

毒死蜱在环境水体中降解的研究

田 芹, 周志强, 江树人, 任丽萍, 张春荣, 王金利

(中国农业大学农业部农药化学及农药使用技术重点开放实验室, 北京 100094)

摘要: 利用正交试验设计法考察了 pH、水质、温度等环境因素对毒死蜱在环境水体中降解的影响。结果表明, 三种环境因素对水体中毒死蜱的影响大小为: 温度 > pH > 水质。温度是影响毒死蜱在水体中降解的主要环境因素, 随着温度的升高, 毒死蜱的降解明显加快。pH 对毒死蜱的影响也较为显著, 毒死蜱在酸性条件下较为稳定, 碱性条件下降解加快。在试验选择的各因素水平范围内, 33 °C、pH9、河水是水体中毒死蜱降解的最佳组合条件。

关键词: 毒死蜱; 水体; 降解; 正交试验

中图分类号: X502 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2005)02 - 0289 - 05

Degradation of Chlorpyrifos in Environmental Water

TIAN Qin, ZHOU Zhi-qiang, JIANG Shu-ren, REN Li-ping, ZHANG Chun-rong, WANG Jin-li

(Key Laboratory of Pesticide Chemistry and Application Technology, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: Chlorpyrifos is an organophosphorus insecticide with high efficiency and broad - spectrum biological activity, widely used all over the world, but its high toxicity and pollution in environment receives a great attention. In this work, the influence of pH, temperature and water quality on degradation of chlorpyrifos in environmental water system with pH of 5, 7 and 9, respectively, was investigated by applying orthogonal experimental design. The water was sampled from river water, tap water and deionized water. The temperature was kept at 9°C, 22°C and 33°C. The degradation conditions for chlorpyrifos in the environmental water system was optimized. The experimental results showed that pH and temperature represented obvious compacts in the degradation of chlorpyrifos in water, and the order of three environmental factors was: temperature > pH > water quality. Temperature was the most important environmental factor of chlorpyrifos degradation. The degradation rate of chlorpyrifos was increased dramatically with the temperature increase. pH was also the important environment factor in the degradation. Chlorpyrifos was stable in an acidic solution and underwent rapid degradation in a basic solution. Within the ranges investigated, the optimum degrading conditions of chlorpyrifos in environmental water was 33°C, pH9 and river water. The work in this article may provide an effective method for eliminate the chlorpyrifos pollution in the environment water.

Keywords: chlorpyrifos; water; degradation; orthogonal

毒死蜱 (chlorpyrifos), 化学名: O, O - 二乙基 - O - (3, 5, 6 - 三氯 - 2 - 吡啶基) 硫代磷酸酯, 其结构式见图 1。毒死蜱是美国陶氏化学公司 (Dow. Chemical Co.) 于 1965 年开发并研制出来的一种广谱性有机磷酸酯类杀虫剂, 广泛用于农业和城市害虫的防治^[1]。具有触杀、胃毒和熏蒸作用, 能有效地用于防治

水稻、麦类、玉米、棉花、甘蔗、茶叶、果树、花卉和牧畜等方面的螟虫、卷叶虫、粘虫、介壳虫、蚜虫、叶蝉和害螨等百余种害虫, 已经在美国、日本、澳大利亚、加拿大等 10 多个国家和地区注册, 使用量和应用范围在不断地增大。大鼠急性经口毒性 LD₅₀ 为 163 mg · kg⁻¹, 急性经皮毒性 LD₅₀ > 2 330 mg · kg⁻¹, 对眼睛有轻度刺激, 对皮肤有明显刺激, 长时间多次接触会产生灼伤, 对水生生物及蜜蜂有较高毒性^[2] 对人体和动物也有很高的毒性。Amyc 等^[3] 研究表明, 毒死蜱能抑制大鼠乙酰胆碱酯酶的活性。毒死蜱的毒性也能通过生

收稿日期: 2004 - 06 - 16

基金项目: 教育部博士点基金项目 (20010019013)

作者简介: 田 芹 (1981 -), 女, 博士研究生。

联系人: 任丽萍, renlp@cau.edu.cn

物富集而影响到生态系统,陈舜华等^[4]报道淡水中5种生物对毒死蜥的富集作用。1995年Whitney^[5]等研究表明,毒死蜥在无明显毒性效应或代谢物产生的作用下可对大脑发育或功能产生影响,低剂量引起DNA和蛋白质合成特异性抑制,长期或重复给予亚毒性剂量可对细胞、神经轴突产生影响,甚至引起行为改变。1996年Sherman^[6]报道了4名美国儿童因其母在妊娠首3个月接触毒死蜥,结果出现广泛的出生缺陷,包括脑、眼、耳、牙、心、足、乳和生殖器等缺陷,作者还指出罕见的中枢神经系统出生缺陷与接触具有致畸作用的毒死蜥有关。毒死蜥在水体中的残留也引起一些国家的重视,美国EPA^[7]从1987年开始对环境水体中的毒死蜥进行检测,1987—1996年间水体中检测到的毒死蜥浓度为 $0.04 \sim 0.40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Hall等^[8]报道了1991—2001年间(the San Joaquin River Watershed)的地表水中毒死蜥的检测数据,毒死蜥的浓度为 $0.09 \sim 337 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于使用量及范围的不断扩大,毒死蜥在环境中的降解行为不容忽视。

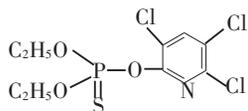


图1 毒死蜥的结构式

Figure 1 Chemical structure of the insecticide chlorpyrifos

自然界中关于毒死蜥的研究主要报道了其毒性^[3-6,9]和降解产物的残留检测^[10-14],以及水解机理和单一变化因素对其降解的影响,而对将毒死蜥模拟在自然水体中,同时考虑多个环境因素对降解影响等方面的研究报道很少。我国对水体中毒死蜥的检测,尤其对毒死蜥在自然界水中的环境行为报道较少。因此对毒死蜥在环境水体中的降解规律了解更少,找到影响毒死蜥降解的主要环境因素及其在环境水体中降解的最佳条件,减少毒死蜥对水环境的污染具有十分重要的生态环保意义。为此,本研究用正交试验设计法,同时考察了不同的水质、温度和pH等环境因素对毒死蜥降解的影响程度,以期为综合治理毒死蜥对水体的污染提供一些科学数据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

循环水多用真空泵(SH2-III),购自河南省予华仪器有限公司;气相色谱仪(Agilent 4890D)配NPD检测器和HP色谱工作站,购自美国Agilent公司;石英毛细管柱(HP-1701, $30 \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),购自

Chrompack公司;固相萃取柱(AccuBONDII, ODS-C₁₈, $500 \text{ mg}/3 \text{ mL}$),购自美国Agilent公司;固相萃取装置(LichrolutTM),购自德国Merck公司;pHS-3C型酸度计,购自上海雷磁厂;RD-300B型人工气候培养箱,购自南京恒裕电子仪器厂;DDS-11A型电导率仪,购自上海雷磁厂。

1.2 主要试剂和样品

毒死蜥(98.1%)标准品购自全国标准样品中心;乙酸乙酯(重蒸)及其他试剂均为分析纯购自韦斯公司。试验所用地下水采集自中国农业大学西校区居民区;河水采集自京密引水渠东北旺地段;地下水和河水过滤后用于试验。去离子水为本实验中心的离子交换水。试验用水基本数据测定^[15]:矿化度采用重量法,电导率用电导率仪直接测定,细菌总数用平板计数法测定,结果见表1。

表1 试验用水基本数据

Table 1 Basic data of the tested water used in the experiment

水源	电导率/ Ω^{-1}	矿化度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	细菌总数/ $\text{个} \cdot \text{mL}^{-1}$
去离子水	3.0	8.125	8.70
地表水	225.0	178.1	36.5
地下水	280.0	590.6	177

1.3 正交试验设计

水质、温度和pH等环境因素对农药降解的影响采用正交试验设计,正交设计因素水平见表2。

1.4 农药在水体中降解试验

在250 mL锥形瓶中,加入200 mL试验用水,先用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠或盐酸调节溶液酸度为所需要的pH值,再加入10 mL相应pH值的缓冲溶液,然后添加一定量的农药标准溶液,锥形瓶用滤纸封口。锥形瓶放入相应的人工气候培养箱内进行降解,定期取样分析。每个处理做2个重复。水体中农药分析采用SPE-GC-NPD分析方法^[16]

2 结果与讨论

水质、温度和pH等因素对环境水体中毒死蜥降解影响的正交试验结果见表3,图2是降解3 d时取样分析得到的环境因素对毒死蜥在水体中降解影响趋

表2 正交试验因素水平

Table 2 Factors and levels of the orthogonal experiment

水平	因素		
	pH	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水质
1	5.0	9	河水
2	7.0	22	去离子水
3	9.0	33	地下水

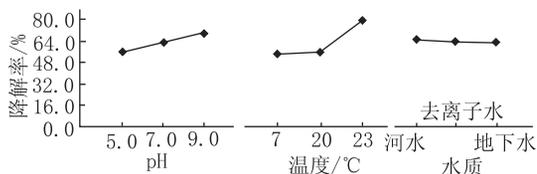


图2 环境因素对毒死蜱降解的影响趋势

Figure 2 Effects of environmental factors on the degradation of chlorpyrifos

表3 毒死蜱降解正交试验方案和结果

Table 3 Project and results of orthogonal experiment for chlorpyrifos

试验号	因素			试验指标	
	pH	温度水平/°C	水质	农药降解率/%	
				3 d	6 d
1	5.0	7	河水	49.0	51.0
2	5.0	20	去离子水	47.2	58.4
3	5.0	33	地下水	71.3	96.8
4	7.0	7	去离子水	53.8	55.4
5	7.0	20	地下水	56.0	75.6
6	7.0	33	河水	80.4	90.8
7	9.0	7	地下水	60.4	64.4
8	9.0	20	河水	64.2	77.2
9	9.0	33	去离子水	87.0	99.2

注: 毒死蜱初始浓度为 $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 降解率 = (初始浓度 - 残留浓度) / 初始浓度 $\times 100\%$

势。试验结果的极差分析和方差分析见表4、5。

2.1 pH对水体中毒死蜱降解的影响

pH对毒死蜱在水体中的降解有明显的影响。从图1可以看出, 毒死蜱在水体中的降解量与pH成正比

表5 正交试验结果的方差分析

Table 5 Variance analysis of orthogonal experimental results

方差来源	3 d				6 d			
	平方和	自由度	均方	F	平方和	自由度	均方	F
pH	20.25	2	10.12	116.967	12.51	2	6.26	4.279
温度	75.05	2	37.53	433.602	144.46	2	72.23	49.415
H ₂ O	0.46	2	0.23	2.648	6.43	2	3.22	2.201
误差	0.17	2	0.09		2.92	2	1.46	
总和	95.93	8			166.33	8		
临界值	$F_{0.1}(2, 2) = 9.0,$		$F_{0.05}(2, 2) = 19.0,$		$F_{0.01}(2, 2) = 99.0,$			

的重要途径。毒死蜱是磷酸酯类化合物, 该类化合物的水解一般是磷酸酯的水解。毒死蜱分子中有3个酯键, 即2个第三位上的烷基酯键和1个磷酸酯(吡啶基)键, 有利于水解。Smith^[21]等提出毒死蜱水解有2种可能的反应机理: 中性和碱性水解, 见图3。中性水解是由于水的亲核攻击导致烷基的离去, 碱性水解是由于氢氧根离子在+3价磷原子处的亲核攻击导致醇或酚基团的离去, 发生的是亲核取代反应(SN₂)。

表4 毒死蜱降解正交试验结果的极差分析

Table 4 Range analysis of orthogonal experimental results for chlorpyrifos

因素		3 d			6 d		
		pH	温度/°C	水	pH	温度/°C	水
水平	K ₁	41.88	40.80	48.40	51.55	42.71	54.74
	K ₂	47.55	41.85	47.00	55.45	52.79	53.25
	K ₃	52.90	59.68	46.93	60.20	71.71	59.22
水平均值	k ₁	13.96	13.60	16.13	17.18	14.24	18.25
	k ₂	15.85	13.95	15.67	18.48	17.60	17.75
	k ₃	17.63	19.89	15.64	20.07	23.90	19.74
极差 R		3.67	6.29	0.02	1.30	9.67	1.49

相关, pH越高, 降解越快, 方差分析也表明pH对毒死蜱降解的影响已经达到极显著的程度。试验结果与文献报道值一致。Macalay and Wolfe^[17]报道了在25℃的蒸馏水中, 毒死蜱的半衰期: pH5.9, 33 d; pH6.11, 141.6 d; pH9, 10 d。我国学者吴慧明^[18]的研究表明, 25℃ $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 毒死蜱在水体中的水解更趋向于亲核取代反应(SN₂), 随着介质中的OH⁻浓度加大, 反应速率变快, 半衰期 pH5, 235.5 d; pH9, 19.2 d。与文献值比较, 本研究条件下, 毒死蜱降解速率快, 如在20℃, pH5的去离子水中, 6 d降解率为58.4%, 在pH9的河水中, 6 d降解率为77.2%。其原因除了本试验是在残留水平上研究毒死蜱降解外, 还可能研究是在3种自然水体中的降解, 反应液没有经过灭菌处理, 微生物可能对毒死蜱的降解有一定的贡献^[19, 20]。

试验结果说明碱性水解是毒死蜱在水体中降解

毒死蜱降解速率随pH增大而加快, 说明毒死蜱以碱性水解为主。

2.2 温度对水体中毒死蜱降解的影响

与pH相比, 温度对水体中毒死蜱的影响更为显著。从趋势图中可以看到, 随温度升高, 毒死蜱的降解速率迅速加快。33℃高温下, 毒死蜱在水体中的残留期较短, pH5时, 毒死蜱在地下水中6 d的降解率为96.8%, 在pH9的去离子水中6 d的降解率为

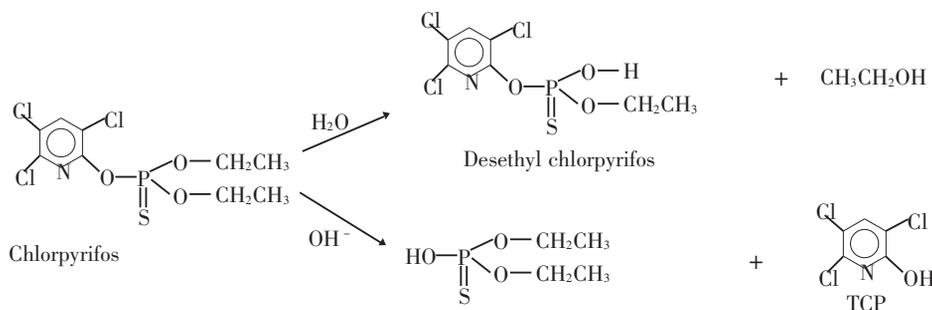
图3 毒死蜱水解的两种反应机理^[21]

Figure 3 Two hydrolysis mechanism of chlorpyrifos

99.2%。试验结果的方差分析也表明,温度对毒死蜱在水体中的降解极其显著,其 $F(3\text{ d})$ 和 $F(6\text{ d})$ 分别达到了 433.6 和 49.4, 分别大于 $F_{0.01}(2, 2) = 99$ 和 $F_{0.05}(2, 2) = 19.0$, 即温度的影响达到了极显著的程度。Racke 报道了温度对毒死蜱在土壤中降解有着显著的影响,温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 毒死蜱的降解速率增加 2 倍^[22]。Noblet^[20]的实验也表明了温度是影响毒死蜱在环境中降解的主要因素。

2.3 不同水源对水体中毒死蜱降解的影响

水中的微生物、有机质及无机矿物质会对农药降解产生影响,对不同的农药影响程度不同。从图 2 中可见,水质对毒死蜱的影响曲线比较平稳,由试验结果的方差分析可以看出,试验用的 3 种水源的水对毒死蜱的降解影响 $F(3\text{ d}) = 2.65$ 和 $F(6\text{ d}) = 2.2$ 都小于临界值 $F_{0.1}(2, 2) = 9.0$, 即在显著性 10% 的水平内,不同水源的水对毒死蜱降解的影响没有达到差异显著的程度。

水中微生物对毒死蜱降解的影响,国内外报道较少。吴慧明等进行了毒死蜱在灭菌和未灭菌土壤中的降解研究,结果显示毒死蜱在土壤中的降解以微生物降解为主^[19]。有研究表明,水中的 Cu^{2+} 对毒死蜱的水解有促进作用^[23~26], 而水中溶有高浓度的有机质 ($34.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 抑制毒死蜱的水解^[20]。从本研究用水的基本数据可以看出,3 种水的矿化度相差很大,而毒死蜱在 3 种水中的降解并没有显著的差异,这说明这 3 种水中所含的微生物、有机物、无机物的综合作用对毒死蜱的降解影响差异不大。

本试验所用的地下水和河水均为饮用水水源,去离

子水为常规实验用水,水中的细菌总数都很低,对毒死蜱的影响无法考察。有关水体中微生物、金属离子、有机质对毒死蜱降解的贡献大小有待于进一步研究。

2.4 光照和反应器的密闭性对水体中毒死蜱降解的影响

光解是农药在水体中降解的重要途径之一,有氧代谢也是农药在环境中降解的一种主要形式。研究中进行了黑暗与光照对比和石英玻璃锥形瓶反应容器密封与不密封性的对比试验,以了解光照和空气对水体中毒死蜱降解的影响。试验用水为去离子水,水样体积 200 mL , 毒死蜱的添加量为 $c(\text{chlorpyrifos}) = 5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ mL}$ (标样溶剂是重蒸的乙酸乙酯), 反应液中毒死蜱的初始浓度为 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 降解时间 6 d 取样分析,日光灯照射,两次平行试验取平均值,试验结果见表 6。

表 6 中的 1、2 组对比试验是了解光照对毒死蜱降解的影响,从试验数据中可以看出,光照 6 d 的光解率为 16.2%, 即光照对水体中的毒死蜱的降解有一定贡献,但光解不是毒死蜱在水体降解的主要因素。1、3 组试验是考察空气对毒死蜱降解的影响,试验的结果显示,两组实验中毒死蜱的降解没有很大的差别,说明空气对毒死蜱在水体中的降解没有明显的影响。关于水体中毒死蜱光解以及需氧和厌氧代谢方面的研究还未见报道。

3 结论

试验中用正交试验设计初步考察了 pH、温度和水质对毒死蜱在水体中降解的影响,同时也对光照及

表 6 对比试验结果

Table 6 Results of comparative experiments

试验号	试验处理	pH	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水质	农药降解量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	光照、滤纸封口	7.0	25	去离子水	19.10
2	无光照、滤纸封口	7.0	25	去离子水	15.05
3	光照、密封	7.0	25	去离子水	18.75

需氧和厌氧环境对毒死蜱的降解作了初步的探讨。试验结果显示,在本研究条件下,3种环境因素对水体中毒死蜱的影响大小为:温度 > pH > 水质。温度是影响毒死蜱在水体中降解的主要环境因素,随着温度的升高,毒死蜱的降解明显加快。pH对毒死蜱的影响也较为显著。毒死蜱在酸性条件下较为稳定,碱性条件下降解加快。本试验选用的3种水的矿化度相差很大,但3种水对毒死蜱的降解无明显作用,这说明水体中的无机物对毒死蜱的降解没有很大的影响。比较文献报道毒死蜱在水体的水解半衰期(灭菌处理)与本试验结果,微生物对毒死蜱在水体中的降解有一定的贡献。光照和容器的密封性试验显示,光照对水体中毒死蜱的降解有促进作用,而需氧和厌氧环境对毒死蜱降解的影响不大。

参考文献:

- [1] 刘乾开. 新编农药使用手册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1993. 84 - 86.
- [2] 化工部农药信息站,化工部化肥司,化工部合成材料研究所. 农用化学品手册[M]. 北京:化学工业出版社,1995. 97 - 98.
- [3] Amyc N, Padilla S, Moset V, et al. The relationship of oral chlorpyrifos effects on behavior cholinesterase inhibition and muscarinic receptor density in rat[J]. *Pharmacology Biochemistry and Behaviour*, 1997, 58 (1): 15 - 23.
- [4] 陈舜华,钟创光,赵小奎. 几种淡水动植物对14C2毒死蜱的吸收、分布和消长的研究[J]. *核农学报*, 1998, 12 (5): 286 - 292.
- [5] Whitney K D, Seidler F L, Slotkin T A. Developmental Neurotoxicity of Chlorpyrifos: cellular Mechanism[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1995, 134 (1): 53 - 62.
- [6] Sherman J D. Chlorpyrifos (Dursban) - Associated Birth Defects: Report of Four cases[J]. *Archives of Environmental Health*, 1996, 51 (1): 5 - 8.
- [7] Steven A. CHLORPYRIFOS. Revised Product and Residue Chemistry Chapters of the HED Chapter of the RED[R]. United States Environmental Protection Agency Washington, D. C. 20460, 2000.
- [8] Hall J L W, Anderson R D. Parametric and Probabilistic Analysis of Historical Chlorpyrifos Surface Water Monitoring Data from the San Joaquin River Watershed: 1991 - 2001[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2003, 150 (1 - 4): 275 - 298.
- [9] Fernando S S, Fernando G, Pilar F, et al. Long - term functional neurotoxicity of paraoxon and chlorpyrifos: behavioural and pharmacological evidence[J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2004, 26 (2): 305 - 317.
- [10] Manclus J J, Montoya A. Development of immunoassays for the analysis of chlorpyrifos and its major metabolite 3, 5, 6 - trichloro - 2 - pyridinol in the aquatic environment[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 311 (3): 341 - 348.
- [11] Guinivan R A, Thompson N P, Bardalaye P C. Simultaneous electron capture detection of chlorpyrifos and 3, 5, 6 - trichloro - 2 - pyridinol residues in Peach and Bahia grass field samples following gel permeation cleanup[J]. *J Assoc Off Anal Chem*, 1982, 65 (2): 210 - 214.
- [12] Mourer C R, Hall G L, Whitehead W E, et al. Gas chromatographic method for determination of chlorpyrifos and its metabolite 3, 5, 6 - trichloro - 2 - pyridinol (TCP) in dates[J]. *J Assoc Off Anal Chem*, 1990, 73 (2): 294 - 297.
- [13] Brzak K A, Harms D W, Bartels M J, et al. Determination of chlorpyrifos, chlorpyrifos oxon, and 3, 5, 6 - trichloro - 2 - pyridinol in rat and human blood[J]. *J Anal Toxicol*, 1998, 22 (3): 203 - 210.
- [14] Reyes F D, Romero J M F, de Castro M D L. Determination of 3, 5, 6 - trichloro - 2 - pyridinol (TCP) in water by a continuous competitive immunoassay system based on the streptavidin - biotin interaction[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 372 (2): 366 - 372.
- [15] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测和分析方法(M), 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [16] 任丽萍, 田 芹, 刘丰茂. 用固相萃取和气相色谱技术测定环境水体中痕量农药[J]. *中国农业大学学报*, 2004, 9 (2): 93 - 96.
- [17] Macalay D L, Wolfe N L. New perspectives on the hydrolytic degradation of the organophosphorothioate insecticide chlorpyrifos[J]. *J Agric Food Chem*, 1983, 31 (6): 1139 - 1147.
- [18] 吴慧明, 魏方林, 楼建晴. 毒死蜱的水解研究[J]. *宁波高等专科学校学报*, 2000, 3 (Sup): 101 - 104.
- [19] 吴慧明, 朱国念. 毒死蜱在灭菌和未灭菌土壤中的降解研究[J]. *农药学学报*, 2003, 5 (4): 65 - 69.
- [20] Noblet J A, Smith L A, Suffet I H. Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the abiotic hydrolysis of triazine and organophosphate pesticides[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44 (11): 3685 - 3693.
- [21] Smith J H, Mabey W R, Bohonos N, et al. 1978. Environmental pathways of selected chemicals in freshwater systems: Part II. Laboratory studies[R]. U. S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, EPA - 600/7 - 78 - 074.
- [22] Racke K D, Fontaine D D, Yoder R N, et al. Chlorpyrifos degradation in soil at termiticidal application rates[J]. *Pesticide Science*, 1994, 42 (1): 43 - 51.
- [23] Mortland M M, Raman K V. Catalytic hydrolysis of some organic phosphate pesticides by copper(II)[J]. *J Agric Food Chem*, 1967, 15 (1): 163 - 167.
- [24] Meikle R W, Youngson C R. The hydrolysis rate of chlorpyrifos, O - O diethyl O - (3, 5, 6 - trichloro - 2 - pyridinol) phosphorothioate, and its dimethyl analog, chlorpyrifos - methyl, in dilute aqueous solution [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1978, 7, 13 - 22.
- [25] Blanchet P F, St - George A. Kinetics of chemical chlorpyrifos and chlorpyrifos - methyl in the presence of copper(II)[J]. *Pest Sci*, 1982, 13 (1): 85 - 91.
- [26] Liu B, McConnell L L, Torrents A. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay[J]. *Chemosphere*, 2001, 44 (6): 1315 - 1323.