

浙江省科技计划项目 验收证书

验收证书编号：浙科验字（ ） 号

计划编号：2008F70062

项目名称：分散液液微萃取与液质联用在固体基质
农残分析中的应用

计划类别：分析测试科技计划项目

完成单位：温州医学院

验收日期：

浙江省科学技术厅

二〇〇六年制

一、项目基本情况

项目名称	分散液液微萃取与液质联用在 固体基质农残分析中的应用			计划 编号	2008F70062	
项目计划类别	分析测试科技计划项目		代码	F	8	1
项目行业分类	农、林、牧、渔业		代码	A		
项目技术领域	分析化学		代码			
项目学科领域	环境科学		代码	6	1	0
技术创新方式	自主创新		代码	A		
项目开始日期	2008.1		项目完成日期	2009.12		
总经费	自筹	银行 贷款	省科技厅 拨款	市县、部门 配套经费	备 注	
5.1 万			3.0 万	2.1 万		

二、承担单位

第一承担 单 位	单位名称	温州医学院										
	所在地 代码	3	3	0	3	0	4	单位 类型	高等学校	代码	1	
	详细地址	温州茶山高教园区温州医学院						邮政编码	325035			
	联系电话	15057769199						传 真	0577-86689733			
	归口部门											
合作单位	单位名称										职责*	
	1											
	2											
	3											
	4											
	5											
	6											
	7											
	8											
合作单位 总数 △	1						承担单位数		参加单位数			
							1		0			

三、项目负责人及项目组成员

项 目 负责人	姓名	王慧利						
	身份证号码	410105197004142766						
	联系电话	15057769199						
	E-mail	whuili@163.com						
	学历	研究生	代码	1	学位	硕士	代码	2
	专业技术职务	副教授		代码	3	专业	环境科学	
	在本项目中的分工	项目的主持、协调和结题等工作						
	工作单位	温州医学院						
项目组 成员	姓 名	出生 年月	技术 职务	专 业	工作 单位	在本项目中 分工	年参加本项 目工作时间	
	王学东	1967/ 8	教授	分析 化学	温州医学 院	液质分析仪 器条件的优 化、SCI 论 文的整理和 写作	5	
	李艳艳	1982/ 8	助 理 研 究 员	分析 化学	温州医学 院	分散液液微 萃取前处理 条件的优化	5	
	李建旺	1982/ 5	硕 士 生	分析 化学	温州医学 院	分散液液微 萃取前处理 条件的优化	10	

	赵志旭	1981/ 3	硕 士 生	分析 化学	温州医学 院	分散液液微 萃取前处理 条件的优化	10
	杜喜维	1984/ 12	硕 士 生	分析 化学	温州医学 院	液质仪器分 析条件的优 化	10
	张玮	1983/ 8	硕 士 生	分析 化学	温州医学 院	固体基质提 取剂及其提 取方法的选 择	10

四、合同规定主要研究内容和目标

主要研究内容：

- (1) 固体基质（包括土壤、蔬菜和各种食品等）提取试剂和提取方法的选择。
- (2) DLLME 实验的设计及和固体基质提取试剂的结合：要求固体基质的提取溶剂能够在 DLLME 中作为分散剂或水相使用，所设计的 DLLME 实验具有操作简便、萃取效率高、易于与各种检测技术联用等特点。
- (3) 影响 DLLME 的因素：对影响 DLLME 的各种因素进行深入、系统的研究，优化液相微萃取条件，探索其规律性。这些因素包括：萃取方法，萃取溶剂的类型、体积，萃取时间，盐效应等。
- (4) HPLC/MS/MS 分析条件的选择：包括接口类型、正负离子模式、流动相和流量、温度等。
- (5) 分析方法的建立及分析性能评价：将 DLLME 技术与 HPLC/MS/MS 联用，建立一种痕量 / 超痕量农药残留分析的新方法，并对其分析性能(包括检出限、精密度、准确度、富集倍数和分析速度等)进行综合评价。
- (6) 分析应用：在上述研究工作的基础上，将建立的新技术应用于实际样品中痕量 / 超痕量农药残留的测定。

主要研究目标：

通过固体样品提取溶剂的选择，将提取溶剂作为 DLLME 程序中的分散剂或水溶剂使用，使 DLLME 前处理技术应用于固体基质中痕量或超痕量农药残留分析，克服 DLLME 技术过去仅能应用于水样的限制，扩大该技术的使用范围；并将该方法与高效液相色谱串联二级质谱（HPLC/MS/MS）仪器联用，建立一种简便、灵敏、准确、无污染的痕量 / 超痕量农药残留分析新方法，提高我国农药残留分析的检测水平。

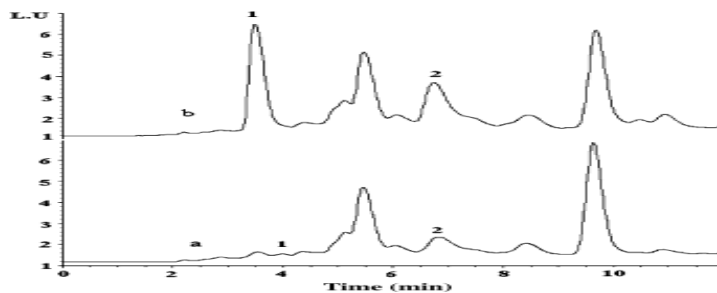
- (1) 每次用于提取的固体样品取样量小于 1g；
- (2) DLLME 萃取剂的用量小于 50 μ L；
- (3) DLLME 的富集倍数大于 500；
- (4) 提取回收率大于 85%；
- (5) 所建的分析方法对固体基质样品的农药残留最低检知浓度达 pg/mL - fg/mL 级

五、项目实施情况（包括技术目标实现情况、成果形式及应用等）

1、技术目标实现情况

项目组成员严格按照浙江省科技计划项目合同书的规定要求，圆满地完成了项目规定的各项预期目标，以有机磷（三唑磷）和氨基甲酸酯类（西维因）农药及环境中新型污染物多溴联苯醚为研究对象，成功的将分散液液微萃取(DLLME)技术应用于固体基质(土壤、蔬菜等)中农药残留物的萃取，克服了 DLLME 技术过去仅能应用于水样的限制，扩大了该技术的使用范围，对于农药残留分析技术的发展有着重要的学术意义，而且在农业、环境、食品、营养、生命、医药等科学领域里也有广阔的应用前景。并以此项目的研究成果为基础，申请到温州市国际合作项目一项；培养硕士研究生 2 名，在读博士研究生 1 名：①付凌燕；已获硕士学位，学籍：2006-2009；②胡佳，已获硕士学位，学籍：2006-2009；③刘秀娟；在读博士生，学籍：2007-2010。在课题研究过程中发表 SCI 文章 3 篇。具体的研究结果总结如下：

(1) 付凌燕等将 DLLME 方法拓展到固体样品（土壤）中西维因和三唑磷的残留检测。土壤中的农药先用甲醇萃取，经过 DLLME 方法浓缩后进行色谱分析，并对分析方法进行了评价等。本实验将 DLLME 成功的应用与土样中痕量氨基甲酸酯（西维因）和有机磷农药（三唑磷）的同时分析检测。实验结果表明，该方法具有良好的重现性，令人满意的回收率（80.8-111.1%）和低的检测限（14pg/g 和 110pg/g）。与常规方法相比，该方法快速，简单，经济，消耗的有机溶剂少（约 10mL）且具有较低检出限，非常适合绿色化学发展需要，同时，也可以拓展到环境中生物样品如血液和尿样等的残留分析。



(2) 赵新娜等将该技术成功用于果汁样品等中有机污染物（PAHs）的残留分析，

富集倍数高达 462。该分析技术的添加回收率、相对标准偏差等技术指标见下表。

Table 2. Relative recoveries and standard deviations of PAHs from spiked fruit juice samples^a

Grape juice	Apple juice							
	Relative recovery ^b (%)	RSD ^b (%) n = 3	Relative recovery ^c (%)	RSD ^c (%) n = 3	Relative recovery ^b (%)	RSD ^b (%) n = 3	Relative recovery ^c (%)	RSD ^c (%) n = 3
Anthracene	113.3	4.1	80.8	1.0	99.8	9.4	102.3	3.0
Fluoranthene	114.7	11.3	86.7	9.7	113.9	9.5	123	9.4
Pyrene	106.7	11.6	87.4	10.8	98.6	9.8	122	4.9
Benzo[a]anthracene	108.5	9.8	87.8	10.2	107.3	5.0	115.4	9.7
Chrysene	102.4	11.0	89.9	1.2	88.9	9.6	115.8	9.7
Benzo[b]fluoranthene	99.0	5.7	87.1	5.9	99.6	4.6	99.8	8.2
Benzo[k]fluoranthene	102.7	10.1	86.9	6.9	98.0	3.9	104.1	8.6
Benzo[a]pyrene	104.5	8.5	88.7	3.2	92.8	7.6	90.2	1.7

^a Extraction conditions: as in Fig. 1

^b Spiked with 2.5 µg L⁻¹ for most of analytes

^c Spiked with 5 µg L⁻¹ for most of analytes

(3) 刘秀娟等进一步将 SPE 与 DLLME 方法联用应用于环境不同样品（土壤，水样，植物等）的有机污染物残留分析，得到了较高的回收率，低的检出限，很好的重现性，富集倍数达到了近万倍（6838-9405），极大的提升了分析检测的水平。该技术的各项指标见下表：

Quantitative results of SPE-DLLME and GC-ECD of PBDEs from samples

Compounds	RSD ^a (%) n=5	RSD ^b (%) n=5	EF ^a	LR ^a (ng L ⁻¹)	r ^{2a}	LOD ^a (ng L ⁻¹)	LOD ^b (µg kg ⁻¹)
PBDE 28	4.2	9.9	8047	0.1-100	0.9980	0.03	0.05
PBDE 47	4.3	5.9	7936	0.1-100	0.9978	0.06	0.04
PBDE 100	6.2	7.8	7462	0.5-500	0.9994	0.09	0.08
PBDE 99	7.9	9.1	8015	0.5-500	0.9997	0.12	0.16
PBDE 85	6.8	8.6	9405	0.5-500	0.9992	0.15	0.11
PBDE 154	5.6	11.3	6838	0.5-500	0.9997	0.12	0.08
PBDE 153	5.4	6.0	7164	0.5-500	0.9995	0.13	0.16

a: Water sample

b: Plant sample

2、成果形式（发表高水平的 SCI 文章 4 篇，其中挂注 3 篇）

- (1) Xiujuan Liu, Jia Hu, Changjiang Huang, Huili Wang, Xuedong Wang. Determination of polybrominated diphenyl ethers in aquatic animal tissues using cleanup by freezing-dispersive liquid-liquid microextraction combined with GC-MS. *Journal of Separation Science* 2009, 32, 4213-4219 (SCI, IF=2.5) (挂注)
- (2) Lingyan Fu, Xiujuan Liu, Jia Hu, Xinna Zhao, Huili Wang, Changjiang Huang, Xuedong Wang. Determination of two pesticides in soils by dispersive liquid-liquid microextraction combined with LC-fluorescence detection *Chromatographia* 2009, 70, 1697-1701(SCI, IF=1.1) (挂注)

- (3) Xinna Zhao, Yanling Fu, Jia Hu, Jianwang Li, Huili Wang, Changjiang Huang, Xuedong Wang. Analysis of PAHs in water and fruit juice samples by DLLME combined with LC-fluorescence detection *Chromatographia* 2009, 69, 1385-1389 (SCI, IF=1.1) (挂注)
- (4) Xiujuan Liu, Zhixu Zhao, Changjiang Huang, Xuedong Wang. Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in different environmental matrices *Journal of Chromatography A* 2009, 1216, 2220-2226 (SCI, IF=4.1) (未挂注)
- 每篇文章的具体内容见附件。

3、成果应用

项目组成员成功的将分散液液微萃取(DLLME)技术应用于固体基质(土壤、蔬菜等)中农药残留物的提取，克服了 DLLME 技术过去仅能应用于水样的限制，扩大了该技术的使用范围。与 HPLC/MS/MS 的有效结合，建立起一种简便、灵敏、准确、无污染的痕量、超痕量农药残留分析的新方法，对于农药残留分析技术的发展有着重要的学术参考价值。该技术同时可以拓展到其他复杂基质(如食品等)的污染物规模检测，为环保、环境监测站等相关部门提供一定的、及时的参照数据，以便更好的做出决策。

六、项目实现经济效益和知识产权情况

经济效益	年增产值 (万元)	年增利润 (万元)	年增税金 (万元)	年创汇 (万美元)	年节汇 (万美元)
知识产权	科技论文 (篇)	科技著作 (种)	专利申请 受理(件)	专利授权数 (件)	其中发明 专利数(件)
	4				
获奖情况	国家发明奖 (项)	国家自然 科学奖 (项)	国家科技 进步奖 (项)	省部级科技 进步奖(项)	

七、项目资金使用情况

浙江省科技厅拨付经费 3.0 万元，学校配套经费 2.1 万元，实际使用情况如下：

(1) 学校管理费用：1500 元

(2) 材料与测试化验加工费：43069.8 元

上述费用可见该项目经费本报销清单。

基本按照合同书所规定的项目经费支出预算进行。

八、验收意见

验收组组长（签字）
副组长（签字）

九、组织验收单位意见

