



催化剂 在污水处理中 的应用



人体、动物及植物能自然产生激素，但在避孕、激素替代疗法中使用的雌激素、家畜用药及化工产品均有类似雌激素样的作用，这均使环境中生物活性样化合物的含量有所增加。这些化合物属于PPCP（即药物和个人保健产品）污染物，它们在排泄后会进入地表和地下水，经过污水处理站后，最终返回到饮用水系统。目前，科学家们正在试图用一种叫Fe-TAML（铁的四价大环配位体）的活性物质来将这些污染物从废水里去除掉，前景颇为乐观。

雌激素的问题

雌激素是自然界最具效力的化学品之一，尽管自然界中这种化合物的含量很低，但低剂量的雌激素即能使动物发生反应，这使得人们对雌激素的污染大为忧虑。最有效的天然雌激素是17 β -雌二醇；而人工合成的17 β -炔雌醇则大规模应用在避孕药当中。据2004年7月1日《环境科学与技术》（*Environmental Science and Technology*）的一篇文章，美国的奶牛和猪等家畜每天会排泄10~30公斤的17 β -雌二醇及20~80公斤的雌酮（雌激素的代谢产物），比人类总的排放量还要大一个数量级以上。

雌激素平衡受到干扰与各种肿瘤的发生、生殖器官畸形、精子异常以及其他动物中的种种病变有关。正如Melanie Gross-Sorokin和他的同事在2006年4月EHP的生态专刊发表的一篇摘要显示，许多科研表明在美国和欧洲的许多地区，生活在受到含雌激素废水污染的河流下游的鱼类，均表现出不同程度的生殖系统畸形。

尽管研究人员都认为环境中的雌激素样化学物能使动物产生副作用，尤其是对围生期及发育期的动物有害，但在长期、低剂量的雌激素或雌激素样化学物的暴露对人体及其他生物的危害性问题上，科研人员仍未达成共识；此外，这些化合物的混合效应在种类和强度上的作用仍未阐明。美国医药研究与生产协会的技术顾问Thomas White说：“根据26种药品对人体健康影响评估的初步研究，我们未发现现存于环境的残留药品对人体有明显影响，但其潜在的生态影响仍需要进行类似的评估。”

为了估算PPCP以及其他新现水中污染物的含量，USGS（US Geological Survey）在1999~2000年对美国139条河流中的95种有机污染物进行了分析。其中，包括雌激素和雄激素等13种复合物对生殖存在影响；并在

37%的河流中可以同时发现有1种或更多的化合物存在。5.7%的样本中发现存在17 β -炔雌醇，10%的样品中含有17 β -雌二醇。17 β -炔雌醇的检测浓度的中位数为0.094 $\mu\text{g/L}$ ，17 β -雌二醇为0.009 $\mu\text{g/L}$ 。检测点涵盖有大部分可能已被居民、工业、农业污染的河流，因此上述结果不能用来代表美国所有河流的状况，以上数据来源于2002年3月15日的《环境科学与技术》杂志。

这个报告指出尽管检测出的非处方药的浓度含量较高，但所检测出的生殖类激素浓度仍提示对水生生物的健康有很大影响，因为这些化合物在0.001 $\mu\text{g/L}$ 的剂量即可以产生有害作用。USGS的报告认为，从鱼类中他们已观察到环境中某些化合物的剂量已经超过了安全水平。该报告同时认为从目前的研究所得，在全国范围内，废水中的有机污染水平表明目前的废水处理以及自然生物降解尚不能有效地将他们从污水中去除。

因此，随着科技的进步，寻求一种更有效的方法来清除雌激素、它们的代谢物以及雌激素样化学物变得越来越重要，污水处理场、饮用水系统急需这些方法来消除水源中的雌激素。2005年8月EPA宣布在下次备选污染物列表中，一些PPCP类污染物会被加上去，这意味着它们会被列为优先研究的对象和可能会制订相应的法规对其加以管制。下一次污染物列表将于2008年公布。

Fe-TAML的诞生

Fe-TAML是由Terrence Collins领导的研究小组研发的，Terrence Collins是卡内基·梅隆大学的格林氧化化学研究所的科研人员。Fe-TAML的分子结构是以一个铁原子为中心，外层围绕有4个氮原子，氮原子又被一圈碳原子包围。水分子可以以配价体的形式，松散地与居于中心的铁原子的垂直两段链接，在过氧化氢的作用下，它可以置换出一个水分子形成催化剂，随后吸引水中的其他化合物启动氧化反应。

2006年6月29日在华盛顿DC格林化学与工程会议上，USDA在北达科他州 Fargo市的农业研究部的生理学家Nancy Shappell认为，这种催化剂能发生过氧化氢反应，可以很容易地分解17 β -雌二醇和17 β -炔雌醇。在一定的温度及其他条件下，17 β -雌二醇的半衰期为一周；17 β -炔雌醇的半衰期则为2周。Shappell在与格林氧化化学研究所合作研发的实验中，Fe-TAML能在短短的5分钟内即恒量的上述化合物中性化。根据首次发

表在2006年1~2月份《环境质量杂志》(*Journal of Environmental Quality*)的一份工作报告, Shappell已经开始测量地表水中雌激素的含量, 以便发现人类活动对其的影响。

橙黄色的Fe-TAML首先要溶解在水里, 然后再被投放到装有待处理的废水的容器内。卡内基·梅隆大学的Colin Horwitz教授是研究小组成员, 他介绍道, Fe-TAML可以在室温至90°C的温度下发挥作用。他们研究发现Fe-TAML以及过氧化氢作用, 不仅可以降解雌激素类复合物, 还可以分解炭疽等细菌的芽孢、燃油中的硫化物、纺织厂的染料废水、造纸厂的有机染料等。此外, Fe-TAML的催化反应过程甚至可以降解有机磷杀虫剂及其对生物内分泌有害的降解中间物, 他们中的一些被认为具有内分泌干扰物作用, Horwitz说。但目前的研究提示, Fe-TAML活性产物对多氯联苯依然束手无策。

Shappell表示, 尽管Fe-TAML能非常有效地降解人造雌激素及雌激素类化合物, 但它是否能在有机混合体内, 如废水中发挥作用, 这仍然是一个尚需要我们进行评估的难题。Horwitz教授说, 目前Fe-TAML这一技术介于理论验证的调查和小规模试验的阶段。

他预计Fe-TAML催化剂需要2年时间才能进行小批量生产, 并且, 在大规模应用之前还需要经过小范围的检验。无论如何, 这种催化剂的效率是非常高的。在造纸厂废水处理中, (这是唯一一个真正使用污水, 而不是用实验室某一种化学物质), 2吨的Fe-TAML可以处理一个日产量300吨造纸厂一年产生的污染物。

清洁污水的梦想

尽管业界对Fe-TAML报以很大的兴趣, 但废水处理的一线工作者们对此种高效的废水处理催化剂仍报以怀疑的态度。俄勒冈州波特兰市的城市水处理部参加了USGS的调查研究, 波特兰水污染控制中心主任Chuck Lytle认为环境中出现的激素类污染物是一个非常新而且棘手的问题。但是人们似乎还没有为此做好准备, 表现得并不积极, 水厂和市政府往往会被动地等待EPA及环境质量部门颁布对此类污染物的法规。

卡内基·梅隆大学研究组的目的是建立一个完全绿色的化工处理过程, 即在解决环境污染的同时不会出现更多的污染问题。位于科罗拉多州的内分泌干扰物转换的负责人Theo Colborn认为以上正在进行的研究是十分振奋人心的, 但他质



尚在研发中的Fe-TAML: (上图) 科研人员在三个装有清水试管的其中的二个加入纺织染液。(中图) Colin Horwitz在第三瓶含有纺织染液试管中加入Fe-TAML活性物质和过氧化氢。(下图) 催化剂消除了染液, 使其颜色变得清亮。

难道，他们是否真正了解污染物分解后将形成什么产物？例如在某些情况下，细菌会把其代谢产物再转变为其原产物。美国EPA环境化学部的负责人Christian Daughton也有同样的疑问，催化剂的使用会使其他溶解物同时出现，而目前我们并不清楚其中大部分物质的特性，这些物质又会重新参与氧化反应。

但Horwitz教授认为，实验结果表明催化剂对水生生物没有毒性，分解后的物质也是良性的。在2002年4月12日《科学》(Science)杂志以及2006年1月的《美国化工协会杂志》(Journal of the American Chemical Society)上，卡内基·梅隆大学的研究组发表了重要文章，认为Fe-TAML在降解五氯酚、三氯苯酚及杀螟硫磷等有害物质的过程中有显著作用。

Horwitz教授承认对在处理的过程中会产生意料外的代谢产物的担忧是有道理的，因为每条河流的废水成分不一样，而且可以在极短的时间内可以产生很大的变化。卡内基·梅隆大学研究组正和新西兰奥克兰大学的L. James Wright教授以及生物医学研究所的Trevor Stuthridge合作研发Fe-TAML/H₂O₂系统。Horwitz教授说“我们已经对处理后的杀虫剂、氯化酚、双酚A、有机染料以及一些药品等样品的产物进行了毒性测验，结果表明，所有处理后的样品比未处理前的毒性要低，在一些样品中，处理后的毒性几乎为零。”

旧金山工程及环境科学Kennedy/Jenks咨询机构的Jean Debroux认为很多废水处理系统需要依靠细菌的生物降解作用来处理污染物，但是这种方法并不是对所有污染物都有效，膜过滤及



发现污染源：人工合成的雌激素被排泄到污水中，污染环境。

反渗透技术可以清除大多数的污染物，但是这一方法又太过昂贵且浪费能源。Debroux说：“通过膜过滤及反渗透的方法处理2加仑的废水会产生1加仑处理后的水和1加仑处理后的废液，在种废液中浓聚了大量有害物质。因此当务之急就是找到一种快捷高效的处理方法。”因此，如果Fe-TAML能快速有效的降解这些污染物的同时，又不产生其他有毒化合物，那它将为废水处理带来革命性变化。

从潜在危险性的角度分析，Shappell认为应该重视对雌酮的研究，因为雌酮在废水中比17β-雌二醇含量还要高。根据Shappell的研究报

告，Fe-TAML对于雌酮和雌二醇的催化作用相同。由于物种及检测方法的不同，雌酮的作用力大约是雌二醇的十分之一到百分之一。“当雌二醇成为重点环境管理对象时，”Shappell说，“事实上，雌酮是始作俑者，我认为应当有人对鱼类的生育、繁殖进行研究，以确定雌酮导致男性不育的作用浓度。”

Fe-TAML催化系统似乎能奇迹般的解决大部分的水污染问题，但还有很多环节需要改进。同时，并非所有人都认为这种方法行之有效，尤其是涉及到PPCP类污染物。但在当今社会，人们接触到的大多是负面的环境信息，Fe-TAML的出现无疑带来了人们以化学方法解决现代化生活问题的希望。

-Valerie J. Brown

译自 EHP 114:A656-659 (2006)

音乐家传播水的信息

联合国的统计数据表明每年有近两百万儿童因饮用不洁净的水和卫生设施而死亡。著名的音乐家Jay-Z计划出演《Jay-Z日记——生命之水》(Diary of Jay-Z: Water for Life)的纪录片，这是一个由MTV音乐台赞助的一个大型有关全球教育项目的一部分。该纪录片将拍摄Jay-Z在土耳其、南非以及一些没有安全饮用水保障的国家中的巡回演出。这个项目也将着眼于寻求关于安全饮用水的可持续性解决方案，同时呼吁观众行动起来对自己的国家和其他国家提供帮助。MTV音乐台及联合国决定建立专门的网站来扩大该项目的覆盖范围，在该网站上可以免费收看该纪录片以及获得相关教程计划。



-Erin E. Dooley

译自 EHP 114:A695 (2006)

参 考 读 物

- Collins TJ, Walter C. 2006. Little green molecules. *Sci Am* 294(3):82-90.
- Cunningham VL, Buzby M, Hutchinson T, Mastrocco F, Parke N, Roden N. 2006. Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: next steps. *Environ Sci Technol* 40:3456-462.
- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman M, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT. 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ Sci Technol* 36:1202-1211.
- NACWA. 2005. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: A White Paper on Options for the Wastewater Treatment Community. Washington, DC: The National Association of Clean Water Agencies.
- Wall R. [No date.] "Emerging" contaminants in U.S. water supplies. Part 1—a new kind of pollution? Philadelphia, PA: The Academy of Natural Sciences. Available: <http://www.acnatsci.org/education/kye/hi/kye5152004.html>.