王亚楠,赵俊浩,蒋祖琼,等.市政尾水中典型痕量有机物形态效应对纳滤膜截留选择性的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6671-6680.
Wang Y N, Zhao J H, Jiang Z Q, et al. Influence of morphological effect of typical trace organic contaminants in municipal tailwater on retention selectivity of nanofiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6671-6680.

市政尾水中典型痕量有机物形态效应对纳滤膜截留选择性的影响

王亚楠,赵俊浩,蒋祖琼,李晓品,李铁梅,邓 楠,蒋 凯,宋跃飞* (河南师范大学环境学院,黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室,河南 新乡 453007)

摘要：通过定量解析市政尾水中常量级多类别显性共存组分,开展对照实验,考察在有/无溶质-溶质亲和交互作用影响下, 自制的非均质聚酰胺纳滤膜对 3 种典型痕量药物活性化合物(PhACs)的截留选择性行为差异.在此基础上,深入探究目标 PhACs 在市政尾水复杂环境背景下的存在形态及其分配特征,揭示结合态 PhACs 的尺寸和亲/疏水效应.结果表明,共存组分对哌啶掺杂纳滤膜的水/双氯芬酸选择性实现了 1.15 个数量级的强化提升.表观水动力直径、吸光度比值及荧光光谱表征均有力地佐证目标 PhACs 与显性共存组分之间发生了溶质-溶质微界面亲和交互作用.目标 PhACs 的结合态含量占比为 71.2%~96.3%.溶解性有机物结合态 PhACs 的分子量大小与其自身的疏水性呈正相关, 且优势疏水性组分表达与 PhACs 在环境水体中的解离倾向和强度密切相关.

关键词：市政尾水；纳滤膜；药物活性化合物；残存颗粒物；存在形态
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6671-10

Influence of morphological effect of typical trace organic contaminants in municipal tailwater on retention selectivity of nanofiltration membrane. WANG Ya-nan, ZHAO Jun-hao, JIANG Zu-qiong, LI Xiao-pin, LI Tie-mei, DENG Nan, JIANG Kai, SONG Yue-fei* (Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6671~6680

Abstract：Through quantitative analysis of major multi-class dominant coexisting components in municipal tailwater, this study conducted comparative experiments to examine the differences in the rejection selectivity behavior of a self-made heterogeneous polyamide nanofiltration (NF) membrane towards three typical trace-level pharmaceutical active compounds (PhACs), under conditions with and without the influence of solute-solute affinity interactions. Building on this foundation, the existence forms and partitioning characteristics of target PhACs in the presence of the complex environmental matrix of municipal tailwater were further explored, revealing the size and hydrophilic/hydrophobic effects of bounded PhACs. The results demonstrated that the co-existing components enhanced the water/diclofenac selectivity of the piperidine-doped NF membrane by 1.15 orders of magnitude. Characterizations based on apparent hydrodynamic diameter, absorbance ratio and fluorescence spectroscopy collectively provided robust evidences for the occurrence of solute-solute micro-interfacial affinity interactions between target PhACs and the dominant co-existing components. The percentage of bounded PhACs ranged from 71.2% to 96.3%. Furthermore, the study observed a positive correlation between the molecular weights of bounded-PhACs and their hydrophobicity. Besides, the expression of dominant hydrophobic fractions was found to be closely associated with the dissociation tendency and strength of PhACs in environmental water bodies.

Key words：municipal tailwater；nanofiltration membrane；pharmaceutically active compounds；residual particulate matter；occurrence form

痕量有机污染物(如药物活性化合物(PhACs)、内分泌干扰物及农药残留等)在市政污水处理厂尾水中仍广泛存在,浓度范围从纳克/升(ng/L)至微克/升(μg/L),甚至在秘鲁 Juliaca 市政尾水中检测到对乙酰氨基酚含量>500μg/L[1].这些痕量有机污染物可能引发生物体内耐药基因的增殖,对生态环境和人类健康构成潜在风险,亟待深度处理[2].当前,我国市政尾水年排放量约为 750 亿 t,这种巨量的微污染水体是 PhACs 排向水生环境的重要扩散源[3],同时也是背景组分相对简单的宝贵非常规水资源.因

收稿日期：2025-04-22
基金项目：河南省科技开发联合基金重点项目(235200810043);河南省科技攻关项目(232102320144)
* 责任作者, 教授, songyuefei@htu.edu.cn

此,积极开展相关的源头控制和高品质再生利用[4]研究,对加快解决我国水资源短缺、水生态损害等问题,具有重要意义.

纳滤膜是去除微污染水体中 PhACs 的新兴技术[5],并已逐渐应用于污水安全高效再生利用场景[6].目前,国内外的学者们较多地探讨了膜材料、目标PhACs、进水(多局限于 pH 和离子强度)物化属性和操作参数等因素对纳滤截留效能/机制产生的影响.总体上,纳滤膜对 PhACs 的分离机理包括筛分、静电、疏水吸附和分配等作用[5].Liu 等[7]认为随着NaCl 浓度的增加,纳滤膜因荷电性能受静电屏蔽效应的影响,从而降低了对相同电荷属性 PhACs 的去除率.然而,以往的研究多局限于近乎单组分的模拟给水测试条件,鲜有关于真实微污染水体复杂的环境背景或尽量接近真实水环境的可控实验研究[8-10].纳滤膜高品质再生利用城镇污水厂尾水时复杂环境背景因素的缺失,导致在 PhACs 的存在形态特征和精准截留选择性方面认识不足.

复杂背景组分极大地影响市政污水厂尾水中PhACs 的存在形态特征.通常,经消毒处理后的城镇污水厂尾水中仍含有丰富的多类别显性共存组分(如20mg/L、10mg/L 和 100mg/L 左右的溶解性有机物(DOM)、颗粒物和 Ca^{2+}/Mg^{2+}硬度离子).例如,这些内/外源 DOM 成分复杂,兼有芳香族及脂肪族化合物的特性,其分子量的变化范围可由几百到几十万Da[11-12],且含有共轭双键、苯环、羧基、羟基和酮基等官能团,能以氢键、共价键、疏水作用、分配作用等作用力与痕量级的PhACs发生缔合[13].何歆逸等[14]研究发现,在膜过滤工艺中,真实环境水体中较高浓度的 DOM 可为 PhACs 提供额外的吸附作用位点,间接促进后者的去除.张晗等[15]发现亲水性 DOM 的存在可显著提高纳滤膜对磺胺甲恶唑(log K_{ow}=0.89)的去除率.有学者指出,除了传统的悬浮颗粒物缔合载体外,水体中的颗粒结合态PhACs还可以通过与小于0.45μm 的胶体颗粒物发生亲和交互作用而形成[16].夏星辉等指出实际径流水体中颗粒物和 DOM 两大类共存基质的含量、组成和粒径/分子量等多种因素,将极大地影响 PhACs 的存在形态(包括自由溶解态、颗粒结合态和 DOM 结合态)[17-18].此外,含量丰富的Ca^{2+}/Mg^{2+}理论上也可能通过与 DOM 和 PhACs 去质子官能团的络合、电荷中和及桥接作用,进一步加剧对市政尾水中 PhACs 存在形态特征的影响.

因此,厘清纳滤净化一级 A 出水中常量级多类别显性共存组分致使 PhACs 形态效应对截留选择性的影响,将为发展膜法深度去除城镇污水中的PhACs 提供可靠的理论指导.本文以新乡市区某市政污水处理厂为例,探究了自制的非均质聚酰胺纳滤膜对于 3 种典型 PhACs 在有/无市政尾水背景介质下的截留选择性差异.以此为基础,揭示了目标PhACs 在市政尾水环境中的形态效应,明晰了它们在不同亲/疏水性、粒径/分子量的残余胶体颗粒(<0.45μm)、内/外源 DOM 和硬度离子交互作用下的分配规律,以期为它们的污染治理和潜在的生态风险评价提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

试剂:色谱纯(≥98%)级磺胺甲恶唑(SMX)、诺氟沙星(NOR)和双氯芬酸(DCF)均购自北京谱析标准技术有限公司(主要理化特性详见表 1).色谱纯级甲醇、乙腈、甲酸、乙酸均购自上海麦克林生化科技股份有限公司.分析纯级间苯二胺(MPD)、4,4'-联哌啶二盐酸盐(BP)和均苯三甲酰氯(TMC)自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

表 1 本研究中目标药物活性化合物的主要理化特性

Table 1 The critical physicochemical characteristics of all selected pharmaceuticals in this study

化合物	简称	分子量(g/mol)	分子式	pK_a	log K_{ow}	电荷属性(pH 7.4)	斯托克半径(nm)	K_d(L/kg)	类别
双氯芬酸	DCF	296.2	$C_{14}H_{11}C_{l2}NO_2$	4.20	4.51	中性	0.354	400~700	抗炎药
诺氟沙星	NOR	319.3	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$	6.22,8.51	1.66	负	0.47	37000±13000	抗菌药
磺胺甲恶唑	SMX	253.3	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	1.71,5.64	−0.56	负	0.396	4.3~20.1	抗生素

材料:所用膜材料为实验室自制的聚酰胺纳滤膜(制备流程见图 1).商用菌种 *Norank_f_Saprospiraceae* 购自宁波明舟生物科技.超滤杯(MSC050)和平板超滤膜(截留分子量依次为 50,10,5,3,1kDa)均购自上海摩

速科学器材有限公司.商用水系 PES 微孔滤膜(孔径为 0.45、0.22、0.10 及 0.05μm)购自浙江德滤新材料科技有限公司.优级纯 DAX-8 和 XAD-4 树脂则购自美国 Sigma 公司.固相萃取柱(HLB, 200mg, 6m L) 购买于美国 Waters 公司.

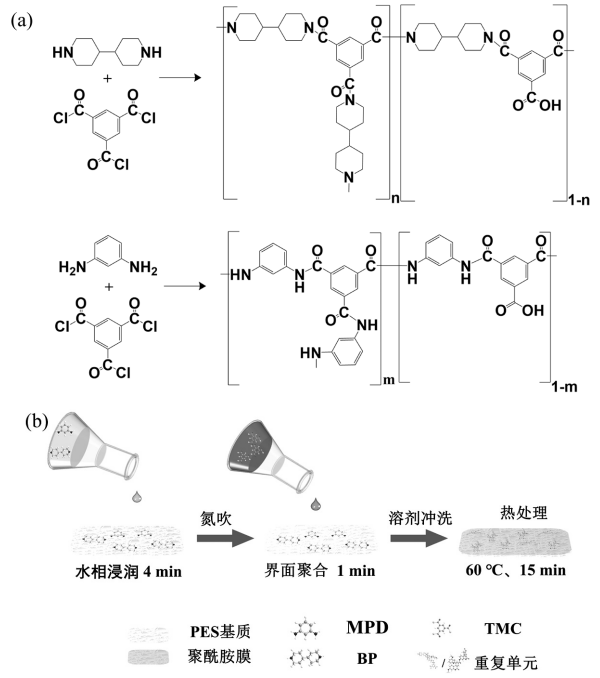


图 1　自制纳滤膜制备过程的化学成键方式(a)和制备工艺示意图(b)

Fig.1　Schematic diagram of chemical bonding modes (a), fabrication process of BP incorporated nanofiltration membrane (b)

1.2　常量级显性共存组分及水样的制取

在正式实验启动前,需对市政尾水中复杂的常量级显性共存组分进行仿真制取,即残存颗粒物的源解析-培养-制取;内源 DOM 的驯化-培养.并以市政尾水的理化特征为参照,辅助完成水样的配制.

1.2.1　残存颗粒物母液的制取　采用 MiSep PE300 高通量测序仪(MiSep,因美纳,美国)测定了膜生物反应器混合液中微生物群落的丰度,选取其优势菌种进行定量培养.

首先,将含有菌株的液体培养基注入已灭菌的离心管中,随后在转速调为 8000r/min 时离心 3min,倾倒上清液,加入 5mL 浓度为 0.2g/L 的 NaClO 溶液,协同进行超声处理(功率 60W,时间 120s).然后,添加等量中和剂以终止杀菌过程,再次离心 10min,倾倒上清液,用无菌生理盐水进行洗脱,最后转移至 1.5mL 离心管内,得到灭菌处理过后的残存颗粒物母液[19].

1.2.2　内源 DOM 储备液的制取　采用简易的序批式反应器产出溶解性代谢产物(SMP).活性污泥具体的驯化培养方法见文献[20].序批式反应器在室温下运行 6h,随后自由沉降 30min,用 0.45μm 滤膜过滤上清液所得产水即为 SMP 储备液.

1.2.3　水样的制备　在本研究中,设计并配制了 4 种纳滤进水水样:

市政尾水环境水样:通过在市政尾水中添加痕量级的目标 PhACs (200μg/L),配制市政尾水环境水样.所使用的市政尾水取自河南省新乡市某市政污水处理厂的开放式排水口,其经 0.45μm 滤膜处理前后的主要理化特性见表 2.

表 2　新乡市某市政污水处理厂尾水经 0.45μm 滤膜处理前后的理化特性及一级 A 排放标准

Table 2　Main physicochemical properties of raw municipal tailwater from Xinxiang city, the sample pretreated by 0.45μm filter and the related national discharge standard

参数	单位	出水水质	0.45μm 滤膜产水	GB 18918-2002
COD	mg/L	39.9	36.4	50
DOC	mg/L	21.4	20.9	-
BOD_5	mg/L	9.13	8.40	10
TP	mg/L	0.44	0.43	0.5
TN	mg/L	2.23	2.20	15
NH_3-N	mg/L	1.43	1.41	5 (8)
SS	mg/L	9.21	4.52	10
Ca^{2+}	mg/L	100	98.7	-
Mg^{2+}	mg/L	46.0	45.8	-
Fe^{3+}	mg/L	0.0017	0.0015	-
pH	-	7.58	7.54	6.0~10.0
UV_{254}	cm^{-1}	0.109	0.054	-
浊度	NTU	0.68	0.02	-
电导	μS/cm	1398	1378	-

模拟水样 A:在超纯水中依次添加等当量的残存颗粒物、Ca^{2+}和 Mg^{2+}(5mmol/L)以及目标 PhACs (200μg/L)后,制得模拟水样 A.

模拟水样 B:在超纯水中逐步添加等当量的内/外源 DOM (SMP 与腐殖酸)、Ca^{2+}和 Mg^{2+}(5mmol/L)以及选定的 PhACs(200μg/L)后制得的水样即为模拟水样 B.

模拟水样 C:在超纯水中仅添加目标 PhACs (200μg/L)后制取的水样为模拟水样 C.

1.3 水样的分级处理

1.3.1 粒径/分子量分级 在氮吹驱动条件下,采用切向流超滤杯装置(图 2(a))完成粒径/分子量分级提取过程.典型溶解态的胶体颗粒物尺寸趋于0.45~0.05μm 的范畴[21].因此,将附着至残存颗粒物的 PhACs 划分为 4 个微纳尺寸区间:0.45~0.22μm、0.22~0.10μm、0.10~0.05μm、<0.05μm.将内/外源 DOM 结合态 PhACs 划分为 5 个不同的分子量区间:50~10kDa、10~5kDa、5~3kDa、3~1kDa、<1kDa.

1.3.2 亲/疏水性分级 依次通过 DAX-8 和 XAD-4 树脂填充柱对待测水样中不同结合 PhACs 进行亲/疏水性分级分离,得到以下 5 个组分:疏水酸性组分(HOA),疏水碱性组分(HOB),弱疏水性组分(WHO),亲水性组分(HIS),疏水中性组分(HON)[22-23].具体操作流程见图 2(b).

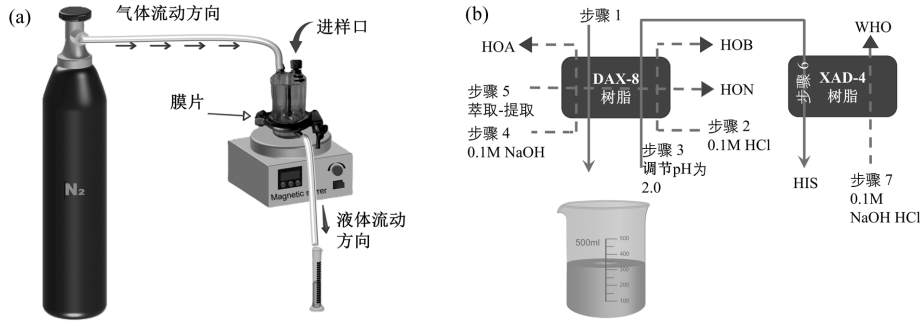


图 2 粒径/分子量分级装置(a)和亲/疏水性组分分离流程(b)

Fig.2 Particle size/molecular weight grading device (a), hydrophilic/hydrophobic fraction separation procedure (b)

表 3 目标 PhACs 的高效液相色谱测试条件

Table 3 Detailed high performance liquid chromatography test conditions for target PhACs

检测物质	进样量 (μL)	流速 (mL/min)	波长 (nm)	流动相	柱温 (℃)	检测器
SMX	20	1.0	264	甲醇:超纯水 =40:60	30	紫外
NOR	20	1.0	276	乙腈:0.2%甲酸 =30:70	30	荧光
DCF	20	1.0	280	乙腈:0.4%乙酸 =70:30	30	紫外

1.4 分析方法

采用膜评价仪对纳滤膜截留性能进行了测试.简言之,将压实后的膜片在进水压力和温度分别为 8bar 和(25±1)℃的条件下,稳态运行 6h 后采集进水和产水水样[24],进而评估自制非均质纳滤膜的产水通量、溶质截留率及选择性.相关计算过程详见文献[9].模拟水样和市政尾水环境水样的流体动力学直径及其分形维数通过纳米粒度仪(Zetasizer Pro,马尔文,英国)测定.样品池采用可抛弃式四通聚乙烯比色皿,测试温度为 25℃,平行测试 3 次.水样的 3D 荧光谱图可通过三维荧光分光光度计测定,以获取有机组分类别的演变特征.其中,发射波长范围为 280~600nm,激发波长范围为 200~500nm.紫外-可见光分光光度计(UV-3600Plus,岛津,日本)用于测定水样在 200~800nm 范围内的 UV-Vis 吸收光谱.采用高效液相色谱仪(HPLC,Waters 2695,美国)测定水样中自由溶解态 PhACs 的浓度.测试过程中将待测水样泵入反向 C18 柱(5μm,4.6×250mm,XTERRA MS C18),其中,各目标污染物的具体测试参数详见表 3.测定结合态 PhACs 浓度时,所有水样需经固相萃取柱(Waters Oasis HLB,200mg,6cc)进行脱附处理后再上机测试,具体操作步骤可见先前报道[25-26].

2 结果与讨论

2.1 常量级显性共存组分对纳滤膜的水/PhACs 选择性提升效应

为了验证市政尾水复杂的背景组分对纳滤膜精准截留选择性的潜在影响,测试了一系列进水条件下 BP 掺杂纳滤膜的分离性能(图 3).由图 3(a)可知,所制备的非均质聚酰胺复合膜在标准测试条件下的产水渗透率为 581L/(m^2·h·MPa),对 NaCl 和 Na_2SO_4(测试浓度为 500mg/L)的截留率分别为 8.64%和 14.7%,为典型的疏松型纳滤膜类别.在理想溶液条件下,纳滤膜对目标 PhACs(SMX、NOR、DCF)的截留率分别为 43.0%,46.4% 和 68.2%.这可能是

由于DCF和NOR的空间位阻效应相对较强,且叠加了SMX与BP掺杂膜之间不利的亲水交互作用因素所致.然而,在市政尾水环境中,目标PhACs的截留率均表现出显著的上升趋势(74.6%,83.2%和96.8%).

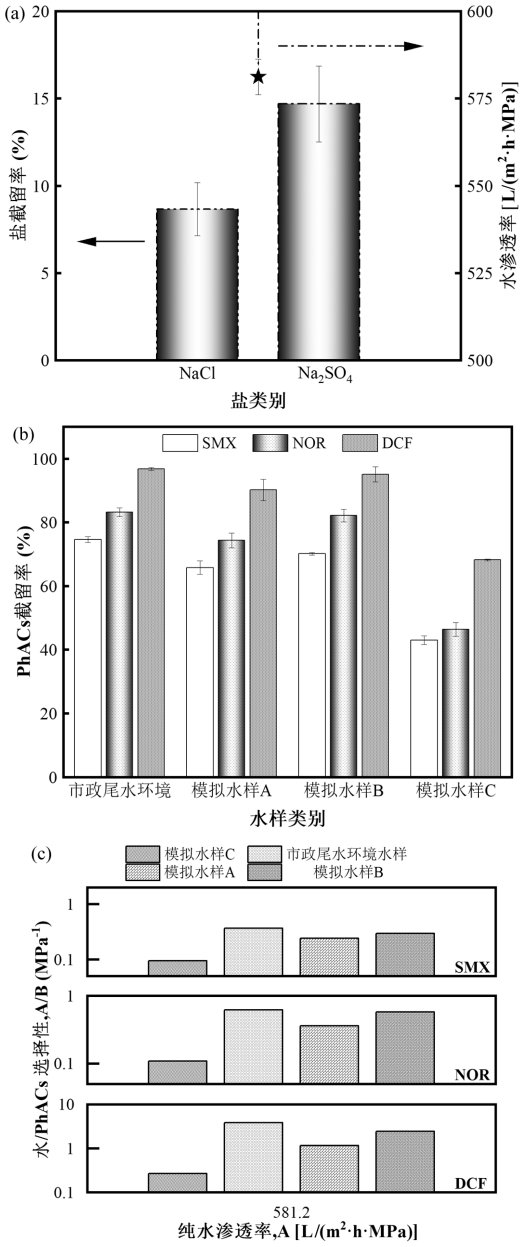


图3　纳滤膜对无机盐和目标PhACs的截留选择性能

Fig.3　Interception selectivity of NF membranes towards inorganic salts and target PhACs

为了探究各种常量级显性共存组分对PhACs截留选择性的影响,又依次对模拟水样A和B进行了性能测试.由图3(b)可知,在Ca^{2+}和Mg^{2+}辅助作用下,无论掺杂等当量的残存颗粒物还是内/外源DOM,均导致目标PhACs的截留率呈现出比较显著的正向提升.扣除掉测试中Ca^{2+}和Mg^{2+}的放大效应(市政污水厂尾水的硬度离子含量(表2)小于模拟水样对应值)后,实验结果验证了污水厂尾水环境中多类别显性共存组分定量源解析的可靠性.如图3(c)所示,与理想溶液体系相比,纳滤膜在真实/模拟市政尾水环境中的水/PhACs选择性呈现出更为显著的提升效应.如该系数分别由0.0943、0.108和0.268(对应于SMX、NOR和DCF)急剧增加至市政尾水环境下的0.367、0.619和3.78.其中,水/DCF选择性提升最多,高达14.1倍,即共存组分对其截留选择性实现了1.15个数量级水平的强化提升.同样,模拟水样A和模拟水样B的实验数据也验证了上述变化趋势.这种普适性的提升效应可归因于市政尾水中复杂背景组分极大地影响着痕量PhACs的存在形态特征,进而改变纳滤膜的截留选择性[27].为此,探究目标PhACs在一级A出水复杂环境背景下的存在形态及其分配规律是十分必要的.

2.2　溶质-溶质交互作用对PhACs存在形态的影响

由图4(a)可知,在达到吸附平衡后,市政尾水环境水样的平均粒径从掺杂痕量目标PhACs前的203nm增加到了259nm.通过对比它们的分形维数可知,掺杂后水样的两个特征峰均发生了明显的正向迁移.鉴于A_{250}/A_{365}和A_{300}/A_{400}与分子量呈负相关[28],两种水样吸光度的比值也被用来检验上述实验结果.如图4(a)内嵌表所示,掺杂后水样的A_{250}/A_{365}和A_{300}/A_{400}值均明显降低,进一步佐证了目标PhACs与显性共存组分之间发生了溶质-溶质亲和交互作用,从而致使水动力学直径和络合物分子量的显著增加.考虑到3种自由溶解态PhACs的斯托克半径为0.35~0.47nm(表1),而它们的结合态名义粒径已增大了500倍以上,这势必急剧强化市政尾水中痕量有机物的空间位阻及纳滤膜的截留性能.

三维荧光光谱揭示了市政尾水水样在掺杂痕量目标PhACs前后的有机组分类别演变特征.如图4(b)所示,市政尾水中的溶解性有机物[29]主要包括蛋白质类物质(位于区域Ⅱ)、富里酸和腐殖酸(分别位于区域Ⅲ和Ⅴ)、可溶性微生物副产物(位于区域ⅠⅤ)[30-31].而掺杂痕量目标PhACs后,水样的荧光特征峰强度显著增强且发生了团簇式红移,这可能是由于PhACs与残存胶体颗粒和内/外源DOM之间在丰富的Ca^{2+}/Mg^{2+}桥接作用下发生强有力的溶质-溶质微界

面亲和交互作用所致[32].总之,表观水动力直径、吸光度比值及荧光光谱表征结果均有力地证明了市政尾水环境中溶质-溶质亲和交互作用的显著发生,这势必极大地改变待分离阶段纳滤膜进水中痕量 PhACs 的存在形态特征.经充分静置处理(24h)后,对市政尾水环境水样中 PhACs 的存在形态进行了定量分析,结果如图 4(c)所示.可知,DCF 与 NOR 表现出高比例的结合态现象,占比分别为 96.3%与 96.0%,而 SMX 则较为逊色(占比仅为 71.2%).SMX 具有最低的 log K_{ow}(−0.56,表 1),与 DOM、胶体颗粒物等共存组分[33]之间表现出弱疏水-疏水亲和交互作用而不易发生缔合.此外,其分子结构中的磺酰氨化恶唑基团含有 6 个连续的氢键受体,极大地增强了水化层的生成能力,从而使 SMX 以较多自由溶解态赋存.而 DCF 与 NOR 分别具有强疏水性与疏水性,却在水溶液中表现出相近的高比例结合态赋存,这可能是因为后者同时具有更高的 K_d 值,从而易与水样中的胶体颗粒物缔合所致.同时,NOR 分子结构中较为丰富的极性位点,进一步促使其与共存的内/外源 DOM 在 Ca^{2+}/Mg^{2+}桥接作用下发生交互缔合.

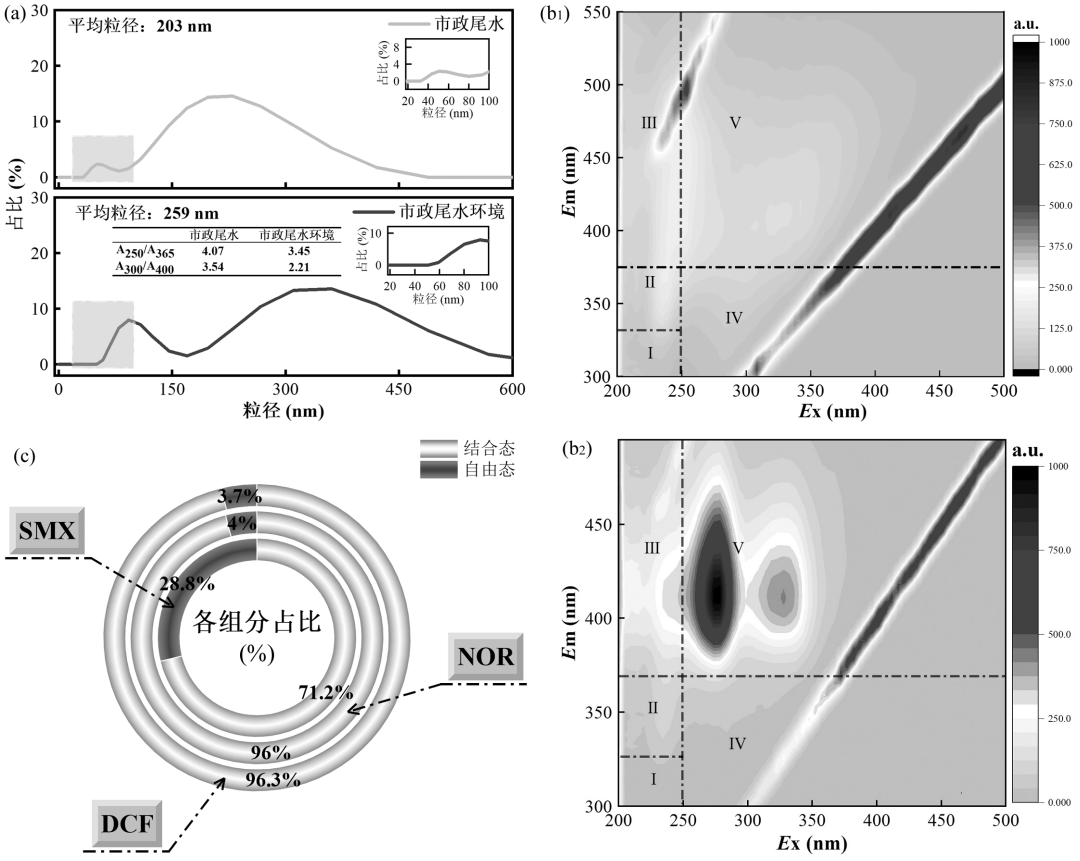


图 4 市政尾水水样在掺杂目标 PhACs 前后的表观水动力直径和吸光度比值(内嵌表)、掺杂前后荧光光谱和 3 种 PhACs 在市政尾水环境水样中的存在形态特征

Fig.4 Particle size distribution and corresponding UV−vis absorbance values (inset), 3DEEM spectra of real municipal tailwater in the absence and presence of target PhAC, and proportion of the occurrence forms of three PhACs in real aquatic environment

2.3 市政尾水环境中痕量 PhACs 的形态分配特征

2.3.1 残存颗粒物结合态 PhACs 的分配特征 如图 5(a−b)所示,*Norank−f−Saprospiraceae* 在种属水平上占据优势,被确定为优势种.随后对其依次进行活化、培养和保存.同时,膜生物反应器混合液稀释 10 和 100 倍后的菌群数分别为 147 和 15CFU,即菌群浓度约为 1470CFU/mL.由图 5(c)可知,将培养 7d 的优势菌种母液(3.2×10^4CFU/mL)稀释至 1470CFU/mL 后灭活,测得经 0.45μm 滤膜处理后的残存颗粒物浓度为 2.51mg/L.

对模拟水样 A 中残存颗粒物结合态 PhACs 进行了微纳尺寸分级处理,定量分析结果如图 6(a)所示.SMX 多分布在 0.22~0.10μm 及<0.05μm 这两个区间,且区间选择性不显著.而强疏水的 DCF 压倒性

地分布在<0.05μm 窄区间内,鉴于其“高结合低自由”的存在形态特征(图 4(c)),可推测出 DCF 拥有与传质速率快的纳米级细小尺寸胶体发生强缔合的特质.而 NOR 则集中在 0.45~0.05μm 这一宽泛区间内,可能因其具有异常高的 K_d 值,进而导致更易与颗粒态胶体物质发生微界面亲和交互作用[34].同样,DAX-8 和 XAD-4 树脂分离结果(图 6(b))表明,残存颗粒物结合态的 SMX 较为均匀地分布在 5 个组分当中,其中偏亲水性的 HIS 和 WHO 含量占比仅为 16.4%和 23.0%,可知亲水性 SMX 的颗粒结合态仍以疏水性组分占据主导地位.这表明 SMX 可能在含量丰富的 Ca^{2+}/Mg^{2+}静电中和、络合和桥接作用下几无差别地附着于残存颗粒物,且由发生亲和交互作用的残存颗粒物的亲/疏水性起主导作用.此外,SMX 的 pK_a 分别为 1.71 和 5.64,则其在溶液 pH 近乎中性的实验条件下主要以去质子化形态存在,因此整体上呈现出碱性组分占优势地位.相比之下,残存颗粒物结合态的NOR与DCF则分别集中在HOA和 HON 内.NOR 的 pK_a 分别为 6.22 和 8.51,在偏中性的水环境中易于解离[35],且其分子结构中含有丰富的仲胺和叔胺基团,质子供体属性显著,从而表现出酸性组分含量占主导的特征.而测试条件下 DCF 的电荷属性呈中性(表 1),主要以分子形态存在,且其分子结构中的羧酸根和胺根基团分别可以作为氢键受体和供体,从而形成牢固的分子间氢键[36],使其表现为中性组分占主导的地位.

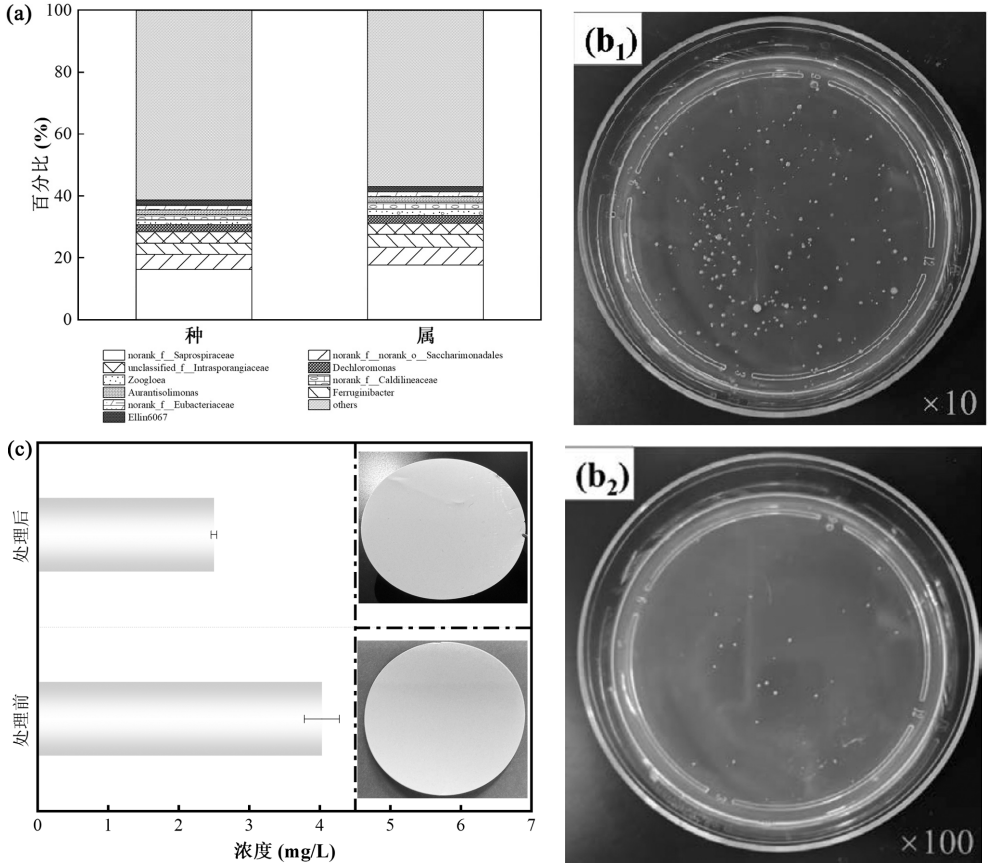


图 5　膜生物反应器混合液中微生物群落在种和属上的相对丰度(a),稀释 10 倍(b_1)和 100 倍(b_2)条件下培养 48h 的生长状态,以及市政尾水中残存颗粒物(即经 0.45μm 滤膜处理后)的含量(c)

Fig.5　Relative abundance of microbial communities at species and genus levels, the colony growth status after 48h of culturing at a dilution of 10−fold (b_1) and 100−fold (b_2), as well as the content (c) of residual particulate matter (before and after treatment with a 0.45μm filter)

2.3.2　内/外源 DOM 结合态 PhACs 的分配特征　实验室自制的内源性 SMP 的主要组成成分及其理化特性详见表 4.可知,其溶解性有机碳(DOC)浓度为 9.95mg/L.为尽量接近实际市政尾水环境,基于三维荧光光谱定量解析结果,将内/外源 DOM 按照 100:35 的体积比混合,以期达到接近实际尾水环境

的 DOC 浓度(20.9mg/L,表 2).需要提及的是,配置的 HA 储备液在浓度为 100mg/L 时,其 DOC 的测定浓度仅为 52.5mg/L.

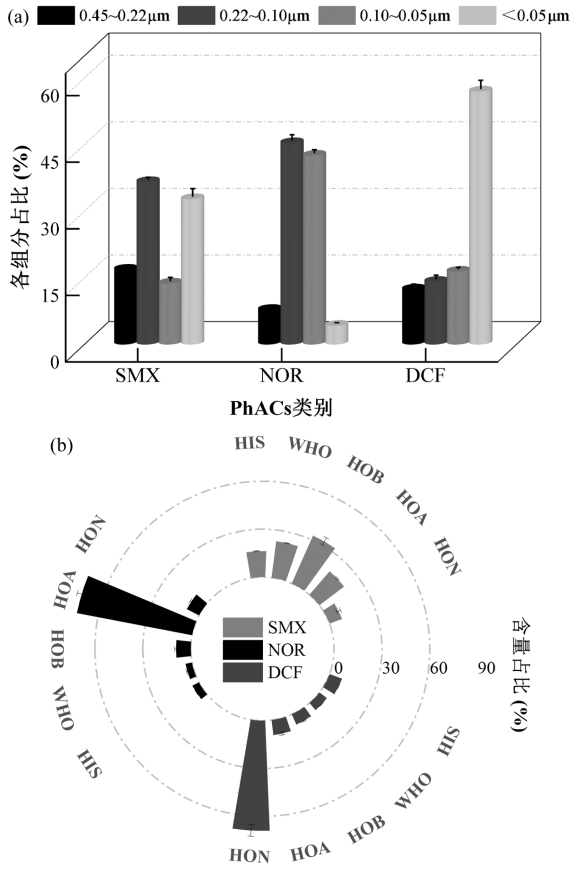


图 6 不同微纳尺寸(a)和亲/疏水性(b)残存颗粒物结合态 PhACs 的含量占比

Fig.6 Proportions of target PhACs associated with residual colloidal particulates with various micro–nano sizes (a), and different hydrophilic/hydrophobic properties (b)

对模拟水样 B 中内/外源 DOM 结合态 PhACs 进行了分子量切割处理,定量分析结果如图 7(a)所示.总体上,与内/外源 DOM 发生亲和交互作用的结合态 SMX 与 NOR 较为均匀地分布在 6 种不同分子量区间的组分中,而结合态 DCF 则集中分布在 10~50kDa、>50kDa 两组大分子量区间内,分别高达 53.3%和 37.2%.这可能是因为具有相对较低 log K_{ow} 的 SMX 和 NOR 所含的磺胺、仲胺和叔胺基团能与 DOM 中丰富的极性含氧官能团形成分子间氢键和发生静电吸附作用所致[37],而后者多高密度地分布在小分子量亲水性 DOM 中.

与此同时,两者分子结构中的苯环和咪唑环则更易与大分子量疏水性 DOM 中的芳香环通过 π–π 堆积作用发生亲和交互作用[38].这些效应协同导致 DOM 结合态 SMX 和 NOR 较为均匀地分布在不同分子量区间的组分中.而强亲水性的 SMX 更易与小分子量 DOM 生成缔合态.相比之下,强疏水性的 DCF 通过疏水–疏水亲和交互和 π–π 堆积等作用生成的 DOM 结合态则集中分布在大于 10kDa 的区间,表现出显著的附着底物分子量选择性.研究结果表明 DOM 结合态 PhACs 的分子量大小与微污染物自身的疏水性(log K_{ow})呈正相关.

表 4 SMP 经 0.45μm 滤膜处理后的主要组成及理化特性 (mg/L)

Table 4 Composition and certain physicochemical features of SMPs after 0.45μm filter treatment(mg/L)

成分	参数	0.45μm 滤液
腐殖酸和富里酸	COD	49.5
多糖	DOC	9.95
蛋白质	TN	10.7

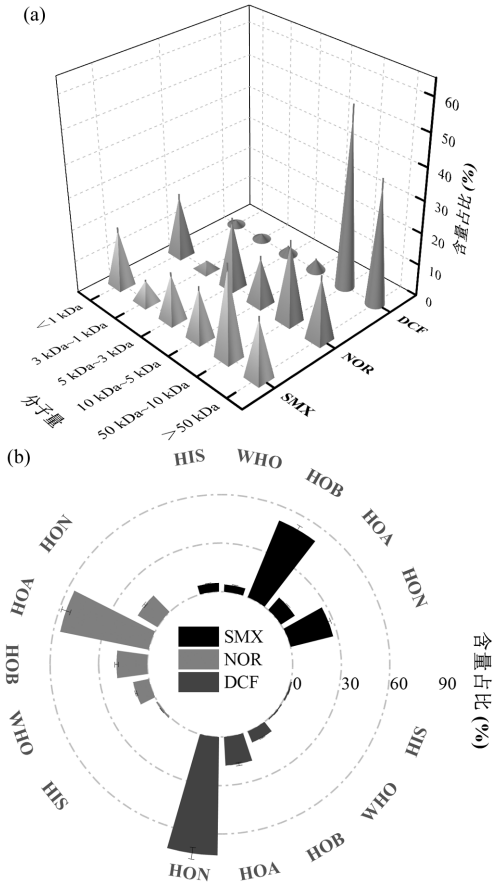


图 7 不同分子量(a)和亲/疏水性(b)的 DOM 结合态 PhACs 的含量占比

Fig.7 The percentage content of PhACs associated with DOM with different molecular weights (a) and hydrophilic/hydrophobic properties (b)

与此同时,由5个亲/疏水性组分中DOM结合态PhACs的定量分析结果(图7(b))可知,SMX,NOR和DCF依次主要分布在HOB,HOA和HON中,含量占比分别高达51.7%,55.8%和73.1%.这与在残存颗粒物背景组分下结合态PhACs的主导组分结果(图6(b))一致,表明目标微污染物与市政尾水背景组分中的DOM或残存颗粒物之间生成的主导缔合组分均呈疏水性,且优势疏水性组分表达与其在环境水体中的解离倾向和强度密切相关.此外,各目标微污染物的HOA组分含量占比在次要组成中普适性地占据显著位置,这可能主要是因为市政尾水环境中的内/外源DOM更多地是由疏水酸性成分构成所导致的[39].

3　结论

3.1　本研究中,市政尾水中常量级显性共存组分(残余胶体颗粒(<0.45μm)、内/外源DOM和硬度离子)对聚酰胺纳滤膜的水/DCF选择性实现了1.15个数量级的强化提升.可控实验结果表明,无论掺杂等当量的残存颗粒物或内/外源DOM,均导致目标PhACs的截留选择性呈现出明显的正向提升.

3.2　3种目标PhACs的结合态含量占比为71.2%~96.3%.相比于自由态,它们的名义粒径增大了500倍以上,这势必急剧强化市政尾水中痕量有机物的空间位阻及纳滤膜的截留性能.

3.3　市政尾水环境中痕量PhACs的形态分配特征解析结果表明,强亲水性的SMX与不同粒径区间的残存颗粒物发生缔合的选择性不显著,而强疏水性的DCF表现出与传质速率快的纳米级细小尺寸胶体发生强缔合的特质.DOM结合态PhACs的分子量大小与微污染物自身的疏水性($\log K_{ow}$)呈正相关.目标PhACs的主导缔合组分均呈疏水性,且优势疏水性组分表达与其在环境水体中的解离倾向和强度密切相关.

参考文献:

[1] Nieto-Juárez J I, Torres-Palma R A, Botero-Coy A M, et al. Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru [J]. Environment International, 2021,155:106674.

[2] Yang Y, Shan C, Pan B. Machine learning modeling of fluorescence spectral data for prediction of trace organic contaminant removal during UV/H_2O_2 treatment of wastewater [J]. Water Research, 2024, 255:121484.

[3] Bao Y, Li F, Chen L, et al. Fate of antibiotics in engineered wastewater systems and receiving water environment: A case study on the coast of Hangzhou Bay, China [J]. Science of The Total Environment, 2021, 769:144642.

[4] Çankaya S. Evaluation of the impact of water reclamation on blue and grey water footprint in a municipal wastewater treatment plant [J]. Science of the Total Environment, 2023,903:166196.

[5] Liu Y, Wang K, Zhou Z, et al. Boosting the performance of nanofiltration membranes in removing organic micropollutants: Trade-off effect, strategy evaluation, and prospective development [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(22):15220-15237.

[6] Zepon Tarpani R R, Azapagic A. Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) [J]. Journal of Environmental Management, 2018,215:258-272.

[7] Liu Y L, Zhao Y Y, Wang X M, et al. Effect of varying piperazine concentration and post-modification on prepared nanofiltration membranes in selectively rejecting organic micropollutants and salts [J]. Journal of Membrane Science, 2019,582:274-283.

[8] Hu A, Liu Y, Wang X, et al. A machine learning based framework to tailor properties of nanofiltration and reverse osmosis membranes for targeted removal of organic micropollutants [J]. Water Research, 2025, 268:122677.

[9] Chen J, Wang T, Dai R, et al. Trade-off between endocrine-disrupting compound removal and water permeance of the polyamide nanofiltration membrane: Phenomenon and molecular insights [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(21):9416-9426.

[10] 石硕青,于素萍,周汝桐,等.有机小分子/无机盐膜分离影响因素及改性 [J]. 中国环境科学, 2024,44:219-230.
Shi S, Yu S, Zhou R, et al. The influencing factors and modification of small organic molecule/inorganic salt membrane separation [J]. China Environmental Science, 2024,44(1):219-230.

[11] Wang Z, Li L, Liao C, et al. Terrestrial dissolved organic matter inputs affect the nitrous oxide emission revealed by FT-ICR MS [J]. Science of the Total Environment, 2024,957:177765.

[12] Wu Y, Meng L, Pan Y, et al. Non-negligible allochthonous contributions to dissolved organic matter biodegradability in the Yangtze River [J]. ACS ES&T Water, 2024,4(9):3893-3903.

[13] Li M, Zhang X, Zhang Y, et al. Effect of interaction between dissolved organic matter and iron/manganese (hydrogen) oxides on the degradation of organic pollutants by in-situ advanced oxidation techniques [J]. Science of The Total Environment, 2024,918:170351.

[14] 何歆逸,姚倩倩,焦　伟,等.水体中天然有机物与新污染物的相互作用及环境影响研究进展 [J]. 环境科技, 2024,37:65-69,74.
He X, Yao Q, Jiao W, et al. A review of the interaction of natural organic matter and contaminants of emerging concern water and its environmental impact [J]. Environmental Science and Technology, 2024,37:65-69,74.

[15] 张　晗,周珺如,董秉直.DOM对纳滤膜去除磺胺甲恶唑效果影响研究 [J]. 中国环境科学, 2011,31(7):1159-1165.
Zhang H, Zhou J, Dong B. Effects of dissolved organic matter on

sulfamethoxazole removal by NF membrane [J]. China Environmental Science, 2011,31(7):1159−1165.

[16] Lin H, Xia X, Zhang Q, et al. Can the hydrophobic organic contaminants in the filtrate passing through 0.45μm filter membranes reflect the water quality? [J]. Science of the Total Environment, 2021, 752:141916.

[17] 张 杰,赵璞君,夏星辉.河流不同分子量溶解性有机质对全氟化合物赋存形态的影响 [J]. 环境科学研究, 2022,35:2058−2066.
Zhang J, Zhao P, Xia X. Effects of different molecular weight dissolved organic matter on occurrence form of polyfluoroalkyl substances in river [J]. Research of Environmental Sciences, 2022,35:2058−2066.

[18] 夏星辉,翟亚威,李雅媛,等.水体疏水性有机污染物的形态和生物有效性 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2016,52:754−764.
Xia X, Zhai Y, li Y, et al. Speciation and bioavailability of hydrophobic organic polluants in water bodies [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2016,52:754−764.

[19] 迟 媛,弓 敏,马艳秋,等.超声协同次氯酸钠杀灭腐败菌效果与动力学研究 [J]. 农业机械学报, 2020,51:372−381.
Chi Y, Gong M, Ma Y, et al. Bactericidal effect of three typical strains by ultrasonic combinedwith sodium hypochlorite [J]. Transactions of the Chinese society for agricultural machinery, 2020,51:372−381.

[20] Liang S, Liu C, Song L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential [J]. Water Research, 2007,41(1):95−101.

[21] Dinu M I, Shkinev V M, Moiseenko T I, et al. Quantification and speciation of trace metals under pollution impact: Case study of a subarctic lake [J]. Water, 2020,12(6):1641.

[22] Wang S, Xiao K, Huang X. Characterizing the roles of organic and inorganic foulants in RO membrane fouling development: The case of coal chemical wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2019,210:1008−1016.

[23] Xiao K, Shen Y−x, Liang S, et al. A systematic analysis of fouling evolution and irreversibility behaviors of MBR supernatant hydrophilic/hydrophobic fractions during microfiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2014,467:206−216.

[24] 许长青,王 磊,王佳璇,等.聚酰胺复合纳滤膜去除水中 PFOS 的研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38:186−192.
Xu C, Wang L, Wang J, et al. Removal of PFOS in water by polyamide composite nanofiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2018,38:186−192.

[25] Kosma C I, Kapsi M G, Konstas P−S G, et al. Assessment of multiclass pharmaceutical active compounds (PhACs) in hospital WWTP influent and effluent samples by UHPLC−Orbitrap MS: Temporal variation, removals and environmental risk assessment [J]. Environmental Research, 2020,191:110152.

[26] Maskaoui K, Zhou J L. Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009,17(4):898−907.

[27] 王佳璇,胡御宁,岳向雷,等.溶液特性及共存物对纳滤膜去除水中全氟辛酸的影响 [J]. 中国环境科学, 2022,42:665−671.
Wang J, Hu Y, Yue X, et al. Effects of solution characteristics and coexisted substances on the removal of perfluorooctanoic acid from water bynanofiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2022,42:665−671.

[28] Yu J, Huo R, Liu W, et al. Chemodiversity transformation of organic matters in a full scale MBR−NF wastewater reclamation plant [J]. Science of The Total Environment, 2023,903:166246.

[29] Tao Z, Zhang J, Zhai J. Characterization and differentiation of humic acids and fulvic acids in soils from various regions of China by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Analytica Chimica Acta, 1999,395(1/2):199−203.

[30] Jacquin C, Lesage G, Traber J, et al. Three−dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo− quantitative determination of protein− and humic−like substances in full−scale membrane bioreactor (MBR) [J]. Water Research, 2017,118:82−92.

[31] Zhang T, He Z−h, Wang K−p, et al. Loose nanofiltration membranes for selective rejection of natural organic matter and mineral salts in drinking water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2022,662:120970.

[32] Song Y, Meng C, Chen X, et al. Synchronous removal of antibiotics in sewage effluents by surface−anchored photocatalytic nanofiltration membrane in a continuous dynamic process [J]. Environmental Science: Nano, 2023,10(2):567−580.

[33] 贺璐璐,宋建中,于赤灵,等.珠江三角洲 4 种代表性土壤/沉积物中自由态与结合态有机氯农药的含量与分布特征 [J]. 环境科学, 2008,29(12):3462−3468.
He L, Song J, Yu C, et al. Characterization of free and bound organochlorine pesticides in four soil/sediments of the pearl river Delta [J]. Environmental Science, 2008,29(12):3462−3468.

[34] 王 硕,刘建超,郑超亚,等.尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险 [J]. 环境科学, 2019,40:1797−1802.
Wang S, Liu J, Zheng C, et al. Distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds in the traditionally aqueous phase of effluent−receiving rivers [J]. Environmental Science, 2019,40: 1797−1802.

[35] Zhang J, Luo M, Zhang D, et al. Hydrolysis of norfloxacin in the hyporheic zone: kinetics and pathways [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022,29(54):82481−82491.

[36] C. C. Rodrigues A, Sallum L O, S. N. Aguiar A, et al. Exploring the aqueous solubility and intermolecular interactions of diclofenac Diethylammonium: A molecular modeling study in solid state and solvation processes [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024,401:124613.

[37] 刘 稜,方逸川,孙孝龙.基于三维荧光光谱−平行因子分析(EEM−PARAFAC)的有机质研究进展 [J]. 净水技术, 2022,41:7−16.
Liu L, Fang Y, Sun X. Research progress of organic matter based on three−dimensional fluorescence spectroscopy−parallel factor analysis (EEM−PARAFAC) [J]. Watter Purification Technology, 2022,41:7−16.

[38] Li S, Tong Y, Dong H, et al. Formation of stable imine intermediates in the coexistence of sulfamethoxazole and humic acid by electrochemical oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,427:128166.

[39] Song Y, Li X, Li C, et al. Exploring and comparing the roles of Ca^{2+} and Mg^{2+} in small−sized natural organics−induced charged nanofiltration membrane fouling [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 251:154−165.

作者简介：王亚楠(2001−),男,河南郑州人,河南师范大学硕士研究生,主要从事污水安全高效回用研究.16634864391@163.com.