

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.09.015

## UV降解碘海醇及其I-THMs生成特性

李冕<sup>1</sup>, 秦朗<sup>2</sup>, 杨丹<sup>1</sup>, 张天阳<sup>2</sup>, 胡晨燕<sup>3</sup>, 徐斌<sup>2</sup>

(1. 贵阳学院 生物与环境工程学院, 贵州 贵阳 550005; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 上海电力大学 环境与化学工程学院, 上海 201306)

**摘要:** 开展了UV降解碘海醇及后续氯化生成碘代三卤甲烷(I-THMs)特性的研究,考察了消毒副产物(DBPs)的分布情况及不同影响因素(紫外光强、pH、Br<sup>-</sup>浓度)对碘海醇降解和I-THMs生成的影响,同时探究了其在实际水体中的变化规律。结果表明,UV降解碘海醇的降解速率与紫外光强呈正相关,与原水水质成分复杂程度呈负相关,受pH和Br<sup>-</sup>浓度的影响不大。体系中生成的DBPs包括氯仿(CF)、水合氯醛(CH)、二氯乙腈(DCAN)、三氯硝基甲烷(TCNM)以及3种I-THMs(CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub>、CHI<sub>3</sub>),CF浓度最高,其次是CHCl<sub>2</sub>I。I-THMs的生成量随着UV辐照量及pH的升高均先升高后降低,分别在UV辐照量为2 670 mJ/cm<sup>2</sup>和pH为7时达到最大值。随着Br<sup>-</sup>浓度的增加,CHI<sub>3</sub>浓度不断升高,3种含溴的I-THMs(CHBrI<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>I和CHClBrI)组分所占比例也逐渐升高,但两种含氯的I-THMs(CHCl<sub>2</sub>I和CHClI<sub>2</sub>)组分所占比例却逐渐下降。水质成分更复杂的原水2生成的总I-THMs浓度高于原水1。与纯水相比,两种原水都生成了3种含溴的I-THMs,但3种不含溴的I-THMs(CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub>和CHI<sub>3</sub>)在I-THMs总量中仍占主要部分,且比纯水背景下的生成浓度要高。水中的天然有机物(NOM)能够促进I-THMs的生成。

**关键词:** 紫外光; 碘海醇; 碘代消毒副产物; 氯化

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)09-0091-07

### Ultraviolet for Degradation of Iohexol and Its Iodinated Trihalomethanes Formation Characteristics

LI Mian<sup>1</sup>, QIN Lang<sup>2</sup>, YANG Dan<sup>1</sup>, ZHANG Tian-yang<sup>2</sup>, HU Chen-yan<sup>3</sup>, XU Bin<sup>2</sup>

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** This paper investigated the performance of ultraviolet (UV) for degradation of iohexol and the characteristics of iodinated trihalomethanes (I-THMs) formation, explored the distribution of disinfection by-products (DBPs) as well as the effects of UV intensity, pH and Br<sup>-</sup> concentration on the degradation of iohexol and I-THMs formation, and revealed the changes of DBPs in actual water bodies.

**基金项目:** 国家自然科学基金资助面上项目(52270010、51978483、52070144); 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2022] 010); 2022年度贵阳学院学科团队建设项目(2022-xk06); 2021年度贵州省一流本科专业建设项目(环境生态工程)

**通信作者:** 徐斌 E-mail: tjwenwu@tongji.com

The degradation rate of iohexol was positively correlated with UV intensity and negatively correlated with the complexity of raw water composition, and was little affected by pH and  $\text{Br}^-$  concentration. The DBPs produced in the system included chloroform (CF), chloral hydrate (CH), dichloroacetonitrile (DCAN), trichloronitromethane (TCNM) and three kinds of I-THMs ( $\text{CHCl}_2\text{I}$ 、 $\text{CHClI}_2$ 、 $\text{CHI}_3$ ) among which CF concentration was the highest, followed by  $\text{CHCl}_2\text{I}$ . The I-THMs production initially increased and then decreased with the increase of UV intensity and pH, and reached the maximum value when UV intensity was  $2\ 670\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  and pH was 7. With the increase of  $\text{Br}^-$  concentration, the concentration of  $\text{CHI}_3$  increased continuously, and the proportion of three bromine-containing I-THMs ( $\text{CHBrI}_2$ 、 $\text{CHBr}_2\text{I}$  and  $\text{CHClBrI}$ ) gradually increased, whereas the proportion of two chlorine-containing I-THMs ( $\text{CHCl}_2\text{I}$  and  $\text{CHClI}_2$ ) gradually decreased. The No.2 raw water sample with more complex water composition produced a higher concentration of I-THMs than the No.1 raw water sample. Compared with pure water, three bromine-containing I-THMs were generated in both raw water samples, but the three bromine-free I-THMs ( $\text{CHCl}_2\text{I}$ 、 $\text{CHClI}_2$  and  $\text{CHI}_3$ ) still accounted for the main part of the total I-THMs, and their concentrations were higher than that generated under the background of pure water. Natural organic matter (NOM) in water promoted the formation of I-THMs.

**Key words:** ultraviolet; iohexol; iodinated disinfection by-products; chlorination

随着生活水平和安全意识的快速提升,人们对饮用水的水质要求也越来越高,加之近年来突发的新型冠状病毒肺炎疫情的全球性传播,使得公众尤为关注饮用水安全问题<sup>[1-2]</sup>。紫外消毒技术因其灭菌广谱、效率高、不与水直接接触、不需要投加化学药物、运行可靠等优点在国内外自来水厂中得到了广泛应用<sup>[3]</sup>。近年来紫外光源技术快速发展和成熟,紫外灯的成本持续下降,其性能也不断提高。紫外消毒主要是选择UVC波段的紫外光,这一波段范围内的紫外线可穿透细胞膜,破坏微生物的DNA或RNA,从而使其细胞功能无法正常运行,最终达到灭活微生物的目的。

碘代X射线造影剂(ICM)在医学上被广泛用于软组织成像(例如器官、静脉、血管等)<sup>[4]</sup>,其分子结构稳定、亲水性强、极性高、蛋白结合能力低<sup>[5]</sup>,95%的ICM可在24 h内随尿液和粪便排出人体而无需转化<sup>[6]</sup>。因此,ICM可直接进入废水,但常规水处理工艺难以将其有效去除<sup>[7]</sup>,导致ICM在水环境中大量积累,最大残留浓度可达 $33\sim 10\ 000\ \text{ng}/\text{L}$ <sup>[8]</sup>,是水体中主要的碘源。由于ICM的分子结构含有能吸收大于290 nm波长的发色团,使得其在太阳光或紫外光条件下可能会分解,故紫外光技术常用于水源中ICM的控制<sup>[9]</sup>。然而,紫外消毒不具有持续消毒性能,通常需要与自由氯或氯胺联合使用,避免管

网中微生物再次滋生。尽管ICM本身没有毒性,但是当原水进行氯化消毒处理时,水中存在的ICM会导致碘代消毒副产物(I-DBPs)生成。与同类氯代和溴代DBPs相比,I-DBPs具有更强的细胞和遗传毒性,可对人体健康产生重大危害<sup>[10]</sup>。

碘海醇是目前水环境中常检测到的ICM之一,其最高检出浓度为 $120\ \text{ng}/\text{L}$ ,是ICM的典型代表<sup>[11]</sup>。笔者研究了不同反应条件下紫外光对碘海醇的降解,并开展了经UV光照后进行氯化培养生成I-DBPs的研究,考察了不同影响因素对I-DBPs生成的影响,旨在为紫外消毒技术在饮用水处理中的应用提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 主要仪器和试剂

试验试剂包括碘海醇、 $\text{CHI}_3$ 、N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)试剂、次氯酸钠(使用前采用DPD-AES法标定有效氯含量)、溴化钾、硫代硫酸钠、硫酸、盐酸、氢氧化钠、磷酸二氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碘化钾、碘酸钾、甲基叔丁基醚(MtBE)。消毒副产物标准为EPA 551. a和551. b,其中551. a包括三卤甲烷(THMs)等挥发性含碳消毒副产物,551. b包括卤乙腈(HANs)、卤代酮(HKs)、三氯硝基甲烷(TCNM)等。5种碘代三卤甲烷(I-THMs)包括 $\text{CHClI}_2$ 、 $\text{CHBrI}_2$ 、 $\text{CHCl}_2\text{I}$ 、 $\text{CHBr}_2\text{I}$ 、 $\text{CHClBrI}$ 。采用超纯水配制

溶液,超纯水由 Milli-Q 纯水机制备。

试验装置如图1所示。反应器外壁采用不锈钢材料制成,体积为9 L,内径为20 cm,高度为32 cm,反应器上装有不锈钢盖,盖上有5个圆孔,位于中心的圆孔用于放置盛有待照射水样的石英管(容积为400 mL,内径为4.5 cm),其他对称的4个圆孔用于放置紫外灯管,灯管波长为253.7 nm。试验前将UV灯预热30 min以获得稳定的光强。

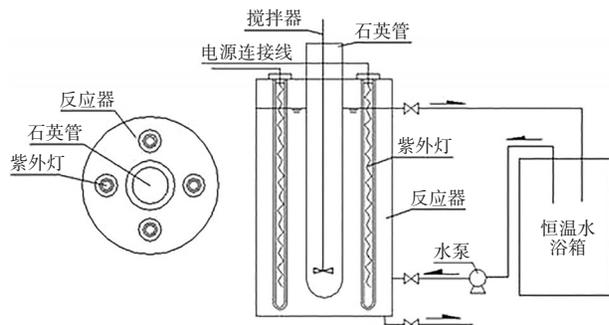


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test device

## 1.2 试验过程和分析方法

紫外灯经预热后设定好需要开启的灯数(开启1、2、3、4个紫外灯管时,其光强分别为1.53、3.02、4.05和5.96 mW/cm<sup>2</sup>)。配制碘海醇储备液的浓度为1 mmol/L,于4℃黑暗环境中保存,并在使用前稀释至所需浓度,其他试剂均现配现用。在200 mL石英管中加入碘海醇(10 μmol/L),于4℃黑暗环境中保存,并在使用前稀释至所需浓度,其他试剂均现配现用。采用磷酸盐缓冲溶液或碳酸钠及碳酸氢钠缓冲溶液调节pH。整个反应时间内使用机械搅拌以确保溶液充分混合,在规定的时间内,将1 mL样品通过0.22 μm膜过滤并立即用100 μL甲醇淬灭残留的氧化剂后,迅速转移到超高效液相色谱(UPLC)小瓶中。测定碘海醇的色谱条件:流动相的流速为0.6 mL/min,流动相体积配比为乙腈:水=5%:95%,检测波长为253 nm,分析时间为10 min<sup>[5]</sup>;测定I<sup>-</sup>和IO<sub>3</sub><sup>-</sup>的色谱条件:流动相的流速为0.8 mL/min,流动相体积配比为0.1% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:乙腈=43%:57%,检测波长为226 nm,分析时间为10 min<sup>[5]</sup>;测定HOI/L<sub>2</sub>的色谱条件:流动相的流速为0.8 mL/min,流动相体积配比为0.1% 醋酸:甲醇=35%:65%,检测波长为231 nm,柱温为25℃,分析时间为20 min。原水背景下碘海醇的降解试验中原水经0.45 μm膜

过滤后,对其常规理化指标进行检测。原水1的DOC、TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、Br<sup>-</sup>分别为2.00、1.73、0.095、47.22 mg/L,UV<sub>254</sub>为0.046 cm<sup>-1</sup>,浊度为9.44 NTU,pH为7.29;原水2的DOC、TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、Br<sup>-</sup>分别为4.26、2.61、0.12、1.105、92.96 mg/L,UV<sub>254</sub>为0.107 cm<sup>-1</sup>,浊度为27.50 NTU,pH为7.75。重复所有试验以确保数据的可重复性,反应期间将室温保持在25℃。

将盛有反应溶液的石英管快速置于紫外反应器中,照射时间为10 min,整个反应时间内使用机械搅拌以确保溶液充分混合。照射完毕后加入一定体积的次氯酸钠溶液,使之达到设计浓度(在pH对I-THMs生成的影响试验中,由于不同pH下自由氯的形态和浓度配比发生了变化,为避免其影响I-DBPs的生成,需将溶液pH统一调回至7左右)。将以上水样装满45 mL棕色安培瓶中,并使用带聚四氟乙烯垫片的盖子盖紧,确保没有气泡,使得反应生成的消毒副产物均存在于水相中。将该样品放置于黑暗环境的培养箱内,温度控制为25℃,反应7 d后,从安培瓶中取出10 mL反应后的溶液用于分析消毒副产物。具体分析方法如下:①取10 mL水样于15 mL带螺帽的萃取瓶中;②加入一定浓度的亚硫酸钠淬灭剂,充分反应;③向萃取瓶中加入2 mL MtBE有机溶剂,置于漩涡振荡仪上振荡4 min;④振荡结束后静置4 min,确保瓶中有机相和水相完全分离;⑤用移液枪从上部MtBE有机相中取0.8 mL溶液,转移至气相色谱进样小瓶中,并采用气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)进行分析。

紫外光源的平均辐照度(光强)采用KI/KIO<sub>3</sub>法测定。碘海醇及各种不同碘形态物质(I<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>及HOI/L<sub>2</sub>)使用超高效液相色谱(UPLC)进行分析,色谱柱采用美国Waters公司的Xterra™ RP 18色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)。DBPs、I-THMs等挥发性消毒副产物均采用液液萃取-气相色谱法测定,所用仪器为GC-ECD,配备HP-5毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。

## 2 结果与分析

### 2.1 UV降解碘海醇效果及DBPs分布情况

UV降解碘海醇后氯化生成DBPs及碘形态的变化如图2所示。从图2(a)可以看出,UV照射含有碘海醇的水样在氯化培养后生成的DBPs包括氯仿

(CF)、水合氯醛(CH)、二氯乙腈(DCAN)、三氯硝基甲烷(TCNM)和3种碘代三卤甲烷(I-THMs,分别为 $\text{CHCl}_2\text{I}$ 、 $\text{CHClI}_2$ 和 $\text{CHI}_3$ ),其中CF浓度最高,其次是 $\text{CHCl}_2\text{I}$ 。3种I-THMs共占总DBPs的48.00%,其中 $\text{CHCl}_2\text{I}$ 、 $\text{CHClI}_2$ 和 $\text{CHI}_3$ 的占比分别为30.19%、9.22%和8.59%。在消毒过程中生成了大量碘代消毒副产物,威胁饮水安全。

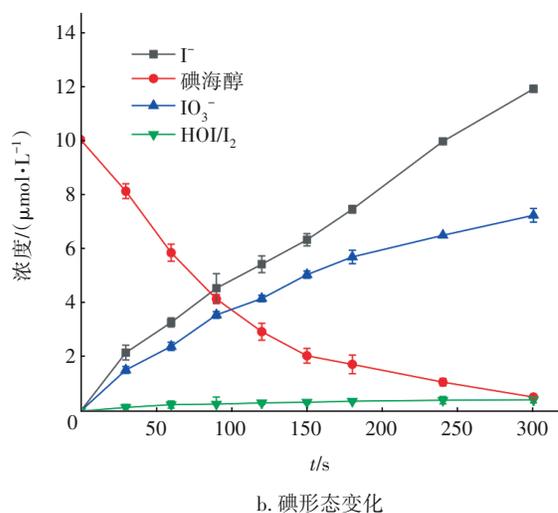
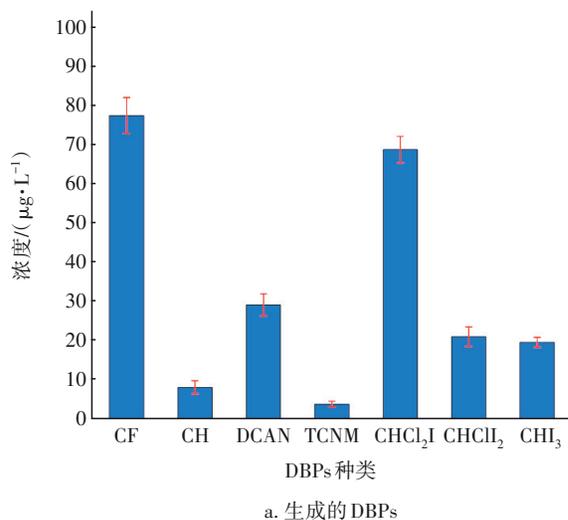


图2 UV降解碘海醇后氯化生成DBPs及碘形态的变化  
Fig.2 DBPs generated by post-chlorination process and distribution of iodine species after UV degradation of iodohexol

据报道<sup>[12]</sup>,UV光能降解碘海醇但并不能完全矿化生成 $\text{CO}_2$ ,而脱碘和羟基化作用可提供碘源和碳源,为后续氯化过程中I-DBPs的生成提供条件。一般认为,I-DBPs的生成是由于氧化剂将水体中存在的碘离子( $\text{I}^-$ )氧化生成HOI或者其他的活性碘类物质( $\text{I}_2$ 或 $\text{I}_3^-$ ),进而与水中的有机物反应产生

I-DBPs,但是氧化剂也可进一步将HOI氧化为惰性的碘酸根( $\text{IO}_3^-$ )。在实际水处理过程中, $\text{IO}_3^-$ 由于其惰性并不能与水中的有机物反应形成I-DBPs<sup>[13]</sup>,从而减小I-DBPs的生成量。从图2(b)可知,3种不同碘形态物质( $\text{I}^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 及 $\text{HOI/I}_2$ )浓度均随着反应时间的延长而不断增加,浓度大小为: $\text{I}^- > \text{IO}_3^- > \text{HOI/I}_2$ 。可见,在进行氯化培养后可能存在两种途径生成I-DBPs:①自由氯将 $\text{I}^-$ 氧化为HOI,此后自由氯与水中存在的有机物在与HOI的反应中形成竞争关系,一部分HOI被自由氯氧化为 $\text{IO}_3^-$ 不再参与I-DBPs的生成,一部分HOI与有机物反应生成I-DBPs;②碘海醇经UV照射后生成的含有碘原子的降解产物相比母体本身具有更高的反应活性,与自由氯反应生成I-DBPs。图2(b)还表明, $\text{HOI/I}_2$ 生成量极少,I-DBPs的生成途径可能以第二种为主。

## 2.2 紫外光强的影响

当光强分别为1.53、3.02、4.05和5.96  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 时,照射10 min后,对应的UV辐照量分别为936、1812、2670、3676  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。图3为紫外光强对UV降解碘海醇及后续氯化生成I-THMs的影响。从图3(a)可以看出,碘海醇降解率随紫外光强的增加而增大,光强越大,反应速度越快。当反应时间为180 s时,4种光强下其降解率分别为67.2%、82.7%、93.2%和98.8%。从图3(b)可以看出,3种I-THMs和总I-THMs的生成量均随着UV辐照量的升高而先增加后略有降低,且在UV辐照量为2670  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时达到峰值。 $\text{CHCl}_2\text{I}$ 的浓度从42.37  $\mu\text{g}/\text{L}$ 升高到峰值91.42  $\mu\text{g}/\text{L}$ 后下降至89.67  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;  $\text{CHI}_3$ 的浓度从16.11  $\mu\text{g}/\text{L}$ 升高到峰值40.13  $\mu\text{g}/\text{L}$ 后下降至39.26  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;总I-THMs浓度从78.22  $\mu\text{g}/\text{L}$ 升高到峰值153.61  $\mu\text{g}/\text{L}$ 后下降至149.27  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;  $\text{CHClI}_2$ 的浓度变化不大,4种辐照量下分别为19.74、21.17、22.06和20.34  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,可见其前体物受UV光的影响较小,生成机制并不同于其他种类的I-THMs。Duirk等人<sup>[13]</sup>发现,在原水中直接氯化碘海醇并不能像氯化碘帕醇那样生成大量的I-DBPs, $\text{I}^-$ 并未从碘海醇的本体中释放出来,氯化后的分子结构并不能生成I-DBPs,可见单独氯化并不能改变碘海醇的反应活性,从而生成I-DBPs。而先进行UV照射后,随着UV辐照量的增加,碘海醇释放出分子结构中的I原子以离子态存在于反应中,氯化后I-DBPs的生成潜能逐渐上升,且紫外降解碘海醇的反应为拟一级反

应,碘海醇的降解速率随紫外强度的增强而逐渐加快,故3种I-THMs的生成量均随着UV辐照量的升高而增加。但当辐照量升高到一定程度时,一部分碘海醇被完全矿化为 $\text{CO}_2$ ,导致生成I-DBPs的前体物变少,I-THMs浓度略有下降。

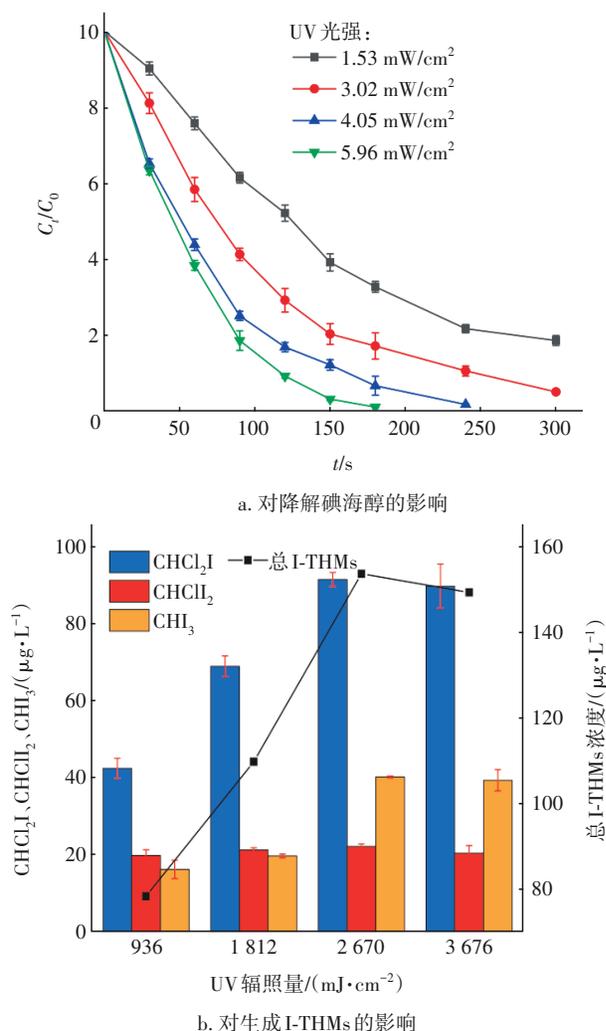


图3 紫外光强对UV降解碘海醇及后续氯化生成I-THMs的影响

Fig.3 Effect of UV intensity on degradation of iohexol and the formation of I-THMs by post-chlorination process

### 2.3 pH的影响

pH对UV降解碘海醇的影响如图4所示。可知,不同pH条件下UV降解碘海醇的反应速率几乎无变化,在弱碱性条件下的降解速率仅仅稍高于其他pH条件下的。这可能是因为碘海醇形态稳定,在溶液中并无离子态存在,表明其在254 nm处的吸收系数并不会随pH发生改变。但pH变化可能引起中间降解产物的变化,因而其氯化后形成I-THMs的

浓度会有所不同。pH对整体I-THMs生成量的影响也较小,CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub>、CHI<sub>3</sub>和总I-THMs的浓度变化都不大,但其生成量还是有明显区别的,表现为随着pH的升高生成量先升高后降低,并在pH为7时达到峰值。在pH为5、6、7、8、9条件下,CHCl<sub>2</sub>I的浓度分别为:58.62、64.43、68.87、66.31、60.77  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; CHClI<sub>2</sub>的浓度分别为:16.34、15.97、21.17、15.34、15.11  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; CHI<sub>3</sub>的浓度分别为11.17、11.43、19.63、18.86、18.23  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;总I-THMs的浓度分别为86.13、91.83、109.67、100.51、94.11  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

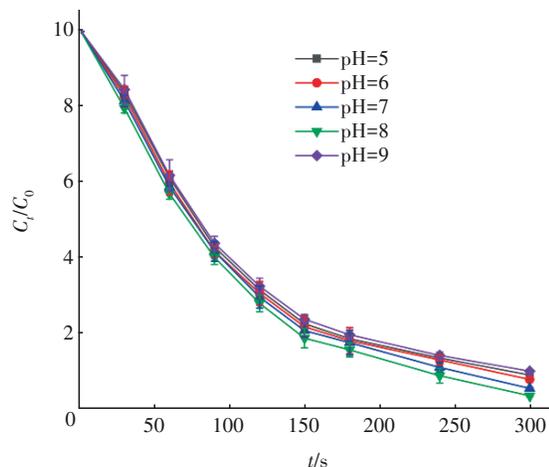


图4 pH对UV降解碘海醇的影响

Fig.4 Effect of pH on iohexol degradation by UV

### 2.4 Br<sup>-</sup>浓度的影响

在各地区的原水中通常能检测到一定浓度的Br<sup>-</sup>和其他卤素离子。一般而言,原水中检测到的Br<sup>-</sup>浓度要大于I<sup>-</sup>浓度,但一般会少于1  $\text{mg}/\text{L}$ <sup>[8]</sup>。Zheng等人<sup>[14]</sup>对饮用水的调查发现,Br<sup>-</sup>普遍存在于饮用水水源中,其平均浓度约为100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。试验结果表明,Br<sup>-</sup>的存在仅仅稍微降低了碘海醇在UV光下的降解速率,且随着Br<sup>-</sup>浓度的升高降解率缓慢降低。有研究表明<sup>[4]</sup>,Br<sup>-</sup>浓度并不会因为受到UV光照射而发生变化。推测本试验中Br<sup>-</sup>浓度增加导致的降解速率降低可能是由于溶液中组分相对浓度的变化导致的,其影响可忽略不计。图5为Br<sup>-</sup>对生成I-THMs的影响。可以看出,随着Br<sup>-</sup>浓度的增加,3种含溴I-DBPs(CHBrI<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>I和CHClBrI)的组分占比逐渐升高,而两种含氯I-DBPs(CHCl<sub>2</sub>I和CHClI<sub>2</sub>)的组分占比逐渐下降。相关文献<sup>[11]</sup>已经讨论过Br<sup>-</sup>在UV光照下不会造成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的生成,在含有H<sub>2</sub>O-HOCl-Br<sup>-</sup>的溶液中,Br<sup>-</sup>被HOCl氧化为HOBr,

HOBr 的反应活性高于 HOCl, 导致更多溴代 DBPs 的生成。而随着 Br<sup>-</sup> 浓度的升高, CHI<sub>3</sub> 的浓度先快速升高而后缓慢上升, 这可能是由于 HOBr 或 HOCl 在与含碘前体物反应时, 氧化作用优于取代作用。另外, 总 I-THMs 的浓度随着 Br<sup>-</sup> 浓度的升高而先升高后降低。这是因为当溶液中存在 Br<sup>-</sup> 时, 可利用的卤素元素增多, 反应开始生成的总 I-THMs 迅速增加, 但是当 Br<sup>-</sup> 浓度持续增加时, HOBr 的强氧化性导致碘海醇的矿化程度增大, 生成的 I-DBPs 前体物变少, 总 I-THMs 浓度下降。

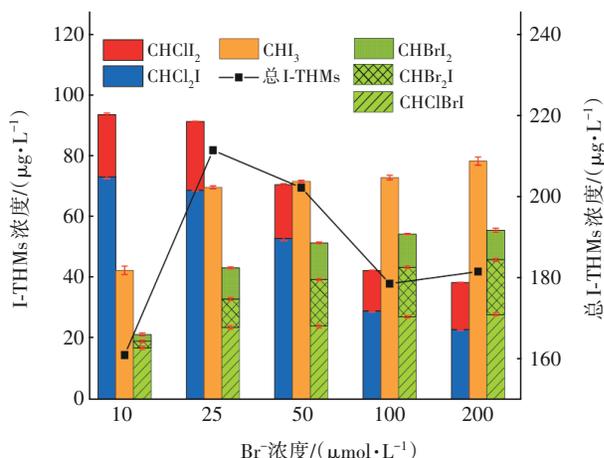


图 5 Br<sup>-</sup> 对生成 I-THMs 的影响

Fig.5 Effect of Br<sup>-</sup> concentration on the formation of I-THMs

### 2.5 水质的影响

图 6 为水质对 UV 降解碘海醇的影响。可以看出, 两种原水背景下碘海醇的降解率都降低了。当反应时间为 300 s 时, 纯水、原水 1、原水 2 条件下, 碘海醇的降解率分别为 94.8%、89.5% 和 74.3%, 表明原水水质成分越复杂, 其降解率越低。这是因为水中的成分尤其是 DOC 和硝酸盐会影响碘海醇对紫外光的吸收。不同原水背景下 UV 降解碘海醇后氯化过程共检出了 6 种 I-THMs (CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub>、CHI<sub>3</sub>、CHClBrI、CHBr<sub>2</sub>I、CHBrI<sub>2</sub>), 而且原水 2 中生成的总 I-THMs 浓度 (325.90 µg/L) 高于原水 1 生成的 (231.06 µg/L), 这是因为原水 2 中有更多的 I-DBPs 前体物。不管是哪种原水, 在生成的 I-THMs 中, 3 种不含溴的 I-THMs (CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub> 和 CHI<sub>3</sub>) 都占主要部分, 且比纯水背景下的生成浓度高 (根据前面的研究, CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub> 和 CHI<sub>3</sub> 在纯水背景下的生成量分别为 68.87、21.17、19.63 µg/L, 总生成量为 109.67 µg/L; 其在原水 2 背景下的生成量分别为

69.58、78.43、77.64 µg/L, 总生成量为 225.65 µg/L; 其在原水 1 背景下的生成量分别为 33.34、62.97、50.63 µg/L, 总生成量为 146.94 µg/L)。可见当水中存在天然有机物 (NOM) 时, UV 处理后的氯化过程能够促进 I-DBPs 的生成, 而在单纯氯化 ICM 的试验中发现, 碘海醇并不像碘帕醇那样在原水中能够大量生成 I-DBPs, 说明 UV 处理碘海醇能够大幅提高其与自由氯的反应活性。另外, 由于原水中都含有溴离子, 与纯水相比, 还生成了 3 种含溴的 I-THMs (CHBr<sub>2</sub>I、CHBrI<sub>2</sub> 和 CHClBrI), 其在原水 2 背景下的浓度分别为 24.17、58.31、17.77 µg/L, 其在原水 1 背景下的浓度分别为 35.17、30.24、18.71 µg/L, 尽管原水 1 的溴离子浓度要低于原水 2, 但是除 CHBr<sub>2</sub>I 外, 原水 1 中 CHBrI<sub>2</sub> 和 CHClBrI 的浓度均高于原水 2, 这可能与原水中 DOC 的组分特性有关。

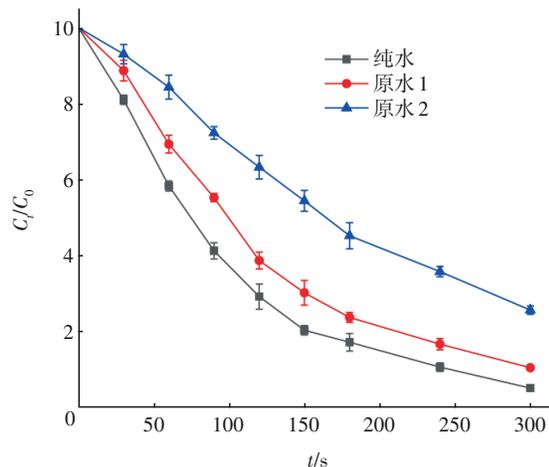


图 6 水质对 UV 降解碘海醇的影响

Fig.6 Effect of water quality on UV degradation of iodohexol

### 3 结论

① UV 对碘海醇的降解速率与紫外光强呈正相关, 与原水水质成分复杂程度呈负相关, 受 pH 和 Br<sup>-</sup> 浓度的影响不大。后续氯化培养后生成的 DBPs 包括 CF、CH、DCAN、TCNM 和 3 种 I-THMs (CHCl<sub>2</sub>I、CHClI<sub>2</sub>、CHI<sub>3</sub>)。其中 CF 浓度最高, 其次是 CHCl<sub>2</sub>I, 3 种 I-THMs 共占总 DBPs 的 48.00%。

② 3 种 I-THMs 的生成量均随着 UV 辐照量及 pH 的升高而先升高后降低, 分别在 UV 辐照量为 2 670 mJ/cm<sup>2</sup> 和 pH 为 7 时达到最大值。随着 Br<sup>-</sup> 浓度的增加, 3 种含溴 I-DBPs (CHBr<sub>2</sub>I、CHBrI<sub>2</sub> 和 CHClBrI)

的组分占比逐渐升高,而两种含氯 I-DBPs( $\text{CHCl}_2\text{I}$ 和 $\text{CHClI}_2$ )的组分占比逐渐下降,但是 $\text{CHI}_3$ 的浓度先快速升高而后缓慢上升。

③ 原水 2 生成的总 I-THMs 浓度高于原水 1, 其中 3 种不含溴的 I-THMs( $\text{CHCl}_2\text{I}$ 、 $\text{CHClI}_2$  和  $\text{CHI}_3$ ) 占主要部分, 并且比纯水背景下的生成浓度要高, 两种原水都生成了 3 种含溴的 I-THMs( $\text{CHBrI}_2$ 、 $\text{CHBr}_2\text{I}$  和  $\text{CHClBrI}$ ), 水中的 NOM 能够促进 I-THMs 的生成。

#### 参考文献:

- [1] LI M, ZHANG T Y, XU B, *et al.* Iodinated trihalomethanes formation in iopamidol-contained water during ferrate/chlor(am)ination treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129568.
- [2] XIA Y, LIN Y L, XU B, *et al.* Effect of UV irradiation on iodinated trihalomethane formation during post-chloramination [J]. *Water Research*, 2018, 147: 101-111.
- [3] TIAN F X, XU B, LIN Y L, *et al.* Photodegradation kinetics of iopamidol by UV irradiation and enhanced formation of iodinated disinfection by-products in sequential oxidation processes [J]. *Water Research*, 2014, 58(7):198-208.
- [4] QIAN Y C, WANG W, BOYD J M, *et al.* UV-induced transformation of four halobenzoquinones in drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4426-4433.
- [5] 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*, 2015, 47(9):3006-3014.
- [6] YE T, XU B, LIN Y L, *et al.* Formation of iodinated disinfection by-products during oxidation of iodide-containing water with potassium permanganate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241/242: 348-354.
- [7] ZHANG T Y, XU B, HU C Y, *et al.* A comparison of iodinated trihalomethane formation from chlorine, chlorine dioxide and potassium permanganate oxidation processes[J]. *Water Research*, 2015, 68:394-403.
- [8] LIU Z, LIN Y L, XU B, *et al.* Formation of iodinated trihalomethanes during breakpoint chlorination of iodide-containing water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353:505-513.
- [9] 李冕,朱静萍,张天阳,等. Fe(II)/PS预氧化系统去除水中碘海醇研究[J]. *水处理技术*, 2022, 48(9): 46-51,56.
- LI Mian, ZHU Jingping, ZHANG Tianyang, *et al.* Removal of iohexol in aqueous solution by Fe(II)/PS pre-oxidation system [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(9):46-51,56(in Chinese).
- [10] LI M, LIN Y L, ZHANG T Y, *et al.* Enhancing trace acrylamide analysis by bromine derivatization coupled with direct-immersion solid-phase microextraction in drinking water [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(18):2768-2775.
- [11] 李冕,朱静萍,张天阳,等. 水中常见离子对Fe(II)/PS降解碘海醇及碘代消毒副产物生成影响研究[J]. *给水排水*, 2021, 47(5): 7-15.
- LI Mian, ZHU Jingping, ZHANG Tianyang, *et al.* Effect of common ions on iohexol degradation and the formation of iodinated trihalomethanes in a Fe(II)/PS system[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(5): 7-15(in Chinese).
- [12] RICHARDSON S D, FASANO 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.
- [13] 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.
- [14] ZHENG L L, SUN H J, WU C Y, *et al.* Precursors for brominated haloacetic acids during chlorination and a new useful indicator for bromine substitution factor [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134250.

作者简介:李冕(1987-),女,湖北汉川人,博士,副教授,研究方向为水处理技术。

E-mail:limian198772@163.com

收稿日期:2023-04-23

修回日期:2023-07-06

(编辑:任莹莹)