

doi : 10. 3969/j. issn. 1005 - 3026. 2016. 06. 025

紫外激活过硫酸钠降解环境雌激素 17β - 雌二醇分析

郭洪光^{1,2}, 刘 杨², 张永丽²

(1. 四川大学 制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065 ; 2. 四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

摘 要 : 针对自然水体中引起广泛关注的环境雌激素问题 , 采用低压汞灯激活过硫酸钠(PS) 方法构建 UV/PS 复合体系 , 降解水中残留的典型环境雌激素 17β - 雌二醇(E2) . 实验考察了在 UV/PS 体系下溶液初始 pH 值、过硫酸钠的初始浓度、常见阴离子(Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-) 等环境因素对 E2 降解的影响 , 并对反应动力学机理进行了阐述 . 结果表明 : UV/PS 体系降解 E2 遵循拟一级动力学反应模型 ; 反应最佳 pH 值为 7.0 , 增加过硫酸钠投量 , 可促进 E2 的降解 , 环境阴离子可促进 E2 的降解 , 体系中降解 E2 的主要自由基为 $\cdot\text{SO}_4^-$. 研究为 UV/PS 高级氧化体系降解环境雌激素方面提供了理论依据 .

关 键 词 : UV ; 硫酸根自由基 ; 17β - 雌二醇 ; 影响因素 ; 机理

中图分类号 : X 131.2 文献标志码 : A 文章编号 : 1005 - 3026(2016)06 - 0880 - 06

Analysis on the Degradation of Environmental Estrogen 17β-estradiol by Ultraviolet(UV) Light-activated Sodium Persulfate

GUO Hong-guang^{1,2} , LIU Yang² , ZHANG Yong-li²

(1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture , Sichuan University , Chengdu 610065 , China ; 2. College of Architecture and Environment , Sichuan University , Chengdu 610065 , China. Corresponding author : GUO Hong-guang , E-mail : guohgscu@126. com)

Abstract : The problem of environmental estrogens caused wide spread concern in natural water , using low pressure mercury lamps activated sodium persulfate (PS) composite system to degrade 17β-estradiol (E2) of residual in the water which is a typical environmental estrogens. The effect of different initial pH , sodium persulfate concentration , common anions(Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-) on degradation of E2 and the mechanism of reaction kinetics were investigated. The results showed that the degradation of E2 by UV/PS system follows pseudo-first-order kinetic model and the optimum pH is 7.0 , the removal of E2 increases with adding the sodium persulfate concentration , the environmental anion may promote the degradation of E2. It is demonstrated that the principal free radical is $\cdot\text{SO}_4^-$ in the system. This study provides a strong theoretical basis for UV/PS advanced oxidation degradation of environmental estrogen.

Key words : ultraviolet ; sulfate radical ; 17β-estradiol ; impact factors ; mechanism

环境雌激素具有雌激素活性 , 可模拟内源性雌激素的生理、生化作用 , 具有拮抗雄激素的效应 , 是破坏机体稳定性和调控作用的化学物质^[1]. 近年来的研究表明该类物质广泛存在于自然水体环境中 , 17β - 雌二醇(E2) 作为一种重要的天然甾体类环境雌激素 , 具有强烈的雌激素效应 , 可引起人体和动物内分泌系统紊乱 , 长期在体内积累会产生畸变、癌变和致突变等基因毒性^[2]. 而已有研究表明传统的水处理工艺对于 17β - 雌二醇的去除率较低^[3] , 亟需针对该种典

收稿日期 : 2015 - 09 - 18
基金项目 : 国家自然科学基金资助项目(51508354) ; 四川省环保科技计划项目(2013HB08) ; 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2082604184026) ; 中央高校博士后经费资助项目(0030807602026) .
作者简介 : 郭洪光(1986 -) , 男 , 黑龙江嫩江人 , 四川大学讲师 , 博士 ; 张永丽(1958 -) , 女 , 四川眉山人 , 四川大学教授 , 博士生导师 .

型环境雌激素开发新型、高效的水处理工艺。

近年来,基于 UV 激活过硫酸盐的新型高级氧化工艺受到广泛关注.其相比于其他激活工艺(热活化、金属活化、臭氧活化、超声活化等)具有激活效率高、副产物少、反应条件温和等优点,可生成具有高活性的强氧化性自由基·SO₄⁻(E₀ = 2.6 V).目前,大量实验研究数据表明,·SO₄⁻对于降解水体中难降解有机物具有较好的去除效果^[4-5].

本文通过采用紫外光激活过硫酸钠工艺,构建 UV/PS 复合体系,降解环境雌激素 17β - 雌二醇(E2),考察了该体系的反应动力学;探究了过硫酸钠投加量、pH 值、环境阴离子等因素对反应体系的影响;并通过投加不同的自由基捕获剂,分析体系中主要存在的活性自由基,以期为去除水环境中的典型雌激素提供理论依据和工程参考。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

17β - 雌二醇(标准品,≥99%)及甲醇(色谱纯,≥99%)均购买自 Sigma-Aldrich 化学试剂有限公司(美国).磷酸(色谱纯,≥99%)、过硫酸钠(分析纯)均购买自国药集团化学试剂有限公司.其他化学试剂均为分析纯,购自成都科龙化学试剂有限公司,使用时未经进一步纯化.实验用水为超纯水,采用 Milli-Q(18 MΩ,美国)制备.低压汞灯购自 Philips 公司(Holland,TUV15 W).pH 测定采用上海雷磁 pH 计(PHB-4).

E2 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LC-10AT)进行定量分析测定,色谱柱为 Diamonsil C18(5 μm,150×4.6 mm)反相色谱柱.液相色谱测定条件:甲醇与 0.1% 磷酸缓冲液混合液作为流动相,体积比为 80:20,等梯度洗脱,柱温设定为 30℃,流速为 1.0 mL/min;紫外检测波长为 280 nm,单次进样量 20 μL,洗脱保留时间 6 min.

1.2 实验方法

取一定量的 E2 母液于反应器中,用超纯水稀释至 2 mg/L,用 0.1 mol/L 高氯酸溶液或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节反应液初始 pH 值到固定值,加入一定量的过硫酸钠母液(0.008 4 mol/L)将反应器移至低压汞灯灯下,并同时开始计时(低压汞灯事先预热 30 min).控制反应温度为(25±1)℃,温度控制由反应器中的冷凝回流系统完成.在固定时间节点上定时取样,并立即加入甲醇作为反应终止剂,取样后冷藏

保存,并在 12 h 内完成定量分析。

定量分析中,E2 在 UV/PS 体系中的去除率由式(1)求得:

$$\text{E2 去除率} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 c_0 表示该体系中 E2 的初始浓度; c_t 表示在 t (min)时刻 E2 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应动力学模型

在过硫酸钠与目标物 E2 的初始浓度比为 1:10(E2 的初始浓度为 7.34 μmol/L),初始 pH = 7.0,温度为 25℃的条件下,对 E2 在单独 UV 体系、日光/PS 体系、UV/PS 中的降解情况进行对比研究.采用拟一级动力学反应拟合在不同 pH 值条件下 E2 随反应时间的降解情况,实验结果如图 1 所示。

根据拟一级动力学反应的定义,E2 的拟一级动力学反应的降解反应模型为

$$-\ln(c_t/c_0) = K_{\text{app}}t \quad (2)$$

其中 K_{app} 表示拟一级动力学反应速率常数,代表该体系中所有的氧化剂(如硫酸根自由基、羟基自由基等)对 E2 的降解速率; t 表示反应时间。

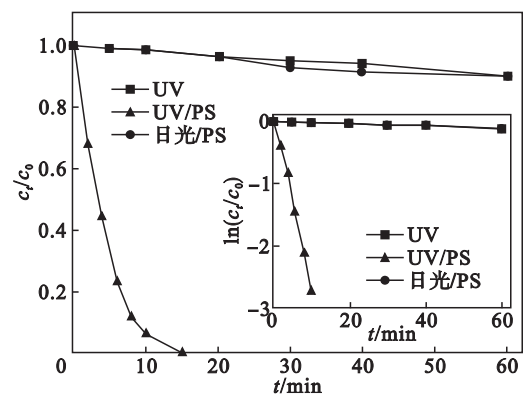
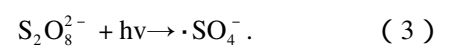


图 1 光照体系对 E2 降解的影响

Fig. 1 Impact of light system on degradation of E2

实验结果表明,在 UV/PS 体系中 $-\ln(c_t/c_0)$ 与时间 t 呈较好的线性关系,相关系数 R^2 均大于 0.98.由图 1 可知:在单独 UV 体系和日光/PS 体系中,60 min 后,E2 的去除率仅分别为 10.2% 和 10.4%.而在 UV/PS 体系中,15 min 后 E2 被完全降解.这是由于在紫外光条件下,过硫酸钠可大量生成·SO₄⁻:



大量的·SO₄⁻迅速将 E2 降解去除,而过硫酸盐在没有紫外光外加激活的情况下,·SO₄⁻的生成

量很少 ,所以在日光/PS 体系以及单独 PS 体系中 ,E2 的降解速率很低.

2.2 过硫酸钠投加量对 E2 降解的影响

E2 的初始质量浓度固定为 2 mg/L (7.34 μmol/L),初始 pH 值为 7.0 ,反应温度为 25 ± 1 ℃ ,探究不同的过硫酸钠投加量对 E2 降解的影响. 分别在 $c(\text{E2}):c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 为 1:5 , 1:10 ,1:20 ,1:35 四种不同条件下进行实验. 如图 2 所示 随着过硫酸钠投加量的增加 ,E2 的降解速率明显加快. 由式 (3)可知 随着溶液中过硫酸钠浓度的增加 ,生成的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 逐渐增加 ,使得反应体系的氧化效应增强 ,从而提高了降解速率.

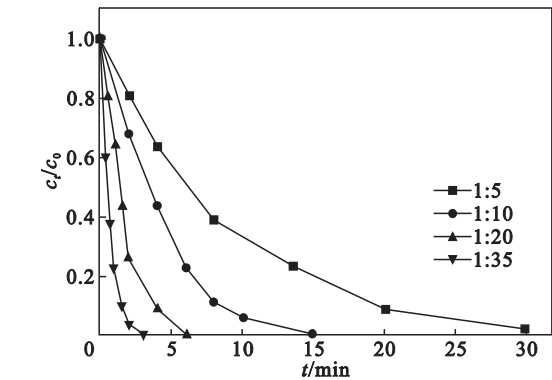


图 2 过硫酸钠浓度对 E2 降解的影响(pH = 7.0)
Fig. 2 Effect of sodium persulfate concentration on degradation of E2 (pH = 7.0)

采用拟一级动力学反应拟合不同过硫酸钠投加量下 E2 浓度随时间的变化规律 ,如表 1 所示. 在同一条件下 ,随着过硫酸钠投加量的增加 ,E2

表 1 不同初始 pH 值及不同 $\alpha(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 下拟一级动力学模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetic model under different concentrations of sodium persulfate and different initial pHs

pH 值	$\alpha(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$	K_{app} min ⁻¹	半衰期 $T_{1/2}$ min	R^2
3.0	1:5	0.06	11.55	0.992
7.0	1:5	0.13	5.33	0.996
10.0	1:5	0.02	34.66	0.998
3.0	1:10	0.16	4.33	0.990
7.0	1:10	0.28	2.48	0.990
10.0	1:10	0.13	5.33	0.994
3.0	1:20	0.32	2.17	0.997
7.0	1:20	0.63	10.10	0.988
10.0	1:20	0.54	1.28	0.988
3.0	1:35	0.61	1.14	0.991
7.0	1:35	1.58	0.44	0.997
10.0	1:35	0.68	1.02	0.996

降解速率逐渐增加 ,并呈现出了较好的线性相关性. 这一实验结果与 Yu 等^[6]在研究 UV/PS 体系降解 C. I. Reactive Black5 的结果相同.

2.3 溶液初始 pH 值对 E2 降解的影响

为考察 pH 值对 UV/PS 工艺降解 E2 影响 ,分别调节反应溶液 pH 值为 3.0 ,7.0 ,10.0 (E2 初始浓度为 7.34 μmol/L , $\alpha(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 等于 1:5 ,1:10 ,1:20 以及 1:35) ,实验结果如图 3 与表 2 所示.

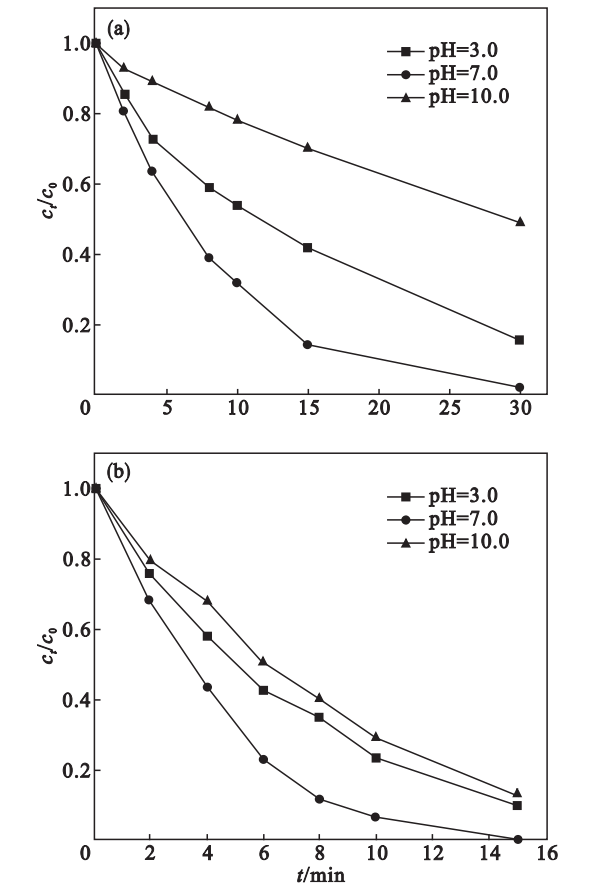
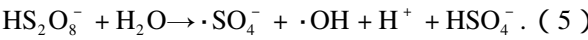
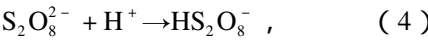


图 3 初始 pH 值对紫外激活过硫酸钠降解 E2 的影响
Fig. 3 Effect of different initial pHs on degradation of E2 by UV-activated sodium persulfate
(a)— $\alpha(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 1:5$;
(b)— $\alpha(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 1:10$.

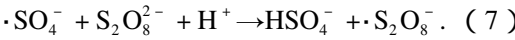
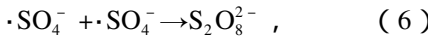
由图 3 可知 ,在四种不同 $c(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 条件下 ,当 pH = 7.0 时 ,E2 的降解速率最快 ,而在酸性和碱性条件下 ,E2 的降解被抑制. 在 $\alpha(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 等于 1:5 的实验中 ,反应 30 min 后 ,E2 的去除率在初始 pH = 3.0 ,7.0 以及 10.0 条件下 ,分别为 43.5% ,84.3% 及 97.6% . 由表 1 可知 ,在四种 $c(\text{E2}): \alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 条件下 ,仅当 pH = 7.0 时 ,拟一级动力学速率常数 K_{app} 值最大. 所以 ,在紫外激活过硫酸钠降解 E2 的反应中 ,溶液越接近中性 ,E2 的降

解效果越好,这与比较研究 UV/PS 与 UV/H₂O₂ 体系降解布洛芬的研究结果一致,该研究发现在 pH = 7.0 时,溶液中主要存在的是·SO₄⁻[7]。

在强酸性条件下,由于溶液中存在大量的 H⁺,紫外激活过硫酸钠生成·SO₄⁻ 的反应得到催化:

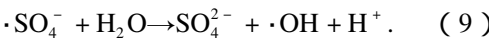
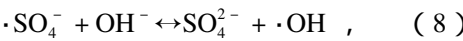


上述反应使得反应体系中·SO₄⁻ 的量增加,但是由表 1 可知:在酸性条件下,E2 的降解并未加快,反而拟一级反应速率常数低于中性条件下。这是由于产生的·SO₄⁻ 发生下列反应,生成了氧化性能更弱的自由基:



在酸性条件下,生成了·S₂O₈⁻ 等氧化性较弱的自由基,使得体系中的·SO₄⁻ 量减少,导致 E2 的降解速率降低。因此,酸性条件下 E2 的降解速率低于溶液接近中性时。同样的情况也出现在热激活过硫酸盐降解敌草隆的实验研究中[8]。

在溶液 pH 值接近于中性的环境中,由于溶液中存在 OH⁻,一部分·SO₄⁻ 与其反应,生成羟基自由基:



而当 pH 值继续增加到强碱性条件下时,式(8)的反应向右促进,使得反应体系中的·OH 含量增加,氧化电位(*E*₀ = 2.8 V)高于·SO₄⁻ 的氧化电位(*E*₀ = 2.6 V)。但是,由于·OH 的氧化反应没有选择性,其氧化反应类别更加趋向于脱氢或加成反应。而·SO₄⁻ 的氧化反应更具有选择性,其更容易参加电子转移反应,其针对目标物 E2 的降解效果更好。因此,在强碱性条件下,由于体系中·OH 含量大于·SO₄⁻ 含量,使得 E2 的降解效率低于溶液 pH 值接近于 7 时。此结论与 Liang 等人在研究 pH 值对于过硫酸盐氧化 TCE 的结果一致[9]。

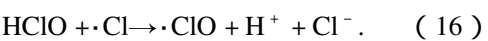
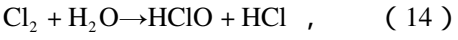
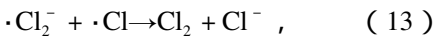
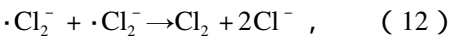
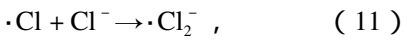
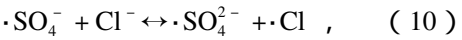
2.4 阴离子对 E2 降解的影响

实验条件如下:pH = 7.0 , *c* (E2): *c* (Na₂S₂O₈) = 1 : 5. 实验中,向初始质量浓度为 2 mg/L 的 E2 溶液中分别加入 0.1 和 0.01 mol/L 的 KCl ,HNO₃ ,NaHCO₃ 溶液,观察 E2 降解情况。除加入 NaHCO₃ 溶液的体系外,加入其他离子后均将溶液 pH 值调节至 7.0 (± 0.05),反应时间为 10 min. 实验结果如图 4 所示。不同阴离子投加量下 E2 降解的拟一级动力学拟合参数如表 2 所示。

表 2 不同阴离子反应的拟一级反应动力学参数
Table 2 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics model under different concentrations of anion

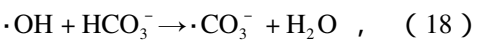
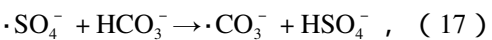
阴离子	<i>K</i> _{app} /min ⁻¹	半衰期 <i>T</i> _{1/2} /min	<i>R</i> ²
未加入	0.14	4.95	0.998
0.01 mol/L Cl ⁻	0.34	2.05	0.979
0.1 mol/L Cl ⁻	0.29	2.39	0.975
0.01 mol/L HCO ₃ ⁻	0.30	2.32	0.995
0.1 mol/L HCO ₃ ⁻	0.50	1.39	0.993
0.01 mol/L NO ₃ ⁻	0.56	1.24	0.994
0.1 mol/L NO ₃ ⁻	0.45	1.53	0.975

由表 2 可知,分别加入 0.01 ,0.1 mol/L 的氯离子后,E2 的降解速率增加。这是由于溶液中的 Cl⁻ 与·SO₄⁻ 反应生成了氧化性能较弱的自由基。Wicktor 等[10]研究发现,生成的氯自由基离子两两相互反应,生成氯气和氯离子,且生成的氯气与水结合生成了次氯酸,次氯酸具有强氧化性,可以将很多有机物氧化,并且在紫外条件下,次氯酸可以进一步分解生成羟基自由基:



Criquet 等[11]在研究硫酸根自由基氧化乙酸的实验中指出,加入氯离子后,硫酸根自由基离子浓度增加。同样,在本实验中,氯离子的出现,消耗了溶液中的硫酸根自由基,促进生成硫酸根自由基的反应正向加速,使得溶液中的硫酸根自由基浓度增加,从而促进了 E2 的降解。因此,加入适量的 Cl⁻ 可以提高 E2 的降解速率。同样的现象也出现在热激活过硫酸盐降解氟喹诺酮抗生素的研究中[5]。

由图 4 所示,同样加入 0.01 和 0.1 mol/L 的 HCO₃⁻ 后,E2 的去除率得到增加。HCO₃⁻ 作为一种常见的自由基清扫剂,其可以与·SO₄⁻ 反应生成·HCO₃,反应方程式如下[12]:



出现 E2 降解速率加快的原因可能是:HCO₃⁻

加入后,使得反应溶液呈现弱碱性,促进了体系中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成,并生成了 $\cdot\text{OH}$.推测可能是由于两种自由基在该条件下,产生了一定的协同作用,加速了E2的降解.

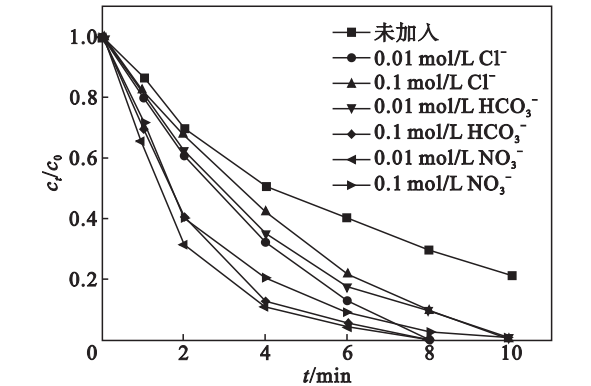
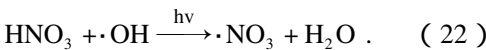
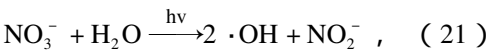
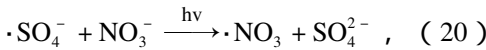


图4 阴离子对紫外激活过硫酸钠降解E2的影响
Fig. 4 Effect of different anions on degradation of E2 by UV-activated sodium persulfate

NO_3^- 作为自然水体中常见的一种物质,研究其对于光解E2的影响具有重要意义.向UV/PS体系中分别加入0.01和0.1 mol/L的 NO_3^- 离子后发现,两种浓度的 NO_3^- 离子在不同程度上促进了光解E2的反应的进行.在8 min时,加入0.01和0.1 mol/L NO_3^- 离子后,将最初UV/PS体系中E2的去除率分别提高了26.2%和29.6%.在紫外照射条件下, NO_3^- 与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 可以发生如下反应^[13]:



$\cdot\text{NO}_3$ 的氧化活性较 $\cdot\text{SO}_4^-$ 低,但在自然条件下, $\cdot\text{NO}_3$ 通常作为氧化剂降解环境中的有机物.加入 NO_3^- 引起E2降解速率加快,可能是因为 NO_3^- 浓度较高时, NO_3^- 的积累程度高,反应活性增强,E2在多种自由基作用下,加速分解.Liu等在探究UV/PS体系降解水中阿替洛尔时同样发现一定浓度的 NO_3^- 能够促进反应加快^[14].

2.5 机理研究分析

甲醇、乙醇与叔丁醇作为常见的自由基捕获剂,均可与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 迅速反应.已有研究表明:含 $\alpha-\text{H}$ 的醇类,如乙醇,它与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数非常相近,分别为 $(1.6 \sim 7.7) \times 10^7$, $(1.2 \sim 2.8) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ^[15].而叔丁醇则不同,其与硫酸根自由基的反应速率常数 $((4 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}))$ 是与羟基自由基

$((3.8 \sim 7.7) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}))$ 的300~900倍^[15].而通过以上分析可以发现,在紫外激活过硫酸钠降解E2的体系中,应同时存在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与 $\cdot\text{OH}$.为进一步确定UV/PS体系降解E2过程中占主体作用的活性自由基,控制E2初始质量浓度为2 mg/L,溶液初始pH=7.0, $c(\text{E}_2):c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=1:5$,在分别加入0.01和0.1 mol/L的甲醇、乙醇和叔丁醇,实验结果如图5所示.采用拟一级动力学反应模型进行拟合,相关参数如表3所示.

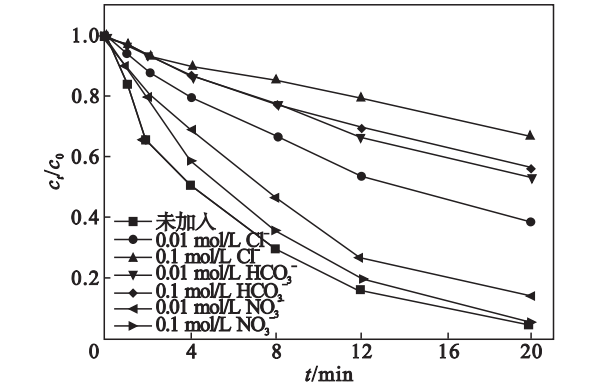


图5 三种醇类自由基抑制剂对紫外激活过硫酸钠降解E2的影响
Fig. 5 Effect of three kinds of free-radical inhibitors on degradation of E2 by UV-activated sodium persulfate

表3 三种醇类自由基抑制剂反应的拟一级反应动力学参数
Table 3 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics model under three kinds of free-radical inhibitors

醇类	$K_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$	半衰期 $T_{1/2}/\text{min}$	R^2
未加入	0.14	4.95	0.998
0.01 mol/L 甲醇	0.05	14.44	0.997
0.1 mol/L 甲醇	0.02	36.48	0.996
0.01 mol/L 乙醇	0.03	21.00	0.997
0.1 mol/L 乙醇	0.03	25.67	0.996
0.01 mol/L 叔丁醇	0.20	3.65	0.997
0.1 mol/L 叔丁醇	0.15	4.75	0.998

由图5可知,加入甲醇、乙醇和叔丁醇后,体系中E2的降解均受到一定的抑制.在20 min时,加入0.01 mol/L的甲醇、乙醇后,E2的去除率分别为61.3%、37.1%;分别增加甲醇和乙醇的浓度到0.1 mol/L,两者在20 min时的去除率分别为33.3%、44.5%.其中,甲醇与乙醇的抑制作用非常明显,而叔丁醇对于E2的降解抑制作用较小,基本可以忽略不计.因此,在UV/PS体系中,主要的氧化活性物质是 $\cdot\text{SO}_4^-$.

3 结 论

- 1) UV/PS 体系对于 E2 具有很好的降解效果,过硫酸盐浓度对反应起积极作用,随着初始 PS 浓度升高,水中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的浓度增大,从而加速了目标物的降解。
- 2) 溶液初始 pH 值对于 E2 的降解有影响,强酸性($\text{pH} = 3.0$)及强碱性($\text{pH} = 10.0$)时的反应速率低于 pH 值接近中性($\text{pH} = 7.0$)的。
- 3) 地表水中常见阴离子(Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-)对于 E2 的降解有促进作用。低浓度时,促进效果由强到弱依次为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$;高浓度时,促进效果依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。
- 4) 通过分别加入自由基捕获剂甲醇、乙醇以及叔丁醇,实验证实了在紫外激活过硫酸钠降解 E2 的体系中,硫酸根自由基为主要氧化活性物质。

参考文献：

[1] Liu Z , Kanjo Y , Mizutani S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in waste water treatment — physical means ,biodegradation ,and chemical advanced oxidation :a review [J]. *Science of the Total Environment* 2009 407(2) :731 – 748.

[2] Fowler P A ,Bellingham M ,Sinclair K D ,et al. Impact of endocrine-disrupting compounds (EDCs) on female reproductive health [J]. *Molecular and Cellular Endocrinology* 2012 355(2) :231 – 239.

[3] Andersen H ,Siegrist H ,Halling-Sørensen B ,et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology* 2003 37(18) :4021 – 4026.

[4] Ahmad M ,Teel A L ,Watts R J. Mechanism of persulfate activation by phenols [J]. *Environmental Science & Technology* 2013 47(11) :5864 – 5871.

[5] 郭洪光 ,高乃云 ,张永丽 ,等. 热激活过硫酸盐降解水中典型氟喹诺酮抗生素分析[J]. 四川大学学报(工程科学版) 2015 47(2) :191 – 197.

(Guo Hong-guang ,Gao Nai-yun ,Zhang Yong-li ,et al. Analysis on the degradation of typical fluoroquinolone in the water by thermally activated persulfate[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* ,2015 ,47(2) : 191 – 197.)

[6] Yu C ,Wu C ,Ho T ,et al. Decolorization of C. I. reactive black 5 in UV/TiO₂ ,UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems :a comparative study [J]. *Chemical Engineering Journal* 2010 158(3) :578 – 583.

[7] Kwon M ,Kim S ,Yoon Y ,et al. Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal* , 2015 269(1) :379 – 390.

[8] 高乃云 ,朱延平 ,谈超群 ,等. 热激活过硫酸盐氧化法降解敌草隆[J]. 华南理工大学学报(自然科学版) ,2013 41(12) :36 – 42.

(Gao Nai-yun ,Zhu Yan-ping ,Tan Chao-qun ,et al. Degradation of diuron via heat-activated persulfate oxidation [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)* 2013 41(12) :36 – 42.)

[9] Liang C ,Wang Z ,Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere* 2007 66(1) :106 – 113.

[10] Wicktor F ,Donati A ,Herrmann H ,et al. Laser based spectroscopic and kinetic investigations of reactions of the Cl atom with oxygenated hydrocarbons in aqueous solution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2003 5(12) :2562 – 2572.

[11] Criquet J ,Leitner N K V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis [J]. *Chemosphere* 2009 77(2) :194 – 200.

[12] Ghauch A ,Tuqan A M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H₂O systems :kinetics and products[J]. *Chemical Engineering Journal* 2012 183 :162 – 171.

[13] Peternel I ,Grcic I ,Koprivanac N. Degradation of reactive azo dye by UV/peroxodisulfate system :an experimental design approach[J]. *Reaction Kinetics ,Mechanisms and Catalysis* , 2010 100(1) :33 – 44.

[14] Liu X ,Fang L ,Zhou Y ,et al. Comparison of UV/PDS and UV/H₂O₂ processes for the degradation of atenolol in water [J]. *Journal of Environmental Sciences* ,2013 25(8) : 1519 – 1528.

[15] Liang C ,Su H. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009 48(11) :5558 – 5562.