

胡学波,夏冰,应蓉蓉,等. 农药污染场地土壤中有有机物分析方法研究进展与展望[J]. 江苏农业科学,2022,50(14):22-34.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.14.003

# 农药污染场地土壤中有有机物分析方法研究进展与展望

胡学波<sup>1,2</sup>,夏冰<sup>2,3</sup>,应蓉蓉<sup>3</sup>,胡哲伟<sup>3</sup>,张胜田<sup>3</sup>,陶旭<sup>4</sup>,高文静<sup>1,2</sup>,钱家忠<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230009; 2. 安徽省生态环境科学研究院,安徽合肥 230071;  
3. 生态环境部南京环境科学研究所,江苏南京 210042; 4. 安徽省固体废物管理中心,安徽合肥 230022)

**摘要:**随着城市化进程的加快,及“退二进三”“退城入园”等政策实施,各地陆续出现搬迁遗留下来的农药污染场地,此类场地通常残留有机污染物,具有易挥发、隐蔽性、高毒性、积累性和成分复杂等特点,给生态环境和人体健康带来严重风险,因此加快针对土壤中农药有机污染物分析方法的研究迫在眉睫。本文通过研究国内外土壤中挥发性有机物(VOCs)、半挥发性有机物(SOVCS)及农药的分析标准,指出我国对土壤中原料、农药以及部分农药中间体的分析标准在前处理技术及检测方法上存在的缺陷:所涵盖的土壤有机物种类较少,部分常见农药原料、中间体及新型农药还未制定土壤分析标准。综述农药污染场土壤中有有机物制备样品的前处理技术和检测方法的局限性,主要前处理技术有萃取法、静态顶空、吹扫捕集、微波辅助萃取法,检测方法有 GC-MS、HPLC、GC-PID 和 GC-FID。讨论了各前处理技术与检测方法在分析农药污染场地土壤中有有机污染物的应用和主要影响因素,并为探索适合农药污染场地土壤有机物分析方法提出建议。

**关键词:**农药污染场地;挥发性有机物;半挥发性有机物;分析方法

**中图分类号:**X131.3;X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2022)14-0022-12

中国是农药生产和使用大国<sup>[1]</sup>,农药的生产和使用主要集中在“长三角”和“珠三角”地区<sup>[2]</sup>。近年来随着“退二进三”“退城入园”等政策的实施,部分农药制造企业逐渐搬出城区,遗留下的农药场地土壤中含有高毒性、挥发性和半挥发性有机污染物<sup>[3-4]</sup>,给人体健康和生态环境带来危害。但我国针对土壤中挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和半挥发性有机物(semi-volatile organic compounds, SOVCS)的分析和监管起步较晚,2011—2019年,我国才陆续出台相应的土壤 VOCs 和 SOVCS 分析标准。长期以来农药行业只关注水和气中 VOCs 和 SOVCS 的防治,忽视对土壤中有有机物污染物的治理,缺乏土壤中 VOCs 和 SOVCS 的分析方法。

由于农药场地土壤中有有机污染物成分复杂,土

壤中 VOCs 不仅包括常见的苯系物和卤代烃,还存在烯烃类和醛类等污染物;SOVCS 以苯酚类、有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)、多环芳烃类(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和半挥发性农药为主<sup>[5-6]</sup>,因此需要根据不同污染物种类建立相应的分析方法,探索适合农药污染场地土壤有机物分析标准。本文结合国内外分析标准现状,分析当前我国与国际之间的差距,对目前土壤中农药污染物前处理技术和检测方法的优缺点和影响因素进行总结,并为我国土壤中农药污染物分析方法提出建议。

## 1 土壤农药污染现状与污染物特性

### 1.1 土壤农药污染现状

农药的使用增加了农作物的产量,提高了生产农业的经济效益。我国农药种类繁多,按功能主要分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物调节剂和杀鼠剂<sup>[7]</sup>,按化学结构分为有机氯农药、有机磷农药、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯、苯氧羧酸类等,其主要原料及部分卤代类农药中间体情况见表1和表2。

随着我国经济发展的转型,一些农药厂逐渐搬迁或关闭,厂区内土壤存在严重农药污染风险,农药土壤污染日益严重。其中有机氯农药土壤污染

收稿日期:2022-03-02

基金项目:国家重点研发计划(编号:2018YFC1803105,2020YFC1807505)。

作者简介:胡学波(1996—),男,安徽合肥人,硕士研究生,从事农药污染场地有机物调查研究。E-mail:huxuebo163@163.com。

通信作者:夏冰,博士,高级工程师,从事污染场地调查与评估研究,E-mail:xiabing@nies.org;钱家忠,博士,教授,从事基岩裂隙介质地下水运动及溶质运移机理与模拟研究,E-mail:qianjiazhong@hfut.edu.cn。

表 1 我国主要农药种类和性质

农药品种	理化性质	主要分类	主要原料
有机氯类	蒸汽压低,半挥发性;溶解性低强,水中溶解度大多低于 1 mg/L;结构稳定,不易在体内酶降解	杀虫剂类:六六六、DDT、林丹、艾氏剂、狄氏剂、毒杀芬、氯丹 杀菌剂类:六氯苯、百菌清、稻丰宁、五氯硝基苯	苯、环戊二烯
有机磷类	大多呈油状或结晶状;一般不溶于水,易溶于有机溶剂如苯、丙酮、乙醚、三氯甲烷;遇碱易分解	有机磷杀虫剂类:敌百虫、敌敌畏、乐果、杀虫畏、丙虫磷、毒死蜱、丁硫环磷 有机磷杀菌剂类:敌瘟磷、稻瘟净、甲基立枯磷 植物生长剂类:乙烯利、增甘膦、脱叶磷、调节膦	三氯化磷、三氯乙醛、苯酚、吡啶、异氰酸甲酯、异丙醇、二氯对甲酚等
氨基甲酸酯类	在水中溶解度较高,在酸性环境下稳定,遇碱易分解;高温易分解;在氧化剂或生物酶催化作用下容易被氧化;具有致癌性	杀虫剂类:甲萘威、速灭威、苯醚威、仲丁威 杀菌剂类:苯噻菌胺、霜霉威、乙霉威 除草剂类:甜菜宁、甜菜安	氯甲酸酯、甲胺、吡啶、甲苯、苯酚、邻苯二酚、丙烯腈、三乙胺、乙酸乙酯等
拟除虫菊酯类	多不溶于水或难溶于水,可溶于多种有机溶剂;对光、热和酸稳定;遇碱(pH 值>8)时易分解	杀虫剂类:氯菊酯、甲氰菊酯、灭蚊菊酯、戊菊酯、溴氰菊酯、四氯苯菊酯、杀灭菊酯	菊酸、丙烯腈、三氯乙醛、苯醚醛、甲苯、二氯乙烷、丙酮、丙烯等
酰胺类	一般为白色晶体,能溶于大部分有机溶剂,光照下稳定	杀菌剂类:甲霜灵、灭锈胺、杀菌剂、噻氟菌胺、腐霉利、菌核净 除草剂类:甲草胺、氟丁酰草胺、杀草胺、禾草丹、异噁草胺	甲苯、甲氧基乙酸、丙酸、甲醇、邻甲基苯甲酸、丁酮、二甲酸二甲酯、苯胺、乙烯、吡啶、二乙胺等
苯氧羧酸类	能溶于水,易溶于乙醇和丙酮等有机溶剂;剂型为低链酯时,具有较强的挥发性;酯和酸制剂在土壤中的迁移性很小	除草剂类:2,4-滴、2 甲 4 氯、吡氟禾草灵、氟吡甲禾灵、恶草醚、糠草酯、麦草畏、炔草酯	苯酚、2,4-滴、正丁醇、对苯二酚、3-氯-2,5-双三氟甲基吡啶、三氯甲烷等
杂环类	多为白色或无色晶体,大都难溶于水,易溶于甲醇、氯仿等有机溶剂;具有较高的熔点、沸点;化学性质稳定,半衰期长	杀虫剂类:噻虫啉、噻虫胺、烯啶虫胺、噻虫嗪、扑虱灵 灭菌剂类:甲菌定、啶斑肟、丁苯吗啉、百理通、三唑醇 除草剂类:西玛津、莠去津、毒草定、氟啶酮、恶草酮	2-氯-5 甲基吡啶、三氯甲烷、甲胺、三乙胺、甲酸乙酸酐、2,4-二氯甲酸乙酯、叔丁醇、甲酸、氰胺等

表 2 部分卤代类农药中间体

类型	中间体种类	提取方法	检测方法	参考文献
含氟中间体	全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)、3-三氟甲基吡啶、邻氟苯胺	加速溶剂萃取法,固相微萃取、超声萃取	GC-MS、HPLC-MS	[61]
含氯中间体	六氯环戊二烯、2,3-二氯吡啶、乙基氯化物、氯乙酸等	索氏萃取、振荡萃取、超声萃取	GC-MS、HPLC-UV	[13,64]

突出<sup>[8-9]</sup>,据《全国土壤污染状况调查公报》显示,六六六和滴滴涕污染点位超标率分别为 0.5%、1.9%。在 2000 年签署的《斯德哥尔摩公约》中提出禁止使用 9 种持久性有机物杀虫剂。据调查江、浙、皖、沪地区农药污染地块高达 475 块,1,2-二氯苯、氯苯、4-氯苯胺、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯 & 对硝基氯苯、β-六六六等污染物是高风险污染物,且均超过我国土壤风险管控范围<sup>[6]</sup>。丁浩东等对我国土壤中有机磷农药进行调查,发现其浓度范围为 ND~3.35 mg/kg,总检出率为 45.33%<sup>[10]</sup>。拟

除虫菊酯类农药是一种易富集于环境中的一类杀虫剂,目前国内登记的拟除虫菊酯农药大约有 80 种,市场占有率达 30%。对山东省农田土壤调查发现拟除虫菊酯类和联苯菊酯这 2 类农药检出率很高,分别达到 90%、100%<sup>[11]</sup>。部分农药中间体也对土壤造成污染,危害人体健康,卤代类农药中间体污染土壤的报道较多,其中全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid,PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid,PFOA)在我国土壤中均有检出,主要集中在辽宁、安徽、广东、江苏、山东和湖北

等省份<sup>[12]</sup>。六氯环戊二烯作为重要的环境有机物污染物,容易富集在污泥中,应用于农田时对土壤造成污染。莫测辉等对 11 个城市的污泥分析均发现六氯环戊二烯的存在,检测浓度范围为 0.007 ~ 3.125 mg/kg<sup>[13]</sup>。由于农药生产过程复杂,原料和中间体种类多,地块污染物具有不确定性,较其他土壤污染对人体和自然环境危害更大、风险更高,因此须要摸清此类土壤有机污染情况,为后续的土壤修复和环境管控提供依据,同时对土壤中有机污染物的检测分析提出更高要求,需建立更加系统、全面的检测分析体系。

1.2 农药场地有机物污染物特点

1.2.1 挥发性 农药有机污染物具有较低的沸点和较强的挥发性。当其所处周边的气压、温度等条件变化时,可直接从土壤中解吸出来,挥发至大气中,对生态环境和人体健康产生危害<sup>[14]</sup>。

1.2.2 隐蔽性 土壤中的农药有机污染物与水和大气中污染状况不同,不会被人轻易察觉,由于土壤是三相共存的体系,VOCs 及 SVOCs 可以在水、气和固相吸附结合,隐藏在土壤环境中<sup>[15-16]</sup>。

1.2.3 毒害性 农药有机污染物进入土壤后,土壤结构发生改变,影响土壤中微生物的生存。农药污染物经过雨水冲刷,渗透到地下水中,影响饮用水源水质,从而对人体健康产生危害。多环芳烃具有“三致”等危害,通过富集作用进入人体后引起严重的中枢神经障碍<sup>[17]</sup>。VOCs 及 SOVCs 经过光照发

生光化学反应,生成臭氧和强氧化物质,导致光化学烟雾,影响大气环境和人体健康,造成二次污染<sup>[18-20]</sup>。

1.2.4 不可逆性 农药有机污染物在土壤中会发生吸附、结合和置换作用,形成的难溶物质长期残留在土壤中,仅靠自然降解比较困难,需很长时间才能恢复。尼尔等研究表明,一些难降解挥发性和半挥发性有机物,仍然大量存在于土壤中<sup>[21]</sup>。

1.2.5 成分复杂性 农药场地污染物不仅是单一的物质,还有多种有机物组成的混合物,往往它们之间存在协同或者拮抗作用,使得污染状况变得更加复杂。研究表明,当有机物中单一成分的浓度低于风险管控值时,但混合物总浓度达到一定值,仍然会对人体产生伤害<sup>[22]</sup>,同时也加大了污染场地后续的土壤修复难度。

2 国内外土壤有机污染物分析标准

由于农药生产过程复杂,所需的原料种类多,对土壤造成的污染不仅是农药本身,往往部分有机原料及农药中间体也会对土壤环境和人类健康产生危害,国内外针对此类土壤有机污染物发布了一些分析标准(表 3、表 4、表 5)。

美国 EPA 早已制定了 VOCs 及 SVOCs 分析方法。EPA 对土壤中有机物的前处理方法及分析方法是相对独立的,土壤中 VOCs 前处理技术主要包

表 3 国内外土壤中 VOCs 分析标准

标准号	前处理技术	检测方法	分析对象	参考文献
PEA 标准				
EPA 5021	顶空	GC - MS	54 种挥发性有机物	[23]
EPA 5030B	吹扫捕集	GC - MS、GC - FID、GC - PID	高浓度挥发性有机物	[24]
EPA 5035	密闭系统吹扫捕集	GC - MS、GC - FID、GC - PID	97 种低浓度挥发性有机物	[25]
EPA 5032	减压蒸馏	GC - MS	47 种挥发性有机物	[26]
EPA 8260B	吹扫捕集、封闭性减压蒸馏、静态顶空、共沸蒸馏	GC - MS	108 种挥发性有机物	[27]
EPA 8021B	顶空、吹扫捕集	GC - PID、GC - HECD	54 种卤化和芳香族挥发性有机物	[28]
EPA 8020	吹扫捕集	GC - PID	8 个芳香族挥发性有机物	[29]
国内标准				
HJ 605—2011	吹扫捕集	GC - MS	65 种挥发性有机物	[43]
HJ 642—2013	顶空	GC - MS	36 种挥发性有机物	[44]
HJ 679—2013	顶空	GC - FID	丙烯醛、丙烯腈、乙腈	[45]
HJ 735—2015	吹扫捕集	GC - MS	氯甲烷等 35 种挥发性卤代烃	[46]
HJ 736—2015	顶空	GC - MS	35 种挥发性卤代烃	[47]
HJ 741—2015	顶空	GC - FID	37 种挥发性卤代烃	[48]
HJ 742—2015	顶空	GC - FID	12 种挥发性芳香烃	[49]

表 4 国内外土壤中 SVOCs 分析标准

标准号	前处理技术	检测方法	分析对象	参考文献
EPA 标准				
EPA 3550C	超声提取法	GC – MS、GC – ECD	21 种挥发性有机物	[30]
EPA 3545A	加压流体萃取法	GC – MS、GC – ECD	有机氯农药、多氯联苯、二噁英等半挥发性有机物	[32]
EPA 3540	索氏提取法	GC – MS、GC – ECD		[33]
EPA 3561	超临界流体法	GC – MS	16 种多环芳香烃	[34]
EPA 8270E	索氏提取法、加压流体法、微波提取法、超声提取法	GC – MS	205 种半挥发性有机物	[35]
EPA 8410		GC – FIRT、GC – MS	60 种半挥发性有机物	[37]
国内标准				
HJ 834—2017	索氏提取法、加压流体萃取法	GC – MS	70 种半挥发性有机物	[50]
HJ 951—2018	索氏提取法、加压流体萃取法、微波萃取法	GC – MS	64 种半会发性有机物	[51]
HJ 805—2016	索氏提取法、加压流体萃取法	GC – MS	16 种多环芳香烃	[53]
HJ 784—2016	索氏提取法、加压流体萃取法	HPLC	16 种多环芳香烃	[54]

表 5 国内外土壤中农药污染分析标准

标准号	前处理方式	检测方法	分析对象	参考文献
国外标准				
EPA 8081A	索氏提取法、加压流体萃取法、超声提取法	GC – ECD	28 种有机氯农药	[36]
EPA 8085	索氏萃取、加压流体萃取、微波萃取、超声萃取	GC – AED	半挥发性有机卤化物、有机磷、有机氮和有机硫农药(包括部分烟碱类)	[38]
EPA 8151A	超声萃取、振荡萃取	GC/ECD、GC – MS	12 种苯氧羧酸类农药	[39]
EPA 1699—2007	索氏萃取	GC – MS	有机氯类(34 种)、有机磷类(17 种)、三嗪类(7 种)和拟除虫菊酯类(3 种)农药	[40]
EPA 8325	索氏萃取、超声萃取等	HPLC – PB/MS	14 种氨基甲酸酯类	[41]
ISO10382—2002	超声波萃取、微波提取、加速溶剂提取	GC – ECD	17 种有机氯农药	[42]
国内标准				
HJ 921—2017	微波萃取、索氏萃取、加压流体萃取	GC – ECD	23 种有机氯农药	[52]
HJ 1053—2019	振荡萃取	GC – MS	8 种酰胺类农药的测定	[56]
HJ 1022—2019	超声萃取	HPLC – UV	7 种苯氧羧酸类农药	[57]
HJ 1023—2019	索氏萃取、加压流体萃取	GC – MS	有机磷类(37 种)、拟除虫菊酯类(10 种)等 47 种农药	[58]
HJ 961—2018	索氏萃取	HPLC – MS	15 种氨基甲酸酯类农药	[59]
HJ 1052—2019	索氏萃取、加压流体萃取	HPLC – UV	11 种三嗪类农药	[60]

括顶空分析(EPA 5021)<sup>[23]</sup>、吹扫捕集(EPA 5030B)<sup>[24]</sup>、密闭系统吹扫捕集(EPA 5035)<sup>[25]</sup>、减压蒸馏(EPA5032)<sup>[26]</sup>等前处理方法,分析方法主要是 GC – MS (EPA 8260B)<sup>[27]</sup>、GC – PID (EPA 8021B<sup>[28]</sup>、EPA 8020<sup>[29]</sup>、GC – HECD (EPA 8021B)<sup>[28]</sup>。EPA 分析土壤中 SVOCs 的前处理技术以 3500 系列为主,包括超声萃取(EPA 3550C)<sup>[30]</sup>、微波提取法(EPA 3546)<sup>[31]</sup>、加压流体萃取(EPA 3545A)<sup>[32]</sup>、索氏提取法(EPA 3540C)<sup>[33]</sup>、超临界流体萃取(EPA 3561)<sup>[34]</sup>, SOVCs 检测方法主要是

GC – MS (EPA 8270E)<sup>[35]</sup>、GC – ECD (EPA 8081A)<sup>[36]</sup>、GC – FIRT(EPA 8410)<sup>[37]</sup>。

在国内土壤 VOCs 和 SVOCs 的分析方法体系中,如今前处理技术和分析方法大部分是“捆绑”在一个标准里,国内主要参照 EPA 方法建立了土壤 VOCs 的分析标准(表 3),其前处理技术主要采用顶空和吹扫捕集,检测方法为 GC – MS 和 GC – FID。土壤中 SOVCs 分析标准主要有 4 项(表 4),前处理技术是索氏提取、加压流体萃取和微波萃取,检测方法主要是 GC – MS,其中 HJ 784—2016 主要分析

对象是土壤中多环芳烃,其检测方法是高效液相色谱(HPLC)。国内土壤中 VOCs 和 SOVCs 在前处理技术和检测方法标准相对于 EPA 标准较少。在分析对象数量上存在明显差距,目前国内 VOCs 和 SVOCs 标准中分析对象最多为 65 种和 70 种,而 EPA 中最多可以分析 108 种 VOCs 和 205 种 SOVCs。国内目前对农药生产原料及中间体等有机污染物没有制定土壤分析标准,如原料中三氯乙醛、吡啶、异氰酸甲酯和三乙胺等有机物;部分卤代类农药中间体,如 PFOS、PFO 和六氯环戊二烯等有机物。目前国内也在积极对卤代类农药中间体的检测方法进行探索,其部分中间体的前处理方式和检测方法见表 2。针对此类有机污染物,更需要加强对相关分析方法的研究。

国内标准主要参考美国 EPA 标准,因此国内外在前处理技术方面和检测方法选择上相似。前处理技术主要采用索氏萃取、超声萃取和加压流体萃取;检测方法主要采用 GC-MS、GC-ECD 和 HPLC-UV。在 EPA 8081A<sup>[36]</sup> 和 HJ 921—2017 标准<sup>[52]</sup> 中,有机氯农药检测方法都是以 GC-ECD 为主,氨基甲酸酯类农药检测方法都是以 HPLC-UV 为主,而有机磷农药等其他农药普遍采用 GC-MS 检测。但是分析对象在数量上存在部分差异,EPA 标准中对有机氯农药分析数量有 34 种而国内仅有 23 种。目前我国对一些新型有机农药还缺少相应的土壤分析标准,如新型杂环类杀虫剂新烟碱类农药,在 2014 年占全球杀虫剂农药总量的 25%<sup>[67]</sup>,由于此类农药具有高效性、高选择性等特点,已广泛应用于生产活动中,在土壤介质中不断检出,给人类健康和生存环境带来风险。但目前我国对此类农药污染物还没有制定相关土壤检测标准。

### 3 农药污染场地土壤样品前处理技术

农药污染场地土壤样品里藏匿的 VOCs 和 SVOCs 含量很低,一般在  $\mu\text{g}/\text{kg}$  水平,且易挥发,所以采集样品后需要经过前处理才能进行检测分析。在土壤样品分析中前处理技术占重要地位,直接影响分析结果的准确性,因此发展绿色高效的前处理技术一直备受关注。迄今为止,国内外土壤中 VOCs 与 SVOCs 前处理技术主要有萃取法、吹扫捕集、顶空、固相微萃取等方法。

#### 3.1 萃取法

根据“相似相溶”原理将土壤中有机物溶解到

溶剂中,以便后续分析处理。选用的提取剂要待测物质溶解性相近,容易分离,具有不易与样品发生反应、低毒性和价格低等特点,所以选取合适的提取剂至关重要。常用的提取剂有乙腈、甲醇、乙酸、二氯甲烷、丙酮、正己烷和乙醚等,或者多种提取剂按一定比例分配。萃取法常用技术有:索氏提取、超声萃取、加压流体萃取、超临界流体萃取、快速溶剂萃取、微波萃取等<sup>[68]</sup>。

3.1.1 索氏萃取(S Soxhlet extraction, SOX) 索氏萃取主要用于萃取沉积物及土壤中挥发性和半挥发性有机物。目标物质通过索氏提取器来提取,利用溶剂回流虹吸的原理,将土壤中有有机物连续不断萃取出来。索氏提取能够保证土壤样品与萃取剂完全接触,但是传统索氏萃取法提取过程繁琐且费时,所需提取剂量大,且还需要后续浓缩处理<sup>[69-70]</sup>。刘红梅等建立了一种全自动索氏提取土壤中 8 种有机氯农药的新方法,大大加快了萃取过程,该方法回收率为 89.8% ~ 99.0%,检出限 0.17 ~ 3.22  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,均满足土壤中的检测要求,采用本方法对某农药厂土壤样品检测出 5 种农药<sup>[71]</sup>。Kunene 等对索氏提取参数进行了优化,分别是提取时间、溶剂体积比、提取剂和样品润湿度。对三嗪的检出限达到 0.092 ~ 0.22  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,在吉尔博农场土壤样品中发现西玛津含量远高于最大残留限量<sup>[72]</sup>。

3.1.2 超声萃取(ultrasonic extraction, USE) 超声萃取主要用于固体废物(土壤或沉积物)中非挥发性和半挥发性有机物萃取。其原理是利用超声波的机械效应、热效应和空化效应,提高分子的运动速度来提取目标物质。超声萃取较索氏萃取比,提取时间短,设备费用较低,简便易行,可以同时进行多个样品分析,但提取时噪声大,使用溶剂量大,提取效率低于其他常用的萃取方法,往往提取平行性差<sup>[73-74]</sup>。Lang 等运用超声萃取气相色谱质谱仪(GC-MS)测定太湖中 *o,p'*-滴滴涕等 6 种有机氯农药,其检出限为 0.002 ~ 0.004  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,回收率 81.4% ~ 92.0%,其相对标准偏差(RSD)达到 10% ~ 15%,由于过多的人工操作,数据再现性不足<sup>[75]</sup>。车凯等以正己烷和丙酮混合(体积比 1:1)为混合萃取剂,超声波萃取 15 min,萃取 4 次,采用 GC-MS 进行分析,该方法对 16 种多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和 18 种多联氯苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)的检出限为 0.9 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,替代物回收率在 72.1% ~

119.6% 之间,相对标准偏差为 5.1% ~ 15.7%<sup>[76]</sup>。

3.1.3 加压流体萃取 (pressurized liquid extraction, PLE) 加压流体萃取是在高温、高压条件下,萃取剂和土壤样品充分接触后,将土壤有机物提取到有机溶剂中。由于高效便利,传质能力更强,大大降低了萃取剂用量,相比传统的萃取技术自动化程度高,被众多实验室应用<sup>[77]</sup>。顾俊等开发了一种针对 147 种半挥发性有机物快速筛查分析方法,对比其他前处理技术发现 PIE 技术获得更好的回收率和检出限<sup>[78]</sup>。Wang 等建立了一种基于加速溶剂萃取和磁性材料段钝化的超高液相色谱-质谱法 (UPLC-GC/MS) 方法,用于分析畜禽粪便中多种农药残留。以甲醇-乙腈 (体积比 4:1) 为提取剂,静态提取 5 min,加入 0.5 g 酸性氧化铝-弗罗里硅土 (1:1) 实现纯化,检测到 37 种农药,检测限在 0.2 ~ 3.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,目标化合物回收率为 60.3% ~ 110.0%<sup>[79]</sup>。

影响 PLE 萃取效率主要因素为温度、萃取时间、萃取剂和压力等。Duodu 等发现沉积物中有机氯农药的回收率在很大程度上受溶剂比和溶剂量的影响,优化后的提取条件为:4 次循环,4.5 g 硅胶,温度为 105  $^{\circ}\text{C}$  和二氯甲烷 (DCM)/己烷 (4:3) 混合提取剂,回收率在 85.35% ~ 117.97% 之间,相对标准偏差小于 10%。该方法显著减少了样品制备时间、溶剂用量和基质的干扰,具有高灵敏性<sup>[80]</sup>。Klees 等开发并验证了一种高通量选择性加压液体萃取方法,提取土壤中多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDD)、多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 和多氯联苯 (PCBs),确定以甲苯为萃取剂,在 110  $^{\circ}\text{C}$  下提取 5 min,污染物检出限为 0.073 ~ 170  $\text{ng}/\text{kg}$ ,回收率达到 76% ~ 111%<sup>[81]</sup>。但该技术目前存在 2 个缺点:(1) 设备昂贵,需要前期较大的投入;(2) ASE 萃取时除了提取目标污染物,可能时常也同时萃取其他杂质,所以需要进一步浓缩净化处理。将 PLE 和其他净化方法联合使用是处理土壤中农药残留的一种新趋势。

3.1.4 超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, SFE) 超临界流体萃取 (SFE) 是指流体在超临界状态下与待分离物质充分接触,通过控制压力和温度来实现流体与溶质溶解与分离,从而萃取待测物质。相关研究报道超临界流体萃取技术主要应用于提取土壤中多环芳烃 (PAHs),多联氯苯 (PCBs) 等有机污染物<sup>[82-83]</sup>。Wicker 等将在线超临界流体萃取-色谱质谱联用技术应用于土壤中多

环芳烃的测定,其检出限为 5 ~ 15  $\text{ng}/\text{g}$ 。通过对比有无超临界  $\text{CO}_2$  萃取条件发现,在高压 (30 MPa)、50  $^{\circ}\text{C}$ 、萃取 1 h 下,超临界  $\text{CO}_2$  增加了苯酚及其衍生物的含量,并降低了含氮化合物的含量<sup>[84]</sup>。其中温度和压力是影响 SFE 效率的重要因素,Langenfeld 等分别在 50  $^{\circ}\text{C}$  和 200  $^{\circ}\text{C}$  对土壤中 PAHs 和 PCBs 进行超临界  $\text{CO}_2$  萃取,在 200  $^{\circ}\text{C}$  时萃取效率有显著提高。Librando 等通过增大压力,获取 6 种多环芳烃最大回收率,是因为增加压力超临界流体黏度也随之增加,导致其溶解力增加<sup>[85-86]</sup>。与传统萃取法相比 SFE 效率更高,溶剂回收能耗低,易使溶剂与溶质分离,传质速度快,消除传统有毒溶剂的影响,提取过程中缺少光线和空气从而减少化合物的降解等优点,但设备成本高。目前还需不断优化 SFE 所涉及到的热力学参数和动力学参数。

3.1.5 微波辅助萃取法 (microwave assisted extraction, MAE) 微波辅助萃取法又叫微波萃取法,是近几年发展起来的新型提取方法。该方法是将微波技术和传统溶剂萃取技术结合起来,通过微波产生的磁场加速目标污染物从基质中转移到萃取剂中,强化溶剂萃取效率<sup>[87]</sup>,具有节省溶剂、萃取速度快、处理量大、回收率高和自动化程度高等优势,广泛应用于食品、环境、石油化工和纺织业等领域。Merdassa 等建立了一步微波辅助提取法同时提取土壤中有机磷农药和杀菌剂残留的方法,该方法考虑到影响萃取效率的因素有辐射功率、溶剂、时间和萃取温度,通过优化确定在温度为 160  $^{\circ}\text{C}$ 、辐射功率为 400 W、用 12 mL 丙酮-己烷 (体积比 2:1) 萃取 10 min,萃取效率在 92.6% ~ 103.7% 之间,被分析物直接通过气相色谱-质谱 (GC-MS) 进行分析,无需任何进一步净化,检出限为 0.10 ~ 0.37  $\text{ng}/\text{g}$ ,平均回收率在 70.0% ~ 120.0% 之间,相对偏差在 0.2% ~ 14% 之间。通常在 MAE 萃取后还需要进一步净化和浓缩,过程比较耗时繁琐<sup>[88]</sup>。Guo 等首次提出将微波辅助萃取和溶剂棒微萃取 (MAE-SBME) 与 GC-MS 结合,用于土壤样品中多环芳烃的快速检测。该方法的特点是来自 SBME 的提取物可直接通过 GC-MS 检测,并且在 MAE 萃取液是水,且 SBME 中用的有机溶剂只要几微升。该方法检测限为 0.03 ~ 0.25  $\text{ng}/\text{g}$ ,相对偏差低于 9.8%<sup>[89]</sup>。在微波萃取时,在充分考虑影响萃取效率相关因素之外,还需要考虑目标污染物是否容易受热分解,因此选取最佳提取工艺条件才能保证提取率的最大化。

### 3.2 静态顶空 (static headspace, SHS)

静态顶空 (SHS) 是指在一定温度下, 待测物质向密闭容器上方挥发, 直至气液两相达到平衡后, 用气密性注射器抽取容器上方气体进行分析, 因此 SHS 技术避免了复杂样品被带入分析仪器中对后续的稳定性和定量分析产生干扰和影响, 并且消除了对分析仪器的损害, 具有无需有机溶剂萃取、仪器简单、挥发性样品组分不易丢失、可连续取样分析, 易维护等特点<sup>[90]</sup>。鉴于以上优势, SHS 技术已应用于水质和土壤中挥发性有机物前处理技术, 其在土壤中农药的检测也有广泛应用。任旭锋采用顶空气相色谱质谱法重点对某农药厂土壤样品中苯、氯苯和甲苯等 25 种有机物进行单项污染评价, 并对污染物进行了风险管控评价。由于静态顶空难以分析较高沸点物质, 灵敏度较低, 往往 SHS 前处理技术与其他技术联合共同处理<sup>[91]</sup>。Doong 等建立了一种顶空-固相微萃取法 (HS-SPME) 用于测定沙土样品有机氯农药的方法, 从纤维选择、温度效应、吸附时间、土壤基质和不同极性溶剂等方面对工艺优化, 随着萃取温度的升高提取效率提高, 70 °C 为最佳提取温度, 当在土壤中加入 5 mL 水时, 有机氯农药 (OPCs) 响应较高, 在 0.2 ~ 4 ng/g 范围内线性良好, 相对偏差小于 25%, 检出限为 0.06 ~ 0.65 ng/g<sup>[92]</sup>。Fernandez 等针对土壤中拟除虫菊酯杀虫剂农药的提取, 基于顶空前处理技术采用气相色谱-微电子捕集检测 (GC- $\mu$ ECD), 由于半挥发性有机物 (如拟除虫菊杀虫剂) 在土壤和顶部空间分配程度较低, 需要通过加热促进解析, 所以在 100 °C 下提取, 用 0.5 mL 纯水, 相对标准偏差均低于 14%, 定量限 (LOQ) 在 0.012 ~ 4.0 ng/g 之间<sup>[93]</sup>。静态顶空技术不能浓缩目标污染物, 灵敏度低, 土壤中农药残留往往含量很低, 无法满足痕量分析的要求, 往往需要其他技术联用, 例如常与顶空固相微萃取法和 GC-MS 联用, 适用于挥发性和半挥发性有机物的提取, 且其检出限要低于 HS, 是近年来常用的分析方法。

### 3.3 吹扫捕集 (purge-and-trap, P&T)

吹扫捕集技术常通过惰性气体 (常用氮气) 连续吹扫样品, 在气流的带动下将挥发组分浓缩在冷的吸附阱上, 再加热解吸, 最后进行测定。在测定土壤中苯系物和挥发性卤代烃等有机物中有较广泛的应用。具有提取速率快、富集效率高、无有毒有机溶剂和受基质干扰小等特点<sup>[94]</sup>。在 P&T 技术

中, 吹扫时间和吹扫温度是影响富集效率的重要因素, 秦宏兵等在吹扫温度分别为 40、60、80 °C 下测定土壤加标样品, 在 80 °C 时, 氯苯类化合物和六氯丁二烯加标回收率更高; 吹扫时间为 8 min 条件下氯苯和三氯苯回收率最高<sup>[95]</sup>。Zuloaga 等针对 9 种挥发性有机物优化比较了 2 种不同的吹扫捕集萃取方法, 一种是先通过甲醇超声处理, 作为含水样品处理分析, 第二种是直接加热并萃取, 发现第一种萃取方法吹扫时间 (4.3 min) 远短于第二种处理方法 (51.1 min)<sup>[96]</sup>。

吹扫捕集 (P&T) 技术吹扫时气体破坏了密闭器中气液两相的平衡, 是一种非平衡状态的连续萃取技术, 又称为动态顶空分析方法。P&T 较 SHS 技术具有灵敏度更高、重复性更好、取样量少等特点。马栋等以工业污染场地为研究对象, 发现当土壤中苯系物浓度较高时, 静态顶空法检测结果要更高, 而当土壤中苯系物浓度较低时, P&T 比 SHS 检测结果高 12.6% ~ 37.6%<sup>[97]</sup>。Voice 等比较了静态顶空和吹扫捕集 2 种前处理技术, 发现在 95 °C 下, 土壤中 9 种挥发性有机物 (包括卤代芳香族和非卤代芳香烃) 静态顶空回收率更高<sup>[98]</sup>。郑志豪等通过加入 NaOH 来提高土壤中吡啶的响应值, 该方法的检出限为 26.64  $\mu$ g/kg, 回收率范围为 92.4% ~ 102%, 相对标准偏差为 1.1% ~ 3.5%<sup>[99]</sup>。

吹扫捕集应用虽然广泛, 但也存在局限性, 由于水和甲醇的沸点不高, 在吹扫过程中会富集到捕集阱, 不仅仅损害捕集阱中的固定而且会损害色谱柱, 缩短捕集阱和色谱柱的使用寿命, 吹扫管容易受到污染, 需要及时更换。

### 3.4 固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME)

固相萃取 (SPE) 在面对复杂基质提取时, 操作过程中常存在柱压较大、易堵塞等问题, 因此需要在 SPE 基础上建立起一种集采集、浓缩、进样为一体新型的高效样品固相微萃取前处理技术——固相微萃取 (SPME)。其原理是在一定温度条件下, 以石英纤维为固定相, 再来吸附浓缩待测物质, 经热解析后通过色谱柱定性定量测定分析。SPME 已被广泛应用于液体和固体介质中挥发性有机物的提取<sup>[100]</sup>。SPME 技术中要选择最优的萃取头涂层材料、萃取时间和萃取温度, 3 种因素对萃取效率影响较大。选用不同的涂层材料取决于被分析物或者被分析的样品基质, 对特定的分析物使用特定的 SPME 涂层, 常用的涂层材料有聚丙烯酸酯 (PA)、



二甲硅氧烷(PDMS)和 CW-DVB(CW 为聚乙二醇,DVB 为二乙烯苯)<sup>[101]</sup>。萃取时间越长,目标化合物的响应不断增大,但萃取时间过长,则容易使样品产生热量,萃取涂层的效应变差;随着萃取温度的升高,萃取物质的响应也逐渐增大,对于不同萃取物质有不同的最佳萃取温度<sup>[102]</sup>。

对于固体和土壤样品采用顶空固体微萃取(HS-SPME),较其他前处理技术而言具有装置更简单、萃取时间短等特点。HS-SPME 继承了顶空技术操作简单、不受基质干扰、采样和浓缩同时进行的优点,大大提高了萃取效率,更适用于现场检测分析。Akbari 等利用纳米结构十八烷基硅化学材料包裹纤维萃取头,采用多元统计分析方法,HS-SPME 与 GC-FID 联用对土壤中的 PAHs 分析优化,7 种 PAHs 检出限在 0.1~0.9 pg/g 之间,相对偏差在 3.2%~10.34% 之间<sup>[103]</sup>。固相微萃取技术同时也应用土壤中有有机氯农药(OCPs)、氯酚(CPs)、三嗪类除草剂的检测<sup>[104-105]</sup>。对于有机污染物的吸附主要基于目标污染物与固体吸附剂之间两相平衡进行的,因此固体吸附剂是决定萃取效果好坏的重要环节,目前商品化的萃取材料存在价格昂贵、选择性差等问题,因此发展选择性高、吸附性能好、价格低廉的萃取材料具有重要的实际意义。

#### 4 检测方法

农药污染场地土壤中有有机物主要采用气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)分析,其检测器包括质谱检测器(MS)、光离子化检测器(PID)、电子俘获检测器(ECD)和火焰离子化检测器(FID)等。基于土壤中有有机物的极性、热稳定性、挥发性等特点,常采用不同的色谱仪与检测器联用方法以实现更高效、便捷、准确的分析。

高效液相色谱法(HPLC)主要应用于极性强度和难挥发性有机物的分析。HPLC 在土壤中挥发性有机物和半挥发性有机物上的应用很少,但 HPLC 分析方法在新烟碱型杀虫剂和苯氧羧酸类农药的检测上有较多的研究,主要由于这 2 类农药极性大,且更容易被 HPLC 检测。随着色谱分离科学的发展,一种全新的分离技术“崭露头角”,那就是超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC),UPLC 借助于 HPLC 的理论及分离原理,其分析速度更快,缩短了分析时间,节省溶剂,降低分析成本且对环境更加友好,该方法对农药残留的检

测有着广泛的应用。周芹等对土壤中毒草甘膦及代谢产物采用固相萃取净化和 UPLC 联用技术分析,结果显示草甘膦及代谢产物检出限分别为 0.5 μg/kg 和 0.6 μg/kg,回收率在 67%~96.17% 和 77.83%~99.47% 之间,标准偏差分别为 3.95%~7.49% 和 1.96%~3.89%<sup>[106]</sup>。李莹等采用超高效液相色谱质谱法(UHPLC-MS/MS)对土壤中 31 种磺酰脲类除草剂检测,检出限为 0.012~2.321 μg/kg, RSD 为 0.62%~13%<sup>[107]</sup>,该方法线性范围宽,准确度、精密度及灵敏度好,适用于大批量检测。

GC-MS 是通过 GC 技术是对样品中各组分进行分离,再通过 MS 完成化合物的定性以及定量检测分析工作,将目标污染物从复杂基质中分离,最显著的优势是既发挥了色谱的高灵敏性,又使质谱法对未知化合物进行准确的定性分析,已成为土壤中农药的主要检测手段,不管是国外还是国内标准大多推荐 GC-MS 作为分析方法。张延平等利用固相萃取/GC-MS 同时测定竹笋产地土壤中 42 种持久性有机污染物(包括:8 种多环芳烃(PAHs)、18 种多氯联苯(PCBs)和 16 种有机氯农药(OCPs),方法的相对偏差(RSD)为 0.5%~15.8%,检出限为 0.070~6.902 μg/kg<sup>[108]</sup>。

ECD 是以亲电分子对电子的吸附为基础的,对具有高电子亲和能力的化合物有很高的选择性,例如 ECD 主要应用于检测有机氯农药,因为氯的电负性很强,故在 ECD 上有很高的灵敏度。Vagi 等基于超声溶剂萃取建立 GC-ECD 检测海洋沉积物中 17 种有机氯农药(OPCs),从溶剂种类、溶剂用量、超声时间等方面对提取工艺进行了优化,检出限在 0.1~1 ng/g 之间<sup>[109]</sup>。

FID 检测器对无机物和惰性气体的响应很小,但几乎对所有的有机物都有响应,特别是对烃类,常与 GC 联用。对土壤中多环芳烃、有机磷农药和苯氧羧酸类除草剂等农药有很好的检测效果。Santos-Delgado 等建立了一种以甲醇和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为催化剂对土壤样品中苯氧羧酸类除草剂进行酯化反应,以 GC-FID 测定,样品的回收率在 76%~97% 之间,相对偏差 4%~7% 之间<sup>[110]</sup>。对于有机磷农药(硫磷、二嗪农、甲苯氯磷、毒死蜱、异芬磷和乙硫)的检测,则采用一种高效固相萃取技术用 GC-FID 检测,检出限 0.08~0.15 μg/kg,相对偏差低于 10%,回收率为 88.5%~107.9%<sup>[111]</sup>。



PID 原理是通过高能紫外灯光,将有机物打成成正负离子,产生电信号。相比于 FID,PID 定量性能和灵敏度更优,并且对检测组分物无破坏作用,常用于芳香族化合物、醇、卤代烃和醛等气体的检测,主要应用于大气中 VOCs 的检测。由于土壤中水分对检测结果的影响较大,因为水蒸气可以吸收紫外线,使 PID 的响应降低,在土壤中的应用较少,但在 EPA2021B 和 EPA2020 标准也推荐使用 PID 检测土壤中芳香烃有机物。Jang 等开发了一种硅胶分馏方法将多环芳烃(PAHs)和多氯联苯(PCBs)分离,同时消除大多数干扰物质,通过 GC-PID 测定,标准曲线的平均  $R^2$  高于 0.99;但是 GC-PID 在快速检测污染场地中有较多的应用,用于初步确定土壤中 VOC 和 SOVCs 的污染浓度和污染范围,指导现场调查工作<sup>[112]</sup>。Zhou 等应用便携式 GC-PID 结合顶空采样对土壤中苯、甲苯、乙苯和二甲苯进行现场分析,回收率达到 87.2%~105.1%,相对偏差为 5.3%~7.8%,检测限为 0.1~0.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[113]</sup>。

## 5 总结和展望

搬迁遗留下来的农药污染场地,其生产历史悠久,农药长期积累在土壤中,受污染的土壤有机污染物成分复杂,因此需要用高效、准确、绿色的分析方法掌握土壤污染状况。我国土壤中农药有机物分析标准相比于国际标准在分析对象数量上存在明显差异,前处理技术和分析方法“捆绑”在同一标准中,使用时不够灵活。目前我国土壤中 VOCs 分析对象主要以卤代烃和芳烃为主,SOVCs 分析标准主要以多环芳烃、氯代烃、酚类,和部分农药为主,但是农药污染土壤中往往存在醛类和烯烃类、有机原料(三氯乙醛、吡啶、异氰酸甲酯、三乙胺)、卤代类农药中间体(PFOS、PFO 和六氯环戊二烯)、新烟碱类农药等有机污染物,此类污染物国内还欠缺相关分析标准,因此需要考虑农药生产中有有机原料及农药中间体对土壤的污染,完善土壤中农药场地有机污染物分析标准。

对于土壤前处理技术方面,传统的溶剂萃取方法由于萃取时间长,溶剂量大,还需后续浓缩处理等缺点而不被广泛应用,前处理技术应满足自动化程度高、速度快、检出限低等要求。加压流体萃取广泛应用于处理土壤中 VOCs 和 SOVCs,相比传统方法萃取速度快,溶剂用量较少,但其设备贵。在土壤样品痕量分析时常采用吹扫捕集,但吹扫管易

受污染,考虑到农药场地污染程度较大,静态顶空的耐污性更具有优势。对于新型萃取方法,微波辅助萃取法加热速度更快,萃取速度快,常用水作为萃取剂,对环境无污染,但对其机理的研究较少,常与其他前处理技术联合,是很有前途的土壤样品前处理技术。固相微萃取技术的核心是萃取材料,在选择萃取材料时要考虑被分析物的极性和萃取温度,加强萃取材料的革新,向着选择性高、吸附性能好、价格低廉的方向发展。

在检测方法上,根据污染物的特性选择合适的检测方法至关重要。针对农药污染土壤中大多数有机物一般采用 GC-MS 和 GC-FID 方法分析,对于部分极性较强、难挥发性的新烟碱型和苯氧羧酸类农药采用高效液相色谱法,电负性较强的有机氯农药常采用 GC-ECD,具有更高的灵敏度。新型的 PID 技术具有高灵敏并且对组分无破坏性的特点,在土壤有机物检测方面有较大潜力,应用于现场的快速检测较多。所以在分析前,需要综合考虑污染物的挥发性、电负性等特性,选用合适的检测方法。

农药厂生产过程工艺复杂,不同的污染源对周围土壤中污染情况不同,需要针对性地建立分析方法。例如以南方某农药厂生产车间为重点,在废水收集池周边土壤种类中检出了 1,1,2-三氯乙烷、3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚,危废储存间周边土壤检出了毒死蜱<sup>[114]</sup>。以常州市某退役农药污染场地 5 个不同区域为重点,在危险库区周边检出 VOCs 三氯甲烷、多环芳烃类,在车间内外分别检出 VOCs 苯和甲苯,多环芳烃蒽和菲,农药甲萘酚、乙二胺和丁草胺<sup>[115]</sup>。所以在进行检测分析时需要充分了解场地状况,通过现场踏勘、人员访谈、场地现状以及生产历史等信息,为分析目标的确定提供参考。

## 参考文献:

- [1]陈晓雯,方 菁,周 洁.我国农药使用状况和农药对健康的影响研究[J].卫生软科学,2012,26(6):560-562.
- [2]沈泽阳.安徽省农药使用现状、存在问题及对策研究[D].合肥:安徽农业大学,2018:1-3.
- [3]章霖之,刘廷凤,丁 倩,等.农药企业搬迁土地挥发性有机物风险评估[J].环境监控与预警,2014,6(1):49-52.
- [4]陈梦华,陈 峰.南方某农药厂退役场地环境调查与污染特征分析[J].环境与发展,2019,31(3):149-151.
- [5]张孝飞,林玉锁,邓绍坡,等.典型农药厂污染场地土壤中 PAHs 分布特征及来源分析[J].生态与农村环境学报,2015,31(3):390-397.
- [6]朱国繁,应蓉蓉,叶 茂,等.我国农药生产场地污染土壤修复技

- 术研究进展[J]. 土壤通报,2021,52(2):462-473.
- [7]陈玉荣. 农药污染现状与环境保护措施探究[J]. 环境与发展,2018,30(3):75-83.
- [8]赵玲,马永军. 有机氯农药在农业环境中残留现状分析[J]. 农业环境与发展,2001,18(1):37-39.
- [9]华小梅,江希流. 我国农药的生产使用状况及其对环境的影响[J]. 环境保护,1999,27(9):23-25.
- [10]丁浩东,万红友,秦攀,等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评价[J]. 环境化学,2019,38(3):463-479.
- [11]陈小宇,孙树洲,周国英,等. 山东省农田土壤中拟除虫菊酯类农药污染特征与风险评价[J]. 环境化学,2020,39(7):1851-1859.
- [12]陈诗艳,仇雁翎,朱志良,等. 土壤中全氟和多氟烷基化合物的污染现状及环境行为[J]. 环境科学研究,2021,34(2):468-478.
- [13]莫测辉,蔡全英,王伯光,等. 我国城市污泥中醚类和卤代烃类有机污染物的初步研究[J]. 环境科学学报,2002,22(5):671-676.
- [14]吴健,沈根祥,黄沈发. 挥发性有机物污染土壤工程修复技术研究进展[J]. 土壤通报,2005(3):430-435.
- [15]胡泉,樊耀波,王敏健. 影响有机污染物在土壤中的迁移、转化行为的因素[J]. 环境科学进展,1999(5):14-22.
- [16]Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere,2007,66(1):106-113.
- [17]Bossert I, Bartha R. Plant growth in soils with a history of oily sludge disposal[J]. Soil Science,1985,140(1):75-77.
- [18]Celebioglu A, Sen H S, Durgun E, et al. Molecular entrapment of volatile organic compounds (VOCs) by electrospun cyclodextrin nanofibers[J]. Chemosphere,2016,144(9):736-744.
- [19]李锦菊,伏晴艳,吴冠名,等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O<sub>3</sub> 的影响[J]. 环境监测管理技术,2009,21(5):54-57.
- [20]Lü X P, Gou H, Zhang W H, et al. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China[J]. Science of the Total Environment,2016,541:200-209.
- [21]Ram N M, Bass D H, Leahy R F M. A decision framework for selecting remediation technologies at hydrocarbon-contaminated sites[J]. Journal of Soil Contamination,1993,2(2):167-189.
- [22]Molhave L, Clausen G, Berglund B, et al. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations[J]. Indoor Air,2010,7(4):225-240.
- [23]US EPA. Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis; method 5021A [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2014.
- [24]US EPA. Purge-and-trap for aqueous samples; method 5030B [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [25]US EPA. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples; method 5035A [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2002.
- [26]US EPA. Volatile organic compounds by vacuum distillation; method 5032 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [27]US EPA. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); method 8260B [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [28]US EPA. Aromatic and halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors; method 8021B [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2014.
- [29]US EPA. Aromatic volatile organics by gas chromatography; method 8020A [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1994.
- [30]US EPA. Ultrasonic extraction; method 3550C [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2007.
- [31]US EPA. Microwave extraction; method 3546 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2007.
- [32]US EPA. Pressurized fluid extraction (PFE); method 3545A [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2007.
- [33]US EPA. Soxhlet extraction; method 3540C [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [34]US EPA. Supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons; method 3561 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [35]US EPA. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry; method 8270E [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2018.
- [36]US EPA. Organochlorine pesticides by gas chromatography; method 8081A [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [37]US EPA. Gas chromatography/fourier transform infrared spectrometry for semivolatile organics capillary column; method 8410 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2014.
- [38]US EPA. Compound-independent elemental quantitation of pesticides by gas chromatography with atomic emission detection (GC/AED); method 8085 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2007.
- [39]US EPA. Chlorinated herbicides by gas chromatography (GC) using methylation or pentafluorobenzoylation derivatization; method 8151A [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [40]US EPA. Pesticides in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS; method 1699 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,2007.
- [41]US EPA. Solvent extractable nonvolatile compounds by high performance liquid chromatography/particle beam/mass spectrometry (HPLC/PB/MS); method 1699 [S]. USA: United State Environmental Protection Agency,1996.
- [42]Soil quality-determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls-gas-chromatographic method with electron capture detection; ISO 10382 [S]. SC: International Organization for Standardization,2002.
- [43]生态环境部. 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法; HJ605—2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2011.

- [44] 生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定/顶空/气相色谱-质谱法: HJ 642—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [45] 生态环境部. 土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定/顶空-气相色谱法: HJ 679—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [46] 生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定/吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 735—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [47] 生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定/顶空/气相色谱-质谱法: HJ 736—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [48] 生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定/顶空/气相色谱法: HJ 741—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [49] 生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定/顶空/气相色谱法: HJ 742—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [50] 生态环境部. 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定/气相色谱-质谱法: HJ 834—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [51] 生态环境部. 固体废物 半挥发性有机物的测定/气相色谱-质谱法: HJ 951—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [52] 生态环境部. 土壤和沉积物 有机氯农药的测定/气相色谱: HJ 921—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [53] 生态环境部. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定/气相色谱-质谱法: HJ 805—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [54] 生态环境部. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定/高效液相色谱法: HJ 784—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [55] 生态环境部. 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法: GB/T 14550—2003[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [56] 生态环境部. 土壤和沉积物 8 种酰胺类农药的测定/气相色谱-质谱法: HJ 1053—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [57] 生态环境部. 土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定/高效液相色谱法: HJ 1022—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [58] 生态环境部. 土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定/气相色谱-质谱法: HJ1023—2019[S]. 2019.
- [59] 生态环境部. 土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定/高效液相色谱-三重四极杆质谱法: HJ 961—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [60] 生态环境部. 土壤和沉积物 11 种三嗪类农药的测定/高效液相色谱法: HJ 1052—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [61] 徐双双, 王 尉, 汤 桦, 等. 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的提取和检测技术应用[J]. 分析仪器, 2020, (6): 1-6.
- [62] 陈加伟, 方绍敏, 宋 洲, 等. 超声萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 13 种苯胺类化合物[J]. 化学分析计量, 2021, 30(4): 28-32.
- [63] 张伟亚. 环境水样中氟苯胺和氯苯胺异构体的富集及 HPLC 检测方法研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014: 35-39.
- [64] 王秀梅. 二氯吡啶酸在土壤及油菜中残留动态及在土壤中吸附特性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2006: 42-47.
- [65] 尹徐辉. 乙基氯化物污染土壤的调查评价与修复[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014: 27-36.
- [66] 胡佩雷, 刘绿叶, 刘成霞. 土壤中氯乙酸的高效液相色谱分析方法探讨[J]. 广东化工, 2019, 46(15): 193-194.
- [67] Bass C, Denholm I, Williamson M S, et al. The global status of insect resistance toneonicotinoid insecticides [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2015, 121: 78-87.
- [68] 于雅东. 利用安捷伦 7890A 测定土壤中的石油烃[J]. 绿色科技, 2018(8): 99-100.
- [69] 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.
- [70] 杨丽莉, 邓延慧. 超声波提取-气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(3): 33-34.
- [71] 刘红梅, 黎小鹏, 李文英, 等. 全自动索氏提取-气相色谱法检测土壤中六六六和滴滴涕农药残留量[J]. 广东农业科学, 2012, 39(11): 188-190.
- [72] Kunene P N, Mahlambi P N. Optimization and application of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction followed by solid phase extraction for the determination of triazine pesticides in soil and sediment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103665.
- [73] 郎印海, 蒋 新, 赵振华, 等. 土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 291-296.
- [74] 丁宝国. 土壤中典型半挥发性有机污染物柱净化-串联质谱分析方法研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014: 45-49.
- [75] Lang Y, Cao Z, Nie X. Extraction of organochlorine pesticides in sediments using soxhlet, ultrasonic and accelerated solvent extraction techniques[J]. Journal of Ocean University of China, 2005, 4(2): 173-176.
- [76] 车 凯, 郑宇超, 范 辉, 等. 超声波萃取-气相色谱-质谱法同时测定土壤中 16 种多环芳烃和 18 种多氯联苯[J]. 中国测试, 2021, 47(5): 68-75.
- [77] Berset J D, Ejem M, Holzer R, et al. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 383(3): 263-275.
- [78] 顾骏, 曹茂新, 张大为. 气相色谱质谱法筛查分析土壤中 147 种半挥发性有机物[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2283-2287.
- [79] Wang J M, Jie X, Ji X F, et al. Determination of veterinary drug/pesticide residues in livestock and poultry excrement using selective accelerated solvent extraction and magnetic material purification combined with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1617: 460808.
- [80] Duodu G O, Goonetilleke A, Ayoko G A. Optimisation of in-cell accelerated solvent extraction technique for the determination of organochlorine pesticides in river sediments[J]. Talanta, 2016, 150(11): 278-285.
- [81] Klees M, Bogatzki C, Hiester E, et al. Selective pressurized liquid

- extraction for the analysis of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1468: 10–16.
- [82] Zhou W, Anitescu G, Tavlarides L L. Desorption of polychlorinated biphenyls from contaminated St. Lawrence River sediments with supercritical fluids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 43(2): 397–404.
- [83] Montero G A, Giorgio T D, Schnelle K B J. Scale-up and economic analysis for the design of supercritical fluid extraction equipment for remediation of soil[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 1996, 15(2): 112–121.
- [84] Wicker A P, Carlton D D, Tanaka K, et al. On-line supercritical fluid extraction – supercritical fluid chromatography – mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1086: 82–88.
- [85] Langenfeld J J, Hawthorne S B, Miller D J, et al. Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(4): 338–344.
- [86] Librando V, Hutzinger O, Tringali G, et al. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(8): 1189–97.
- [87] 卜玉兰, 郭振库. 微波萃取技术[J]. *色谱*, 1997, 15(6): 3.
- [88] Merdassa Y, Liu J F, Megersa N. Development of a one-step microwave-assisted extraction method for simultaneous determination of organophosphorus pesticides and fungicides in soils by gas chromatography – mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2013, 114: 227–234.
- [89] Guo L, Lee H K. Microwave assisted extraction combined with solvent bar microextraction for one-step solvent-minimized extraction, cleanup and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1286: 9–15.
- [90] 张茜, 刘伟伦, 路亚楠, 等. 顶空气相色谱-质谱联用技术的应用进展[J]. *色谱*, 2018, 36(10): 962–971.
- [91] 任旭峰, 许青兰, 王长智. 污染地块有机污染物的顶空/气相色谱-质谱法测定和评价[J]. *环境与可持续发展*, 2020, 45(4): 141–145.
- [92] 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.
- [93] Fernandez – Alvarez M, Llopart M, Lamas P, et al. Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agric-cultural soils by headspace solid-phase microextraction – gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1188(2): 154–163.
- [94] 李 宁, 刘杰民, 温美娟, 等. 吹扫捕集-气相色谱联用技术在挥发性有机化合物测定中的应用[J]. *色谱*, 2003(4): 343–346.
- [95] 秦宏兵, 顾海东, 尹燕敏. 吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(4): 38–41.
- [96] Zuloaga O, Etxebarria N, Fernández L A, et al. MultiSimplex optimisation and comparison of different purge-and-trap extractions of volatile organic compounds in soil samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 416(1): 43–53.
- [97] 马 栋, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 工业污染场地土壤苯系物的检测方法比较研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 842–848.
- [98] Voice T C, Kolb B. Static and dynamic headspace analysis of volatile organic compounds in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(4): 709–713.
- [99] 郑志豪, 任子威, 周国榜. 吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中的吡啶[J]. *广东化工*, 2021, 48(5): 204–205.
- [100] Delińska K, Rakowska P W, Kloskowski R A. Porous material-based sorbent coatings in solid-phase microextraction technique: recent trends and future perspectives[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 143: 116386.
- [101] 傅若农. 固相微萃取 (SPME) 的演变和现状[J]. *化学试剂*, 2008, 30(1): 13–22.
- [102] 裴永强, 樊占春, 赵 静, 等. 顶空固相微萃取联合气相色谱法测定土壤中 30 种卤代烃化合物的方法[J]. *上海大学学报 (自然科学版)*, 2017, 23(1): 112–120.
- [103] Akbari E, Ghiasvand A, Dalvand K. Nanostructured octadecylsilica chemically coated stainless-steel fiber for vacuum-assisted HS-SPME sampling of PAHs in soil[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105201.
- [104] Wal L, Jager T, Fleuren R, et al. Solid-phase microextraction to predict bioavailability and accumulation of organic micropollutants in terrestrial organisms after exposure to a field-contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(18): 4842–4848.
- [105] Mokhtari N, Khataei M M, Dinari M, et al. Solid-phase extraction and microextraction of chlorophenols and triazine herbicides with a novel hydrazone-based covalent triazine polymer as the adsorbent[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 160: 105634.
- [106] 周 芹, 吴玉梅. 超高效液相色谱串联质谱非衍生化法测定土壤中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸含量[J]. *中国农学通报*, 2020, 36(27): 72–80.
- [107] 李 莹, 韩 梅, 邱世婷, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中 31 种磺酰胺类除草剂残留[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(3): 343–350.
- [108] 张延平, 陈振超, 孙晓薇, 等. 固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定竹笋产地土壤中 42 种持久性有机污染物[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(12): 1431–1438.
- [109] Vagi M C, Petsas A S, Kostopoulou M N, et al. Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD[J]. *Desalination*, 2007, 210(1/2/3): 146–156.
- [110] Santos – Delgado M J, Crespo – Corral E, Polo – Díez L M. Determination of herbicides in soil samples by gas chromatography: optimization by the simplex method[J]. *Talanta*, 2000, 53(2):

张 杨,朱 林,程云龙,等. 根系分泌物研究现状及趋势——基于 CiteSpace 的知识图谱分析[J]. 江苏农业科学,2022,50(14):34-45.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.14.004

# 根系分泌物研究现状及趋势 ——基于 CiteSpace 的知识图谱分析

张 杨<sup>1,2</sup>, 朱 林<sup>1</sup>, 程云龙<sup>3</sup>, 荆庆芳<sup>1</sup>, 兰 艳<sup>1</sup>

(1. 宁夏大学生态环境学院/西北土地退化与生态恢复国家重点实验室培育基地, 宁夏银川 750021;

2. 甘肃省分析测试中心, 甘肃兰州 730000; 3. 宁夏大学农学院, 宁夏银川 750021)

**摘要:**根系分泌物在调节土壤生态、根际微环境等方面具有重要作用。基于 2001—2021 年 CNKI(中国知网)数据库以及 Web of Science(WOS)核心文献数据库收录的根系分泌物中英文文献,借助文献信息可视化分析软件 CiteSpace 进行关键词聚类分析、文献共被引聚类分析及可视化图谱展现,对国内外有关根系分泌物的研究现状进行分析,旨在追踪研究热点及趋势,归纳主题演进,了解当前国际研究前沿。结果表明,系分泌物研究领域总发文量及引用次数均呈逐年递增趋势,国内外根系分泌物研究都经历了前期的探索和发展,中期的沉淀以及后期快速增长;中外学者在根系分泌物应用研究方面侧重点不同,各有所长,国内应用方向分支少,主要以农业生产作物种植为主;国外以土壤生态配合模型模拟应用到揭示森林等生态问题机制机理当中;根系分泌物国内未来研究和应用重点可能在于根系分泌物-土壤-根际微生物对农业的支撑,为我国推动农业可持续发展提供思路。国外未来研究和应用的重点可能在于根际-根系分泌物-环境的反应机制及其作用。

**关键词:**根系分泌物;CiteSpace;研究热点;研究趋势;可视化分析

**中图分类号:**S181      **文献标志码:**A      **文章编号:**1002-1302(2022)14-0034-12

根系分泌物是植物根系向根际土壤环境释放的有机物质的总称,它决定植物与土壤环境相互作用的重要过程,可以显著改变根-土界面物理、化学和生物学特性<sup>[1]</sup>,也是保持根际微生态系统活力

的关键因素,还是根际物质循环的重要组成部分<sup>[2]</sup>。18、19 世纪,Plenk 等发现根系分泌物对邻近植株有促生和抑制作用<sup>[3]</sup>。由于植物自身特性根系分泌物不仅在不同种属植物间存在显著差异,且同种植物在不同的生长发育时期或生长环境下,根系分泌物组成和含量也会发生改变。当植物受光照、温度、土壤盐碱性、营养状况等胁迫条件下,根系分泌物的种类和数量在很大程度上体现出差异<sup>[4]</sup>。根际微生物也是影响根系分泌物的一个因素。根系分泌物是根际微生物营养物质的主要来源,外界环境因素改变导致根系分泌物组成发生变化从而会影响根际微生物类群的结构。反之,根际

收稿日期:2021-09-01

基金项目:国家自然科学基金(编号:31860135);宁夏回族自治区农业育种专项(编号:2019NYYZ0401);宁夏高等学校一流学科建设(生态学)项目(编号:NXYLXK2017B06);宁夏大学西部一流大学重点实验室建设专项(编号:GZXM2017001)。

作者简介:张 杨(1987—),男,甘肃兰州人,硕士研究生,助理研究员,从事分析化学和植物生态学研究。E-mail:6398821@qq.com。

通信作者:朱 林,博士,研究员,从事植物水分生理和生态学研究。E-mail:zhulinscience@126.com。

367-377.

[111] Mohd H F W, Raoov M, Kamaruzaman S, et al. A rapid and efficient dispersive trehalose biosurfactant enhanced magnetic solid phase extraction for the sensitive determination of organophosphorus pesticides in cabbage (*Brassica olearaceae* var. *capitata*) samples by GC-FID[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 102: 104057.

[112] Jang J K, Li A. Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography[J]. Chemosphere, 2001, 44(6): 1439-1445.

[113] Zhou Y Y, Yu J F, Yan Z G, et al. Application of portable gas chromatography-phot-ionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185: 3037-3048

[114] 陈梦华, 陈 峰. 南方某农药厂退役场地环境调查与污染特征分析[J]. 环境与发展, 2019, 31(3): 149-151.

[115] 许 霞, 薛银刚, 刘 菲, 等. 废弃农药厂污染场地土壤浸出液的急性毒性和遗传毒性筛查[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(6): 223-232.