

UV-H₂O₂ 氧化处理饮用水中 DMP 效果及其降解动力学

芮 敏, 高乃云, 徐 斌, 董秉直

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用 UV-H₂O₂ 联用工艺去除饮用水中内分泌干扰物邻苯二甲酸二甲酯(DMP). 研究表明单独的 UV 不能有效氧化去除 DMP; 而 UV-H₂O₂ 联用工艺对饮用水中 DMP 具有很好的去除效果. 在原水 DMP 浓度为 5.149 6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 左右、UV 光强 133.9 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、H₂O₂ 投加量 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和反应时间 60 min 条件下, DMP 的去除率可达到 91.96%. 同时, 在氧化过程中, 试验检测到比 DMP 极性更大的产物. 建立了 UV-H₂O₂ 联合工艺降解饮用水中 DMP 及其产物生成降解的动力学模型, 该模型可较好模拟 UV-H₂O₂ 联合工艺对 DMP 的氧化情况.

关键词: 饮用水; 邻苯二甲酸二甲酯; 高级氧化; 副产物

中图分类号: X 52

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2007)03-0366-06

Oxidation Performance and Kinetic Model of DMP in Drinking Water by Combination Process of UV-H₂O₂

RUI Min, GAO Naiyun, XU Bin, DONG Bingzhi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: This paper introduces the UV-H₂O₂ process for removal of dimethyl phthalate (DMP) in drinking water. According to the experimental results, the DMP can not be effectively removed by UV radiation alone, while quite good results can be achieved by UV-H₂O₂ process. With the initial concentration of DMP about 5.149 6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), its removal efficiency reached 91.96% under the condition that the intensity of UV radiation is 133.9 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, the dosage of H₂O₂ 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and reaction time 60 minutes. Meanwhile, a newly oxidation byproduct with stronger polarity than that of DMP can be detected before DMP peaks from HPLC during oxidation. A kinetic model related to DMP removal and byproducts is built to perfectly simulate DMP degradation in UV-H₂O₂ process.

Key words: drinking water; dimethyl phthalate; advanced oxidation; byproducts

邻苯二甲酸酯类物质(邻苯二甲酸的酯化物)为无色透明的油状液体. 在近 40 年内, 邻苯二甲酸酯

类是最基本的人工合成化合物^[1], 主要作为增塑剂应用于各种塑料制品中. 每年有成千上万吨塑料制

收稿日期: 2005-07-10

基金项目: 上海市科学技术委员会基础研究重点资助项目(05JC14059); 国家“八六三”高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130, 2004AA649410)

作者简介: 芮 敏(1981-), 男, 上海人, 工学硕士. E-mail: cnrw@163.com

品填埋,较多的邻苯二甲酸酯类物质通过土壤迁徙到地表水中^[2],居民常接触到含此类化合物的食品、被塑料包装直接污染的饮料和被污染的饮用水^[3]。据报道,在动物实验中,邻苯二甲酸酯类具有致突变性,致癌变性^[4],同时,邻苯二甲酸酯类是典型的内分泌干扰物(endocrine disruptor chemicals, EDCs),能导致人的多种疾病,包括男性生殖系统紊乱、睾丸癌、神经及内分泌系统的干扰和骨骼病。邻苯二甲酸酯类有机污染物在环境中的存在和动物脂肪内的生物积聚效应越来越受到关注^[2]。本文选用邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate (DMP), C₁₀H₁₀O₄, 相对分子质量为 194.19)作为目标研究物,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,广泛存在于自然界中^[5-6],被美国环保署和我国列入优先污染物黑名单。

目前,国内外越来越关注饮用水深度处理工艺对微量和痕量有机物的去除效果及影响,UV-H₂O₂ 作为深度处理饮用水氧化工艺的一种,其技术已趋于成熟,在国外已有工程应用实例,Froelich 等采用 UV-H₂O₂ 工艺处理地下水,经济评价表明,该技术优于空气吹脱和活性炭吸附^[7]。此深度处理工艺是否能够同时有效氧化邻苯二甲酸酯类内分泌干扰物(如 DMP)及其氧化途径十分有意义,而国内外对此鲜见报导。本文研究了 UV-H₂O₂ 联用氧化工艺对饮用水中 DMP 的降解效果与产物生成情况及其产物动力学模型,以期能为实际应用提供理论指导。

1 试验内容

1.1 试验设备

反应装置为自制不锈钢反应器,内部构造如图 1 所示,反应器内环形均匀布置紫外灯管 10 根,单根功率为 30 W,主波长为 253.7 nm,反应器体积为 140 L,搅拌速度为 100 r·min⁻¹。同时开启 10 根紫外灯管时,在反应器中心点近水面(图 1 中 A 点)处测得最大 UV 光强为 133.9 μW·cm⁻²。

1.2 试验方法

试验采用完全混合间歇式反应,在反应开始时一次性投加 H₂O₂,通过控制 UV 灯管的开关控制 UV 照射强度。分别进行单独 UV 氧化,UV-H₂O₂ 联用氧化 DMP。

1.2.1 试验配水和取样

为保证 DMP 浓度的稳定,实验采用人工配水。

将色谱纯的 DMP 溶于去离子水中配制成 102.991 9 μmol·L⁻¹ (20 mg·L⁻¹) 的母液,采用市政管网中的自来水稀释到试验所需浓度注入反应器中,经监测,所用自来水中 DMP 含量为每升纳克级,与试验配水浓度相比较小,可忽略。pH 值控制在 6.5~7.5 之间,试验期间水温为 7.5~9.0 °C。

1.2.2 DMP 分析方法

用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定 DMP 浓度;采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm×4.6 mm (内径));流动相为甲醇;分析时间 5 min,柱温 35 °C。实验所用 DMP 为色谱纯,纯度≥99%,结构式如图 2 所示。

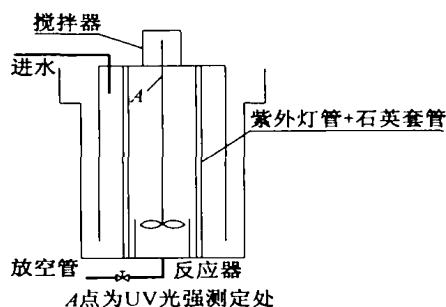


图 1 反应装置示意图

Fig.1 Flow chart of experiments

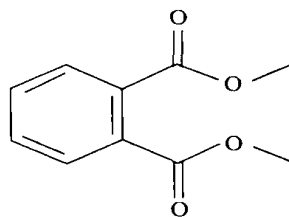


图 2 DMP 分子结构式

Fig.2 Molecular structure of DMP

2 实验结果与分析

2.1 单独 UV 光氧化 DMP

在反应器中心点近水面(图 1 中 A 点)处最大 UV 光强为 133.9 μW·cm⁻²,譬如,DMP 初始浓度分别约为 1.544 9, 3.089 8, 5.149 6 和 7.724 4 μmol·L⁻¹的条件下,DMP 的去除随 UV 光照射时间的变化如图 3 所示。

由图 3 可知,水中 DMP 浓度随着光照时间的增加变化非常缓慢。DMP 初始浓度为 5.602 8 μmol·L⁻¹ (1.088 mg·L⁻¹) 的条件下,90 min 后去除率仅有 10.84%,水中残留 DMP 浓度为

4.995 1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 随着初始浓度的增大, 相同时间处理水中 DMP 去除率降低. 从试验结果可以看出, 单独 UV 光照射对 DMP 去除效果较差.

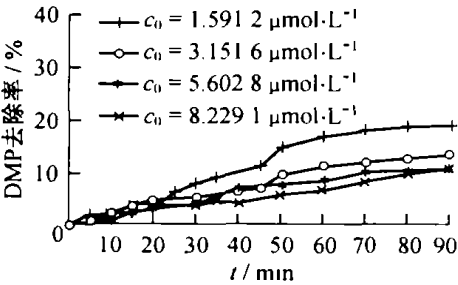


图 3 单独 UV 光去除 DMP 的效果

Fig.3 Degradation of DMP by UV radiation

2.2 UV-H₂O₂ 联用工艺去除 DMP

采用 UV-H₂O₂ 联合工艺, 能产生氧化性极强的羟基自由基·OH^[8], ·OH 自由基具有很高的氧化电极电位, 是水中已知氧化性能最强的氧化剂, 它基本能够无选择性地氧化所有水中溶解性有机物, 可以高效氧化常规水处理过程中难以去除的有机物分子.

2.2.1 UV-H₂O₂ 联用工艺去除 DMP 的效果

保持 DMP 初始浓度约为 5.149 6 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 在 UV 光照强度一定(A 点处 UV 光强为 133.9 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 投加不同量 H₂O₂ 条件下, 60 min 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 可知, 单独 UV 光降解 60 min 后 DMP 去除率仅为 8.54%, 投加 H₂O₂ 后的 UV-H₂O₂ 系统具有较强的氧化性能, 在 H₂O₂ 投加量分别为 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 60 min 后 DMP 去除率分别达到 43.52%, 55.79%,

84.71%, 91.96% 和 100.00%. 可见, 在同一光强下, 投加少量的 H₂O₂ 后去除效率迅速增加, 表明 UV-H₂O₂ 联用工艺具有较好的去除 DMP 效果. 单独的 UV 光对 DMP 的降解效果较差, 投加 H₂O₂ 后 UV-H₂O₂ 联用工艺效果很好, H₂O₂ 在联用工艺中起到催化氧化作用.

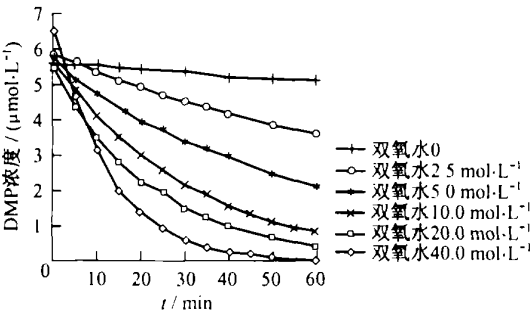


图 4 相同初始浓度和 UV 光强, 不同 H₂O₂ 投加量下, UV-H₂O₂ 工艺对 DMP 的去除效果随时间的变化

Fig.4 Variation of DMP concentration with contact time under different H₂O₂ dosages

2.2.2 UV-H₂O₂ 联用工艺去除 DMP 过程中产物分析

UV-H₂O₂ 联用工艺中, 在 DMP 初始浓度为 5.489 5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.066 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), UV 光强为 133.9 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, H₂O₂ 投加量为 20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 开始和反应 20 min 后水样的高效液相(HPLC)色谱图分别如图 5 所示. 由图 5 可见, 在 DMP 去除过程中, DMP 的色谱图在 DMP 峰前出现了一个比较明显的中间产物峰(1 号峰), 出峰时间 2.90 min 左右. 由于单独 UV 光照没出现产物峰, 且单独 UV 光氧化 DMP 效果有限, 可推断 1 号峰是由 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化产生的, 即·OH 自由基氧化 DMP 所产生. 关于该物质的结构, 将在以后工作中研究.

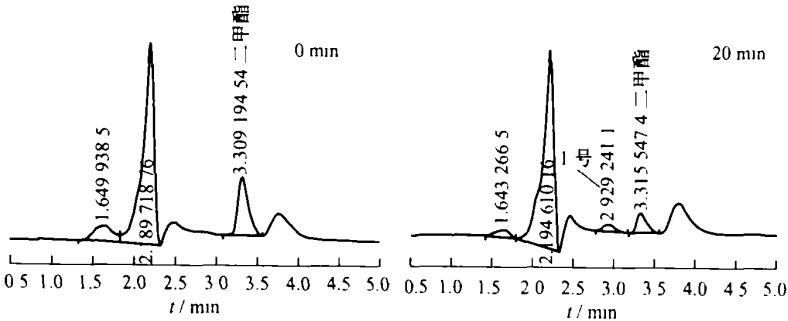


图 5 UV-H₂O₂ 联用工艺去除 DMP 过程水样 HPLC 色谱图

Fig.5 HPLC chromatograms of DMP in water during experiment of UV-H₂O₂ combination process

2.3 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 及其产物动力学研究

2.3.1 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 动力学初步分析

由图 4 可以看出,在 UV-H₂O₂ 工艺条件下,水中 DMP 的浓度随时间递减,其降解过程具有一定的规律性,降解总体趋势呈现拟一级反应的特征.同时,DMP 初始浓度 c_0 约为 $5.149\ 6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),UV 光强为 $133.9\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,H₂O₂ 投加量分别为 2.5,5.0,10.0,20.0,40.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,反应器中生成产物 ($t=2.90\ \text{min}$ 对应峰) 的浓度(以色谱峰面积表示)变化如图 6 所示.产物峰面积随着时间的延续而上升,升到某一点(设其时间为 t_m) 浓度达极大值,随后又随时间的延续而下降直至趋于零,其生成和降解动力学将在下面进行研究.

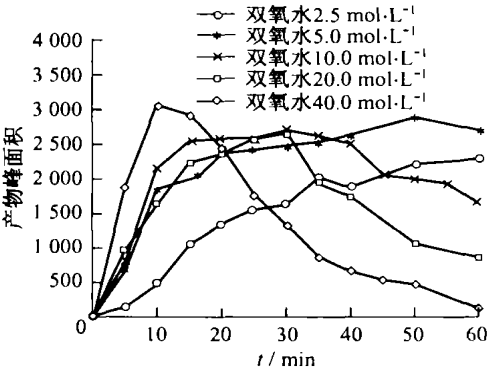


图 6 相同初始浓度 UV 光强,不同 H₂O₂ 投加量下,UV-H₂O₂ 工艺产物随时间的变化

Fig.6 Product concentration change in water under different H₂O₂ dosages

采用拟一级反应动力学方程式对 DMP 的降解进行分析,固定 UV 光强为 $133.9\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,H₂O₂ 初始投加量分别为 2.5,5.0,10.0,20.0,40.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 工况下 $\ln(c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}))$ 与时间 t 的关系曲线如图 7 所示.可以看出, $\ln(c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}))$ 与反应时间 t 呈直线关系,两者具有较好的相关性,UV-H₂O₂ 联用工艺对 DMP 的降解过程符合拟一级反应,不同双氧水投加量条件下反应速率常数 k_1 和拟一级反应的相关性如表 1 所列.考察 H₂O₂ 初始投加量与反应速率常数 k_1 的关系

$$k_1 = \alpha[\text{H}_2\text{O}_2]^\beta \tag{1}$$

式中: α 和 β 为系数常数; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 H₂O₂ 初始投加量.由表 2 列出的数据运用 Matlab 程序进行因次分

析,求式(1)中系数 α 和 β ,得 $\alpha=0.004\ 5$, $\beta=0.787\ 6$,相关系数 R^2 为 0.9890,将 α 和 β 代入式(1)中得

$$k_1 = 0.004\ 5[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.787\ 6} \tag{2}$$

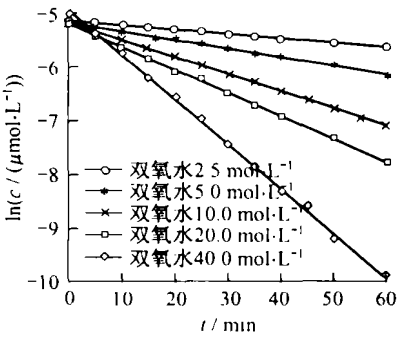


图 7 UV 光强为 $133.9\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,不同 H₂O₂ 初始投加量条件下 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 的 $\ln(c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}))$ 与 t 的关系

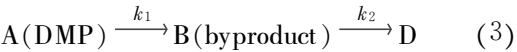
Fig.7 Relationship between $\ln(c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}))$ and t under different H₂O₂ dosages

表 1 不同 H₂O₂ 投加量下反应速率常数和相关系数
Tab.1 Reaction rate constant and related coefficients under different H₂O₂ dosages

$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.5	5.0	10	20	40
k_1/min^{-1}	0.007 5	0.016 3	0.032 1	0.042 4	0.082 6
R^2	0.991 1	0.997 7	0.999 8	0.998 2	0.998 2

2.3.2 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP 动力学模型的建立

考虑到 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化饮用水环境下的 DMP 及其产物的生成较为复杂,影响因素比较多,为了简化动力学模型作以下三点假设:① UV-H₂O₂ 联用氧化工艺中 DMP 的降解主要是·OH 自由基氧化作用,由于单独 UV 光氧化 DMP 效果有限,暂不考虑其氧化效果,动力学模型建立在单因素条件的变化下,试验中 UV 光强保持不变;② 氧化过程中产物有积聚的现象,并能明显监测,由于在 HPLC 图中同时出峰,假定其为一种物质,其浓度与所得峰面积成正比.③ DMP 在试验工况下的氧化认为是一级的连续反应,即有如下方式^[9]:



式(3)中反应速率方程依次为

$$r_1 = k_1 c_A, \quad r_2 = k_2 c_B \tag{4}$$

从而可知

$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -r_1 = -k_1 c_A \tag{5}$$

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (6)$$

$$r_D = \frac{dc_D}{dt} = r_2 = k_2 c_B \quad (7)$$

式(3)~(7)中:A 为 DMP;B 为氧化初级产物;D 为氧化后期产物; r_1 和 k_1 分别为 A 生成 B 的反应速率和反应速率常数; r_2 和 k_2 分别为 B 生成 D 的反应速率和反应速率常数; r_A , r_B 和 r_D 分别为 A、B 和 D 在反应体系中的浓度变化速率; c_A , c_B 和 c_D 分别表示为 A、B 和 D 在反应体系中的浓度.

由于试验反应开始时只有反应物 A(DMP),则将式(5),(6),(7)分别积分后可得动力学方程

$$c_A = c_{A0}e^{-k_1 t} \quad (8)$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (9)$$

$$c_C = c_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \quad (10)$$

根据第 2 条假设,B 浓度与所得峰面积成正比,则设 $c_B = HS$,代入式(9),可得下式:

$$HS = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (11)$$

式中: c_{A0} 为试验中 DMP 的初始浓度; S 为产物峰面积; H 为一常数,为产物浓度与出峰面积的比值.

根据图 6 中不同 H_2O_2 投加量条件下不同时间点产物峰面积 S 的数据,采用 MATLAB 软件中优化工具包中任意曲线拟合函数 `curvefit`,拟合计算式(11)中不同 H_2O_2 投加量工况条件下未知量 H 值和 k_2 值,所得结果和相关性如表 2 所列.由表 2 可以看出函数拟合的数据相关性较好.

表 2 不同 H_2O_2 投加量下反应速率常数和相关性
Tab.2 Reaction rate constant and related coefficients under different H_2O_2 dosages

$\rho_{H_2O_2}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	2.5	5.0	10	20	40
k_1/min^{-1}	0.007 5	0.016 3	0.032 1	0.042 4	0.082 6
$H/10^{-7}$	5.46	5.08	6.29	7.63	7.52
k_2/min^{-1}	0.017 2	0.033 9	0.047 0	0.054 1	0.100 4
R^2	0.976 9	0.962 0	0.964 5	0.930 6	0.977 7

前面设定 H 为一常数,表 2 中试验数据拟合结果也显示 H 值可粗略定为一常数值,可取拟合结果平均值 6.39×10^{-7} .同时, k_2 值随 H_2O_2 投加量的不同也存在一定规律性,通过表 2 所列数据,用式(1)拟合得到

$$k_2 = 0.011\ 2[H_2O_2]^{0.585\ 0} \quad (12)$$

其相关性 R^2 为 0.972 1.
将 H 值、式(2)和式(12)代入式(8)和式(9)中,得反应器在本试验条件下 DMP 降解和产物浓度变化动力学方程式分别为

$$c_A = c_{A0}e^{-0.004\ 5[H_2O_2]^{0.787\ 6} t} \quad (13)$$

$$S = \frac{7\ 035[H_2O_2]^{0.787\ 6} c_{A0}}{0.011\ 2[H_2O_2]^{0.585\ 0} - 0.004\ 5[H_2O_2]^{0.787\ 6}} \cdot (e^{-0.004\ 5[H_2O_2]^{0.787\ 6} t} - e^{-0.011\ 2[H_2O_2]^{0.585\ 0} t}) \quad (14)$$

2.3.3 UV- H_2O_2 联用工艺氧化 DMP 动力学模型
计算与验证

由图 6 可知,DMP 产物峰面积随着时间的延续而上升,升到时间 t_m 时浓度达极大值.由于在试验中离散地每隔一段时间监测其产物生成情况,从而只能获得时间 t_m 的大致范围,无法获得其精确时间点.通过所建立的动力学方程式,能预测产物浓度极大值的时间点,同时与实际监测范围相比较,可验证模型的准确性.

c_B 出现极大值时的条件为 $dc_B/dt=0$,再依式(6)可得 $k_1 c_A = k_2 c_B$,将式(2),(8),(9),(12)代入,整理得

$$t_m = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln\left[\frac{0.011\ 2[H_2O_2]^{0.585\ 0}}{0.004\ 5[H_2O_2]^{0.787\ 6}}\right]}{0.011\ 2[H_2O_2]^{0.585\ 0} - 0.004\ 5[H_2O_2]^{0.787\ 6}} \quad (15)$$

不同 H_2O_2 投加量条件下, t_m 计算理论值与实际测量所得范围如表 3 所列.从表 3 可看出, H_2O_2 投加量为 $2.5\ mg \cdot L^{-1}$ 条件下,试验值与理论计算都反映 DMP 在试验氧化时间 60 min 内生成的产物未达到浓度最大值,除了 H_2O_2 投加量为 $20\ mg \cdot L^{-1}$ 时理论与实际有略微偏差外,其他理论计算预测值均在试验值范围内.

表 3 模型理论计算 t_m 值和实际测量
所得范围的比较

Tab.3 Comparison between theoretical value of t_m and experimental value

$\rho_{H_2O_2}/(mg \cdot L^{-1})$	2.5	5.0	10.0	20.0	40.0
试验所得 t_m 范围/min	>60	40~50	25~35	25~35	5~15
理论计算 t_m/min	73.48	46.01	28.76	17.96	11.19

进行反应器中心点近水面处 UV 光强为 133.9

$\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, H_2O_2 初始投加量 $35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 新工况的试验,运用公式(13), (14) 计算试验条件下的理论DMP 残留浓度与产物浓度值,与试验值比较加以验证所推导的动力学模型公式,计算结果如图8所示.

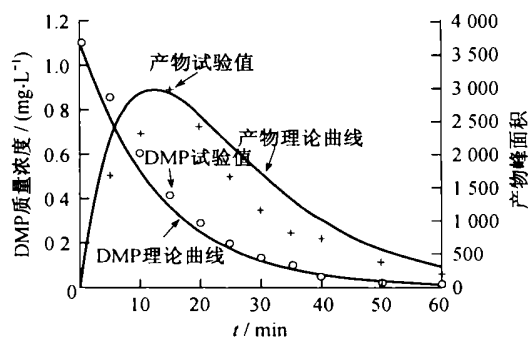


图8 模型理论计算值和试验值的比较
Fig.8 Comparison between theoretical value of calculation and experimental value

由图8可看出,根据公式计算的理论值和实验点基本吻合,标准误差 R^2 分别为0.992 9和0.948 9,这可以证明该动力学方程式的理论计算与实验结果基本一致.

3 结论

(1) 单独的UV 光照射不能有效氧化DMP,在反应器中心点近水面处UV 光强为 $133.9\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,90 min 后DMP 去除率仅为10.84%.

(2) UV-H₂O₂ 联用工艺对饮用水中DMP 具有良好的去除效果,在 原水 DMP 浓度为 $5.1496\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,UV 光强 $133.9\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, H_2O_2 投加量 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,反应60 min DMP 的去除率为91.96%,但在 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化DMP 的同时生成了在DMP 峰前出峰的产物,产物浓度随着反应时间的延长出现先增加后减少的规律.

(3) 采用UV-H₂O₂ 联用工艺降解饮用水中DMP 的过程符合拟一级反应动力学,同时随着反应时间的延长其产物浓度的变化呈现一定规律性.建立了UV-H₂O₂ 联合工艺降解饮用水中DMP 及其产物生成降解的动力学模型,该模型可较好模拟UV-H₂O₂ 联合工艺对DMP 的氧化情况.

参考文献:

[1] Fromme Hermann, K  chler Thomas, Otto Thomas, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. Water Research, 2002, 36: 1429.

[2] Jobling S, Reynolds T, White R, et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic [J]. Environment Health Perspect, 1995, 103: 582.

[3] Charles A Stales, Dennis R Peterson, Thomas F Parkerton, et al. The environmental fate of phthalate esters: a literature review [J]. Chemosphere, 1997, 35: 667.

[4] Khaliq M A, Alam M S, Srivastava S P. Implications of physico-chemical factors on the migration of phthalate esters from tubing commonly used for oral/nasal feeding [J]. Bulletin Environment Contamination Toxicol, 1992, 48: 572.

[5] Nicklas P. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden [J]. Water Research, 1996, 30 (5): 1115.

[6] Defoe D L, Holcombe G W, Hammermeister D E. Solubility and toxicity of eight phthalate esters to four aquatic organisms [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1990, 9 (4): 623.

[7] 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.

SUN Dezhi, YU Xiujuan, FENG Yujie. Advance oxidizing technology in the environmental project [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[8] Orlando M Alfano, Rodolfo J Brandi, Alberto E Cassano. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82: 209.

[9] 许越. 化学反应动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

XU Yue. Chemical reaction kinetics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

(编辑: 张 弘)