

高效液相色谱串联质谱法测定 玉米及植株中胺唑草酮及其代谢物

董茂锋 白冰 唐红霞 王伟民 赵志辉 韩铮 宋卫国*

(上海市农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所, 上海 201403)

摘 要 建立了同时测定玉米及玉米植株中胺唑草酮及其两个代谢物残留量的液相色谱串联质谱分析方法。样品采用乙腈提取, 石墨化炭黑(GCB) 和 C_{18} 分散固相萃取净化, 以甲醇-5 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相, 液相色谱串联质谱分析测定。在 1 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 3 种目标化合物的响应值与浓度呈良好的线性关系, 在 3 个添加水平下, 玉米籽粒及植株中胺唑草酮及其代谢物的平均添加回收率为 85% ~ 111%, 相对标准偏差(RSD) 为 2.3% ~ 11.0%。方法定量限(LOQ) 为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。采用本方法监测 15 例市售玉米样品, 样品中目标物均低于方法检出限。本方法简单、快速、灵敏度高, 可完全满足国外胺唑草酮相关现行法规的限量要求。

关键词 胺唑草酮; 代谢物; 玉米; 液相色谱串联质谱

1 引 言

胺唑草酮(Amicarbazone, AMZ) 是由美国拜耳公司研发, 旨在取代高剂量除草剂防治双子叶阔叶杂草的一类三唑啉酮类除草剂, 主要适用于防治玉米、甘蔗等作物中的阔叶杂草, 对野苋、藜、甘薯属等杂草具有优良防治效果^[1]。其触杀性和特效性决定了它具有较宽的施药适期, 可以方便地选择种植前或芽前土壤使用, 而作为新型低毒农药, 其突出的除草效果表现为其用药量大约仅为阿特拉津的 1/3 ~ 1/2^[2]。胺唑草酮毒理学数据证实了其是一类低毒农药, 无致畸、致癌、致突变作用与再生毒性^[3]。目前全球只有美国对胺唑草酮制定了最大残留限量标准, 限量标准涉及牛肉、猪肉、牛奶、羊及其相关内脏等畜产品和大豆、小麦、棉花等作物, 限量范围在 0.01 ~ 5.0 mg/kg, 其中对于玉米的最大残留限量涉及玉米植株(饲料用途) 和玉米颗粒, 分别为 0.8 和 0.05 mg/kg^[4]。根据美国 EPA 对胺唑草酮的残留定义, 胺唑草酮残留应包括胺唑草酮及其代谢物 DA(*N*-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) 和 ISO(*N*-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide)。相关化学结构式见图 1^[4]。针对胺唑草酮即将在中国玉米种植中大量使用的预期, 以及 EPA 关于胺唑草酮在玉米、玉米植株的残留限量定义, 建立玉米中胺唑草酮及其代谢物的分析方法具有重要意义。但是, 目前关于胺唑草酮的残留分析方法鲜有报道。2014 年, Peixoto 研究了不同光化学条件对胺唑草酮在水中降解的影响, 结果显示 DA 是其在水中降解的主要产物之一, 同时分析胺唑草酮及其代谢物十分必要。

目前, QuChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 方法已成为农药残留分析常用的净化方法之一, 其以简单、快速、准确的优势广泛应用于谷物、蔬菜、水果和环境样品中的农药残留分析^[5~18]。QuChERS 方法的最大优点在于可以通过分散固相萃取和提取溶液的优化实现对不同基质和不同化合物的净化。本研究对 QuChERS 方法进行了改进, 加水湿润样品后使用乙腈提取, 以石墨化炭黑(GCB) 和 C_{18} 代替乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA) 对样品进行分散固相萃取净化。采用液相色谱串联质谱法测定玉米籽粒、鲜玉米及玉米植株中胺唑草酮及其代谢物 DA 和 ISO 的残留分析方法, 为胺唑草酮的分析检测及相关市场监管提供了技术支持。

2014-12-22 收稿; 2015-01-28 接受

本文系上海市科学技术委员会技术标准专项项目资助(No. 13dz0502800) 和上海市农业科学院“助跑”项目

* E-mail: sunweguos@ hotmail. com

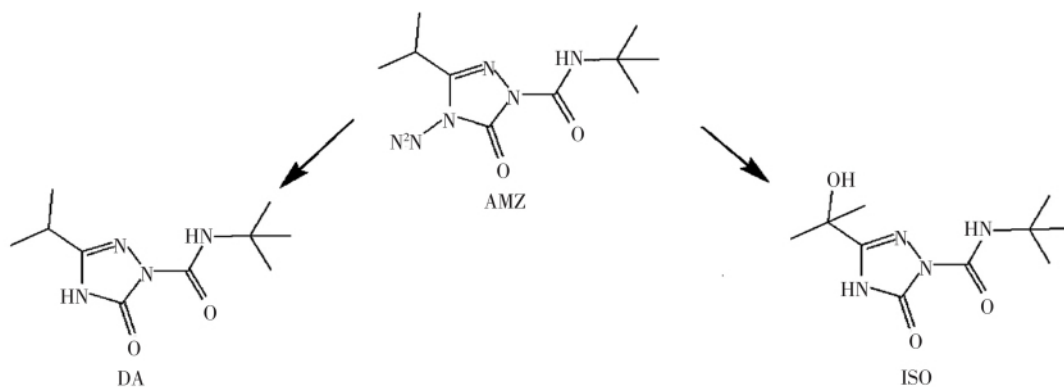


图 1 胺唑草酮及其代谢物 DA 和 ISO 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of amicarbazone (AMZ), *N*-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide (DA) and *N*-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide (ISO)

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LC-8030 液相色谱-串联质谱仪配电喷雾离子源(日本 Shimadzu 公司); EC-C₁₈ 色谱柱(100 mm × 3.0 mm, 2.7 μm, 美国 Agilent 公司); MX-F 涡动混合器(中国 Dragonlab 公司); 5415D 离心机(德国 Eppendorf 公司); GCB(Graphitized carbon black, 石墨化炭黑, 40~100 μm)、C₁₈(40~60 μm)、PSA(乙二胺-N-丙基硅烷 40~60 μm)、0.22 μm 有机滤膜(天津艾杰尔公司); 乙腈和甲醇为色谱纯(美国 Merck 公司); NaCl、无水 MgSO₄、甲酸和乙酸铵均为分析纯(上海化学试剂公司); 水由 Milli-Q 纯水系统制得。

胺唑草酮、DA 和 ISO 标准品(日本 Arysta LifeScience 公司)。准确称取标准品并用乙腈配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液。玉米样品购自当地市场。

2.2 样品制备

将鲜玉米的籽粒剥下,将玉米植株切成小段,分别用食品加工器粉碎混匀,取约 500 g 作为待测样品;将玉米籽粒用研磨器粉碎并过 20 目筛,混匀后取约 500 g 作为待测样品。

2.2.1 鲜玉米及玉米籽粒处理 称取经过匀质的鲜玉米或玉米籽粒样品 5.0 g(精确至 0.01 g)至 25 mL 聚丙烯离心管中,依次加入 5 mL 水、10 mL 乙腈、1 g NaCl 和 3 g 无水 MgSO₄,涡旋提取 3 min。以 3000 r/min 离心 5 min,取 1 mL 上清液至装有 50 mg GCB、50 mg C₁₈ 和 150 mg 无水 MgSO₄ 的 2 mL 离心管内,涡旋 1 min。以 8000 r/min 离心 5 min,取上清液,经 0.22 μm 有机滤膜过滤后待测。

2.2.2 玉米植株处理 称取经过匀质的玉米植株样品 2.5 g(精确至 0.01 g)至 25 mL 聚丙烯离心管中,依次加入 10 mL 水、10 mL 乙腈、1 g NaCl 和 3 g 无水 MgSO₄,提取和净化步骤同 2.2.1 节。

2.3 高效液相色谱串联质谱检测条件

流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵溶液, B 为甲醇;流速 0.3 mL/min;梯度洗脱程序:0~1.5 min, 10% B; 1.5~2.0 min, 10%~90% B; 2.0~6.0 min, 90% B。柱温 40 °C;进样量 5 μL。

电喷雾电离源(ESI) 正离子模式检测;加热模块温度 400 °C;雾化气流量 1.5 L/min (N₂, 99.99%);干燥气流量 15.0 L/min (N₂, 99.99%);离子源电压 3.5 kV;去溶剂化(Desolvation line, DL) 温度 250 °C;碰撞诱导解离(Collision induced dissociation, CID) 气压 230 kPa (Ar 99.999%)。3 种化合物的质谱测定参数见表 1。

3 结果与讨论

3.1 色谱及质谱条件的优化

比较了正、负离子扫描模式对 3 种化合物的响应。结果表明,正离子模式下 3 种化合物的响应值

明显高于负离子扫描模式。在 ESI⁺ 模式下,分别选择 AMZ 和 DA 的 [M - H]⁺ 以及 ISO 的 [M - Na]⁺ 作为母离子,对子离子的选择、碰撞电压等参数进行优化,确立质谱条件见表 1。

表 1 3 种化合物在正离子检测模式下的质谱条件
Table 1 LC-MS/MS conditions in ESI⁺ mode for AMZ, ISO and DA

化合物 Compound	分子量 Molecular weight	保留时间 Retention time (min)	定量离子对 Quantification ion transition (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)	定性离子对 Diagnostic ion transition (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)
AMZ	241	5.14	241/143	17	241/55	15
ISO	242	5.16	265/166	13	265/148	18
DA	226	5.06	227/128	25	227/113	13

在流动相中添加乙酸铵或甲酸是改善色谱峰形、提高仪器响应值和离子化效率的常用有效手段。通常采用酸性流动相有利于质谱正离子模式检测,而甲酸是在正离子模式下最为常用的试剂之一^[6,8,12]。以 AMZ 和 DA 的浓度为 100 μg/L、ISO 的浓度为 200 μg/L 为实验条件,首先比较了甲醇-水(A)和甲醇-0.5% 甲酸溶液(B)两种流动相对 3 种化合物响应的影响。结果表明,3 种化合物在甲醇-水流动相中比在甲醇-0.5% 甲酸流动相中获得了更高的峰面积(图 2)。其次比较了甲醇-水(A)和甲醇-5 mmol/L 乙酸铵溶液(C)两种流动相对 3 种化合物响应的影响。ISO 在两种流动相条件下峰面积无明显变化,但 AMZ 和 DA 在甲醇-5 mmol/L 乙酸铵流动相中,峰面积更大。故最终确定甲醇-5 mmol/L 乙酸铵溶液作为分离 3 种化合物的流动相。

3.2 前处理方法优化

通过加水使样品膨胀湿润是 QuEChERS 方法萃取低含水量样本的常用手段,如谷物^[10,17]、茶叶^[11]、土壤^[8]。玉米籽粒和玉米植株含水量较少,为验证样品提取时加水的提取效果,分别称取鲜玉米和玉米籽粒 5 g、玉米植株 2.5 g(玉米植株含较多纤维,密度小,故称取 2.5 g),加 5 mL 水润湿后,使用 10 mL 乙腈涡旋提取,按 2.2 和 2.3 节所述步骤进行样品净化和测定。结果显示,鲜玉米和玉米籽粒中 3 种化合物的回收率均在 89% ~ 109% 之间,符合农药残留分析方法要求。玉米植株中,AMZ、DA 和 ISO 的回收率分别介于 89% ~ 105%, 75% ~ 81% 和 62% ~ 78% 之间,DA 和 ISO 的回收率明显偏低(表 2)。为避免由于提取溶剂增加导致方法检出限提高,考虑通过增加加水量而不改变提取溶剂乙腈的体积,改善玉米植株中化合物的回收率。实验结果表明,当称取 2.5 g 玉米植株,植株样品加水 10 mL 润湿 10 mL 乙腈涡旋提取时,DA 和 ISO 的回收率均有明显改善,3 种化合物的平均回收率和相对标准偏差分别为 90.9% ~ 111.0% 和 3.2% ~ 6.3%(表 4)。综上所述,通过样品中加水润湿样本,且根据不同基质调整合适的加水量,对 3 种目标化合物的准确测定具有明显的提高,因此确定采用 5 mL 水润湿鲜玉米和玉米籽粒样本后(玉米植株样本称取 2.5 g 加水 10 mL),加入 10 mL 乙腈提取作为提取方法。

表 2 植株样本中加水 5 mL 和 10 mL 乙腈提取时目标化合物的添加回收率和相对标准偏差
Table 2 Recoveries and RSD of target objects in corn plant with 5 mL of water and 10 mL of acetonitrile (n = 5)

基质 Matrix	添加水平 Spiked levels (μg/kg)	AMZ		DA		ISO	
		回收率 Recoveries	RSD (%, n = 5)	回收率 Recoveries	RSD (%, n = 5)	回收率 Recoveries	RSD (%, n = 5)
玉米植株 Corn plant	500	95.5	2.9	74.8	4.4	62.1	8.6
	100	89.3	4.9	81.7	4.9	77.8	5.2
	5	104.8	4.5	77.2	4.1	64.4	3.1

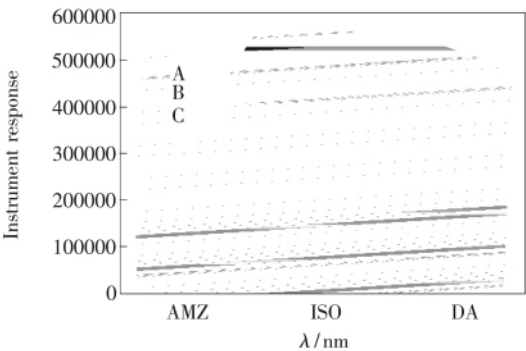


图 2 流动相对目标化合物色谱峰面积的影响(A: 甲醇-水; B: 甲醇-0.5% 甲酸; C: 甲醇-5 mmol/L 乙酸铵)
Fig.2 Effect of mobile phase on target compounds (A: Methanol-water; B: methanol-water consisted of 0.5% formic acid; C: methanol-water consisted of 5 mmol/L ammonium acetate)

3.3 吸附材料的选择

QuEChERS 方法的原理是通过乙腈萃取 结合分散固相萃取净化 实现样品中化合物的提取及杂质的去除。其中吸附材料是影响分散固相萃取净化效果和保证方法准确度和精密度的最主要因素。鉴于 C₁₈、GCB 和 PSA 是应用最为广泛的分散固相萃取吸附材料^[5, 8-13], 本实验考察了这 3 种吸附材料(用量均为 50 mg) 对 3 种目标物标准溶液的吸附情况(标准溶液浓度均为 100 μg/L)。结果表明, 虽然 PSA 对 AMZ 和 DA 无明显吸附作用(回收率分别为 96% 和 80%), 但其对 ISO 具有明显吸附作用(回收率为 41%), 而 C₁₈ 和 GCB 对 3 种化合物均无明显吸附作用(回收率为 102% ~ 119%)。为了保证方法的准确度, 最终确定了 50 mg GCB、50 mg C₁₈ 和 150 mg 无水 MgSO₄ 作为方法的净化材料。

3.4 线性相关、检出限和基质效应

配制 1 ~ 1000 μg/L 系列基质匹配标准工作液, 以化合物的峰面积(y) 对化合物的浓度(x , μg/L) 绘制基质标准曲线。由表 2 可知, 3 种化合物在 1 ~ 1000 μg/L 浓度范围内具有良好的线性关系($R^2 = 0.9929 \sim 0.9995$)。按 3 倍信噪比(S/N) 计算玉米籽粒、鲜玉米和植株中 AMZ、DA 和 ISO 的检出限(LOD) 为 0.1 ~ 1.0 μg/kg。

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC) 定义基质效应是指样品中除分析物以外的其它成分对待测物测定值的综合影响^[19]。影响基质效应的因素主要由分析仪器、样品基质、前处理手段等组成^[12]。本实验通过绘制溶剂标准溶液线性曲线和基质匹配标准溶液线性曲线, 计算和评价方法基质效应。基质效应系数以 η 表示: $\eta = (\text{基质匹配标准曲线的斜率} - \text{溶剂标准曲线的斜率}) / \text{溶剂标准曲线的斜率}$, 若 $|\eta| < 10\%$, 说明无明显基质效应; 反之则说明具有明显基质增强或减弱效应^[13]。由表 3 可知, η 在 $-65\% \sim -12\%$ 之间, 3 种化合物均具有明显的基质减弱效应, 说明在对 3 种化合物定量时需选用基质匹配标准曲线定量消除基质效应影响。通过比较基质标准曲线和未净化的基质标准曲线, 以基质效应系数对方法的净化效果进行了评价。结果表明, 通过净化后, 3 种基质的基质效应系数的绝对值下降了

表 3 3 种化合物的溶剂线性方程、未净化和净化后的基质线性方程、相关系数、基质效应系数和检出限

Table 3 Results of matrix-matched calibration curves, matrix-matched (without purification) calibration curves, solvent calibration curves, matrix effects (ME) and LOD in matrices

化合物 Compounds	基质 Matrix	线性方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient(R^2)	基质效应系数 Matrix effects (η , %)	检出限 LOD (μg/kg)
胺唑草酮 AMZ	乙腈 Acetonitrile	$y = 98687x + 1.3E + 6$	0.9980	—	—
	鲜玉米 Fresh corn ^a	$y = 24801x + 43755$	0.9967	-74.87	—
	鲜玉米 Fresh corn ^b	$y = 34849x + 45606$	0.9987	-64.69	0.2
	玉米籽粒 Corn ^a	$y = 27011x + 47971$	0.9996	-72.63	—
	玉米籽粒 Corn ^b	$y = 43239x + 35019$	0.9993	-56.19	0.2
	玉米植株 Corn plant ^a	$y = 80140x + 69339$	0.9995	-18.79	—
	玉米植株 Corn plant ^b	$y = 85871x + 1.2E + 6$	0.9994	-12.99	0.1
DA	乙腈 Acetonitrile	$y = 8548.3x + 12032$	0.9983	—	—
	鲜玉米 Fresh corn ^a	$y = 3194.9x + 21752$	0.9996	-62.62	—
	鲜玉米 Fresh corn ^b	$y = 4093.3x + 37595$	0.9993	-52.11	0.8
	玉米籽粒 Corn ^a	$y = 2886.3x + 5725.0$	0.9999	-66.23	—
	玉米籽粒 Corn ^b	$y = 4800.4x + 33175$	0.9995	-43.84	0.8
	玉米植株 Corn plant ^a	$y = 7228.6x + 58699$	0.9995	-15.44	—
	玉米植株 Corn plant ^b	$y = 7522.2x + 22525$	0.9980	-12.00	0.6
ISO	乙腈 Acetonitrile	$y = 6843.4x + 27233$	0.9933	—	—
	鲜玉米 Fresh corn ^a	$y = 2001.1x + 13189$	0.9991	-70.76	—
	鲜玉米 Fresh corn ^b	$y = 2870.7x + 42031$	0.9983	-58.05	1.0
	玉米籽粒 Corn ^a	$y = 3497.1x + 27022$	0.9997	-48.90	—
	玉米籽粒 Corn ^b	$y = 3815.6x + 91143$	0.9929	-44.24	0.8
	玉米植株 Corn plant ^a	$y = 4430.8x + 10912$	0.9996	-35.25	—
	玉米植株 Corn plant ^b	$y = 5384.2x + 21478$	0.9956	-21.32	0.8

“a”表示基质标准曲线由未经过分散固相萃取净化的基质配制, “b”表示基质标准曲线由经过分散固相萃取净化的基质配制。

“a” means the matrix-matched calibration curves without purification by dispersive solid phase extraction, “b” means the matrix-matched calibration curves with purification by d-SPE.

4.7% ~ 22.4% ,表明方法确定的前处理净化方式具有明显的净化效果 ,适用于玉米籽粒、鲜玉米和玉米植株 3 种基质。

3.5 方法准确度和精密度

对玉米籽粒、鲜玉米和玉米植株样品中添加一定浓度的 AMZ、DA 和 ISO 标准溶液并静置 30 min 后 ,按 2.2 和 2.3 节所述步骤进行样品净化和测定 ,表 4 为 3 个不同添加水平的平均回收率和相对标准偏差。3 种化合物的平均回收率为 85% ~ 111% ,日内相对标准偏差(RSD_r) 为 2.3% ~ 9.1% ,日间相对标准偏差(RSD_R) 为 3.1% ~ 11.0% ,以上结果均满足欧盟关于农药残留分析方法和我国关于农药残留分析方法的要求^[20]。以最小添加水平表示方法的定量限 ,本方法中胺唑草酮、DA 和 ISO 的定量限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远均低于 EPA 关于玉米中胺唑草酮的限量要求。

表 4 AMZ、DA 和 ISO 在玉米和玉米植株中的添加回收率($n = 10$,%) ,日内相对标准偏差(RSD_r ,%) 和日间相对标准偏差(RSD_R ,%)

Table 4 Standard addition recoveries , intra-day RSD and inter-day RSD for AMZ , DA , ISO in corn and its plant

基质 Matrix	添加水平 Spiked levels ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	AMZ			DA			ISO		
		回收率 Recoveries	RSD_r^* (% , $n = 5$)	RSD_R^{**} (% , $n = 10$)	回收率 Recoveries	RSD_r^* (% , $n = 5$)	RSD_R^{**} (% , $n = 10$)	回收率 Recoveries	RSD_r^* (% , $n = 5$)	RSD_R^{**} (% , $n = 10$)
玉米籽粒 Corn	500	100.0	2.3	5.0	97.9	6.1	5.3	88.6	4.0	5.7
	100	93.5	7.0	6.9	93.6	6.0	7.6	91.2	3.6	5.9
	5	101.5	4.7	7.8	103.8	7.5	10.7	88.8	4.4	8.0
鲜玉米 Fresh corn	500	96.8	2.4	3.1	91.4	3.3	4.6	103.2	4.6	4.3
	100	102.4	2.4	5.0	102.9	2.1	4.0	99.8	3.2	9.0
	5	109.0	4.5	6.4	91.1	9.1	11.0	92.0	8.4	10.7
玉米植株 Corn plant	500	100.4	4.2	5.6	109.0	3.7	4.4	105.5	3.8	5.1
	100	91.8	3.2	5.1	110.0	3.7	7.3	111.0	6.3	6.9
	5	100.1	3.4	7.9	90.9	4.1	10.7	85.1	5.0	4.4

* . 日内相对标准偏差(RSD_r ,%) , $n = 5$; ** : 日间相对标准偏差(RSD_R ,%) , $n = 10$ 。

* . Intra-day relative standard deviations (RSD_r ,%) , $n = 5$; ** . Inter-day relative standard deviations (RSD_R ,%) , $n = 10$ 。

3.6 方法应用

为验证本方法的适用性和实用性 ,应用本方法对本地市售 15 份玉米籽粒样本进行监测 ,检测结果表明 ,样本中胺唑草酮及其代谢物的含量均低于方法检出限。实验结果表明 ,本方法具有准确、简单、灵敏、快速等优点 ,能有效满足玉米样本中胺唑草酮的残留测定要求 ,为胺唑草酮的残留分析及市场监测提供一种可靠的分析方法。

References

- Peixoto A L D C , Teixeira A C S C. *J. Photochem. Photobiol. A* , **2014** , 275: 54 – 64
- YAN Chuan-Ming , ZHU Chang-Wu. *Modern Agrochemicals* , **2006** , 2(5) : 11 – 13
严传鸣 , 朱长武. 现代农药 , **2006** , 2(5) : 11 – 13
- Environmental Protection Agency of United States , http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?_dbs=hsdb:@term+@rn+@rel+129909-90-6#download
- Environmental Protection Agency of United States , http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi-bin/text-idx?SID=8c1b1ed24735-a21c9a85286e75373abd&node=se40.24.180_1615&rgn=div8
- RUAN Hua , RONG Wei-Guang , SONG Ning-Hui , JI Wen-Liang , LIU Hua-Liang , MA Yong-Jian. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2014** , 42(8) : 1110 – 1116
阮 华 , 荣维广 , 宋宁慧 , 吉文亮 , 刘华良 , 马永建. 分析化学 , **2014** , 42(8) : 1110 – 1116
- Sack C , Smoker M , Chamkasem N , Thompson R , Satterfield G , Masse C , Mercer G , Neuhaus B , Cassias I , Chang E , Lin C , MacMahon S , Wong J , Zhang K , Smith R E. *J. Agric. Food Chem.* , **2011** , 59: 6383 – 6411
- LIU Xiao-Liang , LI Xue-Sheng , LIU Shao-Wen , ZHAO Peng-Yue , ZHOU Li , PAN Can-Ping. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2013** , 41(4) : 553 – 558
刘晓亮 , 李雪生 , 刘绍文 , 赵鹏跃 , 周 利 , 潘灿平. 分析化学 , **2013** , 41(4) : 553 – 558

- 8 Caldas S S , Bolzan C M , Cerqueira M B , Tomasini D , Furlong E B , Fagundes C , Primel E G. *J. Agric. Food Chem.* , **2011** , 59: 11918 – 11926
- 9 Chamkasem N , Ollis L W , Harmon T , Lee S , Mercer G. *J. Agric. Food Chem.* , **2013** , 61: 2315 – 2329
- 10 Koesuwiwat U , Lehotay S J , Mastovska K , Dorweiler K J , Leepipatpinoon N. *J. Agric. Food. Chem.* , **2010** , 58: 5950 – 5958
- 11 WANG Lian-Zhu , HUANG Xiao-Yan , CHEN Yong , LIN Zi-Xu , WANG Gen-Fang , ZHOU Yu. *Journal of Instrumental Analysis* , **2014** , 33(10) : 1102 – 1108
王连珠 , 黄小燕 , 陈泳 , 林子旭 , 王根芳 , 周昱. 分析测试学报 , **2014** , 33(10) : 1102 – 1108
- 12 Chen G Q , Cao P Y , Liu R J. *Food Chem.* , **2011** , 125: 1406 – 1411
- 13 Zhu Y L , Liu X G , Xu J , Dong F S , Liang X Y , Li M M , Duan L F , Zheng Y Q. *J. Chromatogr. A* , **2013** , 1299: 71 – 77
- 14 Fernandes V C , Domingues V F , Mateus N , Delerue-Matos C. *J. Sep. Sci.* , **2013** , 36: 376 – 382
- 15 Zhou L , Liu X L , Kang S , Zhang F Z , Pan C P. *Food Chem.* , **2013** , 138: 1355 – 1359
- 16 Koesukwiwat U , Sanguankaew K , Leepipatpiboon N. *Food Chem.* , **2014** , 153: 44 – 51
- 17 Abd-Alrahman S H. *Food Chem.* , **2014** , 159: 1 – 4
- 18 He Z , Wang L , Peng Y , Luo M , Wang W W , Liu X W. *Food Chem.* , **2015** , 169: 372 – 380
- 19 Guilbault G C , Hjelm M. *J. Pure Appl. Chem.* , **1989** , 61(9) : 1657 – 1664
- 20 European Commission Directorate General Health and Consumer Protection , Guidance Document on Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analyses in Food and Feed , SANCO/12495/2011 , 01.01.2012 2012

Determination of Amicarbazone and Its Metabolites in Corn and Its Plant with a Modified QuEChERS by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry

DONG Mao-Feng , BAI Bing , TANG Hong-Xia , WANG Wei-Min , ZHAO Zhi-Hui , HAN Zheng , SONG Wei-Guo*
(Institute for Agro-Food Standards and Testing Technology ,
Shanghai Academy of Agricultural Sciences , Shanghai 201403 , China)

Abstract A modified QuEChERS (Quick , Easy , Cheap , Effective , Rugged and Safe) method was developed to analyze amicarbazone and its Metabolites residues in corn and its plant with liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) detection. After extracted with MeCN and purified with graphite carbon black (GCB) and with C₁₈ as dispersive solid phase extraction , the sample was measured by LC-MS/MS equipped an Agilent EC-C₁₈ column with methanol-5 mmol/L ammoniumacetate as mobile phase. The linear range was 1 – 1000 µg/L and the recoveries ranged from 85.1% – 111.0% with the relative standard deviations (RSDs) of 2.3% – 11.0%. The limit of quantification (LOQ) was 5 µg/kg. The residues of amicarbazone (AMZ) and its metabolites (DA and ISO) were lower than the limit of detection (LOQ) in 15 samples obtained from local markets. The results showed that the method was simple , fast , and efficient for analysis of amicarbazone and its metabolites in corn matrices.

Keywords Amicarbazone; Metabolites; Corn; Liquid chromatography–tandem mass spectrometry; QuEChERS

(Received 22 December 2014; accepted 6 March 2015)