

UV/微曝气联用工艺对内分泌干扰物 BP 的去除效果和影响因素

李若愚¹, 高乃云^{1*}, 徐斌¹, 胡玲¹, 赵建夫¹, 乐林生²

(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. 上海市自来水市北有限公司, 上海 200086)

摘要:采用新型工艺 UV/微曝气对水中内分泌干扰物 4-叔丁基苯酚(BP)进行降解研究. 结果表明, UV/微曝气是一种高级氧化法, 可以有效去除水中 BP; UV/微曝气联用工艺降解 BP 受本底 TOC 值、BP 初始浓度值、UV 光强以及溶液初始 pH 影响较大. 随着 TOC 值的降低, BP 降解速率 k_1 迅速增加; 随着光强的增大, BP 的降解速率呈线性增长; 在 189 ~ 410 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, k_1 随着 BP 浓度的增大而逐步增大, 在 410 ~ 971 $\mu\text{g/L}$ 浓度的范围内, k_1 随着浓度的增大而逐步降低; pH 2.77 ~ 4.01 范围内 UV/微曝气对 BP 降解速率较大, pH 4.70 ~ 8.16 范围内 UV/微曝气对 BP 降解速率较低.

关键词:内分泌干扰物; 4-叔丁基苯酚; UV/微曝气; $\cdot\text{OH}$; 降解

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1477-06

Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals(EDCs)-BP by Combination of UV/Micro-aeration Process and Impact Factors

LI Ruo-yu¹, GAO Nai-yun¹, XU Bin¹, HU Ling¹, ZHAO Jian-fu¹, LE Lin-sheng²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Waterworks Shibei Co. Ltd., Shanghai 200086, China)

Abstract: The removal performances of EDCs 4-tert-butylphenol (BP) in water using a new process UV/micro-aeration was introduced. The results show that UV/micro-aeration process is also an advanced oxidation and BP can be effectively degraded by UV/micro-aeration process; the degradation of BP by UV/micro-aeration process is greatly influenced by TOC value, BP initial concentrations, intensity of UV radiation, and initial pH of solution. The k_1 value of BP degradation increases with TOC values decreasing, or with intensity of UV radiation increasing. The effect of different BP initial concentrations on removal of BP has also been investigated. The k_1 value of BP degradation increases with increasing BP initial concentrations in the range of 189 ~ 410 $\mu\text{g/L}$, while decreases with increasing initial BP concentrations in the range of 410 ~ 971 $\mu\text{g/L}$. The degradation of BP has been investigated under UV/micro-aeration over a wide pH range (2.77 ~ 8.16), and BP degradation rate in UV/micro-aeration process was significantly enhanced by the initial pH in the range of 2.77 ~ 4.01, while decreases in the pH range of 4.70 ~ 8.16.

Key words: EDCs; 4-tert-butylphenol; UV/micro-aeration; $\cdot\text{OH}$; degradation

烷基酚类是内分泌干扰物(EDCs)中一类十分突出的污染物, 其中包括壬基酚(NP)、辛基酚(OP)和 4-叔丁基苯酚(BP)等. BP 又称对叔丁基苯酚, 可用于油性酚醛树脂, 广泛用于松香改性、胶版印刷、高级照相凹版、绝缘清漆、聚碳酸酯改性、环氧树脂改性、紫外线吸收剂和表面活性剂等方面^[1]. BP 具有很强的急毒性, 它可以引起严重的皮肤过敏, 同时对黏膜有极强的破坏性, 吸入有致命危险^[2], BP 对内分泌系统有影响^[3], 对小鼠的生殖系统也有危害^[4], 已被 EPA 列入内分泌干扰物黑名单. BP 频繁地从人体排泄物、水生动物体内和河流底泥中检出^[5~7], 并在水体中也有检出, 日本的河流中多次检出 BP^[8,9], 西班牙河水中检出的 BP 的最大浓度为 21.9 $\mu\text{g/L}$ ^[10].

高级氧化技术是一种非常有效去除内分泌干扰

物的技术, 目前 UV/H₂O₂、UV/H₂O₂/O₃、TiO₂/UV、催化臭氧化等技术研究较为深入^[11~17], 广泛地应用于去除水中微量有机物研究, 特别是内分泌干扰物; 水中溶解氧(DO)是使高级氧化技术产生作用的一个不可缺少的因素^[18], 许多研究认为分子氧在光氧化过程中起着很重要的作用^[19,20], 分子氧在 185 nm 的紫外光辐射下可以产生臭氧^[18], 而臭氧在 254 nm 的臭氧辐射下可以产生羟基自由基, 因此 UV/微曝气技术可能成为一种有效的高级氧化技术. 本实验探

收稿日期: 2006-08-03; 修订日期: 2006-10-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130, 2004AA649410); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF05007)

作者简介: 李若愚(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理, E-mail: lry1982_50@126.com

* 通讯联系人

讨了 UV/微曝气联用工艺对水中的目标内分泌干扰物 BP 进行降解的效果及其影响因素,以期能对 UV/微曝气技术进行深入研究,并为微量有机物的去除积累一些资料.

1 材料与方法

1.1 实验材料及装置

本试验所采用的 2 套反应装置均为自制,反应器 1 内部构造如图 1 所示,装置采用完全混合间歇式,水流靠泵循环.设备主要设计参数如下:反应器有效体积 5.8 L,不锈钢外壳.通过循环水泵使反应液在反应器内高速循环,达到完全混合效果,循环流量为 6 L/min.反应器 1 内装 1 根 15 W 紫外杀菌灯.紫外灯主波长为 253.7 nm,光强为 153.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,同时发射 185 nm 的紫外光的光强为 33.39 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

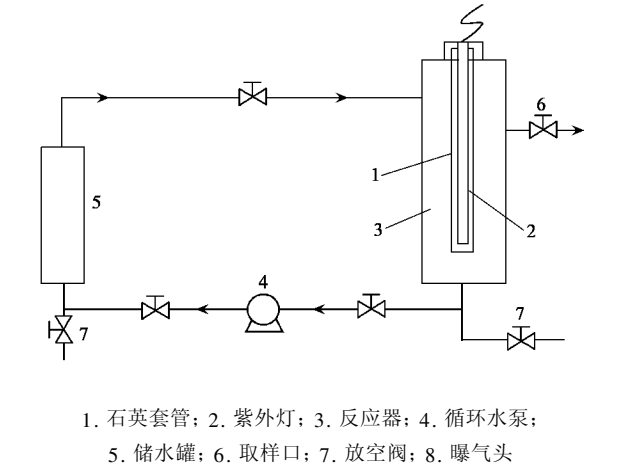


图 1 光反应器 1 示意

Fig.1 Schematic description of the photo reactor 1

反应器 2 内部构造如图 2 所示,装置采用完全混合间歇式.设备主要设计参数如下:反应器有效体积 25 L,不锈钢外壳.通过在反应器内曝气使反应液在反应器达到完全混合效果;反应器底部设有曝气钛板,微曝气设备:HAILEA ACO-5503,设备曝气流量为 2.027 L/min;反应器内装 4 根 30 W 低压汞灯,紫外灯主波长为 253.7 nm,灯管同时发射 185 nm 紫外光,反应器内 A 点光强测试值见表 1;反应器外设有冷却水装置.

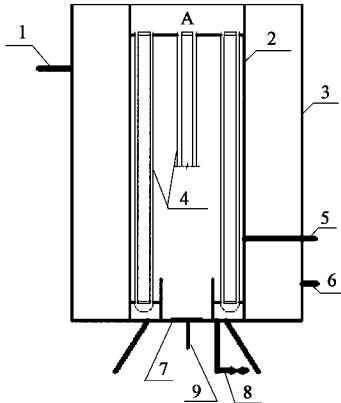


图 2 光反应器 2 示意

Fig.2 Schematic description of the photo reactor 2

表 1 紫外灯管光强测试值/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

Table 1 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	79.268
3	451.2	113.78
4	607.8	149.25

1.2 试验方法

试验研究采用完全混合间歇式.试验分别进行单独 UV、UV/微曝气氧化 BP 及其各种影响因素的试验.为保证 BP 浓度采用配水,将色谱纯的 BP 溶于去离子水中配制成 200 mg/L 的母液,用去离子水或上海市市政管网出水稀释到试验所需浓度注入反应器,pH 值用 HCl 和 NaOH 调节,试验期间水温为 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

1.3 实验分析方法

实验用 BP 为色谱纯,购自 ALDRICH,纯度为 99%,BP 性质如表 2 所示.试验用甲醇、乙腈购自 Fish(美国),试验中 BP 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定;shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm $\times$ 4.6 mm i.d.).

表 2 BP 的一些理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of BP

CAS NO.	化学分子量 / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	分子式	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	水溶解度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	辛醇/水分配 系数 $\lg K_{\text{OW}}$	分子结构式
98-54-4	150	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	96 ~ 100	> 600(25 $^{\circ}\text{C}$)	3.04 ~ 3.31	

2 结果与讨论

2.1 仅使用 UV 与 UV/微曝气联用对 BP 降解比较

在实验装置 1 中分别研究了单独 UV 与 UV/微曝气联用对 BP 的降解的影响,用自来水配制初始浓度为 550 μg/L 的 BP 溶液的影响,反应器中心点近水面处 UV 光强为 153.9 μW/cm²,用拟一级动力学方程来拟合 ln(c/c₀)随反应时间 t 变化的规律:

$$\ln(c/c_0) = -k_1 t \tag{1}$$

式中, c₀: BP 初始浓度, c: t 时间 BP 的浓度, k₁: 一级动力学常数.

如图 3 所示,表观速率常数 k₁ 及相关系数 R² 如表 3 所示,发现 UV/微曝气联用比单独 UV 氧化对 BP 的氧化降解速率提高近 30.88%,说明 UV/微曝气联用比仅使用 UV 能更有效的降解 BP.

表 3 单独 UV 和 UV/微曝气降解 BP 的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 3 Parameters of kinetics models (pseudo first order) for UV only and UV/micro-aeration

处理	初始浓度 c ₀ /μg·L ⁻¹	k ₁ /min ⁻¹	R ²
单独 UV	550.114	0.013 6	0.997 1
UV/微曝气	555.154	0.017 8	0.995 2

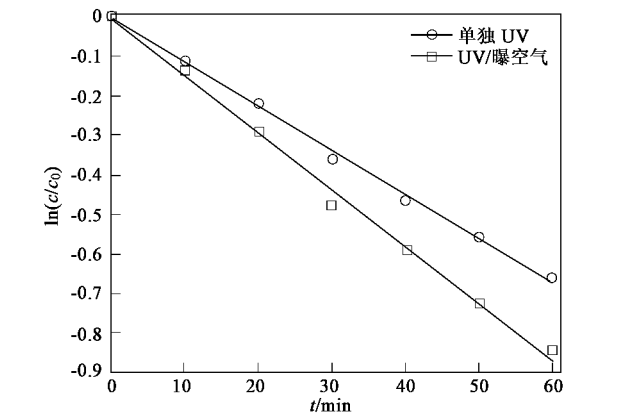
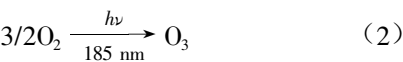


图 3 单独 UV 与 UV/微曝气联用对 BP 降解比较
Fig.3 Comparison of degradation of BP by UV radiation only and UV/micro-aeration process

低压汞灯的主波长虽为 253.7 nm,但同时可以发出波长小于 220 nm,尤其是 185 nm 的紫外光,185 nm 的紫外光照射通入水中的氧气可以产生微量臭氧^[18],反应式如下所示:



臭氧在 253.7 nm 紫外照射下产生羟基自由基 ·OH,从而加快了 BP 的降解速率.但在实验同时却

未检测到水中的余臭氧,可能是由于产生的臭氧含量较低,已经在 253.7 nm 的紫外线照射下分解.

同时在线监测单独 UV 和 UV/微曝气下反应液中的溶解氧变化情况,配置好的 BP 溶液的溶解氧浓度为 6.138 mg/L,经过曝气后 UV/微曝气下反应液的溶解氧浓度为 8.349 mg/L,说明经过曝气后反应液中溶解氧有了大幅提升,在整个降解过程中仅使用 UV 反应液中的溶解氧浓度有小幅降低,而 UV/微曝气下反应液中的溶解氧浓度有所升高,UV/微曝气工艺中溶解氧浓度的增大有助于提高降解 BP 的效率.

2.2 UV/微曝气联用降解 BP 的影响因素分析

2.2.1 UV/微曝气联用对不同本底 BP 的氧化比较

用去离子水和自来水按照一定的配比配制不同本底的 BP 溶液,在光反应器 2 中进行以下实验,在恒定光强为 302.3 μW/cm²下对不同本底 TOC 浓度 (4.321、3.505、2.685、1.873、1.057 和 0.646 mg/L) 的相同浓度的 BP 进行降解研究, BP 浓度大约为 450 μg/L.

用式 1 来拟合 ln(c/c₀)随反应时间 t 变化的规律,如图 4 所示,表观速率常数 k₁ 及相关系数 R² 如表 4 所示,同时拟合 k₁ 与本底 TOC 的关系,拟合曲线如图 5 所示,拟合方程及相关系数见图 5 所示.结合图 4、5 和表 4 可以看出:随着本底 TOC 浓度的逐渐降低,BP 的降解速率逐渐升高,在低浓度本底有机物区间内,本底有机物对 BP 的降解速率的影响更为灵敏.

表 4 不同 TOC 值条件 UV/微曝气降解 BP 的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 4 Parameters of kinetics models (pseudo first order) under different TOC values

本底/mg·L ⁻¹	k ₁ /min ⁻¹	R ²
4.321	0.015 5	0.994 7
3.505	0.017 1	0.994 0
2.685	0.023 1	0.991 7
1.873	0.040 3	0.994 6
1.507	0.054 5	0.994 8
0.646	0.079 8	0.995 7

同时在线监测了不同工况下的溶解氧变化,在曝气后反应前,发现随着本底 TOC 浓度的不断降低,反应液中的溶解氧浓度逐渐增大,本底 TOC 浓度 0.646 mg/L 下水中溶解氧浓度达到 9.126 mg/L.

本底有机物的减少,增加了紫外光的透射度, BP 得到的光子更多,这样直接造成 BP 降解速率的提高,同时水中本底有机物越少,水中溶解氧的浓度

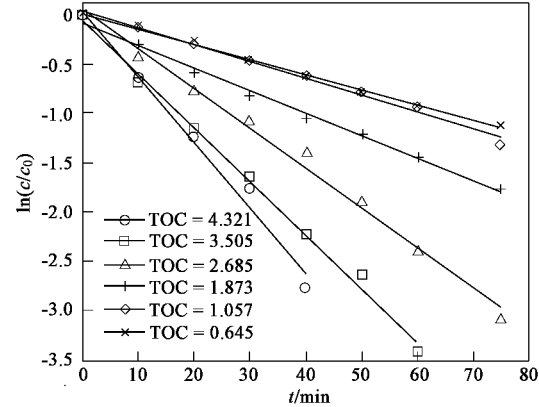


图 4 不同 TOC 值条件对 UV/微曝气降解 BP 的影响
Fig.4 Effect of TOC value on the degradation of BP by UV/ micro-aeration process

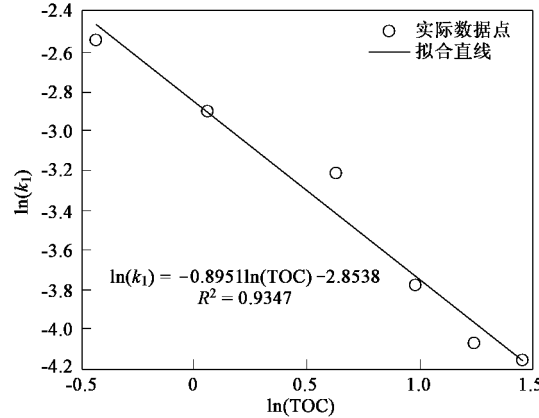


图 5 反应速率常数 k_1 与 TOC 值的关系
Fig.5 Variation of k_1 with TOC values

越高,经过紫外光照射可以产生更多的臭氧,生成更多的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,从而增加了 BP 的降解速率.

2.2.2.2 UV 光强对 BP 去除效果的影响

用自来水配制浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 左右 BP 溶液,在 BP 初始浓度不发生变化的情况下考查了不同 254 nm 光强(151.3、302.3、451.2 和 607.8 $\mu\text{W/cm}^2$)紫外光对相同浓度的 BP 溶液的降解情况.

用式 1 来拟合 $\ln(c/c_0)$ 随反应时间 t 变化的规律,如图 6 所示,表观速率常数 k_1 及相关系数 R^2 如表 5 所示,同时拟合 k_1 与 UV 光强的关系,拟合曲线如图 7 所示,拟合方程及相关系数见图 7 所示;结合图 6、7 和表 5 可以看出随着光强的增大,BP 的降解速率呈线性增长.UV 光强的增加直接增加了光子的产生,同时增加的 185 nm 的光强辐射水中的溶解氧产生更多的臭氧,生成更多的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,从而增加了 BP 的降解速率.

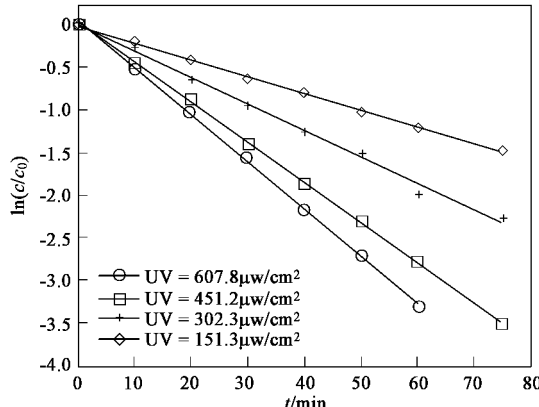


图 6 不同光强对 UV/微曝气降解 BP 的影响
Fig.6 Effect of different intensity of UV radiation on the degradation of BP by UV/ micro-aeration process

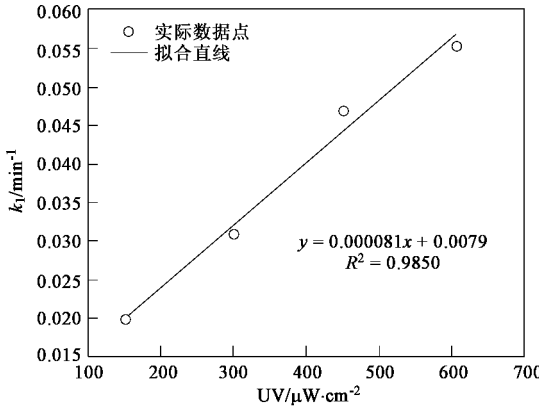


图 7 反应速率常数 k_1 与 UV 光强的关系
Fig.7 Variation of k_1 with the intensity of UV

表 5 不同 UV 光强的 UV/微曝气降解 BP 的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 5 Parameters of kinetics models (pseudo first order) under different intensity of UV radiation

UV 光强/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	k_1/min^{-1}	R^2
151.3	0.020 0	0.996 8
302.3	0.031 1	0.999 3
451.2	0.047 0	0.997 8
607.8	0.055 3	0.998 5

2.2.3 BP 的初始浓度对 UV/微曝气降解 BP 的影响

在恒定光强为 607.8 $\mu\text{W/cm}^2$ 下对不同初始浓度(971、860、610、416、280 和 189 $\mu\text{g/L}$)的 BP 进行降解研究. 用式(1)来拟合 $\ln(c/c_0)$ 随反应时间 t 变化的规律,如图 8 所示.表观速率常数 k_1 及相关系数 R^2 如表 6 所示.发现在低浓度范围内(189 ~ 416 $\mu\text{g/L}$), k_1 随着浓度的增大而逐步增大;在高浓度的范围内

(416 ~ 971 $\mu\text{g/L}$), k_1 随着浓度的增大而逐步降低.

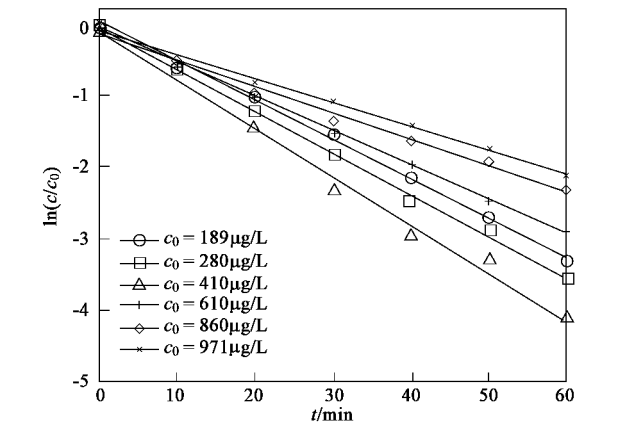


图 8 BP 初始浓度对 UV/微曝气降解 BP 的影响

Fig.8 Effect of initial BP concentration on the degradation of BP by UV/ micro-aeration process

表 6 不同初始浓度的 UV/微曝气降解 BP 的拟一级动力学模型的拟合参数
Table 6 Parameters of kinetics models (pseudo first order) with different initial concentration

初始浓度 $c_0/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2
971	0.033 8	0.993 8
860	0.036 9	0.997 0
610	0.048 2	0.999 2
416	0.067 8	0.990 8
280	0.058 8	0.998 1
189	0.055 3	0.998 5

这可能是由于在 UV/微曝气体系中,所产生的光子和 $\cdot\text{OH}$ 数量一定,在低浓度范围内(189 ~ 416 $\mu\text{g/L}$)光子和 $\cdot\text{OH}$ 相对 BP 分子的数量较多,随着 BP 浓度的增加,充分发挥了光子和 $\cdot\text{OH}$ 的利用效率,增加了 BP 的降解速率,而在高浓度的范围内(416 ~ 971 $\mu\text{g/L}$),随着 BP 浓度的增加导致了紫外光透射率的下降,直接影响了 BP 的降解效果.

2.2.4 初始 pH 值对 UV/微曝气降解 BP 的影响

在恒定光强为 $302.3\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 下,考查了不同初始 pH 值对 UV/微曝气降解 BP 的影响,BP 初始浓度约为 $410\ \mu\text{g/L}$,用式(1)来拟合 $\ln(c/c_0)$ 随反应时间 t 变化的规律,如图 9 所示.表观速率常数 k_1 及相关系数 R^2 如表 7 所示,发现它们非常符合线性关系(相关系数均在 0.99 以上).结合图 9 和表 7 可以看出,在 pH 2.77 ~ 4.01 范围内 UV/微曝气对 BP 降解速率较大,pH 3.33 时,BP 的降解速率达到最大值;pH 4.70 ~ 8.16 范围内 UV/微曝气对 BP 降解速率较低,在 pH 6.86 时 BP 的降解速率最低.

表 7 不同初始 pH 值的 UV/微曝气降解 BP 的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 7 Parameters of kinetics models (pseudo first order) under different pH

初始 pH 值	k_1/min^{-1}	R^2
2.77	0.032 8	0.997 2
3.33	0.047 6	0.992 0
4.01	0.037 0	0.996 1
4.70	0.019 1	0.994 7
5.81	0.017 1	0.985 9
6.86	0.016 8	0.994 1
8.16	0.022 5	0.992 2

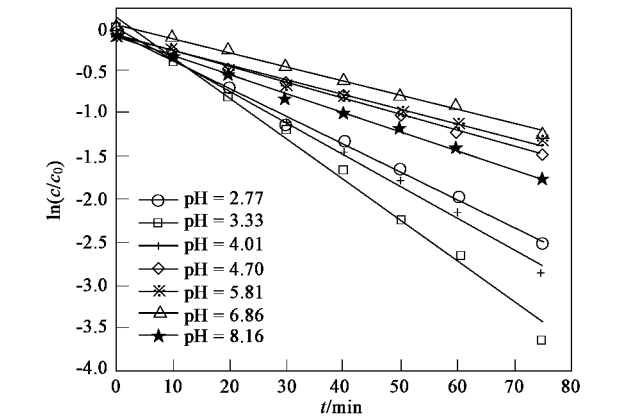


图 9 pH 对 UV/微曝气降解 BP 的影响

Fig.9 Effect of pH value on the degradation of BP by UV/ micro-aeration process

3 结论

(1)UV/微曝气工艺通过 UV 辐射通入水中的空气,产生臭氧,臭氧经紫外照射产生羟基自由基增加了 BP 的降解效率,效率明显高于单独 UV 降解 BP 的效率,所以 UV/微曝气工艺是一种高级氧化法.

(2)UV/微曝气联用工艺对 BP 具有良好的去除效果;本底条件对 BP 的去除影响较大,随着本底 TOC 值的降低,BP 降解速率迅速增加,拟合 k_1 与本底 TOC 的关系得如下关系式: $\ln(k_1) = -0.891 5 \ln(\text{TOC}) - 2.853 8$;随着光强的增大,BP 的降解速率呈线性增长;在低浓度范围内(189 ~ 410 $\mu\text{g/L}$), k_1 随着浓度的增大而逐步增大,在高浓度的范围内(410 ~ 971 $\mu\text{g/L}$), k_1 随着浓度的增大而逐步降低;; pH 2.77 ~ 4.01 范围内 UV/微曝气对 BP 降解速率较大,pH 4.70 ~ 8.16 范围内 UV/微曝气对 BP 降解速率较低.

参考文献:

- [1] 杨旭鹏. 对叔丁基苯酚的杂多酸催化合成[J]. 精细石油化工进展, 2000, **1**(12): 8 ~ 11.
- [2] Kazuhide Ishikawa. P-TERT-BUTYL PHENOL [R]. SIDS Initial Assessment Report for 10th SIAM. Japan: Ministry of Foreign Affairs, 2000. 63 ~ 64.
- [3] Haavisto T E, Adamsson N A, Myllymäki S A, *et al.* Effects of 4-tert-octylphenol, 4-tert-butylphenol, and diethylstilbestrol on prenatal testosterone surge in the rat [J]. Reproductive Toxicology, 2003, **17**(5): 593 ~ 605.
- [4] Sari Myllymäki, Tapio Haavisto, Minna Vainio, *et al.* In vitro effects of diethylstilbestrol, genistein, 4-tert-butylphenol, and 4-tert-octylphenol on steroidogenic activity of isolated immature rat ovarian follicles [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, **204**(1): 69 ~ 80.
- [5] Zsuzsanna Kuklenyik, John Ekong, Cutchins C D, *et al.* Simultaneous Measurement of Urinary Bisphenol A and Alkylphenols by Automated Solid-Phase Extractive Derivatization Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2003, **75**(24): 6820 ~ 6825.
- [6] Tsuda T, Suga K, Kaneda E, *et al.* Determination of 4-nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate and other alkylphenols in fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography B, 2000, **746**(2): 305 ~ 309.
- [7] Cevdet Uguz, Inci Eroglu, Yildiz Eroglu, *et al.* Alkylphenol concentrations in two rivers of Turkey [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2003, **14**(1 ~ 2): 87 ~ 88.
- [8] Furuichi T, Kannan K, Giesy J P, *et al.* Contribution of known endocrine disrupting substances to the estrogenic activity in Tama River water samples from Japan using instrumental analysis and in vitro reporter gene assay [J]. Water Research, 2004, **38**(20): 4491 ~ 4501.
- [9] Koichi Inoue, Yuriko Yoshie, Sachiko Kondo, *et al.* Determination of phenolic xenoestrogens in water by liquid chromatography with coulometric-array detection [J]. Journal of Chromatography A, 2002, **946**(1 ~ 2): 291 ~ 294.
- [10] Raquel Céspedes, Sílvia Lacorte, Demetrio Raldúa, *et al.* Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain) [J]. Chemosphere, 2005, **61**(11): 1710 ~ 1719.
- [11] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. 饮用水处理工艺去除两种典型内分泌干扰物的性能 [J]. 给水排水, 2006, **32**(4): 1 ~ 7.
- [12] 徐斌, 高乃云, 芮旻, 等. 饮用水中内分泌干扰物双酚 A 的臭氧氧化降解研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 294 ~ 299.
- [13] Héctor Valdés, Zaror C A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach [J]. Chemosphere, 2006, **65**(7): 1131 ~ 1136.
- [14] Ramesh Thiruvengatathari, Tae Ouk Kwon, Jung Chul Jun, *et al.* Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **142**(1-2): 308 ~ 314.
- [15] Cheuk Yan Kwan, Wei Chu. Effect of ferrioxalate-exchanged resin on the removal of 2,4-D by a photocatalytic process [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2006, **255**(1 ~ 2): 236 ~ 242.
- [16] 周云端, 祝万鹏. Al_2O_3 催化臭氧化处理邻苯二甲酸二甲酯 [J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 51 ~ 55.
- [17] 杨忆新, 马军, 张静, 等. 硅胶负载纳米 TiO_2 催化臭氧化降解水中微量硝基苯的研究 [J]. 环境科学学报, 2006, **26**(8): 1258 ~ 1264.
- [18] Hajime Shirayama, Yoshimitsu Tohezo, Shigeru Taguchi. Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water [J]. Water Research, 2001, **35**(8): 1941 ~ 1950.
- [19] Gardner P E, Sperry D P, Calvert G J. Photodecomposition of acrolein in O_2 - N_2 mixtures [J]. Journal of Physical Chemistry, 1987, **91**: 1922 ~ 1930.
- [20] Russell J J, Seetula A J, Senkan M S. Kinetics of reactions of chlorinated vinyl radicals CH_2CCl and C_2Cl_3 with molecular oxygen [J]. Journal of Physical Chemistry, 1989, **93**: 1934 ~ 1938.