



高锰酸盐 氧化降解水中有机 污染物的研究

——动力学、氧化产物及反应机理

Oxidative Degradation of Organic
Contaminants by Aqueous Permanganate:
Kinetics, Oxidation Products and Reaction Pathways

庞素艳 江进/著



科学出版社

高锰酸盐氧化降解水中有机 污染物的研究

——动力学、氧化产物及反应机理

庞素艳 江 进 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

利用绿色化学氧化剂——高锰酸钾 (KMnO_4) 对水环境中普遍存在的有机污染物进行氧化处理, 是一项国际前沿性研究课题, 也是一种去除水中有机污染物的有效途径。

本书是一部系统介绍 KMnO_4 氧化降解水中有机污染物的动力学规律、氧化产物及反应机理的专著, 阐述 KMnO_4 氧化降解有机污染物动力学常数的变化规律、氧化产物的生成机制与反应路径, 揭示原位生成溶解性中间价态锰[Mn(III)]和固态纳米二氧化锰 (MnO_2) 在 KMnO_4 氧化过程中的作用, 重点介绍 KMnO_4 氧化降解有机污染物的反应机理, 为 KMnO_4 除污染技术的工程应用提供重要理论依据。

本书具有较强的专业性、科学性和指导性, 可供环境科学、环境工程、市政工程专业的高校教师、科研人员、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高锰酸盐氧化降解水中有机污染物的研究: 动力学、氧化产物及反应机理/庞素艳, 江进著. —北京: 科学出版社, 2018.8

ISBN 978-7-03-056077-3

I. ①高… II. ①庞…②江… III. ①高锰酸盐-氧化降解-水污染-有机污染物-研究 IV. ①X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 315457 号

责任编辑: 张 震 孟莹莹/ 责任校对: 蒋 萍
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 无极书装

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>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 8 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 8 月第一次印刷 印张: 10 3/4

字数: 252 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

随着人口的增长、工业规模的不断扩大,生活污水和工业废水的大量排放导致有毒有害污染物(如农药、内分泌干扰物、个人护理用品、药物等)进入水体,造成了水质的严重污染,并对人们的生产和生活产生了巨大威胁,也给饮用水处理工艺带来了极大挑战。为此,我国于2007年7月1日全面实施新版《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),其中极大程度增加了对有机污染物的控制指标,旨在通过增加检测指标来改善水质不断恶化的现状,保证生活饮用水中各种有毒有害因素不影响人类健康和生活质量。在过去很长的一段时间内,世界环境领域的研究主要集中在某些优先控制污染物上,例如农药、重金属和放射性污染物等。然而,随着环境分析技术的提高和人们环境意识的增强,新兴微量有机污染物——内分泌干扰物与药品和个人护理用品正日益受到世界范围内科研人员和公众的广泛关注。因此,研发高效、经济、便捷的水处理技术去除和控制水中有机污染物正成为水处理行业面临的巨大挑战和重要任务。 KMnO_4 作为一种绿色化学氧化剂,易氧化降解含有不饱和官能团的有机污染物(如酚类有机物、芳胺类有机物、烯烃类有机物等),且氧化后不易产生有毒有害氯代、溴代副产物,从而摆脱次氯酸(HClO)与臭氧(O_3)氧化受限于氯代副产物和溴酸盐的问题,而且 KMnO_4 在氧化过程中产生的还原产物可能会进一步强化其除污染作用。

本书是作者对自己博士和博士后研究工作的归纳和总结,也是对所主持的三项国家自然科学基金项目和四项中国博士后科学基金资助项目研究成果的整理与提炼,提出了一些新观点和新理论,也是对 KMnO_4 氧化去除水中有机污染物理论的重新认识。

全书共6章。第1章主要介绍新兴有机污染物在城市水循环过程中的迁移转化及 KMnO_4 和 MnO_2 氧化除污染特性;第2章研究 KMnO_4 氧化降解有机污染物的动力学常数随pH的变化规律及建立的反应动力学模型;第3章建立一种具有高选择性、高灵敏度、快速、简单测定卤代酚类有机物的新型子找母质谱检测方法,研究 KMnO_4 氧化降解有机污染物的氧化产物和反应路径;第4章介绍原位生成 MnO_2 在 KMnO_4 氧化降解有机污染物过程中的促进作用,并进一步揭示 MnO_2 强化 KMnO_4 氧化降解有机污染物的反应机理;第5章介绍常见络合剂对 KMnO_4 氧化降解有机污染物的影响规律和降解效率,揭示络合剂强化 KMnO_4 氧化降解有机污染物的反应机理;第6章建立一种快速、简便、高灵敏度测定低浓度 KMnO_4 的方法,介绍腐殖酸对 KMnO_4 氧化降解有机污染物的影响规律及 KMnO_4 在实际水体中的氧化除污染效率。全书分别从动力学规律、氧化产物、反应路径及原位生成 MnO_2 和络合中间价态 Mn(III) 等方面阐述了 KMnO_4 氧化降解酚类和芳胺类有机物的异同,揭示了 KMnO_4 氧化降解有机污染物的反应机理。全书

内容丰富，注重系统性、科学性、前沿性、实践性和指导性。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏和错误，诚恳地请有关专家和广大读者不吝指正。

作者

2017年12月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 新兴有机污染物在城市水循环过程中的迁移转化	1
1.1.1 新兴有机污染物的来源及其环境影响	1
1.1.2 新兴有机污染物在城市污水处理过程中的转化规律	3
1.1.3 地表水中存在的新兴有机污染物	6
1.1.4 新兴有机污染物在城市饮用水处理过程中的转化规律	8
1.2 KMnO_4 的氧化除污染特性	14
1.3 MnO_2 的氧化除污染特性	19
参考文献	20
2 KMnO_4 氧化降解有机污染物的动力学规律	26
2.1 KMnO_4 氧化降解酚类有机物的动力学规律及模型	26
2.1.1 KMnO_4 氧化降解雌激素类有机物的动力学规律及与其他氧化剂的对比	26
2.1.2 KMnO_4 氧化降解消毒剂 TCS 的动力学规律	30
2.1.3 KMnO_4 氧化降解阻燃剂 TBrBPA 和 TCIBPA 的动力学规律	31
2.1.4 KMnO_4 氧化降解卤代酚类有机物的动力学规律	34
2.1.5 KMnO_4 氧化降解酚类有机物的动力学模型	35
2.2 KMnO_4 氧化降解芳胺类有机物的动力学规律及模型	37
2.2.1 KMnO_4 氧化降解芳胺类有机物的动力学规律	37
2.2.2 KMnO_4 氧化降解芳胺类有机物的动力学模型	43
参考文献	45
3 KMnO_4 降解有机污染物的氧化产物与反应路径	49
3.1 卤代酚类有机物质谱测定方法的建立	49
3.1.1 氯代酚类有机物质谱测定方法的建立	49
3.1.2 溴代酚类有机物质谱测定方法的建立	50
3.2 KMnO_4 降解雌激素类有机物的氧化产物及反应路径	51
3.2.1 KMnO_4 降解 E1 的氧化产物及反应路径	51
3.2.2 KMnO_4 降解 E2 的氧化产物及反应路径	57
3.2.3 KMnO_4 降解 EE2 的氧化产物及反应路径	64

3.3	KMnO ₄ 降解卤代阻燃剂的氧化产物及反应路径	71
3.3.1	KMnO ₄ 降解 TBrBPA 的氧化产物及反应路径	71
3.3.2	KMnO ₄ 降解 TCIBPA 的氧化产物及反应路径	85
3.4	KMnO ₄ 降解卤代酚类有机物的氧化产物及反应路径	88
3.4.1	KMnO ₄ 降解 2,4-DCIP 的氧化产物及反应路径	88
3.4.2	KMnO ₄ 降解 2-BrP 的氧化产物及反应路径	95
3.4.3	KMnO ₄ 降解 4-BrP 的氧化产物及反应路径	100
3.4.4	KMnO ₄ 降解 2,4-DBrP 的氧化产物及反应路径	102
3.4.5	KMnO ₄ 降解 2,6-DBrP 的氧化产物及反应路径	107
	参考文献	110
4	原位生成 MnO ₂ 催化 KMnO ₄ 氧化降解有机污染物	112
4.1	原位生成 MnO ₂ 对 KMnO ₄ 氧化降解有机物的促进作用	112
4.1.1	KMnO ₄ 氧化降解有机物的自催化现象	112
4.1.2	阳离子对原位生成 MnO ₂ 促进 KMnO ₄ 氧化降解有机物的影响	113
4.2	原位生成 MnO ₂ 促进 KMnO ₄ 氧化降解有机物的机理推测	114
4.2.1	原位生成 MnO ₂ 促进 KMnO ₄ 氧化难降解有机物的机理推测	115
4.2.2	原位生成 MnO ₂ 促进 KMnO ₄ 氧化易降解有机物的机理推测	115
	参考文献	126
5	络合中间价态锰强化 KMnO ₄ 氧化降解有机污染物	127
5.1	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	127
5.1.1	磷酸盐对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	127
5.1.2	焦磷酸盐对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	128
5.1.3	EDTA 对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	130
5.1.4	NTA 对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	132
5.1.5	草酸盐对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	133
5.2	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解芳胺类有机物的影响	135
5.2.1	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解一级芳胺类有机物的影响	135
5.2.2	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解二级芳胺类有机物的影响	135
5.2.3	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解三级芳胺类有机物的影响	136
5.3	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解酚类和芳胺类有机物影响对比	137
5.4	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解其他类型有机物的影响	138
5.4.1	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解 CBZ 的影响	139
5.4.2	络合剂对 KMnO ₄ 氧化降解 RMSO 的影响	140
5.5	络合剂强化 KMnO ₄ 氧化降解有机物的机理探讨	141
5.6	Mn(III)L 氧化降解有机污染物	143

5.6.1	pH 对 Mn(III)L 氧化降解酚类有机物的影响	144
5.6.2	Mn(III)与络合剂配比对 Mn(III)L 氧化降解酚类有机物的影响	146
5.6.3	Mn(III)L 氧化降解其他类型有机物	149
5.6.4	Mn(III)L 氧化降解酚类和芳胺类有机物的对比	149
5.7	Mn(II)L 对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的强化作用	151
	参考文献	153
6	实际水体中低价态锰强化 KMnO ₄ 氧化除污染	155
6.1	腐殖酸对 KMnO ₄ 氧化降解有机物的影响	155
6.1.1	腐殖酸对 KMnO ₄ 氧化降解酚类有机物的影响	155
6.1.2	腐殖酸对 KMnO ₄ 氧化降解芳胺类有机物的影响	157
6.1.3	O ₃ 处理后的腐殖酸对 KMnO ₄ 氧化降解酚类和芳胺类有机物的影响	158
6.2	实际水体中 KMnO ₄ 氧化降解有机物的效能	159
6.2.1	低浓度 KMnO ₄ 测定方法的建立	159
6.2.2	实际水体中不同氧化剂氧化除污染效能对比	160
6.2.3	实际水体中 KMnO ₄ 氧化降解不同类型有机物的效能	161
	参考文献	162

1 绪 论

水是自然界最宝贵的资源之一，是人类的生命之源。水资源直接影响着人类的生存、社会的稳定以及经济的发展。随着全球化经济的发展，人类大量地开发和利用水资源。工业化初期粗犷式的发展导致了世界范围（特别是我国）水资源的短缺，因此保护和循环利用水资源成为世界关注的焦点，特别是我国目前处于经济的快速发展阶段，水污染问题尤为突出。伴随着人口的增长、工业规模的扩大，生活污水和工业废水大量排放导致有毒有害物质，如持久性有机污染物、农药、重金属和放射性污染物，进入水体，造成了严重的水质污染，对人民的生产和生活造成了巨大威胁，也给水处理工艺带来极大的挑战。

水资源的短缺已严重制约着城市、国家和世界经济的可持续发展。因此，除了加强保护现有水资源外，还要充分、科学地利用水资源。城市水资源的循环利用是 21 世纪全世界水资源的发展战略，也是城市可持续发展的必由之路。在城市水源污染严重、水质不断恶化的同时，2007 年 7 月我国颁布了新的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2006），新标准中水质指标由原标准（GB 5749—1985）的 35 项增至 106 项，增加了 71 项。其中，毒理指标中关于有机化合物的指标由 5 项增至 53 项，增加了 48 项，占新增指标的 60% 以上。因此，了解和掌握城市水循环过程中有机污染物的迁移转化规律，研究开发高效、经济、易行的去除与控制技术，保障城市水循环过程中水质安全，是水处理研究者面临的艰巨任务。

1.1 新兴有机污染物在城市水循环过程中的迁移转化

在过去很长一段时期内，世界环境领域的研究主要集中在某些优先控制污染物上，例如农药、重金属和放射性污染物等。最近，随着环境分析技术的提高和人们环境意识的增强，新兴微量有机污染物——内分泌干扰物、药品和个人护理用品正日益受到世界范围内科研人员和公众的广泛关注^[1-5]。

1.1.1 新兴有机污染物的来源及其环境影响

1.1.1.1 内分泌干扰物

环境内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals, EDCs）是指一类干扰生物体生殖、发育所需正常激素的合成、储存、分泌、运输、结合及清除等过程的外来物质。依据作用功能 EDCs 可分为环境雌激素（estrogen）、环境雄激素（androgen）、环境甲状腺激素（thyroid）等，环境雌激素是目前研究的热点问题。其中环境雌激素又可分为天然

的与合成的雌激素（如雌二醇、雌酮、雌三醇、己烯雌酚、17 α -乙炔基雌二醇等），植物、真菌性雌激素（如异黄酮、玉米赤霉烯酮等），环境化学污染物 [如烷基酚类、多氯联苯类、二噁英类、有机氯农药、邻苯二甲酸酯、双酚 A 及金属（Pb、Hg、Cd）等]。

酚类内分泌干扰物因具有雌激素效应强、生产量大、应用范围广和环境检测频率高等特点，引起了国际学术界、产业界和环境行政部门的高度重视和广泛关注，有关这类物质在环境中的分布、迁移、转化、归趋以及它们的环境生态风险评估成为近年来的研究热点之一^[4,6-17]。在众多的酚类内分泌干扰物中，双酚 A（bisphenol A, BPA）受到了普遍的关注，BPA 被广泛用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂等多种高分子材料，也用其生产增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、杀菌剂、涂料和燃料等精细化工产品。除此以外，BPA 还与人类的日常生活密切相关，常用于产品包装的塑料制品和金属材料的涂层中。由于其用途极为广泛，BPA 在水体中被频繁检出，因而逐渐受到人们的广泛关注^[14-20]。

雌激素是一类有广泛生物活性的类固醇有机物，它不仅有促进和维持女性生殖器官和第二性征的生理作用，并对内分泌系统、心血管系统、肌体的代谢、骨骼的生长和成熟、皮肤等各方面均有明显的影响^[4,8,11,12]。口服避孕药和一些用于家畜助长的同化激素中含有大量的人工合成雌激素，如己烯雌酚、己烷雌酚、炔雌醇、炔雌醚等。这类雌激素对雄性生殖系统有不良影响，其中有些是与雌二醇结构相似的一类固醇衍生物，有些是结构简单的同型物（非甾体雌激素）。作为人工合成的雌激素药物，如乙炔雌二醇，在体内的稳定性高于雌二醇等天然雌激素，但低于杀虫剂等人工合成雌激素^[16,18,20]。

1.1.1.2 药品和个人护理用品

药品和个人护理用品（pharmaceutical and personal care products, PPCPs）最早在 1999 年出版的 *Environmental Health Perspectives* 中由 Daughton 等^[21]提出，随后 PPCPs 就作为药品和个人护理用品的专有名词而被广泛接受。PPCPs 是一类包含处方和非处方类医药品（如抗生素、类固醇、消炎药、镇静剂、抗癫痫药、显影剂、止痛药、降压药、避孕药、催眠药、减肥药等）、香料、化妆品、遮光剂、染发剂、发胶、清洁剂、杀菌剂等大量源于日常使用和排泄的化学用品在内的污染物的总称。虽然 PPCPs 的半衰期不是很长，但是个人和畜牧业大量而频繁地使用，导致 PPCPs 形成假性持续现象。

抗生素（antibiotic）一般是指由细菌、霉菌或其他微生物在繁殖过程中产生的，能够杀灭或抑制其他微生物的一类物质及其衍生物，用于治疗敏感微生物（常为细菌或真菌）所致的感染。抗生素在畜牧业应用很多，可以作为助长剂和治疗药物。抗生素并不能被人体或者动物完全吸收，有很大一部分以原形或者代谢物的形式随粪便和尿液排入环境中。这些抗生素作为环境外援性有机物将对环境生物及生态产生影响，并最终可能对人类的健康和生存造成不利影响。磺胺类药物是老牌抗菌消炎药，至今已有 70 多年历史，现已发展成为一个十分庞大的“家族”，其中合成磺胺类药物已达数千种，临床常用的也有 20 余种。磺胺类药物具有抗菌谱广、口服方便、吸收较迅速、性质稳定等

优点。磺胺的分子中含有一个苯环，一个对位氨基和一个磺酰胺基，可以通过各种化学基团取代磺酰胺基上的氢原子来合成大量有效衍生物。

三氯生 (triclosan, TCS) 是一种被广泛应用于个人护理用品 (如香皂、除臭剂、牙膏、化妆品等) 中的广谱高效抗菌剂，近年来关于在地表水和土壤中检出 TCS 的报道越来越多^[22,23]，甚至在河鱼和人乳中都曾检出^[24,25]。研究表明，低浓度痕量 TCS 就能够诱发细菌的抗药性且危害藻类等水生生物^[26]，而且在太阳光的照射下，能够转变成毒性更强的 2,8-二氯代二苯并-对-二噁英 (2,8-DCDD)^[24,27]，对水生生态环境和饮用水水质安全造成了严重的危害。

1.1.2 新兴有机污染物在城市污水处理过程中的转化规律

人类日常生产、生活大量使用的新兴有机污染物 EDCs/PPCPs 最终归趋是排入城市污水处理系统。表 1-1 总结归纳了文献报道的不同国家或城市污水处理厂检测出的典型 EDCs/PPCPs，其中主要包括抗生素、消炎止痛药、雌激素、增塑剂和杀菌消毒剂等。从表中可以看出，新兴有机污染物 EDCs/PPCPs 在世界范围内普遍存在，而且种类、浓度分布各不相同，主要是与该国家或城市的生产、生活和用药习惯等因素有关。从表 1-1 城市污水处理厂进出水浓度的变化和图 1-1 EDCs/PPCPs 在城市污水处理厂的去除效率中可以看出，不同国家的城市污水厂处理工艺一般能够有效去除 EDCs/PPCPs。增塑剂邻苯二甲酸酯类的去除率基本上可以达到 80% 以上；雌激素的去除率可以达到 40% 以上，BPA 和雌三醇 (E3) 的去除率可以达到 80% 以上；大多数抗生素药物的去除率在 40%~80%，磺胺甲二唑的去除率可以达到 90% 以上；抗菌消毒剂 TCS 通过污水处理，去除率可以达到 70% 以上；但是污水处理工艺对作为消炎止痛药的双氯芬酸 (DCF) 的去除效果不好，去除率不到 30%。

表 1-1 城市污水处理厂检测出的典型 EDCs/PPCPs

有机物 中文名称	有机物 英文名称	进水浓度 /($\mu\text{g/L}$)	出水浓度 /($\mu\text{g/L}$)	用途	国家 或城市	参考 文献
雌酮 (E1)	estrone	0.0295	0.0076		加拿大	[28]
		0.044	0.017		意大利	[29]
		0.030~0.064	0.011~0.032		武汉	[30]
		—	0.0004~0.47		荷兰	[31]
17 β -雌二醇 (E2)	17 β -estradiol	0.013~0.041	ND~0.0086	雌 激 素	武汉	[30]
		—	0.0006~0.01		荷兰	[31]
17 α -乙炔雌二醇 (EE2)	17 α -ethinylestradiol	—	0.0002~0.01		荷兰	[31]
		—	0.015		荷兰	[32]
雌三醇 (E3)	estriol	0.044~0.086	ND		武汉	[30]
壬基酚 (NP)	nonylphenol	4.068~8.955	1.008~2.473		武汉	[30]
辛基酚 (OP)	octylphenol	0.0825~0.12	0.0348~0.07		武汉	[30]
双酚 A (BPA)	bisphenol A	0.41~0.459	0.0362~0.06		武汉	[30]
		0.15	0.045		希腊	[33]

续表

有机物 中文名称	有机物 英文名称	进水浓度 /($\mu\text{g/L}$)	出水浓度 /($\mu\text{g/L}$)	用途	国家 或城市	参考 文献
阿司匹林	aspirin	13.7	0.106	消炎 止痛 药	加拿大	[28]
		0.49	0.11		意大利	[34]
布洛芬	ibuprofen	3.59	0.15		瑞典	[35]
		0.75	0.05		日本	[8]
双氯芬酸 (DCF)	diclofenac	1.2	1.1		瑞士	[36]
		0.35	0.27		芬兰	[37]
酮洛芬	ketoprofen	0.58	0.18		巴西	[38]
萘普生	naproxen	3.28	1.75		西班牙	[39]
		—	1.97		意大利	[40]
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	dimethylphthalate	0.0026	ND		增 塑 剂	北京
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	diethylphthalate	28~60	ND	北京		[42]
		0.0126	0.00105	北京		[41]
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	dibutylphthalate	4.2~4.8	ND	北京		[42]
		0.013	0.00195	北京	[41]	
卡马西平 (CBZ)	carbamazepine	356.1	251.0	镇 痛 药	加拿大	[43,44]
		—	21		德国	[44,45]
		0.112	0.048		意大利	[34,44]
咖啡因	caffeine	147	0.19	兴 奋 剂	德国	[9]
		57.4	33.7		挪威	[46]
三氯生 (TCS)	triclosan	0.8	0.25	杀 菌 消 毒 剂	美国	[47]
		0.51	0.026		日本	[8]
		2.190	0.110		英国	[48]
		0.966	0.321		西班牙	[49]
		1.93	0.108		加拿大	[28]
		0.1585	0.0225		中国	[50]
氧氟沙星	ofloxacin	0.137	0.041	抗 生 素	广州	[51]
		0.359	0.137		广州	[51]
		0.08	0.048		香港	[51]
		0.368	0.165		香港	[51]
诺氟沙星	norfloxacin	0.229	0.044		广州	[51]
		0.179	0.062		广州	[51]
		0.054	0.027		香港	[51]
		0.263	0.085		香港	[51]
磺胺甲基异噁唑 (SMX)	sulfamethoxazole	1.20 \pm 0.45	1.40 \pm 0.74		北京	[52]
		—	0.08		法国	[40]
		—	0.01	意大利	[40]	
磺胺吡啶	sulfapyridine	0.29 \pm 0.25	0.22 \pm 0.19	北京	[52]	
磺胺甲基噻啶	sulfamerazine	0.048 \pm 0.012	0.021 \pm 0.008	北京	[52]	
磺胺嘧啶	sulfadiazine	0.35 \pm 0.52	0.22 \pm 0.21	北京	[52]	
磺胺甲二唑	sulfamerdiazole	0.33 \pm 0.21	0.01	北京	[52]	

注：“ND”表示未检出；“—”表示没有标出；“出水浓度”均为二沉池出水

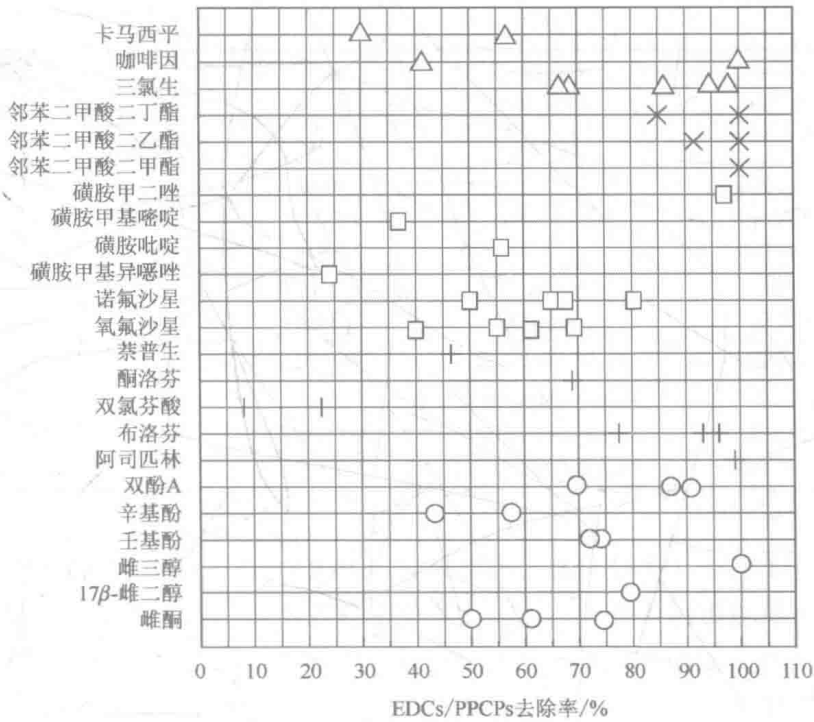


图 1-1 EDCs/PPCPs 在城市污水处理厂的去除效率

常规城市污水处理工艺对 EDCs/PPCPs 去除主要是依靠生物化学单元。目前国内外城市污水处理厂大多数采用的是活性污泥法生物处理工艺，其对 EDCs/PPCPs 的去除机理为生物氧化与生物吸附^[8,13]。活性污泥中含有丰富的微生物群可以通过生物代谢将 EDCs/PPCPs 降解，同时当有机物在固相中的分配系数较高时，活性污泥的物理化学吸附作用也很重要，部分未被生物降解的 EDCs/PPCPs 可以通过活性污泥的吸附作用从水相转移至污泥固相中。表 1-2 总结归纳了不同国家或城市污水厂污泥中 EDCs/PPCPs 的种类和浓度。从表 1-2 中可以看出，EDCs/PPCPs 在污泥中的浓度非常高，主要包括抗生素、雌激素、增塑剂和杀菌消毒剂等。因此，在污泥资源化回用农业的过程中，吸附在污泥中的 EDCs/PPCPs 很可能会在雨水的冲刷下流入地表水体或渗入地下水中。

表 1-2 污泥中检测出的典型 EDCs/PPCPs

有机物 中文名称	有机物 英文名称	浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	用途	国家 或城市	参考 文献
氧氟沙星	ofloxacin	227~886 165~835	抗 生 素	广州	[51]
诺氟沙星	norfloxacin	301~402 187~372		香港	[51]
环丙沙星	ciprofloxacin	1860~2440		瑞士	[53]
磺胺甲基异噁唑 (SMX)	sulfamethoxazole	ND~20		广州	[51]

续表

有机物 中文名称	有机物 英文名称	浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	用途	国家 或城市	参考 文献
三氯生 (TCS)	triclosan	90~16790	杀菌消毒剂	澳大利亚	[54]
壬基酚 (NP)	nonylphenol	10000	雌 激 素	丹麦	[55]
		1500000		美国	[56]
		10480		中国	[57]
辛基酚 (OP)	octylphenol	500~12600		美国	[58]
双酚 A (BPA)	bisphenol A	31500		北京	[59]
邻苯二甲酸二甲酯	dimethylphthalate	86~511	增 塑 剂	北京	[60]
邻苯二甲酸二乙酯	diethylphthalate	41~150		北京	[60]
邻苯二甲酸二丁酯	dibutylphthalate	735~1606		北京	[60]
邻苯二甲酸二正辛酯	dioctylphthalate	147~592		北京	[60]

注：“ND”表示未检出

通过表 1-1 和表 1-2 对城市污水处理厂中 EDCs/PPCPs 分布与转化规律的归纳总结可以看出, 虽然城市污水处理厂依靠生物化学单元能够有效去除这些有机物, 但是仍然会有相当大一部分残留, 随着二沉池出水排入受纳水体或通过污水、污泥的回用而进入土壤和地下水中。

1.1.3 地表水中存在的新兴有机污染物

新兴有机污染物 EDCs/PPCPs 在水环境中被频繁检出引起了人们对饮用水水质安全的担忧(表 1-3)。从表 1-3 中可以看出, 世界各地的地表水中都频繁检出了 EDCs/PPCPs, 虽然这些有机物的浓度都在纳克每升至微克每升水平, 但由于其种类繁多, 且具有复合污染的趋势, 它们对环境的长期影响不容忽视。

表 1-3 地表水中典型的 EDCs/PPCPs

有机物 中文名称	有机物 英文名称	浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	用途	国家 或地区	参考 文献
卡马西平 (CBZ)	carbamazepine	5	镇 痛 药	德国	[62]
咖啡因	caffeine	0.016	兴 奋 剂	北海	[62]
		1.9		德国	[62]
雌酮 (E1)	estrone	20~50	雌 激 素	加拿大	[62]
		10		美国	[62]
17 β -雌二醇 (E2)	17 β -estradiol	20~50		西班牙	[62]
		20~6850		中国嘉陵江	[63]
壬基酚 (NP)	nonylphenol	7~52		德国	[64]
		23~187		韩国	[65]
		11~3080		日本	[66]
		13.6~141.6	中国滇池	[67]	

续表

有机物 中文名称	有机物 英文名称	浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	用途	国家 或地区	参考 文献	
辛基酚 (OP)	octylphenol	0.4~1.3		德国	[64]	
		9		日本	[66]	
		56.5		中国滇池	[67]	
双酚 A (BPA)	bisphenol A	10~268		日本	[68]	
		4813.6		中国滇池	[67]	
阿司匹林	aspirin	100	消炎止痛药	德国	[62]	
双氯芬酸 (DCF)	diclofenac	30~200		德国	[62]	
		300		日本	[62]	
		10000		美国	[62]	
		12		瑞士	[62]	
萘普生	naproxen	500		奥地利	[62]	
		10000		美国	[62]	
布洛芬	ibuprofen	600		奥地利	[62]	
		5000		美国	[62]	
		87		德国	[62]	
		100~1000	瑞士	[62]		
邻苯二甲酸二甲酯	dimethylphthalate	0.73~2.0	增塑剂	北京	[69]	
		0.05~8.0		广州	[69]	
		40~83		北京	[69]	
邻苯二甲酸二乙酯	diethylphthalate	Nd~2.5		中国台湾	[70]	
		Nd~1.9		欧美	[71]	
		0.1		意大利	[72]	
邻苯二甲酸二丁酯	dibutylphthalate	3.0~36.0		北京	[69]	
		3.62		太湖	[69]	
		3~33		杭州	[69]	
邻苯二甲酸二正辛酯	dinoctylphthalate	3.0~83.0		北京	[69]	
		0.08~0.13	墨西哥湾	[73]		
三氯生 (TCS)	triclosan	104~431	杀菌消毒 剂	美国	[74]	
		25~1023		中国	[50]	
		2~95		英国	[75]	
环丙沙星	ciprofloxacin	294~405		瑞士	[62]	
氧氟沙星	ofloxacin	40~120		德国	[76]	
		35		中欧	[76,77]	
诺氟沙星	norfloxacin	14~108		中国香港	[78]	
		45~120		瑞士	[62]	
磺胺甲基异噁唑 (SMX)	sulfamethoxazole	13~166		中国香港	[78]	
		2~193		中国香港	[78]	
		3-336~55.24		中国黄浦江	[79]	
磺胺嘧啶	sulfadiazine	1.4~157		抗生素	中国珠江	[80]
		173			中国辽河	[81]
		211	中国海河		[82]	
磺胺嘧啶	sulfadiazine	3~336	中国香港		[78]	
		1.39~40.45	中国黄浦江		[79]	
磺胺甲基嘧啶	sulfamerazine	4~323	中国香港		[78]	
		775.5	福建九龙江		[83]	
磺胺吡啶	sulfapyridine	29.5~120	中国珠江		[80]	
		1.14~57.39	中国黄浦江		[79]	
磺胺二甲嘧啶	sulfamethazine	2.05~623.27	中国黄浦江		[79]	

续表

有机物 中文名称	有机物 英文名称	浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	用途	国家 或地区	参考 文献
磺胺氯哒嗪	sulfachlororyridazine	3.25~58.29		中国黄浦江	[79]
四环素	tetracycline	15.07~113.89		中国黄浦江	[79]
土霉素	oxytetracycline	12.99~84.54		中国黄浦江	[79]
氯四环素	chlortetracycline	9.01~16.80		中国黄浦江	[79]
多西霉素	doxycycline	5.61~46.93		中国黄浦江	[79]
罗红霉素	roxithromycin	0.13~9.93		中国黄浦江	[79]
甲氧苄啶	trimethoprim	2.23~62.39		中国黄浦江	[79]
氟苯尼考	florfenicol	7.61~46.63		中国黄浦江	[79]

EDCs 能够干扰生物体生殖、发育所需正常激素的合成、储存、分泌等，导致生物体的内分泌特征受到影响。PPCPs 被个人和畜牧业大量而频繁地使用，在水体中形成“假持久现象”，导致生物体抗药性增强，长此以往，将会达到有病无药可医的地步。2014年4月30日，世界卫生组织发布报告称：“抗生素耐药性正严重威胁全球公共健康。”^[61]此外，EDCs/PPCPs 一旦进入水环境，会发生一系列迁移转化过程，如挥发、颗粒物（沉积物或悬浮颗粒）对有机物的吸附解析、水解、光降解、氧化还原反应和生物转化等，可能形成毒性更强的产物。

1.1.4 新兴有机污染物在城市饮用水处理过程中的转化规律

地表水中大量存在的新兴有机污染物 EDCs/PPCPs 在整个城市水循环过程中能够进入城市饮用水系统。因此，EDCs/PPCPs 在城市饮用水处理单元混凝、沉淀、过滤、消毒中的迁移转化直接影响饮用水的水质安全。

混凝、沉淀处理过程对微污染有机物的去除主要取决于它们在天然水环境中的存在形式。一般来说，微污染有机物并不会完全以自由态分子形式存在于水中，而是会部分吸附在胶体颗粒物表面或与溶解态大分子有机物络合，这部分的比例大小主要取决于微污染有机物和大分子有机物的物化、结构特性^[84,85]。混凝沉淀工艺能有效地去除无机胶体颗粒和部分溶解态大分子有机物，因而在混凝沉淀过程中，微污染有机物会被携带去除。Rebhun 等^[86]用数学模型定量描述了微污染有机物在混凝沉淀过程中的去除规律，他们认为只有络合态的微污染物才能在大分子有机物被无机盐混凝剂去除的同时被携带去除，整个过程可以用公式（1-1）描述：

$$\text{去除率}(\%) = \text{络合态所占比例}(\%) = \frac{K_{oc}[\text{OC}]}{K_{oc}[\text{OC}] + 1} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中，[OC]——大分子有机物浓度；

K_{oc} ——微污染有机物与大分子有机物的络合常数。

由于微污染有机物与大分子有机物之间的络合作用机理到目前为止还不是很清楚，因此 K_{oc} 的数值大小还很难预测，但是一般与微污染有机物的疏水性呈正相关^[83-86]。

图 1-2 形象地描述了公式（1-1）在特定条件下微污染有机物络合态所占比例及在混凝过程中的去除规律。所采用的条件是大分子有机物浓度 [OC] 为 0~50mg/L、微污染有

机物与大分子有机物的络合常数的对数 $\log K_{OC}$ 为 4~6。从图 1-2 中可以看出，当大分子有机物的浓度和性质固定时，微污染有机物的去除率随着络合常数 K_{OC} 的增加而逐渐增大。这与 Robeck 等^[87]和 Miltner 等^[88]观察到的实验现象一致，他们发现在混凝沉淀过程中微污染有机物的去除率与其疏水性 K_{OW} （辛醇-水分配系数）呈正相关，疏水性越强去除率越高。例如：DDT ($\log K_{OW}=6.36$) 的去除率可达 97%，而狄氏剂 ($\log K_{OW}=5.33$) 和甲草胺 ($\log K_{OW}=3.53$) 的去除率却只有 55%和 10%。

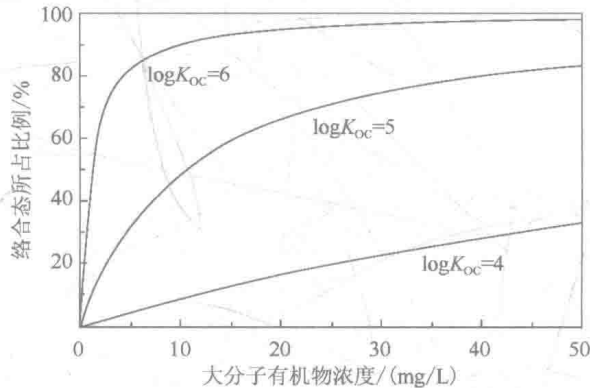


图 1-2 微污染有机物在混凝过程中被携带去除的理论分析

Westerhoff 等^[89]考察了几十种有代表性的 EDCs/PPCPs 在常规水处理过程中的转化规律。结果发现，铝盐、铁盐混凝剂能有效地去除一些多环芳烃和杀虫剂，但对大多数 EDCs/PPCPs 去除作用较小。这主要是因为一些多环芳烃和杀虫剂的疏水性较强，与大分子有机物的络合常数 K_{OC} 较大，因而在大分子有机物被混凝工艺有效去除的同时能够被携带去除。相比而言，EDCs/PPCPs 的水溶性较强，与大分子有机物的络合常数 K_{OC} 值较小，因此，混凝沉淀工艺对它们的去除非常有限^[90]。另外，由于城市饮用水厂普遍采用的石英砂滤料比表面积较小，所以微污染有机物在过滤单元中的吸附作用也很小，这也与 Westerhoff 等^[89]研究结果一致，即滤料表面的物理吸附作用对 EDCs/PPCPs 去除作用很小。

因此，常规给水处理工艺中的混凝、沉淀和过滤单元对 EDCs/PPCPs 的去除非常有限，水源水中存在的微污染有机物 EDCs/PPCPs 会穿透滤池进入消毒环节。虽然液氯在消毒过程中产生副产物的问题从 20 世纪 70 年代起已经引起了普遍的关注，但它仍然是目前应用最为广泛的消毒剂。另外，一些城市污水处理厂二级出水在排入受纳水体之前也要进行液氯消毒处理。因此，EDCs/PPCPs 在液氯消毒过程中的转化规律包括反应机理、反应产物分布、生物活性变化等是目前的研究热点和重点，它一方面会直接影响城市管网的水质安全，另一方面也会影响天然水环境的生态安全。

在水处理过程中，液氯由于水解作用在水中的存在形态主要为次氯酸 (HClO) 和次氯酸根 (ClO^-)。由于 HClO 的反应活性要远远高于 ClO^- ，因此，微污染有机物 EDCs/PPCPs 在液氯中的转化规律可以简化为 HClO 与这些污染物之间的化学反应。