

磁性三维石墨烯复合材料的制备及其在 有机氯农药残留检测中的应用

杨 波¹, 刘贝叶¹, 杨文兵¹, 卞 超¹, 蒲文权¹, 马婷婷³, 范文莹^{2*}

(1. 湖北省地质局第八地质大队, 襄阳 441000; 2. 湖北文理学院食品科学技术学院, 襄阳 441053;
3. 湖北文理学院资源环境与旅游学院, 襄阳 441053)

摘 要: **目的** 建立磁性三维石墨烯复合材料(three-dimensional graphene nanocomposite, 3DG)-磁固相萃取-气相色谱法同时测定水样中 8 种有机氯农药残留。**方法** 通过氧化还原自组制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$ 作为磁固相萃取技术的萃取材料, 将其用于涡旋萃取样品中的有机氯农药残留, 再用丙酮将其解吸, 解吸剂经 0.22 μm 滤膜过滤后, 采用气相色谱-电子捕获器(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)分离检测, 外标法定量。**结果** 制备的磁性三维石墨烯复合材料兼具三维石墨烯高吸附性和 Fe_3O_4 强磁性。所建立的方法对 8 种有机氯农药的检出限范围为 0.015~0.070 $\mu\text{g/L}$, 定量限范围为 0.05~0.23 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 4.93%~9.42%, 8 种有机磷农药在各自的线性范围内线性关系良好, 线性相关系数 $r^2 > 0.9950$ 。将本方法应用于环境水样中有机氯农药残留的分析检测, 加标回收率为 75.1%~122.4%。**结论** 本方法操作简便、准确性好、灵敏度高, 适用于水样中 8 种有机氯农药残留的同时分析。

关键词: 三维石墨烯; 磁固相萃取; 气相色谱法; 有机氯农药; 水样

Preparation of magnetic three-dimensional graphene nanocomposite and its application in the determination of organochlorine pesticides residues

YANG Bo¹, LIU Bei-Ye¹, YANG Wen-Bing¹, BIAN Chao¹, PU Wen-Quan¹,
MA Ting-Ting³, FAN Wen-Ying^{2*}

(1. Eighth Geological Brigade of Hubei Geological Bureau, Xiangyang 441000, China;
2. School of Food Science and Technology, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China, 3. College of Resource Environment and Tourism, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneously determination of organochlorine pesticide residues in water samples by magnetic three-dimensional graphene nanocomposite (3DG)-magnetic solid phase extraction-gas chromatography. **Methods** The $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$ was prepared by self-assembly redox reaction and used as the extraction materials of magnetic solid phase extraction, which was used for vortex extraction of organochlorine

基金项目: 国家自然科学基金项目(42077143)、2020 年度湖北省地质八队科研计划项目(BDKY2020-10)、2020 年湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T2020016)、湖北文理学院 2019 年度教师科研能力培育基金项目(2019KYPY001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (42077143), and Hubei Provincial Geological Team 8 Scientific Research Project in 2020 (BDKY2020-10), and 2020 Outstanding Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Team Project of Hubei University of Arts and Sciences (T2020016), and the 2019 Teacher Research Ability Cultivation Fund of Hubei University of Arts and Sciences (2019KYPY001)

*通信作者: 范文莹, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染与食品安全技术。E-mail: fanwenying@hbuas.edu.cn

*Corresponding author: FAN Wen-Ying, Ph.D, Associate Professor, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China. E-mail: fanwenying@hbuas.edu.cn

pesticides in water samples, and then the extraction was desorbed by acetone, separated and detected by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) and quantified by external standard method after the desorption agent was filtered by a 0.22 μm filter membrane. **Results** The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$ presented both high adsorption of 3DG and strong magnetic of Fe_3O_4 . The limits of detection (LOD) of the proposed method for 8 kinds of organochlorine pesticides was 0.015–0.070 $\mu\text{g/L}$, and the limits of quantification were 0.05–0.23 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviations were 4.93%–9.42%, the linear relationship of 8 kinds of organophosphorus pesticides was good within their respective linear range with linear correlation coefficients of $r^2 > 0.9950$. The method was applied to the determination of organochlorine pesticide residues in environmental water samples, and the spiked recoveries were 75.1%–122.4%. **Conclusion** The method is simple, accurate and sensitive, and suitable for simultaneous determination of 8 kinds of organochlorine pesticide residues in water samples.

KEY WORDS: three-dimensional graphene; magnetic solid phase extraction; gas chromatography; organochlorine pesticides; water sample

0 引言

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)是一类广谱高效杀虫剂,我国农业种植历史上曾大规模生产和使用六氯环己烷(俗称六六六, hexachlorocyclohexanes, HCHs)和双对氯苯基三氯乙烷(俗称滴滴涕, dichlorodiphenyltrichloroethane, DDTs)等有机氯农药^[1-2]。然而,后续研究发现有机氯农药具有持久性、半挥发性、生物蓄积性和高毒性等特点,故而被列入禁止使用的环境持久性有机污染物^[3-7]。农田水体中残留的有机氯农药会被蔬果富集吸收,并随食物链再进入人体,对人体健康存在潜在危害。因此,建立高效、简便、准确的水样中有机氯农药检测方法,对保证食品安全具有重要意义。

目前有机氯农药的检测技术以分离效率高、检测信号灵敏的气相色谱法-电子捕获检测器(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)^[8-10]为主,并辅以合适的样品前处理技术^[11-14]用于净化除残和分离富集。磁固相萃取技术(magnetic solid phase extraction, MSPE)^[15-17]是一种快速磁分离、高效萃取富集的绿色化样品前处理技术,目前已被用于有机化合物、生物大分子、元素及其形态的分析应用中,且磁性萃取材料的选择对磁固相萃取的萃取效率和抗基体干扰能力影响较大。三维石墨烯^[18-21]是由二维石墨烯片层经自组装反应制得,具有相互连通的通道和丰富的孔隙结构,因而表现出柔韧性、稳定性、易改性、高比表面积、快的传质速率及高的吸附性能等萃取特性,同时克服了二维石墨烯易堆叠团聚的问题,因而在样品前处理领域有极高的应用潜力。HAO等^[22]首次将三维石墨烯(three-dimensional graphene, 3DG)引入到样品前处理技术中,将其作为固相萃取涂层用于果汁中塑化剂的萃取分析,方法灵敏度高、回收率好、萃取动力快。此外,三维石墨烯还被应用于环境水样中雌激素和多氯联苯^[23]及多环芳烃^[24]的萃取应用中,但尚未有三维石墨烯

应用于磁性固相萃取有机氯农药残留的报道。

因此,本研究制作合成了简便高效的磁性三维石墨烯复合材料,保留三维石墨烯多孔、大比表面、高吸附等优点的同时,还兼具 Fe_3O_4 较强的磁性,并对实验条件进行优化,将其应用于环境水样中有机氯农药残留的萃取,并结合气相色谱-电子捕获检测器进行检测,建立分析速度快、准确性好、灵敏度高的水样中有机氯农药残留分析方法,为保障水体安全及与之相关的蔬果食品安全提供检测手段。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)(南京先丰纳米材料科技有限公司); $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、丙酮、氢氧化钠(NaOH)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)、氯化钠、溴化钾(分析纯,西陇科学股份有限公司); $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海展云化工有限公司); 正己烷(分析纯,成都市科龙化工试剂厂); 乙腈(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司); 甲醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 8种有机氯农药混合标准溶液: α -六六六(α -666, 40 $\mu\text{g/mL}$)、 β -六六六(β -666, 100 $\mu\text{g/mL}$)、 γ -六六六(γ -666, 60 $\mu\text{g/mL}$)、 δ -六六六(δ -666, 60 $\mu\text{g/mL}$)、p,p'-滴滴伊(p,p'-DDE, 80 $\mu\text{g/mL}$)、o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT, 100 $\mu\text{g/mL}$)、p,p'-滴滴滴(p,p'-DDD, 100 $\mu\text{g/mL}$)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT, 150 $\mu\text{g/mL}$)(分析纯,深圳市环科检测技术有限公司)。

1.2 仪器与设备

GC-2010Plus 气相色谱仪[配置 ECD 检测器、RTX-1 石英毛细管柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, 0.25 μm), 岛津企业管理(中国)有限公司]; ME104E 万分之一电子天平(梅特勒-托利多上海有限公司); KQ-500E 型超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司); HH-4 数显恒温水浴锅(金坛区西城新瑞仪器厂); FD5-2.5 真空低温冷冻干燥机[金西盟(北京)仪器有限公司];

XW-80A 旋涡混合器(上海青浦沪西仪器厂); TDL-60B 上海安亭低速台式离心机(上海安亭科学仪器厂); TS-2000A 脱色摇床(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); TESCANA MIRA LMS 场发射扫描电镜[泰思肯(中国)有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

10 $\mu\text{g/mL}$ 有机氯农药的混合标准储备液是由有机氯农药标准品经甲醇稀释定容而得, 并置于冰箱中低温 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存备用。有机氯系列标准工作液由准确量取不同体积上述 10 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准储备液逐级稀释而得, 质量浓度依次为 0.5、5.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$, 现配现用。

1.3.2 气相色谱条件

采用 GC-ECD 分离检测有机氯农药残留; RTX-1 石英毛细管柱(30 $\text{m} \times 0.25\text{ mm}$, 0.25 μm); 进样口温度 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$; ECD 检测器温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气为氮气; 载气流速 3.0 mL/min ; 尾吹气流量 30.0 mL/min ; 分流进样, 分流比 10:1; 进样体积 1.0 μL 。

程序升温条件: $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 7 min, 之后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 速率升温至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 速率升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min。

1.3.3 磁性三维石墨烯的制备

Fe_3O_4 水溶胶的制备^[25-26]: 准确称取 2.6 g $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1.59 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 溶于 12.5 mL 超纯水和 0.43 mL 12 mol/L HCl 的混合溶液中, 然后在机械搅拌条件下滴加至 125 mL 1.5 mol/L NaOH 水溶液中。反应生成的黑色沉淀于 4000 r/min 离心 5 min 收集获得, 收集的黑色沉淀用纯水清洗 3 次后, 用 250 mL 0.01 mol/L HCl 溶液中和产物 Fe_3O_4 纳米粒子中多余的阴离子。带正电荷的 Fe_3O_4 纳米粒子最终在 4000 r/min 转速下离心 20 min 收集获得, 加入少量水后超声形成黄褐色的 Fe_3O_4 水溶胶。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$ 的制备^[25-26]: 将 20 mg GO 烯超声分散于 10 mL 超纯水中, 配制 2 mg/mL GO 分散液, 将 1.0 mL Fe_3O_4 水溶胶加入至 10 mL GO 分散液中, 超声混合均匀, 然后加入 0.044 g NaHSO_3 还原剂。将混合液置于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中水热还原反应 5 h, 得到均匀嵌入 Fe_3O_4 的化学还原氧化石墨烯水凝胶。将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$ 水凝胶置于冷冻干燥机中冷冻干燥, 最终得到磁性三维石墨烯复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$)。

1.3.4 磁固相萃取

准确称取 0.01 g 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$, 加入含有有机氯农药的样品溶液中涡旋萃取 5 min。萃取结束后, 用磁铁从样品瓶外壁吸住 $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$, 弃去萃取残液, 之后加入 1 mL 丙酮解吸剂涡旋解吸 5 min。解吸结束后, 样品液经 0.22 μm 滤膜过滤后用于后续气相色谱-电子捕获器分离分析。

1.3.5 磁性三维石墨烯的表征

采用 TESCANA MIRA LMS 场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)对制备的磁性三维石墨烯复合材料进行结构和组成表征, 得到 SEM 图和能谱仪(energy

dispersive spectroscopy, EDS)扫描图。

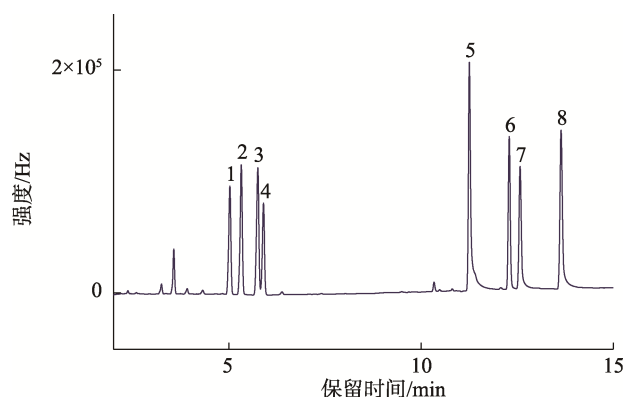
1.3.6 数据处理

采用 Origin 2017 软件对色谱分离结果及表征优化数据进行作图, 并对有机氯标准溶液工作曲线进行线性拟合作图, 得到线性方程及相关系数。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

本研究对影响色谱分离效果的色谱柱型号、进样条件、程序升温条件进行选择。根据“相似相溶”原理, 选择弱极性色谱柱 RTX-1 石英毛细管柱(30 $\text{m} \times 0.25\text{ mm}$, 0.25 μm)用于弱极性有机氯农药的反相色谱分离。进样条件和程序升温条件参考文献[9], 详见“1.3.2 气相色谱条件”, 所得有机氯农药气相色谱图如图 1 所示。8 种有机氯农药在 15 min 内即可全部出峰, 且分离度大于 1.5, 故在上述条件下, 8 种有机氯农药可完全分离, 不会互相干扰。



注: 1: α -666; 2: β -666; 3: γ -666; 4: δ -666; 5: p,p'-DDE; 6: p,p'-DDD; 7: o,p'-DDT; 8: p,p'-DDT。

图 1 有机氯农药的色谱图

Fig.1 Chromatogram of organochlorine pesticides

2.2 磁性三维石墨烯的材料表征

制备的磁性三维石墨烯外观呈三维泡沫状结构, 由图 2 的扫描电镜结果可知, 本研究制备的磁性三维石墨烯保持了还原石墨烯的片层网状结构特征, 且表面均匀负载了许多 50~150 nm 直径的 Fe_3O_4 微球。通过 EDS 能谱扫描, 测得磁性三维石墨烯的含氧量约为 42%、主要由三维石墨烯表面未还原的 -OH、-COOH 等含氧基团及 Fe_3O_4 纳米颗粒提供。本研究的 SEM 和 EDS 表征结果与文献[25-26]制得的磁性三维石墨烯表征结果类似。

2.3 磁固相萃取条件的选择

2.3.1 盐浓度的选择

由于盐浓度会影响有机氯农药的溶解度和溶液黏度^[27]。盐浓度增大会降低有机氯农药在样品溶液中的溶解度, 有

利于提高磁性三维石墨烯对有机氯农药的萃取效率,同时,盐浓度的增大会提高样品溶液的黏度,影响有机氯农药从样品溶液向磁性三维石墨烯转移的传质过程,因此本研究考察了不同 NaCl 浓度(0、5%、10%、15%、20%、30%)对有机氯农药萃取峰面积的影响。结果显示,不同盐浓度条件下磁性三维石墨烯对有机氯农药的萃取峰面积变化不大,相对标准偏差在 10%以内,推测为溶解度和溶液黏度对萃取效率的影响相抵消,萃取效率随盐浓度变化的影响较小。因此本研究选择样品溶液不加盐。

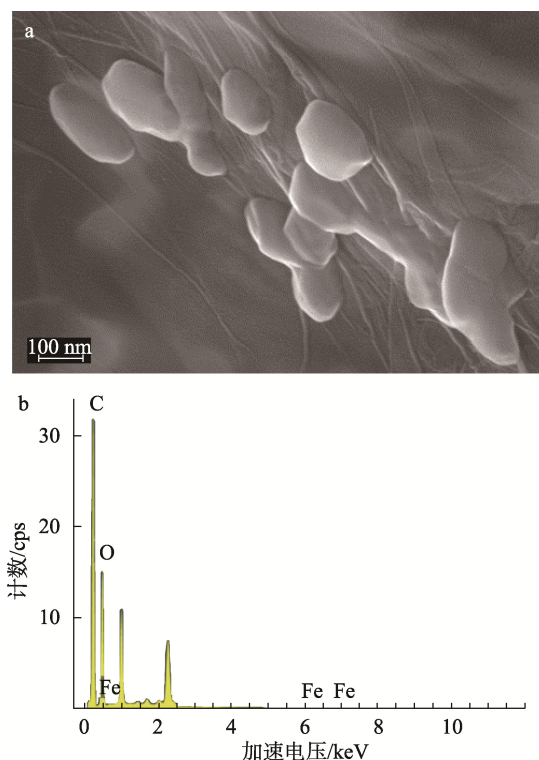


图2 磁性三维石墨烯的 SEM (a)和 EDS (b)表征图
Fig.2 SEM (a) and EDS (b) phenograms of $\text{Fe}_3\text{O}_4/3\text{DG}$

2.3.2 萃取方式的选择

本研究考察了涡旋、超声、振摇 3 种常用萃取方式对 8 种有机氯农药的萃取效果影响。涡旋萃取是利用偏心旋转原理使管内液体产生涡流,从而使磁性三维石墨烯与样品溶液充分混合,加速有机氯农药的萃取效率;超声萃取是利用超声空化效应、机械振动、扩散击碎等多级效应增大有机氯农药的运动频率和速度,从而加速被磁性三维石墨烯萃取吸附;振摇萃取是通过机械振摇的方式使磁性三维石墨烯与样品溶液充分混合,从而使有机氯农药从样品溶液中提取至磁性三维石墨烯材料上^[28-30]。结果显示,在萃取时间 5 min 条件下,涡旋方式对有机氯农药的萃取峰面积最大,涡旋萃取方式能够加速磁性三维石墨烯与样品溶液中有有机氯农药的表面接触,从而实现快速萃取平衡,缩短萃取时间,而超声和振摇的萃取方式相对温和,需要延长

萃取时间以实现萃取平衡。因此本研究采用涡旋萃取方式。

2.3.3 萃取时间的选择

本研究考察了不同萃取时间(2、5、10、15 min)对萃取效果的影响。结果可知,萃取时间 2 min 对 8 种有机氯农药的萃取效率较小,随着萃取时间延长至 5 min,萃取达到平衡,之后萃取效率变化不大,这是由于涡旋萃取方式^[28]能够快速混合磁性三维石墨烯与样品溶液,加速有机氯农药从样品溶液向磁性三维石墨烯材料的传质过程,从而加速萃取平衡。因此,本研究选择萃取时间为 5 min。

2.3.4 解吸剂的选择

不同溶剂对有机氯农药的解吸效率不同,根据“相似相溶”原理,由于有机氯农药属于弱极性有机化合物,因此,本研究选择了丙酮、正己烷、乙腈和甲醇 4 种弱极性有机溶剂,并考察其对有机氯农药解吸峰面积的影响。由图 3 可知:4 种解吸剂对 8 种有机氯农药的解吸峰面积大小依次为丙酮>乙腈>甲醇>正己烷,且重现性,也即相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)<3%。因此,本研究选取丙酮作为解吸剂。

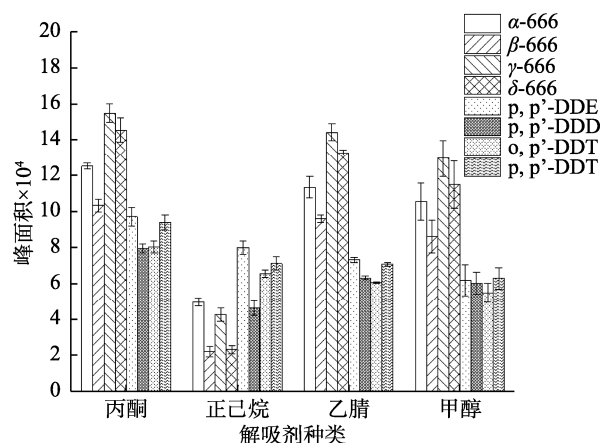


图3 解吸剂有机氯农药的解吸峰面积的影响($n=3$)

Fig.3 Effects of desorption peak areas on desorption of organochlorine pesticides ($n=3$)

2.3.5 解吸时间的优化

本研究考察了不同解吸时间(2、5、10、15 min)对 8 种有机氯农药解吸效率的影响。结果显示,在 2~15 min 范围内解吸效率差别不大,这是由于涡旋解吸的方式可以加速磁性三维石墨烯与解吸剂丙酮之间充分混合,从而使有机氯农药快速从磁性三维石墨烯上解吸下来。因此,本研究选择解吸时间为 2 min。

2.4 方法性能评价

将配制好的有机氯系列标准工作液经 1.3.4 磁固相萃取操作后,用气相色谱-电子捕获检测器进样检测。以峰面积(Y)对系列标准工作液浓度(X , ng/mL)进行线性回归分析,拟合得到线性方程和线性范围,详见表 1。在 8 种有机氯农药各自

的线性范围内, r^2 为 0.9950~0.9999 之间, 相关性良好。计算所得色谱图信噪比(S/N)为 3 时的有机氯农药质量浓度为检出限, 所得色谱图信噪比(S/N)为 10 时的有机氯农药质量浓度即为定量限, 本方法对 8 种有机氯农药的检出限在 0.015~0.070 $\mu\text{g/L}$ 之间, 定量限在 0.05~0.23 $\mu\text{g/L}$ 之间。本方法检出限优于类似文献^[8-10,13-14]及 SL 497—2010《气相色谱法测定水中有机氯

农药和多氯联苯类化合物》对有机氯农药的检出限。

本研究考察了有机氯标准混合溶液质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密性, 平行实验 6 次, 计算结果相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs)为 4.93%~9.42%, 方法重现性良好, 符合 GB/T 27740—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》的要求。

表 1 方法学性能结果
Table 1 Methodological performance results

分析物	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性回归方程	检出限/ $(\mu\text{g/L})$	定量限/ $(\mu\text{g/L})$
α -666	0.050~100.000	$Y=9277.3X+172.39$	0.015	0.05
β -666	0.10~100.00	$Y=6984.34X+641.67$	0.031	0.10
γ -666	0.20~100.00	$Y=11646X-309.57$	0.061	0.20
δ -666	0.14~100.00	$Y=11309.38X+726.60$	0.043	0.14
p,p'-DDE	0.15~100.00	$Y=5749.76X+1380.73$	0.044	0.15
p,p'-DDD	0.23~100.00	$Y=5512.7X+1149.34$	0.070	0.23
o,p'-DDT	0.23~100.00	$Y=4613.11X+2138.50$	0.068	0.23
p,p'-DDT	0.18~100.00	$Y=5299.07X+3093.67$	0.054	0.18

2.5 方法回收率

取不含有机氯农药的水样进行加标回收实验, 加标浓度分别为 0.5、2.5、10.0 $\mu\text{g/L}$, 在最优条件下对样品进行磁固相萃取, 并用气相色谱-电子捕获器进行检测, 计算水样中有机氯农药的含量及加标回收率, 结果显示, 加标回收率在 75.1%~122.4%之间, 相对标准偏差在 1.5%~11.3%之间($n=3$)。结果符合 GB/T 27404—2008 要求, 说明本方法用于实际样品检测准确度和精密性良好。

3 结 论

本研究采用氧化还原自组装法制备负载有 Fe_3O_4 的磁性三维石墨烯复合材料, 将制备成功的磁性三维石墨烯复合材料用于磁固相萃取有机氯农药残留, 通过优化萃取解吸条件, 选择不加盐、涡旋萃取 5 min 及丙酮涡旋解吸 2 min 的条件, 实现有机氯农药残留高效、快速、简便地分离和富集, 结合分离效率高、检测灵敏度好的气相色谱-电子捕获检测器建立水样中有机氯农药残留检测的新方法。方法对 8 种有机氯农药的检出限低、重现性好、线性相关性良好、加标回收率满足水样中有机氯农药残留的分析检测, 方法性能满足 GB/T 27404—2008 要求, 且检出限优于类似研究工作, 后续可将本方法推广应用于蔬果样品中有机氯农药残留的检测, 保障生态环境健康及蔬果食品安全。

参考文献

[1] 王锦云, 王恒, 蒋梅峰, 等. 气相色谱测定小麦中 8 种有机氯农药残留量[J]. 农产品加工, 2017, (11): 39-41.
WANG JY, WANG H, JIANG MF, *et al.* Determination of 8 organic chlorine pesticide residues in wheat by gas chromatography [J]. Acad Period Farm Prod Process, 2017, (11): 39-41.

[2] 金书秦, 邢晓旭. 农业面源污染的趋势研判、政策评书和对策建议[J]. 中国农业科学, 2018, 51(3): 593-600.
JING SQ, XING XX. Trend analysis, policy evaluation, and recommendations of agricultural non-point source pollution [J]. Sci Agric Sin, 2018, 51(3): 593-600.

[3] 赵玲, 滕应, 骆永明. 我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤, 2018, 50(3): 435-445.
ZHAO L, TENG Y, LUO YM. Status of organochlorine pesticide contaminated sites in China and advances in site remediation [J]. Soils, 2018, 50(3): 435-445.

[4] 杨滨键, 尚杰, 于法稳. 农业面源污染防治的难点、问题及对策[J]. 中国生态农业学报, 2019, 27(2): 236-245.
YANG BJ, SHANG J, YU FW. Difficulty, problems and countermeasures of agricultural non-point sources pollution control in China [J]. Chin J Econ Agric, 2019, 27(2): 236-245.

[5] HE J, BALASUBRAMANIAN R, KARTHIKEYAN S, *et al.* Determination of semi-volatile organochlorine compounds in the atmosphere of Singapore using accelerated solvent extraction [J]. Chemosphere, 2009, 75: 640-648.

[6] 程铨, 刘威杰, 胡天鹏, 等. 桂林会仙湿地表层土壤中有有机氯农药污染现状[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 371-381.
CHENG C, LIU WJ, HU TP, *et al.* Status of organochlorine pesticide pollution on surface soil of Huixian wetland in Guilin, China [J]. J Agro-environ Sci, 2021, 40(2): 371-381.

[7] 沈丹玉, 袁新跃, 郑悦雯, 等. 毛竹笋持久性有机污染物分布特征[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 319-324.
SHEN DY, YUAN XY, ZHENG YW, *et al.* Distribution characteristics of persistent organic pollutants in bamboo shoots produced in Zhejiang Province [J]. Food Sci, 2021, 42(2): 319-324.

[8] 陈兴连, 邵金良, 方海仙, 等. 气相色谱法同时快速测定茶饮料及其制品中 17 种有机氯、拟除虫菊酯农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1275-1283.
CHEN XL, SHAO JL, FANG HX, *et al.* Rapid and simultaneous determination of 17 kinds of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea drink and its products by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(6): 1275-1283.

[9] 石勤艳, 姚颖辉, 侯义德, 等. 气相色谱法测定保康茶叶中有有机氯农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 158-164.

- SHI QY, YAO YH, HOU YD, *et al.* Determination of organochlorine pesticide residues in Baokang tea samples by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(1): 158–164.
- [10] 杨延峰, 袁晓丽. 气相色谱法测定茶叶中有机氯和拟虫菊酯类农药残留的基质效应[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7482–7488.
- YANG YF, YUAN XL. Matrix effects of the determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7482–7488.
- [11] 毕思远, 曹建涛, 李保玲, 等. QuEChERS-气相色谱分析厦门海域鱼体中有机氯类农药残留特征及风险评价[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(21): 229–235.
- BI SY, CAO JT, LI BL, *et al.* Determination and risk assessment of organochlorine pesticides in marine fish from Xiamen sea area by QuEChERS combined with gas chromatography [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(21): 229–235.
- [12] 许仁杰, 蔡春平, 丁立平, 等. 双重净化-气相色谱法同时测定蛋及蛋制品中六六六、滴滴涕和指示性多氯联苯[J]. *食品科学*, 2016, 37(24): 222–227.
- XU RJ, CAI CP, DING LP, *et al.* Simultaneous determination of hexachlorocyclohexanes, dichlorodiphenyl trichloroethanes and indicator polychlorinated biphenyls in eggs and egg products by double depuration-gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2016, 37(24): 222–227.
- [13] 邵林, 刘晓云, 李福敏, 等. 多壁碳纳米管结合气相色谱-电子捕获检测法同时测定茶叶中 18 种有机氯类农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(20): 8136–8140.
- SHAO L, LIU XY, LI FM, *et al.* Simultaneous determination of 18 kinds of organochlorine pesticide residues in tea by multi walled carbon nanotubes combined with gas chromatograph-electron capture detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(20): 8136–8140.
- [14] 王晓春, 梁丽, 周焕英. 基于 QuEChERS 净化/气相色谱法测定蔬菜及水果中 16 种有机氯农药残留[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(3): 401–405.
- WANG XC, LIANG L, ZHOU HY. Determination of 16 organochlorine pesticides residues in vegetables and fruits by gas chromatography with QuEChERS purification [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(3): 401–405.
- [15] SAFARIKOVA M, SAFARIK I. Magnetic solid-phase extraction [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 194: 108–112.
- [16] 廖颖敏, 黄晓佳, 王卓卓, 等. 基于碳基磁性材料的磁固相萃取技术在食品分析应用中的研究进展[J]. *色谱*, 2021, 39(4): 368–375.
- LIAO YM, HUANG XJ, WANG ZZ, *et al.* Research progress in the application of magnetic solid phase extraction based on carbon based magnetic materials in food analysis [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(4): 368–375.
- [17] 王玉丹, 秦家安, 付延伟, 等. 磁固相萃取在农药残留分析中的应用[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(8): 1335–1348.
- WANG YD, QIN JAN, FU YW, *et al.* Research progress on the application of magnetic solid phase extraction for analysis of pesticide residue [J]. *Chin J Pharmaceutical Anal*, 2020, 40(8): 1335–1348.
- [18] LI D, MULLER MB, GILJE S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nature Nano*, 2008, 3: 101–105.
- [19] 吴妮, 车赛, 李华玮, 等. 三维石墨烯网络在导热聚合物复合材料中的构建及应用研究进展[J]. *新型碳材料*, 2021, 36(5): 911–929.
- WU N, CHE S, LI HW, *et al.* A review of three-dimensional graphene networks for use in thermally conductive polymer composites: construction and applications [J]. *New Carbon Mater*, 2021, 36(5): 911–929.
- [20] 韩春晓, 阮敏娜, 李忠平, 等. 基于三维石墨烯去除水体中四环素[J]. *环境化学*, 2022, 41(1): 386–394.
- HAN CX, RUAN MN, LI ZP, *et al.* The removal of tetracycline in water based on 3D graphene [J]. *Environ Chem*, 2022, 41(1): 386–394.
- [21] 管振宏, 于镇洋, 乔志军, 等. 化学气相沉积法制备原位生长三维石墨烯/铜基复合材料[J]. *材料科学与工程学报*, 2021, 39(4): 575–579.
- GUAN ZH, YU ZY, QIAO ZJ, *et al.* Preparation of in-situ growth three-dimensional Cu@graphene composite by chemical vapor deposition [J]. *J Mater Sci Eng*, 2021, 39(4): 575–579.
- [22] HAO L, WANG CH, MA XX, *et al.* Magnetic three-dimensional graphene solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phthalate esters in fruit juice [J]. *Anal Methods*, 2014, 6: 5659–5665.
- [23] HAN Q, LIANG QL, ZHANG XQ. Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1447: 39–46.
- [24] ZHANG SH, LI Z, YANG XM, *et al.* Fabrication of a three-dimensional graphene coating for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 54329–54337.
- [25] 刘希雅, 田春妹, 郑鹏飞, 等. 磁性三维还原石墨烯的制备及其在电化学免疫检测牛乳中结核杆菌 H37Ra 的应用[J]. *食品科学*, 2020, 41(22): 308–314.
- LIU XY, TIAN CM, ZHENG LF, *et al.* Preparation of magnetic three-dimensional reduced graphene and its application in electrochemical immunoassay of mycobacterium tuberculosis H37Ra in milk [J]. *Food Sci*, 2020, 41(22): 308–314.
- [26] 禹保伟, 申太力, 王婷婷, 等. 三维磁性石墨烯泡沫的制备及其对亚甲基蓝的吸附研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(7): 730–734.
- YU BW, SHEN TL, WANG TT, *et al.* Preparation of three-dimensional magnetic graphene sponge and application in the adsorption of methylene blue [J]. 2017, 39(7): 730–734.
- [27] FAN WY, HE M, YOU LN, *et al.* Development of water-compatible GO/MIP for SBSE-HPLC-UV determination of propranolol in aqueous samples [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1443: 1–9.
- [28] 韦寿莲, 黄晓萍, 欧阳状, 等. 涡旋辅助分散液液微萃取-GC 检测果蔬中农药残留[J]. *食品工业*, 2018, 39(4): 326–329.
- WEI SL, HUANG XP, OUYANG Z, *et al.* Vortex-assisted dispersion liquid-liquid microextraction combined with GC for the simultaneous determination of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Food Ind*, 2018, 39(4): 326–329.
- [29] 孙慧芹, 李永丽, 龙志新, 等. 超声萃取-高效液相色谱法同时测定纺织固体废物中 17 种含氯苯酚化合物[J]. *分析科学学报*, 2022, 38(1): 71–76.
- SUN HQ, LI YL, LONG ZX, *et al.* Simultaneous determination of 17 chlorophenolic compounds in textile solid waste by ultrasound extraction-high performance liquid chromatography [J]. *J Anal Sci*, 2022, 38(1): 71–76.
- [30] 姬厚伟, 张丽, 满杰, 等. 振荡萃取-GC/MS 法测定卷烟主流烟气总颗粒物中的 14 种挥发性有机酸[J]. *烟草科技*, 2015, 48(9): 33–39.
- JI HW, ZHANG L, MAN J, *et al.* Determination of fourteen volatile organic acids in total particulate matters in mainstream cigarette smoke by shaking extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Tobacco Sci Technol*, 2015, 48(9): 33–39.

(责任编辑: 郑丽 韩晓红)

作者简介

杨波, 高级工程师, 主要研究方向为环境地球化学生产与研究工作。
E-mail: 543414895@qq.com



范文莹, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染与食品安全技术。
E-mail: fanwenying@hbuas.edu.cn