

八氯二丙醚在土壤表面的紫外光解动力学研究

宁早霞¹, 施艳红¹, 操海群^{2*}, 吴祥为¹, 汤 锋³, 花日茂¹, 岳永德³

(1.安徽农业大学资源与环境学院 安徽省农产品安全重点实验室, 合肥 230036; 2.安徽农业大学植物保护学院 安徽省农产品安全重点实验室, 合肥 230036; 3.国际竹藤中心, 北京 100080)

摘 要:以紫外灯为光源,研究了八氯二丙醚在土壤表面的光化学降解动态以及不同因子对其光解的影响。结果表明,八氯二丙醚在土壤表面的光解动态符合化学反应一级动力学方程。八氯二丙醚在不同类型土壤中的光解速率为红壤>潮土>水稻土,光解半衰期分别为 11.44、14.00 h 和 20.63 h。八氯二丙醚在中性土壤中光解速率最快,在偏酸或偏碱性土壤中光解半衰期均明显延长。土壤含水量增加,有利于八氯二丙醚的光解,干燥土壤(含水量为 2%)中八氯二丙醚的光解半衰期是潮湿土壤的 1.3~2.6 倍。当土壤中八氯二丙醚添加浓度为 0.2~10 mg·kg⁻¹ 时,其光解速率与添加浓度呈负相关关系;不同添加剂量的催化剂 TiO₂ 对八氯二丙醚的光解均表现出明显的光敏化作用,光解速率常数提高 1.6~2.4 倍。研究结果将为明确八氯二丙醚在土壤中的环境行为及其环境安全性评价提供科学依据。

关键词:八氯二丙醚;光解;土壤;紫外灯

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)09-1765-05

Photodegradation Kinetics of Octachlorodipropyl Ether in Surface Soil Under UV Lamp

NING Zao-xia¹, SHI Yan-hong¹, CAO Hai-qun^{2*}, WU Xiang-wei¹, TANG Feng³, HUA Ri-mao¹, YUE Yong-de³

(1.School of Resources & Environment, Anhui Agricultural University, Key Laboratory of Agri-Food Safety of Anhui Province, Hefei 230036, China; 2.School of Plant Protection, Anhui Agricultural University, Key Laboratory of Agri-Food Safety of Anhui Province, Hefei 230036, China; 3.International Centre for Bamboo & Rattan, Beijing 100080, China)

Abstract: The photodegradation properties of pesticides have an important influence on pesticide residue and ecological environment safety evaluation. Octachlorodipropyl ether (OCDPE) is a chloroalkyl ether which was used as synergist for pyrethroid, organophosphorus and carbamate insecticides. The acute toxicity of OCDPE is low, but it is now clear that OCDPE has subacute or chronic toxicity, for example subacute hepatotoxicity, cytotoxicity, carcinogenicity, and contact allergenicity. In this paper, the photolysis of OCDPE in surface soil and the associated influencing factors were investigated under UV radiation. The results showed that the photolysis of OCDPE in soil followed the first kinetic formula. The photolytic rates of OCDPE in different soil ranged as: red soil > fluvo-aquic soil > rice soil, the photodegradation half-lives of which were 11.44 h, 14.00 h and 20.63 h, respectively. The photolysis of OCDPE was more rapidly in neutral soil than acid soil and alkaline soil. The photodegradation rate constants of OCDPE accelerated with the increasing of soil moisture, the photodegradation half-lives of OCDPE in dry soil was 1.3~2.6 times than those in wet soil. The photodegradation rate constants of OCDPE at initial concentration of 0.2~10 mg·kg⁻¹ were negatively correlated with the initial concentrations. TiO₂ fortified in the soil with selected dosages exhibited photosensitive effects on OCDPE photodegradation, the photodegradation rate constants of which were improved about 1.6~2.4 times. The results will provide a scientific foundation for the environmental fate and safety evaluation of OCDPE in soil.

Keywords: octachlorodipropyl ether; photodegradation; soil; UV radiation

收稿日期:2012-03-19

基金项目:国家自然科学基金(20807001);安徽省优秀青年科技基金资助项目(10040606Y01)

作者简介:宁早霞(1985—),女,安徽池州人,硕士研究生,主要从事农药残留与环境毒理学研究。E-mail: nzaoxia@163.com

* 通信作者:操海群 E-mail: caohaiqun@ahau.edu.cn

八氯二丙醚(Octachlorodipropyl ether, OCDPE)是一种氯代烷基醚类化合物,由 Beche 和 Sperber 于 1959 年首先合成^[1],并很快发现对拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类以及有机磷酸酯类杀虫剂具有较强的增效活性^[2-3]。OCDPE 急性毒性相当低、合成工艺简单、价格低廉、增效作用强,曾在我国和日本以及东南亚国家被广泛用于农用及卫生杀虫剂的生产^[4]。20 世纪 80 年代以来,国外学者分别报道了 OCDPE 具有致突变性^[5]、亚急性肝毒性^[6]和细胞毒性^[7]。我国学者近年来也相继报道了 OCDPE 具有明显的免疫器官毒性、致癌性以及诱发基因突变作用^[8-9]。流行病学调查结果表明,OCDPE 在生产车间的暴露对工人外周血 DNA 有损伤作用,且可诱发肺癌^[10-11]。2003 年,八氯二丙醚被正式列入欧盟茶叶农残限量新标准中,其最高残留限量(Maximum residue limit, MRL)为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[12]。随后,国内大批出口茶叶由于 OCDPE 残留限量超标而严重受阻。我国农业部在 2007 年颁布了第 747 号公告,决定所有含有 OCDPE 成分的农药产品不再予以登记,并且自 2008 年 1 月 1 日起,不得销售含有 OCDPE 的农药产品^[13]。

日本学者早在上世纪 80 年代就研究报道了日本妇女乳汁中检出八氯二丙醚残留,并提出大量使用含有八氯二丙醚的农药,可能是人乳中八氯二丙醚的重要来源^[14]。Yoshida 等分别报道了在表面水体、底泥以及雨水中均有八氯二丙醚残留的检出^[15-16]。Yoshida 对 6 种来自日本鲑鱼(salmon)、对虾(prawn)等水产品进行残留检测的结果表明,所有被测样品中均有八氯二丙醚检出,残留浓度在 $0.2 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。八氯二丙醚可能像其他持久性有机氯类污染物(如六六六、DDT、PCB 等)一样,通过食物链产生生物富集作用^[17]。

土壤是农药在环境中的“贮藏库”与“集散地”。操海群报道在安徽省宣城等地茶园随机采集的土壤样品中,八氯二丙醚检出率达 26.1%^[18]。韩振等报道了八氯二丙醚在土壤中室内残留降解以及田间残留消解动态规律^[19]。目前,有关八氯二丙醚在土壤中光化学降解的研究未见报道。本文以紫外灯为光源,研究了八氯二丙醚在不同类型土壤表面的光化学降解行为,探讨了土壤水分、pH、不同初始浓度、催化剂 TiO_2 对八氯二丙醚在土壤表面光解的影响。研究结果将为明确八氯二丙醚在土壤中的环境行为及评价其环境安全性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

八氯二丙醚标准品(纯度 99.6%),国家农药质检中心(北京); N-TiO_2 (纯度 99.2%),合肥市开尔能源股份有限公司;正己烷、乙酸乙酯,均为分析纯。

Agilent6890 气相色谱仪,配 ECD(美国安捷伦科技有限公司);SB3200 超声波振荡器(上海必能信超声有限公司);RE-52AA 旋转蒸发仪(上海青浦沪西仪器厂);SHZ-D 循环水真空泵(河南巩义市英峪豫华仪器厂);FA1104 电子天平(上海天平仪器厂);紫外光源(20 W,光强 240 lx)。

1.2 土壤样品的制备

供试土壤为江西红壤、天津潮土、湖南水稻土,土样采自 0~10 cm 的表层土,去除杂物,室内风干,研磨后过 1 mm 筛,然后间歇式高压蒸汽灭菌 2 次(每次 30 min, 121°C)。土壤的基本理化性质见表 1。称取土样 100 g,置于烧杯中,加入 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的八氯二丙醚标准溶液 10 mL,用玻璃棒搅拌均匀,在通风橱内待溶剂自然挥发,使土壤中八氯二丙醚的初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,放入冰箱中避光保存。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test soils

土壤	采集地点	OMC/%	pH	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	粘粒含量/%
红壤	江西鹰潭	1.705	5.41	11.15	32.6
潮土	天津	1.992	5.95	18.32	40.9
水稻土	湖南长沙	2.986	5.32	24.50	40.7

注:OMC 为土壤有机质含量,CEC 为阳离子交换量。

1.3 八氯二丙醚光解试验

1.3.1 八氯二丙醚在不同类型土壤中的光解动态

分别称取 5.0 g 含有八氯二丙醚的 3 种土样放入直径 9 cm 的培养皿中,尽量将其平铺均匀。对照的设置是将同样的培养皿用铝箔包好,将土壤样品置于密闭光解反应箱的有效光照区域(光照均匀,光照强度恒定)进行光照,定时取样,3 次重复。样品距光源 15 cm,样品随机摆放。紫外光照主波长为 254 nm,光照强度为 240 lx ,温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$,湿度为 $(35 \pm 2)\%$ 。

1.3.2 pH 对八氯二丙醚光解的影响

以江西红壤(pH 值为 5.4)为供试土壤,分别用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值至 7.2 和 9.8,室内风干,平衡,加入八氯二丙醚(方法同 1.2)。其余操作同 1.3.1。

1.3.3 浓度对八氯二丙醚光解的影响

以江西红壤为供试土壤,加入不同剂量的八氯二丙醚溶液(方法同 1.2),使土壤中八氯二丙醚的添加浓度分别为 0.2、0.5、1.0、5.0、10.0 mg·kg⁻¹,其余操作同 1.3.1。

1.3.4 土壤含水量对八氯二丙醚光解的影响

以江西红壤为供试土壤,称取 5.0 g 含有八氯二丙醚的土壤样品放入直径 9 cm 的培养皿中,尽量将其平铺均匀,用蒸馏水调节土壤含水量为 2%、10%、20%、40%、60%,每隔 1 h 补充损失的水分,其余操作同 1.3.1。

1.3.5 TiO₂ 剂量对八氯二丙醚光解的影响

以江西红壤为供试土壤,向含有八氯二丙醚的土壤样品中加入一定量的 TiO₂,混合均匀,得到含 TiO₂ 质量分数分别为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%的不同处理,其余操作同 1.3.1。

1.4 土壤中八氯二丙醚分析方法

提取方法:将培养皿中土壤样品移入 10 mL 离心管中,加入 10 mL 乙酸乙酯,超声水浴振荡 10 min,水温不超过 40 ℃,4500 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液过无水硫酸钠,收集到圆底烧瓶中,再加入 10 mL 乙酸乙酯重复提取一次,合并上清液,浓缩,用正己烷定容到 10 mL,供气相色谱测定。

GC 测定条件:Agilent6890 气相色谱仪,⁶³Ni 电子捕获检测器(ECD);30 m×0.25 mm×0.25 μm HP-5 毛细管色谱柱;进样口温度 260 ℃;色谱柱程序升温:150 ℃保留 1 min,以 4 ℃·min⁻¹ 升至 170 ℃,保持 3 min;再以 5 ℃·min⁻¹ 升至 190 ℃,保持 4 min。检测器温度 320 ℃;载气 99.999%高纯氮气,流速 1 mL·min⁻¹,进样量 2 μL。该色谱条件下,八氯二丙醚的保留时间为 14.6 min。

添加回收试验表明,空白土壤中添加八氯二丙醚的浓度分别为 0.05、0.1、1.0 mg·kg⁻¹,其平均回收率分别为 93.5%、88.6%、85.2%,变异系数分别为 9.2%、8.0%和 7.4%,定量限(LOQ)为 0.015 mg·L⁻¹。该方法的准确性、精确性均达到残留分析的要求。

1.5 结果计算

所有试验数据的统计分析均采用唐启义和冯明光^[20]的 DPS 统计软件。一级动力学方程采用文献[21]的方法,计算公式如下:

$$-\frac{dC}{dt}=kC$$

$$C_t=C_0\cdot e^{-kt}$$

式中:*k* 为光解速率常数,*C*₀ 为八氯二丙醚的初始浓度(mg·kg⁻¹),*C_t* 为 *t* 时刻八氯二丙醚的残存浓度(mg·kg⁻¹)。当八氯二丙醚光解 50%时,即 *C_t*=*C*₀/2 时,所需的时间即为光解半衰期,以 *T*_{1/2} 表示。

光解率的计算公式如下:

光解率(%)={ [黑暗对照残存量(mg)-光解后残存量(mg)]/黑暗对照残存量(mg) }×100%

2 结果与讨论

2.1 八氯二丙醚在不同土质中的光解动态

为考察试验过程中非光照因素对试验结果的影响,在避光条件下进行了对照试验,结果表明土壤中八氯二丙醚的降解率小于 5%。因此,可以认为试验中八氯二丙醚浓度的降低是由紫外光解的作用引起的。

由表 2 可以看出,八氯二丙醚在土壤表面光解符合一级动力学方程,光解速率常数依次为江西红壤>天津潮土>湖南水稻土。在江西红壤中降解最快,光解半衰期为 11.44 h;在湖南水稻土中降解最慢,光解半衰期为 20.63 h。经对各处理光照 12 h 后的光解率检验,江西红壤与天津潮土差异不明显,而两者与湖南水稻土差异均达到显著水平。

2.2 pH 值对八氯二丙醚光解的影响

由表 3 可以看出,在土壤组成和湿度相同时,pH 值对土壤中八氯二丙醚的光解具有较为明显的影响。八氯二丙醚在中性土壤中的光解半衰期最小,而在酸性和碱性土壤中的光解半衰期均较大。不同 pH 值土壤中八氯二丙醚的 12 h 光解率经差异显著性分析均达到 5% 显著水平。该结果表明 H⁺、OH⁻均可抑制八氯二丙醚的光解。

表 2 八氯二丙醚在不同土质中的光解动力学参数
Table 2 Photolytic kinetic parameters of OCDEP in different soils

供试土壤	一级动力学方程	<i>k</i> /h ⁻¹	<i>R</i> ²	半衰期/h	12 h 光解率/%
江西红壤	<i>C_t</i> =1.075 7e ^{-0.060 6<i>t</i>}	0.060 6	0.985 0	11.44	48.36a
湖南水稻土	<i>C_t</i> =0.998 0e ^{-0.033 6<i>t</i>}	0.033 6	0.999 0	20.63	33.73b
天津潮土	<i>C_t</i> =1.045 6e ^{-0.049 5<i>t</i>}	0.049 5	0.975 8	14.00	45.86a

注:同列数据后标有不同字母表示在 5%水平差异显著。下同。

表3 pH值对土中八氯二丙醚光降解的影响

Table 3 The effects of pH on photolysis of OCDEP in soil

pH	一级动力学方程	k/h^{-1}	R^2	半衰期/h	12 h 光解率/%
5.4	$C_i=1.075\ 7e^{-0.060\ 6x}$	0.060 6	0.985 0	11.44	48.36b
7.2	$C_i=1.105\ 3e^{-0.079\ 8x}$	0.079 8	0.987 6	8.68	57.53a
9.8	$C_i=1.025\ 7e^{-0.026\ 6x}$	0.026 6	0.958 7	26.05	30.12c

2.3 土壤含水量对八氯二丙醚光解的影响

由表4可以看出,随土壤中水分的增加,八氯二丙醚的光解速率明显加快。在土壤含水量为2%、10%、20%、40%、60%的条件下,八氯二丙醚的光解半衰期分别为11.44、8.68、7.31、6.11、4.39 h,干燥土壤(2%)中八氯二丙醚的光解半衰期是潮湿土壤的1.3~2.6倍。一般情况下,土壤中含有一定的水分有利于农药光解。由于土壤中存在大量有机及无机光敏物质,当潮湿的表层土壤受到光照时,会形成大量的自由基、过氧化物和单重态氧,这些物质能够加速农药的降解^[22-23]。

表4 不同含水量对土中八氯二丙醚光解的影响

Table 4 The effect of different moisture on photolysis of OCDEP in soil

土壤含水量/%	一级动力学方程	k/h^{-1}	R^2	半衰期/h
2	$C_i=1.075\ 7e^{-0.060\ 6x}$	0.060 6	0.985 0	11.44
10	$C_i=0.964\ 2e^{-0.079\ 8x}$	0.079 8	0.984 7	8.68
20	$C_i=1.031\ 0e^{-0.094\ 7x}$	0.094 7	0.956 7	7.31
40	$C_i=1.007\ 3e^{-0.113\ 3x}$	0.113 3	0.981 2	6.11
60	$C_i=1.008\ 2e^{-0.158\ 0x}$	0.158 0	0.990 0	4.39

2.4 不同浓度对八氯二丙醚光解的影响

研究结果表明(表5),当土壤中八氯二丙醚添加浓度不同时,其光解速率也不相同,表现为明显的负相关性。当八氯二丙醚添加浓度为0.2 mg·kg⁻¹时,其光解半衰期为10.47 h,而10 mg·kg⁻¹时半衰期升至15.64 h,降解速率常数是前者的66.92%。这可能是由于八氯二丙醚添加浓度大时,土壤表面单位面积八氯二丙醚负电荷量增加,造成八氯二丙醚分子过度重叠而阻碍了分子对光子的吸收,从而减慢了光解速率。

表5 TiO₂不同添加剂量对土中八氯二丙醚光降解的影响Table 6 The effects of different fortified concentrations of TiO₂ on photolysis of OCDEP in soil

TiO ₂ 的添加质量百分数/%	一级动力学方程	k/h^{-1}	R^2	半衰期/h	12 h 光解率/%
0	$C_i=1.075\ 7e^{-0.060\ 6x}$	0.060 6	0.985 0	11.44	48.55c
0.5	$C_i=0.991\ 6e^{-0.098\ 9x}$	0.098 9	0.968 4	7.01	71.89b
1.0	$C_i=1.012\ 8e^{-0.128\ 7x}$	0.128 7	0.913 3	5.38	82.34a
2.0	$C_i=0.991\ 5e^{-0.142\ 3x}$	0.142 3	0.977 5	4.87	83.71a
3.0	$C_i=0.957\ 6e^{-0.146\ 3x}$	0.146 3	0.969 3	4.74	84.90a

表5 不同添加浓度对土中八氯二丙醚光解的影响

Table 5 The effects of different fortified concentration on photolysis of OCDEP in soil

浓度/mg·kg ⁻¹	一级动力学方程	k/min	R^2	半衰期/h
0.2	$C_i=0.186\ 0e^{-0.066\ 2x}$	0.066 2	0.948 8	10.47
0.5	$C_i=0.508\ 1e^{-0.063\ 5x}$	0.063 5	0.991 1	10.91
1.0	$C_i=1.075\ 7e^{-0.060\ 6x}$	0.060 6	0.985 0	11.44
5.0	$C_i=5.140\ 86e^{-0.051\ 7x}$	0.051 7	0.980 1	13.40
10.0	$C_i=9.454\ 3e^{-0.044\ 3x}$	0.044 3	0.981 3	15.64

2.5 TiO₂剂量对八氯二丙醚光解的影响

从表6可以看出,催化剂TiO₂可以明显促进土壤中八氯二丙醚的光化学降解。八氯二丙醚在未加催化剂时光解半衰期为11.44 h,加入0.5%的TiO₂后半衰期减少到7.01 h,降解速率常数提高了1.6倍。对光照12 h各处理光解率的差异显著性分析表明,土壤中TiO₂的投入量小于1%时,其对八氯二丙醚光化学降解的影响显著。而当投入量大于1%时,其对八氯二丙醚光解的促进作用差异不大。

TiO₂的催化降解机制已被大量的研究证实^[24-25]。TiO₂在紫外照射下被一定能量的光激发后产生电子-空穴对,空穴是一种强氧化剂,导带电子则是一种强还原剂,反应过程中进一步产生·OH等强氧化性物质,与土壤中的八氯二丙醚发生氧化还原反应,从而促进了土壤中八氯二丙醚的光解。

3 结论

八氯二丙醚在不同类型土壤表面的光解动态符合化学反应一级动力学方程,其光解速率的顺序为江西红壤>天津潮土>湖南水稻土,半衰期分别为11.44、

14.00 h 和 20.63 h; 八氯二丙醚在中性土壤中的光化学降解明显快于酸性或碱性土壤; 土壤含水量提高可明显加快八氯二丙醚的光解, 干燥土壤中八氯二丙醚的光解半衰期是潮湿土壤的 1.3~2.6 倍; 八氯二丙醚在土壤中的光解速率与初始浓度呈负相关关系, 初始浓度越大, 八氯二丙醚的光解率越低; 催化剂 TiO_2 可以明显促进土壤中八氯二丙醚的光降解, 随着 TiO_2 添加剂量的增加, 八氯二丙醚光解速率加快。研究结果将为明确八氯二丙醚在土壤中的环境行为及评价其环境安全性提供科学依据。

参考文献:

- [1] Beche F, Sperber H. Octachlorodipropyl ether[P]. U S Patent 2, 913, 500. Chemistry Abstract, 1960, 54:3203e.
- [2] Mrusek K. The usage of S-2 in household insecticide products[C]//Proceedings of the international seminar on recent development of mosquito coils; Efficacy, toxicology, environmental impact and legislation. Penang, Malaysia: Vector Control Research Unit, University Sains Malaysia, 1996:29-32.
- [3] Hayashi A. Synergistic effect of octachlorodipropyl ether(S-421)[J]. *Botyu-Kagaku*, 1969, 34:189-192.
- [4] 崔安义, 周广平, 黄清臻. 八氯二丙醚(S2)在防治抗性害虫中的应用[J]. 河北化工, 1992(1):48-49.
CUI An-yi, ZHOU Guang-ping, HUANG Qing-zhen. The application of combating the resistant pests by octachlorodipropyl ether[J]. *Hebei Chemical*, 1992(1):48-49.
- [5] Mori Y, Hasegawa K, Utsunomiya A, et al. Ames mutagenicity of pyrethroid pesticides (tetramethrin, permethrin, empenethrin, and al-lethrin) and 1,1'-oxibis(2, 3, 3, 3- tetrachloropropane) as a synergist[J]. *Environ Mutagen Res*, 1998, 20:29-33.
- [6] Sekita K, Kawasaki Y, Matsumoto K, et al. Subacute toxicity study for bis(2, 3, 3, 3- tetrachloropropyl) ether[J]. *Bull Natl Inst Health Sci*, 1988, 106:33-38.
- [7] 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.
- [8] 曾垂焕, 唐 萌, 熊丽林, 等. 八氯二丙醚对体外培养 CHL 细胞 DNA 合成影响[J]. 中国公共卫生, 2007, 23(2):102-104.
ZENG Chui-huan, TANG Meng, XIONG Li-lin, et al. Effects of octachlorodipropyl ether on DNA synthesis in CHL cell in vitro[J]. *Chin J Public Health*, 2007, 23(2):102-104.
- [9] 唐 萌, 董 菊, 李 倩, 等. 八氯二丙醚对中国仓鼠肺细胞的染色体畸变作用[J]. 中国公共卫生, 2004, 20:14-16.
TANG Meng, DONG Jü, LI Qian, et al. Chromosome aberration in Chinese hamster lung cells induced by octachlorodipropyl ether[J]. *Chin J Public Health*, 2004, 20:14-16.
- [10] 唐 萌, 叶明宪, 袁震华, 等. 八氯二丙醚暴露工人微核及 DNA 损伤程度[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(9):1082-1083.
TANG Meng, YE Ming-xian, YUAN Zhen-hua, et al. Micronuclei and DNA damage in peripheral lymphocyte of workers occupationally exposed to octachlorodipropyl ether[J]. *Chin J Public Health*, 2006, 22(9):1082-1083.
- [11] 程百里, 孙根福, 薛寿征. 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 Geng-fu, XUE Shou-zheng. Investigation on outbreak of a lung cancer in workers producing octachlorodipropyl ether[J]. *Chinese J Ind Med*, 1997, 10(5):305-306.
- [12] 陈宗懋. 欧盟茶叶农残标准新变化和应对措施[J]. 中国茶叶, 2003(3):6-7.
CHEN Zong-mao. New change and countermeasure of EU pesticide residues in tea[J]. *Chinese Tea*, 2003(3):6-7.
- [13] 陈宗懋. 农业部加强对含有八氯二丙醚农药产品的管理[J]. 中国茶叶, 2007(1):7.
CHEN Zong-mao. Ministry of agriculture to strengthen the management of pesticide products containing octachlorodipropyl ether[J]. *Chinese Tea*, 2007(1):7.
- [14] Miyazaki T. Residues of the synergist S-421 in human milk collected from the Tokyo Metropolitan area[J]. *Bull Environm Contam Toxicol*, 1982, 29:566-569.
- [15] Yoshida S, Taguchi S, Fukushima S. Octachlorodipropyl ether residues in housedust[J]. *Japanese J Toxicol Environ Health*, 1997, 43:64-67.
- [16] Yoshida S, Kitagawa M, Taguchi S, et al. Levels of octachlorodipropyl ether and hexachlorocyclohexanes in surface water, sediments and rain[J]. *Japanese J Toxicol Environ Health*, 1996, 42:529-533.
- [17] Yoshida S, Taguchi S, Kitagawa M. Isolation of a new organochlorine pollutant 2, 3, 3, 3, 2', 3', 3', 3'-octachlorodipropyl ether from fish[J]. *Bull Environm Contam Toxicol*, 2001, 67:568-573.
- [18] 操海群. 八氯二丙醚在茶叶及环境中的残留与风险评估研究[D]. 合肥: 安徽农业大学博士学位论文, 2007.
CAO Hai-qun. Research on octachlorodipropyl ether residues and risk evaluation in tea and environment[D]. Hefei: Anhui Agricultural University Doctoral Dissertation, 2007.
- [19] 韩 振, 施艳红, 操海群, 等. 八氯二丙醚在不同类型土壤中的降解[J]. 安徽农业大学学报, 2011, 38(5):769-774.
HAN Zhen, SHI Yan-hong, CAO Hai-qun, et al. Degradation of octachlorodipropyl ether in different soils[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2011, 38(5):769-774.
- [20] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2000:418-449.
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. DPS data processing system for practical statistics[M]. Beijing: Science Press, 2000:418-449.
- [21] 花日茂, 徐 利, 吴祥为, 等. 表面活性剂对水中乙草胺光解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3):1049-1053.
HUA Ri-mao, XU Li, WU Xiang-wei, et al. Effect of surfactants on the photo-degradation of acetochlor in water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(3):1049-1053.
- [22] Michael P Frank, Phillip Graebing, Chib J S. Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis[J]. *Agric Food Chem*, 2002, 50:2607-2614.
- [23] Phillip Graebing, Michael P Frank, Chib J S. Soil photolysis of herbicides in a moisture and temperature controlled environment[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51:4331-4337.
- [24] Li Jing-yi, Chen Chun-cheng, Zhao Jin-cai, et al. Photodegradation of dye pollutants on TiO_2 nanoparticles dispersed in silicate under UV-VIS irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2002, 47:331-338.
- [25] Zertal A, Molnar-Cabor D, Malouki M A, et al. Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2004, 49:83-89.