

百草枯的检测方法及其控制的研究进展

王良哲, 单雪晴, 孙秀兰, 孙嘉笛* (江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要 百草枯在农业生产中被广泛应用于除草。美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA)设定饮用水中含量低于 $3 \mu\text{g/L}$, 欧洲指令(European Union Directive, 98/83/EC)限制更严格, 规定饮用水中允许的最大浓度为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。此外, 世界卫生组织(world health organization, WHO)对饮用水的参考值为 $10 \mu\text{g/L}$ 。为了保护人类健康和环境免受这种除草剂的有害影响, 需要简单有效的样品制备、灵敏的分析方法来测定环境水中的百草枯, 并需要强有力和实用的处理工艺来去除水质基质的百草枯。详细介绍了用于检测百草枯的各种方法, 比如色法、分光光度法、表面增强拉曼散射、液相色谱、气相色谱法以及能够实现现场快速检测的电化学检测方法和百草枯的降解与脱除的方法。

关键词 百草枯; 检测方法; 限量标准; 催化降解; 电化学检测

中图分类号 TS207.5 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)19-0005-08

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.19.002



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research Progress on Detection Methods and Control of Paraquat

WANG Liang-zhe, SHAN Xue-qing, SUN Xiu-lan et al (State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract Paraquat is widely used in weeding in agricultural production. The United States Environmental Protection Agency (USEPA) sets the content in drinking water to be less than $3 \mu\text{g/L}$, and the European Union Directive (98/83/EC) has stricter restrictions, stipulating the maximum concentration is $0.1 \mu\text{g/L}$. In addition, the World Health Organization (WHO) reference value for drinking water is $10 \mu\text{g/L}$. In order to protect human health and the environment from the harmful effects of this herbicide, simple and effective sample preparation and sensitive analysis methods are needed to determine paraquat in environmental water, and a powerful and practical treatment process is required to remove the water matrix paraquat. This article described in detail various methods used to detect paraquat, such as colorimetry, spectrophotometry, surface-enhanced Raman scattering, liquid chromatography, gas chromatography, as well as electrochemical detection methods and paraquat that can achieve rapid on-site detection degradation and removal methods.

Key words Paraquat; Detection method; Limit standard; Catalytic degradation; Electrochemical detection

农业生产的持续增长促使水、土壤和食品中农药残留量的增加。鉴于此, 开发监测环境中不同类型农药以及分析农药残留的方法至关重要。然而农药的污染不仅限于土壤或水, 而且还存在于食用受污染的食物或饮料、血液、尿液甚至母乳中经常发现农药残留。因此, 目前正在全球范围内开发几种精确而灵敏的分析方法, 以将其应用于“原位”或分析实验室中, 并定量分析多种不同基质中的农药及其残留物。尽管百草枯毒性很高, 但由于其成本低廉且易于使用, 在全世界范围内仍然有约 100 个国家或地区在使用。虽然没有百草枯对人类神经系统危害的正式证据, 但在啮齿动物研究中表明, 百草枯可能引起类似帕金森的脑损伤。因此, 农业和食品工业需要可靠、可行、可重现的分析方法和更加经济的降解或脱除方法。笔者综述了一系列的用于检测百草枯的方法, 如色谱法、光学检测法、免疫检测法、电化学检测法等, 以及可使百草枯有效降解或脱除的方法, 以便开发更快速、更高效、更灵敏的检测方法, 为开发更经济、更高效的降解或脱除方法提供帮助。

1 百草枯的概述

1.1 百草枯的性质及用途 百草枯(paraquat, PQ), 化学名称为 1-1-二甲基-4,4'-联吡啶二氯化物, 是一种极性化合物, 在水中具有高溶解度, 在 20°C 时溶解度为 700g/L ^[1]。

百草枯的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$, 化学结构式如图 1 所示, 它是带正电荷的联吡啶, 最广泛使用的除草剂之一, 广泛用于园林除草并已在全世界 130 多个国家广泛用作除草剂。百草枯除草剂能杀死大多数阔叶杂草, 如向日葵、棉花、大豆、玉米、蔬菜和其他杂草等^[2], 它与植物接触时破坏植物的绿色部分, 被接触的绿叶杂草将在接触的几小时后死亡。通常用于消除农业区域和非农业区域(如机场、电力和公用事业站、商业建筑)周围的杂草, 是大部分国家广泛使用的一种廉价、高效的除草剂。虽然百草枯水剂已停止销售, 但仍有百草枯胶剂在售, 部分地区仍有继续使用百草枯的可能。并且曾经大量使用的百草枯难以降解, 仍然残留在土壤中或随着雨水流入江河湖泊中, 这会对生态环境和人类造成不良影响。

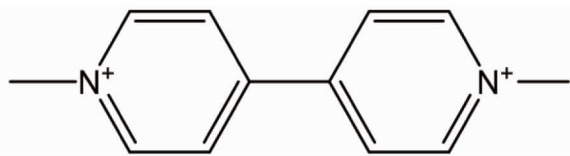


图 1 百草枯的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of paraquat

1.2 百草枯的毒性作用及机理 百草枯的滥用导致其在环境中的高持久性, 由于其高水溶性, 它可能成为农业用水、饮用水和地下水的潜在污染物^[3]。百草枯液体可以被土壤快速强烈吸附, 而不会影响作物根系, 但是由于百草枯的不良特性, 使其对植物和水生生物具有高毒性^[4]。虽然微生物和光化学过程会使残留的百草枯降解, 但缓慢的降解过程和过量使用百草枯除草剂会增加环境污染的风险, 对人类和动物

基金项目 江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(17)3007)。

作者简介 王良哲(1995—), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 研究方向: 食品安全检测。* 通信作者, 助理研究员, 博士, 从事食品安全检测研究。

收稿日期 2020-08-20

健康构成潜在危害^[5],因此在一些国家已被禁止。

百草枯的暴露对人类心脏、肝脏、大脑和肾脏组织造成巨大损害。百草枯使用者经常发生急性健康问题,例如眼睛受伤、流鼻血、指甲损伤、皮肤刺激或烧伤。慢性接触百草枯相对较低的剂量会影响肺部、神经系统、大脑、皮肤和眼睛,并且近年来除草剂暴露导致的死亡率最高,而不幸的是,百草枯中毒仍然没有有效的治疗方法。百草枯难以分解,即使百草枯使用30年后,在水、土壤、农作物和牛粪中也发现了百草枯的存在。不仅如此,百草枯是一种神经毒物,会对人类造成严重的健康问题,例如帕金森病和肾功能障碍。百草枯最初是通过哺乳动物肺组织中的肺泡和上皮细胞的主动转运过程积累的,它引起严重的肺损伤,其特征是水肿、出血和炎性细胞浸润,最后形成纤维细胞增殖,胶原沉积。百草枯主要发挥其急性的毒理作用,特别是导致呼吸衰竭的肺水肿和支气管或肺泡破坏^[6-8],由肺损伤和肺纤维化引起的呼吸衰竭是百草枯中毒人群死亡的最常见原因。

氧化还原反应已被认为是百草枯中毒中最重要的生物过程之一。作为一种有效的氧化应激诱导剂,百草枯可通过脂质过氧化产生大量活性氧(reactive oxygen species, ROS),这不仅会破坏细胞结构,并在数小时至数天内导致多器官功能障碍。活性氧可能导致进行性炎症,例如免疫细胞浸润和细胞因子分泌,基于先前的研究,在百草枯处理的巨噬细胞中,IL-1 β 和IL-18分泌的细胞因子显著增加。百草枯的毒性源于其诱导活性氧和随后诱导的氧化应激,进入细胞后,百草枯分子被还原成不稳定的自由基,然后再氧化形成阳离子并产生超氧阴离子、羟基自由基和过氧亚硝酸盐。这些大量形成的羟基自由基,不仅可以使蛋白质、脂质及脱氧核糖核酸等大分子物质发生氧化损伤,还可以通过刺激细胞因子和黏附分子的表达,破坏细胞膜和细胞结构,介导炎症反应和免疫反应,导致组织细胞损伤,最终致使细胞死亡。

1.3 百草枯的暴露风险与限量标准

1.3.1 暴露风险。百草枯在室温下的水中有高溶解度,因此在农业上大都以20%的浓缩溶液(即200 g/L)市售。在喷洒农药过程中百草枯的浓度通常在1~8 g/L。因此,除草剂很可能以盐的形式残留在水和大气中,并可能以百草枯阳离子和氯离子的形式存在。然而,人类接触百草枯的途径通常是意外或故意摄入。接触百草枯的人的主要吸收途径是呼吸道吸入和皮肤吸收。Staiff等^[9]对百草枯皮肤和呼吸暴露进行相关研究,发现在使用百草枯对田间施药者和使用庭院和花园加压分配器的人的危害极小。正如Smith^[10]简要回顾的那样,长时间接触低至5 g/L百草枯阳离子的溶液会导致系统中毒,这可能通过人与皮肤的接触而致命。在对Guyana农村的农民进行了一项关于接触农业化学品造成的自我伤害的研究,结果表明,接触除草剂百草枯仍然频繁^[11],在被研究的人中,百草枯是人们最常用的农业化学品之一。正如Lock等^[12]说的那样,皮肤接触可能是百草枯最重要的接触途径,因为在暴露工人的呼吸区中无法测量可呼吸的百草枯。在Baharuddin等^[13]的最新研究中,对马来西亚140名使

用2,4-D和百草枯类农药的水稻农民进行了研究,以了解吸入和皮肤接触的潜在风险,结果发现,通过吸入途径接触这2种除草剂的程度低于NIOSH(美国国家职业安全卫生研究所)设定的允许接触限值。

1.3.2 限量标准。根据最新GB 2763.1—2018《食品安全国家标准食品中百草枯等43种农药最大残留限量》标准,百草枯每日允许摄入量(ADI)为0.005 mg/kg,残留物为百草枯阳离子,以二氯百草枯表示。稻谷的最大残留限量为0.05 mg/kg,茶叶的最大残留限量为0.2 mg/kg;美国地下水和饮用水的最大残留量为20 ng/L。

2 百草枯的检测方法

2.1 色谱法

2.1.1 液相色谱法。截至目前,高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)是检测百草枯最常用的检测手法之一^[14],液相色谱法技术相对成熟,可用于检测相对分子量大、极性高、高沸点、热稳定性差、不易挥发的离子型化合物,因此可以用于不同环境中百草枯的浓度测定。Rashidipour等^[15]运用盐辅助液-液萃取(Salle)方法与反相分散液液微萃取(RP-DLLME)相结合,高效液相色谱法测定环境和食品样品中的百草枯,该方法的回收率和相对标准偏差分别为80%~96%和3.5%~7.5%,检出限和定量限分别为0.02和0.09 $\mu\text{g}/\text{mL}$,成功应用于食品和环境样品中百草枯的测定。Hong等^[16]通过高效液相色谱法测定血浆中百草枯的浓度,使用5-溴啉啉作为内标,并使用三氯乙酸-甲醇(1:9)作为蛋白质沉淀剂,该方法在50~25 000 ng/mL($R^2=0.9998$)表现出高度的准确性和良好的线性。

随着科技的进步和发展,以及对检测百草枯的灵敏度和准确度要求的提高,色谱联用方法逐渐兴起,常用的色谱联用方法有液相色谱-质谱联用法(LC-MS)。Pizzutti等^[17]用液相色谱-质谱联用法测定豇豆中百草枯除草剂的单一残留物,总检测时间为9.3 min,检出限为0.02 mg/kg。张征等^[18]采用改进过的高效液相色谱串联质谱电喷雾(LC-MS/MS)法检测中毒的患者血浆中百草枯浓度,采用 C_{18} 反相柱作为色谱柱,以乙腈作为流动相进行检测,检出限为2 mg/L。

高效液相色谱法检测百草枯浓度,操作简单易行,重现性好,检测限较高,克服了高毒性挥发的缺点,不会产生过量的杂质,具备较高的回收率,符合生物样品分析方法要求,可应用于各种环境中百草枯浓度的快速检测,但灵敏度相对较低,对于极微量的百草枯样品定量存在困难^[19]。LC-MS联用技术解决了复杂有机混合物的快速分离和定性鉴定,既克服了普通正相液相色谱法应用有机溶剂挥发毒性的缺点,又避免了诸多使用离子对反相液相色谱柱带来的不便。

总的来说,色谱技术在检测百草枯过程中表现出良好的重现性且克服了高毒性挥发的缺点,但由于仪器昂贵、前处理操作烦琐、检出限较低且未达到能检测出环境中存在的较低浓度,因此用于快速、灵敏地检出环境中百草枯的浓度尚不能很好地展现。

2.1.2 气相色谱法(GC)。百草枯的沸点大于300 $^{\circ}\text{C}$ 不易挥

发且极性也很强,而采用气相色谱法进行检测的物质必须具有挥发性,因此采用气相色谱法进行检测时必须进行一系列的前处理(化学衍生化或裂解处理),使其具有挥发性后再进行 GC 检测。采用 GC 检测法虽然前期处理比较麻烦,操作比较复杂,但是该检测方法的灵敏度高、分离效果好、选择性强、准确度高、仪器配置比较普遍。毕思远等^[20]介绍了一种用硼氢化钠将血浆、尿液中的百草枯还原,从而将百草枯转化成具有挥发性的二烯六氢化衍生物的前处理方法。通过该方法将获得的衍生物用 C₁₈ 柱固相萃取进行分析,其检测限达 0.025 mg/L,但该方法操作烦琐,因此不适合进行批量检测。

周晓英等^[21]建立了一种用 GC-MS 法检测人体尿液中百草枯的方法,简而言之,将乙醚加入到采集的样品中然后超声、离心,再用 C₁₈ 固相萃取柱提取上述制备的上清液,用硼氢化钠还原提取液,最后用 GS-MS 检测,结果发现在 0.1~50.0 mg/L 线性良好,检出限为 0.05 mg/L,回收率为 90%~110%。Posecion 等^[22]研究开发了一种用 GC-MS 检测胎粪中百草枯的方法,该方法使用硼氢化钠-氯化镍还原样品中的百草枯,还原产物经过液-液萃取、浓缩等步骤进行 GC-MS 检测,结果显示检出限为 0.015 6 μg/g,且总回收率为 102.56%。

2.2 光学检测

2.2.1 比色法。

基于重金属纳米材料(Au NPs、Ag NPs 等)的快速比色法已被证明是具有吸引力的检测方法,因为他们具有较大的表面等离子体共振和高消光系数^[22-23]。比色检测法反应迅速、操作简单、灵敏度高,因此 LI 等^[24]用羧基化的吡啶烷酮[5]芳烃(CP[5]A)修饰 Au NPs 用于比色检测百草枯,其检测限为 0.2 μmol/L。但是利用该方法检测的缺点是合成修饰剂 CP[5]A 时步骤烦琐、价格昂贵,不能实现大量检测。Gusrizal 等^[25]用对羟基苯甲酸还原银离子,合成了被对羟基苯甲酸包裹的高稳定性的银纳米颗粒用于比色检测百草枯,结果发现,百草枯浓度在 $6.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 线性良好,并且检测限为 8.30×10^{-6} mol/L。

2.2.2 分光光度法。

依据百草枯的电子经过共轭体系传递而易发生反应的特性,使得分光光度法成为检测百草枯的常用方法之一。陈姿如等^[26]将采集的血液用 20% 的三氯乙酸进行去蛋白处理,吸取一定量的处理液加入到微量比色池中,设定波长在 257~263 nm 处进行分光光度法检测,结果显示,其回收率在 92.5%~103.0%,最低检测限为 0.05 mg/L。陈姗姗等^[27]用碳酸钠和碳酸氢钠调节人的尿液 pH > 9,用慢速定量滤纸过滤,往滤液里加入二亚硫酸钠,在 396 nm 处进行分光光度检测,结果发现,其检出限为 0.15 mg/L,回收率为 96.5%~103.0%。

2.2.3 表面增强拉曼散射(SERS)检测法。

目前,SERS 检测技术已被看作是有望代替高灵敏度检测的有效方法^[28-30]。当痕量分子吸附到金属纳米颗粒上时,在激发光源作用下 SERS 活性位点处的电磁和化学增强效应导致 SERS 信号大大增加,因此可以实现痕量、快速检测。但是 SERS 的活性位

点分布不均匀,因此其灵敏度难以控制,这便是 SERS 技术当前不能用作定量检测的主要原因之一。Gao 等^[31]提出了一种基于 SERS 的微滴传感器的分析方法,这种方法实现了快速、痕量检测;其检出限低于 2×10^{-9} mol/L,比传统的方法检出限高了 1~2 个数量级。Fang 等^[32]研究出了一种快速、低成本且无损的“表面喷雾”的方法(图 2),实现了定量检测水果皮上残留农药的定量检测,该方法是利用优化的 Ag NPs 胶体具有表面拉曼增强信号的能力,检测了梨和苹果皮上的百草枯残留量,其检出限达 1.0×10^{-9} mol/L,这比许多国家或地区的最大残留限量(1.0×10^{-4} mol/L)还低。这为 SERS 技术在食品安全检测、药品安全检测和环境领域监测开辟了一条新途径。Luo 等^[33]合成了一种高度均匀的 Au NPs,这种具有增强拉曼散射效应的 Au NPs 不仅便于制备还简化了检测流程,整个 SERS 分析检测过程大约需要 10 min,即可实现对 0.1 μg/mL 目标物的检测。因此,快速、超灵敏的 SERS 方法在检测多种食品中百草枯以及其他方面的污染物将具有巨大的使用潜力。

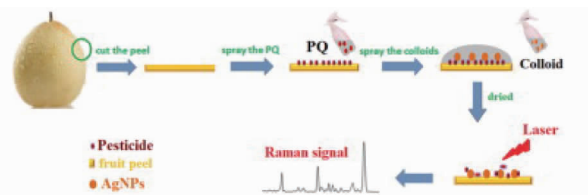


图 2 检测水果中农药残留的“表面喷雾”方法示意图^[32]

Fig. 2 Schematic diagram of the “surface spray” method for detecting pesticide residues in fruits

综上所述,比色法和分光光度法具有检测快速、检测设备通用、灵敏度高、杂峰干扰少、线性范围宽等优点,此外还具有精密度和回收率均可满足检测要求等优点。但是操作要求精细不易控制,显色时产生的蓝色自由基不稳定,结果易受影响,检出限普遍较高,无法满足百草枯的微量检测。SERS 检测法实现了快速、痕量检测,比传统的光学检测方法的检出限高出了 1~2 个数量级,因此在需要快速、痕量检测的食品领域应用前景广阔,但实现定量有点困难,这也是当下的一个痛点问题。

2.3 免疫及生物传感器检测法

2.3.1 酶联免疫吸附测定法(ELISA)。

因为百草枯属于半抗原,无免疫原性,因此在进行酶联免疫吸附测定时需要百草枯分子修饰小分子活性基团(如—NH₂、—COOH、—OH),然后通过小分子活性基团以共价键的形式连接大分子载体,从而使百草枯获得了免疫原性和反应原性即人工抗原。刘建青等^[34]以 4,4'-二吡啶为原料,季氨化反应后水解,合成了具有活性羧基的百草枯半抗原,然后通过混合酞酐法制备成 N-甲基-N'-戊酸基-二吡啶二溴化物,从而成功地实现了用 ELISA 法检测百草枯。Abuknesha 等^[35]利用 ELISA 法检测人和马的血清中百草枯,其检出限低于 0.1 ng/mL,该方法适合在紧急情况下快速检测使用。因此,ELISA 法具有灵敏度高、特异性强、样品预处理简单且不需要大型仪器设备等优点。但是 ELISA 也存在免疫活力不稳

定、实际检测中易受操作条件的影响、易出现假阳性等不足。

2.3.2 胶体金免疫法(GICA)。GICA以单克隆抗体技术、免疫层析技术和胶体金显色技术为技术基础发展起来的一种检测技术,其原理是把胶体金作为示踪标志物,利用特异性抗原与抗体之间的特异性反应进行检测。孙秀兰等^[36]通过柠檬酸还原法建立了竞争性胶体金免疫层析检测方法,该方法在5 min内便可完成检测,检出限为10 $\mu\text{g/L}$ 。GICA具有灵敏度高、操作方便、检测快速、设备简单等优点,因此适用于残留监控场所快速定量检测。

综上所述,免疫传感器检测法具有灵敏度高、特异性强、样品预处理简单且不需要大型仪器设备等优点。但是也存在免疫活力不稳定、实际检测中易受操作条件的影响、易出现假阳性等不足。

2.3.3 生物传感器检测法。Ribeiro等^[37]已经开发了固定在金电极上用于PQ分析的DNA修饰的Au NPs。首先在金电极表面自组装金纳米颗粒,然后将DNA吸附在金纳米颗粒表面(图3)。在这个电极上,可以在低浓度下检测到PQ,因为金纳米颗粒的反应性及其分子吸附性能与纳米颗粒的表面直接相关,特别是与纳米颗粒表面原子的不同可能构型有关,以及利用方波伏安法和微分伏安法检测DNA和PQ相互作用。Valera等^[38]通过使用硫化镉(CdS)纳米颗粒和抗生物功能化磁性微粒标记PQ抗体获得的电化学纳米探针,在石墨-环氧复合电极上专门测定马铃薯样品中百草枯的除草剂残留,结果显示,最低检出限为1.4 $\mu\text{g/kg}$,远低于欧盟设定的检出限(20 $\mu\text{g/kg}$)。

2.4 电化学检测法

2.4.1 分子印迹电化学检测法。MIT技术是指以某一特定的目标分子(印迹分子)为模板,制备对该分子有特异选择性识别能力的聚合物的技术。分子印迹最初灵感来源于抗原-

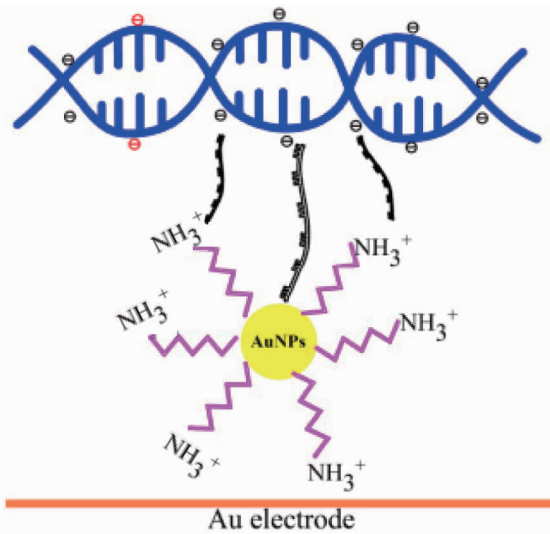


图3 带负电荷的DNA分子通过库仑相互作用附着在带正电荷的金纳米颗粒修饰的表面上^[37]

Fig. 3 The attachment of negatively charged DNA molecules on positively charged gold nanoparticle-modified surfaces via Coulombic interaction

抗体特异性结合体系,通过在模板分子周围创建三维聚合物基质来制备分子印迹聚合物(MIP),来特异性捕获目标分子。除去模板后,留下了能够以互补的形状和官能团重新结合模板的压印腔。大量研究表明,MIP是抗体吸附剂的良好替代品^[39-40],替代免疫测定已成为一种快速的新测定法。Shan等^[41]建立了一种快速、灵敏、方便的电化学传感器,该传感器基于MIP技术和电聚合技术制备而成(图4)。该传感器为了提高检测灵敏度用Au NCs-CS修饰了玻碳电极,通过表面分子的自组装以及功能单体和模板分子的共聚合在修饰的电极表面制备成MIP,然后将改性好的电极浸入到含

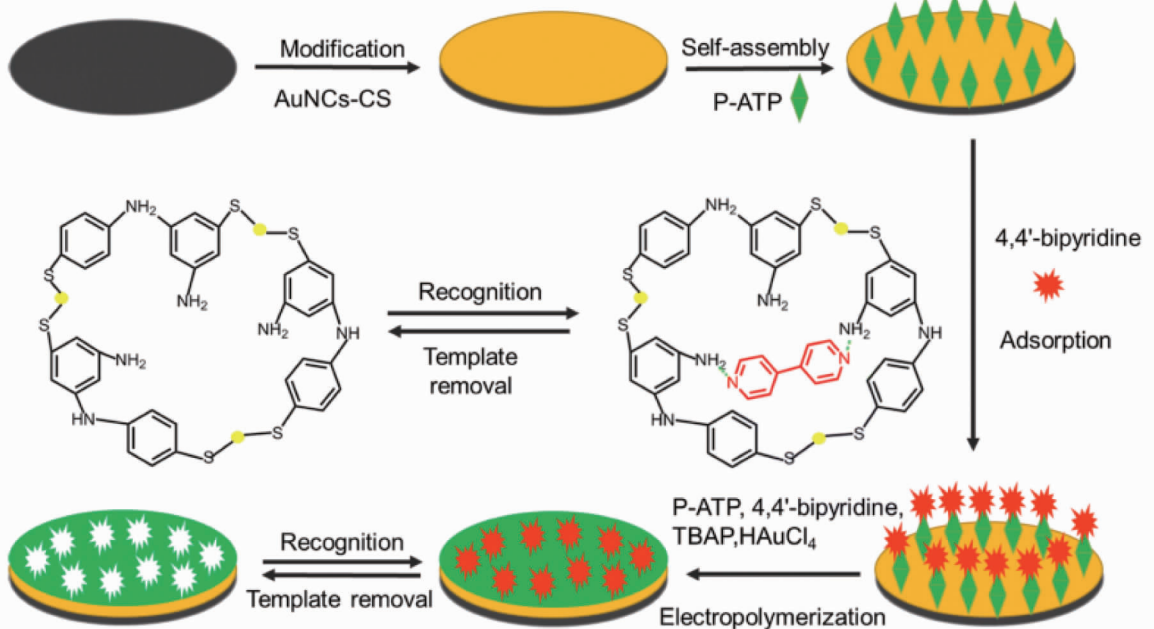


图4 分子印迹膜的制备流程^[41]

Fig. 4 Preparation process of molecularly imprinted membrane

有 2.5 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 mol/L 的 KCl 溶液中,施加 -0.2~0.6 V 的电压后测量 CV 和 DPV,通过测量对比玻碳电极修饰前后 CV 和 DPV 的峰值变化建立利用电化学测量百草枯的线性范围,结果显示基于 MIP 技术的电化学检测最低检出限为 2.3×10^{-15} mol/L。

2.4.2 金属纳米粒子传感器电化学检测。金属纳米粒子的比表面积之大、光学、磁性、电子和等离激元特性的突出显示,使得其在电化学检测中应用日益广泛。Reza 等^[42]开发了一种包含多壁碳纳米管和氢氧化镍纳米粒子的纳米复合改性碳离子液体电极,以提高百草枯的电子传输率;该电极的优点是灵敏、稳定且能够以低检测限检测苹果、橙和柠檬复杂样品中的 PQ。如图 5 所示,说明纳米颗粒和 PQ 之间的相互作用。金属在基体表面的高度分散状态被证明比金属电极更加活跃。金属可以简单地分散在载体上,以增加其比表面积,不需要特定载体便可发挥其催化作用。如表 1 所示汇总了金属纳米粒子和负载金属在内的几种电极进行 PQ 分析的性能。

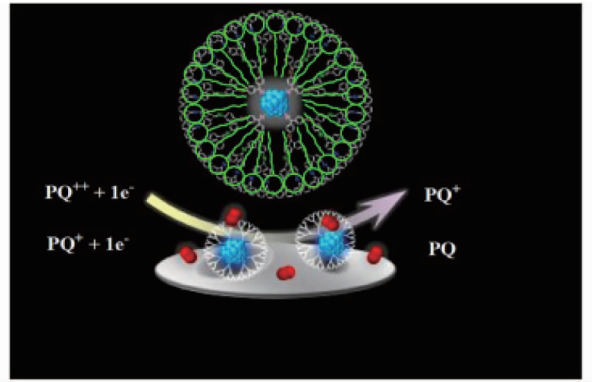


图 5 纳米粒子与百草枯之间相互作用的示意图^[42]

Fig. 5 Schematic diagram of the interaction between nanoparticles and paraquat

综上所述,相较于上述所列的色谱法、光学检测法、免疫传感器检测等方法,电化学检测法最大的优点就是特异性强、灵敏度高、便于携带、操作简单,可实现现场快速定量检测。

表 1 金属纳米粒子和负载金属在内的几种电极进行 PQ 分析的性能

Table 1 Performance of PQ analysis of several electrodes including metal nanoparticles and metal loading

序号 No.	电极 Electrode	检测方法 Detection method	线性范围 Linear range $\mu\text{mol/L}$	检出限 LOD/ $\mu\text{mol/L}$	检测环境 Testing environment	参考文献 References
1	Ag 颗粒电沉积到碳糊电极上	SWV	0.1~1 000.0	0.020 1	柠檬果	[43]
2	银电极	DPV	0.1~1 000.0	0.007 0	牛奶	[44]
3	银离子修饰碳糊电极	DPV	0.1~1 000.0	0.006 4	水	[45]
4	金电极	SWV	—	0.017 6	水	[46]
5	悬挂式汞电极	DPCSV	0.25~1.75	0.036 6	水	[47]
6	OPG/CoPc	SWV	0.5~29.1	0.103 0	水	[48]
7	Micro-Cu ₂ O/PVP-GNs 改良的 GC-RDE	DPV	1~200	0.265 0	白菜叶	[49]
8	DNA-金纳米颗粒复合电极	DPV	5~1 000	1.300 0	—	[50]
9	未修饰 DNA 的金纳米粒子复合材料	DPV	0.007~1.500	0.000 2	人血清	[51]
10	生物炭上负载镍微粒	SWV	0.2~2.9	0.034 0	水/柠檬果	[52]

3 百草枯的降解及脱除方法

3.1 催化剂降解 非均相催化剂的高级氧化方法(AOP)已广泛用于水中不同有机污染物的降解。这是由于催化剂产生强氧化羟基的能力,其具有标准电极电势(E_0)=2.8 eV 的高氧化能力,因此起到降解各种有机污染物的作用。在目前所使用的半导体光催化剂中,二氧化钛(TiO_2)已被推广为最常用的光催化剂,因为它能够将大量有害的有机污染物完全氧化成无毒产品,故可用于降解百草枯的二氯化物^[53-54]。 TiO_2 对百草枯具有高光催化效率^[55],如图 6 所示为分别通过光化学和化学还原模式自动组装 $\text{MV}^{2+}-\text{TiO}_2\text{NPs}$ 的示意图,其光致电子-空穴对的产生是造成百草枯降解的原因。如图 7 当照射 TiO_2 的光子能量大于 TiO_2 带隙的光子能量时,电子可以从价带到导带,产生自由电子(e)和空穴(h⁺)并连续激发^[56-58],从而达到光催化降解的目的。

Sorolla 等^[59]使用 2% 的 Cu-TiO₂/SBA-15 照射 4 h 后仅实现了 55% 的百草枯降解。但氧化锆与二氧化钛或固溶体光催化剂的结合已被证明具有更好的光催化活性,可降解水体中的有机污染物^[60]。Badli 等^[61]采用改性溶胶-凝胶法成

功制备了 ZrTiO₄/ZrTi₂O₆/TiO₂ 光催化剂的异质结构,并测定了紫外光照射 240 min 时百草枯的二氯化物降解的光催化活性,表明在 750 °C 达到百草枯最佳光降解。

近年来,碳纳米结构在光催化领域得到了广泛应用,如碳纳米管^[62]、富勒烯^[63]、氧化石墨烯^[64]、还原氧化石墨烯^[65]和石墨氮化碳^[66-67]。环保型 g-C₃N₄ 是一种低成本新型“无金属”可见光诱导半导体,带隙为 2.7 eV,在热溶液和 pH 为 1~14 的溶液下都稳定^[68]。具有硅基结构的碳酸铋($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)^[69]也受到极大的关注,因为它对有机污染物的降解具有良好的光催化活性,并且其无毒性使其在医药和医学领域得到应用^[70]。钴铁氧体(CoFe_2O_4)由于其铁磁性、窄带隙、与生命系统的兼容性、低成本和丰富性而被用于光催化^[71]。如图 8 所示,Kumar 等^[72]运用这 3 种材料合成了生物炭模板化 g-C₃N₄/Bi₂O₂CO₃/CoFe₂O₄ 纳米组件,用于可见光和太阳光辅助光降解百草枯,可在 60 min 的可见光下降解 99.3% 的百草枯除草剂。

3.2 氧化降解 黄瓜提取物具有抗氧化能力、羟自由基和超氧化物清除活性,使其对大豆叶片的植物毒性减弱,并且

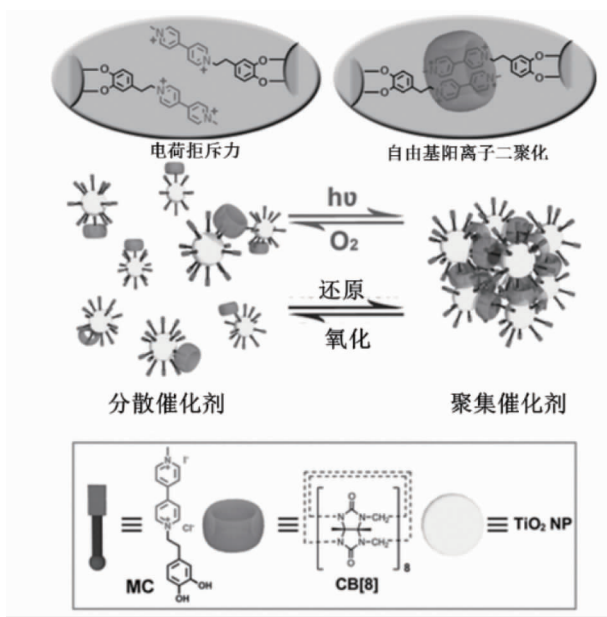


图6 通过光化学和化学还原模式自动组装 $MV^{2+}-TiO_2$ NPs 的示意图

Fig. 6 Schematic diagram of automatic assembly of $MV^{2+}-TiO_2$ NPs through photochemical and chemical reduction modes

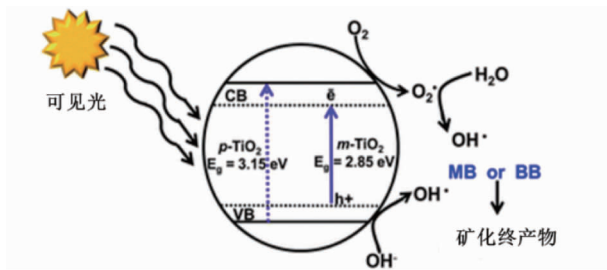


图7 $m-TiO_2$ 纳米颗粒降解 MB 和 BB 的拟议机制

Fig. 7 The proposed mechanism of $m-TiO_2$ nanoparticles to degrade MB and BB

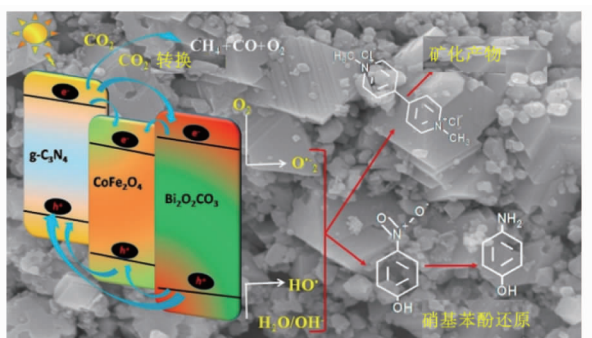


图8 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3/CoFe_2O_4$ 纳米组件催化降解示意图^[72]

Fig. 8 Schematic diagram of catalytic degradation of $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3/CoFe_2O_4$ nanocomponents

成功减少了电解质渗漏和丙二醛(MDA)的产生。Choi等^[73]利用黄瓜植物提取物的成分作为超氧化物清除剂降解百草枯的毒性,植物毒性损伤随着百草枯浓度的增加而增加,但随着黄瓜提取物浓度的增加而降低。使用黄瓜提取液降解

百草枯不仅安全无毒、对生态环境友好,而且降解效率高,但是提取过程较烦琐、花费时间久。任百祥等^[74]采用超声波-Fenton高级氧化工艺联合降解百草枯废水,将含有百草枯的废液稀释150倍,超声波频率19 kHz,加入40 mmol H_2O_2 ,超声150 min,百草枯废水去除效率达到95.1%。

3.3 吸附脱除 与其他方法相比,吸附法是一种快速简单、易操作且廉价的消除百草枯污染的处理方法,目前已采用各种吸附材料从水中除去百草枯,如活性炭、硅胶、沸石、矿物质、生物质和聚合物等^[75]。如图9所示,Huang等^[76]用氧化纤维素纳米纤维对水中的百草枯进行吸附,并研究pH对吸附的影响,当 $pH \geq 7$ 时,纳米材料可有效吸附百草枯,但在低pH环境下($pH < 5$),吸附能力受到抑制,故吸附质和吸附剂之间的相互作用可能是基于离子相互作用的电荷平衡。Leite等^[77]用Amberlite XAD-2和XAD-4树脂以十二烷基硫酸盐为反离子从水介质中吸附百草枯,且整个过程遵循一级动力学。

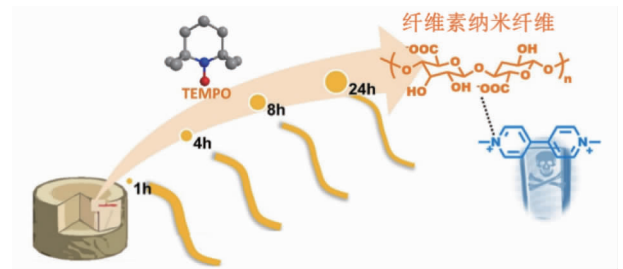


图9 纤维素纳米纤维吸附水中百草枯示意图

Fig. 9 Schematic diagram of cellulose nanofibers adsorbing paraquat in water

吸附材料不仅可以吸附水体中的百草枯,还可以吸附血液中的百草枯。如张永成等^[78]研究思密达、活性炭灌胃对百草枯中毒大鼠血浆浓度、转化生长因子- $\beta 1$ (TGF- $\beta 1$)以及肺病理变化的影响,结果表明,使用思密达或活性炭灌胃能够使大鼠血浆中的百草枯浓度降低,TGF- $\beta 1$ 水平也随之降低,并且减轻肺部损伤。盐城工学院研发了一种百草枯选择性吸附剂及其制备方法,利用磁性吸附剂的磁性,在吸附完成后便于回收再利用^[79]。

4 展望

目前,对百草枯的检测主要采用了大仪器如色谱仪或光谱仪,这些仪器存在昂贵、耗时、不可现场检测等不足。而且,还需要训练有素的专业人士进行仪器操作,增加了检测成本,拉长了检测时间。电化学技术的优点是能够小型化,从而实现了便携,但是无法高精度检测。在最新的电化学方法中,伏安法因其高灵敏度和准确性而变得越来越重要,它通常是基于百草枯的预浓缩,然后再进行测定。随着修饰电极的使用,电化学分析凭借其应用范围广、操作窗口大、表面可再生、在各种溶剂中的稳定性强等优点得到迅速发展。检测器基底和修饰剂结构之间的协同作用使电极具有巨大的容量来检测复杂基质(如食品)中的百草枯。

对当下环境问题日益突出,对已造成环境污染的物质的降解及脱除已迫在眉睫。尤其是对水资源而言,百草枯的大

量使用使得水中百草枯残留日益严重。与此同时,具有多重能力的新型可见光动力纳米异质结构的开发对于持久的污染物降解和清洁能源生产越来越重要,这无疑为降解水中百草枯提供了新的发展方向。

参考文献

- [1] TSAI W T. A review on environmental exposure and health risks of herbicide paraquat[J]. *Toxicological & environmental chemistry*, 2013, 95(2): 197-206.
- [2] DJUKIC M M, JOVANOVIC M D, NINKOVIC M, et al. Protective role of glutathione reductase in paraquat induced neurotoxicity[J]. *Chemico-biological interactions*, 2012, 199(2): 74-86.
- [3] ZHAO Z Z, ZHANG F W, ZHANG Z P. A facile fluorescent "turn-off" method for sensing paraquat based on pyranine-paraquat interaction[J]. *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2018, 199: 96-101.
- [4] NIU L M, LIU F, WANG W, et al. Electrochemical behavior of paraquat on a highly ordered biosensor based on an unmodified DNA-3D gold nanoparticle composite and its application[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 153: 190-199.
- [5] SUN I O, SHIN S H, YOON H J, et al. Predicting the probability of survival in acute paraquat poisoning[J]. *Kidney research and clinical practice*, 2016, 35(2): 102-106.
- [6] KANG C, KIM S C, LEE S H, et al. Absolute lymphocyte count as a predictor of mortality in emergency department patients with paraquat poisoning[J]. *PLoS One*, 2013, 8(10): 1-6.
- [7] TOYGAR M, AYDIN I, AGILLI M, et al. The relation between oxidative stress, inflammation, and neopterin in the paraquat-induced lung toxicity[J]. *Human & experimental toxicology*, 2015, 34(2): 198-204.
- [8] WUNNAPUK K, MOHAMMED F, GAWARAMMANA I, et al. Prediction of paraquat exposure and toxicity in clinically ill poisoned patients: A model based approach[J]. *British journal of clinical pharmacology*, 2014, 78(4): 855-866.
- [9] STAUFF D C, COMER S W, ARMSTRONG J F, et al. Exposure to the herbicide, paraquat[J]. *Bulletin of environmental contamination & toxicology*, 1975, 14(3): 334-340.
- [10] SMITH J G. Paraquat poisoning by skin absorption: A review[J]. *Human toxicology*, 1988, 7(1): 15-19.
- [11] SPILLER H A, ALEGUAS A. Agricultural chemical exposure in small farmers in Guyana[J]. *Toxicological & environmental chemistry reviews*, 2008, 90(2): 361-365.
- [12] LOCK E A, WILKS M F. Chapter 83-Paraquat[M]. New York: Academic Press, 2010: 1771-1827.
- [13] BAHARUDDIN M R B, SAHID I B, NOOR M A B M, et al. Pesticide risk assessment: A study on inhalation and dermal exposure to 2,4-D and paraquat among Malaysian paddy farmers[J]. *Journal of environmental science and health: Part B*, 2011, 46(7): 600-607.
- [14] 陈璐, 邹静, 肖洪涛, 等. 高效液相色谱法测定血清中百草枯浓度[J]. *中国医院药学杂志*, 2010, 30(24): 2091-2094.
- [15] RASHIDIPOUR M, HEYDARI R, MALEKI A, et al. Salt-assisted liquid-liquid extraction coupled with reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for sensitive HPLC determination of paraquat in environmental and food samples[J]. *Journal of food measurement and characterization*, 2019, 13(1): 269-276.
- [16] HONG G L, HU L F, TANG Y H, et al. Prognosis and survival analysis of paraquat poisoned patients based on improved HPLC-UV method[J]. *Journal of pharmacological and toxicological methods*, 2016, 80: 75-81.
- [17] PIZZUTTI I R, VELA G M E, DE KOK A, et al. Determination of paraquat and diquat: LC-MS method optimization and validation[J]. *Food Chemistry*, 2016, 209: 248-255.
- [18] 张征, 李馨, 李鹏飞, 等. 中毒患者血浆中百草枯的 LC-MS/MS 定量检测方法研究[J]. *国际检验医学杂志*, 2013, 34(11): 1380-1381.
- [19] 范家明, 刘河, 李鹏飞, 等. 血浆、尿液中百草枯定量检测方法研究进展[J]. *国际检验医学杂志*, 2018, 39(14): 1753-1756.
- [20] 毕思远, 李金峰, 王幸幸, 等. 除草剂百草枯的检测方法研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(23): 7825-7828.
- [21] 周晓英, 孙琴, 李普济, 等. 液相小体积提取 GC-MS 检测尿液中百草枯还原产物[J]. *中国人民公安大学学报(自然科学版)*, 2016, 22(1): 33-36.
- [22] POSECION N C, OSTREA E M, BIELAWSKI D M. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride-nickel chloride chemical reduction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[J]. *Journal of chromatography B*, 2008, 862(1/2): 93-99.
- [23] CHEN L, FU X L, LU W H, et al. Highly sensitive and selective colorimetric sensing of Hg²⁺ based on the morphology transition of silver nanoparticles[J]. *ACS applied materials interface*, 2013, 5(2): 284-290.
- [24] LI H, CHEN D X, SUN Y L, et al. Viologen-mediated assembly of and sensing with carboxylatopillar[5]arene-modified gold nanoparticles[J]. *Journal of the American chemical society*, 2013, 135(4): 1570-1576.
- [25] GUSRIZAL G, SANTOSA S J, KUNARTI E S, et al. Silver nanoparticles capped with *p*-hydroxybenzoic acid as a colorimetric sensor for the determination of paraquat[J]. *Indonesian journal of chemistry*, 2020, 20(3): 688-696.
- [26] 陈姿如, 陈礼明, 杜书明. 紫外双光束扫描检测血清中的百草枯[J]. *医疗卫生装备*, 2013, 34(8): 71-72, 75.
- [27] 陈珊珊, 邓晓, 刘景坤, 等. 百草枯检测方法的研究进展[J]. *农药*, 2014, 53(1): 4-6, 30.
- [28] CHAN S, KWON S, KOO T W, et al. Surface-enhanced raman scattering of small molecules from silver-coated silicon nanopores[J]. *Advanced materials*, 2003, 15(19): 1595-1598.
- [29] DOERING W E, NIE S M. Spectroscopic tags using dye-embedded nanoparticles and surface-enhanced Raman scattering[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(22): 6171-6176.
- [30] JANA N R. Silver coated gold nanoparticles as new surface enhanced Raman substrate at low analyte concentration[J]. *Analyst*, 2003, 128: 954-956.
- [31] GAO R K, CHOI N, CHANG S I, et al. Highly sensitive trace analysis of paraquat using a surface-enhanced Raman scattering microdroplet sensor[J]. *Analytica chimica acta*, 2010, 681(1/2): 87-91.
- [32] FANG H, ZHANG X, ZHANG S J, et al. Ultrasensitive and quantitative detection of paraquat on fruits skins via surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Sensors and actuators B: Chemical*, 2015, 213: 452-456.
- [33] LUO H R, WANG X H, HUAN Y Q, et al. Rapid and sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method combined with gold nanoparticles for determination of paraquat in apple juice[J]. *Journal of the science of food & agriculture*, 2018, 98(10): 3892-3898.
- [34] 刘建青, 白家磊, 孙思明, 等. 百草枯完全抗原及多克隆抗体的制备[J]. *解放军预防医学杂志*, 2014, 32(4): 292-295.
- [35] ABUKNESHA R A, LUK C. Paraquat enzyme-immunoassays in biological samples: Assessment of the effects of hapten-protein bridge structures on assay sensitivity[J]. *Analyst*, 2005, 130(6): 956-963.
- [36] 孙秀兰, 杨婷婷, 张银志. 粮食中百草枯残留的金标免疫层析检测方法研究[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(5): 507-510.
- [37] RIBEIRO J A, CARREIRA C A, LEE H J, et al. Voltammetric determination of paraquat at DNA-gold nanoparticle composite electrodes[J]. *Electrochimica acta*, 2010, 55(27): 7892-7896.
- [38] VALERA E, GARCÍA-FEBRERO R, PIVIDORI I, et al. Coulombimetric immunosensor for paraquat based on electrochemical nanopores[J]. *Sensors and actuators B: Chemical*, 2014, 194: 353-360.
- [39] CHUNG J W, PARK J M, BERNHARDT R, et al. Immunosensor with a controlled orientation of antibodies by using NeutrAvidin-protein A complex at immunoaffinity layer[J]. *Journal of biotechnology*, 2006, 126(3): 325-333.
- [40] LAVIGNAC N, ALLENDER C J, BRAIN K R. Current status of molecularly imprinted polymers as alternatives to antibodies in sorbent assays[J]. *Analytica chimica acta*, 2004, 510(2): 139-145.
- [41] SHAN X Q, DE DIEU HABIMANA J, JI J, et al. A molecularly imprinted electrochemical sensor based on Au nanocross-chitosan composites for detection of paraquat[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2019, 23(4): 1211-1220.
- [42] FARAMARZI R, TAHERI A R, ROUSHANI M. Determination of paraquat in fruits and natural water using Ni(OH)₂ Nanoparticles-carbon nanotubes composite modified carbon ionic liquid electrode[J]. *Analytical & bioanalytical electrochemistry*, 2015, 7(6): 666-683.
- [43] FARAHI A, ACHAK M, EL GAINI L, et al. Electrochemical determination of paraquat in citric fruit based on electrodeposition of silver particles onto carbon paste electrode[J]. *Journal of food and drug analysis*, 2015, 23(3): 463-471.
- [44] FARAHI A, LAHRICH S, ACHAK M, et al. Parameters affecting the determination of paraquat at silver rotating electrodes using differential pulse voltammetry[J]. *Analytical chemistry research*, 2014, 1: 16-21.

- [45] FARAH A, ACHAK M, EL GAINI L, et al. Silver particles-modified carbon paste electrodes for differential pulse voltammetric determination of paraquat in ambient water samples[J]. Journal of arab universities for basic and applied sciences, 2016, 19: 37-43.
- [46] DE SOUZA D, MACHADO S A S. Study of the electrochemical behavior and sensitive detection of pesticides using microelectrodes allied to square-wave voltammetry[J]. Electroanalysis, 2006, 18(9): 862-872.
- [47] PARAMALINGGAM T, YUSOFF A R M, QURESHI M S, et al. Determination of paraquat dichloride from water samples using differential pulse cathodic stripping voltammetry[J]. Russian journal of electrochemistry, 2018, 54(12): 1155-1163.
- [48] LOPES I C, DE SOUZA D, MACHADO S A S, et al. Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2007, 388(8): 1907-1914.
- [49] YE X L, GU Y E, WANG C M. Fabrication of the Cu₂O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat[J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2012, 173: 530-539.
- [50] RIBEIRO J A, CARREIRA C A, LEE H J, et al. Voltammetric determination of paraquat at DNA-gold nanoparticle composite electrodes[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(27): 7892-7896.
- [51] NIU L M, LIU F, WANG W, et al. Electrochemical behavior of paraquat on a highly ordered biosensor based on an unmodified DNA-3D gold nanoparticle composite and its application[J]. Electrochimica acta, 2015, 153: 190-199.
- [52] GEVAERD A, DE OLIVEIRA P R, MANGRICH A S, et al. Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 62: 123-129.
- [53] EL MADANI M, HARIR M, ZRINEH A, et al. Photodegradation of imazethapyr herbicide by using slurry and supported TiO₂: Efficiency comparison[J]. Arabian journal of chemistry, 2015, 8(2): 181-185.
- [54] SANTOS M S F, ALVER A, MADEIRA L M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent[J]. Chemical engineering journal, 2011, 175: 279-290.
- [55] ZHANG Q, QU D H, WANG Q C, et al. Dual-mode controlled self-assembly of TiO₂ nanoparticles through a cucurbit[8]uril-enhanced radical cation dimerization interaction[J]. Angewandte chemie-international edition, 2015, 54(52): 15789-15793.
- [56] KHAN M M, ADIL S F, AL-MAYOUF A. Metal oxides as photocatalysts[J]. Journal of Saudi chemical society, 2015, 19(5): 462-464.
- [57] KHAN M M, ANSARI S A, PRADHAN D, et al. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(3): 637-644.
- [58] KHAN M M, ANSARI S A, ANSARI M O, et al. Biogenic fabrication of Au@CeO₂ nanocomposite with enhanced visible light activity[J]. Journal of physical chemistry C, 2014, 118(18): 9477-9484.
- [59] SOROLLA M G, DALIDA M L, KHEMTHONG P, et al. Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light[J]. Journal of environmental sciences, 2012, 24(6): 1125-1132.
- [60] KIM C S, SHIN J W, AN S H, et al. Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped TiO₂/SiO₂ visible light photocatalysts[J]. Chemical engineering journal, 2012, 204/205/206: 40-47.
- [61] BADLI N A, ALI R, WAN ABU BAKAR W A, et al. Role of heterojunction ZrTiO₄/ZrTi₂O₆/TiO₂ photocatalyst towards the degradation of paraquat dichloride and optimization study by Box-Behnken design[J]. Arabian journal of chemistry, 2017, 10(7): 935-943.
- [62] LIU Y, FAN Q, WANG J L. Zn-Fe-CNTs catalytic *in situ* generation of H₂O₂ for Fenton-like degradation of sulfamethoxazole[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 342: 166-176.
- [63] ZHANG X, WANG Q, ZOU L H, et al. Facile fabrication of titanium dioxide/fullerene nanocomposite and its enhanced visible photocatalytic activity[J]. Journal of colloid and interface science, 2016, 466: 56-61.
- [64] ANIRUDHAN T S, DEEPA J R. Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photocatalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 490: 343-356.
- [65] SHARMA A, LEE B K. Rapid photo-degradation of 2-chlorophenol under visible light irradiation using cobalt oxide-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite from aqueous media[J]. Journal of environmental management, 2016, 165: 1-10.
- [66] KUMAR A, KUMAR A, SHARMA G, et al. Sustainable nano-hybrids of magnetic biochar supported g-C₃N₄/FeVO₄ for solar powered degradation of noxious pollutants- Synergism of adsorption, photocatalysis & photo-ozonation[J]. Journal of cleaner production, 2017, 165: 431-451.
- [67] GUO J B, LEE J C, WANG W X, et al. Visible-photo catalytic performance and screening of sulfide-loaded g-C₃N₄ composites in an aqueous reaction[J]. Catalysis communications, 2017, 100: 223-226.
- [68] KUMAR A, KUMAR A, SHARMA G, et al. Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment[J]. Chemical engineering journal, 2018, 334: 462-478.
- [69] HUANG H W, WANG J J, DONG F, et al. Highly efficient Bi₂O₂CO₃ single-crystal lamellas with dominantly exposed {001} facets[J]. Crystal growth & design, 2015, 15(2): 534-537.
- [70] MADHUSUDAN P, RAN J R, ZHANG J, et al. Novel urea assisted hydrothermal synthesis of hierarchical BiVO₄/Bi₂O₂CO₃ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2011, 110: 286-295.
- [71] HE H Y, LU J. Highly photocatalytic activities of magnetically separable reduced graphene oxide-CoFe₂O₄ hybrid nanostructures in dye photodegradation[J]. Separation and purification technology, 2017, 172: 374-381.
- [72] KUMAR A, KUMAR A, SHARMA G, et al. Biochar-templated g-C₃N₄/Bi₂O₂CO₃/CoFe₂O₄ nano-assembly for visible and solar assisted photodegradation of paraquat, nitrophenol reduction and CO₂ conversion[J]. Chemical engineering journal, 2018, 339: 393-410.
- [73] CHOI J S, HEE K L, KEE I L, et al. Aqueous fraction of cucumber plant extract detoxifies paraquat phytotoxicity as a superoxide scavenger[J]. Journal of food processing and preservation, 2017, 41(1): e12864-e12868.
- [74] 任百祥, 范晶莹, 高镜婷. 超声-Fenton 氧化降解百草枯废水的研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2016, 37(3): 120-124.
- [75] AOUADA F A, PAN Z L, ORTOS W J, et al. Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels[J]. Journal of applied polymer science, 2009, 114(4): 2139-2148.
- [76] HUANG C F, TU C W, LEE R H, et al. Study of various diameter and functionality of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers on paraquat adsorptions[J]. Polymer degradation and stability, 2019, 161: 206-212.
- [77] LEITE M P, DOS REIS L G T, ROBAINA N F, et al. Adsorption of paraquat from aqueous medium by Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using dodecylsulfate as counter ion[J]. Chemical engineering journal, 2013, 215/216: 691-698.
- [78] 张永成, 姜银松, 王占青. 不同吸附剂对百草枯中毒大鼠血浆浓度的影响[J]. 中国实用医刊, 2016, 43(19): 45-47, 128.
- [79] 盐城工学院. 一种百草枯磁性吸附剂及其制备方法: CN201610266521.0[P]. 2016-09-07.