

高效液相色谱-串联质谱法测定食品中 20种氨基甲酸酯类农药残留

张帆^{1,2}, 黄志强^{1*}, 张莹¹, 李忠海², 王美玲¹

(1. 湖南省检验检疫科学研究院, 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, 湖南长沙 410004; 2. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

摘要 建立了食品中20种氨基甲酸酯类农药残留量的高效液相色谱-串联质谱联用(HPLC-MS/MS)测定与确证方法。20种氨基甲酸酯类农药在0.005~0.1 mg/kg范围内线性良好,相关系数为0.9917~0.9996;在0.005~0.025 mg/kg范围内,20种目标物的回收率为51.2%~125.0%,相对标准偏差为1.4%~19.8%。该方法准确、灵敏、快速,可满足国际上对食品中这20种氨基甲酸酯类农药残留量的检测需要。

关键词 高效液相色谱-串联质谱法;残留分析;氨基甲酸酯类农药;食品

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2010)04-0348-08

Determination of 20 carbamate pesticide residues in food by high performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry

ZHANG Fan^{1,2}, HUANG Zhiqiang^{1*}, ZHANG Ying¹, LI Zhonghai², WANG Meiling¹

(1. Hunan Academy of Inspection & Quarantine, Technology Center of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China; 2. Faculty of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract : A new method of determination and conformation for 20 carbamate pesticide residues in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was developed. The residual carbamate pesticides in food were extracted with acetonitrile, cleaned up with C₁₈ solid phase extraction column or Carb/NH₂ solid phase extraction column, and the targets were detected and confirmed by HPLC-MS/MS using external standard method. The recoveries of the 20 carbamate pesticides in spiked levels (from 0.005 to 0.025 mg/kg) ranged from 51.2% to 125.0% with the relative standard deviations (RSDs) from 1.4% to 19.8%; the concentration range of linearity was 0.005 - 0.1 mg/kg; the correlation coefficients were 0.9917 - 0.9996. The method is fast, easy, sensitive and reliable. It also demonstrates that this method can meet the requirements for the simultaneous determination of 20 carbamate pesticide residues in food.

Key words : high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); residues analysis; carbamate pesticides; food

氨基甲酸酯类农药是继有机氯、有机磷类农药后发展较为迅速的一类高效、广谱杀虫剂。其杀虫作用机制为抑制昆虫神经传导的重要物质乙酰胆碱酯酶^[1]。氨基甲酸酯类农药具有杀虫效果显著、分

解快、代谢迅速、残留期短等特点^[2]。此外还常被作为杀菌剂、除草剂和生长调节剂。

许多国家和地区对这类农药在食品中的残留量都制定了严格的限量标准,例如欧盟规定蔬菜、水果

* 通讯联系人:黄志强,博士,研究员。Tel:(0731)85627801, E-mail:huangzq@hnciq.gov.cn.

基金项目: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课题(No.2009FJ1017).

收稿日期:2009-12-08

中灭多威的最高残留限量为0.05 mg/kg,猪肉中涕灭威的最高残留限量为0.01 mg/kg;日本“肯定列表制度”中规定牛奶中残杀威、克百威最大残留限量为0.05 mg/kg,“一律标准”和“默认标准”还规定一些食品中氨基甲酸酯类农药最大残留限量标准为0.01 mg/kg。

关于食品中氨基甲酸酯类农药残留量的分析国内外均有报道,检测方法主要有气相色谱法^[3-5]、气相色谱-质谱法^[6-9]、高效液相色谱法^[10,11]、高效液相色谱-质谱法等^[12-15]。但这些分析方法能检测的样品种类较少,不能满足食品国际贸易的需要。本文研究了菠菜、柑橘、牛奶、猪肝等6种食品基质中残留灭害威(aminocarb)、涕灭威(aldicarb)、涕灭威亚砷(aldicarb-sulfoxide)、涕灭威砷(aldicarb-sulfon)、乙硫苯威(ethiofencarb)、二氧威(dioxacarb)、久效威亚砷(thiofanox-sulfoxide)、久效威(thiofaox)、灭多威(methomyl)、甲萘威(carbaryl)、异丙威(isoprocarb)、抗蚜威(pirimicarb)、克百威(carbofuran)、残杀威(propoxur)、仲丁威(fenobucarb)、甲硫威(methiocarb)、恶虫威(bendiocarb)、灭除威(XMC)、猛杀威(promecarb)、混杀威(trimethacarb)等20种农药的样品前处理方法和高效液相色谱-串联质谱联用的分离检测条件,建立了动植物源食品中20种氨基甲酸酯类农药残留量的检测与确证方法。该方法具有灵敏度高、选择性强、可确证等优点,可满足国际上对食品中氨基甲酸酯类农药残留量的检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Agilent 1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);API4000 三重四极杆-线性离子阱串联质谱仪(美国ABI公司);配电喷雾离子源(ESI);GM200 切割式混合研磨仪(德国Retsch公司);SK-1 快速混匀器(常州澳华仪器有限公司);BROTA4000 旋转蒸发仪(德国Heidolph公司);固相萃取装置(美国Supelco公司);CNM-MST-03 多功能微量化学样品处理仪(长沙中讯电子工程研究所)。

1.2 试剂和材料

20种氨基甲酸酯类农药标准品均购于德国Dr. Ehrenstorfer公司,纯度大于99%。乙腈、甲醇、甲苯、乙酸为色谱纯,其他试剂均为分析纯,水为二次重蒸水。Supelco C₁₈固相萃取小柱(250 mg, 3 mL);石墨化碳/氨基复合型小柱(500 mg, 6 mL)。大米、菠菜、柑橘、板栗、牛奶、猪肝试样均购于市场。

氨基甲酸酯类农药标准储备液:准确称取适量的上述标准品,用乙腈配制成质量浓度为100 mg/L的标准储备液,避光冷冻保存。

氨基甲酸酯类农药混合标准工作溶液:吸取适量体积的每种标准储备溶液于一个容量瓶中,用乙腈稀释成所需浓度的混合标准工作溶液,避光冷冻保存。

1.3 提取与净化

1.3.1 提取

准确称取粉碎均匀的样品5 g(精确到0.01 g)于50 mL离心管中,加入2 g氯化钠和10 mL乙腈,于快速混匀器上混匀3 min,5 000 r/min离心5 min,将上层清液转移至另一支离心管。再用10 mL乙腈按上述步骤提取残渣,合并提取液,于40℃下通氮气浓缩提取液至约2 mL,待净化。

1.3.2 净化

大米和牛奶 在C₁₈固相萃取小柱上端装入1 cm高的无水硫酸钠,先用5 mL乙腈预淋洗小柱,弃去淋洗液。然后,将大米和牛奶的提取液完全转移至该固相萃取柱,当提取液液面达到固定相顶端时向柱内加入8 mL乙腈进行洗脱,控制流速为0.5 mL/min。收集所有流出液,在40℃下通氮气浓缩至近干,用甲醇-水溶液(50:50, v/v)定容至1 mL,过0.45 μm滤膜后供液相色谱-串联质谱测定。

柑橘、板栗、菠菜和猪肝 在石墨化碳/氨基复合型固相萃取小柱上端装入1 cm高的无水硫酸钠,先用10 mL甲苯-乙腈溶液(75:25, v/v)预淋洗小柱,弃去淋洗液。将柑橘、板栗、菠菜和猪肝的提取液完全转移至该固相萃取柱中,当提取液液面达到固定相顶端时向柱内加入25 mL甲苯-乙腈溶液(75:25, v/v)进行洗脱,控制流速为0.5 mL/min。收集所有流出液,在旋转蒸发仪上40℃下浓缩至近干后,用甲醇-水溶液(50:50, v/v)定容至1 mL,过0.45 μm滤膜后供液相色谱-串联质谱测定。

1.4 测定

1.4.1 色谱条件

色谱柱:Agilent C₁₈柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm)。流动相:0.1%乙酸(A相)和乙腈(B相)。梯度洗脱程序:0~6 min, 90% A~60% A;6~10 min, 60% A~15% A;10~17 min, 15% A;17~18 min, 15% A~90% A;18~20 min, 90% A;流速:0.5 mL/min。柱温30℃。进样量:10 μL。

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源,正离子扫描,多反应监测(MRM),电喷雾电压5 000 V,离子源温度500℃;

雾化气压力 :310.26 kPa ;辅助加热气压力 :344.74 kPa ;定性离子对、定量离子、碰撞能量(CE)、去簇电压(DP)如表 1 所示。

表 1 20 种农药的 HPLC-MS/MS 分析参数
Table 1 HPLC-MS/MS parameters for 20 carbamate pesticides

Pesticide	Molecular formula	M_r	Confirmation ion (m/z)	DP ¹ /V	CE ² /eV	Retention time/min
Aminocarb	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	208.3	209.2/152.1* 209.2/137	60	16 30	5.78
Aldicarb-sulfoxide	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206.3	207/89 207/132*	66	16 9	5.89
Aldicarb-sulfon	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222.3	223/86.1* 223/148	72	21 13	7.33
Methomyl	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162.2	163/88* 163/106	30	8 15	7.86
Thiofanox-sulfoxide	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	234.3	235/104* 235/57	30	8 18	8.06
Thiofaox	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	218.3	251/76* 251/57	65	12 20	9.92
Dioxacarb	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.3	224/167* 224/123	60	8 17	10.01
Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190.3	208.1/116* 208.1/88.9	50	11 20	11.06
Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.3	239.2/182.2 239/72.1*	64	25 30	11.09
Carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.3	222/123* 222/165	66	21 15	11.96
Bendiocarb	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.2	224.2/167.3 224.2/109.4*	70	13 25	11.9
Propoxur	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209.2	210.1/111 210/168.1*	56	19 11	11.91
Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.2	202/145.2* 202/117	62	13 34	12.22
Ethiofencarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	225.3	226.3/107.3* 226.3/164.4	66	19 13	12.43
XMC	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179.2	180.2/123* 180/95	60	15 30	13.34
Isoprocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.4	194/95* 194/137	38	30 15	12.71
Trimethacarb	C ₉ H ₁₂ O	136.2	194/137* 194/122	68	11 25	12.77
Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.3	208.1/95* 208/152	65	13 9	13.32
Methiocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	225.3	226/121.1 226/169.2*	64	27 13	13.33
Promecarb	C ₁₂ H ₁₇ NO	207.3	208.2/109.2* 208/151	66	21 12	13.55

1)DP : declustering potential; 2)CE : collision energy. * quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 标准溶液的稳定性

在配制标准溶液的过程中发现,使用甲醇、乙酸乙酯等有机溶剂配制低浓度的氨基甲酸酯类农药标准溶液时,氨基甲酸酯类农药不太稳定,极易分解;而用乙腈配制高浓度的氨基甲酸酯类农药时,标准溶液的浓度 1 周内无明显变化。另外,氨基甲酸酯

类农药随着温度的升高分解速度也加快,且氨基甲酸酯类农药见光易分解,故应在避光、冷冻条件下保存。为保证定量测定数据的准确,本实验选定乙腈作为标准工作液的稀释液,标准工作液一般现用现配。

2.2 提取溶剂的选择

在氨基甲酸酯类农药残留分析中常用的提取溶剂有乙腈、丙酮、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、甲醇

等。本实验采用丙酮、乙腈、乙酸乙酯、乙腈-乙酸乙酯和二氯甲烷作为提取溶剂进行筛选。结果发现,用丙酮和乙酸乙酯提取时,溶出的样品杂质、油脂较多,而用二氯甲烷提取时,提取液在下层,不便于操作,且提取过程中易乳化。用乙腈提取不仅能沉淀蛋白质而且脂肪提出物和溶出杂质很少,有利于后续的盐析和净化,另外乙腈提取操作过程相对简单,提取效率也高,因此本实验最终选择乙腈作为提取溶剂。实验发现,大米和板栗等较干的样品在采用有机溶剂提取前加入少量水(约5 mL)浸泡30 min,菠菜和猪肝等含水量较少的样品加少许水(约3 mL)润湿,提取效率可以得到提高。

2.3 固相萃取净化柱及洗脱溶液的选择

对于极性较大的氨基甲酸酯类农药残留的分析,采用液-液分配法净化后,回收率往往很低,具有很大的局限性,目前较多采用固相萃取技术进行净化。通过参考相关文献,选取弗罗里硅土柱、 C_{18} 柱、石墨化碳柱和氧化铝柱进行对比实验。对于大米和牛奶基质,为了去除部分脂肪和脂溶性杂质,本实验最终采用 C_{18} 固相萃取小柱净化。而对于猪肝、柑橘、板栗和菠菜基质, C_{18} 柱的净化效果较差,经过比较实验,选用石墨化碳/氨基复合型小柱进行净化,能有效地除去色素、脂肪等杂质。其中,采用乙腈对 C_{18} 柱进行洗脱,测定的20种氨基甲酸酯类农药,而石墨化碳/氨基复合型小柱的洗脱溶剂则选用甲苯-乙腈(75:25, v/v)。每2 mL收集一次,进行

HPLC-MS/MS测定,发现所有的氨基甲酸酯类农药在第5~6 mL(C_{18} 柱,乙腈洗脱)和第18~22 mL(石墨化碳/氨基复合型小柱,甲苯-乙腈洗脱)被洗脱下来,因此确定乙腈的洗脱体积为8 mL,甲苯-乙腈(75:25, v/v)的洗脱体积为25 mL。

2.4 测定条件的优化

2.4.1 流动相的选择

本研究比较了水-甲醇、7.78% 乙酸铵水溶液-乙腈、0.1% 乙酸-甲醇、0.1% 乙酸-乙腈等不同的流动相。结果发现不同的流动相对待测农药目标物的离子化会产生较大的影响。相对于其他几种溶剂的洗脱效果而言,用0.1% 乙酸-乙腈梯度洗脱,分离效果较好,且灵敏度高。流动相中0.1%的乙酸促进正离子的形成,但随着流动相中乙酸比例的增加,质谱基线噪声会随之增加,从而导致灵敏度的下降。因此,最终确定使用0.1% 乙酸-乙腈作为流动相。

2.4.2 质谱条件的选择

在选定了流动相和确定梯度洗脱程序条件后,为了进一步提高灵敏度和分离效果,采用电喷雾离子源,在正离子的MRM模式下检测。电喷雾离子化能使农药取得较好的电离并得到特征离子 $[M + H]^+$ 和少量的 $[M + Na]^+$ 。在表1所列的优化质谱条件下,各被测物的响应值达到最佳。

在1.3节和1.4节所述实验条件下得到的20种氨基甲酸酯类农药混合标准溶液及加标大米样品的总离子流色谱图见图1。

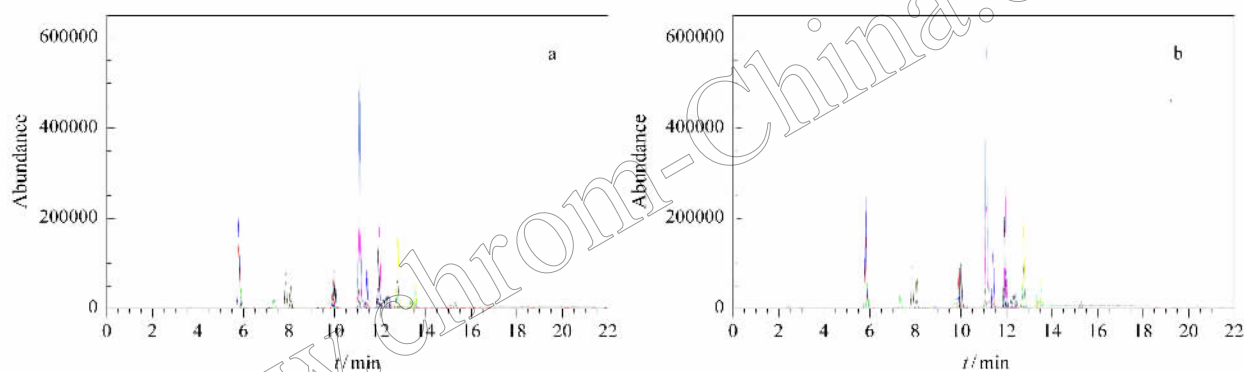


图1 (a) 20种氨基甲酸酯类农药混合标准品(0.01 mg/L)及(b)添加混合标准品(0.01 mg/kg)的大米样品的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion current chromatograms (TIC) of (a) a mixture of 20 carbamate pesticide standards (0.01 mg/L), and (b) a rice sample spiked with a mixture of carbamate pesticide standards (0.01 mg/kg)

2.5 线性关系和定量限(LOQ)

在方法所确定的实验条件下,取一系列浓度逐渐递减的被测标准品混合工作液进行分析,以组分的峰面积对其质量浓度作图,得到各组分的线性回归方程,各组分在0.005~0.1 mg/kg范围内线性

关系良好。当样品中20种氨基甲酸酯农药被检出且其浓度超过此线性范围时,需要适当稀释至此线性范围内。20种氨基甲酸酯农药的线性方程、相关系数(r^2)、LOQ结果如表2所示,其中LOQ是根据线性关系、仪器灵敏度和回收率数据确定的。

表 2 20 种目标物的线性方程、相关系数(r^2)和 LOQ

Table 2 Linear equations , correlation coefficients (r^2) and limits of quantification (LOQ)of 20 target analytes

Pesticide	Regression equation	r^2	LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Aminocarb	$Y = 3.19 \times 10^7 X + 2.13 \times 10^5$	0.9985	4.5
Aldicarb-sulfoxide	$Y = 5.03 \times 10^6 X + 3.37 \times 10^4$	0.9973	2
Aldicarb-sulfon	$Y = 4.74 \times 10^6 X + 1.3 \times 10^4$	0.9958	4.5
Methomyl	$Y = 1.74 \times 10^6 X + 7.69 \times 10^4$	0.9987	5
Thiofanox-sulfoxide	$Y = 1.91 \times 10^7 X + 8.67 \times 10^4$	0.9979	2
Thiofaox	$Y = 6.27 \times 10^6 X + 3.25 \times 10^4$	0.9982	5
Dioxacarb	$Y = 1.18 \times 10^7 X + 8.91 \times 10^4$	0.9958	3
Aldicarb	$Y = 6.93 \times 10^6 X + 4.83 \times 10^3$	0.9986	5
Pirimicarb	$Y = 8.4 \times 10^7 X + 1.06 \times 10^6$	0.9950	2
Carbofuran	$Y = 9.71 \times 10^6 X + 1.86 \times 10^4$	0.9958	2
Bendiocarb	$Y = 1.4 \times 10^7 X + 1.06 \times 10^4$	0.9920	5
Propoxur	$Y = 2.294 \times 10^7 X + 2.53 \times 10^5$	0.9930	2
Carbaryl	$Y = 5.87 \times 10^6 X - 4.07 \times 10^3$	0.9988	2
Ethiofencarb	$Y = 8.43 \times 10^7 X + 1.38 \times 10^4$	0.9917	5
XMC	$Y = 4.81 \times 10^6 X + 5.54 \times 10^4$	0.9983	4
Isoprocarb	$Y = 6.31 \times 10^6 X - 7.0 \times 10^3$	0.9985	2
Trimethacarb	$Y = 2.23 \times 10^6 X - 1.28 \times 10^4$	0.9960	2
Fenobucarb	$Y = 5.07 \times 10^6 X + 3.53 \times 10^4$	0.9951	5
Methiocarb	$Y = 4.09 \times 10^6 X - 4.39 \times 10^3$	0.9950	5
Promecarb	$Y = 8.77 \times 10^6 X - 783$	0.9996	2

Y : peak area ; X : content , mg/kg.

2.6 方法的回收率和的精密度

分别在大米、菠菜、柑橘、板栗、猪肝和牛奶样品中加入一定量的 20 种氨基甲酸酯农药混合标准工作溶液,使各样品中农药的含量依次为 5 ,10 ,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$,每个添加水平取 6 个平行样,按照前述的提

取、净化步骤及分析条件进行检测,回收率范围与相对标准偏差(RSD)如表 3 和表 4 所示。3 个添加水平下 20 种目标农药的回收率为 51.2% ~ 125.0% , RSD 为 1.4% ~ 19.8%。数据表明本方法可满足灭害威等 20 种氨基甲酸酯类农药残留的检测要求。

表 3 大米、菠菜和柑橘中 20 种氨基甲酸酯农药的加标回收率和方法的精密度($n = 6$)

Table 3 Recoveries and precisions of 20 carbamates in rice , spinach and orange samples at three spiked levels ($n = 6$)

Pesticide	Spiked/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Rice			Spinach			Orange		
		Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %
Aminocarb	5	3.99	4.7	75.4 ~ 84.4	3.99	12.2	67.0 ~ 91.2	4.04	7.0	72.4 ~ 88.0
	10	8.26	5.2	77.6 ~ 90.5	7.80	4.2	75.3 ~ 83.5	7.69	12.1	62.9 ~ 87.6
	25	22.1	6.6	80.2 ~ 94.4	20.4	4.2	77.8 ~ 87.4	21.9	9.1	79.0 ~ 95.6
Aldicarb-sulfoxide	5	4.66	14.1	82.2 ~ 116.0	3.52	8.5	61.4 ~ 80.2	3.89	6.6	72.4 ~ 84.8
	10	9.31	3.5	90.5 ~ 98.0	7.94	6.7	75.1 ~ 89.5	7.02	7.8	61.4 ~ 74.8
	25	21.6	3.6	84.2 ~ 92.0	22.8	5.2	86.6 ~ 96.6	22.0	10.2	79.6 ~ 100.8
Aldicarb-sulfon	5	3.52	8.4	65.0 ~ 77.8	4.11	7.2	74.6 ~ 92.2	4.40	15.3	70.4 ~ 111.4
	10	8.80	7.6	81.6 ~ 100.0	7.89	10.0	71.5 ~ 90.7	9.18	7.9	81.0 ~ 103.0
	25	23.1	5.0	85.0 ~ 98.8	22.8	3.9	88.6 ~ 97.8	23.8	3.8	91.9 ~ 101.6
Methomyl	5	4.48	15.6	69.0 ~ 110.0	3.54	7.5	61.0 ~ 76.0	4.09	17.1	65.6 ~ 105.6
	10	10.4	7.5	97.5 ~ 116.0	8.26	4.3	79.3 ~ 89.0	7.88	10.0	68.0 ~ 89.3
	25	25.5	4.7	96.6 ~ 110.0	19.6	1.9	75.8 ~ 80.0	18.7	3.3	72.2 ~ 78.8
Thiofanox-sulfoxide	5	4.31	14.2	72.6 ~ 103.0	4.46	8.4	78.6 ~ 98.0	4.09	19.8	62.2 ~ 106.0
	10	8.36	10.2	75.0 ~ 98.5	8.13	3.4	78.6 ~ 86.0	8.37	12.7	71.3 ~ 94.8
	25	19.8	5.7	74.4 ~ 83.6	22.3	6.4	82.2 ~ 94.2	24.6	4.4	94.6 ~ 106.4
Thiofaox	5	4.94	3.3	85.0 ~ 93.4	4.14	15.3	67.2 ~ 95.4	4.40	8.3	81.0 ~ 99.4
	10	9.15	2.5	88.0 ~ 94.5	7.66	3.1	74.0 ~ 80.5	9.25	8.4	80.4 ~ 100.1
	25	23.0	4.5	84.0 ~ 95.4	23.5	3.0	89.4 ~ 96.6	24.4	8.9	90.4 ~ 114.4
Dioxacarb	5	4.58	11.0	80.4 ~ 105.0	3.81	9.3	62.4 ~ 82.6	4.43	3.5	82.8 ~ 91.2
	10	8.66	9.5	75.2 ~ 96.0	7.65	5.6	70.4 ~ 81.5	8.66	7.2	78.8 ~ 96.3
	25	21.2	3.9	80.4 ~ 88.2	20.0	5.5	75.4 ~ 86.4	24.7	2.1	95.8 ~ 101.2

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

Pesticide	Spiked/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Rice			Spinach			Orange		
		Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %
Aldicarb	5	4.25	1.7	82.2-86.0	3.62	9.2	65.4-83.6	4.54	8.7	64.0-82.8
	10	8.34	7.4	72.5-89.0	7.60	6.0	69.2-82.0	9.07	2.5	79.1-93.6
	25	23.3	1.7	91.2-95.6	20.0	5.0	75.1-85.8	24.2	1.7	84.0-96.0
Pirimicarb	5	4.38	15.1	67.0-99.0	4.49	9.5	75.6-100.2	3.99	7.0	74.6-87.4
	10	9.40	6.0	87.7-102.0	8.55	4.2	78.4-88.2	8.26	3.5	79.4-87.4
	25	23.0	6.5	80.4-96.8	22.5	2.8	86.7-93.5	23.1	6.3	85.6-100.8
Carbofuran	5	4.31	7.4	81.0-98.0	4.18	5.2	79.6-90.0	4.11	11.4	74.4-99.6
	10	8.77	3.8	83.5-90.7	7.92	3.9	74.5-83.0	7.83	3.2	74.4-81.5
	25	19.0	2.6	73.4-79.4	23.6	3.8	91.6-99.6	22.6	2.6	86.4-93.3
Bendiocarb	5	4.50	7.1	82.4-96.4	3.42	7.5	62.0-75.0	4.01	12.0	66.0-94.0
	10	8.18	3.0	79.5-84.5	6.82	7.1	63.5-74.5	8.56	7.2	76.4-90.2
	25	19.0	3.3	72.1-79.0	18.8	3.9	70.2-79.2	21.6	6.7	79.0-92.0
Propoxur	5	4.47	7.0	81.4-97.8	4.47	8.5	80.0-99.2	4.69	5.6	88.0-100.4
	10	8.50	6.9	77.5-94.0	7.95	7.3	72.4-87.5	8.34	3.4	78.8-86.2
	25	19.8	2.5	90.0-96.6	23.1	1.8	90.2-94.8	23.4	2.5	90.0-96.0
Carbaryl	5	4.51	8.7	85.0-106.0	4.07	2.5	77.8-83.6	3.81	1.9	73.6-77.6
	10	8.07	3.2	77.0-83.4	8.01	7.9	72.5-89.4	8.02	5.9	73.2-86.4
	25	19.2	3.5	72.4-79.5	22.3	2.8	85.4-91.6	22.2	6.9	79.0-96.0
Ethiofencarb	5	3.62	8.7	65.6-82.0	4.15	4.8	77.2-88.2	4.49	7.0	82.0-99.8
	10	7.28	2.5	70.5-75.0	7.51	4.5	71.8-80.5	8.97	2.3	86.2-92.2
	25	21.8	1.4	85.4-88.5	19.1	4.7	71.8-81.2	22.0	4.8	82.5-94.0
XMC	5	3.88	10.1	66.6-88.2	3.68	8.8	66.0-83.0	4.11	6.5	75.6-88.0
	10	8.07	3.0	76.5-84.0	7.13	10.5	62.6-84.5	8.12	3.3	78.0-84.9
	25	21.8	2.6	84.8-90.4	23.0	2.3	89.4-95.2	21.0	5.9	77.1-90.9
Isoprocarb	5	3.89	11.3	64.4-89.0	3.95	11.2	67.0-92.0	3.66	9.5	64.2-85.2
	10	7.55	4.1	71.0-79.0	7.92	6.3	72.0-83.1	8.26	4.5	78.9-88.0
	25	17.8	2.7	67.4-73.0	22.9	2.0	89.4-94.7	22.6	3.9	86.4-96.8
Trimethacarb	5	3.59	6.6	64.4-79.2	3.71	13.5	64.2-93.4	4.39	5.4	80.2-92.2
	10	7.35	2.3	71.1-75.5	7.95	13.2	70.0-95.5	8.98	2.5	86.0-92.8
	25	21.7	1.6	85.0-88.2	22.1	5.0	81.3-92.8	23.3	5.6	87.2-99.5
Fenobucarb	5	4.20	2.2	82.0-87.0	3.55	7.7	64.4-79.0	3.72	9.1	82.2-104.4
	10	7.56	5.8	70.5-81.8	8.03	6.6	73.0-87.1	8.33	6.3	86.9-92.8
	25	18.5	1.7	72.6-75.8	18.5	9.2	64.6-83.2	23.2	4.9	95.1-98.5
Methiocarb	5	3.54	7.2	64.4-76.8	3.68	10.7	64.0-86.0	4.44	6.6	80.8-95.6
	10	7.39	7.5	66.0-81.4	7.53	8.0	68.9-85.6	9.45	4.2	89.9-100.2
	25	18.7	2.1	72.0-76.4	22.3	5.7	80.1-93.8	24.1	3.1	91.4-99.2
Promecarb	5	3.77	7.6	64.2-79.8	4.01	7.4	73.0-89.2	3.81	6.4	68.4-81.6
	10	7.46	4.7	69.5-78.9	7.63	7.4	71.5-86.5	8.14	4.8	76.1-88.0
	25	19.8	5.0	73.2-83.6	21.5	3.5	81.7-90.2	22.5	8.1	79.8-98.4

表 4 猪肝、板栗和牛奶中 20 种氨基甲酸酯农药的加标回收率和方法精密度($n=6$)

Table 4 Recoveries and precisions of 20 carbamates in pig liver, chestnut and milk samples at three spiked levels ($n=6$)

Pesticide	Spiked/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pig liver			Chestnut			Milk		
		Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %
Aminocarb	5	4.44	10.0	79.6-100.2	4.33	11.7	67.6-97.2	3.47	8.5	61.0-76.4
	10	9.51	12.3	83.7-113.0	9.21	13.1	78.0-112.5	7.91	7.1	73.5-88.0
	25	21.9	10.6	79.6-100.0	22.4	5.0	83.0-95.8	21.2	7.6	77.0-94.4
Aldicarb-sulfoxide	5	3.54	11.0	60.2-80.4	4.24	15.9	65.8-95.4	3.37	7.7	62.0-75.4
	10	7.39	6.9	67.7-82.3	9.57	11.8	83.5-117.0	8.45	6.7	77.1-89.9
	25	17.9	4.3	67.2-75.2	21.7	2.9	84.4-90.2	21.7	3.2	83.2-90.4
Aldicarb-sulfon	5	4.10	15.4	68.8-100.2	4.80	9.4	83.4-106.6	3.56	6.9	63.0-78.2
	10	8.26	10.6	71.6-97.0	9.28	12.4	80.0-110.5	8.20	7.0	72.6-90.0
	25	18.7	8.2	64.2-81.2	22.0	4.2	82.8-94.1	20.7	2.0	81.3-85.0

表 4 (续)
Table 4 (Continued)

Pesticide	Spiked/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pig liver			Chestnut			Milk		
		Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/ %	Recovery/ %
Methomyl	5	4.40	5.0	80.6-93.2	4.90	9.0	88.2-112.0	3.97	11.7	71.2-97.0
	10	9.08	6.8	82.3-98.9	10.1	11.4	85.6-112.0	8.83	14.8	74.5-106.5
	25	24.1	4.3	90.6-100.2	25.0	1.8	97.3-102.8	20.6	8.1	75.8-90.6
Thiofanox-sulfoxide	5	4.27	6.7	80.0-95.0	4.49	8.4	78.6-98.4	3.54	6.1	63.8-76.0
	10	8.38	4.7	76.6-88.0	8.88	5.4	82.6-94.0	8.50	7.1	74.6-91.4
	25	21.8	6.0	83.9-97.8	24.2	2.9	94.2-102.2	22.3	5.2	82.4-94.0
Thiofaox	5	4.65	3.8	89.6-97.2	4.43	6.3	83.0-98.0	3.76	6.1	71.4-83.2
	10	10.1	4.1	97.0-107.0	9.55	13.2	86.6-120.5	9.21	4.8	85.2-97.0
	25	23.1	9.1	76.8-100.6	25.3	5.5	93.8-108.8	23.5	7.1	84.0-100.0
Dioxacarb	5	3.91	4.7	74.4-82.6	4.34	3.4	83.6-92.0	3.50	8.6	60.4-77.6
	10	7.29	11.3	62.1-82.1	9.05	19.5	77.6-125.0	8.29	8.5	74.0-89.0
	25	20.0	9.6	69.0-88.6	23.1	6.8	80.5-98.8	20.7	6.5	74.2-87.2
Aldicarb	5	3.29	6.1	60.2-70.6	3.57	10.6	63.8-81.8	3.71	5.9	69.6-80.0
	10	7.48	5.7	67.5-78.9	8.37	12.8	71.0-101.5	8.30	7.3	76.6-92.5
	25	18.1	3.6	68.9-77.0	21.0	7.9	79.6-96.4	21.1	9.5	75.9-94.4
Pirimicarb	5	4.24	3.9	79.5-88.6	4.44	7.8	79.2-97.4	3.50	9.3	63.2-81.6
	10	9.07	7.5	81.5-102.0	8.17	8.0	72.5-90.1	8.90	4.0	84.5-94.5
	25	20.2	11.3	63.6-88.2	18.9	2.5	72.2-77.8	22.0	4.6	83.2-92.8
Carbofuran	5	3.71	14.4	57.4-90.0	4.49	6.5	80.6-96.4	3.70	5.2	69.0-78.0
	10	7.42	6.8	66.0-81.2	9.46	12.7	82.0-112.5	7.82	2.0	76.0-80.6
	25	17.0	5.8	60.6-72.0	24.8	10.3	82.9-114.4	22.0	8.0	76.0-93.8
Bendiocarb	5	3.11	4.5	57.8-74.8	3.50	6.8	66.4-79.4	3.90	12.2	70.0-92.0
	10	7.57	2.5	74.0-78.3	8.98	7.8	82.6-101.5	7.67	7.7	70.4-84.5
	25	19.3	2.8	74.3-79.0	20.6	7.2	77.4-90.9	19.0	5.2	70.2-80.3
Propoxur	5	4.28	8.9	76.8-98.0	4.27	8.7	73.2-94.4	3.83	9.6	65.2-88.2
	10	8.67	8.9	80.0-101.0	7.90	7.2	74.1-88.5	8.19	5.2	76.5-89.2
	25	20.8	8.2	74.6-91.6	23.0	9.0	80.8-106.0	21.4	10.0	76.9-97.6
Carbaryl	5	3.29	11.5	60.4-79.8	3.76	6.7	66.4-79.8	3.64	7.5	62.6-77.4
	10	7.14	5.7	67.9-78.0	8.12	10.0	73.0-96.0	7.57	5.3	70.5-81.0
	25	17.7	7.2	65.4-79.0	19.8	5.3	74.2-85.8	21.2	4.2	77.8-87.6
Ethiofencarb	5	3.47	9.1	61.0-77.2	3.79	16.0	61.8-97.0	4.18	7.4	76.4-93.8
	10	7.32	6.3	68.1-78.7	7.98	16.6	70.0-106.0	7.95	2.9	76.4-83.0
	25	18.3	3.5	69.6-76.1	20.8	3.2	80.6-87.2	20.4	2.7	77.9-84.0
XMC	5	3.62	14.4	60.6-83.0	3.63	7.1	67.0-79.2	3.82	13.2	65.2-92.4
	10	7.88	4.6	74.5-84.0	8.71	6.3	81.3-96.0	7.31	8.2	65.5-79.0
	25	17.6	3.4	67.1-73.8	21.8	8.3	78.8-96.8	20.6	7.1	77.3-90.4
Isoprocarb	5	3.48	11.2	60.2-82.4	4.61	7.8	82.4-100.4	3.59	7.4	62.4-78.4
	10	7.22	7.4	67.3-82.0	8.67	16.1	70.0-102.5	7.67	6.4	69.2-83.0
	25	17.5	9.6	61.5-81.8	21.3	7.9	75.6-92.2	17.9	8.3	64.5-80.9
Trimethacarb	5	3.52	14.6	59.2-86.8	3.57	8.0	64.4-79.6	3.72	8.1	67.6-84.2
	10	7.41	3.8	70.0-77.8	8.30	15.2	75.5-108.5	7.92	9.8	71.2-90.0
	25	19.7	3.9	75.4-83.0	21.8	1.4	85.7-89.2	20.1	5.6	71.1-82.6
Fenobucarb	5	3.33	16.4	51.2-79.8	4.16	13.3	61.8-91.4	3.97	15.9	63.8-94.4
	10	7.21	9.8	61.0-81.4	7.09	8.1	61.5-76.8	8.50	11.8	71.0-98.6
	25	17.8	3.3	68.4-74.4	17.0	5.9	62.9-75.1	21.9	9.8	72.3-94.2
Methiocarb	5	3.85	6.4	69.0-82.6	3.28	16.1	54.4-79.4	3.61	10.2	62.8-85.0
	10	7.39	5.0	69.3-78.7	7.81	15.6	65.0-100.5	8.07	6.6	73.4-89.3
	25	17.7	8.8	62.7-77.8	19.3	8.1	71.4-85.4	18.7	3.9	71.0-79.4
Promecarb	5	3.07	9.2	55.4-70.4	3.84	16.2	66.8-99.4	3.96	10.9	72.4-94.6
	10	7.11	4.3	65.6-74.5	7.46	10.0	63.8-81.5	7.97	5.3	72.5-84.2
	25	17.0	1.8	66.9-70.2	20.3	6.9	72.4-89.0	19.6	6.9	69.8-85.4

2.7 方法的应用

为了验证方法的可行性,应用该方法对30份柑橘样品和20份菠菜样品进行上述20种氨基甲酸酯类农药的筛查检测,检出1份柑橘样品含有涕灭威亚砷0.031 mg/kg,1份菠菜样品含有涕灭威0.11 mg/kg,其他的农药组分均未检出。

3 结语

本研究建立了多种食品基质中20种氨基甲酸酯类农药残留量的高效液相色谱-串联质谱检测法,获得了满意的分离效果和检测灵敏度,回收率、精密度和定量限满足农药残留分析的要求。该方法为食品中氨基甲酸酯类农药残留量测定提供了简便的前处理方法和检测手段,比传统的农残检测方法简单、快速、经济,可作为食品中氨基甲酸酯类农药残留的测定和确证方法。

参考文献:

- [1] Tao C J, Zhu G Y. Pesticide Science and Management (陶传江,朱光艳. 农药科学与管理), 2001, 22(4): 18
- [2] Li Y, Zhou Y M, Niu S. Modern Scientific Instruments (李英,周艳明,牛森. 现代科学仪器), 2005, 6: 69
- [3] Chen X, Zhang X M, Yang H M, et al. Chinese Journal of Health Inspection (陈霞,张雪梅,杨华梅,等. 中国卫生检

验杂志), 2009, 19(1): 75

- [4] Yang D J, Zhang Y, Fang C R. Health Research (杨大进,张莹,方从容. 卫生研究), 1994, 23(2): 97
- [5] Albanis T A, Hela D G, Sakellarides T M, et al. J Chromatogr A, 1998, 823: 59
- [6] Shen W J, YU K Y, Gui Q W, et al. Chinese Journal of Chromatography (沈伟健,余可堯,桂茜雯,等. 色谱), 2009, 27(4): 391
- [7] Climent M J, Miranda M A. J Chromatogr A, 1996, 738(2): 225
- [8] Cao Y P, Wang D W. Chinese Journal of Health Inspection (曹艳平,王大威. 中国卫生检验杂志), 2007, 17(12): 2125
- [9] Huang Z Q, Li Y J, Chen B, et al. J Chromatogr B, 2007, 853: 154
- [10] Ma J W, Yan D L. Anhui Agricultural Science (马纪伟,闫冬良. 安徽农业科学), 2008, 36(26): 11195
- [11] Liu X W, Li L Y, Lü J G, et al. Analysis Laboratory (刘潇威,李凌云,吕俊岗,等. 分析实验室), 2007, 26(4): 111
- [12] Zheng J H, Pang G F, Fan C L, et al. Chinese Journal of Chromatography (郑军红,庞国芳,范春林,等. 色谱), 2009, 27(3): 254
- [13] Chen X M, Hu B Z, Liu H S, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (陈笑梅,胡贝贞,刘海山,等. 分析化学), 2007, 35(1): 106
- [14] Li Y, Zheng F, Wang M L, et al. Chinese Journal of Chromatography (李岩,郑峰,王明林,等. 色谱), 2009, 27(2): 127
- [15] Huang Z Q, Zhang Y, Wang L B, et al. J Sep Sci, 2009, 32: 1294