

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240704006

气相色谱-质谱法快速筛查食物中毒物质克百威

王君君, 吴英, 黎俊宏*

(常州市疾病预防控制中心, 常州 213001)

摘要: **目的** 通过气相色谱-质谱法对急性克百威食物中毒事件进行快速检测。**方法** 17份可疑样品经乙酸乙酯快速萃取, 离心后取上清液, Rxi-5ms 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 应用全扫描模式(full scan, Scan)和谱库检索定性中毒物质, 通过 QuEChERS 法前处理和选择离子扫描模式(selective ion monitoring, SIM), 外标法定量。**结果** 在凉粉残留物、1份洗胃液、1份血液及2份不明白色粉末样品中均检出氨基甲酸酯类农药克百威及其中间体呋喃酚, 其他样品均未检出, 凉粉残留物中克百威质量浓度为 253.0 μg/mL, 呋喃酚质量浓度为 546.6 μg/mL。克百威及呋喃酚在 0~5.0 μg/mL 范围内线性关系良好($r>0.999$), 检出限(limits of detection, LODs)分别为 0.0014~0.0344 μg/mL、0.0016~0.0217 μg/mL, 定量限(limits of quantitation, LOQs)分别为 0.0048~0.1146 μg/mL、0.0053~0.0722 μg/mL, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)分别为 4.6%~6.6%、3.5%~7.6%。在 0.25、0.50、1.00 μg/mL 3个浓度水平的平均加标回收率为 81.4%~107.1%, RSDs 为 1.9%~7.6%。**结论** 此方法操作简单、灵敏度高、稳定性好, 为急性食物中毒事件提供了快速、高效的检测方法。

关键词: 急性食物中毒; 气相色谱-质谱法; 克百威

Rapid screening of food poisoning substance carbofuran by gas chromatography-mass spectrometry

WANG Jun-Jun, WU Ying, LI Jun-Hong*

(Changzhou Center for Disease Control and Prevention, Changzhou 213001, China)

ABSTRACT: Objective To rapidly detect acute carbofuran food poisoning incidents by gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The 17 samples were extracted by ethyl acetate, supernatant was taken and separated on Rxi-5ms column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) after centrifugation. The qualitative toxic substances were retrieved by full scan mode (Scan) and spectrum library, and quantified by external standard method by selecting ion monitoring (SIM) and QuEChERS. **Results** The carbamate pesticides of carbofuran and furanol of its intermediate were detected in residue of cold powder, 1 sample of the gastric lavage, 1 sample of blood and 2 samples of unknown white powders, none of the other samples were detected, the concentration of carbofuran and furanol residues was

基金项目: 常州市科技项目应用基础研究计划中补助项目(CJ20220067)、江苏省第六期“333 高层次人才培养工程”第三层培养对象项目[(2022)3-4-163]、常州市“十四五”卫生健康高层次人才培养工程-拔尖人才项目(2022CZBJ099)

Fund: Supported by the Foundation of Changzhou Science and Technology Plan Social Development Project (CJ20220067), the Third Level of the Sixth “333 High-level Talents Training Project” in Jiangsu Province [(2022)3-4-163], and the Top Talent of Changzhou “The 14th Five-Year Plan” High-Level Health Talents Training Project (2022CZBJ099)

***通信作者:** 黎俊宏, 副主任检验技师, 主要研究方向为卫生检验及管理。E-mail: 41788950@qq.com

***Corresponding author:** LI Jun-Hong, Associate Chief Technician, Changzhou Center for Disease Control and Prevention, No.203, Taishan Road, Xinbei District, Changzhou 213001, China. E-mail: 41788950@qq.com

253.0 $\mu\text{g/mL}$ and 546.6 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The linearity of carbofuran and furanol was good ($r > 0.999$) in the range of 0.1–5.0 $\mu\text{g/mL}$. The limits of detection (LODs) were 0.0014–0.0344 $\mu\text{g/mL}$ and 0.0016–0.0217 $\mu\text{g/mL}$, respectively, and the limits of quantitation (LOQs) were 0.0048–0.1146 $\mu\text{g/mL}$ and 0.0053–0.0722 $\mu\text{g/mL}$, respectively, the relative standard deviations (RSDs) were 4.6%–6.6% and 3.5%–7.6%, respectively. The average recoveries were 81.4%–107.1% and RSDs were 1.9%–7.6% at 3 different levels of spiked concentration of 0.25, 0.50, 1.00 $\mu\text{g/mL}$. **Conclusion** This method is easy to operate, highly sensitive, and stable, providing a fast and efficient detection method for acute food poisoning incidents.

KEY WORDS: acute food poisoning; gas chromatography-mass spectrometry; carbofuran

0 引言

农药是一类有毒的持久性有机污染物, 在现代农业中主要用于提高作物产量而被广泛使用, 会对环境和人类健康产生急性或慢性危害^[1]。根据功能可分为除草剂、杀藻剂、杀磷剂、杀菌剂、熏蒸剂、杀白蚁剂、驱虫剂、杀虫剂、杀软体动物剂、杀线虫剂等^[2]。根据化合物成分可分为有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、有机汞、有机砷类农药等^[3]。联合国发布了禁止或严格限制使用的化学品清单中大部分均是农药^[4]。

急性农药中毒是世界范围内重要的公共卫生问题^[5]。每年有超过 300 万例农药中毒病例, 约 22 万人死于农药中毒^[6]。与工业化国家相比, 中低收入国家的小农农业实践中广泛使用农药, 因此严重的农药中毒事件在农村更为常见^[7]。人们在农业实践中逐渐减少使用强毒性的农药, 但全球范围内大多数严重的急性农药中毒事件均与有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂有关^[8]。

克百威又称呋喃丹(分子结构式见图 1), 纯品为白色结晶, 是一种高毒性、广谱高效、低残留的氨基甲酸酯类杀虫剂、杀线虫剂和杀螨剂, 禁用于水果蔬菜、中草药、茶叶等, 目前可广泛使用于玉米、水稻、花生等农作物中^[9]。根据世界卫生组织推荐的农药危害分类, 它已被定为世卫组织 1B 类高度危险化学品, 在全球范围内已有 83 个国家限制使用克百威^[10–11]。克百威作为常见农药较易获得, 且可通过消化道、呼吸道、皮肤等途径进入人体内, 导致急性中毒事件层出不穷^[12–15]。

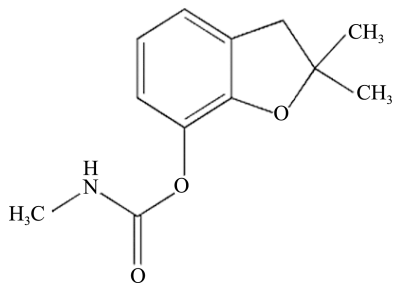


图 1 克百威的分子结构式图

Fig.1 Molecular structural formula diagram of carbofuran

2021 年 8 月 6 日, 常州市某医院急诊接诊了 4 名急性食物中毒患者, 根据临床症状及流行病学调查, 疑似为急性有机磷农药或氨基甲酸酯类农药中毒。实验室立即对现场采集样品及病人生物样本进行检测, 鉴定中毒物质为克百威, 为及时抢救患者提供了依据。

目前, 克百威的检测方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱-质谱法等^[16]。由于急性食物中毒为突发性事件, 需在无农药标准品的情况下快速鉴定未知毒物成分。本研究通过气相色谱-质谱法应用全扫描模式(full scan, Scan)和选择离子扫描模式(selective ion monitoring, SIM)在短时间内对中毒物质进行定性和定量, 为急性食物中毒事件中未知毒物的检测和量化提供借鉴, 防止急性农药中毒对公共健康造成危害。

1 材料与方法

1.1 样品来源

中毒现场采集可疑食物样品盐、油、豆腐、土豆淀粉、大麦、生粉、冬瓜汤、粥、凉粉残留物各 1 份; 中毒当天患者洗胃液 3 份、血液 3 份及不明白色粉末 2 份, 共计 17 份样品。

1.2 仪器与试剂

TQ8040 气相色谱三重四极杆质谱仪(日本岛津公司); N-EVAP-24A 氮吹仪(美国 ORGANOMATION 公司); VORTEX3000 旋涡混合器(德国 WIGGENS 公司); IQ7000 Milli-Q 超纯水仪(法国默克密理博科技有限公司); HYC-390(F)冷医用冷藏箱(青岛海尔特种电器有限公司); Rxi-5ms 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 RESTEK 公司)。

乙酸乙酯、丙酮(色谱纯)、氢氧化钠(NaOH)、无水硫酸钠、硫酸镁(MgSO_4)、氯化钠(NaCl)、柠檬酸氢二钠、柠檬酸钠(分析纯)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)、针式滤器(0.22 μm , 尼龙材质滤膜)(天津津腾实验设备公司); 塑料离心管(50 mL, 德国 Eppendorf 公司); 克百威、呋喃丹标准溶液物质(100 $\mu\text{g/mL}$, 农业部环境保护科研监测所)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

定性检测: 固体、半固体待测样品均经匀浆机粉碎混匀后称量。准确取凉粉残留物、豆腐、冬瓜汤、粥、盐、油、土豆淀粉、生粉、大麦样品各 1.0 g、白色粉末样品 0.1 g、洗胃液(经 NaOH 调节 pH 至近中性)10.0 mL、血液 1.0 mL 于 50 mL 离心管中, 准确加入 5.0 mL 乙酸乙酯, 漩涡振荡混匀 1 min, 4000 r/min 离心 3 min, 吸取上清液经无水硫酸钠去水, 经孔径 0.22 μm 的有机相微孔滤膜过滤, 待测。

定量检测: 固体、半固体待测样品均经匀浆机粉碎混匀后称量。准确取凉粉残留物、豆腐、冬瓜汤、粥、盐、油、土豆淀粉、生粉、大麦样品各 1.0 g、白色粉末样品 0.1 g、洗胃液(经 NaOH 调节 pH 至近中性)10.0 mL、血液 1.0 mL 于 50 mL 离心管中, 准确加入 5.0 mL 乙酸乙酯, 漩涡振荡混匀 1 min, 加入 4 g MgSO_4 、1 g NaCl、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠, 漩涡振荡混匀 1 min, 4000 r/min 离心 3 min, 取上清液于装有 900 mg MgSO_4 、150 mg PSA 的净化管内, 漩涡振荡混匀 1 min, 4000 r/min 离心 3 min, 准确吸取上清液 2 mL 进行氮吹至近干, 用乙酸乙酯定容至 1.0 mL, 经孔径 0.22 μm 的有机相微孔滤膜过滤, 待测。

1.3.2 标准曲线溶液配制

混合标准储备液: 准确吸取 100 $\mu\text{g/mL}$ 克百威、呋喃酚标准溶液物质 1 mL, 用丙酮稀释定容至 10 mL, 配制成 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液, -20°C 保存。

混合标准溶液系列: 准确吸取适量混合标准储备液, 用丙酮稀释成 0、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液系列, 现用现配。

1.3.3 色谱条件

色谱柱 Rxi-5ms (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 不分流进样; 柱温初始温度 50 $^\circ\text{C}$; 进样口温度 230 $^\circ\text{C}$; 总流量 30.0 mL/min; 柱流量 1.69 mL/min; 吹扫流量 5.0 mL/min; 高压进样, 压力 250 kPa, 高压进样时间 1.5 min; 进样体积 1 μL 。载气: 高纯氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 控制方式: 恒线速度(线速度 47.2 cm/s); 柱温: 升温程序总时间为 25 min, 具体柱温条件见表 1。

表 1 柱温条件
Table 1 Column temperature condition

升温速率/($^\circ\text{C}/\text{min}$)	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/min
0	50	1.0
25	125	0
10	300	3.5

1.3.4 质谱条件

质谱: 电子轰击(electron impact, EI)源, 电离能量

70 eV; 离子源温度 200 $^\circ\text{C}$; 接口温度 300 $^\circ\text{C}$; 溶剂延迟 1.5 min; 定性采用 Scan, 扫描范围: 35~350 (m/z); 定量采用 SIM, 克百威和呋喃酚的质谱参数见表 2。

表 2 克百威、呋喃酚的保留时间及特征离子的选择
Table 2 Retention time and selection of characteristic ions of carbofuran and furanol

名称	CAS	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
呋喃酚	1563-38-8	6.705	164	149	44
克百威	1563-66-2	11.440	164	149	131

1.4 数据处理

气相色谱三重四极杆质谱仪数据通过 GC-MS solutions 工作站进行采集和分析, 利用 Microsoft Excl 2016 进行数据分析和图表处理, 利用 Origin 2010 进行色谱图绘制。

2 结果与分析

2.1 定性分析

在缺少标准品的情况下, 一般可根据 Scan 和谱库检索功能对应急样品进行初步定性判断^[17]。通过实验室现有的 Nist11 谱库和 PEST 农药检索库索引检索, 对比样品中目标物的质谱图与谱库中化合物的质谱图的相似度, 匹配率达到 90%以上, 可认为两个化合物为同一物质^[18]。通过对 17 份可疑样品进行 Scan, 结果显示凉粉残留物、1 份洗胃液、1 份血液及 2 份不明白色粉末样品中, 保留时间 6.705 min 的化合物与谱库中呋喃酚(为呋喃丹的中间体)的匹配率达到 95%, 保留时间 11.440 min 的化合物与谱库中克百威的匹配率达到 93%, 再根据质谱图及特征离子进一步比对, 可初步定性中毒物质为克百威。检出克百威的阳性样品的总离子流图(total ion chromatogram, TIC)见图 2、3。

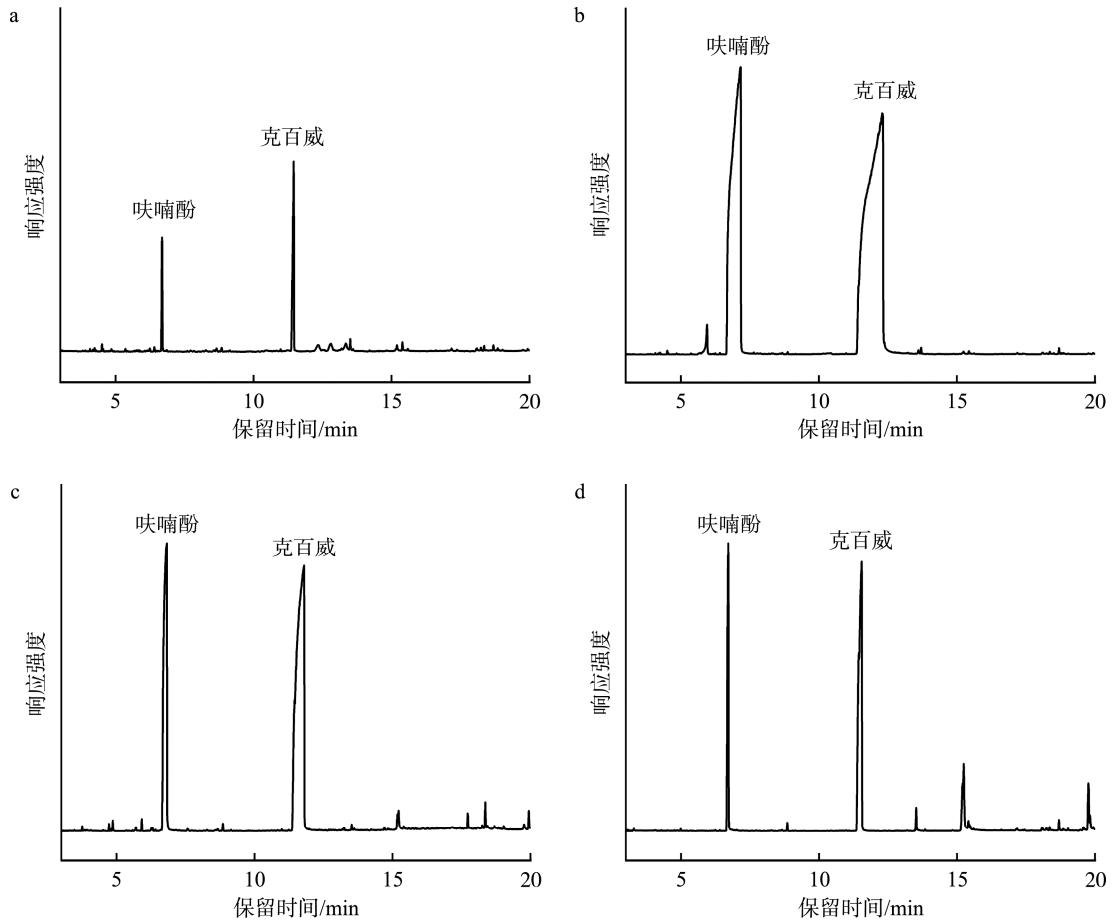
2.2 定量分析

克百威中毒血液检测方法报道相对较少^[19-20]。根据乙酸乙酯的低毒性、亲脂性和憎水性, 考虑其易与水分分离且对于强极性的有机物溶解能力强, 故选择乙酸乙酯作为萃取溶剂^[21-22]。因此, 考虑事件突发的危机性、紧迫性及中毒患者的病情恶劣性, 初步定性时选择乙酸乙酯萃取过滤后直接上机检测, 进一步对中毒物质定量时, 参考 GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》中方法, 选择 QuEChERS 法对样品进行前处理。

根据呋喃酚和克百威的特征碎片离子(见表 2), 采用 SIM 对呋喃酚、克百威标准物质和样品进行测定分析。呋喃酚和克百威标准物质在 6.705 min、11.440 min 产生较强

的碎片离子峰(见图 4), 质谱图见图 5。凉粉残留物、1 份洗胃液、1 份血液、2 份白色粉末中均有呋喃酚、克百威的

特征峰, 具体质量浓度见表 3, 其他样品中未发现呋喃酚和克百威的特征峰。



注: a. 白色粉末 1; b. 白色粉末 2; c. 凉粉残留物; d. 洗胃液。

图 2 阳性样品 TIC 图

Fig.2 TIC diagrams of positive samples

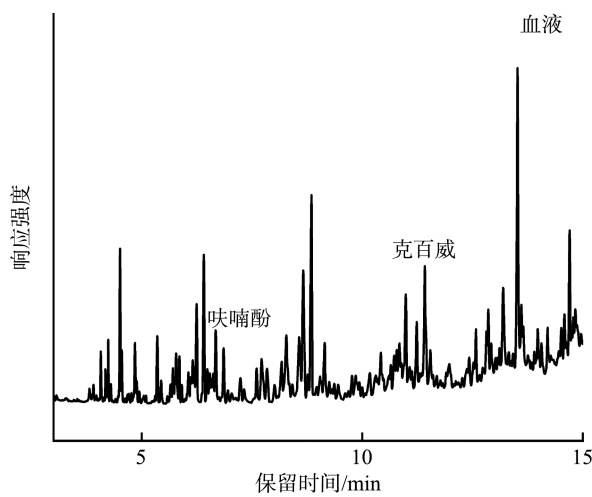


图 3 中毒者血液的 TIC 图

Fig.3 TIC diagrams of the poisoned blood

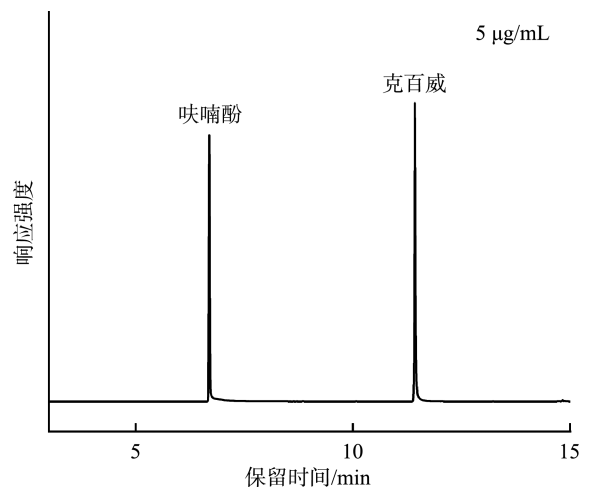


图 4 克百威和呋喃酚标准物质的 TIC 图(5 µg/mL)

Fig.4 TIC diagrams of the reference materials for carbendazim and furanone (5 µg/mL)

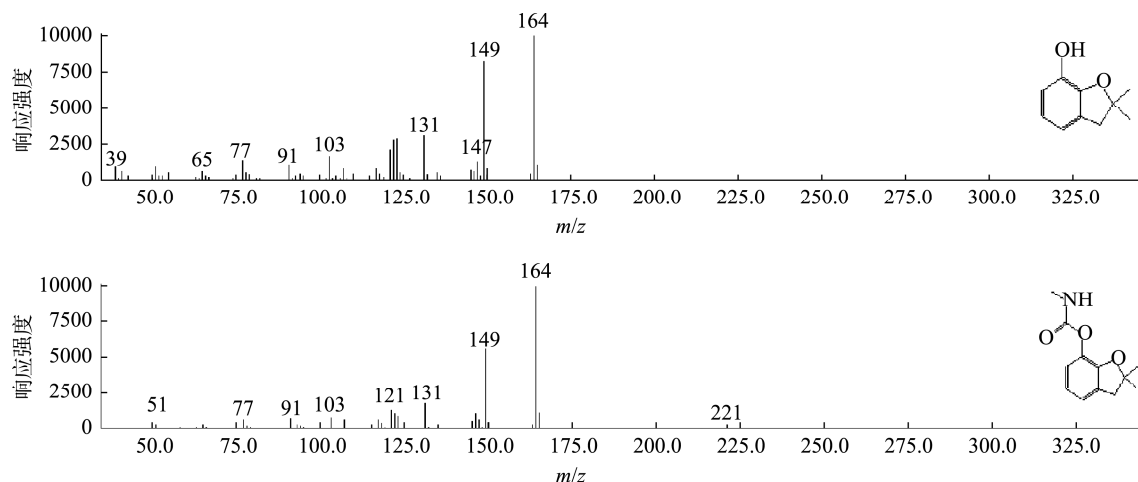


图 5 克百威和呋喃酚标准物质的质谱图

Fig.5 Mass spectrometry image of the reference materials for carbofuran and furanol

表 3 阳性样品中克百威、呋喃酚的检出结果($n=6$, $\mu\text{g/mL}$)
Table 3 Detection results of carbofuran and furanol in positive samples ($n=6$, $\mu\text{g/mL}$)

化合物	呋喃酚	克百威
凉粉残留物	546.6 \pm 1.0	253.0 \pm 4.9
洗胃液	473.3 \pm 1.2	392.3 \pm 3.4
白色粉末 1	115.0 \pm 0.8	319.4 \pm 1.6
白色粉末 2	4024.0 \pm 7.6	1385.0 \pm 1.9
血液	6.5 \pm 7.7	15.1 \pm 5.6

的范围内呈现良好线性关系, 克百威和呋喃酚线性方程分别为 $Y=83564X-8771$ 、 $Y=59487X-5211$, 相关系数(r)均大于 0.999。以 3 倍信噪比计算克百威、呋喃酚的检出限(limits of detection, LODs)分别为 0.0014~0.0344 $\mu\text{g/mL}$ 、0.0016~0.0217 $\mu\text{g/mL}$, 以 10 倍信噪比计算克百威、呋喃酚的定量限(limits of quantitation, LOQs)分别为 0.0048~0.1146 $\mu\text{g/mL}$ 、0.0053~0.0722 $\mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)分别为 4.6%~6.6%、3.5%~7.6%, 满足检测需求。

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围、检出限及定量限

按照 1.3.2 用丙酮逐步稀释 100 $\mu\text{g/mL}$ 克百威、呋喃酚标准溶液, 配制成质量浓度分别为 0、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液系列, 以目标组分的质量浓度作为横坐标(X , $\mu\text{g/mL}$), 峰面积作为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 计算回归方程, 结果显示在 0~5.0 $\mu\text{g/mL}$

2.3.2 精密度、回收率及基质效应

按照 1.3.1 制备样品, 为验证方法的精密度及准确度, 分别对阳性样品凉粉残留物、血液、洗胃液及阴性样品粥进行低(0.25 $\mu\text{g/mL}$)、中(0.50 $\mu\text{g/mL}$)、高(1.00 $\mu\text{g/mL}$) 3 个浓度水平的加标回收实验, 每个浓度重复测量 6 次。结果如表 4 所示, 平均加标回收率为 81.4%~107.1%, RSDs 为 1.9%~7.6%, 满足检测需求。

表 4 样品的平均加标回收率和 RSDs ($n=6$)
Table 4 Average recoveries and RSDs of samples ($n=6$)

样品	添加质量浓度/ $(\mu\text{g/mL})$	克百威		呋喃酚	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
凉粉残留物	0.25	107.1	3.9	81.4	7.6
	0.50	85.7	5.3	86.0	5.0
	1.00	87.4	3.4	95.3	3.0
血液	0.25	106.9	7.2	82.9	6.2
	0.50	94.5	6.0	84.2	7.0
	1.00	87.9	2.5	103.4	4.7
洗胃液	0.25	97.5	6.2	93.9	4.1
	0.50	89.0	5.8	91.4	5.6
	1.00	81.7	4.8	83.7	3.3
粥	0.25	90.5	1.9	95.1	5.1
	0.50	105.3	2.2	106.5	5.6
	1.00	97.4	5.5	104.5	4.9

通过溶剂标准曲线斜率及基质标准曲线斜率计算基质效应(matrix effect, ME), $ME = (\text{基质标准曲线斜率} / \text{溶剂标准曲线斜率} - 1) \times 100\%$ ^[23-24]。当 $|ME| < 20\%$ 时, 表现为可忽略的弱 ME; 当 $20\% < |ME| < 50\%$ 时, 表现为中等 ME; 当 $|ME| > 50\%$ 时, 表现为较强的 ME^[25]。结果显示, 克百威和呋喃酚在凉粉残留物、洗胃液、豆腐、冬瓜汤、粥、盐、油、土豆淀粉、生粉、大麦、血液不同基质中表现为中等或弱 ME, 满足检测需求。

3 讨论与结论

根据近 10 年的中毒数据显示, 我国中毒事件的高发期多为夏季和秋季, 农药中毒占 65%以上^[26]。目前, 全世界每年农药中毒的人数高达 300 万人, 全球注册的农药已有近 1500 种, 其中常用的农药有近 300 种, 其中氨基甲酸酯类农药与有机磷农药均可抑制胆碱酯酶, 导致乙酰胆碱在毒蕈碱、烟碱和中枢神经系统受体处过度积累^[27-29]。

呋喃酚是克百威生产时的中间体, 也是克百威在人体内的代谢产物^[30-31]。样品中呋喃酚与克百威同时检测出, 考虑克百威存在体外分解和体内代谢。根据气相色谱-质谱法检测结果, 1 份洗胃液、2 份白色粉末、凉粉残留物中均检出较高浓度的呋喃酚和克百威, 考虑白色粉末为白色无臭结晶的克百威, 中毒者误把白色粉末当成生粉制作成凉粉后进食中毒。血液中克百威的浓度是抢救成功的重要因素, LIU 等^[10]建议血液中克百威质量浓度在 2.53~3.23 $\mu\text{g/mL}$ 之间作为成人抢救成功的阈值。昏迷中毒者的洗胃液中克百威浓度较高, 血液中浓度相对较低, 表明洗胃能有效消除胃肠毒性, 这也是中毒者能及时抢救成功的关键。与国内外食物中毒案例相比, 本研究以克百威引起的急性食物中毒事件为例, 运用气相色谱-质谱法建立快速定性并定量中毒物质的检测方法, 应用 Scan 和谱库检索定性中毒物质, 通过 QuEChERS 法前处理和 SIM, 外标法定量。该方法操作简单、灵敏度高、稳定性好, 为临床上准确使用农药解毒剂, 对症治疗, 及时救治, 防止病情恶化提供实验依据。同时, 对于食品安全问题, 应加大宣传教育力度, 合理使用和储存农药, 减少急性农药中毒事件的发生。

参考文献

- [1] TRELLU C, VARGAS HO, MOUSSET E, *et al.* Electrochemical technologies for the treatment of pesticides [J]. *Curr Opin Electr*, 2021, 26: 100677.
- [2] AYILARA MS, ADELEKE BS, AKINOLA SA, *et al.* Biopesticides as a promising alternative to synthetic pesticides: A case for microbial pesticides, phytopesticides, and nanobiopesticides [J]. *Front Microbiol*, 2023, 14: 1040901.
- [3] 杨静, 刘超, 杨龙祥. 气相色谱-质谱法快速筛查食物中毒中 15 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7269-7274.

- [4] YANG J, LIU C, YANG LX. Rapid screening of 15 pesticide residues in food poisoning by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7269-7274.
- [5] RICHARDSON M. Pesticides-friend or foe? [J]. *Water Sci Technol*, 1998, 37(8): 19-25.
- [6] MOREIRA S, SILVA R, CARRAGETA DF, *et al.* Carbamate pesticides: Shedding light on their impact on the male reproductive system [J]. *Int J Mol Sci*, 2022, 23(15): 8206.
- [7] ISSA ST, TAKSHE AA, ALWAN NH, *et al.* Pesticides exposure and public health [J]. *Front Public Health*, 2023, 11: 1211115.
- [8] BERTOLOTE JM, FLEISCHMANN A, EDDLESTON M, *et al.* Deaths from pesticide poisoning: A global response [J]. *Brit J Psychiat*, 2006, 189(3): 201-203.
- [9] CABRERA LY. Pesticides: A case domain for environmental neuroethics [J]. *Camb Healthc Ethic*, 2017, 26(4): 602-615.
- [10] KO S, CHA ES, CHOI Y, *et al.* The burden of acute pesticide poisoning and pesticide regulation in Korea [J]. *J Korean Med Sci*, 2018, 33(31): e208.
- [11] LIU GJ, LIU JT, GAO L. An analysis of a suicide case by ingestion of carbofuran [J]. *Aust J Forensic Sci*, 2016, 23(13): 1-5.
- [12] HAMILL AS, PENNER D. Interaction of alachlor and carbofuran [J]. *Weed Sci*, 2017, 21(4): 330-335.
- [13] 张文骥. 呋喃丹及其代谢产物呋喃酚在大鼠体内的死后分布研究[J]. *中国药科大学学报*, 2018, 49(6): 706-710.
- [14] ZHANG WJ. Postmortem distribution of carbofuran and its main metabolite benzofuranol in rats [J]. *J Chin Pharm Univ*, 2018, 49(6): 706-710.
- [15] 李咏梅, 潘铭皓. 一起急性克百威农药中毒报告[J]. *现代预防医学*, 1999, 26(1): 91.
- [16] LI YM, PAN MH. Report of an acute poisoning of carboxanil pesticides [J]. *Mod Prev Med*, 1999, 26(1): 91.
- [17] 李剑英, 李瑞珍. 一起克百威急性中毒事件的调查分析[J]. *医学前沿*, 2014, 4(20): 394-395.
- [18] LI JY, LI RZ. Investigation and analysis of a case of acute poisoning by clavicular [J]. *Med Sci*, 2014, 4(20): 394-395.
- [19] 周以军, 施周文, 李强, 等. 一起由克百威引起的急性中毒事件调查[J]. *中国热带医学*, 2016, 16(3): 292-293.
- [20] ZHOU YJ, SHI ZW, LI Q, *et al.* An investigation of acute poisoning caused by kbudweb [J]. *Chin Trop Med*, 2016, 16(3): 292-293.
- [21] 苏青明, 罗诗泳. QuEChERS-HPLC 法测定食用菌中克百威及 3-羟基克百威的残留量[J]. *现代食品*, 2023, 29(20): 199-201.
- [22] SU KM, LUO SY. QuEChERS-HPLC method was used to determine the residues of carboxanil and 3-hydroxyl carboxanil in edible fungi [J]. *Mod Food*, 2023, 29(20): 199-201.
- [23] 朱宝平, 叶雅真, 冷建荣. 气质联用仪在鼠药、有机磷及氨基甲酸酯类农药中毒事件中的检测应用[J]. *实用预防医学*, 2008, 15(5): 1579-1581.
- [24] ZHU BP, YE YZ, LENG JR. Application of GC-MS in detection of poisoning incidents of rat poison, organophosphorus and carbamate pesticides [J]. *Pract Prev Med*, 2008, 15(5): 1579-1581.
- [25] 李晨光, 张丽娟. 应用食品安全快速检测法和 GC-MS 联合检测有机磷及氨基甲酸酯类农药中毒样品[J]. *中国卫生工程学*, 2015, 14(6): 544-546.
- [26] LI CG, ZHANG LJ. Food safety rapid detection method and GC-MS were

- used to detect organophosphorus and carbamate pesticide poisoning samples [J]. *Chin J Public Health Eng*, 2015, 14(6): 544–546.
- [19] 鹿尘, 张正尧, 刘国中. GC-MS-MS 方法在快速检测食物中毒样品中克百威的应用[J]. *职业卫生与病伤*, 2016, 31(3): 183–185.
- LU C, ZHANG ZX, LIU GZ. Application of GC-MS-MS method in rapid detection of carbovir in food poisoning samples [J]. *Occup Health Damage*, 2016, 31(3): 183–185.
- [20] 张星灿, 时颖, 于虹. 急性克百威中毒 43 例分析[J]. *中国急救复苏与灾害医学杂志*, 2008, 3(2): 115–116.
- ZHANG XC, SHI Y, YU H. Analysis of 43 cases of acute carbabenvir poisoning [J]. *Chin J Emer Resusc Disaster Med*, 2008, 3(2): 115–116.
- [21] NANTIA EA, MORENO-GONZÁLEZ D, MANFO FPT, *et al.* Characterization of carbamate pesticides in natural water from Cameroon [J]. *Anal Lett*, 2017, 50(9): 1397–1409.
- [22] LI S, YU PP, ZHOU C, *et al.* Analysis of pesticide residues in commercially available Chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS-MS determination [J]. *J Pharm Anal*, 2020, 10: 60–69.
- [23] 许炳雯, 孙程鹏, 葛祥武, 等. 气相色谱-串联质谱法测定 30 种果蔬中 61 种农药的基质效应及其克服方式[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 6068–6076.
- XU BW, SUN CP, GE XW, *et al.* Matrix effects and their countermeasures of 61 kinds of pesticides in 30 kinds of fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(15): 6068–6076.
- [24] 刘国平, 黄诚, 卢丽明, 等. 惰性衬管对气相色谱-串联质谱法检测韭菜中 26 种农药基质效应的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(13): 5292–5298.
- LIU GP, HUANG C, LU LM, *et al.* Influence of inert liner on the matrix effect of 26 kinds of pesticides in leek by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(13): 5292–5298.
- [25] 黑真真, 李莉, 李硕, 等. 超高效液相色谱-单四极杆质谱联用法检测奶粉与酸奶中 33 种兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3054–3064.
- HEI ZZ, LI L, LI S, *et al.* Determination of 33 kinds of veterinary drugs residues in milk powder and yogurt by ultra performance liquid chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 3054–3064.
- [26] 唐青, 杨晓莉, 王峥辉, 等. 农药中毒检测技术研究进展[J]. *公共卫生与预防医学*, 2021, 32(4): 1–6.
- TANG Q, YANG XL, WANG ZH, *et al.* Research progress of pesticide poisoning detection technology [J]. *J Public Health Prev Med*, 2021, 32(4): 1–6.
- [27] 刘伟明, 腾傲雪. 常见农药的中毒及检验[J]. *微量元素与健康研究*, 2014, 31(3): 64–65.
- LIU WM, TENG AOX. Poisoning and testing of common pesticides [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2014, 31(3): 64–65.
- [28] 俞嘉斌, 邹波, 魏春明, 等. 全自动在线顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用检测水样中 24 种常见农药[J]. *农药学报*, 2022, 24(6): 1526–1534.
- YU JB, ZOU B, WEI CM, *et al.* Automatic on-line headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry was used to detect 24 common pesticides in water samples [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2022, 24(6): 1526–1534.
- [29] JDSS A, HODN A, HDOG B, *et al.* Pesticide residues in groundwater and surface water: Recent advances in GC-MS-SPME-SPE methods for multiclass analysis [J]. *Microchem J*, 2021, 168: 106359.
- [30] OU Q, TANG B, JIANG L, *et al.* Quantitative determination of carbosulfan residues by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta A*, 2023, 290: 122315.
- [31] LIU ZQ, WANG J, QIAN S, *et al.* Carbofuran degradation by biogenic manganese oxides [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2017, 98: 420–425.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



王君君, 硕士, 实验师, 主要研究方向为色谱分析。

E-mail: 1132295630@qq.com



黎俊宏, 副主任检验技师, 主要研究方向为卫生检验及管理。

E-mail: 41788950@qq.com