

我国水源型高碘地区水碘形态的研究

刘列钧, 王海燕, 李秀维, 徐菁, 王建强, 曹晓晓, 李淑华

摘要: **目的** 研究我国水源型高碘地区水中碘的存在形态。**方法** 采集部分高碘地区的水样, 采用碘-淀粉分光光度法和高效液相色谱等离子体质谱法鉴别水中碘的形态和测定水碘含量。**结果** 在 172 份水样中, 161 份以碘离子(混含少量的碘分子)形态存在, 10 份以碘酸根和碘离子混合形态存在, 1 份以单纯的碘酸根形态存在。**结论** 我国高碘地区存在碘离子和碘酸根两种形态的高碘水源, 碘离子是主要存在形态, 其次是碘离子和碘酸根共存形态, 单纯的碘酸根形态较少。在碘离子和碘酸根共存的水源中, 碘酸根为主要形态。尚未发现以高碘酸根形态存在的水源。

关键词: 水碘; 碘离子; 碘酸根; 高碘地区

中图分类号: R581

文献标识码: A

文章编号: 1003-9961(2012)11-0891-03

Research on forms of iodine in water in areas with rich iodine in water in China LIU Lie-jun, WANG Hai-yan, LI Xiu-wei, XU Jing, WANG Jian-qiang, CAO Xiao-xiao, LI Shu-hua. Institute for Communicable Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102206, China

Corresponding author: LIU Lie-jun, Email: liuliejun@icdc.cn

Abstract: **Objective** To understand the forms of iodine in water in areas with rich iodine in water in China. **Methods** I₂-Starch Spectrophotometry and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) were used to identify the forms of iodine and measure the iodine level in water samples taken from some areas with rich iodine in water in China. **Results** Among 172 water samples detected, iodine exists in the form of iodide (with a limited amount of iodine molecules) in 161 water samples, both iodate and iodide in 10 water samples and iodate in 1 water sample. **Conclusion** In some areas with rich iodine in water in China, iodine mainly exists in the form of iodide, followed by both iodide and iodate, iodate form is rare. No sample was found to contain periodate.

Key words: water iodine; iodide; iodate; area with rich iodine

我国有近 4000 万人口生活在水源型高碘地区, 有研究报道显示, 一些地区高碘导致人群甲状腺肿的患病率与水碘含量没有一致的相关性^[1]。是否与水碘形态有关, 是一个值得深入研究的问题。2010-2012 年, 笔者在江苏、河南、河北等省的部分水源型高碘地区进行水碘形态的线索调查, 发现存在碘离子和碘酸根两种形态的高碘水源。此发现提示我们在研究高碘的危害时应考虑碘的形态的影响。

在自然界中, 水中的碘可能以碘离子(I⁻), 碘酸根离子(IO₃⁻), 高碘酸根离子(IO₄⁻)和碘分子(I₂)4 种形态存在。4 种形态的组合与水的酸碱度密切相关, 在酸性条件下, I⁻ 不能与 IO₃⁻ 和 IO₄⁻ 共

存, 水中碘可能以 I⁻、I₂ 或 I₂、IO₃⁻、IO₄⁻ 形态单存或共存; 在碱性条件下, 碘分子不能稳定存在, 水中的碘可能以 I⁻、IO₃⁻、IO₄⁻ 形态单存或共存; 在中性条件下, I⁻ 不能与 IO₄⁻ 共存, 水中碘可能以 I⁻、I₂、IO₃⁻ 或 I₂、IO₃⁻ 形态单存或共存。本次调查发现的水中碘的形态主要是 I⁻ 和 IO₃⁻, 未发现 IO₄⁻, 报道如下。

1 材料与方法

1.1 样品 水样采集于河北省黄骅市, 江苏省丰县、沛县, 河南省杞县、兰考县等高碘乡镇, 均为供饮用的地下水, 分集中供水和分散供水两种形式, 供水过程未经任何消毒处理。

1.2 方法 使用碘-淀粉分光光度法和高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)^[2] 分型测定水碘含量。

1.2.1 碘-淀粉分光光度法 参考水碘测定国家标准方法^[3] 和张亚平等^[4] 报道的水中总碘测定方

作者单位: 中国疾病预防控制中心传染病预防控制所, 北京 102206

作者简介: 刘列钧, 男, 湖北省仙桃市人, 主任技师, 主要从事碘缺乏病的防治科研工作

通信作者: 刘列钧, Tel: 010-61731693, Email: liuliejun@icdc.cn

收稿日期: 2012-08-02

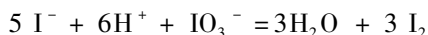
法以及刘峰等^[5]、张拉弟^[6]报道的水碘分型测定方法,改进建立的水碘形态测定方法。

试剂 ① 碱性溶液:1% NaOH-1% KBr - 10% NaCl。② 0.05% KMnO₄ 溶液。③ 0.25% NaNO₂ 溶液。④ 50% (V/V) H₃PO₄。⑤ 还原剂:1.5% NH₂SO₃H-1% NH₂CONH₂ - 10 μg/ml Fe²⁺。⑥ 显色剂:0.5% 淀粉 - 2% KI-15% NaCl - 5% K₂HPO₄。⑦ pH 1.4 的 HCl-KCl 缓冲液。⑧ 高碘酸根掩蔽试剂:0.1% K₂MnO₄ 溶液。⑨ 系列碘标准溶液两种:碘含量为 0、50、100、200、400、800 μg/L 的碘酸钾溶液和高碘酸钠溶液。

水碘分型测定步骤:

(1) 使用精密 pH 试纸测定水样的 pH 值。

(2) 表观总碘(C₁)的测定:在碱性条件下,高锰酸钾将水中的碘离子、碘分子氧化为碘酸根,亚硝酸钠除去过量的高锰酸钾,氨基磺酸和脲的混合溶液除去过量的亚硝酸钠,碘离子与碘酸根反应生成碘,碘遇淀粉显蓝色,分光光度测定水中表观总碘的含量。因碘酸根与碘离子反应将碘放大 6 倍,离子反应式为:



而高碘酸根与碘离子反应将碘放大 8 倍,离子反应式为:



本方法使用碘酸钾制作标准曲线,若水样中存在高碘酸根时,则引起总碘测定结果的正误差。此方法测定的总碘含量包含了高碘酸根(若存在)引起的正误差,故称作表观总碘,记为 C₁。操作步骤为:取水样和系列碘酸钾标准溶液各 2.5 ml;加 0.2 ml 试剂①;加 0.2 ml 试剂②,放置 10 min;加 0.2 ml 试剂③;加 0.2 ml 试剂④,放置 5 min;加 0.2 ml 试剂⑤,振荡,放置 5 min;加 0.2 ml 试剂⑥,放置 10 min;使用分光光度计于 480 nm 波长,1 cm 比色杯,用水调零,标准曲线法测定水中表观总碘含量。

(3) 碘酸根离子碘含量(C₃)和高碘酸根离子碘含量(C₄)的测定:按测定表观总碘的操作步骤,不加试剂①、②、③,后续步骤相同,测得值记为 C₄₊₃₁。再取 2.5 ml 水样和系列碘酸钾标准溶液;加 1.0 ml 试剂⑦;加 0.2 ml 试剂⑧掩蔽高碘酸根;加 0.2 ml 试剂⑥;放置 10 min;使用分光光度计于 480 nm 波长,1 cm 比色杯,用水调零,测定水中碘酸根离子碘含量(C₃)。同时做样品空白(扣除可能存在的碘分子的影响)。因 C₄₊₃₁ 包含 IO₃⁻、IO₄⁻ 贡献的碘含量

和 IO₄⁻ 放大反应引起的多出其本身碘含量 1/3 的正误差。因此,高碘酸根的碘含量(C₄)应为: C₄ = 3/4(C₄₊₃₁ - C₃)。

(4) 碘离子和碘分子的混合碘含量(C₁₊₂): C₁₊₂ = C₁ - C₃ - 4/3C₄。

1.2.2 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS) 按刘崴等^[2]报道的方法进行,委托方法报道单位国家地质实验中心检测。7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司),1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司)。ICP-MS 条件:射频功率 1350 W;采样深度 5.5 mm;Babinton 型雾化器;载气流速 1.15 L/min;采样时间 650 s;采样模式为时间分辨;样品提升速率 1 ml/min。色谱条件:色谱柱 ICS-A2G(保护柱)与 ICS-A23(分离柱);流速 1 ml/min;进样量 1 ml。碘标准溶液为 0.01% KOH 介质的 KIO₃ 和 KI 系列浓度溶液。流动相为 0.03 mol/L 的(NH)₂CO₃ 溶液。

2 结果

2.1 河北高碘乡水样测定结果 河北省黄骅市南排河乡、羊二庄乡各 10 个集中供水点的出厂水和末梢水水样,共 20 份,水井深度约 50 m,水样 pH 值在 6.5~7.5 之间,经使用碘-淀粉分光光度法检测,出厂水和对应的末梢水水碘含量的相对误差小于 5%。水碘分型检测发现,羊二庄乡 10 份水样中 8 份以碘离子和碘酸根共存,碘酸根为主要存在形态。其余 12 份水样均以碘离子形态存在,水碘中位数为 530 μg/L,范围 400~1000 μg/L。使用 HPLC-ICP-MS 对比测定 8 份含碘酸根的水样,结果表明,两方法测定的一致性较好,见表 1。

表 1 碘-淀粉法(1)和 HPLC-ICP-MS 法(2)测定羊二庄乡 8 份 I⁻ 和 IO₃⁻ 共存的水样结果

Table 1 Measurements of I⁻ and IO₃⁻ in water samples taken at Yang'erzhuang township by Iodine-starch method and HPLC-ICP-MS method (μg/L)

| 样号 | 水中总碘含量 | | IO ₃ ⁻ 碘含量 | | I ⁻ 碘含量 | | pH 值 |
|----|--------|------|----------------------------------|------|--------------------|------|------|
| | 方法 1 | 方法 2 | 方法 1 | 方法 2 | 方法 1 | 方法 2 | |
| 1 | 640 | 618 | 361 | 381 | 279 | 140 | 6.5 |
| 2 | 612 | 607 | 358 | 460 | 254 | 188 | 6.0 |
| 3 | 571 | 576 | 234 | 316 | 337 | 328 | 6.5 |
| 4 | 531 | 555 | 234 | 315 | 297 | 267 | 6.5 |
| 5 | 581 | 663 | 407 | 543 | 174 | 178 | 7.0 |
| 6 | 583 | 604 | 412 | 542 | 171 | 169 | 7.5 |
| 7 | 484 | 585 | 318 | 428 | 166 | 164 | 6.5 |
| 8 | 494 | 587 | 305 | 425 | 189 | 176 | 6.5 |

2.2 江苏高碘乡水样测定结果 江苏省沛县安国

镇 10 份水样、河口乡 10 份水样,丰县顺河乡 10 份水样,均为压把井井水,水井深度低于 30 m,水样 pH 值在 6.0~7.0 之间,经碘-淀粉分光光度法检测,其中,沛县安国镇的 10 份水样中,发现 2 份水碘以碘离子和碘酸根混合形态存在,碘酸根为主要形态,1 份为单纯的碘酸根形态,见表 2。其余 7 份水样的碘以碘离子形态存在,碘含量范围为 200~1500 $\mu\text{g/L}$ 。沛县河口镇和丰县顺河乡的水中碘均为碘离子,水碘中位数为 650 $\mu\text{g/L}$,范围为 200~1500 $\mu\text{g/L}$ 。未发现碘酸根和高碘酸根离子。

表 2 安国镇 3 份含碘酸根的水样中碘的分型测定结果
Table 2 Measurement of iodine by combining form in 3 iodate-containing water samples taken in Anguo Township

| 序号 | 水中总碘 ($\mu\text{g/L}$) | IO_3^- 碘含量 ($\mu\text{g/L}$) | I^- 碘含量 ($\mu\text{g/L}$) | pH 值 |
|----|-----------------------------|--|---|------|
| 1 | 350 | 300 | 50 | 6.5 |
| 2 | 200 | 200 | 0 | 6.0 |
| 3 | 350 | 200 | 150 | 6.5 |

2.3 河南高碘乡水样测定结果 河南省开封市杞县高阳镇 100 户压把井井水、兰考县红庙乡 20 户压把井井水(水井深度均低于 50 m)和 2 个集中供水点水源水,经检测,水样 pH 值在 6.5~7.5 之间,水中碘均以碘离子形态存在,未发现碘酸根和高碘酸根离子。水碘中位数为 430 $\mu\text{g/L}$,范围为 50~1200 $\mu\text{g/L}$ 。

3 讨论

3.1 水碘的存在形态 两种检测方法一致性地表明我国水源型高碘地区存在碘离子(I^-)和碘酸根(IO_3^-)两种形态的高碘水源。但未发现以高碘酸根(IO_4^-)存在的水碘形态,可能是所调查到的水源不存在高碘酸根的来源,或因调查到的水源 pH 均呈中性,即便有高碘酸根的来源,也与碘离子反应生成了碘酸根。是否高碘酸根存在于偏碱性的水源中,或高碘酸根单独存在的水源,有待进一步调查研究。

3.2 碘的形态分布 172 份不同地区的水样中,碘离子(可能混含少量的碘分子)形态占 161 份,碘酸根和碘离子混合形态占 10 份,单纯的碘酸根形态仅 1 份。从形态比列和测定结果推测,碘离子是我国高碘地区水碘的主要形态,其次是碘离子和碘酸根的共存形态,单纯的碘酸根形态较少。在以碘离子和碘酸根形态共存的水源中,碘酸根为主要形态。江苏省、河北省高碘地区均有碘酸根形态存在的水源,50 份水样中 11 份有碘酸根,并且存在于同一乡

镇;而河南省两高碘县 120 份水样的碘均为碘离子形态,表明水碘的存在形态有地理区域聚集性。

3.3 水碘形态研究的意义 江苏省的两相邻县丰县和沛县,高碘乡镇的水碘中位数相当,沛县高碘乡镇存在碘酸根形态的水源,而丰县高碘乡镇水碘均以碘离子形态存在。周永林等^[7]报道沛县高碘乡镇的甲状腺疾病的现患率达 38%,是对照乡的 2.39 倍。而丰县未见此类报道,是否与碘酸根的存在有关,是一个值得深入研究的问题。

参考文献

- [1] Wang JB, Bian JC, Wang XM, et al. Study on excessive iodine in drinking water in the downstream area of Yellow River in Shandong province[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2008, 27(5):545-547. (in Chinese)
王金彪,边建朝,王晓明,等. 山东省黄河下游流域水源性高碘地区调查结果分析[J]. *中国地方病学杂志*, 2008, 27(5):545-547.
- [2] Liu W, Yang HX, Li B, et al. Study on speciation stabilities of iodine in underground water by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(4):571-574. (in Chinese)
刘威,杨红霞,李冰,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. *分析化学*, 2007, 35(4):571-574.
- [3] Ministry of Health of the P. R of China. GB/T 5750.5-2006 Standard examination methods for drinking water nonmetal parameters[S]. Beijing: *Chinese Standard Publisher*, 2006. (in Chinese)
中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [4] Zhang YP, Huang YH, Lin LQ. Methods for determination of broad concentration range of iodine in drinking water by spectrophotometry with alkaline potassium permanganate oxidation[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2009, 28(6):670-673. (in Chinese)
张亚平,黄嫣红,林丽卿. 宽浓度范围水碘的碱性高锰酸钾氧化光度测定方法研究[J]. *中国地方病学杂志*, 2009, 28(6):670-673.
- [5] Liu F, Zhang Y, Sun GJ. Oxidation-reduction titration of iodate and periodate in coexisting system[J]. *Journal of Tianjin University*, 2002, 35(2):265-266. (in Chinese)
刘峰,张媛,孙光洁. IO_3^- 与 IO_4^- 共存体系的氧化还原滴定分析法[J]. *天津大学学报*, 2002, 35(2):265-266.
- [6] Zhang LD. Determination of the forms in which iodine exists in iodine-rich waters[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2002, 12(4):458. (in Chinese)
张拉弟. 高碘水中不同状态碘的检测[J]. *中国卫生检验杂志*, 2002, 12(4):458.
- [7] Zhou YL, Wang PH, Zhang QL, et al. Investigation on prevalence of thyroid diseases in an iodine excessive area[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2007, 23(12):1510-1511. (in Chinese)
周永林,王培华,张庆兰,等. 碘过量地区居民甲状腺疾病现患调查[J]. *中国公共卫生*, 2007, 23(12):1510-1511.