

铜与农药氰戊菊酯及莠去津在果园土壤中的交互吸附研究

初亚飞¹, 谢吉民¹, 刘 军¹, 郭会琴², 孙 成²

(1.江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 2.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要:采用批量平衡法研究了氰戊菊酯及莠去津单独或与铜共存时在果园土壤中的交互吸附特性, 分别测定其有机碳标化分配系数 K_{oc} , 给出吸附等温线。结果表明, 氰戊菊酯添加铜前后在土壤中的吸附均可采用 Freundlich 经验方程较好地描述, Cu^{2+} 的存在使氰戊菊酯的吸附量大大增加; 莠去津与 Cu^{2+} 共存时吸附等温线符合 Langmuir 经验方程, Cu^{2+} 降低了莠去津在土壤中的吸附。比较两种农药的 K_{oc} 可以发现, 氰戊菊酯的吸附常数 K_d 值远远大于莠去津, 这和有机物的水溶性及正辛醇-水分配系数 K_{ow} 大小有关。

关键词:铜; 莠去津; 氰戊菊酯; 果园土壤; 吸附

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)10-2064-05

Interaction Adsorption of Copper Ions with Pesticides Fenvalerate and Atazine in Orchard Soil

CHU Ya-fei¹, XIE Ji-min¹, LIU Jun¹, GUO Hui-qin², SUN Cheng²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The adsorption of atazine (AT) and fenvalerate (Fenv) with copper in the orchard-soil were studied by using batch equilibrium method. The adsorption coefficient of organic chemicals (K_{oc}) of AT and Fenv on soil were determined. The results exhibited that Fenv with or without adding copper adsorption isotherms could fit Freundlich equation well, the adsorption of Fenv increased when existed Cu^{2+} . The adsorption isotherms could fit Langmuir equation when coexistence of Fenv and Cu^{2+} , but the adsorption capacity reduced when existence Cu^{2+} . Comparison of coefficient K_{oc} of two pesticides could be found that the adsorption constant of Fenv was much larger than AT, which was related to the water solubility of organic matter and the size of K_{ow} .

Keywords: copper; atazine; fenvalerate; orchard soil; absorption

土壤对农药的吸附与解吸是影响农药归趋、生物活性以及在土壤中持久性的重要因素^[1-2]。污染物多具伴生性和综合性, 即多种污染物形成的复合污染, 近年来国内外已相继研究了重金属-重金属^[3-8]、有机物-有机物^[9-10]复合污染方面的研究工作, 并取得了一定的理论和实践成果。对于有机污染物与重金属复合

污染的研究, 文献报道较少, 但是现已成为环境界的研究热点^[11-12]。然而土壤中有机污染物-重金属复合污染普遍存在, 它们与有机农药处于同一环境中, 可能形成复合污染。对于复合污染物之间交互作用的研究主要包括吸附行为、化学作用过程以及微生物过程的交互作用^[13]。

为了研究果园土壤中可能存在铜与有机农药复合污染的实际问题, 以莠去津(阿特拉津)、氰戊菊酯为研究对象, 采用批量平衡吸附实验考察铜与有机农药在土壤中吸附行为的交互作用, 以期揭示铜与这两种农药吸附过程的交互作用规律, 为土壤铜-有机污染修复提供理论依据和技术参考。

收稿日期: 2009-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(20677025); 江苏省社会发展项目(BS2006052); 江苏省工业高新技术研究项目(BG2007025)

作者简介: 初亚飞(1983—), 男, 山东肥城人, 在读硕士研究生, 主要从事环境污染与控制技术方面的研究。

E-mail: xiaobei23498@sohu.com

通讯作者: 谢吉民 E-mail: xiejm391@sohu.com

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

莠去津纯品为美国 Supelcd 公司生产 (纯度 99%); 氰戊菊酯原药由南京市高淳农药厂生产 (纯度大于 93%); 无水硫酸铜、氯化钙 (分析纯) 由上海化学试剂有限公司生产; 甲醇、正己烷 (色谱级) 由国药集团化学试剂有限公司生产; 高效液相用水为超纯水, 其余用水为去离子水。

主要仪器有 Agilent 1200 型高效液相色谱仪 (HPLC), 配 DAD 检测器; Agilent 7890 型气相色谱仪 (GC), 配 ECD 检测器 (美国安捷伦公司)。高速离心机 (北京生产), 超声水浴振荡器 (江苏昆山生产), THZ-台式恒温振荡器 (江苏太仓生产), RE-52c 旋转蒸发器 (河南巩义生产)。

1.2 供试土壤

江苏省徐州大沙河果园约有 50 多年的历史, 主要种植苹果和梨等水果, 长期使用含铜农药作为杀菌剂。供试土壤采于大沙河果园附近, 其性质与果园土壤基本一致。取 0~15 cm 的表层土, 土样自然风干磨碎, 过 20 目筛, 备用。土壤基本理化性质的测定方法参见文献[14], 结果见表 1。

1.3 实验方法

1.3.1 Cu^{2+} 对氰戊菊酯吸附的吸附等温线

参照文献[15-16], 取 0.3 g 土样于 50 mL 三角瓶中, 再加入浓度为 0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、4.5、5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰戊菊酯系列溶液, 加入去离子水 6 mL 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, 并分别向其中加入 Cu^{2+} 溶液, 使 Cu^{2+} 最终浓度为 35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对照组只加入氰戊菊酯溶液。于恒温振荡器室温 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 摇床中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 机械振荡 24 h。将振荡后的土壤悬浊液转入离心管中, 在高速离心机上以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min。取上层清液, 正己烷萃取 3 次, 合并萃取液、干燥、浓缩, GC-ECD 测定。实验设计两组平行。

1.3.2 氰戊菊酯在离心管上的吸附等温线

由于菊酯农药非极性较强, 因此土壤吸附实验中必须考虑实验仪器离心管对其影响。参考文献[15], 将 1.3.1 试验后所用的 10 mL 离心管加入 5 mL 正己烷超声 10

min, 重复 3 次, 合并萃取液、干燥、浓缩, GC-ECD 测定。

1.3.3 Cu^{2+} 对阿特拉津吸附的吸附等温线

称取土样 1 g 置于 50 mL 的具塞三角瓶中, 然后加入一系列浓度的 AT 溶液, 使 AT 的起始浓度分别为 0、0.5、1、2、3、4、6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入一定量的 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, 并分别向其中加入 Cu^{2+} 溶液, 使 Cu^{2+} 最终浓度为 35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并用去离子水定容至 20 mL, 对照组只加入 AT 溶液, 离子强度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。于恒温振荡器室温 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 摇床中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 机械振荡 24 h。将振荡后的土壤悬浊液转入离心管中, 在高速离心机上以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min。取上层清液, HPLC 测定。试验同时作两组平行。

1.4 样品测试条件

1.4.1 氰戊菊酯的测定

氰戊菊酯的浓度采用气相色谱测定。毛细管色谱柱为 HP-5 柱, 色谱柱规格 $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$, 以高纯氮气为载气, 载气流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比为 10:1, 进样口温度为 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ECD 检测器温度为 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $1 \text{ } \mu\text{L}$ 。

色谱柱升温程序: 柱温从 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 $50 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 再以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 35 min。

1.4.2 莠去津的测定

莠去津的浓度采用高效液相色谱测定。色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C18, 色谱柱规格 $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \text{ } \mu\text{m}$, 流动相为甲醇:水=75:25 (V/V), 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 紫外检测波长为 223 nm, 进样量为 $20 \text{ } \mu\text{L}$ 。在上述检测条件下阿特拉津的保留时间为 5.85 min。

1.5 计算方法

由式(1)计算氰戊菊酯在土壤上的吸附量:

$$M^{\min} = M^{\text{nit}} - (M^{\text{sol}} + M^{\text{tubes}}) \quad (1)$$

式中: $M^{\min}$ 为土壤上氰戊菊酯吸附量; M^{nit} 为加入的菊酯量; M^{sol} 为平衡时溶液中菊酯量; M^{tubes} 为平衡时吸附于离心管上的菊酯量, 可由离心管吸附等温线计算。实验设计 3 个平行。

由式(2)计算阿特拉津在土壤上的吸附量:

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil studied

土壤	有机质/%	阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	pH(H_2O)	粒径/%	全铜/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
砂壤	1.04	6.18	11.1	8.26	10	76

$$Q_i = (Q_s - Q_e) \times \frac{V}{M} \quad (2)$$

式中: Q_i 为农药在土壤上的吸附量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; Q_s 为水中农药初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 为吸附平衡时水相中农药的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 和 M 分别为吸附试验中所用的水的体积(L)和土壤质量(kg)。根据峰面积利用外标法计算农药的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 氰戊菊酯在离心管上的吸附等温线

菊酯类农药是一类非极性农药,水溶性很小。选择水溶性较大的氰戊菊酯为实验对象,研究铜对菊酯类农药土壤吸附的影响^[7]。另外,由于氰戊菊酯的疏水性,必须考虑吸附实验中其在容器壁上的吸附。土壤对 Cu^{2+} 的吸附规律可用 Langmuir 方程或 Freundlich 方程来拟合^[11]。

Freundlich 方程:

$$Q_i = K_f C_i^{1/n} \quad (3)$$

Langmuir 方程:

$$Q_i = \frac{K_l Q_m C_i}{1 + K_l C_i} \quad (4)$$

式中: Q_i 是单位质量土壤吸附的吸附质的量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_i 是溶液中吸附质的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Freundlich 方程中, K_f 和 $1/n$ 分别是表示吸附容量和吸附亲和力的正值参数。Langmuir 方程中参数 K_l 和 Q_m 是表示吸附能和吸附容量的拟合参数, K_l 是等温线的斜率, Q_m 是最大吸附量。

以萃取所得的氰戊菊酯浓度为横坐标,菊酯吸附量为纵坐标得到农药在离心管壁上的吸附等温线。由图 1 可以看出,氰戊菊酯吸附量随着其浓度增加而增加并有饱和趋势。其吸附曲线符合 Langmuir 方程,表

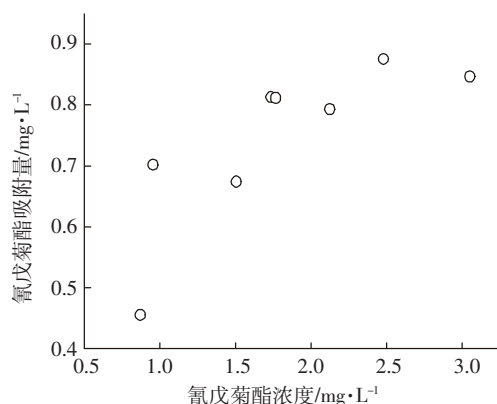


图 1 氰戊菊酯在离心管上的吸附等温线

Figure 1 The adsorption isotherm of fenvalerate on the tubes

明氰戊菊酯在水相和管壁达到分配平衡。

利用 Freundlich 方程式计算氰戊菊酯在土壤上的吸附量。为了验证公式(1)的有效性,对氰戊菊酯在离心管壁上的吸附行为进行考察,实验结果如图 1 所示。另外,按照公式(1)计算得到的氰戊菊酯在土壤上的吸附量与萃取后 GC-ECD 测定的结果,如图 2 所示,两者几乎一致($r=0.99$)。可见,方程(1)可以用来计算土壤上吸附的氰戊菊酯量。

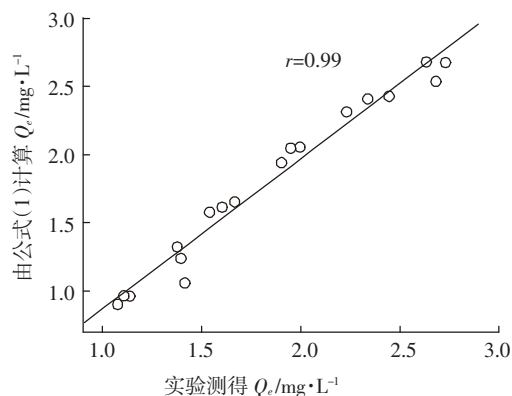


图 2 铜对氰戊菊酯在土壤上吸附的影响

Figure 2 The effect of Cu on the adsorption of fenvalerate on the soil

2.2 铜对氰戊菊酯吸附的吸附等温线

研究了氰戊菊酯在土壤上的吸附行为及铜离子对其影响实验,结果如图 3 所示。实验数据采用 Freundlich 方程拟合后,氰戊菊酯添加铜前后,拟合显著性因子 P 均小于 0.000 1,相关系数 r 分别为 0.81 和 0.84,拟合曲线标准偏差 SD 分别为 0.805 9 和 0.203 1。实验结果的拟合度表明菊酯农药在土壤上的吸附数据变异性较大,可能的原因是菊酯类农药在水溶液中

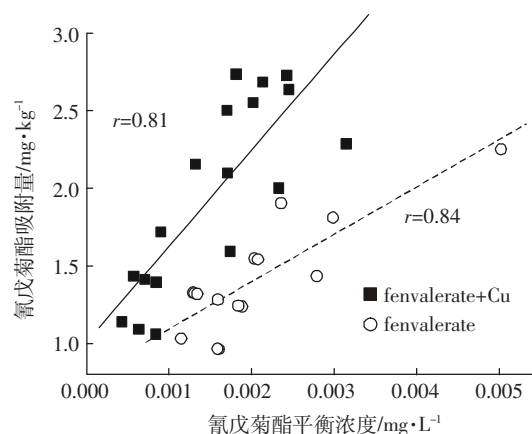


图 3 氰戊菊酯气相测定和公式(1)计算浓度的关系(Q_e =吸附量)

Figure 3 The relationship of fenvalerate concentrations determined by GC-ECD and calculated by Eq (1)

易于降解,且由于菊酯农药分子易与土壤有机质结合而影响溶剂萃取的效果^[1]。从图 3 还可以看出,铜离子的存在使得氰戊菊酯的吸附量大大增加。可能的解释是,土壤溶液中铜离子的存在使菊酯农药的吸附过程变得复杂,铜能通过络合或离子交换而吸附于土壤有机质或土壤矿物上,也能和土壤溶液中带有络合基团的有机配体结合,形成土壤-铜-有机配体或土壤-有机配体-铜络合物^[7],因此推断,土壤溶液中铜离子存在可能与氰戊菊酯存在吸附竞争,也可能形成络合物,两种行为共同作用的结果使菊酯农药在土壤上的吸附量增加。

2.3 铜对莠去津吸附的吸附等温线

对实验数据采用 Freundlich 方程线性拟合,结果见图 4。可见 Cu^{2+} 存在下,莠去津(AT)吸附等温线符合 Langmuir 方程,AT 在土壤上的吸附随着 AT 浓度增加而逐渐增加,随后有饱和趋势。 Cu^{2+} 降低了 AT 在土壤上的吸附。

实验结果与陶庆会等^[17]的研究结果中 Cd^{2+} 对 AT 吸附的作用类似。由于 AT 主要以中性分子存在,主要是分子间力和氢键在吸附中起作用。吸附体系中 Cu^{2+} 的存在可能会与 AT 发生络合反应形成络合物,使得沉积物对 AT 和 Cu^{2+} 的吸附同时减弱。随着 Cu^{2+} 浓度的增大,形成更多、更大的络合物,使得自由态 AT 分子数量减少,AT 吸附进一步降低。

2.4 铜对两种农药在土壤中吸附比较

对两种农药的吸附实验数据进行拟合,结果见表 2。AT 在砂质土中的吸附常数 K_d 为 $5.742 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,该值高于文献[15, 17]所报道的 K_d 范围(0.119~2.146),根据有机碳标化分配系数的计算公式:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (5)$$

式中: f_{oc} 为有机碳吸附常数。计算得到 K_{oc} 为 $55.22 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,此值在文献报道[18~19] 的范围(25~288 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)内。添加铜后,AT 的吸附行为受到影响。 K_d 值为 $27.28 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_{oc} 为 $262.3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,可见吸附常数增加,

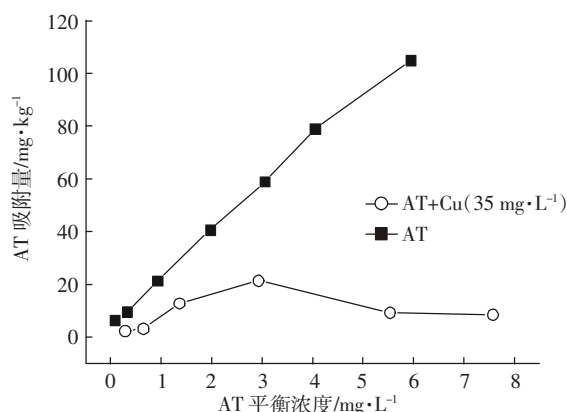


图 4 AT 及 AT-Cu 吸附等温线

Figure 4 The adsorption isotherm of AT with or without Cu

AT 在土壤上的吸附增加,然而 AT 与铜的吸附等温线结果与此相反,可能的原因是铜与 AT 竞争吸附与络合反应综合结果导致 AT 表观吸附量下降。氰戊菊酯吸附 K_d 值为 $29.42 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_{oc} 为 $282.9 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。铜离子与氰戊菊酯共存时, K_d 值为 $45.77 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_{oc} 为 $440.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,可见铜离子的存在增加了氰戊菊酯的吸附常数,使得氰戊菊酯在土壤上的吸附量大大增加,这和吸附等温线一致。

比较两种农药的有机碳标化分配系数 K_{oc} 可以发现,氰戊菊酯的吸附常数远远大于 AT,这和有机物的水溶性及 K_{oc} 大小有关。菊酯类农药极性较小,其 K_{oc} 小于莠去津,容易被吸附剂所吸附。另外 AT 常以分子状态存在于土壤溶液中,而菊酯农药在酸性或碱性条件下易于水解产生羧基或羟基等活性基团。这也可能是铜离子对这两种农药吸附影响结果不同的原因。因此,在铜污染果园土壤上喷施菊酯农药后,土壤中残留的大部分菊酯农药会被土壤固定,能够减少菊酯类农药在环境中的迁移。施用除草剂 AT 后,铜使 AT 的吸附量减小,使得 AT 更容易在土壤环境中迁移甚至被淋溶进入地下水环境。由于 AT 为持久性有机污染物,铜污染土壤中其对环境危害可能更大。

表 2 两种农药单独或与铜共存时在实验土壤上的吸附方程及拟合常数

Table 2 The adsorption parameters of pesticides with or without Cu on the selected soil

农药	$\lg Q_e = 1/n \lg C_e + \lg K_d$	$1/n$	$K_d (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	$K_{oc} (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2
Fenv+Cu	$y = 0.483x + 1.661$	0.483	45.77	440.1	0.737
Fenv	$y = 0.489x + 1.469$	0.489	29.42	282.9	0.621
AT+Cu	$y = 0.680x + 1.436$	0.680	27.28	262.3	0.967
AT	$y = 0.463x + 0.759$	0.463	5.742	55.22	0.505

注: Q_e 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_d 为吸附常数; K_{oc} 为分配碳标化分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结论

(1)铜对这两种农药在土壤上的吸附影响不同,铜能降低AT在土壤上的吸附而增加了氰戊菊酯在土壤上的吸附量,菊酯农药与铜离子共存能够促进彼此在实验土壤上的吸附。

(2)氰戊菊酯添加铜后,采用Freundlich方程描述,氰戊菊酯在土壤上的吸附量大大增加,与吸附等温线一致。莠去津与 Cu^{2+} 共存时,吸附等温线符合Langmuir方程,然而莠去津与铜的吸附等温线结果与此相反。

(3)比较两种农药的分配系数 K_{oc} 可以发现,氰戊菊酯的吸附常数远远大于AT,表明与有机物的水溶性及 K_{oc} 大小有关。

参考文献:

- [1] 刘 军, 谢吉民, 初亚飞, 等. 土壤中铜污染研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(17): 7423-7424, 7470.
LIU Jun, XIE Ji-min, CHU Ya-fei, et al. Research advances in copper pollution in soil[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2008, 36(17): 7423-7424, 7470.
- [2] 杨伟春, 王琪全, 刘维屏. 除草剂莠去津(atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 94-97.
YANG Wei-chun, WANG Qi-quan, LIU Wei-ping. Adsorption of herbicide atrazine on soils[J]. *Environmental Science*, 2000, 21(4): 94-97.
- [3] 吴燕玉, 王 新, 梁仁禄, 等. 重金属复合污染对土壤-植物系统的生态效应 I. 对作物、微生物、苜蓿、树木的影响[J]. 应用生态学报, 1997, 8(2): 207-212.
WU Yan-yu, WANG Xin, LIANG Ren-lu, et al. Ecological effect of compound pollution of heavy metals in soil-plant system I. Effect on crop, soil microorganism, alfalfa and tree[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1997, 8(2): 207-212.
- [4] 吴燕玉, 王 新, 梁仁禄, 等. 重金属复合污染对土壤-植物系统的生态效应 II. 对作物、苜蓿、树木吸收元素的影响[J]. 应用生态学报, 1997, 8(5): 545-551.
WU Yan-yu, WANG Xin, LIANG Ren-lu, et al. Ecological effect of compound pollution of heavy metals in soil-plant system II. Effect on element uptake by crops, alfalfa and tree[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1997, 8(5): 545-551.
- [5] 涂 从, 郑春荣, 陈怀满. 土壤-植物系统中重金属与养分元素交互作用[J]. 中国环境科学, 1997, 11(6): 526-529.
TU Cong, ZHENG Chun-rong, CHEN Huai-man. Advances on interaction of heavy metals and nutrient elements in soil-plant system[J]. *China Environmental Science*, 1997, 11(6): 526-529.
- [6] 杨志新, 刘树庆. Cd、Zn、Pb 单因素及复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 土壤与环境, 2000, 9(1): 15-18.
YANG Zhi-xin, LIU Shu-qing. Effects of single element and compound pollution of Cd, Zn and Pb on soil enzyme activities[J]. *Soil and Environmental Science*, 2000, 9(1): 15-18.
- [7] Guo Z H, Liao B H, Huang C Y. Leaching potential and changes in components of metals in two acidic ferrisols[J]. *Journal of Central South University of Technology-China*, 2006, 13(6): 631-636.
- [8] Huang W L, Ping P A, Yu Z Q, et al. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(7): 955-972.
- [9] Delgado-Moreno L, Sanchez-Moreno L, Pena A. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378(1-2): 119-123.
- [10] 郭观林, 周启星. 土壤-植物系统复合污染研究进展[J]. 应用生态学报, 2003, 14 (5): 823-828.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Advances of research on combined pollution in soil-plant systems[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(5): 823-828.
- [11] Liu T F, Sun C, Ta N, et al. Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2007, 19(10): 1235-1238.
- [12] Shen G Q, Lu Y T, Zhou Q X, et al. Interaction of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals on soil enzyme[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(8): 1175-1182.
- [13] Guo T R, Zhang G P, Zhang Y. Physiological changes in barley plants under combined toxicity of aluminum, copper and cadmium[J]. *Colloids Surface B: Biointerfaces*, 2007, 57(2): 182-188.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 107-240.
LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999: 107-240.
- [15] Oudou H C, Alonso R M, Bruun Hansen H C. Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 523(1): 69-74.
- [16] Singh N. Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 50 (22): 6434-6439.
- [17] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为[J]. 环境化学, 2004, 23 (2): 145-151.
TAO Qing-hui, TANG Hong-xiao. Study on the sorption behavior of atrazine by natural aquation sediments[J]. *Environmental Science*, 2004, 23(2): 145-151.
- [18] Liu J, Xie J M, Chu Y F, et al. Combined effect of cypermethrin and copper on catalase activity in soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2008, 8(5): 227-233.
- [19] Liu J, Xie J M, Chu Y F, et al. Effect of Copper on the adsorption of lambda-cyhalothrin and cypermethrin on two typical Chinese soils[J]. *Environmental Science Pollutal Research*, 2009, 16(4): 414-422.