

2-羟基-1,4-萘醌在土壤中降解作用和淋溶行为研究

宫玉涛, 宋文华*, 高敏苓, 孙春晓

(天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要:采用室内培养法和土柱法,研究了2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的降解作用和淋溶行为。结果表明,2-羟基-1,4-萘醌在灭菌和非灭菌土壤中的降解半衰期分别为3.47~6.98 d和0.42~0.53 d,且随着2-羟基-1,4-萘醌浓度增加,其降解半衰期延长。说明微生物对其降解过程起主导作用。参考POPs国际公约关于化学品持久性的定义,2-羟基-1,4-萘醌在土壤中属于易降解有机物。通过2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的淋溶研究发现:当其添加浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,各处理土层中均未检出2-羟基-1,4-萘醌;当添加浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,仅在0~10 cm土层样品中检测到2-羟基-1,4-萘醌。与未老化土壤相比,2-羟基-1,4-萘醌在老化土壤中的淋溶作用减弱。

关键词:2-羟基-1,4-萘醌;土壤;降解;淋溶;老化作用

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)05-0957-05

Degradation and Leaching of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in Soil

GONG Yu-tao, SONG Wen-hua*, GAO Min-ling, SUN Chun-xiao

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The indoor simulation and soil column method were used to study the degradation and leaching of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in soil. The results showed that the degradation half-life of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in sterilized soil and non-sterilized soil was 3.47~6.98 d and 0.42~0.53 d, respectively, and increased with the increasing concentration of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, indicating that microbial degradation was the dominant. According to the POPs convention, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone belonged to an organic chemical that was degraded easily. The study on leaching of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in soil showed that 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone was not detected in soil when the initial concentrations were $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. However, it was detected only in the 0~10 cm depth of soil when the concentration of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone was $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Compared with the non-aged soil, the leaching of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone was weaker in aged soil.

Keywords: 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone; soil; degradation; leaching; aged

萘醌类化合物根据其结构特征分为 α -(1,4)、 β -(1,2)及amphi-(2,6)3种类型,至今从自然界得到的大都是 α -萘醌类化合物^[1],其主要用于抗菌药、抗病毒药物、杀虫剂、抗癌药、抗疟药、抗真菌药和饲料中^[2-3]。具有2-羟基-1,4-萘醌结构的化合物常被用作农药中间体^[4]、除草剂原料、木材、木棉纤维、橡胶的防腐剂、还原性助催化剂和染料中间体原料等。

研究表明,萘醌类化合物对于植物、细菌、真菌等具有一定的毒性作用,如胡桃醌、白花丹醌、2-羟基-1,4-萘醌能不同程度地破坏叶绿体,其中2-羟基-1,4-萘醌的破坏力最大。在实验室环境中,2-羟基-1,4-萘醌在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时就对各种浮游植物表现出毒性作用,胡桃醌对细菌的毒性作用最大^[5]。Munday等^[6-8]研究发现,2-羟基-3-烷基(氯)-1,4-萘醌能够造成大鼠贫血和肾变大;另外,存在于指甲花中的2-羟基-1,4-萘醌具有遗传毒性,能够引起鼠的淋巴瘤^[9];而且其对大鼠肝细胞也有损伤^[10]。沙门氏菌微粒体致突变实验和彗星实验证明,氨基-羟基萘醌化合物也具有致突变作用和遗传毒性^[11]。

收稿日期:2011-11-21

基金项目:国家自然科学基金(21007045, 30800934)

作者简介:宫玉涛(1987—),男,硕士,主要从事污染物在土壤环境中迁移转归研究。E-mail:gongyutao123@126.com

* 通讯作者:宋文华 E-mail:songwenhuatteam@sina.com

有机物在土壤中的降解作用和淋溶行为是影响其在土壤中行为和归宿的主要过程。有机物在土壤中同时存在生物和非生物两种类型的降解和转化,其中微生物降解是引起有机污染物分解的重要环境过程之一。迄今为止,已有许多降解菌,包括细菌、放线菌、真菌、酵母菌等均可有效地分解土壤中的有机物^[12-15]。同时,土壤中的有机物会随着灌溉或降雨从土层中下渗,甚至渗入地下水中,进入地下水的有机物极难降解,因此有机物对地下水的污染问题已日益引起人们的重视^[16-17],研究有机物在土壤中的移动性也越来越重要。

萘醌类化合物在医药、化工等行业具有潜在的应用价值,因而其对植物、动物甚至人类的毒理学研究备受关注。该类药物在使用和生产过程中会通过大气传输、动物排泄等途径进入土壤多介质环境中,对土壤生物造成危害,甚至通过迁移等途径进入水环境和生物体,给生物安全与健康带来负面的影响。但是,其在土壤环境中的环境行为还未引起人们的重视。因此,研究其在土壤中的环境行为具有重要的意义。有机污染物在土壤环境中的降解和淋溶行为研究是有机污染物环境安全性评价中的一项极为重要的内容,是控制有机污染物环境行为的重要过程之一,并为研究污染物的毒性作用机制提供依据。本论文以2-羟基-1,4-萘醌为研究对象,采用室内培养法研究2-羟基-1,4-萘醌在灭菌和非灭菌土壤中的降解作用,采用土柱法研究老化作用对2-羟基-1,4-萘醌在土壤中淋溶行为的影响,以期为2-羟基-1,4-萘醌对土壤、水环境及人类健康危害风险的有效评估及控制措施制订提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验仪器

SHP-380G 型光照培养箱(天津市天宇实验仪器有限公司);HPG-280H 型人工气候箱(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司);LC600 型高效液相色谱仪(Labtech 公司);FA2104B 型电子天平(上海越平科学仪器有限公司);HNY-2102C 型恒温气浴振荡器(天津市欧诺仪器仪表有限公司);RJ-TDL-40M 型低速台式离心机(无锡瑞江分析仪器有限公司)。

1.1.2 化学试剂

甲醇(色谱纯)购自天津康科德科技有限公司;2-羟基-1,4-萘醌(99%)购自阿拉丁试剂公司;硫酸(分

析纯)购自天津风船化学试剂有限公司;叠氮化钠(分析纯)、无水氯化钙(分析纯)购自北京化工厂。

1.1.3 供试土壤

实验用土采自天津市西青区,采样深度为0~30 cm,该土壤无施用农药历史。土壤风干后过2 mm筛,贮于4℃冰箱备用。土壤pH为8.11,有机质含量为1.82%,田间持水量为41.98%,容重为 $1.255\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,孔隙率为0.351,土壤中沙粒含量为19%、黏粒含量为45%、粉粒含量为36%。

1.2 实验方法

1.2.1 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的降解作用

称取24份土壤样品(每份250 g)分别放入500 mL烧杯中,向土壤中加入一定量2-羟基-1,4-萘醌储备液,使其浓度分别为0、5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤干重,每个处理设3个平行。实验同时设置非灭菌和灭菌($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 叠氮化钠灭菌)处理。然后加入一定量的蒸馏水,使土壤湿度达到最大田间持水量的60%。烧杯用塑料薄膜封口,称重。然后,将其放入人工气候箱中,于 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下避光培养,每7 d加1次水以保证土壤湿度符合试验要求。0、0.17、0.33、0.67、1、3、5、7、14、21、28、42、56、70 d后采样,每次取样5 g测定土壤中2-羟基-1,4-萘醌的含量。

1.2.2 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的淋溶作用

装柱:将0.6 kg土样(过2 mm筛)装入PVC管(长35 cm,内径5 cm)中制成土壤深度为30 cm的土柱。将土柱的底部放入铺有尼龙筛网的PVC管底座中,每个管底加入100 g细沙(用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸去除细沙中的DOC,然后用去离子水洗至中性)。用去离子水从土壤柱底部将其饱和,以除去土壤柱中的空气。然后,将土壤柱悬空,去除土壤柱中的重力水。

土壤染毒:向风干土壤中加入一定量的2-羟基-1,4-萘醌储备液,使土壤中2-羟基-1,4-萘醌的含量为5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,彻底混合后将其置于通风橱中使水分挥发。向染毒土壤中加入一定量去离子水,使土壤湿度为最大田间持水量的60%,于 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的光照培养箱中分别培养0、7 d和21 d。然后将土壤风干,过2 mm筛,备用。

淋洗:分别称取50.00 g经过不同老化处理的染毒土样,加入到不同土壤柱的表层。用一定量的蒸馏水润湿后加入用酸处理过的细沙,表面放一层滤纸,然后将其在室温下进行淋溶实验。每隔1 d进行1次淋洗,共淋洗5次。每个处理重复2次。

淋洗实验结束后,将柱子平均截为5段,风干、混

匀。每段称取土样 5.00 g,用于提取、测定土壤中 2-羟基-1,4-萘醌含量。

1.2.3 土壤中 2-羟基-1,4-萘醌的提取方法

称取 15 份土壤样品 5.00 g,向其中分别加入一定浓度 2-羟基-1,4-萘醌标准溶液,使其在土壤中的含量分别为 0、1、2、10、20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤干重,每个处理设 3 次重复。放置一段时间后,用 25 mL 去离子水于振荡器($200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)上萃取 30 min,然后于 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min,上清液用 HPLC 测定,并计算回收率。此方法对 2-羟基-1,4-萘醌的回收率为 70.24%~77.12%,变异系数为 0.037 7。方法的检出限(LOD)为 $0.001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,样品在土壤中的定量限(LOQ)为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2.4 高效液相色谱测定条件

色谱柱 Kromasil-C18($5\text{ }\mu\text{m}$, $250\times 4.6\text{ mm}$);流动相甲醇:水=70%:30%(体积比);流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$;检测波长 269 nm ,紫外检测器。色谱条件下 2-羟基-1,4-萘醌的保留时间是 4.387 min 。

1.3 数据处理

所有实验数据由 Excel 和 SPSS13.0 进行模型拟合。

2 结果与讨论

2.1 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的降解作用

由 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的降解动力学曲线可知,在开始阶段(0~1 d),2-羟基-1,4-萘醌在土壤中降解较快,而随着时间的延长其降解逐渐变缓,见图 1 和图 2。因此,2-羟基-1,4-萘醌的降解量随时间变化基本符合降解动力学方程:

$$\text{d}C/\text{d}t=-kC_0 \quad (1)$$

式中: C 为某一时刻土壤中 2-羟基-1,4-萘醌的浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; k 为反应速率常数, d^{-1} ; t 为时间, d 。

以初始条件 $t=0, C=C_0$ 对上式积分,得:

$$C_t=C_0e^{-kt} \quad (2)$$

用非线性回归拟合图 1 和图 2 中的各曲线,可以求出不同条件下的 k 值。2-羟基-1,4-萘醌在土壤中降解的半衰期的计算公式为:

$$t_{1/2}=\ln(2/k) \quad (3)$$

2.1.1 添加浓度对 2-羟基-1,4-萘醌降解作用的影响

图 1 和图 2 分别是 2-羟基-1,4-萘醌在非灭菌土和灭菌土中的降解动力学曲线。当 2-羟基-1,4-萘醌的添加浓度由 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增大到 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,其

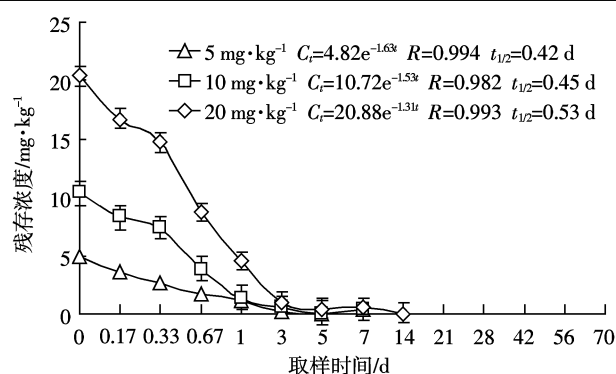


图 1 2-羟基-1,4-萘醌在非灭菌土壤中的降解动力学曲线

Figure 1 Degradation dynamics of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in non-sterilized soil

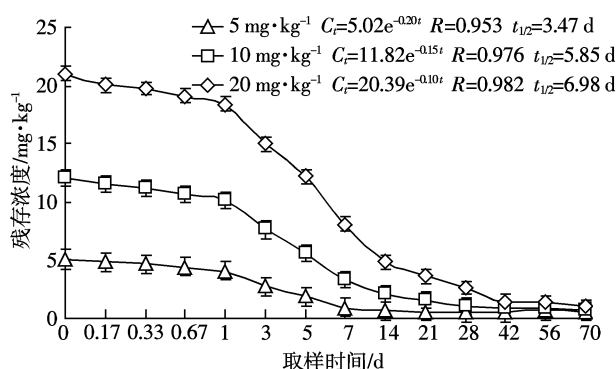


图 2 2-羟基-1,4-萘醌在灭菌土壤中的降解动力学曲线

Figure 2 Degradation dynamics of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in sterilized soil

在非灭菌土中的降解半衰期由 0.42 d 增加到 0.53 d;在灭菌土中的降解半衰期由 3.45 d 增加到 6.80 d。说明随着土壤中 2-羟基-1,4-萘醌添加浓度的增加,其在土壤中的降解周期延长。由非灭菌土中 2-羟基-1,4-萘醌的降解动力学曲线可知,当其添加浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,2-羟基-1,4-萘醌在 0~0.33、0.33~1、1~14 d 3 个阶段的降解量存在明显的差异,且都是开始较平缓,而后降解速率加快,最后又趋于平缓。但其添加浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,3 个培养阶段间无明显差异。这可能是由于培养初期,土壤微生物刚开始利用 2-羟基-1,4-萘醌作为生长所需碳源进行繁殖,数量相对较少,随着培养时间延长,土壤微生物数量不断增多,且当土壤中 2-羟基-1,4-萘醌浓度较高时,微生物利用其大量生长和繁殖,数量明显增多,从而加快了 2-羟基-1,4-萘醌的降解,使其降解速率增加。培养后期,2-羟基-1,4-萘醌被不断降解,浓度下降,微生物生长繁殖受到限制,数量下降,因而其对 2-羟基-1,4-萘醌的降解速率也有所降低。

由图中还可以看出,施药 1 d 后,随着浓度的增加,2-羟基-1,4-萘醌在非灭菌土壤中的降解率由 80.49%减小到 72.97%;在灭菌土中降解率由 18.21%减小到 9.70%。说明 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的初始浓度影响其在培养前期的降解速率,当土壤中 2-羟基-1,4-萘醌含量较高时,虽然土壤微生物可以利用其生长繁殖,使 2-羟基-1,4-萘醌在一段时间内降解速率增加,但是总体来看,土壤中 2-羟基-1,4-萘醌量已经突破了微生物降解上限,当浓度超过微生物的耐受极限时,微生物的活动就会受到抑制,表现出对 2-羟基-1,4-萘醌的降解率呈下降趋势^[18]。另一方面,随着培养时间增加和浓度降低,2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的降解速率降低,各处理间无明显差异。

2.1.2 土壤微生物对 2-羟基-1,4-萘醌降解作用的影响

2-羟基-1,4-萘醌在灭菌土壤中的降解试验反映了非生物因素对化学物质在土壤中的消减作用(包括挥发、水解和化学降解等),而未灭菌样品试验则反映了微生物降解和非生物消减的共同作用。由图 1、图 2 及表 1 可知,2-羟基-1,4-萘醌在非灭菌土和灭菌土中的降解半衰期存在显著差异($P<0.05$)。其中,2-羟基-1,4-萘醌在非灭菌土中的降解半衰期为 0.42~0.53 d,而在灭菌土壤中降解半衰期为非灭菌土壤的 8.26~13.17 倍。当土壤中 2-羟基-1,4-萘醌添加浓度相同时,其在非灭菌土中的降解速率常数均明显大于灭菌处理($P<0.05$)。当添加浓度为 5、10、20 mg·kg⁻¹ 时,在施药第 1 d,2-羟基-1,4-萘醌在非灭菌土壤中的降解率分别为 80.49%、78.32%、72.97%,而灭菌处理中的降解率分别为 18.21%、13.67%、9.70%。其中,未灭菌处理组的降解率为灭菌组的 4.42~7.52 倍,土壤中微生物对 2-羟基-1,4-萘醌的降解量占到其在土壤中总降解量的 45.41%~62.28%。另一方面,经

过 14 d 室内培养后,非灭菌土各处理中均未检测出 2-羟基-1,4-萘醌;而培养 70 d 后,灭菌处理中仍能检测出该物质。说明土壤微生物的存在加快了 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的降解速率,明显缩短了其在土壤中的降解周期,使其在土壤环境中的停留时间显著降低,从而减小了其再次被植物吸收和进入地下水被动物和人类获取的可能性,降低了其对生态环境的危害风险。

参考 POPs 国际公约^[19]关于化学品持久性的定义,根据有机污染物在土壤降解半衰期,可将有机污染物的土壤降解性划分成 5 个等级:<1 个月为易降解;1~3 个月为较易降解;3~6 个月为中等降解性;6~12 个月较难降解性;>12 个月为难降解。因此,2-羟基-1,4-萘醌在土壤中属于易降解有机物。

2.2 2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的淋溶行为

表 1 是 2-羟基-1,4-萘醌在原土和老化土各土层的含量,当其浓度为 5 mg·kg⁻¹ 和 10 mg·kg⁻¹ 时,各处理土层中均未检出 2-羟基-1,4-萘醌;而当其浓度为 20 mg·kg⁻¹ 时,各处理 0~5 cm 和 5~10 cm 土层中均可检出 2-羟基-1,4-萘醌,且随深度增加,其含量降低。这是因为有机物的施用量大,在土层中可供淋溶的量相对比较多,其衰减所需要的时间就长,则淋溶的可能性增大。通过比较发现,原土组、7 d 老化土组、21 d 老化土组的 20 mg·kg⁻¹ 处理中,2-羟基-1,4-萘醌残留总量分别占添加浓度总量的 1.35%、1.52%、1.43%,老化土中的 2-羟基-1,4-萘醌残留率均高于未老化土组;且随老化时间延长,其残留总量显著减少($P<0.05$)。这可能是因为老化培养期间随着时间的增加,有一部分 2-羟基-1,4-萘醌陷入到土壤的微小孔隙中,或老化过程中化合物分子以某种形式结合在土壤中的特殊吸附点位,导致一部分分子被锁定在土壤孔隙中,以致 2-羟基-1,4-萘醌分子很难从土壤

表 1 各处理不同土层中 2-羟基-1,4-萘醌的含量

Table 1 The concentration of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in different deep soils

土层/cm	原土含量/mg·kg ⁻¹			7 d 老化土含量/mg·kg ⁻¹			21 d 老化土含量/mg·kg ⁻¹		
	5 mg·kg ⁻¹	10 mg·kg ⁻¹	20 mg·kg ⁻¹	5 mg·kg ⁻¹	10 mg·kg ⁻¹	20 mg·kg ⁻¹	5 mg·kg ⁻¹	10 mg·kg ⁻¹	20 mg·kg ⁻¹
0~5	—	—	0.180±0.012a	—	—	0.203±0.014a	—	—	0.190±0.018a
5~10	—	—	0.090±0.010b	—	—	0.100±0.015b	—	—	0.095±0.011b
10~15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15~20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20~25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25~30	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注:“—”表示土壤样品中未检测出 2-羟基-1,4-萘醌;含有相同字母表示不显著($P>0.05$),反之显著。

中解吸出来,从而降低其淋溶性。

通过表1和图1还可以看出,经过10 d培养后(相当于5次淋洗的时间)土壤中的2-羟基-1,4-萘醌已经降解殆尽,即虽然2-羟基-1,4-萘醌在土壤中有随水向下迁移的趋势,但是由于化合物本身的降解特性使得其在土壤中随水向下迁移的同时不断被降解,从而使其未能被检出。另一方面,由于土壤对化合物的吸附等作用,使得其在土壤表层浓度较高,而随土层深度加深浓度减小。其在土壤中停留时间很短,淋溶作用较弱,这可能是由于物质本身水溶性和脂溶性都较大,进入土壤后能很快地被土壤中的生物吸收或分解,从而使其浓度下降,但其具体降解和淋溶机制仍需进一步探究。

3 结论

随着2-羟基-1,4-萘醌在土壤中的添加浓度增大,其在非灭菌和灭菌土中的降解半衰期增大,降解率减小;且其在非灭菌土中的降解率为灭菌组的4.42~7.52倍。说明生物因素对土壤中2-羟基-1,4-萘醌的降解过程起主导作用。

淋溶研究发现,当2-羟基-1,4-萘醌添加浓度较低时,原土和老化处理土壤中均未检测出2-羟基-1,4-萘醌;当其添加浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,在原土和老化土处理0~10 cm土层中均可检出2-羟基-1,4-萘醌,且随老化时间延长,其残留总量占初始量的百分比降低。

参考文献:

- [1] 刘红兵,崔承彬,任虹.天然来源萘醌及其人工衍生物抗癌剂的研究进展[J].天然产物研究与开发,2005,17(1):104-107.
LIU Hong-bing, CUI Cheng-bin, REN Hong. Research advances in the anticancer agents from natural naphthoquinones and their artificial derivatives [J]. *Natural Product Research and Development*, 2005, 17(1):104-107.
- [2] Anita Mahapatra, Sannah P N, Mativandlala B, et al. Activity of 7-methyljuglone derivatives against mycobacterium tuberculosis and as subversive substrates for mycothiol disulfide reductase[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, 15(24):7638-7646.
- [3] Mihaela Fluerau, Alexandru Chichirau, Leonid L, et al. Cytotoxicity and cytoprotective activity in naphthalenediols depends on their tendency to form naphthoquinones[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2005, 39(10):1368-1377.
- [4] Jewess P J, Chamberlain K, Boogaard A B, et al. Insecticidal 2-hydroxy-3-alkyl-1,4-naphthoquinones: Correlation of inhibition of ubiquinol cytochrome oxidoreductase (complex III) with insecticidal activity[J]. *Pest Management Science*, 2002, 58(3):243-247.
- [5] Wright D A, Dawson R, Cutler S J, et al. Naphthoquinones as broad spectrum biocides for treatment of ship's ballast water: toxicity to phytoplankton and bacteria[J]. *Water Research*, 2007, 41(6):1294-1302.
- [6] Munday R, Smith B L, Fowke E A. Haemolytic activity and nephrotoxicity of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in rats[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2006, 11(2):85-90.
- [7] Munday R, Smith B L, Munday C M. Structure-activity relationships in the haemolytic activity and nephrotoxicity of derivatives of 1,2-and 1,4-naphthoquinone[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2007, 27(3):262-269.
- [8] Munday R, Smith B L, Munday C M. Comparative toxicity of 2-hydroxy-3-alkyl-1,4-naphthoquinones in rats[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 1995, 98(2):185-192.
- [9] Kirkland D, Marzin D. An assessment of the genotoxicity of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, the natural dye ingredient of Henna[J]. *Mutation Research*, 2003, 537(2):183-199.
- [10] Ollinger K, Brunmark A. Effect of hydroxy substituent position on 1,4-naphthoquinone toxicity to rat hepatocytes[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1991, 266(32):21496-21503.
- [11] Da Costa Medina L F, Macagnan Viau C, Jaqueline Moura D, et al. Genotoxicity of amino-hydroxynaphthoquinones in bacteria, yeast, and Chinese hamster lung fibroblast cells[J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2008, 650(2):140-149.
- [12] Barik S. Metabolism of insecticides by microorganisms in insecticide microbiology[R]. Springer-Verlag, Berlin, 1984:87-130.
- [13] 郭敦成. 农药毒理及其应用[M]. 武汉:湖北科学技术出版社, 1987:149-156.
GUO Dun-cheng. Toxicology and application of pesticide[M]. Wuhan: Hubei Science And Technology Press, 1987:149-156.
- [14] 张宗炳. 杀虫药剂的环境毒理学[M]. 北京:农业出版社, 1989:103-129.
ZHANG Zong-bing. Environmental toxicology of insecticides[M]. Beijing: Agricultural Press, 1989:103-129.
- [15] 郑重. 农药的微生物降解[J]. 环境科学, 1992, 11(2):68-72.
ZHENG Zhong. The microbial degradation of pesticide [J]. *Environmental Science*, 1992, 11(2):68-72.
- [16] 刘丰茂, 钱传范. 农药对地下水影响评价标准 [J]. 世界农药, 1999, 21(5):55-58.
LIU Feng-mao, QIAN Chuan-fan. Assessment standards of the pesticide on the groundwater impact[J]. *World Pesticides*, 1999, 21(5):55-58.
- [17] 刘仲端. 美国环保局发布有关农药地下水新对策[J]. 农药科学与管理, 1992, 2:41.
LIU Zhong-duan. The United States Environmental Protection Bureau published new measures of the pesticide groundwater[J]. *Pesticide Science and Administration*, 1992, 2:41.
- [18] 欧晓明, 裴晖, 王晓光, 等. 新农药硫脲醚在土壤中降解的影响因子研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(4):31-34.
OU Xiao-ming, PEI Hui, WANG Xiao-guang, et al. Factors influencing the degradation of insecticide HNPC-A9908 in the soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(4):31-34.
- [19] Alexander M. Biodegradation of organic chemicals [J]. *Environmental Science Technology*, 1985, 19(2):106-111.