DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251202007
引用格式: 毛静春, 李莲, 曾侣斌, 等. 液相色谱-四极杆/线性离子阱质谱法同时测定焙炒咖啡中 154 种农药及其代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(9): 233–243.
MAO JC, LI L, ZENG LB, *et al*. Simultaneous determination of 154 kinds of pesticides and their metabolite residues in roasted coffee by liquid chromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(9): 233–243. (in Chinese with English abstract).

液相色谱-四极杆/线性离子阱质谱法同时测定焙炒咖啡中 154 种农药及其代谢物残留

毛静春[1], 李 莲[1*], 曾侣斌[2], 祁正有[2], 李宗师[1], 吕 生[1], 刀 兵[1], 杨亚萍[1], 程 龙[3]

(1. 普洱市检验检测院, 普洱 665000; 2. 思茅海关综合技术服务中心, 普洱 665000; 3. 上海爱博才思分析仪器贸易有限公司, 上海 200335)

摘 要: 目的 建立液相色谱-四极杆/线性离子阱质谱法同时检测焙炒咖啡中 154 种农药及其代谢物的方法。**方法** 样品经 1%乙酸乙腈提取、氯化钠和无水硫酸镁盐析除水后, 使用增强型脂质去除产品 Bond Elut EMR-Lipid 去除提取液中的脂质, 再经 Carbon S 和 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)固相材料净化, 采用多反应监测、信息依赖性采集、增强子离子扫描(enhanced product ion scanning, EPI), 结合 154 种农药 EPI 谱库检索多步模式进行分析, 基质匹配外标法定量。**结果** 154 种农药在 2~200 ng/mL 范围内线性关系良好(r>0.990), 在 0.01、0.05 和 0.10 mg/kg 的加标水平下, 平均回收率为 70.4%~117.5%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs, n=6)为 1.7%~14.9%, 检出限和定量限分别为 0.07~3.00 μg/kg 和 0.25~10.00 μg/kg, 方法准确有效, 符合中国、欧盟和日本对农药残留限量的检测要求。**结论** 本方法简便、快捷、可靠, 可用于焙炒咖啡中 154 种农药残留的快速筛查和定量分析。

关键词: 液相色谱-四极杆/线性离子阱质谱法; 农药残留; 焙炒咖啡

Simultaneous determination of 154 kinds of pesticides and their metabolite residues in roasted coffee by liquid chromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry

MAO Jing-Chun[1], LI Lian[1*], ZENG Lv-Bin[2], QI Zheng-You[2], LI Zong-Shi[1], LV Sheng[1], DAO Bing[1], YANG Ya-Ping[1], CHENG Long[3]

(1. *Pu'er Inspection and Testing Institute*, *Pu'er* 665000, *China*; 2. *Simao Customs Comprehensive Technology Service Center*, *Pu'er* 665000, *China*; 3. *Shanghai AB SCIEX Analytical Instrument Trading Company Limited*, *Shanghai* 200335, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous detection of 154 kinds of pesticides and their

收稿日期: 2025-12-02
基金项目: 澜湄数字茶咖质量标准体系研究与应用示范项目(20257AD040001-T20)
第一作者: 毛静春(1990—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为植物源性食品中农药残留检测工作。E-mail: 1028526736@qq.com
***通信作者:** 李莲(1986—), 女, 主管药师, 主要研究方向为食品与药品质量与安全研究工作。E-mail: 595307155@qq.com

metabolites in roasted coffee by liquid chromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with 1% acetic acid in acetonitrile, followed by salting-out and dehydration using sodium chloride and anhydrous magnesium sulfate. The lipids in the extract were then removed with the enhanced lipid removal product Bond Elut EMR-Lipid. Further purification was performed using Carbon S and primary secondary amine (PSA) solid-phase sorbents. Analysis was carried out via multiple reaction monitoring, information-dependent acquisition and enhanced product ion (EPI) scanning, combined with library searching against the EPI spectral library of 154 kinds of pesticides in a multi-step mode. Matrix-matched external standard method was adopted for quantitative determination. **Results** The linear relationship of 154 kinds of pesticides was good linearity with in the range of 2–200 ng/mL (r>0.990). At the spiked levels of 0.01, 0.05 and 0.10 mg/kg, the average recovery rates were 70.4%–117.5%. The relative standard deviations (RSDs, n=6) were 1.7%–14.9%. The limits of detection and limits of quantitation of the method were 0.07–3.00 μg/kg and 0.25–10.00 μg/kg, respectively. The method was accurate and effective. It complied with the testing requirements for pesticide residue limits in China, the European Union and Japan. **Conclusion** This method is simple, rapid and reliable, and can be used for the rapid screening and quantitative analysis of 154 kinds of pesticide residues in roasted coffee.

KEY WORDS: liquid chromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry; pesticide residues; roasted coffee

0 引 言

咖啡多种植在热带、亚热带地区，性喜湿热环境，因其特殊的生长环境，极易遭受病虫害和杂草的侵袭，为确保咖啡产量，农药被广泛用于咖啡树种植过程中。大多数农药为脂溶性农药，易在脂肪高的咖啡豆组织内富集、残留，对人类的健康存在潜在的危害[1−2]。为保护消费者健康，各国对咖啡中农药残留指标和限量要求的控制较为严格。截止 2023 年 3 月底，欧盟对咖啡中有机农药残留限量监控指标为 472 个，66%农药最大残留限量(maximum residue limit, MRL)均不大于 0.05 mg/kg，要求最严的指标低至 0.005 mg/kg[3]。日本对咖啡中有机农药残留限量检测指标为 97 个，MRL 较为严格，其中异狄氏剂和 1,2-二溴乙烷要求不得检出[4]。GB 2763《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》是我国目前在用的食品中农药最大残留限量的强制性国家标准，2016 版对咖啡及其制品农药残留的要求仅 9 项，2019 版增加至 27 项，到 2021 版的新标准已达 71 项，其限量值范围从 0.01 mg/kg 到 1 mg/kg。尽管我国对咖啡农药残留限量要求日趋严格，但相较于欧盟和日本等发达国家对咖啡质量控制的要求，我国在农药指标数量和限量值要求上与国际要求仍存在较大差距，影响了我国咖啡在国际市场上的竞争力。因此针对欧盟和日本等国际限量标准的“绿色贸易壁垒”，建立咖啡中农药残留分析的快速、准确、高效、高选择性的分析方法，发展色谱与质谱联用技术为基础的高通量快速筛查技术势在必行。

目前咖啡中农药残留仪器分析方法，主要有气相色谱法[5−6]、气相色谱-质谱法[7−8]、液相色谱-串联质谱法[9−10]等，其中液相色谱-串联质谱法因其适用范围广、抗基质干扰能力强和进样方式灵活等优势成为咖啡农药分析的主流仪器。QuEChERS 前处理技术自 2002 年美国农业部在第四届欧洲农药残留研讨会[11]上首次提出后，在食品、农产品和环境农药残留分析领域得到了广泛的认可和应用，国际上相继颁布相关的方法标准。作为一种发展潜力巨大的样品前处理技术，其在咖啡农药残留检测方面也成为重要的发展方向，WANG 等[12]通过优化水化体积、提取溶剂种类和体积、填料种类和用量等参数，改进 QuEChERS 结合液相色谱-飞行时间串联质谱法，建立同时测定生咖啡豆中农药和真菌毒素的分析方法，为生咖啡中农药残留和真菌毒素的监测与风险预警提供了技术支撑。HARMOKO 等[13]建立 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联飞行时间质谱法测定印度尼西亚咖啡生豆中异丙威和西维因残留的分析方法，方法定量限低至 0.001 mg/kg，为咖啡出口和食品安全保障提供有效的检测技术。GB 23200.121—2026《食品安全国家标准 植物源性食品中 352 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》和 GB 23200.113—2026《食品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》中均推出了以谷物、油料和坚果为代表性基质的 QuEChERS 前处理方法，方法以硫酸镁、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和 C_{18} 分散净化剂为净化材料，适用于天然色素颜色较浅的基质。咖啡作为一类特殊的分析基质，其脂肪酸含量可达 3%左右[14]，采用 QuEChERS 净化方法常规净化剂处理咖啡高油脂产品，除油脂效果并不理想。此外生咖啡豆经焙炒加工后会生成焦糖色素、糖蜜色素和黑褐色色素等干扰物质进一步增加了净化的难度，而样品净化程度会通过基质干扰对方法灵敏度、定量准确性和设备损耗造成显著影

响。因此优化咖啡油脂和烘焙过程中产生色素净化前处理方法是焙炒咖啡农药残留测定亟需解决的关键技术问题。

为有效应对国际“绿色贸易壁垒”, 实现咖啡产业健康发展, 本研究针对欧盟和日本等咖啡主要进口国对咖啡农药残留限量指标的要求, 结合我国食品安全国家标准对咖啡农药残留要求及农药登记数据, 建立液相色谱-四极杆/线性离子阱质谱法同时测定焙炒咖啡中 154 种农药及其代谢物残留快速筛查和定量方法, 以期为咖啡质量安全提供技术支持。

1　材料与方法

1.1　试剂与材料

Carbon S 吸附剂、C_{18} 吸附剂、PSA、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)吸附剂、Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质净化包、Bond Elut EMR-Lipid Polish 除脂萃取盐包(美国安捷伦科技有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国J.T Baker公司); 甲酸、甲酸铵(色谱纯, 阿拉丁生化科技股份有限公司); 冰乙酸、硫酸镁(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 154 种单标标准溶液(质量浓度 100 μg/mL)、154 种农药混合标准品(质量浓度 50 μg/mL)(天津阿尔塔科技有限公司), 154 种农药具体名称见表 1。

本研究方法开发验证样品为购自咖啡有机庄园的咖啡生豆, 样品经烘焙粉碎后作为焙炒咖啡分析基质, 置于聚乙烯袋冷藏条件下保存备用。实际测定样品为市售的焙炒咖啡粉和焙炒咖啡豆, 焙炒咖啡豆经粉碎后测定其农药残留。

表 1　154 种农药分析参数

Table 1　Analysis parameters of 154 kinds of pesticides

农药编号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(*m*/*z*)	定性离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V	欧盟/(mg/kg)	日本/(mg/kg)	中国/(mg/kg)
1	乙酰甲胺磷	30560-19-1	3.20	184.0>143.0	184.0>125.0	12, 25	0.05	0.01*	/
2	啶虫脒	135410-20-7	4.36	223.0>126.0	223.1>99.0	28, 60	0.05	0.01*	/
3	甲草胺	15972-60-8	21.40	270.1>238.1	270.1>162.1	13, 28	0.05	0.01*	/
4	涕灭威	116-06-3	5.13	208.1>116.1	208.0>89.0	11, 25	0.1	0.1	/
5	涕灭威砜	1646-88-4	3.58	240.1>118.0	240.1>166.1	17, 16	0.01*	0.01*	/
6	涕灭威亚砜	1646-87-3	3.49	207.1>132.0	207.1>89.0	9, 20	0.01*	0.01*	/
7	唑嘧菌胺	865318-97-4	19.54	276.2>176.1	276.2>149.0	51, 50	0.05	0.01*	/
8	嘧菌酯	131860-33-8	11.97	404.1>372.1	404.1>344.1	20, 34	0.03	0.05	0.03
9	苯霜灵	71626-11-4	17.77	326.2>148.1	326.2>91.1	28, 55	0.05	0.01*	/
10	联苯菊酯	25122-41-2	23.38	440.2>181.1	440.2>166.1	22, 58	0.05	0.01*	/
11	啶酰菌胺	188425-85-6	11.63	343.0>307.1	343.0>140.0	28, 27	0.05	0.05	0.05
12	乙嘧酚磺酸酯	41483-43-6	15.54	317.2>166.1	317.2>210.2	31, 33	0.05	0.01*	/
13	噻嗪酮	69327-76-0	21.19	306.2>201.1	306.2>116.1	17, 22	0.05	0.4	0.4
14	甲萘威	63-25-2	6.63	202.1>145.1	202.1>127.1	15, 40	0.05	0.01*	/
15	多菌灵	10605-21-7	4.38	192.1>160.1	192.1>132.1	25, 41	0.1	0.1	0.1
16	克百威	1563-66-2	6.17	222.1>165.1	222.1>123.0	16, 29	0.05	1	/
17	羟基克百威	16655-82-6	4.28	238.1>181.1	238.1>163.1	16, 18	0.01*	0.01*	/
18	萎锈灵	5234-68-4	6.72	236.1>143.0	236.1>87.0	19, 31	0.1	0.01*	/
19	毒死蜱	2921-88-2	21.36	349.9>197.9	349.9>97.0	28, 45	0.01	0.05	0.05
20	甲基毒死蜱	5598-13-0	18.06	321.9>125.1	323.9>125.1	28, 28	0.01	0.01*	/
21	绿麦隆	15545-48-9	7.46	213.1>72.0	213.1>46.1	36, 33	0.05	0.01*	/
22	环虫酰肼	143807-66-3	14.98	395.2>175.1	395.2>339.2	18, 9	0.05	0.01*	/
23	噻虫胺	210880-92-5	4.10	250.0>169.1	250.0>132.0	17, 21	0.05	0.05	0.05
24	溴氰虫酰胺	736994-63-1	7.32	475.0>285.9	475.0>444.0	18, 27	0.05	0.05	/
25	霜脲氰	57966-95-7	4.62	199.1>128.0	199.1>111.0	12, 24	0.1	0.01*	/
26	嘧菌环胺	121552-61-2	15.20	226.1>93.1	226.1>108.1	50, 35	0.1	0.01*	/
27	二嗪磷	333-41-5	17.26	305.1>169.0	305.1>153.1	28, 28	0.05	0.01*	/
28	禾草灵	51338-27-3	20.77	358.0>281.0	358.0>341.0	20, 11	0.1	0.01*	/
29	苯醚甲环唑	119446-68-3	19.58	406.1>251.0	406.1>337.0	35, 24	0.05	0.01	/
30	除虫脲	35367-38-5	14.62	311.0>158.0	311.0>141.0	20, 49	0.05	0.01*	/
31	乐果	60-51-5	4.33	230.0>199.0	230.0>125.0	13, 29	0.05	0.01*	/
32	呋虫胺	165252-70-0	3.51	203.1>129.1	203.1>157.1	16, 11	0.01*	0.01*	/
33	敌草隆	330-54-1	8.33	233.1>72.0	233.1>46.0	37, 34	0.05	0.02	/

表 1(续)

农药编号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(*m*/*z*)	定性离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V	欧盟/(mg/kg)	日本/(mg/kg)	中国/(mg/kg)
34	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	155569-91-8	21.87	886.5>82.1	886.5>158.1	110, 41	0.01	0.01*	/
35	氟环唑	133855-98-8	14.72	330.1>121.0	330.1>101.0	55, 70	0.05	0.05	/
36	乙嘧酚	23947-60-6	6.65	210.2>140.1	210.2>98.1	29, 33	0.05	0.01*	/
37	乙氧呋草黄	26225-79-6	10.63	287.1>259.1	287.1>121.1	12, 20	0.1	0.01*	/
38	醚菊酯	80844-07-1	23.27	394.2>177.1	394.2>107.0	19, 59	0.05	0.01*	/
39	乙螨唑	153233-91-1	22.20	360.2>141.0	360.2>304.1	42, 25	0.05	0.01*	0.1
40	喹螨醚	120928-09-8	22.82	307.2>161.1	307.2>131.1	22, 60	0.05	0.01*	/
41	腈苯唑	114369-43-6	15.10	337.1>125.0	337.1>70.0	42, 43	0.05	0.01*	/
42	环酰菌胺	126833-17-8	13.48	302.1>97.1	302.1>55.1	30, 63	0.05	0.01*	/
43	苯氧威	72490-01-8	15.48	302.1>116.1	302.1>256.1	15, 17	0.05	0.01*	/
44	甲氰菊酯	39515-41-8	22.24	350.2>125.1	350.2>97.1	23, 46	0.02	0.03	0.03
45	苯锈啶	67306-00-7	9.26	274.3>147.1	274.3>117.1	39, 69	0.05	0.01*	/
46	丁苯吗啉	67564-91-4	11.93	304.3>147.1	304.3>117.1	36, 75	0.05	0.01*	/
47	唑螨酯	111812-58-9	22.57	422.2>366.1	422.2>135.0	23, 43	0.05	0.07	/
48	倍硫磷	55-38-9	16.11	279.1>169.0	279.1>247.0	23, 18	0.05	0.01*	/
49	咯菌腈	131341-86-1	11.35	266.1>229.0	266.1>158.0	17, 46	0.05	0.01*	/
50	氟噻草胺	142459-58-3	14.01	364.1>194.1	364.1>152.1	16, 27	0.05	0.01*	/
51	氟虫脲	101463-69-8	22.10	489.0>158.0	489.0>141.0	27, 65	0.05	0.01*	/
52	氟吡菌胺	239110-15-7	12.17	383.0>173.0	383.0>364.9	35, 23	0.05	0.01*	/
53	氟吡菌酰胺	658066-35-4	13.67	397.1>208.0	397.1>173.0	30, 40	0.05	0.01*	/
54	乙羧氟草醚	77501-90-7	20.61	465.1>344.0	465.1>223.0	19, 43	0.02	0.01*	/
55	呋草酮	96525-23-4	11.21	334.1>247.1	334.1>303.1	30, 20	0.05	0.01*	/
56	氟硅唑	85509-19-9	15.48	316.1>247.1	316.1>165.1	26, 37	0.05	0.01*	/
57	氯吡脲	68157-60-8	8.61	248.1>129.0	248.1>93.0	23, 47	0.05	0.01*	/
58	己唑醇	79983-71-4	16.81	314.1>70.0	314.1>159.0	45, 40	0.05	0.01*	/
59	噻螨酮	78587-05-0	21.58	353.1>228.0	353.1>168.1	21, 33	0.05	0.01*	/
60	抑霉唑	35554-44-0	8.48	297.1>159.0	297.1>201.0	31, 23	0.05	0.01*	/
61	吡虫啉	138261-41-3	4.03	256.1>175.1	256.1>209.1	27, 22	1	0.7	1
62	茚虫威	144171-61-9	20.37	528.1>293.0	528.1>249.0	18, 23	0.05	0.01*	/
63	种菌唑	125225-28-7	20.14	334.2>70.0	334.2>125.0	57, 59	0.05	0.01*	/
64	缬霉威	140923-17-7	14.02	321.2>119.1	321.2>203.1	29, 11	0.05	0.01*	/
65	稻瘟灵	50512-35-1	12.34	291.1>231.0	291.1>189.0	16, 30	0.01	0.01*	/
66	异丙隆	34123-59-6	8.19	207.1>72.0	207.1>165.1	22, 20	0.05	0.01*	/
67	醚菌酯	143390-89-0	15.88	314.1>267.1	314.1>222.1	9, 20	0.05	0.01*	/
68	乳氟禾草灵	77501-63-4	21.38	479.1>344.0	479.1>223.0	21, 48	0.05	0.01*	/
69	利谷隆	330-55-2	10.01	249.0>160.0	249.0>182.0	25, 20	0.05	0.02	/
70	虱螨脲	103055-07-8	21.78	511.0>158.0	511.0>141.0	27, 67	0.07	0.01*	/
71	马拉硫磷	121-75-5	12.40	331.0>127.0	331.0>99.0	16, 32	0.02	0.01*	/
72	双炔酰菌胺	374726-62-2	12.63	412.1>328.1	412.1>356.1	20, 15	0.05	0.01*	/
73	苯嗪草酮	41394-05-2	4.32	203.1>175.1	203.1>104.0	22, 30	0.05	0.01*	/
74	吡唑草胺	67129-08-2	8.35	278.1>210.1	278.1>134.1	14, 28	0.1	0.01*	/
75	叶菌唑	125116-23-6	17.50	320.2>70.0	320.2>125.0	62, 56	0.1	0.01*	/
76	杀扑磷	950-37-8	9.19	303.0>145.0	303.0>85.0	13, 28	0.1	1	0.05
77	灭多威	16752-77-5	3.77	163.1>88.0	163.1>106.0	12, 14	0.05	1	/
78	甲氧虫酰肼	161050-58-4	13.67	369.2>149.1	369.2>133.1	21, 15	0.05	0.01*	/
79	苯菌酮	220899-03-6	18.88	409.1>209.1	409.1>227.0	21, 27	0.05	0.01*	/
80	嗪草酮	21087-64-9	6.01	215.1>187.1	215.1>84.1	24, 28	0.1	0.01*	/
81	甲磺隆	74223-64-6	5.84	382.1>167.1	382.1>199.0	22, 32	0.05	0.01*	0.02
82	禾草敌	2212-67-1	11.75	188.1>126.1	188.1>55.1	17, 35	0.05	0.01*	/

表 1(续)

农药编号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(*m*/*z*)	定性离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V	欧盟/(mg/kg)	日本/(mg/kg)	中国/(mg/kg)
83	腈菌唑	88671-89-0	12.44	289.1>70.0	289.1>125.0	35, 46	0.05	0.01*	/
84	敌草胺	15299-99-7	14.18	272.2>129.1	272.2>171.1	21, 25	0.05	0.1	/
85	烯啶虫胺	154824-47-8	3.62	271.1>225.1	271.1>99.0	16, 22	0.01*	0.01*	/
86	氧乐果	1113-02-6	3.37	214.0>183.0	214.0>109.0	16, 36	0.05	0.01*	/
87	噁草酮	19666-30-9	21.24	345.1>303.0	345.1>220.0	18, 27	0.05	0.01*	/
88	多效唑	76738-62-0	11.87	294.1>70.0	294.1>125.0	40, 45	0.05	0.01*	/
89	戊菌唑	66246-88-6	15.80	284.0>159.0	284.0>70.0	39, 29	0.05	0.01*	/
90	二甲戊灵	40487-42-1	21.46	282.1>212.1	282.1>294.1	15, 28	0.05	0.01*	/
91	氟唑菌苯胺	494793-67-8	20.96	318.2>284.1	318.2>141.0	22, 37	0.05	0.01*	/
92	吡噻菌胺	183675-82-3	16.85	360.1>276.0	360.1>256.0	20, 28	0.02	0.01*	/
93	氯菊酯	52645-53-1	22.90	408.1>183.1	408.1>355.1	22, 12	0.1	0.05	0.05
94	稻丰散	2597-03-7	16.07	321.0>79.1	321.0>163.1	51, 17	0.01*	0.01*	/
95	亚胺硫磷	732-11-6	10.02	318.0>160.0	318.0>133.0	17, 49	0.1	0.01*	/
96	辛硫磷	14816-18-3	18.08	299.1>129.0	299.1>153.0	18, 10	0.1	0.02	/
97	啶氧菌酯	117428-22-5	16.23	368.1>205.1	368.1>145.1	13, 27	0.05	0.01*	/
98	甲基嘧啶磷	29232-93-7	17.92	306.1>164.1	306.1>108.1	29, 40	0.05	0.01*	/
99	咪鲜胺	67747-09-5	18.33	376.2>308.0	376.2>266.0	15, 22	0.15	0.01*	/
100	丙溴磷	41198-08-7	20.50	372.9>302.9	372.9>344.9	25, 18	0.05	0.03	/
101	霜霉威	24579-73-5	3.34	189.2>102.1	189.2>74.0	24, 34	0.05	0.01*	/
102	敌稗	709-98-8	10.00	218.0>162.0	218.0>127.0	21, 37	0.05	0.01*	/
103	炔螨特	2312-35-8	22.07	368.2>231.1	368.2>175.2	14, 21	0.05	0.01*	/
104	丙环唑	60207-90-1	17.05	342.1>159.0	342.1>161.0	43, 43	0.05	0.02	0.02
105	残杀威	114-26-1	5.97	210.1>111.0	210.1>168.1	19, 11	0.01	0.01*	/
106	苄草丹	52888-80-9	20.03	252.1>128.1	252.1>91.1	16, 39	0.05	0.01*	/
107	吡唑醚菌酯	175013-18-0	18.56	388.1>194.1	388.1>163.1	18, 36	0.3	0.3	0.3
108	吡草醚	129630-19-9	17.63	413.0>339.0	413.0>253.0	28, 45	0.1	0.01*	/
109	哒螨灵	96489-71-3	22.79	365.1>309.1	365.1>147.1	17, 34	0.05	0.01*	/
110	嘧霉胺	53112-28-0	9.96	200.1>183.1	200.1>168.1	33, 40	0.05	0.01*	/
111	吡丙醚	95737-68-1	21.31	322.1>96.0	322.1>185.1	20, 32	0.05	0.05	/
112	喹硫磷	13593-03-8	15.76	299.1>163.0	299.1>147.1	31, 29	0.05	0.01*	/
113	喹禾灵	76578-12-6	20.71	373.1>299.1	373.1>271.1	25, 34	0.05	0.01*	/
114	鱼藤酮	83-79-4	15.80	395.1>213.1	395.1>192.1	29, 31	0.02	0.01*	/
115	苯嘧磺草胺	372137-35-4	10.76	501.1>459.0	501.1>349.0	18, 38	0.02	0.03	/
116	氟唑环菌胺	874967-67-6	12.99	332.2>159.0	332.2>292.1	25, 20	0.05	0.01*	/
117	硅噻菌胺	175217-20-6	15.91	268.1>252.1	268.1>139.0	12, 24	0.05	0.01*	/
118	西玛津	122-34-9	6.14	202.1>124.1	202.1>104.0	24, 33	0.05	0.01*	/
119	螺螨酯	148477-71-8	22.56	411.1>313.0	411.1>71.1	15, 30	0.05	0.03	0.03
120	戊唑醇	107534-96-3	16.27	308.2>70.0	308.2>125.0	49, 47	0.1	0.2	0.1
121	虫酰肼	112410-23-8	16.35	353.2>133.1	353.2>297.2	24, 11	0.05	0.01*	/
122	氟苯脲	83121-18-0	20.88	381.0>158.0	381.0>141.0	23, 53	0.3	0.5	0.3
123	四氟醚唑	112281-77-3	14.07	372.0>159.0	372.0>70.0	40, 50	0.02	0.01*	/
124	噻虫啉	111988-49-9	4.70	253.0>126.0	253.0>99.0	29, 57	0.05	0.01*	/
125	噻虫嗪	153719-23-4	3.76	292.0>211.1	292.0>181.1	16, 30	0.2	0.2	0.2
126	甲基硫菌灵	23564-05-8	5.91	343.1>151.0	343.1>311.0	26, 15	0.1	0.1	/
127	甲基立枯磷	57018-04-9	17.57	301.0>268.9	301.0>175.0	21, 35	0.05	0.01*	/
128	三唑酮	43121-43-3	12.79	294.1>197.1	294.1>225.1	21, 17	0.05	0.05	0.5
129	三唑醇	55219-65-3	12.83	296.1>70.0	296.1>227.0	40, 11	0.05	0.1	0.5
130	野麦畏	2303-17-5	21.41	304.0>143.0	304.0>83.1	36, 68	0.1	0.01*	/
131	醚苯磺隆	82097-50-5	5.92	402.1>167.0	402.1>141.0	24, 26	0.05	0.01*	/
132	三唑磷	24017-47-8	13.40	314.1>162.1	314.1>119.1	24, 50	0.02	0.01*	/

表 1(续)

农药编号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(*m*/*z*)	定性离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V	欧盟/(mg/kg)	日本/(mg/kg)	中国/(mg/kg)
133	敌百虫	52-68-6	4.27	256.9>109.0	256.9>221.0	21, 16	0.05	0.01*	/
134	三环唑	41814-78-2	5.10	190.0>163.0	190.0>136.0	32, 38	0.05	0.01*	/
135	杀铃脲	64628-44-0	18.33	359.0>139.0	359.0>111.0	44, 77	0.05	0.01*	/
136	氟胺磺隆	126535-15-7	13.04	493.1>264.1	493.1>461.1	30, 18	0.05	0.01*	/
137	灭菌唑	131983-72-7	13.84	318.1>70.0	318.1>125.0	46, 51	0.02	0.01*	/
138	苯酰菌胺	156052-68-5	16.60	336.0>187.0	336.0>204.0	31, 23	0.05	0.01*	/
139	莠去津	1610-17-9	7.90	216.1>174.1	216.1>104.0	23, 39	0.1	0.01*	/
140	乙霉威	87130-20-9	10.68	268.2>226.1	268.2>180.1	14, 25	0.05	0.01*	/
141	乙氧磺隆	126801-58-9	12.36	399.1>261.0	399.1>218.0	20, 32	0.05	0.01*	/
142	氟唑菌酰胺	907204-31-3	12.23	382.1>362.1	382.1>342.1	20, 28	0.2	0.01*	/
143	噻唑磷	98886-44-3	7.37	284.1>228.0	284.1>104.0	14, 30	0.05	0.01*	/
144	吡唑萘菌胺	881685-58-1	19.63	360.2>244.1	360.2>340.2	30, 22	0.01	0.01*	/
145	甲基二磺隆	208465-21-8	8.31	504.1>182.1	504.1>139.1	31, 73	0.05	0.01*	/
146	异丙甲草胺	51218-45-2	14.56	284.1>252.1	284.1>176.1	19, 33	0.05	0.01*	/
147	氟酰脲	116714-46-6	20.95	493.0>158.1	493.0>141.0	27, 69	0.01	0.01*	/
148	噁霜灵	77732-09-3	5.37	279.1>219.1	279.1>132.1	17, 41	0.02	0.01*	/
149	五氟磺草胺	219714-96-2	7.29	484.1>195.1	484.1>444.1	37, 34	0.05	0.01*	/
150	伏杀硫磷	2310-17-0	18.20	368.0>182.0	368.0>322.0	20, 13	0.05	0.01*	/
151	抗蚜威	23103-98-2	7.25	239.2>182.1	239.2>72.0	21, 36	0.05	0.01*	/
152	噻菌灵	148-79-8	5.00	202.0>175.0	202.0>131.1	34, 43	0.05	0.01*	/
153	仲丁灵	33629-47-9	21.96	296.2>240.1	296.2>222.1	18, 28	0.05	0.01*	/
154	环氟菌胺	180409-60-3	19.09	413.1>295.1	413.1>241.0	20, 31	0.05	0.01*	/

注: *为“一律限量”制度的农药限量值: 对于没有具体限量标准的农药, 为减少农药残留风险, 欧盟和日本实施 0.01 mg/kg 的统一限量标准。/为 GB 2763 未对该农药进行限量要求。

1.2 仪器与设备

3200Qtrap 线性离子阱液相色谱串联质谱仪(美国 AB Sciex 公司); ARB120 电子天平[感量 0.0001 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; T10 高速均质器(德国艾卡公司); N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 400Y 粉碎机(永康市铂欧五金制品有限公司); 3K15 台式高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司); MILLI-Q Adwantage A10 超纯水机(美国 Millipore 公司); pv-1 混匀器(英国 Grant 公司); KQ-500DE 超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); Luna Omega Polar C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.6 μm, 美国飞诺美公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 前处理方法

提取: 称取 5 g 样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 水混匀静置 30 min, 加入 15 mL 乙酸乙腈溶液, 剧烈振摇 1 min, 置于冰水浴中冷却 10 min。加入 4 g 无水硫酸镁、1.5 g 氯化钠及 1 g 陶瓷均质子, 迅速剧烈振摇后置于冰水浴中 10 min。然后于离心机中 4000 r/min 离心 5 min。

除脂: 吸取 8 mL 上清液至 Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质净化包(使用前加 3 mL 水活化)中, 剧烈振摇 1 min, 4000 r/min 离心 5 min。将离心上清液取至 Bond Elut EMR-Lipid Polish 除脂萃取盐包中, 剧烈振摇 1 min, 4000 r/min 离心 5 min。

净化: 将除脂后的所有上清液取至内含吸附剂的 QuEChERS 净化管(内含 400 mg PSA、400 mg C_{18}、400 mg Carbon S 和 1200 mg 无水硫酸镁)中, 涡旋混匀 1 min 后于 4000 r/min 离心 5 min, 准确吸取 1 mL 于试管中氮吹至近干, 加入 1 mL 定溶液(体积比为 9:1 的 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸水和 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸甲醇)复溶, 过 0.22 μm 微孔滤膜于棕色进样瓶中待测定。

1.3.2 标准溶液的配制

单标标准储备液: 准确移取各目标化合物单标标准溶液 1 mL, 根据目标化合物极性差异分别采用乙腈、甲醇和丙酮溶解定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 10 μg/mL 的标准储备液, 4 ℃下避光保存, 有效期 1 个月。

混合标准工作液: 准确移取 1 mL 目标化合物混合标准储备液, 用乙腈溶解定容至 50 mL, 配制成质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准工作液, 有效期 1 周。

基质匹配标准曲线工作液: 称取 7 份 5 g 空白基质样品(已检测不含目标化合物), 按照 1.3.1 提取净化方法处理, 将净化液氮吹至干, 分别移取 2、5、10、20、50、100、200 μL 混合标准工作液至空白基质净化管中, 常温下氮吹至近干, 1 mL 定容液(体积比为 9:1 的 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸水和 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸甲醇)复溶, 混

匀后过 0.22 μm 有机滤膜装瓶, 配制质量浓度分别为 2、5、10、20、50、100、200 ng/mL 空白基质匹配标准序列工作曲线, 现配现用。

1.3.3　仪器条件

色谱条件: Luna Omega Polar C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.6 μm); 柱温 35 ℃; 进样体积 10 μL; 流动相 A 相为 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸甲醇, B 相为含 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸水溶液; 流速 0.4 mL/min。梯度洗脱程序: 0~2.0 min, A 为 3%; 1.0~1.5 min, A 由 3%升至 15%; 1.5~2.5 min, A 由 15%升至 50%; 2.5~18.0 min, A 由 50%升至 70%; 18.0~23.0 min, A 由 70%跳转至 98%; 23.0~27.0 min, A 相保持 98%; 27.0~27.1 min, A 由 98%跳转至 3%; 27.1~30.0 min, A 相保持 3%。

质谱条件: 电离方式: 电喷雾离子正离子(electron spray ionization positive ion, ESI^+); 检测方式: 分时间窗口多反应监测, 每一物质采集保留时间前后 1 min; 雾化气压力 45 psi, 加热气压力 50 psi, 气帘气压力 25 psi, 离子源温度 350 ℃, 喷雾电压 5500 V。

1.4　数据处理

采用 Excel 2007 和 Origin 2021 进行数据处理分析和作图。

2　结果与分析

2.1　质谱检测条件优化

分别取 1 μg/mL 单标标准品于外置的注射泵中, 将标准品通过外置的泵注入质谱仪, 依次进行一级质谱全扫描和二级质谱优化, 确定各目标化合物的母离子、子离子、碰撞电压、碎裂电压、入口电压等参数, 从中选取响应强度高、特异性强的离子对作为分析离子对, 154 种农药总离子流图见图 1, 各目标化合物保留时间、分析碎片离子和碰撞电压等分析参数见表 1。结果表明 154 种农药在 30 min 内具有良好的峰型和分离度。

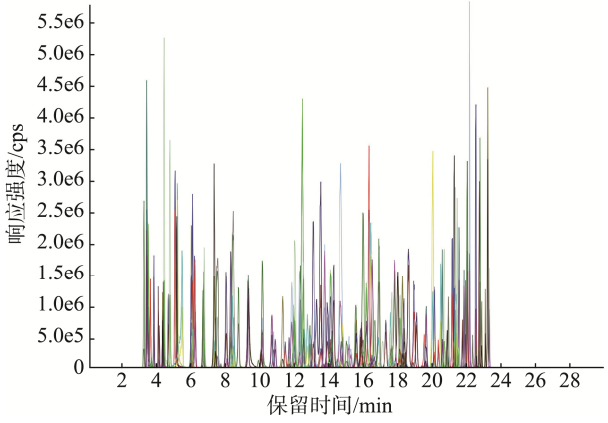


图 1　154 种农药总离子流图

Fig.1　Total ion chromatogram of 154 kinds of pesticides

2.2　前处理条件的优化

2.2.1　提取剂的选择

多农药残留提取对溶剂的核心要求是高选择性、强溶解性、易分离且对分析物化学稳定性好, 目前常用甲醇、乙腈、丙酮和乙酸乙酯等有机溶剂作为提取溶剂, 其中乙腈因其溶解能力广谱、低黏度、挥发性适中等优势, 成为农药残留分析提取溶剂的首选。ANASTASSIADES 等[15]发现在提取溶剂中引入缓冲盐(乙酸、甲酸和氨水等)能有效提高 pH 敏感分析物的回收率。仝凯旋等[16]通过对比乙腈、1%乙酸酸化乙腈和 5%乙酸酸化乙腈对豇豆中 22 种农药回收率的影响, 发现当提取溶剂不添加乙酸时部分农药回收率较低, 提取溶剂中添加 1%的乙酸时目标农药回收率均在 70%~120%范围内, 满足定量分析要求。MAŠTOVSKÁ 等[17]对比 QuEChERS 净化方法中乙腈、丙酮等 6 种有机溶剂对多农药残留分析的提取和溶解率, 发现乙腈是萃取农产品中不同极性农药最理想的溶剂, 但会导致克菌丹、抑菌丹和抑菌灵等杀菌剂降解, 加入适量的醋酸酸化可以有效解决降解问题。LEHOTAY 等[18]通过研究发现缓冲盐能有效提高 pH 敏感分析物的回收率, 采用 pH 为 5.0~5.5 缓冲体系萃取时, 该类农药能够得到最优的平衡和较好的回收率。基于此本研究选取乙腈、0.1%乙酸乙腈、1.0%乙酸乙腈、5.0%乙酸乙腈作为提取溶剂, 其他前处理步骤同 1.3.1 处理, 比较 4 种溶剂对 154 中农药残留的提取效果, 以回收率来评价提取效果, 结果见图 2。如图 2 所示, 采用 0.1%乙酸乙腈作为提取溶剂平均回收率比采用纯乙腈作为提取溶剂回收率高 当乙酸浓度加至 1.0%时平均回收率最高, 乙酸浓度从 1.0%增至 5.0%时, 农药的回收率整体下降, 部分目标分析物回收率将至 60%以下, 无法满足定量分析准确度的要求,

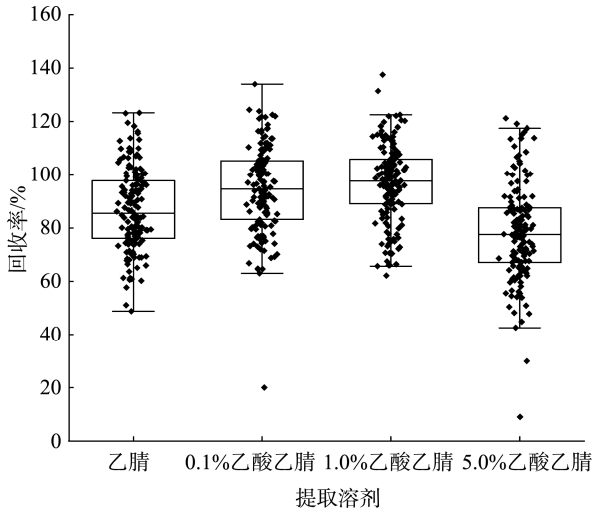


图 2　不同提取溶剂 154 种农药提取回收率

Fig.2　Recovery rates for different extractants for 154 kinds of pesticides

因此本研究采用 1.0%乙酸乙腈作为焙炒咖啡样品提取溶剂。

2.2.2 盐析分配中冰浴冷冻对回收率的影响

QuEChERS 前处理技术提取前加入适量水对提取物充分浸泡使植物纤维完全湿润展开, 促进有机溶剂渗透到基质内部, 增强残留农药的提取效果, 在完成萃取后需加入无水 $MgSO_4$ 和 NaCl 作为盐析剂来引发相分离, 使目标分析物转移至乙腈溶液中。硫酸镁水合过程为一放热反应, 使萃取体系温度升高, 这一方面促进热敏性目标分析物的分解而导致回收率降低, 另一方面增加了非目标组分的溶解, 不利于后续的净化操作。因此, 本研究考察萃取体系冰水浴条件下盐析和常温条件下盐析对回收率的影响, 其他前处理步骤同 1.3.1 处理, 冰浴冷冻条件下盐析萃取体系置于冰水浴中 10 min, 加入盐析剂迅速摇匀后置于冰水浴中 10 min; 常温条件下盐析的样品在室温条件下加入盐包。回收率结果见图 3。结果显示, 在冰水浴中盐析 154 种农药的回收率在 60%~120%之间, 平均回收率(91.2%)较常温条件下盐析的平均回收率(85.5%)理想, 结果表明, 在冰水浴条件下加入盐包, 提取体系处于低温状态, 有效控制了盐析过程中提取体系温度的升高, 保护热不稳定性农药在盐析过程中的降解, 因此本研究选择在冰水浴条件下盐析引发相分离。

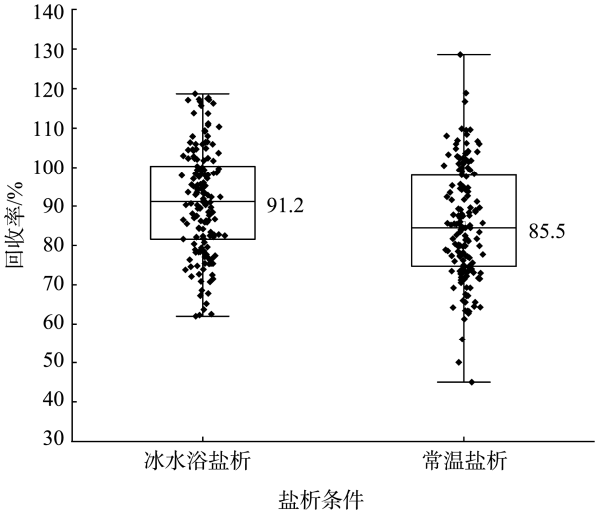


图 3 不同盐析条件 154 种农药提取回收率

Fig.3 Recovery rates for different salting-out conditions for 154 kinds of pesticides

2.2.3 净化吸附材料的优化

QuEChERS 前处理方法中传统的分散净化剂主要有 PSA、C_{18} 和 GCB[19]已有大量学者针对不同分析基质对该前处理方法进行研究, 根据基质本身的特点而使用单一净化剂[20]或综合使用多种净化剂[21–22]而达到理想的净化效果。焙炒咖啡作为一种复杂的分析基质, 焙炒加工后产生的焦糖色素、糖蜜色素和黑褐色素等物质极难去除, 同时多农药残留的分析中由于农药结构的多样性对吸附剂也提出了新的挑战。GCB 是炭黑在惰性气体中高温煅烧制得的规则多面体吸附材料, 对甾醇和色素类杂质表现出优异的吸附性能, 广泛用于 QuEChERS 前处理方法中水果、蔬菜等基质色素的去除, 但同时诸多研究表明 GCB 容易吸附具有平面结构的化合物, 从而影响此类化合物的回收率。WANG 等[23]研究发现 GCB 对多菌灵、涕必灵、塞普洛等平面结构的农药有很强的吸附, 此类农药分析时不适宜采用 GCB 作为色素净化剂。花锦等[24]对油料和植物油中 77 种农药残留分析时发现, GCB 对含有平面芳香结构的噻菌灵、百菌清和蝇毒灵等农药有强烈的保留作用, 建议多农药残留分析中不使用 GCB。Agilent Carbon S 吸附剂是一种对碳含量和孔结构进行了优化的混合碳材料, 与 GCB 相比可有效降低对平面结构分析物的吸附, 这种改进的吸附剂在植物源性样品基质多农药残留分析中在回收率和基质色素去除效果之间实现了较好的平衡[25]。因此, 本研究因此在使用 400 mg PSA、400 mg C_{18} 和 1200 mg 无水硫酸镁的基础上, 考察了 GCB 和 Carbon S 作为净化剂对以多菌灵、噻菌灵为代表的平面结构回收率的影响, 结果见图 4。结果表明: 使用 GCB 作为吸附剂时, 多菌灵、噻菌灵等 10 种农药的回收率范围为 17.1%~76.0%, 当采用 Carbon S 为净化净化剂时回收率提高至 81.2%~106.5%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.9%~9.7%, 满足定量分析对准确度的要求。因此, 方法选择 Carbon S 为净化吸附剂, 有效保障平面结构农药的回收率。

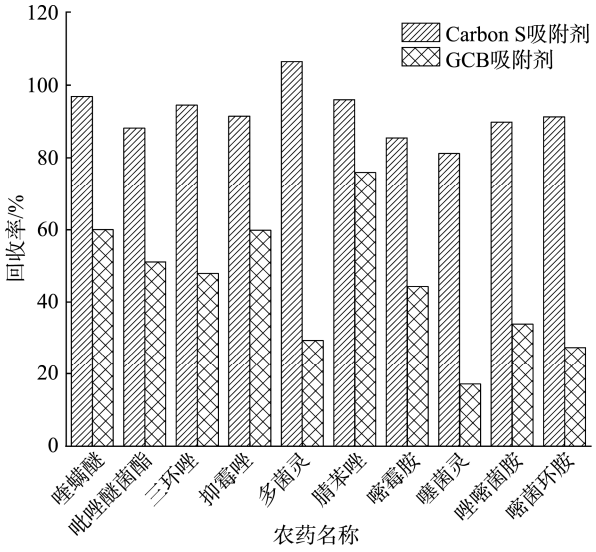


图 4 GCB 和 Carbon S 净化剂对平面结构农药回收率的影响

Fig.4 Influences of GCB and Carbon S purifying agents on the recovery rates of planar structure pesticides

2.2.4 基质效应

基质效应最早由 ERNEY 等[26]在 1993 年提出, 其是指样品中目标分析物以外的其他组分对定量分析的影响。在植物源性食品农药残留定量分析中基质效应不可避免, 基质效应的产生与基质种类[27]、农药结构[28]和分析仪器[29–30]有直接的关系, 由于基质效应的形成机制复杂, 目前研究人员更加关注的是基质效应对定量结果的影响及基质效应

补偿方法。基质效应的强弱以基质因子表征, 离子抑制率评价法[31]最为常见, 该方法将基质匹配校准曲线的斜率(*K*2)与纯溶剂中的校准曲线斜率(*K*1)进行比较, 计算公式为基质因子=(*K*2/*K*1–1)×100%。基质因子大于零, 表明基质增强分析物响应, 当基质因子小于零, 表明基质的存在削弱了目标分析物响应。通常基质因子绝对值小于 20%时呈弱基质效应, 可忽略不计。基质因子绝对值在 20%~50%时, 呈中等基质效应。当基质因子绝对值大于 50%时, 呈强基质效应。本研究以离子抑制率评价法计算各分析指标基质效应, 基质效应图见图 5。图 5 数据表明 154 种农药在焙炒咖啡基质中主要表现为基质削弱, 其中中等基质效应和强基质效应指标共计 124 个, 超过分析指标的 80%, 基质效应成为影响该分析方法准确性的主要影响因素, 因此, 为有效补偿基质效应对定量分析的影响, 提高检测结果的准确性, 本研究以基质匹配标准曲线对实际样品进行定量分析。

2.3　方法学验证

在最佳提取和净化条件下, 对所建方法的线性范围、准确度、精密度、检出限 和定量限进行验证。结果显示所有化合物的线性关系良好, 相关系数均大于 0.990。154 种农药的检出限和定量限分别为 0.07~3.00 μg/kg 和 0.25~10.00 μg/kg, 定量限满足中国、日本和欧盟最大农药残留限量控制要求。加标水平为 0.01、0.05、0.10 mg/kg 时, 154 种农药的平均回收率为 70.4%~117.5%, RSDs 为 1.7%~14.9%, 满足 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析 方法确认和验证指南》、GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》和 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》对方法学验证的要求, 可用于日常焙炒咖啡农药残留高通量筛查和定量工作。

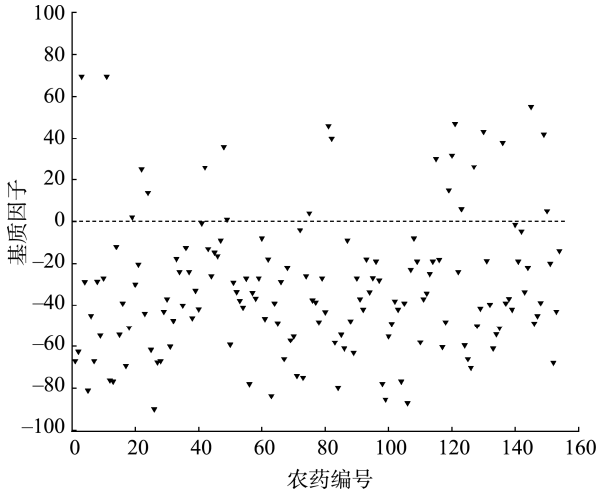


图 5　154 种农药基质效应

Fig.5　Matrix effects of 154 kinds of pesticides

2.4　实际样品检测

本研究采用建立的快速筛查方法, 对市售的 20 批次焙炒咖啡豆和焙炒咖啡粉样品进行测定。其中有 2 份样品检出噻虫胺, 含量为 18.31 μg/kg 和 25.62 μg/kg, 根据 GB 2763—2026 (MRL: 0.05 mg/kg)、欧盟(MRL: 0.05 mg/kg)和日本(MRL: 0.05 mg/kg)对噻虫胺最大残留限量要求, 噻虫胺残留量未超标, 处在可安全食用范围内。多反应监测模式提取离子色谱图, 增强子离子扫描(enhanced product ion scanning, EPI)质谱图和阳性样品的谱库搜索结果如图 6 所示。

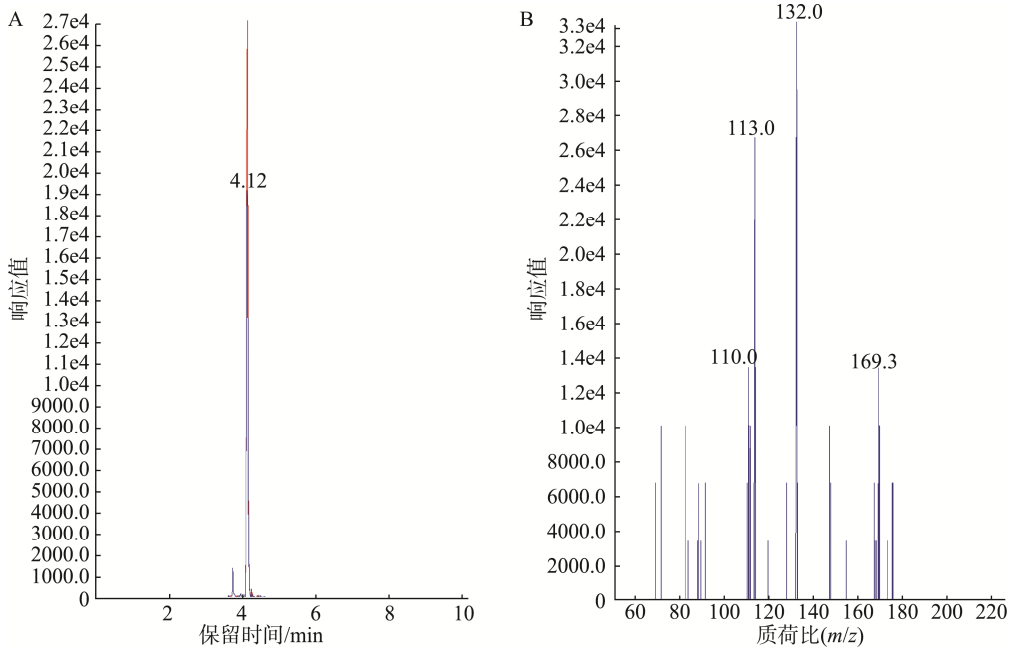


图 6　焙炒咖啡中检出的噻虫胺质谱图(A)及二级质谱图(B)

Fig.6　Mass chromatogram (A) and secondary mass spectrum (B) of clothianidin detected in roasted coffee

3 结 论

本研究采用QuEChERS结合液相色谱-四级杆/线性离子阱质谱法，建立焙炒咖啡中 154 种农药筛查及定量检测方法。通过考察提取溶剂、盐析条件、平面结构保护吸附剂等对回收率的影响，确定样品最佳前处理方法。该方法具有回收率稳定、重现性好、灵敏度高等优点，满足欧盟、日本和我国对农药残留限量检测要求，在实际应用场景中，该方法能实现对咖啡中农药残留的快速初步筛查，筛查确认阳性后再进一步采用标准品确认，可快速适配海关、市场监管等部门的批量抽检需求，提高检测效率的同时降低检测成本，为咖啡产业质量管控提供了高效技术手段。但方法亦存在一定局限性：方法仪器成本门槛较高，同时对操作人员专业技能要求高，难以在基层实验室推广。

参考文献

[1] CARVALHO CF, CARVALHO SM, SOUZA B. Coffee [M]//Natural enemies of insect pests in neotropical agroecosystems: Biological control and functional biodiversity. Cham: Springer International Publishing, 2019: 277–291.

[2] MERHI A, KORDAHI R, HASSAN HF. A review on the pesticides in coffee: Usage, health effects, detection, and mitigation [J]. Frontiers in Public Health, 2022, 10: 1004570.

[3] European Commission [DB/OL]. [2024-02-28]. https://food. ec.europa. eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en.html.

[4] The Japan Food Chemical Research Foundation [DB/OL]. [2024-02-28]. http: //db.ffcr.or.jp/front/.html

[5] YUSUF M, IDROES R, BAKRI TK, *et al*. Method validation for pesticide multiresidue analysis of pyrethroid on green beans of arabica gayo coffee using gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021, 667(1): 012039.

[6] 蒲泓君, 邓洪燕, 满红平. 气相色谱法测定咖啡生豆中硫丹及硫丹硫酸酯残留[J]. 食品安全导刊, 2023(12): 102–105.
PU HJ, DENG HY, MAN HP. Determination of endosulfan and endosulfan sulfate residues in coffee beans by gas chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2023(12): 102–105.

[7] ASADI A, GOUDARZI S, PAKZAD S, *et al*. Comprehensive monitoring of 222 pesticide residues in Iranian roasted coffee beans using GC-MS/MS [J]. Analytical Methods, 2025, 17(29): 6034–6060.

[8] 王德瑾, 吴兴强, 陈保, 等. 改进 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱同时快速测定烘焙咖啡中多类农药残留和多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2025, 44(10): 2122–2133.
WANG DJ, WU XQ, CHEN B, *et al*. A Modified QuEChERS method for the simultaneous and rapid determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analysis and Testing, 2025, 44(10): 2122–2133.

[9] DIAS CM, OLIVEIRA FA, MADUREIRA FD, *et al*. Multi-residue method for the analysis of pesticides in Arabica coffee using liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2013, 30(7): 1308–1315.

[10] HARMOKO H, KARTASASMITA R E, TRESNAWATI A. QuEChERS method for the determination of pesticide residues in indonesian green coffee beans using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Mathematical and Fundamental Sciences, 2015, 47: 296–308.

[11] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, *et al*. QuEChERS-Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1070: 1–28.

[12] WANG D, WU X, MAO J, *et al*. A modified QuEChERS method for the generic and rapid determination of pesticides and mycotoxins in raw coffee beans by liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 137: 106928.

[13] HARMOKO H, MUNAWAR H, BAHRI S, *et al*. Application of the QuEChERS method combined with UHPLC-QqQ-MS/MS for the determination of isoprocarb and carbaryl pesticides in Indonesian coffee [J]. Analytical Methods, 2024, 16(25): 4093–4103.

[14] 陈保, 王筱楠, 王丽芳, 等. 普洱咖啡品质特征分析[J]. 中国热带农业, 2024(3): 49–56, 69.
CHEN B, WANG XN, WANG LF, *et al*. Analysis on quality characteristics of Pu'er coffee [J]. China Tropical Agriculture, 2024(3): 49–56, 69.

[15] ANASTASSIADES M, SCHERBAUM E, TAŞDELEN B, *et al*. Recent developments in QuEChERS methodology for pesticide multiresidue analysis [J]. Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety, 2007: 439–458.

[16] 仝凯旋, 夏寒, 李建勋, 等. 一步式 QuEChERS 结合超高效液相色谱-质谱法检测豇豆和芒果中 22 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2024, 45(17): 252–261.
TONG KX, XIA H, LI JX, *et al*. Determination of 22 pesticide residues in cowpeas and mangoes by one-step QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(17): 252–261.

[17] MAŠTOVSKÁ K, LEHOTAY SJ. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1040(2): 259–272.

[18] LEHOTAY SJ, KOK A, HIEMSTRA M, *et al*. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection [J]. Journal of AOAC International, 2005, 88(2): 595–614.

[19] 边照阳, 邓惠敏. QuEChERS 技术及应用[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2017.
BIAN ZY, DENG HM. Quechers technology and applications [M]. China Light Industry Press, 2017.

[20] 张文龙, 李猛, 刘媛媛, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定果汁中新烟碱类杀虫剂残留量[J]. 粮食与油脂, 2024, 37(12): 142–147.
ZHANG WL, LI M, LIU YY, *et al*. Determination of neonicotionoid insecticide residues in fruit juice by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography tandem masss spectrometry [J]. Cereals & Oils, 2024, 37(12): 142–147.

[21] 王娇, 吴桐, 王新全, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定中草药中 22 种三唑类农药残留[J]. 色谱, 2023, 41(4): 330–338.

WANG J, WU T, WANG XQ, *et al*. QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of 22 triazole pesticide residues in Chinese herbal medicines [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(4): 330–338.

[22] 王征, 高希, 刘文菁, 等. 全自动 QuEChERS-LPGC-MS/MS 检测茶叶中 46 种农药残留[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(10): 2323–2332.
WANG Z, GAO X, LIU WJ, *et al*. Determination of 46 kinds of pesticide residues in tea by automaticQuEChDRS combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chemical Research and Application, 2023, 35(10): 2323–2332.

[23] WANG X, KING W. ChloroFiltr: A novel sorbent for chlorophyll removel [J]. LCGC Asia Pscific, 2013, 16(1): 33.

[24] 花锦, 张小燕, 杜利君. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定油料和植物油中 77 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1691–1697.
HUA J, ZHANG XY, DU LH. Simultaneous determination of 77 pesticides in oil plants and plant oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(5): 1691–1697

[25] 张旭桐, 岳伟芊, 张馥莹, 等. Carbon S 分散固相萃取净化结合超高效液相色谱-串联质谱测定菠菜和生菜中四氯虫酰胺及其代谢物残留量[J]. 农药, 2023, 62(5): 352–357.
ZHANG XT, YUE WQ, ZHANG FY, *et al*. Determination of tetrachlorantraniliprole and its metabolites in spinach and lettuce using Carbon S dispersive-solid phase extraction and ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2023, 62(5): 352–357.

[26] ERNEY DR, GILLESPIE AM, GILVYDIS DM. Explanation of the matrix- induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection [J]. Journal of Chromatography, 1993, 638: 57–63.

[27] 何春慧, 邱小元, 钟雪娥, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法评价果蔬中 77 种农药的基质效应[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(23): 182–191.
HE CH, QIU XY, ZHONG XE, *et al*. Evaluation of matrix effects of 77 kinds of pesticides in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(23): 182–191.

[28] 尤明慧, 杨宁霞, 张长秋, 等. 食用菌中农药残留检测的基质效应及其补偿[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(16): 156–167.
YOU MH, YANG NX, ZHANG CQ, *et al*. Matrix effects and its compensation strategy of pesticide residue detection in edible fungi [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(16): 156–167.

[29] 刘晓云, 陈笑艳, 钟大放. 液相色谱-串联质谱生物分析方法的基质效应和对策[J]. 质谱学报, 2017(4): 388–399.
LIU XY, CHEN XY, ZHONG DF. Matrix effects and counter measure of liquid chromatography-tandem mass spectrometry in bioanalysis [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017(4): 388–399

[30] SOUVERAIN S, RUDAZ S, VEUTHEY JL. Matrix effect in LC-ESI-MS and LC-APCI-MS with off-line and on-line extraction procedures [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1058(1/2): 61–66.

[31] FUREY A, MORIARTY M, BANE V, *et al*. Ion suppression: A critical review on causes, evaluation, prevention and applications [J]. Talanta, 2013, 115: 104–122.

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)