

扇形纸喷雾离子化-小型便携式质谱法现场快速筛查含植物 提取物类化妆品中6种农药残留

吕悦广¹ 赵佳宇^{1,2} 薛宏宇² 马强^{*1}

¹(中国检验检疫科学研究院, 北京 100176) ²(大连理工大学化工海洋与生命学院, 盘锦 124221)

摘 要 含植物提取物类化妆品由于植物原料质量把控不严等原因,可能含有多菌灵等农药残留,危害消费者健康。开发快速检测方法对监管产品质量、保障人体健康具有重要意义。本研究采用具有层析富集功能的扇形纸喷雾离子化手段结合小型便携式质谱技术,建立了含植物提取物类化妆品中多菌灵和久效磷等 6 种农药残留的快速筛查方法。经层析富集和纸喷雾离子化,在 1 min 内即可完成样品电离和小型便携式质谱分析检测。采用逐滴载样的方式,与常规三角形纸基相比,扇形纸基在尖端有更好的层析富集效果,质谱信号提升了 6~32 倍。本方法对多菌灵和久效磷等 6 种农药的检出限为 0.02~0.05 mg/kg,定量限为 0.05~0.10 mg/kg,回收率在 82.6%~101.8%之间,相对标准偏差为 8.3%~16.5%。本方法便捷灵敏、快速高效,适用于含植物提取物类化妆品中农药残留的现场快速筛查。

关键词 层析富集; 扇形纸喷雾离子化; 小型便携式质谱; 农药残留; 现场快速筛查

随着经济社会发展和人们生活水平的提高,化妆品产业规模不断壮大,市场上化妆品种类日益繁多,在满足人们美妆需求的同时,也增加了未知健康风险和监控难度^[1]。含植物提取物类化妆品在祛斑美白、防皱抗衰老等方面具有良好功效^[2-3]。尽管含植物提取物类化妆品常宣称“绿色无污染”或“天然无添加”,但由于植物原料质量把控不严等原因,可能导致终产品中含有多菌灵和久效磷等农药残留,从而危害人体健康^[4]。目前,关于农药残留的分析检测多采用液相色谱-串联质谱法^[5-7]或气相色谱-串联质谱法^[8-10]。为进一步规范含植物提取物类化妆品中农药残留检测,我国于 2020 年发布实施了国家标准《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》(GB/T 39665—2020)^[11],针对不同理化性质的 55 种农药残留物质分别使用液相色谱-串联质谱法(20 种)和气相色谱-串联质谱法(35 种)进行检测。基于液相色谱-串联质谱法优异的分离分析性能,研究人员在标准方法的基础上,对样品前处理和分离条件进一步优化改进,开发了含植物提取物化妆品中 20 种农药残留的检测方法^[12]。色谱-质谱联用法具有灵敏度高、稳定性好等优点,但通常需要复杂繁琐的样品前处理过程,增加了分析时间,并且溶剂消耗量大,无法满足快速筛查和绿色分析的需求。

简化样品前处理步骤是提升分析方法效率和绿色化程度的关键。无需或者仅需简单样品前处理的原位电离技术是质谱分析领域新的研究热点^[13-15]。其中,纸喷雾离子化是一种便捷实用的原位电离技术^[16-18],可实现复杂基质样品的直接电离分析,具有分析速度快和检测成本低等特点。纸喷雾离子化技术与小型便携式质谱联用,已实现洗护用品和化妆品中危害物质的现场快速筛查^[19-20]。纸喷雾离子化同时具有纸色谱分离和直接离子化两种功能^[16-18],但纸色谱分离大多仅停留在机理研究阶段,其实际应用鲜有报道。纸喷雾方法是基于电喷雾电离的原理,仅适用于分析国家标准中使用液相色谱-串联质谱法测定的 20 种农药残留。经查阅市场监督抽查资料,本研究从中选择化妆品或其它样品(食品等)中常被检出的多菌灵和久效磷等 6 种农药作为检测目标物,对纸喷雾离子化载样方式和纸基形状进行考察优化,通过逐滴载样的方式,发展了一种具有纸色谱层析富集功能的扇形纸喷雾离子化方法,与小型便携式质谱仪联用,实现了含植物提取物类化妆品中多菌灵和久效磷等 6 种农药残留的高灵敏现场快速筛查。

2024-02-26 收稿; 2024-05-13 接受

国家市场监督管理总局技术保障专项项目(No. 2023YJ08)资助。

* E-mail: maqiang@caiq.org.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Mini β 小型便携式质谱仪 (55 cm $\times$ 24 cm $\times$ 30 cm, 质量 22 kg, 功率 $\leq$ 100 W, 北京清谱科技有限公司), 配有非连续大气压接口 (DAPI)、线性离子阱质量分析器、MPU 1091 二级隔膜泵 (美国 KNF Neuberger 公司)、HiPace 30 分子泵 (美国 Pfeiffer Vacuum 公司) 和 PmsClientPro 2.2.4.1 数据处理软件, 真空度可达 1×10^{-5} Torr (1 Torr=133 Pa); Milli-Q 超纯水仪 (美国 Millipore 公司); 显微相机 (深圳中微科创科技有限公司); Image J 图像处理软件 (美国 National Institutes of Health 开发); Grade 3MM 型色谱纸 (厚度 0.34 mm, 美国 Whatman 公司); 铜制微型鳄鱼夹 (美国 Mueller 公司)。

多菌灵、丁苯吗啉、精吡氟禾草灵、久效磷、扑灭津和克啉菌 (纯度 $\geq$ 99%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 苏丹红 IV (纯度 95%, 美国 Sigma 公司); 甲醇 (色谱纯, 美国 Fisher 公司)。含洋甘菊、马尾草、甘草和积雪草等提取物的爽肤水样品 10 个, 以及含人参、当归、金银花等提取物的药用功效精华液样品 10 个, 均购自当地超市或电商平台。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

准确称取上述农药标准品各 0.010 g (精确至 0.0001 g), 用甲醇溶解并定容至 100 mL, 配制成标准储备溶液, 于 4 $^{\circ}$ C 保存, 使用时根据需要稀释成单独或者混合标准工作溶液; 称取苏丹红 IV 标准品 0.010 g (精确至 0.001 g), 用纯水溶解并定容至 100 mL, 制成带色指示溶液。

1.2.2 基质加标样品的配制

在经测定不含有上述 6 种农药的含洋甘菊提取物的爽肤水和含人参提取物的精华液样品中添加一定浓度的待测农药组分, 分别配制成浓度为 0.10、0.50 和 5.00 mg/kg 的基质加标样品。

1.2.3 扇形纸喷雾离子化方法

将 Grade 3MM 型色谱纸剪成三角形纸基 (底部宽 0.5 cm、高 0.75 cm、顶角 30 $^{\circ}$) 和扇形纸基 (半径 0.75 cm 的圆形纸片分剪成顶角 30 $^{\circ}$ 的扇形), 将纸基通过铜制微型鳄鱼夹连接至小型便携式质谱仪的高压电源。对于一次性倾转载样, 载样时使用移液枪将 100 μ L 精华液和水剂等含植物提取物类化妆品样品直接倾注在纸基上。对于逐滴载样, 载样时使用注射器将 100 μ L 样品逐滴滴加在纸基上, 每次滴加的液滴体积约为 20 μ L, 两次滴加的时间间隔约为 3 s, 进行多次层析富集。随后滴加 20 μ L 50% (V/V) 甲醇溶液并施加电压, 形成喷雾离子化, 并采用小型便携式质谱分析检测。

1.2.4 小型便携式质谱分析

小型便携式质谱在使用前以校准液对质量轴进行校准, 质谱分析条件为: 正电离模式, 喷雾电压 3.5 kV, 纸基尖端距离 DAPI 进样口约 1 cm, 一级全扫模式质量采集范围 m/z 100~800, 单次采样 DAPI 进样时间 30 ms, 检测器电压 4.5 kV, 每次进样平行实验 6 次。

2 结果与讨论

2.1 载样方式、纸基形状与层析富集效果

纸喷雾分析包含溶剂提取、待测物在纸基上层析 (洗脱分离) 以及尖端喷雾电离 3 个过程。洗脱溶液的载样方式极大影响纸基的色谱分离功能以及整体检测性能^[21-22]。有研究表明, 在连续补充洗脱液的虹吸模式下, 纸喷雾可实现甲基紫 2B (1.5~2.0 min) 和亚甲基蓝 (11.0~11.5 min) 两种染料的色谱分离。然而, 在一次性施加足量洗脱液的倾注模式下, 两种物质未能实现分离^[23]。这是由于一次性倾注足量的洗脱溶液会导致洗脱液流速太快, 洗脱液与纸基吸附的化合物作用时间太短, 导致分离效果欠佳。因此, 推测采用逐滴载样的方式, 溶剂在纸基尖端蒸发较快, 在纸基毛细管虹吸作用下, 溶液中化合物会向尖端进行层析, 从而实现在尖端的层析富集效果。

本研究对一次性倾注和逐滴滴加的载样方式以及三角形和扇形的纸基形状进行了对比考察, 经显微相机拍摄, 苏丹红 IV 染料溶液在纸基尖端的层析富集情况如图 1 所示。移液器一次性倾注的载样方式会

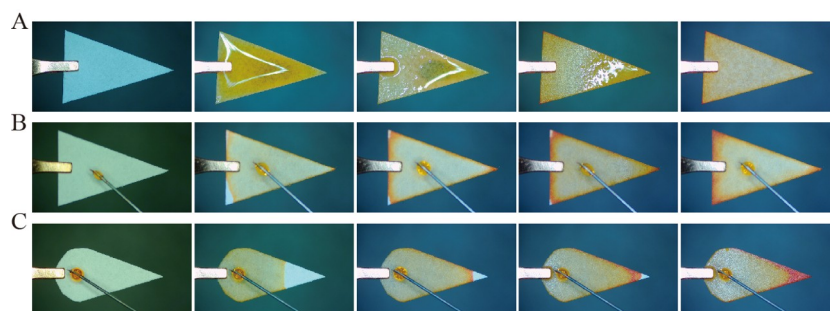


图1 苏丹红IV染料在纸基尖端的层析富集情况: (A)在三角形纸基上以移液器倾注载样(TPS); (B)在三角形纸基上逐滴滴加载样(Dropwise-TPS); (C)在扇形纸基上逐滴滴加载样(Dropwise-FPS)

Fig.1 Migration and enrichment of Sudan Red IV dyestuff at the tip of the paper substrates: (A) Pouring the sample onto the triangle-shaped paper substrate using a pipette (TPS); (B) Loading the sample onto the triangle-shaped paper substrate drop by drop (Dropwise-TPS); (C) Loading the sample onto the fan-shaped paper substrate drop by drop (Dropwise-FPS)

使样品迅速铺满纸基,样品与纸基的相互作用时间极短,在纸基尖端并无层析富集效果(图1A)。对于逐滴滴加的载样方式,采用传统的三角形纸基时,由于3个尖端的溶剂挥发速度较快,染料溶液向三角形纸基的3个尖端均有层析(图1B)。由于底部的两个尖端位置的待测物不能进入小型便携式质谱仪进行检测,因此会造成待测物损失。为降低底部尖端层析富集效应,采用扇形纸基进行逐滴载样,相较于尖端位置,纸基底部保持润湿状态,在逐滴载样过程中,可观察到染料仅向喷雾尖端方向进行层析,最终高效富集在扇形纸基的尖端(图1C)。为进一步量化不同载样方式和纸基形状对样品在纸基上层析扩散的影响,本研究采用Image J软件对苏丹红IV染料层析富集后的纸基尖端进行了色度分析(图2),结果表明,扇形纸基上逐滴滴加的载样方式可获得染料在喷雾尖端的最佳富集效果。

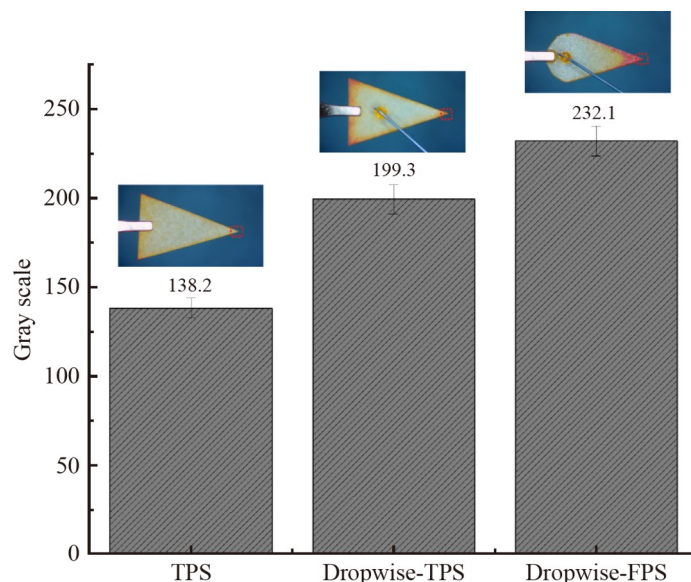


图2 苏丹红IV染料在纸基尖端富集后的灰度值

Fig.2 Grayscale values of Sudan Red IV dyestuff enriched at the tip of the paper substrates

2.2 小型便携式质谱分析结果

不同于常规连续采样的质谱仪接口,本研究采用的小型便携式质谱仪配备的是 DAPI,纸喷雾产生的待测物离子只在 DAPI 开启的瞬间(30 ms)进入质谱系统内。因此,在纸基尖端实现待测物的层析富集和一次性喷雾电离,对有效捕捉离子信号、提高检测灵敏度尤为重要。

比较了不同载样方式和纸基形状对小型便携式质谱信号强度的影响。采用含有 0.5 mg/kg 多菌灵的

洋甘菊提取物爽肤水作为基质加标样品进行考察,不同载样方式及纸基形状得到的一级质谱图如图 3 所示,不同实验条件下的质谱图均可在 m/z 192 处观察到 $[M+H]^+$ 质谱峰。由三角形纸基上以移液器倾注载样方式得到的质谱图(图 3A)可见,纸基未实现良好的层析富集效果,基质效应较大,导致目标物分离和电离效果较差。由三角形纸基上逐滴滴加载样方式得到的质谱图(图 3B)可见,质谱峰检测效果有显著改善,但仍存在明显的基质干扰。在扇形纸基上逐滴滴加载样方式得到的质谱图(图 3C)中,质谱信号强度进一步提高,并且背景噪音明显降低,表明在扇形纸基上通过逐滴滴加的载样方式可以实现待测物在尖端的层析富集,可有效提高纸喷雾-非连续大气压接口-小型便携式质谱的分析性能。6 种农药的质谱分析参数见表 1,二级质谱图见图 4。

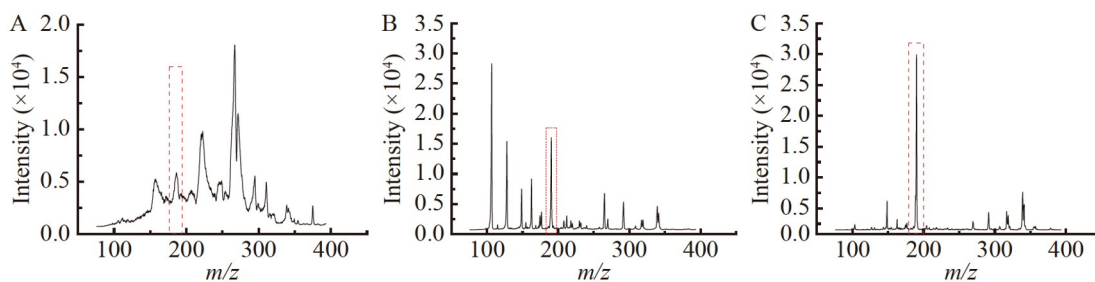


图3 多菌灵的纸喷雾离子化质谱图: (A)TPS; (B)Dropwise-TPS; (C)Dropwise-FPS

Fig.3 Mass spectra of carbendazim obtained using paper spray ionization: (A) TPS; (B) Dropwise-TPS; (C) Dropwise-FPS

表1 6种农药的化学文摘号、分子式、加合方式、母离子、碎片离子及碰撞能量

Table 1 CAS number, molecular formula, adduct formation, precursor ion, fragment ion, and collision energy for analysis of six kinds of pesticides

农药 Pesticide	化学文摘号 CAS No.	分子式 Molecular formula	加合方式 Adduct	母离子 Precursor ion (m/z)	碎片离子 Fragment ion (m/z) (Relative abundance, %)	碰撞能量 Collision energy/ ($\times 10^{-3}$, eV)
多菌灵 Carbendazim	10605-21-7	$C_9H_9N_3O_2$	$[M+H]^+$	192.2	160.2 (100)/132.2 (2)	1.20
丁苯吗啉 Fenpropimorph	67306-03-0	$C_{20}H_{33}NO$	$[M+H]^+$	304.3	130.3 (100)/147.2 (58)	2.05
精吡氟禾草灵 Fluazifop-p-butyl	79241-46-6	$C_{19}H_{20}F_3NO_4$	$[M+H]^+$	384.4	328.3 (100)/282.3 (65)	1.86
久效磷 Monocrotophos	2157-98-4	$C_7H_{14}NO_5P$	$[M+Na]^+$	246.0	149.0 (100)/120.0 (68)	1.45
扑灭津 Propazine	139-40-2	$C_9H_{16}ClN_5$	$[M+H]^+$	230.0	188.0 (100)/146.0 (33)	1.55
克啉菌 Tridemorph	81412-43-3	$C_{19}H_{39}NO$	$[M+H]^+$	298.1	130.0 (100)/116.0 (31)	2.14

通过逐滴滴加的载样方式,在不同浓度下 6 种农药通过扇形纸喷雾离子化和三角形纸喷雾离子化得到的定量离子质谱信号强度比见图 5。结果表明,随着目标物浓度降低,扇形纸基的层析富集效果更加明显,在 0.02 mg/kg 浓度下,6 种农药的质谱信号提升了 6~32 倍。

2.3 方法学考察

配制不同浓度的混合标准溶液进样分析,以质量浓度为横坐标(x)、定量离子质谱信号强度为纵坐标(y)进行线性回归分析,得到 6 种农药的线性方程和线性相关系数(r)。6 种农药在各自线性范围内线性关系良好, r 均大于 0.98。分别以 3 倍和 10 倍信噪比确定方法的检出限和定量限,6 种农药的检出限为 0.02~0.05 mg/kg,定量限为 0.05~0.10 mg/kg,方法学考察结果见表 2。

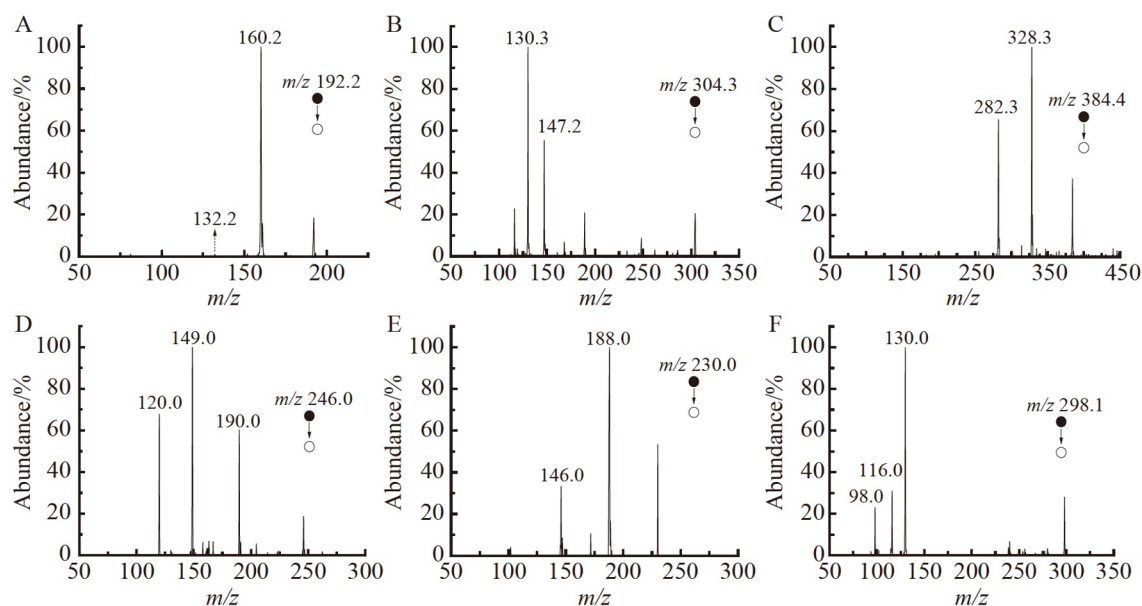


图4 (A)多菌灵、(B)丁苯吗啉、(C)精吡氟禾草灵、(D)久效磷、(E)扑灭津和(F)克啉菌 6 种农药的二级质谱图

Fig.4 MS/MS spectra of six kinds of pesticides of carbendazim (A), fenpropimorph (B), fluzifop-p-butyl (C), monocrotophos (D), propazine (E) and tridemorph (F)

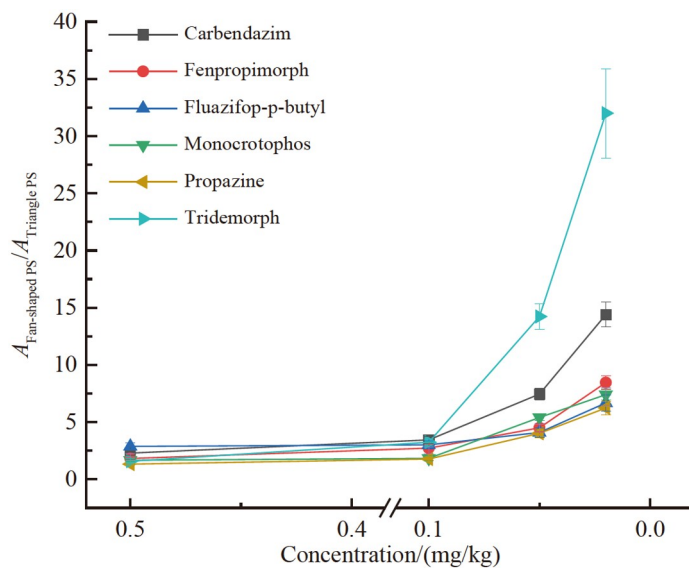


图5 不同浓度下 6 种农药采用扇形纸喷雾离子化和三角形纸喷雾离子化得到的质谱信号强度比

Fig.5 MS signal intensity ratio of different concentrations of six kinds of pesticides obtained using fan-shaped paper spray ionization and triangle-shaped paper spray ionization

在经测定不含有上述 6 种农药的含洋甘菊提取物的爽肤水和含人参提取物的精华液样品中分别加入适量待测物,制成浓度为 0.10、0.50 和 5.00 mg/kg 的基质加标样品进行检测,结果如表 3 所示。6 种农药的平均回收率($n=6$)在 82.6%~101.8%之间,6 次重复测定的相对标准偏差为 8.3%~16.5%。

从分析方法、分析物、样品基质、检出限、定量限以及分析时长等方面,将建立的扇形纸喷雾离子化-小型便携式质谱现场快速筛查方法与相关文献方法进行了比较,结果见表 4。与传统液相色谱-质谱联用技术^[12]或者气相色谱-质谱联用技术^[24]相比,本方法免去了涡旋、超声和过滤等前处理步骤,分析时长从 58 和 100 min 减少至 1 min,同时节省了溶剂用量,更符合绿色分析化学的发展要求。尽管个别物

表2 方法学考察结果

Table 2 Results of method validation

农药 Pesticide	线性方程 Linear equation	线性范围 Linear range/ (mg/kg)	相关系数 Correlation coefficient (<i>r</i>)	检出限 LOD/ (mg/kg)	定量限 LOQ/ (mg/kg)
多菌灵 Carbendazim	$y=23x+108$	0.06~10	0.9887	0.03	0.06
丁苯吗啉 Fenpropimorph	$y=26x+207$	0.05~10	0.9912	0.02	0.05
精吡氟禾草灵 Fluazifop-p-butyl	$y=35x+226$	0.05~10	0.9837	0.02	0.05
久效磷 Monocrotophos	$y=32x+253$	0.06~10	0.9883	0.04	0.06
扑灭津 Propazine	$y=18x+285$	0.10~10	0.9920	0.05	0.10
克啉菌 Tridemorph	$y=21x+309$	0.08~10	0.9938	0.04	0.08

表3 回收率测定结果

Table 3 Results of recovery test (% , *n*=6)

农药 Pesticide	加标水平 Added					
	含洋甘菊提取物爽肤水 Toner containing chamomile extract			含人参提取物精华液 Essence containing ginseng extract		
	0.10 mg/kg	0.50 mg/kg	5.00 mg/kg	0.10 mg/kg	0.50 mg/kg	5.00 mg/kg
多菌灵 Carbendazim	83.6	82.6	91.5	88.4	91.8	91.5
丁苯吗啉 Fenpropimorph	88.3	92.7	94.2	89.8	97.9	98.3
精吡氟禾草灵 Fluazifop-p-butyl	98.7	91.6	89.4	91.0	99.6	87.6
久效磷 Monocrotophos	94.3	87.3	93.1	101.8	95.6	86.6
扑灭津 Propazine	88.9	86.2	92.5	100.4	94.7	98.7
克啉菌 Tridemorph	85.3	89.3	96.1	89.2	89.8	92.3

质的检测灵敏度与传统色谱-质谱联用方法相比仍有差距,但整体已经可以满足实际检测的需求。此外,与常规纸喷雾-台式质谱法^[25-27]相比,本方法采用小型便携式质谱仪进行分析检测,尽管质量分析器和真空系统的小型化对检测性能造成了一定的影响,但扇形纸喷雾的层析富集功能可进一步提高纸喷雾的离子化效率,对复杂基质中农药检测的灵敏度与大型台式质谱仪相近。综上所述,基于层析富集扇形纸喷雾结合小型便携式质谱建立的含植物提取物类化妆品中 6 种农药的现场快速检测方法,在分析速度和溶剂用量方面较传统方法具有显著优势,同时在检测灵敏度方面达到了与传统方法相近的水平,更符合现代分析化学高效和绿色的发展趋势。

2.4 实际样品分析

应用本研究建立的筛查方法,对 10 个含洋甘菊、马尾草、甘草、积雪草等提取物的爽肤水样品,以及 10 个含人参、当归、金银花等提取物的药用功效精华液样品进行筛查检测,结果表明,所测样品均未检出上述 6 种农药。

表4 本研究与文献方法的比较
Table 4 Comparison of this study with other reported methods

分析方法 Method	分析物 Analyte	样品基质 Matrix	检出限和定量限 LOD and LOQ	分析时长 Analysis time/min	参考文献 Ref.
UHPLC-MS/MS	精吡氟禾草灵等 20 种农药 Twenty pesticides including glyphosate	含植物提取物化妆品 Cosmetics containing plant extracts	0.0005~0.005 mg/kg 0.001~0.010 mg/kg	>58	[12]
GC-MS	对二氯苯等 35 种农药 Thirty five pesticides including dichlorobenzene	含植物提取物化妆品 Cosmetics containing plant extracts	0.02~0.10 mg/kg; 0.05~0.25 mg/kg	>100	[24]
PS-MS	噻菌灵等 5 种农药 Five pesticides including thiamethoxazole	水果、蔬菜 Fruits and vegetables	5 mg/kg /	~1	[25]
PS-MS	毒死蜱等 3 种农药 Three pesticides including chlorpyrifos	牛奶 Milk	0.01 mg/kg; 0.03 mg/kg	~5	[26]
PS-MS	氟霜唑 Cyazofamid	番茄 Tomato	10 ng/mL 25 ng/mL	~1	[27]
层析富集-FPS-MS Chromatographic enrichment-FPS-MS	多菌灵等 6 种农药 Six pesticides including carbendazim	含植物提取物化妆品 Cosmetics containing plant extracts	0.02~0.05 mg/kg; 0.05~0.10 mg/kg	~1	本方法 This work

注：UHPLC,超高效液相色谱；GC-MS,气相色谱-质谱联用；PS-MS,纸喷雾-质谱法；FPS-MS,扇形纸喷雾-小型便携式质谱法。
Note: UHPLC, ultra-high performance liquid chromatography; GC-MS, gas chromatography-mass spectrometry; PS-MS, paper spray-mass spectrometry; FPS-MS, fan-shaped paper spray-miniature mass spectrometry.

3 结论

考察了不同载样方式(倾转载样与逐滴滴加载样)以及不同纸基形状(三角形和扇形)条件下待测物在纸基上的层析情况,证明逐滴滴加载样在扇形纸基上有更好的层析富集效果。基于此,建立了对含植物提取物类化妆品中 6 种农药残留的扇形纸喷雾离子化-小型便携式质谱现场快速筛查方法,样品无需前处理步骤,可在 1 min 内完成分析检测。本方法快速、灵敏、准确,适用于含植物提取物类化妆品中农药残留的现场快速筛查。

References

[1] YANG Yun-Jie, FAN Mei-Mei, YUAN Huan, HE Yi-Fan, GUO Miao-Miao. Flavour Fragrance Cosmet. , 2023, 2(25): 125-131.
杨云洁, 范梅梅, 袁欢, 何一凡, 郭苗苗. 香料香精化妆品, 2023, 2(25): 125-131.

[2] REN Qian-Qian, YUAN Yong-Lei, QU Li-Ping. China Deterg. Cosmet. , 2023, 46(3): 34-41.
任倩倩, 袁永雷, 曲丽萍. 日用化学品科学, 2023, 46(3): 34-41.

[3] YANG Jia-Meng. China Surfactant Deterg. Cosmet. , 2013, 43(4): 313-316.
杨嘉萌. 日用化学工业, 2013, 43(4): 313-316.

[4] PARK E M, UM M N, KIM B H, CHO S H, LEE J B. J. Food Hyg. Soc. Jpn. , 2012, 27(3): 257-263.

[5] CUI H W, XIN K, YANG G X. Agric. Biotechnol. , 2023, 12(1): 84-86.

[6] TONG K X, WU X Q, ZHANG Z J, XIE Y J, CHEN H, FAN C L. J. Food Nutr. Res. , 2022, 61(2): 156-168.

[7] FAN S F, MA J M, CAO M R, WANG J, ZHANG L L, ZHANG Y, LI Q, CHEN J. Food Sci. Hum. Wellness, 2021, 10(1): 78-86.

[8] SAITO-SHIDA S, NAGATA M, NEMOTO S, AKIYAMA H. Food Addit. Contam. , Part A, 2021, 38(1): 125-135.

[9] GOLGE O, CINPOLAT S, KABAK B. J. Food Compos. Anal. , 2021, 96(1): 103755-103761.

[10] ZHOU Xiang-Juan, ZHAO Yu-Qi, XU Hua. Chin. J. Anal. Lab. , 2013, 32(12): 74-78.
周相娟, 赵玉淇, 许华. 分析试验室, 2013, 32(12): 74-78.

[11] GB/T39665—2020. Determination of 55 Banned Pesticides Residues in Cosmetics Containing Plant Extracts. National Standards of the People's Republic of China.
含植物提取物类化妆品中55种禁用农药残留量的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T39665—2020.

[12] YANG Jin-Qing, HU Shou-Jiang, GE Yu. J. Chin. Mass Spectrom. Soc. , 2021, 42(6): 1068-1079.
杨晋青, 胡守江, 葛宇. 质谱学报, 2021, 42(6): 1068-1079.

- [13] LEBEDEV A T. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, 84(7): 665-692.
- [14] HUANG M Z, YUAN C H, CHENG S C, CHO Y T, SHIEA J. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2010, 3(1): 43-65.
- [15] STEPHANIE R T, LIAM M H. *Anal. Sci. Adv.*, 2021, 2(3-4): 193-212.
- [16] WANG H, LIU J J, PROF R G C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 122(5): 889-892.
- [17] BANERJE S, BASHEE C, ZARE P R N. *Angew. Chem.*, 2016, 55(41): 12807-12811.
- [18] STELMACK A R, FATIGANTE W L, MUKTA S, CLOWSER P C, HOLTZ J M, MULLIGAN C C. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2022, 472(7): 116776-116783.
- [19] GUO Xiang-Yu, ZHANG Wan-Ru, BU Jie-Xun, BAI Hua, MA Qiang. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.*, 2021, 42: 419-426. 郭项雨, 张婉茹, 卜杰洵, 白桦, 马强. *质谱学报*, 2021, 42: 419-426.
- [20] MA Q, BAI H, LI W T, WANG C, LI X S, COOKS R G, ZHENG O Y. *Anal. Chim. Acta*, 2016, 912(8): 65-73.
- [21] LIU J, WANG H, MANICKE N E, LIN J M, COOKS R G, OUYANG Z. *Anal. Chem.*, 2010, 82(6): 2463-2471.
- [22] ZHANG Z, XU W, MANICKE N E, COOKS R G, OUYANG Z. *Anal. Chem.*, 2012, 84(2): 931-938.
- [23] REN Y, WANG H, LIU J, ZHANG Z, MCLUCKEY M N, OUYANG Z. *Chromatographia*, 2013, 76(19-20): 1339-1346.
- [24] HU Shou-Jiang, YANG Jin-Qing, GU Yu-Xiang. *Flavour Fragrance Cosmet.*, 2021, (5): 83-91. 胡守江, 杨晋青, 顾宇翔. *香料香精化妆品*, 2021, (5): 83-91.
- [25] EVARD H, KRUBE A, LÖHMUS R, LEITO I. *J. Food Compos. Anal.*, 2015, 41: 221-225.
- [26] MOURA A C M, LAGO I N, CARDOSO C F, NASCIMENTO A D R, PEREIRA I, VAZ B G. *Food Chem.*, 2020, 310: 125938.
- [27] SANTOS A M S, FARIA R C, PEREIRA I, LIMA L A, LEAL C M, NASCIMENTO A R, SIMAS R C, LIMA N M, VAZ B G. *J. Food Compos. Anal.*, 2022, 109: 104467.

Rapid On-Site Screening of Six Kinds of Pesticide Residues in Cosmetics Containing Plant Extracts by Fan-shaped Paper Spray Ionization and Miniature Mass Spectrometry

LYU Yue-Guang¹, ZHAO Jia-Yu^{1,2}, XUE Hong-Yu², MA Qiang^{*1}

¹(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

²(School of Chemical Engineering, Ocean and Life Sciences, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract Cosmetics containing plant extracts may pose health risks to consumers due to inadequate control over the quality of plant raw materials, which may lead to residues of pesticides such as carbendazim in cosmetics. Developing rapid detection methods is of paramount importance for regulating product quality and safeguarding human health. A rapid on-site analytical method was developed for the screening of six kinds of pesticide residues in plant extract-based cosmetics using fan-shaped paper spray ionization with chromatographic enrichment functionality coupled with a miniature mass spectrometer. Cosmetic samples were directly loaded onto the fan-shaped paper substrate drop by drop, followed by chromatographic enrichment, paper spray ionization, and the miniature mass spectrometry analysis. The entire analysis time for a single run was less than 1 min. By loading samples in a dropwise manner, significantly improved chromatographic enrichment on the tip and 6 to 32-fold signal enhancement were achieved on the fan-shaped paper substrate compared to traditional triangle-shaped paper substrate. The limits of detection (LODs) and quantitation (LOQs) for the six kinds of pesticides were 0.02–0.05 mg/kg and 0.05–0.10 mg/kg, respectively. The recoveries were 82.6%–101.8% with relative standard deviations of 8.3%–16.5%. The established method was convenient, sensitive, and suitable for rapid, on-site screening of pesticide residues in plant extract-based cosmetics.

Keywords Chromatographic enrichment; Fan-shaped paper spray ionization; Miniature mass spectrometry; Pesticide residues; Rapid on-site screening

(Received 2024-02-26; accepted 2024-05-13)

Supported by the Science and Technology Program Project of State Administration for Market Regulation (No. 2023YJ08).