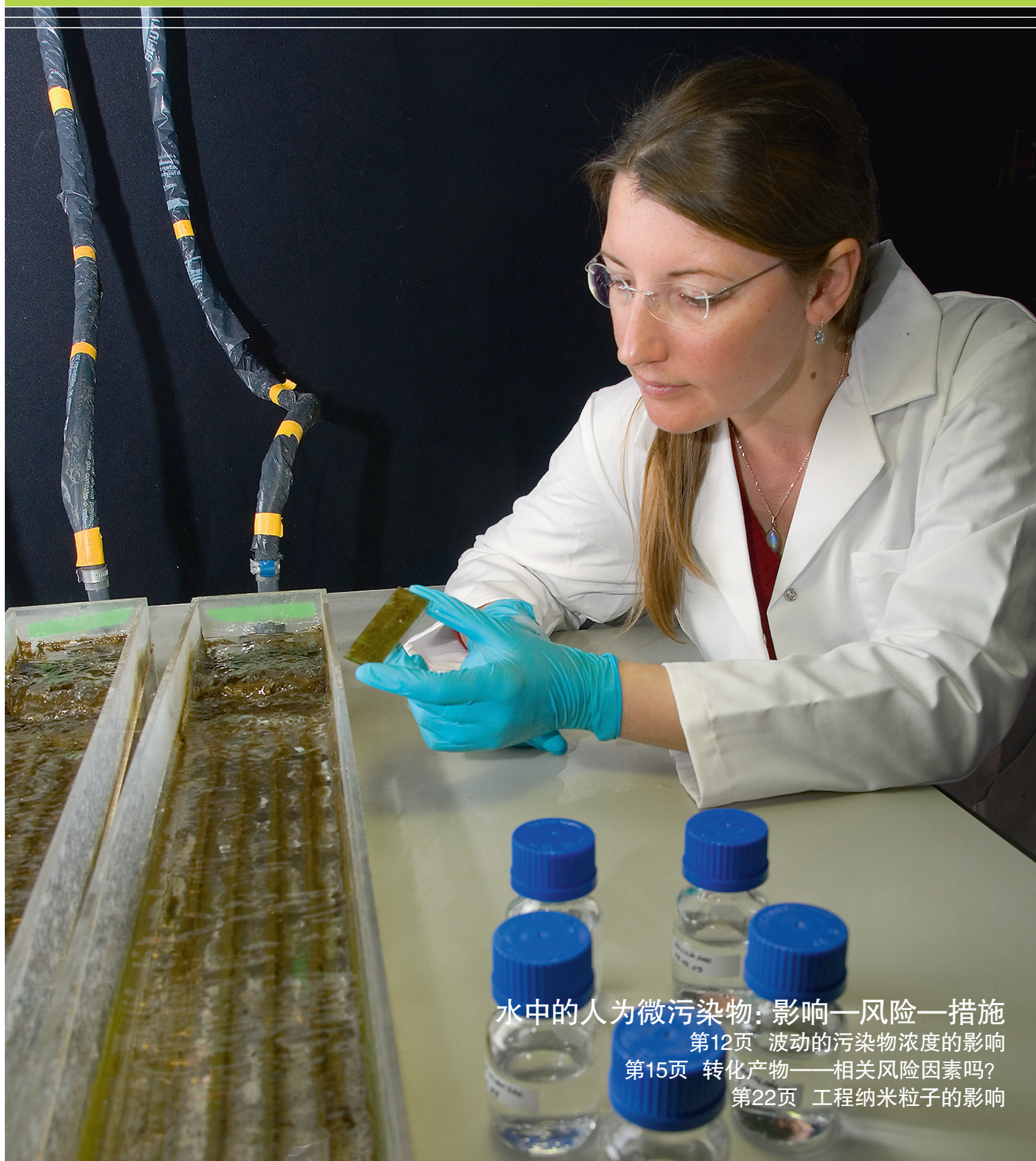


Eawag 新闻

第67期 2009年11月
Eawag: 瑞士联邦水生科学与技术研究所



水中的人为微污染物：影响—风险—措施

第12页 波动的污染物浓度的影响

第15页 转化产物——相关风险因素吗？

第22页 工程纳米粒子的影响



Rik Eggen, 分子生物学家,
Eawag 副所长

化学品无处不在

目前,美国化学会的化学文摘社(CAS)注册处列出了4700多万种物质(天然的和合成的,有机的和无机的)。为了理解这一巨大总数的重要意义,需要知道过去7年中,每天添加到这一列表中的物质有11 000多种。2002年,当Eawag最后一次将其信息日奉献给微污染物这一问题时,CAS注册处只包括大约1800万种物质。同样令人震惊的是,全球化学品的年产量从1930年的100万吨增加到如今的3亿多吨。自1969年以来,在瑞士注册销售的总共14万种化学产品经比较看来几乎是无害的。

因此,化学品是我们日常生活不可分割的组成部分。例如,它们被用作工业化学品、农药和杀菌剂、人类药物和兽医药物(包括清洁剂和个人保健产品)以及家具和计算机的阻燃剂。最新研制产品之一是纳米粒子,它已存在于800多种产品中——一个迅速增长的市场。尽管它们的特性不同,但很多这些化学物质有一个共同点:它们迟早会最终到达地表水。

虽然以前的研究往往一直集中在受控实验室条件下各种物质的影响方面,但我们现在认识到,天然水体的情况要复杂得多。Eawag的研究人员正在积极应付这些新的挑战。几个实例如下:

►在很多情况下,地表水中的污染物浓度波动很大;在这方面,Eawag正在研制旨在无需额外实验的情况下提供现实的毒性预测的强有力的模型。

►微污染物一般呈现为具有长期影响的未知混合物,它们不仅难以检测,而且受到紫外线辐射、温度和病

菌等外加应力因素的影响。为了评估多应力的风险,Eawag正在试验一种能让改变的蛋白质表达方式在生物中被确认的方法。

►纳米粒子的影响大多不为人们所知;Eawag的初步研究现已证明它们是如何进入环境的以及它们会如何影响环境。

不过,除了进行研究之外,Eawag有义务将新的研究发现转化为实践。与当局和产业界合作,它正在研制能被用来预防或减少微污染物释放和影响的方法和技术。总部位于Eawag的应用生态毒理学中心的建立,标志着在将研究与实践者具体需求相结合的方向上迈出了另一步。

幸运的是,CAS注册所列的4700万种物质中只有一部分被实际使用,依然存在着新物质的巨大潜力——我这不仅指额外的污染物,而且也指无有毒副影响的更易降解的物质。

封面照片: Eawag环境毒理学室的研究人员Ilona Szivak在用于研究风险因素如污染物和紫外线辐射对藻类生物膜影响的实验槽前
(摄影: 苏黎世的Ruedi Keller)

目 次

聚焦：人为微污染物

4 化学品评价方面的新挑战

化学品——在纺织品、洗涤剂、药物、防晒霜、罐装产品和昆虫喷洒剂中——是我们日常生活的组成部分。虽然它们可能是必不可少的，但这些物质的广泛使用要求经常的关键性评估。

8 杀虫剂和农药输入动态



杀虫剂和农药被用来控制农业和城市地区的有害生物。这些物质是如何进入天然水体的呢？农业真是水污染的主要源头吗？

12 波动的污染物浓度的影响



“剂量产生毒药”这是真的吗？暴露的生物多长时间才能恢复？为了回答这些问题，Eawag正在研制毒理动力学/毒理动态学模型。

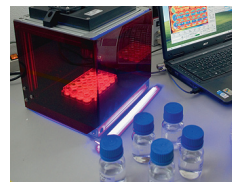
15 转化产物——相关的风险因素吗？

环境中的化学物质常常转化成比原化合物更稳定的更易水溶的产物。这些转化产物会构成什么样的风险呢？

19 多应力的相互作用

水生生物暴露于混合化学品，而且还受到诸如温度、紫外线辐射、寄生虫和病毒一类其他应力的影响。

22 工程纳米粒子的影响



由于纳米粒子已被广泛使用，所以它们很可能最终会出现在环境中，并产生有毒影响。Eawag的研究现已首次证明了这一点。

25 去除微污染物：废水处理方法

在很多情况下，废水处理厂仅部分去除了微污染物。如何才能使这些废水处理厂更新换代以提高去除效能呢？这是现代过程工程的一项任务。

28 去除微污染物：效率评估



废水处理厂的微污染物去除需要外加的处理工序——但什么样的化学和生物学指标适合用于评估它们的有效性呢？

31 瑞士和欧洲地表水体的评估

微污染物对国内和国际水保护构成了日益增长的挑战。作为联邦环境部“微污染物战略”项目的一部分，目前正在精心制定一项评估概念。

其他

34 出版物

38 论坛：瑞士生态毒理学中心——延伸到实践者

40 简讯

eawag
aquatic research ooo

出版：瑞士联邦水生科学与技术研究所

Eawag, P.O. Box 611, 8600 Dübendorf, Switzerland

电话：+41 (0) 44 823 5511

传真：+41 (0) 44 823 5375

网址：<http://www.eawag.ch>

编辑：Martina Bauchrowitz, Eawag

出版情况：每年2期，以英、德、法、中4种文字出版

中文版翻译出版：UNEP-Infoterra中国国家联络点

北京市2871信箱 邮编：100085

电话：(010) 62920727 62849120

传真：010) 62923563

电子邮件：nfpksz@rcees.ac.cn

网址：<http://www.rcees.ac.cn>

ISSN 1440-5289



Kristin Schirmer, 生物学家,
环境毒理学室负责人

化学品评价方面的新挑战

化学品——在纺织品、洗涤剂、药品、防晒霜、罐装产品和昆虫喷洒剂中——常常是我们日常生活中必不可少的组成部分。尽管如此，这些物质的广泛使用要求经常的关键性评估。

无数化学品在我们的日常活动中发挥了重要作用（图1）。它们让新技术得以发展，并帮助我们保持健康以及改善我们的生活质量。由于广泛使用，这些物质也进入了环境，虽然在很多情况下，这是非故意的，但某些药剂如农药是被有意释放入环境的。化学品输入和扩散的一个重要途径是水，例如当物质被雨水冲洗出或被废水转移时（见第8页Irene Wittmer的文章）。人们已在地表水、地下水和某些情况下还在饮用水中检测出很多日常化学品和工业化学品^[1]。

因此，水带有类活动的痕迹。不过，很多物质仅以痕量级形式存在，如1亿桶水中1 g，这约相当于1 ng/L。因为低浓度，所以这些物质被称为微污染物——相对于大污染物，大污染物的存在浓度要高几个数量级。但大污染物的数目要少得多，而且它们对环境的影响已被研究得较为透彻^[2]。一个恰当的例子是磷酸盐；这种营养物质在地表水中输入的增加促进了蓝细菌和绿藻一类初级生产物

的生长。这可能会因藻类生物质的微生物降解而导致氧耗竭或藻毒素的释放。相比之下，人们很少知道微污染物对水生生物和生态系统可能产生的影响。这是因为鉴于存在浓度低，所以对生物产生的任何影响（假如它们确实存在的话）只会随着时间的推移才会显现（不知不觉之间加剧的），因此难以检测或预测。

原因和结果：成功的避孕 雌激素性物质的实例证明，难以在微污染物与生态系统变化之间确立一种因果联系。这些化合物的作用类似于雌激素雌二醇，所以会干扰动物的内分泌系统。天然水体中广泛存在的雌激素性物质清单，不仅包括合成的雌激素炔雌醇，而且还包括双酚A，这种物质作为软化剂被添加入各种塑料。

在世界各地众多实验室研究证明雌激素性物质影响鱼类繁殖之后，加拿大和美国的研究人员开始进行一项不寻常的野外实验。他们连续3年在安大略北部一个实验湖增加了炔雌醇^[3]。他们的确观察到了那里鱼类种群的破坏（图2），而对照湖中的鱼则继续发育正常。该研究支持了这一猜想：雌激素性物质会对生态系统中的种群产生长期影响。与此同时，这些观察并未自动证明这类繁殖紊乱（这也影响瑞士一些水体中的鱼类）一般归咎于具有雌激素活性的化学品。繁殖可能会受到各种其他因素如食物或温度（单独作用或与微污染物联合作用）的影响。因此，必须考虑一种物质在生态系统中的可能影响，不是单独加以考虑，而是在各种影响和因素方面加以考虑。如果要将这类相互作用外推到其他情况，就需要确定基础性作用机制。这是环境毒理学研究方面的主要挑战之一。

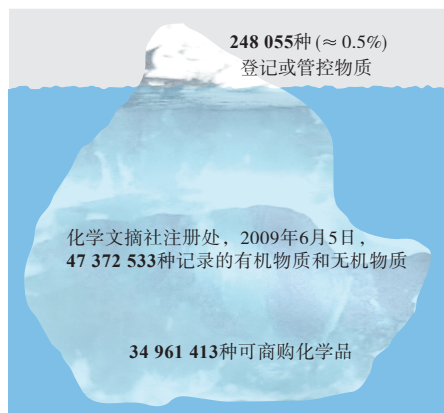


图1 大约25万种登记或管控物质只是冰山一角

重要物质的特点 持久性、生物累积潜能、生物活性根本就不是那些构成潜在环境风险的物质的新特征。正是这些特征导致2001年根据《斯德哥尔摩持久性有机污染物 (POPs) 公约》宣布一项关于多氯联苯 (PCBs) 生产与使用的世界禁令。PCBs于1929年被首次制成,它们最初很流行,显然是由于它们极好的稳定性。例如,它们的热稳定性使得电变压器和冷凝器的使用更为安全。另外,像很多其他氯化化合物一样,PCBs只在环境中非常缓慢地降解。它们累积在组织中,如人体脂肪或人奶中,并导致只有在曝露后几年才变得明显的生物影响。这些影响包括皮肤病症(如氯痤疮)和免疫系统减弱。PCBs还被怀疑起到人类和动物内分泌干扰物的作用。

许多较新的物质至少呈现出类似于传统PCBs的某些特性,如多环芳香佳乐麝香,这是一种持久性化合物。现已证明,伊利湖沉积物不同深度处的佳乐麝香浓度与美国香水年消费量强相关(图3)^[4]。再有,佳乐麝香是脂溶性的,因此是生物累积性的,这一点已被它存在于人奶和海洋生物中的现实所证实。最后一点,佳乐麝香是生物活性的:它抑制流出泵的活动,而流出泵通常是将有毒物质输出细胞^[5]。这种效应是否也会增加生物对其他微污染物的敏感度,这一点仍有待于确定。

新的挑战:假持久性物质 佳乐麝香这一实例表明,我们当然可以依靠传统POPs方面的知识来评估新的化学品。但我们的知识方面存在一个严重的空白:与传统的POPs不同,很多更加新的物质是极性的(所以易溶于水)和电离的,并含有许多官能团。另外,它们以各种物理形态(如在溶液中或作为纳米粒子)被使用。这给予这些物质新的特性,这又会转过来影响它们的环境归宿和毒性潜力(见第22页Renata Behra的文章)。

与传统的POPs相比,目前在天然水体中以较恒定浓度可测的微污染物是易降解的(生物降解或物化降解)。它们常保持广泛分布状态这一现实,是由于不断释放入环境以及废水处理厂不彻底的去掉所致。在某种程度上,输入至少被降解所平衡。因为这些化学品经常存在(尽管它们的半衰期短),所以它们已被描述为“假持久性的”。但并不是所有可降解的物质也都是假持久性的。根据它们的使用情况,环境释放可能差异很大,例如农药的季节

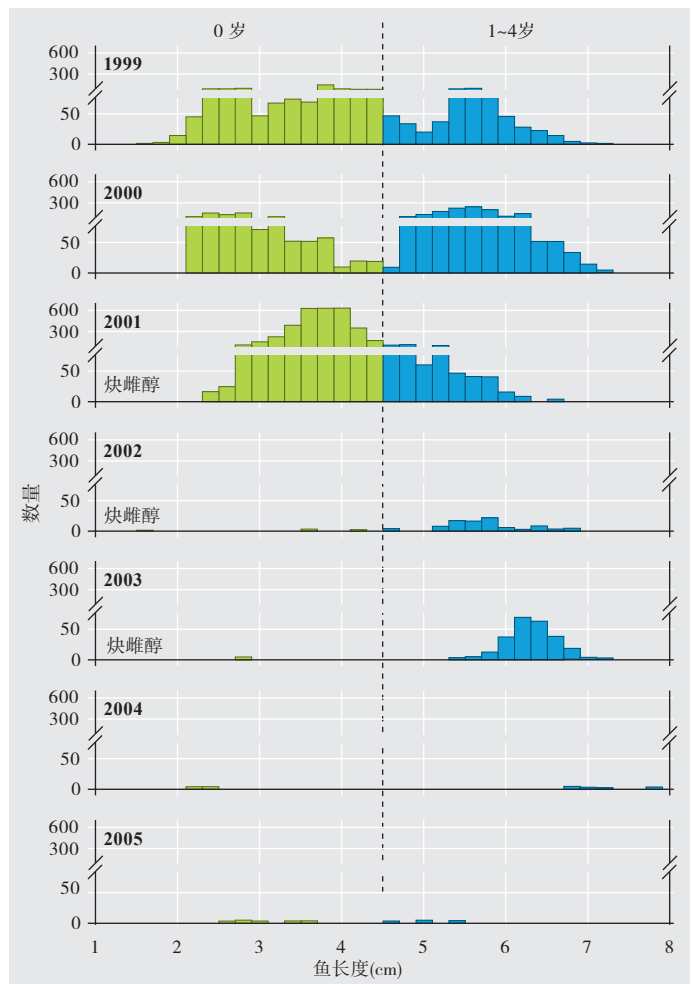


图2 2001~2003年在添加少量炔雌醇之后,加拿大一个湖泊中的黑头呆鱼种群毁灭了

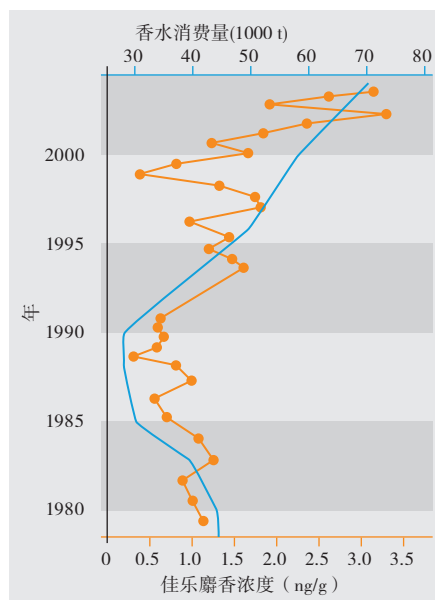


图3 北美伊利湖沉积物中测出的佳乐麝香浓度(橙色曲线)与美国香水年消费量(蓝色曲线)有很好的相关性



即便当我们早晨淋浴时，也会将印记留在我们所使用的水中

性使用（见第12页Roman Ashauer的文章）。因此，输入与降解之间的相互作用对环境科学家们提出了一些新的问题：什么是释放、分布和去除的动态特征？需要从废水或饮用水中去除微污染物吗？这在技术上可能吗？微污染物会产生何种转化产物（见第15页Kathrin Fenner的文章）？可以在化学结构的基础上预测这些产物及其特性吗？这些转化产物有可能是持久性的和有毒理关系的吗？

新的挑战：生物活性化合物 另一种特性使人们对化学品的环境风险评价有了新的认识：无数物质是被故意设计成生物活性的。目前，主要类别有药品、杀菌剂和农药。未来，它们可能还包括纳米粒子（例如，当它们被专门设计来克服组织障碍如血-脑障碍时）。鉴于它们高度的生物活性，这些物质（单独或混合）可能会在未在生物组织中累积的情况下产生影响。这方面一个好的实例是避孕剂中所含的合成雌激素。因此，产生了这样的问题：这些药剂的生物靶分子（如酶和激素受体）是否也存在于水生生物体内以及这会带来何种程度的潜在风险。还需

要研究这类化合物是否会产生其他影响，即与主要生物目标无关的“副效应”。

新的挑战：多应力 考虑到多种所涉因素，产生了另一个挑战：需要与其他影响一并考虑环境中的化学品。首先，它们以混合的形式出现，其次，它们与其他应力如紫外线辐射或致病菌一同对生物起作用（见第19页Marc Suter的文章）。所以，化学品是如何以混合物或与其他因素一同起作用的？这些相互作用是如何影响水生生物、种群和群落的？它们能在何种程度适应各种应力？

鉴于这一长列的问题，显然我们不可能确定合成物质和水生环境之间每一种可能的相互作用。作为研究者我们的任务是，研究出物质特性与它们在环境中的分布和影响之间的以机理为基础的可归纳的关系，以便制定最大限度减低风险的战略。在这方面，化学品核准过程中的预防性评估就像环境中人为微污染物风险评估以及用于减少对天然水体输入的潜在措施一样重要。

需要综合性方法 为了迎接人为微污染物所构成的这些挑战，Eawag的自然科学家、工程师和社会科学家密切合作。这不仅是关于预防性风险评估，如关于新型合成纳米粒子的环境归宿和毒性，而且也是评估广泛分布的微污染物如杀菌剂和药品的风险。

例如，化学家们正在研发一些能够对以极低浓度出现在复合环境样品中的物质进行量化的分析方法。不过，这种分析只涉及选定的个别物质，所以存在的某些微污染物总是未被检出。相比之下，生物和分子或生物化学试验则能显示物质混合总体的影响。通过将化学分析与生物分析相结合，可以将生物影响归因于特定化学品或几组化学品。这又反过来为工程技术人员试图研制用于去除废水或饮用水中微污染物的方法提供决策支持（见第25页Christian Abegglen的文章）。借助于化学分析和生物分析，还能研究这些建议的方法实际上是否能最大限度降低化学负荷，以及这实际上是否与生物活性或毒性的降低有关（见第28页Juliane Hollender的文章）。Eawag研究人员进行的社会科学研究（如关于医院药品的处置），是了解人为微污染物扩散以及确定减少输入从而最大限度降低风险的方法的努力的另一个关键组成部分。

但如果要研制（潜在）微污染物的管理方法，这不仅需要Eawag内部的紧密合作。这些科学发现最终还需要被转化成可用于实践的方法。虽然Eawag环境毒理室主要从事基础研究，但联邦托管的新的瑞士应用生态毒理学中心旨在进一步研发有希望的生态毒理评价方法，这样一来，这些方法就能被州当局和其他用户施用于环境监测（见第38页的文章）。另外，Eawag的科学家们充当废水处理厂操作人员的顾问，并在支持联邦环境部制定用于评估和保护与微污染物有关的瑞士水体的计划（见第31页Michael Schärer的文章）。

人为微污染物：每个人的责任 微污染物在水生环境中无处不在，它们的存在大部分是我们生活方式所致。它们甚至能产生法庭信息，例如，意大利地表水中测出的可卡因及其主要尿代谢物浓度表明，社区的消费量要比官方调查显示的量大得多^[6]。因此，水质受到每一个人的影响。Eawag所研发的方法有助于我们了解污染物结构、环境归宿和对水中生物影响之间的关系，并且旨在确定

对水生生态系统所构成的风险，以及证明如何才能最大限度减少这类风险。

这也包括研发用于去除城市废水和原饮用水污染物的技术。但尽管进行了深入细致的研究，主要的不确定性依然存在。化学品与环境之间的相互作用是复杂的，废水处理厂的去技术是费钱的，尤其是当目的在于去除以低浓度形式存在的物质时。这使得分析化学品生命周期的所有阶段显得很重要^[7]。减少风险的最直接的方法可能是以一种环境可接受的方式合成化学品，即它们能迅速和完全被降解。但易降解性常常是与原设定的特性相对的，例如，一种穿越胃的药品的稳定性使它完整无损地达到目标器官。所以我们需要其他一些能尽可能避免化学品输入环境的方法。这些包括消费者更多地了解日常产品中所含的化学品的处置，从使用到处置或甚至可能到回收利用。这是一个涉及我们所有人的问题。 ○○○

- [1] Schirmer M., Strauch G., Schirmer K., Reinstorf F. (2007): Urbane Hydrogeologie – Herausforderungen für Forschung und Praxis. *Grundwasser* 12 (3), 178–188.
- [2] Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B. (2006): The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072–1077.
- [3] Kidd K.A., Blanchfield P.J., Mills K.H., Palace V.P., Evans R.E., Lazorchak J.M., Flick R.W. (2007): Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Science* 104, 8897–8901.
- [4] Peck A.M., Linebaugh E.K., Hornbuckle K.C. (2006): Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environmental Science & Technology* 40, 5629–5635.
- [5] Luckenbach T., Epel D. (2005): Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defense systems mediated by multidrug transporters. *Environmental Health Perspectives* 113, 17–24.
- [6] Zuccato E., Chiabrando C., Castiglioni S., Calamari D., Bagnati R., Schiarea S., Fanelli R. (2005): Cocaine in surface waters: A new evidence-based tool to monitor community drug abuse. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 4, 1–7.
- [7] Schirmer K., Schirmer M. (2008): Who is chasing whom? A call for a more integrated approach to reduce the load of micro-pollutants in the environment. *Water Science & Technology* 57, 145–150.



Irene Wittmer,环境科学家, 环境化学室的博士研究生
联合作者: Michael Burkhardt

杀虫剂和农药输入动态

杀虫剂和农药被用来控制农业和城市地区的有害生物。但这些物质是如何进入天然水体的呢? 农业实际上是水污染的主要源头吗? Eawag的研究人员正在通过不同的项目来研究这些问题。

农业长期被认为是地表水农药输入的主要源头。因此, 农业农药使用明显受到管制, 使用这些物质的人需要有使用执照。当大约15年前重新制定瑞士农业政策时, 确定的目标之一是农药输入减少50%。虽然1992~2004年农药使用量降低了25%~30%^[1], 但农药仍是水污染的原因之一, 尽管所有这些法规依然在实施之中。

来自城市地区的杀虫剂和农药的输入 与此同时, 20世纪90年代末进行的一些初步研究表明, 农药如除草剂2-甲-4-氯丙酸可能也来自城市地区^[2]。在某些情况下, 农药在化学方面等同于城市地区所用的杀虫剂(见专栏)。不过, 在销售数字的基础上, 估计城市地区所用的杀虫剂和农药的量大大低于农业方面的使用量。当2007年首次公布消费量估计数时, 证明了曾低估实际使用量的这一事

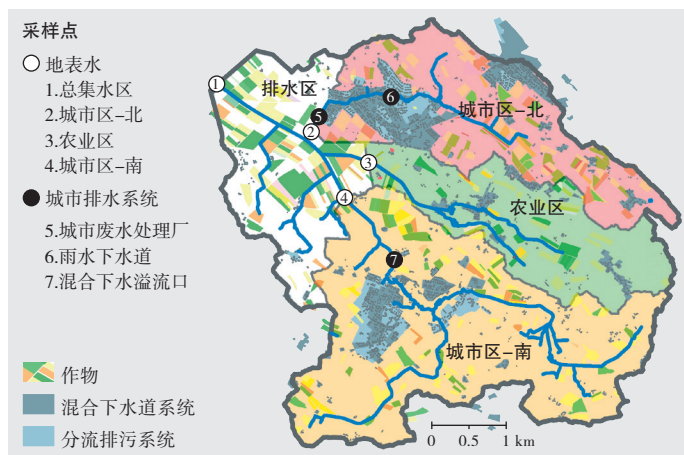
实。瑞士城市地区每年大约2000吨的杀虫剂使用水平(不包括醇基和氯基消毒剂)^[3], 大致相当于农业所用的1300吨农药^[4]。所以, Eawag正在详细研究城市源和农业源对水污染的贡献。

农药的使用量 根据一个大型项目, 对一个选定研究区的杀虫剂和农药流量进行了评价。这个占地总面积为25 km²的集水区靠近格赖芬西。它包括470公顷农田以及两个分享一座废水处理厂的市镇(12 000名居民)。该地区被分为4个分区(图1), 一个主要为城区(城市区-北), 一个为农田使用区(农业区), 还有两个为混合使用(城市区-南, 排水区)。在2007年大雨活动期间, 在水道的4个采样点和城市排水系统的3个采样点(城市污水处理厂出口、混合污水溢流口和雨水下水道)采集了众多水样。分析了这些水样的杀虫剂和农药(见第10页上的表)。

不过, 我们首先进行了所施用农药数量方面的调查: 调查了该研究区几乎所有的农民(95%)和可操控数的城市住户(1800户中的60户)。调查发现, 异丙隆是用于农业目的的最多的农药(用了107 kg), 接下来的是草甘磷、莠去津和特丁津(分别为74、64和42 kg)。4种其他物质(氯丙酸、甲基磺草酮、磺草酮和二嗪农)的使用量为2~13 kg。

所调查的80%的住户使用农药, 大多用来保护玫瑰花免遭虫害。另外, 20%的应答者报告说——尽管法律禁止, 但他们对此并不知情——他们也在公路上使用农药。令人吃惊的是, 在这60户中, 使用了45种不同农药, 其中包括3种我们调查所涵盖的物质: 氯丙酸、二嗪农和草甘磷。我们的推断表明, 作为农药的一个来源, 城市地区是不能被忽略的。到目前为止, 我们尚无法得出关于杀虫剂使用

图1 研究区和7个采样点的概貌



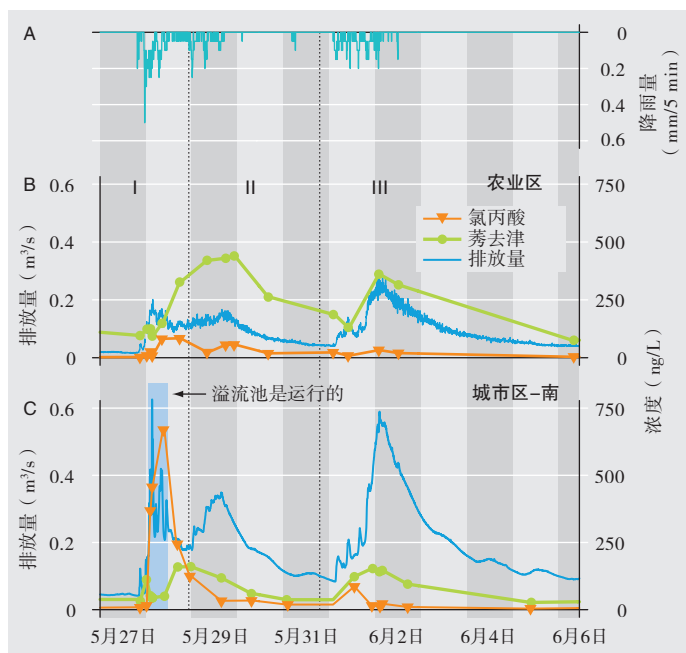


图2 2007年5月27日至6月6日降雨活动期间在2条水道中检测到氯丙酸和莠去津浓度。示出了降雨量(A)以及来自农业次集水区(B)和城市区-南次集水区(C)采样点的数据

方面的结论；这首先需要在消费量和生产量信息基础上得到粗略估算。

雨水迁移的杀虫剂和农药 户外使用的杀虫剂和农药会被雨水冲刷出来并被迁移进地表水。这里所选的实例——5月末/6月初出现的降雨活动(图2A)显示了一个城市区和一个农业区释放出的物质的不同浓度动态。示出了莠去津(专门用于农业区的一种农药)和氯丙酸(主要用于城市区,见表)的浓度曲线。这些降雨活动与莠去津的农业施用期相同。可以得出下列结论:

►农业区和城市区-南部次集水区的排放动态差异很大(图2B+C中的蓝色曲线)。在农业区,降雨所致的3个峰排放相当低,由于水被吸收,接着被未密封的土壤释放出来。相比之下,在城市地区,雨水在密封的表面(道路、铺砌区和屋顶)迅速流走。一些这种径流排水通过雨水下水道直接进入接受水体,而剩余的则进入混合下水道系统和通过溢流水井到达城市污水处理厂。不过,在特大暴雨情况下,过多的雨水通过混合下水道溢流池直接进入溪流。城市区-南部次集水区第一个峰排放就是这种情况(

图2C)。

►莠去津浓度因溪流排水量增加而增加(图2B+C中的绿色曲线)。这不仅适用于农业区,而且也(即使在较低程度上)适用于混合使用的城市南部地区。

在城市接受水体,氯丙酸浓度(图2C中的橙色曲线)的剧增与来自混合下水道溢流池的溢流有关。此后,溢流不再活跃,氯丙酸浓度再随后两个峰排放期间保持低水平。与此同时,在农业地区,溪流中的氯丙酸浓度在所有这3个阶段只是稍稍增加(图2B)。这估计也是由于来自次集水区中少数沉降区的流失所致。杀虫剂多菌灵和敌草隆(一般也用于城市地区)观察到类似的浓度动态。

所以就一般降雨活动而言,可以说,天然水体农药污染的增加通常发生在施用季节,而具有杀生物和杀虫效应的物质则可能全年从城市地区进入水体(参见图3A+B)。不过,除了这种与降雨相关的输入外,还有来自城市地区的不断流失以及来自农业源的临时性浓度增加。例如,我们全年在城市污水处理厂出水中检测到浓度升高的二嗪农(>50 ng/L),并且在几个场合观察到农药浓度的大增(高达20 000 ng/L的莠去津),很可能是因不恰当的处理或处置所致。

城市地区:水污染的一个重要贡献者 除了研究浓度动态之外,可以评价负荷的组成,以便确定农业源和城市源在天然水体物质出现方面的相对重要性。就5月底这次

杀虫剂和农药

杀虫剂和农药被用来控制讨厌的生物。简单地说,农药起到保护植物的作用,杀虫剂则被用于所有其他用途(保护墙壁和立面,保护木材,控制家庭害虫,等等,见表)。活性物质的批准是由《生物制品条例》(VBP)和《植物保护产品条例》(PSMV)调控的。杀虫剂和农药通过各种途径进入天然水体。在农业地区,农药通过地表径流或排水流从田野进入水道以及由于喷撒混合物的不恰当处理或处置而进入水道。城市地区所使用的物质通过下水道系统进入地表水。

降雨活动来说，两个受农业影响的次集水区在莠去津负荷的组成方面起了重要作用，而混合下水道溢流和城市废水处理厂（图3A中的深棕色区和深蓝色区）实际上对这一负荷无任何贡献。相比之下，以城市为主的次集水区则对相同的降雨活动期间观察到的氯丙酸负荷起到了决定性的作用。

城市废水处理厂和混合下水道溢流占总负荷的25%。秋季这两种物质的检测结果表明，莠去津负荷极低，而氯丙酸负荷则保持高水平。另外，氯丙酸负荷形式与春季相同。这表明，氯丙酸来源或多或少保持不变。不过，尚不清楚这一输入是否归咎于城市施用（从5月至9月底的庭院季节）或归咎于来自平屋顶和基础密封膜的不断流失。

平屋顶：氯丙酸的一个可能来源 Eawag的另一项研究证明了这一事实：氯丙酸的确释放自平屋顶。除草剂被

用来防止平屋顶上沥青层油毛毡中的底部渗透。大部分氯丙酸在屋顶径流中被浸出。由于瑞士每年建造数百万平方米用沥青膜密封的平屋顶，所以氯丙酸最终存在于众多地表水体中这一点并不令人吃惊。它或直接通过雨水下水道或在“处理过的”废水中（城市废水处理厂的氯丙酸去除率仅为10%~30%）进入这些水体。

我们的研究现已证明，通过两种基于乙基己醋（Herbitect®）和氯丙酸的辛基醋（Preventol®B5）更现代化的基础保护剂，与传统的基于聚二醇醋（Preventol®B2）的产品相比，减少了水解和浸出（图4）。浸出行为还受到油毛毡组成的影响——沥青、聚合物和矿物填充物的内含物和质量：就沥青含量较高的产品而言，浸出可以再减少50%。近年来，添加至沥青的氯丙酸浓度已减少了大约一半。只有当功效仍得到确保时，才可能进一步减少这一浓度，但功效的阈值位于何处仍是未知数。

所研究的各种杀虫剂和农药的应用。规定各种物质的重要程度是以研究区中检测的浓度为为基础的（图1）

		重要的农业区	不太重要的农业区	重要的城市	不太重要的城市	未检测
		城市：经常的		城市：季节性的		农业：季节性的
		杀虫剂	农药	农药	农药	农药
农业区	磺草酮					中国芒草、玉米
	甲基磺草酮					玉米
	莠去津					玉米 ¹
	特丁津					苹果状水果、玉米
城市与农业区	异丙隆	立面、防腐剂等				谷物
	草甘磷			草坪、铁路线、路边等		休耕地、水果、草地、牧场
	氯丙酸	平屋顶 ² 、基础密封膜		花园、草坪、公路 ³ 、路边等		谷物、中国芒草、水果、草地、牧场
	二嗪农	未知的来源、杀蚤剂 ⁴		玫瑰花、水果、装饰品、花园		水果、糖甜菜、芸苔、蔬菜、切花
	敌草隆	立面、防腐剂等				水果、芦笋、灌木、藤本植物
	多菌灵	用于浴室的杀真菌剂、立面等				水果、蔬菜、芸苔、土豆、向日葵
城市	去草净	用于浴室的杀真菌剂、立面等				
	Irgarol	防污涂料、立面等				
	IPBC	防腐剂、木材保护产品等				
	异噻唑啉	防腐剂、立面等				

¹自2008年12月以来已禁售莠去津。但允许农民在2011年12月之前用完现有的存货。

²虽然氯丙酸未被法定分类为杀虫剂，但就其效应而言可以被认为是等同物。

³虽然这种应用是非法的，但它在我们的调查中得到了证实。

⁴在跳蚤控制产品中，二嗪农既不是杀虫剂也不是农药，而是一种兽医药。

教育消费者和改变化学组成以最大限度减少流失

我们的研究发现清楚地表明，农业和城市的杀虫剂与农药的施用都导致了水污染。但未来如何能最大限度地减少这类流失呢？一种选择方案是改善杀虫剂和农药的管理。这方面有很大的潜力，尤其是关于城市地区的农药使用，因为很多消费者不熟悉这些药剂的正确使用或不知道现有的禁令。不过，尽管现有培训和可获得信息，农业方面的农药管理仍有改进的空间。但最大限度地减少农业源的扩散流失将会更加困难。这些流失常常甚至可能源自野外总面积的一小部分^[5]。由于这一原因，Eawag一个项目现正在试图确定流失风险特别高的农业区。

减少流失的另一种方法是改进产品的化学组成。就油毛毡中的氯丙酸而言，已经这么做了。在应用这种产品的地方需要争取“源头”措施，那里的水污染无法通过常规的处理工艺得到有效减少，因为多数径流甚至无法到达废水处理厂。在油毛毡中仅使用Preventol®B2的30年之后，3家主要制造商去年根据我们研究结果修改了他们的配方，纳入了Herbitect®和Preventol®B5。根据联邦环境部（FOEN）最近颁布的关于屋顶油毛毡中氯丙酸的建议，屋顶径流应通过微生物活性土壤层渗透，以避免污染^[6]。

图3 5月降雨活动（降雨量为60 mm）和9月降雨活动（降雨量为35 mm）期间在6个不同采样点（参见图1）测量到的莠去津（A）和氯丙酸（B）负荷的比较

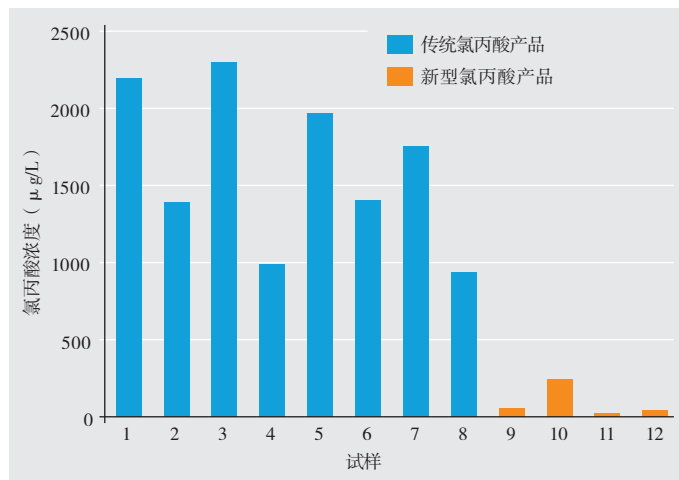
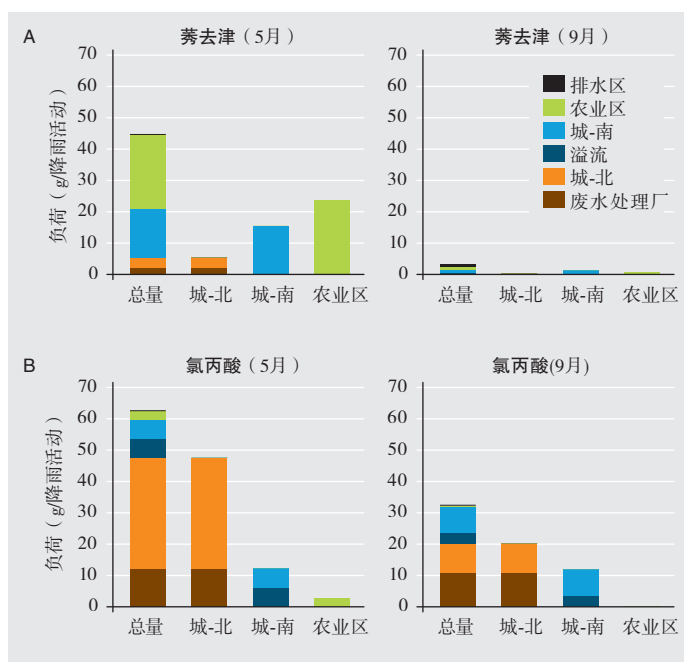


图4 来自油毛毡的氯丙酸浸出

另外，制造商和FOEN建议：抗根层只应用于真正的绿色屋顶，砾石覆盖的或裸露的屋顶一般不需要用。长期过程中，这些组合的措施可以防止96%~98%的氯丙酸浸出，从而减少水污染。○○○

感谢我们的同事：Hans-Peter Bader, Markus Boller, Ruth Scheidegger, Heinz Singer, Christian Stamm和Steffen Zuleeg（均在Eawag）以及Regula Haag, Sivotha Hean和Peter Schmid（均在Empa）。财政资助由联邦环境部（FOEN）和苏黎州废物、水、能源与大气局（AWEL）提供。

- [1] Singer H. (2005): Pesticides in water – research meets politics, Eawag News 59, 16–19.
- [2] Bucheli T.D., Müller S.R., Voegelin A., Schwarzenbach R.P. (1998): Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. Environmental Science & Technology 32, 3465–3471.
- [3] Bürgi D., Knechtenhofer L., Meier I., Giger W. (2007): Projekt Biomik – Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässer. Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen. Bundesamt für Umwelt, Bern, 189 S., www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387
- [4] Bundesamt für Landwirtschaft (2007): Agrarbericht 2007. Bern, 320 S. www.blw.admin.ch/dokumentation/00018/00498/
- [5] Freitas L.G., Singer H., Müller S.R., Schwarzenbach R.P., Stamm C. (2008): Source area effects on herbicide losses to surface waters – A case study in the Swiss Plateau. Agriculture, Ecosystems & Environment 128 (3), 177–184.
- [6] www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01391/



Roman Ashauer, 地质生态学家, 环境毒理室研究员

波动的污染物浓度的影响

“剂量产生毒药”是真的吗？曝露生物多久才能恢复？连续曝露于污染物会产生什么样的影响？这些是我们试图借助于毒理动力学/毒理动态学模型和实验要回答的部分问题。

按照惯例，污染物毒性效应一直主要是在环境浓度和测试介质中浓度的基础上测量和评估的。毒性采用50%的试验生物（如鱼类或淡水片脚类动物）显示反应的浓度（有效浓度/EC₅₀）或死亡浓度（致死浓度/LC₅₀）来描述。但不太注意产生这些效应的曝露期。生态毒理试验的持续时间常常是随意确定的：例如，最重要的试验之一（鱼类急性毒性试验）持续4天，所以它可以方便地在一个月工作周的过程中进行。由于这些历史原因，生态毒理学和化学品风险评估中的仪器和方法很少考虑到瞬时性方面（动态）。

尽管如此，环境监测、化学分析和化学品环境行为模拟方面的进展意味着，对污染物的曝露越来越不再简单地用单一浓度来描述，而是要通过浓度时间序列来描述。浓度当然不是随时间不变的，而是会大幅度波动的，

例如，重复峰曝露出现在废水处理厂出水口以及继农业区大雨之后（如在施用农药之后）或在城市地表（如来自外墙表面和道路的浸出和径流）。所以Eawag旨在研发理论概念、实验方法和数学模型，以便对毒性效应的时间过程进行明确的表征。一个特别要优先考虑的是研制毒理动力学/毒理动态学（TKTD）模型^[1-4]。

毒理动力学：生物对物质做什么；毒理动态学：物质对生物做什么 TKTD模型包括用于描述有毒物质如何与试验生物相互作用的两个关键方面的数学方程：第一，毒理动力学组分，它涉及从摄入通过代谢到去除的各种过程；第二，毒理动态学组分，它涉及毒性效应何时出现以及它们的强度如何。

因此，与仅提供“快照”的典型的EC₅₀或LC₅₀数值相比，TKTD模型涵盖与毒性作用相关的过程的整个时间过程。但要做到这一点，该模型首先就必须参数化，即需要事先通过实验确定一系列模型参数。就我们的损伤模型（TDM）来说，这些参数是：摄入与去除率常数、损伤与恢复率常数以及对在其之上生物的损伤足以使毒性效应可见的值。这些参数取决于物理化学性质和作用方式，而且是每一种化合物和试验生物特有的。在Eawag，我们将淡水片脚类动物*Gammarus pulex*用作模型生物。不过，TDM适用于具有不同恢复率的不同作用方式，而其他多数用于这一目的模型是TDM的特殊情形，它们只适用于某种限制，即只适用于特定的作用方式^[4]。这种通用的模型代表一种重大的进展，为开展定量基础的机械生态毒理学研究提供了一个改进的框架。

Eawag技术人员Anita Hintermeister监测涉及*Gammarus pulex*曝露的实验



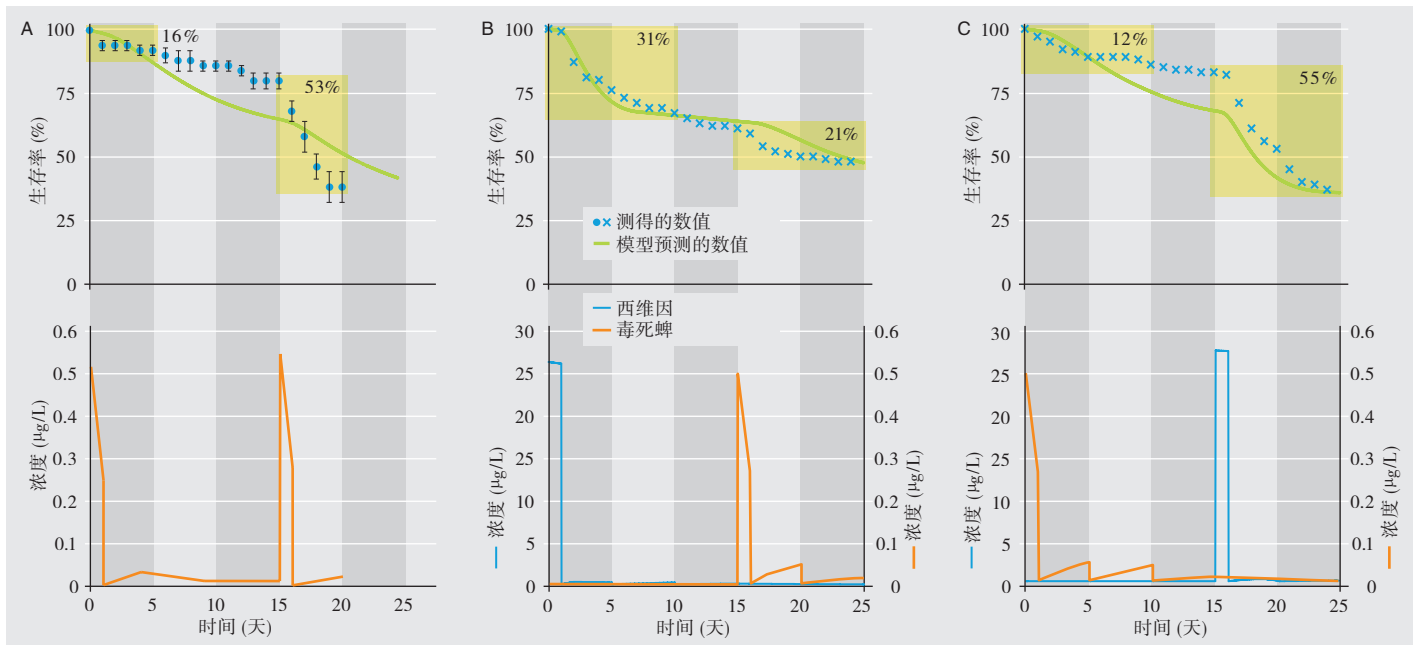


图1 暴露于波动浓度污染物(下)的*Gammarus pulex*(上)的生存情况。A: 重复暴露于农药毒死蜱, 两次冲击之间间隔14天。B和C: 以不同顺序暴露于农药毒死蜱和西维因, 两次冲击之间间隔14天。黄色方块=生物死亡率

时间以及剂量对多种暴露毒性所具的重要性 特别就是就农药污染来说, 地表水中预计会出现重复峰。为此, 我们选择一组物质用于我们最初的实验。在瑞士, 目前正在为每一种农药精心制定特定的浓度极限: 急性质量标准(AQC)和慢性质量标准(CQC)(图2下)^[5]。与AQC不同, 允许CQC在天然水体中被超过。不过, 尚未科学地确定这类超标的频率以及间隔时间。所要确定的暴露间隔和CQC超标数值, 将取决于生物从先前暴露于一种污染物恢复的速度, 我们的TKTD模型可以用来回答这类具体的问题。

例如, 我们的实验表明, 如果两次同等强度的农药暴露之间的恢复期不够长, 就可能会出现延迟毒性(图1A)。即使*Gammarus*有足够的时间(14天)来消除来自首次暴露的农药, 它们的生理状况可能仍未恢复到正常范围。那么, 第二次暴露就会比第一次的毒性更大。就毒死蜱来说, 大约16%的生物在首次接触这种农药后死亡, 另外53%的生物在第二次暴露后死亡。这意味着, 毒性不仅取决于剂量, 而且还取决于与先前对相同应力^[3]或不同应力^[2]暴露有关的施用时间。

受暴露顺序影响的敏感性 对不同污染物的暴露顺

序也起重要作用。正如图1B和C所示, 农药毒死蜱和西维因实例证明了这一点。当*Gammarus*先暴露于西维因、14天后再暴露于毒死蜱时, 死亡率分别为31%和21%(图1B)。当顺序倒过来时, 12%的这种生物在暴露于毒死蜱后死亡, 55%在暴露于西维因后死亡(图1C)。因此, 与西维因相关的死亡率一个为31%, 另一个为55%, 虽然在这两个实例中, 该生物暴露于相同的剂量。增加的毒性是先前暴露于毒死蜱所致, 尽管这发生在14天前。这表明, 这种生物没能充分恢复。与毒死蜱相关的死亡率之间的差异(12%或21%)不太明显, 这表明这种生物能够更迅速地从先前对西维因的暴露中得到恢复。

因此, 一种物质的毒性也取决于与早先暴露相关的情形。总之, 这意味着一种物质的毒性潜力在这种情况下将会更大, 即当生物因先前暴露于一种污染物(不管是相同的还是不同的)而已受到了损伤。

我们的实验还表明, 测量值与该模型的预测结果很吻合(图1)。因此, 将来不但可以仅用这一模型来预测波动的污染物浓度的实际毒性, 而且还可以直接将风险评价所需的安全系数(例如100倍系数)纳入这种模拟(图2)。

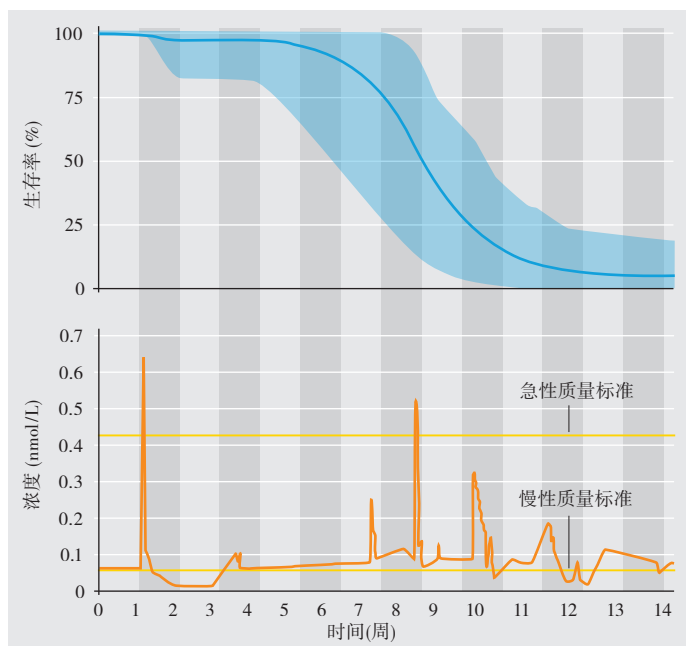
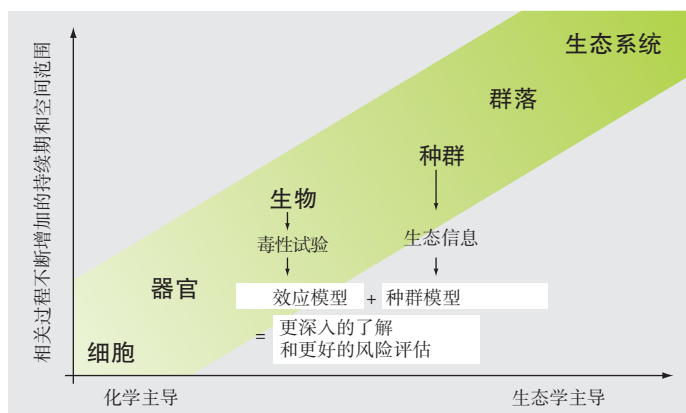


图2 采用TKTD模型模拟的一条溪流中典型的污染物浓度分布图(下)以及相关的生存机率(上,蓝色带)。为了获得模型输入,浓度被乘以一个安全系数

现行的实验研究与未来的潜力 在我们研究农药之后,我们现正在试图将TKTD模型扩展到为数更多的具有不同特性和作用方式的物质。我们正在研究这种猜想:某些毒理动态学参数(如恢复率)取决于作用方式。如果情况是这样的话,那么就能从作用方式推导出这些参数,或反过来,从这些参数推导出作用方式。除了扩大生态毒理学基础之外,这类关系可能也有助于在不需要额外实验的情况下确定众多化学品的环境毒性。这可能是非常有

图3 机械效应模型(如TKTD模型)与种群模型描述的生存信息结合。由于不同过程(生物化学的与生态的)在不同规模上占主导地位,所以不同模型的结合提供了更综合的认识以及改进的化学品风险评估



用的,例如在REACH(欧盟新的化学品法规)方面。由于TKTD模型清楚地模拟了时间进程和各种过程,我们还希望更好地了解短期毒性值和长期毒性值的关系,即所谓的急性-慢性比率(ACRs)。这些比率是确定风险评估安全系数方面的一种重要要素。除了改善风险评估之外,更好地了解ACRs将会揭示它们与生物恢复时间的关系。与荷兰的瓦赫宁根大学合作,我们打算用TKTD模型来解释不同水生生物之间所观察到的敏感性差异是如何归咎于物种特定特性的。

为了在化学品风险评价中不仅包括各个层次上出现的各种过程而且还包括水生生物的生态,我们还寻求将TKTD模型与种群模型相结合(图3)。这将使得能够分析不同生物组织水平上的水生生物恢复的相对贡献,在这一基础上,制定适当的保护措施。

- [1] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): Simulating toxicity of carbaryl to *Gammarus pulex* after sequential pulsed exposure. *Environmental Science & Technology* 41, 5528–5534.
- [2] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): Modeling combined effects of pulsed exposure to carbaryl and chlorpyrifos on *Gammarus pulex*. *Environmental Science & Technology* 41, 5535–5541.
- [3] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): New ecotoxicological model to simulate survival of aquatic invertebrates after exposure to fluctuating and sequential pulses of pesticides. *Environmental Science & Technology* 41, p. 1480–1486.
- [4] Ashauer R., Brown C.D. (2008): Toxicodynamic assumptions in ecotoxicological hazard models. *Environmental Toxicology & Chemistry* 27, 1817–1821.
- [5] Chèvre N., Loepfe C., Fenner K., Singer H., Escher B., Stamm C. (2006): Pesticide in Schweizer Oberflächengewässern – Wirkungsbasierte Qualitätskriterien. *Gas, Wasser, Abwasser* 4, 297–307.



Kathrin Fenner, Eawag环境化学室的化学家, 苏黎世理工的研究助教和化学品归宿模拟组组长
联合作者: Susanne Kern, Judith Neuwöhner, Heinz Singer, Beate Escher, Juliane Hollender

转化产物 ——相关的风险因素吗?

化学物质在环境中可能会转化成比母化合物更稳定、更易水溶和甚至在某些情况下毒性更大的产物。Eawag正在研发可使这些转化产物的风险得到更好评估的方法。

化学物质在环境中的降解并非总是导致迅速彻底的矿化。而是在这降解过程中,可能会生成较稳定的转化产物。很多活性物质(如农药、药品和杀虫剂)尤其如此,它们具有只能逐渐降解的复杂的分子结构。这一点得到了美国地表水和地下水中稳定的农药转化产物的广泛测量结果的证实^[1],而且也得到瑞士研究结果的证实^[2]。

检测未知的转化产物

多数想得到的转化产物没有化学标准。不过,通常情况下,需要有这类参考标准来让环境样品中的化合物得到明确鉴定。所以我们研发了一种检测方法,它可以提供足够的信息,使一种测量出的信号令人信服地赋予一种可能的结构。在高分辨质谱仪中,化合物在其准确质量基础上得到检测,其质量得到高度准确的确定,只有少数明显具有这种质量的分子式是更加可以想象的。不过,需要进一步的证据来证实一种测定信号实际上是与假设的转化产物相一致的。所以在我们的方法中,我们采用了两个与高分辨质谱仪一起的额外的参数:液相色谱停留时间,这是化合物极性的一个量度;以及来自串联质谱仪的碎片光谱,它提供关于分子结构的进一步信息。

转化产物的结构常常与母化合物的非常相似。不过,它们通常多少有点更为极性,而且由于它们更大的可溶性而更容易进入天然水体。一般说来,毒性很少因这些结构变化而增加,通常会预计毒性类似于或低于母化合物的毒性。这意味着极性化合物如农药、药品和杀虫剂的稳定的转化产物,不仅会促使水化学污染,而且还会与母化合物联合导致水生环境中总毒性的增加。

在化学水质评估(如在欧盟《水框架指令》背景下)中和在未来的化学品风险评估中,可能都需要考虑上述这些观点。不过,除了农药授权这一情况外,相关的欧盟法规中没有规定明确的要求。因此,我们只有关于我们预计在水资源中可能发现的转化产物以及它们对总的化学品污染的贡献程度的不完全的知识。

因此,在KoMet项目范围内(用于确定水资源中相关转化产物的联合模拟和测定方法),我们已研发了一个用于解决这一问题的方法工具箱。KoMet是联邦环境部(FOEN)发起的“微污染物”战略的一部分。

可以预测可能的转化产物的形成吗? 转化产物是在环境中以很多不同的方式形成的。除了化学过程如水解、氧化还原反应或光解之外,微生物降解、酶催化降解也起重要作用。特别是与水相关的化合物,它们通常通过土壤或废水处理厂进入环境,它们常常被这些区域中的细菌和/或真菌所降解。

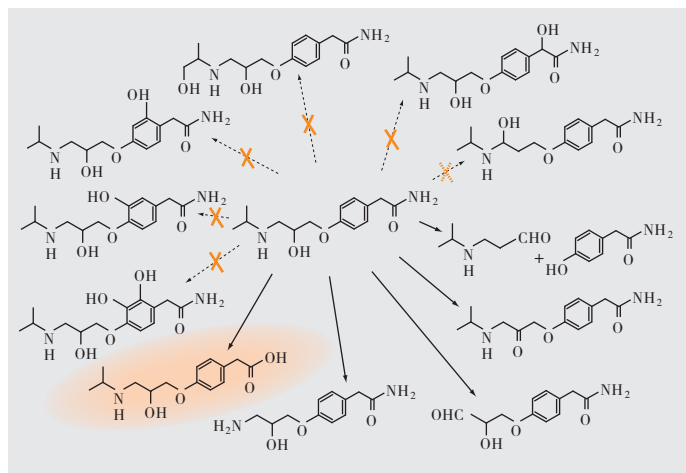
所以在包括明尼苏达大学和慕尼黑理工大学在内的联合项目中,我们正在研制一个能预测微生物降解

典型产物的计算机化的专家系统^[3]。该系统依靠在实验研究生物降解途径的基础上确定的生物转化规律。这些规律承认化合物中现有的结构单位，并模拟转化产物的形成。但可用规律的复杂性很快产生了众多预计产物(包括某种化学品的一些从未观察到过的产物)。为了限制预计转化产物的数量，我们确定了一系列高级规律，它们可以确定各种可用规律中的重点。

例如，在没有规律重点情况下，该专家系统预测阿替洛尔(一种用于减缓心率的β阻滞剂)有12种转化产物(图1)。而当采用高级规律时，只剩下6种可能的产物。特别是一种产物是通过实验发现的——阿替洛尔酸，它是通过酶催化水解形成的。对于其他47种药剂和农药，在这一过程中已知产物未损失的情况下，预计产物的数量可能会平均减少16%^[4]。

追踪转化产物 该专家系统的预测现可用来专门寻找可能的转化产物，不管是在实验室的生物降解实验中的转化产物，还是环境样品中的转化产物。作为一个一般规律，只有当知道要寻找什么时，才能使用示踪分析方法。还需要有参考标准，即用于校准分析程序的纯态目标化合物，这样就能在环境样品中实际确定目标化合物。但一般没有参考标准可用于预计的转化产物。为了解决这一问题，我们研制了一种基于高分辨质谱(一种较新的技术)的分析方法，它不需要使用参考标准(见第15页专栏)。就所研究的3种药品物质来说，我们通过这种方法

图1 专家系统预测的β阻滞剂阿替洛尔的转化产物。主要的转化产物阿替洛尔酸用橙色突显出来

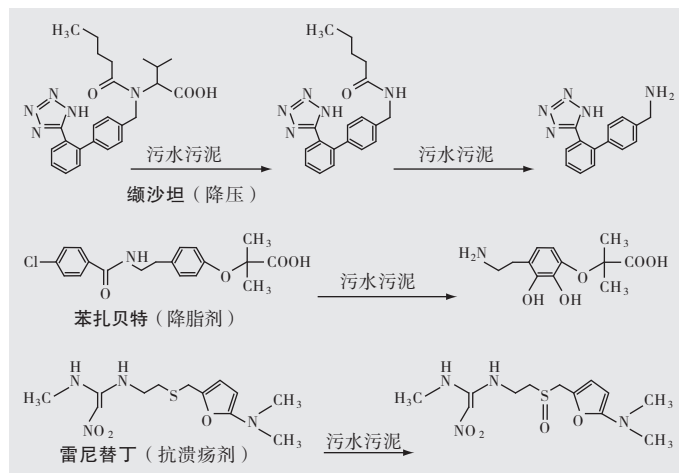


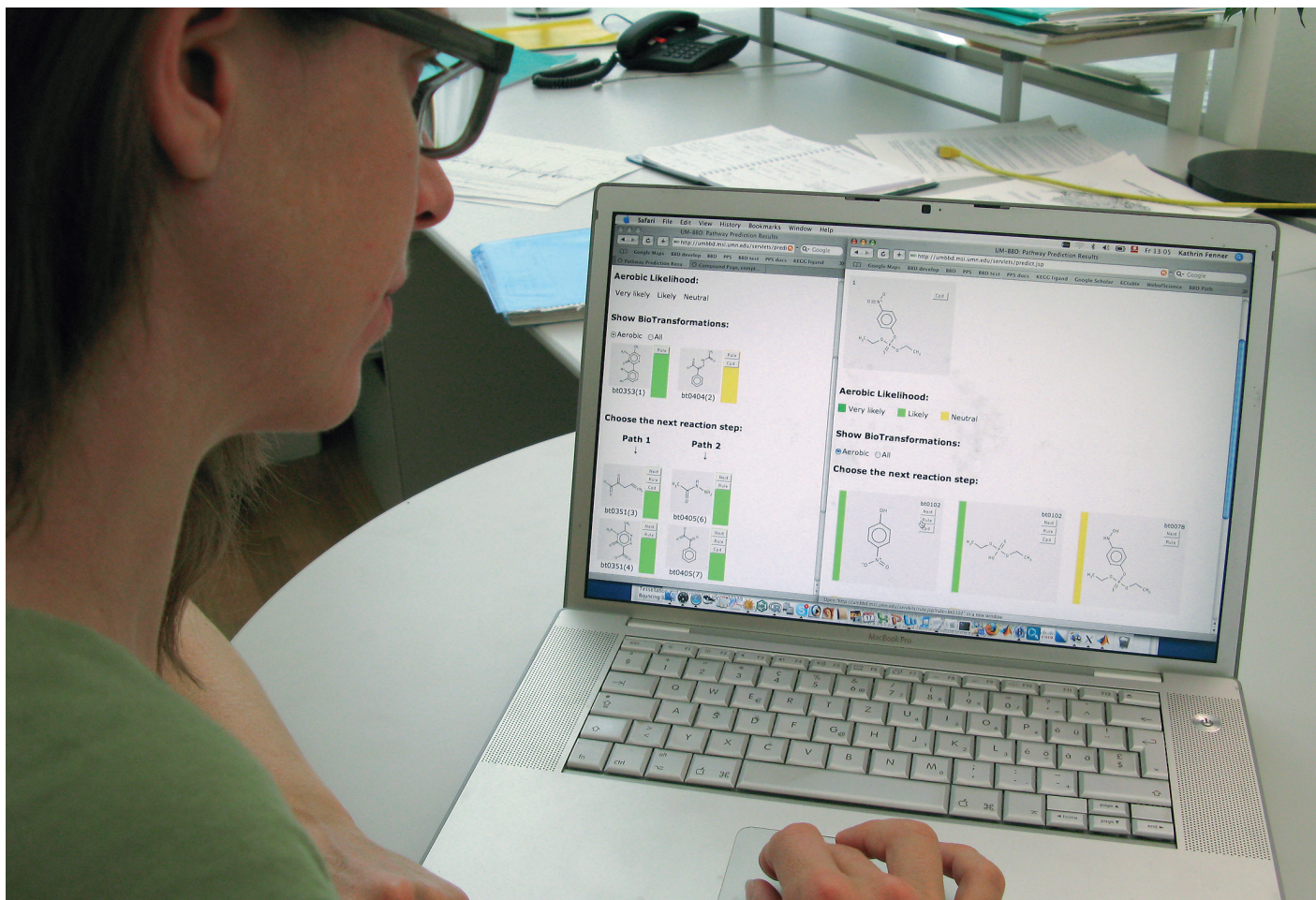
已确定了4种前所未有的转化产物，如同该专家系统预测的那样，这些产物是在含有污水污泥的反应器中进行的生物降解实验中形成的(图2)。

地表水中不可忽视的量 不过，比实验室实验中形成何种转化产物的问题更为紧要的是，水资源中实际会出现什么产物以及它们的量。为了研究这一问题，我们也使用了我们的联合方法。针对瑞士大量使用的以及代表不同化学品分类的总共52种农药、杀虫剂和药品，采用该专家系统产生了一个包括大约1800种可能的转化产物的清单。这些候选产物中的19种实际已在来自瑞士中型水道的6个代表性样品中被测出。就农药而言，这些产物不仅包括几种熟知的和经常观察到的转化产物(desethylatrazine或异丙甲草胺乙磺酸)，而且还包括以前仅在实验室研究中而很少或从未在环境样品中检测到的各种农药转化产物(杀真菌剂嘧菌酯的产物以及除草剂Chloridazon、苯嗪草酮和嗪草酮的产物)。就药品来说，所发现的转化产物是一般知道的人类代谢物。不过，其中一些可能也部分产自废水处理厂的生物降解，因为它们也被预计是微生物产物。另外10种转化产物(尽管因为存在浓度较低而未被我们的方法直接测得)还是能被检测出来的，因为这些产物有参考标准。

总之，我们的研究表明，在瑞土地表水中，转化产物的出现频率并未出乎意外，而且浓度也不是很高。但就所研究的大约一半活性物质来说，发现一种或两种转化产

图2 4种新发现的药品转化产物，它们最初是专家系统预测出的，后来在降解实验中实际测得





采用计算机化的专家系统预测转化产物

物，所以它们必定较为稳定和可迁移。因此，转化产物作为水资源中的外加污染物是不可忽视的，但它们很可能不代表一种未料到比例的问题。

是对总毒性的一种相关贡献吗？人们常常争论这一问题：只有当转化产物的毒性等于或大于母化合物时，它们才是真正相关的。来自37种农药的转化产物中只有大约30%是这种情况，已汇编了这37种农药的转化产物和母农药的相对毒性方面的资料^[5]。但由于这些转化产物一般与母化合物混合出现，而且至少在某些情况下具有相同作用方式，所以它们对总效应的贡献不能被忽视。

因此在我们涉及毒性效应的部分项目中，我们正在研究如何能将关于母化合物效应的知识用于评估转化产物的毒性。很多母化合物会对特定生物产生特定的毒性（如

与酶的相互作用或与DNA或蛋白质反应）。这意味着，它们的毒性高于每一种化学物质通过在生物细胞膜中的累积和干扰其功能而产生的最低（基线）毒性。化合物的基线毒性与其亲脂性（在脂肪中的溶解度）有关，所以容易在其结构基础上进行评估。可以预计转化产物的毒性位于基线毒性和母化合物的特定毒性之间。因此，在转化产物的亲脂性基础上，可以确定许多可能的有效浓度，以EC₅₀（研究种群中50%观察到反应时的浓度）来表示。

除草剂敌草隆及其2种主要转化产物——DCPMU和DCPU的实例说明了这一程序（图3A）。作为一种除草剂，敌草隆对藻类特别有效，所以进行这种生物的风险评估。2008年春季至秋季，我们测定了大雨活动期间Murten湖一条支流中敌草隆及其转化产物的浓度。测定结果表明，在9月份一次降雨活动期间，转化产物明显对总浓度

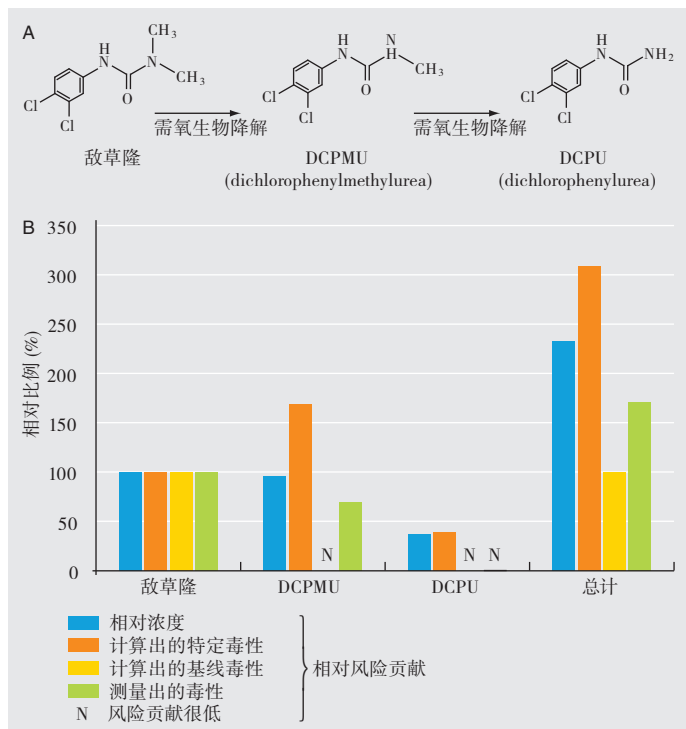


图3 (A) 农药敌草隆通过微生物降解而形成的转化产物DCPMU和DCPU。(B) 夏季末一次降雨活动期间测得的敌草隆、DCPMU和DCPU的浓度以及预测的和观察到的它们的风险贡献。DCPMU和DCPU的值被换算成敌草隆的值(=100%)

贡献50%以上(图3B中的蓝色柱)。现在就可能通过测量浓度的系数和预测的EC₅₀来评估它们对风险的贡献。因此,我们计算出这一结果:当风险评估中考虑到这两种转化产物时,假定它们也充当光合作用的特定抑制者,预计会出现210%的高风险(橙色柱)。但如果这些转化产物丧失了特定活性和只产生基线毒性,则风险不会大大增加(黄色柱)。为了检验这些最大估算值和基线估算的真实性,我们还用我们小组通过实验确定的EC₅₀值(它表明风险贡献增加70%)以图来表示风险贡献(绿色柱)。因此,这一实例证明,借助于我们的方法,可以可靠地确定与环境风险潜在有关的转化产物,而且在个别情况下,转化产物确实会大大增加总的风险。

化学品评价应考虑转化产物 总之,我们的研究表明,瑞土地表水中农药、杀虫剂和药品的转化产物的出现频率并未出乎意外,而且浓度也不是很高。尽管如此,所研究的化合物中约一半出现一种或两种产物(如敌草隆实例所示),它们很可能会促使水资源中与化学品相关效

应的增加。难以采取用于减少转化产物输入的措施,因为这些产物当然只在母化合物被降解时(随意的)才会形成。另外,它们常常呈现出比母化合物更高的移动性,因此较有效地分布于地表水和地下水中。所以在化学品评估中考虑转化产物似乎是更为重要的。虽然农药已是这种情况,但这类要求和特殊程序尚未被纳入工业化学品和药品的评估。这方面的一个关键性先决条件是,应进一步研发用于转化产物预测和用于它们环境浓度评估的模型,以便实际应用。



- [1] Gilliom R.J., Barbash J.E., Crawford C.G., Hamilton P.A., Martin J.D., Nakagaki N., Nowell L.H., Scott J.C., Stackelberg P.E., Thelin G.P., Wolock D.M. (2006): The quality of our nation's waters – Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001. USGS Factsheet 3028, 6 p.
- [2] Kilchmann S., Reinhardt M., Schürch M., Traber D. (2009): Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Zustand und Entwicklung 2004–2006. Umwelt-Zustand Nr. 0903. Bundesamt für Umwelt (Bafu), Bern, 144 S.
- [3] University of Minnesota Pathway Prediction System, <http://umbbd.msi.umn.edu/predict/>
- [4] Fenner K., Gao J.F., Kramer S., Ellis L., Wackett L. (2008): Data-driven extraction of relative reasoning rules to limit combinatorial explosion in biodegradation pathway prediction. *Bioinformatics* 24, 2079–2085.
- [5] Sinclair C.J., Boxall A.B.A. (2003): Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environmental Science & Technology* 37, 4617–4625.



Marc Suter, 化学家, 环境毒理学室生物分析小组组长
联合作者: Renata Behra, Rik Eggen, Beat Fischer, Enrique Navarro和Holger Nestler

多应力的相互作用

在天然水体中, 生物暴露于混合的化学品, 而且还受到其他应力如温度、紫外线辐射、寄生虫和病原菌等的影响。在Eawag, 研究人员正在采用包括改变的蛋白质表达方式在内的各种方法来评估与多应力有关的风险。

水生生物受到各种化学应力、物理应力和生物应力的不利影响, 例如污染物、增加的温度和紫外线辐射水平、寄生虫和病原菌。迄今为止, 风险评估中尚未考虑所有这些应力的联合效应(化学品混合物所致的毒性可能属例外), 这可能会导致对化学品毒性效应的低估。为此, Eawag 现正在研发将有助改进多应力风险评估的方法。

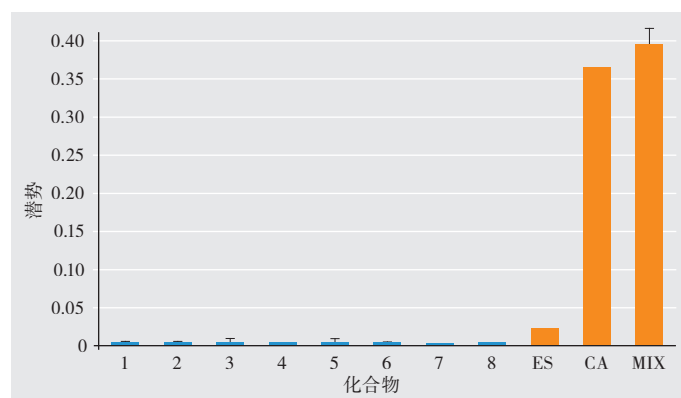
效应合计与浓度加成 典型的毒性试验确定实验室受控条件下高浓度物质对细胞系统或模型生物产生的影响。目的一般是确定50%的生物观察到反应时的浓度(EC₅₀)。对于环境风险评估来说, 将EC₅₀外推到生态水平, 即野外系统。但遗憾的是, 野外遇到的情形是相当不同的。通常, 我们发现较低浓度的各种物质, 但是大量化学品。另外, 这种慢性暴露并非平均分布和不变的, 而是受到空间和时间变化的支配。为了评价这类复杂的系统, 需要了解各种化学物质的作用情况以及预计会出现何种混合效应。

图1示出了一次生物测定中8种低浓度环境激素的雌激素性^[1]。对于每一种物质来说, 效应刚好位于检测限之上, 所以可以被认为不会有什问题。当这些化合物的效应被加在一起时, 效应依然是低的(效应合计, 图1中的ES)。但当一种含有与以前相同浓度的这8种物质的混合物被测试时, 所观察到的反应大大高于通过效应合计所预计的反应(图1中的MIX)。这可以通过浓度加成概念来解释, 即这些化学物质作为单一物质联合作用。所以如果已知各种物质在生物测定中的相对效应以及通过化学分析所确定的它们的浓度, 就能计算出这种混合物的效应(图1中的CA)。不过, 只有当一种混合物中的所有组分具

有相同的作用方式(在这一实例中, 雌激素受体的活化)时, 浓度加成才可采用。如果各种成分的作用方式不同, 就必须逐个对它们进行评估, 因为它们的效应是彼此独立的。迄今为止, 浓度加成概念和独立作用概念很少被用于风险评估。

剂量加成也遭遇多应力吗? 对化学品的暴露伴随着其他一些应力, 考虑到气候和环境变化(如温度上升以及对紫外线辐射暴露的增加), 未来这一点无疑将变得更为重要。作为不同因素相互作用的一个实例, 我们可以考虑光合生物中活性氧物种(ROS)的产量和毒性效应。这些包括自由基如超氧阴离子和羟基、激发纯态氧以及分子氧化剂如过氧化氢和臭氧。它们是植物和藻类应对污染物和物理应力(如紫外线辐射)时产生的, 甚至在正常的条件下, 它们是在高的光强度下形成的。在细胞中, ROS不仅降低酶活性, 而且还诱发膜内有害的脂类过

图1 8种雌激素性化合物(1~8)的效应被逐一确定。当这些单个效应被加在一起时, 结果效应(ES=效应合计)大大低于这8种物质的混合物(MIX)在生物测定中被分析时所观察到的效应。相比之下, 浓度加成(CA)的猜想产生一种类似潜势的效应(根据参考文献[1]修改)



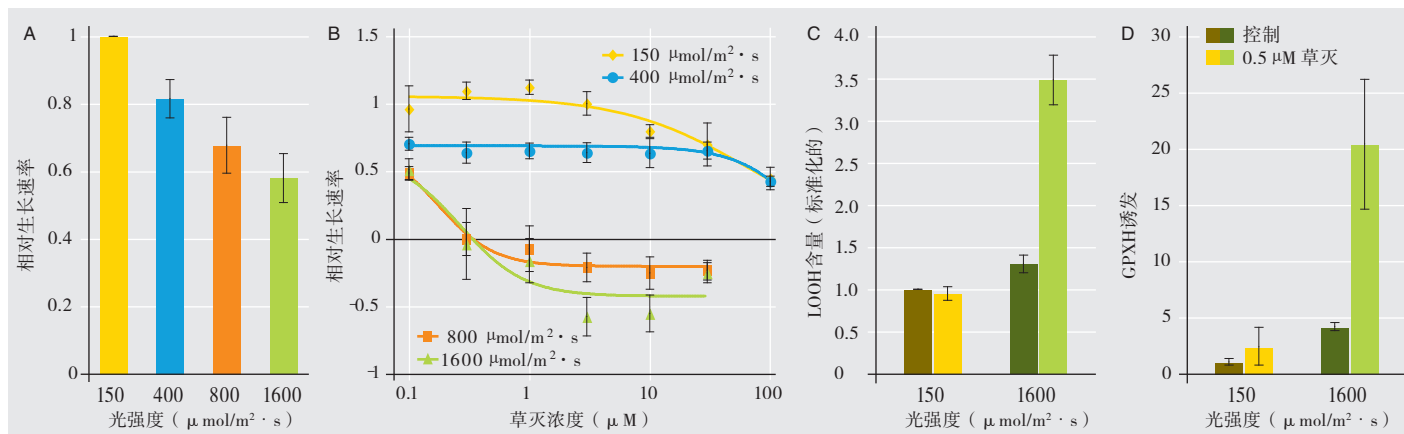


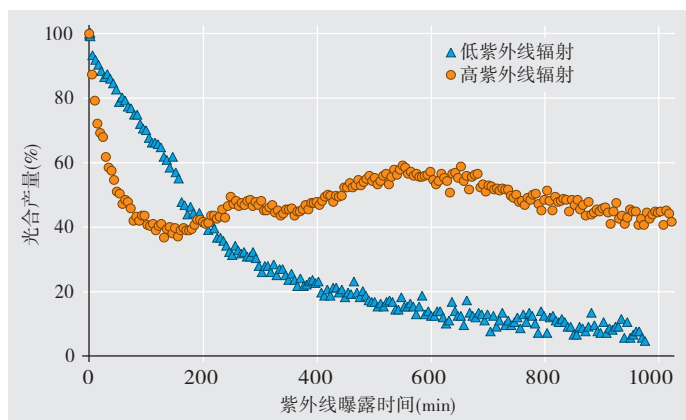
图2 (A) 不断增加的光强度对生长速率的影响。(B) 不断增加的光强度和草灭浓度对生长速率的影响。生长速度1=细胞正常生长; 生长速度0=细胞生存, 但不再生长; 负的生长速率=细胞死亡。(C和D) 高的光强度和草灭浓度对脂溶性过氧化物(LOOH)的产生以及对诱发谷胱甘肽过氧化物酶同系基因(GPXH)的影响^[2]

氧化物的生成(这类效应甚至可能会导致细胞死亡)。为了保护它们自己, 植物产生了防御机制。首先, 它们产生可消除过度能量的脂溶性类胡萝卜素和生育酚, 从而抑制ROS的产生。另外, 存在有水溶性抗氧化剂, 如维生素C和谷胱甘肽, 它们充当还原剂, 或直接或作为过氧化物酶辅助因素使ROS失活。产生的两个关键性的问题是: 当植物遭遇外加应力(如由于除草剂)时会发生什么情况? 剂量加成原理仍然适用吗?

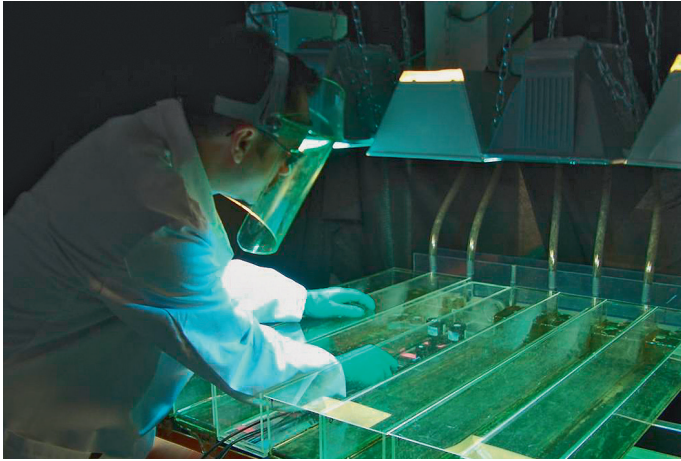
图2示出了光与除草剂草灭联合对绿藻*Chlamydomonas reinhardtii*所产生的影响^[2]。草灭阻碍类胡萝卜素的生物合成, 从而限制细胞预防ROS产生增加的能力。在图2A中, 要指出的第一点是, 在高的光强度下, 藻类生长速率下降了50%。这是由于细胞中ROS浓度增加所致。当曝露

于作为一种外加应力的草灭时(图2B), 藻类生长甚至更慢, 完全停止生长或甚至可能会死亡。在高的光强度下, 即使0.5 μM 的草灭也会诱发脂溶性过氧化物(图2C, LOOH)的产生, 这种物质会损坏膜的完整性。相比之下, 在非应力的光强度条件下, 没有观察到这一浓度下对生长的影响或LOOH的产生(图2B和C)。在高的光强度和在草灭存在的情况下, ROS激活谷胱甘肽过氧化物酶同系基因(GPXH)(图2D), 后者充当氧化应力的生物标志。谷胱甘肽过氧化物酶有助于通过减少脂溶性过氧化物的产生来保护膜。因此, 我们的研究发现表明, 只有两种应力的组合才会产生明显的反应(以一种类似于化学混合物浓度加成的方式), 而且只有当知道了基础性作用方式时, 才能了解多应力所致的影响。

图3 71天适应于高强度或低强度紫外线辐射的藻类群落(水中悬垂生物)的光合产量^[3]



水中悬垂生物对高强度紫外线辐射的适应 如果生物或群落适应于一种应力, 那么当曝露于第二种具有相同作用方式的应力时, 它们的行为就会不同于非适应生物或群落的行为。图3提供了通过曝露于紫外线辐射获得耐受性的很好的实例^[3]。一种生长在固体表面的藻类群落——水中悬垂生物适应于高强度紫外线辐射(高海拔条件)或低强度紫外线辐射(通常的低地条件)。在71天适应之后, 将水中悬垂生物群落曝露于比高山地区接受的更高的剂量。结果发现, 在未适应的水中悬垂生物中, 光合产量降至10%以下, 而在适应高强度紫外线辐射的水中悬垂生物中, 光合产量最初下降, 而后稳定在40%~50%



Eawag研究员Enrique Navarro在耐热有机玻璃槽前，槽中固着的藻群落（水中悬垂生物）曝露于紫外线辐射

的水平上。虽然这一水中悬垂生物群落中的所有物种都显示出适应高水平的曝露，但并不是都同样有效。最敏感的物种被除去，作为结果而产生的整个群落显示出更高的耐受性。

更为有趣的发现是：适应于高紫外线辐射的藻类群落也更能耐受镉。这是因为镉也产生氧化应力，这导致习惯于紫外线辐射的群落损伤较轻，因为防御机制已经被激活。只有当知道紫外线辐射和镉具有对该藻类群落相同的作用方式时，上述这一结果才可能得到解释。

蛋白质水平上的效应 生长速率或光合产量是描述一种生物或一个群落总体状况的生理终点，但很少能得出关于基础分子机制的结论。为此，更为有用的是分析基因表达以及结果蛋白质级联或所形成的代谢物。与一般生理终点不同，这些方法允许该系统的全球分析，从而可以提供有关细胞内出现的所有变化的信息，以及显示作用方式。因此，采用DNA微阵列，就能将多应力的效应与无数基因的表达分布图直接联系起来，从而深入了解被曝露生物的复杂的报警途径和防御战略。自从有了能在很短时间内产生大量数据的方法以来，这种全球分析就成为可能。

现在，蛋白质水平上的全球分析也是可能的。在这方面，也对来自处理过的和未处理过的样品的表达分布图进行比较，以便确定专门对单一应力或多应力反应的蛋白质。对于蛋白质分离以及常规的双向电泳，正在越来越多

地采用二维液体色谱联用。主要差异是，在色谱分离之前，提取的蛋白质是被酶催消化的，而且氨基酸顺序是通过质谱仪确定的。

在一项确定蛋白质表达的实验中，我们用除草剂百草枯处理绿藻*Chlamydomonas reinhardtii*。我们证明，与其他很多蛋白质一起，在百草枯处理过的样品中发现的超氧歧化酶大大多于未处理过藻类。这一实例表明，蛋白质表达分析可以提供关于作用方式的信息，由于百草枯将电子从光系统I转向氧，从而导致超氧化物的形成。除了超氧歧化酶之外，还确定了在应对应力方面起作用的其他一些蛋白质，例如硫氧还蛋白-依赖过氧化物酶或光合系统II组分（D1和D2蛋白质）。因此，蛋白质表达的全球分析是一个可用于研究作用方式和确定能充当曝露的生物标志的蛋白质的有力的工具。

继除草剂和紫外线辐射实验之后，我们现在打算分析曝露于多应力之后的蛋白质表达，希望更深入地了解毒性机理和所产生的应力反应。这种改进的认识连同表明对多应力曝露的标记蛋白质，将为更综合的水资源风险评估提供一个基础。



- [1] Silva E., Rajapakse N., Kortenkamp A. (2002): Something from "nothing" – Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environmental Science & Technology* 36, 1751–1756.
- [2] Fischer B.B., Krieger-Liszkay A., Hidq E., Snyrychova I., Wiesendanger M., Eggen R.I.L. (2008): Role of singlet oxygen in chloroplast to nucleus retrograde signaling in *Chlamydomonas reinhardtii*. *FEBS Letters* 581, 5555–5560.
- [3] Navarro E., Robinson C.T., Wagner B., Behra R. (2008): Increased tolerance to UVR and co-tolerance to cadmium in UVR acclimatized freshwater periphyton. *Limnology & Oceanography* 53, 1149–1158.



Renata Behra, 生物化学家, 环境毒理室藻类群落与种群组组长
 联合作者: Ralf Kägi, Enrique Navarro, Michael Burkhardt, Laura Sigg

工程纳米粒子的影响

由于纳米粒子已被广泛使用, 所以它们最终很可能会进入环境。这一点现已首次被Eawag的研究所证明, 这些研究还表明工程纳米粒子会如何对水生生物产生毒性效应。

纳米粒子存在于越来越多的产品中, 因而它们很可能也会被释放入水生环境。这可能会出现现在生产、使用或处置过程中, 直接(如因事故所致)或通过废水。虽然与天然粒子相比, 环境中的工程纳米粒子的比例依然较低^[1], 但仍需要评估其环境风险。这不仅要求分析系统能定量化, 而且还要求关于输入途径、数量以及工程纳米粒子在天然水体中的归宿和毒性的信息。现已公布了描述纳米粒子对水生生物的不利影响的研究结果; 但总的说来, 这一领域的知识还很缺乏。这一情况被范围极广的工程纳米粒子的存在弄得更为复杂了, 纳米粒子的化学特性、物理特性和形态特性是不同的(见专栏“工程纳米粒子”)。由于纳米粒子会影响粒子的生物可得性以及毒性机理, 所以在努力了解纳米粒子如何作用于生物的过程中显然需要考虑这些特性。因此, Eawag目前正在进行工程纳米粒子释放和毒性方面的研究, 并研制用于其表征和水生系统中检测的分析方法。

释放自立面的二氧化钛纳米粒子 最终认定一种不同的粒子(石棉纤维)的有害影响差不多花了100年。如今, 瑞士、欧盟和其他很多国家禁止使用石棉。为了避免纳米粒子出现类似情景, 必须在早期阶段评估这些粒子的释放程序。现在人们一般都同意这一看法: 纳米粒子的确迟早会终止于环境中, 但迄今为止这一点尚未得到特别证明。不过, 如果我们要想能够预测未来不同环境部分(大气、水、土壤)中纳米粒子浓度的话, 那么, 这类数据是必不可少的。

所以在一个初步的实例研究中, 研究了来自建筑物立面的增白涂料的浸出^[3]。这些二氧化钛(TiO₂)工程粒子具有各种粒径, 可以用Gaussian分布来描述。TiO₂粒子的平均粒径约为150 nm(基于总数), 但大约10%属于纳米粒子范畴(<100 nm)。由于它们是球形, 所以很容易将这种增白涂料与天然(地球成因的)的TiO₂粒子区分开来。在这项研究中, 分析了立面、立面径流和城市雨水径流

工程纳米粒子

工程纳米粒子是指用纳米技术生产的直径为100 nm或以下的固体粒子(1nm=1 mm的百万分之一), 它们具有各种各样的形式。它们可能包括金属或金属氧化物(无机的, 如银或二氧化钛纳米粒子)或碳(有机纳米粒子)。它们可能形状不同(管形、球形、圆片形、纤维)和表面特性不同(未处理的或化学改性的)。根据不同条件, 它们可能作为单独粒子出现或作为悬浮液中的组合体出现。人造粒子呈现出新型的机械特性、电子特性、化学特性或光学特性, 这些是由于它们高的表面体积比所致, 这些特性使得它们理想地适合于各种科学、医学、工业和商业应用。市场上已可买到800多种纳米技术产品。例如, 这些包括防水织物、吸收紫外线的防晒霜、抗菌化妆品、除臭剂和牙膏以及能给予表面自净、抗微生物或抗刮涂层的涂料和油漆。使用最为广泛的纳米材料之一是银^[2]。不过, 常常不知道产品中是否含有盐形态的银(如硝酸银或氯化银)还是含有工程银纳米粒子。

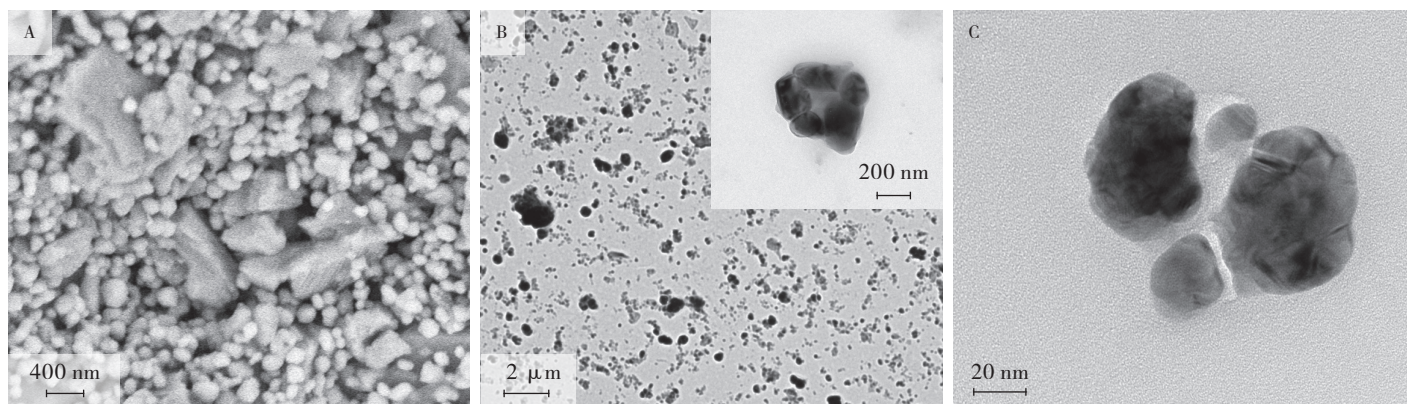


图1 立面(A)、立面径流(B)和排入接受水体的城市雨水径流(C)中的二氧化钛纳米粒子

(排入接受水体)中的工程TiO₂纳米粒子。图1A示出了一种新立面,其中的单个TiO₂粒子作为亮点清晰可辨。立面径流中也发现了非常类似的粒子(图1B)。同样也在城市径流中检测到相同粒径和形状的粒子(图1C),这表明它们主要来自这些立面。从(生态)毒理学观点看,增白涂料不会产生重大问题,但它们很适合作为一种用于评估纳米粒子从城市地区迁移到水生环境的模型物质。可以猜想其他纳米粒子的行为将会类似于TiO₂粒子。

来自立面的银纳米粒子也存在于水中 就生态毒理学来说要紧得多的是工程银纳米粒子(见专栏:“银的生态毒性”),它们也用于诸如立面涂料。工程银纳米粒子包括金属的不带电的银原子,虽然粒子表面可能也会被无机物质或有机物质所改变。结果,它们获得了一个正的或负的电荷,它可以防止这些粒子聚积。在一个模拟箱中初步研究了来自立面的工程银纳米粒子的浸出,在该箱中,立面曝露于受控条件下的雨和阳光。立面径流的显微镜分析表明,粒径为5~10 nm的银纳米粒子的确是自该立面浸出的。与这些箱实验一起,将一个模型屋上的相同涂料曝露于天然风化。有趣的是,初步结果表明,该模型屋释放出的银纳米粒子的量更大,尽管模拟箱中的条件严酷得多,而且所用的水也多得多。因此很显然,像TiO₂粒子这样的银纳米粒子会进入天然水体。但银纳米粒子在水生环境中会产生什么样的效应呢?

银纳米粒子的毒性部分是由于银离子所致 所开展的另一项实例研究是调查工程银纳米粒子对模型绿藻

*Chlamydomonas reinhardtii*光工程活性的影响^[4]。为此,我们使用了平均粒径为25 nm的金属碳酸盐包裹的银粒子悬浮液(图2)。因为金属银粒子是用银离子(Ag⁺)生产的,所以这种悬浮液中已经存在有少量银离子残留(在我们的实例中约为1%)。在我们的生态毒理学实验中,我们旨在弄清这种粒子悬浮液是否会对光合作用产生有毒影响,如果会,那么这种毒性是由银离子所致(见专栏:“银的生态毒性”)还是由纳米粒子本身所致。

藻类被曝露于银纳米粒子悬浮液1小时或2小时。另外,为了直接比较这些粒子和银离子的效应,进行了带有

银的生态毒性

长期以来,人们一直知道银(Ag)具有抗微生物效应:早在19世纪,这种金属就已被用作抗菌素,人们甚至更早就知道饮用水在银器皿中保存会更好。银被用作消毒剂是基于:它对很多细菌具有毒性,但对人类的毒性较低。对于各种水生生物来说,银也属毒性最大的金属之列。它是持久的,而且在水中的浓度较高,它会累积在沉积物中和生物体内。如同其他金属一样,银的毒性取决于银离子(Ag⁺)的生物可得性,这又会受到实验介质或水化学成分的影响。络合剂的存在可以降低银离子的毒性效应,但与此同时,银的毒性显然主要基于其对硫氢基团、氨基团和磷酸盐基团的强烈亲合力,这导致生物生成具有各种生物分子的络合物。

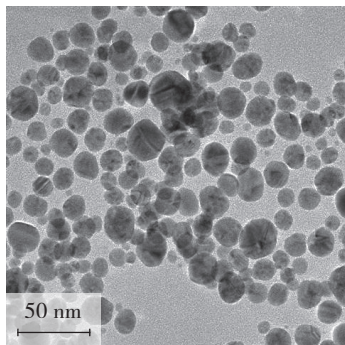


图2 用于我们研究的工程银纳米粒子的透射电子显微照片

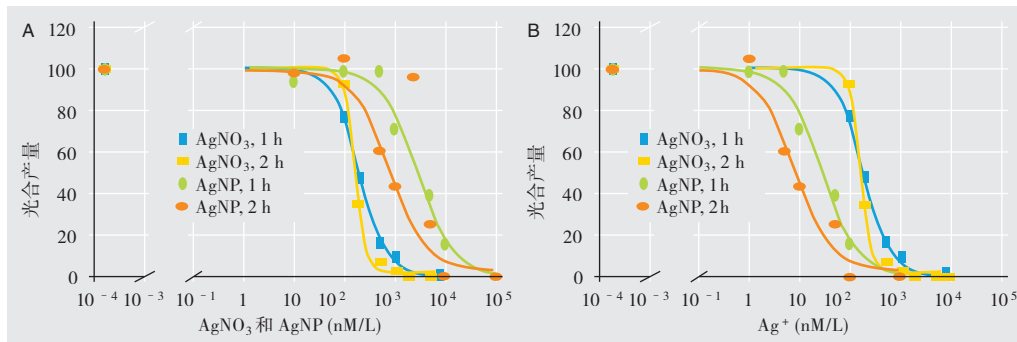


图3 随总的(=金属的+离子的)银浓度(A)和仅银离子浓度(B)而变的、银纳米粒子(NP)和硝酸银溶液对绿藻*Chlamydomonas reinhardtii*所产生的毒性效应

硝酸银溶液的实验。实验表明，当总的银浓度上升时，藻类光合作用越来越受到抑制，而且硝酸银比银纳米粒子的毒性更大(图3A)。为了区分这些粒子的效应和银离子的效应，反复进行了存在有半胱氨酸的实验。这种氨基酸与银离子形成强络合物，所以此后银离子不再能被藻类所用了。在这种情况下，当存在过多半胱氨酸时，银纳米粒子悬浮液的毒性效应会被完全消除，即这种粒子悬浮液的毒性必须基于银离子的效应之上。

令人吃惊的是，当画出纳米粒子和硝酸银的毒性随银离子浓度而变的曲线时(图3B)，这一点变得很明显：银纳米粒子的毒性比硝酸银更大。不过，由于浓度太低，所以这种效应无法完全通过粒子悬浮液中存在的银离子来解释。必定还涉及其他一些过程。一个符合逻辑的解释

是，通过与藻类接触，银纳米粒子释放出量更大的银离子。由于我们仅研究光合活动方面的毒性，所以我们无法排除这种可能性：纳米粒子也进入了藻类，从而激发了额外的毒性机制。我们目前正在研究这种假设，暂时性研究结果表明，银纳米粒子的确被藻细胞所吸收。

要避免纳米粒子的环境释放! 我们的发现证实，纳米粒子被释放入环境，相关的生态毒理风险并未被低估。这不仅适合于水生系统，而且也适合于陆地系统。需要进一步的研究，也包括其他纳米粒子。另外，需要研发用于检测纳米粒子和用于评估毒性的标准方法(见第38页关于生态毒理学中心的文章)。

制造商应承诺合理使用纳米粒子。教育消费者也是重要的，首先，通过一致的标记(目前，产品成分常常是不清楚的)以及特殊的处理说明，还可以通过告知消费者关于潜在健康风险和環境风险的相关信息。首要目标应是防止纳米粒子在环境中扩散。○○○

现实条件下的研究：用于确定来自立面的纳米粒子释放的实验屋



感谢Eawag的同事N. Odzak, F. Piccapietra, I. Szivak和B. Wagner。

[1] Kaegi R., Sinnet B. (2009): Nanoparticles in drinking water. *Eawag News* 66, 7–9.
 [2] www.nanotechproject.org
 [3] Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M. (2008): Synthetic TiO₂-nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* 156, 233–239.
 [4] Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Kägi R., Odzak N., Sigg L., Behra R. (2008): Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science & Technology* 42, 8959–8964.



Christian Abegglen, 环境工程师, 过程工程室博士后
联合作者: Adriano Joss和 Hansruedi Siegrist

去除微污染物: 废水处理方法

很多情况下, 微污染物在废水处理厂仅被部分去除。剩余部分连同转化产物一起随处理过的出水进入接受水体。现代过程工程能提供什么样的选择方法来提高去除性能呢?

近年来, 已在瑞士的不同湖泊和河流中检测到有机微污染物, 例如药品残留或激素^[1]。它们主要通过生活废水进入地表水体, 而且并不令人吃惊的是, 废水处理厂已被认定是这些物质的主要来源。这是因为现有废水处理厂未被设计来去除这类物质, 而是为了减少固体、有机物质和营养物的输入。尽管如此, 现代废水处理厂可以通过活性污泥吸附或通过生物降解转化去除大部分微污染物^[2]。不过, 残留药品、激素或其他微污染物仍会导致水生生态系统出现问题。最大限度减少有机微污染物对地表水体的输入的一种方法是, 在废水处理厂中结合一种外加的处理工序。

现有什么样的选择方法? 一种能被用来更新废水处理厂的外加工工艺过程需要满足各种要求:

▶ **广阔的作用范围:** 它必须能够使各种成问题的物质大部分被去除。

▶ **无成问题的副产物:** 在这一外加工序中必须避免形成有毒的或成问题的产物。

▶ **容易使用:** 它必须是易于操作的, 而且不需要专业人员。

▶ **成本/收益比:** 资源(材料、能源、人员、费用)的使用必须是合理的, 而且能提供合适的收益。

实际上, 现有许多方法能够有效地去除微污染物。其中一些已经用于饮用水处理, 虽然废水处理的要求明显不同:

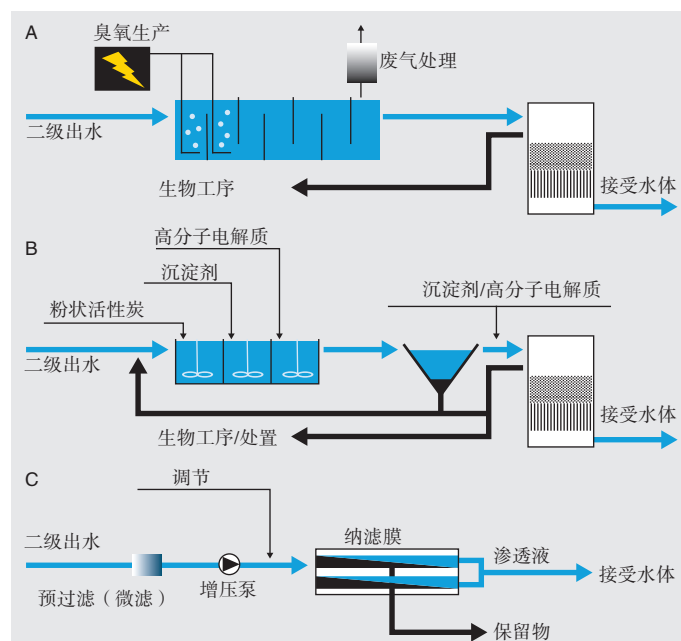
▶ **本底污染:** 处理过的废水的有机物质浓度大约比饮用水高5~50倍。微污染物占这一总数的不到1%, 即99%以上是“无害的”天然物质。与此同时, 这些天然物质影

响考虑中方法的有效性, 因此常常导致效率降低和成本增加。

▶ **流入量不同:** 所要处理的废水的量和成分可能极为不同(相差10倍), 该过程必须能对这类波动做出适当的反应。

当所有这些方面都得到考虑时, 3种方法作为高级废水处理合适的候选方法显现出来: 臭氧化、粉状活性炭吸附以及“致密膜”技术(尤其是纳滤)。Eawag 各室正在从不同角度更仔细地研究这些方法。

图1 臭氧化(A)、粉状活性炭吸附(B)和纳滤(C)工艺过程流程图。还有其他一些方法(尤其是活性炭)



臭氧化：能大规模进行 作为“微污染物战略”项目的一部分，Eawag现已密切参与Regensdorf厂处理过的废水的大规模臭氧化研究^[3]。臭氧具有强氧化作用，即很多物质会被其攻击和转化。由于臭氧是高度不稳定的，所以必须在应用现场（在一个能量集中的过程中）通过干空气或液体氧产生。它以气态形式被加入废水流，然后必须有足够的时间供其与废水组分进行反应（图1A）。所需的臭氧量取决于各种参数，例如本底溶解有机物、废水pH和碱性的水平以及所需的去除性能（见第28页Juliane Holmlender的文章）。即使用较低剂量的臭氧也能大大降低很多有机微污染物的浓度（见第29页图1）。

臭氧化的一个问题是，目标化合物一般没有被完全矿化，而仅是被转化，所以结果可能会产生更为有害的物质。因此，Regensdorf的经验表明，臭氧化之后，需要有一个外加的工序（如砂滤）来破坏活性氧化产物。

不过，除了去除微污染物之外，臭氧不仅减少微生物数目，而且还可减少气味、颜色和泡沫。因为臭氧是一种强刺激物，所以在运行时也需要有安全措施来保护员工。不过，在Regensdorf试验研究中，已证明废水处理厂的臭氧应用在技术上和操作上都是可行的。与此同时，相关的能源消耗和费用增加10%~20%，虽然这些数字取决于各种因素，包括装置的规模（见表）。

粉状活性炭吸附：有效，但缓慢 正在Eawag小型试验装置中研究用粉状活性炭（PAC）的处理（也作为“微污染物战略”项目的一部分）。在这一过程中，PAC（粒径为10~50 μm ）被加入废水。由于巨大的表面积（1000 m^2/g ）和其他特殊化学特性（例如电荷分子的排列），很多物质吸附到这些粒子上。活性炭吸附是一种用于去除众多微污染物的非常有希望的方法（图2）：在剂量为10~20 mg PAC/L的情况下，处理过的废水中很多（但不是全部）物质的去除率达到80%以上。与臭氧化相比，活性炭吸附是一种缓慢的过程。对于很多物质来说，只有在数小时之后才达到平衡浓度。促进和使这一吸附过程最佳化的一种方法是使这种炭循环，这样（如与活性污泥一起）它在该系统中滞留的时间就可以比水更长（图1B）。PAC处理的一般性困难在于活性炭与水的分离。有各种选择方案：它可以通过沉淀（必须要使用沉淀剂）或通过（膜）过滤

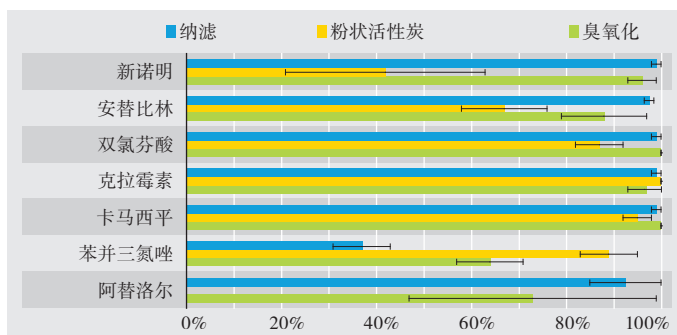


图2 3种工艺过程对选定的微污染物的去除率。Eawag收集的这些数据可用于下列操作条件：臭氧化—剂量为0.6 g O₃/g溶解有机碳（Regensdorf）；粉状活性炭—剂量为10 mg PAC/L（Eawag中试装置）；纳滤—Dow Filmtec NF90膜在5 bar下运行（Eawag中试装置）

（需要额外的能源）来完成。在沉淀的情况下，需要有一个下游砂滤器来拦截尚未被去除的炭。然后，将这种用过的炭焚烧，因此，吸附的有机物质被彻底矿化。

提高活性炭吸附效果的另一种方法可能是，将这种炭重复用于处理厂的生物工序。由于活性炭通常只用于生物工序之后（即当污染物浓度已经很低时），所以其表面仅部分截荷，其全部净化潜力没有被有效开发。当炭被重复用于生物工序时（那里的污染物浓度较高），出现了额外的负荷。Eawag目前正在研究这一方法，但尚不清楚活性炭是否会对活性污泥中的降解过程产生不利影响以及

下游臭氧化或PAC吸附的能源消耗和费用总览。除另有说明外，这些数值包括砂滤。主要能源代表总的能源消耗，包括所需作用物（氧、PAC）的生产与运输。给出了小型（<15 000 PE=人口当量）和大型（>100 000 PE）废水处理厂（WWTP）的费用，它们包括投资费用和运行费用^[4]

	单位	臭氧化	PAC
WWTP额外的能源消耗（无砂滤）	kWh/m ³	0.05~0.15	<0.005
WWTP额外的能源消耗	kWh/m ³	0.1~0.2	0.05
WWTP能源消耗增加	%	20~50	10~20
主要能源	kWh/m ³	0.3~0.5	0.4~0.7
费用小 WWTP < 15 000 PE	瑞士法郎/m ³	0.32~0.36*	0.42~0.47*
费用小 WWTP > 15 000 PE	瑞士法郎/PE/年	32~36	42~47
费用大 WWTP > 100 000 PE	瑞士法郎/m ³	0.09~0.11*	0.15~0.20
费用大 WWTP > 100 000 PE	瑞士法郎/PE/年	10~15	15~20

*平均废水量/PE:100 m³/年

是否能实现重大收益。采用这种装置时,可能要从带有活性污泥的系统中不断去除这种炭。

处理厂活性炭吸附所需的额外能量是低的。但由于活性炭生产是高耗能的,所以其主要能源消耗量要高于臭氧化(表)。估算的费用也稍高于臭氧化,这大部分取决于粉状活性炭的费用(未来可能大增)。

致密膜: 受到水压力地区的一种选择 致密膜(如被用于纳滤和反渗透)是用一种透水性要比溶解物质高得多的材料制成的,可以全部截留颗粒。因此,在5~40 bar运行压力下,可以通过富含溶解物质和颗粒物的进水获得较纯净的水(图1C)。在生物处理之后,废水一般在穿过过滤器组件之前,必须经过预过滤(微滤),而且要增压。将废水循环数次,以便增加穿越膜的流速,冲洗掉沉积物,从而减缓滤饼的形成。根据废水的组成和膜的类型,可能还需要通过调节(即添加化学品)来防止沉淀和膜污染。即便如此,膜仍需要定期化学清洁。

被膜拦截的浓缩物被称为截留物,而处理过的水称为透过物。产量(即透过物/废水之比)一般为75%~80%。因此,20%~25%的废水(以污染的截留物形式)必须得到进一步的处理和处置。另外,能源需求(由于高的运行压力)和费用都大大高于臭氧化或PAC吸附。所需的能源估计为1~2 kWh/m³。鉴于能源和费用考虑以及缺乏截留物的处置方法,致密膜技术似乎不适合于瑞士的城市废水处理。但在饮用水直接或间接通过处理过的废水制备的缺水地区,这些技术(尤其是纳滤)肯定是要考虑的一种选择。

外加的处理工序: 重要但不充分 如果要想减少城市废水中有机微污染物对瑞土地表水体的输入,那么,臭氧化和PAC吸附就是特别合适的选择。它们能去除大部分这些污染物。虽然臭氧化在费用方面更好些,但微污染物仅仅是被转化,而不是被完全截留。采用PAC工艺过程,这些物质最终附着于炭表面。然后残留炭(与残留污泥一起)必须脱水、干燥和焚烧。关于能源消耗,这两种方法差不多,虽然就臭氧化来说,能源需求主要是处理厂本身产生的,而粉状活性炭生产则需要大量能源。因此,就目前的认知状态来说,这两种方法的合适程度大致相当。

不过,处理厂并不是来自城市排水系统的微污染物的仅有源头。这些物质还通过地表径流、混合下水道流或渗漏的下水道进入天然水体。输入途径包括农业、工业排放和其他扩散源(见第8页Irene Wittmer的文章)。可以通过废水处理厂外加的处理工序大大减少对地表水体的微污染物输入(但不是完全去除)。所以不可能仅通过采取管道终端措施来解决瑞士水体中的微污染物问题(虽然可以大大减轻这一问题)。应该继续将源头措施(如至关重要的化学品的替换,减少消耗量)作为首选。 ○○○

感谢Marc Böhler 和Bettina Sterkele(过程工程室)以及Michael Schärer(FOEN)。

- [1] Gälli R., Schmid-Kleikemper J., Ort C., Schärer M. (2009): Mikroverunreinigungen in den Gewässern – Bewertung und Reduktion der Schadstoffbelastung. Umwelt-Wissen, Bundesamt für Umwelt, Bern, (im Druck).
- [2] Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdell C.S., Ternes T.A., Siegrist H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39 (14), 3139–3152.
- [3] Abegglen C., Escher B., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser – Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.
- [4] Abegglen C., Rosenstiel R., Ort C., Schärer M. (2009): Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen – Varianten und Kosten. *Korrespondenz Abwasser* 56 (6), 584–592.



Juliane Hollender,
化学家, 环境化学室负责人
联合作者: Beate Escher

去除微污染物：效率评估

目前正在考虑使废水处理厂升级换代的各种方法，以便提高去除微污染物的能力。但可以用什么样的化学指标和生物指标来评估外加处理工序的效果呢？

要在废水处理厂去除微污染物，仅仅安装合适的系统（见第25页Christian Abegglen的文章）是不够的，需要评估它们的效果和不足，以便使这些工艺过程最佳化。就废水处理厂来说，需要确定能被用来评估外加处理工序效率的化学和生物测定方法。迄今为止，各种物质或选择的生物效应一直是按一种较随意的方式来测定的。因此，我们的目的是，提出一套能为未来处理性能评价提供有意义的结果的、节省成本的一般性评估方法。我们的工作是在Regensdorf的Wüeri废水处理厂后接砂滤的臭氧化中试研究的一部分^[1]。与此同时，我们的研究旨在评估外加臭氧化工序的去除效率。

大的参数范围 在确定所要评估的参数过程中，

在Regensdorf的Wüeri废水处理厂臭氧化中试研究中测定的参数

参数	试验物质/检定法	功能/指标物质/毒性终点
废水处理厂一般参数	化学需氧量和生物需氧量 非溶解物质, DOC, 氮物种	废水处理厂特性说明
微污染物	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 具有连续输入的53种物质 ▶ 生物活性物质 ▶ 外加的180种物质 ▶ 臭氧化的反应产物 	药品、杀虫剂 雌激素（雌酮） 广谱 亚硝酸胺、溴酸盐
毒性（基于作用方式的检定）	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 生物发光测定法 ▶ 藻类联合测定法 ▶ 酵母雌激素筛分法 ▶ 乙酰胆碱酯酶抑制 ▶ umuC测定法 	非特定毒性 非特定（生长抑制）和特定（光合抑制）毒性 雌激素效应 神经毒性效应 遗传毒性效应

我们采用的方法是，以大范围的测量开始，然后在积累的经验基础上，将它们缩小用于未来的评价（表）。所以，除了废水处理厂的一般参数之外，我们首先确定为数众多的微污染物如药品和杀虫剂的浓度，这些微污染物通过废水不断进入废水处理厂，它们的负荷受到新安装处理工艺过程的影响。我们还研究了臭氧化的两种副产物——亚硝酸胺和溴酸盐的生成。其次，我们采用各种生物测定来确定水中所含微污染物的一般毒性和特定毒性^[2-3]。这不仅能了解微污染物总体污染的减少情况，而且还能确定特定的特别有问题的效应，如雌激素性、神经毒性和遗传毒性。

由于臭氧化，Furtbach 河的微污染物减少 最初，我们总共研究了53种指标物质。基于它们的极性，这些物质主要存在于水相中，它们在废水处理厂中是高度滞留的，在某些情况下，它们已被证明是生物活性的。选择了一些以不同速率被臭氧化的物质（由于它们不同的官能团所致）。氧化程度取决于物质与臭氧化发的反应以及取决于可用于氧化以及不与废水的其他组分反应的臭氧剂量（图1）。除了臭氧本身之外，不断产生的OH基作为氧化剂也起重要作用。它们是特效不如臭氧的氧化剂，而且一般呈现出对与微污染物的反应的极高常数。因此，尽管它们的寿命短和浓度低，但它们可能会明显促进某种微污染物的氧化。这尤其适应于那些缺乏与高选择性臭氧高度反应性的微污染物。

中等臭氧剂量（0.6 g O₃/g溶解氧（DOC））导致在废水处理厂出水中定量极限之上测出物质数的大减。所研究的53种物质中，只有16种物质的浓度高于15 ng/L。就对臭氧更具有抗拒性的物质（如2甲4氯丙酸、苯并三唑和阿替洛

尔)来说,浓度被明显降低。所研究的抗生素被完全去除,但对比剂仅部分被去除。在生物工序之后,雌激素的浓度仅为6 ng/L以下,通过中等剂量的臭氧即可完全将其去除(检测极限为0.1~2.5 ng/L)。这与基于酵母雌激素筛分(YES)的生态毒理学分析相吻合,这表明雌激素活性大大降低(见下文)。

为了全面了解臭氧化期间更大范围微污染物的行为,扩大筛分(使用高分辨质谱仪)以包括大约180种附加物质。所研究的化合物范围包括农药、农药转化产物、杀虫剂、抗腐蚀剂、药物及其代谢物和食品添加剂,所有这些物质都是在瑞士或欧盟被大量使用的,因此可能会存在于环境中。

这180种物质中,虽然在二级出水中检测出25种浓度高于15 ng/L的物质,但多数这些物质在中等臭氧剂量的臭氧化过程中被有效去除了。属于不太好去除的物质有人造甜味剂三氯蔗糖以及抗癫痫药物左乙拉西坦。

因此,增加的处理工序大大改善了Furtbach河的水质(图2)。由于臭氧化的结果,Furtbach河来自废水处理厂的微污染物输入减少了70%。该河的微污染物输入总共减少27 kg/年,其中,苯并三氮唑7.5 kg,阿替洛尔2.6 kg,双氯芬酸2.4 kg,氯丙酸1.3 kg以及卡马西平1.1 kg。

亚硝胺和溴酸盐:是臭氧化成问题的副产物吗? 人们已知道,在臭氧化过程中,可能会通过有机氮化合物形

图1 臭氧剂量对臭氧化工序中选出的持久性微污染物去除的影响

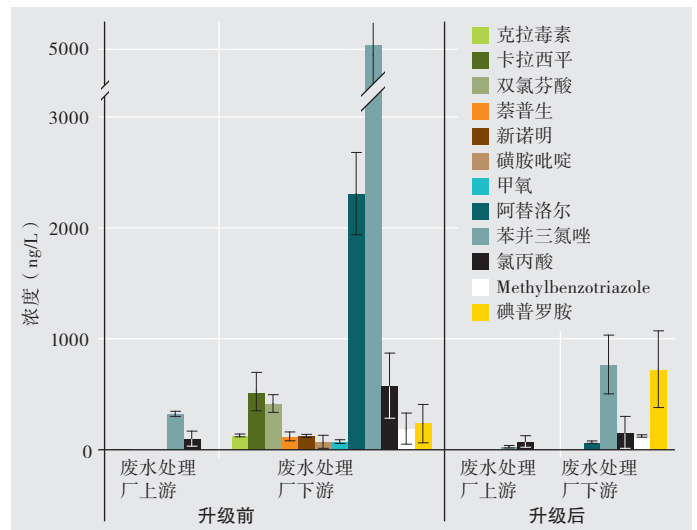
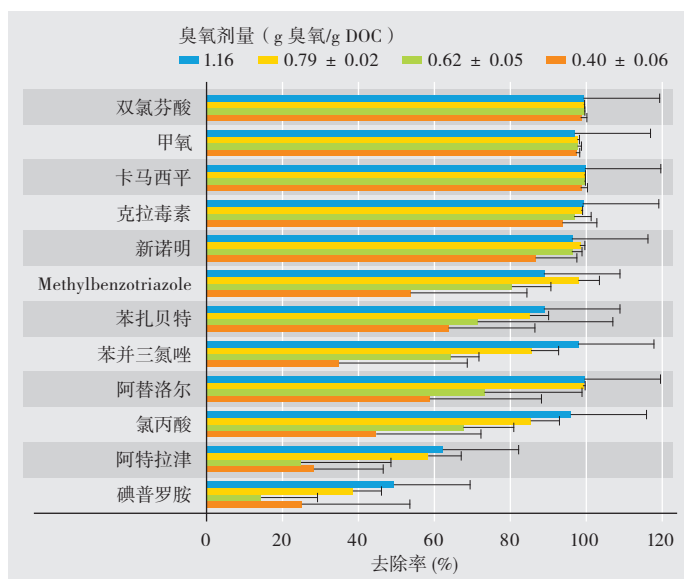


图2 安装臭氧化系统前后, Furtbach河废水处理厂上游和下游干旱天气水质的比较。用于臭氧化工序的臭氧剂量为 0.62 ± 0.05 g 臭氧/g DOC

成致癌的亚硝胺以及通过溴化物生成溴酸盐。为此,在该废水处理厂研究了8种亚硝基化合物的浓度。在所控制检测的这些亚硝胺中,3种的浓度在大约1 ng/L检测限以下,其余则在低的ng/L范围内,在臭氧化期间,生成了大量NDMA(5~15 ng/L),但在随后的砂滤工序中,平均有50%被再次去除。

迄今为止,没有普遍接受的地表水、地下水或饮用水的亚硝胺极限值。在毒理学数据基础上,与百万分之一生存期癌症风险相关的饮用水中的NDMA浓度为0.7 ng/L(EPA, IRIS数据库)。但与此同时,依据食品组成,大量亚硝胺也会在体内形成,并在尿中被排泄^[4]。

Wüeri处理厂废水中的溴化物浓度属城市废水的典型浓度,在干旱气象条件下,臭氧工序后为 $\leq 30 \mu\text{g/L}$ 。在臭氧反应器中不同点采集的样品显示,即便在1.2 g 臭氧/g DOC臭氧剂量下,也未超过所规定的饮用水中 $10 \mu\text{g/L}$ 的溴酸盐极限。

总之,可以说,在城市废水的臭氧化期间生成了亚硝胺和溴酸盐。但这些成问题的产物的浓度很低,因此不会产生任何问题;但不管怎么说,在针对不同组分的废水时,它们应再次得到评估。

臭氧化降低的毒性 毒性试验也证明了这一事实:包括砂滤的臭氧化改善了废水处理厂的处理性能(图3)^[2,3]。当臭氧剂量增加时,所研究的水的毒性被降低。因此,通

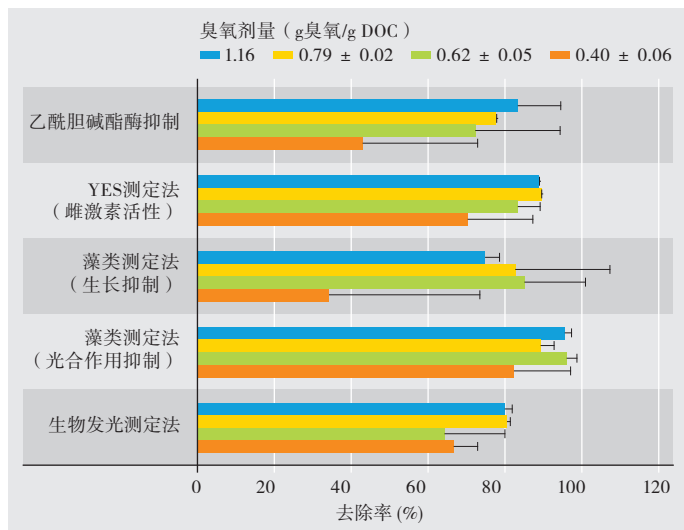


图3 通过各种基于作用方式的检验系统确定的臭氧化(包括砂滤)的去除效率

过生物发光和藻类生长抑制试验,发现非特定毒性下降了40%~80%。另外,特定毒性效应也被降低了:例如由阿特拉津引发的光合作用抑制(藻类混合测定法)下降了70%~90%,由二嗪农一类农药引起的神经毒性(乙酰胆碱酯酶抑制)减少了60%~80%。

在臭氧化之前,YES测定显示了水中超过1ng/L雌二醇当量(该浓度被建议作为雌激素的作用方式和基于生物测定的极限值)的浓度。臭氧化使雌激素效应降低了95%以上,这与痕量分析的结果非常吻合。甚至可能值得考虑这一点:用于雌激素性物质的费钱的痕量分析是否无法被一种敏感的和昂贵的生物测定方法所取代。

所有来自一级澄清池的样品都显示出明显的遗传毒性,虽然这些样品都必须被高度浓缩。尽管这一效应在生物工序已被减少,但它只是在臭氧化之后才几乎完全消失的。这也表明,臭氧化不会导致大量遗传毒性物质的生成。

除了这些集中于微污染物的试验组之外,作为欧盟项目Neptune的一部分,法兰克福大学进行了涉及水生生物的试验。臭氧化之后,在虹鳟鱼和环节动物中观察对发育、繁殖和生物量产量所产生的不利影响;但在砂滤之后,这些不利影响消失了。所以,臭氧化总是应该后接一个作为外加栅栏的砂滤工序^[1]。

未来评估:与毒性试验相结合的选定物质的痕量分析 臭氧化系统的安装降低了废水处理厂出水有机微污

染物的浓度和效应。即便0.6 g臭氧/g DOC的臭氧剂量(大约为3 mg/L)也能使废水处理厂很多被研究物质的去除率平均增加40%~50%。结果,借助于生物测定法测出的毒性也减少。

虽然200多种物质的筛分是值得的,而且与这一研究项目的内容有关,但它对监测目的来说可能是太费钱了。在消费数据、微污染物的特性以及它们在废水处理厂各工序中的行为的基础上,一个6种物质的子集被选来纳入未来的评价努力,即卡马西平、双氯芬酸、新诺明、苯并三氮唑、氯丙酸和雌酮。这些物质特别适合于臭氧化和粉状活性炭吸附一类外加措施的评估。

虽然痕量分析的结果常常与费用较低式的基于作用的生物测定法很相关,但化学分析依然是必不可少的。它可以计算污染物负荷(因此可能与法律规定的标准规范有关的数值)的降低。为了获得更好的全面评估和确保具有重大效应的物质不被忽略,选定的生物测定法的使用应与用于有效性评估的痕量分析相结合 ○○○

感谢C.Abegglen, N.Bramaz, S.Zimmermann, C.Götz, S.Koepke, M.Krauss, C.McArdell, C.Ort, H.Siegrist, H.Singer, R.Schöneberger, M.Suter, U.von Gunten (Eawag)和M.Schörner (FOEN)在“微污染物”项目中富有成果的合作。

[1] Abegglen C., Escher B.I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonation von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.

[2] Escher B.I., Bramaz N., Quayle P., Rutishauser S., Vermeirssen E. (2008): Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 622–631.

[3] Escher B.I., Bramaz N., Ort C. (2009): Monitoring the treatment efficiency of a full scale ozonation on a sewage treatment plant with a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring*, DOI: 10.1039/b907093a.

[4] Krauss M., Longrée P., Hollender J. (2009): Nitrosamines – a water safety risk? *Eawag News* 66, 25–27.



Michael Schärer, 环境化学家, 联邦环境部 (FOEN) 水局的科学官员

瑞士和欧洲地表水体的评估

微污染物对国内外水保护构成了日益增长的挑战。作为环境部“微污染物战略”的一部分, 分析了地表水体的污染。在这一研究结果的基础上, 瑞士目前正在制定一个评估概念, 它把欧盟现行的发展考虑在内。

内分泌干扰物、农药和药物一类有机微污染物通过城市排水系统的输入, 是一种正在出现的对水保护的挑战。地表水体中这类污染物的广泛检出表明, 现行关于物质供应和使用的法规是不充分的, 它只适合于调控个别化合物和几组化合物。另外, 某些作用剂(如药品)是必不可少的或难以被禁止的。未来, 用于产品的物质的数量将会进一步增加, 而且由于人口老化, 药品和个人保健产品的消费量将会增加。因此产生了这样一个问题: 如何能使城市废水管理最佳化, 以确保天然水体的长期保护。为了确定用于改善废水管理的合适的目标明确的措施, 需要合适的地表水体的评估方法。为此, 瑞士和欧洲正在采取各种努力。

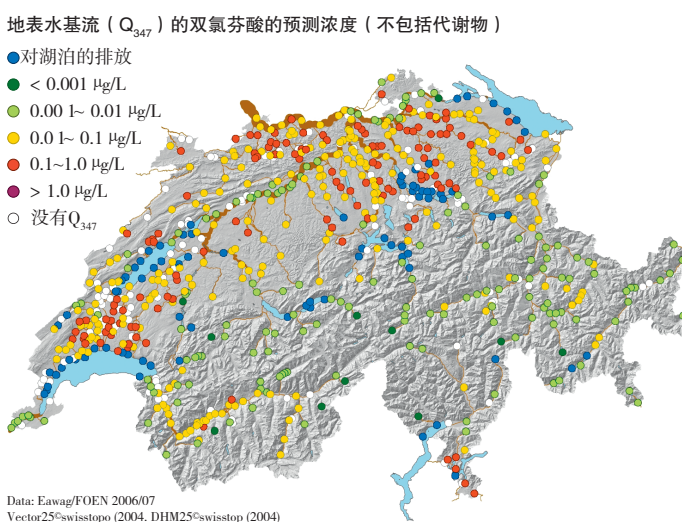
形势分析 不存在关于瑞土地表水中有机微污染物输入、出现率或行为的系统性总览。作为环境部“微污染物战略”项目的组成部分, 正在对当前形势进行分析, 它集中在来自污水处理厂的有机微污染物上(欲知该项目的更多信息, 见参考文献[1])。地表水中微污染物总览为可能风险的评估和措施的确定提供一个重要的基础。

为此, 建立了一个数据库, 它将州水保护机构、研究所和其他机构开展的各种测量活动的结果汇集在一起。这一批数据表明, 在瑞士的地表水中可以检测到浓度范围为ng/L到mg/L的大量有机微污染物。这一数据库目前总共包括13 000多种微污染物的测量数据。尤其是, 这些相关物质在水中是持久性的和较易流动的, 而且主要属于下列组: 侵蚀剂、内分泌干扰物、植物保护产品、农药和药品。很多这些物质未被纳入根据欧盟《水框架指令》所拟

定的国际清单(如重点考虑物质)或未被国际水保护委员会所汇编。因此, 可以将它们划分为正在出现的污染物。

尽管记录了大量测量数值, 但该数据库仅提供了在时间和地理方面有局限性的污染物状况图景。很多地表水位点可能需要系统的长期检测, 目前没有有机微污染物的这类检测。所以进行了一项以模型为基础的额外分析, 以便可靠和迅速地评估瑞士全国的地表水。研制了一种质量通量模型^[3], 可以采用现有的测量数据对之进行校验。计算了河流中各种物质如抗炎药双氯芬酸的预计浓度(图1)。显然, 在瑞士高原的中小型水道(尤其是当排放

图1 抗炎药双氯芬酸实例说明瑞土地表水中风险潜力, 相关的水质标准(基于生态毒性的)为0.1µg/L^[2]



的废水没有被充分稀释时)，预计的浓度可能达到会导致对水生生物不利影响的水平。国家研究规划（NRP）50“内分泌干扰物”中也描述了天然雌激素和合成雌激素类似的研究发现^[4]。该模型的计算结果得到了该数据库中测量数据以及另外一项瑞士河流测量活动的证实。

此外，还可以用该质量通量模型来显示来自城市废水的持久性化合物在接受水体中的累积情况。这类物质可能会通过堤岸渗透进入被用作饮用水资源的地下水。虽然饮用水资源中的微污染物浓度目前未对公众健康构成风险，但为了消费者的预防性保护，需要考虑一些措施。作为欧洲的“水塔”，瑞士还对下游河岸国家负有特殊责任。每天，都向邻国“出口”处理过的废水中的微污染物（图2）。

目前局势的分析表明，需要使瑞士高原地区的城市排水系统最佳化。通过集中化措施来降低选定的废水处理厂的负荷和改善水质（如通过臭氧化或活性炭过滤），能够去除大部分微污染物。

制定一个用于评估地表水的概念 在形势分析的基础上，环境部的一项现行任务是，制定一份与充当未来地表水质量评估基础有关的瑞士有机微污染物清单。在制定这份清单的过程中，尽可能考虑销售量和消费统计数据、相关的输入途径和动态、来自瑞土地表水的测量数据以及关于各种物质在水生环境中的行为与毒性的数据。但因为很多这种信息常常是没有的，所以采取了一种相对简单的化合物分类和选择方法^[5]：作为第一步，编制了一份包括260种物质的清单，根据目前的认知，这些物质对于瑞土地表水可能是重要的。其中包括以高浓度或成问题浓度被广泛检出的物质或从国际义务角度需加以考虑的物质。

作为第二步，因为迁移性和持久性化合物特别成问题，所以在以下方面对该清单中的物质进行评价：

► 这些物质中的哪些以相关比例（至少10%）存在于水中？

► 这些物质在水中的降解速率有多快？

例如，鉴于城市污水处理厂的技术现状，废水中快速可降解的和强力吸附的物质被去除了。具有这些特性的物质不被认为与地表水有关，虽然个别组物质可能是局部



图2 以瑞士的“废水出口”来说明负荷问题。棕色线代表瑞士河流中的废水量：线越粗，量越大

成问题的（如由于计算不出的混合下水道溢流所致的带有强力吸附物质的沉积物的局部污染）。

与这一物质清单一起，正在制定一个评估和监测概念，它不仅受到欧盟目前发展的指导，而且还考虑当地条件。这里的一个关键点是输入动态。容易测量持久性、迁

处理过的废水排入水道。在小溪中，由于稀释不充分，有机微污染物可能会对植物和动物产生不利影响



移性物质,例如药物的活性成分,这些物质按废水处理厂服务人口规模的比例不断被释放入地表水。相比之下,具有复杂输入动态的物质只是临时或定期地被输入水体,所以捕集难度要大得多(例如,当降雨活动期间杀虫剂从立面浸出时)。另外,目的是要制定基于生态毒性的合适的定量性水质规定。

国际背景 与瑞士的法规相比,欧盟《水框架指令》明确要求,在重点物质基础上评估水体的化学状况。环境质量标准(EQS)适用于整个欧盟的这些物质。另外,在评价地表水的生态状况时,要求欧盟成员国规定河流流域特有污染物的环境质量标准。欧盟成员国必须制定地表水监测规划,并证明达到了这类环境质量标准或所采取的措施将会导致达标。瑞士环境部的目的是,适应欧盟的相关活动,以及确保可能最好的信息交流。

瑞士是各种国际水保护委员会的成员:

- ▶ 国际莱茵河保护委员会(ICPR)。
- ▶ 国际康斯坦茨湖保护委员会(IGKB)。
- ▶ 国际日内瓦湖保护委员会(CIPEL)。
- ▶ 意大利瑞士防污染水体保护联合委员会(CI-PAIS)。

- ▶ 东北大西洋海洋环境保护委员会(OSPAR)。

沿岸国家之间的协议旨在改善这些跨境水体的质量。例如,ICPR已确定了许多相关物质,莱茵河中这类物质的浓度要降到某种目标水平之下。莱茵河各监测站操作的规划包括了这些物质。再有,根据莱茵河预警和警报系统,大范围的外加物质受到连续监测。ICPR还在制定一项关于莱茵河流域有机微污染管理的战略^[6]。

如同IGKB那样,CIPEL在执行用于检测有机微污染物的测量规划。定期分析来自日内瓦湖和康斯坦茨湖的样品中的有机微污染物。CIPEL用模型补充其监测活动,而且还提供支流测量结果(该方法使相关来源和输入途径得到较为可靠的确定)。IGKB执行一项类似的湖泊和支流监测战略,而且目前还在检查质量通量评价方法。

寻找综合解决办法 地表水中人为有机微污染物问题是国际公认的。目前,没有关于与地表水相关的微污染物消费、排放、环境归宿和毒性的系统性总览。但存在着对水生环境不利影响的明确证据。这表明,首先需要采取

行动来减少问题微污染物的输入,例如优化城市废水处理的措施。与此同时,需要有一个评估和检测地表水中有机微污染物的计划。目前正在制定瑞士的这种计划,它适当考虑了制定和实施欧盟《水框架指令》的现行努力。另外,瑞士环境部正在与不同伙伴合作,将有机微污染物纳入未来瑞土地表水监测规划,制定一项用于来自分散源的微污染物管理的战略,以及确定用于评估城市废水处理厂去除性能的合适的示踪物。 ○○○

[1] www.bafu.admin.ch/micropoll
[2] Jahnel J., Neamtu M., Schudoma D., Frimmel F.H. (2006): Bestimmung von Umweltqualitätsnormen für potenziell gewässerrelevante Stoffe. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 34, 389–397.
[3] Ort C., Hollender J., Schaerer M., Siegrist H.R. (2009): Model-based evaluation of reduction strategies for micro-pollutants from wastewater treatment plants in complex river networks. Environmental Science & Technology 43, 3214–3220.
[4] Trachsel M. (2008): Consensus Platform “Endocrine Disruptors in Waste Water and in the Aquatic Environment”, Final Document, Basel, 15 pp. see http://www.nrp50.ch/uploads/media/finaldocumentwater_english_02.pdf
[5] Götz C., Stamm C., Fenner K., Singer H., Schärer M., Hollender J. (2009): Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. Environmental Science and Pollution Research DOI 10.1007/s11356-009-0167-8
[6] <http://www.iksr.org>

可利用网站上一个列出Eawag员工所有出版物（包括文章摘要）的数据库：http://library.eawag-empa.ch/eawag_publications.html。可以免费下载开放获取的出版物。该数据库按作者、题目或关键词检索。如有疑问请联系：library@eawag-empa.ch

- Aeppli C.** (2008): Assessing the natural attenuation of chlorinated ethenes in groundwater using compound-specific stable isotope analysis. Dissertation 17829, ETH Zürich, Switzerland, 110 pp.
- Arnold W.A., Bolotin J., Von Gunten U., Hofstetter T.B.** (2008): Evaluation of functional groups responsible for chloroform formation during water chlorination using compound specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology* 42 (21), 7778–7785.
- Bastian S., Busch W., Kühnel D., Springer A., Meissner T., Holke R., Scholz S., Iwe M., Pompe W., Gelinsky M., Potthoff A., Richter V., Ikonomidou C., Schirmer K.** (2009): Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells *in vitro*. *Environmental Health Perspectives* 117 (4), 530–536.
- Battarbee R.W., Kernan M., Livingstone D.M., Nickus U., Verdonschot P., Hering D., Moss B., Wright R.F., Evans C.D., Grimalt J.O., Johnson R., Maltby E., Linstead C., Skeffington R.A.** (2008): Freshwater ecosystem responses to climate change: the Euro-limpacs project. In: Quevauviller P., Borchers U., Thompson C., Simonart T. (Eds.) *The Water Framework Directive. Ecological and Chemical Status Monitoring*, Wiley, Oxford, 313–354.
- Bechtel A., Schubert C.J.** (2009): Biogeochemistry of particulate organic matter from lakes of different trophic levels in Switzerland. *Organic Geochemistry* 40 (4), 441–454.
- Beer J., McCracken K.G., Abreu J.A., Heikkilä U., Steinhilber F.** (2008): Long-term changes in cosmic rays derived from cosmogenic radionuclides. 30th International Cosmic Ray Conference, Mexico City, Mexico, July 3–11, 2007, in Merida, Yucatan, Mexico, 765–768.
- Berney M., Vital M., Hülshoff I., Weilenmann H.U., Egli T., Hammes F.** (2008): Rapid, cultivation-independent assessment of microbial viability in drinking water. *Water Research* 42 (14), 4010–4018.
- Bester K., Hüffmeyer N., Schaub E., Klasmeyer J.** (2008): Surface water concentrations of the fragrance compound OTNE in Germany – A comparison between data from measurements and models. *Chemosphere* 73 (8), 1366–1372.
- Bester K., Klasmeyer J., Kupper T.** (2008): Emissions of OTNE (Iso-E-super) – Mass flows in sewage treatment plants. *Chemosphere* 71 (11), 2003–2010.
- Blais J., Plenderleith M., Rico C., Taylor M., Seehausen O., van Oosterhout C., Turner G.F.** (2009): Assortative mating among Lake Malawi cichlid fish populations is not simply predictable from male nuptial colour. *BMC Evolutionary Biology* 9 (53), 12 pp.
- Boller M.** (2008): Massnahmen im urbanen Bereich. In: Fuchs, S., Fach, S., Hahn, H.H. (Eds.) *Stoffströme in Flussgebieten. Von der Bilanzierung zur Bewirtschaftung. Tagungsband der Karlsruher Flussgebietstage 2008*, Universität Karlsruhe Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe, 185–197.
- Boller M., Velten S., Peter A., Hammes F., Helbing J.** (2008): Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle. Neue Erkenntnisse. *GWA Gas, Wasser, Abwasser* 1, 1–9.
- Borer P.M.** (2008): Light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides in the presence and absence of siderophores. Dissertation 17724, ETH Zürich, Switzerland, 208 pp.
- Bürgmann H., Kleikemper K., Duc L., Bunge M., Schroth M.H., Zeyer J.** (2008): Detection and quantification of *Dehalococcoides*-related bacteria in a chlorinated ethene-contaminated aquifer undergoing natural attenuation. *Bioremediation Journal* 12 (4), 193–209.
- Burkhardt M., Kaegi R., Sinnet B., Zuleeg S., Simmler H., Vonbank R., Ulrich A., Boller M.** (2008): Biozide – Suche nach Alternativen: Nanopartikel in Fassadenbeschichtungen. *COVISS* 4, 14–17.
- Burkhardt M., Zuleeg S., Marti T., Lamani X., Bester K., Vonbank R., Simmler H., Boller M.** (2008): Auswaschung von Fassaden *versus* nachhaltiger Regenwasserentsorgung? In: Venzmer H. (Ed.) *Altbauanierung 2: Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen*. 8. Dahlberg-Kolloquium Wismar vom 25. bis 26. September 2008, Beuth Verlag, Berlin, 101–110.
- Burkhardt M., Zuleeg S., Marti T., Vonbank R., Simmler H., Boller M.** (2008): Forschungsergebnisse zur Auswaschung von Bioziden aus Fassaden und zur Gewässerbelastung. Internationale (D-A-CH) Baufach- und Sachverständigen-Tagung Ausbau + Fassade ISK 2008, Nürnberg, 25.–26. April 2008, 105–116.
- Cavin V.** (2008): Une équipe très motivée introduit Sodis à Yaoundé. *Lion Revue* 6, S. 12.
- Chandra S., Gerhardt A.** (2008): Invasive species in aquatic ecosystems: issue of global concern. *Aquatic Invasions* 3 (1), 1–2.
- Cornelis G., Johnson C.A., Gerven T.V., Vandecasteele C.** (2008): Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23 (5), 955–976.
- Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2009): Ammonia-containing industrial effluents, lethal to rainbow trout, induce vacuolisation and neutral red uptake in the rainbow trout gill cell line, RTgill-W1. *ATLA Alternatives to Laboratory Animals* 37 (1), 77–87.
- Diener S., Roa Gutiérrez F.** (2009): El valor de la basura. Cómo transformar desechos orgánicos en biomasa valiosa. *Investiga Tec* 2 (4), 13–15.
- Dijkstra P.D., Hemelrijk C., Seehausen O., Groothuis T.G.G.** (2009): Color polymorphism and intrasexual competition in assemblages of cichlid fish. *Behavioral Ecology* 20 (1), 138–144.
- Dijkstra P.D., Seehausen O., Fraterman R.E., Groothuis T.G.G.** (2008): Learned aggression biases in males of Lake Victoria cichlid fish. *Animal Behaviour* 76 (3), 649–655.
- Dittrich M., Lutge A.** (2008): Microorganisms, mineral surfaces, and aquatic environments: Learning from the past for future progress. *Geobiology* 6 (3), 201–213.
- Dodd M.C., Zuleeg S., von Gunten U., Pronk W.** (2008): Ozonation of source-separated urine for resource recovery and waste minimization: Process modeling, reaction chemistry, and operational considerations. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9329–9337.
- Domagalski J.L., Phillips S.P., Bayless E.R., Zamora C., Kendall C., Wildman R.A., Hering J.G.** (2008): Influences of the unsaturated, saturated, and riparian zones on the transport of nitrate near the Merced River, California, USA. *Hydrogeology Journal* 16 (4), 675–690.
- Dominguez D., Worch H., Markard J., Truffer B., Gujer W.** (2009): Closing the capability gap: Strategic planning for the infrastructure sector. *California Management Review* 51 (2), 30–50.
- Dybdahl M.F., Jokela J., Delph L.F., Koskella B., Lively C.M.** (2008): Hybrid Fitness in a Locally Adapted Parasite. *American Naturalist* 172 (6), 772–782.
- Eisentraeger A., Brinkmann C., Hollert H., Sagner A., Tiehm A., Neuwoehner J.** (2008): Heterocyclic compounds: Toxic effects using algae, daphnids, and the *Salmonella*/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (7), 1590–1596.
- Escher B.I., Baumgartner R., Lienert J., Fenner K.** (2008): Predicting the Ecotoxicological Effects of Transformation Products. In: Hutzinger O., Kostianoy A., Barceló D. (Eds.) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 40 pp.
- Faramarzi M., Abbaspour K.C., Schulin R., Hong Y.** (2008): Modelling blue and green water resources availability in Iran. *Hydrological Processes*, 16 pp.

- Flury S.** (2008): Carbon fluxes in a freshwater wetland under simulated global change: litter decomposition, microbes and methane emission, 120 pp.
- Freed N.E., Silander O.K., Stecher B., Böhm A., Hardt W.D., Ackermann M.** (2008): A simple screen to identify promoters conferring high levels of phenotypic noise. *PLoS Genetics* 4 (12), e1000307 (6 pp).
- Frey M., Schneider M.K., Dietzel A., Reichert P., Stamm C.** (2009): Predicting critical source areas for diffuse herbicide losses to surface waters: Role of connectivity and boundary conditions. *Journal of Hydrology* 365 (1–2), 23–36.
- Froehlicher M., Liedtke A., Groh K., López-Schier H., Neuhauss S.C.F., Segner H., Eggen R.I.L.** (2009): Estrogen receptor subtype $\beta 2$ is involved in neuromast development in zebrafish (*Danio rerio*) larvae. *Developmental Biology* 330 (1), 32–43.
- Gasser D., den Brok B.** (2008): Tectonic evolution of the Engi Slates, Glarus Alps, Switzerland. *Swiss Journal of Geosciences* 101 (2), 311–322.
- Gödecke S., Vogt C., Schirmer M.** (2008): Estimation of kinetic Monod parameters for anaerobic degradation of benzene in groundwater. *Environmental Geology* 55 (2), 423–431.
- Gödeke S., Geistlinger H., Fischer A., Richnow H.H., Schirmer M.** (2008): Simulation of a reactive tracer experiment using stochastic hydraulic conductivity fields. *Environmental Geology* 55 (6), 1255–1261.
- Greinert J., McGinnis D.F.** (2009): Single bubble dissolution model. The graphical user interface SiBu-GUI. *Environmental Modelling and Software* 24 (8), 1012–1013.
- Gutiérrez S., Fernández C., Escher B.I., Tarazona J.V.** (2008): A new hazard index of complex mixtures integrates bioconcentration and toxicity to refine the environmental risk assessment of effluents. *Environment International* 34 (6), 773–781.
- Güttinger H.** (2008): Frühere Wissenschaft für effizienteren Umweltschutz. *Natur und Mensch* (4–5), 28–31.
- Güttinger H.** (2009): Durst auf dem blauen Planeten. *Entwürfe* 57 (1), 73–80.
- Güttinger H., Gysin B., Velsen van S.** (2008): Eawag Forum Chriesbach – A Step Towards The 2000-Watt Society. World Sustainable Building Conference 2008, Melbourne, Australia, September 21–25, 2008, 8 pp.
- Hartenbach A.E., Hofstetter T.B., Tentscher P.R., Canonica S., Berg M., Schwarzenbach R.P.** (2008): Carbon, hydrogen, and nitrogen isotope fractionation during light-induced transformations of atrazine. *Environmental Science and Technology* 42 (21), 7751–7756.
- Helle S., Käär P., Helama S., Jokela J.** (2008): Do humans adjust offspring sex according to the local operational sex ratio? *Evolutionary Ecology Research* 10 (5), 775–785.
- Holzner C.P., Aeschbach-Hertig W., Simona M., Veronesi M., Imboden D.M., Kipfer R.** (2009): Exceptional mixing events in meromictic Lake Lugano (Switzerland/Italy) studied using environmental tracers. *Limnology and Oceanography* 54 (4), 1113–1124.
- Huset C.A., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.P.E., Ort C., Giger W., Field J.A.** (2008): Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 42 (17), 6369–6377.
- Jasnos L., Tomala K., Paczesniak D., Korona R.** (2008): Interactions between stressful environment and gene deletions alleviate the expected average loss of fitness in yeast. *Genetics* 178 (4), 2105–2111.
- Jermann D., Pronk W., Boller M.** (2008): Membranfouling. *Forschungsergebnisse zu den Mechanismen. GWA Gas, Wasser, Abwasser* 1, 1–8.
- Jermann D., Pronk W., Boller M.** (2008): Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9129–9136.
- Jermann D., Pronk W., Boller M., Schäfer A.I.** (2009): The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 328 (1–2), 75–84.
- Kaelin D., Rieger L., Eugster J., Rottermann K., Bänninger C., Siegrist H.** (2008): Potential of *in-situ* sensors with ion-selective electrodes for aeration control at wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 58 (3), 629–637.
- Kalbus E., Schmidt C., Molson J.W., Reinstorf F., Schirmer M.** (2009): Influence of aquifer and streambed heterogeneity on the distribution of groundwater discharge. *Hydrology and Earth System Sciences* 13 (1), 69–79.
- Kalbus E., Schmidt C., Reinstorf F., Krieg R., Schirmer M.** (2008): Wie Flussbett-Temperaturdaten zur Ermittlung der Aquifer-Heterogenität beitragen können. *Grundwasser* 13 (2), 91–100.
- Kehrwald N.M., Thompson L.G., Tandong Y., Mosley-Thompson E., Schotterer U., Alfimov V., Beer J., Eikenberg J., Davis M.E.** (2008): Mass loss on Himalayan glacier endangers water resources. *Geophysical Research Letters* 35, Article number L22503 (6 pp.).
- Kengne I.M., Akoa A., Soh E.K., Tsama V., Ngoutane M.M., Dodane P.H., Koné D.** (2008): Effects of faecal sludge application on growth characteristics and chemical composition of *Echinochloa pyramidalis* (Lam.) Hitch. and Chase and *Cyperus papyrus* L. *Ecological Engineering* 34 (3), 233–242.
- Klamt A., Huniar U., Spycher S., Keldenich J.** (2008): COSMOmic: A mechanistic approach to the calculation of membrane-water partition coefficients and internal distributions within membranes and micelles. *Journal of Physical Chemistry B* 112 (38), 12148–12157.
- Kleijer A., Chèvre N., Burkhardt M.** (2008): Biocides et protection du bois. Liste de substances chimiques à surveiller. *GWA Gas, Wasser, Abwasser* 12, 965–973.
- Knauer S., Dawo U., Hollender J., Hommen U., Knauer K.** (2009): Effects of photosystem II inhibitors and their mixture on freshwater phytoplankton succession in outdoor mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (4), 836–845.
- Körner O., Kohno S., Schönenberger R., Suter M.J.F., Knauer K., Guillelte Jr. L.J., Burkhardt-Holm P.** (2008): Water temperature and concomitant waterborne ethinylestradiol exposure affects the vitellogenin expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta*). *Aquatic Toxicology* 90 (3), 188–196.
- Kunz Y., von Gunten U., Maurer M.** (2009): Wasserversorgung 2025 – Vorprojekt. Bundesamt für Umwelt Bafu, F402-0342 – Wasser 06.18, 198 S.
- Kwon J., Wuethrich T., Mayer P., Escher B.I.** (2009): Development of a dynamic delivery method for *in vitro* bioassays. *Chemosphere* 76 (1), 83–90.
- Langhans S.D., Weber C., Göggel W.** (2008): D'une méthode à l'autre vers une évaluation intégrale des cours d'eau. *Bulletin de l'ARPEA* 44 (238), 5–12.
- Lantagne D., Meierhofer R., Allgood G., McGuigan K.G., Quick R.** (2009): Comment on "Point of use household drinking water filtration: A practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in the developing world". *Environmental Science and Technology* 43 (3), 968–969.
- Lee C., Lee Y., Schmidt C., Yoon J., Von Gunten U.** (2008): Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate (VI): Kinetics and effect on the NDMA formation potential of natural waters. *Water research* 42 (1–2), 433–441.
- Lee L. E. J., Schirmer K., Bols N. C.** (2008): Applications and potential uses of RTgill-W1, a cell line derived from gills of rainbow trout. Invertebrate Conference Symposia, Tucson, Arizona, USA, June 14–18, 2008, p. 17.
- Lee L.E., Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2008): Fish cell lines as rapid and inexpensive screening and supplemental tools for whole effluent testing. *Integrated Environmental Assessment and Management* 4 (3), 372–374.

- Lee L.E.J., Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2009): Applications and potential uses of fish gill cell lines: Examples with RTgill-W1. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Animal* 45 (3–4), 127–134.
- Lee Y., Zimmermann S.G., Anh T.K., von Gunten U.** (2009): Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environmental Science and Technology* 43 (10), 3831–3838.
- Liu J., Fritz S., van Wesenbeeck C.F.A., Fuchs M., You L., Obersteiner M., Yang H.** (2008): A spatially explicit assessment of current and future hotspots of hunger in Sub-Saharan Africa in the context of global change. *Global and Planetary Change* 64 (3–4), 222–235.
- Liu J., Yang H.** (2008): The impacts of global climate change on irrigation water requirement of wheat in China. Proceedings of the 13th IWRA World Water Congress, Montpellier, France, September 1–4, 2008, 10 pp.
- Liu J., Zehnder A.J.B., Yang H.** (2008): Drops for crops: modelling crop water productivity on a global scale. *Global NEST Journal* 10 (3), 295–300.
- Luckenbach T., Ahnert M., Fischer S., Schirmer K.** (2008): Zebrafish embryos are sensitized towards chemicals by efflux transporter inhibitors. Abstracts from Fourteenth International Symposium on Pollutant Responses in Marine Organisms (PRIMO 14) – Transporters and multixenobiotic resistance (published in: *Marine Environmental Research* 66 issue 1), Florianópolis/SC, Brazil, 2007, May 6–9, p. 81.
- Magalhães I.S.** (2009): The roles of divergent selection and environmental heterogeneity in speciation of Lake Victoria cichlid fish. Dissertation, Universität Bern und Eawag, Kastanienbaum, Switzerland, 219 pp.
- Markard J., Stadelmann M., Truffer B.** (2009): Prospective analysis of technological innovation systems: Identifying technological and organizational development options for biogas in Switzerland. *Research Policy* 38 (4), 655–667.
- Markard J., Truffer B.** (2008): Actor-oriented analysis of innovation systems: Exploring micro-meso level linkages in the case of stationary fuel cells. *Technology Analysis & Strategic Management* 20 (4), 443–464.
- Märki M., Müller B., Dinkel C., Wehrli B.** (2009): Mineralization pathways in lake sediments with different oxygen and organic carbon supply. *Limnology and Oceanography* 54 (2), 428–438.
- Maurer M.** (2009): Ganzheitliches Einzugsgebietsmanagement (GEM). GWA Gas, Wasser, Abwasser 89 (3), 197–202.
- Maurer M.** (2009): Specific net present value: An improved method for assessing modularisation costs in water services with growing demand. *Water Research* 43 (8), 2121–2130.
- McCracken K.G., Beer J.** (2008): The 2300 year Modulation in the Galactic Cosmic Radiation. 30th International Cosmic Ray Conference, Mexico City, Mexico, July 3–11, 2007, in Merida, Yucatan, Mexico., 549–552.
- Meador J.P., McCarty L.S., Escher B.I., Adams W.J.** (2008): 10th Anniversary Critical Review: The tissue-residue approach for toxicity assessment: concepts, issues, application, and recommendations. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1486–1498.
- Meierhofer R., Landolt G.** (2008): Factors supporting the sustained use of solar water disinfection. Experiences from a global promotion and dissemination program. *Water and Sanitation in International Development and Disaster Proc. of Relief International Workshop*, Edinburgh, Scotland, UK, May 28–30, 2008, 164–170.
- Mettler S., Wolthers M., Charlet L., von Gunten U.** (2009): Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1826–1840.
- Mikutta C., Wiederhold J.G., Cirpka O.A., von Gunten U.** (2009): Iron isotope fractionation and atom exchange during sorption of ferrous iron to mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1795–1812.
- Miladinovic N., Weatherley L.R.** (2008): Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal* 135 (1–2), 15–24.
- Neale P.A., Escher B.I., Schäfer A.I.** (2009): pH dependence of steroid hormone-organic matter interactions at environmental concentrations. *Science of the Total Environment* 407 (3), 1164–1173.
- Nesatyy V.J., Suter M.J.F.** (2008): Analysis of environmental stress response on the proteome level. *Mass Spectrometry Reviews* 27, 556–574.
- Neumann A., Hofstetter T.B., Lüssi M., Cirpka O.A., Petit S., Schwarzenbach R.P.** (2008): Assessing the redox reactivity of structural iron in smectites using nitroaromatic compounds as kinetic probes. *Environmental Science and Technology* 42 (22), 8381–8387.
- Neumann M.B., Gujer W., von Gunten U.** (2009): Global sensitivity analysis for model-based prediction of oxidative micropollutant transformation during drinking water treatment. *Water Research* 43 (4), 997–1004.
- Nosil P., Harmon L.J., Seehausen O.** (2009): Ecological explanations for (incomplete) speciation. *Trends in Ecology and Evolution* 24 (3), 145–156.
- Odeh T., Salameh E., Schirmer M., Strauch G.** (2009): Structural control of groundwater flow regimes and groundwater chemistry along the lower reaches of the Zerka River, West Jordan, using remote sensing, GIS, and field methods. *Environmental Geology*, online first (14 pp).
- Oswald S.E., Griepentrog M., Schirmer M., Balcke G.U.** (2008): Interplay between oxygen demand reactions and kinetic gas–water transfer in porous media. *Water Research* 42 (14), 3579–3590.
- Peeters F., Kipfer R.** (2009): Currents in stratified water bodies 1: Density-driven flows. In: Likens G.E. (Ed.) *Encyclopedia of Inland Waters*, Elsevier, 530–538.
- Peter A., Schager E., Weber C.** (2008): Fischökologische Anforderungen an den Wasserbau. Neue Anforderungen an den Wasserbau: Internationales Symposium, 11.–12. September 2008 in Zürich, Zürich, Switzerland, 811–822.
- Peter-Varbanets M., Zurbrugg C., Swartz C., Pronk W.** (2009): Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. *Water research* 43 (2), 245–265.
- Pierotti M.E.R.** (2008): Origin, maintenance and evolutionary consequences of male mating preference variation in East African cichlid fishes. Dissertation, Eawag, Kastanienbaum and University of Hull, Switzerland and United Kingdom, 229 pp.
- Pollock D., Cirpka O.A.** (2008): Temporal moments in geoelectrical monitoring of salt tracer experiments. *Water Resources Research* 44, Article number W12416 (13 pp.).
- Preiss A., Elend M., Gerling S., Berger-Preiss A. K., Reineke A. K., Hollender J.** (2008): Groundwater contaminations - the use of LC-NMR and LC-MS to characterize the scope of polar contaminants. Proceeding of the 9th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution (In: *Water Pollution IX*, 111), Alicante, Spain, July 9–11, 2008, 127–138.
- Rader R.B., Voelz N.J., Ward J.V.** (2008): Post-Flood recovery of a macroinvertebrate community in a regulated River: Resilience of an anthropogenically altered ecosystem. *Restoration Ecology* 16 (1), 24–33.
- Rieger L., Langergraber G., Kaelin D., Siegrist H., Vanrolleghem P.A.** (2008): Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate. *Water Science and Technology* 57 (10), 1563–1569.
- Rieger L., Siegrist H.** (2008): Advanced aeration control to save energy and improve nutrient removal – Results from 3 Swiss wastewater treatment plants. WEFTEC'08. 81st Water Environment Federation technical exhibition and conference, Chicago, IL, USA, October 18–22, 2008, 5 pp.
- Rossi L., Lienert J., Larsen T.A.** (2009): Real-life efficiency of urine source separation. *Journal of Environmental Management* 90 (5), 1909–1917.
- Rudolfson G., Müller R., Urbach D., Wedekind C.** (2008): Predicting the mating system from phenotypic correlations between life-history and sperm

quality traits in the Alpine whitefish *Coregonus zugensis*. Behavioral Ecology and Sociobiology 62 (4), 561–567.

Scheidegger Y., Kipfer R., Wieler R., Fleitmann D., Leuenberger M. (2008): Versteinertes Wasser als Klimaarchiv. Labo Magazin für Labortechnik und Life Sciences 11, S. 65.

Scheidegger Y., Kluge T., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Wieler R. (2008): Paleotemperature reconstruction using noble gas concentrations in speleothem fluid inclusions. Pages News 16 (3), 10–12.

Schirmer M. (2008): Zukünftige Grundwasserforschung. Was sind unsere Aufgaben? Grundwasser 13 (3), 131–132.

Schirmer M., Strauch G., Schirmer K., Reinstorf F. (2008): Challenges in urban hydrogeology: maintaining urban water quality. Groundwater Quality 2007 (GQ07): Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments (Proc. 6th International Groundwater Quality Conference), Fremantle, Western Australia, December 2–7, 2007, 1–8.

Schmid P., Kohler M., Meierhofer R., Luzi S., Wegelin M. (2008): Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? Water Research 42 (20), 5054–5060.

Schmidt C., Kalbus E., Krieg R., Bayer-Raich M., Leschik S., Reinstorf F., Martienssen M., Schirmer M. (2008): Schadstoffmassenströme zwischen Grundwasser, Flussbettsedimenten und Oberflächenwasser am regional kontaminierten Standort Bitterfeld. Grundwasser 13 (3), 133–146.

Schulz J. (2008): GIS-based hydrological modeling of freshwater availability in Africa. Dissertation 17491, ETH Zürich, Switzerland, 8 pp.

Schwede R.L., Cirkpa O.A., Nowak W., Neuweiler I. (2008): Impact of sampling volume on the probability density function of steady state concentration. Water Resources Research 44, Article number W12433 (16 pp).

Seppälä O., Jokela J. (2008): Host manipulation as a parasite transmission strategy when manipulation is exploited by non-host predators. Biology Letters 4 (6), 663–666.

Seppälä O., Valtonen E.T., Benesh D.P. (2008): Host manipulation by parasites in the world of dead-end predators: Adaptation to enhance transmission? Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 275 (1643), 1611–1615.

Sin G., Kaelin D., Kampschreur M.J., Takács I., Wett B., Gernaey K.V., Rieger L., Siegrist H., Van Loosdrecht M.C.M. (2008): Modelling nitrite in wastewater treatment systems: A discussion of different modelling concepts. Water Science and Technology 58 (6), 1155–1171.

Stelkens R.B. (2008): Genetic distance between species predicts novel trait expression in their hybrids. Evolution 63 (4), 884–897.

Stelkens R.B. (2009): The role of hybridization in adaptive evolution. Dissertation, Universität Bern und Eawag, Kastanienbaum, Switzerland.

Störmer E. (2008): Abwasserwirtschaft wohin? Nachhaltige Strategieplanung als gemeinsame Aufgabe anpacken. Umwelt Perspektiven 5, 20–21.

Störmer E., Dominguez D., Maurer M., Ruef A., Truffer B. (2008): Nachhaltige Planung und Erneuerung der Siedlungswasserwirtschaft in der Schweiz. 64. VSA-Hauptmitgliederversammlung, Aarau, Schweiz, April 25, 2008, 1–5.

Störmer E., Truffer B., Ruef A., Dominguez D., Maurer M., Klinke A., Herlyn A., Markard J. (2008): Nachhaltige Strategieentwicklung für die regionale Abwasserwirtschaft. Handbuch zur Methode "Regional Infrastructure Foresight". In: Eawag, Dübendorf, Switzerland, 35 S.

Strube T., Benz J., Kardatz S., Brüggemann R. (2008): ECOBAS – A tool to develop ecosystem models exemplified by the shallow lake model EMMO. Ecological Informatics 3 (2), 154–169.

Szivák I., Behra R., Sigg L. (2009): Metal-induced reactive oxygen species production in *Chlamydomonas reinhardtii* (chlorophyceae). Journal of Phycology 45 (2), 427–435.

Tilley E., Lüthi C., Morel A., Zurbrugg C., Schertenleib R. (2008): Compendium of sanitation systems and technologies. In: Eawag, Dübendorf, Switzerland, 159 pp.

Tobias R. (2009): Changing behavior by memory aids: A social psychological model of prospective memory and habit development tested with dynamic field data. Psychological Review 116 (2), 408–438.

Tobler M. (2008): Sodis in Afrika: eine Reportage aus Burkina Faso. In den ärmsten Dörfern sind Flaschen ein rares Gut. Lion Revue 5, 68–69.

Trachsel M., Eggenberger U., Grosjean M., Blass A., Sturm M. (2008): Mineralogy-based quantitative precipitation and temperature reconstructions from annually laminated lake sediments (Swiss Alps) since AD 1580. Geophysical Research Letters 35 (13), Article number L13707 (6 pp.).

Truffer B., Voß J.-P., Konrad K. (2008): Mapping expectations for system transformations: Lessons from Sustainability Foresight in German utility sectors. Technological Forecasting and Social Change 75 (9), 1360–1372.

Vallotton N., Eggen R.I.L., Chèvre N. (2009): Effect of sequential Isoprotruron pulse exposure on *Scenedesmus vacuolatus*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56 (3), 442–449.

van der Sluijs I. (2008): Divergent mating preferences and nuptial coloration in sibling species of cichlid fish. Dissertation, Eawag, Kastanienbaum and University of Leiden, Switzerland and the Netherlands, 163 pp.

Vermeirssen E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. (2009): Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. Water research 43 (4), 903–914.

Vögeli A.C. (2008): Endocrine disrupting chemicals – linking internal exposure to effects in wild fish. Dissertation 17756, ETH Zürich, Switzerland, 150 pp.

Von Wachenfeldt E., Sobek S., Bastviken D., Tranvik L.J. (2008): Linking allochthonous dissolved organic matter and boreal lake sediment carbon sequestration: The role of light-mediated flocculation. Limnology and Oceanography 53 (6), 2416–2426.

Vonlanthen P., Roy D., Hudson A.G., Largiadre C.R., Bittner D., Seehausen O. (2008): Divergence along a steep ecological gradient in Lake whitefish (*Coregonus sp.*). Journal of Evolutionary Biology, 17 pp.

Walser A., Burkhardt M., Zuleeg S., Boller M. (2008): Gewässerbelastung durch Biozide aus Gebäudefassaden. GWA Gas, Wasser, Abwasser 8, 639–647.

Wang Y., Hammes F., Düggelin M., Egli T. (2008): Influence of size, shape, and flexibility on bacterial passage through Micropore membrane filters. Environmental Science and Technology 42 (17), 6749–6754.

Wang Y., Hammes F., Egli T. (2008): The impact of industrial-scale cartridge filtration on the native microbial communities from groundwater. Water Research 42 (16), 4319–4326.

Weber C., Göggel W., Langhans S.D. (2008): Aufwertungen in Fließgewässern planen: Die Methode "Ökomorphologie Stufe S". Ingenieurbiologie 18 (3), 4–8.

Wüest A., Lorke A. (2009): Small-scale turbulence and mixing: Energy fluxes in stratified lakes. In: Likens G.E. (Ed.) Encyclopedia of Inland Waters, Elsevier, Oxford, 628–635.

Yang H., Jia S. (2008): Meeting the basin closure of the yellow river in China. International Journal of Water Resources Development 24 (2), 265–274.

Young K.A., Snoeks J., Seehausen O. (2009): Morphological diversity and the roles of contingency, chance and determinism in African cichlid radiations. PLoS One 4 (3), e4740 (7 pp).

Zuleeg S., Walser A., Burkhardt M., Boller M. (2008): Effektabschätzung von Bioziden im Fassadenabfluss und im Regenwasserabfluss. In: Venzmer, H. (Ed.) Altbauanierung 2: Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Beuth Verlag, Berlin, 205–214.

瑞士生态毒理学中心 ——延伸到实践者

纳米粒子、内分泌干扰物、污染物鸡尾酒——对人类健康和环境带来的风险正在日益普遍。在这一背景下，联邦资助的新的瑞士应用生态毒理学中心于2008年秋季正式运行。该机构的的目的之一是研发一个综合性的生态毒理学试验系统。

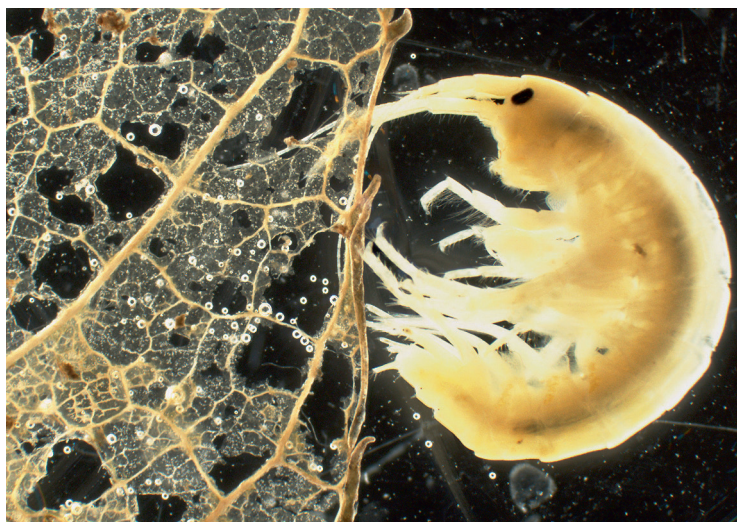
天然水体的形势正在变得更为复杂：化学性质不同的污染物鸡尾酒与其他非生物的和生物的应力因素一起，对水生生物发生作用，从而影响到整个生态系统的功能。情况就是如此，尽管法规要求更严格地管理环境监测和化学品评价，而且政策制定者们正在寻求确定合适的水污染控制措施。不过，只有通过一个综合性的生态毒理试验系统（能同时评价不同生物水平上的各种作用方式），才能建立直接的因果链，从而在水保护方面取得决定性进展。显然，这种试验系统也是需要是灵敏的、易于操作的和花费不多的。所以随着其“Multisens”平台的建立，生态毒理学中心

已为自己设定了一项不同的任务。

用于地表水综合评价的Multisens平台 基本想法是，Multisens平台应拥有一个模数结构：在一系列物理化学试验和生物试验的帮助下，评价各种水平（从分子到生态系统）的水质。被选来充当模型的生物是淡水虾（*Gammarus* sp.），所以Multisens的关键要素是“GamTox”模数。这被用来分析污染物和污染物混合物对钩虾本身、它们的食物源（碎叶）以及它们的捕食者（如鱼）的毒性。目的是要评价食物链的不同阶段，与此同时，评价对生态系统过程的影响。Multisens被生态

毒理学实验室试验所修整。不过，Multisens的各个要素主要是为野外（如地表水）使用而设计的。众多基于钩虾的研究已证明这些想法成功在望。生态毒理学中心最近已在一篇综述文章中归纳了这些研究结果^[1]，目前正在进行室内初步实验。

钩虾——敏感的水生生物 作为环境部“微污染物战略”项目（见第31页Michael Schärer的文章）的一部分，生态毒理学中心不仅计划使各种内分泌干扰效应的试验有充分根据^[2]，而且还打算发展涉及特定水生生物（尤其是钩虾）的试验。有证据表明，这种淡水虾可能是宝贵的水质指标物种：因此，与Eawag水生生态学室合作，生态毒理学中心在Furtbach河Regensdorf污水处理厂上游和下游配置标准化的叶堆。3周之后，对该溪流中在这些叶堆中建立的水生无脊椎动物群落进行了分析。尽管钩虾在排放口上游占主导地位，但蚋和螺在处理过的废水排放点下游占优势（虽然主要的水化学标准参数方面不存在差异）。不过，需要进一步研究以确定物种成分方面的改变实际上是否归咎于污染物压力。

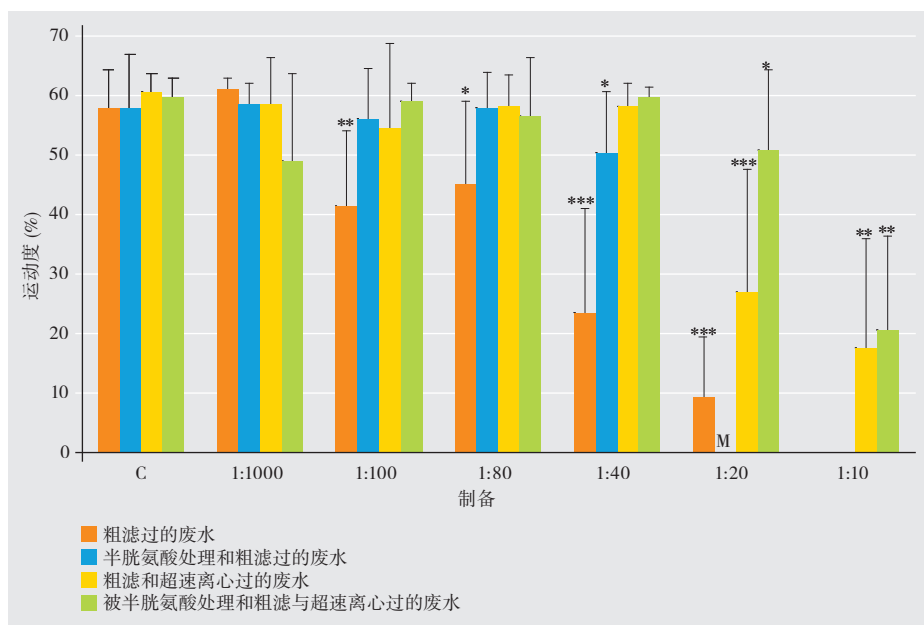


落叶是淡水虾（*Gammarus* sp.）的主要食物源

采用钩虾可以进行现场试验。不过, 什么样的特征能被用来检测钩虾中的毒性效应呢? 生态毒理学中心正在试验一种生物监测系统: 各种生物被放置在注满水(流通的)的传感箱中, 以电子信号的方式记录行为方式(如运动或换气方面的增加或减少)方面简单但重要的变化。例如, 对污染物的曝露可能会激发这类变化。在一项与水生生态学室联合进行的初步实验中, 钩虾被曝露于抗生素新诺明。与对照组相比, 钩虾在曝露于这种物质之后, 其运动度和换气度都被改变。这些令人鼓舞的初步结果现在将需要再加上进一步的研究, 以便弄清这些行为变化作为对污染物曝露的指标的合适性。

洗衣店废水影响钩虾运动 在这项初步工作之后, 钩虾被用于一个初步应用研究项目。这项研究(除了

曝露于用溪水不同程度稀释的未处理的和处理过的洗衣废水24小时后*Gammarus fossarum*的运动度(n=5~9) M=缺少数据点; 由于死亡率缺少1:10稀释的柱。C=对照(来自该生物起源河溪的水)。星号表示与对照组的重大差异(*=P<0.05; **=P<0.001; ***=P<0.0001)



生态毒理学中心

随着不到一年前生态毒理学中心的建立, 瑞士现在有了一个致力于应用生态毒理学的独立机构, 该中心得到Eawag(水生方面)和联邦洛桑技术研究所(EPFL, 陆地方面)的共同支持。这些相关机构产生的最佳协合作用是明显的: Eawag和EPFL主要集中于生态毒理学的基础研究, 而生态毒理学中心则旨在研发现有用于化学品风险评价的试验方法, 以便能将它们应用于实践。生态毒理学中心的其他活动包括咨询与教育以及受托人工作和生态毒理学网络的建立。该中心编制专家报告^[1, 2]以及承担合同研究, 例如为联邦当局、州机构和私方。

www.oekotoxzentrum.ch
info@oekotoxzentrum.ch



生态毒理学中心外, 还包括Eawag城市水管理室和过程工程室)涉及来自一家洗衣店的废水。添加于这家洗衣店所用洗涤剂的配料中, 氯化银因其消毒效应而显得特别(见第22页Renata Behra的文章)。与其他生物测定相比较, 对这种污染废水最敏感的反应是在钩虾中发现的。该生物的运动度受到高达1:100稀释废水的严重限

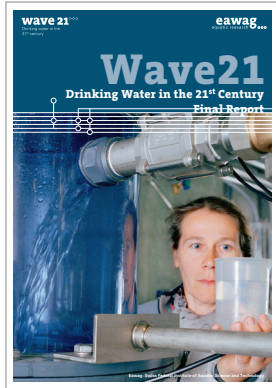
制(见图)。不过, 当这种废水用半胱氨酸(一种与包括银在内的金属形成合成物的作用剂)处理时, 或当其被超速离心(去除颗粒金属离子)或被超速离心与半胱氨酸联合处理时, 重大影响仅出现在稀释度低得多的1:20的情况下。虽然这些实验没有确定这类影响是否的确由氯化银所引起, 但去除废水中的这些金属和颗粒氯化银, 无疑能大大降低这种毒性。所以总的说来, 通过钩虾所获得的结果是相当有希望的。下一步是制定不同水平上的附加生态毒性终点, 并将其纳入Multisens平台。

Martina Bauchrowitz

- [1] Kunz P.Y., Kienle C. and Gerhardt A. (accepted): *Gammarus spp.* in aquatic ecotoxicology and water quality assessment: towards multilevel tests. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 205, (in press).
- [2] Kase R., Kunz P., Gerhardt A. (2009): Identifikation geeigneter Nachweismöglichkeiten von hormonaktiven und reproduktionstoxischen Wirkungen in aquatischen Ökosystemen. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 21 (4), 339-378.

21世纪的饮用水

在交叉项目“Wave21”中，Eawag与各种私营伙伴和水务公司伙伴一起，开展了关于未来饮用水处理方法的研究。最终报告（Wave 21: 21世纪的饮用水）现已公布。这一综合项目集中于源自地表水的供应，尤其是集中于原水参数与各个处理工序之间的关系。今后20年内，全欧洲饮用水处理方面将需要广泛的创新。质量要求将变得越来越严格（欧盟《饮用水指令》和美国环保局标准）。与此同时，可以采用创新性的处理技术，而且对更有效的处理方法的需求日益增长。另外，为数不断增加的水处理厂需要更新和重建。这份70页的最终报告集中于瑞士的形势。可在下列网站看到该报告：



www.eawag.ch/medien/bulletin/20090806/wave_final_report.pdf

○○○

来自Eawag的顶级研究

汤普森路透科学趋势追踪服务ScienceWatch，每个月都列出选定研究领域的顶级出版物。2009年4月的特色主题之一为砷水污染。2003~2008年期间，该领域24篇核心文章中有4篇来自Eawag。位列榜首的（被引用203次）是2003年出现在《Environmental Science & Technology》上的一篇文章，其联合作者一为Eawag所长Janet Hering(当时基于Caltech)。

► Dixit & Hering, 2003年：“吸附于氧化铁矿物的五价砷与三价砷的比较：对砷迁移性所具的意义”。《Environmental Science & Technology》, 37, 4182~4189。

► Berg等人, 2007年：“湄公河三角洲与红河三角洲——柬埔寨与越南砷污染的严重性”，《Science of the Total Environment》, 372, 413~425。

► Buschmann等人, 2007年：“柬埔寨饮用水资源的砷污染和锰污染：风险区与低起伏地势吻合”，《Environmental Science & Technology》, 41, 2146~2152。

► Berg等人, 2008年：“水文和沉积控制导致越南河内地区地下水砷污染：铁-砷比率、泥炭、河岸沉降以及地下水过度抽取的影响”，《Chemical Geology》, 249, 91~112。

► Winkel等人, 2008年：“根据地表参数预测东南亚地下水砷污染”，《Nature Geoscience》, 1, 536~542。

<http://bit.ly/SciWatch-Arsenic>

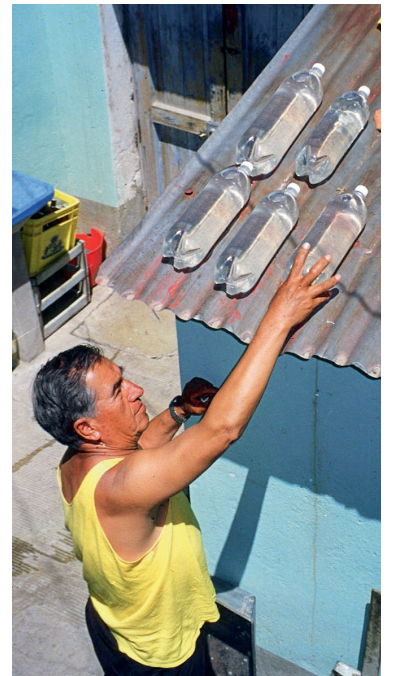
○○○

有效促进Sodis

最近在玻利维亚进行的一项研究^[1]，已吸引大量媒体对关于Sodis(太阳能消毒)法的不利发现的关注，Sodis法是指，将水放置于PET瓶内，并将其曝露于阳光，以此来进行水消毒。据该研究报道，与对照组相比，一个干预组中的痢疾发病率并未大大下降。

这一发现是重要的。但它必须得到非常小心的解读。显然，这一结果并未损害Sodis法的技术合理性。关键点是，玻利维亚这一干预组只包括少数Sodis用户和多数非用户。Sodis处理水的消费比例可能低于14%^[1]。因此，正如玻利维亚研究的作者所指出的那样，这无意义的结果的原因是，该干预组未能采用Sodis法以及未能始终采用该法。换言之，这是一个依从问题，而不是一个技术问题。

每天，约有4500名儿童死于痢疾。估计目前在30个国家有300万人采用Sodis来减少水传疾病的风险，他们常常获得很大的成功。在一个这类研究中，肯尼亚Sodis用户在疾病流行期的痢疾发病率，比非Sodis用户低88%^[2]。这表明，一贯采用Sodis具有减少痢疾病和保护生命（尤其是在疾病流行期）的巨大潜力。就此而论，停止在发展中国家的Sodis促进工作将是致命性的错误。相反，正如玻利维亚研究所示，需要所有伙伴增加努力来提高Sodis技术的接受性和合理使用。所以，Eawag和Sodis咨询中心的一个主要集中点是，评价有效的传播策略，以及促进不同文化背景和社会背景下的Sodis法的一贯使用。



[1] Mäusezahl et al. (2009): Solar drinking water disinfection (Sodis) to reduce Childhood Diarrhoea in rural Bolivia: A cluster-randomized, controlled trial. PLoS Med 6(8): e1000125. doi:10.1371/journal.pmed.1000125

[2] Conroy et al. (2001): Solar disinfection of drinking water protects against cholera in children under 6 years of age. Arch. Dis. Child. Oct. 85 (4), 293-295.