

2019年水环境安全热点回眸

侯立安¹, 吴明红², 席北斗³, 王博⁴, 汪华林⁵, 张林⁶, 李瑞³, 杨禹⁷, 徐琳瑜⁷, 于水利⁸, 陈迪云⁹, 贾瑞宝¹⁰, 陈晓晨¹¹

1. 火箭军工程大学, 西安 710025
2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444
3. 中国环境科学研究院, 国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012
4. 兰州大学环境与资源学院, 兰州 730000
5. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237
6. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027
7. 北京师范大学环境学院, 北京 100875
8. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092
9. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006
10. 山东省城市供排水水质监测中心, 济南 250021
11. 福州大学环境与资源学院, 福建省农村废弃物绿色循环技术工程研究中心, 福州 350108

摘要 水是生命之源, 水环境安全是人类生存与发展的必要条件。2019年, 水污染控制、地表水生态环境、地下水环境保护等领域科技进步显著。本文围绕水资源、水生态、水环境, 介绍了2019年生活污水与工业废水污染控制、地表水生态流量与氮排放限值、地下水资源保护与污染防控等方面的全球科技研究热点及亮点工作, 回顾了中国水环境安全的2019年。

关键词 水环境安全; 水资源; 水生态

2000年3月, 荷兰海牙“第二届世界水论坛及部长级会议”宣言指出: 水环境安全是确保人人都能够得到并有能力支付足够的洁净水, 并确保人们免受与水相关的灾害威胁。这一定义充分表明了水环境安全是人类生存与发展的必要条件, 与水资源、水生态密切相关。水环境安全保障涉及到水文

水质监测、水污染控制与治理、地表水生态环境改善、地下水污染防控、水资源高效利用以及特种污染水的处理与处置等诸多因素。2019年, 水环境安全相关领域取得了丰富的科研进展, 解决了一系列科学问题, 成为了研究焦点, 为水生态环境可持续发展提供了新思路、新方法、新技术。

收稿日期: 2020-01-04; 修回日期: 2020-01-12

作者简介: 侯立安, 研究员, 中国工程院院士, 研究方向为军事环境工程, 电子信箱: houlian678@hotmail.com

引用格式: 侯立安, 吴明红, 席北斗, 等. 2019年水环境安全热点回眸[J]. 科技导报, 2020, 38(1): 215-228; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.

2020.01.019

1 水文水质监测

水文水质监测是保护、规划和合理利用水土资源的重要手段,是水生态保护和水环境安全建设的保障,也是模型预测等技术发展的基础。

近年来随着遥感技术的发展,地表水遥感领域进入了新的发展阶段。世界冰川监测机构从2008年开始几乎每年都会将基于原位和遥感观测的关于冰川变化的标准化数据集公布。2019年12月2日起已经可以查询下载到2019年的数据(<http://dx.doi.org/10.5904/wgms-fog-2019-12>)。荷兰学者Walter等^[1]基于该组织发布的2018年的冰川数据,研究了“世界水塔——山脉水资源”的保护现状,根据其供水作用、下游生态系统以及社会依赖性提出了全球水塔指数并对所有水塔进行排名,评估了其供水压力、治理方法、水政治紧张程度以及未来气候和社会经济变化相关的脆弱性。结果表明,最重要的水塔也是最脆弱的,气候和社会经济的变化将对它们产生深远的影响,文章呼吁全世界立即采取行动,保护世界水塔。此外,2019年水文监测紧紧地与“气候变化”联系在了一起。英国卡迪夫大学Mark等^[2]通过对撒哈拉以南的非洲地区数10年地下水水文进行分析,结果表明干旱程度决定了地下水主要的补给过程,而当地水文地质环境会影响降水-补给关系的类型和敏感度,并提出需要大大增加长期地下水监测的空间范围。国际水文科学协会(IAHS)主席Günter团队^[3]根据欧洲洪水数据库分析了气候变化对欧洲地区河流洪水的影响,结果表明,欧洲在过去50年里河流洪水流量的增加和减少都具有明显的区域模式特点,而这主要体现在气候变化上。这些研究都是以充分开展的水文监测为基础,而水文监测技术的进步对相关研究和交流的支撑作用也会日益增强。未来大数据和云计算技术的发展,会让高分辨率监测全球水生态的需求越来越容易满足。综合利用多源数据也是未来全球和区域水监测的发展方向。

同时,水质监测技术正由传统理化技术向更自动、更智能、更高科技的方向发展。苏州大学和滑铁卢大学团队^[4]共同研发了基于摩擦电动纳米发电

机阻抗匹配效应的自供电离子浓度在线监测仪,这种新型的传感器可以将管道中流动流体的机械能转化为电能,为传感报警系统供电,实现了高灵敏度、低成本和低消耗。结果显示,在离子浓度变化仅 1×10^{-5} mol/L时就可点亮报警LED,测量结果具有良好的可靠性。在生物监测技术方面,多伦多大学的Myrna^[5]提出了将代谢组学这一机体健康和压力的高敏感指标纳入生物预警系统(biological early warning system, BEWS)的可能,他们分析了活体水蚤的代谢组学,测定了24种代谢物的浓度随水质的变化,并比较了不同条件下代谢物丰度的变化。通过整合所有的结果发现D. magna代谢物是检测水质变化的可用参数,因此提出应该在现有的生物预警系统中补充关于代谢学的内容。西班牙海洋研究部学者Naiara^[6]提出了使用环境DNA代谢编码监测随船舱外来水体中生物的可能性,他们通过对11艘抵达美国切萨皮克湾船只的压载水样本进行分析,发现了随船来到的非本地的桡足动物。

水文水质监测已经在追求精细化、全面化、智能化的道路上发展,山东省城市供排水水质监测中心建设了城市水系统监管业务化平台^[7],该平台包括基础信息、水质信息、水质督察、日常管理、应急处理、水质预警、资源库、资源管理等8个功能模块,可实时监测城市水系统水质变化情况,实现水系统的监测预警、风险识别和应急处置,提升政府对水安全监管能力。2018年滑铁卢大学研究人员^[8]就开发了可以对水样里数千种蓝藻细菌进行辨识和计量的人工智能(AI)软件,而水质监测机器人等概念的提出也预示了未来水文水质监测的发展趋势是与AI、机器人等热潮一起顺势而为的。

2 水污染控制与治理

随着社会经济的发展、社会化进程的加快、人口数量急剧增加,水资源的需求量及废水的排放量进一步加大,这对水污染控制与治理提出了更高的要求。Deletic等^[9]提出有效控制水污染需要了解传统和新兴污染物,特别是应该通过借鉴自然解决方案,开发先进的高科技净化系统。

抗生素抗性基因(ARGs)是一种新兴的微污染物,它对人体健康及环境生态存在潜在风险,已引起公众广泛关注。传统的生物处理过程很难有效去除废水中的ARGs。ARGs的脱除是城市废水回用过程的一大难点。德累斯顿工业大学的Thomas团队^[10]采用定量PCR技术,对10个来自欧洲国家的16个污水处理厂采集出水样品发现,污水处理厂出水中ARGs浓度与采用的生物处理步骤的数量成反比。这为污水处理厂的管理提供了指导。中国科学技术大学盛国平团队^[11]采用将混凝预处理与微滤技术耦合实现对实际污水处理厂废水中总ARG(>2.9 Log)和胞外ARG(>5.2 Log)的高效脱除(图1)。此外,混凝预处理过程能有效减轻膜污染,表明混凝预处理和微滤集成技术是一种有前途的废水处理技术,在污水处理和回用领域具有较好的应用价值。

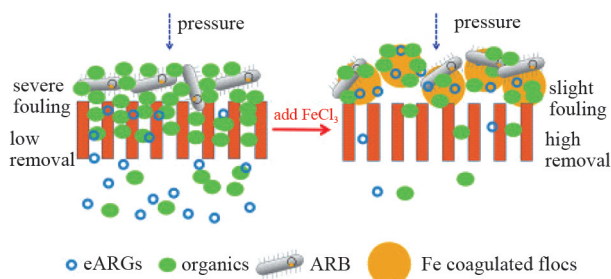


图1 混凝预处理和微滤耦合技术脱除 ARG
(图片来源:《Water Resource》)

Hu等^[12]采用自然解决方案对污染水净化的研究结果,通过探讨采用植物特性对雨水径流中营养性污染物的植物修复作用,并将其应用于生物防护系统中,考察了所研究的植物物种在叶绿素含量、叶片绿色的浓度、生物量的产生以及硝酸盐和磷酸盐去除方面表现出的差异。得出在有植物存在的情况下,生物滞留系统可有效去除硝酸盐和磷酸盐,避免因雨水径流导致的水体富营养化污染。

物理法被认为是最清洁的水处理技术,华东理工大学汪华林团队^[13]基于液滴在液-液界面及液-固界面的作用行为,利用异质纤维交叉节点处油水极性不同导致的受力差异,结合纤维表面油-水-固界面前驱膜诱导融合机制,开发了一种亲、疏水纤维“X/Ω型”组合纤维聚结(combined coales-

cence fibers, CFC)技术,并成功应用于海上油气开采生产水破乳除油工程中。

3 地表水生态环境改善

自由流动的河流,简称自流河(FFRS),支持着全球生态系统的多元化动态发展。目前,人类已大幅度改变了河流的自然流通性,修筑了约280万座水坝,新建了50多万km的人工河道,用于交通运输、灌溉引水,导致流域水体碎片化分割、自流能力受限。加拿大麦吉尔大学Grill团队联合美国华盛顿WWF-US机构Thieme等专家学者^[14],提出了一种自流河(FFRS)定义方法,通过分析水文、压力指标等全球数据,创建了河流连通度状态指数(CSI)评价方法。历时3年,系统评估了全球约1200万km河流的连通情况,确定了自流河位置(图2)。研究发现长度在1000 km以上的河流中,只有37%的河流保持自由流动,约23%的河流不间断地流入海洋;跨度较长的自流河零散分布于北极、亚马逊和刚果盆地的偏远地区。在人口密集区只有很少的河流仍保持自由流动,例如伊洛瓦底江和萨尔温江。水坝和水库对上下游的破碎化扩张及生态流量匮乏是导致河流连接性丧失的主要因素。该研究提供了确定生态流量基线和评价河流连通性状态的方法,并全面解译了全球范围内自流河的分布与范围。

清华大学喻朝庆团队联合牛津大学Godfray、挪威生物经济研究所Huang等多位科学家^[15],在中国地表水氮污染安全界限值判定、氮排放模式方面取得重要突破。该研究开发了氨基反硝化分解(DNDC)生物地球化学模型,发现在20世纪80年代之前,水体氮浓度低于1 mg/L,在20世纪90年代之后,许多水体氮浓度迅速上升至15 mg/L,甚至更高,大多数省份地表水氮浓度都超过了水质标准。

据预测,因人类活动造成氮排入淡水的速度约为每年1450万t,为安全排放估算阈值(每年520万t)的2.7倍。研究提出,要推动中国地表水环境质量改善,须优化氮循环利用模式、减少工业氮排放、改善农田氮管理,科学制定氮排放限值,使中国氮

循环利用率从目前的36%均值提升至87%左右。相关工程亦可降低农村居民的患病风险、增加就业机会、提高经济收入。

2010年,中国水污染处理成本仅占总体GDP的1.5%,氮素水平控制设施的建设运行费用远低于污水处理(图3)。

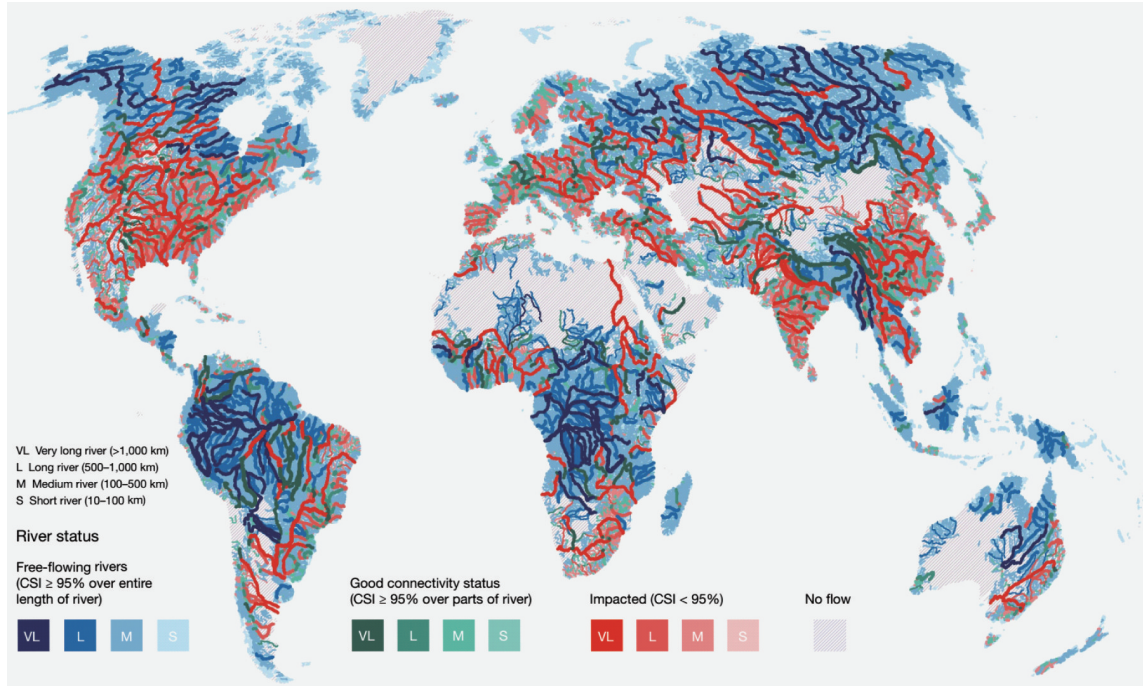


图2 全球自河流分布图
(图片来源:《Nature》)

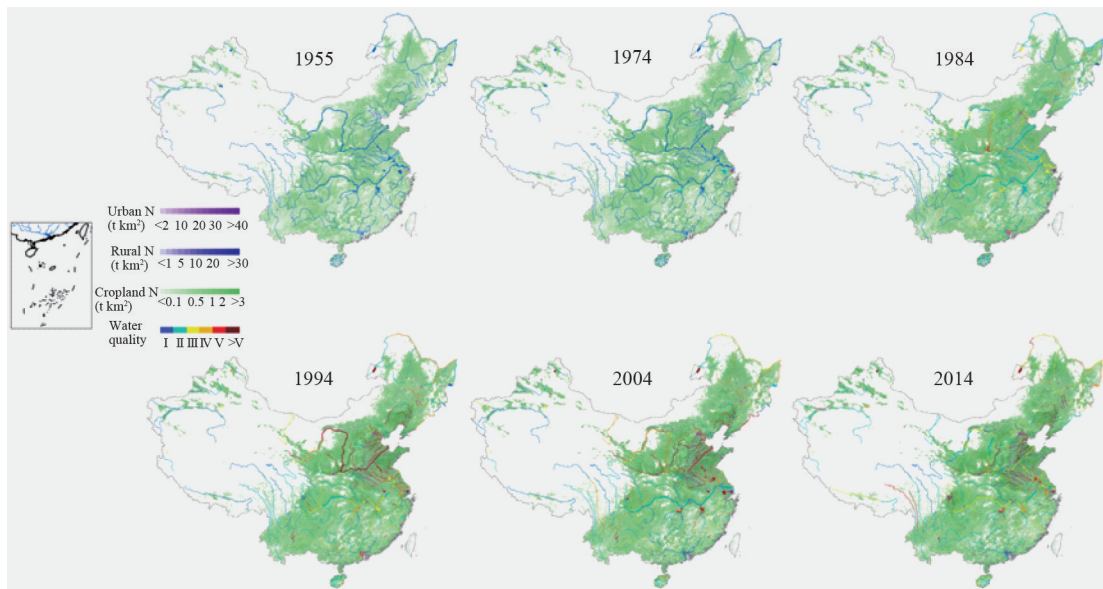


图3 1955—2014年中国氮素排放及总氮水平的相关变化
(图片来源:《Nature》)

4 地下水污染防控

2019年丹麦技术大学的 Gejl 等^[16]研究了地下水长期开采对水质的影响,发现在1900—2014的114年间,研究区27口监测井中有25口地下水硫

酸盐浓度在最大开采期之后呈上升趋势,该时期主要集中在20世纪80年代,大量开采导致地下水硫酸盐和钙离子浓度升高。1995年降低开采量后,地下水硫酸盐浓度保持稳定,控制地下水开采量可使地下水硫酸盐浓度维持稳定(图4)。

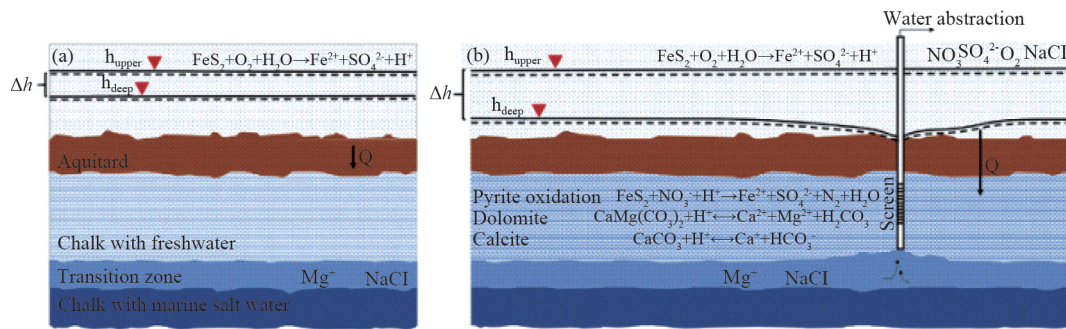


图4 地下水长期开采对典型承压含水层水质影响概念图

(图片来源:《Water Research》)

西北农林科技大学吴海明研究团队^[17],在2019年创新研发了铁碳微电解强化型人工湿地技术,通过铁碳微电解填料中的电子传递作用显著提升了自养反硝化过程,地下水中硝酸盐去除率最高可达87%(图5);利用生物炭的吸附功能及金属离子的絮凝、沉淀作用,实现了地下水中重金属(Cr和Pb)的高效去除(75%~97%)。

建议后续相关研究应该聚焦于多形态氮在包气带、地下水系统中的化学组成特点、迁移转化机制以及淋溶通量(图6)。

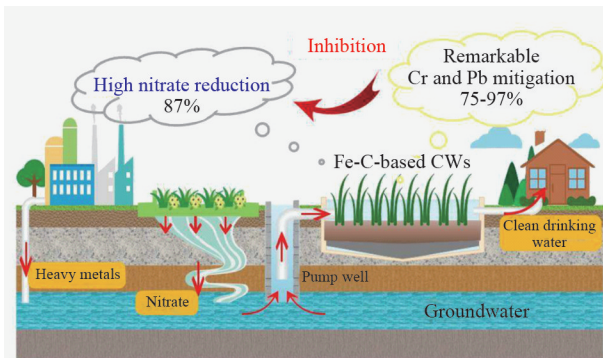


图5 铁碳微电解强化型人工湿地技术示意图

(图片来源:《Water Research》)

中国海洋大学 Jia 和清华大学李森等^[18]分析了土壤、包气带、地下水系统中氮元素的分布和迁移转化特征,认为之前的研究忽略了溶解性有机态氮、深层包气带赋存氮以及非农业系统中的氮,而这3种氮对于研究氮素多介质循环具有重要意义,

2019年,美国地质调查局 Bexfield 等^[19]首次系统性调查了全美主要含水层1091个监测位点(其中60%位于地下水饮用水源)的激素和药物水平,共检测出21种激素和103种药物。调查发现,在覆盖全美15个主要含水层的844个公共供水点中,至少一种激素或药物被检出的比例为5.9%;在美国国内分区供水的9个含水层的247个位点中,至少一种激素或药物被检出的比例高达11.3%,其中1个点位药物氢化可的松浓度超出人体健康基准值。该研究认为,美国地下水饮用水源对于激素和药物污染的脆弱性有限,暴露于一定浓度水平下并不会对人体健康构成危害(图7)。

5 水资源高效利用

随着全球人口的急剧增长,人类对水资源的需求迅速扩大。然而,据估算,地球水资源总量约为13.8亿 km^3 ,其中97.5%是海水,淡水只占2.5%,且其中绝大部分为极地冰雪冰川和地下水,适宜人类享用的仅占淡水总量的0.01%。因此,水资源短缺

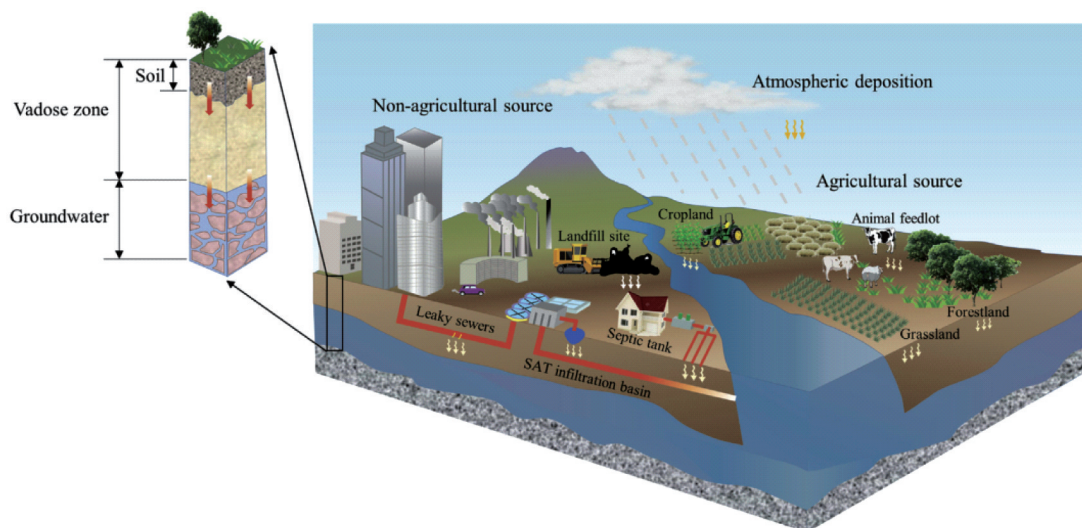


图6 包气带-地下水系统中氮素循环转化示意图
(图片来源:《Water Research》)

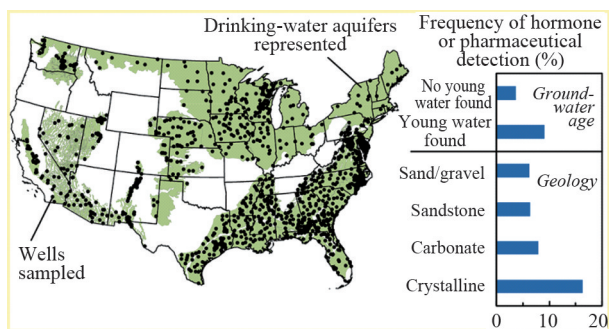


图7 美国地下水饮用水源水井激素和药物分布图
(图片来源:《Environment Science & Technology》)

现象就会日益严重,到2025年,全世界将会有一半人面临用水危机,因此,水资源的高效利用问题亟待解决。

海水淡化是实现水资源利用开源增量的重要途径,可实现淡水总量的增加。开发高效、低成本的技术实现净化海水和废水十分迫切。采用太阳能进行海水淡化是一种缓解淡水资源匮乏的技术。然而,水蒸发涉及的潜热变化限制了自然阳光下的水纯化产量。美国德克萨斯大学奥斯汀分校的余桂华团队^[20]采用具有光热转换性能的聚吡咯和聚乙烯醇与壳聚糖构建了一种具有高度水合聚合物网络的光吸收水凝胶,用于太阳能净水(图8)。通过调控水凝胶中聚合物链与水分子相互作用

用,改变水的状态和相变行为,从而形成中间水层,进而降低水蒸发的能量需求,使水蒸发速率可提高至 $3.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,是理论极限的两倍,极大推动了海水淡化技术的发展。

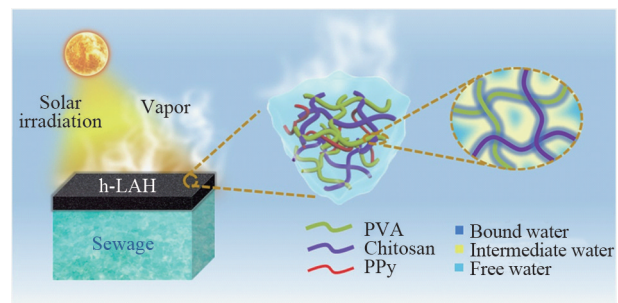


图8 高度水合聚合物网络
(图片来源:《Science Advances》)

6 饮用水安全保障

药品和个人护理用品、内分泌干扰物、全氟化合物、致癌类多环芳烃、消毒副产物等新兴污染物在国内外城市污水、地表水、饮用水中被频繁检出。因此,新兴污染物的去除是近年来饮用水安全保障的热点方向之一。

包括微滤、反渗透等膜滤技术与高级氧化、混凝等在内的全深度处理工艺是饮用水再生的常见手段。斯坦福大学 Mitch 联合美国 Parsons 公司与

洛杉矶市政专家^[21],以中试规模比较了臭氧-生物活性炭滤池(O₃/BAC)、微滤-反渗透(MF/RO)、UV/氯高级氧化(UV/HOCl)以及UV/双氧水高级氧化(UV/H₂O₂)等常规深度处理工艺对含氮消毒副产物的去除能力。对比研究发现:对于单一亚硝基二甲胺(NDMA),O₃/BAC的去除效果最佳;对于单一亚硝基吗啉(NMOR),MF/RO的去除效果最佳,同时也对总毒性加权消毒副产物表现出最佳去除效果。对于RO过滤液中存在的NDMA和总消毒副产物(不包括含碘消毒副产物),UV/H₂O₂的处理效果优于UV/HOCl;在无高级氧化技术耦联下,O₃/BAC/MF/RO组合工艺对亚硝胺类及总消毒副产物也能表现出最佳的脱除效果(图9)。

在2019年,光催化氧化法、混凝法均在技术层面上有不同程度的突破。在高效光催化剂研发方面,Rizzo等^[22]研究了过氧乙酸(PAA)光驱动高级氧化工艺,证实了低剂量的PAA结合UV-C光源可快速灭活地下水中的耐药大肠杆菌,同时提高QUV和PAA初始剂量可显著提高对卡马西平、双氯芬酸和磺胺甲恶唑的去除率。此外,在钛网上原位生长固定具有光活性的二氧化钛涂层可在电极的辅助作用下能显著降低卡马西平浓度^[23],负载催化剂可循环使用15个周期,具有用于实际水体处理的极大潜力。在絮凝技术应用领域,Zhao等^[24]克服了

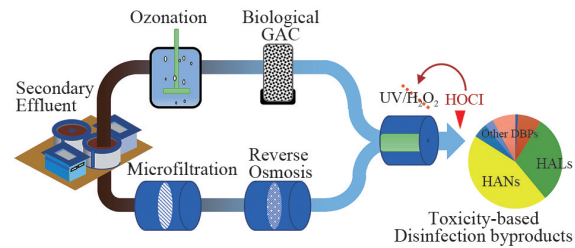


图9 饮用水深度处理中含氮消毒副产物的去除工艺示意图

(图片来源:《Water Research》)

目前的水净化技术受限于污染物特异性去除能力、需要多个过程才能达到水质指标的缺陷,创新性研发了仿生胶束纳米混凝剂,模仿海洋捕食者用触须来捕捉食物的结构去除水中的污染物。类海藻胶束纳米混凝剂具有核-壳结构,在水中容易分散且稳定性高。其硅铝配合物的外壳能水解成絮凝体,捕获溶解的有机和无机污染物。其中,混凝剂对双氯灭痛的作用机制如图10所示。该技术具有去除多种污染物的能力,在技术层面取得了极大突破,有望扩大混凝剂在水处理上的应用。

针对目前饮用水安全保障的问题,侯立安^[25]面向公共自来水厂的设计和运行,提出了建设生产健康饮用水的智慧水厂的理念,通过分析智慧水厂的特质,指出打造前瞻性的未来智慧水厂是保障民众饮用水安全的重要任务和方向。

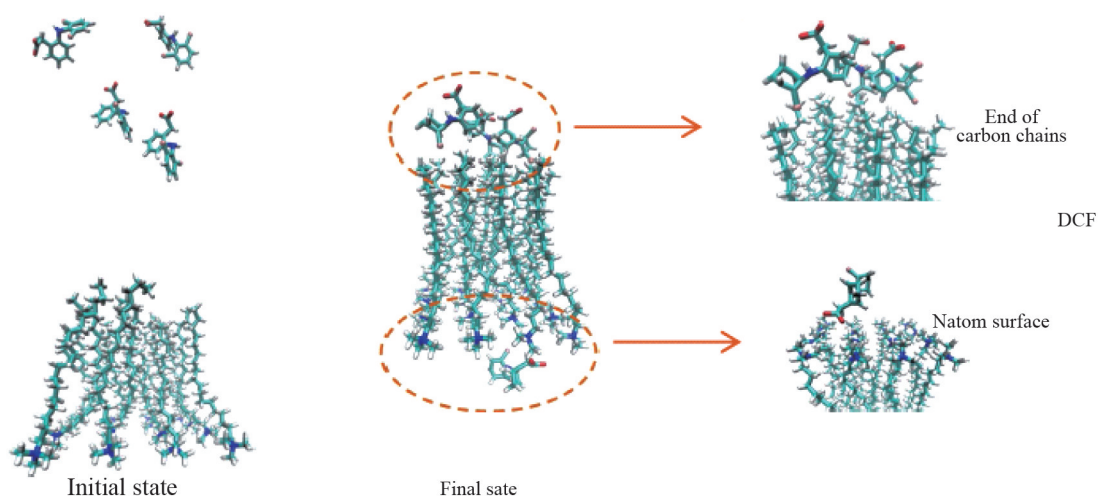


图10 分子动力学模拟仿生胶束纳米混凝剂-双氯灭痛反应

(图片来源:《Nature Nanotechnology》)

7 特种污染水处理

近年来,随着世界范围内核工业的发展,核能发电将产生大量核废料,其中含有大量放射性长寿命锕系元素和裂变元素,如不处理将对环境和人居构成长期潜在放射性危害。另外,核武器试验和类似日本福岛核事故等均不可避免地将放射性污染释放到环境中,因此亟需发展相应的技术从复杂环境体系快速选择去除低浓度放射性污染物。其中,核裂变产物锝-99(^{99}Tc ,半衰期 $=2.13\times 10^5$ 年)往往以阴离子 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 的形式存在于乏燃料后处理工艺及环境水体中,是非常难处理的一类放射性污染物。例如在美国汉福德和萨瓦那河部分核控制区域被污染的地下水中, $^{99}\text{TcO}_4^-$ 的含量为 6.0×10^{-6} mol/L,而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 的浓度均为 6.0×10^{-2} mol/L,整整过量10000倍。在如此高浓度竞争离子及存在高电荷密度阴离子的条件下,选择去除放射性 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 极具挑战,是公认的特种污染水处理和环境放射化学领域世界难题。苏州大学王爻凹和浙江大学肖成梁^[26-27]合作研发了系列金属-有机框架材料可高选择、高容量快速地去除了 $^{99}\text{TcO}_4^-$,引领了该领域的学术前沿。他们提出通过构建高度疏水骨架及具有构象匹配的孔道结构来提高材料对 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 选择性的策略。所设计的镍基阳离子金属-有机框架材料具有极高的选择性,可近乎完全去除美国汉福德核控制区域地下水中的 ^{99}Tc 放射性污染。中国科学院高能物理研究所石伟群团队^[28]利用具有阴离子自适应动力学的软结晶阳离子金属-有机框架材料亦可选择性识别分离 $^{99}\text{TcO}_4^-$ (图11)。



图11 阳离子骨架材料选择分离放射性 $^{99}\text{TcO}_4^-$
(图片来源:《Angewandte Chemie International Edition》)

和阴极,整个降解过程无需调节pH值、添加 Fe^{2+} ,在 4.2 mA/cm^2 的电流条件下,降解1g难降解有机质只需消耗 $0.11\text{ kW}\cdot\text{h}$ 能量。在COD未完全降解的情况下,可将出水回流至膜生物反应器内作为碳源以调节C/N比,提高膜生物反应器处理效率、降低电芬顿反应时间、节约能耗(图12)。

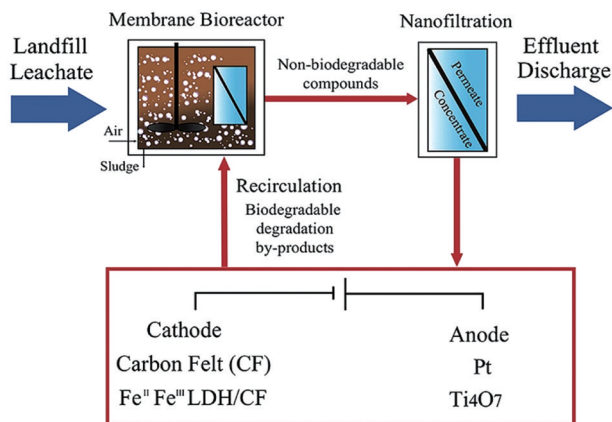


图12 电化学高级氧化与电芬顿技术耦合降解
垃圾渗滤液膜浓缩液机理
(图片来源:《Water Research》)

8 垃圾渗滤液处理

垃圾渗滤液膜浓缩液有机质和无机盐含量高、重金属种类丰富、色度高、可生化性差,是污水处理领域的重点和难点。法国蒙彼利埃大学Clement^[29]发现电芬顿与高级氧化耦合技术,可以矿化垃圾渗滤液膜浓缩液中难降解的有机质、提高其可生化性。将 Ti_2O_3 和 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 双层氢氧化物分别用作阳极

9 水环境功能材料

在高效利用与安全保障现有水资源之外,开发新型水环境功能材料进而获取净水资源的研究领域在2019年同样取得了瞩目的成绩。

纳米材料是近年来颇受关注的功能材料之一,上海大学吴明红团队^[30]在ZIF-8上负载 MoS_2 制备出具有纳米异质结构的光催化材料,对水中微量抗

生素具有优异的降解作用。南京大学潘丙才团队^[31]的研究工作为限域条件下水环境纳米新材料的开发提供了重要参考。他们以经典的类Fenton催化体系为研究对象,选用多壁碳纳米管(CNT,内径~7 nm)为 Fe_2O_3 (~2 nm)的模板载体,分别制备出管内与管外负载 Fe_2O_3 的复合催化剂 Fe_2O_3 @CNT与 Fe_2O_3 /CNT。研究发现, Fe_2O_3 /CNT- H_2O_2 类芬顿体系降解有机污染物的活性物种为经典的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),而 Fe_2O_3 @CNT- H_2O_2 产生的活性物种仅为单线态氧($^1\text{O}_2$),相同条件下后者对亚甲基蓝的降解速率是前者的22.5倍;在pH值5~9范围内, Fe_2O_3 @CNT- H_2O_2 均可保持高效稳定的污染物降解性能(图13)。

以石墨烯为代表的二维纳米材料对离子和分子具有出色的过滤能力,但长期以来受困于规模化问题难以在水环境领域得以更进一步应用。2019年,武汉大学袁荃与湖南大学及加州大学洛杉矶分校的段镶锋合作^[32]在大面积石墨烯复合纳滤膜制备方面取得了突破性进展。他们以化学气相沉积制备的石墨烯为起始材料,利用交织的单壁碳纳米管(SWNTs)作为支撑网络,通过 π - π 键作用与单层石墨烯纳米薄膜(GNM)结合并隔离其成为微尺度岛状区域,强化了原子级厚度GNM在宏观尺度上的结构完整性,由此获得了高机械强度的厘米级石墨烯纳米网/单壁碳纳米管(GNM/SWNT)杂化

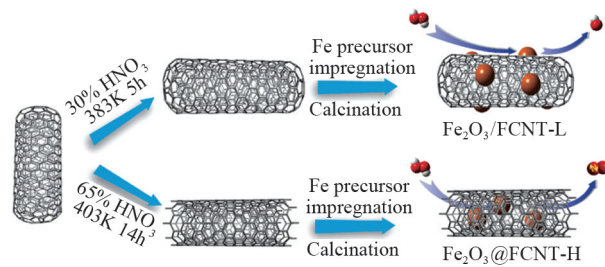


图13 纳米限域下单线态氧导的铁基类芬顿催化示意图

(图片来源:《PNAS》)

膜。再以氧等离子体刻蚀制造出相对均匀的纳米孔(直径0.3~1.2 nm),达到对盐离子或有机分子具有高的水透过率和截留率,且在卷式组件中显示出稳定的分离性能(图14)。

在商业膜表面构建GO层是解决GO膜规模化制备的有效手段,侯立安团队^[33]采用化学活化改性和Layer-by-Layer的方法在传统PVDF超滤膜表面接枝了一超薄的GO分离层,所制备的GO复合膜既具有纳滤膜的选择性,又拥有接近超滤膜的渗透性。

在水处理复合膜材料方面,2018年浙江大学张林教授团队^[34]提出了界面聚合法制备聚酰胺反渗透/纳滤膜的过程本质是“反应-扩散过程”的论断,并以“图灵反应-扩散模型”为理论指导制备出了首张图灵结构纳滤膜,在非传统水源开发利用中极具应用潜力。这项工作重新激发了研究者们对界面聚合调控制备聚酰胺反渗透/纳滤膜的研究兴

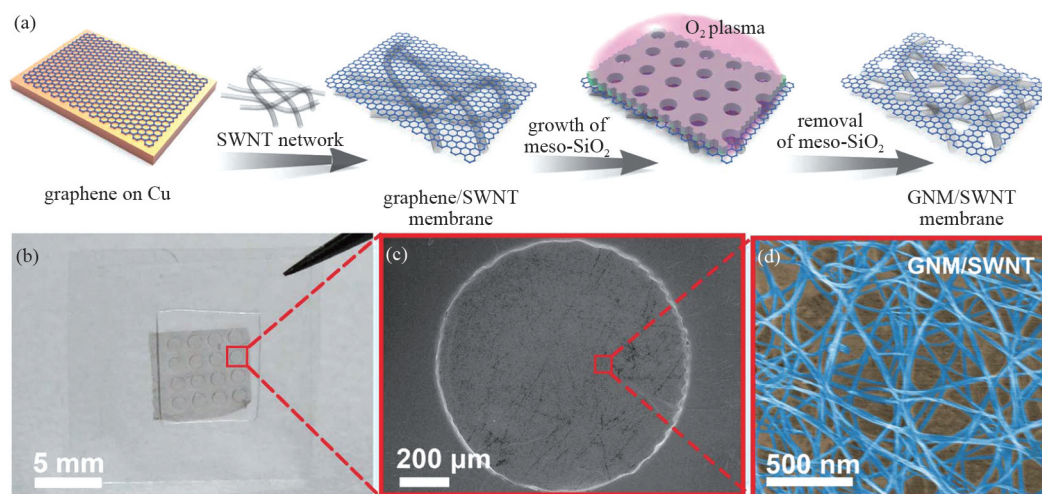


图14 石墨烯纳米网/单壁碳纳米管杂化膜的制备示意图

(图片来源:《Science》)

趣,2019年国内外多个课题组跟进报道了调控界面聚合反应过程、制备表面具有特殊结构的聚酰胺膜以提高膜分离性能的研究结果。深圳大学高等研究院特聘教授牛青山团队^[35]利用界面张力引起的离散微水相作为软模板(soft-template),通过界面聚合在聚砜底膜上获得了表面结构可调的纳米分离层;香港大学Tang团队^[36]通过在水相溶液中添加碳酸氢钠,促进了膜表面叶状和带状结构纳米泡沫的生成。表面积的增加提高了膜的水渗透性能与盐截留能力,同时生长的纳米泡沫结构通过倒伏折叠进一步降低了膜表面的粗糙度,因此对膜表面的耐污染性能也有了一定提升。

共价有机框架(COFs)、金属有机框架(MOFs)等新型多孔分离功能材料在分子尺寸接近或分子间存在耦合效应的水环境应用体系中极具应用潜力。天津大学姜忠义团队^[37]提出一种混合维度组装策略,设计制备了具有仿生异质结构的COFs膜。利用一维纤维素纳米纤维(CNFs)对二维COFs孔道的遮蔽效应,实现了二维COFs膜内孔道尺寸在0.45~1.0 nm范围内埃级精度的可控调节,强化了COFs膜的分子筛分功能;引入层间多重相互作用(静电力、氢键、范德华力)有效提高了二维COFs膜的机械强度。应用于乙醇/水、异丙醇/水和丁醇/水分离(原料水浓度10%),透过液水浓度高达99.5%以上,渗透性高达 1.8×10^4 GPU。对染料截留和盐截留方面性能也表现优异。

10 中国水环境安全

中国的水资源总量居世界第6位,但人均水资源不到 300 m^3 ,为全球13个贫水国家之一。近年来河流湖泊和地下水水资源开发过量、水质逐渐恶化,海岸带生态空间不断减少等水环境安全问题日益突出,严重制约了经济发展和生态环境建设。随着水资源短缺和水污染日益严重,人们对于水环境的关注日益密切,对于水环境问题的解决也愈加迫切。自2016年11月国务院制定印发《“十三五”生态环境保护规划》起,中国在水环境方面的研究取得了显著成效。2019年更是取得了全面的发展,

在地下水、河流湖泊、海洋和水体治理与修复技术等多个领域取得了重大的研究成果。

在地下水领域,清华大学胥蕊娜等^[38]通过孔隙尺度的可视化方法探究了盐碱含水层中 CO_2 地质封存过程中注入参数和地层条件对盐析现象的影响,发现提高 CO_2 的注入速率,可以降低 CO_2 地质封存过程中由于盐析导致的泄漏风险。长安大学徐斌等^[39]对陕西省泾惠灌区地下水中砷的赋存状态和空间分布进行了研究,评估了饮用水的污染程度、量化了砷对人类健康的影响,并且发现该地区地下水中的砷主要来自工业废水的排放和天然沉积物的缓慢释放。南京大学吴吉春等^[40]通过同化地球化学数据集和时移地球物理数据集,将水文地球物理模型和ES-DS算法集成在一起评估非高斯水力传导率场,从而提高了非高斯传导场主要模式的分辨率,为准确表征非高斯含水层和监测地下水流动体的动态过程提供了新的方法。

在河流湖泊领域,武汉大学骆文广等^[41]通过结合概率密度曲线和不同状态下的河流生态系统中6个层次的河流径流,开发出了基于生态流量水文学方法的广阔的河流健康评估方法,并在长江中游河流健康评估中进行了应用,表明该方法是一种可系统、全面、准确地评估河流健康状况的评估方法,可为实际流域管理中的河流健康管理提供科学的决策依据。北京大学王学军等^[42]定量研究了筑坝、水土流失和点源释放对长江中的甲基汞(MeHg)迁移的影响,通过季节性观测和物质流分析发现三峡大坝会引起下游河床中的MeHg的再悬浮,再加上支流汇聚、水土流失、市政废水排放和原位产生的MeHg,最终导致了河口中MeHg的流量比从三峡水库中排出的水中的MeHg高3倍,该研究表明了在未来的几十年中,由于大量大型水坝的建设所导致的河口MeHg污染加剧可能会对全球的海岸渔业造成威胁。华东师范大学谢冰等^[43]通过检测上海市河网中10种抗性基因亚型的相对丰度研究了抗性基因在河网中的分布,研究结果还表明改善河水水质并不会减少抗性基因,但可能会对其在河网中的分布方式造成影响。

在海洋领域,中国海洋大学赵美训等^[44]通过检

测中国东海沉积物核心和悬浮颗粒物中的梯烷,重建了厌氧氨氧化记录并评估了其对富营养化和缺氧的响应,发现梯烷主要是在水柱中产生的并且可以反映厌氧氨氧化的活性,可用于表征过去中国东海氧耗竭或缺氧变化过程的指示剂。厦门大学王新红等^[45]通过研究中国南海北部和东海边缘海水有机氯农药的季节和空间分布,发现有机氯农药的区域性使用、受河流影响的沿海羽流、浮游植物丰度和海流对海水中有机氯农药的进入、迁移、降解和稀释起着关键的作用,而有机氯农药的进入、迁移、降解和稀释等动态因素与季节性季风交替又直接影响了其季节和空间分布。华东师范大学李道季和挪威水资源研究所 Bellerby 等^[46]通过检测太平洋内的深海平原和深海沟沉积物中的微塑料的含量,发现微塑料已经对深海海沟造成了污染,并提出了微塑料由海面迁移到海底的级联过程机制。

在水体治理与修复技术领域,吉林大学赵勇胜等^[47]通过层层组装的方法制备了一种具有高机械强度、抗污染、可反冲洗的石墨烯纳滤膜,可用于饮用水纯化和废水深度处理等过程。中国科学院生态环境研究中心曲久辉等^[48]利用 EDTA 螯合 Fe^{2+} 活化过一硫酸盐工艺对厌氧消化污泥效率进行调节,与过硫酸盐- Fe^{2+} 工艺相比显著提高了污泥的脱水效果。湖南大学的刘承斌和中国科学院生态环境研究中心的栾富波等^[49]开发出了一种直接的电还原方法,可有效地从含碳酸盐的地下水去除和回收铀。

2019 年是中国水污染攻坚战的关键之年,在黑臭水体治理、海绵城市建设等领域也取得了很多重要进展。徐祖信等^[50]撰文对中国黑臭水体治理的技术方法和管理体系进行了梳理和剖析,指出城市排水管网完善与修复是黑臭水体治理的重点,在此过程中需要更多新技术与新产品的融合,以提高治理效率;同时指出了排水管网健康运行、治理后河道的效果巩固等未来需要面对的问题。在海绵城市建设方面,俞孔坚^[51]从海绵的哲学出发,进一步阐述了海绵城市规划建设的内涵,为海绵城市的理论与实践提供了参考。孙然好等^[52]提出了海绵

城市是水环境、水资源、水安全和水生态等多个领域的融合,应该从理论上倡导全方位的生态水文修复,从技术上将生态恢复作为重要的建设方式,为海绵城市建设提供了新思路。

11 结论

2019 年是全球水环境安全领域科研成果丰硕的一年,科技工作者们从宏观到微观、从地表到地下、从技术到基准、从材料到机理、从理论到实践,为全球的水资源与环境可持续发展做出了重要贡献。本文围绕水资源、水生态、水环境,从水文水质监测、水污染控制与治理、地表水生态流量与氮排放限值、地下水资源保护与污染防治、饮用水安全保障、特种污染水处理、水处理功能材料等方面,回顾了 2019 年国内外科技亮点,文中难免挂一漏万,深表遗憾。期待 2020 年水环境安全领域有更多原创性突破。

参考文献 (References)

- [1] Immerzeel W W, Lutz A, Andrade M, et al. Importance and vulnerability of the world's water towers[J]. *Nature*, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1822-y.
- [2] Cuthbert M O, Taylor R G, Favreau G, et al. Observed controls on resilience of groundwater to climate variability in sub-saharan Africa[J]. *Nature*, 2019, 572(7768): 230-4.
- [3] Blöschl G, Hall J, Viglione A, et al. Changing climate both increases and decreases European river floods[J]. *Nature*, 2019, 573(7772): 108-11.
- [4] Chen C, Wen Z, Wei A, et al. Self-powered on-line ion concentration monitor in water transportation driven by triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2019, 62 (44): 2-8.
- [5] Jeong T Y, Simpson M J. *Daphnia magna* metabolic profiling as a promising water quality parameter for the biological early warning system[J]. *Water research*, 2019, 166: 115033.
- [6] Rey A, Carney K J, Quinones L E, et al. Environmental DNA metabarcoding: A promising tool for ballast water monitoring[J]. *Environmental science & technology*,

- 2019, 53(20): 11849–11859.
- [7] 贾瑞宝, 孙韶华. 水质监测预警技术创新与能力建设[J]. 给水排水, 2019, 55(10): 1–5.
- [8] Jin C, Mesquita M M, Deglint J L, et al. Quantification of cyanobacterial cells *via* a novel imaging-driven technique with an integrated fluorescence signature[J]. Scientific reports, 2018, 8(1): 9055.
- [9] Deletic A, Wang H T. Water pollution control for sustainable development[J]. Engineering, 2019, 5(5): 839–840
- [10] Damiano C, Despo F K, Celia M M, et al. Antibiotic resistance genes in treated wastewater and in the receiving water bodies: A pan-European survey of urban settings[J]. Water Research, 2019, 162: 320–330.
- [11] Zheng H L, Li Y, Gao S X, et al. Mitigated membrane fouling and enhanced removal of extracellular antibiotic resistance genes from wastewater effluent *via* an integrated pre-coagulation and microfiltration process[J]. Water Research, 2019, 159: 145–152.
- [12] Chen X T, Huang L L, Chang T H A, et al. Plant Traits for Phytoremediation in the tropics[J]. Engineering, 2019, 5(5): 841–848.
- [13] Lu H, Xu X, Xie L S, et al. Deformation and crawling of oil drop on solid substrates by shearing liquid[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 195: 720–729.
- [14] Grill G, Lehner B, Thieme M, et al. Mapping the world's free-flowing rivers[J]. Nature, 2019, 569(7755): 215–221.
- [15] Yu C, Huang X, Chen H, et al. Managing nitrogen to restore water quality in China[J]. Nature 2019, 567(7749): 516–520.
- [16] Gejl R N, Rygaard M, Henriksen H, et al. Understanding the impacts of groundwater abstraction through long-term trends in water quality[J]. Water Research, 2019, 156: 241–251.
- [17] Jia L, Liu H, Kong Q, et al. Interactions of high-rate nitrate reduction and heavy metal mitigation in iron-carbon-based constructed wetlands for purifying contaminated groundwater[J]. Water Research 2020, 169: 115285.
- [18] Xin J, Liu Y, Chen F, et al. The missing nitrogen pieces: A critical review on the distribution, transformation, and budget of nitrogen in the vadose zone-groundwater system[J]. Water Research, 2019, 114: 977.
- [19] Bexfield L M, Toccalino P L, Belitz K, et al. Hormones and pharmaceuticals in groundwater used as a source of drinking water across the United States[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(6): 2950–2960.
- [20] Zhou X Y, Zhao F, Guo Y H, et al. Architecting highly hydratable polymer networks to tune the water state for solar water purification[J]. Science Advances, 2019, 5(6): 5484.
- [21] Chuang Y H, Szczuk A, Shabani F, et al. Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse[J]. Water Research, 2019, 152: 215–225.
- [22] Rizzo L, Agovino T, Nahim-Granados S, et al. Tertiary treatment of urban wastewater by solar and UV-C driven advanced oxidation with peracetic acid: Effect on contaminants of emerging concern and antibiotic resistance, Water Research, 2019, 149: 272–281.
- [23] Murgolo S, Franz S, Arab H, et al. Degradation of emerging organic pollutants in wastewater effluents by electrochemical photocatalysis on nanostructured TiO₂ meshes [J]. Water Research, 2019, 164: 114920.
- [24] Liu J, Cheng S, Cao N, et al. Actinia-like multifunctional nanocoagulant for single-step removal of water contaminants[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14: 64–71.
- [25] Hou L A. Creating smart waterworks to produce healthy drinking water[J]. Engineering, 2019, 5(5): 826–827.
- [26] Xiao C L, Khayambashi A, Wang S A. Separation and remediation of ⁹⁹TcO₄⁻ from aqueous solution[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31: 3863–3877.
- [27] Sheng D P, Zhu L, Dai X, et al. Successful decontamination of ⁹⁹TcO₄⁻ in groundwater at legacy nuclear sites by a cationic metal-organic framework with hydrophobic pockets[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 4968–4972.
- [28] Mei L, Li F Z, Lan J H, et al. Anion-adaptive crystalline cationic material for ⁹⁹TcO₄⁻-trapping[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1532.
- [29] Kateb M, Trelu C, Darwich A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates[J]. Water Research, 2019, 162: 446–455.
- [30] Chen W, Li L, Qiu W, et al. MoS₂/ZIF-8 hybrid materials for environmental catalysis: Solar-driven antibiotic-degradation engineering[J]. Engineering, 2019, 5(4):

- 755–767.
- [31] Yang Z, Qian J, Yu A, et al. Singlet oxygen mediated iron-based Fenton-like catalysis under nanoconfinement [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116: 6659–6664.
- [32] Yang Y, Yang X, Liang L, et al. Large-area graphene-nanomesh/carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration[J]. *Science*, 2019, 364: 1057–1062.
- [33] Zhao J, Yang Y, Li C, Hou L. Fabrication of GO modified PVDF membrane for dissolved organic matter removal: Removal mechanism and antifouling property[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 482–490.
- [34] Tan Z, Chen S, Peng X, et al. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification[J]. *Science*, 2018, 369: 518–521.
- [35] Jiang C, Tian L, Zhai Z, et al. Thin-film composite membranes with aqueous template-induced surface nanostructures for enhanced nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 589: 117244.
- [36] Ma X, Yang Z, Yao Z, et al. Tuning roughness features of thin film composite polyamide membranes for simultaneously enhanced permeability, selectivity and anti-fouling performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 382–388.
- [37] Yang H, Yang L, Wang H, et al. Covalent organic framework membranes through a mixed-dimensional assembly for molecular separations[J]. *Nature Communication*, 2019, 10: 2101.
- [38] He D, Jiang P, Xu R. Pore-scale experimental investigation of the effect of supercritical CO₂ injection rate and surface wettability on salt precipitation[J]. *Environmental Science & Technology* 2019, 53(24): 14744–14751.
- [39] Zhang Y, Xu B, Guo Z, et al. Human health risk assessment of groundwater arsenic contamination in Jinghui irrigation district, China[J]. *Journal of Environmental Management* 2019, 237: 163–169.
- [40] Kang X, Shi X, Revil A, et al. Coupled hydrogeophysical inversion to identify non-Gaussian hydraulic conductivity field by jointly assimilating geochemical and time-lapse geophysical data[J]. *Journal of Hydrology* 2019, 578: 124092.
- [41] Ma D, Luo W, Yang G, et al. A study on a river health assessment method based on ecological flow[J]. *Ecological Modelling*, 2019, 401: 144–154.
- [42] Liu M, Xie H, He Y, et al. Sources and transport of methylmercury in the Yangtze River and the impact of the Three Gorges Dam[J]. *Water Research*, 2019, 166: 115042.
- [43] Wu D, Su Y, Xi H, et al. Urban and agriculturally influenced water contribute differently to the spread of antibiotic resistance genes in a mega-city river network[J]. *Water Research*, 2019, 158: 11–21.
- [44] Zhao Z, Cao Y, Fan Y, et al. Ladderane records over the last century in the East China sea: Proxies for anammox and eutrophication changes[J]. *Water Research* 2019, 156: 297–304.
- [45] Ya M, Wu Y, Wu S, et al. Impacts of seasonal variation on organochlorine pesticides in the East China Sea and Northern South China Sea[J]. *Environmental Science & Technology* 2019, 53(22): 13088–13097.
- [46] Peng G, Bellerby R, Zhang F, et al. The ocean's ultimate trashcan: Hadal trenches as major depositories for plastic pollution[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115121.
- [47] Wei G, Dong J, Bai J, et al. Structurally stable, antifouling, and easily renewable reduced graphene oxide membrane with a carbon nanotube protective layer[J]. *Environmental Science & Technology* 2019, 53(20): 11896–11903.
- [48] Wang J, Yang M, Liu R, et al. Anaerobically-digested sludge conditioning by activated peroxydisulfate: Significance of EDTA chelated-Fe²⁺ [J]. *Water Research*, 2019, 160: 454–465.
- [49] Liu T, Yuan J, Zhang B, et al. Removal and recovery of uranium from groundwater using direct electrochemical reduction method: Performance and implications[J]. *Environmental Science & Technology* 2019, 53(24): 14612–14619.
- [50] 徐祖信, 徐晋, 金伟, 等. 我国黑臭水体治理面临的挑战与机遇[J]. *给水排水*, 2019, 45(3): 1–6.
- [51] 俞孔坚. 海绵城市: 理念与方法[J]. *建设科技*, 2019, 377: 10–11.
- [52] 赵银兵, 蔡婷婷, 孙然好, 等. 海绵城市研究进展综述: 从水文过程到生态恢复[J]. *生态学报*, 2019, 39(13): 4638–4646.

Hot spots of Advances in water environmental safty in 2019: An overview

HOU Lian¹, WU Minghong², XI Beidou³, WANG Bo⁴, JIANG Hualin⁵, ZHANG Lin⁶, LI Rui³, YANG Yu⁷,
XU Linyu⁷, YU Shuili⁸, CHEN Diyun⁹, JIA Ruibao¹⁰, CHEN Xiaochen¹¹

1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China
2. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China
3. National Key Laboratory of Groundwater Pollution Simulation and Control for Environmental Protection, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
4. College of Earth and Environment Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China
5. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
6. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China
7. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
8. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China
9. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China
10. Shandong Province City Water Supply and Drainage Quality Monitoring Center, Jinan 250021, China
11. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

Abstract In 2019, science and technology advances in water pollution control, surface water ecological environment, groundwater environmental protection and other fields were significant. Focusing on water resources, water ecology and water environment, this paper introduces the global scientific and technological research hotspots in the aspects of domestic sewage and industrial wastewater pollution control, surface water ecological flow and nitrogen emission limits, groundwater resource protection, and pollution prevention and control in 2019. The paper also looks back into China's water environment security of 2019.

Keywords water environment security; water resources; water ecology ●



(责任编辑 卫夏雯)