

·学科进展与展望·

水质转化的安全风险与过程控制

曲久辉*

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

[摘要] 在天然水体和水处理及使用过程中,发生着一系列的水质转化,本文针对这种转化的安全风险和过程控制的重要方面进行了论述。由于水质及其循环利用的复杂性,水质转化过程实质上是一个复合污染形成和变化的过程,在此过程中包含了复杂的物理、化学和生物反应,而这些反应往往在不同的介质和界面发生,可能导致更毒性的污染物生成、污染效应协同等结果,进而构成水质的生态安全与健康风险。本文结合自己的实验研究结果,介绍了在水处理中通过控制水质转化过程、保障水质安全的典型方法。同时,根据本领域的发展趋势,提出并简要阐述了有关的关键科学技术问题。

[关键词] 水质,转化过程,安全,污染控制

水是基础性的自然资源 and 战略性的经济资源,是人类生存的基本要素和经济发展的基本保障。但随着社会和经济的发展,在人为干扰和自然演化的协同作用下,水质正在发生着复杂的、不断地降低其应有的生态功能和健康要求的转化^[1-3]。对全球性的水污染现象的研究表明,近几十年来在天然水体、不同的水处理工艺和循环使用过程中所发生的水质转化,包含了一系列的物理、化学、生物及其交互的影响和作用过程。在这种转化的影响和作用下,新的水污染问题不断出现,国际上普遍关注的天然水体的富营养化、持久性有毒物质的污染、内分泌干扰物增加、藻及其毒素发生、硝酸盐超标等,都存在着污染物、污染介质、污染过程和生态毒理影响等个体作用及其复合污染效应^[4-6]。因此,在科学和技术上研究水污染控制和水质安全保障,最根本的是探索水质的转化机制并利用这种机制控制水质的转化过程,建立水质安全转化的科学基础和高效技术系统。

1 水质转化过程的复合污染

水质转化过程主要包括了天然水体或地下水的水质转化、饮用水净化、水的利用与污水处理、水的

循环利用四个环节。天然水体、水的利用和处理过程中水质的循环转化如图 1 所示。

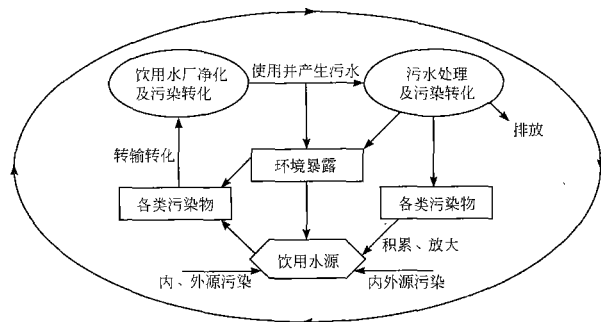


图 1 水质转化的循环过程

循环过程中的水质转化呈如图 2 所示的复合污染特征,主要表现在:多种污染物在一个体系中共存,并具有协同或拮抗作用;污染物存在于不同的介质和界面,并发生着吸附富集、迁移转化、交互反应等复杂过程;不同的污染物在不同的介质和界面发生一系列物理、化学和生物过程,而这些过程在热力学和动力学上表现出非平衡和非线性等特殊性质;同时,在循环与反应过程中将产生具有复合特点的生态效应和健康风险。

* 2000 年度国家杰出青年科学基金获得者。
本文于 2004 年 12 月 27 日收到。

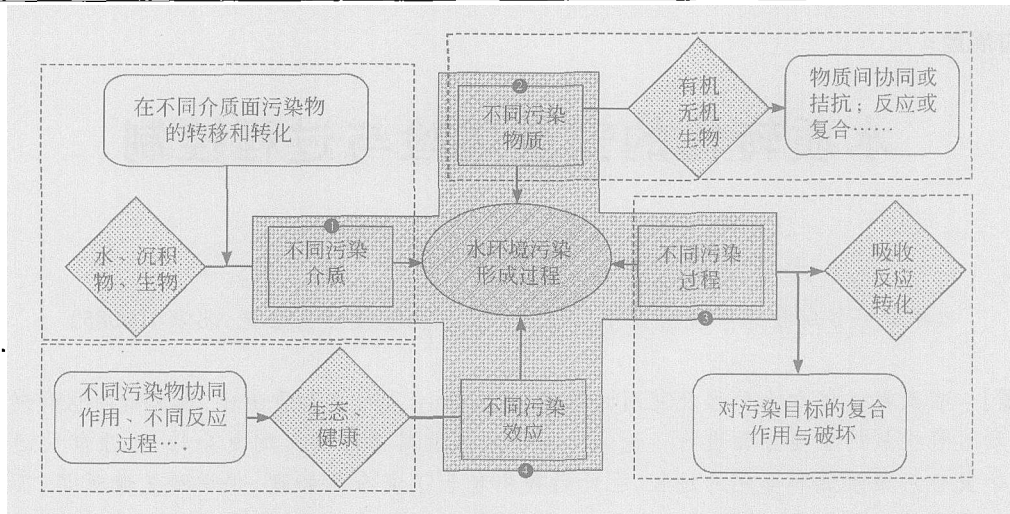


图2 水循环过程中水质转化的复合污染效应

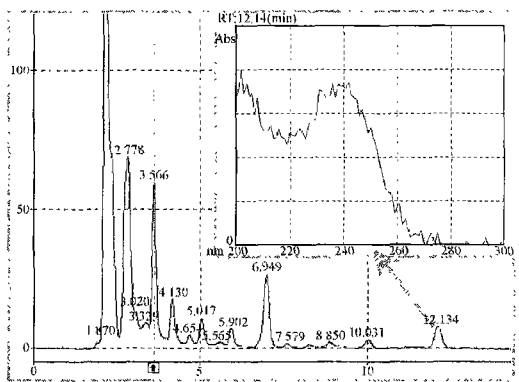


图3 官厅水库中检测出未知藻毒素

近年来,在作为饮用水源的天然水体和地下水,检测出了上百甚至几百种有机物、重金属以及氮磷等污染物质,水质污染呈明显的复合特征^[7]。由于水环境体系的复杂性,水中共存的这些复杂污染物,在水的循环和变化过程中某些污染物间相互作用,如通过协同作用等使本来无毒无害的污染物质在复合体系下变得有毒副作用^[7]。当天然水或地下水转化为可饮用的自来水时,水质发生了根本性转化:有毒有害、影响健康和感官的物质被转移和降解;然而,在使用以后即变成了含有大量污染物质的污染水或废水。表1是对我国某城市水循环过程中水质转化的研究结果。可见,从水源到使用后产生的污水,水中有机污染物的数量增加了200种以上,这些经过处理的污水重新进入水体将导致污染的不断积累和放大。即使对污水再生并回用,也将发生污染物环境暴露,并产生新的水质污染风险。

在水循环过程中所发生的水质转化包含着复杂的介质和界面过程。研究表明^[8],水中的很多有机或无机污染物都吸附在胶体颗粒表面,并以其为载

体或介质进行运移、反应和发生形态变化,水中极细胶体的浓度直接影响了水中污染物的含量。同时,胶体本身的性质和构成也不相同,如水中有以粘土为主的胶体颗粒、以腐殖质为主的胶体颗粒等,它们为污染物提供的转化介质条件不同,所发生的过程及产生结果也将不同。实际上,水中污染物的变化将是在多介质条件下发生的。

2 水质转化过程的安全风险

研究表明,不论是在天然水体、饮用水净化、污水和工业废水处理与回用过程中,都存在着不同方式的水质转化,而在不少情况下这些转化与所期待的目标相反:产生水质的安全风险。

对北京官厅水库的水质状况进行的研究表明,在水库的某些地段有大量的藻类积累。如图3所示,在水样中发现5种藻毒素,其中三种毒素分别是较常见的 Microcystin-RR, Microcystin-YR 和 Microcystin-LR,另外两种分别是 Microcystin-YY(MW 1052) 和 Mglu-LR(MW 1009),其中 Mglu-LR 毒素比较少见,而 Microcystin-YY 尚未得到最后鉴定的毒素。这些毒素的产生,正是由于水循环过程中向水体输入过量的营养元素导致富营养化并产生毒藻的结果。当毒藻在一定条件的物理化学及生物作用下,即可能发生细胞损伤或破裂,使其毒素流出。同时,天然水体中的溶解性有机物很大一部分来源于微生物的代谢产物,并可能是氯化消毒形成三氯甲烷的前驱体。

研究进一步证明,即使是在饮用水的净化及送配过程中,也很难保证物质的转化是有利于水质安全的。图4是采用臭氧化方法处理饮用水中甲草胺

的试验结果。可见,臭氧化后水中甲草胺并不能被彻底降解,而是生成了 14 种小分子有机物,经测定这些臭氧化副产物的生成直接导致处理后水中总有机碳(TOC 升高)。这表明,常规的饮用水处理过程中发生的水质转化具有不确定的安全风险。1974 年以来,在美国的饮用水中发现了 2100 种化学物质,其中 190 种是可疑的,99 种致癌或可疑致癌物,82 种致突变物,28 种急性或慢性致毒物^[6]。

对污水处理过程中水质转化的研究表明,目前国内外普遍应用的二级生物处理工艺,在处理的不同阶段水中典型有毒有害有机物表现出不利于水安全的转化。图 5 是对北京高碑店污水处理厂二级生物处理工艺不同阶段水中苯酚、苯胺、甲苯和硝基苯等 4 种有机物浓度变化的研究结果。4 种污染物在污水原水中含量较低,但经过二级处理后,硝基苯含量大幅增加,二级处理后苯胺浓度迅速上升,而在处理后的出水中,苯酚达到约 9mg/L,苯胺、甲苯和硝基苯的浓度也分别达到约 3mg/L, 2mg/L 和 1mg/L。这说明,经二级生物处理后的污水增加了有毒有害有机污染物,具有安全风险。

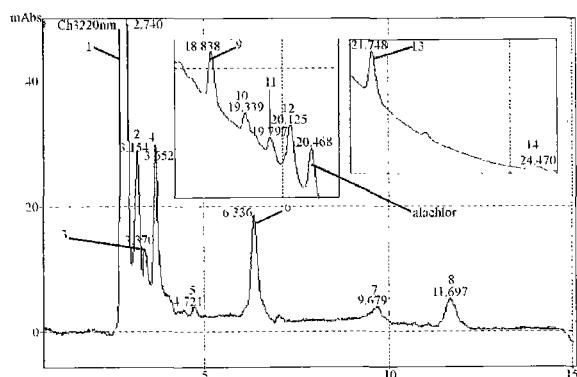


图 4 臭氧化水中甲草胺的副产物谱图

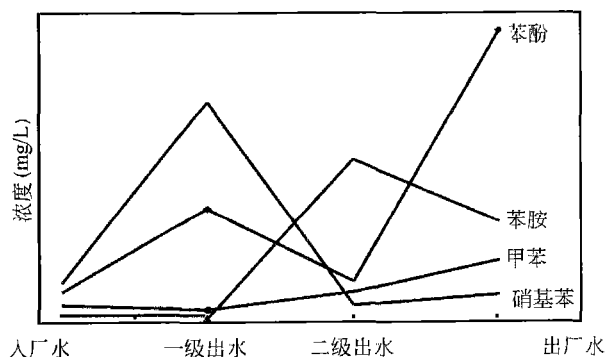


图 5 污水处理各环节有机物变化

对废水处理过程研究也发现了同样问题。对化工行业废水处理前后水中雌激素物质的浓度检测表明,9 个化工厂的废水经处理后有 7 个雌性激素物质浓度增加,说明处理工艺存在严重的安全风险。

事实上,目前的水质效果评价指标基本是单一的化学或微生物浓度值,并没有从毒性的角度综合评价水处理方法的安全性,技术组合和工艺设计也不是基于以毒性指标为根据的健康安全水平。因此,饮用水、生活污水和工业废水处理后的水质无法保证生态与健康的安全性。

3 水质转化过程的污染控制

水的污染过程即是从自然原水—净化和利用—处理与回用—进入受纳水体这一循环系统的水质转化过程。这一循环和转化是非平衡的、具有积累效应和复合污染特征的^[7]。因此,控制水污染实质上就是对这一循环和转化过程进行单元和系统的控制,特别是针对水中重点污染物及其转化过程进行安全调控,并根据这种需要发展水污染控制的关键技术和集成工艺。

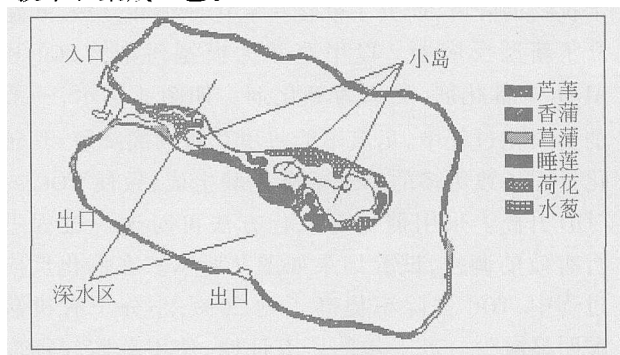


图 6 生态型水源结构图

针对自然水体的安全保障与水质改善,创建生态型水源地构建的集成技术系统。以人工湿地和水环境生态系统建设为核心,将生态工程技术与环境工程技术相结合,可形成保护水环境、改善生态系统功能、提高水体质量的水质转化调控机制(如图 6)。在此过程中,水质转化重点是通过由不同植物群落组成的生态系统调控。表 2 是在天津泰达开发区建设的生态型水源地及其植物群落构建的应用结果。所构建的生态水源地,实现了水生植物引种和自然繁衍的生态系统重建,生物多样性逐步提高。运行 2 年后,湿地植物增加了 13 种,水中的叶绿素 A、COD 和浑浊度等明显降低,溶解氧明显增高,水质明显改善。

表1 水循环利用过程中主要污染物浓度及种类变化

指标	COD	BOD	高锰酸盐指数(mg/L)	阴离子洗涤剂(mg/L)	有机物数量(种)
水源	5.1	2.4	4.5	0.2	16
自来水	0.1	0.01	0.02	0	2
污水	250.4	120.3	130.6	10.2	298
排放	60.2	20.0	10.1	0.5	213
回用	60.5	6.3	10.2	0.5	212

表2 水生植物种植表

植物	种植面积(m ²)	株数(株/丛)	种植方式
芦苇	4350	17400	根茎 30cm
香蒲	3660	14640	根茎 30cm
菖蒲	3237	12948	根茎 30cm
睡莲	3833	22998	盆栽
荷花	4420	17680	根茎 40cm
水葱	12.5	50	多分枝
菰	33.3	50	
荸荠	33.3	50	
合计	19500	85666	

对饮用水质的安全保障,重点是控制水中化学与生物物质在水质净化过程中的形态转化与交互作用,以及由此而产生的健康风险。针对水中内分泌干扰物的降解,研究了催化臭氧化原理和方法,并建立了新型反应器。以甲草胺为模型污染物,Cu和Al₂O₃为催化剂,臭氧为氧化剂。如图4所示,一般的臭氧化过程中,臭氧不能将甲草胺彻底降解,其转化过程导致更多的小分子有机酸生成,致使TOC或COD升高。采用催化臭氧化方法可对这一过程进行有效的调控,试验结果如图7所示。在催化反应过程中,TOC去除率提高了约20%,小分子有机羧酸明显减少。进一步的研究证明,使甲草胺较彻底降解的主要机制是在催化反应过程中产生羟基自由基·OH。对Cu和Al₂O₃催化及非催化过程中所产生的·OH利用EPR实验进行了测定结果表明,Cu和Al₂O₃催化作用下甲草胺臭氧化过程中产生的·OH的量远远大于非催化过程。

采取物理的、化学的或生物的处理方法,都要在被处理水的体系中进行并完成不同的物质反应及其转化过程。这一过程都有可能产生二次污染,造成水质的安全风险。为此,研究提出了一种新的水质净化思路,如图8所示。

发明了一类CuO-Fe₂O₃和MnO-Fe₂O₃磁性吸附材料,具有高催化氧化活性和重复再生使用性能。实验结果表明,这类吸附剂可以将水中的高浓度酸性红B迅速地全部吸附去除,并可容易地被磁分离回收。高温热解实验表明,在通空气条件下,CuO-

Fe₂O₃和MnO-Fe₂O₃材料对酸性红B的氧化燃烧有很高的催化活性,可以使反应在较低温度下完成(300—400℃),并减少了毒副产品的生成。CuO-Fe₂O₃材料具有更高的催化氧化活性,使酸性红B在150℃时即开始分解,300℃时发生快速、完全氧化燃烧,生成产物包括SO₂、CO₂、H₂O和硝酸盐等无机物质,反应过程中无有机毒副产物排放。而酸性红B的单独氧化热解需在更高温度下进行(>300℃),并且氧化不完全,除CO₂和H₂O外,还有大量气相有机毒副产物生成。

总之,可以根据水质转化过程机制,通过不同的技术途径和集成运用,实现对水质转化过程的高效调控,降低水质转化的安全风险。

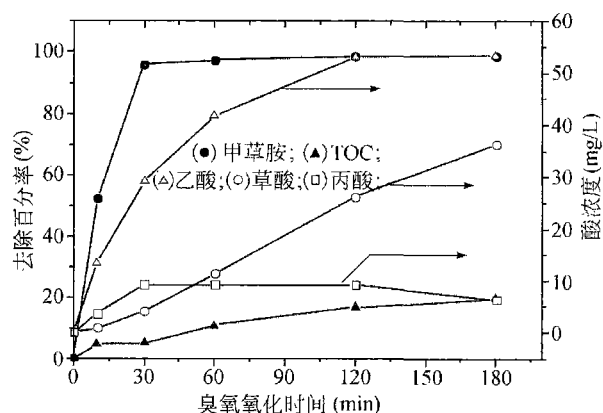
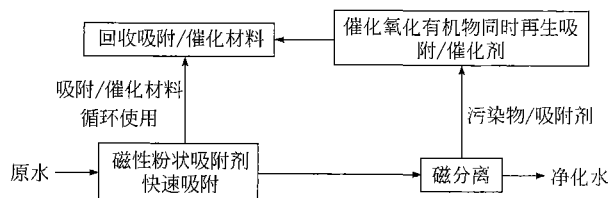
图7 固定化负载Al₂O₃催化剂对甲草胺的催化臭氧化

图8 细粉末吸附-磁分离-异位催化再生系统

4 水质转化过程的几个重要科学问题

实现对水质转化过程的安全调控,必须深入认识水质转化的一些关键科学问题,以下4个方面是其中的重要内容:

(1)典型化学物质的转移转化行为与积累效应。应重点研究污染物的来源和归宿,迁移和转化规律,污染物生物富集转化动力学,污染物交互作用与形态转化,污染物输入输出通量,产生降解和循环积累效应等。

(2)复合污染过程及水质响应机理。重点研究复合污染物共存行为与形态特征,污染强度的放大或抑制效应,复合污染成因,水质响应机制等。

(3)水质安全的科学评价方法。重点研究基于风险管理的水质转化过程的安全性评价方法和指标体系,形成天然水体、水的净化和利用、污水处理及资源化及其整体循环过程的安全评价的技术系统。

(4)复合污染控制与水质安全转化原理。根据风险污染物在水循环系统中转移转化规律,建立低负荷、无积累水质循环模式,研究水质安全转化的过程要素与关键技术,发展针对风险污染物去除和安全循环过程调控的集成技术原理。

5 结论

自然水体、水的不同处理工艺和使用过程中,都有物质的循环积累和水质转化,所有的转化过程,都有可能不同的介质和界面发生物质之间的交互作用,包括化学和生物反应,因此导致物质的形态变化,进而产生不同程度的生态与健康风险。在深入研究和认识不同条件下的水质转化过程机制的基础上,可以发展对水质安全转化进行高效调控的技术

和工艺。为此,若干新的重要的科学与技术问题尚需不断探索。

致谢:感谢国家杰出青年科学基金的资助;感谢中国科学院生态环境研究中心王子健研究员为本文提供了图7的研究结果。

参 考 文 献

- [1] Jules M B, David W S, Derek C G et al. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature*, 1998, 395: 585—588.
- [2] Harry W V, Dick J B, Ingvar B et al. Controlling persistent organic pollutants - what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 1998, 395: 585—588.
- [3] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L et al. Transport and fate of organochlorine pesticides in River Wuchuan, Southeast China. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(3): 435—441.
- [4] Kang Y H, Shen G Y, Fu J M et al. Preliminary study of the distribution and characteristics of PCBs in some of surface sediment from pearl River /delta, *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(9): 974—977.
- [5] Hong H S, Chen W Q, Wang X H et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 1999,39(1—12):376—382.
- [6] 出云谕明. 威胁人类存亡的定时炸弹——环境荷尔蒙. 深圳: 海天出版社, 1999,192—201.
- [7] Arnold S F et al. Synergistic Activation of Estrogen Receptor with Combinations of Environmental Chemicals. *Science*, 1996, 272(7): 1489—1492.
- [8] Honeyman B D. Colloidal culprits in contamination. *Nature*, 1999, 397(7).

THE SAFETY RISK AND PROCESS CONTROL OF WATER QUALITY TRANSFORMATION

Qu Jiuhui

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085)

Abstract A series of water quality transformations is taking place in the natural water, water treatment and water utilization processes. This paper discusses some key aspects related with the safety risk and process control in these transformations. Due to the complexity of water quality and water recycle, the process of water quality transformation is virtually a formation and transformation process for composite pollution. This process includes complicated physical, chemical and biological reactions that take place in different mediums and interfaces, which may result in the formation of some more toxic pollutants and coordinated effects of pollution and resultant The ecological and healthy risk to be induced. This paper introduces some typical methods for controlling the water quality transformation processes and ensuring the safety of water quality in water treatment and water utilization processes based on our research results. Moreover, some key scientific problems is put forward according to the developing trend of environmental sciences and technologies.

Key words water quality, transformation process, safety, pollution control