

文章编号: 0254-5357(2009)02-0151-06

土壤中有机氯农药残留的分析技术研究进展

陈卫明^{1,2}, 邓天龙^{1,3*}, 张勤², 李庆霞²

- (1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;
2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
3. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 文章总结了近年来土壤中有机氯农药残留分析的样品前处理和测定方法的研究进展, 重点阐述微波萃取法、加速溶剂萃取法、固相萃取法、固相微萃取法、基质固相分散萃取法、超临界流体萃取法等前处理技术及气相色谱技术、气相色谱-质谱联用技术等 在土壤中有 机氯农药残留分析中的应用, 指出了未来的发展趋势。

关键词: 有机氯农药残留; 土壤; 样品前处理方法; 分析技术

中图分类号: 0656.31; X131.3 **文献标识码:** A

Progresses on Organochlorine Pesticide Residue Analysis for Soil Samples

CHEN Wei-ming^{1,2}, DENG Tian-long^{1,3*}, ZHANG Qin², LI Qing-xia²

- (1. College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
3. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The danger of organochlorine pesticide residue (OCPs) for ecological environment and human health is obvious. In this paper, progresses on sample preparation and analytical techniques and methods for OCPs in soil samples were reviewed. The main contents of the paper include sample preparation techniques of microwave extraction (ME), accelerated solvent extraction (ASE), solid phase extraction (SPE), solid phase micro extraction (SPME), matrix solid-phase dispersion extraction (MSPDE), supercritical fluid extraction (SFE), and the analytical techniques of gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The new development trends on this research area in the future were also pointed out.

Key words: organochlorine pesticides; soil; sample preparation method; analysis technology

土壤作为农业生态系统中物质与能量交换的载体,是人类赖以生存的物质基础。20 世纪 40 ~ 60 年代,有机氯农药在全球广泛应用,造成土壤严重污染。有机氯农药属于持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs),具有致癌、致畸、致突变作

用,易导致生物体内内分泌紊乱、生殖及免疫功能失调、发育紊乱等严重疾病^[1]。在《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中首批受控需要采取全球性行动的 12 种污染物中,有 9 种是有机氯类农药。尽管有机氯农药被禁用多年,由于其化学稳定性强、难降解,

收稿日期: 2008-11-19; 修订日期: 2009-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40573044); 四川省应用基础研究基金项目资助(05JY029-089-1); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助(AS2007J5)

作者简介: 陈卫明(1982-),女,吉林梅河口人,在读硕士研究生,分析化学专业。E-mail: chenweiming320@163.com。

通讯作者: 邓天龙(1966-),男,四川仪陇人,教授,博士生导师,主要从事矿产资源综合利用和环境污染化学研究。E-mail: tldeng@isl.ac.cn。

具有长期残留性、生物蓄积性,在全球范围的各种环境介质(土壤、大气、江河、海洋、底泥等)以及动植物组织器官和人体中仍被检出,残留污染问题十分严峻。因此,注重土壤中有机氯农药残留的分析监测将有助于更深入地揭示农药在土壤中的动态及污染状况,这对于生态环境保护具有十分重要的意义。本文着重归纳总结了近年来土壤中有机氯农药残留的前处理方法及测定技术的研究进展情况。

1 土壤中有机氯农药残留样品的前处理方法

样品前处理是农药残留分析的核心。农药残留分析程序通常是:水溶性溶剂提取、非水溶性溶剂再分配、固相吸附柱净化,然后气相色谱或液相色谱检测,可见样品前处理至关重要;然而土壤中农药残留的提取一直是分析工作的薄弱环节,究其原因主要是大多数农药与土壤有较强的耦合。土壤中残留农药的常规提取方法有索氏萃取法(S Soxhlet)、振荡提取法、超声萃取法等^[2];近年来,新的前处理技术不断涌现,如微波萃取法(Microwave Extraction, ME)、加速溶剂萃取法(Accelerated Solvent Extraction, ASE)、固相萃取法(Solid Phase Extraction, SPE)、固相微萃取法(Solid Phase Micro Extraction, SPME)、基质固相分散萃取法(Matrix Solid-phase Dispersion Extraction, MSPDE)、超临界流体萃取法(Supercritical Fluid Extraction, SFE)等,大大提高了提取效率,同时降低了有毒有机试剂对环境的污染。

1.1 微波萃取

Ganzler等^[3]于1986年首次应用微波从污染土壤中提取有机化合物。微波萃取(ME)是利用微波辐射激发极性分子转动,辅之精确温控控制对样品中的目标成分进行选择性的萃取,具有简便快速、试剂用量少、能耗低、制样精密度好、回收率高及批样处理和全封闭无污染等优点,是固体中半挥发性有机物定性定量测定的一种很好的前处理技术,在环境样品分析领域已广泛应用于土壤、沉积物中农药残留的分析^[4]。

Lopez-Avila等^[5]研究了微波萃取在不同条件下对泥土样品中有机污染物提取实验,比较了多种溶剂的萃取效率,结果表明,以丙酮/正己烷(体积比1:1)作溶剂,在115℃下、萃取5~15 min,除苯甲酸和碱性化合物外,其他有机物萃取效果良好,回收率均大于80%。Fuentes等^[6]采用微波萃取-气相色谱法检测了农田土壤中多种农药残留量。作者对微波萃取的实验条件进行优化,针对1.00 g土壤样品,用50%的乙腈混匀后,5 mL正己烷作为萃取溶剂,在250 W下萃取2 min,900 W萃取10 min,控制最高温度130℃,得到了满意的结果。12种农药的回收率均在

较好范围,相对标准偏差(RSD)小于9%,检出限0.004~0.036 μg/g。戴晖^[7]用微波萃取技术提取土壤中的六六六、滴滴涕8种有机氯农药,并应用于实际土壤样品的测定,该法的提取时间为7 min,色谱分析只需11 min,萃取回收率为90%~105%,RSD小于10%,检出限0.005~0.010 mg/kg;与传统的索氏萃取法相比,结果无显著差异,但微波萃取法大为节省有机溶剂消耗量和提取时间。由此可见,微波萃取技术因其快速、高效的特点,在大批量土壤样品的有机污染物的提取中具有很好的应用前景。

1.2 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(ASE)是在高温(50~200℃)和加压(10.3~20.6 MPa)条件下的常规溶剂萃取法;样品密封在高压不锈钢提取仓内,经过起始的加热过程,样品在静态下与加压的溶剂相互作用,再用压缩氮气将提取液吹扫至收集瓶中。ASE用于固体或半固体样品中多种农药的提取具有自动化、省时、省溶剂、安全的特点,现已被美国EPA列为固体样品处理的标准方法之一^[8]。

HU等^[9]采用加速溶剂萃取-气相色谱/质谱(ASE-GC/MS)联用技术分析了包含有机氯农药在内的33种农药残留量,33种农药的回收率介于70%~120%,RSD小于20%,检出限0.005~0.05 mg/kg,表明该萃取方法准确、灵敏、高效。Hubert等^[10]采用ASE技术分析德国莱比锡地区土壤中的持久性有机污染物的残留量。实验优化了ASE最佳萃取条件,即以甲苯为萃取溶剂,在系统压力15 MPa、炉温80~140℃(平均RSD 10.7%)条件下循环3次萃取35 min。结果表明,该法提取效果好于索氏提取,而且省时省溶剂,毒性小。硫与有机氯农药的溶解特性相似,进行残留分析时常常成为有机氯农药的共提物,干扰有机氯农药的测定。施治等^[11]用ASE法处理含硫沉积物中16种有机氯农药,将10.00 g含硫沉积物与10 g无水Na₂SO₄及2 g铜粉混合,用正己烷/二氯甲烷(体积比1:1)在125℃、10.3 MPa条件下进行提取,主要7种有机氯农药的回收率为75%~91%,且该法铜粉脱硫后有效地消除了硫的干扰,简化了分析中除硫的操作。黄园英等^[12]采用ASE技术,用丙酮/正己烷(体积比1:1)作为提取溶剂,在系统压力10.3 MPa、炉温100℃条件下静态萃取5 min,循环2次萃取,联合气相色谱法对土壤中20种多氯联苯、有机氯农药进行测定,20种化合物的回收率为70.7%~98.0%,RSD为2.19%~10.8%,检出限0.33~0.94 ng/g;与索氏萃取法相比,提取时间由16 h缩短至0.5 h,提取溶剂消

耗量从150 mL降低至40 mL。结果表明,该法萃取时间短,溶剂用量少,萃取效率高,操作安全可靠,适宜于土壤中有机污染物萃取。

1.3 固相萃取

固相萃取(SPE)主要适用于富集水中的中等挥发性和难挥发性有机物,属于吸附萃取法中使用较为广泛的一种提取净化法,也可用于检测土壤、气体等样品。在萃取过程中,高效、高选择性的固定相对分析物的吸附力大于样品基液,从而将目标化合物与基液分离。SPE能消除传统的液-液萃取中出现的乳化现象,具有净化效果好、溶剂用量少、可自动化批量处理、方法重现性好及可在线联用等优点,目前已广泛应用于土壤和沉积物等样品中农药残留分析的净化过程。

Browska等^[13]运用氧化铝、硅胶、表面改良硅胶填料以及联合填料的SPE技术净化土壤样品和沉积物中多种有机污染物,有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃等被分析物与干扰组分均达到良好的分离,表明SPE技术是一种行之有效的净化方法。Koichi等^[14]用ASE技术和SPE-GPC-GC/MS联用技术测定了生物器官组织中包含有机氯农药在内的59种农药残留量,结果表明,采用凝胶渗透色谱(GPC)结合固相萃取的净化方法,有效地去除了样品中脂肪、色素等大分子,方法准确快速、灵敏度高,可用于常规分析。封棣等^[15]用Florilil固相萃取柱(1 g),以丙酮/正己烷(体积比1:1)为洗脱液(15 mL),联合气相色谱技术测定中草药及其种植土壤中多种有机氯农药残留量。其中土壤样品中13种有机氯农药的加标回收率为94.2%~104.4%,RSD为1.1%~7.0%。佟玲等^[16]比较了磺化法和4种不同填料的SPE法对土壤样品的净化效果。结果表明,使用磺化法净化,狄氏剂、异狄氏剂的加标回收率均低于20%,而选取3 g弗罗里硅土和0.5 g石墨化碳黑混合填料的SPE法净化时,22种有机污染物的回收率为68%~106%,RSD小于7.7%,测定结果满足农药残留分析的检测要求。研究表明,该净化方法操作简便,高效快速,适用范围广,克服了磺化时酸不稳定、化合物损失的缺点,并减少了溶剂的消耗,一定程度上避免了对环境的污染。

1.4 固相微萃取

1989年,加拿大Waterloo大学Hawthorne等^[17]在固相萃取技术的基础上首先提出了固相微萃取(SPME)技术。该技术利用石英纤维表面的色谱固定相和分析组分之间的吸附平衡,将组分从样品基质中萃取富集,完成样品前处理过程。SPME是一种无溶剂萃取技术,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,样品取量少,无需进一步净化加之SPME装置精

巧、携带方便,在农药残留分析中有很好的应用前景,尤其是应用于现场采样分析和对样品进行定性分析及初步筛选方面优势明显。目前SPME可与气相色谱、液相色谱等分析技术联用,适于分析挥发性和难挥发性有机物。值得指出的是,SPME应用于土壤样品的研究中,常因土壤溶液中大量复杂的有机物质影响目标化合物的吸附行为,导致定量的准确性和重现性稍差。近年来,SPME应用于土壤中有机氯农药残留的分析有了新的进展。

Doong等^[18]利用顶空固相微萃取(HS-SPME)技术,结合气相色谱法检测土壤中18种半挥发性有机氯农药残留量。作者采用100- μm (PDMS)和65- μm (PDMS-DVB)两种固相萃取纤维,在70℃下萃取水稀释的土壤样品5 mL,结果表明两种萃取纤维均具有较好的萃取效率,有机氯农药含量在0.2~4.0 ng/g具有良好的线性范围,回收率为68%~127%,RSD小于25%,检出限0.06~0.65 ng/g。Maria等^[19]首次将HS-SPME用于土壤中有机氯、拟除虫菊酯36种农药残留的同时检测。作者选用PA萃取纤维头,取超纯水稀释的土壤样品0.5 mL,在100℃下萃取吸附30 min,结合气相色谱-微池电子捕获检测器(GC- μECD)联用技术,测得两组农药化合物的线性范围均超过2个数量级,RSD小于14%,检出限为ng/g级,且大部分农药的加标回收率大于70%,表明该法具有较高的准确度和重现性,对环境土壤中农药残留的检测具有很好的应用前景。

1.5 基质固相分散萃取

基质固相分散萃取(MSPDE)是美国Louisiana州立大学的Barker教授于1989年提出的一种在固相萃取基础上改进后的简单、高效的萃取技术。该技术将样品与适量的固体基质(硅胶、弗罗里硅土、C18、C8等)研磨,使样品吸附在固定基质上,混匀制成半固态作为填料装柱,然后选择合适的有机溶剂洗脱固定相,将各种待测物洗脱下来。其优点是样品匀化、提取、净化一步完成,避免了传统的样品前处理中样品匀化、转溶、乳化、浓缩等造成的待测物损失,适用于各种分子结构和极性农药的提取净化,尤其适合处理用溶剂萃取和固相萃取效果不佳且很难匀浆和均质的样品。QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)法是Anastassiadas等^[20]于2003年基于基质固相分散萃取技术建立的农药多残留检测技术,具有操作简单、快速、试剂用量小、费用低等特点。Steven等^[21]于2005年提出了改良的QuEChERS逆基质固相分散净化法,进一步提高了方法的适用性。

Consuelo等^[22]用MSPDE法处理下水道淤泥样品,将淤泥与氧化铝充分研磨后装入小柱,二氯甲烷

超声洗脱,结合固相萃取-GC/MS联用技术对有机氯农药进行检测,方法简便、准确,检出限为 0.03 ng/g ($4,4'$ -DDE) $\sim 0.7\text{ ng/g}$ (异狄试剂)。申中兰等^[23]运用 MSPDE 技术,以弗罗里硅土为分散剂,联合加速溶剂萃取-气相色谱法同时测定了土壤中 16 种有机氯农药残留量,并用于我国南方不同地域的 72 个实际土样样品的测定。该法简化了样品的前处理过程,达到一步提取和净化的效果,将提取液直接用于分析,该方法的回收率为 $77.3\% \sim 101.3\%$,检出限 $0.01 \sim 0.04\text{ ng/g}$,满足了土壤中有机氯农药残留测定的要求。Lesueur 等^[24]比较了 QuEChERS 法和其他 3 种萃取方法联合 GC-MS、HPLC-MS/MS 技术检测土壤样品中 24 种农药残留量。4 种萃取法 (QuEChERS、PLE、END12393、USE) 的待测物线性范围分别为 $20 \sim 4000\text{ ng/g}$ 、 $20 \sim 4000\text{ ng/g}$ 、 $4 \sim 800\text{ ng/g}$ 、 $7 \sim 1400\text{ ng/g}$,回收率分别为 $27.3\% \sim 120.9\%$ 、 $12.2\% \sim 153.2\%$ 、 $6.8\% \sim 108.1\%$ 、 $10.9\% \sim 96.3\%$,RSD 均小于 20% ,表明 QuEChERS 法具有较高的灵敏度和提取效率。张卢军等^[25]改进了 QuEChERS 逆基质固相分散净化法,建立了逆固相基质分散净化-GC/MS 联用法快速、简便测定土壤中六氯苯 (HCB) 残留量的方法,其研究结果表明,六氯苯的浓度在 $0.05 \sim 5\text{ mg/L}$ 呈现出较好的线性关系,相关系数为 0.9995 ,检出限 $0.3\text{ }\mu\text{g/kg}$,定量限 $0.9\text{ }\mu\text{g/kg}$,在 0.89 、 1.78 、 8.90 mg/kg 三个水平的平均加标回收率分别为 106.6% 、 108.2% 和 108.1% 。该法经济、高效、实用,适合大批量样品中六氯苯的快速检测。

1.6 超临界流体萃取

超临界流体萃取 (SFE) 是利用超临界条件下流体良好的溶解特性和传质特性的特点,实现被测物从样品中分离的技术。Capriel 等^[26]于 1986 年首次将该技术用于农药残留分析。SFE 最常用的超临界流体是 CO_2 ,SFE 特别适于分析在超临界 CO_2 中具有高溶解性的非极性和中极性化合物,为了提高极性较强化合物的萃取率,可添加适量的极性改性剂以增加对强极性物质的溶解能力。与传统萃取技术相比,SFE 技术可在低温下提取分离,从而减少和防止热敏成分的氧化和逸散,并能同时完成萃取和分离两步操作,具有分离效率高、节省溶剂、高效快速、选择性好、易于自动化和环境友好等优点。目前 SFE 可与气相色谱、气相色谱-质谱、薄层色谱、高效液相色谱及超临界流体色谱等技术联用,在环境样品的预处理方面发展迅速,应用甚广^[27]。

Synder 等^[28]比较了 SFE、超声波萃取法和索氏萃取法提取土壤中 6 种有机氯和 6 种有机磷农药,结果表明,索氏萃取法平均回收率为 94.7% ,RSD 为 4.47% ,溶剂用量 300 mL ,耗时 22 h ;超声波萃取法平均回收率为 93.1% ,RSD 为 7.42% ,溶

剂量量 120 mL ,耗时 2 h ;SPE 平均回收率为 91.6% ,RSD 为 2.94% ,溶剂用量 75 mL ,耗时 1 h ,可见 SFE 具有明显优势。Goncalves 等^[29]采用 SFE 萃取技术和 GC-MS/MS 联用技术检测土壤中有有机氯、有机磷等多种农药残留量,作者通过优化萃取条件取得了满意的结果,该方法的萃取效率为 $80.4\% \sim 106.5\%$,检出限 $0.1 \sim 3.7\text{ ng/g}$,RSD 为 $4.2\% \sim 15.7\%$,表明该法适合用于环境土壤样品中痕量有机氯农药残留的分析。

值得指出的是,SFE 也存在装置较复杂、成本较高、对于较强极性物质萃取不甚理想等因素,在一定程度上限制了其推广应用;但与传统的前处理方法相比,SFE 法仍然优势明显,如 SFE 为非溶剂提取,无需净化,且易于实现自动化,是未来农药残留分析前处理技术研究的重要发展方向。

2 土壤中有机氯农药残留的分析技术

2.1 气相色谱法

气相色谱法 (Gas Chromatography, GC) 用于检测易气化且气化后不易分解的有机物质,具有灵敏度高、选择性强、操作简便、快速等优点,目前农药残留物检测近 70% 采用该法^[30]。近年来,高效、分离能力强、灵敏度高的毛细管柱取代了以往的填充柱,气相色谱分析有了一次技术上的飞跃。随着毛细管柱和进样系统的不断完善,高灵敏度和高选择性检测器的出现使得农药残留检出限大大降低,毛细管气相色谱的应用更加广泛。目前,国内外针对有机氯农药残留分析时,GC 法常采用电子捕获检测器进行检测,如前已述的相关处理技术和 GC 联用的方法,如微波萃取-气相色谱法^[5-7]、加速溶剂萃取-气相色谱法^[11-12]、固相萃取-气相色谱法^[15]、加速溶剂萃取-固相萃取-气相色谱法^[16]、固相微波萃取-气相色谱法^[18-19]、基质固相分散萃取-加速溶剂萃取-气相色谱法^[23]等,这些联用技术大大提高了分析效率,分析结果的精密性、准确性,能够满足农药残留检测的要求,为环境质量评价提供有利的技术支撑。

1984 年开发出一种新的多维气相色谱方法——全二维气相色谱 (Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography, GC \times GC) 是气相色谱技术的一次突破性进展。由于其突出的分离性能而受到广泛关注,具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高 (比一维色谱提高 $20 \sim 50$ 倍)、分析时间短、定性可靠等优点^[31],适合分离复杂的混合物。Zrostkou 等^[32]用 GC \times GC 法研究水果中多种农药残留的痕量分析时,标准曲线的线性、峰面积的再现性及在二维色谱上的保留时间都取得很好的结果。值得指出的是,尽管 GC 法在农药残留检测中

已有应用的报道,但GC法只依靠保留时间定性的方法对有机化合物的确认尚具有不确定性,还需要依靠其他方法对检测结果进行进一步确认。

2.2 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱(Gas Chromatography - Mass Spectrometry, GC-MS)联用技术已相对成熟,它兼具气相色谱高分离效能和质谱准确鉴定化合物结构的特点,克服了气相色谱定性的局限性,可达到同时定性定量检测的目的,而且质谱的多种扫描方式和质量分析技术可选择性地检测所需目标化合物的特征离子,具有选择性高、干扰少等优点,在农药残留分析中应用甚广^[9,14,22,25,29]。国外许多学者针对有机氯农药使用GC-ECD检测,并对分析结果采用GC-MS确认,排除样品中农药残留假阳性结果的可能性^[33-35]。

Pedro等^[36]用GC-MS法检测河口沉积物中的11种有机氯农药残留,并与GC-ECD的检测结果相比较,GC-ECD测得的检出限为0.01~0.26 ng/g;而GC-MS法的检出限为0.005~0.11 ng/g,线性范围可达5~6个数量级(最高1000 ng/g),适合有机氯农药残留的常规检测。李娟等^[37]用微波萃取结合Florisisil固相萃取小柱净化的前处理技术,GC-MS法选择离子监测(SIM)模式测定土壤中的15种有机氯农药,以保留时间、选择离子及其相对丰度定性,外标法定量,作者以低限加标样品的3倍信噪比确定方法的检出限,以1 mg/L添加水平测定样品的回收率和RSD,大大降低了土壤样品的背景干扰,提高了分析的灵敏度,结果表明,15种有机氯农药的回收率为75.5%~103%,RSD为1.07%~9.03%,方法检出限为0.01 µg/kg。

近年来,Arrebola等^[38]报道了气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法一次进样测定食品中81种农药残留的分析,设定质谱仪程序在电子轰击(EI)和化学电离(CI)两种离子源之间切换,以最佳离子源状态检测每种农药,样品回收率为73%~108%,RSD小于22%。串联质谱仪(MS/MS)具有与一级质谱仪相当的功能;但针对复杂基体中微量待测物进行测定时,可进一步确认和区分一级质谱无法区分的化合物和同分异构体,这不仅有助于提高MS/MS灵敏度,而且比选择性检测器具有更高的可信性。

3 结语

随着人们对环境生存质量要求的提高和对环境保护意识的不断加强,为了保护生态环境和保证食品安全,对土壤中农药残留分析的样品前处理和分析技术提出了更高的要求。针对土壤中有機氯农药残留分析,未来的发展趋势主要集中在两个方

面:一是一些卓有成效的样品前处理新技术(如基质固相分散萃取、固相微萃取、超临界流体萃取等)将受到青睐的同时,要解决制约高效、快速的农药残留分析的样品前处理的关键性技术瓶颈,研发无需净化、易于实现自动化的现代样品前处理新技术;二是现代气相色谱-质谱联用技术(包括气相色谱-串联质谱)对有机氯农药残留分析的灵敏度和分辨率是迄今其他技术难以媲美的,开发和建立以气相色谱-质谱联用技术为主的绿色、高效、简单、快速的有机氯农药残留在线分析新技术是未来农药残留分析研究的主攻方向。

4 参考文献

- [1] 吴德生. 内分泌干扰物与人类健康[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(4): 201-203.
- [2] 吴春先, 慕立义. 我国农药残留分析技术发展概述[J]. 农药科学与管理, 2002, 23(2): 13-16.
- [3] Ganzler K, Salgo A, Valko K. Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography[J]. *Journal of Chromatography*, 1986, 371(1): 299-306.
- [4] 孙萍, 肖波, 杨家宽. 化工环保[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] Lopez-Avila V, Young R, Beckert W F. Stability of organic pollutants during microwave-assisted extraction from soil matrices[J]. *Journal of AOAC International*, 1998, 81(2): 462-476.
- [6] Edwar Fuentes, María E Báez, Dana Reyes. Microwave-assisted extraction through an aqueous medium and simultaneous cleanup by partition on hexane for determining pesticides in agricultural soils by gas chromatography: A critical study [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 578: 122-130.
- [7] 戴晖. 微波萃取-毛细管气相色谱法快速分析土壤中有機氯农药[J]. 分析仪器, 2004(2): 31-34.
- [8] EPA SW-846, method 3545; Test methods for evaluating solid waste [S]. 3rd ed. Washington D C, 1995.
- [9] Hu B Z, Song W H, Xie L P, Shao T F. Determination of 33 pesticides in tea using accelerated solvent extraction/gel permeation chromatography and solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2008, 26(1): 22-28.
- [10] Hubert A, Werzal K D, Marz M, Weissflog L, Engewald W, Schüürmann G. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(6): 1294-1300.
- [11] 施治, 潘波, 范巍, 刘宇, 曹军, 李本纲, 徐福留, 沈伟然, 秦宝平, 孙韧, 张震, 陶澍. 含硫沉积物中有機氯农药的样品提取、净化与测定[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 689-692.
- [12] 黄园英, 佟玲, 张玲金, 吴淑琪, 汪雨. 用ASE提取和GPC净化气相色谱法快速测定土壤中痕量有机氯代化合物[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 184-189.
- [13] Browska H D, Browski D, Biziuk M, Gaca J, Namie J. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1003(1-2): 29-42.

- [14] Koichi S, Andreas S, Courtney D S, Mark D D, Hiroyuki N, Yasuhiko M, Donald G P. Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 373-381.
- [15] 封棣, 阎正, 赵亚奎, 李申杰, 杨慧. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定中草药及其土壤中多种有机氯农药残留量[J]. *分析试验室*, 2005, 24(10): 8-12.
- [16] 佟玲, 黄园英, 张玲金, 吴淑琪. 土壤中持久性有机污染物分析的前处理方法[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(2): 81-86.
- [17] Hawthorne S B, Miller D J, Pawliszyn J, Arthur C L. Solventless determination of caffeine in beverages using solid-phase microextraction with fused-silica fibers [J]. *Journal of Chromatography A*, 1992, 603(1-2): 185-191.
- [18] Doong R A, Liao P L. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 918(1): 177-188.
- [19] Maria F A, Maria L, Pablo J L, Marta L, Carmen G J, Rafael C, Thierry D. Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agricultural soils by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1188(2): 154-163.
- [20] Anastassiadas M, Lehotay S J, Stajnbaher D. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce [J]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86: 412-431.
- [21] Steven J L, Katelina M, Alan R L. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables [J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88: 615-629.
- [22] Consuelo S B, Esther M, José L. Determination of organochlorine pesticides in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1211-1217.
- [23] 申中兰, 蔡继宝, 高芸, 朱晓兰, 苏庆德. 基质固相分散-加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯农药残留[J]. *分析化学*, 2005, 33(9): 1318-1320.
- [24] Lesueur C, Gartner M, Mentler A, Fuerhacker M. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 75(1): 284-293.
- [25] 张卢军, 潘灿平, 郝向红. 逆固相基质分散净化和气质联机检测土壤中的六氯苯残留[J]. *农药学报*, 2007, 9(1): 100-102.
- [26] Capriel P, Haisch A, Khan S V. Supercritical methanol: An efficacious technique for the extraction of bound pesticide residues from solid and plant samples [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1986, 34: 70-73.
- [27] 阮长青, 叶非. 超临界流体萃取技术在农药残留分析中的应用进展[J]. *农药科学与管理*, 2001, 22(4): 20-22.
- [28] Snyder J L, Grob R L. Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and Soxhlet extraction for selected pesticides [J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(1): 1940-1946.
- [29] Goncalves C, Carvalho J J, Azenha M A, Alpenderada M F. Optimization of supercritical fluid extraction of pesticide residues in soil by means of central composite design and analysis by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1110(1-2): 6-14.
- [30] 吴丽华, 李建科. 气相色谱法在农药残留分析中的应用[J]. *粮油食品科技*, 2006, 14(4): 57-58.
- [31] 傅若农. 色谱分析概论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 131-133.
- [32] Zrostková J, Hajlová J, C ajka T. Evaluation of two-dimensional gas chromatography-time of flight-mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residues in fruit [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 19: 173-186.
- [33] Blasco C, Lino CM, Picó Y, Pena A, Font G, Silveira M I N. Determination of organochlorine pesticide residues in honey from the central zone of Portugal and the Valencian community of Spain [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1049(1-2): 155-160.
- [34] Anna B, Rositsa M, Deyana S. Solid-phase extraction on sorbents of different retention mechanisms followed by determination by gas chromatography-mass spectrometric and gas chromatography-electron capture detection of pesticide residues in crops [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1150(1-2): 136-144.
- [35] Popp P, Kalbitz K, Oppermann G. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection for the determination of hexachlorocyclohexanes in soil solutions [J]. *Journal of Chromatography A*, 1994, 687(1): 133-140.
- [36] Pedro N C, Pedro N R, Filipe A, Rafael E, Maria C P, Teresa M V. An expeditious method for the determination of organochlorine pesticides residues in estuarine sediments using microwave assisted pre-extraction and automated headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 76(5): 1124-1129.
- [37] 李娟, 丁曦宁, 胡冠九, 穆肃, 邢核, 李国刚. 微波萃取-气相色谱/质谱法测定土壤中的有机氯农药[J]. *中国环境监测*, 2005, 21(4): 49-51.
- [38] Arrebola F J, Martínez J L, Mateu S M, Álvarez C F J. Determination of 81 multiclass pesticides in fresh foodstuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 484(2): 167-180.