

δ -MnO₂/水界面 17 β -雌二醇的氧化转化

黄成, 姜理英*, 陈建孟, 陈效, 季虹

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 采用化学合成的新生态水合 δ -MnO₂ 为氧化剂, 研究其对 17 β -雌二醇(E2) 氧化转化的反应动力学, 考察相关因素(如 pH、 δ -MnO₂ 投加量等)对氧化转化的影响, 并通过气相色谱质谱联用仪(GC/MS) 分析 δ -MnO₂ 氧化转化 E2 的产物, 探讨氧化转化的反应机制. 结果表明, E2 对新生态水合 δ -MnO₂ 的氧化作用具有较强的反应感受性, 且在 pH 值一定和 δ -MnO₂ 充分过量的条件下, E2 氧化转化的反应动力学并不是简单的准一级反应动力学, 而是遵循复合的反应动力学. E2 的氧化转化速率与 δ -MnO₂ 的投加量呈正相关, 在 δ -MnO₂ 投加量为 $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 100$ 时, 反应体系中的 δ -MnO₂ 已足够, E2 浓度在 8h 内降低了 90% 以上. E2 的氧化转化速率与 pH 值的增加呈负相关, pH 为 4.0 时, E2 在 0.25h 内去除率达到 95%, 而在 pH 为 6.8 和 9.0 时, E2 在 1h 内只去除了 80% 和 75%. 另外, 在反应过程中检测到了 2 个主要产物, 分别为雌酮(E1) 和 2-羟雌二醇, 并在此基础上结合相关文献提出了氧化转化流程.

关键词: 17 β -雌二醇; 二氧化锰; 氧化转化; 转化途径

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2271-06

Oxidative Transformation of 17 β -estradiol at the Interface of δ -MnO₂ and Water

HUANG Cheng, JIANG Li-ying, CHEN Jian-meng, CHEN Xiao, JI Hong

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The oxidative transformation of 17 β -estradiol (E2) by the δ -MnO₂ was investigated in batch experiments, and the influence of pH and δ -MnO₂ dosage on the reaction process was studied. The results suggested that E2 could be degraded by δ -MnO₂, and the oxidation reaction deviated from the pseudo-first-order kinetics at a constant pH and with an enough excess of δ -MnO₂. δ -MnO₂ dosage had a positive effect on oxidative transformation of E2. When $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 100$, the δ -MnO₂ dosage was enough for E2 degradation, and the removal rate of E2 was above 90% after 8h reaction. The pH value had a negative effect on E2 degradation. When at pH 4.0, E2 concentration was decreased sharply and removal rate reached 95% after 0.25 h reaction, while E2 was disappeared by 80% at pH 6.8 and by 75% at pH 9.0 even after 1 h reaction. Two products, estrone (E1) and 2-hydroxyestradiol, were detected by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), and the probable transformation pathway was proposed.

Key words: 17 β -estradiol; manganese dioxide; oxidative transformation; transformation pathway

环境雌激素(environmental estrogens) 又称内分泌干扰物, 其进入动物或人体后能对机体内正常内分泌物质的合成、释放、运转、代谢以及结合等产生干扰, 从而破坏内分泌系统的调控作用, 最后引起生物体的生殖、免疫、神经等系统的多种病变^[1,2]. 而 17 β -雌二醇(E2) 被认为是最具潜在影响、雌激素作用最强、在水系中发现最为普遍的一种雌激素, 其危害也较大, 即使在极低浓度下(1.0 ng/L) 也会对生物产生较大的影响^[3,4].

有许多研究表明, 传统污水处理厂对 E2 的去除率为 64% ~ 99% 之间, 多数情况下对 E2 不能完全降解^[5~8], 因此研究一种新型有效的降解雌激素的方法就显得尤为重要. 而近年来氧化转化法作为一种高效、经济的修复环境污染的方法被应用的越来越多, 目前国内外有研究报道, 用紫外、臭氧、二氧化钛光催化剂等氧化降解雌激素, 并能达到较好的降

解效果^[9~12]. 锰氧化物是一类常见的矿物组分和重要的自然氧化剂, 能与还原性有机污染物发生氧化还原反应, 能促进酚类化合物、苯胺和杂环类化合物等发生非生物转化反应, 从而降低其毒性, 起到环境修复和净化的作用^[13~16]. 17 β -雌二醇为四环分子结构, 以苯环、芳香环为其明显特征, 因此, 锰氧化物对 E2 也可能存在氧化转化作用, 但目前此类研究鲜有报道^[17].

本实验采用化学法合成的新生态水合 δ -MnO₂ 作为氧化剂, 通过实验测定 δ -MnO₂ 对 E2 氧化转化的反应动力学, 并考察相关因素(如 pH、 δ -MnO₂ 投加量等) 对氧化转化的影响, 再利用 GC-MS 分析

收稿日期: 2008-08-26; 修订日期: 2008-09-16

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y506237); 浙江省科技厅分析测试项目(2008F70014)

作者简介: 黄成(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: hc198412@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jiangly@zjut.edu.cn

δ - MnO_2 氧化转化 E2 过程中的产物, 探讨氧化转化的反应机制. 此研究的开展, 可为锰氧化物氧化转化环境雌激素技术提供理论基础, 同时还为理解环境雌激素在土壤中的环境行为提供理论支持.

1 材料与方法

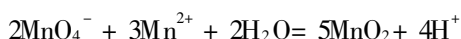
1.1 仪器与试剂

仪器: HP6890-5975N 气相色谱-质谱仪 (Agilent 公司), HP-5MS 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 μm $\times$ 0.25 mm, Agilent 公司), 摇床 (ZHWY-2102), 离心机 (Anke TGL-16C), 漩涡混合器 (XW-80A), DG-12 氮吹仪 (上海安谱科学仪器有限公司)

试剂: E2 (纯度 > 99%), 内标物质为雌二醇同位素 (E2-d4), 衍生化试剂为双 (三甲基硅烷基) 三氟乙酰胺 (1% 三甲基氯硅烷), 即 BSTFA (1% TMCS), 均为 Sigma 试剂. 其他常用试剂有甲醇 (HPLC 级)、二氯甲烷 (分析纯)、吡啶 (分析纯)、高锰酸钾 (分析纯)、氯化锰 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯). 实验用水均为超纯水.

1.2 新生态水合 δ - MnO_2 的制备

实验中的新生态水合 δ - MnO_2 用 KMnO_4 与 MnCl_2 定量反应制成, 离子反应式为:



该合成方法参考文献 [15], 简单描述即: 40 mL 0.1 mol/L 的 KMnO_4 和 80 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 加入到 820 mL 的超纯水中, 然后 60 mL 0.1 mol/L 的 MnCl_2 逐滴加入到上述溶液中, 此过程在电磁搅拌器下进行, 边滴加边搅拌, 使定量的生成新生态水合 δ - MnO_2 . 新合成的颗粒沉淀一段时间后将其上清液倒掉, 并用超纯水洗数次, 直到上清液的传导率小于 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. 最后将其保存在 4 $^\circ\text{C}$ 下待用.

1.3 氧化转化实验方法

将一定量的 δ - MnO_2 加入到装有 100 mL 一定初始浓度的 E2 溶液的锥形瓶中, 盖上盖子, 将反应瓶放于恒温摇床中避光反应, 摇床转速设为 160 r/min. 反应溶液的初始 pH 值用 0.1 mol/L 的氢氧化钠和 0.1 mol/L 的盐酸溶液调节, 在整个反应阶段 pH 值变化在 0.5 之内. 反应期间, 定期取出 2 个平行样品进行分析. 用 2 种方法来终止反应的进行. 离心终止法, 即将取出的含有 δ - MnO_2 的反应样品高速离心后 (转速 10 000 r/min, 离心时间 10 min), 取出上清液进行分析; VC 终止法, 即取出反应样品后立即加入过量的维生素 C 溶液, 将反应样品中的 δ - MnO_2 全

部转化为可溶的二价锰离子, 并使 δ - MnO_2 吸附的 E2 全部释放到反应溶液中.

为了得到 δ - MnO_2 氧化转化雌二醇的最佳条件以及探索该反应的机制, 采用不同 pH 值、不同 δ - MnO_2 投加量等进行实验, 实验方法同上.

1.4 E2 及其产物分析方法

采用 HP6890-5975N 气相色谱-质谱仪测定分析, 检测样品中 E2 浓度的变化以及确定氧化转化的产物. 具体步骤为: 首先反应终止后的样品用相同体积的二氯甲烷进行萃取, 萃取时间 10 min, 萃取液在氮气流的作用下吹脱至干; 然后加入 50 μL 吡啶和 100 μL 衍生化试剂 BSTFA (1% TMCS) 进行衍生化反应, 在 70 $^\circ\text{C}$ 水浴中反应 30 min 后冷却至常温, 待 GC-MS 分析. GC 条件: 以氦气为载气, 恒流流速为 1.0 mL/min, 进样口温度为 250 $^\circ\text{C}$, 升温程序: 初始温度为 150 $^\circ\text{C}$, 保持 1 min, 然后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^\circ\text{C}$, 再以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^\circ\text{C}$ 并保持 10 min. 不分流方式进样, 进样体积为 2.0 μL . MS 条件: 接口温度为 280 $^\circ\text{C}$, 离子源温度为 230 $^\circ\text{C}$, 电离方式为 EI, 电子轰击能量为 70 eV, 溶剂延迟时间为 5 min, 以全扫描模式 (m/z 为 50~600) 定性以及选择离子监测模式定量. 然后以衍生物特征离子和保留时间定性, 峰面积定量. 另外, Mn^{2+} 的浓度用 ICP-MS 方法测定.

2 结果与讨论

2.1 新生态水合 δ - MnO_2 的表征

取部分合成的新生态水合 δ - MnO_2 进行冷冻干燥并对其进行表征. 对冷冻干燥后的新生态水合 δ - MnO_2 进行了颗粒大小、形貌、晶形以及比表面积的考察. 通过 BET 法测得其比表面积为 249 m^2/g . 图 1 和图 2 分别是新生态水合 δ - MnO_2 的 X 射线衍射分析图及电镜扫描照片. 由图 1 可知, 冷冻干燥后的 δ - MnO_2 粒子, 其晶体位向 (d) 为 3.58、2.42、1.40, 表明该 δ - MnO_2 的结晶度较差, 为无定形状态, 这与其具有较大的比表面积是相应的; 图 2 可以看出制得的 δ - MnO_2 颗粒为准球形, 且颗粒较均匀, 颗粒大小约为十几 nm.

2.2 反应动力学

图 3 为 pH=6.83, E2 浓度为 1 mg/L, δ - MnO_2 投加浓度为 E2 摩尔浓度的 100 倍时, 新生态水合 δ - MnO_2 氧化转化 E2 的反应进程. 可以看出, 在不投加 δ - MnO_2 的情况下 E2 浓度在反应时间内几乎没有变化, 而当有 δ - MnO_2 存在时, E2 反应进行的较

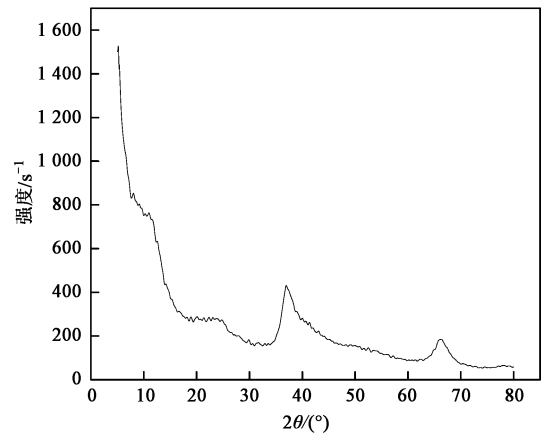


图1 新生态水合 MnO_2 的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the freshly formed hydrous MnO_2

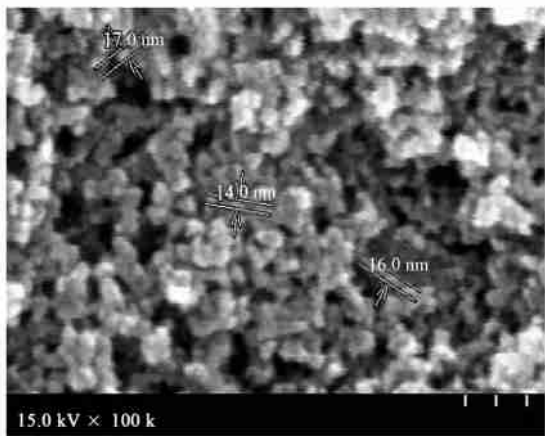
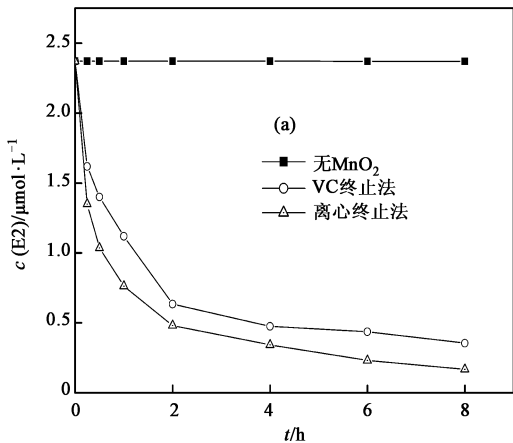


图2 新生态水合 MnO_2 的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of the freshly formed hydrous MnO_2

快. 由图 3(a) 可以看出, 在投加 $\delta\text{-MnO}_2$ 的体系中,



反应的初始阶段 E2 的转化速度非常快, 反应到 2 h 时 E2 转化了 80% 左右, 在 2 h 后反应速率开始明显变慢. 另外, 图 3 显示 VC 破坏法测得的 E2 浓度明显高于离心法, 说明吸附作用造成部分 E2 消失.

由图 3(b) 可以看到, 在反应液 pH 值一定且 $\delta\text{-MnO}_2$ 充分过量的条件下, E2 的转化还是偏离了准一级反应, 说明该反应并不遵循简单的准一级反应动力学, 而是复合的反应动力学. 类似的复合反应动力学在 $\delta\text{-MnO}_2$ 转化其他物质的文献中也有报道过^[15, 16, 18, 19], 这可能是由于随着氧化还原反应的进行以及反应过程中产物的积累, 使得氧化剂 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的氧化活性位点减少从而导致反应速率下降.

2.3 $\delta\text{-MnO}_2$ 投加量对氧化转化的影响

在 E2 浓度为 1 mg/L, pH 值为 6.8 的条件下, 改变 $\delta\text{-MnO}_2$ 的投加量, 考察不同 $\delta\text{-MnO}_2$ 投加量对 E2 氧化转化的影响, 实验结果如图 4 所示. 从中可知, 当 $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 1\,000$ 时, E2 浓度在短时间内急剧下降, 在 1 min 内 E2 去除了 70% 左右; 而当 $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 100$ 时, 反应速率也较快, E2 在 2 h 内去除了 80% 左右; 当 $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 10$ 时, 反应液中 E2 浓度变化很慢, 8 h 后只降低了 18%. 实验结果表明随着 $\delta\text{-MnO}_2$ 投加量的上升, E2 氧化转化的初始反应速率也上升. 这是因为 $\delta\text{-MnO}_2$ 投加量的增加, 能吸附 E2 并与之发生反应的氧化剂表面活性位点也随着增加, 使得初始反应速率增大. 然而, 在反应进行到 2 h 后, $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 1\,000$ 和 $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 100$ 这 2 个投加量的反应体系中 E2 的浓度已经比较接近, 这说明 $c(\text{E2}): c(\text{MnO}_2) = 1: 100$ 时, 体系中的 $\delta\text{-MnO}_2$ 已经足够.

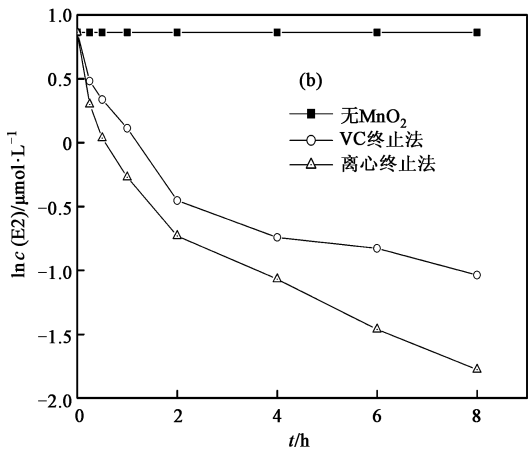


图3 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化转化 E2 的反应进程

Fig. 3 Time course of E2 oxidation by $\delta\text{-MnO}_2$

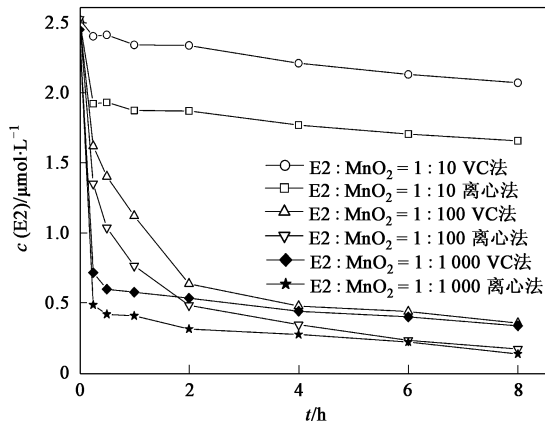


图 4 不同 $\delta\text{-MnO}_2$ 投加量的 E2 氧化转化曲线

Fig. 4 E2 oxidation reaction at three different initial $\delta\text{-MnO}_2$ loading

2.4 初始 pH 对氧化转化的影响

在 E2 浓度为 1 mg/L, $\delta\text{-MnO}_2$ 投加为 $c(\text{E2}):c(\text{MnO}_2) = 1:100$ 的条件下, 改变 pH 值, 考察不同 pH 值对 E2 氧化转化的影响, 实验 pH 值分别为 4.0、6.8、9.0, 实验结果如图 5 所示. 从中可知, 在 pH 为 4.0 时, E2 氧化转化速率非常快, E2 在 0.25 h 内去除率达到 95%, 而在 pH 为 6.8 和 pH 为 9.0 时, E2 在 1 h 内分别去除了 80% 和 75%. 由此可知, 在酸性条件下 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 E2 的氧化作用更强. 并且, 比较离心法和 VC 法这 2 种终止法测得的 E2 浓度, 可以得到, pH 为 4.0 时反应初始阶段 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 E2 的吸附量为

30%, 而 pH 为 9.0 时吸附量下降到 8%.

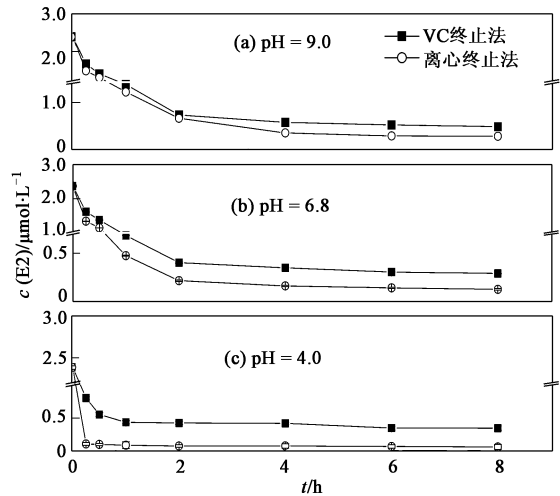


图 5 不同 pH 值的 E2 氧化转化曲线

Fig. 5 E2 oxidation reaction at three different pH values

E2 氧化转化速率随 pH 值的升高而下降是由于 pH 值影响 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 E2 的吸附以及它们之间的电子转移. 这是因为 E2 在酸性和中性条件下为中性的不带电荷, 但在碱性条件下由于 E2 有弱酸性, E2 会发生离解导致 E2 部分以负离子的形式存在于溶液中. 而体系的 pH 值也影响 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面电荷性质, 据报道^[20], $\delta\text{-MnO}_2$ 的等电点(pH_{pzc})为 2.4, 所以在本实验体系的 pH 范围内, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面均带负电

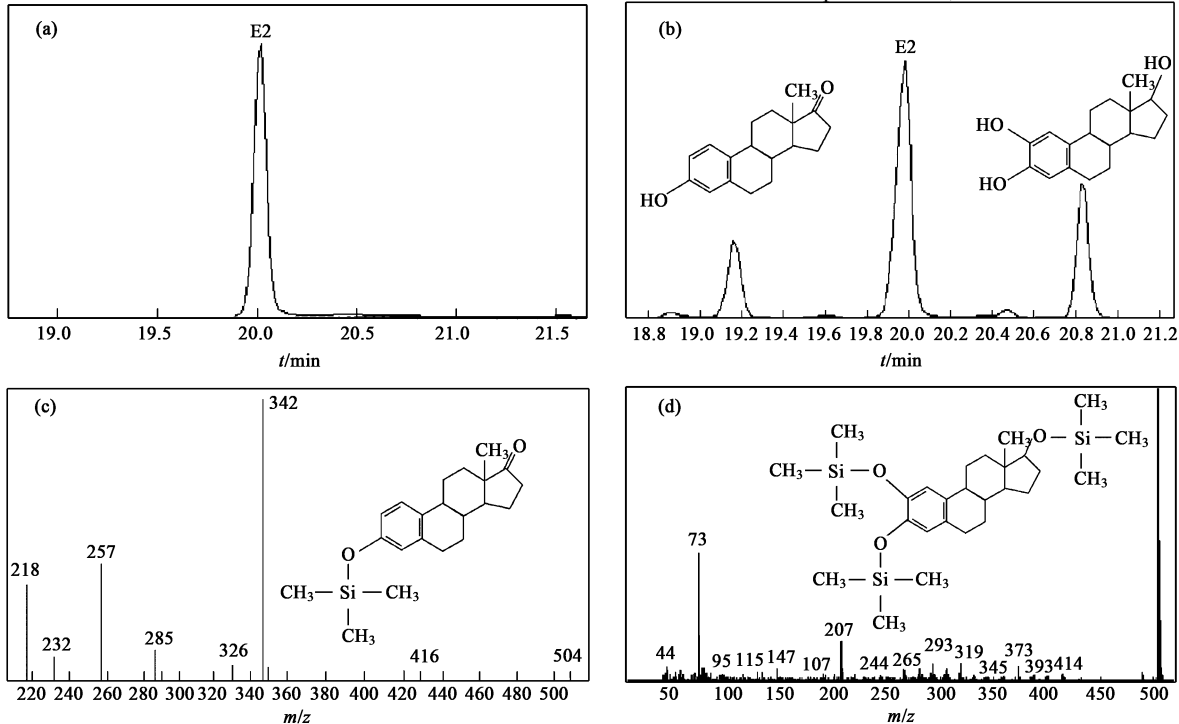


图 6 E2 的氧化转化产物

Fig. 6 Oxidative transformation products of E2

荷,而且随着 pH 的升高,负电荷相应的增多. 这样由于电荷之间的排斥作用,使得离子形式的 E2 较难吸附到 δ -MnO₂ 表面,从而降低氧化转化速率. 至于电子转移的影响,在酸性条件下,质子的存在能促进 δ -MnO₂ 还原成 Mn²⁺,而且 pH 下降,还原趋势增大. 因此, pH 值下降,反应速率增大.

2.5 氧化转化产物分析

反应溶液首先经过溶剂萃取,然后利用气质联用仪分析氧化转化产物. 通过 GC-MS 分析,检测到了 2 个主要产物,产物的谱图见图 6. 图 6(a) 是反应开始时(0 h)样品的谱图,这时只检测到 E2 的存在;图 6(b) 是样品反应 4 h 后检测得到的谱图. 通过对

样品连续的检测分析发现有 2 个产物. 产物 1 的保留时间为 18. 894min,图 6(c) 为产物 1 的质谱图,根据谱图对照标样可知,该产物是雌酮;产物 2 的保留时间为 20. 850 min,图 6(d) 为产物 2 的质谱图,根据谱图对照标样可知,该产物是 2-羟雌二醇. 据文献可知,雌酮和 2-羟雌二醇是 E2 氧化转化和生物降解的主要产物^[21],而且这 2 个产物的雌激素活性要比雌二醇的低很多^[9,22]. 因此,可以推断 δ -MnO₂ 能有效的降低 E2 的雌激素活性.

另外, δ -MnO₂ 在反应过程中被还原成 Mn²⁺,通过测定,反应溶液中 Mn²⁺ 的量低于 0. 5 μ mol/L, 这比反应过程中 E2 减少的量要少,这可能是因为部分生

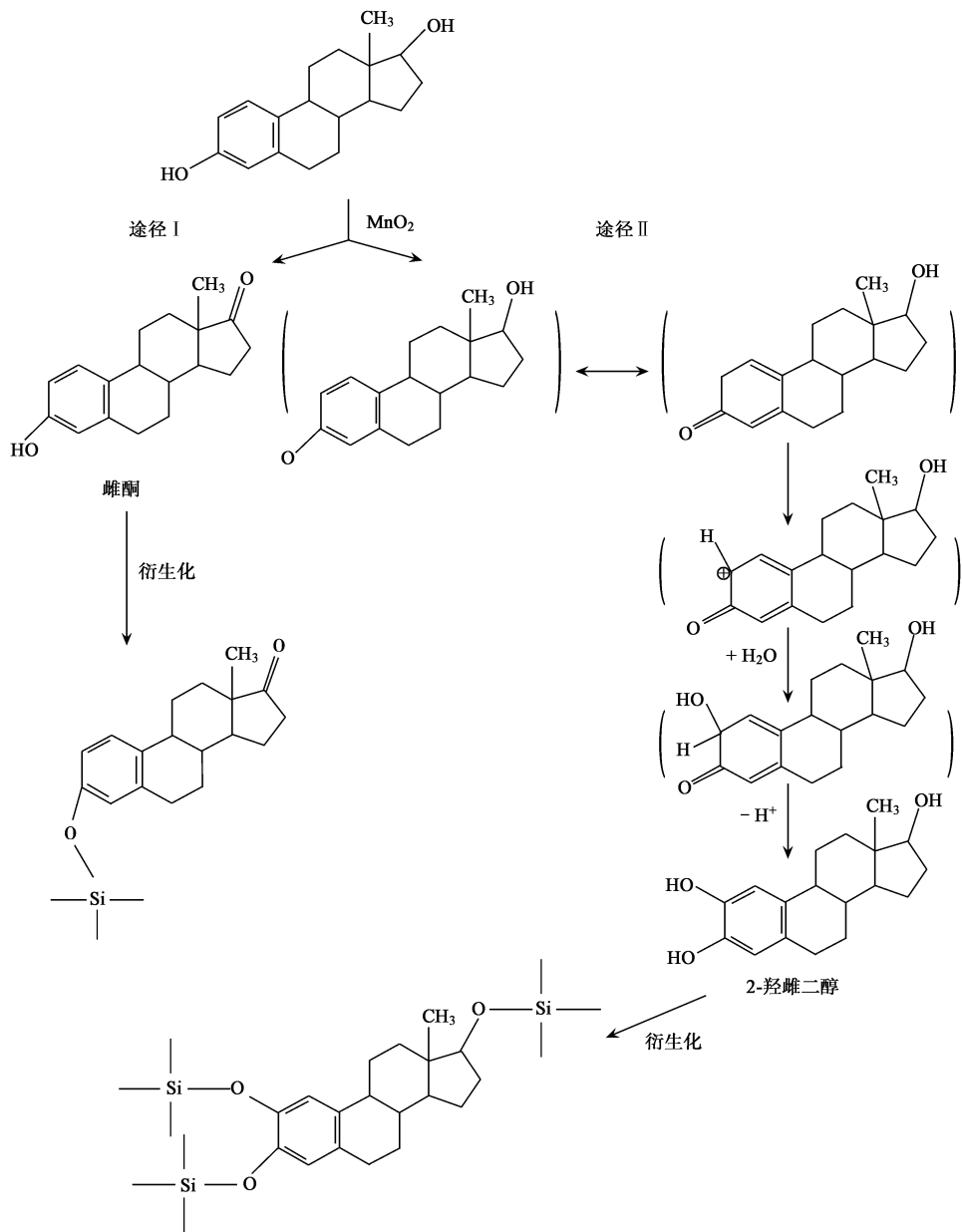


图7 E2 氧化转化反应流程

成的 Mn^{2+} 被吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面导致反应溶液中的 Mn^{2+} 的量要比实际生成的少。

2.6 反应机制探讨

在 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化转化 E2 的反应动力学和转化产物的基础上, 结合 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化转化酚类等相关化合物的研究^[15, 16] 以及 E2 被其他物质氧化转化的相关文献^[9, 10], 探讨 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化转化 E2 的反应机制。首先 E2 被吸附到 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上, 使两者之间形成复合体, 在复合体内发生电子转移, $\delta\text{-MnO}_2$ 被还原成 Mn^{2+} , 而 E2 被氧化成相应的氧化产物; 最后产物和可溶性 Mn^{2+} 从 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面释放出来。但是, 由于电荷吸引作用, 部分生成的 Mn^{2+} 会吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上; 同样, E2 的氧化产物由于也是难溶于水的物质, 也较易吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上。这样随着反应的进行, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的活性位点逐渐被 Mn^{2+} 和氧化产物占据, 也即降低了 E2 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的接触几率, 从而 E2 的转化速率也随之下降。这解释了 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化 E2 的反应进程中反应初始阶段反应速率很快, 而随着反应的进行其反应速率逐渐变慢的现象。

根据氧化产物以及 MnO_2 氧化转化酚类等物质的相关文献, 推测 E2 的氧化转化途径, 推测 E2 可能有 2 条转化途径, 见图 7。转化途径一为 E2 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 的作用下被直接氧化成雌激素效应更低的雌酮, 途径二为 E2 的羟基失去一个电子被氧化成自由基, 接着自由基转移到与羟基相邻的位点, 再与水分子结合, 最后失去 1 分子 H^+ 形成 2-羟雌二醇。

3 结论

(1) E2 对新生态水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 的氧化作用具有较强的反应感受性, 且在 pH 一定和 $\delta\text{-MnO}_2$ 充分过量的条件下, E2 氧化转化的反应动力学并不是简单的准一级反应动力学, 而是遵循复合的反应动力学。

(2) E2 的氧化转化速率与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的投加量呈正相关, 但在 $c(\text{E2}):c(\text{MnO}_2)=1:1000$ 和 $c(\text{E2}):c(\text{MnO}_2)=1:100$ 时, 8 h 内 E2 的转化程度相当, E2 去除率均达到 90% 以上, 说明当 $c(\text{E2}):c(\text{MnO}_2)=1:100$ 时 $\delta\text{-MnO}_2$ 已经足够。

(3) E2 的氧化转化速率与 pH 值呈负相关, 在酸性条件下, $\delta\text{-MnO}_2$ 对 E2 氧化速率和去除程度最大, 随着 pH 值的升高, E2 氧化转化速率变慢。

(4) 检测到 2 个雌激素活性较低的氧化产物, 分别为雌酮和 2-羟雌二醇, 这 2 个产物分别对应 E2 的

2 条转化途径。

参考文献:

- [1] Ashby J, Houthoff E, Kennedy S J, *et al.* The challenge posed by endocrine-disrupting chemicals [J]. *Environ Health Persp*, 1997, **105**(2): 164-169.
- [2] Falconer I R, Chapman H F, Moore M R, *et al.* Endocrine-disrupting compounds: A review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse [J]. *Environ Toxicol*, 2006, **21**(2): 181-191.
- [3] Belfroid A C, Vander H, Vethaak A D, *et al.* Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands [J]. *Sci Total Environ*, 1999, **225**(1-2): 101-108.
- [4] Desbrow C, Routledge E J, Brighty G C. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(11): 1549-1565.
- [5] Snyder S A, Keith T L, Verbrugge D A, *et al.* Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(16): 2814-2820.
- [6] Baronti C, Cunini R, D'Ascenzo G, *et al.* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(24): 5059-5066.
- [7] Tanaka H, Sato C, Komori K, *et al.* Occurrence of endocrine disruptors in sewage and their behavior in sewage treatment plants in Japan [J]. *Environ Sci*, 2003, **10**(1): 1-24.
- [8] Temes T A, Stumpf M, Mueller J, *et al.* Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil [J]. *Sci Total Environ*, 1999, **228**(1): 81-87.
- [9] Zhang Y, Zhou J L, Ning B. Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water [J]. *Water Res*, 2007, **41**(1): 19-26.
- [10] Daniele B, Antonio F, Montakao A, *et al.* Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(5): 736-746.
- [11] Gulekin I, Nilsun H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes [J]. *J Environ Manage*, 2007, **85**(4): 816-832.
- [12] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 等. TiO_2 光催化转化水中内分泌干扰物 17 β -雌二醇 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 120-125.
- [13] Baldwin D S, Beattie J K, Coleman L M, *et al.* Hydrolysis of an organophosphate ester by manganese dioxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(4): 713-716.
- [14] Shin J Y, Cheney M A. Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides [J]. *Colloid Surface A*, 2004, **242**(1-3): 85-92.
- [15] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(11): 2421-2430.
- [16] 赵玲, 彭平安, 黄伟林. 二氧化锰氧化转化五氯酚 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(7): 1388-1392.
- [17] Rudder J, Wiele T, Dhooze W, *et al.* Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) [J]. *Water Res*, 2004, **38**(1): 184-192.
- [18] Klausen J, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. Oxidation of substituted alilines by aqueous MnO_2 : Effect of co-solutes on initial and Quasi-steady-state kinetics [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(2): 2642-2649.
- [19] Stone A T. Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, **21**(5): 979-988.
- [20] Murry J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide [J]. *J Colloid Interf Sci*, 1974, **46**(3): 357-371.
- [21] Zhu B T, Conney A H. Functional role of estrogen metabolism in target cells: Review and perspectives [J]. *Carcinogenesis*, 1998, (19): 1-27.
- [22] Nomiya K, Tanizaki T, Koga T, *et al.* Oxidative degradation of BPA using TiO_2 in water, and transition of estrogenic activity in the degradation pathways [J]. *Arch Environ Con Tox*, 2007, **52**(1): 8-15.