

UV/H₂O₂/微曝气联用工艺矿化内分泌干扰物 BPA 试验研究

胡玲, 高乃云*, 徐斌, 李若愚, 赵建夫, 刘隧庆

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:采用 UV/H₂O₂/微曝气工艺对水中内分泌干扰物双酚 A(BPA)的降解与矿化进行了试验研究. 该工艺是在 UV/H₂O₂ 的基础上发展起来的一种新工艺, 微曝气在 UV 光照射下产生了一定量的 O₃, 提高了·OH 的发生率. 本试验研究了 UV 光强、H₂O₂ 投加量以及 pH 值对 BPA 矿化速率的影响. 结果表明, 随着 UV 光强的增大, BPA 的矿化速率呈线性增加; 当 H₂O₂ 投加量由 5 mg/L 增大到 20 mg/L 时, BPA 矿化速率常数 k 由 0.003 2 上升到 0.025 0; 当 pH 为 6.68 时, 在相同条件下 BPA 的矿化效果最好. 在同一工况条件下, UV/H₂O₂/微曝气工艺降解 BPA 的速率远远大于其矿化速率, 分析得出在开始反应阶段 BPA 首先被降解为小分子有机物, 随着反应的进一步进行小分子有机物逐步被矿化为无机物.

关键词:UV/H₂O₂/微曝气; 双酚 A; 矿化; 降解

中图分类号: X703.1; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1496-06

Mineralization of BPA by Combination of UV/H₂O₂/Micro-aeration Process

HU Ling, GAO Nai-yun, XU Bin, LI Ruo-yu, ZHAO Jian-fu, LIU Sui-qing

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The degradation and mineralization of bisphenol A(BPA) in water by UV/H₂O₂/micro-aeration process were investigated. UV/H₂O₂/micro-aeration is a new process developing from UV/H₂O₂. A quantity of ozone appears when both micro-aeration and UV radiation exist, which enhances the productive rate of ·OH. The effects of intensity of UV radiation, dosages of H₂O₂ and initial pH of the solution on mineralization of BPA by UV/H₂O₂/micro-aeration process were studied. The results show that the mineralization rate of BPA increases linearly with the enhancement of intensity of UV radiation. When the dosages of H₂O₂ change from 5 mg/L to 20 mg/L, the constant (k) of mineralization rate rises from 0.003 2 to 0.025 0. While pH is 6.68, it can get the best effect of mineralization. Under the same conditions the mineralization rate is much higher than its degradation rate. It's found that BPA is first degraded into smaller molecular organic matters, and the small molecular organic matters are further mineralized into inorganic matters gradually.

Key words: UV/H₂O₂/micro-aeration; bisphenol A; mineralization; degradation

双酚 A(bisphenol A, BPA), 白色至淡褐色片状或粉末, 是苯酚、丙酮的衍生物, 其用途非常广泛, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂等高分子产品, 也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、农药等精细化产品^[1~3]. 由于它在食品包装方面广泛应用, 其安全性日益受到关注. 已有研究证实, 双酚 A 具有某些雌激素特性, 与雌激素受体具有一定的亲和力, 会诱导人体乳癌细胞 MCF-7 的孕酮受体表达并刺激其增生^[4]. 美国国家环保局(USEPA)、日本、世界野生动物基金组织等均明确将双酚 A 列为内分泌干扰物. 胡建英等用 SPE-LC-MS 对杭州钱塘江流域中的 BPA 进行了检测, 在 10 个采样点均检出 BPA, 浓度范围为 0.33 ~ 25.09 ng/L. 双酚 A 不仅从其生产或加工厂的废液排放直接进入水体环境, 并且通过塑料残片以及垃圾渗滤液间接进入河道水体当中, 从而对环境造成污染^[5,6]. 目前, 国内外正对

BPA 的降解以及矿化进行逐步深入的研究^[7~10].

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)是利用标准氧化还原电位较高的·OH来氧化水中污染物的有效方法, 其中尤以光氧化技术应用较为广泛^[11~13]. 由于其没有二次污染, 能将污染物彻底的无害化, 光氧化技术在内分泌干扰物的去除研究中具有广泛的应用前景. UV/H₂O₂/微曝气工艺是在 UV/H₂O₂ 光激发氧化技术的基础上发展起来一种新型工艺, 该工艺引入的微曝气不仅起到搅拌作用, 同时曝入的氧气在一定波长的 UV 光的照射下会产生 O₃, 大大提高了单纯 UV/H₂O₂ 体系中·OH

收稿日期: 2006-08-24; 修订日期: 2006-10-27

基金项目: 上海市科学技术委员会基础研究重点项目(05JC14059); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA649410, 2002AA601130)

作者简介: 胡玲(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理技术, E-mail: huling021@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

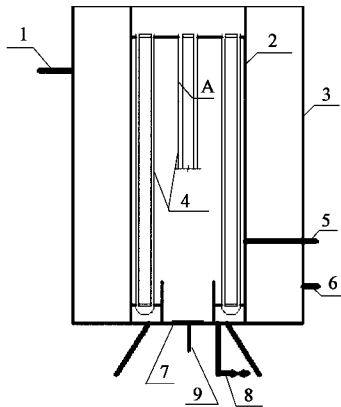
的发生率.本试验以 BPA 为水中内分泌干扰物的代替目标污染物,主要研究了 UV/H₂O₂/微曝气工艺对其的矿化效果及其主要的影响因素,并初步探讨了该工艺矿化水中双酚 A 的动力学模型,以期能采用此工艺对水中内分泌干扰物的彻底无害化提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验设备

本试验所采用的反应装置均为自制,反应器内部构造如图 1 所示.



1. 冷却水出水管; 2. 反应器外壁; 3. 冷却容器外壁;
4. 石英套管; 5. 取样管; 6. 冷却水进水管;
7. 曝气钛板; 8. 放空管; 9. 接微曝气装置

图 1 UV/H₂O₂/微曝气反应器示意
Fig.1 Schematic description of the UV/H₂O₂/micro-aeration reactor

该试验装置采用完全混合间歇式,设备采用不锈钢外壳,反应器底部设有曝气钛板,通过其连接微曝气装置曝气使反应液在反应器内达到完全混合效果.反应器内装 4 根相同型号的低压汞灯,紫外灯主波长为 254 nm,反应器内 A 点设定为本试验紫外光强测试点.反应器外设有冷却装置,采用自来水冷却.试验主要设计参数见表 1.

表 1 实验设备主要设计参数

Table 1 Main parameters for experimental apparatus				
名称	反应器 体积/L	单根紫外 灯功率/W	紫外灯主 波长/nm	曝气流量 /mL·s ⁻¹
参数值	20	30	254	33.78

1.1.2 试验药剂

实验用 BPA 为色谱纯,购自 ALDRICH,纯度 >99%,其理化性质见表 2;双氧水采用 30% 的过氧化氢分析纯;调节 pH 所用 HCl 溶液由分析纯浓盐酸稀释而成,NaOH 溶液由分析纯固体 NaOH 溶解配制而成.

1.1.3 试验配水

将色谱纯的 BPA 溶于去离子水中配制成 100 mg/L 的母液,用蒸馏水稀释 BPA 浓度约为 5 mg/L 注入反应器中待用,试验水样总体积为 20 L,初始 TOC 为 5.5 mg/L 左右,初始 pH 稳定在 5.40 ~ 5.50 之间,温度为室温.

1.2 试验方法

试验研究采用完全混合间歇式,采用 UV/H₂O₂/微曝气工艺矿化 BPA,分别进行不同 UV 光强、不同双氧水投加量以及不同 pH 值条件下 BPA 矿化程度

表 2 BPA 的理化性质¹⁾

Table 2 Physical and chemical properties of BPA							
结构式	分子量	熔点/℃	沸点/℃	密度(25℃)/g·m ⁻³	溶解度/mg·L ⁻¹	辛醇/水分配系数 lg K _{ow}	
	228	155	398(101.3)	1.195	120 ~ 300	3.4	

1) 括号内为大气压

的对照试验.其中 UV 光强通过紫外灯开启的根数来控制,测试值如表 3.

表 3 紫外灯光强测试值/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

Table 3 Values of the intensity of UV radiation/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$		
开灯管数/根	254 nm 光强	185 nm 光强
1	151.3	43.23
2	302.3	79.26
4	607.8	149.25

1.2.1 TOC 分析方法

矿化程度采用水样 TOC 值来表征,其浓度变化用 TOC-VCPH(岛津)仪来测定.

1.2.2 BPA 分析方法

双酚 A 浓度变化用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定;采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm×4.6 mm i.d.);流动相为乙腈:蒸馏水 = 50:50 (体积比);分析时间 5.5 min,柱温 35℃.

2 结果与分析

2.1 UV/H₂O₂/微曝气工艺对 BPA 的矿化效果研究

2.1.1 对照矿化蒸馏水试验研究

工况 1 的反应液为 BPA 与蒸馏水混合液, BPA 初始浓度为 4.418 mg/L, 相应的初始 TOC 浓度为 5.154 mg/L; 工况 2 的反应液为纯蒸馏水, 初始 TOC 浓度为 1.601 mg/L. 2 组试验的 H₂O₂ 初始投加量均为 15 mg/L, 均开启 2 根紫外灯管(光强为 302.3 μW/cm²), TOC 随反应时间的降解情况见图 2.

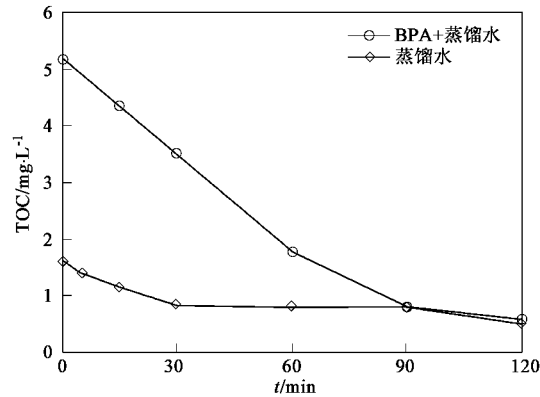


图 2 BPA 的矿化程度与反应时间的关系

Fig.2 Dependence of mineralization of BPA on reaction time

由图 2 可知, UV/H₂O₂/微曝气工艺对混合液中由 BPA 形成的 TOC 以及蒸馏水中的 TOC 均有矿化. 在反应前 30 min 内, 蒸馏水中 TOC 基本达到二次蒸馏水水平, 反应到 90 min 以后, 蒸馏水中剩余 TOC 与混合液中剩余 TOC 基本一致, 均达到二次蒸馏水的水平, 表明此时 BPA 全部矿化为无机物.

2.1.2 UV/H₂O₂ 与 UV/H₂O₂/微曝气对照试验

工况 3 中不曝气, 其余条件同工况 1, 工况 4 同工况 1, 试验结果见图 3 和图 4.

由图 3 和图 4 可知, UV/H₂O₂/微曝气工艺矿化 BPA 的速率比 UV/H₂O₂ 体系快, 这一方面是由于, H₂O₂ 在 UV 光的照射下产生 ·OH, 由于其具有相当高的氧化电极电位(2.80 V), 高于臭氧(2.07 V)、过氧化氢(1.77 V)和氯气(1.30 V)等氧化剂, 具有非常强的氧化能力. 研究表明, UV/H₂O₂ 体系的反应机理如下式所示:



UV/H₂O₂ 系统生成的 ·OH 对有机物的氧化作用可分为 3 种反应.

脱氢反应:

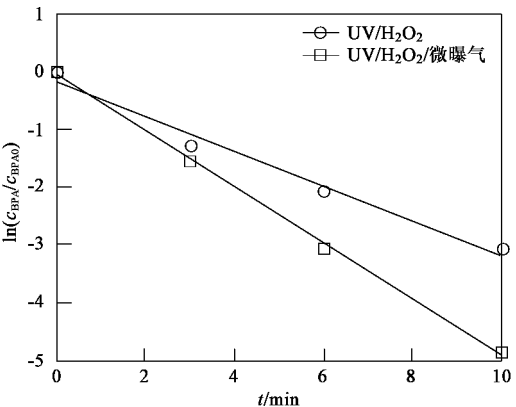


图 3 UV/H₂O₂ 与 UV/H₂O₂/微曝气降解 BPA 对照

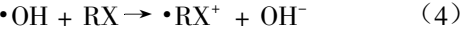
Fig.3 Comparison between UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/micro-aeration on the degradation of BPA



亲电子加成:



电子转移:



另一方面, 经由底盘曝气吸入的空气在 185 nm 的 UV 光照射下产生了一定量的 O₃, O₃ 与 H₂O 在 254 nm 的 UV 光照射下进一步生成 ·OH, 与 UV/H₂O₂ 体系发生协同反应, 加快了体系矿化 BPA 的速率. 结合 BPA 的降解和 TOC 的矿化情况可知, BPA 的降解远远快于 TOC 的下降, 这表明在反应前期 BPA 被降解为小分子有机物, 其矿化程度随着反应的深入而提高. 由此可见, 采用 UV/H₂O₂/微曝气工艺进行矿化 BPA 是一种有效的方法.

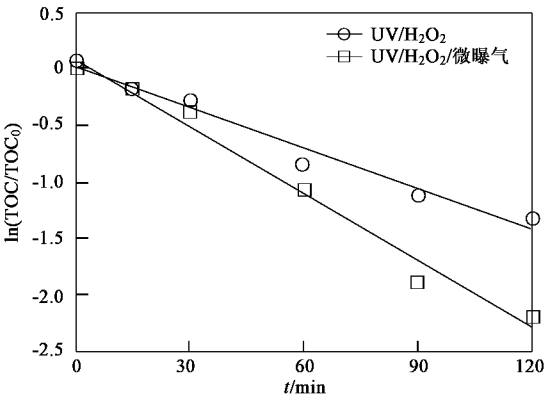


图 4 UV/H₂O₂ 与 UV/H₂O₂/微曝气矿化 BPA 对照

Fig.4 Comparison between UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/micro-aeration on the mineralization of BPA

2.2 BPA 矿化的影响因素试验研究

2.2.2.1 UV 光强对 BPA 矿化的影响

试验时配制相同浓度的 BPA 反应液,初始浓度约为 5 mg/L,初始 TOC 为 5.5 mg/L 左右,H₂O₂ 的投加量恒为 15 mg/L,通过控制反应器中紫外灯管开启根数来调节 UV 光强,分别为 151.3、302.3 和 607.8 μW/cm²,试验结果见图 5 和图 6. BPA 的降解与矿化规律符合拟一级反应动力学,其反应速率常数 k 及相关系数 R^2 值如表 4 所示.

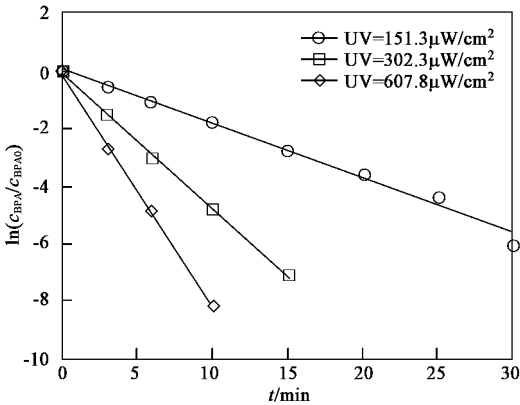


图 5 不同光强对 UV/H₂O₂/微曝气降解 BPA 的影响
Fig.5 Effect of different intensity of UV radiation on the degradation of BPA by UV/H₂O₂/micro-aeration process

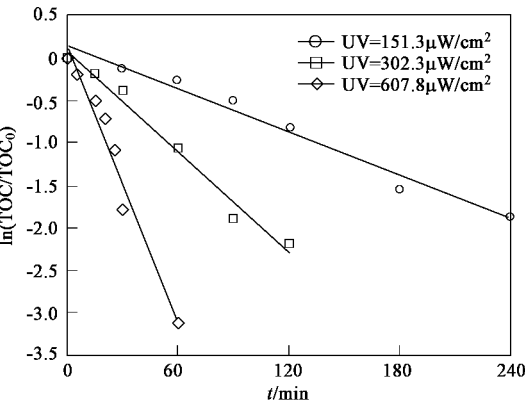


图 6 不同光强对 UV/H₂O₂/微曝气矿化 BPA 的影响
Fig.6 Effect of different intensity of UV radiation on the mineralization of BPA by UV/H₂O₂/micro-aeration process

由图 5 和图 6 可知,当其它反应条件不变时,经相同的反应时间,BPA 的降解与矿化速率随着 UV 光强的增大而提高.当 UV 光强为 607.8 μW/cm²,反应 60 min 时 TOC 的去除率达到 95.52%,而相同条件下 UV 光强为 151.3 μW/cm²时在 60 min 内 TOC 仅去除 23.27%.UV 光强为 151.3 μW/cm²,在反应时间达到 240 min 时,TOC 的去除率才达到 84.53%.在

UV/H₂O₂/微曝气反应体系中,UV 起到激发产生·OH 的作用,UV 光强是控制光激发活性的重要参数,它的增大使得辐射光子数目增多,从而产生更多的氧化能力强的·OH,进而提高了 BPA 的降解与矿化速率.

表 4 比较不同 UV 光强条件下 BPA 降解(k_1 , R_1^2)与矿化(k_2 , R_2^2)的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 4 Comparison between the degradation and mineralization parameters of kinetics models (pseudo first order) under different intensity of UV radiation					
编号	UV 光强/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	k_1/min^{-1}	R_1^2	k_2/min^{-1}	R_2^2
1	151.3	0.190 3	0.988 6	0.008 5	0.974 7
2	302.3	0.469 9	0.998 6	0.019 8	0.982 8
3	607.8	0.808 0	0.998 7	0.054 3	0.970 4

由表 4 可以看出,相同 UV 光强条件下,BPA 的降解速率常数远大于矿化速率常数,进一步证明了在 UV/H₂O₂/微曝气工艺中,BPA 首先降解为小分子有机物,随着反应时间的延长逐步矿化为无机物.

当 UV 光强在 151.3 ~ 607.8 μW/cm² 范围内时,BPA 降解与矿化速率常数与 UV 光强的关系可概括为: $k_1 = 0.001\,3[\text{UV}] + 0.023\,3$,相关系数 R^2 为 0.981 0; $k_2 = 0.000\,1[\text{UV}] - 0.008\,6$,相关系数 R^2 为 0.991 6.

2.2.2.2 H₂O₂ 投加量对 BPA 矿化的影响

配制相同浓度的 BPA 反应液,初始浓度约为 5 mg/L,初始 TOC 为 5.5 mg/L 左右,试验时反应器中始终开启相对的 2 根灯管,UV 光强恒定为 302.3 μW/cm²,投加的 H₂O₂ 浓度分别控制在 5、10、15 和 20 mg/L,试验结果见图 7 和图 8.采用拟一级反应动力学曲线拟合 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 和 BPA 浓度随反应时间 t 的变化规律,其反应速率常数 k 及相关系数 R^2

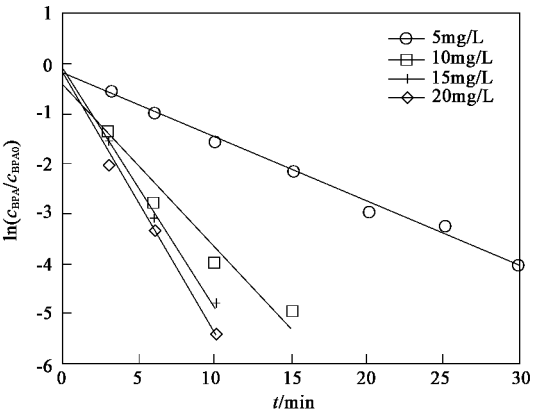


图 7 H₂O₂ 投加量对 UV/H₂O₂/微曝气降解 BPA 的影响
Fig.7 Effect of different dosages of H₂O₂ on the degradation of BPA by the UV/H₂O₂/micro-aeration process

值如表 5 所示.

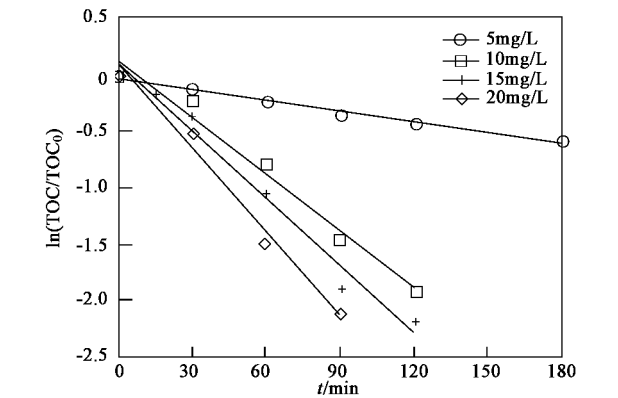


图 8 H_2O_2 投加量对 UV/ H_2O_2 /微曝气矿化 BPA 的影响
Fig.8 Effect of different dosages of H_2O_2 on the mineralization of BPA by UV/ H_2O_2 /micro-aeration process

在 UV/ H_2O_2 /微曝气反应体系中, H_2O_2 作为提供 $\cdot\text{OH}$ 的载体,其投加量对于 BPA 的矿化效果起着重要的作用.图 8 表明,在同一光强条件下,随着 H_2O_2 投加量的增大,BPA 的矿化速率迅速增加.当 H_2O_2 投加量达到 10 mg/L 以上时,该工艺对 BPA 的降解速率非常快,30 min 内均可降低到检测限以下,120 min 内可使 BPA 基本矿化为无机物.

表 5 比较不同 H_2O_2 投加量条件下 BPA 降解(k_1 , R_1^2)与矿化(k_2 , R_2^2)的拟一级动力学模型的拟合参数
Table 5 Comparison between the degradation and mineralization parameters of kinetics models (pseudo first order) under different dosages of H_2O_2

编号	H_2O_2 初始投加量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R_1^2	k_2/min^{-1}	R_2^2
1	5	0.129 5	0.993 2	0.003 2	0.990 2
2	10	0.330 0	0.965 5	0.016 9	0.980 5
3	15	0.483 9	0.998 2	0.019 8	0.982 8
4	20	0.528 3	0.993 2	0.025 0	0.985 3

从表 5 可知,当 H_2O_2 投加量从 5 mg/L 提高到 20 mg/L 时,BPA 降解速率常数 k_1 由 0.129 5 增大到 0.528 3,矿化速率常数 k_2 由 0.003 2 上升到 0.025 0,进一步表明 H_2O_2 投加量是 UV/ H_2O_2 /微曝气工艺矿化 BPA 的重要控制参数,投加量的大小直接影响了其矿化速率和程度.当 H_2O_2 投加量从 5 mg/L 增加到 20 mg/L 时,BPA 降解与矿化速率常数与 H_2O_2 投加量的关系可概括为: $k_1 = 0.027\,0[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.030\,4$,相关系数 R^2 为 0.935 5; $k_2 = 0.001\,4[\text{H}_2\text{O}_2] - 0.002\,9$,相关系数 R^2 为 0.981 8.

2.2.3 pH 值对 BPA 矿化的影响

试验中 BPA 的初始浓度在 5 mg/L 左右,开启 2 根灯管,UV 光强恒定为 $302.3\,\mu\text{W}/\text{cm}^2$, H_2O_2 投加量控制为 15 mg/L,初始 TOC 为 5.5 mg/L 左右,通过投加 HCl 和 NaOH 溶液来调节反应液的 pH 值,本试验各个工况 pH 实测值分别为:2.63、3.69、5.47、6.68 和 8.17,试验结果见图 9 和图 10.采用拟一级反应动力学曲线拟合不同 pH 值情况下 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 和 BPA 浓度随反应时间 t 的变化规律,其反应速率常数 k 及相关系数 R^2 值如表 6 所示.

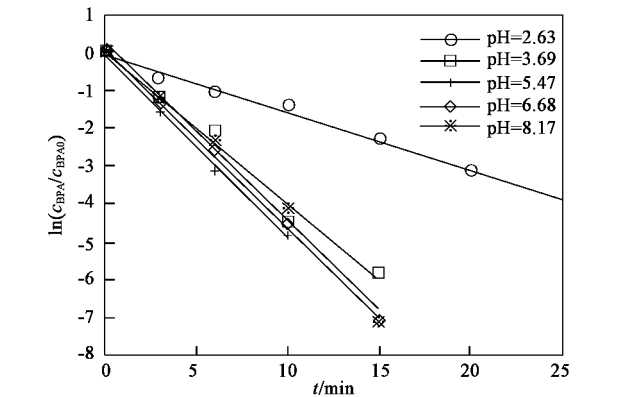


图 9 pH 值对 UV/ H_2O_2 /微曝气降解 BPA 的影响
Fig.9 Effect of pH value on the degradation of BPA by UV/ H_2O_2 /micro-aeration process

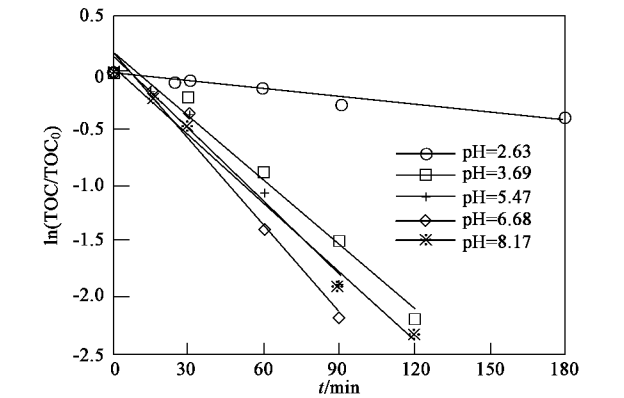


图 10 pH 值对 UV/ H_2O_2 /微曝气矿化 BPA 的影响
Fig.10 Effect of pH value on the mineralization of BPA by UV/ H_2O_2 /micro-aeration process

图 9 和图 10 表明,相同条件下,pH 值大小对 BPA 的降解与矿化效果有一定的影响,过大或者过小 pH 值会导致 BPA 的矿化速率减小.总体上,在偏酸性条件下,BPA 的矿化效果相对较好.当 pH 在 3.69~8.17 之间时,对 BPA 的降解效率影响较小.

比较图 9 和图 10 可知,相对于对 BPA 降解的影响而言,pH 值对 BPA 矿化效率的影响比较明显.

由表 6 可知,当 pH 值为 5.47 时,BPA 的降解速率最大, $k_{1\max}=0.483\ 9$;当 pH 值为 6.68 时,BPA 的矿化速率最大, $k_{2\max}=0.025\ 4$.当 pH 值为 2.63 时,其降解与矿化速率均为最小.

表 6 比较不同 pH 值条件下 BPA 降解(k_1 , R_1^2)与矿化(k_2 , R_2^2)的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 6 Comparison between the degradation and mineralization parameters of kinetics models (pseudo first order) under different pH value					
编号	pH	k_1/min^{-1}	R_1^2	k_2/min^{-1}	R_2^2
1	2.63	0.154 3	0.991 4	0.002 3	0.961 7
2	3.69	0.401 5	0.984 6	0.018 8	0.978 0
3	5.47	0.483 9	0.998 2	0.021 3	0.979 4
4	6.68	0.472 6	0.998 1	0.025 4	0.975 5
5	8.17	0.470 0	0.988 0	0.020 3	0.992 7

3 结论

(1) UV/H₂O₂/微曝气工艺能有效的降解并且矿化 BPA,其平均降解速率明显大于矿化速率,证明了在反应前期,BPA 被降解成小分子有机物,导致反应液中 BPA 浓度急剧下降的同时 TOC 下降相对较慢;在反应后期,小分子有机物进一步被矿化成无机物.

(2) UV/H₂O₂/微曝气工艺相对于传统的 UV/H₂O₂ 工艺引进了微曝气装置,增加了反应过程中溶液中的溶解氧,在 185 nm 的 UV 光的照射下产生了 O₃,UV/O₃ 与 UV/H₂O₂ 体系发生协同作用,从而进一步提高了 BPA 的降解与矿化效率.

(3) UV/H₂O₂/微曝气工艺矿化 BPA 的速率受 UV 光强、H₂O₂ 投加量和 pH 值的影响较大.在同一 H₂O₂ 投加量与 pH 值的条件下,随着 UV 光强的增大,BPA 矿化效率提高;在同一光强与 pH 条件下,随着 H₂O₂ 投加量的增大,BPA 矿化效率提高;BPA 在中性以及偏酸性范围内可以有效地被矿化.

参考文献:

[1] Yoshiyuki Watabe, Takuya Kondo, Hiroe Imai. Reducing bisphenol A contamination from analytical procedures to determine ultralow levels in environmental samples using automated HPLC microanalysis [J]. Analytical Chemistry, 2004, **76**(1): 105 ~ 109.

[2] 孟海涛,由京周,孟冰,等. 烷基酚及双酚-A 两种酚类环境激素危害[J]. 中华卫生监督与健康杂志,2003, **2**(4): 83 ~ 87.

[3] Hideyuki Katsumata, Shinsuke Kawabe, Satoshi Kaneco, *et al.* Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, **162** (2 ~ 3): 297 ~ 305.

[4] 周鸿,张晓健,王占生. 水环境中常见的雌激素之一——双酚 A[J]. 中国给水排水,2003, **19**(12): 26 ~ 28.

[5] Rodriguez-Mozaz S, de Alda M J, Barceló D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1045**(1 ~ 2): 85 ~ 92.

[6] Staples C A, Dom P B, Klecka G M, *et al.* A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A [J]. Chemosphere, 1998, **36**(10): 2149 ~ 2173.

[7] Chiang K, Lim T M, Tsen L, *et al.* Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, **261**(2): 225 ~ 237.

[8] 杨红,张克荣,吴德生. 双酚 A 光催化降解研究[J]. 中国卫生检验杂志,2002, **12**(5): 521 ~ 522.

[9] Lee J M, Kim M S, Kim B W. Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps [J]. Water Research, 2004, **38**(16): 3605 ~ 3613.

[10] Zhou D N, Wu F, Deng N S, *et al.* Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts [J]. Water Research, 2004, **38** (19): 4107 ~ 4116.

[11] 雷乐成,汪大羣.水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[12] Asim K De, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, *et al.* Estimation of •OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, **64**(1): 91 ~ 104.

[13] Espugas S, Gimenez J, Contreras S, *et al.* Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation [J]. Water Research, 2002, **36** (4): 1034 ~ 1042.