

水中腐殖酸对高级氧化联用技术去除内分泌干扰物(DMP)的影响

芮旻¹, 高乃云^{1*}, 徐斌¹, 李富生², 赵建夫¹, 乐林生³

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 日本国立岐阜大学土木工程系, 日本, 501-1193; 3. 上海市自来水市北有限公司, 上海 200086)

摘要:使用腐殖酸模拟本底天然有机物进行试验, 采用 UV-H₂O₂、O₃、UV-O₃ 3 种高级氧化工艺, 研究了水中腐殖酸对 3 种高级氧化联用技术去除饮用水中内分泌干扰物(DMP)的影响. 结果表明, UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 的过程符合伪一级反应动力学, 水中腐殖酸的存在对 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 的影响非常大, 伪一级反应的速率常数与本底 TOC 值的关系式为 $K = 0.1620[\text{TOC}]_0^{-0.8171}$; 同时水中腐殖酸对 UV-O₃ 联用工艺氧化 DMP 的效果影响比较大, 而总体上腐殖酸对 O₃ 氧化 DMP 的去除影响不大. 从效果分析知, 在一定浓度腐殖酸本底条件下单独 O₃ 氧化和 UV-O₃ 联用工艺对 DMP 的氧化均以 O₃ 分子对 DMP 的氧化起主导作用, 当腐殖酸浓度变小, UV-O₃ 联用工艺体系中 ·OH 自由基氧化 DMP 的重要性增大. 水中腐殖酸对 3 种高级氧化工艺的影响程度顺序依次为: UV-H₂O₂ > UV-O₃ > O₃.

关键词: 饮用水; 邻苯二甲酸二甲酯; 高级氧化; 腐殖酸; 内分泌干扰物

中图分类号: X52; R123.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)12-2495-07

Effects of Organic Pollutants in Drinking Water on the Removal of Dimethyl Phthalate by Advanced Oxidation Processes

RUI Min¹, GAO Nai-yun¹, XU Bin¹, LI Fu-sheng², ZHAO Jian-fu¹, LE Lin-sheng³

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Civil Engineering, Gifu University, 501-1193, Japan; 3. Shanghai Municipal Waterworks Shibei Co. Ltd., Shanghai 200086, China)

Abstract: Humic acids were used to simulate natural organic compounds in water for the investigation of DMP oxidation by three different AOPs (advanced oxidation processes) of UV-H₂O₂, O₃ and UV-O₃. The results showed that pseudo-first-order reaction equation could describe the oxidation of DMP by UV-H₂O₂ perfectly, which was strongly affected humic acids in water. The relationship between pseudo-first-order reaction rate and TOC value could be expressed as $K = 0.1620[\text{TOC}]_0^{-0.8171}$. It was also found that humic acids in the water exhibited obvious influence on the oxidation of DMP by UV-O₃. However, effect of humic acids on the oxidation of DMP by ozone was not obvious. It was also analyzed that oxidation of DMP was dominated by ozone oxidation both in ozonation process and UV-O₃ process; the importance of ·OH in the oxidation of DMP was enhanced as the concentration of DMP decreased in UV-O₃ process. The degree of impact from humic acids towards different AOPs could be ranked in a decreasing order as UV-H₂O₂, UV-O₃, O₃.

Key words: drinking water; dimethyl phthalate; advanced oxidation process; humic acids; endocrine disruptors

邻苯二甲酸酯类(PAEs)又称酞酸酯, 是世界上广泛使用的人工合成难降解有机化合物, 主要用于塑料增塑剂、涂料、油漆等化工生产中. 目前, 在土壤、水体、大气、生物甚至人体等自然环境和人类环境中都已发现了邻苯二甲酸酯类物质的分布, 同时发现, 生物对邻苯二甲酸酯类物质存在富集作用. 已有研究表明, 邻苯二甲酸酯类化合物中约一半是环境雌激素^[1,2], 商品化的邻苯二甲酸酯类化合物中有 6 种被美国 EPA 列为优先污染物, 3 种被我国列为优先污染物黑名单, 而其中均包括邻苯二甲酸二甲酯[dimethyl phthalate (DMP), C₁₀H₁₀O₄, 分子量

194.19]. 它是目前最常用的 5 种邻苯二甲酸酯类增塑剂之一, 具有较强的水溶性, 流动性大, 因此广泛存在于自然界中^[3~5].

目前, 国内大量的研究工作主要集中在邻苯二甲酸酯类物质分析方法的建立、物质分布调查及生物降解性的研究上, 而采用各种高级氧化联用技术

收稿日期: 2005-11-08; 修订日期: 2006-04-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

作者简介: 芮旻(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为原水处理技术, E-mail: cnrw@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

对饮用水中邻苯二甲酸酯类物质的去除研究报道不多.高级氧化联用技术其工艺条件比较复杂,因此影响其氧化目的污染物效果的因素较多,其中本底水质条件是影响联用氧化工艺效果的重要因素,如在不同地域污染水体中采用高级氧化联用工艺处理内分泌干扰物的效果和氧化机制将会大不相同,但国内外系统研究本底有机污染对不同高级氧化联用技术去除饮用水中邻苯二甲酸酯类物质的影响情况较少见.本试验研究了不同腐殖酸条件下,采用3种高级氧化联用技术去除饮用水中内分泌干扰物(DMP)的效能与机理,以期能为高级氧化联用工艺去除DMP的实际应用提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 试验流程及设备

试验流程图及所用主要设备分别如图1和表1所示.

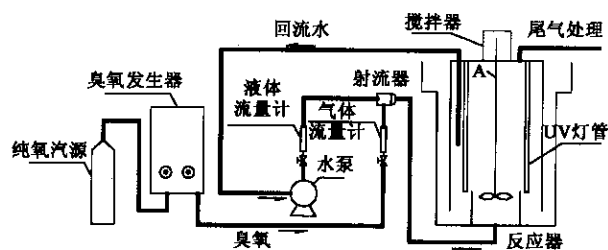


图1 试验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

表1 试验设备

Table 1 Apparatus for the experiments

序号	名称	规格
1	臭氧发生器	GI1 型臭氧发生器, Pacific ozone(USA)
2	水泵	管道增压泵, Q 为 $0.5 \sim 1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, H 为 10m
3	搅拌机	单相交流串激电机, 180W, 设定 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$
4	反应器	自制, 体积 140L
5	UV 灯管	UV 灯主波长 253.7nm, 单根功率 30W, 外套石英套管

试验研究采用完全混合半间歇式反应器,反应器内充满一定浓度的DMP溶液,利用内循环泵和反应器上部的搅拌器使溶液充分混合.试验中反应器内UV灯管的布置方式模拟工程应用环状均匀布置,共设置10根灯管,定期调整、测定UV灯管强度,试验期间全部开启10根灯管时反应器中心点近水面处(图1中A点)光强经测定为 $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 8根灯管全开光强为 $107.6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 试验期间水温 $22 \sim 25^\circ\text{C}$. 试验反应开始时一次性投加 H_2O_2 , 臭氧投加为规定时间(30min)内的连续投

加,发生器产生的臭氧通过内循环管路上文丘里水射器均匀吸入,臭氧投加量通过臭氧管路上的流量计精确计量,臭氧浓度采用碘量法分析测定,反应后臭氧尾气由活性炭破坏装置处理后排出.

1.2 试验方法

1.2.1 DMP分析方法

DMP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 ($150\text{mm} \times 4.6\text{mm i.d.}$);流动相为甲醇;分析时间 5min,柱温 35°C . 实验所用DMP为色谱纯,纯度 $\geq 99\%$,DMP分子结构式如图2所示.

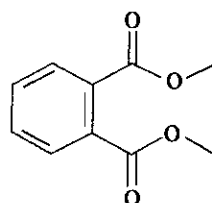


图2 DMP分子结构式

Fig.2 Molecular structure of DMP

1.2.2 试验配水和取样

为了排除水中除有机污染以外的其他因素影响,试验采用上海市售化学纯腐殖酸(结构式如图3)模拟本底天然有机物进行试验,腐殖酸是天然水体中的一种主要大分子有机物,水体中通常浓度为 $\text{几mg} \cdot \text{L}^{-1}$,试验所配溶液也大致在实际浓度范围内.试验所需水样配制过程:将一定量固体腐殖酸加入 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中,经充分搅拌后于 4°C 恒温条件下避光保存作为腐殖酸母液.使用前将母液经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤2次,采用反渗透膜出水 ($\text{TOC} = 0.3423 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{UV}_{254} = 0.003 \text{ cm}^{-1}$) 将腐殖酸母液稀释到试验所需浓度注

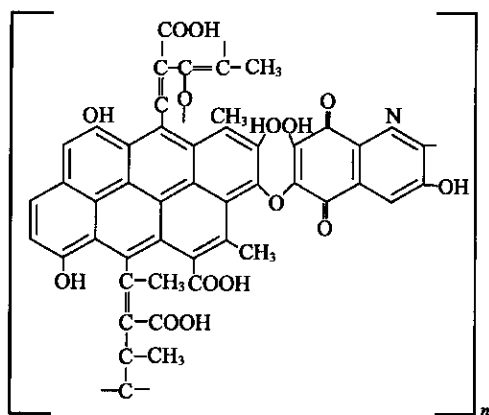


图3 腐殖酸部分结构

Fig.3 Diagram of the structure of the humic acid fragment

入反应器中,同时用 1+3 的硫酸缓慢地将反应器中水样 pH 值调至 7.0,由于水中腐殖酸在酸性条件下容易析出,开启反应器上搅拌器搅拌 1h,保证溶解配成本底,本研究中同时选用 UV₂₅₄ 和 TOC 表征水中本底腐殖酸的相对含量.将色谱纯的 DMP 溶于去离子水中配制成 200 mg·L⁻¹ 的 DMP 母液,取试验所需量注入反应器中.试验过程中取样后及时进行水质分析.

2 结果与分析

2.1 水中腐殖酸对 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 的影响

2.1.1 影响效果分析

在 DMP 初始浓度、UV 光照强度和 H₂O₂ 投加量分别为 1.0 mg·L⁻¹、107.6 μW·cm⁻² 和 20 mg·L⁻¹ 条件下,改变不同的本底条件进行试验.初

始本底 TOC 值分别为 0.924 5、1.716、2.769、3.937 和 4.989 mg·L⁻¹ 时,40min 反应器内残余 DMP 浓度随反应时间变化的情况如图 4 所示.

由图 4(a)可知,其他参数保持不变时,本底有机物的增加对 DMP 的去除影响非常大,反应 20min 后,初始本底 TOC 为 0.924 5、1.716、2.769、3.937 和 4.989 mg·L⁻¹ 水样中 DMP 去除率分别为 95.33%、90.19%、76.47%、64.66% 和 53.58%.随着本底腐殖酸的增多,目的氧化物 DMP 的去除率降低.对图 4(a)中 DMP 浓度随时间变化的数值用指数函数 $c = c_0 \exp(-kt)$ 进行拟合,发现试验结果拟合的相关性非常好,均在 0.99 以上,如图 4(b)所示,说明 DMP 的降解符合伪一级反应动力学.将不同本底条件下伪一级反应的速率常数与本底 TOC 值作图 5,可以看出随着本底腐殖酸含量的增大,伪一级反应的速率常数变小,同时反应速率常数下降

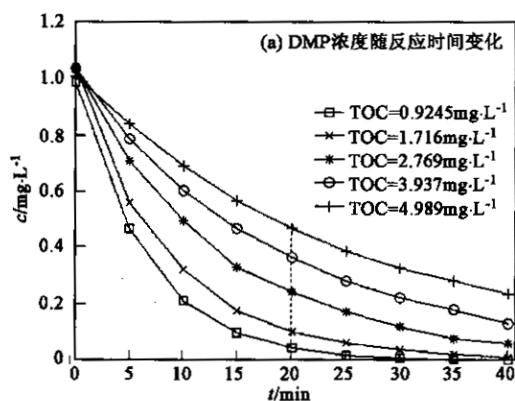


图 4 不同本底条件下 UV-H₂O₂ 工艺 DMP 浓度随时间的变化

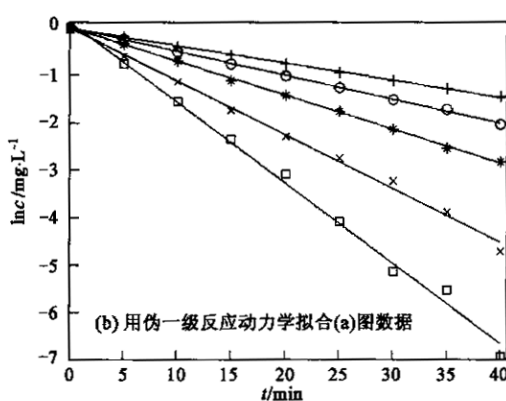


Fig. 4 Variation of DMP concentrations as a function of time under different water background values in the UV-H₂O₂ process

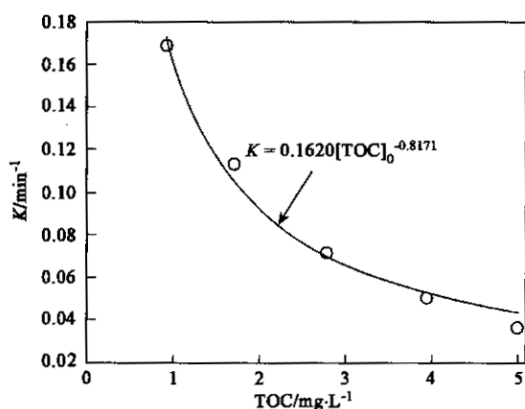


图 5 不同本底条件下 UV-H₂O₂ 工艺氧化 DMP 反应率常数 K 随时间的变化

Fig. 5 Reaction constant K varied with time under different water background values in the UV-H₂O₂ process

的速率减缓,在水中低浓度腐殖酸条件下,本底值对 DMP 的去除影响更为灵敏.选用 $y = ax^b$ 的形式采用 MATLAB 软件中优化工具包中任意曲线拟合函数 curvefit 拟合 K 与本底 TOC 的关系,拟合曲线如图 5 所示,拟合方程为 $K = 0.1620 [\text{TOC}]_0^{-0.8171}$, 相关系数 $R^2 = 0.9870$.

2.1.2 UV-H₂O₂ 氧化 DMP 时本底有机物替代指标的分析

UV₂₅₄ 指示了水中所有在 254nm 波长下具有紫外吸收性能的有机物成分的总浓度,是衡量水中有机物指标的一项重要控制参数,而 TOC 是作为总有机物含量的替代参数,两者广泛用于控制和监测给水厂运行中有机物含量的高低.通过试验数据分析已知,在 UV-H₂O₂ 联用工艺中本底有机物污染对 DMP 的去除影响非常大,所以研究采用哪个

有机物指标作为衡量本底有机物污染在此工艺下对 DMP 的去除影响更为合适是非常有意义的。

(1) 相同 TOC 不同 UV_{254} 本底条件下 $UV-H_2O_2$ 氧化 DMP 比较 用腐殖酸配的水中 UV_{254} 和 TOC 存在较好的线性关系, 试验需要得到相同 TOC, 不同 UV_{254} 的本底水样, 则采用低臭氧氧化法得到。臭氧氧化腐殖酸溶液时, UV_{254} 去除较为明显, 而 TOC 在低臭氧投加量条件下变化不明显^[6], 根据此结论获得本底水样。试验投加不同臭氧量所得本底水样的 TOC 和 UV_{254} 值如表 2 所列。在此不同本底条件下, DMP 初始浓度、UV 光照强度和 H_2O_2 投加量分别为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $107.6\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应速率常数见表 2 中所列 K 。相同 TOC, 不同 UV_{254} 本底条件下 $UV-H_2O_2$ 联用工艺氧化 DMP 的反应速率常数 K 相近, 去除效果几乎不变。

表 2 不同臭氧量投加量下 TOC 和 UV_{254}

Table 2 Values of TOC and UV_{254} under different ozone dosages

臭氧投加量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV_{254} / cm^{-1}	K/min^{-1}
0	5.456	0.119	0.033 2
1	5.547	0.094	0.033 6
2	5.236	0.083	0.034 5
3	5.150	0.071	0.034 8

(2) 相同 UV_{254} 不同 TOC 本底条件下 $UV-H_2O_2$ 氧化 DMP 比较 图 6 为相同 UV_{254} , 不同 TOC 的本底条件下 $UV-H_2O_2$ 联用工艺氧化 DMP 时水中 DMP 残留浓度随时间 t 的变化规律。由图 6 可见, 相同 UV_{254} 不同本底 TOC 条件下, DMP 去除效果相差较大。

综合以上试验可知, 本底腐殖酸对采用 $UV-$

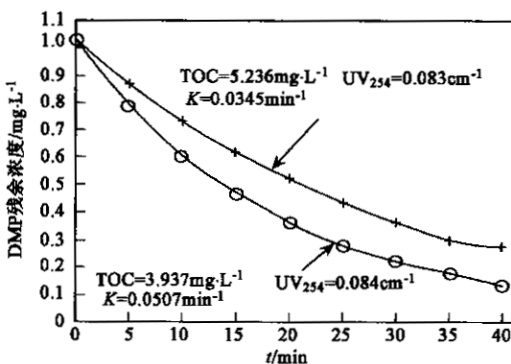


图 6 相同 UV_{254} 不同 TOC 的本底条件下 $UV-H_2O_2$ 联用工艺氧化 DMP

Fig. 6 Removal efficiency of DMP in waters under the same UV_{254} but different TOC

H_2O_2 联用工艺氧化 DMP 的影响非常大, 特别在低浓度本底条件下; 选择 TOC 作为衡量本底有机物指标考察对 DMP 去除的影响比较合适。

一般认为 $UV-H_2O_2$ 联用工艺的反应机理是^[7]: 1 分子的 H_2O_2 首先在紫外光的照射下产生 2 分子的 $\cdot\text{OH}$, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 对有机物进行氧化。有文献报道, $\cdot\text{OH}$ 能够无选择的与水中任何污染物发生反应^[7], 因此, 水中所含的腐殖酸与 DMP 的竞争氧化, 可能是产生上述现象的重要原因。以 $\cdot\text{OH}$ 作为主要氧化剂的工艺受本底有机物的干扰较大。

2.2 水中腐殖酸对 O_3 氧化 DMP 的影响

本底 TOC 为 $4.918\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应器中 DMP 初始浓度约为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 30min 内分别向反应器均匀投加 1.0 、 2.0 、 3.0 和 $4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ O_3 , 4 种不同 O_3 投加量条件下 DMP 去除率随时间的变化如图 7 中实线所示。从图 7 可以看出, 保证 O_3 连续投加条件下, 反应进行到 30min 后, 在 1.0 、 2.0 、 3.0 和 $4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 O_3 投加量条件下, DMP 去除率分别为 13.33% 、 27.88% 、 55.81% 和 69.86% 。 O_3 氧化能有效去除水中 DMP。

在 DMP 初始浓度约为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 30min 内向反应器均匀投加 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ O_3 条件下, 改变不同的本底腐殖酸条件进行试验。初始本底 TOC 值分别为 1.172 、 2.332 、 3.895 和 $4.918\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 30min 后 DMP 去除率随反应时间变化的情况如图 8 所示。

由图 8 可知, 在试验本底 TOC 范围内, 不同本底条件对 O_3 氧化 DMP 的效果影响不大, O_3 投加量

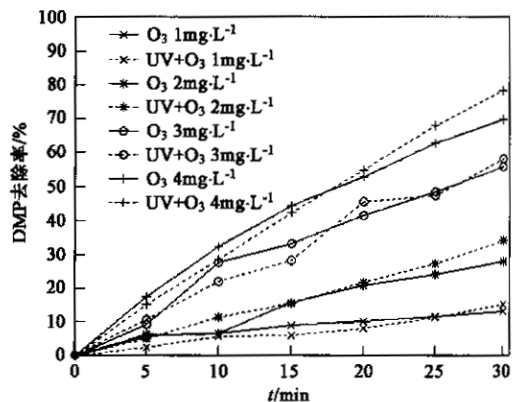


图 7 相同初始浓度和 UV 光强不同 O_3 投加量下 O_3 氧化和 $UV-O_3$ 工艺对 DMP 的去除率随时间 t 的变化

Fig. 7 Variation of DMP removal efficiency with time under different O_3 dosages in the $UV-O_3$ process with same initial concentration and UV radiation

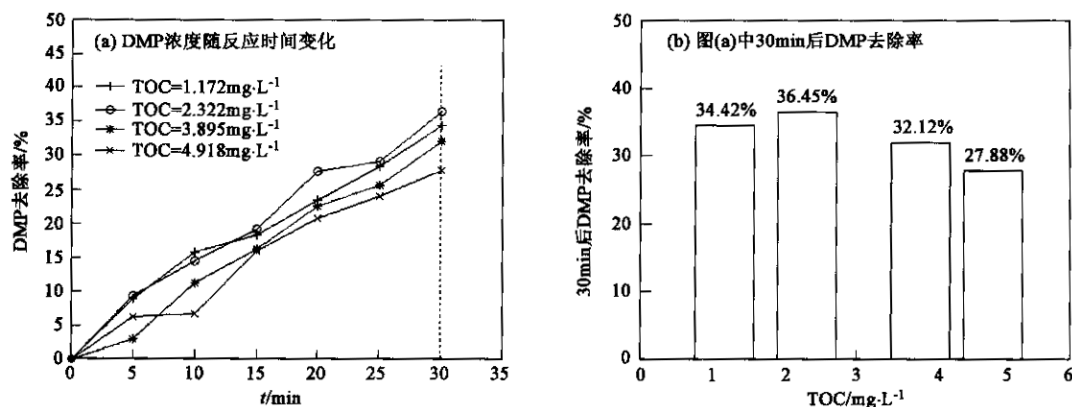


图 8 相同初始浓度和 O_3 投加量不同本底条件下 DMP 的去除率随时间 t 的变化

Fig. 8 Variation of DMP removal efficiency with time under different background values with same initial concentration and O_3 dosage

$2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始本底 TOC 值分别为 1.172 、 2.332 、 3.895 和 $4.918 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 30min 后 DMP 去除率分别为 34.42% 、 36.45% 、 32.12% 、 27.88% , 如图 8(b) 所示, 最大相差仅为 8.57% 。

腐殖酸的存在对 O_3 氧化 DMP 的影响比较复杂, 一方面, 较少的腐殖酸可作为臭氧分解链式反应的引发剂、促进剂, 加速臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$, 提高氧化能力; 另一方面, 过多的腐殖酸也可作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂或与其它有机物发生竞争 O_3 氧化, 降低氧化效果。有试验研究报道, 臭氧对莠去津的氧化过程中, 当腐殖酸浓度 (以 TOC 计) 小于 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以显著地提高氧化效果, 最适宜浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [8]。本试验中本底 TOC 为 $2.332 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 O_3 氧化 DMP 的效果最好, 这是腐殖酸作为 $\cdot\text{OH}$ 的引发剂稍微提高了系统氧化能力。同时, 不管是作为促进还是抑制作用, 总体上本底腐殖酸对去除效果影响不大, 本底 TOC 为 $2.332 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下与 TOC 为 $1.172 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比 DMP 去除率仅提高了 2.03% , 与本底 TOC $4.918 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比 DMP 去除率提高 8.57% 。这可能是因为 DMP 较容易被 O_3 氧化, 能与 O_3 发生快反应, 臭氧与腐殖酸作用产生的 $\cdot\text{OH}$ 在氧化 DMP 过程中未起到明显作用, 还很快被腐殖酸捕获, 同时 O_3 氧化具有选择性, 水中腐殖酸与 DMP 的竞争 O_3 氧化效果有限, 因此, 水体中腐殖酸对 O_3 去除 DMP 效果影响不大。

2.3 水中腐殖酸对 UV- O_3 联用工艺氧化 DMP 的影响

本底 TOC 为 $5.018 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DMP 初始浓度约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 30min 内 O_3 投加量分别为 1.0 、

2.0 、 3.0 和 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下 DMP 去除率随时间的变化如图 7 中虚线所示, 此时 DMP 去除率分别为 15.28% 、 33.90% 、 58.06% 和 78.25% , 与单纯 O_3 氧化相比, UV- O_3 联用工艺的去除效果略有升高, DMP 去除率提高不到 8% , 效果差异不是非常大。

DMP 初始浓度约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 臭氧投加量 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始本底 TOC 值分别为 0.696 、 1.256 、 2.289 、 3.332 和 $5.018 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下 UV- O_3 联用工艺氧化 DMP 的效果如图 9(a) 所示, 30min 后 DMP 的去除率分别为 69.99% 、 58.31% 、 55.76% 、 37.02% 和 33.90% , 如图 9(b) 所示。水中腐殖酸对 UV- O_3 联用工艺氧化 DMP 的效果影响比较大, 去除率最大相差 36.09% 。

在高级氧化技术 UV- O_3 联用反应体系中发生的物质间相互作用非常复杂, 存在腐殖酸 (HA) 的条件下, 体系中发生的主要化学反应归纳如表 3 [9,10], 其中 1~14 式是 UV 光照下 O_3 的分解; 11~13 式是腐殖酸可作为臭氧分解链式反应的引发剂、促进剂, 加速臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$; 14 式是腐殖酸捕获体系中产生的 $\cdot\text{OH}$, 降低系统氧化能力。

在此体系中, 目的氧化物 DMP 的去除主要有 2 个方面, O_3 直接氧化和臭氧分解产生的氧化剂的氧化, 从表 3 可以看出, 这些产生的氧化剂种类有很多, 如有 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 、 HO_2^- 、 O_3^- 、 O_2^- 、 HO_2 等 [6], 但这些氧化剂有些不易与其他物质反应, 有些在水中很快自身分解, 真正能与目的有机物发生氧化作用的臭氧分解产生的氧化剂主要是 $\cdot\text{OH}$ 。将表 3 中的各种氧化反应简化后描述存在腐殖酸的条件下

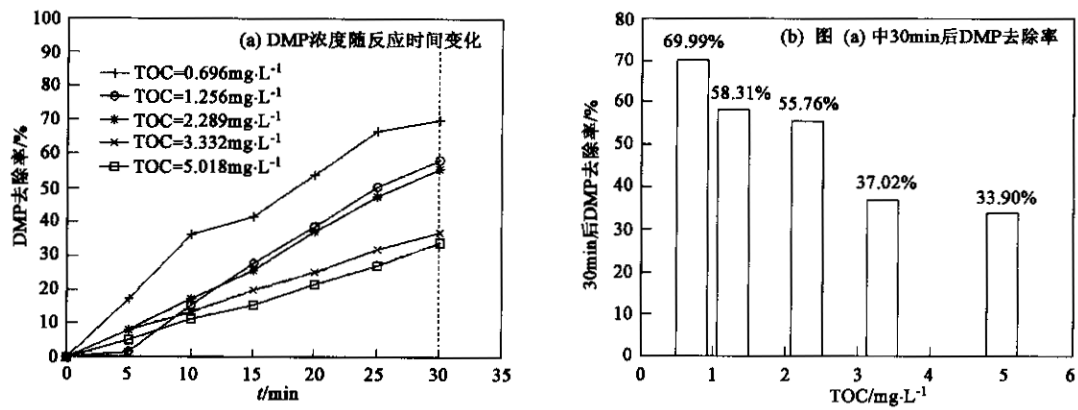


图 9 UV-O₃ 联用工艺在相同初始浓度和 O₃ 投加量不同本底条件下 DMP 的去除率随时间 t 的变化

Fig. 9 Variation of DMP removal efficiency with reaction time by UV-O₃ under different baqckground,same initial concentration and dosage

表 3 存在腐殖酸的条件下 UV-O₃ 联用反应体系中发生的主要化学反应

Table 3 Main reactions during UV-O₃ process under presence of humic acids in the water

编号	反应	编号	反应
1	$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2$	8	$\cdot OH + O_3 \longrightarrow HO_2\cdot + O_2$
2	$H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\cdot OH$	9	$\cdot OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + H_2O$
3	$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$	10	$\cdot OH + HO_2^- \longrightarrow HO_2\cdot + OH^-$
4	$HO_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^{\cdot -} + HO_2\cdot$	11	$O_3 + HA \longrightarrow \text{氧化中间产物}$
5	$HO_2\cdot \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\cdot -}$	12	$O_3 + HA \longrightarrow \cdot OH + \text{氧化中间产物}$
6	$O_2^{\cdot -} + O_3 \longrightarrow O_3^{\cdot -} + O_2$	13	$O_3 + HA \longrightarrow O_2^{\cdot -} + \text{氧化中间产物}$
7	$O_3^{\cdot -} + H^+ \longrightarrow \cdot OH + O_2$	14	$\cdot OH + HA \longrightarrow \text{氧化中间产物}$

UV-O₃ 联用工艺氧化 DMP 的步骤如图 10 所示. 在本底 TOC 约为 5 mg·L⁻¹ 条件下, UV-O₃ 联用工艺氧化 DMP 的效果与 O₃ 单独氧化的效果相近, 这可能是因为对于能够和臭氧进行快反应的有机物, 体系中 2 种主要氧化方式·OH 自由基与 O₃ 分子之间存在着竞争, 二者都可以和 DMP 快速反应, 但由于

O₃ 氧化具有选择性^[11], ·OH 自由基是非选择性的^[12], 腐殖酸更容易捕获到·OH 自由基, ·OH 自由基与 DMP 的反应更容易被抑制^[7], 因而存在一定浓度腐殖酸条件下, UV-O₃ 联用工艺中 O₃ 分子对 DMP 的氧化起主导作用, 即主要发生 I 步反应, II 步反应的相对重要性较低, 所以 O₃ 氧化和 UV-O₃ 联用工艺对 DMP 的去除效果差异不是非常大.

当本底的 TOC 浓度减小, 腐殖酸浓度变小, ·OH 自由基与 DMP 反应的抑制程度减弱, 图 10 中 II 步反应的重要性增大, 因此, 如图 9 所示, DMP 的去除率逐步上升.

3 结论

(1) 本底有机物的增加对 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 的去除效果影响非常大. 反应 20min 后, 水样初始本底 TOC 为 0.924 5、1.716、2.769、3.937 和 4.989 mg·L⁻¹ 时 DMP 去除率分别为 95.33%、90.19%、76.47%、64.66% 和 53.58%. 在低浓度本底有机物条件下, 本底值对 DMP 的去除影响更为灵敏. 在 DMP 初始浓度、UV 光照强度和 H₂O₂ 投

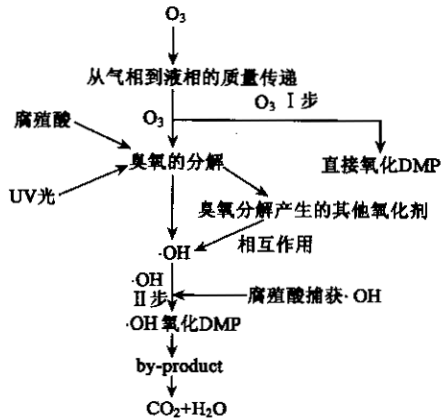


图 10 存在腐殖酸条件下 UV-O₃ 工艺反应步骤

Fig. 10 Reaction approaches in the UV-O₃ process under presence of humic acid in the water

加量分别为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $107.6 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 伪一级反应的速率常数与本底 TOC 值关系式成指数关系, 为 $K = 0.1620 [\text{TOC}]_0^{-0.8171}$. 对于衡量水中有机物的 2 种指标 UV_{254} 与 TOC, 选择 TOC 作为 $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ 联用工艺中衡量本底有机物污染指标考察对 DMP 去除的影响比较合适.

(2) 腐殖酸的存在对 O_3 氧化 DMP 的影响比较复杂, 腐殖酸可作为臭氧分解链式反应的引发剂、促进剂, 提高氧化能力, 也可与目的有机物发生竞争, 降低氧化效果. 不管是促进还是抑制作用, 总体上本底有机物对 O_3 氧化 DMP 的去除效果影响不大. 试验中本底 TOC 为 $2.332 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 O_3 氧化 DMP 的效果最好.

(3) 本底腐殖酸对 UV-O_3 联用工艺氧化 DMP 的效果影响比较大, DMP 初始浓度约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 $133.9 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 臭氧投加量 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始本底 TOC 值分别为 0.696 和 $5.018 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 去除率相差 36.09% . 在存在一定浓度腐殖酸本底条件下单独 O_3 氧化和 UV-O_3 联用工艺对 DMP 的氧化均以 O_3 分子对 DMP 的氧化起主导作用, 当腐殖酸浓度变小, UV-O_3 联用工艺体系中 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化 DMP 的重要性增大.

(4) 试验中腐殖酸对 3 种高级氧化工艺的影响程度顺序依次为: $\text{UV-H}_2\text{O}_2 > \text{UV-O}_3 > \text{O}_3$.

参考文献:

- [1] Parkerton T F, Konkel W J. Application of quantitative structure-activity relationship for assessing the aquatic toxicity phthalate esters[J]. *Ecotoxico. and Environ. Safety*, 2000, **45**:61~78.
- [2] Thomsen T A, Gand C L. SAR/QSAR approaches to solubility, partitioning and sorption of phthalate [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(11):2613~2624.
- [3] Psillakis E, Mantzavinos D, Kalogerakis N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction[J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(7):849~857.
- [4] Luks-Betlej K, Popp K, Janoszka B, *et al.* Solid-phase microextraction of phthalates from water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **938**(1):93~101.
- [5] Maria Polo, Maria Llompарт, Carmen Garcia-Jares, *et al.* Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1072**(1):63~72.
- [6] Stephen D Killops. Volatile ozonation products of aqueous humic material[J]. *Water Research*, 1986, **20**(2):153~165.
- [7] 雷乐成, 汪大攀. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 202~224.
- [8] Xiong F, Graham N J D. Removal of atrazine through ozonation in the presence of humic substances[J]. *Ozone Sci. and Eng.*, 1992, **14**(3):263~268.
- [9] Latifoglu A, Gurol M D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O_3/UV processes[J]. *Water Research*, 2003, **37**(8):1879~1889.
- [10] Park H S, Hwang T M, Kang J W, *et al.* Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate[J]. *Water Research*, 2001, **35**(11):2607~2614.
- [11] 孙德智, 于秀娟, 冯玉杰. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 7~9.
- [12] 石枫华. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 O_3/Mn 催化氧化工艺去除水中有机物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.