

磺酰脲类除草剂在饮用水处理过程中的去除研究

王斌楠¹, 刘国强¹, 谢卫平², 孔德洋³, 陆隽鹤^{1*}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.江苏省宜兴市环境监测站, 江苏 宜兴 214200; 3.环保部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要:研究了5种磺酰脲类除草剂在混凝、活性炭吸附、氯化消毒3个主要的饮用水处理单元过程中的去除情况。结果发现:只有不到10%的磺酰脲除草剂可通过混凝沉降过程去除;活性炭吸附较为有效,对这些农药的去除率可达50%~70%,但是仍不能达到完全去除;加氯消毒对磺酰脲除草剂的去除率最高,但是这一过程生成了结构稳定的产物,它们和磺酰脲分子中的杂环结构相关,可能具有毒性。总之,传统饮用水处理工艺对磺酰脲类除草剂的去除非常有限。该研究结果为全面、准确评价这类农药的生态风险以及对人体的可能暴露水平提供了依据。

关键词:磺酰脲类除草剂;混凝;活性炭吸附;氯化消毒

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)08-1633-06 doi:10.11654/jaes.2013.08.021

Removal of Sulfonylurea Herbicides in Drinking Water Treatment Processes

WANG Bin-nan¹, LIU Guo-qiang¹, XIE Wei-ping², KONG De-yang³, LU Jun-he^{1*}

(1.College of Resource and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Yixing Environmental Monitoring Station of Jiangsu, Yixing 214200, China; 3.Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of PRC, Nanjing 210042, China)

Abstract: Sulfonylurea herbicides are used to kill broadleaf weeds and some annual grasses. The widely application of these herbicides coupled with their resistance to photolysis, hydrolysis, and microbial degradation causes serious concern. Sulfonylurea herbicides have been detected in natural waters and could be potentially exposed to human beings via portable use. Thus, the removal of 5 representative sulfonylurea herbicides in simulated water treatment processes including coagulation, activated carbon adsorption, and chlorine disinfection was systematically investigated. Results showed that coagulation/sedimentation had little effect on the removal of the herbicides, with the average removal rates less than 10%. Powder activated carbon adsorption was apparently more effective with removal rates of 50%~70%. Nonetheless, this process could not completely eliminate the herbicides from water. Sulfonylurea herbicides were nearly completely removed during chlorination process. However, it was found that this process generated stable products which may related the heterocyclic moieties of sulfonylurea molecules. In summary, current drinking water treatment processes cannot provide enough protection for human population from exposure to sulfonylurea contamination which may be a ubiquitous problem.

Keywords: sulfonylurea herbicides; coagulation; powder activated carbon adsorption; chlorination

磺酰脲类除草剂(Sulfonylurea herbicides, SUs)是美国杜邦公司在20世纪70年代开发出的一种选择性内吸传导型除草剂,其原理是通过抑制乙酰乳酸合

成酶(ALS)或乙酸羟酸合成酶(AHAS)的合成,阻止支链氨基酸的生物合成和阻止细胞的分裂和生长,达到除草的目的^[1-3]。磺酰脲类除草剂的分子结构如图1所示,它们由取代芳环、磺酰脲桥、杂环3个部分组成。通过在芳环和杂环上修饰不同的基团,可以得到一系列活性不同的磺酰脲类除草剂。目前已有超过30个品种被商品化^[4-5],在我国广泛使用的磺酰脲类除草剂主要有苄嘧磺隆、胺苯磺隆、氯磺隆、吡嘧磺隆、甲磺隆、苯磺隆、烟嘧磺隆和氯嘧磺隆等^[6]。磺酰脲

收稿日期:2013-04-20

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2010443);江苏高等学校博士学科点专项基金项目

作者简介:王斌楠(1990—),男,硕士研究生,研究方向为环境化学。

E-mail:njwangbinnan@qq.com

*通信作者:陆隽鹤 E-mail:jhlun@njau.edu.cn

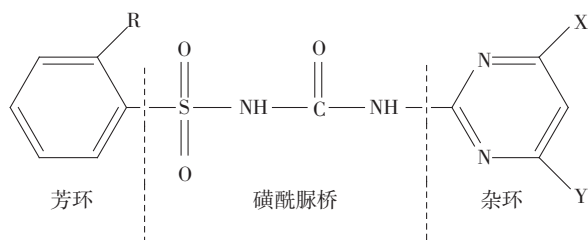


图1 磺酰脲类除草剂的分子结构

Figure 1 The structure of sulfonylurea herbicides

类除草剂具有高效低量、施药时间范围宽、可复配等许多优越的性能^[7],因而在全国乃至世界范围内得到越来越广泛的应用。

磺酰脲类除草剂不易挥发、不易光解,也不易被微生物降解,在土壤中有较强的持留能力。磺酰脲类除草剂水解导致脲桥断裂,但速率受 pH 影响很大,酸性条件下水解速率较快,而中性、碱性条件下降解速率大大降低,如 25 ℃时氯磺隆在 pH 为 3 和 7.5 的水溶液中的水解半衰期分别是 1 d 和 >500 d^[8],因而在实际环境条件下,磺酰脲类除草剂的水解并不明显。一些长期使用长残效除草剂的田块出现了除草剂残留量累积的情况,严重影响后茬作物的生长,形成“癌症田”的现象^[9],有统计表明,磺酰脲类除草剂已成为近几年来出现药害现象最多、损失最大的一类除草剂^[10]。烟嘧磺隆、氯嘧磺隆、甲磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆是我国注册登记的“长残效除草剂”^[11]。

由于磺酰脲类除草剂的极性很强,在土壤中容易流动,如可通过毛细作用向上迁移至土表,再蒸发到空气中,通过降水进入地表水或被直接淋溶到地面、地下水体造成污染^[12]。国内外已对此进行了大量的基础监测工作^[13-17]。美国地质调查局 1998 年对美国中西部的地表水和地下水调查研究显示,在 76 个地表水和 25 个地下水采样点采集的 214 个水样中,53% 的样品里检测到烟嘧磺隆的存在,31% 的样品里检测到氯嘧磺隆的存在,另外还在 5% 的水样中检测到氯磺隆、氯吡嘧磺隆等磺酰脲类除草剂^[13]。加拿大学者 Struger 等连续 3 年对加拿大中部地表水进行监测,发现相当高浓度的磺酰脲类除草剂经雨水冲刷进入地表水中^[14];蒙大拿州农业部对朱迪斯河流域的地下水和地表水检测中也发现磺酰脲类除草剂的存在^[15]。杜邦公司和瑞典农业科技大学合作对磺酰脲类除草剂在施用后对地表水影响进行了 9 年的持续监测,发现苯磺隆和噻吩磺隆有较高的检出率,最大检出浓度达到 $0.21 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[16]。我国还没有类似监测数据的发布,但作

为磺酰脲类除草剂的使用大国,这些农药对河流、湖泊和地下水的污染很可能已经是一个普遍的问题。当这些水源大多数作为饮用水水源时,磺酰脲类除草剂可能对人体造成直接暴露,而目前普遍使用的饮用水处理工艺能否对磺酰脲类除草剂提供足够的去除,这还是一个未知问题。

本研究选取磺酰脲类除草剂中常见的 5 种长残效品种,其分子结构和理化性质见表 1。模拟传统饮用水处理中的混凝、活性炭吸附、加氯消毒等单元过程,探究水中的磺酰脲类除草剂在饮用水处理过程中的去除状况,为全面、准确评价这类农药的生态风险以及对人体的可能暴露水平提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂:5 种磺酰脲类除草剂 [氯磺隆(纯度 99%、甲磺隆(99.0%)、氯嘧磺隆(97%)、氯吡嘧磺隆(95%)、氟胺磺隆(95%)]均为标准品,购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;腐植酸(HA);粉末性活性炭(PAC);NaClO 溶液购自阿拉丁。NaClO 溶液使用前用去离子水稀释,DPD 法标定浓度^[18]。甲醇购自 Fisher,色谱纯。其余所用试剂均为分析纯以上级别。

主要实验仪器:L-2000 型高效液相色谱仪(Hitachi);CT14RD 台式高速冷冻离心机(上海天美生化仪器设备工程有限公司);JJ-1 精密增力电动搅拌机(金坛市盛蓝仪器制造有限公司);UP-10A 型超纯水器(南京前沿仪器设备有限公司)。

1.2 实验方法

水样采集和配制:本实验设计两种水样,分别是用 HA 配制的模型水(NW)和天然地表水(Surface water, SW)。模型水用去离子水配制,均含有浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 5 种磺酰脲类除草剂,以及 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (TOC)的 HA,并加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液控制 pH 为 7。地表水采自南京紫霞湖,先用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后加入 5 种除草剂,初始浓度均为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,并测定水样的总有机碳(TOC)含量。

1.2.1 混凝

实验采取两种混凝剂: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,混凝剂按 $10 \text{ mg Al}^{3+} \cdot (\text{mg TOC})^{-1}$ 的量投加。本研究中混凝剂 Al^{3+} 投加量为 $6.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用铁盐时换算成相同的摩尔当量投加, Fe^{3+} 投加量为 $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。混凝在室温(20 ℃)下进行,用硫酸和氢氧化钠溶液调节 pH。用机械搅拌器先以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌 1 min,出现

表 1 5 种磺酰脲类除草剂的特性

Table 1 Structure and properties of selected sulfonylurea herbicides

磺酰脲类除草剂	CAS#	相对分子质量	分子结构	pK _a	Lg K _{ow}
氯磺隆	64902-72-3	357.8		3.4	-0.99
甲磺隆	74223-64-6	381.4		3.75	-1.74
氯嘧磺隆	90982-32-4	414.8		4.2	0.11
氯吡嘧磺隆	100784-20-1	434.8		3.44	-0.018 6
氟胺磺隆	126535-15-7	492.4		4.4	0.6

小矾花后,再以 30 r·min⁻¹ 慢速搅拌 30 min,使矾花团聚变大,静置 60 min 后取 2 mL 混凝上清液,10 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 后取上清液过 0.45 μm 滤膜。利用高效液相色谱仪分析所得样品中除草剂的含量。每组样品做 3 个平行,并且设置未加混凝剂的水样作为空白对照。

1.2.2 活性炭吸附

粉末性活性炭 (Powder activated carbon,PAC)先用超纯水水化 24 h,然后配制 1000 mg·L⁻¹ 悬浊液用于投加,投加量分别为 5、10、15、20 mg·L⁻¹。吸附在室温(20 ℃)下进行,机械搅拌器搅拌 4 h 后,取 2 mL 反应液,10 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜。利用高效液相色谱仪分析所得样品中除草剂的含量。每组样品做 3 个平行,并且设置未投加 PAC 的水样作为空白对照。

1.2.3 加氯消毒

室温(20 ℃)下,在棕色反应瓶中进行氯化反应。50 mL 水样中加入 NaClO 溶液,投加量分别为 5、10 mg·L⁻¹。反应 2 h 后,加入 Na₂SO₃ 终止反应并取样。利

用高效液相色谱仪分析所得样品中除草剂的含量。每组样品做 3 个平行,并且设置未加 NaClO 的水样作为空白对照。

1.3 分析方法

样品采用日立 L-2000 型高效液相色谱仪进行分析。色谱条件^[9]:采用 C₁₈ 反相色谱柱(Hitachi Lachrom, 5 μm×250 nm×4.6 mm),紫外二极管阵列检测器进行检测。流速为 1.0 mL·min⁻¹,进样量为10 μL,流动相采用甲醇和水(0.1%乙酸)的梯度洗脱,梯度如表 2。

表 2 HPLC 流动相洗脱程序			
Table 2 Gradient elution program of HPLC			
时间/min	0	9	22
甲醇体积/%	60	70	90
水(0.1%乙酸)体积/%	40	30	10

2 结果与讨论

2.1 混凝沉降对磺酰脲类除草剂的去除

由图 2 可以看出,实验室配制的模型水中除草剂

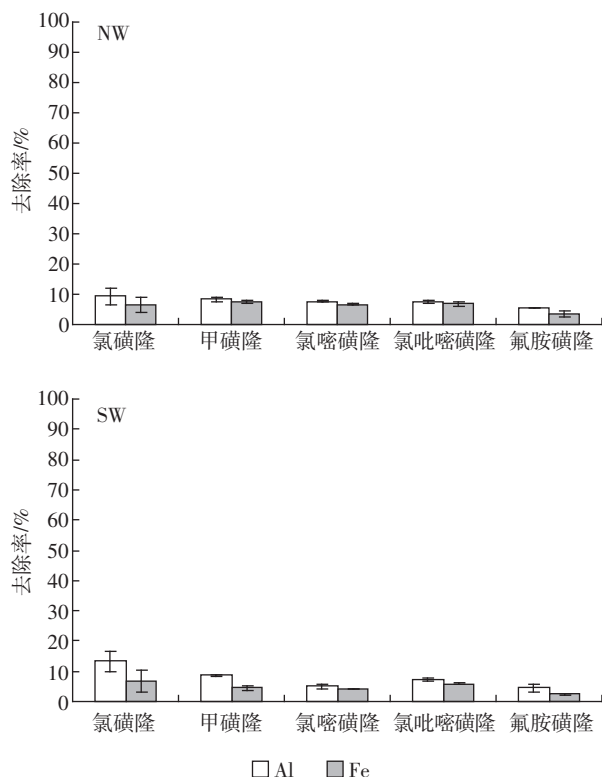


图2 混凝沉淀对磺酰脲类除草剂的去除率

Figure 2 Removal of select sulfonylurea herbicides after coagulation

浓度在混凝前后变化不大,去除率都低于10%,铝盐效果稍好于铁盐;以地表水为介质时结果类似,氯磺隆的去除略高,达到了13%,其余的4种除草剂的去除率都低于10%。以上数据表明,无论混凝剂是铝盐还是铁盐,混凝沉降对于5种磺酰脲除草剂的去除都相当有限,这与磺酰脲类除草剂的较强的亲水性有关。Ormad等^[20]研究44种农药在饮用水生产过程中的去除,结果发现混凝对含有三嗪结构的亲水性农药(如西玛津、扑灭津等)的去除率仅有5%,对DDTs的去除也有类似结果。

2.2 活性炭吸附对磺酰脲类除草剂的去除

活性炭吸附是去除水中微量有机物的有效的技术^[21]。从图3可以看出,活性炭对5种磺酰脲除草剂都有明显去除,并且两种水样的去除规律基本一致。随着活性炭(PAC)投加量的增大,去除率相应增大,这是因为随着活性炭量的增多,吸附表面积增大。但即使PAC投加量达到20 mg·L⁻¹,去除率也仅有50%~70%,并不能完全去除这些农药。这可能是因为磺酰脲类除草剂中-NH-官能团的存在,使其亲水性比一般的除草剂要好,使其吸附到活性炭上的过程受到阻

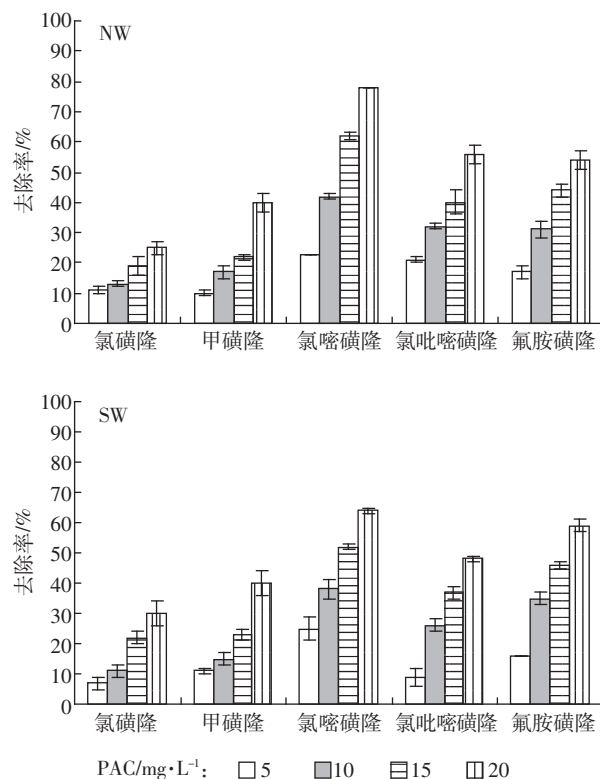


图3 活性炭吸附对磺酰脲类除草剂的去除率

Figure 3 Removal of select sulfonylurea herbicides after PAC adsorption

碍。另一个重要因素是磺酰脲类除草剂的pK_a值一般为3~5(表1),显弱酸性^[14],所以在自然水体,以及本实验的pH=7条件下,除草剂主要是以阴离子形式存在,不利于在活性炭表面的吸附,而活性炭吸附一般对中性分子比较有效。

2.3 氯化作用对磺酰脲类除草剂的去除

我国自来水普遍采用氯化消毒。氯气不仅可有效杀死病原体微生物,同时也是一种强氧化剂,能和水中的多种有机、无机物质反应。从图4可以看出,加氯消毒过程对磺酰脲类除草剂也是一个去除过程。随着加氯量的增加,农药的去除率也有所增加。对比两种不同的水样可发现,天然水为介质时,其中农药的去除略低于实验室模拟水样。这可能是因为天然水体中的有机、无机成分较多,与磺酰脲类除草剂竞争自由态氯。氯化对不同的农药去除效果有明显差异,以天然地表水为介质,加氯量为10 mg·L⁻¹时,对于氯磺隆的去除可达100%,而同样条件下,对氯嘧磺隆和氟胺磺隆的去除不到50%。

氯化过程虽然对5种农药都有明显的去除,但色谱分析发现,氯化并不会完全降解这些除草剂,5种

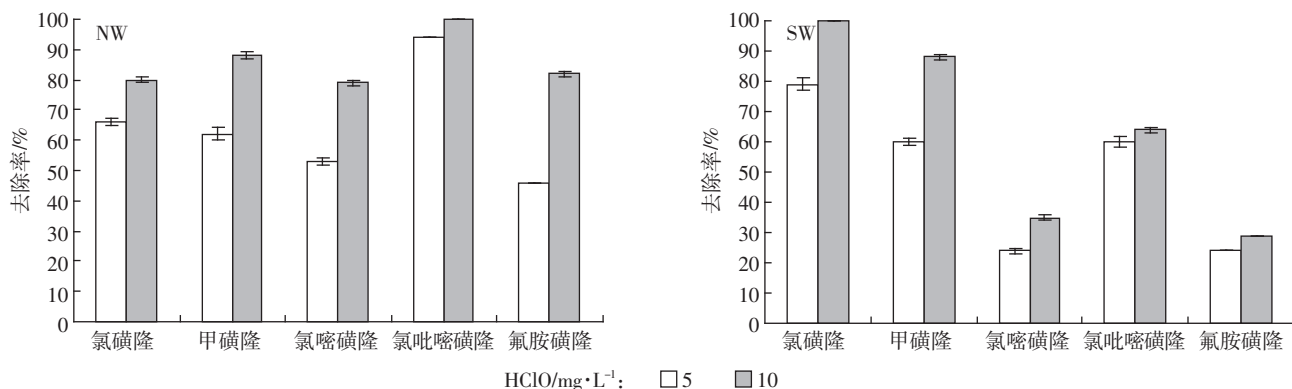


图 4 氯化对磺酰脲类除草剂的去除

Figure 4 Removal of select sulfonylurea herbicides after chlorination

除草剂氯化都产生了较为稳定的产物,它们难以继续和氯反应。其中,氯磺隆和甲磺隆氯化生成了同样的产物,其生成量变化如图 5 所示。由表 1 所示,氯磺隆和甲磺隆分子都含有 1 个 2-氨基-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪的结构单元,因此推测该产物和这个三嗪结构相关。为验证这一假设,本研究在相同条件下对 2-氨基-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪进行氯化,结果发现生成了同样的产物(图 6)。由此可推测,氯化反应过程首先由自由态氯攻击脲桥,使之断裂,其中半边具有苯环结构的物质可在氯的作用下继续反应、开环。另外,半边的三嗪结构性质相对稳定,难以在氯的作用下分解。虽然对于这一产物缺乏相关的毒性数据,但具有类似三嗪结构的阿特拉津是一种已知的致癌物和内分泌干扰物^[22-23]。Zheng 等^[24]研究了氯吡嘧磺隆和吡嘧磺隆在水里的水解动力学和机理,结果表明氯吡嘧磺隆在水解过程中发生脲桥断裂,生成吡啶环和含氮杂环(即 2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶)。我们推测氯嘧磺隆、氯吡嘧磺隆、氟胺磺隆和氯反应

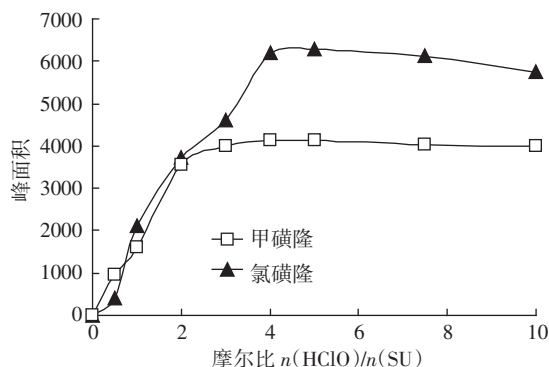


图 5 不同加氯量下氯磺隆和甲磺隆的产物生成的变化

Figure 5 Yields of the chlorination product of Chlorsulfuron and Metsulfuron-methyl at different chlorine doses

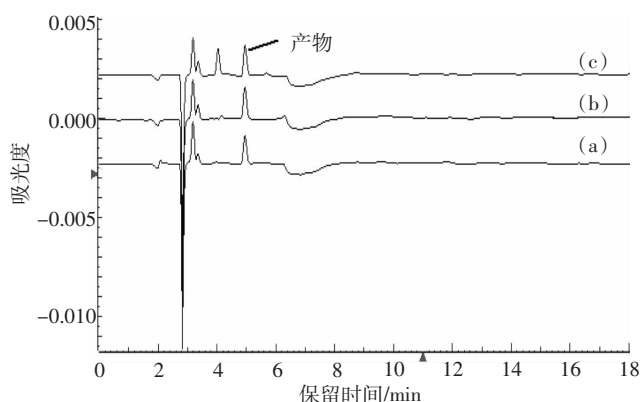


图 6 氯磺隆(b)、甲磺隆(c)和 2-氨基-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪(a)的氯化色谱图

Figure 6 The chlorination chromatogram of Chlorsulfuron(b), Metsulfuron-methyl(c) and 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine(a)

发生了类似的脲桥断裂,分别生成了与2-氨基-4-氯-6-甲氧基嘧啶、2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶、2-氨基-4-二甲氨基-6-三氟乙氧基-1-3-5-三嗪相关的降解产物。因此,虽然氯化可以相当程度上去除水中的磺酰脲类除草剂,但这一过程并不能完全消除其潜在健康风险,这一点尤其要引起重视。

3 结论

本研究可以得到如下结论:(1)混凝沉降对磺酰脲类除草剂的去除率不足 10%;(2)活性炭吸附对磺酰脲除草剂的去除相对有效,但去除率也仅有 50%~70%,去除率随着活性炭投加量的增大而增大;(3)加氯消毒过程可有效去除这几种磺酰脲除草剂,但是氯化并不能完全降解这些农药,如氯磺隆和甲磺隆氯化后生成含三嗪结构的产物,可能具有潜在毒性,应引

起关注。

总之,目前的饮用水处理技术对磺酰脲类除草剂的去除非常有限,如果源水受到这类农药的污染,将直接对人体健康造成威胁。

参考文献:

- [1] Tomlin C D S. The pesticide manual, fifteenth edition[M]. UK, Surrey: British Crop Protection Council, 2009.
- [2] 段 强, 李 振, 赵国玲, 等. 磺酰脲类除草剂的发展与应用状况[J]. 农药研究与应用, 2011, 15(1): 13-16.
DUAN Qiang, LI Zhen, ZHAO Guo-ling, et al. The development and application situation of sulfonylurea herbicides[J]. *Agrochemicals Research and Application*, 2011, 15(1): 13-16.
- [3] LaRossa R A, Schloss J V. The sulfonylurea herbicide sulfometuron methyl is an extremely potent and selective inhibitor of acetolactate synthase in *Salmonella typhimurium*[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1984, 259(14): 8753-8757.
- [4] 刘长令. 磺酰脲类除草剂开发的新进展[J]. 农药科学与管理, 2000, 21(6): 35-37, 39.
LIU Chang-ling. Recent advance on the development of sulfonylurea herbicide[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2000, 21(6): 35-37, 39.
- [5] 吕晓玲, 余永新, 王荣艳, 等. 磺酰脲类除草剂残留检测技术及其研究进展[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 875-880.
LÜ Xiao-ling, SHE Yong-xin, WANG Rong-yan, et al. Determination and research progress of sulfonylurea herbicides residues[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(7): 875-880.
- [6] 史继孔. 国产烟嘧磺隆成为市场热点[J]. 山东农药信息, 2009, 6: 33-34.
SHI Ji-kong. Homebred nicosulfuron is becoming a hot spot market[J]. *Shandong Pesticide News*, 2009, 6: 33-34.
- [7] 李 璟, 李秀峰. 磺酰脲除草剂的研发进展[J]. 河北化工, 2005, 28(5): 4-6.
LI Jing, LI Xiu-feng. Advance on the development of sulfonylurea herbicide[J]. *Hebei Chemical Engineering and Industry*, 2005, 28(5): 4-6.
- [8] Streck H J. Fate of chlorsulfuron in the environment: 1. Laboratory evaluations[J]. *Pesticide Science*, 1998, 53(1): 29-51.
- [9] 于 伟. 磺酰磺隆免疫分析化学研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2007.
YU Wei. Studies on immunochemistry for analysis of sulfosulfuron[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2007.
- [10] 张玉聚, 张德胜, 张俊涛. 磺酰脲类除草剂的药害与安全应用[J]. 农药, 2003, 42(6): 42-44.
ZHANG Yu-ju, ZHANG De-sheng, ZHANG Jun-tao, et al. The phytotoxicity performance and security applications of sulfonylurea herbicides[J]. *Pesticides*, 2003, 42(6): 42-44.
- [11] 王险峰, 关成宏, 辛明远. 我国长残效除草剂使用概况、问题及对策[J]. 农药, 2003, 42(11): 5-10.
WANG Xian-feng, GUAN Cheng-hong, XIN Ming-yuan. Long residual herbicides in China—current status, problems and solutions[J]. *Pesticides*, 2003, 42(11): 5-10.
- [12] Blair A M, Martin T D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides[J]. *Pesticide Science*, 1988, 22(3): 195-219.
- [13] Battaglin W A, Furlong E T, Burkhardt M R. Concentration of selected sulfonylurea, sulfonamide, and imidazolinone herbicides, other pesticides, and Nutrients in 71 Streams, 5 Reservoir Outflows, and 25 Wells in the Midwestern United States, 1998[R]. U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 00-4225, 2001.
- [14] Struger J, Grabuski J, Cagampan S, et al. Occurrence and distribution of sulfonylurea and related herbicides in Central Canadian Surface Waters 2006—2008[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 87(4): 420-425.
- [15] Schmidt C, Mulder R. Groundwater and surface water monitoring for pesticides and nitrate in the Judith River Basin, Central Montana[R]. Montana Department of Agriculture, 2010.
- [16] Kreuger J, Adielsson S. Monitoring of sulfonylurea herbicides in stream water draining intensively cultivated areas in southern Sweden during a 9-year period (1998—2006)[R]. *Ekohydrologi*, 2008, 103.
- [17] Carolina Q M, Monsluddel O I, Ana M, et al. Trace determination of sulfonylurea herbicides in water and grape samples by capillary zone electrophoresis using large volume sample stacking[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(6): 2593-2601.
- [18] Lu J H, Benjamin M M, Korshin G V, et al. Reactions of the flavonoid hesperetin with chlorine: A spectroscopic study of the reaction pathways[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17): 4603-4611.
- [19] 叶凤娇, 孔德洋, 单正军, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水中 12 种磺酰脲类除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(2): 36-40.
YE Feng-jiao, KONG De-yang, SHAN Zheng-jun, et al. Determination of twelve sulfonylurea herbicides in water by SPE/HPLC[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, 23(2): 36-40.
- [20] Ormad M P, Miguel N, Claver A, et al. Pesticides removal in the process of drinking water production[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 97-106.
- [21] Acero J L, Bentiez F J, Real F J, et al. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 1-8.
- [22] Faust M, Altenburger R, Backhaus T, et al. Predicting the joint algal toxicity of multi-component s-triazine mixtures at low-effect concentrations of individual toxicants[J]. *Aquatic Toxicology*, 2001, 56(1): 13-32.
- [23] Beale D J, Kaserzon S L, Porter N A, et al. Detection of s-triazine pesticides in natural waters by modified large-volume direct injection HPLC[J]. *Talanta*, 2010, 82(2): 668-674.
- [24] Zheng W, YAates S R, Papiernik S K. Transformation kinetics and mechanism of the sulfonylurea herbicides pyrazosulfuron ethyl and halosulfuron methyl in aqueous solutions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(16): 7367-7372.