

无泡曝气工艺实验研究

Experimental Study of Bubbleless Aeration Process

张锡辉/ZHANG Xi-hui, 孟庆宇/MENG Qing-yu

清华大学深圳研究生院环境工程与管理研究中心,广东深圳 518055

Research Center for Environmental Engineering & Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong Province, China

[摘要] 实验研究了中空纤维膜向水中进行无泡曝气的工艺过程,结果证明,这是一种高效的新型曝气工艺技术,其供氧的总传质系数可以达到 605 h^{-1} ,是传统气泡曝气方式的 6 倍以上;水流速和气体压力是影响无泡曝气供氧能力的 2 个主要变量,通过控制气压可以定量调节曝气量。

[关键词] 水处理;曝气;中空纤维膜;无泡供氧

[中图分类号] R123.3; X703

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)07-0024-03

Abstract: Bubbleless aeration of water was experimentally studied with a hollow fiber membrane. A high mass transfer coefficient was achieved, which is 6 times higher than that of conventional bubble aeration. Water flow rate and oxygen pressure are two major parameters that influence the oxygen transfer ability, and quantitative aeration can be achieved by controlling oxygen pressure. The bubbleless aeration using hollow fiber membrane is a promising technology.

Key Words: water treatment; aeration; hollow fiber membrane; bubbleless aeration

CLC Numbers: R123.3; X703

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)07-0024-03

由于水源污染问题的加重,将微污染水源水处理成为优质的饮用水就成为了一个迫切需要解决的问题。近年来,在进行微污染水源水的处理时,生物处理技术成为了非常普遍应用的一种技术,供氧在生物预处理技术中是必不可少的。目前,常用的曝气工艺是气泡曝气,这种工艺方法的曝气效率比较低,而且会干扰传统的给水处理工艺的运行。

本文研究的是一种新型的曝气供氧技术,即无泡曝气工艺。所谓无泡曝气供氧是相对于传统的鼓泡式供氧方式而言,是指液相内无肉眼可见气泡的供氧方式。让空气(或纯氧)在一束疏水性中空纤维微孔膜的管腔内流动,水相在管外流动,在膜两侧氧分压差的推动下,管腔内的氧透过膜壁上的微孔扩散进入管外的水体中。由于膜微孔的孔径很小,孔密度又高,气体在膜内被高度分散,传氧过程中无肉眼可见的气泡产生,传质达到最佳状况。这种工艺技术在无产生肉眼可见气泡的情况下,直接把氧气溶解到水中^[1-3],不但可以降低能耗,而且可以大大提高曝气效率,特别是在使用纯氧的情况下,能够得到很高的氧传质系数和近于 100% 的氧利用率。同时,由于在曝气过程中不产生气泡,可以避免在供氧过程中产生泡沫并带出水中的挥发性有机物。

目前,国外已把这一技术应用于发酵^[4]、大规模动植物细胞培养^[5]、外科心脏手术(人工肺)^[6]和好氧生物水处理^[7-9]等技术领域的供氧。本文研究无泡曝气工艺在给水处理中,膜式无泡供氧过程的传质性能,包括传质过程及影响传质的因素等。

1 无泡曝气临界泡点分析

膜式无泡供氧的传质过程可用图 1 来说明,膜左侧流动的是空气,右侧流动的是水。由于膜的疏水性,水不能浸润膜,膜微孔始终保持干燥并充满空气。空气中的氧透过膜由气相向液相传递的过程可分为以下 3 步。

1) 在一定压力下,氧由气相主体穿过膜和空气之间的气相边界层到达膜的表面,这一过程类似于气体在固体表面的吸附过程,其传质阻力是气相边界层的阻力 $(1/(Hk)_g)$ 。

2) 沿膜微孔扩散透过膜,这一过程的传质阻力是膜本身的阻力 $(1/(Hk)_m)$ 。

3) 氧透过膜和水之间的液相边界层而溶解进入水体,这一扩散过程的传质阻力主要是液相边界层的阻力 $(1/k_L)$ 。上述传质过程的总阻力 $(1/k)$ 可表示为:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{Hk_m} + \frac{1}{k_L} \quad (1)$$

式中, k_g , k_m , k_L 和 k 分别为气相边界层传质系数、膜传质系数、液相边界层传质系数和总传质系数; H 为氧的亨利系数。在式(1)中,由于氧在空气中的扩散系数是在液相中的 10 000 倍,相对于液相阻力来说,气相阻力 $1/k_g$ 可忽略不计;而对于疏水微孔膜,由于氧实际上是在膜微孔中的空气中进行扩散传递,常温下,氧的亨利常数 H 达 $73.8 \text{ MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$,数值很大。因此, $1/(Hk_m)$ 也可忽略不计。因此,式(1)可简化为:

收稿日期: 2006-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378048, 50238020), 国家“863 计划”项目(2002AA601120)

作者简介: 张锡辉,男,深圳市南山区丽水路 2 号清华大学环境科学与工程系,深圳研究生院环境工程与管理研究中心,教授,研究方向为城镇供水和水环境修复;E-mail: xihuizh@tsinghua.edu.cn

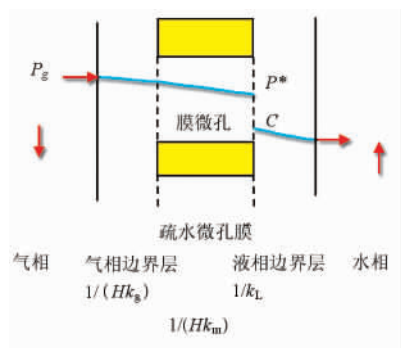


图 1 无泡曝气过程传质过程示意图
Fig. 1 Illustration of mass transfer process in bubbleless aeration

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_L} \quad (2)$$

式(2)的物理意义是:膜式无泡供氧的传质主要受液相和膜之间的边界层(液膜)阻力的控制,任何引起液膜厚度变化的因素(如流速、温度等工艺操作参数)都会影响氧的传质。

无泡式供氧的传质推动力是膜两侧气相和液相间氧的分压差,可表示为:

$$J = K_J(\Delta P_O) \quad (3)$$

式中, J 是氧的通量; P_O 是膜两侧氧的分压差; K_J 是常数。用一系列 J 和 P_O 值作图,所得直线斜率即为 K_J 。式(3)也称为通量方程, ΔP_O 的计算公式是:

$$\Delta P_O = (P_{in} - P_{out}) / \ln[(P_{in} - P^*) / (P_{out} - P^*)] \quad (4)$$

式中, P_{in} 和 P_{out} 分别是氧在气相侧进口和出口的分压; $P^* = HC$,是膜界面上与水相氧质量浓度 C 相平衡时的分压, H 是氧的亨利系数。

传质方程为:

$$\ln[(P_O/H - C_0)/(P_O/H - C)] = -(1 - \exp(k_L a L/v))(Q_L/V)t \quad (5)$$

式中, k_L 为氧传质系数; v 为液相流速; C_0 为液相中溶解氧的起始质量浓度; C_t 为液相中氧的瞬时质量浓度; V 为液相总体积; Q_L 为液相流量; P_O 为气相中氧的分压; L 为纤维长度, a 为膜的比表面积,即 $a = \text{膜表面积}/\text{膜容积} = (n\pi d_0 L) / [n(P/4)d_0 L] = 4/d_0$ (d_0 为中空纤维膜的外径); t 为时间。

用一系列的 $\ln[(P_O/H - C_0)/(P_O/H - C)]$ 对 t 作图,得直线,直线斜率是:

$$B = -(1 - \exp(k_L) \cdot aL/v)Q_L/V \quad (6)$$

由式(6)计算得到:

$$k_L = -(v/aL) \ln(1 + BV/Q_L) \quad (7)$$

在实际测定中,一般采用氧总转移系数 K_{La} ,用《曝气器清水充氧性能测定(CJ/T 3015.2-1993)》中使用的测定程序,即 C_t 与 K_{La} 的关系式:

$$\ln(C_s - C) = \ln C_s - K_{La} \cdot t \quad (8)$$

式中, C_s 为水的饱和溶解氧质量浓度,mg/L; C 为与曝气时间 t 相应的水中溶解氧质量浓度,mg/L; t 为曝气时间,s; K_{La} 为在测试条件下的氧总转移系数, s^{-1} 。记录溶解氧质量浓度 C 随曝气时间 t 的变化数据,利用式(8)即可换算得到氧总转移系数 K_{La} 。

2 实验方法

2.1 实验流程

实验流程如图2所示。供气系统由氧气瓶、无泡供氧组件、气体压力表和气体阀组成,由氧气瓶提供的氧气从无泡供氧组件的一端通入,进入封装在无泡供氧组件壳内中空纤维膜丝的空腔内,通过中空纤维膜的作用进入水中,无泡供氧组件的另一端由

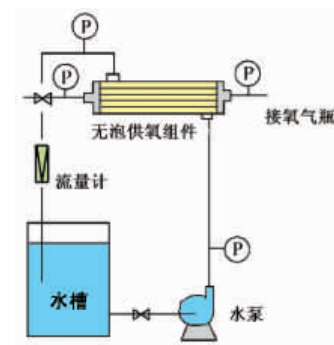


图 2 无泡曝气实验流程示意图
Fig. 2 Bubbleless aeration experimental diagram

气体阀控制其操作方式(关闭时为死端式,开启时为流通式);供水系统由水槽、流量计、水泵组成;实验用水由水泵通入无泡供氧组件,流过中空纤维膜丝后通过流量计流回水槽中。如此循环,直到水槽中水的溶解氧质量浓度达到实验要求。

2.2 实验设备

主要实验设备包括无泡供氧组件、氧气瓶、水泵、流量计、溶解氧仪,其中无泡供氧组件内部封装1000根聚丙烯中空纤维膜丝,膜丝外径200 μm、膜壁厚约50 μm、工作长度为100 cm、膜微孔直径为0.02 μm、孔隙率为35%。

2.3 无氧水制备

采用化学药剂(亚硫酸钠、氯化钴)脱氧法制备无氧水。

2.4 分析方法

用WTW Oxi 315型溶解氧仪测定水中溶解氧质量浓度。

3 结果分析

3.1 氧总转移系数 K_{La} 的测定

实验过程中水流量 $Q_L = 0.8 \text{ m}^3/\text{h}$,氧气流量 $Q_G = 20 \text{ L/h}$,水温为15.7 °C。由此测定得到溶解氧质量浓度 C 随曝气时间 t 的变化曲线,如图3所示。

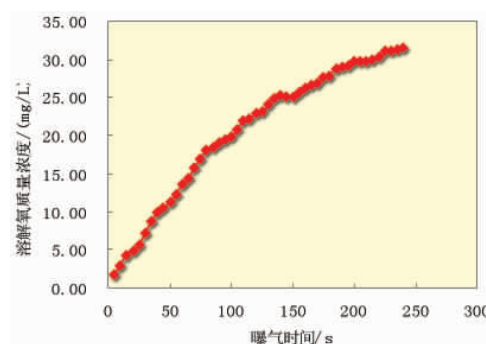


图 3 溶解氧质量浓度 C 与曝气时间 t 关系图
Fig. 3 Relationships between dissolved O_2 concentration and aeration time

根据以上实验数据,换算得到 $\ln C_s - \ln(C_s - C)$,并且与 t 绘图得到如图4所示的关系曲线。由图4可以得到,在上述实验条件下,氧总转移系数 $K_{La} = 0.1681 \text{ s}^{-1} = 605.16 \text{ h}^{-1}$ 。在常规气泡式供氧条件下, K_{La} 一般都小于 100 h^{-1} 。由此可见,中空纤维膜无泡曝气供氧系统的氧总转移系数是常规气泡式曝气方法的6倍以上,因此无泡曝气是一种高效的供氧技术。

3.2 氧总转移系数 K_{La} 与水流量 Q_L 的关系

在氧气流量 $Q_G = 20 \text{ L/h}$ 条件下,改变水流量,测定和换算得

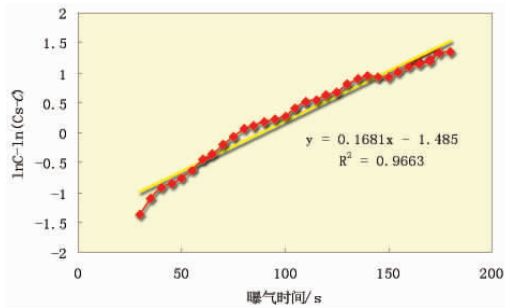


图4 氧总转移系数 K_{La} 计算拟合图

Fig. 4 Simulation for total oxygen transfer coefficient

到不同水流量条件下的氧总转移系数,据此可以得到氧总转移系数 K_{La} 与水流量 Q_L 的关系曲线,如图5所示。图中曲线表明,氧总转移系数 K_{La} 与水流量 Q_L (即水流速 v) 成正比关系,即水流速越快,无泡曝气的传质效率越高。

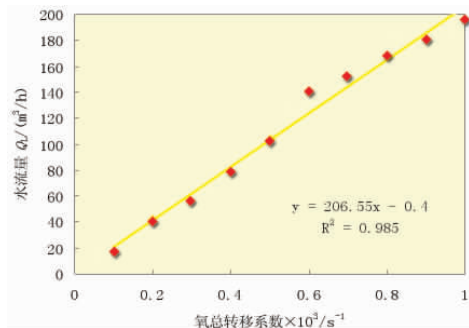


图5 氧总转移系数 K_{La} 与水流量 Q_L 关系图

Fig. 5 Relationships between K_{La} and water flow rate Q_L

3.3 氧总转移系数 K_{La} 与氧气压力 P_O 的关系

根据理论分析,氧透过膜由气相向液相的传质主要受液膜边界层的控制,相对来说气相压力对传质系数的影响可以忽略。但实验结果却表明,气相压力的变化对传质系数有很大的影响。图6所示是不同气相压力实验条件下,氧总转移系数 K_{La} 的变化曲线。从这个实验结果来看,随着氧气压力 P_O 的增大,氧总转移系数 K_{La} 逐渐增大。这个结果表明,气相压力的变化,可能不仅仅影响氧气分子穿越气相膜的传质过程,而且气相压力还能够穿过微孔膜影响另一侧的液相膜的传质过程,即氧气分子受到气相压力的影响而加快了整个传质过程,因此提高了总传质系数。

由于气体压力容易调节,因此通过调节气体的压力,可以达到定量控制氧气曝气量的目的。这样一来,可以根据实际反应过程的需要,定量投加氧气,避免气泡曝气过程中过量的气体挥发和浪费,实现高效低耗。

3.4 气泡的产生和抑制

实验过程中发现,当气相压力超过一定范围时,在膜表面会有气泡产生。这些气泡由小变大,然后脱离膜表面进入水相。压力越高,气泡越大、越多。如前所述,中空纤维膜的供氧效率高的原因就在于氧气在膜内被高度分散,以“无泡”方式供氧。因此,为确保中空纤维的高传氧效率,必须抑制气泡的产生。Semmens 等^[9]研究了疏水微孔膜表面气泡的形成机理,认为气泡的形成过程可分为下列3步:①膜微孔内的气体在气相压力的推动下到达膜-液相界面,并形成极微小的气泡(直径小于100 μm),在界面处表面张力的作用下,微小气泡滞留于界面上;②在后续气流的推动下,气相压力不断增大,气泡不断长大,同时在长大过程中,相邻的小气泡相互兼并、积聚成为更大的气泡;③最后,气泡内的推

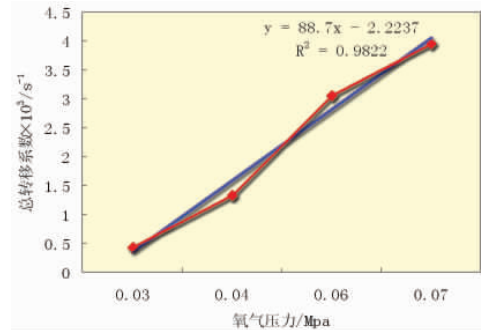


图6 氧总转移系数 K_{La} 与氧气压力 P_O 关系图

Fig. 6 Relationships between K_{La} and P_O

力突破表面张力,离开膜界面,逸入液相。

降低气相推力(压力)和缩短气泡在膜界面的停留时间,是消除气泡或获得极微小气泡的关键。为保证系统在无泡状态下工作,气相压力尽量控制得低些。但是在压力和传质系数关系的讨论中已证明,压力降低了,氧的传质效率就会降低。为解决成泡和传质效率间的矛盾,可以在提高气相压力的同时,相应提高水的压力(即流量),使气液两相保持一个恒定的不产生气泡的压差。另外,增加水相流速可以缩短气泡在膜表面的停留时间,这对于抑制气泡的产生也是非常有效的。同时,提高水的流量可以提高氧总转移系数。可见提高水的流量是无泡供氧中很重要的条件。

4 结论

实验测得中空纤维膜无泡供氧工艺的氧总转移系数可以达到605 h^{-1} ,远远高于传统气泡式供氧方法的氧总转移系数,这证明无泡曝气是一种高效的供氧技术。水流速和气相压力是影响无泡曝气传质系数的2个主要参数。当气相压力超过最小成泡压力时,膜表面会形成气泡。为保持无泡供氧状态,在需要增加氧气压力条件时可以相应地增加水的流量,可以在保证“无泡”的同时提高氧总转移系数。

参考文献(References)

- [1] AHMED T, SEMMENS M J, VOSS M A. Energy loss characteristics of parallel flow bubbleless hollow fiber membrane aerators[J]. J. Membr. Sci., 2000, 171: 87-96.
- [2] AHMED T, SEMMENS M J. Use of sealed-end hollow fibers for bubbleless membrane aeration: experimental studies[J]. J. Membr. Sci., 1992, 69:1-10.
- [3] WEISS P T, OAKLEY B T, GULLIVER J S, et al. Bubbleless fiber aerator for surface waters [J]. Journal of Environmental Engineering, 1996, 122: 631-639.
- [4] 沈志松, 钱国芬, 王猛. 无泡式中空纤维膜发酵供氧的初步研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(6):42-46.
- [5] 虞星炬. 膜生物反应器研究进展[J]. 化工进展, 1993(1):11-16.
- [6] ZWISCHENBERGER J B, TAO W, BIDANI A. Intravascular membrane oxygenator and carbon dioxide removal devices: a review of performance and improvements[J]. ASAIO J, 1999, 45: 41-46.
- [7] VOSS M A, AHMED T, SEMMENS M J. Long-term performance of parallel-flow bubbleless hollow fiber membrane aerators[J]. Water Environ. Res., 1999, 71(1): 23-30.
- [8] JOHNSON D W, SEMMENS M J, GULLIVER J S. A rotation membrane contactor: application to biologically active systems[J]. Water Environ. Res. 1999, 71(12): 163-168.
- [9] SEMMENS M J, VOSS M A. An analysis of bubble formation using microporous hollow fiber membrane [J]. Water Environ. Res., 1999, 71(3): 307-315.

(责任编辑 李向荣)

持久性有机污染物(POPs)的研究进展

Progress in Study of Persistent Organic Pollutants (POPs)

胡家会/HU Jia-hui, 张永忠/ZHANG Yong-zhong

聊城大学生命科学学院, 山东聊城 252059

Department of Life Science, Liaocheng University, Liaocheng 252059, Shandong Province, China

[摘要] POPs 公约的生效,标志着全球范围内削减和淘汰 12 种 POPs 的行动进入实质性阶段。从持久性有机污染物的特点、认证标准及种类、危害和处理方法等几个方面介绍了国内外研究进展,并根据我国的国情和环境污染状况提出了几点建议。

[关键词] 持久性有机污染物;生物蓄积性;远距离传输性

[中图分类号] Q958

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)07-0027-03

Abstract: As the pact of persistent organic pollutants (POPs) come into force, twelve of the commonly used POPs will be reduced or eliminated practically in the whole world. This paper discusses the progress in study of the characteristics of POPs, the criteria for identifying them, the commonly used kinds of them, the harmful of them, and how to deal with them. Based on the practical polluting condition and our national situation, suggestions are brought forward.

Key Words: persistent organic pollutants; bioconcentration; long-distance diffusion

CLC Number: Q958

Document Code: A

Article ID:1000-7857 (2006)07-0027-03

1 引言

人们在享受现代物质文明的同时,也受到了来自环境污染的威胁。目前,全球约有各种合成化学物质 1 000 万种,每年新增加的合成化学物质大约 10 万种。其中有有机化学物质可分为除草剂(如三氯联苯氧基乙酸)、杀虫剂(如 DDT)、杀菌剂(如六氯苯)、防腐剂(如三丁基锡)、塑料增塑剂(如邻苯二甲酸苄酯)、洗涤剂(如壬基苯酚)、副产品(二噁英)和其他用途的化合物(如多氯联苯类)等 8 类。这些化学物质在生产、存贮、运输和使用过程中,不可避免地会引起环境污染^[1]。控制或消除持久性有机污染物的排放,保护野生动、植物资源,保护人类健康和生态环境免受其危害,优化人们生活环境,早已提到联合国的工作日程。继 1987 年颁布《保护臭氧层的维也纳公约》和 1992 年颁布《气候变化框架公约》之后,2001 年 5 月 23 日又在瑞典签署了控制持久性有机污染物排放的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,这是国际社会对有毒化学品采取优先控制行动的重要步骤。因为,越来越严重的有机物污染,不

仅威胁食品的安全和人体健康,而且严重影响产品的进出口贸易^[2]。

2 持久性有机污染物及其特点

在数量众多的环境污染物中,有一部分浓度相对较低、生物降解困难、生物毒性较高和易于生物富集的化学物质,称之为持久性有毒物质(Persistent Toxic Substance, PTS),主要包括金属有机物、一些无机化合物、持久性生物富集与有毒化合物、持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)、环境内分泌干扰物和某些生物毒素等。POPs 又称难降解有机污染物,一般是指可长期存在于环境中,难以通过物理、化学或生物途径降解,易通过食物网在生物体内积聚,能长距离迁移并沉积,对人类健康及环境造成不利影响的天然或人工合成的半挥发性、毒性有机化学物质。POPs 的来源主要包括 2 个方面:一方面由于人类的需要而不断生产 POPs,并施用于土壤、作物或其他环境中;另一方面,是通过金属冶炼、垃圾焚烧以及五氯苯酚和多氯联苯的生产过程,将 POPs 带入环境中。

2.1 POPs 的持久性

一般来说,进入生态系统的外源化合物,其降解速度通常受化合物本身的物理、化学性质和环境因素(如光照、温度、水分、土壤和生物因子等)的制约。由于 POPs 具有较稳定的化学结构及其他特性,通过大气、土壤、水、生物等介质难以降解。因此,它们一旦被排到环境中,可以在大气、水体、土壤、底泥和生物体等环境中长久存在,具有较长的半衰期,这是 POPs 的一个重要特性。如灭蚊灵的半衰期长达 10 年;七氯在土壤中的半衰期为 2 年;而二噁英系列物质的半衰期在气相中为 400 d,在水相中为 166 d 到 21.9 年,在土壤和沉积物中约 17~273 年,在人体内的半衰期为 7~9 年。多氯联苯系列化合物的半衰期在大气中约 3 d 到 1.4 年,在水相中约 60 d 到 27.3 年,在土壤和沉积物中约 3~38 年,而在人体内的半衰期约为 7 年^[3]。尽管从 20 世纪 70 年代各国开始陆续限制生产和使用 POPs,但由于持久性有机污染物的使用不当和其他人为因素的影响,某些地区环境中的 POPs 含量及危害性还有上升的趋势^[3]。

收稿日期:2006-04-04

基金项目:国家博士后科研基金项目(2005038391)

作者简介:胡家会,男,山东省聊城市文化路 34 号聊城大学生命科学学院,副教授,主要从事生殖生物学、细胞毒理学等领域研究;

E-mail: hdbiojh@163.com

2.2 POPs 的生物蓄积性

POPs 是亲脂、疏水性物质,一般难溶于水,不易发生化学反应和代谢降解。这就意味着它们易于进入生物体的脂肪组织或蛋白质中并积累下来,通过食物链的生物富集作用,随着食物链营养级的延长,积累的浓度逐渐升高,即产生生物放大效应,这种效应可使最高营养级捕食者体内的 POPs 浓度比环境中的浓度高多个数量级。POPs 的生物蓄积性以靶组织中的浓度与环境中的浓度之比表示,如美国长岛河口污染区大气颗粒中 DDT 的含量为 3×10^{-6} mg/kg,水生浮游动物体内的 DDT 含量为 0.04 mg/kg,小鱼体内的 DDT 含量为 0.5 mg/kg,大鱼体内的 DDT 含量增至 2 mg/kg^[4]。

POPs 的化学性质、生物体的代谢差异和生物的种群结构特征等均能影响有机体内的蓄积量。首先与化合物氯取代的位置和氯取代的多少有关,总的说来,随着氯的增加,代谢速率减慢,容易积蓄;其次与生物体在食物链中的位置有关,营养级别越高,所受的毒害就越大;再次与摄食方式和代谢特征有关,即使同种生物生活在同样的环境中,由于摄食方式的不同,受污染的程度也会不同;还与生物体代谢特征有关,生物体代谢特征的差异,导致 POPs 在不同生物体内的滞留时间有较大不同;也与外源化合物在生物体内的运输方式和途径等有关^[5]。

2.3 POPs 的半挥发性及远距离传输性

由于 POPs 具有半挥发性,在自然环境温度下,POPs 就易于从土壤、生物体和水体中挥发进入大气,或者以液体的形式存在,或者被吸附在悬浮颗粒物上,并随着温度的变化而发生界面交换;由于这些物质又难以分解,可经过长距离迁移而在环境中沉积,导致 POPs 的全球性迁移和污染。一般来说,该类化合物在其排放点的浓度最高,随着迁移距离的增大,其浓度将逐渐稀释降低。如在温度高的低纬度地区,POPs 的蒸汽压高,不断扩散;在低温的极地等高纬度地区,POPs 的蒸汽压低,易从蒸汽中分离而沉积到极地表面,导致全球范围的污染传播,表现出所谓的“全球蒸馏效应”和“冷浓缩现象”^[6]。这一特性使 POPs 的影响不仅局限于使用地,还会随着大气环流而影响全球范围,尤其是不生产和不使用这类物质的极地地区。

2.4 POPs 的生物毒性

1962 年出版的《寂静的春天》一书,由于大量的环境污染内容,引起人们对环境中持久性有毒污染物的普遍关注。因为,通过多种途径进入生物体或人体的 POPs,可以在脂肪、胚胎和肝脏等器官中积累下来,

到一定程度就会对人体、动物体的健康产生毒害。几乎所有的 POPs 都直接或间接地具有环境激素作用,这些物质长期与人类和动物接触,会渐渐引起内分泌系统、免疫系统、神经系统出现多种异常,并诱发癌症和神经性疾病。

研究表明,很多 POPs 具有致癌、致畸与致突变作用,还能干扰内分泌系统及荷尔蒙的合成与运输,影响人类生殖功能,即所谓的“雌性化”作用,而造成生物的生长、生长障碍和遗传缺陷^[7]。由于进入环境的 POPs 可以在水体、大气、土壤和底泥等环境介质中存留数年甚至数十年或更长时间,因此,对人的影响会持续几代,对人类生存繁衍和可持续发展将构成重大威胁。

3 持久性有机污染物的标准及种类

环境中持久性有毒物质的种类很多,以人工合成的为主。首批被列入 POPs 公约的 12 种化学物质,是从众多化学品中按一定标准筛选出来的。

3.1 持久性有机污染物的标准

总结过去 40 多年的应用与研究成果,联合国环境规划署于 1998 年 6 月 29 日至 7 月 3 日在加拿大蒙特利尔市召开了一次国际会议,拟订了一项对某些持久性有机污染物采取国际行动的、具有法律约束力的国际文件。通过政府间的谈判,根据对各国的征求意见,在专家建议的基础上,规定了 POPs 的评判标准,主要包括以下 7 个方面:① 持久性,指化学物质在自然条件下,可通过诸如大气、土壤、水等介质亦难以降解的性质,以半衰期表示;② 生物蓄积性,指化学物质以比在周围环境中高的浓度蓄积在活组织中的特性,以靶组织中的浓度与环境中的浓度之比表示;③ 毒性,指化学物质对人体或环境造成危害的特性;④ 挥发性,指化学物质在空气中挥发的特性;⑤ 生物可获得性,根据实地数据或专家的判断,亦建议将此参数作为判定持久性有机污染物的指标之一;⑥ 远距离区域对化学品的测定,这是确定某一化学品是否是全球性、持久性有机污染物的关键性指标;⑦ 社会-经济和其他因素。在应用上述的判定指标对可能入选的化学品进行评判时,应充分考虑各种社会-经济因素,例如各国所处的不同发展阶段、化学品的使用区域以及参与使用这些化学品有关的各个方面^[8]。

3.2 持久性有机污染物的种类

2004 年 5 月 17 日生效的 POPs 公约,列出了首批要消除的 3 类 12 种持久性有机污染物名单,包括:有机氯杀虫剂 8 种——滴滴涕 (DDT)、狄氏剂 (dieldrin)、异狄氏剂 (endrin)、艾氏剂 (aldrin)、氯丹

(chlordane)、七氯 (heptachlor)、灭蚁灵 (mirex)、毒杀芬 (camphechlor);2 种有机氯代芳香烃化合物 (工业产品)——六氯苯 (hexachlorobenzene)、多氯联苯 (PCBs);2 种氯代化合物 (生产过程的副产品)——氯代联苯二噁英 (PCDDs) 和氯代联苯呋喃 (PCDFs)。

PCBs 于 1929 年在美国合成,是一类氯化烃混合物,从一氯化异构体到完全氯化的十氯联苯异构体,可能存在的多氯联苯异构体有 200 多种。由于它良好的化学热稳定性、惰性及介电特性,常被用作增塑剂、润滑剂和电解液,工业上广泛用于绝缘油、液压油和热载体等,还用于无碳复印图纸和塑料中^[9]。PCBs 对实验动物的急性毒性较低,但慢性毒性严重。目前已观察到,接触多氯联苯混合物或单个多氯联苯化合物,对动物的肝脏、皮肤、免疫系统、生殖系统、肠胃和甲状腺有害。PCBs 化合物在环境中的降解速度,在很大程度上有赖于联苯的氯化程度,其持久性随着氯化程度的增加而增强,PCBs 半衰期的光解速度从一氯联苯的近 10 天到十氯联苯的一年半不等^[9]。

二噁英是氯代联苯二噁英和氯代联苯呋喃的总称,这是两组有着相似化学结构和性质的平面三环化合物,但在氯原子个数和取代位置上各不相同,它们都很难溶于水,亲脂性和持久性较强,在土壤中半衰期长达 10~12 年或更长。这两类污染物都是化学工业生产和废物焚烧过程中产生的副产物,在焚烧医院垃圾、城市垃圾和有害废物的烟尘、车辆排放的废气以及燃烧煤炭、泥炭和木材的烟灰中都能检测到。氯代联苯二噁英和氯代联苯呋喃对人体具有潜在的致癌作用,还能损害生殖和免疫系统,对鱼类有较强的毒性^[10]。它们具有的低水溶性、高稳定性和半挥发性的化学特点,使其能够作远程移动,在北极地区都能检测到这些化合物。1999 年比利时布鲁塞尔发生的鸡肉二噁英含量严重超标事件和奶粉中检测出二噁英含量严重超标事件曾经引起全球消费者的恐慌。

POPs 清单是开放性的,按规定的筛选程序和标准将会不断扩充。近期可能被列入 POPs 管理控制的有机化合物有多溴代二苯醚 (PBDEs)、多溴代联苯 (PBDBs)、氯化石蜡 (CP)、石棉、有机汞、有机锡、三氯苯甲醚 (TGA)、聚氯乙烯类 (PVC)、氯代芳香化合物、三卤甲烷 (THMs)、联苯胺、一些药品和个人护理用品 (PPCPs)。

4 持久性有机污染物的危害

在过去的 40 年中,释放到自然环境中的化学品越来越多,对生态环境和人类健

康的危害越来越大,人们对这些化学品的警惕性也在不断提高。POPs的危害更加引起了各国的普遍关注,因为其中的8种有机氯农药是人们主动投放于环境中的数量最大、毒性最广的化学物质,目前仍有相当大量的有机氯农药以分散和微量状态存在于环境中,尤其是土壤中,因此,这类物质给人们带来了越来越多的健康和环境问题^[1]。由于持久性有机污染物在食物链上的积累和富集,目前无论海洋生物还是陆地物种,无论是低等的浮游生物、无脊椎动物或是高等的脊椎动物,还是人类自身,都遭受到POPs的污染和威胁。大量研究表明,POPs对生态环境污染的严重性和复杂性远超过无机酸性气体、重金属等物质对环境体系的损害。单个POPs物质对人和试验生物的急性毒性效应已有相关报道,而对于由于某种事故导致的大剂量排放后的长期效应以及在低剂量的POPs中长期暴露所产生效应的研究不是很多,对于生物体暴露在多种POPs物质中的研究则更少。事实上,生物体暴露在许多化学污染物之中,所产生的毒性效应是这些物质相互作用产生的,而不单是由某种单独物质产生的,许多POPs混合在一起的毒性并不只是简单的相加作用,有时还会产生拮抗或协同作用,所以应加强联合毒性的研究。

POPs几乎都直接或间接地具有环境激素作用,会渐渐引起内分泌系统、免疫系统、神经系统出现多种异常,并诱发癌症和神经性疾病。研究表明,近年来的男性精子数量大幅下降与持久性有机污染物的污染有关,生物体暴露于POPs会产生生殖障碍、畸形、器官增大、机体死亡等现象。有机氯农药确实可干扰雌激素的信号传递,对雌激素作用既有促进又可拮抗,最终都可表现为体内内分泌调节的紊乱,导致激素靶器官的病变和生殖毒性,加上其对人体确有细胞毒性和基因毒性,因而,其与癌症的关系不可忽视^[7]。POPs对免疫系统的影响包括抑制动物免疫系统正常反应的发生、影响巨噬细胞的活性、降低生物体对病毒的抵抗能力,对人的免疫系统也有重要影响。

随着科学技术的快速发展,不断有新的方法与手段用来研究POPs,以便更有效地检测和控制POPs,减轻对环境的污染和人类健康的危害^[12]。这些新的方法和手段有:利用微量气体颗粒等界面领域上的专门技术,加强POPs在空气界面上的交换描述和定量研究;采用量子化学理论和建立有关的模型,提高模型的精密性和实用性;研究新的未知POPs(特别是POPs的代谢物)的立体异构体分析技术,从传统的详细

研究POPs转移到研究POPs的代谢物和新类别;根据质量守恒定律建立食物链的生物提取和转移模型,开展POPs对人类和野生动物的定量影响和毒性机理研究;开展POPs降解机理方面的研究,开发针对POPs的专门去除和修复技术;研究土壤、沉积物和地下水中POPs的形态和特性,建立全球范围的POPs的详细清单,丰富POPs的数据库,建立环境中POPs的污染和归属模型等。

5 持久性有机污染物的处理

2004年5月17日POPs公约的生效,标志着全球削减和淘汰POPs的行动全面展开。POPs对人体和环境其他生物体的危害是复杂多样的,有时可能是致命性的,潜在的危害可能是巨大的,因此,有效地治理排放到环境中的持久性有毒污染物十分必要。目前,对POPs的处理方法主要包括物理法、化学法、焚烧法和生物法等。

物理法操作相对简便,较适用于含高浓度POPs的工业废水、废液及事故性污染的处理,通常包括吸附、萃取、蒸馏等^[13]。常用的化学法包括湿式氧化法、超声波氧化法、超临界水氧化法、光催化法等^[14]。焚烧法最简便,适用于处理大量高浓度的持久性有机污染物,如果管理、控制不好,可能会产生毒性更大的二次污染。生物法是治理低浓度POPs的一种较为理想的方法,其机理主要是利用植物修复或通过环境中的微生物发挥作用,如果几种方法配合使用,能更好地从根本上除去环境中的POPs^[15]。

POPs公约的生效,标志着全球削减和淘汰POPs有了法律保障,这是一个不分国界、跨部门的全球性长期合作系统工程。它不仅需要发达国家拿出技术与资金,还需要发展中国家做到:尽快建立、完善和启动相关的管理机制;广泛开展公众宣传教育,提高人们的健康与环保意识;增加基础和应用研究的投入;促进企业结构调整和产品的更新换代;加大污染地区的综合治理力度,谨防新的污染源的出现和污染物的积累;建立良好的POPs预测、预报机制和评价监控体系,及时发现和处理环境污染问题。通过全人类的共同努力,POPs问题最终将会得到彻底解决,“寂静的春天”将会成为永远的历史。

参考文献(References)

- [1] JONES K C, VOOGT P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science [J]. Environ Pollut, 1999(100): 209-221.
- [2] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 93-

102.

- [3] SINKKONEN S, PAASIVIRTA J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environment fate modeling [J]. Chemosphere, 2000, 40 (9-11): 943-949.
- [4] KURT W, HELMUT G. Persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic fish: levels, patterns, changes[J]. Chemosphere, 2003 (53): 667-678.
- [5] BALLSCHMITTER K. Persistent ecotoxic and bioaccumulating compounds and their possible environmental effects [J]. Pure Appl Chem, 1996(68): 1771-1780.
- [6] AARON T F, GRY A S, KERTH A H. Persistent organic pollutants (POPs) in a small herbivorous, Arctic marine zooplankton (Calanus hyperboreus): trends from April to July and the influence of lipids and trophic transfer [J]. Mar Pollut, 2001 (43): 39-41.
- [7] TOPPARI J, LARSEN J C, CHRISTIANSEN P, et al. Male reproductive health and environmental xenoestrogens [J]. Environ Health Perspect, 1996(104): 741-803.
- [8] 张文君. POPs 公约简介[J]. 农药, 2000, 39 (10): 43-46.
- [9] BOVEE T F H, HOOGENBOOM L A P, HAMERS A R M, et al. Validation and use of the CALUX-bioassay for the determination of dioxins and PCBs in bovine milk[J]. Food Additive Contam, 1998 (15): 863-875.
- [10] GOLE J G, MACKAY D, JONES K C, et al. Interpreting, correlating, and predicting the multimedia concentrations of PCDD/Fs in the United Kingdom [J]. Environ Sci Technol, 1999(33): 399-405.
- [11] 徐科峰, 李忠, 何蓓, 等. 持久性有机污染物(POPs)对人类健康的危害及其治理技术进展[J]. 四川环境, 2003, 22(4): 29-34.
- [12] 胡家会, 张永忠. 利用水生动物精子体外检测污染物毒性的研究进展 [J]. 科技导报, 2005, 23(9): 66-68.
- [13] BEYER A, MACKAY D, MATTHIES M, et al. Assessing the long-range transport potential of persistent organic pollutants[J]. Environ Sci Technol, 2000(34): 699-703.
- [14] LILJELIND P, UNSWORTH J, MAASKANT O, et al. Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction [J]. Chemosphere, 2001, 42 (5-7): 615-623.
- [15] MEAGHER, RICHARD B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants [J]. Current Opinion in Plant Biology, 2000, 3 (2): 153-162.

(责任编辑 王 芷)