

# 活化过硫酸盐杀灭水中大肠杆菌

冯俊生, 蔡晨, 姚海祥, 申荣艳

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213100)

**摘要:** 通过亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )活化过硫酸氢钾(PMS)产生硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),从而杀灭水中大肠杆菌。分析未活化的PMS、亚铁离子浓度、初始pH值、络合剂种类及浓度等因素对系统杀灭水中大肠杆菌效果的影响,并简要分析其杀菌机理。结果表明,未活化的PMS对水中大肠杆菌的杀灭能力有限,当PMS浓度为1 mmol/L时,对大肠杆菌的对数去除率仅为1.4-lg;加入适量亚铁离子能显著提高杀灭效果,当PMS和 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度均为0.3 mmol/L时,对大肠杆菌的对数去除率达到6.3-lg,而亚铁离子过量时则产生抑制效果;系统初始pH值对大肠杆菌的杀灭效果有显著影响,对数去除率随着pH值的升高而降低;在PMS/ $\text{Fe}^{2+}$ 体系中加入柠檬酸及EDTA均可产生抑制效果,加入适量焦磷酸钾则具有促进作用。硫酸根自由基首先破坏细胞结构,使细胞膜破裂,进而对其内容物进行氧化破坏,导致细胞死亡。

**关键词:** 过硫酸氢钾; 硫酸根自由基; 大肠杆菌;  $\text{Fe}^{2+}$

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0091-06

## Sterilization of *Escherichia coli* in Water by Activated Persulfate

FENG Jun-sheng, CAI Chen, YAO Hai-xiang, SHEN Rong-yan

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China)

**Abstract:** *Escherichia coli* (*E. coli*) in water was killed by sulfate radicals ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) produced by potassium peroxydisulfate (PMS) activated by ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ). The influences of unactivated PMS,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, initial pH value, types and concentration of different complexants on killing efficacy were explored, and the sterilizing mechanism was briefly analyzed. The results showed that the unactivated PMS had limited ability to kill *E. coli*. When the concentration of PMS was 1 mmol/L, the logarithm removal rate of *E. coli* was only 1.4-lg. When a proper amount of  $\text{Fe}^{2+}$  was added, the sterilization effect of *E. coli* was significantly increased. When concentrations of PMS and  $\text{Fe}^{2+}$  were both 0.3 mmol/L, the logarithm removal rate reached 6.3-lg. However, excess  $\text{Fe}^{2+}$  would inhibit the sterilization effect. The initial pH value of the system had a significant influence on the sterilization effect, and the logarithm removal rate decreased with the increase of pH value. The addition of citric acid or EDTA in the PMS/ $\text{Fe}^{2+}$  system would both lead to inhibitory effect, while the addition of a proper amount of potassium pyrophosphate would promote the sterilization effect. Sulfate radical first destroyed the cell structure which led to cell membrane rupture. Then, cellular contents were oxidized and destroyed which eventually resulted in cell death.

**Key words:** potassium peroxydisulfate; sulfate radical; *Escherichia coli*;  $\text{Fe}^{2+}$

由于城镇污水处理厂出水经二级处理后细菌总数仍然较高,且存在病原微生物,因此必须进行消毒处理。常规的尾水消毒技术包括氯化消毒、臭氧消毒和紫外线(UV)消毒,但在实际应用过程中,上述技术存在一些缺点。氯化消毒形成的消毒副产物(DBPs)具有潜在的致癌性或毒性<sup>[1]</sup>;臭氧的不稳定性和腐蚀性限制了其实际应用<sup>[2]</sup>;UV消毒具有光复活现象,且消毒成本较高;另外,一些病原微生物对紫外线和氯化作用有天然的抵抗力<sup>[3-4]</sup>。因此,如何从水中有效消除生物危害受到了极大关注。近年来,基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的高级氧化技术在降解顽固污染物<sup>[5]</sup>以及处理生物危害<sup>[6]</sup>等方面具有较好的效果,在工业、消毒和分析等领域有着广泛的应用。由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有极高的氧化还原电位,能杀死绝大部分病原微生物,且产生的DBPs更少,因此有着良好的应用前景。

通过活化过硫酸盐可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,主要活化方式包括能量激发、过渡金属活化、碱活化、阴离子活化等<sup>[7]</sup>。笔者以大肠杆菌(*E. coli*)作为指示菌,利用反应条件温和且活化效率高的亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )活化过硫酸氢钾(PMS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,从而杀灭大肠杆菌,并研究反应条件对大肠杆菌杀灭效果的影响,同时加入络合剂以减少铁离子沉淀,最后简要分析其杀菌机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验菌种及水样

受试菌种:大肠杆菌,由常州大学生物医学工程与健康科学研究院提供。

试验水样:将 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存的冰冻菌种融化以后取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 接种于 $5\text{ mL}$ 营养肉汤培养基中,在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速为 $100\text{ r/min}$ 的条件下振荡培养 $16\text{ h}$ ,再以 $1\text{ }000\text{ r/min}$ 的转速离心 $1\text{ min}$ ,然后将沉淀重新悬浮于灭菌生理盐水中,重复两次操作以去除残留的培养基,将沉淀溶于 $100\text{ mL}$ 灭菌水中得到菌悬液。配制初始浓度约为 $10^7\text{ CFU/mL}$ 的菌悬液作为试验水样。

试验采用的污水为常州市某污水处理厂的尾水,具体水质:pH值为 $7.1$ ,COD为 $41\text{ mg/L}$ ,TN为 $13\text{ mg/L}$ ,TP为 $0.5\text{ mg/L}$ ,粪大肠菌群数为 $4.8\times 10^5\text{ CFU/L}$ ,菌落总数为 $2.1\times 10^7\text{ CFU/L}$ 。

### 1.2 主要试剂与仪器

主要试剂:过硫酸氢钾(分析纯)、七水合硫酸

亚铁(分析纯)、一水合柠檬酸(分析纯)、乙二胺四乙酸二钠(分析纯)、三水合焦磷酸钾(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、硫酸(分析纯)。

主要仪器:离心机、激光共聚焦显微镜、场发射扫描电子显微镜、超低温冰箱、洁净工作台。

### 1.3 试验方法

取 $100\text{ mL}$ 大肠杆菌水样于 $250\text{ mL}$ 无菌玻璃烧瓶中,加入 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后快速加入PMS,开始计时。其中络合剂与 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 先按一定比例进行混合,然后再加入试验水样中。分析pH值对大肠杆菌杀灭效果的影响时,采用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $0.1\text{ mol/L}$ )或 $\text{NaOH}$ ( $0.1\text{ mol/L}$ )溶液调节初始pH值。

### 1.4 消毒效果的评价方法

大肠杆菌数:平板计数法。定时取样,并用无菌水以 $10$ 倍浓度梯度连续稀释(保证平板中细菌数为 $30\sim 300$ 个),然后立即取 $1\text{ mL}$ 菌液与 $15\text{ mL}$ 融化后温度不高于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的营养琼脂培养基混合,迅速摇匀,待培养基凝固后将平板倒置,并在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养箱中培养 $24\text{ h}$ ,计菌落数。

$$E = \lg(N_0/N_i) \quad (1)$$

式中: $E$ 为对数去除率; $N_0$ 为溶液中大肠杆菌的初始浓度,CFU/mL; $N_i$ 为 $i$ 时刻溶液中大肠杆菌的浓度,CFU/mL。

粪大肠菌群数:滤膜法。选用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜,用真空过滤系统过滤水样,将滤后滤膜置于M-FC培养基上,将平板倒置,并在 $44.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养箱中培养 $24\text{ h}$ ,计菌落数。

菌落总数的测定采用平板计数法。

### 1.5 消毒机理分析方法

通过死/活荧光染色试验考察消毒剂是否破坏细菌的细胞膜。在低于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,以 $14\text{ }000\text{ r/min}$ 的转速离心 $10\text{ min}$ ,收获所有细菌样品。将样品重悬于生理盐水中至终体积为 $0.5\text{ mL}$ 。将等体积( $0.5\text{ }\mu\text{L}$ )的Syto9和PI染料溶液分别加入到试验组和对照组的样品中。将样品在黑暗中放置 $30\text{ min}$ ,在激光共聚焦显微镜下观察。

采用扫描电子显微镜(SEM)观察细胞表面的形态变化。在低于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,以 $14\text{ }000\text{ r/min}$ 转速离心 $10\text{ min}$ ,收获所有细菌样品,弃上清液。加入 $2.5\%$ 的戊二醛在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下固定过夜。用 $0.1\text{ mol/L}$ 的磷酸盐缓冲液(PBS)将样品漂洗 $3$ 次,每次 $15\text{ min}$ 。采用梯度乙醇溶液( $30\%$ 、 $50\%$ 、 $70\%$ 、

80%、90%、95%)对样品进行脱水处理,各梯度条件下反应15 min。再用乙醇与醋酸异戊酯的混合液处理样品30 min,最后用纯醋酸异戊酯处理样品1 h,并在临界点干燥。对样品进行镀膜处理,利用SEM观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 未活化 PMS 对大肠杆菌的杀灭效果

在室温条件下,保持反应体系初始 pH 值为7,大肠杆菌的初始浓度为  $1.1 \times 10^7$  CFU/mL,考察 PMS 初始浓度(0、0.1、0.3、0.5、0.8、1 mmol/L)对大肠杆菌对数去除率的影响。试验结果表明,在反应时间为1 h的条件下,单独 PMS 对大肠杆菌的杀灭作用有限。当 PMS 初始浓度从0.1 mmol/L 增加到1 mmol/L时,大肠杆菌的对数去除率从0.104-lg 增加至1.4-lg。这是因为 PMS 本身具有一定的氧化能力,对大肠杆菌有一定的杀灭效果。

### 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对杀灭大肠杆菌的影响

前期试验结果表明,当 PMS 初始浓度分别为0.1和0.2 mmol/L时,在最佳反应条件下对大肠杆菌的对数去除率分别为0.66-lg和3.16-lg,对数去除率均较低,杀灭效果不明显,不能完全杀灭水中大肠杆菌,推测是由于 PMS 浓度过低,  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的生成数量有限。因此,增大 PMS 初始浓度至0.3 mmol/L 进行该部分试验。

在室温条件下,保持反应体系初始 pH 值为7,大肠杆菌的初始浓度为  $1.3 \times 10^7$  CFU/mL, PMS 初始浓度为0.3 mmol/L,考察  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度对大肠杆菌对数去除率的影响,结果如图1所示。

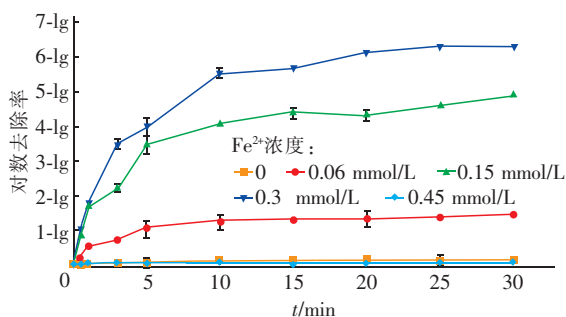
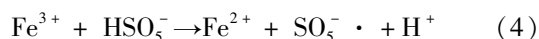
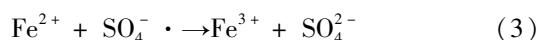
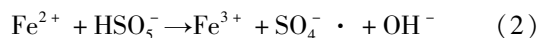


图1  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度对大肠杆菌杀灭效果的影响

Fig.1 Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  initial concentration on killing efficacy of *E. coli*

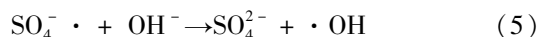
从图1可以看出,在反应时间为30 min条件下,加入  $\text{Fe}^{2+}$  能够显著提高大肠杆菌的对数去除率。当  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度从0.06 mmol/L 提高到0.3

mmol/L时,大肠杆菌对数去除率从1.46-lg 增加到6.3-lg。当  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度为0.3 mmol/L时, PMS 与  $\text{Fe}^{2+}$  的物质的量之比为1:1,大肠杆菌对数去除率达到最大,继续增加  $\text{Fe}^{2+}$  浓度至0.45 mmol/L,大肠杆菌对数去除率反而减小到0.046-lg。这是因为适量的亚铁离子会催化过硫酸氢钾分解产生硫酸根自由基,见式(2)。硫酸根自由基的稳定存在可以杀灭水中的大肠杆菌,但是当亚铁离子浓度过高时,过量的亚铁离子会与产生的硫酸根自由基反应,从而消耗一部分硫酸根自由基,见式(3)。亚铁离子与大肠杆菌对硫酸根自由基的竞争作用使得大肠杆菌的对数去除率降低。虽然三价铁离子能够与过硫酸氢根反应生成  $\text{SO}_5^{\cdot -}$  [见式(4)],但与  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  相比,  $\text{SO}_5^{\cdot -}$  的反应速率慢得多<sup>[8]</sup>,故杀灭大肠杆菌效果较差。

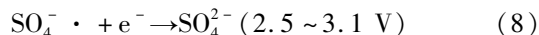
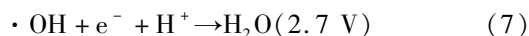
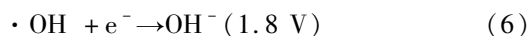


### 2.3 pH 值对杀灭大肠杆菌的影响

在室温条件下,大肠杆菌初始浓度为  $1 \times 10^7$  CFU/mL, PMS 初始浓度为0.3 mmol/L,  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度为0.3 mmol/L,考察 pH 值对大肠杆菌对数去除率的影响。试验结果表明,当溶液初始 pH 值由5升高至9时,大肠杆菌对数去除率从7-lg 逐渐降低至5.3-lg,可见 pH 值为5时体系对大肠杆菌的杀灭效果最好。有研究表明<sup>[9]</sup>,当 pH 值 > 5 时,  $\text{Fe}^{2+}$  便会沉淀,失去活化作用。但本试验中,当 pH 值为7时体系对大肠杆菌的对数去除率仍有6.3-lg。由此推测,在中性条件下,尽管有一部分  $\text{Fe}^{2+}$  生成了沉淀,但溶液中还存在大量自由  $\text{Fe}^{2+}$  可用来活化 PMS,故 pH 值为中性时,  $\text{Fe}^{2+}$  仍具有活化作用。继续增大 pH 值至9时,大肠杆菌对数去除率下降至5.3-lg,这是由于在酸性及中性条件下体系中  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  占主导地位,增大 pH 值可使  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  转化为  $\cdot\text{OH}$ ,因此在碱性条件下,以  $\cdot\text{OH}$  为主,见式(5)<sup>[10]</sup>。由式(6)~(8)中  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的氧化还原电位值可知,碱性条件下  $\cdot\text{OH}$  的电位(1.8 V)明显小于酸性条件下  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的电位,导致整体氧化能力降低。所以本试验中,当 pH 值为5时体系对大肠杆菌的杀灭效果最佳。







## 2.4 不同络合剂种类及浓度的影响

综上所述,  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PMS 可有效杀灭大肠杆菌, 但在这个过程中存在许多问题。例如, 体系对 pH 值要求严格, 中性或碱性条件易使沉淀析出<sup>[11]</sup>; 反应体系中过量的亚铁离子会与大肠杆菌竞争  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。因此, 在体系中通过加入络合剂, 将金属离子包含到络合剂内部, 使其变成相对稳定的更大化合物, 从而阻止金属离子的沉淀, 同时控制溶液中自由的亚铁离子浓度, 并加以充分利用。

在 PMS 初始浓度为 0.3 mmol/L、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.3 mmol/L、初始 pH 值为 7 条件下, 体系对大肠杆菌的对数去除率已经达到 6.3-lg, 故适当降低 PMS 和  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度以观察络合剂对体系的促进作用。在室温条件下, 当大肠杆菌初始浓度为  $1 \times 10^7$  CFU/mL、PMS 初始浓度为 0.2 mmol/L、 $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度为 0.1 mmol/L 时, 保持反应体系初始 pH 值为 7, 考察络合剂的种类及浓度对大肠杆菌对数去除率的影响, 结果如图 2 所示。柠檬酸和 EDTA 作为 Fenton、类 Fenton 体系中常用的络合剂, 在本试验中并未取得良好的效果。由图 2(a) 可知, 当柠檬酸浓度为 0.02 ~ 0.2 mmol/L 时, 240 min 后大肠杆菌对数去除率从 0.95-lg 降低至 0.3-lg, 且均低于未加入柠檬酸时的 2.3-lg。由图 2(b) 可知, EDTA 对大肠杆菌的对数去除率也产生了同样的抑制效果, 主要原因可能与氯杀灭大肠杆菌时所出现的“迟滞现象”相同, 即硫酸根自由基先与溶液中的有机物进行反应, 随后杀灭细菌。当体系中加入柠檬酸、EDTA 等有机络合剂时, 有机络合剂消耗了绝大部分硫酸根自由基, 降低了体系的氧化能力, 从而严重影响对大肠杆菌的杀灭效果。

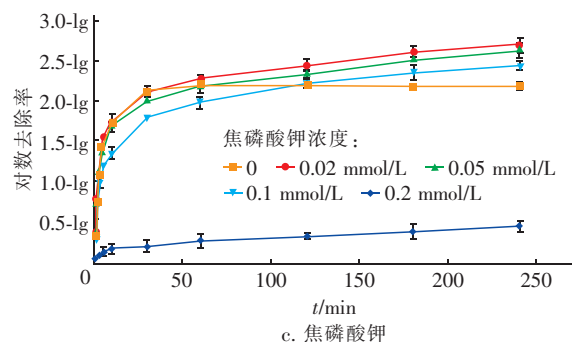
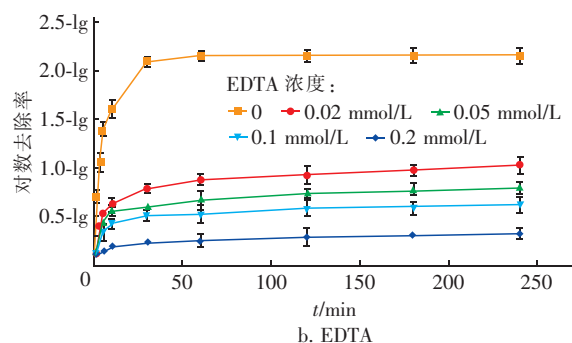
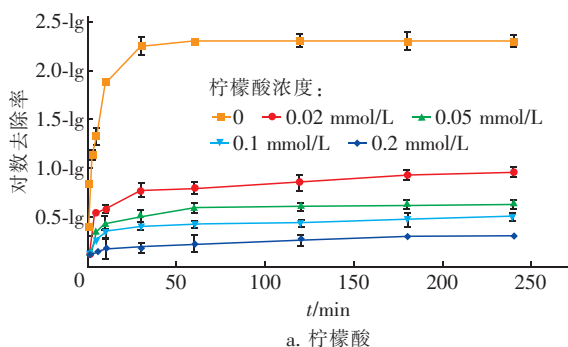


图2 络合剂种类和浓度对大肠杆菌杀灭效果的影响

Fig. 2 Effect of types and concentration of complexants on killing efficacy of *E. coli*

由图 2(c) 可知, 当焦磷酸钾浓度为 0.02 ~ 0.1 mmol/L 时, 大肠杆菌的对数去除率稍有降低, 从 2.7-lg 降低至 2.44-lg, 但均高于未加焦磷酸钾的体系。焦磷酸钾作为无机络合剂, 基本不与自由基反应, 因此络合剂消耗的自由基极少。但当焦磷酸钾浓度为 0.2 mmol/L 时, 大肠杆菌的对数去除率急剧下降, 主要原因可能为焦磷酸根浓度较低时能与亚铁离子适当配位, 而高浓度的焦磷酸根对亚铁离子的强烈络合作用使得亚铁离子失去了催化作用, 从而导致体系对大肠杆菌的杀灭效果降低<sup>[12]</sup>。

虽然焦磷酸钾相对于柠檬酸和 EDTA 对大肠杆菌的杀灭效果有所改善, 但以上 3 种络合剂均未能有效强化大肠杆菌的杀灭效果。或许络合体系在较长的反应时间内才会有优势, 络合体系可通过持续的活化过硫酸盐提高对大肠杆菌的杀灭效果<sup>[13]</sup>。

## 2.5 硫酸根自由基杀菌机理

在室温条件下, 当大肠杆菌初始浓度为  $1.1 \times 10^7$  CFU/mL、PMS 初始浓度为 0.3 mmol/L、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.3 mmol/L、初始 pH 值为 7 时, 消毒前后大肠杆菌的死/活荧光染色结果见图 3。可以看出, 消毒后死菌比例明显高于消毒前, 表明大肠杆菌细胞在反应期间失去了膜的完整性。Syto9 是活体核酸透

性染料,对死活细胞都染色,而 PI 染料不能通过活细胞膜,但能穿过破损的细胞膜而对核进行染色。由于体系产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  破坏了细菌细胞膜的完整性,从而使 PI 染料能对细胞核进行染色。

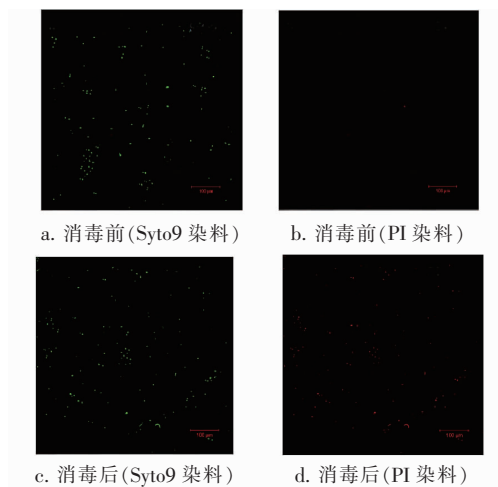


图3 消毒前后大肠杆菌的死/活荧光染色图像

Fig. 3 Live/dead assay image of *E. coli* before and after disinfection

图4为消毒前后大肠杆菌的SEM图像。可以看出,消毒前大肠杆菌表面平滑,形态完整。消毒后大肠杆菌的细胞膜出现了不同程度的褶皱和凹陷,说明体系产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  攻击了细胞膜。

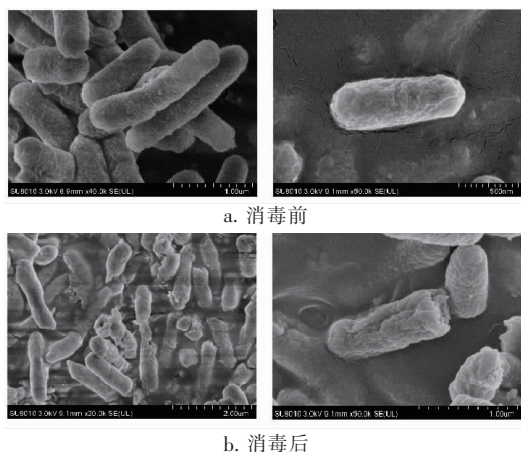


图4 消毒前后大肠杆菌的SEM图像

Fig. 4 SEM images of *E. coli* before and after disinfection

硫酸根自由基消毒与常规消毒方法(如氯化消毒、紫外线消毒)相比,最大的区别在于其具有极高的氧化还原电位(2.5~3.1 V)。随着氧化剂与细胞内成分的反应,扩散受到阻碍的强氧化剂对细胞表面损害更为显著。较弱的氧化剂对细胞表面组分

的反应有限,反而能相对有效地穿透细胞膜,到达细胞质,细胞内部组分损伤更明显<sup>[14]</sup>。硫酸根自由基很难在损伤细胞膜之前直接穿透进入细胞并与细胞内成分反应,所以其首要攻击的目标是细胞膜。硫酸根自由基对细胞表面进行攻击,使得细胞结构受到破损,细胞膜破裂。在穿透细胞膜后,硫酸根自由基扩散到细胞内部,对其内容物与DNA进行氧化破坏,进而导致细胞死亡。

## 2.6 在实际污水中的应用

考察  $\text{PMS}/\text{Fe}^{2+}$  体系对实际污水中微生物的去除效果。试验污水为常州市某污水厂尾水,该污水厂主要处理常州市城区生活污水。在  $\text{PMS}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的物质的量之比为 1:1 条件下,反应 30 min 后体系对微生物的去除效果见图5。可知,当  $\text{PMS}$  初始浓度为 0.10 mmol/L、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.10 mmol/L 时,菌落总数和粪大肠菌群数分别由处理前的  $2.1 \times 10^7$  CFU/L 和  $4.8 \times 10^5$  CFU/L 降至  $1.3 \times 10^5$  CFU/L 和 380 CFU/L,达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》的一级 A 标准。由此可见, $\text{PMS}/\text{Fe}^{2+}$  体系不仅对大肠杆菌有较好的杀灭能力,在实际污水处理中,对粪大肠菌群的杀灭效果也较好。

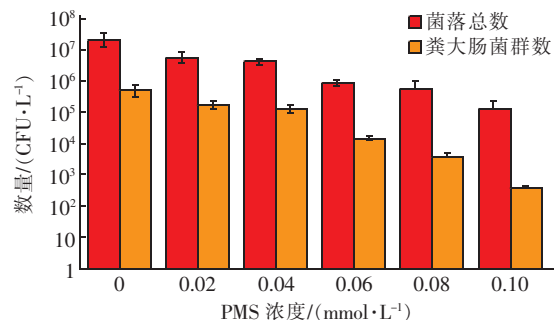


图5  $\text{PMS}/\text{Fe}^{2+}$  体系对实际污水中微生物的去除效果

Fig. 5 Effect of  $\text{PMS}/\text{Fe}^{2+}$  system on microbial removal in actual wastewater

## 3 结论

① 未经活化的  $\text{PMS}$  对大肠杆菌的杀灭能力有限,通过亚铁离子活化过硫酸氢钾产生硫酸根自由基能有效杀灭水中的大肠杆菌。大肠杆菌对数去除率在  $\text{PMS}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的物质的量之比为 1:1 时最大,且随着 pH 值的升高而降低。

② 加入柠檬酸或 EDTA 对体系均产生抑制效果,加入适量焦磷酸钾则具有促进作用。

③ 硫酸根自由基首先破坏细胞结构,使细胞膜破裂,进而对其内容物进行氧化,导致细胞死亡。

④ PMS/ $\text{Fe}^{2+}$ 体系不仅对大肠杆菌有较好的杀灭效果,对水中粪大肠菌群的杀灭效果也较好。

#### 参考文献:

- [1] Sharma V K, Zboril R, McDonald T J. Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: a review[J]. J Environ Sci Health B, 2014, 49(30): 212–228.
- [2] Anastasi E M, Wohlsen T D, Stratton H M, et al. Survival of *Escherichia coli* in two sewage treatment plants using UV irradiation and chlorination for disinfection[J]. Water Res, 2013, 47(17): 6670–6679.
- [3] Eischeid A C, Thurston J A, Linden K G. UV disinfection of adenovirus: Present state of the research and future directions[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41(15): 1375–1396.
- [4] Rizzo L, Manaia C, Merlin C, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review[J]. Sci Total Environ, 2013, 447: 345–360.
- [5] Yuan S, Liao P, Alshawabkeh A N. Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(1): 656–663.
- [6] Chesney A R, Booth C J, Lietz C B, et al. Peroxymonosulfate rapidly inactivates the disease-associated prion protein[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(13): 7095–7105.
- [7] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 1502–1517.
- [8] 李若白, 刘国光, 吕文英, 等.  $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸氢钾复合盐降解吡啶美辛[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 5429–5432.  
Li Ruobai, Liu Guoguang, Lü Wenying, et al. Degradation of indomethacin in aqueous by peroxymonosulfate activated by ferrous ion[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(10): 5429–5432 (in Chinese).
- [9] 张利朋, 王枫亮, 陈平, 等. 亚铁离子活化过硫酸氢钾复合盐降解水溶液中酮洛芬[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 847–851.  
Zhang Lipeng, Wang Fengliang, Chen Ping, et al. Degradation of ketoprofen in aqueous by peroxymonosulfate activated by ferrous ion[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 847–851 (in Chinese).
- [10] Huang Y F, Huang Y H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II, III)}$  two-stage oxidation process[J]. J Hazard Mater, 2009, 162(2/3): 1211–1216.
- [11] 张成, 万金泉, 马邕文, 等. pH及络合剂对亚铁活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究[J]. 环境科学, 2012, 33(3): 871–878.  
Zhang Cheng, Wan Jinquan, Ma Yongwen, et al. Influences of pH and complexing agents on degradation of reactive brilliant blue KN-R by ferrous activated persulfate[J]. Environmental Science, 2012, 33(3): 871–878 (in Chinese).
- [12] 张利朋. 亚铁离子活化过硫酸氢钾复合盐降解水溶液中酮洛芬的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.  
Zhang Lipeng. Study on Degradation of Ketoprofen by Peroxymonosulfate Activated by Ferrous Ions[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [13] 韩东晖. 基于有机酸络合铁离子活化过硫酸盐技术氧化降解有机污染物的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.  
Han Donghui. Study on the Persulfate Oxidation of Organic Contaminants Activated by Organic Acid Chelated Iron Ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [14] Cho M, Kim J, Kim J Y, et al. Mechanisms of *Escherichia coli* inactivation by several disinfectants[J]. Water Res, 2010, 44(11): 3410–3418.



作者简介: 冯俊生(1963–), 男, 内蒙古呼和浩特人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为工业废水处理与回用。

E-mail: lwg992003@126.com

收稿日期: 2018-09-14