



Environmental Engineering

第 14卷第 2期 2020年 2月 Vol. 14, No.2 Feb. 2020

(www) http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

me (010) 62941074

· 文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904032 中图分类号 X703 文献标识码 A

吴铮笛, 陈芳艳, 唐玉斌, 等. VUV/UV/Cl₂ 工艺去除饮用水中的乐果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 305-311. WU Zhengdi, CHEN Fangyan, TANG Yubin, et al. Removal of dimethoate in drinking water by VUV/UV/Cl₂ process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 305-311.

VUV/UV/Cl2 工艺去除饮用水中的乐果

吴铮笛1,陈芳艳1,*,唐玉斌1,王新刚1,李梦凯2,强志民2

1. 江苏科技大学环境与化学工程学院,镇江 212003
 2. 中国科学院生态环境研究中心,饮用水科学与技术重点实验室,北京 100085

第一作者: 吴铮笛 (1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水处理技术。E-mail: 18252588410@163.com *通信作者: 陈芳艳 (1967—), 女, 硕士, 教授。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: catchen1029@sohu.com

摘 要 乐果是常规饮用水处理技术难以去除的一种典型有机磷农药。为了能够控制并去除饮用水中的农药残 留,达到进一步净化水质的目的,建立了降解动力学模型,采用模拟降解饮用水中乐果的方法,对比了乐果在 紫外(UV)、氯(Cl₂)、紫外/氯(UV/Cl₂)、真空紫外/紫外(VUV/UV)和真空紫外/紫外/氯(VUV/UV/Cl₂)5种工艺下的 去除效果,并考察了乐果初始浓度、Cl₂投加量、溶液 pH、水中共存天然有机物(NOM)和无机阴离子(NO₃、 Cl⁻、HCO₃、SO₄²⁻)对VUV/UV/Cl₂工艺降解乐果的影响。结果表明:VUV/UV/Cl₂对乐果的降解效率最高,乐果 的去除率随其初始浓度的增加而减小;适当增加Cl₂投加量,可提高乐果的降解效率;提高 pH 有利于乐果的降 解;NOM 对乐果的降解有一定的抑制作用;水中共存无机阴离子NO₃、Cl⁻和HCO₃可以捕获反应体系中的强氧 化性羟基自由基(HO⁻),对乐果的降解起到抑制作用,而SO₄²⁻因其捕获 HO⁻的速率很低,无抑制作用。 关键词 VUV/UV/Cl₃;乐果;去除;饮用水处理

在我国,农药被大量生产和广泛使用,随之产生了严重的环境污染问题。有机磷杀虫剂是一 类常用农药,在我国地表水和地下水中常被检出^[14]。乐果作为一种典型的有机磷类农药,不仅污 染土壤、水体,而且对动植物和人类的健康也造成潜在危害,因此,去除饮用水中的微量污染物 乐果具有重要的现实意义。

传统的饮用水处理流程包括预氧化、混凝/沉淀、过滤、消毒等工艺,难以去除水中微量的乐 果^[5]。有些研究采用臭氧氧化法^[6-7]、纳米 TiO₂ 光催化氧化法^[8-9]、芬顿 (Fenton) 氧化法^[10-11]、超声波 降解法^[12-13]等技术去除水中的乐果,虽有一定的效果,但这些方法在实际应用中仍存在一些局限 性,如降解效率低、光量子产率低、催化剂难再生、能耗大等,无法高效、经济地对水中有机磷 农药进行去除^[14]。近年来,有研究^[15]发现,真空紫外 (VUV)及其组合工艺对水中微量有机污染物 具有高效的去除能力,且与其他高级氧化工艺 (AOPs)相比,具有低能耗、低成本等优点^[16],因而 日益受到研究者的关注。采用此法降解全氟辛酸、农药涕灭威、甲草胺、氯烯酮等^[17-18],均取得较 好的效果。

本研究将 VUV/UV 新型光源辐照与饮用水常用消毒剂 Cl₂相结合,构建了 VUV/UV/Cl₂工艺,

考察其对饮用水中乐果的去除效果,以期为饮用水中难降解微量污染物的高效去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

乐果(分析纯)购自美国 Sigma-Aldrich 公司;乙腈(ACN,色谱纯)购自比利时 Fisher Scientific 公司;次氯酸钠(NaOCl)溶液、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠(NaNO₃)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、硫酸钠(Na₂SO₄)、亚硫酸氢钠(NaHSO₃)等试剂(均为分析纯)和邻苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄,优级纯)均购自北京国药集团化学试剂有限公司;天然有机物(NOM)购自天津津科精细化工研究所;所有溶液都使用由 Milli-Q 设备(Advantage A10, Millipore)制备的超纯水配制。

1.2 实验装置和反应条件

实验所用 VUV/UV 细管流反应装置^[19]如 图 1 所示。装置的主体部分是一个圆柱体双层 石英玻璃光反应器。低压汞灯置于反应器内 部,功率为 8 W,可同时发射 VUV(185 nm)和 UV(254 nm)光。UV 管仅能透过 UV,管内水 样只受到 UV 辐射;而 VUV/UV 管能同时透过 2 种波长的紫外光,管内水样可以受到 VUV/ UV 组合辐射。采用化学剂量法分别测定了 UV 辐照强度 (以尿苷和阿特拉津为感光剂)和 VUV 辐照强度 (以甲醇为反应物),其值分别 为 14.5 mW·cm⁻²和 1.75 mW·cm^{-2[20]}。冷却水通 过 2 层石英玻璃之间的外室循环,以控制光反 应器的温度,确保稳定的 VUV/UV 输出。高纯





氮气通入反应腔体以排出空气,避免内部空气吸收 VUV 产生臭氧。蠕动泵将水样连续注入装置辐射部分(即 VUV/UV 和 UV 细管)。

整个反应装置的温度控制在 (25 ± 1) ℃,溶液 pH 用 5 mmol·L⁻¹磷酸盐缓冲液控制。每次实验 开始前,低压汞灯都先预热 10 min;反应开始后,在预定的时间间隔取样分析。所有实验均平行 2次,所得结果的相对百分比误差 (RPD)都在 10% 以内。

1.3 检测方法

乐果浓度通过高效液相色谱 (HPLC, Agilent 1200) 进行测定,采用紫外二极管阵列检测器 (DAD),检测波长 210 nm,色谱柱为安捷伦 C18 柱 (150 nm × 2.1 nm, 3 μ m),柱温 40 °C,每次进 样量 100 μ L。流动相为 1:1 的 ACN 和 H₂O 的混合液,流速 1 mL·min⁻¹。在色谱图上,乐果的出峰 时间约为 3.5 min。

总有机碳 (TOC) 采用 TOC 分析仪 (TOC-V_{CPH}, Shimadzu) 测定。余氯/总氯通过 Hach 水质分析 仪 (DR 6000) 测定,采用 USEPA DPD 方法 (Method 8167),测量范围为 0.02~2.00 mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 暗反应过程中 Cl, 的衰减

首先,在pH为7.0、乐果初始浓度为5.0 mg·L⁻¹、Cl₂投加量为0.2 mg·L⁻¹(通过投加一定浓度的NaOCl 溶液得到)的反应条件下,考察样品中Cl₂浓度的变化。由图2可见,前5 min内,Cl₂浓度快速下降,这主要是因为Cl₂(即HOCl/OCl⁻)能够通过氧化、加成和亲电取代等作用与乐果反应^[21];随着

乐果中的活性基团被消耗,5min后, Cl_2 浓度 基本稳定在 0.16 mg·L⁻¹左右。该实验结果说 明,反应过程中始终有 Cl_2 的存在,如果外加 VUV/UV辐照,可以形成 VUV/UV/ Cl_2 工艺。

2.2 乐果在不同处理工艺中的降解效率对比

乐果在UV、Cl,、UV/Cl,、VUV/UV 和VUV/ UV/Cl₂5种处理工艺中的降解情况如图3所 示。结果表明,直接 UV 光降解对乐果的去除 作用十分有限,在整个反应时间(5 min)内,仅 去除10%左右。乐果在Cl,作用下表现出瞬时 的降解效果,在前1min内,就去除了43.5%, 但后续反应缓慢,5min后,其去除率仅为49.0%。 UV/Cl,对乐果的降解效率略优于Cl,,降解趋 势也类似。相比之下, VUV/UV 对乐果的降解 效率有明显的提高,且表现出持续降解作用, 这是由于水吸收 VUV 光子后发生裂解,能持 续生成 HO·和 H·^[22]; HO·具有非常强的氧化能 力,从而能够快速去除乐果。在 VUV/UV 辐照 下投加 Cl,,使得 HO·被更有效地利用,形成较 长寿命的次级自由基·OCl^[23],可进一步提高乐 果的降解速率。因此,乐果在5种处理工艺中 的降解效率依次为 VUV/UV/Cl₂ > VUV/UV > $UV/Cl_2 > Cl_2 > UV_{\circ}$

2.3 乐果初始浓度的影响

常温(25℃)下,乐果在水中的溶解度可 达 39 g·L⁻¹,属易溶物质。为此,考察了不同 较高初始浓度的乐果在 VUV/UV/Cl₂工艺中的 降解情况,结果如图 4 所示。乐果的降解速率 随着其初始浓度的增加而降低;经过 5 min 的 反应,初始浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹ 的乐果去除率分别为 100%、100%、82.9% 和 68.2%。由前述结果可知,UV 或 VUV 直接光 降解对乐果的去除作用很小,因此,乐果的降 解主要依靠 VUV 光解水产生的 HO·和投加 Cl₂后产生的氯自由基。当 VUV/UV 的辐照强 度一定时,高活性自由基在水中处于一种低浓 度的准平衡状态^[24],因此,当乐果的初始浓度 增加时,其降解效率自然会下降。



图 2 暗反应条件下乐果溶液中 Cl₂ 的衰减





图 3 乐果在 UV、Cl₂、UV/Cl₂、VUV/UV 和 VUV/UV/Cl₂处理工艺中的降解效果





2.4 Cl, 投加量的影响

在 pH 为 7.0、乐果初始浓度为 5 mg·L⁻¹ 的条件下,当 Cl₂ 投加量分别为 0、0.2、0.5、1.0 mg·L⁻¹ 时, VUV/UV/Cl,工艺对乐果的降解效果如图 5 所示。随着 Cl₂ 投加量的增加,乐果的降解率有一

定的提升。当Cl₂ 投加量从0 mg·L⁻¹ 增加到1.0 mg·L⁻¹ 时,在5 min内,乐果的去除率从81.5% 增加到 92.9%,这与反应体系中HOCl的量子产率有关; 随着Cl₂ 投加量的增加,HOCl的量子产率增加^[25], 从而提高了乐果的降解速率。由图5还可看出, 当Cl₂ 投加量大于0.2 mg·L⁻¹时,降解效率提升幅 度很有限。

2.5 pH 的影响

在乐果初始浓度为 5 mg·L⁻¹、Cl₂ 投加量为 0.2 mg·L⁻¹的条件下, pH 对 VUV/UV/Cl₂ 工艺降解 乐果的影响如图 6(a) 所示。乐果的降解速率随着 pH 的升高而增大,在 pH 为 9.0 时,经过 5 min



图 5 Cl₂ 投加量对 VUV/UV/Cl₂ 降解乐果的影响 Fig. 5 Effect of Cl₂ dosage on DMT degradation by VUV/UV/Cl₂

的反应,乐果的去除率可达96.4%。乐果在水中的离解常数 (pK_a)分别为-0.44 和 16.6^[26],因此,在 本研究 pH 范围内,乐果为中性分子,不受溶液 pH 的影响。由于常温下 HOCl 的 $pK_a = 7.5$,所以碱 性条件更有利于 OCl 的生成 (见式 (1)),从而产生更多的高活性自由基 HO·和 Cl.^[23,27-28](见式 (2)~式 (4))。

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \tag{1}$$

$$HOCI \xrightarrow{n\nu} HO \cdot +Cl \cdot$$
 (2)

$$OCl^{-} \xrightarrow{nv} O^{-} \cdot + Cl \cdot \tag{3}$$

$$O^- \cdot + H_2 O \to HO \cdot + OH^- \tag{4}$$

这些高活性自由基对乐果的降解起到促进作用,因此,当 pH 从 6.0 升高到 9.0 时,乐果的表 观一级降解速率常数 (*k*_a) 从 0.40 min⁻¹ 逐渐上升到 0.74 min⁻¹,如图 6(b) 所示。



图 6 不同 pH 条件下乐果在 VUV/UV/Cl₂ 工艺中的降解效果和表观一级速率常数



2.6 水中共存 NOM 的影响

NOM 具有复杂的化学结构和较强的还原性^[29],通常会竞争 HO·,从而抑制目标污染物的降 解。在乐果初始浓度为 5 mg·L⁻¹、Cl₂ 投加量为 0.2 mg·L⁻¹、pH 为 7.0 的条件下,对比了乐果在纯 水、北京某自来水厂砂滤水 (pH = 7.08、TOC = 3.2 mg·L⁻¹)、添加 3.0 mg·L⁻¹ NOM 的纯水 3 种体系中 的降解效率。图 7 表明,在 VUV/UV 与 Cl₂ 的协同作用下,即使水中的背景有机物产生一定的干 扰,乐果的降解效率依然十分显著。

2.7 水中共存无机阴离子的影响

无机阴离子在水源水中普遍存在。在 pH为7.0、乐果初始浓度为5 mg·L⁻¹、Cl₂投加 量为0.2 mg·L⁻¹的条件下,分别添加100 mg·L⁻¹ 的NO₃、Cl⁻、HCO₃和SO₄²⁻,考察其对VUV/UV/Cl₂ 降解乐果的影响。由图 8 可见,在没有添加任 何无机阴离子的纯水中,乐果的去除率可达 87.1%。

NO₃可以捕获 HO·,也可通过 VUV/UV 辐 照分解产生 NO₂来捕获 HO^{.[30]} (见式 (5)~式 (7))。

$$NO_3^- + HO \rightarrow NO_3 + OH^-$$
 (5)

$$2NO_3^- \xrightarrow{nv} 2NO_2^- + O_2 \tag{6}$$

$$NO_2^- + HO \rightarrow HNO_3^-$$
(7)

这些次生的 NO₃·和 HNO₃·的氧化能力都较弱,因此,NO₃的存在对乐果的降解起到了较大的抑制作用,反应结束时,乐果的去除率仅为 54.9%。

同样, CF也可通过捕获 HO·(见式(8))来 抑制乐果的降解。

$$Cl^- + HO \rightarrow HOCl^-$$
 (8)

因此,在Cl⁻存在情况下,乐果的去除率 也有所降低(75.6%)。HCO₃作为一种常见的 HO·捕获剂,在VUV/UV/Cl₂降解乐果过程中,





Fig. 7 Effect of co-existing NOM in water on DMT degradation by VUV/UV/Cl₂





仅产生轻微的抑制作用。相比之下, SO₄⁻因其捕获 HO·的反应非常缓慢^[31], 对乐果的降解无抑制作 用。在SO₄⁻存在的情况下, 乐果的去除率达到 88.8%, 与纯水中乐果的去除率几乎相同。

3 结论

1)VUV/UV/Cl₂工艺对乐果的降解效率最高,明显优于UV、Cl₂、UV/Cl₂和VUV/UV。VUV/UV/Cl₂ 工艺对乐果的降解速率随着乐果初始浓度的增加而减小,随着Cl₂投加量或pH的增加而增大。

2) 在 VUV/UV/Cl₂ 工艺中,水中共存 NOM 对乐果的降解有一定的抑制作用,但并不明显。水中共存无机阴离子NO₃、Cl⁻和HCO₃对乐果的降解有抑制作用,依次为NO₃⁻> Cl⁻> HCO₃⁻,而SO₄²⁻无抑制作用。

参考文献

- ZHANG Z L, HONG H S, ZHOU J L, et al. Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(4): 498-504.
- [2] GAO J, LIU L, LIU X, et al. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 82(2): 223-229.

- [3] 李永玉, 洪华生, 王新红, 等. 厦门海域有机磷农药污染现状与来源分析[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8): 1071-1077.
- [4] 王凌,黎先春,殷月芬,等.莱州湾水体中有机磷农药的残留检测与风险影响评价[J].安全与环境学报,2007,7(3):83-85.
- [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] 龚勇, 秦冬梅. 臭氧消解水中残留农药的试验研究[J]. 农药科学与管理, 1999, 20(2): 16-17.
- [7] 陆胜民, 欧阳小琨, 应敏, 等. 臭氧降解乐果机理探讨[J]. 农村生态环境, 2004, 20(3): 70-72.
- [8] 陈建秋, 王志良, 王铎, 等. 纳米TiO₂光催化降解乐果溶液的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(19): 98-102.
- [9] 王秀芹, 李政一. TiO, 对有机磷农药乐果光催化降解的影响[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(3): 82-84.
- [10] GANDHI K, LARI S, TRIPATHI D, et al. Advanced oxidation processes for the treatment of chlorpyrifos, dimethoate and phorate in aqueous solution[J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 2016, 6(1): 195-203.
- [11] 吴进华, 李小明, 曾光明, 等. 含乐果废水的循环电-Fenton氧化过程及其影响因素[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1534-1541.
- [12] YAO J J, HOFFMANN M R, GAO N Y, ZHANG Z, et al. Sonolytic degradation of dimethoate: Kinetics, mechanisms and toxic intermediates controlling[J]. Water Research, 2011, 45(18): 5886-5894.
- [13] LIU Y N, JIN D, LU X P, et al. Study on degradation of dimethoate solution in ultrasonic airlift loop reactor[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(5): 755-760.
- [14] 黄雅,李政一,赵博生. 有机磷农药乐果降解的研究现状与进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(4): 20-24.
- [15] ZOSCHKE K, BORNICK H, WORCH E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in watertreatment: A review[J]. Water Research, 2014, 52(4): 131-145.
- [16] 吴铮笛, 温栋, 李梦凯, 等. 真空紫外线(185 nm)在水处理中的研究及应用进展[J]. 中国给水排水, 2017, 33(22): 43-48.
- [17] CHEN J, ZHANG P Y, LIU J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light[J]. Journal of Environmental Science, 2007, 19(4): 387-390.
- [18] YANG L X, LI M K, LI W T, et al. Bench- and pilot-scale studies on the removal of pesticides from water by VUV/UV process[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 155-162.
- [19] LI M K, QIANG Z M, HOU P, et al. VUV/UV/chlorine as an enhanced advanced oxidation process for organic pollutant removal from water: Assessment with a novel mini-fluidic VUV/UV photoreaction system (MVPS)[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5849-5856.
- [20] WEN D, WU Z D, TANG Y B, et al. Accelerated degradation of sulfamethazine in water by VUV/UV photo-Fenton process: Impact of sulfamethazine concentration on reaction mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 1181-1187.
- [21] 田芳. 水中农药与氯系消毒剂反应的动力学与机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2010.
- [22] WEEKS J L, MEABURN G M A, GORDON S. Absorption coefficients of liquid water and aqueous solutions in far ultraviolet[J]. Radiation Research, 1963, 19(3): 559-567.
- [23] FANG J Y, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [24] LI M K, WANG C, YAU M L, et al. Sulfamethazine degradation in water by the VUV/UV process: Kinetics, mechanism and

antibacterial activity determination based on a mini-fluidic VUV/UV photoreaction system[J]. Water Research, 2016, 108: 348-355.

- [25] FENG Y, SMITH D W, BOLTON J R. Corrigendum: photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light[J]. Journal of Environmental Engineering & Science, 2015, 6(1): 179-180.
- [26] 杨腊祥. VUV/UV处理饮用水中农药的机理和应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [27] JIN J, El-DIN M G, BOLTON J R. Assessment of the UV/chlorine process as an advanced oxidation process[J]. Water Research, 2011, 45(4): 1890-1896.
- [28] WANG D, BOLTON J R, ANDREWS S A, et al. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. Water Research, 2012, 46(15): 4677-4686.
- [29] BUCHANAN W, RODDICK F, PORTER N, et al. Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4647-4654.
- [30] GONZALEZ M C, BRAUN A M. VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite[J]. Research on Chemical Intermediates, 1995, 21(8/9): 837-859.
- [31] ALEGRE M L, GERONES M, ROSSO J A, et al. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl₂⁻ radical anions in aqueous solutions.
 1. Reaction with benzene[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(14): 3117-3125.
 (本文编辑:郑晓梅,张利田)

Removal of dimethoate in drinking water by VUV/UV/Cl, process

WU Zhengdi¹, CHEN Fangyan^{1,*}, TANG Yubin¹, WANG Xingang¹, LI Mengkai², QIANG Zhimin²

School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China
 Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: catchen1029@sohu.com

Abstract In order to control and remove pesticide residues in drinking water and achieve the purpose of further purification of water quality, a degradation kinetic model was established, and a method for simulating degradation of dimethoate (DMT) in drinking water was selected. DMT is a typical organophosphorus pesticide and is difficult to remove by conventional drinking water treatment technologies. The removal efficiencies of DMT by five treatment processes including ultraviolet (UV), chlorine (Cl₂), UV/Cl₂, vacuum-UV/UV (VUV/UV) and VUV/UV/Cl₂ were investigated comparatively. The effects of initial DMT concentration, Cl₂ dosage, solution pH, co-existing natural organic matter (NOM) and inorganic anions (NO₃⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄⁻⁻) in water on DMT degradation by VUV/UV/Cl₂ were explored. The results indicated that the VUV/UV/Cl₂ process was the most efficient one to remove DMT. The DMT removal rate decreased with the increase of its initial concentration. The increase of the Cl₂ dosage to a certain extent improved DMT removal, and the increase of pH also facilitated DMT removal. NOM exhibited a certain inhibition on DMT removal. Co-existing inorganic anions including NO₃⁻, Cl⁻ and HCO₃⁻ in water could capture the hydroxyl radicals (HO·) generated in the reaction system, thus inhibiting DMT removal, while SO₄²⁻ reacted with HO· very slowly and did not show any inhibitory effect.

Keywords VUV/UV/Cl₂; dimethoate; removal; drinking water treatment