

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法 测定桑叶中 64 种农药残留

刘继才¹, 林芳², 王建山^{2*}, 赵俊楠², 王一欣², 宋莉², 李涛²

(1. 延安市药检所, 延安 716000; 2. 陕西省食品药品监督检验研究院, 西安 710065)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定桑叶中 64 种农药残留的方法。**方法** 样品经乙腈提取, 应用 QuEChERS 方法进行净化处理。使用 Cortecs T₃ (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm) 色谱柱, 用含 0.1% (V/V) 甲酸溶液(A)和甲醇(B)为流动相进行梯度洗脱, 采用电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)和多离子检测模式(multiple reaction monitoring, MRM)进行检测, 基质外标法定量。**结果** 64 种农药在 0.001~0.050 mg/L 范围内线性良好, 线性相关系数均大于 0.999。在 1~10 μg/kg 添加浓度范围内, 回收率为 78.0%~94.9%, 相对标准偏差为 1.1%~5.5%。**结论** 该方法操作简单, 灵敏度高, 可用于桑叶中农药残留的高通量筛查。

关键词: QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 桑叶; 农药残留

Determination of 64 kinds of pesticide residues in mulberry leaves by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Ji-Cai¹, LIN Fang², WANG Jian-Shan^{2*}, ZHAO Jun-Nan², WANG Yi-Xin², SONG Li², LI Tao²

(1. Yan'an Institute for Drug Control, Yanan 716000, China;
2. Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 64 kinds of pesticide residues in mulberry leaves by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, then purified by QuEChERS. The chromatographic separation was achieved by Cortecs T₃ (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm) column combined with the gradient elution of 0.1% (V/V) formic acid aqueous solution (A) and methanol (B). The sample was detected by electrospray ionization (ESI) using multiple reaction monitoring (MRM), and quantified by Matrix external standard method. **Results** All the 64 kinds of pesticides had good linearity in the ranges of 0.001–0.050 mg/L and the correlation coefficient was greater than 0.999. The recoveries were 78.0%–94.9% and the relative standard deviations were 1.1%–5.5% in the range of 1–10 g/kg. **Conclusion** This method is simple and sensitive, which can be suitable used for rapid screening of pesticide residue in mulberry leaves.

KEY WORDS: QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; mulberry leaves;

基金项目: 2019 年陕西省创新能力支撑计划项目(2019PT-22)、2019 年陕西省重点产业链(群)项目(2019ZDLSF07-08)

Fund: Supported by the Plan of Innovation Capability Support of Shaanxi Province in 2019 (2019PT-22), and Key Industrial Chain (Group) Project of Shaanxi Province in 2019 (2019ZDLSF07-08)

*通信作者: 王建山, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品质量与安全。E-mail: 273650552@qq.com

*Corresponding author: WANG Jian-Shan, Master, Pharmacist, Shaanxi Institute for Food and Drug Control, No.21, Kejiwu Road, Gaoxin District, Xi'an 710065, China. E-mail: 273650552@qq.com

pesticide residues

0 引言

桑叶为桑科植物桑的干燥叶^[1], 含丰富的蛋白质、多酚类、生物碱类、多糖类、 γ -氨基丁酸和植物甾醇等营养及活性成分, 有抗氧化、降血糖、降血脂、抗炎等功效^[2-3]。桑叶于2002年被列入《按照传统既是食品又是中药材物质目录》中, 广泛应用于药品、功能性食品领域^[4-5]。由于气候影响, 近几年桑树病虫害愈发严重, 桑园农药种类增多, 使用剂量增大, 桑叶中农药残留问题日益凸显^[6-7]。近几年, 在关于桑叶中农药残留检测研究的报道^[7-8]中, 所涉及的农药种类单一, 难以满足日益增长的检测要求, 因此, 建立桑叶中多种农药残留量的分析方法具有重要意义。

国内外农药残留检测方法主要有色谱法和色谱质谱联用法^[9]。相较于单一的色谱法, 色谱质谱联用法具有专一性强、灵敏度高优点, 成为许多农药残留检测的常用技术手段^[10-12]。QuEChERS是近年来广泛应用于农产品中农药残留检测样品前处理的净化技术, 具有快速、简单与环境友好等特点^[13-16]。本研究将 QuEChERS 法应用于桑叶中多种农药残留检测的提取净化中, 采用液相色谱串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC/MS/MS)检测, 建立桑叶中64种农药残留量快速测定的方法, 以期对相关检测机构提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

QTRAP™ 5500 LC/MS/MS 系统(美国 SCIEX 公司); IKA T25 高速分散机、IKA MS3 Basic 型涡旋仪(广州艾卡仪器设备有限公司); LYNX4000 高速冷冻离心机(美国赛默飞世尔有限公司); BS223S 型电子分析天平(德国塞多利斯公司); Synergy 型超纯水仪(美国密理博公司)。

64 种农药残留混合标准品溶液(100 mg/L, 天津阿尔塔科技有限公司)。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯, 美国 Honeywell 公司); 无水硫酸镁、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠(分析纯, 天津市百世化工有限公司); 石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propyl silanized silica gel, PSA)(天津博纳艾杰尔科技公司); 0.22 μ m 有机系滤膜(天津津膜公司); 超纯水(美国密理博公司)。

桑叶样品(陕西省西安市市场)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

准确量取适量的64种农药残留混合标准品溶液, 用乙腈稀释成10 mg/L 的混合标准储备液, 于-18℃避光保

存, 备用。用空白基质溶液稀释成质量浓度分别为0.001、0.002、0.005、0.010、0.020、0.050 mg/L 的标准工作溶液。

1.2.2 样品前处理

称取10.00 g(精确至0.01 g)已捣碎样品于50 mL 离心管中, 加入10 mL 乙腈溶液, 10000 r/min 匀浆提取1 min。加入6 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠。于涡旋混匀器上剧烈震荡3 min, 4000 r/min 离心5 min, 吸取6 mL 上清液加到内含900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA 和45 mg GCB 的15 mL 离心管中, 5000 r/min 离心5 min, 上清液过0.22 μ m 微孔滤膜, 供测定。

1.2.3 仪器条件

(1)液相色谱条件

沃特世 Cortecs T₃ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.7 μ m), 流动相: 0.1% (V/V), 甲酸(A)-甲醇(B), 流速: 0.3 mL/min, 进样体积: 5 μ L, 柱温: 40℃。液相色谱梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 10% B; 0.5~2.5 min, 10%~50% B; 2.5~15 min, 50%~95% B; 15~19 min, 95% B; 19.0~19.1 min, 95%~10% B。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)(+); 离子源接口电压: 5500 V; ESI 离子源参数: 气帘气: 30 psi; 源温度: 550℃; 雾化气(GAS1): 55 psi; 辅助气(GAS2): 55 psi。扫描模式: 多反应监测模式(multiple reactions monitoring, MRM)。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

配制质量浓度为0.10 mg/L 的64种农药混合对照品溶液, 在ESI+离子模式下进行Q1全扫, 得到每个化合物的分子离子峰, 对找到的母离子进行碎片离子扫描。选取丰度最强的子离子作为定量离子, 丰度第二强的作为定性离子, 分别优化每个化合物的碰撞能量, 64种农药化合物的母离子、子离子及碰撞能量见表1。为了保证每个分析物的色谱峰至少有15个数据点, 且尽量提高化合物的响应, 根据化合物的保留时间, 采用 schedule MRM 方式进行采集, 设定窗口时间为40 s。混合对照品的总离子流图如图1所示。

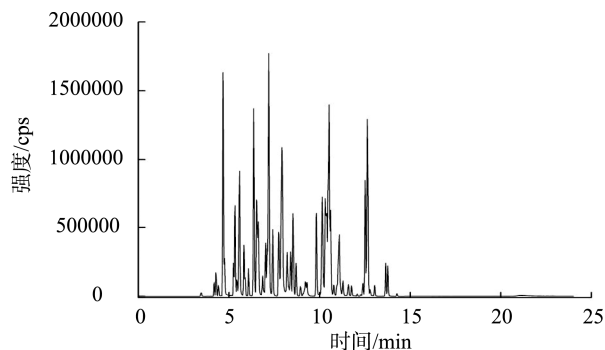


图1 混合对照品的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of mixed reference standard

表 1 64 种农药的质谱参数条件
Table 1 Mass spectrometry parameters of 64 kinds of pesticides

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子(m/z)	定量离子(m/z)	碰撞能量/V	定性离子(m/z)	碰撞能量/V
1	烯啶虫胺	3.46	271	237	27	224	28
2	吡虫啉	4.18	256	209	21	175	20
3	磺噻隆	4.28	265	208	20	162	30
4	抗蚜威	4.67	239	182	20	72	35
5	噻虫啉	4.69	253	186	16	126	30
6	速灭磷	4.76	225	193	11	127	26
7	双酰草胺	5.26	237	192	12	118	16
8	氰草津	5.33	241	214	20	174	28
9	咪唑乙烟酸	5.33	290	245	25	177	36
10	醚苯磺隆	5.44	402	167	24	141	25
11	甲基硫菌灵	5.52	343	311	16	151	44
12	仲丁通	5.58	226	170	24	142	34
13	倍硫磷亚砷	5.83	295	280	25	109	38
14	甲萘威	5.9	202	145	19	117	28
15	绿谷隆	6.08	215	148	21	126	22
16	甲氧丙净	6.37	272	198	28	170	38
17	伐灭磷	6.52	326	281	20	217	26
18	麦锈灵	6.53	324	231	31	203	49
19	异丙威	6.58	194	137	15	95	21
20	吡咪唑	6.62	213	172	30	118	46
21	炔草隆	6.86	237	126	40	84	18
22	异恶唑草酮	6.94	360	251	19	220	36
23	环莠隆	7.02	199	88.9	19	72	28
24	硫菌灵	7.11	371.1	325	14	151	25
25	杀扑磷	7.13	303	145	11	82	15
26	扑草净	7.2	242	200	24	158	33
27	异恶草酮	7.42	240	125	31	89	70
28	螺环菌胺	7.9	298	144	27	100	42
29	嘧菌酯	7.94	404	372	19	344	30
30	叠氮津	8.19	226	198	26	156	24
31	嘧菌环胺	8.22	226	108	35	93	38
32	多效唑	8.41	294	125	31	70	21
33	氟酰胺	8.54	324	282	17	262	25
34	腈菌唑	8.7	289	125	31	70	21
35	三唑醇	8.96	296	227	10	70	23
36	益棉磷	9.16	346	132	23	97	40

表 1(续)

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子/(<i>m/z</i>)	定量离子/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/V	定性离子/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/V
37	乙环唑	9.26	328	205	25	159	36
38	乙草胺	9.34	270	224	7	148	22
39	氟硅唑	9.82	316	247	24	165	33
40	地散灵(地散磷)	10.12	398	314	13	158	40
41	戊菌唑	10.13	284	159	40	70	22
42	炔草酯	10.16	350	266	19	91	36
43	丁噻草酮	10.32	269	200	21	172	36
44	敌瘟磷	10.39	311	283	18	111	29
45	莎稗磷	10.46	368	199	17	125	40
46	二噻磷; 二噻农	10.53	305	169	25	153	25
47	苯霜灵	10.61	326	294	15	148	28
48	甲基立枯磷	10.79	303	125	22	125	22
49	溴苯烯磷	10.95	403	170	55	127	26
50	联苯三唑醇	11.01	338	269	12	99	18
51	杀铃脲	11.03	359	156	19	139	36
52	定菌磷	11.09	374	222	27	194	42
53	甲基毒死蜱	11.14	322	290	12	125	18
54	氯亚磷	11.29	394	208	31	187	12
55	燕麦敌	11.59	270	86	20	43	50
56	茚虫威	11.77	528	293	19	249	24
57	胺菊酯	12.39	332	164	29	135	22
58	吡氟禾草灵	12.52	384	328	21	282	27
59	解毒唑	12.64	336	238	21	192	38
60	烯丙菊酯	12.79	303	135	15	91	45
61	野麦畏	13.05	304	143	32	86	24
62	仲丁灵	13.65	296	240	15	222	30
63	氟虫脲	13.77	489	158	25	141	35
64	乙基溴硫磷	14.27	393	337	28	162	38

2.2 前处理条件优化

分别对比了匀浆、超声和涡旋 3 种提取方式的提取效果, 实验结果表明样品在均质后回收率为 75.3%~112.4%, 显著优于超声(55.6%~132.2%)与涡旋(64.8%~129.8%)2 种提取方式。这是因为高速匀浆具有细胞破壁的作用, 可以使提取液充分与目标物接触, 进而提高回收率。因此在前处理中选择将样品于 10000 r/min 匀浆提取 1 min。

另外, 由于桑叶中含有大量的叶绿素, 选择使用 GCB 去除色素干扰。对 GCB 的加入量进行优化, 在样品中分别加入 15、45、90 mg GCB, 并对净化效果进行比较, 3 种加入量的回收率由高到低依次为 45 mg(76.5%~106.7%)、

90 mg(48%~92.7%)、15 mg(40.8%~136.9%)。当 GCB 的加入量过高, 会导致啉菌环胺等农药的回收率下降到 50%以下, 这是因为除了色素被吸附外, GCB 对啉菌环胺这类具有平面结构农药具有很强的吸附性, 导致回收率降低。因此本研究确定 GCB 加入量 45 mg。

2.3 线性范围和定量限

将 1.2.1 所得的标准工作溶液按 1.2.3 中的条件测定, 以进样质量浓度为 *X* 轴、响应值为 *Y* 轴绘制标准工作曲线。64 种农药在桑叶基质中的线性方程如表 2 所示, 在 1~50 μg/L 线性范围内, 线性良好, 线性相关系数均大于 0.999。以 10 倍信噪比确定方法的定量限, 64 种农药残留的定量限范围在 0.05~0.85 μg/kg, 具体见表 2。

表 2 64 种农药的定量限和线性方程
Table 2 Limits of quantitation and linear regression of 64 kinds of pesticides

序号	化合物名称	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数	定量限/(μg/kg)
1	烯啶虫胺	1~50	$Y=3033.82092X+2788.96961$	0.99938	0.10
2	吡虫啉	1~50	$Y=16964.94837X+9652.09915$	0.99931	0.13
3	磺噻隆	1~50	$Y=5.02576e4X+26051.52961$	0.99986	0.10
4	抗蚜威	1~50	$Y=1.57115e5X+1.16725e5$	0.99910	0.10
5	噻虫啉	1~50	$Y=6886.47086X+8376.86430$	0.99939	0.15
6	速灭磷	1~50	$Y=27648.76570X+23073.03859$	0.99938	0.65
7	双酰草胺	1~50	$Y=4.39699e4X+4.14441e4$	0.99902	0.49
8	氰草津	1~50	$Y=8.19676e4X+19737.05162$	0.99986	0.08
9	咪唑乙烟酸	1~50	$Y=6.70880e4X+19022.73092$	0.99979	0.13
10	醚苯磺隆	1~50	$Y=23631.14145X+9300.54604$	0.99986	0.16
11	甲基硫菌灵	1~50	$Y=12767.16042X+9660.60160$	0.99982	0.72
12	仲丁通	1~50	$Y=3.09292e5X+1.80143e5$	0.99950	0.11
13	倍硫磷亚砷	1~50	$Y=7.24203e4X+4.68127e4$	0.99967	0.10
14	甲萘威	1~50	$Y=29552.85720X+21884.72471$	0.99977	0.15
15	绿谷隆	1~50	$Y=22398.41036X+7067.68403$	0.99993	0.09
16	甲氧丙净	1~50	$Y=2.49966e5X+1.79839e5$	0.99967	0.09
17	伐灭磷	1~50	$Y=4.08753e4X+21423.45991$	0.99948	0.13
18	麦锈灵	1~50	$Y=1.18379e5X+7.08139e4$	0.99953	0.07
19	异丙威	1~50	$Y=16058.15376X+10174.34017$	0.99903	0.24
20	吡咪唑	1~50	$Y=1.28874e5X+1.11390e5$	0.99921	0.07
21	炔草隆	1~50	$Y=14131.14479X+4527.67074$	0.99995	0.12
22	异恶唑草酮	1~50	$Y=7887.75410X+1613.27299$	0.99999	0.26
23	环莠隆	1~50	$Y=7.31910e4X+3.80256e4$	0.99901	0.25
24	硫菌灵	1~50	$Y=22752.08023X+10118.01222$	0.99907	0.67
25	杀扑磷	1~50	$Y=24408.24518X+9609.14912$	0.99949	0.13
26	扑草净	1~50	$Y=2.79994e5X+1.70964e5$	0.99936	0.11
27	异恶草酮	1~50	$Y=1.24509e5X+6.33652e4$	0.99912	0.11
28	螺环菌胺	1~50	$Y=2.40558e5X+2.45868e5$	0.99917	0.22
29	噻菌酯	1~50	$Y=2.02817e5X+1.57266e5$	0.99918	0.10
30	叠氮津	1~50	$Y=1983.90950X+2026.10370$	0.99968	0.85
31	噻菌环胺	1~50	$Y=4.58224e4X+3.61080e4$	0.99918	0.18
32	多效唑	1~50	$Y=7527.80312X+3154.54573$	0.99989	0.36
33	氟酰胺	1~50	$Y=7.83957e4X+3.83957e4$	0.99952	0.11
34	腈菌唑	1~50	$Y=18634.90224X+5824.91938$	0.99987	0.34
35	三唑醇	1~50	$Y=1833.87064X+-92.67686$	0.99971	0.52
36	益棉磷	1~50	$Y=9290.15263X+4867.86239$	0.99934	0.15

表 2(续)

序号	化合物名称	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数	定量限/(μg/kg)
37	乙环唑	1~50	$Y=14057.69409X+5077.04863$	0.99944	0.31
38	乙草胺	1~50	$Y=4108.76621X+3828.65597$	0.99941	0.69
39	氟硅唑	1~50	$Y=1.41187e5X+6.54464e4$	0.99934	0.05
40	地散灵; 地散磷	1~50	$Y=14212.64435X+8669.64757$	0.99988	0.09
41	戊菌唑	1~50	$Y=4.95074e4X+19589.05593$	0.99958	0.13
42	炔草酯	1~50	$Y=1.24566e5X+6.00779e4$	0.99957	0.08
43	丁噻草酮	1~50	$Y=2.48533e5X+1.42441e5$	0.99907	0.16
44	敌瘟磷	1~50	$Y=1.28561e5X+6.47648e4$	0.99945	0.19
45	莎稗磷	1~50	$Y=1.33153e5X+7.29875e4$	0.99953	0.07
46	二噻磷; 二噻农	1~50	$Y=2.97747e5X+9.91631e4$	0.99980	0.10
47	苯霜灵	1~50	$Y=1.02534e5X+3.84803e4$	0.99959	0.30
48	甲基立枯磷	1~50	$Y=15462.84716X+5937.29035$	0.99984	0.33
49	溴苯烯磷	1~50	$Y=14981.39603X+3756.18822$	0.99980	0.14
50	联苯三唑醇	1~50	$Y=18831.60338X+9285.60784$	0.99933	0.12
51	杀铃脲	1~50	$Y=3.93180e4X+25344.22219$	0.99917	0.10
52	定菌磷	1~50	$Y=8.93187e4X+28970.27279$	0.99968	0.11
53	甲基毒死蜱	1~50	$Y=2651.34927X+2179.42235$	0.99942	0.75
54	氯亚磷	1~50	$Y=17533.31853X+6321.93484$	0.99976	0.17
55	燕麦敌	1~50	$Y=25034.65210X+6041.36738$	0.99968	0.16
56	茚虫威	1~50	$Y=12995.53456X+6879.44417$	0.99991	0.08
57	胺菊酯	1~50	$Y=17683.99977X+3764.58744$	0.99994	0.24
58	吡氟禾草灵	1~50	$Y=1.29042e5X+5.47124e4$	0.99981	0.22
59	解毒唑	1~50	$Y=3.25684e5X+2.53603e5$	0.99941	0.10
60	烯丙菊酯	1~50	$Y=7466.15744X+4556.13130$	0.99936	0.40
61	野麦畏	1~50	$Y=12187.21478X+4284.13784$	0.99954	0.23
62	仲丁灵	1~50	$Y=6.13547e4X+14902.11056$	0.99995	0.08
63	氟虫脲	1~50	$Y=5.08499e4X+16186.88366$	0.99977	0.06
64	乙基溴硫磷	1~50	$Y=5251.43664X+1531.55708$	0.99974	0.10

2.4 方法的准确度和精密度

取阴性桑叶样品进行加标回收试验, 分别加入 1、5、10 μg/kg 3 个水平, 每个水平 6 个重复性实验, 计算每个样品的加标回收率, 并计算相对标准偏差, 结果见表 3。在桑叶基质中 64 种农药残留的回收率范围为 78.0%~94.9%, 相对标准偏差为 1.1%~5.5%, 结果理想,

符合要求。

2.5 实际样品测定

采用建立的方法对 10 份从市场中购买的桑叶进行测定, 1 批次样品检出扑草净, 检出含量为 1.8 μg/kg, 扑草净的检出可能与桑园使用其作为除草剂有关, 其余批次均未检出。

表 3 64 种农药的回收率和精密度
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 64 kinds of pesticides

序号	化合物名称	1 μg/kg		5 μg/kg		10 μg/kg	
		平均回收率/%	精密度/%	平均回收率/%	精密度/%	平均回收率/%	精密度/%
1	烯啶虫胺	94.4	3.1	84.5	4.6	91.8	2.8
2	吡虫啉	86.9	3.2	83.6	3.8	90.8	4.9
3	磺噻隆	83.6	4.9	88.9	5.0	82.1	3.5
4	抗蚜威	83.8	1.1	93.5	3.2	81.9	2.3
5	噻虫啉	82.2	3.1	84.3	1.7	78.3	5.4
6	速灭磷	86.5	4.8	81.0	3.8	88.2	2.0
7	双酰草胺	80.6	5.1	94.9	3.3	89.8	5.5
8	氰草津	94.2	2.2	88.9	5.4	88.7	3.1
9	咪唑乙烟酸	93.2	2.9	85.9	4.8	91.1	5.1
10	醚苯磺隆	78.6	3.8	80.3	5.5	88.0	2.6
11	甲基硫菌灵	80.4	4.4	94.7	3.0	78.3	3.3
12	仲丁通	93.5	5.3	94.2	1.1	81.4	2.0
13	倍硫磷亚砷	89.9	4.4	85.3	4.2	84.3	4.0
14	甲萘威	80.5	1.4	82.3	1.4	83.0	4.0
15	绿谷隆	83.0	5.5	94.3	1.7	80.2	5.1
16	甲氧丙净	84.1	4.8	87.9	5.1	89.1	4.6
17	伐灭磷	81.9	4.4	89.6	1.9	92.5	1.5
18	麦锈灵	87.4	2.8	79.9	2.6	91.2	4.2
19	异丙威	90.0	3.4	89.2	3.4	93.4	4.3
20	吡咪唑	78.0	4.1	91.8	3.8	92.2	4.6
21	炔草隆	88.6	2.6	79.6	4.9	86.7	4.3
22	异恶唑草酮	92.7	5.2	94.6	4.0	83.6	3.8
23	环莠隆	92.6	5.1	80.7	4.8	93.4	4.7
24	硫菌灵	89.8	2.3	82.1	5.4	92.9	5.0
25	杀扑磷	94.4	5.3	80.3	3.8	92.2	4.6
26	扑草净	89.2	4.8	79.5	2.7	94.5	3.2
27	异恶草酮	88.9	3.4	92.8	4.9	92.1	5.3
28	螺环菌胺	79.3	2.4	78.6	3.9	92.3	3.7
29	嘧菌酯	92.9	4.6	93.7	1.5	79.1	3.2
30	叠氮津	86.3	3.2	80.9	5.1	82.8	4.7
31	嘧菌环胺	89.7	3.4	85.9	4.4	80.3	5.3
32	多效唑	85.5	2.0	90.1	5.1	83.8	1.6
33	氟酰胺	82.1	1.7	90.8	1.4	80.1	5.5
34	腈菌唑	86.8	5.5	89.5	3.1	81.0	3.6
35	三唑醇	93.2	1.4	85.2	1.1	82.8	1.4

表 3(续)

序号	化合物名称	1 µg/kg		5 µg/kg		10 µg/kg	
		平均回收率/%	精密度/%	平均回收率/%	精密度/%	平均回收率/%	精密度/%
36	益棉磷	87.7	4.4	94.0	2.8	82.3	3.3
37	乙环唑	80.7	5.1	83.5	5.3	92.9	5.1
38	乙草胺	82.9	4.5	82.0	1.4	89.8	5.4
39	氟硅唑	83.5	4.5	92.9	3.8	93.7	1.4
40	地散灵; 地散磷	78.1	3.3	91.1	4.0	83.3	4.2
41	戊菌唑	88.6	4.1	86.3	1.9	82.5	1.9
42	炔草酯	83.7	5.4	87.6	2.7	78.9	2.7
43	丁噻草酮	89.7	4.1	81.4	4.7	87.4	4.8
44	敌瘟磷	84.5	5.5	78.3	4.1	78.5	4.0
45	莎稗磷	94.2	4.8	87.8	1.3	93.2	4.2
46	二噻磷; 二噻农	84.6	2.0	94.2	4.1	90.3	2.3
47	苯霜灵	80.6	4.6	81.0	5.2	94.6	2.4
48	甲基立枯磷	80.2	1.7	79.7	1.1	84.7	4.3
49	溴苯烯磷	86.9	3.2	81.6	5.2	90.9	5.4
50	联苯三唑醇	87.4	3.1	84.5	4.7	82.1	1.4
51	杀铃脲	81.1	4.6	85.5	5.4	87.3	5.3
52	定菌磷	78.0	4.1	79.7	4.6	89.2	3.1
53	甲基毒死蜱	91.4	3.1	86.4	1.6	82.7	4.3
54	氯亚磷	91.5	5.1	92.0	3.3	93.2	3.4
55	燕麦敌	93.1	3.7	84.8	3.3	88.4	3.8
56	茚虫威	81.0	1.5	92.8	1.7	80.2	5.3
57	胺菊酯	84.1	4.1	84.8	5.4	91.8	3.9
58	吡氟禾草灵	82.8	1.9	92.3	2.1	84.9	2.4
59	解毒唑	92.4	3.3	88.7	1.4	94.6	3.7
60	烯丙菊酯	79.5	5.3	80.6	4.0	85.6	5.2
61	野麦畏	83.5	3.6	94.8	1.1	83.0	2.4
62	仲丁灵	91.0	3.6	91.3	1.7	84.2	5.4
63	氟虫脲	81.4	5.2	80.7	4.7	86.1	2.6
64	乙基溴硫磷	80.1	5.3	88.7	4.2	91.3	4.7

3 结 论

本研究选择 QuEChERS 为样品的提取净化方法, 结合液相色谱串联质谱法, 建立了桑叶中 64 种农药残留同时测定的方法。该方法中 64 种农药在 0.001~0.050 mg/L 范围内线性良好, 线性相关系数均大于 0.999, 在 1~10 µg/kg 添加浓度范围内, 回收率为 78.0%~94.9%, 相对标准偏差为 1.1%~5.5%, 该方法能够达到在 50 min 内快速测定桑叶中农药残留的目的。本方法操作简单, 灵敏度高, 可用于桑叶中多农药残留的高通量筛查, 为桑叶的质量控

制以及风险评估部门开展评估工作提供有力技术支撑。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部) 2015 版[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's republic of China (1th section) (2015th Edition) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015.

[2] 俞燕芳, 黄金枝, 石旭平, 等. 我国桑叶食品开发研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(7): 1572–1578.
YU YF, HUANG JZ, SHI XP, *et al.* Research progress in food

- development of mulberry leaves in China [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(7): 1572–1578.
- [3] 杨喆, 陈秋生, 张强, 等. 不同品种桑葚与桑叶中氨基酸含量差异研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(17): 4534–4538.
YANG Z, CHEN QS, ZHANG Q, *et al.* Difference of amino acid content between mulberry and mulberry leaves of different varieties [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(17): 4534–4538.
- [4] 彭宝莹, 唐娇, 王进博, 等. 桑叶安全性及保健功能评价研究进展[J/OL]. 中国现代中药, [2020–09–08]. <https://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890>.
PENG BY, TANG J, WANG JB, *et al.* Progress in research on safety assessment and health function evaluation of *Morus alba* L [J/OL]. Mod Chin Med, [2020–09–08]. <https://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890>.
- [5] 欧阳臻, 陈钧. 桑叶的化学成分及其药理作用研究进展[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2003, (6): 39–44.
OUYANG Z, CHEN J. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of mulberry leaves [J]. J Jiangsu Agric Univ (Nat Sci Ed), 2003, (6): 39–44.
- [6] 孙俊, 张梅霞, 毛罕平, 等. 基于高光谱图像的桑叶农药残留种类鉴别研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46(6): 251–256.
SUN J, ZHANG MX, MAO HP, *et al.* Identification of pesticide residues on mulberry leaves based on hyperspectral imaging [J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2015, 46(6): 251–256.
- [7] 黄晓会, 薛健, 吴晓波, 等. 气相色谱法检测桑叶中有机氯及菊酯类农药[J]. 分析科学学报, 2012, 28(3): 328–332.
HUANG XH, XUE J, WU XB, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in mulberry leaf by gas chromatography [J]. J Anal Sci, 2012, 28(3): 328–332.
- [8] 陈国征, 孙强, 徐伟. CARB 柱萃取气相色谱法快速测定桑茶中 7 种菊酯类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(1): 74–75.
HUANG GZ, SUN Q, XU W. Detection of pyrethroids pesticide residue in mulberry by SPE/GC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(1): 74–75.
- [9] 徐豪, 李洋, 张廷廷, 等. 色谱分析法在葡萄酒农药残留检测中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1695–1701.
XU H, LI Y, ZHANG TT, *et al.* Application of chromatography in the detection of pesticide residues in wine [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1695–1701.
- [10] 刘培勇, 张惠, 张光仁, 等. 微波辅助提取-分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 20 种农药的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7379–7386.
LIU PY, ZHANG H, ZHANG GR, *et al.* Determination of 20 kinds of pesticides residues in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction-dispersive solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 7379–7386.
- [11] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定豆类杂粮中 53 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2437–2445.
HAN M, HOU X, QIU ST, *et al.* Determination of 53 kinds of pesticide residues in coarse cereals by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(8): 2437–2445.
- [12] 房宁, 李倩, 王海云, 等. 气相色谱-串联质谱法测定植物性食品中 50 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4394–4400.
FANG N, LI Q, WANG HY, *et al.* Determination of 50 kinds of pesticide residues in plant foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(13): 4394–4400.
- [13] 王岩松, 贺明睿, 王冬妍, 等. QuEChERS-液相串联质谱法快速测定蔬菜水果中氟吗啉和烯酰吗啉残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4455–4463.
WANG YS, HE MR, WANG DY, *et al.* Rapid determination of flumorph and dimethomorph residues in vegetables and fruits by QuEChERS-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4455–4463.
- [14] 石焱芳, 王征, 吴丽荣, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 30 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 891–901.
SHI YF, WANG Z, WU LR, *et al.* Simultaneous detection of 30 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(3): 891–901.
- [15] 沈慧慧, 李晓岩, 苏敏, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测阿克苏红枣中 29 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24): 8410–8417.
SHEN HH, LI XY, SU M, *et al.* Rapid determination of 29 pesticide residues in Aksu jujube by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(24): 8410–8417.
- [16] 陈思敏, 林腾奕, 李星星, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 34 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 507–515.
CHEN SM, LIN TY, LI XX, *et al.* Determination of 34 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(2): 507–515.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



刘继才, 主要研究方向为食品药品质量安全。

E-mail: 942001836@qq.com



王建山, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品质量与安全。

E-mail: 273650552@qq.com