

高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 20 种磺酰脲类除草剂残留

刘锦霞^{1,2} 张莹¹ 丁利¹ 刘晓霞^{1,2} 黄志强*¹ 陈波² 王利兵¹

¹(湖南省检验检疫科学技术研究院, 湖南出入境检验检疫局技术中心,

食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

²(湖南师范大学 化学生物学及中药分析省部共建教育部重点实验室, 长沙 410081)

摘要 建立了动物源性食品中 20 种磺酰脲类除草剂多残留的分析方法。样品经乙腈均质提取 2 次, 经 Waters Oasis HLB 固相萃取小柱净化后, 在高效液相色谱-电喷雾串联质谱仪多反应监测模式下测定, 采用质谱法定性, 外标法定量。除草剂采用 Eclipse AAA 色谱柱, 以甲醇和 0.1% 乙酸溶液为流动相, 在梯度洗脱条件下可以得到很好地分离。在 6 种动物源性食品中分别添加低、中、高 3 个浓度水平的 20 种磺酰脲类除草剂, 平均回收率为 66.07% ~ 112.07%; 相对标准偏差为 0.7% ~ 19.4%; 20 种磺酰脲类药物在 6 种动物源性食品中的检出限为 0.5 ~ 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法操作简单、净化效果好、灵敏度高, 可应用于动物源性食品中 20 种磺酰脲类药物的实际检测分析。

关键词 高效液相色谱-串联质谱; 磺酰脲类除草剂; 动物源性食品

1 引言

磺酰脲类农药为选择性内吸传导型除草剂, 通过抑制乙酰乳酸合成酶 (ALS) 或乙酸羟酸合成酶 (AHAS) 的合成, 从而阻止支链氨基酸的生物合成和阻止细胞的分裂和生长, 达到除草的目的。磺酰脲类农药以其高效、低毒、高选择性等特点成为目前世界上使用量最大的一类除草剂^[1]。随着该类除草剂使用范围的扩大, 其在农作物、环境和动物源性食品中的残留对人类健康的危害日益受到关注。日本制定了动物源性食品中多种磺酰脲类除草剂的最大残留限量, 如氟磺隆在猪肉和其它肉类的最大残留限量均为 0.05 mg/kg , 砘啉磺隆和丙苯磺隆在肝脏、猪肉、蛋和奶中的最大残留限量均为 0.004 mg/kg 。我国对于动物源性食品中磺酰脲类农药残留的研究相对缓慢。因此, 建立快速、有效的检测动物源性食品中磺酰脲类除草剂残留量的方法对食品安全、进出口贸易发展等方面都有重要意义。

目前, 磺酰脲类农药检测方法有液相色谱法 (HPLC)^[2,3]、液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS)^[4,5] 和毛细管电泳法^[6]。前处理方法主要有固相萃取法^[4,7]、凝胶渗透色谱法^[8]等, 涉及的基质主要是植物源性食品^[7,9]、水样^[10,11] 和土壤^[4]等, 对动物源性食品中磺酰脲类除草剂的残留检测鲜有报道。动物源性食品相对于植物源性食品、水样和土壤而言, 具有高脂肪、高蛋白质含量等特点, 基质复杂, 前处理过程中需多步净化才能除去杂质和减少基质效应。因此, 对动物源性食品中磺酰脲类除草剂的前处理条件优化中, 不仅需要考虑到磺酰脲类农药的提取效率, 还需要动物源性食品基质中杂质如脂肪和蛋白质的去除效果, 避免过高的基质抑制效应。本研究考察了有机溶剂以及净化方法对磺酰脲类农药的提取效率和净化效果的影响, 建立了前处理操作简单、净化效果良好、快速、准确、检出限低的分析磺酰脲类除草剂残留的新方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

API 4000 三重四极杆质谱仪 (美国应用生物系统公司), 配电喷雾离子源; 1100 型高效液相色谱仪

2010-08-24 收稿; 2010-12-08 接受

本文系湖南省科技专项湖南省食品安全监控技术体系研究与示范基金 (No. 2009FJ1017) 和国家公益性项目基金 (No. 2009424011) 资助
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* E-mail: huangzq@hnciq.gov.cn

(Agilent 公司); Eclipse AAA 分析柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm, Agilent 公司); 2000 切割式混合研磨仪(德国莱驰公司); SK-1 涡旋混匀器(富华仪器公司); 离心机(Sigma 公司); Waters Oasis HLB 固相萃取小柱(60 mg/3 mL, Waters 公司)。甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 其它试剂均为分析纯; 水为 Millipore 超纯水仪制备的超纯水; 20 种磺酰脲类农药标准品(纯度均 ≥ 97%, 德国 Dr. S. Eherstorfer 公司), 包括醚磺隆、甲基噻吩磺隆、丙苯磺隆、甲磺隆、氯磺隆、砒啶磺隆、胺苯磺隆、酰啶磺隆、甲磺胺磺隆、四唑啶磺隆、噁啶磺隆、碘甲磺隆钠盐、苄啶磺隆、烟啶磺隆、氟磺隆、氟胺磺隆、咪唑磺隆、氯啶磺隆、甲基氟啶磺隆和环丙啶磺隆; 分别准确称取各标准品 0.01 g(精确至 0.01 mg), 用丙酮溶解并定容至 10 mL, 配制成 1.0 g/L 标准储备液 4 °C 保存。取适量磺酰脲标准储备液, 用乙腈配制成适当浓度的混合标准工作溶液。

2.2 样品处理

2.2.1 样品提取 将猪肉、鱼肉、鸡肉、猪肝样品用切割式混合研磨仪搅碎, 鸡蛋液搅匀。分别准确称取猪肉、鱼肉、鸡肉和奶粉样品各 2.0 g, 鸡蛋和猪肝样品各 5.0 g(精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 依次加入 3 mL 水、10 mL 乙腈, 混匀 3 min, 加入 1.0 g NaCl, 继续混匀 1 min 后, 以 7500 r/min 离心 3 min, 吸取上层有机相于另一个试管中。在残渣中加入 5 mL 乙腈重复提取一次, 合并两次提取液。用旋转蒸发器在 35 °C 下旋蒸至近干, 取 3 mL 丙酮-正己烷混合溶液(5: 95, V/V) 溶解残渣, 待净化。

2.2.2 样品净化 将 Oasis HLB 固相萃取小柱安装在固相萃取的真空抽滤装置上, 依次用 3 mL 乙腈、3 mL 水、3 mL 丙酮-正己烷混合溶液(5: 95, V/V) 预淋洗 Oasis HLB 固相萃取小柱, 弃去全部预淋洗液, 将上述待净化液加到萃取柱上, 弃去全部流出液, 用 6 mL 乙腈洗脱萃取柱, 保持流速 0.5 mL/min, 收集洗脱液, 于 35 °C 下以空气吹至 1.0 mL, 过 0.45 μm 有机滤膜后供液相色谱-串联质谱仪测定。

2.3 液相色谱与质谱条件

液相色谱条件: Eclipse AAA 氨基酸分析柱(150 mm × 4.6 mm i. d., 5 μm); 流动相为甲醇(A)-0.1% 乙酸溶液(B); 梯度洗脱程序: 0 ~ 10.0 min, 50% ~ 80% A; 10.0 ~ 14.0 min, 80% A; 14.0 ~ 20.0 min, 50% A。流速: 0.5 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI), 正离子检测模式; 离子源温度: 350 °C; 喷雾电压(IS): 5500 V; 碰撞气(CAD): 41.37 kPa; 雾化气(Gas1): 408 kPa; 辅助气(Gas2): 340 kPa; 气帘气(CUR): 74.8 kPa; 检测方式为多离子反应监测模式(MRM)。定量离子对、定性离子对、去簇电压、碰撞能量等质谱参数和各化合物的保留时间见表 1。

表 1 多反应检测扫描模式检测磺酰脲药物的部分质谱分析参数

Table 1 MRM parameters of Sulfonylurea Herbicides

磺酰脲类 编号 Sulfonyl- ureas No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	母离子 Q1 m/z	子离子 Q3 m/z	去簇电压 Declustering potential DP (V)	入口电压 Entrance potential EP	碰撞能量 Collision energy CE (eV)	出口电压 Collision cell exit potential CXP(V)
1	醚磺隆 Cinosulfuron	6.63	414.4	183.3	69	10	25	9
				157.3	66	9	30	10
2	甲基噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	7.13	388.2	167.2	58	11	22	12
				141.2	44	11	30	18
3	丙苯磺隆 Propoxycarbazone sodium	7.53	421.1	180.3	65	11	24	14
				138.3	65	11	36	11
4	甲磺隆 Metsulfuron-methyl	7.50	382.1	167.3	58	10	24	10
				141.3	58	10	20	10
5	氯磺隆 Chlorsulfuron	8.41	358.1	141.2	62	9	25	11
				167.2	66	9	28	12
6	砒啶磺隆 Rimsulfuron	8.50	432.4	182.2	66	14	32	14
				325.4	66	9	21	11
7	胺苯磺隆 Ethametsulfuron-methyl	8.64	411.2	196.3	69	10	25	11
				170.0	72	9	21	11
8	酰啶磺隆 Amidosulfuron	8.87	370.1	261.1	62	12	23	8
				279.12	64	12	33	15

续表 1(Continued to Table 1)

磺酰脲类 编号 Sulfonyl- ureas No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	母离子 Q1 m/z	子离子 Q3 m/z	去簇电压 Declustering potential DP (V)	入口电压 Entrance potential EP	碰撞能量 Collision energy CE (eV)	出口电压 Collision cell exit potential CXP(V)
9	甲磺胺磺隆 Mesosulfuron- methyl	9.28	504.5	182.5 306.4	60 60	10 12	29 28	10 24
10	四唑嘧磺隆 Azimsulfuron	9.97	425.5	182.3 156.4	68 54	10 10	21 36	13 11
11	嘧啶磺隆 Flazasulfuron	10.74	408.3	182.2 301.4	81 60	14 12	24 16	12 9
12	碘甲磺隆钠盐 Iodosulfuron- methyl-sodium	10.75	508.1	167.1 141.0	65 80	10 10	28 53	10 10
13	苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl	10.98	411.5	149.4 182.4	69 66	10 9	30 30	10 14
14	烟嘧磺隆 Nicosulfuron	11.00	411.4	182.3 213.3	86 86	9 10	25 23	10 11
15	氟磺隆 Prosulfuron	11.74	420.4	141.4 167.4	80 80	8 8	30 16	11 12
16	氟胺磺隆 Triflusulfuron-methyl	11.97	493.5	264.4 238.1	57 44	9 8	27 28	14 17
17	咪唑磺隆 Imazosulfuron	12.36	413.4	156.3 139.4	60 60	10 10	28 56	12 12
18	氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	12.32	415.2	186.3 213.4	60 63	10 12	24 22	10 10
19	甲基氟嘧磺隆 Primisulfuron- methyl	12.49	469.4	254.4 199.3	72 72	10 10	32 28	10 12
20	环丙嘧磺隆 Cyclosulfamuron	13.09	422.4	261.4 218.3	65 56	10 10	23 38	10 11

3 结果与讨论

3.1 质谱条件和液相色谱条件的优化

3.1.1 质谱条件优化 磺酰脲类化合物由芳环、磺酰脲桥和杂环三部分组成,具有仲氨基或叔氨基的化学电离性质,在 ESI 源中选择正离子扫描模式,易获得较高丰度的 $[M+H]^+$ 母离子。本研究采用正离子扫描模式,在确定各磺酰脲的母离子后,采用子离子扫描模式进行二级质谱分析。通过优化碰撞能量、去簇电压、碰撞室入口和出口电压等参数,使每种磺酰脲的母离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最佳。将高效液相色谱仪和三重四级杆质谱仪联机,对离子源温度、碰撞气、雾化气、辅助气、喷雾电压及气帘气进行优化(表 1),使样液中 20 种磺酰脲类化合物的离子化效率最佳。

3.1.2 液相色谱条件优化 磺酰脲类除草剂通常采用 C_{18} 柱可以得到较好的分离效果^[2,4]。本实验考察不同柱长的 C_{18} 柱对磺酰脲类除草剂保留行为的影响。以 Agilent Eclipse C_{18} 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)为分离柱时,磺酰脲各组分峰形宽,峰形分叉,分析时间长;以 Zorbox Eclipse AAA C_{18} 柱(150 mm × 4.6 mm 5 μ m)为分离柱,以甲醇-水为流动相,并采用梯度洗脱时,15 min 内即可使 20 种磺酰脲类药物得到较好的分离,并获得较高的灵敏度。在水相中加入 0.1% 乙酸,可以使色谱柱中的硅醇基质子化,消除硅羟基与磺酰脲类药物的相互作用,减少拖尾,改善磺酰脲类药物的峰形和分离效果。20 种磺酰脲

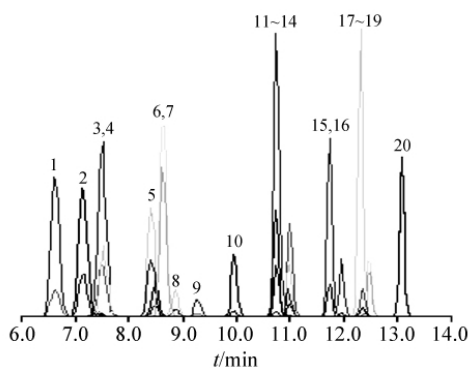


图 1 20 种磺酰脲类除草剂的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of benzoylureas pesticides

图中标记的 1~20 同表 1(Nos. 1-20 are the same as Table 1)

类农药的总离子流图见图 1。

3.2 样品提取条件的优化

磺酰脲类药物易溶于乙腈、丙酮、甲醇、氯仿、乙酸乙酯等有机溶剂, 根据各动物源食品中高脂肪、高蛋白含量的特点, 本实验以乙腈、丙酮、甲醇、氯仿 4 种有机溶剂为提取液, 比较了不同提取溶剂对 20 种磺酰脲类除草剂提取效率的影响, 结果见表 2。从表 2 可见, 乙腈对目标化合物的提取效率效果最好, 提取效率均大于 70%, 甲醇的提取效率为 22.4% ~ 80.0%, 而丙酮和氯仿对磺酰脲的提取效率更低, 最低仅为 14.5%。因此本方法选用乙腈作为提取剂, 并且均质提取 2 次, 提高对动物源性食品中残留的磺酰脲类药物提取效率。在加入乙腈和水混合溶剂时, 加入适量 NaCl, 使水溶液饱和, 不仅可以使乙腈和水相分层, 还可以降低磺酰类药物在水中的溶解度。因此, 在提取过程中只提取有机溶剂层, 可以去掉溶解于水相中的杂质, 起到净化作用。

表 2 4 种有机溶剂对磺酰脲类除草剂回收率的比较(添加浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 2 Effect of different organic solvent on recoveries of sulfonyleurea herbicides (Spiked level: 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

化合物 Compound	提取剂 Extraction solvent			
	甲醇 Methanol (%)	乙腈 Acetonitrile (%)	丙酮 Acetone (%)	三氯甲烷 Trichloromethane (%)
醚磺隆 Cinosulfuron	104.09	74.73	58.36	66.86
甲基噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	86.00	58.55	45.58	43.27
丙苯磺隆 Propoxycarbazone sodium	99.55	70.18	47.41	67.86
甲磺隆 Metsulfuron-methyl	101.36	64.18	41.27	63.86
氯磺隆 Chlorsulfuron	88.36	51.59	36.27	45.50
砒啶磺隆 Rimsulfuron	87.82	80.00	85.95	45.09
胺苯磺隆 Ethametsulfuron-methyl	105.00	72.82	59.14	60.64
酰胺磺隆 Amidosulfuron	88.77	48.55	35.95	44.68
甲磺胺磺隆 Mesosulfuron-methyl	73.36	32.86	21.86	22.77
四唑啶磺隆 Azimsulfuron	85.36	22.41	14.50	21.14
嘧啶磺隆 Flazasulfuron	100.23	63.41	48.64	57.50
碘甲磺隆钠盐 Iodosulfuron-methyl-sodium	73.59	33.95	25.09	28.86
苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl	73.50	37.36	30.77	24.59
烟嘧磺隆 Nicosulfuron	85.32	42.91	37.09	34.36
氟磺隆 Prosulfuron	90.68	50.64	34.64	34.41
氟胺磺隆 Triflusulfuron-methyl	88.95	56.23	40.09	27.73
咪唑磺隆 Imazosulfuron	92.73	64.18	43.05	42.91
氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	102.27	70.55	55.11	47.82
甲基氟嘧磺隆 Primisulfuron-methyl	86.73	62.82	50.82	39.64
环丙嘧磺隆 Cyclosulfamuron	102.73	63.77	49.82	37.14

3.3 净化方法的选择及条件优化

3.3.1 净化方法的选择 采用 CNWBOND LC-C₁₈、SupelcleanTM ENVI-CarbTM、Oasis HLB 和 GPC 的净化方法对猪肉基质进行净化。实验表明, SupelcleanTM ENVI-CarbTM 吸附部分磺酰脲类目标化合物, 造成回收率偏低(34.6% ~ 69.1%); 反相吸附机理模式的 Oasis HLB 净化效果最好, 能基本去除猪肉基质中的干扰杂质。除了丙苯磺隆和酰胺磺隆的回收率分别为 68.5% 和 63.8%, 其它药物回收率均大于 70%; CNWBOND LC-C₁₈ 净化效果与 Oasis HLB 相当, 但对于甲基噻吩磺隆和四唑啶磺隆的回收率明显低于 Oasis HLB, 仅为 49.1% 和 55.6%; GPC 虽然能去除大分子物质, 但是许多小分子干扰物质仍被保留在收集液中, 净化效果不明显, 并且回收率均低于 50%。因此, 本实验中选择 Oasis HLB 固相萃取净化方法。

3.3.2 净化条件的优化 比较了甲醇、乙腈和丙酮-正己烷混合溶液(1:1, V/V) 的洗脱效果, 及对 20 种磺酰脲类除草剂回收率的影响。用甲醇和丙酮-正己烷混合溶液洗脱时, 均不能达到满意的回收率效果。由于磺酰脲类化合物具有较强的极性, 所以选择极性较大的乙腈作为洗脱剂。3 mL 乙腈能使磺酰脲类药物的回收率均大于 70%, 6 mL 乙腈能使部分磺酰脲类药物回收率达到 70.0% ~ 98.7%, 当乙腈用量为 9 mL 时, 20 种磺酰脲类药物回收率无明显改善。本研究选用 6 mL 乙腈作为洗脱剂。

3.4 线性范围、标准曲线和检出限

用乙腈稀释混合标准工作液, 配制 5, 10, 20, 50, 100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液。分析物的峰面积与其浓度存在良好线性关系, 相关系数 (r) 均大于 0.998。采用空白基质中添加目标化合物的方法, 按 2.2 节方法处理后进样, 在保证仪器检出限和回收率稳定的情况下, 本方法的检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$, 其中啶嘧磺隆的检出限为 2.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.5 样品的加标回收率和精密度

运用本方法在猪肉、鱼肉、鸡肉、猪肝、鸡蛋和奶粉 6 种不同基质中添加 2.5, 5.0 和 25.0 $\mu\text{g/kg}$ 的 20 种磺酰脲类除草剂混合标准工作液。按照方法进行回收率实验, 每个添加浓度重复测定 3 次, 计算添加回收率和测定结果的相对标准偏差, 结果见表 3。6 种基质中磺酰脲添加回收率为 66.1% ~ 112.1%, 3 次测定结果的相对标准偏差为 0.7% ~ 19.4%。方法的准确度和精密度均符合残留分析的要求。

表 3 动物源性食品(鸡肉、牛奶、猪肝)中部分磺酰脲类药物的添加回收率结果

Table 3 Result of recoveries for benzoylureas pesticides in chicken, milk and liver

化合物 compound	添加水平 Spiked ($\mu\text{g/kg}$)	鸡肉 Chicken		牛奶 Milk		猪肝 Liver	
		回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=3$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=3$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=3$)
甲基噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	2.5	82.3	10.6	67.9	2.1	75.7	5.3
	5.0	92.1	3.3	73.4	13.2	79.8	4.0
	25.0	90.1	11.4	69.0	6.3	75.8	6.1
甲磺隆 Metsulfuron-methyl	2.5	83.3	3.7	82.1	7.4	86.8	3.7
	5.0	95.7	8.0	89.7	5.9	80.8	6.6
	25.0	92.9	11.7	77.9	3.8	84.1	1.1
胺苯磺隆 Ethametsulfuron-methyl	2.5	86.3	14.7	86.3	5.6	91.5	2.1
	5.0	98.4	12.0	89.5	8.4	90.7	2.9
	25.0	97.2	6.2	86.6	4.8	88.3	3.7
酰胺磺隆 Amidosulfuron	2.5	88.1	19.4	93.6	13.0	95.1	3.8
	5.0	94.2	5.1	89.0	3.9	87.1	6.4
	25.0	90.3	2.6	83.2	4.6	87.2	7.8
氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	2.5	92.8	3.7	88.4	8.4	89.5	6.3
	5.0	87.8	3.3	87.2	4.9	94.6	10.2
	25.0	85.2	7.3	91.9	6.4	88.9	3.3

3.6 磺酰脲类除草剂在食物传递链中的代谢、积累过程讨论

磺酰脲类除草剂对禾谷类作物安全性及其药害研究表明, 大剂量的用药对玉米、小麦、谷子和高粱 4 种禾本科作物均有不同的药害作用^[12]。汤凯洁等^[13]采用液相色谱-质谱联用法检测到大米中有苄嘧磺隆残留。说明磺酰脲类除草剂在植物源性食品中存在残留, 同时, 牲畜通过食入磺酰脲类除草剂残留的粮谷或饲料, 可能在其体内富集, 通过食物链的传递和积累, 人食用此类动物源性食品后, 对人类的健康存在潜在的威胁。本研究建立的动物源性食品中磺酰脲类除草剂的检测方法对于此类药物的毒代动力学研究提供了方法依据。

3.7 实际样品检测

从本地超市中购买猪肉、鱼肉、鸡肉、奶粉、鸡蛋和猪肝 6 种样品, 应用本方法进行测定, 均未检出磺酰脲类除草剂, 说明磺酰脲类除草剂可能在动物源性食品中代谢, 有关其代谢过程将进一步研究。

References

- DENG Jin-Bao(邓金保). *World Pesticides*(世界农药), **2003**, 25(3): 24 ~ 32
- Wu Q H, Wang C, Liu Z M, Wu C X, Zeng X, Wen J L, Wang Z. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(29): 5504 ~ 5510
- Liu J F, Chao J B, Jiang G B, Cai Y Q, Liu J M. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 995(1~2): 21 ~ 28
- YE Gui-Biao, ZHANG Wei, CUI Xin, PAN Can-Ping, JIANG Shu-Ren(叶贵标, 张微, 崔昕, 潘灿平, 江树人). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(9): 1207 ~ 1212
- Baker S M, Olsson A O, Needham L L, Barr D B. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 383(6): 963 ~ 976
- XIE Xiao-Mei, LIAO Min(谢晓梅, 廖敏). *Chin. J. Pesticide Sci.*(农药学报), **2004**, 6(2): 57 ~ 61

- 7 Tang K J , Chen S W , Gu X H , Wang H J , Dai J , Tang J. *Anal. Chim. Acta* , **2008** , 614(1) : 112 ~ 118
- 8 Pang G F , Cao Y Z , Zhang J J , Fan C L , Liu Y M , Li X M , Jia G Q , Li Z Y , Shi Y Q , Wu Y P , Guo T T. *J. Chromatogr. A* , **2006** , 1125(1) : 1 ~ 30
- 9 WANG He-Xing , LI Yuan-Qian , YONG Li , GU Su-Ying , YANG Xiao-Qi , LI Lei(王和兴 , 黎源倩 , 雍莉 , 谷素英 , 杨小琪 , 李磊) . *Chinese Journal of Chromatography(色谱)* , **2007** , 25(4) : 536 ~ 540
- 10 Ayano E , Kanazawa H , Ando M , Nishimura T. *Anal. Chim. Acta* , **2004** , 507(2) : 211 ~ 218
- 11 Ayano E , Okad Y , Sakamoto C , Kanazawa H , Okano T , Ando M , Nishimura T. *J. Chromatogr. A* , **2005** , 1069(2) : 281 ~ 285
- 12 HUANG Chun-Yan , CHEN Tie-Bao , WANG Yu , SUN Bao-Hong(黄春艳 , 陈铁保 , 王宇 , 孙宝宏) . *Plant Protection (植物保护)* , **2005** , 31(1) : 50 ~ 53
- 13 TANG Kai-Jie , GU Xiao-Hong , TAO Guan-Jun , QIN Fang , TANG Jian , XIA Yong-Mei(汤凯洁 , 顾小红 , 陶冠军 , 秦芳 , 汤坚 , 夏咏梅) . *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)* , **2009** , 28(12) : 1401 ~ 1404

Determination of 20 Sulfonylurea Herbicides Residues in Animal Origin Foods by High Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry

LIU Jin-Xia^{1,2} , ZHANG Yi¹ , DING Li¹ , LIU Xiao-Xia^{1,2} , HUANG Zhi-Qiang^{*1} , CHEN Bo² , WANG Li-Bing²

¹(Hunan Academy of Inspection and Quarantine , Technology Center of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau , Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology , Changsha 410004)

²(Hunan Normal University , Key laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research , Ministry of Education , Changsha 410081)

Abstract A method was developed for the determination of 20 sulfonylurea herbicides residues in animal origin foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) . Sulfonylurea herbicides were extracted with acetonitrile and the extract was cleaned up by Waters Oasis HLB solid phase extraction column. Qualitation of the analytes was achieved with multiple reaction monitoring (MRM) and external standard method was used for quantification. The chromatography separation was achieved in gradient mode , on a Eclipse AAA column using methanol and 0.1% acetic acid aqueous solution. The mean recoveries of 20 sulfonylurea herbicides varied from 66.1% to 112.1% in pork , fish , chicken , egg , pork liver and milk samples at three spiked levels. The relative standard deviations (RSDs) were in the range of 0.7% – 19.4% . Depending on each herbicide pesticide , the limits of detection were in the range of 0.5 – 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The proposed method was successfully applied to the determination of sulfonylurea herbicides residues in animal-derived foods.

Keywords High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Sulfonylurea herbicides; Animal-derived food

(Received 24 August 2010; accepted 8 December 2010)