

Progress on the Determination Methods of Carbamate Pesticides Residue in Food and Traditional Chinese Medicinal Materials

Yi Bao^{1*}, Bin Liu¹, Zhijin Li²

¹Jilin Institute for Food Control, Changchun Jilin

²Chifeng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chifeng Inner Mongolia

Email: *baoyi81@126.com

Received: Aug. 3rd, 2016; accepted: Aug. 22nd, 2016; published: Aug. 25th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Carbamate pesticides with good insecticidal effect have been widely used in Chinese agriculture. Although carbamate pesticides are not highly toxic compounds, the ultra-limited ingestion through food or traditional Chinese medicine will also threaten human health. In recent years, several determination methods of carbamates pesticides have been developed, mainly including gas chromatography, gas chromatography-coupled with mass spectrometry, high performance liquid chromatography, high performance liquid chromatography-coupled with mass spectrometry, high performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection, biosensors, and so on. This paper summarizes the features of these determination methods, and analyzes the development trend of determination methods of carbamate pesticides.

Keywords

Carbamates, Pesticide Residue, Food, Traditional Chinese Medicinal Materials, Determination Methods

食品和中药材中氨基甲酸酯类农药残留的检测方法进展

包懿^{1*}, 刘斌¹, 李智瑾²

*通讯作者。

¹吉林省食品检验所, 吉林 长春

²赤峰出入境检验检疫局, 内蒙古 赤峰

Email: *baoyi81@126.com

收稿日期: 2016年8月3日; 录用日期: 2016年8月22日; 发布日期: 2016年8月25日

摘要

氨基甲酸酯类农药, 是目前我国农业领域广泛使用的一类具有良好杀虫效果的广谱性农药, 虽不是剧毒化合物, 但通过食品或者中药超限量摄入也会威胁人体健康。近年来发展了一系列检测氨基甲酸酯类农药残留的方法, 包括气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱联用法、高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测法和生物传感器法等。本文概述了近年来食品和中药材中氨基甲酸酯类农药残留的检测方法, 总结了各个方法的特点, 并分析了氨基甲酸酯类农药残留检测方法的发展趋势。

关键词

氨基甲酸酯类, 农药残留, 食品, 中药材, 检测方法

1. 引言

氨基甲酸酯类(Carbamates)农药是我国使用量较大的一类具有良好杀虫效果的广谱性农药[1]-[3], 是氨基甲酸的 N-甲基取代酯类, 通式为 $RO(CO)NRR$, 其中 R 为取代基。氨基甲酸酯类农药一般无特殊气味, 在水中溶解度较高, 在酸性环境下稳定, 遇碱性环境分解。氨基甲酸酯类农药具有选择性强、高效、广谱、对人畜低毒、易分解和残毒少的特点, 在农业、林业和牧业等领域得到了广泛的应用。氨基甲酸酯类农药已有上千种, 其中具有代表性包括涕灭威、灭多威、甲萘威和克百威等(化学结构式如图 1 所示), 使用量已超过有机磷类农药, 其毒性较有机磷类农药低。虽然氨基甲酸酯类农药并不是剧毒化合物, 但具有潜在的致癌性。国际癌症研究机构在 2007 年把氨基甲酸酯类列为 2A 类致癌物。我国规定在蔬菜中涕灭威、灭多威、甲萘威和克百威的限量分别不能超过 0.02 mg/kg、2.0 mg/kg、2.0 mg/kg 和 0.02 mg/kg [4] [5]。若氨基甲酸酯类农药残留超过限量值, 经食物和中药材摄入的氨基甲酸酯类农药则可能对人体健康构成潜在的威胁。食品和中药材是人们生活中必不可少的, 因此, 对食品和中药材中氨基甲酸酯类农药的高灵敏度分析检测具有重要的意义。

目前, 关于食品和中药材中氨基甲酸酯类农药残留含量的分析检测方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱联用法、高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测法和生物传感器法。表 1 中汇总了以上主要检测方法的对比。本文将对这些检测方法的特点进行概括叙述。

2. 食品和中药材中氨基甲酸酯类农药残留的检测方法

2.1. 气相色谱法

气相色谱法是常用的农药残留检测方法, 但对于高温下不稳定的氨基甲酸酯类农药, 需先将其水解, 通过测定甲胺或酚来间接测定其含量, 或通过衍生, 对相对稳定的农药进行直接测定。气相色谱法不及液相色谱法快速, 检测费昂贵, 技术和操作要求高。江虹等报道了同时测定果蔬中 6 种氨基甲酸酯类农

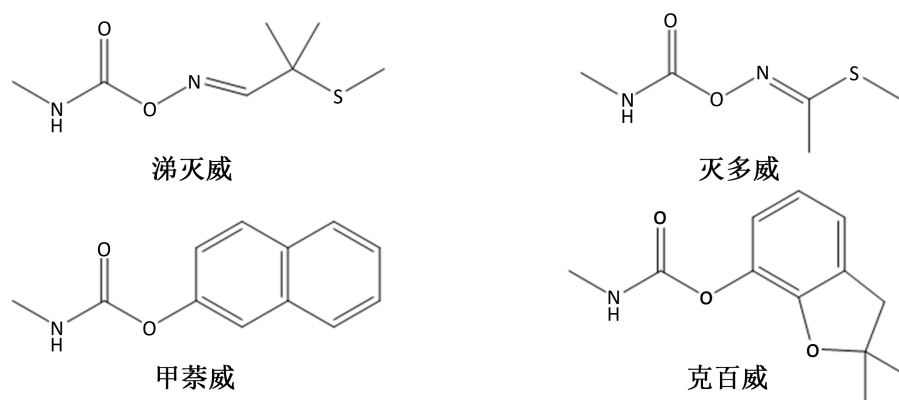


Figure 1. The chemical structures of some carbamate pesticides
图 1. 几种氨基甲酸酯类农药的化学结构式

Table 1. Comparison of different determination methods for carbamate pesticide residues
表 1. 氨基甲酸酯类农药残留的不同检测方法对比

序号	样品	样品前处理	检测方法	特点	检出限	回收率	文献
1	果蔬	液液分配和固相萃取	固相萃取 - 毛细管气相色谱法	检测费昂贵, 技术和操作要求高, 不适合检测热稳定性差的农药	3.2~13 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2.2%~115.0%	[6]
2	苹果	顶空固相微萃取	气相色谱 - 质谱联用法	兼备气相色谱的高分离性和质谱的高灵敏度, 抗干扰性强、定性准确等	0.16~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$	94.3%~99.8%	[9]
3	水果	固相分散萃取	高效液相色谱法	选择性强、灵敏度高、重现性好、定量准确等优点, 检出限一般高于气相色谱, 对于高沸点和稳定性较差的农药的分析检测比气相色谱有优势	0.02~0.62 $\mu\text{g}/\text{g}$	80.4%~116.5%	[13]
4	蔬菜	乙腈提取 - 氨基柱净化	超高效液相色谱 - 质谱联用法	灵敏度高、准确可靠、定性定量兼顾和多组分同时检测	0.5~8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2.1%~110.2%	[16]
5	中药材	乙腈高速均质匀浆提取 - 固相萃取柱净化	高效液相色谱 - 柱后衍生 - 荧光检测法	选择性高、抗干扰性强、柱效高、分离能力强、准确度和精密度好、操作方便和实用性强等	0.3~60 $\mu\text{g}/\text{kg}$	74.1%~108.8%	[21]
6	苹果	捣碎、加丙酮超声振荡、收集滤液	化学发光生物传感器	灵敏度高、响应时间短、简便、仪器自动化程度高、成本低等	0.049~0.080 $\mu\text{g}/\text{mL}$	>97%	[25]

药的固相萃取 - 毛细管气相色谱法[6]。首先利用液 - 液分配和固相萃取技术对果蔬样品进行前处理, 后经提取和净化, 采用毛细管柱分离, 最后用高选择性火焰热离子检测器检测分析, 实现了速灭威、异丙威、仲丁威、克百威、抗蚜威和甲萘威较好地分离, 平均加标回收率为 82.2%~115.0%, 检出限为 3.2~13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。张蕴等人利用氨基功能化的磁性碳纳米管作为吸附剂, 经磁分散固相萃取富集, 采用毛细管柱和氮磷检测器对水中 8 种氨基甲酸酯类农药进行测定, 结果显示该方法的最低检出限为 0.08~2.1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 并且比传统的前处理方法简单快速, 具有较高的灵敏度和回收率[7]。

2.2. 气相色谱 - 质谱联用法

气相色谱 - 质谱联用法是利用气相色谱仪作为农药残留分离器, 利用质谱仪作为检测器, 兼备气相色谱的高分离性和质谱的高灵敏度, 抗干扰性强、定性准确等特点[8]。孙福江等利用顶空固相微萃取 - 气质联用法检测苹果中的 7 种氨基甲酸酯类农药残留含量, 检出限为 0.00016~0.0019 mg/kg , 加标回收率

为 94.3%~99.8% [9]。陈红燕等报道了采用乙腈作为提取剂, QuEChERS 方法净化, 气相色谱 - 联用质谱检测的方法测定蔬菜中 5 种氨基甲酸酯农药残留, 线性范围良好, 检出限为 2.5~7.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [10]。

2.3. 高效液相色谱法

由于氨基甲酸酯类农药的极性较强且热稳定性差, 利用气相色谱或气相色谱 - 联用质谱法检测时, 往往需要采用特殊的技术才能达到准确检测的目的, 方法相对复杂, 对于有些热稳定性差的氨基甲酸酯类农药则不能测定[11]。高效液相色谱法检测氨基甲酸酯类农药残留具有选择性强、灵敏度高、重现性好、定量准确等优点, 其检出限一般高于气相色谱, 对于高沸点和稳定性较差的农药的分析检测比气相色谱有优势[12]。周震华等报道了利用基质固相分散 - 反相高效液相色谱法测定水果中 3 种氨基甲酸酯农药残留, 基质固相分散萃取不需要昂贵的商品化小柱, 提取与净化于一体, 快速、方便、成本低, 该方法测定的线性范围为 0.20~40 $\mu\text{g}/\text{g}$, 检出限在 0.02~0.62 $\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 平均加标回收率为 80.4%~116.5% [13]。

2.4. 高效液相色谱 - 质谱联用法

高效液相色谱 - 质谱联用法的优点是灵敏度高、准确可靠、定性定量兼顾和多组分同时检测。张帆等报道了食品中 20 种氨基甲酸酯类农药残留含量的高效液相色谱 - 联用质谱法, 在 0.005~0.1 mg/kg 范围内 20 种农药的线性良好, 可满足对食品中氨基甲酸酯类农残的检测需要[14]。王金花等利用凝胶渗透色谱净化超高效液相色谱 - 串联质谱法检测了甘草中的 11 种氨基甲酸酯类农残含量, 检出限在 0.15~1.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限在 0.50~4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [15]。邓立刚等利用超高效液相色谱 - 串联质谱法测定了蔬菜中 7 种氨基甲酸酯类农残含量, 最低检出限为 0.5~8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率范围在 72.1%~110.2%之间[16]。赵晓琳等报道了超高效液相色谱 - 电喷雾串联四极杆质谱法检测芦笋中 20 种氨基甲酸酯类农药残留, 结果表明, 定量限均 \leq 0.005 mg/kg , 检出限均在 1~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 并且该方法前处理步骤简单、快速, 准确度和精密度能满足日常检测要求[17]。郝学飞等对比了采用液相色谱柱后衍生法和液相色谱 - 联用质谱法测定蔬菜中氨基甲酸酯类农残的检验结果, 发现两种方法的检出限和回收率均能达到测定要求, 但是前者上机时间长, 后者上机时间短, 大大提高了工作效率, 且后者检出限更低, 灵敏度也更高, 适用于氨基甲酸酯类农药残留的微量检测[18]。利用上述提到的 QuEChERS 提取方法, 对番茄、青刀豆、大葱、青花菜、姜和胡萝卜中的 51 种氨基甲酸酯类农药残留量进行了液相色谱 - 串联质谱法测定, 除杀螟单和久效威的检出限为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 外, 其余农药的检出限均在 0.1~3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内[19]。

2.5. 高效液相色谱 - 柱后衍生 - 荧光检测法

近年来发展了高效液相色谱法 - 柱后衍生技术, 使氨基甲酸酯类农药中的甲氨基团在碱液的作用下生成的甲胺与衍生试剂反应生成强荧光物质, 利用高灵敏度的荧光检测器进行检测, 该方法具有选择性强、抗干扰性强、柱效高、分离能力强、准确度和精密度好、操作方便和实用性强等优点, 非常适合分析检测食品和中药材中的氨基甲酸酯类农药残留, 也是最灵敏的检测氨基甲酸酯类农残的方法之一。甘凤娟等人利用此法实现了胡萝卜中 10 种氨基甲酸酯类农药的含量测定, 最低检出限为 0.60~2.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [20]。毛秀红等用乙腈高速均质匀浆提取方法和固相萃取柱的净化方法, 采用高效液相色谱 - 柱后衍生 - 荧光检测器测定了中药材中 13 种氨基甲酸酯类农药残留量, 13 种农药的回收率在 74.1%~108.8%, 检出限为 0.0003~0.06 mg/kg , 并且重现性良好, 适合作为中药材中氨基甲酸酯类农药多残留的测定[21]。

2.6. 生物传感器

近年来, 生物传感器成为农药残留检测的研究热点。这是由于生物传感器具有灵敏度高、响应时间

短、简便、仪器自动化程度高、成本低等特点。用于检测农药残留的生物传感器主要包括电化学生物传感器、荧光生物传感器、酶生物生物传感器和免疫传感器等[22]。郭明等人报道了采用自组装法制备多层乙酰胆碱酯酶/壳聚糖/碳纳米管的电化学生物传感器[23]。利用该传感器检测 2-(1-甲基乙基)苯基氨基甲酸酯, 在 $2.00 \times 10^{-9} \sim 2.00 \times 10^{-7}$ g/L 范围内呈现良好的线性关系, 检出限达到 5.41×10^{-9} g/L, 实现了对氨基甲酸酯类农药残留的有效检测。于源华等人通过构建氨基甲酸酯类农药降解菌 H5 基因组文库, 成功筛选出氨基甲酸酯类农药特异性响应功能基因的调控序列, 并与绿色荧光蛋白基因相连接, 构建了非细胞体系生物荧光传感器[24]。样本中存在氨基甲酸酯类农药使荧光蛋白发光, 且在一定范围内荧光强度与农药含量呈现正相关。该方法的检测时间为 30 分钟, 检测限到达 ng/L 级水平, 回收率 95%~110%。王晓朋等构建了一种用于检测食品中氨基甲酸酯类农药残留的高灵敏度化学发光生物传感器, 对苹果中克百威、西维因、灭多威的检出限分别为 0.049 $\mu\text{g/mL}$ 、0.051 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.080 $\mu\text{g/mL}$, 回收率均在 97% 以上[25]。

3. 结论与展望

综上所述, 目前报道的食品和中药材中氨基甲酸酯类农药残留的分析检测方法各有优势, 其中气相色谱法不适合检测热稳定性差的氨基甲酸酯类农药, 有很大的局限性。气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱-质谱联用法和高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测法等技术具有灵敏度高、结果重现性好及方法简便可靠等特点。基于生物传感器的检测方法具有高灵敏度、高通量和快速检测的特点, 非常适合现场快速痕量检测氨基甲酸酯类农药, 一直是当前氨基甲酸酯类农药残留检测方法的研究热点之一。

随着氨基甲酸酯类农药在农业及其他种植业领域的进一步开发利用, 对于此类农药残留检测方法的研究趋势是同时检测、高灵敏度、高选择性、绿色和快速便捷。

参考文献 (References)

- [1] 刘宏程, 杨光宇, 马雪涛, 等. 测定中药材中氨基甲酸酯类杀虫剂残留的高效液相色谱柱后衍生法[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(6): 857-859.
- [2] 李志伟, 梁丹, 张建夫. 氨基甲酸酯类农药残留分析方法的研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2008, 27(5): 691-695.
- [3] 张帆, 李忠海, 王利兵, 等. 食品中氨基甲酸酯类农药残留的检测方法研究进展[J]. 中国食物与营养, 2010(2): 64-67.
- [4] 中华人民共和国农业行业标准, NY 1500. 13. 3~4 1500. 31. 1~49. 2-2008 [S]. 北京: 中国农业出版社出版, 2008.
- [5] 中华人民共和国国家标准, GB/T 2763-2005, 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] 江虹. 气相色谱法测定果蔬中 6 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 海峡预防医学杂志, 2015, 21(6): 66-67.
- [7] 张蕴, 吴香伦, 汪尤刚, 等. 磁分散固相萃取-气相色谱法测定水中 8 种氨基甲酸酯类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(11): 1521-1523.
- [8] 李崇瑛, 白亚之, 钮松召, 等. 食品中氨基甲酸酯农药残留的分析方法[J]. 分析科学学报, 2007, 23(6): 723-728.
- [9] 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.
- [10] 陈红燕, 王龙根, 徐振球. QuEChERS-GC-MS/MS 快速分析蔬菜中 5 种氨基甲酸酯农药残留[J]. 现代农业科技, 2015(22): 130-135.
- [11] 邵金良, 黎其万, 刘宏程, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中 8 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 856-860.
- [12] 李海飞, 李静, 徐国锋, 等. HPLC 快速分析水果中氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 分析实验室, 2009, 28(增): 72-75.
- [13] 周震华, 吴友谊, 殷斌, 等. 基质固相分散-反相高效液相色谱法测定水果中的氨基甲酸酯农药残留[J]. 分析试

验室, 2015, 34(12): 1388-1391.

- [14] 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.
- [15] 杨如箴, 王金塔, 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.
- [16] 邓立刚, 李增梅, 郭长英, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定蔬菜中 7 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 221-224.
- [17] 赵晓琳, 霍乃蕊, 花锦, 等. 超高效液相色谱 - 电喷雾串联四极杆质谱法检测芦笋中 20 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 252-259.
- [18] 郝学飞, 董小海, 钟红舰. 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.
- [19] 王连珠, 周昱, 黄小燕, 等. 基于 QuEChERS 提取方法优化的液相色谱 - 串联质谱法测定蔬菜中 51 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1167-1175.
- [20] 甘凤娟, 陈砚朦, 李月欢, 等. 高效液相色谱 - 柱后衍生荧光法检测氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(12): 1460-1461.
- [21] 毛秀红, 郑征伟, 苗水, 等. 高效液相色谱 - 柱后衍生 - 荧光检测器测定中药材中 13 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中成药, 2010, 32(3): 454-459.
- [22] 姚学鹏, 刘绍琴. 生物传感器用于农药残留检测的研究进展: 现状、挑战及未来展望[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 54-60.
- [23] 梁东军, 郭明, 胡润淮, 等. 新型氨基甲酸酯农残生物传感器制备及检测性能分析[J]. 分析试验室, 2014, 33(1): 87-91.
- [24] 张昊, 刘传志, 徐影, 等. 生物荧光传感器检测环境水样中氨基甲酸酯类农药残留[J]. 分析化学, 2014, 42(1): 104-108.
- [25] 王晓朋, 曾梅, 万德慧, 等. 化学发光生物传感器法测定食品中有机磷与氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(12): 4163-4171.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网覆盖推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>