

申元丽,马金锋,赵旭,等. 2011. 臭氧氧化降解除草剂草甘膦的实验研究[J]. 环境科学学报, 31(8): 1647-1652
Shen Y L, Ma J F, Zhao X, et al. 2011. Ozonation of Herbicide Glyphosate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(8): 1647-1652

臭氧氧化降解除草剂草甘膦的实验研究

申元丽^{1,2}, 马金锋¹, 赵旭^{1,*}, 刘双跃², 兰华春¹

1. 中国科学院生态环境研究中心国家水质学重点实验室, 北京 100085

2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

收稿日期: 2010-10-09 修回日期: 2010-11-22 录用日期: 2010-12-08

摘要: 以有机磷农药草甘膦作为目标污染物, 进行了臭氧氧化试验. 研究了不同臭氧投量、草甘膦初始浓度、初始 pH 对臭氧氧化去除草甘膦的影响, 并对降解途径进行了探究. 实验结果表明: 臭氧投量越大, 草甘膦初始浓度越低, 臭氧氧化草甘膦的反应速率越快; 不同 pH 条件下, 碱性体系中草甘膦的去除速率最快, 中性次之, 酸性体系中草甘膦的去除速率最慢; 臭氧氧化草甘膦的矿化程度较高, 反应 30 min 时, TOC 的去除率为 77.65%, 反应 60 min 时, TOC 的去除率为 93.52%; 臭氧氧化过程遵循羟基自由基的反应机理; 反应产物氨基甲基磷酸(AMPA) 先逐渐积累, 然后逐渐降低, 磷酸根离子从反应初期就开始逐渐积累, 反应中间产物主要有羟基乙酸(Glycolic acid)、氨基乙酸(Glycine)、AMPA 和 H_3PO_4 等.

关键词: 草甘膦; 臭氧氧化; 有机磷农药; 降解

文章编号: 0253-2468(2011)08-1647-06 中图分类号: X131 文献标识码: A

Ozonation of Herbicide Glyphosate

SHEN Yuanli^{1,2}, MA Jinfeng¹, ZHAO Xu^{1,*}, LIU Shuangyue², LAN Huachun¹

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. Civil and Environmental School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Received 9 October 2010; received in revised form 22 November 2010; accepted 8 December 2010

Abstract: In this work, the influence of pH, ozone dosage and initial concentration of glyphosate on the degradation of glyphosate by ozone was investigated in detail. The pathway for the glyphosate degradation by ozone is also discussed. The results showed that the degradation rate of glyphosate by ozone increased with increasing ozone dosage, and decreased with increasing initial concentration of glyphosate. Under different pH conditions, the removal rate of glyphosate decreased in the following order: basic > neutral > acidic. The degradation of glyphosate by ozone was found to be accomplished by hydroxyl radicals. Intermediates of glycolic, Glycine, AMPA, and orthophosphoric acid were identified during the ozonation of glyphosate. AMPA accumulated in the initial reaction time and decreased subsequently. Phosphate ions accumulated as reaction time increased.

Keywords: glyphosate; ozonation; organophosphorus pesticides; degradation

1 引言(Introduction)

近年来, 突发性污染事故的发生次数呈逐年增长的趋势(李丽娟等, 2007), 有关农药除草剂的突发性污染事故也时有发生. 除草剂作为一种广泛使用的农药得到大量的生产和大面积的使用(程迪等, 2007). 当农药除草剂过量使用时, 由于它们不易降解, 会随着降雨形成的径流进入水源地或者通

过入渗途径进入地下水中, 如果进入市政管网, 还将会直接危害到人体的健康(刘超等, 2009). 因此, 有关残留农药去除技术的研究就显得十分重要. 草甘膦是当今世界上产量最大的除草剂(苏少泉等, 2005), 也是一种具有内吸、传导性、灭生性的除草剂, 由于其不具有选择性, 因而成为除草活性最强的有机磷农药(韦秋吉, 2007). 常用的去除残留农药的方法有氧化、光催化、Fenton、类 Fenton、吸附、

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51008292); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室基金(No. 09Y05ESPCR); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2009ZX07419-005-02)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51008292), the Foundation of the State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control of China(No. 09Y05ESPCR) and the Water Pollution Control and Management of Major Special Science and Technology (No. 2009ZX07419-005-02)

作者简介: 申元丽(1984—), 女, E-mail: syl.185@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

Biography: SHEN Yuanli(1984—) female, E-mail: syl.185@163.com; * Corresponding author, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

生物降解(闫海生等 2007)等,其中,臭氧氧化法是近年来广泛使用的一种高级氧化技术。

由于臭氧分子具有强氧化性,并且可以产生大量的羟基自由基,因而臭氧氧化法成为一种有效的去除有机物的方法。一般来说,在臭氧氧化反应的过程中,当自由基链反应受到抑制时,直接臭氧氧化是主要的氧化步骤,其主要的反应机理有 3 种:环加成、亲电反应以及亲核反应机理(Gottschalk *et al.*, 2004)。而间接臭氧氧化反应主要通过链反应生成强氧化剂羟基自由基,因此,臭氧间接氧化污染物一般分两个步骤:氧化自分解生成羟基自由基,羟基自由基氧化污染物(李红兰等 2006a)。臭氧间接氧化有机污染物主要有 3 种反应机理:羟基取代反应、脱氢反应和电子转移反应。

基于此,本文对臭氧氧化草甘膦去除情况进行研究,探究臭氧投量、草甘膦初始浓度、pH 等因素对草甘膦去除率的影响,并研究反应过程中 TOC 的变化情况。最后,在对中间产物分析的基础上,提出臭氧氧化草甘膦的降解途径,以期找出一种高效去除草甘膦的方法。

2 实验材料和方法(Materials and methods)

2.1 实验装置

试验采用批处理、半连续试验方法,试验装置如图 1 所示。医用制氧机(A)以空气为气源制得高纯度氧气,经臭氧发生器(B)放电产生臭氧气体,经流量计(C)计量后,通入玻璃反应器(D)底部,微孔砂芯曝气头可将臭氧气体以足够小的气泡溶解于水中,磁力搅拌器搅拌后臭氧可均匀地分布于水中。未被利用的臭氧可用碘化钾吸收瓶(F)进行吸收,避免浓度过高造成对周围环境的污染。反应器用石英制成,直径 100 mm,高 300 mm,容积为 2.5 L。试验开始时,首先把阀门打到平衡部分,臭氧通入 KI 吸收瓶(F)中,待稳定几分钟后,再把阀门

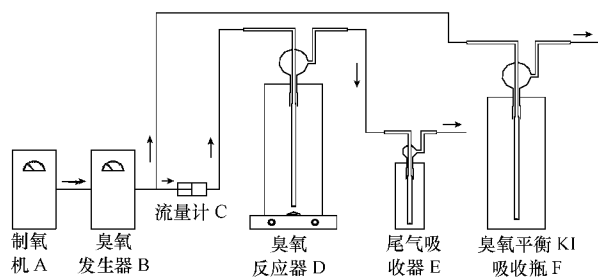


图 1 试验装置图

Fig. 1 Experimental set-up

转到反应部分。平衡阶段气流流向为 A-B-F,试验反应阶段气流流向为 A-B-C-D-E。

2.2 试剂与分析方法

草甘膦(纯度为 99.99%)和 AMPA(氨基磷酸)为标准物质,购自迪马公司; H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 HCl 、 NaOH 均为分析纯,购自北京化学试剂公司;水样 pH 用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节,并用奥立龙 720APLUS Benchtop 型 pH 计(Thermo Orion Co. USA)测定;样品 UV-vis 吸收值采用 U-3010 UV-vis 光谱仪(Hiachi Co. Japan)测定;样品的 TOC 采用德国耶拿的 N/C3000 型 TOC 测定仪进行测定;溶解在水中的臭氧量用靛蓝法进行测定(李红兰等 2006b)。

水中溶解臭氧浓度的测量方法是靛蓝法,测定原理为:将含臭氧的水样和酸性靛蓝试剂混合,臭氧会使蓝色脱色。具体的步骤为:根据国标方法配备靛蓝试剂,将 9 mL 样品加入装有 1 mL 靛蓝试剂的比色杯中,混匀,用分光光度计进行测量。

草甘膦的检测方法是柱前衍生, HPLC 进行测定。柱前衍生的方法:取 1.5 mL 水样,加入 0.5 mL ($0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的硼酸钠缓冲溶液($\text{pH}=9$), 1 mL ($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的对甲苯磺酰氯($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$)乙腈溶液,混匀,常温隔夜放置反应,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, HPLC 直接测定。HPLC 条件:流动相为甲醇/ $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaH_2PO_4) 溶液(NaOH 调节 $\text{pH}=5.5$) (V/V 20/80)(Felix *et al.*, 2000; Sancho *et al.*, 1996),流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 240 nm,进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, HYPERSIL GOLD 色谱柱($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}\times 5\text{ }\mu\text{m}$, 美国 Thermo 公司)。出峰时间 6.303 min,草甘膦的检出限为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。国标(GB 5749—2006)中,草甘膦在饮用水中的最高限值为 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,建立的方法完全达到本研究的需要。

草甘膦和氨基磷酸(AMPA)同时检测的方法仍然是柱前衍生, HPLC 进行测定。柱前衍生的方法如上。HPLC 条件:流动相为乙腈/ $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵水溶液(V/V 20/80),流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 240 nm,进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, HYPERSIL GOLD 色谱柱($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$ id: $5\text{ }\mu\text{m}$, 美国 Thermo 公司)。草甘膦的出峰时间为 3.6 min, AMPA 的出峰时间为 3.2 min。草甘膦的检测限为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, AMPA 的检测限为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,完全满足本研究的需要。

臭氧氧化草甘膦中间产物用 GC-MS 进行测定,具体处理方法和升温程序如下。

预处理方法:取不同反应时间的 100 mL 水样冷

冻干燥 将干燥后所得固体粉末溶于 2.5 mL 的二氯甲烷中,同时加入 BSTEA/TMCS 硅烷化试剂 0.1 mL 60 ℃ 水浴进行硅烷化反应 60 min,然后用 500 ℃ 煅烧过的无水硫酸钠脱水,经 0.45 μm 的有机滤膜过滤,经氮吹浓缩至 0.5 mL,最后进行测定.

升温程序: 50 ℃ 保持 3 min 5 ℃·min⁻¹ 升温到 150 ℃,保持 5 min,以 5 ℃·min⁻¹ 升温至 250 ℃,保持 20 min. 进样口温度为 280 ℃,载气为高纯氦气,气流量为 1 mL·min⁻¹.

3 试验结果(Results)

3.1 臭氧投量对氧化去除草甘膦的影响

本实验选取草甘膦的初始浓度为 5 mg·L⁻¹, 臭氧的投量依次选取 1.5、2.0 和 3.0 mg·L⁻¹,反应进行 30 min,每 5 min 进行取样,用 NaSO₃ 对样品中残余的臭氧进行猝灭,研究不同臭氧投量下草甘膦浓度的变化情况(图 2). 从图 2 可以看出,在 3 种臭氧投量下,在反应 30 min 时,草甘膦基本都得到完全去除. 臭氧投量越大,草甘膦得到完全去除所需的时间越短. 在臭氧投量为 1.5 mg·L⁻¹ 时,反应 25min 时草甘膦得到完全去除. 在臭氧投量为 2.0 mg·L⁻¹ 和 3.0 mg·L⁻¹ 时,反应 20min 时草甘膦就得到完全去除. 臭氧投量在 2 mg·L⁻¹ 和 3 mg·L⁻¹ 时,反应速率相差不大.

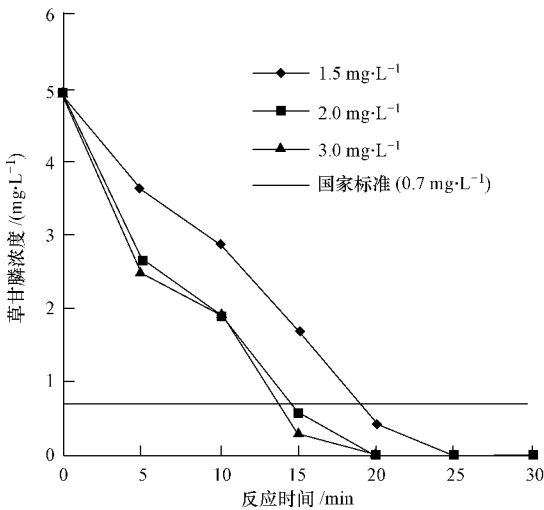


图 2 不同臭氧投量下草甘膦的浓度变化

Fig. 2 Degradation of glyphosate with different amounts of ozone

3.2 不同草甘膦初始浓度对臭氧去除草甘膦的影响

本实验选取 3 个不同的草甘膦初始浓度,分别为 2、5 和 9 mg·L⁻¹,臭氧的投量为 1.5 mg·L⁻¹,反应进行 30 min,每 5 min 进行取样,用 Na₂SO₃ 对样品

中残留的臭氧进行猝灭,研究不同草甘膦初始浓度下草甘膦浓度的变化情况(图 3). 从图 3 可以看出,当草甘膦的初始浓度为 2 mg·L⁻¹ 时,反应 5 min 草甘膦就得到完全去除. 当草甘膦的初始浓度为 5 mg·L⁻¹ 时,反应 25 min 草甘膦得到完全去除. 但是,当草甘膦的初始浓度增大到 9 mg·L⁻¹ 时,反应进行 30 min 草甘膦的浓度仍为 2 mg·L⁻¹,没有被完全去除. 同时,反应前期降解速率比较快,随着反应的进行,到后期时降解速率逐渐减缓. 这是因为反应刚开始时,水中的溶解臭氧浓度比较高,随着反应的进行,水中臭氧一部分参与反应,一部分衰减,因此,水溶液中的臭氧浓度逐渐减低,反应速率逐渐减缓.

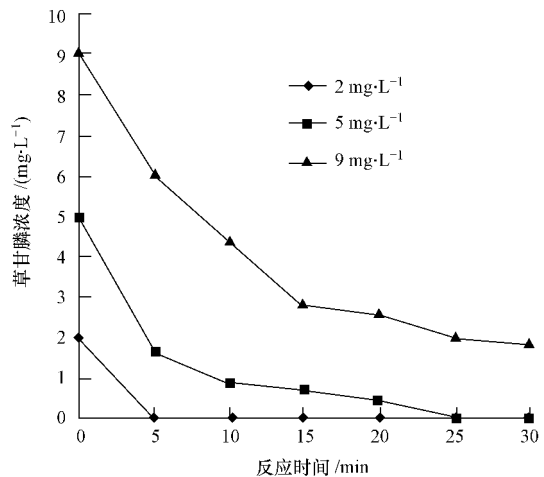


图 3 不同草甘膦初始浓度下草甘膦浓度变化

Fig. 3 Degradation of glyphosate at different initial concentrations of glyphosate

3.3 不同初始 pH 对臭氧氧化草甘膦的影响

本实验选取 3 个不同的初始 pH,分别为 4.9 (弱酸性)、6.8 (中性)、9.3 (弱碱性),草甘膦的初始浓度 7.2 mg·L⁻¹,臭氧投量 1.5 mg·L⁻¹,反应进行 30 min,每 5 min 进行取样,残余的臭氧用 Na₂SO₃ 进行猝灭,研究不同 pH 体系中草甘膦浓度的变化情况(图 4). 从图 4 可以看出,不同初始 pH 体系中,草甘膦均能在 30 min 内被完全去除. 碱性体系中的去除速率最快,在 15 min 得到完全去除;中性条件下次之,在 20 min 内能得到完全去除;酸性条件下的去除速率最慢,在 25 min 内才得到完全去除. 这是因为在碱性体系中,水中存在大量 OH⁻,可促使反应体系中产生大量的羟基自由基,而羟基自由基会发生链式反应产生更多的活性自由基,加速臭氧氧化草甘膦的速率.

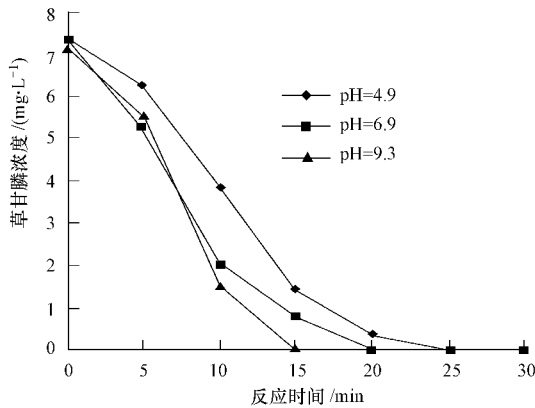


图 4 不同初始 pH 下草甘膦浓度变化

Fig. 4 Degradation of glyphosate at different initial pH

3.4 臭氧氧化草甘膦的过程中 TOC 的变化

本组试验选择草甘膦的初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧投量为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应进行 60 min, 取样时间点分别为 0、5、10、20、30、40、50、60 min. 取样后样品用 Na_2SO_3 进行猝灭残留的臭氧, 研究臭氧氧化草甘膦过程中 TOC 的变化情况(图 5). 从图 5 中可以看出, 臭氧对草甘膦的去除比较彻底, 在反应进行 60 min 时, TOC 的降解率可达到 93.52%. 在草甘膦完全去除时, 即反应进行 30 min 时, TOC 的降解率为 77.65%. 这表明反应初期, 草甘膦被臭氧氧化为小分子有机物, 随后小分子有机物逐渐被臭氧氧化直至完全矿化.

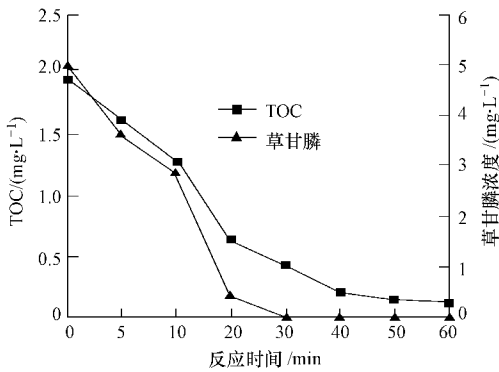


图 5 臭氧氧化草甘膦过程中 TOC 的变化

Fig. 5 TOC change during ozonation of glyphosate

3.5 碳酸根离子对臭氧氧化草甘膦的影响

碳酸根离子是典型的羟基自由基猝灭剂 (Hoigne *et al.*, 1985), 它对羟基自由基具有很强的猝灭效果 $K_{\text{CO}_3^{2-}} = 3.9 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Acero *et al.*, 2000). 实验同时考察了加入和不加入碳酸根离子两种情况下, 臭氧对草甘膦的氧化效果(图 6). 从图 6 可以看出, 加入碳酸根离子明显抑制了臭氧

氧化草甘膦的速率, 说明羟基自由基对臭氧氧化草甘膦起了主要的作用.

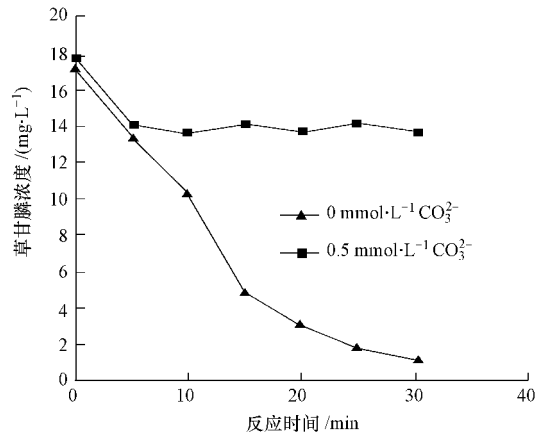


图 6 碳酸根离子对臭氧氧化草甘膦的影响

Fig. 6 Effect of carbonate ions on the ozonation of glyphosate

3.6 臭氧氧化草甘膦过程中产物 AMPA 的变化

本实验选取初始浓度为 $7.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草甘膦进行臭氧氧化过程中产物 AMPA 的变化试验, 反应进行 30 min, 每 5 min 进行取样, 残余臭氧用 Na_2SO_3 进行猝灭. 臭氧氧化草甘膦首先生成的物质是 AMPA, 从图 7 可以看出, 臭氧氧化草甘膦时, 随着草甘膦浓度的逐渐降低, 产物 AMPA 的浓度大致经历一个先升高后降低的过程. 臭氧氧化草甘膦的反应初期, 草甘膦先被氧化为 AMPA, 随着反应的继续进行, AMPA 逐渐被臭氧氧化为其他小分子有机物.

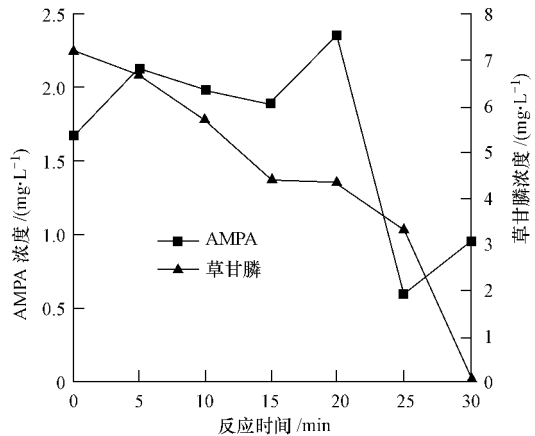


图 7 臭氧氧化草甘膦过程中草甘膦和 AMPA 浓度的变化

Fig. 7 Degradation of glyphosate and production of AMPA during ozonation

3.7 臭氧氧化草甘膦过程中产物 PO_4^{3-} 的浓度变化

选取草甘膦的初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应进行 30 min, 取样时间点分别为 0、5、10、15、20、30 min, 取样体积为 20 mL, 残余臭氧用 Na_2SO_3 进行猝

灭,研究臭氧氧化草甘膦过程中产物 PO_4^{3-} 的浓度变化情况(图8).从图8中可以看出,随着臭氧氧化草甘膦反应时间的延长,草甘膦的浓度逐渐降低, PO_4^{3-} 的浓度逐渐增加.在反应的初始时刻就检测到了 PO_4^{3-} ,说明有部分草甘膦得到自然降解,反应初期 PO_4^{3-} 的浓度就得到逐渐积累,说明臭氧氧化草甘膦时,P—C 键首先受到臭氧分子和羟基自由基的攻击,含磷基团迅速被氧化为 PO_4^{3-} ,其余基团继续被臭氧分子和羟基自由基氧化.

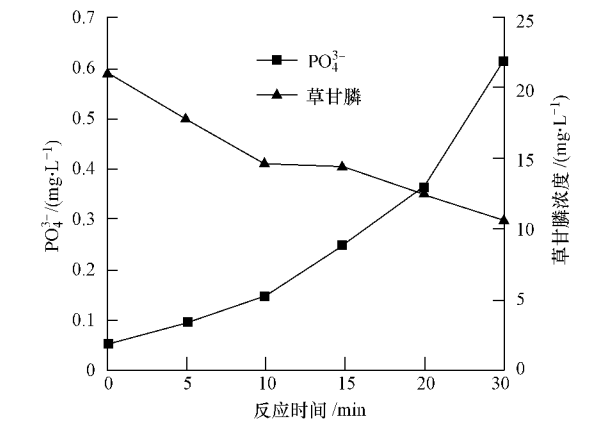


图8 草甘膦和产物 PO_4^{3-} 浓度变化情况

Fig. 8 Degradation of glyphosate and production of PO_4^{3-}

3.8 臭氧氧化草甘膦中间产物的 GC-MS 分析

为了对臭氧降解草甘膦过程中所生成的中间产物有更详细的了解,以提出更详尽、准确的降解途径,采用 GC-MS 对中间产物进行了定性的测定.实验选取草甘膦的初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,持续通入臭氧进行反应,反应时间 30 min,每 5 min 取样,用 Na_2SO_3 猝灭残留的臭氧.样品经过上述一系列预处理后,用 GC-MS 进行测量,臭氧氧化草甘膦

60 min 后总离子流量如图 9 所示(图中的 1、2、3、4 和表 1 中的相应产物对应).

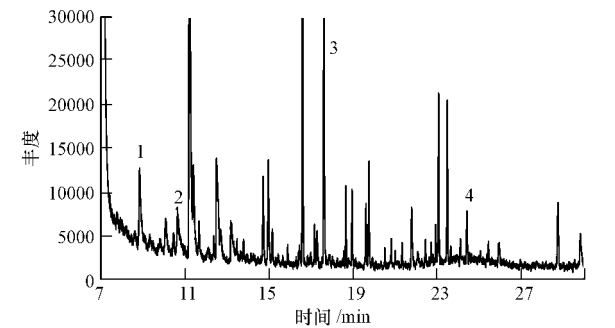


图9 臭氧氧化草甘膦样品的总离子流图

Fig. 9 Total ion current during ozonation of glyphosate

表 1 为反应进行 60 min 时 GC-MS 测定的中间产物.由表 1 可知,草甘膦臭氧化的中间产物主要有羟基乙酸(Glycolic acid)、氨基乙酸(Glycine)、磷酸和 AMPA.通过对中间产物进行分析,本文提出了臭氧氧化草甘膦的降解途径,具体如图10所示.由

表 1 GC-MS 测定的中间产物		
Table 1 Intermediate products determined by GC-MS		
保留时间 /min	产物名称 (编号)	分子结构
8.861	Glycolic acid(1)	$\text{OH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
10.675	Glycine(2)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
17.627	磷酸(3)	H_3PO_4
24.367	AMPA(4)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$

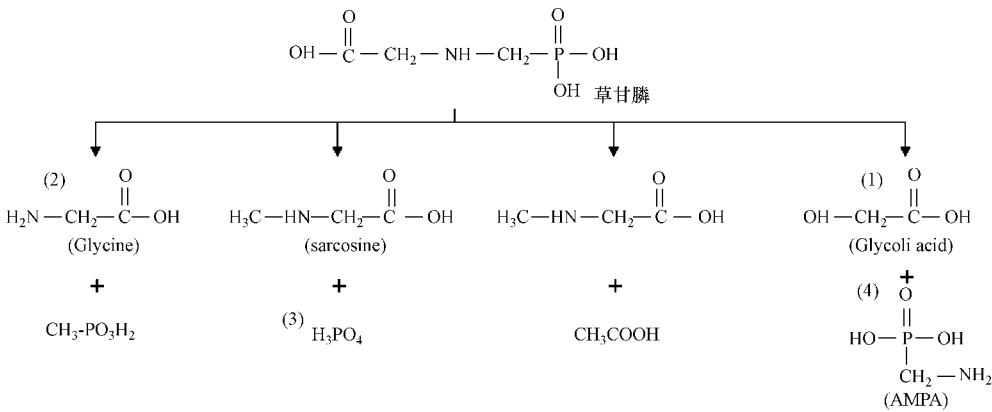


图 10 可知,臭氧氧化草甘膦主要有 4 个途径,包括: C—N 键的断裂,产生 Glycine 和 Glycolic acid; C—P 键的断裂,产生磷酸; C—C 键的断裂,生成 AMPA.

4 结论(Conclusions)

1) 臭氧对草甘膦的去除率与臭氧投量、草甘膦反应初始浓度、反应初始 pH 有关. 臭氧投量越大,草甘膦初始浓度越大,臭氧氧化草甘膦的反应速率越快; 弱碱性体系(pH = 9.3) 中草甘膦的去除速率最快,中性体系(pH = 6.8) 次之,酸性体系(pH = 4.9) 最慢,且反应体系的 pH 在前 20 min 变化比较明显,反应后期变化不明显.

2) 臭氧氧化草甘膦的矿化程度较高,反应 30min 时,TOC 的降解率为 77.65%,反应 60 min 时为 93.52%. 反应初期,臭氧主要将草甘膦氧化为 AMPA,当草甘膦完全被去除后,大部分中间产物被完全矿化为二氧化碳和水.

3) 臭氧氧化过程遵循羟基自由基的反应机理. CO_3^{2-} 是很好的羟基自由基猝灭剂,加入 CO_3^{2-} 的体系比不加入 CO_3^{2-} 的体系明显减低了臭氧氧化草甘膦的速率,这说明反应过程中羟基自由基起主要作用.

4) 臭氧氧化草甘膦的主要中间产物有 Glycolic acid, Glycine, AMPA 和 H_3PO_4 等,降解途径主要有 4 种. 反应初期的产物主要有 AMPA 和磷酸,反应产物 AMPA 先逐渐积累,后逐渐降低, PO_4^{3-} 从反应初期就逐渐积累.

责任作者简介: 赵旭(1976—),男,博士,副研究员,主要研究方向为高级氧化水处理技术原理与应用. E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn.

参考文献(References):

- Acero J L, Von G U. 2000. Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment[J]. *Ozone Sci Eng* 22: 305–328
- 程迪. 2007. 部分农药品种生产污染物治理技术简介[J]. *中国农药*, (2): 1–7
- Cheng D. 2007. Introduction of remove methods of pesticide contamination[J]. *China Pesticide* (2): 1–7(in Chinese)
- Felix H, Carmen H, Juan V, *et al.* 2000. Determination of glyphosates residues in plants by precolumn derivatization and coupled—column liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Aoac International* 83(3): 728–734
- 克里斯蒂安·戈特沙克, 尤迪·利比尔, 阿德里安·绍珀, 等. 2004. 水和废水臭氧氧化——臭氧及其应用指南[M]. 李凤亭, 张冰如, 张善发, 等译. 北京: 中国建筑工业出版社. 9–13
- Gottschalk C, Libier U, Shoubo A, *et al.* 2004. Water and waste water ozonation — Ozone and its Application Guide[M]. Li F T, Zhang B R, Zhang S F *et al.* translate. Beijing: China Architecture & Building Press. 9–13(in Chinese)
- Hoigne J, Bader H, Haag W R *et al.* 1985. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water — III. Inorganic compounds and radicals[J]. *Water Res* 19: 993–1004
- 李红兰, 张克峰, 王永磊, 等. 2006a. 臭氧在饮用水处理中的应用[J]. *水资源保护* 22(3): 60–65
- Li H L, Zhang K F, Wang Y L, *et al.* 2006a. Ozone application in water treatment [J]. *Water Conservation* 22(3): 60–65(in Chinese)
- 李红兰, 张克峰, 王永磊, 等. 2006b. 靛蓝三磺酸法测定水中臭氧浓度的应用[J]. *山东建筑大学学报* 21(4): 331–334
- Li H L, Zhang K F, Wang Y L, *et al.* 2006b. Determination of indigo three acid concentrations of ozone application in water [J]. *Journal of Shandong Architecture University* 21(4): 331–334(in Chinese)
- 李丽娟, 梁丽乔, 刘昌明, 等. 2007. 近 20 年我国饮用水污染事故分析及防治对策[J]. *地理学报* 9: 917–919
- Li L J, Liang L Q, Liu C M *et al.* 2007. Drinking water pollution accident analysis and prevention measures in 20 years [J]. *Journal of Geographical Sciences* 9: 917–919(in Chinese)
- 刘超, 强志民, 田芳, 等. 2009. 多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究[J]. *环境科学* 30(1): 127–132
- Liu C, Qiang Z M, Tian F *et al.* 2009. Reactivity of many types pesticides using uv, ozone and potassium permanganate [J]. *Environmental Sciences* 30(1): 127–132(in Chinese)
- Sancho J V, Hernandez F, Lopez F J *et al.* 1996. Rapid determination of glufosinate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samplers using precolumn fluorogenic labling and coupled—column liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A* 737(1): 75–83
- 苏少泉. 2005. 草甘膦述评[J]. *农药* 44(4): 145–149
- Su S Q. 2005. Glyphosate redux [J]. *Pesticides* 44(4): 145–149(in Chinese)
- 韦秋吉. 2007. 2006 年中国草甘膦行业状况分析[J]. *中国农药* (1): 28–53
- Wei Q J. 2007. Glyphosate industry status analysis of China in 2006 [J]. *China Pesticide* (1): 28–53(in Chinese)
- 闫海生, 孙晓艳. 2006. 催化氧化技术在农药废水处理中的应用进展[J]. *中国农药* (4): 9–12
- Yan H S, Sun X Y. 2006. Applications of catalytic oxidation technology in pesticide wastewater [J]. *China Pesticide* (4): 9–12(in Chinese)