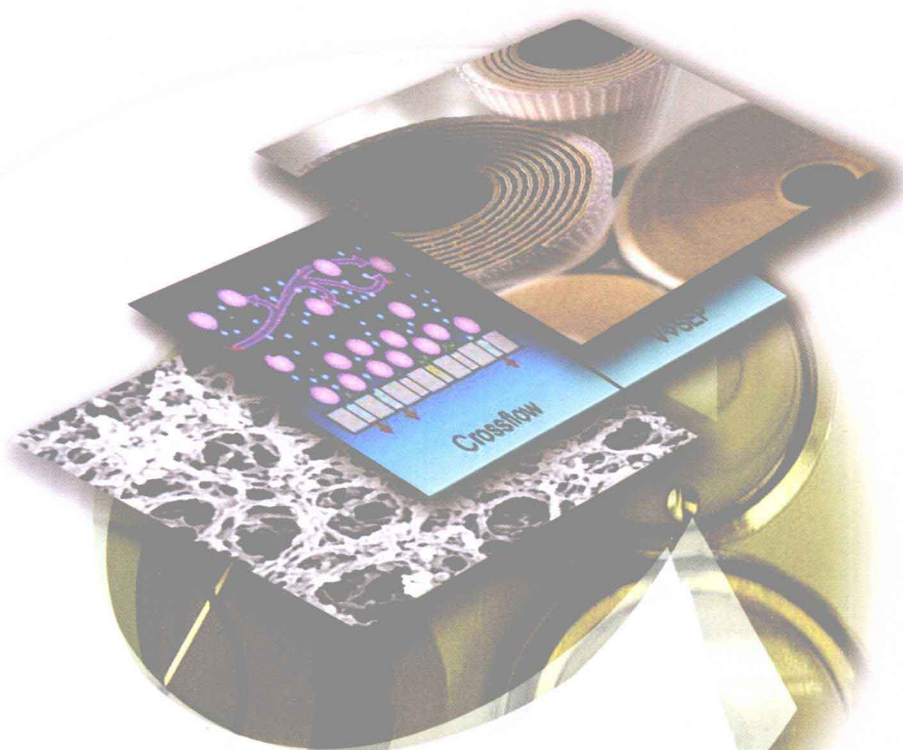


活性炭-纳滤 在微污染水源水处理中的 原理与应用

张 阳 李光哲 著



科学出版社

活性炭-纳滤在微污染水源 水处理中的原理与应用

张 阳 李光哲 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

水是保障社会进步和经济发展的关键因素之一。随着工农业的飞速发展和人口数量的急剧上升,水源污染日益加剧。如何对微污染水体进行净化,以生产优质的生活用水,已成为影响我国和世界生态环境和谐发展的重要问题。本书针对水资源现状、水中污染物种类、微污染水源的修复技术等方面进行了介绍,重点介绍了以活性炭-生物活性炭技术和膜技术为核心的微污染水源水处理技术。本书内容丰富,列出了较多实验数据、图表和实验结果;在写作上注意理论与实践并重。这些实验数据是微污染水源水控制的基础研究成果,是重要知识储备,为深入基础理论研究、推进活性炭和膜分离在技术在水处理领域走向工业应用打下坚实的基础。

本书可作为市政工程、水资源保护、环境科学与工程的技术人员和研究人员的参考用书,也可供从事膜分离技术研究、生产及使用的高等院校相关专业教师、研究生和本科生参考。

图书在版编目(CIP)数据

活性炭-纳滤在微污染水源水处理中的原理与应用/张阳,李光哲著.
—北京:科学出版社, 2011
ISBN 978-7-03-032226-5

I. 活… II. ①张…②李… III. 水处理-资源环境-研究 IV. ①X52
②TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 175834 号

责任编辑:余 丁 / 责任校对:彭 涛
责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新 华 印 刷 厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 9 月第一次印刷 印张: 9 1/4

印数: 1—2 000 字数: 176 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

近年来,工农业的迅猛发展和人口的急剧膨胀导致了生态环境急剧恶化,人们在生产生活中排出的污染物对水源的污染日趋严重,水源水质污染触目惊心。此外,随着分析检测技术的不断进步,越来越多的有机、无机或生物类微污染物在世界范围内的水源中被检出。同时,生活用水水质标准的日趋严格与人们对优质健康的生活用水和生活饮水的迫切追求遥相呼应,以上都为水处理工作者提出了严峻的挑战。

本书在参考了大量国内外文献基础上,着重介绍了水资源污染现状、膜法和活性炭水处理技术理论及发展趋势、水中微污染物的分类和特点等基本理论。全书共6章,第1章介绍了饮用水源污染现状及水中存在的主要污染物,并重点介绍了两种微污染物——阿特拉津和双酚A的理化特征和环境行为。第2章介绍了水处理技术,重点介绍了膜法水处理技术的研究和发展现状,并对限制其应用的膜污染问题加以深入阐述。第3章深入介绍了纳滤去除水中污染物的性能,为深入剖析纳滤膜控制水中污染物的机理提供了理论参考。第4章从有机物性质和溶液性质两方面考察了影响纳滤性能的因素,为纳滤系统优化运行提供了参考。第5章对活性炭和生物活性炭控制水中微污染物的基本理论加以介绍,并着重描述了贫营养环境中微生物生态,深入剖析了贫营养生境下微生物的生存机理。第6章围绕活性炭去除水中微污染物和生物活性炭控制微污染物的机理、运行条件及菌群演替等方面开展了讨论,为活性炭技术的理论深化和技术提高提供了参考。

在本书完成之际,诚挚地感谢韩璐、胡锦英、易小祺、王浩然、金晓莉、杨静、肖冰等,他们在研究生期间的工作成果为完成本书提供了重要的数据和资料。同时,还感谢中国科学院沈阳应用生态研究所的陈冠雄研究员、张颖研究员和徐慧研究员对本书研究成果的大力指导;感谢比利时鲁汶大学的Bart van der Bruggen教授、Leen Braeken博士和法国图卢兹第三大学化学工程实验室的Pierre Aimar教授、Christel Causserand教授为本系列研究成果提供的技术指导。本书的出版还得到了国家自然科学基金项目(20706038)的资助,在此一并表示感谢!

由于作者的水平和能力有限,本书若有不当和错漏之处,敬请广大同行和读者批评指正!

目 录

前言

第 1 章 水污染现状及水中污染物	1
1.1 水资源现状	1
1.1.1 世界水资源现状	2
1.1.2 我国水资源现状	3
1.2 微污染水源水	4
1.3 水中污染物阿特拉津	7
1.3.1 农药的世界性污染	7
1.3.2 农药在土壤和水体环境中的降解	9
1.3.3 除草剂阿特拉津的环境行为	10
1.3.4 阿特拉津污染土壤和水体的生物修复	16
1.4 水中污染物双酚 A	17
1.4.1 双酚 A 的理化性质及环境行为	17
1.4.2 双酚 A 的降解	18
参考文献	19
第 2 章 膜法水处理技术	25
2.1 常规水处理技术	25
2.2 深度水处理技术	26
2.2.1 膜分离技术	26
2.2.2 我国纳滤膜的发展及应用前景	33
2.2.3 纳滤膜存在的问题及应用展望	35
2.3 膜污染	35
2.3.1 有机物引发的膜污染	36
2.3.2 微生物及其代谢产物引发的膜污染	37
参考文献	41
第 3 章 纳滤去除水中微污染物的研究	47
3.1 引言	47
3.2 纳滤去除水中三嗪类除草剂的研究	48
3.2.1 实验部分	49
3.2.2 结果与讨论	51

3.2.3 小结	59
3.3 纳滤去除水中双酚 A 和四溴双酚 A 的研究	60
3.3.1 实验部分	60
3.3.2 结果与讨论	62
3.3.3 小结	66
3.4 纳滤去除水中微污染物的研究	66
3.4.1 实验部分	66
3.4.2 结果与讨论	67
3.4.3 小结	72
参考文献	72
第 4 章 纳滤性能的影响因素研究	76
4.1 引言	76
4.2 有机物疏水性对纳滤膜性能的影响	76
4.2.1 实验部分	76
4.2.2 结果与讨论	78
4.2.3 小结	82
4.3 溶液性质对纳滤膜性能的影响	83
4.3.1 实验部分	83
4.3.2 结果与讨论	83
4.3.3 小结	88
参考文献	88
第 5 章 活性炭处理技术	91
5.1 活性炭的吸附机理及应用	91
5.2 生物活性炭的形成及作用机理	93
5.3 生物活性炭在饮用水的深度处理中的应用	95
5.4 贫营养条件下微生物生态学	96
5.4.1 贫营养环境	96
5.4.2 贫营养环境微生物	97
参考文献	99
第 6 章 活性炭去除水中微污染物的研究	102
6.1 引言	102
6.2 粒状活性炭吸附水中双酚 A 的研究	102
6.2.1 实验部分	102
6.2.2 结果与讨论	103
6.2.3 小结	109

6.3 生物活性炭的强化形成及其去除水中阿特拉津的研究	109
6.3.1 实验部分	109
6.3.2 结果与讨论	115
6.3.3 小结	127
6.4 生物活性炭贫营养环境中微生物的菌群动态演替	128
6.4.1 实验部分	128
6.4.2 结果与讨论	131
6.4.3 小结	138
参考文献	138

第 1 章 水污染现状及水中污染物

1.1 水资源现状^[1]

人类的生存与活动离不开水。水覆盖着 71% 的地球表面,但是在 13 亿 km³ 的水资源中,98% 都是含盐的水,淡水仅仅有 3000 万 km³,而且其中 88% 呈固态(冰帽和冰川),其余 12% 的淡水多数是地下水,人们可以直接取用的淡水,即从河流和湖泊中取用的地表淡水,只占 0.014%^[2]。地球上的水虽然不少,但是水的分布却不平衡。世界上约 65% 的水资源集中在不到 10 个国家里。而占世界总人口 40% 的 80 多个国家(其中 9 个在近东和中东)却严重缺水,此外 26 个国家(共有人口 2.32 亿)的水资源也很少,表 1.1 列出了至 2025 年将缺水的国家。

表 1.1 至 2025 年将缺水的国家名录^[3]

绝对缺水国家		经济型缺水国家	
阿根廷	叙利亚	安哥拉	几内亚
埃及	突尼斯	贝宁湾	海地
伊朗	阿联酋	博茨瓦纳	来索托
伊拉克	也门	布隆迪	利比里亚
以色列	中国	喀麦隆	莫桑比克
不丹	印度	乍得	尼日尔
科威特	新加坡	刚果	尼日利亚
利比亚	沙特	埃塞俄比亚	巴拉圭
阿曼		加蓬	索马里
巴基斯坦		加纳	苏丹
南非		乌干达	扎伊尔

由表 1.1 可以看出,世界上主要的缺水国家几乎都集中在亚洲和非洲。由于人口增长的压力和经济发展的需求,至 2025 年我国将成为绝对缺水国家。虽然就目前而言,我国是水资源相对较丰富的国家之一,水资源总量位居世界第六,约为 28 124 亿 m³,然而由于人口众多,我国年人均占有水资源量仅 2340m³(以 12 亿计),仅为世界人均占有水量的 1/4。

当前水资源缺乏的状况要求各个国家加强水资源保护和管理,合理使用水资

源。各国政府主张把水作为一种稀有资源来管理,认为水理所当然是取之不尽的时代已一去不复返了,21 世纪将会出现大规模的水危机,围绕淡水进行的频繁争夺将比以往任何时候都更加残酷无情。

1.1.1 世界水资源现状

人们生活、生产用水主要来源于地表水和地下水,其中地表水分布广泛,来源丰富且利用比较方便,加之近年来地下水的过量使用,水位急剧下降,因而各种地表水源(如江河、湖泊、水库等)已经成为人们用水的主要来源。20 世纪 50 年代以来,全球生产规模急剧扩大,排入环境的废弃物超过了环境容量。尤其是有机化工、石油化工、医药、除草剂及杀虫剂等生产工业的迅猛增长,由此带来的各种生产废水和生产污水未达到排放标准就直接进入水体,给地表水源和地下水源造成了极大危害,使水源水质急剧下降。

自然水体的污染物质主要有几个方面,包括农业污染、工业污染、城市污染和降雨所携带的污染等。在法国,巴黎郊区有三个水厂分别以塞纳河、瓦兹河和马思河为水源,出水供市区 400 多万市民饮用。但水质自 20 世纪 60 年代末开始严重恶化,都遭受不同程度的工业废水、城市污水以及农业生产带来的污染,水中含有大量的有机物和氨氮。三条河流的水质状况见表 1.2。它们的总有机碳(total organic carbon, TOC)均在 $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,氨氮含量在 $0.3 \sim 0.8\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。三氯甲烷、邻苯二甲酸酯、四氯化碳、四氯乙烯等微量有机物含量较高,超过了饮用水标准,致使水厂不得不在水净化处理中增加各种深度处理工艺,强化对污染物的控制。

表 1.2 三条河流的水质状况^[2]

污染物	塞纳河	马思河	瓦兹河
三氯甲烷提取物/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	700	600	800
邻苯二甲酸酯/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2500	1000	13000
三氯甲烷/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	5	3	20
四氯化碳/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.10	0.05	0.40
四氯乙烯/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.2	0.3	1.8
氨氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.6	0.3	0.8
硝酸盐/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3	2	4
总有机碳/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5.3	5.0	7.0

在荷兰阿姆斯特丹的莱茵河段,自 20 世纪 70 年代以来,因受水体周围的土壤污染,水中有机物含量不断上升,水中检出了各种氯代乙烷、氯硝基苯、三卤甲烷、四氯化碳、氯代异丙基醚以及数种有机氯杀虫剂。其中三卤甲烷含量竟达 $20 \sim 100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

印度的 Mahalon 和 Jalinahal 湖是其国内两个比较大的饮用水源。因环境污染,各种有机氯杀虫剂不断流入到湖泊中,在 1985~1986 年的调查中,测出湖水含有六氯环己烷(六六六)、环氧七氯、氯丹、DDT、DDE、DDD 等数种杀虫剂,各种污染物浓度在 $20\sim 50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,水质的恶化严重危及了用水居民的健康。

1.1.2 我国水资源现状

随着我国经济高速增长,城市化水平不断提高,水污染问题日趋严重。据统计,1999 年全国城镇废污水排放总量为 606 亿 t,其中工业废水量占 67%。根据水利部门监测结果,1980 年全国受污染的河水比例为 21%,1999 年增加到 38%。受污染较重的流域是淮河、海滦河、松辽河和黄河流域,污染河长的比例分别为 80%、64%、60%和 50%。

造成水体污染的来源包括点污染源和面污染源。点污染源主要是工业和城市生活废污水。目前许多工业企业的生产设备还相对落后,资源利用率低,污染物大量排放。工业企业的排污,无论是绝对量,还是单位产品排污量,都比工业发达国家高得多。特别是乡镇企业迅速发展,也导致了大量具有分散、浓度高和处理率低的废污水排放,造成了周围水体环境的严重污染,威胁了人们的生活用水健康。面污染源主要是农业、林业等培育和生产过程中施用化肥和喷洒农药等大规模活动给水资源带来的污染。虽然现在提出“绿色食品”、“绿色农业”等口号,但由于我国生产工艺水平较低,化肥、农药在现阶段的农业生产中又大剂量地使用,不可避免地造成了地表水和地下水的污染。

2009 年中国环境状况公报^[4]公布的淡水环境状况显示,全国地表水污染依然较重。七大水系总体为轻度污染,浙闽区河流为轻度污染,西北诸河为轻度污染,西南诸河水质良好,湖泊(水库)富营养化问题突出。其中长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河和辽河七大水系总体为轻度污染。203 条河流 408 个地表水国控监测断面中,Ⅰ~Ⅲ类、Ⅳ~Ⅴ类和劣Ⅴ类水质的断面比例分别为 57.3%、24.3%和 18.4%。主要污染指标为高锰酸盐指数、五日生化需氧量和氨氮。其中,珠江、长江水质良好,松花江、淮河为轻度污染,黄河、辽河为中度污染,海河为重度污染。此外,公报在对城市水环境的介绍中指出,经对北京、辽宁、吉林、上海、江苏、海南、宁夏和广东 8 个省(自治区、直辖市)641 眼井的水质监测,水质适用于各种使用用途的Ⅰ~Ⅱ类监测井占评价监测井总数的 2.3%,适合集中式生活饮用水水源及工农业用水的Ⅲ类监测井占 23.9%,适合除饮用外其他用途的Ⅳ~Ⅴ类监测井占 73.8%。主要污染指标是总硬度、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、铁和锰等。2009 年,全国 202 个城市的地下水水质以良好~较差为主,深层地下水质量普遍优于浅层地下水,开采程度低的地区优于开采程度高的地区。水质总体呈恶化趋势或好转趋势的分布较为分散。

综上所述,随着工业化的发展和人类物质生活的提高,水环境的污染已经是当今世界范围内普遍存在的问题。由于水污染的日趋严重,许多饮用水处理厂的水源也受到不同程度的污染,从而使饮用水水质变差,威胁到人民的身体健康。

1.2 微污染水源水

微污染水源是指水的物理、化学和微生物指标已经不能达到《地面水环境质量标准》中作为生活饮用水水源的水质要求。水体中污染物单项指标,如浊度、色度、嗅味、硫化物、氮氧化物、有毒有害物质、病原微生物等超标现象,多数情况下是受有机污染的水源^[5,6]。微污染水源污染物种类较多,性质较为复杂,但浓度较低。这些微量的污染物对人体的危害很大,特别是一些有机微污染物具有致癌、致畸、致突变的作用,而常规的传统净化工艺不能有效地将它们去除^[7]。通常其水质特征表现为氨氮、亚硝酸盐、五日生化需氧量(biochemical oxygen demand after 5 days, BOD₅)、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)等相应超标,藻类繁殖严重、水体中存在病原微生物、存在溶解性有机污染物、Ames 试验为阳性,特定的污染源还会引起色、嗅、味的产生。

当前面临的水污染物主要包括无机化合物(inorganic chemicals, IOCs)污染、合成有机化合物(synthetical organic chemicals, SOCs)污染、微生物污染和环境激素污染等^[8]。

(1) 无机化合物污染

由微量的有毒有害金属与矿物组成,主要有铝、氟、砷、铅、石棉、汞、银、硝酸盐、镉、亚硝酸盐和铬等。铅是饮用水中最危险的元素之一,即使是微量($<50\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)也能伤害儿童的智力和神经系统,长时间铅中毒会损坏肾脏、红细胞及其再生功能。铅的主要来源是输送到家家户户的自来水管,如镀锌管以及水龙头等,这是自来水厂无法控制的。

(2) 合成有机化合物污染

包括挥发性有机化合物(volatile organic chemicals, VOCs)、非挥发性有机化合物(non-volatile chemicals, NVOCs)、消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)等。合成有机化合物包括 6 万种以上人工合成有机化合物,大部分有毒,其中挥发性有机化合物更为危险,因为与含有挥发性有机化合物的水接触可以由人体皮肤吸收,对人体危害很大。在美国,列入最高污染限制名单中的合成有机化合物主要致癌物有:

① 三卤甲烷(trihalomethane, THM),由水中余氯与有机物反应而成,要求其含量不超过 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,现已限制到 $0.08\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② 四氯化碳,存在于工业去油剂、冷媒、烘烤业和化学生产,要求其含量不得

超过 $0.005\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

- ③ 苯,存在于清洗剂和有机溶剂,要求其含量不超过 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- ④ 三氯乙烷,存在于溶剂、去油剂、杀虫剂等,要求其含量不超过 $0.002\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- ⑤ 氯乙烯,用于制造塑料橡胶过程中,要求其含量不超过 $0.002\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- ⑥ 二溴乙烯,用于汽油添加剂,杀虫剂等,要求其含量不超过 $0.005\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- ⑦ 二氯溴丙烷,用于农业,引起不孕症及癌症等,要求其含量不超过 $0.002\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 微生物污染

微生物污染源包括多种有害的细菌、病毒、寄生虫,可造成伤寒、霍乱、肝炎、小儿麻痹症、痢疾、感冒等疾病。虽然加氯或其他消毒剂可有效控制这类疾病的蔓延,但有些病毒和寄生虫却无法全部消灭。此外许多水体由于人为活动影响,氮、磷含量增加造成藻类的大量繁殖,不仅引起水体富营养化,引起赤潮或绿潮而造成水质下降,还会释放出内源性藻毒素如微囊藻毒素-LR(MC-LR)等,该毒素具有肝脏毒性和肿瘤促进作用,已严重威胁到饮用水安全^[9,10]。

(4) 环境激素污染^[11,12]

当人们普遍对无机化合物、合成有机化合物和微生物污染注意的时候,一种新的污染——环境内分泌干扰物质(endocrine disrupting chemicals,EDCs)污染,又走入到人们的生活中。所谓内分泌干扰物质系指外因性干扰生物体的化学物质,即指外来或人造化学物质进入生物体内影响内分泌系统,造成类似荷尔蒙的作用,或破坏干扰原有内分泌系统平衡及功能,进而可能对生物的成长、发育、生殖等产生不良影响的物质,目前已经初步发现 70 多种此类物质,其代表性物质及其作用见表 1.3。

表 1.3 环境激素代表性物质及其作用

种类		化合物	来源	主要作用
天然物质	雌激素	雌(甾)二醇	动物体内合成	
	植物激素	7-羟基-4-氧-异黄酮	牧草的五叶草	抑制激素分泌
人工合成物质	有机氯化物	二噁英类	垃圾焚烧副产物等	阻碍甲状腺激素等
		多氯联苯(PCB)	电器产品	阻碍甲状腺激素等
		DDT	农药、杀虫剂	抑制雄性激素
	有机锡化物	三丁基锡	防污剂	引起贝类雌雄同体
	农药		除草剂、杀虫剂	阻碍激素代谢等
	烷基酚乙烯化合物	壬基苯酚乙烯	非离子表面活性剂	类似激素作用
	壬基酚	壬基苯酚	塑胶原料、洗涤剂	类似激素作用
	酚甲烷化合物	双酚 A	塑料聚碳酸酯成分	类似激素作用

表 1.3 提供了数种据认为可以影响内分泌系统的化学物质,其中约一半是氯化物(如二噁英和多氯联苯等)、杀虫剂、DDT 等,此外还有烷基酚类以及除草剂、底涂料成分、用于食品保鲜的化合物,还有用于塑料、树脂原材料和洗涤剂的化学物质也会起同样的作用。

环境激素具有以下特点:延迟性,即生物在胚胎时所造成的影响可能直到成年或晚年才表现出来;时间性,即不同生长阶段会对生物个体造成不同方式的影响与后果;复杂性,即不同剂量和不同暴露时间会对不同器官造成不同影响,其毒性有时协同或有时拮抗。另外环境激素去除较为困难,这是因为它在环境中不易分解,可以通过食物链蓄积放大,且通常具有脂溶性,进入生物体后不易排出。环境内分泌干扰物质通过直接和间接两种方式暴露被人体摄入。直接暴露通常是指直接接触生活日用品如化妆品、药品、清洗剂等,摄入其中的环境内分泌干扰物质;间接暴露是指人工合成的化学物质排放到环境中,通过食物链的生物作用,造成生物体的浓度远远高于外界环境中的浓度,呈现生物放大现象(biomagnification)。

英国伦敦大学科学家将 8 种在水源、罐头食品或防晒霜中检测到的环境激素物质如丙二酚、多氯联苯进行混合,其中每一种物质的浓度都很低,只有几十个 ppb($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),单独作用不足以使细胞里的雌激素受体产生可观察到的变化,但如果混在一起就会产生相当于一种物质 160~1600 倍的激素作用。这个结论若属实,则将彻底推翻化学物质的安全标准^[13]。

从 20 世纪 60 年代的六六六、DDT 到其后的多氯联苯和二噁英等污染事件,使国际掀起了研究和筛选环境荷尔蒙的热潮。在美国,环境荷尔蒙成为美国环境与自然资源委员会 1996 年 5 个最优先项目之一,美国国立环境卫生科学研究所于 1998 年 8 月开始实施环境荷尔蒙物质筛选计划。日本环境厅成立相应的工作组,发布了研究规划,并于 1999 年正式启动筛选计划。欧洲各国也普遍建立政府行为的环境荷尔蒙研究机构。据估计发达国家已投入数十亿美元。1996 年由美国副总统戈尔作序的环境著作《我们被偷窃的未来》(*Our Stolen Future*)出版,环境激素这个环境名词再度引起各国的关注^[14]。联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)、世界卫生组织(World Health Organization, WHO)等,以及一些发达国家相继投入大量的人力物力在环境干扰物质(environmental endocrine disruptors, EEDs)的筛选认定,全球范围内的环境中存在状况和污染识别分析技术,对人类及野生动物的影响及作用机理,环境介质中的迁移、转化和归宿,以及有关环境干扰物质的全球性污染控制策略制订,污染消除技术开发等方面做了逐步深入的研究。在我国,对环境干扰物质的研究跟持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)一样才刚刚起步。

当前,药物类物质和个人护理品(pharmaceuticals and personal care prod-

ucts, PPCPs)在环境中的残留也逐渐引起了人们重视^[15,16]。这类污染物的最主要特点是浓度很低、对人类的毒理学影响不完全明确,也被称为新兴痕量污染物(emerging trace contaminants, ETCs)。一部分新兴痕量污染物具有较短的半衰期,容易被分解转化,传统污水处理工艺可以将其去除;而另一部分则难以去除,或在污水处理工艺各阶段的迁移过程中转化为更有毒的新污染物,这部分新兴痕量污染物与持久性有机污染物具有相似的生物累积性,对人类的生活饮水安全构成新的威胁。有关这方面的信息及它们的生物转化方面的研究还没有很好地开展。

我国对环境荷尔蒙物质的污染状况并不清楚,对其所产生的内分泌干扰效应尚缺乏系统研究,毒性机制也缺乏深入了解。而我国现阶段对于化学品中的环境荷尔蒙无论是系统研究还是治理行动,都还几乎处于空白状态。这样来看,我们从理论上落后了40年,从行动上也落后了10年。目前比较明确的是,国家环境保护部管理的《水中优先控制污染物名单》68种污染物中有11种属于环境荷尔蒙物质。

1.3 水中污染物阿特拉津

1.3.1 农药的世界性污染

从第二次世界大战开始,逐步发展起来的人工合成有机化工工业的发展,促进了农药合成业的快速发展,出现了大量对农药生产具有积极意义的农药新品种,并被广泛推广使用,对农业产品产量和质量的提高作出了重要的贡献,如DDT、六六六、2,4-D等。尽管在20世纪60年代人工合成农药在改善人类生活、满足人类粮食需要方面作出过重要贡献,但是随着生态学理论的提出和环境毒理学的发展,尤其《寂静的春天》、《我们被偷窃的未来》等书的发表及书中对农药污染给环境及人类健康所带来的危害事实的描述,使农药在自然环境中残留所导致的对人类健康和环境危害等方面的问题成为全世界关注的焦点。一般认为农药可以通过生物消解、化学分解等途径消除,但一些强残留农药滞留时间可长达30年。例如汞、铅、砷、镉等重金属农药施用后即使最终分解为元素,仍然具有元素本身的毒性,它们的半衰期达10~30年;还有有机氯农药及一些除草剂如阿特拉津(atrazine)等,它们通过降水渗入或从水田通过土壤进入地下含水层中,还有部分农药直接通过水井和补给地下水层的河水一起渗入到地下含水层中。许多研究表明,一些地区的癌症、肝脏疾病、胃肠功能损坏和中枢神经系统紊乱等病症,与农药对地下水的污染有直接联系^[17]。

农药全球性污染的环境特点如下:

(1) 全新的人造环境

除了极个别的地球环境(如火山口,含硫温泉对硫氧化物的释放、地球化学作用下的元素富集区)以外,有害化学品的扩散,对绝大多数生物而言是其进化发展历程上从来没有接触过的。

(2) 化学物质种类多

例如,作为除草剂、杀虫剂、化肥、各类有机化学物质等,已经有 300 万种各类化合物投放到环境,有相当一部分直接或间接地被投放到生态系统中,目前已经有数百种化学品在全球各不同区域中都被检出;每一种化学品对生物而言都是一种新的毒害因子。当很多的毒害因子共同作用于生物时,特别是生物对不同的化学品需要不同的解毒机制时,由于遗传决定的生理活动机制的有限性和生物内在资源的有限性,生物同时面对众多的污染物进行有效适应的难度无疑是巨大的。

(3) 毒害大,选择作用强

目前在环境中广泛分布的有害化学品主要包括重金属及其衍生物、有机氟、有机氯以及其他很多微量级、痕量级的化学品,它们具有很强的毒害作用,即使在很低剂量也有巨大的选择效应。

(4) 成为重要的主导因子和限制因子

有毒污染物是人类单向地向生态系统输入自然界,而自然界又没有或者无力进行分解或者同化的物质,它们在生态系统的各生态界面中不断地转移,在食物链中富集,这样在很大的时间和空间范围内,污染就如同光、温、水、气等自然环境要素一样,形成了任何生物都必须面对的化学物质条件;加之生物要适应这类环境所面临的挑战是巨大的,从而污染既是一种主导因子,也是一种限制因子,从根本上制约了生物的生存与发展。

农药残留对土壤和水体的危害是潜在的、长远的,表现在:

① 不同农药对微生物群落的影响不完全相同,同一种农药对不同微生物类群影响也不相同。例如, $3\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的二嗪农处理 180d 后土壤细菌和真菌数量并没有改变,而放线菌增加了 300 倍; $5\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 甲拌磷处理使土壤细菌增加,而用椒菊酯处理则使细菌数量减少。

② 农药对土壤硝化和氨化作用产生影响。硝化作用是一个对大多数农药都敏感的微生物转化作用。某些杀虫剂按一定浓度使用时对硝化作用影响较小或没有影响,而另一些杀虫剂则会引起长期显著抑制作用。现在普遍认为氨化作用或矿化作用对化学物质的敏感性要比硝化作用小得多。

③ 部分农药对土壤微生物呼吸作用有明显的影响。

另外,水环境中的农药来源也十分广泛。施于土壤环境中的农药部分随径流而去,进而进入到地表水环境中,另外一部分会由于淋溶而损失,这些因淋溶而离开土壤环境的农药便进入了地下水体,这是环境水体中农药的两个来源。而且,

直接向水体环境施用农药、农药生产企业的污水排放,挥发进入大气环境的农药随大气降水而进入到环境水体中都成为水体中农药的污染来源。我国因农业和卫生所使用的农药量很大,大部分没有直接发挥作用的农药被转移到了环境水体中,因此造成了我国各大江河湖海的农药污染。

1.3.2 农药在土壤和水体环境中的降解

农药在土壤中的降解可分为微生物降解和非生物降解两种方式^[18]。

(1) 微生物降解

某些农药的有效成分能成为土壤微生物的氮源和能源,这些土壤微生物可直接通过代谢过程释放的酶类将农药进行降解。例如烟曲霉、焦曲霉和黄柄曲霉能将阿特拉津分解;烟曲霉能参与西玛津(simazine)的降解;黑曲霉、米曲霉等真菌能参与扑草净的降解。到目前为止,国内外对 DDT、DDD、艾氏剂、狄氏剂、林丹等有机氯农药的降解研究最多。

从理论上讲,微生物具有降解自然产生的有机化合物(如木质素、纤维素、果胶物质等)的代谢机制,从而促使有机碳平衡。而在自然界中具有新颖结构的合成化合物(异型生物物质,又称非生物性物质, xenobiotics)往往对微生物的降解表现出很强的抗逆性,其原因可能是这些化合物进入自然界的时间比较短,单一的微生物还未进化出降解此类难降解化合物的代谢机制。这些合成化合物大多数对环境具有毒害作用,因而也称之为危险性化合物(hazardous chemicals),它们的共同点是对人体有致畸、致突变和致癌作用,其来源大都是人工合成的农药包括除草剂、杀虫剂以及防腐剂、溶剂的主要成分或石油化工产品的中间产物。

尽管某些危险性化合物在自然界中可能会经自然形成的微生物群体的协同作用而缓慢降解,但对微生物而言这仍然是一个新的挑战。微生物有可能通过多种途径来改变自身的结构信息,以获得对这类化合物的降解能力。但这需要一个漫长的过程来实现。与目前大量使用的运用现代技术合成的异型生物物质相比,依靠微生物的自然进化过程显然不能满足要求,而且长此以往将会造成整个生态系统的失衡。因此,研究一些可以使微生物群体在较短时间内获得最大降解该异型生物物质能力的方法就显得愈加迫切和重要。为此,世界各国的科学工作者做了大量的工作,这包括通过长时间的驯化来得到具有一定降解能力的微生物群体,从特定的环境中分离纯化得到某些具有特定降解能力的微生物纯培养。通过基因工程手段来改造微生物,以使其具有特点的降解能力。这些技术有的在反应器规模上处理工业废水和城市污水,有的可制造微生物制剂现场投放。

(2) 非生物降解

非生物降解主要有光化学降解、水解式降解、氧化还原型降解、形成亚硝基化合物的降解等类型。有些农药受土壤表面太阳辐射和紫外线等作用可能被分解。

有机氯农药多见于水解式降解,许多含硫农药在土壤中容易受到氧化而分解。一般来说农药很难通过形成亚硝基化合物的途径降解,只有在 pH 为 3~4 的条件下存在过量的硝酸盐时才发生。

存在于地表水中的残留农药污染物,会通过许多的途径发生迁移、转化,这些过程通常包括物理过程、化学过程和生物过程等。例如光解是主要依靠阳光的照射或紫外线的作用,一些存在于地表水环境中的有机农药化合物便可以分解,从而发生分子结构的改变或降解,或者化学性质发生变化。挥发也是水体中农药物质发生转移的一个途径,挥发过程一般发生在农药的浓度较高时。此外水解是水体中农药降解的一个重要途径,既有化学水解,又有生物水解。化学水解时农药化学分子在酸碱的影响下,农药分子与水分子发生离子交换,即水分子的 H^+ 和 OH^- 分别与农药分子的两部分结合,形成两个新的分子。化学水解过程的速率受农药本身的化学结构、环境温度、pH 和离子强度等的影响,温度可加速分子的水解,而 pH 的变化对水解的作用可以是多种方式的,有时会使水解作用减弱,有时会使水解作用加强。生物水解是通过生物体内水解酶的作用,大多数非水溶性的农药可以通过生物水解的途径,转变成为亲水性的化合物,使其溶解度提高,生物更容易吸收或者排出,有利于进一步的降解。农药分子经过水解后,可被各种生物进行进一步的代谢,这些生物可包括微生物和大型的各种生物,代谢过程可以包括降解、同化、吸收排泄和富集等。一些难降解的有机农药常常以较高比例残留在水体环境中。

地下水体与地表水体环境有较大的差异,例如,地下水体中温度较低,水中溶解氧不足,微生物数量少,且微生物活性较弱,没有阳光的照射。因此存在于地下水中农药物质的降解速率比地表水中的降解速率要低得多。地下水体的农药都是难降解的农药,因为进入地下水体的农药都是经过一些转化途径后未被降解的部分。地下水是全球水循环中一个很重要的部分,因此地下水中难降解的污染物质对于地表水也是一个污染源,所以地下水污染也是世界水体污染的一个部分。

1.3.3 除草剂阿特拉津的环境行为

1. 除草剂阿特拉津概述

三氮苯类除草剂分为两类:一类是均三氮苯类(基本化学结构式见图 1.1),其除草剂的化学结构中的六原环中的三个碳和三个氮是对称排列,多数除草剂品种属此类;另一类是偏三氮苯类除草剂,其六原环中的三个碳和三个氮是不对称排列。当前仍在大量施用的阿特拉津和西玛津就属于均三氮苯类除草剂。三氮苯类除草剂开发较早,1952 年合成了第一个三氮苯类除草剂阿特拉津,目前在很多