

γ -辐照对敌草隆的降解过程及毒性变化分析

张继彪¹, 郑正^{1*}, 叶林¹, 申荣艳¹, 赵永富^{1,2}, 蒋丽娟¹, 冯建芳¹

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 江苏省农业科学院原子能研究所, 南京 210014)

摘要: 采用 γ -辐照技术降解水中敌草隆, 考察了辐照降解敌草隆的过程以及通过 Ames 实验和发光细菌实验考察了敌草隆溶液降解前后的毒性变化. 结果表明, $\cdot\text{OH}$ 自由基、 $\cdot\text{H}$ 自由基和 e_{aq}^- 自由基对辐照降解水中敌草隆贡献大小依次为: $\cdot\text{OH} > \text{e}_{\text{aq}}^- > \cdot\text{H}$; $\cdot\text{OH}$ 自由基、 e_{aq}^- 自由基和 $\cdot\text{H}$ 自由基在辐照降解敌草隆过程中量子效率的比例为: 3:1:2. e_{aq}^- 自由基、 $\cdot\text{H}$ 自由基和敌草隆及降解产物主要发生脱氯反应和加成反应. 随辐照时间的增加, 致突变性先增加然后减少; 在考察的辐照时间里, 敌草隆水溶液辐照前后没有表现出移码型致突变性; 但是在辐照时间为 22.2 min 时, 表现出碱基置换型致突变性. 随着辐照时间的延长, 敌草隆溶液对发光细菌的急性生物毒性先减小然后增加, 敌草隆降解后生成了急性毒性更强的物质.

关键词: γ -辐照; 敌草隆; 降解过程; 毒性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1369-07

Diuron Degradation Process and Change of Toxicity by γ -irradiation

ZHANG Ji-biao¹, ZHENG Zheng¹, YE Lin¹, SHEN Rong-yan¹, ZHAO Yong-fu^{1,2}, JIANG Li-juan¹, FENG Jian-fang¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Institute of Atomic Energy, Jiangsu Academy of Agriculture Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The radiation-induced degradation process of diuron and change of toxicity by γ -irradiation were investigated. The contribution to diuron degradation by the radicals is in the order of: $\cdot\text{OH} > \text{e}_{\text{aq}}^- > \cdot\text{H}$. The quantum efficiency ratios of $\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- and $\cdot\text{H}$ for the degradation of diuron are calculated as 3:1:2. e_{aq}^- and $\cdot\text{H}$ could reduce diuron and its degradation product by loss of the chlorine atoms and the addition reaction. Both the shift and alkaline substitute mutations firstly increase and then decrease with the increase of irradiation time. But, the sample only shows mutagenic potential in Ames assay (TA100 strain) when 22.2 min is selected as the irradiation time. The acute toxicity firstly decreases and then increases with the increase of irradiation time and the more toxic substances are produced.

Key words: γ -irradiation; diuron; degradation process; toxicity

敌草隆作为一种广泛应用的苯基脲类除草剂, 其对环境的污染尤其是对水体的污染, 越来越受到人们的高度重视^[1,2]. 加拿大环保部门、美国环保局已将敌草隆列为需要监测的除草剂之一, 欧盟也将其列入了优先控制污染物名单^[3].

已有研究指出^[4,5], 活性炭布对敌草隆表现出良好的吸附效果, 但是由于该项技术的经济性限制了广泛应用. 电化学法可以完全矿化敌草隆同时也没有发现电极表面的钝化现象, 是一种具有应用前景的方法^[6]. 同时, 光催化法对于敌草隆可以实现 100% 的脱氯以及 90% 的矿化, 但是在降解过程中可能导致更毒副产物的生成^[7~14]. 近年来, 太阳光-芬顿法、激光分解以及脉冲辐解方法也被用来降解敌草隆, 表现出良好的去除效果^[15,16]. 微生物法对敌草隆表现出一定的降解效果, 但是降解速度较慢, 效率较低^[17~19].

γ -辐照技术在环境的应用越来越广泛, 其产生的 γ -射线在很短的时间内可以与水发生反应, 产生

大量的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 e_{aq}^- 等自由基^[20~22]. 其中 $\cdot\text{OH}$ 自由基可以进攻卤代有机物, 导致卤代有机物的降解; e_{aq}^- 具有较强的脱卤功能, 导致卤代有机物发生脱卤反应; 而 $\cdot\text{H}$ 自由基则可以与不饱和的卤代有机物反应, 生成 H 加成物^[23~25]. 已有实验结果表明^[26], γ -辐照技术对敌草隆表现出良好的降解效果, 但是实际降解过程中各种自由基所起的作用及其量子效率比例还有待于进一步研究, 以其确定起主要作用的自由基, 进而强化其产率, 降低处理成本. 同时, 敌草隆经 γ -辐照降解后的中间产物和末端产物可能对水生态环境中的各级生物造成急性、慢性或遗传毒性, 引起水生态系统中生物种群结构和数量的改变, 为此考察辐照前后毒性的变化尤为必要. 本研究将通过环境检测中常用的 TA98 和 TA100 菌株来检测敌

收稿日期: 2007-05-25; 修订日期: 2007-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(10475040); 上海同济高廷耀环保科技发展基金会项目

作者简介: 张继彪(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为微污染水高级处理技术, E-mail: zhangjb33@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zzheng@nju.edu.cn

草隆溶液辐照前后致突变性的变化,同时采用发光细菌的生物毒性测试方法来考察敌草隆溶液辐照前后急性毒性的变化^[27,28]。

本研究将通过研究 γ -辐照对敌草隆降解过程,确定自由基在敌草隆辐照降解过程中所起的作用以及敌草隆溶液辐照前后毒性的变化,以期辐照技术在微污染水体净化中的实际应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

⁶⁰Co辐照源(江苏省农业科学研究院原子能研究所,源强度为 18.5×10^{15} Bq);高效液相色谱仪(HPLC, Agilent-1200);液相色谱-质谱仪(LC-MS)(ThermoQuestLCQ Duo, USA);生物毒性测试仪(DXY-2型,中国科学院南京土壤研究所)。敌草隆购于Sigma-Aldrich公司;异丙醇和叔丁醇为分析纯级;甲醇为HPLC级;明亮发光杆菌T3小种(*Photobacterium phosphorem* T₃)冻干粉由中国科学院南京土壤研究所提供。

1.2 实验方法

初始浓度为 0.08 mmol/L的敌草隆溶液以及添加异丙醇和叔丁醇后的溶液,分别分装于 50 mL 的玻璃瓶内,每瓶内装 25 mL,然后向溶液中充入氮气,密封。样品放于离辐照源一定距离的位置进行辐照,辐照剂量率为 27 Gy/min,每样 3 个平行。样品吸收的辐照剂量采用重铬酸银剂量计跟踪测定。

1.3 分析方法

采用 HPLC 分析敌草隆的浓度,检测器为紫外分光光度计,流动相为甲醇/高纯水 = 70/30(体积比);流速 1.0 mL/min;柱温 30℃;检测波长 254 nm。

降解产物分析:采用 LC-MS 技术分析加入异丙醇和叔丁醇的敌草隆溶液经 γ -辐照前后的变化,离子源为 ESI,扫描范围 m/z 为 50 ~ 500,喷雾电压为 5 000 V,干燥温度为 275℃,干燥气流速为 18 arb,通过正离子流图来分析降解产物。

致突变性实验:取空白样品进行 Ames 实验。按照 Ames 平板掺入法,每皿加入 10 μ L 辐照前后的样品,同时设溶剂对照,各样品作 3 个平行皿。考虑到实验误差,一般当 MR 值 ≥ 2 (突变率 = 样品回变数/自发回变数),则可确认待测样品可能具有致突变作用。

急性毒性实验:取空白样品进行发光细菌急性毒性实验。取辐照前后的样品 0.2 mL,加入 2 mL 3% NaCl 溶液中并调节 pH 值进行发光细菌毒性测定,每个样品设 3 个平行。发光细菌毒性实验方法参照

文献[27,28]。发光抑制率计算公式如下所示:

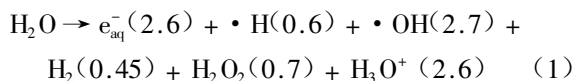
发光抑制率(%) =

$$\frac{\text{加入毒物前发光度} - \text{加入毒物后发光度}}{\text{加入毒物前发光度}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 辐照降解敌草隆的过程分析

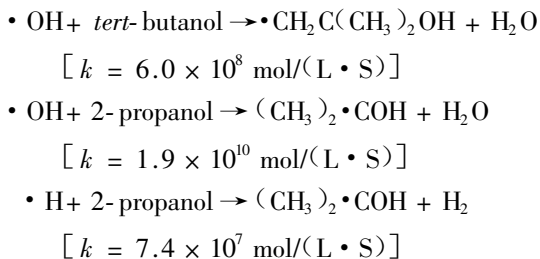
当 γ -射线与水分子发生反应的 10^{-7} s 内,会产生大量的自由基,如式(1)所示。括号内的数值表示每吸收 100 eV 的能量时,水中产生的各种自由基的数量^[21,22]。



式中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 e_{aq}^- 都是高活性物质,能迅速与水体中的污染物反应,将其降解。由此可知,辐照降解敌草隆的过程主要是由 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 引起的。

图 1 是 γ -辐照降解敌草隆的浓度变化曲线。由图 1 可见,随着辐照时间的增加,敌草隆的浓度逐渐减小并且减小的速率逐渐降低。辐照时间为 7.4 min 时,敌草隆的降解率仅为 58.5%;而辐照时间为 29.6 min 时,敌草隆的降解率就达到了 99%。由 $\ln(c_0/c)-t$ (辐照时间)曲线可见,线性拟合参数 R 为 0.988 9,辐照降解敌草隆过程可以用一级动力学来描述。

为了考察何种自由基在降解过程中起主要作用,在初始浓度为 0.08 mmol/L 的敌草隆溶液中分别加入 60 mmol/L 的叔丁醇和异丙醇。叔丁醇是 $\cdot\text{OH}$ 自由基的主要消除剂;而异丙醇则是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基的主要消除剂,反应如下^[22,29]:



由于 $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}$ 是钝性自由基^[30],当加入叔丁醇消除剂时,主要是 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 自由基在起作用;而加入异丙醇消除剂时,主要是 e_{aq}^- 自由基在起作用。图 2 是加入自由基消除剂叔丁醇和异丙醇后,敌草隆浓度随辐照时间的变化曲线。

由图 2 可知,无论是否加入自由基消除剂,随着辐照时间的增加,敌草隆的浓度均降低;加入自由基消除剂后,在相同的辐照时间下,空白样品中敌草隆

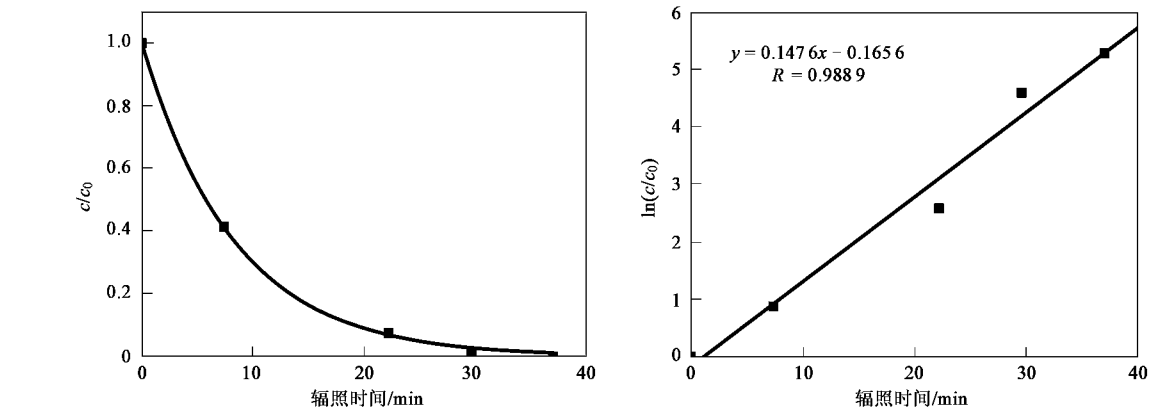


图 1 γ -辐照降解敌草隆的浓度变化曲线
Fig.1 Change of diuron concentration by γ -irradiation

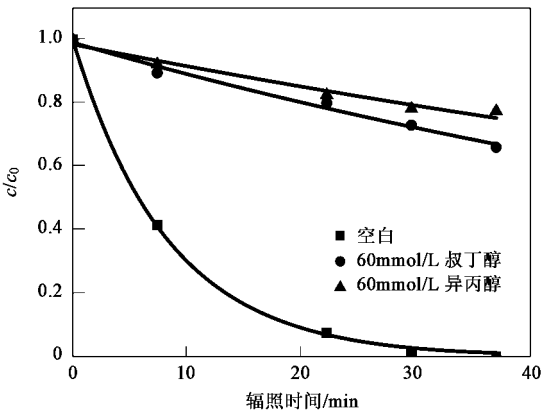


图 2 加入叔丁醇和异丙醇后敌草隆浓度随 γ -辐照时间的变化曲线
Fig.2 Change of diuron concentration by γ -irradiation when *tert*-butanol and 2-propanol were added

的降解率依次高于加入叔丁醇, 异丙醇的样品. 辐照时间为 37 min 时, 没有加入消除剂的样品中敌草隆降解率达到了 100%; 而加入叔丁醇和异丙醇的样品, 敌草隆的降解率分别只有 34.01% 和 22.57%. 通过线性拟合分析, 空白样的降解速率常数 k_{Blank} , 添加叔丁醇样品的降解速率常数 $k_{\text{叔丁醇}}$ 以及添加异丙醇样品的降解速率常数 $k_{\text{异丙醇}}$ 如下所示:

$$\begin{aligned}k_{\text{Blank}} &= 0.1476 \text{ min}^{-1} \\k_{\text{叔丁醇}} &= 0.0106 \text{ min}^{-1} \\k_{\text{异丙醇}} &= 0.0071 \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

因此, $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 对敌草隆的降解速率常数 $k_{\cdot\text{OH}}$ 、 $k_{\text{e}_{\text{aq}}^-}$ 和 $k_{\cdot\text{H}}$ 比率为:

$$\begin{aligned}k_{\cdot\text{OH}} : k_{\text{e}_{\text{aq}}^-} : k_{\cdot\text{H}} &= (k_{\text{Blank}} - k_{\text{叔丁醇}}) : k_{\text{异丙醇}} : (k_{\text{叔丁醇}} - k_{\text{异丙醇}}) \\&= 0.1370 : 0.0071 : 0.0035 = 39 : 2 : 1\end{aligned}$$

由此可知, $\cdot\text{OH}$ 在辐照降解敌草隆过程中起最主要作用, e_{aq}^- 次之, $\cdot\text{H}$ 起的作用最小. 在辐照降解敌草隆过程中, $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 量子效率 $\eta_{\cdot\text{OH}}$ 、 $\eta_{\text{e}_{\text{aq}}^-}$ 和 $\eta_{\cdot\text{H}}$ 的比率可以通过如下计算获得:

$$\begin{aligned}\eta_{\cdot\text{OH}} : \eta_{\text{e}_{\text{aq}}^-} : \eta_{\cdot\text{H}} &= \frac{\Delta c_{\cdot\text{OH}} V}{n_{\cdot\text{OH}}} : \frac{\Delta c_{\text{e}_{\text{aq}}^-} V}{n_{\text{e}_{\text{aq}}^-}} : \frac{\Delta c_{\cdot\text{H}} V}{n_{\cdot\text{H}}} \\&= \frac{\Delta c_{\cdot\text{OH}}}{c_{\cdot\text{OH}}} : \frac{\Delta c_{\text{e}_{\text{aq}}^-}}{G_{\text{e}_{\text{aq}}^-}} : \frac{\Delta c_{\cdot\text{H}}}{c_{\cdot\text{H}}} \\&= \frac{\eta_{\text{空白}} - \eta_{\text{叔丁醇}}}{G_{\cdot\text{OH}}} : \frac{\eta_{\text{异丙醇}}}{G_{\text{e}_{\text{aq}}^-}} : \frac{\eta_{\text{叔丁醇}} - \eta_{\text{异丙醇}}}{G_{\cdot\text{H}}} \\&= \frac{100 - 34.01}{2.7} : \frac{22.57}{2.6} : \frac{34.01 - 22.57}{0.6} = 3 : 1 : 2\end{aligned}$$

式中, Δc 是经 37 min 辐照后, 敌草隆浓度的减少量; V 是被辐照样品的体积; n 是在辐照过程中产生的活性自由基数目; $\eta_{\text{空白}}$ 、 $\eta_{\text{叔丁醇}}$ 和 $\eta_{\text{异丙醇}}$ 分别是经 37 min 辐照后, 敌草隆的降解率; $G_{\cdot\text{OH}}$ 、 $G_{\text{e}_{\text{aq}}^-}$ 和 $G_{\cdot\text{H}}$ 分别为每吸收 100 eV 的能量时, 水中产生的各种自由基的数量.

2.2 $\cdot\text{H}$ 和 e_{aq}^- 在 γ -辐照降解敌草隆过程中作用分析

图 3 是空白样品以及加入叔丁醇、异丙醇的敌草隆样品经 γ -辐照前后 HPLC 谱图. 由图 3 可得, B-2、B-3、B-4、C-2、C-3、C-4 和 D-2 均为敌草隆经辐照降解后的产物. 对于 D-2(保留时间为 3.97 min)降解产物, 只有在加入异丙醇, γ -辐照后的敌草隆样品中其含量随着辐照时间的延长, 不断增加, 其峰面积变化曲线如图 4 所示. 而在加入叔丁醇的样品中, 经 γ -辐照后检测到 D-2, 但是其峰面积均小于 5; 空白样品经辐照后, 在保留时间 3.97 min 处没有出峰.

由 2.1 分析可知, 异丙醇是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基的主要消除剂, 即加入异丙醇的样品在 γ -辐照过程

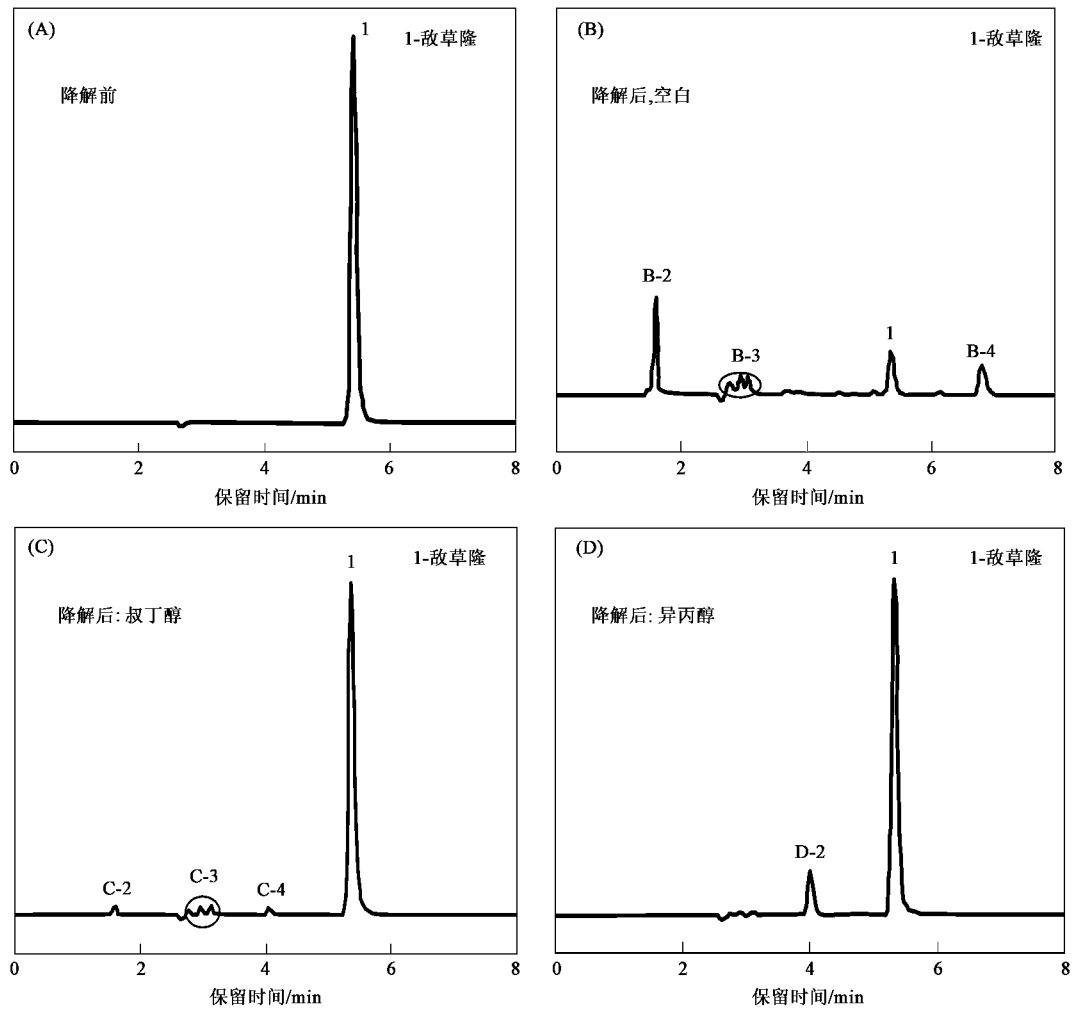


图 3 空白样品以及加入叔丁醇、异丙醇的敌草隆样品经 γ -辐照前后 HPLC 谱图

Fig.3 HPLC chromatograms of diuron solution before and after γ -irradiation when *tert*-butanol and 2-propanol were added

中,起作用的自由基主要是 e_{aq}^- (标准还原电压为 2.77 V). e_{aq}^- 作为亲核试剂,攻击敌草隆中的多重键,发生脱氯反应;敌草隆脱氯后的生成产物含有 1 个孤对电子,易于 γ -射线辐照水产生的大量 H_3O^+ 发生反应,生成 D-2^[31]. 具体反应如式(2)和(3)所示:

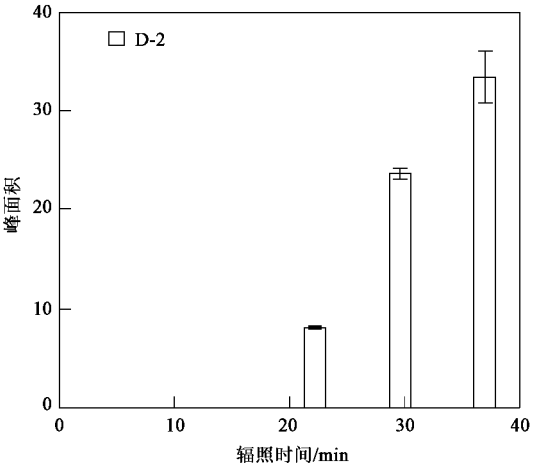
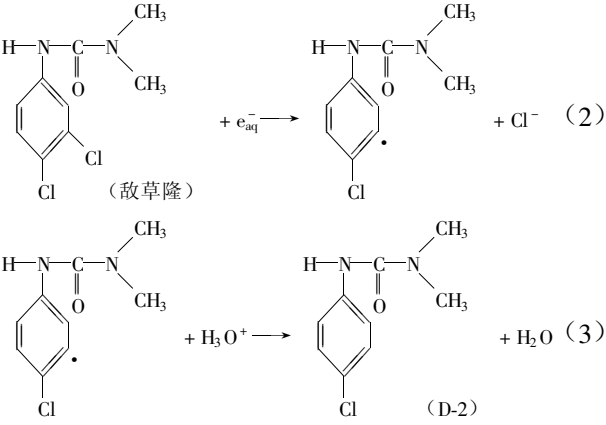
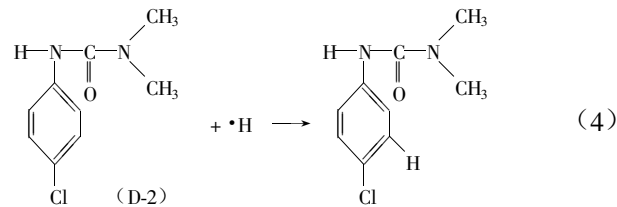


图 4 降解产物 D-2 峰面积随辐照时间的变化曲线

Fig.4 Change of area of D-2 versus irradiation time after γ -irradiation

而加入叔丁醇的敌草隆样品在 γ -辐照过程中,

起作用的自由基主要是 e_{aq}^- 和 $\cdot H$ (标准还原电位为 2.31 V)^[31]. 体系中生成的 D-2 可以与 $\cdot H$ 自由基进一步作用发生加成反应, 使得敌草隆样品中 D-2 浓度降低, 导致在此样品 γ -辐照过程中 D-2 的量很少, 反应如式(4)所示:



由 2.1 分析可得, 辐照降解敌草隆的过程中起主要作用是 $\cdot OH$ 自由基, 空白敌草隆溶液中生成的 D-2 可能和 $\cdot OH$ 自由基发生反应, 生成了其他物质, 故 HPLC 在辐照后的空白样品没有检测到 D-2. 为了验证上述推理过程, 通过 LC-MS, 对辐照前后、加入叔丁醇和异丙醇的敌草隆溶液进行了质谱分析. 分析结果表明, 加入叔丁醇的敌草隆溶液经辐照后没有检测到 D-2; 而加入异丙醇的敌草隆溶液经辐照后明显检测到了 D-2 化合物, 敌草隆和 D-2 质谱图如图 5 所示.

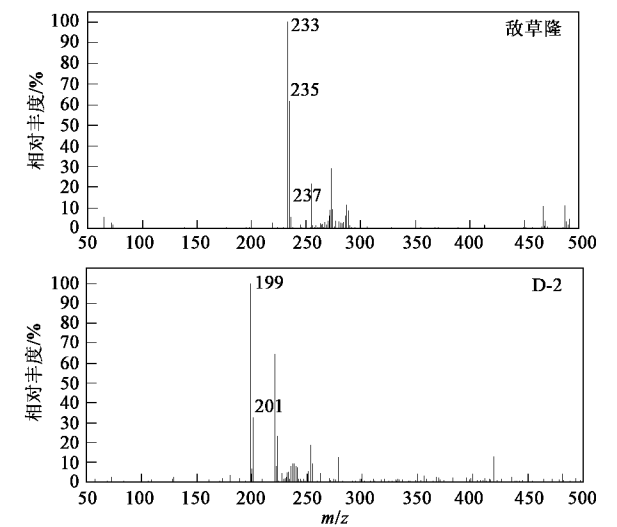


图 5 敌草隆溶液经辐照后敌草隆和 D-2 的质谱图
Fig.5 Mass spectrums of diuron and D-2 after gamma-ray irradiation

由图 5 中敌草隆的质谱图可知, 敌草隆对应的质谱信号 m/z 出现同位素离子峰 233、235、237, 且强度比为 9:6:1; 敌草隆的分子量为 $233 - 1 = 232$ (Cl 原子量以 35 计). 由 D-2 的质谱图可知, 其对应的质谱信号 m/z 出现同位素离子峰 199、201 且强度比为 3:1, 由此可知 D-2 分子中含有 1 个氯原子. 由最强的质谱信号 $m/z = 199$ 可知 D-2 的分子量为 $199 - 1 = 198$. 由 $232 - 35 + 1 = 198$ 可知, D-2 即为敌草隆脱

氯加氢的产物.

2.3 敌草隆溶液辐照前后致突变性的变化

表 1 为敌草隆溶液辐照前后的 Ames 实验结果. 从表 1 中可以看出, 敌草隆溶液在辐照前未表现出致突变性. 随着辐照时间的增加, 移码型致突变物质和碱基对置换型致突变物质的量均是先增加后减少, 敌草隆溶液致突变性趋势表现为先增强后减弱; 在考察的辐照时间里, 敌草隆溶液没有表现出移码型致突变性; 但是在辐照时间为 22.2 min 时, 敌草隆溶液表现出碱基对置换型致突变性.

表 1 敌草隆溶液辐照前后 Ames 实验结果

Table 1 Ames experimental results of diuron by γ -irradiation			
组别	辐照时间/min	TA98	TA100
待测物	0	17.5 ± 0.5	23.5 ± 13.5
	7.4	21.3 ± 7.4	27.0 ± 4.3
	22.2	15.3 ± 3.3	80.0 ± 9.0
	29.6	18.0 ± 3.3	33.3 ± 3.4
	37.0	12.3 ± 2.0	23.0 ± 1.4
自发回变	—	11.7 ± 2.9	18.0 ± 3.0
DMSO	—	9.0 ± 2.9	49.3 ± 9.0

本研究对 γ -辐照处理后的空白敌草隆溶液进行了 LC-MS 分析, 其负离子流图的变化如图 6 所示.

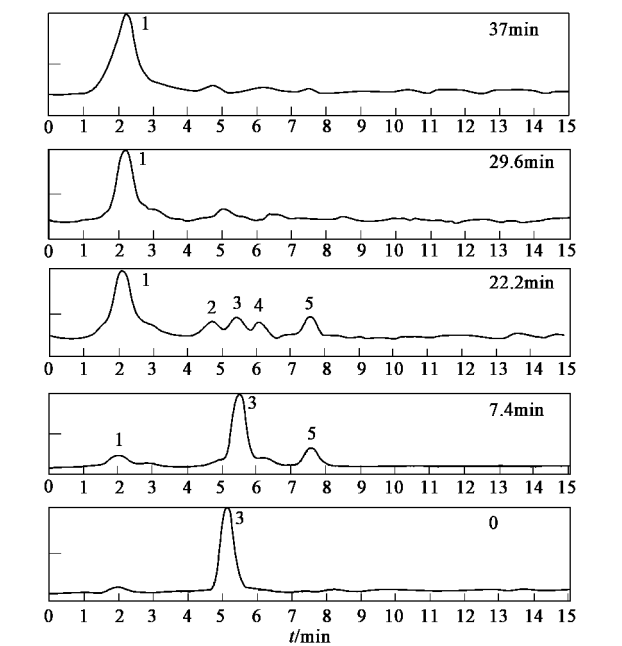


图 6 敌草隆经辐照后负离子流图的变化
Fig.6 LC-MS analysis data for decomposition products of diuron after γ -irradiation

通过质谱分析, 峰 2、3 和 5 对应的物质结构式如图 7 所示, 峰 1 和 4 对应物质的分子量分别为 180 (分子或离子中不含氯) 和 203 (分子或离子中含有 2

个氯),但是没有解析出结果.

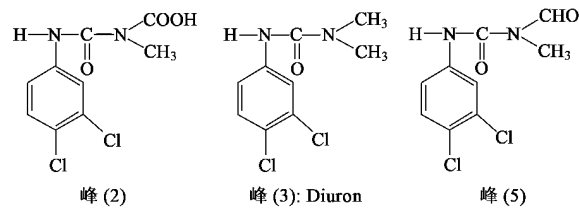


图 7 峰 2、3 和 5 对应的物质结构示意图

Fig.7 Structures of the substances associated with peak 2, 3 and 5

由图 6 可知,随着辐照时间的增加,敌草隆的相对丰度逐渐减小而有机物 1(对应于峰 1)的相对丰度逐渐增加;有机物 2、4 和 5(分别对应于峰 2、4 和 5)的相对丰度先是随辐照时间的增加而增大,22.2 min 以后随辐照时间的增加而减小.由表 1 可得,敌草隆及其降解产物的综合致突变性随着辐照时间的增加,先增加后减少.在辐照时间为 22.2 min 时,敌草隆溶液表现出碱基对置换型致突变性.

2.4 敌草隆溶液辐照前后对发光细菌急性生物毒性的变化

图 8 是敌草隆对发光细菌急性生物毒性随辐照时间的变化曲线.由图 8 可知,敌草隆样品在辐照前,对发光细菌的发光抑制率达到了 65%;随着辐照时间的增加,敌草隆样品的急性生物毒性先减小后增加.在 22.2 min 的辐照时间内,随着辐照时间的增加,样品发光抑制率逐渐减小;辐照时间为 22.2 min 时,样品的发光抑制率仅为 9.4%.随后,随着辐照时间的增加,样品的发光抑制率又逐渐增加,辐照时间为 37 min 时,发光抑制率增加至 57%.

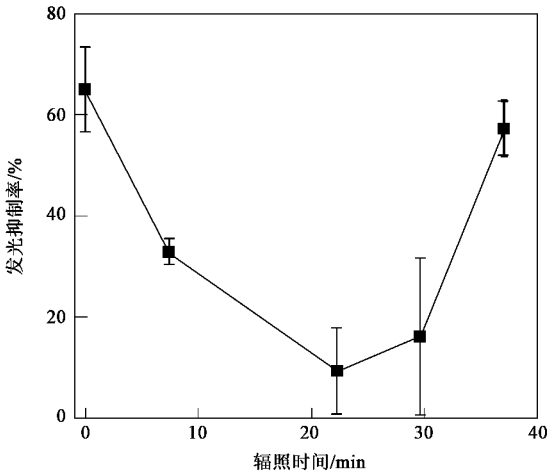


图 8 敌草隆对发光细菌急性毒性随辐照时间的变化曲线

Fig.8 Acute toxicity of diuron to *Photobacterium phosphoreum* T₃ versus irradiation time by γ -irradiation

敌草隆水溶液经 37 min 辐照后,其中氯离子浓度为 4.59 mg/L.由此可知,敌草隆及其降解产物中氯离子脱除了 82%.一般地,伴随着脱氯过程的发生,体系的毒性下降^[32,33].在 22.2 min 的辐照时间里,随着辐照时间的增加,水体中氯离子含量逐渐增加,体系的毒性下降;同时由图 6 可知在此时间段内,随着辐照时间的增加,敌草隆的相对丰度逐渐减小而有机物 1、2、4 和 5 的相对丰度增加,其综合急性毒性呈减小趋势;辐照时间 22.2 min 以后,随着辐照时间的增加,敌草隆的相对丰度以及有机物 2、4 和 5 的相对丰度逐渐减小,但是分子量为 180 的有机物 1 的相对丰度逐渐增加(见图 6),其综合急性毒性呈增加趋势,由此可知有机物 1 具有较强的急性生物毒性.

3 结论

(1)在辐照降解敌草隆过程中, $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 自由基对该过程贡献大小依次为: $\cdot\text{OH} > e_{\text{aq}}^- > \cdot\text{H}$;并且, $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 自由基量子效率的比例为:3:1:2. e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 和敌草隆及降解产物主要发生脱氯反应和加成反应.

(2)随辐照时间的增加,移码型致突变性物质和碱基对置换型致突变物质的量均是先增加后减少.但是,在辐照降解过程中,敌草隆溶液辐照前后没有表现出移码型致突变性;但是在辐照时间为 22.2 min 时,表现出碱基对置换型致突变性.随着辐照时间的增加,敌草隆样品对发光细菌的急性生物毒性先减小后增加,敌草隆降解后生成了急性生物毒性更强的物质.

参考文献:

[1] 马立新,陈吉平,郭荣波,等.农药保棉磷、敌草隆、莠去津和扑草净在土壤中不可逆吸附研究[J].精细化工,2004,21(6): 456-460.

[2] Chiron S, Fernández A A, Rodríguez A, et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art[J]. Water Research, 2000, 34(2): 366-377.

[3] Malato S, Blanco J, Cáceres J, et al. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy[J]. Catalysis Today, 2002, 76: 209-220.

[4] Ayranci E, Hoda N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth[J]. Chemosphere, 2005, 60(11): 1600-1607.

[5] Gerard M C, Barthelemy J P, Copin A. Influence of ozonation of humic and fulvic acids on diuron adsorption on activated carbon[J]. Ozone-Science and Engineering, 2003, 25(5): 399-407.

- [6] Polcaro A M, Mascia M, Palmas S, *et al.* Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, **49**(4): 649-656.
- [7] Klongdee J, Petchkroh W, Phuempoonsathaporn K, *et al.* Activity of nanosized titania synthesized from thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide for the photocatalytic degradation of diuron[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, **6**(3-4): 290-295.
- [8] Malato S, Caceres J, Fernandez-Alba A R, *et al.* Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(11): 2516-2524.
- [9] Djebbar K, Sehili T, Mazellier P, *et al.* Phototransformation of diuron in aqueous solution by UV irradiation in the absence and in the presence of H_2O_2 [J]. *Environmental Technology*, 2003, **24**(4): 479-489.
- [10] Macounova K, Krysova H, Ludvik J, *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2003, **156**(1-3): 273-282.
- [11] Okamura H. Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and diuron released from a commercial antifouling paint[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(1): 43-50.
- [12] Paterlini W C, Nogueira R F P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2, 4-D[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(8): 1107-1116.
- [13] Mestankova H, Mailhot G, Krysa J, *et al.* Homogeneous (Fe(III)) and heterogeneous (TiO₂) photocatalytic systems for pollutant removal from the aquatic compartment: comparison and complementarity[J]. *Water Science and Technology*, 2004, **49**(4): 165-170.
- [14] Amine-Khodja A, Boulkamh A, Boule P. Photochemical behaviour of phenylurea herbicides [J]. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2004, **3**(2): 145-156.
- [15] Nogueira R F P, Silva M R A, Trovo A G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds[J]. *Solar Energy*, 2005, **79**(4): 384-392.
- [16] Canle M, Rodriguez S, Vazquez L F R, *et al.* First stages of photodegradation of the urea herbicides Fenuron, Monuron and Diuron[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, **565**: 133-139.
- [17] Turnbull G A, Cullington J E, Walker A, *et al.* Identification and characterisation of a diuron-degrading bacterium[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2001, **33**(6): 472-476.
- [18] El-Deeb B A, Soltan S M, Ali A M, *et al.* Detoxication of the herbicide diuron by *Pseudomonas* sp. [J]. *Folia Microbiologica*, 2000, **45**(3): 211-216.
- [19] Khadrani A, Seigle-Murandi F, Steiman R, *et al.* Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(13): 3041-3050.
- [20] 周瑞敏, 唐述祥. 降低粘胶生产中废弃物的新工艺: 纤维素的辐射降解[J]. *环境科学*, 2002, **23**(增刊): 118-120.
- [21] Cooper W J, Nickelsen M G, Meacham D E, *et al.* High energy electron beam irradiation: an advanced oxidation process for the treatment of aqueous based organic hazardous wastes [J]. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 1992, **27**(1): 69-95.
- [22] 吴明红, 包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [23] 王淑惠, 于勇, 潘循哲, 等. 瞬态吸收光谱技术研究 4-氯酚水相降解的微观反应[J]. *环境化学*, 2001, **20**(2): 160-167.
- [24] 董文博, 王淑惠, 姚思德, 等. 水相中 $\cdot OH$, $\cdot H$ 和 e_{aq}^- 与 2-氯酚反应机理研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002, **23**(10): 1896-1900.
- [25] 朱杰, 张仁熙, 潘循哲, 等. 水相中溴苯与 $\cdot OH$ 自由基、 $\cdot H$ 原子及水合电子 e_{aq}^- 的反应机理[J]. *环境科学*, 2002, **23**(增刊): 69-72.
- [26] Zhang J, Zheng Z, Zhao T, *et al.* Radiation-induced reduction of diuron by gamma-ray irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**: 465-472.
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [28] 肖琳, 杨柳燕, 尹大强, 等. 环境微生物实验技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [29] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/O^{\cdot -}$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 1988, **17**: 513-886.
- [30] Liu S Y, Chen Y P, Yu H Q, *et al.* Kinetics and mechanisms of radiation-induced degradation of acetochlor[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**: 13-19.
- [31] 刘东元, 吕恭序, 陈文琇. 辐射化学实验方法[M]. 北京: 原子能出版社, 1992.
- [32] 胡劲召, 陈少瑾, 吴双桃, 等. 零价铁对土壤中 4-氯苯酚还原脱氯研究[J]. *生态环境*, 2005, **14**(3): 349-352.
- [33] 吴德礼, 马鲁铭. 催化还原技术处理水溶液中氯代有机物的实验研究[J]. *工业水处理*, 2005, **25**(1): 21-24.