

高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留

邓 龙¹, 郭新东², 何 强³, 杨群华³, 沈玉栋¹, 王 弘^{1,*}

(1.广东省食品质量安全重点实验室, 华南农业大学食品质量与安全研究所, 广东 广州 510642;

2.广州市质量监督检测研究院, 广东 广州 510110; 3.广东省农药检定所, 广东 广州 510500)

摘 要: 建立动物组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物(共 16 种)残留的高效液相色谱-串联质谱分析方法。样品经乙腈提取、浓缩、净化, 液相色谱串联质谱测定, 内标法定量。16 种杀虫剂在 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r > 0.9959$); 方法定量限为 0.5~2.5 $\mu\text{g/kg}$; 样品添加 5.0、10.0、20 $\mu\text{g/kg}$ 时, 加标回收率为 71.4%~105.5%; 相对标准偏差为 3.2%~13.7%。该方法具有简便快捷、灵敏度高的特点, 适用于动物肌肉中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留量的检测。

关键词: 氨基甲酸酯; 液相色谱串联质谱; 动物肌肉组织

Simultaneous Determination of Carbamate Insecticides and Metabolite Residues in Animal Muscle by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

DENG Long¹, GUO Xin-dong², HE Qiang³, YANG Qun-hua³, SHEN Yu-dong¹, WANG Hong^{1,*}

(1. Key Laboratory of Food Quality and Safety of Guangdong Province, Research Institute of Food Quality and Safety, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China; 3. Guangdong Institute for the Control of Agrochemicals, Guangzhou 510500, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI/MS/MS) method for rapid determination of 16 residual analytes including carbamate insecticides and their metabolites in animal muscles was established. Samples were extracted with acetonitrile, and the extract was then condensed, cleaned up, analyzed by reversed phase HPLC-ESI/MS/MS, and quantified by internal standard method. The calibration curves for the analytes exhibited a good linear relationship in the range of 1.0–100 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficient higher than 0.9959. The limits of quantification (LOQ) ranged from 0.5 to 2.5 $\mu\text{g/kg}$. The recovery rates of the analytes from animal muscle sample across the spike levels of 5.0, 10.0 $\mu\text{g/kg}$ and 20 $\mu\text{g/kg}$ were in the range of 71.4%–105.5% with relative standard deviation (RSD) varying from 3.2% to 13.7%. The method was accurate, sensitive, simple and suitable for the simultaneous analysis of carbamate insecticides and their metabolite residues in animal muscle.

Key words: carbamate; high performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI/MS/MS); animal muscle

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0209-05

氨基甲酸酯类杀虫剂是继有机氯、有机磷类农药后发展较为迅速的一类高效、广谱杀虫剂, 在农作物保护中用量逐年增加。该杀虫剂急性中毒时, 可出现流泪、肌肉颤动、瞳孔缩小等胆碱酯酶抑制症状, 研究表明, 其还是潜在的内分泌干扰物, 而且大多数的氨基甲酸酯杀虫剂在施用后很短的时间内就可被降解成相

应的代谢产物, 这些代谢产物通常具有与母体化合物相同或更强的活性。随着氨基甲酸酯类杀虫剂使用量及范围的扩大, 其在食物中的残留以及对人类健康和环境造成的毒害也越来越为人们所关注^[1]。许多国家和地区对这类杀虫剂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、水果中灭多威的最高残

收稿日期: 2011-03-07

作者简介: 邓龙(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: gdjldl@163.com

* 通信作者: 王弘(1973—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: gzwhongd@163.com

留限量为 0.05mg/kg, 猪肉中涕灭威的最高残留限量为 0.01mg/kg。目前, 对氨基甲酸酯类农药杀虫剂残留分析的报道有免疫检测法、气相色谱质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)、高效液相色谱质谱(HPLC-MS)分析等^[2-17]。但这些分析方法检测的样品种类多为果蔬、茶叶、水体等, 而对动物源性的食品检测报道较少, 不能满足当前食品安全的需求。本实验研究了动物肌肉组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物(共 16 种)的样品前处理方法和液质联用分离检测条件, 建立了动物肌肉组织中多种氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的检验及确证方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鸡肉、鱼肉和猪肉试样 市售。

涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、久效威亚砷、久效威砷、久效威、3-羟基克百威、涕灭威、克百威、残杀威、抗蚜威、恶虫威、甲萘威、异丙威、仲丁威、甲硫威和同位素内标甲萘威-D₇(标准品) 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 正己烷、乙酸铵、乙腈和乙酸(均为色谱纯) 美国 Fisher 公司; 其他试剂均为分析纯; 实验用水为超纯水(18.0MΩ)。

氨基甲酸酯杀虫剂标准储备液: 分别准确称取各种标准品 0.0100g, 用乙腈溶解后定容 100.0mL。此标准储备液质量浓度为 100mg/L, 于 -18℃ 避光保存。

内标储备溶液: 准确称取 0.0100g 内标标准物质甲萘威-D₇, 用乙腈定容至 100mL, 配制质量浓度 100mg/L 内标储备溶液。吸取 100μL 内标储备溶液, 用乙腈定容至 100mL, 稀释成 100μg/L 的内标工作溶液, 于 -18℃ 避光保存。

基质混合标准工作溶液: 吸取适量的混合标准储备溶液和适量内标工作溶液, 用空白样品提取液配成质量浓度 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0μg/L 和 100μg/L 和内标质量浓度 20.0μg/L 的基质混合标准工作溶液。

1.2 仪器与设备

RRLC-6410 QQQ 液相色谱质谱联用仪(配有电喷雾离子源(ESI)及 Masshunter 数据处理系统) 美国 Agilent 公司; LD5-2A 离心机 北京京立离心机有限公司; Laborata 4003-control 旋转蒸发仪 德国 Heidolph 公司; MS2 Minshaker 漩涡振荡器 广州仪科实验室技术有限公司; Milli-Q 去离子水发生器 美国 Millipore 公司。

1.3 样品提取和净化

将鸡肉、猪肉和牛肉肌肉样品各 1kg 充分搅碎, 均质, 分出 0.5kg 作为试样。称取 5g 试样(精确到 0.01g)置于 50mL 离心管中, 加入 20mL 乙腈提取液, 使用均质器均质 1min, 提取液使用高速冷冻离心机在 10℃, 15000r/min 离心 10min, 把上层提取液移至另一离心管

中。用 15mL 乙腈提取液重复提取一次, 合并两次的提取液, 并加入 10mL 乙腈饱和的正己烷, 振荡 1min, 弃掉正己烷。将提取液移至 100mL 鸡心瓶中, 加入一定量的甲萘威-D₇ 内标储备溶液, 使其质量浓度为 20.0μg/L。在 37℃ 旋转蒸发除去乙腈。用含有体积分数 0.1% 乙酸的 10mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈溶液(1:1, V/V)定容 2mL, 旋涡混匀后, 样液过 0.2μm 滤膜, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.4 液质联用仪分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: ZORBAX SB-C₁₈(2.1mm(i.d.)×100mm, 1.8μm); 流速 0.3mL/min; 柱温: 40℃; 进样量: 5μL; 流动相: 乙腈和含有体积分数 0.1% 乙酸的 10mmol/L 乙酸铵溶液; 梯度洗脱。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program

时间/min	0	4.0	8.0	12.0	16.0	16.1
含有体积分数 0.1% 乙酸的 10mmol/L 乙酸铵溶液 /%	90	75	60	20	20	90
乙腈 /%	10	25	40	80	80	10

1.4.2 质谱条件

电离源模式: ESI; 电离源极性: 正/负; 雾化气: 氮气; 雾化气压力: 40psi; 干燥气流量: 10L/min; 干燥气温度: 350℃; 离子喷雾电压: 3000V; 检测模式: 采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 选择母离子/子离子离子对如表 2 所示。

表 2 16 种杀虫剂的 HPLC-MS/MS 分析参数
Table 2 HPLC-MS/MS parameters for carbamate insecticides and their metabolite residues

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/eV	保留时间/min
涕灭威亚砷	207.1	89.1*	3	2.094
		132	7	
涕灭威砷	223.1	86.1*	8	3.199
		148	8	
灭多威	163	88.0*	5	3.322
		106	15	
久效威亚砷	235	103.8*	10	3.637
		178.2	5	
久效威砷	251	57.0*	15	4.052
		76.1	10	
久效威	251.1	76.2*	12	4.354
		57.3	18	
3-羟基克百威	238.1	163.0*	10	4.926
		181.1	5	
涕灭威	213.1	89.0*	13	5.545
		116.1	6	
克百威	222.1	165.0*	10	7.821
		123	20	
残杀威	209.8	110.8*	15	8.727
		168.1	8	

续表 2

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV	保留时间/min
抗蚜威	239.2	71.9*	25	8.902
		182.2	15	
恶虫威	224.1	167.4*	7	9.726
		109.2	20	
甲萘威-D ₇	209	152.1	10	10.228
甲萘威	202.1	145	5	10.643
		127	25	
异丙威	194.1	95.0*	15	12.716
		137.4	5	
仲丁威	208.1	94.9*	13	13.568
		152.3	7	
甲硫威	226.1	169.4*	8	14.623
		121.1	20	

注：* . 为定量离子。

2 结果与分析

2.1 样品的提取与净化

由于氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物的极性不大, 实验选取中等极性的有机溶剂为提取剂, 考察 4 种常用的提取剂(乙腈、二氯甲烷、乙酸乙酯和丙酮)对不同杀虫剂的提取效果。结果表明: 乙腈和丙酮的提取效果最好, 乙酸乙酯其次, 采用二氯甲烷提取效果差, 但是丙酮、乙酸乙酯和二氯甲烷的脂溶性大, 使得提取物中含有大量的油脂, 不利于样品的后续净化。而且, 由于乙腈具有脱蛋白质的作用, 因此, 本方法选择乙腈作为提取溶剂。由于肌肉组织中干扰检测的物质较少, 主要为脂肪和蛋白, 用乙腈饱和的正己烷萃取乙腈提取液中的脂肪后可达到净化的目的, 能够满足检测的要求。

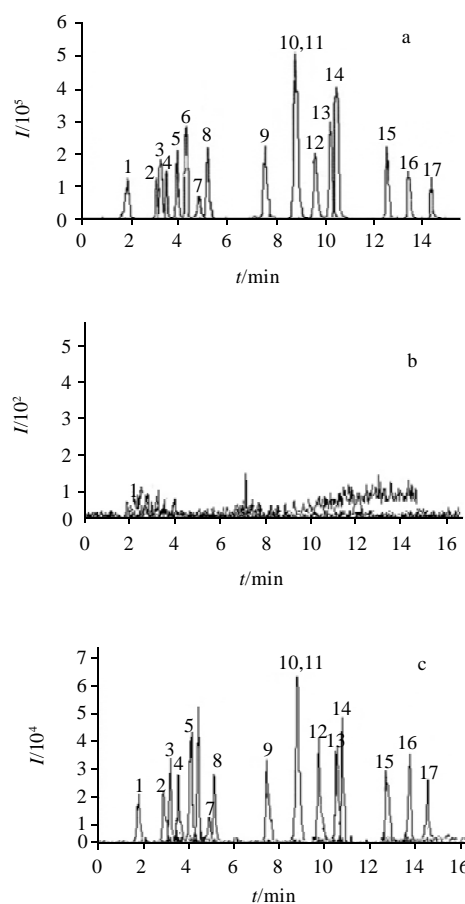
2.2 测定条件的选择

研究不同配比的水-甲醇、乙酸铵溶液-乙腈、0.1% 乙酸-甲醇、0.1% 乙酸-乙腈等不同的流动相。结果表明, 不同的流动相对待测杀虫剂目标物的离子化会产生较大的影响, 0.1% 乙酸-乙腈溶液体系对甲萘威影响较大, 甲萘威峰形较差, 在乙腈-乙酸铵溶液体系中仲丁威和甲硫威的峰高降低, 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% 乙酸能够促进正离子形成, 但随着流动相中乙酸比例的增加, 质谱基线噪声随之增加, 导致检测灵敏度下降, 而且质谱图中碎片峰也较多, 不利定量离子的选择。因此, 在 0.1% 乙酸-乙腈体系中加入乙酸铵, 可起缓冲溶液的作用, 既不会影响杀虫剂的电离, 流动相的酸性不会太强而导致基线噪声过高。因此, 最终确定使用含有体积分数 0.1% 乙酸的 10mmol/L 乙酸铵-乙腈体系作为流动相。

采用直接进样方式, 将杀虫剂标准溶液分别注入离子源中, 在正离子的 MRM 模式下检测, 取得较好的电离并得到特征离子 $[M+H]^+$ 和少量的 $[M+Na]^+$,

然后优化每种杀虫剂的二级质谱的源内碎裂电压、碰撞气能量等参数。使每种杀虫剂的分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大时为最佳, 得到每种杀虫剂的二级质谱图。按照二级质谱图提供的碎片离子信息, 选择每种杀虫剂的定性和定量离子对。在优化好的实验条件下得到的 16 种待测物的基质混合标准工作溶液的总离子流色谱图见图 1。

样品分析时, 为了避免样品中的基质效应容易对待测化合物的质谱响应产生抑制作用, 将标准工作溶液配制在不含目标化合物的空白提取液中。



1.涕灭威亚砷; 2.涕灭威砷; 3.灭多威; 4.久效威亚砷; 5.久效威砷; 6.久效威; 7.3-羟基克百威; 8.涕灭威; 9.克百威; 10.残杀威; 11.抗蚜威; 12.恶虫威; 13.甲萘威-D₇; 14.甲萘威; 15.异丙威; 16.仲丁威; 17.甲硫威。

图1 氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物(共 16 种)混合标准品(0.01mg/L) (a)、猪肉样品空白(b)及添加混合标准品(0.01mg/L)猪肉(c)的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatograms of a standard mixture of carbamate insecticides and their metabolites (0.01 mg/L), a bland pork sample and a pork sample spiked with a standard mixture of carbamate insecticides and their metabolites

2.3 方法定量限与线性关系

表3 氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物共(共16种)的线性方程、相关系数和定量限

Table 3 Linear ranges, regression equations and LOQ for carbamate insecticides and their metabolites

化合物	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	定量限/(μg/kg)
涕灭威亚砷	$Y = 0.3276X + 0.0462$	0.9994	2.5
涕灭威砷	$Y = 0.3047X + 0.1416$	0.9997	2.5
灭多威	$Y = 0.4093X + 0.0073$	0.9968	2
久效威亚砷	$Y = 0.3188X + 0.1248$	0.9995	2
久效威砷	$Y = 0.4978X + 0.2297$	0.9985	2
久效威	$Y = 0.6347X + 0.2566$	0.9963	4
3-羟基克百威	$Y = 0.1674X + 0.1879$	0.9959	1
涕灭威	$Y = 0.6122X + 0.3217$	0.9973	2
克百威	$Y = 0.6358X + 0.1162$	0.9971	2.5
残杀威	$Y = 0.8726X + 0.0057$	0.9982	0.5
抗蚜威	$Y = 0.8035X + 0.1428$	0.9991	0.5
恶虫威	$Y = 0.5481X + 0.0068$	0.9996	2
甲萘威	$Y = 0.6782X + 0.3173$	0.9965	1
异丙威	$Y = 0.4952X + 0.1386$	0.9984	2
仲丁威	$Y = 0.4285X + 0.0538$	0.9998	2
甲硫威	$Y = 0.4178X + 0.1263$	0.9967	2.5

在方法所确定的实验条件下,取一系列浓度按逐渐递减的基质混合标准工作溶液进行分析。以标准溶液中被测组分峰面积和内标物峰面积的比值为纵坐标,标准溶液中被测组分质量浓度与内标物质量浓度的比值为横坐标绘制标准工作曲线,回归方程、相关系数见表3。各组分在1.0~100 μg/L范围内线性关系良好。当样品中16种氨基甲酸酯杀虫剂被检出且其质量浓度超过此线性范围时,需要适当稀释至此线性范围内。16种氨基甲酸酯杀虫剂的线性方程、相关系数、定量限结果如表3所示,其中取信噪比 $R_{SN} = 10$ 的样品浓度为方法定量限。

2.4 平均回收率与变异系数

采用内标法对16种氨基甲酸酯及其代谢物进行定量,选择甲萘威-D₇为内标物。分别在鸡肉、鱼肉和猪肉样品中加入一定量的氨基甲酸酯杀虫剂混合标准工作溶液,使各样品中杀虫剂的含量依次为5、10 μg/kg

表4 样品中氨基甲酸酯杀虫剂及其代谢物(共16种)的加标回收率和方法的精密度(*n* = 6)

Table 4 Recovery rates and precision RSD of carbamate insecticides and their metabolites in chicken, fish and pork at three spiked levels (*n* = 6)

化合物	添加量/ (μg/kg)	鸡肉			猪肉			鱼肉		
		测量值/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%	测量值/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%	测量值/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
涕灭威亚砷	5	3.63	72.6	10.2	4.31	86.2	13.7	3.97	79.4	7.8
	10	8.24	82.4	11.6	8.62	86.2	9.2	8.11	81.1	8.3
	20	18.2	91.0	8.9	18.5	92.5	10.3	17.9	89.5	6.9
涕灭威砷	5	4.41	88.2	12.3	5.11	102.2	8.2	4.31	86.2	6.9
	10	8.35	83.5	11.7	9.83	98.3	7.6	8.27	82.7	7.0
	20	18.9	94.5	8.4	19.6	98.0	5.7	18.3	91.5	7.3
灭多威	5	4.47	89.4	10.5	3.85	77.0	9.6	3.57	71.4	8.7
	10	9.62	96.2	12.7	8.44	84.4	10.5	7.82	78.2	9.4
	20	18.6	93.0	10.2	16.5	82.5	6.2	16.1	80.5	5.6
久效威亚砷	5	4.43	88.6	11.6	4.76	95.2	10.5	4.71	94.2	8.9
	10	9.11	91.1	8.2	9.84	98.4	8.2	9.66	96.6	9.4
	20	19.6	98.0	6.5	20.2	101.0	7.4	20.8	104.0	7.5
久效威砷	5	4.11	82.2	11.4	4.91	98.2	10.3	4.66	93.2	8.8
	10	8.76	87.6	8.3	9.65	96.5	7.5	9.17	91.7	4.2
	20	18.5	92.5	9.6	19.7	98.5	8.4	19.3	96.5	5.4
久效威	5	4.08	81.6	7.8	4.66	93.2	10.5	4.21	84.2	8.9
	10	8.53	85.3	4.7	8.72	87.2	9.4	8.59	85.9	3.7
	20	18.7	93.5	5.3	18.7	93.5	11.6	18.6	93.0	5.3
3-羟基克百威	5	3.89	77.8	10.4	3.69	73.8	10.6	4.01	80.2	11.2
	10	7.94	79.4	8.1	7.68	76.8	8.9	8.55	85.5	8.3
	20	16.3	81.5	9.6	16.4	82.0	7.7	18.7	93.5	9.7
涕灭威	5	4.08	81.6	6.3	4.17	83.4	11.7	4.16	83.2	6.4
	10	8.36	83.6	5.8	8.51	85.1	10.5	8.73	87.3	5.8
	20	18.3	91.5	3.5	17.2	86.0	8.2	18.6	93.0	9.7
克百威	5	3.86	77.2	13.7	4.49	89.8	12.6	3.78	75.6	5.7
	10	8.35	83.5	7.9	9.46	94.6	11.3	7.85	78.5	7.4
	20	15.9	79.5	8.5	19.9	99.5	7.9	16.1	80.5	8.1
残杀威	5	4.17	83.4	8.2	4.19	83.8	8.6	3.88	77.6	9.3
	10	9.01	90.1	8.7	8.77	87.7	7.4	8.13	81.3	7.8
	20	18.9	94.5	9.6	18.4	92.0	9.5	17.8	89.0	10.2
抗蚜威	5	4.13	82.6	4.8	4.46	89.2	6.3	5.14	102.8	9.3
	10	9.37	93.7	8.5	8.93	89.3	7.2	9.57	95.7	4.6
	20	21.1	105.5	10.7	18.7	93.5	8.5	19.3	96.5	3.1

续表 4

化合物	添加量 / ($\mu\text{g/kg}$)	鸡肉			猪肉			鱼肉		
		测量值 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 /%	RSD/%	测量值 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 /%	RSD/%	测量值 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 /%	RSD/%
恶虫威	5	3.84	76.8	5.7	3.81	76.2	10.5	3.96	79.2	8.1
	10	7.31	73.1	3.2	8.1	81.0	7.2	8.53	85.3	11.3
	20	16.4	82.0	4.6	16.3	81.5	9.3	16.4	82.0	9.7
甲萘威	5	3.96	79.2	11.6	3.94	78.8	6.6	3.82	76.4	8.6
	10	8.51	85.1	8.7	7.43	74.3	9.8	8.27	82.7	5.3
	20	17.6	88.0	9.2	18	90.0	5.2	16.1	80.5	4.4
异丙威	5	3.69	73.8	9.2	4.52	90.4	9.8	3.88	77.6	7.6
	10	7.81	78.1	8.9	8.68	86.8	10.3	7.69	76.9	6.4
	20	15.8	79	10.5	19.3	96.5	7.9	16.3	81.5	8.3
仲丁威	5	4.23	84.6	13.2	4.02	80.4	11.7	4.16	83.2	10.5
	10	8.68	86.8	9.6	7.88	78.8	9.6	8.72	87.2	12.3
	20	17.9	89.5	8.5	16.8	84	7.4	19.6	98	9.4
甲硫威	5	3.86	77.2	7.3	3.87	77.4	11.7	4.22	84.4	10.3
	10	8.03	80.3	5.2	8.05	80.5	12.5	8.11	81.1	7.2
	20	16.7	83.5	6.5	17.3	86.5	8.9	18.7	93.5	6.9

和 $20\mu\text{g/kg}$ ，每个添加水平平行测定 6 次。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 4 所示。3 个添加水平 16 种目标杀虫剂的回收率在 71.4%~105.5% 之间，RSD 为 3.2%~13.7%，小于 15%。数据表明本方法可满足 16 种氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留的检测要求。

3 结 论

建立了动物肌肉组织中 16 种氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留量的高效液相色谱 - 串联质谱检测方法，采用乙腈均质提取样品后，正己烷脱脂净化，能满足质谱检测动物肌肉组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留的要求，该方法简单、快速、经济，可作为动物肌肉组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留的测定和确证方法。

参考文献：

- [1] 陈笑梅, 胡贝贞, 刘海山, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法测定粮谷中 9 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 分析化学, 2007, 35(1): 106-110.
- [2] 胡芹芹, 李娜, 张华, 等. ELISA 及电化学法检测蒜头氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药, 2009, 48(5): 352-359.
- [3] 孙福江, 李润岩, 原现瑞, 等. 顶空固相微萃取 - 气质联用法检测苹果中氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 223-227.
- [4] CORTES A S, SANCHEZ M, ARREBOLAF J, et al. Fast screening of pesticide residues in fruit juice by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2008, 107(3): 1314-1325.
- [5] 文君, 孙成均, 缪红. 高效液相色谱法同时测定蔬菜中 5 种氨基甲酸酯类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(6): 964-965.
- [6] 于彦彬, 谭丕功, 曲璐璐, 等. PSA 分散固相萃取液相色谱柱后衍生荧光法测定蔬菜和水果中的 13 种氨基甲酸酯[J]. 分析试验室, 2009, 28(11): 97-101.
- [7] IMMA F E, MICHAEL T. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2007, 1175(1): 24-37.
- [8] SAGRATNI G, MANES J, GIARDINA D, et al. Analysis of carbamate and phenylurea pesticide residues in fruit juices by solid-phase microextraction and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatography A, 2007, 1147(2): 135-143.
- [9] 郝学飞, 董小梅, 钟红舰, 等. 氨基甲酸酯类农药残留检测方法对比研究[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 183-186.
- [10] 张帆, 黄志强, 张莹, 等. 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[J]. 色谱, 2010, 28(4): 348-355.
- [11] 杨如箴, 王金花, 张蓉, 等. 凝胶渗透色谱净化超高效液相色谱 - 串联质谱法检测甘草及其提取物中的 11 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(8): 769-775.
- [12] 刘满威, 买光熙, 李凌云, 等. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [13] 王明泰, 牟峻, 吴剑, 等. 蔬菜及水果中 77 种有机磷和氨基甲酸酯农药残留量检测技术研究[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 247-253.
- [14] CARLA S, BRETT H, AMBROSE F, et al. Optimization of LC-MS/MS using triple quadrupole mass analyzer for the simultaneous analysis of carbosulfan and its main metabolites in oranges[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 571(1): 1-11.
- [15] 蒋施, 潘伟, 赵颖, 等. 液相色谱串联质谱测定蔬菜和食用菌中 19 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药, 2010, 49(8): 587-589.
- [16] 柳茜, 徐锦忠, 丁涛, 等. 蔬菜中 26 种农药残留的高效液相色谱 - 串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 181-185.
- [17] GOTO T, ITO Y, YAMADA S, et al. The high throughput analysis of *N*-methyl carbamate pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry using a short column[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 555(2): 225-232.