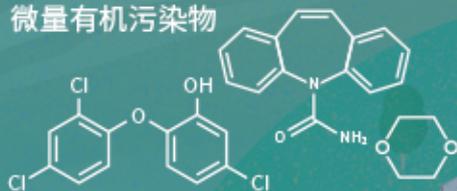


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路
王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

污水达标排放

下游城市河湖

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期

Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
 城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
 污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 携带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
 京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
 天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
 南京市大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
 汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
 西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沫, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
 气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
 基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
 石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
 基于光化学指数的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
 基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
 基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
 中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
 北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
 工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
 基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
 基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
 基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
 大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
 不同流域水陆过渡带磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
 基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
 长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
 渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
 太湖流域上游南苕溪水体夏季二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡廷江 (2826)
 低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
 覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
 圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
 两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
 铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
 CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
 海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 牟诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
 超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
 典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
 印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
 短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
 厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
 市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
 不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
 宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
 温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
 小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
 农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
 汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
 调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
 S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
 连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
 嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
 冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤祿, 蒋敏, 宋琪 (3063)
 罗红霉素对大型溛孳殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
 中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
 《环境科学》征订启事 (2698) 《环境科学》征稿简则 (2712) 信息 (3027, 3055, 3073)

城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙¹, 吴乾元¹, 杜焯², 黄南³, 陆韻³, 魏东斌⁴, 胡洪营^{3,5*}

(1. 清华大学深圳国际研究生院, 国家环境保护环境微生物利用与安全控制重点实验室, 广东省城市水循环与环境安全工程中心, 深圳 518055; 2. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610000; 3. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 环境前沿技术北京实验室, 北京 100084; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 5. 清华-伯克利深圳学院, 深圳环境科学与新能源技术工程实验室, 深圳 518055)

摘要: 城市污水中的一些微量有机污染物 (TOrcs) 具有浓度低、风险高和去除难等特点, 是污水再生处理研究的热点, 但其控制面临“四难”问题。首先, TOrcs 浓度低, 其化学检测面临结构定性难和浓度定量误差大等问题; 其次, TOrcs 的风险评价结果受评价物种、毒性终点等影响, 优先控制 TOrcs 种类及浓度限值确定难; 再次, TOrcs 占总有机碳比例小于 0.01%, 其处理过程面临选择性弱和效率低难题; 此外, 城市污水中污染物组分复杂变化大, TOrcs 处理工艺运行面临调控难及时、处理效率评价和管理困难等问题。针对以上难题, 本文提出利用 TOrcs 非靶向筛查和“指纹图谱”克服 TOrcs 浓度检测和效率评价难题的新思路, 发展去除能力标准、处理技术标准和替代性指标体系支撑 TOrcs 处理技术开发和工艺运行管理的新体系, 指导 TOrcs 风险控制。

关键词: 再生水; 微量有机污染物 (TOrcs); 水质安全; 深度处理; 控制标准; 环境风险

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2573-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202009251

Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation

WANG Wen-long¹, WU Qian-yuan¹, DU Ye², HUANG Nan³, LU Yun³, WEI Dong-bin⁴, HU Hong-ying^{3,5*}

(1. Guangdong Provincial Engineering Research Center for Urban Water Recycling and Environmental Safety, Key Laboratory of Microorganism Application and Risk Control of Shenzhen, Institute of Environment and Ecology, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610000, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing Laboratory for Environmental Frontier Technologies, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 5. Shenzhen Environmental Science and New Energy Technology Engineering Laboratory, Tsinghua-Berkeley Shenzhen Institute, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Emerging trace organic contaminants (TOrcs) have been ubiquitously detected in municipal wastewater. TOrcs show low concentrations but are usually harmful to aquatic biota and recalcitrant to treatments. The advanced treatment of TOrcs is challenged by four main aspects. First, it is hard to qualify the chemical structure and concentrations of TOrcs, which are typically very low. Second, risk assessment results vary with the selection of target-species and toxicity-endpoints, which makes it hard to regulate priority lists and concentration limits. Third, TOrcs account for less than 0.01% of the total organics in wastewater. Thus, TOrcs cannot be selectively and efficiently removed by conventional treatments. Fourth, it is hard to optimize and manage the treatment trains of TOrcs. In this manuscript, a new strategy combing non-targeting TOrc screening and TOrc “fingerprinting” are proposed to overcome the difficulties of quantification and treatment optimization. Based on this, the standards and regulations to control the TOrcs in reclaimed water should be developed on the basis of elimination efficiency rather than concentration.

Key words: reclaimed water; trace organic contaminants (TOrcs); water quality security; advanced treatment; control standard; environmental risk

城市污水再生利用是缓解我国水资源短缺和改善水环境质量的有效措施^[1,2]。随着经济发展、人口增长和气候变化的压力日益严峻, 再生水需求持续增加, 用途也越来越广。美国加利福尼亚州等地区已开展污水深度处理生产高质量再生水, 用于补充地表水环境、地下水回灌和间接补充饮用水源等^[3,4]。再生水利用的前提是水质安全保障^[5]。近年来城市污水中不断检出风险高、去除难和生物易累积的新

兴微量有机污染物 (trace organic contaminants, TOrcs), 如内分泌干扰物、药物和个人护理品和工业添加剂等, 其水质风险不容忽视^[6,7]。

收稿日期: 2020-09-27; 修订日期: 2020-11-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51738005)

作者简介: 王文龙(1990~), 男, 博士, 助理教授, 主要研究方向为污水再生利用水质安全保障理论和技术, E-mail: ww120@sz.tsinghua.edu.cn

* 通信作者, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

TOrCs 的污染特征和处理特性与氮、磷和化学需氧量等常规污染物显著不同^[8-10]。①TOrCs 来源广且种类多,包括天然来源中微生物分泌的色嗅污染物,人工合成的药品及个人护理品、农药以及氧化消毒处理中生成的有害副产物等,如图 1 所示^[11,12]。②TOrCs 浓度为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1} \sim \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占总有机物比例极低,检测困难^[13]。③部分 TOrCs 会在水生生物中累积,导致生物毒性、水生态风险,并经食物链传递进入人体,导致健康风险等^[14]。④部分 TOrCs 难以被污水厂二级生物处理去除,物理吸附分离或化学氧化等是去除 TOrCs 的必要措施^[15]。⑤TOrCs 难降解和持续输入,使得其在水环境中具有持久性或“假持久性”^[16]。城市污水中 TOrCs 去除技术开发、工艺调控与管理成为污水再生处理的难点。

为此,本文针对城市污水再生处理 TOrCs 高效去除需求,深入分析污水中 TOrCs 在化学分析、风险评价和技术调控等过程中面临的关键难题,提出控制 TOrCs 的水质分析和水质目标新思路与发展趋势,以支撑 TOrCs 控制标准制定与技术工艺开发。

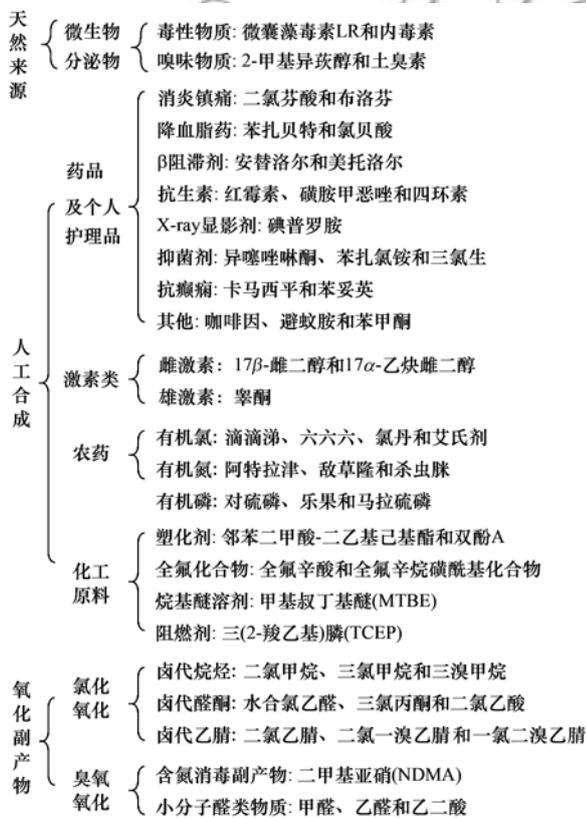


图 1 城市污水中的典型 TOrCs 及其来源^[11,12]

Fig. 1 Origins and species of representative TOrCs in municipal wastewater

1 TOrCs 控制面临的难题

目前,大多数国家和地区尚未实施 TOrCs 强制性标准或法规^[17,18],尚未列出需优先控制的 TOrCs 种类和浓度.污水中 TOrCs 处理技术开发和工艺优化调

控等仍存在较大的盲目性. TOrCs 控制主要面临 4 个关键难题,包括 TOrCs 定性定量检测难、控制目标确定难、控制技术开发和应用难及工艺调控难.

1.1 定性和定量检测难题

近年来,化学分析仪器与技术快速发展,显著推动了污水复杂水质条件下的 TOrCs 检测,但仍然面临 TOrCs 可检测性差、化学结构定性困难和浓度定量误差大等挑战.

1.1.1 TOrCs 可检测性

气相色谱串联质谱(GC-MS)和液相色谱串联质谱(LC-MS)是最常用的 TOrCs 检测仪器. GC-MS 或 LC-MS 对 TOrCs 的可检测前提包括: 可被前处理富集纯化、可被色谱分离富集、可被离子源电离和离子化、在前处理-分析中保持稳定等^[19]. 上述要求使得相当一部分 TOrCs 不能被 GC-MS 或 LC-MS 等定性定量检测,即 TOrCs 可检测性差.

GC-MS 的分离柱效较高、污染物谱库较健全,可检测约 2 万种化学物质,但不能检测分子量较大、极性较强的非挥发性 TOrCs,如大多数 PPCPs^[20]. LC-MS 可检测分子量较大和极性较强的 TOrCs,但检测效果易受水质组分、离子源电离方法、TOrCs 结构等的影响,且 LC-MS 对小分子卤代消毒副产物、脂质类和芳香烃等 TOrCs 的检测能力弱^[21].

1.1.2 TOrCs 结构定性

比较待测样品二级质谱谱图和标准样品二级质谱谱图是目前应用最广泛的 TOrCs 化学结构确定方法,尤其适于低分辨率质谱检测(如环境分析中应用广泛的三重四级杆质谱)^[19]. 待测样品的二级质谱谱图由样品分离富集纯化、碰撞能量参数优化等过程获得;标准样品由实验室合成或购买获得.

超高分辨率质谱(如飞行时间质谱)及其与其他质谱联用技术快速发展,实现了样品中 TOrCs 精确荷质比(m/z)、同位素种类与丰度检测.同时,计算机计算能力的提升使得元素精确计算和匹配、碎片结构分析能力升高,在没有标准物质的条件下确定 TOrCs 化学结构成为人们研究的热点^[22]. 但是,目前超高分辨率质谱库数据相对稀少,实验测得的谱图难以从数据库中匹配确定 TOrCs 结构.

1.1.3 TOrCs 浓度定量

采样、前处理、仪器检测和实验室之间操作差异等会导致 TOrCs 浓度定量误差大. 采样过程中,单点采样、时间平均采样和体积平均采样等采样方式不同会导致较大的误差. 以体积平均采样方式为基准,单点采样和时间平均采样方式导致的标准偏差为 7.5%~60.0% (5th~95th)^[23].

前处理中,常使用几种典型 TOrCs 的同位素取

代物作为内标,校正几十种甚至上百种 TOrcs 的前处理回收率.当没有相对应的同位素取代物作为内标时,仅能以结构和性质相近的污染物同位素取代物计算 TOrcs 回收率,但仍存在性质差异并导致 TOrcs 回收率计算误差为 16% ~ 113% (5th ~ 95th)^[24],如图 2 所示.

在分析多个污水厂或地表水中 TOrcs 时,难以以为每一种水样绘制 TOrcs 标准曲线,常绘制代表性水样条件下的 TOrcs 信号-浓度标准曲线,并用于其他标准曲线被用于其他水质条件下的 TOrcs 浓度计算.因此,有可能导致不同水质组分对质谱中待测液

雾化、离子化等过程的抑制效应会有显著差异,继而导致浓度计算误差范围为 1.8% ~ 64% (5th ~ 95th),误差中位值为 23%^[25],如图 2 所示.

实验室操作误差来源于同一实验室不同时间分析和不同实验室分析结果差异.当实验人员经培训、并严格符合操作规范时,实验室操作导致的误差较小,为 1.3% ~ 18.4% (5th ~ 95th)^[24].

值得注意的是,上述各检测误差会在操作过程中累积并放大,最终导致 TOrcs 浓度定量误差较大,浓度越低误差越大,1 ng·L⁻¹ 水平时的误差可达 300%,如图 2 所示.

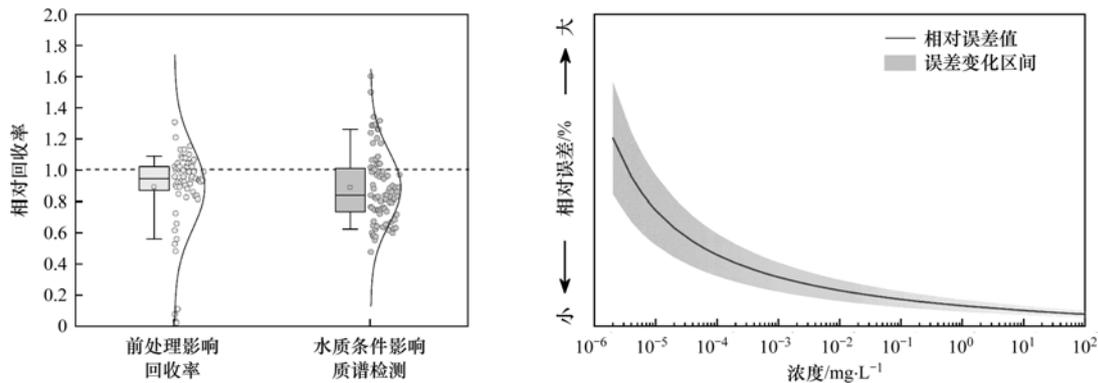


图 2 TOrcs 检测误差的来源及其随浓度水平的变化

Fig. 2 Detection errors induced by pretreatment and the water matrix and its variation with concentration

1.2 优先控制 TOrcs 和浓度限值确定难题

TOrcs 控制需明确优先控制化学物质和浓度限值,但定性和定量难题及生物毒理数据库信息不足等导致优先控制 TOrcs 和浓度限值确定困难.

1.2.1 TOrcs 控制种类

确定城市污水再生处理中优先控制 TOrcs 的流程包括收集水中 TOrcs 浓度分布、收集健康和生态毒理学数据、计算 TOrcs 暴露浓度和预警浓度、计算 TOrcs 健康或生态风险熵.当风险熵大于 1 时,TOrcs 被认定为优先控制污染物^[26].然而,TOrcs 毒理学数据匮乏、敏感性物种选定偏差等会导致预警浓度确定困难^[27].例如,以多个物种综合评价污染物风险时,通常以绘制敏感性分布曲线的方法计算 5% 物种受害浓度 (HC5),定量表示污染物风险阈值或预警浓度,该方法确定的对硫磷农药的 HC5 存在 10 ~ 10⁵ 倍差异,如表 1 所示^[28].

尽管美国加州、欧盟和澳大利亚等地区污水再生利用咨询报告、规范等建议了全氟辛酸、1,4-二噁烷和 17 α -乙炔雌二醇等高风险 TOrcs,但这些 TOrcs 还未被污水再生处理水质标准采用^[29].瑞士是目前唯一实施城市污水处理 TOrcs 实践的国家,仅将卡马西平和二氯芬酸等 12 种 TOrcs 及其去除率列为指示性指标,且确定依据不是 TOrcs 毒理学

特性,而是其检出频率、浓度和可检测特性等^[30].

基于污染物毒理学特性、生态风险和健康风险等确定 TOrcs 优控种类的研究仍有待开展.

1.2.2 TOrcs 浓度限值

TOrcs 控制浓度限值由其健康或生态风险水平决定.某一浓度下 TOrcs 风险大于可接受水平时,该浓度被设定为浓度限值.但是,风险的定量评价结果受毒性或风险评价终点、暴露模式和时长等因素影响,计算结果波动大.例如,使用不同的毒性终点评价 17 α -乙炔雌二醇雌激素活性时,其雌二醇活性当量 (E2) 为 0.38 ~ 10^[31,32];使用不同营养层级物种评价对硫磷的生态风险时,其 HC5 变化范围为 0.0025 ~ 104.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,跨度达 5 个数量级,如表 1 所示.此外,营养层级物的物种组成也会影响 TOrcs 风险评价结果^[14].

毒性评价终点和敏感物种选取、营养层级物种组成等多种复杂因素影响下,TOrcs 控制浓度限值确定十分困难.

1.3 处理技术开发和运行难题

现有的膜分离、物理吸附和化学氧化等处理技术等不能选择性去除 TOrcs.在城市污水复杂水质条件下,深度处理技术面临处理效率低、运行稳定性差、有毒有害副产物生成多和处理费用高等诸多难题.

表 1 雌激素健康风险与农药生态风险评价结果¹⁾

Table 1 Risk assessment of estrogenic pollutants and pesticides

对硫磷毒性评价物种	HCS/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	雌激素当量评价方法	E2 当量
甲壳虫类	0.0025	雌激素与受体结合度评价	2.2 ~ 10
昆虫类	0.15	转基因酵母细胞荧光蛋白质基因表达	0.38 ~ 2.45
鱼类	104.8	细胞卵黄蛋白原合成	0.42 ~ 1.2
脊椎动物	76.2	转基因细胞 MCF-7 死亡	0.47 ~ 3.0

1) HCS 是由物种敏感性分布曲线计算的 5% 物种产生危害的浓度^[28]; E2 当量是 17 α -乙炔雌二醇的雌激素活性与雌二醇比值^[31,32]

1.3.1 TOrcs 处理技术开发

TOrcs 仅占污水或再生水中总有机碳质量浓度比例的不足 0.01%, 物理分离吸附或化学氧化对其选择性去除作用较小. 高浓度的一般溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 成为物理分离吸附或化学氧化的主要处理对象, 抑制 TOrcs 处理效率.

DOM 与 TOrcs 竞争活性位点是物理分离或吸附处理效果被抑制的主要原因. 在反渗透系统中, DOM 对 TOrcs 去除效率影响较小, 但会导致反渗透膜面污堵, 降低产水通量或升高工作压力, 增加运行能耗^[33]. 在活性炭吸附中, 疏水性 DOM 易被吸附, 并与 TOrcs 竞争吸附位点, 堵塞吸附通道, 显著抑制 TOrcs 的吸附速率和吸附容量^[34].

DOM 与 TOrcs 竞争消耗氧化活性物质是抑制氧化处理效果的主要原因. 在臭氧氧化中, DOM 消耗了大部分臭氧, 显著降低 TOrcs 的臭氧氧化途径. 研究发现, 城市污水或再生水中 DOM 的臭氧消耗量与 TOrcs 氧化去除效果显著负相关^[35]. 在紫外线高级氧化中, DOM 会竞争吸收紫外线, 降低紫外线利用效率, 也会竞争消耗 $\cdot\text{OH}$ 等氧化自由基, 抑制 TOrcs 的自由基氧化途径^[36].

综上, 在明确优控 TOrcs 的基础上, 可选择性去除优控 TOrcs 的深度处理技术有待开发.

1.3.2 TOrcs 处理技术运行

水质监测和反馈和运行调控是优化城市污水再生处理技术, 实现污水再生处理高效低耗运行的重要措施. 然而, 一方面, 适宜城市污水水质的操作条件、预处理措施还不清晰, 导致 TOrcs 处理技术的运行稳定性不理想 (如反渗透); 另一方面, TOrcs 检测面临时间滞后、准确性差等问题, 在线监测指标与 TOrcs 处理效率的关联关系尚未建立, 导致 TOrcs 处理技术的运行调控不及时 (如臭氧氧化).

反渗透处理技术可高效去除绝大部分有机污染物, 对内分泌干扰物、药品和个人护理品等大部分 TOrcs 的去除效率大于 85%^[37], 但面临膜面污堵及其导致的产水效率降低和运行能耗升高等关键问题^[33]. 消毒和超滤等前处理措施常被用于维持城市污水反渗透系统稳定运行, 但仍不能克服反渗透的

膜面生物污堵问题^[38]. 目前, 还没有稳定和有效的反渗透膜面生物污堵技术防控方法, 优化的操作条件和适宜的前处理技术仍有待研究.

臭氧广泛用于瑞士、纳米比亚和美国加州等国家和地区的城市污水再生深度处理 TOrcs, 其处理效率与臭氧投加量密切相关, 但臭氧氧化面临臭氧投加量精准调控难题. 紫外线吸收或荧光特性常用于指示污水或再生水的臭氧消耗量和臭氧投加量调控, 但水质波动导致其指示的准确性并不稳定^[39], 且不能表征瞬时臭氧消耗量和慢速臭氧消耗量^[40]. 近年来, 供电子基团含量也被用于指示臭氧氧化投加量对 TOrcs 的去除效率, 但其检测时间较长且方法复杂^[41]. 总的来说, 目前缺乏精确和稳定的在线监测指示指标、正反馈-反馈系统用于臭氧氧化系统精细调控.

1.3.3 有毒有害副产物控制

深度处理技术并不能将 TOrcs 完全转换生成二氧化碳和水, 而是将 TOrcs 富集进入浓水或转化生成其他有机中间产物. 例如, 反渗透系统会产生高浓度、高毒性和难处理的反渗透浓水. 反渗透浓水占进水体积的 25% ~ 40%, 其直接排放和回流处理会危害受纳水环境或前端处理系统, 是困扰反渗透系统持续运行的难题^[42].

臭氧氧化或紫外线高级氧化处理中, 其降解 TOrcs 的同时会通过脱羧基或脱烷基反应生成有害副产物, 且毒害产物生成量受操作条件影响^[43]. 另外, 臭氧氧化会氧化水中的其它组分, 如无机溴离子和混凝剂单体二甲基胺, 并生成溴酸盐、二甲基亚硝胺和小分子醛酮酸等有害氧化副产物^[44].

Wang 等^[43]的研究发现高级氧化处理 TOrcs 和 DOM 过程中, 不可避免地会生成一些有毒有害氧化产物, 需通过优化操作条件将有害氧化产物的生成量控制在较低水平, 保证处理出水的水质安全性.

1.4 工艺调控和运行管理难题

工艺调控的目的是在水质水量波动条件下, 保障城市污水再生处理中 TOrcs 去除要求, 降低运行能耗, 提升再生水的安全性和用户心理接受度. 目前

工艺调控和运行管理面临两个重要难题:由于 TOrCs 浓度检测的时间滞后性和不确定性,基于 TOrCs 浓度的监测、反馈和调控难以实施;基于 TOrCs 指示性指标和替代性指标的准确性和指示模型缺乏。

1.4.1 TOrCs 浓度指标

TOrCs 浓度检测仪器昂贵且流程繁琐,检测流程包括采样、前处理和仪器分析等,周期长达 2~4 d,检测结果具有明显的时间滞后缺点,仅能用于工艺验证,不能用于工艺实时调控^[45]。为此,瑞士和美国加州等地规定城市污水或再生水处理中 TOrCs 的检测频率较低,为 2~4 次·a⁻¹^[46]。另外,TOrCs 检测的系统误差较大,可达 50%~300%,易导致出水 TOrCs 达标误判等^[23]。

1.4.2 指示性 TOrCs(indicator)

城市污水或再生水处理工艺中,常将检出频率高、检测方法成熟的 TOrCs 列为指示性 TOrCs,并以指示性 TOrCs 的去除效果指示工艺运行状况,但是该方法面临两个方面的挑战。一方面,同一单元对不同 TOrCs 的处理效率差异大,如臭氧氧化中常用对氯苯甲酸作为指示性 TOrCs,但其不能指示二氯芬酸等亲核性较强的 TOrCs 去除效率^[47,48]。另一方面,不同单元对指示性 TOrCs 的去除效率差异较大^[8],单一指示性 TOrCs 仅能指示特定单元的运行状况,对其它单元或串联单元的运行指示效果较差。

工艺运行的优化调控既要增加指示性 TOrCs 的种类,也要增加指示性 TOrCs 对不同工艺的指示特征模型,完善指示性 TOrCs 的系统性。

1.4.3 替代性指标(surrogate)

城市污水再生处理会同时去除水中的 DOM 和 TOrCs。DOM 去除导致的水质参数变化率(如紫外吸收、荧光值等)常被用于指示 TOrCs 去除率^[49],即替代性指标。美国加州再生水法案规定,深度氧化处理中必须包含指示 TOrCs 去除效率的替代性指标^[3]。

常用的替代性指标包括总有机碳、紫外线吸收值和荧光值等。DOM 不同组分(亲水性或疏水性的生色团、荧光团等)被物理吸附或氧化分解的效率不同,上述参数对 TOrCs 去除效率的指示效果会随水质波动、运行时间发生变化^[35]。目前,关于紫外吸收和荧光等替代性指标变化率与 TOrCs 去除效率的关联原理和非经验式指示模型研究较少,替代指标缺少原理支撑和指示模型优化,指示精度较低和指示阈值范围较窄,相关研究有待加强^[40]。

2 TOrCs 控制难题的解决思路

2.1 TOrCs 非靶向筛查与指纹图谱

基于化学标准品的 TOrCs 定性和定量分析已不能满足实际水环境中 TOrCs 检测和控制需求。随着现代化分析仪器和高分辨率质谱非靶向分析技术快速发展,同步检测并记录已知 TOrCs(knowns)、疑似 TOrCs(unknown knowns)和未知 TOrCs(unknown unknowns)已逐渐变得可能。在污水或再生水中,利用高分辨率对多种 TOrCs 进行同步筛查、变化趋势分析,绘制 TOrCs“指纹图谱”,对 TOrCs 控制和深度处理技术评价等具有重要的推进作用^[50]。

2.1.1 TOrCs 非靶向筛查

非靶向分析可在缺乏 TOrCs 标准品条件下,筛查水中已知 TOrCs 污染情况。早在 1995 年,Kadokami 等^[51]建立了基于 GC-MS 操作条件、保留时间、MS 谱图比对和浓度标准曲线的 TOrCs 筛查谱库,使得其他研究者在缺乏 TOrCs 标准品条件下可同时定量筛查 266 种挥发性非极性 TOrCs。

随着质谱电离技术、高分辨率质谱、数据分析能力和质谱谱库的快速发展,LC-MS/MS 可用于上千种已知和未知的 TOrCs 筛查、定量和预警^[52],如图 3 所示。Ruff 等^[53]在缺乏标准品的情况下,通过非靶向疑似分析确定了污水厂出水中 300 多种 TOrCs,并发现了替托尼定和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等 2 种未知的 TOrCs。Albergamo 等^[19]在莱茵河岸边过滤系统中,检测到 18 000 多组 TOrCs 信号,利用非靶向分析和标准品鉴定了其中的 25 种 TOrCs,发现了四甲基磺酰胺等新的 TOrCs 污染物。

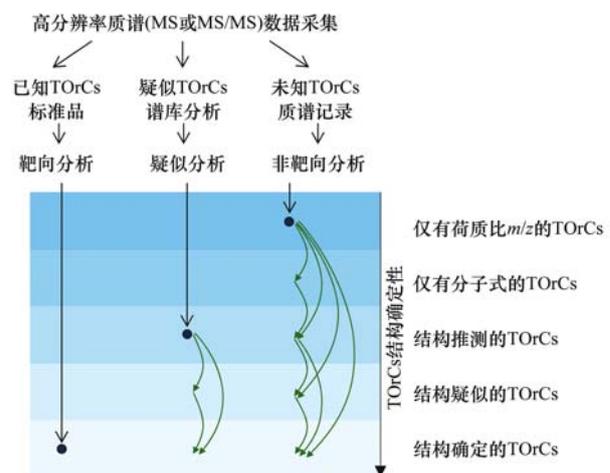


图 3 高分辨率质谱非靶向分析水中已知、疑似和未知的 TOrCs^[22]

Fig. 3 Non-target analysis with high-resolution MS for knowns, unknown knowns, and unknown unknowns of TOrCs in wastewater

2.1.2 TOrCs 指纹图谱和处理效率

高分辨率质谱和非靶向分析在确定 TOrCs 化学结构的同时,可提供未知 TOrCs 的分子特征信号(molecular features),如荷质比(m/z)、典型官能团、分子式和元素组成等.基于非靶向分析方法,一方面可掌握已知 TOrCs、疑似 TOrCs、未知 TOrCs 和处理中生成中间产物及其浓度或丰度;另一方面可分析各污染物在处理过程中的浓度变化,继而绘制水样的 TOrCs“指纹”特征,综合评价污水再生处理 TOrCs 效率^[50].

Parry 等^[13]利用非靶向分析技术,可高效评价不同运行条件下紫外线高级氧化对 TOrCs 的去除效率,且具有如下优点:①准确性高,其对去除率的评价结果与靶向 TOrCs 评价结果基本一致,相关系数为 0.95;②信息丰富,非靶向分析可同时评价 >2500 种 TOrCs 的去除效率;③灵敏度高,可快速筛查出低浓度的难去除 TOrCs,并给出分子式或其含有的特征官能团;④鉴定氧化中间产物数量、相对丰度和结构特征等.但非靶向“指纹”图谱还不能用于确定 TOrCs 毒性和有毒中间产物.

因此,针对 TOrCs 的定性和定量检测难题,以及由此导致的技术运行和工艺调控难题,应加强城市污水或再生水中高分辨率质谱进行靶向检测和非靶向检测 TOrCs 研究,继而绘制城市污水中 TOrCs“指纹”图谱,推动水环境中 TOrCs 筛查、溯源、预警和水处理中 TOrCs 去除效率评价、运行管理.

2.2 污水再生处理 TOrCs 控制标准与思路

由于 TOrCs 的浓度检测、风险评价和阈值确定等面临的难题,TOrCs 的浓度限值标准研制和实施难度大^[54].为此,须转变污染物浓度控制的传统思路,基于污染物去除能力和处理技术操作性,制定污水再生处理的 TOrCs 去除能力标准、处理工艺中各单元的技术标准和快速指示去除效率的指标体系等.

2.2.1 去除能力评价与去除能力标准

多级屏障污水再生处理体系是去除 TOrCs 等难处理污染物和保障水质安全的核心,评价各工艺的 TOrCs 去除能力并制定 TOrCs 处理能力要求,将有助于工艺冗余度设计、水质安全可靠保障^[55].

处理能力评价是指,掌握水质条件、操作条件、TOrCs 理化性质等对处理工艺去除 TOrCs 效率的影响,包括 3 个方面.①评价不同水质条件下处理工艺对 TOrCs 去除效率、出水 TOrCs 浓度的波动规律,有助于确定合适的技术选择和配置.②评价处理工艺对不同 TOrCs 的去除能力,有助于为各工艺选取合适的指示性 TOrCs;③掌握不同操作条件下,处理工艺对 TOrCs 处理能力,有助于提升工艺的冗余度设计.目前,生物曝气滤池、混凝沉淀、活性炭吸附和化学氧化等对不同 TOrCs 的去除效率研究较多^[56],如表 2 所示.但是,水质波动下的去除效率变化和处理工艺操作条件的调控等研究仍有待完善^[57].

去除能力标准是指:基于有害因子初始浓度和有害因子可接受阈值,制定有害因子去除效率要求.美国 EPA 水回用指南中首先对病原(指示)微生物风险控制提出了去除能力标准的概念,并对不同用途再生水规定了肠道病毒、隐孢子虫、贾地鞭毛虫和总大肠菌群的对数去除率为 9~12^[58].

去除能力标准也被逐渐用于 TOrCs 深度处理,如瑞士规定臭氧和活性炭对城市污水厂二级出水中的 TOrCs 去除效率须大于 80%,美国加州规定紫外线/ H_2O_2 对反渗透出水中的 1,4-二噁烷或典型有机污染物的去除效率需大于 69%^[3,30].

然而,目前关于 TOrCs 去除能力标准的研制尚不完善,去除率限值、适用范围和 TOrCs 种类等还需要去除率与风险控制关联关系的理论支撑、处理能力评级依据实际运行数据论证.

表 2 城市污水再生处理对典型 TOrCs 的去除效率^[26,54]/%

Table 2 Removal efficiency of representative TOrCs in municipal wastewater by advanced treatments/%

深度处理技术	抗生素 ¹⁾	卡马西平	二氯芬酸	布洛芬	扑热息痛	雌激素 ²⁾	二甲基亚硝胺
二级生物处理	10~50	—	10~50	>90	—	>90	—
微滤	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
超滤+粉末活性炭	>90	>90	>90	>90	>90	>90	—
纳滤	50~80	50~80	50~80	50~80	50~80	50~80	—
反渗透	>95	>95	>95	>95	>95	>95	20~50
粉末活性炭	20~>80	50~80	20~50	<20	50~80	50~80	—
颗粒活性炭	>90	>90	>90	>90	—	>90	>90
臭氧氧化	>95	50~80	>95	50~80	>95	>95	50~90
高级氧化(UV/ H_2O_2 等)	50~80	>80	>80	>80	>80	>80	>90
氯化氧化	>80	<20	>80	<20	>80	<20	—

1) 红霉素、磺胺甲噁唑和甲氧苄氨嘧啶; 2) 雌二醇、雌酮和乙炔雌二醇等

2.2.2 去除 TO_rCs 的技术标准

技术标准是指:为满足去除能力标准时,各技术单元所需要达到的操作条件,如臭氧投加量、紫外线剂量、活性炭吸附水力停留时间和反渗透膜压力等.技术标准或规范已应用于再生水消毒领域,例如《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923-2005)标准规定余氯为每日监测项目;《城市污水再生利用景观环境用水水质》(GB/T 18921-2019)标准规定娱乐用水的余氯为 0.05 ~ 0.1 mg·L⁻¹.美国加州规定了再生水补充饮用水源时消毒处理所需要的氯接触时间(CT 值 450 min·mg·L⁻¹)、臭氧接触时间(CT 1 min·mg·L⁻¹)或紫外线剂量(50 ~ 100 mJ·cm⁻²),佛罗里达州也为不同的消毒目标制定了氯触时间(CT 值 25 ~ 120 min·mg·L⁻¹)^[59].

目前,还没有发布以去除 TO_rCs 为目标的污水再生处理技术标准.但已有研究开始关注以 TO_rCs 去除效率为目标时,在不同水质波动下的操作参数,如臭氧投加量、紫外线剂量和 H₂O₂ 投加量等^[39,60,61].

制定 TO_rCs 处理技术标准的关键包含两个方面,一是掌握操作条件与 TO_rCs 去除效率的关联关系、水质波动下操作条件的调控方法;另一方面是合理分配工艺流程中各技术单元的负荷,保证各单元以合理的运行能耗或成本达到技术标准^[35].

2.2.3 指示 TO_rCs 去除效率和运行状况的替代性指标

为实时监测污水再生处理效率,发展基于 DOM 去除导致的水质参数变化(紫外线吸收值或荧光值)及其与 TO_rCs 去除率的关联规律,即替代性指标,对工艺调控和管理具有重要的应用价值^[62].具体包括两个方面:丰富替代性指标类型、发展替代性指标的理论关联和非线性模型.

一方面,发展直观响应理化本质变化的新型替代性指标,如供电子能力.化学氧化处理的本质为电子转移,供电子能力变化率是氧化处理程度的直观体现.供电子能力变化率在指示 TO_rCs 去除效率的同时,可与其它水质指标的变化率(如紫外线吸收值)共同解析 DOM 和 TO_rCs 的氧化反应类型和官能团变化特征^[63],并阐明紫外线吸收值变化率和 TO_rCs 去除效率的理论关联^[48].

另一方面,发展替代性指标的指示模型与方法.紫外线吸收的变化率与 TO_rCs 去除率多以线性相关为主,近年来多段-非线性指示模型和多指标协同指示方法在 TO_rCs 处理中受到关注^[64].这主要是由于,随着处理程度加深(如臭氧投加量升高),TO_rCs 去除率与水质参数变化率之间的关联特征发生变

化,替代性指标常常不能线性指示 TO_rCs 去除率^[41].基于处理程度的经验式分段指示模型和基于 DOM 活性官能团变化的非线性指示模型等近年来被逐渐提出,具有指示阈值范围宽、指示 TO_rCs 种类多和指示精度高等优点^[40,60,65].

综上,针对 TO_rCs 浓度限值确定难题和技术开发与运行难题,应在掌握不同深度处理技术对 TO_rCs 去除效率及优化运行参数的基础上,制定控制城市污水或再生水中 TO_rCs 的去除能力标准及相对应的技术标准.此外,为了克服 TO_rCs 检测难题和工艺运行调控难题,应进一步开展污水再生深度处理中可快速准确指示 TO_rCs 去除效率的替代性指标和指示模型研究.

3 结论

(1) TO_rCs 浓度低,其在再生水复杂水质条件下的化学检测面临结构定性难,浓度定量误差大,可高达 300%.

(2) TO_rCs 的风险评价结果受评价物种和毒性终点等影响,不同评价物种或毒性终点评价同一 TO_rC 的风险阈值差异大,差异可高达 5 个数量级,导致优先控制 TO_rCs 种类和浓度限值确定难.

(3) TO_rCs 占总有机碳比例小于 0.01%,现有深度处理对 TO_rCs 的选择性弱,去除效率低,且水质波动下的处理效率保障、反馈调控难.

(4) TO_rCs 浓度检测具有明显的时间滞后和准确性低等缺点,导致 TO_rCs 浓度标准的制定和实施困难,而可在线监控的替代性指标对 TO_rCs 去除效率和水质安全的指示效果缺理论支撑和模型优化,导致工艺运行调控不及时、处理效率评价和管理困难.

(5) 为此,须转变污染物浓度控制的传统思路,在化学检测方面,发展 TO_rCs 非靶向筛查和“指纹图谱”新思路,克服 TO_rCs 浓度检测、处理效率评价、处理产物分析等难题;在控制标准方面,发展去除能力标准、处理技术标准和替代性指标体系,支撑 TO_rCs 深度处理技术开发、工艺运行和管理,指导再生水 TO_rCs 风险控制.

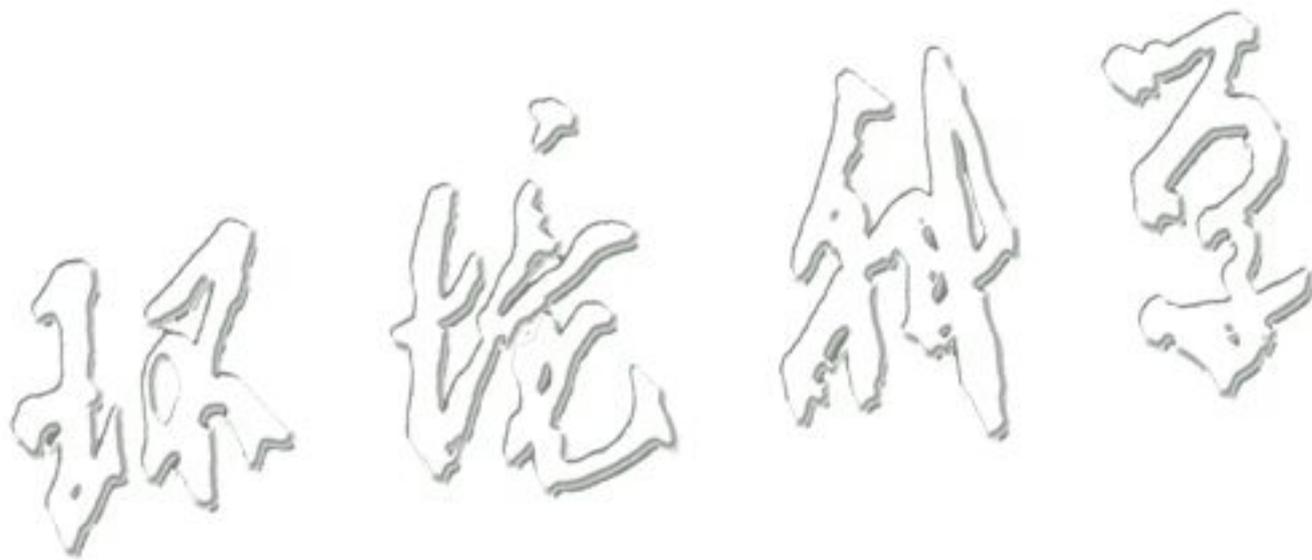
参考文献:

- [1] Qu J H, Wang H C, Wang K J, et al. Municipal wastewater treatment in China: Development history and future perspectives [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(6), doi: 10.1007/s11783-019-1172-x.
- [2] 胡洪营,孙迎雪,陈卓,等.城市水环境治理面临的课题与长效治理模式[J].*环境工程*, 2019, 37(10): 6-15.
Hu H Y, Sun Y X, Chen Z, et al. Topics and long-term governance model of urban water environment governance [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(10): 6-15.

- [3] US CSWRCB. Title 17 California Code of Regulations, State Board, Recycled related to recycled water [R]. Sacramento: U. S. California State Water Resources Control Board, 2018.
- [4] 胡洪营, 杜焯, 吴乾元, 等. 系统工程视野下的再生水饮用回用安全保障体系构建[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(7): 1163-1173.
Hu H Y, Du Y, Wu Q Y, *et al.* Building the security guarantee system for water potable reuse in the vision of systematic engineering[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(7): 1163-1173.
- [5] 胡洪营, 吴乾元, 黄晶晶, 等. 再生水水质安全评价与保障原理[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [6] Sousa J C G, Ribeiro A R, Barbosa M O, *et al.* A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 146-162.
- [7] Rizzo L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment [J]. Water Research, 2011, **45**(15): 4311-4340.
- [8] 李默, 汪震哲, 陈志强, 等. AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4584-4592.
Li M, Wang Z Z, Chen Z Q, *et al.* Reduction of wastewater organic micro-pollutants and genotoxicity in a hybrid process involving anaerobic-anoxic-oxic and ozonation treatments [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4584-4592.
- [9] 秦伟, 白文荣, 周明月, 等. 北运河表层水体中微量有机污染物分布特征及潜在风险[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(3): 649-658.
Qin W, Bai W R, Zhou M Y, *et al.* Potential risk and distribution characteristics of trace organic pollutants in surface water of Beiyun River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(3): 649-658.
- [10] Petric B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring[J]. Water Research, 2015, **72**: 3-27.
- [11] Wang J L, Wang S Z. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2016, **182**: 620-640.
- [12] How Z T, Linge K L, Busetti F, *et al.* Formation of odorous and hazardous by-products from the chlorination of amino acids[J]. Water Research, 2018, **146**: 10-18.
- [13] Parry E, Young T M. Comparing targeted and non-targeted high-resolution mass spectrometric approaches for assessing advanced oxidation reactor performance[J]. Water Research, 2016, **104**: 72-81.
- [14] He W, Kong X Z, Qin N, *et al.* Combining species sensitivity distribution (SSD) model and thermodynamic index (exergy) for system-level ecological risk assessment of contaminants in aquatic ecosystems [J]. Environment International, 2019, **133**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105275.
- [15] Grandclément C, Seyssiecq I, Piram A, *et al.* From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review[J]. Water Research, 2017, **111**: 297-317.
- [16] Nagy-Kovács Z, László B, Fleit E, *et al.* Behavior of organic micropollutants during river bank filtration in Budapest, Hungary [J]. Water, 2018, **10**(12), doi: 10.3390/w10121861.
- [17] Bieher S, Snyder S A, Dagnino S, *et al.* Management strategies for trace organic chemicals in water-A review of international approaches[J]. Chemosphere, 2018, **195**: 410-426.
- [18] Takeuchi H, Tanaka H. Water reuse and recycling in Japan — History, current situation, and future perspectives [J]. Water Cycle, 2020, **1**: 1-12.
- [19] Albergamo V, Schollée J E, Schymanski E L, *et al.* Nontarget screening reveals time trends of polar micropollutants in a riverbank filtration system [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(13): 7584-7594.
- [20] Sedlak D L, Gray J L, Pinkston K E. Peer reviewed: understanding microcontaminants in recycled water [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(23): 508A-515A.
- [21] Pérez-Fernández V, Mainero Rocca L, Tomai P, *et al.* Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, **983**: 9-41.
- [22] Gosetti F, Mazzucco E, Gennaro M C, *et al.* Contaminants in water: non-target UHPLC/MS analysis [J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, **14**(1): 51-65.
- [23] Ort C, Lawrence M G, Reungoat J, *et al.* Sampling for ppeps in wastewater systems: comparison of different sampling modes and optimization strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(16): 6289-6296.
- [24] Baker D R, Kasprzyk-Hordern B. Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, **1218**(12): 1620-1631.
- [25] Huntscha S, Singer H P, McArdell C S, *et al.* Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, **1268**: 74-83.
- [26] US CSWRCB. Monitoring strategies for chemicals of emerging concern (CECs) in recycled water-Recommendations of a Science Advisory Panel Convened by the State Water Resources Control Board [R]. Sacramento: U. S. California State Water Resources Control Board, 2018.
- [27] US EPA. Generic ecological assessment endpoints (GEAEs) for ecological risk assessment [R]. Washington D. C. : U. S. Environmental Protection Agency, 2003.
- [28] 林荣华, 姜辉, 王猛, 等. 物种敏感度分布(SSD)方法在农药环境风险评估中的应用[J]. 生态毒理学报, 2017, **12**(4): 110-118.
Lin R H, Jiang H, Wang M, *et al.* Application of Species Sensitivity Distribution (SSD) to the environmental risk assessment of pesticides [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, **12**(4): 110-118.
- [29] US NWRI. Examining the criteria for direct potable reuse (NWRI Report) [R]. Fountain Valley: U. S. National Water Research Institute, 2013.
- [30] Swiss OFEV. Elimination des micropolluants dans les STEP[R]. Bern: Swiss Office Fédérale de l'Environnement, 2014.
- [31] Fang H, Tong W, Perkins R, *et al.* Quantitative comparisons of in vitro assays for estrogenic activities[J]. Environmental Health Perspectives, 2000, **108**(8): 723-729.
- [32] Andersen H R, Andersson A M, Arnold S F, *et al.* Comparison of short-term estrogenicity tests for identification of hormone-disrupting chemicals [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, **107**(S1): 89-108.

- [33] 巫寅虎, 王琦, 童心, 等. 污水再生处理反渗透系统进水膜污垢潜势评价方法及指标体系[J]. 环境工程, 2020, **38**(3): 51-57, 109.
Wu Y H, Wang Q, Tong X, *et al.* The evaluation methods and index system of reverse osmosis membrane fouling potential of the influent in wastewater reclamation process: a review [J]. Environmental Engineering, 2020, **38**(3): 51-57, 109.
- [34] Quinlivan P A, Li L, Knappe D R U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter[J]. Water Research, 2005, **39**(8): 1663-1673.
- [35] Kwon M, Kye H, Jung Y, *et al.* Performance characterization and kinetic modeling of ozonation using a new method; $R_{OH,03}$ concept[J]. Water Research, 2017, **122**: 172-182.
- [36] Wang W L, Wu Q Y, Li Z M, *et al.* Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: carbamazepine degradation and toxicity changes [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **310**: 148-156.
- [37] Albergamo V, Blankert B, Cornelissen E R, *et al.* Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment[J]. Water Research, 2019, **148**: 535-545.
- [38] Wang Y H, Wu Y H, Tong X, *et al.* Chlorine disinfection significantly aggravated the biofouling of reverse osmosis membrane used for municipal wastewater reclamation[J]. Water Research, 2019, **154**: 246-257.
- [39] Chys M, Audenaert W T M, Stapel H, *et al.* Techno-economic assessment of surrogate-based real-time control and monitoring of secondary effluent ozonation at pilot scale [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **352**: 431-440.
- [40] Wang W L, Chen Z, Du Y, *et al.* Elimination of isothiazolinone biocides in reverse osmosis concentrate by ozonation: a two-phase kinetics and a non-linear surrogate model [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **389**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121898.
- [41] Chon K, Salhi E, Von Gunten U. Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents [J]. Water Research, 2015, **81**: 388-397.
- [42] 孙迎雪, 胡洪营, 汤芳, 等. 城市污水再生处理反渗透系统 RO 浓水的水质特征[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(1): 72-79.
Sun Y X, Hu H Y, Tang F, *et al.* Water quality characteristics of ro concentrate produced during municipal wastewater reclamation reverse osmosis (mWRRO) process [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(1): 72-79.
- [43] Wang W L, Wu Q Y, Huang N, *et al.* Potential risks from UV/ H_2O_2 oxidation and UV photocatalysis: a review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products[J]. Water Research, 2018, **141**: 109-125.
- [44] Ikehata K. Recent research on ozonation by-products in water and wastewater treatment: formation, control, mitigation, and other relevant topics[A]. In: Bui X T, Chiemchaisri C, Fujioka T, *et al* (Eds.). Water and Wastewater Treatment Technologies[M]. Singapore: Springer, 2019. 117-144.
- [45] Castiglioni S, Zuccato E, Crisci E, *et al.* Identification and measurement of illicit drugs and their metabolites in urban wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2006, **78**(24): 8421-8429.
- [46] US CSWRCB. Titles 17 and 22 California Code of Regulations, State Board, Recycled related to recycled water [R]. Sacramento: U. S. California State Water Resources Control Board, 2013.
- [47] Park M, Anumol T, Daniels K D, *et al.* Predicting trace organic compound attenuation by ozone oxidation: development of indicator and surrogate models[J]. Water Research, 2017, **119**: 21-32.
- [48] Wu Q Y, Zhou T H, Du Y, *et al.* Characterizing the molecular weight distribution of dissolved organic matter by measuring the contents of electron-donating moieties, UV absorbance, and fluorescence intensity [J]. Environment International, 2020, **137**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105570.
- [49] 李默. 氧化-超滤工艺对污水厂二级出水有机物及生物毒性削减效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
Li M. Study on reduction of organic matters and bio-toxicity from wastewater treatment plant effluent by oxidation-ultrafiltration [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [50] Hollender J, Schymanski E L, Singer H P, *et al.* Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: ready to go? [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(20): 11505-11512.
- [51] Kadokami K, Sato K, Hanada Y, *et al.* Simultaneous determination of 266 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion trap MS[J]. Analytical Sciences, 1995, **11**(3): 375-384.
- [52] Lara-Martín P A, Chíaia-Hernández A C, Biel-Maeso M, *et al.* Tracing urban wastewater contaminants into the Atlantic ocean by nontarget screening[J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(7): 3996-4005.
- [53] Ruff M, Mueller M S, Loos M, *et al.* Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry-Identification of unknown sources and compounds [J]. Water Research, 2015, **87**: 145-154.
- [54] US EPA. Guidelines for water reuse 2012[M]. Washington D. C.: U. S. Environmental Protection Agency, 2012.
- [55] US AWWA. Framework for direct potable reuse[M]. Washton D. C.: American Water Works Association, 2015.
- [56] 陈楚晓, 杨博喧, 陈志强, 等. 含炭高密度沉淀池/超滤工艺处理污水厂二级出水[J]. 中国给水排水, 2020, **36**(1): 18-22.
Chen C X, Yang B X, Chen Z Q, *et al.* Advanced treatment of secondary effluent by combined process of high-density sedimentation tank with powdered activated carbon and ultrafiltration[J]. China Water & Wastewater, 2020, **36**(1): 18-22.
- [57] 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(自然科学版), 2020, **43**(2): 143-172.
Wang J L. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2020, **43**(2): 143-172.
- [58] US CSWRCB. Investigation on the feasibility of developing uniform water recycling criteria for direct potable reuse [R]. Sacramento: U. S. California State Water Resources Control Board, 2016.
- [59] US EPA. 2017 Potable reuse compendium[M]. Washington D. C.: U. S. Environmental Protection Agency, 2017.
- [60] Chys M, Audenaert W T M, Deniere E, *et al.* Surrogate-based correlation models in view of real-time control of ozonation of secondary treated municipal wastewater-model development and

- dynamic validation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(24): 14233-14243.
- [61] Kwon M, Kim S, Jung Y, *et al.* The impact of natural variation of OH radical demand of drinking water sources on the optimum operation of the UV/H₂O₂ process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(6): 3177-3186.
- [62] Wenk J, Aeschbacher M, Salhi E, *et al.* Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: Effects on its optical and antioxidant properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(19): 11147-11156.
- [63] Zhang S N, Rouge V, Gutierrez L, *et al.* Reactivity of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) to sulfate radicals: Reaction kinetics and structural transformation [J]. *Water Research*, 2019, **163**, doi: 10.1016/j.watres.2019.07.013.
- [64] Yu Y W, Park M, Wu S M, *et al.* Strategies for selecting indicator compounds to assess attenuation of emerging contaminants during UV advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2019, **166**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115030.
- [65] Ulliman S L, Korak J A, Linden K G, *et al.* Methodology for selection of optical parameters as wastewater effluent organic matter surrogates [J]. *Water Research*, 2020, **170**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115321.



CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i>	(2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i>	(2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i>	(2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i>	(2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i>	(2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i>	(2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i>	(2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i>	(2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i>	(2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i>	(2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i>	(2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i>	(2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i>	(2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan	(2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i>	(2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i>	(2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i>	(2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i>	(2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i>	(2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANY Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i>	(2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i>	(2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i>	(2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui	(2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng	(2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i>	(2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang	(2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i>	(2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i>	(2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua	(2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i>	(2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i>	(2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i>	(2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-jian, <i>et al.</i>	(2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i>	(2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i>	(2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i>	(2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i>	(2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yang, <i>et al.</i>	(2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i>	(2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i>	(2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i>	(2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i>	(3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i>	(3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i>	(3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i>	(3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i>	(3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i>	(3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i>	(3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i>	(3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long	(3084)