

臭氧联合工艺降解典型内分泌干扰物的研究

周海东^a, 张庆俊^b, 张倩倩^b, 周艳芬^b, 操婧婷^b, 王学连^b

(上海理工大学 a. 光电信息与计算机工程学院; b. 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以两种典型内分泌干扰物(EDCs)——壬基酚(NP)和17 α -乙炔基雌二醇(EE2)为目标物,运用GC/MS检测方法,对其在臭氧、臭氧/过氧化氢、臭氧/超声三种工艺中的去除特性进行了研究,并初步研究了臭氧降解的反应动力学。结果表明:联合工艺显著提高了目标物的去除效率,NP和EE2的去除率分别提高9.6%~17.7%和14.6%~23.4%。目标物去除率随臭氧投加量和pH值的增大而增大;随H₂O₂/O₃摩尔比的增加先增大后减小,摩尔比为0.6时,去除率均达到最大;超声强化了臭氧氧化效率,但超声(US)强度(60~240W)的变化对联合工艺去除目标物效果影响不明显。臭氧氧化两种目标物都遵循假一级反应动力学,碱性条件下的反应速率常数要大于酸性及加入叔丁醇条件下的反应速率常数。

关键词:壬基酚;17 α -乙炔基雌二醇;内分泌干扰物去除率;反应动力学

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2013)02-0005-05

Study on degradation of typical endocrine – disrupting chemicals by combined processes of ozone oxidation

ZHOU Haidong^a, ZHANG Qingjun^b, ZHANG Qianqian^b, ZHOU Yanfen^b,
CAO Jingting^b, WANG Xuelian^b

(a. School of Optical – Electrical and Computer Engineering; b. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The degradation characteristics of two typical target endocrine disrupting chemicals(EDCs), ie nonylphenol(NP) and 17 α -ethinylestradiol(EE2) were detected by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS). The paper investigated with the processes of ozone(O₃), ozone/hydrogen peroxide(O₃/H₂O₂), ozone/ultrasound(O₃/US) through batch experiment. Also, ozone reaction kinetics for the target compounds were preliminary studied. The results indicated that the removal rates of the target compounds were enhanced considerably with the two combined processes, they increased by 9.6%~17.7% for NP, and 14.6%~23.4% for EE2. Besides, the removal rates were enhanced with the ozone dose and pH value increase. when H₂O₂/O₃ molar ratios increased, the removal rates went up firstly and then declined, and the maximal removal rate was obtained at molar ratio 0.6. Ultrasound enhanced ozone oxidation efficiency, however, the variations of ultrasonic power in the selected range(60~240W) could not lead to distinct changes of the removal rate. The ozone oxidation of the target compounds conformed to the pseudo-first-order reaction kinetics, and the rate constant was higher under the alkaline condition than under the acidic one as well as tertiary butanol-adding condition.

Key words: nonylphenol; 17 α -ethinylestradiol; ECD sremoval rate; reaction kinetics

内分泌干扰物(EDCs)是指环境中存在的能干扰人类或动物内分泌系统并导致异常效应的物质。壬基酚(NP)属于烷基酚类EDCs,是一种重要的精细化工原料与中间体,主要用于生产表面活性剂、农药乳化剂及橡胶稳定剂等领域。NP具有持久性、生

物富集性与模拟雌激素的作用,一旦进入生物体内之后,就会对生物体正常的生殖和发育产生影响,可导致人类男性精子数量减少^[1-2]。人工合成的17 α -乙炔基雌二醇(EE2)是体内雌激素活性很强的类固醇激素类,广泛应用于治疗多种疾病和促进生物

收稿日期:2012-12-10; 修回日期:2012-12-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51279108);上海市教委科研创新项目(12YZ100);国家重点实验室专项基金课题(12K11ESPCT)

作者简介:周海东(1971-),男,安徽庐江人,博士后,副教授,主要研究方向为水环境修复与污水资源化。

生长,研究^[3-4]已证实 EE2 对野生动物和人类具有很强的雌激素效应。

大量的研究表明^[3,5]城市污水处理厂不能完全去除 NP、EE2 等 EDCs,其在出水中含量为 ng/L ~ μg/L 水平。周海东等^[6]研究发现对于 EE2,污水厂总平均去除率约为 79.6%,其中初级处理阶段的去除率为 52.5%,生物处理阶段的去除率为 57.4%。虽然 NP、EE2 等 EDCs 在水中含量很低,但研究^[7]表明,NP 可以通过食物链进入人体,在人体内积累,对人体造成伤害。目前,很多研究集中于 EDCs 的分布现状,在 EDCs 有效去除技术和工艺方面的研究很少,需要全面而深入的研究。

臭氧具有极强的氧化能力,在常见氧化剂中,臭氧的氧化能力是最强的。此外,反应后剩余的臭氧会分解成氧气,因此,臭氧是一种高效安全的氧化剂。与过氧化氢及超声的联合,更是强化了臭氧的氧化效果,减少了臭氧的用量,节约了成本。

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)可被用于同时测定不同环境介质中多种 EDCs 目标物,如酚类物、类固醇等。Zuo^[8]等报道认为在吡啶溶剂中,采用 BSTFA 进行衍生化反应结果良好。水中 NP 和 EE2 的测定还需对其进行分离富集,效果较好的方法是采用固相萃取(SPE)^[6]。

本文采用 GC/MS 检测方法分析 NP 和 EE2 其在水介质中的含量,分别运用臭氧及臭氧联合工艺,即臭氧/过氧化氢、臭氧/超声工艺,研究其去除特性;为进一步理解臭氧氧化性能,试验初步研究了臭氧降解的反应动力学。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

以壬基酚(标准品)和 17α-乙炔基雌二醇为目标物,标准品购买于 CNW-上海安谱科学仪器有限公司,各标准品的纯度在 98.5% 以上。甲醇、正己烷等试剂同样购买于 CNW-上海安谱科学仪器有限公司,实验溶剂均为 HPLC 或以上级,碳酸氢钠和其它试剂均为分析纯级或以上。所用的水均为超纯水,试验水样为超纯水配制的模拟水样,包括起稳定水样 pH 作用的磷酸盐缓冲液(PBS),二沉池出水取至上海市杨浦区东区污水处理厂,进行过滤预处理。

仪器:气相色谱-质谱联用仪(7890A/5975C),购自于美国 Agilent 公司。固相萃取装置(12 位),购买于美国 Supelco 公司。氮吹仪(24 位,HP-

5016SY),购自于上海济成分析仪器有限公司。便携式臭氧比色计(奥联 LT-0610),购买于广州奥联环保科技有限公司。

1.2 实验装置

实验装置如图所示。

(1) 反应器为自行设计的有机玻璃柱(上下封盖密封),有效容积为 10 L,直径为 120 mm,高 1160 mm。

(2) 布气管是与反应器配套安装的微孔曝气软管,长度为 800 mm,呈螺旋状平铺在反应器底部,管径为 15 mm,气孔数目 1000 个/m。

(3) 容积 1 L 的锥形瓶(带双孔塞)2 个作为吸收瓶,内盛硫酸亚铁溶液,以处理剩余臭氧尾气。

(4) 容积 50 L 的水箱 2 个,1 个存储进样水,1 个存储处理后的水。

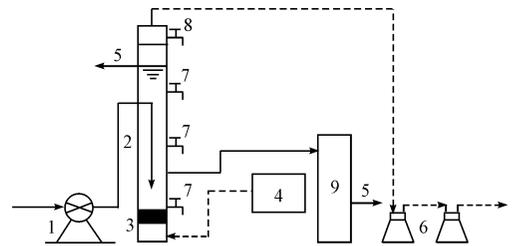


图 1 实验装置示意图

1.3 试验内容

(1) 除二沉池出水外,进样水均采用超纯水(电阻率 18.25 MΩ·cm)配制。

(2) 待配制好的溶液或超纯水达到所要求求后,(臭氧过氧化氢实验,水样需加入双氧水)使用蠕动泵加入到反应器中,臭氧发生器产生的臭氧由布气管均匀分布到反应器中,残余的臭氧由顶端进入 2 个盛有硫酸亚铁溶液的吸收瓶处理(吸收瓶置于通风橱中)。试验在室温下进行。(臭氧超声实验,需将水样置于超声发生器中反应)

(3) 按时取样,取样后立即用少量亚硫酸钠终止溶液里的氧化反应,先经过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,经固相萃取、氮吹脱、衍生化反应后进入 GC-MS 分析。

1.4 分析方法

水样中臭氧浓度用便携式臭氧比色计(奥联 LT-0610)测定。

色谱条件:HP-5MS 毛细管色谱柱(32 m × 250 μm × 0.25 μm);载气为高纯氮气(99.999%),载气流速为 1.0 mL/min;进样口温度为 260 °C;程序升

温:初始温度 100 ℃,以 15 ℃/min 上升至 265 ℃,保留 1 min,然后以 3 ℃/min 上升至 280 ℃,最后保留 1 min。

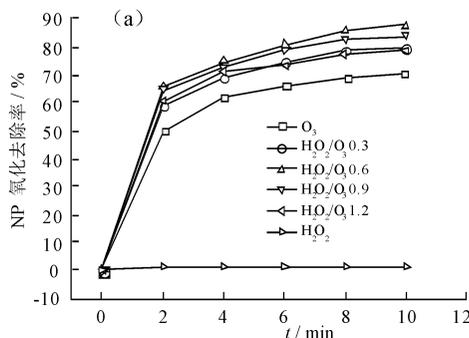
质谱条件:MSD 四极杆温度为 150 ℃,电子轰击(EI)离子源,电子能量 50 eV,离子源温度 230 ℃;溶剂延迟 3 min;定性分析采用全扫描模式(Full Scan),质量扫描范围(m/z)为 50 ~ 650;不分流进样,进样量为 1 μ L,定量分析采用选择离子流模式(SIM),以外标法定量。

1.5 质量保证与质量控制

三份 250 mL 的未知水样中(东区污水处理厂二沉池出水)分别加入 250 μ L,1.25 mL,2.5 mL 的 50 μ g/L 的 NP 和 EE2 混标液,表 1 为该水样加标回收率及相对标准偏差(RSD)的测定结果。结果表明 NP 的加标回收率在 82.8% ~ 100.9%,RSD 为 2.4% ~ 8.4%,EE2 的加标回收率在 90.6% ~ 96.8%,RSD 为 2.9% ~ 8.8%,对于浓度为 50 ~ 500 ng/L 浓度范围的 NP 和 EE2 样品,该加标回收率满足精密度和精确度要求。

表 1 水样的加标回收率 ng/L, %

EDCs	加标量	测定值	加标回收率	RSD
NP	50	41.4	82.8	8.4
	250	241.3	96.5	5.0
	500	504.5	100.9	2.4
EE2	50	45.3	90.6	6.8
	250	229.0	91.6	8.8
	500	484.0	96.8	2.9

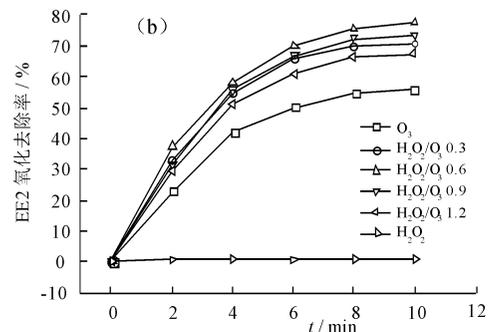


2 结果与讨论

2.1 反应条件的影响

单独 O_3 去除目标污染物结果发现,两种目标污染物去除率均随 O_3 投加量的增加而增大, O_3 投加量由 5 μ g/L 增加到 10 μ g/L 时,NP 和 EE2 去除率分别提高了 26.7% 和 31.3%,这与刘桂芳等^[9]报道的 O_3 投加量有所差别。pH 值会直接影响臭氧分解产生羟基自由基的浓度,同时 pH 值决定着溶液中的目标物的存在状态(分子态或离子态),从而影响着臭氧氧化的反应速率与效率^[10]。

2.1.1 过氧化氢/臭氧摩尔比对臭氧氧化效果的影响 O_3 和 H_2O_2 的总反应方程式为: $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2 \cdot OH + 3O_2$,由图 2 可知, H_2O_2 和 O_3 的理论摩尔比为 0.5。由图可以看出 NP 和 EE2 的去除率随 H_2O_2/O_3 摩尔比增大呈现出先增大后减小的趋势, H_2O_2/O_3 摩尔比为 0.3 时,NP 和 EE2 的去除率分别为 80.1% 和 70.5%,当 H_2O_2/O_3 摩尔比增大到 0.6 时,2 种目标物的去除率均达到最大,分别为 87.7% 和 77.4%,进一步增大 H_2O_2/O_3 摩尔比到 0.9 和 1.2 时,2 种目标物的去除率均有所下降,NP 的去除率分别为 83.9% 和 78.6%,EE2 的去除率分别为 73.4% 和 67.3%,实验结果与一些文献^[9]中得出的数值相近。当 H_2O_2 的投加量低于最佳摩尔比时, O_3 不能被有效的转化为 $\cdot OH$,但是 H_2O_2 的投加量也不是越高越好,因为 H_2O_2 本身也可以与 $\cdot OH$ 发生比较快的反应,从而捕获大量的自由基使之淬灭失活,对水中有机物的降解反而起到不利的影响。



pH = 7.2; [NP]₀ = 500 ng/L; [EE2]₀ = 500 ng/L; [O_3]₀ = 5 μ g/L; 磷酸盐缓冲液, [PBS]₀ = 1 mmol/L

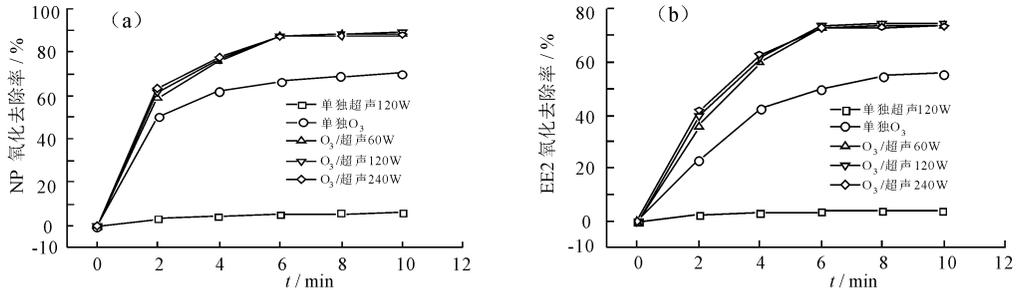
图 2 过氧化氢/臭氧摩尔比对目标物去除效率的影响

2.1.2 超声功率对臭氧氧化效果的影响 分别用 20 kHz 不同功率的超声处理含有臭氧的水样,由图 3 可以看出,超声对臭氧氧化去除 NP 和 EE2 的效果有着明显的影响。臭氧/超声联合氧化 6 min 时,

NP 和 EE2 的去除率分别可达到 87.3% 和 73.4%,比单独臭氧氧化的去除率分别提升了 20.9% 和 23.4%。此外,臭氧/超声联合氧化的去除率在 6 min 时就已趋于平缓,而臭氧单独氧化则为 10 min,

这主要是由于超声的机械作用能强化 O_3 的传质与分解,并产生更多具有活性的自由基^[11],从而提高了 NP 和 EE2 的去除效率。当超声的功率 60 W 上升至 240 W 时,反应进行到 6 min 后 NP 和 EE2 的去除率均变化不大,说明超声功率的改变对 NP 和

EE2 的去除影响不大。Neppolian^[12] 研究指出超声是用于产生空化泡的,利于 NP 和 EE2 分子的分解,而超声功率增大时,空化泡破裂时会携带一部分 O_3 分子逸出溶液,降低水中 O_3 的浓度,反而不利于 NP 和 EE2 的去除。



pH = 7.2; $[NP]_0 = 500 \text{ ng/L}$; $[EE2]_0 = 500 \text{ ng/L}$; $[O_3]_0 = 5 \text{ } \mu\text{g/L}$; 磷酸盐缓冲液, $[PBS]_0 = 1 \text{ mmol/L}$

图3 不同超声功率对目标物去除效率影响

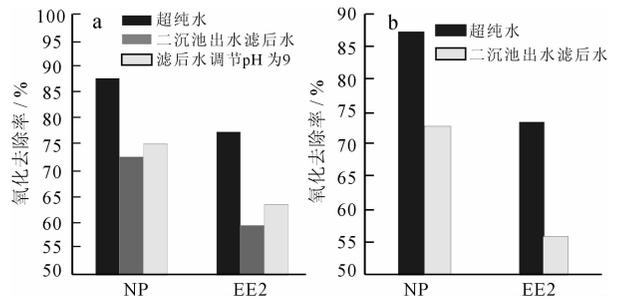
2.1.3 水质的影响 图4为在超纯水、二沉池出水滤后水(东区污水处理厂)及其调节 pH 值为 9 的不同水质条件下, O_3/H_2O_2 体系和 O_3/US 对 NP 和 EE2 的氧化去除情况,其中二沉池出水滤后水为经实验室过滤处理的出水,水质状况见表 2。

表2 水质参数 mg/L

水质参数	二沉池出水	二沉池出水滤后水
pH	7.43	7.14
SS	13.40	2.70
COD	43.00	16.00
NH_3-N	6.80	5.10
TN	11.90	6.40
TP	0.72	0.43

可以看出, O_3/H_2O_2 氧化 8 min 时,在超纯水中 NP 和 EE2 去除率分别为 87.7% 和 77.4%,而在东区污水处理厂二沉池出水滤后水中 NP 和 EE2 去除率则分别为 65.6% 和 50.9%,去除效率明显下降, O_3/US 体系对 NP 和 EE2 的氧化去除效率也分别下降了 4.7% 和 17.5%,这与一些相关文献^[13]报道的影响趋势相同。表明,臭氧联合工艺氧化会受到多种水质因素(如 COD 等)的影响。 O_3/H_2O_2 分解产生强氧化性的 $\cdot OH$,超声促使 O_3 分解生成强氧化性的 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 无选择性,与水中所有有机物都可发生快速氧化反应,从而降低了 2 种目标物的氧化去除效果。将二沉池出水滤后水的 pH 值调至 9,于颖慧^[14] 和刘桂芳^[9] 等报道指出随着 pH 值的提高,对目标物的去除效率也会提高。虽然 H_2O_2 催化臭氧氧化中 $\cdot OH$ 生成程度加强,但由于水中还有

其它有机物的存在,目标物与有机物之间的竞争氧化激烈,因此,用 O_3/H_2O_2 氧化调节 pH 滤后水的效果较超纯水仍有所下降。去除率分别降低了 20.5% 和 23.3%,较二沉池出水滤后水有所提高,去除率分别提高了 1.6% 和 3.2%。



pH = 7.2; $[NP]_0 = 500 \text{ ng/L}$; $[EE2]_0 = 500 \text{ ng/L}$; $[O_3]_0 = 5 \text{ } \mu\text{g/L}$; 磷酸盐缓冲液, $[PBS]_0 = 1 \text{ mmol/L}$

图4 不同水质对目标物去除效率影响

2.2 O_3 、 O_3/H_2O_2 、 O_3/US 降解目标物效果比较

表3为 O_3 、 O_3/H_2O_2 、 O_3/US 3种工艺对 NP 和 EE2 的去除效果比较,可知,当 O_3 单独作用时,两种目标物的去除效果并不理想, NP 和 EE2 的去除率分别为 70.3% 和 55.7%。当 O_3 分别与 H_2O_2 和 US 联合时, NP 的去除率分别提高到 80.8% 和 87.3%, EE2 的去除率分别增加到 69.8% 和 73.4%,并且 NP 的去除率始终大于 EE2 的去除率。选取的文献是在 O_3 投加量为 $31.8 \text{ } \mu\text{g/L}$,温度为 $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ 条件下进行的,与文献^[9]报道的数据相比较,要达到同样的去除效果,文献 O_3 投加量明显较大。这些差异与实验温度等实验条件及设备条件的不同密切相关。但从总体来看,与 H_2O_2 和 US 的联合,有助于提高

O₃ 对目标污染物的去除效率。

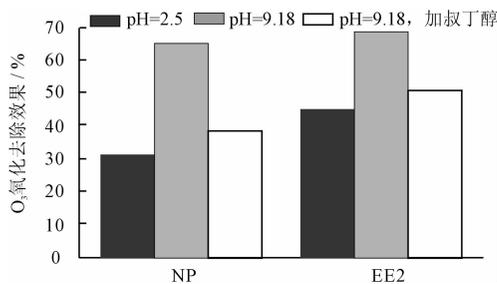
表 3 不同工艺降解效果比较 %

目标物	O ₃ 工艺 去除率	O ₃ /H ₂ O ₂ 工艺 去除率	O ₃ /US 工艺 去除率	O ₃ 工艺 (文献 ^[9]) 去除率
NP	70.3	87.7	88.7	60.2
EE2	55.7	77.4	74.6	55.9

2.3 O₃ 降解目标物动力学研究

臭氧可以和化合物直接反应,或者可先形成羟基自由基(·OH)后,再和化合物反应,这两种不同的反应途径可以形成不同的氧化产物,而且这两种反应方式受不同类型的反应动力学控制。为了确定是何种途径,分别考察不同 pH 条件及加入羟基自由基抑制剂后 O₃ 降解目标物的效果。

2.3.1 溶液 pH 和羟基自由基(·OH)对臭氧氧化效果影响 在蒸馏水试验中,臭氧自身的分解与氧化能力有很大的联系。在酸性条件下,臭氧分解较慢,主要以分子形式氧化目标物。而在碱性条件下,臭氧在 OH⁻ 离子的催化作用下生成自由基,羟基自由基氧化目标物没有选择性。由图 5 可以看出,在酸性条件下,臭氧氧化去除目标物的效率较低,pH 由 2.5 调至 9.18 时,EE2 和 NP 的去除效率分别提高了 34% 和 23%,效率提高较为显著。叔丁醇与·OH 的反应速率常数为 $k = 5 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \text{s}^{-1}$, 是有效的·OH 抑制剂,加入抑制剂后,去除效率有所下降。可见,臭氧分子对两种目标物有一定的去除效率,·OH 和臭氧分子相互协调氧化。有关文献报道相似^[13-14],也有文献报道^[9],·OH 的氧化效率要远高于臭氧分子的氧化效率。

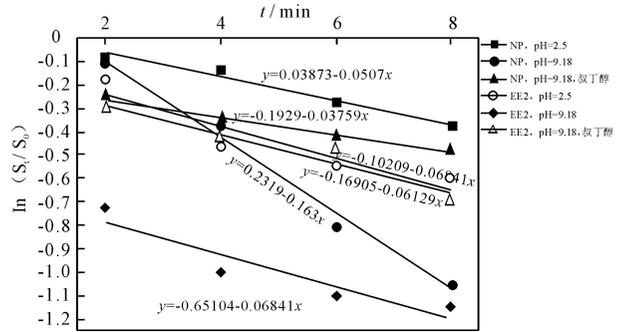


T = 30 ± 0.5 °C; [NP]₀ = 5 μg/L;
[EE2]₀ = 5 μg/L; [O₃]₀ = 10 μg/L

图 5 pH 和叔丁醇对目标物降解效果的影响

2.3.2 臭氧降解两种目标物表观反应速率常数 实验研究了在 3 种不同条件下臭氧降解两种目标物的假表观速率常数 k , 同时将实验数据分别与 0 级、1 级和 2 级反应拟合,结果发现,与 1 级反应的拟

合度最好,其中 S_t 代表目标物在反应过程中某一时间的瞬时浓度, S_0 代表目标物的初始浓度。由图 6 可知,臭氧氧化两种目标物都遵循假一级反应动力学,碱性条件下的反应速率常数要大于酸性及加入叔丁醇条件下的反应速率常数,主要是由于 pH 的增加促进了臭氧的分解和·OH 的引发,进而促进了水中目标物的降解。



T = 30 ± 0.5 °C; [NP]₀ = 5 μg/L;
[EE2]₀ = 5 μg/L; [O₃]₀ = 10 μg/L

图 6 不同实验条件下臭氧降解目标物的 ln(S_t/S₀) - t 图

3 结 语

臭氧与过氧化氢、超声的联合处理工艺明显提高了目标污染物的去除效率。

臭氧投加量、pH 值、过氧化氢/臭氧摩尔比、超声功率对臭氧氧化去除效果都有一定的影响。目标污染物的去除率均随 O₃ 投加量的增加而增大,随 pH 值的增加而增大;H₂O₂/O₃ 摩尔比为 0.6 时,去除率均达到最大;超声可显著提高臭氧氧化去除 NP 和 EE2 的效率,但在试验采取的超声功率 60 ~ 240 W 范围内,超声功率的改变对 NP 和 EE2 的去除效率影响不明显。

羟基自由基和臭氧分子相互协调降解目标物,碱性条件下的反应速率常数要大于酸性及加入叔丁醇条件下的反应速率常数,主要是由于 pH 的增加促进了臭氧的分解和·OH 的引发。

参考文献:

[1] 余增丽,张立实,吴德生. 三种环境内分泌干扰物对前列腺癌细胞 PC3 增殖的影响[J]. 环境与职业医学, 2002,19(6):344-347.
[2] Lee B C, Kamata M, Akatsuka Y, et al. Effect of chlorine on the decrease of chemicals[J]. Water Research, 2004, 38:733-739.

大时,冰块前缘最大压差的数值与范围增大,且压强恢复速度变慢,文丘里压强也增大;

(2)对于前缘圆形断面冰块而言,冰厚、流速增大时,冰块底面的最大压差和文丘里压强均随之增大,且达到最大压强后迅速恢复到文丘里压强;

(3)前缘圆形断面冰块比起前缘矩形断面冰块有着较弱的前缘分流效应和几乎一样的文丘里效应。

参考文献:

- [1] 王军. 冰盖前缘处冰块稳定性分析[J]. 人民黄河, 1997,19(1):9-12.
- [2] 赵新,练继建,黄焱. 基于真冰模型试验的冰盖稳定性研究[J]. 水利水电技术, 2011,42(10):132-136.
- [3] Coutermarsh B, McGilvary W R. Pressure distribution of an underturning ice floe [C] // Proc. 6th Workshop on River Ice, 1991:143-163.
- [4] Coutermarsh B, McGilvary W R. Static analysis of floating ice block stability [J]. Journal of Hydraulic Research, 1993,31(2):147-160.
- [5] Coutermarsh B, McGilvary W R. Analyzing the stability of floating ice floes [R]. CRREL Report,1994.
- [6] Kawai T, Hara F, Masaki S, et al. Experimental study on the process of ice jam development [C] // Proc. 9th Workshop on River Ice, CGU-HS CRIPE, Lethbridge, Alberta, Canada, 1997:245-256.
- [7] Dow Ambtman Karen Elizabeth. Analysis of the Stability of Floating Ice Blocks [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2011,137(4):412-422.
- [8] Dow Ambtman K E. Experimental investigation of ice floe stability [D]. University of Alberta Libraries, Edmonton, AB, Canada,2009.
- [9] 王福军. 计算流体力学分析——CFD软件原理与应用 [M]. 北京:清华大学出版社,2004.
- [3] Kashiwada S, Ishikawa H, Miyamoto N, et al. Fish test for endocrine - disruption and estimation of water quality of Japanese rivers [J]. Water Research, 2002,36(8):2161-2166.
- [4] Kim K B, Seo K W, Kim Y J, et al. Estrogenic effects of phenolic compounds on glucose - 6 - phosphate dehydrogenase in MCF - 7 cells and uterine glutathione peroxidase in rats [J]. Chemosphere, 2003,50(9):1167-1173.
- [5] Krupcik J. Determination of ECD relative response factors for HRGC quantitative trace analysis of PCBs [J]. Fuel Energy Abstracts, 1998,39(1):13.
- [6] 周海东. 城市污水中微量有机污染物的分布与迁移研究 [R]. 北京:清华大学环境系,2008.
- [7] 袁理,曾光明,张长,等. 痕量壬基酚及相关化合物的样品预处理和测定 [J]. 环境污染与防治, 2004,26(6):475-478.
- [8] Zuo Y, Zhang K. Suitability of N,O - bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide as derivatization reagent for the determination of the estrogens estrone and 17 [alpha] - ethinylestradiol by gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005,1095(1-2):201-202.
- [9] 刘桂芳,马军,秦庆东,等. 水中典型内分泌干扰物的臭氧氧化研究 [J]. 环境科学, 2007,28(7):1466-1471.
- [10] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water - I: dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983,17(2):85-194.
- [11] Weavers L K, Ling F H, Hoffmann M R. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis [J]. Environmental Science and Technology, 1998,32(18):2727-2733.
- [12] Neppolian B, Jung H, Choi H, et al. Sonolytic degradation of methyl tert - butyl ether: The role of coupled fenton process and persulphate ion [J]. Water Research, 2002,36(19):4699-4708.
- [13] 高乃云,张可佳. 超声联合臭氧在水处理中的反应机理及应用 [J]. 净水技术, 2008,27(3):1-4.
- [14] 于颖慧. O₃/H₂O₂ 对水中内分泌干扰物质的去除及机理探讨 [D]. 哈尔滨:黑龙江大学,2002.

(上接第9页)