氯消毒过程pH变化对典型药物氯化降解动力学的影响

李文杰[1]， 王 进[1]， 刘华英[2]， 孙冬苟[1]， 李英杰[1]

（1.昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; 2.昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500）

摘 要: 药物类污染物在各类水体中普遍被检出，对人体和生态健康造成极大威胁。氯消毒技术是去除水中药物的有效方法，pH 是影响氯消毒过程中氧化性物种分布与污染物去除的重要参数。以往研究多采用磷酸盐缓冲液（phosphate buffer solution, PBs）调节体系的初始 pH 来研究其对污染物降解的影响，但在实际水体氯化消毒过程中，pH 是不断变化的，且具有高度非线性和时滞性，进而对污染物降解的影响可能更为复杂。本文选用 4 种代表性药物来研究加入氯消毒剂后溶液 pH 的动态变化对其降解动力学变化规律的影响。研究结果表明，未添加 PBs 时氟喹诺酮类（fluoroquinolones, FQs）总体氯化速率较慢，溶液 pH 的增长量与游离氯（free available chlorine, FAC）浓度的增长量呈正相关线性趋势，在这种增长趋势下，FQs 的表观降解速率常数（k_{obs}）减小，β-阻滞剂类（beta blockers, BBs）的 k_{obs} 增大。FAC 浓度最低（FAC=1 mg/L）时 FQs 的 k_{obs} 最大，洛美沙星（lomofloxacin, LOM）、氧氟沙星（ofloxacin, OFL）的 k_{obs} 分别为 0.28 /s 和 0.22 /s。离子形态对 β-受体阻滞剂（beta blockers, BBs）的降解影响较大，高 pH 下 BBs 阴离子形态的高占比显著促进了 BBs 的氯化降解，pH_0=9.0 时的降解最快，美托洛尔（metoprolol, MTL）、阿替洛尔（atenolol, ATN）的 k_{obs} 分别为 0.028 /s 和 0.036 /s。进一步研究发现，4 种污染物在饮用水中的氯化降解趋势与在纯净水中的一致。

关键词: 药物；抗生素；氯化消毒；pH；游离氯

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2024)06-0927-10

The Influence of pH changes in chlorine disinfection process on the chlorination degradation dynamics of typical drugs

LI Wenjie[1], WANG Jin[1], LIU Huaying[2], SUN Donggou[1], LI Yingjie[1]

(1.Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2.Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Pharmaceutical contaminants have been ubiquitously detected in various water bodies, posing a considerable threat to human and ecological health. Chlorine disinfection technology is an effective approach for eliminating pharmaceuticals from water. pH is a crucial parameter influencing the distribution of oxidizing species and the removal of contaminants during the chlorine disinfection process. Previous studies have predominantly employed phosphate buffer solutions (PBs) to regulate the initial pH of the system for investigating its impact on pollutant degradation. Nevertheless, the pH in actual water chlorination disinfection

收稿日期: 2024-08-18, **修订日期:** 2024-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(22266020); 昆明理工大学“双一流”项目(202301BE070001-048)

作者简介: 李文杰(1998－), 男, 云南曲靖人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水氯消毒过程中新污染物的氯化反应途径与机制, E-mail: liwenjie0724@163.com

通信作者: 刘华英(1986－), 女, 重庆人, 讲师, 博士, 主要研究方向为光催化降解新污染物, E-mail: liuhuaying86@sina.com

李英杰(1983－), 男, 山东潍坊人, 教授, 博士, 主要研究方向为污水有机污染物光化学处理, E-mail: liyingjie08@163.com

processes is constantly varying, highly nonlinear, and time-delayed, thereby making the influence on pollutant degradation more intricate. In this paper, four representative pharmaceuticals were selected to study the influence of the dynamic changes in pH of the solution after the addition of chlorine disinfectant on the variation law of their degradation kinetics. The research results indicate that the overall chlorination rate of fluoroquinolones (FQs) slows down when PBs are not added. The increase in pH of the solution is positively correlated with the increase in concentration of free available chlorine (FAC), showing a linear trend. Under this growth trend, the apparent degradation rate constant (k_{obs}) of FQs decreases, while the k_{obs} of β-blockers (BBs) increases. When the FAC concentration is the lowest (FAC=1 mg/L), the k_{obs} of FQs is instead the largest, with lomefloxacin and ofloxacin being 0.28 /s and 0.22 /s, respectively. The ionic form has a considerable impact on the degradation of BBs. The high proportion of the anion form of BBs at a high pH significantly promotes the chlorination degradation of BBs, with the fastest degradation occurring at pH_0=9.0. The k_{obs} of metoprolol and atenolol are 0.028 /s and 0.036 /s, respectively. Further studies reveal that the chlorination degradation trend of the four contaminants in drinking water is consistent with that in pure water.

Key words: drugs; antibiotics; chlorination disinfection; pH; free chlorine

化学药物被广泛应用于日常生活中，在世界各地的水环境中以 ng/L 到 mg/L 的浓度被检测到[1]。氟喹诺酮类（fluoroquinolones, FQs）抗生素因被广泛使用以及具有多功能性，成为常见的抗菌药物。由于人体对 FQs 的代谢不完全，这些药物大部分通过城市废水排放到环境中，导致地表水中浓度达 10 ~ 120 ng/L[2-3]。近年来饮用水监测结果显示抗生素浓度水平存在显著差异，Hu 等[4] 对华东地区的一个饮用水源中的抗生素进行了连续监测，结果显示抗生素总浓度从 19.68 ng/L 到 497.00 ng/L 不等。美托洛尔（metoprolol, MTL）、阿替洛尔（atenolol, ATN）等 β-受体阻滞剂（beta blockers, BBs）是一类在传统废水处理过程中不能被有效去除的治疗性药物，研究显示快速沉淀器、砂滤和微滤对 BBs 的去除率不到 30%[5]。BBs 进入环境的主要途径是制药工业，地表水中检测到的浓度通常为 mg/L 或 ng/L[6]。

由于传统水处理技术无法有效去除这些污染物，它们容易进入饮用水分配系统，对消费者健康构成威胁[7]。城市饮用水通常来自附近的地表水，消毒是确保水质的重要环节。研究表明，氯消毒剂中的游离氯（free available chlorine , FAC）可诱导磺胺甲恶唑、环丙沙星、罗红霉素、氧氟沙星、四环素等多种抗生素的氯化反应[8-9]。然而，这些研究大多在纯水中进行，因为水体特性如溶解有机碳和氨浓度等存在显著差异，可能导致去除率预测的偏差[10-11]，因而基于低污染水体基质获得的结果无法直接应用于饮用水。Wang 等[12] 和 Dodd 等[2] 已报道水体基质效应对环丙沙星和恩诺沙星的消除预测产生类似偏差。目前对新污染物的研究方面，在饮用水消毒条件下的反应机理比较缺乏。因此，研究氯消毒处理新污染物时，应关注其在真实水体基质中的氯化降解行为。

在研究氯化过程中污染物的消除趋势时，pH 呈现显著影响。Li 等[13] 指出，pH 的轻微波动会显著影响抗生素的去除效率，尤其是红霉素、罗红霉素、环丙沙星和诺氟沙星，当 pH 从 6.5 上升到 8.0 时，去除率从 51.6% 迅速提升至近 100%。Dodd 等[11] 发现，pH 对甲氧苄啶与 HOCl 的反应速率有显著影响，在 pH 为 3.0 ~ 5.0 时，反应速率常数减小，而在 5.0 ~ 7.5 时增大，超过 7.5 时再次减小。Nassar 等[14] 的研究表明，磺胺二甲基嘧啶和甲氧苄啶的降解速度在实验水中比在饮用水中快 1.5 倍，这与 pH 变化以及磺胺类与矿物质和有机物的竞争反应有关。可见，pH 是影响微污染物去除效率的重要影响因素。根据水质排放指标要求，被处理过的污水最终 pH 应为 6.0 ~ 9.0，而微污染物对 pH 具有高敏感性[13]，这个 pH 范围仍然可能对其降解效率造成很大的影响。

以往研究[15-17] 通常通过添加磷酸盐来维持反应液的 pH，主要关注特定 pH 下对乙酰氨基酚、达诺沙星、二甲胺等微污染物的降解动力

学，而在实际水消毒处理时 pH 的变化过程具有高度非线性和时滞性[18]，以往研究忽略了 pH 动态变化这一过程对微污染物降解的影响。pH 的动态变化会导致溶液中 FAC 物种和污染物离子形态的变化[13]，这两者均会对污染物的降解产生不同程度的影响。传统 FAC 氯化反应动力学多考虑 HOCl 对污染物降解转化的影响，但在不同 pH 条件下，溶液中还会存在 Cl_2、Cl_2O 和 OCl^-等其他 FAC 形式，这些形式对污染物的氯化作用不容忽视[19-21]。目前的研究很少考虑 pH 动态变化及次氯酸钠的酸碱性对新污染物氯化降解的影响，这些潜在影响仍需进一步探讨。

本研究选用 FQs、BBs 两类共 4 种新污染物研究其氯化行为，选用这些目标污染物能对比同类和不同类别药物的氯化行为差异。主要研究目的是：(1)在不同 FAC 浓度下测定 4 种污染物氯化效果和动力学；(2)探究未添加磷酸盐缓冲液(phosphate buffer solution, PBs)时，FAC 浓度变化引起的溶液 pH 变化对 4 种污染物降解效果的影响，分析 FAC 物种和污染物离子形态对氯化降解差异的影响；(3)以实际水体为例，模拟 4 种污染物的真实氯化去除情况，分析造成这些情况的深层原因。本研究首次提出消毒剂本身酸碱性以及实际水体 pH 变化可能会对新污染物氯化降解造成意想不到的影响，探明这些难预测的影响并阐明造成这些影响的原因，有利于深入了解这些新污染物在氯化消毒时的命运，并为实际水体消毒处理控制 pH 及优化处理工艺提供新思路。

1　材料与方法

1.1　化学药品

本实验中使用的化学药品纯度均为分析纯以上。选用的 4 种污染物分别是洛美沙星(lomofloxacin, LOM)、氧氟沙星(ofloxacin, OFL)、美托洛尔(metoprolol, MTL)、阿替洛尔(atenolol, ATN)。以 5% 有效氯的 NaClO 为母液制备 FAC 原液。其他药品及试剂：乙腈(ACS 级)、甲醇(ACS 级)、N,N-二乙基对苯二胺(N.N-diethyl-p-phenylenediamine, DPD, 纯度 >98%)、乙二胺四乙酸二钠(纯度>98%)、碘化钾(纯度 >99%)、碘酸钾(纯度 >99%)、硫酸(纯度 95% ~ 98%)、氢氧化钠(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、磷酸氢二钠(分析纯)、乙酸铵(分析纯)、无水硫代硫酸钠(分析纯)。

1.2　氯化实验

基于 DPD 分光光度法标定 NaClO 溶液中 FAC 的浓度[22]，通过稀释获得不同浓度 FAC 的反应体系。污染物的氯化降解实验在室温(23 ℃±2 ℃)下棕色瓶中进行，保证避光条件。配制含有 5 μmol/L(OFL=10 μmol/L)的目标污染物和不同浓度 FAC 的溶液，研究 FAC 浓度依赖性实验时 FAC 浓度为 0 ~ 16 mg/L，其余情况下 FAC 浓度为 8 mg/L，所有 FAC 溶液均现配现用。使用 $NaOH/H_2SO_4$ 调节溶液的 pH，以获得相同初始 pH 的反应体系溶液，加或不加 10 mM 相应 pH 的磷酸盐缓冲液(PBs)作为对照试验，加入 PBs 后实验过程中溶液 pH 的变化不超过 0.05 个单位。加入稀释好的 FAC 溶液开始反应，60 min 内每隔一定时间采集 1 mL 反应溶液，加入配有硫代硫酸钠溶液的液相小瓶中，立即盖上瓶盖摇匀，以淬灭 FAC([硫代硫酸钠]/ $[FAC]_0$≈1.6)，同时另外设置相同的一组实验测定反应过程中溶液的 pH。单个反应器总溶液体积为 25 mL，每个实验均进行两次重复。

以饮用水为例，模拟 4 种污染物在实际水体中氯化降解的效果，实际水体氯化实验与实验水的氯化实验条件一致，饮用水的 pH 接近 7.0，为保证与实验水形成良好对照，氯化实验前将其 pH 用 $NaOH/H_2SO_4$ 调至 7.0。地表饮用水取自云南玉溪抚仙湖，收集后 24 h 内用 0.45 μm 水系滤膜过滤，4 ℃ 保存待用。水体的主要质量参数列于表 1。

表 1　饮用水水质参数

Tab.1　Drinking water quality parameters

pH	Cl^-/mg·L^{-1}	NO_3^-/mg·L^{-1}	HCO_3^-/mg·L^{-1}	CO_3^{2-}/mg·L^{-1}	SO_4^{2-}/mg·L^{-1}	EfOM/mg C·L^{-1}
7.8	13.66	19.45	817.43	193.12	61.68	2.44

1.3 分析方法

游离氯测定：在 pH 为 6.2 ~ 6.5 条件下，FAC 直接与 DPD 发生反应，生成红色化合物，用紫外分光光度计 [Evolution 201，赛默飞世尔科技（中国）有限公司] 于 515 nm 波长处测定其吸光度。由于 FAC 标准溶液不稳定且不易获得，本研究以碘分子或 $[I_3]^-$代替 FAC 做校准曲线。以碘酸钾为基准，在酸性条件下与碘化钾发生如下反应：$IO_3^-+5I^-+6H^+=3I_2+3H_2O$，$I_2+I^-=[I_3]^-$，生成的碘分子或 $[I_3]^-$与 DPD 发生显色反应，碘分子与氯分子的物质的量的比例关系为 1∶1[22]。测得从厂家购买得到的含有 5% 有效氯的次氯酸钠溶液中含有ρ_{Cl_2}= 12 g/L 的游离氯。

污染物浓度测定：采用 Agilent 1260 HPLC（配有真空脱气泵、四元泵、柱温箱、自动进样装置和二极管阵列检测器）分析 LOM、OFL、MTL、ATN 的浓度，色谱柱为 Agilent Eclipse XDB-C18 柱（4.6 mm×150 mm，5 μm），进样量为 20 uL，柱温为 35 ℃，流量为 1 mL/min。LOM 的检测波长为 280 nm，流动相组成为 75% 的 0.01 mol/L KH_2PO_4、10% 甲醇和 15% 乙腈；OFL 的检测波长为 294 nm，流动相组成为 80% 的 0.01 mol/L KH_2PO_4 和 20% 乙腈；MTL 的检测波长为 223 nm，流动相组成为 70% 的 0.01 mol/L KH_2PO_4、10% 甲醇和 20% 乙腈；ATN 的检测波长为 225 nm，流动相组成为 70% 的 0.01 mol/L KH_2PO_4 和 30% 甲醇。

1.4 氯化动力学

目标污染物的氯化去除率通过观察到的动力学速率常数（k_{obs}）来定量描述。研究 HOCl 降解 4 种污染物（以 C 表示）的动力学，在 FAC 过量（[FAC]≥10$[C]_0$）条件下，根据公式（1）和（2）研究污染物 C 与 FAC 浓度的线性依赖关系：

$$-\frac{\mathrm{d}[C]_\mathrm{T}}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{obs}}[C]_0 \quad (1)$$

$$-\frac{\mathrm{d}[C]_\mathrm{T}}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{app}}[\mathrm{FAC}][C]_0 \quad (2)$$

$$\ln\frac{[C]}{[C]_0}=-k_{\mathrm{obs}}\cdot t \quad (3)$$

式中：k_{obs} 为准一级速率常数；k_{app} 为表观二级速率常数；$[C]_0$ 为微污染物的初始浓度；[C] 为不同反应时间下目标物的浓度。

根据公式（3）在各加氯量实验下以 $\ln([C]/[C]_0)$ 对反应时间 t 作图，可得到一条直线，斜率为 k_{obs}，即对应加氯量条件下的准一级反应速率常数。将不同加氯条件下求算获得的 k_{obs} 与加氯量进行线性拟合，若 k_{obs} 与加氯量也呈线性关系，则污染物 C 氯化降解过程符合二级反应模型，可以将污染物 C 氯化降解速率方程进一步转变，如公式（2）所示。

k_{obs} 除了会受到 FAC 剂量的影响，还会受到 pH、Cl^-浓度的影响，因为在不同 pH、Cl^-浓度、FAC 剂量的条件下，起主要作用的活性 FAC 物种不同。比如在特定 pH 下，FAC 剂量不同时，污染物的氯化反应级数（n）不同，k_{obs} 可由公式（4）表示：

$$k_{\mathrm{obs}}=k_{\mathrm{app}}[\mathrm{FAC}]_0^n \quad (4)$$

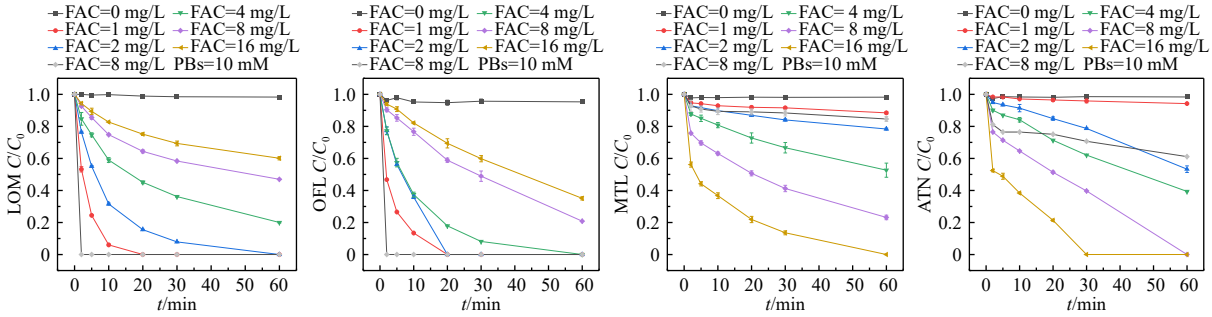
$$\log k_{\mathrm{obs}}=n(\log[\mathrm{FAC}]_0)+\log k_{\mathrm{app}} \quad (5)$$

将公式（4）进行对数变换得到公式（5），FAC 中的反应级数可以通过 $\log k_{obs}$ 与 $\log[FAC]_0$ 的线性回归来确定，由公式（5）可知，$\log[FAC]_0$ 与污染物的 $\log k_{obs}$ 呈线性依赖关系，线性回归的斜率即代表不同污染物与 FAC 反应的级数，不同 FAC 占主导地位时，会导致氯化反应级数不同。

2 结果与讨论

2.1 不同游离氯浓度污染物降解

图 1 展示了在不同 FAC 浓度梯度下 4 种污染物的降解情况。不添加 FAC 时，4 种污染物的降解速率为 0，表明这些污染物在该体系中不发生自然降解。两种 FQs 的氯化降解速率与 FAC 浓度密切相关，在 60 min 的观察时间内，FAC 浓度为 1 mg/L、2 mg/L 时两种 FQs 能降解完。FAC 浓度为 16 mg/L 时，60 min 内 LOM 和 OFL 分别降解了 64.5% 和 65%。LOM 和 OFL 氯化反应速率并不与 FAC 浓度成正比，而是随着 FAC 浓度增加，氯化降解率下降，这与前人研究 OFL 的氯化降解情况[23] 正好相反，区别在于他们的体系中加入了 PBs 维持反应溶液的 pH，本研究加入 PBs 作为对照试验，发现 FQs 降解极为迅速，因此 FQs 氯化降解速率与 FAC 浓度成反比的原因可能是添加过量 FAC 导致 pH 发生变化。



注：pH_0=7.0；$[FAC]_0$=0 ~ 16 mg/L；[LOM]/[MTL]/[ATN]=5 μmol/L；[OFL]=10 μmol/L

图 1　4 种污染物在不同游离氯浓度下的降解情况

Fig. 1　Degradation of four pollutants at different concentrations of free chlorine

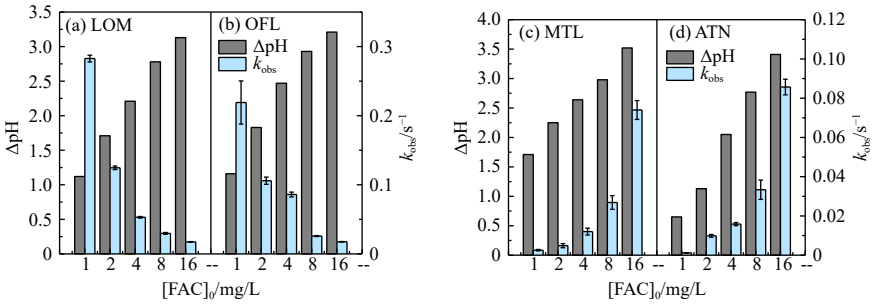
两种 BBs 的降解情况与 FQs 有所不同，BBs 的氯化降解速率随着 FAC 浓度的增加而提高，但添加 PBs 控制 pH 反而导致降解速率减慢。对于 MTL，添加 16 mg/L 的 FAC 能够使其在 60 min 内完全降解，而 FAC 浓度为 1 mg/L 时，MTL 在 60 min 内仅降解了 11.6%。对于 ATN，添加 8 mg/L 和 16 mg/L 的 FAC 均能够使其在 60 min 内完全降解，FAC 浓度越低其降解速率越慢，FAC 为 1 mg/L 时，仅降解了 5.8%。另外经过计算对比，低 FAC 浓度(1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L)条件下，FQs 的 k_{obs} 大于 BBs；高 FAC 浓度(16 mg/L)条件下 BBs 的 k_{obs} 大于 FQs。FQs 哌嗪环上的电子密度相对较高，表明这样的富电子基团是被亲电试剂攻击的最佳反应中心[24]，所以 FQs 在低 FAC 浓度下易受 HOCl 攻击，比 BBs 降解更快。

综上所述，在氯化降解过程中，并非所有污染物的降解速率都随着 FAC 浓度的增加而增加。在 FAC 浓度足够的情况下，FQs 在低 FAC 浓度条件下的降解速率反而高于高 FAC 浓度的情况。这一规律在先前的研究中尚未被报道，而 BBs 的降解速率则随着 FAC 浓度的增加而加快。添加 PBs 的对比实验显示出显著的差异，推测这一差异的原因在于未添加 PBs 时，FAC 会改变反应溶液的 pH，而 pH 是影响污染物氯化降解的重要因素。

2.2　pH 变化和 k_{obs} 变化规律

NaClO 水解产物中含有较多的 OH^-，加入过量的 NaClO 会改变溶液的 pH 使得溶液呈碱性，而氯化降解实验为保证准一级条件，通常需要保证至少 $[FAC]_0 \geqslant 10[C]_0$ [25-26]。实际水处理中污水出水一般维持 0.5 mg/L 的 FAC 保证足以灭活各类病毒，然而含氯消毒剂存在过量使用的情况，部分城市污水中 FAC 浓度高达 6.5 mg/L[27]。所以无论实验中还是实际水体消毒过程中，都存在 FAC 过量使用的情况，这种情况下很难确保溶液 pH 恒定不变，而 pH 轻微波动会显著影响抗生素等污染物的去除效率[13]。如图 2 所示，在溶液初始 pH=7.0 时，加入浓度为 1 ~ 16 mg/L 的 FAC，溶液 pH 的增长量(ΔpH)与 FAC 的增加量呈现出线性增加的趋势，这种 pH 波动进而影响 4 种污染物的降解速率。两种 FQs(图 2a 和图 2b)的最大 k_{obs} 都出现在 FAC=1 mg/L 时，此时溶液的 pH 上升较小，溶液中含有氧化能力较强的 HOCl 和 Cl_2O，导致 FQs 降解较快，k_{obs} 较大。这两种 FQs 的最小 k_{obs} 都出现在 FAC=16 mg/L 时，此时溶液的 pH 上升较大，高 pH 条件下起主导作用的 FAC 物种是氧化能力较弱的 OCl^-，所以此时 FQs 降解较慢，k_{obs} 较小。两种 BBs(图 2c 和图 2d)与 FQs 的情况正好相反，最小 k_{obs} 出现在 FAC=1 mg/L 时，此时溶液的 pH 上升较小，BBs 降解较慢。最大 k_{obs} 出现在 FAC=16 mg/L 时，此时溶液的 pH 上升很快，BBs 降解更快。即使低 pH 时 HOCl 较多，高 pH 时 OCl^- 较多，但仍然出现了高 pH 下 BBs 反而降解较快的情况。

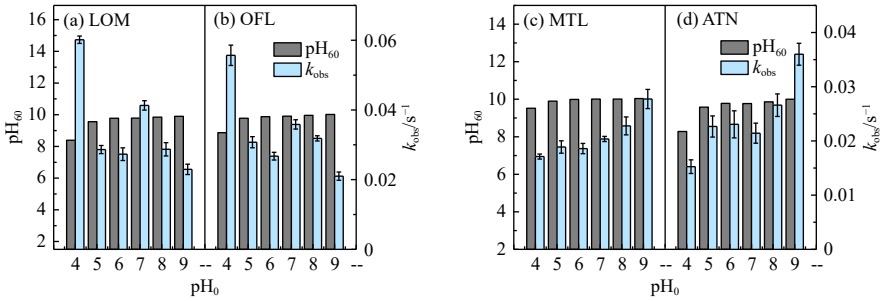
如图 3 所示，即使初始 pH(pH_0)不同，但添加 FAC1 h 后的 pH(pH_{60})近似相等，同一污染物在这种变化下的降解速率 k_{obs} 不同，pH_0=4.0 时，LOM 和 OFL 的 k_{obs} 明显高于其他 pH_0，而 pH_0=9.0 时，k_{obs} 最小，两种 BBs 正好与 FQs 的情况相反。



注: pH_0=7.0; $[FAC]_0$=0 ~ 16 mg/L; [LOM]/[MTL]/[ATN]=5 μmol/L; [OFL]=10 μmol/L

图 2 游离氯浓度不同引起的 pH 变化和 k_{obs} 的变化

Fig. 2 Changes in pH and k_{obs} values caused by different concentrations of free chlorine



注: pH_0=4.0 ~ 9.0; $[FAC]_0$=8 mg/L; [LOM]/ [MTL]/[ATN]=5 μmol/L; [OFL]=10 μmol/L

图 3 不同初始 pH 添加 FAC 引起的 pH 变化和 k_{obs} 的变化

Fig. 3 Changes in pH and k_{obs} caused by the addition of FAC at different initial pH values

2.3 污染物氯化差异原因分析

反应式(6)—(9)显示了溶液中 FAC 的相互转化规律, H^+在溶液中起着决定性的作用, 而反应速率、反应级数与 FAC 之间的关系主要有以下 3 个方面:

(1) OCl^-和 $[H_2OCl^+]$ 与 [HOCl] 成正比 [反应式(6)和(7)], 当 HOCl 、OCl^-、H_2OCl^+单个氯物种占主导地位时, 氯化反应为一级反应, 反应的快慢取决于 FAC 的浓度和氧化能力;

(2) 如果 Cl_2O 是 FAC 的主要物种, 氯化反应为二级反应, 因为 $[Cl_2O]$ 与 $[HOCl]^2$ 成正比 [反应式(8)];

(3) 如果 Cl_2 是 FAC 的主要组分, 该反应也是二级反应, 因为 $[Cl_2]$ 同时依赖于 [HOCl] 和 $[Cl^-]$ [反应式(9)]。

$$H^+ + OCl \rightleftharpoons HOCl \quad (6)$$

$$HOCl + H^+ \rightleftharpoons H_2OCl^+ \quad (7)$$

$$2HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O \quad (8)$$

$$HOCl + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O \quad (9)$$

图 4 中污染物浓度为固定值, 变量仅为 FAC 浓度, LOM、OFL 和 MTL 的 n 值都接近 1, 说明在这种实验条件下起主导作用的 FAC 物种只有 HOCl 或者 OCl^-, 不涉及 Cl_2O 和 Cl_2, 相应的反应为一级反应。游离氯溶液中 HOCl (pK_a = 7.5, 25 ℃)[28] 和 OCl^-是最丰富的氯种类, 由于 HOCl 比 OCl^-对大多数有机化合物的反应性更强[29], 而由反应式(6)可知 HOCl 和 OCl^-的占比取决于溶液 H^+的浓度, 也就是溶液的 pH, 当添加较少的 FAC 时, 溶液 pH 上升较小(图 2), 未超过其 pK_a 值, 此时 HOCl 占比很高, 致使 FQs 在低 FAC 浓度下 k_{obs} 更大, 这也是添加 PBs 控制 pH 后 FQs 降解极快的原因。当添加的 FAC 浓度升高, 溶液 pH 越来越大, 使得 H_2OCl^+和 Cl_2 浓度降低, 同时当 pH>7.5 时, HOCl 浓度开始下降, OCl^-占据主导地位, 而 OCl^-(E_0 = 0.89 V)的氧化能力要比 HOCl(E_0 = 1.49 V)低得多[30], 导致 FQs 的 k_{obs} 随着 pH 的增加而降低。

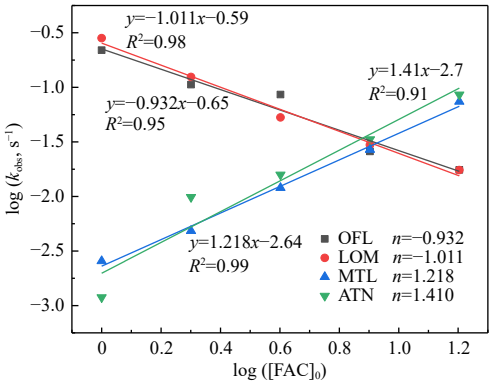


图 4　log k_{obs} 与 log $[FAC]_0$ 的线性拟合

Fig. 4　Linear fitting of log k_{obs} and log $[FAC]_0$

除 HOCl 和 OCl^-两个 FAC 外，如果 pH 和 Cl^-浓度有变化，Cl_2O 和 Cl_2 等其他 FAC 对污染物的氯化作用不容忽视。Sivey 等[17]在检测除草剂二甲胺的反应动力学时，系统地改变了 pH、氯剂量和 $[Cl^-]$，得出表观二级速率常数 k_{Cl_2O} 和 k_{Cl_2} 的估计值比 k_{HOCl} 大 7 个数量级。若 FAC 浓度固定，在不同初始 pH 条件下（图 3），加入 FAC 后溶液的 pH 会动态变化，且起主导作用的 FAC 成分相当复杂。4 种污染物的 k_{obs} 并不呈现线性变化，表明反应并非简单的一级反应。如果反应溶液中仅存在 HOCl，那么两种 FQs 的降解速率应与 pH 变化呈线性关系，类似于 FAC 浓度变化时 n≈1 的情况。然而，在 pH=7.0 时（见图 3a 和图 3b），k_{obs} 明显高于 pH=6.0 和 pH=8.0 时的 k_{obs}，这表明在变化的 pH 下，反应的动力学特征发生了显著变化，可能与 FAC 的组成及其与污染物的相互作用有关。所以中性条件下 FQs 的高 k_{obs} 不能仅仅归因于 HOCl，多项研究的结果质疑了 HOCl 是 FAC 溶液中主要氯化剂的假设，中性条件下 α-紫罗酮[20]、β-紫罗酮[20]、对乙酰氨基酚[21]、甲氧基苯类[31]、安替比林[32]的氯化速率与 [HOCl] 呈二级依赖关系。这些研究中大多将这一现象归因于 Cl_2O 是主要的氯化剂，因为 $[Cl_2O]$ 对 [HOCl] 具有二阶依赖性 [反应式(8)]。

由图 3 可知 pH_{60} 的变化范围近似相等，所以造成 k_{obs} 差异的原因主要是初始 pH，初始 pH 由酸性（或中性）到碱性变化，在这个过程中，氧化能力更强的 HOCl 和 Cl_2O 等 FAC 逐渐减少，导致 FQs 的降解效率变低。pH_0=4.0 时，LOM 和 OFL 的 k_{obs} 均比其他 pH 明显要大，而在 pH=5.0 ~ 9.0 的范围内，LOM 和 OFL 的 k_{obs} 在 pH_0=7.0 时最大，这与 Li 等[13]得出的 OFL 的 k_{obs} 的变化趋势一致。不同之处在于，即使在 Bing Li 等的研究中使用的 FAC 浓度（15 mg/L）更高的条件下，本研究 OFL 的 k_{obs}（pH=7.0, k_{obs}=0.036 /s）也比 Li 等的结果（pH=7.0, k_{obs}=0.377 /s）明显要低。FQs 的 k_{obs} 的变化情况说明本研究未加入 PBs 来控制溶液 pH 是导致 k_{obs} 减小的重要因素，加入 FAC 使得溶液 pH 动态变化，FAC 浓度越高 pH 上升得越大，而高 pH 下 FQs 降解的 k_{obs} 很小，导致本研究观察到 FQs 整体降解时间有很大延长。

除了 FAC 外，抗生素自身种类（阳离子、中性和阴离子）也会影响整体反应速率，阴离子抗生素通常比阳离子抗生素对游离氯的反应性更强（高 13 个数量级）[33]。污染物离子形态的百分比分布主要取决于 pH，MTL 和 ATN 的 pK_a 分别为 9.7 和 9.6，初始 pH 较低时（pH_0=4.0、5.0、6.0）阳离子形态占比很高，pH_0 越低阳离子形态越多，阴离子形态越少，加入 FAC 后 pH 由 pH_0 向 pH_{60} 变化，阴离子形态逐渐增多（图 5），但由于 pH_0 较低时这种增长较慢且 pH_{60} 较小，例如

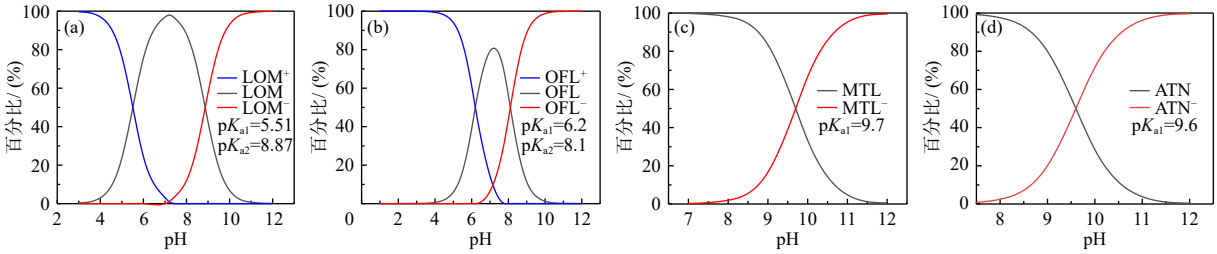


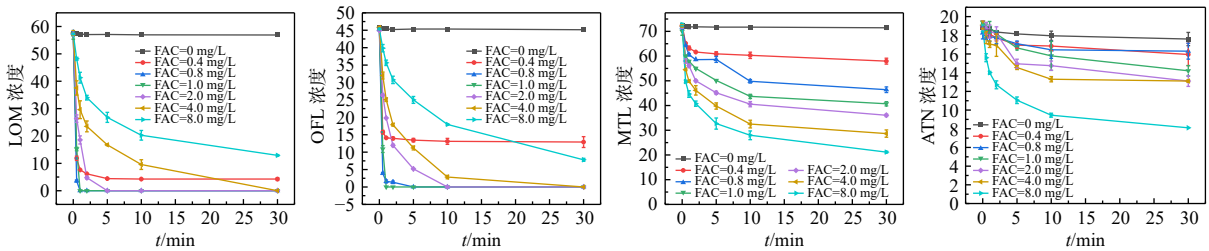
图 5　4 种污染物在不同 pH 下的离子形态占比

Fig. 5　The proportion of ion forms of four pollutants at different pH values

pH_0=4.0 时，MTL 和 ATN 的 pH_{60} 分别为 9.52 和 8.28，均没有超过其 pK_a，仍然是阳离子形态占比高，所以导致 MTL 和 ATN 的 k_{obs} 最小。而 pH_0 高时，例如 pH_0=9.0 时加入 FAC 反应后其 pH_{60}（MTL=10.04，ATN=10.00）增长超过 pK_a，此时两个污染物的阴离子形态占比高，导致反应速率高，k_{obs} 最大。而 FQs 具有两个 pK_a，且都较小，受到离子形态的影响小于 FAC 物种的影响。

2.4 饮用水中污染物的氯化降解

图 6 中 FAC=0.4 mg/L 时，FAC 浓度小并且水样中本身含有 NOM 等杂质使得参与反应的氯不足，目标污染物 MTL 和 ATN 分别降解 20% 和 15%，此后保持固定浓度不再降解。FQs 在饮用水中的降解趋势与在实验水中的一致，FQs 随着 FAC 增加的量越大降解得越慢，原因是所取的饮用水样水质较好，加入高浓度 FAC 溶液后 pH 会上升（表 2），pH 变化影响了污染物的降解。对于 MTL 和 ATN，在饮用水中的降解趋势也与在实验水中的一致，在所研究的 FAC 浓度范围内，两个污染物都没有降解完，降解速率与 FAC 浓度呈正相关关系。这是可以预测到的。首先，实验水中没有消耗 FAC 的因素存在，BBs 尚无法降解完，而饮用水中存在杂质影响导致 FAC 量相对不足。其次，BBs 的降解受 pH 的影响与 FQs 相反，BBs 在碱性条件下降解更快，加入 FAC 的浓度越高，溶液 pH 上升越高，BBs 降解越快。



注：pH_0=7.0；$[FAC]_0$=0 ~ 8 mg/L；[LOM]/[MTL]/[ATN]=5 μmol/L；[OFL]=10 μmol/L

图 6 4 种污染物在饮用水中的降解情况

Fig. 6 Degradation of four pollutants in drinking water

表 2 饮用水体系中添加不同 FAC 浓度溶液 pH 变化情况

Tab.2 pH changes of solutions with different concentrations of FAC added to drinking water systems

FAC浓度/mg·L^{-1}	污染物			
	OFL	LOM	MTL	ATN
0.4	7.54	7.36	7.17	7.13
0.8	7.52	7.28	7.23	7.04
1	7.57	7.37	7.25	7.01
2	7.55	7.42	7.36	6.93
4	7.72	7.65	7.71	7.22
8	8.31	8.14	8.23	7.68

总体来看，4 种污染物在饮用水中的降解与实验水中的降解趋势很相似，在 FAC 量足够的条件下，不同 FAC 浓度对不同类别污染物的降解效率影响不同。这给实际饮用水消毒带来启示，并非添加高剂量的 NaClO 消毒剂就能达到优异的消毒效果，不同污染物的高降解速率对 FAC 浓度的需求不同，BBs 在高 FAC 浓度条件下降解更快，而 FQs 在高 FAC 浓度时因 pH 变化较大反而使降解速率减慢。因此，在针对不同污染水体进行消毒处理时，在保证消毒剂量足够的情况下，需要投加合适剂量的消毒剂，才可能达到预期的消毒效果。

3 结 论

（1）当 FAC 浓度发生变化时，LOM、OFL 和 MTL 的氯化反应呈准一级依赖关系，反应级数 n 为 0.932 ~ 1.218，表明其氯化降解为准一级反应；而 ATN 的反应级数 n 为 1.41，显示其降解不属于一级反应。

（2）氯消毒剂会改变溶液 pH，溶液的 pH 变化显著影响 FQs 和 BBs 的去除效率。随着 FAC

浓度从 1 mg/L 增加至 16 mg/L, pH 线性上升, FQs 的 k_{obs} 减小, 而 BBs 的 k_{obs} 增大。

(3)pH 影响 FAC 的物种分布和污染物的离子形态,进而影响氯化降解。在低 pH 条件下,HOCl 占比高, FQs 降解速度快; 而 BBs 的 pK_a 高, 在低 pH 条件下阴离子浓度低, 高 pH 条件下浓度高, 因此 BBs 在高 pH 条件下降解更快。

(4)添加 PBs 显著提高 4 种污染物的降解效率, FQs 在 1 min 内降解完。未添加 PBs 时, 高浓度 FAC 导致 pH 上升, FQs 降解速率下降, 而 BBs 降解速率上升。这一趋势在饮用水中也得到了验证。

(5)本研究揭示了 pH 对 FAC 物种分布及污染物离子形态的影响, 深入理解了水体消毒中的化学反应机制。结果表明, 并非 FAC 浓度越高降解效率越高, 水体 pH 的变化同样重要。因此, 需投加合适剂量的消毒剂, 以实现预期的消毒效果, 从而优化消毒剂使用, 提高水处理效率。

参考文献:

[1] ZHU L M, XU H T, XIAO W S, et al. Ecotoxicological effects of sulfonamide on and its removal by the submerged plant *Vallisneria natans* (Lour.) Hara[J]. Water Research, 2020, 170: 115354.

[2] DODD M C, SHAN A D, VON GUNTEN U, et al. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(18): 7065-7076.

[3] HARTMANN A, ALDER A C, KOLLER T, et al. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of *umuC* genotoxicity in native hospital wastewater[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(3): 377-382.

[4] HU Y R, JIN L, ZHAO Y, et al. Annual trends and health risks of antibiotics and antibiotic resistance genes in a drinking water source in East China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 791: 148152.

[5] 王　刚, 甘志伟. 环境中的 β-阻断剂及其在污水处理中的工艺研究 [J]. 四川农业科技, 2018(6): 78-80.

[6] 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.

[7] 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.

[8] POSTIGO C, RICHARDSON S D. Transformation of pharmaceuticals during oxidation/disinfection processes in drinking water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 461-475.

[9] XU S, HU S Y, ZHU L Z, et al. Haloquinone chloroimides as toxic disinfection byproducts identified in drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(24): 16347-16357.

[10] YARGEAU V, LECLAIR C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review[J]. Ozone: Science & Engineering, 2008, 30(3): 175-188.

[11] DODD M C, HUANG C H. Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: reaction kinetics and pathways [J]. Water Research, 2007, 41(3): 647-655.

[12] WANG P, HE Y L, HUANG C H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: reaction kinetics, product and pathway evaluation[J]. Water Research, 2010, 44(20): 5989-5998.

[13] LI B, ZHANG T. pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater[J]. Water Research, 2012, 46(11): 3703-3713.

[14] NASSAR R, RIFAI A, TRIVELLA A, et al. Aqueous chlorination of sulfamethazine and sulfamethoxypyridazine: kinetics and transformation products identification[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2018, 53(7): 614-623.

[15] DING J Q, NIE H, WANG S L, et al. Transformation of acetaminophen in solution containing both peroxymonosulfate and chlorine: performance, mechanism, and disinfection byproduct formation[J]. Water Research, 2021, 189: 116605.

[16] YASSINE M, RIFAI A, DOUMYATI S, et al. Oxidation of danofloxacin by free chlorine-kinetic study, structural identification of by-products by LC-MS/MS and potential toxicity of by-products using in silico test[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(9): 7982-7993.

[17] SIVEY J D, MCCULLOUGH C E, ROBERTS A L. Chlorine monoxide (Cl_2O) and molecular chlorine (Cl_2) as active chlorinating agents in reaction of dimethenamid with aqueous free chlorine[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3357-3362.

[18] SHARMA K, GANIGUE R, YUAN Z G. pH dynamics in sewers and its modeling[J]. Water Research, 2013, 47(16): 6086-6096.

[19] ROSE M R, LAU S S, PRASSE C, et al. Exotic electrophiles in chlorinated and chloraminated water: when conventional kinetic models and reaction pathways fall short[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2020, 7(6): 360-370.

[20] LAU S S, REBER K P, ROBERTS A L. Aqueous chlorination kinetics of cyclic alkenes − is HOCl the only chlorinating agent that matters?[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(19): 11133-11141.

[21] YANG X, WANG A N, HUA Z C, et al. Overlooked roles of Cl_2O and Cl_2 in micropollutant abatement and DBP formation by chlorination[J]. Water Research, 2023, 229: 119449.

[22] 环境保护部. 水质游离氯和总氯的测定 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法: HJ 586—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[23] YASSINE M H, RIFAI A, HOTEIT M, et al. Study of the degradation process of ofloxacin with free chlorine by using ESI-LCMSMS: kinetic study, by-products formation pathways and fragmentation mechanisms[J]. Chemosphere, 2017, 189: 46-54.

[24] PAN Z H, ZHU Y J, WEI M, et al. Interactions of fluoroquinolone antibiotics with sodium hypochlorite in bromide-containing synthetic water: reaction kinetics and transformation pathways[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 102: 170-184.

[25] EL NAJJAR N H, DEBORDE M, JOURNEL R, et al. Aqueous chlorination of levofloxacin: kinetic and mechanistic study, transformation product identification and toxicity[J]. Water Research, 2013, 47(1): 121-129.

[26] SOUFAN M, DEBORDE M, DELMONT A, et al. Aqueous chlorination of carbamazepine: kinetic study and transformation product identification[J]. Water Research, 2013, 47(14): 5076-5087.

[27] LU J, GUO J H. Disinfection spreads antimicrobial resistance [J]. Science, 2021, 371(6528): 474.

[28] MORRIS J C. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1966, 70(12): 3798-3805.

[29] DEBORDE M, VON GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment — Kinetics and mechanisms: a critical review[J]. Water Research, 2008, 42(1/2): 13-51.

[30] GARCIA-SEGURA S, OCON J D, CHONG M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 48-67.

[31] SIVEY J D, ROBERTS A L. Assessing the reactivity of free chlorine constituents Cl_2, Cl_2O, and HOCl toward aromatic ethers[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2141-2147.

[32] CAI M Q, FENG L, JIANG J, et al. Reaction kinetics and transformation of antipyrine chlorination with free chlorine[J]. Water Research, 2013, 47(8): 2830-2842.

[33] QIANG Z M, MACAULEY J J, MORMILE M R, et al. Treatment of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in swine wastewater with free chlorine[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(21): 8144-8154.

（本文编辑: 胡莹莹）