

Sin-QuEChERS Nano 净化柱结合气相色谱-串联质谱法 快速筛查石斛中 84 种农药残留

张 权¹, 毕 珊¹, 吴玉田¹, 李 磊¹, 周贻兵¹, 刘利亚¹,
刘文政¹, 陈庆园¹, 周 雪^{2*}, 郭 华^{1*}

(1. 贵州省疾病预防控制中心实验中心, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:利用 Sin-QuEChERS Nano 净化柱结合气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析,建立了石斛基质中 84 种不同极性农药残留的快速筛查方法。比较了采用不同的提取溶剂(1% 乙酸乙腈、丙酮)和不同的提取方式(加水浸泡和不加水浸泡)下目标物的提取效率。利用金钗石斛样品系统比较了 Sin-QuEChERS Nano 法与经典的基质固相分散法(dSPE)、固相萃取法(SPE)、QuEChERS 法的净化效果及提取回收率,以及净化效果较好的 Sin-QuEChERS Nano 法与 dSPE 法基质效应的差异。目标物经 DB-1701MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)程序升温分离,GC-MS/MS 多反应监测(MRM)模式检测,基质匹配溶液外标法定量。通过 GC-MS/MS 检测方法对金钗石斛和铁皮石斛中的 84 种代表性农药进行了方法学验证。结果表明:各目标物在不同范围内呈良好的线性相关,相关系数(r^2)均>0.990,方法的检出限(LOD, $S/N=3$)为 1.5~5.8 μg/kg,方法的定量限(LOQ, $S/N=10$)为 5.0~15.0 μg/kg。在两个水平下,目标农药的加标回收率为 68.7%~116.2%,相对标准偏差(RSD, $n=6$)均低于 15%。与其他经典的前处理方法相比,Sin-QuEChERS Nano 法在净化效果方面表现更好,该法不仅可以有效去除色素、有机酸、碱性干扰物等物质,还可以节省样品制备时间,避免溶剂转移造成的损失,无需进一步涡旋或离心,是一种简单而有效的提取物纯化程序。该方法灵敏、快速、简便、可靠,有效地提高了石斛中农药快速筛查时的检测效率,具有较强的实际应用价值。此外,所开发的方法可以进一步扩展目标农药的类型,并可以用于检测其他更多食品及中药材中的农药残留。

关键词:气相色谱-串联质谱;Sin-QuEChERS Nano 净化柱;快速筛查;农药残留;石斛

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2022)06-0565-11

Rapid screening of 84 pesticide residues in dendrobium by Sin-QuEChERS Nano purification column with gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Quan¹, BI Shan¹, WU Yutian¹, LI Lei¹, ZHOU Yibing¹, LIU Liya¹,
LIU Wenzheng¹, CHEN Qingyuan¹, ZHOU Xue^{2*}, GUO Hua^{1*}

(1. Experimental Center, Guizhou Center for Disease Control and Prevention, Guiyang 550004, China;

2. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A rapid screening method for 84 pesticide residues in dendrobium perfringens parent material with different polarities was developed using a Sin-QuEChERS Nano clean-up column combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The differences in extraction efficiency of the targets were compared with different extraction solvents (acetonitrile containing 1% acetic acid, acetone) and methods (immersion with or without water).

收稿日期:2021-12-11

* 通讯联系人.E-mail:393043101@qq.com(周雪);E-mail:guohua_cqy@163.com(郭华).

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1601805,2017YFC1601806);贵州省科技支撑计划([2017]2972);贵州省卫生健康委科学技术基金项目(gzwbkj2022-205);贵州省疾病预防控制中心青年基金(2021-E1-青).

Foundation item: National Key Research and Development Plan of China (Nos. 2017YFC1601805, 2017YFC1601806); Science and Technology Plan Project of Guizhou Province (No. [2017]2972); Science and Technology Fund of Guizhou Health Commission (No. gzwbkj2022-205); Youth Fund of Guizhou Center for Disease Control and Prevention (No. 2021-E1-Youth).

The purification effect and extraction recoveries of Sin-QuEChERS Nano method and classical dispersive solid-phase extraction (dSPE), solid-phase extraction (SPE) and QuEChERS were systematically compared using *Dendrobium nobile* samples. The differences in matrix effects between the Sin-QuEChERS Nano method, which was more effective in purification, and the dSPE method were also analyzed. The purification effects of three commercially available Sin-QuEChERS Nano purification columns (simple matrix purification column, complex matrix purification column and herbal purification column) were compared. The applicability of the purification methods were also verified by using different parts of *Dendrobium nobile* samples (stems, leaves and flowers). From the results, it could be concluded that weighing 2.00 g and the samples in 5 mL of water for 20 min, followed by extraction with acetonitrile containing 1% acetic acid was more effective. The average extraction recovery of the target components by Sin-QuEChERS Nano purification method was 90.5%, which further identified Sin-QuEChERS Nano-Chinese medicine purification column as the preferred purification column for dendrobium purification. The target components were separated by a DB-1701MS quartz capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) with programmed temperature rise, detected by multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by matrix-matched solution external standard method. The GC-MS/MS assay was used for the methodological validation of the 84 representative pesticides within *Dendrobium officinale* and *Dendrobium nobile* was carried out by GC-MS/MS detection method. The results indicated that the targets showed excellent linear correlation in different scopes with correlation coefficients (r^2) >0.990. The limits of detection (LODs, $S/N=3$) of the method were 1.5 to 5.8 μg/kg, and the limits of quantification (LOQs, $S/N=10$) ranged from 5.0 to 15.0 μg/kg. The spiked recoveries of the target pesticides under different spiked levels were 68.7%–116.2%, and the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) were less than 15%. Compared to other typical pretreatment methods, the Sin-QuEChERS Nano method provided better performance in terms of purification. The method not only effectively removed pigments, organic acids, and alkaline interferents, but also saved preparation time. Losses due to solvent transfer were also avoided and no further vortexing or centrifugation was required, making it a simplified and effective extraction and purification procedure. The method was sensitive, rapid, simple and reliable. It effectively improved the detection efficiency during the rapid screening of pesticides in dendrobium and presented a strong practical application value. In addition, the developed method could further expand the types of target pesticides and could be used to detect more pesticide residues in foods and Chinese herbal medicine. The established Sin-QuEChERS Nano method was used for the analysis of authentic samples. The applicability of the method was evaluated by analyzing a total of 80 samples collected from Anlong, Libo, Dushan, and Yanhe County in Guizhou Province. The types of samples included dendrobium maple, *Dendrobium nobile* (flowers, stems, leaves) and *Dendrobium officinale* (flowers, stems, leaves, powder, tablets). At least one pesticide residue was detected in 12 samples, with a detection rate of 15%. The five pesticides with higher detection rates and

引用本文:张权,毕珊,吴玉田,李磊,周贻兵,刘利亚,刘文政,陈庆园,周雪,郭华. Sin-QuEChERS Nano 净化柱结合气相色谱-串联质谱法快速筛查石斛中 84 种农药残留. 色谱,2022,40(6):565-575.

ZHANG Quan, BI Shan, WU Yutian, LI Lei, ZHOU Yibing, LIU Liya, LIU Wenzheng, CHEN Qingyuan, ZHOU Xue, GUO Hua. Rapid screening of 84 pesticide residues in dendrobium by Sin-QuEChERS Nano purification column with gas chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(6): 565-575.

residues were chlorpyrifos (0.08–0.5 mg/kg), chlorothalonil (0.06–3.2 mg/kg), propanil zinc (0.03–0.15 mg/kg), methyl parathion (0.04–0.23 mg/kg) and cyhalothrin (0.10–2.68 mg/kg). Except for the pesticides in maximum residue limits (MRLs), the pesticide residues detected from dendrobium samples were below the limits set by Chinese national standard (GB 2763-2021) and local standard DBS 52/048-2020.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); Sin-QuEChERS Nano purification column; rapid screening; pesticide residues; dendrobium

兰科 (*Orchidaceae*) 石斛属 (*Dendrobium Sw.*) 植物为多年生草本^[1]。石斛属在全世界大约有 150 种,划分为 40 个组,主要分布于亚洲及大洋洲的热带和亚热带区域,部分种类也分布于亚高山地区^[2]。在中国石斛种属有 78 种,主要分布于华南、华东及西南等地^[3]。贵州省有 25 种属,常见的主要以铁皮石斛、金钗石斛为主,其中铁皮石斛被誉为“九大仙草之首”,为历年版《中华人民共和国药典》收录的珍稀名贵中药材^[4]。现代药理研究表明,石斛中含有多糖、生物碱、氨基酸等多种活性成分,具有抗氧化、抗肿瘤、增强免疫等诸多作用^[5-8]。近些年石斛不仅作为传统中药使用,更作为原料广泛用于食品、保健品等行业^[9,10]。由于过度采挖,野生石斛资源已濒临枯竭,目前主要以大面积人工仿野生栽培来满足市场需求,但在种植过程中常用农药来防治各种害虫,而过量使用农药不仅会造成环境污染,还会残留在药材内,危害人类健康^[11]。因此,为保障石斛原材料的用药安全,建立多种农药残留快速筛查的方法就显得非常重要。

农药残留分析是一项复杂的痕量分析技术,随着检测样品基质的复杂化现象越来越突出,传统的提取净化技术已远远满足不了现代农药残留分析的要求^[12,13],如何应对日益复杂的样品基质前处理及其痕量分析已成为业内一大挑战^[14]。通常样品前处理是农药残留检测的关键,占整个分析过程 2/3 的时间^[15]。方法主要有固相萃取法 (SPE)^[16]、凝胶渗透色谱法 (GPC)^[17]、QuEChERS^[18]、分散固相萃取法 (dSPE)^[19] 等,其中 QuEChERS 方法问世后目前已逐步成为多组分农药残留测定最流行的前处理方法^[20]。原理是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用,吸附杂质,从而达到除杂净化的目的。常用的净化剂填料主要有 *N*-丙基乙二胺 (PSA)^[21]、十八烷基硅烷键合硅胶 (C₁₈)^[22] 及石墨化炭黑 (GCB)^[23] 等。而 Sin-QuEChERS Nano 疏水型净化柱、MPFC-QuEChERS 超滤型净化柱^[24]

是通过 QuEChERS 法进行技术改良后的产品,它是将一种具备强度高、韧性大及比表面积大等多种优点的新型多壁碳纳米管净化填料 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 与其他净化填料结合^[25],巧妙地将底部为漏斗状的柱体与实验室常用的 50 mL 离心管组成密封体系,将传统 QuEChERS 方法中萃取、净化两步“化简唯一”,从而避免因溶剂转移所带来的结果损失,真正实现一步净化。

目前 Sin-QuEChERS Nano 法在蔬菜及水果基质中有少数的应用^[26,27],但是在石斛等复杂基质中的应用还未见报道。所以本研究以石斛基质为代表,通过比较本实验室所建立的几种经典样品前处理方法 (SPE、dSPE、QuEChERS) 的净化效果及回收率差异,突出 Sin-QuEChERS Nano 法在石斛基质净化过程中的优势性。以目前实际用于石斛种植中的农药种类,选择涵盖有机氯类、有机磷类、菊酯类、氨基甲酸酯类等 84 种代表性农药作为目标物,通过对质谱、色谱条件、基质效应、提取方式及净化方法的考察与优化,建立了 Sin-QuEChERS Nano 结合 GC-MS/MS 对石斛中多种农药残留的快速筛查方法,对不同产地、不同部位的 80 份金钗石斛和铁皮石斛开展监测,为后续中国国家标准修订石斛中农药最大残留限量提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Scion-TQ 三重四极杆质谱联用仪 (美国 BRUKER 公司); FW100 型高速万能粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司); GL-22MS 型高速冷冻离心机 (上海卢湘仪离心机仪器有限公司)。

33 种药典中农药定制标准溶液 (溶液丙酮,天津阿尔塔科技有限公司); 10 种氨基甲酸酯标准溶液 (溶液丙酮,农业部环境保护科研监测所); 16 种有机磷标准溶液 (溶液丙酮,农业部环境保护科研监测所); 7 种菊酯标准溶液 (溶液正己烷,100

$\mu\text{g}/\text{mL}$, 美国 O2si 公司), 其余 26 种农药标准品均购自农业部环境保护科研监测所(溶液丙酮, $100 \mu\text{g}/\text{mL}$); 乙腈、正己烷、丙酮(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); CNW dSPE 萃取包及纯化管(萃取包内填料为 6 g 硫酸镁及 1.5 g 醋酸钠, 纯化管内含 150 mg MgSO_4 、50 mg PSA、50 mg GCB、50 mg C_{18})、缓冲盐萃取包(含 4 g MgSO_4 、1 g NaCl、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1.5 g 柠檬酸钠)(上海安谱实验科技股份有限公司); Cleanert PC/ NH_2 固相萃取柱(1000 mg/6 mL, 天津博纳艾杰尔公司); LUMTECH M-PFC 复杂基质超滤柱(3 mL)、LUMTECH Sin-QuEChERS Nano-Herb 中药农残净化柱(内含 MWCNTs、PSA 及 GCB 填料)(北京绿绵科技有限公司)。金钗石斛、铁皮石斛样品采集于中国贵州省安龙县、荔波县、独山县、沿河县。

1.2 标准储备液的配制

分别用 1 mL 胖度移液管吸取上述 4 种混合标准溶液及 26 种单标准溶液各 1 mL 后混匀, 合并后的农药混合标准储备液总体积为 30 mL, 于 $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存备用, 其中 84 种目标组分中甲萘威、灭多威及甲胺磷等 8 个组分在混合标准储备液中重复, 所以在后续计算时已把浓度做加和处理。临用前使用倍比稀释法经 1.3 节中 Sin-QuEChERS Nano 法处理的空白提取液稀释成基质匹配混合标准工作溶液。

1.3 样品前处理过程

选取 500 g 以上代表性样品, 利用高速粉碎机粉碎后置于自封袋中, 标注样品编号, 备用。

dSPE 法: 准确称取 2.00 g 试样于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 1% 乙酸乙腈涡旋振荡 2 min, 超声提取 15 min, 然后加入萃取包(填料为 6.0 g 硫酸镁及 1.5 g 乙酸钠), 涡旋振荡 1 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 准确吸取上清液 1 mL 加入到纯化管中(150 mg MgSO_4 、50 mg PSA、50 mg GCB、50 mg C_{18}), 然后加入 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 环氧七氯内标、40 μL , 涡旋振荡 1 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 上清液过 0.22 μm 滤膜后待 GC-MS/MS 分析。

M-PFC 法: 准确称取 2.00 g 试样于 5 mL 离心管中, 加入 3 mL 乙腈, 超声提取 10 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min。移取上述提取液 2 mL 置于 5 mL 离心管中, 向上缓慢抽动 M-PFC 柱的注射杆, 使 2 mL 提取液全部经过填料层, 往复过柱两次, M-PFC 柱注射器端连接 0.22 μm 滤膜, 置于进样小瓶

上方, 然后缓慢推动注射杆, 即得待测液, 待 GC-MS/MS 分析。

Sin-QuEChERS Nano 法: 准确称取 2.00 g 试样, 加入 5 mL 水混匀后浸泡 20 min, 再加入 10 mL 1% 乙酸乙腈和缓冲盐萃取包, 超声提取 10 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 将 Sin-QuEChERS Nano 柱插入 50 mL 离心管内, 缓慢按压至刻度处(储液管内净化液约 4 mL), 用注射器吸取上清液过 0.22 μm 滤膜, 待 GC-MS/MS 分析。具体 Sin-QuEChERS Nano 结构示意图如图 1 所示。

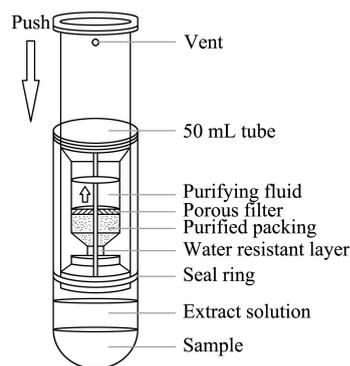


图 1 Sin-QuEChERS Nano 净化柱的示意图
Fig. 1 Schematic of the Sin-QuEChERS Nano purification column

SPE 法: 准确称取 2.00 g 试样, 加入 5 mL 水混匀后浸泡 20 min, 再加入 10 mL 乙腈和 3 g 氯化钠, 超声提取 10 min, 振荡 0.5 min, 待液液分层后加入 4 g 无水硫酸镁, 迅速旋上瓶盖, 涡旋振荡 1 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 取上清液 5 mL, 浓缩至 1 mL。先用 5 mL 淋洗液活化 PC/ NH_2 柱, 然后用 3 mL 淋洗液溶解平底烧瓶中的蒸发残留物, 合并洗涤液并转移到 PC/ NH_2 柱上, 当液面降低到固相萃取柱筛板表面后加入淋洗液 10 mL, 收集淋洗液于 15 mL 离心管中, 浓缩液用氮气吹至近干后用加入 1.0 mL 丙酮, 过 0.22 μm 滤膜, 待 GC-MS/MS 分析。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: Agilent DB-1701MS 石英毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 载气: 高纯氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 碰撞气(CID): 氩气, 分流模式: 不分流进样, 进样口温度: 250 $^\circ\text{C}$, 程序升温条件: 起始温度 60 $^\circ\text{C}$, 保持 1 min, 以 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^\circ\text{C}$, 再以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^\circ\text{C}$, 保持 8.5 min, 共 43 min。流速: 1 mL/min; 进样量: 1.0 μL 。

1.4.2 质谱条件

电离模式:电子轰击电离(EI);电离能量:70 eV;离子监测模式:多反应监测(MRM);离子源温

度:220 ℃;传输线温度:280 ℃;溶剂延迟:5.0 min。

目标物的质谱参数见表 1。石斛加标样品的总离子流图见图 2。

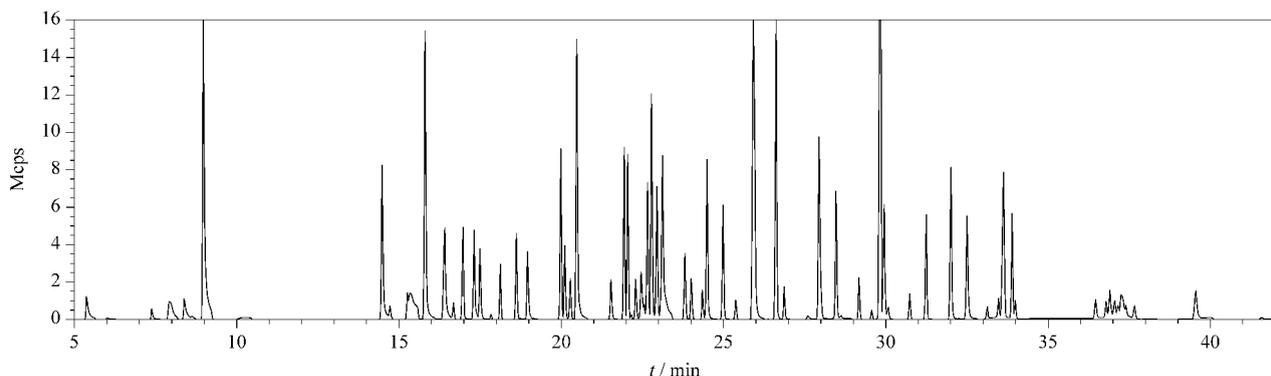


图 2 石斛加标样品的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of spiked dendrobium sample

表 1 84 种农药的保留时间及质谱参数

Table 1 Retention times and MS parameters of the 84 pesticides

No.	Pesticide	Chemical formula	M_r	t_R /min	CAS No.	Ion pairs (m/z)	CEs/eV
1	methomyl	$C_5H_{10}N_2O_2S$	162.21	5.42	16752-77-5	105>58*, 105>88	15, 15
2	metolcarb	$C_9H_{11}NO_2$	165.19	6.02	1129-41-5	108>80*, 108>90	10, 15
3	entofolan	$C_{11}H_{15}NO_2$	193.24	7.42, 14.52	2631-40-5	121>77*, 136>103	20, 25
4	metrifonate	$C_4H_8Cl_3O_4P$	257.44	7.89	52-68-6	185>93*, 185>63	10, 15
5	dichlorvos	$C_4H_7Cl_2O_4P$	220.98	7.93	62-73-7	109>79*, 185>93	5, 10
6	carbofuran	$C_{12}H_{15}NO_3$	221.25	8.42, 19.00	1563-66-2	164>149*, 149>121	10, 5
7	biphenyl	$C_{12}H_{10}$	154.21	9.51	92-52-4	154>153*, 154>128	10, 25
8	methamidophos	$C_2H_8NO_2PS$	141.13	10.75	10265-92-6	141>95*, 141>64	10, 20
9	demeton	$C_8H_{19}O_3PS_2$	258.34	14.75	126-75-0	88>60*, 170>114	10, 10
10	ethoprophos	$C_8H_{19}O_2PS_2$	242.34	15.31	13194-48-4	158>97*, 158>81	18, 15
11	carbaryl	$C_{12}H_{11}NO_2$	201.22	15.52, 23.34	63-25-2	144>115*, 144>116	20, 10
12	fenobucarb	$C_{12}H_{17}NO_2$	207.27	15.84	3766-81-2	121>77*, 150>103	20, 25
13	chlordimeform	$C_{10}H_{13}ClN_2$	196.68	15.86	6164-98-3	152>117*, 196>181	15, 5
14	phorate	$C_7H_{17}O_2PS_3$	260.38	16.41	298-02-2	121>93*, 260>175	5, 20
15	propoxur	$C_{11}H_{15}NO_3$	209.24	16.45	114-26-1	110>64*, 152>109	15, 10
16	sulfotep	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$	322.32	16.71	3689-24-5	322>266*, 322>146	10, 10
17	α -hexachlorocyclohexane	$C_6H_6Cl_6$	290.83	17.09	319-84-6	217>181*, 219>147	10, 20
18	bendiocarb	$C_{11}H_{13}NO_4$	223.23	17.34	22781-23-3	166>151*, 126>52	10, 15
19	quintozine	$C_6Cl_5NO_2$	295.34	17.59	82-68-8	249>214*, 237>143	15, 20
20	terbufos	$C_9H_{21}O_2PS_3$	288.43	17.87	13071-79-9	231>129*, 231>97	30, 30
21	dithianon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304.35	18.15	333-41-5	304>179*, 304>137	10, 35
22	lindane	$C_6H_6Cl_6$	290.83	18.71	58-89-9	217>181*, 219>147	10, 20
23	omethoate	$C_5H_{12}NO_4PS$	213.19	18.91	1113-02-6	156>110*, 156>79	10, 25
24	atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	215.68	19.01	1912-24-9	215>200*, 215>172	10, 15
25	cyromazine	$C_6H_{10}N_6$	166.18	19.59	66215-27-8	151>109*, 151>109	15, 15
26	pirimicarb	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	238.29	20.13	23103-98-2	238>166*, 166>123	10, 10
27	isazofos	$C_9H_{17}ClN_3O_3PS$	313.74	20.16	42509-80-8	161>146*, 257>162	10, 20
28	aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$	364.91	20.32	309-00-2	255>220*, 263>193	20, 30
29	chlorypyrifos-methyl	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.53	20.55	5598-13-0	286>93*, 286>208	20, 10
30	dimethoate	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229.26	20.61	60-51-5	125>125*, 125>79	5, 10
31	monocrotophos	$C_7H_{14}NO_5P$	223.16	20.62	6923-22-4	127>79*, 127>95	18, 18
32	fenchlorphos	$C_8H_8Cl_3O_3PS$	321.55	20.82	299-84-3	285>270*, 287>272	15, 15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	Chemical formula	M_r	t_R/min	CAS No.	Ion pairs (m/z)	CEs/eV
33	indoxacarb	$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$	527.83	21.45	144171-61-9	264>232*, 264>148	5, 25
34	pirimiphos-methyl	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	305.33	21.46	29232-93-7	290>233*, 290>125	10, 35
35	chlorothalonil	$C_8Cl_4N_2$	265.91	21.57	1897-45-6	266>231*, 266>133	18, 30
36	β -hexachlorocyclohexane	$C_6H_6Cl_6$	290.83	22.04	319-85-7	181>145*, 219>183	15, 10
37	clorpyrifos	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350.59	22.08	2921-88-2	197>169*, 314>166	15, 35
38	parathion-methyl	$C_8H_{10}NO_5PS$	263.21	22.33	298-00-0	263>109*, 263>246	15, 5
39	fenthion	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	278.33	22.36	55-38-9	278>109*, 278>125	20, 18
40	dicofol	$C_{14}H_9Cl_3O$	370.49	22.63	115-32-2	139>111*, 251>139	15, 10
41	δ -hexachlorocyclohexane	$C_6H_6Cl_6$	290.83	22.71	319-86-8	181>145*, 219>183	15, 10
42	malaoxon	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330.36	22.97	121-75-5	126.9>99*, 173>99	10, 18
43	fenitrothion	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.23	23.18	122-14-5	260>125*, 277>109	15, 20
44	parathion	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291.26	23.83	56-38-2	138.9>109*, 291>109	5, 15
45	α -endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.93	24.02	959-98-8	241>206*, 241>170	15, 25
46	isofenphos-methyl	$C_{14}H_{22}NO_4PS$	331.37	24.04	99675-03-3	241>199*, 241>93	10, 50
47	phorat-sulfoxide	$C_7H_{17}O_3PS_3$	276.38	24.09	2588/3/6	199>143*, 97>65	10, 20
48	quintiofos	$C_{17}H_{16}NO_2PS$	329.35	24.38	1776-83-6	157>129*, 157>102	15, 15
49	isocarboxphos	$C_{11}H_{16}NO_4PS$	289.29	24.53	24353-61-5	135.9>108*, 230>230	15, 5
50	p,p' -dichlorodiphenyldichloroethane	$C_{14}H_8Cl_4$	318.03	24.98	72-55-9	316>246*, 246>211	20, 20
51	phorate-sulfone	$C_7H_{17}O_4PS_3$	292.38	24.98	2588-04-7	125>97*, 153>97	5, 10
52	dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.91	25.39	60-57-1	277>241*, 277>170	10, 40
53	profenofos	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$	373.63	25.93	41198-08-7	139>97*, 339>251	10, 25
54	procymidone	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	284.14	25.94	32809-16-8	96>67*, 283>96	10, 10
55	methidathion	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	302.33	25.94	950-37-8	145>85*, 145>58	10, 15
56	endrin-ketone	$C_{12}H_9Cl_5O$	346.46	26.14	72-20-8	263>191*, 281>246	30, 15
57	phosfolan-methyl	$C_5H_{10}NO_3PS_2$	227.24	26.41	5120-23-0	227>92*, 227>60	10, 30
58	o,p' -dichlorodiphenyltrichloroethane	$C_{14}H_9Cl_5$	354.49	26.57	789-02-6	235>165*, 235>199	15, 15
59	flupronil-desulfinyl	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4$	389.08	26.89	205650-65-3	388>333*, 333>281	15, 15
60	fenamiphos	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	303.36	26.92	22224-92-6	303>154*, 303>139	18, 30
61	nitrofen	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	284.1	27.64	1836-75-5	285>255*, 285>204	10, 15
62	p,p' -dichlorodiphenyldichloroethane	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320.04	27.91	72-52-4	235>165*, 235>199	15, 15
63	β -endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.93	28.01	33213-65-9	195>159*, 241>206	10, 15
64	ethion	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	384.48	28.19	563-12-2	231>129*, 153>97	25, 10
65	p,p' -dichlorodiphenyltrichloroethane	$C_{14}H_9Cl_5$	354.49	28.41	50-29-3	235>165*, 235>200	15, 10
66	τ -fluvalinate	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	502.91	28.63	102851-06-9	250>250*, 250>200	5, 18
67	chlorfenapyr	$C_{15}H_{11}BrClF_3N_2O$	407.61	28.79	12453-73-0	247>247*, 247>200	5, 25
68	flupronil-sulfide	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4S$	421.15	29.21	120067-83-6	351>255*, 351>228	20, 35
69	flupronil	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	437.15	29.59	120068-37-3	367>213*, 367>255	30, 15
70	bifenthrin	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	422.87	29.85	82657-04-3	181>166*, 181>115	10, 40
71	triazophos	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	313.31	29.93	24017-47-8	161>134*, 257>134	10, 20
72	thiodan-Sulfate	$C_9H_6Cl_6O_4S$	422.92	30.75	1031-07-8	272>237*, 272>141	15, 35
73	fenpropathrin	$C_{22}H_{23}NO_3$	349.42	31.26	39515-41-8	265>210*, 265>181	10, 20
74	phosphonothioic acid	$C_{14}H_{14}NO_4PS$	323.3	31.91	2104-64-5	169>141*, 157>77	5, 20
75	phosmet	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	317.32	32.39	732-11-6	160>133*, 160>105	10, 18
76	cyhalothrin	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.85	33.39	91465-08-6	181>152*, 181>127	20, 30
77	permethrin	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.29	33.64	52645-53-1	183>168*, 183>152	10, 20
78	phosalone	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	367.81	33.65	2310-17-0	367>182*, 367>138	10, 30
79	flupronil-sulfone	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4O_2S$	453.15	33.98	120068-36-2	383>255*, 383>213	20, 32
80	cyfluthrin	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434.29	36.84	66359-37-5	226>206*, 206>151	20, 15
81	cypermethrin	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.3	36.91	52315-07-8	181>152*, 163>127	20, 5
82	coumaphos	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$	362.77	37.19	56-72-4	362>109*, 362>226	15, 15
83	fenvalerate	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	419.9	39.55	51630-58-1	225>147*, 225>119	10, 18
84	deltamethrin	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505.2	41.23	52918-63-5	172>93*, 253>172	10, 10

CE: collision energy; * quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 净化方式的比较与优化

石斛类基质中含有色素、糖类、生物碱和有机酸等物质,这些干扰物在提取过程中会和目标物一起浸提出^[28]。如果不进行后续的净化处理,不仅会对目标物的定性定量结果造成干扰,而且还会减少衬管的使用寿命和加重离子源的污染程度^[29]。目前比较常用的净化方法主要有 SPE 法、QuEChERS 法、dSPE 法等。首先将石斛样品在全扫描(Full Scan)模式下进样分析比较,4种净化方式的净化效果,具体如图3所示;将石斛加标样品在MRM模式下进样分析,比较4种净化方式的平均回收率差异。

Sin-QuEChERS Nano 法、M-PFC 法、dSPE 法及 SPE 法的平均回收率分别为 90.5%、82.8%、

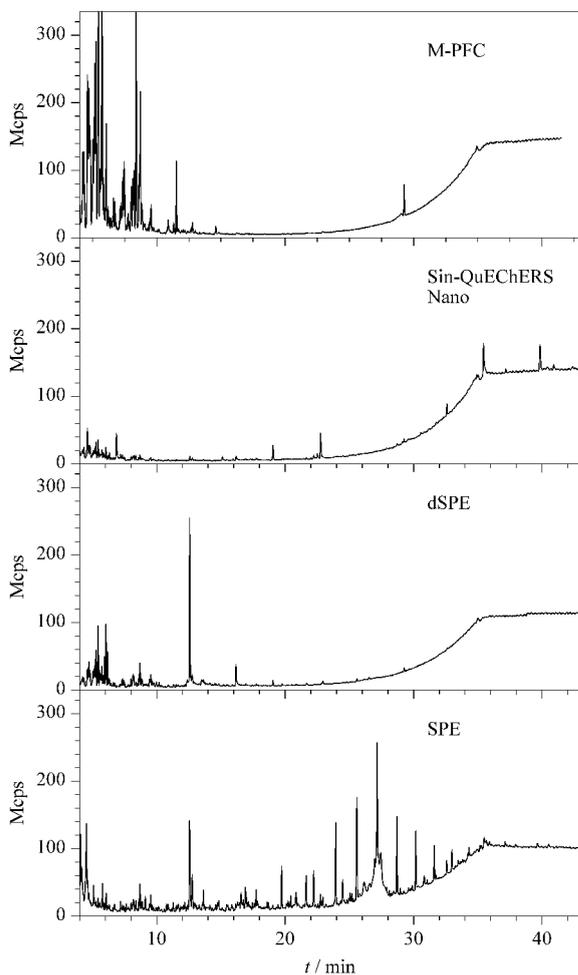


图3 经不同净化方式处理后石斛提取液在全扫描模式下的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatograms in full scan mode of the dendrobium extracts cleaned-up by different purification methods

71.2% 和 65.3%。从图3可以看出,石斛基质经 Sin-QuEChERS Nano 法及 dSPE 法净化后的效果较好,但 dSPE 法的平均回收率远低于 Sin-QuEChERS Nano 法,而且前处理操作中 dSPE 法比 Sin-QuEChERS Nano 法多了一步纯化管净化步骤,单个样品前处理时间需多耗时 10 min,不适于批量样品的“萃取净化一体式”检测。其次,dSPE 中的萃取管内含有高含量石墨化炭黑,对平面结构农药有一定的吸附^[30],导致菊酯类目标农药的回收率偏低,而 Sin-QuEChERS Nano 净化柱中 PSA 等固相吸附材料与 MWCNTs 有效聚合,比石墨化炭黑具有更强的吸附和净化能力^[31]。同时,Sin-QuEChERS Nano 法加入的缓冲盐萃取包也能有效控制有机相的酸碱度,改善对酸敏感农药的回收率,提取效果也优于普通盐包。

另外本研究分别比较了3款市售 Sin-QuEChERS Nano 商品化柱,分别是简单基质净化柱、复杂基质净化柱及中药净化柱,从净化效果及回收率结果来看,只有中药净化柱(Sin-QuEChERS Nano 柱)可以满足石斛类基质的净化。其次,为了突出本净化方法的适用范围广,研究中分别选取不同部位(茎、叶、花)的金钗石斛样品,经提取后过 Sin-QuEChERS Nano 柱净化,观察其净化效果,具体如图4所示。

从图4可以看出,Sin-QuEChERS Nano 柱储液管内净化液均为澄清透明液体,对金钗石斛的茎、叶、花净化效果都较为显著,所以后续实验将 Sin-QuEChERS Nano 柱作为首选石斛样品净化柱。

2.2 提取方式及提取溶剂的选择

Sin-QuEChERS Nano 法是在 QuEChERS 法基



图4 采用 Sin-QuEChERS Nano 柱净化后石斛样品的净化效果图

Fig. 4 Purification effect maps of the dendrobium samples cleaned-up by Sin-QuEChERS Nano column

a. dendrobium stem; b. dendrobium leaves; c. dendrobium flowers.

础上改良出的一种全新的样品前处理方法,常应用于含水量较大的蔬菜和水果,当基质的含水量小于 20% 时,该法会影响细胞间的通透性,不利于农药组分的析出。但是加入水量过多会导致后续液液分层不明显,加入水量过少又达不到改变通透性的效果,在本研究中只有加入 5 mL 水浸泡 20 min 后才能全部浸没不同性状及部位的石斛样品(粉状、叶、花、鲜茎等)。其次,本研究石斛样品前处理过程中以加 5 mL 水及未加水两种操作方式下的平均回收率作为考察指标,进一步考察了目标组分的提取效率。结果显示:样品加入 5 mL 水浸泡 20 min 再进行后续操作后,19 种水溶性农药回收率有所提高,其回收率范围由 62.6%~107.6% 提高至 68.7%~115.5%,

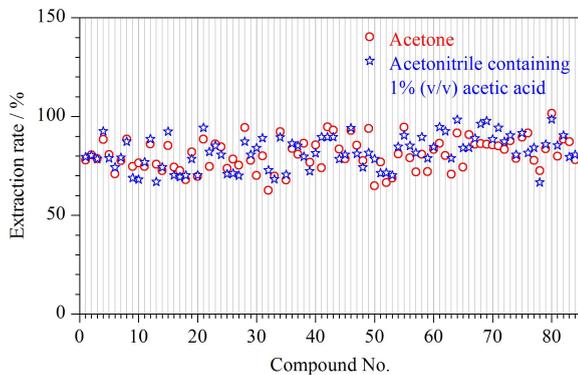
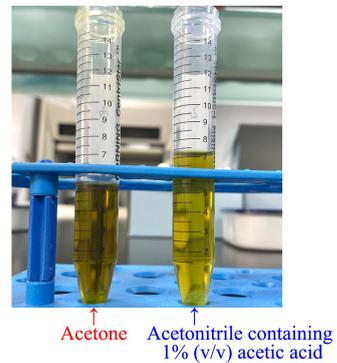


图 5 不同提取溶剂对提取率的影响及提取液颜色的比较

Fig. 5 Effect of different extraction solvents on the extraction rates and comparison of the color of the extracts

Compound Nos. were the same as those in Table 1.



2.3 基质效应

本研究为考察 84 种农药的基质效应,分别采用净化效果较好的 dSPE 法和 Sin-QuEChERS Nano 法进行前处理操作,石斛中目标农药的基质效果如图 6 所示。结果显示:Sin-QuEChERS Nano 法的 ME 为 101%~158%,其中 40 种农药的 ME>120%,而 dSPE 法的 ME 范围为 109%~189%,其中 54 种农药的 ME>120%。由此可见,与液相色谱-质谱法不同的是,气相色谱-串联质谱法的基质效应大多数以增强为主,Sin-QuEChERS Nano 法比 dSPE 法更有效减小了基质效应。所以本研究为了减少基质效应对定量的影响而采用基质匹配工作曲线外标法定量^[32]。

2.4 线性范围、检出限、定量限及加标回收率

在 GC-MS/MS 确证的实验条件下,取石斛空白样品按样品制备处理后得到空白基质,分别加入 6 个不同浓度的混合标准溶液,在上述的质谱条件下

其平均回收率提高了 11.3%。所以本研究称量样品后需加入 5 mL 水浸泡 20 min 后再进行后续的前处理操作。

此外,提取农药的有机溶剂选择性很多,根据目标组分极性的不同及基质的影响使用较多的试剂主要有 1% 乙酸乙腈、丙酮等,本研究考察 Sin-QuEChERS Nano 法中这两种不同提取溶剂的提取效果,结合提取液颜色及提取率作为考察指标。结果如图 5 所示:当用 1% 乙酸乙腈、丙酮作为提取溶剂时,各目标组分的提取率均大于 68.7%,但用丙酮作为提取溶剂时,提取液的颜色较深且体积较少,不利于后续的净化操作,所以后续的实验操作均以 1% 乙酸乙腈作为提取溶剂。

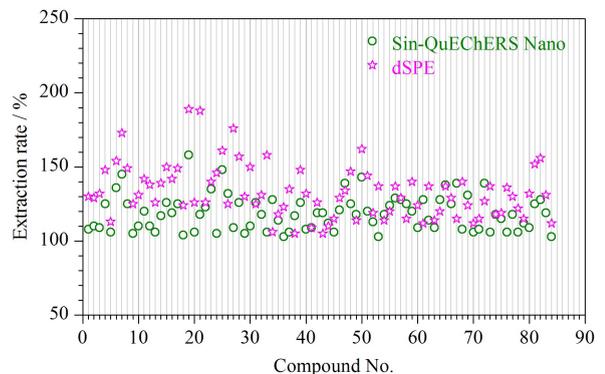


图 6 使用不同净化方法时石斛中目标农药的基质效应

Fig. 6 MEs of the target pesticides in dendrobium using different purification methods

进行测定。以目标农药的峰面积 Y 为纵坐标,相对应的质量浓度 X ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标绘制标准曲线。同时,采用空白石斛样品中添加目标物的方法,以 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 对应的含量确定检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。取数份经 GC-MS/MS 验

证无目标物的石斛空白样品,分别添加 50 μL 和 250 μL 不同质量浓度的混合标准使用液,按照上述优化后的方法进行样品前处理,并上机分析,平行测定 6 次。

84 种化合物的线性方程、线性范围、相关系数 (r^2)、检出限、定量限、加标回收率及相对标准偏差

如表 2 所示。84 种目标物线性关系良好 ($r^2 > 0.99$)。采用加标回收的方法确定方法的检出限及定量限分别为 1.5~5.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 5.0~15.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 84 种化合物加标回收率为 68.7%~116.2%, RSD ($n=6$) 为 5.2%~14.8%。表明本方法重复性良好,可满足实际检测的需要。

表 2 84 种化合物的线性方程、线性范围、相关系数、检出限、定量限、加标回收率及相对标准偏差 ($n=6$)

Table 2 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients (r^2), LODs, LOQs, spiked recoveries and RSDs of the 84 pesticides ($n=6$)

Pesticide	Regression equation	Linear range/ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	r^2	LOD/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	50 μL		250 μL	
						Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %
Methomyl	$Y=3.67\times 10^4 X-1.41\times 10^3$	105.5-3375.0	0.9955	3.0	10.0	94.5	7.6	100.7	13.9
Metolcarb	$Y=4.82\times 10^4 X-3.5\times 10^3$	12.5-400.0	0.9981	1.5	5.0	85.6	10.4	74.5	8.9
Entrofolan	$Y=4.77\times 10^5 X-9.0\times 10^3$	12.5-400.0	0.9991	1.5	5.0	78.8	7.3	90.4	9.6
Metrifonate	$Y=3.06\times 10^5 X-2.07\times 10^3$	16.3-520.8	0.9997	1.5	5.0	87.6	7.6	78.9	8.9
Dichlorvos	$Y=1.07\times 10^6 X-6.46\times 10^4$	15.6-500.0	0.9982	1.5	5.0	93.9	5.8	78.7	7.4
Carbofuran	$Y=1.11\times 10^6 X-2.36\times 10^4$	25.0-800.0	0.9968	1.5	5.0	95.7	14.8	81.1	12.4
Biphenyl	$Y=1.81\times 10^7 X-4.99\times 10^5$	6.3-200.0	0.9952	3.0	10.0	75.1	7.4	113.6	6.2
Methamidophos	$Y=1.46\times 10^6 X-1.80\times 10^4$	43.8-1400.0	0.9979	1.5	5.0	79.1	8.1	88.6	8.1
Demeton	$Y=5.89\times 10^5 X-1.49\times 10^4$	6.3-200.0	0.9978	3.0	10.0	100.7	6.5	87.9	8.3
Ethoprophos	$Y=6.19\times 10^5 X-4.90\times 10^4$	6.3-200.0	0.9974	1.5	5.0	75.1	6.4	105.2	11.7
Carbaryl	$Y=6.77\times 10^5 X-9.21\times 10^4$	46.9-1500.0	0.9931	5.8	20.0	103.2	7.3	76.6	6.5
Fenobucarb	$Y=5.28\times 10^6 X-1.91\times 10^5$	12.5-400.0	0.9983	3.0	10.0	108.8	13.5	78.8	7.6
Chlordimeform	$Y=3.54\times 10^5 X-2.77\times 10^4$	6.3-200.0	0.9983	1.5	5.0	88.4	6.2	88.6	6.3
Phorate	$Y=2.03\times 10^6 X-2.47\times 10^4$	21.9-700.0	0.9958	1.5	5.0	79.4	6.6	102.4	9.4
Propoxur	$Y=2.14\times 10^6 X-1.31\times 10^5$	12.5-400.0	0.9916	1.5	5.0	68.7	5.4	84.4	6.2
Sulfotep	$Y=3.22\times 10^5 X-6.92\times 10^3$	6.3-200.0	0.9978	3.0	10.0	82.3	13.8	116.2	13.9
α -Hexachlorocyclohexane	$Y=1.52\times 10^6 X-1.71\times 10^4$	15.6-500.0	0.9948	3.0	10.0	78.7	7.2	90.3	9.2
Bendiocarb	$Y=1.73\times 10^5 X-7.87\times 10^4$	18.8-600.0	0.9982	3.0	10.0	106.1	10.9	73.2	7.8
Quintozine	$Y=1.41\times 10^6 X-4.70\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9983	4.4	15.0	92.2	10.6	81.1	10.5
Terbufos	$Y=1.97\times 10^5 X-4.35\times 10^3$	6.3-200.0	0.9998	3.0	10.0	113.2	10.2	99.7	11.1
Dithianon	$Y=1.21\times 10^5 X-2.08\times 10^4$	15.6-500.0	0.9987	1.5	5.0	74.3	13.8	86.1	6.2
Lindane	$Y=1.23\times 10^6 X-4.62\times 10^3$	15.6-500.0	0.9961	1.5	5.0	73.8	12.1	87.5	5.4
Omethoate	$Y=1.82\times 10^4 X-1.46\times 10^3$	15.6-500.0	0.9952	3.0	10.0	83.2	11.2	78.3	10.9
Atrazine	$Y=5.12\times 10^5 X-2.62\times 10^3$	16.3-520.8	0.9915	3.0	10.0	97.4	13.2	69.8	13.2
Cyromazine	$Y=1.11\times 10^5 X-1.27\times 10^4$	16.3-520.8	0.9946	3.0	10.0	86.3	8.9	99.2	13.9
Pirimicarb	$Y=2.52\times 10^6 X-4.84\times 10^4$	15.6-500.0	0.9941	3.0	10.0	85.1	8.9	105.4	9.2
Isazofos	$Y=8.21\times 10^5 X-1.09\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9945	1.5	5.0	104.5	12.3	85.8	10.5
Aldrin	$Y=6.57\times 10^5 X+2.79\times 10^3$	15.6-500.0	0.9974	1.5	5.0	115.0	8.1	95.1	7.7
Chlorpyrifos-methyl	$Y=1.76\times 10^6 X-7.13\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9988	1.5	5.0	88.4	7.6	76.2	13.2
Dimethoate	$Y=4.51\times 10^6 X-1.60\times 10^5$	12.5-400.0	0.9986	1.5	5.0	78.6	9.8	101.4	13.2
Monocrotophos	$Y=7.50\times 10^4 X-3.36\times 10^3$	9.4-300.0	0.9932	3.0	10.0	86.8	7.3	78.4	5.2
Fenclorophos	$Y=2.03\times 10^6 X-6.39\times 10^4$	16.3-520.8	0.9992	3.0	10.0	76.8	6.7	79.4	6.1
Indoxacarb	$Y=8.55\times 10^3 X-1.27\times 10^3$	16.3-520.8	0.9964	3.0	10.0	109.5	12.3	97.1	7.6
Pirimiphos-methyl	$Y=1.46\times 10^6 X-3.13\times 10^4$	16.3-520.8	0.9997	3.0	10.0	68.1	11.4	84.9	6.9
Chlorothalonil	$Y=2.55\times 10^5 X-6.41\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9998	3.0	10.0	74.8	7.6	95.6	5.4
β -Hexachlorocyclohexane	$Y=2.80\times 10^6 X-2.95\times 10^4$	15.6-500.0	0.9982	3.0	10.0	83.3	8.4	100.7	7.2
Clorpyrifos	$Y=3.51\times 10^6 X-9.51\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9992	3.0	10.0	88.9	9.3	89.5	6.9
Parathion-methyl	$Y=1.22\times 10^6 X-4.39\times 10^4$	21.9-700.0	0.9932	3.0	10.0	87.3	7.7	88.3	7.6
Fenthion	$Y=4.94\times 10^6 X-1.63\times 10^5$	31.3-1000.0	0.9976	3.0	10.0	79.5	8.7	98.2	7.6
Dicofol	$Y=2.23\times 10^6 X-1.74\times 10^5$	15.6-500.0	0.9952	1.5	5.0	96.9	8.3	115.4	13.8
δ -Hexachlorocyclohexane	$Y=2.15\times 10^6 X-3.18\times 10^4$	15.6-500.0	0.9997	1.5	5.0	80.6	7.3	93.2	8.2
Malaoxon	$Y=2.42\times 10^6 X-5.03\times 10^4$	15.6-500.0	0.9921	1.5	5.0	88.3	9.9	86.1	10.9

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

Pesticide	Regression equation	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	r^2	LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)	50 μL		250 μL	
						Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %
Fenitrothion	$Y=9.94\times 10^5 X-5.30\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9933	3.0	10.0	86.3	6.3	89.7	8.3
Parathion	$Y=1.13\times 10^6 X-1.60\times 10^4$	21.9-700.0	0.9977	1.5	5.0	80.3	10.3	80.7	7.2
α -Endosulfan	$Y=4.75\times 10^5 X-1.51\times 10^4$	15.6-500.0	0.9941	1.5	5.0	84.7	9.2	82.9	10.9
Isofenphos-methyl	$Y=5.27\times 10^5 X-1.88\times 10^4$	6.3-200.0	0.9998	3.0	10.0	86.1	12.9	103.6	7.5
Phorat-sulfoxide	$Y=2.42\times 10^5 X-9.94\times 10^3$	16.3-520.8	0.9971	3.0	10.0	105.8	11.9	86.5	8.9
Quintofos	$Y=1.14\times 10^6 X-2.05\times 10^4$	15.6-500.0	0.9963	1.5	5.0	97.2	13.7	70.5	4.9
Isocarbophos	$Y=3.83\times 10^6 X-1.04\times 10^5$	31.3-1000.0	0.9964	1.5	5.0	109.4	6.8	97.4	14.7
p,p' -Dichlorodiphenyldichloroethane	$Y=2.36\times 10^6 X-5.91\times 10^3$	15.6-500.0	0.999	3.0	10.0	84.7	5.6	96.1	6.2
Phorate-sulfone	$Y=3.78\times 10^6 X-8.48\times 10^4$	16.3-520.8	0.9981	3.0	10.0	95.1	15.2	111.7	8.3
Dieldrin	$Y=2.91\times 10^5 X-1.74\times 10^3$	15.6-500.0	0.9992	3.0	10.0	78.3	11.3	74.2	10.4
Profenofos	$Y=8.37\times 10^5 X-4.59\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9991	3.0	10.0	82.1	7.2	82.9	6.5
Procymidone	$Y=6.95\times 10^6 X-1.02\times 10^5$	31.3-1000.0	0.9985	3.0	10.0	79.9	8.2	100.6	5.2
Methidathion	$Y=5.88\times 10^6 X-2.21\times 10^5$	31.3-1000.0	0.9922	3.0	10.0	78.4	7.8	103.3	13.9
Endrin-ketone	$Y=1.43\times 10^5 X-1.42\times 10^4$	16.3-520.8	0.9972	3.0	10.0	94.9	6.1	87.1	12.8
Phosfolan-methyl	$Y=2.35\times 10^5 X-2.84\times 10^4$	9.4-300.0	0.9928	3.0	10.0	90.7	10.1	74.5	6.3
o,p' -Dichlorodiphenyltrichloroethane	$Y=2.55\times 10^6 X-4.74\times 10^4$	15.6-500.0	0.9964	3.0	10.0	80.3	10.4	79.8	11.9
Fipronil-desulfinyl	$Y=6.21\times 10^5 X-1.23\times 10^3$	6.3-200.0	0.9988	3.0	10.0	76.8	11.3	112.5	11.7
Fenamiphos	$Y=2.65\times 10^6 X-1.28\times 10^3$	6.3-200.0	0.9918	3.0	10.0	70.9	9.9	73.2	8.5
Nitrofen	$Y=5.75\times 10^5 X-5.21\times 10^3$	15.6-500.0	0.9940	3.0	10.0	87.4	5.8	115.1	7.2
p,p' -Dichlorodiphenyldichloroethane	$Y=5.66\times 10^6 X-8.58\times 10^4$	15.6-500.0	0.9999	3.0	10.0	94.2	12.7	91.1	9.5
β -Endosulfan	$Y=3.72\times 10^5 X-7.73\times 10^3$	15.6-500.0	0.9983	3.0	10.0	97.5	9.5	109.8	6.7
Ethion	$Y=2.00\times 10^6 X-1.12\times 10^4$	16.3-520.8	0.9965	1.5	5.0	81.7	12.9	97.8	13.2
p,p' -Dichlorodiphenyltrichloroethane	$Y=1.47\times 10^6 X-4.22\times 10^4$	15.6-500.0	0.9922	3.0	10.0	71.8	7.5	90.4	9.9
τ -Fluvalinate	$Y=2.81\times 10^4 X-21.5$	31.3-1000.0	0.9979	3.0	10.0	91.1	9.1	112.4	5.4
Chlorfenapyr	$Y=5.92\times 10^5 X-1.37\times 10^4$	16.3-520.8	0.9998	3.0	10.0	70.2	14.4	108.2	9.6
Fipronil-sulfide	$Y=1.10\times 10^5 X-6.22\times 10^3$	6.3-200.0	0.9914	3.0	10.0	78.6	11.2	69.5	14.1
Fipronil	$Y=1.06\times 10^6 X-3.72\times 10^4$	6.3-200.0	0.9949	3.0	10.0	100.8	12.9	89.3	6.5
Bifenthrin	$Y=2.51\times 10^6 X-2.05\times 10^5$	31.3-1000.0	0.9986	3.0	10.0	109.8	6.3	72.2	6.5
Triazophos	$Y=2.03\times 10^6 X-9.87\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9977	3.0	10.0	99.4	6.7	88.1	7.6
Thiodan-Sulfate	$Y=8.97\times 10^5 X-1.72\times 10^4$	15.6-500.0	0.9981	3.0	10.0	103.2	7.9	80.3	14.8
Fenpropathrin	$Y=1.17\times 10^6 X-1.50\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9983	3.0	10.0	74.1	10.5	83.4	9.2
Phosphonothioic acid	$Y=3.14\times 10^6 X-3.66\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9997	3.0	10.0	108.9	7.9	92.5	7.8
Phosmet	$Y=5.42\times 10^5 X-3.39\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9949	3.0	10.0	109.2	9.1	99.5	9.6
Cyhalothrin	$Y=1.85\times 10^6 X+2.07\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9987	4.4	15.0	82.1	5.4	93.4	9.4
Permethrin	$Y=3.55\times 10^5 X+7.59\times 10^2$	31.3-1000.0	0.9989	3.0	10.0	93.1	12.8	82.4	11.2
Phosalone	$Y=6.84\times 10^5 X-1.58\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9925	1.5	5.0	96.1	14.1	72.5	8.9
Fipronil-sulfone	$Y=5.16\times 10^5 X+8.45\times 10^3$	6.3-200.0	0.9927	3.0	10.0	86.8	6.2	83.2	10.2
Cyfluthrin	$Y=2.75\times 10^6 X-4.94\times 10^2$	31.3-1000.0	0.9953	4.4	15.0	92.7	12.0	81.8	8.3
Cypermethrin	$Y=7.86\times 10^6 X+1.86\times 10^3$	31.3-1000.0	0.9942	3.0	10.0	80.6	12.3	106.5	7.4
Coumaphos	$Y=1.21\times 10^5 X-9.75\times 10^3$	15.6-500.0	0.9974	1.5	5.0	106.7	6.6	93.8	10.7
Fenvalerate	$Y=1.39\times 10^6 X-2.21\times 10^4$	31.3-1000.0	0.9935	3.0	10.0	84.5	7.9	91.3	11.3
Deltamethrin	$Y=6.53\times 10^3 X+1.87\times 10^2$	31.3-1000.0	0.9978	3.0	10.0	96.8	6.3	108.7	6.1

Y: peak area; X: mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

2.5 实际样品测试

采用本研究建立的方法对贵州省安龙县、荔波县、独山县、沿河县采集的共 80 份样品进行监测,样品类别包含石斛枫斗、金钗石斛(花、茎、叶)及铁皮石斛(花、茎、叶、粉、片)。

结果表明,其中 12 份样品中检出农药残留,检

出率为 15%,检出的农药频次较高的有毒死蜱(0.08~0.5 mg/kg)、百菌清(0.06~3.2 mg/kg)、腐霉利(0.03~0.15 mg/kg)、甲基对硫磷(0.04~0.23 mg/kg)、氯氟氰菊酯(0.10~2.68 mg/kg)、克百威(0.015~0.02 mg/kg),同时检出农药的残留量均未超过国家标准 GB 2763-2021《食品安全国家标准

食品中农药最大残留限量》及地方标准 DBS 52/048-2020《食品安全地方标准铁皮石斛茎》规定的最大

残留限量值。图 7 为阳性样品中典型目标物的总离子流图。

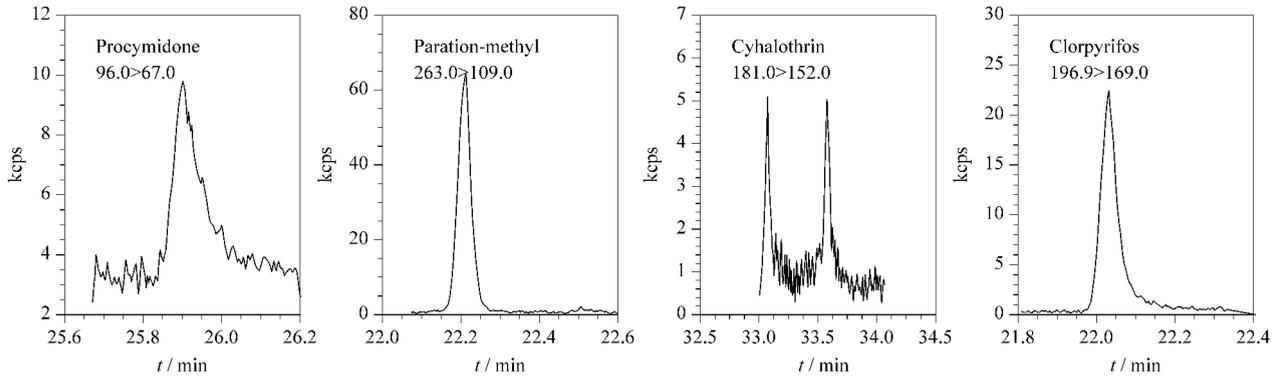


图 7 阳性样品中典型目标物的总离子流图

Fig. 7 Total ion chromatograms of typical targets in positive samples

3 结论

本研究基于 Sin-QuEChERS Nano 柱开发了一种快速筛查石斛中多种农药残留的方法。通过对 Sin-QuEChERS Nano 与经典 dSPE、SPE、QuEChERS 法的净化效果、提取回收率进行比较及方法学参数验证,表明 Sin-QuEChERS Nano 柱在净化效果方面表现更好。该法充分简化了样品的净化过程,同时提高了检测效率和准确性,更加适合批量样品中多组分农药残留的筛查及确证工作。

参考文献:

[1] Karoojee S, Noypitak S, Abdullakasm S. *Hortic Environ Biotechnol*, 2020, 11(6): 1

[2] Kolomeitseva G L, Babosha A V, Ryabchenko A S, et al. *Protoplasma*, 2020, 258(2): 301

[3] Shao S C, Wang Q X, Beng K C, et al. *Mycorrhiza*, 2020, 30(9): 529

[4] Xu Z L, Li L X Y, Xu Y, et al. *Food Chem*, 2021, 343: 128490

[5] Liu C Z, Chen W, Wang M X, et al. *Chin J Nat Med*, 2020, 18(6): 446

[6] Li M X, Yue H, Wang Y Q, et al. *Int J Biol Macromol*, 2020, 149: 717

[7] Liang J, Li H L, Chen J Q. *Pharmacol Res*, 2019, 148(8): 104417

[8] Zheng S G, Hu Y D, Zhao R X, et al. *J Chromatogr B*, 2020, 1140: 122017

[9] Wang C X, Xu L, Guo X X, et al. *J Food Process Preserv*, 2018, 42(5): 1

[10] Ding G, Xu G H, Zhang W C, et al. *Eur Food Res Technol*, 2008, 227(4): 1283

[11] Guarda P M, Pontes A M S, Domiciano R D S, et al. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2020, 79(4): 524

[12] Zhan X P, Ma L, Huang L Q, et al. *J Chromatogr B*, 2017,

1060: 281

[13] Lopez S H, Dias J, De K A. *Food Control*, 2020, 115: 107289

[14] Wang S C, Qi P P, Di S S, et al. *Anal Chim Acta*, 2019, 1074: 108

[15] Bandforuzi S R, Hadjmohammadi M R. *Anal Chim Acta*, 2019, 1078: 90

[16] Li L, Wang X H, Sun Y, et al. *Talanta*, 2018, 179: 512

[17] Park J I, Al-Mutairi A, Marafie A M J, et al. *J Ind Eng Chem*, 2016, 34: 204

[18] Guo J G, Tong M M, Tang J, et al. *Food Chem*, 2019, 274: 452

[19] Mogaddam M R A, Farajzadeh M A, Damirchi S A, et al. *J Chromatogr A*, 2020, 1630: 461523

[20] Villaverde J J, Sevilla-Morán B, López-Goti C, et al. *Molecules*, 2018, 23: 1

[21] Tuzimski T, Szubartowski S. *Molecules*, 2019, 24(11): 2093

[22] Sharmili K, Jinap S, Sukor R. *Food Control*, 2016, 70: 152

[23] Kim Y A, Abd El-Aty A M, Rahman M M, et al. *J Chromatogr B*, 2018, 1076: 130

[24] Chen J N, Lian Y J, Zhou Y R, et al. *Molecules*, 2019, 24: 2918

[25] Zhu B Q, Xu X Y, Luo J W, et al. *Food Chem*, 2019, 276: 202

[26] Zou N, Han Y T, Li Y J, et al. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(31): 6061

[27] Li Y J, An Q S, Zhang C P, et al. *Molecules*, 2020, 25(15): 3391

[28] Yang J R, Chen H H, Nie Q X, et al. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 1939

[29] Kecojec I, Dekic S, Lazovic M, et al. *Food Control*, 2021, 123: 1

[30] Kinross A D, Hageman K J, Doucette W J, et al. *J Chromatogr A*, 2020, 1627: 461414

[31] Song L, Han Y T, Yang J, et al. *Food Chem*, 2019, 279: 237

[32] Gong G P, Dang T T, Deng Y N, et al. *Int. J. Biol. Macromol*, 2018, 109: 611