

响应面法优化纳米铁活化过二硫酸盐降解 17 β -雌二醇

林 强¹, 龚开晟², 金晓英^{2,*}

(1. 福建省水土保持试验站, 福建 福州 350001; 2. 福建师范大学 环境与资源学院, 福建 福州 350117)

摘要:17 β -雌二醇(E2)作为典型的内分泌干扰物(EDCs)普遍存在于废水和地表水中,可引起潜在水环境风险。利用绿色合成纳米铁(Fe NPs)活化过二硫酸盐(PDS)去除E2,并采用响应面优化法探究最佳的实验条件。实验结果表明:响应面二次多项式模型显著,失拟项不显著,模型合理且拟合性较好。当E2初始浓度3 mg·L⁻¹时,Fe NPs投加量0.09 g·L⁻¹、氧化剂PDS浓度6 mmol·L⁻¹、体系pH为3、反应温度30℃的条件下E2去除率达到99.3%;电子顺磁共振(EPR)技术和淬灭实验表明SO₄⁻和·OH是体系中主要的自由基;Fe NPs循环使用4次时体系对E2的降解效率仍达到90.0%,表明绿色合成Fe NPs是一种有效的类芬顿催化剂。

关键词:绿色合成;纳米铁;17 β -雌二醇;响应面法;自由基

中图分类号:X522

文献标识码:A

Response surface methodology to optimize the degradation of 17 β -estradiol by iron nanoparticles activated peroxydisulfate

LIN Qiang¹, GONG Kaisheng², JIN Xiaoying^{2,*}

(1. Fujian Soil and Water Conservation Test Station, Fuzhou 350001, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

Abstract: 17 β -estradiol (E2) is a typical endocrine disrupting compounds (EDCs) commonly found in wastewater and surface water, and is considered to cause potential environmental risks. In this paper, response surface methodology (RSM) was used to explore the optimal experimental conditions of the removal of E2 from wastewater with green-synthesized iron nanoparticles (Fe NPs) to activate peroxydisulfate (PDS). The results showed that the quadratic polynomial model established by RSM was significant, while the mismatch term was not significant, and the model had good fitting performance. When the initial concentration of E2 was 3 mg·L⁻¹, the E2 removal rate reached 99.3% under the conditions of Fe NPs dosage of 0.09 g·L⁻¹, oxidant PDS concentration of 6 mmol·L⁻¹, pH of 3, and reaction temperature of 30℃. The electron paramagnetic resonance (EPR) technology and quenching experiment verified that the activation of PDS by Fe NPs mainly produced SO₄⁻ and ·OH. After 4 cycles of reuse, Fe NPs still had high catalytic activity, with a degradation efficiency of 90.0% for E2, indicating that green-synthesized Fe NP is an efficient Fenton-like catalyst.

Keywords: Green synthesis; Iron nanoparticles; 17 β -estradiol; Response surface methodology; Radicals

0 引 言

环境内分泌干扰物(EDCs)是一种对动植物和人类健康产生严重内分泌干扰作用的物质,由

于其来源广、危害大的特性,近年来受到极大的关注。EDCs主要通过城市污水、工业废水排放等途径进入环境,对生态系统产生潜在风险^[1]。其中,17 β -雌二醇(E2)作为典型的EDCs普遍存在于废

收稿日期:2023-06-13

DOI:10.20078/j.eep.20230709

基金项目:福建省自然科学基金(2022J01649);福建省水利科技项目(MSK202208)

作者简介:林 强(1971—),男,福建建阳人,正高级农艺师,从事水土保持与污染防治研究。E-mail: 328120068@qq.com

通讯作者:金晓英(1977—),女,江苏常熟人,教授,从事水污染控制技术研究。E-mail: xyjin@fjnu.edu.cn

水和地表水中,被认为是最具潜在的负面影响污染物之一。宋文婷等^[2]发现,在三汉河断面、江心洲断面和大桥断面都检测了不同程度的环境雌激素,其中 E2 当量因子分别为 0.24、0.38、0.45 ng · L⁻¹。Jiang 等^[3]对我国六大水系的 23 个水源地的水质检测调查结果显示,4-壬基酚、17 α -乙炔雌二醇(EE2)和 E2 是主要环境雌激素污染物质。因此,处理废水中的 E2 等内分泌干扰物已经成为了一个亟待解决的问题。

目前,E2 的去除方法包括膜分离法、吸附法和微生物法等,然而这些方法存在成本高、吸附剂再生困难、二次污染或去除周期长等问题。类芬顿氧化法作为高级氧化技术,由于其低污染性和高效性而受到广泛关注。其中,铁基催化剂因其廉价、无毒、易分离和可重复使用等优点,成为极具应用前景的类芬顿催化剂^[4]。相较于传统的铁基材料,绿色合成纳米铁是利用植物(如桉树叶)提取液中的活性成分多酚类、黄酮类、醛类等作为还原剂和稳定剂与铁盐反应制备而成,其制备过程简单且不使用硼氢化钠等有毒还原剂,因而成为一种潜在的绿色类芬顿催化剂^[5]。Weng 等前期利用桉树叶提取液合成纳米铁活化 H₂O₂,达到去除 91.8%的氧氟沙星和 90.7%的恩诺沙星的效果^[5]。然而,H₂O₂作为传统的芬顿氧化剂虽然有效,但受运输条件、适用范围小等条件限制^[6]。过二硫酸盐(PDS)作为新型芬顿氧化剂受到研究者的关注,PDS 在水中电离产生过硫酸根离子(S₂O₈²⁻),在铁离子的活化作用下,产生具有强氧化性的硫酸根自由基(SO₄⁻)和羟基自由基(\cdot OH),能有效提高氧化效能^[7]。

因此,本文利用桉树叶提取液合成的纳米铁(Fe NPs)活化 PDS 氧化降解水中的 E2。通过响应面优化法探究了 Fe NPs 活化 PDS 去除 E2 的最佳条件(溶液初始 pH、反应温度、材料投加量、氧化剂浓度以及污染物的初始浓度)。同时,利用电子顺磁共振(EPR)技术和自由基淬灭实验验证了 Fe NPs 活化 PDS 所产生的自由基。本研究为环境水体中的 EDCs 污染治理提供了技术参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

六水合氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O, AR)、17 β -雌二醇(C₁₈H₂₄O₂, AR)、乙醇(CH₃CH₂OH, AR)、甲酸(HCOOH, GR)、乙腈(C₂H₅N, GR)、5,5-二甲基-1-

吡咯啉 N-氧化物(DMPO, C₆H₁₁NO, AR)、甲醇(CH₃OH, AR)和叔丁醇(C₄H₁₀O, AR)。

真空冷冻干燥机(LGJ-12,北京松源华兴科技发展有限公司);高效液相色谱仪(1260 Infinity II,安捷伦科技有限公司);全温型恒温培养摇床(TY-70B,天津市泰斯特仪器有限公司);电子顺磁共振光谱仪(MS 5000X,德国弗赖贝格仪器公司)。

1.2 Fe NPs 的制备

称取 30 g 晾干的桉树叶,烘干剪碎后与 500 mL 的超纯水混合,在 80 °C 的恒温水浴锅中加热 1 h,静置冷却后进行抽滤,从而得到桉树叶提取液。配置 0.1 mol · L⁻¹ 的 FeCl₃ 的溶液,按 1 : 2 的比例和桉树叶提取液混合,在 N₂ 保护下搅拌 30 min 后真空抽滤,经纯水、乙醇洗涤 3 次后,冷冻干燥 48 h,研磨处理后即得到平均粒径为 70~80 nm 的 Fe NPs^[8]。

1.3 FeNPs 活化 PDS 去除 E2

称取一定量的 Fe NPs 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 的 E2 溶液和一定浓度的 PDS,调节溶液 pH 至适宜范围后,置于恒温培养振荡器中,在一定温度下以 250 rpm 的速度振荡。反应 60 min 后加入 0.05 mL 甲醇以发生淬灭反应,取样 2 mL。将实验过程中所取的水样用 0.22 μ m 聚四氟乙烯滤膜(PTFE)过滤,并用高效液相色谱分析 E2 剩余浓度。每组实验均设置三个对照组。

1.4 响应面优化实验设计

基于 Box - Behnken 响应面来进行实验设计^[9],选取污染物初始浓度、材料投加量、氧化剂浓度、pH 以及温度五个变量分别作为响应面优化实验的考察因素 A、B、C、D、E,初始浓度的三个水平分别设为 2、3、4 mg · L⁻¹;材料投加量的三个水平分别设为 0.01、0.05、0.09 g · L⁻¹;氧化剂浓度的三个水平分别为 2、6、10 mmol · L⁻¹;pH 的三个水平分别为 3、6、9;温度的三个水平分别为 15、30、45 °C。以 E2 的去除率作为响应值 Y 值,建立五因素三水平的响应面分析组合,从而设计了 46 组的实验。实验因素及水平见表 1。为了尽量降低实验的随机误差对实验数据的影响,设置了其中的 1、2、13、32、37、39 组为中心点,其余 40 组为析因实验进行^[10]。

1.5 分析方法和数据处理

E2 的 HPLC 测定方法:在 C18 柱(5 μ m, 4.6 mm×150 mm,Phenomenex)上使用 0.1% 甲酸和乙腈在梯度洗脱中进行分离。其中,LC-UV 的

表1 自变量范围和相应的编码水平

Table 1 Range and coded levels of independent variables

因素	自变量	编码水平		
		-1	0	1
A	E2 初始浓度/(mg · L ⁻¹)	2	3	4
B	Fe NPs 投加量/(g · L ⁻¹)	0.01	0.05	0.09
C	PDS 浓度/(mmol · L ⁻¹)	2	6	10
D	溶液初始 pH	3	6	9
E	温度/℃	15	30	45

条件是二元流动相,流速为 0.4 mL · min⁻¹。在 0~1 min 内,0.1% 甲酸和乙腈的体积比保持 70 : 30 (v : v);在 1~11 min 内,乙腈的比例从 30% 提高到 100%;在 11~16 min 内,流动相保留纯乙腈。每个样品都通过标准曲线进行校准。检测波长为 281 nm。此外,E2 去除效率利用公式(1)计算:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中, R 表示 E2 的去除率, C_0 和 C_t 分别为 E2 的初始浓度和反应时间为 t 时的浓度,mg · L⁻¹。

E2 降解产物分析:在负电喷雾 (ESI) 模式下,使用液相色谱-四极杆飞行时间质谱 (LC/Q-TOF-MS) 进行测定。LC-MS 的二元流动相的流速为 0.28 mL · min⁻¹。在 0~32 min 内,0.1% 甲酸与乙腈的体积比 (v : v) 为 25 : 75;在 32~40 min 内,0.1% 甲酸从 25% 上升到 75%,而乙腈从 75% 下降到 25%。

电子顺磁共振光谱 (EPR) 测定条件:磁场从 313 mT 到 363 mT;调制频率为 100 KHz;扫描时间为 60 s;微波功率为 10 mW。

1.6 循环稳定性实验

在 E2 初始浓度为 3 mg · L⁻¹、Fe NPs 和 PDS 投加量分别为 0.09 g · L⁻¹ 和 6 mmol · L⁻¹、溶液初始 pH 为 3、温度 30 ℃、反应时间 60 min 的实验条件下考察 Fe NPs 循环使用能力。在每次反应后,用纯水洗涤数次过滤后在 80 ℃ 烘箱中干燥 6 h 备用,上述步骤重复进行 5 次,以此来评价 Fe NPs 的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 响应面实验结果与分析

以 Box-Behnken 响应面为参考设计的实验方法,对影响 E2 去除效率的 5 个单因素(目标污染物浓度、材料投加量、氧化剂浓度、溶液初始 pH 以

及温度)进行组合,共有 46 组实验点,响应面的实验设计情况与数据结果见表 2。

表2 响应面实验设计方案与实验结果

Table 2 Experimental design scheme and results of RSM

序号	A	B	C	D	E	R/%
1	0	0	0	0	0	53.2
2	0	0	0	0	0	61.8
3	0	1	-1	0	0	69.8
4	0	0	1	-1	0	87.7
5	0	0	0	-1	1	98.8
6	1	0	0	0	-1	53.1
7	-1	0	0	0	-1	64.8
8	-1	0	0	0	1	100.0
9	0	0	-1	0	-1	40.4
10	0	0	0	1	1	91.3
11	0	1	0	0	1	100.0
12	1	0	0	0	1	94.3
13	0	0	0	0	0	54.9
14	-1	0	0	-1	0	92.4
15	1	0	0	1	0	70.8
16	0	0	-1	1	0	34.4
17	0	-1	0	0	1	77.2
18	0	-1	0	0	-1	33.7
19	0	0	-1	-1	0	67.5
20	-1	-1	0	0	0	36.8
21	0	1	1	0	0	83.8
22	1	-1	0	0	0	52.1
23	0	0	-1	0	1	82.5
24	0	0	0	1	-1	34.1
25	0	1	0	1	0	52.9
26	1	1	0	0	0	93.6
27	-1	0	1	0	0	81.3
28	1	0	-1	0	0	40.7
29	0	0	1	1	0	51.2
30	0	0	1	0	-1	85.8
31	0	1	0	0	-1	77.4
32	0	0	0	0	0	51.2
33	-1	0	0	1	0	27.1
34	-1	0	-1	0	0	40.0
35	0	0	1	0	1	100.0
36	0	-1	0	-1	0	64.0
37	0	0	0	0	0	65.7
38	0	0	0	-1	-1	78.1
39	0	0	0	0	0	55.2
40	-1	1	0	0	0	65.1
41	0	-1	-1	0	0	12.1
42	1	0	0	-1	0	64.6
43	0	-1	0	1	0	19.6
44	0	-1	1	0	0	65.3
45	0	1	0	-1	0	100.0
46	1	0	1	0	0	85.9

2.2 响应面显著性检验与方差分析

通过对 E2 去除效率分析得到回归模型方差分析,结果见表 3。

表 3 方差分析

Table 3 Analysis of variance

模型	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
	23 800.42	20	1 190.02	23.89	<0.000 1
A	141.70	1	141.70	2.84	0.104 1
B	4 967.45	1	4 967.45	99.73	<0.000 1
C	4 154.27	1	4 154.27	83.40	<0.000 1
D	4 505.31	1	4 505.31	90.45	<0.000 1
E	4 827.28	1	4 827.28	96.91	<0.000 1
AB	43.69	1	43.69	0.877 1	0.358 0
AC	3.88	1	3.88	0.077 8	0.782 5
AD	1 278.11	1	1 278.11	25.66	<0.000 1
AE	8.97	1	8.97	0.18	0.675 0
BC	383.20	1	383.20	7.69	0.010 3
BD	1.97	1	1.97	0.039 5	0.844 0
BE	109.08	1	109.08	2.19	0.151 4
CD	15.20	1	15.20	0.305 1	0.585 6
CE	193.20	1	193.20	3.88	0.060 1
DE	312.49	1	312.49	6.27	0.019 1
A ²	175.73	1	175.73	3.53	0.072 1
B ²	1.67	1	1.67	0.033 6	0.856 1
C ²	14.52	1	14.52	0.291 6	0.594 0
D ²	31.38	1	31.38	0.63	0.434 8
E ²	2 521.25	1	2 521.25	50.62	<0.000 1
残差	1 245.27	25	49.81	/	/
失拟	1 090.16	20	54.51	1.76	0.277 3
纯误差	155.12	5	31.02	/	/
总值	25 045.70	45	/	/	/

模型 F 值为 23.89,模型的 P 值小于 0.000 1,这表明实验选用的模型显著^[11]。从失拟项来看,其 F 值为 1.76,P 值为 0.277 3>0.05,说明该实验的失拟项相对于纯误差而言并不显著,非实验因素对于该实验造成的误差较小。有效信号与噪声的比率表示实验模型的精密度,通常情况下比率大于 4.0 视为可取的,该实验中精密度达到了 18.663,表明有效信号充足^[12]。决定系数 R²为 0.950 3,矫正后的决定系数 R²为 0.910 5,与预测的决定系数 R²为 0.817 0 差值小于 0.2,结果基本一致,说明该模型矫正后所得值和预测值拟合良好,对实验结果能有一个良好的响应,能够用于 E2 去除率与五个因素之间变化趋势的预测^[13]。

2.3 影响因素交互作用分析

初始浓度与 pH 的交互相(AD)、材料投加量与氧化剂浓度的交互相(BC)、pH 与温度的交互相(DE)这三类交互相对响应值有着重要的影响。因此本实验为进一步探究以上三个交互相对于响应值的作用,应用 Design-Expert 12 统计软件进行了回归处理,固定了剩余的三个因素,分别得到初始浓度与 pH 的交互相(AD)、材料投加量与氧化剂浓度的交互相(BC)、pH 与温度的交互相(DE)所构成的响应面图(图 1)。响应面图能够直观地反应各个因素对于响应值的作用。响应面图的倾斜程度与该因素对响应值的影响程度正相关,越倾斜则表示其影响程度越高;3D 图的等高线呈现椭圆形越明显,则说明这两个因素的交互作用越显著,如若等高线趋近于呈现圆形的趋势,则说明这两因素的交互作用不显著。由图 1 可知,相对于材料投加量与氧化剂浓度的交互作用、pH 与温度的交互作用而言,初始浓度与 pH 的交互作用更加显著,与表 3 的分析结论相同。

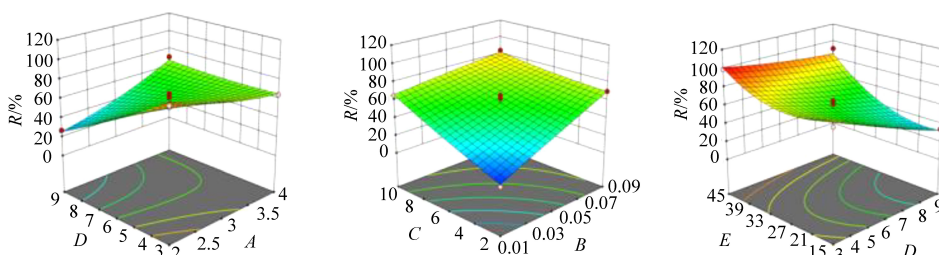


图 1 两两因素间的交互作用对 E2 去除效率影响的 3D 曲面图(A-E2 初始浓度,mg · L⁻¹; C-PDS 浓度,mmol · L⁻¹;D-pH;E-温度,℃)

Fig. 1 Response surface for effects of factors interaction on E2 removal efficiency (A-E2 initial concentration,mg · L⁻¹; C-PDS concentration,mmol · L⁻¹;D-pH;E-temperature,℃)

因此,当污染物 E2 初始浓度为 3 mg · L⁻¹时,Fe NPs 的最佳投加量设置为 0.09 g · L⁻¹,氧化剂

PDS 浓度为 6 mmol · L⁻¹,溶液初始 pH 为 3,温度为 30 ℃。

2.4 Fe NPs/PDS 体系自由基鉴定分析及淬灭实验

为了进一步探究在反应过程中起主要作用的自由基,利用 DMPO 捕获 Fe NPs/PDS 体系中主要的自由基,并通过 EPR 技术鉴定自由基种类。如图 2 所示,在 Fe NPs/PDS 体系中观察到 DMPO-SO₄⁻的六重峰和 DMPO-OH 的四重峰^[12],其表明 Fe NPs 激活 PDS 产生 SO₄⁻和 ·OH。从图中可以看出,DMPO-OH 的信号比 DMPO-SO₄⁻的信号强得多,这是因为一部分 SO₄⁻可以转化为 ·OH^[13]。

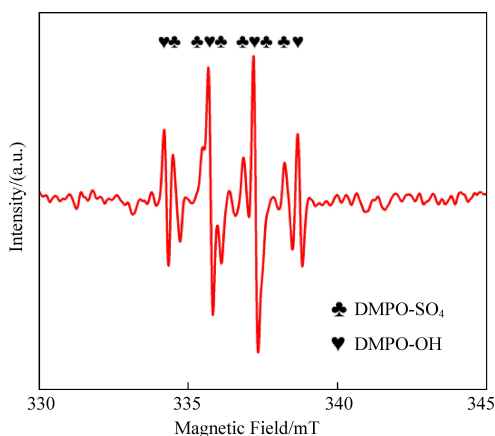


图 2 电子顺磁共振

Fig. 2 EPR spectra

淬灭实验可以确定体系中 SO₄⁻和 ·OH 对污染物降解的贡献。甲醇 (MeOH) 是 SO₄⁻和 ·OH 的淬灭剂,叔丁醇 (TBA) 被认为是 ·OH 的有效淬灭剂。如图 3 所示,分别添加 1 mol · L⁻¹ 的 MeOH 和 TBA 均能有效抑制 E2 的降解。体系加入 TBA 后,对 E2 的降解率由原来的 99.3% 降低至 43.8%。而加入 MeOH 后, E2 的降解率低至 10.4%。这表明在过量的 MeOH 和 TBA 存在下, E2 的降解明显

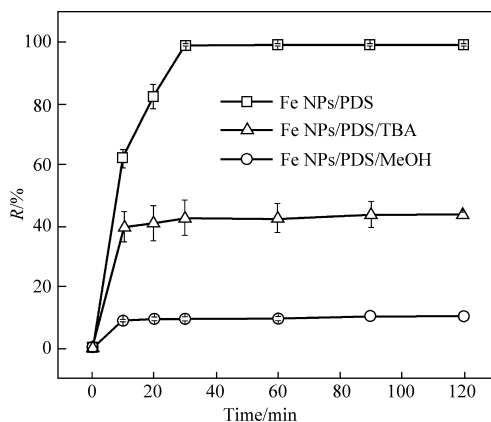


图 3 自由基淬灭剂对 E2 降解效率的影响

Fig. 3 Effects of free radical quencher on the degradation efficiency of E2

受到抑制。所有结果表明, SO₄⁻和 ·OH 是 Fe

NPs/PDS 系统中降解 E2 的主要自由基。

2.5 E2 的降解途径分析

E2 经 Fe NPs/PDS 体系降解后,通过 LC/Q-TOF-MS 共检出了 10 种主要的转化产物,包括 2-羟基雌二醇和雌酮等。基于检测到的产物,推测出 Fe NPs/PDS 体系中 E2 的降解路径,主要有以下 2 种不同路径(图 4)。在路径 1 中, E2 被氧化成 2-羟基雌二醇 (2OH-E2), 其质核比 (m/z) 为 288^[16], 之后被进一步氧化成 TP-286、TP-304、TP-320 和 TP-340 等中间产物。在途径 2 中, E2 更容易被氧化成雌酮 (E1, m/z = 269), 之后进一步被氧化为 TP-286、TP-284、TP-318 和 TP-334^[17]。这是由 E2 的 C2 和 C4 位置具有更高的 Fukui 指数, 容易失去电子, 导致芳环被 SO₄⁻和 ·OH 氧化^[18], 以上降解产物主要是 E2 的羟基化产物, 其雌激素活性远低于母体化合物^[19]。

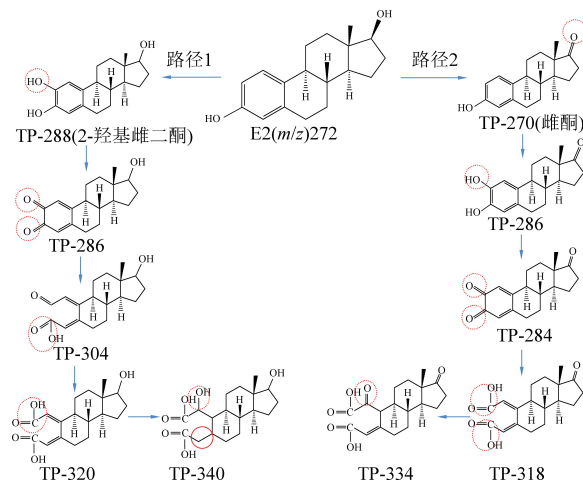


图 4 E2 可能的降解路径

Fig. 4 Possible degradation paths of E2

2.6 重复利用实验

本研究通过重复利用循环实验,考察 Fe NPs 活化 PDS 降解 E2 的稳定性。如图 5 所示,在第 4 次反应结束后, E2 的降解率仍保持在 90.0% 以上,随着重复次数的增加, E2 的降解率出现了不同程度的下降,第 5 次循环后,降解效率下降到 68.8%。原因可能是重复过程中部分催化剂的损耗,也可能是由于重复使用过程中降解产物富集于 Fe NPs 表面,从而降低了 Fe NPs 的活性。总体上 Fe NPs 经过 4 次循环仍具有较高的催化活性,保持了较好的稳定性。

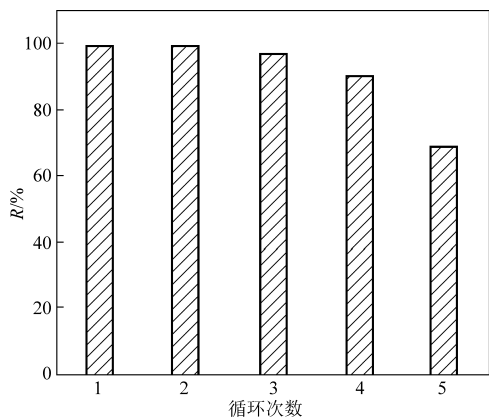


图5 Fe NPs 去除 E2 的重复利用实验

Fig. 5 The experiment of Fe NPs reuse for E2 removal

3 结 论

(1) 利用桉树叶提取液绿色合成的 Fe NPs 成功活化 PDS 用于去除 E2, 响应面方差分析结果显示, 模型 ($P < 0.0001$) 显著, 失拟项 ($P = 0.2773 > 0.05$) 不显著, 表明模型合理; 模型的决定系数与校正决定系数差值 < 0.2 , 表明模型拟合性较好。交互作用分析结果表明, 相对于 Fe NPs 投加量与氧化剂 PDS 浓度的交互作用, pH 与温度的交互作用而言, E2 初始浓度与 pH 的交互作用更加显著, 即在一定初始浓度下, 随着溶液 pH 的降低, E2 的去除率将显著提高。

(2) 根据响应面优化法, 利用桉树叶提取液绿色合成的 Fe NPs 去除 E2 的最佳实验条件为 E2 初始浓度 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe NPs 投加量为 $0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 氧化剂 PDS 浓度为 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 3, 反应温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此时, E2 的去除率达到 99.3%。

(3) 在 Fe NPs 活化 PDS 的体系中, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 E2 降解的主要自由基。循环利用实验表明 Fe NPs 在活化 PDS 过程中表现出良好的重复利用性, 经 4 次循环使用后对 E2 的降解效率仍保持在 90.0% 以上。

参考文献 (References):

[1] 苏贝, 张琳钰, 陈玲, 等. 市政尾水中环境雌激素对水生态健康的影响[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(5): 91-102.
SU Bei, ZHANG Linyu, CHEN Ling, et al. Effect of environmental estrogens in the effluent of municipal wastewater treatment plants on water ecological health [J]. Safety and Environmental Engineering, 2022, 29(5): 91-102.

[2] 宋文婷, 陆光华, 李湘鸣, 等. 长江(南京段)环境雌激素的污染特征[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1615-1619.

SONG Wenting, LU Guanghua, LI Xiangming, et al. Characters of environmental estrogen pollution in Yangtze River (Nanjing section) [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(5): 1615-1619.

[3] JIANG W, YAN Y, MA M, et al. Assessment of source water contamination by estrogenic disrupting compounds in China [J]. Journal of Environmental Science, 2012, 24(2): 320-328.

[4] QIU S, GOU L, CHENG F, et al. An efficient and low-cost magnetic heterogenous Fenton-like catalyst for degrading antibiotics in wastewater: Mechanism, pathway and stability [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302: 114119.

[5] WENG X, OWENS G, CHEN Z. Synergetic adsorption and Fenton-like oxidation for simultaneous removal of ofloxacin and enrofloxacin using green synthesized Fe NPs [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122871.

[6] LI J, YANG L, LAI B, et al. Recent progress on heterogeneous Fe-based materials induced persulfate activation for organics removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128674.

[7] LI D, ZHANG S, LI S, et al. Mechanism of the application of single-atom catalyst-activated PMS/PDS to the degradation of organic pollutants in water environment: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 397: 136468

[8] LIL, GONG K, JIN X, et al. Mechanism for the simultaneous removal of Sb(III) and Sb(V) from mining wastewater by phytosynthesized iron nanoparticles [J]. Chemosphere, 2022, 307: 135778.

[9] 张丹, 王昌利, 卜雕雕, 等. Box-Behnken 响应面法优化蒲公英酚酸提取工艺[J]. 中南药学, 2019, 17(5): 667-671.
ZHANG Dan, WANG Changli, BU Diaodiao, et al. Optimization of extraction technology of phenolic acids from dandelion by Box-Behnken response surface methodology [J]. Central South Pharmacy, 2019, 17(5): 667-671.

[10] 姜盛基, 王刚, 严亚萍, 等. 响应面法优化重金属螯合絮凝剂 MAAPAM 去除水中 Cu(II) [J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11): 124-130.
JIANG Shengji, WANG Gang, YAN Yaping, et al. Optimization of the removal condition of Cu(II) from water with heavy metal chelating-flocculant MAAPAM by response surface methodology [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(11): 124-130.

[11] CEMAL K. Effects of anti-browning treatments on the polyphenol oxidase and antioxidant activity of fresh-cut potatoes by using response surface methodology [J]. Potato Research, 2020, 63: 417-430.

[12] 郭若琳, 汤伟, 刘仕博, 等. 海洋源枯草芽孢杆菌生产壳聚糖酶的发酵工艺研究[J]. 中国海洋药物, 2022, 41(5): 57-64.
GUO Ruolin, TANG Wei, LIU Shibo, et al. Optimization of fermentation conditions for chitosanase production by *Bacillus subtilis* LC1-1 [J]. Chinese Journal of Marine Drugs, 2022, 41(5): 57-64.

[13] TAO S, YANG Y, LONG N. Response surface method to study

- the effect of conical surface and vortex-finder lengths on defoulant hydrocyclone with reflux ejector [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117511.
- [14] YANG M, REN X, HU L, et al. Facet-controlled activation of persulfate by goethite for tetracycline degradation in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128628.
- [15] LI W, LIU B, WANG Z, et al. Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC-CuO) for the degradation of phenacetin (PNT) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125094.
- [16] FERREIRA F N, BENEVIDES A P, CESAR D V, et al. Magnetic solid-phase extraction and pre-concentration of 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in tap water using maghemite-graphene oxide nanoparticles and determination via HPLC with a fluorescence detector [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 157: 104947.
- [17] YU W, YANG S, DU B, et al. Feasibility and mechanism of enhanced 17beta-estradiol degradation by the nano Zero Valent Iron-citrate system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122657.
- [18] DU P, CHANG J, ZHAO H, et al. Sea-buckthorn-like MnO₂ decorated titanate nanotubes with oxidation property and photocatalytic activity for enhanced degradation of 17β-estradiol under solar light [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 2123-2133.
- [19] SARANGAPANI C, DANAHER M, TIWARI B, et al. Efficacy and mechanistic insights into endocrine disruptor degradation using atmospheric air plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 700-714.