

不同吸附材质对毒死蜱和溴氰菊酯的净化效果分析

陈珂珂, 唐少霞*, 王子爱, 李智怡, 杨陈晨, 陈逸晗, 徐玉婷, 戴文博

(海南师范大学 地理与环境科学学院, 海南 海口 571158)

摘要:为探明玄武岩和沙子对稻田水体毒死蜱和溴氰菊酯的净化效果,使用玄武岩和沙子构建2个生态槽,然后将稻田水引入2个生态槽和1个静置槽,采用固相萃取仪-气相色谱法(ECD)对3个水槽中的水体进行跟踪监测。实验结果表明:采用程序升温、不分流进样的色谱条件建立的溴氰菊酯和毒死蜱的标准曲线相关系数高,重现性好,方法可用;沙子对毒死蜱和溴氰菊酯均有较明显的净化作用;玄武岩对毒死蜱有一定净化效果,但对溴氰菊酯的净化不明显;碱性环境有助于加速水体中毒死蜱和溴氰菊酯的净化。

关键词:毒死蜱;溴氰菊酯;玄武岩;沙子;净化

中图分类号:K903

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2021)02-0227-07

Analysis of Purification Effect of Different Adsorption Materials on Chlorpyrifos and Deltamethrin

CHEN Keke, TANG Shaoxia*, WANG Ziai, LI Zhiyi, YANG Chenchen,

CHEN Yihan, XU Yuting, DAI Wenbo

(School of Geography and Environmental Science, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract:To verify the purification effect of basalt and sand on chlorpyrifos and deltamethrin in paddy field water, basalt and sand ecological tanks and a static tank were constructed to draw farmland ditch water. GC(ECD)-solid-phase extraction was used to determine the paddy field water in three different tanks. A significant correlation coefficient of the standard curve between deltamethrin and chlorpyrifos showed that temperature-programmed and splitless injection chromatographic conditions were good. Sand can purify chlorpyrifos and deltamethrin obviously, basalt had a certain purification of chlorpyrifos, but the purification of deltamethrin was not obvious, which indicated that the alkaline environment was beneficial to accelerate purification of chlorpyrifos and deltamethrin in water.

Keywords:chlorpyrifos; deltamethrin; basalt; sand; purification

毒死蜱(Chlorpyrifos)属于低毒有机磷农药,化学分子式为 $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$,是美国Dow化学品公司于1965年推出的一种高效杀虫剂,具有杀虫谱广、作用迅速的特点^[1],目前被广泛用于防治水稻、麦类、玉米、甘蔗、茶叶、果树、畜牧和花卉等病虫害。溴氰菊酯(Deltamethrin)是Elliott 1974年在研究天然除虫菊酯化学结构的基础上合成的一种含有 α -氰基的拟除虫菊酯类仿生杀虫剂^[2],其化学分子式 $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ 。由于高效低毒、对光稳定等优点,溴氰菊酯被广泛应用于各类害虫、寄生虫防治中^[3]。

毒死蜱和溴氰菊酯对保障和提高农产品的质量及产量有一定的成效,但由于施用时有10%~20%附着在植物体上,其余部分约有40%~60%降落于地面,5%~30%漂浮于空气中^[4],因此在施用农药后稻田水

收稿日期:2020-07-30

基金项目:国家自然科学基金项目(41361108);海南省重点地理学科项目;海南师范大学研究生校级创新项目(hsyx2019-8)

第一作者:陈珂珂(1995—),海南乐东人,硕士研究生,研究方向为生态环境与资源利用。E-mail:1742960215@qq.com

*通信作者:唐少霞(1964—),海南定安人,教授,研究方向为生态环境与资源利用。E-mail:519635162@qq.com

体会有一定的农药残留^[5]。对海南省某县5位农户施用农药后第二天的稻田水进行检测的结果表明,稻田水体中毒死蜱的检出浓度范围为0.7~1.2 ug/mL,溴氰菊酯的检出浓度范围为0.7~0.9 ug/mL。毒死蜱在水体中较稳定,降解较慢,半衰期为25.6 d^[6],特别是在中性、弱酸性介质中较稳定,不易水解^[7]。南方水稻种植期往往多暴雨,农药在稻田中的大量施用可能导致其随地表径流及渗漏而发生迁移^[8],不可避免地会给周围环境及人类带来潜在的风险。研究表明,长期或反复接触毒死蜱会导致麻木、刺痛等中枢神经系统症状,而高剂量则会导致昏迷死亡^[9],毒死蜱毒性机制还涉及非胆碱能神经系统变化、DNA与蛋白质合成抑制及对重要信号通路的影响^[10-11];也有研究表明,菊酯类农药对子代的生理发育会产生不良影响^[12],溴氰菊酯对鱼类等水生生物具有很高的毒性^[13],人类长期大量接触后免疫功能会受到抑制^[14-15]。

目前对毒死蜱和溴氰菊酯的研究主要集中在水体中残留量的检测^[16-17]、残留降解动态^[18-20]、单因素降解因素^[21-23]、生态毒性^[9]和检测方法^[17,24-25]等方面。在净化材质的使用方面,有研究认为沙子对生活污水中的氨氮有很好的去除效果^[26],而玄武岩对重金属有很好的去除效果^[27-28]。可见,沙子和玄武岩对受到污染的水体有一定的净化作用。目前利用玄武岩和沙子等天然材质来吸附水体中毒死蜱和溴氰菊酯的研究还较少见。为了探明玄武岩和沙子对水体中毒死蜱和溴氰菊酯的净化效果,项目将稻田水体引入模拟实验池,通过对比监测,揭示玄武岩和沙子对水体中毒死蜱和溴氰菊酯的净化规律,为水体环境的生态管理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:GC-7890B型气相色谱仪(配电子捕获检测器),美国Agilent公司;全自动固相萃取仪SPE-03D,睿科仪器有限公司;ME204E/02电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;哈希专业检测仪,美国哈希有限公司;PHS-25型数显pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

试剂:毒死蜱标准品和溴氰菊酯标准品(纯度 $\geq 99\%$),农业部环境保护科研检测所;正己烷、丙酮、甲醇均为国产色谱纯;无水硫酸钠(经200℃烘干12h,待冷却至室温后置于容器中密封保存备用)。

1.2 试验方案及水样的采集

构建3个水槽(长120 cm,宽40 cm,高30 cm),见图1。从南渡江边取河沙,从石山镇的路边取玄武岩敲成小块,取回的玄武岩和河沙用清水清洗干净后分别放入A槽和B槽。A槽槽底铺满孔径为0.1~0.5 mm的玄武岩,厚度为3 cm;B槽槽底铺满河沙(中沙),厚度为1 cm;C槽为对照组。A槽中放置的玄武岩为11.185 6 kg,B槽中放置的沙子为11.440 8 kg。在征得农户同意的前提下,用干净的塑料桶采集农户当天施用农药后的稻田水,倒入3个玻璃槽中,每个池的水容积均为83 820 mL,A、B两槽水体中玄武岩和沙子分别为0.133 kg/L和0.136 kg/L。

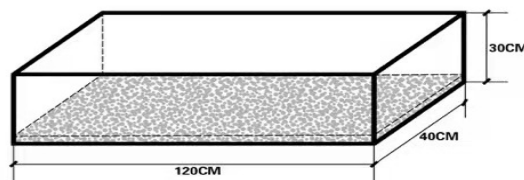


图1 水槽示意图

Figure 1 Schematic diagram of sink

待3个水槽的水静置1 d后开始采集水样进行跟踪检测,并以施用农药后第1 d的监测值做为本底值。实验时间共为25 d,实验期间未降雨,实验池旁设蒸发皿,实验期间根据每天蒸发量,用纯净水对3个小池进行补给。每天同步跟踪记录3个玻璃槽中的pH和DO值。

跟踪监测期间,从3个水槽中采集1 000 mL水,经固相萃取富集后上气相色谱检测毒死蜱和溴氰菊酯的

残留量。

1.3 检测方法

1.3.1 水体中农药残留的提取及浓缩

将采集的1 000 mL水样调节pH值至6~7,准确加入60 mL丙酮,超声10 min,使用AUTO SPE 06CReeko固相萃取仪,按以下的条件进行固相萃取和富集,洗脱液氮吹浓缩至1 mL,供GC-ECD检测使用。萃取条件:5 mL正己烷:丙酮(3:1)及10 mL甲醇和10 mL纯水以5 mL/min的速度活化柱子,以15 mL/min的速度上样萃取,10 mL纯水以10 mL/min的速度淋洗柱子,5 mL正己烷:丙酮(3:1)以15 mL/min的速度清洗注射泵,最后用10 mL正己烷:丙酮(3:1)以1 mL/min的速度洗脱。由于每次从A、B、C水槽中取出的1 000 mL水用三个萃取通道做平行样上色谱的检测值标准差都较小,故每个水槽每次的检测值均取平均值。

1.3.2 色谱条件

检测器为ECD;载气为高纯氮气;载气流量为3 mL/min;压力为12.758 psi;色谱柱:HP-5(30 m×320 μm×0.25 μm);进样口温度:250℃;检测器温度:300℃;柱温:采用程序升温,初温:60℃,保持1 min后,以10℃/min升至180℃,保持5 min,再以5℃/min升至200℃,保持2 min,最后以8℃/min升至290℃,保持2 min;进样方式:不分流进样,分流吹扫时间为0.75 min。进样量:1 μL。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件优化

固相萃取和富集条件参考文献[29]优化而得,通过将1 000 mL水样调节pH值至6~7,准确加入60 mL丙酮,超声10 min后进行固相萃取。在萃取仪运行程序中增添5 mL正己烷/丙酮(3:1)以15 mL/min的速度进行清洗注射泵,避免样品间残留物污染。在萃取条件优化下对毒死蜥和溴氰菊酯进行萃取,259.20 min内可完成农药的提取,水体中2种农药的萃取结果见表1。

表1 毒死蜥和溴氰菊酯的线性方程与检出限

Table 1 Linear regression equations, correlation coefficients and detection limits of the method

项目	保留时间/min	线性方程	相关系数	重现性	检出限/(μg/L)
溴氰菊酯	32.163	$Y = 133.0 + 30\,748x$	0.999 46	1.334	≤0.003
毒死蜥	14.506	$Y = 739.6 + 27\,267x$	0.999 52	0.432	≤0.003 6

2.2 标准曲线及检出限

将浓度均为100 μg/mL的毒死蜥和溴氰菊酯的标准溶液各取0.5 mL,并以丙酮稀释后定容至10 mL,制备成浓度为5 μg/mL的标准储备液,再用丙酮把标准储备液配制成浓度为0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 μg/mL的混合标准系列溶液,以保留时间定性,以外标法定量,以浓度对应峰面积绘制标准曲线。

空白溶液重复测定,采用全程序空白值确定法^[29]计算毒死蜥和溴氰菊酯在水中最小检测浓度为≤0.003 6 μg/mL和≤0.003 μg/mL。毒死蜥和溴氰菊酯保留时间、线性回归方程及检出限见图2及表1。

2.3 色谱分离及方法回收率

经反复试验,按1.3.2项下的色谱条件得到的色谱峰尖锐且对称,不拖尾,色谱分离较好,见图2。该方法色谱灵敏度高,能够满足定性和定量的要求。对配制0.2、0.4、0.6 μg/mL 3个浓度的水样做加标样回收实验($n=5$),回收率和标准偏差见表2。

2.4 毒死蜥和溴氰菊酯的净化效果

2.4.1 不同材质对毒死蜥和溴氰菊酯的影响差异

施用农药后第1 d,A、B、C 3个槽中毒死蜥浓度分别为0.988、0.618和0.877 μg/mL,第13 d前,3个槽中的毒死蜥浓度均呈现上升趋势,第13 d后才开始降低,详见表3。此外,有可能是受玄武岩孔隙中所含杂质的影响,A槽水体的毒死蜥浓度第22 d前均比C槽的高,第22 d时,A槽与C槽相比低了0.579 μg/mL,第25 d检

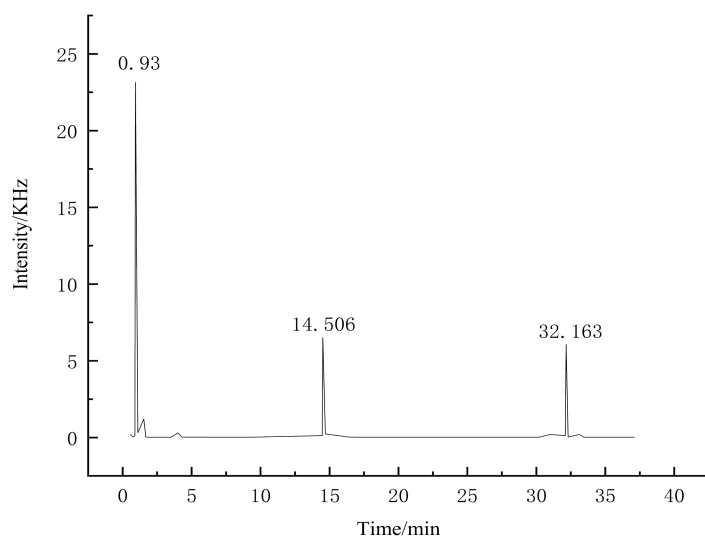


图2 0.2 µg/mL的毒死蜱和溴氰菊酯标准品的气相色谱图

Figure 2 Gas chromatograph of 0.2 µg/mL of chloryrifos and deltamethrin

表2 水样中毒死蜱和溴氰菊酯加标回收率($n = 5$)Table 2 Chloryrifos and deltamethrin recovery rate in the water samples ($n = 5$)

毒死蜱				溴氰菊酯			
水样中加入量/(ug/mL)	加标样/(ug/mL)	回收率/%	RSD/%	水样中加入量/(ug/mL)	测定值/(ug/mL)	回收率/%	RSD/%
0.2	0.206	103.0	1.45	0.2	0.189	94.5	4.13
	0.212	106.0			0.187	93.5	
	0.210	105.0			0.188	94.0	
	0.205	102.5			0.176	88.0	
	0.211	105.6			0.176	88.0	
0.4	0.379	94.8	1.38	0.4	0.363	90.1	4.09
	0.386	96.5			0.368	92.0	
	0.376	94.0			0.367	91.8	
	0.389	97.3			0.338	84.5	
	0.392	98.0			0.347	86.8	
0.6	0.629	104.8	1.06	0.6	0.547	91.1	3.79
	0.618	103.0			0.545	90.8	
	0.620	103.3			0.549	91.5	
	0.614	102.3			0.511	85.1	
	0.619	103.2			0.510	85.0	

测不出毒死蜱;B槽水体的毒死蜱浓度从第1 d开始一直都比C槽的低,第22 d已检测不出毒死蜱。

施用农药后第1 d, A、B、C 3个槽中溴氰菊酯的浓度分别为0.794、0.727和0.759 ug/mL。施用农药后第1 d, A槽水体的溴氰菊酯含量比C槽的高,但在施药后第4 d, A槽与C槽的溴氰菊酯浓度相比低了0.096 ug/mL;而B槽的溴氰菊酯浓度从第1 d开始一直都比C槽的低,B槽水体第16 d已检测不出溴氰菊酯;A、C两槽的水体是第19 d才检测不出溴氰菊酯。由此可见,玄武岩、沙子对溴氰菊酯和毒死蜱均有一定的净化作用,尤其是沙子的净化效果更明显。

2.4.2 不同材质水槽中毒死蜱和溴氰菊酯的净化幅度

从3个水槽毒死蜱浓度的环比值看,A、B、C水槽中毒死蜱浓度的环比值在第13 d均为负值(详见表4),

表3 不同材质对毒死蜱和溴氰菊酯的净化差异
Table 3 Degradation differences of chlorpyrifos and deltamethrin in different materials

检测时间/d	毒死蜱/(ug/mL)					溴氰菊酯/(ug/mL)				
	C槽	A槽	A-C	B槽	B-C	C槽	A槽	A-C	B槽	B-C
1	0.877	0.988	0.111	0.618	-0.259	0.759	0.794	0.035	0.727	-0.032
4	0.981	1.120	0.139	0.938	-0.043	0.390	0.294	-0.096	0.332	-0.058
7	1.356	1.466	0.110	1.029	-0.327	0.247	0.146	-0.101	0.119	-0.128
10	1.599	1.849	0.250	1.307	-0.292	0.255	0.105	-0.150	0.054	-0.201
13	0.986	1.136	0.150	0.721	-0.265	0.016	0.037	0.021	0.015	-0.001
16	0.860	1.026	0.166	0.345	-0.515	0.032	0.024	-0.008	0.000	-0.032
19	0.634	0.792	0.158	0.314	-0.320	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
22	0.589	0.010	-0.579	0.000	-0.589	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	0.525	0.000	-0.525	0.000	-0.525	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

注:A-C表示A槽减C槽的浓度,B-C表示B槽减C槽的浓度。

表明施用毒死蜱后要到第13 d净化效果才显现。C槽水体中毒死蜱的净化效果虽在第13 d达到最大,但直到第25 d仍然能检测出含量;B槽水体中毒死蜱的净化效果在第16 d达到最大;A槽水体中毒死蜱的净化效果在第22 d才达到最大。

表4 不同材质水槽中毒死蜱和溴氰菊酯的净化幅度
Table 4 Degradation range of chlorpyrifos and deltamethrin in different materials water tanks

检测时间/d	毒死蜱						溴氰菊酯					
	A槽/ (ug/ mL)	(A _{n+1} -A _n)/ A _n %	B槽/ (ug/ mL)	(B _{n+1} -B _n)/ B _n %	C槽/ (ug/ mL)	(C _{n+1} -C _n)/C _n %	A槽/ (ug/mL)	(A _{n+1} -A _n)/ A _n %	B槽/ (ug/ mL)	(B _{n+1} -B _n)/ B _n %	C槽/ (ug/ mL)	(C _{n+1} -C _n)/ C _n %
1	0.988	0.00	0.618	0.00	0.877	0.00	0.794	0.00	0.727	0.00	0.759	0.00
4	1.120	13.36	0.938	51.78	0.981	11.86	0.294	-62.97	0.332	-54.33	0.390	-48.62
7	1.466	30.89	1.029	9.70	1.356	38.23	0.146	-50.34	0.119	-64.16	0.247	-36.67
10	1.849	26.13	1.307	27.02	1.599	17.92	0.105	-28.08	0.054	-54.62	0.255	-3.24
13	1.136	-38.56	0.721	-44.84	0.986	-38.34	0.037	-64.76	0.015	-72.22	0.016	-93.73
16	1.026	-9.68	0.345	-52.15	0.86	-12.78	0.024	-35.14	0.000	-100.00	0.032	100.00
19	0.792	-22.81	0.314	-8.99	0.634	-26.28	0.000	-100.00	0.000		0.000	-100.00
22	0.010	-98.76	0.000	-100.00	0.589	-7.10	0.000		0.000		0.000	
25	0.000	-100.00	0.000		0.525	-10.87	0.000		0.000		0.000	

注:A_n、B_n、C_n表示第n天的检测浓度,A_{n+1}、B_{n+1}、C_{n+1}表示第n天后一次的检测浓度。

从3个水槽溴氰菊酯浓度的环比值看,A、B、C水槽中溴氰菊酯浓度的环比值在第4 d均为负值,表明施用溴氰菊酯农药后第4 d净化效果就已显现;A、B槽溴氰菊酯在第10 d的净化效果均比C槽明显;A、B、C槽水体中溴氰菊酯的净化效果均在第13 d达到最大。B槽水体第16 d已检测不出溴氰菊酯,但A、C槽在第19 d才检测不出溴氰菊酯。由此表明,沙子对毒死蜱和溴氰菊酯都有较明显的净化作用,玄武岩对毒死蜱和溴氰菊酯有一定的净化作用。

2.4.3 水体中pH和DO对毒死蜱和溴氰菊酯净化效果的影响

从表5可见,施用农药后第1 d,A、B槽水体中的DO值及pH值均比C槽中的高,表明在水体中放置玄武岩和沙子会影响水体的pH值和DO值。监测期间3个水槽的水体均呈碱性,A、B、C 3个槽水体pH在第13 d达到最高值,分别是8.67、8.52、8.09。在pH达到最高时,3个水槽中的毒死蜱和溴氰菊酯的净化幅度也基本达到最大。A槽中毒死蜱和溴氰菊酯的最大净化幅度分别为38.56%和64.76%;C槽中毒死蜱和溴氰菊酯的最大净化幅度分别为38.34%和93.73%;B槽中溴氰菊酯达到的最大净化幅度为72.22%,而毒死蜱的净化幅

度为44.84%,仅次于第16 d的。可见碱性环境有利于水体中毒死蜥和溴氰菊酯的净化,李亚楠和田芹等人的研究也表明碱性条件有助于毒死蜥的降解^[6,30]。从监测期间的DO值看,其数据的高低对毒死蜥和溴氰菊酯的净化没有明显的影响。

表5 pH和DO值对毒死蜥和溴氰菊酯净化的影响

Table 5 Effect of pH and DO on degradation of chlorpyrifos and deltamethrin

检测时间/d	A槽				B槽				C槽			
	毒死蜱	溴氰菊酯	pH	DO	毒死蜱	溴氰菊酯	pH	DO	毒死蜱	溴氰菊酯	pH	DO
	$(A_{n+1}-A_n)/A_n/\%$	$(A_{n+1}-A_n)/A_n/\%$			$(B_{n+1}-B_n)/B_n/\%$	$(B_{n+1}-B_n)/B_n/\%$			$(C_{n+1}-C_n)/C_n/\%$	$(C_{n+1}-C_n)/C_n/\%$		
1	0.00	0.00	7.68	0.04	0.00	0.00	7.66	9.15	0.00	0.00	7.64	8.79
4	13.36	-62.97	7.89	0.86	51.78	-54.33	7.85	10.88	11.86	-48.62	7.50	8.75
7	30.89	-50.34	8.20	2.25	9.70	-64.16	8.24	11.53	38.23	-36.67	7.65	8.55
10	26.13	-28.08	8.61	2.16	27.02	-54.62	8.31	10.64	17.92	-3.24	7.74	8.99
13	-38.56	-64.76	8.67	0.71	-44.84	-72.22	8.52	9.6	-38.34	-93.73	8.09	9.36
16	-9.68	-35.14	7.88	0.73	-52.15	-100.00	8.24	9.54	-12.78	100.00	7.87	9.13
19	-22.81	-100.00	8.45	0.25	-8.99		8.02	9.5	-26.28	-100.00	8.02	8.97
22	-98.76		8.01	0.03	-100.00		7.89	0.46	-7.10		7.33	9.11
25	-100.00		8.15	0.00			8.01	0.48	-10.87		7.83	9.01

3 结论

(1) 固相萃取-气相色谱法稳定,重现性好。用固相萃取-气相色谱法,按采用程序升温、不分流进样的色谱条件建立的标准曲线的相关系数高,其中溴氰菊酯和毒死蜥的相关系数分别为0.999 46和0.999 52。色谱峰尖锐、对称、不拖尾,色谱分离较好,重现性较好。毒死蜥3个浓度的加标回收率为94%~106%,相对标准偏差在1.45%以内。溴氰菊酯3个浓度的加标回收率在84.5%~95.5%,相对标准偏差在4.13%以内。

(2) 沙子对溴氰菊酯和毒死蜥的净化作用较明显。沙子对毒死蜥和溴氰菊酯都有较明显的净化作用,玄武岩对毒死蜥和溴氰菊酯有一定的净化作用。模拟实验结果表明:放置沙子的B槽水体中的溴氰菊酯和毒死蜥分别在第16 d、第22 d已检测不出;放置玄武岩的A槽水体中的溴氰菊酯在第19 d检测不出,毒死蜥在第22 d后基本检测不出;而对照组C槽水体中的溴氰菊酯虽然在第19 d也检测不出,但第10 d前净化速率均比A槽和B槽的慢,且毒死蜥在第25 d的含量还有0.525 ug/mL。从A槽和C槽的对比可见,水体中放置玄武岩对溴氰菊酯和毒死蜥的净化有一定作用;从B槽和C槽的对比可见,水体中放置沙子均有助于加快毒死蜥和溴氰菊酯的净化,且净化效果优于玄武岩。因此可在实际的农田排水口及周边水域放置沙子,对农残起到净化作用,有利于农业可持续发展。一般情况下,有机污染物的去除途径主要有水解、光解、植物吸收、微生物降解及基质吸附。有研究表明,不同基质对毒死蜥的吸附量不同^[31]。本研究表明玄武岩对毒死蜥和溴氰菊酯有一定的净化效果,而沙子对毒死蜥和溴氰菊酯有较明显的净化作用。

(3) 碱性环境有助于加速水体中毒死蜥和溴氰菊酯的净化。监测期间3个水槽的水体均呈碱性,A、B、C 3个槽水体的pH在第13 d达到最高值,分别为8.67、8.52和8.09。在pH达到最高时,3个水槽中的毒死蜥和溴氰菊酯的净化幅度也基本达到最大,这可能是由于毒死蜥和溴氰菊酯在碱性条件下降解加快^[6,30,32-34]。对不同的pH条件下净化效果的机制尚有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 刘腾飞,邓金花,周峰杰,等. 毒死蜥在土壤中的降解及分析研究进展[J]. 中国农学通报,2014,30(9):26-34.
- [2] 耿文奎,杨玉英. 溴氰菊酯毒性研究现状[J]. 广西预防医学,1996,2(5):55-57.
- [3] 郑伟华,赵建庄,马德英,等. 溴氰菊酯的毒性和致突变性的研究进展[J]. 北京农学院学报,2004,19(1):77-80.
- [4] 李其林,魏朝富,王显军,等. 农业面源污染发生条件与污染机理[J]. 土壤通报,2008,39(1):169-176.

- [5] 吴长兴,赵学平,吴声敢,等. 丘陵地区水稻田使用毒死蜱对水体的污染及其生态风险[J]. 生态与农村环境学报,2011,27(3):108-112.
- [6] 李亚楠,刘晶晶,陈少华,等. 毒死蜱的应用现状及降解研究进展[J]. 广东农业科学,2011,38(6):92-96.
- [7] 李少霞,黄伟雄,陈明,等. 水中毒死蜱的气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2006,23(5):458-459.
- [8] 刘慧云,关卓,程建华,等. 间歇灌溉对稻田毒死蜱迁移转化特征的影响[J]. 农业工程学报,2020,36(1):214-220.
- [9] 苏冠勇,张效伟,韦斯,等. 毒死蜱生态毒理与风险研究综述[J]. 环境监控与预警,2012,4(5):5-9.
- [10] POPE C N, CHAKRABORTI T K, CHAPMAN M L, et al. Long-term neurochemical and behavioral effects induced by acute chlorpyrifos treatment[J]. Pharmacology Biochemistry and Behavior, 1992, 42(2): 251-256.
- [11] RICHARDSON R J, MOORE T B, KAYYALI U S, et al. Chlorpyrifos: assessment of potential for delayed neurotoxicity by repeated dosing in adult hens with monitoring of brain acetylcholinesterase, brain and lymphocyte neurotoxic esterase, and plasma butyrylcholinesterase activities[J]. Fundamental and Applied Toxicology, 1993, 21(1): 89-96.
- [12] 宁艳. 拟除虫菊酯生殖毒性及中药干预作用的研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2006.
- [13] 赵玉琴,李丽娜,李建华. 常见拟除虫菊酯和有机磷农药对鱼类的急性及其联合毒性研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(11): 53-57.
- [14] HE F S, WANG S G, LIU L H, et al. Clinical manifestations and diagnosis of acute pyrethroid poisoning[J]. Archives of Toxicology, 1989, 63(1): 54-58.
- [15] REPETTO R, BALIGA S S. Pesticides and the immune system: the public health risks. Executive summary[J]. Central European Journal of Public Health, 1996, 4(4): 263-265.
- [16] Hall L W, ANDERSON R D. Parametric and probabilistic analysis of historical chlorpyrifos surface water monitoring data from the San Joaquin river watershed: 1991-2001[J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 150(1): 1-4.
- [17] 唐少霞,陈艳,贾桂云,等. 高尔夫球场湖水中毒死蜱和溴氰菊酯的残留分析[J]. 草地学报, 2018, 26(4): 978-984.
- [18] 蔡恩兴. 毒死蜱在香蕉、土壤中的残留动态及安全性评价[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 349-352.
- [19] 刘峰,张晓波,任红波,等. 毒死蜱在水稻中的消解动态与安全评价[J]. 黑龙江农业科学, 2011(5): 88-91.
- [20] 宋国春,李瑞娟,刘同金,等. 溴氰菊酯在叶用莴苣和土壤中的残留动态及安全性评价[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(2): 98-102.
- [21] AFFAM A C, CHAUDHURI M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO_2 photocatalysis[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 130(1): 160-165.
- [22] 苏志俊. 溴氰菊酯降解菌的分离鉴定及其降解特性研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- [23] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1673-1680.
- [24] 王莹,刘涛利,张建柱,等. 固相萃取/气相色谱/质谱法测定饮用水中毒死蜱[J]. 中国给水排水, 2012, 28(10): 96-98.
- [25] 胡鸿雁. 水中毒死蜱的固相萃取气相色谱测定法[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(8): 71-72.
- [26] 白晓龙,张宝军,冯启言,等. 三种填料对生活污水中氨氮的去除效果[J]. 能源环境保护, 2007, 21(1): 40-42.
- [27] 魏伊宁,唐少霞,吴丹,等. 海南高尔夫球场湖水生态净化对比分析[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2017, 30(4): 378-382, 387.
- [28] 丁新颖,唐少霞. 植物和玄武岩对水体重金属的生态净化效果[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(10): 60-63.
- [29] 徐金龙,刘中勇,华斌,等. 分析化学中检出限问题探讨[J]. 检验检疫学报, 2012, 22(6): 74-76.
- [30] 田芹,周志强,江树人,等. 毒死蜱在环境水体中降解的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 289-293.
- [31] 于翔霏. 潜流人工湿地降解盐碱化稻田退水中毒死蜱的影响因素及强化技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [32] 刘祥英,莫湿羽,邬腊梅,等. 太阳光下 TiO_2 光催化降解毒死蜱的动力学研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(9): 377-381.
- [33] 孔虹. 毒死蜱在水中的光解和微生物降解研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2007.
- [34] 迟恒,李健,王吉桥,等. 水环境中低浓度溴氰菊酯的降解规律及其动力学研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1725-1728.