

· 研究论文 ·

气相色谱-质谱法测定烟叶和土壤中丁硫克百威及其代谢产物的残留

罗俊凯^a, 龚道新^{*a, b}, 丁春霞^{a, c}, 黄雪^a, 杨丽华^a, 张佳仕^a

(湖南农业大学 a. 资源环境学院, b. 农业环境保护研究所, c. 理学院, 长沙 410128)

摘要:建立了气相色谱-质谱法同时检测烟叶和土壤中丁硫克百威及其代谢产物(克百威和3-羟基克百威)残留量的分析方法。土壤样品用丙酮-石油醚[V(丙酮):V(石油醚)=1:4]混合溶液提取,无需净化;鲜烟叶样品用丙酮-乙腈[V(丙酮):V(乙腈)=1:9]混合溶液提取;烤后烟叶用乙腈提取。鲜烟叶和烤后烟叶提取液经旋转蒸发浓缩后,用弗罗里硅土柱净化。结果表明:在0.05~1 mg/kg添加水平下,丁硫克百威及其代谢产物的平均回收率在74%~99%之间,相对标准偏差(RSD, n=5)在1.5%~9.2%之间。该方法的前处理相对于萃取过程较简单,其准确度、精密度和灵敏度均符合农药残留分析与检测的技术要求,适合于丁硫克百威及其代谢产物在烟叶和土壤中的残留分析与检测。

关键词:气相色谱-质谱法;烟叶;土壤;丁硫克百威;代谢产物;残留

DOI:10.3969/j.issn.1008-7303.2014.01.12

中图分类号:O657.7;S482.4 文献标志码:A 文章编号:1008-7303(2014)01-0066-06

Determination of carbosulfan and its metabolites residues in tobacco leaf and soil by gas chromatography-mass spectrometry

LUO Junkai^a, GONG Daoxin^{*a, b}, DING Chunxia^{a, c}, HUANG Xue^a,
YANG Lihua^a, ZHANG Jiashi^a

(a. College of Resource and Environment, b. Institute of Agricultural Environmental Protection,
c. College of Science, Hu'nan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract:An analytical method was developed for the simultaneous determination of carbosulfan and its metabolites (carbofuran and 3-hydroxycarbofuran) residues in tobacco leaf and soil by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Soil samples were extracted with acetone-petroleum ether [V(acetone):V(petroleum ether)=1:4]; Fresh tobacco samples and flue-cured tobacco leaf samples were extracted with acetone-acetonitrile [V(acetone):V(acetonitrile)=1:9] and acetonitrile, respectively. The extracts were concentrated by rotary evaporation, and followed by cleanup on Florisil column. With fortified concentration range of 0.05–1 mg/kg, the average recoveries ranged from 74% to 99%, and with relative standard deviation (RSD, n=5) of 1.5%–9.2%. The pre-treatment step of the current method is relatively simple, and the accuracy, precision and sensitivity of the

收稿日期:2013-09-01;修回日期:2013-10-12.

作者简介:罗俊凯,男,硕士研究生,E-mail:joocey622@163.com; *龚道新,通信作者(Author for correspondence),男,教授,主要从事农药残留分析及其生态毒理与环境行为等研究,E-mail:gdx4910@163.com

基金项目:湖南省烟草及其产品中农药残留污染与控制技术研究(湖南省科技厅 06FJ4266).

method meet with the technical requirements for the analysis and detection of pesticide residues. The method is suitable for analysis and detection of carbosulfan and its major metabolites in tobacco leaf and soil.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; tobacco leaf; soil; carbosulfan; metabolites; residue

丁硫克百威(carbosulfan)是具有较高内吸性的广谱型氨基甲酸酯类杀虫、杀螨和杀线虫剂,其对昆虫具有胃毒和触杀作用,其特点是杀伤力强、见效快、脂溶性好、渗透力强、作用迅速、残留低、持效期长、使用安全等,对成虫及幼虫均有效,对作物无害。可防治柑橘等水果及蔬菜、玉米、棉花、水稻、烟草等多种作物害虫,对蚜虫的防治效果尤为优异,在土壤中易降解,是剧毒农药克百威较理想的替代品种之一。丁硫克百威是克百威的衍生物,具有与克百威相当的杀虫活性,但其毒性比克百威低得多,在生物体内代谢成克百威再发挥其药效作用使昆虫致死。克百威(carbofuran)和3-羟基克百威(3-hydroxycarbofuran)是丁硫克百威的主要代谢产物,首先通过N-S键断裂而生成克百威,之后克百威再氧化为3-羟基克百威^[1-2]。

国内外有关丁硫克百威及其代谢产物的研究主要集中在除虫药效^[3-4],微生物降解影响^[5]及在作物中残留的分析检测^[6-15]等方面,而在烟草上的研究未见报道。其检测方法主要有液相色谱-串联质谱法、高效液相色谱法^[6-7]、气相色谱法^[8-10]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[11-14]和胶束电动色谱法^[15]等。目前,我国食品中农药最大残留限量均规定:监测丁硫克百威的残留物定义是丁硫克百威本身,但是膳食摄入风险评估的定义包括3-羟基克百威和克百威^[16]。本研究在已有研究的基础上^[1],对土壤、鲜烟叶和烤烟叶中残留的丁硫克百威及其代谢产物克百威和3-羟基克百威进行同时提取净化,并利用GC-MS进行分析与检测,建立了丁硫克百威及其主要代谢产物克百威和3-羟基克百威在土壤和烟叶中的残留分析方法,为指导丁硫克百威在烟田中的科学合理施用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与药剂

7890A-5975C型气相色谱-质谱仪(美国Agilent公司);KQ3200型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);CCA-20低温冷却水循环泵

(巩义市予华仪器有限责任公司);RE-2000A型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);SHZ-D(III)循环水式真空泵(浙江黄岩求精真空泵厂);TP-220A电子天平(精确至0.0001g,湘仪天平仪器设备有限公司)。

丙酮、石油醚、乙腈、无水硫酸钠、乙酸乙酯,均为市售分析纯。弗罗里硅土(国药集团化学试剂有限公司,60目~100目,颗粒度 $\geq 85\%$),用前于650℃烘3~5h,待冷却后以质量分数为3%的蒸馏水脱活,于130℃烘箱中保存,备用。

丁硫克百威(carbosulfan)标准品(纯度为99%,潍坊万胜生物农药有限公司);克百威(carbofuran)标准品(纯度为99%,湖南化工研究院);3-羟基克百威(3-hydroxycarbofuran)标准品(纯度为97.5%,德国Dr. Ehrenstorfer公司)。土壤和烟叶均取自湖南农业大学教学科研试验基地。

1.2 气相色谱(GC)条件

HP-5MS石英弹性毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度99.999%);不分流进样,进样口温度280℃;柱温初温80℃保持1 min,20℃/min程序升温至250℃保持5 min;流速1 mL/min;进样量2 μL 。

1.3 质谱(MS)条件

电子轰击源(EI)70 eV,离子源温度230℃,四极杆温度150℃,接口温度280℃,溶剂延迟5 min。测定模式为选择离子监测(SIM)采集模式,选择监测离子(m/z):丁硫克百威定量离子160,定性离子118和135;克百威定量离子164,定性离子149和131;3-羟基克百威定量离子137,定性离子147和180。

1.4 样品的提取与净化

1.4.1 土壤的提取 准确称取过2.0 mm(10目)筛的土壤样品20.0 g,置于250 mL具塞三角瓶中,加入80 mL丙酮-石油醚[V(丙酮):V(石油醚)=1:4]的混合提取液,超声提取15 min,抽滤,分别用30 mL上述提取液洗涤残渣和抽滤瓶,收集全部滤液,减压(40℃)浓缩至干,用丙酮溶解并定容至5.0 mL,待GC-MS检测。

1.4.2 鲜烟叶和烤后烟叶的提取 准确称取切碎后的鲜烟叶,其提取除采用丙酮-乙腈[$V(\text{丙酮}):V(\text{乙腈})=1:9$]的混合溶液为提取液外,其他与1.4.1节相同,减压($40\text{ }^{\circ}\text{C}$)浓缩至近干,用 5.0 mL 石油醚-乙酸乙酯[$V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=7:3$]的混合溶液溶解,待弗罗里硅土柱净化。

准确称取粉碎过 40.0 mm (0.425 目)筛的烤后烟叶的提取除采用乙腈为提取液外,其他与鲜烟叶相同。

1.4.3 烟叶的净化 弗罗里硅土净化柱自下至上依次装填少许脱脂棉、 2 cm 厚无水硫酸钠、 5 g 弗罗里硅土和 2 cm 厚无水硫酸钠。先用 20 mL 石油醚-乙酸乙酯[$V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=7:3$]的混合溶液预淋洗,弃去淋出液,再分别转入待净化液,用 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=7:3$ 的混合溶液淋洗6次,每次 10 mL ,收集全部淋出液,减压($40\text{ }^{\circ}\text{C}$)浓缩至干,用丙酮溶解并定容至 4.0 mL ,待GC-MS检测。

1.4.4 标准曲线的绘制 分别准确称取丁硫克百威、克百威和3-羟基克百威标准品各 0.01 g (精确至 0.0001 g)于 100 mL 的容量瓶中,用丙酮溶解并配制成各质量浓度均为 100.0 mg/L 的标准品母液。使用时用丙酮稀释成 10 mg/L 的混合标准溶液,再采用梯度稀释法用丙酮稀释配制成 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 及 5 mg/L 的混合标准工作溶液,并在选定的GC-MS条件下进行测定。以质量浓度(x , mg/L)为横坐标、相应的色谱峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的优化

为达到分析检测时间较短、灵敏度较高等试验效果,在已报道的相关文献^[11-14]基础上,对丁硫克百威及其代谢产物的检测条件进行了优化试验:

1)考察了5种气谱进样口和质谱检测器温度(240 、 260 、 280 、 300 和 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$)。结果发现:进样口温度越高,其灵敏度越高;而检测器温度越高,其灵敏度反而越低。综合考虑最终选定进样口和检测器的温度均为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2)考察了6种程序升温速率(12 、 16 、 18 、 20 、 25 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$)。结果表明:程序升温速率较慢时,其灵敏度较低且出峰时间较晚,随着升温速率加快,灵敏度先升高后降低,出峰时间越来越早。最终选定为 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。

3)柱箱起始温度和最终温度的选择。二者的高低以及温度保持时间的长短均影响目标物质的出峰时间。通过优化试验最终选定起始温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min),最终温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)。

在选定的检测条件下,首先通过全扫描(scan)监测方式,对丁硫克百威、克百威和3-羟基克百威进行定性分析,并选择特征监测离子,之后使用SIM扫描方式,对其进行定量分析。特征监测离子测定的灵敏度高,选择性好,定量准确,有效地简化了样品处理程序。

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 土壤提取溶剂的优化 考察了6种提取溶剂:二氯甲烷、 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{甲醇})=49:1$ 和 $9:1$ 混合溶液及 $V(\text{丙酮}):V(\text{石油醚})=4:1$ 、 $1:1$ 和 $1:4$ 的混合溶液。结果表明:采用前3种提取液进行提取,植烟土壤出现结球现象,且丁硫克百威的添加回收率偏低(70% 以下);采用 $V(\text{丙酮}):V(\text{石油醚})=4:1$ 和 $1:1$ 混合溶液提取时,其回收率均能达到要求,但由于杂质和水分较多,必须用二氯甲烷萃取才能达到净化效果,且由于操作步骤较繁琐还会导致丁硫克百威及其代谢产物损失;而用 $V(\text{丙酮}):V(\text{石油醚})=1:4$ 的混合溶液时,3种待测物的回收率均能达到要求,且不需萃取净化过程,故最终选用 $V(\text{丙酮}):V(\text{石油醚})=1:4$ 混合溶液作为植烟土壤样品的提取溶剂。

2.2.2 烟叶提取溶剂的优化 考察了8种提取溶剂:甲醇、丙酮、二氯甲烷、乙腈、 $V(\text{丙酮}):V(\text{石油醚})=1:4$ 混合溶液及 $V(\text{丙酮}):V(\text{乙腈})=3:7$ 、 $1:1$ 和 $1:9$ 混合溶液。结果表明:用甲醇和丙酮提取鲜烟叶和烤烟叶时,丁硫克百威和克百威的回收率均较低(50% 左右),3-羟基克百威的色谱峰则被杂质完全覆盖;采用二氯甲烷和 $V(\text{丙酮}):V(\text{石油醚})=1:4$ 混合溶液作为提取剂时,丁硫克百威及其代谢产物的回收率均很低;用丙酮-乙腈混合溶液提取鲜烟叶时回收率均能达到理想效果,但随着丙酮量的增加,其浓缩后残留的杂质和水分较多,后续的柱净化操作较繁杂;而提取烤后烟叶时,丙酮的加入导致提取后样品中的油脂和杂质含量均较多,影响后续的净化效果;而用乙腈直接提取烤后烟叶时其回收率可达到理想效果,所以最终选用乙腈作为烤后烟叶样品的提取溶剂, $V(\text{丙酮}):V(\text{乙腈})=1:9$ 混合溶液作为鲜烟叶样品的提取溶剂。

2.2.3 样品提取方式和提取时间的优化 1)考察

了2种提取方式:振荡提取和超声提取。结果发现:丁硫克百威及其代谢产物的回收率相差不大,为了提高样品前处理的效率,选择超声方式提取。

2)考察了5种超声提取时间:5、10、15、20和25 min。结果表明:随着提取时间的延长,样品的添加回收率相应提高,但超过15 min后,其回收率的变化不大,且均能达到要求,故选择15 min为超声提取时间。

2.3 柱净化洗脱条件的选择

比较了二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、丙酮, $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{甲醇})=9:1$ 混合液, $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{丙酮})=9:1$ 、 $1:1$ 和 $1:9$ 混合溶液, $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=9:1$ 、 $7:3$ 和 $3:2$ 混合溶液7种淋洗液,对烟叶的净化效果。结果表明:采用二氯甲烷、石油醚溶液淋洗时不能同时满足丁硫克百威及其代谢产物的回收率均达到要求,尤其是克百威和3-羟基克百威的回收率均低于50%;而用乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷-甲醇混合溶液、不同比例的二氯甲烷-丙酮混合溶液淋洗时其回收率也不能同时达到理想的洗脱效果,而且用乙酸乙酯、丙酮和二氯甲烷-甲醇混合溶液来淋洗烟叶样品时还淋洗出了较多的色素;用不同比例的石油醚-乙酸乙酯混合溶液进行淋洗时,只有 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=7:3$ 的混合溶液淋洗时能达到理想的效果(85%左右),且净化后烟叶样品的色素较少,与杂质分离效果良好,故选用 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=7:3$ 混合溶液作为烟叶样品的淋洗液,其用量为60 mL。

2.4 方法的线性范围与检出限

在0.05~5 mg/L内,3种待测物的线性方程分别为丁硫克百威: $y = 56\ 736x - 2\ 230.3$ ($R^2 = 0.999\ 3$),克百威: $y = 100\ 762x + 8\ 658.7$ ($R^2 = 0.997\ 3$),3-羟基克百威: $y = 20\ 651x + 1\ 517.7$ ($R^2 = 0.999\ 8$)。质量浓度与其相对应的色谱峰面积之间呈良好的线性关系。

在选定的检测条件和样品前处理方法下,丁硫克百威的检出限(LOD)为0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,克百威和3-羟基克百威的LOD均为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。丁硫克百威在土壤中的最低检出浓度(LOQ)为0.125 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在鲜烟叶和烤后烟叶中的LOQ均为0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$;克百威和3-羟基克百威在土壤中的LOQ均为0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在鲜烟叶和烤烟叶中的LOQ均为0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.5 方法的准确度及精密度

在土壤、鲜烟叶和烤后烟叶的空白样品中,分别添加丁硫克百威、克百威和3-羟基克百威的混合标准工作溶液。结果(见表1)表明:在0.05、0.5、1 mg/kg 3个添加水平下,丁硫克百威在不同样品中的平均回收率为82%~97%,相对标准偏差(RSD)为1.5%~9.2%;克百威在不同样品中的平均回收率为74%~99%,RSD为1.8%~5.9%;3-羟基克百威在不同样品中的平均回收率为76%~97%,RSD为2.0%~9.1%。表明该分析与检测方法均符合农药残留量分析与检测的技术要求^[17],可以用于实际样品的分析与检测中。其典型谱图见图1和图2。

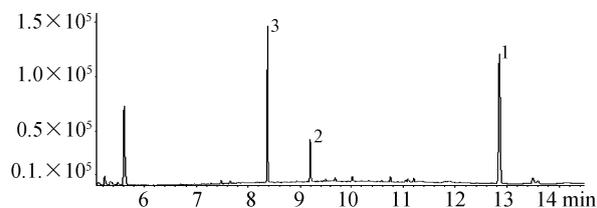
表1 丁硫克百威及其代谢产物在不同样品中的添加回收率和RSD

Table 1 Recoveries and RSDs of carbosulfan and its metabolites in different samples ($n=5$)

样品 Samples	添加水平 Spiked level/ (mg/kg)	丁硫克百威 carbosulfan		克百威 carbofuran		3-羟基克百威 3-hydroxycarbofuran	
		平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%
土壤 Soil	0.05	82	4.2	96	2.2	80	6.0
	0.5	93	1.5	91	1.8	88	2.0
	1	85	2.9	91	4.4	91	6.1
鲜烟叶 Fresh tobacco leaf	0.05	84	5.6	74	2.4	76	4.8
	0.5	91	7.3	88	5.9	95	7.1
	1	84	7.0	99	3.8	97	9.1
烤后烟叶 Flue-cured tobacco leaf	0.05	92	9.2	83	3.0	81	6.6
	0.5	97	5.5	90	4.8	89	5.4
	1	94	6.8	94	3.4	84	5.2

3 结论

目前,丁硫克百威及其代谢产物在蔬菜作物上的残留量检测已有相关报道,但传统的气相色谱法和高效液相色谱法,检测时间较长,样品净化过程繁琐,灵敏度较低。本研究在前人研究的基础上,通过对样品前处理条件及 GC-MS 法的优化,建立了气相色谱-质谱法同时检测丁硫克百威及其代谢产物在土壤和烟叶中残留量的分析方法,检测时间较短,灵敏度高,相对于萃取过程样品前处理步骤较简单,且处理后杂质干扰较少,重复性好。该方法的回收率、精密度和最小检出浓度均能满足农药残留量分

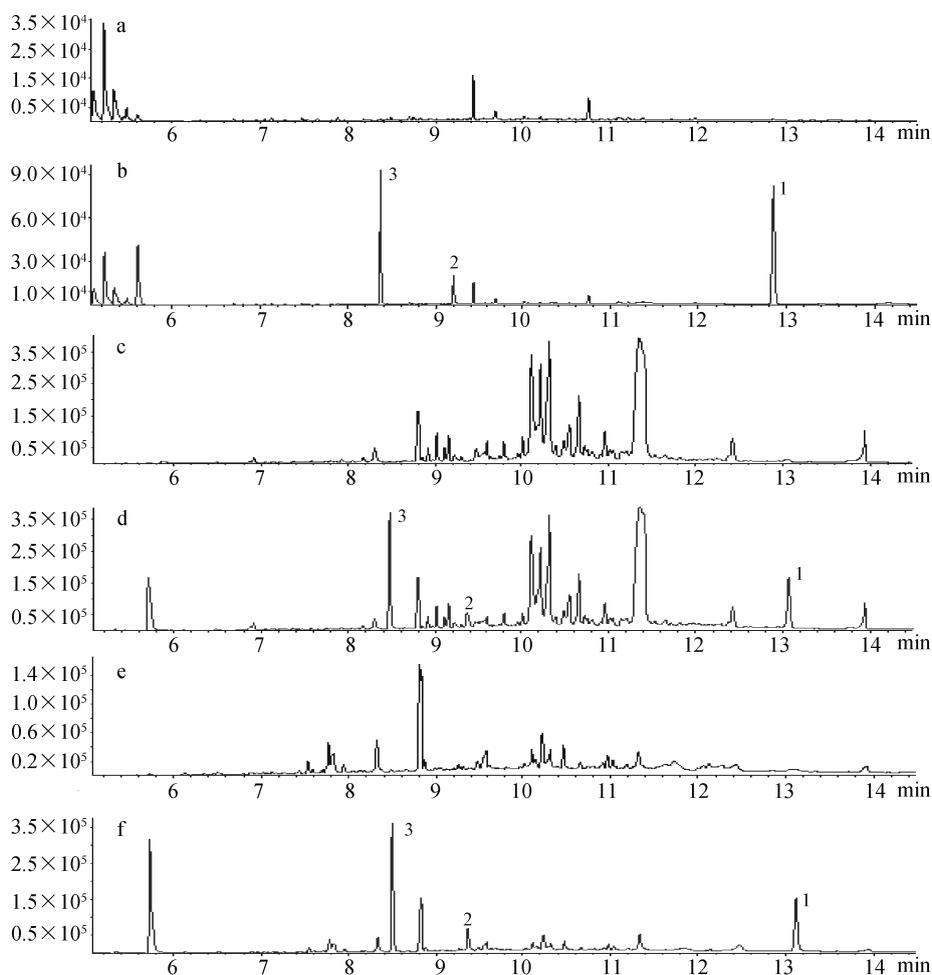


1. 丁硫克百威; 2. 3-羟基克百威; 3. 克百威

1. carbosulfan; 2. 3-hydroxycarbofuran; 3. carbofuran

图 1 丁硫克百威及其代谢产物标准溶液的 SIM 图
Fig. 1 Selected ion spectrum of carbosulfan and its metabolites

析与检测的技术要求。



1. 丁硫克百威; 2. 3-羟基克百威; 3. 克百威

a. 土壤空白样品; b. 土壤添加样品; c. 鲜烟叶空白样品; d. 鲜烟叶添加样品; e. 烤烟叶空白样品; f. 烤烟叶添加样品

1. carbosulfan; 2. 3-hydroxycarbofuran; 3. carbofuran

a. Blank tobacco soil sample; b. Spiked tobacco soil sample;

c. Blank fresh tobacco leaf sample; d. Spiked fresh tobacco leaf sample; e. Blank flue-cured tobacco leaf sample;

f. Spiked flue-cured tobacco leaf sample

图 2 丁硫克百威及其代谢产物的空白样品和添加样品(0.05 mg/kg)的 SIM 图

Fig. 2 Selected ion spectrum of carbosulfan and its metabolites in blank and spiked samples(0.05 mg/kg)

参考文献(Reference):

- [1] 龚道新, 郭正元, 周作明, 等. 丙硫克百威及其主要代谢物在棉田中的残留降解研究[J]. 农药学报, 2001, 3(3): 53-58.
GONG Daoxin, GUO Zhengyuan, ZHOU Zuoming, *et al.* Study on the residue and degradation of benfuracarb and its main metabolites in cotton field[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2001, 3(3): 53-58. (in Chinese)
- [2] 谢恩平, 林亲铁, 杨仁斌. 克百威、丙硫克百威和丁硫克百威的残留与降解研究进展[J]. 农药科学与管理, 2002, 23(3): 18-20.
XIE Enping, LIN Qintie, YANG Renbin. The research development of residue degradation for carbofuran, benfuracarb and carbosulfan[J]. *Pestic Sci Admin*, 2002, 23(3): 18-20. (in Chinese)
- [3] 冯明祥, 王佩圣, 姜瑞德, 等. 丁硫克百威颗粒剂防治番茄根结线虫病药效试验[J]. 山东农业科学, 2007(5): 89-90.
FENG Mingxiang, WANG Peisheng, JIANG Ruide, *et al.* Effect of carbosulfan GR on tomato nematode in greenhouse[J]. *Shandong Agric Sci*, 2007(5): 89-90. (in Chinese)
- [4] 孔周, 张洪峰. 35% 丁硫克百威种子处理干粉剂防治水稻蓟马药效试验[J]. 现代农药, 2011, 10(6): 48-49.
KONG Zhou, ZHANG Hongfeng. Efficacy trial of carbosulfan 35% DS against rice thrip[J]. *Modem Agro*, 2011, 10(6): 48-49. (in Chinese)
- [5] SAHOO A, SAHU S K, SHARMILA M, *et al.* Persistence of carbamate insecticides, carbosulfan and carbofuran in soils as influenced by temperature and microbial activity [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1990, 44(6): 948-954.
- [6] 侯宪文, 李勤奋, 邓晓, 等. 高效液相色谱法分析丁硫克百威及其降解产物[J]. 农药, 2009, 48(9): 654-657.
HOU Xianwen, LI Qinfen, DENG Xiao, *et al.* Quantitative analysis of carbosulfan and its degradation product by HPLC[J]. *Agrochemicals*, 2009, 48(9): 654-657. (in Chinese)
- [7] 王彦阳, 高燕. 高效液相色谱法测定啶硫磷·丁硫克百威乳油[J]. 农药, 2007, 46(6): 393-394.
WANG Yanyang, GAO Yan. Determination of quinaiphos and carbosulfan 16% EC by HPLC[J]. *Agrochemicals*, 2007, 46(6): 393-394. (in Chinese)
- [8] 徐应明, 李军幸, 李卫国, 等. 丁硫克百威在韭菜和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 484-487.
XU Yingming, LI Junxing, LI Weiguo, *et al.* Residual dynamics of carbosulfan in Chinese chives and soils[J]. *J Agro-Environ Sci*, 2003, 22(4): 484-487. (in Chinese)
- [9] 谭头云, 蔡磊明, 贾福艳, 等. 气相色谱法测定大豆中克百威及其代谢物的残留量[J]. 农药, 2009, 48(1): 58-59.
TAN Touyun, CAI Leiming, JIA Fuyan, *et al.* Determination of carbofuran and its metabolites residues in soybean by GC[J]. *Agrochemicals*, 2009, 48(1): 58-59. (in Chinese)
- [10] 黄士忠, 李治祥, 凌联银, 等. 丁硫克百威(Marshal)在苹果和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境保护, 2000, 19(2): 88-92.
HUANG Shizhong, LI Zhixiang, LING Lianyin, *et al.* Dissipation of carbosulfan on apple tree and soil after spraying marshal 20% EC[J]. *Agro-Environ Protection*, 2000, 19(2): 88-92. (in Chinese)
- [11] 王建, 林秋萍, 雷郑莉, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中有有机磷杀虫剂和克百威的残留量[J]. 分析试验室, 2002, 21(2): 27-30.
WANG Jian, LIN Qiuping, LEI Zhengli, *et al.* Determination of organophorus insecticide and carbofuran residues in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Lab*, 2002, 21(2): 27-30. (in Chinese)
- [12] 杨爽, 刘新刚, 董丰收, 等. GC-MS 方法检测辣椒中丁硫克百威及代谢产物的残留[J]. 农药, 2008, 47(7): 515-516.
YANG Shuang, LIU Xingang, DONG Fengshou, *et al.* Residue analysis of carbosulfan and metabolites in capsicum using GC-MS method[J]. *Agrochemicals*, 2008, 47(7): 515-516. (in Chinese)
- [13] 陈莉, 贺敏, 余苹中, 等. 糙米中丁硫克百威及其代谢物的残留测定[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14387-14388.
CHEN Li, HE Min, YU Pingzhong, *et al.* Determination on residues of carbosulfan and its metabolites in brown rice[J]. *J Anhui Agric Sci*, 2011, 39(23): 14387-14388. (in Chinese)
- [14] 赖勇, 唐淑军, 梁幸, 等. SPE-GC/MS 法同时测定蔬菜中克百威和三羟基克百威残留[J]. 热带农业工程, 2010, 34(2): 1-5.
LAI Yong, TANG Shujun, LIANG Xing, *et al.* Determination of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran residues in vegetables by SPE-GC/MS[J]. *Trop Agric Eng*, 2010, 34(2): 1-5. (in Chinese)
- [15] HSU C H, HU C C, CHIU T C. Analysis of carbofuran, carbosulfan, isoprocarb, 3-hydroxycarbofuran, and 3-ketocarbofuran by micellar electrokinetic chromatography[J]. *J Separation Sci*, 2012, 35(10-11): 1359-1364.
- [16] GB2763—2012, 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2012.
GB2763—2012, National food safety standard maximum residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2012. (in Chinese)
- [17] 钱传范. 农药残留分析原理与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
QIAN Chuanfan. Principle and Method of Pesticide Residue Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese)

(责任编辑:曲来娥)