ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第33卷 第4期
2012年4月15日

目 次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO_2 的来源 …… 刘卫,位楠楠,王广华,姚剑,曾友石,范雪波,耿彦红,李燕(1041)
广州大气降水中稳定同位素对2008年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映…… 廖聪云,钟巍,马巧红,薛积彬,尹焕玲,龙昆(1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 …… 于兴娜,李新妹,登增然登,德庆央宗,袁帅(1057)
白马泉风景区夏季大气 $PM_{2.5}$ 中二次有机物的初步研究 …… 代东决,李黎,刘子芳,赵敏,冯加良,赖玮,曾燕梅,周宇,刘露云,邓仕槐(1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 …… 乔月珍,王红丽,黄成,陈长虹,苏雷燕,周敏,徐骅,张钢锋,陈宜然,李莉,陈明华,黄海英(1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 …… 王燕丽,肖化云,肖红伟(1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 …… 薛超,刘春颖,杨桂朋,祝陈坚,张洪海(1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 …… 郭广慧,吴丰昌,何宏平,冯承莲,张瑞卿,李会仙(1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析 …… 黄金良,黄亚玲,李青生,周增荣,冯媛,张祯宇(1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 …… 崔经国,单保庆,王帅(1108)
春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 …… 张千千,王效科,郝丽岭,逯非,欧阳志云,侯培强(1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 …… 肖琼,沈立成,杨雷,伍坤宇,陈展图(1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 …… 郭劲松,谢丹,李哲,陈园,孙志禹,陈永柏,龙曼(1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 …… 徐春燕,杨洁,马明睿,胡雪芹,由文辉(1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 …… 王建超,朱波,汪涛,易礼军(1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 …… 李振炜,于兴修,刘前进,井光花(1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 …… 李如忠,周爱佳,童芳,李峰,钱家忠(1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 …… 张华俊,陈修康,韩博平,罗勇,杨浩文,曾艳,陈敬安(1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 …… 敖亮,单保庆,张洪,唐文忠(1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 …… 刘志杰,李培英,张晓龙,李萍,朱龙海(1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 …… 姜霞,王雯雯,王书航,金相灿(1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 …… 赵利容,孙省利,柯盛(1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 …… 潘苏红,张干,孙亚莉,解启来(1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 …… 邹元春,于晓菲,霍莉莉,吕宪国,姜明(1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 …… 田一梅,刘扬,赵鹏,单金林,杨所印,刘伟(1216)
新生态铁的混凝作用探索 …… 杨雪,张景成,关小红(1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 …… 岳婵媛,缪恒锋,任洪艳,阮文权(1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 …… 王懿萱,张娣,牛红云,孟昭福,蔡亚岐(1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 …… 秦姝,邵嘉慧,何义亮,李雯玺(1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 …… 张钰,顾彦,杨慧,何燕,李瑞萍,黄应平,张爱清(1247)
掺氮 Ta_2O_5 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 …… 赵璐,邓一荣,杜瑛珣,傅翔(1252)
O_3/H_2O_2 降解水中扑灭通效能研究 …… 李绍峰,孙楚(1260)
Pr-N 共掺杂 TiO_2 光电催化降解孔雀石绿动力学 …… 沙爽,周少奇,张小娜,周晓(1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 …… 张楠,陈天虎,周跃飞,黎少杰,金杰,王延明(1272)
聚合铝铁对 A^2/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 …… 温沁雪,刘爱翠,陈志强,施汉昌,吕炳南(1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 …… 张婷婷,张建,杨芳,谢慧君,胡振,李一冉(1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 …… 李祥,黄勇,郑宇慧,袁怡,李大鹏,潘杨,张春蕾(1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 …… 王硕,于水利,时文歆,暴瑞玲,衣雪松,李建政(1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 …… 李志华,张玉蓉,杨帆,李胜,姬晓琴(1299)
利用氧化亚氮还原酶基因(*nosZ*)评价人工湿地系统中的反硝化菌 …… 王晓君,陈少华,张兆基,肖俊超(1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 …… 于佳佳,陈浚,杨宣,陈建孟(1313)
1株异养硝化菌胞外聚合物的研究 …… 陈哲,张斌,谌志强,邱志刚,郭迎庆,李君文,王景峰(1318)
氨氮对稀有鮈鲃胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 …… 王志坚,鲁增辉,石萍(1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 …… 孟德龙,杨扬,伍延正,吴敏娜,秦红灵,朱亦君,魏文学(1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 …… 王廷廷,余向阳,沈燕,张超兰,刘贤进(1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:^{14}C连续标记法 …… 聂三安,周萍,葛体达,童成立,肖和艾,吴金水,张杨珠(1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析 …… 王坚,张旭,李广贺(1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 …… 孟凡勇,刘锐,小林刚,万梅,余素林,陈吕军(1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 …… 黄锦孙,韦东普,郭雪雁,马义兵(1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 …… 马敦超,胡山鹰,陈定江,李有润(1376)
基于3MRA模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 …… 袁英,席北斗,何小松,魏自民,李鸣晓,姜永海,苏婧,安达(1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 …… 兰吉武,詹良通,李育超,陈云敏(1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 …… 方程冉,龙於洋,沈东升(1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 …… 杨奇勇,蒋忠诚,马祖陆,曹建华,罗为群,李文军,段晓芳(1404)
《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135,1215,1396)

O_3/H_2O_2 降解水中扑灭通效能研究

李绍峰[1], 孙楚[2]
(1. 深圳职业技术学院建筑与环境工程系,深圳 518055; 2. 东北农业大学资源与环境学院环境科学系,哈尔滨 150030)

摘要: 利用拟一级降解速率常数表征 O_3/H_2O_2 对扑灭通(Prometon)的氧化效能,探讨了 $n(H_2O_2)/n(O_3)$、pH 值、水质和碳酸氢根离子对去除的影响,对有机氧化产物进行了气相和液相质谱分析,以离子色谱法测定了反应过程中产生的 NO_3^-,在此基础上对扑灭通降解途径进行了研究. 结果表明,扑灭通初始浓度 2 mg·L^{-1},反应温度 25℃,O_3 投量 13 mg·L^{-1}时,最佳反应条件为 $n(H_2O_2)/n(O_3)=0.7$,体系 pH 为 7~8; 扑灭通在自来水中的去除效果好于纯水; HCO_3^- 浓度 >50 mg·L^{-1}时,对扑灭通的氧化有明显的抑制作用. 液质和气质的分析结果表明扑灭通并未开环,氧化过程中扑灭通三嗪环支链上的 2 个异丙基首先被氧化脱去,离子色谱检测到的 NO_3^- 是三嗪环支链胺基氧化的产物.

关键词:扑灭通; 臭氧过氧化氢; 高级氧化; 产物; 降解途径
中图分类号: X703.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2012)04-1260-07

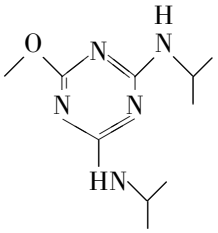
Degradation of Prometon by O_3/H_2O_2

LI Shao-feng[1], SUN Chu[2]
(1. Department of Building & Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic Institute, Shenzhen 518055, China; 2. Department of Environmental Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The removal efficiency of Prometon degraded by O_3/H_2O_2 advanced oxidation process (AOP) was represented by the pseudo-first-rate order to discuss the effect of $n(H_2O_2)/n(O_3)$, pH, water quality and HCO_3^-. The organic products were characterized by GC/MS and LC/MS and NO_3^- produced during degradation was determined by IC, on the basis of which the degradation path of Prometon was also investigated. The result indicated that when concentration of Prometon was 2 mg·L^{-1}, dosage of ozone was 13 mg·L^{-1}, the reactive temperature was 25℃, the optimal condition of degradation was as follows, $n(H_2O_2)/n(O_3)=0.7$, pH 7-8; The micro inorganic and organic substances in tap water promoted the removal rate of the Prometon comparing to that in pure water, and HCO_3^- showed inhibition effect on degradation. The results of GC/MS and LC/MS suggested that the triazine ring of Prometon was not destroyed during the AOP, the two isopropyl of triazine ring were disengaged firstly, and the NO_3^- detected by IC might be the oxidation product of the amido of the triazine ring.

Key words: Prometon; O_3/H_2O_2; advanced oxidation process (AOP); products; degradation path

扑灭通,英文名 Prometon,化学名称 4,6-双(异丙氨基)-2-甲氧基-1,3,5-三嗪,相对分子质量为 225.29. 结构式如下.



扑灭通是一种广谱除草剂,1959 年被初次使用去除非农业环境中的杂草,现用于一年生及多年生阔叶杂草[1]. 由于在水中溶解度高(720 mg·L^{-1}),扑灭通很容易迁移到水环境中,导致地表水中普遍存在[2,3],美国国家环保局(EPA)规定扑灭通在水中的浓度上限为 100 μg·L^{-1},高于上限浓度会增加人类癌症机率和对动物的生命健康产生危害[4]. Ormad 等[5]以 Al^{3+} 为混凝剂去除饮用水源水中的扑灭通,最佳去除率为 30%; O_3 氧化的去除率为 45%,活性炭去除率为 55%,利用 O_3 结合活性炭吸附去除率为 75%; 氯氧化去除率也仅为 35%,表明常规水处理工艺难以有效去除水中微量的三嗪类除草剂. Singh 等[6]将扑灭通作为 *Acinetobacter* 生长的单一营养物质,对生长 10 d 的 *Acinetobacter* 进行 D_{600} 测定来表征扑灭通的去除,发现 *Acinetobacter* 对扑灭通有一定的去除效果. Watanabe 等[7]利用 Fenton 技术、UV/TiO_2 和 F^- 杂 TiO_2 等对扑灭通等几种三嗪类农药进行降解,发现并不能将这类化合物氧化为硝酸盐、二氧化碳和水,其中间产物三聚氯氰难以矿化. Ormad[8]等利用 O_3、O_3/H_2O_2、O_3/TiO_2 和 $O_3/H_2O_2/TiO_2$ 对水环境[pH=8,电导率 750 μS·cm^{-1},

收稿日期: 2011-05-20; **修订日期**: 2011-08-23
基金项目: 深圳市科技计划项目(09KJD022)
作者简介: 李绍峰(1972~),博士,教授,主要研究方向为水污染控制及污水资源化技术,E-mail: lshaofeng@szpt.edu.net

DOC = 3 mg·L^{-1}，碱度（以 $CaCO_3$ 计）200 mg·L^{-1}］中的 44 种除草剂进行去除，其中扑灭通的降解率分别为 30%、30%、15% 和 30%. Cheng 等[9] 利用 O_3/H_2O_2 氧化去除水中禾草特等氨基甲酸酯和扑灭通等三嗪类除草剂，发现单独臭氧即可以氧化氨基甲酸酯类除草剂，而三嗪类化合物的去除则主要归因于 O_3/H_2O_2 系统产生的羟基自由基. 生物法降解扑灭通速度缓慢，难以满足工程需要，O_3/H_2O_2 技术具有氧化能力强、速度快等优点，但从以往文献看，对扑灭通降解影响因素研究较少，且对降解产物和途径的探讨也鲜见报道. 本研究利用 O_3/H_2O_2 对扑灭通进行降解，探讨 $n(H_2O_2)/n(O_3)$、pH 值、水质和无机离子等因素的影响，以确定最佳反应条件；并对氧化产物进行色谱和质谱分析，以探讨扑灭通可能的降解途径.

1　材料与方法

1.1　试剂及仪器

扑灭通（美国 Accustandard 公司，99.99%）、乙腈和甲醇（HPLC 级 德国 Merck 公司），其余试剂未经注明均为分析纯；配有 Waters2998PDA 二极管阵列检测器 Waters E2695 型高效液相色谱；安捷伦 6890A 型 GC 和 5975C 型 MS 联用仪；Thermo Finnigan 公司 LCQ Deca XP 型 LC-MS 联用仪；戴安公司 DIONEX ICS-1500 离子色谱仪；上海欣茂仪器有限公司 UV-7504（A）紫外可见分光光度计；瑞士 METTLER TOLEDO Easy five pH 计；IKA RH basic1 型磁力搅拌器；法国 Millipore 纯水机；上海亚荣生化仪器厂 RE-52AA 型旋转蒸发仪.

1.2　试验装置

试验装置见图 1，反应器容积 1.8 L，高径比大于 5. 臭氧发生器为 CT-KG2 型（广州益田环保设备有限公司）采用空气源. 臭氧由反应器底部布气装置进入，流量为 0.5 L·min^{-1}，以碘量法测定其准确产量[10]，气相臭氧浓度为 1.29 mg·L^{-1}. 取样口设在反应器中部，反应器密闭遮光. 溢出气体经 2 个串联的 500 mL 碘化钾吸收瓶吸收.

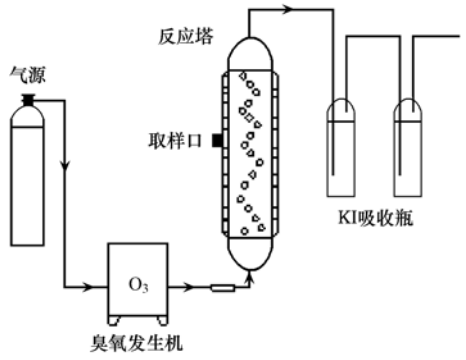


图 1　试验装置示意

Fig. 1　Scheme of experimental setup

1.3　检测方法

扑灭通浓度采用 HPLC 测定，色谱柱：4.6 mm × 150 mm，5 μm 反相 C18 柱，流动相：乙腈 + 水 = 70 + 30，检测波长 245 nm，流动相流速为 1 mL·min^{-1}，进样量 25 μL. H_2O_2 浓度采用草酸钛钾分光光度法测定[11]. 硝酸根离子采用 IC 测定，离子分离柱：Ion Pac AS9-HC 4 mm × 250 mm 分析柱，保护柱：Ion Pac AS9-HC 4 mm × 50 mm，电导检测器，淋洗液为9 mmol·L^{-1}碳酸氢钠（优级纯）溶液，流速 1 mL·min^{-1}，进样量 25 μL. 扑灭通的有机氧化产物采用 GC-MS 和 HPLC-MS 进行分析. GC-MS 色谱柱：Agilent19091G-133，载气 He（99.999%），流速为 1 mL·min^{-1}，2 mg·L^{-1}样品及产物分别调节 pH 值 2.0、7.0 和 10.0 分 3 次用二氯甲烷萃取后，合并萃取液，旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右，进样量 1 μL，柱温采用程序升温，初始温度 50℃，保持 1 min 后以 10 ℃·min^{-1}的温度升至 100℃，再保持 1 min 后以 15 ℃·min^{-1}的速度升温到 140℃，在 140℃停留 5 min，进样口温度 140℃，EI 源 70 eV，离子源温度 230℃，扫描范围为 20 ~ 500 u. LC-MS 质谱条件：ESI 源，离子源电压 3.5 kV，毛细管电压 24 V，毛细管温度 250℃，扫描相对分子质量 60 ~ 290，MS/MS 串联；色谱条件为流动相：乙腈 + 水 = 60 + 40，流速：200 μL·min^{-1}，色谱柱 Thermo 2.1 mm × 150 mm.

2　结果与分析

2.1　氧化扑灭通影响因素

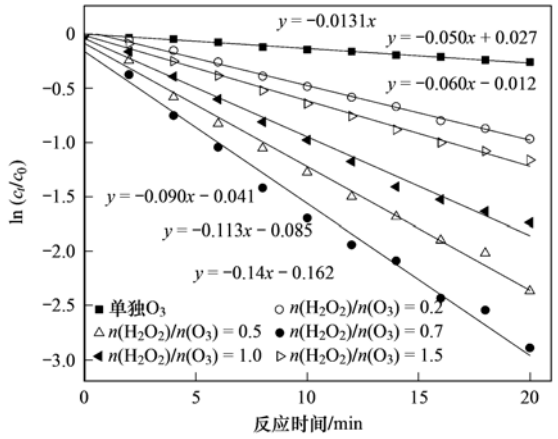
扑灭通的初始浓度2 mg·L^{-1}，O_3 持续通入反应器，可认为 O_3 浓度相对于扑灭通浓度过量且浓度恒定，并假定·OH的浓度恒定，因此可认为扑灭通的氧化符合拟一级反应动力学[12,13]，如式（1）所示，［M］为扑灭通浓度.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3}[M] + k_{\cdot OH}[M] = k_{overall} \cdot [M] \quad (1)$$

2.1.1　O_3/H_2O_2 体系 H_2O_2 投加量

$n(H_2O_2)/n(O_3)$ 对扑灭通的拟一级反应速率的影响见图 2. 反应体系 pH = 6.91，臭氧投量为 13 mg·L^{-1}，臭氧单独氧化扑灭通速率常数仅为 0.013 min^{-1}，当 $n(H_2O_2)/n(O_3)$ = 0.2 时，扑灭通的速率

常数增至0.050 min^{-1},随H_2O_2投量的增加,扑灭通氧化的速率增大,在$n(H_2O_2)/n(O_3)=0.7$时达到最大(0.14 min^{-1});之后随$n(H_2O_2)/n(O_3)$增加扑灭通的反应速率开始降低,当$n(H_2O_2)/n(O_3)$为1.0和1.5时,扑灭通的率常数分别仅为0.090 min^{-1}和0.060 min^{-1}. 可见$n(H_2O_2)/n(O_3)=0.7$时,扑灭通去除效果最佳.



$[Prometon]_0=2\ mg\cdot L^{-1}$, $T=25℃$, pH = 6.9

图2 H_2O_2投加量对扑灭通去除的影响

Fig. 2 Variation of pseudo-first-rate order of Prometon with H_2O_2 dosage

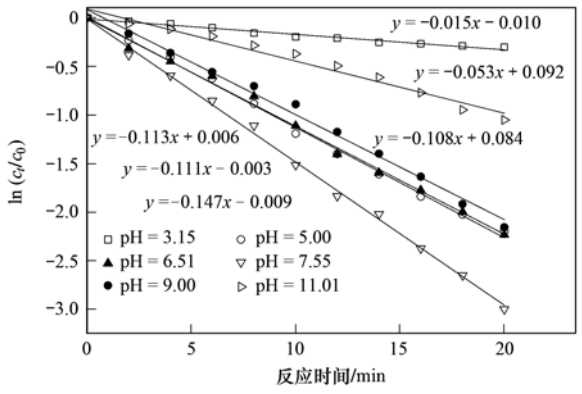
2.1.2 体系pH的影响

体系的pH值影响H_2O_2在水中的分解:

$$H_2O_2 \overset{K_a}{\rightleftharpoons} HO_2^- + H^+ \quad (pK_a = 11.8) \qquad (2)$$

$$O_3 + HO_2^- \longrightarrow \cdot OH + O_2^- + O_2 \qquad (3)$$

由于HO_2^-是·OH产生的引发剂,因此氢离子的浓度($[H^+]$)影响体系中·OH的产生,表现为$[H^+]$越高越不利于·OH的产生. 如图3所示,当pH = 3.15时,体系中的·OH浓度低,扑灭通的反应速率常数仅为0.015 min^{-1}. 当pH值从3.15增加至7.55时,扑灭通的反应速率逐渐增大为0.147 min^{-1}. 随后pH值继续增大为9.00和11.01时,反应速率常数则分别降为0.108 min^{-1}和0.053 min^{-1}. 可见过高的pH值也会降低氧化速率.



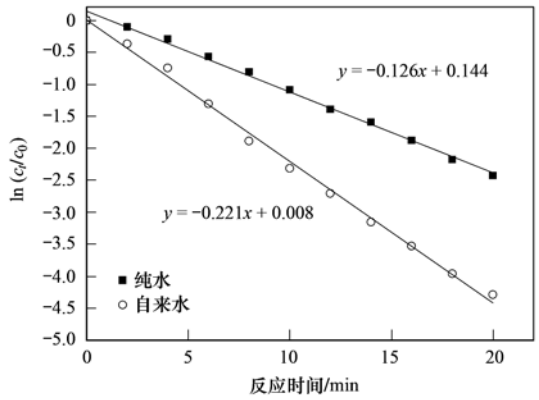
$[Prometon]_0=2\ mg\cdot L^{-1}$, $[H_2O_2]_0=10\ mg\cdot L^{-1}$, $T=25℃$

图3 pH对扑灭通去除效果的影响

Fig. 3 Variation of oxidation rate of Prometon with pH

2.1.3 水质的影响

反应体系的pH均未调节,其中纯水体系的pH为6.08,自来水体系pH为7.2. 由图4可见,在自来水本底条件下扑灭通的反应速率(0.221 min^{-1})明显高于在纯水条件下扑灭通的反应速率(0.126 min^{-1}). 表明由于自来水中存在的微量无机离子(电导率为236.2 $\mu S\cdot cm^{-1}$)、有机物、腐殖酸(高锰酸盐指数为6.2 $mg\cdot L^{-1}$,$UV_{254}=0.022$)等激发自由基反应,促进了氧化反应的进行.



$[Prometon]_0=2\ mg\cdot L^{-1}$, $[H_2O_2]_0=10\ mg\cdot L^{-1}$, $T=25℃$

图4 不同水质扑灭通的降解速率常数

Fig. 4 Variation of oxidation rate of Prometon in tap water and pure water

2.1.4 碳酸氢根离子的影响

碳酸根和碳酸氢根均为自由基的抑制剂,与羟基自由基反应如下:

$$CO_3^{2-} + \cdot OH \longrightarrow OH^- + CO_3^{\cdot-}$$

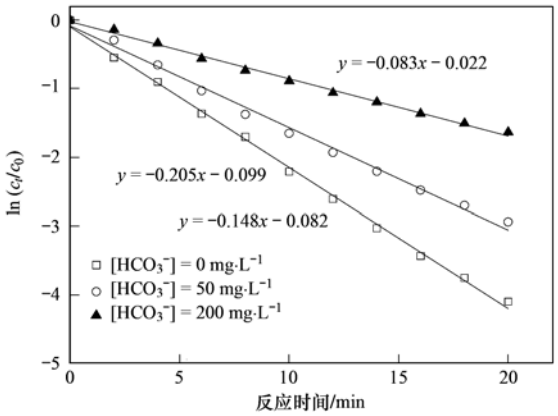
$$HCO_3^- + \cdot OH \longrightarrow H_2O + CO_3^{\cdot-}$$

由图5可见,当HCO_3^-的浓度为50 $mg\cdot L^{-1}$(pH = 7.67)时,扑灭通的速率常数由未加入的0.205 min^{-1}降低为0.148 min^{-1},当HCO_3^-的浓度继续升高为200 $mg\cdot L^{-1}$(pH = 7.22)时,速率常数降低为0.083 min^{-1},表明水中HCO_3^-的存在对扑灭通的氧化影响较大.

2.2 产物分析

2.2.1 产物的GC-MS分析

由图6和图7对比可以看出,扑灭通降解前后



$[\text{Prometon}]_0 = 2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25℃$

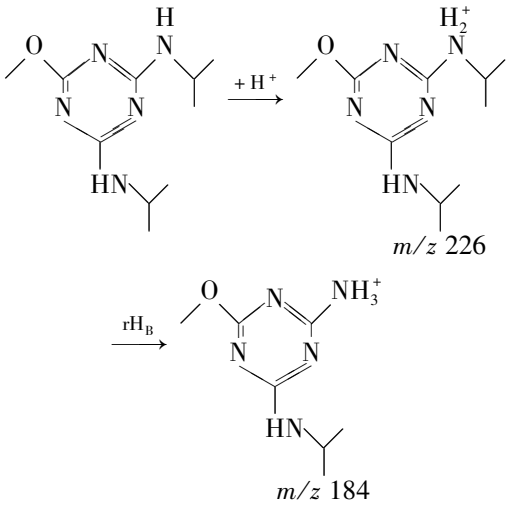
图 5　碳酸氢根对扑灭通的速率常数的影响

Fig. 5　Effect of HCO_3^- on Prometon degradation

在 15.6 min 的扑灭通峰面积减小，并在 13.194 min 检测到 *m/z* 为 168 的产物，但由于扑灭通降解过程复杂，涉及的反应路径众多，中间产物量少不易捕捉，GC-MS 并不能保证所有中间产物均能被全部测出.

2.2.2　产物的 LC-MS 分析

图 8 为扑灭通降解之前的 LC-MS 谱图，主要的离子峰为 *m/z* 226 和 *m/z* 184，其中 *m/z* 226 为扑灭通结合一个氢离子的基质峰[扑灭通 + H^+]$^+$，*m/z* 184为[扑灭通 + H^+]$^+$受轰击所产生的碎片峰，反应式如下.



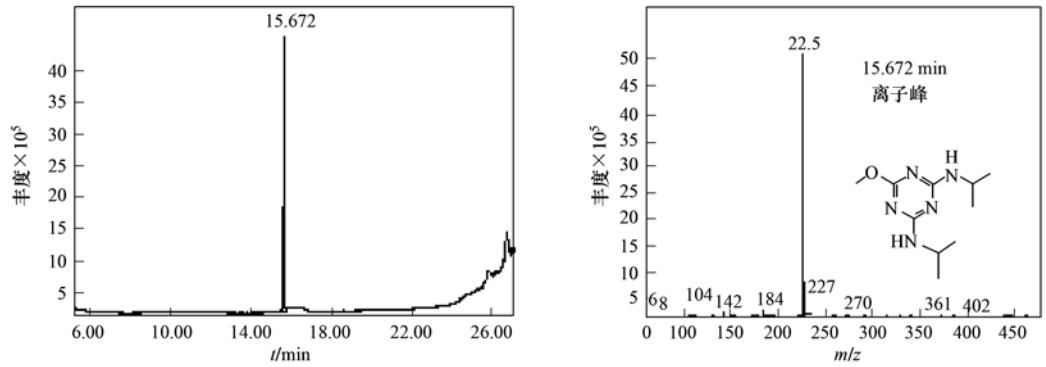


图 6　扑灭通降解前 GC-MS 谱图

Fig. 6　GC-MS spectra of Prometon before degradation

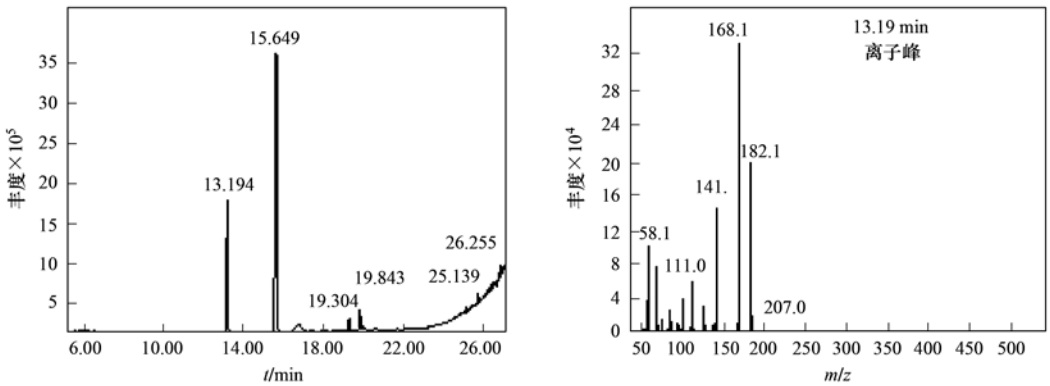


图 7　扑灭通降解后 GC-MS 谱图

Fig. 7　GC-MS spectra of Prometon after degradation

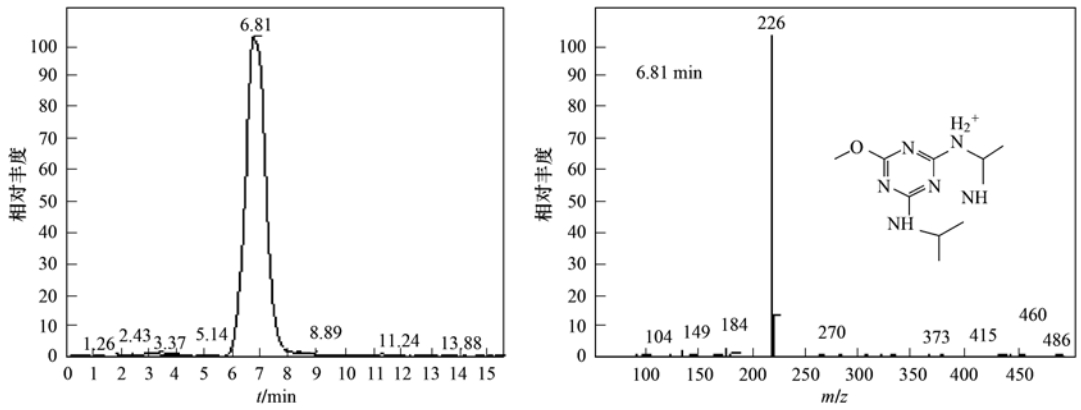


图 8 扑灭通降解前 LC-MS 谱图

Fig. 8 LC-MS spectra of Prometon before degradation

图 9 为扑灭通降解之后的产物，*m/z* 184 和 142 分别为[扑灭通 + H^+]$^+$脱去 1 个和 2 个异丙基的

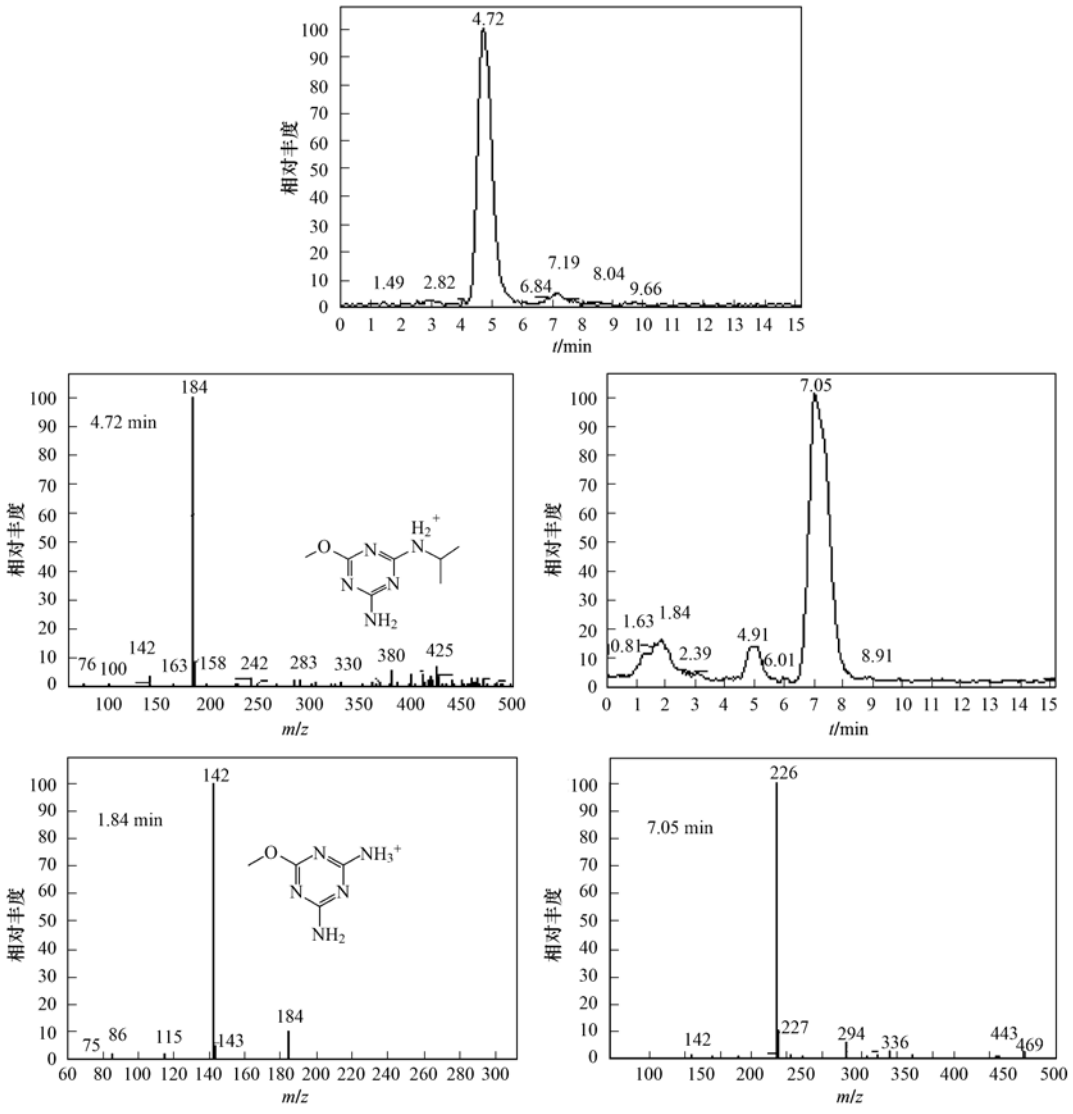
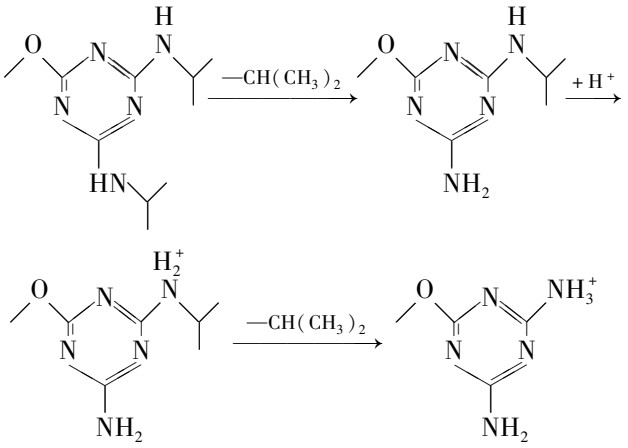


图 9 扑灭通降解后 LC-MS 谱图

Fig. 9 LC-MS spectra of Prometon after degradation

产物,断裂方式如下所示.



m/z 184　　*m/z* 142

2.2.3　产物的 IC 分析

扑灭通降解过程中 NO_3^- 的产生如图 10 所示,可见在扑灭通消耗的同时,NO_3^- 的浓度逐渐升高,硝酸根最终浓度为0.007 2 mol·L^{-1},扑灭通初始浓度为 0.011 mol·L^{-1}最终浓度为 0.001 mol·L^{-1},由生成硝酸根离子与扑灭通降解的摩尔比[$n(NO_3^-)$/n(扑灭通)],说明在降解过程中扑灭通三嗪环并未打开,硝酸根的产生可能主要来自三嗪环上异丙氨基的氧化.

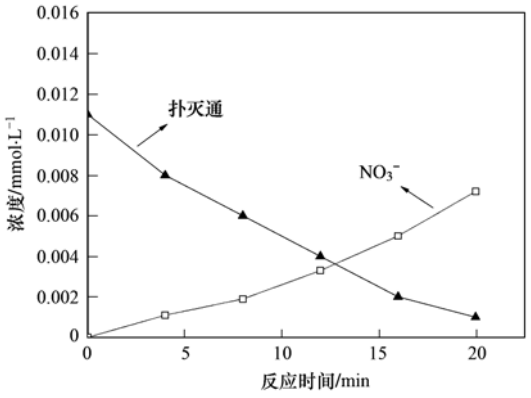
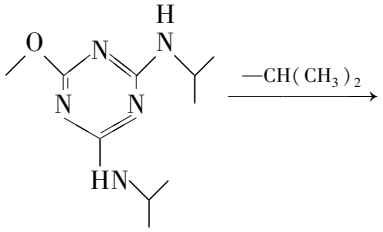


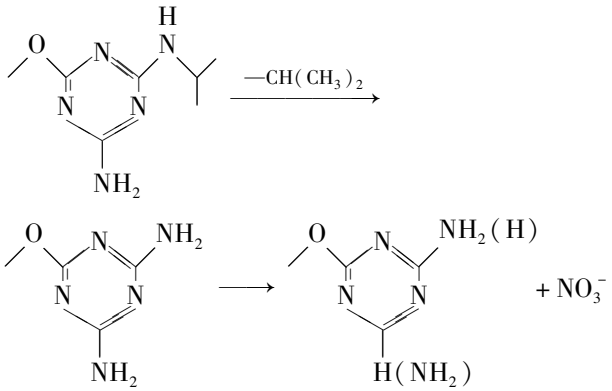
图 10　扑灭通降解过程的硝酸根离子的产生

Fig. 10　Change of NO_3^- content during the degradation

2.2.4　扑灭通降解途径分析

综合对扑灭通的 GC-MS、LC-MS 分析结果,可知扑灭通的可能降解途径如下所示.





首先是扑灭通三嗪环侧链上 2 个异丙基相继被氧化脱去,结合 IC 的结果可知产物中的硝酸根离子可能来自三嗪环侧链的胺基氧化,而扑灭通三嗪环比较稳定,氧化过程中并未开环.

3　结论

(1)O_3/H_2O_2 体系氧化扑灭通可按假一级动力学处理,$n(H_2O_2)/n(O_3)$由 0.2 升至 1.5 时,扑灭通降解速率呈先升高后降低趋势,$n(H_2O_2)/n(O_3)$为 0.7 时,降解速率最快为 0.14 min^{-1}; pH 值的影响与此类似,pH 为 7.55 时,降解效果最佳.

(2)自来水本底条件下扑灭通的降解速率(0.221 min^{-1})明显高于在纯水中的氧化速率(0.126 min^{-1}); HCO_3^- 的存在对扑灭通的氧化影响较大,当 HCO_3^- 的浓度为 200 mg·L^{-1}时,扑灭通的速率常数由 0.205 min^{-1}降至 0.083 min^{-1}.

(3)IC、GC-MS 和 LC-MS 分析结果表明,扑灭通三嗪环比较稳定,在氧化过程中未开环,NO_3^- 来自扑灭通三嗪环侧链上氮原子的氧化.

(4)扑灭通可能的降解途径为,首先 2 个异丙基相继脱去,其后三嗪环侧链上胺基被氧化成为 NO_3^- 离子,三嗪环结构未进一步矿化.

参考文献:

[1] Capel P D, Spexet A H, Larson S J. Occurrence and behavior of the herbicide prometon in the hydrologic system [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(5): 674-680.

[2] Domagalski J L, Dubrovsky N M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California [J]. Journal of Hydrology, 1992, **130**(1-4): 299-338.

[3] Claver A, Ormad P, Rodríguez L, *et al*. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain)[J]. Chemosphere, 2006, **64**(9): 1437-1443.

[4] Office of pesticide and toxic substance, EPA National pesticide survey[R]. 1990.

[5] 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.

[6] Singh P S, Suri C R, Cameotra S S. Isolation of a member of *Acinetobacter* species involved in atrazine degradation[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2004, **317**(3): 697-702.

[7] Watanabe N, Horikoshi S, Hidaka H, *et al*. On the recalcitrant nature of the triazinic ring species, cyanuric acid, to degradation in Fenton solutions and in UV-illuminated TiO_2 (naked) and fluorinated TiO_2 aqueous dispersions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, **174**(3): 229-238.

[8] Ormad M P, Miguel N, Lanao M, *et al*. Effect of application of ozone and ozone combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide in the removal of pesticides from water[J]. Ozone Science & Engineering, 2005, **32**(1): 25-32.

[9] Cheng W R, Wang C L, Elovitz M S, *et al*. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals[J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 137-144.

[10] 吴倩, 刘雄民, 李伟光, 等. 肉桂醛臭氧化反应过程的碘量法跟踪[J]. 精细化工, 2001, **18**(1): 56-58, 61.

[11] Gallard H, De Laat J. Kinetic modelling of Fe(Ⅲ)/H_2O_2 oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound[J]. Water Research, 2000, **34**(12): 3107-3116.

[12] Chu W, Lau T K. Ozonation of endocrine disrupting chemical BHA under the suppression effect by salt additive-with and without H_2O_2[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 249-254.

[13] Wu J G, Lan C Y, Chan G Y S. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates[J]. Chemosphere, 2009, **76**(9): 1308-1314.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 4

Apr. 15, 2012

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO_2 by Carbon Isotope Composition ····· LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, *et al.* (1041)

Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation ····· LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, *et al.* (1050)

Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing ····· YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, *et al.* (1057)

Secondary Organic Tracers in Summer $PM_{2.5}$ Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province ····· DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, *et al.* (1063)

Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust ····· QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, *et al.* (1071)

Platanus orientalis Foliar N% and $\delta^{15}N$ Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area ····· WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)

Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters ····· XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, *et al.* (1086)

Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake ····· GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, *et al.* (1091)

Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed ····· HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, *et al.* (1098)

Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River ····· CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)

Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring ····· ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, *et al.* (1114)

Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China ····· XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, *et al.* (1122)

Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period ····· GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, *et al.* (1129)

Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms ····· XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, *et al.* (1136)

Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservior Area ····· WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, *et al.* (1144)

Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall ····· LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, *et al.* (1152)

Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City ····· LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, *et al.* (1159)

Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir ····· ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, *et al.* (1167)

Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir ····· AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, *et al.* (1176)

Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta ····· LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, *et al.* (1182)

Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake ····· JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, *et al.* (1189)

Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay ····· ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India ····· PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, *et al.* (1204)

Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain ····· ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, *et al.* (1209)

Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System ····· TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, *et al.* (1216)

Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant ····· YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)

Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation ····· YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, *et al.* (1227)

Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment ····· WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, *et al.* (1234)

Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process ····· QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, *et al.* (1241)

Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite ····· ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, *et al.* (1247)

Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta_2O_5 ····· ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, *et al.* (1252)

Degradation of Prometon by O_3/H_2O_2 ····· LI Shao-feng, SUN Chu (1260)

Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO_2 Photocatalyst ····· SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, *et al.* (1267)

Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China ····· ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, *et al.* (1272)

Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A^2/O System ····· WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, *et al.* (1278)

Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System ····· ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, *et al.* (1283)

Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor ····· LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, *et al.* (1288)

Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment ····· WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, *et al.* (1293)

Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal ····· LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, *et al.* (1299)

Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (*nosZ*) ····· WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, *et al.* (1306)

Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifer by Ultraviolet Mutagenesis ····· YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, *et al.* (1313)

Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain ····· CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, *et al.* (1318)

Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow ····· WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)

Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure ····· MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, *et al.* (1331)

Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils ····· WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, *et al.* (1339)

Quantifying Rice (*Oryza sativa* L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ^{14}C Labeling ····· NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, *et al.* (1346)

Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields ····· WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)

Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils ····· MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, *et al.* (1361)

Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils ····· HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, *et al.* (1369)

Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads ····· MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, *et al.* (1376)

Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste ····· YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, *et al.* (1383)

Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation ····· LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, *et al.* (1389)

Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill ····· FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)

Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area ····· YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, *et al.* (1404)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　汤鸿霄　陈吉宁　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环 境 科 学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2012 年 4 月 15 日　33 卷　第 4 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 33　No. 4　Apr. 15, 2012

主　　管	中国科学院	**Superintended** by	Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored** by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	**Co-Sponsored** by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	欧 阳 自 远	**Editor-in -Chief**	OUYANG Zi-yuan
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱（海淀区双清路 18 号，邮政编码：100085） 电话：010-62941102，010-62849343 传真：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	**Edited** by	The Editorial Board of Environmental Science（HUANJING KEXUE） P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel：010-62941102, 010-62849343; Fax：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出　　版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717	**Published** by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	**Printed** by	Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科 学 出 版 社 电话：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com	**Distributed** by	Science Press Tel：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 （北京 399 信箱）	**Foreign**	China International Book Trading Corporation（Guoji Shudian）, P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国 内 定 价：70.00 元　　国外发行代号：M 205

国 内 外 公 开 发 行