

多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究

刘超, 强志民*, 田芳, 张涛

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 选择有机氯、二硝基苯胺、噻二唑、有机磷、乙酰胺、三嗪、尿嘧啶和氨基甲酸酯等8类26种广泛使用的农药, 系统研究了它们与紫外光(UV_{254} , 平均光强 $10.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)、臭氧($4.1 \sim 6.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和高锰酸钾($15.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)在 $\text{pH } 7.0$, 室温($25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$)条件下30 min的反应活性. 结果表明, 紫外光可有效降解杀螨酯、土菌灵、甲草胺、丁草胺、异丙甲草胺、毒草胺、莠去津、西玛津、涕灭威、灭虫威和杀线威(降解率 $> 95\%$), 其它农药降解率在 $12.9\% \sim 77.7\%$ 之间. 臭氧完全降解地茂散、敌敌畏、除草定、涕灭威、甲萘威、呋喃丹、杀线威和灭虫威; 扑草通和涕灭威砒无降解; 其它农药降解率在 $19.0\% \sim 93.1\%$ 之间. 高锰酸钾完全降解敌敌畏、涕灭威和灭虫威; 有机氯类、噻二唑类、二硝基苯胺类、乙酰胺类、氨基甲酸酯类其它农药无降解; 其它农药降解率在 $16.0\% \sim 88.2\%$ 之间. 如果考虑饮用水处理的常规投加剂量, 那么臭氧有希望去除大部分农药, 高锰酸钾只能去除少数几种农药, 而紫外光可能无法完全去除任何一种农药.

关键词: 农药; 紫外光; 臭氧; 高锰酸钾; 降解; 饮用水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0127-07

Reactivity of Several Classes of Pesticides with UV, Ozone and Permanganate

LIU Chao, QIANG Zhi-min, TIAN Fang, ZHANG Tao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The reactivity of eight classes of 26 extensively used pesticides, namely, organochlorines, thiadiazole, dinitroaniline, acetamides, triazines, uracil and carbamates, with three common disinfectants or oxidants including UV_{254} (average intensity of $10.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), ozone (dosage of $4.1 - 6.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and permanganate (dosage of $15.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) was investigated. The reactions were allowed to proceed for 30 min at $\text{pH } 7.0$ and ambient temperature ($25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$). Results indicate that under the applied experimental conditions, more than 95% of chlorobenzilate, etridiazole, alachlor, butachlor, metolachlor, propachlor, atrazine, simazine, aldicarb, oxamyl and methiocarb could be effectively removed by UV_{254} ; and the removal efficiencies of other pesticides were in a range of 12.9%-77.7%. Ozone could completely degrade chloroneb, dichlorvos, bromacil, aldicarb, carbaryl, carbofuran, oxamyl and methiocarb; prometon and aldicarb sulfone were resistant to ozonation; and the removal efficiencies of other pesticides varied from 19.0% to 93.1%. Permanganate could fully degrade dichlorvos, aldicarb and methiocarb; organochlorines, dinitroaniline, thiadiazole, acetamides and other carbamates were resistant to permanganate oxidation; and the removal efficiencies of other pesticides ranged from 16.0% to 88.2%. If the practical dosage applied in drinking water treatment is considered, it is expected that most of the pesticides will be completely degraded by ozone, a few by permanganate, but probably none by UV_{254} .

Key words: pesticide; UV; ozone; permanganate; degradation; drinking water treatment

当前我国局部河流、湖泊及地下水等饮用水源已经受到农药的微污染^[1~3], 这些有毒、具有潜在致癌效应的农药, 长期暴露会对人体健康造成危害, 因此各国饮用水规范都将农药列入限制指标, 我国于2007年7月1日新实施的生活饮用水卫生标准也增加了20余项农药指标^[4]. 为避免这些有毒物质直接进入市政供水管网危害人体健康, 研究饮用水处理(预处理、原位氧化及消毒)过程中微量农药的转化情况具有重要的现实意义. 由于含氯消毒剂会产生有害的氯代有机及无机副产物, 近年来非氯类氧化方式(紫外光、臭氧和高锰酸钾)日益受到人们的重视.

紫外光因为其杀菌快速、高效和不产生副产物

等优点而有望在饮用水和污水处理中得到广泛的应用^[5]. 目前已有部分农药紫外光降解的研究, 如对莠去津^[6]、呋喃丹^[7]和残杀威^[8]等农药紫外光降解反应速率的测定, 并鉴定了甲草胺^[9]、异丙甲草胺^[10]、丁草胺^[11]的光解副产物. 臭氧在饮用水厂广泛应用作消毒和氧化(例如除嗅、脱色及降解有机物等)^[5], 其氧化机制分为 pH 值中酸性时的直接臭氧分子反应和 pH 值为碱性时的间接 $\cdot\text{OH}$ 反应^[12]. 臭氧与农

收稿日期: 2008-01-18; 修订日期: 2008-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677071); 国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02, 2006BAJ08B10)

作者简介: 刘超(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水消毒及高级氧化技术, E-mail: cnchaoliu@163.com

* 通讯联系人, E-mail: qiangz@cees.ac.cn

药的反应已开展较多的研究,目标农药包括氯丹^[13]、六氯苯^[14]、甲草胺^[13]、异丙甲草胺^[15]、丁草胺^[15]、毒草胺^[15]、莠去津^[13]、西玛津^[13]、涕灭威^[13, 16]、杀线威^[13]、呋喃丹^[7, 13]、残杀威^[16]、甲萘威^[16]和除草定^[17]。高锰酸钾在预处理、混凝、消毒方面取得较好的效果^[18],但与农药反应的研究很少。

本实验系统研究了水源中存在或目前广泛使用的 8 类 26 种农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性,以期得到农药的降解效率,为实际水厂处理时农药的转化研究提供依据。

1 材料与方法

农药标准品来源见表 1。依据种类相同、性质相似和反应产物与母体不相互干扰等原则将多种农药分成多组在室温下($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$)进行降解实验。为模拟实际水厂的 pH 条件,反应溶液用 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液调节至 pH 7.0(紫外光实验中使用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。农药的初始反应浓度依据其溶解度大小在超纯水中配制(表 1)。紫外光降解实验的光源为 1 根 9W 低压汞灯(北京电光源研究所提供),发射 254 nm 的单色光。紫外光的平均光强用莠去津化学感光法测定,其在 pH 7.0,波长 254 nm 紫外光照射下的量子产率为 $0.046 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$,摩尔吸收系数为 $3860 (\text{mol} \cdot \text{L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[19]。本研究中反应溶液体积为 750 mL,以此计算反应器中紫外光的平均强度为 $10.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。臭氧降解实验为序批式实验,臭氧投加量在 $4.1 \sim 6.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(表 1),水溶液中臭氧的浓度用靛蓝法测定。将 250 mL 臭氧水溶液与 250 mL 农药水溶液混匀,定时取样,用 Na_2SO_3 还原剩余臭氧,之后进行农药浓度分析。高锰酸钾降解实验也采用序批式,投加量为 $15.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 Hach DR5000 分光光度计测定农药水溶液中高锰酸钾浓度的变化。反应期间定时取样,剩余高锰酸钾用 Na_2SO_3 还原后,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤反应溶液,然后进行农药浓度分析。使用 GC/MS 分析的样品均用 MTBE 将农药从水溶液中萃取至有机相。

A、B 和 C 组实验中,农药的分析使用 GC/MS (7890A GC/5975C MSD, Agilent),色谱柱为 HP-5MS 柱,其升温程序如下: 60°C 保持 1 min; $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 180°C ,保持 1 min; $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280°C 。其它组实验中,农药的分析使用 Waters 2695 HPLC,检测器为 PAD 996,色谱柱为 Atlantis C18 柱;流动相组成为超纯水和乙腈:初始组成为 90% 水,在 10 min 之内降至 50%,30 min 升至 90%,保持 10 min。

2 结果与分析

2.1 农药的紫外光降解

各类农药的紫外光降解曲线及降解率如图 1 及表 1 所示。图 1a 表明紫外光辐射 30 min 后 6 种有机氯农药有不同程度的降解,其中杀螨酯降解最快,降解率达到 95% 以上,这是由于酯键在紫外光照射下易发生水解^[20]。由于氯代芳香基团不容易被 254 nm 的紫外光激发^[21],该类其它农药降解较慢,降解率为 52.2% ~ 62.2%。对该类农药(用 P 表示)光解反应进行准一级反应拟合:

$$\text{P} + h\nu \xrightarrow{k'} \text{P}_{\text{oxide}} \quad (1)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k't \quad (2)$$

式中, c_0 是农药的初始浓度, c 为反应 t 时间后农药的浓度, k' 是准一级反应速率常数。求得有机氯农药紫外光降解 k' 为:杀螨酯 0.0036 s^{-1} ,其它农药 $\leq 0.0005 \text{ s}^{-1}$,如表 1 所示。

图 1b 表明 10 min 后土菌灵可被紫外光完全降解,氟乐灵、敌敌畏和乐果 30 min 后的降解率分别为 69.2%、20.3% 和 51.8%。土菌灵由于其氯代甲基在紫外光照射下易发生脱氯,导致其快速的光降解。二硝基苯胺类氟乐灵 $k' \leq 0.0005 \text{ s}^{-1}$,噻二唑类土菌灵 k' 为 0.0088 s^{-1} ,有机磷类 $k' \leq 0.0004 \text{ s}^{-1}$ (表 1)。

从图 1c 可看出,30 min 后乙酰胺类农药的降解率均达到 95% 以上。这是由于它们的 $\text{R}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基团中的 Cl 会首先被 $-\text{OH}$ 取代,这一步的反应非常迅速^[11],因此该类农药较易光降解。求出乙酰胺类农药的 k' 在 $0.0028 \sim 0.0037 \text{ s}^{-1}$ 之间(表 1)。

图 1d 表明莠去津和西玛津 20 min 后降解完全,而除草定和扑草通降解较慢。这是因为光降解过程中三嗪环上相连的氯基团极易发生脱氯,此外,光生 $\cdot\text{OH}$ 对氨基相连的烷基有较强的脱烷基作用^[22]。扑草通与莠去津和西玛津相比降解较慢,可能由于三嗪环上未连有易被紫外光解的氯基团。莠去津和西玛津的 k' 分别为 0.0055 、 0.0054 s^{-1} ;而除草定的 k' 为 0.0005 s^{-1} (表 1)。

氨基甲酸酯类农药是一类含有 $\text{RO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ 基团的杀虫剂,其紫外光降解曲线如图 1e 和 1f 所示。结果表明涕灭威和杀线威 5 min 后即降解完全,灭虫威 20 min 后也完全降解。这是由于涕灭威、

表 1 氧化剂降解农药的实验条件和结果

Table 1 Experimental conditions and results of pesticides degradation by oxidants

农药名称(中)	农药名称	来源	$c_0^{1)}$	组	$c_{ozone}^{2)}$	UV 对农药 去除率/%	UV 降解农药的 k' $\times 10^4/s^{-1}$	O ₃ 对农药 去除率/%	KMnO ₄ 对农药 去除率/%
①有机氯类	Organochlorines								
杀螨酯	Chlorobenzilate	a ⁴⁾	5	A	4.3	95.4	36	73.8	0
地茂散	Chloroneb	a	5	A	4.3	57.7	5	100	0
α -氯丹	alpha-Chlordane	a	0.2 ³⁾	A	4.3	62.2	≤ 5	62.2	0
γ -氯丹	gamma-Chlordane	a	0.2 ³⁾	A	4.3	58.8	≤ 5	40.2	0
敌草索	Dacthal	a	1 ³⁾	A	4.3	52.2	≤ 5	61.4	0
六氯苯	Hexachlorbenzene	b ⁵⁾	0.01 ³⁾	A	4.3	57.2	≤ 5	29.6	0
②二硝基苯胺类	Dinitroaniline								
氟乐灵	Trifuralin	c ⁶⁾	0.4 ³⁾	A	4.3	69.2	≤ 5	93.1	0
③噻二唑类	Thiadiazole								
土菌灵	Etridiazole	a	5	A	4.3	99.7	88	39.5	0
④有机磷类	Organophosphates								
敌敌畏	Dichlorvos	c	5	B	5.6	20.3	< 4	99.5	100
乐果	Dimethoate	c	5	B	5.6	51.8	4	58.6	80.1
⑤乙酰胺类	Acetamides								
甲草胺	Alachlor	a	5	C	4.1	96.8	21	27.2	4.5
丁草胺	Butachlor	b	5	C	4.1	99	24	67.8	0
异丙甲草胺	Metolachlor	b	5	C	4.1	99.8	37	25.8	9.9
毒草胺	Propachlor	a	5	C	4.1	100	28	19	3
⑥三嗪类	Triazines								
莠去津	Atrazine	c	5	D	6.2	100	55	41.0	77.8
扑草通	Prometon	a	5	C	4.1	27.9	≤ 5	0	20.2
西玛津	Simazine	a	5	E	6.2	100	54	29.0	54.1
⑦尿嘧啶类	Uracil								
除草定	Bromacil	a	5	E	6.2	59.7	5	100	16.0
⑧氨基甲酸酯类	Carbamates								
涕灭威	Aldicarb	b	5	F	4.7	100	> 85	100	100
涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	b	5	D	6.2	29.1	1	1.6	13.2
涕灭威亚砒	Aldicarb Sulfoxide	b	5	E	6.2	25.7	1	29.4	88.2
甲萘威	Carbaryl	a	5	G	5.1	12.9	1	100	3.1
呋喃丹	Carbofuran	b	5	D	6.2	31.3	3	100	10.9
灭虫威	Methiocarb	b	5	E	6.2	100	> 85	100	100
杀线威	Oxamyl	b	5	G	5.1	100	> 85	100	9.2
残杀威	Propoxur	a	5	F	4.7	77.7	5	89.6	7.3

1) c_0 : 农药初始浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); 2) c_{ozone} : 臭氧初始反应浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 3) 臭氧降解实验时该农药初始浓度减半; 4) Sigma-Aldrich, 美国; 5) Dr. Ehrenstorfer, 德国; 6) 国家标准物质研究中心, 北京

杀线威和灭虫威都含有不饱和的 C—S 键, 易被氧化, 光降解较快^[23], 其 $k' > 0.0085\text{ s}^{-1}$. 其它此类农药的 k' 在 $0.0001 \sim 0.0005\text{ s}^{-1}$ 间(表 1).

2.2 农药的臭氧降解

反应体系中臭氧水溶液初始浓度为 $4.1 \sim 6.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其浓度的衰减曲线(图 2)显示 30 min 后初始浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲萘威和杀线威水溶液中臭氧衰减率达到 85%, 然而其浓度仍不低于 $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 该浓度在饮用水处理氧化剂投加范围以内, 并且本研究中大部分农药的初始浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (少数有机氯农药受溶解度限制, 浓度更低), 因此臭氧含量可维持氧化反应继续进行. 各类

农药的臭氧降解曲线如图 3 所示, 表 1 给出了臭氧对各类农药的去除率.

图 3a 表明臭氧化 30 min 后有机氯农药有部分降解, 地茂散完全降解, 这是由于臭氧易攻击不饱和双键所致. 氯丹和六氯苯与臭氧的直接分子反应速率很慢, 反应速率常数 $< 0.1\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[13, 14]. 臭氧可攻击敌敌畏的含氯双键与氟乐灵的苯胺基团, 图 3b 显示 30 min 后它们降解 90% 以上, 土菌灵和乐果的降解率分别为 39.5% 和 58.6%.

由于乙酰胺类农药芳香环上缺乏臭氧分子可亲电子攻击的活性基团, 因此该类农药与臭氧反应的速率较低, 其二级反应速率常数在 $1.2 \sim 5.3$

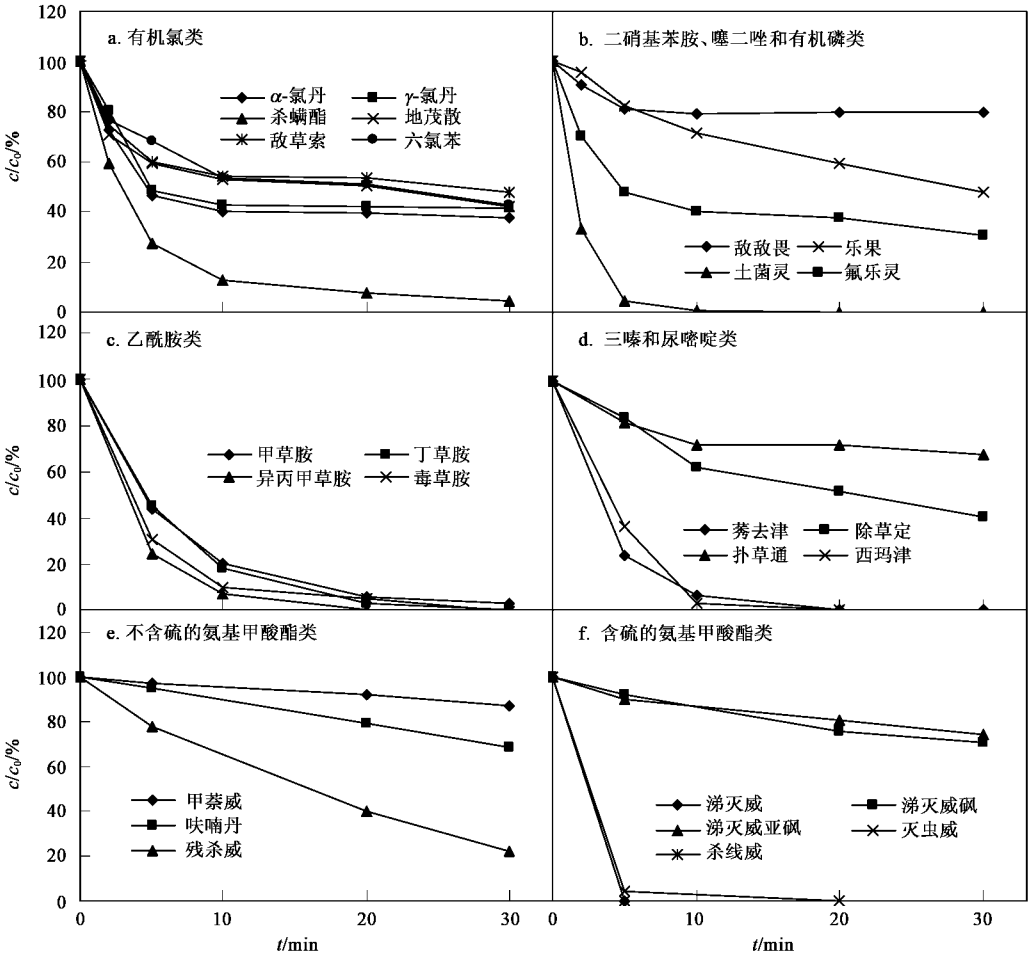


图 1 农药的紫外光降解曲线
Fig.1 Degradation of pesticides with UV₂₅₄

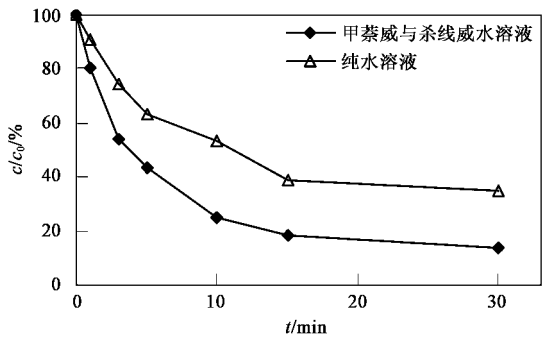


图 2 臭氧在农药水溶液和纯水水中的衰减曲线
Fig.2 Decay of aqueous ozone in the pesticide solution and ultrapure water

$\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 之间^[15]. 三嗪环的稳定性也导致了该类农药的臭氧化速率较低, 其二级反应速率常数在 $4.8\sim 6.0\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 之间^[13]. 图 3c 和 3d 与该结论相符. 然而除草定与臭氧的反应非常迅速, 这是由于 Br 所连双键易遭到臭氧攻击, 导致开环^[17]. 图 3d 中

反应后扑草通的浓度高于初始浓度可能由检测误差所致.

图 3e 和 3f 表明氨基甲酸酯类农药臭氧化过程非常迅速, 在 30 min 后均能基本降解(除了涕灭威的 2 种代谢产物涕灭威亚砷和涕灭威砷). 涕灭威、杀线威和灭虫威都含有 C—S 键, 可被加氧迅速形成亚砷^[16], 亚砷会被继续臭氧化加氧而形成砷, 因此涕灭威亚砷也能被臭氧化. 甲萘威、残杀威和呋喃丹表现出较高的臭氧化速率则是由于臭氧攻击芳香环引起, 而不是攻击 N 基团或酯的水解, 臭氧对涕灭威砷没有明显降解证实了该推断.

2.3 农药的高锰酸钾降解

用分光光度计测得整个反应过程中高锰酸钾浓度无明显衰减, 高锰酸钾含量可维持农药的降解反应. 各类农药的高锰酸钾降解曲线见图 4, 其降解率列于表 1. 图 4 中部分农药的反应后浓度高于其初始浓度是由于仪器分析误差导致.

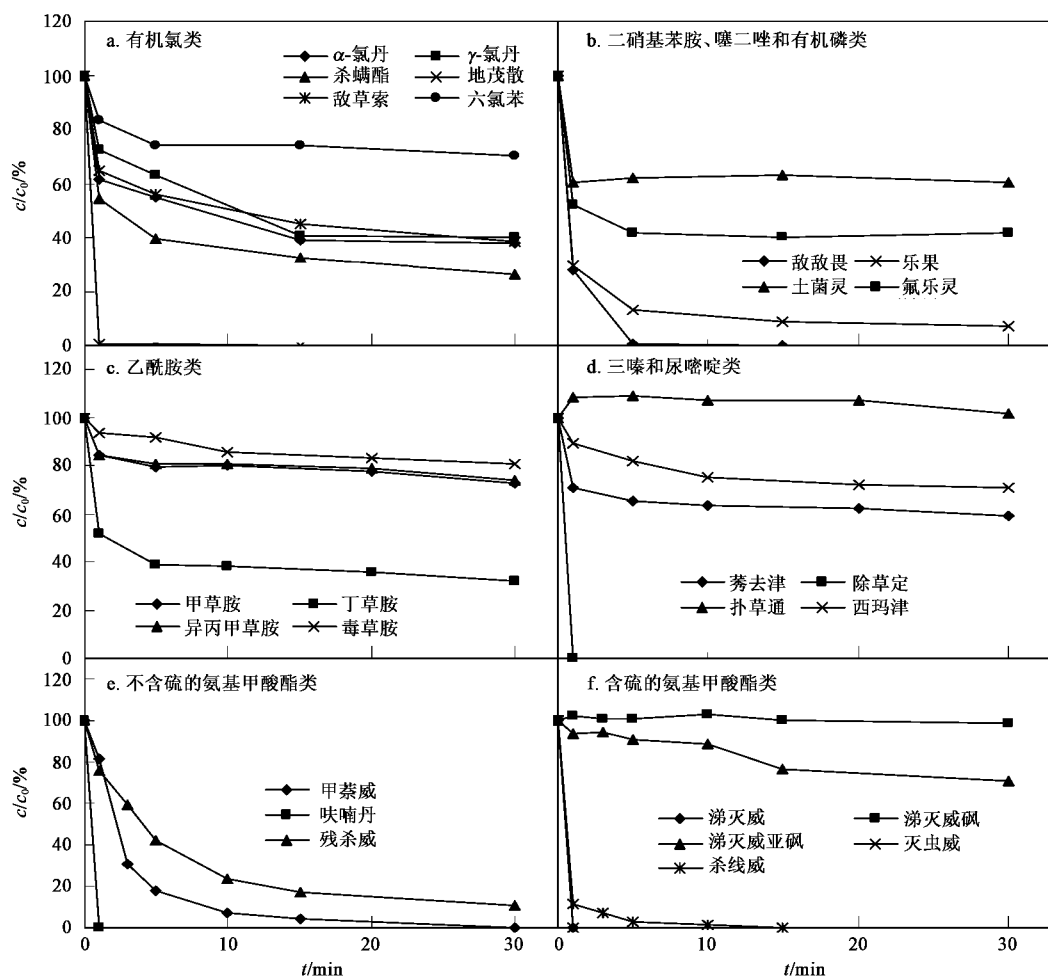


图3 农药的臭氧降解曲线

Fig.3 Degradation of pesticides with ozone

图4a~c表明高锰酸钾氧化30 min后,对有机氯类、二硝基苯胺类、噻二唑类和乙酰胺类农药无明显降解.这是由于这4类农药大多含有高锰酸钾与其反应速率较低的苯环^[24]或其它更难降解的环类.Miltner等^[25]的研究也表明高锰酸钾在饮用水处理过程中对甲草胺没有去除作用.图4b表明高锰酸钾氧化30 min后有机磷农药降解率在80%以上,其中敌敌畏可能由于双键可被高锰酸钾氧化^[26]导致降解,乐果则可能被氧化成氧乐果而被转化.

从图4d可看出高锰酸钾对三嗪类农药有部分的降解作用.这可能是由于三嗪环上N—C容易断裂,脱烷所致.尿嘧啶类除草定因为高锰酸钾对其杂环很难开环,所以降解率很低.

氨基甲酸酯类农药由于其C—S的不同而表现出不同的高锰酸钾降解率(图4e及4f).甲萘威、残杀威和呋喃丹不含该基团,并且高锰酸钾对苯环及氨基甲酸酯键难以降解,所以此3种农药几乎不降

解.高锰酸钾可在涕灭威和灭虫威的S上贡献1个O,而生成亚砷,这步反应非常迅速,因此其1 min内降解完全.同样依据该机制,涕灭威亚砷也可继续氧化生成砷,故其30 min内降解率达到88.2%.杀线威可能由于C—S键上的C连接不饱和键,导致其难以接受O形成亚砷,使其降解率很低.

3 讨论

饮用水水源中农药浓度一般低于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[1-3],而在本研究中为了分析检测方便,农药浓度一般为 $1.0\sim 1.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (少数有机氯农药受溶解度限制,浓度低于该范围).假设水源水中的农药浓度为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,则本研究采用的农药浓度是其20~30倍.如果保持氧化剂投加量与农药浓度比例不变,本研究中的氧化剂投加量应为饮用水处理工艺中的20~30倍.

饮用水处理工艺中紫外光的投加量一般在40

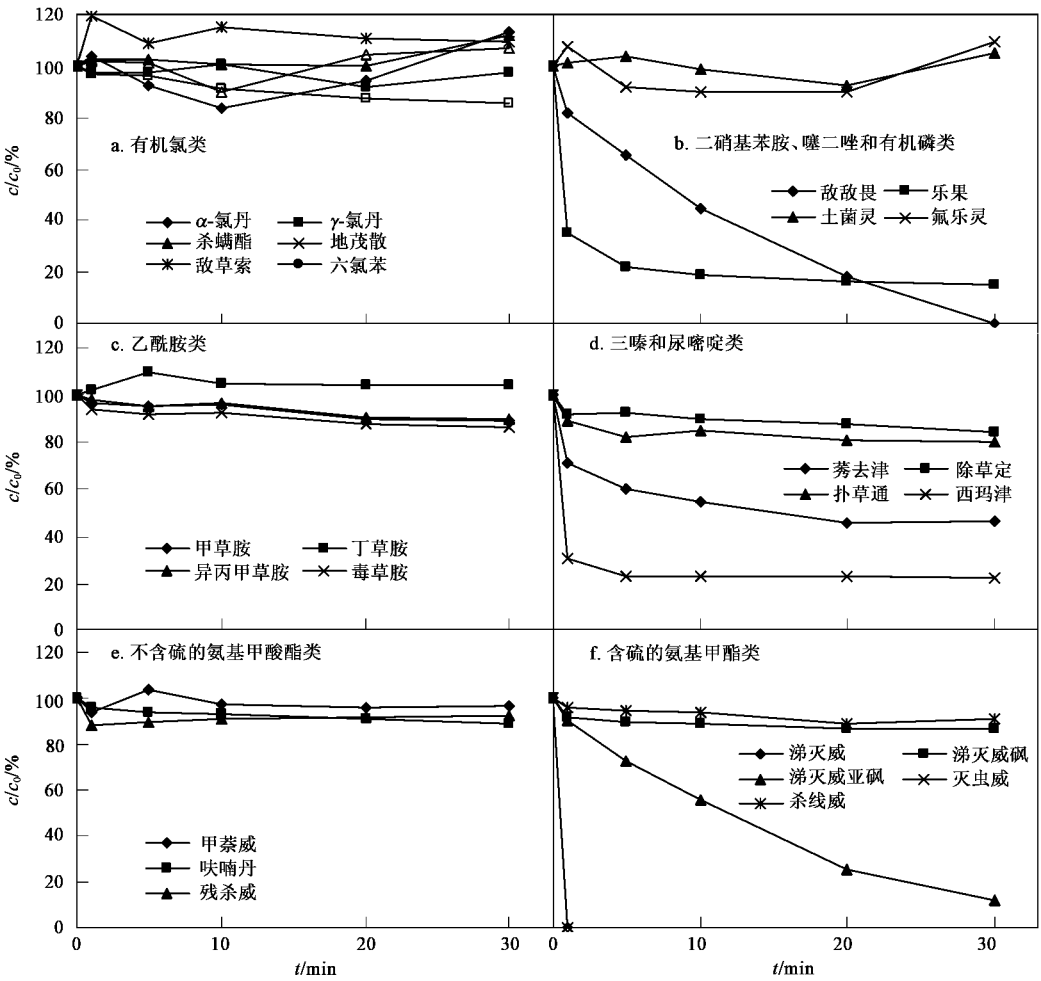


图 4 农药的高锰酸钾降解曲线
Fig.4 Degradation of pesticides with permanganate

$\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右^[19], 则研究中紫外光的投加量可采用 $800 \sim 1\,200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (紫外光平均光强为 $10.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 辐射 $1.3 \sim 1.9 \text{ min}$). 实验结果表明, 在此投加剂量内紫外光对大多数农药的降解率都低于 30%, 只有对土菌灵、涕灭威、灭虫威和杀线威的降解率达到 50% ~ 60% 左右. 因此为了达到较高的农药去除效率, 可采取 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 提高与农药的反应速率并矿化部分农药. 饮用水处理中臭氧的投加量一般在 $1 \sim 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 连续曝气, 与水接触时间不低于 12 min ^[4]. 本研究中臭氧浓度范围为 $4.1 \sim 6.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 30 min , 由于实际水源水中农药浓度较低, 臭氧有希望在饮用水处理工艺中去除大部分农药. 高锰酸钾在饮用水处理中浓度投加范围为 $0.5 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 间, 时间为 $30 \sim 60 \text{ min}$. 本研究中高锰酸钾的投加量在此范围内, 结果表明它对敌敌畏、乐果、涕灭威、涕灭威亚砷、灭虫威以及莠去津这 6 种农药有较好的

降解效果, 而对大部分农药无降解或降解率很低.

4 结论

- (1) 紫外光源的平均光强为 $10.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 照射 30 min 能有效降解 11 种农药 (降解率 $> 95\%$); 其它农药降解率在 $12.9\% \sim 77.7\%$ 之间. 其在饮用水处理正常投加剂量范围内对大多数农药的降解率都较低, 如增加剂量则农药的降解效率将明显升高.
- (2) 臭氧投加量在 $4.1 \sim 6.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 反应 30 min 完全降解 8 种农药; 扑草通和涕灭威砷无降解; 其它农药降解率在 $19.0\% \sim 93.1\%$ 之间. 在饮用水处理工艺中臭氧有希望除去大部分农药.
- (3) 高锰酸钾投加量为 $15.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min 完全降解 3 种农药; 有机氯类、噻二唑类、二硝基苯胺类、乙酰胺类以及部分氨基甲酸酯类等 16 种农药无降解; 其它农药降解率在 $16.0\% \sim 88.2\%$ 之间. 在实际水厂处理时高锰酸钾只对敌敌畏、涕灭

威、灭虫威等少数农药降解显著,而对其他农药无降解或降解效率很低。

参考文献:

- [1] Zhang Z, Huang J, Yu G, *et al.* Occurrence of PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides in Tonghui River of Beijing, China [J]. *Environ Pollut*, 2004, **130**(2): 249-261.
- [2] 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.
- [3] 杨清书,麦碧娴,傅家谟,等.珠江干流河口水体有机氯农药的时空分布特征[J].*环境科学*,2004, **25**(2): 150-156.
- [4] GB 5749-2006,中华人民共和国生活饮用水卫生标准[S].
- [5] Macauley J J, Qiang Z, Adams C D, *et al.* Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone [J]. *Water Res*, 2006, **40**(10): 2017-2026.
- [6] Beltrán F J, Ovejero G, Acedo B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide [J]. *Water Res*, 1993, **27**(6): 1013-1021.
- [7] Benitez F, Acero J L, Real F J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes [J]. *J Hazard Mater*, 2002, **B89**(1): 51-65.
- [8] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Gonzlez T. Kinetic study of propoxur oxidation by UV radiation and combined O₃/UV radiation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**(5): 1264-1270.
- [9] Schmidt W F, Hapeman C J, Waters R M, *et al.* NMR and molecular mechanics of alachlor confirmation and confirmers: implications to the mechanisms of environmental photodegradation [J]. *J Agric Food Chem*, 1995, **43**(6): 1724-1729.
- [10] Kochany J, Maguire R J. Sunlight photodegradation of metolachlor in water [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, **42**(2): 406-412.
- [11] Zheng H, Ye C. Identification of UV photoproducts and hydrolysis products of butachlor by mass spectrometry [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(14): 2889-2895.
- [12] Qiang Z, Adams C, Surampalli R. Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin [J]. *Ozone Sci Eng*, 2004, **26**(6): 525-537.
- [13] Yao C C D, Haag W R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants [J]. *Water Res*, 1991, **25**(7): 761-773.
- [14] Roche P, Prados M. Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide ozone [J]. *Ozone Sci Eng*, 1995, **17**(6): 657-672.
- [15] Acero J L, Benitez F J, Real F J, *et al.* Oxidation of acetamide herbicides in natural waters by ozone and by the combination of ozone/hydrogen peroxide: kinetic study and process modeling [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(23): 5762-5769.
- [16] Mason Y, Choshen E, Rav-Acha C. Carbamate insecticides: removal from water by chlorination and ozonation [J]. *Water Res*, 1990, **24**(1): 11-21.
- [17] Torrents A, Anderson B G, Hapeman C J. Kinetics of bromacil ozonolysis [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, **46**(4): 1630-1636.
- [18] 马军,李圭白.高锰酸钾预处理对于饮用水氯消毒过程中氯仿生成量的影响[J].*哈尔滨建筑工程学院学报*,1990, **23**(1): 102-107.
- [19] Canonica S, Meunier L, von Gunten U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water [J]. *Water Res*, 2008, **42**(1-2): 121-128.
- [20] Moudgal C J, Venkatapathy R, Choudhury H, *et al.* Application of QSTRs in the selection of a surrogate toxicity value for a chemical of concern [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(22): 5228-5235.
- [21] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment [J]. *Chem Rev*, 1993, **93**(2): 671-698.
- [22] Lanyi K, Dinya Z. Photodegradation study for accessing the environmental fates of some triazine-, urea-, thiolcarbamate-type herbicides [J]. *Microchem J*, 2005, **80**(1): 79-87.
- [23] Freeman P K, McCarthy K D. Photochemistry of oxime carbamates. 1. phototransformations of aldicarb [J]. *J Agric Food Chem*, 1984, **32**(4): 873-877.
- [24] Gardner K, Mayer J. Understanding C-H bond oxidations: H• and H⁻ transfer in the oxidation of toluene by permanganate [J]. *Science*, 1995, **269**(5232): 1849-1851.
- [25] Miltner R, Fronk C, Speth T. Removal of alachlor from drinking water [A]. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., EPA/600/D-87/124 (NTIS BP87181087), 1987.
- [26] Yan Y, Schwartz F. Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(12): 2535-2541.