

不同预氧化工艺对水源水中新兴污染物的降解效能

徐斌¹, 艾健¹, 钱灏², 唐玉霖¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082)

摘要: 以上海市某水源地原水为研究对象, 针对水源水中存在的抗生素和农药等特征污染物, 研究了不同预氧化过程对特征污染物的去除效果。研究发现: 相同剂量氧化剂(0.2 ~ 0.8 mg·L⁻¹)条件下抗生素的去除效果顺序为臭氧 > 高锰酸钾 > 自由氯; 随着氧化剂投加量增大, 抗生素的去除率也提高; 随着pH增大, 高锰酸钾去除抗生素的能力先上升后下降, 而自由氯和臭氧的去除能力则逐渐增加。相同剂量的氧化剂对有机氯农药的去除效果顺序为臭氧 > 高锰酸钾 > 自由氯; 随着pH增大, 高锰酸钾对有机农药的去除能力下降, 臭氧的去除能力增加, 而自由氯的去除能力基本不变。

关键词: 水处理; 水源水; 预氧化; 抗生素; 有机氯农药

中图分类号: X 524

文献标志码: A

Comparison of Degradation Efficiency of Multiple Emerging Pollutants in Source Water by Different Pre-oxidation Processes

XU Bin¹, AI Jian¹, QIAN Hao², TANG Yulin¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai National Engineering Research Center of Urban Water Resources Co. Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: Taking raw water from a water source in Shanghai as the research object, the effects of different pre-oxidation processes on the removal of characteristic pollutants were studied for the characteristic pollutants such as antibiotics and pesticides present in the source water. This study found that the ability of the removal of antibiotics under the same dose (0.2 ~ 0.8 mg·L⁻¹) of oxidant is ozone > potassium permanganate > free chlorine; the more dosage of each oxidant, the higher the removal rate of antibiotics. The ability of potassium permanganate to remove antibiotics first rises and then falls with pH increasing, while free chlorine and ozone gradually increases. The ability of removal of organic

chlorine pesticides under the same dose oxidant is ozone > potassium permanganate > free chlorine. With the increase of pH, the removal ability of potassium permanganate to organic chlorine pesticides decreases, and the ability to remove ozone increases. The removal ability of free chlorine unchanged.

Key words: water treatment; source water; pre-oxidation; antibiotics; organic chlorine pesticides

预氧化作为一种前处理方法可有效降低水中有机物及藻类等的浓度, 改善混凝效果。目前使用的预氧化技术主要有预氯化、预臭氧及预高锰酸钾等。预氯化是最早和最广泛使用的预氧化工艺, 自由氯作为一种常备药剂, 在应对污染应急处理技术时相较于其他预氧化工艺有更大的优势^[1-2], 然而, 自由氯与水中广泛存在的各种有机物反应将不可避免地产生“三致”毒性消毒副产物(DBPs); 高锰酸钾也是一种用于控制原水有机物、藻类等污染的常用预氧化剂, 同时其对部分农药、抗生素等也具有较好的降解效果^[3], 但用量控制不当容易引起色度问题; 臭氧在实际生产中可用于除臭和除色, 许多研究也证实其对多种抗生素具有高效的氧化降解作用, 例如对大环内酯类、喹诺酮类、磺胺类、四环素类等抗生素去除率可达76%以上^[4-6], 然而当水中存在溴离子时, 臭氧投加也存在溴酸盐超标风险。

人工合成有机物质通过废水排放、降雨、泄漏或事故等途径进入天然水体, 目前国内外原水中已检出2 000多种人工合成有机物质, 其中有100多种物质具有“致癌、致畸、致突变”作用^[7]。多数合成有机物质在水中的浓度通常处于μg·L⁻¹甚至ng·L⁻¹的水平, 常规水处理方法难以进行有效地去除。现有研究表明, 我国多处河流及饮用水源地均检出不同水平的抗生素和农药^[8-10]。抗生素在环境中可以以一定的

收稿日期: 2021-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(51778444, 51978483); 中央高校基本科研业务费专项资金(22120200270, 22120210074)

第一作者: 徐斌(1976—), 男, 教授, 工学博士, 主要研究方向为饮用水安全保障技术。E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

速率降解,但是抗生素的不断使用,导致其在环境中呈现出一种“假持久性”的状态^[11],对生态系统的稳定和人体健康造成潜在的威胁^[12]。比较国内外几大水源的抗生素浓度水平,该水源水中抗生素浓度水平较高,其最大检出浓度高于国外的易北河和国内的巢湖,而与黄浦江水相比,其中的四环素(TC)和磺胺甲恶唑(SMX)浓度水平也明显较高,因此针对该水源地中抗生素污染及其可能引发的生态风险问题,需要给予高度关注。有机氯农药曾被广泛运用于作物种植和涂料添加剂中^[13-14],虽然部分已经被《斯德哥尔摩公约》禁用,但研究发现水中仍然有有机氯农药的存在^[15-16]。经毒理学和流行病学研究表明,饮用水中痕量的农药残留($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平)可能会对人体健康产生不利影响,如细胞毒性、致突变性、遗传畸形、神经发育障碍和免疫系统受损,以及内分泌干扰作用^[17]。由于农药一般分子量较小且易溶于水^[18],传统饮用水处理工艺无法将其有效的去除。为确保水库受水水厂供水水质安全,对水源水采用厂前预处理可使后续处理工艺更好地发挥作用,提升供水水质的安全。

开展适用于目标水源水质的预处理工艺,对于保障饮用水安全和提高水厂对新兴污染物的去除效率有着重要的现实意义。本研究主要考察了不同预氧化方法(氯、高锰酸钾和臭氧)对多种抗生素和有机氯农药的去除效果,提出了对于不同特征污染物去除的最佳的投加量和投加条件,可为原水预处理生产运行提供可靠的数据支持。

1 材料与amp;方法

1.1 药品

试验所用的抗生素标准品购自Dr. Ehretorfer (Germany),标准抗生素溶液(LC级)溶解于甲醇中保存,每种抗生素的浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,使用前存储在避光和 -20°C 条件下,在每次使用前稀释至所需浓度。有机氯农药所用的标准样品为混标。

试验使用的无机试剂硫酸、盐酸、氢氧化钠、无水硫酸钠、硫代硫酸钠、高锰酸钾、氯化钠等试剂均为优级或分析纯试剂,购自美国Sigma-Aldrich公司。试验使用的有机溶剂甲基叔丁基醚(MTBE)、正己烷、甲醇、乙腈等为色谱纯试剂,购自美国Fisher公司。试验中所需要使用的次氯酸钠溶液(5%有效氯)购自于Sigma-Aldrich公司,使用次氯酸钠前其有效氯含量均采用DPD法标定。所有反

应用溶液选用Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA)制备水配置。试验所用 O_3 由ZX-20小型臭氧发生器制备。

1.2 试验方法和分析方法

1.2.1 预氧化去除污染物实验

试验选取氯、高锰酸钾和臭氧三种常见氧化剂作为预氧化剂,对比不同预氧化剂的浓度和不同pH条件下抗生素和有机氯农药的去除效果。水库采水点为水库泵前水,用于分析的水样经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤之后,用棕色琥珀瓶避光储存在 4°C 冰箱待测。调节水样pH值至 $7.0\sim 9.0$ 之间,加入预氧化剂(预氧化剂的加入量控制在 $0.2\sim 0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),搅拌反应 5 min ,并控制pH为 $7.0\sim 9.0$ 。反应结束后用适量硫代硫酸钠淬灭后采用LC-MS/MS进行抗生素的检测,有机氯农药则通过固相萃取富集后使用GC-ECD进行检测。

1.2.2 污染物检测与分析方法

水样富集方法。本文中SPE萃取柱为商品化的聚丙烯固相萃取柱(SUPELCO ENVI-18, $17\% \text{ C}$, $6\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)。依次取 10 mL 甲醇和 10 mL 去离子水清洗柱子,使溶剂在小柱中停留约 5 min 。待其完全浸润填料,以大约 $2\sim 3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速流出。水样通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔膜收集后,用稀盐酸将水样的pH调节至 7 ,然后在不超过 20 mmHg (通常 15 mmHg)的真空压力下将 1 L 水通过柱子,将流速控制在 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,用 10 mL 去离子水冲洗固相萃取柱以清洁吸附在柱上的杂质,同时将分析物保留在填料中,将柱真空干燥 5 min 以从柱中除去残留的水分。使用 5 mL 甲醇,使洗脱液在柱中静置 1 min ,然后以一定流速洗脱分析物并收集在离心管中。富集后采用LC-MS/MS检测抗生素。色谱柱为Thermo MGIII C18 column ($150\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}$, $3\ \mu\text{m}$),流动相为A纯水($0.1\% \text{ 甲酸}$),C乙腈。采用外标法对样品浓度进行定量分析。

有机氯农药的富集步骤与抗生素相同,不同点为将水样过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的过滤膜后pH调为 4 后萃取,干燥完后采用 5 mL 正己烷洗脱。有机氯农药的检测采用EPA8081方法,固相萃取富集后用GC-ECD检测有机氯农药。GC-20102配电子捕获器(ECD)和HP-5毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, $0.25\ \mu\text{m}$ 膜厚度, J&W, USA),射入口温度为 225°C ,检测器温度为 290°C ,载气氮压力为 110 kPa ,流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度程序设置为 100°C 持续 2 min ,然后以 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 160°C ,然后以 $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到

270℃,持续 10 min。

2 结果与讨论

2.1 水源水中污染物检出情况

2.1.1 水源水中抗生素随时间变化情况

本研究在上海市某水源水中共检出 4 种四环类抗生素(四环素 TC、金霉素 CTC、土霉素 OTC、强力霉素 DOX)和 4 种磺胺类抗生素(甲氧苄氨嘧啶 TMP、磺胺二甲嘧啶 SM2、磺胺甲恶唑 SMX、磺胺甲氧哒嗪 SMP),通过对其进行连续检测分析,获得了这些抗生素在一年内的浓度变化规律,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,8 种抗生素在水源水中均有检出。整体来看四环类抗生素的检出频率大于磺胺类抗生素,每种抗生素的检出频率大小顺序为:TC > DOX > OTC > CTC > SMX > TMP > SM2 > SMP。从抗生素总浓度来看,冬春两季较低,夏秋两季较高,平均总浓度为 169 ng·L⁻¹。此外,四环类抗生素总体浓度要大于磺胺类抗生素,这可能是由于四环类抗生素被大量运用于工业生产或是禽类养殖。秋季抗生素总浓度达到了最高值,并且检出种类最多,10 月份总浓度最高达到了 530 ng·L⁻¹。这可能是因为秋季气温较低,疾病多发,抗生素用量大,且抗生素的光解和微生物代谢弱,排入水体中的抗生素无法被有效降解。而 8 种抗生素中检出浓度最高的为 TMP,其在 10 月份检出浓度达到了 186 ng·L⁻¹。

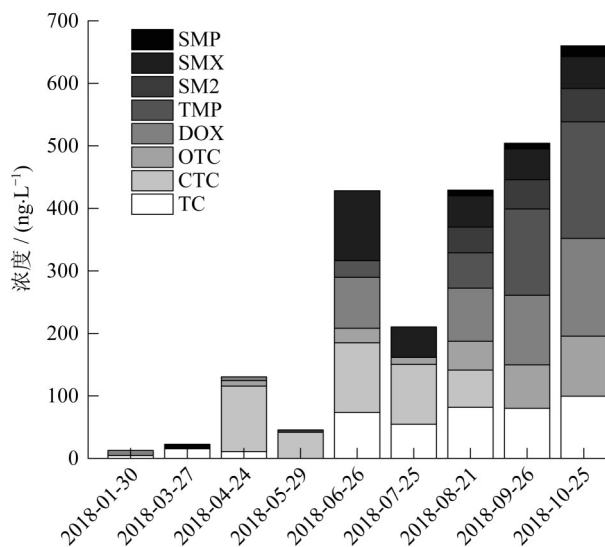


图 1 抗生素浓度随时间的变化

Fig.1 Antibiotic change with time

本研究比较了国内外几个水源的抗生素浓度水平,结果如表 1 所示。通过对比可知,选取目标水源水中的抗生素浓度水平较高。最大检出浓度高于国外的易北河和国内的巢湖,相比布里斯本河较低,而与黄浦江水相比,其中的 TC 和 SMX 浓度水平也明显较高。

表 1 不同水源的抗生素浓度

Tab.1 Antibiotic concentrations in different water sources

地点	OTC/ (ng·L ⁻¹)	TC/ (ng·L ⁻¹)	SMX/ (ng·L ⁻¹)	文献
易北河	30	/	/	[19]
布里斯本河	80	600	2000	[20]
巢湖	7.5	4.0	9.9	[22]
黄浦江	113.9	未检出	21.6	[23]
采样水库	95.88	99.62	111.72	本文

2.1.2 水源水中有机氯农药检出情况

本研究同时发现该水源水中存在明显的有机氯农药检出情况,因此针对水源水中可能存在的有机氯农药进行每月采样分析,结果如图 2 所示。从图 2 可看出该水源水中共检出 11 种有机氯农药,总体的浓度水平要低于抗生素,主要检出季节为冬春两季,总浓度最高发生在 5 月份,达到了 91 ng·L⁻¹,这可能与春季农药开始大量使用有关。检出频率最高的为环氧七氯,检出浓度最大的为 α -BHC,达到了 36.6 ng·L⁻¹。而进入秋季后水中则几乎没有有机氯农药检出。通过比较国内外几个水源的有机氯农药浓度水平(结果如表 2 所示),可知采样水库的水源水中有机氯农药的浓度水平低于国外的 Northern River 和 Gomti River,但是高于国内的太湖,而与国外的 Nestos River 和国内上海的黄浦江浓度水平相近。

2.2 不同预氧化剂投加量对主要污染物去除效能的影响

2.2.1 不同预氧化剂对抗生素的去除效果

实验过程中不调节水源水 pH,向水源水中投加不同剂量的预氧化剂,反应 5 min 后用适量硫代硫酸钠淬灭,随后检测水源水中 8 种抗生素的浓度,结果如图 3 所示。

氯对抗生素的去除效果。从图 3a 可知氯对抗生素的去除有一定效果。当投加量从 0.2 mg·L⁻¹ 提高到 0.8 mg·L⁻¹ 的时候,四环类抗生素的去除效果明显提高,而磺胺类抗生素的去除效果提升不明显。去除效果 TMP > SMX > SM2 > DOX > OTC > CTC > TC > SMP。从总去除率方面看,三个梯度的去除率分别为 54%、58%、63%,提升了

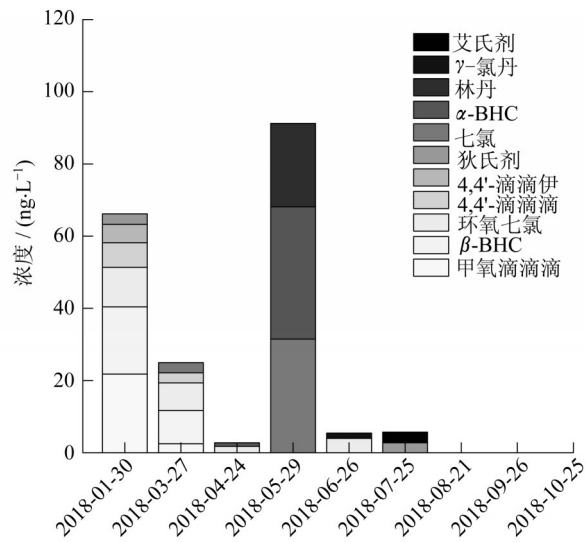


图 2 有机氯农药随时间的变化

Fig.2 Organic chlorine pesticides change with time

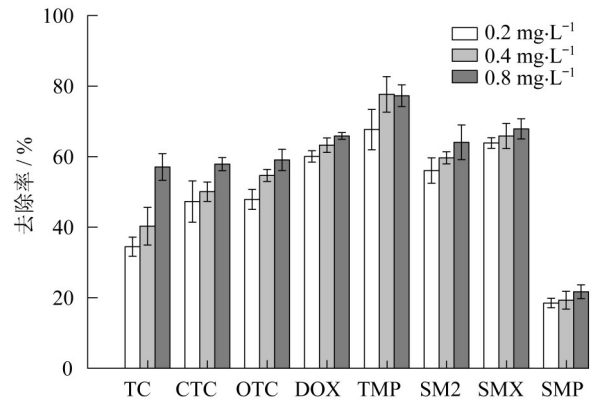
表 2 不同水源的有机氯农药浓度

Tab.2 Organic chlorine pesticide concentrations in different water sources

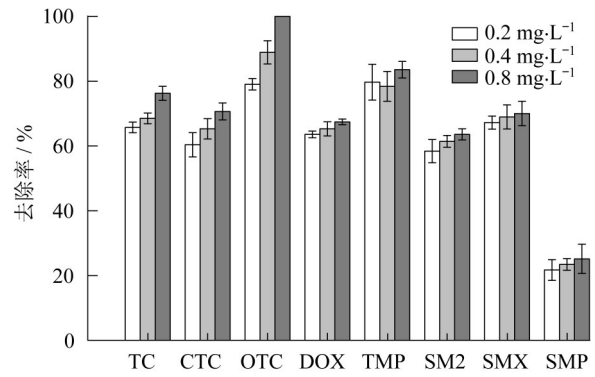
地点	浓度范围/(ng·L ⁻¹)	文献
Northern River	1 ~ 176	[23]
Gomti River	0.02 ~ 4846	[24]
Nestos River	未检出~ 68	[25]
太湖	0.23 ~ 18.7	[26]
黄浦江	0.29 ~ 44.7	[27]
采样水库	未检出~ 91	本文

接近 10%。所以对于抗生素的去除,加入 0.8 mg·L⁻¹氯比较合适。Acero 等人研究了氯对抗生素的效果,也证实了用加氯去除抗生素是可行的^[28]。

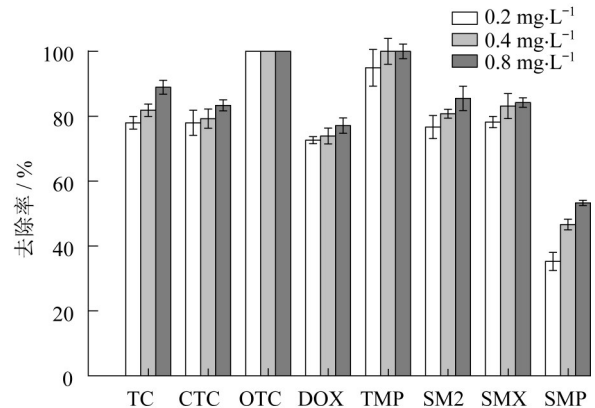
高锰酸钾对抗生素的去除效果。从图 3b 可以看出高锰酸钾对抗生素的去除效果比自由氯好。在相同浓度的情况下,高锰酸钾对于四环素类抗生素的去除效果好于自由氯,不同种类均比自由氯高,而对于磺胺类抗生素的去除效果略优于相同浓度的自由氯去除效果。但在高锰酸钾预氧化过程中,磺胺类的去除效果不如四环素类,其去除效果 OTC > TMP > SMX > TC > DOX > CTC > SM2 > SMP,这与文献研究结果一致。已有研究表明高锰酸钾可以有效去除水中的四环素类和磺胺类抗生素,对四环素类的去除率可以达到 60% 以上,而对磺胺类的效果略差^[29-30]。相同浓度情况下,高锰酸钾对抗生素的总去除率比自由氯高 10% 左右。而当高锰酸钾继续投加到 0.8 mg·L⁻¹的时候虽然去除率有所上升,但是水样的色度发生了明显的改变,所以去除抗生素时投加 0.4 mg·L⁻¹的高锰酸钾比较合适。



a 氯



b 高锰酸钾



c 臭氧

图 3 不同浓度的预氧化剂对于抗生素的去除率

Fig.3 Removal rate of antibiotics by different concentrations of preoxidant

臭氧对抗生素的去除效果。从图 3c 可以看出在相同浓度投加量的情况下臭氧对于抗生素的效果要远好于氯和高锰酸钾,投加量为 0.2 mg·L⁻¹的时候,大部分的抗生素都能达到 70% 以上的去除。不同抗生素去除效果 OTC > TMP > TC > CTC > SMX > SM2 > DOX > SMP,对于 OTC 和 TMP 基本能做到完全去除。对于臭氧,加入 0.2 mg·L⁻¹便能达到约 80% 左右的去除率,所以投加臭氧 0.2 mg·L⁻¹最为经济。

2.2.2 不同预氧化剂对有机氯农药的去除效果

有机氯农药由于结构稳定,在水中很难被去除,尤其是DDT类的有机氯农药难以被氧化^[31]。目标水源水中的有机氯农药虽然未超过限值,但是由于其持久性和积累性,还是应选取适当的工艺加以去除。本研究选取水源中检出浓度最高四种有机氯农药(α -BHC、 β -BHC、林丹和七氯)进行了去除研究。

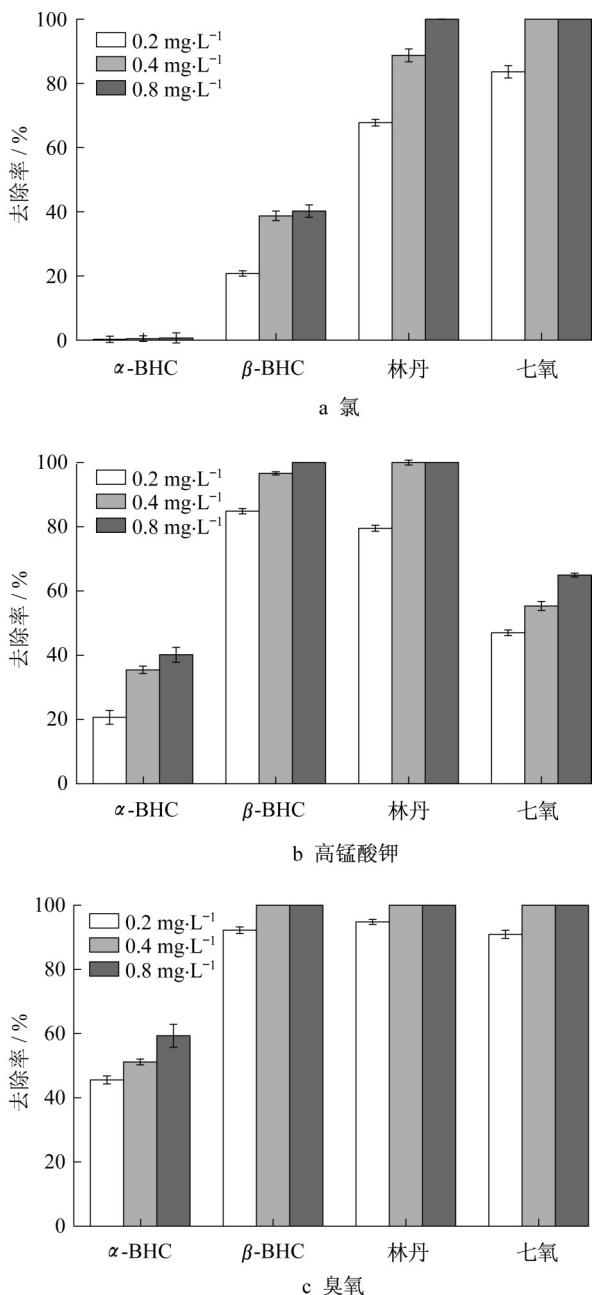


图4 不同浓度的预氧化剂对于有机氯农药的去除率

Fig.4 Removal rate of organic chlorine pesticides by different concentrations of preoxidant

实验过程中不调节水源水pH,向水源水中投加不同剂量的预氧化剂,反应5 min后用适量硫代硫酸

钠淬灭,随后检测水源水中4种有机氯农药的浓度,结果如图4所示。

氯对有机氯农药的去除效果。由图4a可见氯对 α -BHC基本没有去除效果,对 β -BHC有一定的效果,对林丹和七氯有很明显的效果。随着氯投加量从0.2 mg·L⁻¹增加到0.8 mg·L⁻¹, β -BHC的去除效率从21%增加到42%、林丹的去除效率从64%增加到86%,七氯的去除效率从83%增加到100%,三种农药去除率提高了近20%。而继续提高投加量的提升并不明显,可能是因为氯氧化不仅破坏了水中的大分子物质,这些物质具有一定的吸附能力,在沉降时可以吸附去除水中的有机物^[32,33]。所以投加0.4 mg·L⁻¹的氯去除有机氯农药比较合适。

高锰酸钾对有机氯农药的去除效果。如图4b所示,高锰酸钾对于 α -BHC有一定的去除效果,相同浓度下对 β -BHC和林丹的去除率要优于自由氯,但是对七氯的去除效果却没有自由氯好。对于 α -BHC和七氯来说,可能是高锰酸钾反应过后产生的水合二氧化锰产生的吸附作用,而非直接氧化作用。研究表明,高锰酸钾反应产物水合二氧化锰具有大的比表面积和活性,可以吸附水中的微量有机污染物,提高污染去除效率。当投加量由0.2上升到0.4 mg·L⁻¹时,去除率有着较明显的提高。而继续投加去除率提升并不明显,所以投加0.4 mg·L⁻¹的高锰酸钾去除有机氯农药是比较可取的。

臭氧对有机氯农药的去除效果。如图4c所示。相同氧化剂浓度下臭氧比氯和高锰酸钾的去除效果更好,对于氯和高锰酸钾难以去除的 α -BHC也有很好的效果。当投加量当由0.2上升到0.4 mg·L⁻¹时,去除率升高了约10%,对于其他三种农药已经可以完全的去除。臭氧去除水中有机氯农药的作用主要是利用臭氧的强氧化性,将水中的有机氯农药氧化分解成小分子物质,甚至矿化。所以投加0.4 mg·L⁻¹的臭氧去除有机氯农药比较合适。

2.3 pH对主要污染物的去除效果的影响

自由氯在不同pH下的形态不同,会影响其氧化能力。所以本研究考察了不同pH条件下氯对典型污染物的去除效果。pH对高锰酸钾和臭氧的氧化性有着较大影响,在酸性条件下,高锰酸钾具有很强的氧化能力;碱性条件下,臭氧的氧化能力会受到很大影响。所以考察pH对于预氧化去除典型污染物的影响十分重要。

2.3.1 pH对抗生素去除效果的影响

实验用少量的稀硫酸或稀氢氧化钠调节水样初

始pH = 7.0、8.0、9.0,然后投加 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的预氧化剂反应5min后用适量硫代硫酸钠淬灭,立即萃取水样中的抗生素,结果如图5所示。

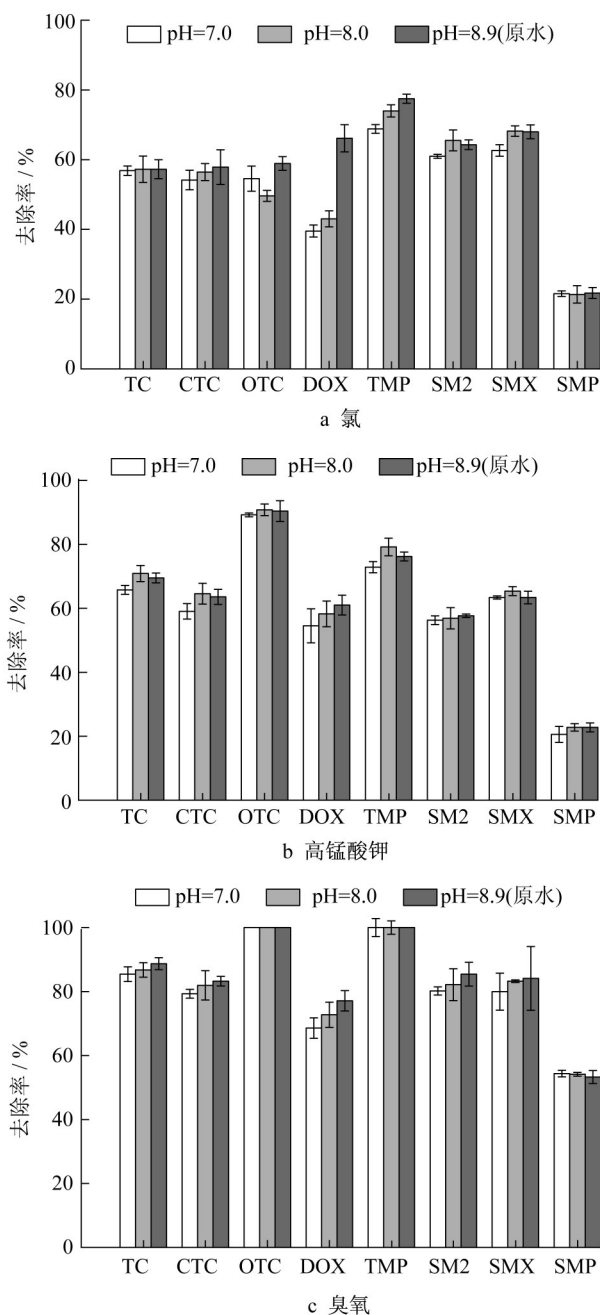


图5 不同pH的预氧化剂对于抗生素的去除率

Fig.5 Removal rate of antibiotics by different pH of preoxidant

不同pH条件下氯对抗生素的去除效果。从图5a可以看出pH越高,预氯化对于四环素类抗生素的去除率越高。其中,DOX的去除效果受pH影响最大,当pH从8.0上升到8.9时,去除率提高了23%。而磺胺类抗生素在碱性条件下的去除率更高一些。对于大多数微污染物来说,HOCl是氯化过程中起主

要反应的物质^[34]。

在酸性条件下,氯的形态主要为HOCl分子,随着pH升高,ClO⁻所占的氯的比重越多,碱性条件下大多数的氯以ClO⁻存在。实验结果表明pH越高,越有利于四环素类抗生素的去除,虽然ClO⁻的氧化性比HOCl弱。造成这种现象的原因可能是四环素上的酚基更容易与ClO⁻结合使得分子反生断裂,而且碱性条件下四环素更容易水解^[35]。有研究表明,磺胺类抗生素在酸性条件下带正电,而碱性条件下带负电,阴离子抗生素通常比阳离子抗生素更易于与游离氯反应,尤其是在pH > 7.5的时候。所以当pH = 8.0的时候大多数磺胺类抗生素达到了最大的去除率,但是当pH = 8.9的时候大多数的氯为ClO⁻氧化性较弱,去除率有所下降。

不同pH条件下高锰酸钾对抗生素的去除效果。从图5b可以看出当pH = 8.0时,高锰酸钾对抗生素的去除效果最好,总去除率上升了约10%。而pH = 8.9的情况下去除率反而有所下降。理论条件下,高锰酸钾在酸性条件下的氧化能力最强,但实验结果表明在碱性条件下高锰酸钾也能取得较好的去除效果。有研究表明,碱性条件下,高锰酸钾在氧化有机物的时候会存在酯键的水解反应,而碱性条件能够更好的促进水解反应的进行,所以高锰酸钾在碱性放的条件下也能发挥其氧化性。当溶液pH = 5.0 ~ 7.21时,部分抗生素主要以分子态形式存在,当溶液pH超过7.21后,主要以阴离子的形式存在,而阴离子的更容易被氧化剂氧化。

不同pH条件下臭氧对抗生素的去除效果。从图5c可以看出pH越大,对于抗生素的去除效果越好,总去除率上升了12%,对于不同的抗生素来说,去除率也随着pH的增大而增大。相对氯和高锰酸钾来说,臭氧的去除效果受pH的影响最明显。

臭氧的分解条件和pH有着极大的关系,在酸性条件下,主要是以氧自由基的氧化作用去除,而在碱性条件下,受溶液中OH⁻的诱导,臭氧自身分解产生·OH的速率大大加快,·OH的浓度明显提高,此时是以·OH自由基为主导的反应,·OH自由基为一种无选择性、氧化性极强的自由基,有效地提高了抗生素的去除率。

2.3.2 pH对有机氯农药去除效果的影响

实验用少量的稀硫酸或稀氢氧化钠调节水样初始pH = 7.0、8.0、9.0,然后投加预氧化剂($0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯、 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾和 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的臭氧),反应5min后用适量硫代硫酸钠淬灭,随后检测

水样中4种有机氯农药的浓度,结果如图6所示。

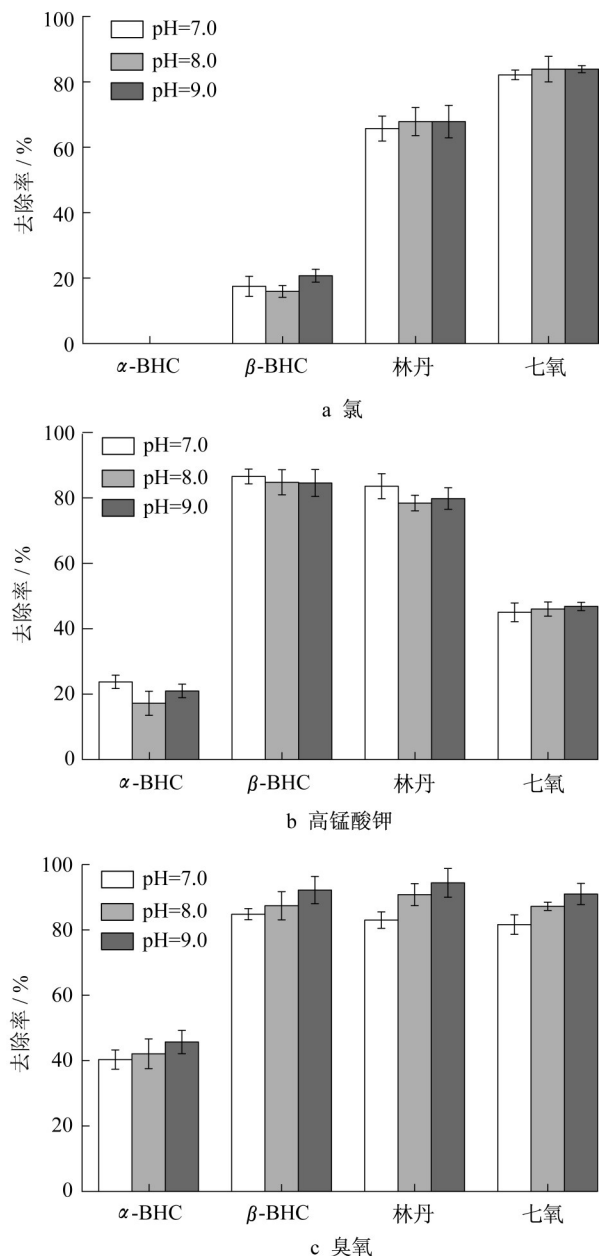


图6 不同pH的预氧化剂对于有机氯农药的去除率
Fig.6 Removal rate of organic chlorine pesticides by different pH of preoxidant

不同pH条件下氯对有机氯农药的去除效果。由图6a可知,pH对预氯化去除有机氯农药基本没有影响效果。这主要由于有机氯农药的化学结构比较稳定,且电负性较大,而碱性条件下自由氯的主要存在形式为 ClO^- ,其氧化性相较 HOCl 较弱,而有机氯农药分子的空间位阻又较大,使得氯难以进一步去除剩余有机氯。

不同pH条件下高锰酸钾对有机氯农药的去除效果。图6b为调节不同pH后投加 $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高

锰酸钾反应5min对于有机氯的去除率。可以看出pH越高,越不利于有机氯的去除。造成这种现象的原因一部分是因为有机氯的结构稳定,碱性的高锰酸钾的氧化性不弱酸性和中性的高锰酸钾;另一个原因是中性条件下高锰酸钾的产物更多为二氧化锰,这些二氧化锰吸附了一部分的有机氯使得在中性条件下的去除率更高。

不同pH条件下臭氧对有机氯农药的去除效果。图6c为调节不同pH后,加入 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的臭氧反应5min对有机氯农药的去除效果。可以看出有机氯农药和抗生素显示出了相似的结果。在 $\text{pH}=9.0$ 的情况下,总去除率上升了15%。因为在碱性条件下产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基使得有机氯开环得到了去除。

3 结论

(1)对于抗生素,相同浓度水平下的去除效果臭氧 > 高锰酸钾 > 氯。氯投加量从0.2提高到 $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的时候,四环类抗生素的去除效果有了明显的提高,而磺胺类抗生素的去除效果提升不明显。去除效果 $\text{TMP} > \text{SMX} > \text{SM2} > \text{DOX} > \text{OTC} > \text{CTC} > \text{TC} > \text{SMP}$ 。

(2)对于有机氯农药,相同浓度水平下的去除效果臭氧 > 高锰酸钾 > 氯。氯对 $\alpha\text{-BHC}$ 基本没有效果。当投加量由0.2上升到 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,三种农药去除率提高了近20%。而继续提高投加量的提升并不明显,所以投加 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯去除有机氯农药比较合适,pH对有机氯的去除基本没有影响效果。

(3)臭氧对于 $\alpha\text{-BHC}$ 有比氯和高锰酸钾更好的效果,相同浓度下对其他的农药也都能取得比氯和高锰酸钾更好的效果。当投加量当由 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率有着较明显的提高,对于三种农药已经可以完全地去除。

作者贡献说明:

徐斌:方案制定,论文修改;
艾健:开展实验,撰写论文;
钱灏:开展试验,分析数据;
唐玉霖:论文修改。

参考文献:

[1] 陆纳新,袁君,高乃云,等.不同预氧化剂和臭氧-生物活性炭

- 工艺对水中有机物和氨氮的去除效果[J]. 净水技术, 2014, 33(S2): 98.
- LU Naxin, YUAN Jun, GAO Naiyun, *et al.*, Removal effect of different pre-oxidants and ozone-bac process for organic compounds and ammonia in water [J]. *Water Purification Technology*, 2014, 33(S2): 98.
- [2] 李秋霞, 孙洪伟, 赖能城, 等. 预氯化去除饮用水水源中高浓度氨氮等污染因子的应急处理研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(3): 99.
- LI Qiu Xia, SUN Hongwei, LAI Nengcheng, *et al.* Counter-emergency removing pollutants at high concentration of water source of drinking water by pre-chlorination technology [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(3): 99.
- [3] 万晓辉. 高锰酸钾氧化氟喹诺酮类抗生素的动力学和反应历程研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- WAN Xiao-hui. Study on the kinetics and reaction process of oxidation of fluoroquinolone antibiotics by potassium permanganate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology. 2012
- [4] LANGE F, CORNELISSEN S, KUBAC D, *et al.* Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 17.
- [5] De WITTE B, DEWULF J, DEMEESTERE K, *et al.*, Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 161(2): 701.
- [6] DANTAS R F, CONTRERAS S, SANS C, *et al.* Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 790.
- [7] JARVIE M E, HAND D W, BHUVENDRALINGAM S, *et al.* Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter [J]. *Water Research*, 2005, 39(11): 2407.
- [8] 张涛, 郭晓, 刘俊杰, 等. 江西梅江流域土壤中四环素类抗生素的含量及空间分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1493.
- ZHANG Tao, GUO Xiao, LIU Junjie, *et al.* Concentration and spatial distribution of tetracycline antibiotics in soil of Meijiang river catchment, Jiangxi Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(4): 1493.
- [9] 张明, 花日茂, 李学德, 等. 巢湖表层水体中有机氯农药的分布及其组成 [J]. *应用生态学报*, 2010, 21(1): 209.
- ZHANG Ming, HUA Rimao, LI Xuede, *et al.* Distribution and composition of organochlorine pesticides in the surface water of Chaohu Lake [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*. 2010, 21(1): 209.
- [10] 雷昌文, 曹莹, 周腾耀, 等. 太湖水体中5种有机磷农药混合物生态风险评价 [J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(6): 937.
- LEI Changwen, CAO Ying, ZHOU Tengyao, *et al.* Ecological risk assessment of five organophosphorus pesticides mixture in taihu lake [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(6): 937.
- [11] 孙秋根, 王智源, 董建玮, 等. 太湖流域河网4种典型抗生素的时空分布和风险评价 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4400.
- SUN Qiugen, WANG Zhiyuan, DONG Jianwei, *et al.* Spatial-temporal distribution and risk evaluation Spatial-temporal distribution and risk evaluation networks of Taihu Lake Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(11): 4400.
- [12] NA T W, KANG T W, LEE K H, *et al.* Distribution and ecological risk of pharmaceuticals in surface water of the Yeongsan river, Republic of Korea [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Academic Press, 2019, 181: 180.
- [13] LIN Tian, HU Zhaohui, ZHANG Gan, *et al.* Levels and mass burden of DDTs in sediments from fishing harbors: the importance of DDT-containing antifouling paint to the coastal environment of China. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8033.
- [14] WANG Jun, GUO Lingli, LI Jun, *et al.*, Passive air sampling of DDT, chlordane and HCB in the Pearl River Delta, South China : implications to regional sources. [J]. *Journal of Environmental Monitoring* : 2007, 9(6): 582.
- [15] YU Huanyun, BAO Lianjun, LIANG Yan, *et al.* Field validation of anaerobic degradation pathways for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and 13 metabolites in marine sediment cores from China. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12): 5245.
- [16] LI F B, LI X M, ZHO S GU, *et al.*, Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 158(5): 1733.
- [17] LARSON S J, CAPEL P D, MAJEWSKI M. Pesticides in surface waters: distribution, trends, and governing factors [M]. [S.1]: CRC Press, 1997.
- [18] STACKELBERG Paul E, FURLONG Edward T, MEYER Michael T, *et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 329(1): 99.
- [19] FATIMA T, FABIEN M, BARBARA L B, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. *The Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 84.
- [20] WATKINSON A J, MURBY E J, KOLPIN DW, *et al.* The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 407(8): 2711.
- [21] TANG Jun, SHI Taozhong, WU Xiangwei, *et al.* The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, 122(mar): 154.
- [22] JIANG Lei, HU Xialin, YIN Daqiang, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu

- River, Shanghai, China.[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 822.
- [23] ALEXEEVA L B, STRACHAN W M J, SHLYCHKOVA V V, *et al.* Organochlorine pesticide and trace metal monitoring of russian rivers flowing to the arctic ocean: 1990—1996 [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 43(1/6): 71.
- [24] SINGH K. P., MALIK A., MOHAN D. *et al.*, Distribution of persistent organochlorine pesticide residues in Gomti River, India [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 74(1): 146.
- [25] GOLFINOPOULOS S K, NIKOLAOU A D, KOSTOPOULOU M N, *et al.* Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(4): 507.
- [26] 于英鹏, 刘敏. 太湖流域水源地有机氯农药分布特征与生态风险评价[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(8): 829.
YU Yingpeng, LIU Min. Distribution characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in water sources of Taihu Lake Basin [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(8): 829.
- [27] 刘翠翠, 何洁妮, 仇雁翎, 等. 黄浦江水相中有机氯农药的污染特征分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(4): 849.
LIU Cuicui, HE Jieni, QIU Yanling, *et al.* Pollution status analysis of organochlorine pesticides in Huangpu River water [J]. *Environmental Chemistry*. 2017, 36(4): 849.
- [28] ACERO J L, RODRIGUEZ E, MERILUOTO J. Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins [J]. *Water Research*, 2005, 39(8): 1628.
- [29] 林巍. 常用预氧化剂降解两种典型PPCPs的效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- LIN Wei. The removal efficiency and degradation mechanism of two typical PPCPs by commonly used preoxidant [D]. Harbin : Harbin Institute of Technology, 2013.
- [30] LI Yuhu, LI Ping, MA Wandong, *et al.* Spatial and temporal distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater from the Haikou Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 92(1/2): 244.
- [31] 吴永强. 饮用水水源突发有机氯农药污染的应急处理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
WU Yongqiang. Study on emergency treatment of potable water suddenly polluted by organochlorine pesticides [D]. Harbin : Harbin Institute of Technology, 2011.
- [32] 杨威. 水合二氧化锰去除水源水中有机污染物的初步实验研究[J]. *化学与黏合*, 2008(4): 17.
YANG Wei. Primary tests on organic pollutants removal by hydrous manganese dioxide from source water [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2008(4): 17.
- [33] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为[J]. *环境科学学报*, 2005(3): 351.
LIU Ruiping, YANG Yanling, LI Guibai, *et al.* Adsorptive behavior of humic acid on hydrous manganese dioxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005(3): 351.
- [34] LI Bing, ZHANG Tong. pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2012, 46(11): 3703.
- [35] WANG P, HE Y, HUANG C. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine [J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1838.