

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.012

紫外活化过硫酸盐工艺降解二苯甲酮-3 效果研究

徐彬焜¹, 余韵¹, 潘志刚², 王勇², 彭明国¹, 杜尔登¹, 沈一君¹,
郑璐¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏联发环保新能源有限公司,
江苏 南通 226600)

摘要: 采用紫外(UV)活化过硫酸盐(PS)高级氧化工艺降解水中典型二苯甲酮类有机防晒剂(BP-3),考察和评估各因素对BP-3去除率的影响。结果表明,UV/PS工艺对BP-3有良好的去除效果,BP-3去除率随着BP-3初始浓度的增加而减小,随着PS投加量的增加而增大。酸性条件下UV/PS工艺对BP-3的去除效果明显优于碱性条件,反应体系中 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等无机离子均能够抑制BP-3的降解,其中 HCO_3^- 的抑制效果最明显。基于HPLC-MS/MS高分辨质谱解析出7种中间产物,并提出可能的降解路径。生物毒性实验表明,在UV/PS工艺降解BP-3过程中,其毒性并未完全去除,对生态环境构成潜在威胁。

关键词: UV/PS工艺; 有机防晒剂; 二苯甲酮-3; 动力学; 风险评价

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0069-07

Degradation of Benzophenone-3 by UV-activated Persulfate Process

XU Bin-kun¹, YU Yun¹, PAN Zhi-gang², WANG Yong², PENG Ming-guo¹,
DU Er-deng¹, SHEN Yi-jun¹, ZHENG Lu¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Lianfa Environmental Protection New Energy Co. Ltd., Nantong 226600, China)

Abstract: Typical organic sunscreen benzophenone-3 (BP-3) in water was degraded by UV-activated persulfate advanced oxidation process, and effects of various factors on removal of BP-3 were investigated and evaluated. The results showed that UV/PS could effectively remove BP-3. The removal efficiency of BP-3 decreased with the increase of BP-3 initial concentration, while it increased with the increase of PS dosage. BP-3 removal efficiency was higher in acidic condition than that in alkaline condition. The presence of Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} in aqueous solution had inhibitory effects on BP-3 degradation. Among them, the inhibitory effect of HCO_3^- was the most obvious. Seven intermediates were identified by HPLC-MS/MS, and the degradation pathway was proposed. Biological toxicity experiment showed that the BP-3 toxicity was not completely removed during degradation of BP-3 by UV/PS process, which indicated that it still had a potential threat to the ecological environment.

Key words: UV/PS; organic sunscreen; benzophenone-3; kinetics; risk assessment

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017X07202004); 江苏省科技项目(BZ2018019); 常州市科技项目(CE20185027)

通信作者: 彭明国 E-mail: pmg@cczu.edu.cn

近年来,大量个人护理用品(PPCPs)的使用导致了诸多环境问题,对水环境和人类健康构成潜在风险^[1]。二苯甲酮类化合物(BPs)作为一类典型的PPCPs类物质广泛用于防晒霜、沐浴露、洗发水等个人护理用品中。这类化合物经沐浴、游泳及废水排放等多种途径进入环境介质,调研结果表明在污水处理厂^[2]、湖泊^[3]、河流^[4]等均检测出BPs。2018年从合肥市典型河流中检测出12种有机防晒剂,其中BPs含量最高^[5]。BPs防晒剂为亲脂性化合物,可在生物体内富集。研究表明,与BPs有机防晒剂长期接触具有潜在的内分泌干扰效应^[6],因此水环境中BPs的检测与控制日益受到关注。

活化过硫酸盐(PS)高级氧化工艺可产生硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)相比其氧化还原电位较高(2.5~3.1 V),可以有效去除水体中的有机污染物,近年来引起了科研人员的关注^[7-9]。PS工艺中可以通过加热、紫外线、过渡金属和超声波等方法活化过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。考虑过渡金属离子积累和加热成本,UV活化产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的方式更为经济环保,比化学活化或热活化更具优势^[10]。笔者以典型BPs污染物二苯甲酮-3(BP-3)为研究对象,考察了5种动力学因素(BP-3初始浓度、工艺方法、PS投加量、pH值、无机阴离子)对其降解效果的影响。鉴定UV/PS降解BP-3的中间产物并分析了降解机理,同时检测BP-3及其产物的生物毒性,评估生态风险^[11]。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

BP-3(色谱纯),甲醇(HPLC级),碳酸氢钠(NaHCO_3)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硝酸钠(NaNO_3)、盐酸(HCl)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)等均为分析纯。

1.2 动力学实验

将一定浓度的BP-3溶液加入光化学反应器中,用磷酸盐缓冲液、盐酸溶液及氢氧化钠溶液调节pH值,然后投加一定量的PS,于自制紫外光反应装置下采用磁力搅拌器匀速搅拌。每隔一段时间取1 mL水样,加入50 μL 甲醇终止降解反应,使用HPLC-MS/MS测定BP-3剩余浓度。

分别改变BP-3初始浓度、PS投加量、阴离子以及反应体系pH值,考察各因素对UV/PS工艺降解BP-3的影响。

采用HPLC-MS/MS测定BP-3浓度,质谱条件为正离子模式,扫描模式为反应监测扫描(SRM), m/z 为229/150.9;色谱条件为Waters T3 C18色谱柱(3 μm , 2.1 mm \times 50 mm),柱温为25 $^{\circ}\text{C}$,流速为0.6 mL/min,流动相为甲醇与水,采用梯度洗脱方式。

1.3 BP-3及其中间产物分析

在进行产物分析前,要对降解液进行浓缩和除盐^[12]。使用Q-E plus Orbitrap(ThermoScientific, USA)获取高分辨质谱数据,采用可加热电喷雾离子源(HESI-II);离子化方式为ESI⁺;鞘气流速为35 L/min;辅助气流速为10 L/min;毛细管温度为350 $^{\circ}\text{C}$;毛细管电压为30 V,喷雾电压为3.0 kV;采用全扫描模式。

1.4 生物毒性测定

实验选用发光细菌(费氏弧菌)检测降解过程中BP-3及其中间产物的毒性变化。采用生物毒性检测仪检测降解反应各阶段BP-3与费氏弧菌接触前后发光强度,通过检测前后的发光相对抑制率 I 表示BP-3及其中间产物的生物毒性。在8个时间点各采集5 mL样品,立刻加入1 mol/L的 Na_2SO_3 终止降解反应,之后测定样品的生物毒性。相对抑制率 I 按式(1)计算^[13]。

$$I = \frac{L_0 - L_t}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: L_0 为对照发光强度; L_t 为样品发光强度。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺降解BP-3的动力学分析

在溶液pH值为5、BP-3初始浓度为0.015 mmol/L、PS投加量为2.0 mmol/L、UV光强为1.2 mW/cm²条件下,分析单一UV、单一PS以及UV/PS工艺对BP-3的去除效果,结果如图1所示。可以看出,单一UV和单一PS对BP-3基本没有去除效果,反应6 min后单一UV、单一PS对BP-3的去除率分别为8.2%和4.1%;而UV/PS工艺对BP-3的降解效果较好,反应6 min后去除率为98.2%。采用一级反应动力学对实验数据进行拟合发现,UV/PS工艺的反应速率常数(k_{obs})最大,为0.713 5 min⁻¹,而单一UV与单一PS的反应速率常数分别为0.014 4、0.007 0 min⁻¹(见表1)。可见,UV/PS工艺对BP-3的去除效果优于单一UV和单一PS工艺。反应体系中UV促进PS产生了具有较强氧

化能力的 $\cdot\text{SO}_4^-$,可以有效去除 BP-3^[14]。

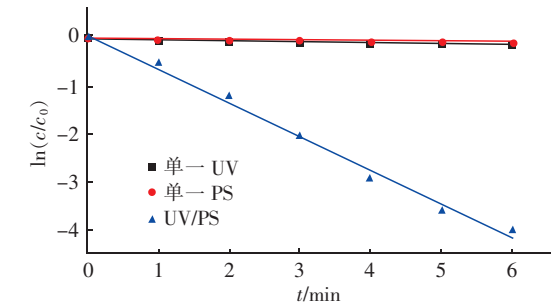


图 1 不同工艺对 BP-3 的降解效果
Fig.1 Efficiency of BP-3 degradation by different processes

表 1 单一 PS、单一 UV 和 UV/PS 工艺降解 BP-3 的一级动力学参数
Tab.1 First-order kinetic parameters of BP-3 degradation by different processes

项 目	一级动力学方程	反应速率常数/ min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
单一 UV	$y = -0.014\ 4x + 0.000\ 3$	0.014 4	0.975 2	48.2
单一 PS	$y = -0.007\ 0x + 0.001\ 2$	0.007 0	0.989 4	99.2
UV/PS	$y = -0.713\ 5x + 0.087\ 5$	0.713 5	0.990 9	1.1

2.2 PS 投加量的影响

在 BP-3 初始浓度为 0.015 mmol/L、pH 值为 5、UV 光强为 1.2 mW/cm² 条件下,分析 PS 投加量对 BP-3 降解效果的影响,结果如图 2 所示。

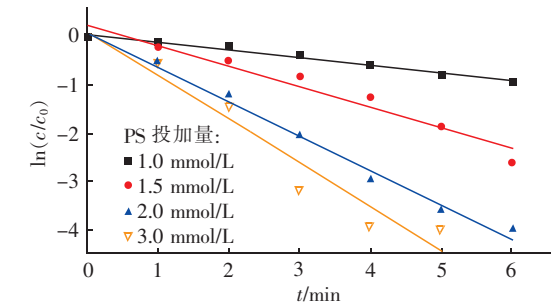


图 2 PS 投加量对 BP-3 降解效果的影响
Fig.2 Effect of PS dosages on BP-3 degradation

从图 2 可知,当 PS 投加量为 1.0 mmol/L 时,BP-3 去除率仅为 59.7%;当 PS 投加量为 3.0 mmol/L 时,BP-3 去除率高达 98.3%;随着 PS 投加量的增加,去除率呈现逐渐上升的趋势。当 PS 投加量为 1.0、1.5、2.0、和 3.0 mmol/L 时,反应速率常数分别为 0.163 3、0.424 0、0.713 5 和 0.905 0

min⁻¹(见表 2)。可见,PS 投加量增加反应速率常数随之增大。当 PS 投加量增加时,溶液内产生了更多的 $\cdot\text{SO}_4^-$,因而可使 BP-3 得以有效降解^[11]。当 PS 投加过量时,溶液中产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 会与其发生反应,生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 $\cdot\text{S}_2\text{O}_8^-$,此反应使溶液中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 减少,从而抑制目标污染物的降解。本实验中 PS 的最高投加量为 3.0 mmol/L,对 BP-3 的降解没有出现抑制现象。

表 2 不同 PS 投加量下体系降解 BP-3 的一级动力学参数
Tab.2 First-order kinetic parameters of BP-3 degradation with different PS dosages

PS 投加量/(mmol·L ⁻¹)	一级动力学方程	反应速率常数/ min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
1.0	$y = -0.163\ 3x + 0.070\ 3$	0.163 3	0.973 5	4.7
1.5	$y = -0.424\ 0x + 0.241\ 6$	0.424 0	0.950 9	2.2
2.0	$y = -0.713\ 5x + 0.087\ 5$	0.713 5	0.990 9	1.1
3.0	$y = -0.905\ 0x + 0.096\ 5$	0.905 0	0.944 4	0.9

2.3 BP-3 初始浓度的影响

在反应体系 pH 值为 5、UV 光强为 1.2 mW/cm²、PS 投加量为 2.0 mmol/L 条件下,考察 BP-3 初始浓度对 BP-3 降解效果的影响,结果见图 3。

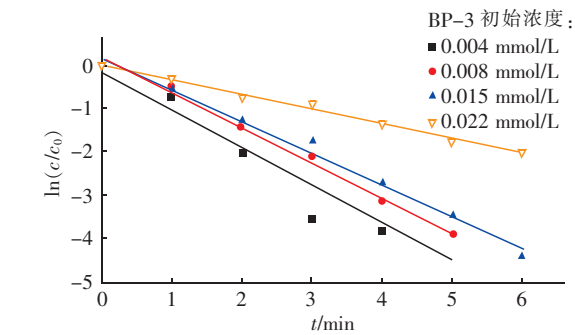


图 3 不同 BP-3 初始浓度对 BP-3 降解效果的影响
Fig.3 Effect of BP-3 initial concentration on BP-3 degradation

当 BP-3 初始浓度为 0.004、0.008、0.015 和 0.022 mmol/L 时,反应速率常数分别为 1.029 3、0.748 0、0.731 1 和 0.335 4 min⁻¹(见表 3)。随着 BP-3 初始浓度的增加,其去除率不断降低,反应速率常数随之减小。当 BP-3 初始浓度增加时,体系内单位体积 BP-3 分子数量相应增加,而 $\cdot\text{SO}_4^-$ 总

量不变,故而单个 BP-3 分子接触到 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的机会减少^[15],所以在 UV/PS 反应体系中,当 BP-3 初始浓度增加时,其去除率呈下降趋势。

表3 BP-3 初始浓度对降解反应一级动力学参数的影响

Tab.3 First-order kinetic parameters of BP-3 degradation with different initial BP-3 concentrations

初始浓度/ (mmol · L ⁻¹)	一级动力学方程	反应速率常数/min ⁻¹	R ²	t _{1/2} /min
0.004	y = -1.029 3x + 0.052 3	1.029 3	0.964 2	0.7
0.008	y = -0.748 0x + 0.074 0	0.748 0	0.986 8	1.0
0.015	y = -0.731 1x + 0.166 3	0.731 1	0.991 8	1.2
0.022	y = -0.335 4x + 0.016	0.335 4	0.990 6	2.1

2.4 无机阴离子的影响

各种阴离子广泛存在于环境水体中,如 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等。在 BP-3 初始浓度为 0.015 mmol/L、PS 投加量为 2.0 mmol/L、UV 光强为 1.2 mW/cm² 条件下,分别考察 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} (浓度均为 1 mmol/L) 对 UV/PS 降解 BP-3 的影响,结果见图 4。当反应体系中存在 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 时,反应速率常数分别为 0.712 1、0.690 4、0.778 6 min⁻¹ (见表 4),与无阴离子投加的反应速率常数相近,说明反应体系中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的存在对降解反应速率的影响较小。而投加 HCO_3^- 后, BP-3 反应速率常数明显降低,仅为 0.183 0 min⁻¹,说明在 UV/PS 降解 BP-3 过程中, HCO_3^- 对其存在明显抑制作用。这是由于 HCO_3^- 与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应生成了 $\cdot\text{HCO}_3$,从而降低了溶液中单位体积内 $\cdot\text{SO}_4^-$ 浓度,抑制了 BP-3 的降解。

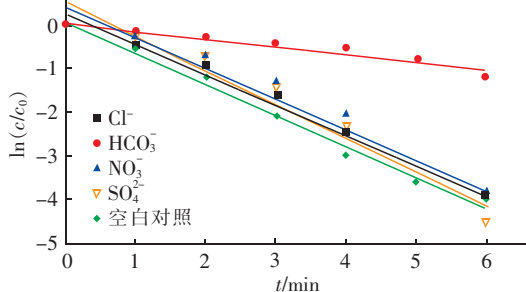


图4 阴离子对 BP-3 降解效果的影响

Fig.4 Effect of different anions on BP-3 degradation

表4 不同阴离子条件下降解 BP-3 的一级动力学参数

Tab.4 First-order kinetic parameters of BP-3 degradation with different anions

项 目	一级动力学方程	反应速率常数/min ⁻¹	R ²	t _{1/2} /min
Cl ⁻	y = -0.712 1x + 1.272 2	0.712 1	0.954 6	2.8
HCO ₃ ⁻	y = -0.183 0x + 0.067 0	0.183 0	0.951 2	4.2
NO ₃ ⁻	y = -0.690 4x + 0.389 3	0.690 4	0.916 8	1.6
SO ₄ ²⁻	y = -0.778 6x + 0.501 1	0.778 6	0.956 7	1.5

2.5 pH 值的影响

在 UV 光强为 1.2 mW/cm²、BP-3 初始浓度为 0.015 mmol/L、PS 投加量为 2.0 mmol/L 条件下,考察 pH 值对 BP-3 降解效果的影响,结果如图 5 所示。当 pH 值为 3、7、11 时,反应速率常数分别是 0.853 9、0.225 6、0.175 0 min⁻¹ (见表 5)。可见,在酸性条件下更有利于 BP-3 的降解,这是由于溶液中 H^+ 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成了 HS_2O_8^- ,而生成的 HS_2O_8^- 又进一步促进生成了更多的 $\cdot\text{SO}_4^-$,从而促进了 BP-3 的降解。在强碱性条件下,主要自由基为 $\cdot\text{OH}$,但自由基的浓度较低,导致了 BP-3 降解效果较差^[16]。

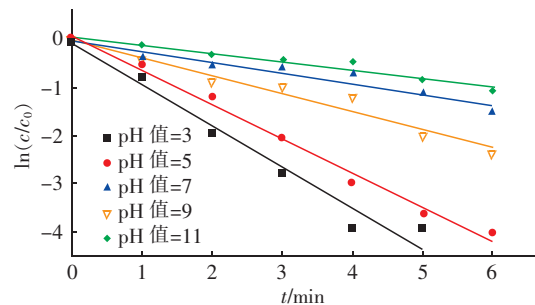


图5 pH 值对 BP-3 降解效果的影响

Fig.5 Effect of different pH values on BP-3 degradation

表5 不同 pH 值条件下降解 BP-3 的一级动力学参数

Tab.5 First-order kinetic parameters of BP-3 degradation with different pH values

pH 值	一级动力学方程	反应速率常数/min ⁻¹	R ²	t _{1/2} /min
3	y = -0.853 9x + 0.090 2	0.853 9	0.969 5	0.9
5	y = -0.713 5x + 0.087 5	0.713 5	0.990 9	1.1
7	y = -0.225 6x + 0.032 8	0.225 6	0.927 7	3.2
9	y = -0.376 9x + 0.006 7	0.376 9	0.960 3	1.9
11	y = -0.175 0x + 0.060 5	0.175 0	0.944 7	4.3

2.6 中间产物解析和降解机理

采用 Q - E plus Orbitrap 高分辨质谱获得降解过程中的质谱数据,识别出了 7 种 BP - 3 中间产物,分别为 Pr168、Pr214、Pr230、Pr244、Pr258、Pr260 与 Pr276,其中 Pr260 与 Pr258 存在同分异构体。结合 BP - 3 结构对产物进行分析,初步提出 BP - 3 在 UV/PS 体系中的反应路径,如图 6 所示。BP - 3 的甲氧基被自由基攻击发生脱甲基反应得到产物 Pr214,又发生了羟基化反应(+ O)得到产物 Pr230。羟基自由基攻击 BP - 3 的苯环得到产物 Pr168 和 Pr244,Pr244 先发生羟基化反应(+ OH)再发生脱氢反应(- 2H)得到同分异构体产物 Pr258a 和 Pr258b。BP - 3 的一羟基化产物 Pr244 再次发生羟基化反应得到二羟基化产物 Pr260a 和 Pr260b。Pr260 发生羟基化反应得到三羟基化产物 Pr276。根据上述反应机理推导,UV/PS 工艺降解 BP - 3 可能发生脱甲基反应、羟基化反应、脱氢反应等。

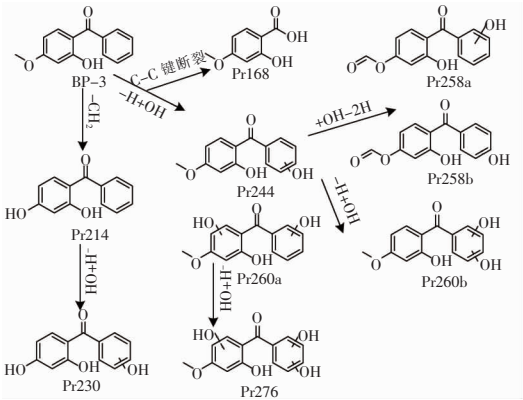


图 6 BP - 3 在 UV/PS 降解过程中的反应路径
Fig.6 Proposed degradation mechanism of BP-3 degradation by UV/PS process

2.7 风险评价

图 7 为 UV/PS 降解 BP - 3 过程中费氏弧菌相对抑制率的变化。可以看出,反应开始时,BP - 3 溶液对费氏弧菌的相对抑制率为 55%,反应前 3 min 内,相对抑制率逐渐降低,继续反应后相对抑制率逐渐增加。当反应进行至 6 min 时,溶液中的 BP - 3 基本被去除,浓度仅为 0.02 mg/L,这时对费氏弧菌的相对抑制率为 35%,反应至 20 min 时,相对抑制率增加到 56%。随着 BP - 3 的去除,水中的生态风险并没有降低,甚至越往后期越高,这表明在 BP - 3 的降解过程中可能产生了毒性不低于母物质的中间

产物。

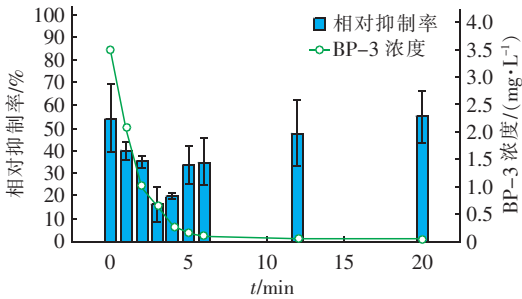


图 7 UV/PS 降解 BP - 3 过程中费氏弧菌相对抑制率的变化
Fig.7 Change of inhibition of *Vibrio fischeri* during BP-3 degradation by UV/PS process

使用 ECOSAR(美国 EPA)软件预测 BP - 3 及其中间产物对 3 种水生生物(绿藻、鱼和水蚤)的生物毒性,结果如表 6 所示。可知,BP - 3 的 EC₅₀(绿藻 96 h)、LC₅₀(鱼 96 h)和 LC₅₀(水蚤 48 h)值分别为 22.7、39.4 和 65.6 mg/L,而 Pr214、Pr244、Pr260 的 LC₅₀(水蚤 48 h)值分别为 65.5、64.2、39.2 mg/L,均低于母物质,说明这 3 种产物对水生生物有较强的生物毒性,或者水样中存在毒性更高的未知降解产物,因此未来需要对降解产物进行深入研究,解析更多中间产物,促进 UV/PS 工艺降解含 BP - 3 废水技术发展。

表 6 ECOSAR 软件预测 BP - 3 及其中间产物生物毒性的结果

Tab.6 Biological toxicity prediction results of BP-3 and its intermediates by ECOSAR software mg · L⁻¹

项 目	绿藻 96 h - EC ₅₀	鱼 96 h - LC ₅₀	水蚤 48 h - LC ₅₀
BP - 3	22.7	39.4	65.6
Pr168	181.1	408.9	195.9
Pr214	60.9	119.6	65.5
Pr230	160.8	347.0	173.6
Pr244	59.7	115.4	64.2
Pr258	435.0	1 029.4	471.1
Pr260	36.5	66.5	39.2
Pr276	95.1	190.7	102.5

2.8 UV/PS 工艺降解实际水体中 BP - 3 的效果

以常州市科教城荷花池为原水,评估 UV/PS 工艺去除自然水体中 BP - 3 的有效性。原水中氨氮、总磷、COD 的浓度分别为 0.12、0.01、28.7 mg/L,对 BP - 3 的降解效果如图 8 所示。可以看出,在相同实验条件下,对超纯水中 BP - 3 的降解效果优于实际水体,反应 6 min 后,超纯水中 BP - 3 基本被去

除,对实际水体中 BP-3 的去除率为 71.8%,这可能是由于实际水体中一些小分子物质抑制了 BP-3 的降解。

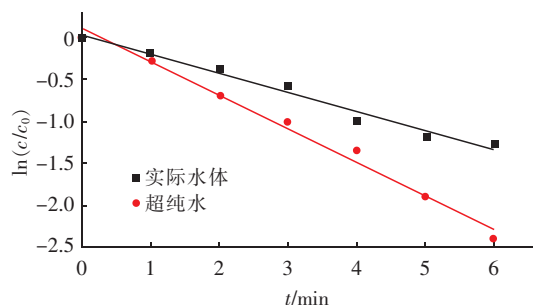


图8 不同水体中 BP-3 的降解效果

Fig. 8 Effect of different types of water on BP-3 degradation

3 结论

与单一 UV、单一 PS 相比,UV/PS 工艺对 BP-3 的降解速率明显较高。无机阴离子 HCO_3^- 可抑制 BP-3 的降解;反应速率常数随着 PS 投加量的增加而增大,随着 BP-3 初始浓度的增加而减小。中间产物分析结果表明,存在 7 种中间产物,降解过程中可能发生了脱甲基反应、羟基化反应、脱氢反应等。生物毒性结果表明,UV/PS 工艺降解 BP-3 的中间产物毒性不低于母物质毒性,可能产生潜在的生态风险。

参考文献:

- [1] Dodgen L K, Li J, Parker D, *et al.* Uptake and accumulation of four PPCP/EDCs in two leafy vegetables [J]. *Environ Pollut*, 2013, 182(6): 150 – 156.
- [2] Liu Y S, Ying G G, Shareef A, *et al.* Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant [J]. *Environ Pollut*, 2012, 165(6): 225 – 232.
- [3] Balmer M E, Hans-Rudolf B, Müller M D, *et al.* Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(4): 953 – 962.
- [4] Fent K, Zenker A, Papp M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(5): 1817 – 1824.
- [5] 韩雪,李广辉,钟伏勇,等. 合肥市典型入湖河流有机紫外吸收剂污染特征及生态风险 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1569 – 1578.
- [6] Han Xue, Li Guanghui, Zhong Fuyong, *et al.* Contamination and risk of organic ultraviolet filters in main into-lake rivers in Hefei [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(4): 1569 – 1578 (in Chinese).
- [7] Schreurs R H M M, Sonneveld E, Jansen H J J, *et al.* Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR), and progesterone receptor (PR) in reporter gene bioassays [J]. *Toxicol Sci*, 2005, 83(2): 264 – 272.
- [8] Xie P C, Ma J, Liu W, *et al.* Impact of UV/persulfate pretreatment on the formation of disinfection byproducts during subsequent chlorination of natural organic matter [J]. *Chem Eng J*, 2015, 269: 203 – 211.
- [9] Dhaka S, Kumar R, Khan M A, *et al.* Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method [J]. *Chem Eng J*, 2017, 321: 11 – 19.
- [10] 李社锋,王文坦,邵雁,等. 活化过硫酸盐高级氧化技术的研究进展及工程应用 [J]. *环境工程*, 2016, 34(9): 171 – 174.
- [11] Li Shefeng, Wang Wentan, Shao Yan, *et al.* Progress in advanced oxidation technology of activated persulfate and its engineering application [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(9): 171 – 174 (in Chinese).
- [12] An D, Westerhoff P, Zheng M X, *et al.* UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-saturated granular activated carbon [J]. *Water Res*, 2015, 73: 304 – 310.
- [13] 沈一君,彭明国,徐彬焜,等. 紫外活化过硫酸盐降解二苯甲酮-4 的动力学影响及降解机理与风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(1): 174 – 182.
- [14] Shen Yijun, Peng Mingguo, Xu Binkun, *et al.* Degradation of BP4 by UV-activated persulfate process: Kinetic, mechanism and risk [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(1): 174 – 182 (in Chinese).
- [15] 李佳琦,杜尔登,樊鑫鑫,等. 氯消毒中有机防晒剂 BP9 的去除转化与风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 968 – 976.
- [16] Li Jiaqi, Du Erdeng, Fan Xinxin, *et al.* Removal, transformation and risk assessment of UV-filter BP9 during chlorination disinfection [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 968 – 976 (in Chinese).
- [17] Card M L, Gomez-Alvarez V, Lee W H, *et al.* History of

(下转第 80 页)