

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.184



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 次氯酸钠对磺胺二甲氧嗪的降解与风险评价

丁朋飞, 陆金鑫, 汤慧俐, 郑璐, 杜尔登, 彭明国

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 自来水原水中新兴污染物的存在对饮用水水质安全提出新的挑战。采用氯消毒对典型磺胺类抗生素磺胺二甲氧嗪(Sulfadimethoxine, SDM)进行降解研究, 考察余氯初始浓度、pH值、氨氮( $\text{NH}_4\text{-N}$ )等因素对降解的影响, 探究SDM氯氧化降解机理, 评估其生态风险。结果表明: 在SDM初始浓度为 $15\ \mu\text{mol/L}$ 、余氯初始浓度为 $60\ \mu\text{mol/L}$ 的条件下, 120 s内SDM去除率达到95.9%, 降解过程符合准二级反应动力学。反应速率常数随着余氯初始浓度增大而增大, 随着 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度增大而减小, 背景阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 对反应影响甚微,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 对反应有抑制作用, 中性条件下有利于SDM氯氧化反应。基于高分辨质谱HRMS Orbitrap解析出9种降解中间产物, 降解过程中发生氯代反应、脱甲基反应和羟基加成反应等。在消毒过程中, SDM的完全去除并不意味着生态风险的有效削减, 对饮用水水质安全构成潜在风险。

**关键词:** 磺胺二甲氧嗪(SDM); 氯消毒; 反应动力学; 降解机理; 风险评价

中图分类号: TU991.25; X522 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2023)06-0206-09

## Degradation and risk assessment of sulfadimethoxine during sodium hypochlorite disinfection process

DING Pengfei, LU Jinxin, TANG Huili, ZHENG Lu, DU Erdeng, PENG Mingguo

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, P. R. China)

**Abstract:** The presence of emerging contaminants in the raw water puts forward new challenges to drinking water treatment process. The chlorination of typical sulfonamides antibiotic sulfadimethoxine (SDM) in the sodium hypochlorite disinfection process was studied. The chlorination effects, including the initial concentration of residual chlorine, the pH value of the solution, ammonia concentration, and the inorganic anions, were also investigated. The mechanism of SDM chlorination was explored and the ecological risk was further assessed. The results showed that, under the conditions of the initial SDM concentration  $15\ \mu\text{mol/L}$ , the initial concentration of residual chlorine  $60\ \mu\text{mol/L}$ , the SDM removal reached high up to 95.9% in 120 s. The degradation process conformed to the pseudo-second reaction kinetics. The constants of degradation rate

收稿日期: 2021-06-20

基金项目: 常州市科技支撑计划(CE20185027); 江苏省国际科技合作项目(BZ2018019); 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX21\_1190)

作者简介: 丁朋飞(1995-), 男, 主要从事水处理技术研究, E-mail: ding19850239681@163.com。

郑璐(通信作者), 女, 博士, 高级工程师, E-mail: zhenglu@cczu.edu.cn。

Received: 2021-06-20

**Foundation items:** Changzhou Technology Support Program (CE20185027); Jiangsu International Science and Technology Cooperation Project (BZ2018019); Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (SJCX21\_1190)

**Author brief:** DING Pengfei (1995-), main research interest: water treatment technology, E-mail: ding19850239681@163.com.

ZHENG Lu (corresponding author), PhD, senior engineer, E-mail: zhenglu@cczu.edu.cn.

decreased with the increasing ammonia concentration, and increased with the initial concentration of residual chlorine. Background anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  had marginal effects on the reaction while  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  had inhibition effects on the reaction. SDM chlorination can be improved under neutral conditions. Nine degradation intermediates are identified by using high-resolution mass spectrometry HRMS Orbitrap. The degradation process covers chlorination, demethylation and hydroxyl addition reactions. The complete removal of SDM does not imply an effective reduction of ecological risk during disinfection process which poses a potential risk to the safety of drinking water quality.

**Keywords:** sulfadimethoxine (SDM); chlorine disinfection; reaction kinetics; degradation mechanism; risk assessment

磺胺二甲氧嗪(Sulfadimethoxine, SDM)是一种典型磺胺类人工合成抗生素,抗菌范围广,性质稳定,广泛用于水产养殖和畜牧业<sup>[1]</sup>。使用SDM可能导致致病菌对药物和消毒产品产生抗药性,SDM的大规模使用导致其通过污水排放等多种途径进入环境水体,中国多个城市的污水、河水等环境介质中都已检出了SDM,浓度高达166 ng/L<sup>[2]</sup>。SDM进入水环境后会诱导病原菌产生抗药性,或通过食物链进入生物体,进而危害水生生态系统安全<sup>[3-5]</sup>。

氯消毒是传统水处理工艺中的最后一道防线,然而,在消毒的同时,余氯也与水中的有机物发生反应,生成消毒副产物,影响水质安全<sup>[6]</sup>。目前广为人知的消毒副产物有卤乙酸类、三卤甲烷、溴酸盐、亚硝胺类等,前体来源为水中的腐殖质、蛋白质等。近年来,随着抗生素、药物和个人护理用品等新兴污染物在环境水体中的不断检出,新兴污染物是否可能是消毒副产物的前体,成为一个急需解答的问题。研究发现,在消毒工艺中,多种新兴污染物生成了消毒副产物,并且毒性明显增强。比如抗菌剂三氯生在氯化过程中产生多氯代产物,使抗雌激素活性提高30倍<sup>[7]</sup>,除草剂赛克嗪的氯化过程中鉴定出17种中间产物,部分产物对动物和人类具有潜在的致突变性和发育毒性,对水环境产生更大的危害<sup>[8]</sup>。自来水原水中磺胺类抗生素的存在对饮用水处理工艺提出新的挑战,传统水处理工艺单元(混凝、沉淀、砂滤)无法有效去除水中的磺胺类抗生素<sup>[9]</sup>。磺胺类抗生素结构中含氨基,可能发生次氯酸与氯胺消毒相似的反应,因此,在氯消毒过程中磺胺类抗生素的行为特征和潜在风险亟待深入研究 and 评价。

笔者以典型磺胺类抗生素SDM为目标污染物,考察余氯初始浓度、溶液pH值和 $\text{NH}_4^+$ -N浓度、无机阴离子等对降解SDM的影响,利用高分辨率质谱HRMS Orbitrap(Q-E Plus)对SDM降解中间产物进行鉴定,探讨SDM降解机制,提出降解路

径,评估降解过程中的毒性变化。进一步明晰磺胺类抗生素在消毒工艺中的转化和风险,有助于提出针对性策略和替代消毒工艺,在满足消毒效能的基础上,降低此类消毒副产物所带来的健康风险。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

SDM(纯度98%)、NaClO(含14%活性氯)购自阿拉丁公司(上海),甲醇(HPLC级)购自Sigma公司(美国)。二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )购自永华化学(江苏),分析纯试剂盐酸、亚硫酸钠、硫酸铵、氢氧化钠、二水合磷酸二氢钠、十二水磷酸氢二钠购自上海国药,实验用水均为超纯水(电导率18.3  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.2 动力学实验

取20 mL SDM溶液置于玻璃器皿中,利用磁力搅拌器搅拌,确保反应均匀。使用稀盐酸和氢氧化钠溶液(1 mol/L)、磷酸盐缓冲液(10 mmol/L)调节溶液pH值,将一定体积NaClO溶液加入到20 mL SDM溶液中,不同反应时间取样,并迅速与过量 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液(12.5 g/L)淬灭反应,确保反应终止。用HPLC-MS/MS测定剩余SDM浓度,探究不同因素(余氯初始浓度、溶液pH值、氨氮浓度、无机阴离子浓度)对降解的影响。所有反应均重复3次,取平均值。

### 1.3 SDM及其中间产物分析

使用HPLC-MS/MS(Thermo TSQ quantum Access Max)测定SDM浓度。色谱条件:Thermo Access C18色谱柱(3 mm×50 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ );采用梯度洗脱,流动相为0.1%甲酸水和甲醇,流速1.0 mL/min;柱温25  $^\circ\text{C}$ 。质谱条件:负离子模式,扫描模式为SRM,SDM子母离子对 $m/z$ 为155.8/310.7,轰击电压44 V。

SDM降解中间产物的反应液制备方法:按照1.2节的方法进行SDM降解反应,分别在45、90、240、480 s取样,对应降解初期、中期和末期等反应

阶段,降解液混合后进行浓缩和脱盐处理,同时取 0 s 样品作为空白对照。SDM 降解反应溶液均使用超纯水配置。

使用高分辨率质谱 HRMS Orbitrap 鉴定降解中间产物,进样前需对反应液进行预处理。参照美国 EPA 1694 方法对降解液进行固相萃取和脱盐<sup>[10]</sup>。高分辨率质谱测定条件为: Waters HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 流动相为甲醇和水; 正负离子同时扫描; 离子源鞘气流速 12 mL/min; 喷雾电压 4 kV; 分辨率 14 万。数据分析采用 Xcalibur 4.1 软件。

#### 1.4 生态风险评价

使用海洋菌费氏弧菌 (*Vibrio fischeri*) 作为指示细菌,进行急性毒性试验,考察氯氧化过程中 SDM 反应溶液的毒性变化。采用生物毒性分析仪 (ATD-P1, 北京金达清创) 测定发光细菌与 SDM 氯氧化样品接触前后的发光强度,计算水样对发光细菌发光强度的相对抑制率,以表示急性毒性的大小。每个样品测定 3 组数据,以 NaCl(2%) 溶液为空白对照,前后各设置两组。相对抑制率  $I$  由式(1)计算。

$$I = \frac{L_0 - L_t}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $I$  为相对抑制率,%;  $L_t$  为样品发光强度;  $L_0$  为阴性对照发光强度。

使用生态结构效应关系软件 ECOSAR (V2.0, 美国环保局 EPA), 根据 SDM 及降解产物的分子结构来预测对水生生物(鱼、水蚤、藻类)的生态环境毒性风险。

#### 1.5 指标分析方法

TOC 值采用总有机碳分析仪 (N/C2100s, 德国耶拿) 进行测定,基于相关国家标准方法对氨氮、总磷、总氮等进行分析,使用离子色谱 (Dionex Aquion, 美国赛默飞) 测定水中无机离子浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯化 SDM 反应动力学

在 SDM 初始浓度为 15 μmol/L、余氯初始浓度为 60 μmol/L、pH 值为 7 的条件下进行 SDM 氯氧化试验,结果见图 1。

图 1 表明,在氯氧化过程中 SDM 与 NaClO 快速反应,反应 120 s 时 SDM 去除率可达 95.9%。用准二级动力学方程式(式(2)、式(3))拟合实验数据,此方程也成功用于拟合高铁酸盐降解多氯联苯硫醚反应过程<sup>[11]</sup>。结果表明,拟合相关系数  $R^2$  为

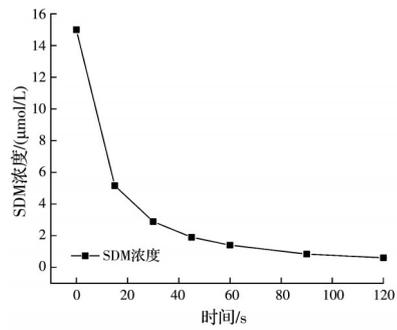


图 1 氯化 SDM 反应动力学

Fig. 1 Kinetics of SDM chlorination

0.998 7, 二级反应速率常数  $k'_{app}$  为 0.008 3 μmol/(L·s), SDM 氯氧化反应符合准二级反应动力学。

$$\frac{d[\text{SDM}]}{dt} = -k'_{app}[\text{HClO}][\text{SDM}] \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{SDM}]_t}{[\text{SDM}]_0}\right) = -k'_{app} \int_0^t [\text{HClO}] dt \quad (3)$$

式中:  $[\text{SDM}]_t$  和  $[\text{SDM}]_0$  分别为  $t$  时刻、0 s 时 SDM 浓度, μmol/L;  $[\text{HClO}]$  为溶液中 HClO 浓度, μmol/L;  $k'_{app}$  为准二级表观动力学速率常数, μmol/(L·s)。

### 2.2 余氯初始浓度对反应的影响

在 SDM 初始浓度为 15 μmol/L, 溶液 pH 值为 7 时,考察余氯初始浓度对 SDM 降解的影响,结果见图 2 和表 1。

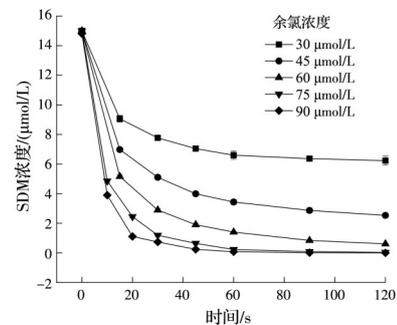


图 2 余氯浓度对 SDM 氯氧化的影响

Fig. 2 Effect of residual chlorine on SDM chlorination

表 1 不同余氯浓度下准二级反应动力学模型参数

Table 1 Parameters of pseudo-second-order kinetics at various initial residual chlorine dosages

余氯浓度/(μmol/L)	$k'_{app}/(\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s}))$	$R^2$	半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$
30	0.005 7	0.995 9	34.4
45	0.006 1	0.999 4	13.8
60	0.008 3	0.998 7	7.4
75	0.011 7	0.992 3	4.3
90	0.013 1	0.998 3	3.4

图 2 和表 1 表明,当余氯初始浓度从 30 μmol/L 增加为 90 μmol/L,反应速率常数由 0.005 7 μmol/

(L·s)升高为 $0.0131\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 时,半衰期从 $34.4\ \text{s}$ 减小为 $3.4\ \text{s}$ 。随着余氯初始浓度的增加,反应速率常数逐渐增大。这主要是因为次氯酸根离子在水中发生水解反应产生次氯酸,见式(4)。随着 $\text{NaClO}$ 浓度的增加,水中 $\text{HClO}$ 浓度也随之增加,溶液中更多的 $\text{HClO}$ 与SDM反应,导致反应速率加快,降解率增加。



### 2.3 溶液pH值对反应的影响

考察SDM初始浓度为 $15\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、余氯浓度为 $60\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 条件下不同溶液pH值对SDM降解的影响,见图3和表2。

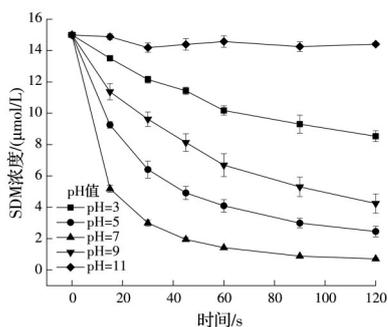


图3 pH值对SDM氯氧化的影响

Fig. 3 Effect of pH value on SDM chlorination

表2 不同pH值下准二级反应动力学模型参数

Table 2 Parameters of pseudo-second-order kinetics at different pH values

pH值	$k'_{\text{app}}/(\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s}))$	$R^2$	半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$
3	0.0009	0.9940	187.1
5	0.0032	0.9992	21.7
7	0.0092	0.9936	7.0
9	0.0016	0.9914	46.3
11	0.0001	0.4083	3433.4

由图3和表2可以看出,当溶液pH值为7时,反应速率常数最大为 $0.0092\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,半衰期为 $7.0\ \text{s}$ ,表明中性条件下更有利于降解过程。溶液pH值对SDM氯氧化有明显影响,碱性条件下(pH值11)反应速率常数最小,仅为 $0.0001\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,次氯酸浓度是氯氧化的主要活性物质,碱性条件极大抑制了次氯酸根离子( $\text{ClO}^-$ )的水解反应,当pH值大于7.54时,溶液中主要以 $\text{ClO}^-$ 为存在形式,次氯酸浓度降低,从而减小了反应速率常数<sup>[12]</sup>。而酸性条件也不利于SDM氯氧化过程,pH值为3时,反应速率常数为 $0.0009\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,仅为中性条件下的10%。针对解离有机物,次氯酸与分子态有机物的反应速率往往比和离子态高1~4个数量级<sup>[13]</sup>,SDM的 $\text{pK}_a$ 为5.92,意味着在酸性条件下SDM主

要以离子态为主。因此,酸性条件下次氯酸与离子态SDM的降解速率降低,从而表现出对SDM氯氧化反应的抑制效应。Acero等<sup>[14]</sup>对敌草隆与异丙隆氯氧化的研究也有类似发现。

### 2.4 氨氮浓度对反应的影响

氨氮可导致水体产生富营养化,在水环境中广泛存在。考察SDM初始浓度为 $15\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、余氯初始浓度为 $60\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、溶液pH值为7时氨氮浓度对SDM降解的影响,结果见图4和表3。

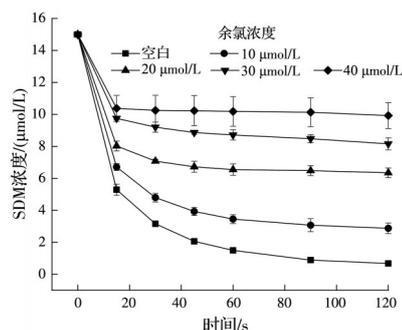


图4 氨氮浓度对SDM氯氧化的影响

Fig. 4 Effect of ammonia concentration on SDM chlorination

表3 不同氨氮浓度下准二级反应动力学模型参数

Table 3 Parameters of pseudo-second-order kinetics at different ammonia nitrogen concentrations

氨氮浓度/ $(\mu\text{mol}/\text{L})$	$k'_{\text{app}}/(\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s}))$	$R^2$	半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$
0	0.0078	0.9969	7.9
10	0.0075	0.9982	12.2
20	0.0070	0.9528	29.5
30	0.0024	0.7701	179.5
40	0.0014	0.4189	347.1

图4和表3表明,随着水中氨氮浓度升高,SDM的去除率与反应速率常数逐渐减小。当溶液中氨氮浓度从 $10\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 增加至 $30\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 时,反应速率常数由 $0.0078\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 降低为 $0.0024\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 。当氨氮浓度增加到 $40\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 时,反应速率常数降至最小,为 $0.0014\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,120 s内SDM去除率只有33.8%,说明氨氮对SDM氯氧化反应起显著抑制作用。氨氮和次氯酸发生系列反应,生成氯胺、二氯胺等,导致溶液中次氯酸浓度降低,从而抑制了SDM氯氧化反应<sup>[15]</sup>。

### 2.5 背景无机阴离子对反应的影响

水环境中存在的无机阴离子可能会影响消毒效果。在SDM初始浓度为 $15\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、余氯初始浓度为 $60\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、溶液pH值为7条件下,考察浓度为 $10\ \text{mmol}/\text{L}$ 的 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等5种阴离子对SDM降解的影响,结果见图5和表4。

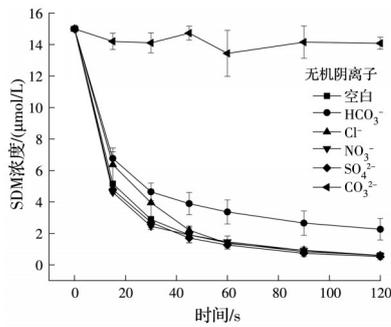


图5 无机阴离子对SDM氯氧化的影响

Fig. 5 Effect of inorganic anions on SDM chlorination

表4 不同无机阴离子背景下准二级反应动力学模型参数

Table 4 Parameters of pseudo-second-order kinetics at different ammonia nitrogen concentrations

无机阴离子/(mmol/L)	$k'_{app}/(\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s}))$	$R^2$	半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$
空白	0.008 3	0.997 0	7.4
$\text{HCO}_3^-$	0.005 8	0.997 5	13.8
$\text{Cl}^-$	0.008 1	0.984 7	7.6
$\text{NO}_3^-$	0.008 2	0.995 9	7.5
$\text{SO}_4^{2-}$	0.008 3	0.997 6	6.9
$\text{CO}_3^{2-}$	0.000 2	0.083 0	2 525.0

从图5和表4可以看出,与空白对照的反应速率常数( $0.008\ 3\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ )相比,阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 条件下的SDM氯氧化反应速率常数分别为 $0.008\ 1$ 、 $0.008\ 2$ 、 $0.008\ 3\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,表明 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 对氯氧化过程基本没有影响,这与2,4-二溴苯酚氯氧化研究中的结论一致<sup>[16]</sup>。此外,阴离子 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 条件下的反应速率常数明显降低,分别为 $0.005\ 8$ 、 $0.000\ 2\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,表明 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 对SDM氯氧化有抑制作用,并且 $\text{CO}_3^{2-}$ 抑制作用显著,主要原因是作为常见的活性自由基捕获剂, $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 会与反应体系中的活性成分反应;此外, $\text{CO}_3^{2-}$ 对水中 $\text{H}^+$ 的结合力大于 $\text{ClO}^-$ ,会与 $\text{HClO}$ 发生反应,降低水中 $\text{HClO}$ 的含量,从而抑制反应过程<sup>[17]</sup>。

## 2.6 实际环境水体中的SDM氯氧化反应

采集常州市某实际河水水样,以考察实际环境水体中的SDM氯氧化效果,河水水样的水质指标为:总磷 $0.04\ \text{mg}/\text{L}$ 、氨氮 $0.23\ \text{mg}/\text{L}$ 、总氮 $1.65\ \text{mg}/\text{L}$ 、TOC值 $7.72\ \text{mg}/\text{L}$ 、pH值 $7.84$ 、氯离子 $45.7\ \text{mg}/\text{L}$ 、硝酸根离子 $0.91\ \text{mg}/\text{L}$ 、硫酸根离子 $93.2\ \text{mg}/\text{L}$ 、磷酸根离子 $0.03\ \text{mg}/\text{L}$ 。在初始浓度为 $15\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、余氯初始浓度为 $60\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 、溶液pH值为7的条件下,比较SDM在河水和纯水中的氯氧

化反应,结果见图6和表5。

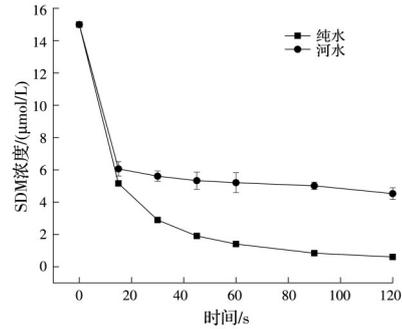


图6 实际水样中的SDM氯氧化反应

Fig. 6 SDM chlorination in actual water body

表5 不同水体背景下准二级反应动力学模型参数

Table 5 Parameters of quasi secondary reaction dynamics model under different water background

不同水体	$k'_{app}/(\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s}))$	$R^2$	半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$
纯水	0.008 3	0.999 0	7.4
河水	0.005 5	0.867 2	22.1

从图6和表5可以看出,在河水中SDM氯氧化反应速率常数为 $0.005\ 5\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ,明显低于纯水中的反应速率常数( $0.008\ 3\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ),反应速率常数降低了33.7%,表明河水中的溶解性有机物对SDM氯氧化过程起到抑制作用。河水中存在大量腐殖酸类有机物,是抑制SDM氯氧化反应的主要因素。腐殖酸结构复杂,富含大量官能团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,可作为电子供体优先与活性物质发生反应,与SDM形成竞争性反应,从而减慢SDM氯氧化反应过程<sup>[18]</sup>。在河水背景条件下,TOC值降解前为 $8.31\ \text{mg}/\text{L}$ ,降解后为 $8.17\ \text{mg}/\text{L}$ ,TOC值稍有降低,氯氧化过程对水中有有机物的降解作用有限,通过氯氧化反应,有机物转换成后续降解中间产物,基本没有矿化。

## 2.7 氯氧化中间产物与降解机理

对降解液进行固相萃取,使用高分辨率质谱HRMS Orbitrap解析出9种中间产物,基本信息见表6。母物质SDM及氯代SDM(Cl-SDM)的色谱图和二级质谱图见图7。从图7(a)、(b)可以看出,母物质SDM出峰时间为 $5.43\ \text{min}$ ,分子离子质荷比 $m/z$ 为 $311.080\ 8$ ,二级质谱中有3个主要碎片离子,分别为 $311.080\ 6$ 、 $156.076\ 8$ 和 $108.044\ 7$ 。

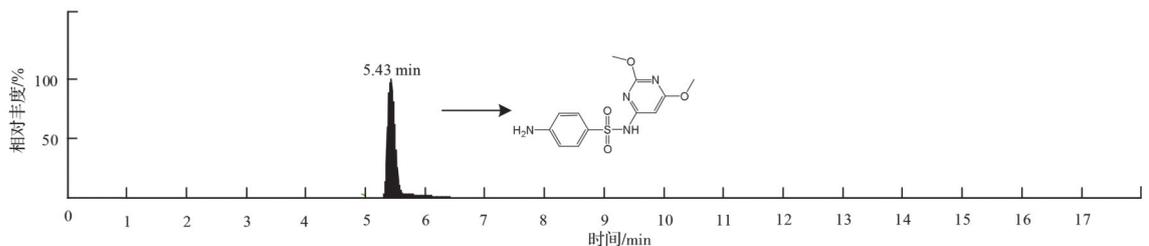
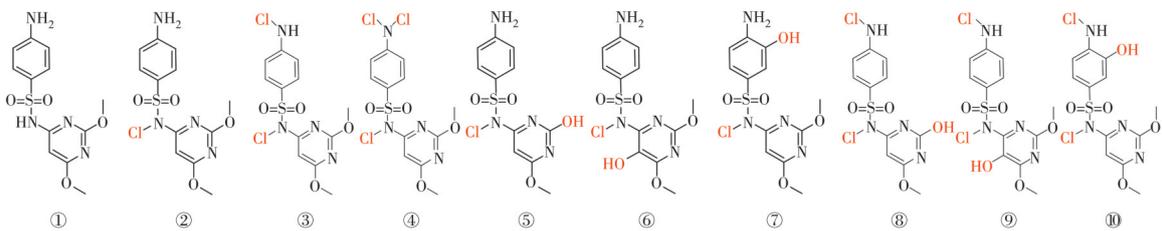
SDM结构中含有氨基,因此氯氧化过程中很容易与次氯酸发生氯代反应,取代氨基上的H,生成一氯代SDM(Cl-SDM, Pr344),见表6、图7(c)、(d)。Cl-SDM在色谱中的保留时间为 $6.02\ \text{min}$ ,分子离子质荷比 $m/z$ 为 $345.041\ 5$ ,存在4个主要碎片离

表 6 SDM 及中间产物质谱参数

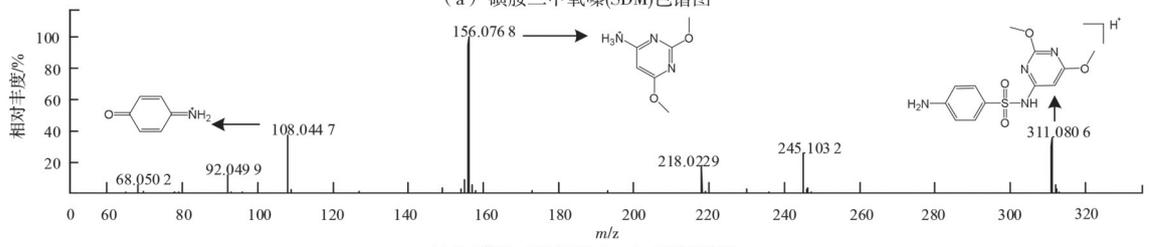
Table 6 Mass spectrum parameters of SDM and its intermediates

序号	化合物	保留时间/min	分子式	结构式	[M+H] <sup>+</sup>		
					理论质荷比 m/z	实际质荷比 m/z	Δ
1	SDM	5.43	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	①	311.080 8	311.080 8	-0.168
2	Pr344	6.02	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	②	345.041 9	345.041 5	1.159
3	Pr378	7.47	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	③	379.002 9	379.003 0	-0.264
4	Pr412	8.43	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	④	412.963 9	412.964 1	-0.484
5	Pr330	4.01	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	⑤	331.026 2	331.025 6	1.813
6	Pr360-a	5.46	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	⑥	361.036 8	361.036 4	1.108
7	Pr360-b	5.81	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	⑦	361.036 8	361.036 8	0.015
8	Pr364	5.48	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	⑧	364.987 2	364.987 0	0.548
9	Pr394-a	3.56	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	⑨	394.997 8	394.998 1	-0.759
10	Pr394-b	8.35	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	⑩	394.997 8	394.997 6	0.506

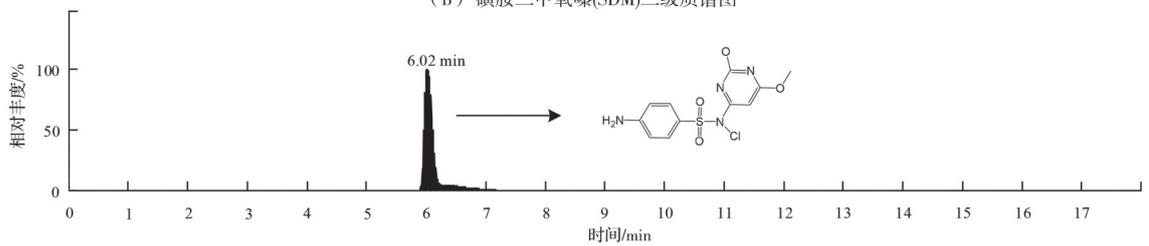
注:各化合物的结构式



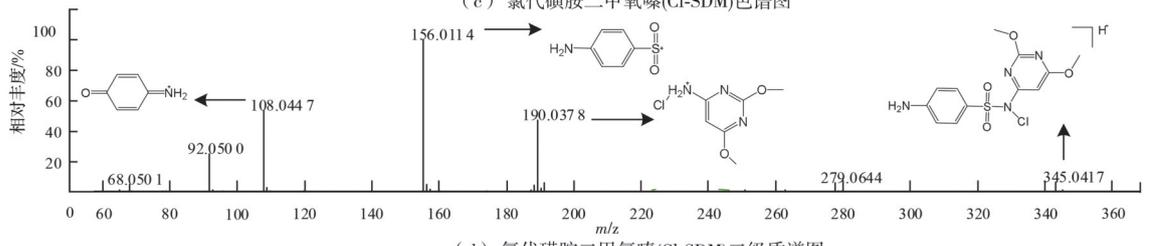
(a) 磺胺二甲氧嗪(SDM)色谱图



(b) 磺胺二甲氧嗪(SDM)二级质谱图



(c) 氯代磺胺二甲氧嗪(Cl-SDM)色谱图



(d) 氯代磺胺二甲氧嗪(Cl-SDM)二级质谱图

图 7 SDM、氯代 SDM 的色谱图及二级质谱图

Fig.7 Chromatograms and MS<sup>2</sup> spectra of SDM and chlorinated SDM

子,  $m/z$  分别为 108.044 7、156.011 4、190.037 8、345.041 7。此外, Cl-SDM 中氨基上的 H 还会进一步被取代, 生成二氯代产物 (2Cl-SDM, Pr378) 和三氯代产物 (3Cl-SDM, Pr412)。

脱甲基反应是甲氧基经常发生的氧化反应, Cl-SDM 发生脱甲基反应, 脱去嘧啶甲氧基上的甲

基 (-CH<sub>3</sub>), 生成 Pr330。此外 Cl-SDM 还会发生羟基加成反应, 在苯环不同位置加入羟基, 生成同分异构体 Pr360-a 和 Pr360-b。同样, 2Cl-SDM 也会发生脱甲基反应和羟基加成反应, 分别生成 Pr364, Pr394-a 和 Pr394-b。基于以上分析, 提出 SDM 在氯氧化过程中的可能路径, 见图 8。

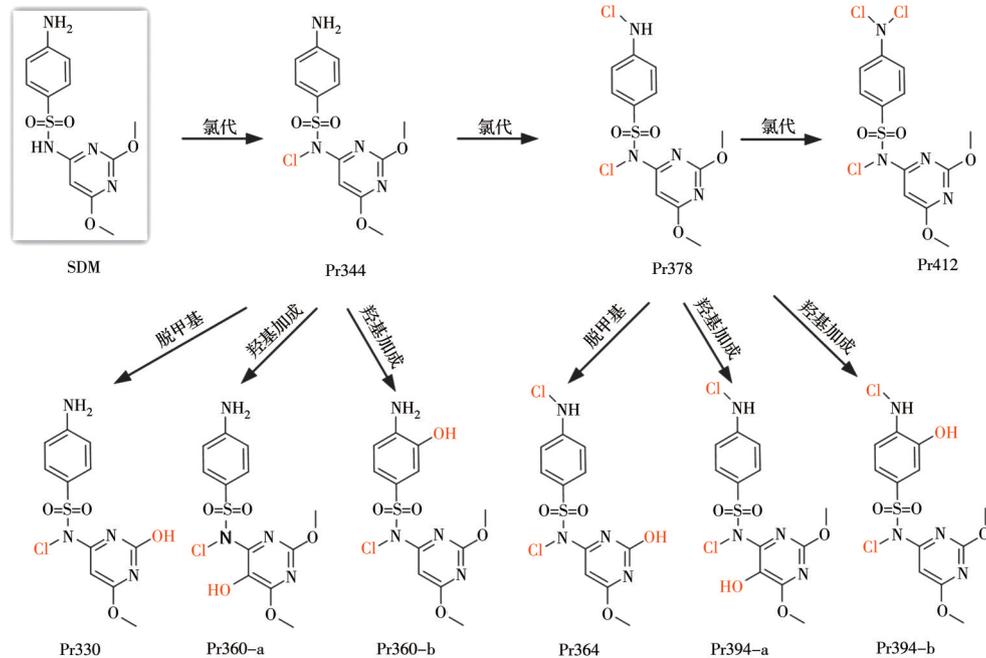


图 8 SDM 氯氧化反应路径

Fig. 8 Reaction pathways of SDM by the chlorination

## 2.8 生态风险预测与评价

在初始浓度为 15  $\mu\text{mol/L}$ 、余氯浓度为 60  $\mu\text{mol/L}$ 、溶液 pH 值为 7 的反应条件下, SDM 进行降解反应。采用费氏弧菌的发光强度抑制率评价氯氧化过程中水样的急性毒性变化 (图 9)。SDM 空白溶液对发光细菌的相对抑制率为 22.9%, 随着降解反应进行, 发光抑制率反而增大。反应时间为 120 s 时, SDM 去除率为 95.9%, 但发光抑制率反而增加到 24.5%, 进一步延长反应时间至 720 s, 反应液对发光细菌相对抑制率增加, 发光抑制率增大到 60.9%, 表明 SDM 降解过程中生物毒性并没有得到有效去除, 发光菌急性毒性反而稍有增大, 生态风险依然存在。

使用 ECOSAR 软件, 预测 SDM 及中间产物对水生生物 (如鱼类、水蚤、绿藻) 的生态毒性风险, 预测结果包括急性毒性  $LC_{50}$  (半致死浓度) 和  $EC_{50}$  (半效应浓度)<sup>[19]</sup>。从表 7 可以发现, 母物质 SDM 的鱼类  $LC_{50}$  值为 116 mg/L, 而 9 个中间产物的鱼类  $LC_{50}$  均高于母物质, 表明这 9 个中间产物的鱼类急性毒性低于母物质 SDM, 针对水蚤和绿藻的毒性预测也

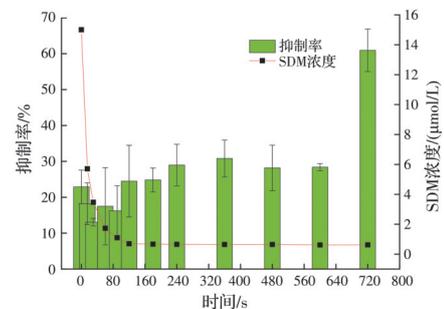


图 9 SDM 在氯消毒中对发光细菌的发光抑制率

Fig. 9 Inhibition rate of SDM degradation by chlorination on luminescent bacteria

有类似特征。发光菌发光毒性抑制率用于评价在氯氧化过程中水样的急性毒性变化, 是对水样中母物质和所有中间产物的综合反映。9 种中间产物的预测毒性普遍偏低、发光菌毒性抑制率增加、结果趋势不一致的主要原因可能是存在没有被高分辨率质谱鉴定出来、但毒性较大的中间产物。

因此, 磺胺类药物在氯消毒过程中生成副产物的生态风险还有待进一步深入分析, 以确保饮用水安全。

表7 ECOSAR 预测 SDM 及其中间产物的急性毒性

Table 7 Predicted acute toxicity of SDM and its intermediates by ECOSAR software

物质	鱼类 96h- $LC_{50}$ / (mg/L)	水蚤 48h- $LC_{50}$ / (mg/L)	绿藻 96h- $EC_{50}$ / (mg/L)
SDM	116	5.24	15.8
Pr344	129	5.82	17.5
Pr378	467	514.00	41.9
Pr412	509	561.00	45.7
Pr330	357	8.48	28.8
Pr360-a	407	9.41	32.2
Pr360-b	277	8.09	26.5
Pr364	563	122.00	46.8
Pr394-a	638	137.00	53.0
Pr394-b	426	102.00	35.7

### 3 结论

1) SDM 氯氧化反应过程符合准二级反应动力学。在 SDM 初始浓度为  $15 \mu\text{mol/L}$ 、余氯初始浓度为  $60 \mu\text{mol/L}$ 、pH 值为 7 的反应条件下, 120 s 内 SDM 去除率达到 95.9%。

2) 二级反应降解速率常数随余氯初始浓度增加而增大, 随着  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度增加而减小, 中性条件下, SDM 氯氧化反应最快, 弱酸性和碱性条件下对氯氧化有抑制作用。

3) 使用 HRMS Orbitrap 共鉴别出 9 种中间产物, SDM 氯氧化降解 SDM 过程主要通过氯代反应、脱甲基反应、羟基加成反应来实现。

4) SDM 氯氧化反应过程中急性毒性并没有有效去除, 对饮用水水质安全存在潜在威胁。

### 参考文献

- [1] CHOKEJAROENRAT C, SAKULTHAIEW C, ANGKAEW A, et al. Remediating sulfadimethoxine-contaminated aquaculture wastewater using ZVI-activated persulfate in a flow-through system [J]. Aquacultural Engineering, 2019, 84: 99-105.
- [2] WANG Z, ZHANG X H, HUANG Y, et al. Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China [J]. Environmental Pollution, 2015, 204: 223-232.
- [3] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 417-434.
- [4] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 435-441.
- [5] XIN X D, SUN S H, ZHOU A R, et al. Sulfadimethoxine photodegradation in UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system: Reaction kinetics, degradation pathways, and toxicity [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36: 101293.
- [6] 王小宁, 杨传玺, 宗万松. 饮用水消毒副产物生物毒性与调控策略的研究 [J]. 工业水处理, 2017, 37(1): 12-17. WANG X N, YANG C X, ZONG W S. Research on biological toxicity of drinking water disinfection by-products and its control strategies [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(1): 12-17. (in Chinese)
- [7] LI L P. Toxicity evaluation and by-products identification of triclosan ozonation and chlorination [J]. Chemosphere, 2021, 263: 128223.
- [8] DE BARROS A L C, SILVA RODRIGUES D ADA, CUNHA C C R FDA, et al. Aqueous chlorination of herbicide metribuzin: Identification and elucidation of "new" disinfection by-products, degradation pathway and toxicity evaluation [J]. Water Research, 2021, 189: 116545.
- [9] ADAMS C, WANG Y, LOFTIN K, et al. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes [J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(3): 253-260.
- [10] SAPOZHNIKOVA Y, HEDGES PETH M, WIRTH E, et al. Analysis of selected natural and synthetic hormones by LC-MS-MS using the US EPA method 1694 [J]. Analytical Methods, 2011, 3(5): 1079.
- [11] CHEN J, XU X X, ZENG X L, et al. Ferrate(VI) oxidation of polychlorinated diphenyl sulfides: Kinetics, degradation, and oxidized products [J]. Water Research, 2018, 143: 1-9.
- [12] 严静娜, 张小寒, 任源. 次氯酸钠氧化消除水中双氯芬酸的动力学及影响因素 [J]. 水处理技术, 2017, 43(9): 56-61, 66. YAN J N, ZHANG X H, REN Y. Kinetic and influencing factors of diclofenac oxidation in water by sodium hypochlorite [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(9): 56-61, 66. (in Chinese)
- [13] ACERO J L, PIRIOU P, VON GUNTEN U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: Assessment of taste and odor development [J]. Water Research, 2005, 39(13): 2979-2993.
- [14] ACERO J L, REAL F J, BENITEZ F J, et al. Kinetics of reactions between chlorine or bromine and the herbicides diuron and isoproturon [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2007, 82(2): 214-222.
- [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 by-product formation [J]. Water Research, 2021, 189: 116605.

- [16] XIANG W R, CHANG J Y, QU R J, et al. Transformation of bromophenols by aqueous chlorination and exploration of main reaction mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129112.
- [17] 李军, 葛林科, 张蓬, 等. 磺胺类抗生素在水环境中的光化学行为[J]. *环境化学*, 2016, 35(4): 666-679.  
LI J, GE L K, ZHANG P, et al. Progress in studies on photochemical behavior of sulfonamide antibiotics in aquatic environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4): 666-679. (in Chinese)
- [18] 闫淑霞, 刘春花, 梁岩. 腐殖酸的结构特性与应用研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2017, 29(3): 511-516.  
YAN S X, LIU C H, LIANG Y. Review on structural properties and multiple functionalities of humic acids [J]. *Natural Product Research and Development*, 2017, 29(3): 511-516. (in Chinese)
- [19] 程艳, 陈会明, 于文莲, 等. QSAR技术对高关注化学物质生态环境毒理风险预测[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(7): 817-822.  
CHENG Y, CHEN H M, YU W L, et al. Eco-environmental toxicity risk prediction for substances of very high concern with QSAR approach [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(7): 817-822. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)