

超高效液相色谱-串联质谱法测定水体沉积物中 17种新烟碱类杀虫剂及代谢物的残留量

徐彦^{1*}, 杨继伟¹, 李剑¹, 徐巧¹, 俞晓峰¹, 姜佳钦²

(1.杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 310000; 2.浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310000)

摘要:建立了基于全自动加速溶剂萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测水体沉积物中17种新烟碱类杀虫剂及代谢物残留的分析方法,17种目标物的质量浓度在一定范围内与对应的峰面积呈线性关系,该方法的检出限(3.143s)为0.0007~0.0022 μg/kg。在0.02、0.2、1.5 μg/kg加标水平下的平均回收率为82.70%~114.30%,日内精密度和日间精密度的相对标准偏差分别为1.4%~9.4%和3.8%~9.7%。

关键词:全自动加速溶剂萃取;新烟碱类杀虫剂;超高效液相色谱-串联质谱法;水体沉积物

中图分类号:X83

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0261-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.045

Determination of 17 kinds of neonicotinoid pesticides and their metabolites residues in water body sediment by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XU Yan^{1*}, YANG Ji-wei¹, LI Jian¹, XU Qiao¹, YU Xiao-feng¹, JIANG Jia-qin²

(1.Hangzhou EXPEC Technology Co., Ltd., Hangzhou 310000, China;

2.College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, China)

Abstract: A method is established for the determination of 17 neonicotinoid pesticides and their metabolites residues in water body sediment by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) based on fully automatic accelerated solvent extraction. The mass concentration of 17 target substances shows a linear relationship with the corresponding peak area within a certain concentration range. Detection limits (3.143 s) of the method range from 0.0007 to 0.0022 μg·kg⁻¹. The average recoveries at levels of 0.02, 0.2, and 1.5 μg·kg⁻¹ are in the range of 82.70%–114.30%, and RSDs are 1.4%–9.4% for intra-day precision, and 3.8%–9.7% for inter-day precision.

Key words: fully automatic accelerated solvent extraction; neonicotinoid pesticides; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; water body sediment

新烟碱类杀虫剂是由尼古丁官能团转化而来的一类新型的神经活性杀虫剂^[1]。采取选择性地抑制昆虫的烟碱型乙酰胆碱受体的方式,造成昆虫瘫痪和死亡^[2]。由于广谱性、高效性、对非靶标生物毒性低等优点,被广泛应用于水果、谷物、蔬菜和其他作物的病虫害防治^[3]。然而,在广泛使用和长期积累之后,残留的新烟碱类杀虫剂会污染蔬菜、农作物、水果和水体沉积物,通过食物和环境摄入人体内后,对身体健康造成严重威胁,如激素紊乱、过敏、哮喘和癌症等^[4-5]。因此,美国、欧盟、中国、日本等国已对相关食品中新烟碱类杀虫剂制定了最大残留限量(MRL)^[6-7],我国GB 2763—2021标准中对水果、蔬菜、谷物等食品中吡虫啉、啉虫脒、烯啶虫胺、噻虫

啉和氯噻啉等11种新烟碱类杀虫剂残留规定了MRL^[8],水体沉积物属于复杂基质,基质干扰较大,关于沉积物中新烟碱类杀虫剂及其代谢物研究鲜有报道,因此建立一种快速、灵敏的检测水体沉积物中新烟碱类杀虫剂及其代谢物的方法有着十分重要的现实意义。

现阶段,新烟碱类化合物的检测方法包括气相色谱^[9]、气相色谱-质谱法^[10]、高效液相色谱^[11]和高效液相色谱-串联质谱法^[12]等。由于新烟碱类化合物极性高、挥发性差,不适用于气相色谱直接分析。高效液相色谱-串联质谱法结合了液相色谱分离能力强和质谱法灵敏度高、抗干扰性强的特点,可实现目标物准确高效的定量分析,已成为目前新烟

收稿日期:2024-03-11;修回日期:2024-10-28

作者简介:徐彦(1995-),男,硕士,工程师,从事色谱、质谱应用工作,通讯联系人,17816876399@163.com。

碱类杀虫剂应用最广泛的检测方法^[13]。近年来水体沉积物中农药残留的前处理方法主要有固相萃取法^[14]、分散固相萃取法^[15]和 QuEChERS 法等^[16]。加速溶剂萃取是一种通过高温、高压来降低溶剂黏度、提高溶质扩散效率以达到高效提取固体或半固体样品的样品前处理技术^[17]。加速溶剂萃取具有萃取速率快、全自动批量化处理、有机试剂消耗量少的优点^[18-19],是近年来较为先进的前处理方法。本工作对加速溶剂萃取条件进行优化,建立了全自动加速溶剂萃取超高效液相色谱-串联质谱法同时检测吡虫啉、呋虫胺、氟啶虫酰胺等 11 种新烟碱化合物以及呋虫胺代谢物 DN、呋虫胺代谢物 UF、吡虫啉-羟基、吡虫啉-烯炔、吡虫啉-尿素和六氯烟酸 6 种代谢物,该方法由于简便、高效、准确等优点,适用于水体沉积物中新烟碱类杀虫剂及代谢物的残留快速检测和准确分析,具有良好的实际应用前景。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ULC 510 型超高效液相色谱仪;EXPEC 5210 型三重四极杆串联质谱仪;EXPEC 550 型加压流体萃取仪;EXPEC 510 型减压平行浓缩仪;安谱 DC24 位水浴氮吹仪;Milli-Q Direct 纯水机。

单标准储备溶液:1 g/L 呋虫胺代谢物 DN、呋虫胺代谢物 UF、呋虫胺、烯炔虫胺、氟啶虫酰胺、噻虫嗪、吡虫啉-羟基、吡虫啉-烯炔、吡虫啉-尿素、吡虫啉、噻虫胺、六氯烟酸、氯噻啉、啉虫脒、氟吡呋喃酮、氟啶虫胺脒和噻虫啉的质量浓度均为 1 g/L。

呋虫胺代谢物 DN、呋虫胺代谢物 UF、呋虫胺、

烯炔虫胺、氟啶虫酰胺、噻虫嗪、吡虫啉-羟基、吡虫啉-烯炔、吡虫啉-尿素、吡虫啉、噻虫胺、六氯烟酸、氯噻啉、啉虫脒、氟吡呋喃酮、氟啶虫胺脒和噻虫啉的纯度均不小于 99%;甲醇、乙腈、二氯甲烷和甲酸均为色谱纯;试验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 加速溶剂萃取条件

萃取温度为 100℃,萃取压力为 10 MPa;预加热时间为 1 min,加热时间为 6 min;静置萃取时间为 5 min;循环次数为 2 次;冲洗体积为萃取体积的 60%;氮气吹扫时间为 2 min;萃取溶剂为体积比 1:1 的乙腈-二氯甲烷。

1.2.2 色谱条件

ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm);柱温 40℃;流动相 A 为 0.01% (体积分数,下同)甲酸溶液, B 为甲醇;流速 0.3 mL/min;进样量 5 μL。洗脱程序:0~1.0 min 时, B 为 1%;1.0~1.5 min 时, B 由 1% 升至 20%;1.5~5 min 时, B 由 20% 升至 40%;5.0~5.2 min 时, B 由 40% 升至 98%;5.2~7.2 min 时, B 由 98% 升至 100%;7.2~7.5 min 时, B 由 100% 降至 1%, 保持 2.5 min。

1.2.3 质谱条件

电喷雾离子源正离子(ESI⁺)模式扫描,多反应监测(MRM)模式;毛细管高压为 4.8 kV;去溶剂气温度为 375℃;雾化气流速为 2.5 L/min,去溶剂气流速为 11.5 L/min,反吹气流速为 2 L/min;碰撞气为高纯氮气,流速为 0.5 mL/min。其他质谱参数见表 1,标记“*”为定量离子。

表 1 质谱参数

峰号	化合物	英文缩写	保留时间/min	质荷比(<i>m/z</i>)		锥孔电压/V	碰撞能量/V
				母离子	子离子		
1	呋虫胺代谢物 DN	DN	2.77	158.2	57.1*, 102.1	50	23, 22
2	呋虫胺代谢物 UF	UF	3.35	159.2	102.1*, 67.1	50	17, 21
3	呋虫胺	DIN	3.85	203.1	129*, 157	50	8, 11
4	烯炔虫胺	NIT	4.13	271.1	225*, 99	50	16, 22
5	氟啶虫酰胺	FLO	4.74	230.0	203*, 148	50	28, 35
6	噻虫嗪	TMX	4.78	292.0	181*, 211	50	30, 26
7	吡虫啉-羟基	IMI-5-OH	4.82	272.1	225.1*, 191.1	50	17, 20
8	吡虫啉-烯炔	IMI-ole	5.05	254.0	205.02*, 171.1	45	16, 14
9	吡虫啉-尿素	IMI-urea	5.64	212.1	99.1*, 128	50	23, 25
10	吡虫啉	IMI	5.75	256.1	209*, 175	50	22, 27
11	噻虫胺	CLO	5.86	250.0	132*, 169.1	50	21, 17

续表

峰号	化合物	英文缩写	保留时间/min	质荷比(m/z)		锥孔电压/V	碰撞能量/V
				母离子	子离子		
12	六氯烟酸	6CNA	5.91	157.8	121.9*, 78	50	20,30
13	氯噻啉	IMID	6.09	262.0	181*, 122.2	50	30,36
14	氟吡呋喃酮	FLU	6.37	288.8	125.8*, 89.9	50	24,55
15	啶虫脒	ACE	6.37	223.0	126*, 99	50	45,60
16	氟啶虫胺胍	SUL	6.44	278.1	174.1*, 105	50	20,9
17	噻虫啉	THIA	6.49	253.1	99.1*, 126.1	50	65,52

1.3 试验方法

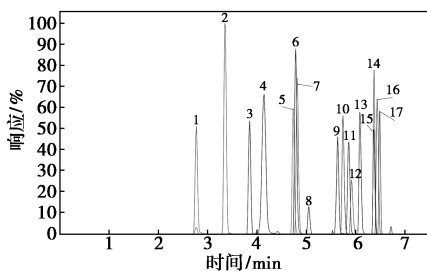
水体沉积物样品来自杭州青山湖,经搅拌均匀,冷冻干燥,过80目筛后,置于广口瓶中保存备用。准确称取上述水体沉积物样品10g,置于全自动加速溶剂萃取仪萃取池中,称取15g硅藻土,混匀后加入,根据1.2.1部分萃取条件进行加速溶剂萃取。

将加速溶剂萃取液,在40℃下减压浓缩至0.5~1mL。先用3mL乙腈将HLB固相萃取小柱淋洗2次,再用3mL纯水淋洗2次,将提取液加入小柱,每秒1~2滴,待全部溶液通过HLB小柱后,以3mL乙腈洗脱,40℃氮吹浓缩至近干,1mL乙腈-水(1+9)溶解后过0.22μm有机滤膜,置于进样瓶供LC-MS/MS测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

在仪器工作条件下,空白水体沉积物中17种新烟碱类混合标准溶液的MRM色谱图见图1。



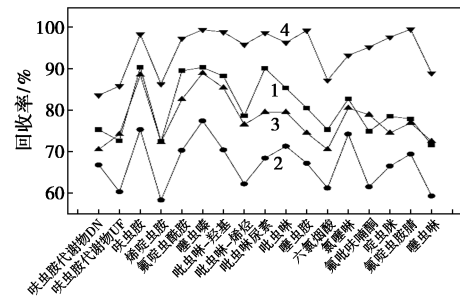
峰号1~17对应的化合物同表1

图1 典型色谱图

2.2 提取方法的选择

通常情况下,水体沉积物中农药残留提取方法的选择对农药检测结果和方法灵敏度起到十分重要的作用。现阶段比较常用的水体沉积物提取方法有加速溶剂萃取法、超声提取法、振荡提取法和索氏提取法。振荡提取法操作较烦琐且对新烟碱类杀虫剂

萃取效率较低;索氏提取法虽然提取效率较高,但整个过程耗时长,有机试剂消耗量大,容易对人体健康造成伤害并对周边环境造成污染;超声提取法因为通过超声能量进行提取,在提取过程中,萃取液温度逐渐升高,容易造成新烟碱类化合物中一些代谢产物造成损失;加速溶剂萃取法全程自动化操作,操作简单、快速,并且萃取效率高,有机试剂消耗量少。试验分别选择上述4种提取方法对17种新烟碱质量浓度为0.2μg/kg的水体沉积物加标样品溶液进行提取,从图2回收率来看,加速溶剂萃取法的提取效果最优。



1—索氏提取法;2—振荡提取法;3—超声提取法;
4—加速溶剂萃取法

图2 提取方法的影响

2.3 萃取溶剂的选择

在加速溶剂萃取中,萃取溶剂对净化样品和洗脱目标物有着十分重要的影响。通常根据“相似相溶”原理来选择合适的萃取溶剂。当目标物种类较多,极性相差较大时,通常选用混合溶剂萃取效率更佳。试验考察了乙腈、二氯甲烷、丙酮-正己烷(1+1)混合溶液、乙腈-二氯甲烷(1+1)混合溶液等不同极性的溶剂对新烟碱类化合物的提取效果,结果见图3。由图3可知,当乙腈-二氯甲烷(1+1)混合溶液作为萃取溶剂时,新烟碱类化合物回收率整体要比单独使用乙腈和二氯甲烷要高,所以试验选择萃取溶剂为乙腈-二氯甲烷(1+1)混合溶液。

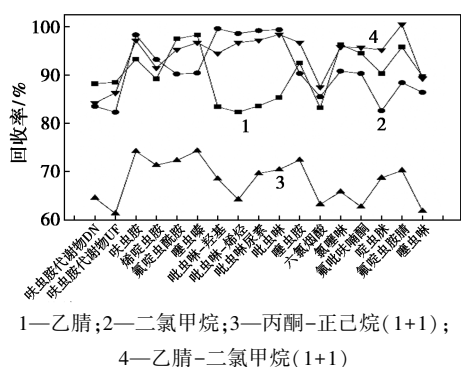


图 3 循环次数的影响

2.4 萃取温度的选择

加速溶剂萃取法由于在较高温度下进行萃取,因此萃取温度对回收率产生较大影响。试验考察了萃取温度分别为 60、80、100、120℃ 时 17 种新烟碱类化合物回收率。结果见图 4。由图 4 可知,当萃取温度为 100℃ 时,回收率最高;当萃取温度升高至 120℃ 时,吡虫啉类代谢产物的回收率明显降低,可能和高温萃取下代谢产物不稳定容易降解有关。试验选择萃取温度为 100℃。

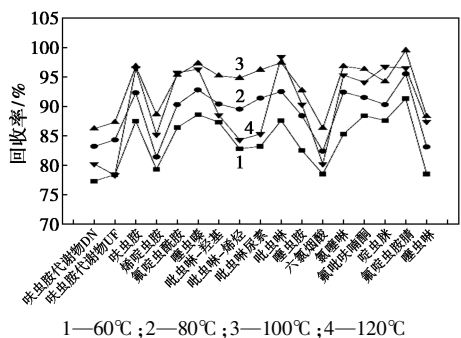


图 4 萃取温度的影响

2.5 循环萃取次数的选择

按试验方法对新烟碱空白加标水体沉积物样品萃取 3 次,分别收集每一次的萃取液,考察了循环萃取次数对 17 种新烟碱类化合物的影响,结果见图 5,萃取 2 次整体的回收率明显比萃取 1 次的高,而循环萃取 3 次的回收率与 2 次相比没有明显提升,为减少有机溶剂消耗和缩短萃取时间,试验选择循环萃取次数为 2 次。

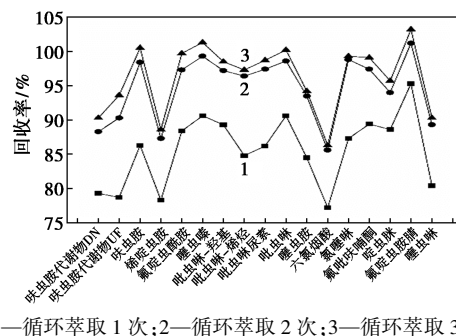


图 5 循环次数的影响

2.6 标准曲线、检出限和定量限

通过配置不同浓度的标准溶液,以 17 种新烟碱类化合物的峰面积为纵坐标 (Y), 计算浓度为横坐标 (X) 进行线性测试,外标法定量,权重为 1/X。从表 2 知,17 种新烟碱类化合物在其对应的线性范围内线性相关系数 R^2 均大于 0.995,表面线性良好。

通过空白基质配制质量浓度为 0.007 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品,进行前处理和液相色谱测试。根据 HJ 168—2010^[20],对样品重复测量 $n=7$ 次,计算 7 次平行测定的标准偏差 (s), $t(6, 0.99) = 3.143$,则检出限 = 3.143s,而定量限 = 4×检出限。结果见表 2。

表 2 线性参数、检出限和定量限结果

化合物	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	线性回归方程	R^2	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
DN	0.1~100	$y = 110560.3121x + 7518.5620$	0.9970	0.0017	0.0066
UF	0.1~20	$y = 295056.9687x + 9915.5699$	0.9960	0.0007	0.0029
DIN	0.1~50	$y = 124106.1517x + 11929.2075$	0.9976	0.0021	0.0084
FLO	0.1~100	$y = 121661.7445x - 69.6101$	0.9986	0.0013	0.0052
NIT	0.1~20	$y = 276235.6426x + 8488.4731$	0.9966	0.0007	0.0029
TMX	0.1~20	$y = 250097.0523x + 21824.4800$	0.9969	0.0013	0.0053
IMI-5-OH	0.1~50	$y = 163642.4938x - 96.1033$	0.9975	0.0011	0.0045
IMI-ole	0.1~100	$y = 26627.6976x + 339.2296$	0.9993	0.0020	0.0081
IMI-urea	0.1~100	$y = 97880.4807x + 1681.1437$	0.9992	0.0022	0.0090
IMI	0.1~100	$y = 117804.9233x + 2380.3380$	0.9988	0.0015	0.0062
CLO	0.1~50	$y = 102742.8652x + 5130.9936$	0.9971	0.0016	0.0066
6CNA	0.1~100	$y = 60035.7522x - 2390.2277$	0.9984	0.0022	0.0090
IMID	0.1~50	$y = 124559.6797x + 4816.6565$	0.9968	0.0015	0.0058
FLU	0.1~50	$y = 131493.8306x + 7791.3963$	0.9993	0.0018	0.0071
ACE	0.1~50	$y = 85995.9116x + 11925.6313$	0.9986	0.0017	0.0066
SUL	0.1~50	$y = 145626.7076x + 21166.9181$	0.9968	0.0011	0.0045
THIA	0.1~20	$y = 120282.2628x + 10949.8829$	0.9982	0.0017	0.0067

2.7 精密度和回收实验

对空白样本进行低、中、高3个浓度的加标回收,加标浓度分别为0.02、0.2、1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在各加标浓度水平平行制备6份样品,日内精密度($n=6$)和日间精密度($n=18$)见表3。

表3 精密度和回收试验结果

化合物	回收率(RSD^a , RSD^b)/%		
	0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
呋虫胺代谢物 DN	95.5(9.2,8.3)	82.7(4.4,6.1)	97.2(5.2,4.9)
呋虫胺代谢物 UF	92.9(5.0,6.5)	84.6(2.0,5.7)	83.2(2.3,3.8)
呋虫胺	95.5(6.9,8.5)	111.1(3.8,6.6)	92.8(1.4,5.4)
烯啶虫胺	92.3(6.4,7.9)	95.6(5.3,6.0)	90.3(2.9,3.8)
氟啶虫酰胺	98.8(9.4,9.7)	105.8(5.8,7.9)	98.9(3.4,6.1)
噻虫嗪	86.5(4.9,6.5)	114.3(2.6,4.9)	90.6(4.2,5.3)
吡虫啉-羟基	105.7(4.7,5.5)	107.0(4.4,6.8)	99.3(5.3,5.8)
吡虫啉-烯炔	100.2(7.9,8.8)	97.9(5.3,6.7)	94.7(2.6,5.1)
吡虫啉尿素	106.4(5.2,6.3)	98.0(5.5,3.8)	94.7(7.2,5.9)
吡虫啉	106.1(6.7,6.1)	112.9(2.2,5.1)	102.3(4.6,4.1)
噻虫胺	85.9(6.3,7.8)	107.4(4.8,6.7)	99.2(3.3,6.1)
六氯烟酸	87.3(8.5,7.1)	85.3(7.4,6.3)	88.3(4.2,5.1)
氯噻啉	104.9(6.9,8.3)	106.8(4.5,5.8)	96.5(7.8,7.0)
氟吡呋喃酮	112.2(7.9,9.2)	95.9(2.9,6.1)	94.9(4.8,3.5)
啉虫脒	112.4(4.3,5.5)	97.2(5.1,4.7)	87.9(3.0,4.6)
氟啶虫胺腈	98.1(5.3,6.8)	100.9(3.9,7.9)	106.8(6.1,7.7)
噻虫啉	102.3(7.0,5.1)	85.6(4.8,5.8)	91.9(5.4,4.4)

注: RSD^a 为日内精密度($n=6$), RSD^b 为日间精密度($n=18$)。

2.8 样品分析

随机采集杭州青山湖水体沉积物6份,按照试验方法进行处理,每个样品平行制备2份进行检验;结果显示,随机抽检的样品中均未检出上述17种新烟碱类杀虫剂及代谢物残留。

3 结语

本工作建立了加速溶剂萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定杭州青山湖水体沉积物中17种新烟碱类杀虫剂及代谢物残留量的方法。本方法具有前处理方便高效、自动化程度高、测定结果准确等优点,可为水体沉积物中新烟碱类杀虫剂及代谢物残留的监测和快速检测提供参考。

参考文献

[1] 王雅晶,陈毅,边姿名,等.新型MOFs磁固相萃取-高效液相色谱法测定草莓中2种新烟碱类农药[J].中国卫生检验杂志,2023,33(14):1693-1696.
[2] 乐渊,邓正敏,刘春华,等.多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中8种新烟碱类杀虫剂[J].江苏农业科

学,2022,48(4):181-186.

- [3] Huang H Z, Li N, Chen Y, *et al.* Synthesis of multiwalled carbon nanotubes/metal-organic framework composite for the determination of neonicotinoid pesticides in medicine and food homology products [J]. Food Chemistry, 2023, 434 (96): 13755-13759.
[4] Qin Y, Chen L, Yang X, *et al.* Multi-residue Method for determination of selected neonicotinoid insecticides in traditional chinese medicine using modified dispersive solid-phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2015, 31 (8): 823-830.
[5] Song N E, Lee J Y, Mansur A R, *et al.* Determination of 60 pesticides in hen eggs using the QuEChERS procedure followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2019, 298 (7): 1250-1255.
[6] Craddock H A, Huang D, Turner P C, *et al.* Trends in neonicotinoid pesticide residues in food and water in the United States [J]. Environment Health, 2019, 18 (3): 1999-2015.
[7] Sun Y, Li Z, Huang X, *et al.* A nitrile-mediated aptasensor for optical anti-interference detection of acetamipridin apple juice by surface-enhanced Raman scattering [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 145 (2): 1167-1172.
[8] 王霞,张维谊,王敏,等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中10种新烟碱类农药残留[J].分析试验室,2023,42(7):897-902.
[9] 李广领,姜金庆,王自良,等.气相色谱法检测卷心菜中啉虫脒和吡虫啉残留[J].西北农业学报,2010,19(9):71-74.
[10] 梁馨予.GC-MS法测定果蔬汁中噻虫嗪的不确定度评定[J].广州化工,2020,48(24):102-105.
[11] 檀笑昕,李楠,李亨,等.在线净化-高效液相色谱双检测器法测定水体沉积物中多菌灵、磺胺类、新烟碱类农药残留[J].分析试验室,2016,35(10):874-879.
[12] 吴洁珊,倪清泉,徐日文,等.高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中7种新烟碱类农药残留[J].食品安全质量检测学报,2021,12(11):4622-4627.
[13] 江阳,陈雨露,赵咏梅,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定生活饮用水中9种新烟碱类农药[J].预防医学情报杂志,2023,10(20):520-527.
[14] 林志惠,李慧珍,游静.高效液相色谱-串联质谱法检测水体沉积物中阿维菌素的残留量[J].分析测试学报,2013,32(8):923-928.
[15] 曹莉,许静,宋宁慧,等.分散固相萃取-液相色谱质谱法测定环境介质中的溴虫氟苯双酰胺及其代谢物[J].农药,2023,62(6):448-452.
[16] 窦文渊,张国溢,姚智锴,等.QuEChERS-液相色谱串联质谱检测沉积物和污泥中精神活性药品残留[J].环境化学,2023,42(8):2659-2668.
[17] Richter B E, Jones B A, Ezzell J L, *et al.* Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation [J]. Analytical Chemistry, 1996, 68 (6): 1033-1039.
[18] 后小龙,张文锦.加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定叶菜类蔬菜种植水体沉积物中5种杀虫剂的残留量[J].理化检验:化学分册,2020,56(7):822-826.
[19] 黄姣,马明,肖玲艳,等.加速溶剂萃取-气相色谱法测定木材中五氯酚残留量[J].理化检验:化学分册,2013,49(2):174-176.
[20] 中华人民共和国环境保护部.HJ 168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境科学出版社,2010.■