. Progress in matrix effect of veterinary drug residues analysis by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2011, 32(6): 321-332.
- [20] 刘永涛, 李乐, 徐春娟, 等. 固相萃取—高效液相色谱/串联质谱法测定水产品中硫酸新霉素残留量[J]. *分析科学学报*, 2017, 33(1): 6-10.
- LIU Y T, LI L, XU C J, et al. Determination of neomycin sulfate in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction[J]. *J Anal Sci*, 2017, 33(1): 6-10.
- [21] 钟水桥, 梁美艳. EMR-Lipid-超高效液相色谱—串联质谱法快速测定猪肉中多种氨基甲酸酯类农药残留量[J]. *现代食品*, 2020(6): 170-172.
- ZHONG S Q, LIANG M Y. Determination of multiple carbamate pesticide residues in pork by EMR-Lipid-UPLC-MS/MS[J]. *Mod Food*, 2020(6): 170-172.
- [22] 黄原飞, 姜晓祎, 周哲, 等. 分子印迹聚合物固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法检测水产品中 11 种氨基糖苷类药物残留[J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 454-461.
- HUANG Y F, LOU X W, ZHOU Z, et al. Determination of 11 kinds of aminoglycosides in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with molecularly imprinted polymers solid phase extraction[J]. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46(3): 454-461.