液相色谱法同时测定火锅底料中11种氨基甲酸酯类农药残留

唐柏彬[1,2]，郗存显[2]，邹　芸[3]，王国民[2]，李贤良[2]，张　雷[2]，陈冬东[4]，张进忠[1,*]
(1.西南大学资源环境学院，三峡库区生态环境教育部重点实验室，重庆　400715；
2.重庆出入境检验检疫局，重庆市进出口食品安全工程技术研究中心，重庆　400020；
3. 重庆市市政环卫监测中心，重庆　401121；4.中国检验检疫科学研究院，北京　100123)

摘　要：建立同时测定火锅底料中11种氨基甲酸酯类农药的高效液相色谱方法。样品经层析硅胶固相分散、乙腈提取，凝胶渗透色谱和氨基固相萃取柱净化后，C_{18}柱分离，柱后衍生和荧光检测。在0.01～0.50mg/L的范围内，11种氨基甲酸酯类农药的色谱峰面积与其质量浓度之间的线性关系良好，相关系数均大于0.999，检测限(R_{SN}=3)为0.3～1.2μg/kg，定量限(R_{SN}=10)均为10μg/kg。当添加量水平为10、20μg/kg和50μg/kg时，11种氨基甲酸酯类农药的加标回收率为76.2%～95.5%，相对标准偏差(n=6)为3.4%～11.9%。本方法灵敏、可靠，能够满足火锅底料中11种氨基甲酸酯类农药残留检测的需要。

关键词：火锅底料；氨基甲酸酯类农药；高效液相色谱；柱后衍生化；多残留检测

Simultaneous Determination of 11 Carbamate Pesticide Residues in Hotpot Condiments by High Performance Liquid Chromatography

TANG Bo-bin[1,2]，XI Cun-xian[2]，ZOU Yun[3]，WANG Guo-min[2]，LI Xian-liang[2]，ZHANG Lei[2]，
CHEN Dong-dong[4]，ZHANG Jin-zhong[1,*]
(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing　400715, China；2. Chongqing Engineering Technology Research Center of Import and Export Food Safety, Chongqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing　400020, China；
3. Chongqing Municipal and Environmental Sanitation Monitoring Department, Chongqing　401121, China；
4. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing　100123, China)

Abstract：A simultaneous method has been developed for the determination of 11 carbamate pesticide residues in hotpot condiments. Samples were dispersed by silica gel chromatography and extracted with acetonitrile, purified by gel permeation chromatography (GPC) and aminopropyl solid phase extraction column, separated on C_{18} column, and determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with post-column derivatization and fluorescence detection. The results showed good linear relationships between chromatographic peak areas and the concentrations of 11 pesticide residues in the range of 0.01–0.50 mg/L with correlation coefficients more than 0.999. The limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) were 0.3–1.2 μg/kg and 10 μg/kg, respectively. The mean recovery rates for samples with spiked standard at levels of 10, 20, 50 μg/kg were in the range of 76.2%–95.5% with relative standard deviation (RSD, n = 6) of 3.4%–11.9%. This method is sensitive and reliable and can be used to simultaneously detect 11 carbamate pesticide residues in hotpot condiments.

Key words：hotpot condiment；high performance liquid chromatography (HPLC)；post-column derivatization；carbamate pesticide；multi-residual detection

中图分类号：TS207.53　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630(2013)10-0191-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201310042

收稿日期：2012-01-16

基金项目：国家公益性行业(质检)科研专项(201010073)；国家质检总局科技计划项目(2009IK185)；
重庆市科技攻关项目(CSTC2009CB1012)

作者简介：唐柏彬(1983—)，男，助理工程师，硕士研究生，主要从事食品安全研究。E-mail：75525294@qq.com

*通信作者：张进忠(1966—)，男，教授，博士，主要从事环境污染化学和食品安全研究。E-mail：jzhzhang@swu.edu.cn

氨基甲酸酯类农药具有高效、高选择性、分解快和残留低等特点，被广泛用于蔬菜、水果和粮食等农作物的杀虫、杀螨和除草等活动[1]。但是，过量使用氨基甲酸酯类农药会造成其在植物体内残留，再通过食物链进入人体，引起急性中毒，并严重危害人体健康。火锅底料是由牛油、辣椒、花椒、葱、姜、蒜和香辛料等几十种原料混合熬制而成的复合调味料，其植物源性原料在生产过程中可能会引入氨基甲酸酯类农药。因此，建立火锅底料中氨基甲酸酯类农药残留的测定方法具有十分重要的意义。

目前，食品中氨基甲酸酯类农药的测定方法主要有气相色谱法[2]、气相色谱-质谱法[3]、液相色谱法[4-9]和液相色谱-质谱法[10-12]等。其中，液相色谱柱后衍生-荧光检测法具有灵敏度高、测定成本低廉的特点，在测定强极性、热稳定性差的化合物时表现出独特的优势，已应用于蔬菜和水果[4-7]、粮食[8]及水产品[9]等简单基质中氨基甲酸酯类农药的测定，对于火锅底料这种既含有动物源性原料又含有植物源性原料的复杂基质，则要求采用更为有效的提取、分离和净化技术。目前尚未见到火锅底料中氨基甲酸酯类农药残留检测研究的报道。为此，本研究采用层析硅胶基质分散和乙腈提取火锅底料中的氨基甲酸酯类农药，凝胶渗透色谱(gel-permeation chromatograph，GPC)和氨基固相萃取柱净化，液相色谱柱后衍生-荧光检测法同时测定火锅底料中的11种氨基甲酸酯类农药，以期为火锅底料的质量监控提供有效的技术手段。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

涕灭威(aldicarb，99.0%)、涕灭威砜(aldicarb sulfone，95.0%)、涕灭威亚砜(aldicarb sulfoxide，95.5%)、灭多威(methomyl，98.5%)、恶虫威(bendiocarb，98.5%)、呋喃丹(carbofuran，99.0%)、3-羟基呋喃丹(3-hydroxy-carbofuran，99.5%)、甲萘威(carbaryl，97.0%)、硫双威(thiodicarb，95.0%)、仲丁威(fenobucarb，95.5%)和甲硫威(methiocarb，99.5%)标准品 德国Dr. Ehrenstorfer公司；甲醇、乙腈和二氯甲烷(HPLC级) 美国Tedia公司；乙酸乙酯、环己烷(分析纯) 重庆川东化工有限公司；邻苯二甲醛(OPA)和巯基乙醇(Thiofluor) 美国Pickering公司；层析硅胶(75～150μm) 青岛海洋化工厂。

水解液：0.4% NaOH溶液(Cat. No CB130)；OPA稀释液：0.4%硼砂溶液(Cat. No CB910)；试液Ⅰ：称取0.10g OPA，溶于10mL甲醇；试液Ⅱ：称取2.0g巯基乙醇，溶于20mL OPA稀释液；OPA衍生试剂：将试液Ⅰ和Ⅱ依次加入到930mL的OPA稀释液中，混匀，充氮30min备用。

Ultimate 3000型液相色谱仪(配RFC 3000荧光检测器) 美国戴安公司；Pinnacle PCX型柱后衍生仪 美国Pickering公司；凝胶渗透色谱净化仪(配400mm×25mm(i.d.)净化柱，内装S-X3 Bio-Beads(38～75μm)填料) 美国J2 Scientific公司；氨基固相萃取柱(500mg/3mL) 美国Supelco公司；3-30K型冷冻离心机 德国Sigma公司；旋转蒸发仪 德国Heidolph公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的制备

氨基甲酸酯农药标准储备液：分别准确称取适量涕灭威、涕灭威砜、涕灭威亚砜、灭多威、恶虫威、呋喃丹、3-羟基呋喃丹、甲萘威、硫双威、仲丁威和甲硫威标准品，用甲醇配制成质量浓度100μg/mL的单一标准贮备液，储存于棕色试剂瓶中，在4℃冰箱中避光保存。

氨基甲酸酯农药混合标准溶液(1μg/mL)：分别移取1.00mL涕灭威、涕灭威砜、涕灭威亚砜、灭多威、恶虫威、呋喃丹、3-羟基呋喃丹、甲萘威、硫双威、仲丁威和甲硫威标准贮备液于100mL容量瓶中，用甲醇稀释定容，储存于棕色试剂瓶中，在4℃冰箱中避光保存。根据需要，用15%甲醇溶液配制成相应质量浓度的标准工作溶液。

1.2.2 样品提取

准确称取5.00g混合均匀的火锅底料样品于研钵中，加入约4g层析硅胶，研磨混匀后转移至50mL离心管中。用30mL乙腈分3次洗涤研钵，合并洗涤液于离心管中，涡旋混合提取2min，于5000r/min冷冻离心10min，将上清液转移至150mL旋蒸瓶中，再加入30mL乙腈提取一次，合并提取液，于40℃条件下旋蒸浓缩至干，用10mL乙酸乙酯-环己烷(1:1，*V*/*V*)溶解残渣，过0.45μm微孔滤膜待净化。

1.2.3 样品净化

GPC净化：将5.0mL待净化液转移至GPC净化柱，以乙酸乙酯-环己烷(1:1，*V*/*V*)作流动相，流速4.7mL/min，收集11～18min的流出液。将流出液转移至50mL旋蒸瓶中，40℃旋蒸浓缩至干，用2mL甲醇-二氯甲烷(1:99，*V*/*V*)溶解残渣，待SPE柱再净化。

SPE柱净化：将GPC净化后的样品溶液转移至经3mL甲醇-二氯甲烷(1:99，*V*/*V*)活化后的氨基固相萃取柱中，用2mL甲醇-二氯甲烷(1:99，*V*/*V*)洗涤旋蒸瓶，洗涤液转移至SPE柱中，再用4mL甲醇-二氯甲烷(1:99，*V*/*V*)淋洗，收集全部流出液，40℃氮气吹干，用1mL 15%甲醇溶液溶解残渣，过0.45μm微孔滤膜后进行液相色谱测定。

1.2.4 液相色谱条件

色谱柱：Agilent Zorbax XDB-C_{18}液相色谱柱(150mm×4.6mm，3.5μm)；柱温：42℃；进样量：

20μL；流动相：甲醇-水，流速1.0mL/min，梯度洗脱程序见表1；荧光检测器的激发波长330nm，发射波长465nm。

表1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间/min	体积配比/%	
	甲醇	水
0.00	15	85
38.00	35	65
38.01	15	85
43.00	15	85

1.2.5 柱后衍生条件

0.4% NaOH溶液和OPA衍生试剂，流速均为0.3mL/min；反应器和水解温度均为100℃；衍生化温度为室温。

2 结果与分析

2.1 提取条件的优化

2.1.1 提取方式的选择

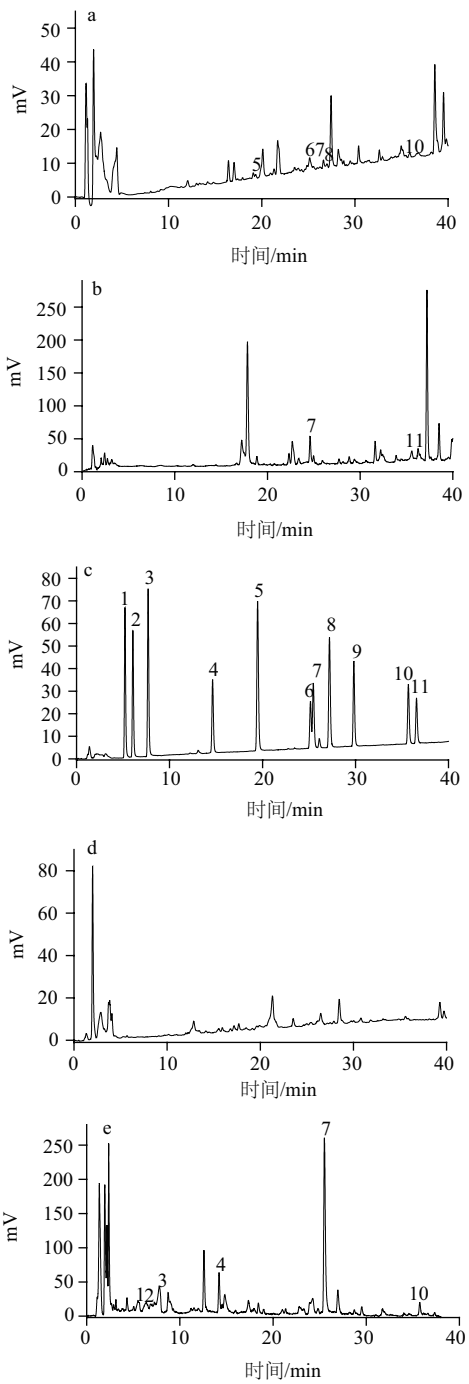
火锅底料中油脂含量高达30%～80%，其中的牛油在常温时为凝固状态，熔点在43℃以上[13]，提取溶剂很难浸透到油脂内部。比较振荡、超声、均质和层析硅胶分散等方式的提取效果，发现振荡和超声提取时样品与提取液接触不充分；均质提取时样品能充分分散，但有部分样品黏附在均质器上，影响回收率；层析硅胶分散提取时，溶剂和样品可充分接触，提取效率高，回收率均在70%以上，因此选择层析硅胶分散作为提取方式。

2.1.2 提取溶剂的选择

目前，大多采用甲醇[14]、乙腈[3-6,9]、丙酮[2]、乙酸乙酯[15]和二氯甲烷[8]等作为植物源性样品、水产品[9]和脂肪[16]中氨基甲酸酯类农药的提取溶剂。甲醇和乙腈溶解油脂的能力比丙酮、乙酸乙酯和二氯甲烷弱。本研究比较了甲醇和乙腈的提取效果，结果表明甲醇的提取回收率在65%～100%，其中涕灭威亚砜、灭多威、涕灭威、呋喃丹、甲萘威和仲丁威6种农药的回收率大于80%；乙腈的提取回收率在75%～98%，其中涕灭威亚砜，涕灭威砜、灭多威、涕灭威、恶虫威、呋喃丹、甲萘威和仲丁威8种农药的回收率大于80%，与检测水产品[9]中涕灭威、呋喃丹和甲萘威的回收率相当，比检测脂肪[16]中甲萘威等农药残留的回收率高。由于乙腈对目标化合物的提取效率较高，且提取油脂量较甲醇少，有利于进一步净化，因此本研究选择乙腈作为提取溶剂。

2.2 净化条件的选择

在测定蔬菜和水果中的氨基甲酸酯类农药时，通常采用液-液萃取[14]、*N*-丙基乙二胺(*N*-propylethylenediamine，PSA)分散固相萃取[6]和SPE[4-5,10]等净化方式，GPC[16-17]主要用于动物源性样品的净化。单独采用液-液萃取、PSA和SPE净化提取液后，发现净化液中仍有大量色素和油脂；单独采用GPC净化虽能有效去除油脂和色素，但不能完全去除提取液中的小分子杂质。因此，比较了GPC分别与液-液萃取净化、PSA、中性氧化铝柱和氨基固相萃取柱结合对空白样品的净化效果，结果如图1所示。



a. GPC+液-液萃取；b. GPC+PSA(*N*-丙基乙二胺)；c. 标准溶液；d. GPC+氨基柱；e. GPC+中性氧化铝。1.涕灭威亚砜5.2min；2.涕灭威砜6.1min；3.灭多威7.7min；4. 3-羟基呋喃丹14.6min；5.涕灭威19.5min；6.恶虫威25.2min；7.呋喃丹25.5min；8.甲萘威27.2min；9.硫双威29.8min；10.仲丁威35.7min；11.甲硫威36.7min。

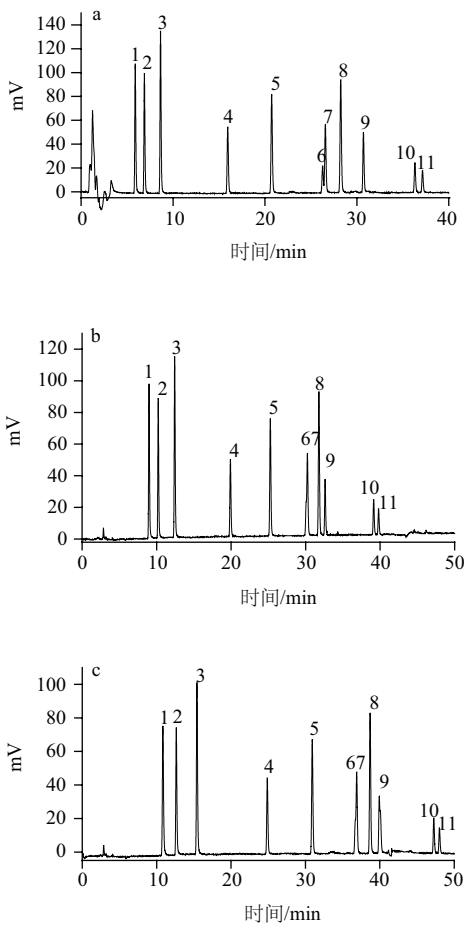
图1 不同净化方法的净化效果

Fig.1 Purification efficiency of different cleanup methods

从图1可以看出，GPC结合氨基柱的净化效果最佳，在目标峰附近无明显干扰，样品的加标回收率良好，涕灭威、涕灭威亚砜、涕灭威砜、灭多威砜、恶虫威、呋喃丹、3-羟基呋喃丹、甲萘威、硫双威、仲丁威和甲硫威的加标回收率分别为84.6%～99.8%、72.9%～93.5%、75.8%～96.6%、86.5%～101.5%、71.1%～95.2%、72.5%～96.9%、72.8%～94.7%、74.6%～91.2%、70.3%～91.0%、73.5%～90.8%和70.6%～93.4%，能够满足农药残留分析的要求。因此，本研究在GPC净化后再用氨基柱对样品进行净化。

2.3 液相色谱条件的优化

2.3.1 色谱条件的选择



a. Agilent Zorbax XDB-C_{18}柱(150mm×4.6mm，3.5μm)：色谱峰顺序号同图1；b. Agilent Zorbax XDB-C_{18}柱(150mm×4.6mm，5μm)：1.涕灭威亚砜9.0min；2.涕灭威砜10.2min；3.灭多威12.5min；4. 3-羟基呋喃丹19.9min；5.涕灭威25.5min；6.恶虫威30.5min；7.呋喃丹30.5min；8.甲萘威31.7min；9.硫双威32.6min；10.仲丁威39.1min；11.甲硫威39.6min；c. Agilent Zorbax SB-C_{18}柱(250mm×4.6mm，5μm)：1.涕灭威亚砜10.8min；2.涕灭威砜11.6min；3.灭多威15.5min；4. 3-羟基呋喃丹24.8min；5.涕灭威30.9min；6.恶虫威36.6min；7.呋喃丹36.9min；8.甲萘威38.7min；9.硫双威39.9min；10.仲丁威47.5min；11.甲硫威48.0min。

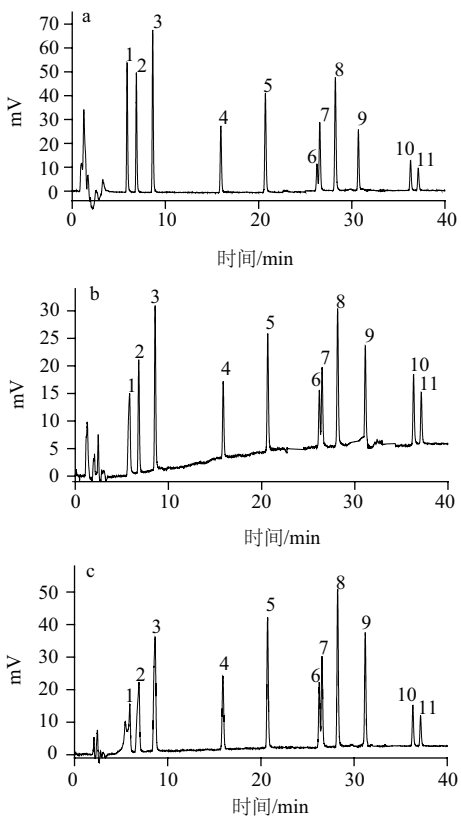
图 2 不同色谱柱的分离效果

Fig.2 Separation effects of different chromatographic columns

在检测氨基甲酸酯类农药时，大多采用填料粒径为5μm的C_{18}柱[4-7]作分离柱，以甲醇-水[4-5,7]和乙腈-水[6]体系梯度洗脱分离。由于恶虫威和呋喃丹结构相似，采用5μm填料的色谱柱无法将二者有效分离。以甲醇-水为流动相，比较了3种规格的色谱柱的分离效果(图2)。从图2可以看出，Zorbax XDB-C_{18}柱(150mm×4.6mm，3.5μm)粒径小，理论塔板数高，对恶虫威和呋喃丹的分离效果优于5μm填料的两种色谱柱，其他9种氨基甲酸酯类农药的分离度(*R*)均超过1.5。同时，还比较了甲醇-水和乙腈-水体系梯度洗脱的分离效果，发现两种体系均能有效分离恶虫威和呋喃丹，但甲醇-水体系所需分离时间较乙腈-水体系少20%，即在38min内能完成分离。因此，本研究采用Zorbax XDB-C_{18}柱(150mm×4.6mm，3.5μm)作为分离柱，以甲醇-水体系梯度洗脱。

2.3.2 定容溶剂的选择

目前，大多采用甲醇[4-5,9]为定容溶剂，有研究表明样液中高浓度的甲醇或乙腈会增加待测物色谱峰形的不对称性[6]。因此，本实验比较了不同比例的甲醇-水定容时对待测物峰形的影响，结果如图3所示。



a. 15%甲醇-水；b. 50%甲醇-水；c. 甲醇。色谱峰顺序号同图1。

图 3 定容溶剂对色谱峰形的影响

Fig.3 Effect of solvent on chromatographic peak shape

从图3可以看出，当甲醇含量低于50%时能获得良好的峰形。本研究采用15%的甲醇-水(*V*/*V*)为定容溶剂，与梯度洗脱流动相的起始比例保持一致。

2.4 方法评价

2.4.1 线性范围和检测限

在选定的色谱条件下，测定不同质量浓度的氨基甲酸酯类农药标准溶液的峰面积，并获得11种农药的检测限和定量限，见表2。

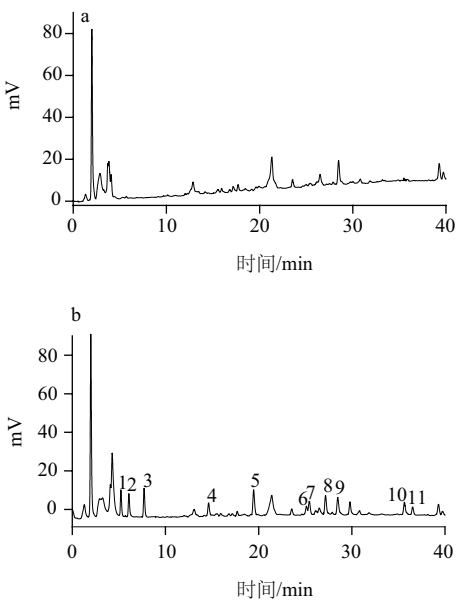
表2 11种氨基甲酸酯类农药的保留时间、线性范围、回归方程和检测限

Table 2 Retention time, linear ranges, calibration equations and LODs of 11 carbamate pesticide residues

化合物	保留时间/min	线性范围/(mg/L)	回归方程	相关系数	检测限/(μg/kg)
涕灭威亚砜	5.2	0.01～0.50	$A = 134.1C + 0.022$	0.9998	0.4
涕灭威砜	6.1	0.01～0.50	$A = 127.3C - 0.041$	0.9999	0.4
灭多威	7.7	0.01～0.50	$A = 185.9C - 0.268$	0.9998	0.3
3-羟基呋喃丹	14.6	0.01～0.50	$A = 92.5C - 0.133$	1.0000	0.7
涕灭威	19.5	0.01～0.50	$A = 141.2C - 0.092$	1.0000	0.3
恶虫威	25.2	0.01～0.50	$A = 119.4C - 0.013$	1.0000	1.2
呋喃丹	25.5	0.01～0.50	$A = 67.8C - 0.019$	0.9999	0.8
甲萘威	27.2	0.01～0.50	$A = 177.4C - 0.526$	0.9998	0.5
硫双威	29.8	0.01～0.50	$A = 71.2C - 0.072$	1.0000	0.8
仲丁威	35.7	0.01～0.50	$A = 109.3C - 0.229$	0.9999	0.9
甲硫威	36.7	0.01～0.50	$A = 54.8C + 0.075$	0.9994	1.1

从表2可以看出，在质量浓度0.01～0.50mg/L范围内，氨基甲酸酯类农药的峰面积与其质量浓度间的线性关系良好，相关系数均在0.999以上；火锅底料中11种氨基甲酸酯类农药的检测限(R_{SN}=3)为0.3～1.2μg/kg，定量限(R_{SN}=10)均为10μg/kg，较现有研究[4-10]中涕灭威亚砜、涕灭威砜、灭多威、3-羟基呋喃丹、涕灭威、呋喃丹、甲萘威和仲丁威的检测限低2～10倍。

2.4.2 加标回收率和精密度



a.空白火锅底料；b.添加10μg/kg水平的空白火锅底料。色谱峰顺序号同图1。

图4 空白和加标样品的色谱图

Fig.4 Chromatograms of blank hotpot condiments with and without spiked standards

表3 添加回收率和精密度(n = 6)

Table 3 Recovery rates and precision of 11 carbamate pesticide residues in hotpot condiments (n = 6)

化合物	添加水平/(μg/kg)	回收率/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
涕灭威	10	85.6～99.8	92.3	6.2
	20	84.6～99.2	82.6	6.0
	50	84.6～98.1	85.1	6.2
涕灭威亚砜	10	72.9～91.2	91.6	9.3
	20	74.6～92.5	81.1	8.1
	50	76.6～93.5	82.5	7.0
涕灭威砜	10	78.2～95.7	78.0	8.5
	20	75.8～96.6	83.6	8.7
	50	76.9～94.7	76.2	7.8
灭多威	10	86.5～95.7	82.4	4.4
	20	90.2～101.5	76.6	4.8
	50	88.9～92.9	91.9	3.8
恶虫威	10	71.1～95.2	83.7	11.9
	20	75.2～86.3	83.8	5.7
	50	76.8～89.3	95.5	5.6
呋喃丹	10	72.5～96.9	81.0	10.7
	20	73.5～89.5	82.3	7.3
	50	80.1～89.0	83.3	3.4
3-羟基呋喃丹	10	72.8～84.5	79.9	6.5
	20	76.5～89.2	81.6	6.9
	50	80.4～94.7	82.0	5.9
甲萘威	10	76.4～89.4	79.5	6.5
	20	76.7～86.2	91.0	5.0
	50	74.6～91.2	83.3	6.7
硫双威	10	70.3～85.1	84.0	7.2
	20	73.5～90.4	92.9	8.3
	50	74.3～91.0	83.0	7.0
仲丁威	10	73.5～90.1	85.1	7.4
	20	76.5～87.3	86.4	4.7
	50	75.5～90.8	84.9	6.0
甲硫威	10	70.6～81.2	82.3	5.4
	20	75.9～84.3	84.3	4.6
	50	75.9～93.4	83.7	7.0

从表3可以看出，11种氨基甲酸酯类农药的平均回收率为76.2%～95.5%，相对标准偏差为3.4%～11.9%(n = 6)，比现有报道动物源性食品中涕灭威、呋喃丹和甲萘威的回收率高[9,15-16]，能够满足多种农药残留检测的要求。空白和加标样品的色谱图见图4。

2.5 实际样品分析

随机抽取市售的6批火锅底料样品进行检测，在1批样品中发现甲萘威和仲丁威农药残留，检出量均低于0.01mg/kg，其他农药均未检出。

3 结 论

采用层析硅胶基质分散、乙腈提取、GPC结合氨基固相萃取柱净化样品，建立了液相色谱柱后衍生荧光检测火锅底料中11种氨基甲酸酯类农药的方法。本方法能有效地去除样品基质的干扰，获得了满意的分离效果和检测灵敏度，加标回收率和检测限均满足农药残留分析

的要求，可应用于火锅底料中多种氨基甲酸酯类农药残留的检测。

参考文献：

[1] 高希武. 新编实用农药手册[M]. 河南: 中原农民出版社, 2002: 129-173.

[2] KIM T H, PARK W C, PARK J H, et al. Class-specific determination of carbamate pesticides by gas chromatography[J]. Bull Korean Chem Soc, 2003, 24(1): 11-12.

[3] 万益群, 李申杰, 付贵琴. 中草药中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的GC-MS测定[J]. 分析试验室, 2007, 26(6): 81-84.

[4] 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].

[5] 刘长武, 刘潇威, 翟广书, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜水果中的氨基甲酸酯杀虫剂及其代谢物残留[J]. 色谱, 2003, 21(3): 255-257.

[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] CHAPUT D. Simplified multiresidue method for liquid chromatographic determination of *N*-methyl carbamate insecticides in fruits and vegetables[J]. J Assoc Off Anal Chem, 1988, 71(3): 542-546.

[8] 丁涛, 徐锦忠, 沈崇钰, 等. 高效液相色谱-柱后衍生和质谱联用测定大米中氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 分析试验室, 2007, 26(9): 77-80.

[9] 朱铭立, 张卫峰, 聂建荣, 等. 高效液相色谱测定水产品中氨基甲酸酯类农药多组分残留[J]. 广东农业科学, 2009(8): 242-243; 262.

[10] BASHEER C, ALNEDHARY A A, RAO B S M, et al. Determination of carbamate pesticides using micro-solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(2): 211-216.

[11] FERNANDEZ M, PICO Y, MANES J. Determination of carbamate residues in fruits and vegetables by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2000, 871(1/2): 43-56.

[12] 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.

[13] 李桂华, 王成涛, 张玉杰, 等. 食用牛油理化特性及组成分析的研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 30-32; 36.

[14] TAKINO M, YAMAGUCHI K, NAKAHARA T. Determination of carbamate pesticide residues in vegetables and fruits by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry and atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(4): 727-735.

[15] 陈燕清, 谢宇, 颜流水, 等. 液相色谱/质谱法测定生鲜牛奶中的两种氨基甲酸酯农药残留[J]. 江西科学, 2006, 24(3): 242-244; 248.

[16] 纪欣欣, 石志红, 曹彦忠, 等. 凝胶渗透色谱净化/液相色谱-串联质谱法对动物脂肪中111种农药残留量的同时测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1433-1439.

[17] 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): 769-755.