

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016060204

马京帅, 吕文英, 刘国光, 等. 热活化过硫酸盐降解水中的普萘洛尔[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 221-228.

MA Jingshuai, LYU Wenying, LIU Guoguang, et al. Degradation of propranolol in aqueous solution by heat-activated persulfate[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 221-228.

热活化过硫酸盐降解水中的普萘洛尔^{*}

马京帅 吕文英^{**} 刘国光 陈智明 黄军磊

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006)

摘 要 利用热活化过硫酸盐(PS)技术降解水中的普萘洛尔(PRO), 探究 PS 初始浓度、温度、初始 pH 以及自然水体成分对其降解的影响。结果表明, PRO 的降解过程符合准一级反应动力学规律, 增加 PS 初始浓度和升高温度都可以显著提高 PRO 的降解速率常数(k_{obs})。碱性条件下 PRO 的降解效果明显好于酸性和中性条件。自由基清除实验表明, 在酸性和中性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是体系主要的氧化物种, 而在碱性条件下, $\text{HO}\cdot$ 对 PRO 的降解起主导作用。自然水体中的 HCO_3^- 对 PRO 的降解有显著的促进作用, 而腐殖酸(HA)则强烈抑制 PRO 的降解。增加 PS 初始浓度可以显著提高 PRO 的矿化率。

关键词 普萘洛尔, 热活化, 过硫酸盐, 降解。

Degradation of propranolol in aqueous solution by heat-activated persulfate

MA Jingshuai LYU Wenying^{**} LIU Guoguang CHEN Zhiming HUANG Junlei

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Degradation of propranolol (PRO) in aqueous solution by heat-activated persulfate (PS) was studied. This research focused on the influences of initial PS concentration, temperature, initial pH, and natural water constituents to the degradation efficiency. Experimental results demonstrated that the degradation of PRO followed pseudo-first-order kinetics, and the rate constant (k_{obs}) increased markedly with increasing concentration of PS and temperature. Basic condition was more beneficial for the degradation of PRO than acidic and neutral conditions. Radical scavenging tests revealed that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was the predominant oxidizing species at acidic and neutral conditions, while $\text{HO}\cdot$ played a critical role at basic condition. The presence of bicarbonate manifested enhancing effect on PRO degradation while humic acid (HA) reduced it. Increasing initial PS concentration could significantly improve the mineralization rate of PRO.

Keywords: propranolol, heat-activated, persulfate, degradation.

β 受体阻滞剂作为心血管类疾病的主要治疗药物, 在世界各国的使用量巨大, 其中阿替洛尔、美托洛尔和普萘洛尔在临床上最为常用^[1-2]。由于难生物降解, 常规的污水处理工艺不能够完全去除, β 受体阻滞剂在水环境中被频繁检测出来, 浓度达到 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别^[3-4]。根据相关报道, β 受体阻滞剂在意大利河流中的检测浓度达到 $240\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5], 在美国多个污水处理厂出水中的检测浓度也达到

2016 年 6 月 2 日收稿 (Received: June 2, 2016)。

^{*} 国家自然科学基金 (21377031), 广东省普通高校创新团队建设项目 (2015KCXTD007) 资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21377031), the Innovative Team Program of High Education of Guangdong Province (2015KCXTD007)。

^{**} 通讯联系人, Tel: 13538982812, E-mail: lvwy612@163.com

Corresponding author, Tel: 13538982812, E-mail: lvwy612@163.com

$2.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6].普萘洛尔(PRO)是目前应用最为广泛的 β 受体阻滞剂,主要用来治疗高血压、心绞痛和心律不齐等.大量研究表明水环境中低浓度的PRO对水体中动物的生殖系统及植物的光合作用都有明显的影响^[7].水环境中存在的PRO已经严重影响到水产食品的安全,进而威胁人类的健康和生命安全,因此对水环境中PRO残留量的控制和去除具有重要的意义.

高级氧化工艺被认为是去除水环境中有毒和难降解有机污染物的有效替代技术.传统的高级氧化工艺,比如UV/ H_2O_2 、UV/ TiO_2 和Fenton法等均是以产生强氧化性的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)来降解有机污染物^[8].基于过硫酸盐(Persulfate, PS)活化的新型高级氧化工艺,近年来由于在土壤和地下水的原位化学氧化修复以及难降解有机废水处理中的应用也引起人们的广泛关注^[9].和 $\text{HO}\cdot$ 相比,过硫酸盐活化产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)不仅具有更高的氧化还原电位($E_0 = 2.5\text{—}3.1 \text{ V}$)^[10],更长的半衰期,而且具有选择性,主要通过电子转移的途径来氧化降解有机污染物^[11].PS的活化方式主要有热活化^[12]、UV活化^[13]、过渡金属离子活化^[14]和碱活化^[15]等.过渡金属离子活化受pH影响较大,通常在酸性条件下才具有较好的去除效果,而热活化和UV活化受pH影响较小,氧化性强且反应条件温和,已经广泛应用于土壤和地下水中污染物的去除^[16].目前,PRO的处理方法主要还是基于 $\text{HO}\cdot$ 的高级氧化工艺,主要包括光催化氧化^[17]、UV/ O_3 ^[18]、UV/ H_2O_2 ^[19]和电Fenton氧化^[20]等,然而基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 高级氧化工艺处理方法的研究鲜有报道.

本研究尝试利用热活化过硫酸盐技术降解水环境中的PRO,着重考察PS初始浓度、温度、初始pH以及自然水体成分对其降解的影响,同时通过自由基清除实验鉴定活化体系在不同pH条件下起主要作用的自由基,以期为该技术在工程实际中的应用研究提供相关理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料与试剂

盐酸普萘洛尔(纯度>99%,美国Sigma公司);过硫酸钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);硫代硫酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);腐植酸(上海阿拉丁公司);乙腈、乙醇和叔丁醇(色谱纯,美国ACS恩科化学公司);实验过程用水均为超纯水.用超纯水配置浓度为 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的PRO母液,并放于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存,反应溶液由母液加超纯水稀释得到.

1.2 实验方法

将150 mL初始浓度为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的PRO反应液加入到250 mL棕色锥形瓶中,用1% H_2SO_4 和NaOH调节溶液pH后置于恒温水浴装置,待预热到指定温度,加入过硫酸钠开始反应.每隔10 min,取出1.0 mL样品并立即用等体积过量的硫代硫酸钠混合以终止反应,然后用HPLC测定PRO的剩余浓度.每个时间点的样品至少设3个重复,结果取平均值.

在该体系中分别考察不同PS初始浓度、温度、初始pH、 NaHCO_3 浓度和HA浓度条件下PRO的降解情况.自由基鉴定实验中,用乙醇或叔丁醇作自由基清除剂,在同样条件下考察PRO的降解情况.

1.3 分析方法

PRO浓度采用日本岛津LC-20AT高效液相色谱仪进行测定,色谱条件:色谱柱为岛津VP-ODS柱($4.6 \text{ mm}\times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),流动相为乙腈:pH 3.0的磷酸缓冲溶液=35:65(体积比),检测器为光电二极管阵列检测器(SPD-M20A),检测波长为213 nm,流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $10 \mu\text{L}$,柱温为 $40\text{ }^\circ\text{C}$.TOC采用日本岛津TOC-VCPH型总有机碳分析仪进行测定.溶液pH采用上海雷磁PHS-3C型pH计进行测定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PS初始浓度对PRO降解的影响

PS初始浓度能够直接影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的平衡浓度,因此对热活化体系中污染物降解的影响不可忽视^[21].本研究在初始pH值为7.0,温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,考察PS初始浓度(0 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

对 PRO 降解的影响.如图 1(a)所示,随着 PS 初始浓度的增加,PRO 的降解速率显著加快.当 PS 初始浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PRO 在 60 min 内只有 45.5% 的去除率;而当 PS 初始浓度增加到 $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,60 min 内 PRO 的去除率则达到 98%.此外,当 PS 初始浓度为 $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PRO 几乎没有发生降解,这说明 PRO 具有热稳定性,PRO 的降解主要是与热活化体系中活性自由基发生反应的结果.在热活化体系中,随着 PS 初始浓度的增加,反应体系活化形成的氧化物种增多,从而使 PRO 的降解速率加快.此外,PRO 的降解过程可以用准一级反应动力学方程拟合:

$$-\frac{\text{d}[\text{PRO}]}{\text{d}t}=k_{\text{obs}}[\text{PRO}] \tag{1}$$

$$k_{\text{obs}}=\sum k_i\alpha_i[\text{PS}] \tag{2}$$

式中, k_{obs} 为表观一级反应速率常数(min^{-1}), $[\text{PRO}]$ 为 PRO 在反应时间 t 的浓度, α_i 为一定温度下 PS 活化产生某一自由基(比如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等)的产率, k_i 为 PRO 与这种自由基的二级反应速率常数($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通常被认为是热活化过硫酸盐体系降解污染物的主要自由基^[22],然而其他的自由基,比如 $\text{HO}\cdot$ 等也可能在 PRO 的降解过程中发挥作用.图 1(b)展示了降解速率常数 k_{obs} 随 PS 初始浓度的变化情况,从图 1(b) 中可知, k_{obs} 随 PS 初始浓度的增加而线性增加.这说明 PRO 的降解速率和溶液中氧化剂的浓度呈正比.由于热活化体系中对 PRO 降解起主要作用的是 PS 活化产生的各种自由基,因此可知热活化体系自由基的产量随 PS 初始浓度的增加而线性增加.

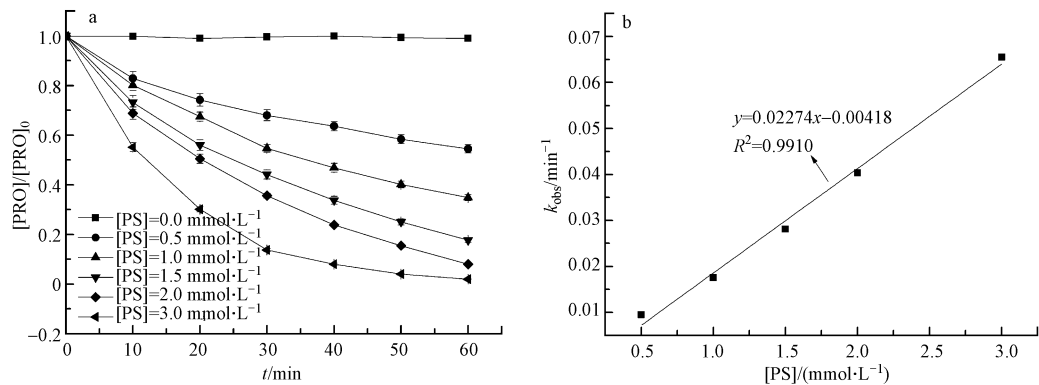


图 1 (a) PS 初始浓度对热活化过硫酸盐降解 PRO 的影响;(b) 准一级反应速率常数 k_{obs} 与 PS 浓度的关系

Fig.1 (a) Effect of initial PS concentration on PRO degradation by heat-activated persulfate;
(b) Relationship between observed pseudo-first-order rate constant k_{obs} and PS concentration

2.2 温度对 PRO 降解的影响

温度能够直接影响 PS 的活化效率,在热活化体系降解污染物的过程中起着至关重要的作用.本研究设定 PS 初始浓度为 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,初始 pH 值为 7.0,在 $40\text{—}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内考察温度对 PRO 降解的影响.如图 2(a)所示,PRO 的降解速率随温度的升高而显著加快.当温度从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,PRO 在 60 min 内的去除率从 12.5% 增加到 100%,降解速率常数 k_{obs} 也从 0.00215 min^{-1} 增加到 0.13171 min^{-1} .随着反应溶液温度的升高,PS 的活化效率增强,反应溶液中活性自由基的浓度随之增加,从而加快 PRO 的降解.此外,根据热力学定律,降解速率常数 k_{obs} 也会随着温度的升高而增大.图 2(b)所示为 k_{obs} 随反应温度 T 的变化情况,从图 2(b)中可知,两者之间的关系遵循阿仑尼乌斯方程:

$$\ln k_{\text{obs}}=\ln A-\frac{E_{\text{a}}}{RT} \tag{3}$$

式中, E_{a} 为反应的表现活化能($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), A 为指前因子, R 为气体常数($8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为绝对温度.从图 2 可知, $\ln k_{\text{obs}}$ 随 $1/T$ 的增加而线性减小.由此可以计算出热活化体系降解 PRO 反应的表现活化能为 $120.66\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.该值与以往报道的应用热活化技术降解 β 受体阻滞剂比索洛尔(BIS)得到的 $119.8\pm 10.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[23] 非常接近,但是低于应用热活化技术降解布洛芬(ibu)得到的 $168\pm 9.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[24].这说明热活化体系对 PRO 和 BIS 有相近的降解能力,而相比于前两种物质,IBU 则更加

难以被氧化.

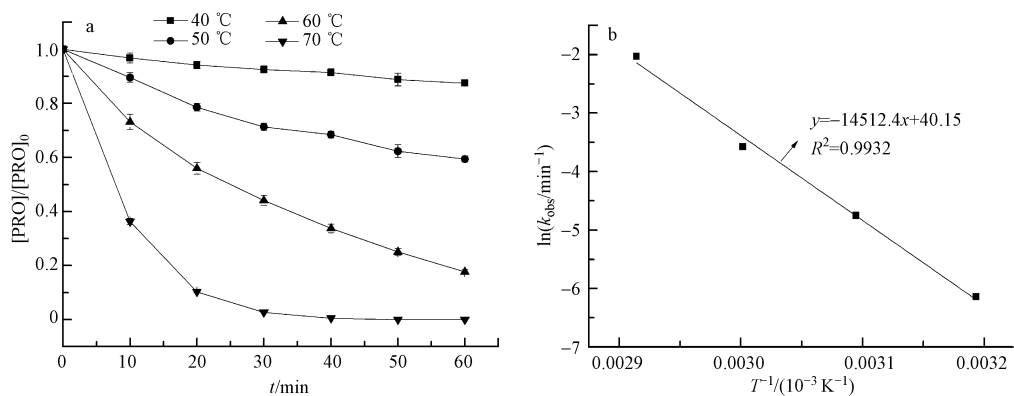


图2 (a) 温度对热活化过硫酸盐降解 PRO 的影响;(b) $\ln k_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.2 (a) Effect of temperature on PRO degradation by heat-activated persulfate; (b) Relationship between $\ln k_{\text{obs}}$ and T^{-1}

2.3 初始 pH 对 PRO 降解的影响

溶液初始 pH 可以影响 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的形成和转换,同时可能改变污染物的存在形态,因此在热活化体系当中扮演着复杂的角色^[25].本研究设置温度为 60 °C,PS 初始浓度为 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,考察初始 pH 值在 4.0—10.0 的范围内 PRO 的降解情况.从图 3 可知,酸性和中性条件下 PRO 的去除率并没有显著变化,60 min 内 PRO 最高只有 83.8% 的去除率;而当初始 pH 由中性转化到碱性时,PRO 的去除率逐渐提高,特别当初始 pH 值增加到 10.0 时,PRO 的去除率达到 97.8%.显然,碱性条件下 PRO 的降解效果要好于酸性和中性条件.

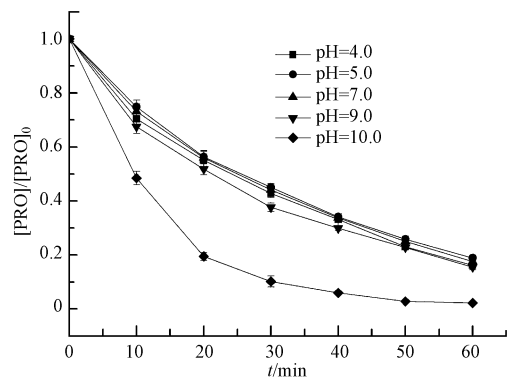
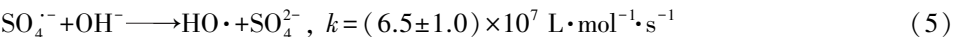
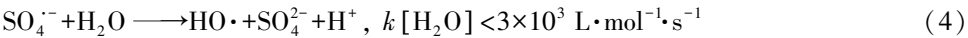


图3 初始 pH 对热活化过硫酸盐降解 PRO 的影响

Fig.3 Effect of initial pH on PRO degradation by heat-activated persulfate

酸性和中性条件下 PRO 的降解效果慢于碱性条件,很可能是由不同 pH 条件下反应体系自由基的种类和活性不同造成的.在酸性条件下,PS 除可以直接活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 外,同时还会经历酸催化反应生成更多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,但高浓度的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 会发生相互猝灭或者与 PS 反应生成氧化能力更弱的自由基,并最终消耗体系的 PS^[26-27].在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可以和 H_2O 或 OH^- 反应生成 $\text{HO}\cdot$ ^[28],如式(4)和式(5)所示.因此,在酸性和中性条件下,体系主要的自由基是 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,而在碱性条件下, $\text{HO}\cdot$ 可能会成为主要的自由基. $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 虽然都具有强氧化性,但对污染物的降解机制却不尽相同,其中 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 主要通过电子转移的途径转化污染物^[29], $\text{HO}\cdot$ 则优先加成到 $\text{C}=\text{C}$ 双键,或者从 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 或 $\text{O}-\text{H}$ 键上提取 H ^[30].



根据文献[31]查得 PRO 的 $\text{p}K_{\text{a}} = 9.53$,因此 PRO 具有两种存在形态.不同 pH 条件下 PRO 的形态分布如图 4 所示.从图 4 中可知,当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}$ 时,PRO 主要以一价阳离子的形态存在;而当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}$ 时,PRO 主要以分子形态存在.在溶液初始 pH 值从 4.0 升高至 10.0 的过程,质子化形态 PRO 的比率下降,去质

子化 PRO 的比率升高,去质子化氨基上未配对电子的可利用性提高,失去电子的胺类化合物更容易受到HO· 的攻击, 所以 PRO 在碱性条件呈现出较高的降解速率.酸性条件下 PRO 没有呈现较高的降解速率,则是由于 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的相互猝灭或者反应转化成能力更弱自由基的结果.

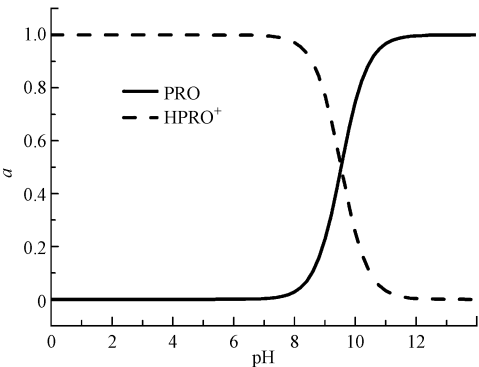


图 4 不同 pH 条件下 PRO 的形态分布图
Fig.4 Species distribution of PRO at different pH

2.4 自由基的鉴定

为了阐明 PRO 在热活化体系的降解机制,对不同 pH 条件下参与降解的主要自由基进行鉴定.由于乙醇(EtOH)与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和HO· 都具有较高的反应速率,可以同时清除体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和HO· ;而叔丁醇(TBA)与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的反应速率要远远低于与HO· 的反应速率,可以选择性清除HO· ^[32-33],所以本研究以 EtOH 和 TBA 作为自由基清除剂鉴别不同 pH 条件下起主要作用的自由基.设置温度为 60 ℃ ,PS 初始浓度为 1.5 mmol·L⁻¹,分别在初始 pH 值为 4.0、7.0 和 10.0 的条件下,加入不同浓度梯度的 EtOH 或 TBA,考察 PRO 的降解情况.

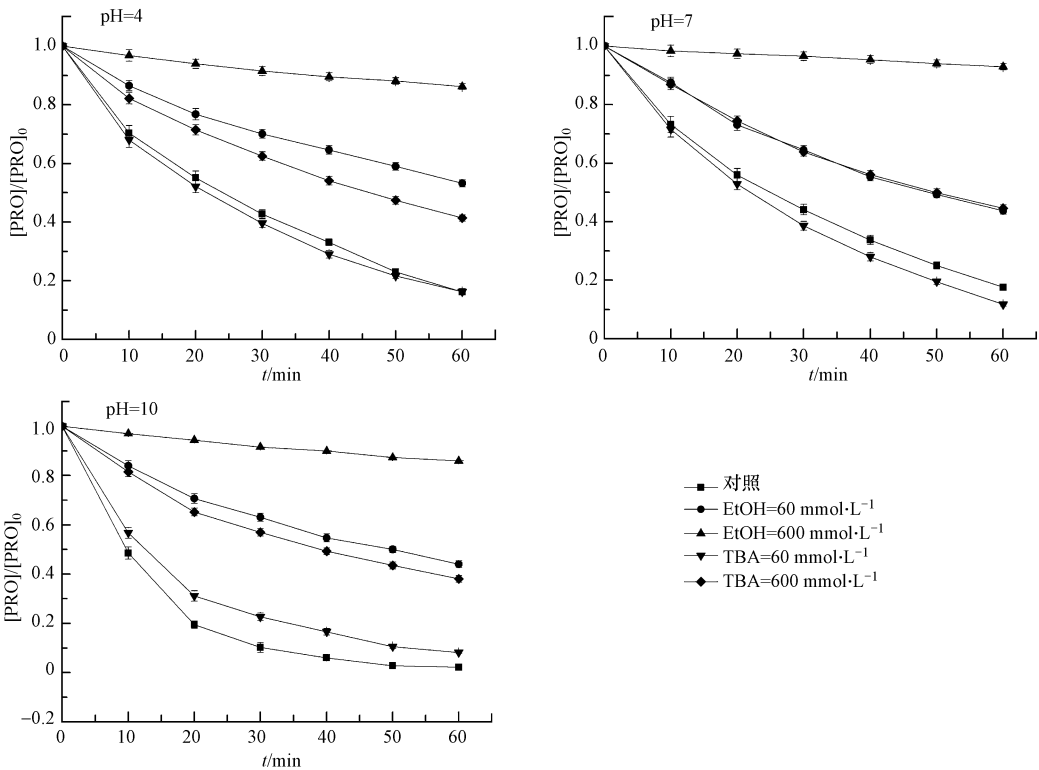


图 5 EtOH 和 TBA 作为自由基清除剂对热活化过硫酸盐降解 PRO 的影响
Fig.5 Effect of EtOH and TBA as radical scavenger on PRO degradation by heat-activated persulfate

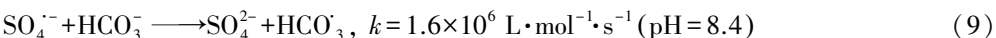
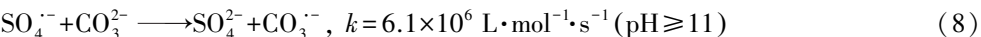
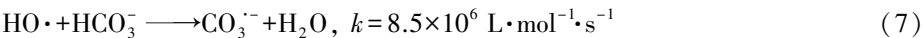
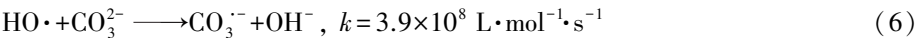
由图 5 可知,在不同 pH 条件下,60 mmol·L⁻¹和 600 mmol·L⁻¹ EtOH 的加入均抑制了 PRO 的降解,

而且抑制作用随 EtOH 浓度的增加而增强,当 EtOH 加入量达到 600 mmol·L⁻¹时,PRO 的降解几乎被全部抑制.这说明不同 pH 条件下 PRO 的降解都是氧化物种(SO₄^{·-}和HO·)在起作用.当加入选择性清除HO·的TBA后,60 mmol·L⁻¹TBA对初始pH值为4.0和7.0的PRO的降解几乎没有抑制作用,当TBA增加到600 mmol·L⁻¹时,PRO的降解也只是稍微受到抑制.以上现象表明,酸性和中性条件下溶液中存在浓度较高的是SO₄^{·-},其对PRO的降解起主导作用.当溶液初始pH值增加到10.0时,60 mmol·L⁻¹和600 mmol·L⁻¹TBA对PRO降解的抑制作用都明显强于初始pH值为4.0和7.0条件下的抑制作用,这说明碱性条件下HO·开始成为体系主要的氧化物种,其可能对PRO的降解起主导作用.

2.5 自然水体成分对 PRO 降解的影响

HCO₃⁻和HA在自然水体中广泛存在,而且浓度较高,其中HCO₃⁻会对水体的碱度产生影响,而HA由于结构中的富电子基团容易被SO₄^{·-}和HO·等亲电自由基攻击,通常都扮演着自由基清除剂的角色^[34],因此它们对PRO降解的影响不容忽视.本研究在温度为60℃,PS初始浓度为1.5 mmol·L⁻¹,初始pH值为7.0的条件下,考察HCO₃⁻和HA对PRO降解的影响.

不同浓度HCO₃⁻(1、5、10、20 mmol·L⁻¹)对PRO降解的影响如图6(a)所示,从图6(a)中可知HCO₃⁻对PRO的降解有显著的促进作用,但是促进作用随HCO₃⁻浓度的增加而减弱.未加入HCO₃⁻时,PRO在60 min内只有82.4%的去除率,而当加入1 mmol·L⁻¹HCO₃⁻时,PRO的去除率达到99.8%.随着HCO₃⁻浓度的增加,促进作用在减弱,但HCO₃⁻浓度增加到20 mmol·L⁻¹时,PRO去除率依然可以达到98.4%,HCO₃⁻对PRO降解的促进作用不容忽视.HCO₃⁻和CO₃²⁻作为SO₄^{·-}和HO·的猝灭剂,可以转化生成HCO₃[·]和CO₃^{·-}^[35],如式(6)至(10)所示.HCO₃⁻和CO₃²⁻与富电子化合物比如苯酚和苯胺等具有极高的反应速率^[36],而PRO分子结构中的萘基团正是富电子基团,因此HCO₃⁻的加入会促进PRO的降解.此外,HCO₃⁻的加入会增加溶液的碱度,而PRO在碱性条件下的降解效果要好于酸性和中性条件,所以从增加碱度方面考虑,HCO₃⁻的加入也会促进PRO的降解.



不同浓度HA(1、5、10 mg·L⁻¹)对PRO降解的影响如图6(b)所示,从图6(b)中可知,HA对PRO的降解有强烈的抑制作用,并且抑制程度随HA浓度的增加而增强.HA的添加浓度为1 mg·L⁻¹时,PRO在60 min内还有77.0%的去除率,而当添加浓度增加到10 mg·L⁻¹时,PRO的降解率只有24.2%,远远低于未加HA时的82.4%.HA分子中含有大量的羟基和胺基等富电子活性基团,这些富电子基团会和PRO竞争溶液中的SO₄^{·-}和HO·等氧化物种,从而使PRO的降解速率降低.

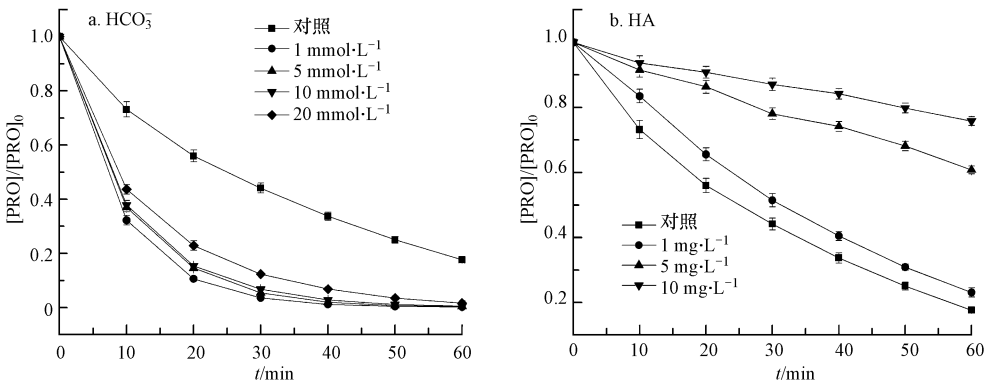


图 6 HCO₃⁻(a)和HA(b)对热活化过硫酸盐降解 PRO 的影响

Fig.6 Effect of HCO₃⁻(a) and HA (b) on PRO degradation by heat-activated persulfate

2.6 矿化率研究

如前所述,热活化过硫酸盐体系可以有效降解水中的 PRO,但是由于芳香族有机物结构的稳定性,其在降解过程中大部分会转化为中间产物,很难完全矿化为 CO₂ 和 H₂O.而相关研究表明在热活化体系中增加 PS 初始浓度可以有效提高有机污染物的矿化率^[24].因此本研究尝试通过改变 PS 的添加浓度来探究 PRO 的矿化程度,以期提高热活化体系中 PRO 的矿化率.设定反应温度为 60 ℃,初始 pH 值为7.0,反应时间为 60 min,考察不同 PS 初始浓度下 PRO 的矿化程度.如图 7 所示,随着 PS 初始浓度的增加,PRO 的矿化率逐渐增加.在 PS 初始浓度为 1.5 mmol·L⁻¹时,PRO 在 60 min 内的矿化率只有 13.5%;而当 PS 初始浓度增加到 9.0 mmol·L⁻¹时,PRO 的矿化率达到 95.1%.因此,增加 PS 初始浓度可以显著提高 PRO 的矿化率,甚至达到完全矿化.

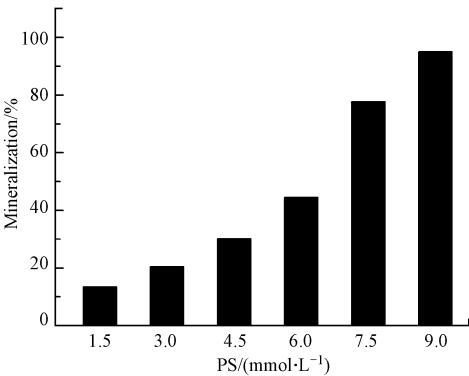


图 7 PS 初始浓度对 PRO 矿化率的影响
Fig.7 Effect of initial PS concentration on mineralization rate of PRO

3 结论(Conclusion)

- (1)RPO 在热活化过硫酸盐体系中可以有效降解,其降解过程符合准一级反应动力学规律.增加 PS 初始浓度和升高温度都可以显著提高 PRO 的降解速率.相对于酸性和中性条件,碱性条件更有利于 PRO 的降解.
- (2)自由基清除实验表明,在酸性和中性条件下,SO₄⁻ 是体系主要的氧化物种,而在碱性条件下,HO· 对 PRO 的降解起主导作用.
- (3)自然水体中的HCO₃⁻ 对 PRO 的降解有显著的促进作用,而 HA 则强烈抑制 PRO 的降解.增加 PS 初始浓度可以显著提高 PRO 的矿化率.

参 考 文 献(References)

[1] TODA N. Vasodilating β-adrenoceptor blockers as cardiovascular therapeutics[J]. Pharmacology & Therapeutics, 2003, 100(3): 215-234.

[2] BLACK J W, STEPHENSON J S. Pharmacology of a new adrenergic beta-receptor-blocking compound (Nethalide)[J]. The Lancet, 1962, 280(7251): 311-314.

[3] ASHTON D, HILTON M, THOMAS K V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom[J]. Science of the Total Environment, 2004, 333(1): 167-184.

[4] HUGGETT D B, KHAN I A, FORAN C M, et al. Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent[J]. Environmental Pollution, 2003, 121(2): 199-205.

[5] ZUCCATO E, CASTIGLIONI S, FANELLI R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(3): 205-209.

[6] HUGGETT D B, BROOKS B W, PETERSON B, et al. Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 43(2): 229-235.

[7] STANLEY J K, RAMIREZ A J, MOTTALEB M, et al. Enantiospecific toxicity of the β-blocker propranolol to *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(7): 1780-1786.

[8] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(23): 2577-2641.

- [9] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. *In situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate; A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, 40(1): 55-91.
- [10] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [11] NETA P, MADHAVAN V, ZEMEL H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(1): 163-164.
- [12] 刘国强,王斌楠,廖云燕,等.热活化过硫酸盐降解水中的2-氯苯酚[J].环境化学,2014,33(8): 1396-1403.
LIU G Q, WANG B N, LIAO Y Y, et al. Degradation of *o*-chlorophenol by heat activated persulfate[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1396-1403 (in Chinese).
- [13] GAO Y, GAO N, DENG Y, et al. Degradation of florfenicol in water by UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(11): 8693-8701.
- [14] RAO Y F, QU L, YANG H, et al. Degradation of carbamazepine by $\text{Fe}(\text{II})$ -activated persulfate process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 23-32.
- [15] BENNEDSEN L R, MUFF J, SØGAARD E G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate[J]. Chemosphere, 2012, 86(11): 1092-1097.
- [16] 邓靖,冯善方,马晓雁,等.热活化过硫酸盐降解水中卡马西平[J].化工学报,2014,66(1):410-418.
DENG J, FENG S F, MA X Y, et al. Degradation of carbamazepine in water by thermally activated persulfate[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 66(1): 410-418 (in Chinese).
- [17] SANTIAGO-MORALES J, AGÜERA A, DEL MAR GÓMEZ M, et al. Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 13-29.
- [18] KIM I H, YAMASHITA N, KATO Y, et al. Discussion on the application of UV/ H_2O_2 , O_3 and O_3/UV processes as technologies for sewage reuse considering the removal of pharmaceuticals and personal care products[J]. Water Science and Technology, 2009, 59(5): 945-955.
- [19] KIM I, YAMASHITA N, TANAKA H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/ H_2O_2 treatments[J]. Chemosphere, 2009, 77(4): 518-525.
- [20] ISARAIN-CHÁVEZ E, CABOT P L, CENTELLAS F, et al. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2): 1228-1235.
- [21] 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.
- [22] PEYTON G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. Marine Chemistry, 1993, 41(1): 91-103.
- [23] GHAUCH A, TUQAN A M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/ H_2O systems: Kinetics and products[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183: 162-171.
- [24] GHAUCH A, TUQAN A M, KIBBI N. Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197: 483-492.
- [25] KOLTHOFF I M, MILLER I K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(7): 3055-3059.
- [26] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [27] LAU T K, CHU W, GRAHAM N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 613-619.
- [28] LIANG C, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 106-113.
- [29] MERGA G, ARAVINDAKUMAR C T, RAO B S M, et al. Pulse radiolysis study of the reactions of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with some substituted benzenes in aqueous solution[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994, 90(4): 597-604.
- [30] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1): 1-84.
- [31] KIBBEY T C G, PARUCHURI R, SABATINI D A, et al. Adsorption of beta blockers to environmental surfaces[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5349-5356.
- [32] JI Y, FERRONATO C, SALVADOR A, et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics[J]. Science of the Total Environment, 2014, 472: 800-808.
- [33] ZHOU L, ZHENG W, JI Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 422-430.
- [34] WESTERHOFF P, MEZYK S P, COOPER W J, et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4640-4646.
- [35] LIANG C, WANG Z S, MOHANTY N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C[J]. Science of the Total Environment, 2006, 370(2): 271-277.
- [36] LARSON R A, ZEPP R G. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1988, 7(4): 265-274.