

技术总结

紫外/真空紫外反应器对磺胺类抗生素的去除研究

王琛¹, 李梦凯¹, 阎荣雷², 赵晓辉², 强志民¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 2. 郑州经济技术开发区供水管理中心, 河南 郑州 450000)

摘要: 分别采用无臭氧与产臭氧的低压汞灯作为紫外光源构建紫外反应器, 对比紫外(UV)和紫外/真空紫外(UV/VUV)两种处理方式对七种磺胺类抗生素混合溶液的处理效果, 并考察了磺胺初始浓度、天然有机物和处理流量对UV/VUV去除效果的影响。结果表明, 当每种磺胺初始浓度为20 μg/L、处理流量为0.18 m³/h、灯管输入功率为120 W时, 单独UV仅对三种抗生素(磺胺噻唑、磺胺甲二唑和磺胺甲恶唑)的去除率>70%, 而由于额外的羟基自由基的氧化作用, UV/VUV对七种磺胺类抗生素的去除率均接近100%。初始磺胺浓度增加或天然有机物的存在会在一定程度上降低UV/VUV的处理效果。降低处理流量可以有效提高UV/VUV对磺胺的去除率, 但同时也会增加能耗。当流量为0.18 m³/h时, UV/VUV去除各磺胺的单位电能消耗(EEO)值在0.55~0.80 kW·h/(m³·order)之间, 远小于UV处理。此研究表明, 在达到相同去除效果下, UV/VUV比UV能耗更低, 适用于小规模分散式供水系统中高效去除微量有机污染物。

关键词: 紫外; 真空紫外; 磺胺类抗生素; 去除; 饮用水

中图分类号: TU991 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2016)09-0053-05

Removal of Sulfonamide Antibiotics from Drinking Water with UV/VUV Reactor

WANG Chen¹, LI Meng-kai¹, YAN Rong-lei², ZHAO Xiao-hui², QIANG Zhi-min¹

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Zhengzhou Economic and Technological Development Zone Water Management Center, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The removal of seven sulfonamide (SA) antibiotics mixed in aqueous solution by UV and UV/VUV treatments was comparatively investigated with a pilot-scale photo reactor, using an ozone-free and an ozone-generating low pressure mercury lamp as the light source, respectively. The impacts of the initial SA concentration, natural organic matter (NOM), and flow rate on the treatment efficiency of UV/VUV were also examined. The results indicated that under the conditions of initial SA concentration of 20 μg/L, flow rate of 0.18 m³/h, and lamp input power of 120 W, only three SAs (sulfathiazole, sulfamethizole and sulfamethoxazole) were removed by more than 70% with the UV treatment, while the

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B04)
通信作者: 强志民 E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

UV/VUV treatment could achieve an almost complete removal of all studied SAs because of the additional hydroxyl radical oxidation. Either an increase in the initial SA concentration or the presence of NOM inhibited the removal of SAs by UV/VUV to some extent. A lower flow rate improved the removal of SAs by UV/VUV, but at the same time increased the energy consumption. At a flow rate of $0.18 \text{ m}^3/\text{h}$, the electrical energy per order (EEO) values of UV/VUV for removal of all studied SAs ranged from 0.55 to $0.80 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^3 \cdot \text{order})$, considerably less than those of UV treatment. The study demonstrates that UV/VUV requires less energy than UV to achieve the same treatment efficiency, thus being feasible to effectively remove organic micro-pollutants in small-scale decentralized water treatment systems.

Key words: UV; VUV; sulfonamide antibiotics; removal; drinking water

近年来随着药品与个人护理品、内分泌干扰物等化学用品的大量使用,水处理过程中出现的微量污染物引起人们广泛关注^[1]。这些污染物往往在浓度很低的情况下就能对人体健康产生危害,但由于其易溶、化学性质较稳定等特点,传统的水处理工艺无法将其有效去除^[2]。磺胺类药物作为一类典型的抗生素已经在地表水中被频繁检出^[3],尤其是在供水设施不完善的村镇地区,含有抗生素的生活污水与畜禽废水往往未经处理就直接排入环境水体中,导致当地饮用水安全受到威胁。

紫外线消毒技术已被广泛应用于各类水处理中^[4,5],紫外结合过氧化氢、臭氧等高级氧化技术在处理饮用水中微量有机物方面已有广泛研究,然而这些处理工艺需要额外投加化学物质,增加了处理费用与运行风险。真空紫外线(VUV)是指波长在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 之间的紫外线^[6],它可以通过光解水产生强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而高效降解水中的微量有机物。由于VUV不需要添加额外的化学药剂,而且操作简便,已经成为当前紫外高级氧化技术的一个研究热点^[7]。产臭氧低压汞灯是一种常见的VUV光源,可以同时发射出波长为 254 nm 和 185 nm 的紫外光,即紫外/真空紫外(UV/VUV)辐照,因此该技术可以同时实现致病菌杀灭与微量污染物的去除。然而,UV/VUV技术的一些缺陷限制了其实际应用:VUV辐射功率较低,仅占UV辐射功率的 $5\% \sim 10\%$ ^[8];VUV在水中传播时极易被吸收,其强度在透过仅 5.5 mm 的水层时便会衰减 90% ^[9]。

笔者根据VUV的特点,设计了适用于小流量供水的小管径UV/VUV反应器,通过选取不同的紫外灯作为光源,对比了UV与UV/VUV对七种磺胺类抗生素的去除能力,探讨了影响UV/VUV运行效果

的因素,并且从能耗方面阐明了UV/VUV技术存在的优势以及处理流量的选择对其产生的影响。

1 试验方法

1.1 试剂

磺胺嘧啶(SDA)、磺胺噻唑(STZ)、磺胺甲嘧啶(SMR)、磺胺二甲基嘧啶(SMN)、磺胺甲二唑(SML)、磺胺氯吡嗪(SCP)、磺胺甲恶唑(SMX)购自Sigma-Aldrich(USA),纯度均大于 98% ;腐殖酸购自津科精细化工研究所(天津);甲酸(色谱纯)购自Dikma Technologies(USA);乙腈(色谱纯)购自Fisher Scientific(Belgium)。称取上述磺胺各 100 mg 溶于 1 L 去离子水中得到七种磺胺的混合储备液,储于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下备用。试验时,按浓度要求将一定体积的储备液混匀于 50 L 去离子水中作为进水水样。

1.2 试验装置与流程

试验装置如图1所示。

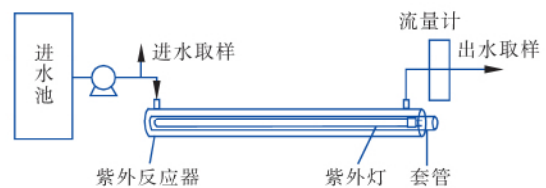


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

紫外反应器长为 1000 mm 、内径为 35 mm ,其内部分别安装产臭氧和无臭氧两款不同类型的低压汞灯以实现UV/VUV和UV两种不同的反应模式。两种紫外灯的规格及电参数相同,功率均为 120 W ,灯管弧长均为 800 mm 。紫外反应器预热 20 min 后,加有七种磺胺类抗生素混合溶液的去离子水经可调水泵通入紫外反应器中,流量调节范围为 $0.06 \sim 0.60 \text{ m}^3/\text{h}$,分别在进水和出水口取样并进行浓度分析。每组试验重复3次,试验数据用平均值表示,

并计算标准偏差。

1.3 分析方法

七种磺胺类抗生素的浓度通过超高效液相/质谱联用(Agilent 1290 ,UPLC-MS/MS) 同步测定,色谱柱为 Acuity CSH™ C18 柱(2.1 mm × 100 mm ,1.7 μm) ,流动相为 0.2% 的甲酸水(A) 和纯乙腈(B) ,梯度洗脱程序为(时间/min ,B 相比例):(0 ,5%)、(2 ,5%)、(7 ,20%)、(10 ,25%)、(11 ,100%)、(14 ,100%)、(14.1 ,5%) 和(16 ,5%)。质谱采用 Agilent 6420 三重四级杆质谱系统,电离源采用 ESI 正源,毛细管电压为 4.0 kV ,干燥气体温度为 300 °C ,流速为 12 L/min ,雾化气压力为 275.8 kPa。每种物质的质谱分析条件见表 1。

表 1 七种磺胺类抗生素检测质谱参数

Tab.1 MS/MS parameters for seven studied sulfonamides (SAs)

项 目	母离子 (m/z 值)	子离子 (m/z 值)	碰撞能/ eV	裂解电 压/V
SDA	251.1	92.0 ,155.9	27 ,12	110
STZ	256.3	92.1 ,156.1	25 ,10	100
SMR	265.3	92.0 ,156.0	40 ,15	110
SMN	279.3	92.0 ,186.0	35 ,10	115
SML	271.3	92.2 ,155.9	30 ,10	100
SCP	285.1	92.0 ,156.0	27 ,9	90
SMX	254.3	91.9 ,156.0	25 ,15	105

腐殖酸水溶液的总有机碳含量(TOC) 通过 TOC 分析仪(TOC-VCPH) 测定。

2 结果与讨论

2.1 对七种磺胺的去除效果对比

UV 与 UV/VUV 对不同初始浓度磺胺溶液的处理效果如图 2 所示。可见,UV 对各磺胺的去除率有所不同,在初始浓度为 20 μg/L、输入功率为 120 W、流量为 0.18 m³/h 时,对含五元杂环的 STZ、SML 和 SMX 的去除率分别可达 72%、73% 和 80%;相比之下,对含六元杂环的 SDA、SMR、SMN 和 SCP 的去除率较低,分别为 53%、55%、46% 和 60%。单独 UV 辐照是通过对污染物直接光解来达到去除目的,其去除效果主要取决于各种物质特有的摩尔吸光系数与光量子产率。在相同反应条件下,UV/VUV 的去除能力相比 UV 有着明显的提升,对各物质的去除率几乎全部达到 100%。这是由于在 UV/VUV 处理条件下,污染物同时受到 UV(254 nm) 和 VUV(185 nm) 两种紫外光的降解作用,其中 VUV

光解水产生的 ·OH 有着很强的氧化能力,可以在相同的输入功率下,进一步去除微量有机污染物。

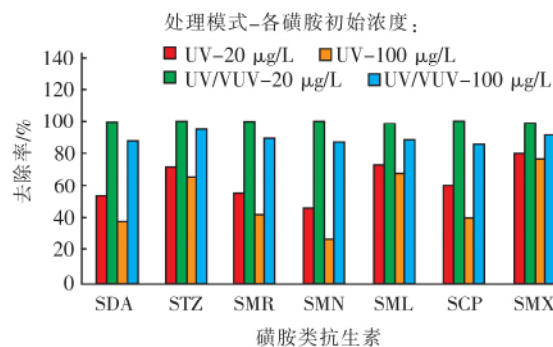


图 2 UV 和 UV/VUV 对七种磺胺类抗生素的去除效果

Fig.2 Removal efficiencies of seven SAs with UV and UV/VUV treatments

当磺胺的初始浓度升至 100 μg/L 时,UV 和 UV/VUV 对七种磺胺类抗生素的去除效果均有所降低,这是由于反应物会对光子和自由基产生竞争作用。在 UV 处理条件下,三种易降解磺胺 STZ、SML 和 SMX 的去除率降幅较低,仍分别达到 66%、69% 和 77%,而四种难降解磺胺的去除率降幅较大,去除率均在 42% 以下。在 UV/VUV 处理条件下,七种磺胺类抗生素的去除率仍均能保持在 85% 以上,体现了其较好的去除能力。此外,各磺胺之间的 UV/VUV 去除率差异相比 UV 处理条件下明显较小,说明具有非选择氧化性的 ·OH 对物质的去除起到了重要作用。

2.2 水中天然有机物对 UV/VUV 去除效果的影响

采用高级氧化技术去除饮用水中微量有机污染物时,将不可避免地遇到水中其他共存物质对 ·OH 的竞争,从而导致去除效果降低。天然有机物(NOM) 是实际水体中普遍存在的物质,其与 ·OH 的反应速率常数在 $(1 \sim 7) \times 10^4$ L/(mgC · s) 之间^[10]。试验通过添加 2.5 mgC/L 的腐殖酸来模拟 NOM,研究了其对 UV/VUV 去除磺胺效果的影响。结果表明,NOM 的存在对每种磺胺类抗生素的去除都起到了一定的抑制作用。当初始浓度为 20 μg/L 时,对七种磺胺类抗生素的去除率从 100% 降至 84% ~ 92% 范围之内;当初始浓度为 100 μg/L 时,三种 UV 易降解物质(STZ、SML 和 SMX) 的去除率均降低了 15% 左右,而四种 UV 难降解物质(SDA、SMR、SMN 和 SCP) 的去除率均降低了 20% 左右。因此,在用 UV/VUV 处理饮用水时,需充分考虑背

景物对目标污染物去除效果的影响。

2.3 不同流量下 UV/VUV 的处理效果

处理流量是实际水处理过程中一个重要的运行参数,既能保证处理量又能保证污染物的去除率是紫外反应器高效运行的关键。试验对比了三个不同流量条件下,UV/VUV 对七种磺胺类抗生素的去除效果(各磺胺初始浓度均为 100 μg/L)结果见图 3。可知,每种磺胺的去除率均随处理流量的降低而升高。当处理流量为 0.60 m³/h 时,对各磺胺的去除率仅为 60%左右,而当处理流量降至 0.06 m³/h 时,去除率均接近 100%。这是由于随着处理流量的降低,停留时间增加,磺胺类抗生素接受的紫外辐照和 ·OH 的氧化时间增加,从而去除率升高,因此适当减小流量,可以明显提高目标污染物的去除率。

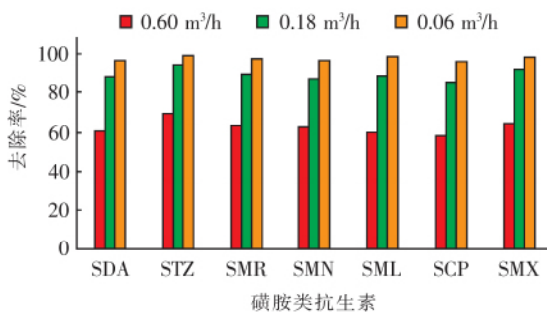


图 3 UV/VUV 在不同处理流量下对七种磺胺类抗生素的去除效果

Fig. 3 Removal efficiencies of seven SAs with UV/VUV treatment at various flow rates

2.4 能耗评估

上述结果表明,通过降低流量可以有效提高磺胺的去除率,然而,这样同样会增加 UV/VUV 的处理能耗。因此,最为经济有效的运行流量调节,需要通过单位电能消耗(EEO)来计算和评估。EEO 是评价紫外光化学技术能耗的重要指标,其定义为将 1 m³ 水中的污染物浓度降低一个数量级所需的电能^[11],可以通过下式计算:

$$EEO = \frac{P}{F \lg(C_0/C)} \quad (1)$$

其中 P 为紫外灯的功率, kW; F 为流量, m³/h; C₀ 和 C 分别为目标污染物的进水和出水浓度。

为了更加直观地评估 UV 和 UV/VUV 处理技术的能耗,计算了两种处理方式对初始浓度为 100 μg/L 磺胺去除的 EEO 值(见表 2)。结果显示,在相同流量条件下,UV 处理的 EEO 值远大于 UV/

VUV,这表明处理相同水量并达到相同去除效率时,UV 比 UV/VUV 需要更多的能耗。对 UV 而言,不同处理流量下的 EEO 值并无明显规律,受流量影响较小;而对 UV/VUV 而言,其 EEO 值随着流量的增加而降低,意味着高流量条件下单位能耗导致的污染物去除率要比低流量更高,这种趋势可能是由于 VUV 穿透能力低,而 ·OH 仅在 VUV 的辐照区域生成,高流量的水流可以促进 ·OH 的扩散,从而有利于反应进行。因此,对于 UV/VUV 处理,在满足目标污染物去除率的前提下,采用 EEO 值较低的流量可以减少能耗,使处理工艺更为经济。

表 2 UV 和 UV/VUV 去除七种磺胺类抗生素的 EEO 值
Tab. 2 EEO values for seven SAs with UV and UV/VUV treatments

流量/ (m ³ · h ⁻¹)	处理模式	EEO/(kW · h · m ⁻³ · order ⁻¹)						
		SDA	STZ	SMR	SMN	SML	SCP	SMX
0.60	UV	4.18	1.84	2.87	5.09	1.32	3.44	1.02
	UV/VUV	0.49	0.39	0.46	0.47	0.50	0.53	0.44
0.18	UV	3.25	1.43	2.86	4.89	1.34	3.01	1.04
	UV/VUV	0.73	0.55	0.69	0.74	0.70	0.80	0.61
0.06	UV	4.47	1.57	4.25	6.51	1.73	4.33	1.46
	UV/VUV	1.35	0.89	1.27	1.35	1.15	1.43	1.04

3 结论

UV 可以通过直接光解作用对七种磺胺类抗生素进行降解,但去除率较低;相比之下,由于 ·OH 额外的氧化作用,UV/VUV 可以在相同的输入功率下强化去除水中微量的磺胺类抗生素。两种处理方式的 EEO 值也显示,UV/VUV 相比单独 UV 在相同的能耗下对污染物的去除效果有明显的提升。水中的 NOM 可以竞争 ·OH,从而会在一定程度上抑制 UV/VUV 对磺胺的去除。适当减小运行流量可以提高 UV/VUV 对磺胺的去除效果,但会增加能耗,因此选择合适的流量是同时保证处理效果和低能耗的关键。UV/VUV 反应器由于高效节能、操作简便以及无需额外添加化学试剂,有望成为小流量分散式供水系统中(如农村或小型社区饮用水等)去除微量有机污染物的一个很好选择。

参考文献:

[1] Baeza C, Knappe D R U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes [J]. Water Res 2011, 45(15): 4531 - 4543.

- [2] Snyder S A ,Westerhoff P ,Yoon Y *et al.* Pharmaceuticals , personal care products , and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry [J]. *Environ Eng Sci* 2003 20(5) : 449 – 469.
- [3] Bu Q W ,Wang B ,Huang J *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review [J]. *J Hazard Mater* 2013 262: 189 – 211.
- [4] 李梦凯,王琛,陈鹏等. 饮用水紫外消毒器辐射剂量验证和在线监控[J]. *中国给水排水* 2013 29(7) : 48 – 51.
- [5] 李梦凯,李文涛,陈鹏等. 荧光微探头在紫外消毒器剂量监测中的应用探讨[J]. *中国给水排水* 2014 30(19) : 45 – 49.
- [6] Zoschke K ,Börnack H ,Worch E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment—A review [J]. *Water Res* 2014 52: 131 – 145.
- [7] Imoberdorf G ,Mohseni M. Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation [J]. *J Hazard Mater* 2011 186(1) : 240 – 246.
- [8] Masschelein W J. *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation* [M]. New York: Lewis Publishers 2002.
- [9] Han W Y ,Zhang P Y ,Zhu W P *et al.* Photocatalysis of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solution under irradiation of 254 nm and 185 nm UV light [J]. *Water Res* , 2004 38(19) : 4197 – 4203.
- [10] Goldstone V J ,Pullin M J ,Bertilsson S *et al.* Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching , mineralization , and production of bioavailable carbon substrates [J]. *Environ Sci Technol* 2002 36(3) : 364 – 372.
- [11] Bolton J R ,Stefan M I. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions [J]. *Res Chem Intermed* 2002 28(7/9) : 857 – 870.



作者简介: 王琛(1991 –) , 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理中的紫外高级氧化技术。

E – mail: 137704268@ qq. com

收稿日期: 2015 – 12 – 07

(上接第 52 页)

参考文献:

- [1] 雷颖,韦德权,王凌云等. 活性无烟煤滤池对消毒副产物前体物的去除特性[J]. *环境工程* 2013 31(增刊) : 141 – 146.
- [2] 张可欣. 预臭氧生物滤池去除消毒副产物的前体物研究[J]. *中国给水排水* 2006 22(15) : 44 – 46.
- [3] 郭键勇,陆少鸣,胡常浩等. 中置活性炭滤池工艺消毒副产物的控制[J]. *水处理技术* 2013 39(3) : 91 – 93.
- [4] 陈超,张晓健,何文杰等. 消毒副产物前体物的指标体系[J]. *中国给水排水* 2006 22(4) : 9 – 12.
- [5] 黄永东,肖贤明,徐显干等. TOC 作为饮用水水质指标的探讨[J]. *净水技术* 2005 24(3) : 48 – 51.
- [6] Banks J ,Wilson D. Use of UV₂₅₄ to predict the relationship between NOM and THMs on upland waters [A]. *International Conference on Natural Organic Matter Characterisation and Treatment* [C]. Cranfield: Cranfield Univer-

stiry 2002.



作者简介: 何嘉莉(1988 –) , 女, 广东东莞人, 硕士, 工程师, 研究方向为给水处理技术。

E – mail: lily_mk88@ 126. com

收稿日期: 2015 – 09 – 11