

# QuEChERS-GC/MS 法解析枯草芽胞杆菌 降解白菜叶际毒死蜱残留特性

陈琳<sup>1,2</sup>, 李祖明<sup>1</sup>, 白志辉<sup>3</sup>

(1. 北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100023)

(2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100190) (3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:** 在中国, 毒死蜱作为替代高毒有机磷农药的最佳选择之一, 已被广泛用于控制蔬菜生产过程中病虫害, 然其带来的食品安全问题引起了人们越来越多的关注, 因此建立快速检测毒死蜱残留的新方法显得尤为重要。本研究构建了一种改进的 QuEChERS 样品预处理和气相色谱-质谱(GC-MS)联用法, 以快速测定白菜叶际毒死蜱的残留量。样品用含 1% 乙酸的乙腈提取, 用适量 N-丙基乙二胺(PSA)、无水 MgSO<sub>4</sub>、石墨化炭黑(GCB)和 C18 填料净化, GC-MS 检测, 外标法定量。结果表明: 毒死蜱在质量浓度为 0.20~1.00 mg/L 时, 线性关系良好, R 大于 0.999; 添加水平为 0.10~0.50 mg/kg 时, 平均回收率为 72.00%~111.00%, 相对标准偏差为 1.30%~1.60%, 检出限(LOD)为 0.005 mg/kg, 定量限(LOQ)为 0.01 mg/kg。该方法简便、快速、准确、灵敏, 能够满足白菜叶际毒死蜱残留的定性和定量分析检测。枯草芽胞杆菌 3374 对白菜叶际毒死蜱残留具备有效降解能力。

**关键词:** QuEChERS; 气相-质谱联用; 枯草芽胞杆菌; 白菜; 叶际; 毒死蜱残留

文章编号: 1673-9078(2019)05-268-273

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.5.037

## QuEChERS-GC/MS Analysis of the Residues of Chlorpyrifos Degraded by *Bacillus subtilis* on the Phyllosphere of *Brassica chinensis*

CHEN Lin<sup>1,2</sup>, LI Zu-ming<sup>1</sup>, BAI Zhi-hui<sup>3</sup>

(1. College of Biochemical Engineering of Beijing Union University, Beijing 100023, China)

(2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(3. The Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** In China, chlorpyrifos, as one of the most suitable pesticides to replace the highly toxic organophosphorus pesticides, has been widely used to control pests and diseases in vegetable production. However, the food safety problems brought by chlorpyrifos have attracted more and more attention. Therefore, it is very important to establish new methods for rapid detection of chlorpyrifos residues. In this study, an improved method, QuEChERS sample pretreatment coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) has been developed for rapid detection of the residual amount of chlorpyrifos on the phyllosphere of *Brassica chinensis*. The sample was extracted with acetonitrile containing 1% acetic acid, and purified with an appropriate amount of N-propyl Ethylenediamine(PSA), anhydrous magnesium sulfate, graphitized carbon black(GCB) and C18 filler, before analysis by gas chromatography-mass spectrometry and quantification with external standards. The obtained results showed a good linear relationship in the concentration range of 0.20~1.00 mg/L with correlation coefficients greater than 0.999. When the spiked level was 0.10~0.50 mg/kg, the average recoveries of chlorpyrifos were 72.00%~111.00%, with the relative standard deviations as 1.30%~1.60%, limit of detection (LOD) as 0.005 mg/kg, and limit of quantitation (LOQ) as 0.01 mg/kg. The established method is simple, rapid, accurate and sensitive, and can meet the requirements for qualitative and quantitative analysis of the residues of chlorpyrifos on the phyllosphere of *Brassica chinensis*. *Bacillus subtilis* 3374 could degrade effectively the chlorpyrifos residues on the phyllosphere of Chinese cabbage.

**Key words:** QuEChERS; GC-MS; *Bacillus subtilis*; *Brassica chinensis*; phyllosphere; chlorpyrifos residues

收稿日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31570494); 国家留学基金委项目(201708110129); 北京市自然科学基金项目(6173033); 校级科技成果转化培育项目(22213591113/001)

作者简介: 陈琳(1990-), 男, 硕士, 研究方向: 食品科学与安全

通讯作者: 李祖明(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与安全

农药是现代农业中最重要的发明之一, 不过它在保护农作物免受病虫害危害同时也带来了食品安全问题。农业部数据显示, 到 2016 年中国的农药使用量已达到 175 万吨<sup>[1]</sup>。有机磷农药广泛应用于农业用于控制病虫害, 它是乙酰胆碱酯酶的有效抑制剂, 可对人类或其他哺乳动物造成严重损害<sup>[2,3]</sup>。蔬菜作为人类饮食的重要组成部分, 为人类提供必需的维生素、矿物质和膳食纤维等营养物质<sup>[4]</sup>。近年来, 有机磷农药已被广泛应用于蔬菜上用于控制病虫害, 进而提高蔬菜的产量和质量, 但其过度使用会造成蔬菜上农药残留, 这已成为人类健康的一个潜在威胁<sup>[5]</sup>。自 2007 年以来, 随着甲胺磷、对硫磷和甲基对硫磷等高毒性有机磷农药的禁用, 毒死蜱作为一种中等毒性的广谱性杀虫剂, 是替代高毒性有机磷农药的最佳选择之一, 已被广泛用于控制蔬菜生产过程中病虫害, 不过由此带来的食品安全问题也引起了人们越来越多的关注<sup>[6-9]</sup>。因为毒死蜱除了干扰机体的繁殖和发育外, 还可引起神经和免疫效应<sup>[10]</sup>。因此, 开发一种快速简单有效的方法来检测蔬菜上的毒死蜱残留量是十分必要的。

气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 作为先进的检测技术之一, 灵敏度高, 能精确定量, 可达到超微量级, 在农药多残留检测中得到广泛应用, 已成为毒死蜱检测常用的方法之一<sup>[11,12]</sup>。Valente 等<sup>[13]</sup>采用 GC-MS 法检测了血液中毒死蜱的含量; Wu<sup>[14]</sup>采用 GC-MS 法对茶叶中毒死蜱进行了检测。尽管气相-质谱联用技术广泛应用于农药残留的分析检测, 然而其样品预处理的技术要求较高, 已成为该方法应用的瓶颈<sup>[12]</sup>。QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 法是一种提取和净化技术, 可用于回收水果和蔬菜上农药残留, 妥善解决农药残留检测时复杂的基质效应<sup>[15-17]</sup>。选择不同提取剂、添加不同缓冲液以及优化样品量和用盐量, 可以提高 QuEChERS 法的提取效率<sup>[18,19]</sup>。目前降解蔬菜农药残留的方法有物理降解<sup>[20]</sup>、化学降解<sup>[21]</sup>和生物降解<sup>[22]</sup>。其中, 物理和化学降解方法成本太高, 容易造成二次污染; 而微生物降解因其代谢多样性、生物降解效率高、生态恢复良好、无二次污染等优点, 在农药残留降解方面具有较大优势, 已成为一种降解蔬菜农药残留的有效方法<sup>[23]</sup>。本文通过改进不同提取剂和缓冲液等的用量, 优化了 QuEChERS 法的提取效率, 同时将优化后的方法与 GC-MS 法相结合进而解析枯草芽胞杆菌降解白菜叶际毒死蜱残留特性, 这有利于白菜的安全与人的健康。

## 1 材料与与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 材料与试剂

枯草芽胞杆菌 (*Bacillus subtilis*) 3374 (编号 GU086422), 保藏于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心 (保藏编号: CGMCC No. 3374); 毒死蜱标准品 (质量浓度 1 mg/mL), 国家质量监督检验检疫总局; 乙腈 (HPLC 级), 瑞典 Oceanpak 公司; N-丙基乙二胺 (PSA) (粒度 40~60  $\mu\text{m}$ ), 美国 Agela Technologies 公司; C18 (孔径 6 nm, 粒度 40~60  $\mu\text{m}$ ), 美国 Sepax Technologies 公司; 石墨化炭黑 (GCB) (120~400 Mesh), 美国 Sepax Technologies 公司; 无水乙酸钠、无水硫酸镁 (620  $^{\circ}\text{C}$  灼烧 4 h) 和乙酸均为分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 其他试剂均为分析纯。

#### 1.1.2 主要仪器设备

GC-MS-QP2010 ultra, 岛津制造所; QUINTIX1102-1CN 电子天平, 北京塞尔里斯科学仪器有限公司; H1650-W 台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; VM-10 涡旋振荡器, 韩国 Daihan Scientific 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品前处理

##### 1.2.1.1 提取

精确称取 15 mL 匀浆好的白菜试样于 50 mL 聚乙烯离心管中, 加入 3 g 氯化钠、1.5 g 无水乙酸钠及 15 mL 1% 乙酸乙腈溶液, 漩涡 1 min 后, 以 5000 r/min 离心 10 min。

##### 1.2.1.2 净化

取 2 mL 上清液转入装有 100 mg N-丙基乙二胺 (PSA)、100 mg C18 烷基-硅胶 (C18)、300 mg 无水  $\text{MgSO}_4$  和 30 mg 石墨化炭黑 (GCB) 的 5 mL 离心管中, 漩涡 1 min 使其混匀, 以 5000 r/min 离心 10 min, 上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 收集于自动进样瓶中, 供 GC-MS 检测。

#### 1.2.2 检测条件

##### 1.2.2.1 气相色谱条件

安捷伦 DB-5MS 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ), 柱温 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 2 min, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min, 再以 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 270  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 7 min; 柱流速 1.0 mL/min; 进样口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样方式: 不分流进样, 高压进样 (100 kPa), 1.5 min 后开阀; 进样体积 1  $\mu\text{L}$ 。

##### 1.2.2.2 质谱条件

电子轰击源 (EI) 电离方式, 70 eV; 离子源温度 200 °C; 离子源电压 1.20 kV。

### 1.2.3 标准溶液的配制

分别取 100 mg/L 毒死蜱标准品 1 mL、2.50 mL、5 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 分别配成 10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L 的标准储备液, 于 4 °C 保存备用。

### 1.2.4 标准曲线的绘制

取一定量的毒死蜱标准储备液 (10 mg/L), 用乙腈稀释成 0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L 和 1.00 mg/L 的标准液, 进行标准曲线的绘制。

### 1.2.5 枯草芽孢杆菌降解白菜叶际毒死蜱

本次实验在北京市怀柔区的试验田里进行, 白菜种子分别种植于六个面积为 2 m<sup>2</sup> 的田里, 实验分为两个处理, 分别是毒死蜱加上枯草芽孢杆菌菌液喷施以及毒死蜱加上等量的无菌水喷施, 每个处理设置三个平行。待白菜长出幼苗后, 在白菜幼苗上均匀喷洒 240 mg/L 毒死蜱后, 再喷洒 2×10<sup>7</sup> cfu/mL 枯草芽孢杆菌菌液, 另以无菌蒸馏水代替菌液作对照, 然后在不同时间收集样品, 采用上述 QuEChERS-GC/MS 法测定白菜上毒死蜱残留量。

### 1.2.6 数据统计分析

收集实验所得的数据, 经由软件 Origin 9.0 进行统计分析, 同时绘制相关的图片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取条件的选择

目前蔬菜上有机磷农药提取常用的提取试剂有甲醇、乙腈、乙酸乙腈、乙酸乙酯等。本试验对象为白菜, 以 0.01 mg/kg 为加标浓度, 比较了甲醇、乙腈、0.10% 乙酸乙腈溶液、乙酸乙酯对白菜上毒死蜱的提取效率的影响。结果表明, 甲醇提取效率较其他有机溶剂较差, 可能是由于其极性较强, 与水亲和力相对较大, 两者极易互溶, 使共提物含量增大, 从而降低了甲醇对毒死蜱的提取效率。乙酸乙酯与乙腈的提取效率相当, 且高于甲醇, 但乙酸乙酯提取物颜色较深, 表明极少部分弱极性的基质成分被带出, 这会增加后续净化的难度。0.10% 乙酸乙腈溶液对毒死蜱的提取效率高于乙腈, 表明一定的酸性条件可以提高毒死蜱的提取效率。本实验也对乙腈的酸度 (0.00%、0.10%、0.50%、1.00%、1.50% 和 2.00%) 进行了优化, 结果表明 1.00% 乙酸乙腈提取效果最佳, 毒死蜱的平均提取率为 85.60%。此外, 盐析能促进水相和有机相的分层, 选取氯化钠作为盐析剂来提高毒死蜱的提取效率。

### 2.2 净化条件的选择

蔬菜中含有较多的糖类、维生素、脂肪以及有机酸等, 由于这些物质在提取过程中易被提取出来, 引起一定的基质效应, 进而影响蔬菜农药残留检测的准确性, 需对所提样品进一步净化。PSA 含有两个氨基, 可以作为极性吸附剂以去除脂肪酸、糖类等物质, 是使用最广泛的吸附材料; GCB 作为一种基于反相的无孔吸附剂, 可以用来去除诸如色素、维生素和固醇等平面分子; C18 作为一种基于反相的强疏水性吸附剂, 可以用来去除非极性物质如脂肪和色素。本实验选择 100 mg PSA、100 mg C18 对提取液进行净化; 同时研究了 10 mg、30 mg、50 mg 和 100 mg GCB 对提取液的净化效果, 发现 30 mg GCB 可使提取液澄清透明且提取效果良好。此外分别比较了 100 mg、200 mg、300 mg、400 mg 和 500 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> 的回收效率, 发现无水 MgSO<sub>4</sub> 添加量为 300 mg 时回收率最优为 93.70%。无水 MgSO<sub>4</sub> 添加量为 100 mg 和 200 mg 时, 可能由于添加量不足以使毒死蜱在有机溶剂中完全溶解; 而无水 MgSO<sub>4</sub> 的添加量为 400 mg 和 500 mg 时, 可能由于添加量过多, 吸附目标物质, 从而影响提取效率。

### 2.3 标准曲线

分别采用 0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L 和 1.00 mg/L 毒死蜱标准液进行标准曲线的绘制, 气相-质谱联用法检测毒死蜱标准液所得标准曲线的线性方程为:  $Y=aX+b$ ,  $a=103494$ ,  $b=2160.90$ ,  $R^2=0.9996$ ,  $R=0.9998$ , 可见该标准曲线可对白菜上毒死蜱进行定量分析检测。

### 2.4 GC-MS 检测毒死蜱方法的建立

用 0.20 mg/L 毒死蜱标准溶液进行 GC-MS 检测, 所得色谱图见图 1。

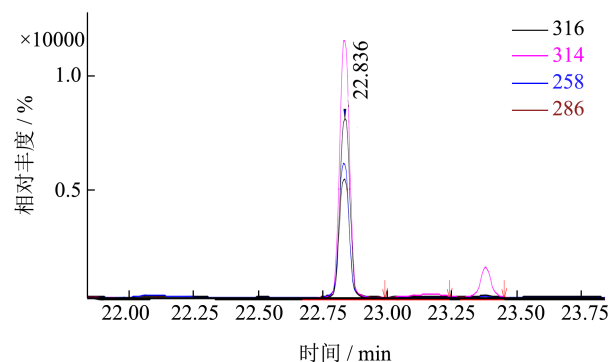


图 1 毒死蜱标准溶液色谱图

Fig.1 The chromatogram of chlorpyrifos standard solution

由图 1 可知,GC-MS 检测毒死蜱标准溶液的出峰时间为 22.836 min, 分别设置了 258、286、314 和 316 四个质荷比检测目标物, 发现质荷比为 314 时, 波峰良好且峰型较尖细, 因此选取用以检测的质荷比为 314。

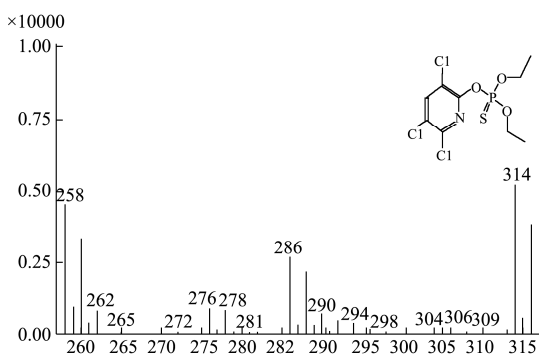


图 2 毒死蜱的质谱图

Fig.2 Mass spectrogram of chlorpyrifos by GC-MS

依据质荷比为 314 的色谱图, 通过质谱库比对,

可得相应的质谱图见图 2。

由图 2 可知, 横坐标表示质荷比, 纵坐标表示相对丰度(%), GC-MS 检测的目标物结构式为毒死蜱, 其有效成分的化学名称为 O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯, 保留指数为 3210, 说明该检测方法可以对毒死蜱进行有效检测。

### 2.5 添加回收率和精密度

采用水平分别为 0.10 mg/kg、0.25 mg/kg 和 0.50 mg/kg 开展白菜叶际毒死蜱检测方法的回收实验, 添加回收率和精密度见表 1。

由表 1 可知, 在添加水平为 0.10~0.50 mg/kg 内, 白菜叶际毒死蜱的平均回收率范围为 72.00%~111.00%, 相对标准偏差范围为 0.013~0.016, 这与 NY/T 788-004《农药残留试验准则》中有关农药残留分析的要求相符, 说明该检测方法可行。

表 1 白菜叶际毒死蜱残留的添加回收率和相对标准偏差

Table 1 The added recovery rate and relative standard deviation of chlorpyrifos residues on the phyllosphere of *Brassica chinensis*

浓度/(mg/kg)	检测浓度/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	相对标准偏差	回收率/%
0.10	0.095			95.00
0.10	0.072	0.081	0.013	72.00
0.10	0.074			74.00
0.25	0.248			99.00
0.25	0.250	0.259	0.016	100.00
0.25	0.277			111.00
0.50	0.486			97.00
0.50	0.512	0.497	0.014	103.00
0.50	0.493			99.00

### 2.6 方法检出限和定量限

本实验方法对最低添加浓度 0.01 mg/kg 白菜空白样品进行检测, 得到相关色谱图。根据信噪比分别为 3 和 10 的确定方法可得该法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.005 mg/kg 和 0.01 mg/kg。可见该检测方法可以用来检测白菜叶际毒死蜱残留量。

### 2.7 枯草芽胞杆菌降解白菜叶际毒死蜱

将 240 mg/L 毒死蜱乳油均匀喷洒到白菜幼苗上, 分别在不同时间采用上述 QuEChERS-GC/MS 法测定白菜叶际毒死蜱残留量, 结果见图 3。

由图 3 可知, 白菜叶际残留的毒死蜱在实验初期降解速度比较快, 随着时间延长, 降解速度逐渐趋于平缓, 发现白菜上毒死蜱的降解周期较短, 平均约 4 d 左右即可下降至国家安全标准 1 mg/kg 以下。而毒死

蜱+菌液处理组相较于毒死蜱+水处理组, 降解曲线下降比较明显, 两天后毒死蜱残留即可达国家安全标准 1 mg/kg。可见, 枯草芽胞杆菌 3374 对白菜叶际毒死蜱具备有效降解能力, 有利于白菜安全与人体健康。

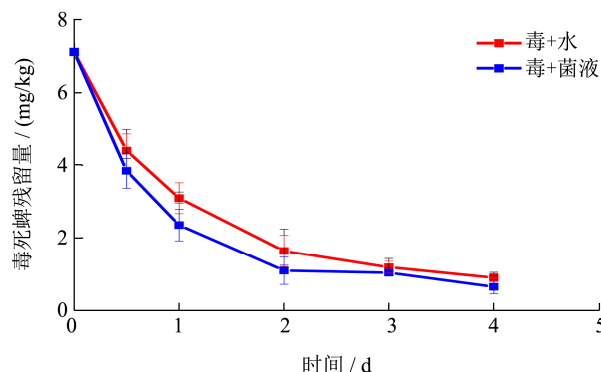


图 3 枯草芽胞杆菌降解白菜毒死蜱残留特性

Fig.3 Degradation dynamic of chlorpyrifos residues on the phyllosphere of *Brassica chinensis* by *Bacillus subtilis* 3374

### 3 结论

本文以白菜为实验材料,通过一种改进的 QuEChERS 样品预处理和气相色谱-质谱联用法对白菜叶际毒死蜱的残留量进行快速检测,样品采用适量 1%乙酸乙腈提取,用 100 g N-丙基乙二胺(PSA)、300 g 无水 MgSO<sub>4</sub>、30 g 石墨化炭黑(GCB)和 100 g C18 填料净化,净化后所得提取物供气相-质谱联用法检测,经由外标法定量。结果表明:毒死蜱在 0.20~1.00 mg/L 质量浓度内呈现良好的线性关系, R<sup>2</sup> 为 0.9996,在 0.10~0.50 mg/kg 添加水平范围内,平均回收率为 72.00%~111.00%,相对标准误差为 1.26%~1.58%,检出限(LOD)为 0.005 mg/kg,定量限(LOQ)为 0.01 mg/kg。可见该方法简便、快速、准确、灵敏,能够满足白菜叶际毒死蜱残留的定性和定量分析检测。本文用 QuEChERS-GC/MS 法解析枯草芽孢杆菌降解白菜叶际毒死蜱残留特性,结果表明枯草芽孢杆菌 3374 对白菜叶际毒死蜱残留具备有效降解能力,可见该菌株在蔬菜的安全生产中具有广阔的应用潜力,有利于白菜安全与人体健康。

### 参考文献

- [1] FU DJ, LI P, SONG J, et al. Mechanisms of synergistic neurotoxicity induced by two high risk pesticide residues-chlorpyrifos and carbofuran via oxidative stress [J]. *Toxicology in Vitro*, 2019, 54: 338-344
- [2] Katsikantami I, Colosio C, Alegakis A, et al. Estimation of daily intake and risk assessment of organophosphorus pesticides based on biomonitoring data-the internal exposure approach [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 123: 57-71
- [3] WANG RY, PAN JP, QIN M, et al. Molecularly imprinted nanocapsule mimicking phosphotriesterase for the catalytic hydrolysis of organophosphorus pesticides [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 110: 1-8
- [4] Swamam T P, Velmurugan A. Pesticide residues in vegetable samples from the Andaman Islands, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(7): 6119-6127
- [5] LIANG WQ, WANG JT, ZANG XH, et al. Barley husk carbon as the fiber coating for the solid-phase microextraction of twelve pesticides in vegetables prior to gas chromatography-mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1491: 9-15
- [6] YU R, LIU Q, LIU JH, et al. Concentrations of organophosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, Northeast China [J]. *Food Control*, 2016, 60: 353-360
- [7] GE J, LU MX, WANG DL, et al. Dissipation and distribution of chlorpyrifos in selected vegetables through foliage and root uptake [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 201-206
- [8] 严寒,郭平,骆鹏杰,等.近红外光谱结合膜富集技术测定大米中毒死蜱农药残留[J].*现代食品科技*,2017,33(4):289-294
- [9] YAN Han, GUO Ping, LUO Peng-jie, et al. Determination of chlorpyrifos pesticide residues in rice by NIR spectroscopy coupled with a membrane enrichment technique [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(4): 289-294
- [10] LIU J, TAN LM, WANG J, et al. Complete biodegradation of chlorpyrifos by engineered *Pseudomonas putida* cells expressing surface-immobilized laccases [J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 200-207
- [11] 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UVC oxidation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169(3): 449-456
- [12] Aznar R, Alberio B, Sanchez-Brunete C, et al. Simultaneous determination of multiclass emerging contaminants in aquatic plants by ultrasound-assisted matrix solid-phase dispersion and GC-MS [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(9): 7911-7920
- [13] 王辉,段玉瑶,李笑,等.基于纳米四氧化三铁/壳聚糖/石墨烯纳米复合膜修饰的乙酰胆碱酯酶生物传感器检测毒死蜱农药[J].*现代食品科技*,2016,32(2):276-282
- [14] WANG Hui, DUAN Yu-yao, LI Xiao, et al. A sensitive acetylcholinesterase biosensor based on nanocomposite films of ferrocene oxide nanoparticle, chitosan, and graphene for the detection of chlorpyrifos pesticide [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(2): 276-282
- [15] Valente N, Tarelho S, Castro AI, et al. Analysis of organophosphorus pesticides in whole blood by GC-MS-mECD with forensic purposes [J]. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, 2015, 33: 28-34
- [16] WU CC. Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 580-587
- [17] Rossini D, Ciofi L, Ancillotti C, et al. Innovative combination of QuEChERS extraction with on-line solid-phase extract purification and pre-concentration, followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the

- determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs and their metabolites in sewage sludge [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 935: 269-281
- [16] Nantia E A, Mpreno-Gonzalez D, Manfo F, et al. QuEChERS-based method for the determination of carbamate residues in aromatic herbs by UHPLC-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2017, 216: 334-341
- [17] Chahkandi M, Amiri A, Arami Srs. Extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides from water samples and fruit juices utilizing hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144(1): 261-269
- [18] SKI P K. Large-scale multi-class herbicides analysis in oilseeds by rapid one-step QuEChERS-based extraction and cleanup method using liquid chromatography -tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 411-422
- [19] 田憬若,陈文,张长江,等.不同前处理方法对蔬菜中有机磷农药残留检测的影响[J].现代食品科技,2013,29(3):664-667  
TIAN Jing-ruo, CHEN Wen, ZHANG Chang-jiang, et al. Effect of different pre-treatment methods on detection results of organophosphorus pesticide residue vegetables [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(3): 664-667
- [20] Rasoulnezhad H, Kavei G, Ahmadi K, et al. Visible light photo-catalytic degradation of paraoxon and parathion pesticides on carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanorod thin films [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(24): 18337-18347
- [21] Khan S, He X, Khan J A, et al. Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide Lindane in UV/peroxymonosulfate system [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 318, 135-142
- [22] Kumar S, Kaushik G, Dar, M A, et al. Microbial degradation of organophosphate pesticides: A review [J]. *Pedosphere*, 2018, 28(2): 190-208
- [23] Xue Zhang, Yugang Gao, Pu Zhang, et al. Study on the simultaneous degradation of five pesticides by *Paenibacillus polymyxa* from *Panax ginseng* and the characteristics of their products [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168: 415-422

## (上接第 51 页)

- [14] 张志毕,张媛,于浩飞,等.余甘子提取物对小鼠急性酒精肝损伤的保护作用研究[J].食品工业科技,2017,38(5):350-356  
ZHANG Zhi-bi, ZHANG Yuan, YU Hao-fei, et al. Protection and mechanism of extractum phyllanthus emblica on acute alcohol-induced liver injury in mice [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(5): 350-356
- [15] 赵雪珂,程明亮.茅台酒对大鼠肝组织中 CYP2E1 基因及蛋白质表达的影响[J].贵阳医学院学报,2013,38(06):573-577  
ZHAO Xue-ke, CHENG Ming-liang. Effect of Maotai liquor on CYP2E1 expression of hepatic tissues of rats [J]. *J Guiyang Med Coll*, 2013, 38(6): 573-577
- [16] Tung M L, Natalia N. CYP2E1 and oxidant stress in alcoholic and non-alcoholic fatty liver disease [J]. *Journal of Hepatology*, 2013, 58(2): 395-398
- [17] 陈浩凡,胡瑜,王权,等.养肝解酒方解酒功能及对急性肝损伤的保护作用[J].中药材,2014,37(4):660-663  
CHEN Hao-fan, HU Yu, WANG Quan, et al. The function of hangover in nourishing liver and hangover and its protective effect on acute liver injury [J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2014, 37(4): 660-663
- [18] Meng X, Zha D, Ma T, et al. Hepatoprotective effects of geniposide in a rat model of nonalcoholic steatohepatitis [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2011, 63(4): 587-593
- [19] 冯筱懿,田婧卓,易艳,等.栀子苷对大鼠的肾脏毒性作用[J].中国实验方剂学杂志,2016,22(10):118-121  
FENG Xiao-yi, TIAN Jing-zhuo, YI Yan, et al. Nephrotoxicity effect of gardenoside in rats [J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medicine*, 2016, 22(10): 118-121
- [20] 王清然,邓中平.栀子肝脏毒性研究进展[J].中成药,2016,38(6):1351-1354  
WANG Qing-ran, DENG Zhong-ping. Progress in research on liver toxicity of gardenia [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2016, 38(6): 1351-1354

## (上接第 158 页)

- [18] 韩宗元,李晓静,江连洲.水酶法提取大豆油脂的中试研究[J].农业工程学报,2015,31(8):283-289  
HAN Zong-yuan, LI Xiao-jing, JIANG Lian-zhou. Pilot-plant test of soybean oil from enzyme-assisted aqueous extraction processing [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(8): 283-289

现代食品科技