

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2022. 24. 024

固相萃取/液质联用法检测污水中14种毒品及代谢物

赵明明¹, 刘冬娴¹, 伍 岚², 刘 炜³, 贺江南¹, 陈志伟¹,
易荣楠¹

(1. 湖南警察学院 刑事科学技术系, 湖南 长沙 410138; 2. 株洲市公安局 刑侦支队,
湖南 株洲 412000; 3. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 建立了采用固相萃取/液质联用法检测污水中14种常见毒品及其代谢物的分析方法。水样经MCX固相萃取柱富集后,用超纯水净化,再分别使用甲醇与5%氨水甲醇溶液洗脱,氮吹定容后,采用液相色谱-串联质谱进行检测。结果表明,吗啡等14种常见毒品及其代谢物在1.0~500 ng/L、人口标记物可替宁在10~5 000 ng/L范围内线性良好, $R^2>0.999$,方法对毒品及其代谢物的检出限($S/N=3$)为0.2~0.5 ng/L,污水加标回收率范围为70.00%~115.57%。应用该方法对湖南省8家污水处理厂的进水口污水进行了检测,验证了该方法的可靠性,为进一步研究区域毒品滥用情况评估方法提供了参考依据。

关键词: 污水; 液相色谱-串联质谱; 毒品; 含量分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)24-0133-06

Solid Phase Extraction/Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Determination of 14 Drugs and Their Metabolites in Wastewater

ZHAO Ming-ming¹, LIU Dong-xian¹, WU Lan², LIU Wei³, HE Jiang-nan¹,
CHEN Zhi-wei¹, YI Rong-nan¹

(1. Criminal Technology Department, Hunan Police Academy, Changsha 410138, China; 2. Criminal Investigation Division, Zhuzhou Public Security Bureau, Zhuzhou 412000, China; 3. College of Environmental Science & Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: This paper established a method of solid phase extraction/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of 14 common drugs and their metabolites in wastewater. Wastewater samples were enriched by MCX solid phase extraction column, purified with ultrapure water, and eluted with methanol and 5% ammonia methanol solution respectively. After nitrogen blowing, ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was used for detection. The linearity of 14 common drugs and their metabolites was good when their concentrations were in the range of 1.0~500 ng/L and population marker cotinine was in the range of 10~5 000 ng/L. The correlation

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ2109); 湖南省教育厅科学研究重点项目(19A153、21A0605); 湖南警察学院高层次人才启动基金项目(2021KYQD05)

通信作者: 易荣楠 E-mail: yrn@hnu.edu.cn

coefficient R^2 was greater than 0.999, the detection limit (S/N of 3) of drugs and their metabolites was 0.2–0.5 ng/L, and the spike recovery rate of wastewater ranged from 70.00% to 115.57%. The method was applied to detect the inlet wastewater of 8 sewage treatment plants in Hunan Province, and the reliability of the method was verified, which provided a reference for further establishment of regional drug abuse assessment methods.

Key words: wastewater; LC-MS/MS; drugs; content determination

研究表明,毒品经人体吸收、代谢后,会以毒品原体或代谢物形式排入污水系统,通过检测污水中毒品原体及其代谢物的浓度,结合污水总量、服务人口数及毒品人体代谢动力学等参数,可计算药物的总消耗量和人均消耗量,以此推算地区毒品滥用情况和规律^[1-2]。污水毒情监测技术也已在世界各国蓬勃发展,成为衡量区域毒品滥用情况、考察毒品管控成效的主要指标之一,在禁毒实战中发挥着越来越重要的作用^[3-7]。

本研究在国内外已有污水中毒品及其代谢物检测方法基础上^[8-11],根据我国实际毒品滥用情况,选择吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、可待因、甲基苯丙胺、苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺(MDMA)、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺(MDA)、可卡因、苯甲酰爱康宁、氟胺酮、去甲氟胺酮、甲卡西酮作为污水中毒品及其代谢物的检测目标物,尼古丁代谢物可替宁为人口标记物^[12],对样品前处理及色谱条件等进行优化,建立了一种固相萃取/液质联用法同时测定污水中14种常见毒品及其代谢物的分析方法。该方法操作便捷、检出限低、准确性好,已较好地应用于湖南省内多个城市的实际污水样品检测。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

1 mg/mL 吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、可待因、甲基苯丙胺、苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、MDMA、MDA、可卡因、苯甲酰爱康宁、氟胺酮、去甲氟胺酮、甲卡西酮、可替宁标准品储备液,100 μg/mL 吗啡-D3、O⁶-单乙酰吗啡-D3、可待因-D3、甲基苯丙胺-D5、苯丙胺-D5、氯胺酮-D4、去甲氯胺酮-D4、MDMA-D5、MDA-D5、可卡因-D3、苯甲酰爱康宁-D3 氘代内标储备液及 1 mg/mL 可替宁-D3 氘代内标储备液,购自美国 Cerilliant 公司,实验中所用其他浓度工作液由上述浓度溶液用甲醇稀释得到,置于冰箱

中冷冻保存;甲酸、甲醇、乙腈、盐酸等试剂购自麦克林试剂公司。实验所用超纯水由 Milli-Q 系统(美国 Millipore 公司)制备。

1.2 主要仪器与设备

24 位负压固相萃取仪(上海靳澜仪器制造有限公司)、Oasis MCX 固相萃取柱(60 mg,美国 Waters 公司)、液相色谱-串联质谱联用仪(SCIEX UPLC-Triple Quad 5500+,美国 SCIEX 公司)、台式高速冷冻离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司)、调速振荡器(常州国华电器有限公司)、24 位水浴式氮吹仪(杭州菲跃仪器有限公司)。

1.3 对照品溶液配制

1.3.1 混合标准品工作液配制

1 μg/mL 混合标准品工作液(含可替宁 10 μg/mL):移取 10 μg/mL 吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、可待因、甲基苯丙胺、苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、MDMA、MDA、可卡因、苯甲酰爱康宁各 100 μL 及 100 μg/mL 可替宁标准品储备液 100 μL,用甲醇定容至 1 mL,混匀,密封,置于冰箱中冷冻保存。实验中所用其他浓度工作液由上述混合标准品工作液用甲醇稀释得到。

1.3.2 混合氘代内标液配制

25 ng/mL 混合氘代内标工作液(含可替宁-D3 250 ng/mL):移取 5 μg/mL 吗啡-D3、O⁶-单乙酰吗啡-D3、可待因-D3、甲基苯丙胺-D5、苯丙胺-D5、氯胺酮-D4、去甲氯胺酮-D4、MDMA-D5、MDA-D5、可卡因-D3、苯甲酰爱康宁-D3 混合氘代内标液 500 μL 及 100 μg/mL 可替宁-D3 内标液 250 μL,用甲醇定容至 100 mL,混匀,密封,置于冰箱中冷冻保存。

1.4 样品前处理方法

1.4.1 预处理

待测污水样品解冻并充分摇匀,取 45 mL 于具塞离心试管中,7 000 r/min 下离心 10 min。移取离心后样品上清液 40 mL 于具塞离心试管中,用盐酸

调节pH为2。加入80 μL 混合氘代内标(25 ng/mL, 含可替宁-D3 250 ng/mL),振荡30 min,混合均匀。

1.4.2 固相萃取

使用负压固相萃取装置,依次用6 mL甲醇和6 mL超纯水活化Oasis MCX固相萃取柱,控制流速为1 mL/min。移取经预处理的污水样品以1 mL/min流速通过固相萃取柱。取pH=2的超纯水3 mL淋洗固相萃取柱(1 mL/min),抽气至萃取柱干燥无水(30 min)。使用2 mL甲醇与4 mL 5%氨水甲醇溶液分别洗脱萃取柱(1 mL/min),收集洗脱液氮吹至近干,用200 μL 0.2%甲酸水溶液溶解,涡旋,溶解液经0.22 μm 微孔有机滤膜过滤,待LC-MS/MS分析。

1.5 仪器条件

1.5.1 色谱条件

液相柱:ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(1.7

μm ,2.1 mm \times 100 mm);柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;流速:0.35 mL/min;进样量:5 μL ;A相为0.2%甲酸乙腈溶液,B相为0.2%甲酸水溶液。

梯度洗脱程序:0~6 min(10%A,90%B),6~6.2 min(25%A,75%B),6.2~8.2 min(90%A,10%B),8.2 min(10%A,90%B)。

1.5.2 质谱条件

离子源:电喷雾离子源,正离子模式(ESI+);

离子源温度:550 $^{\circ}\text{C}$;

离子喷雾电压:5.5 kV;

检测方式:多反应监测模式(MRM)。

每个化合物分别选择两对母离子/子离子对作为定性离子对,检测目标物的具体定性离子对、定量离子对、裂解电压、碰撞能量(CE)和保留时间如表1所示。

表1 检测目标物质谱参数

Tab.1 Mass spectrometry parameters of target substances

目标物	定量离子对(m/z)	定性离子对(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV	保留时间/min
吗啡	286.1/201.1	286.1/201.1	120	36	1.21
		286.1/165.1		53	
O ⁶ -单乙酰吗啡	328.2/165.1	328.2/211.1	90	36	3.10
		328.2/165.1		52	
甲基苯丙胺	150.1/91.1	150.1/119.1	30	16	3.34
		150.1/91.1		27	
苯丙胺	136.1/91.1	136.1/119.1	40	13	2.91
		136.1/91.1		23	
氯胺酮	238.1/125.0	238.1/207.1	40	21	4.59
		238.1/125.0		39	
去甲氯胺酮	224.1/125.0	224.1/207.1	40	18	4.30
		224.1/125.0		35	
MDMA	194.1/163.1	194.1/163.1	35	18	3.47
		194.1/105.1		34	
MDA	180.1/133.1	180.1/133.1	40	25	3.09
		180.1/105.1		30	
可卡因	304.2/182.1	304.2/182.1	60	28	6.68
		304.2/150.1		34	
苯甲酰爱康宁	290.1/168.1	290.1/168.1	70	28	4.21
		290.1/105.0		41	
甲卡西酮	164.0/146.0	164.0/146.0	60	12	2.28
		164.0/130.0		34	
可待因	300.2/165.1	300.2/199.1	140	41	2.38
		300.2/165.1		57	
氟胺酮	222.1/109.0	222.1/191.1	62	20	3.72
		222.1/109.0		40	
去甲氟胺酮	208.0/109.0	208.0/163.0	60	35	3.33
		208.0/109.0		22	
可替宁	177.0/80.0	177.0/98.0	40	30	0.99
		177.0/80.0		25	

2 结果与分析

2.1 色谱分离

空白水样添加 14 种常见毒品及其代谢物和内标物 50 ng/L,可替宁 500 ng/L,经处理后进行 LC-MS/MS 检测,在该色谱条件下,15 种待测物均得到分离,特异性良好,色谱图见图 1。

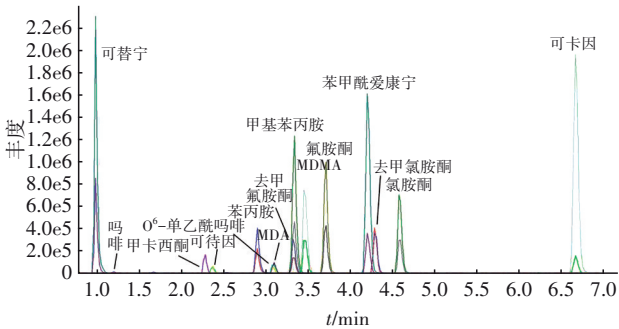


图1 待测物色谱图

Fig.1 Typical chromatogram of target substances

表2 15种检测目标物对应的线性方程

Tab.2 Linear equations of 15 target substances

目标物	线性范围/(ng·L ⁻¹)	线性方程	R ²	检出限 LOD/(ng·L ⁻¹)	定量限 LOQ/(ng·L ⁻¹)
吗啡	1.0 ~ 500	Y=0.023 46X+0.009 39	0.999 73	0.5	1.0
O ⁶ -单乙酰吗啡	1.0 ~ 500	Y=0.030 98X+0.009 05	0.999 62	0.5	1.0
可待因	1.0 ~ 500	Y=0.019 85X+0.004 22	0.999 73	0.5	1.0
甲基苯丙胺	1.0 ~ 500	Y=0.031 21X+0.009 36	0.999 75	0.2	1.0
苯丙胺	1.0 ~ 500	Y=0.031 59X+0.014 55	0.999 77	0.5	1.0
氯胺酮	1.0 ~ 500	Y=0.022 45X+0.009 36	0.999 46	0.5	1.0
去甲氯胺酮	1.0 ~ 500	Y=0.024 00X+0.003 37	0.999 85	0.5	1.0
MDMA	1.0 ~ 500	Y=0.021 61X+0.003 84	0.999 57	0.3	1.0
MDA	1.0 ~ 500	Y=0.022 96X+0.006 10	0.999 83	0.5	1.0
可卡因	1.0 ~ 500	Y=0.045 94X+0.009 96	0.999 25	0.2	1.0
苯甲酰爱康宁	1.0 ~ 500	Y=0.022 11X+0.001 79	0.999 90	0.2	1.0
甲卡西酮	1.0 ~ 500	Y=0.006 50X+0.002 85	0.999 47	0.5	1.0
氟胺酮	1.0 ~ 500	Y=0.030 65X+0.011 08	0.999 16	0.3	1.0
去甲氟胺酮	1.0 ~ 500	Y=0.027 57X+0.010 93	0.998 80	0.5	1.0
可替宁	10 ~ 5 000	Y=0.001 90X+0.041 32	0.999 12	0.5	1.0

2.3 加标回收率及精密度

取与待测样品等量的超纯水,添加混合标准品工作液,得到可替宁质量浓度分别为 10、100、2 500 ng/L(其余检测目标物浓度分别为 1、10、250 ng/L)的低、中、高三个浓度的样品各 5 份,进行 LC-MS/MS 检测,按照回归方程计算样品中各待测成分的含量,并计算回收率。以低、中、高浓度样品同日内测定 5 次计算日内精密度,5 日内重复测定 5 次计算日间精密度,结果见表 3。可见,加标回收率为

2.2 回归方程与线性范围

在空白水样中添加混合标准品工作液,使其中可替宁质量浓度分别为 10、20、50、100、200、500、1 000、2 000、5 000 ng/L,其余检测目标物的质量浓度分别为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 ng/L,作为空白添加样品,进行 LC-MS/MS 检测。

以待测物与对应氘代物色谱峰面积之比为 Y(甲卡西酮对应甲基苯丙胺-D5、氟胺酮对应氯胺酮-D4、去甲氟胺酮对应去甲氯胺酮-D4)、待测物浓度为 X 进行线性回归,各待测成分分别在 1.0~500 ng/L 和 10~5 000 ng/L 范围内线性关系良好,线性方程如表 2 所示。以色谱峰高相当于基线噪音 3 倍的浓度为检出限,以色谱峰高相当于基线噪音 10 倍的浓度为定量限,14 种常见毒品及其代谢物的检出限为 0.2~0.5 ng/L、定量限为 1.0 ng/L,可替宁的检出限为 0.5 ng/L、定量限为 1.0 ng/L。

84.62%~97.03%。

表3 回收率及精密度

Tab.3 Recovery and precision

目标物	添加量/(ng·mL ⁻¹)	回收率/%	日内精密度/%	日间精密度/%
吗啡	1	84.62	6.37	8.13
	10	91.24	6.01	7.62
	250	89.68	5.21	7.66
O ⁶ -单乙酰吗啡	1	94.82	4.31	4.59
	10	94.63	4.65	7.15
	250	96.02	3.88	6.34

续表3 (Continued)

目标物	添加量/ (ng·mL ⁻¹)	回收 率/%	日内精密 度/%	日间精密 度/%
可待因	1	86.69	5.55	7.87
	10	89.92	4.58	7.12
	250	94.67	4.96	7.03
甲基苯丙 胺	1	94.88	2.12	1.93
	10	96.26	3.06	1.98
	250	97.03	2.25	2.06
苯丙胺	1	93.20	4.02	5.66
	10	95.46	3.69	5.54
	250	91.51	4.63	5.91
氯胺酮	1	90.30	3.94	3.98
	10	92.65	3.41	4.05
	250	90.56	3.56	3.82
去甲氯胺 酮	1	92.36	5.65	4.96
	10	91.08	4.03	5.42
	250	93.97	4.56	5.31
MDMA	1	92.64	3.01	2.51
	10	94.42	3.65	1.74
	250	93.26	2.45	2.06
MDA	1	90.56	4.61	6.22
	10	90.12	4.02	4.39
	250	91.33	5.06	4.93
可卡因	1	92.65	1.62	3.06
	10	94.03	2.00	1.98
	250	95.66	2.15	2.28
苯甲酰爱 康宁	1	95.63	3.66	3.21
	10	94.51	3.24	3.57
	250	93.98	2.93	3.07
甲卡西酮	1	90.64	4.21	4.56
	10	92.65	4.06	4.33
	250	93.36	4.02	3.91
氟胺酮	1	89.64	3.20	4.11
	10	92.56	2.93	3.15
	250	93.08	3.03	3.61
去甲氟胺 酮	1	92.23	5.12	5.19
	10	95.20	5.07	5.11
	250	90.64	5.24	4.97
可替宁	10	95.66	1.64	2.08
	100	95.42	1.52	1.73
	2 500	96.21	1.71	1.69

2.4 稳定性

配制低、中、高三个浓度的样品,分别在4℃进样盘放置24 h、室温放置24 h和经反复冻融3次处理,然后进行LC-MS/MS检测,每一质量浓度平行测定5个样本。结果表明,15种待测物在不同条件下均具有较好的稳定性,偏差均在±15%范围内。

2.5 方法应用

将本研究建立的固相萃取/液质联用法检测污

水中常见毒品及其代谢物的方法应用于实际污水样品的检测,经检测,该方法对某污水厂进水口污水样品的加标回收率范围为70.00%~115.57%。采取湖南省8个城市的污水处理厂进水口样品(S1~S8),进行LC-MS/MS检测,所有样品内标均能正常出峰,各待测物的浓度检测结果如表4所示。

表4 污水样品中常见毒品及其代谢物浓度

Tab.4 Concentrations of common drugs and their metabolites in wastewater samples ng·L⁻¹

目标物	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
吗啡	9.56	12.50	5.20	22.55	14.21	9.69	16.78	11.47
可待因		6.58	3.12		1.17	4.20	6.77	12.03
甲基苯丙 胺		8.43	2.38	16.35	13.57	4.25		
苯丙胺				6.90				
氯胺酮		3.65	1.51	0.72		6.00		
去甲氯 胺酮			0.55					
甲卡西 酮				0.93				
氟胺酮				2.67				
可替宁	2 838.00	2 181.18	1 804.06	2 370.51	1 284.90	1 381.69	2 931.07	3 151.04
注: O ⁶ -单乙酰吗啡、MDMA、MDA、可卡因、苯甲酰爱康宁、去甲氟胺酮均未检出。								

3 结论

建立了一种固相萃取/液质联用法同时测定污水中14种常见毒品及其代谢物的方法,对人口标记物可替宁和14种毒品及其代谢物的测定结果有良好的线性关系, $R^2>0.999$,毒品及其代谢物检出限为0.2~0.5 ng/L,可替宁检出限为0.5 ng/L,对超纯水的回收率范围为84.62%~97.03%,实际污水样品的加标回收率范围为70.00%~115.57%。该方法对15种目标物分离完全,峰型好,回收率良好,可同时准确检测污水中常见毒品及其代谢物的浓度,为常见毒品的滥用情况评估提供高效、便捷、准确的检测方法。应用该方法测定了8个城市不同污水处理厂的污水样品,具有较高的准确度和可靠性。

参考文献:

[1] ZUCCATO E, CHIABRANDO C, CASTIGLIONI S, et al. Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse [J]. Environmental Health: a Global Access Science Source, 2005, 4(1):14-21.

- [2] ASIMAKOPOULOS A G, KANNAN P, HIGGINS S, *et al.* Determination of 89 drugs and other micropollutants in unfiltered wastewater and freshwater by LC-MS/MS: an alternative sample preparation approach [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409 (26):6205-6225.
- [3] 张艳, 张婷婷, 郭昌胜, 等. 北京市城市河流中精神活性物质的污染水平及环境风险[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(6):845-853.
- ZHANG Yan, ZHANG Tingting, GUO Changsheng, *et al.* Pollution status and environmental risks of illicit drugs in the urban rivers of Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29 (6) : 845-853 (in Chinese).
- [4] 陈培培, 杜鹏, 周子雷, 等. 污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证[J]. *环境科学*, 2018, 39 (8): 3736-3743.
- CHEN Peipei, DU Peng, ZHOU Zilei, *et al.* Optimization and validation of the analytical method to detect new psychoactive substances in wastewater [J]. *Environmental Science*, 2018, 39 (8) : 3736-3743 (in Chinese).
- [5] 曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 等. 污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势[J]. *环境科学*, 2021, 42(12): 5912-5920.
- CAO Yu, DONG Xiaotang, SHAO Xueting, *et al.* Long-term trends in illicit drugs abuse in the city assessed by wastewater analysis [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(12): 5912-5920(in Chinese).
- [6] LIU S Y, YU W J, WANG Y R, *et al.* Tracing consumption patterns of stimulants, opioids, and ketamine in China by wastewater-based epidemiology [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28:16754-16766.
- [7] GUSHGARI A J, VENKATESAN A K, CHEN J, *et al.* Long-term tracking of opioid consumption in two United States cities using wastewater-based epidemiology approach[J]. *Water Research*, 2019, 161:171-180.
- [8] 李清雪, 王钊, 祁迹. 萃取/液相色谱同时检测污水中20种药物活性物质[J]. *中国给水排水*, 2015, 31 (14):112-115.
- LI Qingxue, WANG Zhao, QI Ji. Simultaneous determination of 20 PhACs in sewage by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(14): 112-115(in Chinese).
- [9] 王婧媛, 侯臣之, 花镇东, 等. SPE-UPLC-MS/MS同时检测污水中多种滥用药物及其代谢物[J]. *中国药科大学学报*, 2020, 51(3):305-312.
- WANG Jingyuan, HOU Chenzhi, HUA Zhendong, *et al.* Simultaneous determination of illicit drugs and their metabolites in wastewater by SPE-UPLC-MS/MS [J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2020, 51 (3):305-312(in Chinese).
- [10] KRIZMAN-MATASIC I, KOSTANJEVECKI P, AHELM, *et al.* Simultaneous analysis of opioid analgesics and their metabolites in municipal wastewaters and river water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1533:102-111.
- [11] 黄晴, 胡胜华, 杨道兵, 等. 微萃取柱进样结合气相色谱-串联质谱法用于污水中4种常见毒品的测定[J]. *分析化学*, 2022, 50(1):153-161.
- HUANG Qing, HU Shenghua, YANG Daobing, *et al.* Determination of four kinds of illicit drugs in wastewater by micro-extraction tube injection coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(1):153-161 (in Chinese).
- [12] 侯臣之, 花镇东, 徐鹏, 等. 基于污水分析法的毒情评估研究及应用进展[J]. *中国药科大学学报*, 2018, 49(4):502-508.
- HOU Chenzhi, HUA Zhendong, XU Peng, *et al.* Research and application progress on evaluation of the abuse of illicit drugs based on wastewater analysis [J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2018, 49 (4):502-508(in Chinese).

作者简介:赵明明(1987-),男,湖南吉首人,硕士,讲师,一级主任科员,主要研究方向为毒物毒品检验,主持或参与省部级科研课题5项,发表学术论文20余篇。

E-mail:530429713@qq.com

收稿日期:2022-03-13

修回日期:2022-05-04

(编辑:孔红春)