

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023022802

李昌林, 胡林锐, 郭辰琦, 等. 浙江省典型污水处理厂中氯苯类化合物的赋存特征及风险评估[J]. 环境化学, 2024, 43(2): 416-424.

LI Changlin, HU Linrui, GUO Chenqi, et al. Occurrence characteristics and risk assessment of chlorobenzenes in typically wastewater treatment plants from Zhejiang Province[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (2): 416-424.

浙江省典型污水处理厂中氯苯类化合物的赋存特征及风险评估*

李昌林¹ 胡林锐² 郭辰琦² 曾滔² 宋爽² 张海燕^{1**}

(1. 国科大杭州高等研究院环境学院, 杭州, 310024; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州, 310032)

摘要 氯苯类化合物(chlorobenzene, CBs)是一类具有高毒性、难降解和易富集性的有机氯化物,持续受到广泛关注.污水处理厂在城市水污染控制中发挥着重要作用,然而,目前关于污水处理厂中的CBs研究十分有限,其消减规律与排放特征仍不清楚.本研究系统分析了浙江省两家典型污水处理厂中CBs的赋存特征、去除效率及排放潜在风险.发现CBs在各污水处理厂污水中普遍存在,但污染水平较低,出水中CBs的总浓度范围为17.4—75.1 ng·L⁻¹,远低于我国相关排放标准.二氯苯是进出水中CBs的主要组成成分,占比49.3%—64.1%.厌氧处理及污泥吸附沉淀对CBs的去除效果相对较好,但现有污水处理工艺对CBs的总体去除效果不佳,部分处理单元还存在CBs含量上升情况.基于环境影响度(ambient severity, AS)和风险熵值(risk quotients, RQs)评估结果表明,所研究污水处理厂排放水中CBs对人体健康以及生态风险较小(AS < 1, RQs < 0.1).研究结果有助于深入了解CBs在污水处理系统中的环境行为和排放风险,也为优化污水处理工艺、进一步控制和减少CBs水污染提供了基础数据.

关键词 氯苯类化合物, 污水处理厂, 赋存特征, 风险评估.

Occurrence characteristics and risk assessment of chlorobenzenes in typically wastewater treatment plants from Zhejiang Province

LI Changlin¹ HU Linrui² GUO Chenqi² ZENG Tao²
SONG Shuang² ZHANG Haiyan^{1**}

(1. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou, 310024, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China)

Abstract Chlorobenzenes (CBs), a group of chlorinated organic compounds, have been concerned for their high toxicity, poor degradability, and strong ability of accumulation by the public. Wastewater treatment plants (WWTPs) play an important role in controlling the urban water pollution; whereas the research on CBs in WWTPs is extremely limited, reduction trends and emission characteristics of which are still not well-known. This study systematically analyzed the occurrence characteristics, removal efficiency, and potential risks of emission of CBs in different treatment processes of two typical WWTPs in Zhejiang Province. The results showed that CBs presented frequently in the wastewater samples from the WWTPs, but in low pollution levels. Concentrations of CBs in the effluents were in the range 17.4—75.1 ng·L⁻¹, far below the related

2023年2月28日收稿(Received: February 28, 2023).

* 国家自然科学基金(21976159)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976159).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: +86 0571 86085087, E-mail: zhanghaiyan@ucas.ac.cn

emission standard of China. Dichlorobenzene was the main component of CBs in the influents and effluents, accounting for 49.3%—64.1% of the total CBs. Anaerobic treatment and sludge adsorption precipitation had relatively good removal efficiency for CBs. However, the existing wastewater treatment processes generally had poor capacities for removing CBs, and some treatment processes were even found an increased effect on CB contents. Based on the evaluation results of ambient severity (AS) and risk quotient (RQ), it was indicated that the human health and ecological environmental impact of CBs in the effluent from the studied WWTPs was relatively low ($AS < 1$, $RQ < 0.1$). These findings contribute to a deeper understanding of the environmental behaviors and emission risks of CBs in WWTPs, also provide essential data for optimizing wastewater treatment processes and further controlling and reducing the CBs in wastewater.

Keywords chlorobenzenes, wastewater treatment plants, occurrence characteristics, risk assessment.

氯苯类化合物(chlorobenzenes, CBs)是一类人工合成的有机氯化合物,包括一氯苯(monochlorobenzene, MoCB)、二氯苯(dichlorobenzene, DiCB)、三氯苯(trichlorobenzene, TrCB)、四氯苯(tetrachlorobenzene, TeCB)、五氯苯(pentachlorobenzene, PeCB)和六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)。这类化合物具有高毒性、难降解性和生物蓄积性,其中 PeCB 和 HCB 早已作为持久性有机污染物被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控污染物名单中,被禁止商业化生产和使用^[1-2]。而一些 CBs 仍在被广泛地应用于制药、农药、印刷、染色、皮革和电子制造等工业生产以及相关产品在农业生产、日常生活中的使用^[3-6]。含 CBs 的工业废水、城市污水和农业排水等排入自然水体,可能造成 CBs 水污染,直接或间接地危害生态环境和人体健康。

污水处理厂作为收集、集中处理和排放城镇污水的关键设施,也成为了污染物的潜在“二次源”。目前,关于污水处理厂中 CBs 的研究主要集中在污泥介质^[7-9],而污水中 CBs 的基础数据仍十分有限。通过污水处理厂进出水以及各处理单元污水中 CBs 的含量和组成分布分析,能够了解当地工业废水或生活污水中 CBs 的赋存情况以及污水处理工艺对 CBs 的去除效率,并有助于判断排放的 CBs 是否会对受纳水环境造成生态危害等。以往若干有关我国污水处理厂污水中 CBs 的研究^[5,10]仅分析了一部分氯苯物质,对所有同族体的赋存和去除情况缺乏全面性了解,不利于相关污染与风险的精准防控。

纺织印染行业常使用 CBs 作为染料及助剂的溶剂,导致纺织印染废水中往往含有 CBs 污染。我国中山市、东莞市、佛山市和广州市的纺织印染废水处理厂出水中能检测到几百到几千纳克每升的 CBs(CI4-CI6)^[5]。浙江省地处中国东南沿海、长江三角洲南翼,工业化和城市化程度高,其中纺织印染产业规模更是位列全国第一,然而省内纺织印染发达地区污水处理厂污水中 CBs 的赋存特征及排放风险尚无报道,亟待展开研究。

本文分析了浙江省纺织印染较发达城市两家污水处理厂污水中 CBs(CI1-CI6)的浓度水平和组成分布特征,探讨了 CBs 在不同工艺处理过程中的变化规律与去除效率。此外,还基于环境影响度和风险熵值计算模型,评估了污水处理厂排放水体中 CBs 可能产生的生态环境风险,为 CBs 水污染及风险防治提供了科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集与预处理

2020年12月,在浙江省嘉兴市两家污水处理厂采集了17个不同工艺单元的水样。两家污水厂的主要处理工艺流程和采样点如图1所示。第一家污水处理厂是该市最大的城镇综合污水处理厂,总处理规模为 $6 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,包括两期工程(以下分别称为“A系统”和“B系统”)。该厂进水水质复杂,进水中工业废水与生活污水比例约为50:50,其中工业废水种类也较为多样化,含有纺织印染、化工、机械加工等多种行业废水。第二家污水处理厂(以下简称“C系统”)是以印染纺织废水为主的中小型污水处

理厂, 处理规模为 $3.3 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 工业废水约占其进水的 88%. 使用预先洗净的棕色玻璃瓶采集水样, 确保每个采样瓶装满水样, 避免顶部空间留有空气. 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行样品前处理.

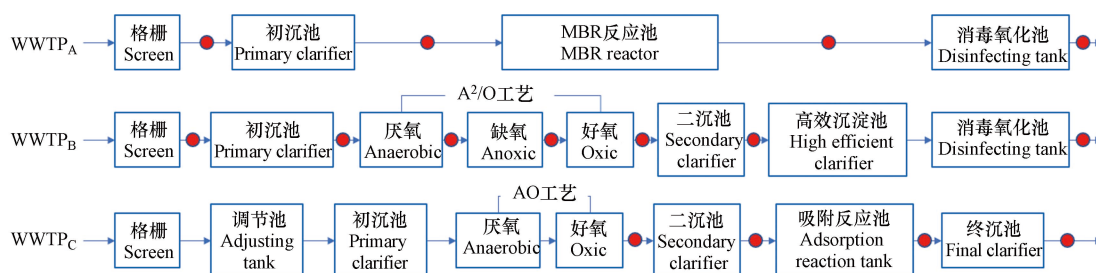


图 1 污水处理工艺流程图

红点代表采样点

Fig.1 Schematic diagram of the wastewater treatment processes

Red dots represent the sampling points.

1.2 试剂与材料

正己烷和二氯甲烷均为农残级, 购自 J.T.Baker(美国). 氯化钠(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司. 无水硫酸钠(分析纯)购自天津市永大化学试剂有限公司. 弗罗里硅土(60—100目)购自 Supelco 公司(美国). 硅胶(0.063—0.100 mm)从德国 Merck 公司购得. 使用前, 弗罗里硅土在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下活化 7 h; 硅胶以及无水硫酸钠在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 6 h, 然后装入试剂瓶中并用封口膜封口, 保存在干燥器中备用. 石英棉购自 Sigma 公司(美国).

CBs 混合标准液含有 MoCB, 3 种 DiCB(1,4-DiCB、1,3-DiCB 和 1,2-DiCB), 3 种 TrCB(1,3,5-TrCB、1,2,4-TrCB 和 1,2,3-TrCB), 3 种 TeCB(1,2,3,5-TeCB、1,2,4,5-TeCB 和 1,2,3,4-TeCB), PeCB 以及 HCB, 各物质浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 购自 AccuStandard 公司(美国). ^{13}C 同位素标记的六氯苯标准液($0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 于壬烷中)作为内标, 购自 Cambridge 公司(美国).

1.3 样品前处理

采用液液萃取法提取水样中的 CBs, 具体步骤: 首先, 量取 250 mL 水样置于分液漏斗中, 并加入 5 g 氯化钠、25 mL 二氯甲烷和 100 ng 的 $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ 标准, 充分振摇 6 min, 待溶液静置分层后, 收集二氯甲烷相. 该萃取过程共重复 3 次, 合并每一次的萃取液. 随后, 使用无水硫酸钠对萃取液进行脱水, 并在 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下利用旋转蒸发器将萃取液浓缩至 2—3 mL. 采用自制层析柱(5 mL 玻璃移液管, 从上往下依次为 0.5 g 无水硫酸钠、0.5 g 硅胶和 1 g 弗罗里硅土)对浓缩后的萃取液进行净化, 先用 10 mL 正己烷预淋洗净化柱, 随后上载萃取液, 再用 20 mL 正己烷洗脱目标物. 将上述净化过程收集的洗脱液经旋转蒸发浓缩至 2—3 mL, 并氮吹浓缩定容至 1 mL, 密封保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱, 待进行仪器分析.

1.4 仪器分析

采用气相色谱(安捷伦 7890A 型)和质谱(安捷伦 5975 型)联用方法进行 CBs 的定性和定量分析.

气相参数: 毛细管气相色谱柱 DB-5MS($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, 美国 Agilent 公司); 以 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速的氦气(99.999%)作为载气; 进样口温度: $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 程序升温模式: 初始温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 6 min, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1 min, 以 $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 3 min, 以 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 3 min; 进样量为 $1 \mu\text{L}$.

质谱参数: 电子轰击离子源(EI); 离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$; 四极杆温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$; 传输线温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$; 离子源电子能量 70 eV; 溶剂延迟 6 min; 采集模式为选择离子扫描(SIM).

1.5 质量保证与质量控制

实验过程保证严格的质量控制, 每个水样在进行前处理前加入了 $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ 标准指示目标物的回收率. 每 7 个样品随行 1 个实验室空白, $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ 的加标回收率为 78%—107%. 空白中检出 MoCB(平均浓度 $2.43 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、DiCB($8.12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、TrCB($1.12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、TeCB($0.27 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、PeCB($0.47 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 HCB($0.36 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 定量结果经空白扣除. 此外, 由于所采用的仪器分析方法无法彻底分开 1,2,4,5-TeCB 和 1,2,3,5-TeCB 这两种同分异构体, 因此在数据分析时对这两种物质进行合并定量. 目标物的检

出限(3 倍信噪比)范围在 0.15—0.80 ng·L⁻¹, 定量限(10 倍信噪比)范围在 0.50—2.67 ng·L⁻¹, 低于检出限的目标物浓度用 0 代替, 以便于数据统计分析。

1.6 环境影响度评价

环境影响度(ambient severity, AS)是一个用于评估污染物对环境影响程度的指标, 即水样中某种化合物的实际浓度(C_i)和其在水体中的环境目标值(C_A)的比值。当采用以对健康影响为依据的排放环境目标值(discharge multimedia environmental goals, DMEG_{WH})作为 C_A 时, AS 可以反映出污染物的生物健康风险, 对判断排放的污染物是否会构成人类健康风险具有很大帮助。AS 的计算公式如下所示^[11-12]:

$$AS_i = \frac{C_i}{DMEG_{WH}} \quad (1)$$

$$DMEG_{WH} = 675 \times LD_{50} \quad (2)$$

式中, DMEG_{WH} 也叫作最小急性毒性作用排放值, 表示生物体与排放流短期接触时排放水体中该化合物的最大允许浓度。该值可以根据大鼠经口的半数致死量(median lethal dose, LD₅₀)估算获得, 本研究所使用的 LD₅₀ 来自先前的毒理学研究^[5-6]。AS_{*i*} 值越大, 表示排放水体中该化合物的影响越大。当 AS_{*i*} < 1 时, 表明排放水体中该化合物不会对人体健康产生不可逆转的有害影响。

本研究暂不考虑各化合物之间的复合作用, 并假定 AS 值大小与潜在危害呈线性关系, 并且各化合物的效应是可以加和的。基于此, 可通过计算各组成部分的 AS 值之和来评估它们对环境的总影响, 称为总环境影响度(TAS)^[13]:

$$TAS_{ij} = \sum AS_{ij} \quad (3)$$

式中, AS_{*ij*} 是指 *j* 类化合物中第 *i* 个化合物的 AS, TAS_{*ij*} 是指 *j* 类化合物的总 AS。评价目标污染物对环境影响程度同样也以 1 为临界点。

1.7 生态风险评价

风险熵值(risk quotients, RQs)是一种常用的环境健康风险评估指标, 用于比较环境中化学物质的暴露水平和健康效应阈值之间的关系, 从而来评估人体或生态系统受到的潜在风险。可以通过计算水环境中污染物的实测浓度(measured environmental concentration, MEC)和预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC)的比率来确定 RQs^[5], 计算公式如式(4)所示。

$$RQ_s = \frac{MEC}{PNEC} \quad (4)$$

式中, PNEC 为半致死浓度(LC50, 即暴露 96 h 后, 导致 50% 的鱼死亡的污染物浓度)除以评估因子 1000, LC50 参考先前的研究^[5, 14-15]。本研究对每一种单体都进行了 RQ 评估, 每个处理单元污水的总 RQs 是指所有污染物的 RQ 之和^[14]。RQs < 0.1 时, 表明生态风险较低; 0.1 < RQs < 1 时, 表明存在中等生态风险; RQs > 1 时, 表明存在高生态风险。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 浙江省典型污水处理厂污水中 CBs 的赋存特征

所采集的浙江省两家污水处理厂水样中 CBs 的检出率为 100%, 暗示着该地区工业及生活污水中 CBs 污染普遍存在。图 2(a)显示了污水处理 A、B、C 系统进出水中 CBs 的浓度, 其中污水处理 A 系统的进水和出水中 CBs 总浓度分别为 47.0 ng·L⁻¹ 和 75.1 ng·L⁻¹, B 系统的进水和出水浓度分别为 27.5 ng·L⁻¹ 和 52.9 ng·L⁻¹, C 系统缺少进水样品, 在此不作分析, 其出水中的 CBs 总浓度为 17.4 ng·L⁻¹。3 个污水处理系统排放出水中 MoCB 和 DiCB 浓度均远低于我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)^[16] 规定的排放限值(MoCB 3 × 10⁵ ng·L⁻¹, 1,4-DiCB 4 × 10⁵ ng·L⁻¹, 1,2-DiCB 1 × 10⁶ ng·L⁻¹)。此外, 广东省纺织印染废水处理厂出水中 CBs 浓度最高达 678 ng·L⁻¹^[15], 远高于本研究中数值。这些结果表明, 浙江嘉兴地区工业废水和生活污水中 CBs 的污染较小。需要警惕的是, 污水处理 A 系统和 B 系统出水中 CBs 的浓度反而高于进水中的浓度, 说明该污水处理厂采用的处理工艺未能有效去除水中

CBs, 甚至可能在处理过程中增大 CBs 污染. 先前的研究^[5] 也同样指出了常规污水处理厂难以解决污水中 CBs 的污染问题.

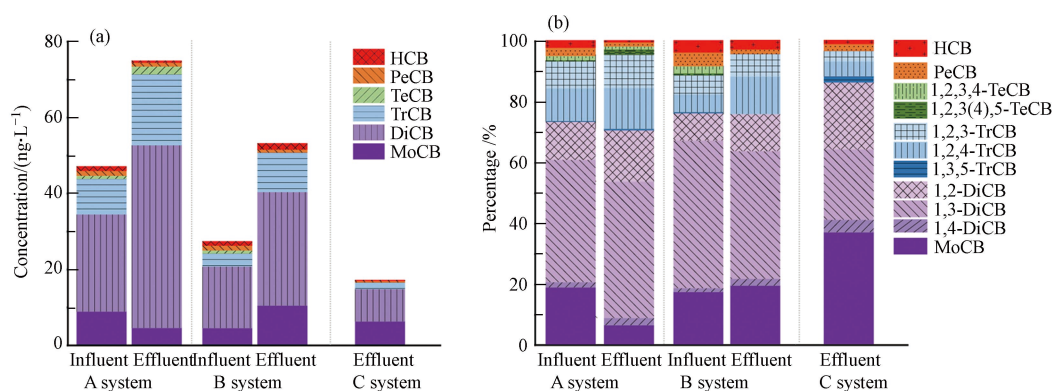


图 2 (a) 污水处理厂进出水中 CBs 总浓度和 (b) 每种氯苯类化合物在 CBs 中的占比
Fig.2 (a) Total CBs concentrations and (b) the proportion (%) of each chlorobenzene (CB) among the total CBs in the influent and effluent of WWTPs.

污水处理 A、B、C 系统进出水中 CBs 组成分布情况如图 2(b) 所示. 污水处理 A 系统和 B 系统进水中 CBs 的组成分布相似, 以 DiCB 为主要污染物, 分别占总 CBs 的 54.5% 和 58.8%. 其次是 MoCB (占比为 18.7% 和 17.2%) 和 TrCB (占比为 19.9% 和 12.5%). 此结果和这几种氯代苯类化合物在纺织印染及工业活动中被广泛用作染料、色基、颜料的中间体和原料、脱脂剂和阻燃剂等^[6, 17] 有关. TeCB、PeCB、HCB 仅占总 CBs 浓度的很小一部分, 可能是因为它们它们在纺织印染工业中使用相对较少^[18], 尤其 PeCB 和 HCB 已被禁止商业化使用, 仅作为杂质或者少量副产物存在, 因此相应的排放量也相对较少. 由于两家污水处理厂污水来源和处理工艺不同, 出水中 CBs 的组成有所差异. 在 A 系统和 B 系统出水中 DiCB 仍是主要污染物 (占比分别为 64.1% 和 56.5%), PeCB 和 HCB 的占比相比进水中的有所下降, 而 TrCB 的占比显著提高. 这表明这两个系统污水处理过程中可能存在着高氯苯脱氯行为, TrCB 是主要的中间产物^[19-20]. 在 C 系统的出水中 DiCB 也是主要污染物 (49.3%), 但 MoCB 比例 (36.8%) 较 A/B 系统 (17.2%—19.2%) 的高.

进一步分析发现, 污水处理 A 和 B 系统进出水中 1,3-DiCB 占最高比例 (40.3%—48.5%), C 系统出水中 1,3-DiCB 也是主要成分之一 (23.2%). 这可能是由于高氯代苯常见的一条脱氯途径为, $\text{HCB} \rightarrow \text{PeCB} \rightarrow 1,2,3,4\text{-TeCB} \rightarrow 1,2,3\text{-TrCB} \rightarrow 1,3\text{-DiCB} \rightarrow \text{MoCB}$ ^[20-21]. 由于苯环上 3 个氯原子相邻结构不稳定, 中间的氯原子结合苯环上碳原子的力最弱, 使其最容易脱离^[22-23]. 当 1,2,3-TrCB 脱氯后, 形成了稳定的 1,3-DiCB 结构, 脱氯反应难以继续^[22, 24].

2.2 污水处理系统各工艺对污水中 CBs 的去除效果

不同污水处理系统各个工艺单元污水中 CBs 的浓度以及去除效率如图 3 所示. 污水处理 A 系统主要采用膜生物反应器工艺 (membrane bio-reactor, MBR). 经 MBR 处理后, A 系统污水中的 CBs 浓度出现了大幅上升, 其中 DiCB 和 TrCB 的含量分别增长了 314% 和 263%. 说明 MBR 工艺对 CBs 并没有去除效果, 甚至可能导致其污染加重, 其他关于含纺织染色废水中 CBs 研究也观察到类似的情况^[5]. 这可能是由于苯环上的氯原子增强了 CBs 的吸电子能力, 导致膜生物反应器内微生物产生的氧化酶难以从苯环上吸引电子并发生氧化反应^[5]. 同时, A 系统进水组成复杂, 可能含有抑制 MBR 生物活性、影响生物处理效能的物质^[25]. 此外, MBR 工艺可能因污水中的颗粒物和有机物等的吸附或者沉积而出现膜堵塞或膜污染问题^[26], 导致 CBs 在膜上积累并在 MBR 运行过程中重新释放.

污水处理 B 系统主要采用了厌氧-缺氧-好氧工艺 (A^2/O) 和高效沉淀工艺. 在 A^2/O 工艺中, 污水中 CBs 的去除主要发生在厌氧段, 缺氧和好氧段对 CBs 的去除效果不佳. 这可能是由于有机氯化物在厌氧环境中更容易发生脱氯反应, 厌氧脱氯后非氯代或低氯代产物的生物矿化则主要发生在好氧段中进行^[5, 22]. 该系统中污水经过二沉池处理后, 水体中 MoCB 浓度显著上升, 表明存在着二次污染的情况,

这可能是由于 MoCB 与污泥结合较弱,在处理过程中被重新释放回到污水中. 其后的高效沉淀池中投加了砂和活性碳以及一些药剂,经该单元处理后 MoCB 浓度大幅度降低,得到了有效去除.

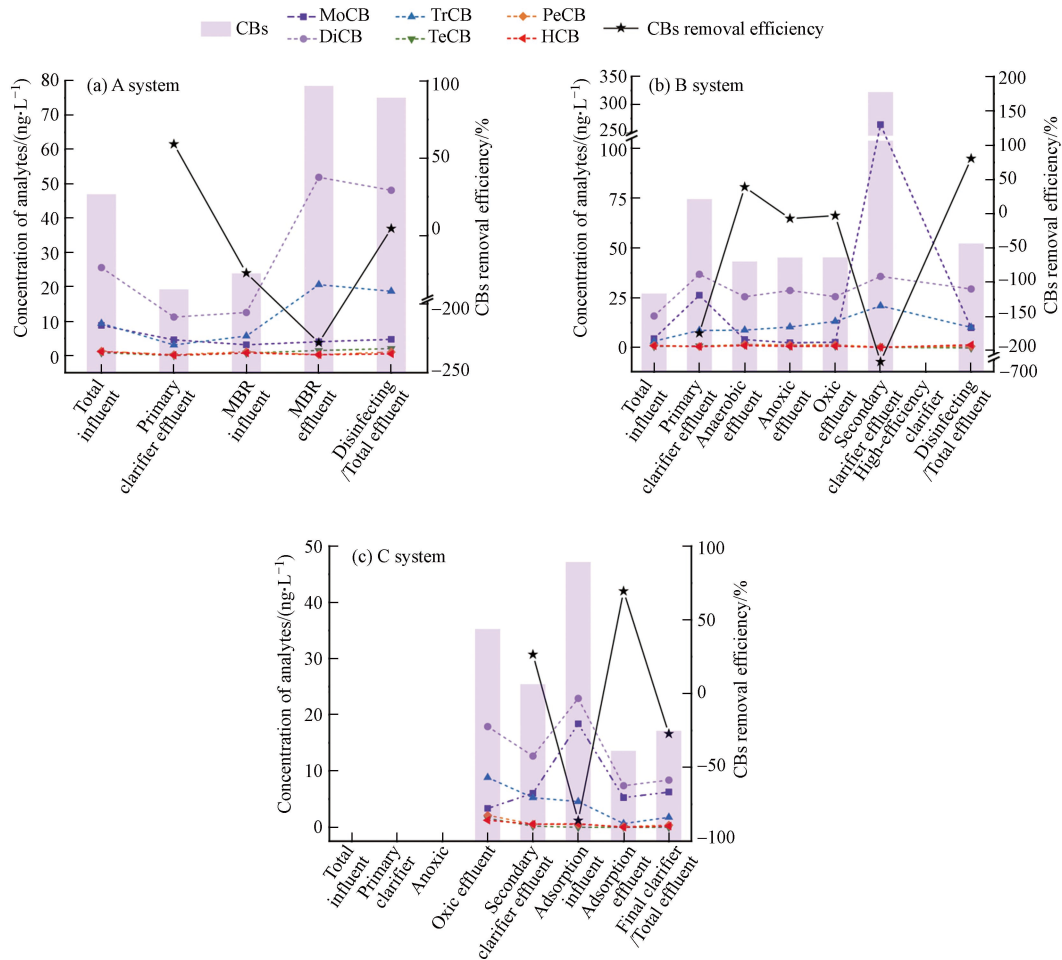


图 3 不同污水处理系统各单元污水中总 CBs 和各氯苯化合物的浓度,以及总 CBs 的去除效率

Fig.3 Concentrations of CBs and each CB compound in the wastewater from each treatment unit of the WWTPs, as well as the removal efficiency of CBs.

由于污水处理 C 系统缺少进水样本,因此研究采用好氧池出水作为进水参照,评估了 C 系统的总 CBs 去除率. 结果表明,该系统对 CBs 有一定的去除效果,且其出水中 CBs 总浓度是所有污水处理系统中最低的. 这可能与该厂污水处理量较小有关. 吸附反应池中投加了铁盐类混凝剂,能够有效去除 CBs,其中不溶物质对 CBs 的吸附去除起主要作用.

综上所述,本研究中的 3 个污水处理系统对污水中 CBs 的去除效率普遍不高,部分工艺还存在污染再释放问题,难以实现 CBs 水污染的消减控制.

2.3 污水处理厂排放水体 CBs 的生态环境风险

污水处理厂排放水体 CBs 的环境影响度及相关数据如表 1 所示. 3 个污水处理系统出水中每个目标物的 AS 值及总 CBs 的 TAS 值处于 1×10^{-10} 到 1×10^{-7} 级别范围之内,均小于 1. 该结果表明,所研究的两家污水处理厂排放水体中的 CB 单体或 CBs 整体对人类健康都不会造成显著危害. 其中,1,3-DiCB 和 1,2-DiCB 的健康影响度高于其他氯苯类化合物,其 AS 值范围分别为 5.58×10^{-9} — 4.70×10^{-8} 和 1.12×10^{-8} — 3.73×10^{-8} ,分别占总健康影响度的 20.5%—38.2% 和 23.7%—41.3%. 而 TeCB, PeCB 以及 HCB 对健康的影响极小(AS 值均小于 1×10^{-8}),对总健康影响度的贡献仅占 3.1%—5.1%,可忽略不计.

不同污水处理系统进水中 CBs 的 RQs 及相关数据如表 2 所示. 所有污水处理系统进水中 CBs 的 RQs 均小于 0.1,说明这些水体中存在的 CBs 对生态环境造成的潜在风险较小. 但是,由于这些污水会持续不断地排入自然水体,而 CBs 具有生物蓄积性和持久性^[2],可能在水生生物中累积并产生

一定的生物毒性效应,最终通过食物链危害人类健康,因此仍需警惕污水排放 CBs 带来的长期性的生态环境风险.

表 1 污水处理厂排放水体 CBs 的环境影响度及相关数据

Table 1 The ambient severity (AS) of CBs in the effluent from WWTPs and relevant data

污染物 Pollutants ^a	半数致死量/ LD ₅₀ ^[5-6] (mg·kg ⁻¹)	环境介质阈值/ DMEG _{WH} (μg·L ⁻¹)	A系统 A system		B系统 B system		C系统 C system	
			浓度/(ng·L ⁻¹) Concentration	环境影响度/ (×10 ⁻⁹) AS	浓度/(ng·L ⁻¹) Concentration	环境影响度/ (×10 ⁻⁹) AS	浓度/(ng·L ⁻¹) Concentration	环境影响度/ (×10 ⁻⁹) AS
MoCB	2290	1545750	4.72	3.05	10.2	6.60	6.34	4.10
1,4-DiCB	500	337500	1.76	5.21	1.18	3.50	0.71	2.10
1,3-DiCB	1062	716850	33.7	47.0	22.2	31.0	4.00	5.58
1,2-DiCB	500	337500	12.6	37.3	6.48	19.2	3.79	11.2
1,3,5-TrCB	800	540000	0.38	0.70	<0.61 ^b	<1.13	0.35	0.65
1,2,4-TrCB	756	510300	10.1	19.8	6.52	12.8	0.84	1.65
1,2,3-TrCB	1830	1235250	8.20	6.64	3.92	3.17	0.60	0.49
1,2,3(4),5- TeCB ^c	1500	1012500	1.33	1.31	<0.26 ^b	<0.26	<0.26 ^b	<0.26
1,2,3,4-TeCB	1727	1165725	0.70	0.06	<0.38 ^b	<0.33	<0.38 ^b	<0.33
PeCB	1167	787725	1.01	1.28	0.80	1.02	0.39	0.50
HCB	1080	729000	0.48	0.66	1.60	2.19	0.22	0.30
TAS	—	—	—	<124	—	<81.1	—	<27.2

^a MoCB、DiCB、TrCB、TeCB、PeCB和HCB分别代表一氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯苯、五氯苯和六氯苯, TAS为总环境影响度; ^b该物质未检出, 用检出限代替浓度进行计算; ^c 1,2,3,5-TeCB和1,2,4,5-TeCB无法分峰, 合并定量, 记为1,2,3(4),5-TeCB.

^a MoCB, DiCB, TrCB, TeCB, PeCB and HCB represent monochlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, tetrachlorobenzene, pentachlorobenzene and hexachlorobenzene, respectively, and TAS is total ambient severity; ^b This substance was not detected and the concentration was substituted with the limit of detection for the calculation; ^c 1,2,3,5-TeCB and 1,2,4,5-TeCB could not be separated into single peaks and were combined for quantification, which was recorded as 1,2,3(4),5-TeCB.

表 2 不同污水处理系统进出水中 CBs 的风险熵值及相关数据

Table 2 The Risk quotients (RQs) values and related data of CBs in the influent and effluent of different wastewater treatment systems

污染物 Pollutants ^a	预测无效应浓度/ (μg·L ⁻¹) ^[5,14,15] PNEC	风险熵值 RQs				
		A系统 A system		B系统 B system		C系统 C system
		进水 Influent	出水 Effluent	进水 Influent	出水 Effluent	出水 Effluent
MoCB	2.60	0.003	0.002	0.002	0.004	0.002
1,4-DiCB	0.70	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001
1,3-DiCB	0.96	0.020	0.035	0.014	0.023	0.004
1,2-DiCB	0.74	0.008	0.017	0.003	0.009	0.005
1,3,5-TrCB	— ^b	—	—	—	—	—
1,2,4-TrCB	1.32	0.004	0.008	0.001	0.005	0.001
1,2,3-TrCB	2.20	0.002	0.004	0.001	0.002	0.000
1,2,3(4),5- TeCB ^c	1.55	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
1,2,3,4-TeCB	1.10	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
PeCB	0.25	0.005	0.004	0.005	0.003	0.002
HCB	7.60	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	—	0.044	0.074	0.027	0.048	0.015

^a MoCB、DiCB、TrCB、TeCB、PeCB和HCB分别代表一氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯苯、五氯苯和六氯苯; ^b数据无法获取; ^c 1,2,3,5-TeCB和1,2,4,5-TeCB无法分峰, 合并定量, 记为1,2,3(4),5-TeCB.

^a MoCB, DiCB, TrCB, TeCB, PeCB and HCB represent monochlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, tetrachlorobenzene, pentachlorobenzene and hexachlorobenzene, respectively; ^b Data not available; ^c 1,2,3,5-TeCB and 1,2,4,5-TeCB could not be separated into single peaks and were combined for quantification, which was recorded as 1,2,3(4),5-TeCB.

3 结论(Conclusion)

本文研究了浙江省两家污水处理厂中 CBs 的赋存特征、消减规律及排放风险. 研究发现 CBs 在污水处理厂污水中普遍存在, 但污染水平较低, 以低氯代苯(如 DiCB)为主. CBs 在厌氧处理或污泥吸附沉淀处理过程中能够被部分去除, 但在 MBR 工艺、吸附反应、沉淀处理等过程中存在二次污染问题. 所研究污水处理厂排放水体 CBs 的理论生态风险较小, 但仍需警惕持续排放可能带来风险加剧. 所用 AS 和 HQ 评估方法涉及的一些假设和简化对风险评估结果也会产生影响, 多种氯苯类化合物复合污染导致的毒性效应需进一步研究. 此外, 未来也需要加强对污水处理厂污水中其他高毒性有机污染物的研究和风险评估.

参考文献 (References)

- [1] UNEP. All POPs listed in the Stockholm Convention [DB/OL]. [2023-3-10]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
- [2] SONG Y, WANG F, BIAN Y R, et al. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soils from an industrial site, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 362-368.
- [3] PATEL A, VYAS T K. Chlorobenzene degradation via ortho-cleavage pathway by newly isolated *Microbacterium* sp. strain TAS1CB from a petrochemical-contaminated site [J]. *Soil and Sediment Contamination:an International Journal*, 2015, 24(7): 786-795.
- [4] KLEES M, HOMBRECHER K, GLADTKE D. Polychlorinated biphenyls in the surrounding of an e-waste recycling facility in North-Rhine Westphalia: Levels in plants and dusts, spatial distribution, homologue pattern and source identification using the combination of plants and wind direction data [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603/604: 606-615.
- [5] YUAN Y Q, NING X A, ZHANG Y P, et al. Chlorobenzene levels, component distribution, and ambient severity in wastewater from five textile dyeing wastewater treatment plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 193: 110257.
- [6] WHO. Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene: Environmental aspects. [M/OL]. [2023-3-10]. <http://inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad60.htm>
- [7] ZHANG H Y, WANG Y W, SUN C, et al. Levels and distributions of hexachlorobutadiene and three chlorobenzenes in biosolids from wastewater treatment plants and in soils within and surrounding a chemical plant in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1525-1531.
- [8] BYLIŃSKI H, ASZYK J, KUBICA P, et al. Differences between selected volatile aromatic compound concentrations in sludge samples in various steps of wastewater treatment plant operations [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109426.
- [9] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(9): 1751-1762.
- [10] SONG J Y, ZHAO J, YANG C, et al. Integrated estrogenic effects and semi-volatile organic pollutants profile in secondary and tertiary wastewater treatment effluents in North China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128984.
- [11] 邓赐洪. 多介质环境目标值在生物农药建设项目环境影响评价中的应用 [J]. *海峡科学*, 2014(3): 21-22.
DENG C H. Application of multi-media environmental target value in environmental impact assessment of biopesticide construction project [J]. *Straits Science*, 2014(3): 21-22(in Chinese).
- [12] 高香玉, 崔益斌, 胡长伟, 等. 太湖梅梁湾2008年有机污染物检测及环境影响度 [J]. *中国环境科学*, 2009, 29(12): 1296-1300.
GAO X Y, CUI Y B, HU C W, et al. Detection and ambient severity evaluation of organic compounds in Meiliang Bay of Taihu Lake in 2008 [J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(12): 1296-1300(in Chinese).
- [13] GAO X Y, SHI X R, CUI Y B, et al. Organic pollutants and ambient severity for the drinking water source of western Taihu Lake [J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20(5): 959-967.
- [14] ZHANG K F, CHANG S, FU Q, et al. Occurrence and risk assessment of volatile organic compounds in multiple drinking water sources in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 225: 112741.
- [15] BOUTONNET J C, THOMPSON R S, de ROOIJ C, et al. 1, 4-dichlorobenzene marine risk assessment with special reference to the osparcom region: North sea [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2004, 97(1): 103-117.
- [16] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准GB 18918-2002 [S]. 2002.
State Environmental Protection Administrationstate, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant GB 18918-2002 [S]. 2002(in Chinese).
- [17] 蔡建利, 龙建银, 杨斌, 等. 对二氯苯的生产、技术及市场前景 [J]. *中国氯碱*, 2009(7): 1-4.
CAI J L, LONG J Y, YANG B, et al. Production, technology and market prospect of p-dichlorobenzene [J]. *China Chlor-Alkali*,

- 2009(7): 1-4(in Chinese).
- [18] SU F H, ZHANG P. Accurate analysis of trace pentachlorophenol in textiles by isotope dilution liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2011, 34(5): 495-499.
- [19] LERCHE D, van de PLASSCHE E, SCHWEGLER A, et al. Selecting chemical substances for the UN-ECE POP Protocol [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(6): 617-630.
- [20] TONG M, YUAN S H. Physiochemical technologies for HCB remediation and disposal: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 1-14.
- [21] SHIH Y H, HSU C Y, SU Y F. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 76(3): 268-274.
- [22] BRAHUSHI F, KENGARA F O, SONG Y, et al. Fate processes of chlorobenzenes in soil and potential remediation strategies: A review [J]. *Pedosphere*, 2017, 27(3): 407-420.
- [23] LIU C Y, JIANG X, WANG F, et al. Hexachlorobenzene dechlorination as affected by nitrogen application in acidic paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 709-714.
- [24] JIANG L, WANG Q, LIU H, et al. Influence of degradation behavior of coexisting chlorobenzene congeners pentachlorobenzene, 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene, and 1, 2, 4-trichlorobenzene on the anaerobic reductive dechlorination of hexachlorobenzene in dye plant contaminated soil [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226(9): 299.
- [25] LIN H J, PENG W, ZHANG M J, et al. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives [J]. *Desalination*, 2013, 314: 169-188.
- [26] KANG G D, CAO Y M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review [J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 584-600.