

LED-UV₃₆₅/PDS 体系降解碘帕醇的效能及机制研究

李明安¹,王 榕²,罗从伟^{1,3},宋 阳⁴,武道吉^{1,3},谭凤训¹,成小翔^{1,3}

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 山东省土壤污染防治中心, 山东济南 250012; 3. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 山东济南 250101; 4. 广东工业大学土木与交通工程学院, 广东广州 510006)

[摘要] 以 LED-UV₃₆₅/PDS 为研究体系,考察了对碘帕醇(IPM)的降解效能。实验结果表明,单独 PDS、单独 UV₃₆₅ 辐照基本无法降解 IPM,LED-UV₃₆₅/PDS 体系可显著促进 IPM 的降解,且反应过程符合假一级反应,这主要得益于反应体系产生的活性物种(HO·、SO₄^{·-}、O₂^{·-}和¹O₂),其中 HO· 的贡献最大。研究了 PDS 浓度、pH、天然有机物(NOM)和阴离子(HCO₃⁻、Cl⁻)浓度对 IPM 降解效果的影响,结果表明 IPM 的降解率随 PDS 浓度的增加逐步升高。在酸性、碱性、中性条件下,LED-UV₃₆₅/PDS 体系均可高效降解 IPM。NOM 因具有内滤波效应以及对活性物种的捕获作用,可明显抑制 IPM 的降解效果;通过实验与计算获得 NOM 在 365 nm 处的吸光系数为 26.52 L/(g·cm);阴离子存在会轻微抑制 IPM 的降解。测定出 14 种有机产物,推测 IPM 主要通过脱碘反应、夺氢反应、取代反应、氨氧化和酰胺水解等方式逐步被降解。利用明亮发光杆菌评估了急性毒性变化,发现 IPM 及其有机产物基本无急性毒性。

[关键词] 高级氧化;碘帕醇;造影剂;急性毒性

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0063-08

Efficacy and mechanism of degradation of iopamidol by LED-UV₃₆₅/PDS system

LI Ming'an¹, WANG Rong², LUO Congwei^{1,3}, SONG Yang⁴, WU Daoji^{1,3},
TAN Fengxun¹, CHENG Xiaoxiang^{1,3}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China;
2. Soil Pollution Control Center of Shandong Province, Ji'nan 250012, China; 3. Institute of Resources and Environment Innovation, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China; 4. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The degradation efficiency of iopamidol(IPM) was investigated by using LED-UV₃₆₅/PDS as the study system. The experimental results showed that PDS alone and UV₃₆₅ irradiation alone were basically unable to degrade IPM, and LED-UV₃₆₅/PDS system could significantly promote the degradation of IPM, and the reaction process was consistent with a pseudo-first order reaction. It was mainly due to the active species(HO·、SO₄^{·-}、O₂^{·-} and ¹O₂) produced by the system, with the largest contribution from HO·. The effects of PDS concentration, pH, natural organic matter(NOM) and anion(HCO₃⁻、Cl⁻) concentrations on the degradation of IPM were investigated, and the results showed that the degradation rate of IPM gradually increased with the increase of PDS concentration. Under acidic, alkaline and neutral conditions, the LED-UV₃₆₅/PDS system could degrade IPM efficiently, and NOM could significantly inhibit the degradation of IPM due to its internal filtering effect and capture on active species. The absorption coefficient of NOM at 365 nm was obtained by experiment and calculation as 26.52 L/(g·cm). The presence of anions slightly inhibited the degradation of IPM. Fourteen organic products were determined, and it was hypothesized that IPM was gradually degraded mainly through deiodination reaction, extraction reaction, substitution reaction,

[基金项目] 国家自然科学基金(51908335,51908143);中国博士后科学基金项目(2020M672085);山东省博士后创新项目(202002023)

amine oxidation and amide hydrolysis. Acute toxicity changes were assessed using Luminescent bacterium, and it was found that IPM and its organic products were essentially free of acute toxicity.

Key words: advanced oxidation; iopamidol; contrast agent; acute toxicity

碘帕醇(IPM)作为第二代非离子造影剂,因具有良好的对比度和稳定性在医疗行业得到广泛应用^[1]。IPM在各种水体中被频繁检出,存在较大环境风险^[2]。IPM本身对人体没有毒性,但在天然水中易形成I-DBPs,其对哺乳动物具有高的遗传毒性和细胞毒性^[3]。

传统的水处理方法难以高效降解IPM^[4-5]。而基于紫外辐射的高级氧化技术因氧化效率高、操作简单而受到越来越多的关注。高级氧化技术中,传统的汞灯使用寿命较短,相比之下,LED-UV灯具有使用寿命更长、体积小、坚固、运输方便、无汞污染和更环保的优点^[6-8]。其中,波长为365 nm的LED-UV灯具有更高的能量效率(EE)和更低的单位电能消耗量(EE/O),成为目前的研究热点^[9-10]。

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术以其经济、高效、环保、安全稳定等优点受到广大研究者的青睐^[11]。过硫酸盐(PDS)可被紫外光、超声、热等方式激活产生 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等活性成分,进而高效去除水中的有机污染物^[10,12]。笔者构建了LED-UV₃₆₅/PDS高级氧化体系,研究其对IPM的降解效果,计算体系中活性物种对IPM降解的贡献,同时考察了PDS浓度、pH、天然有机物(NOM)、阴离子(Cl^- 、 HCO_3^-)浓度对IPM去除的影响,推测了相关产物和降解路径,并评估急性毒性风险。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

过硫酸钾,西陇科技有限公司;IPM、乙酸(色谱纯),上海麦克林生化科技有限公司;叔丁醇(TBA)、甲醇(MeOH)、硫代硫酸钠、高氯酸,国药集团化学试剂有限公司(北京)。天然有机物(NOM),美国Sigma-Aldrich公司。碳酸氢钠、氢氧化钠,天津市科密欧化学试剂有限公司。甲酸(色谱纯)、四硼酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠,Aladdin试剂(上海)有限公司。甲醇(色谱纯),TEDIA公司(美国)。明亮发光杆菌,深圳市华聚科学仪器有限公司。所有实验溶液和储备液均使用超纯水配制。

1.2 实验装置

实验所用紫外反应装置如图1所示,其中光源装置由20粒LED紫外灯珠(韩国LG集团)组成,每粒功率为1 W,辐射波长为365 nm。辐射器发出的平行紫外光通过12厘米的光路照射到圆柱形玻璃反应器(直径和深度均为6 cm),反应溶液液面处光强(I_0)由紫外辐照计(UV-A,北京师范大学光电仪器厂)测得为 49 mW/cm^2 。

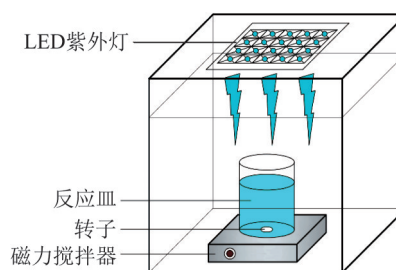


图1 反应装置

Fig. 1 Reaction device

1.3 实验方法

实验在室温 $[(25 \pm 1) ^\circ\text{C}]$ 下进行,反应体系为100 mL,将5 mmol/L磷酸(pH=5.2、7.0时使用)或四硼酸钠(pH=8.8时使用)缓冲溶液和一定浓度的IPM添加到反应器中,在磁力搅拌器上连续搅拌。根据不同实验设计,加入一定浓度的 Cl^- 、 HCO_3^- 或NOM,用NaOH溶液和 HClO_4 溶液调节pH,最后加入一定量的PDS溶液。在2 mL样品瓶中预先加入过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液作为终止剂。打开紫外线灯开始反应,并在预定时间点取样1 mL加入样品瓶中,等待检测。每次实验前后测定溶液pH,变化值 <0.2 则认为pH在反应中无明显变化。

产物分析和急性毒性实验的样品为标准组条件下降解IPM过程中取出的溶液。采用发光细菌法进行急性毒性测定,空白样品为标准组的缓冲溶液,比较实验样品对明亮发光杆菌发光强度的抑制程度,通过溶液对细菌的相对毒性变化来表示IPM在降解过程中的急性毒性变化。取出于 $-20 ^\circ\text{C}$ 保存的明亮发光杆菌冻干粉放至室温,加入复苏稀释剂复苏15 min。将待测样品与渗透压调节液在1.5 mL EP管中按9:1的比例混合,然后加入定量的细菌,于接

触时间为 15、30 min 时放入发光检测器 (Promega glomax 20/20) 中进行发光值检测。

1.4 检测方法

IPM 采用高效液相色谱 (HPLC, Waters 2695) 检测, 配备 Waters 2996 紫外检测器和 Waters Symmetry C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm×150 mm, 5 μm), 流动相为甲醇与 0.1% 乙酸水溶液 (10%:90%), 检测波长为 243 nm, 柱温 30 ℃, 进样量 100 μL, 流速 1.0 mL/min。IPM 的氧化产物通过 Agilent 1290 高效液相色谱和 Agilent 6550 Q-TOF 质谱仪测定, 色谱柱为 Waters BEH C₁₈ 柱 (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)。液相流速为 0.3 mL/min, 进样量为 2 μL, 流动相为 0.1% 甲酸水溶液和甲醇, 并以渐变模式运行, 梯度如下: 0~1 min, 以 A:B=90:10 的比例平衡; 1~9 min, 保持 90%:10% 洗脱; 9~12 min, 从 90%:10% 过渡到 10%:90%; 12~12.1 min, 10%:90% 不变洗脱; 12.1~13 min, 从 10%:90% 过渡到 90%:10%。质谱仪器参数: 扫描范围为一级 50~2 000 *m/z*, 鞘层气体温度为 350 ℃, 鞘层气体流量为 12 L/min, 采用 ESI+ 模式, 电压为 4 000 V。NOM 浓度通过 TOC-L 型 TOC 分析仪 (日本岛津) 检测, 使用 pHs-3C 型 pH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司) 测量溶液 pH。NOM 的吸光度由 UV-9000 紫外可见分光光度计 (上海元析仪器有限公司) 检测。

2 结果与讨论

2.1 LED-UV₃₆₅/PDS 降解 IPM 的效果及活性成分的作用

在 PDS 浓度为 200 μmol/L、IPM 初始浓度为 5 μmol/L、5 mmol/L 磷酸缓冲液、pH=7.0、*I*₀=49 mW/cm² 的条件下, 考察 3 种工艺对 IPM 的降解效果, 结果如图 2(a) 所示。

由图 2(a) 可见, 单独使用 PDS 无法降解 IPM; 单独 UV₃₆₅ 辐照对 IPM 的降解率也很低, 反应 60 min 后, 去除率仅为 4.51%; 而 LED-UV₃₆₅/PDS 体系可显著促进 IPM 的降解, 60 min 时去除率高达 77.59%。

LED-UV₃₆₅/PDS 体系降解 IPM 的动力学过程可用关于 IPM 浓度的假一级反应模型来描述, 如式 (1) 所示。

$$-\frac{dC}{dt} = k_{obs}t \quad (1)$$

积分后可得式 (2)。

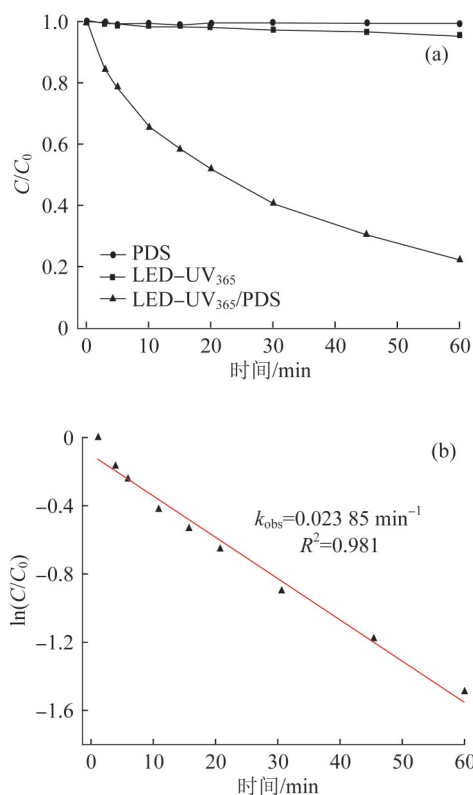


图 2 IPM 在 3 种体系中的降解效果 (a) 及在 LED-UV₃₆₅/PDS 体系中的降解动力学曲线 (b)

Fig. 2 Degradation effect of IPM in three systems (a) and degradation kinetic curve in LED-UV₃₆₅/PDS system (b)

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs}t \quad (2)$$

式中: C —— t 时刻 IPM 浓度, μmol/L;

C_0 ——IPM 初始浓度, μmol/L;

k_{obs} ——IPM 降解的表观速率常数, min⁻¹;

t ——反应时间, min。

对 LED-UV₃₆₅/PDS 降解 IPM 的数据进行拟合, 如图 2(b) 所示, 可知 $\ln(C/C_0)$ 与 t 有良好的线性关系, 因此 LED-UV₃₆₅/PDS 体系降解 IPM 的过程符合假一级反应, 表观速率常数 k_{obs} 为 0.023 85 min⁻¹。

IPM 可在 LED-UV₃₆₅/PDS 体系中被高效降解, 是因为该体系能产生较多的活性物种, 如 HO·、SO₄⁻·、O₂⁻·和 ¹O₂^[10]。这些活性物种具有较强的氧化能力, 可与 IPM 快速反应^[13]。

为进一步明确该体系中各活性成分对 IPM 降解的贡献, 在此实验条件下添加过量猝灭剂, 考察其对 IPM 降解效果的影响。选择 TBA 作为 HO· 的猝灭剂, 其与 HO· 的反应速率常数 [6.0×10⁸ L/(mol·s)]

远大于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$4.0 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]; 选择 MeOH 作为 $\text{HO} \cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的猝灭剂, 其与两种自由基的二级反应速率常数分别为 $9.7 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $(1.6 \sim 7.7) \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [14], 结果见图 3(a)。

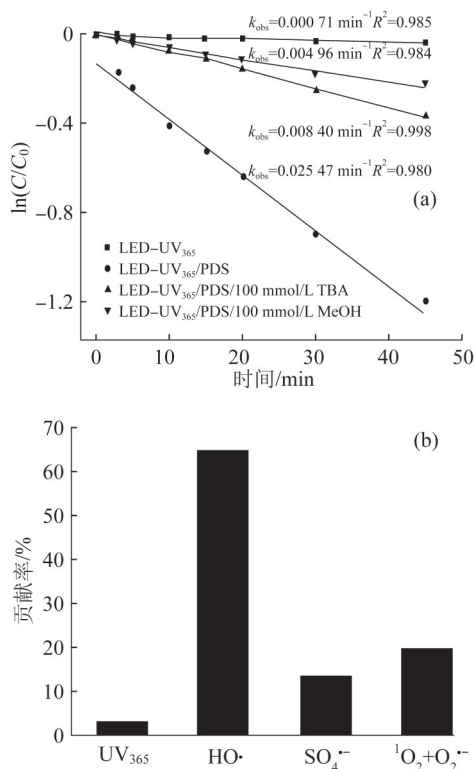


图3 猝灭剂的影响(a)及活性成分对IPM降解的贡献(b)

Fig. 3 Effect of quenchers (a) and contributions of active species to IPM degradation (b)

由图3(a)可见,猝灭剂的存在明显抑制了IPM的降解。根据式(3)~式(7)可计算得出各种活性成分的贡献。结果如图3(b)所示。

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{UV365}} + k_{\text{HO} \cdot} + k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} + k_{^1\text{O}_2} + k_{\text{O}_2^{\cdot-}} \quad (3)$$

$$R_{\text{UV365}} = \frac{k_{\text{UV365}}}{k_{\text{obs}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_{\text{HO} \cdot} = \frac{k_{\text{HO} \cdot}}{k_{\text{obs}}} \times 100\% \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_{\text{TBA}}}{k_{\text{obs}}} \quad (5)$$

$$R_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = \frac{k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}}{k_{\text{obs}}} \times 100\% \approx \frac{k_{\text{TBA}} - k_{\text{MeOH}}}{k_{\text{obs}}} \quad (6)$$

$$R_{^1\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}} = 1 - R_{\text{UV365}} - R_{\text{HO} \cdot} - R_{\text{SO}_4^{\cdot-}} \quad (7)$$

由图3(b)可知, UV_{365} 、 $\text{HO} \cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$ 对IPM的降解分别贡献了2.79%、64.23%、13.51%、19.47%, 说明该实验条件下 $\text{HO} \cdot$ 是降解IPM的最主要活性成分, 且 $^1\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也发挥了重要作用。C. TAN等[10]发现, 对于 $\text{LED-UV}_{365}/\text{PDS}$ 体系, 不同

pH下 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对消炎药(对乙酰氨基酚和非那西丁)的降解均发挥较重要的作用(贡献率在7.5%~57.5%)。郝森[15]在超声活化过一硫酸盐的研究中也发现, $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是氧化IPM的主要活性物质。因此在基于365 nm波长的UV活化过硫酸盐高级氧化体系中, 应重视 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对目标物的作用。

2.2 PDS浓度的影响

在IPM初始浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$ 、 5 mmol/L 磷酸缓冲液、 $\text{pH}=7.0$ 、 $I_0=49 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、时间为45 min的条件下, 考察PDS浓度对IPM的降解效果的影响, 结果见图4。

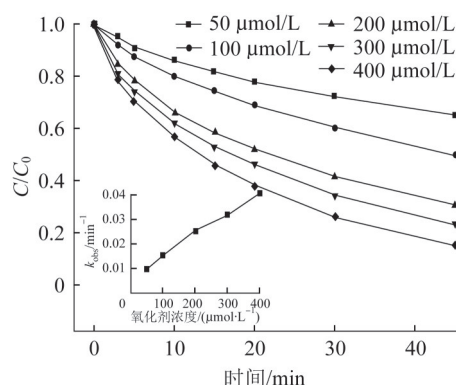


图4 PDS浓度对IPM降解效果的影响

Fig. 4 Effect of PDS concentration on the degradation of IPM

图4表明, IPM的降解率随PDS浓度的增加而逐步升高, 当PDS从 $50 \mu\text{mol/L}$ 增至 $400 \mu\text{mol/L}$ 时, 45 min时的IPM降解率由34.80%增至85.08%, k_{obs} 由 $0.009 27 \text{ min}^{-1}$ 增至 $0.040 98 \text{ min}^{-1}$ 。这主要是由于, 随着PDS增加, 体系中产生的活性物种的稳态浓度逐步增大, 单位IPM分子在单位时间内与活性物种反应的次数增多, 从而促进IPM的降解。

2.3 pH的影响

在PDS浓度为 $200 \mu\text{mol/L}$ 、IPM初始浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$ 、 5 mmol/L 缓冲液、 $I_0=49 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、时间为45 min的条件下, 考察pH对IPM的降解效果的影响, 结果见图5。

由图5可见, 酸性和碱性条件均可促进IPM降解, pH为5.2、7.0、8.8时降解率分别为80.93%、69.41%、84.23%, k_{obs} 分别为 $0.033 22$ 、 $0.025 47$ 、 $0.040 81 \text{ min}^{-1}$, 说明在3种pH条件下 $\text{LED-UV}_{365}/\text{PDS}$ 体系均可高效降解IPM。由于IPM的 pK_a 为 10.7 [16], 因此在实验pH条件下IPM的存在形态不会发生较大变化, pH主要影响活性物种的变化。

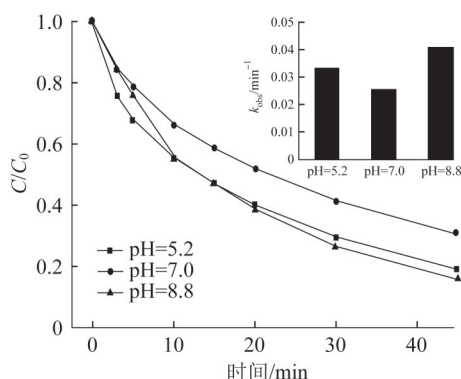


图5 pH对IPM降解效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on the degradation of IPM

在酸性条件下,除UV₃₆₅可以活化S₂O₈²⁻生成SO₄^{·-}外,S₂O₈²⁻与H⁺生成的HS₂O₈⁻也会进一步产生更多SO₄^{·-}〔17〕;此外,根据能斯特方程〔见式(8)〕可知,此时HO·的氧化还原电位($E_0=2.49$ V)高于中性和碱性的电位,使得HO·在酸性时的氧化能力较强〔18〕。

$$E_0 = E_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059\text{pH} \quad (E_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}}^0 = 2.80 \text{ V}) \quad (8)$$

碱性条件下SO₄^{·-}的浓度虽然较酸性的低,但此时SO₄^{·-}与IPM的反应速率较快。刘冠琦〔19〕计算得出当pH从4升到8时,二级反应速率常数由3.62×10⁵ L/(mol·s)逐步升至6.52×10⁵ L/(mol·s)。此外,虽然SO₄^{·-}会与OH⁻反应而被消耗,但生成的活性物种为HO·,也会以较高的速率与IPM反应。综上,LED-UV₃₆₅/PDS体系在多种pH条件下对降解IPM有一定优势。

2.4 NOM的影响

NOM广泛存在于实际水体中。在PDS浓度为200 μmol/L、IPM初始浓度为5 μmol/L、5 mmol/L磷酸缓冲液、pH=7.0、 $I_0=49$ mW/cm²、时间为45 min的条件下,考察了不同NOM存在时LED-UV₃₆₅/PDS体系对IPM的降解动力学过程,结果见图6。

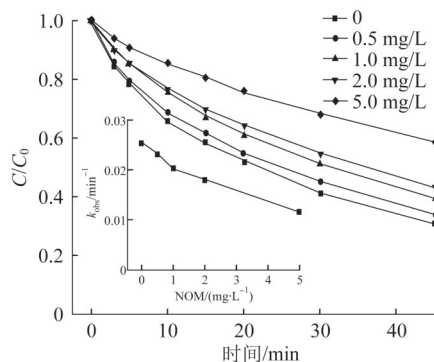


图6 NOM浓度对IPM降解效果的影响

Fig. 6 Effect of NOM concentration on degradation of IPM

NOM存在对IPM的降解有明显的抑制作用。当NOM由0增至5 mg/L时,IPM去除率由69.41%减至41.38%, k_{obs} 由0.025 47 min⁻¹减至0.011 58 min⁻¹。这主要是因为:(1)NOM的内滤波效应会减少PDS吸收紫外光的剂量,从而造成体系中活性物种的稳态浓度降低;根据NOM溶液在365 nm下的标准曲线(图7)和朗伯-比尔定律,计算出NOM在365 nm处的吸光系数为26.52 L/(g·cm),说明NOM会与PDS竞争吸收紫外光;(2)NOM与HO·和SO₄^{·-}二级反应速率常数约为10⁴ L/(mg·s)〔13〕,会猝灭体系中的活性成分,降低自由基的稳态浓度,影响IPM的去除率。

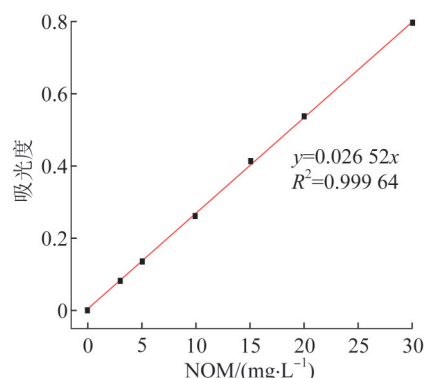


图7 NOM溶液在365 nm下的标准曲线

Fig. 7 Standard curve of NOM solution at 365 nm wavelength

2.5 阴离子的影响

Cl⁻是地表水中含量相对较高的阴离子,其浓度可达0.5~10 mmol/L,此外,地表水及地下水中的无机碳也高达几十甚至几百 mg/L〔20〕。在PDS浓度为200 μmol/L、IPM初始浓度为5 μmol/L、5 mmol/L磷酸缓冲液、pH=7.0、 $I_0=49$ mW/cm²、时间为45 min的条件下,考察体系中存在不同浓度的Cl⁻或HCO₃⁻时IPM的降解效果,结果见图8。

由图8可见,当Cl⁻逐渐增至10 mmol/L时,IPM的降解受到抑制,去除率从69.41%降至58.33%(k_{obs} 由0.025 47 min⁻¹减至0.018 41 min⁻¹);同样,当HCO₃⁻逐步增至10 mmol/L时,IPM去除率从69.41%降至54.60%, k_{obs} 由0.025 47 min⁻¹减至0.017 29 min⁻¹。可能是因为这两种阴离子的投加会捕获体系中的自由基。但与投加NOM后的抑制作用不同,高剂量的HCO₃⁻、Cl⁻对IPM的抑制效果趋于缓和,可能是因为HCO₃⁻、Cl⁻捕获HO·和SO₄^{·-}后生成的CO₃^{·-}及多种二级活性自由基(如Cl·、Cl₂^{·-})也参与了IPM的降解过程,虽然其与IPM的反应活性远低于HO·和SO₄^{·-},但也会一定程

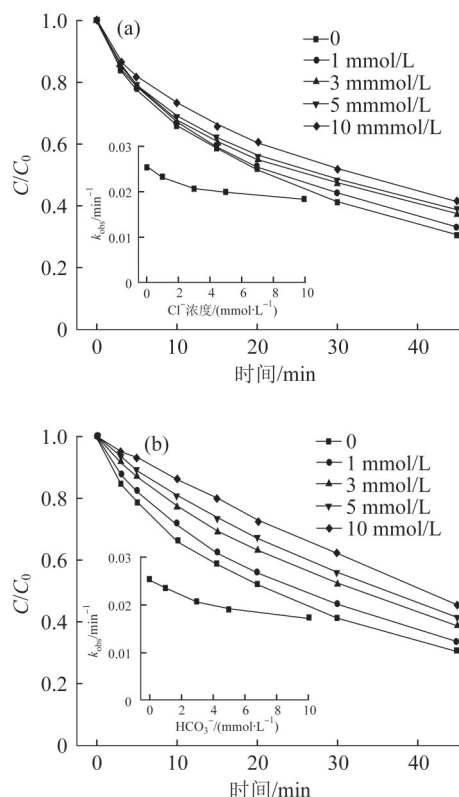


图8 阴离子浓度对IPM降解效果的影响

Fig. 8 Effect of anion concentration on degradation of IPM

度上对IPM的去除作出贡献。

2.6 降解路径与产物分析

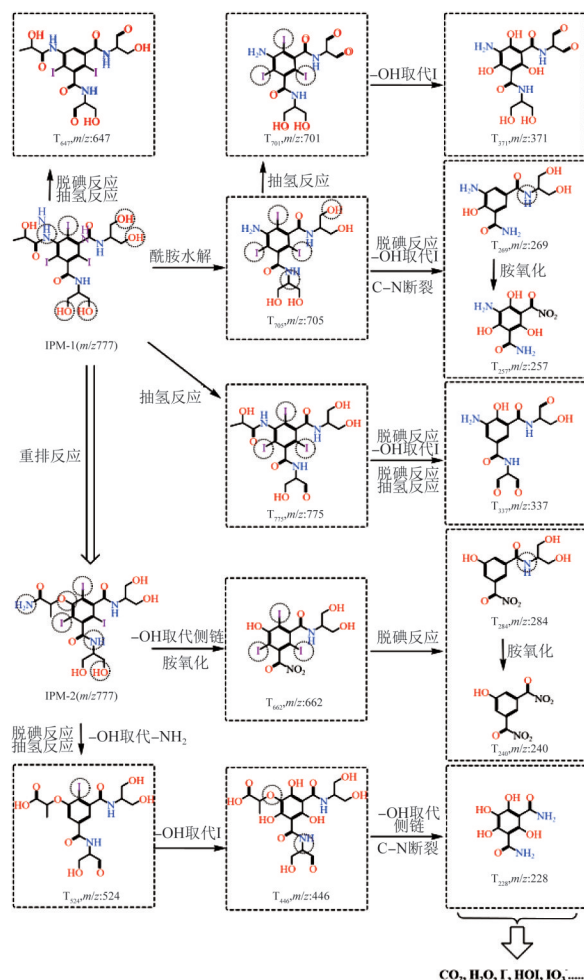
利用液相色谱-质谱联用技术检测IPM在LED-UV₃₆₅/PDS体系中的降解产物,根据质谱图中的质荷比(m/z)推测产物的类型和结构,获得14种可能的有机产物,并以T+分子质量的形式进行命名。产物相关信息见表1。

推测了IPM可能的降解路径,如图9所示。

有文献证实IPM会发生重排反应^[21],即侧链上的NH基团与氧原子交换(图9中IPM-1转化为IPM-2)。随后IPM-1和IPM-2通过以下过程逐渐被降解:(1)IPM分子侧链发生夺氢反应生成T₇₇₅、T₇₀₁、T₆₄₇等的形成过程也发生了夺氢反应。(2)碘代造影剂在高级氧化过程中很容易发生脱碘反应^[22],如T₆₄₇、T₅₂₄、T₂₈₄等主要由脱碘反应产生。(3)对于碘的去除,除直接的脱碘反应,羟基(—OH)取代也可以去除碘(T₃₇₁、T₄₄₆等)。且—OH不仅能取代碘,还可取代许多其他官能团,如T₅₂₄是—OH取代侧链末端的氨基而形成的,F. M. WENDEL等^[21]也证实该基团很容易脱落。类似地,IPM的整个侧链

表1 LED-UV₃₆₅/PDS体系中IPM的降解产物

| 氧化产物 | 保留时间/min | 丰度 | 质荷比 m/z | 分子式 |
|------------------|----------|--------------|-----------|--|
| T ₇₇₅ | 9.094 | 2 593 699 | 775 | C ₁₇ H ₂₀ O ₈ I ₃ N ₃ |
| T ₇₀₁ | 9.500 | 2 054 440.13 | 701 | C ₁₄ H ₁₄ O ₆ I ₃ N ₃ |
| T ₆₄₇ | 8.531 | 861 371.19 | 647 | C ₁₇ H ₁₉ O ₈ I ₃ N ₃ |
| T ₅₂₄ | 4.677 | 936 973.31 | 524 | C ₁₇ H ₂₁ O ₉ IN ₂ |
| T ₂₈₄ | 7.365 | 1 053 554.13 | 284 | C ₁₁ H ₁₂ O ₇ N ₂ |
| T ₃₇₁ | 9.500 | 1 778 842 | 371 | C ₁₄ H ₁₇ O ₉ N ₃ |
| T ₄₄₆ | 7.517 | 1 079 228.88 | 446 | C ₁₇ H ₂₂ O ₁₂ N ₂ |
| T ₆₆₂ | 11.081 | 344 246.34 | 662 | C ₁₁ H ₉ O ₇ I ₃ N ₂ |
| T ₂₂₈ | 6.907 | 4 908 172.5 | 228 | C ₈ H ₈ O ₆ N ₂ |
| T ₇₀₅ | 9.501 | 1 239 721.13 | 705 | C ₁₄ H ₁₈ O ₆ I ₃ N ₃ |
| T ₃₃₇ | 11.081 | 3 524 188.25 | 337 | C ₁₄ H ₁₅ O ₇ N ₃ |
| T ₂₅₇ | 10.009 | 2 311 018.5 | 257 | C ₈ H ₇ O ₇ N ₃ |
| T ₂₄₀ | 7.517 | 362 617.5 | 240 | C ₈ H ₄ O ₇ N ₂ |
| T ₂₆₉ | 9.500 | 933 748.63 | 269 | C ₁₁ H ₁₅ O ₈ N ₃ |

图9 LED-UV₃₆₅/PDS降解IPM的路径分析Fig. 9 Degradation pathway analysis of IPM in LED-UV₃₆₅/PDS

也可被—OH取代(即头部羟基化)而生成T₆₆₂、T₂₂₈。此外,在T₂₆₉、T₂₂₈的形成过程中,另一条支链也发生C—N

键的断裂,张苗^[23]证实其主要是HO·的作用。(4)IPM侧链上的酰胺键(—CO—NH—)易水解,形成T₇₀₅和T₃₃₇。(5)根据已报道的氨氧化途径^[24],可知侧链的氨基(—NH₂)可被氧化为—NO₂,形成T₂₅₇、T₂₄₀。最终,脱掉的碘会以多种无机碘(I⁻、HOI、IO₃⁻等)的形式存在,有机产物也会继续被氧化和分解成小分子无机物,如H₂O和CO₂。

2.7 急性毒性评价

根据式(9),对LED-UV₃₆₅/PDS体系降解IPM过程中溶液的急性毒性变化进行研究。

$$F_i = \frac{L}{L_0} \quad (9)$$

式中: L ——实验溶液与细菌接触的发光强度;

L_0 ——空白样品与细菌接触的发光强度;

L 与 L_0 的比值越小,表明溶液对明亮发光细菌的相对毒性越强,说明急性毒性越强。

LED-UV₃₆₅/PDS体系降解IPM过程的急性毒性变化见表2。

表2 LED-UV₃₆₅/PDS体系降解IPM过程中急性毒性的变化
Table 2 Changes of acute toxicity during the degradation of IPM by LED-UV₃₆₅/PDS system

| 时间/min | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| F_i 接触时间 15 min | 1.010 | 0.870 | 0.930 | 0.890 | 1.032 | 1.032 | 1.018 | 1.016 |
| F_i 接触时间 30 min | 0.999 | 0.862 | 0.903 | 0.872 | 1.022 | 1.044 | 1.013 | 1.002 |

由表2可见:反应前期(0~20 min)溶液表现出轻微的毒性,发光强度最大抑制率约为13%,此后基本未对细菌表现出抑制效果。原因可能在于,LED-UV₃₆₅/PDS体系降解IPM的初期阶段,产生分子质量较大的中间产物具有一定急性毒性,随着反应逐步进行,这些中间产物被分解成毒性较小的产物。

IPM本身没有毒性,且毒理实验结果表明IPM的大部分降解产物基本没有急性毒性,因此LED-UV₃₆₅/PDS体系降解IPM具有一定优势。但在实际水处理过程中,IPM经脱碘反应后生成的无机产物具有一定潜在风险,如次碘酸在天然水中容易与NOM反应,产生有毒的碘化物^[25],应引起重视。

3 结论

(1)在酸性、碱性、中性条件下,LED-UV₃₆₅/PDS体系均可高效降解IPM;pH为7.0时,HO·、SO₄^{·-}、¹O₂+O₂^{·-}贡献率分别为64.23%、13.51%、19.47%。

(2)IPM的降解率随PDS浓度的增加而逐步升

高;NOM可显著抑制IPM的降解率,原因在于NOM的内滤波效应及其捕获了活性物种。

(3)HCO₃⁻、Cl⁻可轻微抑制IPM的降解,主要是因为其捕获了活性物种,以及生成的其他自由基对IPM的反应活性相对较低。

(4)降解过程检测出14种有机产物,推测IPM主要通过脱碘反应、夺氢反应、取代反应、氨氧化和酰胺水解等方式逐步被降解。

(5)急性毒性实验结果表明,IPM经LED-UV₃₆₅/PDS体系降解过程基本无急性毒性。

参考文献

- [1] KARIM M R, BALSAM L, RUBINSTEIN S. Permanent hearing loss with iopamidol following aortic angiography in a hemodialysis patient: a case report and review of the literature[J]. American Journal of Kidney Diseases, 2010, 55(4): 712-716.
- [2] TERNES T A, HIRSCH R. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2741-2748.
- [3] 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.
- [4] BICHSEL Y, VON GUNTEN U. Oxidation of iodide and hypoiodous acid in the disinfection of natural waters[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(22): 4040-4045.
- [5] OULTON R L, KOHN T, CWIERTNY D M. Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: a survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(11): 1956-1978.
- [6] MATAFONOVA G, BATOEV V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review[J]. Water Research, 2018, 132: 177-189.
- [7] SONG K, MOHSENI M, TAGHIPOUR F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review[J]. Water Research, 2016, 94: 341-349.
- [8] WÜRTELE M A, KOLBE T, LIPSZ M, et al. Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes-UV LEDs-for water disinfection[J]. Water Research, 2011, 45(3): 1481-1489.
- [9] SHIE J, LEE C, CHIOU C, et al. Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155(1/2): 164-172.
- [10] TAN C, JIAN X, SU L, et al. Kinetic removal of acetaminophen and phenacetin during LED-UV₃₆₅ photolysis of persulfate system: Reactive oxygen species generation[J]. Chemosphere, 2021,

- 269:129337.
- [11] 罗从伟. 紫外/过硫酸盐高级氧化降解典型有机微污染物效能及作用机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- LUO Congwei. Efficiency and mechanism of typical micro-pollutions degradations by ultraviolet/persulfate process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [12] 郑琴琴, 闵中芳, 李吉平, 等. 活化过硫酸盐高级氧化技术降解水中抗生素的研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(6): 678-687.
- ZHENG Qinqin, MIN Zhongfang, LI Jiping, et al. Research progresses on degradation of antibiotics in water by advanced oxidation with activated persulfate [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(6): 678-687.
- [13] ZHAO X, JIANG J, PANG S, et al. Degradation of iopamidol by three UV-based oxidation processes: Kinetics, pathways, and formation of iodinated disinfection byproducts [J]. Chemosphere, 2019, 221: 270-277.
- [14] YAN S, ZHAN L, MENG X, et al. Role of schwertmannite or jarosite in photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in ultraviolet/peroxydisulfate system [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 118991.
- [15] 郝淼. 超声活化过一硫酸盐氧化碘代X射线造影剂的实验研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- HAO Miao. Study on the effect and pathway of iodinated X-ray contrast media pantothenate oxidation under ultrasound activated peroxosulfate system [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [16] GAO Z, LIN Y, 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, 2019, 360: 806-816.
- [17] ROMERO A, SANTOS A, VICENTE F, et al. Diuron abatement using activated persulfate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1): 257-265.
- [18] WANG S, LUO C, TAN F, et al. Degradation of Congo red by UV photolysis of nitrate: Kinetics and degradation mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 262: 118276.
- [19] 刘冠琦. 单过硫酸盐催化臭氧降解碘帕醇效能及机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- LIU Guanqi. Efficiency and mechanism of iopamidol degradation by ozone/peroxymonosulfate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [20] 罗从伟, 马军, 江进, 等. UV/H₂O₂降解2,4,6-三氯苯甲醚动力学及产物研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(05): 1831-1837.
- LUO Congwei, MA Jun, JIANG Jin, et al. Degradation of 2,4,6-trichloroanisole by UV/H₂O₂: kinetics and products [J]. China Environmental Science, 2017, 37(05): 1831-1837.
- [21] WENDEL F M, LUTKE EVERSLOH C, MACHEK E J, et al. Transformation of iopamidol during chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12689-12697.
- [22] RODE U, MULLER R. Transformation of the ionic X-ray contrast agent diatrizoate and related triiodinated benzoates by *Trametes versicolor* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(8): 3114-3117.
- [23] 张苗. 亚铁活化过硫酸盐高级氧化技术降解水中碘类污染物的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- ZHANG Miao. The degradation of iodinated pollutants in water by ferrous/persulfate advanced oxidation technology [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [24] HU J, DONG H, QU J, et al. Enhanced degradation of iopamidol by peroxymonosulfate catalyzed by two pipe corrosion products (CuO and δ -MnO₂) [J]. Water Research, 2017, 112: 1-8.
- [25] LI J, JIANG J, ZHOU Y, et al. Kinetics of oxidation of iodide (I⁻) and hypiodous acid (HOI) by peroxymonosulfate (PMS) and formation of iodinated products in the PMS/I⁻/NOM system [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(2): 76-82.
-
- [作者简介] 李明安(1997—), 硕士。E-mail: lma970111@163.com。
通讯作者: 罗从伟, 研究员。E-mail: lucongwei2009@163.com。
- [收稿日期] 2023-02-21(修改稿)