DOI:10. 13205/j. hjgc. 202407002
张立,贺珊珊,镇祥华,等. 污水厂新兴有机污染物去除工艺及展望[J]. 环境工程,2024,42(7):15-24.

污水厂新兴有机污染物去除工艺及展望

张 立[1*] 贺珊珊[1] 镇祥华[1] 谢鹏超[2] 万年红[1] 刘海燕[1]

(1. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司,武汉 430010; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院,武汉 430074)

摘 要:新污染物(ECs)是具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征的一类环境污染物,对生态环境或人体健康存在较大风险,并在我国城镇污水处理厂各工艺单元广泛检出。综述了我国城镇污水处理厂典型 ECs 特性,以及各工艺对 ECs 中药品及个人护理用品(PPCPs)和内分泌干扰物(EDCs)的去除效能。发现相比于国外污水排放和再生水 ECs 管控标准,我国的同类标准多集中在农药的管控上,缺少对 PPCPs 和 EDCs 的限制。PPCPs 和 EDCs 2 类有机 ECs 在国内外污水厂中检出较多,污水厂一级处理工艺对 PPCPs 和 EDCs 的去除效率有限,生物处理能够较有效去除上述 2 类污染物,但还需深度处理工艺来实现完全去除。在此基础上提出了污水处理厂针对不同类别新污染物的去除工艺,并展望了未来污水厂去除 ECs 的工艺发展方向。

关键词:有机新污染物;EDCs;PPCPs;污水处理厂;去除效能;排放标准

ORGANIC EMERGING CONTAMINANTS REMOVAL PROCESS IN WASTEWATER TREATMENT PLANTS AND PROSPECT

ZHANG Li[1*], HE Shanshan[1], ZHEN Xianghua[1], XIE Pengchao[2], WAN Nianhong[1], LIU Haiyan[1]

(1. Central & Southem China Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430010, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Emerging contaminants (ECs) are a kind of environmental pollutants with characteristics of biotoxicity, environmental persistence, and bioaccumulation, which pose great risks to the ecological environment or human health, and are widely detected in the process units of wastewater treatment plants (WWTPs) in China. This review focuses on the characteristics of ECs in China's WWTPs and the efficiency of each process to remove ECs. The results show that: compared with foreign standards for the control of new pollutants in WWTPs discharge and recycled water, China's standards mostly focus on the control of pesticides, and lack restrictions on drugs and personal care products (PPCPs) and endocrine disruptors (EDCs); PPCPs and EDCs have been detected in many domestic and foreign WWTPs studies. The primary treatment process of WWTPs has limited removal efficiency of PPCPs and EDCs. Biological treatment can effectively remove the above two kinds of ECs, but it still needs an in-depth treatment process to achieve complete removal. On this basis, the removal processes for different types of ECs in WWTPs are proposed, and the future development of the process for removing ECs in WWTPs is prospected.

Keywords: organic emerging contaminants; EDCs; PPCPs; wastewater treatment plants; removal efficiency; effluent control standard

0 引 言

新污染物(ECs)概念 2003 年被西班牙学者提出,随后越来越多的学者开展了 ECs 的研究,包括环境分布、毒性分析、去除技术等。水环境中广泛存在着 ECs,且随着时间发展,其种类越来越多、浓度越来越高,一些常见物质的水体浓度甚至达到 μg/L 级

收稿日期:2023-03-15
基金项目:湖北省住建厅科技项目"基于生态风险的污水再生利用水质保障技术研究"(KY-S-S-2023-006);湖北省住建厅科技项目"城镇污水厂深度处理去除新污染物效能研究"(KY-N-S-2022-014)

*第一作者、通信作者:张立(1995-),女,硕士,工程师,主要研究方向为水污染控制。895766617@qq.com

别。ECs 包括持久性有机物、内分泌干扰物、抗生素、微塑料 4 大类,药品与个人护理用品(PPCPs)、全氟化合物(PFASs)、溴代阻燃剂(BFRs)等也在其中。长期暴露在 ECs 中会给生物带来严重的影响,包括生育能力下降、致癌、致畸等。在制度法规层面,欧盟、美国、瑞士、日本等国家已将部分 ECs 列入了水环境保护标准,我国亦出台了《重点管控新污染物清单(2023 年版)》,各省也颁布了新污染物治理实施方案。目前普遍认为 ECs 的排放途径主要有 3 种:化工废水、城镇污水处理厂出水、农林牧渔养殖行业的废水,其中城镇污水厂是 ECs 的重要聚集地。

国内外许多学者调查了 ECs 在污水处理厂中的含量水平和去除特点,其中针对药品及个人护理用品(PPCPs)和内分泌干扰物(EDCs)的研究最为广泛。杜兵[1]在北京某典型污水处理厂中检测出 30 种 EDCs,其中双酚 A 进水浓度高达 825 μg/L,且其在水处理过程中得到了较好的去除(70%~99%)。甘秀梅[2]调查了重庆某污水处理厂的抗生素分布情况,浓度在 ng/L 到 μg/L 水平。Lopez[3]调查了马德里某污水处理厂二级和三级处理工艺对新污染物的去除效果,发现去除率>70%的物质种类不足 1/2,双氯芬酸和磺胺嘧啶去除率低,但仍高于 40%。

目前关于污水处理厂 ECs 的研究主要聚焦于某类典型污染物的去除效能或某项工艺的去除效果。实际上,污水处理厂进水中的 ECs 成分复杂且浓度分布不均匀,因此在工艺的选择上要有一定侧重。本文已有研究的基础上,汇总了污水处理厂各处理工艺对多种典型 ECs 去除的效能,并根据物质分类对去除率进行排序,探讨工艺参数对去除率的影响,归纳各类 ECs 适合的工艺流程。

1 新污染物出水标准

污水处理厂排放的 ECs 对水环境存在不同程度的负面影响,因此一些国家或地区将部分 ECs 纳入控制名单,并给出了建议限值(表 1)。瑞士自 2016 年起开始使用深度处理工艺,拟将部分 ECs 的去除率提升至 80%[5]。澳大利亚为保障再生水补充饮用水源的水质安全,对 194 种 ECs 提出要求,其中对雌激素类物质要求十分严格,浓度在 ng/L 水平[7]。美国目前仅提出建议值,包括常见的 PPCPs 和 EDCs,并将全氟化合物纳入高风险污染物指标[8]。我国目前有农药、邻苯二甲酸酯等 30 多种物质被纳入污水厂污染物排放或再生水回用指标[6],除苯并芘(BaP)含量为 ng/L 水平,其余均在 μg/L 水平。近年来,各地出台的城镇污水处理厂污染物排放地方标准浓度限值较国标更为严格,如北京市地方标准要求不得检出农药,更是加入了显影剂及其氧化物浓度限值[4]。但对比发达国家,一方面我国标准涵盖的 ECs 种类较少,另一方面,浓度限值普遍相对较高,相关污染物清单、标准、指南有待完善。

表 1 不同国家针对污水处理厂 ECs 的浓度限值

Table 1 Concentration limits for wastewater treatment ECs in different countries

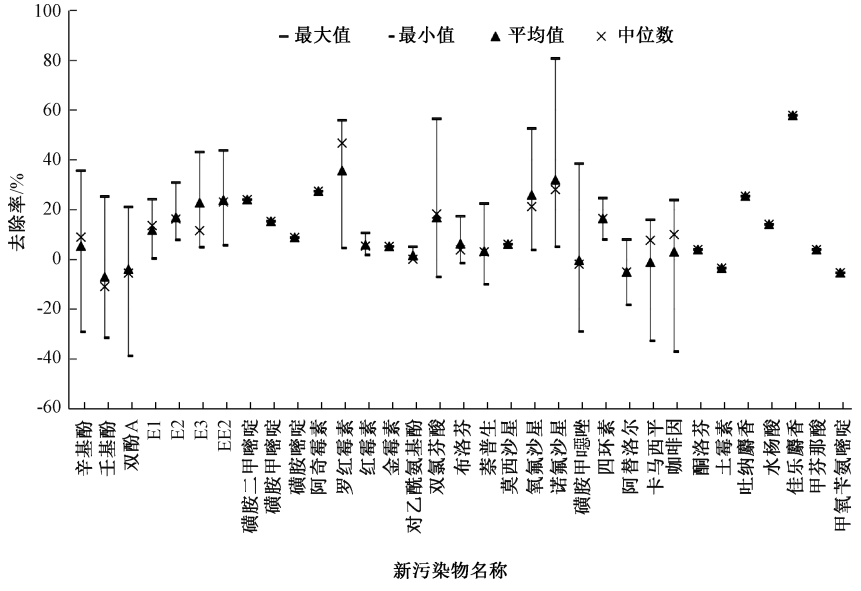
适用范围	国家	政策性文件	污染物类别	物质(最低浓度限值)/(μg/L)	参考文献
污水厂出水	中国	北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》;天津市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》	多环芳烃	BaP(0.002)	[4]
			EDCs	邻苯二甲酸二丁酯(3)、邻苯二甲酸二辛酯(8)、显影剂及其氧化物(2000)	
			农药	二氯酚(93)、三氯酚(200)、五氯酚(9)、马拉硫磷(50)、乐果(80)、对硫磷(3)	
	英国		EDCs	[E1]/3+[E2]+10[EE2]≦1(雌醇 E1、雌二醇 E2、炔雌醇 EE2)	[5]
再生水回用或补充水源水	中国	GB/T 19772—2005《城市污水再生利用地下水回灌水质》	EDCs	邻苯二甲酸二丁酯(3)	[6]
			农药	五氯酚(9)、马拉硫磷(50)、乐果(80)、对硫磷(3)	
	澳大利亚	Australian Guidelines 22 for Water Recycling: Managing Health and Environmental Risks Phase 2-augmentation of Drinking Water Supplies.	PPCPs	诺氟沙星(400)、罗红霉素(150)、磺胺甲恶唑(35)、双氯芬酸(1.8)、萘普生(220)、美洛托尔(25)、水杨酸(105)	[7]
			EDCs	E1(0.03)、E3(0.05)、EE2(0.0015)	
	美国	Examining the Criteria for Direct Potable Reuse	PPCPs	建议值:阿替洛尔(4)、三氯生(2100)、卡马西平(10)、避蚊胺(200)	[8]
			EDCs	建议值:E1(0.32)、E2(<0.001)、EE2(<0.001)	
			农药	建议值:全氟辛酸(0.4)、全氟辛烷磺酸(0.2)	

2　污水处理工艺对新污染物去除效能

污水厂在设计时主要考虑对 SS、COD 和氮磷的去除,在工艺上涉及 2 个阶段,一级处理为固液分离,二级处理为生化处理,一些污水厂设有深度处理工艺。尽管不是针对 ECs,污水处理工艺的物理化学反应和生物降解也能在不同程度上去除 ECs。越来越多的学者开始关注污水厂 ECs 的去除,调查主要集中在一、二级处理,有关深度处理的技术研究多停留在实验室水平。本文通过文献调研,总结了国内外污水厂各级处理工艺对典型 ECs 的去除效能,并就影响因素、去除优先顺序展开讨论。

2.1　一级处理工艺

传统的处理工艺为沉砂池和初沉池。ECs 可以通过吸附在沉降颗粒表面被去除。有报道称一级处理对 PPCPs 和 EDCs 的去除率一般<10%[9],也有研究发现一级处理对布洛芬、萘普生和激素的去除率在 20%~50%,但对于卡马西平通常<20%甚至为负值[10]。壬基酚(-31.43%)[11]、红霉素(-1.45%)[2]和土霉素(-3.47%)[12]经过一级处理后去除率亦为负值,污染物浓度升高可能是因为一级处理过程中其从固相转移至液相。像红霉素、土霉素这类大环内酯 ECs 可能被包裹在粪便颗粒中,在废水处理过程中,从颗粒物中释放出来,导致 ECs 的出水浓度增加[18]。从图 1 可以看出:一级处理的去除率主要集中在 0~20%,沉砂池对于 EDCs 中酚类物质的去除效果优于初沉池。高俊红[13]在兰州 2 座污水处理厂中的研究表明一级处理对磺胺类物质去除效果较好,初沉池对甲氧苄啶、磺胺甲基嘧啶、氯霉素和环丙沙星的去除效果优于沉砂池,沉砂池对磺胺嘧啶的去除效果优于初沉池,两者均会导致氧氟沙星、诺氟沙星的浓度上升。有猜测认为强化一级处理(混凝沉淀工艺)对 ECs 的去除效果更好,但在我国,一级处理中应用较少,部分污水厂深度处理会采用化学混凝配合沉淀过滤工艺。瑞士某污水厂[14]物理化学处理工艺可分别提高酮洛芬和甲芬那酸的去除率至 20%和 30%,但并不能降低布洛芬的浓度。多项研究也表明布洛芬在强化一级处理的去除率<5%[10]。双氯芬酸在强化一级处理中的去除率从传统工艺的不足 10%提升至 50%~70%[10]。综上,强化一级处理仅能提高部分 ECs 的去除率。



注:数据来源 Adeleye[10]、王开演[15]、周海东[14]、杨飞[16]、甘秀梅[2]、刘冲[12]、徐维海[17]。

图 1　常见 PPCPs 和 EDCs 在污水厂一级处理中的去除率

Figure 1　Removal rates of common PPCPs and EDCs in primary treatment of wastewater treatment plants

一级处理主要依靠吸附作用去除 ECs,因此污染物自身性质是重要影响因素,如表 2 展示的 K_{ow}(辛醇-水分配系数)和 pKa(解离常数)。絮体对污染物的吸附受到污染物疏水性的影响,通常认为 K_{ow}<2.5 的物质不易被絮体颗粒吸附,K_{ow}>4 的容易被吸附[18]。混凝沉淀工艺对三氯卡班、三氯生、壬基酚的去除率为 70%~99%,同样条件下 K_{ow} 较低的双酚 A 仅有 40%~42%的去除率[19]。双氯芬酸的 K_{ow} 较高,但受 pKa 的影响(低于废水 pH),一级处理的效果不佳。除此之外,固水分配系数(K_d),即污泥中污染物

浓度与水中污染物浓度之比也能反映 ECs 被吸附去除的能力。根据经验,K_d 值在 300~500 L/kg MLSS 甚至更低的物质不易被污泥吸附,而大部分 PPCPs 和 EDCs 的 K_d 值此值区间,极性物质的 K_d 值一般<100 L/kg MLSS 也难以通过吸附去除,这也是一级处理效果不佳的原因之一[14]。

表 2 典型 PPCPs 和 EDCs 的理化性质

Table 2 The physicochemical properties of typical PPCPs and EDCs

类别	物质	K_d/(L/kg MLSS)	lgK_{ow}	pKa	K_{biol}/[1/(g SS/d)]
磺胺类	磺胺二甲嘧啶		0.89	2.79/7.59	
	磺胺嘧啶		-0.13	6.5	
	磺胺吡啶	31.2~418			
	磺胺甲恶唑	3.2~400	0.89	1.69/5.7	<0.1
奎诺酮	氧氟沙星	137.4~2256.9	0.36	8.28	
	诺氟沙星	112.8~15849	0.46	6.34/8.75	
	环丙沙星	450~15849	0.28	6.09	0.025~0.55
四环素类	四环素		-1.37	3.3/7.68	
	土霉素	841~6309	-0.9	3.27/7.32	
	金霉素		-3.6	3.3	
大环内酯物	红霉素	9.35~62.1	2.5~3	8.9	0.5~1
	罗红霉素	1.5~2.6	2.1~2.8	9.2	<0.3
	克拉霉素	132~715	3.16		0.034~2.05
	阿奇霉素	352~1000	4.02		<0.13~1.5
镇痛剂	双氯芬酸	1.2~2.7	4.51	4.15	<0.1
	布洛芬	0.9~1.4	3.07	4.91	9~35
	萘普生	1.3~1.4	3.18	4.2	0.4~1.9
	卡马西平	0.1~1.7	2.45	7.0/13.9	<0.01
	对乙酰氨基酚		0.46	9.38	
β-阻滞剂	阿替洛尔	5.9~95	0.16	9.6	0.432~5.28
	美托洛尔	31.3~137.8	1.88		0.01~4.32
	普萘洛尔	289~641	3.48	9.5	0.098~40.56
兴奋剂	咖啡因	<30~140	-0.07	10.4	0.48~156.24
EDCs	E1	2.4~2.9	3.1~3.4	10.4	200~300
	E2	2.3~2.8	3.9~4.0	10.4	300~800
	E3		2.45		
	EE2	2.3~2.8	2.8~4.2	10.5~10.7	7~9
	壬基酚		4.5		
	辛基酚		5.2		
	双酚 A	314~505	3.3	9.6	0.24~16.56

注:数据来源 Adeleye[10]、Rout[18]、Suarez S[20]、张翔宇[21]、易倩文[22]。

2.2 生物处理工艺

生物处理是污水处理厂最主要的污染物去除工艺,包括 AAO、AO、氧化沟、膜生物反应器(MBR)等。生物处理过程中,微生物可以利用水中的 ECs 作为生物代谢底物,从而实现对 ECs 的去除。对部分化合物来说,污泥吸附也是一种去除路径,当采用 MBR 工艺时,还可通过膜分离作用去除。利用 ECs 作为生物代谢的底物时,部分 ECs 可能因为毒性抑制微生物的生长,因此 ECs 的特性、处理工艺及运行条件将影响污染物的去除率。

污染物被微生物降解的能力可以用一级动力学降解常数(k_{biol})判断,k_{biol}<0.11/(g SS·d)的物质难以生物降解;k_{biol}>101/(g SS·d)为高度可生物降解;k_{biol} 处于二者之间的为中度可生物降解物质[20]。结合化合物的 K_d 值可对 ECs 作区分如表 3 所示,麝香类物质的 K_d 值高达 4900~5300 L/kg MLSS,k_{biol} 较低,容易被活性污泥吸附去,因此可通过延长 HRT 促进污泥吸附。此外,化合物的结构、极性也会决定降解机制。磺胺类物质的结构中有—NH_2,容易被微生物利用,因此生物降解效果较好[23]。人工激素 EE2,比 E2 在 C17 位置多 1 个乙炔基,因此比 E2 更难被生物降解。具有供电子基的脂肪族单环芳香族化合物易于生物降解[24];短侧链和不饱和脂肪族化合物比芳香族或高支链的长侧链化合物更易被生物降解[25]。对于极性污染物,生物降解是其主要去除机制,例如布洛芬和萘普生主要依靠生物降解;对于非

极性污染物,吸附和膜过滤是主要去除机制,如阿特拉津、敌草隆、三氯生、美托洛尔、阿替洛尔主要依靠污泥吸附去除[9,24,25]。分子结构中的吸/给电子基团也会影响物质的去除,消炎药由于与活性污泥具有相同的负电荷使得其吸附受到限制,主要依靠生物降解去除[24]。

表 3　ECs 生物处理降解机制与 K_{biol} 和 K_d 的关系

Table 3　The relationship between the degradation mechanism of ECs in biological treatment and K_{biol} & K_d

一级动力学降解常数 K_{biol}	固水分配系数 K_d	主要降解机制	适宜条件	代表物质
高	低	生物降解	不依赖 SRT 和 HRT	布洛芬
低	高	污泥吸附	延长 HRT 以促进污泥吸附	麝香
高	适中	生物降解	延长 SRT 以促进生物降解	E1、E2
低	低	难降解	不依赖 SRT 和 HRT	卡马西平

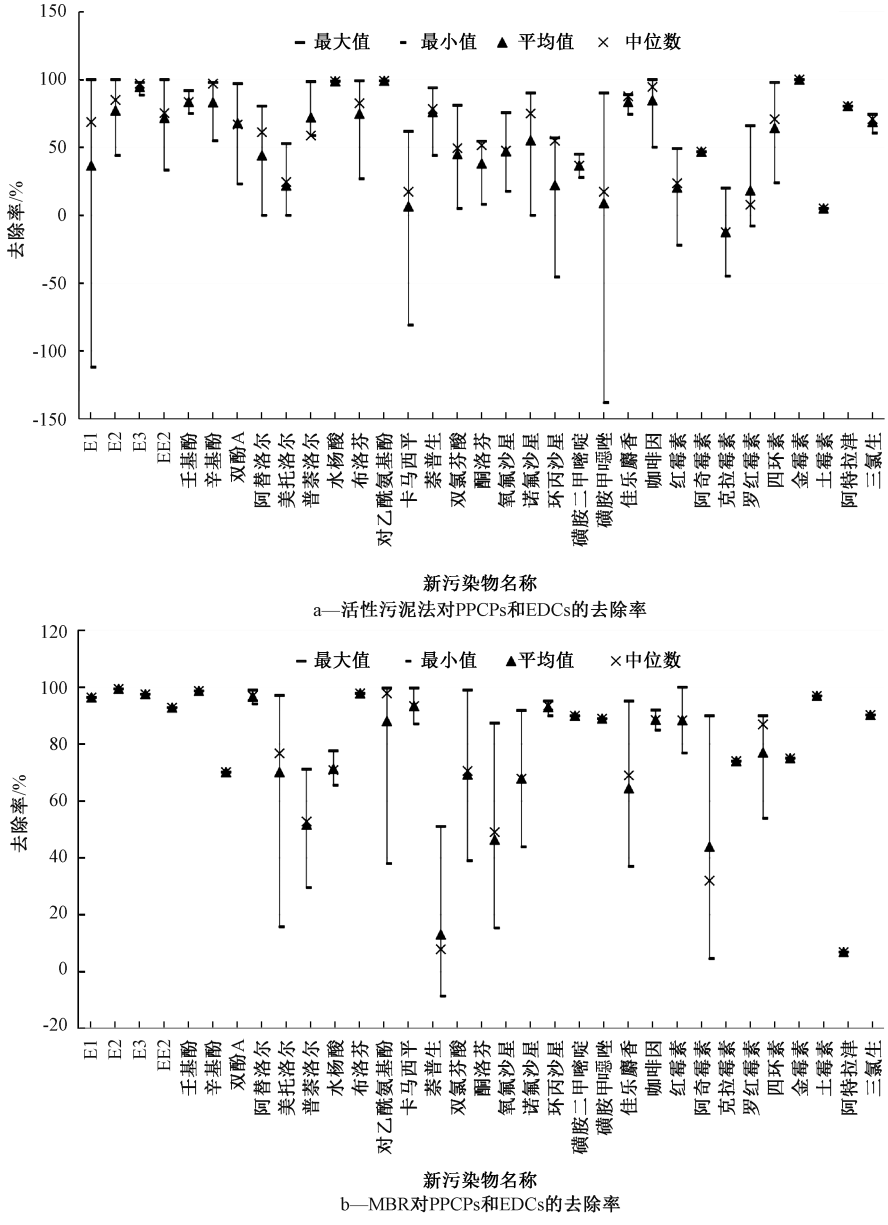
图 2 总结了不同报道中活性污泥法和 MBR 工艺对 PPCPs 和 EDCs 的去除效果。可知:活性污泥法对 EDCs 和 PPCPs 的平均去除率为 67.67%和 46.92%,对不同 PPCPs 去除的总体顺序为四环素类>镇痛剂>奎诺酮>β-阻断剂>大环内酯物。Ahmed[9]在总结了大量文献后发现,活性污泥法对新污染物去除效率的总体顺序为表面活性剂>EDCs>个人用品>杀虫剂>药物>β-阻断剂。受运行条件的影响,新污染物的去除波动范围较大,例如 E1 的去除率为-112%~100%,可能是由于不同污水厂二级工艺溶解氧的区别,在好氧条件下 E2 被氧化成 E1,厌氧条件下 E1 可能被还原成 E2[26]。此外,激素含有酚和羟基,在 pH 高于 p*K*a 时,电荷排斥增强也会导致去除率降低[24]。一些物质不受 pH 的影响,如双酚 A 和卡马西平,布洛芬和双氯芬酸则在酸性条件下疏水性好,去除率更高。多项研究报道,ECs 出水浓度高于进水[9,11,17,27-29],去除率为负数有可能是 ECs 的结合态或代谢物与母体间相互转化的结果[18]。硫酸盐结合态的雌激素难以被生物降解或分解不完全,导致去除不佳甚至出水浓度更高[27],磺胺甲恶唑-葡萄糖醛酸可还原为母体磺胺甲恶唑[18],因此有必要关注 ECs 的代谢物和前体物。

由图 2 可知:MBR 去除效果较好,去除率普遍在 80%~100%之间,部分物质去除率>50%,优于活性污泥法,但两者对于卡马西平和红霉素均不佳。相比活性污泥法,MBR 具有更长的污泥龄、更高的生物量浓度,较长的污泥停留时间(SRT)可以提高微生物多样性,且生物膜有利于微生物驯化。例如,双氯芬酸、磺胺甲恶唑和氯贝酸等在 MBR 中的去除率分别为 87.4%、99.1%和 71.8%;而活性污泥法中的去除率分别为 50%、75%和 27%[19]。一些学者的研究表明,MBR 对污染物的去除与 SRT 有显著相关性,长泥龄有利于生物降解,将 MBR 的污泥停留时间延长,可将酮洛芬和 DCF 的去除率提高 17%和 32%,但卡马西平未见明显提高[28]。Goswami 的研究也表明,延长 MBR 工艺 SRT 可以驯化活性污泥,从而提高酮洛芬和萘普生之类的双芳环污染物的去除率[24]。双酚 A 和天然雌激素受 SRT 影响较大,延长有利于污染物的去除[26]。同样,延长水力停留时间(HRT)也能促进部分 ECs 的降解,较长的 HRT 有利于污染物在菌群中充分暴露[23]。E1 和 E2 与 HRT 的相关性较弱,而人工合成激素 EE2 更适合长 HRT。有报道称,MBR 去除新污染物效率的总体顺序为 EDCs>个人用品>β-阻断剂>药物>农药[9],本研究中 MBR 对于药物的去除效率要优于 β-阻断剂。

郑兴灿等[30]研究表明,生物处理工艺对 PPCPs 和 EDCs 的去除率顺序为改良 AAO-MBBR>MBR>AAO>氧化沟>活性污泥法。周海东[11]的调查表明,对典型 EDCs 去除率 AAO>AO>氧化沟,与其他研究发现一致[31,32]。易佳佩[33]的研究发现,AO、AAO 由于厌氧环境不利于 PPCPs 去除,生物滤池和 AAO+MBR 工艺微生物种类丰富、数量多去除能力好,氧化沟则由于相对低的污泥龄和水力停留时间效果最差。针对贵阳 4 座污水厂的调研发现,其对抗生素的去除率顺序为 SBR>氧化沟>AAO>CAST[22]。表 4 总结了不同污水厂二级处理工艺对 PPCPs 的去除率。可知:AB 工艺和改良 AO 工艺有较好的表现,氧化沟和曝气生物滤池的去除率多集中在 60%左右,略高于 AAO 和改良 AAO 工艺。

2.3　深度处理工艺

活性炭具有高孔隙率、大比表面积和表面相互作用的特点,可以通过对疏水性物质产生吸附作用去除污染物,是可用于多种 ECs 吸附的吸附剂之一。活性炭分为粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC),前者可以直接投加在生物池或二沉池后的絮凝池中,后者多作为三级处理活性炭滤柱或双层介质过滤器



a—活性污泥法对PPCPs和EDCs的去除率

b—MBR对PPCPs和EDCs的去除率

注:数据来源 Ahmed[9]、Adeleye[10]、周佳虹[29]、徐维海[17]、焦宁[28]、周海东[11]、陈栋[27]。

图 2 活性污泥法和 MBR 对 PPCPs 和 EDCs 的去除率

Figure 2 Removal rates of PPCPs and EDCs by activated sludge and MBR

的上层。与 GAC 相比,PAC 难以和生物固体分离、再生困难,更适用于应急处理。表 5 为活性炭工艺对常见 PPCPs 和 EDCs 的去除率,其中 PPCPs 的去除率多集中在 90%~100%,EDCs 去除效果不如 PPCPs,去除率为 42%~99.9%。使用 PAC 处理污水厂的出水,发现 PAC 的投加量会很大程度上影响 ECs 的去除效果[36]。活性炭对 ECs 吸附的效率会受到二级出水中有机物的影响,双方会竞争活性点位,而小分子的有机物相比 ECs 具有更强的竞争力[37]。吸附效率取决于多方面因素,如前文提及的 ECs 性质、环境条件(污水温度、pH)以及活性炭性质(材料特性、制造过程)[37]。表面带正电的活性炭对两性离子型的环丙沙星和弱正电物质美洛托尔有良好去除效果,但对强极性带负电的磺胺甲恶唑只能部分去除[37]。活性炭工艺可以有效去除 ECs,特别是杀虫剂、β-阻滞剂和药物,对 ECs 的去除率顺序总体呈农药>β-阻断剂>药物>EDCs>个人护理用品[9]。

臭氧是利用其氧化性降解 ECs,可以直接攻击富电子的 ECs,也可以通过产生羟基自由基间接攻击各种 ECs[38]。臭氧可去除的有机 ECs 范围很广,去除率在 90%~100%[9]。污水有机物中含有大量臭氧活性基团,会消耗氧化剂,与 ECs 形成竞争,是影响臭

表 4　污水厂二级处理工艺对部分新污染物去除效能

Table 4　Removal of Emerging contaminants in activated sludge and MBR processes　%

新污染物	氧化沟	AAO	改良 AAO	AO	改良 AO	AB 工艺	UNITANK	改良 SBR	CAST	曝气生物滤池
双氯芬酸	21.62									
卡马西平	8.33									
氧氟沙星	75	64.1							52	62.69
环丙沙星	84	61.7	15.95			-23.31	12.76			
诺氟沙星			93.45	78		93.60	94.14		64	80.50
恩诺沙星			97.87			98.51	98.37			
红霉素	-0.5/81.25	4.3								
罗红霉素	67.57			8					-2.8	20.40
阿奇霉素									-2.3	66.28
四环素	75	-2.98		46	100		100	25		
土霉素	62	26.24	100			100				
金霉素	100	100/41.47		30	70	100		29.5		
磺胺二甲嘧啶	99	75			45	75				80.12
磺胺甲恶唑	56/54.7~94	50			86	77	10	87		35.03
磺胺甲基嘧			40.83			81.57	64.11			
磺胺甲嘧啶	61.39				100					66.87/68.72
磺胺嘧啶	68	29					33			59/21.74
磺胺噻唑	100		40.59		35~70	96.44	29.92/35~70			
甲氧氨苄嘧啶	90			80~90						-21.14~100/41.95
三氯生	56.32	87.86								

注:数据来自 Adeleye[10]、王开演[15]、霍英斌[34]、周佳虹[29]、甘秀梅[2]、陈涛[35]、刘冲[12]。

表 5　活性炭工艺对 ECs 的去除效率

Table 5　Removal efficiency of ECs by activated carbon process　%

ECs 种类	PAC 对 ECs 的去除率	GAC 对 ECs 的去除率
PPCPs	苯扎贝特(90)、卡马西平(92)、磺胺甲恶唑(58)、双氯芬酸(96~98)、克拉霉素(88)、普萘洛尔(91~94)、碘普罗胺(70)	磺胺甲恶唑(90~99)、赛氟沙星(82.3)、红霉素(99.9)、卡马西平(23~99)、双氯芬酸(98~99)、布洛芬(92)、萘普生(72)、美托洛尔(95)、碘普罗胺(>80)、佳乐麝香(79)
EDCs	E2(99.9)、EE2(83.3)、双酚 A(53)辛基酚(75)、生物素 A(67~90)	E1(99)、E2(>43)、E3(83)、EE2(50)、双酚 A(66~78)、壬基酚(84)、辛基酚(42)、
农药		三氯生(95~99)、阿特拉津(92)

注:数据来源 Ahmed[9]、Rout[18]、Rizzo[37]。

氧处理效果的重要因素。污水中亚硝酸盐也是影响 ECs 去除的因素之一,当其与臭氧的摩尔比为 1∶1 时,二者会迅速反应,故而在考虑臭氧投加量时需计入亚硝酸盐补偿[38]。根据生物处理废水臭氧氧化过程中 ECs 的去除程度及其与臭氧反应活性对 ECs 进行了分类,详见表 6[37]。其中,A 组属于富电子化合物,可直接与臭氧快速反应,其中内分泌干扰物易于被臭氧降解得益于化合物中的酚类组分;B 组反应速率相对较低,但仍可与臭氧反应;C 组为耐臭氧物质,主要靠羟基自由基间接反应去除。引起广泛关注的全氟化合物具有稳定的 C—F 键,且—COOH、—SO_3H 为吸电子基团,难以与臭氧和羟基自由基反应,因此不适合采用臭氧工艺。臭氧被证实为去除 ECs 的有效工艺,但存在一个重要的问题,即易生成氧化副产物,且处理含溴水时会生成溴酸盐,一些研究也表明臭氧可能增加 N-亚硝基二甲胺(NDMA)的产量,因此臭氧-活性炭工艺更安全[39]。

表 6　臭氧与 ECs 反应活性分类

Table 6　Group of ECs based on their reactivity to ozone

组别	物质	去除率/%	与臭氧反应活性	反应速率 k_{O3}/[L/(mol·s)^2]
A	阿奇霉素、双酚 A、卡马西平、红霉素、双氯芬酸、磺胺甲恶唑、美托洛尔、EE2、E2	>80	高	>1000
B	苯并三唑、苯扎布酸酯、甲基苯并三唑	50~80	中等	100~1000
C	安赛蜜、普利米酮、艾普罗米	<50	低	<100

膜处理工艺常见于污水处理厂深度处理工艺,其中以纳滤(NF)和反渗透(RO)对新污染物的去除效果最好,2 种技术均使用高压膜,可以去除污水中无机离子和有机污染物,但能耗较高,相对而言低能耗的 NF 更具有成本优势。膜处理的去除效果取决于 ECs 的性质、膜材料的特性和操作参数。例如,NF 对

某些激素衍生物(如双氯芬酸、E1、E2、EE2、酮洛芬等)的去除率较高,而对极性较低的邻苯二甲酸酯的去除率较低[40]。Coday 等[41]注意到新污染物带电分子与膜表面的静电相互作用,通过物理筛分分离出咖啡因、扑热息痛、对羟基苯甲酸甲酯等亲水非离子型新污染物,而 E1、卡马西平等疏水非离子型新污染物则吸附在膜表面。RO 对一些常见药物的平均截留率顺序为阿特拉津(93.7%)>卡马西平(84.3%)>磺胺甲恶唑(75.2%)>对氯苯酚(60.9%)>苯酚(47.3%)[42]。污水中天然有机物的存在也会影响膜过滤的效果,例如腐殖酸可以和 E1 结合,进而促进对 E1 的截留。RO 对大环内酯类、药物、胆固醇和双酚 A 去除率为 99%,双氯芬酸去除率为 95%,磺胺类去除率为 93%,但 RO 不能完全去除抗生素[43]。限制 NF 和 RO 在污水处理厂中应用的主要因素是过高的能耗使成本,以及膜污染导致的清洗和膜材料更换。膜过滤产生的浓水处理也是一大挑战。

3 污水厂新污染物去除工艺优选

ECs 在污水处理厂的去除主要依赖于二级处理和深度处理,根据梳理可将各处理工艺适合去除的污染物类别进行归纳。

1)进水 ECs 以 EDCs 类物质为主。

EDCs 由于分子结构中通常含有羟基,容易被生物降解,二级处理工艺推荐使用 MBR、AAO、AO 等,适当延长污泥龄有利于生物处理效果,且多数 EDCs 具有富电子基团,可被臭氧高效氧化,深度工艺可采用臭氧氧化和高效沉淀池,粉末活性炭也可用于应急处理,详见图 3。

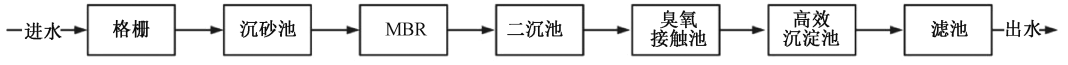


图 3 针对 EDCs 类物质的污水处理工艺

Figure 3 Wastewater treatment process of EDCs

2)进水 ECs 以 PPCPs 类物质为主。

处理 PPCPs 主要依靠二级处理工艺,并配合合适的三级处理工艺,一级处理效果最差[22,33]。二级工艺推荐使用 MBR、AB 工艺和改良 AO,其次可采用氧化沟和 AAO 工艺,但氧化沟和 AAO 工艺不适合进水中抗生素含量较高的情况,此时应搭配深度处理工艺。深度处理工艺可采用混凝沉淀、活性炭滤池、臭氧工艺等,当水中抗生素类物质较多时,推荐使用臭氧和活性炭,当二级出水天然有机物较多时采取纳滤膜工艺更优,详见图 4。

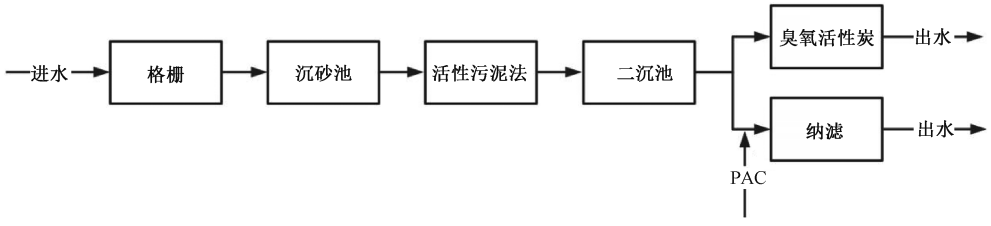


图 4 针对 PPCPs 类物质的污水处理工艺

Figure 4 Wastewater treatment process of PPCPs

4 结论与展望

本文汇总了国内外有关污水和再生水 ECs 的排放标准,综述了 ECs 中 EDCs 和 PPCPs 2 类常见污染物在城镇污水厂常规处理工艺中的去除效果,并探讨了去除率的影响因素,并根据处理工艺去除有机 ECs 能力的不同,归纳了 EDCs、PPCPs 适用的污水处理工艺流程。

一级处理对 ECs 的去除率在 0%~20%之间,由于主要依靠悬浮物或颗粒吸附作用,去除率有限,常用的初沉池和沉砂池的去除能力未见较大差异。二级处理是 ECs 的主要去除场所,k_{biol}>0.11/(g SS·d)的 ECs 成分存在生物降解作用,K_d>300~500 L/kg MLSS 的 ECs 成分存在污泥吸附作用。MBR、AB 法和改良 AO 工艺对 EDCs 和 PPCPs 效果最好,去除率在 80%左右,AAO、AO 和氧化沟工艺次之,约为 60%。深度处理中,活性炭滤池和臭氧氧化是处理有机 ECs 的有效手段,但由于成本和运行维护的限制,应用较少,对 EC 的处理也多停留在实验阶段。除了 ECs 母体,代谢物的去除转化也值得关注。当前的污水处理工艺不足以完全阻止 ECs 进入水环境,需要更加精确地控制条件或开发更为先进的技术。

近期开始实施的 GB 5749—2022《生活饮用水卫

生标准》中,去除了部分农药指标,加入了全氟化合物等新指标,以应对我国水环境中的污染物成分变化。相应地,污水和再生水的处理标准也需要与时俱进,不仅需要评估污水厂常见的、高浓度 ECs 的环境健康风险,还需建立相关的 ECs 排放清单,提高排放标准。

关于污水处理厂去除新污染物的研究有以下几点展望:1)在污水厂出水标准方面,可考虑将进水浓度高或可能存在健康或者生态风险的 EDCs 和 PPCPs 纳入,如雌激素类物质,全氟化合物等;2)重新评估各污水处理工艺在不同工况条件下的 ECs 去除性能,在保证常规污染物去除率前提下,明确去除不同类型 ECs 适合的工艺及操作参数;3)探索提升各类高级氧化工艺去除 ECs 的效率和稳定性,寻求降低成本的可行性方法;4)开发有效去除新污染物的水处理工艺。

参考文献

[1] 杜兵, 张彭义, 张祖麟, 等. 北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 114-116.

[2] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1817-1823.

[3] LOPEZ F J, PITARCH E, BOTERO-Coy A M, et al. Removal efficiency for emerging contaminants in a WWTP from Madrid (Spain) after secondary and tertiary treatment and environmental impact on the Manzanares River[J]. Sci Total Environ, 2022, 812: 152567.

[4] 北京市环境保护局. 城镇污水处理厂水污染物排放标准: DB11 890—2018[S]. 北京: 北京市环境保护局,北京市质量技术监督局, 2018.

[5] 王文龙, 吴乾元, 杜烨, 等. 城市污水中新兴微量有机污染物控制目标与再生处理技术[J]. 环境科学研究, 2021, 34(7): 1672-1678.

[6] 住房和城乡建设部. 城市污水再生利用地下水回灌水质: GB/T 19772—2005[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会, 2005.

[7] NRMMC-EPHC-NHMRC A. Australian guidelines 22 for water recycling: managing health and environmental risks phase 2-augmentation of drinking water supplies[S]. Canberra: Natural Resource Management Ministerial Council, Environment Protection and Heritage Council, National Health and Medical Research Council, 2008.

[8] NWRI U. Examining the criteria for direct potable reuse[M]// INSTITUTE U N W R, Washington DC. 2013.

[9] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review[J]. J Hazard Mater, 2017, 323(Pt A): 274-298.

[10] ADELEYE A S, XUE J, ZHAO Y, et al. Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127284.

[11] 周海东, 王晓琳, 高密军, 等. 北京污水厂进、出水中内分泌干扰物的分布[J]. 中国给水排水, 2009, 25(23): 75-78.

[12] 刘冲, 黄满红, 肖斌. 城市污水厂中四环素类抗生素分布特性研究[J]. 广州化工, 2012, 40(14): 153-156.

[13] 高俊红,王兆炜,张涵瑜,等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3765-3773.

[14] 周海东, 黄霞, 文湘华. 城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 1-9.

[15] 王开演, 黄志华, 汪永红, 等. 惠州某市政污水处理厂典型 EDCs 和 PPCPs 的污染特征及生态风险评价[J]. 给水排水, 2017, 43: 152-154.

[16] 杨飞, 喻泽斌, 高丽红, 等. 南宁某污水厂各处理单元中典型 EDCs 的分布[J]. 中国给水排水, 2011, 27(19): 72-74.

[17] 徐维海, 张平, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1779-1783.

[18] ROUT P R, ZHANG T C, BHUNIA P, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: a review[J]. Sci Total Environ, 2021, 753: 141990.

[19] ZHOU G J, LIN L, LI X Y, et al. Removal of emerging contaminants from wastewater during chemically enhanced primary sedimentation and acidogenic sludge fermentation[J]. Water Res, 2020, 175: 115646.

[20] SUÁREZ S, CARBALLA M, OMIL F, et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2008, 7(2): 125-138.

[21] 张翔宇, 李茹莹, 季民. 污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 438-450.

[22] 易倩文, 肖芳, 李江, 等. 贵阳市典型污水处理厂新污染物的赋存、去除及归趋[J]. 环境科学学报, 2023, 43(8): 141-152.

[23] 张飞字, 李安婕, 王丽丽, 等. 废水生物脱氮工艺对新污染物去除转化的影响[J]. 中国给水排水, 2023, 39(14): 1-9.

[24] GOSWAMI L, VINOTH KUMAR R, Borah S N, et al. Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: a review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 26: 314-328.

[25] TIWARI B, SELLAMUTHU B, OUARDA Y, et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach[J]. Bioresour Technol, 2017, 224: 1-12.

[26] 夏晗, 王荣昌, 夏四清, 等. 生物法去除污水中内分泌干扰物

的研究现状[J]. 工业水处理, 2011, 31(8): 5-10.

[27] 陈栋, 毕学军. 类固醇雌激素在活性污泥系统中去除研究进展[J]. 青岛理工大学学报, 2014, 35(4): 72-76.

[28] 焦宁, 宋小康, 沈耀良. MBR 去除水中新型微污染物 PPCPs 的效果及影响因素[J]. 环境工程, 2012, 30(1): 25-29.

[29] 周佳虹, 张翔宇, 李茹莹. 抗生素在污水处理系统中的迁移分布研究进展[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(8): 83-92.

[30] 郑兴灿, 昱 张, 贲伟伟, 等. 城镇污水微量新污染物赋存特征与全过程控制技术研究[J]. 给水排水, 2022, 48(6): 26-34.

[31] 王斌, 邓述波, 黄俊, 等. 我国新兴污染物环境风险评价与控制研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1129-1136.

[32] 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: 152-160.

[33] 易佳佩, 张驰, 范希, 等. 武汉市 5 个污水处理厂中 14 种典型 PPCPs 的赋存与去除研究[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(5): 241-248.

[34] 霍英斌, 田哲, 陈红瑞, 等. 应用自动识别和定量系统评价城市污水处理厂工艺对微量有机污染物的去除效果[J]. 中国给水排水, 2014(增刊 1):6.

[35] 陈涛, 李彦文, 莫测辉, 等. 广州污水厂磺胺和喹诺酮抗生素污染特征研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6): 144-147, 180.

[36] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品(PPCPs)的去除技术研究进展[J]. 四川师范大学学报, 2020, 43(2): 5-34,2.

[37] 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]. Sci Total Environ, 2019, 655: 986-1008.

[38] B M S A, A U M, B M J. Application of online UV absorption measurements for ozone process control in secondary effluent with variable nitrite concentration[J]. Water Research, 2016, 104: 111-118.

[39] Marc, Bourgin, Birgit, et al. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products[J]. Water Research, a Journal of the International Water Association, 2018.

[40] DHANGAR K, KUMAR M. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: a review[J]. Sci Total Environ, 2020, 738: 140320.

[41] CODAY B D, YAFFE B G M, XU P, et al. Rejection of trace organic compounds by forward osmosis membranes: a literature review[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 3612. DOI:10.1021/es4038676.

[42] KIM S, CHU K H, AL-HAMADANI Y A J, et al. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 896-914.

[43] SAHAR E, DAVID I, GELMAN Y, et al. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater[J]. Desalination, 2011, 273(1): 142-147.