

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2015.04.018

丙酮对地下水中极性有机磷农药测定方法有效性的改进

李晓洁¹, 饶竹¹, 高冉², 张晶¹, 刘晨¹

(1. 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国冶金地质总局山东局测试中心, 山东 济南 250014)

摘要:乐果、敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷等极性有机磷农药与水具有相似极性, 而且在地下水中含量相对偏低, 采用常规二氯甲烷作萃取溶剂, 液-液萃取时提取比较困难, 存在检测组分萃取回收率低、方法稳定性差, 方法检出限高等问题。通过加入丙酮作为辅助萃取溶剂, 显著提高了检测回收率和方法稳定性。该方法以丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 9)为萃取剂, 液-液萃取、气相色谱-火焰光度检测器检测地下水中敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷 7 种极性有机磷农药。优化条件下, 水样平均加标回收率为 88.1% ~ 109%, 相对标准偏差为 0.28% ~ 4.27% ($n=3$), 方法检出下限为 $\rho=1.17 \sim 4.22 \text{ ng/L}$ (水样 1L)。改进后的分析方法显著改善了准确度、精密度等有效性参数, 有利于更准确地测定地下水中极性有机磷农药。

关键词:丙酮; 液-液萃取; 气相色谱-火焰光度检测器; 地下水; 有机磷; 农药残留

中图分类号: O656.21 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2015)04-0098-05

Improvement of method validity using acetone for determination of polar organophosphorus pesticides in groundwater

LI Xiaojie¹, RAO Zhu¹, GAO Ran², ZHANG Jing¹, LIU Chen¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. Shandong Testing Center of China Metallurgical Geology Bureau, Ji'nan 250014, China)

Abstract: Polar organophosphorus pesticides, such as dimethoate, dichlorvos, phorate and methyl parathion, have similar polarity with water. Meanwhile, their content in groundwater is relatively low. However, it is difficult to extract polar organophosphorus pesticides from water when using methylene chloride as solvent, which has low extractive recoveries, poor stability and high detection limit. Through the addition of acetone as an auxiliary extractive solvent, the recoveries and stability were significantly improved. In this method, acetone-dichloromethane (1 : 9, v : v) was used as the extracting solvent, which detected dichlorvos, phorate, dimethoate, methyl parathion, chlorpyrifos and parathion in the groundwater through liquid-liquid extraction and gas chromatography-flame photometric detector. Under the optimized conditions, the average recovery rate of water samples was in the range of 88.1% ~ 109%, with RSDs ($n=3$) between 0.28% and 4.27%. The detection limit was 1.17 ~ 4.22 ng/L. The modified analysis method significantly improved the validity parameter, such as accuracy and precision, which is beneficial for more accurate analysis of polar organophosphorus pesticides in groundwater.

Key words: acetone; liquid-liquid extraction; gas chromatography-flame photometric detector; groundwater; organophosphates; pesticide residues

基金项目: 国土资源部地质大调查项目(1212011220324); 中国地质调查项目(1212010816028, 1212011120283)
作者简介: 李晓洁(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境中有机污染物检测技术。E-mail: lixiaojie99@126.com
通信作者: 饶竹, 研究员。E-mail: raozhu@126.com

自有机氯农药禁用后,有机磷农药因其药效高、易分解等特点被广泛应用^[1-2]。目前我国有机磷农药产量占全国农药总产量一半以上,是全世界有机磷农药总量的 1/3^[3]。有机磷农药种类繁多,其中敌敌畏、乐果、甲拌磷、毒死蜱等使用较普遍。喷洒到农作物上的农药仅有 10% ~ 20% 附着在农作物上,5% ~ 30% 挥发到空气中,其余 40% ~ 60% 的农药则洒落到土壤^[4]。敌敌畏、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷等有机磷农药因其迁移性大,易进入土壤和地表水,最后通过渗透、地表径流等方式进入地下水。而在地下水环境中,这些有机污染物自然降解能力差,可以残留数十年之久^[5]。因此,为保证饮水安全,建立地下水中敌敌畏、乐果、甲拌磷等极性农药快速、准确、灵敏的分析方法迫在眉睫。

目前,有机磷农药残留的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[6-8]、高效液相色谱法(HPLC)^[9-11]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)及液相色谱-质谱联用法(LC-MS)^[12]等^[13]。HPLC 法测定有机磷农药方法检出限较高($\mu\text{g/L}$ 级),难以满足地下水中超痕量有机磷农药的检测要求;GC-MS 法检测灵敏度比气相色谱高,但分析成本较高^[14-15]。气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)对有机磷农药残留检测具有经济、选择性好、灵敏度高等优点^[16-17],是目前有机磷农药残留检测中普遍使用的分析方法。水中有机磷农药常用的前处理方法主要是液-液萃取法和固相萃取法。固相萃取是一种当下流行的液体样品前处理方法,有机溶剂用量少,易于自动化,但它对极性较大的有机磷农药的回收率低,且重现性差^[18];液-液萃取法,方法稳定,重现性好,应用普遍^[19],在国家和行业标准中也较为常见。GB/T 14552—2003 中规定了水中 10 种有机磷农药的液-液萃取法,但其有机溶剂用量大,危害环境;且过程繁琐,易产生损失。此外,GB/T 5750.9—2006 生活饮用水标准检验方法农药指标中列举了对硫磷等有机磷农药的检测方法及方法检出限,但其方法检出限较高,不能满足地下水中超痕量有机污染物的检测要求。二氯甲烷作萃取溶剂,气相色谱-火焰光度检测器测定法是目前水中有机磷农药检测较常用一种分析方法。但使用这一方法分析时,甲拌磷、乐果、马拉硫磷等极性有机磷农药的基体加标回收率低(如乐果加标质量浓度为 50 ng/L 时,回收率仅有 50.3%)而且稳定性差。针对上述问题,本文通过加入丙酮作为辅助萃取溶剂实现了二氯甲烷稳定提取地下水中的有机磷农药,并大大改善了前述方法的回收率。通过对毛细管色谱柱等分析条件的优化,提高了前述方

法的灵敏度。

1 试验部分

1.1 仪器和设备

GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津公司生产),配火焰光度检测器(FPD);RTX-OPPesticides2 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm;0.25 μm ,美国 Restek 公司生产);LABORATA-4003 型旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司生产);KL512/509J 型 12 位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技有限责任公司生产)。

1.2 标准溶液和主要试剂

7 种有机磷标准溶液:敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷(溶剂为丙酮,农业部环境保护科研监测所生产);替代物标准溶液:磷酸三苯酯(溶剂为甲基叔丁基醚,美国 Accustandard 公司生产);二氯甲烷、丙酮(均为农残级,美国 Fisher Scientific 公司生产);NaCl、Na₂SO₄(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产)。

1.3 气相色谱条件

进样口温度 220℃;不分流进样,进样体积 1 μL ;气相色谱柱:RTX-OPPesticides2 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm;0.25 μm);程序升温:初始温度 65℃,以 25℃/min 的速率升至 245℃,保持 2 min,再以 25℃/min 的速率升至 275℃,保持 5 min;FPD 检测器温度 280℃;载气为高纯氮,恒压控制,压力 13.0 psi (1 psi = 0.006 895 MPa);氢气流速 80 mL/min,空气流速 100 mL/min。

1.4 水样前处理方法

准确量取 1 L 水样转移至适量体积的分液漏斗中,加入 30.0 g NaCl,摇匀;各水样均加入 20 μL 替代物标准溶液(磷酸三苯酯, $\rho = 10 \mu\text{g/mL}$),然后依次加入 5 mL 丙酮,45 mL 二氯甲烷,摇匀排气,于振荡器上振荡 10 min,静置分层,放出下层萃取液于 250 mL 平底烧瓶中。各水样再分别用 25 mL 二氯甲烷萃取 2 次,方法同上。合并 3 次萃取液,过无水 Na₂SO₄ 后收集于 250 mL 平底烧瓶中,旋转蒸发浓缩至小体积后转至 K. D 浓缩瓶,氮气吹扫浓缩,最后用二氯甲烷定容至 1.0 mL,转移至样品瓶中,气相色谱-火焰光度检测器测定。

2 结果与讨论

2.1 二氯甲烷单一萃取时的方法准确度及精密度

为了验证二氯甲烷萃取有机磷农药时方法的准确度和精密度,进行了地下水样品基体加标实验。分别配制 50 ng/L、100 ng/L、300 ng/L 3 个质量浓度水平的地下水基体加标样品以及 6 份($\rho = 50 \text{ ng/L}$)

表 1 不同加标质量浓度下的各组分回收率

%

化合物	回收率						文献[20]的回收率 ($\rho=5\sim300\text{ ng/L}$)					
	$\rho=50\text{ ng/L}$						相对标准 偏差/% ($n=6$)	$\rho=100\text{ ng/L}$ $\rho=300\text{ ng/L}$		低浓度 中等浓度 高浓度		
	1	2	3	4	5	6						
敌敌畏	71.6	81.9	77.4	87.3	59.5	70.5	12.0	87.3	57.0	112.0	98.1	85.1
甲拌磷	68.0	74.2	73.1	91.2	51.1	56.7	19.0	79.9	78.7	69.7	105.0	106.0
乐果	50.3	51.9	74.5	91.0	68.5	77.3	21.0	74.8	69.6	52.5	58.5	54.7
甲基对硫磷	70.5	78.0	77.9	89.6	66.3	70.1	10.0	84.0	64.8	86.1	89.0	100.0
马拉硫磷	76.6	80.5	83.1	101.0	86.7	92.0	9.2	87.7	58.1	51.5	54.0	63.3
毒死蜱	78.7	81.9	83.4	97.7	67.0	70.8	12.0	88.1	79.3			
对硫磷	80.7	83.8	87.6	100.0	68.3	73.4	12.0	93.0	80.3	94.0	89.7	92.3

地下水基体加标平行样品,二氯甲烷萃取,气相色谱-火焰光度检测器检测,检测结果见表 1。检测结果显示,在 50ng/L、100 ng/L、300 ng/L 3 个质量浓度水平下,有机磷农药各组分回收率在 50.3% ~ 101% 之间;甲拌磷、乐果、马拉硫磷等回收率显著偏低,如加标质量浓度为 50 ng/L 时,乐果回收率仅有 50.3%,难以满足分析要求,其试验结果与王艳洁等^[20]结论相一致(表 1)。由 6 个平行样试验结果可知,各组分相对标准偏差介于 9.2% ~ 21% 之间($n=6$),表明方法稳定性较差,特别是甲拌磷和乐果的相对标准偏差分别为 19% 和 21%,非常不稳定,很显然二氯甲烷单一溶剂萃取达不到分析要求。

2.2 丙酮对检测结果的影响

由于二氯甲烷单一溶剂萃取有机磷农药很难满足分析测试的要求,笔者进行了丙酮作为辅助溶剂与二氯甲烷液液萃取地下水中 7 种有机磷农药残留试验,分别考察了丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 9)、丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 4)、丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 1) 3 种不同溶剂配比对萃取回收率的影响(表 2)。从表 2 中可以看出,随着丙酮比例的提高有机磷农药整体回收率也越高,特别是丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 1)时马拉硫磷回收率达到 119%,很明显,丙酮对检测组分的提取有增强效应。随着丙酮加入量的增加,各组分整体回收率也相应增高,这一现象可能是由于丙酮的介入有效地增加了组分在有机相中的溶解度,从而使水相中的有机磷组分更

表 2 萃取溶剂对检测回收率的影响

化合物	平均回收率/%		
	丙酮-二氯甲烷 (体积比 1 : 9)	丙酮-二氯甲烷 (体积比 1 : 4)	丙酮-二氯甲烷 (体积比 1 : 1)
敌敌畏	104.0	110.0	112.0
甲拌磷	96.6	98.5	104.0
乐果	92.4	98.2	81.9
甲基对硫磷	97.8	102.0	110.0
马拉硫磷	103.0	112.0	119.0
毒死蜱	97.1	102.0	109.0
对硫磷	96.6	104.0	111.0

好地转移至有机相,提高了萃取效率。研究发现,丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 9)可满足试验需求;且随着丙酮比例的提高,旋转蒸发浓缩时,浓缩液中残留的丙酮也相应提升,进入色谱柱分离时,影响柱子的使用寿命。综合以上因素,试验最终选用丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 9)作为本试验的萃取溶剂。

2.3 丙酮加入方式的选择

为了减少丙酮使用量又能保证达到待测组分回收率的要求,本文对丙酮加入方式进行了优化。分别采用两种方式:①第 1 次用丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 9)萃取溶剂,第 2 次、第 3 次萃取采用二氯甲烷;②3 次萃取均用丙酮-二氯甲烷(体积比 1 : 9)萃取溶剂。试验结果见图 1。

从图 1 看出:方式①的各组分结果稳定,回收率接近 100%,明显优于回收率波动较大的萃取方式②,因此,试验选择萃取方式①。

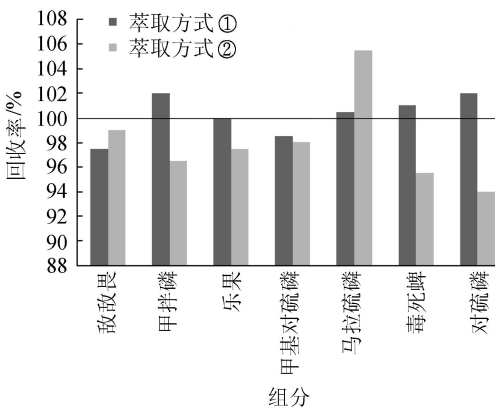
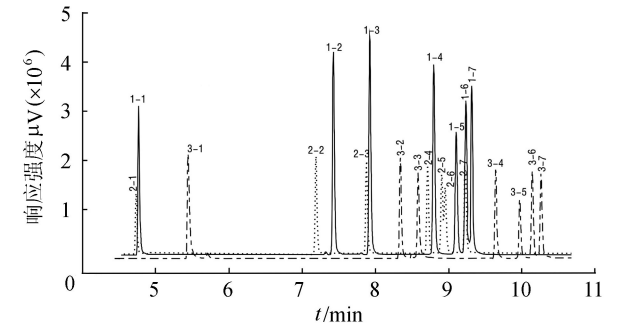


图 1 萃取方式的优化

2.4 色谱分析柱的优化

毛细管色谱柱是色谱分析中最重要的分析条件之一,直接影响到色谱峰分离度、峰形和分析灵敏度。为得到好的分离度和分析灵敏度,分别进行了 RTX-OPPesticides2、DB-5MS、RTX-CLPesticides2 这 3 种不同性质的色谱柱对比试验,气相色谱图见图 2 所示。从图 2 中可看出,RTX-CLPesticides2 色谱柱对有机磷的分离度低且响应相对较低,不适用于有

机磷的分析; RTX-OPPesticides2、DB-5MS 两根柱子对有机磷农药均有很好的分离作用, 但 RTX-OPPesticides2 柱子的分析灵敏度显著高于 DB-5MS, 且峰锐、对称、分离度高, 而 DB-5MS 则相对较差。因此, 最终选择 RTX-OPPesticides2 柱为有机磷色谱分析柱。图 2 中的实线代表 RTX-OPPesticides 2 色谱柱, 虚线代表 DB-5MS 色谱柱, 点线代表 RTX-CLPesticides2 色谱柱。



出峰顺序: 1-1, 2-1, 3-1 敌敌畏; 1-2, 2-2, 3-2 甲拌磷; 1-3, 2-3, 3-3 乐果; 1-4, 2-4, 3-4 甲基对硫磷; 1-5, 2-5, 3-5 马拉硫磷; 1-6, 2-6, 3-6 毒死蜱; 1-7, 2-7, 3-7 对硫磷

图 2 相同条件下不同色谱柱测定有机磷标准对比
(各组分 $\rho = 400 \text{ ng/mL}$)

2.5 标准曲线和检出限

在 $\rho = 1.00 \sim 2\,000 \text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内, 分别配制了 10 个浓度水平的混合标准溶液, 按照优化后分析条件进行气相色谱测定, 外标法定量, 得到各组分的线性范围、线性方程及相关系数; 依据美国 EPA 计算公式, 方法检出限 MDL 为 $3.143S (n = 7)$, S 为 7 次测定的标准偏差, 以 4 倍的方法检出限确定方

表 3 各组分线性范围、线性方程、相关系数、方法检出限和方法定量下限

化合物	线性方程	相关系数	7 个平行样 $\rho / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ (加标 $\rho = 20 \text{ ng/L}$)							标准偏差	方法检出限/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	方法定量下限/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
			1	2	3	4	5	6	7			
敌敌畏	$Y = 10\,172X - 31\,187$	0.9999	20.4	19.9	20.1	19.8	19.8	20.7	19.8	0.37	1.17	4.7
甲拌磷	$Y = 11\,064X - 99\,658$	0.9997	20.0	21.3	19.2	17.9	18.0	18.3	17.9	1.34	4.22	16.9
乐果	$Y = 11\,106X - 102\,633$	0.9998	17.5	18.2	19.3	19.2	17.5	20.5	19.2	1.21	3.78	15.1
甲基对硫磷	$Y = 12\,798X - 16\,887$	0.9999	19.6	21.3	20.6	19.7	19.5	20.7	19.7	0.72	2.26	9.0
马拉硫磷	$Y = 10\,195X + 3\,421.6$	0.9999	19.6	20.2	20.7	20.4	20.9	21.4	20.4	0.61	1.91	7.6
毒死蜱	$Y = 7\,271.7X - 92\,093$	0.9995	20.6	21.8	20.9	21.4	19.6	19.6	21.4	0.89	2.81	11.2
对硫磷	$Y = 11\,033X + 63\,716$	0.9998	20.7	21.4	20.6	21.3	18.3	19.2	21.3	1.23	3.85	15.4

注: X 为上机浓度; Y 为峰面积。

表 4 空白地下水基体加标回收率和实际地下水样品检测结果

化合物	$\rho = 20 \text{ ng/L}$		$\rho = 500 \text{ ng/L}$		$\rho = 2\,000 \text{ ng/L}$		桂林样品 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	加标 $\rho = 20 \text{ ng/L}$		加标 $\rho = 100 \text{ ng/L}$	
	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%		实测 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	实测 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
敌敌畏	102	3.00	98.6	1.39	103	0.98	3.96	24.2	101.0	99.3	95.3
甲拌磷	105	2.43	98.5	2.76	96.4	3.66	—	18.1	90.5	90.9	90.9
乐果	90.4	3.93	98.3	1.52	93.3	2.91	—	21.2	106.0	93.2	93.2
甲基对硫磷	106	0.48	98.8	0.28	105	1.73	—	18.2	90.8	92.9	92.9
马拉硫磷	103	2.55	104.0	2.80	104	1.48	—	20.9	104.0	97.1	97.1
毒死蜱	109	0.55	97.4	3.30	104	1.19	5.76	24.4	93.3	101.0	95.4
对硫磷	108	2.00	96.3	4.27	104	0.78	—	17.6	88.1	98.5	98.5

注: “—”代表未检出。

法的定量下限。试验分别制备 7 个地下水平行样 (加标质量浓度 20 ng/L) 进行重复测定, 分别计算其方法检出限和方法定量下线, 各参数结果见表 3。从表 3 可以看出, 各组分在 $1.00 \sim 2\,000 \text{ }\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数 $r \geq 0.9995$; 方法检出限为 $1.17 \sim 4.22 \text{ ng/L}$, 远远低于 GB/T5750.9—2006 中各组分的方法检出限值, 说明该方法检出低, 灵敏度高。

2.6 准确度、精密度及鉴定方法应用

配制 $\rho = 20 \text{ ng/L}$ 、 $\rho = 500 \text{ ng/L}$ 、 $\rho = 2\,000 \text{ ng/L}$ 3 个水平样, 每个质量浓度 3 份的空白地下水基体加标平行样, 得到的方法准确度、精密度见表 4 所示。从表 4 可以看出, 各组分的回收率为 $88.1\% \sim 109\%$, 相对标准偏差小于等于 $4.27\% (n = 3)$, 说明本文方法准确度高、精密度好。

为鉴定该方法, 选取了实际地下水样品 (桂林) 进行测定及加标回收试验, 加标质量浓度分别为 20 ng/L 、 100 ng/L , 各组分基体加标回收率为 $88.1\% \sim 106\%$, 再次验证了方法准确可靠, 见表 4 所示。

3 结 语

敌敌畏、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、甲拌磷、对硫磷等有机磷农药极性较强。按照相似相容原理, 可采用极性溶剂萃取。二氯甲烷虽有一定极性, 仍不能将极性较强的有机磷农药完全从地下水中萃取出来。丙酮属于强极性溶剂, 它既易溶于有机溶剂又易溶于非极性溶剂, 它的加入起到一

个协同效应,将有机磷农药更好地从水相转移到二氯甲烷相。本文通过加入丙酮改善了地下水中有有机磷农药残留测定的准确度和稳定性,同时通过色谱柱的优化提高了色谱峰的分离度和分析灵敏度。本文方法可显著提高分析的准确度、精密度和分析灵敏度,已应用于地下水中实际样品分析。

参考文献:

[1] SAMADI S, SERESHTI H, ASSADI Y. Ultra-preconcentration and determination of thirteen organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography with flame photometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1219: 61-65.

[2] RAHIMI R, ABDOLLAHI M. A review on the mechanisms involved in hyperglycemia induced by organophosphorus pesticides [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2007, 88(2): 115-121.

[3] 马瑾,潘根兴,万洪富,等. 有机磷农药的残留、毒性及前景展望[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 213-215. (MA Jin, PAN Genxing, WAN Hongfu, et al. The toxicity, residues and the prospect of organic phosphorus pesticide [J]. Ecology and Environment, 2003, 12(2): 213-215. (in Chinese))

[4] 王大宁,董益阳,邹明强. 农药残留检测与监控技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[5] 武晓峰,唐杰,藤间幸久. 土壤、地下水中有有机污染物的就地处置[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(4): 46-51. (WU Xiaofeng, TANG Jie, FUJIAMA Y. In-situ remediation of organic contaminants in soil and groundwater [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2000, 1(4): 46-51. (in Chinese))

[6] 德吉,次仁,刘勇. 气相色谱-火焰光度法测定土壤中有有机磷农药残留[J]. 分析试验室, 2012, 31(3): 89-93. (DEKYI, TSERING, LIU Yong. Study on analysis of the organic phosphorus pesticide residues in soil [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(3): 89-93. (in Chinese))

[7] 饶竹,何森,陈巍,等. 土壤样品中有有机磷农药的加速溶剂萃取-气相色谱测定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 503-507. (RAO Zhu, HE Miao, CHEN Wei, et al. Determination of organophosphate pesticides in soil samples by accelerated solvent extraction-gas chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(5): 503-507. (in Chinese))

[8] BERIJANI S, ASSADI Y, ANBIA M, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very

simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1123: 1-9.

[9] 郑春慧,杨立刚,姚志云,等. 白菜中有有机磷农药的电纺纳米纤维固相萃取-高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 926-930. (ZHENG Chunhui, YANG Ligang, YAO Zhiyun, et al. Application of electrospun polymer nanofibers in the determination of five organophosphorus pesticides by HPLC [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(8): 926-930. (in Chinese))

[10] HE Lijun, LUO Xianli, XIE Hongxue, et al. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water sample [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 655: 52-59.

[11] TANKIEWICZ M, FENIK J, BIZIUK M. Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(9): 1050-1063.

[12] 王敏,韩芳,张蕾,等. 高效液相色谱-串联质谱同位素内标法测定茶叶中 25 种有机磷农药残留[J]. 分析试验室, 2013, 32(4): 76-81. (WANG Min, HAN Fang, ZHANG Lei, et al. Determination of 25 organophosphorus pesticide residues in tea by isotope-labelled internal standard quantitation and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(4): 76-81. (in Chinese))

[13] 赵荣飞,程劲松. 色谱法在有机磷农药残留分析中的应用[J]. 轻工科技, 2012(3): 131-132. (ZHAO Rongfei, CHENG Jingsong. The application of chromatography in the analysis of organophosphorus pesticide residues [J]. Light Industry Science and Technology, 2012(3): 131-132. (in Chinese))

[14] 吴岩,康庆贺,高凯扬,等. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定板栗中 44 种有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 753-757. (WU Yan, KANG Qinghe, GAO Kaiyang, et al. Determination of 44 organophosphorous pesticides residual in chestnut using solid phase extraction and on-line GC/MS [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(5): 753-757. (in Chinese))

[15] 罗世琼,杨占南,赵超,等. 气相色谱-质谱联用 GC-MS 法测定白酒中敌敌畏的残留量[J]. 酿酒科技, 2008(7): 93-95. (LUO Shiqiong, YANG Zhannan, ZHAO Chao, et al. Measurement of residual dichlorovinyl phosphate in liquor by GC-MS [J]. Liquor-Marking Science and Technology, 2008(7): 93-95. (in Chinese))

(下转第 115 页)

- 区的农业节水技术需求影响因素分析[J]. 资源科学, 2010, 32(6): 1205-1211. (WANG Yining, LI Peilei, GU Shuzhong, et al. An analysis on influential factors of demand for agricultural water-saving technology [J]. Resources Science, 2010, 32 (6): 1205-1211. (in Chinese))
- [2] 余金凤, 洪林, 江洪珊. 南方典型灌区节水灌溉的减污效应[J]. 节水灌溉, 2011(8): 1-4. (YU Jinfeng, HONG Lin, JIANG Hongshan. Effects of water-saving irrigation on pollution control [J]. Water Saving Irrigation, 2011 (8): 1-4. (in Chinese))
- [3] 郭荪. 水稻节水灌溉及其对环境的影响[J]. 中国工程科学, 2002, 4(7): 8-16. (MAO Zhi. Saving irrigation for rice and its effect on environment [J]. Engineering Science, 2002, 4(7): 8-16. (in Chinese))
- [4] 崔远来, 李远华, 吕国安, 等. 不同水肥条件下水稻氮素运移与转化规律研究[J]. 水科学进展, 2004, 15(3): 280-285. (CUI Yuanlai, Li Yuanhua, LU Guoan, et al. Nitrogen movement and transformation with different water supply for paddy rice [J]. Advances in Water Science, 2004, 15(3): 280-285. (in Chinese))
- [5] 胡荣祥, 卢成, 郑世宗, 等. 杭嘉湖平原河网地区农业用水计量方法研究[J]. 节水灌溉, 2012(4): 61-63. (HU Rongxiang, LU Cheng, ZHENG Shizong, et al. Research on agricultural water measurement methods in Hangjiahua Area [J]. Water Saving Irrigation, 2012 (4): 61-63. (in Chinese))
- [6] 刘强, 桑连海. 我国用水定额管理存在的问题及对策[J]. 长江科学院院报, 2007, 24(1): 16-19. (LIU Qiang, SANG Lianhai. Problems and countermeasures on water quota management mechanism in China [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2007, 24(1): 16-19. (in Chinese))
- [7] 安蓓, 赵超. 我国将完善重点领域价格形成机制[N]. 人民政协报, 2014-12-09(12).
- [8] 姜文来. 建立农业水价合理分担机制[N]. 中国水利报, 2012-03-22(06).
- [9] ROGERS P, De SILVA R, Bhatia R. Water is an economic good: How to use prices to promote equity, efficiency, and sustainability [J]. Water Policy, 2002, 4 (1): 1-17.
- [10] 常宝军, 刘毓香. “一提一补”制度节水效果研究[J]. 中国水利, 2010(7): 41-44. (CHANG Baojun, LIU Yuxiang. Study on water saving effect of the system of increase price and allocate subsidy [J]. China Water Resources, 2010(7): 41-44. (in Chinese))
- [11] 龚宇, 单成钢, 王聪玲, 等. 实行季节性梯度农用水价对农业节水的有效性研究[J]. 节水灌溉, 2006(1): 5-8. (GONG Yu, SHAN Chenggang, WANG Congling, et al. Research on usefulness of agricultural water saving under seasonal steps agricultural water price [J]. Water Saving Irrigation, 2006(1): 5-8. (in Chinese))
- [12] BOUMAN B A M, TUONG T P. Field water management to save water and increase its productivity in irrigated lowland rice [J]. Agricultural Water Management, 2001, 49(1): 11-30.
- [13] BELDER P, BOUMAN B A M, CABANGON R, et al. Effect of water-saving irrigation on rice yield and water use in typical lowland conditions in Asia [J]. Agricultural Water Management, 2004, 65(3): 193-210.
- [14] 姚林, 郑华斌, 刘建霞, 等. 中国水稻节水灌溉技术的现状及发展趋势[J]. 生态学杂志, 2014, 33(5): 1381-1387. (YAO Lin, ZHENG Huabin, LIU Jianxia, et al. Current situation and prospect of rice water-saving Irrigation technology in China [J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(5): 1381-1387. (in Chinese))

(收稿日期: 2014-09-19 编辑: 彭桃英)

(上接第 102 页)

- [16] 王均, 曹淑瑞, 张雷, 等. 果实类中药材中 20 种有机磷农药残留的同时测定[J]. 分析测试学报, 2013, 32(11): 1309-1315. (WANG Jun, CAO Shurui, ZHANG Lei, et al. Simultaneous determination of 20 kinds of organophosphorus pesticide residues in fruit traditional chinese medicine [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(11): 1309-1315. (in Chinese))
- [17] 李晓晶, 陈安, 黄聪, 等. 分散液液萃取-气相色谱柱法快速测定水中 23 种有机磷农药[J]. 分析测试学报, 2011, 30(3): 326-329. (LI Xiaojing, CHEN An, HUANG Cong, et al. Determination of 23 organophosphorous pesticides residues in water using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(3): 326-329. (in Chinese))
- [18] 李晓亚, 张永涛, 张莉, 等. 固相萃取-气相色谱法测定水中有机磷农药[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(7): 820-823. (LI Xiaoya, ZHANG Yongtao, ZHANG Li, et al. GC Determination of organophosphorus pesticides in water with solid phase extraction [J]. PTCA, 2013, 49 (7): 820-823. (in Chinese))
- [19] 饶竹. 环境有机污染物检测技术及其应用[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1948-1962. (RAO Zhu. Application research of environmental organic pollutants test techniques [J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(11): 1948-1962. (in Chinese))
- [20] 王艳洁, 周传光, 马新东, 等. 海水中 14 种有机磷农药的气相色谱测定方法[J]. 分析试验室, 2008, 27(增刊 1): 436-440. (WANG Yanjie, ZHOU Chuanguang, MA Xindong, et al. Measurement of 14 organophosphorus pesticides in seawater with gas chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(Sup1): 436-440. (in Chinese))

(收稿日期: 2014-10-21 编辑: 高渭文)