

# GC-MS/MS 法测定咖啡中 7 种农药残留量

## GCMSMS-367

**摘要：**本文参考团体标准《T/PCA 007-2024 咖啡中 7 种农药残留及相关化学品残留物的测定 气相色谱 - 质谱联用法》，采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了咖啡中草枯醚等 7 种农药残留物的检测方法。在 0.005~0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内建立基质内标曲线，7 种农药残留物线性相关系数  $r$  均大于 0.998，线性关系良好，取曲线最低点 0.005  $\mu\text{g}/\text{mL}$  溶液连续分析 6 次，各农药残留物峰面积 RSD 均小于 10%。加标回收率实验中，各组分回收率分布在 82.2%~120% 之间。该方法适用于生咖啡豆、焙炒咖啡豆、焙炒咖啡粉中草枯醚等 7 种农药残留量残留量的测定。

**关键词：**气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 咖啡 农药残留

### 技术特点：

- ❖ 制作基质标准工作溶液内标法曲线，减少了基质效应对定量结果的影响，定量更准确。
- ❖ 使用 QuEChERS 方法进行咖啡样品进行前处理，更加方便快捷。

咖啡作为一种风靡全球的饮品，正受到越来越多人的喜爱。一杯咖啡饮品的诞生需经过咖啡树种植、开花结果、咖啡果采摘、加工、咖啡豆的烘焙、研磨、冲泡等诸多流程，咖啡的品质和风味也会受到各个流程和工艺的影响。我国的咖啡种植主要集中在云南、海南和台湾等地区，其中云南是最主要的产区。随着国内咖啡消费市场的快速增长和咖啡种植业的逐步发展，越来越多的从业者开始关注咖啡质量和品质，其中咖啡树种植过程中的杀虫剂、除草剂等农药残留问

题也逐渐成为影响食品安全的重点。

本文参考普洱咖啡协会拟定的团体标准《T/PCA 007-2024 咖啡中 7 种农药残留及相关化学品残留物的测定 气相色谱 - 质谱联用法》，采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了咖啡中草枯醚、二溴磷等 7 种农药残留物的检测方法，可以为咖啡粉、咖啡豆等咖啡制品中农药残留量的测定提供依据。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：	SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$		
柱温程序：	40°C (1 min)_40°C /min_120°C _5°C /min_240°C _40°C /min_300°C (6 min)		
进样口温度：	280°C	离子源温度：	230°C
载气控制模式：	恒流, 1 mL/min	接口温度：	280°C
进样方式：	不分流进样	检测器电压：	调谐电压 +0.7 kV
不分流进样：	1 $\mu\text{L}$	采集方式：	MRM, 化合物信息见表 1

### 1.3 样品前处理

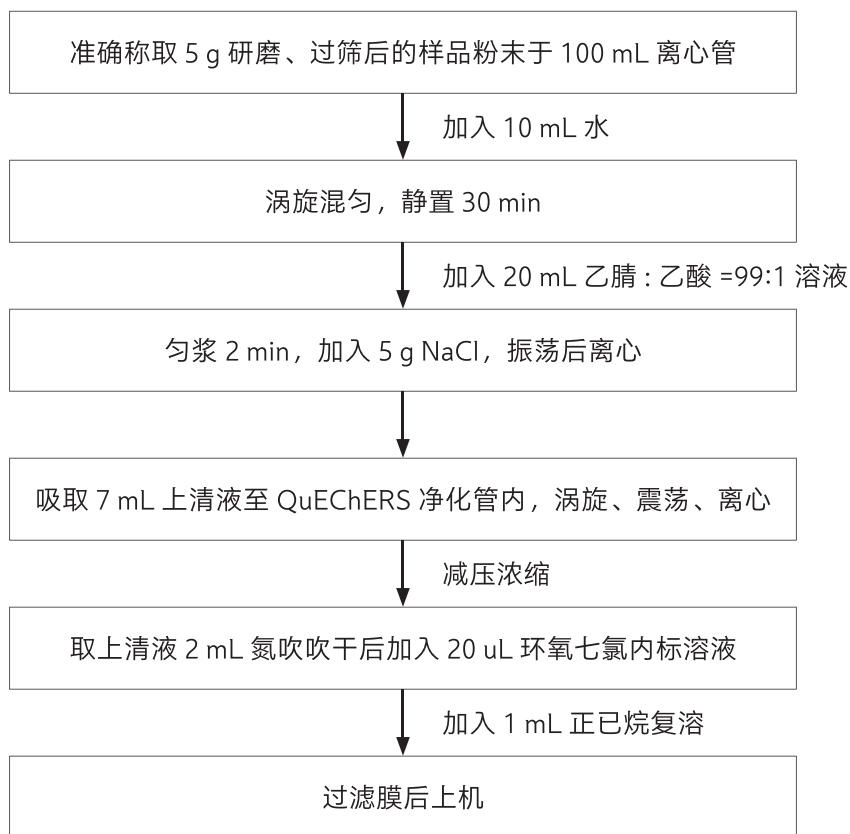


图 1 样品前处理流程图

注：QuEChERS 净化管材料 ( P/N:380-00134 )：300 mg PSA、300 mg C18、90 mg GCB、300 mg Silica、900 mg 无水硫酸镁。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

7 种农残化合物的 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

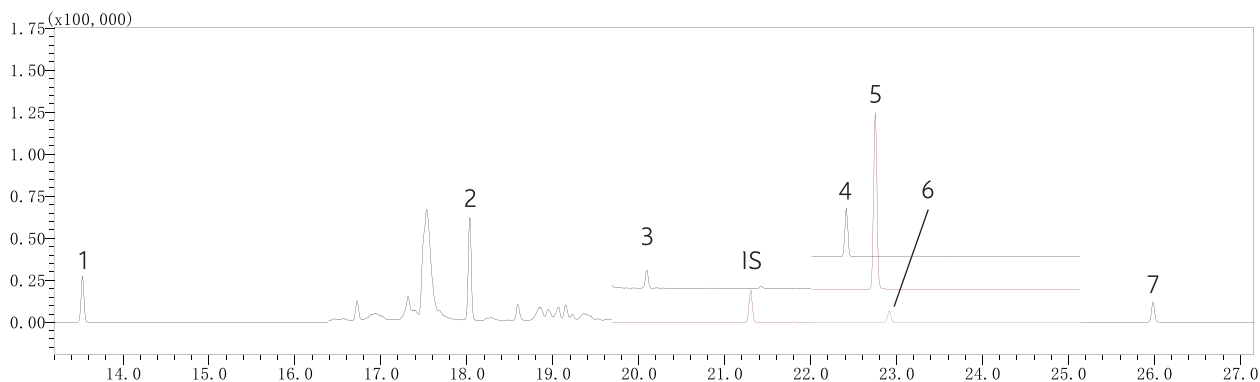


图 2 7 种农残标准溶液色谱图 (0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表1 7种农残化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 CE	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 CE
1	二溴磷	Naled	300-76-5	13.526	145.0>108.9	15	109.0>79.0	10
2	烯虫乙酯	Hydroprene	36557-30-9	18.033	139.0>111.1	10	139.0>55.1	20
3	烯虫炔酯	Kinoprene	42588-37-4	20.092	149.0>93.1	5	149.0>77.0	15
4	氟吡甲禾灵	Haloxypop-methyl	69806-40-2	22.415	316.0>91.0	20	375.0>316.0	10
5	格螨酯	Genit	97-16-5	22.751	141.0>71.1	10	141.0>51.0	30
6	氟除草醚	Flupronitrofen	13738-63-1	22.914	301.0>180.1	20	301.0>271.0	10
7	草枯醚	Chlornitrofen	1836-77-7	25.983	236.0>173.1	25	317.0>287.0	10
8	环氧七氯 B (ISTD)	Heptachlor-epoxide B	1024-57-3	21.301	352.8>262.9	15	354.8>264.9	15

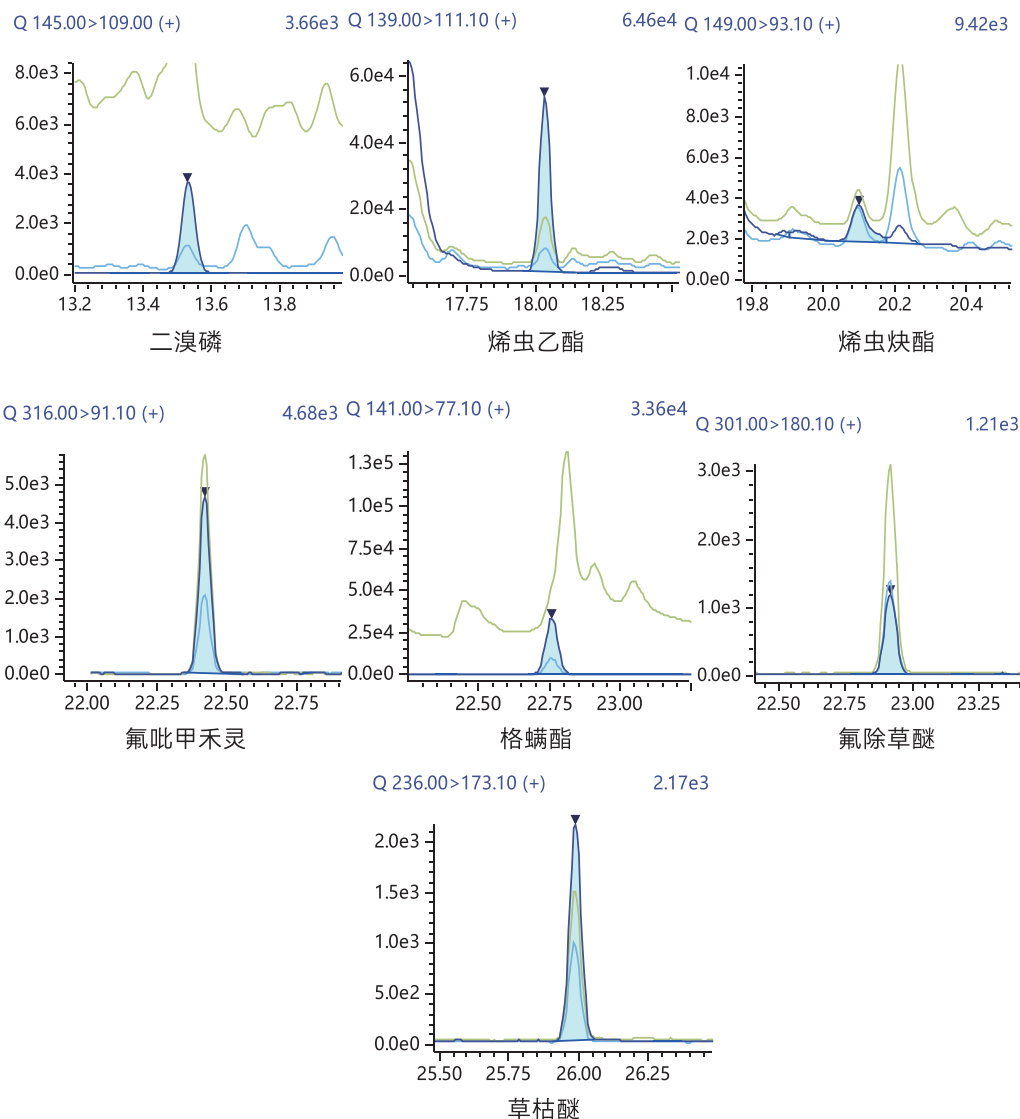
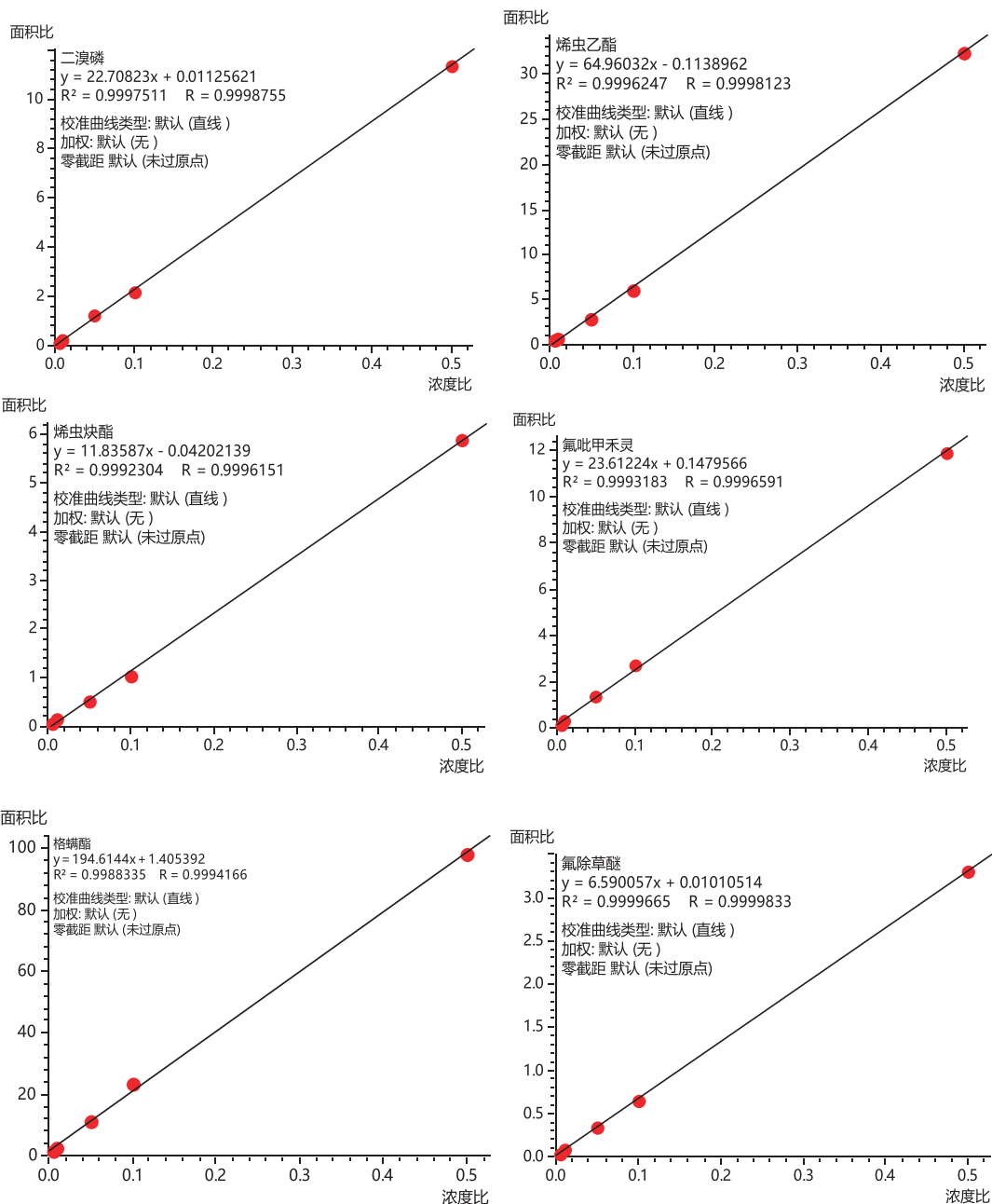


图3 部分化合物质量色谱图 (0.01 µg/mL)

## 2.2 标准曲线、检出限和重复性测试

以正己烷为溶剂配制浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1 和 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准曲线工作溶液。称取 5 g 空白咖啡粉样品（精确到 0.01 g），按照 1.3 样品前处理的方法处理，氮吹吹干后加入 20 $\mu\text{L}$  5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的环氧七氯 B 内标溶液及 1 mL 标准曲线工作溶液，制成浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.1 和 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的基质标准工作溶液。取 1  $\mu\text{L}$  溶液进样，以目标农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线，各组分校准曲线见图 4 所示。以最低浓度点数据为准，3 倍信噪比计算仪器检测限（LOD）。将 0.005  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度校准曲线溶液连续进样 6 次，计算其相对标准偏差（RSD）。各化合物标准曲线的相关系数、仪器检出限（LOD）及峰面积的 RSD 值见表 2。



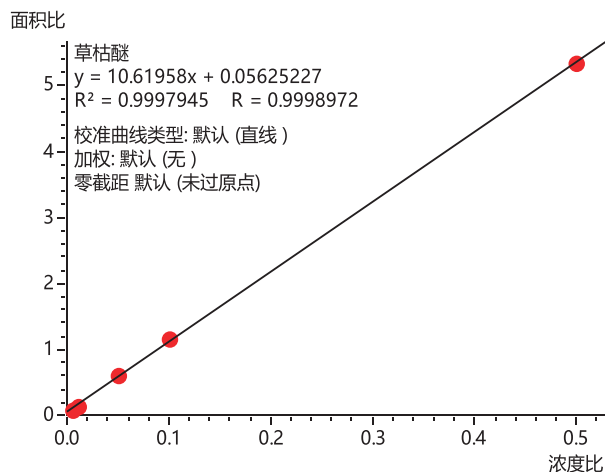


图4 7种农残化合物标准曲线 (0.005-0.5 µg/mL)

表2 7种农残曲线相关系数和仪器检出限

No.	化合物	相关系数 R	LOD(ng/mL)	RSD%(n=6)
1	二溴磷	0.9998	0.05	4.5
2	烯虫乙酯	0.9998	2.99	5.1
3	烯虫炔酯	0.9996	4.09	8.1
4	氟吡甲禾灵	0.9996	0.05	5.7
5	格螨酯	0.9994	0.01	5.6
6	氟除草醚	0.9999	0.13	9.8
7	草枯醚	0.9998	0.14	8.3

### 2.3 样品及加标回收率测试

取咖啡粉样品，按照样品前处理（1.3）所述进行样品处理后检测，未检测出相关化合物。利用此空白样品进行 0.08 µg/g 含量的样品加标，考察回收率，结果列于表 4。

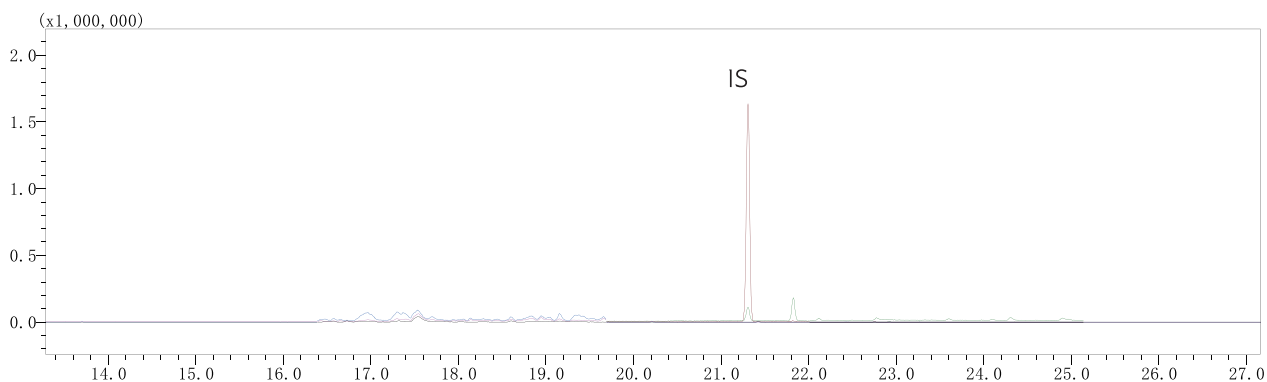


图5 空白咖啡样品色谱图

表 3 回收率测试结果

No.	化合物名称	样品含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均回收率 (%)
			1#	2#	3#	
1	二溴磷	N.D.	0.095	0.096	0.096	119.6
2	烯虫乙酯	N.D.	0.096	0.095	0.096	119.7
3	烯虫炔酯	N.D.	0.072	0.074	0.074	91.7
4	氟吡甲禾灵	N.D.	0.096	0.096	0.096	120.0
5	格螨酯	N.D.	0.092	0.091	0.093	115.0
6	氟除草醚	N.D.	0.068	0.072	0.072	88.7
7	草枯醚	N.D.	0.066	0.064	0.068	82.2

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了咖啡中草枯醚等 7 种农药残留物的检测方法。在 0.005~0.5  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内建立基质内标曲线，7 种农药残留物线性相关系数  $r$  均大于 0.998，线性关系良好，取曲线最低点 0.005  $\mu\text{g/mL}$  溶液连续分析 6 次，各农药残留物峰面积 RSD 均小于 10%。在 0.08  $\mu\text{g/g}$  的加标回收率实验中，各组分回收率分布在 82.2%~120% 之间。该方法前处理便捷，灵敏度高，适用于生咖啡豆、焙炒咖啡豆、焙炒咖啡粉中草枯醚等 7 种农药残留量残留量的测定。