

水中典型内分泌干扰物质的臭氧氧化研究

刘桂芳, 马军*, 秦庆东, 李旭春, 李圭白

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:在静态实验中,考察了臭氧投加量、 HCO_3^- 浓度和 pH 值对 O_3 氧化去除水中典型内分泌干扰物(EDs)E1、E2、EE2、DES 和 4-n-NP 的影响.结果表明,5 种 EDs 的去除率随 O_3 投加量的增加而增大, O_3 浓度达到 $63.6 \mu\text{g/L}$ 时可去除 92.0% 以上的 EDs, HCO_3^- ($0 \sim 100 \text{ mg/L}$) 的引入抑制了 O_3 氧化, O_3 氧化去除 EDs 的能力随溶液 pH 值升高而大幅度提高.在中性($\text{pH} \approx 7.0$)和碱性($\text{pH} > 10.6$)条件下, O_3 氧化 5 种 EDs 的表观二级反应速率常数($20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$)分别在 $(1.67 \sim 3.89) \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(0.93 \sim 1.75) \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 范围内,表明这 5 种物质在水中可被 O_3 迅速氧化去除.计算得出 5 种 EDs 的基元反应速率常数($20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$),发现 O_3 与离子态的 EDs 反应活性 $[1.21 \times 10^9 \sim 3.81 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$ 是其与分子态 EDs 的反应活性 $[7.62 \times 10^5 \sim 2.55 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$ 的 $10^3 \sim 10^4$ 倍.对比不同水质本底下 O_3 氧化去除 EDs 的实验发现,滤后水和江水中 EDs 的去除率较其在超纯水中分别降低了 26.5% ~ 50.3% 和 57.3% ~ 72.0%,表明实际水体中的有机物通过竞争氧化剂,抑制了 EDs 的 O_3 氧化去除.

关键词:内分泌干扰物;臭氧;反应动力学;速率常数;氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1466-06

Ozonation of Representative Endocrine Disruptors (EDs) in Water

LIU Gui-fang, MA Jun, QIN Qing-dong, LI Xu-chun, LI Gui-bai

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effects of ozone dose, bicarbonate concentration and pH on endocrine disruptors(EDs) removal, such as E1、E2、EE2、DES and 4-n-NP, were investigated through batch experiment. The results indicated that the removal rates were enhanced by increasing ozone dose, and O_3 exposures of only $63.6 \mu\text{g/L}$ were calculated to achieve $\geq 92.0\%$ EDs removal efficiency. The presence of bicarbonate ($0 \sim 100 \text{ mg/L}$) inhibited EDs ozonation. Furthermore, the EDs removal rates increased significantly as pH increased. The five apparent rate constants ($20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$) of ozone with the five EDs were in the range of $(1.67 \sim 3.89) \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ at neutral pH ($\text{pH} \approx 7.0$) and $(0.93 \sim 1.75) \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ at basic pH ($\text{pH} > 10.6$). It was indicated that the five EDs were removed rapidly by O_3 in water. At the same time, the elementary reaction ozone rate constants ($20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$) were calculated, and the reactivity of ozone with ionized EDs [i.e. $1.21 \times 10^9 \sim 3.81 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] was $10^3 \sim 10^4$ times higher than with neutral EDs [i.e. $7.62 \times 10^5 \sim 2.55 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]. The comparative test of EDs ozonation under different water quality conditions indicated that the removal rates of EDs in filtrated water and river water were reduced 26.5% ~ 50.3% and 57.3% ~ 72.0% respectively compared with the case using ultrapurified water as the background. It showed that organics in real water would compete with EDs for ozonation.

Key words: endocrine disruptors; ozone; reactive kinetics; rate constant; oxidation

水中内分泌干扰物(endocrine disruptors, EDs)对生物体的危害作用已引起世界范围内的高度重视^[1,2].直接威胁人体健康的 EDs 主要有雌激素酮类(天然雌激素与合成药物)、烷基酚类和植物雌激素类物质,其中前 2 类物质的危害作用更强^[3-6].在污水厂出水与天然水体中经常能检出雌激素酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、17 α -乙炔基雌二醇(EE2)、乙烯雌酚(DES)以及壬基酚(NP)等^[7-9].目前,自来水厂常规处理出水也有检测出较高浓度壬基酚的情况^[1,2].

臭氧作为一种具有选择性的强氧化剂,对氧化含有烯烃和酚羟基官能团的有机物十分有效^[10].本研究以地表水中常见的 5 种典型 EDs[E1、E2(天然

雌激素), EE2、DES(合成药物)和 4-n-NP(工业化合物)]为目标物,考察了臭氧在不同情况下对它们的氧化去除效果及氧化反应速率常数,同时评价了目标物在实际水质条件下的臭氧氧化去除情况.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

5 种目标物(E1、E2、EE2、DES、4-n-NP)为 Sigma-Aldrich 公司产品,纯度均高于 99%,其它试剂(苯酚、NaOH、 H_2SO_4 、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、磷酸盐和叔丁

收稿日期: 2006-08-11; 修订日期: 2006-10-17

基金项目: 教育部知识创新工程重大项目培育基金项目(705013)

作者简介: 刘桂芳(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理技术, E-mail: liuguifang@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

醇)均为分析纯。

实验用所有储备液及溶液均用超纯水配制(电导率 $18.2\text{ MS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 采用 Millipore 装置制备), 储备液初始浓度为 1 mg/L , 实验用工作溶液浓度由储备液稀释得到。

1.2 O₃ 氧化影响因素实验

臭氧氧化反应过程是在带有磁子的 300 mL 溶解氧瓶中进行, 溶液体积为 200 mL, EDs 浓度为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。以纯氧为气源的臭氧发生器(清华通力)产生的臭氧通入超纯水中制得臭氧水, 其臭氧浓度为 1.27 mg/L , 按不同实验需要定量投加。溶液 pH 用 H_2SO_4 、NaOH 和磷酸盐缓冲溶液(PBS)调节, 氧化反应时间为 4 min, 用 $1\text{ mL } 0.025\text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止反应, 反应温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。所有实验均重复 3 次。

1.3 反应速率常数的测定

采用竞争反应动力学实验研究目标物与臭氧反应的速率常数, 通过测定不同 pH 下 O₃ 与目标物的表观速率常数, 计算得到 EDs 与 O₃ 的反应速率常数^[11, 12], 考虑到相似的反应机理和速率常数, 竞争剂选用苯酚。

向装有磁子的 300 mL 溶解氧瓶中加入目标物、苯酚和叔丁醇溶液。叔丁醇(*tert-butle alcohol*, 简记为 *tert-but*)投加浓度按如下关系进行确定^[13]:

$$k_{\text{OH}/\text{tert-but}} [\text{tert-but}]_0 > 50 (k_{\text{OH}/\text{ED}} [\text{ED}]_{T,0} + k_{\text{OH}/\text{Phenol}} [\text{Phenol}]_{T,0})$$

计算得出实验中叔丁醇最小投加浓度为 5 mmol/L 。在目标物与竞争剂分别处于分子态(体系加入 5 mmol/L 磷酸盐缓冲液)或离子态下, 向反应体系中投加臭氧水(臭氧浓度 1.27 mg/L), 氧化一段时间后分别加入 $1\text{ mL } 0.025\text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止反应, 取样分析竞争体系中目标物和苯酚的剩余浓度。其中目标物与苯酚初始浓度均为 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$, 温度为 $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

1.4 不同实验本底条件 EDs 的臭氧氧化

实验过程同 1.2, 考察了在超纯水、滤后水和松花江原水作为本底条件下, O₃ 氧化对水中 5 种 EDs 的去除情况, 实验重复做 3 次。

1.5 分析方法

实验中目标物和苯酚浓度用高效液相色谱(HPLC, Waters)测定, 仪器配有 Waters 2487 双波长检测器, Waters 717 Plus 自动进样器和 Waters 1525 HPLC 泵装置, 采用 Symmetry[®] C₁₈ 柱($4.6\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ cm}$,

$5\text{ }\mu\text{m}$ -Waters)分离目标物, 具体检测条件见表 1, pH 值测定采用 pHs-3C 型精密 pH 计(上海雷磁)。

表 1 EDs 的 HPLC 检测条件¹⁾

Table 1 Analysis conditions of EDs by HPLC

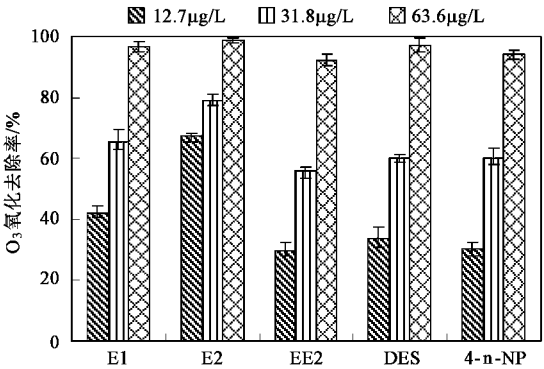
分析物质	流动相组成	配比 (体积比)	流速 / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	检测波长/nm	进样量 / μL
E1	乙腈/水	6/4	1	210	25
E2	乙腈/水	6/4	1	200	25
EE2	乙腈/水	7/3	1	210	25
DES	乙腈/水	7/3	1	210	25
NP	甲醇/水	9/1	1	280	100
苯酚	甲醇/水	5/5	1	270	100

1) HPLC 柱温为 30°C

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加量对 O₃ 氧化 EDs 的影响

臭氧氧化 EDs 受很多环境因素影响, 其中 O₃ 投加量是控制氧化效果的一个主要因素。图 1 是 5 种目标物在不同臭氧投加量下的氧化去除情况。可以看出 EDs 的去除率随 O₃ 投加量的增加而增大, O₃ 投加 $12.7\text{ }\mu\text{g/L}$ 时, 5 种 EDs 的去除率范围为 $29.6\% \sim 67.3\%$, 当 O₃ 投加量增加为 $31.8\text{ }\mu\text{g/L}$ 时, 去除率范围提高到 $55.9\% \sim 78.9\%$, 进一步提高 O₃ 投加量至 $63.6\text{ }\mu\text{g/L}$ 时, 5 种 EDs 的去除率均超过 92.0% , E2 的去除率甚至达到了 98.9% , 由于 3 个投加量相对目标物浓度而言很低(二者摩尔浓度比为 $0.09 \sim 0.6$), 故可知 O₃ 能够快速有效地去除这几种 EDs, 并且在不同 O₃ 投加量下去除率趋势均为 $\text{E2} > \text{E1} > \text{DES} > 4\text{-n-NP} > \text{EE2}$ 。O₃ 对 EDs 高效氧化的一个主要原因是目标物的分子结构。在 pH 为 7.0, 5 种 EDs 均以分子形式存在, 其结构中都含有酚羟基, 而 O₃ 与含此官能团分子的反应速率常数在 $10^4 \sim 10^6$ 数量级^[14-16]。



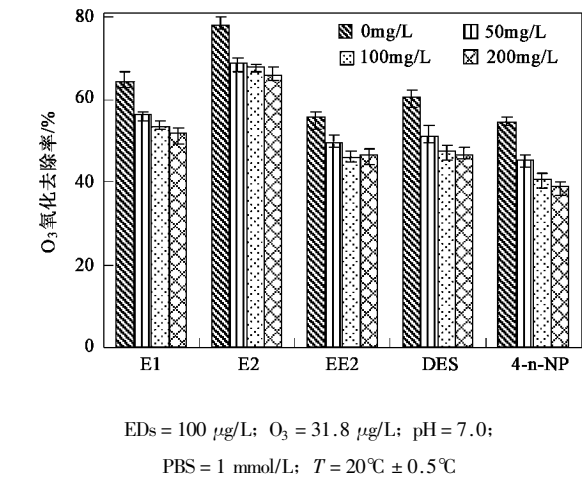
EDs = $100\text{ }\mu\text{g/L}$; pH = 7.0; PBS = 1 mmol/L ; $T = 20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$

图 1 O₃ 浓度对 EDs 去除率的影响

Fig.1 Effect of ozone dose on EDs removal

2.2 重碳酸根对 O₃ 氧化 EDs 的影响

臭氧对有机物的氧化去除,是 O₃ 直接氧化及其分解产生·OH 间接氧化共同作用的结果^[14].天然水体中存在大量的 HCO₃⁻,其浓度在 50~200 mg/L 范围内,可捕获溶液中·OH 生成惰性的·CO₃⁻,进而抑制其氧化水中的有机物,这在一定程度上会间接影响到 O₃ 对有机物的去除效果.图 2 给出了不同浓度 HCO₃⁻ 对 O₃ 氧化 EDs 的影响情况.可以看出,HCO₃⁻ 的存在降低了 O₃ 对目标物的去除能力,并且随着 HCO₃⁻ 浓度的升高抑制作用有所增大,HCO₃⁻ 浓度低于 100 mg/L 时,5 种 EDs 的去除率减少量在 9.7%~13.9% 之间;而当其浓度继续增至 200 mg/L 时,去除率减少量则均在 2% 以内.这表明溶液中 HCO₃⁻ 达到一定浓度(100 mg/L)后,目标物的去除率受到 HCO₃⁻ 的影响开始减弱.此外,在整个 HCO₃⁻ 投加范围内(0~200 mg/L),5 种 EDs 的去除率减少量在 9.1%~15.6% 之间,约为目标物本身去除率(54.4%~77.9%)的 16.7%~20.0%,表明溶液中 HCO₃⁻ 的抑制作用并未严重影响 O₃ 对目标物的氧化去除率,这也间接反映出 5 种 EDs 在实际水体中能很好地被单独 O₃ 氧化去除.



EDs = 100 μg/L; O₃ = 31.8 μg/L; pH = 7.0;

PBS = 1 mmol/L; T = 20℃ ± 0.5℃

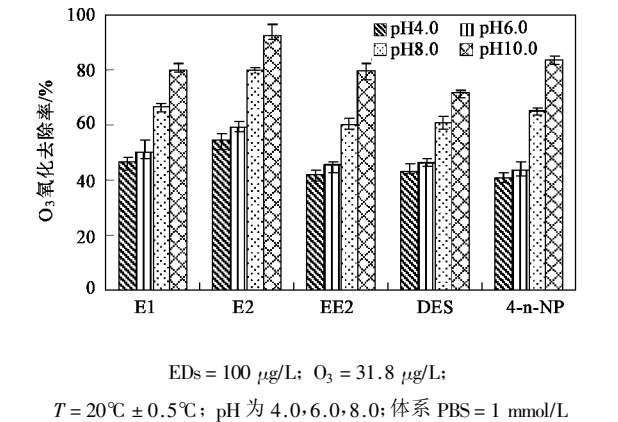
图 2 HCO₃⁻ 浓度对 EDs 去除率的影响

Fig. 2 Effect of bicarbonate concentration on EDs removal

2.3 pH 值对 O₃ 氧化 EDs 的影响

pH 值直接影响目标物的存在形态(分子态或离子态)和溶液中臭氧分解产生·OH 的浓度,从而影响到 O₃ 氧化有机物的反应速度和程度.图 3 是 5 种目标物在不同 pH 值下的 O₃ 氧化情况.可以看出随着溶液 pH 值的增加,目标物去除率有所增大.其中 5 种 EDs 在酸性条件下(pH 为 4.0 和 6.0)去除率为

40.9%~59.1%,在碱性条件下(pH 为 8.0 和 10.0)去除率为 60.0%~92.5%,并且当 pH 值由 4.0 变化到 6.0,5 种 EDs 的去除率增量均在 5% 以内,而 pH 值由 6.0 到 8.0 及 8.0 到 10.0 时,EDs 去除率的增量则分别达到了 14.5%~21.4% 和 11.1%~19.5%,这些结果表明溶液偏碱性时目标物更容易被 O₃ 氧化去除.原因是一方面随着 pH 值升高,EDs 的离子化程度加强,其与臭氧的二级反应速率常数的数量级达到了 10⁹,约为分子态二级反应速率常数的 1 000 倍,可大大提高与 O₃ 反应的速度^[13];另一方面 pH 值升高,促进了溶液中 O₃ 分解,使·OH 浓度明显增加,而·OH 是一种很强的氧化剂,其与目标物的反应速率常数约为 10¹⁰ L·(mol·s)⁻¹^[15],故可加快 EDs 的氧化速度.



EDs = 100 μg/L; O₃ = 31.8 μg/L;

T = 20℃ ± 0.5℃; pH 为 4.0, 6.0, 8.0; 体系 PBS = 1 mmol/L

图 3 pH 值对 EDs 去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH on EDs removal

2.4 5 种 EDs 与 O₃ 反应的速率常数

研究 O₃ 对地表水中 5 种典型 EDs 反应速率常数,可以评价采用 O₃ 处理技术对该类物质的去除潜力.在同一竞争反应体系中,O₃ 与目标物和苯酚同时作用,对给定的 pH 值,理论上目标物和竞争剂的表现速率常数之间存在如下关系^[13]:

ln [ED]_{T,0} / [ED]_{T,t} = k_{appED} / k_{appPhenol} ln [Phenol]_{T,0} / [Phenol]_{T,t} (1)

k_{appPhenol} = k_{O₃/Phenol} 10^{-pH} / (10^{-pK_a} + 10^{-pH}) + k_{O₃/Phenolate} 10^{-pK_a} / (10^{-pK_a} + 10^{-pH}) (2)

式中,[ED]_{T,0}, [ED]_{T,t} 为反应开始 0 时刻和终止 t 时刻目标物的浓度; [Phenol]_{T,0}, [Phenol]_{T,t} 为反应开始 0 时刻和终止 t 时刻苯酚的浓度; k_{appED} 为目标物的表现速率常数; k_{appPhenol} 为苯酚的表现速率常数;

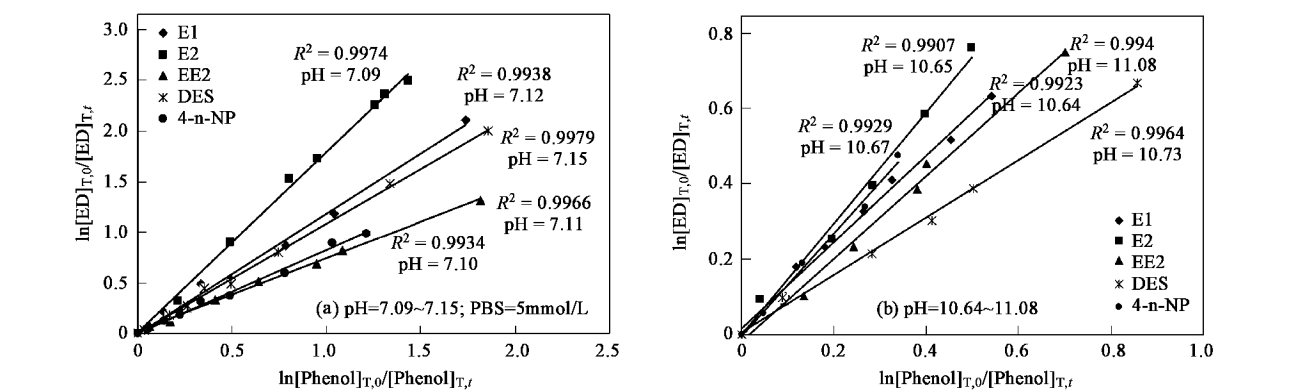
$k_{\text{O}_3/\text{Phenol}}$, $k_{\text{O}_3/\text{Phenolate}}$ 为臭氧与苯酚和苯酚盐的反应速率常数, 苯酚 $\text{p}K_{\text{a}} = 9.9^{[16]}$.

图 4 给出了同一氧化体系下, 实验测得的 EDs 和苯酚在不同 pH 值时的表观速率常数关系, 结合公式(1)和(2)求得 EDs 的表观速率常数(见表 2).

由表 2 结果可以看出, 5 种目标物与 O_3 反应的表观速率常数都很大, 在中性条件下, 表观速率常数值均在 $(1.67 \sim 3.89) \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 范围, 这与 Deborde 和 Huber 等^[13,14]报道的数量级范围一致, 可见在实际水处理条件下, 臭氧对这 5 种 EDs 的氧化去除潜力很大; 而在强碱性条件下($\text{pH} > 10.6$), 目标物表观速率常数值均达到了 10^9 数量级, 说明此时发生电离的 EDs 更容易被 O_3 所氧化. 此外, 2 种

条件下 5 种 EDs 得到了相似的反应速率常数, 这与其相似的分子结构是直接相关的. Huber 等^[14]认为结构相似的固醇类激素具有相似的 O_3 氧化速率常数, 是因为其分子结构中都含有活性基团——酚羟基, 这对于预测 O_3 与其它结构中含有酚羟基的固醇类物质的反应潜力具有一定的指导意义.

碱性条件下 EDs 的表观速率常数远远大于中性条件下的测定值, 意味着 5 种目标物的二级反应速率常数有很强的 pH 值依赖性, 考虑到其分子结构中含有的酚羟基在水溶液中会发生一级电离, 致使 O_3 在理论上与 2 种形态的 EDs 同时作用, 从而使得 EDs 臭氧氧化的基元反应速率常数与表观速率常数存在如下关系^[13]:



EDs = 1 $\mu\text{mol/L}$; 叔丁醇 = 5 mmol/L; $T = 20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$

图 4 EDs 和苯酚表观速率常数关系

Fig.4 Relation of apparent rate constant of EDs and phenol

表 2 EDs 的表观臭氧速率常数(20℃ ± 0.5℃)

Table 2 Apparent ozone rate constants of EDs (20℃ ± 0.5℃)

目标物	pH	k_{appED} /L•(mol•s) ⁻¹	目标物	pH	k_{appED} /L•(mol•s) ⁻¹
E1	7.12	2.98 × 10 ⁶	EE2	11.08	1.44 × 10 ⁹
E1	10.64	1.36 × 10 ⁹	DES	7.15	2.47 × 10 ⁶
E2	7.09	3.89 × 10 ⁶	DES	10.73	0.93 × 10 ⁹
E2	10.65	1.75 × 10 ⁹	4-n-NP	7.10	1.83 × 10 ⁶
EE2	7.11	1.67 × 10 ⁶	4-n-NP	10.70	1.62 × 10 ⁹

$$k_{\text{appED}} = \frac{k_1[\text{H}^+] + k_2 K_{\text{a1ED}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{a1ED}}} \quad (3)$$

式中, k_1 , k_2 为 EDs 不同存在形态下的 O_3 氧化基元反应速率常数; K_{a1ED} 为 EDs 在溶液中的一级电离常数(见表 3).

利用公式(3)及表 2 中 2 个 pH 值下测得的 k_{appED} 值, 通过计算得到 O_3 氧化 EDs 的基元反应速

率常数, 表 4 给出具体的数值情况.

表 3 EDs 的酸碱电离常数		
Table 3 Acid and alkaline ionization constants of EDs		
目标物	$\text{p}K_{\text{a}}$	文献
E1	10.4	[13]
E2	10.4	[13]
EE2	10.4	[13]
DES	10.2	[17]
4-n-NP	10.7	[18]

由表 4 可以看出, O_3 与离子态的 EDs 反应活性 $[1.21 \times 10^9 \sim 3.81 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$ 是其与分子态 EDs 反应活性 $[7.62 \times 10^5 \sim 2.55 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$ 的 $10^3 \sim 10^4$ 倍, 这从理论上证实了所选 5 种 EDs 与 O_3 反应的 pH 值依赖性, 即发生去质子化的 EDs 更容易被亲电子的 O_3 所氧化, 并且 5 种目标物离子态的基元反应速率常数值与文献^[13,14]报道的数量

级(10^9)相一致,结合离子态苯酚的速率常数 $[1.4 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$,可进一步推知酚羟基官能团是主要的 O_3 氧化作用位,然而 5 种 EDs 分子态的实验结果值均高于苯酚的速率常数,可能是目标物本身的化学结构强化了其分子态与 O_3 作用的反应活性.同时,5 种 EDs 基元反应速率常数的确定,为预测不同 pH 值时其与 O_3 作用的表现速率常数提供了数据基础,这对于指导实际水处理过程是十分重要的.

表 4 EDs 的臭氧化基元反应速率常数(20℃ ± 0.5℃)

Table 4 Rate constants of each elementary reaction of ozone with the EDs (20℃ ± 0.5℃)			
目标物	$k_1/\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	$k_2/\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	
E1	1.75×10^6	3.81×10^9	
E2	2.55×10^6	2.74×10^9	
EE2	7.62×10^5	1.74×10^9	
DES	1.49×10^6	1.21×10^9	
4-n-NP	9.84×10^5	3.35×10^9	

2.5 不同水质条件下 EDs 的臭氧氧化

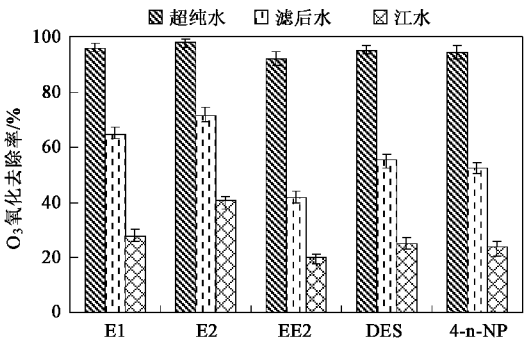
为了解臭氧在实际水质条件下对 5 种 EDs 的氧化去除能力,研究中考察了超纯水、松花江原水和水厂滤后出水 3 种水质条件下, O_3 对 EDs 的氧化去除情况.表 5 给出了实验涉及到 3 种本底的水质参数,同时对江水和滤后水进行 HPLC 检测空白分析,均未发现有 5 种目标 EDs 的存在.

表 5 实验水质参数(20℃ ± 0.5℃)

Table 5 Parameters of the experimental water (20℃ ± 0.5℃)			
水质参数	超纯水	江水	滤后水
pH	7.02	7.43	7.04
碱度(以 HOC_3^- 计)/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	1.39	1.18
TOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0	12.95	4.60
SUVA/ $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{cm})^{-1}$	0	0.70	1.46

从表 5 可以看出,江水中的有机物浓度远高于滤后出水,表现为前者 TOC 值是后者的 2.8 倍,其中不饱和键成分将近达到了滤后水的 1.4 倍,此外 2 种水质条件下的碱度相差不大,说明传统处理(过滤)能去除水中大部分的有机物(约为 65%),但对降低水质的碱度贡献不大.图 5 是 5 种 EDs 在 3 种水质条件下的 O_3 氧化去除情况,对比超纯水中目标物的去除效率,滤后水和江水在很大程度上影响了 O_3 对目标物的作用.

从图 5 可以看出,相同的臭氧投加量下,3 种水



EDs = 100 $\mu\text{g/L}$; O_3 = 63.6 $\mu\text{g/L}$;
 $T = 20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$; 超纯水 PBS = 1 mmol/L

图 5 3 种水质条件下 EDs 的 O_3 氧化

Fig.5 Ozonation of EDs under three background of water quality

中 5 种 EDs 去除率高低顺序均为: $\text{E2} > \text{E1} > \text{DES} > 4\text{-n-NP} > \text{EE2}$,并且在滤后水和江水中的去除率明显低于超纯水中的去除率.在超纯水中 5 种 EDs 的去除率均在 92.0% 以上, E2 甚至达到了 98.9%,而在滤后水和江水中,5 种目标物的去除率范围则分别为 41.8% ~ 71.5% 和 20.1% ~ 40.7%,这表明, O_3 氧化会受到多种水质因素的影响(如碱度, TOC 等).水中的重碳酸盐会抑制 O_3 分解产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 无选择性,对水中所有有机物都有快速氧化作用,从而降低目标物的氧化去除率;此外,江水和滤后水中存在大量的有机物, O_3 与这些物质也会发生作用,虽然对比含有酚羟基的 EDs 而言,反应速率常数可能会相对弱些,但其在浓度上远高于目标物含量,因而会降低单位分子目标物所得到的 O_3 量,从很大程度上削弱 O_3 对目标物的氧化能力.由于滤后水和江水中的碱度, TOC 远高于超纯水本底,使得滤后水和江水中 5 种 EDs 的去除率较超纯水中大幅度下降,降低范围分别 26.5% ~ 50.3% 和 57.3% ~ 72.0%,前面研究表明碱度对 EDs 臭氧化的影响相对弱些,故江水与滤后水中有有机物之间的竞争氧化,是 O_3 对目标物氧化去除能力降低的主要原因.

此外,相同臭氧投加量下,滤后水中 5 种 EDs 的氧化去除率约是江水中的 1 倍.这是由于江水中的天然有机物占绝大多数,其与目标物竞争 O_3 ,降低目标物的氧化去除率;常规的处理过程(混凝、沉淀、过滤)去除了大部分天然有机物(表 5),所以使得滤后水中 EDs 的氧化去除率明显高于在江水中的去除率.这也意味着在实际水处理过程中,采用臭氧深度氧化较预臭氧化去除水中存在的 EDs 是更有效的.

3 结论

(1) 5 种 EDs 的去除率随 O₃ 投加量的增加而增大, O₃ 浓度达到 63.6 μg/L 时, EDs 的去除率均在 92.0% 以上; 水中的 HCO₃⁻ (0 ~ 100 mg/L) 抑制了目标物的氧化去除; 此外, 随着溶液 pH 值的增加, O₃ 氧化 EDs 的能力大幅度提高.

(2) 5 种 EDs 彼此间相似的分子结构, 决定了其与 O₃ 反应具有相近的表现二级反应速率常数. 实验测得中性和碱性条件下的速率常数分别在 (1.67 ~ 3.89) × 10⁶ L•(mol•s)⁻¹ 和 (0.93 ~ 1.75) × 10⁹ L•(mol•s)⁻¹ 范围内, 表明 5 种 EDs 在水中同臭氧的反应能力相近, 且极易被 O₃ 氧化去除.

(3) 通过计算得出 5 种 EDs 的基元反应速率常数, 发现 O₃ 与离子态的 EDs 反应活性 [1.21 × 10⁹ ~ 3.81 × 10⁹ L•(mol•s)⁻¹] 是其与分子态 EDs 的反应活性 [7.62 × 10⁵ ~ 2.55 × 10⁶ L•(mol•s)⁻¹] 的 10³ ~ 10⁴ 倍.

(4) 在滤后水和江水水质下, 目标物的 O₃ 氧化去除率较其在超纯水中分别降低了 26.5% ~ 50.3% 和 57.3% ~ 72.0%. 水中其它有机物对 O₃ 的竞争氧化是去除率大幅度降低的主要原因. 此外, 采用臭氧深度氧化去除水中存在的 EDs 是更有效的.

参考文献:

[1] Mira P, Alfredo D, Francesc V, *et al.* Occurrence and Removal of Estrogenic Short-Chain Ethoxy Nonylphenolic Compounds and Their Halogenated Derivatives during Drinking Water Production [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(19): 4442 ~ 4448.

[2] 邵兵, 胡建英, 杨敏. 重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(1): 12 ~ 16.

[3] Pawlowskia S, Temesb T A, Bonerzb M, *et al.* Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen [J]. Toxicology in Vitro, 2004, **18**(1): 129 ~ 138.

[4] Gray M A, Metcalfe C D. Induction of testis-ova in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to *p*-nonylphenol [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, **16**(5): 1082 ~ 1086.

[5] Metcalfe C D, Metcalfe T L, Kiparissis Y, *et al.* Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as

determined by *in vivo* assays with Japanese medaka [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**(2): 297 ~ 308.

[6] Gutendorf B, Westendorf J. Comparison of an array of *in vitro* assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens[J]. Toxicology, 2001, **166**(1-2): 79 ~ 89.

[7] Svenson A, Allard A S, Ek M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants[J]. Water Research, 2003, **37**(18): 4433 ~ 4443.

[8] Rudder J, Wiele T V, Dhooge W, *et al.* Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) [J]. Water Research, 2004, **38**(1): 184 ~ 192.

[9] Cargouët M, Perdiz D, Mouatassim-Souali A, *et al.* Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area [J]. Science of the Total Environment, 2004, **324**(1-3): 55 ~ 66.

[10] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1443 ~ 1467.

[11] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in waters II: Dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, **17**(2): 185 ~ 194.

[12] Qiang Z, Adams C, Surampalli R. Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin[J]. Ozone Science and Engineering, 2004, **26**(6): 525 ~ 537.

[13] Deborde M, Rabouan S, Duguet J P, *et al.* Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(16): 6086 ~ 6092.

[14] Huber M M, Temes T A, Von Gunten U. Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α -Ethynylestradiol [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(19): 5177 ~ 5186.

[15] Huber M M, Canonica S, Park G Y, *et al.* Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(5): 1016 ~ 1024.

[16] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water I: dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, **17**(2): 185 ~ 194.

[17] Kosky P E, Silva J M, Guggenheim E A. The aqueous phase in the interfacial synthesis of polycarbonates. 1. Ionic equilibria and experimental solubilities in the BPA-NaOH-H₂O system [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991, **30**(3): 462 ~ 467.

[18] Maguire R J. Review of the persistence of nonylphenol and nonylphenolethoxylates in environment[J]. Water Quality Research Journal of Canada, 1999, **34**(1): 37 ~ 78.