朱煜. 饮用水中碘代消毒副产物的研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(6): 38-46. ZHU Y. Research progress of iodinated disinfection by-products in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(6): 38-46.

饮用水中碘代消毒副产物的研究进展

朱 煜*

(上海城投水务<集团>有限公司,上海 200092)

摘 要【目的】 饮用水中碘代消毒副产物(I-DBPs)是具有高遗传毒性和细胞毒性的新消毒副产物之一,是近年来研究的 热点,亟需全面了解碘代消毒副产物在饮用水中特征和风险。【方法】 文章首先梳理 I-DBPs 的碘源来源,然后总结 I-DBPs 的分类和危害、国内外饮用水中赋存水平、检测方法、生成机理、生成影响因素及控制技术。【结果】 饮用水中天然碘源 是主要的来源,但其他工农业碘源不容忽视。I-DBPs 与传统卤代消毒副产物相比,表现出更强的微细胞毒性和遗传毒性,部 分 I-DBPs 还导致异嗅问题。我国饮用水中的 I-DBPs 同其他国家相比,基本都处于同一浓度水平。目前主要的 I-DBPs 为碘 代三卤甲烷、碘代乙酸、碘代乙酰胺、碘乙醛、碘代酚类等。部分 I-DBPs 已经纳入国家和上海饮用水水质标准中。I-DBPs 的检测方法为仪器分析方法,如气质联用或液质联用技术等色谱分析技术。I-DBPs 生成与消毒剂类型有关,生成机理与氧化 产物次碘酸的生成速率及存在时间有关。【结论】 I-DBPs 的生成影响因素主要与前体物、碘离子浓度、消毒剂类型以及工 艺参数有关。I-DBPs 控制技术也主要从以上因素以及经济适用性考虑。

关键词 饮用水 碘代消毒副产物 检测方法 赋存特征 研究进展
中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)06-0038-09
DOI: 10.15890/j. enki. jsjs. 2025. 06. 005

Research Progress of Iodinated Disinfection By-Products in Drinking Water ZHU Yu*

(Shanghai Chengtou Water Group Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] Indinated disinfection by-products (I-DBPs) in drinking water, as an emerging disinfection by-product with high genotoxicity and cytotoxicity, have become a research focus in recent years. Therefore, It is urgent to comprehensively understand the characteristics and risks of I-DBPs in drinking water. [Methods] This paper systematically sorts out the sources, classifications and hazards, occurrence level of drinking water at home and abroad, detection method, formation mechanism, occurrence characteristics and control strategies of I-DBPs. [Results] The result indicates that natural iodine sources in drinking water are the main source, but other industrial and agricultural iodine sources cannot be ignored. I-DBPs are more toxic than traditional halogenated disinfection by-products, exhibiting stronger cytotoxicity and genotoxicity, some I-DBPs also cause olfactory problems. Compared with other countries, I-DBPs have been detected at home, and they are basically at the same concentration level. The main measured byproduct of I-DBPs is iodoacetic acid, iodoacetamide, iodoacetaldehyde, iodophenols, etc. Some I-DBPs have been included in the national and Shanghai drinking water quality standards. The detection method for I-DBPs is instrumental analysis, such as gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-mass spectrometry technology. The generation of I-DBPs is related to the type of disinfectant, and the generation mechanism is related to the rate and duration of the oxidation product iodate. [Conclusion] The factors affecting the generation of I-DBPs are mainly related to precursors, iodine ion concentration, disinfectants, and process parameters. The control technology of iodine disinfection by-products mainly considers the above factors and economic applicability. Keywords drinking water iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) detection method occurrence characteristics research progress

[[]收稿日期] 2024-09-24

[[]基金项目] 上海市科委:超大城市饮用水韧性及品质提升关键技术研究及示范(23DZ1203001)

[[]作者简介] 朱煜(1975—),男,高级工程师,主要从事原水和自来水生产运行、供水服务的工作,E-mail: 2256560026@qq. com。

碘代消毒副产物(iodo-disinfection by-products, I-DBPs)是指在水中存在碘源的情况下,使用消毒剂 (如次氯酸钠、臭氧、二氧化氯、氯胺等)对饮用水进 行消毒时,碘源与消毒剂及水中的天然有机物 (natural organic matter,NOM)等前体物质发生反应 生成的一类消毒副产物^[1-2]。

自 20 世纪 80 年代起,以二氯一碘甲烷为代表 的 I-DBPs 在氯消毒后的饮用水中被陆续检出^[3]。 近期综述研究^[4]显示,饮用水中的 I-DBPs 质量浓度 水平通常为 ng/L~µg/L,约占总卤代有机物的 1%, 与氯代和溴代同系物相比,具有更强的致癌和致突 变特性。根据体外毒性试验结果,就遗传毒性和细 胞毒性而言,I-DBPs 被认为是饮用水中遗传毒性最 大的消毒副产物之一^[5]。此外,I-DBPs 可能影响饮 用水的感官性状,已有研究^[3]表明,三碘甲烷可能 会造成饮用水的异臭异味问题。因此,针对 I-DBPs 的研究已成为饮用水消毒领域的热点之一。2006 年美国在全国性消毒副产物的调查中发现了碘代三 卤甲烷(iodinated trihalomethanes, I-THMs)以及毒 性更强的碘酸类消毒副产物^[6]。研究^[7]表明,微污 染的水源如采用氯胺消毒工艺,则可产生较高浓度 的 I-DBPs。

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)已将 碘化物和碘乙酸纳入参考指标管控,而深圳市《生活 饮用水水质标准》(DB4403/T 60—2020)以及最新修 订的上海市《生活饮用水水质标准》(DB31/T 1091— 2025)则将碘化物、碘乙酸和二氯一碘甲烷纳入管控。 随着人们对水质要求不断提高,需要对 I-DBPs 有更 全面的认识,为水质管理提供依据。

文章将系统地对饮用水中 I-DBPs 的来源、分类和危害、赋存特征、检测方法、控制技术等进行综述,为饮用水中 I-DBPs 的控制及未来的研究方向提供思路。

1 碘源来源

碘源是生成 I-DBPs 的前提条件,其按照来源可 分为碘化物、碘酸盐以及有机碘源。天然水体中的 碘化物一般以碘离子(Γ)形式和碘酸根(IO_3)形式 存在,有机碘源主要来源于碘代 X 射线造影剂 (iodinated X-ray contrast media, ICM),ICM 是软体 组织的造影剂,是放射学常用药物,在人体代谢稳 定,污水处理厂对其去除率较低。 Γ是形成 I-DBPs 的主要碘源,含有 Γ 的原水与 消毒剂反应可产生 I-DBPs。我国部分内陆地区和 沿海地区水源中 Γ 浓度偏高,水体如果受到海水入 侵、咸潮倒灌以及工业废水和油田的盐水排放等都 可能提高 Γ 的浓度。IO₃ — 直被认为是无害且稳定 的碘化合物形态,但 Tian 等^[8]在一项研究中报道, 碘酸盐可以在中性 pH 下通过紫外辐照被光还原为 碘化物。污水厂中主要检出的 ICM 如碘帕醇、碘普 罗胺、碘苯六醇、碘美普尔以及泛影酸盐,这些 ICM 进入水厂原水,为 I-DBPs 提供重要的碘源,其中碘 帕醇被认为是生成 I-DBPs 最重要的碘源。除此之 外,研究发现 Γ 会和 ICM 相互转化,说明人类活动 对水源中 Γ 会产生影响。

I-DBPs 通常在消毒后的饮用水中被发现,但它 们的形成也可能与使用碘或含碘消毒剂进行消毒的 工业生产有关。例如,在乳制品加工业中,牛奶或奶 酪的加工设施废水中 I-THMs 的质量浓度可高达 6 mg/L,在受这些废水排放所影响的地表水中也发 现了较低浓度的 I-THMs,这也证实了乳制品加工业 的废水排放可能是自然水体中 I-DBPs 的来源之 一[8]。常规油气作业的水力压裂返排液和油气废 水中含有高浓度的卤化物,其碘化物质量浓度最高 可达 28 mg/L^[9],如其最终泄漏或被排放到饮用水 水源中,可能会加剧水厂消毒过程中 I-DBPs 的形 成。除了作为碘化物进入水生环境的来源外,其也 可能含有许多含碘有机化合物,如碘代酸等,但这些 物质的来源尚不清楚,可能与生物反应或页岩、压裂 添加剂等非生物来源有关^[10-11]。在氯胺化反应过 程中,油气废水也显示出形成广谱碘代酚类的潜力, 如甲基苯酚和二甲基苯酚已被确定为是其中形成碘 代酚的主要前体物质^[12-13]。

海水淡化在全世界范围内越来越多地成为一 种有潜力的饮用水的生产方式,但海水与传统地 表水源相比可能含有更多的溴化物和碘化物,且 与热法海水淡化厂相比,反渗透海水淡化厂出水 中碘的残留量可能更高。Kim 等^[14]提出,尽管在 脱盐过程中通常会进行化学消毒,但由于淡化海 水中有机物含量相对较低,因此,其副产物生成相 对较少,但当淡化海水与传统水厂出厂水混合时, 由于会引人更高质量浓度的有机物[溶解性有机 碳(DOC)增加 0.5~1.2 mg/L]^[14-15],其 I-DBPs 的生成风险会显著增高。同样地,如果淡化海水

— 39 —

与给水管网中已有的生物膜接触,也可能会增加 其 I-DBPs 的形成风险,这一现象应引起部分或全 部使用海水淡化满足供水需求的沿海城市的关 注^[15]。I⁻一直被认为是饮用水生成 I-DBPs 的主 要因素,但通过以上分析可知,工、农业生产过程 直接或间接引入碘源继而生成 I-DBPs 的问题也需 引起更多的关注。

2 I-DBPs 的分类和危害

饮用水中常检出的 I-DBPs 根据结构可分为碘 代三卤甲烷(I-THMs)、碘代卤乙酸(iodoacetic acids, I-HAAs)、碘代酰胺类(iodiated haloacetamides, I-HAcAms)和碘代乙腈类 (iodoacetonitrile, IAN)等。常见 I-DBPs 的理化性 质与嗅阈值如表1所示,目前研究较多的是 I-THMs,主要由氯、溴、碘取代甲烷生成如三碘甲烷 (CHI₃)等物质。碘代甲烷还容易导致饮用水的异 嗅问题,如 Cancho 等^[16]检测发现 I-THMs 的嗅阈值 为 0.03~5.80 μ g/L,且 CHI₃ 的药物类嗅味最强。

表1 典型I-DBPs 的理化性质及嗅阈值^[17-18]

Tab. 1 Physicochemical Properties and Odor Thresholds of Typical I-DBPs $^{[\,17-18\,]}$

种类	分子式	CAS 号	$\log K_{\rm ow}$	嗅阈值/ (µg·L ⁻¹)
碘代甲烷	$\mathrm{CHCl}_{2}\mathrm{I}$	594-04-7	2.77	5.8
	CHClIBr	34970-00-8	2.11	5.1
	CHIBr_2	593-94-2	2.20	2.9
	CHCll_2	638-73-3	2.53	0.2
	CHBrI_2	557-95-9	2.62	0.1
	CHI ₃	75-47-8	3.03	0.03
碘代酸	ICH ₂ COOH	64-69-7	0.85	-
	IBrCHCOOH	77809-05-3	-	-
碘代酰胺类	$\rm ICH_2\rm CONH_2$	144-48-9	-0.19	-
碘代乙腈类	C_2H_2IN	624-75-9	0.61	-

I-DBPs 与传统消毒副产物指标相比,具有检出 浓度较低、溶解度较高、沸点较低等特点,同时 I-DBPs 相比传统消毒副产物也表现出更强的微细 胞毒性和遗传毒性。I-HAAs 细胞毒性的大小顺序 为碘乙酸>溴乙酸>>氯乙酸,碘乙酸是目前研究发 现对于哺乳动物细胞毒性最强的卤乙酸类消毒副产 物之一,其半数致死浓度(LC₅₀)值约为溴乙酸的 1/3^[16]。另外,与 I-DBPs 中的消毒副产物比较,I- HAAs 表现出比 I-THMs 更高的细胞毒性, I-THMs 中碘仿的毒性最强。除细胞毒性外,碘乙酸也是具 有遗传毒性,根据文献^[17-18]研究,碘乙酸的遗传毒 性是二溴乙酸的 2.6 倍,是二氯乙酸的 523.3 倍。 由于 I-HAAs 与 I-THMs 相比更不容易挥发,因此, 其在饮用水生产、输送过程中更容易残留,需引起水 务工作者的关注。

为了解国内外 I-DBPs 的浓度水平,对近年来文 献中的 I-DBPs 进行评估并进行汇总,如表 2 所示。 I-DBPs 的检出种类主要集中为小分子质量物质,例 如 I-HAAs、I-HAcAms、I-THMs 等物质。文献^[19]报 道,称在出厂水中检测到碘乙酸、一溴一碘乙酸、二 碘乙酸等 I-HAAs,质量浓度约为 1.7 μg/L。

我国同世界其他国家一样,此类 I-DBPs 检出频 率较高;I-DBPs 浓度水平除与比利时相比较高,与 其他国家基本在同一浓度水平。虽然我国部分地区 如深圳和上海已经将部分 I-DBPs 纳入标准中。但 I-DBPs 总体尚缺乏长期详细的检测数据,建议结合 毒理学数据继续开展长期系统性监测,为水质管理 提供基础资料。

3 I-DBPs 的检测方法

根据已知 I-DBPs 的理化性质,其常用的仪器检测方法主要包括气相色谱仪联合电子捕获检测(GC-ECD)法、气相色谱质谱(GC-MS)法、气相色谱质谱联用(GC-MS-MS)法和离子色谱法等,如表 3 所示。由于饮用水中 I-DBPs 的含量一般较低,因此,需要通过富集并通过上述仪器进行测定,常见的富集方法和仪器分析方法如下。

3.1 液液萃取与气相色谱/气质联用

《生活饮用水标准检测方法第十部分:消毒副 产物指标》(GB/T 5750.10—2023)和 EPA Method 552.3 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection都建议采用甲基叔丁基醚(MTBE) 进行萃取消毒副产物。由于碘乙酸不容易被气相色 谱直接检测,因此先用甲基叔丁基醚对水中的碘乙酸 进行萃取,然后通过衍生化反应生成对应的碘乙酸 酯,碘乙酸酯的沸点较低,可以采用气相色谱法进行 定量。液液萃取法几乎能完全萃取出水样中的6种 I-THMs、碘乙酸等常见 I-DBPs,因此液液萃取技术是

— 40 —

June 25th, 2025

		2			
年份	国家(地区)	工艺条件	检测物质	质量浓度	参考文献
2009 年— 2010 年	中国(上海,徐州)	氯消毒水厂	碘乙酸,一氯一碘乙酸,溴碘 乙酸	ND~2.3 μg/L	[19]
2010年	中国(上海)	13家氯胺消毒水厂	碘乙酸,三碘甲烷	$0.04{\sim}2.91~\mu{\rm g/L}$	[20]
2010 年— 2011 年	中国(31个城市)	70 家水厂	二氯碘甲烷,溴氯碘甲烷	ND~5.58 μg/L	[21]
2012 年	中国(3个省份)	7 家水厂	氯碘乙酰胺,溴碘乙酰胺	ND~0.36 μg/L	[22]
2014 年	中国(长三角地区 9 个城市)	9家水厂	碘代卤乙酸,碘代苯甲酸,碘 代硝基苯酚,碘代苯甲醛	0.71~64.85 ng/L	[23]
2015 年	中国(长三角地区)	a:常规工艺,氯胺消毒; b:臭氧活性炭深度处理工 艺,氯胺消毒	I-THMs	a: 2 548 ng/L; b: 356 ng/L	[24]
2016年	中国(南京)	9个区域龙头水	碘代卤乙酸,碘代苯甲酸,碘 代硝基苯酚,碘代苯甲醛	1.23~5.62 ng/L	[25]
2009 年— 2010 年	加拿大	65家水厂	I-THMs	0.02~12.33 ng/L(出厂水); 0.02~21.66 ng/L(管网)	[26]
2013 年	塞浦路斯(利马索尔, 尼科西亚)	配水管网	二氯碘甲烷,溴氯碘甲烷	0.039~1.79 μg/L	[27]
2018 年	比利时(西弗兰德省)	生物预氧化,强化混凝,沉 淀,砂滤,颗粒活性炭过 滤,自由氯消毒	I-THMs	73~80 ng/L	[28]
2018年	韩国	70 家水厂	I-THMs	$0.~04{\sim}1.~59~\mu\mathrm{g/L}$	[29]
2022 年	加拿大(阿尔伯塔省)	4 家水厂	溴二碘甲烷	ND~0.36 μg/L	[30]

表 2	国内外I-DBPs	浓度水平汇总
-----	-----------	--------

Tab. 2 Summary of Concentration Levels of I-DBPs at Home and Abroad

注:ND 表示未检出。

目前测定 I-DBPs 较为通用的方法。Woo 等^[29]使用 液液萃取结合 GC-MS/MS 技术,成功检测了 6 种 I-THMs,方法检出限为 0.04 μg/L,检出限可达到 10 ng/L,饮用水中加标回收率为 99.4%~110.0%。

3.2 固相萃取与 GC-MS-MS 或液质联用

固相萃取的原理选用对消毒副产物有吸附作用 的材料,通过大体积富集将目标物吸附,然后选用洗 脱溶剂进行洗脱,目标物由于在洗脱剂中溶解性更 强而被洗脱下来。固相萃取一般有手动操作和自动 化操作,目前固相萃取自动化已经普及,可以减少人 为操作不确定性因素。另外,固相萃取可以通过选 择不同的吸附材料实现不同目标物的选择性富集浓 缩,提高方法的灵敏度,降低方法的检出限。Hu 等^[25]利用固相萃取与液质联用技术实现了6种 I-DBPs的检测,回收率达到70%~110%,最低检出 限为0.03 ng/L,实现了较好的灵敏度和较高的回 收率。

3.3 顶空吹扫捕集进样技术与气质联用

顶空吹扫技术是利用惰性气体,如氮气,将水体中的消毒副产物抽提出来,然后用捕集管富集,再进入仪器进行测定。顶空吹扫捕集技术与 GC-MS-MS 在测定水中消毒副产物中应用比较成熟,如三卤甲烷消毒副产物测定,但采用吹扫捕捉法时含碘消毒副产物的回收率需要进一步提高,可能是由于 I-DBPs 分子量较大,不容易被吹脱。文献^[16]通过改进吹扫捕集方法,采用闭环洗脱,可将 I-DBPs 回收率可提高为 47% ~ 94%,该方法在质量浓度为 1.5 μg/L 时达到良好的萃取效果。

3.4 固相微萃取技术与 GC-MS-MS

刘金明等^[31]利用固相微萃取-GC-MS-MS 法分 析饮用水中痕量 I-THMs,分析物的检测限为 1.5~ 4.8 ng/L,回收率为 86%~101%,该方法简便、快速、 安全、无溶剂、选择性好、灵敏度高,用来检测 I-THMs 这类 ng/L 级别的痕量物质时重复性良好,且 具有较好的重现性和较低的检测限等优点。目前 I-THMs 缺乏统一的标准检测方法,因此,通过进一步 完善研究,该方法有望成为 I-THMs 的标准检测方 法。总体来说,针对具有挥发性的 I-DBPs 如 I-THMs 可选择气相或者气质方法,而针对难挥发性 的消毒副产物如 I-HAcAms,可选择液相色谱串联质 谱或者离子色谱技术进行检测^[21,32]。随着质谱技 术的发展,对未知 I-DBPs 碘代消毒副产物的定性和 定量更有利,但是前提条件是必须获得 I-DBPs 的响 应的标准品。所以,目前提出使用总有机碘(TOI)来 对 I-DBPs 进行间接测定。传统使用离子色谱来测定 Γ,为进一步提高灵敏度,使用电感耦合等离子体-质 谱仪(ICP-MS)和超高效液相色谱-电喷雾电离质谱 仪(UPLC/ESI-MS)来测定 Γ,来间接测定 TOI。未 来,检测技术中高分辨质谱仪的发展,饮用水中更多 的新 I-DBPs 的定性和定量遇到的挑战将被克服。

表 3 I-DBPs 检测方法汇总 Tab. 3 Summary of I-DBPs Determination Methods

	rub: 5 Summary	or i DDi 6 Determina	lion memous		
分析方法	被测物质	检出限	回收率	难易程度	参考文献
液液萃取气质联用技术	二氯一碘甲烷、一溴一碘甲烷、二 溴一碘甲烷、一溴二碘甲烷、一氯 二碘甲烷、三碘甲烷	0.04~1.59 ng/L	71. 35% ~ 118. 60%	难度中等	[29]
固相萃取液相色谱串联 质谱	-碘乙酸和二碘乙酸、3,5-二碘- 4-羟基苯甲醛、3,5-二碘水杨酸、 2,6-二碘-4-硝基苯酚、2,4,6-三 碘苯酚	0.02~0.15 ng/L	72. 1% ~ 125. 3%	难度较高	[25]
液液萃取-气相色谱/ 电子捕获检测器	二氯一碘甲烷、一溴一碘甲烷、二 溴一碘甲烷、一溴二碘甲烷、一氯 二碘甲烷、三碘甲烷	0.05~0.11 μg/L	接近 100%	难度较低,但容易 导致假阳性问题	[16]
固相微萃取-气质联用	二氯一碘甲烷、一溴一碘甲烷、二 溴一碘甲烷、一溴二碘甲烷、一氯 二、碘甲烷、三碘甲烷	10~50 ng/L	86%~101%	难度中等,回收率 较高	[31]
直接进样-离子色谱	一碘乙酸、二碘乙酸	0.41~0.50 $\mu {\rm g/L}$	85. 2% ~115. 0%	难度较低,检出限 相对较高	[32]
直接进样-高效液相色 谱串联质谱	碘乙酰胺、氯碘乙酰胺、溴碘乙酰 胺、二碘乙酰胺	$5 \sim 50 \text{ ng/L}$	72. 1% ~ 125. 3%	仪器操作相对中等	[21]

4 I-DBPs 的生成机理

I-DBPs 的生成与饮用水消毒剂选择密切相关, 消毒剂影响 I-DBPs 中间体生成速率和存在时间进 而影响消毒副产物的类型。I-DBPs 与常规消毒副 产物生成路径类似,消毒剂与饮用水中的 Γ反应,先 生成强氧化性次碘酸(HOI),HOI 与水体中 NOM 反 应生成 I-DBPs。其中 HOI 在水中存在时间的长短 是影响消毒副产物生成的关键。在制水工艺中,水 中的碘化物与消毒剂反应生成氧化能力更强的 HOI,HOI 与水体中有机物继续反应最终生成 I-DBPs,因此 Γ-与消毒剂反应的最终产物形态是影 响 I-DBPs 形成的关键^[15]。

目前常用的消毒剂有氯气(Cl_2)、二氧化氯 (ClO_2)、氯化铵(NH_2Cl)、臭氧(O_3)、高锰酸钾 ($KMnO_4$),不同的消毒剂与 Γ 生成的速率不同。例 如 Cl_2 ,与水反应快速生成 HOI,HOI 与 NOM 反应的 速率常数低于 HOI 与 HOCI 的速率常数。因此, I 更容易被中间体 HOI 被氧化成 IO₃。研究发现, Cl₂ 可将90%的Ⅰ氧化为IO;。在氯胺消毒中,则存在 HOI与NOM反应速率高于HOI与HOCI的反应速 率,导致 I-DBPs 的升高。O, 与 Г反应, 与消毒剂 Cl_2 反应类似,大部分生成了 IO_3^- 。KMnO₄和I⁻的反 应生成 I-DBPs 的活性碘则除了 HOI,还有 I,、I,进 而产生 I-DBPs。另外, 文献^[33]表明, KMnO₄ 可能导 致 MnO, 沉淀, MnO, 可作为 I-DBPs 反应的催化剂, 促进 I-DBPs 的生成, Zhao 等[33] 通过动力学试验证 实,MnO,沉淀物可使碘代酚类物质的生成速率提 高 2.3~5.8 倍(pH 值为 7.0, 温度为 25 ℃)。Ding 等^[21]发现,铁盐与含有间苯二酚的水体共混凝,会 存在生成 I-DBPs 如 2-氯间二苯酚、2,4-间二苯酚 的风险。 ClO_2 生成 I-DBPs 时的中间体存在争议,一 种认为与 KMnO₄ 反应相似中间产物为 HOI、I₃;一

种认为是 Γ 被氧化为 I_2 , I_2 是生成 I-DBPs 的主要活 性物质。

5 I-DBPs 的影响因素

I-DBPs的常见反应机理在制水工艺中为水中 的碘化物与消毒剂反应生成氧化能力更强的 HOI, HOI与水体中有机物继续反应最终生成 I-DBPs,因 此 Γ与消毒剂反应的最终产物形态是影响 I-DBPs 形成的关键。同时,I-DBPs 的生成与水源、消毒剂 类型、pH、消毒剂氧化时间、卤素浓度等因素相 关^[15,34]。

5.1 前体物的存在形式和浓度

水体中 NOM 的性质和浓度会显著影响消毒工 艺的效率,NOM 分子量的分布规律是影响 NOM 在 水中反应特性的重要参数之一。研究人员^[35-36]研 究 5 种不同水源水,经过吸附树脂和超滤膜对水源 水中前体物进行筛分,进而研究不同疏水性和分子 质量的前体物和氯胺消毒剂反应生成消毒副产物的 影响因素。研究结果表明,疏水性强,分子质量更大 的前体物与亲水性、低分子质量的前体物相比,生成 三碘甲烷的产率降低,但容易生成其他类型的有机 碘化物;亲水性强的前体物则更容易生成碘乙酸和 碘代甲烷类消毒副产物。

5.2 水源中Ⅰ⁻的浓度

I-DBPs 生成量随着 Γ浓度的增加而相应增加, 当水中 Γ浓度足够大时,生成的 I-DBPs 则以具有较 高的毒性的三碘甲烷为主。孙仲昊等^[7]系统研究 了氯胺消毒下 I-THMs 生成的影响因素,发现 Γ和 氯胺浓度会影响 I-THMs 的浓度和生成类型。原水 中存在一定浓度 Γ的条件下,采用氯胺消毒可产生 较高浓度的 I-THMs,以三碘甲烷为主;I-THMs 的生 成总量随着反应时间的增加而增加,而其生成量和 组成受氯胺投加量的影响较大,在氯胺投加量较低 的情况下主要生成碘仿和一溴二碘甲烷,在氯胺投 加量较高的情况下主要生成一氯二碘甲烷,三氯一 碘甲烷、一溴二碘甲烷和三碘甲烷,I-THMs 的生成 总量以及三碘甲烷在 I-THMs 中的比例随着 Γ浓度 的增加而提高。

5.3 消毒剂的类型

消毒剂的类型对于 I-DBPs 生成有重要影响,研 充发现选用不同消毒剂时产生次碘酸的半衰期存在 差异,从而影响消毒副产物的生成总量及类型。李 明阳^[37]研究了不同消毒方式对 I-THMs 的生成影 响,发现使用不同的消毒工艺时生成的 I-THMs 类 型存在差异。Γ质量浓度适量时(<750 μg/L),使 用氯胺消毒、氯消毒或次溴酸消毒时,主要生成的 I-DBPs分别为三碘甲烷、二氯一碘甲烷以及含溴的 I-DBPs。Bichsel等^[38]研究表明,在采用氯、氨联合 投加的情况下,加氯消毒后与加氨的时间间隔越长, HOI 就会越多地被氧化成碘酸,从而与天然有机物 发生反应的 HOI 量就越少,最终生成的 I-DBPs 也 越少。在具体投加消毒剂时,氯与氨的投加时间间 隔又与卤化消毒副产物本身的组成和毒性有关。在 氯胺消毒时,当消毒剂与原水接触反应时间大于 45 min,水中生成的 I-DBPs 比较少;当反应时间小于 1 min 或者先投加氨后投加氯时,水中 I-DBPs 生成量 明显增多。

氯胺消毒含有 Γ 的水进行氯胺处理时产生 I-DBPs 的潜在风险也是最大的,这已经通过实验室 受控机理研究和水厂大规模监测的研究得到证实。 进行氯胺处理期间尽量减少 I-DBPs 的生成可以通 过预先使用 Cl₂、KMnO₄(pH 值<6 或 pH 值>8)、四 价铁或 O₃ 对水进行预氧化来实现^[2]。在预氧化阶 段,系统中的碘化物可被氧化成碘酸盐而部分地从 系统中去除。

5.4 工艺参数的影响

I-DBPs 生成受消毒剂剂量、与消毒剂作用时间、pH、碘离子浓度,不同类型消毒剂投加顺序等因素影响较大。Bichsel 等^[38]研究了在一定试验条件下 I-DBPs 的生成规律发现,随着氯的质量浓度增加(0.5~2.0 mg/L),I-DBPs 的产率不是线性增加,说明 I-DBPs 的生成影响因素复杂。与常规消毒副产物如三卤甲烷的影响因素不完全相同。

6 I-DBPs 的控制技术

工、农业生产过程直接或间接引入碘源继而生成 I-DBPs 的问题也需引起更多的关注。饮用水生产、 输送过程 I-DBPs 的控制,主要从前体物去除、替代消 毒剂选择和消毒副产物的去除等方面入手^[39]。结合 I-DBPs 的生成及影响要素,可以通过控制碘源向水 源排放、去除水中溶解性有机前体物、控制或者减少 HOI 的转化、通过改进饮用水处理工艺等减低 I-DBPs 存在等多种途径来控制出厂水中 I-DBPs 的水平。

首先从源头上加强碘源的使用和控制,一方面

— 43 —

要尽量降低碘源向水源的排放,如加强水源地的保 护力度,避免类似 ICM 污染水源,在沿海地区,加强 I⁻监测。另一方面,水厂可通过将 I⁻或 ICM 进行转 化,以降低其生成 I-DBPs 的潜力。如水厂通过 O₃ 预氧化工艺将 I⁻转化为 IO₃, Allard 等^[40]证实当 O₃ 投加量 ≥ 1.5 mg/L 时, I⁻向 IO₃ 的转化率可达 98.7% (DOC < 2 mg/L 条件下)。对于水源中的 ICM,研究表明,高级氧化、生物降解以及普通净水 工艺对 ICM 去除率有限。Kormos 等^[41]采用粉状活 性炭比较不同水厂对典型的 ICM 的去除发现,发现 活性炭与其他处理方式相比能对 ICM 有较好的去 除效果。

去除前体物的方法主要有絮凝工艺、吸附分离 工艺、高级氧化工艺。常规处理工艺混凝-沉淀-过 滤-消毒是去除溶解性有机前提物的最常见和经济 可行的方法。研究表明,使用明矾、铁盐做混凝剂, 对总有机碳(TOC)的去除率为 25%~70%。近年 来,通过活性炭与生物膜过滤去除水中 I-DBPs 前体 物的应用也在不断增加。

生物过滤是新型的过滤方式,主要是利用滤料 表面的生物膜去除饮用水源中颗粒物、降解无机物 和有机物。

另外,研究^[42]表明,相比于单独强氧化剂处理 或紫外-氯系消毒顺序处理,采用高级氧化技术(尤 其是紫外/O₃、紫外/Cl₂等产生非选择性自由基的 高级氧化技术)可以尽可能地将水中碘源转化为碘 酸盐的形式,因此,理论上讲采用这种组合式高级氧 化技术在某种程度上能够控制 I-DBPs 的生成。

I-DBPs的控制技术除了上述技术因素,在实践中,要根据水源地具体情况以及技术成熟程度,经济适用性等多方面因素做出选择。

7 结论和展望

(1)碘源的来源比较复杂,I-DBPs 的产生影响因素不是单一的,而是各方面协同作用的结果,因此,不能只关注采用的消毒方式,还要关注工艺条件等其他参数的影响。

(2)I-DBPs 毒性较强,我国新修订饮用水标准 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中虽已将 部分指标纳入其中,未来仍需要针对 I-DBPs 展开监 测风险评估。

(3) I-DBPs 因其低浓度但高致毒性的特性而备

受水处理行业关注,I-DBPs的控制技术除了制水工 艺之外,还有诸多影响因素,根据水源地情况选择合 适的消毒工艺,并继续开展 I-DBPs 前体物去除技术 研究具有重要的现实意义。

(4)随着技术的发展,关于 I-DBPs 的研究对象 将不再局限于本文中提到的 I-DBPs,开展未知 I-DBPs 的检测方法和毒理学评价、生成机理和控制 技术仍将成为未来的研究焦点。

参考文献

- [1] PLEWA M J, WAGNER E D. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(18): 4713-4722.
- BICHSEL Y, GUNTEN U V. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters[J].
 Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2784-2791.
- [3] HANSSON R C, HENDERSON M J, JACK P, et al. Iodoform taste complaints in chloramination [J]. Water Research, 1987, 21(10): 1265-1271.
- [4] 徐斌. 饮用水消毒衍生的新兴水质问题及控制策略[J]. 净水技术, 2022, 41(6): 1-6,133.
 XU B. Emerging water quality problems derived from disinfection of drinking water and control strategies[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6):1-6, 133.
- [5] POSTIGO C, ZONJA B. Iodinated disinfection byproducts: Formation and concerns [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2019, 7:19-25. DOI: 10.1016/j. coesh. 2018.08.006.
- [6] KRASNER S W, WEINBERG H S, SUSAN D R, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J] Environmental Science & Technology, 2006, 40 (23): 7175 – 7185.
- [7] 孙仲昊,徐斌,胡晨燕,等. 氯胺消毒过程中碘代三卤甲烷生成的影响因素[J]. 中国给水排水, 2013, 29(5): 1-4, 9.
 SUN Z H, XU B, HU C Y, et al. Factors affecting iodo-trihalomethane formation during chloramination of micro-polluted raw water[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(5): 1-4, 9.
- [8] TIAN F X, HU X J, XU B, et al. Phototransformation of iodate by UV irradiation: Kinetics and iodinated trihalomethane formation during subsequent chlor (am) ination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326 : 138-144. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2016. 12. 012.
- [9] HLADIK M L, HUBBARD L E, KOLPIN D W, et al. Dairyimpacted wastewater is a source of iodinated disinfection byproducts in the environment [J]. Environmental Science &

— 44 —

Technology Letters, 2016, 3(5): 190-193.

- [10] HARKNESS J S, DWYER G S, WARNER N R, et al. Iodide, bromide, and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: Environmental implications [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1955-1963.
- [11] LUEK J L, SCHMITT-KOPPLIN P, MOUSER P J, et al. Halogenated organic compounds identified in hydraulic fracturing wastewaters using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(10): 5377-5385.
- [12] HLADIK M L, FOCAZIO M J, ENGLE M. Discharges of produced waters from oil and gas extraction via wastewater treatment plants are sources of disinfection by-products to receiving streams [J]. Science of the Total Environment, 2014, 466/467:1085-1093. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2013.08. 008.
- [13] LIBERATORE H K, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Identification and comparative mammalian cell cytotoxicity of new iodo-phenolic disinfection byproducts in chloraminated oil and gas wastewaters[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017,4(11): 475-480.
- [14] KIM D, AMY GL, KARANFIL T. Disinfection by-product formation during seawater desalination: A review [J]. Water Research, 2015, 81: 343 - 355. DOI: 10.1016/j. watres. 2015.05.040.
- MACKEOWN H, GUNTEN U V, CRIQUET J. Iodide sources in the aquatic environment and its fate during oxidative water treatment-A critical review [J]. Water Research, 2022, 217: 118417. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118417.
- [16] CANCHO B, VENTURA F, GALCERAN M, et al. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes [J]. Water Research, 2000, 34(13): 3380-3390.
- [17] RICHARDSON S D, FASANO F, EllINGTON J J, et al. Occurrence and mammalian cell oxicity of Iodinated disinfection byproducts in drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(22): 8330-8338.
- [18] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review[J]. Journal of Environmental Science, 2017, 58: 64-76. DOI: 10.1016/j. jes. 2017. 04. 021.
- [19] LUO Q, WANG D H, WEI Z, et al. Optimized chromatographic conditions for separation of halogenated acetic acids by ultraperformance liquid chromatography-Electrospray ionization-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1277: 26-34. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.12.046.
- [20] WEI X, CHEN X, WANG X, et al. Occurrence of regulated and emerging iodinated DBPs in the Shanghai drinking water [J].
 PLoS One, 2013, 8(3): e59677.

- [21] DING H, MENG L, ZHANG H, et al. Occurrence, profiling and prioritization of halogenated disinfection by-products in drinking water of China [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2013, 15(7):1424-1429.
- [22] CHU W H, GAO N Y, YIN D Q, et al. Trace determination of 13 haloacetamides in drinking water using liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1235; 178-181. DOI; 10.1016/j. chroma. 2012. 02. 074.
- [23] PAN Y, WLI W B, AN H, et al. Formation and occurrence of new polar iodinated disinfection byproducts in drinking water
 [J]. Chemosphere, 2016, 144: 2312–2320. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2015. 11. 012.
- XU Z F, LI X, HU X L, et al. Distribution and relevance of iodinated X-ray contrast media and iodinated trihalomethanes in an aquatic environment [J]. Chemosphere, 2017, 184: 253 – 260. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2017. 05. 048.
- HU S Y, GONG T T, MA J, et al. Simultaneous determination of iodinated haloacetic acids and aromatic iodinated disinfection byproducts in waters with a new SPE-HPLC-MS/MS method [J]. Chemosphere, 2018, 198: 147 - 153. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2018. 01. 124.
- [26] TUGULEA A M, ARANDA-RODRINGUEZ R, BÉRUBÉ D, et al. The influence of precursors and treatment process on the formation of Iodo-THMs in Canadian drinking water [J]. Water Research, 2018, 130: 215 - 223. DOI: 10.1016/j. watres. 2017.11.055.
- [27] IOANNOU P, CHARISIADIS P, ANDRA S S, et al. Occurrence and variability of iodinated trihalomethanes concentrations within two drinking-water distribution networks
 [J]. Science of the Total Environment, 2016, 543: 505-513. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.031.
- [28] MACKEOWN H, GYAMFI J A, SCHOUTTETEN K V K M, et al. Formation and removal of disinfection by-products in a full scale drinking water treatment plant [J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135280. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2019.135280.
- [29] WOO B, PARK J H, KIM S, et al. Determination of six iodotrihalomethanes in drinking water in Korea[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641: 581-590. DOI:10.1016/j. scitotenv. 2018. 05. 329.
- [30] MURAKAMI J N, ZHANG X, YE J, et al. Formation potential and analysis of 32 regulated and unregulated disinfection byproducts: Two new simplified methods [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 117: 209-221. DOI: 10.1016/ j. jes. 2022. 04. 037.
- [31] 刘金明,徐斌,朱文倩,等.固相微萃取(SPME)-气质(GC/MS)联用法分析饮用水中痕量碘代三卤甲烷[J].给水排水,2015,41(8):9-15.

LIU J M, XU B, ZHU W Q, et al. Analysis of trace I-DBPs in drinking water by SPME-GC/MS [J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41(8): 9–15.

- [32] 王存进,代文彬,钟志雄. 离子色谱测定饮用水中一碘乙酸和二碘乙酸[J]. 化学分析计量,2020,29(4):62-66.
 WANG C J, DAI W B, ZHONG Z X. Simultaneous determination of monoiodoacetic acid and diiodoacetic acid in drinking water by ion chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(4):62-66.
- [33] ZHAO X D, SALHI E, LIU H L, et al. Kinetic and mechanistic aspects of the reactions of iodide and hypoiodous acid with permanganate: Oxidation and disproportionations [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (8): 4358 4365.
- [34] JONES D B, SAGLAM A, TRIGER A, et al. I-THM Formation and speciation: Preformed monochloramine versus prechlorination followed by ammonia addition [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45: 10429 - 10437. DOI: 10.1021/ es202745t.
- [35] HUA G H, 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.
- [36] HUA G, RECKHOW D A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicit and molecular size [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (9):

(上接第25页)

XUE Y J, HUANG W H, BAI S L, et al. Degradation of dye wastewater by Fe-Co bimetal oxide supported activated shell powder[J]. China Dyeing & Finishing, 2021, 47(7): 63-66, 71.

- [57] CAO J Z, JU P, CHEN Z Y, et al. Trash to treasure: Green synthesis of novel Ag₂O/Ag₂CO₃ Z-scheme heterojunctions with highly efficient photocatalytic activities derived from waste mussel shells[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140259. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140259.
- [58] 陈钰, 刘梅, 郭靖, 等. 改性贻贝壳固定化微生物降解海洋

3309-3315.

[37] 李明阳.不同消毒方式和工艺条件对碘代三卤甲烷生成的影响[J].净水技术,2018,37(2):42-52.
 LI M Y. Effect of different disinfection methods and process conditions on formation of I-THMs [J]. Water Purification

Technologys, 2018, 37(2): 45-52.

- [38] BICHSEL Y, GUNTEN U V. Oxidation of iodide and hypoiodous acid in the disinfection of natural waters [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33: 4040-4045. DOI: 10.1021/ es990336c.
- [39] GILCA A F, TEODOSIU C, FIORE S, et al. Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes [J]. Chemosphere, 2020, 259: 127476. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2020. 127476.
- [40] ALLARD S, NOTTLE C E, CHAN A, et al. Ozonation of iodide-containing waters: Selective oxidation of iodide to iodate with simultaneous minimization of bromate and I-THMss [J]. Water Research, 2013, 47(6): 1953-1960.
- [41] KORMOS J L, SCHULZ M, TERNES T A. Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle[J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(20): 8723-8732.
- LIU W, ZHANG Z L, YANG X, et al. Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water
 J. Science of the Total Environment, 2012, 414: 576-584.
 DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2011. 11.031.

溢油研究[J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2022, 41 (6): 529-535.

CHEN Y, LIU M, GUO J, et al. Study on marine spilled oil degradation by modified mussel shell immobilized microorganisms [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2022, 41(6): 529-535.

[59] LU X Y, ZHANG M L, REN Y X, et al. Design of Co-MOF nanosheets for efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic dyes[J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1288: 135796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135796.