

◆ 开发与分析 ◆

2甲4氯异辛酯农药标准品的研制

王加友¹, 李晓东¹, 陈曦¹, 李欣¹, 龙惊惊², 于丹萌¹, 张楠¹, 王远^{1*}, 王洪庆^{1*}

(1. 沈阳化工研究院有限公司, 沈阳 110021 2. 沈阳沈化院测试技术有限公司, 沈阳 110021)

摘要:以2甲4氯、异辛醇为原料,四氯化锡为催化剂,制备了2甲4氯异辛酯原药。采用气相色谱跟踪检测,硅胶柱层析法分离纯化,制得2甲4氯异辛酯标准品。高效液相色谱测定其质量分数,并考察了该标准品的均匀性与稳定性。试验结果显示,所制2甲4氯异辛酯标准品的质量分数为99.14%,较原标准品提高了0.81%,扩展不确定度为0.5%。该物质的均匀性及稳定性均符合标准品要求,可用于生产、科研等。

关键词:标准物质;2甲4氯异辛酯;合成;柱层析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2025.06.006

Preparation of reference material of MCPA-isooctyl

WANG Jiayou¹, LI Xiaodong¹, CHEN Xi¹, LI Xin¹, LONG Jingjing², YU Danmeng¹, ZHANG Nan¹, WANG Yuan^{1*}, WANG Hongqing^{1*}

(1. Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang 110021, China; 2. Shenyang SYRICI Testing Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: The synthesis of MCPA-isooctyl was conducted via esterification of MCPA and isooctanol, with crystalline tin tetrachloride as the catalyst. The reference material of MCPA-isooctyl was prepared by gas chromatography tracking detection and silica gel column chromatography separation and purification. The content of the reference material was determined by high-performance liquid chromatography, and the homogeneity and stability of the reference material were also investigated. The prepared reference material of MCPA-isooctyl had the purity of 99.14%, with an expanded uncertainty of 0.5%. The method developed in this study enhanced the accuracy of the reference material's content by 0.81% compared to the original standard sample. This improved reference material could be used to guide the production practices of related substances.

Key words: reference material; MCPA-isooctyl; synthesis; column chromatography

标准物质为具有足够均匀性和稳定性特性的物质,其特定特性满足测量或标称特性检查的预期需求^[1]。这类物质通过复现、保存和传递量值,实现测量结果的溯源性,保证测量结果具有时间和空间上的连续性和可比性,从而保障测量结果的可靠性与有效性,并在国际互认方面发挥关键作用^[2]。在检测领域,标准物质广泛应用于物理、化学、生物与工程测量,为科研生产、技术创新和法律法规实施提供了有效支持^[3]。农药的种类十分繁多,全球约有1 000

种。根据国标《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)^[4],我国常用农药中规定最大残留限量的农药及其化合物有564种,豁免制定残留限量的农药有5种,国内农药数量在索引里共体现790种^[5-7]。目前,国家质量监督检验检疫总局批准的农药标准物质有400余种,与市场流通的农药种类存在较大缺口。为满足我国农药市场的需求,提高农药产品质量,标准物质的研制需强化。2甲4氯异辛酯作为一种广泛使用的除草剂,目前尚未见

收稿日期:2025-03-18

作者简介:王加友,男,高级工程师,主要从事农药标准物质的研制工作。E-mail: wangjiayou@sinochem.com

通信作者:王远,女,教授级高工,主要研究方向为分析化学及药效检测。E-mail: wangyuan@sinochem.com

共同通信作者:王洪庆,男,教授级高工,主要研究方向为复杂样品的分析及天然产物分离纯化。E-mail: wanghongqing1@sinochem.com

其标准物质制备方法的报道。本文提出了一种制备该标准物质的方法,并对农药标准物质的制备流程进行了初步研究。

2甲4氯异辛酯(MCPA-isooctyl)CAS登录号为29450-45-1,化学名称为2-甲基-4-氯苯氧乙酸异辛酯。其为苯氧羧酸类激素型除草剂,具有选择性和内吸传导性^[8]。2甲4氯异辛酯能与多种除草剂复配,用于防除水稻、小麦、玉米、大豆和高粱等作物田间多种阔叶杂草^[9-11]。2甲4氯异辛酯具有用量少,不易飘移,对作物安全性高,对人畜毒害作用较小等优点,在化学除草领域得到广泛应用^[12-14]。

1 材料与方法

1.1 供试材料

石油醚(60~90℃)、二氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷(均为分析纯),西陇科学股份有限公司;丙酮(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;2甲4氯(质量分数>98%)、异辛醇(>99.0%)、结晶四氯化锡(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2甲4氯异辛酯标准品(98.3%),自有原标准品;硅胶(200~300目),青岛海洋化工厂;玻璃点样毛细管(0.5 mm),华西医科大学仪器厂;薄层层析硅胶板(2.5 cm×10 cm),烟台江友硅胶开发有限公司。

旋转蒸发仪,瑞士Buchi公司;气相色谱仪(Agilent 7890B),高效液相色谱仪(Thermo Ultimate 3000);色谱柱Agilent Eclipse XDB-C₁₈(150 mm×4.6 mm,粒径5 μm);核磁共振波谱仪(Jeol JNM-ECZ600R 600 MHz);电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;具砂板层析柱(直径60 mm,有效长度305 mm,节门孔径4 mm)。

1.2 试验方法

1.2.1 2甲4氯异辛酯原药的合成

以2甲4氯与异辛醇为原料,采用结晶四氯化锡为催化剂,合成2甲4氯异辛酯原药^[15]。合成后的产物采用气相色谱归一法测定含量,采用核磁共振波谱仪对合成产物进行结构验证。

1.2.2 薄层色谱流动相的选择

由于2甲4氯异辛酯极性小,选取极性较弱的石油醚+二氯甲烷或石油醚+乙酸乙酯体系作为薄层色谱流动相。称取0.1 g 2甲4氯异辛酯原药,用丙酮定容至10 mL,毛细管点样于距层析板底边2.0 cm处,以原标准品为对照;置于装有约0.5~1.0 cm深流动相的容器中。待溶剂上升至层析板的顶部处,取出自然风干,紫外检测并计算R_f值。调整流动相

比例,使目标物R_f值约为0.5。称取2甲4氯异辛酯原药0.05 g,重复点样并刮取谱带,二氯甲烷溶解后经气相色谱归一法检测。R_f值为0.5时,流动相石油醚+二氯甲烷(体积比20:1)体系杂质少于石油醚+乙酸乙酯(体积比60:1)体系。因此,最终确定薄层色谱流动相为石油醚+二氯甲烷(体积比20:1)。

1.2.3 层析柱填装

称取一定量200~300目层析硅胶,将层析硅胶用石油醚(60~90℃)调成匀浆,注入层析柱,静置沉降至体积稳定,硅胶装填至柱体70%高度处。缓慢加入含有一定量样品的拌样硅胶,拌样硅胶与层析柱内硅胶质量比为1:3.5。硅胶柱装填完成后,上层加入少量脱脂棉作为缓冲层。

1.2.4 纯化制备

层析柱填装后,先使用石油醚(60~90℃)冲洗柱体,然后用石油醚+二氯甲烷流动相洗脱。待有2甲4氯异辛酯流出时,使用气相色谱归一法测定含量,将质量分数在99%以上的样品溶液收集合并。接收过程中,主峰附近杂质峰面积≥0.2%时,停止收集样品。

分离后的样品溶液使用旋转蒸发仪缓慢旋蒸回收流动相(回收液中加入少量二氯甲烷后可重复使用)。将溶剂彻底旋蒸干净,合并不同批次合格样品,采用高效液相色谱测定其含量。

1.2.5 气相色谱与高效液相色谱检测条件

气相色谱检测条件:载气为氮气,氢气流速30 mL/min,空气流速400 mL/min,柱温采用程序升温,初始温度80℃,保持1 min,以10℃/min升至280℃,保持15 min,气化温度为280℃,检测器温度为300℃,分流比为5:1,进样体积1 μL。在此条件下,保留时间在16.3~16.6 min。

高效液相色谱定量检测条件:流动相为乙腈+水(体积比80:20),流量为1.0 mL/min,柱温25℃;检测波长230 nm,进样体积5.0 μL,运行时间20 min。在此条件下,保留时间约13.35 min。

1.2.6 高效液相色谱检测方法验证

2甲4氯异辛酯标准曲线:分别称取2甲4氯异辛酯标准品25.36、31.53、40.25、50.32、60.12、70.23、80.11 mg(精确至0.000 01 g),置于50 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀。以峰面积为纵坐标,2甲4氯异辛酯质量浓度为横坐标,制作标准曲线。

精密度的检测:分别称取6份2甲4氯异辛酯标准品约0.05 g(精确至0.000 01 g),置于50 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀,按照高效液相色谱条

件测定。根据检测结果 ,评价方法的精密度。

准确度的检测 :称取0.40 g(精确至0.000 01 g)标准品 ,置于50 mL容量瓶中 ,用乙腈稀释至刻度 ,摇匀 ,得到质量浓度8 g/L的母液。分别称取0.025 g样品(精确到0.000 01 g)置于容量瓶中 ,加入约30 mL乙腈使样品溶解 ,加入一定体积的标准品母液 ,用乙腈定容 ,高效液相色谱测定。

1.3 标准品的定量测定

分别称取2甲4氯异辛酯原标准品与制备的2甲4氯异辛酯标准品0.05 g(精确至0.000 01 g) ,置于50 mL容量瓶中 ,用乙腈溶解稀释至刻度 ,摇匀。依据上述高效液相色谱条件 ,外标法定量。

1.4 均匀性检测

均匀性是标准物质的基本属性 ,用来描述标准物质特性量在空间分布的特征。通过均匀性测定可以识别和纠正可能存在的不均匀性问题 ,从而提高标准物质的可靠性和适用性。按照GB/T 15000.3—2023 ,采用分层随机抽样方法^[16]。随机抽取一定数量的最小包装单元 ,采用高效液相色谱法 ,对抽取的2甲4氯异辛酯样品在同样的试验条件下进行测定 ,测定数据使用方差分析法(*F*检验)统计检验样品的均匀程度。

1.5 稳定性检测

稳定性是标准物质的核心特性之一 ,在特定的时间段和环境条件下 ,标准物质能够在尽可能长的时间内保持特性量值的稳定^[2]。对2甲4氯异辛酯的长期稳定性进行试验评估 ,将样品置于4~8℃冰箱内贮存 ,在贮存0、12、24个月这3个时间节点随机抽取3瓶样品进行稳定性检测^[16]。对检测结果进行*t*检验 ,评估2甲4氯异辛酯标准品的稳定性。

1.6 数据处理

采用WPS office 2023软件进行数据处理和作图 ,采用方差分析(*F*检验)法、*t*检验法进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 2甲4氯异辛酯原药的合成

合成反应结束后 ,精馏制备出淡亮黄色油状物。气相色谱归一法测得油状物中主要成分质量分数为94.18%。核磁共振氢谱检测结果见表1。经结构鉴定 ,制备的样品中主要成分为2甲4氯异辛酯。以此原药进行纯化可制备2甲4氯异辛酯标准品。

2.2 2甲4氯异辛酯标准品的制备

合成的原药经硅胶柱层析分离 ,气相色谱检测 ,

收集归一质量分数≥99%的样品。脱除溶剂后得到无色透明的2甲4氯异辛酯标准品 ,分装入2 mL安瓿瓶中 ,每瓶1.0 g(精确至0.000 1 g) ,火焰封口后 ,保存在4~8℃冰箱中。

表1 2甲4氯异辛酯原药 ¹H NMR分析

δ	H	归属
0.84~0.90	6	异辛酯基的2个-CH ₃
1.21~1.32	8	异辛酯基的4个-CH ₂ -
1.55	1	异辛酯基的1个-CH-
2.24	3	苯环取代的-CH ₃
4.10	2	异辛酯基的1个-CH ₂ -
4.61	2	乙酸基的-CH ₂ -
6.59	1	苯氧乙酸邻位取代苯环的1H
7.06	1	苯环上甲基对位取代苯环的1H
7.12	1	苯环上甲基邻位取代苯环的1H

2.3 高效液相色谱方法的验证

2甲4氯异辛酯标准曲线如图1所示 ,相关系数 $R^2=0.999\ 9$ 。表明2甲4氯异辛酯在测定质量浓度范围内线性关系良好 ,可用于样品的分析测定。

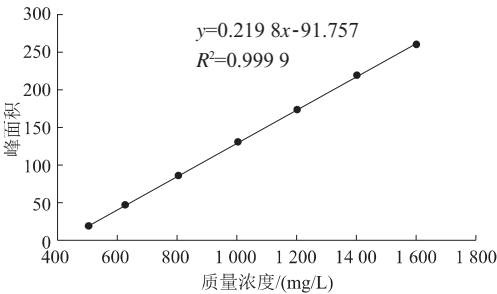


图1 2甲4氯异辛酯标准曲线

采用高效液相色谱方法对6份样品进行检测 ,结果见表2。2甲4氯异辛酯质量分数在99.07%~99.24% ,相对标准偏差为0.07% ,*Hr*值为0.05。该检测方法精密度良好。对6份添加样品进行测定 ,重复测定2次 ,结果如表3所示。2甲4氯异辛酯的平均回收率为99.86% ,方法的准确度良好。通过制作的标准曲线 ,以及精密度、准确度测定结果 ,可知本研究建立的高效液相色谱分析方法满足定量检测要求 ,能够用于测定2甲4氯异辛酯样品中有效成分含量。

2.4 标准物质定量结果

标准物质的定量分析结果见表4。2甲4氯异辛酯质量分数为99.14% ,不确定度为0.02%(95%置信区间) ,高于原标准品质量分数。2甲4氯异辛酯标准物质的高效液相色谱、气相色谱图分别见图2和图3。由图2可以看出 ,标准物质中无明显可见杂质。图3中 ,14.52 min处杂质的质量分数在0.082% ,其他杂

质控制在0.16%以下。

表2 高效液相色谱方法精密度的测定结果

称样量/ g	质量 分数/%	平均值/ %	标准 偏差	相对标准 偏差/%	Hr值
0.050 10	99.07				
0.050 24	99.08				
0.050 19	99.23	99.15	0.07	0.07	0.05
0.050 21	99.16				
0.050 17	99.24				
0.050 08	99.14				

表3 高效液相色谱方法准确度的测定结果

称样量/ g	加入体 积/mL	加入量/ mg	平均质量 浓度/(mg/L)	回收率/ %	平均回 收率/%
0.025 04	1.500	12.00	739.383	99.72	99.86
0.025 14	1.500	12.00	743.010	100.04	
0.025 08	3.125	25.00	1 000.929	99.87	
0.025 01	3.125	25.00	999.917	99.94	
0.025 09	6.250	50.00	1 500.960	99.83	
0.025 07	6.250	50.00	1 500.290	99.78	

表4 2甲4氯异辛酯标准品定量检测结果

序号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	相对标准偏差/%
1	99.12	99.14	0.034 1	0.034 4
2	99.16			
3	99.11			
4	99.09			
5	99.16			
6	99.17			
7	99.15			
8	99.21			
9	99.11			
10	99.16			

表 5 稳定性测定结果

贮存时间	质量分数/%			b_1	b_0	S^2	$S(b_1)$
	1	2	3				
0	99.13	99.16	99.15	-0.000 42	99.147 2	0.000 19	0.008 02
12个月	99.17	99.14	99.12				
24个月	99.13	99.16	99.12				

当自由度为 $n-2$ 和显著水平 0.05 $t(0.05,1)$ $=12.71$ $|b_1| \leq t(0.05,1) \times S(b_1)$ 。因此,斜率不显著,未发现存在不稳定性^[16]。根据测定结果及 t 检验结果,表明该标准物质在 $4 \sim 8^\circ\text{C}$ 条件下贮存24个月,其有效成分含量未发生变化,故此标准物质在该条件下贮存2年稳定。

2.7 量值不确定度的评定

总不确定度 $S_{\text{合}}$ 由分析测量的不确定度 S_x 、均匀

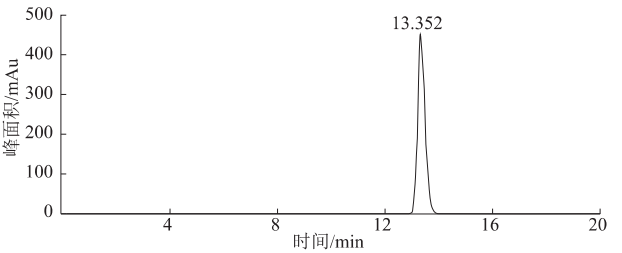


图2 2甲4氯异辛酯标准品高效液相色谱图

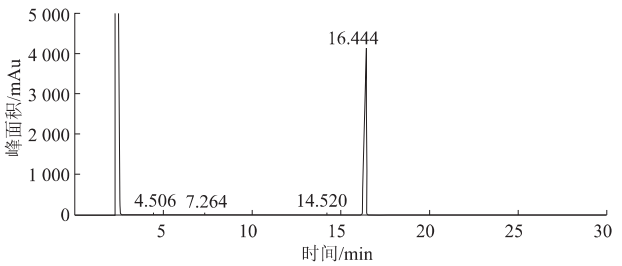


图3 2甲4氯异辛酯标准品气相色谱图

2.5 均匀性评估

依据分层随机抽样方法抽取12瓶试样进行组间检测,每瓶试样重复测定3次进行组内检测。根据 F 检验的方法,由均匀性检测结果,可计算出 $F_{\text{统}}=1.12$ 。根据自由度及给定的显著水平,使用WPS软件可以计算出 $F_{\text{临}}=2.22$ 。因此,2甲4氯异辛酯的均匀性分析值 $F_{\text{统}} < F_{\text{临}}$,说明该标准物质均匀性良好。

2.6 稳定性评估

制备的2甲4氯异辛酯标准物质于 $4 \sim 8^\circ\text{C}$ 冰箱中贮存,分别在贮存0、12、24个月时测定其含量,结果见表5。以 X 代表时间, Y 代表2甲4氯异辛酯的测定值,对二者进行线性拟合,得斜率 b_1 、截距 b_0 、直线的标准偏差 S^2 与斜率的不确定度 $S(b_1)^{[17]}$ 。

性产生的不确定度 S_m 和稳定性引起的不确定度 S_t 三者构成,计算公式为 $S_{\text{合}} = \sqrt{S_x^2 + S_m^2 + S_t^2}$ 。在置信水平95%,包含因子 $k=2$ 时,该批次2甲4氯异辛酯标准品的扩展不确定度为 $U=(2 \times S_{\text{合}})=0.48\%$ 。量值不确定度的评定结果见表6。

3 结论与讨论

本研究以结晶四氯化锡为催化剂制备2甲4氯

异辛酯原药 ,所制原药杂质较多 ,气相色谱归一法检测结果显示 ,14.51 min 处杂质质量分数约为 3.54%。采用优化的精馏条件去除杂质 ,2 甲 4 氯 异 辛 酯 质 量 分 数 最 高 为 98.7%(气 相 色 谱 归 一 法) , 且 收 率 较 低 , 液 相 色 谱 定 量 结 果 为 98.4%。采用柱层析方法制备 2 甲 4 氯 异 辛 酯 标 准 品 , 所 制 标 准 品 中 2 甲 4 氯 异 辛 酯 质 量 分 数 为 99.14% , 高 于 文 献 报 道 数 据 95%^[18-20]。该标准品的均匀性及稳定性均符合标准要求 ,可用于生产、科研及商检。

表 6 不 确 定 度 的 评 定 结 果

因素	不确定度/%
测量 S_x	0.02
均匀性 S_m	0.15
稳定性 S_t	0.19
总不确定度 $S_{\text{合}}$	0.24
扩展 U	0.48

参考文献

[1] 全国标准物质管理委员会. 标准物质通用术语和定义: JJF1005—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[2] 国家标准化管理委员会. 标准物质目录2010年[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010.

[3] 林小莹, 梁飞燕, 江秋霞. 农药残留检测实验室标准物质的管理[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6293-6296.

[4] 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.

[5] 卢晓华, 薄梦, 吴雪, 等. 标准物质领域发展现状及趋势[J]. 化学试剂, 2022, 44(10): 1403-1410.

[6] 张晓琳, 陈虹. 国内外农药残留标准物质/标准样品现状分析[J]. 中国检验检测, 2019(6): 58-61.

[7] 国家市场监督管理总局, 中国计量科学研究院. 国家标准物质资源共享平台[DB/OL]. [2025-03-18]. <https://www.ncrm.org.cn/Web/>

<Material/HomeList?term=%E5%91%8B%E8%99%AB%E8%83%BA&pageIndex=1>.

[8] 宋敏, 田枫, 路兴涛, 等. 48%双氟磺草胺·氯氟吡氧乙酸·2 甲 4 氯 异 辛 酯 悬 浮 剂 对 冬 小 麦 田 阔 叶 杂 草 的 防 除 效 果 及 安 全 性[J]. 农 药, 2015, 54(9): 697-699.

[9] 李玮. 43%双氟磺草胺·2 甲 4 氯 异 辛 酯 SC 防 除 春 小 麦 田 杂 草 效 果 及 对 作 物 安 全 性 研 究[J]. 现 代 农 药, 2020, 19(1): 50-52.

[10] 常庆喜, 申瑞红. 冬小麦田阔叶杂草防治药效试验报告[J]. 北京农业, 2014(24): 103-104.

[11] 杨微, 张荣宝, 吴宏斌, 等. 36%二氯喹啉酸·2 甲 4 氯 异 辛 酯 OD 对 高 粱 田 杂 草 防 效 及 安 全 性[J]. 农 药, 2023, 62(3): 231-234.

[12] 聂春林, 梁贵平, 欧晓明, 等. 柱前衍生 HPLC 法测定 2 甲 4 氯 异 辛 酯 及 代 谢 物 在 玉 米 中 的 残 留[J]. 农 药, 2022, 61(3): 203-207.

[13] 董见南, 李雪茹, 刘峰, 等. 小麦中二甲四氯异辛酯残留分析及其代谢物转化研究[J]. 黑龙江农业科学, 2020(12): 99-105.

[14] 许甜甜, 王继东, 史陶中, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米中 2 甲 4 氯 异 辛 酯 及 其 代 谢 物 2 甲 4 氯 残 留[J]. 农 药 学 学 报, 2024, 26(6): 1191-1200.

[15] 朱大顺, 魏鹏. 四氯化锡催化合成除草剂 2 甲 4 氯 异 辛 酯[J]. 现 代 农 药, 2005, 4(2): 12-13.

[16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 标准样品工作导则 第 3 部分 : 标准样品 定值和均匀性与稳定性评估: GB/T 15000.3—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.

[17] 徐华能. 多菌灵农药标准物质的研制[J]. 农 药, 2012, 51(3): 190-192.

[18] 黄亮, 刘志成, 朱萌萌, 等. 气相色谱-串联质谱法测定灌溉水中二甲四氯异辛酯的残留量[J]. 浙江农业科学, 2017, 58(3): 504-507.

[19] 许艳秋, 高立明, 夏丽娟, 等. 二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲 基 庚 酯 混 剂 的 气 相 色 谱 分 析[J]. 农 药 科 学 与 管 理, 2011, 32(4): 35-38.

[20] 张嘉坤, 武宪, 周旭东, 等. 二甲四氯异辛酯及其代谢物二甲四氯 在 玉 米 中 的 残 留 量 及 风 险 评 估[J]. 食 品 安 全 质 量 检 测 学 报, 2020, 11(20): 7544-7554.

(编辑: 顾林玲)

(上接第 27 页)

congeners[J]. Pharmaceuticals (Basel), 2022, 15(5): 563.

[10] WANG D, NI Y, XIE K. Aquaporin ZmTIP2;3 promotes drought resistance of maize through symbiosis with arbuscular mycorrhizal fungi[J]. Int J Mol Sci, 2024, 25(8): 4205.

[11] HU X H, SHEN S, WU J L. A natural allele of proteasome maturation factor improves rice resistance to multiple pathogens [J]. Nat Plants, 2023, 9(2): 228-237.

[12] 骆丹, 田慧, 张彩霞, 等. 植物立枯丝核菌根腐病研究进展[J]. 中 国 植 保 导 刊, 2020, 40(3): 23-31.

[13] 陈乐, 苗则彦, 孙柏欣, 等. 灰霉病菌抗药性研究进展[J]. 中 国 植 保 导 刊, 2020, 40(4): 21-30.

[14] 任红敏, 崔彦, 焦艳玲, 等. 17 种噻唑烷酮类化合物对几种植物病

原菌的抑制作用[C]//中国植物保护学会. 植物保护与现代农 业——中国植物保护学会 2007 年学术年会论文集. 北京: 中国农 业 科 学 技 术 出 版 社, 2007: 267-272.

[15] AHMED T, NOMAN M, JIANG H. Bioengineered chitosan-iron nanocomposite controls bacterial leaf blight disease by modulating plant defense response and nutritional status of rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Nano Today, 2022, 45: 101547.

[16] XU X, PANG Y, FAN X. Mitochondria in oxidative stress, inflammation and aging: from mechanisms to therapeutic advances [J]. Signal Transduct Target Ther, 2025, 10(1): 190.

[17] SIES H. Oxidative stress: a concept in redox biology and medicine [J]. Redox Biol, 2015, 4: 180-183.

(编辑: 顾林玲)