

## 碘代消毒副产物生成影响与控制

胡晨燕, 华双静, 杜一凡, 张继晨, 任思橙

### 引用本文:

胡晨燕, 华双静, 杜一凡, 等. 碘代消毒副产物生成影响与控制[J]. 上海电力大学学报, 2020, 36(1): 89-92.

HU Chenyan, HUA Shuangjing, DU Yifan, et al. Effect and Control of Iodine Disinfection by-products[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2020, 36(1): 89-92.

## 相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

### 饮用水消毒技术的研究进展

Review of the Disinfection Technology of Drinking Water

上海电力大学学报. 2016, 32(4): 380-384 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2016.04.015>

### 热动力站锅炉掺烧气固废弃物的分析

Analysis and Research of Mixed Burning of Gas and Solid Wastes in Powers Station Boilers

上海电力大学学报. 2015, 31(5): 477-482 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2015.05.017>

### 锅炉炉管氧化皮的生成及剥落研究综述

Review of Researches on Formation and Exfoliation of the Oxide Scale of Boiler Tubes

上海电力大学学报. 2018, 34(1): 24-32,65 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2018.01.005>

### 钙基吸附剂的改性

Modification of Calcium-Based Adsorbent

上海电力大学学报. 2018, 34(4): 391-394 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2018.04.018>

### 膜生物反应器在电厂生活污水处理与污泥减量工程中的应用

Full-scale Application of Membrane Bioreactor in Domestic Wastewater Treatment and Sludge Reduction in a Power Plant

上海电力大学学报. 2020, 36(5): 456-460 <https://doi.org/10.3969/j.issn.2096-8299.2020.05.008>

DOI: 10.3969/j.issn.1006-4729.2020.01.017

# 碘代消毒副产物生成影响与控制

胡晨燕, 华双静, 杜一凡, 张继晨, 任思橙

(上海电力大学 环境与化学工程学院, 上海 200090)

**摘要:** 阐述了碘代消毒副产物的危害及其生成影响因素。分析了几种高级氧化工艺对碘代 X-射线造影剂 (ICM) 的降解过程和机理研究以及产生的消毒副产物。这为今后研究高效降解碘代造影剂提供了思路。

**关键词:** 碘代消毒副产物; 生成; 毒性

中图分类号: X522

文献标志码: A

文章编号: 1006-4729(2020)01-0089-04

## Effect and Control of Iodine Disinfection by-products

HU Chenyan, HUA Shuangjing, DU Yifan, ZHANG Jichen, REN Sicheng

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The hazards of iodide by-products and their influencing factors, the degradation process and mechanism of iodide contrast media (ICM) and the disinfection by-products produced by several advanced oxidation processes are described.

**Key words:** iodine disinfection by-product; formation; toxicity

碘代 X-射线造影剂 (ICM), 也称为对比剂, 是药品及个人护理用品中的一类物质, 通过注射, 被广泛应用于医学检查过程中器官、血管的显像观察<sup>[1]</sup>。常用的 ICM 主要有 5 种, 分别是非离子型的碘海醇 (iohexol)、碘帕醇 (iopamidol)、碘普罗胺 (iopromide)、碘美普尔 (iomeprol) 和离子型的泛影酸盐 (diatrizoate)。该类物质是 2,4,6-碘-苯的衍生物。为保证其临床上的安全性, 通常在苯环上引入侧链以增加物质的稳定性并降低毒性, 因此通常难以被吸附、吸收及生物降解<sup>[2]</sup>。

据统计, 全球范围内 ICM 的年销售量高达 3 500 t, 而大多数医院的水处理工艺对 ICM 的去除基本无效, 在医院的二级出水中, 仍然可以检测到 1 mg/L 的浓度水平<sup>[3]</sup>。研究发现, 饮用水消毒过程中 ICM 的转化是导致出现新兴高致毒性碘代消毒副产物 (I-DBPs) 的重要途径之一<sup>[4]</sup>。

饮用水的安全逐渐成为全社会关注的重点。由于 I-DBPs 毒性逐步成为人类健康的威胁, 因此本文对 I-DBPs 生成的影响因素、危害与毒性以及控制的进展进行了深入研究。

### 1 I-DBPs 种类与形成

目前已发现的 I-DBPs 主要包括碘代卤乙酸 (I-HAAs)、碘代三卤甲烷 (I-THMs)、碘代乙腈类、碘代酰胺类、碘酸盐、芳香族类 I-DBPs 等<sup>[5]</sup>。

YE T 等人<sup>[6]</sup>通过研究 5 种 ICM 的氯化 and 氯胺化反应过程发现: 在低浓度氯条件下, 主要形成 I-THMs, 而当氯浓度增加时, 会抑制 I-THMs 的生成; 在氯胺化过程中, 随着一氯胺浓度的增加, 生成的 I-THMs 会随之增加。DUIRK S E 等人<sup>[7]</sup>通过研究城市的原水发现, 碘帕醇似乎是 I-DBPs 形成的最重要因素, 其在实际水体中, 经过氯和一氯胺处理后

收稿日期: 2019-05-10

通信作者简介: 胡晨燕 (1977—), 女, 博士, 副教授。主要研究方向为水处理技术。E-mail: huchenyan@126.com。

基金项目: 国家自然科学基金 (51678354)。

产生显著的 I-DBPs<sup>[8]</sup>。PANTELAKI I 等人<sup>[9]</sup>研究了不同实验条件(氯化接触时间,碘化物和溴化物浓度)下对 I-THMs 形成的影响,结果表明:在碘帕醇存在下更易形成 I-THMs,生成 I-DBPs 的主要是氯溴碘甲烷(CHBrClI),其次是二氯一碘甲烷(CHCl<sub>2</sub>I)和二溴一碘甲烷(CHBr<sub>2</sub>I);碘化物浓度的增加导致形成更多的 I-THMs;溴化物的存在增强了 I-THMs 的产率并转向含溴物质(CHBrClI 和 CHBr<sub>2</sub>I)<sup>[10]</sup>。

## 2 I-DBPs 生成的影响因素

### 2.1 卤素离子的影响

文献[11-12]通过研究得到溴化物的存在,增加了所有样品中的 THM 种类。随着溴化物浓度的增加,CHClBr<sub>2</sub> 和 CHBr<sub>3</sub> 的产量迅速增加,当溴化物浓度为 2 mg/L 时,其产量达到最大值。溴化物也显著影响 HAA 的形成。在向样品中加入溴化物后,检测到两种溴乙酸(Br-HAA)、一溴乙酸(MBAA)和三溴乙酸(TBAA)。随着溴化物浓度的增加,这些化合物的浓度也会增加。考虑到溴化消毒副产物(Br-DBPs)比氯化消毒副产物(Cl-DBPs)具有更高的细胞毒性和基因毒性,因此应更加注意溴化物浓度高的原水的消毒。此外,高浓度的溴化物显著抑制某种含氮消毒副产物(NDMA)的形成。

### 2.2 金属离子的影响

研究发现,当水体中存在 Cu<sup>2+</sup> 时,在氯化消毒中,I-THMs 随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加而增加;而在氯胺消毒过程中,当 Cu<sup>2+</sup> 浓度小于 5 μmol/L 时,I-THMs 随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加呈现递减的趋势,而当浓度大于 5 μmol/L 时,I-THMs 随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加呈现递增的趋势<sup>[10]</sup>。

### 2.3 前体物的影响

有机前体的组分也明显影响 Br-DBPs 和 I-DBPs 的形成。腐植酸比其他有机物质产生更多的 CHBr<sub>3</sub>,可能是氯化过程和氯胺化过程中含卤素的消毒副产物(DBP)的重要前体<sup>[13]</sup>。铜绿微囊藻细胞产生最多的 TBAA<sup>[11]</sup>。

### 2.4 pH 值的影响

原水与消毒剂反应的 pH 值也会影响 I-DBPs 的形成。在氯化过程中,THMs 和 I-THMs 的形成

随着 pH 值的增加而增加,在酸性条件下,THM 和 I-THMs 的形成增加得更快,在碱性条件下则更慢<sup>[14-15]</sup>。在氯胺化消毒时,pH 值对碘代卤乙酸的生成无显著影响<sup>[16]</sup>。

## 3 I-DBPs 的危害与毒性

研究证明,哺乳动物细胞慢性细胞毒性的等级顺序加上其他碘化合物是碘乙酸 > (E)-3-溴-2-碘代丙烯酸 > 碘仿 > (E)-3-溴-3-碘代丙烯酸 > (Z)-3-溴-3-碘代丙烯酸 > 二碘乙酸 > 溴代碘乙酸 > (E)-2-碘-3-甲基丁烯二酸 > 溴二碘甲烷 > 二溴碘甲烷 > 溴氯碘甲烷 ≈ 氯二碘甲烷 > 二氯碘甲烷。除碘仿外,碘-THM 的细胞毒性远低于碘酸。在分析的 13 种化合物中,7 种具有遗传毒性;它们的等级顺序是碘乙酸 > 二碘乙酸 > 氯二碘甲烷 > 溴代碘乙酸 > (E)-2-碘-3-甲基丁烯二酸 > (E)-3-溴-3-碘代丙烯酸 > (E)-3-溴-2-碘代丙烯酸。通常,与溴化和氯化类似物相比,含有碘基的化合物具有更强的哺乳动物细胞毒性和遗传毒性<sup>[17]</sup>。

罗妮娜<sup>[18]</sup>通过将新型消毒副产物碘代乙酸急性暴露诱导水生动物斑马鱼的研究发现,在饮用水消毒过程中产生的 I-DBPs 对水生动物具有潜在的氧化损伤作用。MUELLNER M G 等人<sup>[19]</sup>对中国仓鼠卵巢(CHO)细胞检测慢性细胞毒性和急性遗传毒性进行了研究,发现碘乙腈毒性要比除碘乙酸外其他碘代酸和碘代三卤甲烷强,且比卤味喃酮毒性强 83 倍;碘乙腈与溴乙腈的细胞毒性相当,比氯乙腈毒性强 2 倍,但弱于受控的二溴乙腈细胞毒性。另外,有研究发现毒性的等级顺序是 I-DBPs > Br-DBPs ≫ Cl-DBPs<sup>[7,17]</sup>。其他研究也发现,在 CHO 细胞中,碘酸 DBPs (IA)比溴乙酸(BA)具有 2.0 倍的遗传毒性,比氯乙酸(CA)的遗传毒性高 47.2 倍<sup>[17]</sup>。

## 4 国内外控制 I-DBPs 的进展

常规的消毒工艺无法有效降解 ICM,所以国内外许多研究者选择了高级氧化技术来研究 ICM 的去除效率。控制 I-DBPs 的关键步骤是将碘物质转化为稳定且无害的碘酸盐(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>),同时抑制次碘酸(HOI)的积累。

### 4.1 紫外工艺及其组合工艺

文献[20-21]发现,经过紫外/氯处理后的碘海醇形成的 I-THMs 量低于单独紫外处理,表明

紫外/氯处理方法可以控制 I-THMs 的生成。DU Y 等人<sup>[22]</sup>研究发现,相对低剂量的氯和短接触时间可以保护再生水,避免形成过度毒性,还可以在氯化后用还原剂猝灭去除毒性。KONG X 等人<sup>[23]</sup>通过对比紫外/氯和紫外/双氧水发现,IO<sub>3</sub><sup>-</sup>是紫外/氯工艺中的主要无机产物,而 I<sup>-</sup>是紫外/双氧水工艺中的主要无机产品,紫外/氯也可用于真实水域,以去除碘帕醇和泛影酸钠。文献[24-25]发现,通过紫外/过硫酸盐处理 ICM 具有高降解效率和稳定性,可以作为 ICM 的有效降解方法。此方法可有效地将碘海醇矿化为 CO<sub>2</sub>,虽然促进了有毒碘仿(CHI<sub>3</sub>)的产生,但随后的氯化有可能降低消毒副产物的含量。文献[26]揭示了碘帕醇降解性能和双波长紫外发光二极管(UV-LED)的协同效应,发现使用双波长的UV-LED/氯处理可以显著增强碘帕醇的降解,但也促进了水中 I-THMs 的形成,表明在饮用水处理中应用 UV-LED/氯工艺之前需要评估 DBP。

#### 4.2 金属离子组合工艺

WANG X S 等人<sup>[27]</sup>研究了 I<sup>-</sup>和 HOI 与高铁酸盐的氧化,与其他氧化剂(如臭氧、次氯酸、氯胺、高锰酸钾)相比,高铁酸盐会迅速氧化在 I<sup>-</sup>氧化过程中形成的 HOI。当溶液中存在 5 mg/L 的腐植酸时,用高铁酸盐氧化碘化物时未观察到碘仿和单碘乙酸(MIAA)的形成,对控制水处理中 I-DBPs 的生成非常有意义。与大多数高级氧化方法不同,Fe(III)-草酸盐/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/光化学系统可以引发还原和氧化降解过程,可以显著减少通常与氧化处理过程相关的有问题的消毒副产物的形成<sup>[28]</sup>。WANG X X 等人<sup>[29]</sup>通过对低 TOC 去除效率和碘化副产物的鉴定,阐明了在钴/过硫酸盐系统中,碘美普尔和碘海醇可能主要通过脱碘和侧链转化而不是完全降解,因此碘美普尔和碘海醇释放的大部分碘最终被氧化成 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>。LYU X D 等人<sup>[30]</sup>在阴极/Fe<sup>3+</sup>/过氧单硫酸盐(PMS)系统中使用铜作为非惰性阴极材料,研究中应用的电流较低,有助于节省能源,更加经济,并且与典型的惰性阴极(Pt 阴极)相比,在碘海醇去除和脱碘方面具有更好的性能。文献[31]采用零价纳米颗粒的铝活化过氧化氢和过硫酸盐,在 pH 值为 3 的条件下处理碘帕醇,并且进行了遗传毒性活性分析,研究证明了两者的 ICM 的潜力和差异。

#### 4.3 半导体工艺

文献[32]发现,半导体光催化是降解卡马西平、氯贝他酸、碘美普尔和碘普罗胺的有效技术。光催化和随后的生物处理步骤的组合将是先进的水处理技术的发展方向。光催化的目标是环境持久化合物的转化、失活和最小化。作为处理步骤的光催化应该增强污染物的生物降解性,但不需要完全矿化。

### 5 结 论

(1) 国内外主要研究高级氧化工艺来降解 ICM,紫外/氯组合工艺对降解 ICM 比较有效,也可以控制 I-THMs 的生成,而紫外其他组合工艺虽然能有效降解 ICM,但同时会形成副产物,使用时需评估 DBP。

(2) 通过研究金属离子组合工艺降解 ICM,能够有效控制 I-THMs 的生成,但需要考虑加入的金属离子对水体的影响。

(3) 半导体工艺是比较有前景的技术,在降解水中与环境相关药物和造影剂方面具有巨大潜力。

#### 参考文献:

- [1] CHRISTIANSEN C. X-ray contrast media—an overview[J]. *Toxicology*, 2005, 209(2): 185-187.
- [2] PUTSCHEW A, JEKEL M. Chapter 2.7 analysis of iodinated X-ray contrast media[J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2007, 50(50): 265-278.
- [3] PÉREZ S, BARCELÓ D. Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1235-1246.
- [4] 田富箱,胡晓钧,刘静,等. 饮用水中碘代消毒副产物的碘源生成机制研究进展[J]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2018, 18(2), 106-113.
- [5] 付顺,孙越. 碘代消毒副产物在净水工艺中的生成机制与控制措施[J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1153-1163.
- [6] YE T, XU B, WANG Z, et al. Comparison of iodinated trihalomethanes formation during aqueous chlor(am)ination of different iodinated X-ray contrast media compounds in the presence of natural organic matter[J]. *Water Research*, 2014, 66: 390-398.
- [7] DUIRK S E, LINDELL C, CORNELISON C C, et al. Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6845-6854.
- [8] TIAN F X, XU B, LIN Y L, et al. Chlor(am)ination of iopamidol: kinetics, pathways and disinfection by-products formation[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 489-497.

- [9] PANTELAKI I, VOUTSA D. Formation of iodinated THMs during chlorination of water and wastewater in the presence of different iodine sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 613/614:389-397.
- [10] POSTIGO C, RICHARDSON S D, BARCELÓ D, et al. Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-haloacetic acids, and haloacetaldehydes during chlorination and chloramination of iodine containing waters in laboratory controlled reactions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58(8):127-134.
- [11] ZHA X S, LIU Y, LIU X, et al. Effects of bromide and iodide ions on the formation of disinfection by-products during ozonation and subsequent chlorination of water containing biological source matters [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014, 21(4):2714-2723.
- [12] LIU R, TIAN C, HU C, et al. Effects of bromide on the formation and transformation of disinfection by-products during chlorination and chloramination [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625:252-261.
- [13] LI C, WANG D, XU X, et al. Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587/588:177-184.
- [14] LI C, LIN Q, DONG F, et al. Formation of iodinated trihalomethanes during chlorination of amino acid in waters [J]. *Chemosphere*, 2019, 217:355-363.
- [15] 刘拥鑫, 胡晨燕, 谷建, 等. 饮用水消毒技术的研究进展 [J]. *上海电力学院学报*, 2016, 32(4):380-384.
- [16] YE T, XU B, LIN Y L, et al. Formation of iodinated disinfection by-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide [J]. *Water Research*, 2013, 47:3006-3014.
- [17] RICHARDSON S D, FRANCESCA F, ELLINGTON J J, et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22):8330-8338.
- [18] 罗妮娜. 新型消毒副产物碘代乙酸急性暴露诱导斑马鱼肝脏氧化损伤的机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8):3088-3094.
- [19] MUELLNER M G, WAGNER E D, MCALLA K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids; are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2):645-651.
- [20] WANG Z, LIN Y L, XU B, et al. Degradation of iohexol by UV/chlorine process and formation of iodinated trihalomethanes during post-chlorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283:1090-1096.
- [21] ZHAO X, JIANG J, PANG S, et al. Degradation of iopamidol by three UV-based oxidation processes: kinetics, pathways, and formation of iodinated disinfection by products [J]. *Chemosphere*, 2018, 221:270-277.
- [22] DU Y, LV X T, WU Q Y, et al. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination; a review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58:51-63.
- [23] KONG X, JIANG J, MA J, et al. Comparative investigation of X-ray contrast medium degradation by UV/chlorine and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Chemosphere*, 2018, 193:655-663.
- [24] HU C Y, HOU Y Z, LIN Y L, et al. Kinetics and model development of iohexol degradation during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> oxidation [J]. *Chemosphere*, 2019, 229:602-610.
- [25] CHAN T W, GRAHAM N J D, CHU W. Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3):508-513.
- [26] GAO Z C, LIN Y L, XU B, et al. Evaluating iopamidol degradation performance and potential dual-wavelength synergy by UV-LED irradiation and UV-LED/chlorine treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 360:806-816.
- [27] WANG X S, LIU Y L, HUANG Z S, et al. Rapid oxidation of iodide and hypiodous acid with ferrate and no formation of iodoform and monoiodoacetic acid in the ferrate/I<sup>-</sup>/HA system [J]. *Water Research*, 2018, 144:592-602.
- [28] ZHAO C, ARROYO-MORA L, DECAPRIO A P, et al. Reductive and oxidative degradation of iopamidol, iodinated X-ray contrast media, by Fe(III)-oxalate under UV and visible light treatment [J]. *Water Research*, 2014, 67:144-153.
- [29] WANG X X, WANG Z H, TANG Y Z, et al. Oxidative degradation of iodinated X-ray contrast media (iomeprol and iohexol) with sulfate radical; an experimental and theoretical study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368:999-1012.
- [30] LYU X D, YANG S Q, XUE W J, et al. Performance of Cu-cathode/Fe<sup>3+</sup>/peroxymonosulfate process on iohexol degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 366:250-258.
- [31] ARSLAN-ALATON I, OLMEZ-HANCI T, KORKMAZ G, et al. Removal of iopamidol, an iodinated X-ray contrast medium, by zero-valent aluminum-activated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 318:64-75.
- [32] DOLL T E, FRIMMEL F H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials—determination of intermediates and reaction pathways [J]. *Water Research*, 2004, 38:955-964.

(责任编辑 桂金星)