

饮用水中硝酸盐污染及其去除技术

19-21

白晓慧 王宝贞
(哈尔滨建筑大学 哈尔滨 150008)

TL 991263

摘要 本文主要叙述了饮用水中硝酸盐污染的途径危害及各种去除技术与其最新进展

关键词 饮用水 硝酸盐 去除技术

水体污染, 除盐, 水源

1 硝酸盐的污染途径

目前,无论在工业发达国家或发展中国家,硝酸盐对饮用水源的污染已迅速发展为一个重要的环境问题。

硝酸盐的淋容流失和氮素的地面径流分别是地下水和地表水污染的一个重要原因。

氮素化肥及农家肥的施用是重要的地下水非点状污染源。它可引起大面积的潜水水质恶化。施入土壤的氮肥,农家肥,通过大气降水或灌溉水的淋滤,硝酸盐周期性地通过包气带渗入含水层,使地下水中这一组分增加。国外大量资料表明,有些国家地下水因施肥已造成严重污染。在法国,俄罗斯,荷兰和美国其地下水的硝酸盐浓度达到 40~50mg/L 是经常现象。地下水和井水中的硝酸盐有时达 500~700mg/L,比世界健康保护组织的极限浓度(45mg/L)高出 10 倍以上。在我国北方多量施用硝态氮肥地区(如北京市郊)确实使硝酸盐相当严重地污染地下水与饮水。^[1]

而水体的富营养问题目前已受到人们的普遍关注。汇入江河,湖泊的营养物质来自许多工业企业生产的副产品包括造纸和军工生产等,以及城市生活污水,降水和农村的地表径流。在农业高度现代化的国家,农业污染源排放的硝酸盐氮已经对水体构成极大危害。

2 硝酸盐污染对人体的危害

硝酸盐本身对人体没有危害,但在人体内

经硝酸盐还原菌作用后被还原成亚硝酸盐。亚硝酸盐与血液中的血红蛋白反应形成高铁血红蛋白,从而影响血液的氧传输能力。婴儿对硝酸盐的潜在毒性比少年儿童和成年人更为敏感,尤其六个月以下的婴儿。当饮用水内硝酸盐含量为 90~140mg/L 时,即可能导致婴儿高铁血红蛋白症,使红血球不能带氧而导致婴儿窒息。其原理是婴儿胃内酸度低于成年人,这一条件有利于硝酸盐还原菌的发展,使硝酸盐还原成有毒的亚硝酸盐。当血中高铁血红素的含量达到 70% 时,即发生窒息。在美国,医生通常警告生活在农业地区或以井水为饮用水源的孕妇或婴儿母亲对其饮水进行检测或用瓶装无硝酸盐水喂婴儿。长期饮用高含量硝酸盐水对少年儿童或成年人也会产生其他健康问题,包括某些癌症。发生在印地安那州农村的一些事件还表明硝酸盐可能导致流产。

亚硝酸盐具有抗甲状腺素的功能,在碘含量高的水中,如硝酸盐、亚硝酸盐含量高也可发生地方甲状腺肿。饮用水和食物中硝酸盐、亚硝酸盐含量高,会干扰肌体对维生素 A 的利用,导致维 A 缺乏症。较大量的亚硝酸盐进入肌体可导致血质下降,抑制中心迷走神经,导致心动过速。

此外还发现亚硝酸盐与胺和酰胺反应形成亚硝胺和亚硝酰胺。它们是高度致癌物质,也是能造成畸胎和引发诱变的物质。特别地,亚硝胺在啮齿类动物中可诱导产生肝、肾、食道、口腔、鼻腔、肺、气管、膀胱、胰腺和甲状腺肿瘤。而亚硝酰胺可诱导肠道、脑、神经系统、

骨骼、皮肤、急性白血病和 TB 细胞淋巴瘤。到目前,还没有哪一类致癌物能导致如此众多的肿瘤疾病。

硝酸盐对人类的危害较大,故世界各地对食品及饮用水硝酸盐含量都确定了最高限量标准。美国 EPA 在其清洁水法案和安全饮用水法案中规定水中硝酸盐含量最高限为 10mg/L。世界健康保护组织规定食品中硝酸盐含量不得超过 700mg/kg 鲜物重,德国则规定为 250mg/kg 鲜物重,联合国规定每人每天最大允许硝酸盐进食量为 500mg,美国则为 200mg。

我国对饮用水硝酸盐含量在 1986 年制定的饮用水标准中规定不大于 10mg/L,对地面水的环境质量也作了规定(见表 1)。食品中除对灌肠类和火腿中亚硝酸盐含量作了规定(分别为 $\leq 300\text{mg/kg}$ ^[2] 及 20mg/kg ^[3],以亚硝酸钠计)外,对所有食品中硝酸盐及亚硝酸盐含量均无明确规定。

表 1 地面水环境质量标准(GB3838-88) 单位:mg/L

项目	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
硝酸盐	10 以下	≤ 10	≤ 20	≤ 20	≤ 25
亚硝酸盐	≤ 0.06	≤ 0.1	≤ 0.15	≤ 1.0	≤ 1.0

3 饮用水中硝酸盐的去除技术

当前用于从饮用水中去除硝酸盐的物化方法有:蒸馏、电渗析、离子交换及反渗透。两种最常用的水处理方法——活性炭和水质软化器,在去除饮用水中硝酸盐时效率并不高。

蒸馏水是一种非常耗时的水处理方法。它将水变为蒸汽,再将蒸汽冷凝收集作为处理水。

电渗析是一种较新的膜处理。它使原水通过交替阴阳离子选择渗透膜,利用阴阳离子交换膜对溶液中阴阳离子的选择透过性,在直流电场中,NO₃⁻通过膜孔与净水分离,进入高浓度盐水一侧,从而使 NO₃⁻得以去除。因其较复

杂并不常用。

对于离子交换法,是将不需要的离子通过交换树脂置换为无危害的离子。现已研制出能优先去除 NO₃⁻ 的特殊树脂。尽管它是一种较有效的方法,但用离子交换去除 NO₃⁻ 还有一些缺陷。树脂具有确定的交换容量,当超过其交换容量时,就会发生 NO₃⁻ 泄漏。还有一个问题是当树脂再生时,NO₃⁻ 又释放回环境并可能最终重新进入含水层。且水中有机物也影响交换容量。

反渗透是另一种膜法水处理技术。反渗透使用压力使原水通过膜孔隙,这时只有水分子穿过半透膜,其他溶质则被截留而废弃。一般其原水利用率为 50%,采用先进预处理技术后,大型反渗透装置的损失水量仅 10~25%。

综观当前使用的这些去除饮用水中 NO₃⁻ 的方法都至少有一不足。不是使用成本较高就是效率较低。物化方法中,蒸馏、电渗析、离子交换或反渗透是将 NO₃⁻ 集中于介质或废液中,而去除的 NO₃⁻ 又毫无变化地返回环境中。另外,这些方法对 NO₃⁻ 不是选择性去除,其他可能需要的物质也被去除。而且反渗透浪费水;蒸馏,电渗析消耗大量能量。

由于生物处理具有高效低耗的特点,饮用水的生物脱氮得到了广泛而深入的研究。生物脱氮实质是 NO₃⁻ 作为脱氮菌呼吸链末端电子受体而被还原为气态氮化物的过程。要使生物反应顺利进行,必须为其提供合适的电子供体。曾用作电子供体的物质多为一些简单易降解物质。从物理状态上,有气、液、固三态,从化学成分上有:甲醇,乙醇,甲酸,乙酸,天冬氨酸,葡萄糖,蔗糖,纤维素,聚 β 羟基丁酸以及氢,硫等。

甲醇是最常用的电子供体,可取得较高的脱氮效率,但它本身是一种对人体有害的物质。其氧化中间产物甲醛对生物也有毒害作用。因其潜在毒性,人们试图以其它物质取代之。Ravarini 等对乙醇作了试验,其脱氮效率低于甲醇,且操作费用大,污泥产量高。类似问题也存在于葡萄糖中。对饮用水生物脱氮,氢

也许是最富吸引力的电子供体,其本身无害,氧化产物水也无害。但需注意其易燃易爆性。Heinemann 等认为聚 β -羟基丁酸是一种良好的生物脱氮物质。他们将其与脱氮菌一起包埋于生物聚合物(如藻酸盐)中,取得鼓舞人心的脱氮效果。

生物脱氮有原位生物脱氮和反应器生物脱氮。原位生物脱氮虽然基建运行费用低,操作简便,然而不加电子供体时,自然生物脱氮很慢,且难以使地下蓄水层中 NO_3^- 有效去除,一般只局限于某些地质条件良好的场合。

反应器生物脱氮主要有异氧型生物脱氮和自养型生物脱氮。异氧型所采用的工艺主要有法国 Biotenit 工艺,德国的固定床脱氮技术 Denipor 工艺和首家在美国建成的高效生物流化床脱氮工艺。自养型生物脱氮采用的工艺有以利用氢和脱氮菌混培物开发的 Denitropur 工艺和荷兰开发的硫-石灰石滤器生物脱氮工艺。^[4]

虽然生物法具有高效低耗的特点,但还存在一些其它问题,如生物处理通常较慢且需回流,细菌的存活与生长易受温度和其它因素影响,并且处理过程中还产生大量生物污泥。据测定,处理每立方含 $10\text{mg/LNO}_3-\text{N}$ 的水可产生 $1\sim 10\text{g}$ 的污泥。此外,还需向水中投加有机碳作为能源供细菌生长。细菌残体和代谢物由于细菌的存活力与死亡进入处理水中,所有这些污染物必须在水安全使用前得到去除。

应用酶生物技术反硝化是当前正在研究的一种新技术。此技术采用反硝化菌中的酶进行反硝化。

酶是蛋白质,也是将 NO_3-N 转化为 N_2 的化学反应的催化剂,这种无毒的酶不会生长

繁殖,也不需碳源。

此技术的关键在于获得四种酶,并使其在水处理装置中有效发挥作用。据生物脱氮研究的最新进展, NO 已被越来越多的研究证明是生物脱氮的必要中间产物,并已纯化和鉴定出两类亚硝酸还原酶 cdi-d Nir 和 Cu-d Nir ,将 NO_2^- 还原为 NO ,及两类 NO 还原酶将 NO 还原为 N_2O 。

在过去十年中,生物技术的进步已使人们能够从生物母体分离出这种蛋白质,并使其发挥高效的专一作用。对于 NO_3^- 的去除,进行反硝化反应的酶也是反硝化菌母细胞分离出并单独使用。由于从系统中提纯第一级酶—硝酸盐还原酶非常困难,一般采用玉米种子中的硝酸盐还原酶作代替。在活细胞中,生物分子(如 NADH)提供发生还原反应所需电子。在硝酸盐去除装置中通以微弱电流以提供电子流。

将这些酶固定化于惰性载体上以免流失,将载体颗粒置于多孔容器中呈悬浮状态,使溶于水中的硝酸盐可到达这些酶的反应区,当水流过系统时,硝酸盐被还原为氮气。将此工艺用于去降水中硝酸盐既安全又高效。

参 考 文 献

1. 孙彭力,王慧君,氮素化肥的环境污染,环境污染与防治, V17(1)1995
2. Ellen R. campbell and Dr. Wilbur H. Campbell, The Difficulties of Nitrate Removal Water Technology April 1997
3. 郑平,冯孝善,饮用水生物脱氮,环境污染与防治, V19(1)1997
4. 郑平,俞秀娥等 生物脱氮过程中 NO 的产生与转化 环境污染与防治 V. 17(4)1995

The nitrate pollution in drinking water and its removal technology

Bai xiaohui Wang baozhen

(Harbin university of Archi & Eng. Harbin 150008)

Abstract This paper mainly describes the pathway and harm of nitrate pollution in drinking water and its various removal technology and latest development.

Keywords drinking water, nitrate, removal technology