

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20170529001

熊晶晶, 李慧珍, 马雪, 等. 极性有机物整合采样技术在监测水环境中农药的应用[J]. 生态毒理学报 2017, 12(4): 2-14

Xiong J J, Li H Z, Ma X, et al. Application of polar organic chemical integrative sampler on analyzing pesticides in water [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4): 2-14 (in Chinese)

极性有机物整合采样技术在监测水环境中农药的应用

熊晶晶^{1,2,3}, 李慧珍², 马雪², 张杰², 游静^{2,*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640
2. 暨南大学环境学院, 广东省环境污染与健康重点实验室, 广州市环境暴露与健康重点实验室, 广州 510632
3. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2017-05-29 录用日期: 2017-08-08

摘要: 明确水环境中农残的污染状况对研究其环境行为和生态风险至关重要。传统主动采样法耗能、耗力且单次采样仅获得瞬时浓度值。被动采样节能、方便且为时间加权平均浓度, 利于大规模采样。极性有机物整合采样技术(polar organic chemical integrative sampler, POCIS)是针对极性有机物的被动采样技术, 近年来在水环境中农药监测的运用越来越广泛。本文概述了POCIS结构、原理和校正方法, 探讨了环境因素(如水流速率、温度、pH、溶解性有机质、盐度和膜污染)、化合物性质及POCIS结构对农药采样速率(R_s)的影响。此外, 综述了POCIS在监测水环境中农药的应用, 展望了POCIS在该领域中的问题、解决方式及前景。

关键词: 农药; 极性有机物整合采样技术; 被动采样; 采样速率

文章编号: 1673-5897(2017)4-002-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler on Analyzing Pesticides in Water

Xiong Jingjing^{1,2,3}, Li Huizhen², Ma Xue², Zhang Jie², You Jing^{2,*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. School of Environment, Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health, and Guangdong Key Laboratory of Environmental Pollution and Health, Jinan University, Guangzhou 510632, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 29 May 2017 **accepted** 8 August 2017

Abstract: Effective monitoring of pesticide residues in water is essential to study their environmental fate and ecological risk. Traditional active sampling methods are arduous and energy-consuming and they can only obtain instantaneous concentrations. Instead, passive sampling methods are energy-saving and convenient and provide time-weighted average concentrations, thus they are suitable for large-scale sampling. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) is a passive sampling technique for polar contaminants and has been widely used to monitor pes-

基金项目: 国家自然科学基金(41473106, 41503091); 广东省自然科学基金(2015A030310219, 2017A020216002, 2016A030312009)

作者简介: 熊晶晶(1988-), 男, 博士研究生, 研究方向为环境化学与生态毒理学, E-mail: xiongjingjing@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: youjing@jnu.edu.cn

ticide residues in aquatic environment. The structure, principle and calibration method of POCIS are summarized in this review. In addition, the effects of environmental factors, such as flow rate, temperature, pH, dissolved organic matters, salinity and fouling, physico-chemical properties of the chemicals and structure of POCIS on the sampling rate (R_s) of pesticides by POCIS are discussed. At last, the applications of POCIS on monitoring pesticide residues in aquatic environment are reviewed and future perspectives on this technique are proposed.

Keywords: pesticide; polar organic chemical integrative sampler; passive sampling; sampling rate

主动采样技术需要耗能, 单次采样只能获得瞬时浓度, 不利于大规模水环境监测, 被动采样技术是有效的补充。该方法节能、简单, 污染物通过被动扩散累积于采样装置中的吸附相, 测定值为时间加权平均(time-weighted average, TWA)浓度, 可更有效地反映水体中污染物在生物体内的实际暴露水平^[1]。按照定量方式的不同, 被动采样装置包括整合采样器(动力学)和平衡采样器, 并被广泛用于监测水环境中痕量有机污染物^[2]。常见被动采样技术包括半渗透膜装置(semipermeable membrane device, SPMD)、聚乙烯膜装置(polyethylene device, PED)、聚甲醛(polyoxymethylene, POM)和固相微萃取技术(solid phase microextraction, SPME)等^[3]。这些技术可有效地富集非极性有机物, 但不适用于极性较强的有机物^[4-5]。自从2004年 Alvarez 等^[6]提出并使用极性有机物整合采样技术(polar organic chemical integrative sampler, POCIS)富集极性较强的有机物以来, 该技术发展迅速, 已被用于水中300多种化合物的测试, 包括杀虫剂、药物、激素类和工业化学品^[7]。农药残留是危害水生生态系统的一个重要因素^[8], 为更好地了解农药的环境行为和风险, 有必要建立可大规模监测水环境中农残的被动采样方法。多数农药极性较强, 近年来利用 POCIS 在农药检测方面的应用也引起了广泛关注^[6-7]。

本文简述了 POCIS 的结构、原理及校正方法, 并讨论环境因素(水流速率、温度、pH、溶解性有机质、盐度和膜污染)、化合物性质和 POCIS 结构对 POCIS 的采样速率(R_s)的影响。此外, 综述了 POCIS 在农药监测上的应用, 并展望了 POCIS 在该领域的问题、解决方式及前景。

1 POCIS 结构、原理及校正方法 (Structure, principle and calibration methods of POCIS)

1.1 POCIS 结构和原理

如图1所示, POCIS 为2片聚醚砜(polyethersulfone, PES)等材质制备的高分子微孔膜包夹固相吸附剂构成的三明治结构, 由2个不锈钢环固定, 内径

通常为 51~54 mm, 暴露表面积为 41~46 cm²^[2]。当前已商品化的 POCIS 有药物校准(pharmaceutical-POCIS)和杀虫剂校准(pesticide-POCIS)2种。药物校准 POCIS 使用 Oasis HLB 吸附剂, 而杀虫剂校准 POCIS 将聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂(Isolute ENV+)和碳质吸附剂(Ambersorb 1500)以 8:2 的比例分散于 S-X3 树脂中构成混合吸附剂。近年来其他类型吸附材料也被尝试用作 POCIS 固相吸附剂, 如阴离子交换树脂(anion exchange sorbent, MAX)^[9-10]、阳离子交换树脂(cation exchange sorbent, MCX)^[10]和分子印迹聚合物等^[11]。

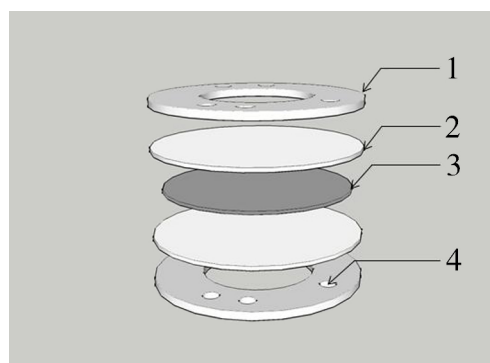


图1 极性有机物整合采样技术(POCIS)装置基本结构图
注: (1)不锈钢固定环; (2)微孔膜; (3)固相吸附剂; (4)螺孔。

Fig. 1 Basic structure of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) device

Note: (1) stainless steel ring, (2) micropore membrane, (3) solid phase adsorbent, (4) screw.

对 POCIS 的原理已有多篇研究阐述^[6, 9, 12-14], 本文中只做简略介绍。污染物在被动采样器上的富集过程通常可用一级动力学模型描述(公式1)。

$$C_s = C_w K_{sw} (1 - e^{-k_t t}) \quad (1)$$

其中 C_s 与 C_w 分别为污染物在采样器和水中的浓度, K_{sw} 为污染物在采样器和水之间的分配系数, 是达到平衡时 C_s 和 C_w 的商值, 它也可通过污染物在采样器上吸收和消除速率(k_u 和 k_c)之比求得(公式2)。 t 为暴露时间, 在达到平衡采样量一半的时间($t_{1/2}$)内

的 POCIS 采样被看作线性过程^[9] $t_{1/2}$ 可从 k_e 求得, 而 k_e 与采样器结构和污染物性质相关(公式 3)。

$$K_{sw} = \frac{C_s}{C_w} = \frac{k_u}{k_e} \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e} = \frac{\ln 2 \times K_{sw} \times M_s}{\alpha_g \times A} \quad (3)$$

其中, M_s 为吸附剂质量, A 为有效表面积, α_g 为总传质系数。在线性吸附阶段 ($t < t_{1/2}$) k_e 相对 k_u 可忽略^[6] 结合公式(2), 公式(1)被简化为公式(4)。

$$C_s = C_w k_u t \quad (4)$$

采样速率 R_s 为 k_u 和 M_s 的乘积, 也可解释为采样器在单位暴露时间内所富集污染物对应的水体积^[14], 因此 C_s 与 C_w 之间的关系可由公式(5)表达:

$$C_s = \frac{C_w R_s t}{M_s} \quad (5)$$

此外, R_s 也可通过理论计算(公式 6):

$$R_s = \left(\frac{D_w}{L_w} \right) \times A \quad (6)$$

其中, D_w 为污染物扩散系数, L_w 为界面层厚度。然而, L_w 较难准确测量, 因此 R_s 值通常通过公式(5)实验校正获得^[15]。

1.2 POCIS 校正方法

测定 R_s 的 POCIS 校正方法主要包括 4 类: 静态更新、静态消除、流动系统和原位校正, 以下分别讨论。静态更新的校正方法操作简单, 但维持水浓度的能力较弱^[6]。通常将采样器暴露在 1~3 L 水中, 定期更新水溶液, 预定时间点结束暴露, 检测 POCIS 吸附相中化合物浓度。因 POCIS 富集、容器壁吸附或化合物降解等可能导致水中化合物浓度降低, 出现测试偏差。为维持水浓度稳定, 水更新频率应足够高(理想情况应维持化合物浓度变化不超过 10%), 一般实验为每日更新, 且更新前后需要测定水中化合物浓度^[16-17]。

静态消除的校正方法无需换水, 但由于水中化合物初始浓度值高 ($> 5 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 不适于溶解度较低的化合物。在整个暴露过程中, 测试物浓度可下降 3~4 个数量级, 通过一级动力学方程对随时间改变的化合物浓度进行拟合获得 R_s ^[15]。校正过程需要阳性控制对照组, 以评估校正过程中化合物因蒸发、光降解或水解等因素导致的损失^[7]。

流动系统方法的特点是整个采样过程中水中化合物浓度基本恒定, 采样器吸附和其他因素造成的

化合物损失可得到及时补充, 因此可在环境相关的低暴露浓度下进行校正 ($< 100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[7]。同时, 测试体系不需要阳性控制对照组, 目前已被应用于测定杀虫剂的 R_s 值^[18-20]。

上述 3 种方法都在实验室校正 R_s 值, 然而采样器的 R_s 受环境因素(水流速率、pH 和膜污染等)影响, 实验室测定的 R_s 值与野外使用时 R_s 值可能存在偏差。为了获得更准确的野外 R_s 值, Ibrahim 等^[21] 采用原位校正测定了 10 个杀虫剂及降解产物的 R_s 值, 并与实验室测定值进行了比较, 发现偏差率为 3~7.5 倍。将采样器放置于野外, 同时高频率采集水样, 测试不同时间点水体和采样器中化合物浓度并计算原位 R_s 。该方法获得的 R_s 值虽然准确, 但需在每个采样点频繁采集水样, 成本高且耗时。

为校正环境因素对 R_s 的影响, 性能参考物质(performance reference compounds, PRCs)被广泛用于非极性化合物被动采样的校正^[22], 近期 Mazzela 等^[12, 23] 尝试使用 PRCs 校正 POCIS 的 R_s 值。使用 PRCs 校正目标物的野外 R_s 值, PRCs 的解吸需符合一级动力学过程, 与目标物为同等交换, 且 PRCs 与目标物的 k_e 彼此相关^[22, 24-25]。在 POCIS 采样中, 如果不能确定影响弱保留 PRCs 与强保留目标物的 k_e 值的因素是否一致, 用 PRCs 校正目标物 R_s 值准确性难以确定^[26]。因此, 虽然有 PRCs 成功运用于 POCIS 的实例^[27-28], 但是否存在适合大多数目标分析物的 PRCs, 甚至 PRC 校正法是否适宜 POCIS, 当前尚未有统一定论^[7]。

整体而言, 选择何种校正方法取决于实验要求及条件。简单方式测定 R_s 值, 静态更新较好, 而需获得准确的野外 TWA 浓度, 同时无需考虑测试成本, 原位校正较恰当。

2 POCIS 采样速率的影响因素 (Factors affecting sampling rates of POCIS)

2.1 环境因素对 R_s 值影响

多种环境因素影响 POCIS 测定农药的 R_s 值, 如水流速率、温度、水体 pH、溶解性有机质、盐度和膜污染等。水流速率是影响化合物在 POCIS 上吸附/解吸的重要参数。富集动力学过程受水和膜之间界面层厚度控制, 而该界面层受水流速度影响, 一些研究比较了不同水流速率下农药 R_s 值^[6, 16, 29]。在实验室, POCIS 在静止和搅动状态下, R_s 值差异较大, 如敌草隆与异丙隆 R_s 值搅动条件下分别是静止时的

5.7 和 9 倍^[6]。Charlestra 等^[29]报道百菌清、丙环唑、环嗪酮和亚胺硫磷的 R_s 值在 $40 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌下比静止时增加 1.29~3.70 倍。Belles 等^[16]也发现与静止状态相比, $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌提高 21 种农药的 R_s 值约 2 倍。另一方面, 相对于实验室静止与搅拌条件的差异, 研究发现, 在野外一定范围的水流速率对 R_s 值无显著性影响, 如阿特拉津在水流速率 $0.6\sim 59 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, R_s 值无显著变化^[30]。同样, 水流速率 $2.0\sim 15.3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 多种杀虫剂 R_s 值也无明显改变^[31]。整体而言, 化合物的 R_s 值随水流速率变化与化合物特性相关, 多数化合物的 R_s 值随水流速率变化幅度在 2 倍之内, Harman 等^[7]指出 POCIS 野外暴露过程中水流速率可能在一直波动中, 不需校正水流速率的影响。

水温影响化合物溶解度和扩散速率, 故而一定程度上也会影响 POCIS 的 R_s 值。Dalton 等^[30]用氘代异丙基阿特拉津作为 PRCs 原位校正 R_s , 发现夏季氘代异丙基阿特拉津的解吸速率比秋季增加 (2.7 ± 0.3) 倍。通常情况下水温增加, R_s 值增加, 但是对大多数化合物, R_s 值随水温的变化在 2 倍以内, 影响不大。

水溶液的 pH 值影响部分化合物的存在形式, 改变其吸附性能, 导致 R_s 发生变化^[32]。虽然目前尚未发现 pH 值影响农药 R_s 值的报道, 但 pH 可影响药物、个人护理品和环境内分泌干扰物的 R_s 。Li 等^[10]在 pH 3~9 的条件下探讨了 21 种药物、个人护理品和环境内分泌干扰物的 R_s 值变化情况, 发现 R_s 值的改变与化合物性质相关且变化均 < 3 倍, 酸性化合物随 pH 增加而减小, 中性化合物无影响, 碱性化合物随 pH 增加而增加。

自然水体中的溶解性有机质可改变水中污染物的生物可利用性, 以及化合物与 POCIS 膜或吸附相的作用^[5, 33]。目前, 溶解性有机质影响 POCIS 的 R_s 值研究较少, 从现有研究结果来看, 对所考察化合物 R_s 值的影响不明显, 如 Charlestra 等^[29]发现溶解性有机质浓度在 $0.1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内 4 个杀虫剂 R_s 值未发现显著变化。

早期 POCIS 多用在淡水环境中(河流、湖泊), 盐度影响 R_s 值的研究较少, 但是在河口及近海使用 POCIS 需要考虑盐度对 R_s 值影响^[13-14]。Harman 等^[7]指出盐度变化对 R_s 值的影响与化合物特性相关, 对大部分被 POCIS 富集的化合物无显著性影响。

此外, 膜污染也影响化合物在 POCIS 上吸附^[6-7, 34-36], 其程度主要取决于膜的形式。例如, PES

膜被认为比常用于 SPMD 和 Chemcatchers[®] 上的低密度聚乙烯膜(LDPE)膜污染更小^[6, 34], 然而目前仍无法定量膜污染程度。Lissalde 等^[27]用 POCIS 检测野外 31 个农药及降解产物浓度时, 通过扫描电镜观察 PES 膜的污染情况, 发现 PES 膜表面被硅藻、植物纤维、沙粒与淤泥颗粒所覆盖, 然而这种污染是否影响采样速率, 目前不清。

2.2 化合物性质对 R_s 值影响

环境因素之外, 化合物自身特性也影响其 R_s 值。研究表明农药 $\log K_{ow}$ 与 R_s 值之间存在关联, 如 $\log K_{ow}$ 在 1.15~3.13、1.53~4.70 和 1.15~3.71 之间的农药 $\log K_{ow}$ 与 R_s 呈非线性相关^[18, 23, 37]。疏水性化合物($\log K_{ow} > 3$)通过极性 PES 膜可能受到阻碍, 干扰其与 POCIS 吸附相的结合, 使 R_s 与 $\log K_{ow}$ 呈非线性相关, 而可快速通过 PES 膜的中性和碱性药物化合物, 其 R_s 与 $\log K_{ow}$ 趋向于线性相关^[23]。另外, 化合物 pK_a 值也可能影响 R_s 值, 因为其直接影响化合物的赋存状态。目前尚未有农药 pK_a 值影响 R_s 值的报道, 但激素及酚类化合物的 pK_a 与 R_s 值之间的关系已有研究。Li 等^[10]指出化合物的赋存形式影响其 R_s 值, POCIS 对中性化合物的吸收能力高于离子化合物。不过他们发现虽然溶液 pH 变化影响某些离子化合物的吸收, 但影响因子小于 3, 具有高 pK_a 值的酚类化合物在 pH 3~9 时, R_s 值相对稳定。Zhang 等^[38]在研究 17α -炔雌醇和双酚 A 时得到类似结果, 这 2 个化合物的 $pK_a > 10$, 在 pH 4~10 时主要以中性分子状态形式存在, 因此其 R_s 值无显著性变化。与此相反, 对于 pK_a 值较小的化合物, 其赋存形态受水体 pH 影响较大, 因此对 R_s 值可能具有显著影响, 但是目前未见相应文献研究。

2.3 POCIS 结构对 R_s 值影响

除环境因素及化合物性质影响 R_s 值外, POCIS 结构, 如其暴露表面积、膜和吸附相材料等也影响其 R_s 值。Zhang 等^[38]的研究发现, 在 POCIS 暴露表面积分别为 5.72 、 11.33 和 22.89 cm^2 时, 双酚 A、雌激素酮、 17β -雌二醇和 17α -炔雌醇的 R_s 值与 POCIS 暴露表面积成正相关, 相关系数为 $0.82\sim 1.0$ 。化合物到达 POCIS 吸附相需通过 POCIS 膜层, 因此膜材料也会影响 R_s 值。Vermeirssen 等^[39]评估了 22 个有机化合物(药物、杀虫剂和杀菌剂)通过 POCIS 的 PES 膜的转移动力学。结果表明, 带电化合物和低疏水性化合物(如双氯芬酸)在 PES 膜上无累积, 迅速转移至吸附相, 而疏水性相对较高化合物(如二嗪农和

敌草隆)可吸附在 PES 膜上,导致其在吸附相上表现迟滞效应。Vermeirssen 等^[39]指出,长时间的吸附迟滞效应在计算短期 POCIS 暴露,以及化合物浓度变化时会产生较大误差。Lissalde 等^[27]在法国 2 条河流中放置 POCIS,暴露 14 d 后发现,31 个极性杀虫剂及其代谢产物均能在 HLB 吸附相和 PES 膜上富集,分布情况与分子结构相关。Belles 等^[20]使用孔径为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的尼龙膜代替 PES 膜,POCIS 可富集疏水性杀虫剂与药物,并显著提高其富集速率。此外,不同吸附剂对化合物的吸附原理不同,因此选择适合的 POCIS 吸附相直接影响农药的 R_s 值。Ahrens 等^[40]考察了 pharmaceutical-POCIS 和 pesticide-POCIS 对 124 种农残的 R_s 值,发现农药在 pesticide-POCIS 上的平均 R_s 值($0.22 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$)大于 pharmaceutical-POCIS ($0.18 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$)。

3 POCIS 分析水环境中农残的应用 (Application of POCIS for analyzing pesticide residues in water)

目前使用 POCIS 监测水环境中农残的应用主要分为 3 个方面:农药 TWA 浓度的定量测定、痕量农药的定性筛查、生物测试的应用。除了常用监测不同水体中农药的 TWA 浓度外,POCIS 检测限低,在筛查水环境中痕量农药很有优势,此外,POCIS 测得的水环境中农药的自由态溶解浓度与其生物可利用性密切相关,因此将 POCIS 与生物检测技术结合,可更好表征水体污染物的生态风险。

3.1 水环境中农药的定量分析

如表 1 所示,POCIS 常用于定量检测河流中目标农药及其降解产物的 TWA 浓度。Carpinteiro 等^[25]使用 POCIS 在瑞士葡萄种植区河流中检测到了利谷隆(未检出 $\sim 1002 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、敌草隆(未检出 $\sim 650 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、特丁津($5.4 \sim 398 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和戊菌唑(未检出 $\sim 73 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。Lissalde 等^[27]将 POCIS 暴露在法国 2 条河流中 14 d,测定了 23 个极性农药和 8 个降解产物的浓度。Thomatou 等^[37]评价了 POCIS 对地表水中常检出的 12 个农药和 1 个降解产物的灵敏度,测得低至 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二嗪农、甲草胺和 s-异丙甲草胺。水环境中农药 TWA 测定主要采用商品化的 pharmaceutical-POCIS 和 pesticide-POCIS,采样速率的校正使用不同方法,野外暴露时间都在化合物的线性吸附阶段内,不同化合物的线性吸附时间不同,一般在 30 d 之内(表 1)。

为验证 POCIS 法的准确性,不少研究比较了

POCIS 测定的 TWA 浓度与主动采样的浓度,结果表明两者较接近。Alvarez 等^[6]用 POCIS 检测英国河流中敌草隆与异丙隆浓度,结果表明敌草隆最高浓度可达 $600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,且 POCIS 检测水浓度与主动采样结果接近。Di Carro 等^[31]用流动系统校正了阿特拉津、特丁津和扑灭津 R_s 值,并监测当地河流与自来水中这些化合物的 TWA 浓度。河流中特丁津浓度比阿特拉津和扑灭津浓度高 1 个数量级,且与当地环保局主动采样结果一致。Lissalde 等^[41]比较了主动采样与 POCIS 检测溪水中 33 个杀虫剂的效果,主动采样检测到 7 个化合物,而 POCIS 在此基础上另外检测到 4 个化合物(烯酰吗啉、利谷隆、吡草胺和特丁津),其浓度分别为 14.8、5.1、11.3 和 $4.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,2 种方法测定浓度结果接近。Bartelt-Hunt 等^[15]测定了 3 个污水处理厂下游及 4 个受农田径流影响的地表水中的阿特拉津与异丙甲草胺含量,发现 POCIS 得到的 TWA 浓度与主动采样值一致。

早期 POCIS 的研究主要在淡水水域,近年来逐步推广至河口及沿海区域(表 1)。Gonzalez-Rey 等^[28]用 POCIS 检测葡萄牙阿拉德河河口农残浓度,多菌灵最高浓度达 $(45 \pm 18) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,阿特拉津、敌草隆、异丙隆和西玛津浓度均低于环境质量标准。Bueno 等^[17]使用 POCIS 监测地中海养鱼场为期 1 年间农药污染状况,检出西玛津、阿特拉津、敌草隆、去草净和西维因,浓度为 $0.1 \sim 4.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Munaron 等^[42]用 POCIS 检测法国地中海沿海区域除草剂及其降解产物浓度,敌草隆、特丁津、阿特拉津、2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪和西玛津检出率高于 77%。

在获取农药 TWA 浓度的基础上,POCIS 也被用于追踪水环境中农残的来源以及估算其年度河流通量。Grabic 等^[43]运用 POCIS 分析捷克布尔诺河流中农药及降解产物浓度,发现污水处理厂是其主要来源。Jeffries 等^[44]用 POCIS 监测美国内布拉斯加州弓溪流域农药污染情况,指出不同地区农残含量差异与玉米种植密度相关。Dalton 等^[30]用 POCIS 监测加拿大东部安大略省农业区域阿特拉津的污染程度,发现其浓度与农业强度呈正相关,其在不同地区浓度梯度可达 2 个数量级。Poulier 等^[45]使用 POCIS 测定了法国 3 个农业区域河流中 36 个农药及降解产物浓度并计算其河流通量。Zhang 等^[46]的研究,通过主动采样和被动采样方式获得苏格兰 Ugie 河流中杀虫剂的年通量分别为 2 735 和 1 837 g。这些空间趋势的研究均表明,农业活动为水环境中农残的主要来源。

表 1 POCIS 监测水环境中农药的应用
Table 1 The application of POCIS on analyzing pesticide residues in water

应用 Application	化合物 (n) Compound (n)	基质 Matrix	校正方法 Calibration method	采样速率/(L·d ⁻¹) Sampling rate (L·d ⁻¹)	吸附材料 Sorbent	暴露 时间/d Exposure time/d	生物测试 Bioassay	参考文献 References
定量时间加权平均(TWA)浓度 Time weighted average (TWA) concentrations	敌草隆、异丙隆 Diuron, isoproturon	河流 River	静态更新 Static renewal	静止(0.005~0.015), 搅拌(0.045~0.086) Static (0.005~0.015), stirred (0.045~0.086)	Isolute ENV+ :(Ambersorb 1500/S-X3)= 80:20 (W/W)	30	-	[6]
	酸性除草剂 Acidic herbicides	河流与饮用水 River and drinking water	静态更新 Static renewal	未检出~0.424 Not detected~0.424	Oasis HLB, Chromabond HRX, Oasis MAX	2~21	-	[9]
	草甘膦和氨基甲基磷酸 Glyphosate and aminomethylphosphonic acid	矿物水 Mineral water	流动系统 Flow-through	0.111~0.122	分子印迹聚合物 Molecularly imprinted polymers	1~35	-	[11]
	农药 Pesticides	海水 Seawater	-	-	Oasis HLB	28~30	-	[62]
	农药(16) Pesticides (16)	地表水 Surface water	静态消除 Static depletion	0.236~0.815	Isolute ENV+ : (Ambersorb 1500/S-X3) =80:20 (W/W)	8	-	[15]
	农药(21) Pesticides (21)	海水 Seawater	静态更新 Static renewal	静止(0.060~0.240), 搅拌(0.160~0.570) Static (0.060~0.240), stirred (0.160~0.570)	Oasis HLB	19	-	[16]
	农药(7) Pesticides (7)	河流 River	原位校正 <i>In situ</i> calibration	0.139~0.260	Oasis HLB	21	-	[25]
	阿特拉津 Atrazine	河流 River	原位校正 <i>In situ</i> calibration	0.239	Oasis HLB	28	-	[30]

续表1

应用 Application	化合物 (n) Compound (n)	基质 Matrix	校正方法 Calibration method	采样速率/(L·d ⁻¹) Sampling rate (L·d ⁻¹)	吸附材料 Sorbent	暴露 时间/d Exposure time/d	生物测试 Bioassay	参考文献 References
	阿特拉津、 扑灭津、特丁津 Atrazine, propazine, terbutylazine	河流与饮用水 River and drinking water	流动系统 Flow- through	0.159~0.200	Oasis HLB	14	-	[31]
	除草剂 Herbicides	溪流 Stream	文献值 Literature values	0.170~0.460	Oasis HLB	32	-	[63]
	农药 Pesticides	河口 Estuary	文献值 Literature values	-	Oasis HLB	31	-	[28]
	农药及其降解产物 Pesticides and their degradates	河流 River	文献值 Literature values	-	Isolute ENV+ : (Ambersorb 1500/S- X3)=80:20 (W/W)	21~28	-	[43]
	农药(33) Pesticides (33)	溪流 Stream	静态更新 Static renewal	0.087~0.282	Oasis HLB	14	-	[41]
	农药及降解 产物(31) Pesticides and their degradates (31)	河流 River	原位校正 <i>In situ</i> calibration	-	Oasis HLB	14	-	[27]
	农药 Pesticides	海水 Seawater	静态更新 Static renewal	0.001~0.319	Oasis HLB	14~15	-	[17]
	除草剂 Herbicides	溪流及河流 Stream and river	原位校正 <i>In situ</i> calibration	0.167~0.239	Oasis HLB	14	-	[23]
	除草剂及降解产物(26) Herbicides and their degradates (26)	海水 Seawater	文献值 Literature values	-	Isolute ENV+ : (Ambersorb 1500/S- X3)=80:20 (W/W)	14~28	-	[42]

续表1

应用 Application	化合物 (n) Compound (n)	基质 Matrix	校正方法 Calibration method	采样速率(L·d ⁻¹) Sampling rate (L·d ⁻¹)	吸附材料 Sorbent	暴露 时间/d Exposure time/d	生物测试 Bioassay	参考文献 References
定量 TWA 浓度 及估算通量 TWA concentrations and fluxes	农药及降解 产物(13) Pesticides and their degradates (13)	河流 River	静态更新 Static renewal	0.025~0.388	Isolute ENV + : (Ambersorb 1500/S- X3)=80:20 (W/W)	28	-	[37]
	农药及降解产物(39) Pesticides and their degradates (39)	河流 River	静态更新 Static renewal	0.149~0.488	Oasis HLB	14	-	[45]
	农药(9) Pesticides (9)	河流 River	文献值 Literature values	0.053~0.341	Oasis HLB	28	-	[46]
定性筛查 Screening	农药 Pesticides	河流 River	-	-	Isolute ENV+ : (Ambersorb 1500/S- X3)= 80:20 (W/W), Oasis HLB	54	-	[47]
	除草剂 Herbicides	地下水、地表水 Groundwater and surface water	-	-	Isolute ENV +: (Ambersorb 1500/S- X3) =80:20 (W/W)	28~35	-	[49]
	除草剂 Herbicides	海水 Seawater	-	-	Isolute ENV +: (Ambersorb 1500/S- X3) =80:20 (W/W)	61~62	-	[50]
	农药 Pesticides	地下水 Groundwater	-	-	Oasis HLB	15	-	[52]
	农药 Pesticides	河流 River	-	-	Oasis HLB	37 ± 6.7	-	[53]
	TWA 浓度与筛查 TWA concentrations and screening	除草剂(25) Herbicides (25)	地下水 Groundwater	文献值 Literature values	-	Oasis HLB	7~21	-
	农药 Pesticides	河流 River	文献值 Literature values	-	Oasis HLB	14	-	[51]

续表1

应用 Application	化合物 (n) Compound (n)	基质 Matrix	校正方法 Calibration method	采样速率/(L·d ⁻¹) Sampling rate (L·d ⁻¹)	吸附材料 Sorbent	暴露 时间/d Exposure time/d	生物测试 Bioassay	参考文献 References
TWA 浓度与生物测试 TWA concentrations and bioassay	农药(26) Pesticides (26)	地表水 Groundwater	文献值 Literature values	-	Isolute ENV+: (Ambersorb 1500/S-X3)=80:20 (W/W)	29-56	Microtox 与雌激素 检测技术 Microtox assay and yeast estrogen screen (YES)	[54]
	有机磷、有机氯杀虫剂 Organophosphate and organochlorine insecticides	海水 Seawater	-	-	Oasis HLB	28	雌激素检测 Yeast estrogen screen (YES)	[56]
TWA 浓度、筛查 及生物测试 TWA concentrations, screening and bioassay	除草剂 Herbicides	污水处理厂上游 与下游河水 Upstream and downstream of wastewater treatment plant	-	-	Isolute ENV+: (Ambersorb 1500/S-X3)=80:20 (W/W)	-	雌激素检测 Yeast estrogen screen (YES)	[55]
筛查及生物测试 Screening and bioassay	农药 Pesticides	河口与海水 Estuarine and coastal water	-	-	Sepra ZT (pyrrolidone modified styrenedivinylbenzene polymer)	56-68	脉冲振幅调制荧光分析 Pulse amplitude modulation fluorometry assay	[57]
生物测试 Bioassay	农药 Pesticides	河流 River	-	-	Oasis HLB	28	自然生物膜群落 Natural biofilm communities	[58]
	农药 Pesticides	河流 River	-	-	Isolute ENV+: (Ambersorb 1500/S-X3)=80:20 (W/W)	14	自然生物膜群落 Natural biofilm communities	[59]
	农药 Pesticides	处理污水 Treated wastewater	-	-	Isolute ENV+: (Ambersorb 1500/S-X3)=80:20 (W/W)	35	生物发光抑制分析 及藻类生长 Bacterial bioluminescence inhibition assay and algal growth	[61]

3.2 水环境中农药的定性筛查

由于 POCIS 比主动采样灵敏度高,可用于定性筛查水体中主动采样方式难以检测到的痕量农药(表 1)。Alvarez 等^[47]筛查受纳农业、市政和工业废水的河流中含杀虫剂在内的 96 种污染物,POCIS 检测到 32 个污染物,而主动采样仅检出 9~24 个,反映了 POCIS 在监测间歇性暴露与低浓度样品上的优势。Berho 等^[48]用 POCIS 筛查地下水中除草剂,指出 POCIS 可筛查到一些主动采样无法检测的低浓度污染物。Bidwell 等^[49]用 POCIS 筛查了俄克拉荷马州扎克高原和阿肯色州 6 个喀斯特地貌区域的洞穴溪流与 2 个地表水中除草剂,在地表水中检出阿特拉津与除草定。为调查沿海社区活动是否会导致点源污染,Dougherty 等^[50]用 POCIS 筛查了华盛顿普吉特海湾自由湾附近地表水及地下水中除草剂。Guibal 等^[51]将 POCIS 与超高液相色谱-高分辨率飞行时间质谱(UHPLC-Q-TOF)联用分析 43 个农药及降解产物,定量限在 $0.1\sim 10.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,并筛查一系列目标农药。Soulier 等^[52]用 POCIS 与高分辨质谱检测地下水污染物浓度并筛查新兴污染物。van Metre 等^[53]采用 POCIS 定性筛查水环境中 227 个目标农药,检出 141 个,其中 65 个为农药代谢产物。如表 1 所示,当 POCIS 用于定性筛查水环境中痕量农残的目的时,为提高检测灵敏度,暴露时间往往长于测定 TWA 浓度时间,可达 2 个月^[50]。

3.3 生物检测

与其他被动采样技术类似,POCIS 可获得水环境中污染物的自由溶解态浓度,这与生物可利用性密切相关,因此 POCIS 结合生物测试可有效评价水环境污染生态风险(表 1)。Alvarez 等^[54]利用 3 个典型农业区域地表水的 POCIS 萃取物,开展 Microtox 与酵母菌雌激素筛查测试(Microtox assay for acute toxicity and yeast estrogen screen),萃取物未出现明显不良效应,然而污水处理厂河流上游与下游样品 POCIS 萃取物则表现雌激素效应^[55]。Bargar 等^[56]指出测试海水 POCIS 萃取物的类雌激素效应较低,相当于 $0.17\sim 0.31\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 17β -雌二醇。Booji 等^[57]采用脉冲振幅调制荧光分析测试 POCIS 萃取物,结果显示其中存在影响微藻光合体系 II 活性的化合物。Tiam 等^[58]评估了 POCIS 萃取物中混合农药的慢性暴露对硅藻生物膜群落的影响,结果表明 POCIS 萃取物会影响硅藻生长。另一方面, Morin 等^[59]研究中 POCIS 萃取物中混合杀虫剂的暴露没有显

著改变受试生物膜结构和功能。Pesce 等^[60]测试 POCIS 萃取物对自然光养生物膜群落急性毒性效应,发现其影响叶绿素 a 荧光、光合作用效率和群落结构。Vermeirssen 等^[61]用生物发光抑制分析和藻类生长测试了 21 个处理后污水的 POCIS 萃取物,结果表明不同采样点之间毒性有较大差异,可达 2 个数量级跨度。相对传统直接用水样进行毒理测试,POCIS 结合生物测试考虑了污染物的生物可利用性,能更准确地评估水污染生态风险。

4 展望(Perspectives)

相对于传统主动采样技术,POCIS 在水环境污染监测更加方便、节能与高效。使用 POCIS 检测农药 TWA 浓度、定性筛查及生物检测上的应用会更加广泛,特别是 POCIS 与生物测试结合,考虑污染物的生物可利用性,在生态风险评估方面具有潜在优势。对 POCIS 在水环境中农残监测中进一步推广应用的主要限制因素是缺乏准确可靠 R_s 值。农药 R_s 值校正方式各异,缺乏可比性,在后期工作中应统一农药 R_s 值校正标准,例如 POCIS 结构、校正方法等,在此基础上建立农药 R_s 值数据库,实现 R_s 值共享。此外,也有必要深入研究农药在 POCIS 上吸附机理,可更全面了解环境因素、污染物理化参数和 POCIS 结构对 R_s 值的影响,构建准确预测农药 R_s 值的模型。最后,目前 POCIS 吸附相的选择较少,难以适合于性质差异巨大的农药。已有吸附剂对某些农药吸附速率慢,存在迟滞效应,难以对水环境中农药浓度波动状况实现快速响应,因此需要开发新型 POCIS 吸附相。

通讯作者简介:游静(1974—)女,分析化学博士,研究员,主要研究方向为沉积物生态风险评估,发表学术论文近 100 篇。

参考文献(References):

- [1] Södergren A. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms [J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(9): 855-859
- [2] Morin N, Miège C, Coquery M, et al. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2012, 36: 144-175
- [3] 李慧珍, 游静. 被动采样技术在测定沉积物中有机污染物的生物可利用性和毒性中的研究进展[J]. 色谱, 2013, 31(7): 620-625

- Li H Z, You J. Advances in using passive sampling techniques to measure bioavailability and toxicity of organic contaminants in sediment [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(7): 620-625 (in Chinese)
- [4] Petty J D, Huckins J N, Alvarez D A, et al. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants [J]. Chemosphere, 2004, 54(6): 695-705
- [5] 谷云云, 胡霞林, 尹大强. 极性有机化合物整合采样技术在水环境有机污染物监测中的应用 [J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1376-1387
- Gu Y Y, Hu X L, Yin D Q. Application of polar organic chemical integrative samples in the monitoring of organic pollutants in the aquatic environment [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(7): 1376-1387 (in Chinese)
- [6] Alvarez D A, Petty J D, Huckins J N, et al. Development of a passive, *in situ*, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(7): 1640-1648
- [7] Harman C, Allan I J, Vermeirssen E L. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler - A critical review [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(12): 2724-2738
- [8] Stehle S, Schulz R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(18): 5750-5755
- [9] Fauvelle V, Mazzella N, Delmas F, et al. Use of mixed-mode ion exchange sorbent for the passive sampling of organic acids by polar organic chemical integrative sampler (POCIS) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(24): 13344-13353
- [10] Li H, Helm P A, Paterson G, et al. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS) [J]. Chemosphere, 2011, 83(3): 271-280
- [11] Berho C, Claude B, Coisy E, et al. Laboratory calibration of a POCIS-like sampler based on molecularly imprinted polymers for glyphosate and AMPA sampling in water [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(8): 2029-2035
- [12] Mazzella N, Dubernet J F, Delmas F. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1154(1-2): 42-51
- [13] Togola A, Budzinski H. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems [J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(17): 6734-6741
- [14] Shi X, Zhou J L, Zhao H, et al. Application of passive sampling in assessing the occurrence and risk of antibiotics and endocrine disrupting chemicals in the Yangtze Estuary, China [J]. Chemosphere, 2014, 111: 344-351
- [15] Bartelt-Hunt S L, Snow D D, Damon-Powell T, et al. Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30(6): 1412-1420
- [16] Belles A, Tapie N, Pardon P, et al. Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(4): 1131-1140
- [17] Bueno M M J, Hernando M D, Agüera A, et al. Application of passive sampling devices for screening of micropollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS [J]. Talanta, 2009, 77(4): 1518-1527
- [18] Ibrahim I, Togola A, Gonzalez C. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: Laboratory calibration [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(6): 3679-3687
- [19] Morin N, Camilleri J, Cren-Olivé C, et al. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS [J]. Talanta, 2013, 109: 61-73
- [20] Belles A, Pardon P, Budzinski H. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(4): 1099-1110
- [21] Ibrahim I, Togola A, Gonzalez C. *In-situ* calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water [J]. Talanta, 2013, 116: 495-500
- [22] Booij K, Sleiderink H M, Smedes F. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(7): 1236-1245
- [23] Mazzella N, Lissalde S, Moreira S, et al. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1713-1719
- [24] Booij K, Smedes F, van Weerlee E M. Spiking of per-

- formance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1157-1161
- [25] Carpinteiro I, Schopfer A, Estoppey N, et al. Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic chemical integrative samplers (POCIS) in rivers [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(4): 1067-1078
- [26] Harman C, Reid M, Thomas K V. *In situ* calibration of a passive sampling device for selected illicit drugs and their metabolites in wastewater, and subsequent year-long assessment of community drug usage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5676-5682
- [27] Lissalde S, Mazzella N, Mazellier P. Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions [J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 488-489: 188-196
- [28] Gonzalez-Rey M, Tapie N, Le Menach K, et al. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1-2): 384-400
- [29] Charlestra L, Amirbahman A, Courtemanch D L, et al. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 169: 98-104
- [30] Dalton R L, Pick F R, Boutin C, et al. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 189: 134-142
- [31] Di Carro M, Bono L, Magi E. A simple recirculating flow system for the calibration of polar organic chemical integrative samplers (POCIS): Effect of flow rate on different water pollutants [J]. *Talanta*, 2014, 120: 30-33
- [32] Söderström H, Lindberg R H, Fick J. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 623-630
- [33] He Z, Ohno T, Wu F, et al. Capillary electrophoresis and fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for characterization of humic substances [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72(5): 1248-1255
- [34] Alvarez D A, Huckins J N, Petty J D, et al. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) [J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2007, 48: 171-197
- [35] Bailly E, Levi Y, Karolak S. Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 100-105
- [36] Harman C, Bøyum O, Thomas K V, et al. Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(11): 2324-2332
- [37] Thomatou A A, Zacharias I, Hela D, et al. Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18 (7): 1222-1233
- [38] Zhang Z, Hibberd A, Zhou J L. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 607(1): 37-44
- [39] Vermeirssen E L M, Dietschweiler C, Escher B I, et al. Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers POCIS and chemcatcher [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6759-6766
- [40] Ahrens L, Daneshvar A, Lau A E, et al. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1405: 1-11
- [41] Lissalde S, Mazzella N, Fauvelle V, et al. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(11): 1492-1502
- [42] Munaron D, Tapie N, Budzinski H, et al. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2012, 114: 82-92
- [43] Grabic R, Jurcikova J, Tomsejova S, et al. Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svratka and Svitava rivers in the Czech Republic [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(3): 550-555
- [44] Jeffries S M K, Abbott K I, Cowman T, et al. Occurrence and endocrine effects of agrichemicals in a small Nebraska, USA, watershed [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(10): 2253-2260
- [45] Poulhier G, Lissalde S, Charriau A, et al. Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an exten-

- sive French multi-agricultural watershed: Application of the passive sampling strategy [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(11): 8044-8057
- [46] Zhang Z, Trolborg M, Yates K, et al. Evaluation of spot and passive sampling for monitoring, flux estimation and risk assessment of pesticides within the constraints of a typical regulatory monitoring scheme [J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 569-570: 1369-1379
- [47] Alvarez D A, Stackelberg P E, Petty J D, et al. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(5): 610-622
- [48] Berho C, Togola A, Coureau C, et al. Applicability of polar organic compound integrative samplers for monitoring pesticides in groundwater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(8): 5220-5228
- [49] Bidwell J R, Becker C, Hensley S, et al. Occurrence of organic wastewater and other contaminants in cave streams in northeastern Oklahoma and northwestern Arkansas [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(2): 286-298
- [50] Dougherty J A, Swarzenski P W, Dinicola R S, et al. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(4): 1173-1180
- [51] Guibal R, Lissalde S, Charriau A, et al. Coupling passive sampling and time of flight mass spectrometry for a better estimation of polar pesticide freshwater contamination: Simultaneous target quantification and screening analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1387: 75-85
- [52] Soulier C, Coureau C, Togola A. Environmental forensics in groundwater coupling passive sampling and high resolution mass spectrometry for screening [J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 563-564: 845-854
- [53] van Metre P C, Alvarez D A, Mahler B J, et al. Complex mixtures of pesticides in midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 431-440
- [54] Alvarez D A, Cranor W L, Perkins S D, et al. Chemical and toxicologic assessment of organic contaminants in surface water using passive samplers [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(3): 1024-1033
- [55] Alvarez D A, Cranor W L, Perkins S D, et al. Reproductive health of bass in the Potomac, USA, drainage: Part 2. seasonal occurrence of persistent and emerging organic contaminants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(5): 1084-1095
- [56] Bargar T A, Garrison V H, Alvarez D A, et al. Contaminants assessment in the coral reefs of Virgin Islands National Park and Virgin Islands Coral Reef National Monument [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 70(1-2): 281-288
- [57] Booij P, Sjollem S B, Leonards P E G, et al. Extraction tools for identification of chemical contaminants in estuarine and coastal waters to determine toxic pressure on primary producers [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(1): 107-114
- [58] Tiam K S, Morin S, Pesce S, et al. Environmental effects of realistic pesticide mixtures on natural biofilm communities with different exposure histories [J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 473-474: 496-506
- [59] Morin S, Pesce S, Tiam K S, et al. Use of polar organic chemical integrative samplers to assess the effects of chronic pesticide exposure on biofilms [J]. *Ecotoxicology*, 2012, 21(5): 1570-1580
- [60] Pesce S, Morin S, Lissalde S, et al. Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 735-741
- [61] Vermeirssen E L, Hollender J, Bramaz N, et al. Linking toxicity in algal and bacterial assays with chemical analysis in passive samplers deployed in 21 treated sewage effluents [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(11): 2575-2582
- [62] Alvarez D A, Maruya K A, Dodder N G, et al. Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009-10) using passive sampling devices [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(2): 347-354
- [63] Fox J T, Adams G, Sharum M, et al. Passive sampling of bioavailable organic chemicals in Perry County, Missouri Cave Streams [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 8835-8841
- ◆