

望虞河西岸九里河中四种除草剂的污染现状

陈晓, 钱宗耀, 朱赫特, 孔继婕, 冯建昉, 鲜啟鸣*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 基于气相色谱-质谱联用(GC-MS)法结合固相萃取(SPE)前处理技术,建立了水中4种除草剂氯草定、阿特拉津、乙草胺和异丙甲草胺残留的分析方法,于2018年春(4、5月)、秋(9、10月)和冬(1、3月)季对太湖流域望虞河西岸九里河水体中4种除草剂的污染现状进行调查分析。结果表明,4种除草剂的加标回收率为71.2%~108%,RSD均<10%,方法检出限为3.5~6.0 ng/L。九里河水体中氯草定、阿特拉津、乙草胺和异丙甲草胺4种除草剂质量浓度分别为未检出~0.025 7, 0.019 1~1.19, 未检出~0.026 0和未检出~0.094 3 $\mu\text{g/L}$ 。4种除草剂中阿特拉津最高值接近《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)限值,其他3种其值较低,氯草定首次在太湖流域水体中检出。

关键词: 氯草定;阿特拉津;乙草胺;异丙甲草胺;九里河;气相色谱-质谱联用

中图分类号:O657.63;X839.2

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)06-0036-05

Contamination Status of Four Herbicides in Jiuli River from the West Bank of Wangyu River

CHEN Xiao, QIAN Zong-yao, ZHU He-te, KONG Ji-jie, FENG Jian-fang, XIAN Qi-ming*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: Based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with solid phase extraction (SPE) pretreatment technology, an analytical method for simultaneous determination of four herbicides including nitroxyrin, atrazine, acetochlor and metolachlor in water sample was established. The contamination status of the four herbicides was investigated in Jiuli River from the west bank of Wangyu River in the Taihu Basin in spring, autumn, winter of 2018. The results showed that the recoveries of the method for the four herbicides ranged from 71.2% to 108%, the RSDs were less than 10%, and the method detection limits were 3.5~6.0 ng/L. The concentrations of nitroxyrin, atrazine, acetochlor and metolachlor in Jiuli River ranged from ND (undetected)~0.025 7 $\mu\text{g/L}$, 0.019 1~1.19 $\mu\text{g/L}$, ND~0.026 0 $\mu\text{g/L}$ and ND~0.094 3 $\mu\text{g/L}$, respectively. The residue levels of the four herbicides in Jiuli River were relatively low except atrazine, of which the highest concentration close to the limit set by 《surface water quality standard》(GB 3838—2002), the nitroxyrin contamination was first reported in the Taihu Basin.

Key words: Nitroxyrin; Atrazine; Ethachlor; Metolachlor; Jiuli River; Gas chromatography-mass spectrometry

太湖流域是我国重要的粮食生产基地和经济最发达的地区之一,该区域也是我国农药生产和使用的密集地区,各类农药污染严重。农药主要包括除草剂、杀虫剂和杀菌剂3大类。以江苏省为例,农用杀虫剂使用量占农药使用量的比重远高于杀菌剂和除草剂,2000年以来每年杀虫剂的使用量为5万t~7万t,约占农药使用总量的60%以

上^[1],杀虫剂如滴滴涕(DDTs)在太湖流域广泛存在^[2],而杀菌剂是防治作物病害最重要的武器,属于较低效农药,施用量较大,杀菌剂就成了蔬菜生产的重要污染源之一。杂草抗药性问题的严峻形势已引起全世界的高度重视,除草剂抗药性的严重程度有可能超过杀虫剂和杀菌剂^[3]。解决杂草抗药性的问题除了加大使用量,采用新的除草剂替代

收稿日期:2019-07-11;修订日期:2019-07-20

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项课题基金资助项目(2017ZX07204004);江苏省环境监测科研基金资助项目(1801)

作者简介:陈晓(1994—),女,硕士研究生,研究方向为水污染环境化学。

* 通讯作者:鲜啟鸣 E-mail: xianqm@nju.edu.cn

已有的也是常用的举措。

农业上使用除草剂来控制杂草以促进植物生长^[4]。目前,除草剂在农业生产中的应用已十分广泛,随着农业面源排放进入自然水体。已有研究表明,太湖流域水环境已经呈现出多种农药复合污染较为严重的局面,对水生生物构成了一定的生态风险^[5],部分饮用水源地检测出多种农药污染物共存,对饮用水安全构成一定威胁^[6]。氯草定(2-氯-6-三氯甲基吡啶)是吡啶类除草剂,不仅有除草功能,而且在土壤中具有氮氧化抑制和固氮作用^[7],经常作为复合肥中的添加剂使用。阿特拉津是一种成本低、除草效果好且使用广泛的三嗪类除草剂,主要是通过植物根部吸收进入植物体内,再经过木质部传导至植物地上部分^[8]。由于长期大范围使用,近年来在部分河流、甚至降水中均发现阿特拉津的残留^[9]。阿特拉津因其毒性和长效性^[10-11],近年来被部分国家严格控制或完全禁用^[12]。乙草胺和异丙甲草胺是一类广泛使用的酰胺类芽前除草剂,具有较好的水溶性和迁移性,施用后易通过渗透进入地下水或随地表径流进入地表水。乙草胺在 20 世纪 90 年代就被美国环保局确定为 B-2 类致癌物^[13],在我国水环境中已频繁检出^[14-15];而异丙甲草胺因其具有广谱、高效、选择性强的特点^[16],是甘蔗田常用的除草剂之一。《地表水质量标准》(GB 3838—2002)^[17]中,4 种除草剂中仅阿特拉津有限量标准(3 μg/L)。

为了改善太湖水环境质量,保证供水安全,2005 年实施了“引江济太”工程,其中,望虞河是重要的调水通道。望虞河西岸区域河网、河港纵横交叉,水系交错相连,主要有福山塘、张家港、锡北运河、九里河和伯渎港等自西向东排水入望虞河的 5 条河流。现选取其中的九里河为主要研究对象,建立了基于固相萃取前处理和气相色谱-质谱联用法同时测定水中 4 种除草剂的方法,调查河流中 4 种除草剂氯草定、阿特拉津、乙草胺和异丙甲草胺的污染现状,为望虞河西岸河流中除草剂的生态风险评价,以及污染河道生态修复方案提供依据。

1 研究方法

1.1 采样时间

2018 年冬季(1、3 月)、春季(4、5 月)和秋季(9、10 月)。

1.2 采样点位

于望虞河西岸的九里河,河流流向自西向东,布设 6 个采样点,分别为 JL01—JL06,见图 1。JL01—JL03 为城乡接合部,九里河以北是住宅区,九里河以南为工业园区;JL04 为走马塘水利枢纽,闸坝控制河流流向;JL05 周边是学校区域;JL06 周边为农田,入宛山荡口,汇入望虞河。



图 1 采样点分布

1.3 样品采集

采集表层水样(0.5 m 水深处),采集 2 L 水装于棕色玻璃瓶中并将其装入冷冻保温箱运回实验室,保存在 4 ℃ 冰箱中,24 h 内进行样品的前处理。

1.4 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, TRACE GC Ultra, Thermo Electron Corporation);乙酸乙酯(色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司);甲醇(色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司);Oasis HLB 固相萃取小柱(5 mL, 600 mg, 美国 Waters 公司);氯草定(纯度 99%,阿拉丁公司);阿特拉津(纯度 99.5%,阿拉丁公司);乙草胺(纯度 98%,阿拉丁公司);异丙甲草胺(纯度 98%,阿拉丁公司);氘代萘(纯度 98%,南京昊绿生物科技有限公司)。

1.5 仪器条件

色谱柱:DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.5 μm);载气:氦气(99.999%);恒流模式流量:1.0 mL/min;进样量:1.0 μL;进样方式:不分流进样;进样口温度:260 ℃;程序升温:80 ℃ 保持 1 min,以 10 ℃/min 升温至 200 ℃,保持 2 min;以 20 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 1 min;离子化方式:电子轰击(EI);离子化能量:70 eV;离子源温度:250 ℃;传输线温度:280 ℃;碰撞池碰撞气:氮气;溶剂延迟:4.0 min;扫描方式:多反应监测(MRM)。氘代萘作为内标,采用内标法定量。

1.6 水样前处理

将采集的水样用 0.45 μm 乙酸纤维素滤膜减

压抽滤,量取 500 mL 于棕色玻璃瓶中。固相萃取采用 Oasis HLB 固相萃取柱,依次用甲醇和乙酸乙酯进行活化^[18],萃取后用 6 mL 乙酸乙酯洗脱^[19],收集洗脱液于玻璃氮吹管中,氮吹至近干,用乙酸乙酯溶液定容至 200 μL ,加入内标氘代苄,内标加入量为 0.2 μg ,然后过 0.45 μm 滤膜装入进样小瓶,每个水样进行 2 个平行样的测定。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 条件的选择

采用保留时间和 4 种除草剂的特征碎片离子进行定性,绘制标准曲线进行定量分析。4 种除草剂的色谱保留时间和定性定量离子见表 1。

表 1 4 种除草剂的保留时间、定量离子和定性离子

除草剂	CAS 号	保留时间/ min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
氯草定	1929-82-4	6.11	194	124,198
阿特拉津	1912-24-9	7.93	200	173,215
乙草胺	34256-82-1	8.51	146	162,223
异丙甲草胺	51218-45-2	9.00	162	238,240

2.2 标准曲线和方法检出限

采用内标法分别绘制 4 种除草剂的标准曲线,其线性范围、线性方程和相关系数(R^2)见表 2。4 种除草剂的线性关系较好, R^2 为 0.991~0.998。

表 2 4 种除草剂的标准曲线

除草剂	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	标准曲线	R^2
氯草定	0.01~1	$y = 9.1909x + 0.1497$	0.998
阿特拉津	0.05~1	$y = 5.2788x + 0.0850$	0.995
乙草胺	0.02~1	$y = 4.3067x + 0.0691$	0.992
异丙甲草胺	0.01~1	$y = 0.6377x - 0.0365$	0.991

采用标准偏差(SD)法测定 4 种除草剂的检出限(DL)。配制 7 份超纯水加标样,4 种除草剂加标的质量浓度为 40 ng/L,进行固相萃取分析测定,计算各除草剂的平均值。SD 和 DL 的计算公式为: $DL = 3.143 \times SD$ 。其中,3.143 是平行样份数为 7 时, $t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 的值。采用 GC-MS 分析 4 种除草剂的 DL 见表 3。

2.3 回收率和精密度的测定

实验分别测定了纯水中 4 种除草剂在不同加标质量浓度下(40,200 和 400 ng/L)的回收率,分别平

行测定 3 次,计算相对标准偏差(RSD)。3 种加标质量浓度下 4 种除草剂的平均回收率为 71.2%~108%,见表 4,RSD 均 < 10%,说明方法可行。

表 3 4 种除草剂的方法 DL ng/L

除草剂	SD	DL
氯草定	1.9	6.0
阿特拉津	1.1	3.5
乙草胺	1.4	4.4
异丙甲草胺	1.7	5.3

表 4 4 种除草剂的加标回收率($n=3$)

除草剂	回收率/%			RSD/%		
	40 ng/L	200 ng/L	400 ng/L	40 ng/L	200 ng/L	400 ng/L
氯草定	97.2	108	101	7.6	3.1	0.5
阿特拉津	95.3	85.4	92.6	5.4	1.6	7.7
乙草胺	73.1	81.3	83.8	2.7	9.5	6.1
异丙甲草胺	72.6	79.4	71.2	3.3	6.9	4.5

2.4 九里河水体中除草剂的污染水平

2018 年春、秋和冬季在九里河 6 个采样点中,阿特拉津、异丙甲草胺、氯草定和乙草胺的检出率分别为 100%,72.2%,22.2% 和 13.9%。

水样中氯草定、阿特拉津、乙草胺和异丙甲草胺质量浓度分别为未检出~0.0257,0.0191~1.19,未检出~0.0260 和未检出~0.0943 $\mu\text{g/L}$ 。不同季节九里河水体中 ρ (阿特拉津)均高于其他 3 种除草剂,阿特拉津在河流中的残留水平较高,在某种程度上也说明太湖流域农业生产过程阿特拉津使用量可能比其他除草剂的量大。

徐雄等^[20]评价了阿特拉津在太湖流域的生态风险,结合以往报道和本研究的结果,可以认为阿特拉津在太湖流域水体中是一种普遍存在的污染物。从时空分布来看,各采样点污染状况有差异,可能是人类活动强度的差异导致了 4 种 ρ (除草剂)的差别^[21]。不同季节 6 个采样点 ρ (除草剂)见图 2(a)(b)(c)(d)(e)(f)。

由图 2 可见,9 月份 JL01 ρ (除草剂)最低,5 月份 JL01 ρ (除草剂)最高。JL01、JL02、JL03 较 JL04、JL05、JL06 采样点 ρ (除草剂)高,这可能与 JL01、JL02、JL03 采样点位于城乡结合部,受农业面源污染影响较大^[22],来自农业的面源污染是面源污染系统中分布最广泛、对水环境威胁最大的一部分^[23-24],推测农业污染是除草剂残留的主要来源。另外,还可能与河流实时流向、风向及水文条件有关^[25]。

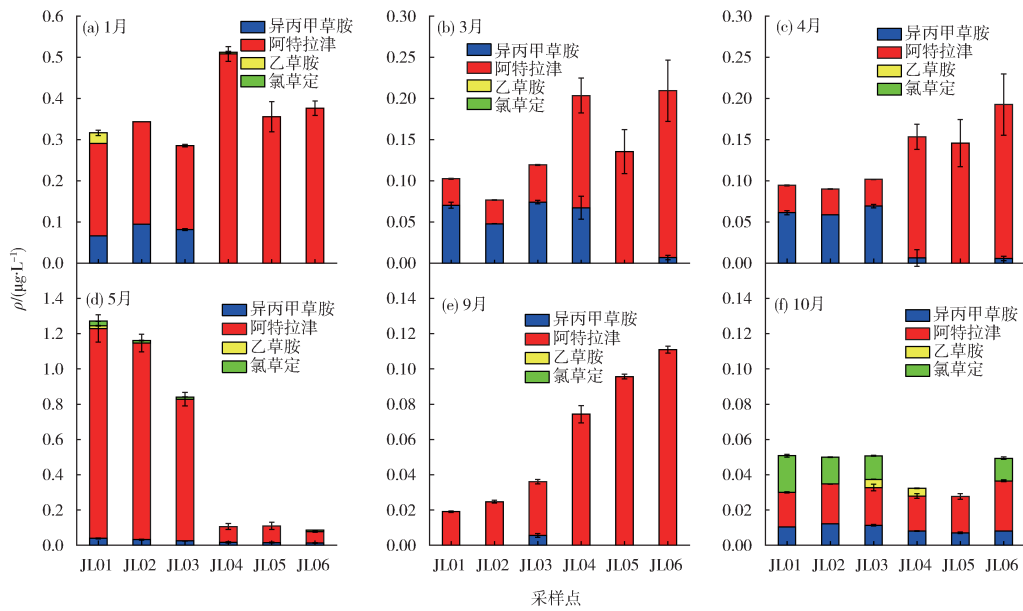


图 2 不同季节 6 个采样点 ρ (除草剂)

各采样点 5 月 ρ (除草剂) 均高于其他月份, 5 月份降水(5 月采样时间为暴雨过后)对河流除草剂污染影响较大。植被和土壤中遗留的持久性有机污染物多数以低分子质量的污染物为主导^[26], 降雨可致周边农田及植被遗留的除草剂随降水一同进入河道。据气象局统计 2018 年无锡地区降雨情况, 春、冬季降水量较大, 使九里河河段除草剂污染较其他季节严重, 河道除草剂污染呈现季节性变化趋势。10 月各采样点 ρ (除草剂) 较其他月份低且变化幅度很小。

异丙甲草胺在 1、3、4、5 月份的值波动较大, 主要原因可能是春、冬季农业活动中使用较多除草剂, 通过地表径流进入水体, 造成水体中异丙甲草胺含量升高。而秋季 9、10 月份除草剂用量减少致使九里河河段异丙甲草胺含量趋于稳定。河流各采样点除草剂的残留量呈现季节性变化, 与 Cerejeira 等^[27] 研究结果一致。

氯草定在我国水体中的污染水平鲜有报道, 仅有报道在谷物^[28] 和水果^[7] 中的残留情况, 而氯草定作为一种吡啶类除草剂和氮肥增效剂, 其在水体中的残留可能与种植玉米施加氮肥有关^[29], 在我国, 春、秋 2 季是玉米施用氮肥的季节^[30], 因此, 九里河水体中氯草定仅在 5 月和 10 月被检测到, 且浓度较低。九里河水体中 5 月氯草定的只略低于 10 月, 推测其原因可能为氯草定随着温度的升高降解得更快^[31]。

阿特拉津作为一种广泛用于农业生产的除草剂^[32], 在望虞河西岸九里河河段 6 个采样点中的值相对较高, 为 0.019 0 ~ 0.400 $\mu\text{g}/\text{L}$ (除 5 月份外), 与 2014 年太湖流域阿特拉津的检出值 0.352 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[20] 基本维持在相同水平。低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) (阿特拉津 < 3 $\mu\text{g}/\text{L}$)^[17]。图 3 为九里河不同采样点 ρ (阿特拉津) 时空变化。

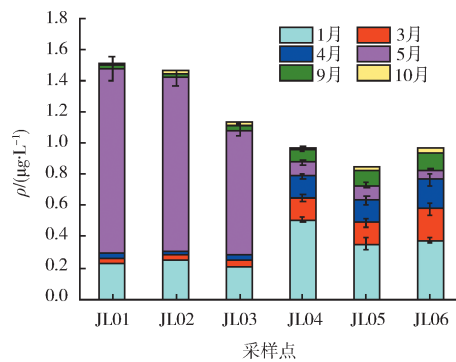


图 3 ρ (阿特拉津) 时空分布

由图 3 可见, 除 5 月份外, 水体中 ρ (阿特拉津) 自上游至下游呈现逐渐增加的变化趋势, 可能是由于下游较多的农业面源污染排放汇入九里河, 使其在下游的值较高^[33], 而 5 月份 ρ (阿特拉津) 变化的异常可能与采样前的暴雨冲刷导致上游面源污染排放增加有关。

3 结论

(1) 建立了基于固相萃取 (SPE) 前处理和 GC-MS 法测定水样中 4 种除草剂的方法, 具有灵敏度高、精密度和准确度好、方法检出限低、操作简便等特点, 能用于常规水样中 4 种除草剂的分析检测;

(2) 望虞河西岸九里河水体中 4 种除草剂氯草定、阿特拉津、乙草胺和异丙甲草胺的质量浓度分别为: 未检出 ~ 0.025 7, 0.019 1 ~ 1.19, 未检出 ~ 0.026 0 和未检出 ~ 0.094 3 $\mu\text{g/L}$ 。在太湖流域水环境中首次报道了氯草定的污染水平; 不同季节九里河水体中阿特拉津的质量浓度均高于其他 3 种除草剂, 不同点位和不同季节除草剂的变化特征不尽相同。

[参考文献]

- [1] 赵玲, 滕应, 骆永明. 中国农田土壤农药污染现状和防控对策 [J]. 土壤, 2017, 49(3): 417-427.
- [2] 赵中华, 张路, 于鑫, 等. 太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究 [J]. 湖泊科学, 2008, 20(5): 579-584.
- [3] 黄顶成, 尤民生, 侯有明, 等. 化学除草剂对农田生物群落的影响 [J]. 生态学报, 2005, 25(6): 1451-1458.
- [4] BODUR S, BAKIRDERE E. Simultaneous determination of selected herbicides in dam lake, river and well water samples by gas chromatography mass spectrometry after vortex assisted binary solvent liquid phase microextraction [J]. Microchemical Journal, 2019(145): 168-172.
- [5] YAN Z H, YANG H H, DONG H K, et al. Occurrence and ecological risk assessment of organic micropollutants in the lower reaches of the Yangtze River, China: A case study of water diversion [J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 223-232.
- [6] WANG D, WANG Y K, SINGH V P, et al. Ecological and health risk assessment of PAHs, OCPs, and PCBs in Taihu lake basin [J]. Ecological Indicators, 2018, 92: 171-180.
- [7] 周艳明, 孙鑫. 气相色谱法同时测定水果中氯草定、恶草酮、莠去津 3 种除草剂残留 [J]. 食品工业科技, 2009, 30(6): 333-335.
- [8] 李丽君, 马健生, 王娜, 等. 气相色谱质谱法测定土壤中的阿特拉津 [J]. 环境化学, 2013, 32(6): 1111-1112.
- [9] ZHANG X J, MA X G, LI X, et al. Development of ultra-sensitive method for determination of trace atrazine herbicide in environmental water using magnetic graphene oxide-based solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2018, 229(8): 270.
- [10] USEPA, Office of prevention, pesticides and toxic substances: decision documents for atrazine [R]. USA: EPA, 2006.
- [11] PARADA J, RUBILAR O, DIEZ M C, et al. Combined pollution of copper nanoparticles and atrazine in soil: Effects on dissipation of the pesticide and on microbiological community profiles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361(5): 228-236.
- [12] DAGNAC T, BRISTEAU S, JEANNOT R, et al. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1-2): 225-233.
- [13] 王万红, 王颜红, 王世成, 等. GC-MS 测定土壤中阿特拉津、六氯苯等十种农药残留 [J]. 环境化学, 2009, 28(6): 899-903.
- [14] 王子健, 吕怡兵, 王毅, 等. 淮河水体取代苯类污染及其生态风险 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 300-304.
- [15] XUE N D, XU X B, JIN Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir [J]. Chemosphere, 2005, 61(11): 1594-1606.
- [16] KONTCHOU C Y, GSCHWIND N. Interactions and biodegradation of the herbicide metolachlor with different surfaces [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1998, 40(1/2): 29-33.
- [17] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] MICHELLE H, KELLY L, KATHRYN M. A multi-residue method for the analysis of pesticides and pesticide degradates in water using HLB solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 80(2): 139-144.
- [19] WOODWARD E E, HLADIK M L, KOLPIN D W. Nitrapyrin in streams: The first study documenting off-field transport of a nitrogen stabilizer compound [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016, 3(11): 387-392.
- [20] 徐雄, 李春梅, 孙静, 等. 我国重点流域地表水中 29 种农药污染及其生态风险评价 [J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 347-354.
- [21] ZHAO Z H, ZHANG L, WU J L, et al. Assessment of the potential mutagenicity of organochlorine pesticides (OCPs) in contaminated sediments from Taihu Lake, China [J]. Mutation Research, 2010, 696(1): 62-68.
- [22] 武淑霞, 刘宏斌, 刘申, 等. 农业面源污染现状及防控技术 [J]. 中国工程科学, 2018, 20(5): 23-30.
- [23] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 I. 21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计 [J]. 中国农业科学, 2004, 37(7): 1008-1017.
- [24] ONGLEY E D, ZHANG X L, YU T. Current status of agricultural and rural non-point source pollution assessment in China [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1159-1168.

(下转第 46 页)

[参考文献]

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 朱逢豪,李成,柳树成,等. 北京市 PM_{2.5} 的研究进展[J]. 环境科学与技术,2012(12):152-154.
- [3] 中国环境监测总站. 2017 年上半年 74 城市空气质量状况报告[R/OL]. (2017-07-03) [2019-01-16]. <http://www.cnemc.cn/jcdt/201710/W020181010643950921853.pdf>.
- [4] 郭安可,郭照冰,张海潇,等. 南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子以及碳质组分特征分析[J]. 环境化学,2017,36(2):3280-3289.
- [5] 寿幼平,高晓梅,王静,等. 济南秋季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子的在线观测[J]. 环境科学研究,2010,23(1):41-47.
- [6] 李友平,周洪,张智胜,等. 西宁市 PM_{2.5} 水溶性无机离子特征及来源解析[J]. 环境科学,2014(12):4439-4445.
- [7] 吴烈善,孔德超,孙康,等. 香河夏季 PM_{2.5} 水溶性无机离子组分特征[J]. 中国环境科学,2015,35(10):292-293.
- [8] 王惠祥. 泉州市区 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征研究[J]. 绿色科技,2017,18(9):126-127.
- [9] 安欣欣,张大伟,冯鹏,等. 北京城区夏季 PM_{2.5} 中碳组分和二次水溶性无机离子浓度特征[J]. 环境化学,2016,34(4):713-720.
- [10] 古金霞,吴丽萍,霍光耀,等. 天津市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源分析[J]. 中国环境监测,2013,29(3):30-34.
- [11] 李友平,周洪,张智胜,等. 成都市城区 PM_{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征[J]. 环境科学,2014(12):4439-4445.
- [12] 李建文,毕丽玫,韩新宇,等. 昆明市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子时空变化特征及来源分析[J]. 云南大学学报(自然科学版),2017,39(1):63-70.
- [13] 于阳春,董灿,王新峰,等. 济南市秋季大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布研究[J]. 中国环境科学,2011,31(4):561-567.
- [14] 胡敏,赵云良,何凌燕,等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. 环境科学,2005,26(4):1-6.
- [15] ZHUANG H, CHAN C K, FANG M, et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(9):843-853.
- [16] 杨凌霄,侯鲁健,吕波,等. 济南市大气细颗粒物水溶性组分及大气传输的研究[J]. 山东大学学报,2007,37(4):98-103.
- [17] 张维. “两控区”城市 PM_{2.5} 中二次无机颗粒物物化特征和形成影响因素探讨[D]. 贵州:贵州大学,2016.
- [18] 林雅洁. 我国 PM_{2.5} 中可溶性无机离子组分的来源及特点[J]. 广东化工,2017,44(8):136-138.
- [25] LEADPRATHOM N, PARKPIAN P, SATAYAVIVAS J, et al. Transport and deposition of organochlorine pesticides from farmland to estuary under tropical regime and their potential risk to aquatic biota[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2009,44(3):249-261.
- [26] CABRERIZO A, MUIR DCG, SILVA D, et al. Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the high Arctic: sorption and secondary sources[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(24):14187-14197.
- [27] CEREJEIRA M J, VIANA P, BATISTA S, et al. Pesticides in portuguese surface and ground waters[J]. Water Research, 2003, 37(5):1055-1063.
- [28] 王晓哈,李漫,周原,等. 固相萃取-超快速液相色谱-串联质谱法同时测定大米中 25 种农药残留[J]. 环境化学,2017,36(10):2288-2291.
- [29] GENTRY L E, DAVID M B, MCISAAC G F. Variation in riverine nitrate flux and fall nitrogen fertilizer application in east-central illinois[J]. Journal of Environmental Quality, 2014, 43(4):1467-1474.
- [30] RANDALL G W, VETSCH J A. Nitrate losses in subsurface drainage from a corn-soybean rotation as affected by fall and spring application of nitrogen and nitrapyrin[J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(2):590-597.
- [31] WOLT J D. A meta-evaluation of nitrapyrin agronomic and environmental effectiveness with emphasis on cornproduction in the Midwestern USA[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2004, 69(1):23-41.
- [32] JACQUIN L, GANDAR A, SMITH M, et al. High temperature aggravates the effects of pesticides in goldfish[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019(172):255-264.
- [33] METCALFE C D, HELM P, PATERSON G, et al. Pesticides related to land use in watersheds of the Great Lakes basin[J]. Science of The Total Environment, 2019(648):681-692.

(上接第 40 页)