

## 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中硝磺草酮

张代辉<sup>1,3</sup> 滕国生<sup>2</sup> 李正强<sup>\*1</sup> 李爱军<sup>3</sup> 康明芹<sup>3</sup> 牟峻<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(吉林大学生命科学学院, 长春 130012) <sup>2</sup>(长春工业大学, 长春 130012)

<sup>3</sup>(吉林出入境检验检疫局, 长春 130062)

### 1 引言

硝磺草酮(Mesotrione), 化学名 2-(4-甲磺酰基-2-硝基苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮, 又名甲基磺草酮、硝磺酮, 是瑞士先正达公司发明的玉米田芽前和苗后广谱选择性除草剂, 因具有低毒性、高活性、对环境友好等特点<sup>[1,2]</sup>, 是近几年广泛使用的除草剂。但最近研究发现, 硝磺草酮具有高效的起始活性和残留活性, 长期食用含有硝磺草酮残留的食物会对人畜产生致癌作用, 或引起胎儿畸形<sup>[3,4]</sup>。欧盟和世界贸易组织对浆果、亚麻籽、越橘、粟草料等物质中硝磺草酮的限量为 0.05 mg/kg。而美国、加拿大等国对芦笋、草杆、草料等物质中硝磺草酮的限量为 0.01 mg/kg<sup>[10~13]</sup>。

目前, 检测硝磺草酮的方法主要有高效液相色谱法<sup>[5~8]</sup>、荧光检测法<sup>[9]</sup>、液相色谱-核磁共振和液相色谱-质谱法<sup>[10]</sup>。高效液相色谱法专属性差, 而液相色谱-核磁共振和液相色谱-质谱法主要用于硝磺草酮代谢的研究, 并且检出限不能够满足检测要求(0.01 mg/kg)。本研究采用液相色谱-串联质谱方法检测食品中硝磺草酮, 本方法的检出限为 0.01 mg/kg, 能够满足检测要求。

### 2 实验部分

**2.1 仪器与试剂** API4000 液相色谱串联质谱(美国 AB 公司); 凝胶色谱(美国 J2 公司); 涡旋混合器(美国 Vortex Genie); 旋转蒸发仪(日本 Eyela N1100); 高速离心机(上海安亭公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。甲醇、乙腈、乙酸乙酯、环己烷(色谱纯, 德国 Merck 公司); 硝磺草酮标准品(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 纯度 $\geq 99.5\%$ ), 根据需要用甲醇配制适当浓度的标准工作溶液(0~4 °C 保存)。其它试剂为国产分析纯试剂, 实验用水为二次蒸馏水。

**2.2 实验方法** (1)提取 称取(粮谷、水果、蔬菜、肉类)样品试样 2.00 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈-水(3:1, V/V)溶液, 用 NaOH 溶液调至 pH 7~8, 超声 5 min, 加入 2.0 g NaCl, 涡旋混匀, 以 10000 r/min 离心 4 min, 将上清液转移至鸡心瓶, 在 40 °C 旋转蒸发至约 1 mL; 将液体转移至试管中, 以 6 mL 乙酸乙酯-环己烷(1:1, V/V)分 3 次洗涤鸡心瓶, 合并洗涤液于试管中, 用环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)定容至 10 mL, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 待净化。(2)净化 (i)凝胶色谱(GPC)净化: Bio Beads S-X3 凝胶净化柱(700 mm $\times$ 25 mm); 流动相: 乙酸乙酯-环己烷(1:1, V/V); 流速: 3.0 mL/min; 样品定量环: 10 mL; 预淋洗时间: 10 min; 凝胶色谱平衡时间: 5 min; 收集时间: 15~24 min。将 10 mL 待净化液按此条件进行凝胶色谱(GPC)净化, 收集组分子于 40 °C 旋转蒸发至约 2 mL, 待固相萃取净化。(ii)固相萃取(SPE)净化: 将浓缩液流过活性炭柱(预先用 6 mL 甲醇活化), 用 15 mL 甲醇洗脱, 收集流出液及洗脱液, 40 °C 旋转蒸发至近干, 用甲醇定容至 1.0 mL, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 供液相色谱-串联质谱测定。(3)测定 (i)液相色谱-串联质谱条件: ZOREAXSB-C<sub>18</sub> 色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 甲醇-0.1% 甲酸溶液, 梯度洗脱程序: 0~5 min, 10%~50% 甲醇; 5~10 min, 50%~95% 甲醇; 10~15 min, 95%~50% 甲醇。流速: 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; 柱温: 30 °C; 进样量: 10  $\mu\text{L}$ 。(ii)质谱条件: 电喷雾离子源; 负离子扫描方式; 多反应检测方式(MRM); 其它质谱条件见表 1。选择离子  $m/z$  338.0/290.9 为定量离子对。

表 1 硝磺草酮选择离子对和优化参数

Table 1 Selected ion pair and optimized parameters of mesotrione

药物 Compound	母离子 Precursor ion ( $m/z$ )	子离子 Daughter ion ( $m/z$ )	去簇电压 Declustering potential (V)	碰撞能量 Collision Energy (eV)
硝磺草酮 Mesotrione	338.0	290.9	-32.3	-12.4
	338.0	211.9	-31.3	-42.5

### 3 结果与讨论

**3.1 凝胶色谱净化条件的选择** 食品样品中含有的脂肪、色素等杂质干扰分析结果, GPC 能有效去除这些干扰物, 常用于食品中农药残留的净化<sup>[11]</sup>。本实验分别将硝磺草酮标准溶液加入水果、蔬菜、粮谷、肉等多种空白样品溶液中, 采用凝胶色谱柱净化, 在 254 nm 波长下观察硝磺草酮紫外光谱图, 确定凝胶色谱净化的收集时间。凝胶色谱流出曲线表明, 硝磺草酮在 15~24 min 时流出, 收集此区间的洗脱液可最大程度地除去基质干扰, 同时保证农药组分的回收率。

2011-08-10 收稿; 2012-02-24 接受

本文系国家质检总局行业标准基金(No. 2009B160)资助项目

\* E-mail: lzq@jlu.edu.cn

**3.2 固相萃取柱及洗脱液的选择** 分别以乙腈-甲醇、乙酸乙酯-环己烷(1:1, V/V)、甲苯-乙腈(3:1, V/V)和丙酮为洗脱液,以活性炭柱、Florisil 硅土柱、氨基柱、中性氧化铝柱、HLB 柱、PSA 柱和 C<sub>18</sub> 柱为固相萃取柱,进行硝磺草酮回收率测定。实验表明,采用活性炭固相萃取柱,甲醇为洗脱液时的回收率(95.2%~110.4%)最佳。

**3.3 线性关系** 硝磺草酮标准溶液的浓度在 0.005~0.2 mg/L 范围内与响应值有良好线性关系,线性方程为  $y=2.87 \times 10^7 x+1.13 \times 10^5$ , 相关系数  $r=0.9995(n=6)$ 。

**3.4 方法准确度和精密度** 选取不含硝磺草酮的粮谷、水果、蔬菜、肉类的空白样品,分别添加 0.01, 0.05 和 0.10 mg/kg 的硝磺草酮标准溶液,进行回收测定,回收率为 85.5%~98.1%;相对标准偏差为 3.0%~6.1% ( $n=??$ )。

**3.5 样品分析** 采用本方法对菠菜、玉米、猪肉、土壤等 23 个样品进行测定,仅在 1 个土壤样品中检测出硝磺草酮,含量为 0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由此可见,硝磺草酮农药在农作物上残留较少,但会部分残留在土壤中。

## References

- 1 James D, Mccurdy J, Scott M. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2008**, 56: 9133~9139
- 2 GAO Shuang, ZHANG Zong-Jian, AN Wei-Liang. *Agrochemicals*, **2004**, 43(10): 469~471  
高爽, 张宗俭, 安伟良. *农药*, **2004**, 43(10): 469~471
- 3 Castorina R, Bradman A, Fenster L, Barr D B, Bravo R, Vedar M G. *Environ. Health Perspect*, **2010**, 118: 856~863
- 4 Oluwole O, Cheke R A. *Nigeria Int. J. Agric. Sustain*, **2009**, 7: 153~163
- 5 <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2008/February/Day-20/p3123.htm>, 2008-8-20
- 6 <http://www.dazhouciq.gov.cn/jibao/2010-1-1.htm>, 2010-1-1
- 7 Alferness P, Wiebe L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**, 50: 3926~3934
- 8 WU Yan-Fang, XU Jia-Jun, LI Zhi-Guo. *Agrochemicals*, **2009**, 48(3): 183~184  
吴艳芳, 徐家俊, 李治国. *农药*, **2009**, 48(3): 183~184
- 9 Halle A T, Richard C. *Enviromental Science & Technology*, **2006**, 40: 3842~3847
- 10 Durand S, Sancelme S, Hoggan P B. *Chemosphere*, **2010**, 81: 372~380
- 11 LIU Yong-Mei, WANG Zhi-Hua, CHU Xiao-Gang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2005**, 33(6): 808~810  
刘咏梅, 王志华, 储晓刚. *分析化学*, **2005**, 33(6): 808~810

## Determination of Mesotrione in Food by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Dai-Hui<sup>1,3</sup>, TENG Guo-Sheng<sup>2</sup>, LI Zheng-Qiang<sup>\*1</sup>, LI Ai-Jun<sup>3</sup>, KANG Ming-Qin<sup>3</sup>, MOU Jun<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(College of Life Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

<sup>2</sup>(Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

<sup>3</sup>(Jilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changchun 130062, China)

**Abstract** A method for the determination of mesotrione in foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) has been developed. The mesotrione in food samples was extracted with acetonitrile-water (3:1, V/V). The extract was cleaned up by gel permeation chromatography (GPC) and solid phase extraction cartridges (SPE), and then diluted to a certain volume with methanol. The mobile phase in LC was an acetonitrile-0.1% formic acid aqueous solution. Electrospray ionization (ESI) source in negative ionization mode as well as multiple reaction monitoring (MRM) mode was used in the detection. The final solution was determined and confirmed by LC-MS/MS, and quantified by the external standard method. While the fortified levels of mesotrione were in the range of 0.01~0.10 mg/kg, the recoveries were 85.5%~98.1%, and the RSDs were in the range of 3.0%~6.1%. The limit of determination was 0.01 mg/kg. The method is highly sensitive and well repeatable for the determination of mesotrione in foods.

**Keywords** Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Food; Mesotrione

(Received 10 August 2011; accepted 24 February 2012)