



生态环境工程学科 博士学位论文

微量药物污染物在氯和紫外/过氧乙酸消毒过程中的降解与转化规律研究

研究生：蔡美全；导师：张立秋 教授



研究背景

- 微量药物（PhACs）污染物在世界各地水环境中被频繁检出，给人体健康和水生生态安全带来了潜在威胁。传统饮用水处理工艺，如混凝、沉淀、过滤，对大部分PhACs的去除效果较差；而应用广泛的游离氯或次氯酸消毒工艺能选择性氧化降解某些PhACs，是传统水处理过程中PhACs主要的去除环节。
- 作为饮用水进入人类生活的最后屏障，掌握PhACs在传统饮用水消毒工艺——氯消毒过程中的去除效能与机理对保障饮用水水质安全十分重要。
- 紫外/过氧乙酸（UV/PAA），作为一种新型消毒工艺，具有更高效的杀菌消毒性能，可产生 $\cdot\text{OH}$ 等多种活性自由基，很可能对PhACs也具有较高的降解能力。因此，研究紫外/过氧乙酸对PhACs的去除效能，掌握PhACs在此过程中的主要降解机制具有重要意义。
- 本文基于我国饮用水系统中PhACs的暴露水平与去除情况的初步调查结果，选择典型PhACs为目标化合物，分别研究其在传统氯消毒过程中的去除效能、反应动力学与降解途径，及其在UV/PAA过程中的去除效能与降解规律。

研究方法

饮用水中药物污染物的分析方法

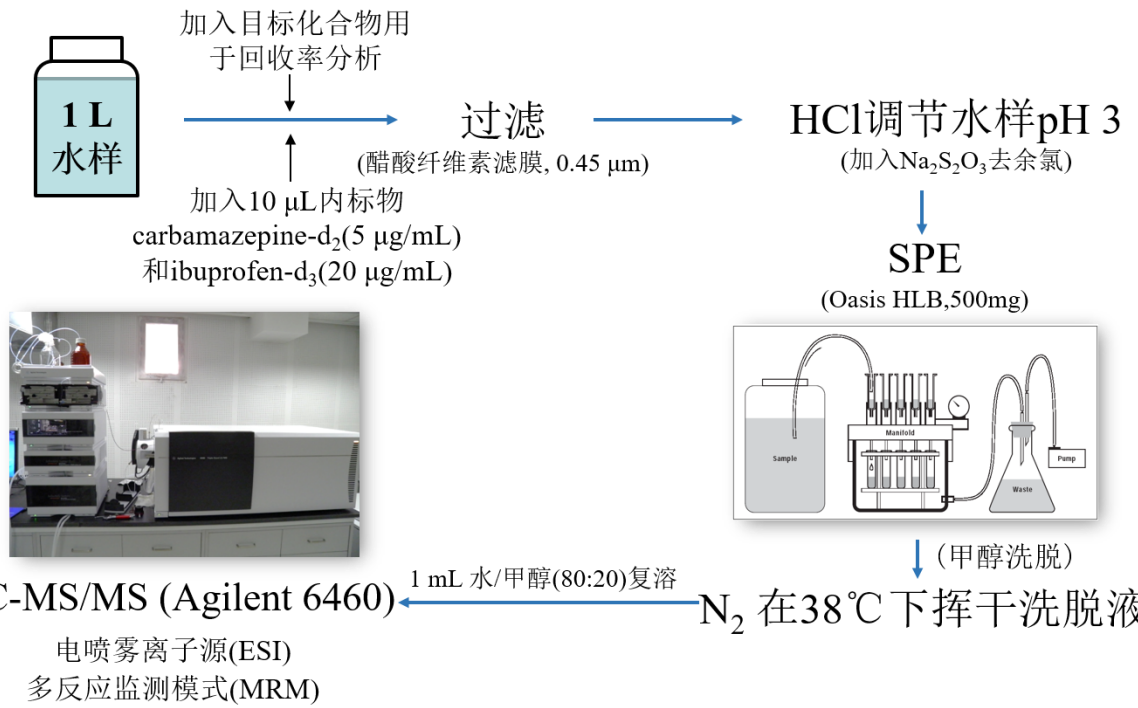


图1 水中药物污染物的分析方法

表1 药物污染物的MS检测参数

化合物名称	R _t (min)	MRM1(m/z)	Fragmentor1CE (V/eV)	MRM2(m/z)	Fragmentor2CE (V/eV)
PI模式下降解的化合物					
ACE	4.088	152.2>110.2	70/15	152.2>65.2	70/30
NAP	4.567	231.2>185.0	60/5	231.2>141.0	60/50
KFP	4.665	255.2>209.1	80/5	255.2>165.1	80/20
DCF	5.145	296.1>215.1	60/15	296.1>250.1	60/5
BZF	4.927	362.2>139.1	80/25	362.2>316.2	80/10
ANT	5.428	189.2>56.2	110/40	189.2>77.2	110/45
PRP	8.221	231.2>56.0	100/40	231.2>189.0	100/20
AMP	6.361	232.2>113.0	80/10	232.2>98.0	80/20
SMX	1.55	254.2>156.1	70/10	254.2>108.1	70/20
ERY	12.27	734.6>158.2	160/25	734.6>576.5	160/15
CBZ	8.219	237.2>194.2	120/15	237.2>165.1	120/40
CBZ-d ₆	8.184	239.2>196.2	130/15	239.2>167.2	130/40
NMR模式下降解的化合物					
CA	4.337	213.2>127.0	60/5	-	-
E2	10.77	271.0>145.0	160/40	271.0>183.0	160/40
IBP	5.108	205.2>161.2	40/0	-	-
IBP-d ₆	5.104	208.0>164.1	40/0	-	-

表2 方法有效性参数

化合物名称	线性范围 (ng/mL)	R ²	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	日内精度 (%RSD, n=7)	日间精度 (%RSD, n=21, 3 days)
ACE	200.0-0.5	0.9997	0.01	0.05	3.13	2.85
NAP	200.0-0.5	0.9997	0.50	1.00	1.96	4.47
KFP	200.0-0.10	0.9998	0.05	0.10	2.67	3.62
DCF	200.0-0.5	0.9998	0.02	0.05	2.92	4.59
BZF	200.0-0.5	0.9998	0.01	0.05	1.75	2.74
ANT	200.0-0.5	0.9986	0.01	0.05	1.59	4.23
PRP	200.0-0.5	0.9988	0.02	0.05	2.16	7.13
AMP	200.0-0.5	0.9992	0.01	0.05	2.04	4.86
SMX	200.0-0.5	0.9997	0.02	0.05	2.22	4.66
ERY	200.0-0.5	0.9995	0.02	0.05	1.13	9.33
CBZ	200.0-0.5	0.9992	0.02	0.05	1.31	4.01
CA	200.0-0.90	0.9992	0.30	0.60	1.31	4.35
E2	200.0-0.90	0.9992	0.10	0.90	3.62	11.10
IBP	200.0-3.00	0.9992	1.80	3.00	3.57	4.50

氯氧化实验方法

有效氯及余氯测定：DPD-分光光度法(APHA, 1998)
目标化合物：安替比林(ANT)、异丙基安替比林(PRIP)、氨基比林(AMP)
目标化合物的检测：HPLC/UV
反应终止剂：过量硫代硫酸钠(ANT、AMP)或抗坏血酸(PRIP)
氯氧化实验条件：常温(25±2℃)、避光、磁力搅拌，批量静态实验，假一级反应动力学 条件 ([FAC]0>10[PhACs]0)
降解产物分析：TOC、UV及IR，LC-MS/MS及SPE-GC-MS

紫外/过氧乙酸实验方法

过氧乙酸(PAA)原液：(~39 wt %PAA, ≤6% H_2O_2)
PAA的测定：滴定法 (GB 19105-2008)，DPD分光光度法 (APHA, 1998)
反应器：100-mL圆柱形石英反应器
羟基自由基($\cdot\text{OH}$)淬灭剂：叔丁醇(TBA)
目标化合物：萘普生、双氯芬酸钠、布洛芬、酮洛芬、苯扎贝特、降固醇酸、卡马西平
UV/PAA实验：投加PAA同时UV光照
降解产物的测定：LC/MS

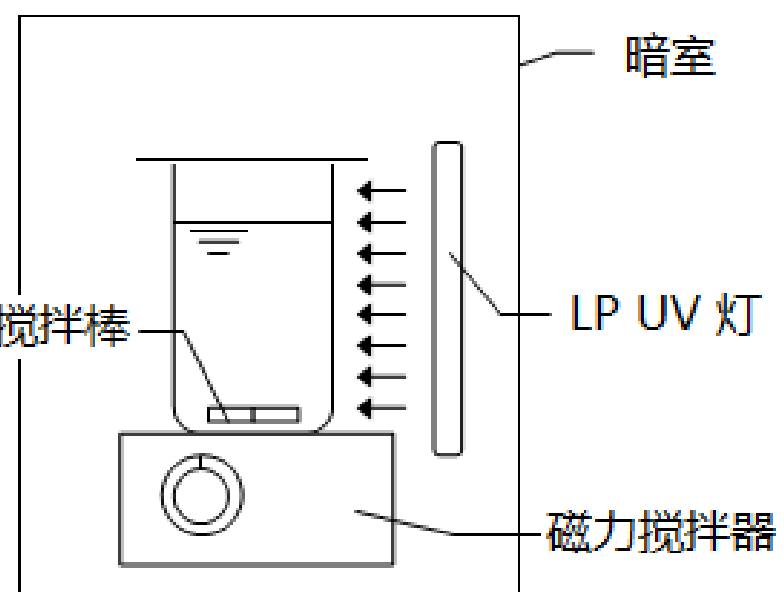


图2 紫外光照实验装置

结果与讨论

饮用水系统中药物污染物的暴露情况

表3 龙头水中药物污染物的分布

化合物名称	回收率(n=3, %RSD)	WW 1	WW 2	WW 3	WW 4	WW 5	WW 6	WW 7	WW 8
ACE	51.76(20.59)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-0.15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NAP	74.83(0.97)	n.d.-3.12	n.d.	n.d.-0.54	n.d.-2.14	n.d.	n.d.	n.d.-1.27	n.d.
KFP	200.0-0.5	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
DCF	200.0-0.5	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
BZF	77.21(8.24)	n.d.-0.39	n.d.	n.d.-0.78	0.35-2.37	n.d.	n.d.	n.d.-0.85	n.d.
ANT	86.03(2.09)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-0.16	n.d.-0.15	n.d.	n.d.
PRP	78.34(14.51)	0.05-0.16	0.05-0.09	0.05-0.28	0.07-0.17	n.d.-0.09	0.09-0.15	n.d.-0.11	n.d.-0.09
AMP	74.69(13.07)	0.07-0.72	n.d.-0.06	n.d.-0.11	0.07-0.08	0.13-0.16	0.28-0.10	0.08-0.18	0.14-0.26
SMX	45.82(7.54)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ERY	37.79(13.82)	n.d.-0.59	n.d.-0.09	n.d.-0.81	0.57-1.81	n.d.-0.15	n.d.	n.d.-1.37	n.d.
CBZ	77.21(8.24)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
E2	75.38(0.62)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IBP	75.93(11.71)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

九种PhACs在某市龙头水中被检出，浓度ng/L；其中，卡马西平、异丙基安替比林和安替比林在龙头水中检出频率最高。

表4 水厂水中药物污染物的分布

化合物名称	原水	澄清池后	砂滤池+臭氧接触氧化池后	活性炭滤池后	出水（消毒）
ACE	0.07-0.12 (3.5)	0.11-0.13 (2.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)
NAP	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)
KFP	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)
DCF	<LOD-0.60 (1.5)	<LOD-0.25 (2.5)	<LOD-0.11 (2.5)	<LOD-0.18 (1.5)	<LOD (0.5)
BZF	0.20-0.77 (5.5)	<LOD-0.17 (3.5)	<LOD-0.16 (2.5)	<LOD-0.24 (4.5)	0.31-0.85 (5.5)
ANT	1.80-2.71 (5.5)	0.70-1.27 (5.5)	0.71-0.96 (5.5)	0.59-1.77 (5.5)	0.15-0.22 (5.5)
PRP	0.84-5.55 (5.5)	0.40-0.73 (5.5)	0.19-0.53 (5.5)	0.25-0.47 (5.5)	<LOD-0.18 (1.5)
AMP	0.17-0.64 (5.5)	0.17-0.62 (5.5)	0.06-0.25 (5.5)	0.08-0.13 (5.5)	<LOD-0.13 (1.5)
SMX	1.39-2.48 (5.5)	0.63-0.83 (5.5)	0.66-0.94 (5.5)	0.38-1.04 (5.5)	<LOD (0.5)
ERY	<LOD-0.10 (3.5)	0.09-0.15 (5.5)	0.08-0.12 (5.5)	<LOD-0.15 (1.5)	<LOD (0.5)
CBZ	1.33-1.82 (5.5)	0.72-0.86 (5.5)	0.80-1.86 (5.5)	0.39-0.74 (5.5)	0.37-1.15 (5.5)
CA	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)
E2	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)	<LOD (0.5)
IBP	<LOD-16.23 (2.5)	<LOD (0.5)	19.53-53.50 (3.5)	<LOD-16.93 (2.5)	<LOD-17.17 (2.5)

该市某饮用水厂原水及出水中分别检出了十种和六种PhACs；安替比林、卡马西平、异丙基安替比林、氨基比林和苯扎贝特检出频率最高。

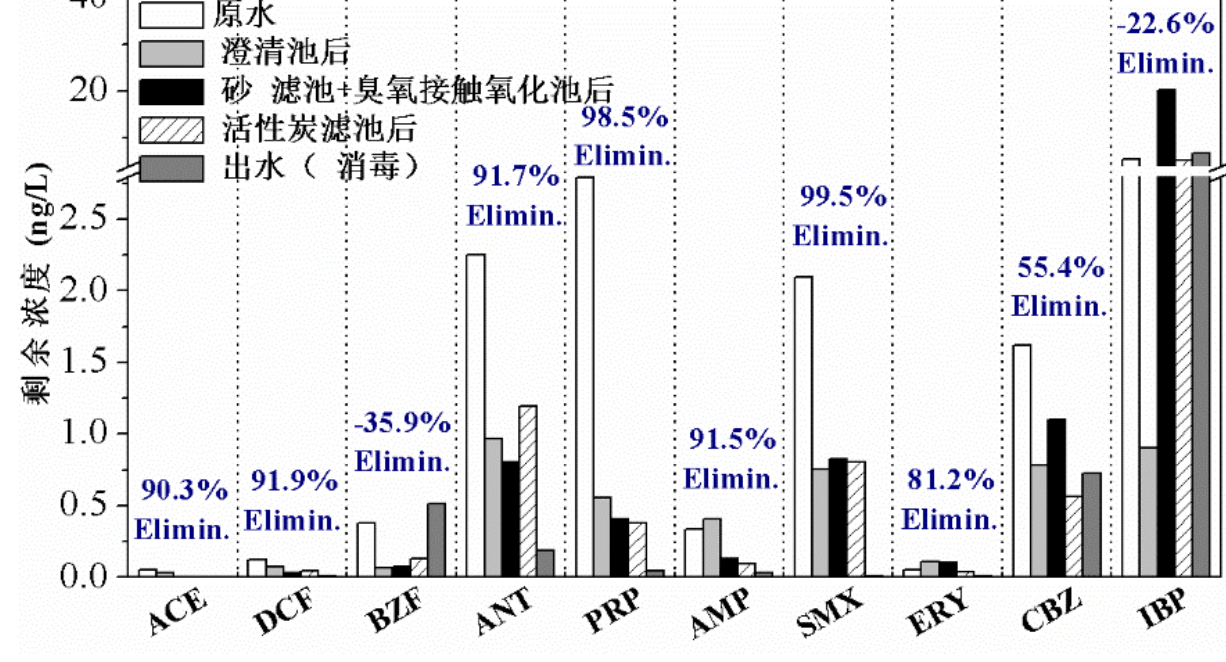


图3 水厂中PhACs的平均浓度及去除情况

吡唑酮类药物氯氧化动力学

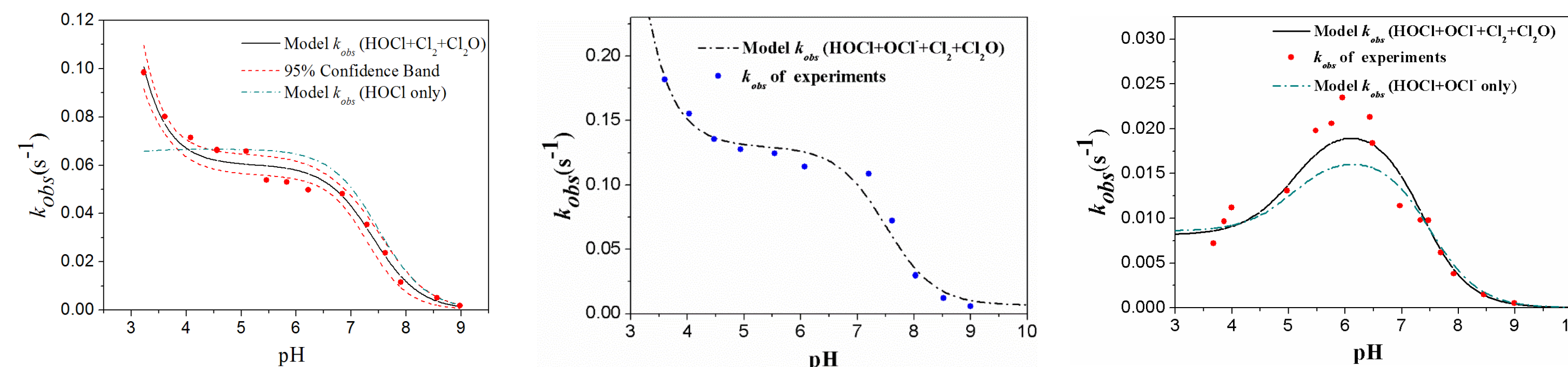


图4 ANT(左)、PRP(中)、AMP(右) 氯氧化 k_{obs} 变化

吡唑酮类药物能迅速与有效氯反应而被降解。中性条件下，氯氧化降解速率呈异丙基安替比林>安替比林>氨基比林。HOCl、 Cl_2 及 Cl_2O 三种有效氯活性成分均参与了安替比林、异丙基安替比林及氨基比林的氯氧化过程。 Cl_2O 在不同吡唑酮类药物氯氧化反应中的贡献率不同，呈氨基比林(33%)>安替比林(23%)>异丙基安替比林(<0.01%)； Cl_2 对氯氧化反应的贡献在酸性条件下，随着溶液中氯离子的增加而增大。

吡唑酮类药物氯氧化降解途径

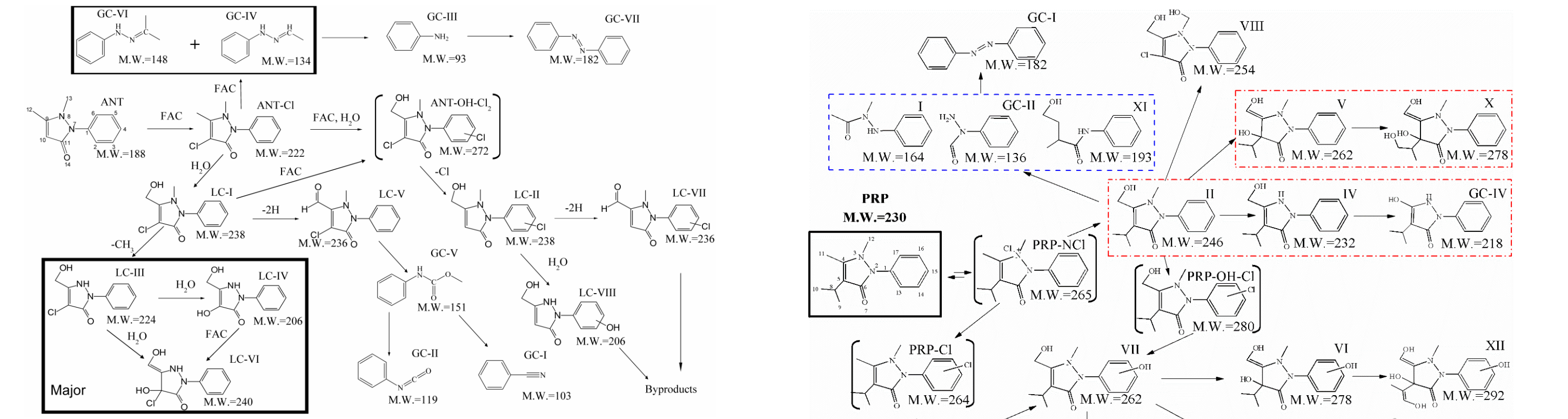


图5 ANT氯氧化降解途径

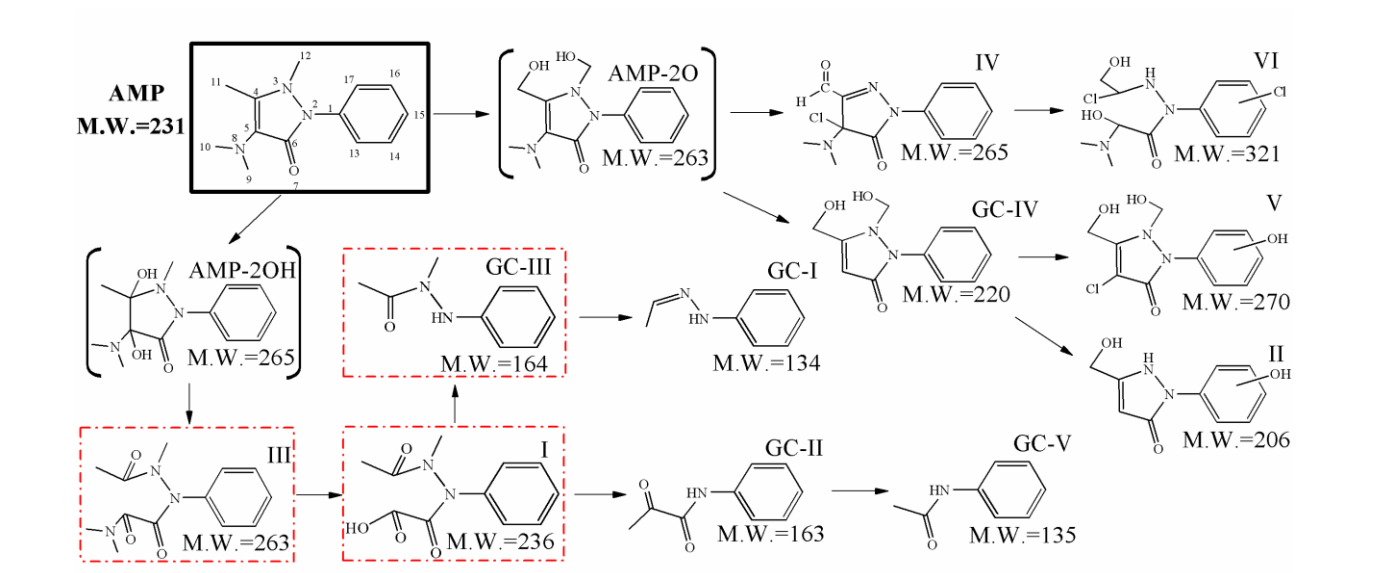


图7 AMP氯氧化降解途径

紫外/过氧乙酸降解药物污染物的效能与机理

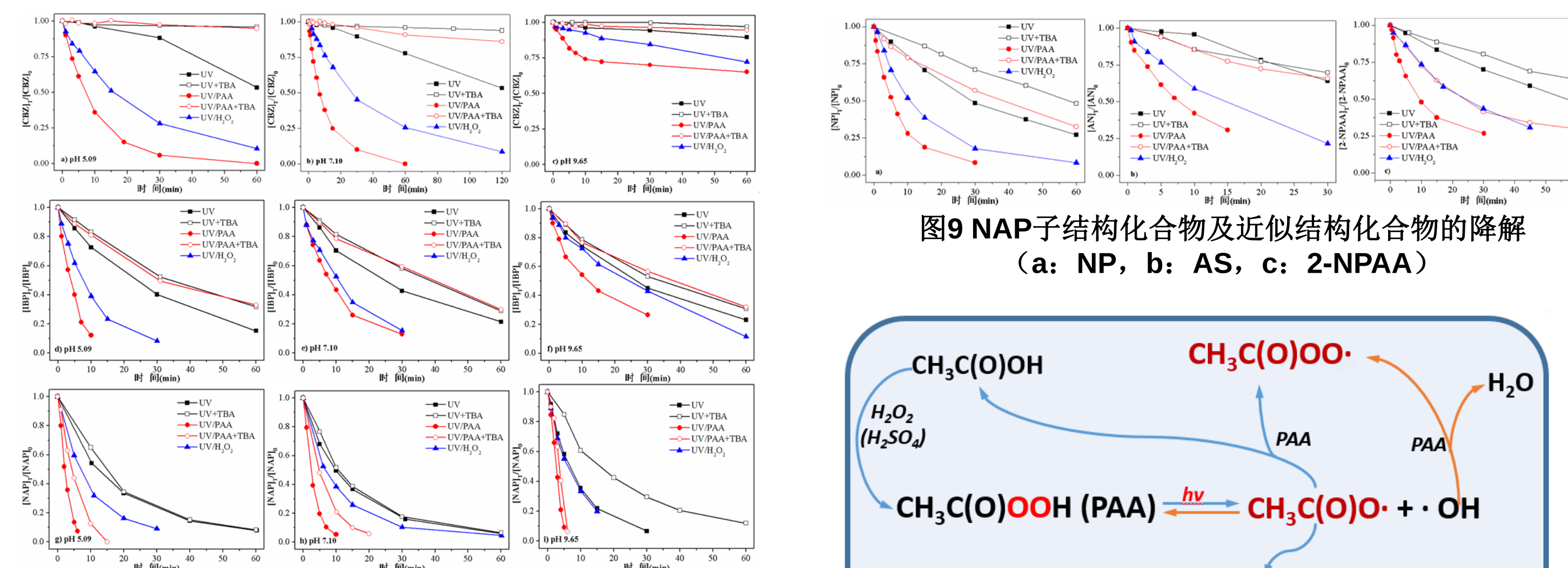
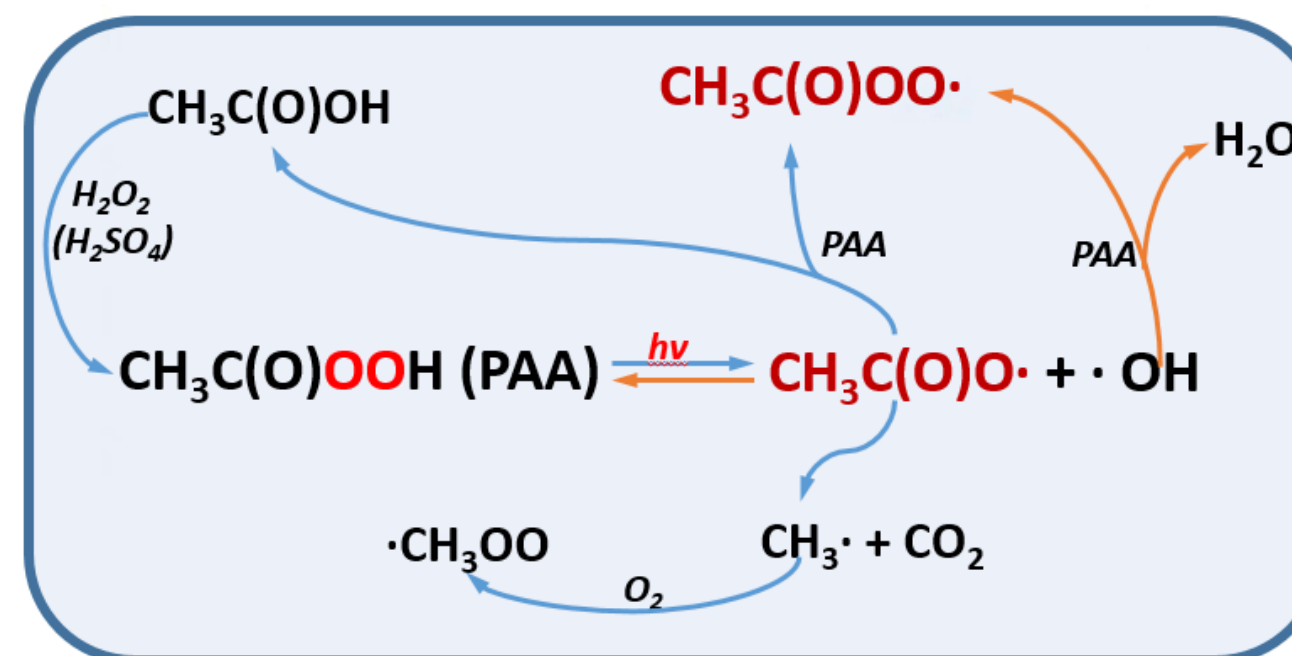


图8 不同条件下CBZ、IBP及NAP的降解

图9 NAP子结构化合物及近似结构化合物的降解 (a: NP, b: AS, c: 2-NPAA)



结论

- 基于固相萃取-液相色谱/质谱联用技术，建立了一种同时分析饮用水中14种典型PhACs的方法，检出限为0.01~1.80 ng/L；并应用于某市饮用水系统中PhACs的检测分析，分别在龙头水及饮用水系统中检出9、10种PhACs，浓度ng/L，低于其他国家浓度水平，其中吡唑酮类药物检出频率较高。
- 传统氯消毒技术能有效氧化降解吡唑酮类药物，降解效能受药物初始浓度、氯投量、溶液pH等因素的影响。HOCl、 Cl_2 及 Cl_2O 共同参与了ANT、PRP及AMP的氯氧化降解。吡唑酮类药物在氯氧化过程中通过卤代反应、羟基化反应、脱烷基反应及脱氢反应转化成其他副产物。
- 紫外/过氧乙酸能有效去除消炎镇痛类、降固醇类及抗癫痫类药物。不同PhACs在紫外/过氧乙酸过程中降解机理不同。除直接光解和羟基自由基作用外， $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ 也参与萘普生降解反应，其对含萘基化合物具有选择性去除能力。过氧乙酸具有较强的紫外光吸收能力，在紫外光照下，可引发自由基链式反应，高浓度时会影响紫外/过氧乙酸的处理效能。

致谢

本研究受到国家自然科学基金(No. 51578066)和北京市自然科学基金资助(No. 8152022)。

取得的主要研究成果：

- Cai, M.; Zhang, L.; Qi, F.; Feng, L. Influencing factors and degradation products of antipyrine chlorination in water with free chlorine. *Journal of Environmental Sciences*. 2013, 25 (1), 77-84.
- Cai, M.; Feng, L.; Jiang, J.; Qi, F.; Zhang, L. Reaction kinetics and transformation of antipyrine chlorination with free chlorine. *Water Res.* 2013, 47 (8), 2830-2842.
- Cai, M.; Wang, R.; Feng, L.; Zhang, L. Determination of selected pharmaceuticals in tap water and drinking water treatment plant by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer in Beijing, China. *Environmental science and pollution research international*. 2015, 22 (3), 1854-1867.
- Cai, M.; Zhang, L.; Feng, L. Influencing factors and degradation behavior of propyphenazone and aminopyrine by free chlorine oxidation. *Chem. Eng. J.* 2014, 244, 188-194.