



聚焦当代环保科技与应用

第二届环境污染防治应用技术交流会·论文集

■ 《环境污染与防治》杂志社 组编
■ 金 均 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社



当代环保科技与应用

第二届中国环境科技应用国际学术交流会论文集（论文集）

中国环境科学出版社 1998年

16开 100页

中国环境科学出版社



聚焦当代环保科技与应用

第二届环境污染防治应用技术交流会·论文集

■ 《环境污染与防治》杂志社 组编
■ 金 均 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

聚焦当代环保科技与应用:第二届环境污染防治应用
技术交流会论文集 / 金均主编. —杭州:浙江大学出
版社, 2010. 9

ISBN 978-7-308-07960-0

I. ①聚… II. ①金… III. ①环境污染 - 污染防治 -
技术 - 文集 IV. ①X505-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 177017 号

聚焦当代环保科技与应用

——第二届环境污染防治应用技术交流会论文集

金 均 主编

责任编辑 石国华

封面设计 朱俊红

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州星云光电图文制作工作室

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 889mm × 1194mm 1/16

印 张 16.5

字 数 489 千字

版 次 2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-07960-0

定 价 50.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591

编 委 会

主 编：金 均

副主编：郦 颖 陈泽军 贺锋萍

编 委：金 均 郦 颖 陈泽军

贺锋萍 闵 怀 黄 苇

丁 怀 卜岩枫 朱俊红

杨 扬

序

当前我国环境保护形势依然严峻,环境污染的趋势尚未得到根本扭转,潜在的环境问题仍不断显现,污染减排和环境质量改善依然是当前和今后一段时期环境保护工作的主要内容,开展环境污染防治技术交流对实施科技兴环保战略、加强环保科技推广应用有着重要作用。

2005年6月,我们成功举办了“第一届环境污染防治应用技术交流会”,交流、总结了大量较为实用的环境污染防治技术和循环经济发展模式,有效促进了各企事业单位的污染治理工作。近几年来,环境保护科学技术日新月异,各类污染治理成效显著,为进一步总结环保科技界在污染防治技术方面所取得的成就,交流推广技术(实践)成果,促进环保科技创新,提高环境管理以及环境污染防治能力和水平,由《环境污染与防治》杂志社发起,邀请环境科学领域知名院士、专家学者再次齐聚美丽的西子湖畔,举行“第二届环境污染防治应用技术交流会”。

本届学术交流会以“合作、创新、发展——环保科技推进生态文明建设”为主题,围绕水环境污染防治、大气环境污染防治、固体废弃物污染防治、农业农村面源污染治理、环境规划与节能减排、发展低碳经济和循环经济等议题进行交流研讨。会议得到国内大专院校、科研院所及广大环保科技工作者和科研人员的热情支持与积极响应,收到各类论文近百篇,最终评审遴选出64篇论文编辑成书正式出版。

本书内容丰富,所反映的学术水平高、技术新颖、实用性较强,展示了国内环保领域专家学者的最新研究成果,反映了近年来环保科技和管理人员的开发成果和经验总结,可供从事环境科学研究和环境污染防治技术研究的高等院校教师和研究生、环保科研院所的研究人员、工业部门的工程技术人员以及环境保护管理部门的管理工作者参考学习。

本书的顺利出版,要感谢各位专家和领导的悉心指导和鼎力相助,也特别要感谢浙江大学出版社的大力支持。由于编辑出版时间较为紧促,可能存在的不足或差错,恳请专家学者、有识之士不吝赐教,以便今后在工作中不断加以改进。

环境保护工作任重道远,相信定期的学术交流与技术研讨,将有助于承前启后、开拓创新,进一步促进我国环境保护事业不断取得新的成就!



二〇一〇年九月

目 录

论 著

手性持久性有机污染物的对映体选择性行为及健康风险	刘维屏 马 云(1)
低温流动水面油膜扩展运动分析与模拟	祁佩时 邵志国 刘云芝(5)
应用生态动力学模型评价上海淀山湖富营养化控制方案	林卫青 卢士强 陈义中等(11)
紫外线照射对污水中 N-亚硝基二甲胺及其总前体物的去除效果研究	李咏梅 尚晓玲(20)
环境友好的活性炭水处理技术	应维琪 张 巍 胡 娟等(25)
现代分子生物学技术在膜生物反应器与氢基质中空纤维膜生物反应器中的应用进展	夏四清 姜 维 李海翔等(33)
好氧颗粒污泥化技术应用研究进展	李 军 周延年 饶彤彤等(39)
美国控制蓝藻生长的经验	开根森(44)

研究报告

混合滤饼燃烧中污染物生成的数值模拟与分析	齐庆杰 王美巧(49)
住宅空气净化器净化效果测试与评价研究	戴海夏 黄海英 景盛翱等(53)
络合铜除藻剂对藻类水华控制和生态安全评价	陈漫漫 李小平(60)
环境友好竹质活性炭去除水中甲基叔丁基醚的可行性研究	钟一铭 乔佳妮 陈月蕊等(64)
磁性载体生物流化床脱氮除磷工艺研究	王长智 梅荣武 韦彦斐等(69)
耐重金属菌强化生物成膜处理电镀废水试验研究	李明智 张 刚 李欲如(73)
磁 Fenton 试剂处理模拟含酚废水的实验研究	张 攀 鲁秀国 钟 璐(76)
兰州市城区自然降尘的变化和气象因素之间关系的研究	吴凯凌 张明泉(80)
分子键合 TM 稳定剂对铬污染土壤的修复	李真子 芦家娟 刘 佳(83)

环境管理

浙江省工业危险固废处置现状和对策研究	刘 健 张 雍(86)
长三角地区跨界水体的生态补偿机制研究	王 敏 黄宇驰(89)
排污权交易中的价格对工业产业的影响研究	林 涛(92)
转型期上海市工业发展战略环境问题分析及对策建议	胡冬雯 汤庆合(96)
两种化工企业环境风险评价模式的应用与比较	蒋文燕 汤庆合(99)
国内外蓝绿藻应急响应预案的比较分析	乐融融 林逢春(104)
浙江省涉重行业重金属污染综合防治的基本思路研究	吴 建 迟春娟 周洋毅等(109)
浙江省环境经济政策实践思考	许明珠 王浙明 赵 多等(111)
重金属污染风险控制的途径探讨	全武刚(115)
沿海平原河流污染成因及防治对策	屈道村 屈 艺(117)

低碳经济

上海市“十二五”期间低碳发展的初步思路及对策建议	汤庆合 李立峰 胡 静(121)
浙江省发展低碳经济战略对策研究	卢瑛莹 徐彦颖 卓 明(126)
上海森林植被的碳汇功能及其潜力分析	赵 敏 胡 静 汤庆合(129)

上海市建设碳交易体系探讨	朱 环(134)
上海化工行业低碳发展的相关建议	李立峰 汤庆合 何 康(137)
温室气体核算、评估及碳足迹管理体系初探	戴 洁 胡 静 汤庆合(141)
三峡工程对三峡库区碳排放的双重影响	刘慧刚 汪雪君(146)

调查报告

上海市农村治污减排的重点、难点及对策	沈根祥(148)
西溪(黄坛)水库面源污染防治对策	龚峰景 雷一东 王寿兵等(155)
中国室内空气污染现状调研与分析	朱迪迪 戴海夏 钱 华等(160)
港区工程施工的生态影响及缓解措施研究——以杭州湾北岸某港区工程为例	潘洛安(165)
滇池流域污染、治理现状分析与对策建议	陈书怡 徐 冉 徐 钰等(169)
宁波市污水处理厂污泥处置现状及展望	蔚立玉 王晏山(173)

综 述

酚类环境激素研究进展	保志娟 高富荣 焦 哲等(177)
稳定同位素技术在生态环境保护研究中的应用	沙晨燕 王 卿 王 敏等(181)
纳米水稳型 C ₆₀ 的生物生态毒性研究进展	陶贤继 何义亮(186)
分子生物学技术在氨氧化菌研究中的应用	谢 康 朱砂砾 夏四清(189)
微生物燃料电池电子转移机制及电池结构研究进展	陈 红(194)

工程应用

铁碳—水解—一体式膜生物反应器工艺处理化工废水工程实例	梅荣武 沈浙萍(199)
蓄电池厂含铅含镉废水处理技术的理论与实践	沙昊雷 张 瑜 马 勇等(203)
千墩浦河口生态浮床试验工程设计与效果研究	孙从军 高阳俊 曹 勇等(207)
树脂吸附—耐盐菌生化组合工艺处理含酚、高含盐农药废水	李欲如 梅荣武 韦彦斐等(211)
黄酒厂高浓度浸米废水处理的工程实践	许明海 陈泽军 孙再庆等(214)
人工湿地技术对东阳江流域废水的研究和应用	余志龙 徐云峰 杨新娟(217)

监测分析

上海中心城区冬季 PM _{2.5} 中有机碳、元素碳组成及变化特征	王东方 高 松 段玉森等(220)
酪氨酸酶的分离纯化及催化邻苯二酚动力学分析	姜 焕 钟平方 蔡 强等(224)
2009 年重庆市地表水的监测情况及变化规律	刘 萍 翟崇治 余家燕等(227)
好氧生化反应速率动态监测法研究及其应用	张 普(229)
水质自动监测系统的运行维护与参数代表性分析	杜泽俊(232)

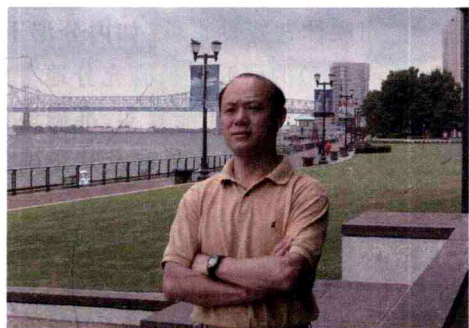
技术探讨

颗粒污泥积磷现象和推测	王文焘 张宇坤 韦 颢等(235)
固定化氧化酶在难降解有机废水处理中的应用	李明智 梅荣武 张 刚等(238)
人工湿地处理农村污水的探讨	虞 伟 虞启义 黄 栋等(241)
氧化还原电位对水体底泥中有害物质迁移影响的探讨	孙福成 裘 知(244)
重金属热处理过程中的挥发及其抑制	裘 知 孙福成(246)
短程生物脱氮工艺中亚硝化阶段影响因素分析	胡智锋(248)
德国市政垃圾处理技术简介	胡智锋 裘 知(250)
污泥脱水设备的研究与应用	全武刚(252)

手性持久性有机污染物的对映体选择性行为及健康风险

刘维屏 马 云

(浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)



第一作者:刘维屏,男,1958年生,博士,教授,博士生导师。现任浙江大学环境与资源学院院长,浙江工业大学环境研究中心主任。兼任浙江省环境科学学会和浙江省生态学会副理事长,中国化学会环境化学专业委员会委员、水处理化学专业委员会理事,中国环境科学学会环境化学专业委员会和 POPs 专业委员会委员。教育部“长江学者创新团队”带头人、国家杰出青年基金获得者、浙江省“钱江学者”特聘教授。1990年以来,先后在意大利 Sassari 大学生物与环境科学系、美国农业部 Salinity 国家实验室、日本九州大学、美国加州大学、美国路易斯安那州立大学(LSU)等留学和高访。主要从事环境污染

控制化学、环境污染与健康方面的研究。近年来,主持了国家重点基础研究“973”课题、国家自然科学基金杰出青年基金项目、国家自然科学基金重点项目、国际合作项目等国家课题 10 多项。已在 PNAS USA, Trends in Anal. Chem., Environ. Sci. Technol., Chem. Res. Toxic., Toxicology, Environ. Toxic. Chem., J. Environ. Qual. 等期刊发表论文 100 余篇,研究论文已被国内外学术界广泛引用。获省部科技进步一等奖 2 项。指导的博士研究生,2 人分获 2002 年“全国百篇优秀博士学位论文”和 2003 年“全国百篇优秀博士学位论文”提名论文;2 人分获 2003、2004 年美国化学会颁发的杰出青年研究奖(每年这一奖项仅授予 2 人);2009 年指导的学生获浙江省第十一届“挑战杯”特等奖。1990 年获首届浙江省青年科技奖,1995 年获中国环境科学学会“全国优秀环境科技工作者”称号,2008 年被授予“浙江省优秀共产党员”称号,2009 年被授予浙江省劳动模范。

摘要 研究持久性有机污染物(POPs)的对映体选择性环境行为和健康风险是非常重要的。尽管 POPs 的不同对映体可能会表现出截然不同的生物活性,并且在生物降解和生物累积等环境过程中也具有很大的差异性,但是一直以来手性 POPs 的环境风险性都是以非手性的形式来知晓的。该领域的研究始于 20 世纪 90 年代,综述了 POPs 的对映体选择性降解、毒性和富集等方面的最新研究成果,并且提出在对 POPs 进行环境风险评价和管理决策时必须考虑对映体选择性。

关键词 手性 持久性有机污染物 对映体选择性行为 健康风险

Enantioselective behavior and healthy risk of chiral persistent organic pollutants (POPs) LIU Weiping, MA Yun.
(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310058)

Abstract: Enantioselectivity is important in the field of chiral persistent organic pollutants (POPs). Although the enantiomers may behave differently in biological activities and in biologically mediated environmental processes, the enantioselective behavior and healthy risk of chiral POPs are mostly understood and regulated as those of achiral ones at present. Studies on environmental enantioselectivity of POPs firstly appeared in the early 1990s. In this article, the enantioselective environmental behavior and healthy risk of POPs are reviewed, such as degradation, toxicity, enrichment and so on. Enantioselectivity in these aspects is expected to result in ecotoxicity that cannot be predicted from our existing knowledge, and must be considered in future environmental risk assessment and regulatory decisions.

Keywords: chiral; persistent organic pollutants (POPs); enantioselective behavior; healthy risk

在首批控制的 12 种持久性有机污染物(POPs)中有 9 种具有手性结构,由于受到对映体分离分析方法的限制,关于手性 POPs 的研究起步相对较晚,最早的研究始于 20 世纪 90 年代,主要集中在 α -HCH、氯丹和 o,p'-DDT 等一批已禁用有机氯农

药。由于这类农药历史上的大量使用和生物累积效应,在生态系统食物链各个营养级中普遍存在,其在生物组织内高度富集且均为可疑致癌物。天然水体、土壤和污泥等介质中微生物的选择性降解是环境样品中手性污染物的主要降解途径。我国科学家

在手性 POPs 研究方面取得了一些突出的成果,笔者综述了 POPs 的对映体选择性降解、毒性和富集等方面的最新研究成果进展。

1 手性信号对环境中 POPs 的示踪

利用环境中 POPs 的手性可以研究其在环境中的降解和转换过程。手性 POPs 的对映体比例(ER)还可以作为环境领域的示踪工具,用来区别手性农药来源的“新”与“老”以及追溯其在水和大气中的归宿。LI 等^[1]研究了我国南部珠江三角洲地区 74 个土壤中 HCH、DDT、氯丹的浓度和 ER,提出该地区新 DDT 的输入可能是由于非法使用工业 DDT 和三氯杀螨醇中的 DDT 杂质所致。WANG 等^[2]研究了银川城市土壤中 α -HCH 和 o,p'-DDT 的 ER,结果均为非外消旋化,由此表明该地区这 2 类物质的残留主要是由于历史使用而非新的输入。

手性 POPs 的对映体可以作为气-土、气-水交换的示踪物,它们在水-气的交换受气相控制,通常用水-气逸度系数之比来表示,反映的是不同化合物在水中饱和程度与其在大气中分压之间的关系。因为对映体之间显示的是相同的亨利系数,所以大气和水体中不同的对映体分数(EF)可以用来估计不同海域中蒸发和分解的相对分配。DING 等^[3]对 2003 年我国北极科考队从北太平洋和毗邻北极地区取回的空气样品中的 α -HCH 进行了分析,结果发现该样品中 α -HCH 的 EF 较 20 世纪 90 年代中期样品中 α -HCH 的 EF 偏离 0.5 的幅度有一定程度的增大,表明大气和海洋中的 α -HCH 发生了交换, (+)- α -HCH 在生物降解过程中发生选择性降解。

迄今为止,在环境研究中还没有发现非生物过程(如光降解和水解等)存在对映体选择性。以生物作为媒介时,对映体选择性反应会引起 ER 或 EF 的变化。因此,一般认为只有生物降解过程才能够影响手性农药的对映体组成,测定手性农药的 ER 可以区别非生物降解(非对映体选择性)和生物降解(对映体选择性)。TAO 等^[4]在用体外胃肠模型评价土壤中有机氯农药的经口生物可给性时,就利用手性 α -HCH 的这一性质来区分该模型的生物(酶催化)和非生物(化学提取)过程,结果发现在土壤中加入的外消旋 α -HCH,其(+)-对映体在胃部消化液中发生富集,而在肠消化液中又有削减。这也证明了这是一个有酶参与的生物过程。

2 POPs 的对映体选择性毒性

在对映体水平上研究手性 POPs 的环境安全和

人体健康是科学发展的必然趋势。深入研究对映体选择性毒性将为手性污染物的环境安全和人体健康评价提供不可或缺的技术支持和科学依据。尽管已有不少国内外科学家开展了相关的研究工作,但是要得出普遍的规律,还需要更多研究结果的支撑。需要通过化学、生物等理论知识及技术手段的结合来加强这方面的研究,尤其是与人体健康密切相关的手性 POPs 的对映体选择性毒性(如内分泌干扰、神经毒性、免疫毒性等)的研究。只有充分地考虑到手性 POPs 的对映体差异性,才能真实、准确地评价其健康风险,从而为相关法规的制定及其正确使用提供依据。

(1) 对映体选择性胚胎毒性。刘维屏研究组以斑马鱼胚胎为对象,以卵黄囊肿、心包囊肿、身体弯曲和平均心率为毒理学终点指标研究了三氯杀虫酯(AF)的对映体选择性胚胎毒性,结果表明在卵黄囊肿和心包囊肿 2 个指标上存在显著的对映体差异性(见图 1)。进一步利用实时荧光定量多聚酶链式反应(PCR)研究了胚胎中雌激素受体基因 $ER\alpha$ 的表达变化,发现 AF 的 2 个对映体对 $ER\alpha$ mRNA 表达的诱导差异达 3.2 倍,这可能是导致斑马鱼胚胎发育产生对映体选择性差异的原因^[5]。

(2) 对映体选择性内分泌干扰效应。在手性外源性化合物的雌激素效应中,对映体选择性可能是个普遍现象。o,p'-DDT 是公认的内分泌干扰物,不仅具有抗雌激素效应,还具有抗雄激素效应。刘维屏等的研究表明,o,p'-DDT 在类雌激素效应以及对乳腺肿瘤和人类胎盘发生过程中都存在着对映体选择性。以人乳腺癌 MCF-7 细胞为模式细胞,发现 o,p'-DDT 外消旋体及其对映体在细胞增殖、诱导 pS2 基因表达上调以及抑制 $ER\alpha$ 、 $ER\alpha$ mRNA 表达上的结果非常一致,其雌激素效应顺序均为 R-构型 > 外消旋型 > S-构型,该研究也首次提出 o,p'-DDT 对映体的内分泌干扰效应除了与雌激素受体 α 有关外还与雌激素受体 β 相关;以对乳腺癌细胞 MCF-7 的浸润能力和对 hTERT 基因表达诱导效应为指标,进一步研究了 o,p'-DDT 对乳腺肿瘤发展的对映体选择性,结果表明,R-构型对乳腺癌影响的作用远大于 S-构型;以绒毛膜癌细胞系 JEG-3 为模式细胞,研究了 o,p'-DDT 对其孕酮激素分泌、孕酮受体 PR 表达、HILA-G 表达及 GnRH-I 表达等调控作用的对映体选择性,结果表明 R-构型的调控作用远大于 S-构型^[6]。

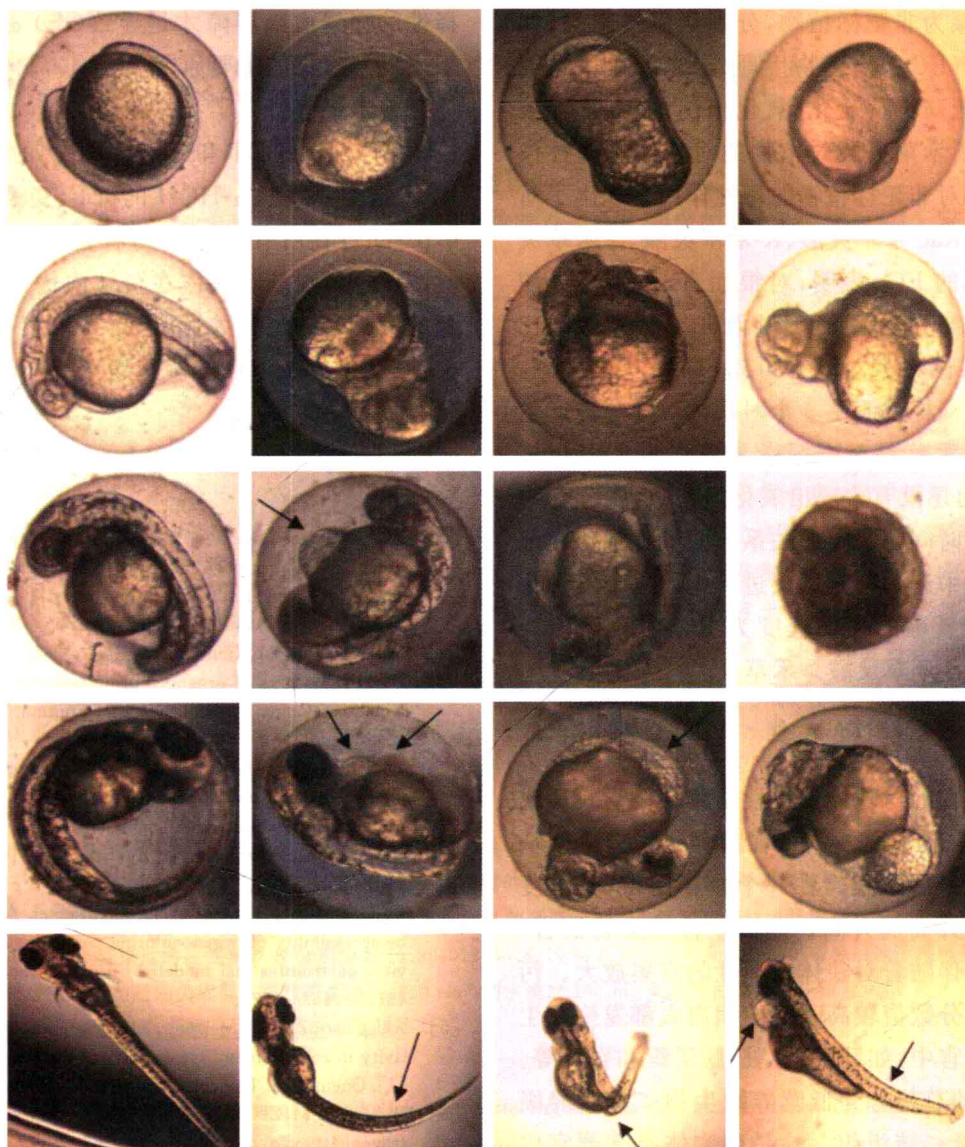


图1 AF外消旋体与不同对映体对斑马鱼的致畸试验

Fig. 1 Some of the abnormalities in zebrafish embryos exposed to acetofenate enantiomers and racemate

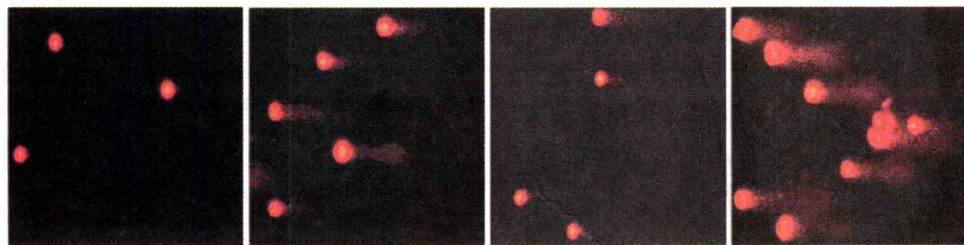


图2 AF外消旋体与不同对映体对细胞影响的彗星实验图

Fig. 2 Comet assay pictures of RAW264.7 cells exposed to acetofenate enantiomers and racemate

(3) 对映体选择性免疫毒性。刘维屏研究组以体外巨噬细胞系为模型研究了AF的对映体选择性免疫毒性。细胞毒性结果显示,AF对RAW264.7细胞生长抑制存在显著的对映体选择性剂量-效应关系,S-(+)-AF的毒性大于R-构型和外消旋型。此外,S-(+)-AF在诱导胞内活性氧、DNA损伤和p53基因表达上调等方面均起主导作用,其毒性远

远大于相对应的R-构型(见图2)^[7]。

(4) 藻类和植物的对映体选择性。芳氧苯氧丙酸类除草剂目前大部分以外消旋型广泛使用,其作用机制、环境风险的研究都是从外消旋体层面、并且针对靶标生物展开的。对手性除草剂在对映体水平上,对非靶标生物的毒理、环境风险知之甚少。刘维屏研究组以芳氧苯氧丙酸类除草剂为模式化合物,

选用水稻、蓝藻为非靶标植物,分别从生长影响(如半数效应浓度(EC_{50}))、植物生理(如光合作用)、细胞形态变化、蓝藻群落变化、氧化损伤、藻毒素释放等方面,阐述了禾草灵酸对植物的对映体选择性作用。禾草灵酸对非靶标植物的毒性作用表现出了对映体差异性。Rac-禾草灵酸、R-禾草灵酸、S-禾草灵酸对水稻幼苗的 EC_{50} 表明,对根而言,R-禾草灵酸比 S-禾草灵酸毒性更大;而对叶而言,S-禾草灵酸比 R-禾草灵酸毒性更大。结果可知,根比叶更敏感。希尔反应活力同样说明了 2 个对映体对叶绿体产生不同的影响。禾草灵对铜绿微囊藻产生了氧化压力,但在 2 d 内还没有表现出氧化损伤,这跟化合物的浓度和作用时间有一定的关系。而氧化损伤在细胞凋亡的过程中起到一定的促进作用。以下 4 种化合物对铜绿微囊藻的损伤程度为 Rac-禾草灵酸>R-禾草灵酸>S-禾草灵酸>禾草灵^[8-10]。

3 POPs 的对映体选择性富集

手性污染物的对映体选择性富集伴随着 ER 或 EF 的变化。一般来说,POPs 在营养级中有一个从低级到高级积累的过程。在一个食物网中,其浓度随着营养级的升高而升高。而对手性污染物而言,这一过程还会伴随着对映体选择性的富集放大。污染物的对映体分数值较高程度的偏离大都发生在生物体的特定器官中,如肝脏、肾脏、脑组织和脊髓等。EF 偏离程度的总趋势为低营养级生物<高营养级生物<肝脏/肾<脑组织。这是生物体及其器官内立体选择性降解、代谢、结合、吸收和排泄等过程的综合结果。

陶澍等研究了老鼠和鹌鹑的神经细胞对 α -HCH 的对映体选择性代谢能力。结果发现,除了脑组织外,老鼠其他器官中 α -HCH 的 EF 均有显著的降低,表明 (+)- α -HCH 在老鼠体内有持续减少;而在鹌鹑体内则发现, α -HCH 的 EF 变化具有器官特异性,并且在其肝脏中检测到 (-)- α -HCH 的对映体选择性降解。这些发现指示在 2 种动物体内的相同器官中,EF 的动态变化与 α -HCH 的浓度变化无关。在脑组织中, (+)- α -HCH 发生了对映体选择性富集,而这与其在血液中的浓度基本无关。通过对老鼠和鹌鹑初级神经细胞的培养发现, α -HCH 的体外代谢微乎其微;EF 的微小变化表明,脑细胞的代谢、吸收和排泄不是导致 (+)- α -HCH 在脑组织发生动态对映体富集的原因;而 α -HCH 对映体选

择性的穿越血脑屏障才是导致 (+)- α -HCH 在脑组织中发生富集的主要原因^[11]。

曾永平等研究了我国南方 11 种主要食用鱼中 α -HCH、o,p'-DDT 和 o,p'-DDD 的残留水平和 EF。结果发现, α -HCH 的 EF 变化范围较大, o,p'-DDT 在所有鱼体中均有富集,而其代谢产物 o,p'-DDD,则是对映体在鱼体内优先富集。EF 与鱼的种类有一定相关性,但是与浓度不存在显著相关,其变化可能跟鱼体器官的对映体选择性生物转化有关^[12]。

参考文献:

- [1] LI Jun, ZHANG Gan, QI Shihuan, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China[J]. Sci. Total. Environ., 2006, 372(1): 215-224.
- [2] WANG Wei, LI Xinghong, WANG Xiaofei, et al. Levels and chiral signatures of organochlorine pesticides in urban soils of Yinchuan, China[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2009, 82(4): 505-509.
- [3] DING Xiang, WANG Xinming, XIE Zhouqing, et al. Atmospheric Hexachlorocyclohexanes in the north Pacific Ocean and the adjacent Arctic region: spatial patterns, chiral signatures, and sea-air exchanges[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(15): 5204-5209.
- [4] TAO Shu, LU Yan, ZHANG Diyu, et al. Assessment of oral bioaccessibility of organochlorine pesticides in soil using an in vitro gastrointestinal model[J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43(12): 4524-4529.
- [5] XU Chao, ZHAO Meirong, LIU Weiping, et al. Enantioselectivity in zebrafish embryo toxicity of the insecticide acetofenatate[J]. Chem. Res. Toxicol., 2008, 21(5): 1050-1055.
- [6] WANG L M, ZHOU S S, LIN K D, et al. Enantioselective estrogenicity of o,p'-dichlorodiphenyltrichlor in the MCF-7 human breast carcinoma cell line[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2009, 28(1): 1-8.
- [7] ZHAO Meirong, LIU Weiping. Enantioselectivity in the immunotoxicity of the insecticide acetofenatate in an in vitro model[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2009, 28(3): 578-585.
- [8] YE Jing, ZHAO Meirong, LIU Jing, et al. Enantioselectivity in environmental risk assessment of modern chiral pesticides[J]. Environ. Pollut., 2010, 158(7): 2371-2383.
- [9] YE Jing, ZHANG Qiong, ZHANG Anping, et al. Enantioselective effects of chiral herbicide diclofop acid on rice Xiushui63 seedlings[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2009, 83(1): 85-91.
- [10] ZHAO Meirong, LIU Weiping. Enantioselectivity in the immunotoxicity of the insecticide acetofenatate in an in vitro model[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2009, 28(3): 578-585.
- [11] YANG Daibin, LI Xiqing, TAO Shu, et al. Enantioselective behavior of α -HCH in mouse and quail tissues[J]. Environ. Sci. Technol., 2010, 44(5): 1854-1859.
- [12] MENG Xiangzhou, GUO Ying, MAI Bixian, et al. Enantiomeric signatures of chiral organochlorine pesticides in consumer fish from South China[J]. J. Agric. Food. Chem., 2009, 57(10): 4299-4304.

低温流动水面油膜扩展运动分析与模拟*

祁佩时 邵志国 刘云芝

(哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)



第一作者: 祁佩时, 男, 1955年生, 工学博士, 国家级有突出贡献中青年专家。现为哈尔滨工业大学环境工程科学学术带头人、教授、博士生导师; 城市水资源与水环境国家重点实验室学术委员会委员; 哈尔滨工业大学教代会常务副主席; 民盟哈尔滨工业大学委员会主任委员, 民盟黑龙江省委副主委; 黑龙江省可持续发展研究会副理事长。主要研究领域为水污染控制、污水资源化和污染防治生态学。近10年来, 主持和参加了国家“863计划”项目、国家科技支撑计划项目、国家重大水专项等10余项重大课题研究, 其研究成果获“国家科技进步三等奖”1项, “国家教委科技进步一等奖”1项, “建设部科技进步一等奖”1项, “辽宁省科技进步二等奖”1项, “黑龙江省优秀设计一等奖”1项; 1项成果应用后被国家环境保护局和建设部评为“全国城市环境综合整治优秀项目”, 1项成果应用后被国家环境保护总局评为“国家百佳环境保护工程”。其科研成果已在上百个污水人工处理工程与污染生态控制工程中应用。近10年来, 授权的国家发明专利11项, 出版著作7部, 发表论文100余篇。

摘要 采用粘性流体边界层方程描述了水面油膜内各质点运动情况, 将流动水面上油膜的扩展分解为由水流拖曳产生的等压流动和由压力梯度产生的油膜扩展2种运动, 建立了以此为基础的油膜扩展模型。通过水槽模型实验, 考察了无冰和冰封水面上油膜受水流拖曳作用的强度。结果表明, 无冰水面油膜受水流拖曳的延展长度 l 与时间呈线性增长关系, 当流速为1.4、3.0、6.0、9.0 cm/s时, 50、100 mL柴油的拖曳常数 K 分别为2.60、3.40、3.60、4.10和2.20、3.00、3.40、4.10; 有冰时冰下油膜受水流拖曳而增加的长度相对较小, l 与时间仍近似呈线性关系, 6.0、9.0 cm/s的水流对100 mL柴油的拖曳常数分别为0.22和0.27。

关键词 流动水面 溢油 压力梯度 拖曳

The spreading analyses and simulation of the oil slick on the moving water at low temperature Qi Peishi, Shao Zhiguo, Liu Yunzhi. (State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150090)

Abstract: The viscous flow boundary layer Navier-Stokes equations were adopted to describe the velocity distribution within the oil slick. The slick's movement can be divided into constant pressure flow due to the viscous force from the water and the mechanical spreading due to the balance between gravitational and viscous forces within the slick. And the towing effect of the current on the oil slick was determined according to the flume test. The results indicated that the flow had an important effect on the oil spreading in the open water and the oil spreading length (l) due to the current towing was approximately in the liner growth to the time. The towing coefficients (K) of 50 mL and 100 mL diesel oil were 2.60, 3.40, 3.60, 4.10 and 2.20, 3.00, 3.40, 4.10 respectively at the velocity of 1.4 cm/s, 3.0 cm/s, 6.0 cm/s and 9.0 cm/s. And l of the oil slick under the ice sheet was relatively small although it was also in the liner growth to the time. At 6.0 cm/s and 9.0 cm/s, K of 100 mL diesel oil were 0.22 and 0.27, respectively.

Keywords: moving water; oil spill; pressure gradient; towing

近年来随着江河流域石油的开采, 江河突发溢油污染事件时有发生, 该类污染的特点是污染物随水流迅速扩大, 甚至产生跨界污染和国际间纠

纷^[1,2]。尤其是在冰封时节发生溢油污染时, 油膜运动轨迹难以跟踪, 为截油措施的实施增添了困难^[3]。因此, 研究快流速水体中突发溢油污染油膜的迁移

* 国家“863计划”项目(No. 2008AA06A411); 国家重大水专项(No. 2009ZX07317-006-02)。

扩展规律是十分必要的。

文献[1]应用拉格朗日粒子随机行走理论提出了溢油在流动水中迁移模式;文献[2]通过水槽实验模拟了江河入海口等感潮河段溢油的扩展行为;文献[4,5]以质量守恒为基础,采用对流扩散方程分别计算了溶解于水中的油浓度与漂浮于水面的残油量,提出了原油在流动水中迁移的双数学模型。此外,许多学者研究了冰层下原油的扩展行为,普遍认为冰下原油扩展过程由浮力/惯性力平衡和浮力/粘滞力平衡 2 个阶段组成,并分别给出了不同阶段油膜扩展尺度的计算公式^[6,7]。

然而,对于内陆江河等快流速水体中,溢油初期水面浮油的扩展行为研究较少。特别在低温和冰封江河中,在表层水流拖曳和冰层摩擦阻尼的双重作用下,油膜的扩展迁移更加复杂。而且,低温导致溢油粘度的增加也会使得油膜的扩展具有自身特点。关于这方面的研究国内外鲜有报道。

因此,笔者通过水槽模型实验,考察了低温明渠和冰封水面上油膜的迁移扩展行为,确定了不同流速下水流对油膜拖曳作用的强度与离散尺度。并采用粘性流体边界层方程描述了无冰及有冰水面上油膜纵断面各层质点的运动与速度分布情况,初步建立了低温流动水面溢油扩展的预测模型,为江河等快流速水体,特别是冰封时节江河溢油污染区域的预测与应急拦截措施的实施提供了理论指导。

1 实验设备与方法

1.1 实验设备

实验在哈尔滨工业大学流体力学实验室的循环玻璃水槽中进行。该水槽长 750 cm,宽 30 cm,高 50 cm(见图 1)。该循环水槽旁的水箱中装有制冷装置,可控制水温至 0℃,循环水槽设有流量调节设施



图 1 实验水槽实物图
Fig.1 Picture of the test flume

和流量、流速测定仪器。水槽水深通过出水挡板高度进行调节。

1.2 实验用油

选用 0# 柴油作为实验用油,实验条件下(4℃)油的密度为 0.835 g/mL,粘度为 8.5 mm²/s,凝固点为-2℃。

1.3 实验工况

考虑到水槽入口与出口流态发生波动,选取距入口 150 cm 处作为模拟段的起点并在此处投油,从此至其下 500 cm 处这段距离作为模拟段,水槽的有效高度设定为 30 cm。

实验分为 2 部分:无冰水面和有冰水面的溢油迁移规律研究。

无冰实验:水温 4℃,一次性投加柴油,确保每次投油时间在 2 s 内完成。测定油膜前边缘通过单位距离(0.5 m)的时间,并测定此时油膜长度,以此考察溢油在不同流速下,油膜扩展尺度的变化。

有冰实验:水面上铺置长 400 cm、宽 30 cm 和厚为 5 cm 的冰板,采用光学探针法^[8]预先测定冰板底面粗糙度 $\epsilon_{\max} < 0.035$ cm。将柴油一次性注入冰下水面,改变流速,考察不同流速下的油膜迁移速度扩展长度。实验工况见表 1。

表 1 实验工况
Table 1 Experimental conditions

油量 /mL	水速 /(cm · s ⁻¹)	K	n	R _{av} ²	有无冰层
50	1.4,3.0,6.0,9.0	2.60,3.40,3.60,4.20	1	0.995	无
100	1.4,3.0,6.0,9.0	2.20,3.00,3.40,4.10	1	0.993	无
100	6.0,9.0	0.22,0.27	1	0.989	有

1.4 相似比尺

由于考察水域为重力流,采用 Froude 相似准则^[2]: $Fr_m = Fr_p$,确定模型的相似比尺如表 2 所示。并通过单位面积的溢油体积为等价比尺建立实验溢油量与实际溢油量的关系^[1,2,9],本实验可以模拟 1 h 内溢油量为 90、180 m³,流速为 0.44~2.80 m/s 江段的扩展行为。

表 2 实验比尺
Table 2 Similarity measure

比尺名称	表达式	比尺
水平比尺	λ_l	1 000
垂直比尺	λ_h	10
流量比尺	$\lambda_Q = \lambda_l^{5/2}$	1 000 ^{5/2}
速度比尺	$\lambda_v = \lambda_l^{1/2}$	1 000 ^{1/2}

2 结果与讨论

2.1 油膜纵断面各质点速度的分布

采用粘性流体边界层方程对油膜内各层质点的速度进行定量表述,做如下假设:(1)水面为刚性壁面,并以恒定速度 U_0 运动;(2)油与水之间无质量交换,水相的粘性边界层近似为 0;(3)油膜连续漂浮于水面,忽略蒸发、乳化和溶解等风化作用,溢油的密度和粘度为常数。如图 2 建立坐标系,并随油膜中心一同运动。

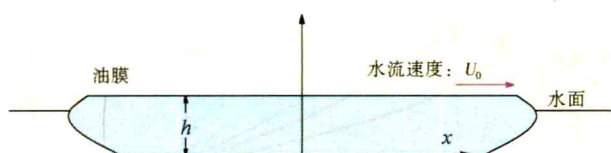


图 2 流动水面油膜扩展示意图

Fig. 2 Sketch map of the oil slick spreading on the moving water

沿平壁面流动的粘性流体控制方程如下^[10-12]:

$$\text{连续方程: } \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \quad (1)$$

动量方程:

$$x \text{ 方向: } u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (2)$$

$$y \text{ 方向: } u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dy} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (3)$$

考虑到油膜内沿 x 方向的层流, $v=0$, 所以,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

$$u = u(y) \quad (5)$$

Navier-Stokes(N-S)方程可简化为:

$$-\frac{dp}{dx} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dp}{dy} = 0 \quad (7)$$

由式(7)可知, p 是 x 的单值函数, 考虑到 $u = u(y)$, 可见式(6)中的 $dp/dx = \text{常数}$, 即沿 x 方向的压力梯度为常数, 于是, N-S 方程化为常微分方程:

$$\mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{dp}{dx} = 0 \quad (8)$$

由于油膜自身扩展, 设油膜上边界运动速度为 U , 下边界与表层水体运动速度相同, 为 U_0 ($U > U_0$), 所以, 边界条件为:

$$u = U, y = h; u = U_0, y = 0$$

积分式(3)得:

$$u = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} y^2 + C_1 y + C_2 \quad (9)$$

代入边界条件确定积分常数 C_1, C_2 可得油膜内部速度分布:

$$u = U_0 + (U - U_0) \frac{y}{h} - \frac{h^2}{2\mu} \frac{dp}{dx} \frac{y}{h} \left(1 - \frac{y}{h} \right) \quad (10)$$

其中, 方程右侧的前 2 项是由于水流拖曳产生的, 为线性分布; 第 3 项是由于油膜厚度不均(中心较厚, 边缘较薄)产生压力梯度而引起的, 为抛物线分布。油膜内部 2 种速度分布均与溢油粘度有关, 粘度越大, 油膜上下层速度差越大, 线性分布的斜率也越大; 而抛物线型速度分布则随着溢油粘度的增大凹曲度越高^[11]。将式(10)无量纲化可得:

$$u^* = y^* - p^* y^* (1 - y^*) \quad (11)$$

其中: $u^* = \frac{u - U_0}{U - U_0}$, $y^* = \frac{y}{h}$, $p^* = \frac{h^2}{2\mu(U - U_0)} \frac{dp}{dx}$ 分

别称为无量纲速度, 无量纲距离和无量纲压力梯度^[11]。以无量纲压力梯度 p^* 为参变量, 可作出流动水面油膜内部速度分布(见图 2)。对于溢油中心以前的部分油膜, $dp/dx < 0$, 即油膜扩展方向与水体流动方向一致, 为顺压流动^[11,12], 如图 3(a)所示。随着时间的推移, 扩展速率逐渐下降, 压力差逐渐降低, 且距离油膜中心越远, 压力梯度越小, 即 dp/dx 的绝对值随着时间与扩展半径的增加而减小。油膜逐渐变薄的同时, 上下表面的速度差逐渐减小, 最终 $U \rightarrow U_0$; 对于溢油泄漏中心以后的部分油膜, $dp/dx > 0$, 即油膜扩展方向与水体流动方向相反, 为逆压流动^[11], 如图 3(b)所示。底层油膜随水流向前运动, 上层油膜出现回流而向后运动^[11], 随着油膜的扩展, dp/dx 的绝对值逐渐减小, 上层油膜回流速度逐渐降低至 0, 在水流拖曳下, 与下层油膜一起向前运动, 随后, 压力梯度消失, 油膜内仅表现为线性速度分布, 油膜进一步变薄, 上下表面的速度差进一步减小, 最终 $U \rightarrow U_0$, 油膜随水流迁移^[12]。

有冰水面, 油膜下边界迁移速度为 V ($V < U_0$), 油膜上边界与冰壁接触, 速度与冰壁粗糙程度有关, 当冰层比较光滑时, $u|_{y=h} = U > 0$, 仍可用式(10)、式(11)对油膜内速度分布进行描述; 当冰层比较粗糙时, 认为 $u|_{y=h} = 0$, 边界条件为:

$$u = 0, y = h; u = V, y = 0$$

将边界条件代入式(9)确定积分常数 C_1, C_2 可得油膜内部速度分布:

$$u = V \frac{y}{h} - \frac{h^2}{2\mu} \frac{dp}{dx} \frac{y}{h} \left(1 - \frac{y}{h} \right) \quad (12)$$

将式(12)无量纲化可得:

$$u^* = y^* - p^* y^* (1 - y^*) \quad (13)$$

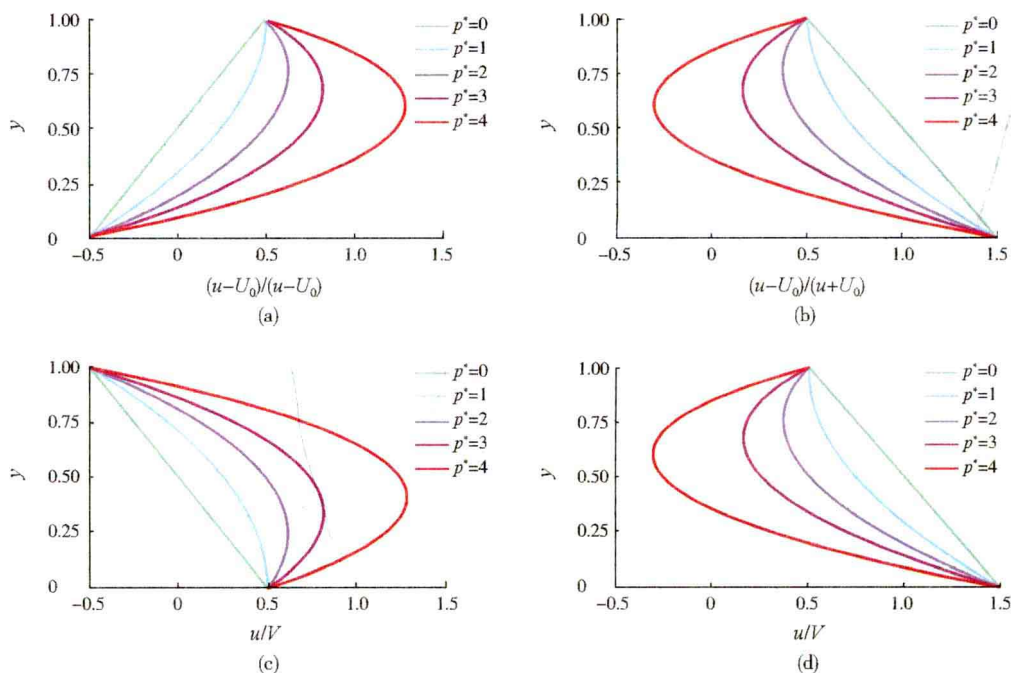


图3 油膜内部无量纲速度分布图

Fig. 3 Dimensionless velocity distributions within the oil slick

式中: $u^* = \frac{u}{V}$, $y^* = \frac{y}{h}$, $p^* = \frac{h^2}{2\mu V} \frac{dp}{dx}$ 。

以无量纲压力梯度 p^* 为参变量,可作出冰下流动水面油膜内部速度分布:泄油中心以前的部分油膜, $dp/dx < 0$,即油膜扩展方向与水体流动方向一致,油膜内部为顺压流动,如图 3(c)所示;对于溢油泄漏中心以后的部分油膜, $dp/dx > 0$,即油膜扩展方向与水体流动方向相反,油膜内部为逆压流动,如图 3(d)所示。

2.2 流动水面油膜运动分析

根据式(10)和式(12)可知,流动水面上油膜的运动可分解成以下 2 种形式:(1)由水流粘滞力拖曳产生的等压流动;(2)由压力梯度驱使的油膜扩展^[13,14]。对于等压流动:底层油膜运动速度与水流速度相同,上层流体受下层流体拖曳依次开始运动,油层粘性均匀,剪切力恒定,油层内速度呈线性分布^[11]。对于扩展运动:紧贴水面的油层速度近似为零,表层油膜相对空气存在一定的粘滞阻力,油层内部由于厚度不均产生压力梯度驱使油膜扩展,最大速度并不出现在油膜表面,而是在其以下一定深度处,整体呈抛物线型分布^[11,12]。对于泄油中心前部油膜,2 种速度分布方向相同,叠加后如图 4(a)所示,对于泄油中心后部油膜,2 者方向相反,叠加结果如图 4(b)所示。对于冰下油膜的运动,由于冰壁摩擦阻力,2 种速度分布在冰壁处的速度均认为是

0,抛物线型速度分布在底层油膜处的速度也是 0^[12],2 者叠加后,泄油中心前、后部分油膜内速度轮廓线如图 4(c)和图 4(d)所示。

2.3 运动水面油膜扩展模型

由于油膜内 dp/dx 无法确定,目前尚无法通过求解上述方程得出油膜扩展速度的精确解^[13,14],所以采用式(14)计算油膜在运动水面的扩展尺度。

$$L = Kt^n + d_f \quad (14)$$

式中: L 为油膜长度;右边第一项表示油膜受水面粘滞力拖曳而增加的长度; K 、 n 为拖曳常数,是与水流速度,溢油性质及冰层粗糙程度有关的无量纲数; t 为油膜扩展时间; d_f 为油膜在静止水面的扩展长度,无冰水面上油膜扩展长度采用 Fay 公式^[1,14-16]计算:

$$d_f = 1.5(\Delta g W^2 t^{3/2})^{1/4} \quad (15)$$

式中: $\Delta = 1 - (\rho_o/\rho_w)$, ρ_o 和 ρ_w 分别为油、水的密度; W 为单位宽度溢油量; g 为重力加速度。对于冰下水面的油膜扩展采用式(16)^[6]计算。

$$R = 0.508 \left[\frac{(\rho_w - \rho_o) g V^3}{\mu_o} \right]^{1/8} t^{1/8} \quad (16)$$

式中: R 为溢油扩展半径; V 为溢油量; μ_o 为溢油动力粘性系数。

通过循环水槽模型实验,分别在无冰和有冰条件下,确定了不同流速下的 K 与 n 的取值(见表 1)。

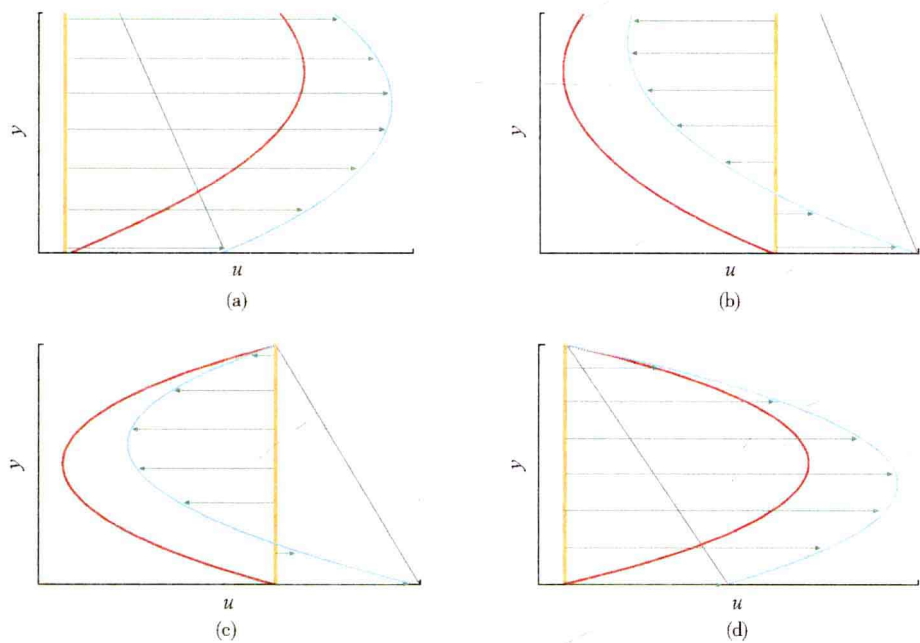


图 4 油膜内部速度轮廓线
Fig. 4 Velocity contour line within the oil slick

2.4 流速对油膜扩展的影响

为了考察水流对油膜的影响,在流速分别为 1.4、3.0、6.0、9.0 cm/s 的条件下,向水槽中投加 50、100 mL 的 0# 柴油,记录油膜的扩展长度 L ,通过 MATLAB 插值得出不同时间的油膜长度,根据式(15)计算出相应时间内油膜在静水中的扩展长度 d_f ,2 者相减可得油膜因水流拖曳而扩展的长度 l ,并以此作为时间的函数考察水流速度对油膜的拖曳作用(见图 5)。

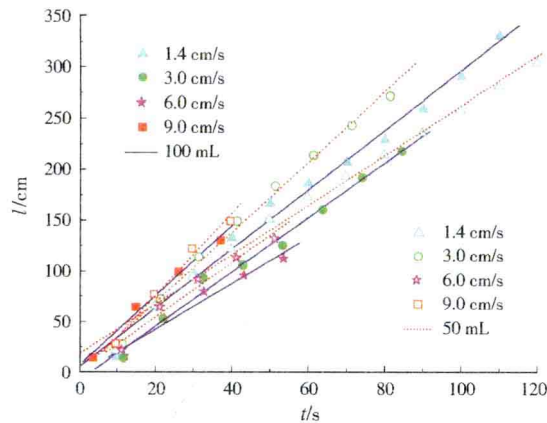


图 5 无冰水面水流对油膜扩展的影响
Fig. 5 Effect of the flow on the oil spreading in the open water

由式(15)计算结果可知,50 mL 柴油在静止水面上扩展 100 s 后的长度为 120 cm,而当水流速度为 1.4 cm/s 时,油膜总长度为 416 cm,2 者之差即为油膜受水流拖曳的扩展长度 l ,约为 300 cm,说明

水流对油膜扩展尺度影响较大。不同流速时 l 与时间均呈线性增长,平均相关系数 $R^2 > 0.994$,斜率即为水流对油膜的拖曳常数 K ,该值大小即可表征水流对油膜拖曳作用的强度。从表 1 可以看出,50 mL 柴油在流速为 1.4、3.0、6.0、9.0 cm/s 的水面上的拖曳常数分别为 2.60、3.40、3.60 和 4.20,即流速越大,水流对油膜的拖曳作用越强。此外,比较不同油量的油膜扩展,100 mL 柴油在相应流速水面上的拖曳常数分别为 2.20、3.00、3.40 和 4.10,整体小于 50 mL 柴油的拖曳常数。即油量越小,水流对油膜的拖曳常数越大,说明溢油量越小,形成的油膜相对较薄,更易于受水流影响,拖曳作用更明显^[17,18]。同时可以观察到,流速越高,拖曳常数受溢油量的影响越小。这可能是由于水流速度较高,油膜随水流运动较快,在整个实验阶段未能充分扩展,因溢油量不同导致油膜厚度差异不明显,所以高流速水流对油膜拖曳作用受溢油量影响较小。

由式(16)计算和实测结果可知,冰下 100 mL 柴油在静止水面和流动水面(6.0 cm/s)扩展 90 s 后油膜长度分别约为 59、80 cm,油膜受水流拖曳的扩展长度 l 较小,仅为 21 cm。说明冰下油膜的扩展受水流拖曳影响相对较小。但从图 6 可以看出,对于不同流速的水体, l 与时间仍近似呈线性增长,平均相关系数 $R^2 > 0.994$ 。显然,水流对冰下油膜的拖曳作用与冰层粗糙程度及溢油性质有关^[6,7]。