

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.10.2016020402

李旭伟, 张亚, 王国庆, 等. 热活化过硫酸盐降解水体中毒死蜱[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2089-2095

LI Xuwei, ZHANG Ya, WANG Guoqing, et al. Degradation of chlorpyrifos by thermo activated persulfate oxidation processes in water[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(10): 2089-2095

热活化过硫酸盐降解水体中毒死蜱*

李旭伟^{1,2,3} 张 亚^{1,2} 王国庆^{1,2} 冯艳红^{1,2} 郑丽萍^{1,2}
龙 涛^{1,2} 林玉锁^{1,2**}

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京, 210042; 2. 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京, 210042;
3. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京, 210095)

摘 要 本文研究了热活化过硫酸盐降解水体中有机磷农药毒死蜱. 考察了温度、过硫酸盐浓度、初始 pH 值、常见阴离子 (CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-}) 对毒死蜱降解影响. 结果表明, 毒死蜱的降解符合准一级动力学, 反应速率随过硫酸盐浓度的增加而增大, 温度对毒死蜱降解速率的影响符合阿伦尼乌斯模型, pH 值的改变对毒死蜱的降解没有显著影响. 天然水体 4 种常见阴离子中, SO_4^{2-} 对降解速率无显著影响, Cl^- 对毒死蜱降解有促进作用, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 抑制毒死蜱降解, 且抑制程度为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$. 通过自由基淬灭实验验证了体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^-\cdot$ 自由基的存在, 且毒死蜱降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 起主要作用.

关键词 过硫酸盐, 毒死蜱, 高级氧化技术, 农药.

Degradation of chlorpyrifos by thermo activated persulfate
oxidation processes in water

LI Xuwei^{1,2,3} ZHANG Ya^{1,2} WANG Guoqing^{1,2} FENG Yanhong^{1,2} ZHENG Liping^{1,2}
LONG Tao^{1,2} LIN Yuso^{1,2**}

(1. Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Nanjing, 210042, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing, 210042, China; 3. College of Resource and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China;)

Abstract: The degradation of chlorpyrifos, a typical organophosphorus pesticide, by thermos activated persulfate was systematically studied in this work. The influences of temperature, persulfate concentration, pH, and common anions (i.e. CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-}) on the degradation of chlorpyrifos were investigated. The results indicated that the degradation of chlorpyrifos followed pseudo-first-order kinetics. The reaction rate increased with persulfate concentration. Temperature dependence of chlorpyrifos degradation rate fitted well with the Arrhenius model. The pH had no significant effect on the degradation of chlorpyrifos. As for the four common ions in natural water, SO_4^{2-} had no effect on the degradation, Cl^- promoted the degradation of chlorpyrifos, while CO_3^{2-} and HCO_3^- inhibited the degradation and the degree of inhibition was $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$. Quenching experiment confirmed the presence of $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^-\cdot$ in the system, and that $\cdot\text{OH}$ played a critical role on

2016 年 2 月 4 日收稿 (Received: February 4, 2016).

* 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (20160308) 资助.

Supported by Central Public Welfare Scientific Research Institute of Basic Scientific Research Business Special (20160308).

** 通讯联系人, Tel: 025-85287072, E-mail: lys@nies.org

Corresponding author, Tel: 025-85287072, E-mail: lys@nies.org

chlorpyrifos degradation.

Keywords: persulfate, chlorpyrifos, advanced oxidation technology, pesticide.

毒死蜱(Chlorpyrifos, CP), 化学品名: O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸, 是一类广泛应用的非内吸性广谱杀虫、杀螨剂. 对生物属高毒或剧毒性物质^[1], 对人体健康易产生不良影响, 包括造成儿童神经系统损害、儿童及成人胆碱酯酶活性降低、肝肾功能损害等^[2]. 一些发达国家已先后限制毒死蜱作为住宅杀虫剂的使用. 我国作为毒死蜱原药最大的生产出口国, 生产企业搬迁、改造、遗弃而产生的毒死蜱污染场地数量较多, 因此研究毒死蜱污染土壤及地下水修复技术具有重要意义.

近年来, 原位化学氧化技术广泛应用于污染场地土壤、地下水修复, 发展有效且无二次污染是目前市场的迫切需求^[3]. 过硫酸盐是一类新型的高效氧化剂, 具有半衰期长、易溶于水、不挥发、性质稳定等优点^[4-6], 国外已应用到实际有机污染物污染场地的修复中. 过硫酸盐活化后产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_0 = +2.50\text{—}3.10\text{ V}$), 其氧化还原电位与羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E_0 = +2.80\text{ V}$)相当, 具有较高的氧化能力, 理论上可以降解大部分有机污染物^[7-8]. 加热是过硫酸盐活化的重要手段, 可有效降解水体中氯代烃^[9-10]、氯霉素^[11]、阿特拉津^[12]、有机氯杀虫剂^[13]、挥发性有机物^[14]等有机污染物.

本实验旨在通过热活化过硫酸盐技术对水中毒死蜱降解的研究, 探讨氧化剂浓度、温度、溶液 pH 和常见天然水体成分对其降解速率的影响, 为活化过硫酸盐氧化技术应用于实际毒死蜱污染场地地下水修复提供参考.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

毒死蜱($\geq 97.0\%$)购于成都化夏化学试剂有限公司, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\geq 99.5\%$)、 NaCl ($\geq 99.5\%$)、 Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$)、 NaHCO_3 ($\geq 99.5\%$)、 Na_2SO_4 ($\geq 99.0\%$)、 H_2SO_4 (98%)、 NaOH ($\geq 99.5\%$)、无水乙醇 ($\geq 99.7\%$)购于国药集团化学试剂有限公司, 乙腈、叔丁醇(色谱纯)购于北京百灵威科技有限公司.

1.2 实验仪器

HH-4 数显恒温水浴锅(金坛市金分仪器有限责任公司); KH-500DE 数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司); CPA225D 电子天平(赛多利斯科学仪器公司); pH 计(PB-10, PB-21); 超高效液相色谱仪(UPLC, Waters, USA); 气相色谱仪(GC, Agilent 7890, USA)配备 ECD 检测器.

1.3 实验过程及分析方法

1.3.1 实验方法

该实验使用 44 mL 的螺旋口棕色玻璃瓶, 瓶盖内衬聚四氟乙烯/硅胶隔垫. 样品总反应体积为 40 mL, 毒死蜱的初始浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 每组反应体系设置两个平行. 加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和去离子水后振荡摇匀, 放入到恒温水浴锅中从反应瓶中各取 1 次样, 并开始计时, 每隔 30 min, 取 1 mL 的样品放入已经置入冰水中的进样瓶终止反应, 用 UPLC 测定样品中的毒死蜱浓度.

1.3.2 分析方法

毒死蜱浓度的分析采用超高效液相色谱(Waters), 色谱柱为 Agilent XDB-C18 反向色谱柱 ($100\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}\times 1.8\text{ }\mu\text{m}$). 高效液相色谱分析条件: (1) 流动相: 乙腈: 水 = 10:90 (V:V); (2) 流速: $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (3) 进样体积: $10\text{ }\mu\text{L}$; (4) 检测波长: 265 nm ; (5) 柱温: $30.0\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 过硫酸盐浓度对毒死蜱降解影响

本研究考察了在 pH 值为 4.2, 温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应条件下, 过硫酸盐在 $0\text{—}90\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内对毒死蜱降解的影响. 如图 1(a) 所示, 毒死蜱的降解率随着 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的增加而显著增加, 当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度为 0 、 1.0 、 20 、 50 、 $90\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 毒死蜱的去除率分别为 30% 、 42% 、 45% 、 60% 、 71% . 毒死蜱的浓

度变化和时间可以用一级动力学方程拟合:

$$\ln([CP]_0/[CP]) = k_{app}t$$

(1)

式中,[CP]为反应体系在*t*时刻时的毒死蜃浓度(mg·L⁻¹);*k_{app}*为降解速率常数(min⁻¹);[CP]₀为毒死蜃的初始浓度(mg·L⁻¹).拟合结果的相关性及降解速率常数如表 1 所示.如图 1(b)所示,不同浓度过硫酸盐相对应的毒死蜃降解速率常数 *k_{app}* 和投加的过硫酸盐浓度呈线性相关,即过硫酸盐浓度在一定范围内,降解速度随过硫酸盐浓度升高而加快.

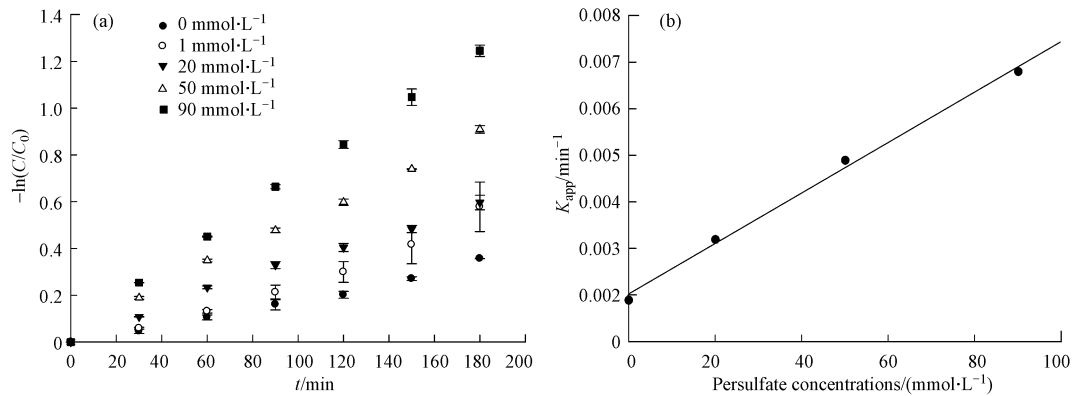


图 1 (a)不同过硫酸盐浓度下的毒死蜃降解的动力学曲线;(b)准一级反应动力学常数 *K_{app}* 和 S₂O₈²⁻ 浓度的关系

Fig.1 (a) Kinetic plots of chlorpyrifos degradation at varying persulfate concentrations;
(b) Pseudo first-order kinetic constants of chlorpyrifos degradation at different persulfate concentrations

表 1 不同浓度的过硫酸盐降解毒死蜃的动力学参数

过硫酸盐浓度 Persulfate concentrations/(mmol·L ⁻¹)	反应动力学方程 Kinetic equations	<i>R</i> ²	<i>k</i> /min ⁻¹
0	ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = -0.0019 <i>t</i>	0.9901	0.0019
1	ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = -0.0031 <i>t</i>	0.9713	0.0031
20	ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = -0.0032 <i>t</i>	0.9937	0.0032
50	ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = -0.0049 <i>t</i>	0.9958	0.0049
90	ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = -0.0068 <i>t</i>	0.9983	0.0068

2.2 温度对毒死蜃降解过程的影响

温度是影响化学反应的关键因素,它能加速化学键的断裂.设定 K₂S₂O₈ 初始浓度分别为 50、90 mmol·L⁻¹,pH=4.2.如图 2 所示,毒死蜃的降解符合准一级动力学方程,随温度升高,毒死蜃降解速率显著增加.当 K₂S₂O₈ 的浓度为 50 mmol·L⁻¹时,分别在 25、45、55、65、75 ℃ 的条件下,降解速率常数分别为 0.0003、0.0006、0.0015、0.0035、0.0056 min⁻¹;当 K₂S₂O₈ 的浓度增加为 90 mmol·L⁻¹时,降解速率常数分别为 0.0002、0.0006、0.0017、0.0046、0.1191 min⁻¹.在 25、45 ℃ 时,过硫酸盐浓度对降解速率无显著影响;当温度大于 55 ℃ 时,过硫酸盐浓度开始影响毒死蜃降解速率.与其它研究结果相似,当温度升高时,体系中有足够能量迫使过硫酸盐 O—O 键断裂,生成硫酸根自由基,增加了体系中自由基浓度,进而使毒死蜃降解加快^[12,15].

采用阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation)拟合不同温度下速率常数的变化规律:

$$\ln K_{app} = \ln A - E_a/(RT)$$

(2)

式中,*A* 为频率因子(也称指前因子),*E_a*(J·mol⁻¹)为活化能,*R*(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)为摩尔气体常数,*T* 为热力学温度(K).如图 2(c)所示,当反应温度为 45—75 ℃ 时,ln*k_{app}* 与 1/*T* 呈良好的线性关系,说明热活化过硫酸盐降解毒死蜃符合阿伦尼乌斯方程.

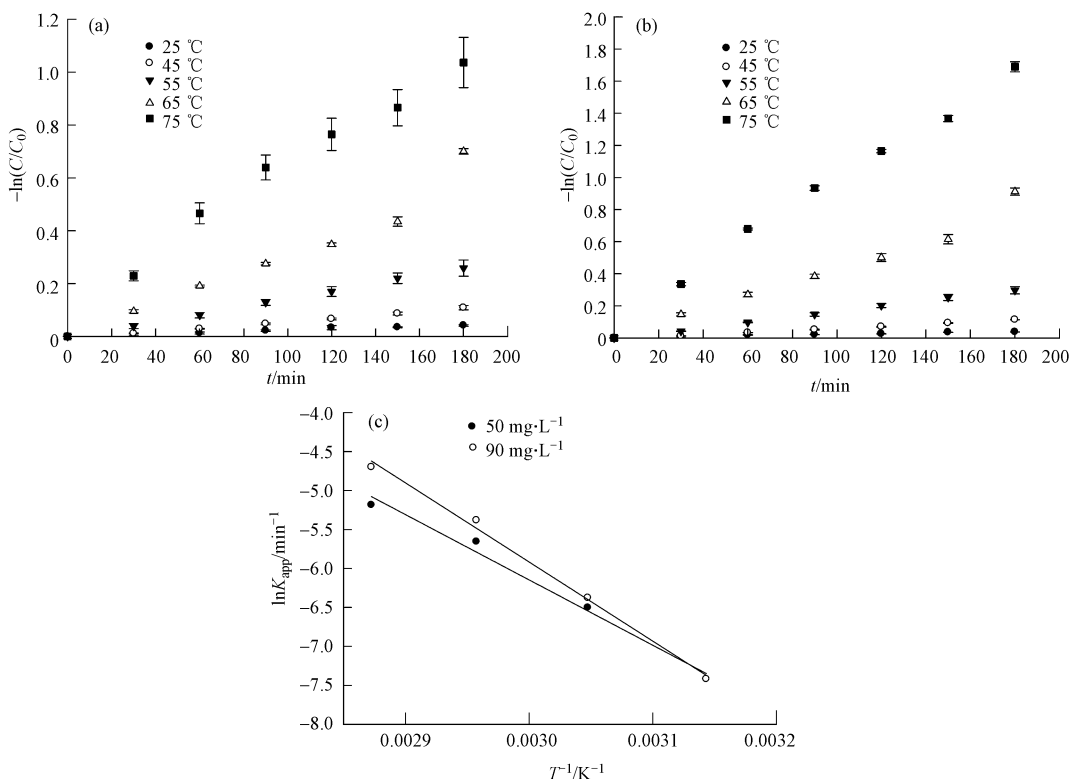
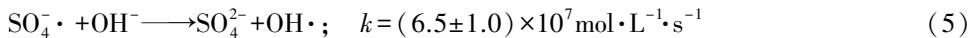


图 2 不同温度下的毒死蜱在 50 mmol·L⁻¹(a) 和 90 mmol·L⁻¹(b) 过硫酸盐体系降解的动力学曲线;
(c) 准一级动力学表现速率常数 K_{app} 与 T^{-1} 的关系

Fig.2 Kinetic plots of chlorpyrifos degradation at varying temperature in 50 mmol·L⁻¹(a) and 90 mmol·L⁻¹
(b) persulfate solutions; (c) Relationship between pseudo first-order observed rate constant K_{app} and T^{-1}

2.3 溶液 pH 对毒死蜱降解过程的影响

溶液 pH 不仅影响水体中化合物的存在形态,同时也能改变体系中自由基的种类^[16-18].在酸性条件下活化过硫酸盐体系中SO₄^{•-} 是主要的自由基,当 pH 升高时,通过式(5)生成羟基自由基,体系中SO₄^{•-} 和 •OH 并存.



本实验设置毒死蜱的初始浓度为 2 mg·L⁻¹,过硫酸钾浓度为 90 mmol·L⁻¹,分别用 1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠和硫酸调节反应体系 pH 值为 3、5、7、9、11,误差范围在 0.3 内,反应温度为 70 °C,反应时间 3 h.不同 pH 值对毒死蜱降解的影响如图 3 所示,毒死蜱降解速率无显著变化,说明 pH 值对热活化过硫酸盐降解毒死蜱无显著影响.

2.4 自由基的鉴定

为了探讨活化过硫酸盐体系中的自由基类型,本研究选取了含有 R-羟基的乙醇(ETOH)和不含有 R-羟基的叔丁醇(TBA)作为自由基清除剂来验证SO₄^{•-} 和 •OH 的存在.乙醇与 OH• 和 SO₄^{•-} 的反应速率常数分别为(1.2—2.8)×10⁹ L·mol⁻¹·s⁻¹和(1.6—7.7)×10⁷ L·mol⁻¹·s⁻¹,反应迅速^[19];叔丁醇与 OH• 的反应速率常数为(3.8—7.6)×10⁹ L·mol⁻¹·s⁻¹^[20],与SO₄^{•-} 的反应速率为(4.0—9.1)×10⁵ L·mol⁻¹·s⁻¹^[21],前者比后者反应快 1000 倍.因此,可以通过自由基与乙醇和叔丁醇的反应速率差异来鉴别可能起主要作用的自由基^[22].

实验中毒死蜱的浓度为 2 mg·L⁻¹、过硫酸盐投加量为 90 mmol·L⁻¹、温度为 70 °C、乙醇和叔丁醇设置为 1、10、50 mmol·L⁻¹ 的 3 种浓度,反应时间 3 h,初始 pH 值为 4.2.实验结果如图 4 所示,加入乙醇和

叔丁醇均可以抑制毒死蜱的降解,叔丁醇的抑制效果优于乙醇.其结果说明,体系中同时存在 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,且在毒死蜱降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 起主要作用.

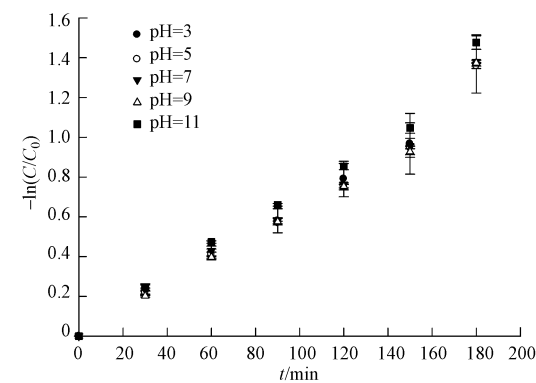


图 3 pH 值对过硫酸盐降解毒死蜱的影响
Fig.3 Influence of pH on the degradation of chlorpyrifos

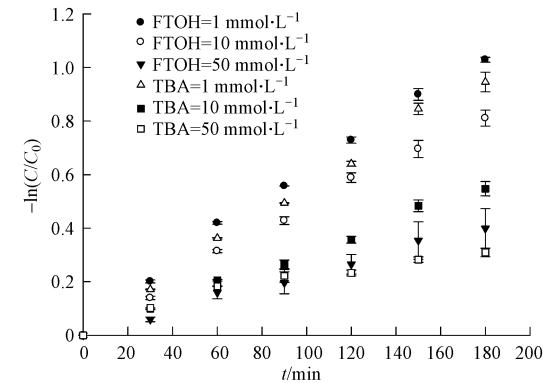


图 4 醇类化合物对毒死蜱降解的影响
Fig.4 Influence of alcohol compounds on the degradation of chlorpyrifos

2.5 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对毒死蜱降解过程的影响

HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 是天然水体中常见的阴离子,会对水的碱度产生影响,并与水体中自由基发生反应而改变水体中氧化还原状况,因此考察碳酸盐对有机污染物的降解影响具有现实意义.实验中毒死蜱的浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、过硫酸盐投加量为 $90\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度设置为 1 、 50 、 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.如图 5 所示, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的加入均会抑制毒死蜱的降解,随着 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度的增加,毒死蜱的降解速率逐渐降低. CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 为较强的自由基淬灭剂,可以与体系中的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应,如公式(6)–(9)^[12,23].当体系中加入 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- ,与毒死蜱竞争体系中自由基,从而降低毒死蜱降解速率.

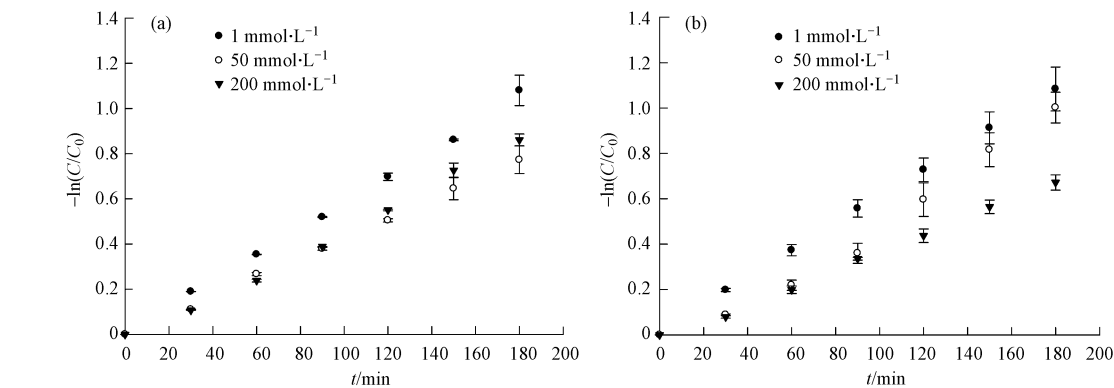
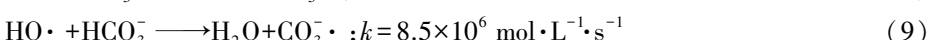
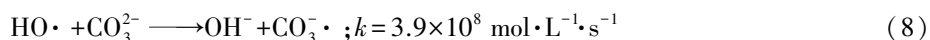
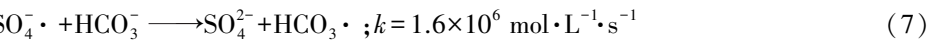
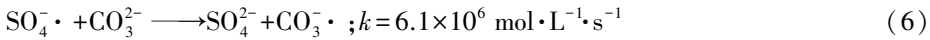


图 5 (a) HCO_3^- 对毒死蜱降解的影响;(b) CO_3^{2-} 对毒死蜱降解的影响
Fig.5 (a) Influence of HCO_3^- on the degradation of chlorpyrifos;(b) Influence of CO_3^{2-} on the degradation of chlorpyrifos

2.6 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对毒死蜱降解过程的影响

Cl^- 是水中常见的无机阴离子,有研究发现其显著影响硫酸根自由基降解有机污染物^[24-25].本次实验考察了不同 Cl^- 浓度 (1 、 50 、 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对毒死蜱降解的影响.实验中控制毒死蜱初始浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,过硫酸钾投加量为 $90\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,初始 pH 值为 4.2 ,其结果如图 6(a) 所示.当 Cl^- 浓度由 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,毒死蜱降解率增加了 19% ,说明 Cl^- 浓度增加可以促进毒死

蟀的降解.这是由于体系中 Cl^- 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应,生成 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$,加快了毒死蟀反应,如反应式(10)—(15)^[24].自由基与有机污染物的选择性决定了污染物降解速率, Cl^- 通过改变体系自由基种类影响对有机污染物的去除^[25-27].

由图 6(b)可知,随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,毒死蟀的降解速率无显著变化,说明 SO_4^{2-} 对毒死蟀的降解过程无显著影响.

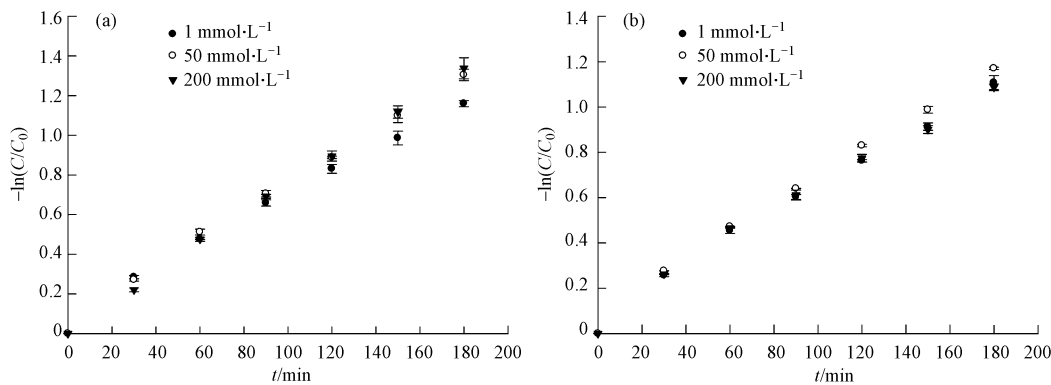


图 6 (a) Cl^- 对毒死蟀降解的影响; (b) SO_4^{2-} 对毒死蟀降解的影响

Fig.6 (a) Influence of Cl^- on the degradation of chlorpyrifos; (b) Influence of SO_4^{2-} on the degradation of chlorpyrifos



3 结论 (Conclusion)

- (1) 热活化过硫酸钾能高效降解毒死蟀,降解过程符合准一级动力学.当温度、底物浓度一定时,增加过硫酸盐的投加量可以加快毒死蟀的降解.
- (2) 温度是影响毒死蟀降解的关键因素,在一定温度范围内,降解符合阿伦尼乌斯模型;随着温度升高,降解速率加快.
- (3) 初始 pH 值对毒死蟀的降解没有显著影响.
- (4) 自由基淬灭实验发现,体系中同时存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,在毒死蟀降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 起主要作用.
- (5) 天然水体中常见阴离子 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} , Cl^- 在一定程度上促进毒死蟀的降解, SO_4^{2-} 对降解过程没有影响, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 可以抑制毒死蟀降解,且抑制程度为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$.

参考文献 (References)

[1] CACERES T, HE W, NAIDU R, et al. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water[J]. Water Research, 2007, 41:4497-4503.

[2] 郑光,周志俊.毒死蟀的毒理学研究进展[J].中国公共卫生, 2002, 18(4) : 496-498.

ZHENG G, ZHOU Z J. Research progress on toxicology of chlorpyrifos[J]. Chinese Journal of Public Health, 2002, 18(4) : 496-498 (in Chinese).

[3] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMM M H, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2010, 40: 55-91.

[4] YEN C, CHEN K, KAO C, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2-3) : 2097-2102.

- [5] 钟燕清,张永清,陈宪方,等.不同整合剂对零价铁活化过硫酸盐降解对氯苯胺的影响[J].环境化学, 2015, 34(4): 685-691.
ZHONG Y Q, ZHANG Y Q, CHEN X F, et al. Effect of chelating agents on the degradation of *p*-chloroaniline in Fe⁰-persulfate system [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(4): 685-691(in Chinese).
- [6] 金晓英,李任超,陈祖亮.纳米零价铁活化过硫酸钠降解 2,4-二氯苯酚[J].环境化学, 2014, 33(5): 812-818.
JIN X Y, LI R C, CHEN Z L. Degradation of 2,4-dichlorophenol by the interaction of nanoscale zero-valent iron with persulfate [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(5): 812-818(in Chinese).
- [7] NETA P, MADHVAN V, ZEMEL H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of SO₄^{•-} with aromatic compounds [J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99: 163-164.
- [8] AHMED M M, BARBATI S, DOUMENQ P, et al. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197: 440-447.
- [9] 顾小钢,吕树光,邱兆富,等.热活化过硫酸钠处理水溶液及泥浆系统中 1,1,1-三氯乙烷的研究 [J].环境科学学报, 2012, 32(6): 1374—1380.
GU X G, LYU S G, QIU Z F, et al. Oxidation of 1,1,1-trichloroethane in aqueous and slurry systems by thermally activated persulfate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(6): 1374-1380(in Chinese).
- [10] LIANG C J, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries [J]. Soil and Sediment Contamination, 2003, 12(2): 207-228.
- [11] NIE M, YANG Y, ZHANG Z, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246: 373-382.
- [12] JI Y, DONG C, KONG D, et al. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 45-54.
- [13] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1673-1680.
- [14] HUANG K C, ZHAO Z, HONG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, 61(4): 551-560.
- [15] 廖云燕,刘国强,赵力,等.利用热活化过硫酸盐技术去除阿特拉津 [J].环境科学学报, 2014, 34(4): 931-937.
LIAO Y Y, LIU G Q, ZHAO L, et al. Removal of atrazine in heat activated persulfate oxidation process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(4): 931-937(in Chinese).
- [16] LI S X, WEI D, MAK N K, et al. Degradation of diphenylamine by persulfate: Performance optimization, kinetics and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 26-31.
- [17] LEE Y C, LO S L, CHIU H P T, et al. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation [J]. Water Research, 2010, 44(3): 886-892.
- [18] LAU T K, CHU W, GRAHAM N J. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 613-619.
- [19] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 3705-3712.
- [20] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constant for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•HO/O•) in aqueous solution [J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.
- [21] CLITRON C L, HUIE R E. Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄^{•-} alcohols [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1989, 21(8): 677-687.
- [22] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 3705-3712.
- [23] LIANG C, WANG Z, MOHANTY N. Influence of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C [J]. Science of the Total Environment, 2006, 370: 271-277.
- [24] BENNEDSEN L R, MUFF J, SOGAARD E G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate [J]. Chemosphere, 2012, 86: 1092-1097.
- [25] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 2344-2351.
- [26] FANG G, DIONYSIOU D D, WANG Y, et al. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227-228: 394-401.
- [27] YUAN R, RAMJAUN S N, WANG Z, et al. Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 173-179.