

实验方法与技术

Experimental Method & Technology

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定大米、小麦和动物源食品中异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆残留

戴高臣^{1,2}, 吴小虎^{2*}, 张盈², 崔凯², 董丰收²,
刘新刚², 徐军², 郑永权², 秦樊鑫^{1*}

(1. 贵州师范大学山地环境重点实验室, 贵阳 550001; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 农业农村部作物有害生物综合治理重点实验室, 北京 100193)

摘要 本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法(UHPLC-MS/MS)同时测定异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆在大米、小麦、牛肉、牛奶、鸡肉和鸡蛋的残留检测方法。样品经2%甲酸乙腈提取,以N-丙基乙二胺(PSA)净化,利用乙腈和0.2%甲酸水作为流动相梯度洗脱,T3色谱柱分离,在多反应监测模式下定量分析,基质外标法定量。结果表明:异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆溶剂标准曲线和基质标准曲线在1~1 000 μg/L范围内线性关系良好,相关系数均大于0.99。在4个加标水平下,异丙隆日内平均回收率为74.0%~107.0%,相对标准偏差0.7%~12.9%;日间平均回收率为76.2%~108.7%,相对标准偏差1.1%~19.8%。脱甲基异丙隆日内平均回收率为76.9%~113.5%,相对标准偏差0.6%~13.9%;日间平均回收率为77.7%~107.4%,相对标准偏差2.2%~17.4%。异丙隆和脱甲基异丙隆的定量限均为1.0 μg/kg。该方法简便、快捷、准确、灵敏度高,适用于异丙隆和脱甲基异丙隆在大米、小麦、牛肉、牛奶、鸡肉和鸡蛋6种基质中残留的检测,为解决异丙隆和脱甲基异丙隆在食品中残留的安全问题提供技术方法。

关键词 QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 异丙隆和脱甲基异丙隆; 食品

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2019479

Simultaneous determination of isoproturon and its metabolite desmethyl-isoproturon in rice, wheat and animal foods by QuEChERS-UHPLC-MS/MS

DAI Gaochen^{1,2}, WU Xiaohu^{2*}, ZHANG Ying², CUI Kai², DONG Fengshou²,
LIU Xingang², XU Jun², ZHENG Yongquan², QIN Fanxin^{1*}

(1. Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract A method for the simultaneous determination of isoproturon and its metabolite (desmethyl-isoproturon) in rice, wheat, beef, milk, chicken and egg samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) was established. The experimental samples were extracted with 10 mL acetonitrile containing 2% formic acid and purified by matrix dispersion extraction with 50 mg PSA as adsorbent. The mobile phase was eluted with acetonitrile and 0.2% formic acid aqueous solution. The analytes were separated on an ACQUITY UPLC HSS T3 column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) and quantitatively analyzed by the external

收稿日期: 2019-09-10 修订日期: 2019-11-17

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201503017)

* 通信作者 E-mail: 吴小虎 xhwu@ippcaas.cn; 秦樊鑫 qinfanxin@gznu.edu.cn

standard method using matrix-matched calibration curves. The results showed that the linear relationships between isoproturon and its metabolite desmethyl-isoproturon were good in the range of 1 to 1 000 $\mu\text{g/L}$, with the correlation coefficients all higher than 0.99. At four spiked levels, the intra-day average recoveries of isoproturon were 74.0%–107.0% (RSD 0.7%–12.9%), the inter-day average recoveries were 76.2%–108.7% (RSD 1.1%–19.8%), respectively. The intra-day average recoveries of desmethyl-isoproturon were 76.9%–113.5% (RSD 0.6%–13.9%), the inter-day average recoveries were 77.7%–107.4% (RSD 2.2%–17.4%), respectively. The limits of quantification (LOQs) were 1.0 $\mu\text{g/kg}$ for isoproturon and desmethyl-isoproturon. The developed method is convenient, rapid, accurate and reliable, which could be applied for the simultaneous detection of isoproturon and desmethyl-isoproturon in rice, wheat, beef, milk, chicken and egg. It was of great significance to solve the safety problems for the residue of isoproturon and desmethyl-isoproturon in foods.

Key words QuEChERS; UHPLC-MS/MS; isoproturon and desmethyl-isoproturon; foods

异丙隆(isoproturon), 3-(4-异丙基苯基)1,1-二甲基脲, 是一种取代脲类选择性除草剂^[1-2], 是我国应用最广、施用量最大的麦田除草剂之一, 可用于小麦、棉花、花生、玉米、水稻、豆类作物, 能够有效控制一年生禾本科杂草和阔叶杂草^[3-4]。该药通过根部或者叶部进入靶标植物中, 阻断光合作用系统 II 中的电子传递, 从而杀死杂草^[5]。

异丙隆在土壤中的残效期较长, 甚至可达一年以上^[4]。欧洲食品安全局(EFSA)的报告显示, 异丙隆的残留检测主要集中于小麦和大米等谷物类产品。异丙隆为二类致癌物质, 对大鼠、狗和猴子等哺乳类动物的肝脏有毒性, 并且会对哺乳动物的内分泌系统造成影响。异丙隆会在土壤和地下水环境中通过去甲基化反应生成代谢物脱甲基异丙隆(desmethyl-isoproturon), 脱甲基异丙隆具有较高的土壤迁移率和较高的致癌风险, 同时对大鼠有中等急性毒性, 会导致物种染色体畸变以及可能会导致基因突变^[6]。在我国食品国家安全标准中, 异丙隆在糙米和小麦中的残留最大限量为 0.05 mg/kg。随着防草除害的需要, 异丙隆的使用量不断增加。异丙隆存在于土壤、水环境以及小麦、水稻等相关作物中, 并且由于去甲基化反应的发生, 会生成其代谢物脱甲基异丙隆, 在小麦、水稻等相关谷物类作物中残留^[5-6]。这两种化合物通过食物链在牛肉、鸡肉等动物产品中也会有残留, 进而可能对人类健康产生潜在的风险。因此, 建立一种适用于同时快速检测小麦、水稻作物以及牛肉、鸡肉等动物制品中异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆的测定方法对保障作物安全生产及人类健康具有重要意义。

目前, 异丙隆的检测方法主要有气相色谱质谱法(GC/MS)^[7-8]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[9-12]等, 前处理方法主要有固相萃取法(SPE)^[7]、基质固相分散法^[9]和索氏提取-固相

萃取法^[11]等, 主要检测基质为小麦、土壤和水体; 异丙隆代谢物脱甲基异丙隆的检测方法主要为高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[13-17], 前处理方法主要有 QuEChERS^[14]法, 固相萃取法(SPE)^[15]等, 主要检测基质为大米、土壤和水体。其中, UHPLC-MS/MS 技术结合 QuEChERS 前处理方法操作简单, 分析时间少, 具有高灵敏度和高准确性等优点, 已成为异丙隆残留分析的重要手段。

当前大多数研究主要关注于异丙隆母体, 对代谢物关注较少, 且检测基质单一, 对异丙隆的检测集中于土壤、水体、小麦和糙米基质, 基质成分简单, 对动物源等复杂基质的检测较少。而同时检测多种基质中异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆的方法尚未见报道。本研究建立了 QuEChERS-HPLC-MS/MS 同时测定大米、小麦和 4 种动物源食品中异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆的检测方法。该方法简便、快捷、灵敏度高, 为不同食品基质中异丙隆及脱甲基异丙隆残留监控和质量安全评价提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

异丙隆(98.9%)标准品购于北京勤诚亦信科技开发有限公司; 脱甲基异丙隆(98.0%)标准品购于上海倍卓生物科技有限公司; 色谱纯乙腈, 德国默克公司; 分析纯乙腈, 中国国药集团化学试剂有限公司; 超纯水, Milli-Q 美国 MILLIPORE 公司; 甲酸(色谱纯), 中国上海阿拉丁生化科技有限公司; N-丙基乙二胺(PSA), 美国 Agela Technologies 公司。超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS, Acquity-TQD), 美国 Waters 公司; Acquity UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm), 美国 Waters 公司; CK2000 高通量组织研磨仪, 美国 Thmorgan 公司; TG16-WS 台式快速离心机, 长沙湘仪离心

机仪器有限公司;FW 100 高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;Filter unit 滤膜(0.22 μm),Agela Technologies 公司。

1.2 样品前处理

小麦和小米空白样品研磨成粉状,鸡肉和牛肉空白样品打碎成泥状。准确称取小麦、大米、鸡肉、牛肉、鸡蛋和牛奶样品各 10.0 g(± 0.1 g)于 50 mL 离心管中(其中小麦、大米、鸡肉、牛肉样品补 5 mL 超纯水),随后加入 10 mL 2% 甲酸乙腈,振荡 3 min。加入 1.5 g NaCl 和 4 g 无水 MgSO_4 ,振荡 3 min 后在 5 000 r/min 下离心 5 min。取上清液 1.5 mL 置于装有 50 mg PSA 和 150 mg 无水 MgSO_4 的 2 mL 离心管中,涡旋 1 min,4 000 r/min 下离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,待测。

1.3 标准溶剂的配制及标准曲线的绘制

称取异丙隆标准品(0.010 11 \pm 0.000 01)g,脱甲基异丙隆标准品(0.010 20 \pm 0.000 01)g,以色谱纯乙腈为溶剂分别配制成 100 mg/L 的储备液 100 mL,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。分别准确移取适量的异丙隆和脱甲基异丙隆标准储备液,用色谱纯乙腈逐阶稀释成浓度为 1 000、500、100、50、10、5、1 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准溶液,按照预定的仪器条件测定,以质量浓度 X(mg/L)为横坐标,相应的色谱峰面积 Y 为纵坐标,绘制标准曲线。

表 2 分析物的质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters of analytes

化合物 Compound	分子式 Molecular formula	母离子 Parent ion	子离子 Daughter ion	驻留时间/s Dwell time	锥孔电压/V Cone voltage	碰撞电压/V Collision voltage
异丙隆 isoproturon	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	207.30	72.06	0.080	27	25
			165.13			18
脱甲基异丙隆 desmethyl-isoproturon	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	193.19	94.13	0.080	30	25
			151.17			18

1.5 基质效应的计算

基质效应的强弱与基质种类有关,同时还受农药结构、浓度等理化性质的影响,如一些含有氨基、羟基和氨基甲酸酯基等官能团的农药极易吸附在检测器进样口的活性位点上,导致样品基质效应变化^[17-18]。除此之外,检测器和进样方式等也会对基质效应产生影响。

基质效应(Me) = (基质标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率 - 1) $\times 100\%$ 。

Me = 0, 表示不存在基质效应; Me 在 -20% ~ 20% 时为弱基质效应; 当 Me 在 -50% ~ -20% 或 20% ~ 50% 时为中等基质效应; 当 Me \leq -50% 或

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3(100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 45 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.3 mL/min; 进样体积: 5 μL ; 以乙腈和含体积分数 0.2%(V/V) 甲酸的水溶液为流动相进行梯度洗脱, 洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions

时间/min Time	流速/ mL \cdot min ⁻¹ Flow velocity	流动相/% Mobile phase	
		乙腈 Acetonitrile	0.2% 甲酸水溶液 Water containing 0.2% formic acid
0	0.3	10	90
1	0.3	90	10
2.5	0.3	90	10
2.6	0.3	10	90
5	0.3	10	90

1.4.2 质谱条件

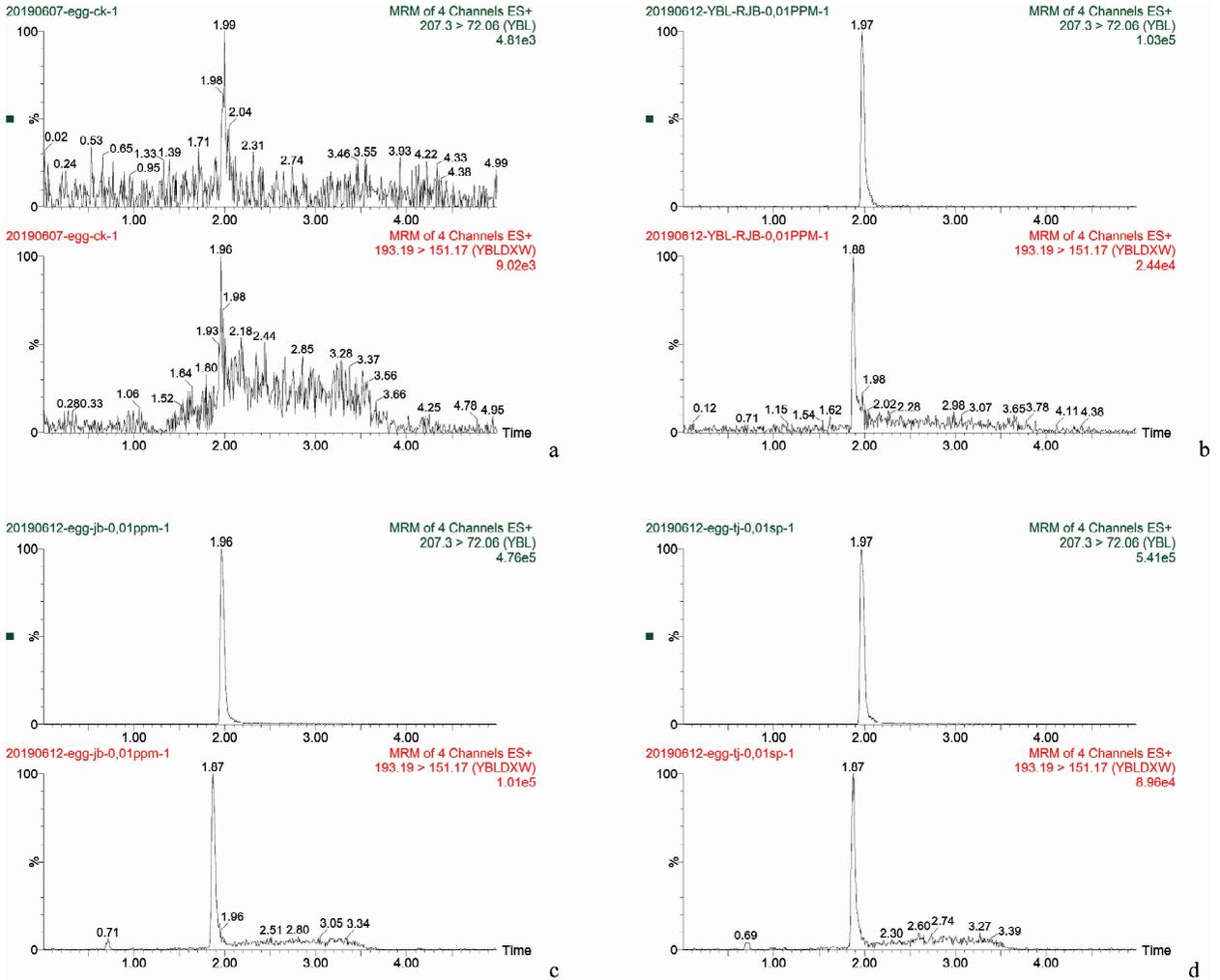
采用超高效液相色谱-串联质谱, 三重四级杆检测器测定。离子源为电喷雾离子源, 多反应监测(MRM) 正离子模式(ESI⁺); 所用气体均为高纯氮气; 毛细管电压 3.0 kV; 离子源温度 120 $^{\circ}\text{C}$; 去溶剂温度 350 $^{\circ}\text{C}$; 去溶剂气流量 500 L/h; 锥孔反吹气流量 50 L/h。使用仪器对异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆的 ESI 和 MS 进行分析优化, 结果如表 2 所示。

>50% 时为强基质效应^[19]。

2 结果与分析

2.1 流动相的选择

在文献^[16-19]基础上, 分别考察了甲醇-水体系和乙腈-0.2% 甲酸水体系作为流动相时的洗脱效果。结果表明, 使用甲醇-水体系作为流动相时峰型不对称且峰型宽大, 而乙腈-0.2% 甲酸水体系作为流动相时则显示出较好的峰型, 且无杂质峰干扰, 故选其作为流动相, 并调整流动相的比例和流速以控制异丙隆及脱甲基异丙隆的保留时间。异丙隆和脱甲基异丙隆在该流动相洗脱梯度下峰型良好, 色谱图如图 1 所示。



a: 空白; b: 0.01 $\mu\text{g/L}$ 溶剂标准品; c: 0.01 $\mu\text{g/L}$ 基质标准品; d: 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 空白样品添加。a~d中上图为异丙隆色谱图, 下图为脱甲基异丙隆色谱图
a: Blank; b: 0.01 $\mu\text{g/L}$ solvent standard; c: 0.01 $\mu\text{g/L}$ matrix standard; d: 0.01 $\mu\text{g/kg}$ blank sample spiked with isoproturon and desmethyl-isoproturon. In a-d figures, the above is isoproturon chromatogram, and the below is demethyl-isoproturon chromatogram

图 1 空白鸡蛋基质、异丙隆及脱甲基异丙隆溶剂标准品和样品(鸡蛋)添加色谱图

Fig. 1 Chromatography of the egg blank, isoproturon and desmethyl-isoproturon solvent standard, egg samples spiked with isoproturon and desmethyl-isoproturon

2.2 前处理方法的选择

2.2.1 前处理方法的优化

在 QuEChERS 方法中,基础的提取溶剂为乙腈^[20],乙腈有着优良的溶剂性能,能溶解多种有机、无机和气体物质。随着 QuEChERS 方法的不断改进和完善,在各种研究中实验人员会尝试在乙腈中加入不同比例的试剂,如甲酸等,以取得更好的回收率和更低的基质效应^[21]。C18 可以从极性样品中提取非极性和中极性化合物,主要用于反相萃取;PSA 主要去除非极性样品中有机酸、色素、糖类和脂肪,主要用于正相萃取;florisil 可以从非极性溶液中萃取极性化合物,主要吸附极性杂质和脂肪酸,以及从非水溶液中吸附低极性以及中等极性化合物;MWCNTs 具有较大的比表面积、稳定的化学性质

和较强的吸附能力等优点,且对色素有着明显的净化效果,近年来被作为一种新型吸附材料广泛应用于农药残留提取^[22-24]。大米和小麦主要成分为淀粉和蛋白质,牛肉、牛奶、鸡肉和鸡蛋,基质复杂,富含脂肪、蛋白质和一些其他亲脂性化合物,这些化合物很容易与目标分析物共同提取。因此,合适的提取溶剂和净化剂对目标组分的准确提取非常重要。

本研究中考察了乙腈、1%甲酸乙腈和 2%甲酸乙腈作为提取剂,PSA、florisil、C18 和 MWCNTs 作为净化剂时异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆在 6 种食品基质中的回收率。结果如图 2 所示,在大米、小麦、牛肉、牛奶、鸡肉、鸡蛋 6 种基质的空白样品中,在 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下,异丙隆和脱甲基异丙隆只有在鸡肉-2%甲酸乙腈-florisil 组合下添加平均回收率分

别为 156% 和 143%，超过 NY788-2016 标准中所允许的回收率范围(70%~120%)^[25]。而在剩余基质和提取条件下，异丙隆在不同基质中的平均回收率为 72%

~118%，相对标准偏差(RSD)为 0.56%~15.97%；脱甲基异丙隆在不同基质中的平均回收率为 72%~115%，相对标准偏差(RSD)为 0.55%~12.82%。

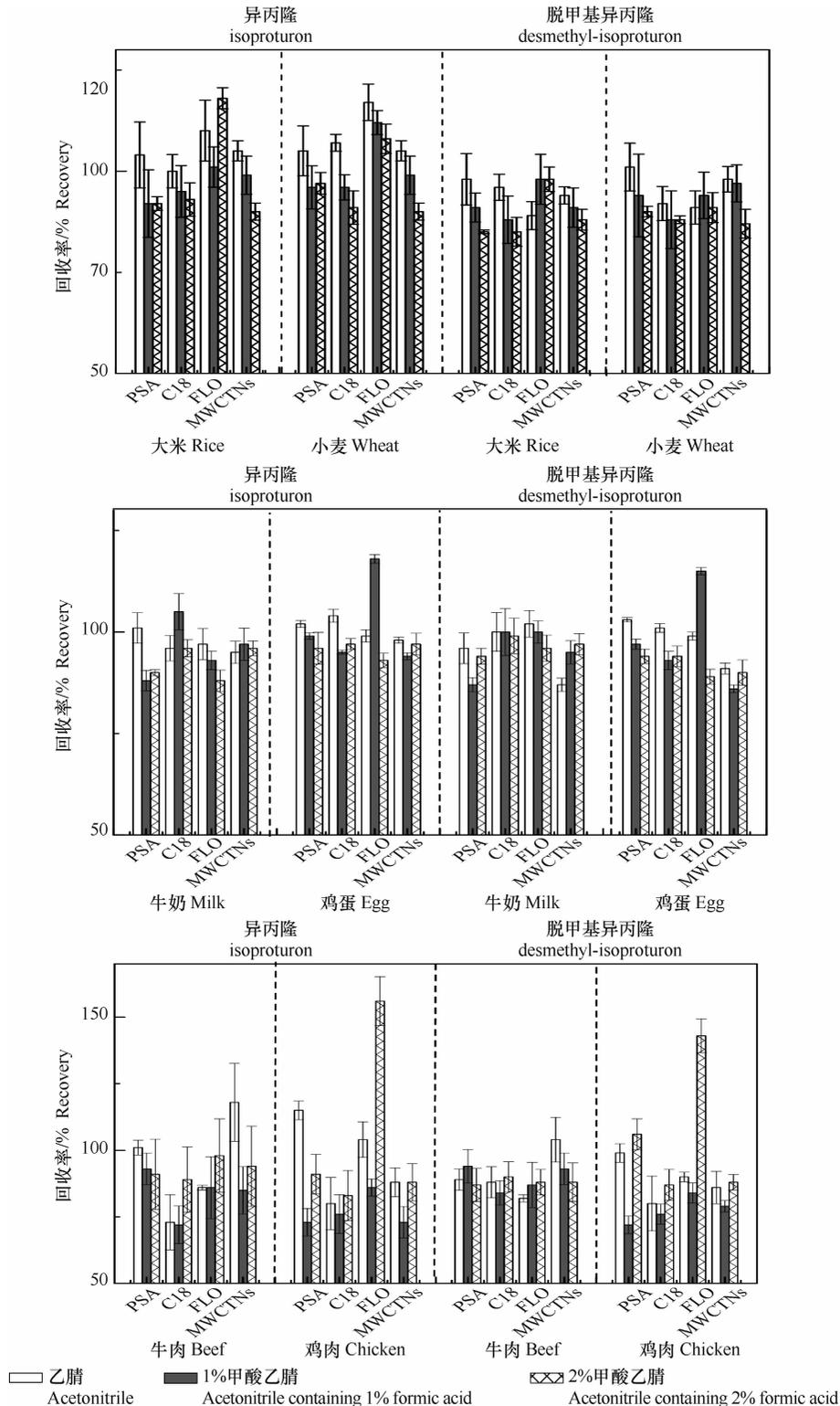


图 2 异丙隆和脱甲基异丙隆在不同基质、提取溶剂和净化剂的平均回收率

Fig. 2 Average recovery of isotruron and desmethyl-isotruron in different matrices, extraction solvents and decontaminants

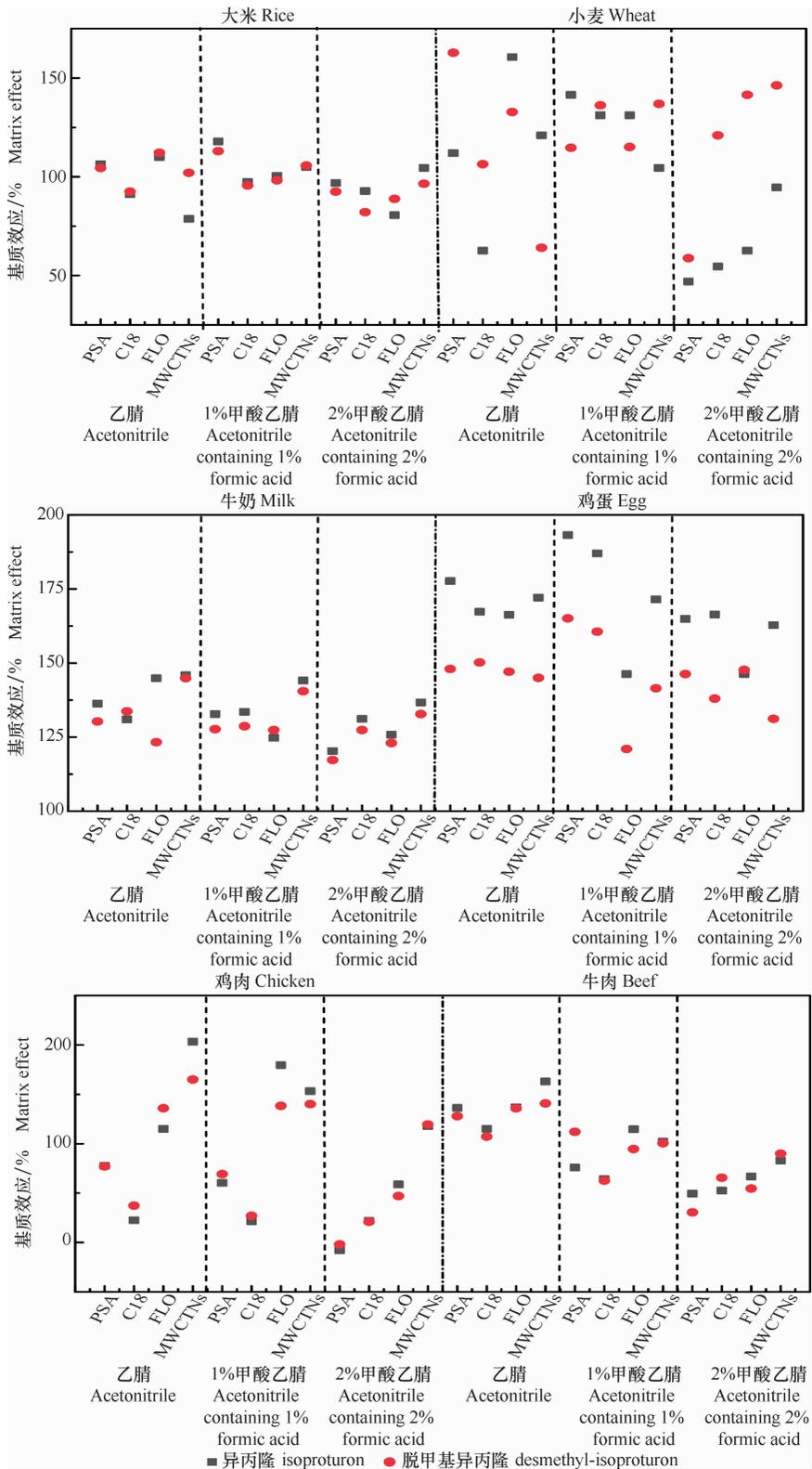


图 3 在 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平下,异丙隆和脱甲基异丙隆在不同基质、提取溶剂和净化剂中的基质效应

Fig. 3 At the level of 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ addition, the matrix effects of isoproturon and desmethyl-isoproturon in different matrices, extraction solvents and decontaminants

2.2.2 基质效应

基于 2.2.1 中 3 种提取剂和 4 种净化剂的自由

组合下,异丙隆和脱甲基异丙隆均具有较好的回收率,因此,本试验为了减少杂质对仪器的损害,进行了

基质效应的测定和计算。异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆在不同基质、提取溶剂和净化剂中的基质效应的结果如图 3 所示,在 6 种基质中异丙隆的基质效应范围在-7.9%~203.3%之间,其中鸡肉、牛肉、牛奶和小麦 4 种基质中提取溶剂和净化剂为 2%甲酸乙腈和 PSA 时基质效应最小,提取溶剂和净化剂分别为乙腈和 MWCTNs 时大米的基质效应最小,提取溶剂和净化剂分别为 2%甲酸乙腈和 florisol 时鸡蛋的基质效应最小;脱甲基异丙隆的基质效应范围在-1.9%~162.8%之间,其中鸡肉、牛肉、牛奶和小麦 4 种基质中提取溶剂和净化剂为 2%甲酸乙腈和 PSA 时基质效应最小,提取溶剂和净化剂分别为 2%甲酸乙腈和 C18 时大米的基质效应最小,提取溶剂和净化剂分别为 1%甲酸乙腈和 florisol 时鸡蛋的基质效应最小。为了在检测过程中降低基质效应对仪器的影响,在保证回收率的情况下,选择基质效应影响小的提取溶剂和净化剂作为提取方法。因此,经过对回收率和基质效应的综合对比,选择了 2%甲酸乙腈作为提取剂和 PSA 作为净化剂。

2.3 线性关系和定量限

分别用小麦、大米、牛肉、牛奶、鸡肉、鸡蛋基质空白溶液配制 1、5、10、50、100、500 $\mu\text{g/L}$ 和 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的异丙隆和脱甲基异丙隆标准溶液,按 2.2 前处理方法中所确定的色谱质谱条件进行测定。在 1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,异丙隆和脱甲基异丙隆的峰面积与质量浓度具有良好的线性关系($R^2 \geq 0.9917$),满足外标法定量检测的要求,其中线性回归方程及

相关系数等参数见表 3。以最小添加回收浓度确定两种目标化合物的定量限,定量限均为 1 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 方法的准确度和精密度

本方法的准确度及精密度用添加回收率和相对标准偏差来衡量。如表 4 所示,对异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆在 6 种空白基质进行 4 个水平添加回收试验(1、10、50 $\mu\text{g/kg}$ 和 500 $\mu\text{g/kg}$),在 3 个不同的时间制备样品,每个水平重复 5 次。根据所述方法提取和净化异丙隆及脱甲基异丙隆,异丙隆日内平均回收率在 74.0%~107.0%之间,相对标准偏差 0.7%~12.9%;日间平均回收率在 76.2%~108.7%,相对标准偏差在 1.1%~19.8%之间。异丙隆代谢物脱甲基异丙隆日内平均回收率在 76.9%~113.5%之间,相对标准偏差 0.6%~13.9%;日间平均回收率在 77.7%~107.4%之间,相对标准偏差在 2.2%~17.4%之间。结果表明,本方法的准确性、再现性均符合我国农药残留分析的要求^[25]。

2.5 实际样品测定

采用本研究建立的异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆残留分析方法,对从农产品市场上购买的大米、小麦、牛肉、牛奶、鸡肉和鸡蛋 6 种基质各 10 份,共 60 份样品进行检测。结果如表 5 所示,实际样品异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆残留量在牛肉、牛奶、鸡肉和鸡蛋 4 种基质未检出。异丙隆在大米中检出 2 次,检出含量 1.6~7.5 $\mu\text{g/kg}$ 。脱甲基异丙隆在大米中检出 2 次,检出含量 3.6~5.8 $\mu\text{g/kg}$;在小麦种检出 2 次,检出含量 1.4~3.9 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 3 异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆线性方程、相关系数、基质效应和定量限

Table 3 Linear equation, correlation coefficients, matrix effects and limits of quantitation for isoproturon and desmethyl-isoproturon

化合物 Compound	基质 Matrix	线性方程 Regression equation	R^2	基质效应 Matrix effect	LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
异丙隆 isoproturon	乙腈	$y=2\ 845\ 207\ x+54\ 694$	0.994 3	—	—
	鸡肉	$y=2\ 823\ 288\ x+28\ 812$	0.999 4	-7.9	1
	鸡蛋	$y=8\ 122\ 916\ x+208\ 348$	0.991 7	164.9	1
	大米	$y=6\ 037\ 701\ x+108\ 630$	0.996 0	96.9	1
	小麦	$y=1\ 924\ 571\ x+18\ 193$	0.998 9	47.0	1
	牛肉	$y=4\ 578\ 938\ x+3\ 970$	1.000 0	49.4	1
	牛奶	$y=6\ 754\ 855\ x+148\ 615$	0.997 2	120.3	1
脱甲基异丙隆 desmethyl-isoproturon	乙腈	$y=2\ 845\ 207\ x+54\ 694$	0.997 7	—	—
	鸡肉	$y=1\ 284\ 265\ x+3\ 961$	1.000 0	-1.9	1
	鸡蛋	$y=3\ 224\ 166\ x+58\ 211$	0.995 9	146.3	1
	大米	$y=2\ 550\ 033\ x+20\ 389$	0.999 4	92.5	1
	小麦	$y=4\ 867\ 240\ x+114\ 576$	0.992 7	58.8	1
	牛肉	$y=1\ 708\ 024\ x+496$	1.000 0	30.5	1
	牛奶	$y=2\ 845\ 207\ x+54\ 694$	0.997 8	117.3	1

表 4 不同基质中异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆在 4 种浓度下的加标回收率及相对标准偏差¹⁾

Table 4 Recoveries and relative standard deviations(RSDs)of isoproturon and desmethyl-isoproturon in six matrices at 4 concentrations

化合物 Compound	添加水平 Spiked level/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	牛奶 Milk		大米 Rice		鸡肉 Chicken	
		回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^b)/% ^b	回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^b)/% ^b
		Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery
异丙隆 isoproturon	1	74.0(4.1)	100.0(19.8)	77.5(5.9)	101.3(18.3)	74.2(5.0)	99.4(19.7)
	10	90.2(0.7)	107.6(12.0)	92.6(1.3)	91.7(5.7)	91.8(7.1)	99.2(9.6)
	50	96.8(4.1)	93.1(4.1)	94.9(5.0)	85.9(10.6)	75.5(3.3)	93.9(14.8)
	500	79.8(2.0)	86.1(5.8)	85.5(2.8)	86.0(3.3)	79.8(8.5)	76.2(7.1)
脱甲基异丙隆 desmethyl-iso- proturon	1	106.2(12.4)	105.5(10.7)	91.7(13.5)	98.2(12.5)	100.3(12.9)	107.4(10.3)
	10	92.5(1.7)	95.2(5.7)	83.8(0.6)	77.7(8.5)	105.4(6.2)	101.2(6.5)
	50	95.7(1.3)	96.1(2.2)	82.7(4.1)	83.9(6.4)	104.2(8.1)	105.2(6.8)
	500	113.5(13.4)	104.8(9.8)	85.3(1.7)	88.7(5.4)	84.7(7.0)	80.4(7.2)
化合物 Compound	添加水平 Spiked level/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	牛肉 Beef		鸡蛋 Egg		小麦 Wheat	
		回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^b)/% ^b	回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^b)/% ^b	回收率 (RSD ^a)/% ^a	回收率 (RSD ^b)/% ^b
		Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery
异丙隆 isoproturon	1	77.6(6.5)	96.1(16.3)	86.6(10.9)	108.0(16.4)	101.8(12.7)	111.0(9.2)
	10	91.4(12.9)	107.6(13.0)	95.8(4.1)	108.7(9.1)	107.0(0.7)	106.9(1.1)
	50	93.9(4.4)	101.6(7.0)	89.8(3.4)	95.2(7.8)	77.7(6.0)	87.7(8.1)
	500	85.7(4.8)	86.3(14.5)	94.9(5.2)	90.5(5.1)	86.3(4.0)	86.3(2.2)
脱甲基异丙隆 desmethyl-iso- proturon	1	76.9(7.6)	89.8(15.2)	77.2(10.2)	85.8(13.8)	78.3(4.7)	98.4(17.4)
	10	88.2(6.5)	96.3(10.4)	94.2(1.8)	99.5(7.3)	82.2(3.2)	84.7(7.6)
	50	88.5(3.9)	92.2(5.6)	80.2(13.9)	92.2(14.3)	99.1(2.1)	97.4(4.1)
	500	91.1(6.0)	90.1(17.3)	95.1(6.1)	95.2(4.6)	91.5(6.1)	86.8(7.3)

1) 回收率/%^a 为第 1 天日内平均回收率,回收率/%^b 为连续 5 天测定日间平均回收率,RSD^a 为第 1 天日内相对标准偏差,RSD^b 为连续 5 天测定日间相对标准偏差。

Recovery/%^a is the average recovery on the first day, recovery/%^b is the average daily recovery for five consecutive days, and RSD^a is the relative standard deviation on the first day, RSD^b is the daily relative standard deviation for five consecutive days.

表 5 异丙隆和脱甲基异丙隆在大米、小麦、牛肉、牛奶、鸡肉、鸡蛋 6 种基质样品中的检出情况

Table 5 Detection of isoproturon and desmethyl-isoproturon in six matrix samples of rice, wheat, beef, milk, chicken and eggs

基质 Matrix	异丙隆 isoproturon			脱甲基异丙隆 desmethyl-isoproturon		
	检测样品数量 Number of test samples	检出样品数量 Detected samples	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Content	检测样品数量 Number of test samples	检出样品数量 Detected samples	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Content
牛奶 Milk	10	0	—	10	0	—
大米 Rice	10	2	1.6~7.5	10	2	3.6~5.8
鸡肉 Chicken	10	0	—	10	0	—
牛肉 Beef	10	0	—	10	0	—
鸡蛋 Egg	10	0	—	10	0	—
小麦 Wheat	10	0	—	10	2	1.4~3.9

3 结论

本研究建立了同时测定大米、小麦、牛肉、牛奶、鸡肉、鸡蛋 6 种基质中异丙隆及其代谢物脱甲基异丙隆的一种简便可靠的残留分析方法。该方法能够同时制备 6 种不同的基质样品,并通过超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)方法进行分析。样品前处理操作简单,方法的线性范围、检测限、定量限、平均添加回收率及其相对标准偏差等性能指

标均满足农药残留分析要求,适用于常用除草剂中异丙隆及脱甲基异丙隆多残留的快速、准确定量和定量分析。

参考文献

[1] 卢一辰. 小麦和水稻对异丙隆和阿特拉津的毒性反应及代谢降解机制的研究[D]. 南京:南京农业大学, 2016.
[2] 王正贵. 除草剂对小麦产量和品质的影响及其残留特性[D]. 扬州:扬州大学, 2011.

- [6] 李兴鹏, 陈越渠, 于海英, 等. 红松球果及枝梢害虫研究进展[J]. 中国森林病虫害, 2017, 36(5): 35-41.
- [7] HAGHANI M, FATHIPOUR Y, TALEBI A A, et al. Temperature-dependent development of *Diglyphus isaea* (Hymenoptera: Eulophidae) on *Liriomyza sativae* (Diptera: Agromyzidae) on cucumber [J]. Journal of Pest Science, 2007, 80(2): 71-77.
- [8] 王淑贤, 李学军, 苏晓丹, 等. 芙新姬小蜂的发育起点温度和有效积温研究[J]. 中国植保导刊, 2009, 29(4): 34-35.
- [9] 徐世新, 陈长风, 王树英, 等. 芦苇格姬小蜂发育起点温度及有效积温[J]. 中国生物防治学报, 2002, 18(4): 187-188.
- [10] 冯梦霞. 孟氏胯姬小蜂生物学生态学研究[D]. 海口: 海南大学, 2016.
- [11] 王文霞, 王伟, 陆书龙, 等. 外来斑潜蝇的优势寄生蜂——冈崎姬小蜂生物学特性及应用研究进展[J]. 生物安全学报, 2013, 22(1): 1-7.
- [12] 王如松, 兰仲雄, 丁岩钦. 昆虫发育速率与温度关系的数学模型研究[J]. 生态学报, 1982, 2(1): 47-57.
- [13] 李超. 昆虫发育起点温度估值的一种新方法[J]. 生态学报, 1985, 5(2): 157-163.
- [14] 马波, 江海燕. 有效积温法则及其应用[J]. 黑龙江科技信息, 2007(20): 161.
- [15] 刘万学, 王文霞, 王伟, 等. 底比斯姬小蜂生物学特性及其应用研究进展[J]. 环境昆虫学报, 2013, 35(3): 381-389.
- [16] 袁盛勇, 孔琼, 沈登荣, 等. 南瓜实蝇的发育起点温度和有效积温[J]. 植物保护, 2015, 41(5): 148-150.
- [17] 胡英华, 左秀峰, 苏加岱, 等. 灰飞虱发育起点温度及有效积温的研究[J]. 山东农业科学, 2010(1): 75-77.
- [18] 葛超美, 殷坤山, 唐美君, 等. 灰茶尺蠖发育起点温度和有效积温的研究[J]. 植物保护, 2016, 42(6): 110-112.

(责任编辑: 杨明丽)

(上接 174 页)

- [3] 施海燕, 吴萍, 郭素一, 等. 水稻及环境中异丙隆残留分析方法研究[J]. 农业环境与发展, 2008, 25(3): 122-124.
- [4] 程元霞. 50%异丙隆可湿性粉剂对小麦幼根生理特性的影响[J]. 现代农业科技, 2017(13): 102-104.
- [5] 谷涛, 杨霞, 张自常, 等. 取代脲类除草剂降解菌的分离、鉴定与降解特性的研究[C]//中国植物保护学会杂草学分会. 第十三届全国杂草科学大会论文摘要集, 2017: 89.
- [6] European Food Safety Authority. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance isoproturon [J]. EFSA Journal, 2015, 13(8): 4206.
- [7] 舒翠霞, 赵嘉祥, 董颖, 等. 气相色谱-质谱法测定土壤中的异丙隆[J]. 中国刑警学院学报, 2018(3): 121-124.
- [8] 黄聪, 甘平胜, 杨云. 衍生化气相色谱法测定大米中异丙隆残留量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(6): 710-711.
- [9] 洪海燕, 殷培军, 魏艳, 等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定玉米中 7 种苯氧羧酸类除草剂的残留[J]. 农药学报, 2010(3): 344-348.
- [10] 张永兵, 丁金美, 何娟. 索氏提取-固相萃取-高效液相色谱法测定土壤中异丙隆[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(2): 99-102.
- [11] 赵华, 宋宇慧, 陈国峰, 等. 不同环境介质中异丙隆残留的前处理方法研究[J]. 安全与环境学报, 2008(1): 8-11.
- [12] 朱旭冉, 刘媛, 韩正政, 等. 分子印迹掺杂金属有机框架固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定大米中 10 种磺酰脲类除草剂[J]. 食品工业科技, 2020, 41(2): 213-219.
- [13] LEHR S, GLÄSSGEN W E, SANDERMANN H, et al. Metabolism of isoproturon in soils originating from different agricultural management systems and in cultures of isolated soil bacteria [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1996, 65: 231-243.
- [14] SONG N E, LEE J Y, MANSUR A R, et al. Determination of 60 pesticides in hen eggs using the QuEChERS procedure followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS [J/OL]. Food Chemistry, 2019, 298: 125050. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125050.
- [15] KANG Shu, CHANG Na, YANG Zhao, et al. Development of a method for the simultaneous determination of six sulfonylurea herbicides in wheat, rice, and corn by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(18): 9776-9781.
- [16] TSOCHATZIS E, KARAYANNAKIDIS P, KALOGIANNIS S. Determination of selected dichloroanilines and phthalates in lyophilised mussels samples with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry after QuEChERS clean-up [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2019, 36(8): 1-8.
- [17] 兰丰, 李晓亮, 段小娜, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定美国进口水果中 15 种高风险农药及助剂残留[J]. 农药学报, 2019, 21(4): 475-482.
- [18] 邱世婷, 王艳, 韩梅, 等. QuEChERS 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中 10 种酰胺类除草剂残留量[J]. 中国测试, 2019, 45(4): 63-67.
- [19] 方力, 邱凤梅, 余新威, 等. 基质分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中硝基咪唑药物及其代谢物[J]. 色谱, 2018, 36(5): 431-438.
- [20] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 285-289.
- [21] 张景, 胡庆发, 马筱平, 等. HPLC 法同时测定大麻花及叶中 5 种大麻素类成分的含量[J]. 中药材, 2019, 42(8): 1824-1827.
- [22] 张娟, 汪杰, 姚成虎. 分散固相萃取-气相色谱串联质谱法测定大米中的毒死蜱、三环唑和戊唑醇残留[J]. 农药, 2018, 57(11): 823-825.
- [23] 王婧. QuEChERS 前处理方法在农药残留检测中的应用[J]. 山西农业科学, 2017, 45(12): 2051-2055.
- [24] 高青珍. QuEChERS 色谱法快速测定蔬菜水果中的农药多残留[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [25] 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788-2018[S]. 北京: 中华人民共和国农业农村部, 2018.

(责任编辑: 杨明丽)