ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第35卷 第8期
2014年8月15日

目 次

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 …… 刘庆阳,刘艳菊,赵强,张婷婷,张美根,王存美(2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征 …… 陈秋方,孙在,谢小芳(2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响 …… 杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪(2857)
龙凤山本底站大气 CO_2 数据筛分及浓度特征研究 …… 栾天,周凌晞,方双喜,姚波,王红阳,刘钊(2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响 …… 苏彬彬,许楉洋,张若宇,纪贤鑫(2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究 …… 张诗建,姬亚芹,张雷波,赵雪艳,朱振宇,杨文(2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征 …… 梁俊宁,李文慧,葛毅,陈洁,宋丽娜,刘杰(2883)
KI改性黏土脱除烟气中单质汞的研究 …… 沈伯雄,陈建宏,蔡记,何川,李卓(2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究 …… 陈文和,邓明佳,罗辉,张婧赢,丁文杰,刘俊新,李琳(2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究 …… 白利平,王业耀,郭永丽,周友亚,刘俐,颜增光,李发生(2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应 …… 张柏发,陈丁江(2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究 …… 蔡春晓,刘红玉,李玉凤,王聪,侯明行(2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征 …… 李瑞利,柴民伟,邱国玉,石福臣,Sasa Kaichiro(2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析 …… 蓝家程,孙玉川,师阳,徐昕,袁道先,胡宁(2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究 …… 张陶,蒲俊兵,袁道先,章程,何师意,于奭,刘文,莫雪,周建超,杨会,唐伟(2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究 …… 肖可,沈立成,王鹏(2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究 …… 刘文,蒲俊兵,于奭,章程,区绎如,袁道先,杨会,唐伟(2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究 …… 陈莉薇,徐晓春,王军,陈芳(2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究 …… 王巍,丛海兵,徐亚军,陈雯婧,徐思涛,吴军,蒋新跃(2974)
酸性条件下Ti(Ⅳ)催化 O_3/H_2O_2 降解邻苯二甲酸二甲酯 …… 高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平(2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)的影响 …… 施秋伶,周欣,张进忠,邱昕凯(2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究 …… 方巧, 林建伟, 詹艳慧, 杨孟娟, 郑雯婧(2992)
不锈钢201、304和316L在模拟污水管道反应器中的腐蚀 …… 鲍国栋,左剑恶,王雅娇,干里里(3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究 …… 王磊,王磊,黄丹曦,王旭东(3007)
不同类型LDHs对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究 …… 张翔凌,郭露,陈俊杰,刘小婷,徐璐,陈巧珍,王晓晓(3012)
SPG膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究 …… 刘春,龚鹏飞,肖太民,张明,年永嘉,杨景亮,张晶(3018)
SPG膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究 …… 张磊,张明,刘春,张静,刘俊良(3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响 …… 陈烜,汤兵,张姿,宾丽英,黄绍松,付丰连,邱兵(3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究 …… 刘文如,阴方芳,王建芳,沈耀良(3038)
UASBB厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究 …… 李亚峰,马晨曦,张驰(3044)
开封周边地区地表灰尘砷、汞背景值及其应用 …… 陈彦芳,马建华,董运武,刘德新,陈星(3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险 …… 段恒轶,吴亚涛,王珏,刘兆荣(3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险 …… 朱智成,陈社军,丁南,王璟,罗孝俊,麦碧娴(3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应 …… 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,孙良杰,刘欣超,何亚婷,贾军强,曹丛丛(3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响 …… 刘希玉,邹敬东,徐丽丽,张心昱,杨风亭,戴晓琴,王忠强,孙晓敏(3083)
低分子有机酸对土壤中Cu化学形态的影响 …… 黄国勇,付庆灵,朱俊,万田英,胡红青(3091)
EDTA与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究 …… 尹雪,陈家军,蔡文敏(3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N_2O 排放的关系 …… 陈玲,范会,蒋静艳(3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N_2O 产生的不同过程及贡献 …… 孙文广,孙志高,甘卓亭,孙万龙,王伟(3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH_4 和 N_2O 排放及其全球增温潜势的影响 …… 王聪,沈健林,郑亮,刘杰云,秦红灵,李勇,吴金水(3120)
我国北方两地环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响 …… 袁相洋,张巍巍,孙敬松,胡恩柱,张玉龙,张红星,田媛,冯兆忠(3128)
丛枝菌根影响纳米ZnO对玉米的生物效应 …… 王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴(3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响 …… 李霞,彭霞薇,伍松林,李志茹,冯红梅,江泽平(3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响 …… 雷鸣,曾敏,廖柏寒,胡立琼,周航,龙水波(3149)
重金属铬(Ⅵ)的生态毒性及其土壤环境基准 …… 王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红(3155)
维生素 B_{12} 对脱氯功能蓝藻降解2,4,4′-三氯联苯的促进作用研究 …… 刘嘉裕,肖文丰,鲁莉萍,张杭君(3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性 …… 徐冉芳,孙敏霞,刘娟,汪泓,李欣,朱雪竹,凌婉婷(3169)
多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量 …… 王俊霞,王春艳,刘莉莉,周啸宇,刘洋成,林匡飞(3175)
稀有鮈鲫HMGR基因全长克隆及雄鱼经五氯酚暴露基因表达的分析 …… 邓川,毛思予,熊力,张晓峥,李伟,高香,刘秋萍,陈韵,刘堰(3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒MS2存活的影响 …… 何强,吴庆庆,马红芳, 周真明,苑宝玲(3192)
多胺功能化介孔炭对Pb(Ⅱ)的吸附动力学与机制 …… 李坤权,王艳锦,杨美蓉,朱志强,郑正(3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响 …… 崔延瑞,郭焱,吴青,马罗丹,孙剑辉,崔凤灵(3206)
经济结构调整的污染减排效应:以COD减排为例 …… 李名升,周磊,陈远航,李茜,张建辉(3212)
中国铅流改变原因分析 …… 马兰,毛建素(3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨 …… 汪诗平,Andreas Wilkes,汪亚运,白玲(3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展 …… 徐志伟,张心昱,于贵瑞,孙晓敏,温学发(3230)
《环境科学》征稿简则(2936) 《环境科学》征订启事(3051) 信息(2882,2927,3059,3218)

酸性条件下Ti(Ⅳ)催化 O_3/H_2O_2 降解邻苯二甲酸二甲酯

高燕[1], 沈佟栋[1], 陈尧[1], 周慧华[2], 童少平[1]*

(1. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032; 2. 浙江省工业环保设计研究院有限公司, 杭州 310005)

摘要: 研究了酸性条件下 O_3、O_3/H_2O_2、Ti(Ⅳ)/O_3 和Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 氧化邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的效能. 结果表明,在初始 pH 为 2.8 条件下,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系对 DMP 的降解效率,矿化程度和臭氧的利用率都明显优于其他 3 种氧化体系. 相同条件下 O_3、O_3/H_2O_2、Ti(Ⅳ)/O_3 和Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 降解 DMP 的一级表观速率常数分别为 3.96×10^{-4} s^{-1}、9.54×10^{-4} s^{-1}、1.07×10^{-3} s^{-1}和 6.41×10^{-3} s^{-1}. 与单独臭氧化相比,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系臭氧的利用率约可提升 6.51%. 优化实验表明,本实验条件下Ti(Ⅳ)的最佳浓度为 1.4 mg·L^{-1}, H_2O_2 最佳投加量为 10 mg·L^{-1}. 结合气质联用(GC/MS)与离子色谱(IC)的分析结果,对Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 降解 DMP 的可能反应途径进行了初步的解析.

关键词:臭氧; 过氧化氢; 钛离子; 邻苯二甲酸二甲酯; 中间产物; 降解

中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2014)08-2980-05 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2014.08.020

Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(Ⅳ)-catalyzed O_3/H_2O_2 Under Acidic Conditions

GAO Yan[1], SHEN Tong-dong[1], CHEN Yao[1], ZHOU Hui-hua[2], TONG Shao-ping[1]

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Institute of Zhejiang Environmental Protection Design & Research Co., Ltd., Hangzhou 310005, China)

Abstract: The degradation efficiencies of dimethyl phthalate (DMP) by O_3, O_3/H_2O_2, Ti(Ⅳ)/O_3 and Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 were investigated under acidic conditions. The results indicated that Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 was the best system with the highest degradation efficiency and mineralization rate of DMP, and the highest utilization rate of ozone at pH 2.8. The apparent rate constants of DMP degradation by O_3, O_3/H_2O_2, Ti(Ⅳ)/O_3 and Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 under the same conditions were 3.96×10^{-4} s^{-1}, 9.54×10^{-4} s^{-1}, 1.07×10^{-3} s^{-1} and 6.41×10^{-3} s^{-1}, respectively. The ozone utilization rate of Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 was improved by 6.51% compared with that of ozonation alone. The experimental results showed that the optimized concentrations of Ti(Ⅳ) and H_2O_2 were 1.4 mg·L^{-1} and 10 mg·L^{-1}, respectively. According to the results of gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and ion chromatography analysis, the possible reaction pathway of DMP degradation by Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 was proposed and discussed.

Key words: ozone; hydrogen peroxide; Ti(Ⅳ) ion; dimethyl phthalate; intermediates; degradation

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)不仅广泛用于塑料工业产品中的塑化剂,还广泛用于其它产品,如绘画颜料,胶水,润滑剂,化妆品和农药等[1,2]. PAEs 的全球年产量约为 350 万 t[3],其在环境中无处不在,垃圾渗滤液[4]、污泥[5]、土壤[6]和淡水[1]中都能检测到 PAEs. PAEs 属于内分泌干扰素,可干扰人和动物的正常发育[7,8]. 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)是 PAEs 中的一种,在自然环境中难降解,它的水解半衰期大概是 3 a,且研究表明 DMP 难生物降解[9].

高级氧化技术(AOPs)对有机物的降解效率高,广普性也较好,是降解持久性污染物的理想方法[10]. 基于臭氧的高级氧化技术即是 AOPs 中的一种,它能在常温常压下氧化分解一些高惰性的有机污染物[11]. 常见的臭氧类高级氧化技术有 O_3/H_2O_2、UV/O_3、UV/H_2O_2/O_3、金属氧化物/O_3 等,这些氧化技术利用反应过程中产生的强氧化性自由基(主要为羟基自由基)来氧化降解水中的有机物,实现冷燃烧的目的. 相对于中性或偏碱性水样而言,臭氧在酸性水溶液中一般较难产生羟基自由基,因此氧化效率往往不佳. 然而,典型生化难降解的化工类废水往往呈酸性,因此此条件下高氧化能力

收稿日期: 2013-12-18; **修订日期**: 2014-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176225); 浙江省重大科技专项(2013C03019)

作者简介: 高燕 (1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为臭氧类高级氧化技术,E-mail:toptong@eyou.com

* 通讯联系人,E-mail:sptong@zjut.edu.cn

体系的研究意义较为突出.

催化臭氧氧化降解 DMP 已经有一定的报道[12~17],但这些工作大多在中性或偏碱性条件下进行,对酸性化工废水的臭氧化降解指导性并不强. 我们课题组前期的工作中发现,酸性条件下Ti(Ⅳ)与 H_2O_2 结合生成的黄色络合物($Ti_2O_5^{2+}$)能有效引发臭氧分解产生羟基自由基,从而明显提升臭氧化的效率[18~20]. 为此,本研究利用Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 降解了酸性 DMP 溶液,并与 O_3、O_3/H_2O_2 和 O_3/Ti(Ⅳ)的降解效率进行了对比.

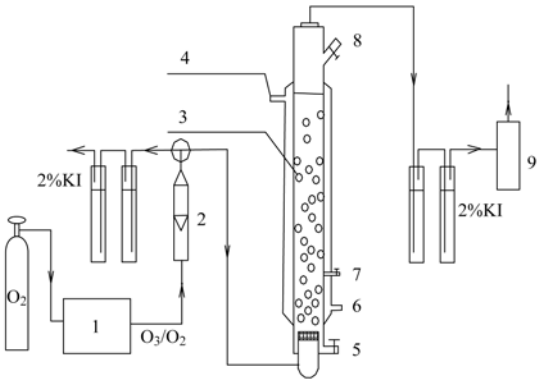
1　材料与方法

1.1　材料与试剂

DMP(CAS: 131-11-3)为分析纯,纯度为 99.5%. 二氯甲烷、甲醇为色谱纯. 其他试剂均为分析纯,使用前不经过前处理. 溶液均用二次去离子水配置. 溶液 pH 用 1 $mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 和 1 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 调节.

1.2　实验装置

工作中所有实验均采用半连续的方式进行,实验装置如图 1. 臭氧发生器和破坏器的型号为 CFS-1A 和 ODF-003(Ozonia, Switzerland),臭氧反应器(高为 75 cm,内径为 5 cm)为一带恒温夹套的玻璃反应器,布气装置为反应器底部的砂芯. 所有的实验均在室温条件下进行. 若无特殊说明,臭氧化的氧气流量为 0.80 $L\cdot min^{-1}$,臭氧产量为 50.14 $mg\cdot min^{-1}$,尾气中的臭氧用 2% 碘化钾溶液吸收. 每次实验,模拟废水为 500 mL 浓度 100 $mg\cdot L^{-1}$ 的 DMP 溶液,初始 pH 为 2.8.



1. 臭氧发生器; 2. 流量计; 3. 臭氧反应器; 4. 循环水出口; 5. 出料口; 6. 循环水进口; 7. 取样口; 8. 进料口; 9. 臭氧破坏器

图 1　实验装置示意

Fig. 1　Diagram of the experimental setup

1.3　分析方法

DMP 浓度采用高效液相色谱仪(美国, Waters 1525-2996)分析. 色谱柱类型为 Symmetry C 18 柱(250 mm × 4.6 mm),流动相为甲醇: 水 = 80∶20,流速为 1.0 $mL\cdot min^{-1}$,检测波长为 232 nm. 水样的总有机碳(TOC)用总有机碳分析仪(德国, LiquiTOC)检测. 气相臭氧浓度用碘量法测定[21]. 实验过程臭氧的利用率由进气臭氧量减去尾气臭氧量得到.

DMP 降解过程产生的中间产物用气相色谱-质谱仪(气相 Trace GC Ultra,质谱 DSQ-Ⅱ)检测. 样品预处理:在取出的样品中加入等体积的二氯甲烷,萃取 15min,静置 10 min,分离出下层萃取液. 相同方法重复萃取 3 次,合并萃取液,浓缩后利用气相色谱-质谱仪检测. 气质色谱条件如下:升温程序为 40℃下保持 1 min,以 10 ℃·min^{-1} 升至 300℃并保持 1 min; 载气为纯度 99.99% 的氦气,流速 1.0 $mL\cdot min^{-1}$; 进样量 0.1 μL; EI 离子源电子能量为 70 eV. 降解过程有机酸的含量用离子色谱仪(美国, Dionex 1500)检测,色谱柱为 AS14 柱,淋洗液为 18 $mmol\cdot L^{-1}$ 的 KOH 溶液.

2　结果与讨论

2.1　不同体系对 DMP 的降解效率

氧化实验结果表明,酸性条件下不同氧化体系降解 DMP 的动力学均符合准一级反应,结果如表 1 所示. 结果表明, Ti(Ⅳ)/H_2O_2、O_3、O_3/H_2O_2、Ti(Ⅳ)/O_3 和 Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 降解 DMP 的表观速率常数分别为 6.02×10^{-6} s^{-1}、3.96×10^{-4} s^{-1}、9.54×10^{-4} s^{-1}、1.07×10^{-3} s^{-1}和 6.41×10^{-3} s^{-1}. Ti(Ⅳ)/H_2O_2 对 DMP 几乎无去除能力,而由于酸性条件下 O_3、O_3/H_2O_2 和Ti(Ⅳ)/O_3 体系无法有效产生羟基自由基,DMP 的降解主要以臭氧的直接氧化为主. 但对Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系而言,Ti(Ⅳ)能与 H_2O_2 络合产生黄色的络合物($Ti_2O_5^{2+}$),其能有效引发臭氧生成高活性的羟基自由基[18,22,23]. 由于臭氧、羟基自由基与 DMP 的反应速率常数相差较大[分别是 0.072 $L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$ 和 2.67×10^9 $L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$],故导致氧化效率的显著差异[24]. 体系总有碳(TOC)的结果也表明,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 对 DMP 具有更高的矿化率,如 60 min 后其对 TOC 去除率达到了 62.1%,而单独臭氧化体系 TOC 的去除率仅有 23.4%.

2.2　钛浓度对 DMP 矿化效果的影响

图 2 是在 H_2O_2 浓度为 10 $mg\cdot L^{-1}$ 时Ti(Ⅳ)离子浓度对 DMP 矿化效果的影响. 当Ti(Ⅳ)离子浓

表 1 不同氧化体系降解 DMP 的表观速率常数

Table 1 Apparent rate constants of DMP degradation by different oxidative systems

反应体系	Ti(Ⅳ)/H_2O_2	O_3	O_3/H_2O_2	Ti(Ⅳ)/O_3	Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2
表观速率常数/s^{-1}	6.02×10^{-6}	3.96×10^{-4}	9.54×10^{-4}	1.07×10^{-3}	6.41×10^{-3}
R^2 值	0.95	0.95	0.98	0.95	0.99

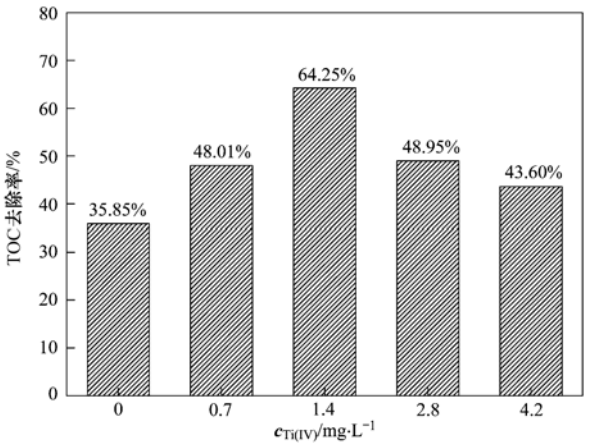


图 2 钛浓度对 DMP 的 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effect of Ti(Ⅳ) concentration on the TOC removal rate of DMP

度小于 1.4 mg·L^{-1}时,DMP 的 TOC 去除率随着 Ti(Ⅳ)离子浓度的增加而增加. 但当Ti(Ⅳ)离子浓度大于 1.4 mg·L^{-1}时,TOC 的去除率反而降低了,这是由于过高的 $Ti_2O_5^{2+}$ 浓度会淬灭一部分的羟基自由基,从而较低体系的氧化效率. 因此,以下实验 Ti(Ⅳ)离子浓度均定为 1.4 mg·L^{-1}.

2.3 H_2O_2 浓度对 DMP 矿化效果的影响

溶液中 H_2O_2 能保证自由基引发剂 $Ti_2O_5^{2+}$ 的形成,是一个重要的工艺参数,图 3 是 H_2O_2 浓度对 DMP 矿化效果的影响. 图 3 结果表明,当 H_2O_2 浓度为 10 mg·L^{-1}和 20 mg·L^{-1}时,体系的矿化程度相

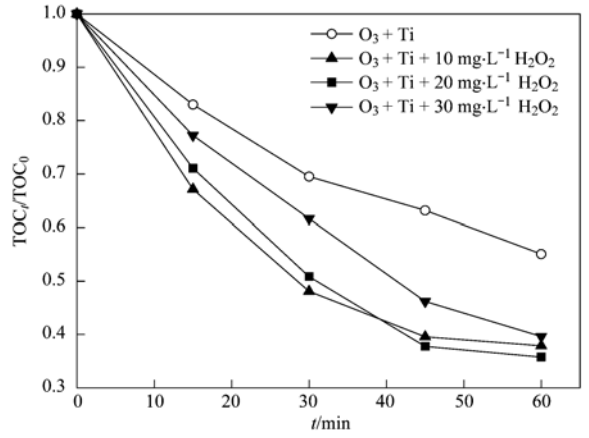


图 3 过氧化氢浓度对 DMP 溶液 TOC 去除率的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 concentration on the TOC removal rate of DMP

差不大. 当 H_2O_2 浓度进一步提高时体系的矿化效果反而下降,这可能是 H_2O_2 本身对自由基的猝灭作用所致. 这个结果与Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 降解乙酸的结果相似[19]. 然而,与降解乙酸的最佳 H_2O_2 浓度不同(120 mg·L^{-1}),降解 DMP 的最佳 H_2O_2 浓度只需要 10 mg·L^{-1},这可能与 DMP 臭氧化过程有 H_2O_2 形成有关.

2.4 不同体系的臭氧利用率

图 4 为相同条件下 O_3 和Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 中的臭氧利用率大小. 随着反应的延长,两个体系的臭氧利用率都有所下降,但整个实验过程 Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 均比单独臭氧化处理具有更高的臭氧利用率,如60 min 时 O_3 和Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 的臭氧利用率分别为 43.67% 和 50.18%. 该部分的实验结果表明,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系可以提升臭氧的利用率,在实际工程上有利于减小臭氧的装机容量.

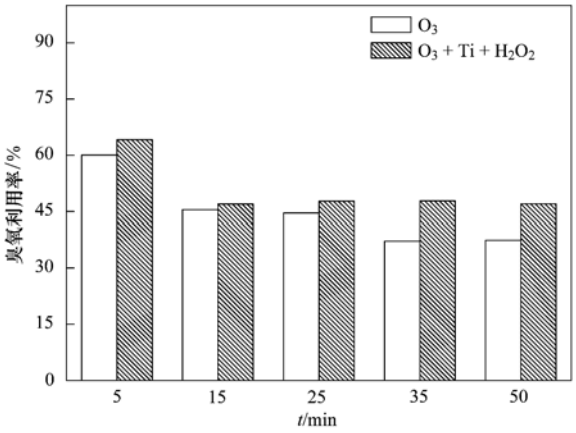


图 4 O_3 和Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 的臭氧利用率

Fig. 4 Ozone utilization efficiencies of O_3 and Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2

图 5 为不同臭氧投加量下两种体系的矿化率. 在相同臭氧投加量条件下,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 对 DMP 溶液的 TOC 去除率明显高于单独臭氧化体系. 综合图 4 和 5 的实验结果,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 氧化体系不但具有更好的臭氧利用率,而且也具有更高的氧化效能,实际应用前景非常突出.

2.5 Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 的机制

利用气质联用(GC/MS)解析了Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 过程中主要的中间产物,结果

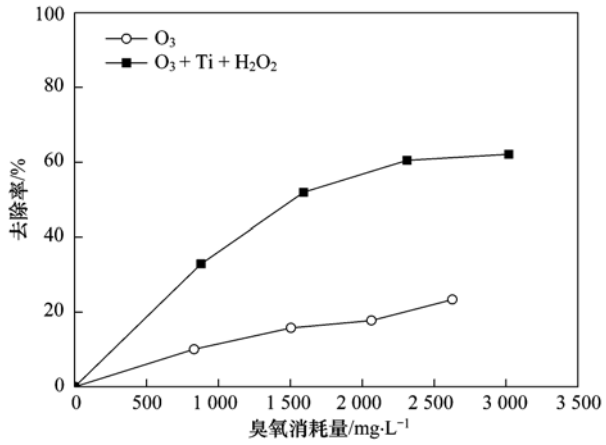


图 5　臭氧消耗量与 TOC 去除率的关系

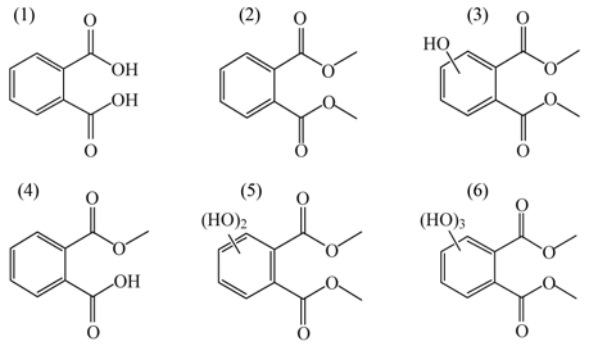
Fig. 5　Relationship between TOC removal rates and ozone dosage

如表 2. 另外,工作中也利用离子色谱(IC)法分析降解过程所产生的小分子有机酸,表明Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 降解 DMP 过程会有较多的小分子有机酸产生,如:甲酸、乙酸、草酸、酒石酸等.

表 2　GC/MS 分析检测的 DMP 降解过程的中间产物

Table 2　Intermediates in the degradation of DMP as analyzed by GC/MS

编号	保留时间/min	结构式	化学式	摩尔质量/g·mol^{-1}
1	9.22	(1)	$C_8H_6O_4$	166
2	11.22	(2)	$C_{10}H_{10}O_4$	194
3	11.92	(3)	$C_{10}H_{10}O_5$	210
4	12.36	(4)	$C_9H_8O_4$	180
5	13.17	(5)	$C_{10}H_{10}O_6$	226
6	15.02	(6)	$C_{10}H_{10}O_7$	242



课题组前期的研究结果可知,Ti(Ⅳ)与 H_2O_2 络合产生 $Ti_2O_5^{2+}$,该络合物可以有效地引发臭氧产生羟基自由基[19,20]. 由此可见,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 是羟基自由基和臭氧共同氧化的结果,也实现 DMP 更高的降解效率. 结合 GC/MS 和离子色谱的分析结果,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 的途径如图 6 所示. 在 DMP 的降解过程中,亲电的羟基自由基更容易进攻电子云密度较高的苯环,从而形成 p—π 共轭体系,从而形成了 DMP 的多种羟基化衍生物,这种降解途径在相关的高级氧化技术中也有报道[25~28]. 另外,羟基自由基也可进攻烷基链,生成邻苯二甲酸单甲酯和邻苯二甲酸. 这些主要的中间产物进一步被氧化成小分子有机物,进而矿化成 CO_2 和 H_2O.

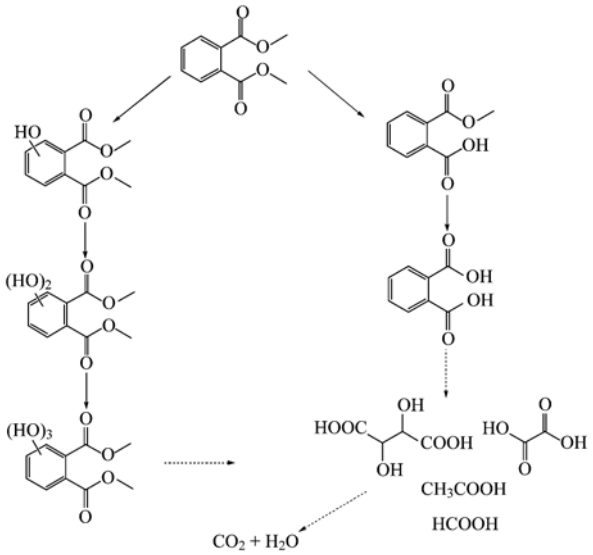


图 6　Ti(Ⅳ)催化臭氧化降解 DMP 的降解过程

Fig. 6　Degradation pathway of DMP by Ti(Ⅳ)-catalyzed O_3/H_2O_2

3　结论

(1)Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 的表观速率常数为 6.41×10^{-3} s^{-1},单独 O_3、O_3/H_2O_2 和 O_3/Ti(Ⅳ)对 DMP 的降解的表观速率常数分别为 3.96×10^{-4} s^{-1}、9.54×10^{-4} s^{-1} 和 1.07×10^{-3} s^{-1},Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系对 DMP 的降解速率明显快于其他 3 种体系,TOC 的分析结果也表明其具有更高的矿化率.

(2)与单独臭氧化相比,Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 过程中具有更高的臭氧利用率,单位质量臭氧的 TOC 去除率也更高,该结果对臭氧化水处理技术的实际应用意义非常突出.

(3)利用 GC/MS 和 IC 检测分析了Ti(Ⅳ)/O_3/H_2O_2 体系降解 DMP 的主要中间产物,提出了可能的降解途径.

参考文献:

[1] Oehlmann J, Oetken M, Schulte-Oehlmann U. A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption [J]. Environmental Research, 2008, **108**(2): 140-149.

[2] 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.

[3] Sundell J, Bornehag C G. Presences of phthalate esters in homes [J]. Epidemiology, 2006, **17**(6): S86.

[4] Boonyaroj V, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, *et al*. Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate[J]. Bioresource Technology, 2012, **113**: 174-180.

[5] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, *et al*. Katsoyiannis A. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China[J]. Chemosphere, 2007, **68**(9): 1751-1762.

[6] Kong S F, Ji Y Q, Liu L L, *et al*. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China[J]. Environmental Pollution, 2012, **170**: 161-168.

[7] Lottrup G, Andersson A M, Leffers H, *et al*. Possible impact of phthalates on infant reproductive health[J]. International Journal of Andrology, 2006, **29**(1): 172-180.

[8] Hoyer P B. Reproductive toxicology: current and future directions[J]. Biochemical Pharmacology, 2001, **62**(12): 1557-1564.

[9] Stapes C A, Peterson D R, Parkerton T F, *et al*. The environmental fate of phthalate esters: A literature review[J]. Chemosphere, 1997, **35**(4): 667-749.

[10] Hammad Khan M, Jung J Y. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase[J]. Chemosphere, 2008, **72**(4): 690-696.

[11] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46**(4): 639-669.

[12] Chen Y H, Shang N C, Hsieh D C. Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **157**(2-3): 260-268.

[13] Chen Y H, Hsieh D C, Shang N C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO_2/Al_2O_3 catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(3): 1017-1025.

[14] Huang R H, Yan H H, Li L S, *et al*. Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **106**(1-2): 264-271.

[15] 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.

[16] Wang J B, Zhou Y R, Zhu W P, *et al*. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(1): 502-507.

[17] Zhou Y R, ZhuW P, LiuF D, *et al*. Catalytic activity of Ru/Al_2O_3 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2007, **66**(1): 145-150.

[18] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, **29**(2): 135-145.

[19] 李文文, 刘朋朋, 张华, 等. Ti(Ⅳ)催化 H_2O_2/O_3 降解乙酸[J]. 化工学报, 2010, **61**(7): 1790-1795.

[20] Tong S P, Zhao S Q, Lan X F, *et al*. A kinetic model of Ti(Ⅳ)-catalyzed H_2O_2/O_3 process in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(12): 2087-2092.

[21] Birdsall C M, Jenkins A C, Spadinger E. Iodometric determination of ozone[J]. Analytical Chemistry, 1952, **24**(4): 662-664.

[22] Gracia R, Aragües J L, Ovelleiro J L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts[J]. Ozone: Science & Engineering, 1996, **18**(3): 195-208.

[23] Piera E, Calpe J C, Brillas E, *et al*. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $TiO_2/UVA/O_3$ and Fe(Ⅱ)/UVA/O_3 systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, **27**(3): 169-177.

[24] 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.

[25] Yuan B L, Li X Z, Graham N. Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO_2-UV-O_2 and TiO_2-UV-Fe(Ⅵ) systems[J]. Chemosphere, 2008, **72**(2): 197-204.

[26] Xu L J, Chu W, Graham N. A systematic study of the degradation of dimethyl phthalate using a high-frequency ultrasonic process[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, **20**(3): 892-899.

[27] Wu M H, Liu N, Xu G, *et al*. Kinetics and mechanisms studies on dimethyl phthalate degradation in aqueous solutions by pulse radiolysis and electron beam radiolysis[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, **80**(3): 420-425.

[28] Tay K S, Rahman N A, Abas M R B. Fenton degradation of dialkylphthalates: products and mechanism[J]. Environmental Chemistry Letters, 2011, **9**(4): 539-546.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 35 No. 8

Aug. 15, 2014

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM_{10}) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China ····· LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, *et al.* (2843)

Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou ····· CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)

Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou ····· DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, *et al.* (2857)

Atmospheric CO_2 Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China ····· LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, *et al.* (2864)

Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China ····· SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, *et al.* (2871)

Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin ····· ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, *et al.* (2878)

Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter ····· LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, *et al.* (2883)

Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency ····· SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, *et al.* (2890)

Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process ····· CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, *et al.* (2897)

Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management ····· BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, *et al.* (2903)

Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period ····· ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)

Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing ····· CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, *et al.* (2920)

Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain ····· LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, *et al.* (2928)

Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin ····· LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, *et al.* (2937)

Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China ····· ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, *et al.* (2944)

Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet ····· XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)

Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China ····· LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, *et al.* (2959)

Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China ····· CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, *et al.* (2967)

Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures ····· WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, *et al.* (2974)

Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(Ⅳ)-catalyzed O_3/H_2O_2 Under Acidic Conditions ····· GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, *et al.* (2980)

Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) in Water by Zero-Valent Iron ····· SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, *et al.* (2985)

Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution ····· FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2992)

Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor ····· BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, *et al.* (3002)

Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration ····· WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, *et al.* (3007)

Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies ····· ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, *et al.* (3012)

Atrazine Wastewater Treatment in a SPG Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor ····· LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, *et al.* (3018)

Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane ····· ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, *et al.* (3024)

Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling ····· CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, *et al.* (3031)

Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular ····· LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, *et al.* (3038)

Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB ····· LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)

Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application ····· CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, *et al.* (3052)

Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing ····· DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, *et al.* (3060)

Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China: Sources and Human Exposure and Health Risks ····· ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, *et al.* (3066)

Reponses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China ····· QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, *et al.* (3073)

Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil ····· LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, *et al.* (3083)

Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil ····· HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, *et al.* (3091)

Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil ····· YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)

Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N_2O Emission ····· CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yan (3102)

Contribution of Different Processes in Wetland Soil N_2O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China ····· SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, *et al.* (3110)

Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH_4 and N_2O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping ····· WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, *et al.* (3120)

Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China ····· YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, *et al.* (3128)

Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize ····· WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, *et al.* (3135)

Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of *Zenia insignis* Chun Seedlings ····· LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, *et al.* (3142)

Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice ····· LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, *et al.* (3149)

Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(Ⅵ) ····· WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, *et al.* (3155)

Promotion Effects of Vitamin B_{12} on the Degradation of 2,4,4′-Trichlorobiphenyl by *Nostoc* PD-2 ····· LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, *et al.* (3162)

Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain *Serratia* sp. ····· XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, *et al.* (3169)

Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake ····· WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, *et al.* (3175)

Cloning of Full-length cDNA of HMGR from *Gobiocypris rarus* and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol ····· DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, *et al.* (3183)

Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2 ····· HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, *et al.* (3192)

Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(Ⅱ) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon ····· LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, *et al.* (3198)

Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment ····· CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, *et al.* (3206)

Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD ····· LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, *et al.* (3212)

Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China ····· MA Lan, MAO Jian-su (3219)

Discussion on Reduction Potential of CH_4 Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak ····· WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, *et al.* (3225)

Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China ····· XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, *et al.* (3230)

《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）

2014 年 8 月 15 日　第 35 卷　第 8 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 35　No. 8　Aug. 15, 2014

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