

不同茶园土壤对八氯二丙醚降解的影响

谭琳^{1,2}, 谭济才², 文国华³, 杨仁斌¹

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南农业大学生物安全科技学院, 湖南 长沙 410128; 3. 湖南出入境检验检疫局, 湖南 长沙 410007)

摘要:采用气相色谱(GC-ECD)分析方法,研究了八氯二丙醚(S421)在4种不同茶园土壤上的消解动态。结果表明,八氯二丙醚在土壤中降解符合一级化学动力学方程 $C_t=C_0 \times e^{-kt}$ 。在25℃,添加量10 mg·kg⁻¹的情况下,S421的降解速率是广济寺黄红壤>沙湾黄棕壤>长沙县红壤>农大植保基地黄壤,半衰期分别为22.95、23.98、24.67、25.48 d。茶园土壤的有机质含量是影响S421在土壤中降解的最主要的影响因子,有机质含量与S421半衰期相关性较强,其相关系数(*r*)为-0.955 5。单因素条件下试验发现土壤有机质、土壤温度、S421的起始浓度和土壤灭菌对S421在土壤中的降解均有较大的影响。

关键词:八氯二丙醚;茶树;土壤;残留;消解动态

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1692-05

Residual Dynamics and Factors Affecting Degradation of Bis(2,3,3,3-tetrachloropropyl) Ether in Tea Garden Soils

TAN Lin^{1,2}, TAN Ji-cai², WEN Guo-hua³, YANG Ren-bin¹

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.College of Bio-Safety Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3.Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410007, China)

Abstract:GC-ECD was applied for determination of the final residue and degradation dynamic of bis(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether in 4 kinds of tea garden soils. Results showed that the degradation equations of bis(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether accorded with the first-order kinetics equation in yellow red earth from Guangjisi, yellow brown earth from Shawan, red earth from Changsha county and yellow earth from Hunan agriculture university. Half-lives at 25℃ were 22.95, 23.98, 24.67, 25.48 d, respectively. The distinct negative correlativity exists between the degradation rate of S421 and organic matter content of soils tested, and the correlative coefficient is -0.955 5. Half-life of S421 in sterilized soil was 5.5 times longer than in non-sterilized soil. The process of degradation of S421 is somewhat sped up in a certain degree with temperature increasing. Organic matter content, temperature, initial concentration in soil, and sterilization had remarkably effect on degradation rate of S421.

Keywords: bis(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether; tea tree; soil; residues; degradation dynamic

八氯二丙醚[bis(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether], 简称S2、S421。S421是一种农药增效剂,被广泛应用于各种杀虫剂当中,对菊酯类、氨基甲酸酯类、有机磷类农药均有一定的增效作用^[1]。

根据中国农药毒性分级标准,S421属于低毒物质,大鼠急性口服半致死中量(*LD*₅₀)为1 900~2 400 mg·kg⁻¹,小鼠急性口服*LD*₅₀为4 091 mg·kg⁻¹(24 h),

3 272 mg·kg⁻¹(7 d)^[2]。谈伟君等选用健康小鼠进行S421的致突变性、致畸性试验,结果表明S421对大鼠没有明显的致畸作用,在Ames试验中具有致突变作用^[3]。在S421对小牛胸腺DNA交联作用的试验研究中,随着S421浓度的增加,DNA的交联率也随之增加,且DNA交联率与S421浓度存在着剂量效应关系^[4]。董菊等选用BALB/c3T₃细胞株对浓度为2~16 μg·mL⁻¹的S421进行细胞恶性转化的试验,结果显示在该浓度范围内,S421具有致BALB/c3T₃细胞恶性转化的作用,可以认为S421在体外可能具有潜在的致癌性^[5]。用S421对小鼠进行静式吸入染毒试

收稿日期:2008-02-25

基金项目:国家质量监督检验检疫总局项目(2007IK152)

作者简介:谭琳(1980—),女,湖南衡阳市人,博士研究生,研究方向为作物无公害生产。E-mail:hqltanlin@163.com.

验,认为 S421 在体内可能具有诱发基因突变的作用^[9]。奉水东等^[7]对健康小鼠采用经口灌胃染毒法,结果表明 S421 有明显的免疫器官毒性,它的靶器官是脾脏。可以推断生物机体的免疫机能一旦受到了 S421 的严重影响,可能导致生物体疾病的发生。程百里曾报道无锡市某厂采用一步法直接合成 S421,生产工人肺癌发生率和死亡率都比较高^[8],但是目前尚未有 S421 对人体其他方面影响的详细研究。

Yoshida S 发现在用过防白蚁剂(含 S421)的日本传统房屋中, S421 的残留量在 5 年各年度内基本没有明显的减少^[9]。1981 年 Miyazaki T 等在人乳中分离出了 S421^[10]。1996—1997 年间, Yoshida S 等人从大阪市面上选用了 5 种鱼样本(3 种为日本国内产, 2 种为进口鱼类), 运用 GC/MS 对其食用部分的分析中检测出了 S421^[11]。S421 在人类日常生活环境中是广泛存在的^[12,13], 运用气相色谱在蚊香、灭蚊片及某些常用卫生杀虫剂中也检测出了 S421^[14,15]。国外有报道称, 中国每年因生产 S421 而产生近 200 t 的中间产物——二氯甲醚(BCME), BCME 是一种致癌物质, 可通过含 S421 蚊香的燃烧而被释放进入环境^[16-18]。

2001 年起欧盟等国针对我国出口茶叶中的农药残留提出了 S421 的检测项目(其 MRL 为 0.01 mg·kg⁻¹), 而且经大范围的普查发现我国茶叶中 S421 超标现象较为严重, 甚至在生态环境较好的高山茶区和多年不用化学农药的有机茶园也发现它的存在, 这才引起了人们对 S421 的重视。

S421 在欧美等国家尚属禁用物质, 有关它的环境行为及安全性并未得以深入研究和探讨。含 S421 的农药在茶园中施用后, 部分农药最终残留在茶园土壤中, 摸清土壤各因子对 S421 降解的影响, 为规避茶园用药风险和解决受污染茶园土壤的修复问题提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Aglient6890N 气相色谱仪(带 ECD 检测器, 美国

安捷伦公司生产); DB-1 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 离心机 TDL-4(上海精密仪器仪表有限公司), PHS-3B 型数字式酸度计(江苏电分析仪器厂), 氮气吹扫仪 D-10(杭州奥盛仪器有限公司)。

丙酮(分析纯), 浓硫酸(分析纯), 正己烷(优级纯)。

八氯二丙醚标准品(由农业部环境保护科研监测所提供)。

1.2 供试土壤

所采土样(0~15 cm 深度)均来自湖南省境内各生产茶园, 除去砂砾和植物残体, 经风干后碾碎, 过 40 目筛。加入适量蒸馏水, 使含水量为田间最大持水量的 60%, 备用。4 种土壤样品的理化性质如表 1 所示。

1.3 试验设计

1.3.1 不同土壤类型对 S421 降解的影响

取 20 g 备用的 4 种土壤样品放入 250 mL 锥形瓶中, 按 10.0 mg·kg⁻¹ 的量加入 S421, 混匀, 然后将所有土样放入 25 ℃恒温(±0.5 ℃)培养箱内黑暗培养。

1.3.2 土壤 S421 起始浓度对 S421 降解的影响

取 20 g 备用的广济寺黄红壤放入 250 mL 锥形瓶中, 按 1.0、5.0、10.0 和 20.0 mg·kg⁻¹ 的量加入 S421, 混匀, 然后将所有土样放入 25 ℃恒温(±0.5 ℃)培养箱内黑暗培养。

1.3.3 温度对 S421 降解的影响

取 20 g 备用的广济寺黄红壤放入 250 mL 锥形瓶中, 按 10.0 mg·kg⁻¹ 的量加入 S421, 混匀, 然后将所有土样放入 15、25、35 和 45 ℃恒温(±0.5 ℃)培养箱内黑暗培养。

1.3.4 土壤灭菌与未灭菌时 S421 的降解

取 20 g 备用的灭菌(经湿热灭菌)和未灭菌广济寺黄红壤放入 250 mL 锥形瓶中, 按 10.0 mg·kg⁻¹ 的量加入 S421, 混匀, 然后将所有土样放入 25 ℃恒温(±0.5 ℃)培养箱内黑暗培养。

以上每个处理均设 4 次重复, 于培养的 0、5、10、20、30、40、60、80 d 取样测定 S421 的残留量, 样品中 S421 的消解率达到 90% 以上后停止取样。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

土壤编号	采集地	土壤类型	pH	有机质/g·kg ⁻¹	总氮含量/g·kg ⁻¹	阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	田间最大持水量/%
1	广济寺	黄红壤	5.62	30.80	0.12	12.53	17.98
2	沙湾	黄棕壤	4.70	28.56	0.26	10.96	23.26
3	长沙县	红壤	4.23	20.40	0.34	13.72	18.28
4	农大植保基地	黄壤	4.51	12.39	0.25	8.33	19.41

1.4 样品提取与检测

1.4.1 提取及净化

称取粉碎均匀的土壤样品 0.5 g 置于 10 mL 试管中,加入 2 mL 水,2 mL 丙酮,混匀,再加入 3 mL 正己烷,振荡提取 3 min,离心,将上层提取液移至另一离心管中,残渣反复提取 2 次,合并提取液,于 40 ℃ 水浴中吹氮浓缩至近干,用正己烷调节成 1 mL,然后用浓硫酸磺化(每次 0.3 mL)直至浓硫酸层清亮。上清液供 GC-ECD 测定,外标法定量,进样量为 1.0 μL。

1.4.2 色谱检测条件

进样口温度:200 ℃;检测器温度:300 ℃;柱温:初始温度 70 ℃ 保持 1 min,以 15 ℃·min⁻¹ 升至 280 ℃,保留 3 min;载气与尾吹:99.999% 高纯氮,载气流量 1.0 mL·min⁻¹,尾吹流量 30 mL·min⁻¹;进样方式:不分流进样;进样量:1.0 μL。

1.4.3 标准曲线

将八氯二丙醚(S421)标准品配制成一系列浓度梯度的标准溶液,进样 1 μL,气相色谱测定。以标准溶液浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标作标准曲线。其标准曲线方程为:

$$y=138\,945x-77.008, r=0.999\,7$$

结果表明,在 0.005~0.08 mg·L⁻¹ 范围内,S421 含量与峰面积有良好的线性关系,见图 1。

1.4.4 标样气相色谱图及添加回收率

称取 0.5 g 不含 S421 的土壤样品于离心管中,分别加入 0.01、0.02、0.05、0.10 mg·L⁻¹ S421 标准品。然后按照上述方法提取净化,定容检测。添加回收试验结果表明,本试验的分析方法符合农药残留分析的技术要求,土壤中 S421 的添加回收率在 88%~110% 之间,变异系数为 4.0%~7.1%,检测低限为 0.005 mg·kg⁻¹。

在选定的色谱条件下,浓度为 0.02 mg·L⁻¹ 的 S421 标样气相色谱图见图 2,S421 的保留时间为 6.601 min。

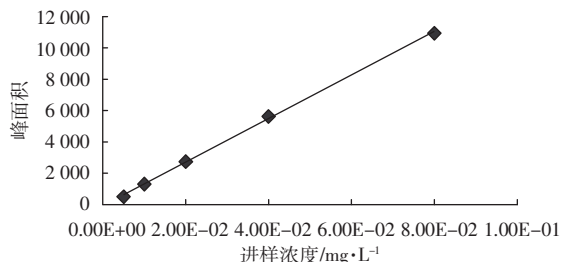


图 1 八氯二丙醚的标准曲线

Figure 1 The standard curve of S421

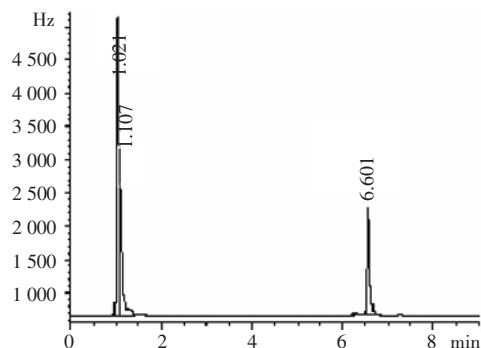


图 2 八氯二丙醚标样色谱图

Figure 2 GC chromatogram of S421

2 结果与分析

对各处理 S421 残留量(C)和时间(t)进行指数相关回归分析,发现相关系数(r)都在 0.94~0.99,故可认为用一级动力学方程来描述 S421 在土壤中的降解过程是合理的。运用 EXCEL 软件进行方程拟合,降解动力学方程为 $C_t=C_0 \times e^{-kt}$,其中 C_t 为 t 时间 S421 的残留量, C_0 为样品的初始浓度, k 为降解速率常数,半衰期由 $T_{1/2}=\ln 2/k$ 计算可得。

2.1 不同类型茶园土壤对 S421 降解的影响

从表 2 可以看出,在 4 种不同茶园土壤中,S421 在广济寺黄红壤、沙湾黄棕壤、长沙县红壤、农大植保基地黄壤中的降解半衰期分别为 22.95、23.98、24.67 和 25.48 d。其中 S421 在广济寺黄红壤中降解的最快,在农大植保基地黄壤中降解的最慢。

表 2 不同类型土壤中 S421 降解的动力学参数

Table 2 Degradation kinetic parameters of S421 in different kinds of soil

土壤	降解动力学方程 ($C_t=C_0 \times e^{-kt}$)	相关系数 (r)	降解速率 常数(k)	半衰期 $T_{1/2}$ / d
广济寺黄红壤	$C_t=6.781\,6 \times e^{-0.030\,2t}$	-0.961\,5	0.030\,2	22.95
沙湾黄棕壤	$C_t=6.937\,2 \times e^{-0.028\,9t}$	-0.965\,6	0.028\,9	23.98
长沙县红壤	$C_t=9.039\,9 \times e^{-0.028\,1t}$	-0.987\,7	0.028\,1	24.67
农大植保基地黄壤	$C_t=9.782\,2 \times e^{-0.027\,2t}$	-0.994\,8	0.027\,2	25.48

将 S421 在 4 种土壤中的半衰期与各土壤的 pH 值、有机质含量、总氮含量、阳离子交换量和田间最大持水量等进行单因子回归分析,结果如表 3 所示。土壤有机质含量与半衰期的相关系数(r)达到了 0.955 5,说明两者相关性较强;pH 值与半衰期的相关系数为 0.843 0,其相关性较土壤有机质含量与半衰期的相关性弱;总氮含量、阳离子交换量和田间最大持水量等因子与半衰期相关性较小。

表 3 S421 半衰期与土壤性质因子的相关性

Table 3 Correlation of the degrading half-life of S421 and properties of soil

土壤性质因子	相关方程 ($Y=AX+B$)	相关系数(r)
pH	$Y=-1.502\ 3X+31.429$	-0.843 0
有机质含量	$Y=-0.122\ 2X+27.084$	-0.955 5
总氮含量	$Y=8.229\ 1X+22.274$	-0.698 7
阳离子交换量	$Y=-0.255\ 0X+27.173$	-0.553 8
田间最大持水量	$Y=-0.018\ 0X+23.915$	-0.041 2

在上述 5 种土壤因子中,有机质含量是影响 S421 在土壤中降解的最主要的影响因子,土壤中有有机质的含量越高,S421 的降解越快。土壤有机质因子之所以与半衰期之间有较强的相关性,可能是因为有机质含量高的土壤中,存在的微生物种群和数量比较多。

土壤的 pH 值可能也是影响 S421 在土壤中降解速率的一个因素。这可能与 S421 在不同酸碱性条件下的稳定程度有些关系。根据土壤酸碱度的分级,pH 小于 4.5 为强酸性土,在 4.5~5.5 之间为酸性土壤,5.5~6.5 之间是微酸性土壤,4 种供试土壤 pH 为广济寺黄红壤(pH 为 5.62,微酸性土壤)>沙湾黄棕壤(pH 为 4.70,酸性土壤)>农大植保基地黄壤(pH 为 4.51,酸性土壤)>长沙县红壤(pH 为 4.23,酸性土壤),其降解半衰期由小至大分别为广济寺黄红壤、沙湾黄棕壤、长沙县红壤、农大植保基地黄壤。随着土壤 pH 值的降低,S421 在茶园土壤中的半衰期越长。从本试验的结果来看,可以推断 S421 在酸性土壤中的降解速度是随着酸度的增强而减缓的。

2.2 土壤 S421 起始浓度对 S421 降解的影响

土壤的 S421 不同起始浓度对 S421 降解的影响结果见表 4,由表可知在一定范围内,S421 浓度升高有利于 S421 的降解,这可能与微生物在降解过程中以 S421 为底物,浓度越高其降解速度越快,但浓度太高则在一定程度上抑制了微生物对 S421 的降解,如当土壤中 S421 的起始浓度为 $20.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,其半

表 4 不同起始浓度 S421 在土壤中的降解动力学参数

Table 4 Degradation kinetic parameters of S421 at different concentration in soil

S421 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降解动力学方程 ($C_t=C_0\times e^{-kt}$)	相关系数 (r)	降解速率常数 (k)	半衰期 $T_{1/2}$ / d
1.0	$C_t=0.997\ 9\times e^{-0.029\ 7t}$	-0.993 5	0.029 7	23.34
5.0	$C_t=5.343\ 2\times e^{-0.030\ 1t}$	-0.984 1	0.030 1	23.03
10.0	$C_t=6.781\ 6\times e^{-0.030\ 2t}$	-0.961 5	0.030 2	22.95
20.0	$C_t=18.74\ 3\times e^{-0.019\ 3t}$	-0.993 0	0.019 3	35.91

衰期明显较低浓度的长。

2.3 温度对 S421 降解的影响

从表 5 可以看出,S421 的降解对温度的变化有较强的敏感性。在 $15\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,温度的升高促使反应速率的加快,这可能是由于温度的升高使有机物黏度降低,挥发性增大,微生物酶活性提高,促使 S421 的降解速率加快。同时也可能与 S421 在高温下易分解有关。

表 5 不同温度时 S421 在土壤中的降解动力学参数

Table 5 Degradation kinetic parameters of S421 at different temperature in soil

温度/ $^{\circ}\text{C}$	降解动力学方程 ($C_t=C_0\times e^{-kt}$)	相关系数 (r)	降解速率常数 (k)	半衰期 $T_{1/2}$ / d
15	$C_t=8.202\ 5\times e^{-0.025\ 5t}$	-0.984 8	0.025 5	27.18
25	$C_t=6.781\ 6\times e^{-0.030\ 2t}$	-0.961 5	0.030 2	22.95
35	$C_t=6.954\ 5\times e^{-0.035\ 7t}$	-0.978 0	0.035 7	19.41
45	$C_t=6.941\ 1\times e^{-0.039\ 1t}$	-0.961 1	0.039 1	17.73

2.4 土壤灭菌与否对 S421 降解的影响

农药在土壤中的降解作用是土壤中农药消失的主要途径,是土壤净化功能的主要表现。其中微生物降解作用尤为重要,微生物的降解影响着土壤中农药的行为和归宿。

微生物对 S421 在土壤中的降解有一定的影响,在灭菌和未灭菌时的降解半衰期分别为 126.03 和 22.95 d,灭菌条件下的半衰期约为未灭菌时的 5.5 倍,证明微生物对 S421 在土壤中的降解有较明显的作用。

表 6 灭菌与未灭菌土壤中 S421 的降解动力学参数

Table 6 Degradation kinetic parameters of S421 in sterilized and non-sterilized soil

土壤处理	降解动力学方程 ($C_t=C_0\times e^{-kt}$)	相关系数 (r)	降解速率常数 (k)	半衰期 $T_{1/2}$ / d
未灭菌土壤	$C_t=6.781\ 6\times e^{-0.030\ 2t}$	-0.961 5	0.030 2	22.95
灭菌土壤	$C_t=9.750\ 2\times e^{-0.005\ 5t}$	-0.998 3	0.005 5	126.03

3 小结和讨论

(1)S421 在广济寺黄红壤、沙湾黄棕壤、长沙县红壤、农大植保基地黄壤等 4 种不同土壤中的降解有一定差异,其中 S421 在广济寺黄红壤中降解的最快,在农大植保基地黄壤中降解的最慢。

(2)茶园土壤有机质含量与 S421 半衰期相关性

较强,其相关系数(r)为-0.955 5,pH值与半衰期的相关系数为-0.843 0,而总氮含量、阳离子交换量和田间最大持水量等因子与半衰期相关性较小,可见有机质含量是影响S421在土壤中降解的最主要的影响因子,pH值也可能是一个较为重要的影响因子。

(3)单因素条件下试验发现土壤有机质、土壤温度、S421的起始浓度和土壤灭菌对S421在土壤中的降解有较大的影响。

(4)茶叶采摘的是不断新生长出来的比较嫩的芽叶,因此S421在茶叶的最终残留量是远远要小于其在土壤中的残留量,但是施入土壤中的S421一旦造成了茶园土壤污染就不易消除,因此有必要对S421在茶园生态系统中的环境行为做进一步的监测工作,以此来保障茶叶的生产安全。

参考文献

- [1] 张勇,宋明顺.我国茶叶质量安全标准问题的探讨[J].浙江农业科学,2003,6:109-111.
ZHANG Yong, SONG Ming-shun. Discussion on the measurement of China tea safe and quality [J]. *Journal of Agricultural Science*, 2003, 6: 109-111.
- [2] 汪诚信.有害生物治理[M].北京:化学工业出版社,2005.84.
WANG Cheng-xin. Integrated pest management[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 84.
- [3] 谈伟君,唐萌,虞秀珍,等.八氯二丙醚的致突变性和致畸性研究[J].环境与健康杂志,1997,14(3):107-109.
TAN Wei-jun, TANG Meng, YU Xiu-zhen, et al. Mutagenicity and teratogenicity of octachlorodipropylether [J]. *Journal of Environment and Health*, 1997, 14(3): 107-109.
- [4] 谈伟君,王心如,徐锡坤.八氯二丙醚对DNA交联作用的研究[J].铁道医学,1999,27(6):386-387.
TAN Wei-jun, WANG Xin-ru, XU Xi-kun. Study on DNA crosslinks induced by octachlorodipropylether [J]. *Railway Medical Journal*, 1999, 27(6): 386-387.
- [5] 董菊,唐萌.八氯二丙醚对BALB/c3T3细胞恶性转化的研究[J].中国公共卫生,2003,19(9):1063-1064.
DONG Ju, TANG Meng. Study on malignant transformation of BALB/c3T3 cells induced by octachlorodipropyl ether[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2003, 19(9): 1063-1064.
- [6] 董菊,唐萌,王晓娜.八氯二丙醚吸入染毒对小鼠DNA的损伤作用[J].工业卫生与职业病,2003,29(2):78-81.
DONG Ju, TANG Meng, WANG Xiao-na. Effects of octachlorodipropyl ether inhalation on DNA damage of mice[J]. *Industrial Health and Occupational Diseases*, 2003, 29(2): 78-81.
- [7] 奉水东,陈锋,王灿虎,等.八氯二丙醚对小鼠免疫功能的影响[J].南华大学学报:医学版,2001,29(5):451-452.
FENG Shui-dong, CHEN Feng, WANG Can-hu, et al. Effect of octachlorodipropyl ether on immune function of mouse[J]. *Journal of Nanhua University (Medical Edition)*, 2001, 29(5): 451-452.
- [8] 程百里,孙根福,杜林方,等.八氯二丙醚生产工人肺癌暴发的调查[J].中国工业医学杂志,1997,10(5):305-306.
CHENG Bai-li, SUN Gen-fu, DU Lin-fang, et al. Investigation on lung cancer of workers in octachlorodipropyl ether factory [J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 1997, 10(5): 305-306.
- [9] Yoshida S, Taguchi S, Fukushima S. Residual status of chlorpyrifos and Octachlorodipropyl ether in ambient air and polished rice stock in house five years after application for termite control[J]. *Health Sci*, 2000, 46(2): 104-109.
- [10] Miyazaki T, Kaneko S, Horii S, et al. Identification of the synergist bis (2, 3, 3, 3-tetrachloropropyl) ether in human milk[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1981, 26(3): 420-423.
- [11] Yoshida S, Taguchi S, Kitagawa M. Isolation of a new organochlorine pollutant 2, 3, 3, 3, 2', 3', 3' - octachlorodipropyl ether from fish[J]. *Environmental contamination and toxicology*, 2001, 67: 568-573.
- [12] Miyazaki T. Residues of the synergist S-421 in human milk collected from the Tokyo metropolitan area[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1982, 29: 566-569.
- [13] Ikarashi Y, Tsuchiya T, Nakamura A. Cytotoxicity of chemicals used in household products; Estimation of eye irritating potency of 25 chemicals tested during 1991-1996[J]. *Bull Natl Inst Health Sci*, 1997, 115: 130-134.
- [14] 王孟歌,乔凤霞,闫宏远,等.毛细管气相色谱法测定盘香中烯丙菊酯和八氯二丙醚[J].河北大学学报(自然科学版),2005,25(6): 629-632.
WANG Meng-ge, QIAO Feng-xia, YAN Hong-yuan, et al. Determination of allethrin and octachlorodipropylether contents in disc mosquito repellent incenses[J]. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2005, 25(6): 629-632.
- [15] 李青,方赤光,高兰英,等.应用气相色谱测定卫生杀虫剂有效含量的方法探讨[J].中国媒介生物学及控制杂志,1994,5(2):104-106.
LI Qing, FANG Chi-guang, GAO Lan-ying, et al. Determination of the effective content of the pesticides by gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Vector Biology and Control*, 1994, 5(2): 104-106.
- [16] Takeda H, Sugaya S, Itoh T, et al. Effects of synergists on the toxicity of fenvalerate to pyrethroid-resistant diamondback moth. Diamondback moth management. Proceedings of the first international workshop. Taiwan, 1986. 73-377.
- [17] Pauluhn J. Mosquito coils smoke inhalation toxicity. part I: Validation of test approach and acute inhalation toxicity[J]. *Appl Toxicol*, 2006, 26: 269-278.
- [18] Pauluhn J, Mohr U. Mosquito coils smoke inhalation toxicity. part II: Subchronic nose-only inhalation study in rats[J]. *Appl Toxicol*, 2006, 26: 279-292.

致谢:本文的部分试验是在湖南农业大学天然产物中心实验室和分析测试中心完成的,在此一并表示感谢。