

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 迟建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙旻 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素

于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华*

(山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安 271018)

摘要: 利用臭氧(O_3)降解含较高浓度邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的模拟废水, 采用竞争动力学法, 以硝基苯为参比有机物, 获得了DMP与 O_3 及羟基自由基($\cdot OH$)的反应速率常数, 研究了 $\cdot OH$ 抑制剂叔丁醇(TBA)、pH和多种离子对 O_3 降解DMP效果的影响。结果表明, O_3 降解DMP符合拟一级动力学, DMP与 O_3 的反应速率常数 k_{O_3-DMP} 为 $(0.064 \pm 0.014) L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$, 与 $\cdot OH$ 的反应速率常数 $k_{\cdot OH-DMP}$ 为 $3.59 \times 10^9 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$; O_3 降解DMP过程中, 生成的羧酸类中间产物使弱酸或弱碱性反应液的pH下降, 但不足以影响强酸或强碱性反应液的pH; 降解过程中产生大量中间产物使COD的去除率滞后于DMP的降解率, 且部分中间产物不易被矿化; 较低浓度的TBA不足以抑制 $\cdot OH$ 与DMP反应, 当TBA的浓度增大到DMP的90.21倍时, DMP的降解率由98.7%降为8.8%, 已经基本抑制了 $\cdot OH$ 与DMP的反应; 用磷酸盐缓冲溶液调节反应液pH, DMP的降解效果优于用NaOH/ H_2SO_4 调节; 水中常见低浓度阴阳离子对DMP的降解效果没有影响, 高浓度 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HPO_4^{2-} 对DMP降解效果的影响相对较小, 高浓度 Cl^- 和 HCO_3^- 对DMP的降解有抑制作用, 且 HCO_3^- 的影响大于 Cl^- , 当 Cl^- 和 HCO_3^- 的浓度分别为 $7\,097\,mg \cdot L^{-1}$ 和 $6\,093\,mg \cdot L^{-1}$ 时, 反应40 min, DMP降解率分别为50.5%和26.2%。

关键词: 邻苯二甲酸二甲酯; 废水; 臭氧氧化; 动力学; 影响因素

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2210-08

Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation

YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, PANG Li-fei, LI Yue, JIA Shou-hua

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: The rate constants for the reaction of higher concentrations of DMP with ozone and hydroxyl radical ($\cdot OH$) were determined by competition kinetics method, in which nitrobenzene (NB) was selected as the reference organic compound. The effects of $\cdot OH$ inhibitor tert-butyl alcohol, pH and a variety of ions on the degradation of DMP were discussed. Experimental results showed that the degradation of DMP by ozonation followed pseudo-first-order kinetics. The rate constants of DMP with ozone and $\cdot OH$ were $(0.064 \pm 0.014) L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ and $3.59 \times 10^9 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$, respectively. The system pH decreased due to the carboxylic acids intermediates generated by ozonation at initial pH of 6.08 and 9.07, but the system pH was stabilized in strong alkali or acidic solution. A large number of intermediates resulted in the removal rate of COD lagging behind the degradation efficiency of DMP, and part of the intermediates were difficult to be mineralized. The reaction of DMP with $\cdot OH$ was not inhibited by lower concentrations of tert-butyl alcohol. But the reaction was inhibited when the concentration of tert-butyl alcohol was 90.21 times as high as that of DMP, and the degradation efficiency of DMP decreased from 98.7% to 8.8%. The degradation efficiency of DMP was higher with phosphate buffer solution for pH adjustment than NaOH/ H_2SO_4 solution. Low concentrations of cations and anions had no effects on the degradation efficiency of DMP. High concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- and HPO_4^{2-} had no remarkable effects on ozonation. But high concentrations of Cl^- and HCO_3^- inhibited the degradation and the inhibitory effect of HCO_3^- was stronger than Cl^- . The degradation efficiency of DMP was only 50.5% and 26.2%, respectively, after 40 min under $7\,097\,mg \cdot L^{-1}$ of Cl^- and $6\,093\,mg \cdot L^{-1}$ of HCO_3^- .

Key words: dimethyl phthalate (DMP); waste water; ozonation; kinetics; influencing factors

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是一类应用广泛的有机合成化合物, 主要用作塑料增塑剂, 还常用于农药、涂料、印染、化妆品和香料等的生产^[1]。由于PAEs与塑料主体结构之间不是以化学键相结合, 彼此保留了相对独立的化学性质, 因此PAEs在塑料制品使用过程中会不断释放出来, 进入自然环境中^[2], 目前, 在土壤^[3]、水体^[4]和大气^[5]等自然环境中均能检测出PAEs。由于PAEs具有致畸性、致突变性、致癌性以及生殖毒性^[6], 已引起

了各国的广泛关注。邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)是目前最常用的5种PAEs中用量较多、水溶性最强的一种, 已被美国环境保护署及我国列为优先控制污染物^[7, 8]。因此, 研究含DMP废水的处理具有十分重要的意义。

O_3 具有较强的氧化性, 在特定条件下能产生具

收稿日期: 2012-09-19; 修订日期: 2012-11-12

作者简介: 于丽(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为工业废水处理技术, E-mail: yulisdnydx@163.com

* 通讯联系人, E-mail: shjia@sdau.edu.cn

有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 是一种清洁的强氧化剂, 已成为难降解有毒废水处理的研究热点^[9, 10]. 目前国内外学者已对 PAEs 的降解方法进行了大量研究^[11~13], 但多以纯水为背景, 目的是对饮用水进行净化处理, 而实际工业废水中 PAEs 的浓度相对较高, 且存在各种阴阳离子, 势必会对 O_3 降解 DMP 的效果产生影响. 本研究采用竞争动力学法, 以硝基苯 (nitrobenzene, NB) 为参比有机物对较高浓度 DMP 与 O_3 及 $\cdot\text{OH}$ 的反应动力学进行了分析, 考察了叔丁醇 (tert butyl alcohol, TBA)、pH 和多种离子对 O_3 降解 DMP 效果的影响, 以期对含 DMP 的工业废水处理提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置及材料

反应器为圆柱体 ($\phi 100 \text{ mm} \times 550 \text{ mm}$), 总容积为 4.3 L, 采用砂芯曝气头于反应器底部曝气, 气体向上流动和溶液接触并进行反应.

O_3 发生器, NPF3W 型, 山东绿邦光电设备有限公司; 气体 O_3 浓度检测仪, IDEAL-2000 型, 淄博爱迪尔计算机软件有限公司; pH 精密酸度计, PHS-3D 型, 上海精密科学仪器有限公司; HPLC, Waters 600 型, 美国 Waters 公司.

DMP 纯度为 99%, NB, TBA, NaCl、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 CaSO_4 、 MgSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 均为分析纯, 实验用水为去离子水 (电导率 $\leq 3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), O_3 采用纯氧源产生.

1.2 实验方法

实验前, 向反应器中加水用 O_3 预处理 10 min, 以去除反应器中可能消耗 O_3 的干扰成分, 然后排净. 配制 3 L 一定浓度的 DMP 水溶液, 加入反应器中, 启动 O_3 发生器, 调节气体流量, 测定出口气体中 O_3 含量, 稳定后打开反应器进气阀门进行氧化反应, 定时取样, 样品立即用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止反应, 然后进行分析. 若未作说明, 实验中 O_3 浓度为 $14.5 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 用磷酸盐缓冲溶液调节 pH 为 9.00, 反应温度为 28°C .

1.3 分析方法

水中 DMP 含量采用高效液相色谱仪测定, 紫外检测器检测, 波长 230 nm, C18 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) 分离, 柱温 40°C , 流动相为甲醇: 水 = 50: 50, 流速 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $20 \mu\text{L}$. pH 用 pH 精密酸度计测定, 气相 O_3 浓度用气体 O_3 浓度检测仪

测定, 液相 O_3 浓度采用靛蓝法测定^[14].

2 结果与讨论

2.1 DMP 降解动力学

2.1.1 DMP 降解的动力学分析

DMP (NB) 与 O_3 反应动力学可由式 (1) 表示:

$$-\text{dc}_M/\text{dt} = k \times c_M^m \times c_{\text{O}_3}^n \quad (1)$$

假设在反应器中液相 O_3 浓度恒定不变, 则式 (1) 可简化为:

$$-\text{dc}_M/\text{dt} = k_{\text{obs-M}} \times c_M^m \quad (2)$$

在实验条件下用 O_3 降解水溶液中的 DMP (NB), 以 $\ln(c/c_0)$ 对 t 的拟合曲线为直线, 说明 O_3 降解 DMP (NB) 符合拟一级反应, 即 $m = 1$, 直线斜率为 $-k_{\text{obs-M}}$.

则 O_3 降解 DMP (NB) 的动力学方程为:

$$-\text{dc}_M/\text{dt} = k_{\text{obs-M}} \times c_M \quad (3)$$

O_3 降解水中 DMP (NB) 的过程中, 既有 O_3 直接氧化, 又有 $\cdot\text{OH}$ 氧化^[15], 则总反应速率可表示为:

$$-\text{dc}_M/\text{dt} = k_{\text{O}_3\text{-M}} \times c_M \times c_{\text{O}_3} + k_{\cdot\text{OH-M}} \times c_M \times c_{\cdot\text{OH}} \quad (4)$$

为了求解上的方便, 引入参数 R_{ct} ($R_{\text{ct}} = c_{\cdot\text{OH}}/c_{\text{O}_3}$), 在一个特定的体系中, R_{ct} 的大小代表 $\cdot\text{OH}$ 与 O_3 摩尔浓度的比值. 则式 (4) 可写为:

$$-\text{dc}_M/\text{dt} = k_{\text{O}_3\text{-M}} \times c_M \times c_{\text{O}_3} + k_{\cdot\text{OH-M}} \times c_M \times R_{\text{ct}} \times c_{\text{O}_3} \quad (5)$$

式 (5) 化简为:

$$-\text{dc}_M/\text{dt} = (k_{\text{O}_3\text{-M}} + k_{\cdot\text{OH-M}} \times R_{\text{ct}}) \times c_M \times c_{\text{O}_3} \quad (6)$$

由式 (3) 和式 (6) 得:

$$k_{\text{obs-M}} = (k_{\text{O}_3\text{-M}} + k_{\cdot\text{OH-M}} \times R_{\text{ct}}) \times c_{\text{O}_3} \quad (7)$$

式中, c_M 、 c_{O_3} 和 $c_{\cdot\text{OH}}$ 分别为 DMP (NB)、 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 的摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), t 为反应时间 (s), $k_{\text{obs-M}}$ 为 DMP (NB) 与 O_3 反应的表观反应速率常数 (s^{-1}), m 和 n 为反应级数, $k_{\text{O}_3\text{-M}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-M}}$ 分别是 DMP (NB) 与 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 [$\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$].

2.1.2 DMP 与 O_3 及 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数

采用竞争动力学法求 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ ^[16, 17], 可不用考虑水中 O_3 浓度的变化, 从而降低了实验的复杂性. 实验以 NB 为竞争化合物, 加入等量 DMP 和 NB 配制的混合水溶液进行降解实验 (浓度均为 $13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 不同时间取样分析 DMP 和 NB 的浓度. 据报道 NB 与 O_3 的反应速率常数 $k_{\text{O}_3\text{-NB}}$ 为 $(0.09 \pm 0.02) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[18], 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数

$k_{\cdot\text{OH-NB}}$ 为 $3.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ [19].

在测定 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 时, 调节反应液 pH 为 2, 加入 TBA 作为 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂来屏蔽反应液中 $\cdot\text{OH}$ 所起的氧化作用 [20, 21], 加入 TBA 的浓度远大于 DMP 的浓度 (加入量为 $342.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 则此时反应液 中发生 O_3 直接氧化. 对式(5)进行化简积分得式(8)和式(9), 式(8)比式(9)得式(10), 以 $\ln(c'_{\text{DMP}}/c_{\text{DMP}}^0)$ 对 $\ln(c'_{\text{NB}}/c_{\text{NB}}^0)$ 作图, 直线斜率为 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}/k_{\text{O}_3\text{-NB}}$, 进而求出 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$.

$$\ln(c'_{\text{DMP}}/c_{\text{DMP}}^0) = -k_{\text{O}_3\text{-DMP}} \int_0^t c_{\text{O}_3} dt \quad (8)$$

$$\ln(c'_{\text{NB}}/c_{\text{NB}}^0) = -k_{\text{O}_3\text{-NB}} \int_0^t c_{\text{O}_3} dt \quad (9)$$

$$k_{\text{O}_3\text{-DMP}}/k_{\text{O}_3\text{-NB}} = \ln(c'_{\text{DMP}}/c_{\text{DMP}}^0)/\ln(c'_{\text{NB}}/c_{\text{NB}}^0) \quad (10)$$

在测定 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 时, 调节反应液 pH 为 9, 则此时主要发生 $\cdot\text{OH}$ 氧化, 单独 O_3 氧化反应可以忽略 [22], 对式(5)进行化简积分得式(11)和式(12), 式(11)比式(12)得式(13), 以 $\ln(c'_{\text{DMP}}/c_{\text{DMP}}^0)$ 对 $\ln(c'_{\text{NB}}/c_{\text{NB}}^0)$ 作图, 直线斜率为 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}/k_{\cdot\text{OH-NB}}$, 进而求出 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$.

$$\ln(c'_{\text{DMP}}/c_{\text{DMP}}^0) = -k_{\cdot\text{OH-DMP}} R_{\text{cl}} \int_0^t c_{\text{O}_3} dt \quad (11)$$

$$\ln(c'_{\text{NB}}/c_{\text{NB}}^0) = -k_{\cdot\text{OH-NB}} R_{\text{cl}} \int_0^t c_{\text{O}_3} dt \quad (12)$$

$$k_{\cdot\text{OH-DMP}}/k_{\cdot\text{OH-NB}} = \ln(c'_{\text{DMP}}/c_{\text{DMP}}^0)/\ln(c'_{\text{NB}}/c_{\text{NB}}^0) \quad (13)$$

O_3 直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 DMP 和 NB 混合水溶液的实验结果见图1~图4.

由图2、图4可知, $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}/k_{\text{O}_3\text{-NB}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}/k_{\cdot\text{OH-NB}}$ 分别为0.7056和0.9216, 由已知的 $k_{\text{O}_3\text{-NB}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-NB}}$, 求得 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 为 $(0.064 \pm 0.014) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 为 $3.59 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. Wen 等 [23] 采用溶质消耗法得到了低浓度 DMP 与 O_3 的反应速率常数 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 为 $(0.072 \pm 0.012) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 采用竞争动力学法, 以对氯苯甲酸为竞争化合物, 得到了低浓度 DMP 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 为 $2.67 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 其实验条件为: 水样体积为 1 L, 水中 O_3 浓度稳定在 $4 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DMP 浓度为 $194.19 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 本研究结果与 Wen 等 [23] 所测结果略有差异, 但在数量级上相同, 相对偏差分别为 5.9% 和 14.7%, 可能是因为 DMP 浓度、竞争化合物和实验方法不同造成的.

2.1.3 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 的验证

为验证所得 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 的准确性, 进行如

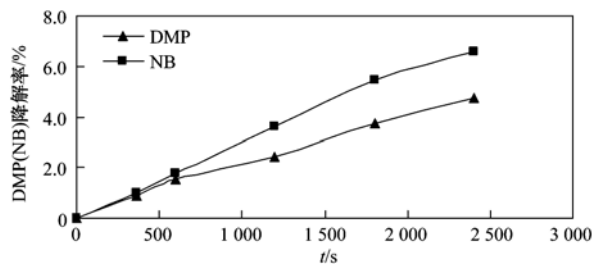


图1 O_3 直接氧化降解 DMP 和 NB 的效果

Fig. 1 Degradation efficiency of DMP and NB by ozone alone

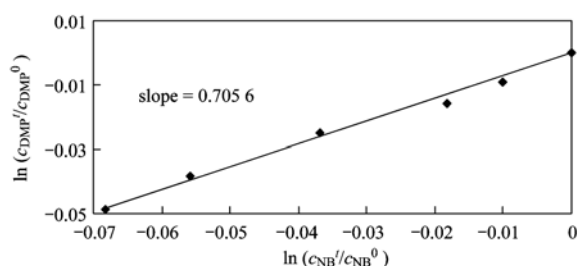


图2 O_3 直接氧化反应速率常数 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$

Fig. 2 The $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ for DMP degradation by ozone alone

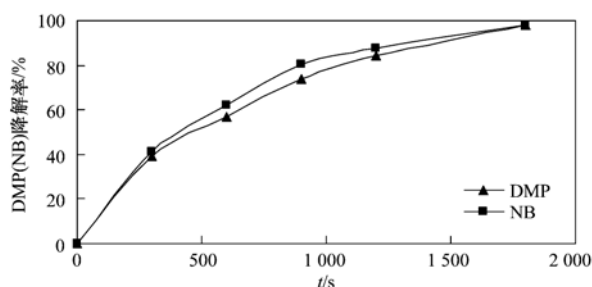


图3 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 DMP 和 NB 的效果

Fig. 3 Degradation efficiency of DMP and NB by $\cdot\text{OH}$

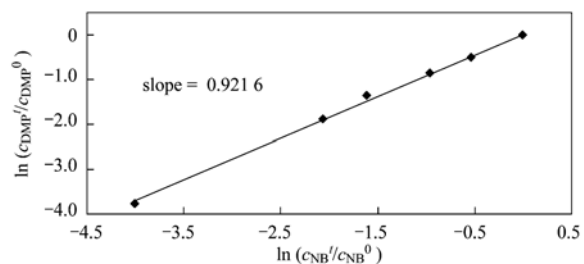


图4 $\cdot\text{OH}$ 氧化反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$

Fig. 4 The $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ for DMP by $\cdot\text{OH}$

下的实验和分析: 用 O_3 降解等量 DMP 和 NB 配成的混合水溶液 (浓度均为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 结果见图5和图6.

由图6可知, DMP 和 NB 的表观反应速率常数 $k_{\text{obs-DMP}}$ 和 $k_{\text{obs-NB}}$ 分别为 $5.450 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $6.494 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 实验过程中, c_{O_3} 为 $5.398 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

将 $k_{\text{obs-NB}}$ ($6.494 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)、 $k_{\text{O}_3\text{-NB}}$ [$(0.09 \pm 0.02) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]、 $k_{\text{OH-NB}}$ [$(3.9 \times 10^9) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 和 c_{O_3} 代入式(7), 求得 R_{cl} 为 3.082×10^{-8} 。将 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ [$(0.064 \pm 0.014) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]、 $k_{\text{OH-DMP}}$ [$(3.59 \times 10^9) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]、 R_{cl} 和 c_{O_3} 代入式(7), 得 $k_{\text{obs-DMP}}$ 为 $5.976 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 和实验测得的 $5.450 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 相比, 相对误差为 9%, 两者基本吻合。

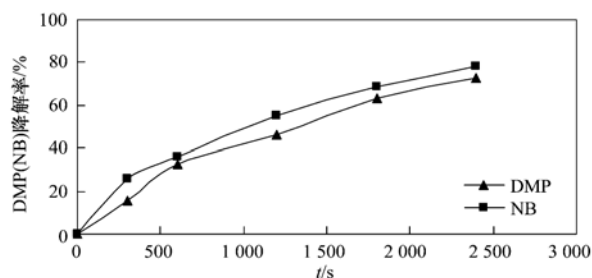


图 5 O_3 降解 DMP 和 NB 的效果

Fig. 5 Degradation efficiency of DMP and NB by ozonation

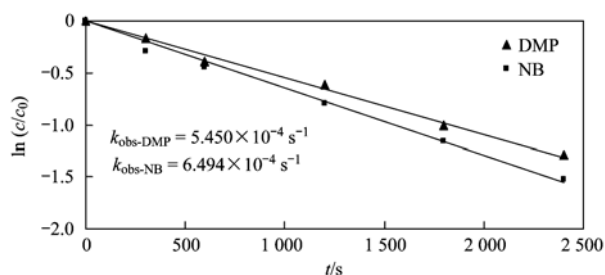


图 6 O_3 降解 DMP 和 NB 表现反应速率常数

Fig. 6 Determination of $k_{\text{obs-DMP}}$ and $k_{\text{obs-NB}}$ in ozonation

2.2 DMP 降解机制分析

用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节初始 pH 进行 O_3 降解 DMP 的实验(DMP 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 考察降解过程中 pH 和 COD 的变化, 对 DMP 降解机制进行分析, 结果见图 7 和图 8。

由图 7 可知, 当反应液初始 pH 为 3.02 和 12.02 时, 反应过程中 pH 基本不变, 说明反应过程中产生的中间产物不足以对强酸或强碱性反应液的 pH 产生影响; 但当初始 pH 分别为 6.08 和 9.07 时, 反应液 pH 在 5 min 内迅速下降, 然后分别维持在 3.6 和 4.5 左右。可能是因为: 反应初始阶段大量 DMP 被氧化, 生成羧酸类中间产物^[24], 使弱酸和弱碱性反应液的 pH 下降较多; 随着反应的进行, DMP 浓度逐渐降低, 反应速率减小, 产生的中间产物随之减少, 且羧酸类中间产物积累到一定浓度后, 会与 DMP 发生竞争反应从而被氧化, 导致反应 5 min 后 pH 变化不大。

COD 的变化能表明体系的矿化程度, 由图 8 可知, DMP 的降解较快, 反应 5 min, 降解率为 14.1%, 反应 40 min, DMP 的降解率达 74.1%; 而 COD 下降较慢, 反应 5 min, 去除率仅为 4.0%, 反应 40 min, 去除率为 32.5%。可见 COD 的去除率滞后于 DMP 的降解率, 进一步证明了 DMP 不是被直接矿化, 大部分有机碳以各种有机中间产物形式存在; 反应 20 min 后延长反应时间 COD 的去除率增加不大, 说明形成的部分中间产物不易被矿化。芮旻等^[24] 采用 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 联用工艺对自来水本底条件下 DMP 的降解机理进行了分析, 指出 O_3 氧化 DMP 过程与生物降解过程相似, 首先将侧链氧化生成邻苯二甲酸, 然后再进一步降解开环, 最终生成 CO_2 和 H_2O 。Chen 等^[25] 采用 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 O_3 氧化降解 DMP, $\cdot\text{OH}$ 先进攻苯环上酯基的间位或邻位, 开环生成 3,4-二甲氧基羰基-2,4-己二烯二甲酸或 5,6-二甲氧基羰基-2,4-己二烯甲酸, 再进一步氧化生成 3-羟基-3-甲酰基丙酸、2-羟基丁二酸和丙二酸等小分子酸。

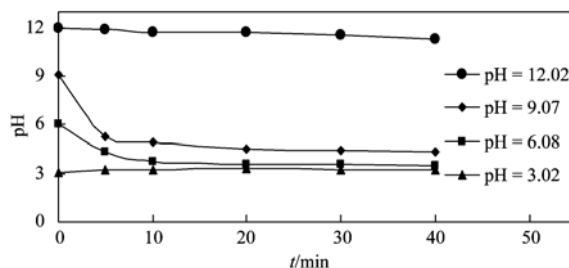


图 7 O_3 降解 DMP 过程中 pH 的变化

Fig. 7 Variation of pH during degradation of DMP by ozonation

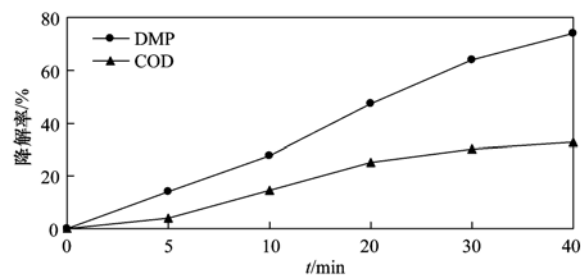


图 8 O_3 降解 DMP 过程中 DMP 和 COD 去除率的变化

Fig. 8 Removal rate of DMP and COD by ozonation

2.3 O_3 降解 DMP 的影响因素

2.3.1 叔丁醇的影响

TBA 是一种公认的 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂^[20, 21], 易与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应 [$k_{\text{OH-TBA}} = 6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$], 但不生成新的自由基中间产物, 从而中断整个自由基链反应, 但难与 O_3 发生反应 [$k_{\text{O}_3\text{-TBA}} \leq 3 \times 10^{-3}$]

$L \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]^{[26]}$, 因此常用来确定 $\cdot\text{OH}$ 是否为反应中主要氧化剂. 根据化学动力学理论:

$$-dc_{\text{TBA}}/dt = k_{\cdot\text{OH-TBA}} \times c_{\text{TBA}} \times c_{\cdot\text{OH}} \quad (15)$$

$$-dc_{\text{DMP}}/dt = k_{\cdot\text{OH-DMP}} \times c_{\text{DMP}} \times c_{\cdot\text{OH}} \quad (16)$$

由式(15)比式(16)得:

$$\begin{aligned} & (-dc_{\text{TBA}}/dt)/(-dc_{\text{DMP}}/dt) \\ &= k_{\cdot\text{OH-TBA}} \times c_{\text{TBA}}/k_{\cdot\text{OH-DMP}} \times c_{\text{DMP}} \quad (17) \end{aligned}$$

因为 $k_{\cdot\text{OH-TBA}}$ 小于 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$, 由式(17)可知, 只有当 TBA 的浓度远远大于 DMP 的浓度时, TBA 才能完全抑制 $\cdot\text{OH}$ 与 DMP 反应, 所以加入不同浓度 TBA 进行 O_3 降解 DMP 实验 (DMP 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 考察 TBA 浓度对 O_3 降解 DMP 效果的影响, 结果见图 9.

由图 9 可知, 当反应液中加入少量的 TBA 时, 不足以完全抑制 $\cdot\text{OH}$ 氧化, 当 TBA 的摩尔浓度是 DMP 的 3.63 倍时 (TBA 浓度为 $69.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应 40 min, DMP 的降解率由 98.7% 降为 79.1%; 只有当 TBA 浓度增大到一定值后, 才能起到完全抑制作用, TBA 的摩尔浓度是 DMP 的 90.21 倍时 (TBA 浓度为 $1718.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应 40 min, DMP 的降解率仅为 8.8%, 已经基本抑制了 $\cdot\text{OH}$ 与 DMP 反应. 当 DMP 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TBA 浓度为 $1718.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 代入式(17), 得到此浓度下 TBA 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率是 DMP 的 15 倍, 亦说明 $\cdot\text{OH}$ 氧化 DMP 已基本被抑制. TBA 的加入显著地降低了 DMP 的降解率, 可能是因为: 根据竞争动力学理论, $\cdot\text{OH}$ 会先与浓度远大于 DMP 的 TBA 反应, 导致 DMP 的降解率下降; TBA 较容易与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 但不生成新的自由基中间产物, 终止了自由基链增长反应^[26], 使 $\cdot\text{OH}$ 浓度下降. 以上分析结果表明: 在 pH 为 9 时 O_3 降解 DMP 主要是 $\cdot\text{OH}$ 氧化机制.

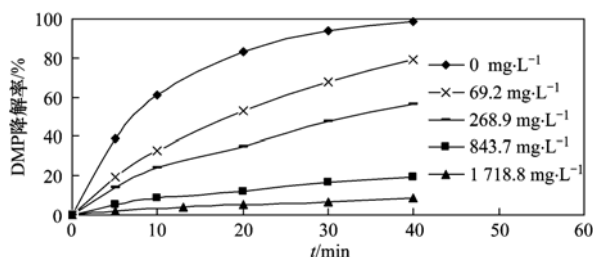


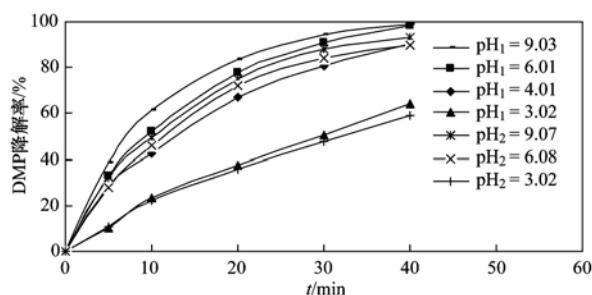
图 9 TBA 对 O_3 降解 DMP 效果的影响

Fig. 9 Effect of TBA on degradation efficiency of DMP by ozonation

2.3.2 pH 的影响

分别用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和磷酸盐缓冲溶液调节反应液 pH 后进行 O_3 降解 DMP 实验 (DMP 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 考察 pH 及缓冲溶液对 O_3 降解 DMP 效果的影响, 结果见图 10.

由图 10 可知, 反应液初始 pH 对 O_3 降解 DMP 有很大影响, 在 pH 为 3 时, DMP 降解率相对较小, 在 pH 为 4~9 时, 随着反应液 pH 的增加, DMP 的降解率缓慢增大; 用 H_2SO_4 溶液或缓冲溶液调节 pH 为 3.02 时, 降解效果接近, 因为反应过程中两种调节方法的 pH 接近, 用 NaOH 溶液调节初始 pH 为 9.07 的降解效果不及缓冲溶液调节, 因为用 NaOH 溶液调节时, 反应 5 min 后 pH 下降到 4.5 左右. 以上结果表明, 加入缓冲溶液使反应液 pH 恒定, 可以维持较高的 DMP 降解率, 这一结果与皮运正等^[27]的结论不同, 皮运正认为: 在 pH 为 7.5 时, 磷酸盐缓冲溶液强烈抑制了 O_3 氧化乙二酸反应. 虽然用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节初始 pH 至 3~9 时 DMP 降解率不及用磷酸盐缓冲溶液调节, 但降解效果差别不大, 在实际污水处理中用缓冲溶液调节 pH 是不经济的, 因此仍可采用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节.



pH₁ 表示用缓冲溶液调节 pH, pH₂ 表示用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节 pH

图 10 缓冲溶液对 O_3 降解 DMP 效果的影响

Fig. 10 Effect of buffer solution on degradation efficiency of DMP by ozonation

2.3.3 阴阳离子的影响

(1) 低浓度阴阳离子的影响

分别加入低浓度 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 NH_4^+ 进行 O_3 降解实验, 考察低浓度阴阳离子对 O_3 降解 DMP 效果的影响 (以下实验中 DMP 浓度均为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节 pH 为 8.5, 反应温度为 20°C), 反应 40 min DMP 的降解率见表 1.

由表 1 可知, 反应 40 min, 分别加入低浓度阴阳离子后 DMP 的降解率维持在 97.1%~99.5%, 说明低浓度阴阳离子对 O_3 降解 DMP 的效果几乎没有影响.

(2) 高浓度阴离子的影响

部分阴离子在一定条件下会诱发产生 $\cdot\text{OH}$, 从而增强高级氧化体系的氧化能力, 但部分阴离子是 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂, 不利于有机污染物的降解^[28], 因此, 考察高浓度阴离子对 O_3 降解 DMP 的影响, 结果见图 11.

表 1 低浓度阴阳离子对 O₃ 降解 DMP 效果的影响

离子	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	空白
<i>c</i> /mg·L ⁻¹	7.58	0.37	6.71	17.18	10.35	7.48	3.97	14.74	9.68	0
降解率/%	98.5	98.6	97.4	98.7	97.4	98.1	97.6	97.1	99.5	98.5

由图 11 可知,高浓度 Cl⁻和 HCO₃⁻对 O₃ 降解 DMP 有抑制作用,且 Cl⁻的影响小于 HCO₃⁻,反应 10 min 后,DMP 的降解率分别为 56.4% 和 19.1%;高浓度 SO₄²⁻、NO₃⁻和 HPO₄²⁻对 O₃ 降解 DMP 的影响相对较小,反应 10 min 后,DMP 的降解率为 79.6%、81.0% 和 86.2%。为了进一步考察 Cl⁻和 HCO₃⁻对 O₃ 降解 DMP 效果的影响,取不同浓度 Cl⁻和 HCO₃⁻进行实验。

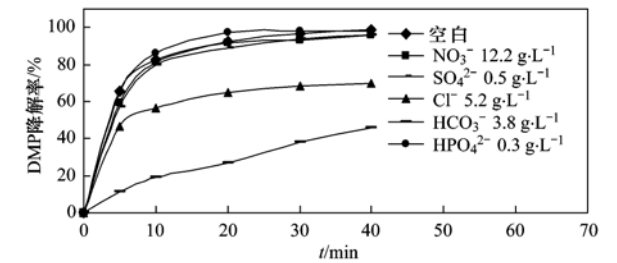


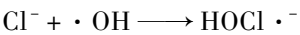
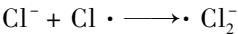
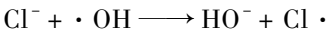
图 11 高浓度阴离子对 O₃ 降解 DMP 效果的影响

Fig. 11 Effect of high-concentration anions on degradation efficiency of DMP by ozonation

(3) Cl⁻ 的影响

加入不同浓度的 Cl⁻进行 O₃ 降解实验,考察 Cl⁻对 O₃ 降解 DMP 的影响,结果见图 12。

从中可知,随着 Cl⁻浓度升高,DMP 的降解率下降,当 Cl⁻浓度由 0 mg·L⁻¹增加到 7097 mg·L⁻¹时,反应 40 min,DMP 降解率由 98.5% 下降到 50.5%,下降了 48.0%。一般认为,Cl⁻可与反应液中的·OH 作用,降低了·OH 的浓度,导致 DMP 的降解率下降。Cl⁻与·OH 的反应机制为^[29]:



(4) HCO₃⁻ 的影响

HCO₃⁻和 CO₃²⁻是天然水体中含量较高的阴离子,对·OH 有较强的猝灭作用,是高级氧化技术在实际运用中的主要不利因素之一,在 pH 为 8.5 时主要以 HCO₃⁻形式存在。加入不同浓度的 HCO₃⁻进行 O₃ 降解实验,考察 HCO₃⁻对 O₃ 降解 DMP 效果的影响,结果如图 13。

由图 13 可知,HCO₃⁻对 O₃ 降解 DMP 有显著的

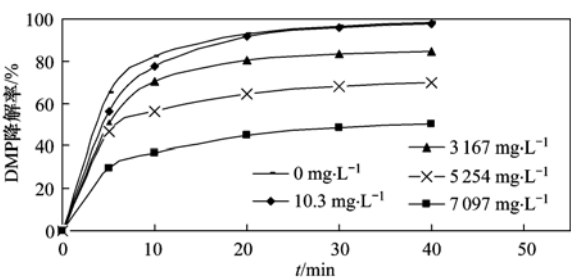


图12 Cl⁻对 O₃ 降解 DMP 效果的影响

Fig. 12 Effect of Cl⁻ on degradation efficiency of DMP by ozonation

抑制作用,当 HCO₃⁻浓度从 0 mg·L⁻¹增加到 6 093 mg·L⁻¹时,反应 40 min 后 DMP 的降解率从 98.5% 下降到 26.2%,下降了 72.3%。分析原因是:HCO₃⁻能与·OH 发生快速反应,使整个自由基链反应中断,降低了·OH 的浓度,导致 DMP 的降解率下降;同时,HCO₃⁻在反应液中解离生成的 CO₃²⁻对·OH 有着更强的抑制作用,也影响了降解效果,HCO₃⁻与·OH 反应机制为^[30]:

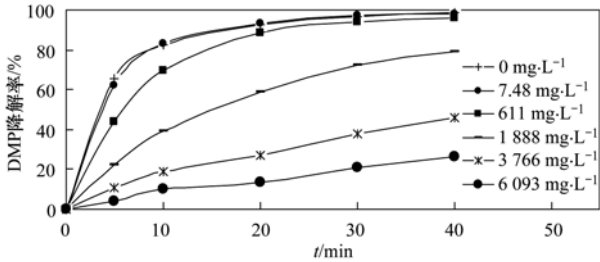
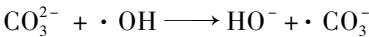
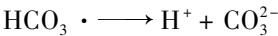
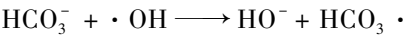


图 13 HCO₃⁻对 O₃ 降解 DMP 效果的影响

Fig. 13 Effect of HCO₃⁻ on degradation efficiency of DMP by ozonation

3 结论

(1) O₃ 降解 DMP 符合拟一级动力学,竞争动力学法获得的 DMP 与 O₃ 的反应速率常数 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 为 $(0.064 \pm 0.014) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,与·OH 的反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 为 $3.59 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,用表观动力学验证所得 $k_{\text{O}_3\text{-DMP}}$ 和 $k_{\cdot\text{OH-DMP}}$ 的准确性,相对误差约

为9%.

(2) O_3 降解 DMP 过程中,生成的羧酸类中间产物使弱酸或弱碱性反应液的 pH 下降,但不足以影响强酸或强碱性反应液的 pH;降解过程中产生大量中间产物使 COD 的去除率滞后于 DMP 的降解率,且部分中间产物不易被矿化.

(3) 较低浓度的 TBA 不足以抑制 $\cdot OH$ 与 DMP 反应,当 TBA 的浓度增大到 DMP 的 90.21 倍时,DMP 的降解率由 98.7% 降为 8.8%,已经基本抑制了 $\cdot OH$ 与 DMP 的反应,在 pH 为 9 时 O_3 降解 DMP 主要是 $\cdot OH$ 氧化机制.

(4) pH 为 3~9 时,随着反应液 pH 的增大 DMP 的降解率增加;用磷酸盐缓冲溶液调节反应液 pH,DMP 的降解效果优于用 NaOH/ H_2SO_4 调节.

(5) 水中常见低浓度阴阳离子对 O_3 降解 DMP 的效果没有影响;高浓度 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HPO_4^{2-} 对 DMP 降解的影响相对较小;高浓度 Cl^- 和 HCO_3^- 对 DMP 降解有抑制作用,且 HCO_3^- 的影响大于 Cl^- ,当 Cl^- 和 HCO_3^- 的浓度分别为 $7097\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6093\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 40 min,DMP 降解率分别为 50.5% 和 26.2%.

参考文献:

- [1] 巩玉红. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的应用及危害[J]. 山东化工, 2011, **40**(5): 93-95.
- [2] Li L S, Ye W Y, Zhang Q Y, *et al.* Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(1): 411-416.
- [3] 张建, 石义静, 崔寅, 等. 土壤中邻苯二甲酸酯类物质的降解及其对土壤酶活性的影响[J]. 环境科学, 2010, **31**(12): 3056-3061.
- [4] Lertsirisopon R, Soda S, Sei K, *et al.* Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(3): 285-290.
- [5] Wang P, Wang S L, Fan C Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(10): 1567-1572.
- [6] 安继斌, 冯辉霞, 阳海, 等. 不同活性物种对光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯动力学的贡献研究[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(6): 1369-1373.
- [7] Defoe D L, Holcombe G W, Hammermeister D E, *et al.* Solubility and toxicity of eight phthalate esters to four aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, **9**(5): 623-636.
- [8] Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, **50**(1): 37-49.
- [9] Vel Leitner N K, Roshani B. Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical [J]. *Water Research*, 2010, **44**(6): 2058-2066.
- [10] 蔡少卿, 何月峰, 戴启洲, 等. 臭氧氧化对甲基苯磺酸的动力学模型 [J]. 化工学报, 2011, **62**(5): 1414-1420.
- [11] Salim C J, Liu H, Kennedy J F. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**(3): 640-644.
- [12] 吴学玲, 金德才, 赵维良, 等. 4 株邻苯二甲酸二丁酯降解菌的分离鉴定及其相关降解基因的克隆 [J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2722-2727.
- [13] Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, *et al.* Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 2007, **41**(5): 969-976.
- [14] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449-456.
- [15] 臧兴杰, 童少平, 马淳安. 对苯二甲酸臭氧氧化降解的动力学及机制研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1658-1662.
- [16] Benitez F J, Real F J, Acero J L, *et al.* Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions [J]. *Water Research*, 2007, **41**(18): 4073-4084.
- [17] Chelme-Ayala P, El-Din M G, Daniel W S, *et al.* Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(5): 557-562.
- [18] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- I: Non-dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, **17**(2): 173-183.
- [19] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [20] 陈忠林, 蔡金玲, 沈吉敏, 等. 臭氧降解水中苯并三唑反应动力学及效能研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1044-1049.
- [21] Araceli G A, Romain B, Simon V, *et al.* Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water [J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(11): 1056-1063.
- [22] Shen J M, Chen Z L, Xu Z Z, *et al.* Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3): 1325-1331.
- [23] Wen G, Ma J, Liu Z Q, *et al.* Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O_3/H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **195**: 371-377.
- [24] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. UV/ O_3/H_2O_2 及其联用工艺对水中 DMP 的去除效果和降解机理分析 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(11): 1457-1463.

- [25] Chen Y H, Hsieh D C, Shang N C, *et al.* Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**: 1017-1025.
- [26] 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**(12): 1206-1213.
- [27] 皮运正, 王建龙, 吴迪. CuO 和 Cu(II) 催化臭氧氧化的研究[J]. *环境化学*, 2005, **24**(2): 197-199.
- [28] Dzenzel J, Theurich J, Bahnemann D W. Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: photolysis versus photocatalysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(2): 294-300.
- [29] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 等. 溶液中阴离子对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 4-硝基酚的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, **22**(4): 301-304.
- [30] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. Ozone in water treatment application and engineering [M]. Chelsea: Lewis Publishers, 1991. 168-205.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2012 年 12 月 7 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 11 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号. “百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototoxic Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人