

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2023.01.006

水环境中碘代造影剂去除技术研究进展

李洪祥, 孙 婧, 李 云, 任家丰, 李启蒙, 史宸菲,
何 欢, 杨绍贵, 李时银, 宋海欧

(南京师范大学环境学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 碘代造影剂(iodinated contrast media, ICM)是药物和个人护理产品中的一种,被广泛应用于医学临床检查和治疗. ICM 稳定的结构使其难以在污水处理厂中降解,从而在地表水和地下水中聚集. ICM 在饮用水消毒过程中还会转换成毒性更强的消毒副产物,对生态环境和人体健康造成严重威胁. 因此,国内外学者现已提出多种技术去除水体中的 ICM,本文从物理法、生物法、高级氧化法 3 个方面,系统地总结了当前 ICM 废水处理技术研究现状,并对今后 ICM 处理技术的研究趋势进行了展望,为难降解污染物的处理提供了新的思路.

[关键词] 碘代造影剂, 去除技术, 高级氧化, 研究进展

[中图分类号]X523 **[文献标志码]**A **[文章编号]**1001-4616(2023)01-0028-08

Research Progress on Removal Technologies of Iodinated Contrast Agents in Water Environment

Li Hongxiang, Sun Jing, Li Yun, Ren Jiafeng, Li Qimeng, Shi Chenfei,
He Huan, Yang Shaogui, Li Shiyin, Song Haiou

(School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Iodinated contrast media (ICM) is one of the pharmaceutical and personal care products (PPCPs), which is widely used in medical clinical examinations and treatments. ICM is difficult to be eliminated in sewage treatment plants because of its stable structure. Thus, it will be accumulated in surface water and groundwater. ICM can also be converted into more toxic disinfection by-products in the process of drinking water disinfection, which poses a serious threat to the ecological environment and human health. Therefore, scholars at home and abroad have proposed a variety of technologies to remove ICM in water environment. This paper systematically summarizes the current research progress of ICM wastewater treatment technologies from three aspects: physical, biological and advanced oxidation method. The research trend of ICM treatment technologies in the future has been prospected, which provides new ideas for the treatment of refractory pollutants.

Key words: iodinated contrast media, removal technologies, advanced oxidation, research progress

ICM 是 2,4,6-三碘苯甲酸的衍生物总称,因其苯环上的碘对 X 射线具有强吸收能力,被广泛用于增强人体器官、血管和软组织的成像效果^[1]. ICM 侧链上均匀地分布着羟基或羧基,根据其结构的不同,可以分为离子型和非离子型 ICM 两大类^[2]. 其中离子型 ICM 以 DIA 最为常见,而非离子型 ICM 主要包括 IOH、IOD、IOM 以及 IOP 等,表 1 列举了常见 ICM 及其前体物的理化性质.

由于各种慢性及复杂疾病发病率持续升高,医学诊断测试数量逐年增加,因此 ICM 的用量也随之升高,我国造影剂市场规模一直处于快速发展阶段,2010 至 2016 年间我国造影剂年市场规模由 23 亿元增长至 64 亿元,2016 年我国造影剂用量已达 1.49 t/百万人. 美国市场研究机构 Grand View Research 的统计结果表明,2019 年全球造影剂市场规模为 52.3 亿美元. 据预测,2027 年该市场规模有望突破 69 亿美元^[3].

收稿日期:2021-10-29.

基金项目:国家自然科学基金项目(51778281、52270072)、江苏省社会发展基金面上项目(BE2021720)、江苏省环保集团科技项目计划项目(JSEP-TZ-2021-1001-RE).

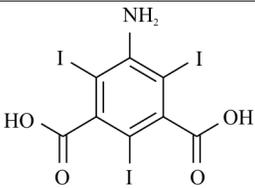
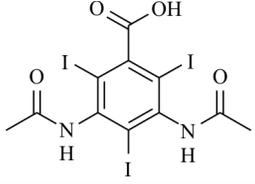
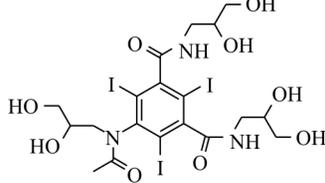
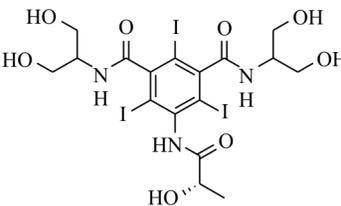
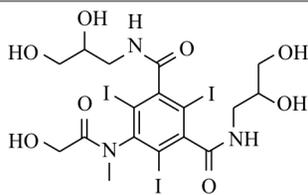
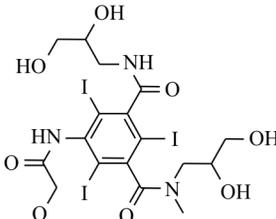
通讯作者:宋海欧,博士,教授,研究方向:光电化学方法对毒害污染物的去除与资源化. E-mail:songhaiou2011@126.com

通常情况下,患者在进行影像测试前需注射约 100 g ICM,这些药物进入人体后 24 h 内会通过尿液排出。ICM 通常被设计成具有极高性的惰性物质以降低对人体的危害,这也使其难以在污水处理厂中被去除,因此在环境中积聚。据报道,在地表水中 DIA 以及 IOM 质量浓度最高可分别达到 0.9 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ ^[1]。ICM 作为一种人体内给药物通常被认为是低毒性的,然而研究表明 ICM 可诱导人体中性粒细胞凋亡和氧化应激,还可能引起各种健康问题,如头痛、恶心、荨麻疹、呕吐等^[4]。此外,ICM 在饮用水消毒过程中还可能产生毒性更高的消毒副产物(disinfection by products, DBPs),对生态环境和人体健康造成更严重的危害。

ICM 对人体健康以及生态环境都造成了长期潜在的威胁。国内外学者们已提出多种技术去除水体中的 ICM,本文从物理法、生物法、高级氧化法 3 个方面,系统地总结了当前国内外 ICM 去除技术研究现状,分析了各技术的不足之处,并对今后 ICM 处理技术的研究方向进行了展望。

表 1 常见 ICM 及其前体物的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of common ICM and their precursors

| 化合物种类 | 分子式 | 分子质量/(g/mol) | 结构式 | 简称 | 类型 |
|---------------|--|--------------|--|-----|--------|
| 2,4,6-三碘间苯二甲酸 | $\text{C}_8\text{H}_4\text{I}_3\text{NO}_4$ | 558.84 |  | — | ICM 前体 |
| 泛影酸 | $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_4$ | 613.91 |  | DIA | 离子型 |
| 碘海醇 | $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_9$ | 821.14 |  | IOH | 非离子型 |
| 碘帕醇 | $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_8$ | 777.09 |  | IOD | 非离子型 |
| 碘美普尔 | $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_8$ | 777.09 |  | IOM | 非离子型 |
| 碘普罗胺 | $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_8$ | 791.11 |  | IOP | 非离子型 |

注:—,文献中未给出明确简称。

1 物理法

物理法是指通过物理作用将污染物去除的技术,主要包括吸附法、离子交换法以及膜分离法等。吸附

法是净化 ICM 废水的重要方法,其主要是利用多孔材料截留、积蓄物质等作用将水体中的 ICM 分离从而实现水体的净化。

活性炭(AC)是最为常见的吸附剂之一。Kovalova 等^[5]在对某污水处理厂出水中 56 种有机微污染物进行后处理时发现,粉末活性炭(PAC)对于 IOM 以及 IOD 等非离子型 ICM 的去除率可达 65%~85%,而对 DIA 的去除率仅为 14%左右。类似地,Seitz 等^[6]发现颗粒活性炭(GAC)对 IOH、IOM 以及 IOD 等非离子型 ICM 去除率可以达到 50%左右,而对 DIA 的处理效果较差,此外该实验采用了 10 组并行的 50 m² 过滤单元共同处理,占地面积极大。

为了提高 ICM 的去除率,学者们在探究新型吸附材料以及工艺优化等方面开展了大量研究。Ge 等^[7]研究发现椰壳粉末活性炭(CPAC)对 IOD 的吸附容量可达 813 mg/g,CPAC 在 5 次吸附/解吸过程中可以再生使用,IOD 与甲醇之间氢键的相互作用在解吸过程中起着至关重要的作用。碳干凝胶是一种高分子合成材料,Lladó 等^[8]探究了碳干凝胶与商业微孔活性炭的化学与质地特性对于去除水中不同医疗污染物以及 ICM 的影响,发现水中存在的天然有机物(NOM)会和 ICM 竞争吸附位点,还会堵塞吸附剂的中孔而导致 ICM 的吸附量降低。类似地,Ahn 等^[9]发现水中有 NOM 存在时,GAC 对 IOP 的吸附量只有 1.6 μg/g,而在无 NOM 存在的情况下吸附量为 12.54 μg/g。为了提高 ICM 与吸附剂之间的亲和力,Rustighi 等^[10]向水中投加硼酸盐使其与 ICM 形成络合物再将其吸附去除,相比于未投加络合剂的体系,前者对 ICM 的吸附量可以提高 5~90 倍,吸附剂在 3 次吸附/解吸过程中都展现出了较好的吸附性能,但硼酸盐的引入不可避免地会对水体产生一定的二次污染。物理法具有设备简单以及操作条件温和等优势,但从本质上来说物理法并没有改变污染物的化学性质。表 2 列举了物理法处理 ICM 废水的一些技术参数和处理效果。

表 2 物理法处理 ICM 废水对比

Table 2 Comparison of ICM wastewater treatment by physical methods

| 目标污染物 | 吸附剂 | 运行参数 | 去除效果 | 参考文献 |
|-----------------|------------------------------|---|----------------|------|
| IOM(0.43 mg/L) | PAC(23.0 mg/L) | 吸附时间:48 h | 20% | [5] |
| IOD(3.353 mg/L) | | | 18% | [5] |
| IOP(0.118 mg/L) | | | 47% | [5] |
| DIA(0.366 mg/L) | | | 14% | [5] |
| IOP(0.21 μg/L) | GAC 滤床(50.0 m ²) | 吸附时间:2 h | 49% | [6] |
| IOM(0.253 μg/L) | | | 53% | [6] |
| IOP(0.050 μg/L) | PAC(1.0 mg/L) | 吸附时间:5 h | 30% | [9] |
| IOP(0.114 mg/L) | GAC(0.1 g/L) | O ₃ 接触时间:15 min 吸附时间:24 h | 99% | [9] |
| IOD(3 885 mg/L) | Dowex 1X4 树脂(30.0 g/L) | 络合剂投加量:100 mmol/L 吸附时间:1 h | 90% | [10] |
| IOD(7 770 mg/L) | CPAC(4.0 g/L) | 吸附时间:10 min | 813 mg/g(吸附容量) | [7] |

2 生物法

生物法是指人为地控制微生物的生存环境使其大量繁殖,并通过微生物的新陈代谢或其产生的相关特异性酶将污染物降解的过程^[11]。

Liu 等^[12]在污水处理厂活性污泥中分离出一种可降解 IOP 的菌种 *Pseudomonas* sp.I-24,经过 5 d 的处理,该菌种可以去除水中 99%的 IOP(30 mg/L)。Xu 等^[13]发现相比麦芽糖、葡萄糖或甘油,以淀粉作为底物可以显著提高 *Pseudomonas* sp.I-24 对 IOP 的降解效率。*Pseudomonas fluorescens* AR11 提取自德国某奶酪厂的原奶中,是另一种可降解 ICM 的菌种,在好氧和缺氧条件下,30 d 内可降解污水中 42%和 10%的 IOP(390 mg/L)^[14]。除了细菌以外,有研究发现白腐菌也是一种可以降解 ICM 的微生物。白腐菌是属于担子菌亚门的真菌,它可以分泌木质素降解酶,这些酶的非特异性使它们能够降解多种难降解有害污染物^[15]。*Trametes versicolor* 是白腐菌的一种,Gros 等^[16]采用 *Trametes versicolor* 处理医院废水和人工合成废水中的 IOP,降解率分别可以达到 65.4%和 62%。

活性污泥可以看作是包含多种微生物群体的群落,活性污泥法是国内外污水处理厂中的重要组成部分。然而,大量研究表明污水处理厂中活性污泥法对 ICM 的处理效果并不理想,污水处理厂出水中 ICM 浓

度甚至可以达到 $100 \mu\text{g/L}$ ^[17]. 有学者通过增加污泥停留时间 (sludge retention time, SRT) 在一定程度上提高了生物处理过程 ICM 的去除率, Kormos 等^[18] 注意到 IOP、IOM 以及 IOH 在较长 SRT (12~16 d) 可以获得更好的处理效果, 较短的处理时间 (<6 d) 对 ICM 的去除效果并不理想. 生物法是国内外污水处理厂中的重要组成部分, 但较长的运行周期增大了 ICM 污水处理过程中的运行管理费用.

3 高级氧化法

高级氧化法 (advanced oxidation process, AOP) 是指通过体系中产生的大量强氧化剂 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 等) 将污染物去除的技术, 包括电化学氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法、过硫酸盐活化法等.

3.1 电化学氧化法

电化学氧化法主要通过电极的氧化作用降解污染物, 包括直接氧化法和间接氧化法. 直接氧化法是指污染物与阳极发生直接电子转移而被降解, 间接氧化法是指污染物与电极表面产生的强氧化剂发生反应而被降解^[19]. 污染物的降解效果和电极材料有密切的关系, 目前研究较多的电极材料有形稳态阳极 (dimensionally stable anode, DSA) 和硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 电极等.

BDD 电极由于具有高稳定性和高析氧电位等优势, 一直是电化学领域的研究热点. Radjenovic 等^[20] 采用 BDD 电极研究了 DIA 分别在硫酸盐和硝酸盐电解质中的降解情况, 在两种电解质中 DIA 的脱碘率都可以达到 80%, 但硫酸盐电解质更利于 DIA 的矿化, 这可能是因为硫酸根在 BDD 的作用下可以转化成硫酸根自由基. BDD 电极虽然具有极好的性能, 但复杂的制造工艺以及昂贵的价格限制了其实际应用. DSA 制备工艺简单且更加经济, DSA 是以钛板作为基底, 通过溶胶-凝胶法等在其表面涂覆一层金属氧化物制备而成的电极材料. Turkey 等^[21] 以 Ti/RuO₂ 组成的 DSA 作为阳极, 在 30 min 内就可以降解污水中 99% 的 IOH. 与传统金属电极相比, DSA 具有更高的稳定性, 但因其析氧电位低通常会导致处理过程中能耗较高. 如 Del Moro 等^[22] 以 DSA 作为阳极处理水中 ICM 时, 将电流密度提高至 182 mA/cm^2 , 能量消耗高达 378 kWh/m^3 . 为了解决这个问题, de Salles Pupo 等^[23] 在 DSA 中加入了 TiO₂ 纳米管中间层, 中间层的加入同时提高了电极的析氧电位和 ICM 的降解效率, 从而降低了处理过程的能量消耗. 为了提高 ICM 的矿化率, Radjenovic 等^[24] 提出先电还原再电氧化处理 DIA, 还原处理可以促使碳卤键断裂, 从而减少反应过程中有毒物质卤酸盐的产生. 也有学者将电化学法与生物法耦合, 构建电化学-生物处理法, DIA 经过电化学处理后, 其可生化性 (BOD₅/COD) 由 0.16 提高至 0.99, 且该体系中 ICM 的矿化率由 5% 增加至 60%^[25]. 此外, Bocos 等^[26] 通过在溶液中投加 Fe²⁺ 构建电芬顿系统以提高 DIA 的去除效率, 但该体系不仅对 pH 范围有严格的要求, 在反应过程中还会产生铁盐, 易造成二次污染. 表 3 列举了电化学氧化法处理 ICM 废水的一些技术参数以及处理效果.

表 3 电化学氧化法处理 ICM 废水对比

Table 3 Comparison of ICM wastewater treatment by electrochemical oxidation methods

| 目标污染物 | 电解质 | 电流密度/电势 | 工作电极 | 去除率 | 参考文献 |
|-----------------|--|--------------------------|----------|-----------------|------|
| DIA (61.4 mg/L) | 0.05 mol/L Na ₂ SO ₄ | 0.9~9 mA/cm ² | BDD | 100% (60 min) | [26] |
| DIA (1~2 mg/L) | 15 mmol/L NaClO ₄ | 150 mA/cm ² | DSA | 94.3% (180 min) | [23] |
| IOP (1~2 mg/L) | 15 mmol/L NaClO ₄ | 150 mA/cm ² | DSA | 97.4% (180 min) | [23] |
| IOH (1~2 mg/L) | 15 mmol/L NaClO ₄ | 150 mA/cm ² | DSA | 96.3% (180 min) | [23] |
| IOM (77.7 mg/L) | 0.1 mol/L NaClO ₄ | -1 V/SCE | 泡沫镍 | 100% (120 min) | [27] |
| IOP (12 mg/L) | 20 mmol/L Na ₂ SO ₄ | 15 mA/cm ² | BDD | — | [20] |
| DIA (15 mg/L) | 20 mmol/L Na ₂ SO ₄ | 15 mA/cm ² | BDD | — | [20] |
| IOH (0.5 mg/L) | 0.1 mol/L Na ₂ SO ₄ | 30 mA/cm ² | DSA | 99% (30 min) | [21] |
| DIA (3~30 mg/L) | 10 mmol/L NaCl | -1.7 V/SHE | 掺 Pd 石墨毡 | 60% (180 min) | [24] |
| DIA (25 mg/L) | 0.01 mol/L Na ₂ SO ₄ | 0.31 mA/cm ² | BDD | 86% (960 min) | [28] |
| IOH (25 mg/L) | 0.01 mol/L Na ₂ SO ₄ | 0.31 mA/cm ² | BDD | 95% (960 min) | [28] |
| IOP (25 mg/L) | 0.01 mol/L Na ₂ SO ₄ | 0.31 mA/cm ² | BDD | 93% (960 min) | [28] |
| IOD (25 mg/L) | 0.01 mol/L Na ₂ SO ₄ | 0.31 mA/cm ² | BDD | 95% (960 min) | [28] |
| IOM (25 mg/L) | 0.01 mol/L Na ₂ SO ₄ | 0.31 mA/cm ² | BDD | 95% (960 min) | [28] |
| IOM (1 mg/L) | 0.1 mol/L Na ₂ SO ₄ | 182 mA/cm ² | DSA | 100% (150 min) | [22] |
| DIA (100 mg/L) | 0.1 mol/L Na ₂ SO ₄ | -1.5 V/SCE | 石墨毡 | 100% (120 min) | [25] |

注:—,原文未给出明确降解率.

3.2 臭氧氧化法

臭氧(O₃)是一种氧化性较强的不稳定气体,通常用于杀菌、消毒、除臭和脱色,在与有机物反应过程中通常伴随着直接和间接氧化过程^[29].直接氧化是指污染物与O₃本身发生化学反应而被去除的过程,间接氧化是指通过O₃分解产生的·OH将污染物去除.研究表明直接氧化过程对ICM的去除率极低,Ternes等^[30]采用O₃处理DIA发现去除率不足14%.类似地,Ye等^[31]的研究表明O₃仅能去除30%左右的非离子型ICM,如IOH、IOD以及IOM等,而对离子型ICM(DIA)的去除率几乎为0.作者通过自由基捕集实验发现,ICM与·OH的反应活性远远大于其与O₃自身的反应活性.因此,研究人员通常将O₃和其他技术结合以提高·OH的产率和O₃的利用率.有研究将O₃与电化学法结合,在10 min内就可以去除水中71.9%的DIA,而单独O₃氧化过程污染物去除率不足20%^[32].Rivas等^[33]的研究表明单独O₃与O₃/可见光体系在120 min里对DIA的矿化率分别为30%和80%,单独O₃氧化效果并不理想.目前采用臭氧氧化法处理ICM存在的主要问题为ICM矿化率较低,处理过程中易产生大量的中间产物.

3.3 光催化氧化法

光催化氧化法是指光催化剂在光照射下产生的活性物种将污染物去除的过程.TiO₂是一种最为常见的光催化剂,Azerrad等^[34]采用UV/TiO₂体系处理DIA(32.4 μmol/L),其去除率可达66%,该过程中的主要活性物种是·OH,污染物光解贡献率约为16%.近年来有学者将新型光催化剂用于ICM的降解,Paganini等^[35]通过水热法制备了一种新型Ce掺杂ZnO₂催化剂,相比UV/TiO₂体系,该体系中DIA的半衰期由120 min减少到了25 min.此外,He等^[36]通过浸渍法制备了BN/Bi₂MoO₆复合光催化剂,在150 min里IOH的降解率和矿化率分别可以达到92%和57.5%,BN与Bi₂MoO₆之间形成的异质结极大地抑制了光生电子-空穴对的复合,空穴和超氧自由基是该体系中主要的活性物种,图1为该处理法机理图.Ji等^[37]通过一锅法制备了茈萘酰亚胺负载生物炭(PDI/BC,PB),同时构建了一种新型的可见光催化耦合过硫酸盐体系(PB/PS/Vis体系),可见光下120 min里就可以将10 mg/L的IOH完全降解.光催化氧化具有反应条件温和、抗冲击负荷高、氧化能力强等优势,但目前光催化氧化法降解ICM的研究大多仍停留在实验室阶段,且存在半导体催化剂载体选择难、处理能力差、催化剂难以分离等问题.

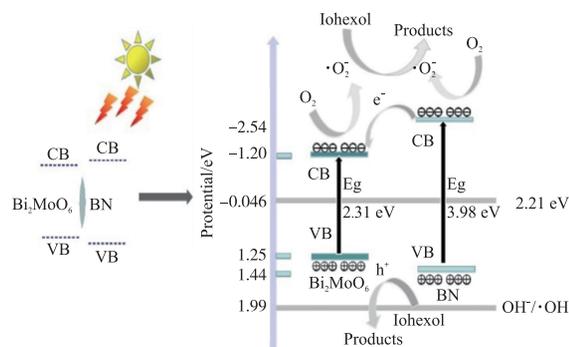


图 1 光催化氧化法降解 IOH 机理^[36]

Fig. 1 Degradation mechanism of iohexol by photocatalytic oxidation^[36]

3.4 过硫酸盐活化法

与·OH相比,硫酸根自由基(·SO₄⁻)拥有更高的氧化还原电位和更长的半衰期.过硫酸盐活化法具有效率高、选择性低、反应条件温和等特点,受到了研究者的广泛关注.研究发现可通过紫外辐射以及过渡金属等多种方式来活化过硫酸盐,这些方法均可实现ICM的高效降解.

(1) 紫外活化法

紫外活化法的主要原理是过硫酸盐在紫外光照射下,其分子中的O—O断裂而生成·SO₄⁻(式(1),(2)),紫外活化法具有操作简单以及无二次污染等特点,目前已有了较为广泛的研究.研究表明UV/PS体系可实现包括IOP、IOH以及DTZ在内的多种ICM的高效降解.例如,Dong等^[38]采用UV激光活化过硫酸钠在40 s内就可以去除水中93.8%的IOH.Zhou等^[39]采用UV活化过硫酸钾在60 min里DIA的降解率可以达到80%,低浓度的Cl⁻可以促进DIA的降解,而NOM的存在会抑制反应的进行.与UV/H₂O₂体系相比,UV/PS体系对ICM具有更高的降解能力,这是因为PS具有更强的吸光能力^[40].然而,该体系对于ICM的矿化效果并不理想,反应过程中产生的大量次碘酸易与一些消毒剂反应生成毒性更强的碘代消毒副产物,对人体健康造成极大的威胁^[41].



(2) 过渡金属活化法

过渡金属活化法指过硫酸盐能够与 Fe、Co、Ag 和 Cu 等过渡金属之间发生电子转移而被活化成 $\cdot\text{SO}_4^-$ (反应式(3),(4)). 过渡金属活化法具有无需外部输入能量以及反应条件温和等特点,被认为是活化过硫酸盐最具普遍性的方法. Co 和 Ag 分别受毒性以及成本因素的限制,而 Fe 因具有易获得、毒性低、环境友好等特点受到了研究人员的广泛关注.

Dong 等^[42]采用 Fe^{2+} 活化过硫酸盐在 60 min 里可以降解 78% 的 IOD, Shang 等^[43]发现该体系同样可以实现 DIA 的高效降解. Zhu 等^[44]提出了基于 Fe^{2+}/PS 的降解动力学模型,该模型可以较好地预测 Cl^- 、自由基清除剂和 NOM 对 IOH 降解的影响. 李冕等^[45]等发现在 Fe^{2+}/PS 体系中,低浓度的 Cl^- 能够促进 IOH 的降解速率,而 Br^- 、 I^- 、 PO_4^{3-} 、 HCO_3^- 等阴离子都会抑制降解反应的进行. 过渡金属活化过硫酸盐法本质上来说是一种芬顿反应,加快 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化可以有效加快体系反应. 研究发现向体系中投加螯合剂可以有效提高 Fe^{3+} 的还原速率以及 PS 的分解速率,30 min 里 IOD 的去除率可以达到 70%^[46]. 此外, Lv 等^[47]在电化学氧化的基础上,向电解池中投加 Fe^{3+} 和过硫酸盐,构建了阴极/ Fe^{3+} /过硫酸盐体系, Fe^{2+} 活化过硫酸盐后转换为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 在阴极得电子转换生成 Fe^{2+} ,实现铁离子循环的同时阳极还可以电解水产生 $\cdot\text{OH}$,该体系实现了 IOH 的高效降解,图 2 为阴极/ Fe^{3+} /过硫酸盐体系降解 IOH 的机理图. 该体系加速了过渡金属离子的循环,减少了金属盐的投加量,但作为一种均相反应体系,并没有从本质上解决金属离子污染问题,同时该体系的 pH 适用范围较窄. 因此,今后研究人员可考虑将过渡金属负载于阴极表面,构建一种非均相电协同过渡金属活化过硫酸盐体系.

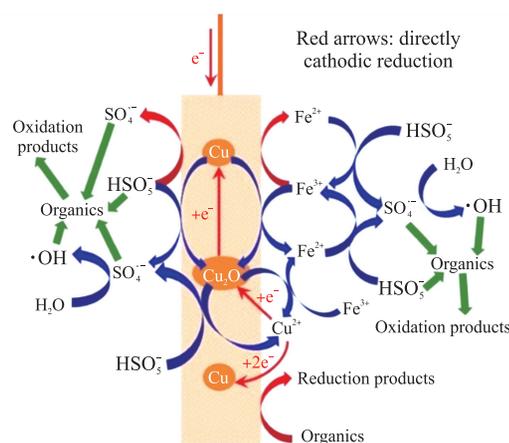
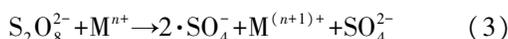


图 2 阴极/ Fe^{3+} /过硫酸盐体系对 IOH 的降解机理^[47]

Fig. 2 Degradation mechanism of iohexol in cathode/ Fe^{3+} /persulfate system^[47]

4 结论与展望

(1) 物理法去除水中 ICM 的研究现均集中在吸附法,科研人员可尝试如离子交换法、膜分离法等其他物理方法对 ICM 进行去除. 此外,吸附法现主要存在传统吸附剂性能差且再生使用困难等问题,今后研究可关注新型高效且经济的吸附材料的开发以及脱附过程的优化.

(2) 到目前为止,研究人员对 ICM 的生物降解途径以及酶的特性等方面的认识还不充分,今后的研究应集中在确定生物法降解 ICM 的确切机理上,为生物法处理 ICM 废水提供理论支撑.

(3) 高级氧化法去除水中的 ICM 是目前的研究热点. 电化学法目前多采用 DSA 或 BDD 电极对 ICM 进行处理,今后应致力于经济且高效电极的开发. 另外,由于 I 原子对苯环呈现出强的吸电子诱导效应和吸电子共轭效应,导致其难以被氧化开环,而先还原再氧化工艺或可以提高体系中 ICM 的矿化率,并减少有毒中间产物的产生. O_3 氧化法能耗较高,未来可对 O_3 的投加方式和反应体系进行优化以降低成本. 光催化氧化法应致力于构建可见光光催化体系以降低体系能耗,应监测活化过硫酸盐体系中残留氧化剂并采取一定方式消除其不良影响. 针对不同 ICM 污水的水质特点,可选择合适且高效的活化方式以提高体系效率. 此外,ICM 废水处理过程中还应该注意中间产物的检测以及水体毒性变化趋势的监测.

[参考文献]

- [1] XU H D, WANG L H, LI X C, et al. Thiourea dioxide coupled with trace Cu(II): an effective process for the reductive degradation of diatrizoate[J]. Environmental science & technology, 2021, 55(17):12009-12018.

- [2] LI J,JIANG J,PANG S Y, et al. Transformation of X-ray contrast media by conventional and advanced oxidation processes during water treatment: efficiency, oxidation intermediates, and formation of iodinated byproducts[J]. *Water research*, 2020, 185:116234.
- [3] NOWAK A, PACEK G, MROZIK A. Transformation and ecotoxicological effects of iodinated X-ray contrast media[J]. *Reviews in environmental science and bio/technology*, 2020, 19(2):337–354.
- [4] 陈皇博,程心滢,叶晓枫,等. 碘代X射线造影剂的分析方法及其污染现状研究进展[J]. *环境化学*, 2019, 38(8):1919–1929.
- [5] KOVALOVA L, SIEGRIST H, von GUNTEN U, et al. Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(14):7899–7908.
- [6] SEITZ W, JIANG J Q, WEBER W H, et al. Removal of iodinated X-ray contrast media during drinking water treatment[J]. *Environmental chemistry*, 2006, 3(1):35–39.
- [7] GE X Y, WU Z L, MANZOLI M, et al. Adsorptive recovery of iopamidol from aqueous solution and parallel reuse of activated carbon: batch and flow study[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2019, 58(17):7284–7295.
- [8] LLADÓ J, LAO-LUQUE C, SOLÉ-SARDANS M, et al. Elimination of persistent anthropogenic pollutants by micro-mesoporous carbon xerogels. Natural organic matter on surface water and textural properties influences[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9(1):104885.
- [9] AHN Y T, CHO D W, KABRA A N, et al. Removal of iopromide and its intermediates from ozone-treated water using granular activated carbon[J]. *Water, air, & soil pollution*, 2015, 226(10):346–355.
- [10] RUSTIGHI I, DONATI I, FERLUGA M, et al. Borate complexes of X-ray iodinated contrast agents: characterization and sorption studies for their removal from aqueous media[J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 205:10–16.
- [11] BILAL M, LAM S S, IQBAL H M N. Biocatalytic remediation of pharmaceutically active micropollutants for environmental sustainability[J]. *Environmental pollution*, 2022, 293:118582.
- [12] LIU Y A, HU J L, XU B J, et al. Isolation and identification of an iopromide-degrading strain and its application in an A²/O system[J]. *Bioresource technology*, 2013, 134:36–42.
- [13] XU B, GAO P, LIU Z, et al. Influence of cosubstrates on iopromide degradation by pseudomonas sp. I-24[J]. *Water, air, & soil pollution*, 2014, 225(2):1849–1857.
- [14] HACK N, REINWAND C, ABBT-BRAUN G, et al. Biodegradation of phenol, salicylic acid, benzenesulfonic acid, and iomeprol by pseudomonas fluorescens in the capillary fringe[J]. *Journal of contaminant hydrology*, 2015, 183:40–54.
- [15] RODRIGUEZ-COUTO S. Industrial and environmental applications of white-rot fungi[J]. *Mycosphere*, 2017, 8(3):456–466.
- [16] GROS M, CRUZ-MORATO C, MARCO-URREA E, et al. Biodegradation of the X-ray contrast agent iopromide and the fluoroquinolone antibiotic ofloxacin by the white rot fungus *Trametes versicolor* in hospital wastewaters and identification of degradation products[J]. *Water research*, 2014, 60:228–241.
- [17] WANG X, WANG Z, TANG Y, 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.
- [18] 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.
- [19] YE T, ZHANG T Y, TIAN F X, et al. The fate and transformation of iodine species in UV irradiation and UV-based advanced oxidation processes[J]. *Water research*, 2021, 206:117755.
- [20] RADJENOVIC J, PETROVIC M. Sulfate-mediated electrooxidation of X-ray contrast media on boron-doped diamond anode[J]. *Water research*, 2016, 94:128–135.
- [21] TURKAY O, BARISCI S, ULUSOY E, et al. Electrochemical reduction of X-ray contrast iohexol at mixed metal oxide electrodes: process optimization and by-product identification[J]. *Water, air, & soil pollution*, 2018, 229(6):170–181.
- [22] DEL MORO G, PASTORE C, DI IACONI C, et al. Iodinated contrast media electro-degradation: process performance and degradation pathways[J]. *Science of the total environment*, 2015, 506–507:631–643.
- [23] de SALLES PUPO M M, ALBAHACA OLIVA J M, BARRIOS EGUILUZ K I, et al. Characterization and comparison of Ti/TiO₂-NT/SnO₂-SbBi, Ti/SnO₂-SbBi and BDD anode for the removal of persistent iodinated contrast media (ICM)[J]. *Chemosphere*, 2020, 253:126701.
- [24] RADJENOVIC J, FLEXER V, DONOSE B C, et al. Removal of the X-ray contrast media diatrizoate by electrochemical reduction and oxidation[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(23):13686–13694.

- [25] ZHANG W, SOUTREL I, AMRANE A, et al. Electrochemical processes coupled to a biological treatment for the removal of iodinated X-ray contrast media compounds[J]. *Frontiers in chemistry*, 2020, 8:646–656.
- [26] BOCOS E, OTURAN N, SANROMÁN M Á, et al. Elimination of radiocontrast agent diatrizoic acid from water by electrochemical advanced oxidation; kinetics study, mechanism and mineralization pathway[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2016, 772: 1–8.
- [27] MORATALLA Á, COTILLAS S, LACASA E, et al. Electrochemical technologies to decrease the chemical risk of hospital wastewater and urine[J]. *Molecules*, 2021, 26:6813–6839.
- [28] SCHNEIDER A L, TISLER S, SCHELL H, et al. Electrochemical oxidation of iodinated X-ray contrast media by boron-doped diamond electrodes[J]. *Desalination and water treatment*, 2017, 91:268–272.
- [29] ISSAKA E, AMV-DARKO J N O, YAKUBU S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review[J]. *Chemosphere*, 2021:133208.
- [30] TERNES T A, STUBER J, HERRMANN N, et al. Ozonation; a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater[J]. *Water research*, 2003, 37(8):1976–1982.
- [31] YE T, ZHANG T Y, TIAN F X, et al. The fate and transformation of iodine species in UV irradiation and UV-based advanced oxidation processes[J]. *Water research*, 2021, 206:117755.
- [32] PENG J, HE Y, ZHOU C, et al. The carbon nanotubes-based materials and their applications for organic pollutant removal; a critical review[J]. *Chinese chemical letter*, 2021, 32(5):1626–1636.
- [33] RIVAS F J, SOLIS R R, BELTRAN F J, et al. Sunlight driven photolytic ozonation as an advanced oxidation process in the oxidation of bezafibrate, cotinine and iopamidol[J]. *Water research*, 2019, 151:226–242.
- [34] AZERRAD S P, EVERSLOH C L, GILBOA M, et al. Identification of transformation products during advanced oxidation of diatrizoate; effect of water matrix and oxidation process[J]. *Water research*, 2016, 103:424–434.
- [35] PAGANINI M C, DALMASSO D, GIONCO C, et al. Beyond TiO₂: Cerium-doped zinc oxide as a new photocatalyst for the photodegradation of persistent pollutants[J]. *Chemistryselect*, 2016, 1(12):3377–3383.
- [36] HE H, WANG W, XU C, et al. Highly efficient degradation of iohexol on a heterostructured graphene-analogue boron nitride coupled Bi₂MoO₆ photocatalyst under simulated sunlight[J]. *Science of the total environment*, 2020, 730:139100.
- [37] JI Q, CHENG X, SUN D, et al. Persulfate enhanced visible light photocatalytic degradation of iohexol by surface-loaded perylene diimide/acidified biochar[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 414:128793.
- [38] DONG Z Y, XU B, HU C Y, et al. The application of UV-C laser in persulfate activation for micropollutant removal; case study with iodinated X-ray contrast medias[J]. *Science of the total environment*, 2021, 779:146340.
- [39] ZHOU L, FERRONATO C, CHOVELON J M, et al. Investigations of diatrizoate degradation by photo-activated persulfate[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 311:28–36.
- [40] YE T, ZHANG T Y, TIAN F X, et al. The fate and transformation of iodine species in UV irradiation and UV-based advanced oxidation processes[J]. *Water research*, 2021, 206:117755.
- [41] WANG X, WANG Z, TANG Y, 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.
- [42] DONG Z J, CHEN G H, LI M, et al. Fe(II)-activated persulfate oxidation to degrade iopamidol in water: parameters optimization and degradation paths[J]. *Scientific reports*, 2020, 10:21548.
- [43] SHANG W T, DONG Z J, LI M, et al. Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 361:1333–1344.
- [44] ZHU J P, LIN Y L, ZHANG T Y, et al. Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 367:86–93.
- [45] 李晁, 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, 57(5):7–15.
- [46] SENGAR A, VIJAYANANDAN A. Comprehensive review on iodinated X-ray contrast media; complete fate, occurrence, and formation of disinfection byproducts[J]. *Science of the total environment*, 2021, 769:144846.
- [47] LV X D, YANG S Q, XUE W J, et al. Performance of Cu-cathode/Fe³⁺/peroxymonosulfate process on iohexol degradation[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 366:250–258.