

氨基甲酸酯系统测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量

LC-281

摘要： 本文使用岛津氨基甲酸酯系统，参考国标 GB 23200.112-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 柱后衍生法》建立了快速测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的方法。该方法在 10 - 1000 ng/mL 浓度范围内各个化合物线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999。保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.0092~0.0612% 和 0.183~2.042% 之间。实验结果表明，该方法能快速、稳定、准确地测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的含量。

关键词： 氨基甲酸酯 柱后衍生 食品安全

氨基甲酸酯类农药是在有机磷酸酯之后发展起来的合成农药，其在酸性环境下稳定，遇碱分解，暴露在空气和阳光下易分解，在土壤中的半衰期为数天至数周。氨基甲酸酯类农药并不是剧毒化合物，但具有致癌性。具有选择性强、高效、广谱、对人畜低毒、易分解和残留少的特点，在农业、林业和牧业等方面应用广泛。

氨基甲酸酯分析系统为液相色谱 - 柱后衍生系统，该系统利用衍生反应使被测物与相应试剂进行反应，

改变被测物的物理或化学性质，使其被检测到。柱后衍生系统常用在农药残留、黄曲霉毒素、氨基酸等检测中，具有检测灵敏度高的特点。

本实验使用岛津氨基甲酸酯分析系统，参照 GB 23200.112-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 柱后衍生法》建立了快速测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 Essentia 氨基甲酸酯分析系统，配置信息及工作原理如下：

系统控制器：CBM-20A

流动相输液泵：Essentia LC-16×2

脱气机：DGU-20A_{5R}

化学反应单元：CRB-40

色谱工作站：LabSolutions Essentia Ver. 5.98 色谱工作站

自动进样器：Essentia SIL-16

衍生剂输液泵：Essentia LC-16×2

柱温箱：CTO-20A

检测器：RF-20A



图 1 Essentia 氨基甲酸酯分析系统

1.2 分析条件

色谱柱：ShimNex HE C8 (250 mm × 4.6 mm I.D., 5 μm)

岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 380-01241-09

流动相 A：纯水

衍生液 1：OPA 溶液

流动相 B：100% 甲醇

衍生液 2：0.05 mol/L NaOH

衍生液 1 流速：0.3 mL/min

柱温：30°C

衍生液 2 流速：0.3 mL/min

水解温度：100°C

进样体积：10 μL

分析流速：1.0 mL/min

激发波长：Ex=330 nm

发射波长：Em=465 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 15%，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.00	Pumps	Pump B Conc.	25
6.00	Pumps	Pump B Conc.	40
24.00	Pumps	Pump B Conc.	40
24.10	Pumps	Pump B Conc.	60
29.00	Pumps	Pump B Conc.	60
33.00	Pumps	Pump B Conc.	80
35.00	Pumps	Pump B Conc.	80
35.10	Pumps	Pump B Conc.	100
37.00	Pumps	Pump B Conc.	100
37.10	Pumps	Pump B Conc.	15
60.00	Controller	Stop	

1.3 标准溶液的配制

校准曲线工作液制备：取市售 100 mg/L 混标溶液，用甲醇逐级稀释制备浓度为 10, 50, 100, 500, 1000 ng/mL 校准曲线工作溶液，供液相色谱仪测定。

1.4 样品前处理方法

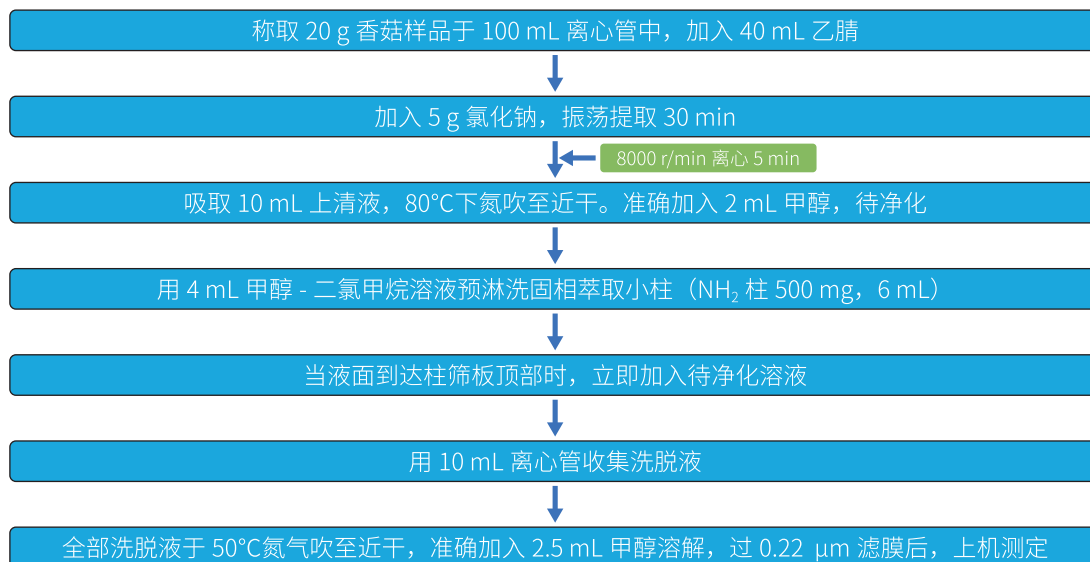


图 2 样品前处理流程

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

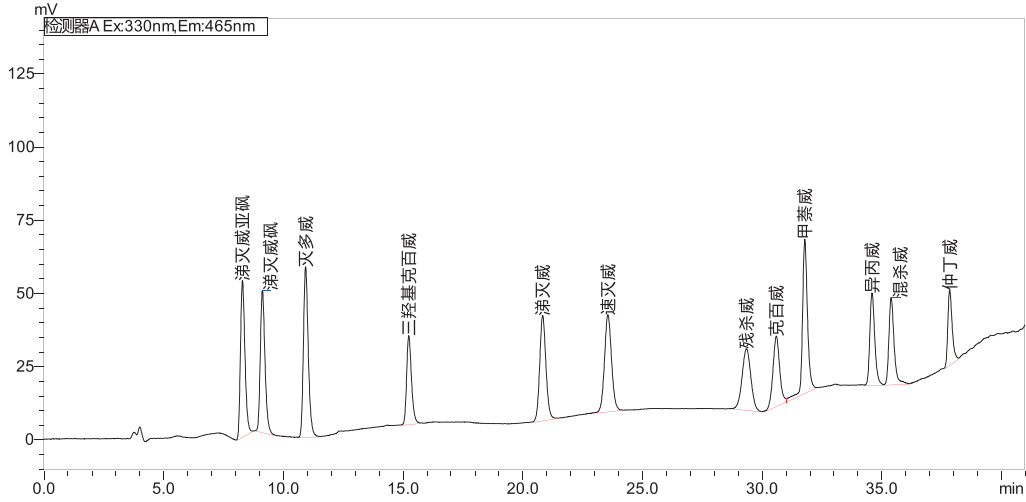
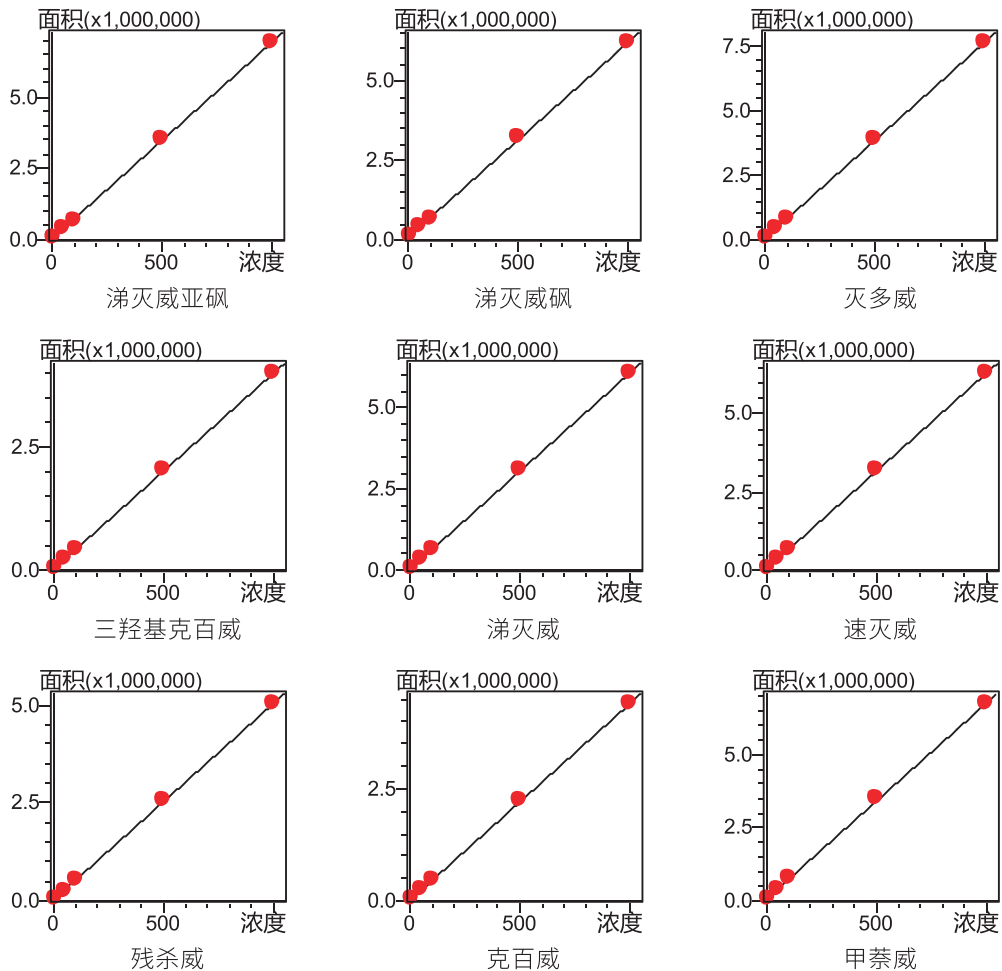


图 3 100 ng/mL 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物标准溶液色谱图

2.2 标准曲线

取 1.3 标准曲线工作溶液进样测试，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，如图 3 所示。根据 $MLQ = 10 S/N$ ，计算定量限，所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 2。



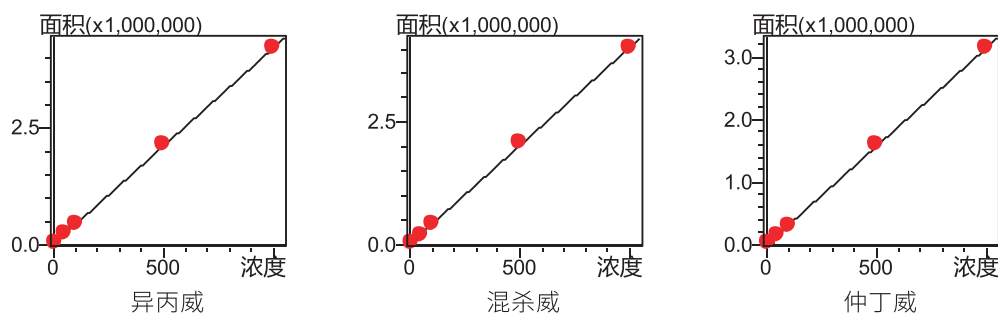


图4 9种氨基甲酸酯类农药及其代谢物标准曲线

表2 标准曲线与定量限信息

#	化合物	R	线性范围 (ng/mL)	定量限 (μg/kg)	准确度 (%)
1	涕灭威亚砷	0.9999	10.0~1000.0	0.73	86.7-101.9
2	涕灭威砷	0.9998	10.0~1000.0	0.54	82.5-108.7
3	灭多威	0.9999	10.0~1000.0	0.66	88.5-101.7
4	三羟基克百威	0.9999	10.0~1000.0	1.40	94.0-101.4
5	涕灭威	0.9999	10.0~1000.0	1.10	94.1-101.6
6	速灭威	0.9999	10.0~1000.0	1.23	94.5-101.3
7	残杀威	0.9999	10.0~1000.0	1.91	93.1-101.8
8	克百威	0.9999	10.0~1000.0	1.45	94.9-102.3
9	甲萘威	0.9998	10.0~1000.0	0.54	83.0-102.0
10	异丙威	0.9999	10.0~1000.0	1.15	86.7-101.6
11	混杀威	0.9997	10.0~1000.0	1.14	82.7-103.0
12	仲丁威	0.9999	10.0~1000.0	1.77	86.0-101.6

2.3 精密度考察

取不同浓度的混合标准工作液参照各自分析条件连续进样6次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表3所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.0092~0.0612%和0.183~2.042%之间，仪器精密度良好。

表3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

#	名称	RSD% (50 ng/mL)		RSD% (100 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area
1	涕灭威亚砷	0.0267	1.870	0.0208	0.900
2	涕灭威砷	0.0265	2.042	0.0250	0.393
3	灭多威	0.0196	0.764	0.0347	0.183
4	三羟基克百威	0.0154	0.889	0.0416	0.647
5	涕灭威	0.0152	1.085	0.0487	0.399
6	速灭威	0.0152	0.351	0.0506	0.545
7	残杀威	0.0260	1.672	0.0612	0.774
8	克百威	0.0141	1.921	0.0514	0.722
9	甲萘威	0.0092	1.787	0.0259	1.008
10	异丙威	0.0096	0.889	0.0190	0.312

#	名称	RSD% (50 ng/mL)		RSD% (100 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area
11	混杀威	0.0095	1.433	0.0198	1.639
12	仲丁威	0.0160	1.870	0.0188	1.230

2.4 样品测试与加标回收率

称取市售香菇样品，按照 1.4 样品前处理方法提取净化后，未检出上述 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物。同时做加标回收率测试，加标浓度为 0.01 mg/kg，测定结果如表 4 所示。

表 4 样品测试和加标回收率实验结果 (n=3)

#	名称	测试结果 (ng/mL)	加标 (mg/kg)	平均加标回收率 %	加标回收率 RSD%
1	涕灭威亚砷	18.65	0.01	93.25	4.07
2	涕灭威砷	15.27	0.01	76.35	1.81
3	灭多威	17.74	0.01	88.70	2.92
4	三羟基克百威	20.22	0.01	101.10	1.93
5	涕灭威	19.18	0.01	95.90	5.20
6	速灭威	19.74	0.01	98.70	1.64
7	残杀威	19.46	0.01	97.30	1.48
8	克百威	19.16	0.01	95.80	5.32
9	甲萘威	18.23	0.01	91.15	2.60
10	异丙威	19.87	0.01	99.35	2.31
11	混杀威	16.25	0.01	81.25	4.51
12	仲丁威	19.7	0.01	98.50	1.90

■ 结论

本文使用 Essentia 氨基甲酸酯系统，参照 GB 23200.112-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 柱后衍生法》，建立了快速测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的方法。该方法在 10 - 1000 ng/mL 浓度范围内各个化合物线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999。实验结果表明，该方法能快速、稳定、准确地测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的含量。

岛津应用云

