

实验技术与方法

高效液相色谱-串联质谱联用技术快速分析水果和蔬菜中毒死蜃及其降解产物

朱正伟^{1,2,3}, 吴婉琴^{1,2,3}, 朱松松^{1,2,3}, 陈锂^{1,2,3}, 江丰^{1,2,3}, 范小龙^{1,2,3}, 王会霞^{1,2,3}

(1. 湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北 武汉 430075; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室 动物源性食品中重点化学危害物检测技术, 湖北 武汉 430075; 3. 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430075)

摘要:目的 建立高效液相色谱-串联质谱联用技术快速分析蔬菜和水果中毒死蜃及其降解产物的检测方法。方法 从色谱和质谱条件两方面对仪器采集参数优化;以韭菜、芹菜、甘蓝、苹果和柑橘为基质,采用 QuEChERS 方法进行前处理,考察乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶和石墨化炭黑(GCB)对毒死蜃及降解产物的影响;最后根据检出限、定量限、线性范围、基质效应、准确度、精密度等对该方法进行考察。结果 流动相为乙腈和 0.1% (V/V) 甲酸水,质谱采集模式为 ESI⁺,前处理过程中加入 GCB 45 mg/5 mL,此时 4 种目标物在线性范围内线性良好($R^2 \geq 0.99$),定量限为 1~30 $\mu\text{g}/\text{kg}$;在 3 个加标水平下,回收率为 66.1%~113.6%,相对标准偏差为 1.3%~16.9%。结论 建立的毒死蜃及降解产物残留量的检测方法快速、高效、准确度和重复性好,适用于蔬菜和水果中毒死蜃及其降解产物的测定。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱联用技术; 毒死蜃; 降解产物; 脱氯毒死蜃; QuEChERS

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2023)01-0020-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2023.01.004

Rapid analysis of chlorpyrifos and its degradation products in fruits and vegetables by HPLC-MS/MS

ZHU Zhengwei^{1,2,3}, WU Wanqin^{1,2,3}, ZHU Songsong^{1,2,3}, CHEN Li^{1,2,3}, JIANG Feng^{1,2,3},
FAN Xiaolong^{1,2,3}, WANG Huixia^{1,2,3}

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Wuhan 430075, China; 2. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Hubei Wuhan 430075, China; 3. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Hubei Wuhan 430075, China)

Abstract: Objective The detection method of rapid analysis of chlorpyrifos and its degradation products in vegetables and fruits by HPLC-MS/MS was established. **Methods** Both chromatographic conditions and mass spectrometry conditions were optimized. Leek, celery, cabbage, apple and citrus were used as substrates for pretreatment by QuEChERS method, and the effects of PSA and GCB on chlorpyrifos and its degradation products were investigated. Finally, the method was investigated based on limits of detection, limits of quantification, linear range, matrix effect, accuracy and precision. **Results** The suitable mobile phase was acetonitrile and 0.1% (V/V) formic acid in water. Acquisition parameter of mass spectrometer was ESI⁺. 45 mg/5 mL of GCB in pretreatment was the best purification condition. The linearity of the four compounds was good ($R^2 \geq 0.99$), and the limits of quantification (LQD) were 1-30 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries of three levels ranged from 66.1% to 113.6%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.3%-16.9%. **Conclusion** The method is fast, efficient, accurate, repeatable and suitable for the confirmation and quantification of chlorpyrifos and its degradation products in vegetables and fruits.

Key words: HPLC-MS/MS; chlorpyrifos; degradation products; dechloro-chlorpyrifos; QuEChERS

收稿日期: 2021-12-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602300)

作者简介: 朱正伟 男 工程师 研究方向为食品质量与安全 E-mail: wyzzw0716@163.com

通信作者: 江丰 男 高级工程师 研究方向为食品质量与安全 E-mail: 349136833@qq.com

毒死蜃是一种在全世界范围内广泛使用的有机磷农药,主要用于粮食、蔬菜、饲料作物等的病虫害防治^[1-2]。毒死蜃能抑制人和动物的乙酰胆碱酯酶(Acetylcholinesterase, AChE)和神经病靶标酯酶(Neuropathy target esterase, NTE)活性,使机体产生急性毒理学作用^[3],我国农药毒性分级将其列为中等毒性农药,世界卫生组织农药危害性分类将其列为Ⅱ类(中度危害)。由于其毒性较高,有些国家已经限制了其使用,我国已于2017年在蔬菜上禁用毒死蜃,2020年美国的加利福尼亚、纽约、华盛顿和马里兰州已经开始禁止毒死蜃用于农业用途。尽管被限制使用,但毒死蜃作为一种高效、广谱的杀虫杀螨剂,仍被广泛应用于农业生产的病虫害防治中,由于没有可替代的农药,或者替代品价格昂贵,或者对特定作物上的害虫杀灭效果不明显,这使得公众更愿意选择毒死蜃而不是其他农药^[4-5]。从近几年国家和各省市市场监督管理部门网站公布的安全抽检情况来看,毒死蜃在蔬菜和水果等农产品中也屡次检出不合格,是检出率高的农药之一。

光降解是农药降解的重要途径之一,影响农药的残留、功效和毒性^[6],同时与农药在生态环境中的安全性评估息息相关,因此许多国家在进行农药登记时,需要提供农药的光降解信息^[7]。毒死蜃的磷酸键易断裂,生成3,5,6-三氯-2-吡啶醇(3,5,6-TCP)或氧化脱硫形成O,O-二乙基-O-[3,5,6-三氯-2-吡啶基]磷酸盐(氧化毒死蜃),3,5,6-TCP又可进一步转化为3,5,6-三氯-2-甲氧基吡啶(TMP)^[8-9]。毒死蜃和氧化毒死蜃被认为是饮食接触的毒理学残留物^[10-11]。根据美国环保署健康危害部的分析,TMP不被认为是毒理学关注的残留物^[8]。除了发现氧化毒死蜃和3,5,6-TCP的两种降解产物外,在毒死蜃的一些光解实验中,脱氯光解产物也被称为光解产物(脱氯毒死蜃)^[12-13]。

本文以韭菜、芹菜、甘蓝、苹果和柑橘为代表基质,采用简便、快速的QuEChERS方法进行前处理,建立蔬菜和水果中毒死蜃及降解产物3,5,6-TCP、氧化毒死蜃、脱氯毒死蜃残留量的检测方法,为毒死蜃及其降解产物的进一步研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱-串联质谱仪(Xevo TQS Micro型,美国沃特斯公司);高效液相色谱仪(e2695型,美国沃特斯公司);分析天平(MSA125P-ICE-DU型,德国Sartorius公司);分析天平(ME204/02型,梅特勒-托利多仪器有限公司);离心机(Allegra X-15R

型,美国Beckman公司);旋转蒸发仪(HeidoLph Hei-VAP型,德国HeidoLph仪器公司);均质器(T25 digital型,德国IKA公司);涡旋混合器(945605型,美国TALBOYS公司);超纯水仪(Milli-Q型,美国Millipore公司)。

韭菜、芹菜、甘蓝、苹果和柑橘(均为市场上购买,且经测定不含所测的目标物);甲醇、乙腈(色谱级, Fisher Scientific公司);甲酸(质谱级,美国Fisher Scientific公司);O,O-二乙基硫代磷酸氯(纯度>97%,阿拉丁生化科技有限公司);3,5-二氯吡啶(纯度98%,阿拉丁生化科技有限公司);三乙胺、石油醚(60~90)、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠、无水硫酸镁(分析纯,国药化学试剂有限公司);乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA,40~60 μm,北京艾杰尔科技有限公司);石墨化炭黑(GCB,40~120 μm,北京艾杰尔科技有限公司);陶瓷均质子(2 cm×1 cm,上海安谱实验科技股份有限公司);有机相微孔滤膜(0.22 μm,天津市津腾实验设备有限公司);毒死蜃(纯度98.9%,北京曼哈格生物技术有限公司);氧化毒死蜃(纯度98.9%,北京曼哈格生物技术有限公司);3,5,6-TCP(纯度99.1%,日本TCI公司);脱氯毒死蜃无法购买到标准品,其合成参照研究团队申请的专利^[14]进行,经液相色谱归一化法测定其纯度为98.5%。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备溶液(1 000 mg/L)

准确称取10.0 mg(精确至0.1 mg)各农药标准品,根据色谱纯乙腈溶解并定容至10 mL,避光-18℃保存。

1.2.2 标准中间溶液(100 mg/L)

准确吸取一定量的农药标准储备溶液于容量瓶中,用乙腈定容配制成浓度均为100 mg/L的标准中间液。

1.2.3 混合标准使用溶液

分别吸取一定量的农药标准中间溶液于容量瓶中,用乙腈定容,配制成混合标准使用溶液,其中3,5,6-TCP浓度为10、30、50、150、300、600、1 800 μg/L,氧化毒死蜃浓度为0.2、0.6、1.3、6、12、36 μg/L,脱氯毒死蜃浓度为1.0、3.0、5.0、15、30、60、180 μg/L,毒死蜃浓度为5、15、25、75、150、300、900 μg/L。

1.2.4 基质混合标准工作溶液

取1 mL空白基质溶液氮气吹干,加入1 mL相应质量浓度的混合标准使用溶液复溶,过0.22 μm微孔滤膜。基质混合标准工作溶液应现用现配。

1.3 样品的前处理

称取10.00 g试样(精确至0.01 g)于50 mL塑

料离心管中,加入 10 mL 乙腈、4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠及 1 颗陶瓷均质子,盖上离心管盖,剧烈震荡 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min,离心半径为 20.8 cm。吸取 5 mL 上清液加到内含 750 mg 无水硫酸镁及 45 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中,涡旋混匀 1 min。4 000 r/min 离心 5 min,吸取上清液过 0.22 μm 微孔滤膜,上机供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.4 仪器条件

色谱: Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm); 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 5 μL ; 流速为 0.3 mL/min; 流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为乙腈; 梯度洗脱程序: 0.0~0.5 min, 15%B; 0.5~1.5 min, 15%~95%B; 1.5~4.0 min, 95%B; 4.0~4.1 min, 95%~15%B; 4.1~6.0 min, 15%B。

质谱: 离子源温度 120 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂温度 450 $^{\circ}\text{C}$; 毛细管电压: 2 500 V; 采集模式为多反应监测 (Multi reaction monitoring, MRM), 毒死蜥及其降解产物的定性定量离子对信息、锥孔电压和碰撞能量等质谱采集参数见表 1。

2 结果

2.1 色谱条件的优化

比较纯水与乙腈、0.1%(V/V)的甲酸水与乙腈两种常用的流动相对毒死蜥及其降解产物的影响。在两种流动相中,毒死蜥、脱氯毒死蜥和氧化毒死

表 1 毒死蜥及其降解产物的质谱采集参数

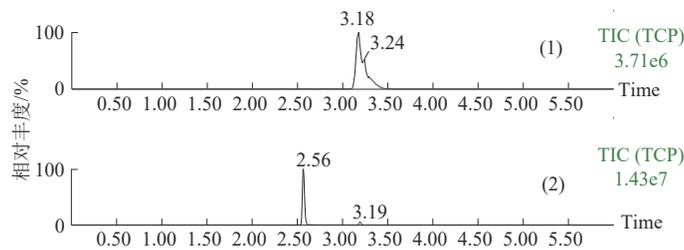
Table 1 Parameters of MS for chlorpyrifos and its degradation products

名称	定量离子对/锥孔电压 V/ 碰撞能量 eV	定性离子对/锥孔电压 V/ 碰撞能量 eV
3,5,6-TCP	197.9>107/30/25	199.9>109/30/25
氧化毒死蜥	335.7>199.8/32/30	335.7>279.8/32/18
脱氯毒死蜥	315.9>97/30/32	315.9>164.1/30/15
毒死蜥	349.9>97/30/32	349.9>198/30/20

蜥峰型和响应均较好,而在流动相为纯水、乙腈时,3,5,6-TCP 的峰形拖尾且分叉,同时响应强度较流动相为 0.1% 的甲酸水、乙腈低(图 1)。这可能是由于 3,5,6-TCP 呈弱酸性,在流动相中加入一定量的甲酸可以抑制 3,5,6-TCP 的电离,增强在 C_{18} 色谱柱上的保留,改善峰形,同时流动相中含有一定量的甲酸也可以促进 3,5,6-TCP 在离子源内的离子化效率,增加 3,5,6-TCP 的响应强度,这一结果与其他文献^[15-16]中的结果一致,故选择 0.1% 的甲酸水、乙腈作为较优的流动相进行后续的优化。

2.2 质谱条件的优化

有研究者^[15-17]在测定 3,5,6-TCP 时,选用 ESI⁻模式条件进行定性定量,但该模式下子离子碎片质量数小(35 和 37),在测定实际样品时容易受到基质成分的干扰。同时对比正负模式下该物质的响应,发现在负模式条件下,3,5,6-TCP 的响应低于正模式近 2 个数量级(图 2)且离子对的抗干扰能力强,综合考虑灵敏度和实际样品基质的复杂性,选用正模式进行测定。



注:(1)流动相为水、乙腈;(2)流动相为0.1%的甲酸水、乙腈

图 1 两种流动相下 3,5,6-TCP 的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatography of 3,5,6-TCP in two mobile phase

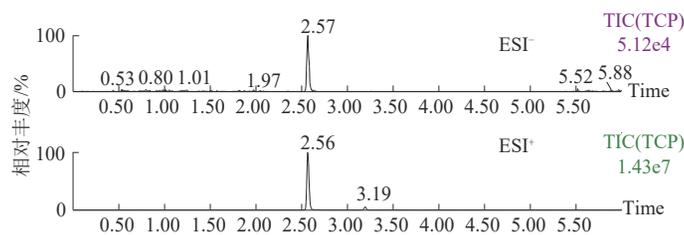


图 2 在正负模式下 3,5,6-TCP 的总离子流图

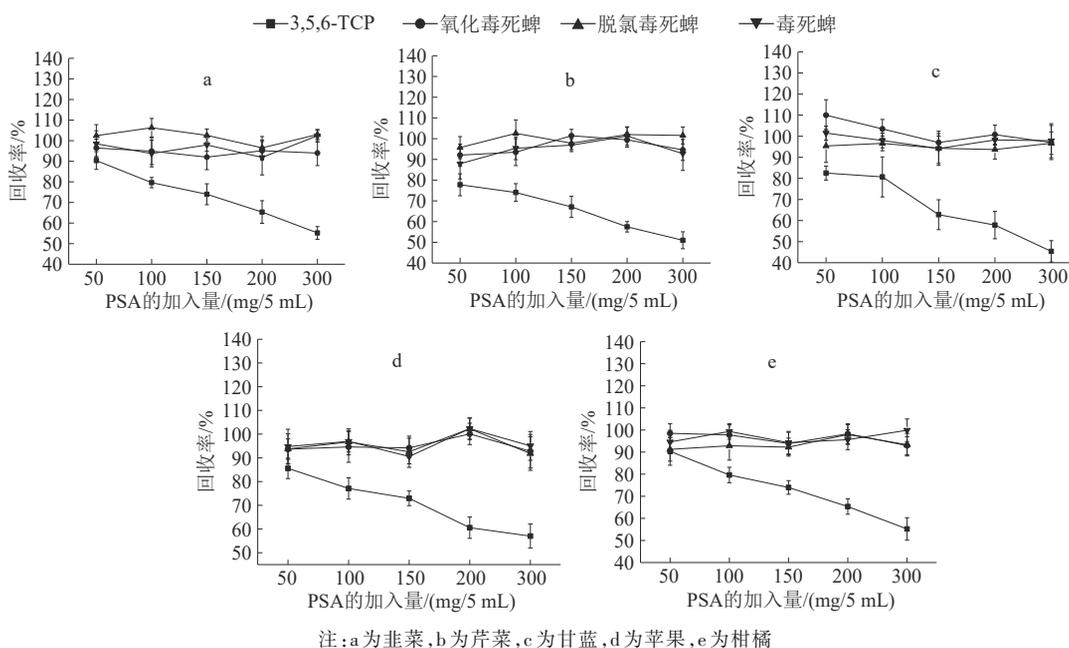
Figure 2 Total ion chromatography of 3,5,6-TCP under ESI⁺ and ESI⁻

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 PSA在基质中对毒死蜍及其降解产物回收率的影响

PSA 是 QuEChERS 前处理方法常用净化剂,能有效去除中等极性或极性范围较广的多种化合物,如有机酸、脂肪酸、碳水化合物等杂质^[18-19]。阴性基质按 1.3 中的方法提取后,用提取液配制成毒死蜍及其降解产物浓度均为 100 μg/L 的基质溶液。取 5 mL 上述基质溶液,加入不同量的 PSA,研究

PSA 加入量对毒死蜍及其降解产物回收率的影响(图 3)。结果表明,无论是在蔬菜(韭菜、芹菜和甘蓝)基质中,还是水果(苹果、柑橘)基质中,PSA 对 3,5,6-TCP 的吸附性都很强。有文献报道^[19]PSA 含有的氨基可与含有羟基的极性化合物形成氢键,从而有效去除含有羟基的极性化合物。3,5,6-TCP 极性较强,其含有的羟基能与 PSA 的氨基形成氢键,从而对 3,5,6-TCP 具有很强的吸附。故在净化过程中,不宜添加 PSA 作为净化剂。



注:a为韭菜,b为芹菜,c为甘蓝,d为苹果,e为柑橘

图3 PSA的加入量对毒死蜍及其降解产物回收率的影响

Figure 3 Effects of the PSA addition on recovery of chlorpyrifos and its degradation products

2.3.2 GCB在基质中对毒死蜍及其降解产物回收率的影响

GCB 是农药残留检测中常用的吸附剂,可以有效去除水果和蔬菜中的色素。阴性基质按 1.3 中的方法提取后,用提取液配制成毒死蜍及其降解产物浓度均为 100 μg/L 的基质溶液。取 5 mL 上述基质溶液,加入不同量的 GCB,研究 GCB 加入量对毒死蜍及其降解产物回收率的影响(图 4)。通过分析发现,随着 GCB 加入量的增加,毒死蜍及其降解产物的回收率均呈现下降的趋势。考虑到 GCB 能有效的去除果蔬中色素的含量,降低基质效应带来的影响,同时减轻对仪器设备的污染,以目标物在各种基质中的回收率大于 90% 为限定条件,选择 GCB 的加入量为 45 mg/5 mL 为较优的条件。

2.4 方法学的考察

2.4.1 检出限和定量限

分别称取 10.00 g(精确至 0.01 g)的韭菜、芹菜、甘蓝、苹果、柑橘阴性基质,分别加入适量的标准溶液,按优化好的前处理方法处理后,上机分析,

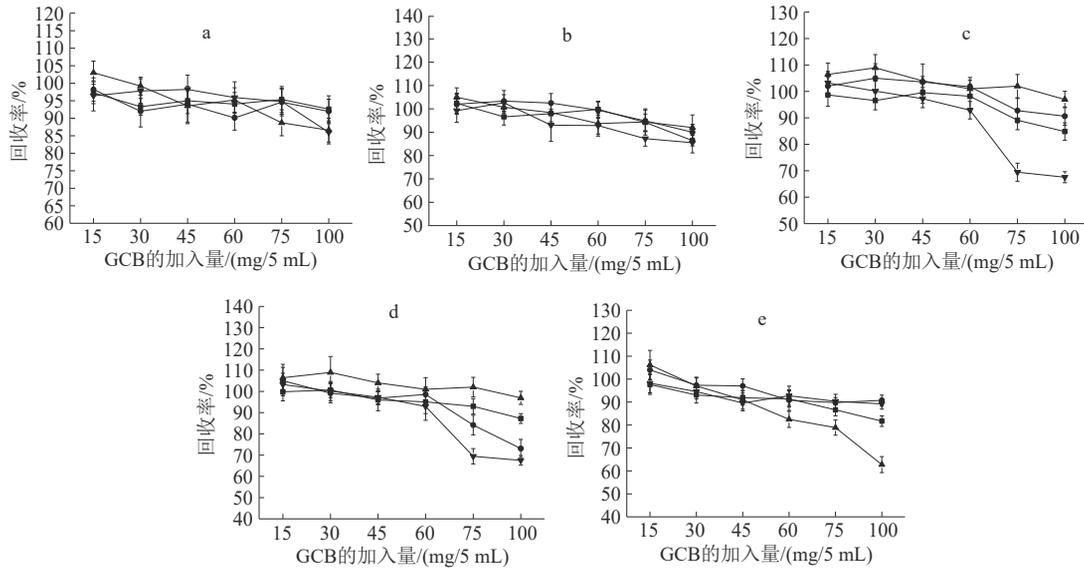
以 3 倍的信噪比为检出限,10 倍的信噪比为定量限,最终得到 3,5,6-TCP、氧化毒死蜍、脱氯毒死蜍、毒死蜍的检出限分别为 10.00、0.30、1.00、6.00 μg/kg,定量限分别为 30.00、1.00、3.00、20.00 μg/kg。

2.4.2 基质效应

分别称取 10.00 g(精确至 0.01 g)的韭菜、芹菜、甘蓝、苹果、柑橘阴性基质,按优化的样品前处理方法处理后,以提取液为溶剂,配制不同浓度的系列基质标准溶液,同时配制同浓度的溶剂标准溶液,上机分析,基质效应的计算参考公式(1)^[20]。目标物在 5 种基质中的基质效应结果如图 5 所示。除毒死蜍和脱氯毒死蜍在苹果中的呈现弱基质效应外,其他目标物在 5 种基质中均呈现中等或高强度的基质效应,故要准确测定基质中 5 种目标物的含量,必须使用基质标准曲线定量。

$$M_E = (k_m/k_s - 1) \times 100\% \quad (1)$$

式中: k_m 和 k_s 分别为基质标准曲线和溶剂标准曲线的斜率。



注:a为韭菜,b为芹菜,c为甘蓝,d为苹果,e为柑橘

图4 GCB的加入量对毒死蜱及其降解产物回收率的影响

Figure 4 Effects of the GCB addition on recovery of chlorpyrifos and its degradation products

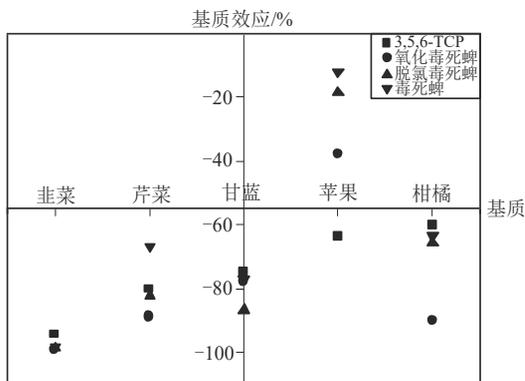


图5 毒死蜱及其降解产物在5种基质中的基质效应

Figure 5 Matrix effect diagram of chlorpyrifos and its degradation products in five different matrices

当 $-20\% < M_E < 20\%$ 时为弱基质效应;当 $-50\% < M_E \leq -20\%$ 或 $20\% \leq M_E < 50\%$ 为中等基质效应,当 $M_E \leq -50\%$ 或 $\geq 50\%$ 为强基质效应。

2.4.3 线性范围

分别称取 10.00 g(精确至 0.01 g)的韭菜、芹菜、甘蓝、苹果、柑橘阴性基质,按优化的样品前处理方法处理后,以提取液为溶剂,配制不同浓度的系列标准溶液,上机分析后作基质标准曲线,其结果如表 2 所示。3,5,6-TCP 在 10~1 800 $\mu\text{g/L}$,氧化毒死蜱在 0.2~36 $\mu\text{g/L}$,脱氯毒死蜱在 1~180 $\mu\text{g/L}$,毒死蜱在 5~900 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,均有良好的线性关系($R^2 \geq 0.99$)。

表2 毒死蜱及其降解产物的基质标准曲线方程和决定系数

Table 2 Matrix calibration curves, correlation coefficients of chlorpyrifos and its degradation products

名称	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程和相关系数 R^2				
		韭菜	芹菜	甘蓝	苹果	柑橘
3,5,6-TCP	10~1 800	$Y=183.345X+4 179.12, R^2=0.999$	$Y=524.234X+3 184.94, R^2=0.999$	$Y=602.38X+15 667.7, R^2=0.991$	$Y=861.639X-5 254.21, R^2=0.999$	$Y=841.275X+14 083.7, R^2=0.997$
氧化毒死蜱	0.2~36	$Y=1 243.97X+57.498 6, R^2=0.998$	$Y=14 237.2X+720.917, R^2=0.999$	$Y=25 192.1X+4 127.47, R^2=0.999$	$Y=84 156.6X+8 210.01, R^2=0.998$	$Y=12 282.7X+2 352.17, R^2=0.996$
脱氯毒死蜱	1~180	$Y=1 182.8X+5 512, R^2=0.997$	$Y=6 675.93X+13 036.1, R^2=0.999$	$Y=4 690.98X+9 326.5, R^2=0.994$	$Y=37 092.1X+114 136, R^2=0.996$	$Y=18 851.2X+52 475, R^2=0.995$
毒死蜱	5~900	$Y=36.287 1X+792.022, R^2=0.994$	$Y=135.691X+3 788.26, R^2=0.998$	$Y=95.196 7X+5 855.33, R^2=0.994$	$Y=585.038X+5 091.87, R^2=0.999$	$Y=323.443X+12 142.9, R^2=0.991$

2.4.4 准确度和精密度

称取 10.00 g(精确至 0.01 g)的韭菜、芹菜、甘蓝、苹果、柑橘阴性基质,3,5,6-TCP、氧化毒死蜱、脱氯毒死蜱、毒死蜱按 1 倍、5 倍、25 倍定量限进行加标,每个加标水平重复 6 次,按优化的前处理方法处理后上机分析,得到目标物的回收率和精密度(表 3)。结果表明在所选择的加标水平下,毒死蜱及其降解产物的回收率在 66.1%~113.6% 之间,相

对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)均在 20% 以内,能较好的满足农业部第 2386 公告《农药残留检测方法国家标准编制指南》中关于准确度和精密度的规定。

3 结论

本研究建立同时检测水果和蔬菜中毒死蜱母体及其降解产物 3,5,6-TCP、氧化毒死蜱、脱氯毒死

表3 不同加标水平下毒死蜍及其降解产物的准确度和精确度

Table 3 Recovery and accuracy of chlorpyrifos and its degradation products at different spiked levels

加标水平/($\mu\text{g}/\text{kg}$)目标物	回收率/%					RSD/%					
	韭菜	芹菜	甘蓝	苹果	柑橘	韭菜	芹菜	甘蓝	苹果	柑橘	
3,5,6-TCP	30	83.3	79.6	86.5	80.2	70.7	4.0	7.5	6.9	9.8	11.6
	150	96.5	75.3	74.9	79.7	92.3	12.7	5.9	4.8	14.6	4.3
	750	75.3	72.1	79.7	71.0	89.0	9.4	5.6	11.4	14.7	3.8
氧化毒死蜍	1	83.3	80.9	80.9	79.2	104.4	4.0	1.3	1.3	16.9	16.4
	5	86.5	80.4	80.4	73.6	104.7	12.7	1.4	1.4	7.9	6.5
	25	75.3	85.8	79.2	76.5	112.6	9.4	8.8	13.3	11.5	7.5
脱氯毒死蜍	3	66.1	101.1	82.0	80.0	102.0	9.3	10.3	12.1	2.6	10.9
	15	85.9	74.4	84.0	71.6	70.7	6.7	5.9	12.7	3.9	12.6
	75	106.8	81.9	98.6	84.2	89.8	4.5	13.6	5.0	11.4	3.2
毒死蜍	20	109.3	96.7	96.1	108.1	76.4	3.2	7.5	15.6	4.0	6.3
	100	113.6	89.6	96.7	97.0	74.0	4.3	4.0	2.6	12.5	6.1
	500	109.1	90.5	107.8	88.5	72.4	5.1	10.4	3.3	7.1	8.3

毒死蜍的快速检测方法。该方法将前期研究中毒死蜍的另一种降解产物(脱氯毒死蜍)纳入检测中,快速、高效、准确度和重复性好,满足制定检测方法标准的要求,适用于蔬菜和水果中毒死蜍及其降解产物的快速定性、定量分析,为进一步保障农产品质量安全提供了技术支撑。

参考文献

[1] LASAGNA M, HIELPOS M S, VENTURA C, et al. Chlorpyrifos subthreshold exposure induces epithelial-mesenchymal transition in breast cancer cells [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 205: 111312.

[2] TONG Z, SUN M N, ZHOU Z Y, et al. The fate and effect of chlorpyrifos and lambda-cyhalothrin in soybean (*Glycine max* L. Merrill) field [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 209: 111861.

[3] REISS R, NEAL B, LAMB J C IV, et al. Acetylcholinesterase inhibition dose-response modeling for chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, 63 (1): 124-131.

[4] PHUNG D T, CONNELL D, MILLER G, et al. Probabilistic assessment of chlorpyrifos exposure to rice farmers in Viet Nam [J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2012, 22(4): 417-423.

[5] MURPHY M W, SANDERSON W T, BIRCH M E, et al. Type and toxicity of pesticides sold for community vector control use in the Gambia [J]. *Epidemiology Research International*, 2012, 2012: 387603.

[6] UTZIG L M, LIMA R M, GOMES M F, et al. Ecotoxicity response of chlorpyrifos in *Aedes aegypti* larvae and *Lactuca sativa* seeds after UV/H₂O₂ and UVC oxidation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 449-456.

[7] ALKAYAL N S, HUSSEIN M A. Photocatalytic degradation of atrazine under visible light using novel Ag@Mg₄Ta₂O₉ nanocomposites [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 7470.

[8] JOHN E M, SHAIKE J M. Chlorpyrifos: Pollution and remediation [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2015, 13 (3): 269-291.

[9] PEÑUELA G A, BARCELÓ D. Comparative degradation kinetics of chlorpyrifos in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis using solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1997, 62(1-4): 135-147.

[10] WANG F, YAO J, CHEN H L, et al. Comparative toxicity of chlorpyrifos and its oxon derivatives to soil microbial activity by combined methods [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(3): 319-326.

[11] SHENOUDA J, GREEN P, SULTATOS L. An evaluation of the inhibition of human butyrylcholinesterase and acetylcholinesterase by the organophosphate chlorpyrifos oxon [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, 241(2): 135-142.

[12] WALIA S, DUREJA P, MUKERJEE S K. New photodegradation products of chlorpyrifos and their detection on glass, soil, and leaf surfaces [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1988, 17(2): 183-188.

[13] ZHOU L, ZHANG Y, YING R R, et al. Thermoactivated persulfate oxidation of pesticide chlorpyrifos in aquatic system: kinetic and mechanistic investigations [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(12): 11549-11558.

[14] 江丰, 朱松松, 吴婉琴, 等. 一种有机磷酸酯类化合物的制备方法: CN113135957A [P]. 2021-07-20.

JIANG F, ZHU S S, WU W Q, et al. Preparation method of organophosphate compound: CN113135957A [P]. 2021-07-20.

[15] 杨欢, 马有宁, 秦美玲, 等. 高效液相色谱-串联质谱联用技术快速分析稻米中毒死蜍和丁硫克百威及其代谢产物的残留量 [J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 304-309.

YANG H, MA Y N, QIN M L, et al. Rapid analysis of chlorpyrifos, carbosulfan and their metabolites residues in rice by HPLC-MS/MS [J]. *Food Science*, 2019, 40(2): 304-309.

[16] 张成龙, 国菲, 杨瑞琴, 等. 血液中13种有机磷农药代谢产物的QuEChERS-超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道离子阱高分辨质谱法检测 [J]. *分析实验室*, 2021, 40(11): 1325-1331.

ZHANG C L, GUO F, YANG R Q, et al. Determination of 13 metabolites of organophosphorus pesticides in blood by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2021, 40(11): 1325-1331.

[17] 宋宁慧, 徐怀洲, 吉贵祥, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆复合线性离子阱质谱法同时识别和测定尿液中毒死蜍代谢

- 物[J]. 分析化学, 2018, 46(5): 796-802.
- SONG N H, XU H Z, JI G X, et al. Identification and quantification of chlorpyrifos metabolites in urine samples by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole-linear ion trap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(5): 796-802.
- [18] 唐雪妹, 陈志廷, 黄健祥, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱非靶向快速筛查果蔬中农药残留[J]. 分析测试学报, 2021, 40(12): 1720-1727.
- TANG X M, CHEN Z T, HUANG J X, et al. Rapid untargeted screening of pesticide in fruits and vegetables by ultraperformance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(12): 1720-1727.
- [19] 尹鹏, 郭桂义, 代金霞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中毒死蜱及其主要代谢物残留[J]. 分析化学, 2019, 47(2): 306-314.
- YIN P, GUO G Y, DAI J X, et al. Determination of chlorpyrifos and its main metabolite in tea by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(2): 306-314.
- [20] 朱正伟, 陈锂, 吴婉琴, 等. 杀扑磷降解产物的鉴定及在蔬菜中残留量的检测[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 70-75, 95.
- ZHU Z W, CHEN L, WU W Q, et al. Identification of degradation products of methidathion and its determination of residues in vegetables [J]. Food & Machinery, 2021, 37(3): 70-75, 95.

《中国食品卫生杂志》顾问及第五届编委会名单

顾问: 陈君石、黄璐琦、江桂斌、李林、沈建忠、吴清平、Jianghong Meng(美国)、Patrick Wall(爱尔兰)、Samuel Godefroy(加拿大)、Gerald Moy(美国)、Paul Brent(澳大利亚)、Marta Hugas(比利时)、Yukikko Yamada(日本)、Tom Heilandt(德国)、Andreas Hensel(德国)、Christopher Elliott(英国)、Christine Nelleman(丹麦)

主任委员: 卢江

副主任委员: 王竹天、李宁、孙长颢、王涛、谢剑炜、应浩、丁钢强、张峰、张永慧

主编: 吴永宁

编委(按姓氏笔画排序)

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 丁钢强(中国疾病预防控制中心营养与健康所) | 应浩(中国科学院上海营养与健康所) |
| 于洲(国家食品安全风险评估中心) | 张丁(河南省疾病预防控制中心) |
| 于维森(青岛市疾病预防控制中心) | 张峰(中国检验检疫科学研究院) |
| 马宁(国家食品安全风险评估中心) | 张卫兵(南通市疾病预防控制中心) |
| 马会来(中国疾病预防控制中心) | 张立实(四川大学华西公共卫生学院) |
| 马群飞(福建省疾病预防控制中心) | 张永慧(广东省疾病预防控制中心) |
| 王君(国家食品安全风险评估中心) | 张旭东(国家卫生健康委员会医院管理研究所) |
| 王茵(浙江省医学科学院) | 张剑峰(黑龙江省疾病预防控制中心) |
| 王涛(浙江清华长三角研究院) | 张朝晖(中国海关科学技术研究中心) |
| 王硕(南开大学医学院) | 张惠媛(中国海关科学技术研究中心) |
| 王慧(上海交通大学公共卫生学院) | 张遵真(四川大学华西公共卫生学院) |
| 王永芳(国家卫生健康委员会卫生监督中心) | 陈波(湖南师范大学化学化工学院) |
| 王竹天(国家食品安全风险评估中心) | 陈颖(中国检验检疫科学研究院) |
| 王松雪(国家粮食和物资储备局科学研究院) | 陈卫东(广东省市场监督管理局) |
| 王晓英(中国动物疫病预防控制中心) | 邵兵(北京市疾病预防控制中心) |
| 计融(国家食品安全风险评估中心) | 武爱波(中国科学院上海营养与健康所) |
| 邓小玲(广东省疾病预防控制中心) | 赵舰(重庆市疾病预防控制中心) |
| 卢江(国家食品安全风险评估中心) | 赵云峰(国家食品安全风险评估中心) |
| 匡华(江南大学食品学院) | 赵贵明(中国检验检疫科学研究院) |
| 朱心强(浙江大学医学院) | 钟凯(科信食品与营养信息交流中心) |

(下转第112页)