

磺胺甲噁唑氯化消毒副产物生成势及影响因素研究

倪先哲¹, 王刚¹, 周彩云¹, 桂波², 姚维昊³

(1. 吴江华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215200; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;
3. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 研究了东太湖水源水中典型抗生素磺胺甲噁唑(SMX)氯化消毒副产物(DBPs)生成势及影响因素。结果表明:SMX经氯化反应后可生成三卤甲烷、卤乙腈、卤乙酸、卤乙醛、卤代丙酮等多种DBPs,且加氯量、反应时间、反应温度、pH值等因素均会影响其DBPs生成势。当溶液中存在溴离子时,SMX氯化生成的三卤甲烷、卤乙酸的组分及生成量有较大变化,且随着溴离子浓度的增大,一些氯代消毒副产物(Cl-DBPs)会转化为具有更高毒性的溴代消毒副产物(Br-DBPs)。

关键词: 水源水; 磺胺甲噁唑(SMX); 氯化消毒副产物; 生成势; 溴离子

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0048-07

Formation Potential and Influence Factors of Chlorination Disinfection By-products of Sulfamethoxazole

NI Xian-zhe¹, WANG Gang¹, ZHOU Cai-yun¹, GUI Bo², YAO Wei-hao³

(1. Wujiang Hua Yan Water Co. Ltd., Suzhou 215200, China; 2. School of Environmental Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The formation potential and influence factors of sulfamethoxazole (SMX) chlorination disinfection by-products (DBPs) in the source water of East Tai Lake were studied. The results showed that the sulfamethoxazole was transformed into trihalomethanes (THMs), haloacetonitrile, haloacetic acid (HAAs), halogenated acetaldehyde, halogenated actone and other DBPs. The formation potential of DBPs was influenced by the chlorine dosage, reaction time, reaction temperature, pH value and other factors. The composition and the amount of THMs and HAAs produced by SMX chlorination changed substantially when bromine ions existed in solution. Additionally, it was discovered that a variety of chlorinated DBPs (Cl-DBPs) were transformed into more poisonous brominated DBPs (Br-DBPs) when the bromine ions concentration was increased.

Key words: source water; sulfamethoxazole; chlorination disinfection by-products (Cl-DBPs); formation potential; bromide ion

伴随着经济生产的迅猛发展,人们生产和使用的化学品种类和数量日益增多,进入环境水体的化学污染物也越来越多,所引起的水质安全问题不容忽视。特别是抗生素的广泛使用,不可避免地给自然环境造成巨大压力,其中人畜服用的抗生素类药物大多不能被有效吸收,常常未经代谢便通过粪便

或者尿液排出体外,进入污水或直接排入环境^[1]。有研究指出,越来越多的微量抗生素在世界范围内的水环境体系中被发现^[2],例如东太湖水源水中就检测出了磺胺类抗生素^[3]。中国作为抗生素生产和使用大国,抗生素对水环境的污染比其他国家严重得多,特别是人口密度大、发展迅速的长三角地

区。现阶段对该类污染的研究还主要集中在考察其迁移转化机理并利用物化方法将其去除方面,以及其作为消毒副产物(DBPs)前体物的研究等^[4-6]。

目前氯化消毒技术仍然是应用最广泛的消毒技术,然而氯在杀灭病原微生物的同时,还可能与水中残留的化学污染物发生反应,生成有毒有害的消毒副产物。已有大量研究表明,在所有消毒方式中,氯化消毒产生的副产物种类、数量最多^[7]。而抗生素作为新兴有机污染物,常规处理工艺对其去除效果不明显^[8],它们在消毒处理环节中可与氯发生化学反应,生成含碳或含氮消毒副产物^[9],给生态安全和人体健康造成危害。

笔者就目前东太湖水源水中存在的典型磺胺类抗生素——磺胺甲噁唑(SMX)进行氯化反应研究,考察了不同影响因素下氯代及溴代消毒副产物(Cl-DBPs、Br-DBPs)的生成情况,分析了其含碳及含氮类消毒副产物的生成潜能,旨在为天然水体中抗生素污染导致的饮用水 DBPs 的生成及去除方法提供理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 试剂及仪器

试剂:甲醇(色谱纯)、次氯酸钠(分析纯)、乙腈(色谱纯)、甲酸(优级纯)、碘化钾(优级纯)、溴化钠(分析纯)、冰乙酸(分析纯)、硫酸钠(分析纯)、甲基叔丁基醚(MTBE,色谱纯)、盐酸(优级纯)、浓硫酸(优级纯)、磷酸(色谱纯)、氢氧化钠(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯)、硝酸钠(分析纯)、亚硝酸钠(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、三卤甲烷混标(标准液)、四氯化碳(标准液)、三氯乙烷(标准液)、卤乙酸混标(标准液)、氯乙醛(标准液)、卤代酮混标(标准液)、氯化铵(分析纯)、三氯硝基甲烷(标准液)、卤乙腈混标(标准液)。溶液配制用水均为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ·cm)。

仪器:AT280 自动固相萃取仪、TURBO VAP II 自动浓缩仪、1030W 总有机碳分析仪、7890B 气相色谱仪、7890B-5977A 吹扫捕集气质联用仪、Xevo-TQD 液相色谱/质谱联用仪、PB-21 磁力搅拌 pH 计、ICS-2100 离子色谱仪、DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱、HY-5 旋涡振荡器。

1.2 工作条件及试验方法

1.2.1 磺胺甲噁唑(SMX)检测方法

色谱条件:ACQUITY UPLC[®]BEH C18 色谱柱

(2.1 mm × 50 mm × 1.7 μm)。

液相流路:A₁相为乙腈、B₁相为水+0.1%甲酸,柱温为40℃,进样量为10 μL,梯度洗脱见表1。

表1 液相梯度洗脱方式

Tab. 1 Gradient elution mode

模式	时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	A ₁ /%	B ₁ /%	曲线
ESI +	Initial	0.450	5.0	95.0	Initial
	0.50	0.450	5.0	95.0	6 [#]
	5.00	0.450	95.0	5.0	6 [#]
	5.10	0.450	5.0	95.0	6 [#]
	6.00	0.450	5.0	95.0	6 [#]

质谱条件:采用电喷雾离子源(ESI),选取多反应监测模式(MRM),离子源温度为150℃,去溶剂气温度为350℃,去溶剂气和锥孔反吹气均为氦气,流速分别为650 L/h和50 L/h;碰撞气为氩气,流速为0.15 mL/min。目标化合物通过 Combine 模式引入三重四极杆质谱,利用 Targetlynx 软件的 Intelstart 功能自动选择子离子和优化锥孔电压、碰撞能量等参数,MS/MS 检测条件见表2。

表2 MS/MS 检测条件

Tab. 2 Detection condition of MS/MS

检测物质	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/eV	碰撞电压/eV
SMX	1.43	254.2	92.2	25	25
			156.2	25	20

1.2.2 消毒副产物检测方法

① 三卤甲烷、四氯化碳、卤乙醛、三氯乙烷

采用顶空/气相色谱/电子捕获检测器(ECD)检测三卤甲烷、四氯化碳、卤乙醛,三氯乙烷则使用吹扫/气相色谱/质谱进行检测,具体检测条件如下:

顶空/气相色谱/ECD:顶空瓶温度为60℃,定量环温度为75℃,传输线温度为90℃,平衡时间为30 min,气相使用毛细管柱 HP-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),恒定压力,分流比为15:1,流速为1.8 mL/min,进样口温度为200℃,检测器温度为250℃;柱温初始为50℃,后以15℃/min的速率升至200℃并保持5 min,运行15 min。

吹扫/气相色谱/质谱:吹扫样品温度为40℃,气体流量为40 mL/min,预吹扫时间为零,预热时间为5 min,吹扫时间为11 min,捕集管温度为20℃;水管温度吹扫时为100℃、脱附时为零、烘焙时为240℃,烘焙时间为20 min,捕集管温度为210℃;

脱附预热温度为 180 ℃,脱附时间为 2 min,捕集管温度为 190 ℃。气相使用毛细管柱 DB-624(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),恒定压力,柱流量为 1.0 mL/min,载气 He 的压力为 49.6 kPa,EI 源扫描模式为 SIM,EM 电压为 1 278 V,进样口温度为 220 ℃,离子源温度为 230 ℃,四极杆温度为 150 ℃,溶剂延迟 6 min;色谱柱初始温度为 30 ℃(保持 10 min),首先以 7 ℃/min 速率升温至 72 ℃(保持 1 min),再以 40 ℃/min 速率升温至 220 ℃(保持 1 min),运行 21.7 min。

② 卤乙腈、三氯硝基甲烷、卤代酮

采用液液萃取/气相色谱/ECD 检测卤乙腈、三氯硝基甲烷、卤代酮。

样品前处理:取 10 mL 水样,加入 2 mL MTBE 并置于旋涡振荡器上以中速振荡 5 min(分析卤乙腈时另加入 1 g 无水硫酸钠),静置 3 min,取 1 mL 上层有机相于液体进样瓶中,12 h 内进气相色谱仪分析。

色谱条件:采用毛细管柱 DB-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),恒定压力,进样口温度为 210 ℃,检测器温度为 290 ℃;色谱柱的初始温度为 35 ℃(保持 10 min),首先以 10 ℃/min 速率升温至 80 ℃,再以 20 ℃/min 速率升温至 150 ℃(保持 1 min),运行 19 min。

③ 卤乙酸

采用液液萃取/气相色谱/ECD 检测卤乙酸。

样品前处理:取 20 mL 水样,加入 2 mL 浓硫酸、9 g 干燥无水硫酸钠和 3 mL MTBE 并置于振荡器上以中速振荡 4 min,静置 4 min,取 2 mL 上层清液于 15 mL 锥形离心管中,向其中加入 2 mL 新鲜配制的 10% 硫酸甲醇溶液,振荡使其混合,并置于干式恒温加热器中,于 50 ℃ 下加热 2 h,取出后在 4 ℃ 冰箱中冷却 10 min,完成后加入 7 mL、150 g/L 硫酸钠溶液并置于振荡器上中速振荡 2 min,静置 4 min,用移液枪移除溶液下层液体,加入 1 mL 饱和碳酸氢钠溶液,振荡 1 min,静置 2 min,用移液枪移取 1 mL 上层液体于液体进样瓶中。

色谱条件:使用毛细管柱 DB-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),恒定压力,进样口温度为 200 ℃,检测器温度为 260 ℃;色谱柱的初始温度为 35 ℃(保持 10 min),首先以 2 ℃/min 速率升温至 40 ℃(保持 1 min),然后以 5 ℃/min 速率升温至 75 ℃

(保持 15 min),再以 40 ℃/min 速率升温至 100 ℃(保持 15 min),最后以 40 ℃/min 速率升温至 135 ℃,运行 52 min。

1.2.3 分析项目及方法

pH 值:pH 计;总有机碳(TOC):总有机碳分析仪;溴离子(Br⁻):离子色谱仪。

氯消毒剂中的有效氯含量根据碘量法进行检测(液体样品及可溶性样品按产品标识的有效氯含量),检测步骤如下:吸取适量于 250 mL 容量瓶中稀释至刻度,混合均匀;于 250 mL 碘量瓶中加入 1 g 碘化钾晶体、75 mL 纯水,使碘化钾溶解,然后加入 2 mL 冰乙酸,从容量瓶中吸取 25 mL 样品溶液,注入上述碘量瓶中,密塞,加水封口于暗处放置 5 min;用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时加入 1 mL、5 g/L 淀粉溶液,继续滴定至溶液蓝色刚消失为止,记录用量 V,并按式(1)计算含氯消毒剂中有效氯含量。

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{V \times c \times 0.03545}{0.025} \quad (1)$$

式中: $c(\text{Cl}_2)$ 为含氯消毒剂中有效氯含量,g/L; V 为硫代硫酸钠标准溶液的用量,mL; c 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;0.03545 是与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的有效氯的质量,g。

1.2.4 消毒副产物生成势

水样培养方法参照美国标准方法 APHA-5710B,培养步骤如下:①取 300 mL 水样置于带四氟乙烯(TFE)衬垫盖子的玻璃瓶中;②加入 10 mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液;③用 0.1 mol/L 的 HCl 及 NaOH 将溶液 pH 值调至 7.0 ± 0.05 ;④水样中加入 NaClO 使水中自由氯含量为 $5 \times \text{TOC}$ 含量(以 mg/L 计);⑤将步骤④的水样倒入 250 mL 带 TFE 衬垫盖子的玻璃瓶中,顶端不留空隙,并用铝箔纸包好置于恒温培养箱 [$(25 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$] 中培养 7 d;⑥培养结束后,从瓶中取出 10 mL 放入 25 mL 安培瓶中,加入过量的氯化铵淬灭,将剩余氯转化为氯胺以延缓 DBPs 的生成,检测水样中 DBPs 含量。

2 结果与讨论

氨基的存在使得磺胺类抗生素易与氯发生反应,其可能涉及的反应包括氨基参与的芳环氯化反应、N-N 偶联反应、氯化反应等^[10],Dodd 和 Huang^[11]也研究过新诺明(磺胺甲噁唑)的氯化途

径。SMX 经氯化反应后可生成三卤甲烷、卤乙腈、卤乙酸、卤乙醛、卤代丙酮等多种 DBPs,考察了加氯量、pH 值、反应时间及温度等因素对 DBPs 生成势的影响。

2.1 加氯量对 DBPs 生成势的影响

加氯量是影响 SMX 氯化消毒副产物生成势的一个关键因素。向含有 0.021 mmol/L 底物的溶液中分别加入 5、10、15、20、25、30 mg/L 自由氯,控制 pH 值 = 7.0 ± 0.05 ,于 25 °C 下避光反应 36 h,考察加氯量对 SMX 氯化消毒副产物的影响,结果如图 1 所示。

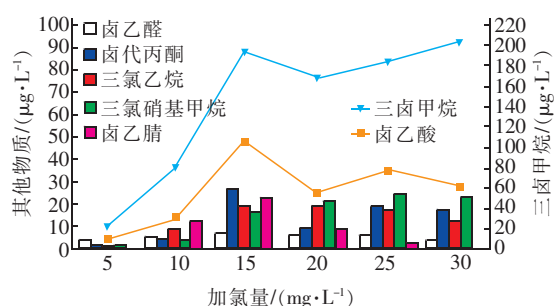


图1 加氯量对 SMX 氯化消毒副产物生成势的影响

Fig.1 Influence of chlorine dosage on formation potential of chlorination disinfection by-products of SMX

由图 1 可以看出,三卤甲烷生成量随着加氯量的增加整体表现为增加的趋势,同时亦发现,低加氯量条件下,自由氯浓度的提高会加快其与磺胺甲噁唑生成三卤甲烷的反应,加氯量在 5 ~ 15 mg/L 之间时,三卤甲烷总量由 18.3 μg/L 迅速增加到 192.8 μg/L,而当加氯量饱和或过量后,反应速率变得相对平缓。

卤乙酸随着加氯量的增加整体表现出先增加后降低的趋势,同时加氯量亦影响着其消毒副产物的分布情况,随着加氯量的增多,卤乙酸由二氯、三氯共存逐渐变为三氯乙酸占主要部分。

加氯量对卤乙醛的生成影响亦很明显,随着加氯量的增加,卤乙醛先增加后降低。

含氮消毒副产物卤乙腈的浓度随着加氯量的提高则表现出先快速增加随后快速降低的趋势,加氯量由 5 mg/L 增至 15 mg/L 时,卤乙腈浓度由 0.6 μg/L 迅速增至 23.3 μg/L,而后随着加氯量的增加,体系中已无法检出卤乙腈。有研究^[12]指出,卤乙腈在自由氯存在的条件下具有一定的不稳定性和自分解特性。

2.2 氯化时间对 DBPs 生成势的影响

控制温度为 25 °C、pH 值 = 7.0 ± 0.05 ,向浓度为 0.021 mmol/L 的 SMX 溶液中投加 20 mg/L 自由氯,然后加入 10 mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液,避光反应,间隔 24 h 取样分析,观察多种 DBPs 的生成规律,结果如图 2 所示。

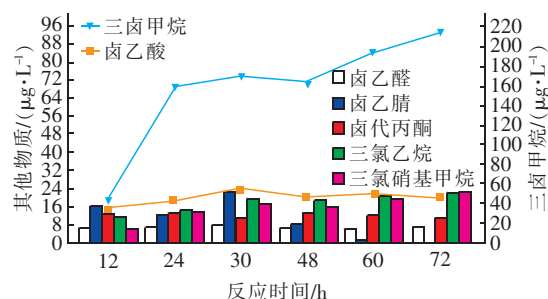


图2 反应时间对 SMX 氯化消毒副产物生成势的影响

Fig.2 Influence of reaction time on formation potential of chlorination disinfection by-products of SMX

由图 2 可知,随氯化时间的延长,主要的 DBPs 浓度均呈现递增趋势,其中三卤甲烷的浓度远高于其他 DBPs,在氯化 24 h 后,三卤甲烷总量已经由最初的 42.7 μg/L 增加到 159.3 μg/L,氯化 72 h 后其浓度达到了 214.8 μg/L。

随着反应时间的延长,含氮消毒副产物三氯硝基甲烷浓度由 5.6 μg/L 增加至 22.1 μg/L,侧面反映出随反应时间的延长 SMX 脱氮程度逐步提升。

随着反应的进行,体系中初始有机物的消耗与卤乙酸的自水解反应达成平衡,卤乙酸浓度逐渐趋于平缓。

试验中卤代丙酮浓度在反应的 72 h 内并未见明显变化,且维持在较低水平 (10.8 ~ 13.0 μg/L),表明这些物质生成能力较弱。

反应生成的卤乙腈浓度在 12 h 时即达到 16.0 μg/L,而随着反应的进行,氯化 72 h 时已无法检测其存在,其反应过程符合 Reckhow 等^[13]关于自由氯存在下二氯乙腈会水解和自降解反应的结论。

随着反应的进行卤乙醛浓度并未见明显变化,始终保持在较低水平 (6.5 μg/L)。

2.3 pH 值对 DBPs 生成势的影响

研究了不同 pH 值条件下,SMX 生成 DBPs 的种类及浓度变化情况。控制温度为 25 °C,向浓度为 0.021 mmol/L 的 SMX 溶液中投加 20 mg/L 自由氯,然后加入 10 mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液,并将溶

液调节至所需 pH 值,避光反应 36 h,结果见图 3。

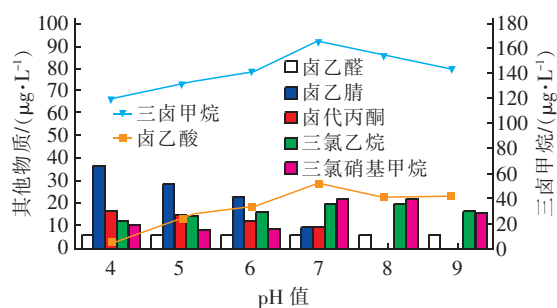


图3 pH 值对 SMX 氯化消毒副产物生成势的影响

Fig.3 Influence of pH on formation potential of chlorination disinfection by-products of SMX

SMX 具有两个不同的酸碱解离常数, pK_a 分别为 1.85 和 5.60。在不同环境条件下,其以不同的形态存在。在 pH 值为 5 条件下,SMX 主要以不带电荷形式存在,少部分以带负电荷形式存在;当 pH 值不断上升时(pH 值为 6、7、8),SMX 则以负电荷形式存在,尤其当 pH 值为 8 时,SMX 完全以负电荷形式存在。

由图 3 可知,pH 值对 SMX 氯化消毒副产物的影响较为明显。随 pH 值的升高,三卤甲烷的生成量呈现先升高后降低的趋势,这是多因素综合作用的结果。在酸性条件下,溶液中以 $HClO$ 为主,SMX 更倾向于与分子发生反应;而在碱性条件下,溶液中以 ClO^- 为主, ClO^- 的氧化能力有限,此时的取代作用高于氧化作用,SMX 更容易与带正电的离子相互反应。当溶液 pH 值超过 5.60 时 SMX 即以脱质子化形式存在,与 $HClO$ 的反应受到一定的抑制。

氯化反应过程中,pH 值对卤乙醛的生成未见明显影响;特别注意的是,随着 pH 值的升高,卤代丙酮及卤乙腈均表现出下降趋势,这可能是因为碱性条件下水解反应速率提高而造成其浓度减少^[14]。

含氮消毒副产物——三氯硝基甲烷在中性条件下达到浓度峰值(22.4 $\mu g/L$),后随着碱性的升高,浓度逐渐下降。

总体而言,碱性条件会降低 DBPs 的生成。

2.4 反应温度对 DBPs 生成势的影响

在 pH 值 = 7 的中性条件下,考察了 SMX 氯化反应过程中不同反应温度(10、15、20、25、30 $^{\circ}C$)对 DBPs 生成情况的影响,结果如图 4 所示。可以看出,温度对 DBPs 的生成有明显影响。三卤甲烷及卤乙酸浓度均表现出明显递增趋势,事实上,有研究

表明^[15]在 0 ~ 30 $^{\circ}C$ 之间温度每增加 10 $^{\circ}C$,三卤甲烷生成速度就增大 1 倍,卤乙醛浓度亦表现出随温度升高而逐渐增加的趋势。需要注意的是,随着温度的升高,卤乙腈在 15 $^{\circ}C$ 时浓度有所增加,后快速降低,30 $^{\circ}C$ 时已经检测不出,这可能是由于温度升高对于水解反应的动力学影响要高于 SMX 的转化反应^[16]。

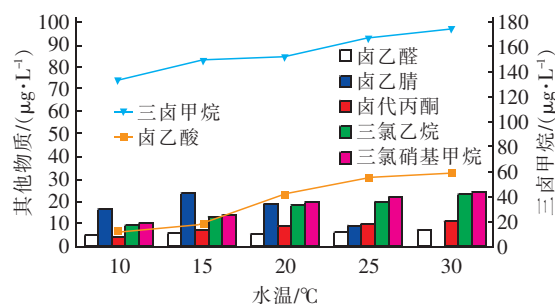


图4 温度对 SMX 氯化消毒副产物生成势的影响

Fig.4 Influence of temperature on formation potential of chlorination disinfection by-products of SMX

2.5 溴代消毒副产物

水中溴离子的存在可使氯消毒后生成的 DBPs 的组分发生变化,其中一些溴代产物的致癌、致畸毒性远远大于氯代产物。所以,对于水中含有溴离子时 DBPs 的研究也非常重要。控制温度为 25 $^{\circ}C$,在 pH 值 = 7 的中性反应条件下,向浓度为 0.021 mmol/L 的 SMX 溶液中投加 20 mg/L 自由氯,考察水中溴离子对 SMX 氯化反应过程中三卤甲烷生成情况的影响(溴离子投加量分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 mg/L),结果见图 5。

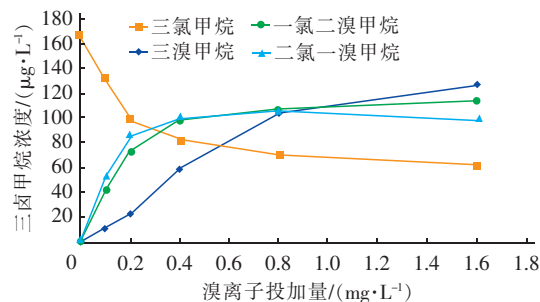


图5 溴离子浓度对 SMX 氯化生成的三卤甲烷各组分的影响

Fig.5 Influence of Br^- concentration on components of THMs in chlorination of SMX

事实上,当水中存在溴离子时,THMs 组分会发生变化,会生成溴代产物和溴氯混合取代产物。Gould 等^[17]曾提出 THMs 混合组分中溴分配系数的

计算方法,见式(2)、(3)。

$$\begin{aligned} \text{THMs} = & c[\text{CHCl}_3]/M[\text{CHCl}_3] + \\ & c[\text{CHBrCl}_2]/M[\text{CHBrCl}_2] + \\ & c[\text{CHBr}_2\text{Cl}]/M[\text{CHBr}_2\text{Cl}] + \\ & c[\text{CHBr}_3]/M[\text{CHBr}_3] \end{aligned} \quad (2)$$

$$W = \{c[\text{CHBrCl}_2] + 2c[\text{CHBr}_2\text{Cl}] + 3c[\text{CHBr}_3]\}/\text{THMs} \quad (3)$$

式中: c 为各单一消毒副产物的浓度, $\mu\text{g/L}$; M 为各单一消毒副产物的相对分子质量。

由图5可知,当水中存在溴离子时,三卤甲烷各组分的分布及生成量有较大变化。在反应过程中三氯甲烷浓度随着溴离子浓度的增加而减少;二氯一溴甲烷浓度随着溴离子浓度的增加呈先增加后减小的趋势;三溴甲烷浓度随溴离子浓度的增加而持续增加,开始增幅较大,溴离子浓度较高以后则增幅减小。对比溴离子浓度较低及较高时发现,三卤甲烷各组分占比发生逆转。由于溴具有取代作用,而且次溴酸的氧化作用强于次氯酸,所以当水中存在溴离子时,三氯甲烷浓度会有所降低,而溴代三卤甲烷组分浓度会有所增加。

此外,三卤甲烷总产量随溴离子浓度的增加而增加。由于次溴酸的氧化作用强于次氯酸,故水中溴离子的存在可促进三卤甲烷的生成,使得三卤甲烷总量随溴离子浓度的增加而有所增加。

溴离子分配系数也随着溴离子浓度的增加而增加。溴离子浓度的增加使得溴代产物组分由一溴代产物为主体逐渐转向二溴代和三溴代产物为主体,溴代产物的总量也有所增加,在总THMs产量中溴分配比例也随之增加。

研究还发现,溴离子浓度对卤乙腈的影响趋势与三卤甲烷相同。除此之外,随着溴离子浓度的增加,三氯丙酮、四氯化碳、三氯硝基甲烷等氯代消毒副产物浓度均有所下降,说明这几种物质与三氯甲烷存在相似的抑制机理,溴离子的投加促进了溴代消毒副产物的生成。

3 结论

① SMX在氯化过程中具有较强的DBPs生成能力,三卤甲烷、卤乙酸和卤乙腈的生成量都很大,尤以三卤甲烷的生成能力最强,卤乙酸次之。

② 加氯量在主要消毒副产物的生成上表现出促进作用;而对于卤乙腈,随着加氯量的提高,其不稳定性及自降解现象越发明显。

③ 随着反应时间的延长,主要消毒副产物的浓度逐步上升,而卤代丙酮及卤乙醛随着反应的进行,其浓度未见明显变化,此类消毒副产物生成势表现得相对较弱。

④ pH值对SMX氯化消毒副产物的影响较明显,其中三卤甲烷的生成量呈现先升高后降低的趋势,卤乙醛的生成未受明显影响。伴随着碱性条件的加强,DBPs生成势总体表现出较强的抑制现象。

⑤ 温度对消毒副产物的生成亦有明显影响,三卤甲烷及卤乙酸均随温度的升高表现出明显递增趋势,含氮消毒副产物卤乙腈随着温度的升高则表现出先快速增加后快速降低直至检测不出的现象。

⑥ 当溶液中存在溴离子时,SMX氯化生成的三卤甲烷、卤乙酸的组分及生成量有较大变化。随着溴离子浓度的增加,氯代消毒副产物逐渐转化为溴代消毒副产物,与此同时氯化生成的三卤甲烷总量和溴分配系数也随之增大。

参考文献:

- [1] 刘锋,陶然,应光国,等. 抗生素的环境归宿与生态效应研究进展[J]. 生态学报,2010,30(16):4503-4511.
Liu Feng, Tao Ran, Ying Guangguo, et al. Advance in environmental fate and ecological effects of antibiotics [J]. Acta Ecologica Sinica, 2010, 30(16): 4503-4511 (in Chinese).
- [2] 曲晓妍,刘建广,李鼎,等. 臭氧生物活性炭深度处理饮用水中抗生素的研究[J]. 水科学与工程技术, 2010(5):33-35.
Qu Xiaoyan, Liu Jianguang, Li Ding, et al. Removal of antibiotics from drinking water by using ozone and biological activated carbon advanced waste treatment [J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2010 (5): 33-35 (in Chinese).
- [3] 漆晴,倪先哲,王刚,等. 液相色谱/串联质谱法测定原水中多种抗生素残留[J]. 中国给水排水,2018,34(1):128-130,134.
Qi Qing, Ni Xianzhe, Wang Gang, et al. Determination of multiple antibiotic residues in raw water by UPLC-MS/MS[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(1): 128-130, 134 (in Chinese).
- [4] Vasconcelos T G, Kuemmerer K, Henriques D M, et al. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses [J]. J Hazard Mater, 2009, 169(1/

- 3):1154-1158.
- [5] Lindberg R H, Ostman M, Olofsson U, *et al.* Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in sewage waters of a municipal sewer collection system [J]. *Water Res*, 2014, 58: 221-229.
- [6] Li B, Zhang T. Different removal behaviours of multiple trace antibiotics in municipal waste water chlorination [J]. *Water Res*, 2013, 47(9): 2970-2982.
- [7] 潘艳秋, 姜明基, 林英姿. 饮用水中氯化消毒副产物的研究现状[J]. *中国资源综合利用*, 2010, 28(2): 31-34.
- Pan Yanqiu, Jiang Mingji, Lin Yingzi. Research status of chlorination disinfection by-products in drinking water [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2010, 28(2): 31-34 (in Chinese).
- [8] 马远萍, 刘建广, 贾祥凤, 等. 典型抗生素在给水厂工艺中的去除研究[J]. *山东化工*, 2017, 46(1): 120-123.
- Ma Yuanping, Liu Jianguang, Jia Xiangfeng, *et al.* Study on removal of selected antibiotics in a full-scale drinking water treatment plant [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2017, 46(1): 120-123 (in Chinese).
- [9] 周超. 饮用水典型含氮消毒副产物亚硝胺类的生成机制研究综述[J]. *净水技术*, 2014, 33(3): 22-29.
- Zhou Chao. Research overview of formation mechanism for typical nitrogenous disinfection byproducts (DBPs)—nitrosamines in drinking water [J]. *Water Purification Technology*, 2014, 33(3): 22-29 (in Chinese).
- [10] Garcia-Galan M J, Diaz-Cruz M S, Barcelo D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(11): 1008-1022.
- [11] Dodd M C, Huang C H. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazol in reactions with chlorine kinetics, mechanisms, and pathways [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(21): 5607-5615.
- [12] Bond T, Templeton M R, Graham N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water—A critical review and analysis [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 235/236: 1-16.
- [13] Reckhow D, MacNeill A L, Platt T L, *et al.* Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 2001, 50(1): 1-13.
- [14] 朱明秋, 高乃云. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的生成和控制研究进展[J]. *水处理技术*, 2013, 39(8): 1-4, 9.
- Zhu Mingqiu, Gao Naiyun. Research progress on the formation and control of typical nitrogenous disinfection by-products halonitriles in drinking water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(8): 1-4, 9 (in Chinese).
- [15] Kavanaugh M C, Trussell A R, Cromer J, *et al.* An empirical kinetic model of trihalomethane formation: applications to meet the proposed THM standard [J]. *Journal of AWWA*, 1980, 72(10): 578-582.
- [16] 李安. 氨基酸的氯化消毒副产物生成势及途径[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- Li An. The Chlorination Disinfection By-products Formation Potential and Pathway of Amino Acids [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 (in Chinese).
- [17] Gould J, Fitchhorn L, Urheim E. Formation of brominated trihalomethanes: extent and kinetics [J]. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, 1981, 4: 297-310.



作者简介:倪先哲(1985-),男,江苏苏州人,硕士,工程师,主要从事水源水质的检测与分析等工作。

E-mail: ni.xianzhe@huayanwater.com

收稿日期:2018-10-12