

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0511

# 高藻饮用水系统中羟基自由基降解诺氟沙星

余忆玄<sup>1</sup>,白敏冬<sup>2\*</sup>,杨小桐<sup>2</sup>,吉志新<sup>1</sup>,李季<sup>3</sup>,姚丽<sup>4\*</sup> (1.大连海事大学轮机学院,辽宁 大连 116026; 2.厦门大学环境与生态学院,福建 厦门 361102; 3.大连海事大学物理系,辽宁 大连 116026; 4.上海海事大学商船学院,上海 201306)

**摘要:** 在厦门翔安水厂 12000t/d 常规饮用水处理工艺的基础上建立了“混凝沉淀-砂滤-•OH/NaClO 氧化降解抗生素及消毒-清水池”的处理系统,在九龙江流域高藻爆发期完成了工程化试验.结果表明,当砂滤出水总藻密度为  $2.04 \times 10^3$  cells/mL 时,注入相同氧化剂剂量 0.5mg/L 处理 20s 后,•OH 将 56ng/L 的诺氟沙星降解至未检出,而 NaClO 仅降解至 54ng/L. •OH 在氧化降解抗生素的同时能杀灭全部藻细胞.根据 HPLC-MS/MS 检测到的降解中间产物分析,•OH 氧化降解诺氟沙星通过进攻哌嗪环、萘啶环和氟原子破坏药效团,直至矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. •OH 消毒后不产生消毒副产物,检测的 106 项指标均达到国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),为我国高藻饮用水中抗生素的安全处理提供技术支持.

**关键词:** 羟基自由基; 诺氟沙星; 水华藻; 消毒副产物; 饮用水安全

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)12-4545-06

**Degradation of norfloxacin by hydroxyl radicals in algae bloom drinking water system.** YU Yi-xuan<sup>1</sup>, BAI Min-dong<sup>2\*</sup>, YANG Xiao-tong<sup>2</sup>, JI Zhi-xin<sup>1</sup>, LI Ji<sup>3</sup>, YAO Li<sup>4\*</sup> (1.College of Marine Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2.College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3.Department of Physics, Institute of Computational Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 4.Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China). *China Environmental Science*, 2018,38(12): 4545~4550

**Abstract:** A water treatment system consisting of “coagulating sedimentation-sand filtration-•OH/NaClO antibiotic degradation and disinfection-clean water tank” was established with a capacity of 12000 t/d. A demonstration project was conducted during the period of algae bloom in Jiulong River. The total content of algae reached  $2.04 \times 10^3$  cells/mL after sand filtration. Results show that under oxidant dosage of 0.5 mg/L within 20 s, •OH degraded NFX from 56 ng/L to not detected, while NaClO only degraded to 54 ng/L. Meanwhile, •OH inactivated all the algae cells. According to the analysis of HPLC-MS/MS, •OH mineralized NFX into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by breaking the C-F bond, and opening the piperazine, nalidixic and benzene rings. During •OH disinfection, no disinfection by-products were formed and the 106 water indicators satisfied the Chinese Standard (GB5749-2006). This study provides a technology support to degrade antibiotics in algae bloom drinking water.

**Key words:** hydroxyl radical; norfloxacin; algae; disinfection by-products; drinking water safety

随着工业化养殖的迅猛发展,每年有约 6000t 抗生素作为饲料添加剂经由动物体内排放进入土壤或水体中<sup>[1]</sup>,造成河流、湖泊、流域和库区的抗生素严重污染.九龙江是福建省仅次于闽江的第二大河流,是厦门、漳州和龙岩三地居民的主要饮用水源地,流域沿岸人口密集,猪和家禽养殖发达,近年来持续检出了 24 种浓度为 2.1~167ng/L 的抗生素<sup>[2]</sup>.抗生素化学结构稳定,传统的“絮凝/沉淀-砂滤-氯消毒”水处理工艺无法有效去除,长期饮用含抗生素的饮用水会诱导人体内耐药菌的发展,严重威胁人类健康.因此,如何高效氧化降解直至矿化饮用水中抗生素是一个重要的研究课题.

诺氟沙星(NFX)是一种人工合成的第三代氟喹诺酮类抗生素,是全球范围内使用最广泛的抗生素之一,常用于尿道感染及胆道感染的治疗,在河流、

水厂养殖区有较高的检出率.前期研究表明,物理吸附法和生物法无法有效去除 NFX.絮凝、砂滤和活性炭过滤等物理方法对 NFX 的吸附率均<10%<sup>[3]</sup>.生物酶法需加入高浓度(10μmol/L)的丁香醛,且反应时间长(24h),去除率低(77.6%),生物酶代谢产物可能会具有更强的毒性<sup>[4]</sup>.常规化学试剂在一定条件下能有效降解 NFX. 0.45mg/L 臭氧反应 10min 后能将浓度为 10mg/L 的 NFX 完全降解<sup>[5]</sup>,纯水中二氧化锰和 NFX 的反应速率为  $1.40\text{h}^{-1}$ <sup>[6]</sup>,淡水环境中 NaClO 和 NFX 反应速率为  $0.066\text{min}^{-1}$ <sup>[7]</sup>.然而,这些化学

收稿日期: 2018-05-23

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目(NSFC:61427804);科技部创新人才推进计划重点领域创新团队(2015RA4008);国家自然科学基金资助重大研究计划(91441132)

\* 责任作者,白敏冬,教授, minding-bai@163.com; 姚丽,教授, yaoli@dicp.ac.cn

试剂存在氧化剂量高、反应时间长的问题,且易生成三卤甲烷(THMs)、甲醛等致癌的消毒副产物。

羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )作为高级氧化技术的核心,具有强氧化性( $E^\circ=2.80\text{V}/\text{SHE}$ )、极高的反应速率常数 [ $\sim 10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ]和无残余药剂的特点.前期研究成果表明,大气压强电离放电产生的 $\cdot\text{OH}$ 能够在6s内氧化降解饮用水中难降解的二甲基-异茨醇等致嗅物质<sup>[8]</sup>,但对含高藻水体中有机物的矿化还未进行研究.本研究在厦门市翔安水厂12000t/d常规饮用水处理系统中,进行了 $\cdot\text{OH}$ 矿化NFX的工程化试验,建立了“混凝沉淀-砂滤- $\cdot\text{OH}$ 氧化降解抗生素及消毒-清水池”处理系统,对 $\cdot\text{OH}$ 快速氧化降解高藻水中NFX进行研究,推断 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解NFX的反应路径,并检测分析 $\cdot\text{OH}$ 处理消毒副产物和水质状况。

## 1 实验流程及检测方法

### 1.1 水源水

厦门市翔安水厂水源水引自九龙江北溪与坂

头水库,日均供水80000t,服务人口数量约为20万.2017年5月为高藻爆发期,原水中总藻密度高达 $1.79\times 10^5\text{cells}/\text{mL}$ ,优势藻为铜绿微囊藻(97.7%)、其他藻如伪鱼腥藻(0.96%)、小环藻(0.45%)等,如图1所示.原水pH值为7.29,浑浊度为11.9NTU,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 为6.0mg/L,总磷为0.12mg/L,总氮为2.16mg/L,为劣V类水(GB/3838-2002)<sup>[9]</sup>.

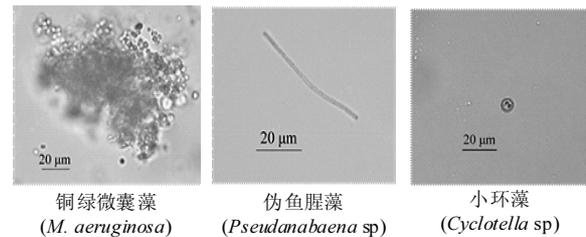


图1 水源水中3种典型藻(200×)

Fig.1 Bright-field images of three representative algae(200×)

### 1.2 实验流程

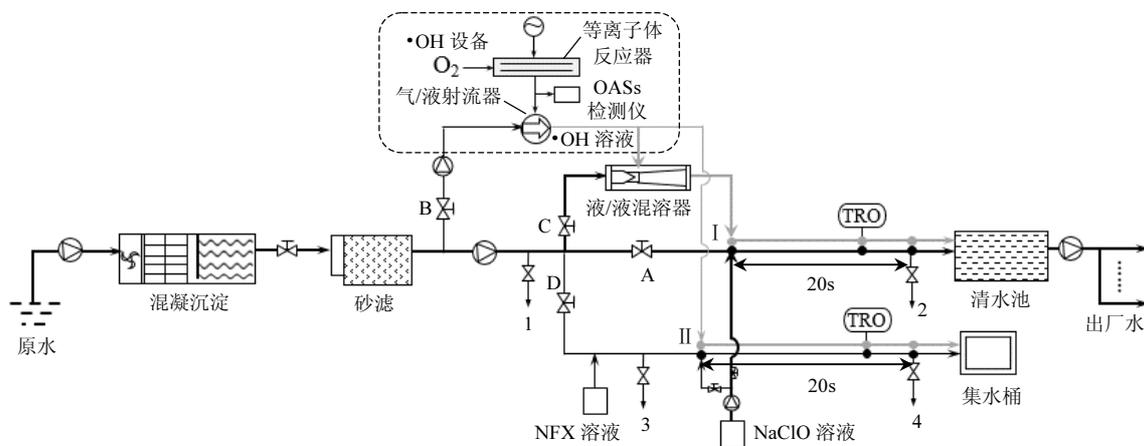


图2 实验系统流程

Fig.2 Schematic of experimental system

→:  $\cdot\text{OH}$  处理组; —:  $\text{NaClO}$  处理组

日处理量为12000t的饮用水处理系统“混凝沉淀-砂滤- $\cdot\text{OH}/\text{NaClO}$ 氧化降解抗生素及消毒-清水池”的系统流程见图2.在混凝沉淀池中絮凝剂将原水中大量的藻类、悬浮物和胶体颗粒吸附沉降,浑浊度降至2.08NTU.在砂滤池中部分藻细胞、微生物和不溶于水的固体颗粒被滤除,浑浊度降至0.18NTU,但仍有密度为 $2.04\times 10^3\text{cells}/\text{mL}$ 的藻细胞穿透砂滤池进入管路.进行水厂常规消毒工艺时,打开阀门A,注入 $\text{NaClO}$ 溶液,在清水池中存储2h后进入供水

管网供居民饮用.进行 $\cdot\text{OH}$ 消毒实验时,使用大气压强电离放电方法产生 $\cdot\text{OH}$ 杀灭藻细胞和微生物. $\text{O}_2$ 在强电离放电电场中被电离、离解成高浓度氧活性粒子(OASs,包括 $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}(\text{D})$ ,  $\text{O}(\text{P})$ 等).打开阀门B,泵入部分砂滤出水与OASs同时注入到气/液射流器中,在水射流空化作用下, $\text{O}^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 在水中通过自由基链反应瞬间生成高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2^-$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{O}_3^-$ 等氧自由基溶液<sup>[10-11]</sup>,其浓度以总氧化剂(TRO)表示.打开阀门C,  $\cdot\text{OH}$ 等氧自由基溶液在液/液混容器中

与砂滤出水充分混合,在主管路中杀灭藻细胞和微生物,从注入点 I 到清水池前取样点的处理时间为 20s,处理水流量为 500m<sup>3</sup>/h,处理前、后样品分别在 1、2 取样点取样。

在支管路中进行·OH/NaClO 氧化降解 NFX 实验时,打开阀门 D,分流部分砂滤出水到支管路中,泵入一定浓度的 NFX 溶液,在注入点 II 处分别注入·OH 和 NaClO 溶液,两组实验管路中氧化剂浓度相同,氧化降解时间均为 20s,处理流量为 1m<sup>3</sup>/h,处理前、后样品分别在 3、4 取样点取样。

### 1.3 分析方法

**1.3.1 ·OH 及总氧化剂的检测** ·OH 采用 4-羟基苯甲酸作为捕捉剂,使用高效液相色谱法对羟基化产物 3,4-二羟基苯甲酸进行检测,详见文献[12]。总氧化剂 TRO 以·OH 为主,包括 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、·O<sub>3</sub><sup>-</sup>、·HO<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>+</sup>H<sub>2</sub>O 等氧自由基,采用余氯分析仪(哈希 CL17,美国)在线监测,并依据 USEPA 330.5 标准<sup>[13]</sup>,采用 N,N-二乙基对苯二胺分光光度法(Bioquest CE2501,英国)校正 TRO 浓度(以 Cl 计)。

**1.3.2 NFX 及其降解产物的检测**。使用固相萃取柱对样品进行富集,经甲醇洗脱后用纯水定容。使用 HPLC-MS/MS(Agilent 1290-6410B,美国)对富集后样品进行分析,C<sub>18</sub> 反向色谱柱(250mm×4.6mm)用于样品分离,流动相为 0.2%甲酸和乙腈。NFX 的定量使用 MRM 正离子扫描模式,定量离子(*m/z*)为 261.1;NFX 的降解产物使用 SCAN 正离子扫描模式,干燥器温度为 350℃,雾化压力为 50psi,毛细管电压为 4000V。样品回收率为 96.1%~103.0%。

**1.3.3 藻细胞活性的分析** 染色剂为 SYTOX® Green(Life Technologies,美国)核酸染色剂。活细胞呈现叶绿素的自体红色荧光;死藻细胞的 DNA 会和核酸染色剂结合,在 488nm 蓝激发光激发下发出绿色荧光。使用徕卡 DM6000B 全自动荧光显微镜,放大 400 倍,在自然光下找到藻细胞,在绿色激发光下判别藻细胞死活,在蓝色激发光下计数,以 100 格为一个计数单位,按 1mL 记录。

**1.3.4 水质指标的检测** 大肠杆菌、耐热大肠杆菌、大肠埃希氏菌、菌落总数的微生物指标的检测参照 GB/T 5750.12<sup>[14]</sup>,通过平板计数法计算得出;COD<sub>Mn</sub> 等有机物综合指标的检测参照 GB/T 5750.7<sup>[14]</sup>,使用高锰酸钾滴定法测定;氨氮、亚硝酸

盐、硝酸盐等无机非金属指标参照 GB/T 5750.5<sup>[14]</sup> 的标准方法,使用紫外可见分光光度计测定(Cecil-2501,英国);水体中色度、浑浊度、臭和味、pH 值等感官指标的检测参照 GB/T 5750.4<sup>[14]</sup> 的标准方法。

**1.3.5 消毒副产物的检测** 亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐等由离子色谱(Thermo Fisher Scientific ICS-2100,美国)测定,三卤甲烷、卤代乙酸等使用气相色谱(Agilent Technologies 7890B,美国)测定,其他消毒副产物的测定使用 GB/T 5750.10<sup>[14]</sup> 中的标准方法。使用仪器内置软件进行数据处理,外标法绘制标准曲线,对峰面积积分定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ·OH 氧化降解诺氟沙星

高藻水源水经混凝沉淀和砂滤工艺后,水中总藻密度为 2.04×10<sup>3</sup>cells/mL,包括微囊藻 2.00×10<sup>3</sup>cells/mL 和其他藻 40 cells/mL。将含有天然藻的砂滤出水分流至支管路,泵入 NFX 溶液,支管路中 NFX 的初始浓度为 56ng/L。在支管路同一位置分别注入大气压强电离放电生成的·OH 和 NaClO 溶液降解 NFX,氧化剂浓度均为 0.5mg/L,反应时间为 20s,实验结果见图 3。·OH 氧化降解 NFX 由 56 ng/L 降至未检出(<8ng/L),NaClO 氧化降解由 56ng/L 降至 54ng/L,降解率仅为 3.7%。常规氧化剂 NaClO 无法快速氧化降解 NFX。

·OH 和 NFX 反应的速率常数高达 1.34×10<sup>9</sup> L/(mol·s)<sup>[15]</sup>,·OH 能够瞬时氧化降解 NFX;次氯酸中 Cl<sup>δ+</sup>—O<sup>δ-</sup> 的极化结构决定了其偏向于选择性的亲电攻击有机物。Serna-Galvis 等<sup>[16]</sup>对 NFX 的量化计算结果表明,NFX 哌嗪环上的 N 原子具有较强的负电性,因此 NaClO 对 NFX 的氧化主要是进攻哌嗪环上负电性较强的仲胺和叔胺基团。然而,ClO<sup>-</sup> 氧化仲胺和叔胺的过程通常十分缓慢,Dodd 等<sup>[17]</sup>测得 ClO<sup>-</sup> 和喹诺酮类抗生素的反应速率常数仅为 1.6×10<sup>3</sup> L/(mol·s)。Zhang 等<sup>[7]</sup>使用 NaClO 氧化降解 NFX,当 NaClO 和 NFX 的质量浓度比为 24:1,反应 120min 后才能将 NFX 完全降解。因此,本实验中反应时间为 20s 时,NaClO 对 NFX 几乎无降解。虽然高浓度的 NaClO 作用较长时间后也能够将 NFX 氧化降解,但 NaClO 只能进攻哌嗪环上负电性较强的 N 原子,无

法进攻 NFX 的药效团(喹诺酮基团和氟原子),降解产物仍具有抗菌活性<sup>[16]</sup>.

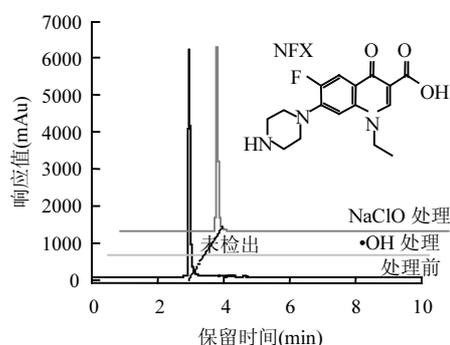


图3 •OH/NaClO 氧化降解 NFX 的 HPLC 谱图

Fig.3 Chromatograms of NFX degradation by •OH/NaClO

## 2.2 •OH 氧化降解诺氟沙星的机制

为了研究•OH 在氧化降解 NFX 的过程中能否有效破坏药效团最终将其矿化,使用 HPLC-MS/MS 检测纯水中 NFX 降解的中间产物,推断反应路径, NFX 初始浓度为 1mg/L.当总氧化剂和 NFX 的质量浓度比为 1:1,反应时间为 1s 时,在 ESI-正离子模式下检测到

了 6 种主要的中间产物(图 4).当总氧化剂和 NFX 的质量比达到 7:1 时,未检测到任何中间产物,说明此氧化剂浓度下 NFX 被完全矿化为小分子的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和无机离子等.中间产物的分子量根据 [M+H]<sup>+</sup> 和 [M+Na]<sup>+</sup> 两种质子化模式来判断, 6 种中间产物分子量分别为 295,281,248,321,250 和 323,使用氮规则来辅助判断中间产物中 N 原子的数量<sup>[18]</sup>.参考文献[19],根据降解产物推测大气压强电场放电体系生成的 •OH 氧化降解 NFX 的路径见图 5.

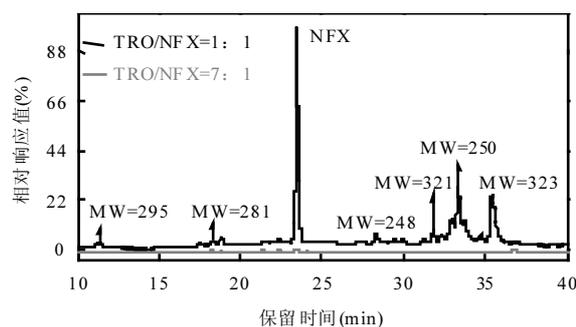


图4 •OH 矿化 NFX 的总离子流色谱图

Fig.4 Total ion chromatograms of NFX mineralization by •OH

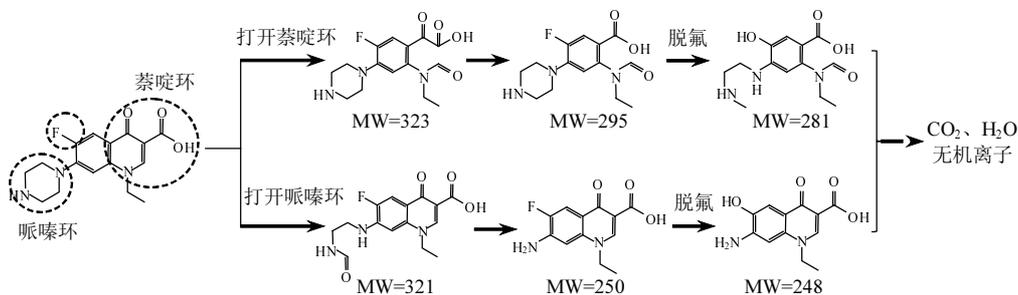


图5 •OH 氧化降解 NFX 可能的路径

Fig.5 Proposed degradation process of NFX by •OH

NFX 由一个哌嗪环、一个氟苯和一个萘啶环构成,氟元素能促进喹诺酮基团与细菌的结合. •OH 主要通过 3 条反应路径氧化降解 NFX:1)打开哌嗪环,生成的酮类衍生物被进一步氧化断开 C-C 键,脱去 -CO 基团(MW=321),逐步氧化末端生成的酰胺基和烷基,彻底氧化降解哌嗪环(MW=250);2)与萘啶环上的双键发生加成反应,将末端碳位氧化成醛基(MW=323,295),打开萘啶环,氧化降解喹诺酮基团(药效团),从而失去抗菌活性;3)与氟元素发生取代反应,进一步降低氧化产物的药性(MW=248,281).最终, •OH 与被氧化的苯环正离子自由基反应使芳香

环开裂,将其完全矿化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和无机离子.

## 2.3 •OH 杀灭水华藻的效果

混凝沉淀和砂滤工艺无法完全滤去高藻,仍有密度为 2.04×10<sup>3</sup> cells/mL 以铜绿微囊藻为主的活藻细胞穿透砂滤池,铜绿微囊藻代谢过程释放的藻毒素具有遗传毒性和胚胎毒性,因此,需要在进入清水池前杀灭藻细胞.注入氧化剂浓度 0.5mg/L 反应 20s 后, •OH 杀灭所有活藻细胞(表 1).氧化胁迫是 •OH 杀灭藻细胞的主要机制, •OH 以极高的反应速率常数快速氧化核酸中的腺嘌呤和胞嘧啶[~10<sup>9</sup> L/(mol·s)],抑制藻细胞中与光合作用相关基因的转录表达,损

害藻细胞的光合作用功能,快速致死藻细胞,避免活藻进入供水管网引发的后续污染。

传统杀藻方法往往需要较高投加剂量和较长作用时间.浓度为 5mg/L 的臭氧作用 60min 后,铜绿微囊藻的致死率达到 91.2%<sup>[20]</sup>.浓度为 12mg/L 的氯气反应 30min 后才能够杀灭铜绿微囊藻<sup>[21]</sup>.浓度为 1.0mg/L 的高锰酸钾作用 4h 后对密度为  $4 \times 10^7$  cells/mL 的顶棘藻致死率为 88%<sup>[18]</sup>.Martínez 等<sup>[22]</sup>使用强度为  $4 \times 10^5 \mu\text{Ws}/\text{cm}^2$  的 UV-C 照射 1d 后,才能将密度为  $1.5 \times 10^7$  cells/mL 的小球藻完全杀灭.相比之下,大气压强电离放电生成的 $\cdot\text{OH}$  在氧化剂浓度及作用时间上都具有很大的优势。

表 1  $\cdot\text{OH}$  杀灭水华藻的效果

Table 1 Data on inactivated algae using  $\cdot\text{OH}$

检测项目	$\cdot\text{OH}$ 处理前	$\cdot\text{OH}$ 处理后	
		活藻	死藻
总藻(cells/mL)	$2.04 \times 10^3$	0	$2.01 \times 10^3$
微囊藻(cells/mL)	$2.00 \times 10^3$	0	$1.97 \times 10^3$
其他藻(cells/mL)	40	0	40

## 2.4 $\cdot\text{OH}$ 对水质的改善

表 2  $\cdot\text{OH}$  处理前后水质的变化情况

Table 2 Changes of water quality indicators during  $\cdot\text{OH}$

检测项目	treatment		
	$\cdot\text{OH}$ 处理前	$\cdot\text{OH}$ 处理后	GB(5749-2006)限值 <sup>[23]</sup>
pH 值	7.19	7.19	6.5~8.5
色度	<5	<5	15
浑浊度(NTU)	0.18	0.14	1.0
臭和味	无	无	无异无臭
CODMn(mg/L)	1.0	0.9	3.0
菌落总数(cfu/mL)	57	未检出	100
硫酸盐(mg/L)	25.2	24.9	250
氯化物(mg/L)	8.70	8.71	250
氨氮(mg/L)	<0.02	0.02	0.5
亚硝酸盐(mg/L)	0.002	0.002	1.0
硝酸盐(以 N 计)(mg/L)	2.66	2.66	10

水体的色度、浑浊度、臭和味等是饮用水重要的感官指标。 $\cdot\text{OH}$  处理后水质的变化情况见表 2,水体的 pH 值、色度、臭和味处理后无明显变化.水体浑浊度由 0.18NTU 降至 0.14NTU,这是因为 $\cdot\text{OH}$  在氧化有机物的过程中生成的羟基、羧基和羰基等官能团增强了有机物的极性和亲水性,降低了水体的

浊度。

$\text{COD}_{\text{Mn}}$  反应了水体中有机物的相对含量,经 $\cdot\text{OH}$  处理后  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  降低了 10%,表明 $\cdot\text{OH}$  能有效降解水体中有机物和还原性物质.细菌经过 $\cdot\text{OH}$  消毒处理 20s 后,被全部杀灭, $\cdot\text{OH}$  能够在短时间内氧化微生物细胞内的 DNA、RNA 及蛋白质,从而抑制水体中残存细菌的繁殖.经 $\cdot\text{OH}$  处理后,水体中硫酸盐、氯化物、氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐的浓度未发生明显的变化,各项指标均达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)标准<sup>[23]</sup>。

## 2.5 消毒副产物的生成情况

氧化剂在消毒过程中和天然有机质反应可能会生成一些有潜在毒性的消毒副产物,因此,消毒副产物的控制是饮用水安全处理的关键.如表 3 所示,经 $\cdot\text{OH}$  处理后,未生成亚硝酸盐、氯酸盐、溴酸盐、卤代乙酸及三卤甲烷等消毒副产物。 $\cdot\text{OH}$  能够无选择性的进攻有机物,氧化芳香族化合物生成脂肪酸及各种小分子的一元酸和二元酸,氧化降解过程中无消毒副产物生成。

表 3  $\cdot\text{OH}$  处理前后消毒副产物的变化情况

Table 3 Changes of disinfection by-products during  $\cdot\text{OH}$

检测项目	treatment		
	$\cdot\text{OH}$ 处理前	$\cdot\text{OH}$ 处理后	GB(5749-2006)限值 <sup>[23]</sup>
亚氯酸盐(mg/L)	<0.012	<0.012	0.7
氯酸盐(mg/L)	<0.012	<0.012	0.7
溴酸盐(mg/L)	<0.008	<0.008	0.01
二氯乙酸(mg/L)	<0.005	<0.005	0.05
三氯乙酸(mg/L)	<0.006	<0.006	0.1
三卤甲烷(mg/L)	<0.02	<0.02	实测浓度与各自限值的比值之和不超过 1

臭氧、液氯等氧化剂有很高的选择性,几乎每一类物质都有其无法完全矿化的化合物,因此在氧化过程中会伴随生成一些难以降解的消毒副产物.Hua 等<sup>[24]</sup>使用  $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_3/\text{Cl}_2$  组合工艺反应 48h 后,检测到三卤甲烷生成浓度分别为 173.1 和  $90.0 \mu\text{g}/\text{L}$ . Du 等<sup>[25]</sup>使用液氯消毒后生成三氯甲烷、二氯一溴甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷的平均值分别为 64.86,22.21,22.50 和  $9.00 \mu\text{g}/\text{L}$ .这些副产物大多有致癌和致基因毒性,长期饮用会对人体健康造成威胁.使用 $\cdot\text{OH}$  处理工艺无生成消毒副产物的风险,与常规氯法、臭氧法等相比有极大的优势,可以满足饮用

水安全处理的需求。

本研究委托国家城市供水监测网厦门监测站,根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)<sup>[23]</sup>中规定的106项水质指标,对 $\bullet\text{OH}$ 处理后水中感官性指标、微生物指标、毒理指标等进行检测,处理后106项指标均达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)标准<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

3.1 注入相同氧化剂量 0.5mg/L 反应 20 s 后,  $\bullet\text{OH}$  将浓度为 56ng/L 的 NFX 氧化降解至未检出,而 NaClO 仅降解至 54 ng/L。

3.2 根据 HPLC-MS/MS 检测到 $\bullet\text{OH}$ 氧化降解 NFX 的 6 种中间产物,推测 $\bullet\text{OH}$ 进攻 NFX 的哌嗪环、萘啶环和氟原子,破坏药效团,最终矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无机离子。

3.3 氧化剂量 0.5mg/L 反应 20s 后,  $\bullet\text{OH}$  将密度为  $2.04 \times 10^3$  cells/mL 以铜绿微囊藻为优势藻的活藻全部杀灭。

3.4 经 $\bullet\text{OH}$ 处理后水体的浑浊度和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  明显降低,菌落总数降至未检出,消毒过程中不生成亚硝酸盐、氯酸盐、溴酸盐、甲醛和三卤甲烷等消毒副产物,106 项指标达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)标准。

#### 参考文献:

- [1] 侯放亮. 饲料添加剂应用大全 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003:1-45.
- [2] 苏仲毅. 环境水样中 24 种抗生素残留的同时分析方法及其应用研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [3] Vieno N, Hrkki H, Tuhkanen T, et al. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41: 5077-5084.
- [4] Becker D, Varela D, Rodriguez-Mozaz S, et al. Removal of antibiotics in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccase - Degradation of compounds does not always eliminate toxicity [J]. *Bioresource Technology*, 2016,219:500-509.
- [5] Ling W, Ben W, Xu K, et al. Ozonation of norfloxacin and levofloxacin in water: Specific reaction rate constants and defluorination reaction [J]. *Chemosphere*, 2018,195:252-259.
- [6] Zhang H, Huang C. Oxidative Transformation of Fluoroquinolone Antibacterial Agents and Structurally Related Amines by Manganese Oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39:4474-4483.
- [7] Zhang Y, Rong C, Song Y, et al. Oxidation of the antibacterial agent norfloxacin during sodium hypochlorite disinfection of marine culture

water [J]. *Chemosphere*, 2017,182:245-254.

- [8] 成建国,白敏冬,余忆玄,等. 羟基自由基氧化降解水中二-甲基异莰醇 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(11):4166-4172.
- [9] GB/3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- [10] Bai M, Zhang Z, Bai M. Simultaneous Desulfurization and Denitrification of Flue Gas by  $\bullet\text{OH}$  Radicals Produced from  $\text{O}_2$  and Water Vapor in a Duct [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46:10161-10168.
- [11] Bai M, Zheng Q, Tian Y, et al. Inactivation of invasive marine species in the process of conveying ballast water using  $\bullet\text{OH}$  based on a strong ionization discharge [J]. *Water Research*, 2016,96: 217-224.
- [12] Criquet J, Leitner N. Reaction pathway of the degradation of the p-hydroxybenzoic acid by sulfate radical generated by ionizing radiations [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015,106:307-314.
- [13] USEPA. CAS No. 7782-50-5 Chlorine, total residual (spectrophotometric, DPD) [S].
- [14] GB/T 5750.1-10 生活饮用水标准检验方法 [S].
- [15] Özcan A, Özcan A, Demirci Y. Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,304:518-526.
- [16] Efraim A. Serna-Galvis, Sindy D. Jojoa-Sierra, Karen E. Berrio-Perlaza, et al. Structure-reactivity relationship in the degradation of three representative fluoroquinolone antibiotics in water by electrogenerated active chlorine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,315:552-561.
- [17] Dodd M, Shah A, Gunten U, et al. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39:7065-7076.
- [18] Chen J, Yeh H, Tseng I. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal- Pilot and bench scale tests [J]. *Chemosphere*, 2009,74:840-846.
- [19] Ma X, Cheng Y, Ge Y, et al. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018,40:763-772.
- [20] Miao H, Tao W. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66:187-193.
- [21] Daly R, Ho L, Brookes J. Effect of chlorination on *Microcystis aeruginosa* cell integrity and subsequent microcystin release and degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41: 4447-4453.
- [22] Martínez F, Mahamud M, Lavín A, et al. The regrowth of phytoplankton cultures after UV disinfection [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013,67:152-157.
- [23] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准 [S].
- [24] Hua G, Reckhow D. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants [J]. *Water Research*, 2007,41:1667-1678.
- [25] Du Y, Lv X, Wu Q, et al. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017,58:51-63.

作者简介: 余忆玄(1988-),女,福建三明人,博士研究生,主要从事高级氧化技术应用研究.发表论文3篇。