

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250101001

引用格式: 郝蔚, 华震宇, 王富兰, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中6种氨基甲酸酯类农药残留及降解规律的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 162-167.

HAO W, HUA ZY, WANG FL, *et al.* Determination of 6 kinds of carbamate pesticide residues in vegetables by high performance liquid chromatography and research on degradation rule [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 162-167. (in Chinese with English abstract).

高效液相色谱法测定蔬菜中6种氨基甲酸酯类 农药残留及降解规律的研究

郝蔚, 华震宇, 王富兰, 姜娜, 古丽斯坦·阿不都拉, 周晓龙*

[新疆维吾尔自治区农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(乌鲁木齐), 新疆农产品质量安全重点实验室, 乌鲁木齐 830052]

摘要: **目的** 建立高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定蔬菜中6种氨基甲酸酯类农药残留量的分析方法, 并研究氨基甲酸酯类农药在蔬菜中的降解规律。**方法** 样品经乙腈打浆提取氨基甲酸酯类农药, 上清液经固相吸附剂净化, 浓缩干后用甲醇定容, 采用HPLC-柱后衍生法进行定量分析。**结果** 方法经优化发现6种氨基甲酸酯类农药在0.10~2.00 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内峰面积与浓度呈良好线性关系, 相关系数均不小于0.9996, 检出限为0.002~0.005 mg/kg , 平均回收率为86%~95%, 相对标准偏差均小于3.5%。同时得到氨基甲酸酯类在蔬菜中的残留状况与降解规律, 发现灭多威农药残留含量的大小顺序为: 无清洗过的土豆皮>清洗过的土豆皮>土豆内部。**结论** 本方法灵敏度高、检出限低、回收率好、操作可行, 满足实验要求。农药残留降解规律具有显著差异性, 为评价氨基甲酸酯类农药使用后的蔬菜的安全性提供理论依据。

关键词: 高效液相色谱法; 蔬菜; 氨基甲酸酯; 农药; 降解规律

Determination of 6 kinds of carbamate pesticide residues in vegetables by high performance liquid chromatography and research on degradation rule

HAO Wei, HUA Zhen-Yu, WANG Fu-Lan, JIANG Na, GULISITAN
A-Bu-Du-La, ZHOU Xiao-Long*

[Ministry of Agriculture and Rural Agricultural Products Quality Inspection and Testing Center, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment Laboratory (Urumqi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Xinjiang Key Laboratory of Agricultural Product Quality and Safety, Urumqi 830052, China]

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 6 kinds of carbamate pesticide residues in vegetables by high performance liquid chromatography (HPLC), and study the degradation rule of carbamate pesticides in vegetables. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile to extract carbamate pesticides.

收稿日期: 2025-01-01

基金项目: 2025年自治区农产品质量安全检验检测项目(11NB1502037820251601)

第一作者: 郝蔚(1989—), 女, 实验师, 主要研究方向为农产品质量安全与检测。E-mail: 982733172@qq.com

*通信作者: 周晓龙(1976—), 男, 硕士, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: 634724562@qq.com

The supernatant was purified by solid phase adsorbent, concentrated and dried, and then diluted with methanol. The quantitative analysis was carried out by HPLC-post column derivatization. **Results** Through optimization of the method, it was found that there was a good linear relationship between peak area and concentration of 6 kinds of carbamate pesticides in the mass concentration range of 0.10–2.00 $\mu\text{g/mL}$, with correlation coefficients not less than 0.9996. The limit of detection was 0.002–0.005 mg/kg, the average recovery rate was 86%–95%, and the relative standard deviation was less than 3.5%. At the same time, the residual status and degradation rule of amino esters in vegetables were obtained, and it was found that the order of pesticide residue content of methomyl was: Unwashed potato peel>washed potato peel>potato interior. **Conclusion** This method has high sensitivity, low limit of detection, good recovery rate and feasible operation, meeting the experimental requirements. The degradation rules of pesticide residues show significant differences, providing a theoretical basis for evaluating the safety of vegetables after the use of carbamate pesticides.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography; vegetables; carbamate; pesticide; degradation rule

0 引言

农药残留超标问题一直是影响着人们健康的重要因素。传统的有机磷、有机氯农药具有残留期长、不易代谢、毒性高等特点,因此针对这些缺点人们开发出了新型广谱杀虫、杀螨除草剂—氨基甲酸酯类农药。此类农药对人畜低毒,通过抑制昆虫体内乙酰胆碱酶和羧酸酯酶活性,使得昆虫神经功能紊乱而死^[1–3],广泛应用于蔬菜等农作物的病虫妨害。随着国家对食品安全重视的不断提升,蔬菜中的氨基甲酸酯类农药残留检测变得尤为重要^[4–8]。

在检验行业中有多种测定氨基甲酸酯类的方法,如高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相柱后衍生法、酶抑制法、液相色谱-串联质谱法等。其中质谱检测灵敏度较高但因其价格昂贵、操作复杂、尚不便于基层检测实验室应用。目前高效液相色谱法重现性好、灵敏度高可替代性较高、价格适中,在氨基甲酸酯类农药的检测工作中应用较为广泛^[9–11]。

本研究依据当前有效的 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》行业规范,详细说明如何配制衍生试剂的方法,从而降低了购置试剂的成本。对前处理条件进行优化,建立一种简便操作流程、耗材成本低、高精度的高效液相色谱法测定蔬菜中 6 种氨基甲酸酯类农药残留量,并分析 6 种农药含量在蔬菜中的降解规律,以期对蔬菜中氨基甲酸酯类的使用提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

各类蔬菜样品均购于乌鲁木齐市市场以及农家田地。

6 种氨基甲酸酯(克百威、三羟基克百威、涕灭威、涕灭威砒、灭多威、涕灭威亚砒)(纯度 $\geq 98\%$,成都瑞芬思有限公司);甲醇、乙腈、二氯甲烷、氢氧化钠(色谱纯)、氯化

钠、邻苯二甲醛、 β -巯基乙醇、四硼酸钠 $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)(上海安谱实验科技股份有限公司);实验用水为超纯水。

Agilent 1260 型高效液相色谱仪(配荧光检测器)、CARB/ NH_2 (500 mg/6 mL)固相萃取小柱(美国安捷伦科技有限公司);MS 型分析天平(精度 0.001 g,瑞士梅特勒-托利多公司);Hei-VAP 型旋转蒸发仪、N-1100V-W 型旋转蒸发仪、CT18RT 型离心机(德国 Heidolph 公司);Vortex4 basic 型旋涡混合仪(德国艾卡公司);CNW[®] Athena C_{18} 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm , 上海安谱公司)。

1.2 方 法

1.2.1 样品前处理

称取 25.0 g 蔬菜放入 50 mL 离心试管内,接着添加 50 mL 乙腈和 10 g 氯化钠振荡,随后使用超声波提取 20 min, 10000 r/min 离心 5 min。然后从上清吸取 10 mL 溶液到 40 $^\circ\text{C}$ 的水浴中浓缩至干,再依次加入 2 mL 甲醇:二氯甲烷(1:99, V:V),分 3 次加入已经预洗好的固定相萃取微型柱(NH_2 , 500 mg/6 mL)浓缩近干。加 2.5 mL 甲醇定容过 0.22 μm 有机膜,待测^[12–13]。

1.2.2 柱后衍生条件

衍生试剂 1 和衍生试剂 2 流速均为 0.3 mL/min;衍生反应器温度为 95 $^\circ\text{C}$ 。柱温设定为 42 $^\circ\text{C}$,衍生剂 1 的配制:称取 1.00 g 氢氧化钠溶解到水中,然后定容到 500 mL,过膜备用;衍生剂 2 的配制:0.1 g 的邻苯二甲醛溶于 10 mL 甲醇,然后将这个混合物添加进含有 19.1 g 四硼酸钠 $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中。最后在所得溶液中注入 80 μL 的 β -巯基乙醇,存放于棕色流动相瓶中待用。所得的溶液中,加入 80 μL β -巯基乙醇,混合后备用。

1.2.3 仪器条件

色谱柱:CNW[®] Athena C_{18} 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm);激发波长:330 nm;发射波长:465 nm;进样体积:20 μL 。柱温:30 $^\circ\text{C}$;流动相流量:1.0 mL/min。流动相 A:甲醇,流动相 B:水,流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱表
Table 1 Gradient elution mode of mobile phases

时间/min	甲醇/%	水/%
0.00	15	85
2.00	25	75
8.00	25	75
9.00	40	60
10.00	45	55
19.00	80	20
25.00	80	20
26.00	15	85
28.00	15	85
29.00	15	85

1.3 数据处理

实验采用 Excel 2010、SPSS 20 进行数据统计和分析。

2 结果与分析

2.1 氨基甲酸酯混合标准溶液色谱图

6 种氨基甲酸酯农药(克百威、三羟基克百威、涕灭威、涕灭威砒、灭多威、涕灭威亚砒)的混合标准溶液色谱图如图 1 所示,结果表明采用本研究的色谱条件,谱图中基线更平整、无明显杂峰。

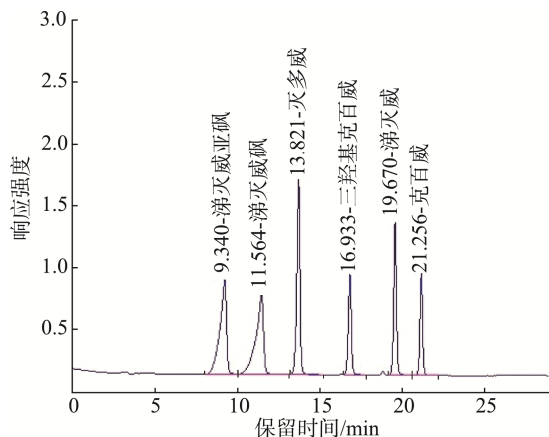


图 1 6 种氨基甲酸酯农药的混合标准溶液色谱图
Fig.1 Chromatograms of mixed standard solutions of 6 kinds of carbamate pesticides

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 衍生试剂的优化

为节省实验成本,本研究采用的衍生试剂为自行配制,具体配制步骤参见 1.2.2 部分。经研究发现 β -巯基乙醇影响出峰质量,本研究围绕 β -巯基乙醇与放置时间两个因素进行前处理的优化。把配好的衍生剂分为两个棕色流动相瓶子,一个加入 60 μ L β -巯基乙醇,另一个加入 120 μ L β -巯基乙醇,上机测定氨基甲酸酯类农药的峰面积。结果显示,经过 3 次测定所得峰面积的对比数据发现 60 μ L 和 120 μ L 的 β -巯基乙醇峰面积均会在 9 d 后显著下降,区别在于加入 60 μ L 在第 3 d 时显著下降,稳定性低于加入 120 μ L β -巯基乙醇。这表明该衍生试剂里的 β -巯基乙醇会降解,影响灵敏度。由此可知,加入 120 μ L β -巯基乙醇的峰面积稳定性好。

经研究发现衍生剂中的 β -巯基乙醇会随着时间的延长而降解,导致峰面积下降,并且加入的体积大小也会影响出峰时间,建议衍生试剂放置时间不要超过 9 d 并且加入量不要太低,在使用时需要避免阳光直射,并建议使用棕色的流动相瓶进行配制。具体数据见表 2^[14-15]。

2.2.2 提取液净化体积的选择

从节省实验成本的角度来看,希望能以最低的试剂用量得到最好的回收率。为此,本研究用两种具有代表性的基质(苹果和普通白菜)进行实验,在浓缩干之后分别加入 2、6、12 mL 提取液复溶,将上述 3 个不同体积复溶液加入固相萃小柱净化,上机测定并评价其回收率。如图 2、3 所示,当吸取体积为 2 mL 时,各类农药的回收率相对偏低,而吸取体积为 6 mL 时各类农药均有良好的回收率。当吸取体积为 12 mL 时,除灭多威回收率良好,其余均低于 6 mL。另外在吸取 6 mL 时水果的回收率与蔬菜相差不大。因此本研究选择 6 mL 作为净化的体积。

2.2.3 基质标定法和溶剂标定法测定 6 种农药残留的比较

由于净化需过氨基柱使得回收率降低,本研究采用基质和定溶液来配制系列标准液,绘制标准曲线进行回收率的对比。如图 4 可知,采用基质标定法测定的回收率高于溶剂标定法。因此,本研究确定采用基质绘制的标准曲线,以降低基质效应对目标化合物定量的影响^[16-20]。

表 2 衍生试剂稳定性实验结果

Table 2 Stability test results of derivatization reagent

农药名称	60 μ L β -巯基乙醇			120 μ L β -巯基乙醇		
	当天峰面积	3 d 后峰面积	9 d 后峰面积	当天峰面积	3 d 后峰面积	9 d 后峰面积
涕灭威亚砒	2158 ^a	1058 ^b	185 ^c	4621 ^a	3960 ^a	1116 ^b
涕灭威砒	2158 ^a	985 ^b	190 ^c	5117 ^a	4259 ^a	1220 ^b
灭多威	4158 ^a	1985 ^b	258 ^c	7185 ^a	6161 ^a	1766 ^b
三羟基克百威	2789 ^a	1205 ^b	249 ^c	4704 ^a	5323 ^a	1174 ^b
涕灭威	3875 ^a	1587 ^b	289 ^c	6427 ^a	5869 ^a	1538 ^b
克百威	2987 ^a	1425 ^b	199 ^c	5031 ^a	4251 ^a	1297 ^b

注:组内同行数据肩标不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

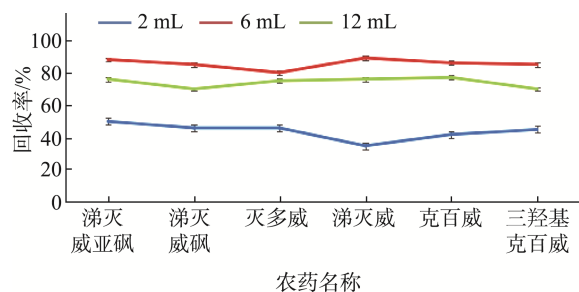


图 2 不同净化体积对 6 种农药残留在普通白菜中回收率的影响
Fig.2 Effects of different purification volumes on the recovery rates of 6 kinds of pesticide residues in ordinary cabbage

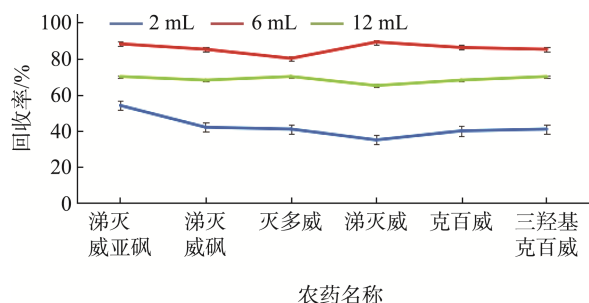


图 3 不同净化体积对 6 种农药残留在苹果中回收率的影响
Fig.3 Effects of different purification volumes on the recovery rates of 6 kinds of pesticide residues in apple

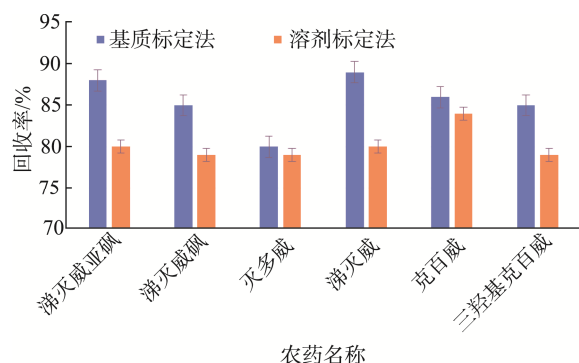


图 4 基质标定法和溶剂标定法测定蔬菜中 6 种农药残留的回收率对比
Fig.4 Comparison of recovery rates of 6 kinds of pesticide residues in vegetables determined by matrix calibration method and solvent calibration method

2.3 方法验证

2.3.1 标准曲线与检出限

将质量浓度为 0.10、0.25、0.50、1.00、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液上机制作标准曲线, 得到相应的回归方程和相关系数, 检出限按照 3 倍信噪比计算, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 在 0.10~2.00 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内, 6 种氨基甲酸酯类农药的质量浓度与峰面积具有良好的线性关系, 其线性相关系数为 0.9996~0.9999, 检出限在 0.002~0.005 mg/kg 之间, 灵敏度高, 操作可行, 可以满足实验要求。

表 3 6 种氨基甲酸酯类农药残留的保留时间、线性范围、相关系数以及检出限

Table 3 Retention times, linear ranges, correlation coefficients and limits of detection of 6 kinds of carbamate pesticides

化合物	保留时间 /min	线性范围 /($\mu\text{g/mL}$)	相关系数 (r^2)	检出限 /(mg/kg)
涕灭威	19.670	0.10~2.00	0.9997	0.003
涕灭威亚砷	9.340	0.10~2.00	0.9998	0.003
涕灭威砷	11.564	0.10~2.00	0.9996	0.002
灭多威	13.821	0.10~2.00	0.9998	0.005
克百威	21.256	0.10~2.00	0.9997	0.005
三羟基克百威	16.933	0.10~2.00	0.9999	0.005

2.3.2 回收率和精密度

向空白样品中加入 3 种水平浓度的被测组分, 配制成氨基甲酸酯质量浓度为 0.10、0.50、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的模拟样品, 每一浓度平行制作 6 份, 记录氨基甲酸酯的峰面积值, 带入标准曲线计算测得浓度, 得方法的回收率和精密度^[21-23]。由表 4 可以看出, 在 0.10、0.50、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的添加水平下, 6 种氨基甲酸酯类农药的平均回收率范围在 86%~95%之间, RSDs 均小于 3.5%, 符合农药多残留检测的要求^[24]。

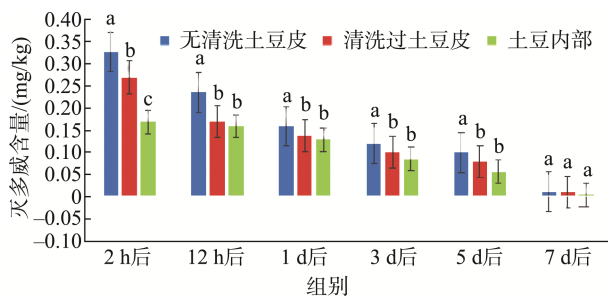
表 4 方法回收率及精密度($n=6$)
Table 4 Recoveries and precisions of the method ($n=6$)

化合物	添加浓度 /($\mu\text{g/mL}$)	平均回收率 /%	RSDs/%
涕灭威亚砷	0.10	86	3.1
	0.50	87	2.9
	2.00	94	3.1
涕灭威砷	0.10	86	3.2
	0.50	87	2.4
	2.00	91	2.4
灭多威	0.10	87	2.8
	0.50	89	2.3
	2.00	95	3.1
涕灭威	0.10	86	2.9
	0.50	88	3.1
	2.00	93	3.3
克百威	0.10	87	3.1
	0.50	91	3.4
	2.00	93	2.9
三羟基克百威	0.10	86	3.3
	0.50	90	3.3
	2.00	94	2.8

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

2.4 蔬菜中氨基甲酸酯类农药降解规律研究

灭多威系高毒农药并且稳定性较差,尤其在通风、日光或较高温度下会迅速分解。为评价其在蔬菜上使用的安全性,本研究进行了灭多威的残留监测实验。选择含有灭多威的土豆,用上述方法测定水洗过的土豆皮、没有水洗过的土豆皮,以及土豆内部 3 个部位不同间隔期的农药残留含量,并用采用 SPSS 20 进行差异性分析^[25],结果详见图 5。



注: 柱子上方不同小写字母表示相同时期下组间具有显著性差异($P<0.05$)。

图 5 灭多威在土豆不同部位的含量

Fig.5 Content of metamidophos in different parts of potatoes

由图 5 可知,灭多威在蔬菜中的残留量随着时间的延长呈明显的下降趋势,不同时期土豆中农药残留量的大小顺序均为:无清洗土豆皮>清洗过土豆皮>土豆内部,2 h 后灭多威在土豆不同部位上的残留量具有显著差异($P<0.05$)^[26-27],随着时间的推移不同部位上的农药残留量差异性越来越小。没有清洗过的土豆皮中灭多威的初始残留量是清洗过的土豆皮的 2 倍左右,而清洗过的土豆皮中与土豆内部的灭多威初始残留量与前者同规律。土豆内部的残留量比外部低的原因是农药容易附着在表面,所以总体含量不高。

3 结论

本研究通过对衍生试剂的优化、提取液净化体积的选择等建立了高效液相色谱法测定蔬菜中 6 种氨基甲酸酯类农药残留量的分析方法,结果发现试剂消耗少,可节约实验成本,且具有良好的线性关系、较好的回收率和精密度,该方法的平均回收率在 86%~95%之间,RSDs 均小于 3.5%,灵敏度、精密度等均能够达到要求,并具有操作简便、灵敏度高、适用范围广等优点,可以应用于日常检验检测工作^[28-30]。

通过观察蔬菜中的降解规律发现灭多威残留量在土豆的不同部位具有较大差异,土豆外部残留量明显高于土豆内部,其中无清洗过的表皮高于清洗过的表皮。由此可知,灭多威为亲脂性,沉积在果蔬表面时会很快溶入蜡质层,难以以物理方式消除,因此去除果蔬中农药残留是个

亟待解决的问题,需要长期引起重视。

参考文献

- [1] 张帅,丛海林,于冰.超高效液相色谱的发展及在分析领域的应用[J].分析仪器,2017(6):16-27.
ZHANG S, CONG HL, YU B. Development of ultra performance liquid chromatography and its application in the field of analysis [J]. Analy Instrument, 2017(6): 16-27.
- [2] JIA XX, SONG YN, LI ZQ, *et al.* Melatonin regulates the circadian rhythm to ameliorate postoperative sleep disorder and neurobehavioral abnormalities in aged mice [J]. CNS Neuroscience & Therapeutics, 2024, 30(3): e14436.
- [3] 马合勤,岑嘉茵.超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 4 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留[J].现代农药,2019,18(1):37-39,43.
MA HQ, CEN JY. Determination of four kinds of carbamate pesticides and its metabolites residues by UPLC-MS/MS [J]. Modern Agrochemicals, 2019, 18(1): 37-39, 43.
- [4] 王妙,周宏霞,丁世杰.可食用农产品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法的研究进展[J].食品安全导刊,2023(22):174.
WANG M, ZHOU HX, DING SJ. Carbamate pesticide residues in edible agricultural products research progress of detection methods [J]. China Food Safety Magazine, 2023(22): 174.
- [5] 赵艺羽.气相色谱-三重四极杆质谱法测定水果中 9 种氨基甲酸酯农药残留量[J].现代食品,2023,29(20):182.
ZHAO YY. Determination of 9 carbamate pesticide residues in fruits by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Modern Food, 2023, 29(20): 182.
- [6] 钟司,曾艳.农产品中氨基甲酸酯类农药检测的液相色谱条件优化研究[J].农家科技,2019(1):258-260.
ZHONG S, ZENG Y. Study on optimization of liquid chromatography conditions for determination of carbamate pesticides in agricultural products [J]. Farm Technology, 2019(1): 258-260.
- [7] TIAN Y, DENG FM, QING ZX, *et al.* Advances in understanding the structure and function of glucosinolates in Brassicaceae [J]. Food Science, 2020, 41(1): 12.
- [8] NEUGART S, BALDERMANN S, HANSCHEN FS, *et al.* The intrinsic quality of brassicaceous vegetables: How secondary plant metabolites are affected by genetic, environmental, and agronomic factors [J]. Science Horticulture-Amsterdam, 2018(233): 460-478.
- [9] 王欣,李强,曹清河,等.中国甘薯产业和种业发展现状与未来展望[J].中国农业科学,2021,54:483-492.
WANG X, LI Q, CAO QH, *et al.* Current status and future prospective of sweet potato production and seed industry in China [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2021, 54: 483-492.
- [10] XU X, LU X, TANG Z, *et al.* Combined analysis of carotenoid metabolites and the transcriptome to reveal the molecular mechanism underlying fruit colouration in zucchini (*Cucurbita pepo* L.) [J]. Food Chemistry: Molecular Sciences, 2021, 2: 100021.
- [11] 康嘉伟,孙鹏程,张宇哲,等.响应面分析法优化棉籽加工废液的脱色工艺[J].食品研究与开发,2023,44(2):132-137.
KANG JW, SUN PC, ZHANG YZ, *et al.* Optimization of decolorization process of cottonseed processing wastewater by response surface methodology [J]. Food Research and Development, 2023, 44(2): 132-137.
- [12] 代升飞,李园莉,王林,等.高效液相色谱-柱后衍生法测定白菜中 7 种氨基甲酸酯类农药残留方法验证[J].现代食品,2023,29(18):165.

- DAI SF, LI YL, WANG L, *et al.* Method validation determination of 7 carbamate pesticide residues in Chinese cabbages by HPLC coupled with post chromatographic derivatization fluorescence spectroscopy [J]. *Modern Food*, 2023, 29(18): 165.
- [13] 张璇, 闫征. 高效液相色谱-质谱联用法测定苹果中 9 种氨基甲酸酯及其代谢物农药残留量[J]. *农药科学与管理*, 2023, 44(3): 41.
ZHANG X, YAN Z. Determination of carbamate and its metabolites pesticide residues in apples by LC-MS/MS [J]. *Pesticide Science and Administration*, 2023, 44(3): 41.
- [14] 马霖, 杨坤. 食品安全监督管理中食品安全快速检测技术的应用研究[J]. *食品安全导刊*, 2022(25): 28–30.
MA L, YANG K. Research on the application of food safety rapid detection technology in food safety supervision and management [J]. *China Food Safety Magazine*, 2022(25): 28–30.
- [15] 宋贞绪, 王建民, 李强. 快速检测技术在食品安全监管中的应用分析[J]. *食品安全导刊*, 2023(15): 6–8.
SONG ZX, WANG JM, LI Q. Application and analysis of rapid detection technology in food safety supervision [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(15): 6–8.
- [16] 朱玲玲, 高恒. 蔬菜中农药残留的检测方法概述[J]. *食品安全导刊*, 2024(19): 146–148.
ZHU LL, GAO H. Overview of methods for the detection of pesticide residues in vegetables [J]. *China Food Safety Magazine*, 2024(19): 146–148.
- [17] WANG J, DUAN HL, FAN L, *et al.* Magnetic tetraethylenepentamine modified multi-walled carbon nanotubes as matrix clean-up materials for organophosphorus pesticide residue analysis in cucumber [J]. *Food Control*, 2021, 124: 107904.
- [18] SHAO YL, WANG M, CAO J, *et al.* A method for the rapid determination of pesticides coupling thin-layer chromatography and enzyme inhibition principles [J]. *Food Chemistry*, 2023(416): 135822.
- [19] CAO J, WANG M, YU H, *et al.* An overview on the mechanisms and applications of enzyme inhibition-based methods for determination of organophosphate and carbamate pesticides [J]. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 2020, 68(28): 7298–7315.
- [20] 黄涛, 赵庆军, 张宏林, 等. 高原鸡蛋营养成分分析及评价[J]. *西藏农业科技*, 2023, 45(1): 53–56.
HUANG T, ZHAO QJ, ZHANG HL, *et al.* Analysis and evaluation of nutritional components in highland eggs [J]. *Tibet Journal of Agricultural Sciences*, 2023, 45(1): 53–56.
- [21] 王高红, 薛智凤, 杨中瑞, 等. 植物源性食品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法研究进展[J]. *现代食品*, 2020(17): 197–200.
WANG GH, XUE ZF, YANG ZR, *et al.* Research progress on detection methods of carbamate pesticide residues in plant-derived foods [J]. *Modern Food*, 2020(17): 197–200.
- [22] 陈俊秀, 马晓年, 李文廷, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 4 种氨基甲酸酯类农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1789–1797
CHEN JX, MA XN, LI WT, *et al.* Determination of four carbamate pesticide residues in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(5): 1789–1797.
- [23] 张艳艳. 蔬菜中农药残留酶抑制法快速检测与气相色谱法的比较研究[J]. *食品安全导刊*, 2022(5): 1–5.
ZHANG YY. Comparative study on the rapid detection of pesticide residues in vegetables by enzyme inhibition method and gas chromatography [J]. *China Food Safety Magazine*, 2022(5): 1–5.
- [24] WILSON P, MASSE C. Detection of synthetic drugs as adulterants in natural and herbal slimming products by LC-ESI-MS/MS with polarity switching [J]. *Journal of AOAC International*, 2016, 4(99): 929–940.
- [25] ZHAO HX, ZHAO SC, DENG LG, *et al.* Rapid determination of organonitrogen, organophosphorus and carbamate pesticides in tea by ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. *Food Analytical Methods*, 2013, 6(2): 497–505.
- [26] ZHANG X, LIN J, CHEN Y, *et al.* Sensitive amperometric detection for capillary electrophoresis of phenol carbamates with in-line thermal hydrolysis strategy [J]. *Electrophoresis: The Official Journal of the International Electrophoresis Society*, 2019, 40(12/13): 1648–1655.
- [27] CIP. *Discovery to Impact: Science-based solutions for global challenges*, CIP annual report 2019 edn. pyrmont, Australia: CIP, 2020. p 9 [Z].
- [28] 刘婉沂, 张英丰, 陈竞之, 等. 超高效液相色谱法同时测定补阳还五汤冻干物中 10 种成分的含量[J]. *中药新药与临床药理*, 2022, 33: 830–835.
LIU WY, ZHANG YF, CHEN JZ, *et al.* Simultaneous content determination of 10 components in lyophilized product of Buyang Huanwu decoction on UPLC [J]. *Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology*, 2022, 33: 830–835.
- [29] 王高红, 薛智凤, 杨中瑞, 等. 植物源性食品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法研究进展[J]. *现代食品*, 2020(17): 197–200.
WANG GH, XUE ZF, YANG ZR, *et al.* Research progress on detection methods of carbamate pesticide residues in plant-derived foods [J]. *Modern Food*, 2020(17): 197–200.
- [30] JANSSON C, PIHLSTROM T, OSTERDAHL BG, *et al.* A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1023(1): 93–104.

(责任编辑: 于梦娇 安香玉)