

浅谈水环境中新污染物治理技术进展

司马小峰

安徽省城建设计研究院股份有限公司

摘要: 新污染物(ECs) 在环境中广泛存在, 且具有难降解、毒性大等特点, 对水环境与人类健康造成巨大威胁, 其治理工作已成为我国“十四五”及以后环保工作的重点。本文概述了水环境中ECs的种类、特征及危害, 重点介绍了吸附、膜处理及高级氧化技术对ECs的降解机理、降解效率以及存在的不足之处, 并分别从源头管控、过程监管及末端治理方面对ECs的治理策略进行展望, 以期水环境中ECs的管控和治理提供参考。

关键词: 新污染物; 污染防控; 治理技术; 措施建议

【DOI】 10. 12254/j. issn. 2096-6539. 2023. 13. 108

一、前言

近年来, 我国党和各级政府高度重视生态文明建设, 采取了一系列环保措施, 常规环境指标逐渐得到改善, 新污染物(ECs) 开始被纳入国家重点管理对象。2020年中央首次提出了要重视新污染物治理, 2021年开始做了相关工作部署, 并于2022年正式印发了《新污染物治理行动方案》, 随后各地也相继出台了ECs治理的工作方案, 意味着ECs将成为我国环境保护工作的重点。

ECs是指已明确存在于环境中, 但尚无法律法规予以规定或规定不完善、由生产及其他活动产生、危害生态环境和人体健康的污染物^[1]。现阶段ECs已在各类环境介质中被检出, 对人类健康和环境造成重要影响, 但是由于我国对ECs关注较晚, 相关治理技术研究较少, 因此亟须加快这方面的研究工作。为此, 本文梳理了ECs的种类、特征、危害以及治理方法, 以期水环境中ECs的治理与管控提供参考。

二、新污染物种类、特征及危害

目前, 国内外重点关注的ECs主要分为4大类, 分别是持久性有机污染物(POPs), 内分泌干扰素(EDCs), 抗生素和微塑料。

POPs在环境中难以被降解, 所以在环境内会长期存在, 全氟化合物(PFCs) 是其中最典型的一类, 在日用品和工业生产中被广泛应用, 全氟辛酸(PFOA) 和全氟辛酸磺酸(PFOS) 是其中最具有代表性的两种, 这类物质不仅在环境内具有持久性, 而且具有可迁移性, 容易随食物链而进入人体内, 赵之梦等人对广州市0~7岁儿童血浆的检测结果显示, PFOS和PFOA 的检出率均大于99%^[2]。POPs在人体内的代谢非常缓慢, 所以这些污染物具有生物累积的趋势, 从而对人体内分泌系统及生殖系

统造成毒性。

EDCs是一类能干扰动物的内分泌系统, 影响生长发育及繁殖的污染物质, 来源广泛, 在地表水、地下水、污水厂尾水以及饮料、肉类和罐头等食品内均有检出, 目前已发现的种类近560余种, 典型物质有邻苯二甲酸酯、双酚A、多溴二苯醚等。EDCs进入人体后内会影响内分泌系统, 进而导致神经、免疫和生殖等毒性效应, 情况严重的甚至导致死亡。

抗生素是指能够选择性抑制或杀灭其他微生物的微生物代谢产物及其化学衍生物, 是药品和个人护理产品中(PPCPs) 的一种类别。抗生素被广泛应用于致病微生物感染的治疗和畜禽养殖, 在我国有极大的生产和使用量, 通过各种途径进入水体, 进而影响人体健康和生态系统健康, 据研究报道, 我国河流中已检测出了磺胺类、四环素类、大环内酯类等抗生素, 其中在海河和珠江流域内平均浓度超过了100 ng/L^[3]。

微塑料是指最大尺寸在5mm以下的塑料颗粒、碎片或纤维, 它们具有小粒径、大比表面积、不溶于水、易迁移及难降解等特性。这些微塑料会通过食物链进入人体内并大量富集, 因为难以消化从而对人体健康产生伤害。微塑料化学性质非常稳定, 在环境中可以存在成百上千年, 目前已在水环境和生物体内大量检出。

三、水环境中新污染物的治理技术

ECs通常具有溶解性低及降解难度大等特点, 且具有致癌风险, 如何去除环境中的ECs成为环境领域关注的重点课题。目前, 对于ECs的去除手段主要有传统的生物降解法、膜处理法和吸附法, 以及高级氧化法等新型去除方法。

(1) 生物降解法

生物降解法主要指活性污泥法, 该方法为当前城市污水处理厂最主流工艺, 一些研究人员对污水厂中ECs的迁移转化进行了研究。Huang等人研究了6座污水厂进出水和污泥中内分泌干扰物的分布规律, 其中酚类物质去除率为62~85%^[4]。张雪峰等人发现微塑料在污水处理厂的去除率达到90%, 主要进入污泥中, 其余的则会排入环境中^[5]。这些结果表明大部分污水厂处理工艺对ECs均具有一定的去除效果, 但是由于ECs的化学结构特异性, 能被生物降解的只是少部分, 大部分会进入污泥中。

(2) 膜处理法

膜处理法包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO) 等技术, 大量研究结果显示,

纳滤和反渗透技术对水中的ECs有去除作用。Bareera等研究发现, pH值为3时NF50膜对双氯芬酸的去除率高达99.74%, 在pH中性条件下对布洛芬的去除率达到80.54%^[6]。Gomes等人发现pH为7时TS80NF膜对磺胺甲恶唑和双氯芬酸总去除率达到96.3%, 在pH为6时去总除率下降为46%^[7]。有研究人员利用RO膜对西班牙某污水厂二沉池出水进行处理, 结果显示, 72小后完全去除了废水中的可可碱、茶碱、咖啡因、阿莫西林和青霉素 G等新污染物。可见膜处理法对ECs的去除效果较好, 但是处理成本较高, 可用于给水处理领域。

(3) 吸附法

活性炭是常用的水处理吸附剂, 其多孔结构和极高的比表面积使其具有很好的吸附能力, 由于其表面的疏水性, 对非极性的ECs也有较好的吸附能力。粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)对于ECs的吸附效果不同, Real等人分别用PAC和GAC处理污水厂尾水, 他们发现PAC对盐酸阿米替林、水杨酸甲酯的去除率达到了100%, 其吸附容量和吸附速度均高于GAC, 主要是PAC孔隙率更高^[8]。但是, 吸附法在实际应用中容易出现孔隙被堵塞、吸附效果易受温度或pH影响等问题, 且活性炭的再生回用成本也需要考虑。

(4) 高级氧化法

高级氧化技术是通过形成具有强氧化性和高电极电位的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 将大分子难降解有机物氧化降解为小分子物质, 或直接转化为 CO_2 和 H_2O , 该方法具有处理效率高、使用范围广、污染少等优点, 常用的有臭氧氧化、光催化、芬顿/类芬顿等。

1) 臭氧氧化技术

臭氧氧化技术被广泛应用在水和废水的有机物降解, 其降解机理有两种: 在 $\text{pH}<4$ 的酸性条件下臭氧分子直接氧化污染物, 在 $\text{pH}>12$ 的碱性条件下产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化污染物。臭氧氧化技术对大部分ECs均有较好的降解能力, 但是具有选择性, 牙柳丁等研究了臭氧氧化法对PPCPs的降解, 结果显示臭氧氧化法对芳香胺结构为主的PPCPs去除率均超过了95%, 但是对双键结构为主的PPCPs去除率只有39%–57%^[9]。Rizzo等也研究了臭氧投加对三组新污染物的降解, 他们发现A组ECs(双酚A、双氯芬酸、磺胺甲恶唑、红霉素、乙炔雌二醇等)去除率很高, B组ECs(苯三唑、苯扎贝特、亚甲基苯三唑等)的去除量相对较少, C组ECs反而具有臭氧抗性^[10]。臭氧对ECs的去除效果还与臭氧投加量有关, Singh等研究了臭氧对加拿大污水厂尾水中ECs的去除效果, 结果显示臭氧投加量为4.4 mg/L时, 双酚A、卡马西平、双氯芬酸等7种新污染物去除率均大于80%, 当臭氧投加量为2.8 mg/L时, 21种新污染物的去除率均大于80%^[11]。

2) 光催化技术

光催化技术是指在光的激发和催化剂作用下氧化剂会产生超氧自由基($\cdot\text{O}$)或 $\cdot\text{OH}$, 从而分解污染物。常

用的光催化剂包括金属氧化物、贵金属半导体和非金属半导体等, 其中二氧化钛(TiO_2)光催化活性和光稳定性较高, 且制备成本较低, 应用最为广泛, 对四环素、左氧氟沙星、环丙沙星等均有较好的催化降解效果。为了提高其污染物光催化效率, 相关学者对 TiO_2 进行了金属掺杂改性。刘云庆等比较了 TiO_2/C 复合材料与单纯的 TiO_2 对扑热息痛和甲基对羟基苯甲酸甲酯的降解效果, 结果显示, 复合材料有更显著的光催化降解活性, 对两种物质的表现降解速率常数分别为单纯 TiO_2 的7.6倍和2.8倍^[12]。

3) 芬顿/类芬顿技术

芬顿反应是基于 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$, 并用于氧化分解有机物的高级氧化技术, 一般均相芬顿氧化技术在强酸条件下($\text{pH}<3$)效果较好, 但是在实际应用中污水pH常高于该条件, Fe^{2+} 容易发生沉淀, 导致反应失活, 所以芬顿反应适用范围较窄, 同时反应产生的大量铁泥会导致运行成本增加, 并造成二次污染, 这些问题均限制了其广泛应用。类芬顿技术是在传统芬顿技术基础上用其他催化剂替换反应中 Fe^{2+} , 近年来发展迅速。Liu等人研究了原位生成 H_2O_2 的类芬顿法处理抗生素、镇痛剂和激素等污染物, 结果显示, 10分钟反应后, 25mg/L的磺胺甲恶唑去除率为100%^[13]。Marchetti等人研究了紫外光发光二极管作用下草酸铁介导的光-芬顿体系对非甾体抗炎药和咖啡因的降解, 结果显示污染物降解快速, 初始浓度10 mg/L药物10分钟后去除率可达80%, 25分钟后则降至检测限以下^[14]。衣晓虹等人的研究发现铁离子和含氧有机配体形成的 Fe-MOFs 材料能实现在可见光下对抗生素、杀虫剂、除草剂等多种ECs的有效去除。

(5) 多技术联用

污水中ECs种类繁多, 性质复杂多样, 单纯某一技术难以实现多污染去除, 多种技术联合使用效果更好。膜处理与活性炭吸附联用可以降低膜污染, 保持活性炭的吸附稳定性, 提升污染物去除能力。Sheng等人将PAC吸附和超滤技术结合研究对咖啡因、卡马西平、可替宁等多种新污染物的去除, 结果显示PAC与超滤联用时去除率提升至90.3%, 显著高于PAC和超滤单独使用^[15]。臭氧氧化和活性炭吸附联用已在欧洲污水厂改造工程中进行应用, 臭氧氧化对污染物进行预处理, 然后通过活性炭对未氧化的污染物及氧化产生的副产物进行吸附, 可以有效去除尾水中新污染物。Lee等人研究了臭氧-活性炭吸附联用技术对扑热息痛、双氯芬酸、磺胺甲恶唑、甲氧苄啶及卡马西平的去除, 结果显示联用技术对污染物总去除率超过了85%, 其中臭氧预处理阶段去除率为30%–60%, 吸附阶段的去除率为10%–20%^[16]。此外, 生物法与高级氧化技术的联用也有相关的研究, 未来有望在实际污水处理中进行应用。

四、结论与展望

ECs在环境介质中广泛存在,具有性质稳定、难降解、易生物积累等特点,近年来,国内外学者对水环境中ECs的迁移转化和处理技术等方面取得了一些成果,但是相关研究仍有限。ECs的治理已成为我国现阶段生态环保领域的工作重点,但是相关治理工作还处于起步阶段,进一步加强新污染物的源头管控、过程监管及末端治理是未来的发展方向。首先源头管控方面,应完善相关标准体系,并出台减轻ECs污染的环境友好产品推广政策。其次应加强对ECs的过程监管,加快对水环境中新污染物提取和检测方法与标准的建立,为新污染物治理提供更精确的技术支撑。最后应加强水环境中ECs降解新技术的研发,吸附、膜处理及高级氧化技术均表现出了较好的处理效果,但仍存在较多缺陷,开展多技术联合使用,发挥各技术优势,提高ECs降解效率是未来发展方向。

参考文献

- [1]Field JA, Johnson CA, Rose JB. What is “emerging” [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 40: 7105.
- [2]赵之梦, 张睿佳, 周枝凤, 等. 广州市某综合医院0~7岁儿童血浆中14种全氟化合物的暴露水平分析[J]. *职业与健康*, 2019, 35(6): 752-756.
- [3]Chen H., Jing L., Teng Y., et al. Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 618: 409-418.
- [4]Huang B, Li X, Sun W, et al. Occurrence, removal, and fate of progestogens, androgens, estrogens, and phenols in six sewage treatment plants around Dianchi Lake in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(22): 12898-12908.
- [5]张雪峰, 黄云清, 李潜, 黎耀文, 朱静. 城市污水处理厂中新兴污染物微塑料的研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(02): 17-21.
- [6]Maryam, Bareera, 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: 100641.
- [7]Gomes, Daniela, et al. Removal of a mixture of pharmaceuticals sulfamethoxazole and diclofenac from water streams by a polyamide nanofiltration membrane[J]. *Water Science & Technology* 81.4 (2020).
- [8]Real F. J., Benitez F. J., Acero J. L. 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.
- [9]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.
- [10]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.
- [11]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.
- [12]刘云庆, 夏培玉, 李凌宇, 等. 原位法制备石墨相碳/TiO₂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.
- [13]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*, 2021, 404: 124191.1-124191.20
- [14]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: 101171.
- [15]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.
- [16]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.

作者简介: 司马小峰(1986—), 男, 博士, 安徽省城建设计研究总院股份有限公司高级工程师, 研究方向为水环境流域综合治理。