

# 基于液相色谱-四极杆飞行时间质谱法 探究毒死蜱光降解行为

朱作为<sup>1\*</sup>, 陈沙<sup>2</sup>, 曹珺<sup>2</sup>, 贾佳<sup>2</sup>, 夏圣坤<sup>2</sup>, 徐思凡<sup>2</sup>, 康文涛<sup>2</sup>

(1. 江西省药品检验检测研究院, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 南昌 330001;  
2. 江西省检验检测认证总院食品检验检测研究院, 南昌 330052)

**摘要:** **目的** 根据农药的光解反应原理, 建立一套毒死蜱的光降解模型, 探究其光降解速率规律, 同时对其降解产物进行物质鉴定。**方法** 利用液相色谱-四极杆飞行时间质谱法对毒死蜱溶液在紫外灯和氙灯照射下的降解行为进行研究, 并对其降解产物进行鉴定。**结果** 10 mg/L 毒死蜱在紫外灯照射下降解半衰期为 5.35 h, 在氙灯照射下降解半衰期为 19.01 h; 毒死蜱的降解速率随温度升高不断加快, 在到达 40°C 以后速率不再上升, 同时毒死蜱光解速率随浓度的升高而降低。**结论** 毒死蜱的光降解符合一级动力学规律, 光降解速率次序为紫外灯>氙灯, 降解产物包括 2-甲氧基-3,5,6-三氯吡啶、3,5,6-三氯吡啶-2-醇等。该研究可为评估毒死蜱对环境的生态毒性提供重要理论支撑。

**关键词:** 毒死蜱; 光降解; 液相色谱-四极杆飞行时间质谱法

## Study on photodegradation behavior of chlorpyrifos based on liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry

ZHU Zuo-Wei<sup>1\*</sup>, CHEN Sha<sup>2</sup>, CAO Jun<sup>2</sup>, JIA Jia<sup>2</sup>, XIA Sheng-Kun<sup>2</sup>,  
XU Si-Fan<sup>2</sup>, KANG Wen-Tao<sup>2</sup>

(1. Jiangxi Institute for Drug Control, Jiangxi Province Engineering Research Center of Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330001, China; 2. Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330052, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a photodegradation model of chlorpyrifos based on the photolysis of pesticide, then understand the photolysis rule of chlorpyrifos, and complete the determination of the degradation products of chlorpyrifos. **Methods** The degradation behavior of chlorpyrifos solution irradiated by ultraviolet lamp and xenon lamp was studied by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, and its degradation products were identified. **Results** The degradation half-life of 10 mg/L chlorpyrifos was 5.35 h under ultraviolet lamp irradiation and 19.01 h under xenon lamp irradiation. The degradation rate of chlorpyrifos increased with the increase of temperature, and stopped increasing after reaching 40°C, while the photolysis rate of chlorpyrifos decreased with the increase of concentration. **Conclusion** The photodegradation of chlorpyrifos accords with the first order dynamics, the order of photodegradation rate: Ultraviolet lamp>xenon lamp. Degradation products include

**基金项目:** 国家市场监督管理总局科技计划项目(2020MK058)

**Fund:** Supported by the Science and Technology Planning Project of State Administration for Market Regulation (2020MK058)

**\*通信作者:** 朱作为, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测技术, 中药检测技术。E-mail: 645233198@qq.com

**\*Corresponding author:** ZHU Zuo-Wei, Senior Engineer, Jiangxi Institute for Drug Control, Nanchang 330001, China. E-mail: 645233198@qq.com

2-methoxy-3,5,6-trichloropyridine, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol. This study can provide important theoretical support for evaluating the ecological toxicity of chlorpyrifos to the environment.

**KEY WORDS:** chlorpyrifos; photodegradation; liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry

## 0 引言

农药是指用于防治病虫害及调节植物生长的化学物质。研究表明施用于作物的农药,其含量只有 10%左右会附着在植物体表面<sup>[1]</sup>,其余部分则散落在土壤和水中,以及飘浮在大气中<sup>[2-3]</sup>,对环境造成污染,甚至危害人体健康<sup>[4-5]</sup>。农药光化学降解指的是农药在太阳光(主要是紫外线)的作用下发生的降解过程,作为农药在环境中降解的主要途径之一,农药光化学降解具有节能、环保等特点<sup>[6-8]</sup>。目前,农药光化学降解性质已成为评价农药生态环境安全性的重要指标之一。

毒死蜱(chlorpyrifos, CP)是一种硫代磷酸酯类广谱性杀虫剂<sup>[9-11]</sup>,具有触杀和胃毒的作用,可用于防治多种作物害虫,但长期使用可能会对生态环境产生长期不利影响<sup>[12-14]</sup>。李杨等<sup>[15]</sup>在对草莓中 CP 的研究中发现,CP 代谢产物主要有 3,5,6-三氯吡啶-2-醇(3,5,6-trichloro-2-pyridinol, TCP)、毒死蜱氧化物(chlorpyrifos oxon, CPO)和甲基毒死蜱等。彭思雅等<sup>[16]</sup>在对噻虫嗪、CP、杀虫单在土壤和甘蔗中的残留降解动态研究中发现,CP 在土壤中降解较快。有关 CP 的研究主要集中在毒理学研究<sup>[17-18]</sup>、剂型加工<sup>[19]</sup>、定性定量分析<sup>[20]</sup>、测定方法<sup>[21]</sup>、果蔬及茶叶中降解<sup>[22]</sup>以及土壤中微生物降解<sup>[23]</sup>上,且对于 CP 的降解行为研究亦集中在水溶液体系<sup>[24-26]</sup>,而 CP 在有机溶剂下的光化学降解产物和速率规律鲜有研究。

研究农药在环境中特别是作物表面的光化学性质时,通常以有机溶剂作为模拟作物表皮成分的反应介质<sup>[27]</sup>,因此,本研究以 CP 甲醇溶液体系为研究对象,考察氙灯和紫外灯两种光源光照条件及不同溶剂、不同照射温度和不同 CP 浓度对光降解速率及产物的影响,并对 CP 光照后的产物进行液相色谱-四极杆飞行时间质谱法(liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, LC/Q-TOF)分析,推测它们的主要产物结构式及可能的反应途径,为实际生产、贮存及施洒于蔬菜、粮食、水果表面的 CP 及其代谢产物残留的降解提供理论依据,并对检测方法标准、限量的建立提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与仪器

CP(纯度 99.61%,英国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); CPO(纯度 98.9%,北京曼哈格生物技术有限公司); TCP(纯度 99.1%,日本 TCI 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯,美国

Thermo Fisher Scientific 公司)。

WATERS I-Class VION IMS QToF Vion IMS Qtof 液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪(配有电喷雾离子源及 UNIFI 数据处理软件)、Xevo TQS Micro 高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪、Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); GZX-70E 光照培养箱(常州恩培仪器制造有限公司); QUINTIX124-1CN 电子分析天平(精度 0.1 mg,德国赛多利斯公司); Agilent SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm)(美国 Agilent 公司)。

### 1.2 仪器分析条件

#### 1.2.1 筛查鉴定代谢物条件

液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪:采用 Agilent SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm); 流动相 A: 10 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸缓冲溶液,流动相 B: 乙腈,采用等度洗脱: A 60%, B 40%; 流速: 0.4 mL/min,柱温: 30°C; 进样量: 10 μL。

电喷雾离子源离子源; 正离子模式(+); 锥孔电压: 35 V; 毛细管电压: 3000 V; 雾化气温度: 350°C; 雾化气流速: 800 L/h; 锥孔气流速: 60 L/h; 源温度: 120°C; 质量范围: 100~1000 u; 扫描时间: 0.2 s。

#### 1.2.2 毒死蜱定量分析条件

高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪: Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液, B 为乙腈,采用等度洗脱: A 60%, B 40%; 流速为 0.3 mL/min,柱温: 35°C; 进样量: 5 μL。

电喷雾离子源离子源; 离子源温度 120°C; 脱溶剂温度 450°C; 毛细管电压: 2500 V; 采用多反应监测模式扫描, CP 离子对信息(349.9/197.9\*, 碰撞能为 20eV; 349.9/97, 碰撞能为 32 eV, \*为定量离子)。

#### 1.2.3 溶液配制

CP 甲醇标准储备液(100 mg/L): 称取 20.0 mg CP 标准品,用甲醇溶解并定容至 200 mL,摇匀。

CP 甲醇溶液(10 mg/L): 取 1 mL CP 甲醇标准储备液(100 mg/L),用甲醇定容至 10 mL,摇匀。

CP 乙腈标准储备液(100 mg/L): 称取 20.0 mg CP 标准品,用乙腈溶解并定容至 200 mL,摇匀。

CP 乙腈溶液(10 mg/L): 取 1 mL CP 乙腈标准储备液(100 mg/L),用乙腈定容至 10 mL,摇匀。

毒死蜱水溶液(10 mg/L): 取 1 mL CP 乙腈标准储备液(100 mg/L),用水定容至 10 mL,摇匀。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 不同光源下毒死蜥的预处理

将 2 mL CP 甲醇溶液(10 mg/L)置于不同石英管中, 分别置于紫外灯(254 nm)和氙气灯照射下, 石英管距离光源 20 cm, 光照强度 500 Lx, 同时取一份用铝箔纸包裹作为黑暗对照。同时做 20 组重复, 每隔 1 h 取一组样, 分别上液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪和高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪进行测定。

#### 1.3.2 不同溶剂的毒死蜥的预处理

分别取 CP 甲醇溶液、CP 乙腈溶液、CP 水溶液置于不同石英管中, 置于紫外灯(254 nm)照射下, 石英管距离光源 20 cm, 光照强度 500 Lx, 每隔 1 h 取一组样, 上液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪测定。

#### 1.3.3 不同照射温度下毒死蜥的预处理

取 2 mL CP 甲醇溶液(10 mg/L)置于不同石英管中, 分别在 20、25、30、35、40、45、50°C 条件下紫外灯(254 nm)照射。同时做 20 组重复, 每隔 1 h 取一组样, 测定 CP 浓度。

#### 1.3.4 不同初始浓度毒死蜥的预处理

分别配制质量浓度为 2.0、10、20 mg/L 的 CP 甲醇溶液, 然后置于紫外灯(254 nm)下照射处理, 每隔 1 h 测定溶液中残存的 CP 浓度。

### 1.4 数据处理

#### 1.4.1 毒死蜥的光降解产物筛查

本研究通过自建库和农药商业化库两种方式对毒死

蜥的降解产物进行筛查。结合参考文献[28-29], 将 CP 可能的相关代谢产物化合物名称、结构式、分子式、精确分子量、CAS 号等所有相关信息导入本地自建数据库, 同时结合农药商业化数据库(包括农药名称、结构式、分子式、精确分子量、CAS 号以及碎片离子信息等), 用 UNIFI 数据分析软件对 CP 的光降解产物进行快速筛查。

#### 1.4.2 毒死蜥定量分析

采用 MassLynx V4.2.lnk 软件对采集的原始数据进行处理, 获取上机浓度等数据, 而后使用 WPS 2021 软件对数据进行分析, 获取 CP 降解速率方程等结果。

## 2 结果与分析

### 2.1 毒死蜥降解产物的分析

CP 甲醇溶液在紫外灯与氙灯照射下的降解产物基本无差别, 主要有 2-甲氧基-3,5,6-三氯吡啶(2-methoxy-3,5,6-trichloropyridine, TMP)、甲基毒死蜥, 其离子流图、一级质谱图和二级质谱图见图 1、2。CP 甲醇溶液在紫外灯照射下的降解产物有 TMP、甲基毒死蜥; CP 乙腈溶液在紫外灯照射下的降解产物有 TCP、CPO, 其离子流图、一级质谱图和二级质谱图见图 3、4; CP 水溶液在紫外灯照射下的降解产物有 TCP、CPO, 其离子流图、一级质谱图和二级质谱图见图 3、4。这表明 CP 在甲醇中与在乙腈和水中的光降解产物有所不同。

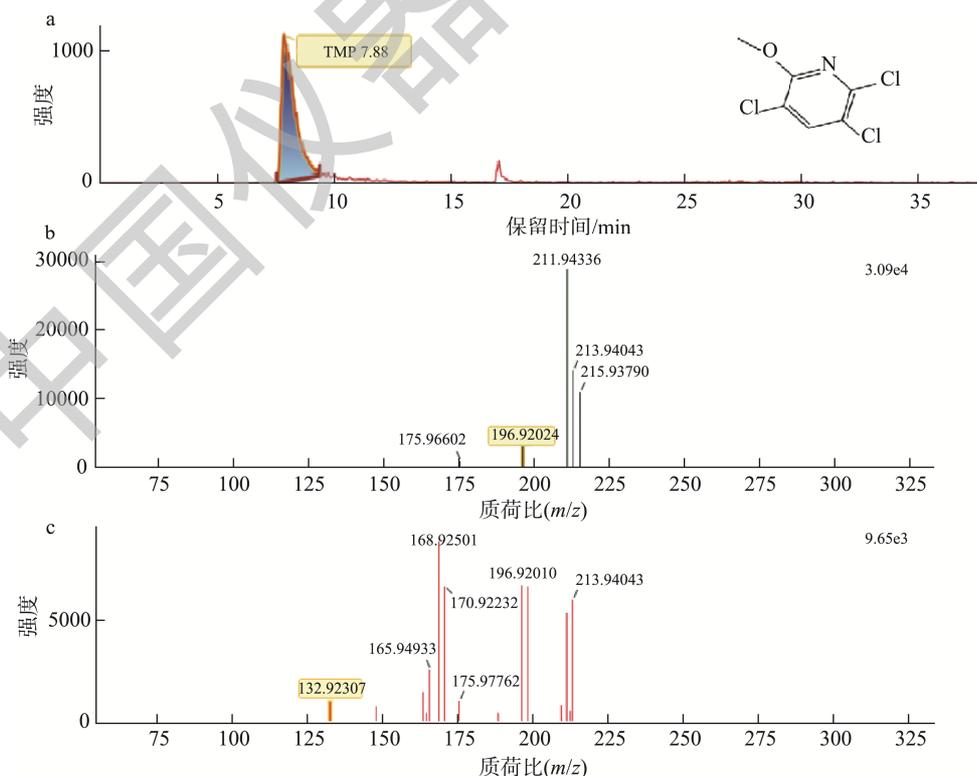


图 1 TMP 的离子流图(a)、一级质谱图(b)和二级质谱图(c)

Fig.1 Ion flow diagram (a), primary mass spectrum diagram (b) and secondary mass spectrum diagram (c) of TMP

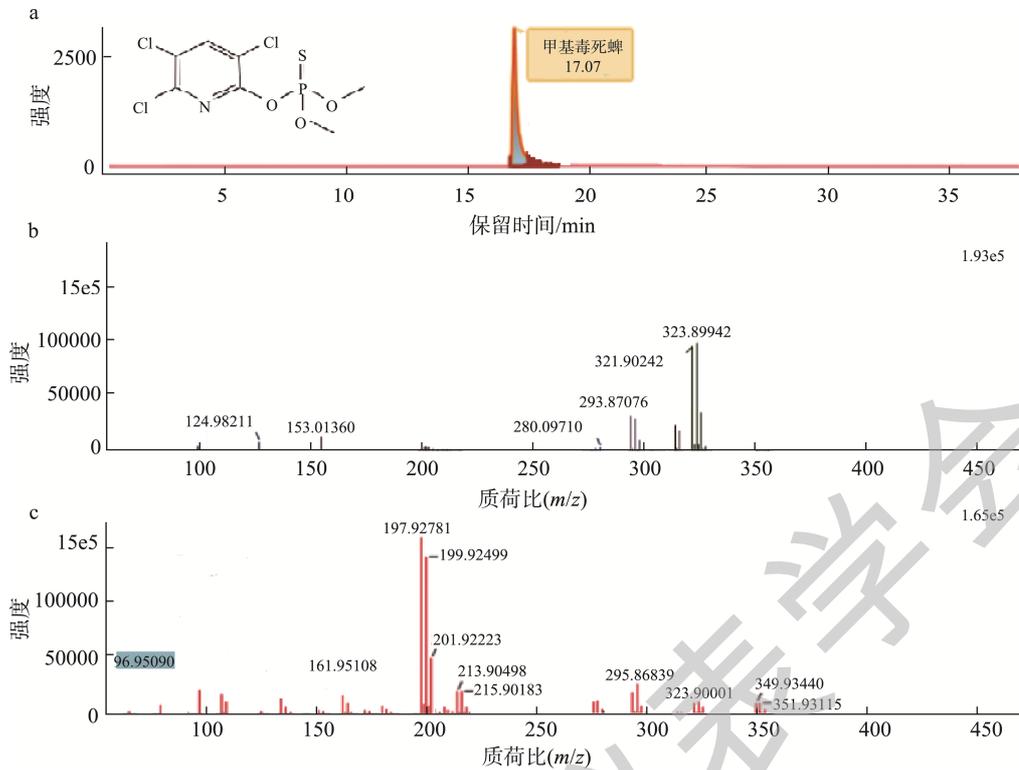


图 2 甲基毒死蜱的离子流图(a)、一级质谱图(b)和二级质谱图(c)

Fig.2 Ion flow diagram (a), primary mass spectrum diagram (b) and secondary mass spectrum diagram (c) of chlorpyrifos-methyl

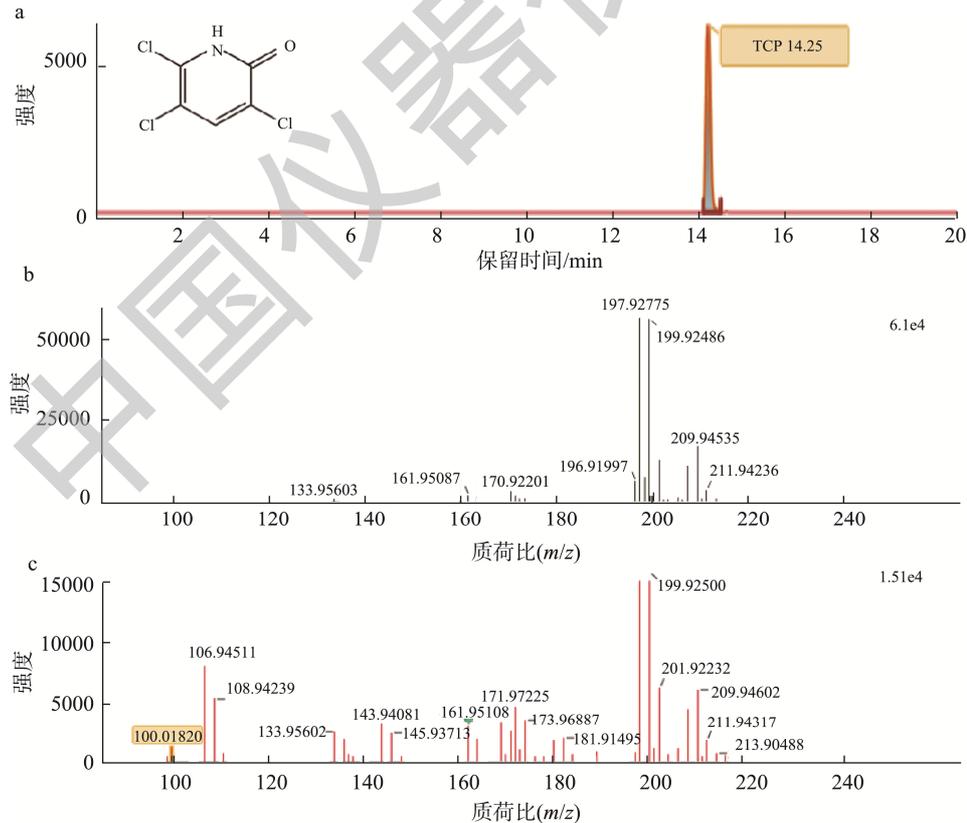


图 3 TCP 的离子流图(a)、一级质谱图(b)和二级质谱图(c)

Fig.3 Ion flow diagram (a), primary mass spectrum diagram (b) and secondary mass spectrum diagram (c) of TCP

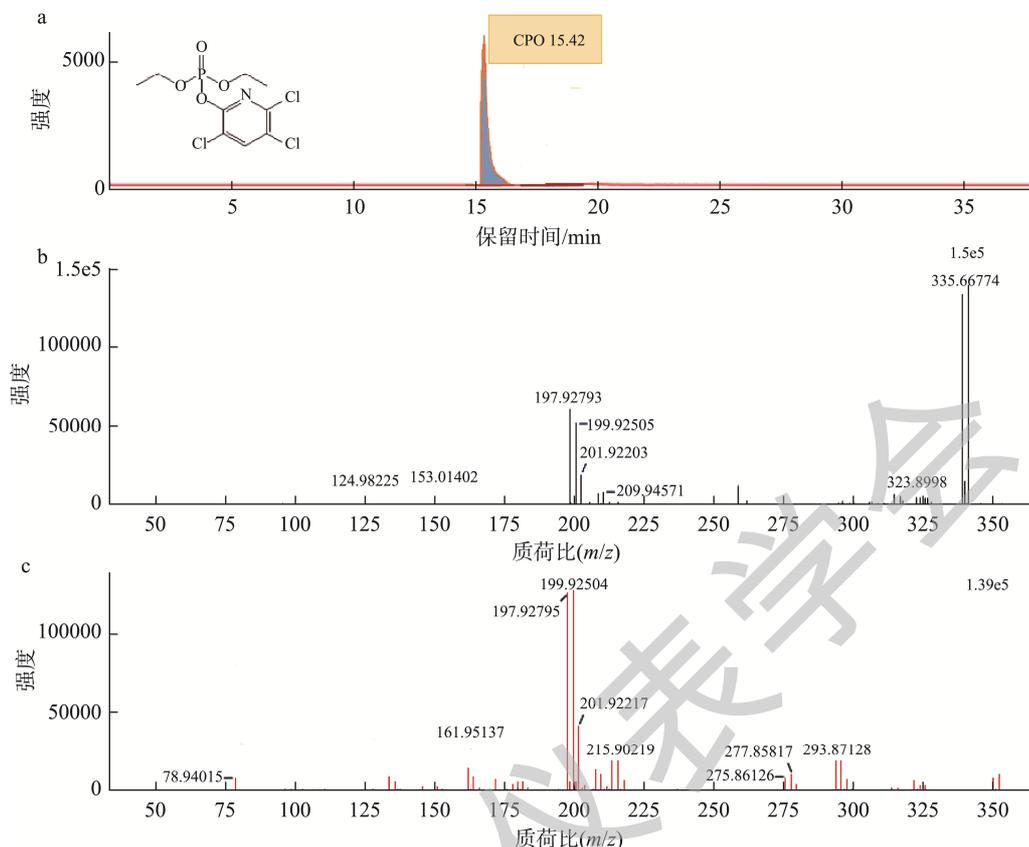


图 4 CPO 的离子流图(a)、一级质谱图(b)和二级质谱图(c)

Fig.4 Ion flow diagram (a), primary mass spectrum diagram (b) and secondary mass spectrum diagram (c) of CPO

农药残留的光降解是个极其复杂的化学反应过程, 参考文献[30-31], 基于本研究结果对 CP 的光化学降解途径假设如下: CP 降解可能有两种途径: (1)  $\text{CH}_3\text{OH}$  直接攻击 CP 的 P=S 键旁边的 P-O 键, 导致生成了 3,5,6-三氯-2-甲氧基吡啶和含有 HO-P=S 结构的产物, 含有 HO-P=S 结构的产物再继续降解成小分子化合物, 最终降解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等物质。(2)  $\cdot\text{OH}$  攻击 CP 的 P=S 键,  $\cdot\text{OH}$  加到 P 上, S 被活化, 形成 P-S 键, 从而脱氢, 然后进一步脱硫, 形成 CPO, 最后  $\cdot\text{OH}$  攻击毒死蜥氧化物的 -P=O 旁边的 P-O 键, 导致产生产物 TCP。

在土壤中毒死蜥的代谢产物主要有 CPO、TMP、TCP、甲基毒死蜥等<sup>[32]</sup>。在用超声波处理苹果浓缩汁里的 CP 的研究中, ZHANG 等<sup>[33]</sup>也检测出了毒死蜥的主要降解产物 CPO, 并认为 CPO 的产生是由  $\cdot\text{OH}$  引起的。张庆芳等<sup>[34]</sup>使用  $\gamma$  射线辐射毒死蜥, 研究其辐射效果及降解产物, CP 经辐射处理后发现 4 种降解产物。可以看出, CPO、TMP、TCP 在光降解、水解、土壤降解中都是 CP 的主要降解产物。

## 2.2 不同光源对毒死蜥降解速率的影响

毒死蜥的光降解过程符合一级动力学方程。

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (1)$$

$$\text{将(1)积分为: } C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (2)$$

$$\text{将(2)取对数: } \ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (3)$$

$$k_t = \ln \frac{C_0}{C_t} \quad (4)$$

当 CP 降解 50% 时, 即  $C_t = C_0/2$  时, 所需时间即为 CP 降解半衰期, 以  $t_{1/2}$  表示即为:  $t_{1/2} = \ln 2/k$  ( $k$  为光降解速率常数,  $C_0$  为 CP 的初始浓度,  $C_t$  为  $t$  时 CP 的残留浓度)。

CP 在不同光源下降解的  $R^2$ 、动力学常数  $k$  以及半衰期  $t_{1/2}$  见表 1。

表 1 不同光源下毒死蜥的光解方程  
Table 1 Photolysis equation of chlorpyrifos under different light sources

光源	一级动力学方程 $C_t = C_0 \times e^{-kt}$	相关系数 ( $R^2$ )	光解速率常数 $k/\text{h}^{-1}$	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$
紫外灯	$C_t = 9.6142e^{-0.131t}$	0.9947	0.131	5.35
氙灯	$C_t = 9.6565e^{-0.035t}$	0.9920	0.035	19.01

两种不同光源下 CP 的光降解效果如图 5 所示: 黑暗条件下, CP 在甲醇溶液中未发生降解; 在氙灯光照下, CP

的降解反应符合一级动力学, 降解速率常数为  $0.035 \text{ min}^{-1}$ , 降解半衰期为 19.01 h; 在紫外灯照射下, CP 的降解速率明显增加, 降解反应符合一级动力学, 降解速率常数为  $0.131 \text{ min}^{-1}$ , 降解半衰期为 5.35 h, 即 CP 在紫外灯光照条件下的降解速率是在氙灯照射条件下的 3.55 倍。这表明 CP 光解速率在不同光源下存在明显的差异, 表现为: 紫外灯>氙灯。这可能是因为 CP 本身的吸收光谱主要集中在紫外部分, 紫外灯主要发射光谱也在紫外部分, 而氙灯的发射光谱和太阳光的发射光谱相似, 只有约 10% 的发射光在紫外区。

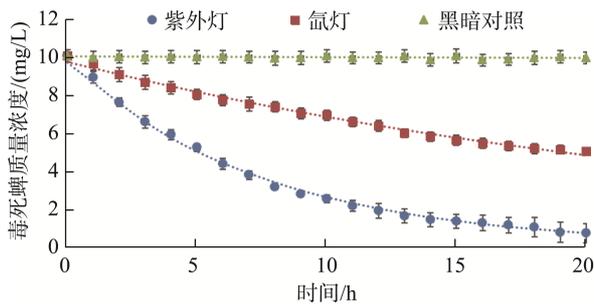


图 5 不同光源下的毒死蜱的降解速率

Fig.5 Degradation rate of chlorpyrifos under different light sources

### 2.3 不同温度对毒死蜱光降解速率的影响

选择 7 个常见的环境温度作为温度梯度, 在紫外灯下照射 5 h 后, 记录 CP 在不同温度下的光解速度和半衰期, 详见表 2。

结果表明: 随着温度的升高, CP 的降解速率不断加快, 在达到  $40^\circ\text{C}$  时光解速率达到最大。 $40^\circ\text{C}$  以后光解速率不再增大, 基本保持一个稳定的水平。可以看出, CP 在温度较低的范围, 温度越高光解速率越快, 但升到一定温度后, 光解速率基本不再变化。这主要是因为光解反应所需的活化能主要来源于光能, 而不是热能, 温度对于光解速率的增加是有限的。

### 2.4 不同初始浓度对毒死蜱光降解速率的影响

选择 3 种不同毒死蜱浓度, 在  $40^\circ\text{C}$  温度下, 紫外灯照射 20 h, 观察 CP 在不同浓度下的光降解速率, 详见表 3。

结果表明: 随着 CP 质量浓度的升高, CP 的降解速率呈下降的趋势。可以看出, CP 质量浓度越低时, 光解速率越快。刘寒冰等<sup>[35]</sup>对土壤中 CP 降解产物研究中表示 CP 浓度的增大, 在土壤中的降解速率降低, 同时在果蔬中 CP 污染物残留研究上也发现类似的结果<sup>[36-37]</sup>。其主要原因可能是 CP 光解过程中产生的中间代谢产物, 它们会与 CP 竞争光子, 从而降低毒死蜱吸收光能的效率, 影响其光解速率。

表 2 温度对毒死蜱的光解速率的影响

Table 2 Effects of temperature on photolysis rates of chlorpyrifos

温度/ $^\circ\text{C}$	一级动力学方程 $C_t=C_0 \times e^{-kt}$	相关系数( $R^2$ )	光解速率常数 $k/\text{h}^{-1}$	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$
20	$C_t=9.6142e^{-0.131t}$	0.9947	0.131	5.35
25	$C_t=9.4736e^{-0.111t}$	0.9795	0.111	4.51
30	$C_t=9.3673e^{-0.124t}$	0.9537	0.124	4.03
35	$C_t=9.7562e^{-0.148t}$	0.9267	0.148	3.46
40	$C_t=9.1847e^{-0.159t}$	0.9574	0.159	3.06
45	$C_t=9.4758e^{-0.160t}$	0.9246	0.160	3.07
50	$C_t=9.5836e^{-0.155t}$	0.9062	0.155	3.10

表 3 不同质量浓度毒死蜱的光解速率的影响

Table 3 Effects of different mass concentrations of chlorpyrifos on photolysis rates

毒死蜱质量浓度/(mg/L)	一级动力学方程 $C_t=C_0 \times e^{-kt}$	相关系数( $R^2$ )	光解速率常数 $k/\text{h}^{-1}$	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$
2.0	$C_t=1.5948e^{-0.065t}$	0.9008	0.065	2.21
10.0	$C_t=9.1233e^{-0.157t}$	0.9332	0.157	3.17
20.0	$C_t=17.3945e^{-0.195t}$	0.9065	0.195	4.54

## 3 结论

本研究主要探究了不同光源、不同温度和不同 CP 初始浓度对 CP 光降解的影响以及 CP 的光降解产物分析。通过液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪分析, 发现 CP 光降解产物主要有 TMP、TCP、CPO 和甲基毒死蜱; CP 在紫外灯

和氙灯照射下的光解半衰期分别为 5.35 h 和 19.01 h, CP 在紫外灯照射下的光解速度明显高于氙灯照射; CP 光解速率随温度升高而升高, 在  $40^\circ\text{C}$  时光解速率达到最大, 同时 CP 光解速率随浓度的升高而降低。本研究能为实际生产、贮存及施洒于蔬菜、粮食、水果表面的 CP 及其代谢产物残留的降解提供理论依据, 为评估毒死蜱对环境的生态毒

性提供重要理论支撑, 并对检测方法标准、限量的建立提供参考。

### 参考文献

- [1] 薛南冬, 刘寒冰, 杨兵, 等. 毒死蜥土壤环境行为研究进展[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2017, 43(6): 713–726.  
XUE ND, LIU HB, YANG B, *et al.* Progress on environmental behavior of chlorpyrifos in soils [J]. J Zhejiang Univ (Agric Life Sci), 2017, 43(6): 713–726.
- [2] DUTTA M, SARDAR D, PAL R, *et al.* Effect of chlorpyrifos on microbial biomass and activities in tropical clay loam soil [J]. Environ Monit Assess, 2010, 160(1/2/3/4): 385–391.
- [3] KULSHRESTHA G, KUMARI A. Fungal degradation of chlorpyrifos by *Acremonium* sp. strain (GFRC-1) isolated from a laboratory-enriched red agricultural soil [J]. Biol Fert Soils, 2011, 47(2): 219–225.
- [4] 王恩辉, 张志然, 杨兵成, 等. 我国农药残留检测标准研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(24): 9422–9427.  
WANG ENH, ZHANG ZR, YANG BC, *et al.* Research progress of national detection standards for pesticide residue [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(24): 9422–9427.
- [5] 孙燕霞. 蔬菜中农药残留及危害分析[J]. 现代农业, 2020, (9): 64–66.  
SUN YX. Pesticide residues and hazard analysis in vegetables [J]. Mod Agric, 2020, (9): 64–66.
- [6] 于弘慧, 陈璧州, 马挺军, 等. 果蔬中农药残留降解方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3442–3448.  
YU HH, CHEN BZ, MA TJ, *et al.* Research progress of degradation methods of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(9): 3442–3448.
- [7] SINGH D, KUMARI A, SHARMA G, *et al.* Pesticide residues degradation strategies in soil and water: A review [J]. Int J Environ Sci Technol, 2021, 20(3): 1–24.
- [8] 王鑫, 张南, 杨亚威, 等. 百菌清与丙溴磷混合水溶液的光化学降解[J/OL]. 农药学报: 1–7. [2023-09-17]. DOI: 10.16801/j.issn.1008-7303.2023.0054  
WANG X, ZHANG N, YANG YW, *et al.* Photodegradation of the mixture of chlorothalonil and profenofos [J/OL]. J Pestic Sci: 1–7. [2023-09-17]. DOI: 10.16801/j.issn.1008-7303.2023.0054
- [9] 林志钦, 庄心悦, 张芳, 等. 果蔬中毒死蜥残留的检测与降解方法研究进展[J]. 中国果菜, 2021, 41(7): 29–33, 41.  
LIN ZQ, ZHUANG XY, ZHANG F, *et al.* Research progress on detection and degradation methods of chlorpyrifos residues poisoned fruits and vegetables [J]. Chin Fruit Veget, 2021, 41(7): 29–33, 41.
- [10] 刘腾飞, 董明辉, 杨代凤, 等. 毒死蜥在茶叶上的残留消解动态与使用安全性[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1383–1388.  
LIU TF, DONG MH, YANG DF, *et al.* Residual degradation dynamics and safety of chlorpyrifos used in tea [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1383–1388.
- [11] UBUK S, YETIMOLU EK, ALKAN A, *et al.* A novel polymer based fluorimetric sensor for fast and selective determination of chlorpyrifos [J]. Microchem J, 2021, 165(9): 106098.
- [12] 吴静娜, 杨秀娟, 韦璐阳, 等. 覆膜栽培方式下毒死蜥、丙溴磷和三唑磷在金桔和土壤中的消解动态[J]. 西南农业学报, 2018, 31(9): 1845–1850.  
WU JN, YANG XJ, WEI LY, *et al.* Degradation of chlorpyrifos, profenofos and triazophosin plastic-film mulching kumquat and soil [J]. Southwest Chin J Agric Sci, 2018, 31(9): 1845–1850.
- [13] 魏语宁, 刘春光, 付海燕, 等. 有机磷类农药微生物修复研究进展[J]. 中国农学通报, 2022, 38(12): 131–137.  
WEI YN, LIU CG, FU HY, *et al.* Advance in microbial remediation of organophosphorus pesticide pollution [J]. Chin Agric Sci Bull, 2022, 38(12): 131–137.
- [14] LI Q, KOBAYASHI M, KAWADA T. Chlorpyrifos induces apoptosis in human T cells [J]. Toxicol, 2009, 255(1/2): 53–57.
- [15] 李杨, 戴莹, 马帅, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱联用法测定草莓中毒死蜥及其代谢物[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3531–3535.  
LI Y, DAI Y, MA S, *et al.* Determination of chlorpyrifos and its metabolites in strawberry using QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(9): 3531–3535.
- [16] 彭思雅, 叶昊, 韦婕, 等. 噻虫胺、噻虫嗪、毒死蜥、杀虫单在土壤和甘蔗中的残留消解动态[J]. 农药, 2020, 59(11): 814–820.  
PENG SY, YE H, WEI J, *et al.* Residues and dissipation of clothianidin, thiamethoxam, chlorpyrifos and thiosultap-monosodium in soil and sugarcane [J]. Agrochemicals, 2020, 59(11): 814–820.
- [17] 赵柳兰, 唐钢, 熊陈, 等. 姜黄素缓解毒死蜥对大口黑鲈氧化胁迫的分子机制[J]. 四川农业大学学报, 2021, 39(4): 423–426.  
ZHAO LL, TANG G, XIONG C, *et al.* The molecular mechanism of curcumin alleviating oxidative stress of chlorpyrifos on largemouth bass (*Micropterus salmoides*) [J]. J Sichuan Agric Univ, 2021, 39(4): 423–426.
- [18] HUANG Z, XIAO X, WANG D, *et al.* Joint effects of micro-sized polystyrene and chlorpyrifos on zebrafish based on multiple endpoints and gut microbial effects [J]. J Environ Sci, 2023, 126(4): 184–197.
- [19] 虞卉, 林桦, 黄坤敏. 30%毒死蜥水乳剂的配方及加工工艺研究[J]. 世界农药, 2012, 34(6): 48–52.  
YU H, LIN Y, HUANG KM. Study on the formula and processing technology of 30% chlorpyrifos water emulsion [J]. World Pestic, 2012, 34(6): 48–52.
- [20] RAO TN, PARVATAMMA B, APPARAO K, *et al.* Evaluation of residues of chlorpyrifos and its metabolite in green apples [J]. Asian J Res Chem, 2017, 10(3): 349–353.
- [21] DEEPTI D, DINESH G, SUHAS B, *et al.* High-performance thin-layer chromatographic method for the determination of chlorpyrifos and its metabolite in visceral samples [J]. J Planar Chromatogr, 2016, 29(6): 429–434.
- [22] 乌云达来, 郝建雄, 刘海杰, 等. 酸性电解水对苹果表面毒死蜥降解效果及降解途径分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(17): 85–93.  
WU YDL, HAO JX, LIU HJ, *et al.* Study of the removal chlorpyrifos in apples and the degradation pathway [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(17): 85–93.
- [23] 孙宝利, 陕红, 袁志华, 等. 毒死蜥主要代谢物 3,5,6-TCP 在土壤、植物中的累积与转化[J]. 河北农业大学学报, 2013, 36(1): 85–89.  
SUN BL, SHAN H, YUAN ZH, *et al.* Accumulation and transformation of the chlorpyrifos metabolite 3,5,6-TCP in soil and plants [J]. J Agric Univ Hebei, 2013, 36(1): 85–89.
- [24] 吴祥为, 花日茂, 汤锋, 等. 毒死蜥在水溶液中的光化学降解[J]. 应用生态学报, 2006, (7): 1301–1304.

- WU XW, HUA RM, TANG F *et al.* Photochemical degradation of chlorpyrifos in aqueous solution [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2006, (7): 1301–1304.
- [25] 牛大水, 花日茂, 唐俊, 等. 百菌清和毒死蜱在辣椒表面的光化学降解速率[J]. *安徽农业大学学报*, 2011, 38(1): 91–94.
- NIU DS, HUA RM, TANG J, *et al.* Photodegradation of chlorothalonil and chlorpyrifos on pepper surface [J]. *J Anhui Agric Univ*, 2011, 38(1): 91–94.
- [26] DEEPAK P, ARUSH S, SMITA K, *et al.* Bio-synthesized Cu-ZnO hetro-nanostructure for catalytic degradation of organophosphate chlorpyrifos under solar illumination [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130315
- [27] 姚剑敏. 甲氧菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯在有机溶液中的光化学降解研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- YAO JM. Studies on photochemical degradation of fenprothrin, bifenthrin and deltamethrin in organic solution [D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [28] JOHN EM, SHAIKE JM. Chlorpyrifos: Pollution and remediation [J]. *Environ Chem Lett*, 2015, 13(3): 269–291.
- [29] PEÑNUELA GA, BARCELÓ D. Comparative degradation kinetics of chlorpyrifos in water by photocatalysis with FeCl<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and photolysis using solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques [J]. *Toxicol Environ Chem*, 1997, 62(1–4): 135–147.
- [30] 李慧颖, 李嘉欣, 郝建雄. 微酸性电解水对溶液体系中毒死蜱的降解机制及途径分析研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(16): 23–28, 36.
- LI HY, LI JX, HAO JX. Degradation mechanism and pathway of chlorpyrifos by slightly acidic electrolyzed water in aqueous system [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(16): 23–28, 36.
- [31] 毛江胜, 陈子雷, 李慧冬, 等. 4 种农药在梨中的残留及消解动态[J]. *农药*, 2021, 60(9): 668–673.
- MAO JS, CHEN ZL, LI HD, *et al.* Residues and dissipation dynamics of 4 pesticides in pear [J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(9): 668–673.
- [32] DEVASHIS S, RAMEN KK. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil [J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 1273–1280.
- [33] ZHANG L, GUO XJ, YAN F, *et al.* Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 149(3): 675–679.
- [34] 张庆芳, 王锋, 哈益明. 毒死蜱和氯氰菊酯的辐射降解及产物特性研究[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(5): 1041–1049.
- ZHANG QF, WANG F, HA YM. Research on irradiation degradation and products characteristics of chlorpyrifos and cypermethrin [J]. *Sci Agric Sin*, 2010, 43(5): 1041–1049.
- [35] 刘寒冰, 王冬琦, 薛南冬, 等. 土壤中毒死蜱及主要代谢产物的降解与生态风险[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(10): 2446–2454.
- LIU HB, WANG DQ, XUE ND, *et al.* Degradation characteristics and ecological risk of chlorpyrifos and results of its degradation in dryland soils [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2020, 39(10): 2446–2454.
- [36] 张潜, 郭学炜. 果蔬汁中毒死蜱农药残留测定的质量控制[J]. *中国卫生检验杂志*, 2018, 28(20): 2556–2558.
- ZHANG Q, GUO XW. Quality control of chlorpyrifos pesticide residue determination in fruit and vegetable juice [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(20): 2556–2558.
- [37] 王娣, 狄珊珊, 王新全, 等. 豇豆不同生长期施用毒死蜱的膳食风险[J]. *浙江农业学报*, 2021, 33(6): 1104–1109.
- WANG D, DI SS, WANG XQ, *et al.* Degradation and dietary risk of chlorpyrifos after its application during different periods of cowpea planting [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2021, 33(6): 1104–1109.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

### 作者简介



朱作为, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测技术, 中药检测技术。  
E-mail: 645233198@qq.com