



基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复

程思雯^{1,2†}, 王鹏飞^{1†}, 周启星^{1*}

1. 南开大学环境科学与工程学院/南开大学碳中和交叉科学中心, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300350;

2. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

2024-01-31 收稿, 2024-04-17 修回, 2024-04-25 接受, 2024-04-26 网络版发表

国家重点研发计划(2023YFC3709001)和高等学校学科创新引智计划(B17025)资助

摘要 微污染复杂水体的治理与修复已逐渐成为全球性的环境难题, 亟须绿色低碳的新兴技术予以解决. 本文首先对“复杂水体”这一新概念进行了定义, 并对典型复杂水体进行了举例说明. 之后, 系统梳理、概述了水体(包括复杂水体)中发生的微污染现象及其存在的主要新微污染物种类; 全面深入总结、探讨了微污染复杂水体治理与修复相关技术(包括物理化学处理技术、高级氧化技术、生物处理技术和联合/协同处理技术)的最新进展; 提出了基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复的策略与方案. 最后, 对该领域今后的研究重点及未来发展方向做出了展望, 旨在促进水体微污染问题的系统研究与根治, 进而为改善水生生态系统、提升饮用水安全和实现碳中和目标奠定科学基础.

关键词 复杂水体, 微污染物, 治理与修复技术, 碳中和

随着各国政府对环境保护的高度重视以及采取了各种防治措施、企业治理“三废”污染的力度加大和广大百姓环境意识的普遍提高, 向环境大量排放污染物和环境中存在高浓度污染物的时代已经过去^[1,2]. 随着已经进入环境系统中的持久性污染物的迁移转化和不断扩散, 特别是在水环境中, 污染物的浓度已经下降到甚至难以检出的水平. 这就是说, 在许多场合和水环境系统中, 并不是没有污染物的存在, 而是存在大量微污染物^[2]. 另一方面, 现有的废/污水处理厂和常规的水净化工艺并未设计微污染物的去除办法^[3,4], 导致绝大部分微污染物不断排入自然水体.

对于绝大多数微污染物尤其是新合成物质, 即新微污染物, 水环境指标没有明确规定其最高浓度的限制. 随着水体中各类微污染物的不断增多, 其联合毒性已远远超过生态系统自身的抵抗力或抗毒性. 时至今

日, 水体中微污染物的生物毒性、不良环境效应和生态危害日益凸显^[5,6]. 甚至有一些微污染物, 系内分泌干扰物, 会使水生生物性别分化, 干扰生物的繁衍, 从而破坏生态系统的平衡. 由于微污染物来源广泛且缺乏管理限制, 随着水环境中检出的微污染物种类越来越多, 尤其是相当数量的对生态系统和人体健康具有极大潜在危害的新微污染物的发现, 水体微污染问题已逐渐成为全球关注的焦点和热点, 亟待解决. 然而, 微污染物在水环境中的浓度极低, 且种类繁多, 特性各异, 难以生物降解, 对其治理修复技术提出了很大的挑战^[4,7]. 在微污染复杂水体的深度治理与修复中, 高级氧化等技术正在成为一种应用推广的高效处理技术^[2,3,8]. 如果这种做法成为常态, 水处理系统碳足迹预计会显著增加. 已有研究表明, 我国2009~2019年间水处理产生的温室气体强度平均增长了17.2%^[9]. 可见, 为了实现

引用格式: 程思雯, 王鹏飞, 周启星. 基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复. 科学通报, 2024, 69: 2789–2803

Cheng S W, Wang P F, Zhou Q X. Treatment and remediation of micro-polluted complex water based on carbon neutrality (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2789–2803, doi: [10.1360/TB-2024-0128](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0128)

“双碳”(碳达峰、碳中和)目标,对污染水体治理修复技术提出了更高的要求。

因此,本文首先对“复杂水体”这一新概念进行了定义,并对其内涵进行了举例说明;之后,对复杂水体中发生的微污染现象及其存在的主要新微污染物种类进行了概述,回顾、总结了各种治理修复技术对水体中微污染物去除的研究进展,提出了基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复的策略与方案;最后,对该领域今后的研究重点和发展方向进行了展望。

1 复杂水体

所谓复杂水体(complex water),目前国内外尚没有具体和明确的定义。通过综合各种资料和文献,特别是根据《中国大百科全书》所述“水体是江、河、湖、海、地下水和冰川等的总称”,我们因此认为,复杂水体是指一系列具有复杂特性或组分复杂的水体,如矿区复杂水体、城市径流、农业/农田排水和含油水体等,甚至涉及多组分污染的江水、河水、湖水、海水和地下水等。

1.1 矿区复杂水体

矿区复杂水体是指在矿区范围内受到采矿影响的各类水体,包括采掘点、选矿厂、尾矿坝、排渣场等地点排出进入地表或地下的“污/废水”,以及矿井水。矿井水的水源有大气降水、地表水、地下水和老窑水,往往形成地表水、老窑水、空隙水、裂隙水和岩溶水等水害,其中岩溶水又按含水层分为薄层灰岩岩溶水和厚层灰岩岩溶水两类。矿区复杂水体还可分为酸性复杂水体和碱性复杂水体,其中酸性复杂水体是硫化矿物在生产过程中通过氧化、风化和分解等作用形成的复杂水体,碱性复杂水体是在矿山浮选过程中为了得到最好的分离效果而加入碱性pH调节剂而产生的复杂水体。

矿区复杂水体中某些金属具有足够的毒性或致癌性,例如汞、砷、铅、镉、铜、锌、锰、铁、镍、铬和钴等^[10]。近年来,随着采矿手段和污/废水治理技术的提升,矿区复杂水体逐渐得到较为有效的治理,但依然存在一些微量的污染物,包括各种选矿药剂^[11](如为提高目的矿物疏水性的捕收剂,产生稳定的气泡使得目的矿物得以黏附上升至精选区被刮出的起泡剂,以及抑制剂、pH调整剂等)的污染。由于矿区复杂水体的量大、污染范围广和成分复杂等特点,需要找寻更为先

进的方法予以彻底根治。

1.2 城市径流

城市径流^[12]有两类:一类为地表径流,是在城市化过程中造成的,一般由暴雨对城市街道、人行道、停车场和运动场等不透水地面(由水泥、沥青和混凝土等建造)和建筑物淋洗和冲刷引起。据报道,水流流过这些不透水的表面或建筑物,往往会携带走包括污染物在内的许多复杂成分。近年来,在我国和世界许多城市地区,暴雨以及城市地表径流出现的几率不断增加,暴雨量和城市地表径流量也随之增加。如2023年发生的北京及其周边城市“7.31”暴雨事件,最大降雨量为744.8 mm,为北京地区有仪器测量记录140年以来排名第一的降雨量。另一类为城市地下径流,一般发生于城市林地、花园、公园和草坪等。据观测,这类城市径流往往对地下水构成污染风险。

1.3 农业/农田排水

农业/农田排水^[13]也有两类:一类为从耕地或农田中自动流出或主动溢出的水流,一般是由于暴雨或水流重力作用,从上流流向下流,由高地流向低洼处,形成地表径流,有的形成潜流,即地下径流。虽然农药、化肥在这类水中含量极低,但它却是流水中农药成分和氮、磷污染的最大单一来源。另一类为农业/农田主动排水。为了改善农田的水、肥、气、热等条件,以利于粮食作物生长、保证产量,往往将农田中过多的地面水、土壤水和地下水主动通过排水沟或其他途径及时排除。即使在需要灌溉的干旱地区,这类排水也不容忽视。但是,不适当的农田排水,不仅会造成农田地表水、土壤水或地下水的大量流失,导致农田干旱,而且会导致农田养分流失和水体污染。近年来,抗生素等新污染物在农业/农田排水中不断被检出。

1.4 含油水体

油可以分为溶解油、分散油、浮油及乳化油这4类。因此,含油水体涉及面非常广泛、复杂,包括被油污染的地表水或地下水,甚至降水形成的地表含油径流,以及含油废水大规模排放形成的复杂水体。这些含油废水,来源于石油开采、加工及运输,炼油厂废水排放,油船泄漏以及农药食品加工等过程^[14]。在含油水体中,我们经常会发现各种数量的无机和有机材料以及重金属、表面活性剂和其他盐类。特别是含油污水来

源于各个加工产业,成分不同,COD(chemical oxygen demand)、BOD(biochemical oxygen demand)值也不同,治理工艺需区别对待.除了含有油类物质之外,还有有机物、盐类、重金属离子及菌类等^[15].这类污水一般呈乳化状态,乳化程度越高,体系越稳定,越难处理.含油污水进入土壤则形成油膜,隔绝空气、水分和营养物质,阻碍植物生长;排入水体则在表面形成油膜,阻碍氧在水体中的迁移,从而影响水生生物的生长,是最有害和最难治理的污染水体类型之一,无法用通常的和传统的方法予以解决.

2 复杂水体中发生的微污染现象及其新微污染物

2.1 水体中发生的微污染现象

水体微污染现象指的是水体中对人体健康以及生态系统有潜在危害的低浓度水平有害物质存在的现象.原水微污染现象,则是指水体污染造成的饮用水原水水质下降及传统给水处理工艺的缺陷导致饮用水源中存在或含有低浓度水平有毒有害物质、致诱变化合物、可疑致癌物及其他有机物的现象.近年来,此类现象逐渐成为水体污染的新趋势^[16],对人体健康和生态系统构成日益严重的潜在威胁.

地表水中发生的微污染现象,一般来源于污水处理设施的排放所致.受雨季影响,地表水体微污染现象发生频率降低;夏季低于冬季,由于温暖气候促进生物分解微污染物.地下水体发生微污染现象概率较低,但发生的面积分布较广.有机微污染现象往往发生于复杂水体中,包括在城市径流和农业/农田排水以及矿区复杂水体中.在污水处理厂进水前,微污染浓度一般在 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{g/L}$ 之间,通过处理可以降至1%,但是排入水体仍会造成生态风险^[17].

受人类活动影响,医院附近地表水发生药物所致的水体微污染现象可能性升高.布洛芬,2-(4-异丁基苯基)丙酸,是世界上消费最广泛的非甾体抗炎药之一.由于废水处理厂和直接污水排放中的不完全清除,导致在世界各国检测到布洛芬及其几种代谢物于多种水体中的浓度在 $\text{ng/L}\sim\mu\text{g/L}$ 范围内^[18,19].近年来,布洛芬作为水体微污染现象发生的主要污染物,在我国常于地表水甚至地下水中被发现^[20],是我国最需要控制的药物及个人护理品污染物PPCPs(pharmaceutical and personal care products)之一.防晒霜中常添加的苯甲酮和羟

苯甲酮,作为水体微污染现象发生的“推动者”,目前均在地表水、地下水甚至生物体内发现,浓度范围为 $\text{ng/L}\sim\text{mg/L}$ ^[21].这些属于双酚类BPs(bisphenols)微污染物,代表了一组用于世界各地一系列工业部门常用的化学品,有些被确认为内分泌干扰物,目前在国际法规限制的范围内.11种BP衍生物被指定为内分泌干扰活性高潜力的结构警报,甚至会引起珊瑚礁停止发育甚至死亡^[22].

水体微污染现象常用的检测方法有定量标的物扫描和无标的物全扫描^[23].由于水体中的微污染有数百种,定量标的物扫描所能检测的只是冰山一角,无标的物扫描技术可利用具有全扫描功能的HPLC-HRMS/MS(high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry/mass spectrometry)对水样进行全谱扫描,记录下所有的质谱信号,而后利用大数据分析方法来筛选出水体中微污染物的相关电信号,再利用数据挖掘方法来分析这些电信号所代表的可能的化学结构,从而推断、总结水体发生的微污染现象.

2.2 复杂水体中出现的新微污染物

随着污水处理事业的发展,复杂水体中常见的微污染物包括但不限于持久性传统有机污染物(如石油烃、多环芳烃、多氯联苯和各种农药等)、重金属和营养型污染物(主要是氮和磷)等^[10].近年来,PPCPs和微塑料,作为复杂水体典型新微污染物,受到人们日益广泛的关注^[24,25].

PPCPs主要包括抗生素、消炎止痛药、 β 受体拮抗剂、精神类药及血脂药等药物和日常生活中所用到的化妆类护肤类护理品.由于目前污水处理厂都是为去除传统有机物而设计的,虽然活性污泥和曝气等过程能去除一部分PPCPs,但大部分PPCPs还是没能去除,污水处理厂出水成为导致复杂水体PPCPs污染的重要途径.资料显示,消炎止痛药如萘普生、双氯芬酸、布洛芬、酮洛芬和醋氨酚在城市污水处理厂(sewage treatment plants, STPs)出水频繁检出.精神类药物在STPs出水中广泛被检出,其中卡马西平检出最频繁,最大浓度高达 6300 ng/L .微塑料(microplastics, MPs)是直径小于 5 mm 的塑料微粒.由于其直径小,与一般的不可降解塑料相比,对水环境的威胁更大.近年来,世界海域尤其是各国近海海域已成为微塑料污染的严重危害区.Wang等人^[26]发现,MPs可以吸附抗生素以复合物的形式在水体中共存和积累,从而导致不可预见的不良

后果. 在10 mg/L~10 g/L的NaCl研究浓度范围内, 平衡吸附能力受到抑制. 腐植酸(humic acid, HA)浓度在0~20 mg/L范围内, 通常抑制MPs-抗生素的吸附. 海藻酸钠(sodium alginate, SA)对阿莫西林(amoxicillin, AMX)和环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)在4种MPs上的吸附抑制作用随着其浓度(0~50 mg/L)的增加而增强. Sun等人^[27]研究表明, MPs和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的混合物可能通过提高细胞内活性氧(reactive oxygen species, ROS)含量、引起脂质过氧化和DNA损伤、降低血细胞活力和破坏重要的分子信号通路(表现为关键基因的表达显著改变)对血液学参数产生毒性影响. 与用单一污染物处理的蛤蜊相比, MPs和PAHs混合物的共同暴露对所有研究参数产生了更严重的不利影响, 表明MPs和PAHs具有显著的协同效应.

时至今日, 新微污染物对水体的污染已逐渐成为一个不容忽视的全球性威胁^[25~27]. 如何应对这一威胁, 将是未来各国环境界需要共同面对的重大课题. 然而, 复杂水体新微污染物的迁移转化、毒理效应和治理修复技术研究, 目前依然还停留在研究的初级阶段. 鉴于复杂水体中新微污染物对水生态和人类健康的潜在威胁越来越大, 其综合毒理、联合效应和环境转化研究亟待开展; 同时, 新微污染物的各项特性尤其是极低的环境浓度使得其对监测设备和治理修复技术要求极高^[28], 当下甚至美国也仅有十几个实验室具备进行定量标的物扫描和无标的物全扫描研究的条件. 我国尽快开发出一套简单可靠而且相对经济的水体新微污染物监测方法, 对于制定复杂水体中微污染物的处理策略有着决定性的帮助和影响.

3 微污染复杂水体的治理与修复

3.1 物理化学处理技术

物理化学处理技术目前主要有活性炭吸附法、膜处理法和超声波处理等3种. 活性炭吸附法相对比较成熟, 其技术关键在于选择合适的活性炭种类以及吸附发生的复杂水体中的环境条件和状况; 膜处理法主要通过不同的膜类型来实现对复杂水体中污染物的过滤与分离, 其中膜过滤法以压力差为推动力, 依靠膜的选择透过性, 将复杂水体中的污染组分进行分离, 其本质机理还是机械筛分, 因此膜过滤依然是一个物理过程, 不发生相变, 能耗较低; 超声波处理主要是利用超声波

的空化效应为复杂水体中有害有机物的矿化或降解提供可能, 影响其处理效果的主要因素包括溶解气体、pH、反应温度、超声波功率强度和超声波频率等.

活性炭吸附工艺包括颗粒活性炭、粉末活性炭、改性活性炭和生物炭. 微污染物进入水环境的主要污染源是污水处理厂的废水^[29]. 为防止微污染物积聚在水体中, 污水处理厂排放前必须进一步清除污水处理厂污水. 目前, 粉状活性炭吸附是一种很有前途的去除污水处理厂中微污染物的技术, 并已得到全面应用. 研究表明, 其吸附效率取决于操作条件(接触时间、聚合氯化铝剂量)、水的特性(如可溶性有机质、温度、pH)、粉状活性炭的特性(如粒径、表面积、孔径、表面电荷)和微污染物的个体特性(如分子量、极性、官能团等)^[30]. 据报道, 具有芳香族结构和较高疏水性的微污染物优先被粉状活性炭吸附^[31]. 据估计, 每克可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM)、1.5~3.0 g粉状活性炭的剂量, 可以充分去除污水处理厂废水中的大多数微污染物^[29]. 鉴于传统活性炭法低能耗、无副产物、可重复再生、比表面积大、吸附能力强等优点, 郝晓地等人^[32]通过全生命周期环境影响评价(life cycle impact assessment, LCIA)和全生命周期成本(life cycle cost, LCC)技术评估表明, 相比于高级氧化技术、膜处理技术及其他技术等, 活性炭吸附法具有最小的综合环境影响数值. Zhang等人^[33]开发了一种快速方法来评估微污染物在粉状活性炭上的吸附情况, 快速测试可以取代传统的批量测试, 以节省大量时间; 此研究为操作人员和研究人员监测粉状活性炭产品的吸附质量提供了一种高效、简单的方法. 除了碳基吸附剂, 复杂水体中的微污染物吸附技术还可以使用植物生物质、黏土和黏土矿物、二氧化硅基吸附剂、沸石基吸附剂、聚合物和树脂以及混合吸附剂等.

复杂水体中微污染物的去除常用的深度膜处理技术^[32]分别为纳滤(nanofiltration, NF)膜技术、反渗透(reverse osmosis, RO)膜技术. 纳滤膜是一种新型的分子膜分离技术, 介于超滤(ultrafiltration, UF)和反渗透之间. 纳滤膜孔径一般在1~2 nm之间, 其本身带有电荷, 能截留分子量为数百的物质^[34]. 例如, 王源等人^[35]考察了致密型纳滤中试装置对微污染地表原水进行深度处理的效果, 结果表明, 致密型纳滤系统能高效去除无机盐离子和溶解性有机物, 膜污染主要由无机结垢和有机污染组成; 同时, 对化学清洗方法的优化结果表明, 盐酸(pH 2)结合乙二胺四乙酸(浓度5 mmol/L, pH

12)清洗可以有效恢复膜通量至初始水平。反渗透膜技术具有能耗低、工艺成熟、自动化程度高等优点^[36]。在各种污染复杂水体处理工艺中,RO膜表面存在蛋白质、多糖等污垢以及Si、Fe和Al的鳞片,其含量因应用而异。这些顽固性污垢的积累,导致了报废RO膜的产生。因此,为了延长RO膜的使用寿命,Wang等人^[37]提出了一般和具体的策略,包括先进的RO膜、改进的预处理和适当的药剂用量等。膜过滤耦合高级氧化工艺在处理复杂水体中微污染物方面显示良好的效果,该耦合工艺基本上可以分为两种方式^[38]:(1)膜过滤与高级氧化技术串联组合,高级氧化或膜过滤作为前处理;(2)膜过滤与高级氧化技术一体化设计,同时实现微污染物的降解与分离。

超声波处理是一种复杂的物理化学处理方法。当处于高频和低强度时,超声波不会使介质的物理化学性质发生改变,可以非常有效地降解复杂水体中存在的新微污染物。利用超声波诱导连续的压缩和膨胀循环,以产生特定频率的波,随后产生空化气泡,气泡发生内爆,分别产生高温(4200~5273 K)和压力(97.5~100 MPa),将水分子分解成过氧化氢(hydrogen peroxide, H_2O_2)和活性自由基,例如 $\cdot OOH$ 和 $\cdot OH$ ^[39]。Xiao等人^[40]将连续波(continuous wave, CW)和脉冲波(impulse wave, PW)超声用于降解药物(卡马西平、布洛芬、对乙酰氨基酚、磺胺甲恶唑和环丙沙星)和个人护理品(没食子酸丙酯和邻苯二甲酸二乙酯),结果发现,与CW相比,PW超声对较小化合物的降解速率更快,对较大化合物的降解速率较慢,摩尔体积小于130 mL/mol的较小PPCP化合物能更容易扩散到气泡界面,并且受脉冲超声的影响最大。

3.2 高级氧化技术

高级氧化技术目前主要有臭氧催化氧化、光催化氧化、电化学氧化、过硫酸盐氧化,以及芬顿、光芬顿和电芬顿催化氧化等。

Lee等人^[41]认为,臭氧法是针对污染复杂水体治理高级氧化中最常用的处理方法之一。臭氧法中羟基自由基($\cdot OH$)的产生是反应最主要的过程。据研究,臭氧氧化的转化率很低,臭氧氧化过程中85%的能量会随热量而消散。据Alameddine等人^[42]的研究表明,粉末活性炭和臭氧的组合已被证明为有机微污染物的有效降解方法,在使用粉末活性炭和臭氧的第1分钟内,微污染物几乎消失。在粉末活性炭的催化作用下,微污染物

氧化过程中粉末活性炭能够协助自由基和中间体的形成,特别是单线态氧和超氧自由基的生成。Lim等人^[43]对近年来烯烃和炔烃-臭氧反应的动力学和机理进展进行了评述,使用臭氧反应动力学评估由多个反应官能团组成的有机化合物的主要反应位点以确定产生的转化产物。他们指出,大多数杂环部分由环状结构中的电离氮和双键碳组成,这给确定主要臭氧反应位点带来了挑战。为了解决这个问题,他们通过量子化学模拟进行区域选择性预测。

在紫外光下,复杂水体中发生反应形成的 $\cdot OH$ 可用于去除PPCP等新微污染物^[44]。当只应用光解过程时,新微污染物降解的效果比较差。二氧化钛(TiO_2)和氧化锌(ZnO)作为光催化剂在近几年一直处于污染水体中有机污染物非均相光催化的前沿^[45]。 TiO_2 通常用作药物降解的光催化剂,因为它价格便宜、易于获得,并且具有很高的稳定性和有效性。然而,与 TiO_2 相比, ZnO 对电子具有更好的迁移率^[46]。但由于使用 TiO_2 和 ZnO 产生的辐射对人体健康有害,利用太阳能是替代紫外线的选择之一, $BiVO_4$ 、 Cu_2O 、 WO_3 、 MoS_2 和 $g-C_3N_4$ 常在太阳能中用作半导体^[47]。Li等人^[47]通过热聚合成功合成了一种新型CDs(carbon dots)修饰的 $g-C_3N_4/SnO_2$ 光催化剂(CDs/ $g-C_3N_4/SnO_2$)。在可见光照射下,所得的CDs/ $g-C_3N_4/SnO_2$ 光催化剂对吡罗美辛(indometacin, IDM)的降解表现出优异的光催化活性。结果表明,0.5%的CDs负载量导致最高的IDM降解率,是原始 $g-C_3N_4$ 的5.62倍。此外, $g-C_3N_4$ 与 SnO_2 的组合改善了光生载流子的分离并增加了比表面积。超氧自由基阴离子($O_2^{\cdot -}$)和光生空穴(h^+)在光催化过程中起着关键作用。

基于其他的高级氧化工艺(advanced oxidation processes, AOPs)对复杂水体溶液pH的重要依赖性并同时伴随有害副产品产生,电化学高级氧化工艺是一种很有前途的替代方案。其中,在阳极材料表面原位放电生成强氧化剂,如 $\cdot OH$ ^[48]。AOPs已被证明是一种强大、廉价、环保、经济和运营上具有竞争力的技术,在去除各种难降解和有毒有机微污染物方面非常有效^[49]。硼掺杂金刚石电化学高级氧化工艺显示产生强氧化剂的能力较强,这对降解复杂水体中微污染物有着非常重要的影响^[50]。Souza等人^[51]采用电化学氧化研究了饮用水源中磺胺嘧啶、萘普生、双氯芬酸、酮洛芬和布洛芬的同时降解,发现电氧化的氧化性为萘普生>双氯芬酸>酮洛芬>布洛芬>磺胺嘧啶。Feijoo等人^[52]发现,污水中天然存在的各种离子如硫酸根离子即使在低浓度

下也能提供自清洁能力并对反应器运行方式产生显著影响. 他们通过结合这两种见解, 说明了开发更高效AOPs的机会, 其中不需要额外的化学品, 同时可最大限度地减少能源消耗并提高降解效率. 特别是, 与批次当量相比, 以分批方式处理受卡马西平污染的二次污水排放物可使降解率增加2.1倍, 并降低60%的能耗, 尽管来自其他污水成分的竞争反应会产生阻碍作用.

近年来, 越来越多的研究集中在利用过硫酸盐进行复杂水体微污染物高效治理的可能性上^[53]. 用于此处理的两种最重要的化合物是过一硫酸盐/PMS(HSO_5^-)和过二硫酸盐/PDS($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). PMS(peroxymonosulfate)和PDS(peroxydisulfate)的活化生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和 $\cdot\text{OH}$. 根据活化方法的不同, 即通过电子转移(如 Fe^0 、 Co^{II} 、金属氧化物和复合材料等)或能量转移(如紫外线辐射、热等)活化产生上述活性自由基^[54]. 过硫酸盐是非常强的氧化剂, 其价格便宜, 而且它们的盐形式具有保质期长的特点. 因此, 近年来人们越来越多地考虑将其用作污染水体净化技术中的有效氧化剂. Tian等人^[55]研究发现, 在优化反应条件下, NCNT/PSSF(nitrogen doped carbon nanotube membranes/phenol in the structured fixed bed)活化PMS在7 h内可保持100%的苯酚转化率. 除了碳纳米网络本身的 π 电子和边缘的碳基外, 氮掺杂还为石墨域提供了更多的活性位点. 吡啶氮作为路易斯碱, 其中孤对电子驱动PMS接收电子, 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Wang等人^[56]通过湿化学合成方法合理设计了二维(two dimension, 2D)超薄穿孔 Co_3O_4 纳米片, 以活化PMS进行有效的选择性氧化. Co_3O_4 纳米片在30 min内实现了98.0%的双酚A(bisphenol A, BPA)降解效率. 由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)测量和淬灭实验证明是主要的活性氧, PMS/ Co_3O_4 纳米片对具有电子供体基团(即 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_3$)的芳烃表现出高度选择性的氧化, 而对于具有吸电子基团(如 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{COOH}$)的有机物则表现出相对较低的氧化值.

芬顿催化代表了复杂水体治理修复中一种重要的高级氧化过程(AOPs)^[57]. 其中, $\cdot\text{OH}$ 是通过 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 H_2O_2 反应生成的^[58]. 然而, 传统的均相芬顿反应仍然受酸性工作条件(pH 2.0~3.5)和会生成大量铁泥等缺点的限制^[59], 克服上述挑战的解决方案是利用非均相反芬顿反应. 蜂窝状生物炭骨架耦合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeS}$ 纳米颗粒作为苯酚降解的高效非均相反芬顿催化剂, 所制备的 Fe/S -生物炭催化剂在较宽的pH范围内表现出优异的苯酚降解

效率, 即使在中性条件下(pH 7.0)也能消除98%的苯酚降解效率. 高催化活性是由于花粉衍生生物炭的多级多孔结构提供了足够的活性位点并允许更好的电子转移. 此外, Fe/S 复合材料中的 SO_4^{2-} 基团形成的酸性微环境扩大了芬顿反应的pH范围, 促进了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化, 生物炭可以通过限制 Fe 的浸出有效地促进循环稳定性^[60].

基于半导体的光催化已成为处理废水的有效途径之一, 这可能是由于其低成本和绿色工艺^[61]. 半导体光催化剂可以直接利用太阳能产生光生载流子, 从而进一步产生活性氧(ROS), 表现出高氧化性, 将持久性有机污染物转化为小而低毒的物质. Li等人^[62]通过锚定 Fe 掺杂类石墨相氮化碳(graphitic carbon nitride, $\text{g-C}_3\text{N}_4$)促进光芬顿反应在酰胺肟功能化的纤维支持物上, 用于去除有机污染物, 其降解动力学比 Fe 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末催化剂高4.0倍, 并且在强碱性环境(pH 12)中表现出意料之外的高活性. 纤维状载体还可以通过增强 $d-\pi$ 共轭大 π 键, 加速光生电子从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 向 Fe^{3+} 的转移.

电芬顿工艺在杀病毒特性方面显示出前景^[63]. 然而, 还需要进行大量的研究, 以选择最合适的电极材料来生产 H_2O_2 ^[64]. 作为一种绿色的化学氧化剂, H_2O_2 广泛应用于灭菌^[65]和水处理^[66]等众多领域. 电芬顿处理已经被广泛用于将微污染物抗生素转化为矿物质、二氧化碳和水^[67], 其特点是利用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ ^[68]. Zhang等人^[69]用 Fe 掺杂的 ZnO 阳极, 在其表面水氧化成 H_2O_2 , 达到电芬顿污水净化的目的; 同时, 用氧氟沙星(ofloxacin, OFX)作为典型的微污染物来评价降解效果, 发现OFX的去除率和矿化率都令人满意.

3.3 生物处理技术

传统生物处理技术可以分为生物膜法和活性污泥法这2类. 该技术由于低操作成本、技术可行性和稳定性而被广泛用于污染水体治理修复. 其中, 生物膜法是在充分供氧条件下用生物膜稳定和澄清污染水体的处理方法, 包括移动床生物膜反应器(moving-bed biofilm reactor, MBBR)和膜生物反应器(membrane bio-reactor, MBR)等; 活性污泥法通过将污水与活性污泥混合, 并在曝气过程中搅拌和曝气, 使得污水中的有机污染物得到降解和转化, 这种方法主要由曝气池、二沉池、污泥回流系统以及剩余污泥排放等几个部分构成.

实践表明, 利用传统生物处理技术降解水体微污

染物,即生物利用微污染物作为营养物质进行生长代谢,从而降解复杂水体中的微污染物,这种处理方式的效果一般并不显著,但也因具体情况或强化措施的耦合而有变化或提升(表1)。研究发现,MBBR对避蚊胺、吉非罗齐和布洛芬等3种药物降解效果较好^[70],MBR对罗红霉素、克拉霉素和阿奇霉素等3种抗生素有一定的去除效果^[71]。活性污泥法对生物降解机理包括吸附、生物降解和非生物转化。面对污水处理厂的微量有机物,活性污泥法难以对其进行生物降解,特别是有机微污染物的浓度极低。一些深度处理法能有效降解微污染物,但成本较高。王亮等人^[72]发现,活性污泥法能对部分有机微污染物有一定的去除作用,如序列间歇式活性污泥法(sequencing batch reactor activated sludge process, SBR)对对羟基苯甲酯和防腐剂的去除效率较高。研究表明^[73~76],采用厌氧消化工艺(anaerobic digestion, AD)可有效去除磺胺类抗生素、四环素类抗生素和林可霉素;模拟使用常规活性污泥工艺(conventional activated sludge process, CAS)处理相同溶度四环素和泰乐菌素,结果显示两者去除率相差较大;采用曝

气生物滤池工艺(biological aerated filter, BAF)处理诺氟沙星污水,这一污染物基本得到去除;采用人工湿地工艺(constructed wetland, CW)可去除84%以上的土霉素和二氟沙星。

MBBR已被证明在最佳条件下,只要有足够的停留时间,就可以有效地去除高达90%的COD和95%的含营养物的BOD。这是升级现有废水处理系统的一种具有成本效益的方法,因为它高效、紧凑且易于操作。MBBR的性能取决于反应器中提供的介质的百分比、生物载体的表面积、溶解氧和有机负载量。对于复杂水体中微污染物的治理修复,通过细菌生物膜和胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)、反硝化厌氧甲烷氧化(nitrite-dependent anaerobic methane oxidation, N-DAMO)偶联过程以及载体表面修饰,对MBBR技术提升起到重要作用^[77]。在用于微污染水体治理的MBR中,生物膜厚度通常不受直接控制。然而,由于生物膜中的扩散限制和基质渗透,生物膜厚度可能对微生物多样性和活性产生深远影响。Torresi等人^[78]就生物膜厚度对实验室规模硝化MBBR中硝化作

表 1 各种生物处理技术应用于不同微污染物的去除

Table 1 Various biological treatment techniques for the removal of different micropollutants

方法	微污染物	降解速率($\mu\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$)	去除率(%)	参考文献
MBBR	避蚊胺	835.5	100	[70]
	吉非罗齐	889.2	95	
	布洛芬	653.3	72.8	
	卡马西平	9.4	1.1	
	克罗米通	46.4	4.7	
	甲氧苄啶	113.6	14.9	
MBR	罗红霉素		77.3	[71]
	克拉霉素		72.2	
	阿奇霉素		71.7	
SBR	对羟基苯甲酯		>90	[72]
	防腐剂		>90	
AD	磺胺类抗生素		65.1	[73]
	四环素类抗生素		82.6	
	林可霉素		98.1	
CAS	四环素		28~35	[74]
	泰乐菌素		4~5	
BAF	诺氟沙星		99	[75]
CW	土霉素		84	[76]
	二氟沙星		84	

用和20多种有机微污染物去除影响开展了实验研究. 分批实验和微生物分析的结果表明: (1) 最厚的生物膜(500 μm)对22种微污染物中的14种表现出最高的特定生物转化速率常数(biological conversion rate constant, k_{bio}); (2) 生物膜厚度与生物多样性呈正相关, 这被认为是观察到的 k_{bio} 增强的主要因素; (3) 对于一些最难降解的微污染物(即双氯芬酸和靶向磺酰胺), 最薄的生物膜(50 μm)表现出最高的硝化速率、亚硝酸细菌(*ammonia oxidizing bacteria*, *amoA*)基因丰度和 k_{bio} 值. 可见, 尽管薄生物膜有利于硝化活性和去除一些微污染物, 但应考虑基于较厚生物膜的处理系统, 以增强对广谱微污染物的去除.

3.4 联合/协同处理及新技术

联合/协同处理技术是将物理化学技术(吸附、NF膜、RO膜和超声波等)、高级氧化技术(臭氧、光催化、电化学氧化、过硫酸盐氧化和芬顿催化等)和生

物处理技术(活性污泥法和生物膜法等)相互结合, 进而达到协同处理效果, 从而提高复杂水体中微污染物的降解能力和去除效果.

表2给出了各种协同处理技术应用于不同微污染物的去除率. Jiang等人^[79]将多相硫化镉负载在生物炭(biochar, BC)(CdS@BC)上用于光催化活化PMS以去除噻虫嗪(thiamethoxam, THM), 所得CdS@BC显著提高了PMS对THM降解的光催化性能, 是BC的60倍. 根据研究, 相结合 π 共轭结构有助于 π 电子的稳定迁移, 从而有效激活PMS产生活性物质, 用于THM的降解^[76]. Liu等人^[80]建立了一种新型的三维电化学氧化-正渗透反渗透耦合(three-dimensional electrochemical oxidation coupled with forward osmosis and reverse osmosis, 3DEO-FO-RO)系统用于去除PPCPs, 选取18种常检出PPCPs作为目标污染物, 结果表明, 在电流密度为1 mA/cm的3DEO-FO-RO工艺中, 处理8 h后, 每种PPCP的降解效率均超过98.5%, 截留率超过99.4%. Li

表 2 各种协同处理技术应用于不同微污染物的去除

Table 2 Various synergistic treatment techniques applied to the removal of different micropollutants

方法	微污染物	去除率(%)	参考文献
CdS@BC/Vis/PMS	噻虫嗪	99.5	[79]
3DEO-FO-RO	安替比林	89.4~99.8	[80]
	普萘洛尔		
	雷尼替丁		
	桂利嗪		
	多潘立酮		
	四环素		
Ag/Ti ₃ C ₂ @BiPO ₄ /MW/PDS	米诺环素	100	[81]
	双酚A		
	避蚊胺		
	环丙沙星		
	诺氟沙星		
MoS ₂ @BL-BiVO ₄ 光阳极	双氯芬酸	100	[82]
	二苯甲酮-3		
Solar/FAC	二苯甲酮-3	100	[83]
	头孢氨苄	89	
3D-EBAF	卡马西平	71.91	[84]
	双氯芬酸	58.92	
PDISA/Bi ₂ WO ₆ 光阳极	氯百酸	98.4	[85]
CdS/LED	四环素	95.6	[86]

等人^[81]通过微波辐照(microwave, MW)自组装Ag/TiC@BiPO₄活化的过氧二硫酸盐高效降解双酚A、避蚊胺、环丙沙星、诺氟沙星、双氯芬酸和二苯甲酮-3,在Ag/Ti₃C₂@BiPO₄/MW/PDS中基本在7 min内可以完成消除. Zheng等人^[82]合成了一种优化的MoS₂@BL-BiVO₄光阳极,在30 min内实现了2 ppm二苯甲酮-3的完全降解和大肠杆菌的失活. 污染水体中的氯离子起着至关重要的作用,它们被活化成CL和CLO用于污染物处理和增加氢气的释放. Cheng等人^[83]在模拟饮用水源中研究了在游离有效氯(free available chlorine, FAC)存在下使用太阳能光解降解PPCPs的过程, FAC和阳光照射的结合大大加速了通过产生•OH、活性氯和臭氧反应的所有微污染物的降解. Guo等人^[84]在曝气生物滤池(biological aerated filter, BAF)的基础上,开发了三维电催化耦合曝气生物滤池(three-dimensional electrocatalysis coupled biological aerated filter, 3D-EBAF),可提高PPCPs的去除率. 3D-EBAF平均可去除0.73 mA/cm²的双氯芬酸71.91%和0.64 mA/cm²的氯百酸58.92%,较BAF分别去除率(42.79%和17.52%)更高,从而证明吸附、电催化氧化和生物降解对双氯芬酸和氯纤维酸的去除具有协同作用. Liu等人^[85]通过静电纺丝工艺制备了一种杂化纳米纤维薄膜,该薄膜将茈二酞亚胺单体(perylene diimide monomers, PDISA)的 π - π 共轭自组装与Bi₂WO₆(PDISA/Bi₂WO₆)结合在一起,随后将这种柔性静电纺丝薄膜压在镍网上,以形成坚固的PDISA/Bi₂WO₆电极膜. 在PDISA/Bi₂WO₆光阳极的产生和光电催化的协同效应下,抗生素的降解效率可达到98.4%. Das和Ahn^[86]研究发现,在蓝光(强度:200 W/m²)下,在没有任何补充氧源的情况下,CdS纳米棒在60 min内的四环素降解效率可达到95.6%.

污染水体治理新材料、新技术的研发,无疑是今后的重点. Naghdi等人^[87]发现,由于金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)具有结构和电性能的可调性,被认为是很有前途的去除水体中持久性有机污染物的材料. MOFs的孔径可以调整以适应目标污染物分子. MOFs也可以被功能化,以改善静电、酸碱、 π - π 相互作用或氢键. 它们可以与金属、无机半导体或有机连接体结合,提高其光激发速率,减少电子-空穴复合,使复合材料具有极高的光催化效率.

4 基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复

随着全球平均温度的不断增加,2022年夏季,北半

球发生破纪录的高温热浪事件. 而高温热浪事件之后,全球部分国家和地区在2023年又经历了最潮湿的7月. 当极端事件频繁出现时,应思考人类赖以生存的自然环境是否已经发生系统性改变,人类生存环境是否受到威胁. 为了响应“双碳”目标的国家重大战略需求,微污染复杂水体治理与修复应与时俱进地重新定位,把碳中和纳入其中.

现有文献^[3,7,16,29,45]表明,采用前述的各种技术或方法对微污染复杂水体进行治理与修复,对于有机微污染物而言,其降解的最终产物一般均为CO₂和H₂O以及CH₄,一些无机微污染物甚至产生诸多N₂O. 可见,其最大的问题就是这些“先进”的污水处理技术导致了大量温室气体向大气环境的排放,这显然有悖于“双碳”目标的实现. 为了解决这个问题,微污染复杂水体治理与修复必须转换思路,把碳中和作为其“追求”目标,通过技术创新,把有机微污染物的降解过程或无机微污染物的治理修复过程,从大量排放温室气体的惯有模式甚至是“枷锁”中解放出来,从而扭转到零排放的正确道路上去(图1).

我们认为,基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复有多种模式(图2): (1) 纯技术创新模式,即研发零温室气体排放的新型物理化学处理技术、高级氧化技术和生物处理技术及其联合/协同处理技术. 资料显示,现有技术目前大多产物最终是CO₂. 为了解决这个难题,必须通过整体技术创新,使未来的技术改变目前这种状况. (2) 以改变微生物功能(捕获温室气体)或增强绿色植物光合作用的潜能为主导的模式. 捕获温室气体或进行光合作用的微生物种类很多,包括蓝藻、绿色细菌、光合硫杆菌和古菌等,需要对它们的光合功能进一步开发和强化;绿色植物的光合作用也有进一

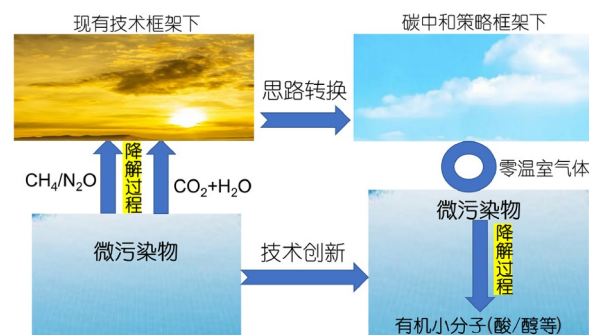


图1 基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复的策略与方案
Figure 1 The strategy and solution for the treatment and remediation of micro-polluted complex water based on carbon neutrality

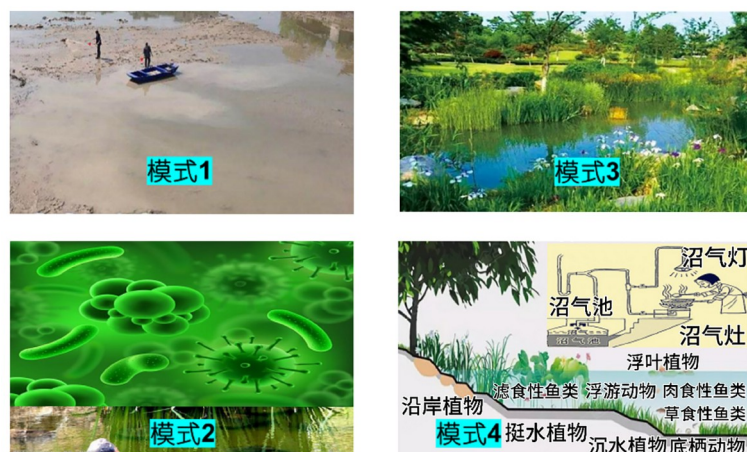


图 2 基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复模式

Figure 2 Multiple models for the treatment and remediation of micro-polluted complex water based on carbon neutrality

步挖掘的潜力, 需要加强这方面的研究. 还可以利用变形菌、革兰阳性菌和同型产乙酸细菌最终产物为乙酸的机制, 使碳不排放进入大气. (3) 现有污水处理技术耦合生态碳汇增强的模式. 通过增强生态系统碳汇能力和负碳功能, 构建碳中和生物固碳减排生态体系, 并与现有污水处理技术相耦合. (4) 基于生态修复的综合利用模式. 在解决复杂水体中微污染物的过程中, 要实现低碳环保需从源头减少微污染物的产生做起, 从工艺优化微污染物的去除效果, 到回收利用实现微污染物的资源化和能源化. 据测算^[88], 污水中所含能量达污水处理本身所消耗能量的9~10倍之多, 通过革新污染水体处理工艺, 回收有机物能量, 利用沼气热联发电回收能量, 与复杂水体生态治理与修复有机结合, 可实现碳中和.

5 总结与展望

随着水体微污染现象的日益频繁发生、复杂水体多种类型(矿区复杂水体、城市径流、农业/农田排水和含油水体等)的出现, 弄清其成因与潜在危害成为今后水环境治理修复的首要任务. 也就是说, 系统开展复杂水体特性和组分变化规律的研究, 深入探讨水体微污染现象发生发展的动力条件、毒理效应和防治策略,

成为今后本领域研究的重要方向之一.

随着环境技术的不断提高, 对水环境治理修复无论在技术层面还是管理策略上均提出了新的期待. 在复杂水体微污染物的全面治理中, 包括在新污水处理厂建设中全面纳入针对微污染物的去除技术, 把这些微污染物消除在排入水体之前. 在全面改善改进活性炭吸附法、膜处理法和超声波处理法等物理化学处理技术, 臭氧催化氧化、光催化氧化、电化学氧化、过硫酸盐氧化以及芬顿、光芬顿和电芬顿催化氧化法等高级氧化技术, 生物膜法和活性污泥法等生物处理技术, 以及联合上述这些技术的基础上, 通过材料创新, 研发各类新型高效催化剂; 特别要注意减少甚至消除这些技术所产生新的能源消耗和材料消耗以及可能增加温室效应等环境影响, 即所谓的“污染转移”现象, 全面开发符合水体微污染物处理过程中碳中和需求的各种先进技术, 从根本上解决水体污染治理与修复绿色低碳发展问题.

总而言之, 复杂水体中微污染物去除技术的选择不仅要关注处理效果和成本, 而且要评价能源和材料消耗甚至消除污染物转移和温室气体产生等问题, 从而在微污染复杂水体的治理与修复中实现碳中和的目标.

参考文献

- 1 Haase P, Bowler D E, Baker N J, et al. The recovery of European freshwater biodiversity has come to a halt. *Nature*, 2023, 620: 582–588
- 2 Zhou Q, Song C, Wang P, et al. Generating dual-active species by triple-atom sites through peroxymonosulfate activation for treating micropollutants in complex water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2300085120

- 3 Alsbaiee A, Smith B J, Xiao L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature*, 2016, 529: 190–194
- 4 Gokhale D, Hamelberg A F, Doyle P S. Multifunctional zwitterionic hydrogels for the rapid elimination of organic and inorganic micropollutants from water. *Nat Water*, 2024, 2: 62–71
- 5 Bhatt P, Bhandari G, Bilal M. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107598
- 6 Zhou Q, Wang S, Liu J, et al. Geological evolution of offshore pollution and its long-term potential impacts on marine ecosystems. *Geosci Front*, 2022, 13: 101427
- 7 Zdarta J, Jesionowski T, Pinelo M, et al. Free and immobilized biocatalysts for removing micropollutants from water and wastewater: Recent progress and challenges. *Bioresour Technol*, 2022, 344: 126201
- 8 Gao Y, Liang S, Liu B, et al. Subtle tuning of nanodefects actuates highly efficient electrocatalytic oxidation. *Nat Commun*, 2023, 14: 2059
- 9 Du W J, Lu J Y, Hu Y R, et al. Spatiotemporal pattern of greenhouse gas emissions in China's wastewater sector and pathways towards carbon neutrality. *Nat Water*, 2023, 1: 166–175
- 10 Zhou Q X, Kong F X, Zhu L. Ecotoxicology (in Chinese). Beijing: Science Press, 2004 [周启星, 孔繁翔, 朱琳. 生态毒理学. 北京: 科学出版社, 2004]
- 11 Pell R, Tijsseling L, Goodenough K, et al. Towards sustainable extraction of technology materials through integrated approaches. *Nat Rev Earth Environ*, 2021, 2: 665–679
- 12 Xie P G. Determination method and control strategy of sponge city runoff pollution control index (in Chinese). *China Water Wastewater*, 2024, 40: 7–12 [谢鹏贵. 海绵城市径流污染控制指标的确定方法与管控策略. 中国给水排水, 2024, 40: 7–12]
- 13 Luo W, Tang Y F, Wu W, et al. Advances in denitrification bioreactor research and its potential applications in agricultural drainage water purification (in Chinese). *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2019, 35: 97–104 [罗纨, 唐扬帆, 巫旺, 等. 除氮生物反应器净化农田排水的研究及应用潜力分析. 农业工程学报, 2019, 35: 97–104]
- 14 Xu J, Peng Z, Rong S, et al. Model-based thermodynamic analysis of supercritical water gasification of oil-containing wastewater. *Fuel*, 2021, 306: 121767
- 15 Dong M C, Yang S S, Wang Q, et al. Origin and distribution of complex water body in Chang 8 reservoir in Huaqing Area, Northern Shaanxi (in Chinese). *Northwestern Geol*, 2021, 54: 158–165 [董满仓, 杨水胜, 王全, 等. 陕北华庆地区长8油藏复杂水体成因与分布. 西北地质, 2021, 54: 158–165]
- 16 Yeom Y, Han J, Zhang X, et al. A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants. *Chem Eng J*, 2021, 424: 130053
- 17 Liao H, Zhao H, Zhang B, et al. Exploration and practice of high standard treatment of overflow sewage and slightly polluted water in municipal pipe network. *Water Purif Technol*, 2023, 42: 176–182, 191
- 18 Aguilar-Romero I, De la Torre-Zúñiga J, Quesada J M, et al. Effluent decontamination by the ibuprofen-mineralizing strain, *Sphingopyxis granuli* RW412: Metabolic processes. *Environ Pollut*, 2021, 274: 116536
- 19 Fekadu S, Alemayehu E, Dewil R, et al. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Sci Total Environ*, 2019, 654: 324–337
- 20 Xu B, Xue G, Yang X. Isolation and application of an ibuprofen-degrading bacterium to a biological aerated filter for the treatment of micro-polluted water. *Front Environ Sci Eng*, 2018, 12: 15
- 21 Carstensen L, Beil S, Börnick H, et al. Structure-related endocrine-disrupting potential of environmental transformation products of benzophenone-type UV filters: A review. *J Hazard Mater*, 2022, 430: 128495
- 22 Huang Y, Zhang W, Wang R G, et al. Progress in the current status of contamination and endocrine interference effect of bisphenol compounds (in Chinese). *Asian J Ecotoxicol*, 2022, 17: 60–81 [黄苑, 张维, 王瑞国, 等. 双酚类化合物污染现状和内分泌干扰效应研究进展. 生态毒理学报, 2022, 17: 60–81]
- 23 Rajski Ł, Petromelidou S, Díaz-Galiano F J, et al. Improving the simultaneous target and non-target analysis LC-amenable pesticide residues using high speed Orbitrap mass spectrometry with combined multiple acquisition modes. *Talanta*, 2021, 228: 122241
- 24 Yang Y, Zhang X, Jiang J, et al. Which micropollutants in water environments deserve more attention globally? *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 13–29
- 25 Wang S, Zhou Q, Hu X, et al. Polyethylene microplastic-induced microbial shifts affected greenhouse gas emissions during litter decomposition in coastal wetland sediments. *Water Res*, 2024, 251: 121167
- 26 Wang L, Yang H, Guo M H, et al. Adsorption of antibiotics on different microplastics (MPs): Behavior and mechanism. *Sci Total Environ*, 2023, 863: 161022
- 27 Sun S, Shi W, Tang Y, et al. The toxic impacts of microplastics (MPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on haematic parameters in a

- marine bivalve species and their potential mechanisms of action. *Sci Total Environ*, 2021, 783: 147003
- 28 Dutta D, Arya S, Kumar S. Industrial wastewater treatment: Current trends, bottlenecks, and best practices. *Chemosphere*, 2021, 285: 131245
- 29 Rout P R, Zhang T C, Bhunia P, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci Total Environ*, 2021, 753: 141990
- 30 Dittmann D, Saal L, Zietzschmann F, et al. Characterization of activated carbons for water treatment using TGA-FTIR for analysis of oxygen-containing functional groups. *Appl Water Sci*, 2021, 12: 203
- 31 Altmann J, Rehfeld D, Träder K, et al. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. *Water Res*, 2016, 92: 131–139
- 32 Hao X D, Yuan S C, Shi C, et al. LCIA/LCC evaluation and analysis on identifying the pros and cons of organic micropollutants removed technologies (in Chinese). *Acta Sci Circumst*, 2023, 43: 1–9 [郝晓地, 苑世超, 时琛, 等. 微污染有机物去除技术优劣性LCIA/LCC评估分析. 环境科学学报, 2023, 43: 1–9]
- 33 Zhang Q, Jekel M, Zhang Y, et al. A quick test method for predicting the adsorption of organic micropollutants on activated carbon. *Water Res*, 2022, 226: 119217
- 34 Zhao C W, Tang W J, Jia W J, et al. Applied research progress of nanofiltration membrane technology for removing the emerging pollutants in water (in Chinese). *Membr Sci Technol*, 2021, 41: 144–151 [赵长伟, 唐文晶, 贾文娟, 等. 纳滤去除水中新兴污染物的研究进展. 膜科学与技术, 2021, 41: 144–151]
- 35 Wang Y, Liu D Y, Zhong L J. Pilot study for the treatment of micro-polluted surface water by a tight nanofiltration membrane system (in Chinese). *Water & Wastewater Eng*, 2023, 49: 7–15 [王源, 刘丹阳, 仲丽娟. 致密型纳滤膜用于微污染地表水深度处理的中试研究. 给水排水, 2023, 49: 7–15]
- 36 Yang C, Liu H Z. Research development on removal technology of organic pollutants in reverse osmosis concentrate (in Chinese). *Yunnan Chem Technol*, 2018, 45: 4–6 [杨超, 刘海珠. 反渗透浓水中有机污染物处理技术研究进展. 云南化工, 2018, 45: 4–6]
- 37 Wang J, Xing J, Li G, et al. How to extend the lifetime of RO membrane? From the perspective of the end-of-life RO membrane autopsy. *Desalination*, 2023, 561: 116702
- 38 Zhou A R, Wang Y L, Sun S H. Removal of antibiotic in water by the coupling technique of membrane separation and advanced oxidation techniques (AOPs)—A review (in Chinese). *Membr Sci Technol*, 2019, 39: 110–115 [周安然, 王永磊, 孙韶华. 膜过滤耦合高级氧化技术去除水中抗生素的研究进展. 膜科学与技术, 2019, 39: 110–115]
- 39 Camargo-Perea A L, Rubio-Clemente A, Peñuela G A. Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water. *Water*, 2020, 12: 1068
- 40 Xiao R, Diaz-Rivera D, Weavers L K. Factors influencing pharmaceutical and personal care product degradation in aqueous solution using pulsed wave ultrasound. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 2824–2831
- 41 Lee C O, Howe K J, Thomson B M. Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater. *Water Res*, 2012, 46: 1005–1014
- 42 Alameddine M, Siraki A, Tonoyan L, et al. Treatment of a mixture of pharmaceuticals, herbicides and perfluorinated compounds by powdered activated carbon and ozone: Synergy, catalysis and insights into non-free OH contingent mechanisms. *Sci Total Environ*, 2021, 777: 146138
- 43 Lim S, Shi J L, von Gunten U, et al. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Res*, 2022, 213: 118053
- 44 Guo K, Wu Z, Yan S, et al. Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements. *Water Res*, 2018, 147: 184–194
- 45 He Y, Sutton N B, Rijnaarts H H H, et al. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 182: 132–141
- 46 Mirzaei A, Chen Z, Haghighat F, et al. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. *Sustain Cities Soc*, 2016, 27: 407–418
- 47 Li D, Huang J, Li R, et al. Synthesis of a carbon dots modified g-C₃N₄/SnO₂ Z-scheme photocatalyst with superior photocatalytic activity for PPCPs degradation under visible light irradiation. *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123257
- 48 Rodrigo M A, Cañizares P, Sánchez-Carretero A, et al. Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment. *Catal Today*, 2010, 151: 173–177
- 49 Dirany A, Sirés I, Oturan N, et al. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 2010, 81: 594–602
- 50 Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P A, et al. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: D79
- 51 Souza F L, Zougagh M, Sáez C, et al. Electrochemically-based hybrid oxidative technologies for the treatment of micropollutants in drinking water. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128531
- 52 Feijoo S, Kamali M, Dewil R. Effects of wastewater composition and reactor operating mode on the removal of micropollutants via electrochemical

- advanced oxidation. *J Water Process Eng*, 2022, 50: 103220
- 53 Wacławek S, Lutze H V, Grübel K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chem Eng J*, 2017, 330: 44–62
- 54 Lee J, von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3064–3081
- 55 Tian X, Zhang H, Hu C, et al. Preparation of microfiber composite nitrogen doped carbon nanotube membranes and their degradation properties of phenol in the structured fixed bed. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 109255
- 56 Wang Q, Xu Z, Cao Y, et al. Two-dimensional ultrathin perforated Co_3O_4 nanosheets enhanced PMS-Activated selective oxidation of organic micropollutants in environmental remediation. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131953
- 57 Song Z, Xiu F R, Qi Y. Degradation and partial oxidation of waste plastic express packaging bags in supercritical water: Resources transformation and pollutants removal. *J Hazard Mater*, 2022, 423: 127018
- 58 Li T, Liang J, Zhou L. Fabricating Fe_3O_4 -schwertmannite as a Z-scheme photocatalyst with excellent photocatalysis-Fenton reaction and recyclability. *J Environ Sci*, 2020, 98: 186–195
- 59 Zhuang Y, Wang X, Liu Q, et al. N-doped FeOOH/RGO hydrogels with a dual-reaction-center for enhanced catalytic removal of organic pollutants. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122310
- 60 Cheng A, He Y, Liu X, et al. Honeycomb-like biochar framework coupled with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeS}$ nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol degradation. *J Environ Sci*, 2024, 136: 390–399
- 61 Madanu T L, Chaabane L, Mouchet S R, et al. Manipulating multi-spectral slow photons in bilayer inverse opal $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ composites for highly enhanced visible light photocatalysis. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 647: 233–245
- 62 Li G, Han Z, Wang T, et al. Promoting photo-Fenton reactions by anchoring Fe doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ onto an amidoxime-functionalized fibrous support for organic contaminants removal. *J Water Process Eng*, 2023, 56: 104495
- 63 Zhu Y, Xu H, Yang X, et al. The synergistic antibacterial activity and mechanism of ultrasound and hydrogen peroxide against *Staphylococcus aureus* in water. *J Water Process Eng*, 2022, 50: 103349
- 64 Li S, Ma J, Xu F, et al. Fundamental principles and environmental applications of electrochemical hydrogen peroxide production: A review. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139371
- 65 Lusty M W, Gobler C J. Repeated hydrogen peroxide dosing briefly reduces cyanobacterial blooms and microcystin while increasing fecal bacteria indicators in a eutrophic pond. *J Environ Sci*, 2023, 124: 522–543
- 66 Siahrostami S, Villegas S J, Mostaghimi A H B, et al. A review on challenges and successes in atomic-scale design of catalysts for electrochemical synthesis of hydrogen peroxide. *ACS Catal*, 2020, 10: 7495–7511
- 67 Banda-Alemán J A, Camacho-Callejas M, Salazar-López M L, et al. Alternating polarization of Fe modified carbon fiber materials towards the development of single-electrode electro-Fenton batch reactors. *Electrochim Acta*, 2023, 450: 142282
- 68 Zhao X, Yang H, Xu J, et al. Bimetallic PdAu nanoframes for electrochemical H_2O_2 production in acids. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 996–1002
- 69 Zhang M, Yan J, Wang D, et al. Anodic water oxidation to H_2O_2 on Fe-doped ZnO for electro-Fenton wastewater purification. *Electrochim Acta*, 2023, 464: 142940
- 70 Zhou K, Wang Z K, Zhang G C, et al. Biodegradation and tertiary treatment efficiencies of typical pharmaceutical micropollutants by MBBR and UVC-based advanced oxidation processes (in Chinese). *Environ Eng*, 2022, 40: 37–43 [周康, 王贞凯, 张桂成, 等. MBBR及UVC高级氧化技术深度处理典型医药品微污染物效能. 环境工程, 2022, 40: 37–43]
- 71 An J. Experimental study on treatment of macrolide antibiotic wastewater by membrane bioreactor (MBR) (in Chinese). Master Dissertation. Shenyang: Liaoning University, 2023 [安佳. 膜生物反应器(MBR)处理大环内酯类抗生素废水的试验研究. 硕士学位论文. 沈阳: 辽宁大学 2023]
- 72 Wang L, Dong H Y, Qiang Z M. Research progress on biodegradation mechanisms of trace pollutants in activated sludge process (in Chinese). *Water Wastewater Eng*, 2019, 35: 18–23 [王亮, 董慧峪, 强志民. 活性污泥工艺中微量污染物生物降解机制研究进展. 中国给水排水, 2019, 35: 18–23]
- 73 Zhang M, Liu Y S, Zhao J L, et al. Variations of antibiotic resistome in swine wastewater during full-scale anaerobic digestion treatment. *Environ Int*, 2021, 155: 106694
- 74 Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system. *Process Biochem*, 2009, 44: 1302–1306
- 75 Wang G, Yi Y, Huang L, et al. Efficient removal of norfloxacin by biological aerated filters: Effect of zeolite modification and analysis of microbial communities. *J Water Process Eng*, 2021, 40: 101799
- 76 Huang X, Zheng J, Liu C, et al. Removal of antibiotics and resistance genes from swine wastewater using vertical flow constructed wetlands: Effect of hydraulic flow direction and substrate type. *Chem Eng J*, 2017, 308: 692–699
- 77 Barwal A, Chaudhary R. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for

- retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2014, 13: 285–299
- 78 Torresi E, Fowler S J, Polesel F, et al. Biofilm thickness influences biodiversity in nitrifying MBBRs—Implications on micropollutant removal. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 9279–9288
- 79 Jiang H, Hu Z, Ouyang Y, et al. Multi-phase CdS loaded on biochar for photocatalytic activation of peroxymonosulfate for thiamethoxam degradation: π -conjugation improves PMS adsorption. *Sep Purif Technol*, 2023, 326: 124842
- 80 Liu P, Yu X, Liu Y, et al. Simultaneous degradation and rejection of PPCPs from wastewater in a 3DEO-FO-RO process. *Sep Purif Technol*, 2023, 330: 125264
- 81 Li S, Lin F, Zheng H, et al. Efficient PPCPs degradation by self-assembly $\text{Ag/Ti}_3\text{C}_2\text{@BiPO}_4$ activated peroxydisulfate with microwave irradiation: Enhanced adsorptive binding and radical generation. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139298
- 82 Zheng Z, Lo I M C. Fabrication of $\text{MoS}_2\text{@BL-BiVO}_4$ photoanode with promoted charge separation for photoelectrochemical sewage treatment to simultaneously degrade PPCPs, disinfect *E. coli*, and produce H_2 : Performance, mechanisms, and influence factors. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 299: 120636
- 83 Cheng S, Zhang X, Song W, et al. Photochemical oxidation of PPCPs using a combination of solar irradiation and free available chlorine. *Sci Total Environ*, 2019, 682: 629–638
- 84 Guo M, Feng Y, Li X, et al. Enhanced degradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by three-dimensional electrocatalysis coupled biological aerated filter. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106035
- 85 Liu M, Wan Y, Wang Y, et al. Robust photoelectrocatalytic degradation of antibiotics by organic-inorganic $\text{PDISA/Bi}_2\text{WO}_6$ S-scheme heterojunction membrane. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 112328
- 86 Das S, Ahn Y H. Synthesis and application of CdS nanorods for LED-based photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic. *Chemosphere*, 2022, 291: 132870
- 87 Naghdi S, Shahrestani M M, Zendeabad M, et al. Recent advances in application of metal-organic frameworks (MOFs) as adsorbent and catalyst in removal of persistent organic pollutants (POPs). *J Hazard Mater*, 2023, 442: 130127
- 88 Liu C X, Sun P F, Wu X H, et al. Analysis of the carbon reduction and emission reduction path of sewage treatment industry under the background of “double-carbon” (in Chinese). *J Environ Eng*, 2023, 41: 135–137 [刘春霞, 孙鹏飞, 吴晓辉, 等. “双碳”背景下污水处理行业降碳减排路径探析. *环境工程*, 2023, 41: 135–137]

Summary for “基于碳中和的微污染复杂水体治理与修复”

Treatment and remediation of micro-polluted complex water based on carbon neutrality

Siwen Cheng^{1,2†}, Pengfei Wang^{1†} & Qixing Zhou^{1*}

¹ Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Carbon Neutrality Interdisciplinary Science Centre/College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;

² School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

With increasing types of micropollutants detected in water environments, especially the discovery of a considerable number of emerging micropollutants with major potential harms to aquatic ecosystems and human health, the treatment and remediation of micro-polluted complex water has gradually become a global challenging environmental problem, which needs to be solved by emerging green and low-carbon technologies. However, the end product from micro-polluted complex water treated by advanced oxidation and other traditional technologies is CO₂, undoubtedly becoming an approach against the concept of carbon neutrality. The realization of carbon neutrality in the process of treating micropollutants in complex water requires to break away from the existing mindset of water treatment and remediation, and fully open up the mode of overall technological innovation. This review first defines the new concept of “complex water”, which refers to a series of waters with complex characteristics or containing multi-components, such as complex waters in mining areas, urban runoff, farmland drainage or agricultural runoff and oil-containing waters, and even involving multicomponent polluted rivers, stream, lakes, seawater and groundwater; according to this definition, some examples of typical complex water are illustrated. Then, the micro-pollution phenomena (refers to potential harms on ecosystems and human health resulted from harmful substances with low concentration levels in waters) and the main types (including microplastics and pharmaceuticals and personal care products such as antibiotics, anti-inflammatory and analgesic drugs, β receptor antagonists, psychotropic drugs, hypolipidemic drugs, as well as cosmetics and skincare products used in daily life) of emerging micro-pollutants that occur in waters (including complex water) are systematically combed and summarized. Afterwards, the latest progress of some advanced treatment/remediation methods including physicochemical technology such as activated carbon adsorption, membrane treatment and ultrasonic treatment, advanced oxidation technology such as ozone catalytic oxidation, photocatalytic oxidation, electrochemical oxidation, persulfate oxidation, as well as Fenton, photo-Fenton, and electro-Fenton catalytic oxidation, biological treatment technology such as biofilm and activated sludge, and combined or collaborative treatment technology of physicochemical technology, advanced oxidation and biological treatment technology for micro-polluted complex water is comprehensively introduced and discussed. In particular, the strategy and solution for the treatment and remediation of micro-polluted complex water based on the carbon-neutral approach is tentatively proposed, including (1) model of pure technological innovation, based on innovative physiochemical treatment technologies, advanced oxidation, biological treatment technologies, and their combined/collaborative treatment technologies, with the emphasis on zero carbon emissions; (2) model dominated by changing microbial functions (i.e. by capturing greenhouse gases) and by increasing the photosynthetic potential of green plants; (3) model of advanced treatment technologies coupled with ecological enhancement of existing carbon sinks; and (4) model of comprehensive utilization based on ecological remediation. Thus, the future path in treatment and remediation of micro-polluted complex water should be created from the perspective of the overall technological innovation with multiple goals under the framework of carbon neutrality. Finally, the future research focus and development direction of this field are outlined, aiming at promotion of the systematic research and eradication of water micro-pollution problems, thus laying a scientific foundation for improving aquatic ecosystems, enhancing the safety of drinking water and realizing the goal of carbon neutrality.

complex water, micropollutant, treatment and remediation technology, carbon neutrality

doi: [10.1360/TB-2024-0128](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0128)