

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第8卷 第5期

Vol.8 No.5

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

5
2014

目次

水污染防治

新型碳源驯化的SRB去除酸性矿山废水中SO ₄ ²⁻ 最佳反应条件	肖利萍	汪兵兵	魏芳	裴格(1705)				
粉煤灰砖块对磷酸盐的吸附特性	刘超	杨永哲	宛娜	(1711)				
木屑黄原酸盐对双离子体系中铜镍的吸附	夏璐	胡伊旭	张博涵	李国磊(1718)				
孔径对微孔曝气充氧性能的影响	庄健	王洪臣	齐鲁	刘国华	李小冬	龙海涛(1723)		
改进型生物质阴离子交换纤维制备及吸附性能	陈卓	许丹	张敏	夏世斌(1727)				
复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷	代娟	刘洋	熊佰炼	张进忠(1732)				
溴酸钾对二茂铁(Fe)非均相Fenton效能的影响	王倩	田森林	宁平	(1739)				
Fenton-超声联合处理金刚烷胺制药废水	樊杰	曾萍	张盼月	宋永会	李东一	(1744)		
Vis/Co-TiO ₂ /KHSO ₃ 体系Fenton-光催化协同降解苯酚	陈晴空	谢志刚	吉芳英	郭倩	刘亭役	徐璇(1749)		
不同Ca/P比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响	赵亚丽	宋永会	钱锋	程建光	梁慧	(1755)		
“控源-截污-资源化”模式处理面源污染	汤爱萍	王金保	李爽	(1761)				
藻类吸附剂对六价铬的吸附特性	王岩	代群威	陈国华	高超	王先念	(1769)		
改性花生壳对Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的吸附机理	雷娟	易筱筠	杨琛	卢桂宁	党志	(1775)		
骨炭对Pb(Ⅱ)的吸附特性	张金利	刘大伟	杨庆	(1784)				
吸附剂浓度对Zn(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)在高岭土上吸附的影响	郭亚利	严锦根	侯万国	(1791)				
US/Zn ⁰ 体系降解水中的对硝基苯甲酸	宋亚丽	张光明	常爱敏	王丽	宗栋良	(1797)		
活性污泥法处理炼油碱渣废水	阎辉	张大涌	李志娟	宿新泰	牛春革	(1802)		
微波活化过硫酸钾深度处理印染废水	赵琪	赵哲颖	谭德俊	陈泉源	(1807)			
氧化石墨烯/Fe ₃ O ₄ 磁性纳米材料固定辣根过氧化物酶及其降解酚类物质	常青	黄佳	江国栋	唐和清	德力黑	(1812)		
5种植物材料的水解释碳性能及反硝化效率	钟胜强	杨扬	陶然	李丽	张敏	赵建成(1817)		
氨基修饰介孔分子筛SBA-15对水中Pb ²⁺ 吸附性能	魏建文	韦真周	廖雷	赵淞盛	王敦球	(1825)		
三乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备的高吸水树脂对重金属的吸附	李国玉	司马义	努尔拉	(1831)				
铁盐絮凝+MBR处理钨冶炼含砷含氮废水	钟常明	王汝胜	吴昆泽	余夏静	(1840)			
菖蒲和空心菜在处理微污染河水潜流人工湿地中的应用	黄磊	张绍博	鲁言言	杜刚	高旭	(1845)		
生物沸石球强化吸附氨氮废水的动力学研究	唐海	沙俊鹏	赵翔	(1851)				
磁性膨润土的制备、表征及类Fenton催化降解橙黄Ⅱ	王光华	万栋	李文兵	鲁云洲	陈坤	(1857)		
含吡啶有机废水物化预处理工艺	徐之寅	刘志英	陆雪梅	徐炎华	(1863)			
混凝-膜组合工艺处理水产养殖废水	陈强	黎中宝	陈明岭	(1869)				
纳滤工艺去除水中微量内分泌干扰物	沈智育	沈耀良	郭海娟	(1877)				
水中柴油污染物的微生物降解及其动力学	闫雪	夏巧华	姜洪吉	丁金城	卢杰	(1883)		
河流型水源地源水典型氯化消毒副产物及其前体物的强化去除工艺	黄辉	孙瑞林	程志鹏	费相琴	韦长梅	徐继明(1888)		
填料表面亲水改性对MBBR处理船舶生活污水的影响	杨东方	齐巍	苏荣欣	何志敏	(1895)			
活性焦对水中汞的吸附性能	李志超	兰华春	武利园	刘会娟	曲久辉	(1899)		
聚甲亚胺酰胺树脂对水中Cu ²⁺ 的吸附	李青彬	冯云晓	程永华	(1906)				
磁性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的吸附脱色	丁小惠	王榕	刘燕	张延宗	邓仕槐	杨刚	沈飞	(1911)
石英砂滤料表面润湿改性	包彩霞	常青	未碧贵	(1915)				
EGSB反应器处理焦化废水的颗粒污泥反应动力学研究	汪艳霞	董春娟	耿昭宇	翟伟	(1921)			
微生物絮凝剂的制备及其对城市污水厂污泥的脱水	张峰	尹华	叶锦韶	彭辉	杨思敏	刘京	(1927)	
牡蛎壳生物滤池处理含盐污水中的硝化特性	彭义亮	熊小京	郑天凌	黄凌风	(1933)			
控氧生物膜系统对微污染水体的脱氮性能	张华	何闪英	(1939)					
4A沸石分子筛处理中低浓度氨氮废水	桂花	谭伟	李彬	白梅	杨敏	王红斌	(1944)	

短程硝化处理炼油催化剂废水	赵小晶	胡 奇	陈 扬	胡威夷	周 戈	袁 青	高大文(1951)	
表面活性剂强化抽出处理含水层中 DNAPL 污染物的去除特征								
.....	伍 斌	杨 宾	李慧颖	杜晓明	杜 平	房吉敦	郭观林	李发生(1956)
宝钢焦化废水处理脱氮研究与实践			金学文	李恩超	吕树光	邱兆富	杨 帆	(1965)
载钴活性焦对 As(V) 的吸附性能与去除效果						周 宁	彭先佳	(1970)
固定化白腐真菌处理含酚废水						樊鹏跃	崔建国	贾 贺(1977)
铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究						商丹红	包 敏	(1982)
微生物制剂强化 SBR 处理系统					刘 珍	黄瑞敏	何杰财	(1987)
颗粒物粒径和有机物分子量对超滤膜污染的影响		王红雨	齐 鲁	陈 杰	陈 清		李圭白	(1993)
固定化菌藻微球的制备、表征及其对富营养化湖水的修复		郑 佩	陈芳艳	唐玉斌	盛建国		成小锋	(1999)
进水碳负荷浓度对垂直潜流式人工湿地中植物根系微生物动态的影响		程 璞	张 慧	陈 健				(2006)

大 气 污 染 防 治

PPS 滤布对柴油机排放 PM 的过滤效率.....	闫 妍	孟忠伟	陈 鹏	李 路(2013)	
燃煤工业锅炉 PM2.5 排放规律	尹连庆	殷春肖	赵浩宁	徐 铮(2020)	
优化的甘蔗皮渣吸附居室甲醛			陈 莉	窦 婵(2025)	
改进钒基 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能	石晓燕	丁世鹏	贺 泓	刘汉强	路光杰(2031)
二次活化活性炭纤维吸附回收二氯甲烷		李香燕	赵 轩	刘晓光	赵海猛(2035)
泡沫镍负载改性 TiO ₂ 降解甲醛				马云飞	陈宗家(2040)
锡冶炼含砷烟尘低温陶瓷固化技术	罗中秋	周元康	张召述	周新涛	夏举佩(2045)

固 体 废 物 处 置

长期保藏对厌氧氨氧化污泥脱氮性能的影响	袁 怡	黄 勇	李 祥	郑宇慧	潘 杨	李 勇	李大鹏(2051)
pH 值对烧结砖中重金属释放的影响		田梦莹	杨玉飞	黄启飞	张增强	何 洁	于泓锦(2057)
超声破解污泥上清液对 A ² O 工艺脱氮除磷和微生物群落结构的影响		刘亚利	袁一星	李 欣	詹技灵	杜茂安	吴晨光(2063)
废旧冰箱拆解聚氨酯泡沫塑料制备 PU/PP 复合材料				兰永辉	方益民	杨文清	吴吉权(2068)
剩余污泥催化剂的制备及其脱色性能				孟冠华	孙 曼	刘宝河	张 俊(2073)
添加牛粪对蚯蚓处理污泥的影响						姜宇蛟	朱静平(2079)
回转窑式纯氧熔融焚烧垃圾技术研究						何雪鸿	阎维平(2085)
垃圾堆体固有渗透与孔隙度协同演化特征实验研究				易 富	许 越	刘 磊	田 宇(2091)
废旧混凝土用作水泥稳定基层的实验研究		杨 俊	黎新春	陈峻松	谭 渊	胡圣列	钟 颂(2097)

土 壤 污 染 防 治

复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究									
.....	韩莎莎	柳婧	赵焯	呼丽娟	徐东昱	胡存智	鄢文聚	李天杰	(2104)

环 境 生 物 技 术

新型微生物菌剂对垃圾渗滤液的除臭效果	徐 锐	唐 昊	文 娅	曹爱新	赵国柱	周传斌(2110)
一株耐铬不动杆菌对十二烷基硫酸钠的降解特性		关向杰	杨海君	黄水娥	贺强礼	狄 准(2117)

环 境 监 测 与 评 价

毒性微生物传感器的研制及应用				王晓辉	王会玲	白志辉(2124)
百菌清农药残留的 SPE-GC 检测	王天丽	刘天成	李 彬	谭 伟	杨 敏	王红斌(2129)
循环流化床锅炉燃煤技术热电厂生命周期评价		李 娇	张 芸	邵 帅	隋秀文	张晓旭(2133)

相 关 研 究

砷离子印迹聚合物的制备及性能评价		宋 卓	冯 流	张添俞(2141)
生物降解实验中的接种物标准化研究		杨 婧	陈晓倩	殷浩文(2146)

CONTENTS

Optimum reaction conditions for removing sulfate in acid mine drainage by SRB domesticated with new organic carbon sources	Xiao Liping Wang Bingbing Wei Fang Pei Ge(1705)
Adsorptive characteristics of fly ash blocks to phosphate	Liu Chao Yang Yongzhe Wan Na(1711)
Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} in dual ion system by sawdust xanthate	Xia Lu Hu Yixi Zhang Bohan Li Guolei(1718)
Effects of pore diameter on oxygenation performance in fine pore aeration	Zhuang Jian Wang Hongchen Qi Lu Liu Guohua Li Xiaodong Long Haitao(1723)
Preparation and adsorption properties of improved anion exchange fiber from biomass	Chen Zhuo Xu Dan Zhang Min Xia Shibin(1727)
Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by composite modified sepiolite	Dai Juan Liu Yang Xiong Bailian Zhang Jinzhong(1732)
Effect of potassium bromate on efficiency of heterogeneous Fenton catalyzed by ferrocene	Wang Qian Tian Senlin Ning Ping(1739)
Treatment of wastewater from amantadine production by Fenton-ultrasound process	Fan Jie Zeng Ping Zhang Panyue Song Yonghui Li Dongyi(1744)
Synergistic effect of Fenton-photocatalysis through degradation of phenol by $\text{Vis/Co-TiO}_2/\text{KHSO}_5$ reaction system	Chen Qingkong Xie Zhigang Ji Fangying Guo Qian Liu Tingyi Xu Xuan(1749)
Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery	Zhao Yali Song Yonghui Qian Feng Cheng Jianguang Liang Hui(1755)
Integrated mode of source controlling-wastewater intercepting-recycling for rural non-point source pollution	Tang Aiping Wan Jinbao Li Shuang(1761)
Cr (VI) adsorption characteristic of alga adsorbent	Wang Yan Dai Qunwei Chen Guohua Gao Chao Wang Xiannian(1769)
Adsorption mechanism of modified peanut shell to Cd (II) and Pb (II)	Lei Juan Yi Xiaoyun Yang Chen Lu Guining Dang Zhi(1775)
Adsorption behaviors of bone char to heavy metal Pb(II)	Zhang Jinli Liu Dawei Yang Qing(1784)
Effect of sorbent concentration on Zn(II) and Cd(II) adsorption on kaolinite	Guo Yali Yan Jingen Hou Wanguo(1791)
Degradation of p-nitrobenzoic acid by US/Zn^0 system	Song Yali Zhang Guangming Chang Aimin Wang Li Zong Dongliang(1797)
Treatment of refining alkaline residue wastewater by an activated sludge method	Yan Hui Zhang Dayong Li Zhijuan Su Xintai Niu Chunge(1802)
Tertiary treatment of dyeing wastewater with microwave activated potassium persulfate	Zhao Qi Zhao Zheyang Tan Dejun Chen Quanyuan(1807)
Immobilization of horseradish peroxidase onto graphene oxide/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and its use for degradation of phenols	Chang Qing Huang Jia Jiang Guodong Tang Heqing De Lihei(1812)
Carbon releasing characteristics and denitrification effects of five plant materials	Zhong Shengqiang Yang Yang Tao Ran Li Li Zhang Min Zhao Jiancheng(1817)
Aqueous Pb(II) removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15	Wei Jianwen Wei Zhenzhou Liao Lei Zhao Songsheng Wang Dunqiu(1825)
Heavy metal adsorption of superabsorbent polymer absorbents using three glycol dimethyl acrylate as crosslinking agent	Li Guoyu Ismayil Nurulla(1831)
Treatment of tungsten smelting wastewater containing arsenic and ammonia nitrogen by ferric salt flocculation + MBR	Zhong Changming Wang Rusheng Wu Kunze Yu Xiajing(1840)
Application of <i>Acorus calamus</i> and <i>Ipomoea aquatica</i> planted in subsurface horizontal flow constructed wetlands purifying slightly polluted river water	Huang Lei Zhang Shaobo Lu Yanyan Du Gang Gao Xu(1845)
Kinetic study of adsorption enhancement on ammonia nitrogen wastewater by biological zeolite ball	Tang Hai Sha Junpeng Zhao Xiang(1851)
Synthesis, characterization and Fenton-like degradation for Orange II of magnetic bentonite	Wang Guanghua Wan Dong Li Wenbing Lu Yunzhou Chen Kun(1857)
Pretreatment process of organic wastewater containing pyridines	Xu Zhiyin Liu Zhiying Lu Xuemei Xu Yanhua(1863)
Aquacultural wastewater treatment by coagulation-membrane filtration combination process	Chen Qiang Li Zhongbao Chen Mingling(1869)
Removal of trace endocrine disruptors from polluted water with nanofiltration process	Shen Zhiyu Shen Yaoliang Guo Haijuan(1877)
Biodegradation and kinetics of diesel pollutants in water	Yan Xue Xia Qiaohua Jiang Hongji Ding Jincheng Lu Jie(1883)
Enhanced processes for removal of typical chlorinated disinfection by-products and their precursors from river-type water source	Huang Hui Sun Ruilin Cheng Zhipeng Fei Xiangqin Wei Changmei Xu Jiming(1888)
Effect of carriers' hydrophilicity on treatment of wastewater from ship by moving bed biofilm reactor	Yang Dongfang Qi Wei Su Rongxin He Zhimin(1895)
Adsorptive behaviors of activated coke towards aquatic mercury	Li Zhichao Lan Huachun Wu Liyuan Liu Huijuan Qu Jiuhui(1899)
Adsorption of copper(II) from aqueous by polyazomethineamides	Li Qingbin Feng Yunxiao Cheng Yonghua(1906)
Decolorization of wastewater containing methyl orange by adsorption of magnetic exfoliated graphite	Ding Xiaohui Wang Rong Liu Yan Zhang Yanzong Deng Shihuai Yang Gang Shen Fei(1911)
Surface modification of quartz sand filter for wetting property	Bao Caixia Chang Qing Wei Bigui(1915)
Kinetics research of granules in EGSB reactor treating coking wastewater	Wang Yanxia Dong Chunjuan Geng Zhaoyu Zhai Wei(1921)

Microbial flocculant preperation and its application in dewatering of sewage treatment plant sludge	Zhang Feng Yin Hua Ye Jinshao Peng Hui Yang Simin Liu Jing(1927)
Nitrification of saline sewage using oyster shell packing biofilter	Peng Yiliang Xiong Xiaojing Zheng Tianling Huang Lingfeng(1933)
Nitrogen-removal ability of oxygen controlled biofilm system for micro-polluted water	Zhang Hua He Shanying(1939)
Removal ammonia-nitrogen from medium-low concentration wastewater by 4A zeolite molecular sieve	Gui Hua Tan Wei Li Bin Bai Mei Yang Min Wang Hongbin(1944)
Treatment of catalyst wastewater with shortcut nitrification-denitrification in a sequencing batch reactor	Zhao Xiaojing Hu Qi Chen Yang Hu Weiyei Zhou Ge Yuan Qing Gao Dawen(1951)
Removal characteristic of DNAPL contaminants in surfactant enhanced equifer remediation	Wu Bin Yang Bin Li Huiying Du Xiaoming Du Ping Fang Jidun Guo Guanlin Li Fasheng(1956)
Research and practice for total nitrogen removal in Baosteel coking wastewater treatment	Jin Xuewen Li Enchao Lü Shuguang Qiu ZhaoFu Yang Fan(1965)
Sorption properties and removal effect of As(V) on activated coke-supported Co	Zhou Ning Peng Xianjia(1970)
Treatment of phenol-containing wastewater using immobilized white rot fungi	Fan Pengyue Cui Jianguo Jia He(1977)
Study on kinetics and thermodynamics for phosphate in aqueous solution adsorption onto iron-modified bentonite	Shang Danhong Bao Min(1982)
Bio-augmentation of SBR with microbial agent	Liu Zhen Huang Ruimin He Jiecai(1987)
Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment	Wang Hongyu Qi Lu Chen Jie Chen Qing Li Guibai(1993)
Preparation, characterization of immobilized bacteria-algae microspheres and bioremediation of eutrophic lake water	Zheng Pei Chen Fangyan Tang Yubin Sheng Jianguo Cheng Xiaofeng(1999)
Effects of influent carbon loading on rhizosphere microbial diversity in vertical subsurface-flow constructed wetland	Cheng Pu Zhang Hui Chen Jian(2006)
Filtration efficiency of PPS fabric for trapping diesel engine emitted PM	Yan Yan Meng Zhongwei Chen Peng Li Lu(2013)
Regular pattern of PM2.5 emission from coal-fired industrial boilers	Yin Lianqing Yin Chunxiao Zhao Haoning Xu Zheng(2020)
Adsorption of formlddehyde in living room by optimized sugarcane skin	Chen Li Dou Chan(2025)
Improvement of alkali resistance of vanadium-titanic-based catalysts for selective catalytic reduction of NO _x by NH ₃	Shi Xiaoyan Ding Shipeng He Hong Liu Hanqiang Lu Guangjie(2031)
Secondary activation of activated carbon fiber and its adsorption capability to dichloromethane	Li Xiangyan Zhao Xuan Liu Xiaoguang Zhao Haimeng(2035)
Photocatalysis of formaldehyde with porous nickel mesh loaded with modified TiO ₂	Ma Yunfei Chen Zhongjia(2040)
Solidification/stabilization of arsenic-bearing fly ash from a tin refining process with chemically bonded ceramics cement	Luo Zhongqiu Zhou Yuankang Zhang Zhaoshu Zhou Xintao Xia Jupei(2045)
Influence of long-term preservation on nitrogen removal capabilities of ANAMMOX sludge	Yuan Yi Huang Yong Li Xiang Zhen Yuhui Pan Yang Li Yong Li Dapeng(2051)
Effects of pH on release of heavy metal in sintered brick ...	Tian Mengying Yang Yufei Huang Qifei Zhang Zengqiang He Jie Yu Hongjin(2057)
Effects of ultrasonic-disintegrated sludge supernatant on nutrient removal performances and microbial community structure in A ² O process	Liu Yali Yuan Yixing Li Xin Zhan Jiling Du Maoan Wu Chenguang(2063)
PU/PP composite material fabricating from polyurethane foam of scrap refrigerator	Lan Yonghui Fang Yimin Yang Wenqing Wu Jiquan(2068)
Preparation and decoloring performance of catalyst from excess sludge	Meng Guanhua Sun Man Liu Baohe Zhang Jun(2073)
Influence of cow dung addition on sewage sludge treatment by earthworms	Jiang Yujiao Zhu Jingping(2079)
Pure oxygen melting incineration technology of municipal solid waste in rotory kiln	He Xuehong Yan Weiping(2085)
Experimental study on synergetic characteristics of intrinsic permeability and porosity of landfill piles	Yi Fu Xu Yue Liu Lei Tian Yu(2091)
Experimental study on waste concrete used as cement stabilized base	Yang Jun Li Xinchun Chen Junsong Tan Yuan Hu Shenglie Zhong Song(2097)
Simulation study on sorption and fixation of composite nanomaterial to heavy metal ions in soil	Han Shasha Liu Jing Zhao Ye Hu Lijuan Xu Dongyu Hu Cunzhi Yun Wenju Li Tianjie(2104)
Effect of odor removal form refuse leachate treating by a new microbial agent	Xu Rui Tang Hao Wen Ya Cao Aixin Zhao Guozhu Zhou Chuanbin(2110)
Degradation characteristics of sodium dodecyl sulfate by a chromium resistant <i>Acinetobacter</i> strain	Guan Xiangjie Yang Haijun Huang Shuie He Qiangli Di Zhun(2117)
Research and application of toxic microbial sensor	Wang Xiaohui Wang Huiling Bai Zhihui(2124)
Determination of chlorothalonil pesticide residues by SPE-GC	Wang Tianli Liu Tiancheng Li Bin Tan Wei Yang Min Wang Hongbin(2129)
Life cycle assessment of thermal power plant based on circulating fluidized bed combustion technology	Li Jiao Zhang Yun Shao Shuai Sui Xiuwen Zhang Xiaoxu(2133)
Synthesis and performance evaluation of As(III)-ion-imprinted polymer	Song Zhuo Feng Liu Zhang Tianyu(2141)
Study of inoculum standardization for biodegradation test	Yang Jing Chen Xiaoqian Yin Haowen(2146)

百菌清农药残留的 SPE-GC 检测

王天丽 刘天成 李彬 谭伟 杨敏 王红斌*

(云南民族大学化学与生物技术学院,民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室,昆明 650500)

摘要 对环境水样中百菌清农药残留进行了 SPE-GC 分析方法研究。环境水样通过 Florisil 柱富集、净化,3 mL 乙酸乙酯洗脱,GC-ECD 进行分析检测。实验表明,百菌清农药残留在 0.01 ~ 10 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数为 0.9993。外标法定量,检出限为 0.0035 mg/L,对实际水样进行加标回收,回收率范围在 93.47% ~ 100.14% 之间,6 次重复测定相对标准偏差在 3.97% ~ 4.96% 之间,并将方法应用于周边环境地表水的检测。该方法具有简便,快速,准确,灵敏度高等特点,能满足环境水样中农药残留分析要求。

关键词 固相萃取 农药残留 水环境 检测

中图分类号 X839.2 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)05-2129-04

Determination of chlorothalonil pesticide residues by SPE-GC

Wang Tianli Liu Tiancheng Li Bin Tan Wei Yang Min Wang Hongbin

(Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650500, China)

Abstract The analytical method of chlorothalonil pesticides residues in environmental water samples were studied by SPE-GC. The environmental water samples were enriched and purified by Florisil column, eluted of 3 ml ethyl acetate, analyzed and detected by GC-ECD. The result showed that the linear relationship of chlorothalonil pesticides residues was well in 0.01 ~ 10 mg/L ranges, correlation coefficients was 0.9993. Quantified by external standard, the detection limit was in 0.0035 mg/L. The standards were spiked into the actual water samples, and the average recoveries ranged from 93.47% to 100.14%. The relative standard deviations ($n = 6$) were in the range of 3.97% to 10.83%. The actual detections were done to surface water of surrounding environment. The method is simple, rapid, accurate and high sensitivity, and it satisfied the requirements on analysis of pesticide residues in environmental water samples.

Key words SPE; pesticides residues; water environment; determination

百菌清(chlorothalonil) $C_8Cl_4N_2$, 是一种高效、低毒、低残留、广谱型的非内吸收杀菌剂农药,主要起保护作用和对一些病害的治疗作用^[1]。现在主要用于真菌引起的瓜果类经济作物病害的防治,森林霉病的防治,水稻、甘蔗和茶叶的杀菌及皮革防霉、水果保鲜等^[2,3]。但它随着雨水冲洗而进入地表水体环境,对生态环境存在一定的风险^[4]。

水环境中百菌清的测定方法主要有液相色谱法^[5]、气相色谱法^[6]和色谱-质谱法^[7]等,气相色谱法由于其操作简单快速、高选择性、高灵敏度等优点,成为目前测定分析百菌清含量应用最多的一种方法。样品前处理选择中,国标方法主要有液液萃取和固相萃取 2 种,液液萃取溶剂用量大,对环境影响严重,而固相萃取技术集样品富集和净化于一身,具有溶剂使用量少、回收率高、重现性好、可批量处

理等优点,引起了人们的广泛关注^[8],目前,固相萃取已广泛应用于水果、蔬菜及食品中农药残留的分析^[9]。本研究建立了 Florisil 固相萃取残留农药,GC-ECD 测定水环境中百菌清的分析方法,并对实验条件进行了优化,同时对周边环境地表水样进行了检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器:气相色谱仪(Thermo Scientific 公司)配有

基金项目:云南省应用基础研究项目(2013FZ078)

收稿日期:2013-07-03; 修订日期:2013-07-17

作者简介:王天丽(1988~),女,硕士研究生,主要从事环境分离分析研究工作。E-mail:897556102@qq.com

* 通讯联系人,E-mail:wanghb2152@126.com

ECD 检测器,N-1100 型真空旋转蒸发器,Florisil 固相萃取小柱(500 mg/6 mL)。

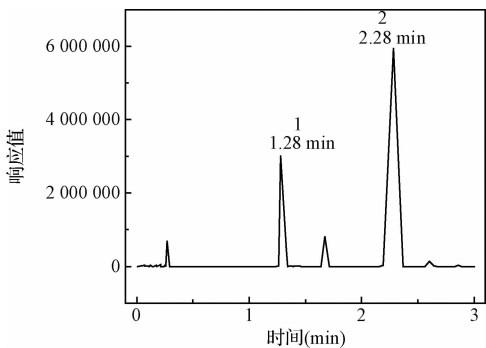
试剂:乙酸乙酯、甲苯、正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。百菌清(98.2%)由国家农药质量监督检测中心提供。

1.2 样品前处理

取 10 mL 水样过用 6 mL 乙酸乙酯活化过的 Florisil 小柱,待水样流尽,用真空抽滤 2 min,使百菌清富集在 Florisil 小柱上,然后取 3 mL 乙酸乙酯洗脱,收集洗脱液于烧杯内,通过无水硫酸钠小柱、并过滤膜,将滤液收集液于旋转蒸发仪中进行浓缩,用 1 mL 甲苯定容。

1.3 色谱条件

TR-5 型毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),载气(高纯 N₂,99.999%)流速:1.5 mL/min;恒流;尾吹(高纯 N₂):30 mL/min,分流进样,分流比:80:1,进样口温度:230℃,柱温:230℃,恒温,ECD 检测器温度:300℃,进样量:2 uL。



1. 甲苯; 2. 百菌清

图 1 百菌清色谱图

Fig. 1 Chromatogram of chlorothalonil

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件的优化

2.1.1 固相萃取小柱的选择

根据文献报道^[10-15],实验选择了 Florisil、氨基、石墨碳化氨基和 TPS 4 种类型的小柱,进行加标回收实验,百菌清的加标回收情况如表 1 所示。由表 1 中不同固相萃取小柱的回收率数据可以看出,用氨基柱、石墨碳化氨基柱和 TPS 柱 3 种小柱的加标回收率都较低,分别只能达到 65.06%、23.62% 和 40.44%,只有用 Florisil 小柱处理效果较好,加标回收率达到 101.23%,因此本实验选择 Florisil 柱作为固相萃取小柱。

表 1 固相萃取条件优化实验
Table 1 Experiments of optimization of solid-phase extraction

固相萃取优化条件		回收率(%)
固相萃取小柱	Florisil 柱	101.23
	氨基柱	65.06
	石墨碳化氨基柱	23.62
	TPS 柱	40.44
洗脱溶剂	乙酸乙酯	95.34
	甲 苯	55.56
	乙酸乙酯: 正己烷(1:9 V/V)	34.40
	正己烷	30.03
洗脱体积(mL)	2	32.28
	3	96.50
	4	193.18

2.1.2 洗脱溶剂的选择

根据百菌清的极性及 Florisil 固相萃取小柱的性质,选取乙酸乙酯、甲苯、乙酸乙酯-正己烷(1:9, V/V)和正己烷 4 种洗脱剂,进行加标回收实验(加标浓度为 0.5 mg/L)结果见表 1。由表 1 中不同洗脱溶剂的回收率数据可知,用 3 mL 甲苯、乙酸乙酯-正己烷(1:9, V/V)、正己烷洗脱时回收率都较低,分别达到 55.56%、34.40% 和 30.03%,均不符合农残检测要求,只有用乙酸乙酯洗脱时回收率较好,达到 95.34%,符合农残分析要求,因此本实验选择乙酸乙酯作为洗脱溶剂。

2.1.3 洗脱溶剂体积的选择

选取乙酸乙酯 2、3 和 4 mL 进行加标回收实验(加标浓度为 0.5 mg/L),结果如表 1 所示。由表 1 可知,用乙酸乙酯 2 mL 洗脱时回收率较低仅能达到 32.28%,用 4 mL 洗脱时回收率又较高,达到 193.18%,不符合农残分析的要求,用 3 mL 时回收率较好,能达到 96.50%,因此最终用 3 mL 乙酸乙酯进行洗脱实验。

2.2 方法的线性和检出限

配制浓度为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.0、5.0、7.5 和 10.00 mg/L 8 个水平的标准溶液系列,外标法定量,按“1.3”色谱条件进行测定。以浓度(C)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线,得到线性回归方程为: $Y = 575474C + 146844$ 相关系数 $R = 0.9993$ 。

取一定体积标准溶液配制成一定浓度(0.01

mg/L)的 12 份水样,水样经 Florisil 小柱富集后,经过乙酸乙酯洗脱浓缩后,定容至 1 mL 测定,其 12 次测定的平均峰面积为 163 836,标准偏差为 19 035,经过下列计算公式^[16]得到百菌清的检出限为 0.0035 mg/L。

$$C_L = ks \frac{c}{x}$$

(1)

式中: k 为置信因子,一般取 3, s 为样品测定读数的标准偏差,即 12 次测定峰面积的标准偏差, C 为样品含量值,即样品浓度, $\bar{x}$ 为样品测定读数平均值即平均峰面积)得到百菌清的检出限为 0.0035 mg/L。

2.3 方法的添加回收率和精密度

实验采用建立的方法,在已测得结果的实际水样中(所测水样未检出)分别添加低(0.1 mg/L)、中(0.25 mg/L)和高(0.5 mg/L)3 个不同浓度的标准进行加标回收实验,每一个样品重复测定 6 次。得到的添加回收率和精密度如表 2 所示。

表 2 实际水样中百菌清含量加标实验($n=6$)

Table 2 Spiked recoveries of chlorothalonil in environmental water($n=6$)

添加浓度 (mg/L)	0.1	0.25	0.5
实验次数	6	6	6
实际水样本底浓度 (mg/L)	未检出	未检出	未检出
测得平均浓度 (mg/L)	0.09	0.25	0.50
相对标准偏差 (%)	3.97	4.96	4.88
平均回收率 (%)	93.47	100.14	99.45

由表 2 可知,对实际水样进行加标回收实验,回收率范围在 93.47% ~ 100.14% 之间,6 次重复测定精密度在 3.97% ~ 4.96% 之间,符合农残分析要求。

2.4 实际水样的分析

采用建立的方法,检测雨花湖水样、捞鱼河水样、吴家营蔬菜地水样、吴家营果地水样和吴家营鱼塘水样 5 个周边实际环境水样中百菌清的含量,平均测定 6 次,结果显示,吴家营蔬菜地水样中检出百菌清(含量 0.0045 mg/L),这主要是因为百菌清的半衰期长,在水环境中降解较慢,也可能是当地农民使用百菌清防治瓜果类蔬菜的病害,从而检出百菌清。在《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中规定地表水水中百菌清的最高允许浓度为 0.01 mg/L。而本实验检出浓度低于国家标准浓度,也说明水质符合排放要求。

3 结 论

采用固相萃取-气相色谱法测定水中百菌清的含量,测定结果表明加标回收率为 93.47% ~ 100.14%,相对标准偏差为 3.97% ~ 4.96%。百菌清的方法检出限为 0.0035 mg/L。在现有的气相色谱法分析百菌清的研究报道中,较多使用 FID 检测器,由于百菌清在 FID 上响应较低,多使用内标法作定量校准,这就增大了整个操作的复杂程度,也延长了分析时间。与现行的百菌清国标方法 GB/T 5750.9-2006 (9) 对比发现,本方法选用分离效果好、抗干扰性强、准确性高的毛细管柱进行色谱分析,百菌清出峰快,缩短了分析时间,且相对标准偏差小。很多项指标均优于 GB/T 5750.9-2006 (9)。因此,说明该方法检出限低、重现性好、加标回收率高、分析速度快、定量准确,能够很好地满足水质监测的要求,是一种值得广泛推广的检测方法。

参 考 文 献

[1] 陈蓓蓓,吴诗剑,周守毅,等. 气相色谱内标法测定水中百菌清的方法优化. 环境科学导刊, 2009, 28 (4): 101-104
Chen Beibei, Wu Shijian, Zhou Shouyi, et al. Method optimization of determination of chlorothalonil in water by internal standard gas chromatography. Environmental Science Survey, 2009, 28 (4): 101-104 (in Chinese)

[2] 孙福生,董杰. 环境水样中百菌清残留的单滴微萃取-反相液相色谱测定. 分析测试学报, 2009, 28 (7): 863-866
Sun Fusheng, Don Jie. Determination of chorothalonil residue in environmental water samples by single drop microextraction-reverse phase liquid chromatography. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28 (7): 863-866 (in Chinese)

[3] 刘艳,王玫,黄春燕. 水中百菌清的气相色谱测定法. 环境与健康杂志, 2010, 27 (6): 524-525
Liu Yan, Wang Mei, Huang Chunyan. Determination of chlorothalonil in water by gas chromatography. Journal of Environment and Health, 2010, 27 (6): 524-525 (in Chinese)

[4] 向彩红,冯丽清,刘序铭,等. 气相色谱法测定水源水、饮用水中百菌清. 广州化工, 2008, 6 (3): 57-58
Xiang Caihong, Feng Liqing, Liu Xuming, et al. Determination of chlorothalonil in source water and drinking water by gas chromatography. Guangdong Chemical Industry, 2008, 6 (3): 57-58 (in Chinese)

- [5] 卢红伶,徐婉琴. 蚕药熏烟剂中百菌清含量的分析. 蚕桑通报, **2007**, 38(4): 12-14
Lu Hongling, Xu Wanqin. Determination of chlorothalonil content in the smoking agent disinfectant. Bulletin of Sericulture, **2007**, 38(4): 12-14 (in Chinese)
- [6] Huang Yiching, Su Yisong, Munira J. S., et al. New cloud vapor zone (CVZ) coupled headspace solid-phase microextraction technique. Anal. Bioanal. Chem., **2007**, 388(2): 377-383
- [7] Nakamura S., Shigek I. D. Simultaneous determination of 64 pesticides in river water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. Anal. Bioanal. Chem., **2005**, 382(1): 99-107
- [8] 刘宁. 固相萃取-气相色谱法测定水中百菌清、七氯、环氧七氯的含量. 分析测试, **2012**, 18(3): 104-106
Liu Ning. Determination of chlorothalonil, heptachlor and heptachlor epoxide in water by solid phase extraction-gas chromatography. Instrumental Analysis, **2012**, 18(3): 104-106 (in Chinese)
- [9] 马又娥, 刘宝峰. 环境水样中 7 种酰胺类和磺酰脲类除草剂残留检测方法研究. 现代农药, **2011**, 10(4): 44-47
Ma Youe, Liu Baofeng. Determination of seven acetanilide and sulfonylurea herbicide residues in environmental water. Modern Agro Chemicals, **2011**, 10(4): 44-47 (in Chinese)
- [10] 陈卫明. 土壤中有机氯农药残留的分析方法研究及应用. 成都: 成都理工大学硕士学位论文, **2009**
Chen Weiming. Analytical method and its application of the organochlorine pesticide residue in soils. Chengdu: Master Dissertation of Chengdu University of Technology, **2009** (in Chinese)
- [11] 褚能明, 杨俊英, 柴勇, 等. 两种 SPE 净化方法在蔬菜农药多残留分析中的比较. 西南农业学报, **2010**, 23(5): 1525-1527
Zhu Nengming, Yang Junying, Chai Yong, et al. Comparison of two kinds of SPE clean up methods in vegetable pesticide multi-residue analysis. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, **2010**, 23(5): 1525-1527 (in Chinese)
- [12] 宋淑玲, 李重九, 马晓东, 等. 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱-质谱检测方法. 分析化学研究简报, **2008**, 11(11): 1526-1530
Song Shuling, Li Chongjiu, Ma Xiaodong, et al. Adsorption and purification of pesticides in vegetables with graphitized carbon black and determination with gas chromatography-mass spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry, **2008**, 11(11): 1526-1530 (in Chinese)
- [13] 任百祥. 超声-Fenton 高级氧化降解染料工业废水的研究. 环境工程学报, **2010**, 4(4): 809-812
Ren B. X. Research on degradation of dye industry wastewater by ultrasonic-Fenton process. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(4): 809-812 (in Chinese)
- [14] 潘碌亭, 吴锦峰, 王键, 等. 铁炭微电解-水解酸化-接触氧化法处理有机硅废水的研究. 环境工程学报, **2010**, 4(3): 595-598
Pan Luting, Wu Jinfeng, Wang Jian, et al. Treatment of organosilicon wastewater by iron-carbon micro-electrolysis-hydrolysis acidification-biological contact oxidation process. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(3): 595-598 (in Chinese)
- [15] 王君, 潘志军, 张朝红, 等. 超声波处理农药废水的研究进展与应用前景. 现代农药, **2005**, 4(5): 22-25
Wang Jun, Pan Zhijun, Zhang Zhaohong, et al. Study progress and application prospect of ultrasonic treatment of pesticide. Modern Agrochemicals, **2005**, 4(5): 22-25 (in Chinese)
- [16] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨. 化学分析计量, **2007**, 16(3): 72-73
Tian Qiangbing. Discussion of detection limit and reliable quantitation limit in analytical chemistry. Chemical Analysis and Meterage, **2007**, 16(3): 72-73 (in Chinese)