

病毒在不同环境介质中去向综述*

赵炳梓[†] 张辉 沈林林 蒋艳

(封丘农业生态实验站,土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所),南京 210008)

摘要 来自污水污泥等源头的病毒进入土壤和水环境后对人畜健康构成威胁,因而阐明病毒在不同环境中的去向是建立安全、高效病毒防治技术的基础。本文在已有研究的基础上,综述了病毒在水体、土壤中的去向,及病毒去除材料的去除效率和机制;明确了气-水界面、本土微生物、有机质含量及其组成等因素对病毒去向有显著影响;比较分析了基于高吸附性和铁铝氧化物致死性的活性炭和富铁铝材料等的病毒去除效率。最后从研究介质选择、病毒去除材料的潜在应用前景、及本土微生物组成对病毒去向影响角度提出了需进一步研究的一些建议。

关键词 病毒去向;水环境;土壤环境;病毒去除材料

中图分类号 X172

文献标识码 A

随着社会的发展,保护地下水免受污染已成为我国公共卫生建设的一项重要内容。而在众多的引起地下水污染的物质中,致病微生物将是影响人类身体健康的最重要源之一^[1]。由于水质导致的人类疾病爆发,大约 70% 与地下水污染有关,这其中相当大的部分是地下水含有致病微生物所致^[2]。而在致病微生物引起的健康事件中,病毒的危害最引人注目。研究表明,由致病微生物污染地下水造成疾病爆发,80% 与病毒污染有关^[3]。

一般认为,消毒(或灭菌)处理是防止各种致病微生物扩散的最为有效的方法,各种经典的灭菌方法,比如加氯消毒法虽然对去除细菌的效果较好,但对去除病毒和原生动物的效果就没有那么理想^[4];另一方面,过度使用加氯消毒剂还可产生一些有毒的副产物,比如三卤甲烷和卤乙酸,它们是强致癌物质;其他的一些替代消毒方法,比如紫外消毒法、臭氧消毒法、加漂白剂等要么价格昂贵、要么操作困难,同时还可能产生溴酸盐和亚氯酸盐等副产物。产生的有毒副产物不仅对人类、而且对水生生物也是致命打击^[5-6]。因此,寻求病毒对人类健康的威胁和去除病毒所产生的费用及其产生的副产物对环境毒害之间的平衡点对环境和土壤科学家而言是极大的挑战。随着人口的进一步增长,人们对水的需求也会进一步增加,为此各国的

土壤和环境科学家均投入大量的人力和物力,试图从理论上阐明影响病毒去除的一些机理,然后在实践上建立一套安全、高效、低价、去除效果强的病毒去除技术。

从土壤学和环境学角度来看,病毒在自然界主要存在于水体和土壤环境中,其去向主要包括:(1)可逆和/或不可逆吸附;(2)消亡。从人畜安全角度,我们希望病毒在环境中要么被不可逆吸附,要么消亡。因而本综述在明确病毒定量检测方法和环境中病毒去向研究方法的基础上,主要从以下三个层次展开:(1)病毒在水体中去向及其影响因素;(2)病毒在土壤中去向及其影响因素;(3)病毒去除材料的去除效率及其机制。

1 环境中病毒去向研究方法

为了人畜安全,国际上通常选择一些能够表达真正病毒行为的指示病毒进行其在环境中去向的研究,噬菌体 MS2、phiX174、PRD1 等曾被广泛选择作为指示病毒^[7]。从土壤中提取存活病毒 MS2 和 phiX174 的适宜方法包括:选择 3% 的牛肉浸膏(其中含 0.04 mol L⁻¹ 的焦磷酸钠(Na₄P₂O₇)作为提取剂),与土壤混合震荡、调节 pH7.2~7.4,离心测定上清液中病毒浓度^[8]。上清液和水溶液中病毒的

* 国家自然科学基金面上项目(40971129)资助

[†] 通讯作者, E-mail: bzhao@issas.ac.cn

作者简介:赵炳梓,博士,研究员,主要研究方向为土壤肥力与作物生长、溶质迁移

收稿日期:2012-06-25;收到修改稿日期:2012-11-01

测定方法为双层平板法^[9]。

目前研究病毒在介质中的吸附-解吸、存活-死亡和迁移行为的典型方法与研究其他溶质在环境中去向的方法相似,包括批量平衡法、土柱置换法和田间研究。

1.1 批量平衡法

病毒在不同介质中吸附-解吸、存活-死亡的研究主要采取的是批量平衡法,该方法不考虑平流和扩散,主要目的为定量研究平衡状态下病毒在固液相中的分配。但是由于研究者所采用的实验条件有所不同,往往会得到不同的结论^[10-12],这是由于病毒在土壤中吸附行为受多因素的影响。批量平衡法由于实验易操作、结果分析简单而常被采用,其实验结果也具有一定的代表性,但是也存在一定的缺陷,如批量平衡实验条件不能区分病毒的可逆吸附、不可逆吸附以及死亡;批量平衡实验结果不适用于流动的介质体系。正是由于批量平衡实验的这些不足,导致了批量实验结果用来预测病毒在介质中的迁移过程中的行为不够充分^[12-14],因此要求在采用批量平衡实验时更要严格的控制容器的体积、类型、气液界面、平衡方法等因素,使得批量实验的结果更准确地表达病毒在土壤中的吸附-解吸和存活-死亡行为。实验结果可用 Langmuir 和 Freundlich 方程表达,以用来比较不同处理的吸附-解吸特性^[15-17]。他们的方程表达式分别为:

Langmuir 方程:

$$S = \frac{S_m K_L c}{1 + K_L c}$$

式中, S 为平衡时吸附剂对病毒的吸附量, pfu g^{-1} ; S_m 为吸附剂表面吸附位点全被占据时的最大吸附量, pfu g^{-1} ; c 为吸附处理后未被吸附的病毒浓度, pfu ml^{-1} ; K_L 为 Langmuir 方程常数,与病毒及固体颗粒间的键结合强弱有关。

Freundlich 方程:

$$S = K_F c^{1/n}$$

式中, S 为平衡时吸附剂对病毒的吸附量, pfu g^{-1} ; K_F 为 Freundlich 方程常数(即分配系数); n 为经验常数。

1.2 土柱置换法

其目的是为了获取模拟水流动条件下的病毒去向。土柱置换实验分为饱和实验和非饱和实验,如果用土壤作为迁移介质,填充土壤分为扰动土和原状土,但是由于土壤介质的复杂性,难以获得特定的机理,往往用玻璃珠或者石英砂等简单的多孔

介质来代替土壤进行特定的机理研究^[18-20]。饱和土柱实验一般保持稳定的水流条件,采用连续输入或者脉冲输入的方式,并同时加入示踪剂(如氯离子或者溴离子)来测试土柱的初始条件并获得一些参数。非饱和实验一般是在非稳态流的情况下或者土柱含水量分布不均一的条件下进行,所以定量分析非饱和的实验结果比较困难。

Jin 等^[13]、Jin 等^[21] 和 Chu 等^[22] 用对流-弥散方程描述稳态饱和流条件下的病毒吸附和消亡,其模型为:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - V \frac{\partial C}{\partial z} = \mu RC$$

式中, C 为液相病毒浓度, pfu ml^{-1} ; D 为水动力弥散系数, $\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$; V 为流速, cm d^{-1} ; μ 为病毒消亡速率常数; R 为滞迟因子。其中,

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta}$$

式中, ρ_b 为容重, g cm^{-3} ; θ 为体积含水量, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$; K_d 为平衡时液相和吸附相的分布常数, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 。

Chu 等^[23] 用下述模型描述非饱和条件下的病毒去向:

$$C_{\text{tot}} + C_{\text{tot, in}} = \theta(C + C_{\text{in}}) + \rho_b(S + S_{\text{in}}) + \alpha(U + U_{\text{in}})$$

式中, C_{tot} 和 $C_{\text{tot, in}}$ 分别为非饱和介质中活病毒和死亡病毒总浓度; θ 为体积含水量, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$; ρ_b 为容重, g cm^{-3} ; α 为体积空气含量, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$; C 为液相活病毒浓度, pfu ml^{-1} ; S 为固-液界面活病毒浓度, pfu g^{-1} ; U 为气-液界面的单位体积的活病毒量, pfu cm^{-3} ; 下标“in”表示死亡病毒。

1.3 田间研究

随着人们对洁净水源的需求量增加,人们必然更加关注土地开发利用点的病毒迁移行为,因此田间研究病毒的迁移行为较实验室内研究更有意义。田间原位微生物运移方法的具体步骤和测量装置主要包括“加压梯度测试”和“自然梯度测试”,加压梯度测试指的是施加一定的压力使得短时间内可以注入较多的病毒溶液,而自然梯度测试指的是使病毒溶液自然流过土柱,缓慢地运移^[24]。加压梯度与田间水流不稳定状态的差异使得很难预测田间水流的实际情况,而自然梯度一般适用于砂土含水介质,因为砂土中水流路径容易判断。

2 病毒在水体中去向及其影响因素

不同水体中病毒的消亡速率各不相同,比如,

病毒在自来水、非污染河水、污染河水、地下水等淡水资源中的消亡速率分别为 0.576、0.325、0.250、 $0.174 \log_{10} d^{-1}$ ^[25]。本部分就影响病毒在水体中存活的影响因子进行讨论。

2.1 气-水界面

Thompson 等^[14]首次发现在一次平衡法实验中由于气-水界面的存在导致空白实验中(不加土壤)病毒损失量高于土壤存在时病毒吸附量。由此引起各国科学家对气-水界面导致的病毒消亡研究领域的极大兴趣^[14,19,26]。Rossi 和 Aragno^[26]认为气-水界面可导致病毒死亡,其主要原因是液体的表面张力和剧烈的振荡破坏了病毒的蛋白质外壳。Sim 和 Chrysikopoulos^[27]也认为病毒吸附于气-水界面主要受病毒颗粒表面的疏水性、溶液的离子强度和电荷性质影响,且由于毛细管强大束缚力的存在,病毒吸附于气-水界面基本是不可逆的。病毒消亡率随着气-水界面程度的增加而增加,因而张辉等^[28]总结认为采用一次平衡法实验比较研究病毒在不同条件下的去向时应尽量避免气-水界面存在(包括水中气泡存在),以使空白实验和处理实验保持条件一致。

2.2 温度

温度越高,病毒在水体中的死亡率越高,尤其当温度超过 20℃ 时,病毒消亡随温度升高而增加的现象更加明显,其原因主要与病毒壳体蛋白随温度升高而变性加速或与胞外酶活性随温度升高加强导致的病毒退化加速有关^[29]。但 Gordon 和 Toze^[30]报道表示温度对病毒消亡的影响还与地下水中是否存在本土微生物有关,对 MS2 而言,温度(15℃ 与 28℃ 比较)对病毒消亡没有显著影响,但在上述两温度条件下均表现出,存在本土微生物时较不存在时的病毒消亡速率迅速增加;而对脊髓灰质炎病毒而言,不存在本土微生物时,温度对病毒消亡没有显著影响,但当存在本土微生物时,28℃ 时的消亡速率显著高于 15℃ 时的消亡速率。但经过连续 8 天高温(27℃)处理后全部消亡的 MS2 在随后的低温(4℃)条件下部分复活^[31],该现象的原理比较令人关注。

2.3 本土微生物

2.2 部分已经表明本土微生物存在有可能改变温度对病毒消亡的影响趋势,这部分主要阐述在相同条件下,本土微生物存在对病毒消亡的影响行为。Alvarez 等^[31]报道 MS2 在灭菌地下水(即过 0.2 μm 滤膜处理后,一般认为过滤处理后溶液中的

细菌和原生动物已经去除,而病毒则保留)中的消亡略高于在常规地下水中的消亡;而 Gordon 和 Toze^[30]则表示不灭菌条件下的病毒消亡更快,并且他们推测认为影响地下水中病毒存活的最重要因素为本土微生物的活性,而温度和氧化还原条件则为通过影响本土微生物的活性而间接影响了病毒的存活与否。Raphael 等^[32]的研究结果同样表示,轮状病毒在灭菌淡水中经过 64 天后其病毒浓度依然不变,并不受温度(20℃、4℃)影响,但在不灭菌淡水中,在上述温度条件下 99% 病毒消亡时间分别需要 10 天(20℃)和 32 天(4℃)。上述研究结果暗示着,一旦来自污水、污泥等污染源的病毒,在克服包气带土壤颗粒的吸附和灭活,同时克服水动力驱动后,通过迁移进入地下水的病毒的存活时间可能较长,因为一般而言,地下水的温度较低、本土微生物的含量也不高。Sobsey 等^[33]的报道部分证实了我们的猜测,他们的结果表明,当将脊髓灰质炎病毒和艾柯病毒分别接种到 5℃ 时的地下水中时,无论地下水是否灭菌,病毒在 8 周的培育时间内的消亡几乎没有。因此,源头控制病毒进入地下水对保证人畜安全非常重要,尤其对直接将地下水作为饮用水的区域而言。

2.4 悬浮颗粒

如果水体中含有悬浮颗粒,部分病毒可能以与吸附在悬浮颗粒上的状态存在,与在水体中的自由病毒颗粒相比,其去向有可能不同。Rzeżutka 和 Cook^[25]认为,浑浊水体和悬浮固体颗粒均有利于病毒存活。一般而言,在液相中游离态病毒较吸附态病毒的消亡较快^[34]。但一旦悬浮颗粒表面覆盖有铁氧化物,吸附态病毒的消亡将迅速加速,远高于游离态病毒^[3],他们推测其机理为,带电矿物颗粒与病毒颗粒之间的强烈静电吸引通过导致病毒蛋白质变性而最终导致病毒的快速消亡。而对 PRD-1 而言,其在土壤悬液中较在纯水环境中的消亡速度更快^[35],这可能与 PRD-1 结构易于因吸附而引起致命破坏有关^[29]。上述研究结果表明,决定病毒去向的条件(或环境因素)可能因不同病毒而异,因而有关其机理尚需进一步研究。

3 病毒在土壤中去向及其影响因素

有关病毒在土壤中的去向及其影响因素的阐述,我们已在上一篇综述中详细介绍过^[7],本文在综合最新研究结果的基础上再作简要介绍。其目

的是为了在认识影响病毒在水体和土壤中去向的主要因子的基础上,提出安全、高效病毒去除材料的选择机制。影响病毒在通过土壤介质时被“吸附”和“消亡”的主要因素包括:

3.1 pH

病毒在土壤颗粒表面的吸附行为主要是通过静电吸引力进行^[36],因此病毒和土壤颗粒表面的电荷性质决定着它们之间吸附强度的大小。由于大部分病毒的蛋白质外壳是由可离子化的氨基酸组成,因而环境 pH 显著影响其离子化程度,从而进一步影响其在土壤颗粒表面的吸附和解吸行为。病毒等电点 pI 通常在 3~7 之间,土壤环境的 pH 通常为 4~9,并且土壤颗粒表面主要为负电荷,如果环境 pH 小于某种病毒的等电点,大部分病毒就会吸附在土壤颗粒表面;反之,当 pH 大于 pI 时,病毒和矿物颗粒表面均带负电荷,病毒就不易被吸附。

3.2 黏粒及其矿物组成和金属氧化物的存在

一般而言,黏粒含量高的土壤吸附病毒的能力较砂粒含量高的土壤强^[10]。因为黏粒的比表面积较大,而病毒比较容易吸附在表面积较大的土壤上^[37];此外,黏粒表面比较容易分布含正电荷的吸附点。

金属氧化物(包括铁、铝氧化物等)的存在显著影响病毒的吸附和存活,因为金属氧化物的 pI 值较高,比如针铁矿(其主要成分为铁氧化物)和铝氧化物的 pI 值分别约为 8.3 和 9.0,在通常环境 pH 时它们往往带正电荷而有利于病毒吸附;另一方面,它们一般覆盖在矿物颗粒表面,即使在含量很低的情况下,它们吸附病毒的量可能以数量级增长^[38]。因此,如果不考虑其他外界条件的情况下,金属氧化物的存在导致病毒消亡,因而有可能减弱其在介质中的迁移能力,从而降低其对地下水环境的污染威胁。

3.3 土壤含水量

土壤含水量是决定病毒死亡率的另一重要因素,随着含水量的降低,病毒和土壤颗粒之间的吸附力增强,因为病毒只能在靠近土壤颗粒周围的水膜间运移而缩短病毒颗粒和土壤颗粒之间的距离^[39];另一方面,气-水界面和气-水-固界面的存在也是导致病毒死亡的主要原因^[14,28]。Jin 等^[13]通过研究饱和和非饱和条件下病毒在砂土填装的土柱中的迁移行为发现,MS2 在非饱和条件下的死亡率增加,同时他们认为非饱和条件下气-水界面的存在是导致 MS2 死亡的主要原因,但死亡率高高低因病毒

类型不同而异。Chu 等^[23]的进一步研究表明,除了病毒类型外,土壤颗粒的表面性质同样决定着气-水界面的存在与病毒死亡率高低的的关系,他们认为在活性固-水界面不存在的情况下,气-水界面是影响病毒死亡的主要原因。Kenst 等^[40]的最新研究成果从理论上分析了气-水界面和气-水-固界面存在对病毒消亡的影响,研究结果同时表示随着含水量的降低,它们的贡献增加。

3.4 离子强度和价阳离子的存在

组成病毒蛋白质外壳的氨基酸含有羧基和氨基,它们离子化时带电荷,因此,分散的病毒颗粒在溶液中形成双电层。离子强度影响双电层的厚度,离子强度较高的溶液压缩双电层,缩短病毒和带相同电荷的土壤颗粒之间的接触距离,从而促进病毒吸附^[36]。多价阳离子可以在病毒和带相同电荷的土壤颗粒之间形成“盐桥(salt bridge)”而有利于病毒吸附^[37,41]。一般而言,当 pH 大于病毒和土壤颗粒的等电点时,病毒的吸附与阳离子的价数成正比,即三价 > 二价 > 单价^[42]。

3.5 有机质

大量资料表明,地下水中的有机质会阻碍病毒在土壤颗粒或沉积物上的吸附^[11],因为可溶性和/或悬浮有机质的主要成分是胡敏物质,而胡敏物质与病毒一样带负电荷,因而有可能与病毒竞争土壤颗粒表面吸附点,有机质也有可能覆盖在病毒表面而改变病毒与土壤颗粒之间的吸附行为^[36];另一方面,可溶性和/或悬浮有机质有可能增加病毒的解吸,因为胡敏物质与非离子型疏水有机化合物有很强的亲和力^[43]。Bradford 等^[44]在饱和流条件下用砂子作为迁移介质时发现类似结果,并认为在没有厩肥等污泥污染的土壤中得出的病毒迁移实验结果不能应用到污泥污染的土壤上。

3.6 土壤灭菌和不灭菌

灭菌的主要目的是为了去除土壤中的土著微生物,其有可能对外来微生物(比如病毒)在土壤中的去向产生影响,但国际就土著微生物对病毒在土壤中去向影响的报道不是很多。我们课题组自 2005 年开始的系列研究结果表明,土壤灭菌在砂质潮土上的作用不明显,但显著增加病毒在壤质红壤上的消亡速率,并且该消亡速率随土壤含水量的降低而加剧,即,土壤灭菌处理、土壤含水量降低、土壤性质对病毒的消亡作用有“叠加”效应;壤质红壤的 Fe、Al 氧化物含量较高,pH 较低,“叠加”效应导致的病毒消亡量增加主要是由于病毒在固-液界面

的作用加强所致。因而我们认为,灭菌和含水量对病毒在土壤中去向的影响主要取决于土壤类型,而其程度主要取决于土壤中金属氧化物的含量^[20]。但不同病毒对土壤灭菌的响应并不相同,灭菌增加了 MS2 在红黏土上的吸附,而降低了该土壤上 phiX174 的吸附^[45]。

4 病毒去除材料及其去除效率

在认识影响病毒“吸附/死亡”的这些基本机理的基础上,科学家们主要从以下几方面寻求安全、高效的去除病毒的材料(或技术):

4.1 活性炭

活性炭由于具有表面积较大的特性,因而单位质量吸附病毒的量可能较大,曾在美国推荐作为去除饮用水病毒的有效吸附剂^[46];但他们的进一步研究认为活性炭的形状将显著影响其去除效率,因而认为具有更大比表面积和被吸附病毒不容易再次扩散的新型活性炭更有应用前景,尤其在家庭饮用水处理方面。因而进一步研究需要比较不同类型活性炭的去除效率。

4.2 双层氢氧化物 (Layered double hydroxides, LDHs)

LDHs 在自然界不多见,但比较容易人工合成^[47]。尽管 LDHs 的表面积不是很大($\sim 0.1 \text{ km}^2 \text{ kg}^{-1}$),但层间巨大的电荷密度($200 \sim 500 \text{ cmol kg}^{-1}$)使之对阴离子具有巨大的静电吸引力,达到去除有毒阴离子的目的^[48]。You 等^[47]首次尝试利用 LDHs 去除病毒的实验发现:在通常的环境 pH 范围内(4~9),LDHs 均表现出极强的病毒去除能力,并且进一步证实病毒的去除主要是由于 LDHs 对病毒的吸附所致,建议 LDHs 可作为潜在的病毒吸附剂应用到实际中,尤其在家庭自来水的消毒上。但他们没有进一步考虑被吸附病毒的潜在污染能力,因为他们的提取结果显示,吸附在 LDHs 上的病毒绝大部分没有死亡。

4.3 富铁铝材料

在回顾影响病毒“吸附/死亡”的各项因子中,科学家们的研究结果已经告诉我们:铁、铝氧化物对病毒有致死作用,因而富铁铝材料去除病毒效率研究引起科学家们的高度关注,这些材料主要包括:

4.3.1 零价铁 (Zerovalent iron) 零价铁在有氧条件下能产生铁氧化物和氢氧化物沉淀;而厌氧条件下,铁通过腐蚀在其表面不断产生氢氧化亚铁,

然后再转化产生四氧化三铁,因而无论有氧厌氧条件下产生的铁氧化物均可去除病毒^[49]。You 等^[19]首次通过实验证实:商业用零价铁可以用来去除溶液中的 MS2 和 phiX174,并且大部分被去除的病毒要么已经死亡,要么不可逆地吸附在铁表面。他们的结果进一步建议,零价铁可用来消毒饮用水和污水,从而可以降低对加氯消毒法的依赖、减少加氯消毒法带来的副产物对环境 and 人类健康的威胁。

4.3.2 黏质红壤 通过比较研究我国 6 种典型土壤对病毒的吸附能力发现,砂质潮土对病毒的吸附能力最弱,而黏质红壤最强,其对病毒的强大和快速致死能力表明,黏质红壤或与黏质红壤性质类似的材料在净化被病毒污染的水域时可能是一种较为理想的病毒去除材料^[50]。尽管黏质红壤的总体病毒去除能力(>95%)没有达到美国环境保护署 (USEPA) 要求的 99.99%,但当环境病毒浓度低于 10^4 pfu ml^{-1} 时,其病毒去除效率达 100%;再加上黏质红壤本身为广泛分布的自然物质,其低廉、对环境无毒副作用的特性或许可以作为病毒重污染地区的预处理材料^[45]。

4.4 纳米材料

(1) 氧化铁纳米材料由于其颗粒小、比表面积大,同样对病毒有较强的吸附和致死能力^[16]。但纳米氧化铁对病毒的吸附比例随着背景溶液离子强度的增加而降低,表明纳米氧化铁对病毒的吸附主要为电性吸附;背景溶液中阴离子 (HPO_4^{2-} 和 HCO_3^-) 的存在会降低病毒的吸附,而阳离子 (Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 的存在则会提高纳米氧化铁对病毒的吸附,其中二价离子较单价离子的影响更为明显^[16];(2) 银系纳米材料:单独银纳米材料对噬菌体 MS2 消亡的影响比较小^[51],但当与纳米氧化铁同时存在时,其表现出既能抗菌,又能抗病毒^[52];(3) 纳米 TiO_2 光催化纳米材料载银:纳米 TiO_2 是一种新型的无机抗菌材料,在纳米粉体材料中,其光催化性能最好,是当前最具潜力的一种光催化剂, Liga 等^[53]的最新研究表明,在该纳米材料上载银后,其致死病毒的能力增加 5 倍以上,并且致死效率随着添加银含量的增加而持续增长,其原理主要与产生羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 有关;(4) 石墨烯氧化物:Hu 等^[54]在 2012 年出版的文献指出,早先报道的 TiO_2 和银等纳米材料可能具有潜在威胁人类健康的风险,从而限制他们的实际应用前景,而石墨烯氧化物既可弥补上述材料的不足,又可通过破坏病毒蛋白质外壳和核酸致死病毒。

5 进一步研究建议

5.1 关于研究介质

纵观上面有关影响病毒迁移的主要因素研究,我们发现现有研究缺乏综合考虑迁移介质中 Fe、Al 氧化物含量及其上述因素的相互作用对病毒吸附/致死的影响,因为现有研究选择的病毒吸附/迁移媒介基本上为 Fe、Al 氧化物含量很低的砂子或砂土;即使近几年已经有学者考虑到迁移介质中 Fe、Al 氧化物含量存在对病毒去向的影响,但他们选择的介质要么是去除金属氧化物的砂子,要么是包裹金属氧化物的砂子。我们的回顾同样发现,不同学者获得的结果并不完全一致,因此基于现有文献,我们很难得出有关真正土壤中病毒去向及其影响因素的正确结论,尤其对 Fe、Al 氧化物含量较高的红壤而言,其性质与一般砂土的性质差别较大。基于目前的文献查阅手段,我们几乎很难查阅到考虑真正土壤中 Fe、Al 氧化物含量与环境条件相互作用对病毒去除影响的研究报道。

5.2 关于病毒去除材料

尽管已经报道的有关病毒去除材料均能较高效率去除病毒,但结果大都在实验室获取,没有考虑实际使用环境的影响及环境条件改变后病毒的潜在二次污染能力。比如,(1)零价铁(可以将之视为纯铁氧化物但并非纳米材料,因零价铁在自然情况下很容易转变成铁氧化物)有高效致死病毒的功能,但当外界条件变化后(比如含水量变化、有机胶体和/或无机阴离子存在时),其对病毒去除效率如何变化尚未有研究;(2)被 LDHs 吸附的病毒大部分没有消亡^[47],因而影响其潜在污染的环境条件必须进一步研究。

5.3 关于病毒去向机理

细菌在环境中广泛存在,但已有报道很少考虑环境中本土微生物对外来微生物物种(比如病毒)去向的影响,仅有的研究也是在灭菌/不灭菌(包括溶液的过滤/不过滤)等极端条件下获取,但实验结果并不完全一致^[33-35,45-46],因而建议从微生物组成等角度进行深入研究。

5.4 关于新技术应用

新技术的引入是推动学科发展的主要驱动力。比如原子力显微镜(AFM)既可以对整个细胞进行研究,也可以研究染色体、生物膜、单个蛋白和核酸等,其横向分辨本领可达到 0.1~0.2 nm,纵向分辨

本领高达 0.01 nm^[55]。AFM 区别于透射电镜和扫描电镜的突出优点是可以在维持生物样品的生理功能时进行测定。刘燕飞等^[56]利用 AFM 发现流感病毒呈球状、丝状,并有一些形状介于两者之间。随着 AFM 技术的迅速提高,预计其将成为研究蛋白质分子结构和功能之间关系的重要手段^[57]。

参考文献

- [1] Quanrud D M, Carroll S M, Gerba C P, et al. Virus removal during simulated soil-aquifer treatment. *Water Research*, 2003, 37:753—762
- [2] Craun G F. Causes of waterborne outbreaks in the United States. *Water Science and Technology*, 1991, 24: 17—20
- [3] Ryan J N, Harvey R W, Metge D, et al. Field and laboratory investigations of inactivation of viruses (PRD1 and MS2) attached to iron oxide-coated quartz sand. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 2403—2413
- [4] Bull R J, Gerba C P, Trussell R R. Evaluation of the health risks associated with disinfection. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1990, 20: 77—113
- [5] Jensen J S, Helz G R. Rates of reduction of N-chlorinated peptides by sulfite: Relevance to incomplete dechlorination of wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 516—522
- [6] MacCrehan W A, Jensen J S, Helz G R. Detection of sewage organic chlorination products that are resistant to dechlorination with sulfite. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 3640—3645
- [7] 赵炳梓, 张佳宝. 病毒在土壤中的迁移行为. *土壤学报*, 2006, 43(2):306—313. Zhao B Z, Zhang J B. Transport of virus in the soil: An overview (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2):306—313
- [8] 张辉, 赵炳梓, 张佳宝. 不同提取方法对土壤中病毒回收率的比较. *土壤学报*, 2008, 45(3):452—458. Zhang H, Zhao B Z, Zhang J B. Soil virus recovery efficiency of various methods (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(3): 452—458
- [9] 王秋英, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 噬菌体 MS2 和 φX174 的双层琼脂平板和液体培养基扩增方法的建立. *土壤*, 2007, 39(2): 297—300. Wang Q Y, Zhao B Z, Zhang J B, et al. Propagation of bacteriophages MS2 and φX174 using double layer agar plate and liquid medium culture (In Chinese). *Soils*, 2007, 39(2): 297—300
- [10] Burge W D, Enkirri N K. Virus adsorption to five soils. *Journal of Environmental Quality*, 1978, 7: 73—76
- [11] Bales R C, Li S, Maguire K M, et al. MS2 and poliovirus transport in porous media: Hydrophobic effects and chemical perturbations. *Water Resources Research*, 1993, 29: 957—963
- [12] Powelson D K, Gerba C P. Virus removal from sewage effluents during saturated and unsaturated flow through soil columns. *Water Research*, 1994, 28: 2175—2181

- [13] Jin Y, Yates M V, Thompson S S, et al. Sorption of viruses during flow through saturated sand columns. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 548—555
- [14] Thompson S S, Flury M, Yates M V, et al. Role of the air-water-solid interface in bacteriophage sorption experiments. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64: 304—309
- [15] 张丛志, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 我国典型土壤对病毒等温静态吸附的数值模拟. *环境科学*, 2007, 28(8): 1835—1840. Zhang C Z, Zhao B Z, Zhang J B, et al. Numerical simulation of isothermal equilibrium adsorption of virus onto typical soils in China (In Chinese). *Environmental Science*, 2007, 28(8): 1835—1840
- [16] 沈林林, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 背景溶液对纳米氧化铁吸附病毒的影响. *环境科学*, 2010, 31(4): 983—989. Shen L L, Zhao B Z, Zhang J B, et al. Virus adsorption onto nano-sized iron oxides as affected by different background solutions (In Chinese). *Environmental Science*, 2010, 31(4): 983—989
- [17] Zhao B Z, Zhang H, Zhang J B, et al. Virus adsorption and inactivation in soil as influenced by autochthonous microorganisms and water content. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40: 649—659
- [18] Bales R C, Hinkle S R, Kroeger T W, et al. Bacteriophage adsorption during transport through porous media: Chemical perturbations and reversibility. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25: 2088—2095
- [19] You Y, Han J, Chiu P C, et al. Removal and inactivation of waterborne viruses using zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 9263—9269
- [20] Han J, Jin Y, Willson C S. Virus retention and transport in chemically heterogeneous porous media under saturated and unsaturated flow conditions. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 1547—1555
- [21] Jin Y, Chu Y, Li Y. Virus removal and transport in saturated and unsaturated sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 43: 111—128
- [22] Chu Y, Jin Y, Yates M V. Virus transport through saturated columns as affected by different buffer solutions. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29: 1103—1110
- [23] Chu Y, Jin Y, Flury M, et al. Mechanisms of virus removal during transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 2001, 37: 253—263.
- [24] Hayvey R W. In situ and laboratory methods to study subsurface microbial transport//Hurst C J, Knudsen G R. *Manual of environmental microbiology*. Washington DC: ASM Press, 1997
- [25] Rzezutka A, Cook N. Survival of human enteric viruses in the environment and food. *FEMS Microbiology Reviews*, 2004, 28: 441—453
- [26] Rossi P, Aragno M. Analysis of bacteriophage inactivation and its attenuation by adsorption onto colloidal particles by batch agitation techniques. *Canadian Journal of Microbiology*, 1999, 45: 9—17
- [27] Sim Y, Chryssikopoulos C V. Virus transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 2000, 36: 173—179
- [28] 张辉, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 气-水界面对病毒静态吸附实验结果的影响. *环境科学*, 2007, 28(12): 2800—2805. Zhang H, Zhao B Z, Zhang J B, et al. Virus adsorption from batch experiments as influenced by air-water interface (In Chinese). *Environmental Science*, 2007, 28(12): 2800—2805
- [29] John D E, Rose J B. Review of factors affecting microbial survival in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 7345—7356
- [30] Gordon C, Toze S. Influence of groundwater characteristics on the survival of enteric viruses. *Journal of Applied Microbiology*, 2003, 95: 536—544
- [31] Alvarez M E, Aguilar M, Fountain A, et al. Inactivation of MS-2 phage and poliovirus in groundwater. *Canadian Journal of Microbiology*, 2000, 46: 159—165
- [32] Raphael R A, Sattar S A, Springthorpe V S. Long-term survival of human rotavirus in raw and treated river water. *Canadian Journal of Microbiology*, 1985, 31: 124—128
- [33] Sobsey M D, Shields P A, Hauchmann F H, et al. Survival and transport of hepatitis A virus in soils, groundwater and wastewater. *Water Science and Technology*, 1989, 10: 97—106
- [34] Schijven J F, Hassanzadeh S M. Removal of viruses by soil passage: Overview of modeling, processes, and parameters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2000, 30: 49—127
- [35] Blanc R, Nasser A. Effect of effluent quality and temperature on the persistence of viruses in soil. *Water Science and Technology*, 1996, 33: 237—242
- [36] Gerba C P. Applied and theoretical aspects of virus adsorption to surfaces. *Advances in Applied Microbiology*, 1984, 30: 133—168
- [37] Moore R S, Taylor D H, Reddy M M, et al. Adsorption of Reovirus by minerals and soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 1982, 44: 852—859
- [38] Ryan J N, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 107: 1—56
- [39] Lance J C, Gerba C P. Virus movement in soil during saturated and unsaturated flow. *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, 47: 335—337
- [40] Kenst A B, Perfect E, Wilhelm S W, et al. Virus transport during infiltration of a wetting front into initially unsaturated sand columns. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 1102—1108
- [41] Sobsey M D, Dean C H, Knuckles M E, et al. Interaction and survival of enteric viruses in soil materials. *Applied and Environmental Microbiology*, 1980, 40: 92—101
- [42] Bitton G. Adsorption of viruses onto surfaces in soil and water. *Water Research*, 1975, 9: 473—484
- [43] Ouyang Y, Schinde D, Mansell R S, et al. Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1996, 26: 189—204
- [44] Bradford S A, Tadasa Y F, Jin Y. Transport of coliphage in the

- presence and absence of manure suspension. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35: 1692—1701
- [45] Zhang H, Zhang J B, Zhao B Z, et al. Removal of bacteriophages MS2 and phiX174 from aqueous solutions using a red soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180: 640—647
- [46] Powell T, Brion G M, Jagtoyen M, et al. Investigating the effect of carbon shape on virus sorption. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 2779—2783
- [47] You Y, Vance G F, Sparks D L, et al. Sorption of MS2 bacteriophage to layered double hydroxides: Effect of reaction time, pH, and competing anions. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 2046—2053
- [48] Choy J H, Choi S J, Oh J M, et al. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, 2007, 36: 122—132
- [49] Odziemkowski M S, Schuhmacher T T, Gillham R W, et al. Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies. *Corrosion Science*, 1998, 40: 371—389
- [50] 王秋英, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 土壤对病毒的吸附行为及其在环境净化中的作用. *土壤学报*, 2007, 44(5): 808—816. Wang Q Y, Zhao B Z, Zhang J B, et al. Virus-adsorption behavior of soil and its significance in natural disinfection (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5): 808—816
- [51] You J, Zhang Y, Hu Z. Bacteria and bacteriophage inactivation by silver and zinc oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 85:161—167
- [52] Nangmenyi G, Li X, Mehrabi S, et al. Silver-modified iron oxide nanoparticle impregnated fiberglass for disinfection of bacteria and viruses in water. *Materials Letters*, 2011, 65:1191—1193
- [53] Liga M V, Bryant E L, Colvin V L, et al. Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. *Water Research*, 2010, 45:535—544
- [54] Hu X, Mu L, Wen J, et al. Covalently synthesized graphene oxide-aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses. *Carbon*, 2012, 50: 2772—2781
- [55] 张德添, 何昆, 张飒, 等. 原子力显微镜发展近况及其应用. *现代仪器*, 2002, 8(3):6—9. Zhang D T, He K, Zhang S, et al. The development for atomic force microscopy recently and the brief introduction of application (In Chinese). *Modern Instruments*, 2002, 8(3):6—9
- [56] 刘燕飞, 胡孔新, 洪一江, 等. 利用原子力显微镜对 A 型流感病毒的形态学研究. *病毒学报*, 2008, 24(2):106—110. Liu Y F, Hu K X, Hong Y J, et al. Study on the morphology of influenza virus A by atomic force microscopy (In Chinese). *Chinese Journal of Virology*, 2008, 24(2):106—110
- [57] Baclayon M, Roos W H, Wuite G J L. Sampling protein form and function with the atomic force microscope. *Molecular & Cellular Proteomics*, 2010, 9:1678—1688

FATE OF VIRUS IN DIFFERENT ENVIRONMENTAL MEDIA: A REVIEW

Zhao Bingzi[†] Zhang Hui Shen Linlin Jiang Yan

(Fengqiu Agroecological Experimental Station, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Viruses from sewage and wastewater may enter the water and soil environments, posing health risks to humans and animals. The knowledge of fates of viruses in various water and soil environments is the basis for developing safe effective methods for virus pollution control. A review is presented here of the researches so far accomplished on fates of viruses in waterbodies and soils, and materials that are capable of removing viruses from the systems and their efficiencies and mechanisms as well. The review also elaborates effects of air-water interface, autochthonous microbes and content and composition of soil organic matter on fate of viruses, and compares active carbon with materials rich in Fe- and Al-oxides in virus removing efficiency. The former is high in adsorbency, while the latter is lethal to viruses. At the end, the review discusses choices of media for virus removal and potential applications of the virus removing materials, and puts forth some suggestions for further study in this aspect based on the effects of composition of native soil microbes on fate of virus.

Key words Fate of virus; Water environment; Soil environment; Virus removing materials

(责任编辑:陈德明)