

壬基酚聚氧乙烯醚在水溶液中的光降解行为研究

汪磊, 辛颖, 孙红文*, 黄国兰, 戴树桂

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要:采用模拟日光灯和长波紫外灯(UVA-365nm)2种光源,对水溶液中壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)的光降解动力学、降解过程中 NPEO 同系物成分的变化、以及氧化剂过氧化氢的加入对光降解的影响进行了研究,并采用 LC-MS 对光降解的产物进行了分析.研究表明,实验周期内 NPEOs 在模拟日光和长波紫外光下均发生不同程度的光降解,降解速率常数分别为 $6.20 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $1.18 \times 10^{-2} \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$.在模拟日光下,在 NPEOs 降解过程中观察到短链的 $\text{NPEO}_{1,3}$ 分布比例的增加,而在长波紫外光下的降解过程中并没有发现 NPEO 成分分布的变化.过氧化氢的加入对 NPEOs 的光降解具有明显的促进作用,特别是在模拟日光下,0.01 mmol/L 和 1.00 mmol/L H_2O_2 的加入使 NPEOs 的 96h 降解率由 20.9% 分别提高至 44.4% 和 91.5%.通过 LC-MS 分析,初步认为壬基酚三乙氧基乙酸的烷基氧化产物($\text{CA}_{3-9}\text{PEC}_3$)是溶液中 NPEOs 光降解的主要产物,并据此推断了可能的反应历程.

关键词:壬基酚聚氧乙烯醚;光降解;动力学;过氧化氢;反应历程

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)05-0969-06

Photodegradation of Nonylphenol Polyethoxylates in Aqueous Solution

WANG Lei, XIN Ying, SUN Hong-wen, HUANG Guo-lan, DAI Shu-gui

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract:Two lamps, including simulated sunlight lamp and UVA-365nm lamp, were used to study the kinetics and changes of component distribution of NPEOs mixture in solution during photodegradation, as well as the effect of H_2O_2 on the photodegradation. LC-MS was used to analyze the products of NPEOs photodegradation. It was found that photodegradation of NPEOs occurred under both simulated sunlight and UVA irradiation, with the degradation rate being $6.20 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ and $1.18 \times 10^{-2} \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$, respectively. The component distribution of short chain $\text{NPEO}_{1,3}$ increased during the photodegradation process under simulated sunlight, while no obvious change was observed under UVA irradiation. The presence of the oxidant, H_2O_2 , was found to be propitious to the photodegradation of NPEOs, especially under the irradiation of simulated sunlight. At different added concentrations of H_2O_2 , the 96 h degradation percentage of NPEOs increased from 20.9% (non- H_2O_2) to 44.4% (0.01 mmol/L H_2O_2) and even 91.5% (1.00 mmol/L H_2O_2), respectively. The analysis for degradation products using LC-MS suggested that $\text{CA}_{3-9}\text{PEC}_3$ might be the major photodegradation products of NPEOs, based on which the reaction mechanism of NPEOs photodegradation was speculated.

Key words:nonylphenol polyethoxylates; photodegradation; kinetics; H_2O_2 ; reaction mechanism

壬基酚聚氧乙烯醚(nonylphenol polyethoxylates, NPEOs)是一种较为常见的非离子表面活性剂,它在洗涤剂、纺织、造纸、医药和化妆品等众多行业均有较广泛的应用.NPEOs 的年产量超过 700 000 t^[1],其中约 60% 的表面活性剂通过市政或工业废水排放等途径进入环境水体^[2].在污水处理厂出水或天然水体中,NPEOs 的小分子代谢产物,如壬基酚(nonylphenol, NP),壬基酚一或二乙氧基醚($\text{NPEO}_{1,2}$),以及壬基酚氧乙酸和壬基酚氧乙基乙酸[nonylphenol(ethoxy)acetic acid, $\text{NPEC}_{1,2}$]等普遍存在^[2],其中 NP 和 $\text{NPEO}_{1,2}$ 被发现具有较强的毒性和内分泌干扰作用^[3,4].

光降解是某些有机污染物降解的重要途径.以有机农药为代表的多种有机污染物被证明在土壤和水溶液中有很高的光降解效率^[5,6].紫外光是日光的

重要组成部分,由于其波长较短、能量较强,紫外光在污染物的光降解中作用尤为明显,其中短波紫外光(UVC)已被较多地应用于污废物处理及环境修复领域.然而,在到达地表的紫外光中,绝大部分为中波(UVB)和长波(UVA)紫外光,它们对环境中有有机污染物光降解的贡献也不容忽视.有研究表明,一些有机污染物在中/长波紫外光作用下也可获得较为明显的降解^[7,8].

目前,对于 NPEOs 在水环境中的降解行为研究已经有一些报道,研究多集中在生物降解领域,乙氧

收稿日期:2006-05-12;修订日期:2006-07-10

基金项目:国家自然科学基金委员会与黄河水利委员会共同资助重点基金项目(50239060)

作者简介:汪磊(1979~),男,博士研究生,主要研究方向为环境化学,E-mail:wangleink@126.com

* 通讯联系人,E-mail:sunhongwen@nankai.edu.cn

基(EO)链的衰减和向聚氧乙烯乙酸的氧化分别在不同的研究中被认为是 NPEOs 在自然环境中生物降解的主要途径^[9~12]. 此外, 也有少量关于 NPEOs 和 NP 的光解或光催化降解的报道^[13~16]. 例如, Goto 等采用 UVB 进行的光降解实验表明, 长链 NPEO 在光照下会发生 EO 链的衰减, 从而产生细胞毒性更强的短链 NPEO^[14]. 然而, 目前对 NPEOs 在温和条件下的光降解研究还比较少见, 日光对这类表面活性剂在环境中自净行为的作用尚不十分清楚. 在笔者的前期实验中发现, 在灭菌体系中, 有日光照射时 NPEOs 的消失速率明显高于避光的平行组样品, 这说明光降解可能是 NPEOs 在环境中降解的重要非生物途径之一.

因此, 本研究采用全波长模拟日光灯和长波紫外灯作为模拟光源, 对水溶液中 NPEOs 的光降解行为, 以及氧化剂过氧化氢的存在对光降解的影响进行研究. 同时, 采用 LC-MS 对降解产物进行了定性分析, 并对光降解反应的可能途径进行探讨.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

壬基酚(NP, 标准品), NPEO_n (*n* = 1 ~ 15)、NPEO₁、NPEO₂、NPEO₃ (标准品, 林纯药工业株式会社, 日本); NPEOs (*n* = 0 ~ 9) 混合物(工业产品, >98%, 辽阳化工厂). 液液萃取用溶剂二氯甲烷为分析纯, 实验采用其他试剂均为色谱纯.

全波长模拟日光灯(20 W, UVB: 8%; UVA: 22%; 可见光: 70%)和长波紫外灯(20 W, UVA-365 nm: >95%)购自南京电真空仪器公司.

Waters 1525 高效液相色谱(美国), Waters 2475

荧光检测器, Waters W21081N 007 氨基柱(μ Bondapak 319 i.d. $\times$ 300 mm, Waters 公司, 美国). Waters Quattro MicroTM 液质联用仪(LC-MS, 英国).

1.2 实验方法

将一系列 150 mL 烧杯置于振荡器内作为光化学反应器, 模拟日光灯管/紫外灯管平行置于反应器上, 与液面垂直距离为 6.9 cm. 用灭菌的超纯水配制一系列 100 mL 浓度为 1 mg/L 的 NPEOs 混合物水溶液(NPEO 总物质的量浓度为 2.92 μ mol/L)置入烧杯之中, 以振速 150 r/min 振荡. 在不同时间间隔取样, 经液液萃取后进行 HPLC 分析.

在反应液中加入 0.01 mmol/L 和 1.00 mmol/L 2 个不同浓度的 H₂O₂, 对 1 mg/L 的 NPEOs 溶液在 2 种光源下的 96 h 降解效率进行研究, 方法同上.

上述实验均设置 2 组平行样品, 取平均值作为实验结果.

1.3 分析方法

水溶液中的 NPEOs 经二氯甲烷液液萃取富集后, 采用氮气吹至溶剂几乎完全挥发, 之后用正己烷/异丙醇(体积比为 98:2)混合液定容, 此过程中 NPEO_n (*n* = 0 ~ 9) 各同系物回收率均超过 85%. 使用正相 HPLC 进行分析, 色谱条件: 流动相 A, 正己烷/异丙醇(体积比为 98:2); 流动相 B, 异丙醇/超纯水(体积比为 98:2), 流速为 1.0 mL/min. 荧光检测器: 激发波长, 233 nm; 发射波长, 302 nm. 具体流动相梯度变化程序参见文献[17].

NPEOs 降解产物的定性分析采用 LC-MS 进行. 反应 96 h 的水样经液液萃取富集浓缩用甲醇定溶, 而后采用阴离子扫描(ESI-)和阳离子扫描(ESI+) 2 种模式进行质谱扫描, 质谱条件见表 1.

表 1 ESI+ /ESI- 质谱条件参数

Table 1 Coefficients of MS condition for ESI+ and ESI-

模式	电离电压 /kV	离子源温度 /℃	脱溶剂气温度 /℃	锥孔电压 /V	锥孔气流量 /L·h ⁻¹	脱溶剂气流量 /L·h ⁻¹	Extractor /V	RF Lens /V
ESI+	3.20	105	350	30.00	20	500	3.0	0.5
ESI-	3.20	105	450	25.00	20	500	3.00	0.5

2 结果与讨论

2.1 不同光源下 NPEOs 的光降解动力学

在模拟日光照射下, 水溶液中的 NPEOs 浓度缓慢下降, 120h 后, NPEOs 总浓度由 2.92 μ mol/L 降低至 2.21 μ mol/L(图 1), 降解率为 24.3%, 其降解过程基本符合零级动力学反应(表 2), 降解速率为 6.20 $\times 10^{-3}$ μ mol/(L·h). 在 365 nm 紫外光下, 120 h 后相

同初始浓度的 NPEOs 溶液总浓度降低至 1.41 μ mol/L, 51.8% 的 NPEOs 从水溶液中消失. NPEOs 的降解也符合零级动力学反应, 降解速率为 1.18 $\times 10^{-2}$ μ mol/(L·h), 明显大于模拟日光照射下的降解速率. 避光的对照实验结果表明, 在无光照条件下, 120 h 后水溶液中 NPEOs 浓度损失低于 5%.

在实验采用的 2 种功率相同(20 W)的光源中, 尽管模拟日光灯能发射少量能量较强的 UVB 辐射,

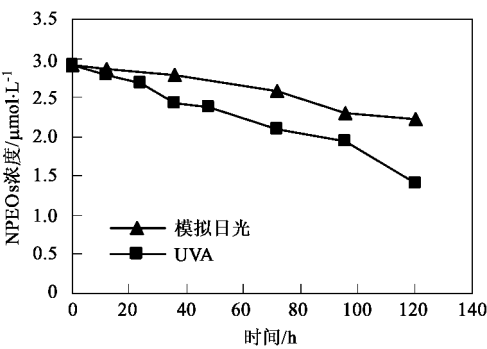


图 1 2 种光源照射下 120 h 内水中 NPEOs 的降解动力学
Fig.1 Photolysis kinetics of NPEOs under various wavelength irradiations in 120 h

表 2 2 种光源照射下水中 NPEOs 的降解动力学参数拟合结果¹⁾

Table 2 Degradation kinetic coefficients of NPEOs under various wavelength irradiations				
模型	模拟日光		UVA-365 nm	
零级模型	$c = -6.20 \times 10^{-3} t + 2.96$	$R^2 = 0.98$	$c = -1.18 \times 10^{-2} t + 2.93$	$R^2 = 0.99$
一级模型	$\ln c = -2.40 \times 10^{-3} t + 1.09$	$R^2 = 0.97$	$\ln c = -5.62 \times 10^{-3} t + 1.11$	$R^2 = 0.95$

1) c 为 NPEOs 浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, t 为时间/h

累, 含不同 EO 数的 NPEO 同系物浓度随照射时间延长而降低[图 2(b)]. 表 3 列出了在降解过程中 NPEO_{*n*} 各同系物在 NPEOs 中分布比例随时间的变化情况, 从中可直观地看出, 在模拟日光灯照射下短链 NPEO_{*n*} 在 NPEOs 中所占比例较初始时刻有较明显的增加; 而在紫外灯照射的体系中, 不同实验周期内 NPEO_{*n*} 的分布比例大致不变, 这可能意味着溶液中存在 EO 链衰减以外的 NPEOs 降解途径. 例如 Jonkers 等曾经报道, 在河流中 NPEO_{*n*} 可能通过先氧

化, 含不同 EO 数的 NPEO 同系物浓度随照射时间延长而降低[图 2(b)]. 表 3 列出了在降解过程中 NPEO_{*n*} 各同系物在 NPEOs 中分布比例随时间的变化情况, 从中可直观地看出, 在模拟日光灯照射下短链 NPEO_{*n*} 在 NPEOs 中所占比例较初始时刻有较明显的增加; 而在紫外灯照射的体系中, 不同实验周期内 NPEO_{*n*} 的分布比例大致不变, 这可能意味着溶液中存在 EO 链衰减以外的 NPEOs 降解途径. 例如 Jonkers 等曾经报道, 在河流中 NPEO_{*n*} 可能通过先氧

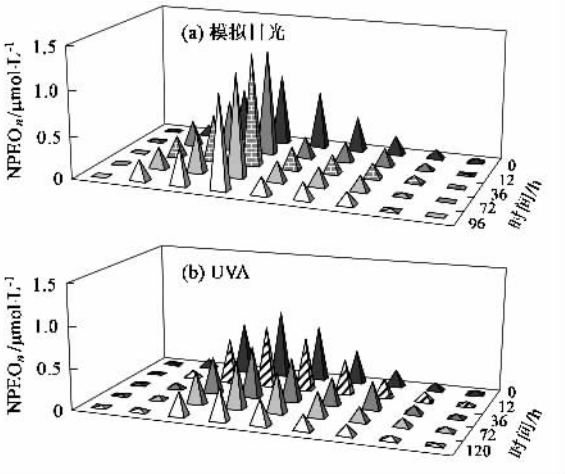
化, 含不同 EO 数的 NPEO 同系物浓度随照射时间延长而降低[图 2(b)]. 表 3 列出了在降解过程中 NPEO_{*n*} 各同系物在 NPEOs 中分布比例随时间的变化情况, 从中可直观地看出, 在模拟日光灯照射下短链 NPEO_{*n*} 在 NPEOs 中所占比例较初始时刻有较明显的增加; 而在紫外灯照射的体系中, 不同实验周期内 NPEO_{*n*} 的分布比例大致不变, 这可能意味着溶液中存在 EO 链衰减以外的 NPEOs 降解途径. 例如 Jonkers 等曾经报道, 在河流中 NPEO_{*n*} 可能通过先氧

化为对应的羧酸 NPEC_{*n*}, 再进行 EC 链衰减的方式进行降解^[12]. 初始加入 NPEOs 中含有极少量的 NPEO₉, 但其浓度在实验开始后短时间内降至检出限以下, 且其降解对 NPEOs 降解的影响可忽略, 因此在图 2 和表 3 中未做讨论.

表 3 模拟日光/UVA 照射下实验周期内 NPEOs 的成分分布变化/%
Table 3 Change of NPEO component distribution under simulated sunlight/UVA during experimental period/%

化合物	模拟日光				UVA		
	0 h	12 h	72 h	120 h	12 h	72 h	120 h
NP	0.5	1.1	0	0	0.7	0.6	1.3
NPEO ₁	3.8	10.3	9.3	10.3	3.6	2.4	2.5
NPEO ₂	20.4	20.0	18.5	18.7	18.7	18.9	20.5
NPEO ₃	27.7	42.9	46.6	46.9	26.2	26.5	27.1
NPEO ₄	22.3	8.3	9.1	8.7	22.6	22.2	21.8
NPEO ₅	13.5	7.7	8.3	8.5	14.4	14.6	13.2
NPEO ₆	7.2	7.2	6.7	6.3	7.9	8.3	9.0
NPEO ₇	3.3	2.5	1.4	0.6	4.2	4.5	3.2
NPEO ₈	1.3	0.1	0	0	1.8	2.1	1.3

2.3 加入 H₂O₂ 对 NPEOs 降解效率及产物的影响
过氧化氢广泛存在于天然水体的表层水中, 其浓度水平通常在 nmol/L ~ $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 它对于水体中有机物的光化学氧化降解具有重要意义^[18]. 在本实验中, 加入 H₂O₂ 对于 NPEOs 的光降解作用显著. 在 UVA 光源照射下, H₂O₂ 浓度为 0.01 mmol/L 时,



锥形柱由左至右依次代表 NPEO_{*n*} ($n = 0 \sim 8$)

图 2 不同照射时间水溶液中 NPEO_{*n*} 的浓度变化
Fig.2 Change of aqueous concentrations of NPEO_{*n*} with time during photodegradation

NPEOs 的 96h 降解率由 33.7% 增加至 39.5%，而当 H_2O_2 浓度达到 1.00 mmol/L 时，降解率提高至 77.6%。过氧化氢对于 NPEOs 在模拟日光灯照射下光降解的促进作用尤为明显。在 H_2O_2 浓度为 0.01 mmol/L 时，水中 NPEOs 的 96 h 降解率从 20.9% 提高到 44.4%，当氧化剂浓度进一步增加到 1.00 mmol/L 时，90% 以上的 NPEOs 从水溶液中消失。避光对照

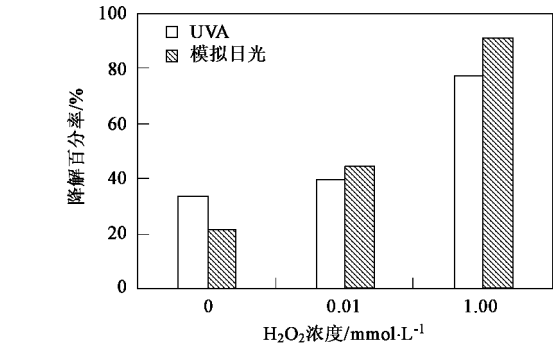


图 3 加入不同水平 H_2O_2 对 NPEOs 96 h 光降解效率的影响
Fig.3 Effect of H_2O_2 concentration on the photolysis of NPEOs after 96 h

表 4 H_2O_2 加入后短链/长链 NPEO 分布比例在 96 h 光降解后的变化/%

壬基酚	初始分数	模拟日光灯		UVA	
		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.01 \text{ mmol/L}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.00 \text{ mmol/L}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.01 \text{ mmol/L}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.00 \text{ mmol/L}$
NPEO ₀₋₃	52.4	54.8	61.8	52.3	58.3
NPEO ₄₋₈	47.6	45.2	38.2	47.7	41.7

2.4 降解产物的 LC-MS 分析

使用 LC-MS 对模拟日光灯和长波紫外灯 2 种光源照射 96 h 后的 NPEOs 水溶液进行定性分析，结果表明，水溶液中除 NP 和 $\text{NPEO}_n[\text{MH}^+(m/z) \text{ 为 } (220 + 44n + 1)]$ 存在外，质核比为 395, 381, 367, 353, 339, 325, 311(MH^-) 的分子离子峰存在最为明显(图 4)。该组物质的分子离子峰(MH^-)质荷比依次递减 14(CH_2)，这最有可能出现在 NPEO_n 或其降解中间产物的烷基链降解过程中，根据分子量推断壬基酚三乙氧基醚的烷基氧化产物 $\text{CA}_{3-9}\text{PEC}_3$ 是 NPEOs 光降解的重要产物。尽管这种 NPEC_n 的烷基链氧化产物(CA_mPEC_n)在 NPEO_n 的光降解研究中并未被报道过，但此类物质作为 NPEO_n 的生物降解产物的研究已有发表。如在 Jonkers 对河水中 NPEOs 的降解研究中， NPEC_2 被推测是重要的降解中间产物，之后进一步降解为 $\text{CA}_m\text{PEC}_n(m = 5 \sim 8, n = 0, 1)^{[12]}$ 。参考上述报道，推测溶液中 NPEOs 可能存在的降解途径如图 5 所示。

实验表明，在无光照条件下， H_2O_2 也能使 NPEOs 氧化降解，浓度为 0.01 mmol/L 和 1.00 mmol/L 的 H_2O_2 溶液中 NPEOs 的 96 h 降解率分别约为 10% 和 30%，但其效果远远低于有光照时的降解效率。

过氧化氢的加入对于模拟日光下光降解行为的促进作用更加显著，这可能是由于模拟日光光谱中含有部分的 UVB 射线， H_2O_2 在其照射下具有更强的光化学活性。Lunak 等的研究表明，水溶液中的过氧化氢在波长低于 380 nm 的光辐射下可以光解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)(反应式 1)^[19]。 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化性，对水中有机污染物的降解具有很强的促进作用。在加入 H_2O_2 后，2 种光源下经 96 h 的光照后水溶液中短链($n = 0 \sim 3$)和长链($n = 4 \sim 8$) NPEO_n 的成分分布均无明显改变(表 4)，这也证明在过氧化氢存在的体系中，其光解产生的自由基等活性氧物质非选择性地与污染物分子反应，并使其达到较彻底的降解。

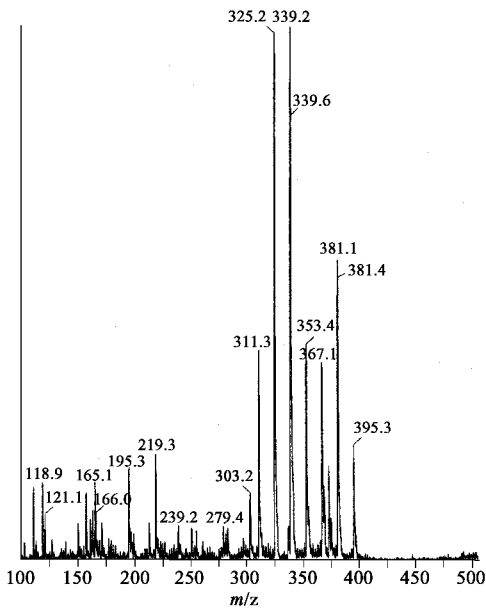
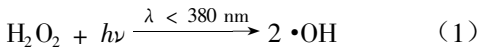


图 4 NPEOs 96 h 光降解产物 LC-MS(ESI-)结果
Fig.4 Result of LC-MS(ESI-) analysis for degradation products of NPEOs

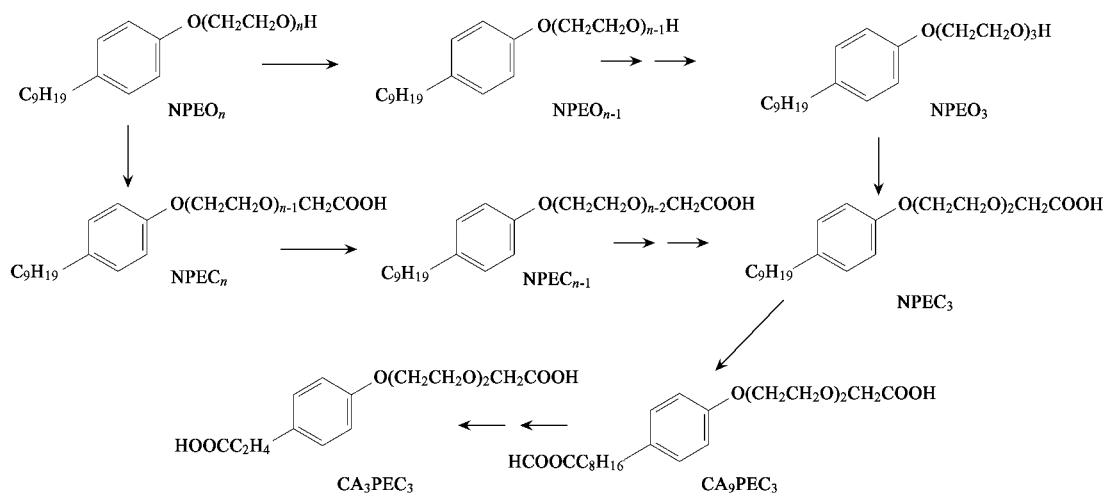


图 5 水溶液中 NPEO_n 可能存在的光降解途径示意

Fig.5 Possible photodegradation pathway of NPEO_n in aqueous solution

为研究较高浓度 H_2O_2 的存在对 NPEOs 光降解产物的影响,对加入 H_2O_2 1.00 mmol/L 的 NPEOs 水溶液 96h 光降解样品在相同质谱条件下进行了 LC-MS 分析.分析发现,在 1.00 mmol/L H_2O_2 存在时上述 395 ~ 311 系列分子离子峰强度显著降低或消失,同时在 ESI + 和 ESI - 这 2 种模式下均未发现新增的强度较高的分子离子峰,这说明在加入过氧化氢氧化剂后,光氧化反应进行得更加彻底,水溶液中 NPEOs 的光降解中间产物可能被彻底矿化.

3 结论

(1)本研究采用的浓度水平和实验条件下,水溶液中 NPEOs 在模拟日光和 UVA 2 种光照下的降解均较符合零级反应动力学,降解速率常数分别为 $6.20 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $1.18 \times 10^{-2} \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$.在 UVA-365 nm 下,水溶液中总浓度为 2.92 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 的 NPEOs 在 120h 内降解了 51.8%,而在模拟日光下,120 h 降解率仅为 24.3%,紫外光对于 NPEOs 的光解具有更强的作用.

(2)对降解过程中不同 EO 链长的 NPEO_n 浓度变化和其在 NPEOs 混合物中分布比例的分析发现,在模拟日光照射下,短链 NPEO_n ($n = 0 \sim 3$) 特别是 NPEO_3 出现浓度积累,表明在此光照下 NPEOs 一定程度上遵循 EO 链衰减方式降解;UVA 照射时 NPEO_n ($n = 0 \sim 8$) 的分布比例无明显改变,表明存在 EO 链衰减以外的其它降解路径.根据光降解产物的 LC-MS 分析结果推断, NPEC_3 的烷基氧化产物 ($\text{CA}_{3-9}\text{PEC}_3$) 可能是 2 种光照下 NPEOs 降解的重要

产物.

(3)在加入 H_2O_2 后, NPEOs 的光降解效率得到较大促进,此作用在模拟日光照射的反应中尤其明显.LC-MS 分析表明加入 H_2O_2 的体系经 96h 光照后没有发现 NPEO_n 以外的高强度分子离子峰,这可能是因为 H_2O_2 光化学产生氧化能力较强的羟基自由基导致了降解中间产物的彻底矿化.

参考文献:

[1] Jonkers N, Laane R W P M, de Graaf C, *et al.* Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data [J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2005, **62**(1~2): 141 ~ 160.

[2] Ying G G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review [J]. *Environ International*, 2002, **28**(3): 215 ~ 226.

[3] Jobling S, Sumpter J P. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish-an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes [J]. *Aquat Toxicol*, 1993, **27**: 361 ~ 372.

[4] Laws S C, Carey S A, Ferrell J M, *et al.* Estrogenic Activity of Octylphenol, Nonylphenol, Bisphenol A and Methoxychlor in Rats [J]. *Toxicol Sci*, 2000, **54**(1): 154 ~ 167.

[5] Krieger M S, Yoder R N, Gibson R. Photolytic Degradation of Florasulam on Soil and in Water [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, **48** (8): 3710 ~ 3717.

[6] Konstantinou I K, Zarkadis A K, Albanis T A. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions [J]. *J Environ Qual*, 2001, **30**(1): 121 ~ 130.

[7] 陈晓国,肖邦定,徐小清,等.不同波段紫外光对微囊藻毒素光降解的影响[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(1): 1 ~ 5.

- [8] Hirahara Y, Ueno H, Nakamuro K. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis [J]. Wat Res, 2003, **37**(2): 468 ~ 476.
- [9] Hayashi S, Saito S, Kim J H, *et al.* Aerobic biodegradation behavior of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in the presence of organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(15): 5626 ~ 5633.
- [10] Planas C, Guadayol J M, Droguet M, *et al.* Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS [J]. Wat Res, 2002, **36**(4): 982 ~ 988.
- [11] Manzano M A, Perales J A, Sales D, *et al.* The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water [J]. Wat Res, 1999, **33**(11): 2593 ~ 2600.
- [12] Jonkers N, Knepper T P, De Voogt P. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-Electrospray tandem mass spectrometry [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(2): 335 ~ 340.
- [13] Pelizzetti E, Minero C, Maurino V. Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants [J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**(11): 1380 ~ 1385.
- [14] Goto R, Kubota T, Ibuki Y, *et al.* Degradation of nonylphenol polyethoxylates by ultraviolet B irradiation and effects of their products on mammalian cultured cells [J]. Toxicology, 2003, **202**(3): 237 ~ 247.
- [15] Castillo M, Penuela G, Barcelo D. Identification of photocatalytic degradation products of non-ionic polyethoxylated surfactants in wastewaters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometric detection. Fresenius [J]. J Anal Chem, 2001, **369**(7-8): 620 ~ 628.
- [16] Brand N, Mailhot G, Bolte M. Degradation photoinduced by Fe (III): Method of alkylphenol ethoxylates removal in water [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(18): 2715 ~ 2720.
- [17] 侯绍刚, 胡智弢, 孙红文, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定生活污水中壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物[J]. 中国环境监测, 2005, **21**(4): 10 ~ 13.
- [18] 邓南圣, 吴峰著. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 101 ~ 111.
- [19] Lunak S, Sediak P. Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992, **68**(1): 1 ~ 33.