

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.007

KMnO₄ 氧化降解雌酮反应动力学与氧化产物

庞素艳¹, 鲁雪婷¹, 江 进^{2,3}, 袁立鹏¹, 马 军^{2,3}

(1. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 绿色化工技术黑龙江省高校重点实验室, 150040 哈尔滨; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨; 3. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为探讨 KMnO₄ 氧化降解雌酮(E1) 的效能和反应机理, 在假一级条件下, 研究 KMnO₄ 氧化降解 E1 的动力学规律, 利用三重四级杆串联线性离子阱液相-质谱联用仪(LC-MS/MS) 对 KMnO₄ 氧化降解 E1 的产物进行分析. 结果表明, KMnO₄ 氧化降解 E1 符合假一级动力学规律, 且假一级动力学常数 K_{obs} (s⁻¹) 随着 KMnO₄ 浓度的增加呈线性增加, 二级反应动力学常数 k (L·mol⁻¹·s⁻¹) 随着 pH 的升高而增大. 通过与 HOCl 和 O₃ 氧化 E1 对比, 在中性 pH 附近, KMnO₄ 氧化 E1 的二级反应动力学常数与 HOCl 相当, 但远低于 O₃. 然而, 实际水体中 KMnO₄ 的除污染效能明显高于 HOCl 和 O₃, 主要是由于 HOCl 和 O₃ 在实际水体中的消耗速度比较快, 有效剩余浓度低, 而 KMnO₄ 在实际水体中的消耗速度比较慢. LC-MS/MS 测定 KMnO₄ 氧化降解 E1 产物的结果表明, KMnO₄ 易氧化进攻 E1 苯环上的活性位酚羟基, 形成一系列羟基化、醌型、羧酸化芳香开环产物, 并且有效降低其内分泌干扰活性.

关键词: KMnO₄; 雌酮; 反应动力学; LC-MS/MS; 氧化产物

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)02-0038-06

Oxidation of estrone by aqueous permanganate: reaction kinetics and oxidation products

PANG Suyan¹, LU Xueting¹, JIANG Jin^{2,3}, YUAN Lipeng¹, MA Jun^{2,3}

(1. Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province, College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, 150040 Harbin, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: The purpose of this article was to investigate the effectiveness and mechanism for the oxidation of estrone by aqueous potassium permanganate. Experiments were conducted to examine the reaction kinetics of potassium permanganate with estrone under the condition with potassium permanganate in excess over a wide pH range. Then, reaction products of estrone with potassium permanganate were identified with liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The results showed that the loss of estrone followed the pseudo-first-order kinetics with potassium permanganate, suggesting that the reaction is first-order with respect to estrone. The pseudo-first-order rate constant (K_{obs} , s⁻¹) increased linearly with the increase of potassium permanganate concentration. The degradation of estrone of the second-order rate constants (k , L·mol⁻¹·s⁻¹) increased with the increase of pH. Estrone was shown to exhibit similarly appreciable reactivity toward potassium permanganate with the second-order rate constant at near neutral pH comparable to chlorine but much lower than that of ozone. In comparison with these oxidants, however, potassium permanganate was much more effective for the oxidative removal of estrone in real waters, mainly due to the relatively high stability of potassium permanganate therein. Identification of oxidation products suggested the initial attack of potassium permanganate at the hydroxyl group in the aromatic ring of estrone, leading to the formation of a series of quinone-like and aromatic ring-opening products and thus the elimination of its estrogenic activity.

Keywords: potassium permanganate; estrone; reaction kinetics; LC-MS/MS mass spectrometry; oxidation products

收稿日期: 2015-03-10.

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(125311111).

作者简介: 庞素艳(1978—), 女, 博士, 副教授;

江 进(1979—), 男, 教授, 博士生导师;

马 军(1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

通信作者: 庞素艳, psyhit@126.com.

内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)在水环境中的频繁检出引起了人们对水生生态环境和人类健康的担忧^[1]. 研究表明, 痕量的EDCs 就能够改变野生动物的内分泌功能^[2-3]. 城市

污水处理厂出水是水环境中 EDCs 的主要来源,污水中大部分的 EDCs 通过生物氧化和吸附可以被去除,但是仍然有一定数量的 EDCs 随出水排入到水环境中^[4-5].因此,如何处理和控制 EDCs 正成为国内外研究的热点之一^[6-9].各种化学氧化技术,如臭氧(O₃)、液氯(HOCl)、二氧化氯(ClO₂)、高铁酸盐(K₂FeO₄)被应用于水处理过程中 EDCs 的氧化处理,并得到很好的去除效果^[10-15].Lee 等^[16]利用这些氧化剂氧化降解类固醇雌激素 17 α -乙炔基雌二醇(EE2),氧化后雌激素活性明显降低,且二级反应动力学常数受 pH 影响较大.然而,对于常见氧化剂高锰酸钾(KMnO₄)与 EDCs 氧化反应动力学的研究少之又少^[17],不像液氯和臭氧氧化时会形成氯代和溴代副产物.在过去的二十几年中,KMnO₄由于其性质稳定,运输、贮存、操作方便,广泛用于去除和控制溶解性 Mn(II)、臭味物质、藻毒素等^[18-20].KMnO₄通过加成、电子交换、氧转移反应可以高效地氧化降解一些含有不饱和官能团的 EDCs^[21].

本文以雌酮(estrone,简称 E1)作为目标物,研究 KMnO₄氧化降解的反应动力学,并与其他常用水处理氧化剂(臭氧、液氯)进行对比,考察实际水体中的去除效能,利用液相-质谱联用仪(LC-MS/MS)对 KMnO₄氧化降解雌酮的产物进行分析测定,推测其反应机理.

1 实验

1.1 化学试剂

雌酮(E1)为分析纯,购于 Sigma 公司,其结构式见图 1.甲醇(Methanol)和乙腈(Acetonitril)为色谱醇,购于 Merck 公司,甲酸(Formic acid)为色谱纯,购于 Sigma 公司.实验所用其他试剂均为分析纯,购于国药集团上海化学试剂有限公司.所用试剂由 Milli-Q(Millipore, 18.2 M Ω ·cm)超纯水配制.

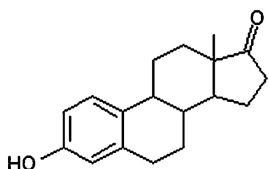


图 1 雌酮(E1)分子结构式

1.2 实验方法

实验在 25℃ 水浴条件下,含 50 mL 不同 pH 缓冲溶液(pH=5、6 采用 10 mmol·L⁻¹乙酸盐缓冲, pH=7、8、9、10 采用 10 mmol·L⁻¹硼酸盐缓冲)的 100 mL 锥形瓶中进行,向缓冲溶液中加入 0.3 μ mol·L⁻¹E1,混合均匀,加入不同浓度的 KMnO₄起始反应,不同反应时间取出样品,用

1 mol·L⁻¹抗坏血酸终止反应.样品中剩余 E1 的浓度采用高效液相色谱(HPLC)测定.

一系列含 10 μ mol·L⁻¹E1 的纯水中(含体积分数 10%乙腈),分别加入 0、2、5、10、15、20 μ mol·L⁻¹的 KMnO₄起始反应,20~30 min 反应完全后,即 KMnO₄完全被消耗,利用 0.45 μ m 的玻璃纤维膜进行过滤,过滤后样品利用 LC-MS/MS 进行产物分析测定.

1.3 分析方法

E1 浓度采用 Waters 1525 高效液相色谱配以 2475 荧光检测器和 717 Plus 自动进样器进行测定.色谱柱为 Symmetry 反相 C18 柱(4.6 $\times$ 150 mm, 5 μ m),流速为 1 mL·min⁻¹,进样量为 100 μ L,流动相甲醇/水(含体积分数 1%冰乙酸)为 55/45,荧光检测激发/发射波长为 230/296 nm,柱温为 35℃,保留时间为 4.9 min.

E1 的 KMnO₄氧化降解产物采用 AB SCIEX QTRAP 5500 三重四级杆串联线性离子阱质谱仪配以 Agilent 1260 高效液相色谱(LC-MS/MS)进行分析测定.色谱柱为 Agilent Poroshell 120 EC-C18(4.6 $\times$ 150 mm,2.7 μ m),流动相为乙腈(A)和含体积分数 0.1%甲酸的超纯水(B),流动相梯度为 A 先由 5%开始,保持 5 min,然后在 30 min 内由 5%线性升到 50%,保持 10 min,再在 0.1 min 内降至 5%,保持 5 min,流速为 200 μ L·min⁻¹,进样量为 10 μ L,柱温为 35℃.离子源为电喷雾负离子模式(ESI⁻),利用信息关联数据采集方法(IDA)检测,即 Q₁质荷比全扫描串联增强子离子扫描模式(EPI).离子源电压和温度分别为-4 500 V 和 500℃,氮气作为气帘气,流速为 35 L·min⁻¹,Q₁扫描范围为 50~600 u,扫描速度为 1 000 u·s⁻¹,去簇电压(DP)和入口电压(EP)分别为-70 和-10 V,EPI 扫描速度为 10 000 u·s⁻¹,线性填充时间为 1 ms,碰撞电压为-20~-50 V.

2 结果与讨论

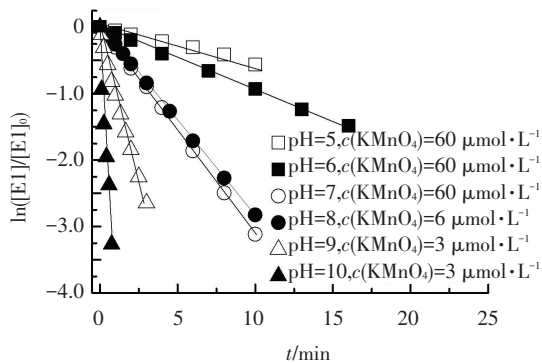
2.1 KMnO₄氧化降解 E1 的反应动力学

图 2(a)给出了不同 pH(5~10)条件下 KMnO₄氧化降解 E1 的动力学曲线($c(\text{KMnO}_4) = 3 \sim 60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{E1}) = 0.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).可以看出,在 KMnO₄浓度为 E1 浓度 10 倍的条件下,E1 的氧化降解符合假一级动力学规律,直线的斜率即为假一级动力学常数 $K_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$.

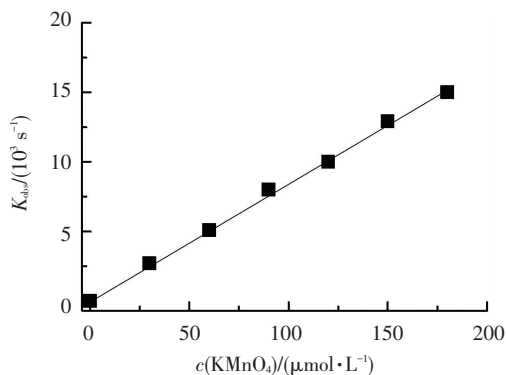
图 2(b)给出 pH=7 条件下,KMnO₄氧化降解 E1 的假一级动力学常数 $K_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$ 与 KMnO₄浓度的关系.可以看出,假一级动力学常数随着 KMnO₄浓度的增加呈线性增加.KMnO₄与 E1 的反应可以用式(1)描述,即

$$-\frac{d[E1]}{dt} = K_{\text{obs}}[E1] = k[Mn(VII)][E1]. \quad (1)$$

其中 k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) 为二级反应动力学常数, 可以通过 $KMnO_4$ 浓度与假一级动力学常数 K_{obs} 获得. 图 2(b) 中直线的斜率即为 $pH=7$ 条件下 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 的二级反应动力学常数.



(a) $KMnO_4$ 氧化降解 E1 的假一级动力学曲线



(b) $KMnO_4$ 浓度对 K_{obs} (s^{-1}) 的影响 ($pH=7$)

图 2 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 动力学

图 3 给出了不同 pH 条件下 $KMnO_4$ 氧化 E1 的二级反应动力学常数. 可以看出, 二级反应动力学常数受 pH 影响较大, 随着 pH 升高二级反应动力学常数逐渐增加^[17]. 这一实验现象与 K_2FeO_4 氧化降解酚类化合物相似^[12], 推测主要是在反应过程中 $KMnO_4$ 首先与分子态 E1 形成氧化络合物, 形成的络合物再去氧化水中离子态的 E1. 在低 pH 条件下, 形成的络合物多, 而离子态化合物少, 所以, E1 的氧化降解速率慢. 随着 pH 的升高, 越接近 pK_a 时 (E1 的 pK_a 为 10.4^[11]), 形成的络合物与离子态化合物浓度相当, 所以, 有机物的降解速率最快.

图 3 将 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 的二级反应动力学常数与液氯 ($HOCl$) 和臭氧 (O_3) 的氧化速率进行对比, 其中 $HOCl$ 与 O_3 氧化降解 E1 的二级反应动力学常数来自文献^[11, 14, 17]. 可以看出, O_3 对 E1 的氧化速率远远高于 $KMnO_4$ 和 $HOCl$, 氧化降解速度非常快, 与 $KMnO_4$ 的氧化规律一致, 随着 pH 的增加氧化速率逐渐加快, 在高 pH 条件时氧化速率快. $HOCl$ 氧化降

解 E1 时, 在低 pH 条件下氧化速率比较低, 随着 pH 的升高先增加而后略有降低, 在中性条件下氧化效果比较好, 与 $KMnO_4$ 的氧化速率接近.

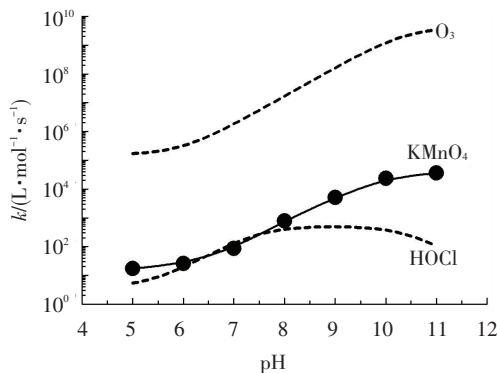


图 3 不同氧化剂氧化降解 E1 二级反应动力学常数对比

2.2 实际水体中 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 的效能

图 4 给出了松花江天然水体 ($pH=8.0$) 中 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 ($0.15 \mu mol \cdot L^{-1}$) 的除污染效能, 并与 $HOCl$ 和 O_3 氧化降解 E1 的除污染效能进行对比. 可以看出, 松花江实际水体中, 当 $KMnO_4$ 浓度为 $3 \mu mol \cdot L^{-1}$ 时, E1 的去除率可达 90% 以上, 而 $HOCl$ 和 O_3 对 E1 的氧化去除率不到 30%. 这种现象的主要原因是天然水体的背景成分会消耗氧化剂^[22], 尤其对 $HOCl$ 和 O_3 的消耗非常明显. 当 $HOCl$ 和 O_3 的浓度继续增加时, E1 的去除率迅速增加, 可达 90%. 在本人前期的研究中, 测定实际水体中各氧化剂的剩余浓度时发现, $HOCl$ 和 O_3 在实际水体中的消耗速度比较快, 有效剩余浓度低, 而 $KMnO_4$ 在实际水体中的消耗速度比较慢, 见文献^[17]中图 3(c). 因此, 在实际水体中 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 的除污染效能要高于 $HOCl$ 和 O_3 .

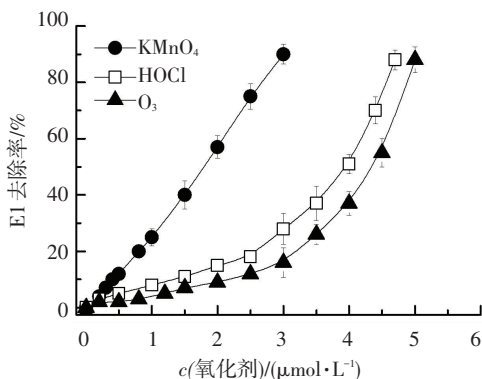
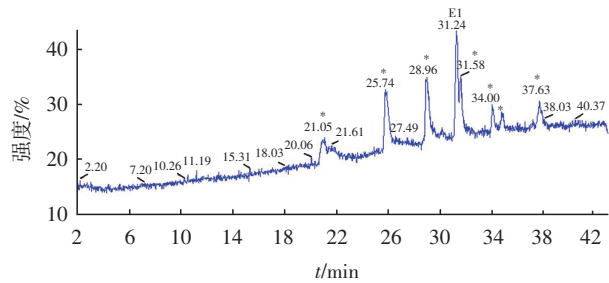


图 4 $KMnO_4$ 、 $HOCl$ 和 O_3 在松花江天然水体中氧化降解 E1 效能对比

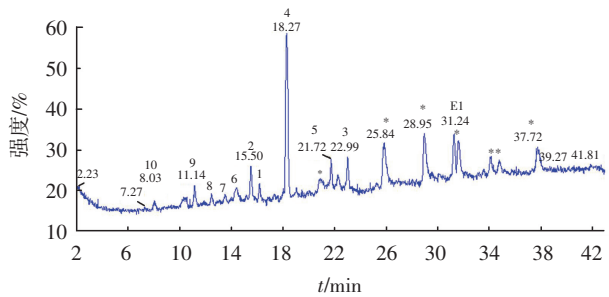
2.3 $KMnO_4$ 氧化降解 E1 产物分析与机理推测

利用三重四级杆串联线性离子阱液相质谱联用仪 (LC-MS/MS) 对 $KMnO_4$ 降解 E1 的氧化产物进行分析, 采用电喷雾离子源负离子模式 (ESI^-) 和信息关联数据采集方法 (IDA), 结果见图 5.

图 5(a)给出了利用 LC-MS/MS 测定 E1 标准样品的色谱图,在 31.24 min 处为 E1 的色谱峰,由于流动相或其他背景的干扰在色谱图上有 7 处杂质峰,分别用 * 号标出.图 5(b)给出了 KMnO₄氧化 E1 后利用 LC-MS/MS 测定的色谱图,可以清晰看出,KMnO₄氧化后出现了 10 个氧化产物,在图中用数字(1~10)标出.



(a) LC-MS/MS测定 E1 标准样品色谱图



(b) LC-MS/MS测定 KMnO₄氧化降解 E1 色谱图

图 5 LC-MS/MS 测定 E1 色谱图

由图 5(b)的色谱峰明显看出,产生的 10 个产物(1~10)的保留时间均在目标有机物 E1 的前面,而且生成的大部分产物的质荷比增加,同时,离子碎片信息

显示,大多数产物发生的是 62 (CO₂ + H₂O)、46(CO₂H₂)、44(CO₂)、28(CO)和 18(H₂O)的离子碎片信息.结合保留时间、产物的质荷比、子离子数等信息推测 10 个产物的结构式.表 1 给出了目标物 E1 和测定的 10 个产物的质荷比、子离子信息及其推测的分子结构式.研究表明,KMnO₄氧化进攻的活性位为苯环上的酚羟基,形成一系列羟基化、醌型和芳香环开环产物,同时 E1 结构中的羰基官能团依然存在,在反应中没有被氧化.大量研究结果证实,酚羟基是雌激素产生内分泌干扰活性的主要官能团,而醌型和芳香环开环产物的内分泌干扰活性非常弱^[10,16,23-24].由此可见,KMnO₄氧化降解 E1 的效率,且能够有效地去除其内分泌干扰活性,降低其毒性.

推测 KMnO₄氧化降解 E1 的反应路径见图 6.首先 E1 被 KMnO₄氧化后形成羟基化和醌型产物,如产物 3~5,继续被氧化形成一系列羧基化芳香开环产物,如产物 6~10,然后继续被氧化去掉一个苯环形成产物 1 和 2.

表 2 给出了利用其他氧化剂(O₃、UV)氧化 E1 产物的结构式^[25-27].可以看出,O₃和 UV 氧化降解 E1 易形成一些加氧、加羟基官能团和醌型产物.检测到的主要产物是相对分子质量为 286 的产物,与 KMnO₄氧化降解 E1 的测定结果一致.本研究中采用 LC-MS/MS(ESI⁻)测得质荷比为 285(相对分子质量为 286)的产物为主要产物(见图 5(b)色谱图中产物 4),其结构式、子离子信息、保留时间等见表 1.

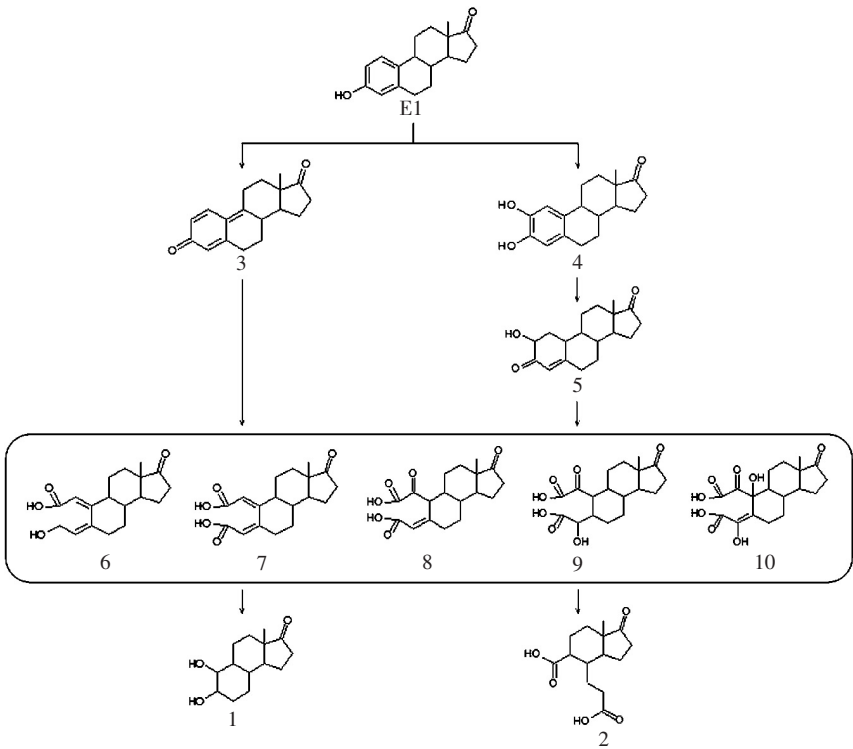


图 6 KMnO₄氧化降解 E1 的反应机理

表 1 LC-MS/MS 测定 KMnO₄降解 E1 的氧化产物

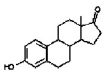
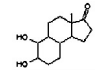
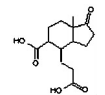
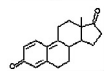
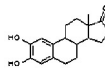
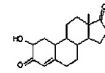
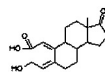
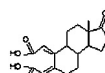
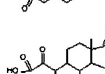
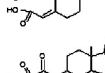
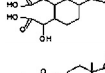
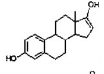
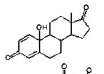
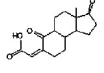
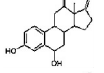
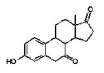
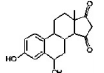
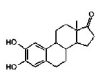
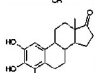
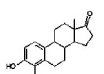
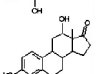
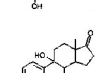
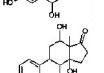
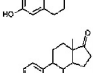
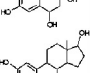
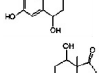
编号	质荷比ESI(-)	Δ <i>M</i>	子离子ESI(-)	推测结构	保留时间/min
E1	269		269,251,225,183,159,145		31.24
1	237	-32	237,219,193,177,109		16.18
2	267	-2	267,223,205		15.50
3	267	-2	267,251,239,209,171		22.99
4	285	+16	285,257,241,213,189		18.27
5	287	+18	287,269,259,243,191		21.72
6	303	+34	303,285,275,259,247,231		14.39
7	317	+48	317,299,271,255,245		13.51
8	333	+64	333,315,287,271,261		12.44
9	351	+82	351,333,323,305,287		11.14
10	365	+96	365,319,301,283,273		8.03

表 2 其他氧化剂氧化 E1 的产物归纳

编号	相对分子质量	假设结构	氧化方法	文献	编号	相对分子质量	假设结构	氧化方法	文献
1	270		UV	[25]	9	286		O ₃	[26]
2	276		O ₃	[26]	10	300		UV	[27]
3	284		UV	[27]	11	300		UV	[27]
4	286		UV	[25]	12	302		UV	[27]
5	286		UV	[25]	13	302		UV	[27]
6	286		UV	[25]	14	318		UV	[27]
7	286		UV	[25]	15	320		UV	[27]
8	286		UV	[27]					

3 结 论

1) KMnO₄氧化降解 E1 符合假一级动力学规律,且假一级动力学常数 *K*_{obs}(s⁻¹)随着 KMnO₄浓度的增加呈

线性增加.通过 KMnO₄浓度与假一级动力学常数 *K*_{obs}得到二级反应动力学常数 *k* (L·mol⁻¹·s⁻¹),二级反应动力学常数受 pH 影响较大,随着 pH 升高逐渐增加.

2) 通过几种氧化剂(KMnO₄、HOCl、O₃)氧化 E1

效能的对比可以看出,在中性 pH 附近,KMnO₄的二级反应动力学常数与 HOCl 相当,但远低于 O₃的反应速率。然而,实际水体中 KMnO₄的除污染效能明显高于 HOCl 和 O₃,主要是由于 HOCl 和 O₃在实际水体中的消耗速度比较快,有效剩余浓度低,而 KMnO₄在实际水体中的消耗速度比较慢。

3) LC-MS/MS 测定 KMnO₄降解 E1 氧化产物的结果表明,KMnO₄易氧化进攻 E1 苯环上的活性位酚羟基,形成一系列羟基化、醌型、羧酸化芳香开环产物,同时其内分泌干扰活性降低。

参考文献

- [1] PICKERING A D, SUMPTER J P. Comprehending endocrine disruptors in aquatic environments [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 331A-336A.
- [2] KIDD K A, BLANCHFIELD P J, MILLS K H, et al. Collapse of fish population after exposure to a synthetic estrogen [J]. *Proc Natl Acad Sci U. S. A*, 2007, 104: 8897-8901.
- [3] FLORES-VALVERDE A M, HORWOOD J, HILL E M. Disruption of the steroid metabolome in fish caused by exposure to the environmental estrogen 17 α -ethinylestradiol [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3552-3558.
- [4] TERNES T A, JOSS A. The challenge of micropollutants in urban water management [M]. London: IWA Publishing, 2006.
- [5] JOHNSON A C, SUMPTER J P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4697-4703.
- [6] GRIFFITH D R, KIDO SOULE M C, MATSUFUJI H, et al. Measuring free, conjugated, and halogenated estrogens in secondary treated wastewater effluent [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2569-2578.
- [7] MCROBB F M, SAHAGÚN V, KUFAREVA I, et al. In silico analysis of the conservation of human toxicity and endocrine disruption targets in aquatic species [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 1964-1972.
- [8] BARBER L B, VAJDA A M, DOUVILLE C, et al. Fish endocrine disruption responses to a major wastewater treatment facility upgrade [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 2121-2131.
- [9] 文刚, 邵晓玲, 马军. 污水处理工艺中雌激素活性分布与去除途径分析 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2012, 44: 94-98.
- [10] HUBER M M, TERNES T A, VON GUNTEN U. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5177-5186.
- [11] DEBORDE M, RABOUAN S, DUGUETJ P, et al. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6086-6092.
- [12] LEE Y, YOON J, VON GUNTEN U. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)) [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 8978-8984.
- [13] DEBORDE M, VON GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review [J]. *Water Res*, 2008, 42: 13-51.
- [14] DEBORDE M, RABOUAN S, GALLARD H, et al. Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5577-5583.
- [15] HUBER M M, KORHONEN S, TERNES T A, et al. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide [J]. *Water Res*, 2005, 39: 3607-3617.
- [16] LEE Y, ESCHER B, VON GUNTEN U. Efficient removal of estrogenic activity during oxidative treatment of waters containing steroid estrogens [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6333-6339.
- [17] JIANG J, PANG S Y, MA J. Oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 1774-1781.
- [18] BENSCHOTEN J E, LIN W, KNOCKE W R. Kinetic modeling of manganese (II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1327-1333.
- [19] DIETRICH A M, HOEHN R C, DUFRESNE L C, et al. Oxidation of odorous and nonodorous algal metabolites by permanganate, chlorine, and chlorine dioxide [J]. *Water Sci Technol*, 1995, 31: 223-228.
- [20] RODRIGUEZ E, MAJADO M E, MERILUOTO J, et al. Oxidation of microcystins by permanganate: reaction kinetics and implications for water treatment [J]. *Water Res*, 2007, 41: 102-110.
- [21] WALDEMER R H, TRATNYEK P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1055-1061.
- [22] LEE Y, VON GUNTEN U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate^{VI}, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical) [J]. *Water Res*, 2010, 44: 555-566.
- [23] PEREIRA R O, POSTIGO, C, DE ALDA M L, et al. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products [J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 789-799.
- [24] MAZELLIER P, MEITE L, LAAT J D. Photo degradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1216-1223.
- [25] CAUPOS E, MAZELLIER P, CROUE J P. Photo degradation of estrone enhanced by dissolved organic matter under simulated sunlight [J]. *Water Res*, 2011, 45: 3341-3350.
- [26] RENATA DE O P, MIREN L A, JESUS J, et al. Identification of new ozonation disinfection byproducts of 17 β -estradiol and estrone in water [J]. *Chemosphere*, 2011, 84: 1535-1541.
- [27] YASMINE S, SOPHIE B, STEPHANE B, et al. Estrone direct photolysis: by-product identification using LC-Q-TOF [J]. *Chemosphere*, 2012, 87: 185-193.