

温明铎, 陈文兵, 高自豪, 等. 污水处理厂新兴污染物赋存及末端控制技术进展[J]. 净水技术, 2022, 41(5):14-22.

WEN M D, CHEN W B, GAO Z H, et al. Technological progress in occurrence and end control of emerging contaminants in WWTP[J].

Water Purification Technology, 2022, 41(5):14-22.



扫我试试?

## 污水处理厂新兴污染物赋存及末端控制技术进展

温明铎, 陈文兵\*, 高自豪, 高玉婷, 郝凯旋

(山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101)

**摘要** 新兴污染物(ECs)在环境中频繁检出,威胁人类健康及生态环境质量,一直以来是人们关注的热点。文中概述了环境中ECs的种类和危害,分析了ECs在污水处理厂中的赋存和去除现状。发现ECs在污水处理厂进水中普遍存在,污水常规处理工艺尚不能有效去除ECs。文中指出在污水处理厂采用活性炭吸附、膜分离、高级氧化等末端控制技术是去除ECs的有效方式,多种处理技术的联用是未来的发展方向。

**关键词** 新兴污染物 污水处理厂 活性炭吸附 膜分离 高级氧化工艺

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)05-0014-09

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.05.003

## Technological Progress in Occurrence and End Control of Emerging Contaminants in WWTP

WEN Mingduo, CHEN Wenbing\*, GAO Zihao, GAO Yuting, HAO Kaixuan

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**Abstract** Emerging contaminants (ECs) detected frequently has become an obvious threat for human health and eco-environmental quality, which has already become a hotpot of researchers. In this paper, the types and hazards of ECs in the environment are summarized, and the occurrence and removal status of ECs in wastewater treatment plant (WWTP) are analyzed. It is found that ECs are ubiquitous in the influent of WWTP, and the conventional processes of wastewater treatment can't remove ECs effectively. It is pointed out that the use of activated carbon adsorption, membrane separation, advanced oxidation process and other end control technologies in WWTP could be effective ways to remove ECs, and the combination of multiple treatment technologies is considered to be the promising direction.

**Keywords** emerging contaminants(ECs) wastewater treatment plant(WWTP) activated carbon adsorption membrane separation advanced oxidation processes (AOPs)

新兴污染物(emerging contaminants, ECs)是指在环境中新发现,或者虽然早前已经认识但近年来才引起关注,目前尚无完善法律和标准予以规定,并且对人体健康及生态环境具有风险的天然或合成化学物质及其他有毒物质<sup>[1]</sup>。主要包括持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)、内分泌干扰物(endocrine disruptors chemicals, EDCs)、药品

及个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、微塑料(microplastics, MPs)等。ECs在环境中质量浓度很低,通常仅在ng/L~μg/L水平,但由于它们具有环境持久性和生物积累效应,对生态稳定和人类健康具有潜在风险。例如,在POP中,有机氯农药、多氯联苯和多溴联苯醚的环境半衰期可达几十年甚至更长,显示出热稳定性和低生物降解性,一旦进入水生环境,被水生生物吸收,通过食物链的生物积累、生物放大作用,可使动物或人类胚胎畸形、扰乱代谢系统及影响生殖发育<sup>[2]</sup>。

[收稿日期] 2021-03-15

[作者简介] 温明铎(1996—),男,硕士,研究方向为水处理理论与技术,E-mail:wenmingduo11@163.com。

[通信作者] 陈文兵,男,教授,E-mail:cwb929@sdjzu.edu.cn。

ECs 广泛存在于地表水、海洋、土壤、沉积物和地下水等多种介质中,甚至在一些水源地和饮用水中也有发现,已成为全球关注的环境问题<sup>[3-4]</sup>。ECs 含量低、种类多且结构复杂,因此,其分析检测难度较大。目前,通常采取萃取浓缩预处理后,再通过高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱质谱法(GC/MS)对污染物进行检测分析。近年来,超高效液相色谱技术(UPLC)、液相色谱-质谱连用(LC/MS)、四级杆飞行时间质谱(QTOF/MS)等技术的发展使得对 ECs 的检测分辨能力和准确度进一步提高<sup>[5]</sup>。

污水处理厂作为城市污水的收集和处理场所,是 ECs 迁移转化的重要汇集点,已成为 ECs 进入环境的重要污染源。Qian 等<sup>[6]</sup>对我国共 16 个污水处理厂的全面调查发现,共检出 568 种物质,其中药品为 167 种、天然物质为 113 种、农药为 85 种、内源性物质为 86 种、化学原料为 64 种、个人护理用品为 14 种、食品添加剂为 17 种、激素为 6 种、其他为 16 种。污水处理厂出水回用已成为应对水资源短缺的重要手段,有效控制污水处理厂出水 ECs 十分必要,否则将导致人类健康及生态环境风险加大。目

前,全球许多国家正在或计划采用先进的处理技术升级现有污水处理厂以控制 ECs,因此,本文主要对污水处理厂 ECs 去除现状及处理技术进行总结,希望为污水处理厂升级提供一些参考。

## 1 环境中典型 ECs 概述

如表 1 所示,人们生产生活中广泛使用的农药、杀菌剂、杀虫剂、激素、抗生素、消炎止痛药、PPCPs 及 MPs 等都属于 ECs。与常规污染物相比,ECs 通常具有难生物降解、易迁移转化、易生物富集、高毒性等特点。

目前,由于 SARS-CoV-2 造成的病毒全球大流行已使公共卫生面临严峻风险。利巴韦林、洛匹那韦、利托那韦、氯喹和雷帕霉素等药物正被广泛使用<sup>[7]</sup>。此外,肥皂、洗手液等杀菌消毒剂的主要成分氯己定、三氯生和季铵化合物大量进入城市污水,它们可以在环境中持久存在,且增加了由基因突变引起的多重抗生素耐药性的风险<sup>[8]</sup>。而口罩等卫生防护装备的不当处置产生了更多可能威胁生态系统的 MPs<sup>[9]</sup>。这些 ECs 排放到地表水、污水和其他环境介质中,给 ECs 的控制带来了新的挑战<sup>[10]</sup>。

表 1 环境中典型 ECs 种类及特征

Tab. 1 Types and Characteristics of Typical ECs in Environment

类别	子类别	代表性 ECs	特征
POPs	有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚及全氟化合物等	氯丹、六六六、滴滴涕、苯并(a)芘、三氯联苯、十溴联苯醚、全氟辛酸	具有难降解性、易生物蓄积性、半挥发性和高毒性等特点;容易在环境中积累和迁移
EDCs	除草剂、杀虫剂、杀菌剂、抗氧化剂及天然雌激素等	壬基酚、双酚 A、邻苯二甲酸酯、炔雌醇、雌酮、孕酮、雌二醇、雌三醇、雄甾酮	可以通过吸附作用、挥发作用、光解作用、生物富集作用和生物降解作用等进行迁移转化;通过干扰激素功能,影响人类和其他动物的生殖、发育、行为、智力和免疫等功能,与癌症、肥胖和糖尿病等慢性疾病的发病率严重相关
PPCPs	抗生素及抗性基因、类固醇、血脂调节剂、镇静剂、造影剂、止痛药、消炎药、抗癫痫药、避孕药等药品,以及香料、化妆品、驱虫剂、染发剂等其他 PPCPs	诺氟沙星、恩氟沙星、苄青霉、睾酮、心得安、地西洋、酮洛芬、布洛芬、双氯芬酸、卡马西平、麝香、对羟基二苯甲酮、避蚊胺、三氯生	具有很强的持久性、生物积累性和生态毒性;可使水生生物的物化或生化反应功能发生改变,还会增加人类病原菌耐药性
MPs	碎块状、薄膜状、泡沫塑料、纤维状	聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯	性质稳定,难以降解,易在生物体和细胞内积累,引起生物体代谢紊乱和局部发炎,造成细胞核分子尺度的毒性;吸附在塑料颗粒上的有机污染物、重金属的释放比塑料本身具有更严重的毒性作用

## 2 污水处理厂中 ECs 赋存及去除现状

### 2.1 污水处理厂进水 ECs 赋存现状

污水处理厂收集处置生产和生活污水,是 ECs 迁移和转化的重要汇集点<sup>[11]</sup>。表 2 列出了不同国

家或地区污水处理厂进水中 ECs 的赋存调查情况。

如表 2 所示,ECs 在污水处理厂进水中普遍存在,质量浓度在 ng/L~μg/L。但不同污水处理厂污染物类别和浓度存在差异,这与当地人口密度、生活习惯、气候条件及污水处置方式(合流和分流)等相

表 2 不同国家或地区污水处理厂进水中 ECs 的赋存情况  
Tab. 2 Occurrence of ECs in Influent of WWTP in Different Countries or Regions

类别	主要 ECs 分布和浓度	国家或地区	数据来源
POPs	检测到 7 种多氯联苯, PCB180 的平均质量浓度最高, 为 10.08 ng/L	中国	[12]
	进水含量最高的有机氯农药是六六六, 其次是滴滴涕, A 污水处理厂中的平均质量浓度分别为 (19.4±4.62) ng/L 和 (6.31±2.83) ng/L, B 污水处理厂中的平均质量浓度分别为 (12.1±4.27) ng/L 和 (6.09±1.67) ng/L	香港	[13]
	调查了 15 个污水处理厂, 总全氟化合物最高的两个污水处理厂的质量浓度分别为 (1 100±1 500) ng/L 和 (2 700±1 600) ng/L	韩国	[14]
EDCs	质量浓度最高的为壬基酚, 两个污水处理厂进水中分别高达 10 782 ng/L 和 2 664 ng/L	东莞	[15]
	双酚 A 和壬基酚的质量浓度最高, 达到 11 800 ng/L 和 15 427 ng/L	青岛	[16]
	双酚 A 和壬基酚聚氧乙烯醚质量浓度最高, A 污水处理厂中分别为 (205.4±6.5) ng/L 和 (121.8±7.8) ng/L, B 污水处理厂中分别为 (173.1±6.8) ng/L 和 (110.2±3.4) ng/L	意大利	[17]
	调查了 7 座污水处理厂, 含量最高的物质均为 17β-雌二醇, 达到 12.37 μg/L	泰国	[18]
PPCPs	卡马西平、布洛芬和三氯生的平均质量浓度分别为 0.385、0.038 μg/L 和 0.342 μg/L。春季卡马西平均质量浓度最高 (0.84 μg/L), 夏季三氯生和布洛芬质量浓度最高, 分别为 0.155 μg/L 和 0.735 μg/L	土耳其	[19]
	调查到 55 种 PPCPs, 最高质量浓度为 21~15 320 ng/L, 质量浓度最高的是咖啡因, 达到 4 093 ng/L, 氨苄西林次之, 为 1 243 ng/L	希腊	[20]
	扑热息痛、咖啡因在废水进水样本中质量浓度最高, 在 A 污水处理厂分别达到了 23 ng/L 和 20 ng/L, 在 B 污水处理厂分别达到了 26 ng/L 和 38 ng/L	越南	[21]
	进水 PPCPs 的平均检出质量浓度为 2 285.4 ng/L, 其中咖啡因的平均检出质量浓度最高, 为 973.3 ng/L, 酮洛芬的平均检出质量浓度为 844.7 ng/L	中国	[22]
MPs	检测到进水中粒径为 38~550 μm 的 MPs, A 污水处理厂中含量为 260.53 个/L, B 污水处理厂中含量为 290.87 个/L	哈尔滨	[23]
	检测到 100~5 000 μm 的 MPs, A 污水处理厂中含量为 58.9 个/L, B 污水处理厂中含量为 15.6 个/L	广东	[24]
	进水 MPs 含量为 (2.5±0.3) 个/L	意大利	[25]
	平均进水质量浓度约为 15.7 个/L	英格兰	[26]

关。污水处理厂中药物类化合物检出频率最多且浓度相对较高, Tran 等<sup>[27]</sup>对欧洲、北美、东亚的全面监测数据也显示如此。

## 2.2 污水处理厂 ECs 去除现状

污水处理厂常规处理一般采用格栅、沉砂池及沉淀池等一级处理工艺, 以及活性污泥、生物膜等二级处理工艺, 主要目的为去除普通污染物, 并不是专门为去除 ECs 而设计。

一级处理主要为去除悬浮物和胶体污染物, 但部分疏水性 ECs 可以通过初级污泥吸附后得到一定程度的去除。比如, Lozano 等<sup>[28]</sup>发现, 经一级处理后, 进水溶解相中的三氯卡班和三氯生的去除率超过 75%, 主要通过固相吸附和固相沉降作用。此外, MPs 可以通过格栅拦截、表层刮渣、沉淀过程得到一定的去除。Yang 等<sup>[29]</sup>发现国内某大型污水处理厂的一级处理工艺对 MPs 的总去除率为

40.7%~58.84%。

二级处理通常是基于生物处理去除有机物和氮、磷等营养物质。在此阶段, 通过污泥吸附、生物转化和生物降解作用, ECs 会发生不同程度的生物降解, 导致矿化或不完全降解。例如, Tran 等<sup>[27]</sup>对亚洲、欧洲和北美地区污水处理厂系统调查发现, 阿莫西林、环丙沙星、布洛芬、雌三醇和咖啡因等 20 种 ECs 在生物二级处理中去除率 >80%, 相比之下, 林可霉素、噻苯达唑、可待因、美托洛尔、普萘洛尔、卡马西平、舒必利等大多数化合物由于在废水生物处理过程中具有持久性, 去除效率通常低于 40%。Priyam 等<sup>[30]</sup>对来自印度北部和中部的 3 个不同污水处理厂的未经处理和经生物处理的污水进行了定量污染分析, 显示所有二级处理的污水样品中都存在包括非甾体抗炎药、激素和 EDCs 在内的 ECs, 出水中的质量浓度均为 μg/L 水平, 且三氯生、雌酮和

17 $\alpha$ -乙炔雌二醇在所有样品中普遍存在。Archer等<sup>[31]</sup>在南非污水处理厂的进水中检测到共55种ECs,包含19类PPCPs和EDCs,经常规处理后,28%的ECs去除率不到50%,18%的ECs去除率不到25%,去除效果并不理想。污水处理厂出水被认为是自然水体中MPs的主要来源之一。Mason等<sup>[32]</sup>研究表明,美国每天有30亿~230亿的MPs通过市政废水排放到水体中,纤维和碎片是最常见的类型。污水处理厂进水经过工艺处理后,MPs仍可能大部分截留在剩余污泥中,污泥中的MPs被带入土壤,可能通过径流进入水生环境。贾其隆等<sup>[33]</sup>对上海市两座大型污水处理厂进行研究,发现其中一座对MPs的去除率为63.25%,另一座去除率为59.84%,最终有38.82% $\pm$ 1.55%的MPs排入到自然水体,61.18% $\pm$ 1.55%的MPs截留在污泥中。Jiang等<sup>[34]</sup>调查了哈尔滨市污水处理厂污水和污泥中MPs的数量和特征,发现脱水污泥、污泥滤饼中MPs的含量为(36.3 $\pm$ 5.7)、(46.3 $\pm$ 6.2)个/(g干污泥)。

值得注意的是,调查发现,部分ECs经污水处理厂处理后出现浓度高于进水中浓度的情况<sup>[35]</sup>。可能是由于:(1)进水中某些ECs的共轭代谢物在污水生物处理过程中重新转化为ECs母体,但这部分共轭代谢物在进水中并未被计入,例如,研究报道抗惊厥药物拉莫三嗪与其代谢产物LMG-N<sub>2</sub>-G在生物处理过程中会发生相互转化<sup>[36]</sup>; (2)进水中部分ECs包裹在粪便、污泥颗粒中,并在废水处理过程中逐渐释放,研究报道,大环内酯类抗生素不存在共轭代谢产物,主要随胆汁和粪便排出人体,因此,推测可能是包裹在粪便里,经生物处理后又释放到水中<sup>[37]</sup>。

总之,ECs在污水处理厂的去除效果与污染物的物理化学性质、污水处理厂的处理技术和运行条件有关,其去除效果并不理想。污水处理厂出水若直接进入环境将会带来风险,因此,在污水处理厂增加末端控制十分必要。

### 3 污水处理厂 ECs 的末端控制技术

#### 3.1 活性炭吸附技术

活性炭具有特殊的多孔结构、巨大的比表面积(大于400 m<sup>2</sup>/g),能充分吸附污水中的各类杂质和污染物。活性炭按粒径分为粉末活性炭(PAC)和

颗粒活性炭(GAC),PAC和GAC都能有效去除废水中的ECs。其中,PAC是目前污水厂升级改造时应用比较广泛的技术。2016年,德国已经有11个污水处理厂采用PAC吸附技术进行升级改造。PAC在实际运行中面临的主要问题是污水中其他共存有机物对吸附位点的竞争及孔隙堵塞导致的吸附效率降低。Hubetska等<sup>[38]</sup>发现中孔活性炭能有效减少有机物对吸附活性位点的干扰,适用于去除ECs。此外,在实际应用过程中,PAC还存在流失和后续分离困难的问题,对此,研究采用磁性PAC进行磁分离回收再生,恢复其吸附性能<sup>[39]</sup>。PAC可以直接投加到生化池中,或者生化池后的二沉池和滤池中,而GAC可以置于现有的砂滤池或者三级处理的双介质滤池上层。Grover等<sup>[40]</sup>对英格兰一座安装GAC设施作为三级处理工艺的大型污水处理厂进行了ECs去除效果评估,发现3种主要甾体雌激素的浓度降低了43%~64%,甲氧苄啶等11种药物化合物的浓度降低了84%~99%。

活性炭吸附效率取决于ECs的性质(分子尺寸、极性、官能团、辛醇-水分配系数、酸度系数等)、活性炭性能(颗粒大小、比表面积、孔隙率、矿物含量、投加量、结构特点等)和环境条件(pH、温度、废水类型)。例如,Real等<sup>[41]</sup>选择PAC和GAC吸附污水处理厂二级出水中的典型ECs(盐酸阿米替林、水杨酸甲酯和2-苯氧基乙醇),发现由于PAC具有更高的孔隙率,在吸附容量和速度上均优于GAC,甚至实现对盐酸阿米替林、水杨酸甲酯100%的去除。Archana等<sup>[42]</sup>考察了活性炭对5种PPCPs(环丙沙星、对乙酰氨基酚、咖啡因、二苯甲酮和三氯生)的吸附性能,发现亲水性的咖啡因、对乙酰氨基酚和环丙沙星的吸附效率相似,并且吸附过程的动力学符合准二级模型,表明吸附剂和吸附物浓度都是决定反应速率的重要因素。

#### 3.2 膜分离技术

常用的膜分离技术包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)等。其中,NF膜主要基于筛分效应和电荷效应对污染物进行分离。筛分效应可以选择性截留不同尺寸的污染物,NF孔径在1~10 nm,对相对分子质量为150~1 000的污染物的分离效果较好,而大部分ECs的相对分子质量正介于其间。Bareera等<sup>[43]</sup>使用NF50膜可在pH值为3时

去除高达 99.74% 的双氯芬酸, 在中性 pH 下去除高达 80.54% 的布洛芬。MF 膜和 UF 膜孔径较大, 不能截留大部分 ECs, 但可以作为 NF 和 RO 的预处理工艺, 减少二级出水中残留有机物等对其的影响<sup>[44]</sup>。RO 膜比 NF 膜孔径更小, 几乎能去除所有的 ECs。Egea-Corbacho 等<sup>[45]</sup> 在西班牙某污水处理厂二沉池出口安装 RO 膜, 研究对咖啡因、可可碱、茶碱、阿莫西林和青霉素 G 的去除效果, 在运行 72 h 后, 发现从废水中完全去除了这些污染物, 处理后的水适合作为再生水重新利用。

膜分离技术的去除效率取决于 ECs 的特性(分子量、辛醇-水分配系数、电荷等)和膜特性(材料、孔径等)。进水 pH 也是对污染物截留率和膜透过率影响最大的操作变量, 因为它影响膜和溶质的性质。Gomes 等<sup>[46]</sup> 研究了 pH 对 TS80NF 膜去除磺胺甲恶唑和双氯芬酸混合污染物效果的影响, 发现在 pH 值为 7 时, 对两种污染物总去除率达到 96.3%, 然而, 在中性 pH 值(4~6)下去除率有所下降, 在 pH 值为 6 时去除率为 46%, 这可能是由于两个化合物之间的静电相互作用, 使它们具有高亲水性和高偶极矩。

总的来说, 膜分离技术具有去除效率高、操作简单、去除污染物选择性强、无污染等突出优势, 为 ECs 的控制带来了机遇。

### 3.3 高级氧化技术(AOPs)

AOPs 通过生成具有高电极电位、强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 引发、传递链反应, 使难降解有机物降解转变成小分子物质, 甚至直接氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 具有氧化能力强、使用范围广、反应速率快、处理效率高、容易控制、污染少等优点。

#### 3.3.1 臭氧氧化法

臭氧氧化是瑞士、德国等欧洲国家的污水处理厂升级改造的首选工艺。臭氧氧化是最成功的污水深度处理技术之一, 对几乎所有类型的 ECs 的去除率都能达到 90%~100%, 是降低污水处理厂中 ECs 负荷的最有前景的技术之一。臭氧氧化有两种机理: 在酸性条件下(pH 值 $<4.0$ ), 臭氧可以直接与污染物发生反应; 在碱性条件下(pH 值 $>12.0$ ), 通过产生 $\cdot\text{OH}$ 攻击污染物<sup>[47]</sup>。牙柳丁等<sup>[48]</sup> 研究了臭氧氧化对城市污水二级处理出水中 15 种典型 PPCPs 的去除效果及反应机理, 结果表明: 臭氧氧化对芳香

胺结构为主的 PPCPs(三氯生、磺胺甲恶唑、双氯芬酸钠、吉非罗齐、卡马西平、红霉素、罗红霉素和克拉霉素)去除率大于 95%, 对双键为主的 PPCPs(苯并三唑、布洛芬和扑米酮)去除率较差, 仅为 39%~57%; 通过自由基探针测定, 臭氧分子氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化均起了重要作用。

臭氧氧化具有选择性, 即在低 pH 时攻击含电子(如磺胺甲恶唑)和具有去质子胺基团(如甲氧苄啶)的 ECs, 但由于 $\cdot\text{OH}$ 作用迅速, 因此, 可以去除广泛的 ECs, 包括在相对高 pH 下对臭氧有耐受的 ECs。Rizzo 等<sup>[49]</sup> 在 0.4~0.6 g  $\text{O}_3$ /(g 溶解有机碳)的臭氧投加量下, 发现 A 组环丙沙星、卡马西平、双酚 A、双氯芬酸、磺胺甲恶唑、红霉素、乙炔雌二醇等含电子的 ECs 去除率很高; B 组的苯三唑、苯扎贝特、亚甲基苯三唑等 ECs 与臭氧的反应速率较低, 因此, 去除量相对较少; C 组的 ECs 具有臭氧抗性, 但其反应性能受到其与 $\cdot\text{OH}$ 反应的影响。ECs 的最佳去除效果与臭氧投加量相关。Singh 等<sup>[50]</sup> 对加拿大城市污水二级处理出水进行臭氧中试处理, 发现臭氧投加量分别为 2.8 mg/L 和 4.4 mg/L 时, 双酚 A、卡马西平、双氯芬酸、消炎痛、林可霉素、磺胺甲恶唑和甲氧苄啶在内的 7 种 ECs 去除率都 $>80\%$ ; 臭氧投加量为 2.8 mg/L 时, 21 种 ECs 的去除率 $>80\%$ 。

臭氧氧化法通常置于二级生物处理工艺之后, 由于可能会产生一些未知副产物, 通常需增加后续处理装置, 如活性炭吸附。

#### 3.3.2 芬顿/类芬顿氧化法

基于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成 $\cdot\text{OH}$  的芬顿氧化法是一种处理范围较广、处理效率较高的高级氧化方法。然而, 传统均相芬顿氧化法局限于酸性条件(pH 值 $<3$ ), 低于实际污水的 pH, 增加了处理成本, 且会导致含铁污泥的产生, 造成二次污染, 制约了其广泛应用。用其他催化剂如超声、光、电、微波、零价铁等替代  $\text{Fe}^{2+}$  的多相芬顿或类芬顿工艺可以有针对性地克服这些问题, 近年来得到快速发展<sup>[51]</sup>。多相芬顿催化剂包括铁矿物(如磁铁矿、针铁矿)、零价铁、其他金属单质或金属氧化物(如  $\text{MnO}_2$ )、负载铁和氧化铁的材料、金属-有机骨架(MOFs)等, 这些多相催化剂已被广泛报道用于 ECs 的降解。例如, 衣晓虹等<sup>[52]</sup> 发现含氧有机配体和铁离子形成的  $\text{Fe}$ -

MOFs 材料在可见光照射下可实现对非甾体抗炎药、抗生素、激素、杀虫除草剂等多种 ECs 的有效去除,有望在污水深度方面得到实际应用。

类芬顿氧化法对 ECs 有很高的去除效率。Liu 等<sup>[53]</sup>利用原位生成  $H_2O_2$  的类芬顿氧化法对镇痛剂、抗生素和激素等进行处理,可有效去除磺胺甲恶唑,在初始质量浓度为 25 mg/L、反应 10 min 后,达到 100% 去除率。Marchetti 等<sup>[54]</sup>评估了非甾体抗炎药(水杨酸、酮洛芬、双氯芬酸、扑热息痛)和咖啡因在紫外光发光二极管(UV-LED)作用下,由草酸铁介导的光-芬顿过程的降解情况,每种药物的初始质量浓度为 10 mg/L,反应 25 min 后,所有研究药物的浓度均低于其各自的检测限,并且前 10 min 去除了约 80%,实现了快速去除,表明在近似中性条件下使用草酸铁介导的光-芬顿过程降解双氯芬酸、扑热息痛、水杨酸、酮洛芬和咖啡因的可行性。

### 3.3.3 光催化氧化法

光催化氧化在去除污染物方面已被广泛研究,光催化氧化法是通过氧化剂在光的激发和催化剂的催化作用下产生超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )或 $\cdot OH$ 分解污染物。光催化剂包括金属氧化物、金属硫化物、贵金属半导体和非金属半导体等。其中,二氧化钛( $TiO_2$ )具有高的光催化活性、无毒和高的光稳定性,而且可以以较低的成本制备,是废水处理中应用最多的催化剂,对左氧氟沙星、土霉素、四环素、环丙沙星和磺胺噻恶啉等都有很好的光催化效果<sup>[55]</sup>。但  $TiO_2$  带隙宽导致对可见光收集效率低,而且光生电子与空穴易复合导致光量子利用率较低,对  $TiO_2$  进行掺杂金属改性可以提高光量子利用率,提高反应速率和污染物去除效果。刘云庆等<sup>[56]</sup>研究  $TiO_2/C$  复合材料对酚类污染物(扑热息痛)和甲基对羟基苯甲酸甲酯(MPB)的降解效果,发现复合材料表现出很高的可见光催化降解活性,对两种药物的表观速率常数分别是单纯  $TiO_2$  降解药物的 7.6 倍和 2.8 倍。

光催化降解反应的氧化能力强、反应条件温和、操作条件容易控制、无二次污染,是一项具有前景的 ECs 水处理技术。

## 3.4 联用技术

由于污水中 ECs 种类多、性质多样,单一的处理技术无法实现全部去除,加之有些工艺会产生一些中间副产物,难以彻底降解,在污水处理厂的末端

处理过程中,常需要将一些处理技术联合使用。

臭氧-活性炭联用是目前应用较为成熟的一种联用技术,已在欧洲部分污水处理厂改造中应用。臭氧对污染物进行预氧化,后续活性炭进一步处理臭氧氧化阶段产生的副产物以及未矿化的污染物,降低整体浓度,是去除污水中 ECs 的有效工艺。武珉辉等<sup>[57]</sup>采取“后置臭氧-下向流活性炭”联合工艺,后置臭氧采用三段式投加,活性炭滤池选用果壳活性炭吸附,对磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺氯哒嗪、甲砒霉素及氟甲砒霉素 7 种 ECs 均有很好的去除效果,平均去除率可达 90% 以上。Lee 等<sup>[58]</sup>考察臭氧-活性炭工艺对两种抗炎药(扑热息痛、双氯芬酸)、两种抗生素(磺胺甲恶唑、甲氧苄啶)和一种抗癫痫药物(卡马西平)的去除效果,发现臭氧处理过程去除率可达 30%~60%,吸附过程去除率可达 10%~20%,总去除效率超过 85%。

活性炭和膜过滤联用可降低污染物对活性炭吸附点位的竞争,减少膜污染,膜可通过物理截留作用保持活性炭吸附污染物的稳定性,提高污染物去除效果。Sheng 等<sup>[59]</sup>比较了 UF、PAC 以及 PAC-UF 组合技术去除目标药物(对乙酰氨基酚、苯扎贝特、咖啡因、卡马西平、可替宁、双氯芬酸、吉非罗齐、布洛芬、美托洛尔、萘普生、磺胺二甲氧嘧啶)的效果,结果表明,单独 PAC、UF 技术的平均去除率分别为 50%、29%,PAC 和 UF 联用平均去除率为 90.3%,显著提高了去除率。Naddeo 等<sup>[60]</sup>采用超声-活性炭-膜过滤联合工艺对二级出水中的双氯芬酸、卡马西平和阿莫西林的去除效果进行研究,发现该工艺将 3 种 ECs 的去除率提高到 99% 以上。

目前,还有许多其他如紫外、超声、芬顿等高级氧化技术与物理法、生物法的联用也在研究当中,相信未来会有更多高效、稳定、低成本的污水处理厂末端联用技术应用于 ECs 的控制。

## 4 结论与展望

自 20 世纪 90 年代以来,有关 ECs 的环境发生、去向、生态效应和处理技术的研究越来越深入。ECs 在多种环境介质中普遍存在,具有性质稳定、易生物积累、易迁移转化的特点。污水处理厂作为污水的收集、处理场所,进水 ECs 浓度普遍较高,而常

规二级处理不能将其有效去除,强化 ECs 的末端控制尤为重要。从目前各类末端处理技术的研究应用来看,活性炭吸附和臭氧氧化技术最为成熟;NF、RO 等膜分离技术具有很高的去除率,且不产生副产物,但存在膜污染、浓缩液处置和能耗问题,随着研究深入其应用将更加广泛;芬顿/类芬顿氧化和光催化氧化在去除 ECs 方面有很好的效果,具有应用潜力;联用技术可以发挥多种技术的优势,减少中间产物的影响,提高 ECs 去除效果,是实现污水处理厂 ECs 末端控制和风险削减最有效的处理方法。继续开展高效、稳定的联用技术组合研究是未来的发展方向。

### 参考文献

- [ 1 ] RODRIGUEZ-NARVAEZ O M, PERALTA-HERNANDEZ J M, GOONETILLEKE A, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 361 - 380. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.106.
- [ 2 ] CHIERICHETTI M A, SCENNA L B, ONDARZA P M, et al. Persistent organic pollutants and chlorpyrifos in the cockfish *Callorhynchus callorhynchus* (Holocephali: Callorhynchidae) from Argentine coastal waters: Influence of sex and maturity [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796: 148761. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148761.
- [ 3 ] 敖秀玮, 孙文俊, 林明利, 等. 饮用水科技前沿热点与发展趋势 [ J ]. *净水技术*, 2020, 39(10): 74-85.
- [ 4 ] 何义亮, 陈奕涵. 典型新兴污染物在“源-河-库”系统中的赋存特征及生态风险——以东江水源区为例(二) [ J ]. *净水技术*, 2018, 37(8): 1-8.
- [ 5 ] 冉韵竹, 齐维晓, 李静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 13 种药品与个人护理品 [ J ]. *环境化学*, 2018, 37(2): 255-263.
- [ 6 ] QIAN Y L, WANG X B, WU G, et al. Screening priority indicator pollutants in full-scale wastewater treatment plants by non-target analysis [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125490. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125490.
- [ 7 ] MINASHREE K, ARUN K. Can pharmaceutical drugs used to treat COVID-19 infection leads to human health risk? A hypothetical study to identify potential risk [ J ]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146303. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146303.
- [ 8 ] ACHLESH D, KASTURI D. COVID-19: Eco-friendly hand hygiene for human and environmental safety [ J ]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 104754. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104754.
- [ 9 ] MA J, CHEN F Y, XU H, et al. Face masks as a source of nanoplastics and microplastics in the environment: Quantification, characterization, and potential for bioaccumulation [ J ]. *Environmental Pollution*, 2021, 288: 117748. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117748.
- [ 10 ] PACHECO C R, HILARES R T, ANDRADE G C, et al. Emerging contaminants, SARS-COV-2 and wastewater treatment plants, new challenges to confront: A short review [ J ]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 100731. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100731.
- [ 11 ] NOUTSOPOULOS C, CHARALAMBOUS V, KOUMAKI E. Evaluating the fate of emerging contaminants in wastewater treatment plants through plant-wide mathematical modelling [ J ]. *Environmental Processes*, 2020, 7: 1065 - 1094. DOI: 10.1007/s40710-020-00459-y.
- [ 12 ] 吕小凡, 曹秀芹, 程琳. 多氯联苯在污水处理过程中的分布和变化规律 [ J ]. *中国给水排水*, 2017, 33(21): 87-90.
- [ 13 ] MAN Y B, CHOW K L, CHENG Z, et al. Profiles and removal efficiency of organochlorine pesticides with emphasis on DDTs and HCHs by two different sewage treatment works [ J ]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 9: 220 - 231. DOI: 10.1016/j.eti.2017.12.004.
- [ 14 ] KIM S K, IM J K, KANG Y M, et al. Wastewater treatment plants ( WWTPs ) - derived national discharge loads of perfluorinated compounds ( PFCs ) [ J ]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 201: 82 - 91. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.036.
- [ 15 ] 周开茹, 龚剑, 熊小萍, 等. 污水处理厂中典型内分泌干扰物的去除效果研究 [ J ]. *生态环境学报*, 2018, 27(9): 1732-1740.
- [ 16 ] 陈栋, 王烁阳, 王玉玺, 等. 典型内分泌干扰物在城市污水处理过程中的去除研究进展 [ J ]. *青岛理工大学学报*, 2018, 39(6): 1-9.
- [ 17 ] SPATARO F, ADEMOLLO N, PESCATORE T, et al. Antibiotic residues and endocrine disrupting compounds in municipal wastewater treatment plants in Rome, Italy [ J ]. *Microchemical Journal*, 2019, 148: 634-642. DOI: 10.1016/j.microc.2019.05.053.
- [ 18 ] RUCHIRASET A, CHINWETKITVANICH S. Occurrence of estrogens in wastewater treatment plants and surface water in Bangkok Area, Thailand [ J ]. *Advanced Materials Research*, 2014, 931-932: 721-726. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.931-932.721.
- [ 19 ] ÜSTÜN-ODABAŞCI S, MARYAM B, ÖZDEMİR N, et al. Occurrence and seasonal variations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and wastewater treatment plants in Samsun, Turkey [ J ]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, 79(12). DOI: 10.1007/s12665-020-09047-7.
- [ 20 ] PAPAGEORGIOU M, KOSMA C, LAMBROPOULOU D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental

- risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 547–569. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.047.
- [21] NGUYEN H T, THAI P K, KASERZON S L, et al. Assessment of drugs and personal care products biomarkers in the influent and effluent of two wastewater treatment plants in Ho Chi Minh City, Vietnam[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631–632: 469–475. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.309.
- [22] 丁紫荣, 贺德春, 王大娟, 等. 中型污水处理厂中药物和个人护理品的分布与去除[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1247–1252.
- [23] 宣立强, 刘硕, 罗爻, 等. 哈尔滨城市污水处理厂不同处理工艺对微塑料的去除[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(11): 3964–3970.
- [24] 赵肖, 何蕾, 赵文静, 等. 珠江口典型生活污水处理厂微塑料处理与排放研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(3): 359–363.
- [25] ZIAJAHROMI S, NEALE P A, RINTOUL L, et al. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics [J]. *Water Research*, 2017, 112: 93–99. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.042.
- [26] FIONN M, CIARAN E, FREDERIC C, et al. Wastewater treatment works (WWTW) as a source of microplastics in the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5800–5808. DOI: 10.1021/acs.est.5b05416.
- [27] TRAN N H, REINHARD M, GIN K Y. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—A review [J]. *Water Research*, 2018, 133: 182–207. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.029.
- [28] LOZANO N, RICE C P, RAMIREZ M, et al. Fate of triclocarban, triclosan and methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes[J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4519–4527. DOI: 10.1016/j.watres.2013.05.015.
- [29] YANG L, LI K, CUI S, et al. Removal of microplastics in municipal sewage from China's largest water reclamation plant [J]. *Water Research*, 2019, 155: 175–181. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.046.
- [30] PRIYAM S, ISHA H, SANCHITA D, et al. Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: An Indian perspective[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 408: 124877. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124877.
- [31] ARCHER E, PETRIE B, KASPRZYK-HORDERN B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. *Chemosphere*, 2017, 174. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.101.
- [32] MASON S A, GARNEAU D, SUTTON R, et al. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 1045–1054. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.08.056.
- [33] 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 等. 大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4105–4112.
- [34] JIANG J, WANG X, REN H, et al. Investigation and fate of microplastics in wastewater and sludge filter cake from a wastewater treatment plant in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141378. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141378.
- [35] 邵天华, 贲伟伟, 苏都, 等. 城市污水处理厂污水及污泥中典型药物及其代谢产物的定量检测[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2136–2141.
- [36] BOZO Z, SANDRA P, DAMIÀ B. Human metabolite lamotrigine-N(2)-glucuronide is the principal source of lamotrigine-derived compounds in wastewater treatment plants and surface water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 154–164. DOI: 10.1021/acs.est.5b03691.
- [37] BARBOSA M O, MOREIRA N F F, RIBEIRO A R, et al. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495[J]. *Water Research*, 2016, 94: 257–279. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.047.
- [38] HUBETSKA T, KOBYLINSKA N, GARCÍA J R. Efficient adsorption of pharmaceutical drugs from aqueous solution using a mesoporous activated carbon [J]. *Adsorption*, 2020, 26(2): 251–266. DOI: 10.1007/s10450-019-00143-0.
- [39] ROCHA L S, PEREIRA D, SOUSA É, et al. Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 718: 137272. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137272.
- [40] GROVER D P, ZHOU J L, FRICKERS P E, et al. Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2–3): 1005–1011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.005.
- [41] REAL F J, BENITEZ F J, ACERO J L, et al. Adsorption of selected emerging contaminants onto PAC and GAC: Equilibrium isotherms, kinetics, and effect of the water matrix[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2017, 52(8): 727–734. DOI: 10.1080/10934529.2017.1301751.
- [42] ARCHANA R, ANUPAMA K, RITA D, et al. Adsorption of five emerging contaminants on activated carbon from aqueous medium: kinetic characteristics and computational modeling for plausible mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution*



- Research, 2021, 28 ( 17 ): 21347 - 21358. DOI: 10.1007/s11356-020-12014-1.
- [43] BAREERA M, VALENTINA B, USTUN O S, et al. A study on behaviour, interaction and rejection of paracetamol, diclofenac and ibuprofen ( PhACs ) from wastewater by nanofiltration membranes[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 18. DOI: 10.1016/j.eti.2020.100641.
- [44] 叶顺超,张泾凯,鄢姝恺.超滤-纳滤双膜组合工艺处理东太湖原水的中试试验[J].净水技术,2020,39(s2):16-20.
- [45] EGEA-CORBACHO A, RUIZ S G, ALONSO J M Q. Removal of emerging contaminants from wastewater using nanofiltration for its subsequent reuse: Full-scale pilot plant[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 214. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.297.
- [46] GOMES D, CARDOSO M, MARTINS R C, et al. Removal of a mixture of pharmaceuticals sulfamethoxazole and diclofenac from water streams by a polyamide nanofiltration membrane[J]. Water Science & Technology, 2020, 81(4):732-743. DOI: 10.2166/wst.2020.166.
- [47] 黄磊,唐琪玮,黄思远,等.臭氧氧化技术及其在水处理领域的发展[J].净水技术,2018,37(s1):106-112.
- [48] 牙柳丁,王文龙,胡洪营,等.城市污水二级处理出水中不同种类 PPCPs 的臭氧氧化效果与机制研究[J].环境科学学报,2020,40(11):3868-3876.
- [49] RIZZO L, MALATO S, ANTAKYALI D, et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2019, 655: 986-1008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.265.
- [50] SINGH S, SETH R, TABE S, et al. Oxidation of emerging contaminants during pilot-scale ozonation of secondary treated municipal effluent[J]. Ozone: Science & Engineering, 2015, 37(4):323-329. DOI: 10.1080/01919512.2014.998755.
- [51] JAIFY S, ASHITHA G, NIDHEESH P V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124014.
- [52] 衣晓虹,王崇臣.铁金属-有机骨架及其复合物高级氧化降解水中新兴有机污染物[J].化学进展,2021,33(3):471-489.
- [53] LIU Y, ZHAO Y, WANG J L. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 404: 124191. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124191.
- [54] MARCHETTI M D, AZEVEDO E B. Degradation of NSAIDs by optimized photo-Fenton process using UV-LEDs at near-neutral pH[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101171.
- [55] WANG J L, ZHUAN R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview [J]. Science of the Total Environment, 2020, 701. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023.
- [56] 刘云庆,夏培玉,李凌宇,等.原位法制备石墨相碳/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂及其高效降解新兴酚类污染物性能[J].催化学报,2020,41(9):1378-1392.
- [57] 武珉辉,钱庆玲,刘爽,等.后置臭氧-下向流活性炭工艺中臭氧投加量的中试优化[J].净水技术,2021,40(10):49-55.
- [58] LEE S, PARK Y, LEE M, et al. Proposal of enhanced treatment process based on actual pilot plant for removal of micropharmaceuticals in sewage treatment plants [J]. Environmental Engineering Research, 2020, 25(4):588-596. DOI: 10.4491/eer.2019.240.
- [59] SHENG C, NNANNA A G A, LIU Y, et al. Removal of trace pharmaceuticals from water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system[J]. Science of the Total Environment, 2016, 550: 1075-1083. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.179.
- [60] NADDEO V, SECONDES M F N, BOREA L, et al. Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process-Ultrasound, adsorption, and membrane ultrafiltration (USAME®)[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 68. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105237.

## 水厂视界

### 岚山净化水厂开辟水资源综合治理利用新局面

岚山净化水厂为了维护污水治理安全与稳定,污水处理主体采用“改良式 AAO 工艺+高效澄清池+反硝化深床滤池+次氯酸钠消毒”组合工艺,污泥处理采用“生物沥浸+板框压滤”、“离心脱水+低温干化”两种工艺,并将减量后的污泥通过焚烧、土地利用等方式进行无害化处置。此外,该厂以“再生水”为源,先后完成再生水泵房改造、再生水资源化利用优化技改等项目,分质供水为工业企业解渴。



扫描二维码阅读全文

(供稿单位:宁波市城市排水有限公司)