

密级:

论文编号:

中国农业科学院

学位论文

活性炭和生物炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响及作用机制的初步研究

The Effects and Mechanism of Activated Carbon and Biochar
on the Freely Dissolved Fipronil and Ethiprole

硕士研究生: 李莎莎

指导教师: 刘新刚 研究员

申请学位类别: 农学硕士

专 业: 农药学

研 究 方 向: 农药残留与环境行为

培 养 单 位: 植物保护研究所

研究生院

2015年06月

密级:

论文编号:

中国农业科学院

学位论文

活性炭和生物炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响及作用机制的初步研究

**The Effects and Mechanism of Activated Carbon and Biochar
on the Freely Dissolved Fipronil and Ethiprole**

硕 士 研 究 生: 李莎莎

指 导 教 师: 刘新刚 研究员

申 请 学 位 类 别: 农学硕士

专 业: 农药学

研 究 方 向: 农药残留与环境行为

培 养 单 位: 植物保护研研究所

研究生院

2015年06月

Secrecy:

No.

**Chinese Academy of Agricultural Sciences
Dissertation**

**The Effects and Mechanism of Activated Carbon and Biochar
on the Freely Dissolved Fipronil and Ethiprole**

M.S. Candidate: Li Shasha

Supervisor: Liu Xingang

Major: Pesticide science

**Specialty: Pesticide residue and environmental
fate**

June 2015

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国农业科学院或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：李莎莎

时间：2015年6月2日

关于论文使用授权的声明

本人完全了解中国农业科学院有关保留、使用学位论文的规定，即：中国农业科学院有权保留送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同意中国农业科学院可以用不同方式在不同媒体上发表、传播学位论文的全部或部分内容。

研究生签名：李莎莎

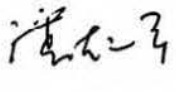

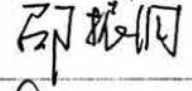


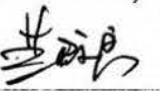
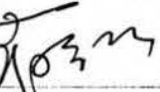

时间：2015年6月2日

导师签名：刘继刚

时间：2015年6月2日

中国农业科学院

硕士学位论文评阅人、答辩委员会签名表

论文题目		活性炭和生物炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响及作用机制研究				
论文作者		李莎莎	专 业	农药学	研究方向	农药残留和环境行为
指导教师		刘新刚		培养单位（研究所）		植物保护研究所
姓名		职称	硕（博） 导师	单 位	专 业	签 名
评 阅 人	余向阳	研究员	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input checked="" type="checkbox"/>	江苏省农科院	农药学	/
	刘丰茂	教授	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input checked="" type="checkbox"/>	中国农业大学	农药学	
答 辩 主 席	潘灿平	教授	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	中国农业大学	农药学	
答 辩 委 员	孔垂华	教授	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	中国农业大学	生态学	
	邵振润	推广研 究员	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	全国农业技术服务推 广中心	农药学	
	秦冬梅	研究员	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	农业部农药检定所	农药学	
	何雄奎	教授	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	中国农业大学	农药学	
	黄啟良	研究员	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	中国农业科学院植物 保护研究所	农药学	
	蒋红云	研究员	硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>	中国农业科学院植物 保护研究所	农药学	
			硕导 <input type="checkbox"/> 博导 <input type="checkbox"/>		农药学	
会议记录（秘书）		吴小虎				
论文答辩时间地点		2015.5.27 13:30 植保所第二会议室				

摘要

本文以氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度为核心,开展了一系列的工作。建立了微耗损固相微萃取和聚甲醛树脂技术测定氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的方法。探究了活性炭对水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的吸附,并考察了腐植酸对活性炭吸附的影响。探究了生物炭对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响,并考察了生物炭的热解温度、添加剂量、老化时间和沉积物种类对生物炭吸附自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响。该研究为氟虫腈和乙虫腈的生态环境安全性评价及其在环境中的污染治理提供了技术支撑和理论依据,主要结论如下:

1. 吸附动力学试验发现一级动力学模型很好地拟合了氟虫腈和乙虫腈的动力学曲线 ($R^2 > 0.90$)。氟虫腈和乙虫腈在聚丙烯酸酯纤维中达到平衡的时间为 192 h,聚丙烯酸酯纤维对水体中氟虫腈和乙虫腈的耗损率小于 0.1%。氟虫腈和乙虫腈在聚甲醛树脂中的平衡时间为 28d。通过吸附等温线试验,得到氟虫腈和乙虫腈在聚丙烯酸酯纤维中和水中的平衡分配系数分别为 6877.0 和 390.5;氟虫腈和乙虫腈在聚甲醛树脂和水中的平衡分配系数分别为 365.5 和 26.3。
2. 活性炭对水体中氟虫腈和乙虫腈具有极强的吸附能力。随着活性炭添加水平的增加,水体中氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度逐渐减少。水体中腐植酸对氟虫腈和乙虫腈的影响不明显,添加腐植酸浓度在 1% - 20%,水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈降低率在 10.2% 以内。但是当腐植酸和活性炭共存时,腐植酸则会降低活性炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附,且随着腐植酸浓度的增加,使水体中氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态分数逐渐增加,这是由于腐植酸与氟虫腈和乙虫腈直接竞争活性炭的吸附位点,从而导致水体中自由溶解态氟虫腈和乙虫腈浓度增加。
3. 比较了不同热解温度下的生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附作用,研究表明不同热解温度的生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力不同,且呈现出非线性,随着热解温度的升高非线性程度增加,吸附能力也相应地增强。生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附是 $\pi - \pi$ 电子供体-受体(EDA)作用、分配作用、空隙填充和氢键共同作用的结果。
4. 生物炭对沉积物中氟虫腈和乙虫腈具有较大的吸附能力,添加 5% 的不同制备温度下的生物炭 (BC300、BC500 和 BC700),沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈减少量在 34.9% - 81.1% 之间。随着生物炭添加量的增加,沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈显著降低。此外,不同的沉积物的物理化学性质对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态的浓度存在着不同的影响。研究发现有机质含量较高的沉积物 1 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态的浓度要显著高于沉积物 2 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度。沉积物和生物炭接触的时间(老化时间)对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度存在有着重要的影响,随着老化时间的增加,沉积物孔隙水中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈显著降低。老化时间增加了沉积物中氟虫腈和乙虫腈接触生物炭的机会,而且随着老化时间的污染物的抗解吸能力会相应地增加,更加牢固地被吸附于生物炭中。

关键词: 微耗损固相微萃取, 聚甲醛树脂, 氟虫腈, 乙虫腈, 自由溶解态浓度

Abstract

This paper focused on the freely dissolved concentration (C_{free}) of fipronil and ethiprole to go on for a series of work. Firstly, we have developed negligible depletion–solid phase microextraction (nd-SPME) and polyoxymethylene (POM) techniques to determine C_{free} of fipronil and ethiprole. Secondly, we investigated the sorption behavior of activated carbon to C_{free} of fipronil and ethiprole in water. Moreover, the sorption characteristics of humic acid on activated carbon was studied. Thirdly, the effects of biochar on the C_{free} in the sediment were investigated. In addition, we studies the influence of the different pyrolytic temperature of biochar, addition doses, aging time and different sediments on the sorption of biochar to C_{free} of target compounds. This reseach provides the technical support and theoretical basis for the ecological environment safety evaluation and environmental pollution of fipronil and ethiprole. Main results are listed as follows:

1. The kinetics data were well fit with the first order kinetics model with $R^2 > 0.90$. The equilibrium time for fipronil and ethiprole on polyacrylate (PA) fiber and POM were 192 h and 28 d, respectively. The depletion for target compounds by the nd-SPME fibers was less than 0.1% . Sorption isotherm experiment demonstrated that the PA-water partition coefficients for fipronil and ethiprole were 6877.0 and 390.5, the POM-water partition coefficients for fipronil and ethiprole were 365.5 and 26.3, respectively.
2. Activated carbon contained a high sorption capacity to fipronil and ethiprole. C_{free} of fipronil and ethiprole in water has been greatly reduced with the increase of activated carbon addition. Humic acid in the water did not exert obvious influence on the C_{free} . The reduction of free fraction of the target analytes was no more than 10.2% with humic acid ranged from 1% to 20%. However, humic acid decreased the sorption of activated carbon to fipronil and ethiprole. And the free fraction of the compounds augmented with the increase of humic acid. This was caused by the competitive sorption of humic acid and target compounds to the activated carbon.
3. The biochars with different pyrolytic temperature shows different sorption capacity to fipronil and ethiprole with nonlinearity. The sorption capacity and nonlinearity augmented with pyrolytic temperature increasing from 300 °C to 700 °C . Sorption mechanisms of biochars were electron-donor acceptor (EDA) interaction, partitioning effect, micropore-filling effect and hydrogen bonds .
4. Biochar contained a high sorption capacity to fipronil and ethiprole in the sediments. The reduction of C_{free} of fipronil and ethiprole ranged from 34.9% to 81.1% with the addition of 5% biochars prepared under different temperatures (BC300, BC500 and BC700). And the reduction increased with the augment of biochar doses. Besides, sediments with different characteristics have different effects on the C_{free} of fipronil and ethiprole. The C_{free} of the target compounds in Sediment 1 with higher organic matter was significantly greater than that in Sediment 2. The aging time between sediments and biochars exerted great influence on the C_{free} of fipronil and ethiprole. The C_{free} of

target compounds significantly decreased with the increase of the aging time. Sediment aging times would increase the chance for target compounds in the sediment to biochars, and the resistance to desorption. Thus fipronil and ethiprole were strongly adsorbed to the biochars.

Key word: nd-SPME, POM, fipronil, ethiprole, Freely dissolved concentration

目 录

第一章 引 言	1
1.1 自由溶解态浓度的定义和研究意义	1
1.2 自由溶解态浓度的测定方法	3
1.2.1 半透膜采样装置 (SPMD)	3
1.2.2 低密度聚乙烯薄膜 (LDPE) 技术	4
1.2.3 微耗损固相微萃取 (nd-SPME)	5
1.2.4 聚甲醛树脂 (POM) 技术	6
1.3 活性炭和生物炭	7
1.3.1 活性炭和生物炭的特性	8
1.3.2 应用活性炭和生物炭的环境意义	8
1.3.3 活性炭和生物炭在环境修复中的应用	8
1.4 氟虫腈和乙虫腈	10
1.4.1 氟虫腈和乙虫腈的理化性质	10
1.4.2 氟虫腈和乙虫腈污染现状	11
1.5 本论文的研究意义和主要内容	12
1.5.1 研究目的和意义	12
1.5.2 研究内容	13
第二章 微耗损固相微萃取和聚甲醛树脂被动采样方法的建立	14
2.1 材料与方法	14
2.1.1 试剂与材料	14
2.1.2 仪器与设备	15
2.1.3 UHPLC-MS/MS 条件	15
2.1.4 吸附动力学平衡	16
2.1.5 吸附等温线	16

2.1.6 数据处理	17
2.2 结果与讨论	18
2.2.1 不同涂层萃取材料的选择	18
2.2.2 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 中的吸附动力学研究	19
2.2.3 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 中的吸附等温线	21
2.3 本章小结	22
第三章 活性炭对水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响	23
3.1 材料与方法	23
3.1.1 试剂与材料	23
3.1.2 仪器与设备	24
3.1.3 腐植酸钠盐和活性炭溶液的制备	24
3.1.4. 活性炭和腐植酸对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响	24
3.1.5 UHPLC-MS/MS 条件	25
3.1.6 数据处理	25
3.2 结果与讨论	25
3.2.1 活性炭对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响	25
3.2.2 腐植酸对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响	27
3.2.3 腐植酸对活性炭吸附自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响	28
3.3 本章小结	30
第四章 生物炭对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响	31
4.1 材料与方法	31
4.1.1 试剂与材料	31
4.1.2 仪器与设备	31
4.1.3 沉积物采样	32
4.1.4 生物炭的准备	32
4.1.5 吸附等温线试验	33

4.1.6 沉积物染毒与活性炭和生物炭的添加	33
4.1.7 自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的提取	33
4.1.8 氟虫腈和乙虫腈的检测	34
4.1.9 数据处理	34
4.2 结果与讨论	34
4.2.1 生物炭的吸附性能	34
4.2.2 生物炭对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的降低	37
4.2.3 不同添加水平的生物炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响	39
4.2.4 沉积物对生物炭吸附的影响	40
4.2.5 老化时间对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响	41
4.3 本章小结	43
第五章 结论与展望	44
5.1 主要结论	44
5.2 创新点	45
5.3 展望	45
参考文献	46
致 谢	60
作者简介	62

英文缩略表

英文缩写	英文全称	中文名称
SPMD	Semi-permeable membrane devices	半透膜采样装置
LDPE	Low density polyethylene	低密度聚乙烯
nd-SPME	Negligible depletion–solid phase microextraction	微耗损固相微萃取
POM	Polyoxymethylene	聚甲醛树脂
PA	Polyacrylate	聚丙烯酸脂
PDMS	Poly(dimethylsiloxane)	聚二甲基硅氧烷
HA	Humic acid	腐植酸
AC	Activated carbon	活性炭
BC	Biochar	生物炭

第一章 引言

1.1 自由溶解态浓度的定义和研究意义

随着我国经济的快速增长,在农业、工业和日常生活中使用的有机化合物也在不断地增加,它们不可避免地会流失到环境介质当中引起环境污染,因此这些有机化合物的环境风险评价尤为重要。然而目前相关有机污染物的环境风险评价大部分都是依据总浓度而进行的。随着科学研究的深入,越来越多的研究表明,在环境中会有一部分化学污染物与环境介质如溶解态有机质(Haftka et al, 2010; Haftka et al, 2013; Landrum et al, 1987)、土壤(Fenoll et al, 2011; Park et al, 2004; Sun et al, 2012)、底泥(Vallée et al, 2014; Werner et al, 2009)、蛋白质(Broeders et al, 2011)或者其他组分(Artola-Garicano et al, 2000; Pino et al, 2005)等结合,使得化学污染物被锁定而失去生物有效性。因此利用总浓度开展环境过程的研究和进行环境风险评价是具有局限性的(Alexander, 2000)。

自由溶解态浓度(freely dissolved concentration),是指化学物质自由溶解在水相中,不与介质中任何颗粒物或者溶解性的有机质等结合的化合物浓度(Mayer et al, 2000)。它与分析物的总浓度、分析物的亲和力、基体介质浓度和容量相关(Pawliszyn, 1999)。从环境化学方面看,自由溶解态化合物的浓度往往是其在环境相中迁移、分配和在生物中富集的驱动力;从毒理学方面看,只有自由溶解态的化学物质才可以穿过细胞膜进入生物体内对生物产生一定作用(M.B. Heringa, 2003; Mackay et al, 1991)。

在环境介质中,化学污染物的总浓度可以分为两部分,一部分为自由溶解态浓度,一部分为结合态的浓度(胡霞林 et al, 2009)。如图 1-1,当化学污染物进入环境中,一部分化学物质被环境基质吸附而无法释放到孔隙水当中,这部分污染物无法接触到环境中的生物,因此不能产生毒性效应,而且随着老化时间的增加,会有更多的污染物被环境基质吸附。Alexander 等发现将 DDT 加入土壤后,DDT 对暴露生物的毒性随着老化时间的增加而显著降低,但用化学方法测定得到的土壤中 DDT 含量仍保持在加入量的 90%以上(Alexander, 2000)。Hawthorne 等利用索氏提取的总浓度和孔隙水浓度(即自由溶解态的浓度)来评价不同底泥中多环芳烃(PAHs)对端足虫(*Hyaklla azteca*)的毒性,发现当受试动物暴露在 PAHs 总浓度高达 2990 ug/g 的底泥中还能存活,而在总浓度为 2.4 ug/g 的底泥中反而显著死亡,这是由于前者底泥将大部分的 PAHs 被牢牢锁住,真正扩散到孔隙水中的自由溶解态的 PAHs 是很少的,而后者沉积物则相反,虽然该沉积物中 PAHs 的总浓度很低,但是实际在孔隙水中的自由溶解浓度却是很大,因此导致后者沉积物中端足虫显著死亡(Hawthorne et al, 2007)。可见,用总浓度来评价释放到环境中的化学污染物的有效性过高地估计其实际产生的效应,进而得出错误的结论,而化学污染物自由溶解态的浓度常常会更准确的估计其生物有效性。

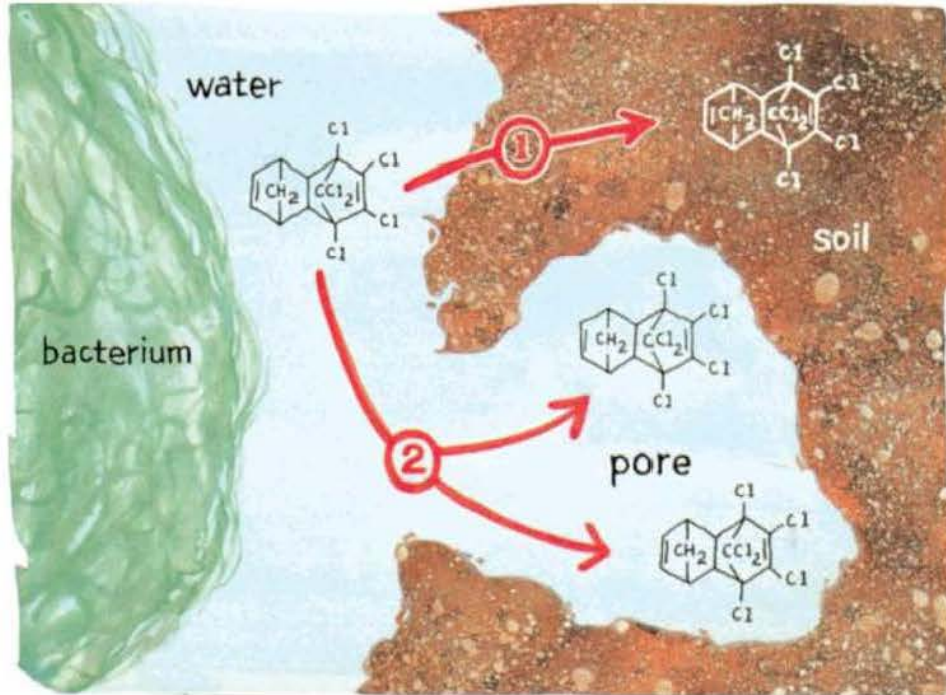


图 1-1 土壤中 DDT 的归趋

Figure 1-1 The environment fate of DDT in soil (Alexander, 2000)

但是关于污染物自由溶解态浓度对生物有效性的评价还存在争议，有研究学者认为自由溶解态浓度高估了化学污染物的生物有效性，因为当生物吸收了一部分环境基质中的自由溶解态的污染物时，会产生驱动力使另一部分污染物进入孔隙水中成为自由溶解态的污染物(Kraaij et al, 2003; Urrestarazu Ramos et al, 1998)。一些研究学者认为自由溶解态浓度低估了化学污染物的生物有效性，因为它不包括那些可以从土壤或者沉积物中解析出来的进而被生物吸收的化学污染物(Selck et al, 2003)。Reichenberg 和 Mayer 认为这是由于他们用了关于生物有效性的两个不同的概念(可及性和化学活度)，化学活度相当于自由溶解态浓度；如图 1-2，该图对化学污染物的总浓度、可及的部分和化学活度进行了参数化阐述，将进入环境中的化学污染物分为三部分，即自由溶解态的化学污染物、可逆结合态、不可逆结合态；化学污染物可及的部分包括自由溶解态的部分和可逆结合态的部分，而化学活度(即平衡采样装置测定的部分)是化学污染物的一种能量状态，它是指可以通过自发的物理化学过程(如扩散和分配)进入孔隙水中的部分(Reichenberg et al, 2006)。

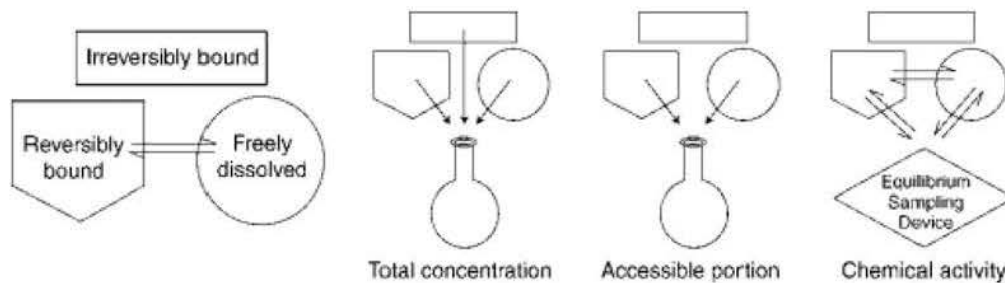


图 1-2 生物有效性的参数化

Figure 1-2 Bioavailability parameterization (Reichenberg et al, 2006)

1.2 自由溶解态浓度的测定方法

随着环境化学研究的日渐深入,人们越来越意识到自由溶解态浓度的重要性,相继也发展了很多测定化学污染物自由溶解态浓度的分析方法。在环境科学研究的早期阶段,科学家是利用药理学和毒理学研究中测定污染物自由溶解态浓度的方法如膜透析(Craig, 2005)、超滤(Kulikova et al, 2002)、凝胶过滤(Stumpe et al, 2000)、超速离心(Hesketh et al, 1996)等,然而这些方法要经过一些物理过程将自由溶解态的化学污染物和结合态的化学污染物分离开后才可以进行分析和测定,整个操作过程比较繁琐耗时,易造成化合物损失。另外还发展了一些色谱方法来测定污染物自由溶解态浓度,如反相色谱法(Forgács et al, 2002)、体积排阻色谱(Trubetskaya et al, 1998)、亲和色谱(Feng et al, 1999)等,色谱法克服了上述方法的不足无需相分离,可以实现同时测定化学污染物的自由溶解态和结合态浓度,但是色谱法由于不能克服基质干扰这一缺点而限制了它们的发展。

近年来,平衡采样技术(ESD)越来越受人们的推崇。目前常用的被动采样装置如半透膜采样装置、聚乙烯薄膜、固相微萃取、聚甲醛树脂等均可以用作平衡采样装置。平衡采样装置的原理是首先需要在实验室中测定目标化学污染物在采样相和水体间的分配系数(K),然后将该采样装置放于环境介质中,当达到平衡时,测定采样装置中目标污染物的浓度 $C_{\text{ sampler}}$,采样相中污染物的浓度与在两相中的分配系数的比值即为目标化学污染物的自由溶解态浓度。相对于其他测定自由溶解度的方法,这些方法受环境因素影响小,可以进行原位采样,而且即使环境中目标污染物的浓度很低,也可以被检测到,因为这些被动采样装置具有高富集性,此外使用这些被动采样装置可以省去净化步骤和浓缩步骤。下面将四种平衡采样技术进行详细介绍。

1.2.1 半透膜采样装置(SPMD)

Huckin 等于 1990 年发明了 SPMD 装置(Huckins et al, 1990)。如图 1-3,典型的 SPMD 就像一个三明治,一薄的长带状低密度聚乙烯膜制成的套筒,其内是由中性的三油酸甘油酯填充而成。低密度聚乙烯薄膜表面由于分子的不规则运动而出现的瞬时膜孔的孔径最大为 10\AA 。研究表明环境中许多化学污染物分子的大小与低密度聚乙烯薄膜表面的瞬间小孔的孔径接近(Opperhuizen et al, 1985),环境介质中分子量相对较小的溶解态的有机物可以扩散进入薄膜内并被富集在三油酸甘油酯中。随着 SPMD 的发展,SPMD 的结构有所改进,如根据需求可以用离子化硅树脂等低密度的聚合物膜代替低密度聚乙烯薄膜,内部不仅可以装入三油酸甘油酯,也可以填充一些从生物体内提纯出来的类脂物或者一些类脂有机溶剂等。

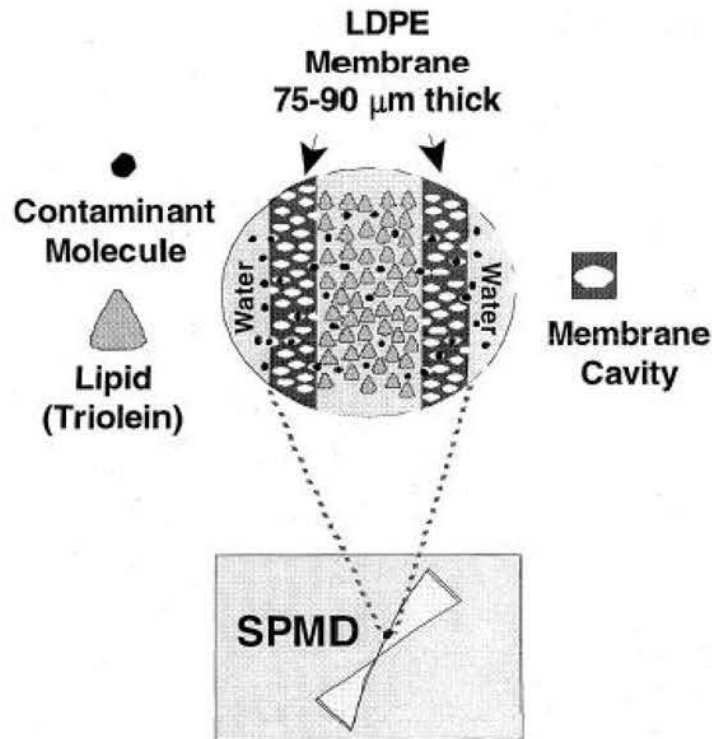


图 1-3 半透膜采样装置示意图

Figure 1-3 Schematic diagram of an SPMD (Petty et al, 2000)

自从 1990 年 SPMD 问世以来, SPMD 已经成为环境研究领域的重要手段之一。SPMD 可以用于检测水体中自由溶解态的化学污染物(Huckins et al, 1993), 如 McCarthy 等利用 SPMD 对一些工业和企业废水中自由溶解态的多氯联苯(PCBs)进行了监测(McCarthy et al, 2000)。南开大学的徐建等利用 SPMD 监测了黄河兰州段的八盘峡、包兰桥等六个监测断面的几种典型典型有机污染物(如多环芳烃和壬基酚类等)(徐建 et al, 2006)。另外, Esteve-Turrillas 等对水体中中性的拟除虫菊酯类、有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类等农药的自由溶解态浓度进行了测定, 发现农药的疏水性越强, 则 SPMD 对其富集能力越强(Esteve-Turrillas et al, 2007)。此外 SPMD 还可以用作空气采样器, 对大气中的污染物进行监测(Söderström et al, 2005; Strandberg et al, 2006)。

SPMD 具有显著的优势, 如 SPMD 可以长期地进行化学污染物的监测, 使得数据具有整体代表性; SPMD 对污染物进行富集的过程和生物膜富集污染物的过程类似, 可以作为生物模拟器测定自由溶解态的污染物浓度, 进而评价污染物的生物有效性。但是 SPMD 对于中等疏水性或者较弱疏水性的化合物富集能力较差, 富集时间长, 制备比较麻烦等缺点。

1.2.2 低密度聚乙烯薄膜(LDPE)技术

LDPE 是为了优化 SPMD 复杂的前处理和较长的采样周期而开发的。LDPE 和 SPMD 的原理相似, 即由于环境中许多化学污染物分子的大小与低密度聚乙烯薄膜表面的瞬间膜孔的孔径接近, 因此环境当中自由溶解态的化学污染物可以扩散进入聚乙烯膜内, 而环境中的其他干扰基质

或者被有机质等吸附的污染物不能通过。

LDPE 已经广泛应用于环境科学领域。近年来 LDPE 已经被用于测定水体和沉积物中化学污染物的自由溶解态浓度, 如 Carls 等在实验室条件下和外界环境中成功地利用 LDPE 对水体 PAHs 的自由溶解态浓度进行了检测(Carls et al, 2004)。Adams 等和 Tomaszewski 等分别对波士顿海湾海水内自由溶解态的 HOCs 和洛杉矶北部海湾的沉积物中的自由溶解态的 PCB 进行了采样分析, 他们还分别探讨了分配系数与 K_{ow} 以及采样速率与 K_{ow} 之间的关系(Adams et al, 2007; Tomaszewski et al, 2008)。另外有研究利用 LDPE 进行了一些外源物质或者环境基质对化学污染物生物有效性的研究。Friedman 等利用 LDPE 对美国马萨诸塞州新贝德福德海湾沉积物中 PCBs 的生物有效性进行了研究, 研究发现 PCBs 在 LDPE 中的富集浓度和在受试生物体内的富集浓度存在 1:1 的相关性, 研究表明 LDPE 可以准确地应用于沉积物中化学物质的生物有效性研究(Friedman et al, 2009)。

1.2.3 微耗损固相微萃取 (nd-SPME)

1990 年, Arthur 等发明了固相微萃取 (SPME) 样品前处理技术(Arthur et al, 1990), 该技术可以富集目标物化合物于一段涂有某种薄的聚合物涂层的纤维上, 之后将涂层上的目标物经溶剂洗脱或者高温热解等将其解吸并用分析仪器对其进行测定和分析。当被萃取的分析物的量及其小时 (如小于体系中目标化合物总量的 5%), 此时我们将该技术成为微耗损固相微萃取。

将 nd-SPME 用于提取环境介质中化学污染物的自由溶解态浓度的想法首先是由 Kopinke 等和 Vaes 等提出来的(Kopinke et al, 1995; Vaes et al, 1996)。将 nd-SPME 用于测定化合物的自由溶解态浓度的依据是环境介质中自由溶解态的化学物质才可以被纤维涂层萃取, 而被环境基质结合的化合物由于分子体积大或者极性过强不能被纤维涂层萃取(Vaes et al, 1996)。利用 nd-SPME 对化学物质自由溶解态浓度进行测定的方式与 SPME 的工作方式相似, 分为直接浸入萃取和顶空萃取 (图 1-4)。直接浸入萃取主要是针对的是难挥发化合物, 而顶空萃取是对挥发性化合物进行萃取。无论是直接浸入式萃取还是顶空式萃取, 如果要实现微耗损萃取并准确测定自由溶解态的污染物浓度, 则萃取体系需要满足下面三个条件, 即化合物的自由溶解态和结合态必须达到分配平衡, 该条件可以通过搅拌或振荡加快萃取平衡进度或者延长目标化合物和基质的接触时间来实现; 被萃取到纤维涂层上的目标化合物自由溶解态的量可以忽略, 但是由于纤维萃取的耗损量不可能为零, 因此需要设定一个可以称之为微耗损的上限值, 目前关于该数值的界定尚无统一标准, 如 Gorecki 等将该上限值设定为了 1%(Górecki, 1997), 而 Vaes 等则认为耗损率应该 5%(Vaes et al, 1996), Parkerton 等将耗损率的上限值设定为了 10%(Parkerton et al, 2000), 不管是哪种标准, 若要实现微耗损可以通过降低纤维涂层的体积 (如使用涂层厚度相对较薄的纤维或者降低纤维长度等) 和增大样品的体积等降低纤维涂层的萃取效率进而实现微耗损; 环境中的基质对萃取过程不造成影响。当满足上述三个条件时, nd-SPME 就可以用于测定环境中化学污染物的自由溶解态浓度了。

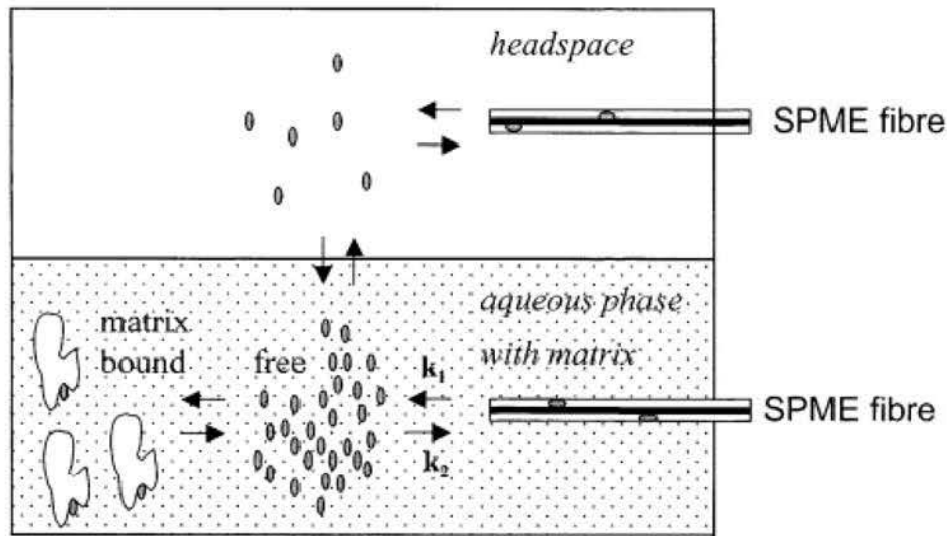


图 1-4 nd-SPME 萃取原理示意图

Figure 1-4 Schematic representation of the principle of nd-SPME (M.B. Heringa, 2003)

准确地测定环境中化学污染物的自由溶解态浓度对于评价这些污染物的生物有效性具有十分重要的作用。由于 nd-SPME 具有操作简单快速, 无需 (或者少量) 溶剂、不会破坏样品而且对化学物质富集能力较强等优点而被广泛应用于环境化学分析、生物分析等领域。目前有很多科研学者利用实验室测定或者各种模型 (如多参数自由能模型) 对不同种类、不同极性化合物在纤维和环境基质中的分配系数进行了测定 (DiFilippo et al, 2010; Endo et al, 2011; Grate et al, 1998; Paschke et al, 2003; Smedes et al, 2009)。之后人们直接利用这些化合物已经测得的分配系数或者自己重新测定或者根据模型推算的分配系数对环境介质中化学污染物的自由溶解态浓度进行了测定分析。如 Ghosh 等利用 PDMS 涂层的纤维对沉积物中的自由溶解态的 PAHs 进行了测定 (Ghosh et al, 2010), Xie 等利用不同涂层厚度的 PDMS 纤维对水体中 PCBs 的自由溶解态浓度进行了分析, 并测定了溶解性有机质对 PCBs 的吸附 (Xie et al, 2009)。Chen 等利用 PA 涂层的纤维对人工海水中表面活性剂的自由溶解态浓度, 并考察了腐植酸对这些表面活性剂的吸附作用 (Chen et al, 2012)。nd-SPME 还广泛用于测定环境中有机氯类农药 (Mayer et al, 2000)、拟除虫菊酯类农药 (You et al, 2007)、多溴联苯醚 (Jia et al, 2012)、雌激素类 (Heringa et al, 2006)、多环麝香 (Artola-Garicano et al, 2003)、中药类 (Musteata et al, 2005) 等环境污染物。nd-SPME 不仅可以测定环境介质如水体、土壤、沉积物中污染物的自由溶解态浓度, 还可以测定复杂的生物基质 (如鼠组织、脂质体、唾液、人血浆蛋白等) 中化学污染物的自由溶解态浓度。nd-SPME 目前用于化学污染物自由溶解态浓度测定的最成熟的方法, 可以为污染物在环境中的风险评价提供可靠的数据支撑。

1.2.4 聚甲醛树脂 (POM) 技术

POM 是 2001 年 Jonker 等首次提出用于环境分析, 他们利用吸附动力学试验和吸附等温线试验测定了 PAHs 和 PCBs 在 POM 和水相中达到平衡的时间和分配系数 K_{POM} 。并将其用于测定沉积物中 PAHs 和 PCBs 在水相和烟煤相中的分配系数 (Jonker et al, 2001)。POM 化学结构中含

有循环的乙醚键 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), 这使得 POM 具有了优于其他平衡采样装置的特性, 即对非极性化合物和很多极性化合物都具有较强的富集性, 而且 Endo 等发现相比于 PDMS 和 PE, POM 对极性的氢键供体化合物具有更高的灵敏性(Endo et al, 2011)。除此之外, POM 光滑坚硬的表面结构和稳定的物理化学性能使得它不仅可以对较少的被外界杂质的污染, 还可以在一些剧烈的提取条件下(如索氏萃取、快速溶剂萃取等)仍能保持自身的稳定性(Heijden et al, 2009; Jonker et al, 2001)。

由于 POM 具有优良的理化性质, 其已经被广泛应用于水体或沉积物中自由溶解态化学污染物的测定和分析(Cornelissen et al, 2010; Cornelissen et al, 2009; Cornelissen et al, 2008; Hawthorne et al, 2011; Hawthorne et al, 2009)。如 Cornelissen 等利用 POM 对挪威奥斯陆海湾中水体和沉积物中自由溶解态的 PAHs 污染状况进行了监测(Cornelissen et al, 2008)。另外挪威对奥斯陆海湾中污染的沉积物疏浚到水上隔离堆置场中后, Cornelissen 等利用 POM 对沉积物迁移和填埋过程中释放出的溶解态的 PAHs 和 PCBs 进行了监测(Cornelissen et al, 2008)。此外, 由于 POM 光滑坚硬的表面结构使得它相对其他被动采样装置受外界基质尤其是像黑炭、淤泥这种物质干扰弱, 因此其还广泛用于活性炭或者生物炭修复效果的测定(Beckingham et al, 2013; Chai et al, 2011; Oleszczuk et al, 2012; Oleszczuk et al, 2014)。如 Oleszczuk 等利用活性炭和生物炭对受 PAHs 污染的污泥进行了修复, 并利用 POM 测定了不同种类的活性炭和生物炭对污泥中自由溶解态 PAHs 的吸附从而评价其修复效果(Oleszczuk et al, 2012)。Beckingham 等利用 POM 测定了活性炭修复受 PCBs 污染的法国格拉斯河前后自由溶解态的 PCBs 浓度变化来评估活性炭的修复效果, 并利用受试底栖动物(夹杂带丝蚯蚓)内富集 PCBs 减少进一步证实了 POM 的准确性(Beckingham et al, 2013)。此外 Muijs 和 Jonker 比较了 Tenax 提取、环式糊精提取以及被动采样装置 SPME 和 POM 富集沉积物中复杂的石油烃混合物的浓度与水生蚯蚓体内富集的石油烃的浓度进行相关性分析, 发现总体上来说 POM 最能反映沉积物中石油烃在蚯蚓体内的富集(Muijs et al, 2011)。因此, 从以上实例可以看出, POM 可以准确有效地进行环境风险评价。

1.3 活性炭和生物炭

随着我国经济的快速增长, 在农业、工业和日常生活中使用的有机化合物也在不断地增加, 它们不可避免地会流失到环境介质当中引起环境污染, 水体和沉积物作为“储蓄库”蓄积了大量的有机污染物并对栖息在这些环境介质中的生物以及人类健康构成潜在威胁。因此急需一些修复技术对环境中的化学污染物进行去除。

目前传统的一些修复技术有物理修复(淋洗、疏浚、掩蔽、玻璃化等)、化学修复(加热固化、化学脱氯法、化学浸提法、氧化还原法等)和生物修复(微生物修复、植物修复及联合修复等)。物理修复和化学修复面临最大的问题就是费用太高, 而且极易对地下水和处置地生态环境造成二次污染。对于微生物修复, 高效微生物的选育需要较长的时间, 且实际环境复杂多变, 修复效果总是不太理想; 对于植物修复也是存在着弊端, 如复杂的环境难以提供植物生长所需的条件, 且植物处理不当易造成二次污染。因而开发解决农药污染的新的方法和技术是很必要, 也是很有意义的事情。近年来, 活性炭和生物炭进行环境治理得到了越来越多的认可。活性炭和生物

炭可以作为污染环境基质中污染物经济有效的吸附剂，它可以吸附水体、沉积物和土壤中的有机化合物、重金属等污染物并控制它们的环境归趋和生物毒性，也可以用于吸附富营养元素进而控制藻类的爆发等。

1.3.1 活性炭和生物炭的特性

活性炭和生物炭都可以用作吸附剂进行环境修复，但是两者的制作过程和侧重点不一样。生物炭是指在无氧或者缺氧条件下将生物质（如木材、动物粪肥和农业废气物等）在高温（小于 700 °C）下进行热解得到具有特殊结构的具有较高含碳量的聚合物。主要用于受污染环境的修复、农田肥力改良或者大气碳库的增汇减排。而活性炭相比生物炭的制作过程复杂，活性炭通过物理或者化学手段对其进行了活化，活化温度通常大于 700 °C（我国采用的活化温度多是 900 °C 左右），活性炭在高温进行活化时，结构中晶格出现了扭曲或者不完整现象，活性炭中上部分碳原子在此过程中出现了不成对的电子或者剩余的价键，这样使得活性炭出现了更多的氧原子或者其他原子吸附于这些键上，活性炭因此产生了不同于生物炭的多样的吸附性能，主要是用于环境工程处理或者受污染环境的修复（如污水的净化和空气的净化）等方面。

1.3.2 应用活性炭和生物炭的环境意义

农业、林业畜牧业开发和生产过程中会产生大量废弃物，如玉米秆、麦秆、花草树木的枯枝败叶、牲畜的粪便等，面对这些废弃物若是置之不管，那么会引起严重的环境污染，影响人类生活质量，但是若是将它们用作制备生物炭或者活性炭，那么这些废弃物就会充分的得到利用，即变废为宝的过程。

随着人们意识到生物越来越广泛的作用，对生物炭的重视程度也日渐上升。首先生物炭促进碳减排，Woolf 等研究表明每年生物炭减排二氧化碳的量可以达到人类排放二氧化碳总量的 12%(Woolf et al, 2010)。其次由于生物炭富含有机碳，因此它可以作为土壤改良剂、肥料缓释载体和土壤微生物附着位点等，提升农业产量，促进农业的可持续发展(Novak et al, 2009; Steinbeiss et al, 2009; Van Zwieten et al, 2010)。另外，还可以通过生物炭制备过程获得能源物质如混合气和生物油等(Laird et al, 2009)。生物炭和活性炭都可以作为吸附剂进行环境污染物修复，并已经被广泛应用，这部分内容我们将在下节进行仔细讨论。此外，活性炭还可以被制成活性炭口罩，起到过滤的作用，在防毒面具上已经获得很好的推广。

1.3.3 活性炭和生物炭在环境修复中的应用

1.3.3.1 活性炭吸附水中有机污染物的研究

水是生命之源，但是近年来，化工企业日渐增多，有一些企业为了节省成本，将生产过程中产生的废液倾于附近的河流之中，导致很多河流湖泊受到污染，甚至殃及淡水源，这给人类的生存环境造成极大的威胁。活性炭作为一种超级吸附剂，最早是 1932 年被用于水处理，美国芝加哥将其用于自来水的净化，由于得到了较好的效果，随后迅速推广应用于城市用水、工业废水、工业用水等的净化处理。活性炭不仅对有机污染物具有强大的吸附能力，而且不会产生二次污染，因此美国环保署将其作为去除有机污染化合物的最可行的技术。如 Kim 等利用活性炭对污水（含

有工业废水、生活污水和畜禽废水)中的医药化学品和内分泌干扰物进行了吸附, 结果发现大约99%的污染物被去除(Kim et al, 2007)。Ormad 等对西班牙饮用水工厂去除埃布罗河流域中检测出来的 44 种农药的方法的效率进行了研究, 发现预氧化联用化学沉淀对农药的去除率没有引起显著的增加, 但是当联用活性炭去除时, 去除效率显著上升, 对 44 种农药的去除率达到 90% (Ormad et al, 2008)。

虽然活性炭可以去除几乎所有的有机污染物, 但是活性炭的吸附能力还是会受一些环境因素的干扰的, 如污染物的理化性质、活性炭的类型、接触的时间和溶解态的有机质等(Gupta et al, 2011; Hameed et al, 2009; Quinlivan et al, 2005)。天然的水体中含有很多的溶解性有机质(如腐植酸、胡敏酸、富里酸等), 这些有机质的存在影响着有机化合物和活性炭之间的作用过程。如 Zhang 等发现当水体中含有有机质时, 有机质会与化学污染物(甲基对硫磷)发生竞争吸附, 其中水体中有机质分子量对该过程具有较大的影响, 对于有机质分子量小于 500 Da 的活性炭中的微孔的比表面积对其吸附占有主导作用, 对于有机质分子量在 500 到 3000 Da 之间的, 活性炭中中孔对其的吸附是主要的, 而对于有机质分子量大于 3000 Da 的, 活性炭对其的吸附主要是受大孔的影响(Zhang et al, 2013)。Choi 等比较了不同的活性炭对具有不同水溶性的内分泌干扰物的吸附, 研究表明, 活性炭对于疏水性比较强的化合物吸附能力会比较强, 此外孔体积是活性炭吸附能力的主要影响因素, 孔体积越大, 吸附能力越强(Choi et al, 2005)。

1.3.3.2 生物炭吸附沉积物中有机污染物的研究

Hilton 等在 1963 年发现生物炭对莠去津、非草隆、利谷隆和五氯苯酚等农药吸附能力很强(Hilton et al, 1963)。随后关于生物炭对环境化合物的吸附研究成为了热点。研究表明, 相比于有机质, 生物炭的吸附能力要比它高 10-1000 倍(Semple et al, 2013)。如生物炭对沉积物中的芳香性、平面结构的、疏水性的化合物的吸附率可以达到 80%到 90% (Cornelissen et al, 2004; Cornelissen et al, 2005)。Lou 等发现大米秸秆烧制而成的生物炭对五氯酚的吸附率可以达到 90%以上(Lou et al, 2011)。生物炭之所以具有如此强大吸附能力, 可以从吸附-解吸附说起, 生物炭强大的比表面积和微孔结构以及表面官能团使得生物炭可以吸附大量的化学物质, 而且化学物质从生物炭中解吸的速率很慢, 这种解吸滞后的现象可以通过“空隙变形”假说或者“基质捕获”假说来解释, 他们认为生物炭的空隙是具有伸缩性的(Sander et al, 2006; Weber et al, 2002)。如图 1-5, 图 (1) 表示生物炭吸附之前的初始状态处于封闭状态, 图 (2) 表示吸附作用使得生物炭形成新的空隙或者增大空隙来容纳化合物分子, 图 (3) 表示在解吸过程中生物炭的多环芳烃支架发生塌陷, 空隙变小或者闭合, 被解吸的部分永远小于吸附的部分(Semple et al, 2013)。之后, 这些学说得到很多科学家的证实和认可(Braida et al, 2003; Jonker et al, 2002; Sander et al, 2007)。

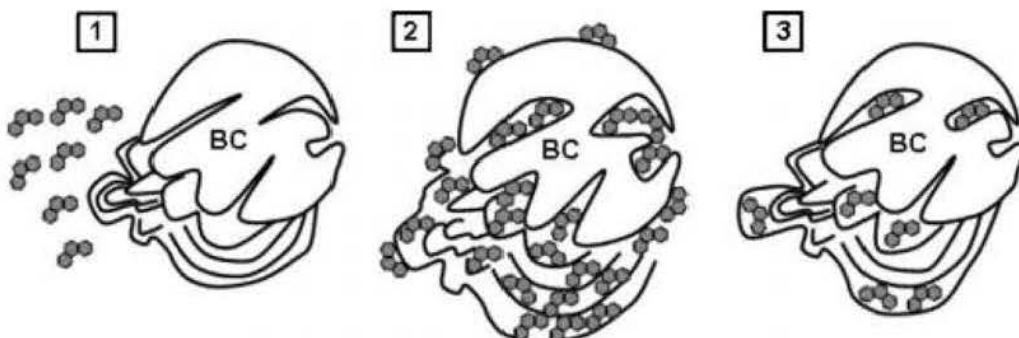


图 1-5 “基质捕获”机制示意图

Figure 1-5 Schematic depiction of the “matrix trapping” mechanism (Semple et al, 2013)

另外, 生物炭用于沉积物中化学污染物的修复还会受到沉积物中有机质、老化时间、生物炭

热解温度等的影响。研究表明沉积物中的生物炭对有机化合物的吸附能力要小于没有沉积物存在条件下的生物炭对有机化合物的吸附能力(Cornelissen et al, 2004; Cornelissen et al, 2005), 这可能是由于沉积物中存在的有机质堵塞了生物炭的空隙或者与有机化合物竞争吸附位点导致的(Jonker et al, 2004)。Wardle 等研究表明生物炭形成后的第一个 100 年是具有吸附能力的(Wardle et al, 1998), 这意味着被吸附的化合物随着时间的推移会紧密地结合在生物炭上最终成为不可提取的结合物。这是由于有机化合物在生物炭上的难解吸程度随着老化时间的增加而增强(Chai et al, 2007; Semple et al, 2013)。Chen 等研究发现随着生物炭热解温度的升高, 对有机化合物的吸附能力也是逐渐上升的, 热解温度较低的生物炭对有机化合物的吸附主要是以分配作用为主, 随着热解温度的升高, 生物炭的吸附机理过渡到了以表面吸附为主(Chen et al, 2008)。

1.4 氟虫腈和乙虫腈

1.4.1 氟虫腈和乙虫腈的理化性质

中文通用名: 氟虫腈, 乙虫腈

英文通用名: Fipronil, Ethiprole

分子式: $C_{12}H_4C_{12}F_6N_4OS$, $C_{13}H_9C_{12}F_3N_4OS$

分子量: 437.20, 397.20

结构式: 见图 1-6

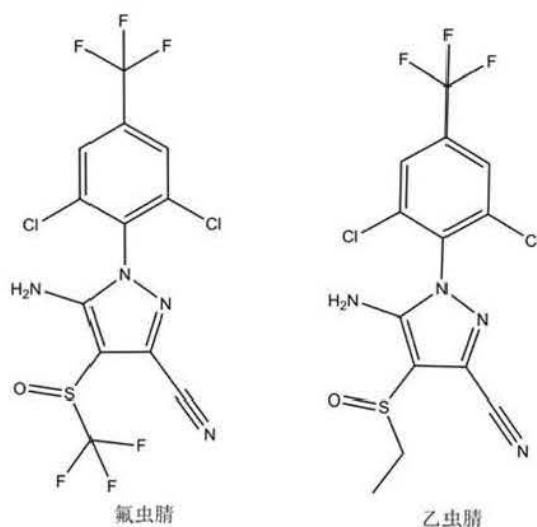


图 1-6 氟虫腈和乙虫腈的化学结构

Figure 1-6 The chemical structure of fipronil and ethiprole

物理化学性质: 氟虫腈纯品为白色固体, 蒸汽压 3.7×10^{-7} Pa (20°C), 熔点 $200\sim 201^{\circ}\text{C}$, 水中溶解度 (20°C) 0.0024 g/L (pH = 5), 0.0022 g/L (pH = 9), 有机溶剂中的氟虫腈的溶解度 (g/L),

丙酮 (545.9), 正己烷 (0.028), 正辛醇 (12.2), 正辛醇-水分配系数为 4.01。

乙虫腈纯品为浅黄色晶体粉末, 分解温度 165.1℃前, 蒸气压 (25℃) 9.1×10^{-8} Pa, 水中的溶解度 (20℃) 为 9.2 g/L, 在有机溶剂中的溶解度 (g/L, 20℃) 丙酮 (90.7), 庚烷 (0.004), 正辛醇 (2.4), 甲醇 (47.2), 二氯甲烷 (19.9)。正辛醇-水分配系数为 2.9。

毒性: 氟虫腈的大鼠吸入 LC_{50} (4h) 0.682mg/L, 大鼠急性经皮 LD_{50} 大于 2000 mg/kg, 大鼠急性经口 LD_{50} 97 mg/kg; 对海洋、河口和淡水的无脊椎动物具急性和慢性中毒风险; 对咸水和淡水的鱼类具有慢性中毒风险; 在鱼类和节肢动物体内易生物富集; 对食用稻谷的鸟类是高毒的, 对陆生的无脊椎动物具有慢性和急性中毒风险。乙虫腈对大鼠的急性吸入的 LC_{50} 大于 5.21mg/L, 急性经皮的 LD_{50} 大于 2000mg/kg, 急性经口的 LD_{50} 大于 7080mg/kg, 对糖虾具有较高的急性毒性, 对鸟类具有亚慢性毒性, 对水蚤具有慢性毒性, 制剂对鱼中毒, 蜜蜂高毒, 家蚕中毒, 同时乙虫腈日允许摄入量 ADI 为 0.005mg/kg bw/day, 对人畜毒性也较高。

1.4.2 氟虫腈和乙虫腈污染现状

作为一个人口大国和农业大国, 为了满足人们日益增长的粮食需求, 提高农作物产量, 每年约有 1.0×10^8 吨农药药液喷洒进入农田, 即我国每年投入的农药总量为 22-25 万吨左右(张甫平, 2006)。农药的广泛使用不可避免地会流失到环境中造成环境污染。有研究表明, 在农药使用过程中只有不到 0.1% 到达目标物, 也就是说会有大于 99% 的农药扩散到环境中(Pimentel et al, 1986; Pimentel, 1995)。

我国农药使用中杀虫剂占的比例最大, 氟虫腈和乙虫腈均属于苯吡唑类杀虫剂, 巴斯夫 (BASF) 称, 目前有 70 个国家的 100 多种作物上使用氟虫腈。由于氟虫腈对鱼、虾、鸟等生物高毒, 多个国家 (中国、欧盟、美国 and 乌拉圭等) 对其进行了限用甚至禁用, 但是由于其杀虫谱广, 目前用量依然很大。氟虫腈在环境中难以降解, 目前在中国、美国、越南、新加坡等地的水体和沉积物中监测到不同程度的氟虫腈污染。如 Li 等发现在中国广州车陂涌的沉积物中氟虫腈浓度最高达 54.2 ng/g (干重) (Hintzen et al, 2009; Li et al, 2013), 孙广大等发现九龙河口的沉积物中氟虫腈浓度高达 2.6 ng/g (孙广大, 2009)。Yang 等对中国广州从化蔬菜基地进行了监测, 发现在田间地块的水体和土壤中氟虫腈浓度最高分别达到了 25400 ng/L 和 125 ng/g, 在田间排水渠的水体和沉积物中检测到的氟虫腈浓度分别高达 466ng/L 和 35 ng/g (Yang et al, 2010)。在美国的加利福尼亚州的不同城市 (如萨克拉门托、旧金山、橘子郡、洛杉矶等) 的河流、城市河口、农田、排水渠、地表水等地段发现不同程度的氟虫腈残留, 在水体和沉积物中发现氟虫腈浓度最高分别达到 10004 ng/L 和 17 ng/g (Delgado-Moreno et al, 2011; Ensminger et al, 2013; Gan et al, 2012; Lao et al, 2010; Schlenk et al, 2001)。在美国的德克萨斯州不同城市 (如麦克伦南县和贝尔县) 的社区排水渠中的沉积物中发现氟虫腈最高浓度竟然达到了 630 ng/g (Hintzen et al, 2009)。随后 Stone 等在 2014 年对美国在 1992 年到 2011 年间溪流和河流中农药污染进行了统计, 其中由于氟虫腈在美国登记和使用是在二十世纪九十年代后期, 在二十一世纪早期开始代替有机磷杀虫剂进行住宅和商业应用, 因此作者统计了 2002 年到 2011 年间氟虫腈的污染状况, 发现城市溪流中超过 70% 的样品中氟虫腈的浓度超过了水生生物毒性基线值 (EPA 规定氟虫腈对鱼和水生无脊椎生物的慢性毒性基线分别为 6600 ng/L 和 11 ng/L), 农用溪流和混合土地使用溪流中超过 20% 的样品中氟

虫腈的浓度超过了水生生物毒性基线值 (Stone et al, 2014)。对越南, 在对地表水的检测中, 同塔省的 109 个采样点地表水中 48.5% 的样品中发现有氟虫腈, 芹苴市中 233 个地表水的采样点中 3.2% 的样品中发现有氟虫腈, 此外对饮用水的检测中, 发现 9.5% 的样品中含有氟虫腈, 最高浓度达到 0.28 ppb, 欧委会规定饮用水中人类健康暴露于农药的基线是 0.1ppb, 越南检测中有 4.8% 的样品超过了这个值 (Toan et al, 2013)。在占新加坡总体面积 1/6 的河流中, 检测到氟虫腈污染, 浓度范围为 1-72 ng/L(Xu et al, 2011)。以上数据表明氟虫腈对人类健康已经构成了严重的威胁。

乙虫腈也属苯吡唑类杀虫剂, 其与氟虫腈在化学结构、光化学、代谢活动和杀虫能力方面的效能非常相似(Caboni et al, 2003)。目前, 乙虫腈在日本已经获准用于防治水稻、果树和蔬菜等作物上的害虫; 同时在美国也已用于小麦和玉米原粮的储存保护; 中国也已在水稻田中获得登记, 用于替代氟虫腈。但是由于乙虫腈的结构与氟虫腈相似度很高, 对环境也具有较高风险; 例如, 乙虫腈制剂对鱼中毒, 对蜜蜂接触和经口均为高毒, 对家蚕中毒。虽然目前还没有关于乙虫腈污染的报道, 但是作为氟虫腈的替代品, 应该保持警惕, 以防造成环境污染。

1.5 本论文的研究意义和主要内容

1.5.1 研究目的和意义

氟虫腈作为一种毒性极强的有机污染物, 在很多国家的水体和沉积物中频繁被检测到, 乙虫腈作为氟虫腈的替代品, 正在各个国家广泛登记, 毒性虽然不如氟虫腈大, 但其对环境中的水生生物和陆生生物也有不同程度的毒性效应, 其环境影响问题也需要关注。因此, 开展活性炭和生物炭对它们的吸附作用的研究显得尤为重要。活性炭和生物炭, 由于具有强大的比表面积、繁多的空隙结构、多种表面官能团使得它们成为“超级吸附剂”, 几乎可以吸附所有的有机污染物。目前关于活性炭和生物炭吸附氟虫腈和乙虫腈的研究极少, 只有 Yang 等利用棉花枝干制备的生物炭对受氟虫腈污染的土壤进行了修复, 该研究是以植物富集来指示修复效果(Yang et al, 2010)。也有一些研究是用植物毒性评定法、水生生物评定法、微生物评定法和生物标记评定法等作为修复效果指示因子, 但是这些方法普遍存在周期长、成本高、重复性差且步骤繁琐等缺点。另外, 还有研究者通过测定环境基质中污染物的总浓度, 确定污染物降解的程度从而评估方法的修复效果。但大量的离体实验和活体暴露实验均表明, 污染物的生物有效性和环境基质中污染物的自由溶解态浓度相关, 而与污染物总浓度无关。在实际环境中, 随着污染物在环境介质中时间的增加, 污染物被有机质或者其他颗粒物或者悬浮物吸附的程度也随之增加, 这样使得污染物不能溶解到土壤或者沉积物的孔隙水中, 接触不到生物, 因此这部分被束缚的污染物不能对生物产生毒性作用。所以利用自由溶解态的污染物才可以有效的评价受污染地块的修复效果。目前利用被动采样方法测定活性炭和生物炭对氟虫腈和乙虫腈修复效果的研究尚属于空白, 因此建立一种测定水体和沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度的方法并将该方法应用对修复效果的评价是很有必要的。

1.5.2 研究内容

- (1) 建立测定环境基质中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的方法。
- (2) 研究活性炭对水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的作用并探讨溶解态有机质的存在对活性炭吸附氟虫腈和乙虫腈的影响。
- (3) 研究生物炭对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的作用并探讨生物炭的不同热解温度、添加剂量、沉积物以及老化时间对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响。

第二章 微耗损固相微萃取和聚甲醛树脂被动采样方法的建立

化合物的自由溶解态浓度是决定其在环境中迁移、分配、富集以及效应的关键参数，它是反映生物吸收和毒性效应的有效浓度。然而目前农药的环境生态风险评价大多是依据总浓度而开展的，该方法会导致过高的估计农药的环境风险。相对于总浓度，农药自由溶解态的浓度则能更准确的反映生物有效性，进行准确的生态环境风险评估。目前已经发展了许多测定化学污染物自由溶解态浓度的分析方法，如扩散梯度薄膜（DGT）和凝胶整合微电极（GIME）等用于采集金属类物质，半透膜采样装置和低密度聚乙烯薄膜等主要用于疏水性化合物自由溶解态浓度的测定，固相微萃取技术根据化合物的性质可以选择不同材质的涂层，POM 化学结构中含有循环的乙醚键使其对非极性化合物和很多极性化合物都具有较强的富集性。该研究中目标化合物氟虫腈 $\log K_{ow}$ 为 4.01，乙虫腈 $\log K_{ow}$ 为 2.90，这两种农药极性差异性比较大，因此本研究的目的是利用固相微萃取技术和 POM 开发一种简单的被动采样方法测定氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度，以实现氟虫腈和乙虫腈的平衡采样，具体为（1）通过 UHPLC-MS/MS 测定自由溶解态浓度，（2）确定氟虫腈和乙虫腈在纤维和 POM 中达到平衡的时间，（3）确定氟虫腈和乙虫腈的纤维-水和 POM-水分配系数。

2.1 材料与方法

2.1.1 试剂与材料

氟虫腈（95.0%），原药，购买于浙江禾本科技有限公司；

乙虫腈（98.0%），原药，购买于阿达玛斯（Adamas）试剂有限公司；

丁虫腈（96.0%），原药，购买于大连瑞泽农药股份有限公司；

甲醇、乙腈，色谱纯，购买于 Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany；

叠氮化钠，由 Sigma-Aldrich 公司生产，购于北京寰宇科创生物技术发展有限公司；

超纯水是由 Milli-Q 纯水仪制备（Bedford, MA, USA）；

聚丙烯酸酯（PA）涂层的纤维由 Satoshi Endo（Helmholtz Centre for Environmental Research, Germany）提供，产自 Polymicro Technologies Inc. (Phoenix, AZ)，PA 纤维涂层的厚度和体积分别为 $36\ \mu\text{m}$ 和 $0.165\ \mu\text{L}/\text{cm}$ 。聚二甲基硅氧烷（PDMS）涂层的纤维购买于郑州英诺高科有限公司，产自 Polymicro Technologies Inc. (Phoenix, AZ)，PDMS 纤维涂层的厚度和体积分别为 $30\ \mu\text{m}$ 和 $0.136\ \mu\text{L}/\text{cm}$ 。聚甲醛树脂（POM）薄膜购自 CS Hyde Company (Lake Villa, IL, USA)，POM 的厚度和密度分别为 $76\ \mu\text{m}$ 和 $1.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。在使用前，PA 和 PDMS 纤维分别被截断成 1cm 长度的小段，用甲醇先冲洗若干遍，然后在 24h 内再用甲醇浸泡清洗至少三遍，在通风厨中将其风干。POM 薄膜被剪成条状，分别用正己烷和甲醇各浸泡清洗 1 天，在室温下，将其放入通风厨中风干。

2.1.2 仪器与设备

超高效液相色谱-串联四极杆液质联用仪 (Acquity UPLC-TQD), 购于 Waters 公司;

Acquity UPLC® BEH C18 色谱柱 1.7 μm 2.1 \times 50 mm, 购于 Waters 公司;

Milli-Q Century 超纯水仪, 购于美国 Millipore 公司;

HCY-DB 型全温振荡培养箱, 购于太仓豪成实验仪器制造有限公司;

KQ-500 型超声波清洗器, 购于昆山市超声仪器有限公司;

TG16-WS 台式高速离心机, 购于长沙湘仪离心机仪器有限公司。

2.1.3 UHPLC-MS/MS 条件

超高效液相色谱是由样品管理器、双通道溶剂管理器和配有色谱柱的加热器组成。Waters Acquity UHPLC 色谱柱 (BEHC18, 1.7 μm , 2.1 mm \times 50 mm) 的柱温控制在 40 $^{\circ}\text{C}$, 流动相由色谱纯乙腈和超纯水组成, 流速为 0.3 ml/min, 流动相梯度洗脱程序见表 2-1

表 2-1 氟虫腈、乙虫腈和丁虫腈的流动相梯度洗脱程序

Table 2-1 Gradient elution procedure for fipronil, ethiprole and flufiprole

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相组成	
		乙腈	水
初始	0.3	20	80
1.0	0.3	70	30
3.5	0.3	95	5
3.6	0.3	20	80
5.0	0.3	20	80

三重四级杆质谱仪配有电喷雾离子源(ESI), 采用负离子电离(ESI-)模式, 离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 去溶剂温度 350 $^{\circ}\text{C}$; 毛细管电压为 3.0 kV; 去溶剂气和锥孔气均为高纯氮气, 流速分别为 650 L/h 和 50 L/h; 碰撞气为氩气, 流速为 0.16 mL/min。质谱优化结果见表 2-2。

表 2-2 氟虫腈、乙虫腈和丁虫腈的离子对选择、锥孔电压及碰撞能量

Table 2-2 Precursor and product ions, cone and collision voltages of fipronil, ethiprole and flufiprole

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
氟虫腈	434.91	250.03	0.05	34	22
		330.01*	0.05	34	16
乙虫腈	394.76	249.99	0.05	30	22
		330.71*	0.05	30	12
丁虫腈	488.95	330.05	0.05	26	24
		398.99*	0.05	26	10

*定量离子

2.1.4 吸附动力学平衡试验

吸附动力学试验的目的是确定固相微萃取纤维 (SPME) 和聚甲醛树脂 (POM) 吸附氟虫腈和乙虫腈达到平衡的时间。

在 250 ml 的“蓝盖”试剂瓶中加入 250ml 水溶液，磷酸盐缓冲溶液调节溶液 pH 到 7.0，加入叠氮化钠 (NaN_3 , 0.2 g L^{-1}) 以便在培养过程中抑制微生物活动。加入一定量的氟虫腈和乙虫腈标准液，使溶液中氟虫腈浓度为 $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ，乙虫腈浓度为 $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ 。加入 SPME 纤维或 POM 并做封口处理以防氟虫腈和乙虫腈挥发损失。之后分别放入全温振荡培养箱 (HCY-DB) 中以 160rpm, 20°C 进行振荡，对于固相萃取纤维分别在 2、6、12、24、36、48、56、72、84、96、120、144、168、192、224 h 取出纤维；对于 POM，分别在 1、3、7、14、21、28、35 天取出 POM。其中 SPME 纤维是两组重复，POM 是三组重复。

用滤纸吸干 SPME 纤维和 POM 表面的水滴。将 SPME 纤维放入内插管中解析 24h，内插管中含有 $120 \mu\text{l}$ 浓度为 1 mg/L 丁虫腈的甲醇溶液；将 POM 放于含有 40 ml 甲醇的“蓝盖”试剂瓶中在摇床中振荡 48h，之后用真空旋转蒸发仪将甲醇蒸发至干，用 2 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 定容，然后用 silica-固相萃取柱净化，步骤为：活化：3 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 和 2ml 石油醚；上样：将样品加入小柱中，流出液保留；洗脱：10 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 洗脱，收集洗脱液。将收集的溶液用旋转蒸发仪蒸发至干，用浓度为 $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ 的丁虫腈 (内标物) 甲醇溶液定容。然后利用超高效液相色谱-串联四极杆质谱 (Acquity-TQD, Waters 公司) 进行检测。

2.1.5 吸附等温线试验

该试验的目的是确定氟虫腈和乙虫腈在 SPME 纤维和水体中的分配系数 (K_{fiber}) 以及其在

POM 和 水 体 之 间 的 分 配 系 数 (K_{POM})。

在 250 ml 的“蓝盖”试剂瓶中加入 250ml 水溶液，磷酸盐缓冲溶液调节溶液 pH 到 7，加入叠氮化钠 (NaN_3 , 0.2 g L^{-1}) 以便在培养过程中抑制微生物活动。加入氟虫腈、乙虫腈，使溶液中氟虫腈浓度梯度为 $0.05\text{-}1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ，乙虫腈浓度梯度 $1.0\text{-}2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 。加入 SPME 纤维或 POM，放入全温振荡培养箱(HCY-DB)中以 160rpm, 20°C 振荡直到达到平衡后取出 SPME 纤维和 POM。

用滤纸吸干 SPME 纤维和 POM 表面的水滴。将 SPME 纤维放入内插管中解析 24h，内插管中含有 120 μl 浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ 丁虫腈的甲醇溶液；将 POM 放于含有 40 ml 甲醇的“蓝盖”试剂瓶中在摇床中振荡 48h，之后用真空旋转蒸发仪将甲醇蒸发至干，用 2 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 定容，然后用 silica-固相萃取柱净化，步骤为：活化：3 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 和 2ml 石油醚；上样：将样品加入小柱中，流出液保留；洗脱：10 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 洗脱，收集洗脱液。将收集的溶液用旋转蒸发仪蒸发至干，用浓度为 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的丁虫腈（内标物）甲醇溶液定容。然后利用超高效液相色谱-串联四极杆质谱 (Acquity-TQD, Waters 公司) 进行检测。

利用液-液萃取的方法提取水体中的氟虫腈和乙虫腈，将 2 ml 含有目标物的水放于 10 ml 离心管中，加 2 ml 乙腈，在涡旋机上涡旋 5 min，加入 1 g 氯化钠，涡旋 1 min，离心 5 min (4000 rpm)，取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的尼龙膜，待进样。

2.1.6 数据处理

吸附动力学平衡试验的数据用一级动力学公式进行拟合(Liu et al, 2006), 采用 Graphpad Prism (ver. 5.01, GraphPad Software, San Diego, CA)对数据进行拟合。

$$C_{\text{fiber or POM}}(t) = C_{\text{free}} \cdot K_{\text{fiber or POM}} \cdot (1 - e^{-k_2 t})$$

其中 $C_{\text{fiber or POM}}(t)$ 是指在时间 t 时，氟虫腈和乙虫腈在纤维或者 POM 中的浓度， C_{free} 是样品溶液中氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度，在微耗损萃取条件下，认为 C_{free} 和目标化合物的初始浓度 (C_{free}^0) 是相当的。分配系数 $K = k_1/k_2$ ， k_2 决定了平衡时间。因此我们可以通过下面公式求得平衡时间： $t_{90\%} = \ln(0.10)/-k_2$ ， $t_{95\%} = \ln(0.05)/-k_2$ 。其中 C_{fiber} 和 C_{POM} 可以通过下列公式求得：

$$C_{\text{fiber}} = (V_{\text{methanol}} \cdot C) / V_{\text{fiber}} = (120\mu\text{L} \cdot C) / V_{\text{fiber}}$$

$$C_{\text{POM}} = (V_{\text{methanol}} \cdot C) / V_{\text{POM}} = (V_{\text{methanol}} \cdot C \cdot \rho_{\text{POM}}) / m_{\text{POM}}$$

其中对于固相微萃取纤维， C 是指纤维在 120 μL 甲醇中解析后氟虫腈和乙虫腈的浓度。 V_{fiber} 是指 PA 或者 PDMS 涂层的纤维的体积，分别是 0.165 μL 和 0.136 μL 。对于 POM， C 是指在定容的甲醇中氟虫腈和乙虫腈的浓度， m_{POM} 是指选取的 POM 的质量， ρ_{POM} 是指 POM 的密度。

对于微耗损固相微萃取，我们可以通过下面公式求得耗损率：

$$\text{Depletion}(\%) = 100 \cdot V_{\text{fiber}} \cdot K_{\text{fiber}} / V_{\text{sample}}$$

或者

$$\text{Depletion}(\%) = 100\% \cdot C_{\text{fiber}, t} \cdot V_{\text{fiber}} / C_{\text{sample}, t=0} \cdot V_{\text{sample}}$$

其中 V_{fiber} 是纤维涂层的体积， K_{fiber} 是目标化合物在纤维和水中的分配系数， V_{sample} 是样品的体积； $C_{\text{fiber}, t}$ 是在时间 t 时纤维中目标化合物的浓度， $C_{\text{sample}, t=0}$ 是样品中目标化合物的初始浓度。当微耗损率小于 5% 时，认为是微耗损的萃取。

氟虫腈和乙虫腈在纤维与水体的分配系数 (K_{fiber}) 和 POM 和水中的分配系数 (K_{POM}) 可以

通过下列公式求得(Yang et al, 2006)。

$$K_{\text{fiber}} = C_{\text{fiber}}/C_{\text{free}} = N_{\text{fiber}}/(V_{\text{fiber}} \cdot C_{\text{free}})$$
$$K_{\text{POM}} = C_{\text{POM}}/C_{\text{free}} = (N_{\text{POM}} \cdot \rho_{\text{POM}})/(m_{\text{POM}} \cdot C_{\text{free}})$$

其中 N_{fiber} 和 N_{POM} 是指纤维或者 POM 萃取的氟虫腓和乙虫腓的绝对量。

2.2 结果与讨论

2.2.1 不同涂层萃取材料的选择

如图 2-1 为不同涂层 (PA 和 PDMS) 纤维在 2、12、24、48h 分别对氟虫腓和乙虫腓的吸附量比较。对于氟虫腓, 在整个时间段中 PA 纤维对氟虫腓的吸附量要远远大于 PDMS 纤维对氟虫腓的吸附量, 而氟虫腓在 PDMS 纤维中很快达到了动态平衡, PA 纤维中氟虫腓的浓度仍保持着上升趋势; PDMS 对 1000 $\mu\text{g/L}$ 的乙虫腓基本不具备吸附能力。因此, PA 纤维相对于 PDMS 纤维更适合用于氟虫腓和乙虫腓的萃取, 该结果与 Brennan 等的结果相似, 即 PA 对氟虫腓的吸附效率要好于 PDMS (Brennan et al, 2009)。这可能是由于 PDMS 是非极性的涂料, 对非极性化合物具有较高的萃取效率。很多研究将 PDMS 涂层的纤维用于萃取多氯联苯 (PAHs)、拟除虫菊酯类农药和一些有机氯类农药等 (Harwood et al, 2013; Hu et al, 2008; Schmidt et al, 2013)。PA 对极性、弱极性或者离子型的化合物萃取效率相对较高 (Haftka et al, 2013; Magdic et al, 1996; Mardones et al, 2008; Poerschmann, 2000)。本试验中选用的氟虫腓和乙虫腓虽然同属于苯吡唑类杀虫剂, 结构相似, 但是它们的辛醇-水分配系数却有着较大的差异, 氟虫腓的辛醇-水分配系数为 10232.9, 乙虫腓的辛醇-水分配系数 794.3, 但是相对于与多氯联苯等强疏水性化合物, 极性要弱。此外, PA 和 PDMS 是均相的聚合涂层, 增加涂层的厚度可以相应的增加萃取的容量 (黄炯嘉 et al, 2001)。本试验中所用的 PA 纤维的涂层厚度为 36 μm , PDMS 纤维涂层的厚度为 30 μm , 这细微的厚度差别对于纤维对氟虫腓和乙虫腓的吸附效率存在着一定的影响。因此, 本试验最终选择 PA 纤维进行随后的研究。

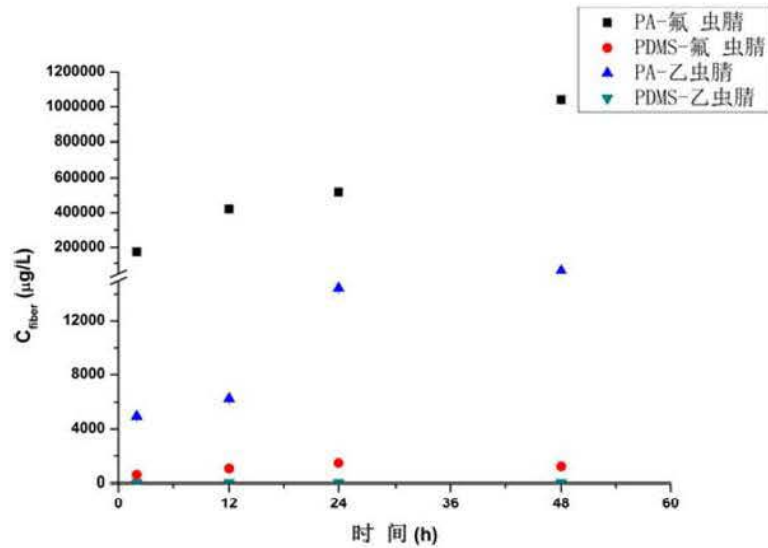


图 2-1 不同纤维对氟虫腴和乙虫腴萃取效率的比较

Figure 2-1 Comparison of the absorption performance for fipronil and ethiprole among two fibers.

2.2.2 氟虫腴和乙虫腴在 PA 纤维和 POM 中的吸附动力学研究

如图 2-2 (A), 是氟虫腴和乙虫腴在 PA 纤维中的吸附动力学曲线。随着时间的推移, PA 纤维吸附氟虫腴和乙虫腴逐渐达到了平衡, 氟虫腴和乙虫腴在 PA 纤维中的浓度在 72 h 之前增长速度较快, 之后增长逐渐变缓直达到动态平衡状态。用一级动力学方程进行拟合该动力学曲线得到了较好的结果 (表 2-3), 氟虫腴和乙虫腴的相关系数 (R^2) 分别为 0.9491 和 0.9168, 其中 PA 纤维对氟虫腴和乙虫腴的吸附速率常数分别为 0.0196 h^{-1} 和 0.0173 h^{-1} 。可以发现 PA 对氟虫腴的吸附速率常数大于对乙虫腴的速率常数, 因此氟虫腴相对于乙虫腴较早的在 PA 上达到了富集平衡。有研究表明吸附平衡的时间与化合物的辛醇-水分配系数和分子量有关, K_{ow} 越大, 化合物在 PA 纤维中的富集量也越大, 相应地富集所达到平衡的时间也会延长, 分子量越大, 平衡时间会越长。但是本试验得出的结果正好与上述结论相反, 氟虫腴在 153.1 h 即可达到富集平衡, 而乙虫腴在 PA 纤维上的富集平衡的时间相对较长, 需要 173.7 h。但是随着 K_{ow} 的增大 (氟虫腴 $K_{ow} = 10232.9$, 乙虫腴 $K_{ow} = 794.3$), 化合物在 PA 纤维中的平衡浓度显著的增大。本实验选取了 192h 为萃取平衡时间。

另外微耗损的固相微萃取技术是指该萃取的过程对体系中目标化合物的自由溶解态浓度是没有降低的或者认为是可以忽略的。Vaes 等对其设置了一个上限 5% (Vaes et al, 1996), 表示固相微萃取纤维萃取得到的自由溶解态目标化合物的量只有小于整个系统中自由溶解态目标化合物的量时, 才能看做是微耗损的萃取过程。通过公式, 计算得到该萃取过程的耗损率均小于 0.1%, 故 PA 纤维对氟虫腴和乙虫腴的萃取是微耗损的过程。

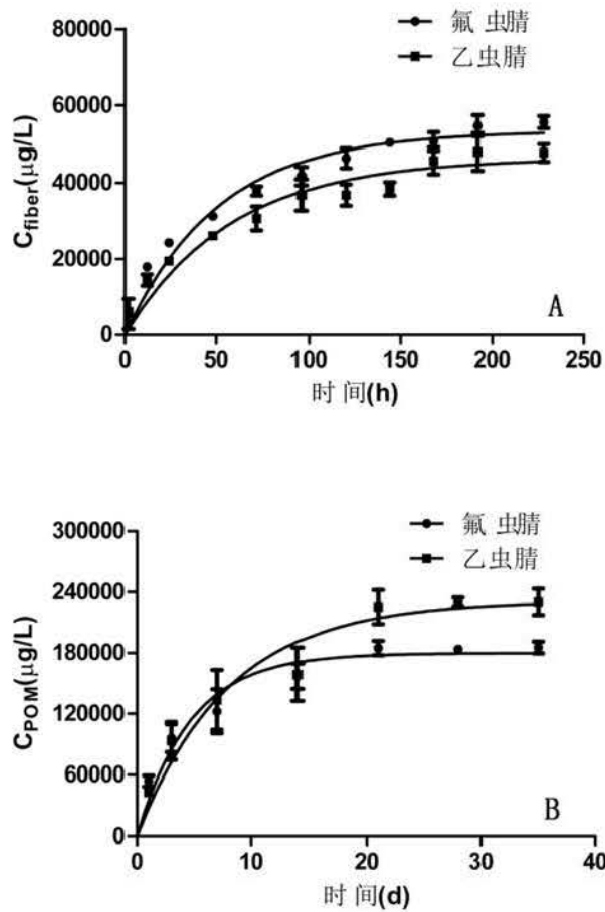


图 2-2 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 上的吸附动力学曲线

Figure 2-2 Sorption kinetics for fipronil and ethiprole to PA fiber and POM

POM 对氟虫腈和乙虫腈的吸附动力学曲线见图 2-2 (B), 随着时间的推移, 氟虫腈和乙虫腈在 POM 中的浓度先逐渐增加, 之后逐渐达到平衡。在 7d 之前, POM 中氟虫腈和乙虫腈的浓度增长速率较快, 之后增长速率逐渐变平缓直到达到动态平衡。利用一级动力学方程对该动力学曲线进行拟合(表 2-3), 结果表明对氟虫腈和乙虫腈拟合的动力学曲线的相关系数(R^2)分别为 0.9058 和 0.9097, 拟合结果理想。PA 纤维对氟虫腈和乙虫腈的吸附速率常数分别为 0.0307 h^{-1} 和 0.0223 h^{-1} , 表明氟虫腈在 POM 上的富集速率要快于乙虫腈在 POM 上的富集速率, 使得氟虫腈相对于乙虫腈较快地在 POM 上达到富集平衡。其中氟虫腈和乙虫腈在 POM 达到富集平衡的时间分别为 14.2 d 和 24.0 d。为了防止外因对动态平衡的扰乱, 使系统充分达到平衡, 最终选择 28 d 为平衡时间。

表 2-3 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 上的吸附动力学常数

Table 2-3 Kinetic constants of fipronil and ethiprole into PA fibers and POM

	PA		POM	
	氟虫腈	乙虫腈	氟虫腈	乙虫腈
k_2^a (h^{-1} 或 d^{-1})	0.0196	0.0173	0.2116	0.1250
标准误 (k_2)	0.0021	0.0024	0.0307	0.0223
95% 置信区间 (k_2)	0.0152 - 0.0239	0.0122 - 0.0223	0.1446 - 0.2786	0.0765 - 0.1735
$t_{90\%}^b$ (h 或 d)	117.7	133.5	10.9	18.4
$t_{95\%}^b$ (h 或 d)	153.1	173.7	14.2	24.0
n	11	11	7	7
R^2	0.9491	0.9168	0.9058	0.9097

^a 对于 PA, k_2 的单位为 h^{-1} ; 对于 POM, 单位为 d^{-1} 。

^b 对于 PA, $t_{90\%}$ 和 $t_{95\%}$ 的单位为 h; 对于 POM, $t_{90\%}$ 和 $t_{95\%}$ 的单位为 d。

2.2.3 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 中的吸附等温线

PA 纤维对氟虫腈和乙虫腈的吸附等温线见图 2-3 (A) ($\log - \log$ 水平)。氟虫腈的等温线在一定范围内是线性的, 达到一定浓度后, 超过了该化合物的溶解限度或者其在 PA 纤维中已经饱和, 进入了平稳期。线性部分可以用于化合物自由溶解态浓度的测定, 并可用于求得分配系数。氟虫腈在 0.25 $\mu\text{g/L}$ – 100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内的等温线是线性的 (非对数情况下), 当浓度再升高时, PA 纤维吸附氟虫腈的速率不再呈线性增长, 而是逐渐减少直到为零, 即 PA 纤维吸附氟虫腈已达到饱和状态。对于乙虫腈在测定的浓度范围内 (5 $\mu\text{g/L}$ – 1000 $\mu\text{g/L}$) 等温线是线性的, 即在该浓度范围内可以用于测定该化合物的自由溶解态浓度。但是对于乙虫腈可能在更高浓度时会发生非线性增长。在线性范围内, 氟虫腈在 PA 纤维和水中的分配系数的对数 $\text{Log } K_{\text{fiber}}$ 为 3.84 ± 0.03 , 乙虫腈在 PA 纤维和水中的分配系数分配系数的对数 $\text{Log } K_{\text{fiber}}$ 为 2.59 ± 0.05 , 该结果与 Brennan 等报道的结果相似(Brennan et al, 2009) (即氟虫腈 $\text{Log } K_{\text{fiber}} = 3.66$)。

POM 对氟虫腈和乙虫腈的吸附等温线见图 2-3 (B) ($\log - \log$ 水平), 随着氟虫腈和乙虫腈浓度的增加, POM 对这些化合物的吸附量也在逐渐增加。氟虫腈在 1 $\mu\text{g/L}$ – 500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内是线性的, 乙虫腈在研究的浓度范围内 (1 $\mu\text{g/L}$ – 2000 $\mu\text{g/L}$) 也是线性的, 因此在这些浓度范围内可以测定这些化合物的自由溶解态浓度, 并测定分配系数 K_{POM} 。在线性范围内, 氟虫腈和乙虫腈在 POM 和水中的分配系数的对数 $\log K_{\text{POM}}$ 分别为 2.56 ± 0.25 和 1.42 ± 0.03 。可以看出氟虫腈的分配系数显著大于乙虫腈的分配系数, 这可能使由于氟虫腈的 K_{ow} 大于乙虫腈的缘故。大量的研究表明, K_{POM} 或者 K_{fiber} 是随着化合物的 K_{ow} 增加而逐渐增加的(Endo et al, 2011; Haftka et al, 2013; Hawthorne et al, 2011; Jonker et al, 2001; Verbruggen et al, 2000; Yang et al, 2006)。

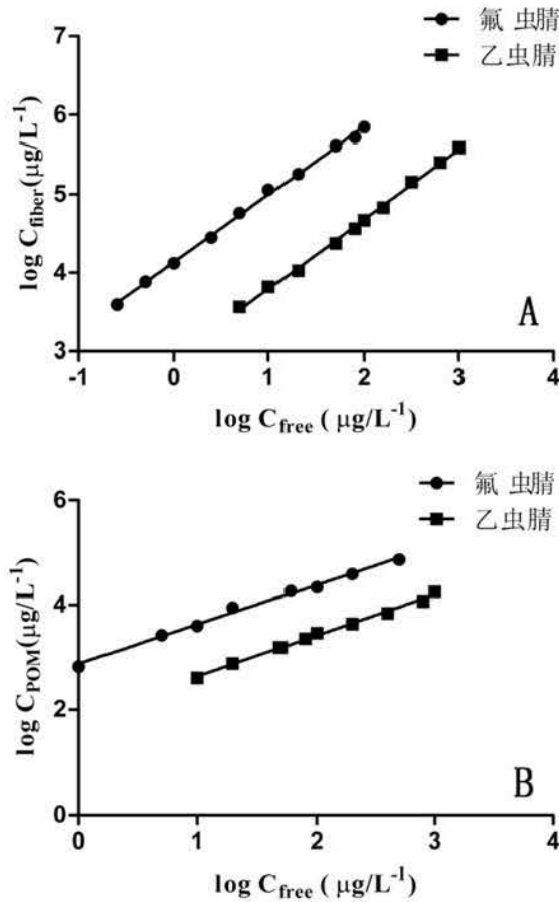


图 2-3 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 上的吸附等温线

Figure 2-3 Logarithmic isotherms for fipronil and ethiprole to PA fiber and POM

2.3 本章小结

纤维涂层的材质对氟虫腈和乙虫腈的萃取效率有着极大的影响。研究发现 PA 涂层的纤维对氟虫腈和乙虫腈的萃取效率远远高于 PDMS 的萃取效率，故选取 PA 涂层开展试验。

一级动力学模型很好地拟合了氟虫腈和乙虫腈的动力学曲线，氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 中的富集动力学曲线拟合的相关系数均大于 0.90。PA 纤维和 POM 对氟虫腈的吸附速率常数大于对乙虫腈的吸附速率常数，故氟虫腈会较早的达到动态平衡，最终确定氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维和 POM 中的富集平衡时间分别为 192 h 和 28 d。且 PA 纤维的萃取是微耗损的过程。

在线性范围内，氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维中和水中的平衡分配系数的对数 $\text{Log } K_{\text{fiber}}$ 分别为 3.84 和 2.59；氟虫腈和乙虫腈在 POM 和水中的平衡分配系数的对数分别为 2.56 和 1.42。该系数可以用于自由溶解态浓度的计算。由此可以看出 PA 纤维对氟虫腈和乙虫腈的萃取效率大于 POM 的萃取效率，但是由于 POM 光滑坚硬的表面结构和稳定的物理化学性能使得它可以较少的被外界杂质污染，因此我们将 PA 纤维用于测定水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度，而 POM 则用于基质更为复杂的沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的测定。

第三章 活性炭对水体中自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响

活性炭因其独特的物理化学性质（多空隙，巨大的比表面积，多样的表面官能团）使得其具有强大的吸附能力并应用于废水的净化处理中。活性炭不仅对有机污染物具有强大的吸附能力，而且不会产生二次污染，因此美国环保署将其作为去除有机污染化合物的最可行的技术。氟虫腈具有广谱有效的杀虫活性，虽然中国、欧盟、美国和乌拉圭等国家对其进行了限用，但是用量依然很大，目前在多个国家的水体甚至饮用水中发现了氟虫腈污染，而乙虫腈作为氟虫腈的替代产品，其环境影响问题需要关注，因此，开展活性炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附研究工作对于极有必要性。然而水体中有机污染物大多是复合的污染体系，如水体中往往含有以腐植酸为主体的天然有机物，这些有机质的存在影响着有机化合物和活性炭之间的作用过程。因此我们开展了水体中腐植酸以及腐植酸和活性炭共存时对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响。对于修复效果的指示，传统试验往往通过生物实验来评定，然而这些方法普遍存在周期长、成本高、重复性差且步骤繁琐等缺点，化合物的自由溶解态浓度被认为是其在环境中迁移、分配、富集的驱动力，是反映生物吸收和毒性效应的关键的参数。因此本研究的目的是（1）利用 nd-SPME 技术测定氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度，（2）考察活性炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力，（3）腐植酸对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响，（4）腐植酸对活性炭吸附性能的影响。

3.1 材料与方方法

3.1.1 试剂与材料

氟虫腈（95.0%），原药，购买于浙江禾本科技有限公司；

乙虫腈（98.0%），原药，购买于阿达玛斯（Adamas）试剂有限公司；

丁虫腈（96.0%），原药，购买于大连瑞泽农药股份有限公司；

正己烷、石油醚、乙腈、NaCl，分析纯，由北京化工厂生产；

甲醇、乙腈，色谱纯，购买于 Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany；

叠氮化钠，由 Sigma-Aldrich 公司生产，购于北京寰宇科创生物技术发展有限公司；

Aldrich 腐植酸钠盐，购自于 Sigma-Aldrich 公司（Steinheim, Germany）；

活性炭，分析纯，购买于天津市登科化学试剂有限公司；

超纯水是由 Milli-Q 纯水仪制备（Bedford, MA, USA）；

聚丙烯酸酯（PA）涂层的纤维由 Satoshi Endo（Helmholtz Centre for Environmental Research, Germany）提供，产自 Polymicro Technologies Inc. (Phoenix, AZ)，PA 纤维涂层的厚度和体积分别为 36 μm 和 0.165 $\mu\text{L}/\text{cm}$ 。在使用前，PA 纤维被截断成 1cm 长度的小段，用甲醇先冲洗若干遍，然后在 24h 内再用甲醇浸泡清洗至少三遍，在通风厨中将其风干。

3.1.2 仪器与设备

超高效液相色谱-串联四极杆液质联用仪 (Acquity UPLC-TQD), 购于 Waters 公司;

Acquity UPLC® BEH C18 色谱柱 $1.7\ \mu\text{m}\ 2.1\times 50\ \text{mm}$, 购于 Waters 公司;

总有机碳分析仪, 购于 Analytik Jena 公司;

Milli-Q Century 超纯水仪, 购于美国 Millipore 公司;

HCY-DB 型全温振荡培养箱, 购于太仓豪成实验仪器制造有限公司;

KQ-500 型超声波清洗器, 购于昆山市超声仪器有限公司;

TG16-WS 台式高速离心机, 购于长沙湘仪离心机仪器有限公司。

3.1.3 腐植酸钠盐和活性炭溶液的制备

用超纯水将腐植酸钠盐(HA)配置成溶液, 并在 4000 rpm 转速下离心 5 min, 将上清液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜。经 TOC 测定仪测定母液浓度为 1204.0 mg/L。

取活性炭粉末 (AC) 10 mg 放入含有 10 ml 超纯水的离心管中, 在涡旋机上涡旋至活性炭在水中均匀分布, 该溶液现配现用, 不能搁置。利用原子吸收分光光度计对它的元素组成, 其中活性炭的含碳量为 63.56%, 含氧量为 8.62%, 含氢量为 0.43%, 含氮量为 0.77%。利用 V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪测定其表面积为 $978.93\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 1.84 nm。

3.1.4 活性炭和腐植酸对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响

为了研究活性炭、腐植酸以及腐植酸存在条件下活性炭对氟虫腈和乙虫腈有效性或者自由溶解态浓度的影响, 设置了几个实验组 (HA 组、AC 组、AC+HA 组), 对于 HA 组、AC 组, 设置其浓度分别为 0、2.5、5、10 和 20 mg/L 五个浓度梯度, 对于 AC+HA 组将 AC 的浓度设置为 5 mg/L, 腐植酸浓度设置为 0、2.5、5、10 和 20 mg/L, 考察不同浓度的腐植酸对活性炭吸附氟虫腈和乙虫腈的影响。

在 250 ml 的“蓝盖”试剂瓶中加入 250ml 超纯水水溶液, 磷酸盐缓冲溶液调节溶液 pH 到 7.0, 加入叠氮化钠 (NaN_3 , $0.2\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$) 以便在培养过程中抑制微生物活动。加入一定量的氟虫腈和丁虫腈标准液, 使溶液中氟虫腈浓度为 $10\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$, 乙虫腈浓度为 $500\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$, 搅拌直到溶液混合均匀。加入外源物质并在放入摇床上振荡 24 h。随后每个处理加入 2 根 PA 纤维并做封口处理以防氟虫腈和乙虫腈挥发损失。之后分别放入全温振荡培养箱 (HCY-DB) 中以 160rpm, 20°C 进行振荡, 192 h 后将纤维取出, 用滤纸吸干 SPME 纤维表面的水滴。将 PA 纤维放入内插管中解析 24h, 内插管中含有 $120\ \mu\text{L}$ 浓度为 $1000\ \mu\text{g}/\text{L}$ 丁虫腈的甲醇溶液。然后利用超高效液相色谱-串联四极杆质谱 (Acquity-TQD, Waters 公司) 进行检测。每个试验两次重复, 并设有不添加活性炭和腐植酸的空白对照。

3.1.5 UHPLC-MS/MS 条件

见 2.1.3

3.1.6 数据处理

不同外源物质（如活性炭或者腐植酸）对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力是不同的，根据外源物质添加的不同浓度下 PA 纤维中目标化合物的浓度可以计算自由溶解态分数（即含有外源物质的基质中目标化合物自由溶解态浓度与溶液中目标化合物总浓度之比），计算公式如下

$$f = C_{\text{free}}/C_{\text{free,ref}} = C_{\text{fiber}}/C_{\text{fiber,ref}} \quad (1)$$

其中 f 表示自由溶解态分数， C_{fiber} 是纤维中目标化合物的浓度， $C_{\text{fiber,ref}}$ 是指在不含基质的溶液中纤维吸附的目标化合物的浓度。

溶液中氟虫腈和乙虫腈与外源性物质的结合常数通过下列公式计算得到的 (Hu et al, 2014; Liu et al, 2006)。

$$K_{\text{matrix}} = C_{\text{matrix}}/C_{\text{free}} = (C_{\text{fiber,ref}} - C_{\text{fiber}})/(C_{\text{fiber}}[\text{matrix}]) \times (L/kg) \quad (2)$$

或者

$$f = 1/(1 + K_{\text{matrix}}[\text{matrix}]) \quad (3)$$

其中 C_{matrix} 是指氟虫腈和乙虫腈在外源性基质相 (HA、AC 和 AC+HA) 中的浓度， $[\text{Matrix}]$ (kg L^{-1}) 是指外源性基质的质量浓度 (HA、AC 和 AC+HA)。对于腐植酸应归化成总有机碳的含量。

数据处理使用了采用 Graphpad Prism (ver. 5.01, GraphPad Software, San Diego, CA) 和 SAS software package (ver. 9.2, SAS Institute Inc, Cary, NC)，其中数据之间的差异性分析使用的是 one-way Analysis (ANOVA) 程序。

3.2 结果与讨论

3.2.1 活性炭对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响

活性炭作为一种简单、经济、有效的吸附剂，被广泛地用于污染水体中有机物、重金属和无机污染物的去除 (Altmann et al, 2014; Ebie et al, 2001; Kobya et al, 2005; Li et al, 2014; Zhang et al, 2007; 张婧怡 et al, 2011)。不同添加浓度下，活性炭对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态分数的影响见图 3-1，活性炭添加浓度 1、2.5、5、10、20 mg/L 时，氟虫腈的自由溶解态分数分别是 45.5%、26.0%、5.5%、3.2% 和 3.1%。ANOVA 分析表明添加 AC 和对照组之间存在显著差异性 ($p < 0.05$)，说明添加 AC 可以显著地降低水体中氟虫腈的自由溶解态浓度。当活性炭添加量只有 1 mg/L 时，自由溶解态的氟虫腈就已去除了 50% 以上，添加量增加到 5 mg/L 时，去除率已经高于 90%，当添加量再增加时，AC 对自由溶解态的氟虫腈吸附已不再显著增加 ($p > 0.05$)。根据公式 (2) 计

算得到每个浓度下 AC 的吸附系数, 取平均数得到 AC 对氟虫腈的吸附系数的对数值 $\text{Log}(K_{AC})$ 为 3.19 (表 3-1)。可见活性炭对氟虫腈的吸附能力很强。对于乙虫腈, 当活性炭添加浓度为 1、2.5、5、10、20 mg/L 时, 其自由溶解态分数分别为 71.0%, 51.5%, 33.9%, 21.3% 和 9.7%。ANOVA 分析表明添加 AC 和对照组之间存在显著差异性 ($p < 0.05$), 说明添加 AC 可以显著地降低水体中乙虫腈的自由溶解态浓度。当活性炭添加量为 5 mg/L 时, 对水溶液中自由溶解态的乙虫腈的去除率达到 66.1%, 添加量增加到 10 mg/L 时, 去除率达到 78.2%, ANOVA 分析显示从相比于添加 5 mg/L 的 AC, 不存在显著的差异性, 而且添加量从 10 mg/L 增加到 20 mg/L 时, 乙虫腈自由溶解态分数之间也不存在显著性地差异 ($p > 0.05$)。当 AC 添加浓度从 5 mg/L 增加至 20 mg/L 时, 水体中乙虫腈自由溶解态分数显著降低 ($p < 0.05$)。根据公式 (2) 计算得到每个浓度下 AC 对乙虫腈的吸附系数, 取平均数得到该吸附系数的对数值即 $\text{Log}(K_{AC})$ 为 2.60 (表 3-1)。研究表明活性炭对乙虫腈也具有较强的吸附能力, 但是低于其对氟虫腈的吸附能力。

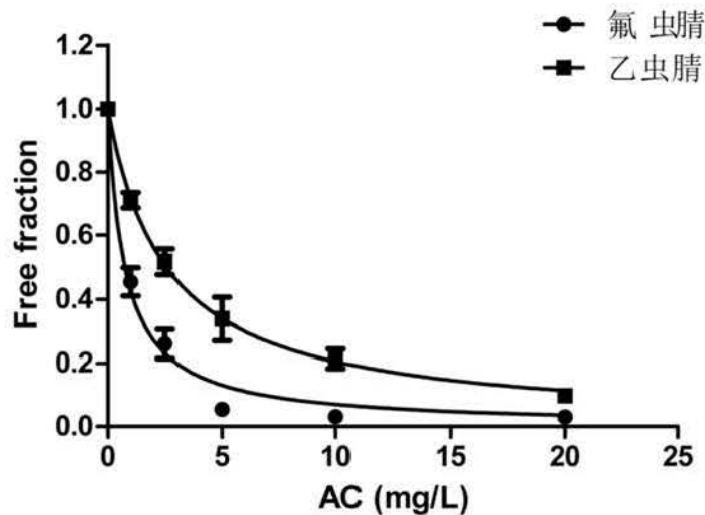


图 3-1 活性炭对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态分数的影响

Figure 3-1 Effect of the concentration of activated carbon (AC) on the free fraction of fipronil and ethiprole

对于具有芳香结构, 以及中等极性到非极性的化合物, 活性炭都可以有效地对它们进行吸附 (Zietzschmann et al, 2014)。国内外的很多科学学者认为, 活性炭主要是依靠其表面的化学结构 (表面化学性质如官能团) 和物理结构 (空隙结构和表面积) 而具有吸附性能的 (Li et al, 2002)。经元素分析得知, 所选用的活性炭的碳含量为 63.56%, 含氧量为 8.62%。含碳量越高, 则非极性表现得就越强, 与芳香结构的化学物质结合得越紧密 (Chin et al, 1997)。活性炭本身是非极性的吸附剂, 但是不完全碳化的活性炭的表面会残留含氧元素 (以羰基、酚羟基、内酯基、羧基等官能团形式存在) 增加了它对极性或者弱极性化合物的吸附性能 (Chen et al, 2002)。尽管活性炭对乙虫腈的吸附能力很强, 但是由于氟虫腈的疏水性要强于乙虫腈, 因此对氟虫腈的吸附能力会更强。Gupta 等研究发现活性炭对甲氧滴滴涕、莠去津和甲基对硫磷的吸附能力是随着 K_{ow} 的增加而增强的 (Gupta et al, 2011)。Westerhoff 等通过研究饮用水处理过程中内分泌干扰物、医药和个人护理产品等化学物质的行为时也发现活性炭吸附能力与化合物的 K_{ow} 有一定的正相关性 (Westerhoff et al, 2005)。另外活性炭巨大的比表面积为其与化合物之间提供了充分的接触机会, 发达的微孔结构可

以使其吸附大量的小分子量的化合物。

3.2.2 腐植酸对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响

将不同 HA 浓度下测定的水体中自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的浓度拟合公式 (1) 得到氟虫腈和乙虫腈自由溶解态的分数 f 。以 HA 的添加浓度为横坐标, 氟虫腈和乙虫腈自由溶解态分数为纵坐标作 $f-C_{HA}$ 图。如图 3-2, 我们可以看到氟虫腈的自由溶解态的分数是随着 HA 浓度的增加而慢慢减小的。在 HA 浓度为 1、2.5、5、10 和 20 mg/L 时, 氟虫腈的自由溶解态分数分别降低了 0.38%、2.79%、3.13%、6.32% 和 10.23%。ANOVA 分析表明当 HA 添加量为 20 mg/L 时, 才与对照组具有显著差异 ($p < 0.05$)。说明 HA 对氟虫腈的吸附能力很弱。将数据带入公式 (2) 计算得到每个浓度下 HA 的吸附系数, 取平均数得到 HA 对氟虫腈的吸附系数的对数值 $\text{Log}(K_{AC})$ 为 1.31 (表 3-1), 再次表明 HA 与氟虫腈的结合力很弱。对于乙虫腈, 发现在 HA 添加量为 1 mg/L 和 5 mg/L 时, 乙虫腈的自由溶解态分数没有降低反而有所增加, 这可能是因为腐植酸使乙虫腈在瓶壁上吸附有所减少, 此外, 乙虫腈和 HA 的结合能力很弱, 这样就使得溶液中自由溶解态的乙虫腈浓度增加, 现象与 Pang 等的文献报道相似(Pang et al, 2013), 当 HA 添加浓度增加至 5、10 和 20 mg/L 时, 乙虫腈的自由溶解态分数分别降低了 1.52%、1.72% 和 2.84%。ANOVA 分析表明添加 HA 与不添加 HA 的对照组之间不存在显著差异 ($p > 0.05$), 根据公式 (2) 计算得到每个浓度下 HA 的吸附系数, 取平均数得到 HA 对乙虫腈的吸附系数的对数值 $\text{Log}(K_{AC})$ 为 1.12 (表 3-1), 说明 HA 对乙虫腈的结合能力很弱。

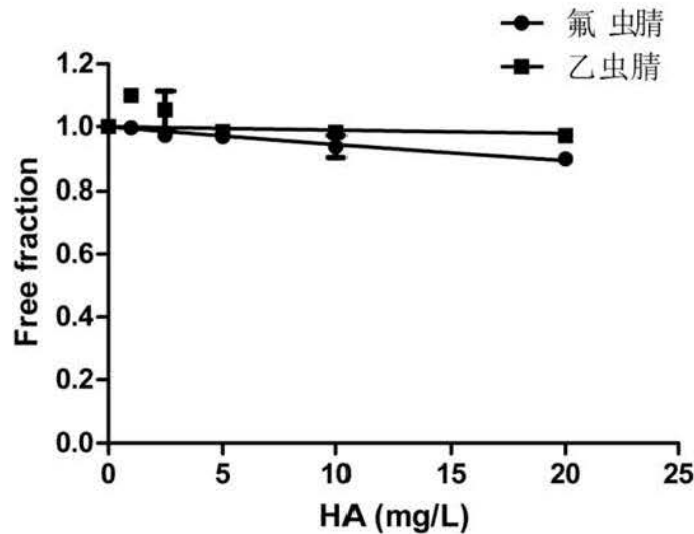


图 3-2 腐植酸对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态分数的影响

Figure 3-2 Effect of the concentration of humic acid (HA) on the free fraction of fipronil and ethiprole

有研究表明, 化合物的疏水性越强, 相应地与腐植酸的结合常数就越大(Baker et al, 1997; KOPINKE et al, 1999)。本试验中氟虫腈和乙虫腈虽然结构相似, 但是疏水性相差比较大, 氟虫腈的辛醇-水分配系数大于乙虫腈的辛醇-水分配系数, 相应地氟虫腈与 HA 的结合常数大于乙虫腈与 HA 的结合常数 (见表 3-1)。我们选用的 Aldrich HA 属于陆源性的腐植酸, 含有较多的芳环结

构,表现出较强的非极性(Pang et al, 2013)。对于强疏水性的化合物,分配作用对化合物与腐植酸的吸附起着主导作用(Poerschmann et al, 2001)。本研究中氟虫腈的 LogKow 为 4.01,而乙虫腈的 LogKow 为 2.9,因此在氟虫腈和乙虫腈与 HA 的作用过程中,尤其对于乙虫腈,疏水作用相对较弱,相应的结合常数比较小。另外,氟虫腈和乙虫腈具有一定的三维空间结构,因此,空间结构导致的位阻作用使得这些化合物中的芳香结构与腐植酸之间存在的 π 电子耦合作用降低,进而使相互作用减弱(Landrum et al, 1984)。

3.2.3 腐植酸对活性炭吸附自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响

在实际水体环境中,往往含有很多以腐植酸(HA)为主体的天然的有机物质。这些物质的存在不同程度地影响着活性炭对目标化学物质的吸附(Li et al, 2003; Newcombe et al, 1997; Pelekani et al, 1999)。活性炭的添加浓度为 5 mg/L,不同浓度的 HA 对活性炭吸附自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响见图 3-3。随着 HA 添加浓度的增加,氟虫腈和乙虫腈自由溶解态分数逐渐增加,即 HA 的存在降低了活性炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的吸附,且随着 HA 浓度的增加,其降低程度越大。当不含 HA 时,5 mg/L 的活性炭可以使自由溶解态的氟虫腈去除率高达 94.5%;当 HA 添加至 5mg/L 时,活性炭对自由溶解态的氟虫腈的去除率降低至 84.5%,减少了 10.0%;HA 的浓度增至 20 mg/L 时,活性炭对自由溶解态的氟虫腈去除率从 94.5%降低至 74.4%,减少了 20.0%。ANOVA 分析显示当 HA 添加量大于等于 2.5 mg/L 时,与对照组之间存在显著差异 ($p < 0.05$)。将数据带入公式(2)得到 AC 和 HA 对氟虫腈的吸附系数对数的平均值为 2.69,相比于 5 mg/L 时 AC 对氟虫腈的结合常数的对数值 3.54,降低了将近一个数量级,说明 HA 的添加没有与 AC 产生加和或者协同吸附作用,而是降低了 AC 对氟虫腈的吸附。对于乙虫腈,当溶液中不含 HA 时,5 mg/L 的活性炭可以使自由溶解态的乙虫腈去除率高达 66.1%,当 HA 在溶液中的浓度增至 20mg/L 时,活性炭对自由溶解态的乙虫腈去除率降低至 58.2%,减少了 8.0%。ANOVA 分析显示当 HA 的添加与对照组之间不存在显著差异 ($p > 0.05$)。尽管如此,将数据带入公式(2)得到 AC 和 HA 对乙虫腈的吸附系数对数的平均值为 2.25,相比于 5 mg/L 时 AC 对乙虫腈的结合常数的对数值 2.61,结合能力有所降低,说明 HA 的添加没有与 AC 产生加和或者协同吸附作用,而是降低了 AC 对乙虫腈的吸附,但是 HA 的添加对 AC 与乙虫腈的结合作用的影响小于对 AC 与氟虫腈的结合作用的影响。

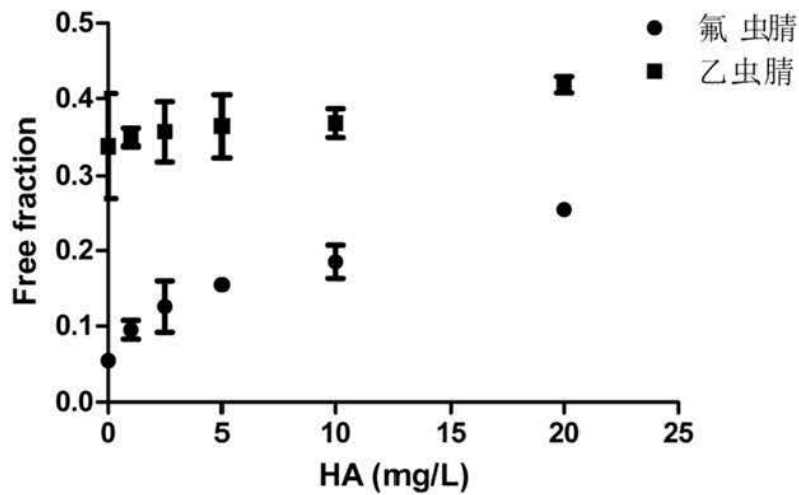


图 3-3 腐植酸和活性炭 (5 mg/L) 对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态分数的影响

Figure 3-3 Effect of the concentration of humic acid (HA) on the free fraction of fipronil and ethiprole with 5mg/L activated carbon (AC)

表 3-1 不同基质浓度下氟虫腈和乙虫腈在 AC、HA 和 AC+HA 基质中吸附系数的对数值

Table 3-1 Logarithm of the sorption coefficients for fipronil and ethiprole to AC, HA and AC+HA at various matrix concentrations.

化合物	Log Kow	基质浓度 (mg/L)	AC		HA		AC+HA	
			Log K _{AC}	SD	Log K _{HA}	SD	Log K _{AC+HA}	SD
氟虫腈	4.01	1	2.68	0.016	1.05	0.081	3.20	0.023
		2.5	3.06	0.020	1.86	0.062	2.97	0.346
		5	3.54	0.004	1.30	0.021	2.94	0.027
		10	3.48	0.008	1.25	0.120	2.47	0.064
		20	3.20	0.004	1.07	0.037	2.07	0.016
		平均值	3.19	0.348	1.31	0.331	2.69	0.441
乙虫腈	2.9	1	2.61	0.007	-	-	2.75	0.004
		2.5	2.57	0.207	-	-	2.28	0.582
		5	2.61	0.276	0.76	0.001	2.20	0.340
		10	2.57	0.052	1.32	0.002	2.20	0.147
		20	2.67	0.007	1.29	0.052	1.84	0.002
		平均值	2.60	0.040	1.12	0.315	2.25	0.328

活性炭的空隙具有分子筛的作用, 对其吸附的容量具有较大的影响。国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)按照活性炭孔径的大小对其进行了分类, 对于孔径小于 2 nm 的将之称作微孔, 对于孔径在 2 nm 到 50 nm 称之为中孔, 孔径大于 50 nm 的称之为大孔。根据该分类, 该试验选用的活性炭主要是微孔。研究表明溶解性有机质的分子量的大小影响着其对活性炭吸附过程(Li et al, 2003; Newcombe et al, 2002)。溶解性有机质与目标化合物同时存在于水溶液中时, 两者发生竞争

性吸附,一种是溶解性有机质和目标化合物对活性炭的可吸附位直接进行竞争,另一种是溶解性有机质对活性炭的空隙进行阻塞进而使目标化合物无法被吸附(Li et al, 2003; Newcombe et al, 2002)。尽管有机质种类多样性质各不相同,但是竞争机制都是一样的。小分子量的有机质化合物最具有竞争性,它可以直接和目标化合物竞争吸附位点。该试验中选用的腐植酸分子量为 226.14 Da,属于小分子量的化合物。而且目标化合物氟虫腈和乙虫腈的分子量分别为 437.2 Da, 397.21 Da,均大于腐植酸的分子量,故腐植酸直接可以竞争吸附位点,降低活性炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的吸附,并且随着腐植酸浓度的上升,活性炭上更多的位点被腐植酸占据,相应地吸附目标化合物的位点会减少。

3.3 本章小结

活性炭对水体中氟虫腈和乙虫腈具有极强的吸附能力。随着活性炭添加剂量的增加,水体中氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度逐渐减少。活性炭的添加浓度分别为 1、2.5、5、10 和 20 mg/L 时,水体中自由溶解态的氟虫腈浓度分别为 45.5%、26.0%、5.5%、3.2%和 3.1%,水体中自由溶解态的乙虫腈浓度分别为 71.0%、51.6%、33.9%、21.4%和 9.7%。

水体中腐植酸(HA)对氟虫腈和乙虫腈的影响不是太明显,在 HA 浓度为 1、2.5、5、10 和 20 mg/L 时,氟虫腈的自由溶解态分数分别降低了 0.38%、2.79%、3.13%、6.32%和 10.23%。对于乙虫腈,当 HA 添加浓度为 5、10 和 20 mg/L 时,乙虫腈的自由溶解态分数分别降低了 1.52%、1.72%和 2.84%。当添加 HA 浓度很低时,水体中乙虫腈自由溶解态分数反而增加,这可能是由于腐植酸使乙虫腈在瓶壁上吸附有所减少,此外,乙虫腈和 HA 的结合能力相对很弱,这样就使得溶液中自由溶解态的乙虫腈浓度增加。

水体中的 HA 可以降低活性炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附,在水体中含有 5 mg/L 的活性炭时,添加 1、2.5、5、10 和 20 mg/L 的 HA,水体中氟虫腈的自由溶解态分数从 5.5%分别增加到 9.5%、12.6%、15.5%、18.5%和 25.6%,水体中乙虫腈的自由溶解态分数从 33.9%分别增加到 35.0%、35.7%、36.5%、36.8%和 41.8%。这是由于 HA 与氟虫腈和乙虫腈直接竞争活性炭的吸附位点,从而导致水体中自由溶解态氟虫腈和乙虫腈浓度增加。在实际污染物的修复过程中,应该注意溶解性有机质的影响。

第四章 生物炭对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响

氟虫腈和乙虫腈是一种使用广泛的苯吡唑类杀虫剂，主要是通过干扰 γ 氨基丁酸的氯离子通道扰乱神经系统，从而达到杀虫目的。对水生生物和陆生生物都具有危害，在环境中难以降解，且易在土壤和沉积物中累积，对在其中栖息的生物产生潜在的危害。目前在多个国家的沉积物中发现了氟虫腈污染，最高浓度达到 630 ng/g (Hintzen et al, 2009)。生物炭作为一种环保材料，不仅可以促进二氧化碳的减排，改善肥力，为微生物提供附着位点，而且还可以吸附受污染环境中的有机污染物，目前生物炭已经被广泛应用于受污染地块的修复，然而很多因素如生物炭种类、添加剂量、溶解性有机质、老化时间等可能影响生物炭对沉积物中自由溶解态的有机污染的作用。此外，沉积物基质复杂，普通的被动采样装置易受基质干扰，而 POM 因其具有光滑和坚硬的表面结构从而减少了膜表面附着淤泥颗粒等杂质的可能性，适用于在沉积物介质中测定有机化合物的自由溶解态浓度，因此本研究的目的是（1）利用 POM 测定氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度及生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附系数，（2）相关因素（生物炭的热解温度、添加剂量、沉积物种类、老化时间）对生物炭吸附自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响。

4.1 材料与方法

4.1.1 试剂与材料

氟虫腈（95.0%），原药，购买于浙江禾本科技有限公司；

乙虫腈（98.0%），原药，购买于阿达玛斯（Adamas）试剂有限公司；

丁虫腈（96.0%），原药，购买于大连瑞泽农药股份有限公司；

丙酮、正己烷、石油醚、乙腈、NaCl，分析纯，由北京化工厂生产；

甲醇、乙腈，色谱纯，购买于 Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany；

叠氮化钠，由 Sigma-Aldrich 公司生产，购于北京寰宇科创生物技术技术发展有限公司；

超纯水是由 Milli-Q 纯水仪制备（Bedford, MA, USA）；

聚甲醛树脂（POM）薄膜购自 CS Hyde Company (Lake Villa, IL, USA)，POM 的厚度和密度分别为 76 μm 和 1.41g/cm³。在使用前，将 POM 薄膜被剪成条状，分别用正己烷和甲醇各浸泡清洗 1 天，在室温下，将其放入通风厨中风干。

4.1.2 仪器与设备

超高效液相色谱-串联四极杆液质联用仪（Acquity UPLC-TQD），购于 Waters 公司；

Acquity UPLC[®] BEH C18 色谱柱 1.7 μm 2.1 \times 50 mm，购于 Waters 公司；

V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪，购于北京金埃谱科技有限公司；

原子吸收分光光度计，购于 Analytik Jena AG 公司；
 Milli-Q Century 超纯水仪，购于美国 Millipore 公司；
 HCY-DB 型全温振荡培养箱，购于太仓豪成实验仪器制造有限公司；
 KQ-500 型超声波清洗器，购于昆山市超声仪器有限公司；
 TG16-WS 台式高速离心机，购于长沙湘仪离心机仪器有限公司。

4.1.3 沉积物采样

选取了两种沉积物即沉积物 1 (S1) 和沉积物 2 (S2)，样品取自北京，沉积物 1 (S1) 采自臭水沟中的生活污水，沉积物 2 (S2) 是采自水库的沉积物。沉积物从 5-10 cm 层中取样，剔除杂草、碎石等杂物，过 2 mm 的筛，放于 4 下保存。两种沉积物的具体理化性质见表 4-1。

表 4-1 两种供试沉积物的理化性质

Table 4-1 The physical and chemical properties of two investigated sediments

样品	来源	pH 值	总有机碳含量 (%)	粒度 (μm)	微生物量 ^a (mg/kg)	氧化还原势能 (mV)
沉积物 1 (S1)	北京臭水沟	7.23	4.20%	19.45	94.76	-145.30
沉积物 2 (S2)	北京水库	7.86	3.02%	19.50	74.28	-105.80

^a 微生物量是指微生物量碳，利用氯仿熏蒸方法测得。

4.1.4 生物炭的准备

本试验选用的生物炭是由白玉兰木 (*Magnolia denudata*) 制成，它木质坚硬，用其制备生物炭的产量会高于其他软木和农业材料。具体制备的方法为将白玉兰木切成小段，放于封闭的容器中，打开马弗炉开关，将温度分别升高至 300 °C、500 °C 和 700 °C，加热 4h，然后待温度冷却至室温后，取出。将生物炭粉碎至小于 2 mm，待用。利用原子吸收分光光度计对它的元素组成进行分析并用 V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪对其物理性质进行测定，具体结果见表 4-2。

表 4-2 生物炭的元素组成和物理性质

Table 4-2 Elemental composition and physical characteristics of biochars

生物炭	C%	N%	O%	H%	H/C	O/C	(O+N)/C	SA(BET-N ₂) (m ² /g)	孔径 (nm)	pH
BC300	67.97	0.94	24.28	2.68	0.04	0.36	0.37	1.81	11.18	7.42
BC500	76.17	0.99	14.35	2.37	0.03	0.19	0.20	68.36	3.34	9.39
BC700	83.55	0.97	6.58	1.162	0.01	0.08	0.09	364.63	1.90	10.14

4.1.5 吸附等温线试验

在 250 ml 的“蓝盖”试剂瓶中加入 250ml 超纯水水溶液，磷酸盐缓冲溶液调节溶液 pH 到 7.0，加入叠氮化钠 (NaN_3 , 0.2 g L^{-1}) 以便在培养过程中抑制微生物活动。分别添加将 24 mg 不同种类的生物炭 (BC300、BC500 和 BC700) 和一定量的氟虫腈和丁虫腈标准液，使溶液中氟虫腈浓度梯度为 5 - 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ ，乙虫腈浓度梯度为 50 - 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ ，搅拌直到溶液混合均匀。每个处理 3 个重复。在摇床上振荡 24 h 后，加入 POM 并做封口处理以防氟虫腈和乙虫腈挥发损失。之后分别放入全温振荡培养箱 (HCY-DB) 中以 160rpm, 20 $^{\circ}\text{C}$ 进行振荡，28 d 后将 POM 取出，用滤纸吸干 POM 表面的水滴。将 POM 放于含有 40 ml 甲醇的“蓝盖”试剂瓶中在摇床中振荡 48h，之后用真空旋转蒸发仪将甲醇蒸发至干，用 2 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 定容，然后用 silica-固相萃取柱净化，步骤为：活化：3 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 和 2ml 石油醚；上样：将样品加入小柱中，流出液保留；洗脱：10 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 洗脱，收集洗脱液。将收集的溶液用旋转蒸发仪蒸发至干，用浓度为 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的丁虫腈 (内标物) 甲醇溶液定容。然后利用超高效液相色谱-串联四极杆质谱 (Acquity-TQD, Waters 公司) 进行检测。

4.1.6 沉积物染毒与活性炭和生物炭的添加

氟虫腈和乙虫腈在沉积物中的染毒浓度分别为 500 $\mu\text{g/kg}$ 和 2000 $\mu\text{g/kg}$ 。具体过程如下：将少量的石英砂铺在 3 L 的玻璃瓶中，分别加入氟虫腈和乙虫腈的丙酮标准存储液，放入通风橱中使丙酮挥发至干，然后加入 500 g 的沉积物 (干重)，搅拌 4 h，使充分混匀。

本试验考察了不同热解温度的生物炭 (BC300, BC500, BC700)，不同的添加剂量的生物炭 (BC700)，不同的老化时间 (7 d 和 30 d) 以及不同沉积物 (S1 和 S2) 对生物炭降低自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响。将生物炭加入到 50 ml 的玻璃瓶中，沉积物 (2 g) 和生物炭搅拌至充分混匀，在黑暗条件下 10 rpm 的转速回转摇晃 7 d。为了不同生物炭剂量对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈降低程度的影响，活性炭和生物炭添加剂量分别为 1%、2%、5%、10% 和 20% (w/w)。本试验考察了不同热解温度下的生物炭、不同的老化时间以及不同沉积物对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的降低的影响，这些试验中都保持活性炭或者生物炭的添加剂量为 5%。每个试验三次重复，并设有不添加生物炭空的白对照。

4.1.7 自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的提取

沉积物/水悬浮液中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的提取是参照 Oleszczuk 等的方法开展的 (Oleszczuk et al, 2012)，并进行了一定的变动。具体步骤如下：将 POM (200 mg) 放入含有沉积物 (2 g, 干重) 50 ml 的玻璃瓶中，加入 40 ml 超纯水，在 HCY-DB 型全温振荡培养箱中以 160 rpm, 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下摇晃 28 d。整个体系中加入 2% 的 NaN_3 进行灭菌。28 d 后，取出 POM，用滤纸吸干 POM 表面的水滴。将 POM 放于含有 40 ml 甲醇的“蓝盖”试剂瓶中在摇床中振荡 48h，之后用真空旋转蒸发仪将甲醇蒸发至干，用 2 ml 石油醚：丙酮 (65:35) 定容，然后用 silica-固相萃取柱

净化, 步骤为: 活化: 3 ml 石油醚: 丙酮 (65:35) 和 2ml 石油醚; 上样: 将样品加入小柱中, 流出液保留; 洗脱: 10 ml 石油醚: 丙酮 (65:35) 洗脱, 收集洗脱液。将收集的溶液用旋转蒸发器蒸发至干, 用浓度为 $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ 的丁虫腈 (内标物) 甲醇溶液定容。然后利用超高效液相色谱-串联四极杆质谱 (Acquity-TQD, Waters 公司) 进行检测。

4.1.8 氟虫腈和乙虫腈的检测

同 2.1.3

4.1.9 数据处理

吸附等温线的数据使用 Freundlich 方程描述:

$$C_s = K_f \cdot C_e^n$$

或者

$$\log(C_s) = n \log(C_e) + \log(K_f)$$

其中 C_s 是氟虫腈和乙虫腈在生物炭中的浓度; C_e 吸附达到平衡时水相中的氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度; K_f 是生物炭吸附常数; n 是 C_s 和 C_e 的关系曲线斜率, 表示为线性分配等温线。

数据处理使用了 SAS software package (ver. 9.2, SAS Institute Inc, Cary, NC), 数据之间的差异性分析使用的是 one-way Analysis (ANOVA) 程序。

4.2 结果与讨论

4.2.1 生物炭的吸附性能

生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附等温线见图 4-1, 吸附等温参数见表 4-3。如表 4-3 所示, Freundlich 方程拟合数据时, 决定系数 (R^2) 均大于或者等于 0.976, 表明 Freundlich 方程可以较好的拟合氟虫腈和乙虫腈在生物炭上的吸附等温线。

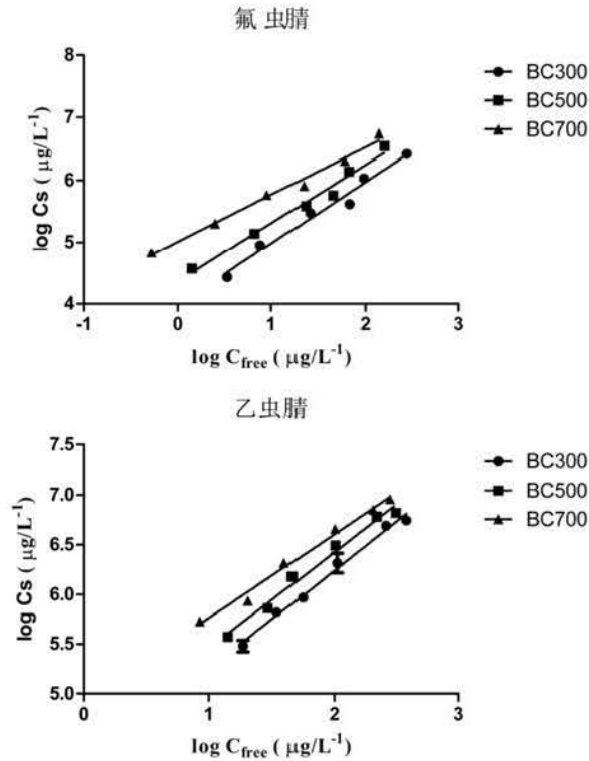


图 4-1 生物炭对氟虫腈和乙虫腈的等温吸附
Figure 4-1 Sorption isotherms for fipronil and ethiprole

通过表 4-3 可知, 三种热解温度下的生物炭 (BC300、BC500、BC700) 对氟虫腈的吸附系数的对数 ($\text{Log}K_f$) 分别为 3.989、4.367 和 5.009, 对乙虫腈的吸附系数的对数 ($\text{Log}K_f$) 分别为 4.256、4.488 和 4.920。说明生物炭热解温度越高, 对氟虫腈和乙虫腈的结合能力越强。研究表明随着生物炭热解温度的升高, 生物炭的物理性质发生了极大的变化 (Chen et al, 2009; Chen et al, 2008; Zhang et al, 2011)。如表 4-2, 生物炭热解温度升高, 生物炭的比表面积急剧增加, 生物炭的孔径逐渐减小 (孔比例相应增加), 其表面的灰分也相应增加。为研究生物炭比表面积对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力的影响, 对生物炭的吸附进行比表面积标准化, 见图 4-2, 单位比表面生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力表现为: $\text{BC300} > \text{BC500} > \text{BC700}$ 。由表 4-2 可以看到, 高温下生物炭的比表面积、微孔和无机灰分含量都高于低温生物炭, 高温生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附主要是受比表面和孔填充作用的影响, 此外, 无机灰分会阻塞生物炭表面的微孔, 阻碍单位表面积内生物炭的有机吸附位点。低温生物炭的比表面积和微孔量很小, 因此孔填充作用很弱, 而且无机灰分含量少, 故单位表面积内生物炭的有机吸附位点比高温生物炭多。

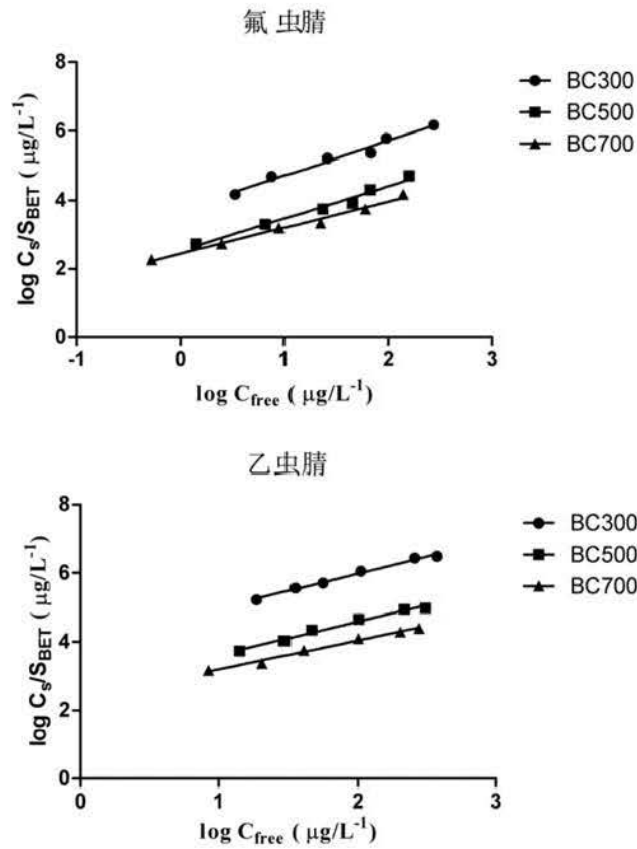


图 4-2 比表面积标化的等温吸附

Figure 4-2 Surface area- normalized sorption isotherms for fipronil and ethiprole

本文还探究了生物炭的表面化学性质对氟虫腈和乙虫腈吸附的影响，生物炭热解温度升高，H/C 比降低。H/C 比是反映生物炭的芳香性，H/C 比越低，芳香性越强。氟虫腈和乙虫腈分子中含有较多的吸电子集团（氟、氯、氰基、亚磺酰基等），使得氟虫腈和乙虫腈成为 π 电子受体，与生物炭上芳香结构中的 π 电子供体形成 π - π -电子供体-受体(EDA) (Liu et al, 2012; Sun et al, 2011; Teixidó et al, 2011)。随着生物炭热解温度的升高，会形成更多的 π - π -电子供体-受体(EDA)，生物炭和目标化合物的结合能力越强。但是在低温时，生物炭的碳化较弱，Freundlich 中的 n 也趋近于 1，即对于非碳化部分，氟虫腈和乙虫腈可以通过分配作用与生物炭相互作用。生物炭的 (O+N)/C 反映生物炭的极性，生物炭的热解温度越大，(O+N)/C 比值越小，即生物炭极性变小。有研究表明含有较高的极性基团的生物炭表面会形成大而且紧密的水分子簇，阻碍目标化合物与碳化表面的接触，从而影响吸附效果(Zhu et al, 2005)。故随着(O+N)/C 比值的减小，生物炭的吸附能力增强。

表 4-3 氟虫腈和乙虫腈在生物炭上的 Freundlich 吸附等温线参数表
Table 4-3 Freundlich isotherm parameters for fipronil and ethiprole onto biochars

化合物	生物炭	Freundlich 方程				
		$\log K_f^a$	SD	n	SD	R^2
氟虫腈	BC300	3.989	0.013	0.992	0.007	0.976
	BC500	4.367	0.020	0.941	0.010	0.980
	BC700	5.009	0.039	0.760	0.033	0.988
乙虫腈	BC300	4.256	0.087	0.991	0.044	0.990
	BC500	4.488	0.013	0.968	0.005	0.983
	BC700	4.920	0.060	0.842	0.028	0.988

^a K_f 的单位为 $(\mu\text{g}/\text{kg})/(\mu\text{g}/\text{L})^n$ 。

通过表 4-3, 我们发现 BC700 对氟虫腈的结合能力要高于对乙虫腈的结合能力, 但是 BC300 和 BC500 对氟虫腈的结合能力却小于对乙虫腈的结合能力。氟虫腈和乙虫腈虽然结构极其相似, 只有一个化学基团的差异, 但是正是由于乙虫腈碳上比氟虫腈多出的五个氢原子使得乙虫腈可以更多地与生物炭上的氧和氮通过氢键相结合, 通过表 4-2, 我们可以看到随着热解温度的升高, 含氧和氮是在逐渐降低的。出现上述现象的原因可能是 BC300 和 BC500 含氧量和含氮量比较高, 一方面, 乙虫腈结构中多出的五个氢更多与生物炭上的氧和氮形成氢键而结合, 另一方面, 低温生物炭中非碳化部分所占比例较高, 乙虫腈的分配作用可能强于氟虫腈, 因此 BC300 和 BC500 对乙虫腈的结合能力要高于对氟虫腈的结合能力。但是 BC700 的含氧量和含氮量很少, 因此 BC700 疏水性增大, 芳香性增强, 氟虫腈的 K_{ow} 值大于乙虫腈的 K_{ow} 值, 疏水性更强, 且氟虫腈中吸电子集团比乙虫腈多, 相应的相对于乙虫腈, 生物炭对氟虫腈的疏水作用和 π - π -供体-受体 (EDA) 作用更强, 且此时乙虫腈通过氢键的结合力也相应地变小, 因此 BC700 对氟虫腈的结合能力要高于对乙虫腈的结合能力。

4.2.2 生物炭对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的降低

生物炭制备时不同的热解温度对其吸附自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响见图 4-3。随着碳化温度的升高, 沉积物中自由溶解态氟虫腈和乙虫腈降低得越多。对于氟虫腈, 生物炭的热解温度为 300 °C、500 °C 和 700 °C 时, 沉积物中自由溶解态氟虫腈的减少量分别为 34.9%、40.0% 和 67.1%。对于乙虫腈, 生物炭热解温度从 300 °C 上升至 700 °C 时, 沉积物中自由溶解态氟虫腈的减少量从 46.7% 上升为 81.1%。将结果进行 ANOVA 分析, 相比于对照组, 三种不同热解温度的生物炭极显著降低了沉积物 1 中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈 ($p < 0.01$)。BC300 和 BC700 以及 BC500 和 BC700 对沉积物中目标化合物自由溶解态浓度的减少量之间是具有极显著差异的。但是 BC300 和 BC500 对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的降低程度之间是不存在显著差异的 ($p > 0.05$)。

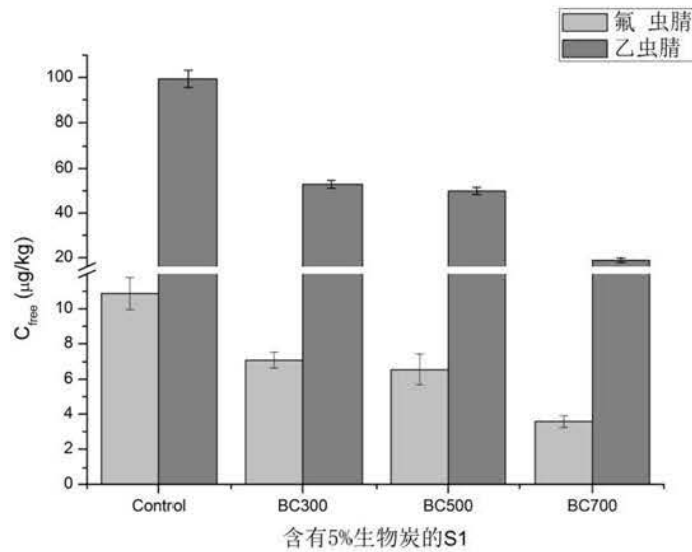


图 4-3 不同热解温度的生物炭对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度降低的影响

Figure 4-3 Influence of different biochar temperature preparation on freely dissolved fipronil and ethiprole reduction

正如 4.2.1 所述, 生物炭热解温度越高, 比表面积急剧增加, 尤其是 BC700, 比表面积显著高于 BC300 和 BC500, 生物炭空隙增多, 芳香性增大, 使得生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力也相应地增大。此外, 生物炭的添加可以改变土壤或者沉积物的理化性质, 我们可以看到随着炭化温度的升高, 生物炭中灰分增加, pH 急剧上升, 研究表明 pH 增大会使氟虫腈和乙虫腈降解速率加快(Bobé et al, 1998; Liu et al, 2014), 进而使得沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度降低。

研究还发现, 添加三种不同热解温度的生物炭的沉积物中, 乙虫腈自由溶解态浓度的降低率均高于氟虫腈自由溶解态浓度的降低率。有三个可能的原因, 一种解释和 4.2.1 相同, 乙虫腈碳上比氟虫腈多出的三个氢原子使得乙虫腈可以更多地与生物炭上的氧和氮通过氢键相结合。另一方面乙虫腈初始添加浓度高于氟虫腈的初始添加浓度, 因此可能使得乙虫腈比氟虫腈更多地进入或者结合到生物炭上。此外, 生物炭可以改善肥力, 并对微生物的活动有促进作用(Atkinson et al, 2010; Birk et al, 2009; Steinbeiss et al, 2009), 沉积物中乙虫腈自由溶解态浓度降低的更多的原因还可能是沉积物中微生物对乙虫腈的降解作用要高于对氟虫腈的降解。但是沉积物中添加 BC700 后, 氟虫腈的自由溶解态浓度降低率小于乙虫腈的自由溶解态浓度降低率, 该结果和 4.2.1 得出的结论相反。原因是吸附等温线试验中只是单纯地添加生物炭, 没有其他因素的影响, 而沉积物中含有有机质等其他影响因素, 研究表明, 沉积物或土壤中有有机质可以与化合物竞争吸附位点或者堵塞生物炭表面的微孔, 使得生物炭吸附目标化合物的能力降低(Beesley et al, 2011; Cornelissen et al, 2005; Gomez-Eyles et al, 2013), 且通过试验 3.2.3 我们可以看到, 溶解态有机质对氟虫腈的影响要大于对乙虫腈的影响, 因此表现出沉积物中乙虫腈自由溶解态浓度降低得更多。

4.2.3 不同添加水平的生物炭对自由溶解态氟虫腈和乙虫腈的影响

添加不同量的 BC700 对沉积物 1 中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响见图 4-4。我们可以看到随着生物炭添加量的增加,沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度逐渐减少。当生物炭添加剂量为 1%, 2%, 5%, 10%和 20%时,沉积物中自由溶解态的氟虫腈降低量分别为 32.3%, 39.4%, 67.1%, 91.5%和 98.8%。ANOVA 分析显示添加生物炭与空白对照具有显著差异性($p < 0.01$),表明添加生物炭极显著降低了沉积物中氟虫腈的自由溶解态浓度。生物炭添加剂量从 1%增加到 2%,自由溶解态的氟虫腈浓度没有显著降低($p > 0.05$),添加剂量为 10%时,氟虫腈自由溶解态浓度已经降低了 90%以上,生物炭剂量再增加,对自由溶解态的氟虫腈减少的贡献已不再显著($p > 0.05$)。对于乙虫腈,与氟虫腈相似,相比于没有添加生物炭的沉积物,添加生物炭的沉积物中乙虫腈的自由溶解态浓度极显著地降低($p < 0.01$)。当添加剂量只有 2%时,沉积物中自由溶解态的乙虫腈浓度已经降低了 50%以上,添加量为 10%时,乙虫腈自由溶解态浓度减少了 90%以上,添加剂量的再增加对乙虫腈自由溶解态浓度的降低的影响已不再显著($p > 0.05$)。

研究表明,生物炭添加到沉积物或者土壤当中,具有有两方面的作用:一方面它可以作为一种具有强大吸附功能的吸附剂。生物炭特殊的物理性质(极大的比表面积和表面多孔性)和强大的化学性质(表面特殊的官能团)使得有机化学物质进入或者吸附到生物炭上。随着生物炭添加剂量的增加,会提供更多的微孔、比表面积和官能团吸附沉积物中的氟虫腈和乙虫腈,当生物炭的添加剂量达到 10%时,沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈已经降低了 90%以上,即已经没有更多的氟虫腈和乙虫腈可以被吸附,因此生物炭剂量的再增加意义已经不大。除了作为“超级吸附剂”外,生物炭的添加还可以影响土壤或者沉积物中微生物的生长。当添加低剂量的生物炭时,生物炭可以作为营养物质(有机物质和一些微量元素)刺激沉积物或者土壤中微生物的生长,还可以为微生物的生长提供附着位点,使微生物降解污染物的速率加快(Graber et al, 2010; Pietikäinen et al, 2000)。当生物炭添加剂量增大时,更多的有机化合物进入生物炭的空隙当中,不能被微生物接触到和利用,因而生物炭的添加延缓了有机化合物的降解(Rhodes et al, 2008)。此时,主要是生物炭的吸附作用减少沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈。

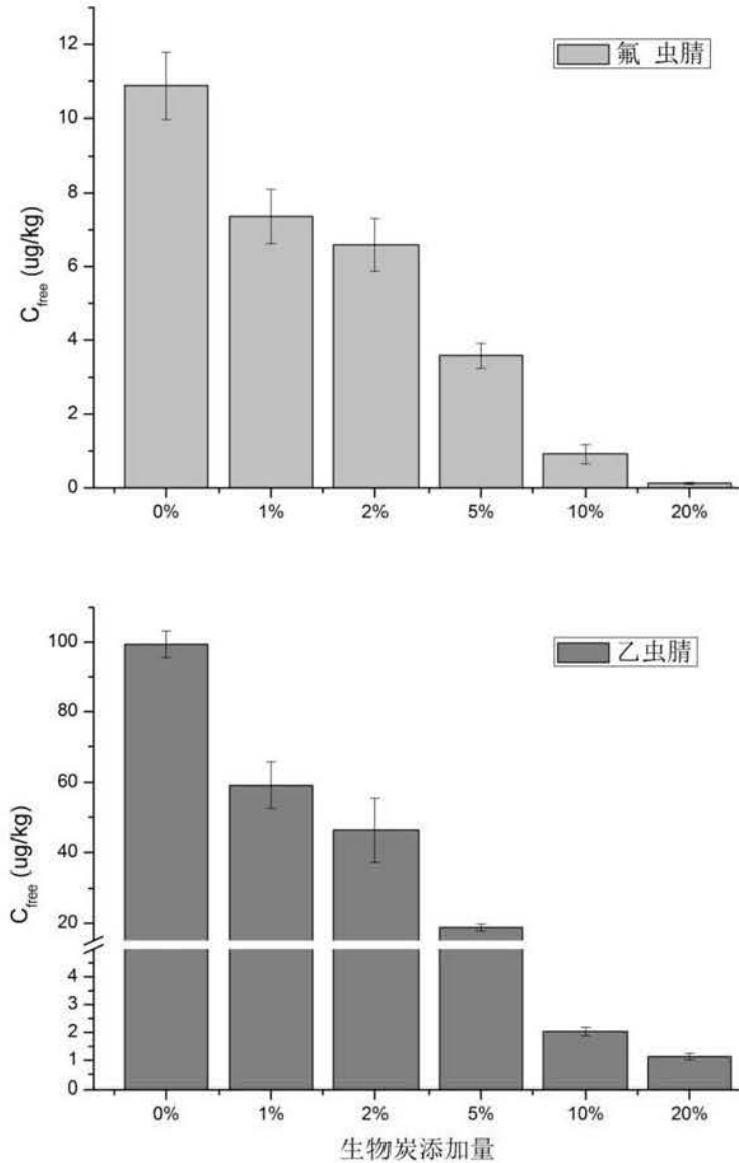


图 4-4 不同添加水平的 BC700 对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度降低的影响

Figure 4-4 Influence of different concentration of BC700 on freely dissolved fipronil and ethiprole reduction

4.2.4 沉积物对生物炭吸附的影响

不同污染地点, 沉积物的物理化学性质存在着很大的差别, 我们选用了两种不同的沉积物(S1 和 S2), 探究沉积物对活性炭吸附氟虫腈和乙虫腈的影响。如图 4-5, 添加 5% 的 BC700, 沉积物为 S2 时, 孔隙水中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度相对沉积物 S1 中的更低。ANOVA 分析发现该 S1 中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度显著高于 S2 中的自由溶解态浓度 ($p < 0.05$)。

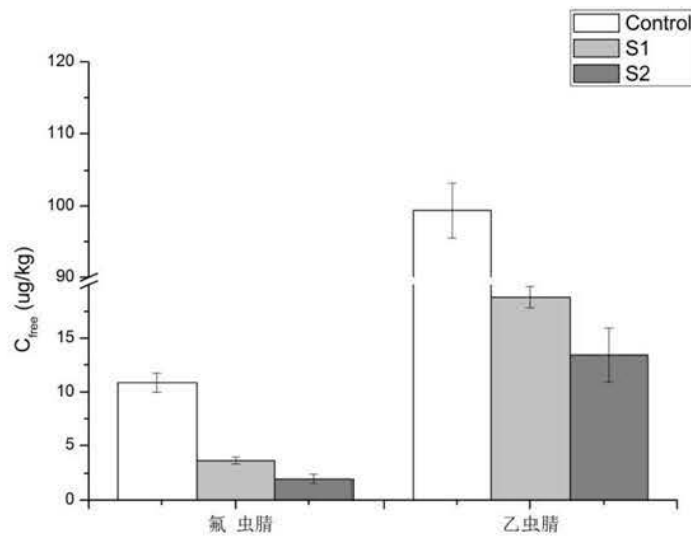


图 4-5 不同沉积物对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响

Figure 4-5 Influence of different sediments on freely dissolved fipronil and ethiprole concentration

通过表 4-1 我们可以看到, S1 中有机碳含量要高于 S2。沉积物或者土壤中有机质一方面可以作为微生物的能量物质促进微生物活动,使有机污染物加快降解(Gavrilescu, 2005; Getenga et al, 2004);另一方面有机质可以吸附土壤或者沉积物中的有机污染物,而且含量越高对有机化合物吸附能力越强(Fenoll et al, 2011)。通过上述研究我们推测 S1 中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈应该浓度应该小于 S2 中的自由溶解态浓度。通过图 4-5, 我们看到结果正好和我们预测的相反, S2 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度反而更小。这可能是由于在生物炭存在的情况下,有机质分子量相对小的物质会进入生物炭中,占据生物炭中的吸附位点,影响生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附作用。或者有机质中的大分子物质在生物炭的表面形成一层凝胶的水膜,这样使得生物炭中的中孔扩散传质的通道被阻塞,无法充分利用生物炭内部的微孔。从表观上看,生物炭已经达到吸附饱和。目前有很多研究发现了这种现象,如在环境相关的条件下 K_{AC} 或者 K_{BC} 值相比于在纯水中降低了将近一个数量级(Beckingham et al, 2011; Werner et al, 2006)。这些降低可能与沉积物或者土壤中有机物的性质相关(Oen et al, 2012),有机质可以与目标物质竞争吸附位点(或者有机质堵塞生物炭吸附位点降低生物炭对目标化合物的吸附)(Beesley et al, 2011; Cornelissen et al, 2005; Gomez-Eyles et al, 2013)。S1 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度小于 S2 中浓度还可能是因为 S1 是污泥,内部可能含有更多的表面活性剂(Smith, 2009),从而增加了有机污染物从环境基质中解吸率或者溶解性(Zhu et al, 2010),导致沉积物中有机污染物的浓度增加。

4.2.5 老化时间对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响

老化时间作为一个重要因素,对生物炭的理化性质和污染物吸附强度都具有重要的影响。因此我们比较了老化时间对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响。如图 4-6 所示,添加 5% 生物炭的沉积物 1 老化 7d 时,沉积物中自由溶解态的氟虫腈降低了 67.1%,当老化时间增加到

30d 时, 沉积物中自由溶解态的氟虫腈减少量增加到了 80.8%。ANOVA 分析显示老化时间的增加 (从 7d 增加到 30d) 能够极显著降低沉积物中氟虫腈的自由溶解态浓度 ($P < 0.01$)。对于乙虫腈, 当沉积物 1 老化时间从 7d 增加到 30d 时, 沉积物中乙虫腈自由溶解态浓度减少量从 81.1% 增加至 88.9%, ANOVA 分析显示老化时间的增加显著降低了沉积物中乙虫腈的自由溶解态浓度 ($P < 0.05$)。因此, 增加沉积物和生物炭之间的接触时间可以降低环境中氟虫腈和乙虫腈暴露的风险。

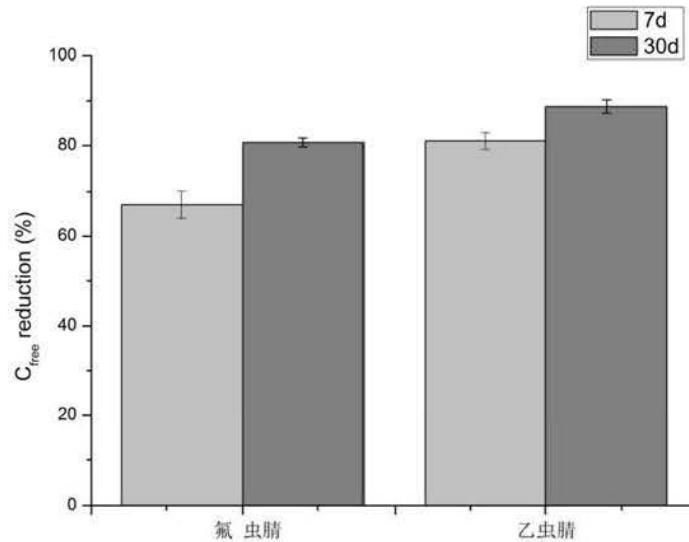


图 4-6 不同老化时间对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响

Figure 4-6 Influence of BC700 aging with sediment 1 on freely dissolved fipronil and ethiprole concentration

老化 30 天对于降低沉积物中自由溶解态氟虫腈的浓度是很重要的, 这个时间段可以去除 80% 以上的自由溶解态的氟虫腈。然而对于乙虫腈, 虽然老化时间从 7d 增加到 30d, 自由溶解态乙虫腈浓度的减少量是具有显著差异的, 但是这个这个减少量相比于氟虫腈是很微弱的, 21d 中沉积物中乙虫腈自由溶解态浓度的减少量只有不到 8%。这可能是由于水溶性相对较小的化合物沉积物-生物炭的质量传递过程很慢, 因此需要更长的时间达到平衡。Werner 等认为污染物从基质中质量传递给活性炭或者生物炭需要三个步骤, 即污染物先从基质中解析, 然后污染物通过孔隙水扩散到活性炭或者生物炭处, 最后污染物被活性炭或者生物炭隔离(Werner et al, 2006)。

Oleszczuk 等(Oleszczuk et al, 2012)研究发现随着随着沉积物和活性炭/生物炭接触时间的增加, 沉积物中 PAHs 的自由溶解态浓度显著降低, 对于生物炭, 自由溶解态 PAHs 的降低相比于活性炭需要更长的时间, 因为沉积物中的有机质通过堵塞生物炭中微孔或者直接与污染物竞争吸附位点而使生物炭吸附污染物的能力下降, 但是老化时间的增加, 污染物可以扩散通过腐殖质层。而且可以通过增加剂量或者降低粒径使颗粒单位外表面上的有机质的效应降低, 而生物炭比表面积和粒径本身就小于活性炭, 因此可以降低有机质的影响。研究还表明随着老化时间的增加, 污染物的抗解吸能力会相应地增加 (更加牢固地吸附于生物炭中), 生物有效性也会降低(Chai et al, 2007; Lu et al, 2003; McGroddy et al, 1996; Pignatello et al, 1993)。因此, 在环境修复过程中增加老

化时间可以有效地提高生物炭对污染物的修复效果。

4.3 本章小结

生物炭制备时热解的温度对生物炭的物理化学性质有着巨大的影响，随着热解温度的升高，生物炭比表面积急剧增加，空隙增多，氧和氢逐渐降低，芳香性增强。

不同热解温度的生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力不同，且呈现出非线性，随着热解温度的升高非线性程度增加，吸附能力增强。生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附性能是生物炭碳化部分（ $\pi-\pi$ -电子供体-受体作用）、非碳化部分（分配作用）以及生物炭的表面性质（氢键和空隙填充作用）共同作用的结果。

生物炭对沉积物中氟虫腈和乙虫腈都具有较大的吸附能力，添加 5% 的 BC300、BC500 和 BC700，沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈减少量为 34.9% 到 81.1%。生物炭热解温度越高，对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度降低的越多。

沉积物中添加不同水平的生物炭对氟虫腈和乙虫腈在沉积物中的吸附作用显著。随着生物炭添加剂量的增加，沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度显著降低（ $P < 0.01$ ）。但是当添加剂量增加到 10% 时，再增加生物炭对去除氟虫腈和乙虫腈的贡献已不再显著（ $P > 0.05$ ）。

不同种类的沉积物对自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈影响是不同的，本试验中有机质含量较高的 S1 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态的浓度要显著高于 S2 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度（ $P < 0.05$ ），一方面是由于沉积物中有机质含量越高，相应地会阻塞生物炭中的空隙或者直接与目标化合物竞争生物炭上的吸附位点从而降低生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附。另一方面可能是沉积物 1 中含有较多的表面活性剂增加了氟虫腈和乙虫腈的解吸率或者溶解性。

老化时间对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度存在有着重要的影响。随着老化时间的增加，氟虫腈和乙虫腈的抗解吸能力增加，而且可以透过腐殖质层与生物炭作用，这样使得孔隙水中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈显著降低（ $P < 0.05$ ）。

第五章 结论与展望

5.1 主要结论

本文利用微耗损的固相微萃取技术和聚甲醛树脂建立了测定氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的被动采样方法。并利用该方法探究了活性炭对水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响以及生物炭对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的影响。本论文主要得出了以下结论：

(1) 吸附动力学试验发现一级动力学模型很好地拟合了氟虫腈和乙虫腈的动力学曲线 ($R^2 > 0.90$)。氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维中达到平衡的时间为 192 h, PA 纤维对水体中氟虫腈和乙虫腈的耗损率小于 0.1%。氟虫腈和乙虫腈在 POM 中的平衡时间为 28d。此外, 在线性范围内, 氟虫腈和乙虫腈在 PA 纤维中和水中的平衡分配系数的对数 $\text{Log } K_{\text{fiber}}$ 分别为 3.84 和 2.59; 氟虫腈和乙虫腈在 POM 和水中的平衡分配系数的对数分别为 2.56 和 1.42。该系数可以用于自由溶解态浓度的计算。

(2) 活性炭对水体中氟虫腈和乙虫腈具有极强的吸附能力。随着活性炭添加剂量的增加, 水体中氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度逐渐减少。当添加浓度为 5 mg/L 时, 活性炭对氟虫腈的去除率已达到 90% 以上, 活性炭浓度的再增加对氟虫腈去除的贡献意义不大。对于乙虫腈, 当添加浓度为 5 mg/L 时, 活性炭对乙虫腈的去除率为 60% 以上。当添加浓度从 5 mg/L 增长到 20 mg/L 时, 水体中乙虫腈自由溶解态分数显著降低了 24.1%。

(3) 水体中腐植酸 (HA) 对氟虫腈和乙虫腈的影响不明显, 添加 HA 浓度在 1% - 20%, 水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的降低率在 10.2% 以内。但是当 HA 和活性炭共存时, HA 则会降低活性炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附, 且随着 HA 浓度的增加, 使水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈含量逐渐增加。这可能是由于 HA 阻塞了活性炭的微孔或者 HA 与氟虫腈和乙虫腈直接竞争活性炭的吸附位点, 从而导致水体中自由溶解态氟虫腈和乙虫腈浓度增加。

(4) 比较了不同热解温度下的生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附作用, 研究表明不同热解温度的生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附能力不同, 且呈现出非线性, 随着热解温度的升高非线性程度增加, 吸附能力也相应地增强。生物炭对氟虫腈和乙虫腈的吸附性能是 π - π -电子供体-受体作用、分配作用、氢键和空隙填充共同作用的结果。

(5) 生物炭对沉积物中氟虫腈和乙虫腈具有较大的吸附能力, 添加 5% 的 BC300、BC500 和 BC700, 沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈减少量为 34.9% 到 81.1%。且随着热解温度的升高, 生物炭吸附能力上升。向沉积物中添加不同剂量的生物炭, 发现随着生物炭添加剂量的增加, 沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度显著降低 ($P < 0.01$), 这是由于增加生物炭添加水平相当于增加了活性炭的比表面积、空隙量和更多的化学官能团, 进而提高其对氟虫腈和乙虫腈的吸附。但是当添加剂量增加到 10% 时, 再增加生物炭对去除氟虫腈和乙虫腈的贡献已不再显著 ($P > 0.05$)。

(6) 不同沉积物的物理化学性质对氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度也造成了不同的影响。

本论文选用了两种沉积物物 (S1 和 S2), 发现有机质含量较高的 S1 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态的浓度要显著高于 S2 中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度 ($P < 0.05$), 一方面是由于沉积物中有机质含量越高, 相应地会阻塞生物炭中的空隙或者直接与目标化合物竞争生物炭上的吸附位点从而降低生物炭对目标化合物的吸附。另一方面是沉积物 1 中含有较多的表面活性剂增加了氟虫腈和乙虫腈的解吸率或者溶解性。

(7) 沉积物和生物炭接触的时间 (老化时间) 对沉积物中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度存在有着重要的影响。随着老化时间的增加, 沉积物中更多的氟虫腈和乙虫腈被生物炭吸附, 使孔隙水中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈显著降低 ($P < 0.05$)。老化时间增加了沉积物中氟虫腈和乙虫腈接触生物炭的机会, 而且随着老化时间的目标化合物的抗解吸能力会相应地增加, 更加牢固地被吸附于生物炭中。

5.2 创新点

本文的主要创新在于以下几个方面:

(1) 首次建立了聚甲醛树脂 (POM) 测定氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度的采样方法。

(2) 研究了活性炭就水体中氟虫腈和乙虫腈自由溶解态浓度的影响, 并考察了活性炭和腐植酸共存的情况下, 腐植酸对水体中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈的作用。

(3) 揭示了不同制备温度下的活性炭、生物炭的不同添加剂量、不同性质的沉积物及老化时间等因素对沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈影响的规律, 为开展活性炭对污染环境中氟虫腈和乙虫腈的修复提供了理论依据。

5.3 展望

本文采用了微耗损的固相微萃取技术和聚甲醛树脂等仿生手段研究了氟虫腈和乙虫腈的生物可及性, 然而不同污染物理化性质不同, 建议以后开发更多的新型环保材料用于评价更多农药污染物的生物有效性。

本研究目前只利用微耗损的固相微萃取技术和聚甲醛树脂测定了水体和沉积物中自由溶解态的氟虫腈和乙虫腈浓度, 下一步应该探究氟虫腈和乙虫腈对生物体 (鱼、蚯蚓、植物) 毒性效应或者在体内的富集, 进而将氟虫腈和乙虫腈的自由溶解态浓度与生物有效性相联系, 提高微耗损固相微萃取和聚甲醛树脂技术的广谱性。

很多研究表明活性炭和生物炭可以使生物体内的富集降低, 但是活性炭和生物炭暴露于水体或者沉积物中, 是否会在基因水平影响生物的生长代谢呢? 因此开展这部分内容对于活性炭和生物炭的安全性评价是很有必要的。

另外活性炭和生物炭作为一种“超级吸附剂”被广泛应用于污染物的修复, 随着一些其他农药污染物如拟除虫菊酯类农药 (氯氰菊酯、甲氰菊酯、高氰戊菊酯、联苯菊酯等)、有机氯类农药 (DDT、DDE、硫丹、艾氏剂、五溴联苯醚) 及其他如毒死蜱、阿维菌素、阿特拉津等的检出, 活性炭和生物炭应该转向对这些污染物的去除。

参考文献

- [1] Delgado-Moreno L, Lin K, Veiga-Nascimento R, Gan J. Occurrence and Toxicity of Three Classes of Insecticides in Water and Sediment in Two Southern California Coastal Watersheds [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(17): 9448-9456.
- [2] Ensminger M P, Budd R, Kelley K C, Goh K S. Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008-2011 [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(5): 3697-3710.
- [3] Toan P V, Sebesvari Z, Blasing M, Rosendahl I, Renaud F G. Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 452: 28-39.
- [4] Jia F, Cui X, Wang W, Delgado-Moreno L, Gan J. Using disposable solid-phase microextraction (SPME) to determine the freely dissolved concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 167: 34-40.
- [5] Adams R G, Lohmann R, Fernandez L A, Macfarlane J K, Gschwend P M. Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1317-1323.
- [6] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [7] Altmann J, Ruhl A S, Zietzschmann F, Jekel M. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2014, 55: 185-193.
- [8] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(19): 2145-2148.
- [9] Artola-Garicano E, Borkent I, Hermens J L, Vaes W H. Removal of two polycyclic musks in sewage treatment plants: freely dissolved and total concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(14): 3111-3116.
- [10] Artola-Garicano E, Vaes W H, Hermens J L. Validation of negligible depletion solid-phase microextraction as a tool to determine tissue/blood partition coefficients for semivolatile and nonvolatile organic chemicals [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000, 166(2): 138-144.
- [11] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hips N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review [J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1-2): 1-18.
- [12] Baker J R, Mihelcic J R, Luehrs D C, Hickey J P. Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients [J]. *Water Environment Research*, 1997, 69(2): 136-145.
- [13] Beckingham B, Ghosh U. Polyoxymethylene passive samplers to monitor changes in bioavailability and flux of PCBs after activated carbon amendment to sediment in the field [J].

Chemosphere, 2013, 91(10): 1401-1407.

[14] Beckingham B, Ghosh U. Field-scale reduction of PCB bioavailability with activated carbon amendment to river sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(24): 10567-10574.

[15] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, Harris E, Robinson B, Sizmur T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282.

[16] Birk J, Steiner C, Teixeira W, Zech W, Glaser B. Microbial response to charcoal amendments and fertilization of a highly weathered tropical soil [M]. Springer, 2009, 309-324.

[17] Bobé A, Meallier P, Cooper J-F, Coste C M. Kinetics and mechanisms of abiotic degradation of fipronil (hydrolysis and photolysis) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(7): 2834-2839.

[18] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y, Ravikovitch P I, Neimark A V, Xing B. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 409-417.

[19] Brennan A A, Harwood A D, You J, Landrum P F, Lydy M J. Degradation of fipronil in anaerobic sediments and the effect on porewater concentrations [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(1): 22-28.

[20] Broeders J J, Blaauboer B J, Hermens J L. Development of a negligible depletion-solid phase microextraction method to determine the free concentration of chlorpromazine in aqueous samples containing albumin [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(47): 8529-8535.

[21] Caboni P, Sammelson R E, Casida J E. Phenylpyrazole insecticide photochemistry, metabolism, and GABAergic action: ethiprole compared with fipronil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(24): 7055-7061.

[22] Carls M G, Holland L G, Short J W, Heintz R A, Rice S D. Monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons in aqueous environments with passive low - density polyethylene membrane devices [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(6): 1416-1424.

[23] Chai Y, Currie R J, Davis J W, Wilken M, Martin G D, Fishman V N, Ghosh U. Effectiveness of activated carbon and biochar in reducing the availability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 46(2): 1035-1043.

[24] Chai Y, Qiu X, Davis J W, Budinsky R A, Bartels M J, Saghir S A. Effects of black carbon and montmorillonite clay on multiphasic hexachlorobenzene desorption from sediments [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(8): 1204-1212.

[25] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127-133.

[26] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.

[27] Chen X, Jeyaseelan S, Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon

- made from sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2002, 22(7): 755-760.
- [28] Chen Y, Droge S T, Hermens J L. Analyzing freely dissolved concentrations of cationic surfactant utilizing ion-exchange capability of polyacrylate coated solid-phase microextraction fibers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1252: 15-22.
- [29] Chin Y-P, Aiken G R, Danielsen K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(6): 1630-1635.
- [30] Choi K J, Kim S G, Kim C W, Kim S H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(11): 1535-1545.
- [31] Cornelissen G, Arp H P H, Pettersen A, Hauge A, Breedveld G D. Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1581-1587.
- [32] Cornelissen G, Broman D, Næs K. Freely dissolved PCDD/F concentrations in the Frierfjord, Norway: comparing equilibrium passive sampling with “active” water sampling [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(2): 162-171.
- [33] Cornelissen G, Gustafsson Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 148-155.
- [34] Cornelissen G, Gustafsson , Bucheli T D, Jonker M T, Koelmans A A, Van Noort P C. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6881-6895.
- [35] Cornelissen G, Haftka J, Parsons J, Gustafsson Sorption to black carbon of organic compounds with varying polarity and planarity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3688-3694.
- [36] Cornelissen G, Okkenhaug G, Breedveld G D, Sørli J-E. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a landfill: A novel equilibrium passive sampler to determine free and total dissolved concentrations in leachate water [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 369(3): 253-259.
- [37] Cornelissen G, Pettersen A, Broman D, Mayer P, Breedveld G D. Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(3): 499-508.
- [38] Craig D B. Equilibrium gel filtration chromatography for the measurement of protein-ligand binding in the undergraduate biochemistry laboratory [J]. *Journal of Chemical Education*, 2005, 82(1): 96.
- [39] Difilippo E L, Eganhouse R P. Assessment of PDMS-water partition coefficients: implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds [J]. *Environmental Science &*

Technology, 2010, 44(18): 6917-6925.

[40] Ebie K, Li F, Azuma Y, Yuasa A, Hagishita T. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water [J]. *Water Research*, 2001, 35(1): 167-179.

[41] Endo S, Droge S T, Goss K-U. Polyparameter linear free energy models for polyacrylate fiber-water partition coefficients to evaluate the efficiency of solid-phase microextraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(4): 1394-1400.

[42] Endo S, Hale S E, Goss K-U, Arp H P H. Equilibrium partition coefficients of diverse polar and nonpolar organic compounds to polyoxymethylene (POM) passive sampling devices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10124-10132.

[43] Esteve-Turrillas F A, Pastor A, De La Guardia M. Behaviour of semipermeable membrane devices in neutral pesticide uptake from waters [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(6): 2153-2162.

[44] Feng W, Graumann K, Hahn R, Jungbauer A. Affinity chromatography of human estrogen receptor- α expressed in *Saccharomyces cerevisiae*: Combination of heparin-and 17 β -estradiol-affinity chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 852(1): 161-173.

[45] Fenoll J, Ruiz E, Flores P, Hellín P, Navarro S. Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1375-1382.

[46] Forgács E, Cserhádi T. Effect of salts and pH on the binding of amino acids to sunflower oil studied by reversed - phase thin - layer chromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2002, 25(1-2): 101-104.

[47] Friedman C L, Burgess R M, Perron M M, Cantwell M G, Ho K T, Lohmann R. Comparing polychaete and polyethylene uptake to assess sediment resuspension effects on PCB bioavailability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8): 2865-2870.

[48] Górecki T. Effect of Sample Volume on Quantitative Analysis by Solid-phase Microextraction Part 1. Theoretical Considerations [J]. *Analyst*, 1997, 122(10): 1079-1086.

[49] Gan J, Bondarenko S, Oki L, Haver D, Li J. Occurrence of fipronil and its biologically active derivatives in urban residential runoff [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 1489-1495.

[50] Gavrilescu M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2005, 5(6): 497-526.

[51] Getenga Z, Madadi V, Wandiga S. Studies on biodegradation of 2, 4-D and metribuzin in soil under controlled conditions [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72(3): 504-513.

[52] Ghosh U, Hawthorne S B. Particle-scale measurement of PAH aqueous equilibrium partitioning in impacted sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1204-1210.

[53] Gomez-Eyles J L, Yupanqui C, Beckingham B, Riedel G, Gilmour C, Ghosh U. Evaluation of Biochars and Activated Carbons for In Situ Remediation Of Sediments Impacted With Organics,

- Mercury, And Methylmercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13721-13729.
- [54] Graber E R, Harel Y M, Kolton M, Cytryn E, Silber A, David D R, Tsechansky L, Borenshtein M, Elad Y. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media [J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1-2): 481-496.
- [55] Grate J W, Kaganove S N, Bhethanabotla V R. Comparisons of polymer/gas partition coefficients calculated from responses of thickness shear mode and surface acoustic wave vapor sensors [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(1): 199-203.
- [56] Gupta V, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S, Nayak A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire [J]. *Water Research*, 2011, 45(13): 4047-4055.
- [57] Haftka J J, Govers H A, Parsons J R. Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(5): 1070-1079.
- [58] Haftka J J, Scherpenisse P, Jonker M T, Hermens J L. Using polyacrylate-coated SPME fibers to quantify sorption of polar and ionic organic contaminants to dissolved organic carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4455-4462.
- [59] Hameed B, Salman J, Ahmad A. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 121-126.
- [60] Harwood A D, Landrum P F, Weston D P, Lydy M J. Using SPME fibers and Tenax to predict the bioavailability of pyrethroids and chlorpyrifos in field sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 173: 47-51.
- [61] Hawthorne S B, Azzolina N A, Neuhauser E F, Kreitinger J P. Predicting bioavailability of sediment polycyclic aromatic hydrocarbons to *Hyalella azteca* using equilibrium partitioning, supercritical fluid extraction, and pore water concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6297-6304.
- [62] Hawthorne S B, Jonker M T, Van Der Heijden S A, Grabanski C B, Azzolina N A, Miller D J. Measuring picogram per liter concentrations of freely dissolved parent and alkyl PAHs (PAH-34), using passive sampling with polyoxymethylene [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(17): 6754-6761.
- [63] Hawthorne S B, Miller D J, Grabanski C B. Measuring low picogram per liter concentrations of freely dissolved polychlorinated biphenyls in sediment pore water using passive sampling with polyoxymethylene [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(22): 9472-9480.
- [64] Heijden S a V D, Jonker M T. PAH bioavailability in field sediments: comparing different methods for predicting in situ bioaccumulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3757-3763.
- [65] Heringa M B, Hogevoer C, Busser F, Hermens J L. Measurement of the free concentration of octylphenol in biological samples with negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME): Analysis of matrix effects [J]. *Journal of Chromatography B*, 2006, 834(1): 35-41.
- [66] Hesketh N, Jones M N, Tipping E. The interaction of some pesticides and herbicides with humic

- substances [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 327(3): 191-201.
- [67] Hilton H W, Yuen Q H. Soil adsorption of herbicides, adsorption of several pre-emergence herbicides by Hawaiian sugar cane soils [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1963, 11(3): 230-234.
- [68] Hintzen E P, Lydy M J, Belden J B. Occurrence and potential toxicity of pyrethroids and other insecticides in bed sediments of urban streams in central Texas [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 110-116.
- [69] Hu X, Li J, Chen Q, Lin Z, Yin D. Combined effects of aqueous suspensions of fullerene and humic acid on the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluated with negligible depletion solid-phase microextraction [J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 493: 12-21.
- [70] Hu X, Liu J, Mayer P, Jiang G. Impacts of some environmentally relevant parameters on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to aqueous suspensions of fullerene [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1868-1874.
- [71] Huckins J N, Manuweera G K, Petty J D, Mackay D, Lebo J A. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(12): 2489-2496.
- [72] Huckins J N, Tubergen M W, Manuweera G K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential [J]. *Chemosphere*, 1990, 20(5): 533-552.
- [73] Jonker M T, Hoenderboom A M, Koelmans A A. Effects of sedimentary sootlike materials on bioaccumulation and sorption of polychlorinated biphenyls [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(11): 2563-2570.
- [74] Jonker M T, Koelmans A A. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3742-3748.
- [75] Jonker M T, Koelmans A A. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: solvent evaluation and implications for sorption mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(19): 4107-4113.
- [76] Kim S D, Cho J, Kim I S, Vanderford B J, Snyder S A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters [J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1013-1021.
- [77] Kobya M, Demirbas E, Senturk E, Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(13): 1518-1521.
- [78] Kopinke F-D, Poerschmann J, Remmler M. Sorption behavior of anthropogenic humic matter [J]. *Naturwissenschaften*, 1995, 82(1): 28-30.
- [79] Kopinke F-D, Porschmann J, Georgi A. Application of SPME to Study Sorption Phenomena on Dissolved Humic Organic Matter [J]. *Applications of Solid Phase Microextraction*, 1999, 5: 111-128.

- [80] Kraaij R, Mayer P, Busser F J, Van Het Bolscher M, Seinen W, Tolls J, Belfroid A C. Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work a data analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 268-274.
- [81] Kulikova N A, Perminova I V. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3720-3724.
- [82] Laird D A, Brown R C, Amonette J E, Lehmann J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio - oil and biochar [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009, 3(5): 547-562.
- [83] Landrum P F, Nihart S R, Eadie B J, Gardner W S. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(3): 187-192.
- [84] Landrum P F, Nihart S R, Eadie B J, Herche L R. Reduction in bioavailability of organic contaminants to the amphipod *Pontoporeia hoyi* by dissolved organic matter of sediment interstitial waters [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1987, 6(1): 11-20.
- [85] Lao W, Tsukada D, Greenstein D J, Bay S M, Maruya K A. Analysis, occurrence, and toxic potential of pyrethroids, and fipronil in sediments from an urban estuary [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(4): 843-851.
- [86] Li H, Sun B, Lydy M J, You J. Sediment - associated pesticides in an urban stream in Guangzhou, China: Implication of a shift in pesticide use patterns [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(5): 1040-1047.
- [87] Li L, Quinlivan P A, Knappe D R. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution [J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2085-2100.
- [88] Li Q, Snoeyink V L, Mariñas B J, Campos C. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds [J]. *Water Research*, 2003, 37(4): 773-784.
- [89] Li Q, Snoeyink V L, Mariñas B J, Campos C. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight [J]. *Water Research*, 2003, 37(20): 4863-4872.
- [90] Li W, Gong X, Wang K, Zhang X, Fan W. Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 165: 166-173.
- [91] Liu J, Hu X, Jiang G. Equilibrium Sampling of Freely Dissolved Alkylphenols into a Thin Film of 1-Octanol Supported on a Hollow Fiber Membrane [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(24): 8526-8534.
- [92] Liu P, Liu W, Jiang H, Chen J, Li W, Yu H. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 235-240.
- [93] Liu X, Dong F, Xu J, Yuan S, Zheng Y. Dissipation and Adsorption Behavior of the Insecticide Ethiprole on Various Cultivated Soils in China [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13(11): 2471-2478.

- [94] Lou L, Wu B, Wang L, Luo L, Xu X, Hou J, Xun B, Hu B, Chen Y. Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4036-4041.
- [95] Lu X, Reible D D, Fleeger J W, Chai Y. Bioavailability of desorption - resistant phenanthrene to the oligochaete *Ilyodrilus templetoni* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(1): 153-160.
- [96] Heringa M.B., Hermens, J. L. M. Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME) [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 575-587.
- [97] Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: a level III fugacity model [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(3): 427-436.
- [98] Magdic S, Boyd-Boland A, Jinno K, Pawliszyn J B. Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 736(1): 219-228.
- [99] Mardones C, Von Baer D, Silva J, Retamal M J. Determination of halophenolic wood preservative traces in milk using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1215(1): 1-7.
- [100] Mayer P, Vaes W H, Wijnker F, Legierse K C, Kraaij R, Tolls J, Hermens J L. Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(24): 5177-5183.
- [101] McCarthy J F, Southworth G R, Ham K D, Palmer J A. Time - integrated, flux - based monitoring using semipermeable membrane devices to estimate the contribution of industrial facilities to regional polychlorinated biphenyl budgets [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(2): 352-359.
- [102] McGroddy S E, Farrington J W, Gschwend P M. Comparison of the in Situ and Desorption Sediment-Water Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2660-2660.
- [103] Muijs B, Jonker M T. Assessing the bioavailability of complex petroleum hydrocarbon mixtures in sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3554-3561.
- [104] Musteata F M, Pawliszyn J. Assay of stability, free and total concentration of chlorhexidine in saliva by solid phase microextraction [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2005, 37(5): 1015-1024.
- [105] Newcombe G, Drikas M, Hayes R. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol [J]. *Water Research*, 1997, 31(5): 1065-1073.
- [106] Newcombe G, Morrison J, Hepplewhite C. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption [J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2135-2146.

- [107] Newcombe G, Morrison J, Hepplewhite C, Knappe D. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects [J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2147-2156.
- [108] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, Ahmedna M, Watts D W, Niandou M A. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil [J]. *Soil Science*, 2009, 174(2): 105-112.
- [109] Oen A M, Beckingham B, Ghosh U, Kruså M E, Luthy R G, Hartnik T, Henriksen T, Cornelissen G. Sorption of organic compounds to fresh and field-aged activated carbons in soils and sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 810-817.
- [110] Oleszczuk P, Hale S E, Lehmann J, Cornelissen G. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111: 84-91.
- [111] Oleszczuk P, Zielińska A, Cornelissen G. Stabilization of sewage sludge by different biochars towards reducing freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156: 139-145.
- [112] Opperhuizen A, Van Der Velde E, Gobas F, Liem A, Van Der Steen J, Hutzinger O. Relationship between bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish and steric factors [J]. *Chemosphere*, 1985, 15: 1871-1896.
- [113] Ormad M, Miguel N, Claver A, Matesanz J, Ovelheiro J. Pesticides removal in the process of drinking water production [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 97-106.
- [114] Pang L, Liu J, Yin Y, Shen M. Evaluating the sorption of organophosphate esters to different sourced humic acids and its effects on the toxicity to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2755-2761.
- [115] Park J H, Feng Y, Cho S Y, Voice T C, Boyd S A. Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging [J]. *Water Research*, 2004, 38(18): 3881-3892.
- [116] Parkerton T, Stone M, Letinski D. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction [J]. *Toxicology Letters*, 2000, 112: 273-282.
- [117] Paschke A, Popp P. Solid-phase microextraction fibre-water distribution constants of more hydrophobic organic compounds and their correlations with octanol-water partition coefficients [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 999(1): 35-42.
- [118] Pawliszyn J. Applications of solid phase microextraction [M]. Royal Society of Chemistry, 1999.
- [119] Pelekani C, Snoeyink V. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size [J]. *Water Research*, 1999, 33(5): 1209-1219.
- [120] Petty J, Jones S, Huckins J, Cranor W, Parris J, Mctague T, Boyle T. An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(3): 311-321.
- [121] Piementel D, Levitan L. Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests [J]. *Bioscience*, 1986, 36(2): 86-91.
- [122] Pietikäinen J, Kiikkilä O, Fritze H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the

- microbial community of the underlying humus [J]. *Oikos*, 2000, 89(2): 231-242.
- [123] Pignatello J J, Ferrandino F J, Huang L Q. Elution of aged and freshly added herbicides from a soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(8): 1563-1571.
- [124] Pimentel D. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics [J]. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 1995, 8(1): 17-29.
- [125] Pino V, Conde F J, Ayala J H, Afonso A M, González V. Study of the interactions between phenolic compounds and micellar media using micellar solid-phase microextraction/gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1099(1): 64-74.
- [126] Poerschmann J. Sorption of hydrophobic organic compounds on nonpolar SPME fibers and dissolved humic organic matter—Part III: Application of the solubility parameter concept to interpret sorption on solid phase microextraction (SPME) fiber coatings [J]. *Journal of Microcolumn Separations*, 2000, 12(12): 603-612.
- [127] Poerschmann J, Kopinke F-D. Sorption of very hydrophobic organic compounds (VHOCs) on dissolved humic organic matter (DOM). 2. Measurement of sorption and application of a Flory-Huggins concept to interpret the data [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1142-1148.
- [128] Quinlivan P A, Li L, Knappe D R. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter [J]. *Water Research*, 2005, 39(8): 1663-1673.
- [129] Reichenberg F, Mayer P. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(5): 1239-1245.
- [130] Rhodes A H, Carlin A, Semple K T. Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3): 740-745.
- [131] Söderström H, Hajšlová J, Kocourek V, Siegmund B, Kocan A, Obiedzinski M W, Tysklind M, Bergqvist P-A. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(9): 1627-1640.
- [132] Sander M, Lu Y, Pignatello J J. Conditioning-annealing studies of natural organic matter solids linking irreversible sorption to irreversible structural expansion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 170-178.
- [133] Sander M, Pignatello J J. On the reversibility of sorption to black carbon: distinguishing true hysteresis from artificial hysteresis caused by dilution of a competing adsorbate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 843-849.
- [134] Schlenk D, Huggett D, Allgood J, Bennett E, Rimoldi J, Beeler A, Block D, Holder A, Hovinga R, Bedient P. Toxicity of fipronil and its degradation products to *Procambarus* sp.: Field and laboratory studies [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 41(3): 325-332.
- [135] Schmidt S N, Holmstrup M, Smith K E, Mayer P. Passive Dosing of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures to Terrestrial Springtails: Linking Mixture Toxicity to Chemical Activities,

- Equilibrium Lipid Concentrations, and Toxic Units [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7020-7027.
- [136] Selck H, Palmqvist A, Forbes V E. Uptake, depuration, and toxicity of dissolved and sediment - bound fluoranthene in the polychaete, *Capitella* sp. I [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(10): 2354-2363.
- [137] Semple K T, Riding M J, Mcallister L E, Sopena-Vazquez F, Bending G D. Impact of black carbon on the bioaccessibility of organic contaminants in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 808-816.
- [138] Smedes F, Geertsma R W, Zande T V D, Booiij K. Polymer- water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: Application of cosolvent models for validation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 7047-7054.
- [139] Smith S. Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009, 367(1904): 4005-4041.
- [140] Steinbeiss S, Gleixner G, Antonietti M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(6): 1301-1310.
- [141] Stone W W, Gilliom R J, Ryberg K R. Pesticides in US Streams and Rivers: Occurrence and Trends during 1992-2011 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11025-11030.
- [142] Strandberg B, Gustafson P, Söderström H, Barregard L, Bergqvist P-A, Sällsten G. The use of semipermeable membrane devices as passive samplers to determine persistent organic compounds in indoor air [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8(2): 257-262.
- [143] Stumpe M, Morton N, Watson D. Determination of free concentrations of ropivacaine and bupivacaine in plasma from neonates using small-scale equilibrium-dialysis followed by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2000, 748(2): 321-330.
- [144] Sun K, Jin J, Gao B, Zhang Z, Wang Z, Pan Z, Xu D, Zhao Y. Sorption of 17 α -ethinyl estradiol, bisphenol A and phenanthrene to different size fractions of soil and sediment [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(5): 577-583.
- [145] Sun K, Keiluweit M, Kleber M, Pan Z, Xing B. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9897-9903.
- [146] Teixidó M, Pignatello J J, Beltrán J L, Granados M, Peccia J. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10020-10027.
- [147] Tomaszewski J E, Luthy R G. Field deployment of polyethylene devices to measure PCB concentrations in pore water of contaminated sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16): 6086-6091.

- [148] Trubetskaya O, Reznikova O, Afanas'eva G, Markova L, Muranova T, Trubetskoj O. Amino acid distribution in soil humic acids fractionated by tandem size exclusion chromatography polyacrylamide gel electrophoresis [J]. *Environment International*, 1998, 24(5): 573-581.
- [149] Urrestarazu Ramos E, Meijer S N, Vaes W H, Verhaar H J, Hermens J L. Using solid-phase microextraction to determine partition coefficients to humic acids and bioavailable concentrations of hydrophobic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(21): 3430-3435.
- [150] Vaes W H, Urrestarazu Ramos E, Verhaar H J, Seinen W, Hermens J L. Measurement of the free concentration using solid-phase microextraction: Binding to protein [J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(24): 4463-4467.
- [151] Vallée R, Dousset S, Billet D, Benoit M. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(7): 4895-4905.
- [152] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, Chan K, Downie A, Rust J, Joseph S, Cowie A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1-2): 235-246.
- [153] Verbruggen E M, Vaes W H, Parkerton T F, Hermens J L. Polyacrylate-coated SPME fibers as a tool to simulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(2): 324-331.
- [154] Wardle D, Zackrisson O, Nilsson M-C. The charcoal effect in Boreal forests: mechanisms and ecological consequences [J]. *Oecologia*, 1998, 115(3): 419-426.
- [155] Weber W J, Kim S H, Johnson M D. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(16): 3625-3634.
- [156] Werner D, Ghosh U, Luthy R G. Modeling polychlorinated biphenyl mass transfer after amendment of contaminated sediment with activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(13): 4211-4218.
- [157] Werner D, Hale S E, Ghosh U, Luthy R G. Polychlorinated biphenyl sorption and availability in field-contaminated sediments† [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 44(8): 2809-2815.
- [158] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, Wert E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6649-6663.
- [159] Woolf D, Amonette J E, Street-Perrott F A, Lehmann J, Joseph S. Sustainable biochar to mitigate global climate change [J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 56.
- [160] Xie M, Yang Z-Y, Bao L-J, Zeng E Y. Equilibrium and kinetic solid-phase microextraction determination of the partition coefficients between polychlorinated biphenyl congeners and dissolved humic acid [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(21): 4553-4559.
- [161] Xu Y, Luo F, Pal A, Gin K Y-H, Reinhard M. Occurrence of emerging organic contaminants in a

- tropical urban catchment in Singapore [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(7): 963-969.
- [162] Yang X-B, Ying G-G, Kookana R S. Rapid multiresidue determination for currently used pesticides in agricultural drainage waters and soils using gas chromatography–mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2010, 45(2): 152-161.
- [163] Yang X, Ying G, Peng P, Wang L, Zhao J, Zhang L, Yuan P, He H. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(13): 7915-7921.
- [164] Yang Z-Y, Zeng E Y, Xia H, Wang J-Z, Mai B-X, Maruya K A. Application of a static solid-phase microextraction procedure combined with liquid–liquid extraction to determine poly (dimethyl) siloxane–water partition coefficients for selected polychlorinated biphenyls [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1116(1): 240-247.
- [165] You J, Pehkonen S, Landrum P F, Lydy M J. Desorption of hydrophobic compounds from laboratory-spiked sediments measured by Tenax absorbent and matrix solid-phase microextraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5672-5678.
- [166] Zhang G, Zhang Q, Sun K, Liu X, Zheng W, Zhao Y. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2594-2601.
- [167] Zhang J, Shi B, Li T, Wang D. Adsorption of methyl parathion on PAC from natural waters: the effect of NOM on adsorption capacity and kinetics [J]. *Adsorption*, 2013, 19(1): 91-99.
- [168] Zhang Q L, Lin Y, Chen X, Gao N Y. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(3): 671-678.
- [169] Zhu D, Pignatello J J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2033-2041.
- [170] Zhu H, Aitken M D. Surfactant-enhanced desorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7260-7265.
- [171] Zietzschmann F, Altmann J, Ruhl A S, Dünbnier U, Dommisch I, Sperlich A, Meinel F, Jekel M. Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics [J]. *Water research*, 2014, 56: 48-55.
- [172] 胡霞林, 刘景富, 卢士燕, 江桂斌. 环境污染物的自由溶解态浓度与生物有效性 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 514-522.
- [173] 黄悯嘉, 游静, 梁冰, 欧庆瑜. 固相微萃取的涂层进展 [J]. *色谱*, 2001, 19(4): 314-318.
- [174] 孙广大. 九龙江河口及厦门西海域水环境中 103 种农药污染状况及其初步风险评价 [J]. [硕士学位论文]. 厦门大学 2009.
- [175] 徐建, 钟霞, 王平, 汪磊, 董军兴, 戴树桂. 利用半透膜被动采样技术监测黄河兰州段典型有机污染物 [J]. *生态环境*, 2006, 15(3): 481-485.
- [176] 张甫平. 农药使用存在的主要问题及对策探讨 [J]. *农药市场信息*, 2006, 5: 1-6.

-
- [177] 张婧怡, 石宝友, 解建坤, 袁宏林, 王东升. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响 [J]. 环境科学, 2011, 32(2): 495-500.

致 谢

光阴似箭，转眼间，三年的研究生生涯已经接近尾声，我将踏上一段新的征程。回首在北京这段求学的生涯，无论是从求学层面还是从精神生活层面，我收获了很多。在这期间曾经有欢笑，有汗水，成功过，也失败过。在这里，真诚的向培育我的中国农业科学院研究生院和植物保护研究所表示感谢。向每一位关心、帮助我的老师、同学、亲人和朋友表示衷心的感谢。

感谢郑永权研究员对我学业上和生活上的指导和关心，三年前是您给了我在中国农业科学院扬帆起航的机会，让我有幸进入农药残留和环境行为课题组这个温暖向上的大家庭。郑老师渊博的知识、严谨的治学态度，严于律己的作风以及对农药学科高瞻远瞩的视野，令我深感敬佩，并使我终身受益。郑老师明德格物、乐观豁达的处世哲学对我产生了极其深远的影响。在这里向郑老师致以最崇高的敬意和由衷的感谢！

感谢我的导师刘新刚研究员，在这三年学习期间，刘老师无论是在学习还是在生活上都给予了我无微不至的指导和关怀。刘老师在科研上具有敏锐的洞察力、开阔的科研思路、忘我的工作精神，导师宽广的胸襟、平易近人和宽以待人的作风深深的影响着我。在我迷茫时刘老师指导我；在我停而不前时，刘老师点醒我；在我受挫时，刘老师鼓励我。在刘老师尽心的培养下，才使得天资鲁钝的我得以完成学业。在这里对刘老师给予我的关怀深表感谢！

感谢董丰收老师、徐军老师和吴小虎老师。在试验的开展过程中，你们给予了我宝贵的意见。承蒙三位老师在这三年的时间里对我的指导和帮助，才使我的实验顺利开展，在这里，向你们表示诚挚的感谢。

感谢德国亥姆霍兹环境研究中心的 Satoshi Endo 博士和温州大学的黄辉林博士对我实验的帮助和指导。

虽然程有普老师、李远播师兄、孔志强师兄、田迎迎师姐、李敏敏师姐、梁旭阳师兄和韩永涛师兄已经毕业离校，但是刚进实验室时他们对我热心的帮助和指导使我在最快时间里融入了这个大的家庭并顺利地开展实验。

感谢朱玉龙师兄、徐汉卿师兄、刘娜师姐、贺敏师姐、于洋师兄对我实验开展提供的建议和指导。感谢陶燕、赵欢欢、陈增龙的陪伴和守候，感谢胡明锋、潘兴鲁、陈茜茜、鞠超、朱峰、田发军、王平平、李尧、程志鹏、田春燕、刘爽、王小娜、陈凯颖、王明等师弟师妹给予我的帮助。感谢马宁、陈超、胡浩、佟南、张竞戈、杨云等在平时给予我的照顾。感谢我的同学刘鹏飞、钟丰、张佩、张肖肖、刘丹凤、杨利娟、张靖、刘亚静、沈锦、张兰祥、司伟杰等，谢谢能与你们同舟共济，共同愉快地度过研究生三年。

感谢大型仪器室的王涛老师在测定样品过程中给予的指导和帮助！

感谢我的朋友汪梅子、徐莉、位丹丹、赵琬玉、裴宋雨、李欢、晁军燕等，谢谢你们陪我走过一段又一段的人生，携手共度一个又一个黄昏，因为有你们始终的陪伴，我的生活不再孤单！

感谢我的家人多年以来对我的教育和爱护，特别感谢我的父母和我的男朋友王关红一直以来对我的理解、爱护、鼓励和支持！祝愿我亲爱的家人们幸福、安康！

感谢本论文的各位评审和答辩专家们，你们对本论文所提出的宝贵的建议使我的论文有了极

大的提高!

谨以此文献给所有关心、鼓励、支持和帮助过我的老师、同学、朋友和亲人们!

李莎莎

2015年6月于北京

作者简介

李莎莎，女，汉族，1988年10月出生，河南汤阴。2012年毕业于河南农业大学制药工程专业，获得工学学士学位；于2012年9月进入中国农业科学院植物保护研究所攻读农药学硕士学位。在硕士期间，主要从事农药残留分析和生物有效性等相关的研究，参与并完成了多项农药残留田间试验，参与了国家科学自然科学基金项目的研究，参加了农业部药检所的农药残留检测能力考核。2014年6月参加了全球食品安全可持续合作研究国际研讨会（北京）、同年8月参加了全国农药残留技术交流会（成都），同年11月参加了中国植物保护学会2014年学术年会并做口头报告：“活性炭和生物炭对沉积物中氟虫腈自由溶解态浓度的影响”（厦门）。

发表论文情况：

1. S. Li, X. Liu*, Y. Zhu, F. Dong, J. Xu, M. Li, Y. Zheng*, A statistical approach to determine fluxapyroxad and its three metabolites in soils, sediment and sludge based on a combination of chemometric tools and a modified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method. *Journal of Chromatography A*, 1358 (2014) 46–51. (IF=4.258)

2. S. Li, X. Liu*, C. Chen, F. Dong, J. Xu, Y. Zheng, Degradation of fluxapyroxad in soils and water/sediment systems under aerobic or anaerobic conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. (In press) doi: 10.1007_s00128-015-1556-y. (IF=1.216)

3. S. Li, X. Liu*, F. Dong, J. Xu, H Xu, M. Hu, Y. Zheng, Chemometric-assisted QuEChERS extraction method for the residual analysis of thiacloprid, spirotetramat and spirotetramat's four metabolites in pepper: Application of their dissipation patterns. *Food Chemistry*. (minor revision) (IF=3.259)

4. S. Li, X. Liu*, F. Dong, J. Xu, H Xu, M. Hu, Y. Zheng, Evaluation of biochars for reducing the availability of fipronil and ethiprole in sediments. *Bioresource Technology* (submitting) (IF=5.039)

5. S. Li, et al. Using polyacrylate-coated SPME fibers to quantify sorption of fipronil and ethiprole to activated carbon. (writing)

6. Hu M, Liu X*, Dong F, J. Xu, S. Li, H. Xu, Y. Zheng*. Determination of ametoctradin residue in fruits and vegetables by modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method using ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Food chemistry*, 2015, 175: 395-400.

专利:

8. 刘新刚, 郑永权, 李莎莎, 董丰收, 徐军, 吴小虎
一种利用生物炭修复氟虫腈和/或乙虫腈污染沉积物及其检测方法。
申请号: 201510118082.4

获奖情况:

1. 2014 年获得研究生国家奖学金
2. 2014 年获得“大北农”励志助学金