

# 食品中速灭威农药残留检测方法研究进展

汤轶伟<sup>1,2\*</sup>, 高子媛<sup>1</sup>, 魏立巧<sup>1</sup>, 王 硕<sup>2</sup>, 李 译<sup>1</sup>, 兰建兴<sup>1</sup>, 励建荣<sup>1</sup>

- (1. 渤海大学食品科学研究院, 辽宁省食品安全重点实验室, 渤海大学化学化工与食品安全学院, 锦州 121013;  
2. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 食品营养与安全教育部重点实验室, 天津 300457)

**摘 要:** 速灭威是目前使用较为广泛的氨基甲酸酯类农药, 主要用于水稻、棉花和果树的虫害防治。如果长期或不正当用药, 极易在食品中残留损害人体健康, 速灭威农药残留问题引起人们的极度关注。本文综述了毛细管电泳、高效液相色谱、气相色谱、色谱-质谱联用、免疫分析方法等速灭威农药残留检测方法的研究进展, 并对检测方法进行了展望, 以期为保证食品安全和提高我国速灭威农药残留的检测能力提供技术支持。

**关键词:** 速灭威; 检测方法; 食品安全

## Research progress of detecting methods of metolcarb in food

TANG Yi-Wei<sup>1,2\*</sup>, GAO Zi-Yuan<sup>1</sup>, WEI Li-Qiao<sup>1</sup>, WANG Shuo<sup>2</sup>, LI Yi<sup>1</sup>, LAN Jian-Xing<sup>1</sup>, LI Jian-Rong<sup>1</sup>

- (1. Food Science Research Institute of Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, School of Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China;  
2. Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**ABSTRACT:** Metolcarb, as a kind of carbamate pesticides, is widely used in controlling rice, cotton and fruit tree pests. The drug residues in food because of long time or normal way of using metolcarb are definitely harmful to health. Therefore, growing attention has been focused on the metolcarb residues in food. This article reviewed the progress of detecting methods of metolcarb in capillary electrophoresis, high performance liquid chromatography, gas chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, immunoassay, and so on, and gave the prospect in detection method, which offered a technological guarantee for food safety in metolcarb residues and to improve the capability of detecting metolcarb residue.

**KEY WORDS:** metolcarb; detecting method; food safety

氨基甲酸酯类农药是 20 世纪 50 年代瑞士 Ciba-Geigy 公司最先研制出的有机合成杀虫剂, 该化合物纯品多为白色晶体, 难溶于水, 易溶于丙酮、二氯甲烷、乙腈等有机溶剂, 在碱性和高温条件下易分解<sup>[1]</sup>。有机磷、有机氯农药的禁用或限用, 使得氨基

甲酸酯类农药的用量逐年增加<sup>[2]</sup>, 其残留对人、畜和环境造成极大危害。

速灭威(metolcarb)是氨基甲酸酯类农药取代苯氨基甲酸酯杀虫剂, 相对分子量 165.2, 纯品为白色晶体, 熔点 76 °C~77 °C, 难溶于水, 微溶于乙醚, 苯,

基金项目: 国家自然科学基金项目(31201370)、国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD29B06)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (31201370) and the National Key Technologies R & D Program of China during the 12th Five-Year Plan Period (2012BAD29B06)

\*通讯作者: 汤轶伟, 讲师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: tangyiwei81@163.com

\*Corresponding author: TANG Yi-Wei, Instructor, Food Science Research Institute of Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, No. 19, Technology Road, Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: tangyiwei81@163.com

易溶于甲醇、乙醇, 遇碱分解<sup>[3]</sup>, 主要用于防治水稻、棉花和果树上的病虫害。该农药主要作用为抑制乙酰胆碱酯酶, 可经皮肤、呼吸道和消化道进入人体造成急性中毒, 会出现头痛、恶心、食欲不振、四肢瘫痪等症状。我国尚未制定食品中速灭威农药最大残留限量(MRL)标准, 国际食品法典委员会(CAC)相关资料中也没有对该农药 MRL 值。但是, 蔬菜和水果等食品中的速灭威残留<sup>[4]</sup>问题已引起消费者的关注。所以, 准确检测食品中速灭威残留对保证食品安全具有重要意义。本文就速灭威农药残留检测方法做一综述, 以为食品安全提供技术保障。

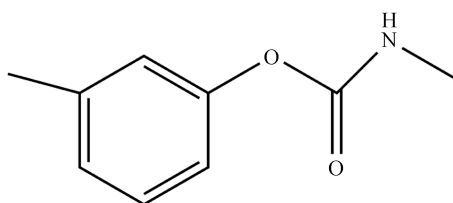


图 1 速灭威的分子结构

Fig. 1 Chemical structure of carbamate

## 1 前处理方法

样品前处理是指样品的制备和对样品中的目标物进行提取、净化以及浓缩富集, 以达到消除基质影响, 提高检测方法的灵敏度、准确度和选择性的目的。所以, 适当的样品前处理方法是检测结果正确与否的基础。

GB/T5009.104-2003《植物性食品中氨基酸酯类农药残留量测定》<sup>[5]</sup>对粮食和蔬菜样品中速灭威残留的提取、净化和富集作了规定: 粮食经粉碎机粉碎后过 20 目筛、蔬菜去掉非食部分后切碎或经组织搅拌机捣碎制成粮食或蔬菜试样; 试样以无水甲醇作为提取溶剂提取样品中残留的速灭威, 采用液液萃取对目标物净化富集后供气相色谱检测。另外, 植物性食品用甲醇提取后, 还可以用  $C_{18}$  固相萃取柱对样品提取液进行净化富集<sup>[4]</sup>, 该方法用甲醇和去离子水活化柱子, 甲醇-水溶液除杂, 无水甲醇洗脱, 收集洗脱液后旋转至干, 再用 1 mL 甲醇定容供液相色谱分析。

动物性食品(蛋、肉、乳)中速灭威残留用丙酮提取, 氯化钠盐溶液去除样品中的蛋白, 再用二氯甲烷萃取提取液中的目标物, 萃取液经无水硫酸钠除水;

经凝胶柱(洗脱液: 乙酸乙酯/环己烷; 1: 1; v: v)净化富集后供高效液相色谱检测(GB/T5009.163-2003)<sup>[6]</sup>。

## 2 检测方法

### 2.1 毛细管电泳技术

毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)是近年来发展的一种高效、快速分析技术, 它是离子或荷电离子以电场为驱动力, 在毛细管中按其淌度或分配系数不同进行分离, 是经典电泳技术和现代微柱分离技术相结合的产物<sup>[7,8]</sup>。Cheng 等<sup>[9]</sup>利用毛细管区带电泳技术通过测定速灭威碱解后的各基团浓度间接测定绿叶蔬菜及莴苣中的速灭威含量。该方法用甲醇/水(10:1; v:v)超声提取, 经 0.22  $\mu\text{m}$  聚丙烯滤膜过滤净化, 回收率为 110 % (RSD=4%), 检出限为  $3.0 \times 10^{-8}$  mol/L, 能在 30 min 内完成检测。费新平等<sup>[10]</sup>利用高效毛细管电泳技术通过间接检测法(检测速灭威的水解产物酚类物质)测定速灭威含量, 该方法优化了体系 pH 值、磷酸盐缓冲液浓度及检测电位等因素, 结果表明, 在最优条件下, 目标物可以在 15 min 内检出, 添加回收率可以达到 94% (RSD=2.5%), 为该农药快速检测奠定了基础。Liu 等<sup>[11]</sup>建立了毛细管电泳免疫分析法检测食品中速灭威残留, 结果显示: 最优条件下, 该方法的线性范围为 0.25~50.0  $\mu\text{g/L}$ , LOD 为 0.07  $\mu\text{g/L}$ , 日间和日内变异系数小于 4.73%, 实际样品的添加回收率结果能满足检测要求。

### 2.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)以其简单、快速、高效等特点, 广泛应用于农、兽药残留的检测中, 常用的检测器有紫外检测器, 荧光检测器和二极管阵列检测器等<sup>[12]</sup>。文君等<sup>[13]</sup>建立了同时测定蔬菜中 5 种氨基甲酸酯类农药的 HPLC(二极管阵列检测器)检测方法。该方法采用丙酮-氯化钠-二氯甲烷提取样品中的目标物, 经氨基-SPE 净化。实验结果显示: 在  $C_{18}$  色谱柱, 甲醇/水(45:55; v:v)为流动相, 流速 1 mL/min, 检测波长 210 nm 条件下, 该方法的添加回收率为 87.6%~107.0%, 方法的检出限为 0.02 mg/kg。胡玉玲等<sup>[14]</sup>采用固相微萃取-HPLC(紫外检测器)联用技术分析测定了水中速灭威等 3 种氨基甲酸酯类农药残留, 优化了萃取时间, 搅拌速度等条件, 并对实际样品进行了测定。实验结果显示: 建立方法的检出限为

0.12~1.7  $\mu\text{g/L}$ , RSD=2.8%~6.1%, 回收率在 98.3%~102%之间, 适合环境水样中痕量速灭威的检测。Liu 等<sup>[15]</sup>建立了液液微萃取技术结合 HPLC(二极管阵列检测器)技术检测速灭威等 5 种氨基甲酸酯类农药的方法, 最优条件下该方法的线性范围为 5~1000  $\text{ng/mL}$ , 最低检出限( $S/N=3$ )0.1~0.5  $\text{ng/mL}$ 。李怡等<sup>[16]</sup>建立了同时检测乳品中速灭威等 5 种氨基甲酸酯类农药的 HPLC(紫外检测器)分析方法, 该方法中速灭威的检测限为 15  $\text{ng/g}$ , 为乳品中速灭威残留检测奠定了基础。Qian 等<sup>[17]</sup>采用分子印迹技术联用高效液相色谱法测定了蔬菜和梨中的速灭威含量, 最优条件下洋白菜、黄瓜和梨中的最低检出限分别为 7.622、6.455、13.53  $\mu\text{g/kg}$ , 回收率在 68.80%~101.31% (RSD<3.78%;  $n=3$ )。Sun 等<sup>[18]</sup>通过化学方法将石墨烯嫁接到硅包被的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面用来净化、富集黄瓜和梨样品中速灭威等 4 种氨基甲酸酯类农药, 以 HPLC(紫外检测器)方法检测样品中的农药残留。结果显示, 该检测方法的线性范围为 1.0~100  $\text{ng/g}$ , LOD 为 0.08~0.2  $\text{ng/g}$ , 能够满足实际样品检测的需要。王晓楠等<sup>[19]</sup>建立了固相萃取-超高效液相色谱(紫外检测器)检测水样中速灭威等 4 种农药的方法, 结果显示: 该方法的检出限在 0.049~1.6  $\mu\text{g/L}$  之间, 样品的添加回收率在 92.0%~106%之间, RSD 小于 4.9%, 适合大规模环境水体污染状况的调查工作。

### 2.3 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)以惰性气体为流动相, 具有高效, 高灵敏度及样品用量小等特点。应用氢火焰检测器检测农药产品, 检测器相应信号的大小主要与有机物中碳原子数有关, 当碳原子上连接的原子或原子团发生改变时, 其色谱响应值也会发生改变。林润国等<sup>[20]</sup>把速灭威农药分子中的碳原子分为烷、烯、羰、羧基等, 氮原子分为叔胺、酰仲胺、酰叔胺等, 氧原子分为醚、酯、羰、羧基等, 采用多元线性拟合法研究了农药分子中各种原子个数与其气相色谱相对响应值的相关关系, 为实现无标准样品情况下对该类农药样品的定量分析奠定了基础。时亮等<sup>[21]</sup>采用 GC 同时定性定量测定了烟草中速灭威等五种氨基甲酸酯类农药, 结果显示, 该五种农药在 12 min 内可以完全分离, 线性范围为 1~25  $\text{g/mL}$ , 最低检测限为 11~16  $\text{ng}$ , 加标回收率为 85.0%~103.2%。

### 2.4 色谱-质谱联用技术

色谱-质谱联用技术将色谱的高效分离能力和质谱(mass spectrometry, MS)的高灵敏度及较强的结构解析能力结合在一起。20 世纪 90 年代以来, 随着接口技术、大气压电离技术的成熟及质谱本身的发展, 液相色谱-质谱联用技术得到了快速发展<sup>[22]</sup>。Fernández 等<sup>[23]</sup>建立了分散固相萃取联用 LC-MS 技术检测水果和蔬菜中速灭威等 13 种氨基甲酸酯类农药残留的方法, 该方法研究了  $\text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_8$ 、cyano 氰基柱、氨基柱和苯基柱对样品分离、净化和富集效果。结果显示: 使用  $\text{C}_8$  分离柱的效果最好, 添加回收率在 64%~106%, RSD 为 5%~15%, 最低检测限为 0.001~0.01  $\text{mg/kg}$ 。陈剑刚等<sup>[24]</sup>采用 HPLC-MS 联用技术测定了水样中速灭威等 6 种氨基甲酸酯类农药的残留。该方法样品用 Waters Oasis HLB 固相萃取柱净化富集, 实验结果表明: 速灭威等 6 种农药的平均添加回收率为 73.5%~89.8%, RSD 为 4.5%~12.6%, 水样浓缩至 1/2500 后检出限为 0.8~3.2  $\text{ng/L}$ , 该方法能满足水样中痕量氨基甲酸酯类农药残留的检测。韩嘉媛等<sup>[25]</sup>采用 LC-MS 联用技术同时检测了饮用水中 8 种氨基甲酸酯类农药, 该方法用二氯甲烷液液萃取样品中的速灭威。实验结果表明, 该方法在 20 min 内可以实现完全分离, 速灭威等 8 种农药的线性范围 0.05~5  $\mu\text{g/mL}$  ( $R^2>0.9973$ ), 加标回收率 96.67%~111.52%, RSD 为 5.4%~14.2%, 最低检出限 0.02~0.03  $\mu\text{g/mL}$ 。王敬等<sup>[26]</sup>建立了 HPLC-MS 法测定食品中速灭威等 16 种农药和其代谢物残留的方法, 实验结果显示: 该方法在 5~500  $\text{ng/mL}$  浓度范围内具有良好的线性关系, 实际样品的检出限和定量限为 2.0  $\mu\text{g/kg}$  和 5.0  $\mu\text{g/kg}$ , 添加回收率为 71.0%~108.0%, RSD 为 2.03%~11.03%, 能满足农药残留分析的要求。

贾薇等<sup>[27]</sup>建立了同时检测蔬菜、饮料等样品中速灭威等 7 种氨基甲酸酯类农药残留的 GC-MS 检测方法, 样品采用乙酸乙酯提取,  $\text{C}_{18}$  柱净化富集。结果显示: 该方法可以在没有标准品对照的情况下, 依靠保留时间及质谱碎片解析确定样品中的速灭威等农药的存在。Zhen 等<sup>[28]</sup>利用 GC-MS 联用技术测定了蜂蜜中的速灭威等 23 种农药的残留含量。蜂蜜中的目标物采用乙酸乙酯超声提取, Floris 硅藻土色谱柱净化, 结果显示: 该方法对 23 种农药的回收率为 82%~120%, RSD 为 1.8%~11.0%, 方法的线性范围 10~500  $\mu\text{g/kg}$  ( $R^2>0.995$ ), 最低检出限 10.0  $\mu\text{g/kg}$ 。

Yang 等<sup>[29]</sup>以吨氢醇衍生速灭威等氨基甲酸酯类农药来提高该药物的热稳定性,建立了 GC-MS 检测水样中速灭威等农药残留的方法。实验结果显示:该方法的定量限为 0.007  $\mu\text{g/L}$ , 日内和日间变异系数在 15% 之内。

## 2.5 免疫测定方法

免疫分析法(immunoassay, IA)是将抗原、抗体的特异性免疫反应与现代测试手段相结合而建立的对微量特异性抗原物质进行检测的分析手段<sup>[30]</sup>。该方法具有简便、快速、特异性强、灵敏度高、样品分析量大并且不需要大型仪器等优点。免疫分析方法是以前以免疫标记技术为基础的分析方法,根据实验中所用标记物不同,分为酶免疫法(酶标记)、荧光免疫法(荧光素标记)、化学发光免疫法(化学或生物发光剂)等非放射免疫法和放射免疫法<sup>[31-33]</sup>。

张奇等<sup>[34]</sup>利用间-甲酚和  $\beta$ -丙氨酸合成了速灭威半抗原,通过活化酯法将半抗原交联于牛血清蛋白和卵清蛋白上,以前者为免疫原制备速灭威的兔抗血清,ELISA 法测其效价为  $1.28 \times 10^6$ ,交叉反应表明该抗体能特异性识别速灭威,最优条件下,该方法的线性范围 1~10000  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{IC}_{50}$  为 40.74  $\mu\text{g/L}$ ,检出限为 0.08~0.10  $\mu\text{g/L}$ ,批内和批间 RSD 分别为 2.9 %和 4.6 %,并对实际样品土壤、稻谷和水样进行了检测。Sun 等<sup>[4]</sup>合成了速灭威连接匙孔血蓝蛋白制备出具有免疫原性的人工抗原,对大耳白兔进行免疫获得了特异性强的多克隆抗体,在最优条件下  $\text{IC}_{50}$  为  $(22.00 \pm 1.20) \mu\text{g/kg}$ ,  $\text{IC}_{15}$  为  $(1.20 \pm 0.06) \mu\text{g/kg}$ ,检测时间为 90 min。孙经纬<sup>[35]</sup>首次建立了速灭威多克隆抗体的增强化学发光酶免疫分析法(ECL-ELISA),对影响检测灵敏度的抗体包被量、酶标稀释度、离子强度和 pH 值等因素进行了优化。优化后的 ECL-ELISA,  $\text{IC}_{50}$  为  $(5.00 \pm 0.45) \mu\text{g/kg}$ ,  $\text{IC}_{15}$  为  $(0.20 \pm 0.02) \mu\text{g/kg}$ 。与传统的显色 ELISA 相比,所建立 ECL-ELISA 的检测  $\text{IC}_{50}$  值降低 4 倍多;检测限降低 6 倍;检测时间能节省约 30 min。同时孙经纬首次以金标抗体免疫检测技术建立了检测速灭威的方法。通过条件优化,制备了层析式快速检测胶体金试纸条,其对速灭威标样的最低可视检测限达到 0.5  $\text{mg/L}$ 。选取磷酸缓冲液作为样品的提取稀释液得到的结果背景值较低,且可以有效消除基质影响。HPLC 验证结果表明金标记试纸条定性检测速灭威的准确度较好,并且该方法检测

过程简单,所需时间短,大约 15 min 即可完成,结果通过目视可以直接辨别,能够用于果汁和其他蔬菜样品中速灭威的快速定性检测。张曙光等<sup>[36]</sup>建立了直接竞争酶联免疫法测定金银花、枸杞、人参、板蓝根等中药中速灭威残留的方法。该方法采用甲醇提取样品中的目标物,磷酸盐缓冲液复溶,适度稀释消除基质影响。实验结果显示:该方法的  $\text{IC}_{50}$  为  $(32.9 \pm 0.50) \mu\text{g/L}$ ,检测限为  $(2.5 \pm 0.09) \mu\text{g/L}$ ,样品的添加回收率为 64.0%~91.3%,变异系数小于 30.12 %,该方法为中药中速灭威残留试剂盒的开发奠定了基础。

## 2.6 其他检测方法

朱桂勤<sup>[1]</sup>建立了电位法测定果蔬中速灭威等农药残留的检测方法。该方法根据速灭威等农药抑制植物酶活性时,酶与底物  $\alpha$ -乙酸萘酯作用生成的醋酸量相应减少,酶被农药抑制程度与反应体系的产酸量减少线性相关,通过测定反应前后 pH 值变化,对样品中速灭威等农药残留进行定量分析。实验结果显示:该方法对速灭威的检出限为 6.5  $\text{mg/kg}$ ,能满足实际应用的需要。李蔚博等<sup>[37]</sup>利用速灭威等能产生内源性荧光的特性,采用化学计量学-同步荧光光谱法测定了速灭威等 3 种氨基甲酸酯类农药残留,结果显示该方法对速灭威的检测线性范围为 0.02~0.38  $\mu\text{g/mL}$ ,最后利用该模型分析了实际样品,结果令人满意。Pan 等<sup>[38]</sup>以多壁碳纳米管(MWCNT)杂交聚酰胺胺(PAMAM)树状分子材料改善压电免疫传感器水相检测速灭威方法的灵敏度和稳定性。实验结果显示:通过 PAMAM 修饰的 MWCNT 对抗体的吸附量大大提高,约为 147.06  $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ ;以 MWCNT-PAMAM 杂交材料为生物功能膜制备的压电免疫传感器对速灭威检测的线性范围为 0.1~50.0  $\text{mg/L}$ ,检出限为 0.019  $\text{mg/L}$ ,对实际样品的检测也表现出良好的稳定性,添加回收率为 81.9%~101.2%,RSD 为 2.1%~6.8%。Pan 等<sup>[39]</sup>以速灭威印迹材料为识别原件建立了电化学传感器检测食品中速灭威残留的方法。实验结果显示该方法的检出限为  $1.34 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ,苹果汁、卷心菜、黄瓜等样品的添加回收率为 94.80%~102.43%;制备的传感器元件有较长的货架期和良好的稳定性,为快速、准确检测食品中速灭威残留奠定基础。

## 3 展望

速灭威为中等毒性杀虫剂,对鱼和蜜蜂毒性较

大,被广泛应用在水稻、棉花和果树的虫害防治上。但是由于农药使用不当,速灭威农药残留已在蔬菜和水果中检测到。因此,加强食品中速灭威农药残留的监测极为重要。目前,仪器法和免疫检测法是食品中速灭威残留检测和监察的常用方法。仪器检测法具有高效、灵敏、准确等特点,但是需要昂贵的实验仪器和复杂的样品前处理,不适合现场快速检测的需要;免疫分析法操作方便、检测时间短,能满足现场快速检测的需要,但是抗体易受环境条件影响产生假阳性结果。所以,食品中速灭威残留检测方法的研究可以从以下几个方面深入探索:1) 研制小型、便携式检测仪器,促进仪器检测方法的应用简便性和降低仪器检测方法的成本;2) 建立统一的样品前处理方法,为检测方法的标准化奠定基础;3) 分子印迹聚合物具有类似生物抗体的识别特性,制备代替速灭威生物抗体的分子印迹聚合物仿生抗体,为免疫分析提供新的“抗体”来源。

#### 参考文献

- [1] 朱桂勤. 电位法快速检测果蔬中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留方法的研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2006.  
Zhu GQ. Studis on methods of rapid detection of organophosphorus and carbamate pesticides by potentiometry [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2006.
- [2] 武中平, 高巍, 杨红. 氨基甲酸酯类农药残留测定方法的研究进展 [J]. 江苏化工, 2004, 32(5): 24-27.  
Wu ZP, Gao W, Yang H. Progress on the analysis of carbamate pesticide residues [J]. Jiangsu Chem Ind, 2004, 32(5): 24-27.
- [3] 刘菲菲, 赵成林, 朱国念. 超高效液相色谱-串联质谱法检测水稻及稻田环境中速灭威的残留[J]. 农药学学报, 2013, 15 (4): 445-450.  
Lu FF, Zhao CL, Zhu GN. Determination of metolcarb residue in rice and paddy field by ultra hugh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2013, 15(4): 445-450.
- [4] Sun JW, Liu B, Zhang Y, *et al.* Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for metolcarb residue analysis and investigation of matrix effects from different agricultural products [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 394: 2223-2230.
- [5] GB/T5009.104-2003 植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留量测定[S].  
GB/T5009.104-2003 Determination of carbamic ester pesticides residue in plant food [S].
- [6] GB/T5009.163-2003 动物性食品中氨基甲酸酯类农药多组分残留高效液相色谱测定[S].  
GB/T5009.163-2003 Determination of carbamic ester pesticides multicomponent residue by HPLC in animal food [S].
- [7] Andreu V, Pico Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods [J]. Trends Anal Chem, 2004, 23: 772-789.
- [8] Silva CL, Lima EC, Tavares MFM. Investigation of preconcentration strategies for the trace analysis of multi-residue pesticides in real samples by capillary electrophoresis [J]. J Chromatogr A, 2003, 1014: 109-116.
- [9] Cheng X, Wang QJ, Zhang S, *et al.* Determination of four kinds of carbamate pesticides by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a polyamide-modified carbon paste electrode [J]. Talanta, 2007, 71: 1083-1087.
- [10] 费新平, 王立世, 张水锋, 等. 毛细管电泳-安培检测法对甲基对硫磷、对硫磷、西维因和速灭威农药残留的测定研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 70-73.  
Fei XP, Wang LS, Zhang SF, *et al.* Determination of pesticide residues of parathion.methyl, parathion carbaryl and metocarb by HPCE with amperometric detection [J]. J Instrum Anal, 2004, 23(5): 70-73.
- [11] Liu CC, Fang GZ, Deng QL, *et al.* Determination of metolcarb in food by capillary electrophoresis immunoassay with a laser-induced fluorescence detector [J]. Electrophoresis, 2012, 33: 1471-1476.
- [12] 何金兴. 食品中痕量污染物新型分析检测技术研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2009.  
He JX. Study on new annlysis and detection technology for trace contaminants in food [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2009.
- [13] 文君, 孙成均, 繆红, 等. 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.  
Wen J, Sun CJ, Miao H, *et al.* Simultaneous determination of 5 carbamate pesticide in vegetables by HPLC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(6): 964-965.
- [14] 胡玉玲, 钟伟健, 李攻科. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的氨基甲酸酯农药 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2004, 43(6): 124-127.  
Hu YL, Zhong WJ, Li GK. Determination of carbamate insecticides in environmental water by solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Acta Sci Nat Univ Suntatseni, 2004, 43(6): 124-127.
- [15] Liu ZM, Zang XH, Liu W H, *et al.* Novel method for the determination of five carbamate pesticides in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high per-

- formance liquid chromatography [J]. *Chin Chem Lett*, 2009, 20: 213–216.
- [16] 李怡, 王绪卿. 乳品中氨基甲酸酯类农药多残留高效液相色谱分析方法的研 究 [J]. *卫生研究*, 1997, 26 (4): 278–282.  
Li Y, Wang XQ. Study on the determination of N-methylcarbamate insecticides in milk by HPLC [J]. *J Hyg Res*, 1997, 26 (4): 278–282.
- [17] Qian K, Fang GZ, He JX, *et al.* Preparation and application of a molecularly imprinted polymer for the determination of trace metolcarb in food matrices by high performance liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33: 2079–2085.
- [18] 林润国, 李志良. 氨基酸酯类农药的分子中各种原子的个数与其气相色谱相对响应值的相关关系研究 [J]. *化工技术与开发*, 2002, 31(4): 1–4.  
Lin RG, Li ZL. Interrelation between relative response of GC and atomic numbers of carbamate pesticide molecule [J]. *Technol Dev Chem Ind*, 2002, 31(4): 1–4.
- [19] Sun M, Ma XX, Wang JT, *et al.* Graphene grafted silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as absorbent for enrichment of carbamates from cucumbers and pears prior to HPLC [J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(8): 1478–1485.
- [20] 王晓楠, 潘鲜辉. 固相萃取-超高效液相色谱法测定水中速灭威、异丙威、乙霉威及仲丁威[J]. *理化检验-化学分册*, 2013, 49(11): 1368–1374.  
Wang XN, Pan XH. UHPLC determination of metolcarb, isoprocarb, baycarb and diethofencarb in water with solid phase extraction [J]. *PTAC (Part B: Chem Anal)*, 2013, 49(11): 1368–1374.
- [21] 时亮, 王丽. 用固相萃取-毛细管气相色谱法测定烟草中氨基甲酸酯农药残留量[J]. *分析测试技术与仪器*, 2000, 6(1): 49–51.  
Shi L, Wang L. Determination of carbamate pesticides residue in tobacco by using solid phase extraction and capillary gas chromatography [J]. *Anal test Technol Instrum*, 2000, 6(1): 49–51.
- [22] 杨阳, 蒋爱玲. 液相色谱-质谱-质谱联用技术及其应用 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, 13(6): 783–785.  
Yang Y, Jiang AL. Technology and application of HPLC-MS/MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2003, 13(6): 783–785.
- [23] 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: 43–56.
- [24] 陈剑刚, 赵倩铃, 连宗衍, 等. 高效液相色谱-质谱法分析测定水中氨基甲酸酯[J]. *分析化学*, 2005, 33(8): 1167–1170.  
Chen JG, Zhao QL, Lian ZY, *et al.* Determination of carbamate pesticides in water by high performance liquid chromatography/mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *Chin J Anal Chem*, 2005, 33(8): 1167–1170.
- [25] 韩嘉媛, 赵人珍, 乔善磊, 等. 液相色谱串联质谱法同时检测饮用水中 8 种氨基甲酸酯类农药的方法学研究 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17 (2): 227–230.  
Han JY, Zhao RS, Qiao SL, *et al.* Simultaneous determination of eight N-methylcarbamates in water samples using high performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2007, 17(2): 227–230.
- [26] 贾薇, 王磊石, 赵雷, 等. 气相色谱-质谱法同时检测七种氨基甲酸酯类杀虫剂[J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, 13(2): 205–206.  
Jia W, Wang LS, Zhao L, *et al.* Simultaneous determination of seven N-methylcarbamates using GC-MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2003, 13(2): 205–206.
- [27] Jin Z, Lin ZG, Chen MY, *et al.* Determination of Multiple Pesticide Residues in Honey Using Gas Chromatography-Electron Impact Ionization-Mass Spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2006, 24(5): 440–446.
- [28] 冯秀琼. 农药残留分析技术进展概况 [J]. *农药*, 1998, 37(2): 8–10.  
Feng XQ. An outline on development of analytical techniques of pesticide Residues [J]. *Agrochemicals*, 37(2): 8–10.
- [29] 王敬, 陈瑞春, 郭春海, 等. 液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中 16 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(5): 1458–1466.  
Wang J, Chen RC, Guo CH, *et al.* Determination of 16 carbamate pesticides and metabolite residues in plant-derived foodstuffs by high pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(5): 1458–1466.
- [30] 吴雄文, 梁智辉. 实用免疫学实验技术 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2002: 57–84.  
Wu XW, Liang ZH. Practical immunology experimental technique [M]. Wuhan: Hubei Scientific and Technical Press, 2002: 57–84.
- [31] 李成文. 现代免疫化学技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992: 109–165.  
Li CW. Modern immunology [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Press, 1992: 109–165.
- [32] 王自正. 现代医学标记免疫学 [M]. 北京: 人民军医出版社, 2000: 94–112.  
Wang ZZ. Current medical labeled immunology [M]. Beijing: People's Military Medical Press, 2000: 94–112.
- [33] Yang EY, Shin HS. Trace level determination of carbamate pesticides in surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 9-xanthidrol [J]. *J Chromatogr A*, 2013,

- 1305:328–332.
- [34] 张奇, 李铁军, 朱晓霞, 等. 氨基甲酸酯类杀虫剂速灭威酶联免疫吸附分析方法研究 [J]. 分析化学, 2006, 34(2): 178–182.  
Zhang Q, Li TJ, Zhu XX, *et al.* Determination of N-methylcarbamate insecticide metolcarb by enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34(2): 178–182.
- [35] 孙经纬. 农药西维因、速灭威免疫快速检测技术的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2009.  
Sun JW. Study on rapid immunosorbent assays for insecticide carbaryl and metolcarb [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2009.
- [36] 张曙光, 王俊平, 生威, 等. 中药中速灭威残留量的酶联免疫检测方法[J]. 天津科技大学学报, 2012, 27(3): 21–24.  
Zhang SG, Wang JP, Shen W, *et al.* Metolcarb residue analysis using ELISA in Chinese herbal medicines [J]. *J Tianjin Univ Sci Technol*, 2012, 27(3) : 21–24.
- [37] 李蔚博, 张国文, 赵楠, 等. 化学计量学-同步荧光光谱法同时测定速灭威、残杀威和呋喃丹[J]. 分析试验室, 2010, 29 (12): 59–62.  
Li WB, Zhang GW, Zhao N, *et al.* Simultaneous synchronous fluorimetric determination of metolcarb, propoxur and carbofuran by chemometrics methods[J]. *Chin J Anal Lab*, 2010, 29(12): 59–62.
- [38] Pan MF, Kong LJ, Liu B, *et al.* Production of multi-walled carbon nanotube/poly(aminoamide) dendrimer hybrid and its application to piezoelectric immunosensing for metolcarb [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 188: 949–956.
- [39] Pan MF, Fang GZ, Liu B, *et al.* Novel amperometric sensor using metolcarb-imprinted film as the recognition element in a gold electrode and its application [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 690(2): 175–181.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



汤轶伟, 讲师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: tangyiwei81@163.com