

水中六氯苯的高级氧化降解机理及其动力学探讨

魏东洋¹, 贾晓珊^{1,2*}, 陆桂英¹, 刘广立^{1,2}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 2. 广东省环境污染控制与修复重点实验室, 广州 510275)

摘要:采用 UV、O₃、UV/O₃ 高级氧化法对水中六氯苯(HCB)的降解效果及机理进行了研究. 结果表明, UV 本身对 HCB 的去除贡献率不大, HCB 可被 O₃、UV/O₃ 快速降解, 即 $UV < O_3 < UV/O_3$. 提高体系的初始 pH 值不利于 O₃、UV/O₃ 对 HCB 的降解, 酸性条件有利于降解反应的进行, 在 pH = 3, HCB = 0.2 mg/L, 反应 40 min 时, HCB 的去除可达 50% 左右. O₃ 单独作用以及 UV/O₃ 联合作用, 对 HCB 的降解均满足准一级反应动力学规律, 如果体系的 pH 值基本保持恒定, 这一规律就更为明显. 根据离子色谱(IC)、GC、GC-MS 对六氯苯降解中间产物进行了测定, 探讨了 O₃、UV/O₃ 降解六氯苯的途径和机理.

关键词:六氯苯; UV/O₃; 降解; 动力学; 反应机理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1277-07

Kinetics and Mechanism Analysis of the Degradation of Hexachlorobenzene in Water by Advanced Oxidation Process

WEI Dong-yang¹, JIA Xiao-shan^{1, 2}, LU Gui-ying¹, LIU Guang-li^{1, 2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The degradation characteristics and rule of hexachlorobenzene (HCB) in water were studied and the results were compared by the advanced oxidation process UV, O₃ and UV/O₃. The experimental results showed that UV itself did not contribute to the removal of HCB obviously and HCB could be quickly degraded by O₃ and UV/O₃, namely $UV < O_3 < UV/O_3$. But in the case of O₃ and UV/O₃, raising the initial pH value of the system could not raise the removal rate of HCB, and the removal efficiency of 0.2 mg/L HCB could reach 50% within 40 min when the initial pH value was equal to 3 and the degradation velocity could be accelerated in the acidic solution. Whether in the cases of ozone action alone or UV/O₃ combined action, the degradation of HCB satisfied basically the rule of pseudo-first order reaction kinetics; and this rule was more remarkable if a constant pH value of the system was maintained. The degradation pathway and mechanism of HCB were discussed according to the measured results of the intermediated substances from the HCB degradation process by IC, GC and GC-MS.

Key words: hexachlorobenzene (HCB); UV/O₃; degradation; kinetics; reaction mechanism

六氯苯(hexachlorobenzene, C₆Cl₆, HCB)属于氯苯类化合物(chlorobenzenes, CBs)之一, 主要用于小麦、大麦等谷类作物种子外膜防治真菌危害的有机氯杀菌剂, 是生产其它氯化物的中间体, 是已被美国和欧盟列在优先控制污染物“黑名单”上的 12 种典型 POPs (persistent organic pollutants, 持久性有机污染物)之一. HCB 结构稳定, 难以生物降解, 易在环境中蓄积, 具有生物积累性^[1~6], 广泛分布于废水和污泥、江河湖泊的水体和底泥、空气和土壤中^[7~10]. 对人类健康和环境造成严重危害, 也为修复受其污染的环境带来了沉重的压力.

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)是近年来处理难降解有机污染物的有效途径之一. AOPs 的重要特征就是利用反应体系中存在氧化剂·OH (·OH 的标准氧化还原电位高达 2.80 V)来攻击有机污染物^[11, 12]. 目前已有学者分别用 Fenton

试剂、γ 辐照等技术对含 HCB 废水进行了效果处理^[13, 14], 而采用 UV、O₃、UV/O₃ 技术对 HCB 模拟废水进行处理, 目前国内外的报道还不多见, HCB 的氧化机理与降解途径尚不清楚. 本研究从 pH、初始浓度等因素考察了对 HCB 处理效果的影响, 利用 IC、GC、GC-MS 等仪器分析其可能的反应途径及机理, 探索了 HCB 废水处理新方法, 以期为实际应用提供科学理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验工艺流程如图 1 所示. 为避免反应器被

收稿日期: 2007-05-11; 修订日期: 2007-08-21

基金项目: 面向 21 世纪教育振兴行动计划二期项目(2005-2900042-317200); 中山大学重点资助项目(32000-3253282)

作者简介: 魏东洋(1975~), 男, 博士, 主要研究方向为环境工程水污染控制, E-mail: waterwdy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: eesjxs@mail. sysu. edu. cn

氧化对试验结果产生干扰,反应器材料为普通无机玻璃和聚四氟乙烯,连接部分为硅胶管.反应器(直径 80 mm,高度 500 mm)有效体积为 2 L,紫外灯主波

长为 254 nm,功率为 10 W(Shide Light Industry Products of M/E CO., LTD.),布气装置为反应器底部的玻璃砂芯.

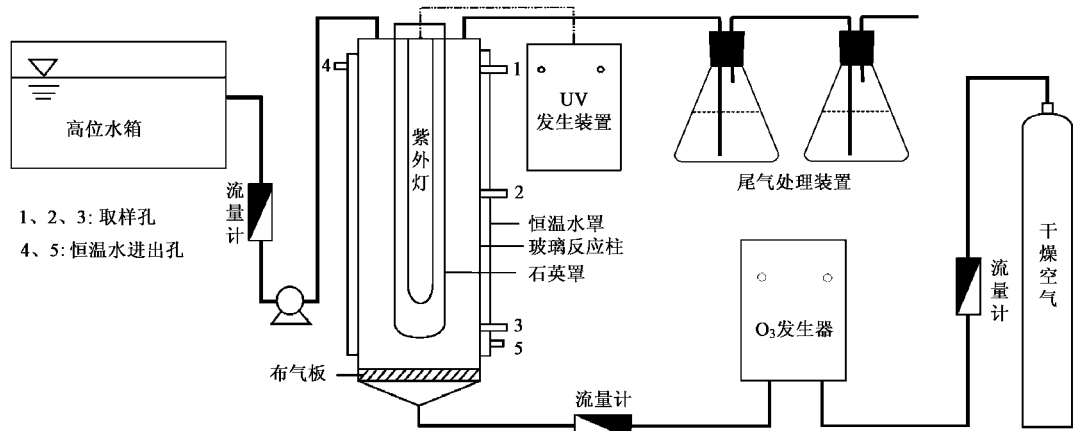


图 1 试验装置
Fig.1 Experimental setup

1.2 试验方法

1.2.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱仪(HP6890)、气质联用仪(美国热电 Thermo)、TOC-V(CSH 岛津制作所)、733 型 IC 离子色谱、722 型分光光度计、低速离心机(TDL240B)、pH 酸度计.

试剂:六氯苯(HCB),正己烷,丙酮,浓 H_2SO_4 , NaOH ,无水 Na_2SO_4 (于 500℃马弗炉中干燥 8 h 后冷却备用),所用试剂均为 AR 级.试验用水为经活性炭、反渗透处理的自来水.

1.2.2 试验条件

HCB 初始浓度为 0.2 mg/L,每次处理的水样体积为 2 L,反应温度 25℃,受试水样在室温下的保存时间不超过 24 h.每次实验前,均用二次蒸馏水洗涤反应器 3 次,并通臭氧进行预处理,去除反应器壁上残留的各种杂质.

试验间歇运行,水样通过泵一次性地输送到反应柱中,开启干燥空气罐,调节气体流量为 24 L/min(压力 0.30 MPa),待系统稳定之后,开启臭氧发生器(OZ-3G 型系统臭氧发生器,广州大环臭氧科技有限公司),UV/O₃ 联合作用同时开启紫外灯和臭氧发生器,臭氧化空气(进气流量为 0.67 L/min,臭氧浓度为 14.48 mg/L)经玻璃砂芯布气板(孔径 15~20 μm)分散成细密的气泡进入受试溶液,与水接触反应后的尾气用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(加入少量 KI 作为指示剂)吸收,定时取 20 mL 水样进行分析.

1.2.3 分析方法

气相臭氧浓度采用碘量法测定,液相臭氧浓度采用靛蓝盐法测定^[15], H_2O_2 浓度分析采用草酸钛钾法^[16].HCB 浓度测定利用 HP6890 气相色谱仪;HP-5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氮气,流速 2.0 mL/min;柱温升温程序为:80℃保持 12 min,以 10℃/min 升至 150℃;进样口温度 250℃,检测器温度 330℃,在该实验条件下,HCB 的停留时间为 5.50 min.中间产物测定利用 GC-MS,升温程序为:60℃(12 min),以 10℃/min 升至 270℃,其它同 GC 设置.

2 结果与分析

2.1 UV、O₃、UV/O₃ 降解 HCB 的效果比较

在 pH=6.24,HCB 初始浓度为 0.2 mg/L 的实验基准条件下,UV、O₃、UV/O₃ 的处理效果见图 2(a)所示.当 UV 单独作用时,HCB 的浓度并未显著降低,UV 作用时间为 60 min 时,HCB 的去除率仅为 21%;当 O₃ 单独作用时,反应时间达到 40min,HCB 的去除率为 45%,随着时间的增加,去除效率并未大幅度提高;当 O₃、UV/O₃ 共同作用时,60 min 内 HCB 去除率即达到 62%,UV、O₃、UV/O₃ 3 种条件下对 HCB 的处理效果顺序为:UV<O₃<UV/O₃,可见 UV 的辐射促进了 O₃ 分解,从而加速了 HCB 的降解.

考虑到 HCB 的水溶性,在实验基准条件不变的

情况下,对 UV/O₃ 处理 HCB 进行了添加助溶剂吐温 80(Tween-80)的实验,与上述实验结果进行了对比,结果如图 2(b)所示:在反应的 60 min 内,HCB 在添加助溶剂下去除率达到了 70%,较之未添加助溶剂

的 HCB 去除有所提高,但不是很大.说明即使在有助溶剂存在的情况下,尽管能够增加 HCB 的水溶性,增强了与氧化剂的接触机会,但溶解度极低的 HCB 由于其结构稳定仍呈现了极难的降解性能.

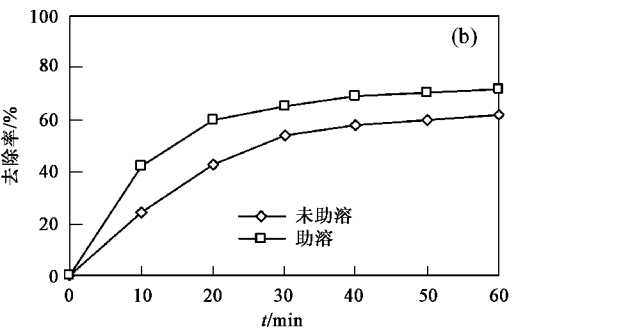
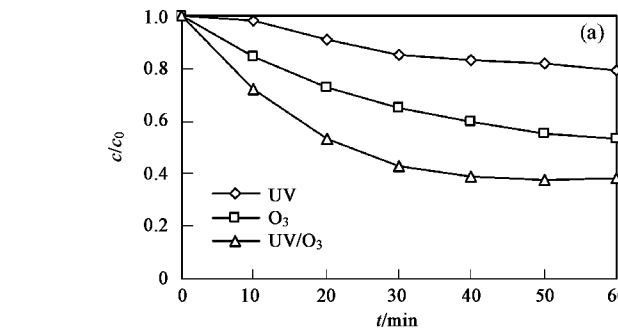


图 2 不同条件下高级氧化法对 HCB 的去除效果随时间的变化
Fig.2 Change of the removal HCB effect vs time with different conditions by AOPs

2.2 UV、O₃、UV/O₃ 处理 HCB 过程中各项指标的变化

UV、O₃、UV/O₃ 工艺在降解 HCB 过程中分别考察了混合液 TOC、pH、O₃、H₂O₂ 浓度的变化,溶液中 O₃、H₂O₂ 的浓度则在 O₃、UV/O₃ 2 种工况下了进行测定.各个指标的变化如表 1 所示.

表 1 HCB 处理过程中各项指标的变化¹⁾/mg·L⁻¹

Table 1 Variations of each index in solution with the degradation of HCB/mg·L⁻¹

各项指标	反应形式		
	UV/O ₃	O ₃	UV
TOC	0 ~ 24.8	0 ~ 23.7	0 ~ 24.3
O ₃	0 ~ 2.01	0 ~ 2.4	nd
H ₂ O ₂	0 ~ 45.2	0 ~ 24.2	nd
pH	6.24 ~ 3.2	6.25 ~ 3.65	6.23 ~ 3.73

1) nd 表示低于检测限

对比 3 种工况,UV/O₃ 反应体系中各个指标变化如图 3 所示.在图 3(a)中 TOC 的变化与其 HCB 的去除率基本一致,20 min 内 TOC 的去除率为 22%,随后 TOC 值基本保持不变.60 min 内,溶液 TOC、HCB 均未完全去除.反应溶液的 pH 值在开始 10 min 下降较快,随后趋缓,60 min 后达到 3.2. pH 的变化表明经过丙酮促溶的 HCB 在降解过程中产生了酸,同时经 IC 离子色谱测定最后残存溶液中含有 Cl⁻和其他小分子有机酸根离子等.

在 UV/O₃ 工况下处理液中的 O₃、H₂O₂ 浓度变化如图 3(b)所示,在反应的 5 min 内,溶液中的 O₃ 浓度逐渐上升,25 min 后达到 2 mg/L,随后开始平缓下降.H₂O₂ 浓度随着反应的进行,在 50 min 达到约 2 mg/L,随后开始下降.分析可能发生的原因是:UV/O₃工艺中,水中溶解的 O₃ 在光照下与水反应生

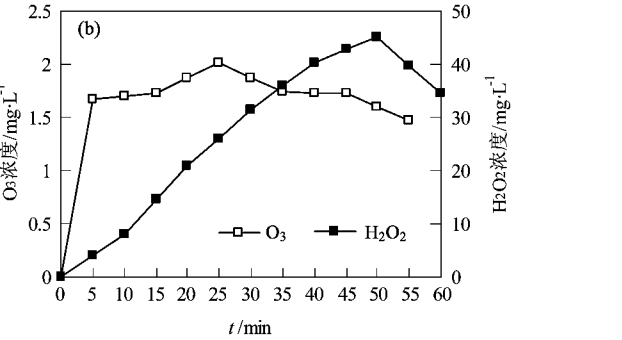
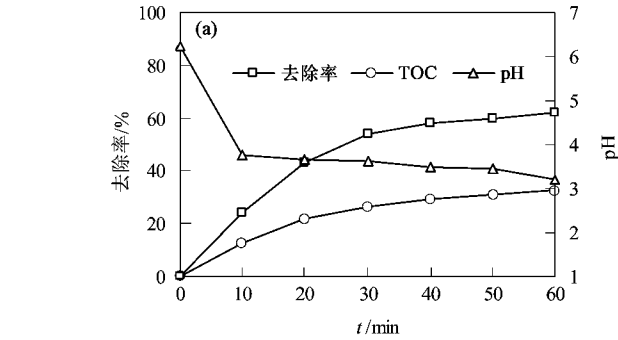


图 3 UV/O₃降解 HCB 过程溶液中 HCB 去除率、TOC、pH、O₃、H₂O₂ 浓度的变化
Fig.3 Change of the removal rate of HCB, the concentration of TOC, solution pH, the concentration of O₃ and H₂O₂ solution on the degradation of HCB by UV/O₃

成 H_2O_2 , 消耗了 O_3 , H_2O_2 在紫外光的辐射下产生 $\cdot\text{OH}$, 进而加速水中有机物的去除速率^[17].

2.3 UV、 O_3 、UV/ O_3 降解 HCB 的影响因素

2.3.1 HCB 初始浓度的影响

不同初始浓度的 HCB 对降解效果的影响如图 4 所示. 可以看出随着初始浓度的增加, HCB 的去除率逐渐减少, 在研究范围内 HCB 的 UV、 O_3 、UV/ O_3 光化降解试验结果用指数函数 $c = c_0 \exp(-kt)$ 进行拟合, 吻合较好, 反应符合准一级动力学关系.

对比在 UV、 O_3 、UV/ O_3 条件下 HCB 的降解速率 (见表 2), HCB 的初始浓度由 0.1 mg/L 增加到 0.5 mg/L, 其表观速率常数随着浓度的增加而降低, 在 UV/ O_3 作用时, 由 0.014 6/min 降到 0.005 6/min, 其表观速率常数较单独 UV、 O_3 处理时增加, 可见 UV 的存在可强化 O_3 的氧化作用, 加速了 HCB 的降解.

对比 UV、 O_3 与 UV/ O_3 3 种方法, HCB 在较低浓度下的去除速率更大; 随着浓度的增加, HCB 的去除效果在下降, 组合工艺更利于 HCB 的去除.

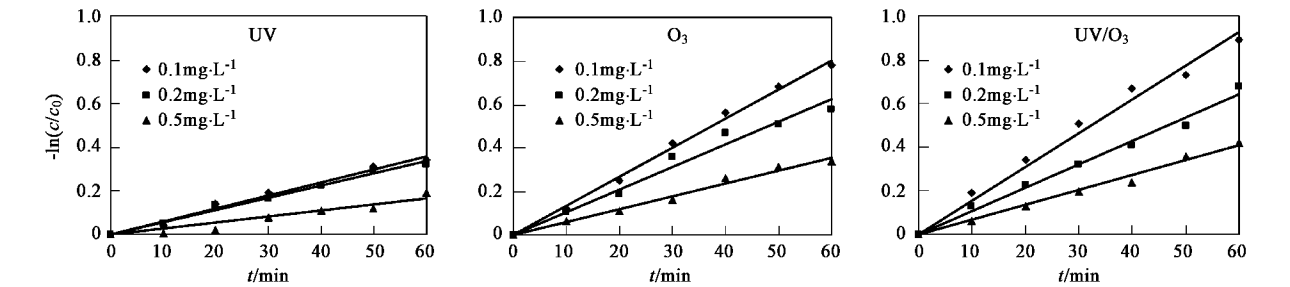


图 4 UV、 O_3 、UV/ O_3 反应体系 HCB 浓度对降解 HCB 的影响
Fig.4 Effect of initial HCB concentration on the degradation of HCB by UV, O_3 and UV/ O_3

表 2 不同初始浓度下的 HCB 准一级反应速率常数/ min^{-1}			
Table 2 Pseudo-first order reaction constant of HCB degradation in different initial concentration by UV, O_3 and UV/ O_3 / min^{-1}			
初始浓度 /mg·L ⁻¹	各种反应形式下的准一级反应速率常数		
	UV	O_3	UV/ O_3
0.1	0.006 2	0.013 6	0.014 6
0.2	0.006 0	0.010 8	0.010 0
0.5	0.002 4	0.006 2	0.005 6

2.3.2 pH 对 HCB 的影响

实验原始溶液的 pH 值为 6.24, 用浓硫酸和氢氧化钠将体系的 pH 调制成 3、5、7 和 11 后进行试验, 溶液的 pH 值对 UV、 O_3 、UV/ O_3 降解 HCB 的影响如图 5 所示. HCB 随 pH 值的降低而表观速率增大的结果如表 3 所示.

HCB 发生脱氯反应, 溶液中有 Cl^- 生成, 在酸性环境, 对脱氯反应有一定的抑制作用, 表现为反应速率的增大; 在碱性环境, 降解产生的 CO_2 在溶液中转化为 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , 对 $\cdot\text{OH}$ 有清除作用; 同时产生的 H_2O_2 在碱性溶液中离解生成的 HO_2^- 对 $\cdot\text{OH}$ 也有清除作用^[18], 因此 HCB 的降解速率降低.

对比 UV、 O_3 与 UV/ O_3 3 种方法, 在 $\text{pH} < 5$ 的条件下, O_3 对 HCB 的去除速率较大; 而在 $\text{pH} > 7$ 时, O_3 对 HCB 的处理效果较 UV/ O_3 差; pH 在中性及碱性条件下 UV 有利 HCB 去除, 而 O_3 与 UV/ O_3 在酸性环境较有利于 HCB 的降解反应.

2.4 HCB 降解途径与机理探讨

氯苯类化合物氯苯、二氯苯光降解初级产物为

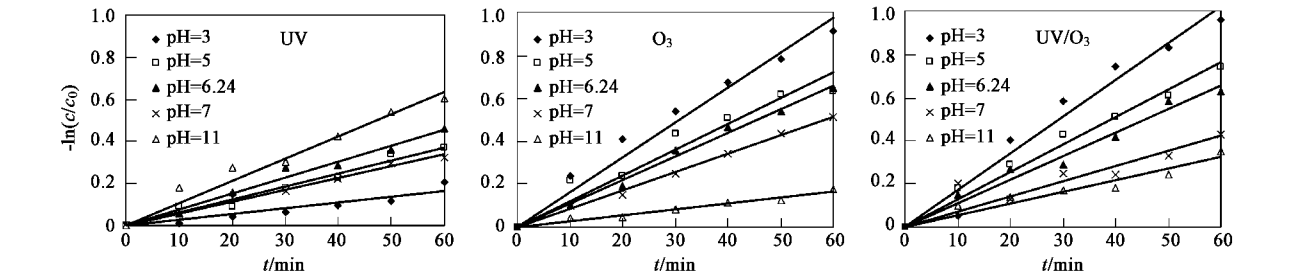


图 5 UV、 O_3 、UV/ O_3 反应体系 pH 对 HCB 的降解影响
Fig.5 Effect of solution pH on the degradation of HCB by UV, O_3 and UV/ O_3

酚和 HCl, 中间产物是不稳定的氯苯水合物^[19,20]; 本试验通过 GC、GC-MS、IC 分析, HCB 在降解过程中, 在不同时间出现了不同的峰值, 产生了其他分子量较小的氯苯类化合物和氯苯酚, GC-MS 图谱验证中间产物主要是五氯苯、四氯苯、四氯对(邻)二苯酚(图 6), 通过与标准谱图对照, 吻合性好. 根据反应体系的 pH 值变化, 本研究采用 IC 技术定性检测出了中间产物甲酸、乙酸等, 验证了溶液中有小分子有机酸生成.

表 3 不同初始 pH 值下的 HCB 准一级反应速率常数/min⁻¹

Table 3 Pseudo-first order reaction constant of HCB degradation in different pH values by UV, O₃ and UV/O₃/ min⁻¹

初始 pH	各种反应形式下的准一级反应速率常数		
	UV	O ₃	UV/O ₃
11	0.010 0	0.002 7	0.003 3
7	0.005 7	0.008 3	0.003 5
6.24	0.009 0	0.012 0	0.008 0
5	0.006 0	0.014 7	0.012 8
3	0.002 0	0.022 0	0.018 0

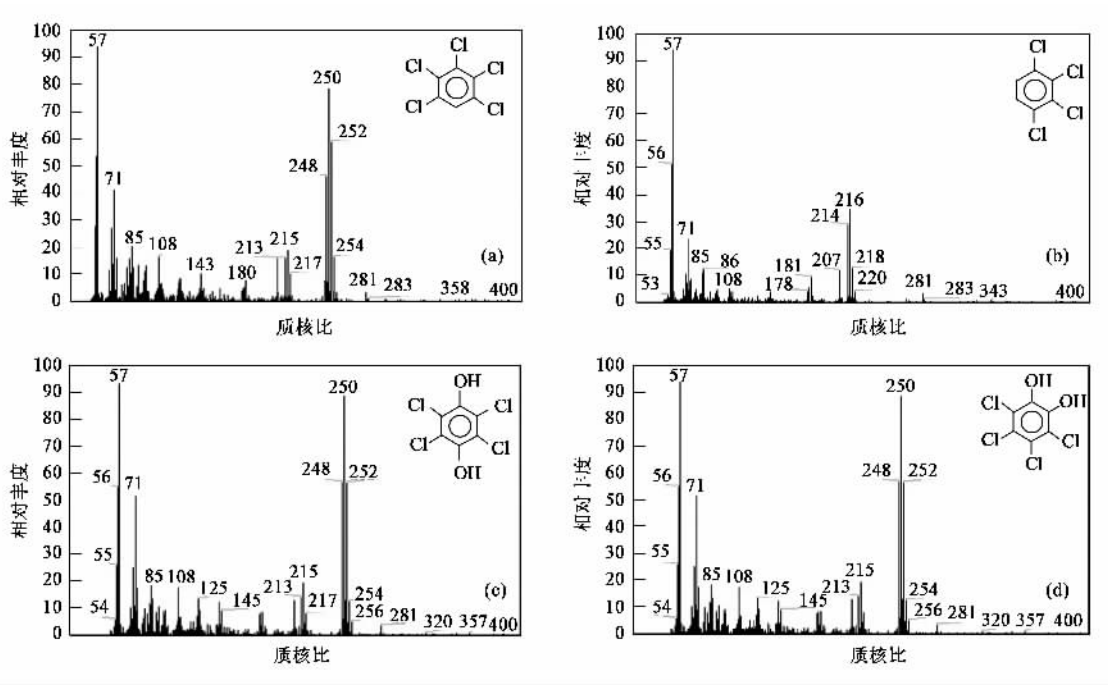
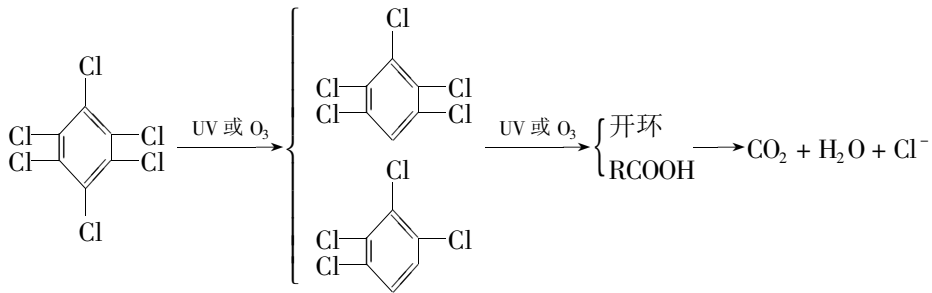


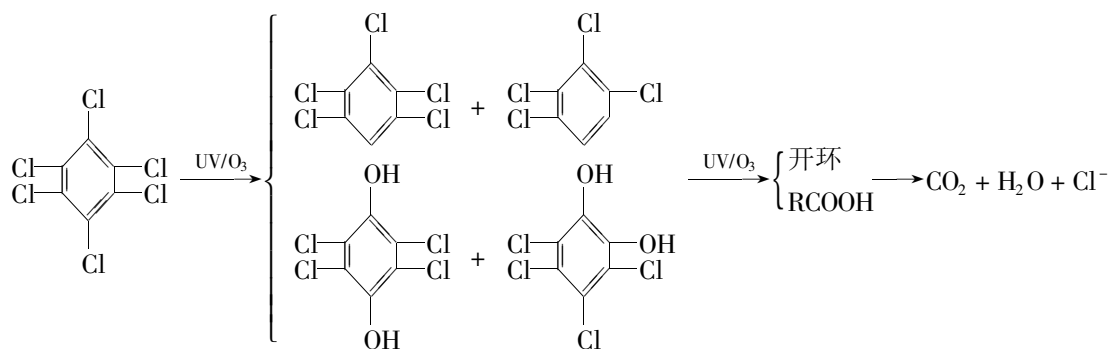
图 6 UV、O₃ 和 UV/O₃ 降解 HCB 中间产物质谱图

Fig.6 Mass spectrum of intermediates of degradation HCB by UV, O₃ and UV/O₃

在降解反应中, HCB 受 $\cdot\text{OH}$ 攻击, 推测 HCB 分子中氯原子受 $\cdot\text{OH}$ 的攻击, 生成五氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 5-四氯苯, GC 分析可知这是一条主要路径; 另外 HCB 分子上的 2 个氯原子相继被羟基取代, 生成四氯对二苯酚, 由于该化合物的生成量极微, 萃取分析时须高倍浓缩才可检测到, 可判断是次

要路径. 经第一步反应后, 生成的中间产物很快相继脱除苯环上的氯原子, 生成多羟基苯, 而后开环生成甲酸、乙酸、乙二酸等. 开环后低分子有机物逐步被矿化成 CO_2 和 H_2O . 根据以上实验结果, 推测单独 UV 或 O_3 及 UV/ O_3 光降解 HCB 的反应途径如下式所示:





3 讨论

图 3(b)中,在单独 O₃ 作用时,O₃ 在溶液中的传质是非均匀的传递,容易发生自由基链式反应生成氧化能力很强的·OH^[21].O₃ 对 HCB 的作用分为 2 个阶段^[22-24].首先启动自由基链式反应阶段,即水中 OH⁻ 与 O₃ 形成 O₂⁻/HO₂·、O₃⁻ 等,反应方程式如下: O₃ + OH⁻ → O₂⁻ + HO₂⁻ [它的二级反应速率常数很小,为 70 mol·(L·s)⁻¹],是·OH 链式反应的限制步骤^[21],从而产生少量·OH,Staehelin 等^[21]曾仔细阐明这一过程;其次产生的·OH 与 HCB 反应形成了中间产物 H₂O₂,H₂O₂ 离解成 HO₂⁻ 促进更多的 O₃ 分解形成·OH;最后 HCB 的分解产生的 Cl⁻ 是·OH 的清除剂,无法再与 HCB 反应,H₂O₂ 无法形成.所以 O₃ 浓度呈先上升再陡落随后平缓的趋势.

图 3(b)中 H₂O₂ 浓度的变化表明,光氧化 HCB 具有双重作用,一方面通过紫外光催化分解产生·OH 氧化 HCB,宏观上表现为 H₂O₂ 浓度增加 HCB 的降解速率加快;另一方面,H₂O₂ 作为·OH 的清除剂(·OH + H₂O₂ → HO₂· + H₂O),当其浓度增加时,消耗的·OH 就越多,因此表现为 HCB 降解速率降低.可知 H₂O₂ 于 HCB 的降解非常有利,在反应中起着重要的作用.

图 4、5 中 UV/O₃ 工艺,影响·OH 生成速率的物质不仅仅是 OH⁻,在 UV 的作用下,O₃ 容易发生如下反应^[21]: O₃ + H₂O + hν → H₂O₂ + O₂[·],反应生成的 H₂O₂ 是一种弱酸(pK_a = 11.8),离解后生成的 HO₂⁻ 同 OH⁻ 一样,是自由基链式反应重要的启动剂,反应如下: O₃ + HO₂⁻ → O₃⁻ + HO₂[·],HO₂⁻ 与 O₃ 反应的专一性很强,反应速率更快 [k = 2.8 × 10⁶ mol·(L·s)⁻¹],在 UV/O₃ 联合作用时起主导作用^[21].

从图 6 中 GC-MS 图谱以及降解途径可知,对于 UV,在 254 nm 内极易被有机污染物吸收,在 UV 照射下 HCB 吸收光能呈激发态与周围环境中的物质

进行反应而使其降解.

对于 O₃,在氧化过程中涉及 O₃ 和·OH 2 种强氧化剂,它们在氧化过程中所起的作用不同.Pi 等^[25]实验结果表明,当·OH 被清除后,臭氧分子也可单独有效分解 HCB.臭氧分子将 HCB 的苯环打开,形成含 C=C 的不饱和烯烃,不饱和烯烃继续与臭氧分子反应生成 H₂O₂.产生的 H₂O₂ 虽然可以和臭氧反应生成·OH,但由于有大量 Cl[·] 的存在,·OH 被清除,在反应中没有发挥作用.本研究在不含清除剂的水样中氧化 HCB,在臭氧氧化初期,溶液颜色由无色变为黄色,3 min 后溶液黄色褪去,经分析黄色有机物可能为苯醌或其衍生物.

因此单独 UV、O₃ 和 HCB 反应的可能途径为先将 HCB 逐步脱氯,继而开环生成氯代对苯醌类,氯代对苯醌脱氯分解形成甲酸、乙二酸等小分子量有机物.

对于 UV/O₃,·OH 的存在能提高整个反应的反应速率^[21].而 UV/O₃ 组合工艺氧化分解污染物主要有 UV 光解、O₃ 直接氧化和 O₃ 分解次生氧化剂的氧化^[23,24],而 O₃ 分解的次生氧化剂·OH 是氧化有机物的主要物质^[21].在降解反应中,由于 HCB 的环状结构和环面上的大 π 键效应,活泼的·OH 能通过从电子云密度最大的苯环上方进攻与 HCB 反应,与 1 个碳原子成键,发生加成反应或替代氯原子发生取代反应(GC-MS)验证有五氯苯、四氯苯和四氯对(邻)二苯酚的生成,·OH 也可能进攻氯原子并与之结合生成 HOCl 分子和 C₆Cl₅ 自由基,或者 OH 键断裂生成 H 原子和 C₆Cl₅OCl 自由基,然后生成多羟基苯,结构发生变化,开环断键生成低分子有机物和小分子有机酸,直至被矿化成 CO₂ 和 H₂O.

4 结论

(1) UV、O₃、UV/O₃ 对 HCB 的去除效果为:UV < O₃ < UV/O₃;无论 O₃ 单独还是 UV/O₃ 联合作用时,

提高体系的初始 pH 值均不利于 HCB 的降解, 酸性条件更有利于降解反应的进行.

(2) UV、O₃ 及其 UV/O₃ 作用时, HCB 的降解基本上满足准一级反应动力学规律, 如果体系的 pH 值能保持恒定, 这种规律更为明显.

(3) UV/O₃ 作用过程中所形成的副产物 H₂O₂ 对体系降解效率的提高有着重要作用, H₂O₂ 促进分解形成羟基自由基, 羟基自由基和臭氧联合与 HCB 发生反应, 打开芳香环、脱氯, 分解 HCB, 产生较小分子的氯苯及氯苯酚、有机小分子酸.

参考文献:

[1] Spain J C, Nishino S F. Degradation of 1, 4-Dichlorobenzene by *Pseudomonas* sp. [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, **53**(5): 1010-1019.

[2] Spleess E, Sommer C, Gorisch H. Degradation of 1, 4-Dichlorobenzene by *Xanthobacter fatus* 14 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, **61**: 3884-3888.

[3] 周文敏, 佛得黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, **6**(4): 1-3.

[4] 叶旌, 周琪. 二氯苯在土壤中的迁移行为和生物降解[J]. 土壤与环境, 2002, **11**(4): 409-412.

[5] 甘平, 樊耀波, 王敏健. 氯苯类化合物的生物降解[J]. 环境科学, 2001, **22**(3): 93-96.

[6] 杜青平, 贾晓珊. 1, 2, 4-三氯苯对大蒜根尖分生细胞有丝分裂的影响[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(6): 962-967.

[7] Malmax C, McLaughlin A, William L. Mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation[J]. Radiation Physic and Chemistry, 1998, **53**(2): 145-150.

[8] Bailey R E. Global hexachlorobenzene emissions[J]. Chemosphere, 2001, **43**(2): 167-182.

[9] 王大娟, 贾晓珊. 耕作土壤中多氯代有机污染物的含量与分布特征——以珠江三角洲部分地区为例[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(8): 1078-1084.

[10] 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊. 共存污染物对 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上吸附的影响[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(4): 613-619.

[11] Masten S J, Davies S H R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewater[J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**(4): 181-185.

[12] Hoigne J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality

parameters [A]. In: International Conference “Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment”[C]. Germany: Goslar, 1996. 12-15.

[13] 解清杰, 吴荣芳, 卢娜, 等. Fenton 试剂处理六氯苯废水的试验研究[J]. 环境技术, 2004, (5): 40-43.

[14] 杨光俊, 郑正, 赵永富, 等. γ 辐照降解六氯苯(HCB)的研究[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(4): 750-752.

[15] Bader H, Hoigne J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Research, 1981, **15**(4): 449-456.

[16] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate[J]. The Analyst, 1980, **150**: 950-954.

[17] Pellon G R. Photochemical reaction of ozone in solution[J]. Adv Chem Ser, 1989, **219**(2): 639.

[18] Stefan M I, Hoy A R, Bolton J R. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide [J]. Environmental Science Technology, 1996, **30**(7): 2382-2390.

[19] Tissot A, Boule P, Lemaire J. Photochimie et environnement-V. Photohydrolyse du monochlorobenzene en solution aqueuse diluee[J]. Chemosphere, 1983, **12**(6): 859-872.

[20] Bunce N J, Bergsma J P, Bergsma M D, et al. Structure and mechanism in the photoreduction of aryl chlorides in alkane solvents [J]. Journal of Organic Chemistry, 1980, **45**(18): 3708-3713.

[21] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions[J]. Environmental Science & Technology, 1985, **19**: 1206-1213.

[22] Glaze W H, Kang J W. Advanced oxidation processes description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, **28**: 1573-1580.

[23] Elovitz M S, Gunten U V. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct Concept[J]. Ozone Science & Engineering, 1999, **21**: 239-260.

[24] Elovitz M S, Gunten U V. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties[J]. Ozone Science & Engineering, 1999, **22**: 123-150.

[25] Pi Y Z, Schumacher J, Jekel M. Decomposition of aqueous ozone in the presence of aromatic organic solutes[J]. Water Research, 2005, **39**(1): 83-88.