

杀扑磷降解产物的鉴定及在蔬菜中残留量的检测

Identification of degradation products of methidathion and its determination of residues in vegetables

朱正伟^{1,2} 陈 锂^{1,2} 吴婉琴^{1,2}

ZHU Zheng-wei^{1,2} CHEN Li^{1,2} WU Wan-qin^{1,2}

江 丰^{1,2} 范小龙^{1,2} 王会霞^{1,2}

JIANG Feng^{1,2} FANG Xiao-long^{1,2} WANG Hui-xia^{1,2}

(1. 湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北 武汉 430070;

2. 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430070)

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430070, China; 2. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan, Hubei 430070, China)

摘要:以杀扑磷为研究对象,分析鉴定了自然条件下水中杀扑磷的降解产物和市购杀扑磷中农药成分,采用 QuEChERS 前处理方法,建立了蔬菜中杀扑磷及降解物残留量的检测方法。结果表明,杀扑磷在水中的降解产物为牛津郡杀扑磷,市购的杀扑磷农药中除杀扑磷外,其降解产物牛津郡杀扑磷含量高达 1.5 g/kg;建立的检测方法在 1~100 ng/mL 内线性良好($R^2 \geq 0.99$),在定量限、3 倍定量限和 10 倍定量限的加标水平下,回收率为 62.9%~97.2%,RSD 为 1.6%~10.0%。该方法简便、快速、灵敏度高,适用于蔬菜中杀扑磷及其牛津郡杀扑磷的测定。

关键词:杀扑磷;降解产物;牛津郡杀扑磷;QuEChERS;残留量

Abstract: In this paper, the degradation products of methidathion in water under natural conditions was identified, and then the components of commercially available methidathion pesticides were analyzed, finally the detection method of methidathion and its degradation product in vegetables was established by using QuEChERS pretreatment method. The results showed that the degradation product of methidathion in water was methidathion-oxon. In addition to methidathion, the content of its degradation product was as high as 1.5 g/kg. The linearity of the detection method was good over the concentration range of 1 ng/mL to

100 ng/mL ($R^2 \geq 0.99$). The recoveries was 62.9%~97.2% and RSD was 1.6%~10.0% at the spiked levels of LOQ, three times LOQ and 10 times LOQ. The method was simple, rapid and sensitive for the determination of methidathion and its degradation product in vegetables.

Keywords: methidathion; degradation product; methidathion-oxon; QuEChERS; residues

中国是蔬菜生产大国,同时也是蔬菜消费大国。据农业农村部网站数据库^[1]显示,2018 年中国蔬菜产量已超过 7.03 亿 t。蔬菜在种植过程中会不同程度地使用杀虫剂、除草剂、杀菌剂等农药,2018 年中国农药使用量为 150.36 万 t^[2]。

农药使用后,农药母体会在环境中发生转化。根据农药残留的定义,农药残留除了农药母体外,还包括具有毒理学意义的农药降解产物等物质^[3],而农药降解后的降解产物毒性可能更强^[4]。据文献^[5-7]报道,有机磷农药的 P=S 键易转化为 P=O 键,且代谢物的毒性是母体的 5~1 000 倍。

杀扑磷是一种硫代磷酸酯类有机磷农药,对介壳虫的防治具有特效^[8],被广泛应用于果树、棉花、蔬菜等作物的失尖蚧、糠片蚧、蜡蚧、粉蚧等害虫、害螨的防治^[8]。杀扑磷属于高毒性农药,对人类、鸟类、鱼类等^[9-10]多种生物均具有毒害作用。目前关于杀扑磷的研究集中于其检测^[11-12]和毒性^[13-14]分析,对其降解物的研究暂未见报道。文章拟分析鉴定杀扑磷的降解产物,建立蔬菜中杀扑磷及其降解物残留量的检测方法,为杀扑磷及其降解物的食品安全风险监测提供依据。

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2018YFC1602300);湖北省食品药品监督管理局科研项目(编号:201801011)

作者简介:朱正伟,男,湖北省食品质量监督检验研究院工程师,硕士。

通信作者:江丰(1985—),男,湖北省食品质量监督检验研究院工程师,博士。E-mail:wyzzw0716@163.com

收稿日期:2020-09-22

1 材料与amp;方法

1.1 试剂和材料

乙腈、氯化钠、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠、无水硫酸镁:分析纯,上海国药化学试剂有限公司;

韭菜、包菜、西红柿、芹菜:市售;

杀扑磷农药:市售;

杀扑磷标准品:纯度 $\geq 99.9\%$,美国 Supelco 公司;

牛津郡杀扑磷标准品:纯度 $\geq 98.5\%$,日本 WAKO 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(长) $\times$ 1 cm(外径),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。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱—串联质谱仪:TSQ 型,美国沃特斯公司;

高效液相色谱—四极杆—飞行时间高分辨液质联用仪:Triple TOF 5600+型,美国 AB Sciex 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;

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。

1.3 溶液的配制

1.3.1 标准储备溶液 准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg)各农药标准品,用色谱纯乙腈溶解并定容,配成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,−18 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

1.3.2 标准中间溶液 准确吸取一定量的农药标准储备溶液于容量瓶中,用乙腈定容配制浓度为 200 mg/L 的标准中间液。

1.3.3 混合标准系列工作液 分别吸取一定量的农药标准中间溶液于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容,配制混合标准使用溶液,其中杀扑磷质量浓度分别为 1,5,10,20,40,60,100 ng/mL,牛津郡杀扑磷质量浓度分别为 1,3,6,15,30,60,100 ng/mL。

1.3.4 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系列工作液复溶,过微孔滤膜。基质混合标准工作溶液应现用现配。

1.4 试验方法

1.4.1 自然光下水中杀扑磷降解产物研究 准确移取

50 μL 杀扑磷中间液于玻璃比色管中,用超纯水定容至 20 mL,摇匀后置于自然光下,每天移取 0.60 mL 直接进行 UPLC-Q-TOF-MS 分析,数据用 Peakview 软件分析,降解产物的毒性通过美国环境保护署的毒性估算软件工具 Toxicity Estimation Software Tool(T. E. S. T.) 进行计算。

1.4.2 杀扑磷农药成分分析 按 GB 20682—2006 执行。

1.4.3 蔬菜中杀扑磷及其降解产物残留量检测方法的建立

(1) 试样制备:韭菜、西红柿、甘蓝、芹菜取可食用部分,切碎后放入组织捣碎机中打成匀浆,于聚乙烯瓶中冷冻贮藏。

(2) 基质含量对杀扑磷及其降解物残留量的影响:称取 10 g(精确至 0.01 g)蔬菜样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,1 颗陶瓷均质子,涡旋提取 1 min,加入 7 g 氯化钠,4 000 r/min 离心 5 min,取上清液分别用乙腈稀释 0.2,5,10,20,50 倍,以此稀释液为溶剂,配制质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的杀扑磷和牛津郡杀扑磷溶液,进行 UPLC-MS/MS 分析。

(3) 石墨化炭黑(GCB)对杀扑磷和牛津郡杀扑磷的吸附:准确移取 100 μL 标准中间液于 50 mL 容量瓶,用乙腈定容后摇匀,移取 2 mL 于 15 mL 离心管中,并分别加入 0,10,20,30,40,50,60,80,100,150 mg GCB,涡旋 30 s,4 000 r/min 离心 3 min,取上清液进行 UPLC-MS/MS 分析。

(4) 3 种 QuEChERS 方法比较:EN-QuEChERS 农残方法参照 EN 15662、AOAC-QuEChERS 农残方法参照 AOAC Official Method 2007.01,原始 QuEChERS 方法的前处理为:称取 10 g 样品于 50 mL 离心管,加入 10 mL 乙腈、4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠,剧烈振荡 1 min,4 000 r/min 离心 3 min,从乙腈层移取 6 mL 置于 15 mL 离心管中,加入 900 mg 无水硫酸镁和 150 mg PSA 涡旋 1 min,4 000 r/min 离心 3 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜后进行 UPLC-MS/MS 分析。

(5) 线性范围测定:按 1.3.3 的方法分别配制 4 种基质(韭菜、西红柿、甘蓝、包菜)标准工作液,进行 UPLC-MS/MS 分析。

(6) 定量限测定:在韭菜、西红柿、甘蓝、包菜中添加适量的标准溶液,按已优化好的方法进行处理,上 UPLC-MS/MS 分析,计算杀扑磷和牛津郡杀扑磷的信噪比(S/N),以 S/N 为 10 时的加标水平为定量限。

(7) 基质效应:根据杀扑磷和牛津郡杀扑磷在韭菜、西红柿、甘蓝、芹菜基质标准曲线中的斜率,按式(1)计算基质效应。

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

式中:

M_E ——基质效应,%;

k_m 、 k_s ——基质标准曲线和溶剂标准曲线的斜率。

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。

(8) 准确度测定:依据中华人民共和国农业部公告 2386 号《农药残留检测方法国家标准编制指南》,选取杀扑磷质量浓度分别为 0.005,0.015,0.050 mg/kg,牛津郡杀扑磷质量浓度分别为 0.003,0.010,0.050 mg/kg 的加标水平,按已优化的前处理方法进行加标回收试验,每个加标水平重复 6 次。

(9) 精密度测定:根据杀扑磷和牛津郡杀扑磷准确度试验中的 6 次重复性结果,计算不同加标水平的 RSD。

1.4.4 仪器条件

(1) UPLC-Q-TOF-MS 条件:液相色谱条件: C_{18} 色谱柱,50 mm×2.1 mm×1.7 μ m,流速 0.3 mL/min,柱温 30 $^{\circ}$ C,进样量 5 μ L,流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.1% 甲酸—水溶液,其梯度洗脱程序见表 1。

质谱条件:离子源为电喷雾电离源(ESI),正离子扫描,采集范围 m/z 50~1 000,离子源温度 550 $^{\circ}$ C。

(2) UPLC-MS/MS 条件:液相色谱条件: C_{18} 色谱柱,50 mm×2.1 mm×1.7 μ m,流速 0.3 mL/min,柱温 30 $^{\circ}$ C,进样量 5 μ L,流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.1% 甲酸—水溶液,其梯度洗脱程序见表 2。

质谱条件:离子源为电喷雾电离源(ESI),正离子扫描,多反应监测,离子源温度 120 $^{\circ}$ C,脱溶剂温度 450 $^{\circ}$ C,毛细管电压 2 500 V,其定性离子对、定量离子对及锥孔电压和碰撞能量见表 3。

2 结果与分析

2.1 自然光下水中杀扑磷降解产物的鉴定

由图 1 可知,随着自然光下放置时间的延长,杀扑磷的峰面积减小,通过 Peakview 软件对比发现,在杀扑磷的色谱峰前出现一个峰,利用同位素的精确质量数推算,并

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient of mobile phase		
时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	5	95
0.5	5	95
1.5	40	60
8.0	70	30
15.0	90	10
16.0	95	5
16.5	97	3
17.1	5	95
20.0	5	95

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient of mobile phase		
时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	10	90
0.5	10	90
2.0	90	10
3.0	90	10
3.1	10	90
5.0	10	90

表 3 杀扑磷和牛津郡杀扑磷的质谱参数

Table 3 Mass spectrum conditions of methidathion and methidathion-oxon

被测物质	定量离子对 m/z	定性离子对 m/z	锥孔电 压/V	碰撞能 量/eV
杀扑磷	303.0>145.0	303.0>85.1	10	10/20
牛津郡杀扑磷	287.0>145.0	287.0>85.1	10	10/20

结合标准物质,确定该物质为杀扑磷的氧化物——牛津郡杀扑磷。这与文献[7,15-16]报道的有机磷农药类似,均为 P=S 键转变为 P=O,生成相应的氧化物。

利用 T.E.S.T.软件计算杀扑磷和牛津郡杀扑磷的毒性,其结果见表 4。由表 4 可知,大鼠经口 LD_{50} 、生物富集因子的计算值与试验值比较接近,说明利用 T.E.S.T.软件计算的结果具有一定的参考性。牛津郡杀扑磷的 LD_{50} 高于杀扑磷,但按中国农药的毒性分类,其仍属于高毒农药,具有遗传毒性。

2.2 杀扑磷农药成分分析

经上机分析发现,购买的杀扑磷农药中,杀扑磷和牛津郡杀扑磷含量分别为 71.0,1.5 g/kg,说明杀扑磷农药在生产阶段或贮藏过程中易降解为牛津郡杀扑磷,将其喷洒于植物后,会在植物中残留。

2.3 蔬菜中杀扑磷及其降解产物残留量检测方法的建立

2.3.1 基质含量对杀扑磷及其降解产物残留量的影响

由图 2、图 3 可知,不论是颜色深的韭菜还是颜色浅

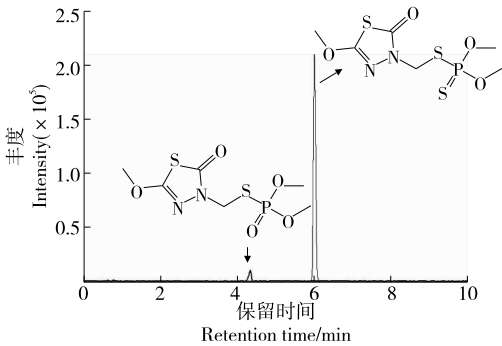


图 1 杀扑磷及其降解产物的提取色谱图

Figure 1 Extract chromatogram of methidathion and methidathion-oxon

表 4 T.E.S.T.软件计算的杀扑磷和牛郡津杀扑磷的毒性数据

Table 4 Toxicity data of methidathion and methidathion-oxon calculated by T.E.S.T software

被测物质	大鼠经口 $LD_{50}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		生物富集因子/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		遗传毒性
	计算值	试验值	计算值	试验值	
杀扑磷	47.05	20.02	4.62	5.00	有遗传毒性
牛郡津杀扑磷	79.81	/	0.55	/	有遗传毒性

的甘蓝,随着稀释倍数的增加,基质含量降低,杀扑磷和牛郡津杀扑磷的响应与同浓度的溶剂标准溶液的响应越接近,说明基质含量对杀扑磷和牛郡津杀扑磷的响应影响较大,有必要对样品进行净化处理,减小基质带来的抑制影响。

2.3.2 GCB对杀扑磷和牛郡津杀扑磷的吸附影响 GCB可以很好地除去蔬菜中的色素,减弱基质效应,减轻对仪器的污染,但除去色素的同时,也会对一些平面结构的农药具有强的吸附性。由图 4、图 5 可知,随着 GCB 加入量的增多,杀扑磷和牛郡津杀扑磷的回收率均下降,但杀扑磷对 GCB 表现得更敏感;当 GCB 加入量相同时,牛郡津杀扑磷的回收率明显高于杀扑磷,故选择两者回收率均 $>80\%$ 时为 GCB 的较优加入量,即加入量为 25 mg/mL 。

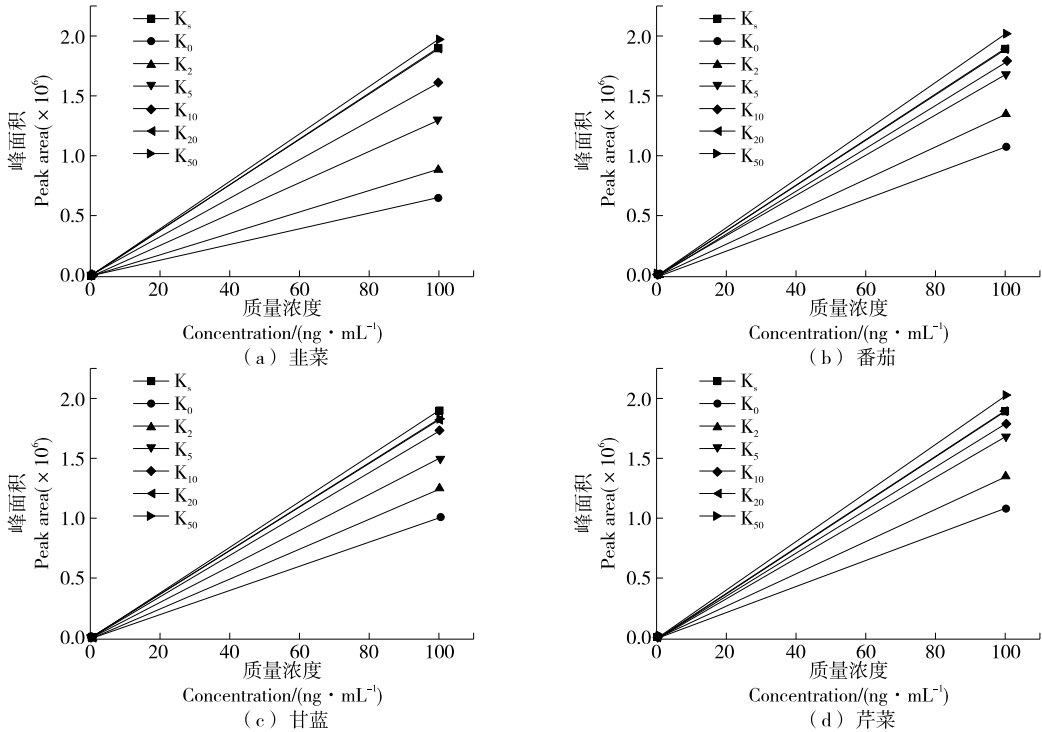
2.3.3 3 种 QuEChERS 前处理方法比较 由图 6、图 7 可知,3 种前处理方法对牛郡津杀扑磷回收率无显著差异;EN-QuEChERS 前处理方法对杀扑磷的回收率优于其他

两种方法,故选择改良后的 EN-QuEChERS 方法为较优方法。

2.3.4 线性范围 上机测定发现,当样品质量浓度为 $1 \sim 100 \text{ ng/mL}$ 时,韭菜、西红柿、甘蓝、芹菜的基质匹配标准曲线线性良好($R^2 \geq 0.99$)。

2.3.5 定量限 试验发现,杀扑磷和牛郡津杀扑磷的最优定量限分别为 $0.005, 0.003 \text{ mg/kg}$,其在 4 种基质中的信噪比见表 5。

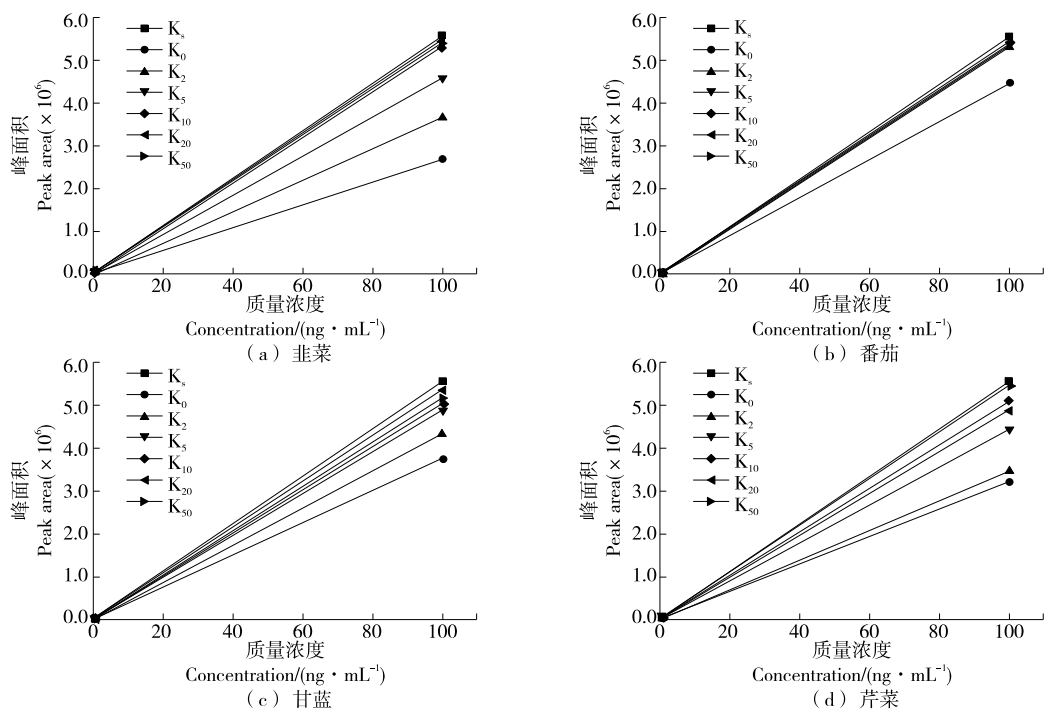
2.3.6 基质效应 由图 8 可知,杀扑磷在西红柿基质中呈中等强度的基质效应($20\% < |M_E| < 50\%$),在其他基质中呈强的基质效应($|M_E| \geq 50\%$);牛郡津杀扑磷在西红柿中呈弱的基质效应($|M_E| \leq 20\%$),在包菜和芹菜中呈中等强度的基质效应($20\% < |M_E| < 50\%$),而在颜色最深的韭菜中呈强的基质效应($|M_E| \geq 50\%$)。净化后,净化液基本呈无色,但基质效应仍很强,所以在杀扑磷及其降解产物牛郡津杀扑磷的检测过程中仍需用基质匹配



K_s 表示溶剂标准溶液, $K_0, K_2, K_5, K_{10}, K_{20}, K_{50}$ 分别表示稀释 0, 2, 5, 10, 20, 50 倍的基质标准溶液

图 2 基质含量对杀扑磷响应的影响

Figure 2 Effect of different matrix concentrations on the response of methidathion



K_s 表示溶剂标准溶液, $K_0, K_2, K_5, K_{10}, K_{20}, K_{50}$ 分别表示稀释 0, 2, 5, 10, 20, 50 倍的基质标准溶液

图 3 基质含量对牛津郡杀扑磷响应的影响

Figure 3 Effect of different matrix concentrations on the response of methidathion-oxon

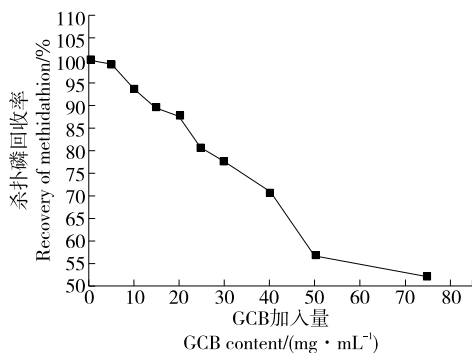


图 4 GCB 加入量对杀扑磷回收率的影响

Figure 4 Effect of different GCB content on the recovery of methidathion

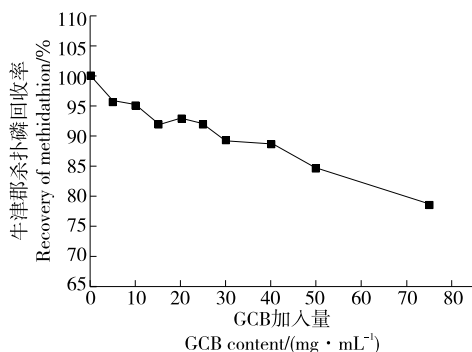


图 5 GCB 加入量对牛津郡杀扑磷回收率的影响

Figure 5 Effect of different GCB content on the recovery of methidathion-oxon

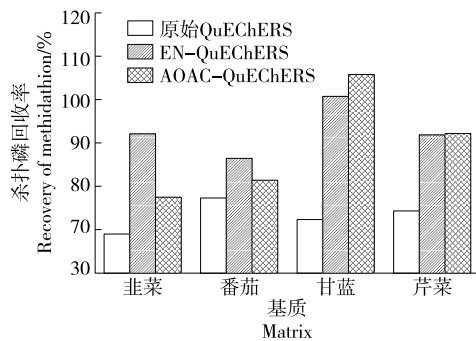


图 6 3 种 QuEChERS 前处理方法对杀扑磷回收率的影响

Figure 6 Effect of three QuEChERS pretreatment methods on recovery of methidathion

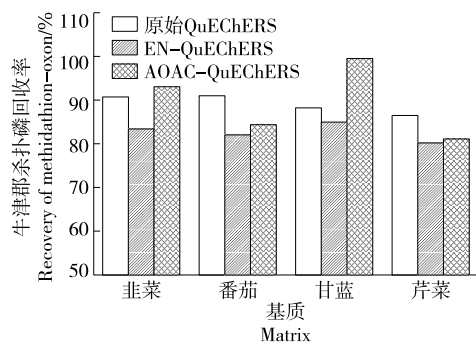


图 7 3 种 QuEChERS 前处理方法对牛津郡杀扑磷回收率的影响

Figure 7 Effect of three QuEChERS pretreatment methods on recovery of methidathion-oxon

表 5 杀扑磷和牛津郡杀扑磷在 4 种基质中的信噪比

Table 5 Signal-to-noise ratio of methidathion and methidathion-oxon in 4 vegetable matrices

被测物质	信噪比			
	韭菜	西红柿	甘蓝	芹菜
0.005 mg/kg 杀扑磷	28.1	376.4	402.9	39.1
0.003 mg/kg 牛津郡杀扑磷	43.5	292.8	737.4	254.8

标准曲线进行定量。

2.3.7 准确度 由图 9、图 10 可知,低、中、高加标水平下,杀扑磷和牛津郡杀扑磷在 4 种基质中的回收率分别为 68.5%~97.2%,62.9%~94.3%,均能满足《农药残留检测方法国家标准编制指南》的要求。

2.3.8 精密度 由表 6 可知,杀扑磷和牛郡津杀扑磷的 RSD 均在《农药残留检测方法国家标准编制指南》规定的范围之内。

3 结论

通过优化前处理方法,建立了蔬菜中杀扑磷及其降解产物残留量的检测方法,该方法的线性范围、定量限、基质效应、准确性和精密度等指标均能满足《农药残留检

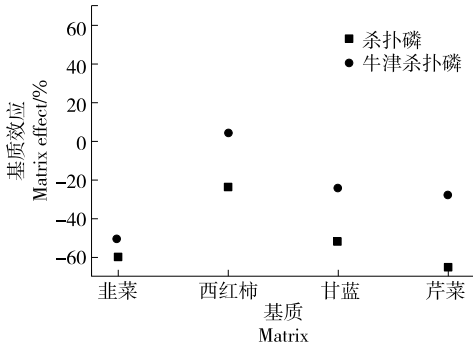


图 8 杀扑磷和牛津郡杀扑磷在不同基质中的基质效应
Figure 8 Matrix effect diagram of methidathion and methidathion-oxon in different matrices

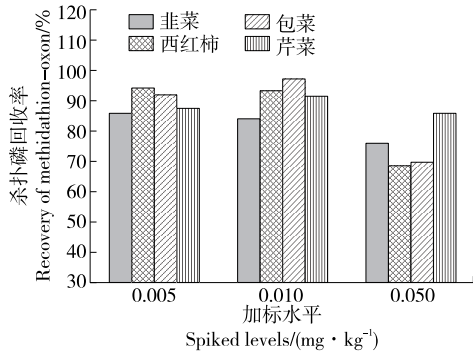


图 9 不同加标水平下杀扑磷的回收率
Figure 9 Matrix effect diagram of methidathion in different matrices

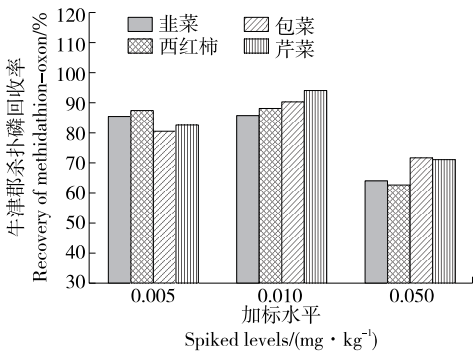


图 10 不同加标水平下牛津郡杀扑磷的回收率
Figure 10 Matrix effect diagram of methidathion-oxon in different matrices

表 6 不同加标水平下杀扑磷和牛郡津杀扑磷在 4 种基质中的精密度

Table 6 The RSD of methidathion in four matrixs at different spiked levels (n=6)

添加物	加标水平/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/%			
		韭菜	西红柿	包菜	芹菜
杀扑磷	0.005	7.9	9.9	15.4	3.2
	0.015	4.4	5.2	8.3	3.7
	0.050	5.9	3.1	5.5	7.6
牛津郡杀扑磷	0.003	5.7	7.9	7.9	10.0
	0.010	4.0	1.9	2.8	5.7
	0.050	5.9	1.6	2.9	4.0

测方法国家标准编制指南》的要求,适用于植物源中杀扑磷及牛津郡杀扑磷残留量的测定。自然条件下,杀扑磷易降解为牛津郡杀扑磷,但牛津郡杀扑磷的稳定性如何,会继续降解成何种物质,有待进一步研究。

参考文献

[1] 中华人民共和国农业农村部. 年度数据[DB/OL]. [2020-08-20]. <http://zdsccx.moa.gov.cn:8080/nyb/pc/frequency.jsp>.
[2] 中华人民共和国国家统计局. 年度数据[DB/OL]. [2020-08-20]. [http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm? cn=C01](http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01).
[3] 朱光艳. 国际上农药残留物定义的制定原则综述[J]. 今日农药, 2016(5): 28-33.
[4] SINCLAIR C J, BOXALL A B A. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(20): 4 617-4 625.
[5] ARMSTRONG J L, FENSKE R A, YOST M G, et al. Presence of organophosphorus pesticide oxygen analogs in air samples[J]. Atmospheric Environment, 2013, 66: 145-150.
[6] LI Wei, WU Rui-qing, DUAN Jin-ming, et al. Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts[J]. Water Research, 2016, 105: 1-10.

(下转第 95 页)

表 2 距离重复性试验

Table 2 Distance repeatability experiment Pixel

u_1	v_1	u_2	v_2
4 994.12	1 816.63	5 448.05	2 270.80
4 994.56	1 815.98	5 448.52	2 270.32
4 993.52	1 814.11	5 447.64	2 268.05
4 994.21	1 813.32	5 448.35	2 269.49
4 994.83	1 815.01	5 449.78	2 269.13
4 995.22	1 816.10	5 448.92	2 271.02
4 994.25	1 815.21	5 448.33	2 270.38
4 993.78	1 815.55	5 448.27	2 270.74
4 994.77	1 815.69	5 449.08	2 270.95
4 995.02	1 813.49	5 448.99	2 268.00

$$R_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n}}, \quad (7)$$

式中:

R_D ——距离重复性误差;

D ——距离平均值。

由表 2 可知, $R_D=0.57 \text{ Pixel}=0.03 \text{ mm}$, 故系统误差精度达到 0.03 mm 。

6 结论

研究了视觉检测的智能点卤系统, 并对其运动控制系统软件功能进行了测试, 主要包括丝杠机械误差测试和行程测试。结果表明, 系统误差控制在 0.4 mm 以内, 满足设计要求。对试验平台进行搭建和点卤测试, 其结果满足工业要求且时间控制在 21 s 内, 提高了系统的快

速性和可靠性。试验控制系统硬件结构为开环控制, 后续可加入反馈环节, 如位移、速度等, 进一步提升其定位精度; 各模块中可加入智能算法(模糊 PID 等), 实现误差的自动补偿; 可将控制系统与工业互联网进行结合, 开发远程数据存储和报表生成等模块, 使系统更智能化。

参考文献

[1] 方新国. 槟榔全自动点卤机: 201621259885.8[P]. 2016-11-11.

[2] 李海生. 一种槟榔智能化点卤系统: 20110800549.8[P]. 2016-09-03.

[3] 裴乐. 一种自动点卤机: 201610517564.1[P]. 2016-07-04.

[4] 陈玉林, 印松. 多轴平台控制系统设计[J]. 工业控制计算机, 2018, 31(7): 72-73.

[5] 王振成, 郑路, 冯宪民, 等. 果冻食品高速双面贴标机伺服系统主振频率研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 55-58.

[6] 郭茂森, 商嘉峰, 裴旻茜. 基于 PC 机与运动控制卡的多轴控制系统设计[J]. 科学技术创新, 2019(4): 71-72.

[7] 杜建, 冯渝, 朱学建, 等. 基于运动控制器的立式袋装箱机控制系统设计[J]. 食品与机械, 2017, 33(3): 93-95.

[8] 周贤德, 顾鹏, 朱传敏. 基于伺服电机闭环控制的直线运动平台开发[J]. 物联网技术, 2019, 9(10): 50-51, 54.

[9] 杨先凤, 李小兰, 贵红军. 改进的自适应伽马变换图像增强算法仿真[J]. 计算机仿真, 2020, 37(5): 241-245.

[10] OTSU N. A threshold selection method from grey-level histograms[J]. IEEE Transactions on System, Man and Cybernetics, 1979(1): 62-66.

[11] 王利娟, 常霞, 张君. 基于 Retinex 的彩色图像增强方法综述[J]. 计算机系统应用, 2020, 29(6): 13-21.

(上接第 75 页)

[7] DAS S, HAGEMAN K J, TAYLOR M, et al. Fate of the organophosphate insecticide, chlorpyrifos, in leaves, soil, and air following application [J]. Chemosphere, 2020, 243: 125194.

[8] 刘书丽. 杀介壳虫特效药: 杀扑磷[J]. 农药市场信息, 2006, (19): 35.

[9] 张亚辉. 杀扑磷对尼罗罗非鱼毒性效应研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2018: 43-50.

[10] 柳红霞. 典型有机磷农药对大型蚤、水丝蚓和锦鲤的毒性及降解机理研究[D]. 南京: 南京大学, 2019: 30-39.

[11] GULER M, TURKOGLU V, BASI Z. Determination of malation, methidathion, and chlorpyrifos ethyl pesticides using acetylcholinesterase biosensor based on Nafion/Ag@rGO-NH₂ nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 2017, 240: 129-135.

[12] LIN Guan-zhou, ZHU Jia, WU Mei-zhang, et al. Ultrasen-

sitive and uniform surface-enhanced Raman scattering substrates for the methidathion detection[J]. AIP Advances, 2019, 9(3): 35203.

[13] GENÇER N, YAVUZ E. An alternative purification method for human serum paraoxonase 1 and its interaction with methidathion[J]. Archives of Physiology and Biochemistry, 2017, 123(3): 159-164.

[14] YOON D, KIM S, LEE M, et al. ¹H-NMR-based metabolomic study on toxicity of methomyl and methidathion in fish[J]. Journal of Environmental Ence & Health Part B, 2016, 51(10/11/12): 824-831.

[15] ZHANG Yuan-yuan, ZHANG Zhe, CHEN Fang, et al. Effect of sonication on eliminating of phorate in apple juice[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(1): 43-48.

[16] LESTER Y, SABACH S, ZIVAN O, et al. Key environmental processes affecting the fate of the insecticide chlorpyrifos applied to leaves[J]. Chemosphere, 2017, 171: 74-80.