

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016060806

许可, 贲伟伟, 强志民. 高锰酸钾氧化降解水中微量有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 16-26.

XU Ke, BEN Weiwei, QIANG Zhimin. Oxidative degradation of micro-organic pollutants by potassium permanganate in water: A review [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 16-26.

## 高锰酸钾氧化降解水中微量有机污染物的研究进展\*

许 可<sup>1,2</sup> 贲伟伟<sup>1</sup> 强志民<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘 要** 由于微量有机污染物(Micro-organic pollutants, MCs)在饮用水源中被频繁检出, MCs 微污染日益受到水处理行业的关注. 高锰酸钾(Potassium permanganate, PM)具有氧化性强、适用 pH 范围广、操作简便安全等优点, 其在我国饮用水厂预氧化工艺中的应用已日趋广泛. 本文综述了 PM 对多类代表性 MCs(包括内分泌干扰物、药物、农药等)的降解效能, 讨论了 MCs 结构特点、pH 和水中共存物质(腐植酸、无机离子)对 PM 与 MCs 反应动力学的影响、反应机理以及反应溶液的毒性变化, 以期为饮用水厂 PM 预氧化工艺的优化提供参考.

**关键词** 微量有机污染物, 高锰酸钾, 动力学, 机理, 毒性.

## Oxidative degradation of micro-organic pollutants by potassium permanganate in water: A review

XU Ke<sup>1,2</sup> BEN Weiwei<sup>1</sup> QIANG Zhimin<sup>1,2\*\*</sup>

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** With the frequent detection of micro-organic pollutants (MCs) in drinking water sources, the micro-pollution of MCs has aroused great concerns. Potassium permanganate (PM) has been increasingly applied as a pre-oxidation agent in drinking water treatment plants due to its advantageous features such as strong oxidation potential, good adaptivity to a broad pH range, and easy and safe operation. In this paper, the degradation efficiencies of several typical classes of MCs by PM are comprehensively reviewed, including endocrine disrupting chemicals, pharmaceuticals, and pesticides. The impacts of MCs' chemical structures, pH and co-existing materials in water (i.e., humic acid and inorganic ions) on the reaction kinetics of PM with MCs, the reaction pathways, and the toxicity variation of the reaction solution are all discussed. It is expected to provide a valuable reference to drinking water treatment plants for optimization of the PM pre-oxidation process.

**Keywords:** micro-organic pollutants, potassium permanganate, kinetics, mechanisms, toxicity.

高锰酸钾(Potassium permanganate, PM)是一种深紫色并具有固体光泽的小颗粒结晶, 在 20 世纪初首次在英国伦敦的饮用水厂投入使用<sup>[1]</sup>. PM 具有氧化和消毒作用, 是一种强氧化剂, 在水处理中可取

2016 年 6 月 8 日收稿(Received: June 8, 2016).

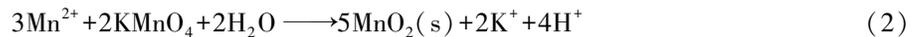
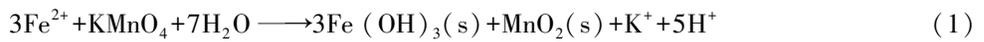
\* 国家自然科学基金重大项目(21590814)资助.

Supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China(21590814).

\*\* 通讯联系人, Tel.: 010-62849632, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel.: 010-62849632, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

代预氯化去除水中的有机污染物<sup>[2]</sup>.PM 消毒能力虽弱于自由氯,但能有效氧化去除还原性铁锰离子(式 1、2)、色度以及嗅味物质,可控制藻类、斑马贻贝等水生生物在取水口与处理构筑物中的生长,增强颗粒物在混凝沉淀工艺中的去除,并通过氧化消毒副产物的前体物和减少后续氯消毒剂的用量来削减三卤甲烷等卤代消毒副产物的产生<sup>[3-5]</sup>.例如,PM 对水处理过程中三氯甲烷等典型消毒副产物和二氯乙腈、二氯乙酰胺等新型消毒副产物生成的控制效果较为明显<sup>[6]</sup>.研究发现 PM 能改变含氮有机化合物的结构,使其易被活性炭吸附去除,从而减少在后续消毒过程中含氮消毒副产物的产生<sup>[7]</sup>.PM 在我国饮用水厂预氧化工艺中的应用已日趋广泛.



PM 在氧化水中溶解性有机质的过程中,产生的  $\text{MnO}_2(\text{s})$  对水中的微量有机污染物(Micro-organic pollutants, MCs)具有一定的氧化和吸附作用<sup>[8-9]</sup>.PM 还具有适用 pH 范围较广、成本较低、容易操作和稳定性较强等优点<sup>[10-11]</sup>,近年来,PM 在饮用水厂被应用于对水中 MCs 的去除<sup>[12]</sup>.由于 Mn(VII)的氧化特性,PM 对 MCs 的氧化具有选择性,MCs 的官能团电负性会影响 PM 对 MCs 的去除效能.此外,PM 往往不能完全矿化 MCs,会导致副产物的生成,而副产物可能具有毒性.了解 PM 对 MCs 的去除效能,有助于掌握 MCs 在饮用水处理过程中的去除情况.水源水 pH 值和腐植酸、无机离子等常见背景物质也可能对 PM 对 MCs 的去除产生影响.

因此,本文综述了 PM 降解饮用水源水中常见 MCs 的反应动力学、机理及副产物毒性评估方面的研究,研究结果将为饮用水厂优化 PM 预氧化工艺提供参考.

## 1 PM 与 MCs 的反应动力学

### 1.1 MCs 的化学结构对反应动力学的影响

通常,PM 与 MCs 在中性 pH 附近多发生二级反应<sup>[12-16]</sup>.二级反应速率常数( $k, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )是衡量 PM 与 MCs 反应活性的关键参数,根据其大小,本文将 PM 与不同种类的 MCs 的反应活性分为较强( $>10 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、中等( $1-10 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )及较弱( $<1 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )等 3 类.在 pH 值、温度、反应浓度等条件相同的情况下,不同 MCs 与 PM 反应  $k$  值的差别,主要由 MCs 分子的结构差异所致.

苯酚是一种生产肥皂、农药、药物等化工产品的重要原料,也是造纸、石化、钢铁及金属等行业产生的主要物质<sup>[17-18]</sup>,还可由植物的分解产生<sup>[19]</sup>,因来源和用途广泛,苯酚在水环境中被普遍检出,已被美国环保局列为优先控制污染物之一<sup>[20-21]</sup>.苯酚与 PM 在 pH 7.4—8.4, 25 °C 的  $k$  值为 21.8—58.6  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,其反应活性较强<sup>[11]</sup>.酚羟基的给电子共轭效应有助于 PM 在该 pH 范围内对苯酚的氧化降解(图 1a).在苯酚酚基的邻位或对位进行氯取代后,可进一步提高其反应活性,氯取代酚类的  $k$  值于 pH 7, 25 °C 时在 10—100  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  之间<sup>[13]</sup>.氯取代基易诱导苯酚芳香环上的  $\sigma$  电子向其移动,对于解离形态的氯取代酚类,其稳定性依赖于负电荷的离域.对于只含一个氯取代基的酚类,氯取代基在—OH 基团的对位可通过  $\pi$  电子共轭效应增强该酚类物质的反应活性,它抵消并覆盖了氯取代基吸引  $\sigma$  电子带来的不良影响<sup>[22]</sup>.当氯取代基增多时,可通过诱导效应增强负电荷的离域,使苯酚电子分布的不均匀性增强,不易遭受 PM 的亲电性攻击,如农药五氯苯酚(图 1b);当反应 pH 值低于五氯苯酚的  $\text{p}K_a$  值时,对于中性形态的氯取代酚类,氯取代基可参与形成分子内氢键,氢键的形成会增强氯取代酚类的反应活性<sup>[11]</sup>.

相比于酚基,碳碳双键是另一个对 PM 与 MCs 反应的影响较为特殊的结构.当 MCs 结构中所含碳碳双键上的两个碳原子只与碳和氢原子相连时,该碳碳双键有利于提高 MCs 与 PM 的反应活性,如卡马西平含氮七元环上的碳碳双键<sup>[14]</sup>.PM 对 MCs 的攻击方式主要为亲电式,而此类型碳碳双键的亲核能力较强,有助于增强 MCs 与 PM 的反应.相比之下,不含此类型碳碳双键、多含烷基等富电子基团、仅含少量的含氧吸电子基团的物质,与 PM 的反应活性通常较弱,如汽油添加剂甲基叔丁基醚(Methyl tert-butyl ether, MTBE)、工业溶剂丁酮、墨水溶剂 1,4-二氧六环,它们与 PM 的反应  $k$  值在  $10^{-5}$ — $10^{-2} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  之间(pH 7, 25 °C)<sup>[13]</sup>.Damm 等将 MTBE 与 PM 较弱的反应活性,归因于 MTBE 分子上较难被攻击的叔碳结构(图 1c),相比于仲碳,破坏叔碳需要较高的活化能<sup>[15]</sup>.

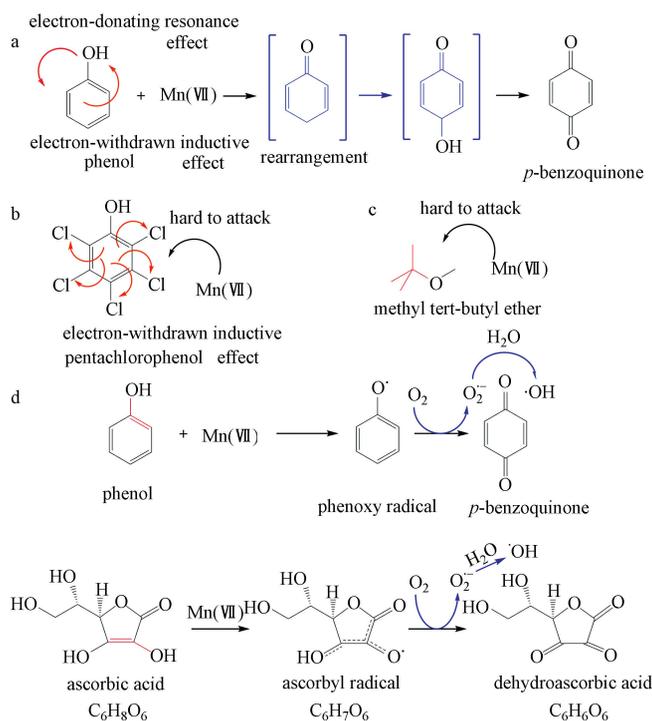


图 1 MCs 的化学结构对 PM 与 MCs 反应动力学的影响 (标蓝部分为推测)

Fig.1 Impact of MCs' chemical structures on the reaction kinetics of PM with MCs (with speculations labelled in blue)

空间位阻是影响 MCs 与 PM 反应活性的另一关键因素.苯酚分子中—OH 基团的邻位氯取代基及甲苯分子中的—CH<sub>3</sub>基团会对 PM 产生空间位阻<sup>[22-23]</sup>.MTBE 分子的空间结构呈支链型,其位阻大于苯酚芳香环结构形成的平面,这也是 MTBE 与 PM 反应活性较弱的一个原因.

从 MCs 分子上先获得一电子,使 MCs 自由基生成,是 PM 氧化降解 MCs 的一种特殊方式,代表性物质有苯酚<sup>[24]</sup>和维生素 C<sup>[25]</sup>(图 1d).苯酚和维生素 C 分子上形成自由基的位点均由一个羟基连接不饱和环上的一个碳碳双键,这种共轭体系有利于电子的转移和释放.然而,在这种单电子转移过程中,形成的自由基不能长期稳定存在,会继续释放电子生成稳定的脱氢产物.其中,溶解氧可能捕获一电子,生成超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>).O<sub>2</sub><sup>-</sup>在中性 pH 附近会迅速歧化分解生成羟基自由基(·OH)<sup>[26]</sup>;·OH 的氧化能力较强,这是苯酚在 pH 7.4 时与 PM 反应活性较强的可能原因之一.

## 1.2 pH 对反应动力学的影响

Mn(VII)的氧化还原电势随 pH 的降低而升高<sup>[27]</sup>,即酸性 pH 有利于提高 PM 的氧化能力<sup>[28]</sup>.甲氧苄啶与 PM 的反应 *k* 值随 pH 的降低而升高<sup>[29]</sup>,而苯酚、林可霉素、磺胺甲恶唑等物质与 PM 的反应 *k* 值随 pH 的升高而升高<sup>[11,29-30]</sup>,这种现象无法单从 PM 的氧化特性来解释.可见,pH 对 PM 与 MCs 反应动力学的影响,还与 MCs 分子的特性有关.MCs 与 PM 的反应活性随 pH 的变化规律,往往与 MCs 分子的 p*K*<sub>a</sub>值相关.例如,反应 pH 值接近双酚 A 的 p*K*<sub>a</sub>时,pH 值在其附近波动对双酚 A 与 PM 的反应活性影响明显;反应 pH 远离卡马西平或甲基对甲苯亚砷的 p*K*<sub>a</sub>时,pH 值的波动对其与 PM 的反应活性影响不明显<sup>[31]</sup>.2,3-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯苯酚等 9 种氯取代酚类以及苯胺、四溴双酚 A 和雌二醇,均在接近其 p*K*<sub>a</sub>的 pH 值处达到了与 PM 最强的反应活性<sup>[11,16,32-33]</sup>;反应 pH 值在环丙沙星或甲氧苄啶分子的两个 p*K*<sub>a</sub>值间变化时,其与 PM 的反应活性较强且无明显变化<sup>[29]</sup>.

当 pH 值在环丙沙星的两个 p*K*<sub>a</sub>间变化时,其分子结构中咪唑基最外层的 N 位点是主要的被影响结构,Hu 等认为该位点对环丙沙星与 PM 反应活性的影响较小,或外层 N 的质子化和去质子化对里层 N 位点电子密度的影响不明显,使 *k* 值在两个 p*K*<sub>a</sub>间变化不明显<sup>[29]</sup>.Sakulthaew 等认为雌二醇在碱性 pH 下与 PM 较高的反应活性,可能和雌二醇分子去质子化的形态更易遭受 PM 的攻击有关<sup>[33]</sup>.Hu 等认为去质子化增强了林可霉素分子结构中叔胺 N 原子的电子密度,进而增强其反应活性,使碱性 pH 条件下

的  $k$  值升高;而质子化增强了甲氧苄啶反应位点-嘧啶环碳碳双键旁 N 原子的吸电子能力,进而增强了碳碳双键的亲电性,使酸性条件下的  $k$  值升高<sup>[29]</sup>。可见,衡量 MCs 分子与 PM 的反应  $k$  值随 pH 变化的规律,可以以是否增强 MCs 分子反应活性位点的亲电性为准。

将饮用水源水中常见的内分泌干扰物(Endocrine disrupting chemicals,EDCs)、抗生素等药物和农药与 PM 在 pH 5—9 的反应  $k$  值整理汇总如图 2 所示。相比于药物和农药,EDCs 与 PM 的反应  $k$  值总体水平较高,大部分反应活性较强,表明 PM 在水处理中去除内分泌干扰活性的良好潜力。药物的反应活性随其种类的变化较大,以较强和中等型居多。农药与 PM 的反应活性在 3 种强度范围内同样均有分布。刘超等还发现在 pH 7、 $25 \pm 3$  °C 的条件下,PM 可在反应 30 min 内完全降解灭虫威,而对有机氯类、噻二唑类和二硝基苯胺类农药无降解<sup>[43]</sup>。图 2 中,在 EDCs、药物及农药 3 种 MCs 类别里均有酚类物质,如双酚 A(EDCs)、泰妙菌素(药物)和 2,4,6-三氯苯酚(农药),它们与 PM 的反应活性均较强,这与前述分析的给电子共轭效应有关。水厂中,酚类物质易与氯结合形成氯酚,使水产生强烈难闻的刺激性气味<sup>[44]</sup>,可利用 PM 去除酚类物质的良好性能减缓这一问题。

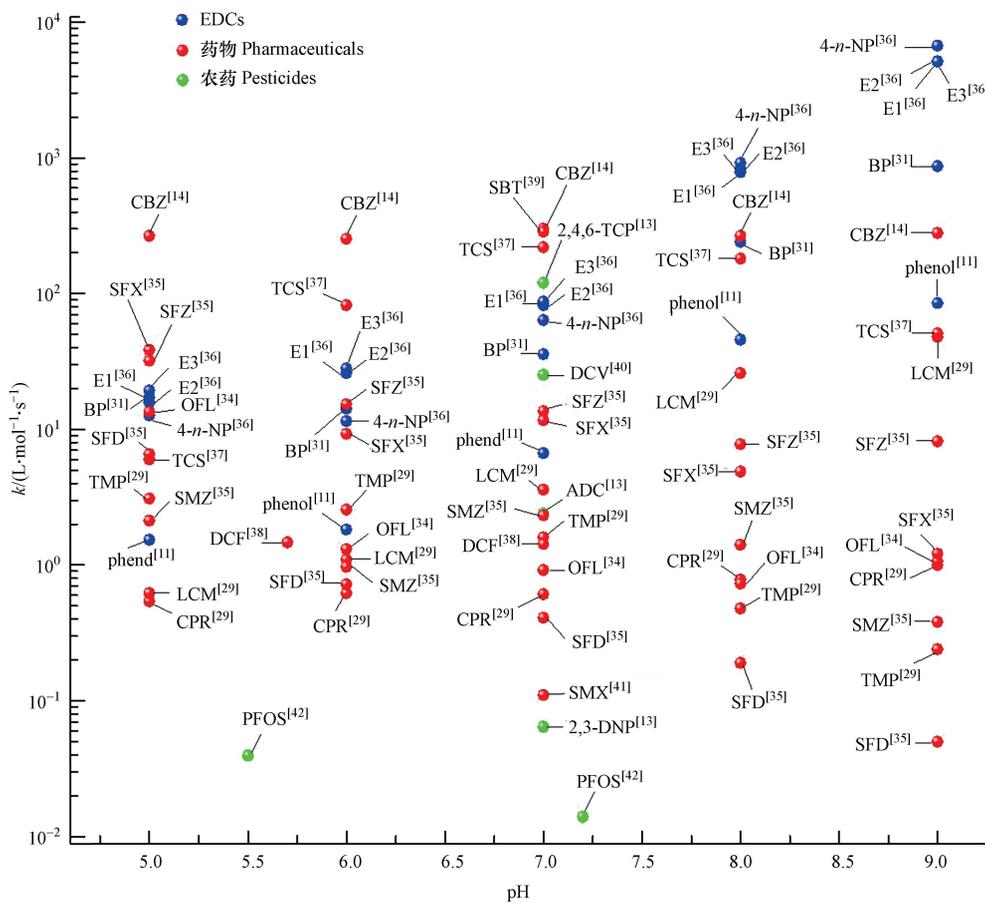


图 2 典型 EDCs、药物、农药与 PM 的二级反应速率常数( $k$ )

(反应温度=20—25 °C,PFOS 为 65 °C; MCs 的全称与缩写见表 1)

Fig.2 The second-order reaction rate constants ( $k$ ) of typical EDCs, pharmaceuticals and pesticides with PM ( $T=20-25$  °C, for PFOS 65 °C; the full names and abbreviations of selected MCs are listed in Table 1)

另外,研究发现 PM 与藻毒素具有较强的反应活性。例如,Rodriguez 等研究发现 PM 与鱼腥藻毒素 a 的反应活性极强,pH 值为 6—8、温度为 20 °C 时的  $k$  值保持在  $2.1 \times 10^4$  L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[45]</sup>;藻毒素 MC-LR 的反应活性较强,pH 值为 7、温度为 20 °C 时的  $k$  值为 357 L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[46]</sup>。Chen 等发现 PM 与藻毒素 MC-RR 在 pH 6.7、温度 25 °C 的反应  $k$  值为 544 L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[47]</sup>。

### 1.3 常见背景物质对反应动力学的影响

#### 1.3.1 腐植酸

腐植酸(Humic acid,HA)在天然水体中广泛存在<sup>[48]</sup>。HA 可作为还原剂抑制 PM 对磺胺甲恶唑的氧

化降解<sup>[30]</sup>。然而,一些研究发现腐殖质的存在对 PM 氧化降解 MCs 没有明显影响<sup>[14]</sup>,HA 甚至在一定条件下对 MCs 的降解有促进作用<sup>[12,36,49]</sup>。pH 值为 4—8 时,1.0 mg C·L<sup>-1</sup>的 HA 增强了 7.9 mg·L<sup>-1</sup>的 PM 对 0.9 mg·L<sup>-1</sup>的苯酚的氧化降解<sup>[12]</sup>;pH 值为 5 时,0.25 mg C·L<sup>-1</sup>的 HA 增强了 9.5 mg·L<sup>-1</sup>的 PM 对 0.04 mg·L<sup>-1</sup>的雌二醇的氧化降解<sup>[36]</sup>;pH 值为 5—7 时,5 mg C·L<sup>-1</sup>的 HA 增强了 9.5 mg·L<sup>-1</sup>的 PM 对 1.7 mg·L<sup>-1</sup>的三氯生的氧化降解<sup>[49]</sup>。然而,5—10 mg C·L<sup>-1</sup>的 HA 抑制了 2 mg·L<sup>-1</sup>的 PM 对 2 mg·L<sup>-1</sup>磺胺甲恶唑的降解<sup>[30]</sup>。可见,当 HA 的有机碳质量浓度低于 PM 的质量浓度时,HA 易加速 PM 对 MCs 的降解。He 等发现采用相同的 HA 初始浓度时,从两种化学试剂有限公司购买的 HA、从土壤中提取的 HA 以及从国际腐殖质协会购买的标准 HA 对 PM 氧化降解苯酚的影响不同,前 3 种为不同程度的加速作用,而第 4 种 HA 减缓了苯酚的降解,升高 HA 羧基、脂肪族基团及类多糖结构的含量,以及降低 HA 碳碳双键的含量对 HA 的加速无促进作用,而提高 HA 结构的芳香性有利于其加速 PM 的氧化<sup>[50]</sup>,可见 HA 的结构影响 HA 对 PM 氧化降解 MCs 的作用。

表 1 本研究涉及的典型 EDCs、药物与农药的中英文名称对照

Table 1 English and Chinese names of typical EDCs, pharmaceuticals and pesticides selected in this study

英文名称 English name	英文缩写 English abbreviation	中文名称 Chinese name
phenol	—	苯酚
2,4,6-trichlorophenol	2,4,6-TCP	2,4,6-三氯苯酚
aldicarb	ADC	涕灭威
2,4-dinitrophenol	2,4-DNP	2,4-二硝基苯酚
carbamazepine	CBZ	卡马西平
trimethoprim	TMP	甲氧苄啶
lincomycin	LCM	林可霉素
ciprofloxacin	CPR	环丙沙星
bisphenol-A	BP	双酚 A
ofloxacin	OFL	氧氟沙星
sulfisoxazole	SFX	磺胺异噁唑
sulfathiazole	SFZ	磺胺噻唑
sulfadiazine	SFD	磺胺嘧啶
sulfamethazine	SMZ	磺胺二甲基嘧啶
estrone	E1	雌酮
estradiol	E2	雌二醇
estriol	E3	雌三醇
4-n-nonylphenol	4-n-NP	壬基酚
triclosan	TCS	三氯生
diclofenac	DCF	双氯芬酸
salbutamol	SBT	泰妙菌素
dichlofos	DCV	敌敌畏
sulfamethoxazole	SMX	磺胺甲恶唑
perfluorooctanesulfonate	PFOS	全氟辛基磺酸钾

HA 的浓度和反应 pH 值也会影响 HA 对 PM 氧化降解 MCs 的作用,随着 $[HA]_0:[PM]_0$ 的增大,HA 对 PM 氧化苯酚的加速作用呈现先增大、后减小的趋势,直至抑制 PM 氧化苯酚<sup>[12]</sup>。同浓度 HA 在 pH 4—8 增强苯酚的降解,而在 pH 9—10 减弱苯酚的降解,这表明 HA 与 PM 及 MCs 的作用机理发生了改变<sup>[12]</sup>。Shao 等还发现同浓度的 HA 对 PM 氧化降解不同种酚类 EDCs 的促进程度不同<sup>[51]</sup>,当二级氧化剂只由 PM 与 HA 产生时,这可能是由于二级氧化剂与不同种 EDCs 的反应速率不同;当二级氧化剂由 PM/EDCs/HA 产生时,这可能是不同种 EDCs 使二级氧化剂产生的种类或量不同所致。

对于 HA 增强 PM 氧化降解 MCs 的机理,有学者认为是 HA 使二级氧化剂 Mn(III) 生成并将其稳定化所致。Jiang 等认为 HA 作为一种配体,能和 Mn(III) 形成配合物,这种配合物可继续氧化 MCs,避免了 Mn(III) 的歧化分解<sup>[31]</sup>。He 等认为 HA 通过与苯酚分子的  $\pi$ - $\pi$  作用增强了苯酚的电子云密度,使苯酚与

PM 的反应活性增强<sup>[12]</sup>.孙波研究发现在 PM/苯酚/HA 体系中,HA 增强了原位  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的生成,将 HA 替换为硫代硫酸钠时,PM 与硫代硫酸钠产生的异位  $\text{MnO}_2(\text{s})$  于反应初始氧化苯酚的速率较高,之后逐渐降低,这可能是  $\text{MnO}_2(\text{s})$  在反应过程中因吸附苯酚而逐渐失活所致;而 HA 与 PM 以较低的速率原位产生  $\text{MnO}_2(\text{s})$ ,能够保持  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的新生态,使 HA 对 PM 氧化降解苯酚的促进作用明显, $\text{MnO}_2(\text{s})$  作为二级氧化剂进一步氧化苯酚<sup>[48]</sup>.另外,HA 能促进  $\text{O}_3$  在水中生成自由基,且 HA 在被 UV 辐照的过程中能产生自由基<sup>[52-53]</sup>.因 HA 分子结构中含有较多的含氧基团,如—OH 和—COOH,这些氧原子可能在 PM 的亲电攻击下从 HA 上脱离生成以氧原子为中心的自由基,如  $\cdot\text{OH}$ ,它可作为二级氧化剂加速 PM 对 MCs 的氧化降解.因此,考察 PM/HA 体系是否产生了自由基,是值得研究的问题.

### 1.3.2 无机离子

磷酸盐是地表水等饮用水源水中一种常见的无机离子<sup>[54]</sup>.Jiang 等研究发现磷酸盐可增强 PM 对三氯生的氧化降解,其机理可能为磷酸盐对  $\text{Mn}(\text{III})$  的稳定配合作用,该配合物进一步氧化三氯生<sup>[49]</sup>.孙波研究发现磷酸盐可提高  $\text{MnO}_2(\text{s})$  对苯酚的氧化能力<sup>[48]</sup>.PM 在与 MCs 的反应中易生成  $\text{MnO}_2(\text{s})$ ,因此磷酸根可能通过增强原位  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的氧化能力增强 PM 对 MCs 的降解.另一方面,Hu 等发现磷酸盐对 PM 氧化降解甲氧苄啶和林可霉素无明显影响<sup>[29]</sup>.Zhang 等发现  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  也可促进 PM 对双酚 A 的降解,其机理尚不明确<sup>[55]</sup>.

## 2 PM 与 MCs 的反应机理

由于良好的亲电性,PM 易攻击 MCs 分子的富电子基团,如环丙沙星分子咪唑环上的二级和三级胺、恩诺沙星分子咪唑环上的烷基、林可霉素分子的三级胺和硫醚键,以及甲氧苄啶分子嘧啶环上的碳碳双键(图 3a)<sup>[56-57]</sup>.PM 与 MCs 的常见反应路径包括脱氢、羟基化、羧基化和开环,以及对部分碳原子的矿化,生成的产物通常有醇、醛、酮和酸<sup>[14]</sup>,还可能伴有小分子酸的生成.这些反应路径间存在着紧密的联系.例如,环丙沙星咪唑环上的碳碳单键先被脱氢,后被矿化去除,或先加成一分子  $\text{H}_2\text{O}$  生成羟基,后被脱氢生成酮基<sup>[56]</sup>.对于硫醚键的攻击,PM 常在硫原子上加 2 个氧原子,形成 2 个  $\text{S}=\text{O}$  键,即砜结构,如林可霉素<sup>[56]</sup> 和头孢唑林<sup>[58]</sup>.

苯酚的结构中,由于氧原子的电负性,—OH 会通过吸电子诱导效应使苯环上的电子向—OH 迁移,同时,—OH 的给电子共轭效应使得其邻位和对位被强烈活化,该共轭效应强于诱导效应,有助于 PM 对苯酚的氧化.值得注意的是,苯酚在生成对苯醌的过程中极可能通过重排反应生成了中间体(图 1a).脱氢是 PM 从 MCs 分子上夺得电子的首要途径之一<sup>[56]</sup>.苯酚的原结构中,没有可以被脱氢的碳碳单键.在模拟的中间体结构中,PM 对异构后的苯酚分子先加氧生成羟基,后脱氢生成对苯醌,这是 PM 氧化 MCs 的常见路径,也是电子转移的表现形式.酚羟基吸电子诱导效应和给电子共轭效应的联合作用有利于这种酮基对位中间体的形成.可见,PM 对苯酚的氧化途径受苯酚分子内部电子共轭效应的影响.

PM 在氧化 MCs 的过程中,在常见反应路径的基础上,因 PM 与 MCs 的结构以及新生成官能团在 MCs 分子中的位置,还可能有特殊的反应路径产生.由于—OH 和—COOH 是 PM 氧化产物中常见的基团,当二者在产物分子中的位置相近时,酯化作用会使已经被开环、两端分别被羟基化和羧基化的吡咯环重新形成五元环,如 PM 对林可霉素的氧化<sup>[56]</sup>(图 3b).另外,PM 可通过对卡马西平烯炔键 3+2 或 2+2 的加形成含五元环状酯或含有机金属的四元环结构的产物(图 3c)<sup>[14]</sup>.上文中提到,苯酚在被 PM 氧化为对苯醌的过程中,有可能生成了异构中间体,而 Frasco 等认为农药五氯苯酚与 PM 反应的中间产物 2,3,5,6-四氯苯-1,4-二醇在被 PM 氧化为 2,3,5,6-四氯苯醌-2,5-二烯-1,4-二酮的过程中,PM 的两个  $\text{Mn}=\text{O}$  双键中的 O 原子分别与母体中—OH 键上的 H 原子作用,导致二酮产物的生成(图 3d)<sup>[59]</sup>.Liu 等认为 PM 对敌敌畏分子具有断键功能,其断键位置可在分子中心的 O—C 键上,也可在右侧临近的碳碳双键上<sup>[40]</sup>(图 3e),这表示磷酸盐结构很难被 PM 破坏.三氯乙烯是一种广泛使用的工业溶剂,可用作制冷剂 and 衣服干洗剂,Yan 和 Schwartz 发现 PM 可以将三氯乙烯在氧化过程中产生的羧酸全部氧化成  $\text{CO}_2$ <sup>[60]</sup>,且反应  $k$  值随 pH 的降低而升高,这在 PM 氧化 MCs 的过程中属于矿化度较高的反应(图 3f).

### 3 PM 与 MCs 反应过程中的毒性变化

#### 3.1 急性毒性

敌敌畏是一种急性毒性较高的农药,我国颁布的《生活饮用水卫生标准》将其浓度限值规定为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[61]</sup>.Liu 等以大型蚤为受试生物,发现 PM 氧化后的敌敌畏水溶液急性毒性显著上升,将纯水换做地表水后,氧化后的急性毒性上升速度更快<sup>[40]</sup>,这表示氧化后副产物的急性毒性高于母体,且地表水中的背景物质参与反应,对急性毒性的增强可能有促进作用.Liu 等认为敌敌畏急性毒性的升高可能由以下 3 种原因导致:1)有机磷酸酯对水生生物体和酶的协同作用;2)未鉴定出的含氯副产物可能具有毒性;3)其副产物三甲基磷酸酯潜在的致癌作用<sup>[40]</sup>.地表水中,蓝藻产生的藻毒素通常兼具急性毒性和慢性毒性,Rodriguez 等发现 PM 氧化后 MC-LR 及 MC-RR 水溶液的毒性显著降低,反应 30 min 后,副产物的毒性低于母体毒性的 0.25%,这表示藻毒素的 Adda 结构被破坏,使副产物不含共轭双键<sup>[62]</sup>;另外,天然水体中的背景物质与藻毒素的相互作用也不影响毒性的去除<sup>[62]</sup>.Rodriguez-Alvarez 等利用美国国家环境保护局的毒性评估软件工具( TEST)对 PM 氧化 24 h 后消炎药吡唑美辛及双氯芬酸水溶液的生态毒性进行了预测,包括急性毒性受试生物大型蚤在 48 h 内的半数致死浓度等,发现只有吡唑美辛的两种副产物毒性高于母体<sup>[38]</sup>.

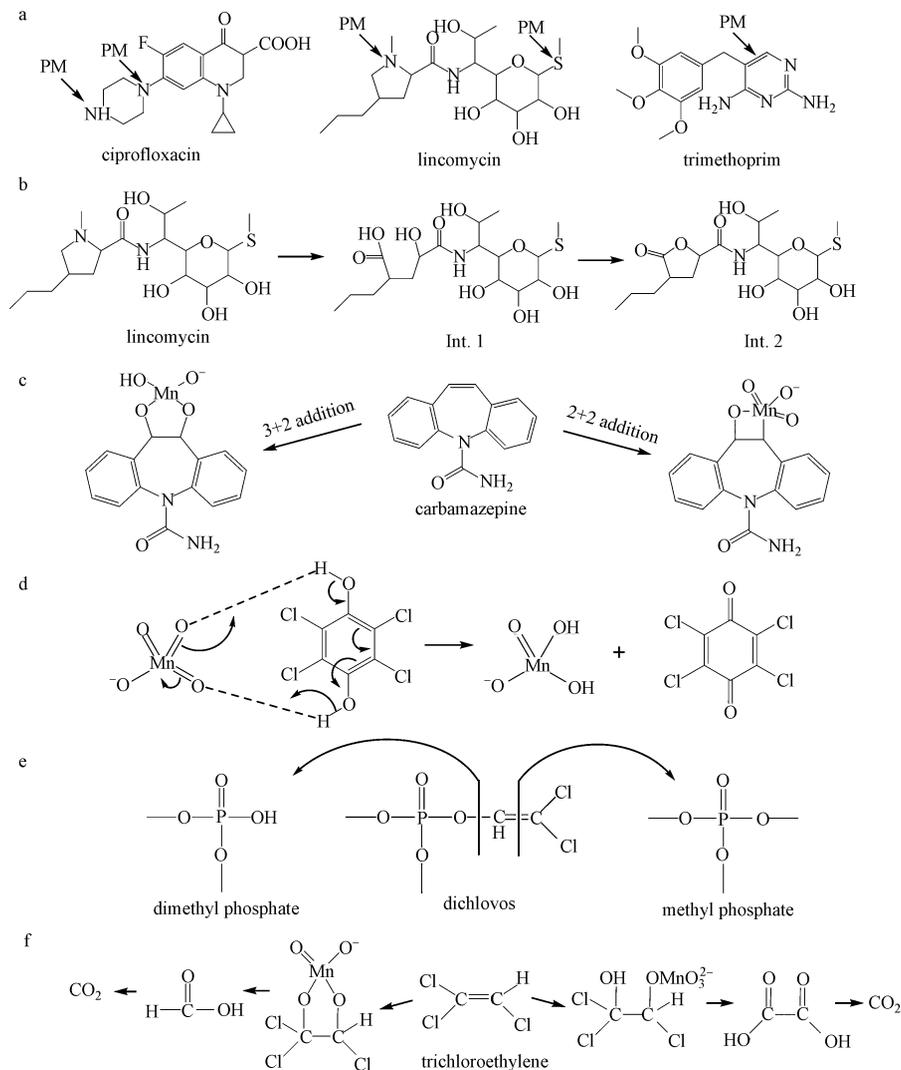


图 3 PM 对不同 MCs 的主要攻击位点和特殊反应路径

Fig.3 Primary sites of MCs attacked by PM and special reaction pathways

#### 3.2 抗菌活性

抗生素等药物具有抑制细菌生长的作用,又称抗菌活性,随着抗生素的广泛使用,细菌可能对抗生

素产生抗性,使抗生素的药效降低<sup>[63]</sup>.抗生素抗菌活性的去除有利于避免细菌产生耐药性.对于一种抗生素分子,部分基团对抑制细菌生长起关键作用,此类基团在 PM 氧化中被破坏后,可极大降低抗菌活性.Hu 等利用大肠杆菌 *Escherichia coli* DH5 $\alpha$  测定了环丙沙星、林可霉素及甲氧苄啶水溶液在 PM 氧化前后的抗菌活性变化,发现 PM 可有效降低 3 种抗生素的抗菌活性<sup>[56]</sup>.环丙沙星分子的氟喹诺酮类药物核心结构未被破坏,而呱嗪环及环丙基被氧化,且连接在 N1 位的环丙基通常有助于分子抗菌活性的表达,可见呱嗪环及环丙基的破坏使抗菌活性降低<sup>[56]</sup>.林可霉素分子的硫醚键被 PM 氧化后,形成了砜结构,这种结构的抗菌活性较低,有助于母体抗菌活性的去除,Hu 等认为可能是硫醚键一端的甲基与邻侧的羟基形成的氢键被打断,使抗菌活性降低<sup>[56]</sup>.甲氧苄啶分子中的二氨基嘧啶结构对抗菌活性的表达起关键作用,PM 氧化甲氧苄啶过程中嘧啶环的断裂与抗菌活性的去除相符<sup>[56]</sup>.Xu 等发现 PM 氧化后的恩诺沙星水溶液抗菌活性降低,PM 对恩诺沙星的主要攻击位点呱嗪环是关键的活性基团,该环可与 DNA 拓扑酶结合<sup>[57]</sup>.

### 3.3 内分泌干扰活性

EDCs 可以模拟天然激素的生理、生化作用,干扰或抑制生物体内分泌、神经、免疫和生殖系统的功能,产生可逆或不可逆的生物学效应,即内分泌干扰活性<sup>[64]</sup>,如在 19 世纪 70 年代美国加州南部,科学家发现农药 *o,p'*-DDT 使雄性鸥鸟发生了胚胎雌性化<sup>[65]</sup>.Shao 等以酵母 *Saccharomyces cerevisiae* 细胞为受体,采用酵母双杂交测试方法,发现 PM 氧化可有效降低雌酮水溶液的雌激素活性,该活性在反应前 15 min 有升高,表明生成的副产物具有更强的雌激素活性,之后大幅下降,反应 30 min 时有 73.8% 的活性被去除.Shao 等认为可能是有抑制雌激素活性的副产物生成,这种物质会干扰雌酮与酵母的雌激素受体结合<sup>[66]</sup>.类似地,杨晶晶发现 PM 氧化可有效降低双酚 A 水溶液的雌激素活性,该活性在反应前 20 min 有升高,双酚 A 的氧化中间产物雌激素活性增强,而反应 90 min 后该活性消失,中间产物进一步被 PM 氧化为不具雌激素活性的物质<sup>[67]</sup>.

## 4 结论与展望

总体而言,PM 与饮用水源水中常见 MCs 的反应具有较强的选择性,其反应活性随 MCs 结构的变化明显.当 MCs 分子内部被攻击位点因给电子共轭效应等作用而具有较高的电子云密度时,PM 易与这种 MCs 分子产生较强的反应活性.此外,MCs 分子中的碳碳双键等亲电性基团有助于提高其与 PM 的反应活性.PM 与 EDCs 的反应活性较强,与药物的反应活性以中等和较强居多,与农药的反应活性变化较大.考虑到 PM 在水中的稳定性较强,PM 与 MCs 的反应活性值得深入研究.在一定的反应条件下,水源水中的腐植酸、磷酸根和  $\text{Fe}^{3+}$  等背景物质可增强 PM 对 MCs 的去除.对于某些 MCs,PM 虽不能将其完全矿化,但可有效去除 MCs 具有的抗菌活性和雌激素活性等生物学效应.

相比于臭氧和自由氯等水处理中常用的氧化剂,PM 与 MCs 反应活性研究中的 MCs 种类仍需完善.当前对 PM 与 MCs 的反应动力学和机理已有部分研究,而对毒性变化的评估研究较少,毒性的种类仍需完善.PM 对 MCs 的转化势必会导致副产物的出现,其可能导致的毒性还包括细胞毒性、遗传毒性、神经毒性和植物毒性等<sup>[68-69]</sup>.

一般来说,PM 浓度越高,对 MCs 的去除能力越强.然而,PM 用量升高至一定程度,可能使一部分 PM 残留在水厂出水中,给出水的水质和色度带来问题.因此,在我国的饮用水厂中,PM 的投加量一般设定为 0.2—2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[44,70-71]</sup>.本文发现,HA 多在质量浓度小于 PM 时促进 PM 对 MCs 的降解,而 HA 在水源水中的浓度一般为 1—3  $\text{mg}\cdot\text{C}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[72]</sup>,因此建议水厂可在保障出水安全的前提下,提高 PM 投加量以提高 PM 对 MCs 的去除效率.

最后,对水源水中其它常见背景物质对 PM 氧化去除 MCs 的影响进行评价也非常重要,对  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  等无机离子对反应活性的影响及机理还需完善.Mn(VII) 的多价态变化可能引发单电子的转移,而单电子转移过程往往易产生自由基,自由基可能是导致背景物质加速 PM 降解 MCs 的二级氧化剂.一个较完整的 PM 降解 MCs 的动力学、机理及毒性变化数据库,将为饮用水安全评价提供有益的参考依据.

### 参考文献 (References)

[1] SPELLMAN F R. Choosing disinfection alternatives for water/wastewater treatment plants[M]. U.S.: CRC Press, 1999.

- [ 2 ] 张锦,李圭白,陈忠林,等. 氯与高锰酸钾复合药剂对水中苯酚及氯酚的去除效果[J]. 环境化学,2002,21(1):73-77.  
ZHANG J, LI G B, CHEN Z L, et al. Removal of phenol and chlorophenols by chlorine and potassium permanganate composite chemicals [J]. Environmental Chemistry, 2002, 21(1): 73-77(in Chinese).
- [ 3 ] CRITTENDEN J C, TRUSSELL R R, HAND D W, et al. MWH's water treatment: Principles and design, third edition[M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [ 4 ] 赵春禄,寻涛,哈桢. 高锰酸钾预氧化并复合高岭土与聚合氯化铝(PAC)絮凝去除水中颤藻[J]. 环境化学,2009,28(6):846-849.  
ZHAO C L, XUN T, HAN Z. The removal of oscillatoria by pre-oxidation of potassium permanganate and co-coagulation with kaolin and polyaluminum chloride[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(6): 846-849 (in Chinese).
- [ 5 ] LECHEVALLIER M W, AU K K. Water treatment and pathogen control: Process efficiency in achieving safe drinking water[M]. UK: IWA Publishing, 2004.
- [ 6 ] CHU W H, GAO N Y, DENG Y, et al. Impacts of drinking water pretreatments on the formation of nitrogenous disinfection by-products [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(24): 11161-11166.
- [ 7 ] CHU W H, YAO D C, GAO N Y, et al. The enhanced removal of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product precursors using integrated permanganate oxidation and powdered activated carbon adsorption pretreatment[J]. Chemosphere, 2015, 141: 1-6.
- [ 8 ] CHEN W R, HUANG C H. Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(5): 1092-1100.
- [ 9 ] 李圭白,杨艳玲,马军,等. 高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨[J]. 大连铁道学院学报,1998,19(2):1-4.  
LI G B, YANG Y L, MA J, et al. Research on mechanism of removal of microorganic pollutants in natural water by permanganate[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 1998, 19(2): 1-4 (in Chinese).
- [ 10 ] SUN B, ZHANG J, DU J S, et al. Reinvestigation of the role of humic acid in the oxidation of phenols by permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14332-14340.
- [ 11 ] DU J S, SUN B, ZHANG J, et al. Parabola-like shaped pH-rate profile for phenols oxidation by aqueous permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(16): 8860-8867.
- [ 12 ] HE D, GUAN X H, MA J, et al. Influence of different nominal molecular weight fractions of humic acids on phenol oxidation by permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(21): 8332-8337.
- [ 13 ] WALDEMER R H, TRATNYEK P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 1055-1061.
- [ 14 ] HU L H, MARTIN H M, ARCE-BULTED O, et al. Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction kinetics and mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 509-515.
- [ 15 ] DAMM J H, HARDACRE C, KALIN R M, et al. Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate [J]. Water Research, 2002, 36(14): 3638-3646.
- [ 16 ] PANG S Y, JIANG J, GAO Y, et al. Oxidation of flame retardant tetrabromobisphenol A by aqueous permanganate: Reaction kinetics, brominated products, and pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(1): 615-623.
- [ 17 ] HARTUNG W H. Germicidal soap: US2251934[P]. [1941-08-12]. <https://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US2251934.pdf>.
- [ 18 ] QIAN Y. Point sources of pollution: Local effects and their control[M]. U.S.: EOLSS Publications, 2009.
- [ 19 ] INDERJIT S. Invasive plants: Ecological and agricultural aspects[M]. Germany: Springer, 2005.
- [ 20 ] ASHOKKUMAR P M. Theoretical and experimental sonochemistry involving inorganic systems[M]. Germany: Springer, 2011.
- [ 21 ] U.S. Environmental Protection Agency. Priority pollutant list[R]. U.S.: EPA, 2014.
- [ 22 ] ZHANG J, LI G B, MA J. Effects of chlorine content and position of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by potassium permanganate[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2003, 15(3): 342-345.
- [ 23 ] ADAMCZYK P, WIJCKER R S, HOFSTETTER T B, et al. A DFT study of permanganate oxidation of toluene and its ortho-nitroderivatives [J]. Journal of Molecular Modeling, 2014, 20: 2091.
- [ 24 ] GUAN X H, HE D, MA J, et al. Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: A mini review[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2010, 4(4): 405-413.
- [ 25 ] HINDSON C M, FRANCIS P S, HANSON G R, et al. Mechanism of permanganate chemiluminescence[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(10): 4174-4180.
- [ 26 ] DIVISEK J, KASTENING B. Electrochemical generation and reactivity of the superoxide ion in aqueous solutions [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1975, 65(2): 603-621.
- [ 27 ] JAMES C N, COPELAND R C, LYTLE D A. Relationships between oxidation-reduction potential, oxidant, and pH in drinking water// Water Quality Technology Conference[C]. America: American Water Works Association, 2004: 1-13.
- [ 28 ] LAM W W Y, MAN W L, LEUNG C F, et al. Solvent effects on the oxidation of Ru<sup>IV</sup>=O to O=Ru<sup>V</sup>=O by MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Hydrogen-atom versus oxygen-atom transfer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(44): 13646-13652.
- [ 29 ] HU L H, MARTIN H M, STRATHMANN T J. Oxidation kinetics of antibiotics during water treatment with potassium permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6416-6422.

- [30] GAO S S, ZHAO Z W, XU Y P, et al. Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate-A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 258-269.
- [31] JIANG J, PANG S Y, MA J. Role of ligands in permanganate oxidation of organics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4270-4275.
- [32] ZHANG J, ZHANG Y, WANG H, et al. Ru(III) catalyzed permanganate oxidation of aniline at environmentally relevant pH[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(7), 1395-1402.
- [33] SAKULTHAEW C, CHOKEJAROENRAT C. Oxidation of 17 $\beta$ -estradiol in water by slow-release permanganate candles[J]. *Environmental Engineering Science*, 2016, 33(4): 224-234.
- [34] 徐勇鹏,万晓辉,王在刚. 高锰酸钾氧化氧氟沙星的动力学研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2012, 44(10): 38-42.  
XU Y P, WAN X H, WANG Z G. Kinetics of ofloxacin oxidation by potassium permanganate [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2012, 44(10): 38-42 (in Chinese).
- [35] 张旭. 用 KMnO<sub>4</sub> 氧化降解磺胺类衍生物的初步研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学硕士学位论文, 2014.  
ZHANG X. Preliminary research on the degradation of sulfonamide antibiotics by KMnO<sub>4</sub> [D]. Harbin: The master dissertation of Heilongjiang University, 2014 (in Chinese).
- [36] JIANG J, PANG S Y, MA J, et al. Oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 1774-1781.
- [37] 徐勇鹏,杨静琨,王在刚. 高锰酸钾氧化去除水中三氯生动力学研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2011, 43(12): 48-52.  
XU Y P, YANG J K, WANG Z G. Kinetics on triclosan oxidation by potassium permanganate in drinking water[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011, 43(12): 48-52 (in Chinese).
- [38] RODRIGUEZ-ALVAREZ T, RODIL R, QUINTANA J B, et al. Oxidation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with aqueous permanganate[J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3220-3230.
- [39] RODRIGUEZ-ALVAREZ T, RODIL R, QUINTANA J B, et al. Reactivity of  $\beta$ -blockers/agonists with aqueous permanganate. Kinetics and transformation products of salbutamol[J]. *Water Research*, 2015, 79: 48-56.
- [40] LIU C, QIANG Z M, ADAMS C, et al. Kinetics and mechanism for degradation of dichlorvos by permanganate in drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2009, 43(14): 3435-3442.
- [41] ZHANG J, SUN B, HUANG Y Y, et al. Catalyzing the oxidation of sulfamethoxazole by permanganate using molecular sieves supported ruthenium nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 154-161.
- [42] LIU C S, SHIH K, WANG F. Oxidative decomposition of perfluorooctanesulfonate in water by permanganate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 87: 95-100.
- [43] 刘超,强志民,田芳,等. 多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 127-133.  
LIU C, QIANG Z M, TIAN F, et al. Reactivity of several classes of pesticides with UV, ozone and permanganate [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1): 127-133 (in Chinese).
- [44] 李想,吴耀国,聂国庆,等. 高锰酸钾及其复合药剂在水处理中的应用[J]. *化工进展*, 2007, 26(12): 1712-1716.  
LI X, WU Y G, NIE G Q, et al. Application of potassium permanganate and composite potassium permanganate in water treatment [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12): 1712-1716 (in Chinese).
- [45] RODRIGUEZ E, ONSTAD G D, KULL T P J, et al. Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate[J]. *Water Research*, 2007, 41(15): 3381-3393.
- [46] RODRIGUEZ E, MAJADO M E, MERILUOTO J, et al. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment [J]. *Water Research*, 2007, 41(1): 102-110.
- [47] CHEN X G, XIAO B D, LIU J T, et al. Kinetics of the oxidation of MCRR by potassium permanganate [J]. *Toxicol*, 2005, 45(7): 911-917.
- [48] 孙波. 腐植酸对高锰酸钾氧化酚类化合物的影响机理探究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2013.  
SUN B. Mechanism investigation of the influence of humic acid on phenol oxidation by permanganate [D]. Harbin: The master dissertation of Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).
- [49] JIANG J, PANG S Y, MA J. Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): Importance of ligands and *in situ* formed manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8326-8331.
- [50] HE D, GUAN X H, MA J, et al. Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3): 681-688.
- [51] SHAO X L, MA J, YANG J J, et al. Effect of humic acid on the oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by permanganate [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2010, 59(5): 324-334.
- [52] STAEHELLN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(12): 1206-1213.
- [53] POLEWSKI K, SLAWINSKA D, SLAWINSKI J, et al. The effect of UV and visible light radiation on natural humic acid: EPR spectral and kinetic studies [J]. *Geoderma*, 2005, 126(3-4): 291-299.

- [54] KUNDU S, COUMAR M V, RAJENDIRAN S, et al. Phosphates from detergents and eutrophication of surface water ecosystem in India[J]. *Current Science*, 2015, 108(7): 1320-1325.
- [55] ZHANG J, SUN B, GUAN X H. Oxidative removal of bisphenol A by permanganate: Kinetics, pathways, and influences of co-existing chemicals[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107: 48-53.
- [56] HU L H, STEMIG A M, WAMMER K H, et al. Oxidation of antibiotics during water treatment with potassium permanganate: Reaction pathways and deactivation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3635-3642.
- [57] XU Y P, LIU S Y, GUO F, et al. Oxidation of enrofloxacin with permanganate: Kinetics, multivariate effects, identification of oxidation products, and determination of residual antibacterial activity[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 521395: 1-8.
- [58] LI L P, WEI D B, WEI G H, et al. Oxidation of cefazolin by potassium permanganate: Transformation products and plausible pathways [J]. *Chemosphere*, 2016, 149: 279-285.
- [59] FRASCO K A, HARRIS C E, VELLA P A, et al. The use of permanganate for the oxidation of pentachlorophenol//International Symposium on Asia Pacific Green Oxidation Reduction Technology [C]. China: Liaoning Institute of Physics Electrostatic Professional Committee, 2006: 360-364.
- [60] YAN Y E, SCHWARTZ F W. Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12): 2535-2541.
- [61] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准:GB 5749—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.  
Ministry of Health of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [62] RODRIGUEZ E M, ACERO J L, SPOOF L, et al. Oxidation of MC-LR and -RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products[J]. *Water Research*, 2008, 42(6-7): 1744-1752.
- [63] HAJIPOUR M J, FROMM K M, ASHKARRAN A A, et al. Antibacterial properties of nanoparticles[J]. *Trends in Biotechnology*, 2012, 30(10): 499-511.
- [64] 马军,文刚,邵晓玲. 城市污水处理厂各工艺阶段内分泌干扰活性变化规律研究[J]. *环境科学学报*,2009,29(1):63-67.  
MA J, WEN G, SHAO X L. Investigation on the estrogenicity of different processes in a sewage treatment plant [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(1): 63-67 (in Chinese).
- [65] CLOTFELTER E D, BELL A M, LEVERING K R. The role of animal behaviour in the study of endocrine-disrupting chemicals[J]. *Animal Behaviour*, 2004, 68(4): 665-676.
- [66] SHAO X L, MA J, WEN G, et al. Oxidation of estrone by permanganate: Reaction kinetics and estrogenicity removal[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(9): 802-808.
- [67] 杨晶晶. 水中微量高锰酸钾的测定及其氧化双酚 A 的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学硕士学位论文,2008.  
YANG J J. Determination of trace permanganate in water and the oxidation of bisphenol A by permanganate [D]. Harbin: the master dissertation of Harbin Institute of Technology, 2008 (in Chinese).
- [68] SONG M Y, WANG F B, ZENG L Z, et al. Co-exposure of carboxyl-functionalized singled-walled carbon nanotubes and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in cultured cells: Effects on bioactivity and cytotoxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13978-13984.
- [69] MACOVA M, TOZE S, HODGERS L, et al. Bioanalytical tools for the evaluation of organic micropollutants during sewage treatment, water recycling and drinking water generation[J]. *Water Research*, 2011, 45(14): 4238-4247.
- [70] 曲久辉,李圭白. 用高锰酸钾去除地表水中微量酚污染的强化方法[J]. *哈尔滨建筑工程学院学报*,1992,25(4):71-75.  
QU J H, LI G B. Strengthened method removing trace phenolic contaminants from surface water by potassium permanganate[J]. *Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture*, 1992, 25(4): 71-75 (in Chinese).
- [71] 陈立魁. 高锰酸钾加药系统的自动控制[J]. *城镇供水*,2008,5:74-76.  
CHEN L K. The automatic control of potassium permanganate addition system[J]. *City and Town Water Supply*, 2008, 5: 74-76 (in Chinese).
- [72] 曲久辉,王东升,王为东,等. 饮用水安全保障技术原理[M]. 北京:科学出版社,2007.  
QU J H, WANG D S, WANG W D, et al. The technical theory for the security of safety on drinking water[M]. Beijing: Science Press, 2007 (in Chinese).