

碘甲磺隆钠盐在水溶液中的光解研究

贺德春¹, 许振成², 杨仁斌¹, 吴根义¹, 秦国建¹

(1.湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2.环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 为了解碘甲磺隆钠盐在水溶液中的光降解特性, 评价其环境安全性, 以太阳光和高压汞灯为光源, 进行光解试验, 研究了碘甲磺隆钠盐在不同水溶液中的光解行为及水体 pH 值对其光解的影响。结果表明, 碘甲磺隆钠盐在所有试验水体中的降解均符合一级动力学方程, 不同水体中碘甲磺隆钠盐的半衰期分别为 14.29~21.26 h (太阳光) 与 2.29~3.76 min (高压汞灯), 两种光源下碘甲磺隆钠盐在各自自然水体中的降解速率依次为井水>河水>池塘水>稻田水。不同 pH 值水体中的光解实验表明, 碘甲磺隆钠盐在酸性介质中的光解比在碱性介质中快, 顺序为 pH5>pH7>pH9>pH11。

关键词: 碘甲磺隆钠盐; 光解; 水体; 太阳光

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)12-2420-05

Photodegradation of Iodosulfuron-methyl-sodium in Aqueous Solution

HE De-chun¹, XU Zhen-cheng², YANG Ren-bin¹, WU Gen-yi¹, QIN Guo-jian¹

(1.College of Resource and Environment, Hunan Agriculture University, Changsha 410128, China; 2.South China Institute of Environmental Sciences.MEP, Guangzhou 510655, China)

Abstract: The photodegradation of iodosulfuron-methyl-sodium (IMS), a sulfonylurea herbicide, had been investigated in different types of natural water (ground, pond, river, paddy) and distilled water while the influence of the initial concentration of IMS and the dissolved oxygen in water on the kinetics were evaluated. Degradation kinetics was monitored under natural sunlight and simulated solar irradiation (high-pressure mercury lamp light). The rates of photodegradation of the studied herbicide in different natural water follows first-order kinetics with half-lives ranging from 14.29 to 21.26 h (natural sunlight) and from 2.29 to 3.76 min (simulated solar irradiation). The rate constants of degradation in different types of water followed the order: ground water > river water > pond water > paddy water. The differences in rates of photodegradation were dependent upon the water texture and organic matter content. The experiment had shown that the degradation rate was reduced with the increasing of the initial concentration of IMS under sunlight. On the contrary, it was found that the degradation rate is accelerated as the initial concentration of IMS in solution increases under simulated solar irradiation. Photodegradation of IMS in phosphate buffer was conducted in buffer solution of different pH value and the results showed that the photolysis rate was quicker in pH5 than that was in other buffers and the photolysis rate was in the order of pH5>pH7>pH9>pH11. The study had shown that the IMS was very readily to be decreased under simulated solar irradiation.

Keywords: iodosulfuron-methyl-sodium; photodegradation; aqueous solution; sunlight

研究资料表明除草剂对大气、地表和地下水的污染已十分严重^[1-2]。磺酰脲类除草剂因其高活性、高选择性成为世界除草剂市场的主要品种, 广泛应用于农田杂草的防除。随着这类除草剂的大量使用, 其在环境中残留及行为也越来越为人们所关注^[3]。农药的光

解是其在生态环境中降解消失的重要途径, 光化学降解性质已成为评价农药生态环境安全性的重要指标之一^[4]。关于一些磺酰脲类除草剂在环境介质中的光解已有少量报道^[5-7]。碘甲磺隆钠盐是近年来新开发的磺酰脲类除草剂, 广泛应用于小麦等旱地作物的杂草防治。随着它在农田环境中的使用, 将不可避免地进入鱼塘、河流和地下水等水体之中。目前有关碘甲磺隆钠盐的环境行为及归趋的研究文献非常有限, 主要研究其在土壤中的降解动态及对土壤微生物的影响

收稿日期: 2010-06-09

基金项目: 环境保护部公益基金项目 (200809093)

作者简介: 贺德春 (1979—), 男, 湖南溆浦人, 讲师, 研究方向为农业毒害污染物控制技术。E-mail: dc_he@126.com

方面^[8-10],有关碘甲磺隆钠盐在水体中光降解的研究还未见报道。本文旨在探讨碘甲磺隆钠盐在不同水溶液中的光降解动力学过程,为分析碘甲磺隆钠盐在不同水体中的光解行为,评价其生态环境安全性提供依据,同时也为磺酰胺类农药污水处理和促进消除环境中该类农药的污染探讨新途径和方法。

1 材料与方法

1.1 药品试剂

碘甲磺隆钠盐标准品(纯度98%,农业部农药检定所提供);二氯甲烷、磷酸氢二钠、柠檬酸、硼砂、氢氧化钠、甲酸、无水硫酸钠均为分析纯,甲醇为色谱纯。

1.2 试验用水

纯水,经蒸馏水器蒸馏的水再经全玻璃双蒸馏水器蒸馏(pH=6.87);河水(pH7.14)、井水(pH6.85)、池塘水(pH7.25)、稻田水(pH6.53),几种试验用水均采自湖南长沙市东湖,经高压灭菌锅灭菌处理。pH缓冲溶液(pH5、pH7、pH9、pH11)参见文献[11]配制。

1.3 仪器及光源

光化学反应仪(南京斯东柯电器公司生产),HP-1100型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司生产,带紫外检测器及化学工作站)。300 W管型高压汞灯(南京斯东柯电器公司生产),光照时石英试管距光源30 cm,光强 $7.5 \times 10^4 \sim 8.4 \times 10^4$ lx。自然光:将装有试验溶液的石英试管放在距地面约12 m的室外平台上,石英试管与平面夹角 60° ,光照时间为7—8月,光强为 $3.4 \times 10^4 \sim 9.64 \times 10^4$ lx。

1.4 光解试验

以重蒸水为溶剂将碘甲磺隆钠盐配制成 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准储备液。分别取若干毫升储备液加入到已灭菌的不同类型水中,经磁力搅拌器搅拌混合均匀,得到浓度分别为 1.0 、 2.0 、 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘甲磺隆钠盐工作溶液,分别取10 mL溶液于10 mL具塞适应试管中备用。将含碘甲磺隆钠盐溶液的石英试管置于高压汞灯石英水冷光化学反应仪或自然光下进行光照处理,同时设置黑暗对照,每处理重复3次,光照不同时间分别取出试管内溶液进行分析测定。

1.5 水中碘甲磺隆钠盐分析测定方法

将光照处理后的试验溶液转移至150 mL分液漏斗中,用10 mL蒸馏水洗涤试管, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸调pH值为3~4。分别用10、10、5 mL二氯甲烷3次振摇萃取,收集二氯甲烷层用无水硫酸钠脱水,浓缩至干,

光谱纯甲醇定容至10 mL,高效液相色谱测定。在各种水中添加不同浓度的碘甲磺隆钠盐标准溶液,按上述方法进行提取测定,回收率和变异系数均满足农药残留分析技术规范的要求^[12]。

液相色谱条件:HP1100型高效液相色谱仪,色谱柱:250 mm $\times$ 4.0 mm 不锈钢柱,内填充 ODS Hypersid (5 μm)。流动相为甲醇:水=55:45(V:V),柱温 35°C ,流速 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,波长235 nm,进样量20 μL ,检测限 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。上述色谱条件下碘甲磺隆钠盐的保留时间为6.35 min。

1.6 计算方法

试验的光解率、降解方程、半衰期及降解速率常数的计算参照文献[13]。

2 结果与分析

2.1 碘甲磺隆钠盐在不同类型水中的光解动态

纯水中的碘甲磺隆钠盐,在高压汞灯照射下降解极为迅速,且符合光解一级动力学方程,照射10 min后,溶液中残留的碘甲磺隆钠盐仅为6.5%,其光解半衰期仅为2.57 min;在阳光照射下则较为稳定,光照10 h后残留的碘甲磺隆钠盐为66%,半衰期为16 h。

试验采用纯水、井水、河水、池塘水和稻田水为反应介质,300 W高压汞灯和太阳光光照处理,研究碘甲磺隆钠盐在水体中的光解规律。光解方程与相关参数见表1。

当 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘甲磺隆钠盐水溶液经高压汞灯和太阳光光照处理,碘甲磺隆钠盐在5种水中的残留量随光照时间的延长而下降。在高压汞灯下和太阳光下光照处理时,碘甲磺隆钠盐在不同类型水中的光解均符合化学反应一级动力学方程,其降解速率依次为井水>纯水>河水>池塘水>稻田水。井水中的光解速率分别是纯水、河水、池塘水和稻田水的1.12、1.20、1.33倍和1.49倍。导致碘甲磺隆钠盐在5类水中光解速度差异的原因可能是由于不同类型水中所含其他物质不同,这些物质对光的吸收和能量传导的能力不同造成的^[14]。纯水中不含其他物质,对光的吸收少,传导率高,而稻田水中含有丰富的腐植酸等其他物质,在一定的波长范围内,对光的传导与吸收可能产生掩蔽效应,从而使碘甲磺隆钠盐的光降解受阻,光解速度减缓。天然水体中的一些无机离子如钙、镁等离子可参与复杂的反应而提高有机化合物光解的速率^[15]。井水中碘甲磺隆钠盐的光解主要受这些无机离子的影响,河水、池塘水和稻田水含有较多的溶

表 1 碘甲磺隆钠盐在不同水体中和不同光源下的光解动态

Table 1 Photodegradation kinetics of IMS in different types of water under different illumination

光源	水类型	光解动力学方程		速率常数	半衰期	光解率/%
		$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	R^2			
太阳光	纯水	$C_t = 4.034e^{-0.0433t}$	0.978 8	$0.043\ 3\ h^{-1}$	16.00 h	33.94
	井水	$C_t = 3.952e^{-0.0485t}$	0.986 7	$0.048\ 5\ h^{-1}$	14.29 h	36.87
	河水	$C_t = 4.022e^{-0.0405t}$	0.985 4	$0.040\ 5\ h^{-1}$	17.11 h	32.44
	池塘水	$C_t = 4.039e^{-0.0365t}$	0.931 3	$0.036\ 5\ h^{-1}$	18.98 h	30.21
	稻田水	$C_t = 3.998e^{-0.0326t}$	0.958 4	$0.032\ 6\ h^{-1}$	21.26 h	27.15
高压汞灯	纯水	$C_t = 3.837e^{-0.2692t}$	0.993 9	$0.269\ 2\ min^{-1}$	2.57 min	80.87
	井水	$C_t = 4.122e^{-0.3027t}$	0.984 8	$0.302\ 7\ min^{-1}$	2.29 min	83.49
	河水	$C_t = 3.886e^{-0.2287t}$	0.992 7	$0.228\ 7\ min^{-1}$	3.03 min	77.01
	池塘水	$C_t = 3.879e^{-0.2048t}$	0.993 3	$0.204\ 8\ min^{-1}$	3.38 min	72.47
	稻田水	$C_t = 3.962e^{-0.1824t}$	0.987 3	$0.182\ 4\ min^{-1}$	3.76 min	64.25

注: 光解率为汞灯光照 4 min, 太阳光光照 10 h 的光解率。

解性有机物及腐殖质,对碘甲磺隆钠盐的光解具有光猝灭效应,并且这种光猝灭效应比无机离子的敏化效应强,这可能是碘甲磺隆钠盐在井水中的光解速度比其他水中快的重要原因。

不同光源下碘甲磺隆钠盐的光解速度存在显著的差异,其在高压汞灯下比太阳光下降解快。纯水中,300 W 高压汞灯光照处理时,碘甲磺隆钠盐的半衰期为 2.57 min。而太阳光光照处理时,碘甲磺隆钠盐的光解速率显著减慢,半衰期为 16.00 h,汞灯下光解速度是太阳光下 370 倍左右,不同类型水表现的趋势基本一致。这说明光源是农药光解最显著的影响因子。

2.2 充氮除氧对碘甲磺隆钠盐光解的影响

将 4.0 mg·L⁻¹ 的碘甲磺隆钠盐溶液进行充氮 20 min 除氧,然后将溶液分装于 10 mL 具塞石英试管中,盖好塞子,进行高压汞灯和太阳光光照处理。碘甲磺隆钠盐的光解曲线与光解方程及参数见图 1 与表 2。两种光源下,充氮后溶液中碘甲磺隆钠盐的光解速

率均下降,残留量相应提高。高压汞灯下,未充氮除氧的光解速率是充氮除氧的 1.2 倍。太阳光下,未充氮除氧的光解半衰期为 16.00 h,充氮除氧的光解半衰期为 22.65 h,延长了 1.4 倍,表明水中溶解氧可促进碘甲磺隆钠盐的降解,推测碘甲磺隆钠盐在水溶液中可能经历了光氧化降解。

表 2 充 N₂ 除氧对碘甲磺隆钠盐光解的影响

Table 2 Effect of dissolved oxygen on the photolysis of IMS in distilled water

光源	处理	光解动力学方程		速率常数	半衰期
		$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	R^2		
太阳光	充 N ₂	$C_t = 3.996e^{-0.0306t}$	0.990 3	$0.030\ 6\ h^{-1}$	22.65 h
	未充 N ₂	$C_t = 4.034e^{-0.0433t}$	0.978 8	$0.043\ 3\ h^{-1}$	16.00 h
高压汞灯	充 N ₂	$C_t = 4.080e^{-0.2179t}$	0.983 7	$0.217\ 9\ min^{-1}$	3.18 min
	未充 N ₂	$C_t = 3.873e^{-0.2692t}$	0.993 9	$0.269\ 2\ min^{-1}$	2.57 min

2.3 不同浓度碘甲磺隆钠盐的光解动态

当碘甲磺隆钠盐在纯水中的浓度分别为 1.0、2.0、4.0 mg·L⁻¹ 时,在高压汞灯和太阳光光照下,其光解速率见表 3。

在高压汞灯光照作用下,不同浓度碘甲磺隆钠盐的光解速率表现为 4.0>2.0>1.0 mg·L⁻¹,光照 4 min,水溶液中碘甲磺隆钠盐浓度为 4.0 mg·L⁻¹ 时的光解速率是 1.0 mg·L⁻¹ 时的 1.18 倍。太阳光作用下,不同浓度的碘甲磺隆钠盐的光解速度则表现出与汞灯作用下完全相反的现象,即 1.0>2.0>4.0 mg·L⁻¹。出现这种现象可能的原因是,由于汞灯提供的能量充足,浓度是制约碘甲磺隆钠盐光解速度的主要因素,农药浓度越高,接受单位光能照射的农药分子越多,其光解速

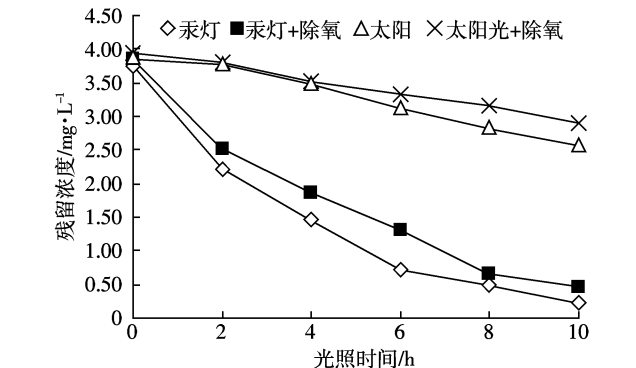


图 1 溶解氧对碘甲磺隆钠盐光解影响
Figure 1 Effect of dissolved oxygen on the photodegradation of IMS in distilled water

表 3 不同浓度的碘甲磺隆钠盐在不同光源下的光解动态
Table 3 Photodegradation kinetics of different dosages of IMS in water under different illumination

光源	浓度/ mg·L ⁻¹	光解动力学方程		速率常数	半衰期
		$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	R^2		
太阳光	1.0	$C_t = 0.966e^{-0.0612t}$	0.989 7	0.061 2 h ⁻¹	11.31 h
	2.0	$C_t = 1.832e^{-0.0510t}$	0.974 5	0.051 0 h ⁻¹	12.03 h
	4.0	$C_t = 4.034e^{-0.0433t}$	0.978 8	0.043 3 h ⁻¹	16.00 h
高压汞灯	1.0	$C_t = 0.916e^{-0.2198t}$	0.990 6	0.219 8 min ⁻¹	3.51 min
	2.0	$C_t = 1.748e^{-0.2352t}$	0.989 2	0.235 2 min ⁻¹	3.22 min
	4.0	$C_t = 3.874e^{-0.2692t}$	0.993 9	0.269 2 min ⁻¹	2.57 min

度也就越快。而太阳光只能提供有限的能量,光子数成为制约碘甲磺隆钠盐光解速度的主要因素,浓度越高,单位农药分子接受的光能就越少,分子裂解的量或程度就越小,其光解速度也就越慢。

2.4 水溶液 pH 值对碘甲磺隆钠盐光解的影响

试验配制 pH 值分别为 5、7、9、11 的 4 种缓冲溶液,用缓冲溶液稀释碘甲磺隆钠盐制成光解液,用 300 W 高压汞灯和太阳光光照处理,动态方程及相关参数见表 4。

表 4 碘甲磺隆钠盐在不同 pH 值缓冲液中的光解动态
Table 4 Photodegradation kinetics of iodosulfuron-methyl-sodium in different pH buffer solution

光 源	pH	光解动力学方程		速率常数	半衰期
		$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	R^2		
太阳光	5.0	$C_t = 3.928e^{-0.0536t}$	0.989 9	0.053 6 h ⁻¹	12.93 h
	7.0	$C_t = 3.885e^{-0.0484t}$	0.987 4	0.048 4 h ⁻¹	14.32 h
	9.0	$C_t = 4.004e^{-0.0443t}$	0.994 7	0.044 3 h ⁻¹	15.64 h
	11.0	$C_t = 3.964e^{-0.0414t}$	0.985 4	0.041 4 h ⁻¹	16.74 h
高压汞灯	5.0	$C_t = 4.669e^{-0.3837t}$	0.974 6	0.383 7 min ⁻¹	1.81 min
	7.0	$C_t = 4.484e^{-0.3748t}$	0.977 3	0.374 8 min ⁻¹	1.85 min
	9.0	$C_t = 4.062e^{-0.3542t}$	0.992 9	0.354 2 min ⁻¹	1.96 min
	11.0	$C_t = 3.775e^{-0.2952t}$	0.996 5	0.295 2 min ⁻¹	2.35 min

从表 4 可以看出,随着溶液 pH 值的升高,碘甲磺隆钠盐的光解速率减慢。在 300 W 汞灯的照射下,在 pH 值为 5.0 的溶液中碘甲磺隆钠盐的半衰期比在 pH 值为 11.0 的溶液中缩短约 23%;在太阳光下与汞灯下相似。当 4.0 mg·L⁻¹ 的碘甲磺隆钠盐在太阳光下照射 10 h、高压汞灯下照射 10 min,不同 pH 值溶液的降解率见图 2。碘甲磺隆钠盐的光解率随 pH 值的升高而降低,光解率与溶液的 pH 值呈显著负相关,这与文献报道磺酰脲类除草剂在碱性环境中难于降解一致^[10],说明 H⁺可催化碘甲磺隆钠盐的降解,而 OH⁻则

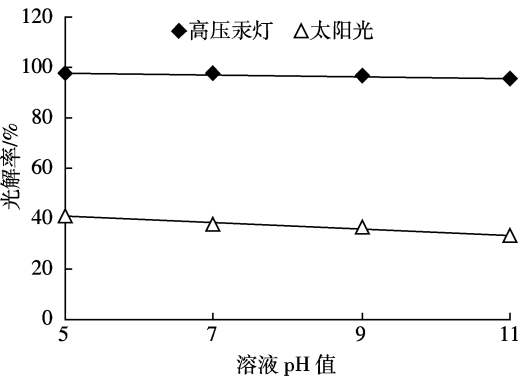


图 2 pH 对 IMS 光解的影响
Figure 2 Effect of different pH on the otolysis rate of IMS in buffer water

延缓了其光解进程。由此可推断,碘甲磺隆钠盐在水环境中的光解速率随 pH 值的升高而减慢。

3 讨论

目前,只有少量文献报道了某些农药在天然水体环境中的光化学转化,天然水体中的吸光物质除了农药外,还有溶解性有机物和无机化合物,这些物质对农药的光降解有着重要的影响。本文采用未经处理的天然水体为反应介质,以太阳光为光源,研究碘甲磺隆钠盐的光解,试验过程能较好的符合实际情况,试验结果对评价其在水环境中的迁移转化具有一定的参考价值。

根据碘甲磺隆钠盐在不同水体中的光解试验结果,可以推测水中的某些无机化合物和离子可加速碘甲磺隆钠盐在水中的光解,而某些悬浮物和溶解性有机物、腐殖质等则可降低其在水中的光解速率,具体表现为这两种作用竞争的结果,这是研究农药化学品在水环境中的转归时应予以考虑并进一步揭示的因素。

农药进入环境中,实际上是处于一个复杂的混合体系之中,在这种混合体系之中,包含着有机质、其他类型农药、不同化学污染物及区域本底中重金属离子等物质,这些均影响着进入其中的农药化学品的光化学转化过程。要全面评价碘甲磺隆钠盐在水环境中的光化学转化,还要对其在多因子环境体系中的光解作用规律进行深入的研究。

4 结论

(1)碘甲磺隆钠盐在不同光源照射下的光解速度为高压汞灯>自然光,光源是影响碘甲磺隆钠盐降解

速度的重要因素; 水体中溶解氧可促进碘甲磺隆钠盐的降解, 在溶解氧含量高的水体中易于去除。

(2) 在高压汞灯照射下, 一定浓度范围内, 碘甲磺隆钠盐在纯水中的浓度越高, 其降解速率越快; 太阳光照射下则表现出相反的趋势, 自然环境中碘甲磺隆钠盐残留的浓度越高降解越慢。

(3) 不同来源的水质对碘甲磺隆钠盐的降解有不同的影响, 其在不同类型水中的光解速率为井水>河水>池塘水>稻田水, 说明自然水体中存在某些光敏剂与光淬灭剂, 碘甲磺隆钠盐在某些特定水体中可能较长时间持留。

(4) 水溶液的 pH 值越高, 碘甲磺隆钠盐光解速率越慢, 表明其在偏酸性环境中更容易降解。

参考文献:

- [1] 刘丰茂. 地表水、地下水和雨水中农药污染检测研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2000.
LIU Feng-mao. Research on contamination of pesticides in surface water, underground water and rainwater[D]. Beijing: China Agricultural University, 2000.
- [2] 刘焱明, 张承中, 李文慧, 等. 西安城区大气有机氯农药的污染特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2010, 23(22): 266-271.
LIU Yan-ming, ZHANG Cheng-zhong, LI WEN-hui et al. Pollution characterization and source apportionment of organochlorine pesticides in air in Xi'an City[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 23(22): 266-271.
- [3] 欧阳天贽, 谢九皋, 李学垣. 磺酰脲类除草剂在土壤中的吸附与降解研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2004, 23(3): 375-379.
OUYANG Tian-zhi, XIE Jiu-gao, LI Xue-yuan. Advances of the adsorption and degradation of sulfonylurea herbicides[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2004, 23(3): 375-379.
- [4] 蔡道基, 等. 化学农药环境安全性评价试验准则. 国家环境保护局[S]. 1989.
CAI Dao-ji, et al. Chemical pesticide environmental safety evaluation and test criteria. State Environmental Protection Agency, China[S]. 1989.
- [5] Alba Pusino, Ilaria Braschi, Salvatore Petretto. Photodegradation of herbicide triasulfuron[J]. *Pesticide Science*, 1999, 55(4): 479-481.
- [6] Rupak Paul A, Shashi B Singh. Phototransformation of herbicide met-sulfuron methyl[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2008, 43(6): 506-512.
- [7] Monica Caselli. Light-induced degradation of metsulfuron-methyl in water[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(8): 1137-1143.
- [8] 郭正元, 唐美珍, 袁敏, 等. 碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(3): 76-79.
GUO Zheng-yuan, TANG Mei-zhen, YUAN Min, et al. Effects of environmental conditions and microbes on degradation of iodosulfuron-methyl-sodium in soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22(3): 76-79.
- [9] 唐美珍, 郭正元, 袁敏, 等. 碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶活性及呼吸作用的影响[J]. 土壤, 2005, 37(4): 421-425.
TANG Mei-zhen, GUO Zheng-yuan, YUAN Min, et al. Effects of iodosulfuron-methyl-sodium on catalase in soil and soil respiration[J]. *Soils*, 2005, 37(4): 421-425.
- [10] Canberra. Evaluation of the new active iodosulfuron-methyl-sodium, National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, Australia, March 2001.
- [11] 楼书联. 化学试剂配制手册[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1993: 966-997.
LOU Shu-lian. Chemical reagent preparation manual[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1993: 966-997.
- [12] 李本昌. 农药残留量实用检测方法手册(第一卷)[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1995: 28-35.
Li Ben-chang. Detection methods of pesticide residues. Manual (Vol. 1)[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1995: 28-35.
- [13] 花日茂, 岳永德, 樊德方. 乙草胺在水中的光化学降解[J]. 农药学报, 2000, 2(1): 71-74.
HUA Ri-mao, YUE Yong-de, FAN De-fang. The photodegradation of acetochlor in water[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2000, 2(1): 71-74.
- [14] Bhattacherjee A K, Dureja P. Light-induced transformation of tribenuron-methyl in aqueous solution[J]. *Pesticide Science*, 1999, 55: 183-188.
- [15] Penuela G A, Barcelo D. Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction, followed by gas chromatographic techniques[J]. *Chromatogr*, 1998, 823: 81-90.