

水中碘海醇的 UV/H₂O₂ 光化学降解

孙宇翔, 苏桐, 史俊, 文汉卿, 邓慧萍

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用 UV/H₂O₂ 工艺降解水中碘海醇 (IOX), 研究了 UV 强度、H₂O₂ 投加量、pH、IOX 初始浓度、常见阴离子和腐殖酸对降解效果的影响。研究表明, UV/H₂O₂ 降解 IOX 的过程符合拟一级反应动力学。随 UV 强度的增加, IOX 降解速率增加, H₂O₂ 投加量对 IOX 的降解速率有较大影响, 当 H₂O₂ 投加量为 1 mmol/L 时, 反应速率常数达最大; 中性条件更利于降解 IOX, CO₃²⁻ 对 IOX 的降解速率抑制明显; 腐殖酸对 IOX 降解也有一定抑制作用。

关键词 碘海醇; UV/H₂O₂ 降解; 反应动力学

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2014)10-0012-004

药品与个人护理品 (PPcPs) 污染物近年来颇受关注, 已有很多针对其进行的研究^[1], 但诊断类药物作为一个重要类别却很少被关注。最近有研究表明, 碘化造影剂作为一种常用的诊断类药物, 在水体中具有持久性污染^[2-3], 同时在水厂处理中有生成碘代消毒副产物的风险^[4]。因此有必要研究碘化造影剂的去除方法。

碘海醇 (IOX) 是目前最常用的碘化造影剂之一, 主要用于脊椎造影、心血管造影、动、静脉造影、尿路造影及增强 CT 扫描^[5]。Jaena Ryu 等人报道韩国首尔某污水处理厂中 IOX 的污染水平为 14 432 ng/L^[6], 分子式 C₁₉H₂₆I₃N₃O₉, 相对分子质量 821.138, logK_{ow} 为 -3.05, 是一个三碘取代的苯环, 具有难降解的特性, 水厂常规处理技术对 IOX 去除率不佳^[6], 生物降解作用亦不大^[7-8]。因此考虑采用高级氧化的方法降解此污染物。

本研究拟采用 UV/H₂O₂ 联用方法降解 IOX, 同时考察了 UV 强度、H₂O₂ 浓度、常见阴离子以及水体本底有机物的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

碘海醇 (分析纯, 质量分数为 30%),

乙腈、甲醇和甲基叔丁基醚 (MTBE), 所有实验用水均为 Milli-Q 超纯水。

1.2 实验装置及方法

采用 UV/H₂O₂ 工艺去除水中碘海醇, 所有反应均在一个 10.5 cm×4 cm 的反应器中进行, 初始质量浓度为 5 mg/L 的碘海醇溶液 (200 mL) 加入到反应器中, 经 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节 pH 后, 投加一定量的 H₂O₂ 开始反应, 分别进行不同 UV 光强度、不同 H₂O₂ 投加量、不同反应 pH、不同 IOX 初始浓度、不同阴离子 (HCO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻) 及投加腐殖酸的对照试验, 在 Pereira 等人的研究中, IOX 对波长 254 nm 的紫外光吸光度最佳^[10], 故实验光源采用 2 个 Philips 低压汞灯, 功率 16 W, 波长 254 nm, 反应期间间隔 10 min 取样, 60 min 后在水样中加入适量 0.1 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 溶液终止反应。利用高效液相色谱仪对水样中 IOX 浓度进行测定。

1.3 碘海醇分析方法

碘海醇的浓度使用高效液相色谱 HPLC-DAD (Agilent 1200) 进行检测, 分离柱采用 CNW C18 柱 (210 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相 A:B (超纯水:乙腈) 以体积比 70:30 进行等度洗脱, 流速 1.0 mL/min, 柱温 40 °C, 检测波长 246 nm, 进样量 10 μL。

收稿日期 2014-06-30

基金项目 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (宜兴市城乡供水全流程安全保障技术集成与示范课题 (2013ZX07403-005); 上海科学技术国际合作基金 (12230707602))

作者简介 孙宇翔 (1990—), 男, 硕士, 研究方向为给水处理理论与技术, 联系电话: 13818704285, 电子邮件: syx1990@sina.com

联系作者 邓慧萍, 电子邮件: denghuiping@sina.com

2 结果与讨论

2.1 UV 强度影响

在 IOX 初始质量浓度为 5 mg/L、H₂O₂ 初始浓度为 1 mmol/L、无缓冲溶液情况下,UV 辐照分别为 173、337、509、629 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时辐照 60 min 对 IOX 降解的影响如图 1 所示,图中 ρ_0 和 ρ 分别代表水中 IOX 初始和不同时刻的质量浓度。

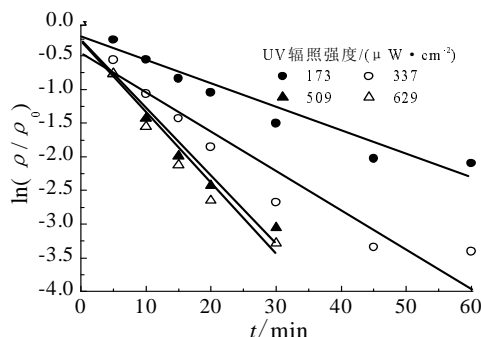


图 1 不同 UV 强度下 IOX 降解规律

Fig.1 Degradation plot of iohexol and reaction constant under different UV intensity

从图 1 中可以看出,UV/H₂O₂ 对 IOX 的降解符合拟一级反应动力学 ($R^2 > 0.96$) ,这与 Pereira 等人的研究结果一致^[11] ,相应的反应动力学速率常数 k 见图 2。

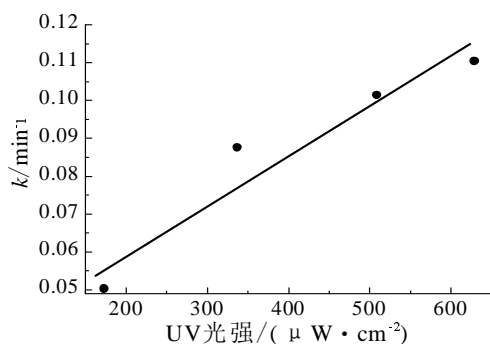


图 2 同 UV 强度下 IOX 的降解速率常数

Fig.2 Reaction rate constant of iohexol degradation under different UV intensity

由图 2 可知,随 UV 强度的增加,反应速率常数 k 基本呈线性增长,这是直接光解和间接光解共同作用的结果。一方面,由于辐射强度的增加,光子进入到水体的数量增加,更多的分子直接受 UV 的作用而产生化学反应;另一方面,随着辐射强度的增大,H₂O₂ 得到了充分的激发,产生了更多的羟基自由基·OH,见式(1)^[12]。



2.2 H₂O₂ 投加量影响

初始 UV 强度为 629 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,其它条件如 2.1 ,

通过投加浓度分别为 0、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0 mmol/L 的 H₂O₂ ,研究 H₂O₂ 投加量对 UV/H₂O₂ 降解 IOX 的影响,结果如图 3 所示。

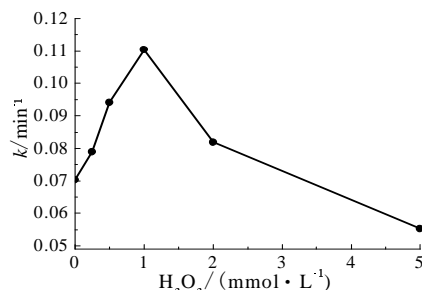
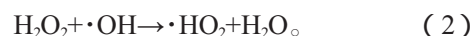


图 3 不同 H₂O₂ 投加量下 IOX 降解速率常数

Fig.3 Reaction rate constant of iohexol degradation under different H₂O₂ dosage

由图 3 可知,H₂O₂ 浓度对 IOX 的去除有很大影响,随着 H₂O₂ 浓度的增加,IOX 的降解速率(所有结果均符合拟一级反应动力学, $R^2 > 0.96$) 呈先增加后减少的趋势,原因是在一定浓度范围内,H₂O₂ 的量越多,能够产生的·OH 越多,见式(1),越有利于 IOX 的降解;而当·OH 浓度超过一定范围后,·OH 会与 H₂O₂ 产生自淬灭反应生成反应活性较低的·HO₂ 自由基,见式(2),故反应速率下降^[12]。



2.3 pH 影响

UV 辐照 629 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,其它条件如 2.1 ,在体系内加入缓冲盐调节溶液 pH 为 3.0、6.2、9.0、11.0 ,考察体系 pH 对 IOX 降解的影响,结果如图 4 所示。

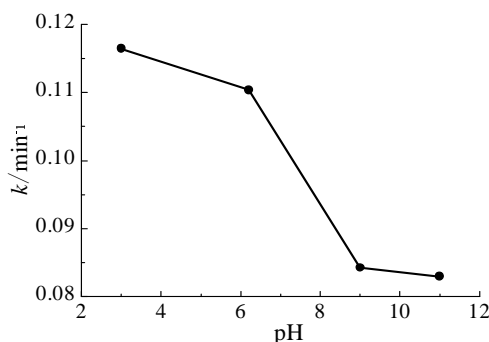


图 4 不同 pH 投加量下 IOX 降解速率常数

Fig.4 Reaction rate constant of iohexol degradation under different pH

pH 是氧化反应中一个重要的影响因素,从上图可以看出:在碱性条件反应速率明显降低,这是由于 H₂O₂ 在碱性条件下发生了式(2)的自分解反应,该反应在 pH 为 7 和 10.5 时的反应速率常数分别为 0.022 9 min⁻¹ 和 0.074 0 min⁻¹^[13] ,因此碱性条件下·OH 减少,反应速率降低。

2.4 IOX 初始浓度影响

UV 辐照 $629 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 其它条件如 2.1, 比较 IOX 初始质量浓度分别为 2.5、5、7.5、10 mg/L 时对其降解速率的影响, 结果如图 5 所示。

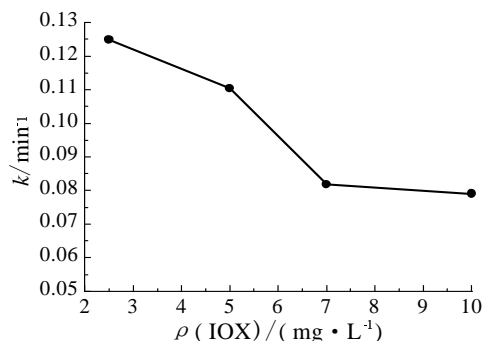


图5 不同 IOX 初始浓度下 IOX 降解速率常数

Fig.5 Reaction rate constant of iohexol degradation under different initialiohexol concentration

由图 5 可知, 当 IOX 初始质量浓度由 2.5 mg/L 增加到 10 mg/L 时, 其降解速率常数 k 由 0.125 min^{-1} 降低至 0.079 min^{-1} 。原因是在 IOX 浓度增加时, 体系中的光子并没有增加, 因此能够与光子结合的 IOX 比例下降, 光子利用率下降, 最终导致降解速率下降; 与此同时, IOX 初始浓度越高, 降解后的副产物就越多, 它们会与 IOX 竞争反应从而降低反应速率; 此外, 水中污染物浓度增高也会阻碍 UV 光传输从而降低反应速率。

2.5 常见阴离子影响

HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 为天然水体中常见阴离子, 会影响光催化过程, UV 辐照 $629 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 其它条件与 2.1 一致, 在反应初始阶段分别添加 10 mmol/L 上述阴离子并与无添加组进行对比, 比较不同阴离子对 IOX 降解速率的影响, 结果如图 6 所示。

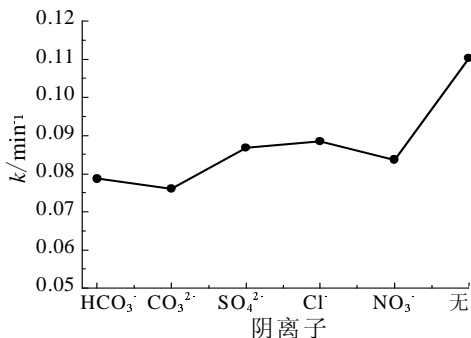
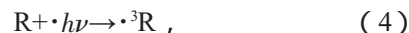
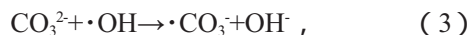


图6 常见阴离子对 UV/H₂O₂ 工艺降解 IOX 的影响

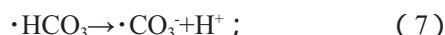
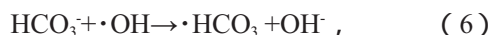
Fig.6 Influence of anions on UV/H₂O₂ degradation of IOX

CO_3^{2-} 是天然水体中常见的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂, 见式 (3)。 CO_3^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 之间的反应速率常数是 $3.9 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 这比 IOX 和 $\cdot\text{OH}$ 之间的反应速率常数要

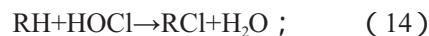
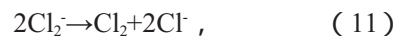
大很多。与此同时, CO_3^{2-} 也能同时与激发三重态的污染物反应形成 $\cdot\text{CO}_3^-$, 见式 (4) 与式 (5), 后者易与多电子含 N 化合物、含 S 化合物以及脂肪醇反应。本研究中, CO_3^{2-} 所表现的轻微抑制作用与 Buxton 等人的研究相仿^[14], 这表明 CO_3^{2-} 在反应中是以游离基清除剂而非选择性氧化剂存在的。



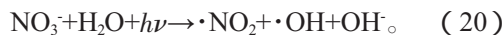
与 CO_3^{2-} 相仿, HCO_3^- 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\cdot\text{CO}_3^-$, 见式 (6) 和式 (7)^[15], 因此 HCO_3^- 也是游离基清除剂, 会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的降解效率。



Cl^- 会和 $\cdot\text{OH}$ 发生式 (8) 反应从而抑制间接光解。在式 (8) 反应之后会发生式 (9) ~ 式 (14) 的一系列反应^[16]。 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化性稍弱的 HOCl , 也能与 IOX 反应。因此, 尽管有部分 $\cdot\text{OH}$ 与 Cl^- 发生了反应, 但间接氧化作用仍然存在, Cl^- 对光解反应的削弱作用最小。



SO_4^{2-} 理论上无法与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应但仍然对反应产生了一定抑制作用, 这部分机理有待考察。而对 NO_3^- 而言, 它会在 UV 条件下反应生成 $\cdot\text{OH}$ 增强反应, 见式 (15) ~ 式 (20), 然而它同时也会吸收部分 UV 从而使光强减弱^[17], 最终导致 IOX 降解速率降低是以上两部分综合作用的结果。



2.6 本底有机物影响

腐殖酸 (HA) 是天然水体中一种常见的溶解性天然有机物, 因此为评价 DOM 对 IOX 光解的影响, 在体系中加入质量浓度 0、0.5、1.0、2.0、5.0、

10.0 mg/L 的腐殖酸, 其它反应条件如 2.5 中无添加组, 结果如图 7 所示, 所有反应仍符合拟一级反应动力学。

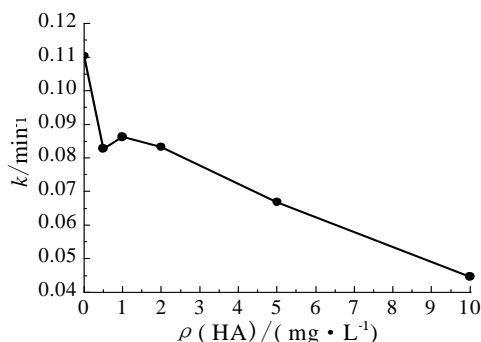


图 7 DOM 对 UV/H₂O₂ 工艺降解 IOX 的影响

Fig.7 Reaction rate constant of iohexol degradation under different initial humic acid concentration

Westerhoff 等人的研究表明 HA 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应, 因此会对反应产生抑制作用^[18], 另一方面 HA 是一种光敏剂, 质量浓度增加后一方面会增加对 UV 的滤波作用^[19]。因此, 自然界中的 DOM 会削减 UV 强度并与 IOX 竞争反应从而降低 IOX 光解效率。

3 结 论

UV/H₂O₂ 联用工艺降解碘海醇符合拟一级反应动力学, 降解速率随着 UV 强度的增加而升高, 但随着 IOX 初始浓度、DOM 浓度和溶液 pH 的升高而降低, 水体中常见阴离子对 IOX 降解都有一定抑制作用, 按抑制作用强弱排序为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

参考文献:

- [1] McClellan K, Halden R U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA National Sewage Sludge Survey[J]. Water Research, 2010, 44(2): 658-668.
- [2] Yu Y, Huang Q, Wang Z, et al. Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(4): 871-878.
- [3] Ortiz D G S, Pinto P G, Garcia E P, et al. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain [J]. Science of the Total Environment, 2013, 444: 451-465.
- [4] 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.
- [5] McCormack P L. Iobitridol: a review of its use as a contrast medium in diagnostic imaging [J]. Clinical Drug Investigation, 2013, 33(2): 155-166.
- [6] Ryu J, Oh J, Snyder S A, et al. Determination of micropollutants in combined sewer overflows and their removal in a wastewater treatment plant (Seoul, South Korea)[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(5): 3239-3251.
- [7] 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.
- [8] Nielsen U, Hastrup C, Klausen M M, et al. Removal of APIs and bacteria from hospital wastewater by MBR plus O₃, O₃ + H₂O₂, PAC or ClO₂ [J]. Water Science and Technology, 2013, 67(4): 854-862.
- [9] Jeong J, Jung J, Cooper W J, et al. Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of X-ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes [J]. Water Research, 2010, 44(15): 4391-4398.
- [10] Pereira V J, Weinberg H S, Linden K G, et al. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(5): 1682-1688.
- [11] Pereira V J, Linden K G, Weinberg H S. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water[J]. Water Research, 2007, 41(19): 4413-4423.
- [12] Galindo C, Jacques P, Kalt A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74) [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2001(1): 47-56.
- [13] W C. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process[J]. Chemosphere, 2001(5): 935-941.
- [14] Buxton G V. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions[J]. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 1986(3): 241-243.
- [15] Liao C, Gurol M D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide [J]. Environmental Science & Technology, 1995(12): 3007-3014.
- [16] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988(2): 513-886.
- [17] Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate & 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonate [J]. Water Research, 1997(11): 2885-2891.
- [18] Westerhoff P, Mezyk S P, Cooper W J, et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4640-4646.
- [19] Liu X, Fang L, Zhou Y, et al. Comparison of UV/PDS and UV/H₂O₂ processes for the degradation of atenolol in water [J]. Journal of Environmental Science-China, 2013, 25(8): 1519-1528.

(下转第 23 页)

- [9] 王芬,季民.污泥超声破解预处理的影响因素分析[J].天津大学学报, 2005,38(7): 649-653.
- [10] 周丽珍,李冰,李琳,等.超声非热处理因素对细菌杀菌效果的影响[J].食品科学,2006,27(12):54-57.
- [11] 许长明,崔艳雨.超声波对航煤中微生物的杀灭效果实验[J].油气储运,2011,30(10):775-777.
- [12] 刘丽艳,张喜梅,李琳,等.大肠杆菌在超声场作用下的活性研究[J].现代食品科技,2012,28(6):610-612.
- [13] Tuziuti T, Yasui K, Lee J, et al. Mechanism of enhancement of sonochemical-reaction efficiency by pulsed ultrasound[J].The Journal of Physical chemistry A,2008,112:4875-4878.
- [14] Mitome H, Hatanaka S I. Optimization of a sonochemical reactor using a pulsing operation[J].Ultrasonics,2002,40:683-687.

EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT CONDITIONS ON MICROBIAL INACTIVATION EFFICIENCY

Xia Fangfang, Yang Yanling, Li Xing, Ma Changhong

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The effect of ultrasonic treatment conditions, i.e., ultrasonic frequency, energy density, sonication time and working mode on microbial inactivation rate are investigated using simulated water in lab contains microbes as objectives. The results indicated that the impact of ultrasonic energy density on microbial inactivation depended on the ultrasonic mechanism. The inactivation rate of total bacteria, total coliform and fecal coliform initially increased, then decreased and was resurgent with increased energy density. Ultrasound frequency at 40 kHz exhibited superiority to 25 kHz. Furthermore, the inactivation rate of the three observed microbial index improved with the increase of sonication time. Additionally, as compared to continuous ultrasonic mode, the pulsed one was better under certain conditions. Selecting appropriate ultrasonic frequency, energy density, reaction time and work mode, therefore, were beneficial to pathogenic microorganisms' inactivation and avoid the energy waste.

Keywords: ultrasound; microbial inactivation; ultrasonic parameters

(上接第 15 页)

UV/H₂O₂ PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF IOHEXOL IN SEAWATER

Sun Yuxiang, Su Tong, Shi Jun, Wen Hanqing, Deng Huiping

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The iohexol (IOX) in seawater was degraded by UV/H₂O₂ process, and the effects of UV intensity, H₂O₂ dosage, pH, IOX initial concentration, common anions and humic acid on degradation effect were investigated. The results show that the IOX degradation process is accord with first-order kinetics. The IOX degradation rate is increased with the increasing of UV intensity. H₂O₂ dosage has large influence on IOX degradation rate, and the maximum reaction rate constant is achieved when the H₂O₂ dosage is 1 mmol/L. Neutrality condition is more beneficial to IOX degradation. CO₃²⁻ has significant inhibitory effect on IOX degradation, and humic acid also has certain inhibitory effect on IOX degradation.

Keywords: iohexol; UV/H₂O₂; degradation; reaction kinetics

(上接第 19 页)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF LANDFILL LEACHATE ON BORON-DOPED DIAMOND ANODE

Jiang Shaojie, Liu Jing, Sheng Guishang

(Faculty of Urban Construction & Environmental Engineering of Chongqing University,
Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400045, China)

Abstract: Electrochemical oxidation was applied to remove COD and ammonia nitrogen from landfill leachate. The anode was boron-doped diamond, and the cathode was AISI 201 stainless steel. The influence factors of COD and NH₃-N removal rate and energy consumption were investigated. Experimental results show that the current density and dilution ratio are the determinable parameters on electrochemical oxidation process, while the initial pH and electrode gap have little effect on the treatment efficiency of landfill leachate. Under the optimal conditions: dilution volume ratio of 1:2, current density of 75 mA/cm², no adjustment of pH, electrode gap of 10 mm, the mass concentration of NH₃-N and COD fitted in with linear equations of COD/(mg·L⁻¹) = 1 675- 3.1t/min and ρ(NH₃-N)/(mg·L⁻¹) = 1 296-2.5t/min, respectively, the related correlation coefficient is 0.996 and 0.992, respectively. The COD and NH₃-N removal rates were 99.13% and 99.95%, respectively, and the energy consumption was 88.61 kWh/m³ after electrolysis of 9 h.

Keywords: landfill leachate; boron-doped diamond anode; electrochemical oxidation; hydroxyl radicals