

次氯酸钠-溴离子体系氧化水中的扑热息痛

潘夏玲, 张铭辉, 李富华, 黄军磊, 陈平, 张利朋, 吕文英, 姚琨, 刘国光*

广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

摘要 扑热息痛是一种非甾体抗炎药, 本文研究了次氯酸钠-溴离子体系对扑热息痛的氧化降解。为了对比次氯酸钠和次氯酸钠-溴离子体系对水中扑热息痛的氧化降解作用, 进行了两种氧化体系的对比研究。结果表明, 次氯酸钠-溴离子体系对扑热息痛的氧化反应速率明显快于次氯酸钠体系, 且加入的溴离子浓度越大反应速率越快。次氯酸钠体系、次氯酸钠-溴离子体系中 TOC 的去除率都显著滞后于扑热息痛降解率, 表明两体系都产生了比扑热息痛更难降解的中间产物, 次氯酸钠-溴离子体系中 TOC 的去除率略高于次氯酸钠体系。pH 值对次氯酸钠-溴离子体系的反应速率有影响, pH 值越低速率越快。扑热息痛的初始浓度对氧化反应有影响, 初始浓度越低的氧化降解率越高, 达到平衡降解率的时间越短。

关键词 扑热息痛; 次氯酸钠; 溴离子; 氧化

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)02-0833-06 DOI 10.12030/j.cjee.201509194

Study of paracetamol oxidized by the system of sodium hypochlorite-bromide ion

PAN Xialing, ZHANG Minghui, LI Fuhua, HUANG Junlei, CHEN Ping, ZHANG Lipeng, LYU Wenying, YAO Kun, LIU Guoguang*

School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract Paracetamol is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID). In this study, contrast tests were conducted to evaluate the oxidization of paracetamol by a sodium hypochlorite system and a sodium hypochlorite-bromide ion system. The results showed that the oxidization of paracetamol by sodium hypochlorite-bromide ion system was faster than that by the sodium hypochlorite system, and the reaction rate increased with the bromide ion concentration. The total organic carbon (TOC) concentration decreased slightly in both systems, showing that some refractory intermediate products were formed in both cases. According to the experimental results, the pH substantially influenced the oxidation rate of paracetamol in the sodium hypochlorite-bromide ion system, with the reaction rate decreasing with increasing pH. Additionally, a lower initial concentration of paracetamol corresponded to a higher degradation rate and reduced the time required for the reaction to reach equilibrium.

Key words paracetamol; sodium hypochlorite; bromide ion; oxidation

扑热息痛是非甾体抗炎药的一种^[1], 是最重要的解热镇痛药之一^[2-3]。扑热息痛, 化学名为对乙酰氨基酚 (Acetaminophen) 别名乙酰氨基酚、醋氨酚和索密痛等, 商品名有百服宁、必理通和泰诺等, 是最常用的非抗炎解热镇痛药, 其性质见表1。它在全球^[4]有着巨大的生产、销售和使用量。扑热息痛作为新型污染物在环境中的残留水平和检出频率相对较大。据调查统计, 扑热息痛在全球多个国家的天然水体如河流、湖泊等以及污水处理厂均被检测出^[4-8]。韩国和西班牙等国家污水处理厂扑热息痛进水检出量为 $1.57 \sim 56.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1[9]}$, 美国密歇根湖扑热息痛检出量为 $5.36 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1[10]}$, 而在塞尔维亚则被检出高达 $15.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1[11]}$ 。此外, 我国扑热息痛的生产和使用量也在逐年增加^[12], 我国多地地表水和污水处理厂均有扑热息痛检出, 包括北京、上海、天津、广州、深圳、江苏、武汉、香港和台湾等, 其中在台湾检出浓度达

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21377031); 广东省科技计划资助项目(2013B020800009)

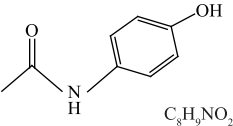
收稿日期: 2015-09-22; 录用日期: 2015-11-13

第一作者: 潘夏玲(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水污染处理。E-mail: panxialingling@163.com

* 通信作者, E-mail: liugg@gdut.edu.cn

458 ~ 3 067 ng · L⁻¹^[13]。

表 1 扑热息痛的性质
Table 1 Properties of paracetamol

化学名	英文名称	CAS 号	化学结构式	分子量	物化性质
对乙酰氨基酚	paracetamol 或 acetaminophen	103-90-2	 C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	白色结晶粉末, 无味, 溶于热水、醚、氯仿等; 熔点 169 ~ 171 ℃

扑热息痛在环境中的残留水平早已引起众多研究学者的关注, 因而其环境行为和降解方法也是近年来的研究热点之一。孟翠等^[14]模拟研究了扑热息痛在天然水体中的光降解行为。SKOUMAL 等^[15]研究了 Fe²⁺, Cu²⁺ 和紫外光催化臭氧氧化扑热息痛及其矿化作用。XAGORARAKI 等^[16]则研究了氯化作用中 pH 值对扑热息痛及其产物 1,4-苯醌的影响。

次氯酸钠是一种常用的消毒剂, 具有较强的氧化性, 能氧化苯酚类化合物^[17-18]。扑热息痛含酚羟基, 能被次氯酸钠氧化。而在汪雪姣等^[19]的研究中, 在次氯酸钠溶液氧化酚类化合物体系中加入溴离子能显著加速反应速率, 缩短反应时间, 加快有机物的降解。本实验对扑热息痛在次氯酸钠-溴离子体系中的氧化降解进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对乙酰氨基酚 (APAP) (AR, 纯度 ≥ 99.0%, 阿拉丁公司); 次氯酸钠 (AR, 活性氯 ≥ 5.5%, 科龙化工试剂); 硫代硫酸钠 (AR, 纯度 ≥ 99.0%, 科龙化工试剂); 溴化钾 (AR, 纯度 ≥ 99.0%, 科龙化工试剂); 溴化钠 (AR, 纯度 ≥ 99.0%, 天津大茂化学试剂); 甲醇 (LC, 纯度 ≥ 99.9%, Tedia 公司)。

多头数显恒温搅拌器 (六联磁力搅拌器) (HJ-6A, 常州澳华仪器有限公司); 超声波清洗器 (AS20500BDT-1, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司); 高效液相色谱仪 (LC-20A, 日本岛津公司); 电子分析天平 (AL104, 梅特勒-托利仪器有限公司); pH 计 (PHS-3C, 上海雷磁科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

次氯酸钠氧化 APAP 实验在室温条件下 (25 ± 2) ℃ 进行, 反应容器为 100 mL 烧杯。配制 1.0 g · L⁻¹ APAP 母液, 移取一定量 APAP 母液于 100 mL 容量瓶配制不同浓度的 APAP 水溶液, 将该 APAP 水溶液置于 100 mL 烧杯中, 用质量浓度均为 1.0% 的 NaOH 和 H₂SO₄ 溶液调节溶液至设定的 pH 值, 再把烧杯置于六联磁力搅拌器上, 加入一定量的 NaClO 溶液后计时, 反应一定时间后加入相应量的硫代硫酸钠溶液终止反应, 取样进行 HPLC 测定。每个样品均取 3 个平行样, 结果取其平均值。

次氯酸钠-溴离子体系氧化 APAP 实验, 除增加含溴离子的溶液外其他条件与次氯酸钠氧化 APAP 实验相同。配制 APAP 溶液, 加入一定量的溴化钾溶液再定容至 100 mL, 再将该混合溶液转入反应容器反应, 反应操作及取样测试操作同上。

1.3 分析方法

APAP 浓度采用高效液相色谱仪测定, 色谱条件: 分离柱为 C18 反相色谱柱 (Eclipse XDB-C18 2.1 mm × 150 mm, 5 μm), 流动相为甲醇和水, 体积配比为 10/90, 流速 0.2 mL · min⁻¹, 色谱柱温度恒定为 30 ℃, 进样量 4 μL。检测波长为 248 nm。

次氯酸溶液的浓度采用 GB19106-2003^[17] 碘量法测定。

2 结果与讨论

2.1 NaClO 与 NaClO-KBr 体系对 APAP 氧化效果的对比

次氯酸钠作为一种强氧化剂, 可以较为迅速地氧化 APAP。在 APAP 初始浓度为 5 mg · L⁻¹, NaClO 浓

度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, 温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下, 分别取反应 0、1、5、10、15 和 20 min 的样品进行 HPLC 测定。同样反应条件下, 在反应液中加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 溶液, 在与上述一致的反应时间点取样测定。比较研究 NaClO 与 NaClO-KBr 体系对 APAP 在不同反应时间的氧化效果。以同样浓度的 APAP 溶液不添加任何氧化剂作为空白对照, 结果如图 1 所示。

图 1 中曲线显示了 NaClO 与 NaClO-KBr 体系对 APAP 氧化速率的差异, 仅 NaClO 氧化 APAP 时, 反应速率较慢, NaClO 将 APAP 氧化完全需要接近 40 min。而 NaClO-KBr 体系氧化 APAP 时, 与 NaClO 体系相比, 反应速率有很明显的加快, APAP 被氧化完全的所需的反应时间也大大缩短了, 仅需不到 20 min。

在进行上述研究时, 为了考察 NaClO 与 NaClO-KBr 体系氧化 APAP 过程中对 APAP 的矿化情况, 同步取样进行了总有机碳 (TOC) 分析。结果见图 2。

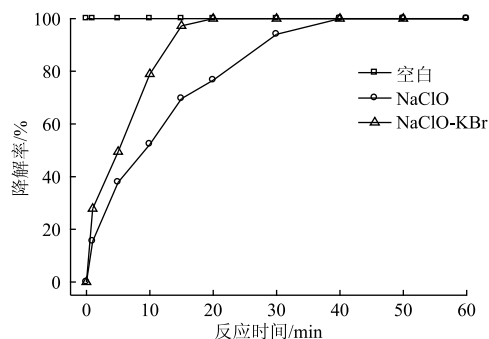


图 1 NaClO 与 NaClO-KBr 体系对 APAP 降解率的对比

Fig. 1 Contrast of degradation rates of APAP degraded by NaClO and NaClO-KBr oxidation systems

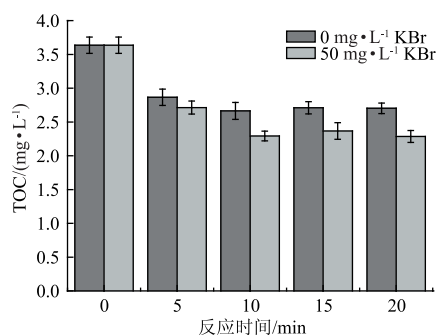


图 2 NaClO 与 NaClO-KBr 体系氧化 APAP 过程 TOC 的变化

Fig. 2 Change of TOC in NaClO and in NaClO-KBr oxidation systems

由图 2 可知, 在 NaClO-KBr 体系中, Br^- 的加入不仅大大加速了反应速率, 反应过程中 TOC 的变化也受到影响。加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KBr, 反应速率提高的同时, TOC 也有所下降, 有机物的矿化度得到一定程度的提高。反应进行到 20 min 时, 在 NaClO 体系中, APAP 的降解率为 76.6%, 此时 TOC 剩余为 $2.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在 NaClO-KBr 体系中, 反应 20 min 时降解率已达 100%, TOC 仍有 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。初步认为 APAP 在两种体系中均生成了比 APAP 更难降解的中间产物。

结合图 1 与图 2, 前 5 min APAP 被体系氧化, 可能产生了一些溴代和氯代挥发性有机物或生成物在体系中分解使 TOC 有所下降。根据相关研究^[20-22], 当水中加入 NaClO 或 NaClO- Br^- 时, 水中存在的有机污染物能够被降解转化为小分子的氯代和溴代有机物。这些小分子氯代、溴代有机物具有挥发性, 可以导致 TOC 的降低。

2.2 Br^- 浓度对 NaClO-KBr 体系氧化 APAP 效果的影响

在 APAP 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NaClO 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, 温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下, 分别在反应体系中加入 0、0.1、0.2、0.5、1、10、20、30、40、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 溶液, 分别取反应 0、1、2、5、10、15 和 20 min 的样品进行 HPLC 测定。研究 Br^- 浓度对 NaClO 与 NaClO-KBr 体系氧化 APAP 效果的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 随着体系中 KBr 浓度的增大, 反应速率逐渐加快, 另外, 在相同反应条件下, 用 NaBr 代替 KBr 进行实验, 所得到的结果与用 KBr 反应的结果一致, 说明对 NaClO 氧化过程起促进作用的为 Br^- , 与所加入溴化物的阳离子无关, 由此可知, Br^-

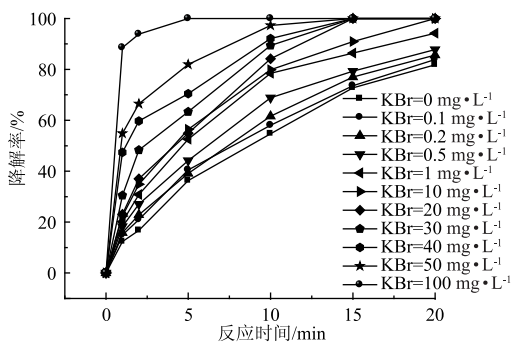


图 3 不同溴离子浓度对扑热息痛氧化反应的影响

Fig. 3 Effect of concentration of bromide ion

的加入能加快反应速率,并且体系中的 Br^- 的浓度越大,反应速率越快。根据相关研究^[23-26],当氯化体系中含 Br^- 时会发生如式(1)的反应生成 HOBr ,且生成的 HOBr 能快速与有机物反应,对于苯酚, HOBr 的降解速率比 HOCl 高几个数量级^[24],扑热息痛分子结构中含酚羟基,因此,推断 $\text{NaClO}-\text{Br}^-$ 体系氧化 APAP 的过程中溴离子对反应的加速作用机理与上述苯酚的相似。APAP 溶液中有 Br^- 存在时,APAP 同时受到 HOCl 和 HOBr 两种亲电试剂的攻击,发生如式(1)~(3)系列反应。



2.3 pH 值对 $\text{NaClO}-\text{KBr}$ 体系氧化 APAP 效果的影响

在 APAP 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NaClO 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, KBr 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下,实验研究了反应体系 pH 值分别为 2.5、4.0、5.5、7.0、8.5 和 10.0 下 $\text{NaClO}-\text{KBr}$ 体系氧化 APAP 效果的影响。结果见图 4。当体系 pH 值小于 7 时,反应速率较快,尤其是 pH 为 2.5、4.0 时,反应非常快,APAP 分别在 5 min 和 10 min 时被彻底氧化。当体系 pH 值大于 7 时,反应速率明显变慢,在相同时间内无法将等量的 APAP 氧化完。可见酸性条件下更利于反应的进行。

这是由于在酸性和中性条件下体系中的氯主要以 HOCl 为主。次氯酸钠在水中的游离性有效氯成分主要包括 HOCl 和 OCl^- ,且 OCl^- 对药物的氧化降解能力微弱可忽略^[27-30]。 HOCl 是一种弱酸,在水中存在解离反应式(4),在 25°C 时, $k_{\text{HOCl}} = 2.9 \times 10^{-8}[31]$ 。不同 pH 值下, HOCl 和 OCl^- 在水中的形态分布不同,在 $\text{pH} < 7.4$ 时,溶液中的氯主要以 HOCl 为主;在 $\text{pH} > 7.4$ 时,溶液中的氯主要以 OCl^- 为主。



本研究还发现,当 pH 值相同时,增大体系中的 Br^- 的浓度,反应速率加快,扑热息痛被降解的越快。这是由于 Br^- 浓度越大,体系中生成的 HOBr 的量越多,从而使得反应速率更快^[32]。

2.4 APAP 初始浓度对 $\text{NaClO}-\text{KBr}$ 体系氧化反应的影响

在 NaClO 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, KBr 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, 温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下,实验配制 APAP 初始浓度分别为 2.0、4.0、6.0、8.0 和 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,研究不同 APAP 初始浓度对 $\text{NaClO}-\text{KBr}$ 体系氧化 APAP 反应速率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,氧化反应速率受 APAP 初始浓度影响较大,初始浓度较低的降解率较高,初始浓度较高的降解率较低。产生这一现象主要是因为反应体系中的氧化剂的起始浓度是固定的,越低的 APAP 底物浓度,其被氧化的就越彻底。从图 5 还可发现,当氧化剂浓度一定时,较低 APAP 初始浓度,其反应达到平衡降解率所需的时间较短,较高 APAP 初始浓度的反应达到平衡降解率所需的时间较长。如 $[\text{APAP}]_0 = 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 10 min 即可达到最大降解率, $[\text{APAP}]_0 = 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反应 15 min 达到最大降解

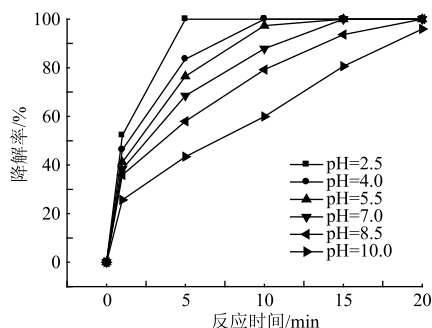


图 4 不同 pH 值对 $\text{NaClO}-\text{KBr}$ 氧化 APAP 反应的影响

Fig. 4 Effect of pH on oxidation of APAP in $\text{NaClO}-\text{KBr}$ oxidation system

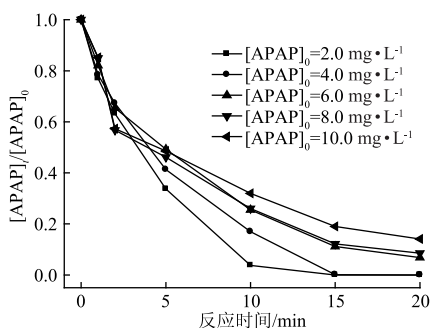


图 5 不同的 APAP 初始浓度对反应的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of APAP

率,而 $[\text{APAP}]_0 \geq 6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 反应达到平衡降解率的时间则超过 20 min。因此,对高底物浓度的情况,可通过延长反应时间来获得较高的降解率。

3 结论

1)在相同反应条件下,NaClO-KBr 体系比 NaClO 氧化 APAP 反应速率快得多,即 Br^- 的加入能大大加快反应速率,且 Br^- 浓度越大,反应速率越快。

2)在 NaClO 和 NaClO-KBr 体系氧化 APAP 反应中,TOC 去除率滞后于 APAP 降解率,当 APAP 降解率已达 100% 时,矿化程度仅有约四分之一,反应过程中有难降解的中间产物生成。

3)在 NaClO-KBr 体系中,不同 pH 值对反应速率影响较大,当体系为酸性和中性时反应速率较快,体系为碱性时反应速率较慢。酸性和中性更利于反应的进行。

4)当氧化剂浓度一定时,扑热息痛的初始浓度对氧化反应有影响,初始浓度越低的氧化降解率越高,达到平衡降解率的时间越短。

参考文献

- [1] 姚中强,于孟学,韩淑玲. 非甾体抗炎药[J]. 北京医学, 2005, 27(5): 295-300
- [2] 戴海霞,张晓燕,徐开俊,等. 非甾体抗炎药研究的最新进展[J]. 药物生物技术, 2012, 19(1): 90-94
- [3] 唐丽娜. 解热镇痛药使用分析[J]. 实用中西医结合临床, 2008, 8(1): 85, 88
- [4] SUBEDI B, LEE S, MOON H B, et al. Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea[J]. Environment International, 2014, 68: 33-40
- [5] KOSMA C I, LAMBROPOULOU D A, ALBANIS T A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 466-467: 421-438
- [6] STAMATIS N, TRIANTAFYLIDIS V, HELA D, et al. Occurrence and distribution of selected pharmaceutical compounds on sewage-impacted section of River Acheloos, Western Greece[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2013, 93(15): 1602-1619
- [7] GOTTSCHALL N, TOPP E, METCALFE C, et al. Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field[J]. Chemosphere, 2012, 87(2): 194-203
- [8] BLAIR B D, CRAGO J P, HEDMAN C J, et al. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern[J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 2116-2123
- [9] LUO Yunlong, GUO Wenshan, NGO H H, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 473-474: 619-641
- [10] FERGUSON P J, BERNOT M J, DOLL J C, et al. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan[J]. Science of the Total Environment, 2013, 458-460: 187-196
- [11] PETROVIĆ M, ŠKRBIĆ B, ŽIVANČEV J, et al. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469: 415-428
- [12] 张伦. 我国解热镇痛药产销分析[J]. 中国药房, 2006, 17(1): 10-12
- [13] BU Qingwei, WANG Bin, HUANG Jun, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 189-211
- [14] 孟翠,梁金燕,刘钰,等. 扑热息痛在模拟天然水体中的光降解研究[C]//第五届全国环境化学大会会议论文集. 大连: 中国化学会, 大连理工大学, 2008
- [15] SKOUMAL M, CABOT P L, CENTELLAS F, et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(3/4): 228-240
- [16] XAGORAKI I, HULLMAN R, SONG Wenlu, et al. Effect of pH on degradation of acetaminophen and production of 1, 4-benzoquinone in water chlorination[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2008, 57(6): 381-390
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 19106-2003 次氯酸钠溶液[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003

- [18] GALLARD H, VON GUNTEN U. Chlorination of Phenols: Kinetics and formation of Chloroform[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(5): 884-890
- [19] 汪雪姣, 高乃云, 孙晓峰, 等. 次氯酸钠氧化消除水中 BPA 的影响因素和动力学[J]. *环境科学*, 2007, 28(11): 2544-2549
- [20] 江瑞. 污水再生过程中新兴氯消毒副产物生成特性研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013
- [21] 魏源源. 微污染原水处理过程中溴代/碘代消毒副产物形成特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2011
- [22] 王超, 胡洪营, 王丽莎, 等. 典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(15): 9-12
- [23] 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
- [24] COWMAN G A, SINGER P C. Effect of Bromide Ion on haloacetic acid speciation resulting from Chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 30(1): 16-24
- [25] GALLARD H, PELLIZZARI F, CROUÉ J P, et al. Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solution [J]. *Water Research*, 2003, 37(12): 2883-2892
- [26] ATEs N, YETIS U, KITIS M. Effects of Bromide Ion and natural organic matter fractions on the formation and speciation of chlorination by-products[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2007, 133(10): 947-954
- [27] CAI Mei quan, ZHANG Li qiu, QI Fei, et al. Influencing factors and degradation products of ANTIPYRINE chlorination in water with free chlorine[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(1): 77-84
- [28] QIANG Zhimin, ADAMS C D. Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1435-1444
- [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] DELLAGRECA M, IESCE M R, PISTILLO P, et al. Unusual products of the aqueous chlorination of atenolol[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(5): 730-734
- [31] MORRIS J C. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1966, 70(12): 3798-3805
- [32] HUA Guanghui, RECKHOW D A, KIM J. Effect of Bromide and Iodide Ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(9): 3050-3056