

郑美杰, 郑腾飞, 刘春华, 等. 双棉签棒固相微萃取结合 UPLC-MS/MS 快速检测香蕉中农药残留[J]. 华中农业大学学报, 2025, 44(4): 310-317. DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.04.030

双棉签棒固相微萃取结合 UPLC-MS/MS 快速检测香蕉中农药残留

郑美杰¹, 郑腾飞¹, 刘春华², 王明月², 李秀娟¹

1. 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070; 2. 中国热带农业科学院分析测试中心, 海口 570000

摘要 为简化香蕉中多农药残留检测步骤, 缩短检测时长, 降低分析检测成本, 采用固相微萃取技术结合超高效液相色谱-串联质谱建立香蕉中11种常见农药残留的快速准确检测方法。以棉签棒作为支撑载体制备2种广谱性大容量萃取头, 以双萃取头模式对稀释后的香蕉匀浆样品中农药进行萃取, 以微量甲醇解吸萃取头上农药后再利用超高效液相色谱-串联质谱检测, 采用基质外标法定量。结果显示, 11种农药在香蕉基质中的检出限为0.23~2.43 μg/kg, 定量限为0.68~7.36 μg/kg; 不同加标水平下回收率为86.2%~109.8%, 相对标准偏差为0.6%~11.2%, 符合农药残留检测相关规定。研究结果表明, 新建方法简单、快速、灵敏、准确、成本低, 能满足香蕉中多农药残留的快速检测要求。

关键词 固相微萃取; 超高效液相色谱-串联质谱; 农药残留; 快速检测; 香蕉

中图分类号 O657.7 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2025)04-0310-08

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是一种集分离、富集、净化于一体的样品前处理技术, 可与气相色谱、液相色谱(liquid chromatography, LC)、质谱等分析仪器联用实现化合物的分析检测^[1]。SPME与LC联用可以检测非挥发性及热稳定性较差的目标物质。然而, 缓慢、复杂的溶剂解吸步骤限制了SPME-LC的发展。1995年, 一个基于外加解吸室与六通阀注射回路相连通的SPME-LC接口被开发应用于目标物的在线解吸, 该接口被Supelco公司商品化生产^[2]。由于接口价格昂贵、组装繁琐, 且萃取涂层溶胀剥落可能会损坏分析仪器, 目前已停止售卖^[3]。另一种在线装置将萃取管置于六通阀内用于目标物的萃取-解吸, 仅适用于水等简单液体基质^[4-6]。对于比较复杂的样品基质, 通常在玻璃瓶中进行手动解吸, 解吸液只能部分进样, 加上针式萃取头萃取容量有限, 与LC联用时方法灵敏度较低, 难以用于痕量物质的检测^[7]。近年来, 萃取片^[8]、萃取薄膜^[9]、萃取棉签^[10]等大容量萃取头的开发有效提高了SPME-LC检测方法的灵敏度。然而, 当目标分析物种类多、性质差异大时, 单一萃取涂层往往

不能满足所有物质的检测需求。因此, 需要研发新型SPME萃取装置, 增加目标物的萃取量和种类, 实现多种痕量物质的同时检测。

香蕉(*Musa nana* Lour.)是世界产量最大的鲜食水果之一^[11], 果实富含多种营养物质及抗氧化活性成分^[12-13], 具有良好的食用和药用价值^[14]。由于种植环境高温高湿, 香蕉在生长过程中容易受到病虫害的侵袭, 施用农药是保证香蕉产量和品质的必要手段, 然而, 农药的不规范使用和不完全降解导致市售香蕉产品中存在农药残留^[15]。调查表明, 香蕉中咪鲜胺、苯醚甲环唑、吡唑醚菌酯、多菌灵、吡虫啉和噻虫嗪等农药超标严重且多农药残留现象普遍^[16-18]。建立便捷、高效、准确的香蕉多农药残留检测方法是进行香蕉质量监管的重要保障。

目前, QuEChERS是香蕉中农药残留检测最常用的样品前处理技术^[19-21], 该技术可同时提取多种农药, 回收率高、准确性好, 但其操作通常包含提取、分离、净化、离心等多个步骤, 需要使用大量耗材且检测时效性有待进一步提升。凭借操作简单、快速、环保等优势, SPME技术已被广泛应用于食品中农

收稿日期: 2024-05-20

基金项目: 海南省科技厅重点研发计划项目(ZDYF2021XDNY304); 湖北省农业科技创新中心项目(2021-620-000-001-31)

郑美杰, E-mail: mjzheng2021@163.com

通信作者: 李秀娟, E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn; 王明月, E-mail: hkwmmy0815@163.com

药残留的分析检测。由于香蕉含有大量还原糖、蛋白质、脂质及酚类物质, 匀浆后质地黏稠, 鲜见 SPME 技术在香蕉农药残留检测中的应用研究。

本研究以棉签棒作为支撑载体制备 2 种广谱型大容量萃取头, 采用双萃取头萃取模式, 利用超高效液相色谱-串联质谱(ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)建立一种香蕉 7 种杀菌剂和 4 种杀虫剂残留快速检测方法, 旨在为农药的合理使用及保障香蕉质量安全提供有力的监测手段。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

Xevo TQD 型三重四级杆液相色谱质谱联用仪, 美国 Waters 公司; NY-4XS 涡旋混匀仪, 贵州恩谊科技有限公司; UMV-1 多管涡旋混匀仪, 北京优晟联合科技有限公司; Milli-Q 超纯水机, 美国 Millipore 公司。

甲醇、乙腈为质谱纯, 丙酮、甲酸为色谱纯, 甲苯为分析纯, 均购自赛默飞世尔(中国)有限公司; 商用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)及固化剂购自美国道康宁公司; 聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; Waters Oasis HLB 颗粒(粒径为 30 μm)购于沃特世科技(上海)有限公司; C18 颗粒(粒径为 30 μm)购于上海安谱实验科技股份有限公司; 苯醚甲环唑(99.4%)、吡唑醚菌酯(98.0%)、氟唑菌酰胺(98.5%)、咪鲜胺(96.6%)、抑霉唑(98.3%)、腈苯唑(98.6%)、多菌灵(97.5%)、吡虫啉(98.1%)、噻虫嗪(97.7%)、啶虫脒(99.4%)及噻虫胺(97.8%)均为分析标准品, 购于北京坛墨质检标准物质中心。香蕉样品购于海口市龙华区水果店, 医用棉签棒购于海口市龙华区庆国堂大药房。

1.2 标准溶液配制

标准储备液: 准确称取苯醚甲环唑、吡唑醚菌酯、氟唑菌酰胺、咪鲜胺、腈苯唑、抑霉唑、吡虫啉、噻虫嗪、啶虫脒及噻虫胺标准品 10 mg 于 10 mL 容量瓶中, 分别配制成 1 mg/mL 的甲醇标准储备液; 准确称取多菌灵 5 mg 于 50 mL 容量瓶中, 配制成 0.1 mg/mL 的多菌灵甲醇标准储备液。用甲醇逐级稀释标准储备液制得工作液, 所有标准溶液均存放在 -18 ℃ 保存。

1.3 棉签棒固相微萃取头制备

用小刀剃去无菌棉签头部无菌棉, 然后在丙酮、甲醇及超纯水中依次超声 10 min 除去表面吸附杂质, 再在 80 ℃ 干燥 30 min, 冷却后密封保存。

PDMS/C18 萃取头制备。准确称取 6 g PDMS 于聚丙烯离心管中, 加入固化剂 0.6 g, 搅拌均匀后超声脱气 10 min。取上述溶液 0.2 g 于 2 mL 离心管中, 加入 2 mL 甲苯并搅拌均匀用作粘合剂。将处理的棉签棒插入粘合剂后缓慢拉出, 再在 C18 吸附剂中轻轻滚动, 捻去多余颗粒后放入 120 ℃ 烘箱中老化 2 min 以固化涂层。重复上述步骤 2 次并最终在萃取头表层涂覆一层 PDMS 粘合剂。制备好的萃取头在 80 ℃ 干燥 30 min。

PAN/HLB 萃取头制备。准确称取 PAN 粉末 1 g 至萃取瓶中, 加入磁子及 10 mL DMF, 90 ℃、800 r/min 搅拌 1 h 使 PAN 完全溶解形成均匀胶体。取 7 g 上述胶体于另一萃取瓶中, 加入磁子与 0.7 g 干燥的 Waters Oasis HLB 颗粒, 500 r/min 下搅拌至颗粒分布均匀。萃取头制备过程中始终保持 PAN/HLB 混合溶液搅拌速度不变。将棉签棒一头插入混合溶液中, 静止保持 10 s, 缓慢拉出后放入 120 ℃ 烘箱中 2 min 以挥发溶剂。重复上述步骤 2 次至所需厚度, 制备好的萃取头在 80 ℃ 干燥 30 min。

干燥后的萃取头用小刀轻轻刮去多余涂层, 留下涂层长度为 2 cm, 涂层厚度约为 100 μm, 如图 1 所示。首次使用前用甲醇和水(8:2, V/V)浸泡萃取头 1 h 除去杂质, 后续每次萃取前使用 3 mL 甲醇涡旋清洗萃取头 1 min。

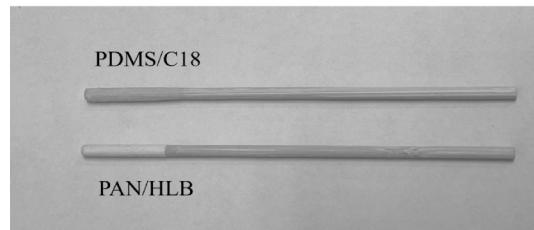


图 1 棉签棒固相微萃取头

Fig.1 The picture of swab SPME fibers

1.4 SPME 操作

香蕉样品用自来水洗去表面灰尘, 擦干后切块匀浆。准确称取 5 g 香蕉匀浆于 50 mL 具塞离心管中, 加入 50 μL 混合标准溶液并充分搅拌(各农药在香蕉匀浆中的加标含量均为 0.1 μg/g), 向离心管内继续加入 20 mL 超纯水并涡旋 30 s。将自制 PDMS/C18 和 PAN/HLB 萃取头插入离心管中, 25 ℃、1 800

r/min 涡旋条件下萃取 5 min(图 2), 取出萃取头, 用超纯水漂洗 3 s 以除去表面杂质, 以 Kimwipe 无尘纸擦干表面水分后放入 500 μL 甲醇中, 1 000 r/min 涡旋解吸 3 min, 解吸液直接进样。



图 2 双萃取头涡旋辅助萃取模式

Fig.2 Dual-fiber and vortex assisted extraction mode

1.5 UPLC-MS/MS 条件

1) 色谱柱。Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μm×2.1 mm×100 mm); 流动相 A: 甲醇; 流动相 B: 5 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸水溶液; 流速 0.25 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样量: 5 μL。

2) 洗脱程序。0~1 min, 90% B; 1~2 min, 90%~5% B; 2~4.4 min, 5% B; 4.4~4.5 min, 5%~90% B; 4.5~5.0 min, 90% B。

3) 电子喷雾离子源。正离子扫描模式; 多重反应监测模式; 毛细管电压 3 000 V; 离子源温度 150 °C; 脱溶剂气温度 500 °C, 流速 1 000 L/h; 锥孔气流速度 150 L/h。各目标化合物质谱参数见表 1。

2 结果与分析

2.1 萃取头与萃取模式比较

图 3 对比了单根 PDMS/C18、PAN/HLB 萃取头与 2 根萃取头同时萃取的效果, 以双萃取头模式时的萃取峰面积作为 100%。吡虫啉、噻虫嗪、啶虫脒、噻虫胺及多菌灵极性较强, PAN/HLB 萃取头的萃取效果优于 PDMS/C18; 随着农药分子疏水性的增强, PDMS/C18 萃取头的萃取量增加。除吡唑醚菌酯外, 双萃头的萃取效果明显优于单根 PDMS/C18 或 PAN/HLB 萃取头。

2.2 样品稀释倍数优化

香蕉匀浆基质粘稠, 加入超纯水稀释可以加快分析物的迁移, 但加入过量会显著降低基质中农药浓度。如图 4 所示, 对于吡虫啉、噻虫嗪等极性较强的物质, 超纯水稀释对萃取效果的改善不明显; 但对于腈苯唑、咪鲜胺等疏水性较强的分析物, 按匀浆: 超纯水=1:4(m/m)稀释可以获得最优效果, 即 5 g 香蕉匀浆加标后继续加入 20 g 超纯水。

表 1 11 种农药的质谱参数

Table 1 Mass spectrum conditions of 11 pesticides

分析物 Analyte	离子对/(m/z) Ion pairs	锥孔电压/ V Cone voltage	碰撞电压/ eV Collision voltage
苯醚甲环唑 Difenoconazole	406.1>251;406.1>337*	25	35;24
吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	256.1>163;256.1>194*	25	36;18
氟唑菌酰胺 Fluxapyroxad	388.2>234.1;388.2>342.1*	25	20;20
咪鲜胺 Prochloraz	376.1>265.9;376.1>307.9*	25	20;15
腈苯唑 Fenbuconazole	337.1>70;337.1>125*	36	45;43
抑霉唑 Imazalil	297.3>158.9;297.3>255*	25	20;12
多菌灵 Carbendazim	192>132.1;192>160.1*	33	28;18
噻虫嗪 Thiamethoxam	292.1>131.7;292.1>211.2*	30	20;12
吡虫啉 Imidacloprid	256.1>175.1;256.1>209.1*	34	20;15
啶虫脒 Acetamiprid	223>90;223>125.9*	27	34;20
噻虫胺 Clothianidin	250>83.2;250>125*	34	28;24

注 Note: *: 定量离子 Quantitative ion.

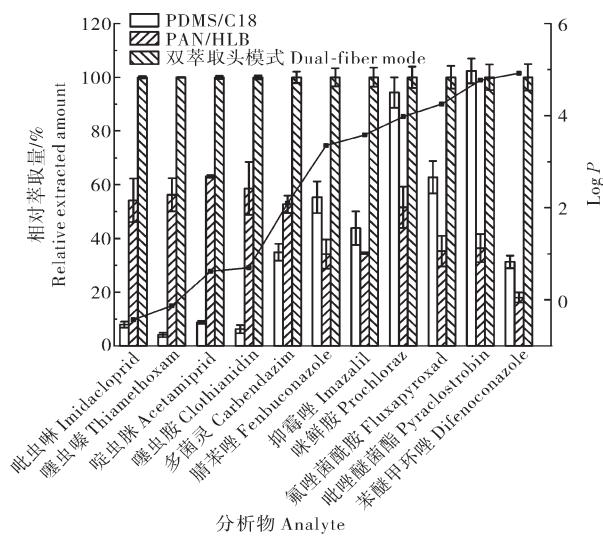
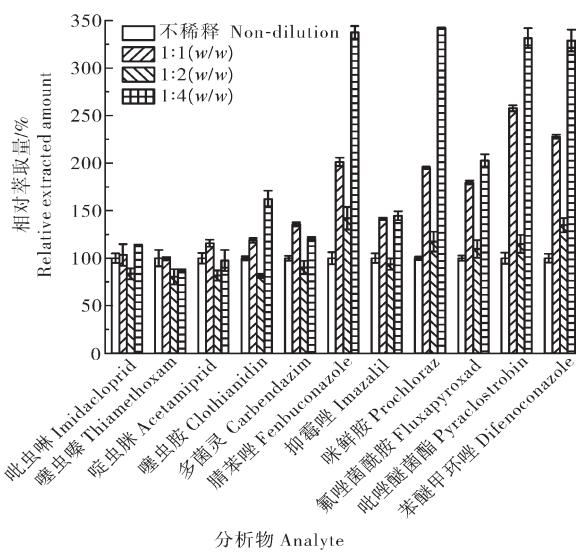


图 3 不同萃取头萃取量比较

Fig.3 Comparison of the extracted amounts by different SPME fibers

2.3 萃取时间考察

加入超纯水稀释后香蕉样品呈液体状, 涡旋条件下基质中农药分子向萃取涂层传质较快。如图 5 所示, 11 种分析物在 3~20 min, 萃取峰面积随萃取



以不稀释时的萃取量为100%。The extraction amount without dilution was considered to be 100%.

图4 样品稀释倍数对11种农药萃取量的影响
Fig.4 The effect of dilution ratios on the extraction efficiency of 11 pesticides

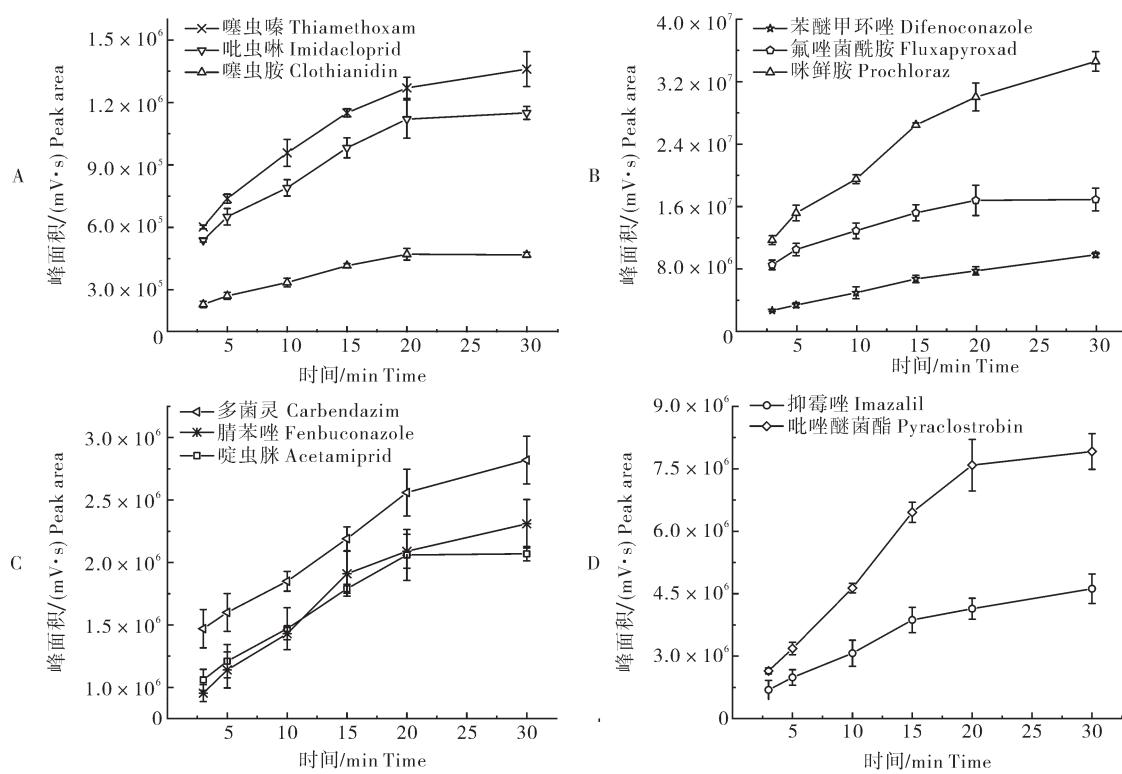


图5 萃取时间对11种农药萃取量的影响
Fig.5 The effect of extraction time on the extracted amounts of 11 pesticides

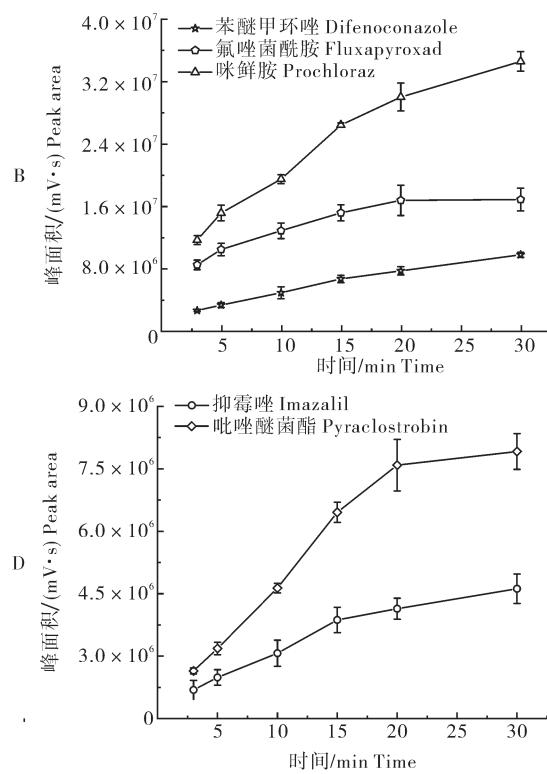
2.5 萃取装置重现性考察

在相同加标条件下(各农药在香蕉匀浆中的加标质量分数均为0.1 μg/g)对同批次的6组萃取头的萃取能力进行考察,每组萃取头平行萃取3次。试验结果表明,6组萃取头对11种目标分析物的萃取峰面

时间的增加而增大,趋势接近线性;氟啶酮酰胺、噻虫胺、啶虫脒及吡虫啉在20 min后萃取峰面积基本不再变化;其余7种物质仍呈增长趋势,但增长速度变缓。为了缩短分析时间,采用5 min作为萃取时间。此时,11种农药3次平行试验峰面积的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)在3.0%~12.7%,重现性良好。如果时间允许,通过延长萃取时间可以有效增大萃取头上目标物质的萃取量,提高方法的灵敏度。

2.4 解吸时间优化

解吸过程中分析物从萃取头上向解吸溶剂中扩散,最终在解吸溶剂和萃取头固定相之间达到分配平衡。图6是11种农药在甲醇中的解吸时间曲线,结果显示,在1 000 r/min 涡旋辅助下,解吸3 min即可达到最佳解吸效果,解吸时间继续延长反而会降低部分分析物的解吸量。这可能是因为本试验中萃取头支撑材料为棉签棒,在解吸溶剂中长时间浸泡时分析物随溶剂向棉签棒内部渗透造成了损失。



积的RSDs在7.8%~13.6%,说明自制的棉签棒萃取头重现性良好。

2.6 方法线性范围、检出限和定量限

为考察SPME-UPLC-MS/MS方法的性能,在香蕉基质中添加5~1 000 μg/kg的目标农药,按照本

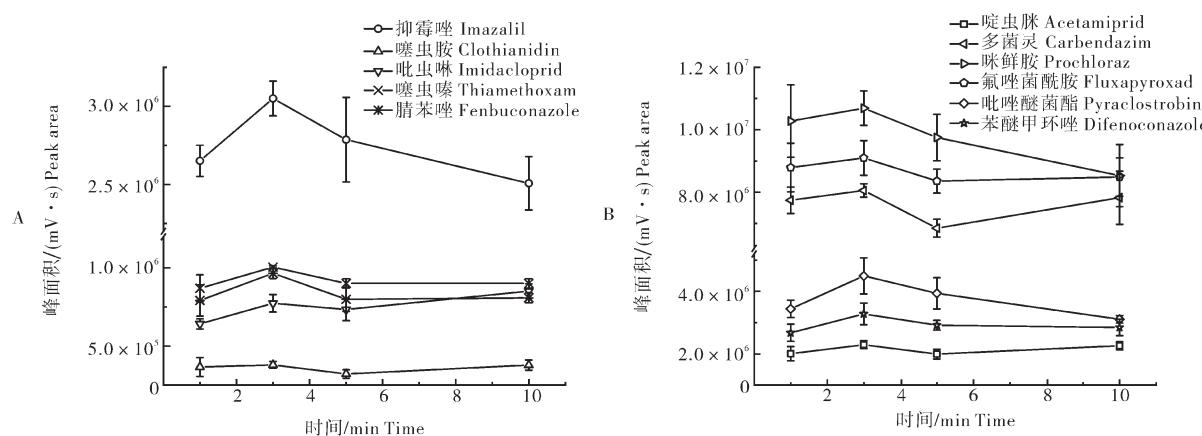


图6 解吸时间对解吸效果的影响

Fig.6 The effect of desorption time on the desorption efficiency

文“1.4 SPME操作”对样品进行处理和分析,根据分析物的峰面积和浓度得到线性定量方程。根据《中华人民共和国药典》,检出限(limit of determination, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ)基于响应值标准偏差和标准曲线斜率计算得出。结果发现,该香蕉基质中存在苯醚甲环唑及咪鲜胺残留,其残留量分别为69.10、407.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$,表明这2种物质的加标浓度较高。

表2中,LOD=3.3 δ/S ,S为标准曲线斜率; δ 为5次测量空白样品响应值标准偏差(苯醚甲环唑及咪

鲜胺进行背景扣除);LOQ=10 δ/S ,S为标准曲线斜率。最大残留限量(maximum residue limits, MRLs)参考GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中各农药在香蕉中的MRLs值。

由表2可知,各物质在线性范围内都具有良好的线性关系,线性决定系数大于0.996 0,本方法的LODs和LOQs分别为0.23~2.43、0.68~7.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远低于香蕉中11种农药的MRLs。结果表明,该方法的检出限低,灵敏度高,可以满足香蕉中痕量农药残留的分析要求。

表2 11种农药的线性范围、决定系数、检出限和定量限

Table 2 Linear ranges, coefficients of determination, LODs and LOQs for 11 pesticides

分析物 Analyte	线性范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$) Linear range	决定系数 R^2	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOD	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOQ	最大残留限量/(mg/kg) MRLs
苯醚甲环唑 Difenoconazole	50~1 000	0.999 5	0.62	1.89	1.00
吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	10~500	0.999 5	1.46	4.44	1.00
氟唑菌 Fluxapyroxad	10~500	0.996 0	2.20	6.68	0.50
咪鲜胺 Prochloraz	50~1 000	0.999 6	2.18	6.60	5.00
腈苯 Fenbuconazole	10~500	0.999 8	0.43	1.30	2.00
抑霉唑 Imazalil	10~500	0.999 9	2.30	6.98	0.05
多菌灵 Carbendazim	5~100	0.998 0	0.98	2.98	2.00
噻虫嗪 Thiamethoxam	10~500	0.999 9	0.51	1.55	0.02
吡虫啉 Imidacloprid	10~500	0.999 9	1.54	4.66	0.05
啶虫脒 Acetamiprid	10~500	0.999 5	0.23	0.68	3.00
噻虫胺 Clothianidin	10~500	0.999 5	2.43	7.36	0.02

2.7 方法回收率与精密度

11种农药在香蕉中的回收率试验结果见表3。每种农药设定3个加标水平,每个加标水平平行测定5次。所有加标回收率都在86.2%~109.8%,RSDs为0.6%~11.2%,符合中国药典《分析方法验证指导原则》要求,说明该方法准确度和精密度高,可用于香蕉中多农药残留的分析。

2.8 不同检测方法对比评价

QuEChERs是目前香蕉中农药残留检测主要的样品前处理技术,该技术同样被应用于国标方法GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》中。如表4所示,本研究建立的SPME-UPLC-MS/MS方法定量限较低、样品量及有机溶剂

表3 11种农药在香蕉中的回收率及相对标准偏差
Table 3 Recoveries and RSDs of 11 pesticides in banana samples

分析物 Analyte	加标量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Spiked concentration	回收率/% Recovery	相对标准偏 差/% RSD (n=5)
苯醚甲环唑 Difenoconazole	50	87.4	3.5
	500	103.0	5.9
	1 000	99.3	5.6
吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	10	86.4	7.7
	100	94.6	1.2
	500	100.1	9.3
氟唑菌酰胺 Fluxapyroxad	10	99.2	8.3
	100	96.6	7.6
	500	100.1	9.9
咪鲜胺 Prochloraz	50	91.3	3.3
	100	97.2	2.3
	500	102.7	10.8
腈苯唑 Fenbuconazole	10	86.2	4.0
	100	105.1	11.2
	500	99.9	4.3
抑霉唑 Imazalil	10	88.1	8.3
	100	102.6	5.3
	500	99.9	2.8
多菌灵 Carbendazim	5	109.8	4.2
	50	94.1	1.8
	100	101.3	2.5
噻虫嗪 Thiamethoxam	10	96.9	0.6
	100	101.6	4.3
	500	100.0	9.4
吡虫啉 Imidacloprid	10	107.3	0.9
	100	101.2	10.3
	500	100.0	4.7
啶虫脒 Acetamiprid	10	92.9	8.6
	100	107.0	9.6
	500	99.8	4.9
噻虫胺 Clothianidin	10	98.1	1.3
	100	106.9	1.7
	500	99.8	4.3

使用量小且前处理时间短。

2.9 香蕉样品测定结果

从市场购买2份香蕉样品, 使用SPME-UPLC-MS/MS方法对样品中11种农药残留水平进行检测分析。结果显示, 样品1中检出苯醚甲环唑、咪鲜胺、多菌灵、噻虫嗪、吡虫啉及啶虫脒, 含量分别为46.33、209.83、14.95、5.52、5.32、1.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 样品2中检出苯醚甲环唑、氟唑菌酰胺、咪鲜胺及多菌灵, 含量分

表4 本方法与其他检测方法的对比

Table 4 Comparison of this study with other determination methods

检测方法 Analysis method	称样量/g Sample amount	溶剂用 量/mL Organic solvent amount	前处理 时间/min Pretreat- ment time	方法定 量限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOQ	参考文献 Reference
QuEChERS-					
LC-Q-TOF/ MS	10	20	30	≤ 20	[22]
QuEChERS- LC-MS/MS	10	10	60	--	[23]
QuEChERS- LC-MS/MS	10	10	15	10	国标方法 Standard method
SPME- UPLC-MS/ MS	5	3.5	<10	≤ 7.36	本研究 This study

别为68.08、120.71、468.73、41.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均低于我国规定的上述农药在香蕉中的MRLs。

3 讨论

传统针式SPME萃取头体积微小, 可直接插入气相色谱进样口进行热解吸, 萃取物全部转移至检测器, 方法的灵敏度高, 能够满足多农药残留分析检测的需求^[24-25]。但SPME与液相色谱联用时针式萃取头涂层体积有限, 萃取物经过溶剂解吸后只有少部分进样, 灵敏度不够, 需要开发大容量萃取装置以保证方法的灵敏度^[26]。本研究以棉签棒作为支撑载体制备SPME萃取头, 不仅增大了萃取头萃取容量, 同时改善了萃取装置便携性, 降低了萃取头成本(不足1元/支)。实现复杂样品中多种目标物质的同时富集是推动SPME技术发展的关键。萃取头制备过程中, C18和HLB颗粒常用作固体吸附剂, C18对非极性物质有良好萃取效果, HLB既可萃取非极性物质, 也可以萃取极性物质^[27]; PDMS和PAN常用作粘合剂, PDMS对非极性物质萃取效果较好, 而PAN则更有利于极性物质的萃取^[28]。本研究使用PDMS/C18与PAN/HLB萃取头实现了香蕉样品中11种农药残留的同时分离富集, 双萃取头模式不仅增加了目标物质的萃取量, 同时弥补了单一涂层对分析物覆盖范围不够的缺陷。2种萃取头皆使用广谱型吸附材料, 可用于其他样品中多目标物的分析检测。

与文献方法相比, 本研究建立的SPME-UPLC-

MS/MS方法灵敏度高,准确性好,样品量与有机溶剂使用量显著减小,分析检测总时长明显缩短。该方法前处理时长小于10 min,单个样品有机溶剂使用量仅为3.5 mL,无需氮吹、旋转蒸发等浓缩步骤,很大程度上简化了前处理操作步骤,缩短了分析时间,降低了分析成本。自制萃取装置小巧,便于携带,可重复使用,更好地满足农产品中农药残留的现场、快速、准确、低成本检测需求。较少的有机溶剂使用量和样品量(5 g),积极响应了“绿色分析化学”的号召,减少了分析检测带来的二次污染。

参考文献 References

- [1] ZAMBONIN C, ARESTA A. Recent applications of solid phase microextraction coupled to liquid chromatography [J/OL]. Separations, 2021, 8(3) : 34 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.3390/separations8030034>.
- [2] CHEN J, PAWLISZYN J B. Solid phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography [J]. Analytical chemistry, 1995, 67(15): 2530-2533.
- [3] CHEN Y, SIDISKY L M. Improvement of solid phase microextraction fiber assembly and interface for liquid chromatography [J]. Analytica chimica acta, 2012, 743: 61-68.
- [4] ZHANG W P, ZHANG Z X, MENG J W, et al. Adsorptive behavior and solid-phase microextraction of bare stainless steel sample loop in high performance liquid chromatography [J]. Journal of chromatography A, 2014, 1365: 19-28.
- [5] BU Y N, FENG J J, TIAN Y, et al. An organically modified silica aerogel for online in-tube solid-phase microextraction[J]. Journal of chromatography A, 2017, 1517: 203-208.
- [6] SUN M, BU Y N, XIN X B, et al. Polyurethane functionalized silica aerogel for in-tube solid-phase microextraction of estrogens prior to high performance liquid chromatography detection [J/OL]. Microchemical journal, 2022, 181: 107699 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107699>.
- [7] 陈艺鸣. 固相微萃取在食品安全检验中的应用研究[J]. 中国食品工业, 2022(16): 79-81. CHEN Y M. Study on application of solid-phase microextraction in food safety inspection [J]. China food industry, 2022(16): 79-81(in Chinese).
- [8] KASPERKIEWICZ A, PAWLISZYN J. Multi-class pesticide analysis in *Cannabis* oil using coated blade spray and solid-phase microextraction with liquid chromatography coupled to mass spectrometry [J/OL]. Talanta, 2021, 225: 122036 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122036>.
- [9] DINMOHAMMADPOUR Z, YAMINI Y, NAZRAS M, et al. A new configuration for in-tube solid phase microextraction based on a thin-film coating [J/OL]. Microchemical journal, 2021, 171: 106869 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106869>.
- [10] 宫小明, 李凯, 许文娟, 等. 棉签固相微萃取结合高效液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中9种大环内酯类抗生素[J]. 分析试验室, 2024, 43(4): 535-540. GONG X M, LI K, XU W J, et al. Quantification of macrolide antibiotics in honey by using cotton swab based solid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2024, 43 (4): 535-540(in Chinese with English abstract).
- [11] 邹冬梅, 范琼. 世界香蕉生产、贸易现状与产业展望[J]. 广东农业科学, 2022, 49(7): 131-140. ZOU D M, FAN Q. Present situation of global banana production and trade and prospect for banana industry [J]. Guangdong agricultural sciences, 2022, 49(7): 131-140(in Chinese with English abstract).
- [12] 杨凤, 刘灿灿, 邓贵明, 等. 香蕉营养品质与功能特性研究进展 [J]. 广东农业科学, 2022, 49(10): 146-154. YANG F, LIU C C, DENG G M, et al. Research progress of banana nutritional quality and functional properties [J]. Guangdong agricultural sciences, 2022, 49(10): 146-154(in Chinese with English abstract).
- [13] KRITSI E, TSIAKA T, SOTIROUDIS G, et al. Potential health benefits of banana phenolic content during ripening by implementing analytical and in silico techniques [J/OL]. Life, 2023, 13 (2) : 332 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.3390/life13020332>.
- [14] SARMA P P, GURUMAYUM N, VERMA A K, et al. A pharmacological perspective of banana: implications relating to therapeutic benefits and molecular docking [J]. Food and function, 2021, 12(11): 4749-4767.
- [15] TANG Z H, WEI Y, WANG D, et al. Risk assessment of 369 pesticide residues in banana from Hainan Province of China through UPLC-Q-TOF/MS [J/OL]. Journal of food composition and analysis, 2023, 123: 105638 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105638>.
- [16] 马晨, 张群, 刘春华, 等. 香蕉果实中杀虫剂的残留分布及膳食风险 [J]. 江苏农业科学, 2022, 50(9) : 185-190. MA C, ZHANG Q, LIU C H, et al. Residue distribution and dietary risks of pesticides in banana fruit [J]. Jiangsu agricultural sciences, 2022, 50(9) : 185-190(in Chinese with English abstract).
- [17] 马晨, 张群, 刘春华, 等. 香蕉果实中杀菌剂的残留、分布与膳食评估 [J]. 热带作物学报, 2022, 43(1) : 153-164. MA C, ZHANG Q, LIU C H, et al. Residue and distribution of fungicides in banana fruits and dietary risk assessment [J]. Chinese journal of tropical crops, 2022, 43 (1) : 153-164 (in Chinese with English abstract).
- [18] 闫君, 陈婷, 张文, 等. 香蕉中农药残留短期膳食摄入风险与联合暴露风险分析 [J]. 食品安全导刊, 2024 (10) : 70-76. YAN J, CHEN T, ZHANG W, et al. Analysis of short-term dietary intake risk and combined exposure risk of pesticide residues in bananas [J]. China food safety magazine, 2024 (10) : 70-76(in Chinese with English abstract).
- [19] CARNEIRO R P, OLIVEIRA F A S, MADUREIRA F D, et al. Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLC-

- MS/MS analysis[J].Food control,2013,33(2):413-423.
- [20] WANG Y, SONG Q M, WANG F, et al. Bagging and non-bagging treatment on the dissipation and residue of four mixed application pesticides on banana fruit[J].Journal of the science of food and agriculture,2021,101(8):3472-3480.
- [21] ZHENG K M, WU X P, CHEN J N, et al. Establishment of an LC-MS/MS method for the determination of 45 pesticide residues in fruits and vegetables from Fujian, China[J/OL].Molecules, 2022, 27 (24) : 8674 [2024-05-20]. <https://doi.org/10.3390/molecules27248674>.
- [22] 门雪.热带水果中杀虫剂和杀菌剂筛查技术及降解规律研究[D].泰安:山东农业大学,2023.MEN X. Study on screening technology and degradation law of pesticides and fungicides in tropical fruits [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2023(in Chinese with English abstract).
- [23] HARMOKO H, PUTRA G K, MUNAWAR H, et al. Thermochemical degradation investigation of pesticide residues in banana homogenate[J/OL].Food control,2023,143:109329[2024-05-20].<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109329>.
- [24] DA SILVA SOUSA J, DO NASCIMENTO H O, DE OLIVEIRA GOMES H, et al. Pesticide residues in groundwa-
- ter and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry[J/OL].Microchemical journal, 2021, 168: 106359 [2024-05-20].<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106359>.
- [25] 吴秋霞,易齐贤,陈曦,等.广热带睡莲的挥发态气味物质检测及优良芳香品种筛选[J].华中农业大学学报,2024,43(3):230-239.WU Q X, YI Q X, CHEN X, et al. Detecting volatile aroma substances and screening elite aromatic varieties in pantropical water lilies [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2024,43(3):230-239(in Chinese with English abstract).
- [26] LORD H L. Strategies for interfacing solid-phase microextraction with liquid chromatography[J].Journal of chromatography A, 2007, 1152(1/2):2-13.
- [27] MURTADA K, NAZDRAJIĆ E, PAWLISZYN J. Performance evaluation of extraction coatings with different sorbent particles and binder composition [J]. Analytical chemistry, 2023, 95(34):12745-12753.
- [28] SHI Y R, CHEN L Y, HUANG J L, et al. The effect of different binders on the comprehensive performance of solid phase microextraction fiber[J].Analytica chimica acta,2020,1140:50-59.

Rapid detection of 11 common pesticide residues in bananas with double-swab solid-phase microextraction combined with UPLC-MS/MS

ZHENG Meijie¹, ZHENG Tengfei¹, LIU Chunhua², WANG Mingyue², LI Xiujuan¹

¹College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

²Analysis and Test Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 570000, China

Abstract A rapid and accurate method for detecting 11 common pesticide residues in bananas was established with solid-phase microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (SPME-UPLC-MS/MS) to simplify the steps of detecting multi-pesticide residues in bananas, shorten the time of detection, and reduce the cost of detection. Swabs were used as support carriers to prepare the double extraction heads with broad-spectrum and large-capacity. The pesticides were extracted from diluted banana homogenate samples with the double extraction heads. Trace amounts of methanol were used to desorb pesticides from the heads, followed by detection with SPME-UPLC-MS/MS and quantification with method of matrix-matched external standard. The results showed that the limit of detection of 11 pesticides in bananas was 0.23-2.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with the limit of quantification of 0.68-7.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The rate of recovery at different spiked levels was 86.2%-109.8%, with a relative standard deviation of 0.6%-11.2%, which complies with the relevant regulations of detecting pesticide residues. It is indicated that the established method is simple, rapid, sensitive, accurate, and cost-low, and can meet the requirements for rapid detection of multi-pesticide residues in bananas.

Keywords solid-phase microextraction (SPME); ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry(UPLC-MS/MS); pesticide residues; rapid detection; bananas

(责任编辑:陆文昌)