

水源水中典型除草剂禾大壮与莠灭净突发污染的应急处理

陈蓓蓓¹, 高乃云^{1*}, 刘成¹, 姚娟娟¹, 尚亚波², 秦祖群²

(1. 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092; 2. 镇江市自来水公司, 镇江 212001)

摘要: 针对被典型除草剂禾大壮与莠灭净污染原水的应急处理工艺进行了研究. 结果表明, 活性炭吸附和预氯化是有效去除禾大壮和莠灭净的 2 种措施. 拟二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温线模型可分别较好地描述粉末活性炭对原水中禾大壮和莠灭净的吸附过程和吸附平衡. 40 mg/L 的粉末活性炭可将浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的禾大壮或莠灭净污染完全去除, 粉末活性炭的最佳投加位置是混凝前 20 min, 颗粒活性炭柱(高 20 cm)对 2 种农药的去除效果都较为显著, 可以作为粉末活性炭的有效补充. 保证一定的安全系数. 有效氯投加量为 2.5 mg/L 时虽然也可将 2 种农药氧化去除, 但生成的产物及其毒性有待于进一步研究. 粉末活性炭与 1 mg/L 的 KMnO_4 预氧化联用并没有提高禾大壮和莠灭净的去除效果, 粉末活性炭与 1.5 mg/L 的 Cl_2 联用的去除效果与二者投加顺序有关. 当浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 左右的禾大壮与莠灭净同时污染原水时, 粉末活性炭的投加量增至 50 mg/L 可将它们完全去除, Cl_2 的用量提高至 3 mg/L 可将它们全部氧化.

关键词: 水源水; 突发污染; 禾大壮; 莠灭净; 活性炭; 预氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2493-08

Emergent Treatment of Source Water Contaminated by Representative Herbicide Molinate and Ametryn

CHEN Bei-bei¹, GAO Nai-yun¹, LIU Cheng¹, YAO Juan-juan¹, SHANG Ya-bo², QIN Zu-qun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Zhenjiang Water Company, Zhenjiang 212001, China)

Abstract: Emergent treatment of source water polluted by representative herbicide molinate and ametryn was researched. The results indicate that activated carbon adsorption and prechlorination could achieve high efficiencies to remove the herbicides. The pseudo second-order adsorption kinetic model and Freundlich adsorption isotherm model can be used to describe the adsorption process and the adsorption equilibrium of molinate and ametryn adsorbed by powdered activated carbon (PAC) in raw water respectively. Either molinate or ametryn of about 200 $\mu\text{g/L}$ in water could be completely removed by 40 mg/L PAC. The best PAC adding point was 20 min before coagulation. The two herbicides were easily removed by granular activated carbon (GAC) column (20 cm high) which can be the available supplement of PAC treatment to strengthen safety. The Cl_2 dosage of 2.5 mg/L could oxidize the two herbicides completely, but the chlorination products as well as their toxicity need further study. PAC adsorption combined with 1 mg/L KMnO_4 preoxidation didn't improve the removal efficiencies of molinate and ametryn. The effect of PAC adsorption combined with 1.5 mg/L prechlorination depends on their adding sequence. When source water was simultaneously contaminated by the two herbicides both about 200 $\mu\text{g/L}$, the PAC and Cl_2 dosage have to be increased to 50 mg/L and 3 mg/L respectively, then both herbicides can be removed or oxidized fully.

Key words: source water; emergent pollution; molinate; ametryn; activated carbon; preoxidation

禾大壮(molinate)是一种防治稻田稗草的选择性除草剂, 该农药已在我国许多地区使用多年. 在某些国家, 天然水域内检测到的禾大壮质量浓度高达 100 mg/L^[1~3]. 尽管禾大壮被认为是一种中等毒性化合物, 但禾大壮及其代谢产物对恒温动物是有毒的, 并可能还对其有生殖毒性和神经毒性影响^[4]. 莠灭净(ametryn)属三氮苯类除草剂, 是我国旱地作物上常用的除草剂. Bocquené 等^[5]研究发现莠灭净在马提尼克岛的 Galion 河、Francois 河和 Cacao 河水中均能检出, McMahon 等^[6]研究发现莠灭净可在澳大利亚的 Mary 河中检出. 禾大壮和莠灭净的主要物化性

质见表 1.

城市给水厂担负向城市管网按要求的水量和水质供应饮用水的任务. 传统上, 给水厂工艺系统都是按常规情况设计的. 对于水源污染轻微的或较早期建设的水厂, 以常规除浊工艺为主, 这也是我国多数水厂的现状. 然而, 面对水源水质的污染, 常规饮用

收稿日期: 2007-09-07; 修订日期: 2007-12-22

基金项目: 江苏省科技厅社会发展计划项目(BS006039); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130, 2004AA649410)

作者简介: 陈蓓蓓(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理技术, E-mail: chenbeibei2001@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn

水处理工艺已力不从心.国内外的试验研究和实际生产结果表明,受污染水源水经常规的混凝、沉淀及过滤工艺只能去除水中有机物的 20% ~ 30%.Ormad 等^[7]研究表明,当混凝剂硫酸铝投加量为 10 ~ 40 mg/L(以 Al 计)时,常规工艺对 551 ng/L 的禾大壮去除率仅为 15%,对 500 ng/L 的莠灭净去除率为 15% ~ 25%.

近年来,水体突发污染的事故频频出现,农药类物质的污染是不可忽视的一大方面.为了能够防患于未然,以便在事故发生时采取合理的措施去除污染提高饮用水的安全性,研究其去除性能尤为必要.本实验选取这 2 种典型除草剂对农药类物质的突发污染进行研究,实验中污染浓度均设定在 200 μg/L 左右.

表 1 禾大壮与莠灭净的主要物化性质^[8,9]

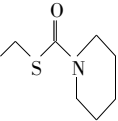
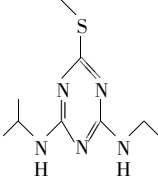
名称	结构式	分子式	相对分子质量	水中溶解度/mg•L ⁻¹	lg K _{ow}
禾大壮		C ₉ H ₁₇ NOS	187.3	800 ~ 912	2.88
莠灭净		C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227.3	200	2.82

表 2 实验水物化性质

Table 2 Physicochemical characteristics of experimental water				
水温 /℃	浑浊度 /NTU	pH	高锰酸盐指数 /mg•L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
9 ~ 12	30 ~ 48	7.19 ~ 7.54	1.6 ~ 2.75	0.042 ~ 0.058

1.3 实验方法

本实验模拟水厂从取水到混凝沉淀的水力条件,首先取水样 500 mL,投加一定浓度的 PAC 或预氧化剂,以 300 r/min快速搅拌 20 min 后,投加混凝剂聚合硫酸铁 10 mg/L,快速混合 1.5 min,搅拌强度为 300 r/min.一级混凝转速 80 r/min,时间为 6 min;二级混凝转速为 40 r/min,时间为 9 min;最后静沉 30 min.

沉淀水用双层滤纸过滤后,取适量进入液相色谱仪进行分析.禾大壮测定的色谱条件为:流动相乙腈:水 = 80:20;流动相流速 0.8 mL/min;检测波长 225 nm;进样量 10 μL;分析时间 6 min(禾大壮出峰时间 5.14 min).莠灭净测定的色谱条件为:流动相

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

TA6-2 程控混凝实验搅拌机(武汉恒岭科技有限公司),500 mL 烧杯若干,小滤柱(长 50 cm,直径 3 cm).莠灭净,禾大壮,上海国药集团生产的粉末活性炭(分析纯),山西新华活性炭厂生产的颗粒活性炭 ZJ15.高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT),采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm × 4.6 mm i.d.)测定莠灭净与禾大壮.

1.2 研究对象的性质和原水水质

禾大壮与莠灭净这 2 种农药的主要物化性质见表 1.实验采用长江镇江段原水为本底水,其水质见表 2.

乙腈:水 = 60:40;流动相流速 0.8 mL/min;检测波长 240 nm;进样量 10 μL;分析时间 7.5 min(莠灭净出峰时间 6.26 min).

2 结果与分析

2.1 粉末活性炭(PAC)

2.1.1 粉末活性炭对禾大壮与莠灭净的吸附速率和吸附等温线

为了确定实验中 PAC 对 2 种农药吸附平衡所需要的时间和吸附容量,以原水为本底水分别用禾大壮与莠灭净配水,得到原水中禾大壮与莠灭净的吸附速率曲线(图 1)与吸附等温线(图 2).

如图 1 所示,PAC 对禾大壮和莠灭净的吸附量均随投炭量的增加而降低,当 PAC 投量为 20 mg/L 和 30 mg/L 时,吸附 1 h 后就基本达到平衡,快速吸附阶段是在前 20 min,PAC 投量是 10 mg/L 时,吸附 2 h 后还没有达到平衡,快速吸附阶段大约是前 30 min.禾大壮和莠灭净在与原水充分混合 20 min 后均

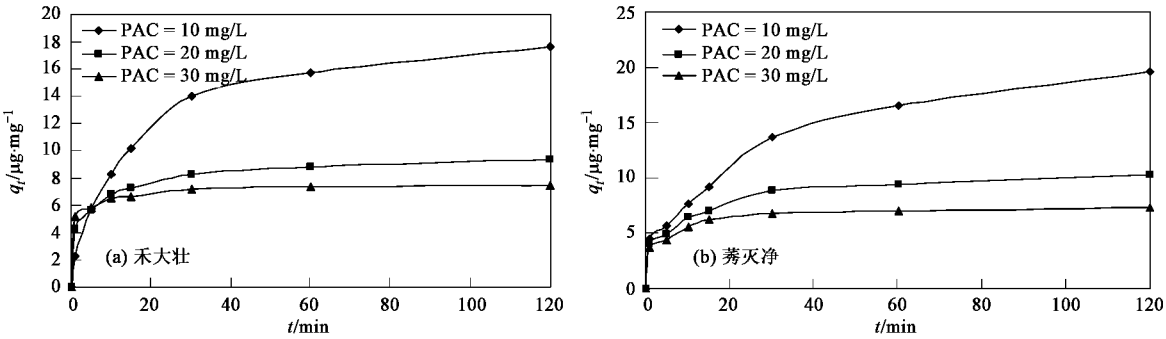
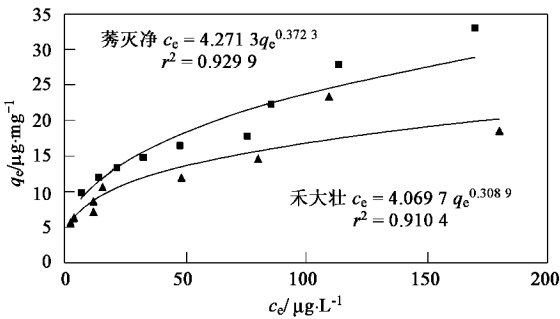


图 1 不同 PAC 投量下禾大壮和莠灭净的吸附曲线

Fig.1 Adsorption curves of molinate and ametryn at different PAC dosage



实线为 Freundlich 吸附等温线的拟合

图 2 PAC 对禾大壮与莠灭净吸附平衡数据

Fig.2 Equilibrium data showing adsorption onto PAC of molinate and ametryn

可达到 70% ~ 80% 的吸附容量。

分别对上述吸附速率曲线进行拟一级动力学模型和拟二级动力学模型的拟合。吸附动力学和吸附等温线模型如下：

拟一级动力学模型

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

拟二级动力学模型

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

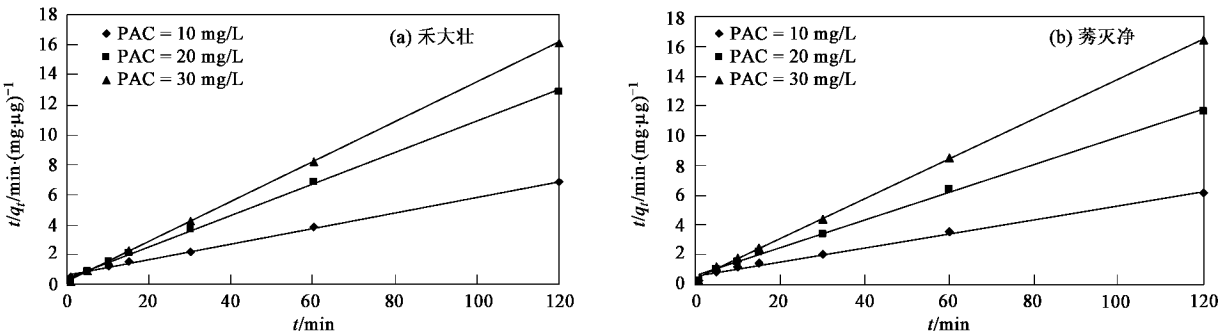


图 3 不同 PAC 投量下禾大壮和莠灭净吸附速率拟二级动力学拟合曲线

Fig.3 Pseudo second-order adsorption kinetics curves of molinate and ametryn at different PAC dosage

Freundlich 吸附等温线模型

$$q_e = K c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡时的固相浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$; q_t 为 t 时刻的固相浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$; k_1 为拟一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级动力学模型的速率常数, $\text{mg}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})$; c_e 为平衡浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$); K 、 n 为常数, K 主要与吸附容量有关, n 与吸附强度有关。

由图 3 和表 3 可见,对于禾大壮与莠灭净来说,拟二级反应动力学模型比拟一级反应动力学模型有更好的相关性,拟二级动力学模型可以很好地描述禾大壮与莠灭净的整个吸附过程,说明活性炭对它们的吸附也是以化学吸附为主^[10]。禾大壮与莠灭净的吸附动力学速率常数 k_1 、 k_2 均随活性炭投量的增加而增大,这表明活性炭投量越大,禾大壮与莠灭净被吸附的速度越快。 q_e 均随活性炭投量的增加而减小,因活性炭投量增加而使禾大壮与莠灭净的平衡浓度减小,所以对应的 q_e 也减小,这与下文所述吸附等温线所描述的情况一致。

如图 2 所示,在相同平衡浓度下,PAC 对莠灭净的吸附容量略大于对禾大壮的吸附容量,表 3 中也

反应出不同 PAC 投量下,活性炭对莠灭净的吸附容量较大,这是因为莠灭净在水中的溶解度比禾大壮低,虽然 K_{ow} 也比禾大壮略低,但还是较容易被活性炭吸附的^[11].

表 3 不同 PAC 投量下禾大壮与莠灭净的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for molinate and ametryn at different PAC dosage							
物质	PAC 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e/\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	$k_1\times 10^2/\text{min}^{-1}$	r^2	$q_e/\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	$k_2\times 10^3/\text{mg}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	r^2
禾大壮	10	16.687 8	6.73	0.977 1	19.193 86	4.54	0.997 4
	20	8.065 0	36.70	0.560 9	9.532 888	28.641	0.999 0
	30	6.832 6	138.39	0.573 2	7.513 148	99.081	0.999 9
莠灭净	10	18.465 5	5.09	0.906 1	21.276 6	3.88	0.991 0
	20	9.361 2	13.19	0.674 7	10.706 64	15.939	0.997 1
	30	6.308 1	69.01	0.510 8	7.440 476	48.4	0.999 6

2.1.2 PAC 的投加位置和投加量

实际生产中,PAC 投加点的选择至关重要.在取水口处投加,炭水混合接触时间充分,但与混凝竞争从而增加 PAC 的吸附和使用量;在快速混合前或絮凝过程中投加,有可能存在絮凝体对 PAC 的包裹作用.因此,PAC 最优投加点的原则应是 与混凝竞争降至最低程度、被絮凝体包裹少和足够的炭水接触时间^[12].

由图 4 可以看出,对初始浓度均为 195 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的禾大壮与莠灭净,去除效果最好的活性炭投加位置是混凝前 20 min,PAC 投加量为 40 mg/L 时可分别将

二者全部去除,去除效果最差的投加位置是快速混合阶段.原因可以解释为,当活性炭与原水充分混 20 min 后已完成了 80%左右的吸附容量,混凝后被絮体包裹所受的影响就较小了.而活性炭在快速混合阶段与混凝剂一起投加,一方面受混凝剂的干扰影响污染物的吸附速率,另一方面因为接触时间过短而难以达到吸附平衡,再者,可被混凝去除的有机物会与污染物竞争吸附^[13].在二级絮凝阶段投加 PAC 时,此时水中已形成细小矾花减少了被包裹的可能性,其效果仅次于混凝前 20 min 投加.

2.2 粉末活性炭与颗粒活性炭(GAC)联用

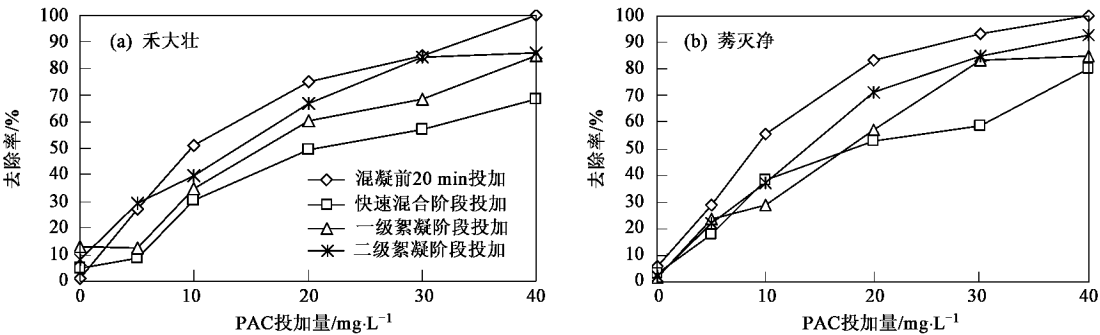


图 4 PAC 投加位置对禾大壮和莠灭净去除率的影响
Fig.4 Influence of PAC adding point on molinate and ametryn removal efficiency

后续工艺若采用颗粒活性炭柱进行吸附去除可保证余量安全,加强对污染物的去除效果,本实验采用 GAC 柱的高度为 20 cm,滤速控制在 8 m/h 左右.当禾大壮与莠灭净的初始浓度分别为 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 195 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,20 cm 的颗粒活性炭层可以作为粉末活性炭的有效补充进一步去除莠灭净与禾大壮.如图 5 所示,20 mg/L 的 PAC 投加量和 GAC 柱联用就足以保证污染全部去除了.因此,GAC 层的存在不仅可以减少 PAC 的投加量节约成本,也可降低由于 PAC 投量较大而带来的混凝沉淀除浊的负担.

若禾大壮与莠灭净发生同时污染,在二者浓度

分别是 173 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 177 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,采用 PAC 与 GAC 联用的方法进行去除.结果表明,虽然相同 PAC 投量下去除 2 种物质比单独去除一种物质的效率有所下降,但粉末活性炭同时去除禾大壮和莠灭净的效果基本相同,见图 6.这是由于禾大壮与莠灭净的分子量分别是 187.3 和 227.3,按照文献[14]中提出的有机物分子量与分子平均直径的关系为 $d = M^{1/3}$,式中分子直径 d 单位为 0.1 nm, M 为克分子量,计算出分子量 100 ~ 1 000 的有机物直径为 0.6 ~ 1.3 nm.按照活性炭微孔直径最大为 4 nm 考虑,可吸附的分子量直径大约是活性炭孔道直径的 1/10 ~ 1/2,则活

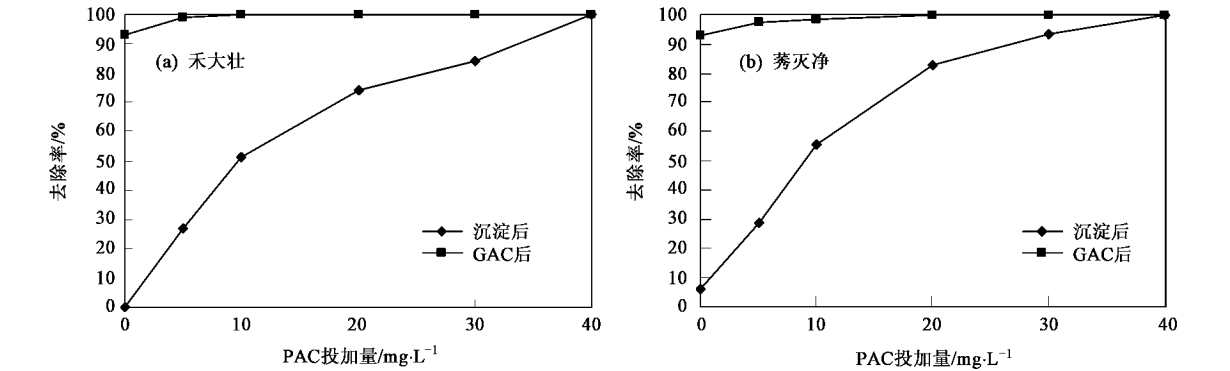


图 5 GAC 与 PAC 联用对禾大壮和莠灭净的去除效果

Fig.5 The removal efficiency of molinate and ametryn by PAC combined with GAC

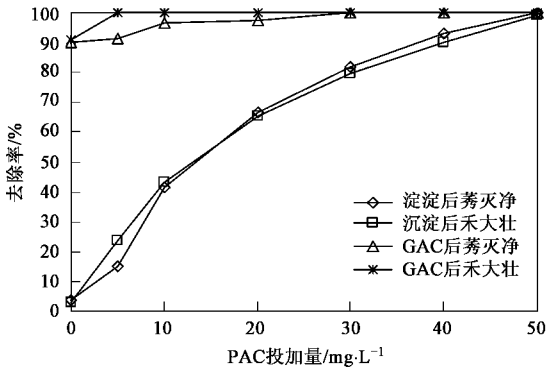


图 6 PAC 与 GAC 联用去除混合污染

Fig.6 Removal of mixing pollution by PAC combined with GAC

性炭微孔能吸附的分子量直径为 0.4~2 nm.因此禾

大壮与莠灭净均会被活性炭的微孔所吸附,二者会竞争微孔上的吸附位.通过 GAC 柱以后,禾大壮与莠灭净的去除率有大幅上升,均可被有效去除.

2.3 预氧化

分别采用 KMnO_4 和 Cl_2 对初始浓度分别是 $200\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $209\text{ }\mu\text{g/L}$ 的禾大壮与莠灭净进行预氧化,由图 7 可见, KMnO_4 不能氧化禾大壮与莠灭净,而 Cl_2 却可以把二者都氧化去除.从 KMnO_4 与 Cl_2 的氧化还原点位来看,在中性条件下, KMnO_4 的氧化还原电位是 0.588 V , Cl_2 的氧化还原电位是 1.36 V , Cl_2 的氧化性显然比 KMnO_4 强,所以 Cl_2 能氧化这 2 种农药而 KMnO_4 却不能.另一个方面也说明了禾大壮与莠灭净是易于被氧化的有机物.

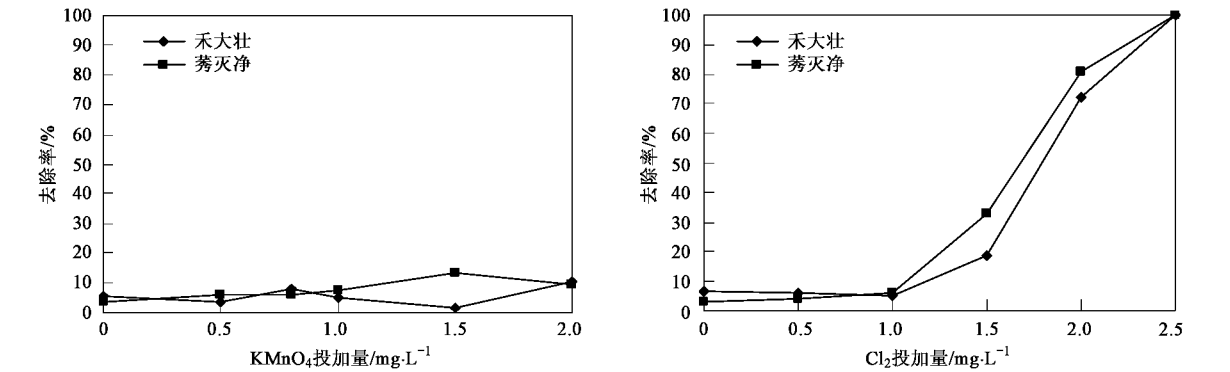


图 7 KMnO_4 预氧化和预氯化对禾大壮与莠灭净的去除率

Fig.7 Removal efficiency of molinate and ametryn by KMnO_4 preoxidation and chlorination

禾大壮能被水处理中采用的氯化工艺氧化成它的亚砷^[15],见图 8.然而 Jewell 等^[16]研究表明禾大壮亚砷要比禾大壮对小鼠睾丸的毒性更大,那么禾大壮亚砷可能对人体也有潜在的毒性.禾大壮氯化后

有无其他产物,它们的毒性如何还有待于进一步研究.

Lopez 等^[17]研究表明在 20°C , $\text{pH} = 7$,反应时间为 48 h ,莠灭净/次氯酸钠配比为 0.05 和 0.05×10^{-2}

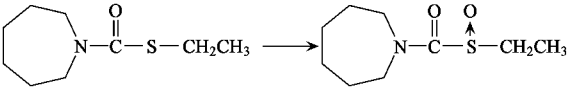


图 8 禾大壮的氯化产物
Fig.8 Chlorination product of molinate

的条件下,莠灭净与次氯酸钠连续反应形成 4 种衍生物:亚砷、砷、磺酸酯及其水解产物,见图 9.这几种产物的毒性可能并不亚于莠灭净本身,需要进

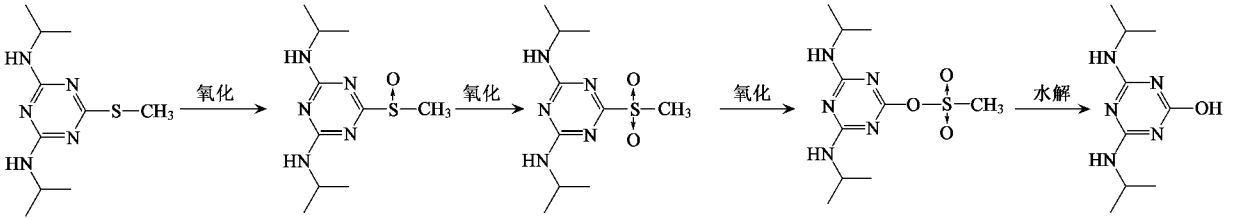


图 9 莠灭净的氯化产物
Fig.9 Chlorination product of ametryn

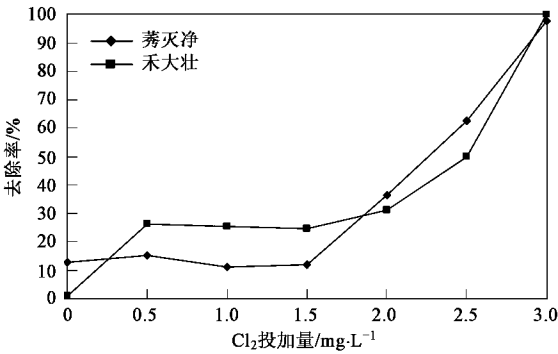
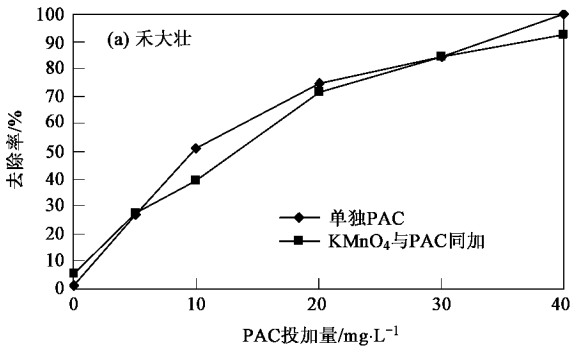


图 10 预氯化去除混合污染
Fig.10 Removal of mixing pollution by prechlorination

2.4 预氧化与粉末活性炭组合

2.4.1 KMnO₄ 与 PAC 联用



一步研究.

禾大壮与莠灭净结构具有相似性,二者均易于被氯化,氯化反应都是把它们氧化成亚砷或砷等产物,而并不能将它们降解,因此氯化工艺对于处理禾大壮与莠灭净来说可能并不理想.

预氯化也可同时去除禾大壮与莠灭净,当它们初始浓度分别是 173 μg/L和 208 μg/L时,3 mg/L的 Cl₂ 即可将 2 种物质全部氧化去除.由图 10 可见,Cl₂ 对二者的氧化顺序并无先后之分,几乎是同步进行的.

KMnO₄ 与 PAC 联用可能会对某些有机物的去除有协同作用,对禾大壮与莠灭净而言,似乎不存在这种作用.1 mg/L的 KMnO₄ 与各浓度的 PAC 同时在混凝前 20 min 投加的去除效果见图 11.可以理解为因 KMnO₄ 并不能氧化禾大壮与莠灭净,而与原水中其它有还原作用的物质和 PAC 反应^[18],生成的 MnO₂ 并不能有效吸附污染物,同时由于 PAC 的消耗也降低了对污染物的去除率.

2.4.2 预氯化与 PAC 联用

因 Cl₂ 不仅可以与禾大壮和莠灭净反应,而且与 PAC 同时投加也会氧化 PAC 的表面基团^[19].本实验通过变换投加顺序以确定二者相互影响的程度与最佳的投加方式,前者在混凝前 20 min 投加,后者与混凝剂一同投加,同时投加的位置均在混凝前 20

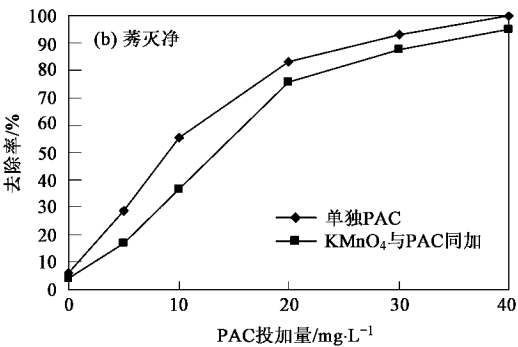
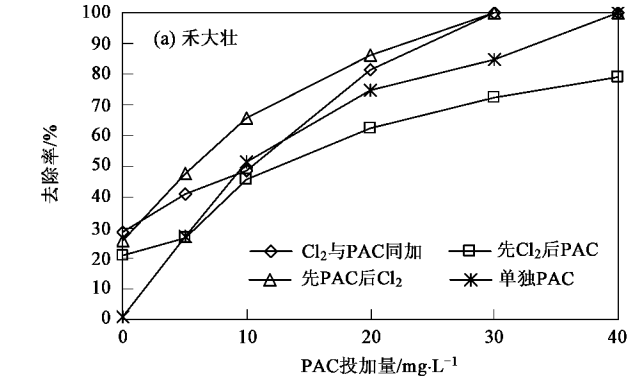


图 11 KMnO₄ 和 PAC 联用与 PAC 去除禾大壮和莠灭净效果对比
Fig.11 Comparison of ametryn and molinate removal efficiencies between PAC combined with KMnO₄ and PAC

min.当Cl₂投加量为1.5 mg/L时与活性炭共同作用对禾大壮与莠灭净的去除效果如图12所示.对禾大壮来说,先PAC后Cl₂的去除效果最好,其次是Cl₂与PAC同加.原因可能是PAC吸附一定时间后,已去除了大部分禾大壮,剩余的禾大壮再与Cl₂反应,因此效果最好.对莠灭净来说,Cl₂与PAC的3种组合方式对去除莠灭净均不及单独投加PAC时的效



果好.虽然PAC和Cl₂均可去除莠灭净,但是它们的组合工艺并不是互为补充的.对于这2种物质来说,Cl₂与PAC同加的去除效果均居第2位,可能是Cl₂可在PAC表面与污染物发生反应,从而有利于活性炭的吸附.先Cl₂后PAC的效果均最差,原因还是要归咎于活性炭的投加位置不利于对污染物及其产物的吸附.不过加Cl₂后的产物及其在水中的存在状

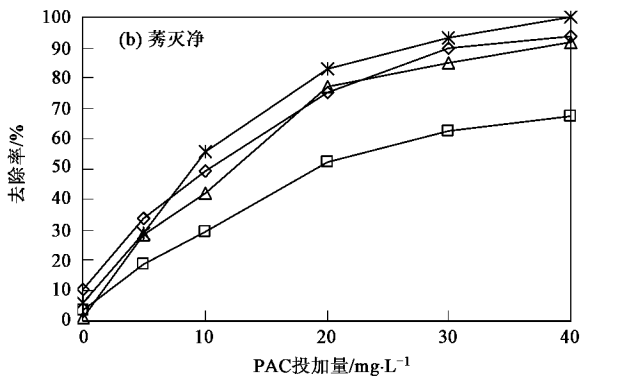


图 12 Cl₂ 与 PAC 投加顺序对禾大壮和莠灭净去除效果影响
Fig. 12 Influence of Cl₂ and PAC adding sequence on molinate and ametryn removal efficiency

况需要进一步研究.

3 结论

(1) 活性炭吸附是有效去除农药类物质禾大壮与莠灭净的处理方法,对于本文所研究的工况,粉末活性炭的最佳投点是混凝前 20 min, 40 mg/L 的粉末活性炭即可将 200 μg/L 左右的禾大壮或莠灭净污染全部去除.颗粒活性炭柱是后续工艺除污染的有效手段,可以保证一定的安全系数.

(2) KMnO₄ 预氧化不能去除禾大壮与莠灭净.而预氯化可将二者氧化去除,当 Cl₂ 的投加量为 2.5 mg/L 时可完全氧化 200 μg/L 左右的污染物,但预氯化后产物的毒性尚不明确.

(3) KMnO₄ 与 PAC 联用的效果不及 PAC 单独使用,Cl₂ 与 PAC 投加顺序的改变也会影响污染物的去除效率.

(4) 当浓度均为 200 μg/L 左右的莠灭净与禾大壮同时污染时,由于二者性质相似,PAC 对它们的吸附和 Cl₂ 对它们的氧化都是同时进行的,只需增加 PAC 或 Cl₂ 的投加量分别至 50 mg/L 和 3 mg/L 即可将它们全部去除.

参考文献:

[1] Mabury S A, Cox J S, Crosby D G. Environmental fate of rice

pesticides in California[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1996, 147: 71-117.
[2] Paune F, Caixach J, Espadaler I, et al. Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC[J]. Water Research, 1998, 32(11): 3313-3324.
[3] Cerejeira M J, Viana P, Batista S, et al. Pesticides in Portuguese surface and ground waters[J]. Water Research, 2003, 37(5): 1055-1063.
[4] Cochran R C, Formoli T A, Pfeifer K F, et al. Characterization of risks associated with the use of molinate[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1997, 25(2): 146-157.
[5] Bocqu  n   G, Franco A. Pesticide contamination of the coastline of Martinique[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 51(5-7): 612-619.
[6] McMahon K, Nash S B, Eaglesham G, et al. Herbicide contamination and the potential impact to seagrass meadows in Hervey Bay, Queensland, Australia[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 51(1-4): 325-334.
[7] Ormad M P, Miguel N, Claver A, et al. Pesticides removal in the process of drinking water production[J]. Chemosphere, 2008, 71(1): 97-106.
[8] Correia P, Boaventura R A R, Reis M A M, et al. Effect of operating parameters on molinate biodegradation[J]. Water Research, 2006, 40(2): 331-340.
[9] Chefetz B, Bilkis Y I, Polubesova T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments[J]. Water Research, 2004, 38(20): 4383-4394.
[10] Wan W S, Kamari N A, Koay Y J, et al. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA

- beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2004, **34** (3): 155-161.
- [11] 王晓东, 赵新华, 张勇. 臭氧-活性炭工艺去除饮用水中典型内分泌干扰物实验研究[J]. *给水排水*, 2006, **32**(4): 10-14.
- [12] 范瑾初. 饮用水处理中粉末活性炭应用研究[J]. *中国给水排水*, 1997, **13**(2): 7-8.
- [13] Najm I N. Evaluation of the use of powdered activated carbon for the control of organic compounds during drinking water treatment[D]. Illinois in America: University of Illinois at Urbanna-Champaign, 1990. 3-5.
- [14] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 53-54.
- [15] Cochran R C, Formoli T A, Pfeifer K F, *et al.* Characterization of risks associated with the use of Molinate[J]. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 1997, **25**(2): 146-157.
- [16] Jewell W T, Hess R A, Miller M G. Testicular toxicity of molinate in the rat: metabolic activation via sulfoxidation[J]. *Toxicology and applied phaearmacology*, 1998, **149**(2): 159-166.
- [17] Lopez A, Mascolo G, Tiravanti G, *et al.* Degradation of herbicides (ametryn and isoproturon) during water disinfection by means of two oxidants (hypochlorite and chlorine dioxide)[J]. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(4): 129-136.
- [18] 姜成春, 马军, 王志军, 等. 高锰酸钾与粉末炭联用处理微污染源水[J]. *中国给水排水*, 2001, **17**(3): 12-15.
- [19] 翟学东, 刘娟昉, 马军. 预氯化/粉末活性炭、高锰酸盐预氧化处理高藻水[J]. *哈尔滨商业大学学报*, 2005, **21**(5): 579-582.