

刘超, 强志民, 张涛, 等. 2011 紫外光和基于紫外光的高级氧化工艺降解农药的研究进展 [J]. 环境科学学报, 31(2): 225-235

Liu C, Qiang ZM, Zhang T, et al. 2011. Degradation of pesticides by UV and UV-based advanced oxidation processes: State-of-the-art [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(2): 225-235

紫外光和基于紫外光的高级氧化工艺降解农药的研究进展

刘超¹, 强志民^{1*}, 张涛¹, 毛国兵²

1 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

2 浙江中设工程设计有限公司, 杭州 310006

收稿日期: 2010-06-23 修回日期: 2010-08-21 录用日期: 2010-09-07

摘要: 由于农药的环境持久性及毒性, 饮用水源中的农药微污染日益受到水处理行业的关注. 在众多水处理工艺中, 紫外光及基于紫外光的高级氧化工艺因其灭菌效率高、产生消毒副产物少等特点受到广泛关注. 本文综述了紫外光及其相关高级氧化工艺对多类广泛使用的农药 (包括有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、氯乙酰胺和三嗪等) 的降解效果, 详细讨论了农药的降解效率、反应动力学、降解副产物的分析鉴定及可能的反应途径, 并评估了降解副产物的毒性.

关键词: 农药; 紫外光; 高级氧化工艺; 降解副产物; 饮用水处理; 综述

文章编号: 0253-2468(2011)02-225-11 中图分类号: X592 文献标识码: A

Degradation of pesticides by UV and UV-based advanced oxidation processes: State-of-the-art

LIU Chao¹, QIANG Zhimin^{1*}, ZHANG Tao¹, MAO Guobing²

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

2 Zhejiang Zhongsheng Engineering Design Co., Ltd., Hangzhou 310006

Received 23 June 2010

received in revised form 21 August 2010

accepted 7 September 2010

Abstract The micro-contamination of drinking water resources with pesticides is of great concern nowadays due to their persistence in the aquatic environment and potential adverse effects to human health. Among various water treatment processes, UV and UV-based advanced oxidation processes (AOPs) have gained great attention due to their effectiveness in bacteria inactivation and low yield of disinfection byproducts. This work reviews in a comprehensive manner the degradation of several classes of pesticides including organochlorines, organophosphates, carbamates, chloroacetamides and triazines by UV and UV-based AOPs. The degree of pesticide removal, reaction kinetics, degradation byproduct identification and possible degradation pathways and evaluation of toxicity of degradation byproducts are covered and discussed.

Keywords pesticide; UV; advanced oxidation process; degradation byproducts; drinking water treatment; review

1 引言 (Introduction)

大量的农药被生产、销售并用于抵抗病虫害、除草及促进农作物生长等. 然而农药的长期使用造成环境中的农药污染, 因为大部分农药具有中等环境持久性 (Schwarzenbach *et al.*, 2006). 目前在暴雨

径流、地表水、地下水、水厂的饮用水以及污水等多种水体中已检测到多种农药及其部分降解副产物的出现 (Kolpin *et al.*, 2000; Schiff *et al.*, 2004; Squillace *et al.*, 2002). 1992—1999 年美国地质勘探局研究人员分析了美国 1255 个居民饮用水井和 242 个公共供水井中采集的地下水样品, 结果表明

基金项目: 国家科技支撑项目 (No. 2006BAJ08B02); 国家高新技术研究发展计划项目 (No. 2008AA06A414); 环境水质学国家重点实验室开放基金项目 (No. 10K07ESPCR)

Supported by the National Key Technologies R&D Program (No. 2006BAJ08B02), the National High Technology R&D Major Program of China (No. 2008AA06A414) and the Special Fund from the State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry (No. 10K07ESPCR)

作者简介: 刘超 (1983—), 男, 博士; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: qiang@cees.ac.cn

Biography: LIU Chao (1983—), male, Ph.D.; * Corresponding author, E-mail: qiang@cees.ac.cn

大部分农药能被检出,其中二嗪农的最高浓度可达到 $19.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Squillace *et al.*, 2002). Gao 等 (2009) 分析了 2003—2004 年我国地表水中 600 个点的样品,发现敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、内吸磷和马拉息昂等 6 种有机磷农药均被检出,其中敌敌畏的检出频率达 89.1%,最高浓度达 $1.552 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 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. 为了避免农药通过饮用水危害人体健康,很多国家的饮用水规范都已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 (GB 5749—2006) 也增加了 20 余项农药指标. 如果饮用水源受到农药微污染,对处理工艺的要求必须提高以保障饮用水安全.

在饮用水处理过程中,化学氧化是有效去除农药的手段之一. 国内外在水处理过程中通常采用的氧化方式有自由氯 (Cl_2/HOCl)、氯胺 (NH_2Cl)、二氧化氯 (ClO_2)、紫外光 (UV)、臭氧 (O_3)、高锰酸钾 (KMnO_4) 等. 我们之前研究了上述 6 种氧化方式与 8 类 26 种农药的反应活性,结果表明氯系氧化剂及高锰酸钾与农药的反应活性均较低,只能完全降解少数农药;臭氧可降解大部分农药;紫外光在高剂量下可完全降解多数农药 (田芳等, 2008; 刘超等, 2009). 其中,紫外光由于可大幅度减少消毒副产物的生成,并能高效杀灭病原体等优点而在饮用水处理中的应用日益广泛 (Sharpless *et al.*, 2001). 此外,UV 可与 H_2O_2 、 O_3 等氧化剂联合使用产生具有强氧化能力的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$). $\cdot\text{OH}$ 是目前已知水处理过程中最强的氧化剂,它与多类农药的反应速率已见报道 (Haag *et al.*, 1992). 因此,研究紫外光及其相关的高级氧化工艺与农药的反应动力学和机理,对评价其在水处理过程中对农药的去除效果有着重要的现实意义.

一般而言,水处理过程中农药的完全矿化是不可能的 (Schwarzenbach *et al.*, 2006), 因此随着农药的降解,其降解副产物的生成趋势也值得关注. 一

些农药副产物与其母体相比,可能产生相同或者更强的毒性 (Battaglin *et al.*, 2002; Verstraeten *et al.*, 2002). 有机磷农药就是一个例子,这类农药释放到环境中后,会转化成更具迁移性和毒效的形态 (由 thion 形态转化成 2~3 倍毒效的 oxon 形态) (Evgenidou *et al.*, 2006). 我们此前的研究结果也表明,敌敌畏经过高锰酸钾氧化后生成的副产物毒性显著增强 (Liu *et al.*, 2009a). 此外,氧化过程一般会将极性的化学基团加入到农药母体中,从而生成极性更强的农药副产物. 增强的极性使农药副产物具有更强的水溶性与迁移性,更低的吸附性与挥发性,并且相对于农药母体更难降解. 因此,鉴定农药的降解副产物、测定其与氧化剂的反应速率、推导反应机理并最终建立反应动力学模型,来预测水处理过程中农药母体及其降解副产物的浓度变化及水质的毒性变化,同样有着重要的实际价值.

本文综述了紫外光及基于紫外光的高级氧化工艺降解农药的反应动力学、副产物鉴定、反应机理及副产物毒性评估方面的研究进展. 这些结果可为环保机构制定农药及其副产物的水质标准和水处理厂优化工艺提供依据,也为科研人员对农药副产物的毒性、环境水体中的本底浓度以及各种处理控制技术的研究指示方向. 最后,本文探讨了当前研究中的不足并展望了今后值得深入研究的方向.

2 农药的分类 (Classification of pesticides)

农药按照其用途可主要分为杀虫剂、除草剂和杀真菌剂等,这 3 类农药占农药总销售量的 91%. 除此以外,还有杀线虫剂、灭鼠剂和灭微生物剂等. 按照其化学结构 (功能基团), 农药可分为有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、氯乙酰胺和三嗪等,如表 1 所示. 有相似化学结构的农药通常会表现出相似的功能,如含三嗪环的农药大都可通过抑制光合作用来杀灭杂草,可用作除草剂. 本文涵盖的农药种类、用途及名单见表 1.

表 1 本文综述的农药分类

Table 1 Classification of pesticides reviewed

种类	用途	名单
有机氯	杀虫剂	α -氯丹、 γ -氯丹、六氯苯、杀螨酯、地茂散和敌草索
有机磷	杀虫剂、除草剂	毒死蜱、二嗪农、敌敌畏、乐果、马拉息昂、对硫磷和甲拌磷
氨基甲酸酯	杀虫剂	涕灭威、甲萘威、呋喃丹、灭虫威、杀线威、残杀威
氯乙酰胺	除草剂	甲草胺、丁草胺、异丙甲草胺、毒草胺
三嗪	除草剂	莠去津、西玛津、扑草通
其它农药	除草剂、杀真菌剂	氟乐灵、土菌灵

3 UV和基于UV的AOPs的基本特性 (Basic characteristics of UV and UV-based AOPs)

UV可用于污水消毒,并且正被考虑作为饮用水消毒的首选消毒方式. 因为UV不仅可以高效灭活一些饮用水中传统消毒工艺难以杀灭的病原体,而且可以降低后续有效氯的投加量,大幅度减少消毒副产物的生成 (Sharpless *et al.*, 2001). UV在欧洲有着广泛的应用,超过2000个UV装置在水厂中使用. UV灯管依据其发射波长可分为低压汞灯(LP)和中压汞灯(MP). 前者主要发射254 nm的单色紫外光(UV₂₅₄),而后的发射光谱是位于UV范围的一段连续光谱(多色光),如图1所示. 其中UV₂₅₄杀灭病原体的能力最强. 当UV用于饮用水消毒时,也可能会降解水中的微量有机污染物. 有机污染物受到UV辐射后,接受光子的能量而处于激发态并通过均裂、异裂以及光化电离等方式而分解 (Burnows *et al.*, 2002). 此外,水中其它共存物质也可能吸收紫外光,从而生成一些活性物质,如·OH、超氧自由基(O₂⁻)以及单线态氧(¹O₂)等. 这些活性物质也可与有机污染物反应,造成有机污染物的间接光降解. 水体中如果含有NO₃⁻, O₃以及H₂O₂等物质时,UV的辐射将会产生大量具有强氧化能力的·OH.

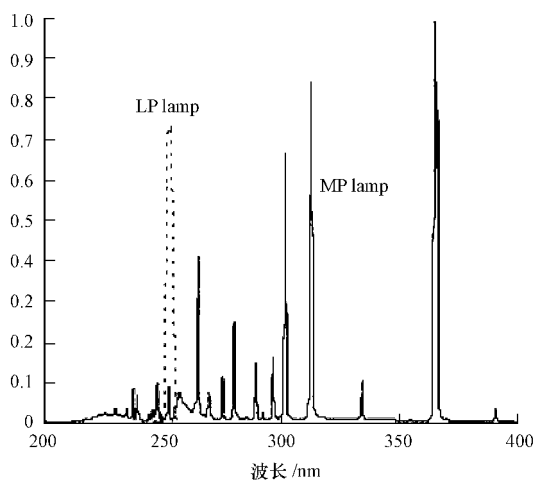


图1 典型的低压与中压汞灯的发射光谱

Fig 1 Typical UV emission spectra of LP (dashed line) and MP (solid line) lamps

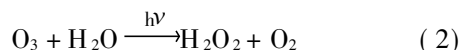
高级氧化工艺(AOPs)指水处理过程中将·OH作为主要氧化剂的氧化过程. ·OH标准氧化还原电位为2.8 V. 由于其强氧化性,·OH可将大多数有机污染物有效分解为小分子物质甚至彻底矿化为CO₂

和H₂O. ·OH与有机物的反应一般通过电子转移、氢提取以及亲电子加成等途径 (Legrini *et al.*, 1993). 基于UV的AOPs主要由UV与H₂O₂和O₃等不同方式的联用组成.

H₂O₂在UV₂₅₄的辐射下,其量子产率为1 mol E⁻¹,其产物为·OH,如公式1所示 (Legrini *et al.*, 1993):



臭氧在UV的辐射下也会发生分解,其初级产物为H₂O₂; H₂O₂接着分解产生·OH,如公式2所示 (Legrini *et al.*, 1993):



除UV/H₂O₂, UV/O₃之外,3种氧化方式的联用(即UV/H₂O₂/O₃),也是产生·OH的有效方式.

4 农药的降解 (Degradation of pesticides)

4.1 有机氯农药

本文涉及的有机氯农药包括α-氯丹、γ-氯丹、六氯苯、杀螨酯、地茂散和敌草索. 我们此前考察了UV₂₅₄与多类农药(初始浓度为5 μmol L⁻¹,少数有机氯农药由于溶解度限制低于此值)的反应活性(pH = 7.0 (25 ± 3) °C, 光强 = 10.8 mW·cm⁻², 辐射30 min). 结果表明:UV对有机氯农药的降解率在52% ~ 62%之间(杀螨酯除外,为95.4%). 然而,如果考虑饮用水处理的常规投加剂量40 mJ cm⁻²,有机氯农药可能很难被降解(刘超等, 2009). 此外,也有研究者试图用一些AOPs降解有机氯农药,但结果并不理想. Haag和Yao (1992)报道光芬顿与氯丹反应速率较低.

4.2 有机磷农药

本文涉及的有机磷农药包括毒死蜱、二嗪农、敌敌畏、乐果、马拉息昂、对硫磷和甲拌磷. 表2显示了UV及基于UV的AOPs降解该类农药的效率、反应速率及副产物鉴定.

Kralj等(2007b)研究发现7 mg L⁻¹毒死蜱在125 W的氙灯照射下,半衰期为13.3 min. 其主要降解副产物为毒死蜱-oxon. 同时他们发现,在毒死蜱降解初期毒性降低,后来毒性逐渐升高,暗示生成了毒性较大的副产物. Shen er和 Linden (2006)研究了低压和中压汞灯发射的紫外光对二嗪农的直接光降解,发现在pH = 7.0其量子产率分别为0.086和0.058 mol E⁻¹; 利用竞争反应动力学模型测出二嗪农与·OH的二级反应速率常数为9.0 × 10⁹

$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 二嗪农的臭氧化主要副产物二嗪农-oxon在紫外光降解二嗪农的过程中生成量仅为1%, 光降解主要副产物为2-异丙基-6-甲基-4-嘧啶醇. Real等(2007)的研究表明UV和UV/H₂O₂均

可降解二嗪农, 其在pH 7.0和20℃时量子产率为0.028 $\text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$, 二嗪农与·OH的二级反应速率常数为 $8.4 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 他们报道的反应速率小于Shamer和Linden(2006)报道的结果.

表2 UV及基于UV的AOPs降解有机磷农药的效率及副产物

Table 2 Degradation efficiencies and byproducts of organophosphate pesticides by UV and UV-based AOPs

农药名称	氧化方式	去除效率	反应速率	副产物
毒死蜱	UV	N/A	$7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 半衰期为13.3 min (Kralj等, 2007b)	毒死蜱-oxon (Kralj等, 2007b)
二嗪农	UV	N/A	pH 7.0时, 低压和中压汞灯的量子产率分别为0.086和0.058 $\text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$ (Shamer和Linden 2006); pH 7.0和20℃时, 量子产率为0.028 $\text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$ (Real等, 2007)	2-异丙基-6-甲基-4-嘧啶醇 (Shamer和Linden 2006)
	UV/H ₂ O ₂	N/A	$9.0 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Shamer和Linden 2006); $8.4 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Real等, 2007)	N/A
敌敌畏	UV	$5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20.3% (刘超等, 2009)	N/A	N/A
乐果	UV	$5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 51.8% (刘超等, 2009)	N/A	N/A
马拉息昂	UV	N/A	$40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 半衰期11.6 min (Kralj等, 2007b)	马拉氧磷、异丙基马拉息昂、 SO_4^{2-} (Kralj等, 2007a)
对硫磷	UV	N/A	pH 7.0时, 低压和中压汞灯的量子产率分别为 6.67×10^{-4} 和 $6.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$ (Wu和Linden 2008)	对氧磷、4-硝基酚、三乙基硫代磷酸酯、二乙基甲基硫代磷酸酯、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} (Wu和Linden 2008)
	UV/H ₂ O ₂	N/A	$9.7 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Wu和Linden 2008)	N/A
甲拌磷	UV/O ₃	较快降解 (Ku等, 2002)	N/A	氧化甲拌磷砷、氧化甲拌磷亚砷、二乙基亚磷酸以及 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 等 (Ku等, 2002)

我们之前的研究表明UV对敌敌畏和乐果的降解率分别为20.3%和51.8% (刘超等, 2009). Kralj等(2007b)发现在125W的氙灯照射下 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 马拉息昂半衰期为11.6 min, 而其代谢产物马拉氧磷($31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)半衰期为45.5 min. 毒性测试的结果表明, 马拉息昂水溶液在反应过程中毒性保持稳定, 然而马拉氧磷水溶液的毒性则逐渐增大. 他们在另一篇文章中报道, UV降解马拉息昂过程中 SO_4^{2-} 释放非常明显, 然而 PO_4^{3-} 的生成量不重要, 说明UV对有机磷农药的降解是从P=S键开始. 此外他们利用GC/MS鉴定的降解副产物证明了该反应机理, 毒性测试的结果表明这些副产物会导致乙酰胆碱酯酶的抑制 (Kralj *et al.*, 2007a).

对硫磷具有较高的毒性, 已在中国禁止使用. 对硫磷的UV降解量子产率低于1%; 随着pH的升高, 量子产率升高 (Gal *et al.*, 1992). Wu和Linden (2008)研究了低压和中压汞灯发射的UV降解对硫磷, 测得pH时量子产率分别为 6.67×10^{-4} 和 $6.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$. H₂O₂的加入导致·OH的生成, 会加

快对硫磷的降解, 其二级反应速率常数为 $9.7 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 通过定性和定量分析, 确定以下降解副产物: 对氧磷、4-硝基酚、三乙基硫代磷酸酯、二乙基甲基硫代磷酸酯以及硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、磷酸根等阴离子, 并提出了可能的反应机理.

UV/O₃工艺可较快地降解甲拌磷, 其降解副产物包括氧化甲拌磷砷、氧化甲拌磷亚砷、二乙基亚磷酸以及硫酸根、磷酸根、碳酸根等阴离子 (Ku *et al.*, 2002).

本文综述的有机磷农药中含有P=S的农药易被UV降解, 生成相应的-oxon形式. 这种-oxon副产物相对于母体来说, 难以被UV继续降解, 只有在一些高级氧化工艺中, 具有强氧化能力的·OH才可有效降解这些农药.

4.3 氨基甲酸酯类农药

氨基甲酸酯类农药是一类含有RO-CO-NH-CH₃基团的化合物. 本文涉及的氨基甲酸酯类农药包括涕灭威、甲萘威、呋喃丹、灭虫威、杀线威和残杀威. UV及基于UV的AOPs降解该类农药的

效率、反应速率及副产物鉴定如表 3 所示。

UV 可完全降解涕灭威 (刘超等, 2009)。de Bertrand 和 Barcel (1991) 研究了高压汞灯对涕灭威的降解, 发现涕灭威亚砷是主要光解副产物。UV 对甲萘威的降解效率较低 (刘超等, 2009), 1-萘酚是甲萘威的主要光解副产物 (de Bertrand *et al.*, 1991)。

我们此前的研究表明 UV 对咪喃丹有一定的降解效果 (刘超等, 2009)。de Bertrand 和 Barcel (1991) 研究了高压汞灯对咪喃丹的降解, 发现一种未知副产物。Bachmann 和 Patterson (1999) 研究发现 UV₂₅₄ 对水中咪喃丹的降解符合一级反应动力学, 水中溶解性有机物的存在会抑制光降解速率。他们利用 GC/MS 和 NMR 等手段鉴定了光解副产物, 提出

咪喃丹的光降解反应首先从氨基甲酸酯基团的裂解开始, 接着咪喃环会开环生成叔丁醇, 最后叔丁醇会脱水形成烯烃。Detmaso 等 (2005) 利用 Q-TOF-MS 等手段鉴定了 7 种咪喃丹的光解副产物, 提出了光子重排、苯环的羟基化、二氢苯基咪喃环的氧化、氨基甲酸酯基团的裂解、醚的水解以及去碳酸基团的反应机理。Benitez 等 (2002) 同样研究了高压汞灯对咪喃丹 (初始浓度为 $0.452 \text{ mmol L}^{-1}$) 的降解, 在 $\text{pH} = 3$ 和 20°C 时, 准一级反应速率常数为 0.00033 s^{-1} ; H_2O_2 的加入能大大加快反应速率, 测得咪喃丹与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率为 $4.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

表 3 UV 及基于 UV 的 AOPs 降解氨基甲酸酯类农药的效率及副产物

Table 3 Degradation efficiencies and byproducts of carbamate pesticides by UV and UV-based AOPs

农药名称	氧化方式	去除效率	反应速率	副产物
涕灭威	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 完全降解 (刘超等, 2009)	N/A	涕灭威亚砷 (de Bertrand 和 Barcel, 1991)
甲萘威	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 12.9% (刘超等, 2009)	N/A	1-萘酚 (de Bertrand 和 Barcel, 1991)
咪喃丹	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 31.3% (刘超等, 2009)	初始浓度 $0.452 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ 和 20°C 时, 0.00033 s^{-1} (Benitez 等, 2002); 天然有机物 (NOM) 的存在会影响速率 (Bachmann 和 Patterson)	2, 3-二氢-2, 2-二甲基苯并咪喃-7-醇和氨基甲酸 (Bachmann 和 Patterson, 1999); 用飞行时间质谱 (Q-TOF/MS) 等手段鉴定了 7 种副产物 (Detmaso 等, 2005)
	UV/ H_2O_2	N/A	$4.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Benitez 等, 2002)	N/A
灭虫威	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 完全降解 (刘超等, 2009)	N/A	灭虫威亚砷 (Gohre 等, 1988)
杀线威	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 完全降解 (刘超等, 2009)	N/A	N/A
残杀威	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 77.7% (刘超等, 2009)	N/A	N/A
	UV/ O_3	N/A	$\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和光降解贡献分别 52% ~ 68%、7% ~ 22% 和 17% ~ 37% (Benitez 等, 1994)	N/A

UV 易降解灭虫威、杀线威和残杀威 (刘超等, 2009)。在 UV 的辐射下, 灭虫威会转化成灭虫威亚砷 (Gohre *et al.*, 1988)。Benitez 等 (1994) 研究了 UV/ O_3 对残杀威的降解, 发现在降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 的贡献大约在 52% ~ 68%, 而直接的臭氧分子反应与光降解相对次要, 约各占 7% ~ 22% 和 17% ~ 37%。

如上所述, 氨基甲酸酯类农药均可与 UV 反应。对于含有还原性 S 基团的涕灭威、灭虫威和杀线威, UV 降解很快, 并生成相应的亚砷。 H_2O_2 或 O_3 的加入将大大提高农药的降解速率。目前鉴定该类农药的光解副产物报道较少。

4.4 氯乙酰胺类农药

氯乙酰胺类农药是一类含有 $\text{R}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{C}$ 基

团的除草剂。由于其广泛使用, 在环境水体中已被经常性检出。本文涉及的甲草胺、丁草胺、异丙甲草胺和毒草胺等除草剂光降解的速率及副产物鉴定见表 4。

我们此前的研究发现 UV 对氯乙酰胺类除草剂的降解效率较高, 这是由于 UV 易使氯乙酰胺基团脱氯 (刘超等, 2009)。Samich 等 (1988) 研究了 UV 对土壤中甲草胺的降解, 通过鉴定 7 种光降解副产物, 发现甲草胺的光降解首先从氯乙酰胺基团的脱氯开始, 接着与水反应生成羟基化的甲草胺或者脱氯的甲草胺; 此外甲氧基与甲氧甲基的裂解也会导致一些次要副产物的产生。Schmidt 等 (1995) 利用核磁共振波谱同样证实甲草胺的光解反应从脱氯

开始。Chiron等(1995)报道水中的溶解性有机物会抑制甲草胺的光降解速率,并利用在线固相萃取装置及串联质谱鉴定了多种光解副产物,发现甲草胺的光降解除了脱氯之外还涉及环化反应。Hogenboom等(2000)利用在线的固相萃取装置以及Q-TOF-MS鉴定了10种甲草胺的光解副产物,并进行了质谱解析。除了对光解副产物的鉴定和对降解

机理的探讨,也有文献报道甲草胺在UV₂₅₄辐射下的量子产率为0.095 mol⁺ E⁻¹ (Wong *et al.*, 2003)。Miller和Chin(2005)考察了湿地地表水中由于天然有机物导致的甲草胺的间接光降解,发现天然有机物的存在会促进·OH对甲草胺的降解,并且反应速率依赖于pH。

表 4 UV及基于UV的AOPs降解氯乙酰胺类农药的效率及副产物

Table 4 Degradation efficiencies and byproducts of chloroacetamide pesticides by UV and UV-based AOPs

农药名称	氧化方式	去除效率	反应速率	副产物
甲草胺	UV	5 μmol L ⁻¹ , 96.8% (刘超等, 2009)	量子产率为 0.095 mol ⁺ E ⁻¹ (Wong和Chu 2003); NOM的存在会促进降解 (Miller和Chin, 2005)	鉴定7种副产物,包括羟基化或脱氯的甲草胺 (Samich等, 1988); 脱氯副产物 (Schmitt等, 1995); 脱氯及环化副产物 (Chiron等, 1995); 鉴定了10种副产物 (Hogenboom等, 2000)
丁草胺	UV	5 μmol L ⁻¹ , 99% (刘超等, 2009)	pH = 7时, 量子产率为 0.82 mol ⁺ E ⁻¹ (Benitez等, 2004)	生成10种副产物,包括脱氯、羟基化及环化副产物 (Zheng和Ye, 2001)
	UV/H ₂ O ₂	模型预测实际水处理过程 (Benitez等, 2004)	与·OH的二级反应速率常数为 7.4 × 10 ⁹ L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ (Acerro等, 2003)	N/A
异丙甲草胺	UV	5 μmol L ⁻¹ , 99.8% (刘超等, 2009)	pH = 7时, 光降解量子产率为 0.61 mol ⁺ E ⁻¹ (Benitez, 2004); 0.30 mol ⁺ E ⁻¹ (Wu等, 2007)	通过脱氯、羟基化、脱氯化氢并形成吗啉环和N-脱烷等4种降解副产物 (Kochany和Maguire, 1994); 脱氯、羟基化、脱甲基形成含氧喹啉 (Mathew和Khan, 1996)
	UV/H ₂ O ₂	模型预测实际水处理过程 (Benitez等, 2004)	与·OH的二级反应速率常数为 9.1 × 10 ⁹ L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ (Wu等, 2007)	脱氯、羟基化以及环化副产物 (Wu等, 2007)
毒草胺	UV	5 μmol L ⁻¹ , 完全降解 (刘超等, 2009)	pH = 7时, 光降解量子产率为 0.127 mol ⁺ E ⁻¹ (Benitez等, 2004)	脱氯以及羟基化副产物 (Konstantinou等, 2001)
	UV/O ₃	模型预测实际水处理过程 (Benitez等, 2004)	与·OH的二级反应速率常数为 4.6 × 10 ⁹ L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ (Benitez等, 2004)	N/A

与甲草胺相似,丁草胺在中压汞灯的辐射下会发生脱氯,生成至少10种以上副产物,包括羟基化及环化的副产物 (Zheng *et al.*, 2001)。在pH = 7时,其量子产率为0.82 mol⁺ E⁻¹。H₂O₂或O₃的加入会明显提高丁草胺的降解速率 (Benitez *et al.*, 2004)。丁草胺与·OH的二级反应速率常数为 7.4 × 10⁹ L·mol⁻¹·s⁻¹ (Acerro *et al.*, 2003)。利用R_{cl}等参数, Benitez等(2004)建立了反应动力学模型来预测UV/H₂O₂和UV/O₃在处理不同自然水源水过程中丁草胺和异丙甲草胺的浓度变化。

Kochany和Maguire(1994)研究了实际太阳光对异丙甲草胺的降解,其半衰期在夏季为22d。天然有机物的存在会延缓异丙甲草胺的降解。异丙甲草胺在光的辐射下通过脱氯、羟基化、脱氯化氢形成吗啉环和N-脱烷等降解途径形成4种副产物。

Mathew和Khan(1996)发现水中矿物质和腐殖质的存在加快了UV₂₅₄降解异丙甲草胺的速率,脱氯、羟基化、脱甲基以及含氧喹啉的形成是其主要降解途径,光降解过程中5.19%的异丙甲草胺会生成一氯乙酸 (Ruth *et al.*, 2000)。Benitez等(2004)报道在pH = 7时, H₂O₂或O₃的加入会明显提高异丙甲草胺的降解速率,其光解量子产率为0.61 mol⁺ E⁻¹。然而, Wu等(2007)报道其量子产率为0.30 mol⁺ E⁻¹; H₂O₂的加入由于产生大量的·OH,使异丙甲草胺降解速率加快,·OH与异丙甲草胺的二级反应速率常数为 9.1 × 10⁹ L·mol⁻¹·s⁻¹。此外,他们鉴定了6种光解副产物,主要为脱氯、羟基化以及环化副产物。

Konstantinou等(2001)研究了模拟太阳光对水体和土壤中毒草胺的降解,发现其半衰期约为1~2月,腐殖质的存在减缓了毒草胺的光降解速率,主

要光解副产物为脱氯以及羟基化副产物。Benitez等(2004)报道在 pH 7 时, 毒草胺的量子产率为 0.127 mol E^{-1} , 该数值并不依赖于 pH, 并测得毒草胺与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数为 $4.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。依据这些参数, 他们建立了反应动力学模型来预测 UV /O₃ 处理实际水源水过程中毒草胺的浓度变化。

氯乙酰胺类农药由于其 C—C 键在 UV 辐射下易发生断裂, 因此光解的速率较快, 量子产率较高。其光降解从氯乙酰胺基团的脱氯开始, 随后发生羟基化、环化以及 N-脱烷等反应, 并生成相应的副产物。关于该类农药的 UV 降解速率和副产物鉴定, 文献报道已较为全面。

4.5 三嗪类农药

三嗪类农药是一类含有三嗪环的化合物, 大部分用作除草剂, 如莠去津、西玛津和扑草通, 其光降解速率及副产物鉴定见表 5。莠去津与西玛津由于含有 C—C 键, 在 UV 辐射下易发生断裂, 光降解较快, 量子产率较高; 而扑草通则降解较慢(刘超等, 2009)。

莠去津因其广泛应用而造成水体的微污染频见报道, 因此 UV 及一些高级氧化工艺对其降解的

研究也较多。Rejto等(1983)最早报道莠去津的光解副产物包括脱乙基以及脱异丙基副产物, 而 Nick等(1992)报道 UV₂₅₄ 对莠去津的降解副产物主要为羟基化副产物, 并测定其量子产率为 0.05 mol E^{-1} 。依据他们的结果得知, 在饮用水厂处理莠去津时, 常规的 UV 投加量并不能对其有效去除。Beltr n等(1993)发现莠去津光解过程中会产生微量的 H₂O₂, 并在加入腐殖质后, H₂O₂ 的浓度会升高, 但莠去津的降解会受到抑制, 其量子产率为 0.05 mol E^{-1} ; 如果投加 H₂O₂ 后, UV/H₂O₂ 工艺中产生的 $\cdot\text{OH}$ 会加快莠去津的降解, 其二级反应速率常数为 $1.8 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。随着莠去津的降解, 溶液中明显生成了氯离子和硝酸根离子, 说明莠去津的降解途径为脱氯及胺基的氧化。此外, Hessler等(1993)报道莠去津的量子产率为 0.046 mol E^{-1} 。然而在这些文献中, 莠去津的摩尔吸光系数存在较大的差异, 从 2487 到 $3860 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Bolton等(2002)改进了实验设计, 重新测得莠去津的摩尔吸光系数和量子产率分别为 $3683 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 0.033 mol E^{-1} 。

表 5 UV 及基于 UV 的 AOPs 降解三嗪类农药的效率及副产物

Table 5 Degradation efficiencies and byproducts of triazine pesticides by UV and UV-based AOPs

农药名称	氧化方式	去除效率	反应速率	副产物
莠去津	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 100% (刘超等, 2009); 在饮用水厂处理莠去津时, 常规的 UV 投加量并不能对其有效去除 (Nick 等)	量子产率为 0.05 mol E^{-1} (Nick 等, 1992; Beltr n 等, 1993); 0.046 mol E^{-1} (Hessler 等, 1993); 0.033 mol E^{-1} (Bolton 等, 2002)	脱乙基及脱异丙基副产物 (Rejto 等, 1983); 羟基化副产物 (Nick 等, 1992); 直接光解与自由基引发的间接光解生成的副产物不同, 前者从脱氯开始, 随后脱烷; 而后者直接脱烷, 并发生乙基与异丙基的酰化反应 (Torrents 等, 1997)
	UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ 加入后产生大量的 $\cdot\text{OH}$, 降解速率加快 (Beltr n 等, 1993)	与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数为 $1.8 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Beltr n 等, 1993)	Cl ⁻ 和 NO ₃ ⁻ (Beltr n 等, 1993)
西玛津	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 100% (刘超等, 2009)	量子产率为 0.083 mol E^{-1} (Nick 等, 1992)	羟基化副产物 (Nick 等, 1992); 脱氯副产物 (Lai 等, 1995)
	UV/H ₂ O ₂	136 mg L^{-1} 的 H ₂ O ₂ 可完全降解 5 mg L^{-1} 的西玛津; $\cdot\text{OH}$ 和光解对其降解的贡献分别为 68% 和 32% (Beltr n 等, 2000)	与 $\cdot\text{OH}$ 二级反应速率常数为 $2.1 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Beltr n 等, 2000)	N/A
	UV/O ₃	N/A	N/A	脱烷、脱胺基及脱氯副产物 (Lai 等, 1995)
扑草通	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 27.9% (刘超等, 2009)	N/A	N/A

除了对莠去津光解速率的测定, 大量文献还报道了其降解副产物的鉴定 (Azenha *et al*, 2003; H quet *et al*, 2001; L nyi *et al*, 2005; Torrents

et al, 1997)。Torrents 等 (1997) 注意到莠去津的直接光解副产物与自由基引发的间接光解副产物是不同的。图 2 显示了莠去津的直接与间接的光降解

途径 (Torrents *et al.*, 1997). 莠去津的直接光解从脱氯开始, 随后发生脱烷反应; 然而自由基引发的间接光解一般不涉及脱氯, 而是直接脱烷以及乙基与异丙基的酰化反应. 随后的研究也证实了该结论 (Azenha *et al.*, 2003; H quet *et al.*, 2001; L nyi *et al.*, 2005). 除了对莠去津母体降解的研究,

Beltr n等 (1996) 也报道了莠去津的 2 种代谢产物 (脱乙基莠去津与脱异丙基莠去津) 的光降解, 其量子产率分别为 0.042 和 0.038 $\text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$, 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数分别为 1.8×10^9 和 2.8×10^9 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

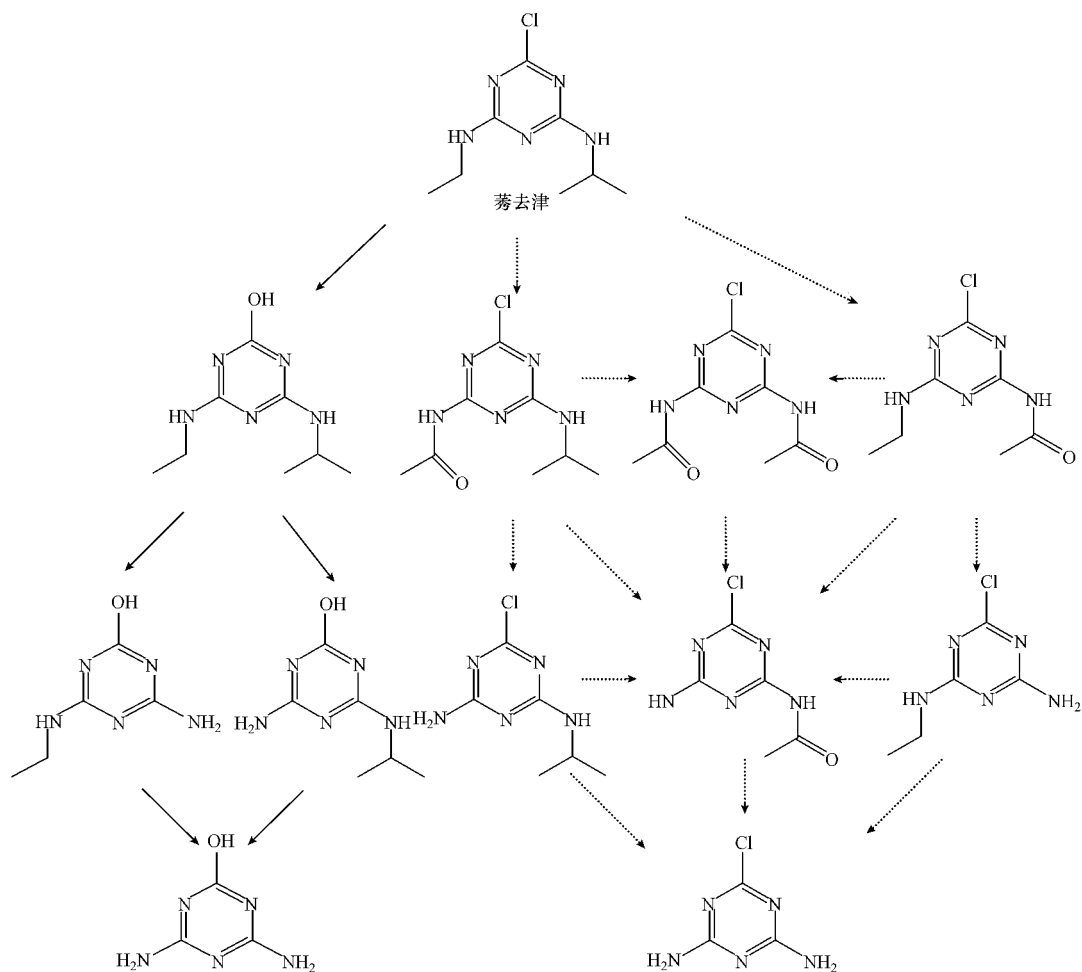


图 2 莠去津的直接与间接的光降解途径 (Torrents *et al.*, 1997)

Fig. 2 Direct (solid line) and indirect (dashed line) photodegradation mechanisms of atrazine

西玛津由于其与莠去津相似的化学结构, 因此可能生成相似的 UV 降解副产物. Nick 等 (1992) 报道 UV_{254} 对西玛津的降解副产物主要为羟基化副产物, 并测定其量子产率为 0.083 $\text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$. Beltr n 等 (2000) 研究了 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (光通量为 1.9×10^6 $\text{E} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 对西玛津的降解, 发现投加 $136 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 可完全降解 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的西玛津, 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数分别为 2.1×10^9 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 其中 68% 的西玛津为 $\cdot\text{OH}$ 所降解, 而直接光解的比例为 32%. Lai 等 (1995) 研究了 UV 和 UV/O_3 对西玛

津的降解, 发现 UV 降解过程中生成脱氯副产物; 而 UV/O_3 降解过程中生成脱烷、脱胺基及脱氯副产物. 扑草通由于三嗪环上未连接 Cl 基团, 因此其光解不能发生脱氯反应, 只能发生脱烷反应, 相对于莠去津与西玛津, 其降解较慢.

4.6 其它农药

除了上述 5 类农药外, 本文还综述了其它 2 种广泛使用的农药. 表 6 显示了 UV 降解氟乐灵和土菌灵的反应速率及副产物鉴定.

表 6 UV 降解氟乐灵和土菌灵的效率及副产物

Table 6 Degradation efficiencies and byproducts of trifluralin and etridiazole by UV

农药名称	氧化方式	去除效率	反应速率	副产物
氟乐灵	UV	$5 \mu\text{mol L}^{-1}$, 69.2% (刘超等, 2009)	N/A	7种副产物, 涉及脱烷、环化以及还原 (Dimou等, 2004)
土菌灵	UV	$1.4 \mu\text{mol L}^{-1}$, 40 mJ cm^{-2} 的 UV 剂量去除率为 10% (Liu等, 2009)	pH = 7.0 时, 量子产率为 0.46 mol E^{-1} (Liu等, 2009)	5-乙氧基-3-二氯甲基-1,2,4-噁重氮、5-乙氧基-1,2,4-噁重氮-3-羧酸和 5-乙氧基-3-羟基-1,2,4-噁重氮、Cl (Liu等, 2009)

Dimou等(2004)研究了模拟太阳光在不同水体中对氟乐灵的降解,发现水体中天然有机物抑制其降解,然而硝酸根离子会促进其光解速率.通过SPE富集与GC/MS测试鉴定了7种光解副产物,降解机理涉及脱烷、环化及还原.此外,通过发光细菌实验发现随着UV辐射时间的增长,氟乐灵水溶液的毒性随之降低.

我们此前的研究发现,土菌灵的光解速率随着土菌灵初始浓度的增加($5, 20$ 和 $30 \mu\text{mol L}^{-1}$)而降低,量子产率为 0.46 mol E^{-1} ,而其光解速率在pH 6.0~8.0之间无明显变化.在光解过程中产生微量的 H_2O_2 ,但微量的 H_2O_2 对土菌灵的降解速率没有明显影响.利用各种色谱-质谱联用手段鉴定出3种土菌灵降解副产物:5-乙氧基-3-二氯甲基-1,2,4-噁重氮、5-乙氧基-1,2,4-噁重氮-3-羧酸和5-乙氧基-3-羟基-1,2,4-噁重氮.土菌灵中的氯在土菌灵被完全降解后,90%以氯离子形式释放到溶液中,但硫酸根和硝酸根离子的生成量微乎其微.UV对土菌灵的矿化率较低.在饮用水厂常规UV投加量(40 mJ cm^{-2})下,UV对土菌灵的去除率仅为10%.土菌灵溶液经过UV处理后急性毒性降低,其降解副产物毒性低于土菌灵母体(Liu et al., 2009b).

5 结论与展望 (Conclusions and prospects)

本文综述的UV及基于UV的AOPs降解农药的结果表明,当前关于农药的降解效率及反应动力学已开展较多研究,而对反应副产物的鉴定(定性及定量)以及毒性测试则相对较少.

不同农药在UV辐射下由于其性质的不同而发生不同程度的降解.一般含有C-Cl键的农药在UV辐射时易发生脱氯而被快速降解,降解副产物也以羟基化的副产物为主.此外,含有一些还原性基团(如S)的农药也较易被UV降解.UV、 H_2O_2 及 O_3 的联用产生了大量的 $\cdot\text{OH}$,相对于单独UV光解而言,农药的降解速率大大加快.值得注意的是,直接光

解的副产物往往不同于间接 $\cdot\text{OH}$ 氧化的副产物(如莠去津).

在实际饮用水处理过程中,当水源中存在农药微污染时,虽然UV对大部分农药都有不同程度的降解,但考虑到饮用水处理的常规UV投加量(40 mJ cm^{-2}),用单独的UV工艺去除农药并不现实(即便如量子产率较高的土菌灵).为了保证饮用水达标,应立足于源头控制.如果在UV工艺中加入 H_2O_2 或 O_3 ,农药的降解将得以强化.然而,需要指出的是,在高级氧化工艺中应考虑水中天然有机物、 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 对 $\cdot\text{OH}$ 的竞争作用.

在饮用水处理过程中,农药的转化导致其降解副产物的生成;已有一些农药的降解副产物被鉴定出,包括土菌灵、甲草胺以及莠去津等.然而,目前对于农药降解副产物的鉴定还远远不够.现有的鉴定手段一般为各种质谱,包括GC/MS与LC/MS(三重四级杆质谱、飞行时间质谱和离子阱质谱).但事实证明,各种质谱的鉴定手段仍然存在缺陷,例如对于各种同分异构体的鉴定能力不足,而同分子式不同异构体空间排布的不同可能导致毒性相差很大.此外,进行质谱分析之前样品的前处理也是重要的环节,部分具有强极性的降解副产物可能很难被萃取出来.对降解副产物的完全确认需要利用标准品(已用NMR确证)与可能的降解副产物作对比.在鉴定的副产物基础上,考虑到各种源水水质参数(碱度、无机离子、溶解性及悬浮有机物等)的影响,利用各种动力学参数,建立较为完整的反应动力学模型来预测农药及其降解副产物在实际水处理过程中的演化具有重要的意义.然而,目前这方面的研究还局限于少数农药,其中最大的困难在于缺乏现成可用的农药降解副产物的标准品.这方面的工作需要具有有机化学合成知识的研究者与水处理专家协作完成.

最后,对农药降解副产物的综合毒性评价也非常重要,这是今后值得研究的工作.目前对农药降解副产物的毒性评价通常采用急性毒性测试,但在

饮用水水源中农药一般以微污染的形式存在,产生急性毒性的可能性较低。在水处理过程中,农药及其降解副产物的长期累积毒性效应最值得关注,特别是致癌效应。这些毒性数据将为饮用水安全评价提供基础依据。

责任作者简介: 强志民 (1970—), 男, 中国科学院“百人计划”入选者, 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研究员, 博士生导师, ASCE-Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste 副主编, 美国密苏里科技大学兼职教授。研究领域包括新型污染物的迁移转化与控制处理、安全消毒及污染河流修复等, 目前已发表包括 ES&T, Water Res., J Chromatogr A, Chemosphere 等 SCI 期刊论文 35 篇, 中文核心期刊论文 10 余篇。

参考文献 (References):

- A c e r o J L, B e n i t e z F J, R e a l F J, *et al* 2003. Oxidation of acetamile herbicides in natural waters by ozone and by the combination of ozone/hydrogen peroxide. Kinetic study and process modeling [J]. *Ind Eng Chem Res* 42(23): 5762-5769
- A z n h a M E D G, B u r o w s H D, C a n l e L M, *et al* 2003. Kinetic and mechanistic aspects of the direct photodegradation of atrazine, atrazon, an etryn and 2-hydroxyatrazine by 254 nm light in aqueous solution [J]. *J Phys Org Chem*, 16: 498-503
- B a d m a n J, P a t t e r s o n H H. 1999. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: Kinetics and the influence of dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol* 33: 874-881
- B a t t a g l i n W, F a i r h i l d J. 2002. Potential toxicity of pesticides measured in Midwestern streams to aquatic organisms [J]. *Water Sci Technol* 45(9): 95-103
- B e l t r a n F J, G a r c a - A r a y a J F, R i v a s F J, *et al* 2000. Kinetics of simazine advanced oxidation in water [J]. *J Environ Sci Health B*, 35(4): 439-454
- B e l t r a n F J, G o n z a l e z M, R i v a s F J, *et al* 1996. Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products deethylatrazine and deisopropylatrazine [J]. *Environ Toxicol Chem*, 15: 868-872
- B e l t r a n F J, O v e j e r o G, A c e d o B. 1993. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide [J]. *Water Res* 27(6): 1013-1021
- B e n i t e z F J, A c e r o J L, R e a l F J. 2002. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes [J]. *J Hazard Mater* B89: 51-65
- B e n i t e z F J, A c e r o J L, R e a l F J, *et al* 2004. Modeling of photooxidation of acetamile herbicides in natural waters by UV radiation and the combinations UV/H₂O₂ and UV/O₃ [J]. *J Chem Technol Biotechnol* 79: 987-997
- B e n i t e z F J, B e l t r a n - H e r e d i a J, G o n z a l e z T. 1994. Kinetic study of propoxur oxidation by UV radiation and combined O₃/UV radiation [J]. *Ind Eng Chem Res* 33(5): 1264-1270
- B o l t o n J, S t e f a n M. 2002. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions [J]. *Res Chem Intermediat* 28: 857-870
- B u r o w s H D, C a n l e L M, S a n t a b a l l a J A, *et al* 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides [J]. *J Photochem Photobiol B*, 67: 71-108
- C h i r o n S, A b i a n J, F e r r e r M, *et al* 1995. Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products [J]. *Environ Toxicol Chem*, 14(8): 1287-1298
- d e B e r t r a n d N, B a r c e l D. 1991. Photodegradation of the carbamate pesticides aldicarb, carbaryl and carbofuran in water [J]. *Anal Chim Acta* 254: 235-244
- D e t m a s o A, M a s c o l o G, L o p e z A. 2005. Characterization of carbofuran photodegradation byproducts by liquid chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Sp* 19: 2193-2202
- D i n o u a A D, S a k k a s V A, A l b a n i s T A. 2004. Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: Kinetics and photoproduct analysis [J]. *J Photochem Photobiol A*, 163: 473-480
- E v g e n i d o u E, K o n s t a n t i n o u I, F y t i a n o s K, *et al* 2006. Study of the removal of dichlorvos and dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism [J]. *J Hazard Mater* B137: 1056-1064
- G a l e A, A i r e s P, C h a n a r r o E, *et al* 1992. Photochemical degradation of parathion in aqueous solutions [J]. *Water Res* 26: 911-915
- G a o J, L i u L, L i u X, *et al* 2009. The occurrence and spatial distribution of organophosphorus pesticides in Chinese surface water [J]. *B Environ Contam Tox* 82: 223-229
- G o h r e K, M i l l e r G C. 1988. Photooxidation of thiether pesticides on soil surfaces [J]. *J Agr Food Chem*, 30(4): 709-713
- H u e t V, G o n z a l e z C, L e C o i r e c P. 2001. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach [J]. *Water Res* 35(18): 4253-4260
- H a a g W R, Y a o C C D. 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants [J]. *Environ Sci Technol* 26(5): 1005-1013
- H e s s l e r D P, G o r e n f l o V, F r i m m e l F H. 1993. Degradation of aqueous atrazine and metazachlor by UV and UV/H₂O₂— Influence of pH and herbicide concentration [J]. *Acta Hydroch Hydrob* 21: 209-214
- H o g e n b o o m A C, N i e s s e n W M A, T h B r i n k m a n U A. 2000. Characterization of photodegradation products of alachlor in water by on-line solid-phase extraction liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry and orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 14: 1914-1924
- K o c h a n y J, M a g u i r e R J. 1994. Sunlight photodegradation of metolachlor in water [J]. *J Agr Food Chem*, 42(2): 406-412
- K o l p i n D W, T h u m a n E M, L i n h a r t S M. 2000. Finding minimal herbicide concentrations in ground water? Try looking for their

- degradates [J]. *Sci Total Environ*, 248: 115-122
- Konstantinou IK, Zarkadis A K, Albanis T A. 2001. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions [J]. *J Environ Qual* 30: 121-130
- Kralj M B, Cêrnigoi J, Franko M, *et al* 2007a. Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, maloxon, and commercial malathion—Products and toxicity studies [J]. *Water Res* 41: 4504-4514
- Kralj M B, Franko M, Trebêe P. 2007b. Photodegradation of organophosphorus insecticides—Investigations of products and their toxicity using gas chromatography mass spectrometry and AChE-thymal lens spectrometric bioassay [J]. *Chemosphere* 67: 99-107
- Ku Y, Lin H S. 2002. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic ozonation [J]. *Water Res* 36: 4155-4159
- Lanyi K, Dinya Z. 2005. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazines, urea- and thiocarbamate-type herbicides [J]. *Microchem J* 80: 79-87
- Lai M S, Jensen J N, Weber A S. 1995. Oxidation of simazine, ozone, ultraviolet and combined ozone/ultraviolet oxidation [J]. *Water Environ Res* 67: 340-346
- Legrini O, Oliveros E, Braun A M. 1993. Photocatalytic processes for water treatment [J]. *Chem Rev* 93: 671-698
- Liu C, Qiang Z M, Adams C, *et al* 2009a. Kinetics and mechanism for degradation of dichlorvos by permanganate in drinking water treatment [J]. *Water Res* 43: 3435-3442
- Liu C, Qiang Z M, Tian F, *et al* 2009b. Photodegradation of etridiazole by UV radiation during drinking water treatment [J]. *Chemosphere* 76: 609-615
- 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): 127-133
- Liu C, Qiang Z M, Tian F, *et al* 2009. Reactivity of several classes of pesticides with UV, ozone and permanganate [J]. *Environ Sci* 30(1): 127-133 (in Chinese)
- Mathew R, Khan S U. 1996. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents [J]. *J Agr Food Chem*, 44(12): 3996-4000
- Miller P L, Chin Y P. 2005. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: processes leading to alachlor degradation [J]. *Environ Sci Technol* 39(12): 4454-4462
- Nick K, Schler H F, Mark G, *et al* 1992. Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water [J]. *J Water Supply Res T*, 41(2): 82-87
- Real F J, Benitez F J, Acevo J L, *et al* 2007. Removal of diazinon by various advanced oxidation processes [J]. *J Chem Technol Biotechnol* 82: 566-574
- Rejo M, Saltzman S, Acher A J, *et al* 1983. Identification of sensitized photooxidation products of s-triazine herbicides in water [J]. *J Agr Food Chem*, 31(1): 138-142
- Ruth I W, Mabury S A. 2000. Photodegradation of metolachlor: Isolation, identification, and quantification of monochloroacetic acid [J]. *J Agr Food Chem*, 48(3): 944-950
- Schiff K, Sutoh M. 2004. Organophosphorus pesticides in storm-water runoff from southern California [J]. *Environ Toxicol Chem*, 23(8): 1815-1821
- Schmidt W F, Hapeman C J, Waters R M, *et al* 1995. NMR and molecular mechanics of alachlor conformation and conformers. Implications to the mechanism of environmental photodegradation [J]. *J Agr Food Chem*, 43(6): 1724-1729
- Schwarzenbach R P, Escher B I, Ferner K, *et al* 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 313: 1072-1077
- Sharpless C M, Linden K G. 2001. UV photolysis of nitrate: Effects of natural organic matter and dissolved inorganic compound and implications for UV water disinfection [J]. *Environ Sci Technol* 35: 2949-2955
- Shemer H, Linden K G. 2006. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment [J]. *J Hazard Mater B136*: 553-559
- Somich C J, Keamey P C, Mukhoo M T, *et al* 1988. Enhanced soil degradation of alachlor by treatment with ultraviolet light and ozone [J]. *J Agr Food Chem*, 36(6): 1322-1326
- Squillace P L, Scott J C, Moran M J, *et al* 2002. VOCs, pesticides, nitrate and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States [J]. *Environ Sci Technol* 36(9): 1923-1930
- 田芳, 强志民, 刘超, 等. 2008. 含氯消毒剂与多类农药的反应活性研究 [J]. *环境工程学报*, 2(7): 875-879
- Tian F, Qiang Z M, Liu C, *et al* 2008. Reactivity of several classes of pesticides with chlorine-containing disinfectants [J]. *Chinese J Environ Eng* 2(7): 875-879 (in Chinese)
- Toments A, Anderson B G, Bilboulia S, *et al* 1997. A triazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake bay [J]. *Environ Sci Technol* 31: 1476-1482
- Verstraeten IM, Thuman EM, Lindsey M E, *et al* 2002. Changes in concentrations of triazine and acetamide herbicides by bank filtration, ozonation and chlorination in a public water supply [J]. *J Hydrol* 266: 190-208
- Wong C C, Chu W. 2003. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources [J]. *Chemosphere* 50: 981-987
- Wu C, Linden K G. 2008. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment [J]. *Water Res* 42: 4780-4790
- Wu C, Shemer H, Linden K G. 2007. Photodegradation of metolachlor applying UV and UV/H₂O₂ [J]. *J Agr Food Chem*, 55: 4059-4065
- Zheng H, Ye C. 2001. Identification of UV photoproducts and hydrolysis products of butachlor by mass spectrometry [J]. *Environ Sci Technol* 35(14): 2889-2895