

钱宗耀,马 磊,安 冉,等. 气相色谱-质谱联用法检测咖啡中 49 种农药残留量[J]. 江苏农业科学,2013,41(7):287-289.

# 气相色谱-质谱联用法检测咖啡中 49 种农药残留量

钱宗耀,马 磊,安 冉,曹双瑜,王 成

(新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/农业部农产品质量安全风险评估实验室,新疆乌鲁木齐 830091)

**摘要:**建立了检测分析咖啡中 49 种农药残留量的气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法。样品采用乙酸乙酯提取,固相萃取(SPE)柱净化。在进行 GC-MS 分析时,所有农药均在 20 min 内完全分离并流出。49 种农药 3 种添加浓度的加标回收率在 71%~109% 之间,相对标准偏差(RSD)在 1.1%~8.8% 之间。49 种农药在 0.05~1.0  $\mu\text{g/mL}$  质量浓度范围内呈线性关系,相关系数大于 0.99。研究所建立的方法可准确用于咖啡中农药残留的定量分析,并且方法的灵敏度、精密度和准确度均满足农药残留分析的要求。

**关键词:**咖啡;农药残留;气质联用;固相萃取

**中图分类号:** O657.6;TS207.5+3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)07-0287-03

咖啡是世界各国消耗量较大的食品,在其种植过程中由于受到病虫害的危害,会喷洒较多的农药<sup>[1]</sup>,同时在其生产加工的各个环节都可能受到污染。目前国内外关于咖啡中农药残留的分析研究报道<sup>[2]</sup>不多,主要是由于同一般的植物性产品相比,咖啡的基质复杂<sup>[3]</sup>且颗粒较细,油脂及色素含量较高,样品中被测物浓度较低。本研究通过溶剂萃取、固相萃取净化、气相色谱-质谱检测器进行分析,首次建立了咖啡中 49 种农药残留的测定方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

气相色谱-质谱联用仪(PerkinElmer, Clarus 500);分析天平(METTLER-TOLEDO);旋转蒸发仪(EYELA)。

正己烷、乙腈、乙酸乙酯(Fisher Scientific);甲苯、丙酮(色谱纯,天津光复精细化工研究所);佛罗里硅土柱、石墨化炭黑-氨基柱(Varian)。

26 种有机磷农药标准品(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ):甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、灭线磷、治螟磷、甲拌磷、乐果、磷胺、地虫硫磷、甲基对硫磷、二嗪磷、甲基异柳磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、硫环磷、啶硫磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷。23 种有机氯农药标准品(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ):六六六、五氯硝基苯、百菌清、乙炔菌核利、七氯、三唑酮、艾氏剂、三氯杀螨醇、稻丰散、腐霉利、异菌脲、硫丹、滴滴涕、狄氏剂、甲氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯、氟氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯。均由农业部环境质量监督检验测试中心提供。

试验用咖啡采用市售罐装咖啡。

收稿日期:2013-01-11

作者简介:钱宗耀(1982—),男,江苏苏州人,硕士研究生,实验师,主要研究方向为农药残留的色谱分析、农产品质量安全及风险评估。

E-mail:qianzongyao@yahoo.com.cn。

通信作者:王 成,男,副研究员,主要从事农产品质量安全及风险评估研究。E-mail:wangcheng312@sina.com。

### 1.2 标准溶液的配制

准确移取 49 种标准品溶液,其中 26 种有机磷农药用丙酮定容,23 种有机氯农药用正己烷定容,全部配成 20 mg/L 的标准储备液。吸取适量的各标准储备液,混合后分别稀释至质量浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的系列混合标准溶液。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 样品的处理及提取** 准确称取 5 g 研磨后的咖啡样品,加入 40 mL 乙酸乙酯振荡提取 30 min,过滤至浓缩瓶中。

**1.3.2 固相萃取净化** 吸取 20 mL 提取液,减压旋转蒸发后过石墨化炭黑-氨基串联柱以净化;淋洗体系为乙腈-甲苯(体积比 3:1),使用 5 mL 淋洗液预淋洗柱子,加 5 mL 淋洗液溶解上样,上样后用 10 mL 淋洗液淋洗柱子,收集洗脱液共 15 mL 左右于浓缩瓶中,减压旋转蒸发近干后,用正己烷定容至 2 mL 后进样。

**1.3.3 仪器条件** 色谱柱:HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.5  $\mu\text{m}$ );载气:氢气(99.999%);流速:1.0 mL/min;进样:2.0  $\mu\text{L}$ ,不分流;进样口温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;程序升温:100  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min,以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 280  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 10 min;离子化方式:电子轰击(EI);离子化能量:70 eV;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度 270  $^{\circ}\text{C}$ ;溶剂延迟:3 min;扫描范围:50~400 amu;检测方式:SCAN/SIM;定量方式:外标法。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法选择

气质联用法中有 2 种检测方式,分别是 SCAN(全离子扫描)、SIM(选择离子扫描),前者是在定义的质量范围内将质谱分析得到的尽可能多的待测物碎片离子信息与标准谱库的碎片离子信息进行比较而得到的定性结果,其准确度较高,但图谱背景干扰严重;后者是将设定的几个相关待测碎片离子信息与标准谱库的碎片离子信息进行比较而得到的定性结果,仅通过对农药目标离子的选择性扫描即可,提高了灵敏度,降低了干扰。一般情况下,测定较高浓度样品时采用 SCAN 法,结果准确;但在 SCAN 法不能检出很低浓度样品时,采用 SIM 法,从而不会遗漏残留农药的检测。本试验为

了准确地进行定性和定量检测,采用 SCAN 和 SIM 法同时检测 49 种农药标准品,确定保留时间及农药种类,并利用选择离子的峰面积进行定量测定,以期提高检测的灵敏度。

2.2 定性及定量离子的选择

采用每种农药的保留时间和特定的定性离子之间的丰度比来定性。对于特征离子都大于  $m/z$  200 的农药,至少要选择 2 个特征离子;对于特征离子只大于  $m/z$  100 的农药,至少要选择 3 个特征离子。选择定量离子时要考虑选择特征性高或质量数高的离子,要选择与柱流失碎片离子不同的离子(如不宜选择  $m/z$  73、147、156、191、207、253、281 等 HP-5MS 柱流失碎片离子),要选择对称性高且重现性好的离子。定

性依据:与标准样品相比,目标化合物的保留时间变化应在 0.05 min 以内,所选择特征离子的相对丰度比例与标准样品相比应在 10% 之内。采用外标法定量,利用最大丰度的特征选择离子进行定量分析<sup>[4]</sup>。

2.3 线性关系

对系列浓度的 49 种混合标准溶液(0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L)以质量浓度与峰面积作标准曲线,每种浓度进样 3 次。结果表明,49 种农药在 0.05 ~ 1.0  $\mu\text{g/mL}$  范围内呈线性关系,相关系数  $r$  均大于 0.99,变异系数  $RSD$  值在 1.13% ~ 9.16% 之间,49 种农药标准品的保留时间,定性、定量离子,线性方程及相关参数见表 1、表 2。

表 1 26 种有机磷农药的保留时间及特征离子( $n=3$ )

农药	保留时间 (min)	定量离子 $m/z$	定性离子 $m/z$	线性回归方程	相关系数 ( $r$ )	$RSD$ (%)
甲胺磷	3.25	94	95,141	$y = 96\ 725x - 5\ 573.6$	0.997 8	3.84
敌敌畏	3.35	109	185,220	$y = 112\ 049x - 7\ 776.8$	0.998 0	2.51
乙酰甲胺磷	4.82	94	136,183	$y = 44\ 483x - 1\ 039.5$	0.996 7	4.39
氧乐果	5.87	110	156,213	$y = 59\ 740x - 2\ 945.4$	0.999 3	9.16
灭线磷	6.10	158	200,242,168	$y = 319\ 524x - 32\ 536$	0.998 1	4.69
治螟磷	6.27	322	202,238,266	$y = 200\ 711x - 13\ 349$	0.996 0	5.47
甲拌磷	6.45	260	121,231,153	$y = 50\ 881x + 1\ 194.5$	0.994 4	4.69
乐果	6.68	87	93,125,229	$y = 153\ 740x - 8\ 967.4$	0.995 6	8.27
二嗪磷	6.90	304	179,137	$y = 78\ 285x + 1845.7$	0.996 8	8.82
磷胺	6.96,7.45	264	138,227	$y = 215\ 841x - 10\ 190$	0.999 0	2.59
地虫硫磷	7.00	246	137,174,202	$Y = 14\ 465x + 3\ 331.7$	0.993 7	1.13
甲基对硫磷	7.57	263	109,125	$y = 58\ 926x - 1\ 776.8$	0.999 1	3.06
杀螟硫磷	7.80	277	109,125,260,	$y = 105\ 012x - 5\ 558.4$	0.998 3	3.98
马拉硫磷	7.83	173	,125,127	$y = 129\ 011x - 6\ 866.1$	0.996 1	4.12
毒死蜱	7.94	314	258,286	$y = 21\ 377x + 1\ 346.4$	0.991 8	6.48
倍硫磷	8.01	278	169,153	$y = 25\ 141x + 692.1$	0.998 8	5.99
对硫磷	8.04	291	186,235,263	$y = 64\ 983x - 2\ 597.8$	0.999 1	6.15
水胺硫磷	8.08	136	230,289	$y = 1\ 072.5x + 326.57$	0.998 2	3.98
硫环磷	8.45	92	140,196,168	$y = 326\ 160x - 3\ 927.8$	0.998 7	4.58
啶硫磷	8.47	146	298,157	$y = 180\ 991x + 11\ 717$	0.998 2	5.69
杀扑磷	8.65	145	157,302	$y = 144\ 709x + 16\ 416$	0.998 5	4.88
甲基异柳磷	8.82	213	255,185	$y = 30\ 100x + 20\ 270$	0.998 6	3.98
丙溴磷	8.94	339	374,297	$y = 84\ 65.7x + 3\ 119.7$	0.992 0	5.76
三唑磷	9.54	161	172,257	$y = 67\ 134x - 2\ 512.3$	0.998 3	6.89
亚胺硫磷	10.52	160	161,317	$y = 110\ 314x + 3\ 739.1$	0.999 6	7.54
伏杀硫磷	11.03	182	367,154	$y = 54\ 242x + 8\ 634.2$	0.990 4	7.77

表 2 23 种有机氯农药的保留时间及特征离子( $n=3$ )

农药	保留时间 (min)	定量离子 $m/z$	定性离子 $m/z$	线性回归方程	相关系数 ( $r$ )	$RSD$ (%)
六六六	6.58,6.85,6.95,7.24	219	183,221,254	$y = 102\ 006x - 27\ 520$	0.997 3	1.28
五氯硝基苯	6.90	295	237,249	$y = 27\ 967x + 5\ 336$	0.992 8	3.45
百菌清	7.11	266	264,270	$y = 160\ 172x - 10\ 709$	0.997 4	3.89
乙烯菌核利	7.51	285	212,198	$y = 37\ 598x + 2\ 439.7$	0.998 3	5.29
七氯	7.72	272	237,337	$y = 11\ 627x + 4\ 442.9$	0.993 2	6.98
三唑酮	8.05	208	210,181	$y = 79\ 509x - 2\ 438.2$	0.994 2	6.47
艾氏剂	8.11	263	265,293,329	$y = 30\ 600x + 3\ 761$	0.990 5	7.89
三氯杀螨醇	8.16	139	141,250,251	$y = 80\ 016x + 2\ 685.1$	0.992 3	8.05
稻丰散	8.43	274	246,320	$y = 24\ 975x + 3\ 789.5$	0.996 2	1.66
腐霉利	8.51	283	285,255	$y = 163\ 268x - 11\ 123$	0.991 3	3.59
异菌脲	8.87	187	244,246	$y = 3\ 449.5x + 1\ 875.7$	0.995 8	5.58
硫丹	8.88	241	265,339	$y = 4\ 133.7x + 1\ 174.5$	0.999 4	6.43

续表 2

农药	保留时间 (min)	定量离子 <i>m/z</i>	定性离子 <i>m/z</i>	线性回归方程	相关系数 ( <i>r</i> )	<i>RSD</i> (%)
滴滴涕	9.00,9.08,9.44,9.47	235	237,199,165	$y=474\ 767x-7\ 042.9$	0.999 2	5.48
狄氏剂	9.14	263	277,380,345	$y=8\ 386.6x+339.76$	0.999 5	6.98
联苯菊酯	10.29	181	165,166	$y=274\ 577x-19\ 197$	0.996 6	5.49
甲氰菊酯	10.48	265	181,349	$y=57\ 786x-1\ 408.9$	0.992 7	7.88
氯氟氰菊酯	10.93,11.10	181	197,141	$y=57\ 976x-1\ 441.8$	0.993 0	8.71
氟氯氰菊酯	12.74,12.98	206	199,226	$y=27\ 783x+348.77$	0.991 1	8.54
氯氰菊酯	13.27,13.43,13.53,13.60	181	152,180	$y=53\ 646x-2\ 971.8$	0.998 2	6.25
氟氰戊菊酯	13.51,13.85	199	157,181	$y=20\ 584x+552.41$	0.994 2	7.46
氰戊菊酯	14.97,15.43	167	225,181	$y=60\ 483x-4\ 049$	0.995 8	4.86
氟胺氰菊酯	15.15,15.30	250	252,181	$y=41\ 927x-1\ 633.3$	0.998 9	6.21
溴氰菊酯	16.82	181	251,255	$y=18\ 734x+715.33$	0.990 3	3.87

2.4 方法回收率及精密度

在咖啡中分别添加 3 组浓度为 0.5、0.2、0.05 mg/kg 的农药混合标准液,按样品分析步骤操作,高浓度(0.5、0.2 mg/kg)组添加回收重复测定 3 次,低浓度(0.05 mg/kg)组添加回收重复测定 5 次。另取同批次样品作空白试验,取 3 次空白测定结果的平均值作为本底,扣除本底后分别计算加标回收率、相对标准偏差(*RSD*),详见表 3。结果表明,选择的咖啡空白试样中均未检出农药残留。

表 3 49 种农药的平均回收率及 *RSD* 值( $n=3,n=5$ )

农药	农药添加量 (mg/kg)	咖啡样品	
		回收率(%)	<i>RSD</i> (%)
六六六	0.5,0.2,0.05	77,76,81	1.4,5.7,1.4
五氯硝基苯	0.5,0.2,0.05	87,94,109	4.7,1.1,3.0
百菌清	0.5,0.2,0.05	96,92,85	4.2,4.8,8.3
乙烯菌核利	0.5,0.2,0.05	93,87,96	5.2,7.9,8.9
七氯	0.5,0.2,0.05	76,95,108	0.7,2.7,2.4
三唑酮	0.5,0.2,0.05	91,96,107	1.1,7.8,1.3
艾氏剂	0.5,0.2,0.05	90,90,98	5.6,1.7,0.1
三氯杀螨醇	0.5,0.2,0.05	92,104,84	4.1,0.9,1.8
稻丰散	0.5,0.2,0.05	75,72,78	2.8,4.5,0.1
腐霉利	0.5,0.2,0.05	87,94,109	1.6,8.4,6.9
异菌脲	0.5,0.2,0.05	76,78,88	2.8,1.0,3.4
硫丹	0.5,0.2,0.05	72,82,94	0.7,8.6,0.2
滴滴涕	0.5,0.2,0.05	79,86,101	6.2,1.0,2.9
狄氏剂	0.5,0.2,0.05	97,90,104	1.3,1.6,1.9
联苯菊酯	0.5,0.2,0.05	83,74,85	8.1,1.1,3.3
甲氰菊酯	0.5,0.2,0.05	95,97,96	4.9,6.1,6.4
氯氟氰菊酯	0.5,0.2,0.05	86,78,78	3.2,8.0,0.6
氟氯氰菊酯	0.5,0.2,0.05	85,76,77	3.0,3.4,8.6
氯氰菊酯	0.5,0.2,0.05	95,92,98	2.7,4.2,6.8
氟氰戊菊酯	0.5,0.2,0.05	92,84,86	3.9,3.3,3.2
氰戊菊酯	0.5,0.2,0.05	82,92,73	9.4,3.6,2.7
氟胺氰菊酯	0.5,0.2,0.05	96,89,101	1.3,7.7,4.7
溴氰菊酯	0.5,0.2,0.05	82,78,89	2.5,2.6,3.5
甲胺磷	0.5,0.2,0.05	71,72,102	2.9,4.1,6.9
敌敌畏	0.5,0.2,0.05	92,96,93	4.0,3.4,7.6
乙酰甲胺磷	0.5,0.2,0.05	89,94,74	4.9,4.2,3.2
氧乐果	0.5,0.2,0.05	78,72,72	2.5,1.3,6.2
灭线磷	0.5,0.2,0.05	87,79,84	8.4,7.3,7.7
治螟磷	0.5,0.2,0.05	73,74,78	6.5,6.2,5.7
甲拌磷	0.5,0.2,0.05	72,78,84	4.5,5.6,4.5
乐果	0.5,0.2,0.05	85,88,81	3.5,2.2,6.5

续表 3

农药	农药添加量 (mg/kg)	咖啡样品	
		回收率(%)	<i>RSD</i> (%)
二嗪磷	0.5,0.2,0.05	72,71,82	3.1,2.1,7.8
磷胺	0.5,0.2,0.05	90,94,91	3.3,3.7,2.5
地虫硫磷	0.5,0.2,0.05	82,84,76	6.7,5.2,7.8
甲基对硫磷	0.5,0.2,0.05	88,82,92	4.9,3.3,5.2
杀螟硫磷	0.5,0.2,0.05	83,71,74	8.4,4.6,3.7
马拉硫磷	0.5,0.2,0.05	85,82,92	3.3,5.7,7.7
毒死蜱	0.5,0.2,0.05	86,86,73	8.5,3.6,8.5
倍硫磷	0.5,0.2,0.05	85,84,94	7.7,5.2,8.2
对硫磷	0.5,0.2,0.05	88,92,82	6.9,5.3,6.2
水胺硫磷	0.5,0.2,0.05	97,99,94	7.2,6.6,5.3
硫环磷	0.5,0.2,0.05	85,82,92	4.3,6.7,4.7
啶硫磷	0.5,0.2,0.05	96,99,103	3.5,5.6,4.5
杀扑磷	0.5,0.2,0.05	79,74,84	4.4,4.3,6.4
甲基异柳磷	0.5,0.2,0.05	88,92,82	3.5,3.7,3.5
丙溴磷	0.5,0.2,0.05	84,76,94	6.4,4.6,7.7
三唑磷	0.5,0.2,0.05	79,90,84	4.7,6.3,7.4
亚胺硫磷	0.5,0.2,0.05	77,79,79	4.8,4.8,4.5
伏杀硫磷	0.5,0.2,0.05	83,79,74	3.2,6.3,8.8

3 结论

本研究建立的气相色谱-质谱联用测定咖啡中农药残留量的分析方法,具有分析时间短,方法精密度、准确度较高,操作简便等特点,本方法的线性关系良好,可以满足检测分析的要求。

参考文献:

[1]莫丽珍,王 宁. 防治咖啡根粉蚧农药筛选试验[J]. 云南热作科技,2002,25(2):17-19.

[2]周瑞泽,佟 玲,李重九,等. 气相色谱-负离子化学电离质谱法对咖啡中 8 种有机氯农药的检测[J]. 分析测试学报,2008,27(增刊):157-160.

[3]陈祎平,林昭华,梁振益,等. 咖啡渣油脂的提取及其脂肪酸组成研究[J]. 食品科技,2005(12):84-86.

[4]GB/T 19648—2006 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.