

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023050505

CSTR:32061.14.hjhx.2023050505

司鸿德, 张少轩, 张冰, 等. 污水处理厂化学品环境归趋模型研究现状及展望[J]. 环境化学, 2024, 43(10): 3388-3405.

SI Hongde, ZHANG Shaoxuan, ZHANG Bing, et al. Current situation and prospects of sewage treatment plant chemical environmental fate model research[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (10): 3388-3405.

污水处理厂化学品环境归趋模型研究现状及展望*

司鸿德¹ 张少轩^{2**} 张冰^{3**} 范科文¹ 王通¹ 张嘉之¹

(1. 北京市市政工程设计研究总院有限公司, 北京, 100082; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100871; 3. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京, 210042)

摘要 污水处理厂化学品环境归趋模型是化学品末端管控的重要工具. 当前针对污水处理厂中化学品迁移、转化和分布预测的模型开发及应用逐渐增加, 但相关模型种类较多、适用性各具特点, 尚缺乏污水处理厂化学品环境归趋模型的综合比较和应用清单报道. 本文汇总了目前已用于污水处理厂内化学品环境归趋模拟的模型与化学品适用清单, 根据模型建模机理, 将其分为三类: 基于逸度原理 (STP)、基于质量浓度 (SimpleTreat、WW-TREAT、WATER9、TOXCHEM 和 WEST 等) 以及基于活度原理 (Activity SimpleTreat) 的污水处理厂化学品环境归趋模型. 本文系统性介绍了相关模型的基本结构、原理和不同场景下化学品归趋研究的应用情况, 概述其在表达形式、输入参数、输出结果以及适用案例等方面的局限性和优点, 结合数百个模拟/监测数据集进一步验证各类模型的准确性, 并探讨其不确定性重要来源. 文章为目前污水处理厂化学品环境归趋模拟研究提供了更清晰的现状分析, 为新污染物末端治理工具的选择提供了参考依据, 并总结了该领域的发展趋势和前景.

关键词 化学品, 环境归趋, 污水处理, 模型.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Current situation and prospects of sewage treatment plant chemical environmental fate model research

SI Hongde¹ ZHANG Shaoxuan^{2**} ZHANG Bing^{3**} FAN Kewen¹
WANG Tong¹ ZHANG Jiazh¹

(1. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing, 100082, China; 2. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University; State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing, 100871, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing, 210042, China)

Abstract The environmental fate model for chemical in sewage treatment plant is an important tool for end-of-pipe control of chemicals. Recently, there has been a gradual increase in the development and application of models designed to predict chemical migration, transformation and distribution in sewage treatment plants. However, given the variety of available models, each with its unique suitability and characteristics, a comprehensive review on their comparisons and applications is needed. This article provides an overview of the various models currently in use for simulating the

2023年5月5日收稿(Received: May 5, 2023).

* 北京市市政工程设计研究总院有限公司众创专项(2023-ZCTD-08)和江苏省卓越博士后计划(2022ZB789)资助.

Supported by the Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd. Public Innovation Team Project (2023-ZCTD-08) and Jiangsu Funding Program for Excellent Postdoctoral Talent (2022ZB789).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-85287608, E-mail: shaoxuan.zhang@stu.pku.edu.cn; E-mail: zhangbing@nies.org

environmental fate of chemicals in sewage treatment plants and the chemicals they are applied to. These models are categorized into three groups based on their internal mechanisms: fugacity-based models (STP), mass concentration-based models (SimpleTreat, WW-TREAT, WATER9, TOXCHEM and WEST), and activity-based models (Activity SimpleTreat). Each model is systematically explored in terms of its basic constructions, mechanisms, and applications on chemical fate simulation in different scenarios. Additionally, the article outlines the limitations and strengths of each model, considering factors such as expression forms, input parameters, output results and applicable cases. To further validate these models, the article compares extensive modeling data with monitoring data, identifying key sources of uncertainty in the process. This comprehensive analysis provides a clearer picture of the current state of simulation research on the environmental fate of chemicals in sewage treatment plants. The article aims to guide the selection of tools for end-of-pipe control of new pollutants and summarizes the development trends and prospects in this field.

Keywords chemicals, environmental fate, sewage treatment, models.

据报道,当前全球已登记和使用的化学品及其混合物已超过 35 万种^[1]. 预计到 2030 年底,全球化学工业规模将翻一番^[2],极大地加剧化学品释放、迁移、暴露的风险以及对健康和环境的不利影响,世界卫生组织保守估计仅 2016 年因化学品造成的疾病病例已高达 160 万^[2]. 内分泌干扰物^[3-4]、药物和个人护理品^[5-6]、消毒副产物^[7-8]等化学品^[9-10]在环境介质中广泛存在. 污水处理厂作为人类生产生活与自然环境间的中转站^[11],已成为全氟化合物^[12-13]、短链氯化石蜡^[14-15]及抗生素^[16]等新污染物进入水生环境的重要途径,且诸多化学品在水体中的最高浓度通常出现在区域污水处理厂排污口及附近河段^[17-19]. 污水处理厂的处理效率对污染物的环境暴露水平具有直接影响,因而相关过程被看作是化学品环境风险评估中的重要环节. 国内外相关环境管理机构基于化学品暴露评估的技术支撑需求,开发了大量与污水处理相关的预测工具. 最常见的包括加拿大多伦多大学开发的 STP 逸度模型^[20]、欧盟推荐使用的 SimpleTreat^[21]及其拓展模型^[22-23]、美国环保署提出的 WATER9 模型^[24]以及商业机构维护的 TOXCHEM^[25]和 WEST 模型^[26]等. 另一方面,诸多学者为解决污水处理技术难题也构建了基于质量守恒、相分配等原理的污水处理数值模型^[27-29].

国内外污水处理厂化学品环境归趋模型种类丰富,应用对象与机理各异,具有各自的特色与优势,同时又可能存在不同程度的交叉^[30-31]. 对其进行全面的梳理与整合,有利于研究者充分依据所需模拟化学品的特点针对性地选择模型工具,从而获得更加可靠与精准的预测结果. 然而目前为止,与化学品在污水处理厂阶段迁移归趋模拟相关的综述较少,大多研究集中于化学品在自然环境介质间的迁移过程^[32-36]. 本文通过对近百篇污水处理厂中化学品环境归趋模拟文献进行分析,系统梳理了该研究领域常见的污水处理厂模型清单,并根据建模机理将其分为三大类:基于逸度原理的 STP 模型、基于质量浓度的 SimpleTreat、WW-TREAT、WATER9、TOXCHEM 和 WEST 模型等以及基于活度原理的 Activity SimpleTreat 模型等具有代表性的化学品归趋模型. 本文重点介绍了各种模型的结构、原理、特点和化学品归趋研究的实际应用情况,从表达形式、输入参数、输出结果以及适用性等方面概述其各自的优点和局限性,结合数百个模拟/监测数据集进一步验证各类模型的准确性,探讨其不确定性重要来源,并总结该领域的化学品环境归趋模型应用前景和发展趋势. 本研究力求对化学品在污水处理厂阶段的迁移转化及归趋过程进行全面解析,对目前有关污水处理厂内化学品环境归趋模拟研究现状及未来方向进行重点掌控,并为实际应用中的模型选择提供参考,助力国家新污染物治理战略.

1 基于逸度原理的污水处理厂化学品环境归趋模型 (Chemical environmental fate model based on fugacity principle for sewage treatment plant)

逸度 (Fugacity, f/Pa) 是一种热力学性质,由美国著名物理化学家 Lewis 提出,用于描述化学物质从某一环境介质进入另一介质的“逃逸倾向”平衡判据,后被加拿大多伦多大学 Mackay 教授引入环境模型研究中,作为判断环境相间化学品是否达到平衡的标准^[34]. 当一种化学品在两相之间移动时,若两相

的逸度相等,则该化学品在两相中的逃逸倾向或压力也相同^[37]。

基于逸度原理的化学品环境归趋模型常被用于预测环境系统中有机化合物的迁移和赋存规律^[38-40],这些环境系统由不同的“混合隔室”或称“环境介质”组成,包括空气、土壤、水体和沉积物等,以及各介质中更为细致的环境相,因此该类模型常被称为多介质环境归趋模型^[41]。在早期研究中, Mackay^[42]在稳态条件的假设下通过建立“理想环境单元”来预测化学品在各环境介质中的浓度。不同环境介质中化学品浓度与各自的逸度呈线性相关,见公式(1):

$$C = Z \times f \quad (1)$$

其中, C 表示环境介质中化学品浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$); Z 表示逸度容量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$), 可根据化学品的分布系数等计算^[35]; f 表示逸度 (Pa)。

基于核心公式(式 1), Mackay 和 Paterson^[43] 分别基于稳态/动态和环境介质间平衡/非平衡状态的条件,建立了从理想状态到逐步接近现实状态的四类逸度模型用于评估环境系统类型(开放/封闭)和介质中发生的生物降解等反应过程。其中非平衡情况下的模型中,化学品在不同环境介质间转移过程(如平流和扩散等)的传输速率可用关于 f 的一阶方程进行描述,见公式(2):

$$\frac{dm}{dt} = D \times f \quad (2)$$

其中, m 表示化学品的质量 (mol), D 表示介质间化学品的迁移系数或逸度速率常数 ($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。通过建立环境介质间质量平衡方程并求解,可获得不同介质内化学品逸度从而计算其浓度。

目前,以逸度原理构建的多介质模型已被广泛应用于污水处理厂内化学品环境归趋模拟研究和应用。其中最为经典的案例为: Clark 等^[44] 基于常规活性污泥污水处理中各阶段化学品分配、迁移和转化的稳态平衡过程,建立 STP (sewage treatment plant) 模型用于预测化学品稳态环境介质浓度、处置单元通量和污水处理厂对化学品的去除效率等。该模型以化学品的理化特性、污水处理厂的设计与运行参数为输入数据,模拟化学品在汽提、挥发、污泥吸附与生物降解等过程中的去除量及残留在废水中的赋存量。与大多数逸度模型类似,STP 模型主要考虑空气、水和固体(污泥)三种环境介质,其逸度容量 (Z_A 、 Z_W 和 Z_B) 计算方法分别为公式(3—5)^[45]:

$$Z_A = \frac{1}{R \times T} \quad (3)$$

$$Z_W = \frac{1}{H} \quad (4)$$

$$Z_B = 0.2 \times K_{OW} \times Z_W + 0.8 \times Z_W \quad (5)$$

其中, R 表示理想气体常数 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 表示绝对温度 (K), H 表示亨利系数 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), K_{OW} 表示辛醇-水分配系数。

对化学品的平流传输 (D_{adv})、生物降解 (D_{bio}) 和挥发 (D_{vol}) 等过程的逸度速率常数计算见式(6—8):

$$D_{adv} = Q \times Z \quad (6)$$

$$D_{bio} = k \times V \times Z \quad (7)$$

$$D_{vol} = K_v \times A \times Z = \left(\frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_A \times H} \right)^{-1} \times A \times Z \quad (8)$$

其中, Q 表示环境相体积流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), k 表示生物降解一级速率常数 (h^{-1}), V 表示环境相体积 (m^3), K_v 表示总传质系数 ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$), k_w 表示水相传质系数 ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$), k_A 表示气相传质系数 ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$), A 表示空气/水接触面积 (m^2)。

图 1 所示为典型二级污水处理厂中不同工艺段间化学品的传输/反应过程^[45]。STP 模型假设化学品在初沉池中会发生部分生物降解,而在生物反应器的厌氧区中降解过程忽略不计,由于挥发和吸附不会降低化学品逸度^[43],则化学品在厌氧区中的逸度将与初沉池中的逸度相等(体现为图 1 初沉池平流

出水中化学品逸度等于厌氧生物反应器出水中化学品逸度). 同时考虑沉淀池中回流活性污泥的贡献, 以及好氧生物反应器和沉淀池的生物降解和挥发过程, 构建基于逸度原理的质量平衡关系式(9)(图 1 中更为详细的代数意义可参考 Clark 等^[44]、Seth 等^[46] 和 Tan 等^[45] 研究, 本文不再赘述):

$$\text{Input flux (mol} \cdot \text{h}^{-1}) = f \times (\text{output D values}) = f \times \sum D \quad (9)$$

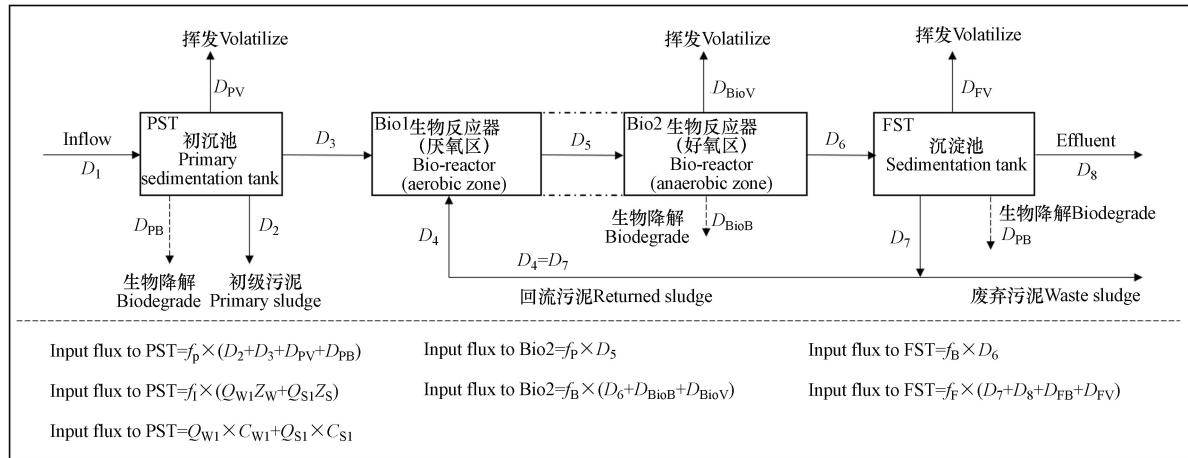


图 1 二级处理工艺下 STP 模型模拟示意图^[40]

Fig.1 Schematic diagram of STP model simulation under secondary treatment process^[40]

通过对污水处理厂内多环芳烃、杀虫剂、内分泌干扰物和众多挥发性有机物等多种化学品的模型预测浓度和实际监测浓度的对比验证, STP 模型被证实能够有效模拟特定条件下化学品环境归趋过程^[20, 44-45, 47]. 同时发现, 生物降解速率常数及其对生物量浓度的依赖性会对预测结果产生较大影响, 选择与实际更相符的模拟参数能够有效提高模型预测准确度.

然而, STP 模型无法有效模拟可电离化学品的环境归趋过程, Seth 等^[46] 通过引入“电离态/中性态”(Ionic/Neutral)比例因子对电离化学品的逸度容量 Z 值重新定义, 改进后的模型称为 STP-EX, 该模型假设吸附过程主要由化学品未电离部分即中性态进行, 忽略离子态化学品的吸附作用. 上述比例因子与化学品的 pK_a 和污水的 pH 存在如下关系^[46]: $I = \text{Ionic/Neutral} = 10^{pH-pK_a}$, 此时中性态与化学品总量比例为: $\text{Neutral/Total} = 1/(I+1)$, 将水中的 Z_w 乘以 $1/(I+1)$ 用于吸附平衡计算. 应当注意的是, 实际情况中悬浮颗粒物等固体可能对离子态化学品也有一定的吸附作用, STP-EX 模型仅作为以往模型的改进和近似假设, 对于在污水中 pH 条件下明显电离的化学品, 应优先使用实际测定的分配系数.

2 基于质量浓度的污水处理厂化学品环境归趋模型 (Chemical environmental fate model based on mass concentration for sewage treatment plan)

以逸度原理为核心的多介质环境模型外, 研究人员还开发并应用了其他模型方法用于污水处理厂中化学品去除效率及多介质浓度分布预测, 例如基于质量浓度的 SimpleTreat、WW-TREAT、TOXCHEM 和 WEST 等.

2.1 SimpleTreat

SimpleTreat 模型最初构建于上世纪九十年代, 主要用于模拟市政污水(生活废水)处理系统中化学品的环境归趋行为, 该模型将常见的好氧活性污泥法污水处理工艺划分为初沉池、曝气池及二沉池三个部分, 共包含 9 箱(见图 2: 9 box-model), 所以也被称为“9 箱模型”^[48], 箱体与箱体间发生化学品的平流、扩散以及生物降解等过程. SimpleTreat v4.0 模型示意图如图 2 所示^[49], 灰色箭头分别表示未经处理的生活污水(1a, 2)或工业废水(1b, 2)、初级污泥(3)、初沉池出水(4)、活性污泥(5)、二沉池出水(6)、二次污泥(7)和混合污泥(8)的流向; 短划线箭头表示向空气、水和土壤排放的途径(详见图注). 曝气池中的好氧生物降解是化学品主要的去除过程, 其生物降解速率根据生物降解测试结果由相应的标准外推得到. 模型中的挥发过程采用了惠特曼双阻力理论, 其中曝气池挥发速率为表面挥发速率和

曝气挥发速率之和. 污泥吸附速率则根据污泥/水平衡时间估算得到.

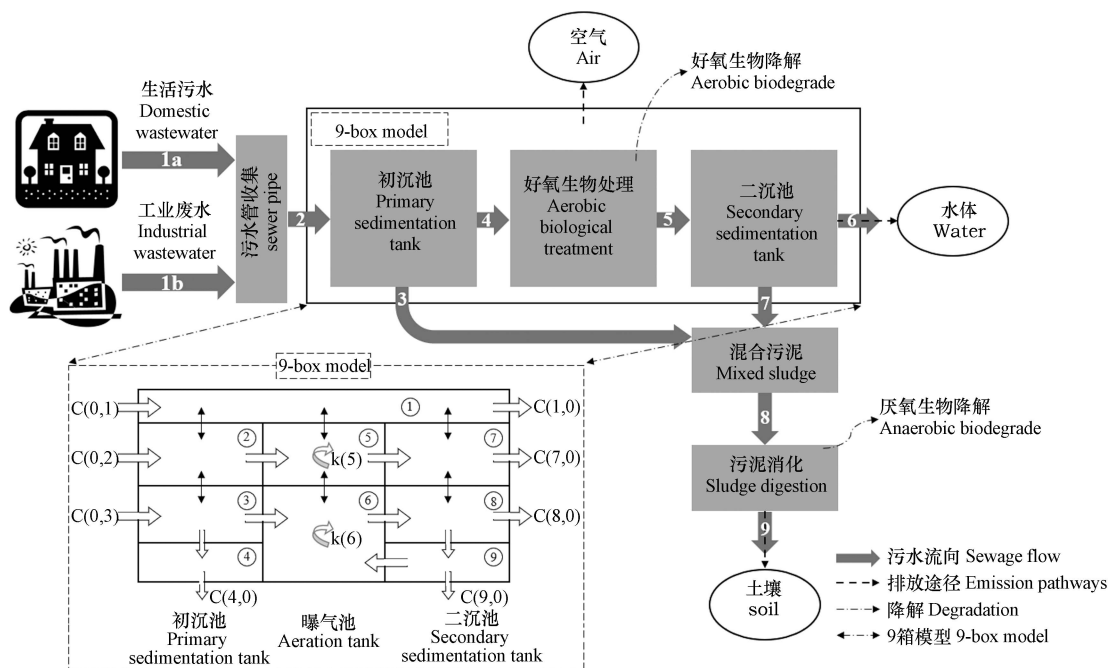


图2 SimpleTreat v4.0 模型示意图

Fig.2 SimpleTreat v4.0 model diagram

对 9 个箱式单元建立相应的质量守恒方程并联立求解, 可获得目标化学品在各箱体环境介质中的浓度, 进而明确化学品在整个污水处理厂中的去除途径, 所建立的质量平衡线性方程见公式 (10):

$$V_j \times \frac{dC_j}{dt} = -k_j \times C_j \times V_j + \sum \text{ADV}_{i,j} \times C_i + \sum \text{XCH}_{i,j} \times C_i \quad (10)$$

其中, V_j 表示箱 j 的体积 (m^3); C_j 表示箱 j 中化学品浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$); t 表示时间 (s); k_j 表示箱 j 中的一级生物降解速率常数 (s^{-1}); $\text{ADV}_{i,j}$ 表示环境介质从箱 i 到箱 j 的平流迁移流速 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 过程不可逆; $\text{XCH}_{i,j}$ 表示环境介质从箱 i 到箱 j 的扩散迁移流速 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 过程可逆. 当 $dC_j/dt = 0$ 时, 可从多个质量平衡方程中求解得到稳态浓度^[48].

SimpleTreat 模型被欧洲国家广泛应用于污水处理厂内化学品多介质环境归趋模拟研究^[50-52], 并被内置为 EUSES 框架中多场景下的化学品环境暴露评估模块, 其准确性也得到了充分验证^[53]. 另有研究者使用溶气浮选 (DAF) 单元取代 SimpleTreat 模型中初沉池模块, 假设 DAF 中上升的气泡和水相之间达到完全热力学平衡, 结合系统中挥发去除比例, 有效地模拟了炼油废水处理过程中多环芳烃类化学品的环境归趋行为^[21]. 除此之外, GREAT-ER 模型^[54-55] 也将 SimpleTreat 内置作为污水处理厂模块, 以预测“down-the-drain chemicals”^[56] 从生活/工业废水管道流入 STP 后的去除比例, 从而用于估算后续化学品经 STP 排放的入河通量及河道内浓度动态变化. 国内周林军等^[22,31] 则以传统活性污泥法为基础工艺, 基于我国化学品登记基础数据和实际污水处理厂场景参数, 对 SimpleTreat 模型进行本土化, 构建得到 C-STP(O) 模型并成功应用于污水处理厂内 26 种化学品去除率的预测. 美国内华达大学 Li 博士将 SimpleTreat 模型进行二次开发, 基于逸度原理重新改写, 并建立质量平衡方程, 将其嵌入 CiP-CAFE^[57] 和 PROTEX 模型^[57] 等化学品排放-归趋-暴露综合模型.

2.2 WW-TREAT

早期质量浓度模型中, 化学品生物降解机制主要基于活性污泥反应器反应过程和进、出水化学品浓度构建质量平衡方程^[58-59]. 然而数据表明, 若仅考虑溶解态化学品生物降解部分, 需假设与实际不符的高生物降解率才能获得较好的模型验证结果^[58]. 在前人研究基础上, Cowan 等^[28] 构建 WW-TREAT (Waste-Water Treatment) 模型, 指出用于生物降解的化学品应为活性污泥反应器中化学品总量, 即除溶解态部分化学品外, 吸附态化学品的生物降解过程也应当考虑在内, 并对活性污泥模块中生物

降解过程项进行修正, 如公式(11)所示:

$$K_b = K_1 \times \text{HRT} \times \left[1 - \frac{K_d \times \text{MLSS}}{1 + K_d \times \text{MLSS}} \right] + K_2 \times \text{SRT} \times \frac{K_d \times \text{MLSS}}{1 + K_d \times \text{MLSS}} \quad (11)$$

其中, K_b 表示化学品总生物降解项系数, K_1 表示溶解态化学品生物降解速率(h^{-1}), HRT 表示水力停留时间(h), K_d 表示固液分配系数($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), MLSS 表示悬浮固体浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), K_2 表示吸附态化学品生物降解速率(h^{-1}), SRT 表示污泥停留时间(h).

在 WW-TREAT 模型中, 通常假设所有溶解和吸附态化学品的生物降解过程遵循一阶反应动力学, K_1 与 K_2 速率常数可认为近似相同, 该数值推荐使用非线性回归和指数模型依据目标化学品所在序批式活性污泥系统中二氧化碳产生量的数据计算得到^[28].

WW-TREAT 模型以构筑物为单元建立污染物去除方程, 主要用于预测挥发性有机化学品在初级处置(Primary treatment)和活性污泥处置(Activated sludge)过程中的去除比例以及向空气、污泥和出水的排放情况. 对 WW-TREAT 模型进行敏感性分析后发现, 化学品的固液分配系数(K_d)、生物降解速率常数(K_1 、 K_2)和污泥停留时间(SRT)等参数对模型结果影响最大^[28]. 然而, 该模型未包括更复杂的污水处理工艺及处置单元, 且仅考虑挥发、吸附和生物降解等三类主要去除机制, 而忽略了其他过程如光降解和水解等的影响^[60].

2.3 WATER9

WATER9 模型由美国环保署牵头开发, 该模型考虑了生物降解、挥发、吸附、光化学反应和水解反应等过程, 并内置有化学品数据库^[61], 通过对各处置单元建立气体排放解析式, 可用于估算污水处理厂局部和整体产生的挥发性有机污染物向大气介质的排放量^[62], 目前已被国内外研究者广泛应用于石化行业污水处理过程模拟. WATER9 模型内置数据库含污水收集(排水渠、管道和池塘等)、储存(储存井、调节池等)和处理(生物滤池、曝气池和二沉池等)以及污泥处置(垃圾填埋、土地处理等)多个设施和数万种有机化合物数据供用户按需选用^[24]. 在污水处理厂各单元内, 挥发性有机污染物的排放受到不同工序、工艺以及化学品物化反应过程的影响, 其主要排放过程及排放途径如表 1 所示^[63]. 不难看出, 模型内置的储存系统如蓄水池、调节池以及生物反应池等处理系统是挥发性有机污染物主要的排放单元, 表面挥发和生物降解等途径在污染物去除方面起着重要作用.

表 1 WATER9 模型主要处置单元中排放途径及重要性^a

Table 1 Emission pathways and importance in the main disposal units of the WATER9 model

主要排放途径分类 Main emission pathways classification	蓄水池/调节池 Reservoir/Regulating reservoir	生物反应池 Bioreactor tank	垃圾填埋场 Landfill	土地处理 Land treatment
表面挥发	***	***	***	***
吸附	*	**	*	*
生物降解	***	***	**	***
光化学降解	**	*	*	*
水解	**	**	*	*

^a: 其余如氧化还原、迁移渗透和降雨侵蚀等途径受氧气通量、局部气候等影响较大, 难以估算排放贡献, WATER9 模型中不适用或已被忽略. ***: 重要途径, **: 次要途径, *: 不适用或可忽略途径.

^a: The remaining pathways such as oxidation reduction, transport infiltration and rainfall erosion are strongly influenced by oxygen flux, local climate, etc., and it is difficult to estimate the emission contribution, which is not applicable or has been ignored in WATER9 model.

***: significant pathway, **: minor pathway, *: inapplicable or negligible pathway.

在污水储存阶段, 即蓄水池、调节池中, 假设污水已混合均匀, WATER9 模型主要基于液-气传质理论, 以污水流中有机物浓度作为基础数据对化学品排放量进行估算, 整体过程遵循质量平衡原则, 表示为公式(12—13):

$$Q \times C_i = K \times A \times C_L + Q \times C_L \quad (12)$$

$$E = K \times A \times C_L = \left(\frac{1}{k_L} + \frac{R \times T}{k_G \times H} \right)^{-1} \times A \times C_L \quad (13)$$

其中, Q 为污水流量($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), C_i 为污水初始浓度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), K 为总传质系数($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), A 为水面面积(m^2), C_L 为水中化学品浓度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), E 为水面排放量($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), k_L 为水相传质系数($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), k_G 为气相传质系数($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), R 表示理想气体常数($\text{atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 表示温度($^{\circ}\text{C}$), H 为亨利系数($\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}$).

上述过程仅适用于静置蓄水池、调节池排放量估算. 若污水中化学品浓度随水流不断变化, 即在平推流系统中, 将使用公式(14-15)进行排放量估算:

$$E = f_{\text{air}} \times Q \times C_i \quad (14)$$

$$f_{\text{air}} = 1 - \text{EXP}\left(-\frac{K \times J}{D}\right) \quad (15)$$

其中, f_{air} 表示平推流过程中化学品排向大气的百分比, J 表示停留时间(s), D 表示水深(m).

在污水处理阶段, 即生物反应池中, WATER9 模型主要采用 Monod 方程对生物降解过程的化学品去除量进行估算^[63], 其生物降解速率通过公式(16)计算:

$$r_b = \frac{V \times K_{\text{max}} \times b_i \times C_L}{K_s + C_L} \quad (16)$$

其中, r_b 表示生物降解速率($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), V 表示容积(m^3), K_{max} 表示最大反应速率常数($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), b_i 表示生物量($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), K_s 表示半饱和常数($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

WATER9 模型估算结果和实测结果均表明, 在一般污水处理厂中, 调节池作为收集系统构筑物, 污水水质较差、停留时间长且污染物浓度高, 通常是挥发性有机污染物最主要的潜在排放源^[64-65]. 此外, 活性污泥处置单元的曝气装置可加速苯、甲苯和萘等化学品挥发, 然而生物降解在该处置单元的污染物去除中同样占据较大比例^[66], 一定程度上抑制了挥发过程, 可能导致其排放量相对较低^[65]. 耿雪松等^[66] 基于化学品实测数据和污水处置单元参数, 利用 WATER9 模型模拟不同污水处理工艺下苯系物和氯代烃挥发特性, 其中挥发速率由高到低依次为 A-B 工艺>UNITANK 工艺>改良 A²/O 脱氮除磷工艺>改良 A²/O 高效沉淀工艺.

WATER9 模型也可污水处理环节挥发性有机污染物减排提供理论支持. 张刚锋等^[65] 通过模拟发现若对调节池、气浮池和氧化沟等单元进行加盖处理后, 苯系物将减少排放 87%. 左申梅^[67] 也指出, 对初沉池、二沉池等进行加盖模拟后, 延迟焦化工艺污水处理厂将减少 55% 的挥发性有机污染物排放. 从区域排放削减来看, 对珠三角地区污水处理厂处置单元采取加盖措施, 能有效减少城市污水处理厂挥发性有机污染物的排放率, 削减率可接近 75%^[66].

值得注意的是, 该模型在应用过程中存在一些可能对结果造成影响的不确定性因素. 例如, 污水处理环节中苯系物排放量在一定范围内与水温呈现正相关关系, 而当水温达到 40 $^{\circ}\text{C}$ 后排放量不再增长且趋于稳定^[65]. 此外, 模型对于化学品生物降解速率常数较为敏感, 这与上文所述生物降解可能对挥发去除估算结果影响较大相一致. 对于未加盖的处置构筑物, 水体表面风速变化将改变化学品气/液分配平衡, 影响其挥发速率, 获得更符合实际情况的化学品理化参数和当地环境参数将有助于提高模型结果的准确性.

2.4 TOXCHEM

TOXCHEM 模型最初由加拿大原环境部废水处理技术中心(WTC)和商业公司 Enviromega 于 1994 年开发^[68]. 与 WW-TREAT 模型类似, TOXCHEM 模型同样通过建立每个污水处理单元的质量平衡方程, 以表示系统内挥发性有机污染物在各处置环节的去除和环境归趋过程. 初代 TOXCHEM 模型主要涵盖了气浮池、初沉池、曝气池和二沉池等污水处置过程(如图 3 所示), 基于速率参数构建表达式模拟目标污染物的传质损失、生物降解和吸附去除等过程, 并可根据操作情景选择稳态和动态模型, 模拟结果可用于评估污水处理厂化学品减排效率、制定应急处置方案^[25, 69-70].

在通常情况下, 假设化学品以相对低浓度水平(C)流入污水处理厂, 其降解过程中的代谢物不会抑制微生物生长, TOXCHEM 模型将化学品生物降解过程描述为与生物降解速率系数和挥发性悬浮固体浓度成正比的准一级反应(也称混合二级反应)^[68, 71]. 化学品在沉淀池等开放水体的表面挥发和曝气池中的汽提作用是 TOXCHEM 模型考虑的主要传质损失机制, 其迁移过程速率表达式主要基于亨利

定律和双膜传质理论进行构建^[72]。此外, 该模型假设系统中化学品主要通过吸附到初沉池和二沉池中的固体悬浮物上从废水中去除, 固相吸附过程较快, 且始终处于固/液平衡状态。上述主要去除机制的具体表达式见表 2。

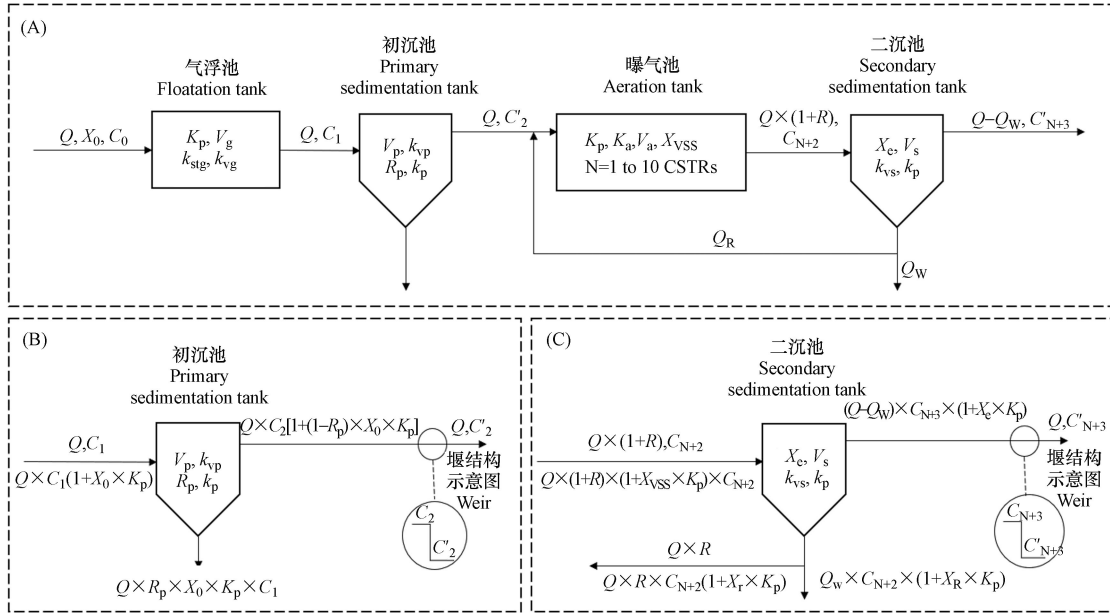


图 3 TOXCHEM 模型概念图:(A) 污染物处置流程;(B) 初沉池单元;(C) 二沉池单元 (改绘自文献^[68])

Fig.3 TOXCHEM model conceptual diagram: (A) pollutant disposal process; (B) primary sedimentation tank unit; (C) Two sedimentation tank units (Redrawn from the literature^[68])

表 2 TOXCHEM 模型中化学品去除机制速率系数

Table 2 Rate coefficients of chemical removal mechanisms in the TOXCHEM model

主要去除机制 Main removal mechanism	速率表达式 Rate expression	参数定义及来源 Definition and source of parameter
生物降解过程	$r_b = k_b \times X_{VSS} \times C$	r_b : 生物降解去除率($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), k_b : 生物降解速率系数($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), X_{VSS} : 悬浮颗粒物浓度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), C : 水相中化学品浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
表面挥发	$r_v = k_v \times C, k_v = \frac{K_L}{h}^{-1}$ $K_L = \left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \times H} \right)^{-1}$	r_v : 表面挥发去除率($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), k_v : 挥发速率系数(h^{-1}), h : 池深(m), k_L : 液膜转移系数($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), k_G : 气膜转移系数($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), H : 亨利系数($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}$)
传质过程	空气剥离 $r_{st} = k_{st} \times C, k_{st} = \frac{K_{La}}{40 \times H \times k_{La}}$ $K_{La} = \frac{40 \times H + 1}{40 \times H + 1}$	r_{st} : 空气剥离去除率($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), k_L : 液膜转移系数($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), k_{st} : 汽提速率系数(h^{-1}), H : 亨利系数($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}$)
初沉池堰	$C_i = C_{out} \times e^{-A}$ $A = 0.042 \times h_p^{0.872} \times q_p^{0.509} \times K_L / K_L^{oxy}$	h_p : 初沉池堰跌落高度(m), q_p : 初沉池堰载率($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}$), K_L : 总传质系数($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), K_L^{oxy} : 氧转移系数($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)
二沉池堰	$C_i = C_{out} \times e^{-B}$ $B = 0.077 \times h_s^{0.629} \times q_s^{0.66} \times K_L / K_L^{oxy}$	h_p : 二沉池堰跌落高度(m), q_p : 二沉池堰载率($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}$)
吸附过程	$q = K_p \times C, K'_p = 1000K_p$ $\lg K'_p = 0.58 \lg K_{ow} + 1.14$	q : 吸附到固体上的化学品浓度($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), K_p : 固液分配系数($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)

值得注意的是, 在对模型中活性污泥处置过程中的曝气池单元建立质量平衡方程时, TOXCHEM 假设系统内污染物的去除在一至十个完全混合型反应器(CSTRs, Continuous Stirred Tank Reactors)中进行。各 CSTRs 中 X_{VSS} 、曝气速率、吸附分配系数、生物降解和挥发速率等均相等, 且回流污泥中的水相污染物浓度等于上一 CSTR 流出物中浓度, 回流污泥将进入第一个 CSTR 进行持续反应, 其动态过程可表示为 RETURN + INFLUENT - EFFLUENT - REMOVAL = ACCUMULATION, 即如公式 (17) 所示^[68]:

$$Q \times R \times C_{N+2}(1 + X_r \times K_p) + Q \times C'_2 [1 + (1 - R_p) \times X_0 \times K_p - Q \times C_3 \times (1 + R) \times (1 + X_{VSS} \times K_p)] - k_a \times C_3 \times V_p = V_a(1 + X_{VSS} \times K_p) \times \frac{dC_3}{dt} \quad (17)$$

其中, Q 表示污水流量($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), R 表示回流比例, C_{N+2} 表示最后一个 CSTR 出水液相中化学品浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), N 表示曝气池单元 CSTRs 的数量(1-10), X_r 表示回流污泥中悬浮颗粒物浓度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), C'_2 表示

初沉池堰出水中化学品浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), R_p 表示初沉池中悬浮颗粒物去除比例, X_0 表示进水中悬浮颗粒物浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), C_3 表示第一个 CSTR 出水液相中化学品浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), k_a 表示化学品挥发、汽提和生物降解速率系数总和 (即 $K_a=K_{\text{sta}}+K_{\text{va}}+K_b\times X_{\text{vss}}$, h^{-1}), V_p 表示初沉池容积 (m^3), V_a 表示每个 CSTR 容积 (m^3). 公式(17)的累积项设置为零时可用于稳态模拟. 随后的 CSTRs 由公式(18)表示^[68]:

$$Q\times(1+R)\times(1+X_{\text{vss}}\times K_p)\times[C_{i+1}-Q\times(1+R)\times(1+X_{\text{vss}}\times K_p)\times C_{i+2}]-k_a\times C_{i+2}\times V_a=V_a\times(1+X_{\text{vss}}\times K_p)\frac{dC_{i+2}}{dt} \quad (18)$$

其中, i 表示第 i 个 CSTR, $1<i\leq N$. 此处仅对 TOXCHEM 模型曝气池单元中质量平衡方程的构建进行介绍, 有关公式(17-18)中参数和各项定义详细说明以及气浮池、初沉池和二沉池等污水处置单元的质量平衡过程可参考 Melcer 等的研究^[68].

TOXCHEM 模型已被美国环保署推荐作为非安全取样条件下开放式污水生物处理系统内液相传质系数计算(替代 WATER9 模型)的方案之一^[73]. 经多年更新维护, 该模型不断更迭完善, 目前已包含相对完整的一级、二级和深度处理单元, 并且能够用于评估不同环境因素(如 pH、温度和含氧量等)对化学品在污水处理厂内环境归趋的影响、比较在不同曝气控制和回流控制等有关策略下化学品的排放机制、修正传质系数数据库以及在给定下游极值浓度后可利用反向求解得到污水处理厂允许的进水作业浓度并据此制定针对目标化学品的区域排放限值, 为污染源减排和相关控制法规制定提供科学参考^[25].

目前有关 TOXCHEM 模型的应用报道多集中于国外区域. Behnami 等^[74] 利用该模型系统评估了石化废水处理过程中苯、甲苯和苯乙烯等挥发性有机化合物的排放量、去除途径和最佳处置策略. 结果表明, 挥发和生物降解机制对上述化学品的去除起着决定性作用, 高蒸汽压和低沸点使得苯在一级处理单元中更易进入大气. 另外, 进水温度和处理单元中的湍流可能会加速挥发, 导致最低蒸汽压和最高沸点的苯乙烯同样具备很高的挥发潜力. Zwain 等^[75] 对延时曝气活性污泥系统中 H_2S 的去向和排放量进行模拟后发现, H_2S 的排放和降解受曝气量、 H_2S 负荷率和废水 pH 值影响较大, 废水温度和风速影响相对有限. 此外, 曝气池排放出的 H_2S 可能造成操作工人和周边人群的健康风险, 研究建议在低曝气流速、高悬浮物浓度和略高 pH 条件下运行延时曝气活性污泥系统, 以限制 H_2S 向大气的排放.

2.5 WEST

WEST(Wastewater Treatment Plant Engine for Simulation and Training)是典型的基于活性污泥动力学(ASM, Activated Sludge Models)构建的商业化仿真软件, 于上世纪九十年代由比利时 Hemmis 公司开发^[26]. 该模型目前主要由丹麦 DHI 公司进行深度开发和运维, 已包含国际水协推荐的除碳脱氮(ASM1、ASM3)和脱氮除磷(ASM2、ASM2d)机理模型^[76] 以及污泥浓缩和焚烧处置等模块^[26]. 与市场其他污水处理厂仿真模型相比, WEST 模型有城市污水和工业废水等类型可供选择, 且提供了众多子模型用于自由组合各类工艺, 并支持模型库自定义扩展和二次开发^[77].

目前国内外有关 WEST 模型的公开报道大多集中于污水处理厂提标改造^[78]、运行优化^[76-77, 79] 和工艺研发^[80] 等应用领域. 该模型有关化学品尤其是新兴污染物的环境归趋模拟研究极少, 仅有 Plósz 等^[81] 利用 WEST 模型构建活性污泥处理系统, 对污水中磺胺甲噁唑、四环素和环丙沙星等抗生素的生物降解等去除机制进行模拟和参数矫正. 此外, 根据 DHI 最新报道^[26], WEST 2023 模型中“城市水综合管理系统”(IUWS, Integrated Urban Water Systems)模块已将污水厂、管网、河道和流域进行了集成. 除可对降雨产汇流、流域分流特征、污水厂运行调度等过程进行模拟外, IUWS3 还增加了对全氟和多氟化合物(PFAS 及其前体物)在综合系统中迁移过程模拟的功能, 可通过设置生活污水排放、降雨径流冲刷和工业排放等多种 PFAS 来源, 对 PFAS 类化学品的迁移路径和在污水、污泥中的富集分布进行模拟. 然而目前未有相关文献发表, 因此 WEST 2023 对于 PFAS 化学品的环境归趋模拟的适用性仍有待验证.

3 基于活度原理的污水处理厂化学品环境归趋模型(Chemical environmental fate model based on activity principle for sewage treatment plan)

自 40 多年前 Mackay 教授及其同事将逸度概念引入到环境模型中以来, 以 STP 逸度模型为代表

的环境归趋模型已广泛应用于污水处理厂中化学品的环境暴露模拟和风险评估研究^[41, 82-83]。然而, 逸度模型是针对中性亲脂性化学品开发的暴露途径算法, 并不完全适用于可电离化学品, 特别是对于强电解质模拟方面, 逸度方法无法为带电分子建立分压。虽然 STP-EX 对电离化学品的逸度容量 Z 值进行了重新定义, 但该模型假设吸附过程主要由化学品未电离部分即中性态进行, 忽略了化学品离子态的吸附作用^[46]。

与逸度相比, “化学活度”(chemical activity)更适于作为(非理想系统)非挥发性化学品的模型变量^[84]。活度驱动化学品扩散的过程, 可以描述为理想和理想溶液中带电和不带电化学物质的热力学平衡^[85]。“活度”概念最初是为了改进非理想系统的热力学方程而引入的, 如公式(19)所示, 化学活度 a 与化学势 μ 有关:

$$\mu = \mu^0 + R \times T \times \ln a \quad (19)$$

其中, μ 量化了物质的能量状态, “参考状态”记为 μ^0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 表示理想气体常数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 表示绝对温度 (K)。对于溶质, 其化学活度与归一化为参考状态的水浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 有关, 如公式(20)所示:

$$a \times C_{W, \text{ref}} = \gamma \times C_W \quad (20)$$

其中, 系数 γ (无量纲) 表示与理想溶液(即纯水)的偏差。标准状态 $C_{W, \text{ref}}$ 一般选择理想的单摩尔 ($1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 为溶质。因此, $C_{W, \text{ref}}$ 是所有化学品的统一度量态, 以便通过公式(21)更容易地计算 a :

$$a = \gamma \times C_W \quad (21)$$

其中, a 表示以 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 为单位的活度。对于一价可电离分子, 水中总活度 $a_t = a_n + a_i$, 即中性态活度 (a_n) 加离子态活度 (a_i), 并取决于 pH 值和解离常数 ($\text{p}K_a$), 根据 Hendersson-Hasselbalch 方程得到公式(22-23):

$$a_n = a_t \times \phi_{nW} = \frac{a_t}{1 + 10^{\alpha(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (22)$$

$$a_i = a_t \times \phi_{iW} = a_t - a_n \quad (23)$$

其中, α 取值 1 表示酸性有机化学品, -1 表示碱性有机化学品。 ϕ_{nW} 和 ϕ_{iW} 分别表示中性态和离子态化学活度分数。需要注意的是, 尽管可电离化学品的解离程度将随着离子强度增多而略有增加, 但上述方程简略了这种效应。根据公式(21-23), 水中可电离分子的总浓度 C_t 可通过公式(24)计算得到:

$$C_t = C_n + \sum_i C_i = \frac{a_n}{\gamma_n} + \sum_i \frac{a_i}{\gamma_i} = a_t \times \left(\frac{\phi_{nW}}{\gamma_n} + \sum_i \frac{\phi_{iW}}{\gamma_i} \right) \quad (24)$$

其中, γ_n 和 γ_i 分别表示中性态和离子态化学活度系数, 其取决于离子强度和化合价。气相中不存在离子, (中性物质的)浓度和化学活度相等, 此时空气-水分配系数 K_{aw} 等于气相和纯水中中性物质化学活度的比率。在具有气相、水相和固相的混合相室中, 可以使用每种化学品的活度系数和分配系数 K_{AW} (空气-水) 和 K_d (固体-水) 计算平衡时介质中的化学品浓度 C_t , 如公式(25)所示:

$$C_t = a_t \times \left[G \times \phi_{nW} \times K_{AW, n} + W \times \left(\frac{\phi_{nW}}{\gamma_n} + \sum_i \frac{\phi_{iW}}{\gamma_i} \right) + S \times \left(\frac{\phi_{nS} \times K_{d, n}}{\gamma_n} + \sum_i \frac{\phi_{iS} \times K_{d, i}}{\gamma_i} \right) \right] \quad (25)$$

其中, G 、 W 和 S 是气相、水相和固相的体积分数。中性态 (ϕ_{nW}) 和离子态 (ϕ_{iW}) 化学活度分数根据水相 pH 值计算。对于固体, ϕ_{nS} 和 ϕ_{iS} 是固水界面附近的水中化学物质组分, 其局部 pH 值可能与介质的整体 pH 值不同。

通常, 总浓度 C_t 与总化学活度 a_t 成正比, 由相室的体积表观活度容量 (B) 定义可得公式(26):

$$C_t = a_t \times B \quad (26)$$

其中, 表观活性容量 (B) 包括中性态和离子态。中性态分子对 B 的贡献, 即 B_n , 等价于公式(25)中乘以 n 的多项式; 离子态的贡献, 即 B_i , 等价于公式(25)中乘以 i 的多项式。该方法类似于传统的逸度方法中逸度容量 Z ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)^[43], 活度容量 B ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$) 量化了环境相“吸收”化学品的容量^[85]。

目前,“活度”方法已成功应用于可电离化学品植物吸收^[86]、生物积累^[87]以及污水处理厂中化学品环境归趋等过程的模拟(即 Activity SimpleTreat 模型)^[88]。

Activity SimpleTreat 模型基于活度原理对可电离化学品的环境迁移和分配过程进行了描述^[85]。通过对 SimpleTreat 3.1 模型中质量平衡方程表达式进行改写(模型概况与图 2 类似),例如对质量传输和去除过程使用总活度作为状态变量构建质量平衡矩阵并求解,使其能够模拟污水处理厂内中性和单价化学品的归趋行为和去除途径,并通过与电离化学品的环境多介质活度模型^[84](MAMI)的进一步耦合,实现对排放到环境中的中性和电离化学品的运输与分布特征的预测^[84, 89]。该模型的输入参数包括目标化学品理化性质、排放速率、生物降解速率以及污水处理厂水体 pH 值等环境参数。与 SimpleTreat 3.1 类似, Activity SimpleTreat 根据生物降解的可用信息类型(固有生物降解性测试、活性污泥批量测试或单体动力学)来选择合适的方法输入生物降解数据。

需要说明的是, Activity SimpleTreat 假设电离化学品只存在于水相,忽略了其在悬浮颗粒物和沉积物等固体表面的吸附行为^[90],且未考虑电离化学品与其他溶质的相互作用,例如电离物质可能以盐的形态排放,也可在环境中形成络合物而改变水中化学品的形态和分配平衡^[84]。另外,该模型仅适用于中性和电离为单价的化学品,具有较大的局限性。然而,最新版的 SimpleTreat v4.0^[91]在污水处理工艺参数重定义、工业废水中化学品环境行为模拟的适配性以及可电离化学品固-水分配系数的引入等方面做出了重要改进,使之能够有效用于市政污水处理厂和工业废水处理厂中性/可电离化学品的环境介质排放量和浓度的模拟。因此, Activity SimpleTreat 模型在研究应用中逐渐被最新的 SimpleTreat 所替代。

4 模型比较和应用趋势(Model comparison and application trends)

4.1 模型特点及应用清单汇总

早期的污水处理厂中化学品环境归趋模拟主要集中于典型、常见工艺流程下多种污染物的去除和赋存等“筛查级(screening-level)”研究^[28, 44, 46-47, 68],后续逐渐出现针对特定化学品排放和迁移等相关过程机理的深入研究^[4, 26, 66]。表 3 汇总了本文所介绍的三大类共 7 种针对污水处理厂中化学品环境归趋预测的模型、输入参数条件、适用范围及输出参数等,还包括典型文献中相关模型已模拟的代表性化学品清单,包括药物和个人护理品、全氟和多氟烷基物质、多环芳烃、农药、杀毒剂及其他有机化学品。

不同模型适用的化学品种类和范围略有区别,通过采用污水处理厂实测数据对模型进行率定和验证后,这些模型可运用于相关化学品的迁移归趋和暴露模拟。

基于逸度原理的 STP 模型对建模数据要求较低,在大多数模拟情境下仅需目标化学品理化参数和进水浓度或通量^[34]。该模型适用范围广泛,能够有效评估多种芳香烃、卤代烃、酚类和有机磷酸酯等有机污染物在污水处理系统内水体、污泥以及上方空气中的浓度分布^[20, 82]。然而,此类模型简化了化学品在各环境介质间的平衡过程和生物反应过程,可能增加模型不确定性和误差^[30, 34]。

基于质量浓度表达式构建的 SimpleTreat 模型则对沉淀池和曝气池等单元水体中悬浮颗粒相与水相进行更细致地区分,能够更好地描述化学品在回流污泥、沉积污泥与水相间的扩散机制^[96]。对于苯二氮卓类精神药物和多种广谱抗生素药物在污水处理系统内去除效率该模型具有较好的模拟效果,也可用于预测污水处理系统内麝香、三氯生等个人护理品添加剂的浓度分布特征^[93]。其他基于质量浓度的污水处理厂化学品环境归趋模型,如 WW-TREAT 模型^[28],在阴离子表面活性剂的模拟方面表现出较好的性能,然而过于简化的污水处置单元和化学品去除机制设置,使得该模型在后续研究中的应用极其有限; WATER9^[24]和 TOXCHEM 模型^[73]则在政府组织和商业机构等的支持下不断发展,被推荐用于评估污水处理厂化学品减排措施效率和制定应急处置方案优先方法; WEST 模型^[77]具备灵活的处置单元选择和参数自定义功能,广泛应用于污水处理厂常规污染物的去除模拟研究,随着仿真模块的开发拓展^[26],耦合 IUWS 模块的 WEST 2003 模型将实现基于生活污水排放和工业排放等主要排放源情景对城市流域中 PFAS 及其前体物环境迁移行为和浓度分布规律的模拟。

表 3 污水处理厂中化学品环境归趋模型比较及应用清单

Table 3 Comparison and application list of environmental fate models of chemicals in sewage treatment plants

模型名称 Model name	类型和建模机理 Type and modeling mechanisms	输入参数 Input parameter	输出结果 Output	已模拟化学品 Simulated chemicals	参考文献 Reference
STP	稳态 非箱体模型 质量守恒 逸度表达 Level II	K_{ow} 、蒸汽压与水溶解度、进水浓度和生物降解速率等	化学品去除率(包括总去除、降解、吸附、挥发等过程)	芳香烃类: 萘、蒽、苊、芴、菲、苯并[a]芘、二苯并噻吩、乙炔蒽、乙炔菲、甲苯、乙苯等(常用于染料) 卤代烃类: 1,1,1-三氯乙烷、1,4-二氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、溴仿、氯仿、对二氯苯等 酚类: 苯酚、五氯苯酚等 杀虫剂类: 林丹、2,4-二氯苯氧乙酸等 增塑剂类: 邻苯二甲酸酯、双酚A等 有机磷阻燃剂: 三(2-氯乙基)磷酸酯、三(氯异丙基)磷酸酯、三(正丁基)磷酸酯、甲基二苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯等	[20, 31, 44 - 46, 82, 92]
SimpleTreat	稳态 箱体模型 质量守恒 浓度表达	lgK_{oc} 或 K_{ow} 、亨利常数(或蒸汽压与水溶解度)、环境排放速率、生物降解速率以及污水处理工艺参数等	化学品去除率(包括总去除、降解、吸附、挥发等过程)和各处置单元中化学品浓度分布	芳香烃类: 萘、芴、菲、芴菲、苊、苯并[b]苊并[2,1-d]噻吩、苯并[a]蒽、三苯并苊、蒽并苊、苯、甲苯、乙苯、二甲苯等 麝香: AHTN、HHCB等(可用于个人防护品) 杀生剂: 三氯卡班、三氯生等 药物: 安定、氧安定、卡马西平、安非他酮、舍曲林、西酞普兰、阿替洛尔、普萘洛尔、多西环素、克拉霉素、红霉素等	[21, 48, 93 - 94]
WW-TREAT	稳态 非箱体模型 质量守恒 浓度表达	溶解态化学品生物降解速率、吸附态化学品生物降解速率、水力停留时间、污泥停留时间、固液分配系数、悬浮固体浓度等	化学品去除率(包括初级处置和活性污泥处置)以及向空气、污泥和出水的排放分布	阴离子表面活性剂: 亚氨基三乙酸(NTA)、线性烷基苯磺酸盐(LAS)、十二烷基三甲基氯化铵(C_{12} TMAC)、二硬脂酰二甲基氯化铵(DTDMAC)等	[28]
WATER9	稳态 非箱体模型 质量守恒 浓度表达	污水流量、污水初始浓度、水面面积、水中化学品浓度、水相传质系数、气相传质系数、理想气体常数、温度、亨利系数、生物降解速率、最大反应速率常数、生物量、半饱和常数等	污水处理系统局部和整体产生的挥发性有机污染物向大气介质的排放速率和排放量	芳香烃类: 萘、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、苯乙烯、对二乙基苯等 卤代烃类: 三氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、顺式1,2-二氯丙烯等	[61 - 62, 66]
TOXCHEM	稳态/动态 非箱体模型 质量守恒 浓度表达	污水初始浓度、水中化学品浓度、水相传质系数、气相传质系数、生物降解速率系数、悬浮颗粒物浓度、液膜转移系数、汽提速率系数、固液分配系数、沉淀池工艺参数等	目标污染物的传质损失和去除率(包括生物降解和吸附去除等过程)	芳香烃类: 对二甲苯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等 消毒剂: 1,4-二氯苯	[68, 74]
WEST	稳态/动态 非箱体模型 质量守恒 浓度表达	污水处理厂进水组分(包括可带电荷的溶解性组分和中性颗粒性组分)、COD组分、氮磷组分、污水处理工艺参数及分析动力学参数及化学计量学参数等	各处理单元中的水质变化过程以及不同状态下的污水厂污染物浓度预测	药物: 磺胺甲噁唑、四环素和环丙沙星等 工业化学品: 全氟和多氟烷基化合物(PFAS及其前体物)等(最新版本扩展功能, 尚待公开数据验证)	[26, 77, 81]
Activity SimpleTreat	稳态 箱体模型 质量守恒 活度表达	分子量、 K_{ow} 、电离类型和酸解离常数(pK_a 和 pK_b)以及中性化学品的亨利常数(或蒸汽压与水溶解度)、环境排放速率、生物降解速率以及污水处理工艺参数等	化学品去除率(包括总去除、降解、吸附、挥发等过程)和各处置单元中化学品浓度分布	杀生剂: 三氯生 药物: 咪塞米、环丙沙星等	[85, 89 - 90, 95]

基于活度原理开发的 Activity SimpleTreat 模型^[23] 主要用于弥补 SimpleTreat 3.1 模型对于可电离化学品环境迁移和分配模拟方面的不足, 其质量平衡方程矩阵以总活度作为状态变量构建, 有效模拟了

三氯生、呋塞米、环丙沙星等杀生剂和药物在污水处理厂内的环境归趋行为^[89, 95]。然而, 该模型未考虑电离物质与固体物质吸附行为及与其他溶质的相互作用, 均可能导致模拟结果出现误差。在新版本的 SimpleTreat 4.0^[93] 加入了工业污水厂情景模拟的功能, 并实现表面活性剂等可电离化学品的环境归趋模拟后, Activity SimpleTreat 模型的应用逐渐减少, 但其核心原理(化学活度)对于相关化学品多介质环境归趋模型^[84, 86, 97] 的开发和应用具有重要的启示作用。

4.2 模型验证与不确定性分析

模型验证一般包括内部和外部一致性检查^[82]。本文介绍的基于逸度原理、质量浓度和活度原理的三大类污水处理厂化学品环境归趋模型均遵循质量守恒原则, 且满足模型计算内部一致性, 质量平衡方程构建过程能够正确反映所有输入参数和模型假设。模型除了能够对化学品在污水处理厂内的迁移过程进行描述和评估外, 还常用于预测真实情况中特定环境参数和操作条件下化学品的浓度分布情况, 此时通过模型预测的结果(PEC)与现场监测数据(MEC)比较来进行外部验证尤为重要。本文系统性筛查了国内外十余篇与上述模型验证过程相关的公开文献^[28, 44-46, 48, 61-63, 68, 74, 89, 92-95, 98-99], 经数据清洗与合并得到 6 个相关模型、共 257 组 PEC/MEC 数据集。对其进行对数差值统计分析, 结果如图 4 所示。

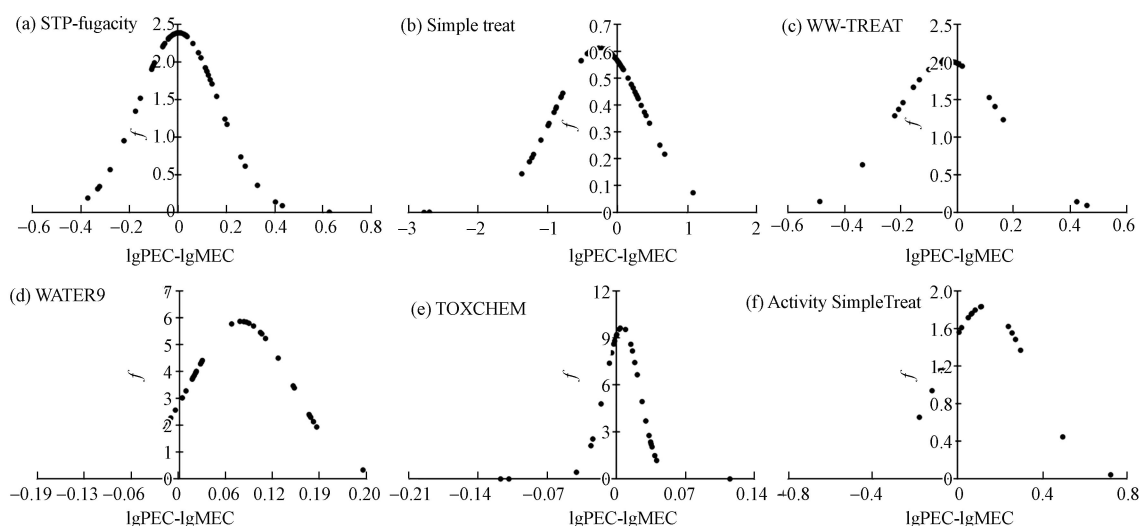


图 4 模型验证: lgPEC-lgMEC 正态分布概率密度曲线

Fig.4 Model validation: lgPEC-lgMEC normal distribution probability density curve

模型预测浓度 PEC 与实际监测浓度 MEC 的验证结果中, 约有 93% 数据集的对数差位于 -0.75 至 0.75 个数量级单位之间, 符合常见的模型可接受预测范围^[55], 模拟表现相对较好。其中, SimpleTreat 模型对污水处理厂污泥中氯羟二氮卓、卡马西平、心得安和舍曲林等药物分布的模拟方面存在较大误差^[49, 93], 可能是由于缺乏贴合实际的水力/污泥停留时间、药物降解动力学参数和多介质分配系数等造成。此外, 利用 WATER9 模型进行苯系物等挥发性有机污染物排放量估算时, 模型默认的生物降解速率常数与实验测量值存在很大差异^[63, 65], 加上温度、风速等环境因素的影响, 可能导致挥发量估算结果偏大。

不确定性分析对于模型模拟表现不佳的原因追溯及后续改进至关重要, 不确定性来源主要包括观测值不确定性、参数不确定性以及模型不确定性等^[82, 100]。本节在对上述模型性能定量评估的基础上, 总结了模型主要不确定性来源和相关改进策略。在当前污水处理厂化学品环境归趋模型的应用中, 参数选择是不确定性的主要来源。诸多化学品输入参数主要来自相似文献报道或通过相关数据换算得到。有研究指出, 已发表文献中的公开数据或成为将近一半的逸度模型相关参数的唯一来源^[100], 其中有限的降解动力学数据将对模型不确定性造成重要影响^[101]。此外, 文献中获得的数据来自不同操作环境, 可能与当前研究存在较大差异, 且鲜有研究者提供从文献中选取目标数据的基本方法或原理。

输入参数本地化正成为研究者在应用相关模型模拟过程中提高预测结果准确性的常用手段。Wang 等^[92] 通过将文献报告的生物降解半衰期除以比例因子对使用参数进行优化并输入 STP 逸度模型, 发现经调整后的预测结果与实际监测数据吻合程度更高。由于不同温度下目标化学品生物降解速

率可能存在较大差异, Thompson 等^[47] 将经温度校准后的生物降解半衰期输入 STP 逸度模型, 用于研究苯酚和四氯乙烯等内分泌干扰物在三级污水处理厂中的迁移行为, 也实现了更为有效精准的模拟. Wang 等^[102] 利用 STP 逸度模型模拟污水处理厂内三种环状挥发性甲基硅氧烷(D4、D5 和 D6)的环境归趋时发现, 采用经温度校正后的化学品空气-水分配系数(K_{aw})得到的模拟结果与实际监测值吻合性更好.

对于污水处理厂的具体构造与工艺参数, 包括污水处置单元工艺设计尺寸、操作条件和进水(颗粒物)浓度等, 主要通过实地调研获取现场数据, 也可通过查阅具有类似工艺的文献报道获得操作数据或采用模型默认的参数值^[82]. 然而, 现场监测数据有限, 且仅能提供“快照式”样本结果, 无法准确反映平均水平^[92]. 通常来看, 将现场监测数据和文献报告值进行组合使用, 正逐渐成为众多研究者输入模型参数时的首选方案, 可在满足特定污水处理厂条件和工艺下, 提供更全面的输入数据库, 并增强模型的可调节性^[46, 103].

5 结论和展望(Conclusion and outlook)

目前污水处理厂相关模型众多, 国内外学者也将其与化学品的归趋研究结合地愈加紧密, 实现了对不同化学品处理效率的计算、对化学品进入地表水的排放系数获取以及对污水处理工艺效果的评估与改进等多项目标. 为化学品排入环境前的迁移与归趋过程进行了较好的刻画, 为后续化学品环境风险评估的准确性提供了较好的保障.

污水处理厂化学品环境归趋模型研究通常面临两大挑战, 一是构建污水处理过程模块, 主要体现在对多种工艺下化学品的去除机制的准确描述. 污水处理厂化学品环境归趋模型中的处理工艺模块需要随着新工艺的产生而进行拓展, 而对复杂的处理工艺与实际操作效果采用数学模型进行全面而充分的描述是难以实现的; 二是在数据有限的情况下提供可靠的预测结果, 使其能够用于风险评估等研究. 例如, 污水处理厂模型的建立通常需要大量的数据, 包括污水管网分布、管道与节点的高程数据等, 这些数据通常难以获取, 成为建模过程中的重要阻碍. 因此, 对模型所需数据的简化、通过机器学习的方式构建以及对所用数学模型的优化与改进仍是未来化学品在污水处理厂中迁移归趋模拟的重要发展方向.

参考文献 (References)

- [1] WANG Z Y, WALKER G W, MUIR D C G, et al. Toward a global understanding of chemical pollution: A first comprehensive analysis of national and regional chemical inventories[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(5): 2575-2584.
- [2] ALPIZAR F, BACKHAUS T, DECKER N, et al. UN environment global chemicals outlook II - from legacies to innovative solutions: Implementing the 2030 agenda for sustainable development[R]. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2019.
- [3] QIN T L, HONG X S, CHEN R, et al. Evaluating environmental impact of STP effluents on receiving water in Beijing by the joint use of chemical analysis and biomonitoring[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141942.
- [4] ZHONG R Y, ZOU H Y, GAO J, et al. A critical review on the distribution and ecological risk assessment of steroid hormones in the environment in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 786: 147452.
- [5] LU S, WANG J, WANG B D, et al. Comprehensive profiling of the distribution, risks and priority of pharmaceuticals and personal care products: A large-scale study from rivers to coastal seas[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119591.
- [6] XU X M, XU Y R, XU N, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water, sediment and freshwater mollusks of the Dongting lake downstream the three gorges dam[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134721.
- [7] ABRAHAM D G, LIBERATORE H K, AZIZ M T, et al. Impacts of hydraulic fracturing wastewater from oil and gas industries on drinking water: Quantification of 69 disinfection by-products and calculated toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 882: 163344.
- [8] XIAO R, OU T, DING S K, et al. Disinfection by-products as environmental contaminants of emerging concern: A review on their occurrence, fate and removal in the urban water cycle[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(1): 19-46.
- [9] ZHANG H Y, HUANG Z, LIU Y H, et al. Occurrence and risks of 23 tire additives and their transformation products in an urban water system[J]. *Environment International*, 2023, 171: 107715.
- [10] ARNOLD W A, BLUM A, BRANYAN J, et al. Quaternary ammonium compounds: A chemical class of emerging concern[J].

- Environmental Science & Technology, 2023, 57(20): 7645-7665.
- [11] 张少轩, 陈安娜, 陈成康, 等. 持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析 [J]. 环境科学, 2023, 44(6): 3017-3023.
ZHANG S X, CHEN A N, CHEN C K, et al. Research status and trend analysis of environmental and health risk and control of persistent, mobile, and toxic chemicals [J]. Environmental Science, 2023, 44(6): 3017-3023 (in Chinese).
- [12] CERVENY D, GRABIC R, FEDOROVA G, et al. Fate of perfluoroalkyl substances within a small stream food web affected by sewage effluent [J]. *Water Research*, 2018, 134: 226-233.
- [13] KIM J, XIN X Y, MAMO B T, et al. Occurrence and fate of ultrashort-chain and other per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants [J]. *ACS ES& T Water*, 2022, 2(8): 1380-1390.
- [14] 张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 等. 环境中短链和中链氯化石蜡的来源、污染特征及环境行为研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(2): 371-383.
ZHANG P X, GAO L R, SONG S J, et al. Chlorinated paraffins in the environment: A review on their sources, levels and fate [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 371-383 (in Chinese).
- [15] REY-MARTINEZ N, GUIASOLA A, BAEZA J A. Assessment of the significance of heavy metals, pesticides and other contaminants in recovered products from water resource recovery facilities [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2022, 182: 106313.
- [16] DAN A, CHEN C X, ZOU M Y, et al. Removal efficiency, kinetic, and behavior of antibiotics from sewage treatment plant effluent in a hybrid constructed wetland and a layered biological filter [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 288: 112435.
- [17] CAMPOS J M, QUEIROZ S C N, ROSTON D M. Removal of the endocrine disruptors ethinyl estradiol, bisphenol a, and levonorgestrel by subsurface constructed wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 693: 133514.
- [18] NOUTSOPOULOS C, KOUMAKI E, SARANTOPOULOS V, et al. Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 48-58.
- [19] DE HEREDIA I B, GARBISU C, ALKORTA I, et al. Spatio-seasonal patterns of the impact of wastewater treatment plant effluents on antibiotic resistance in river sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 319: 120883.
- [20] XU Y P, QING D H, XIE R L, et al. Integrated passive sampling and fugacity model to characterize fate and removal of organophosphate flame retardants in an anaerobic-anoxic-oxic municipal wastewater treatment system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127288.
- [21] THUNNISSEN N W, VAN DE MEENT D, STRUIJS J, et al. Simulating behavior of petroleum compounds during refinery effluent treatment using the simpletreat model [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128081.
- [22] 周林军, 刘济宁, 石利利, 等. 好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建 [J]. 环境科学, 2016, 37(1): 228-239.
ZHOU L J, LIU J N, SHI L L, et al. Development of chemical exposure prediction model for aerobic sewage treatment plant for biochemical wastewaters [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(1): 228-239 (in Chinese).
- [23] FRANCO A, SONG L, TRAPP S. Activity Simpletreat - user instructions [EB/OL].
- [24] CALVO M J, PRATA A A, HOINASKI L, et al. Sensitivity analysis of the water9 model: Emissions of odorous compounds from passive liquid surfaces present in wastewater treatment plants [J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77: 903-912.
- [25] HYDROMANTIS. Toxchem: Predict & report toxic emissions [EB/OL].
- [26] DHI. Wastewater treatment process modelling at its finest [EB/OL].
- [27] BYRNS G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2001, 35(10): 2523-2533.
- [28] COWAN C E, LARSON R J, FEIJTEL T C J, et al. An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in waste-water treatment plants [J]. *Water Research*, 1993, 27(4): 561-573.
- [29] URASE T, KIKUTA T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process [J]. *Water Research*, 2005, 39(7): 1289-1300.
- [30] 青达罕, 许宜平, 王子健. 基于环境逸度模型的化学物质暴露与风险评估研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(6): 13-29.
QING D H, XU Y P, WANG Z J. The evolution of environmental fugacity models on chemical exposure and risk assessment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(6): 13-29 (in Chinese).
- [31] 周林军, 古文, 刘济宁, 等. 化学品环境暴露评估模型研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(1): 61-74.
ZHOU L J, GU W, LIU J N, et al. Review on environmental exposure models for chemicals [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(1): 61-74 (in Chinese).
- [32] 李思思, 张亮, 刘宏斌, 等. 基于径流路径的分布式面源污染模型研发与应用进展 [J]. *生态学报*, 2023, 42(6): 2477-2488.
LI S S, ZHANG L, LIU H B, et al. Progress on the development and application of a runoff pathway-based Spatially and Temporally distributed Model for Non-Point Source pollution [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2022, 42(6): 2477-2488 (in Chinese).
- [33] 颜小曼, 陈磊, 郭晨茜, 等. 农药非点源模拟研究进展: 流失、传输及归趋 [J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(11): 2338-2351.
YAN X M, CHEN L, GUO C X, et al. Research progress on pesticide non-point source simulation: Loss, transport, and fate [J].

- Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(11): 2338-2351 (in Chinese).
- [34] 张少轩, 张冰, 张芊芊, 等. 化学品环境归趋模型及应用 [J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1684-1707.
ZHANG S X, ZHANG B, ZHANG Q Q, et al. Chemical environmental fate models and their applications[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1684-1707 (in Chinese).
- [35] TONG X N, MOHAPATRA S, ZHANG J J, et al. Source, fate, transport and modelling of selected emerging contaminants in the aquatic environment: Current status and future perspectives[J]. *Water Research*, 2022, 217: 118418.
- [36] BAVUMIRAGIRA J P, GE J N, YIN H L. Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153635.
- [37] LU Z, TIAN W, ZHANG S, et al. A study combining a sediment-seawater microcosm with multimedia fugacity model to evaluate the effect of tidal cycles on polycyclic aromatic hydrocarbon release from sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 891: 164340.
- [38] ZHOU Y Q, SHI B, BI R, et al. Optimizing the fugacity model to select appropriate remediation pathways for perfluoroalkyl substances (PFASs) in a lake[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129558.
- [39] SHI W T, LIU Q, CAO J C, et al. Analysis of the multi-media environmental behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within Haizhou Bay using a fugacity model[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 187: 114603.
- [40] SHI T, LI R, FU J, et al. Fate of organophosphate esters from the northwestern pacific to the Southern Ocean: Occurrence, distribution, and fugacity model simulation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 137: 347-357.
- [41] SU C, ZHANG H, CRIDGE C, et al. A review of multimedia transport and fate models for chemicals: Principles, features and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 881-892.
- [42] MACKAY D. Finding fugacity feasible[J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(10): 1218-1223.
- [43] MACKAY D, PATERSON S. Evaluating the multimedia fate of organic-chemicals - a level-iii fugacity model[J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(3): 427-436.
- [44] CLARK B, HENRY G L, MACKAY D. Fugacity analysis and model of organic chemical fate in a sewage treatment plant[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1488-1494.
- [45] TAN B L L, HAWKER D W, MUELLER J F, et al. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in south east Queensland, Australia[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4): 644-654.
- [46] SETH R, WEBSTER E, MACKAY D. Continued development of a mass balance model of chemical fate in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 595-604.
- [47] THOMPSON K, ZHANG J Y, ZHANG C L. Use of fugacity model to analyze temperature-dependent removal of micro-contaminants in sewage treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(8): 1066-1071.
- [48] 丁毅. 污水处理系统中防腐杀菌剂的归趋研究及模型模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
DING Y. Study on the fate of antiseptics in sewage treatment systems and model simulation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018 (in Chinese).
- [49] STRUIJS J. Simpletreat 4.0: A model to predict fate and emission of chemicals in wastewater treatment plants[R]. Bilthoven, Netherlands: RIVM, 2014.
- [50] FLORI M. Influence of hydraulic retention time on organic pollutants elimination from wastewater[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2022, 44(4): 232-235.
- [51] SOL D, MENENDEZ-MANJON A, ARIAS-GARCIA P, et al. Occurrence of selected emerging contaminants in southern Europe WWTPs: Comparison of simulations and real data[J]. *Processes*, 2022, 10(12): 2491.
- [52] FRIES E, GREWAL T, SUHRING R. Persistent, mobile, and toxic plastic additives in Canada: Properties and prioritization[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2022, 24(10): 1945-1956.
- [53] ECHA. EUSES - European union system for the evaluation of substances[EB/OL].
- [54] DUARTE D J, NIEBAUM G, LAMMCHEN V, et al. Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the transboundary Vecht river (Germany and the Netherlands)[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2022, 41(3): 648-662.
- [55] ZHANG S X, ZHANG Q Q, LIU Y S, et al. Emission and fate of antibiotics in the Dongjiang river basin, China: Implication for antibiotic resistance risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 136518.
- [56] LAMMCHEN V, NIEBAUM G, BERLEKAMP J, et al. Geo-referenced simulation of pharmaceuticals in whole watersheds: Application of great-er 4.1 in Germany[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(17): 21926-21935.
- [57] LI L. Modeling the fate of chemicals in products[M]. Singapore: Springer, 2020.
- [58] STRUIJS J, STOLTENKAMP J, VAN DE MEENT D. A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 1991, 25(7): 891-900.
- [59] GOVIND R, LAI L, DOBBS R. Integrated model for predicting the fate of organics in wastewater treatment plants[J]. *Environmental Progress*, 1991, 10(1): 13-23.

- [60] NORVILL Z N, TOLEDO-CERVANTES A, BLANCO S, et al. Photodegradation and sorption govern tetracycline removal during wastewater treatment in algal ponds[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 35-43.
- [61] 龙彦宇, 何成达, 孙舟, 等. 基于 WATER9 模型的城镇污水处理中 VOCs 排放量研究 [J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(2): 16-19.
LONG Y Y, HE C D, SUN Z, et al. Investigation of VOCs emissions from urban sewage treatment based on WATER9 model[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2022, 34(2): 16-19 (in Chinese).
- [62] 孙舟. 基于 WATER9 的城镇污水处理设施 VOCs 排放研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
SUN Z. Study on VOCs discharge from urban sewage treatment facilities based on WATER9[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2020 (in Chinese).
- [63] 呼佳宁. 某石化企业废水处理站 VOCs 排放量估算及自厂排放系数研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2017.
HU J N. Estimation for VOCs emission from A petrochemical enterprise's wastewater treatment plant and research of self-emission factor[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2017 (in Chinese).
- [64] 洪渝翔. 石化废水处理厂挥发性有机物检测及排放量推估 [D]. 中国台湾: 辅英科技大学, 2013.
HONG Y X. Detection and estimation of volatile organic compounds in petrochemical wastewater treatment plants[D]. China Taiwan: Fuying University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [65] 张钢锋, 呼佳宁, 李向东. 基于 water9 模型的石化行业废水处理环节 VOCs 排放研究 [J]. *上海化工*, 2016, 41(9): 32-36.
ZHANG G F, HU J N, LI X D. Study on VOCs emission of wastewater treatment in petrochemical plant using WATER9 model[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2016, 41(9): 32-36 (in Chinese).
- [66] 耿雪松, 张春林, 王伯光. 城市污水处理厂污水处理工艺对 VOCs 挥发特征影响 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 1990-1997.
GENG X S, ZHANG C L, WANG B G. Effects of treatment processes on the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) in a municipal sewage treatment plant[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7): 1990-1997 (in Chinese).
- [67] 左申梅. 石化企业延迟焦化装置 VOCs 排放量监测与核算模型研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
ZUO S M. Research on monitoring and accounting model of VOCs emissions from delayed coking units in petrochemical enterprises[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019 (in Chinese).
- [68] MELCER H, BELL J P, THOMPSON D J, et al. Modeling volatile organic contaminants' fate in wastewater treatment plants[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1994, 120(3): 588-609.
- [69] FARIS A M, NILE B K, MUSSA Z H, et al. Fate and emission of methyl mercaptan in a full-scale MBBR process by TOXCHEM simulation[J]. *Journal of Water and Climate Change*, 2022, 13(6): 2386-2398.
- [70] MAHMOUDI E, JODEIRI NAGHASHKAR N, REZAEI M, et al. Estimation of pollutant emissions from the wastewater treatment plant of an oil refining company by TOXCHEM software[J]. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, 24(11): 15-26.
- [71] LINDBLOM E U. Dynamic modelling of micropollutants in the integrated urban wastewater system[D]. Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Denmark, 2009.
- [72] ESLAMI N, FATEHIFAR E, KAYNEJAD M A. A 3d mathematical evaluation of the emission into the air of reactive BTEX compounds: A new approach for mechanism reduction[J]. *Environmental Engineering Research*, 2022, 27(6): 210196.
- [73] U. S. EPA. Appendix to part 63 - monitoring procedure for nonthoroughly mixed open biological treatment systems at kraft pulp mills under unsafe sampling conditions[EB/OL].
- [74] BEHNAMI A, BENIS K Z, SHAKERKHATIBI M, et al. A systematic approach for selecting an optimal strategy for controlling VOCs emissions in a petrochemical wastewater treatment plant[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2019, 33(1): 13-29.
- [75] ZWAIN H M, NILE B K, FARIS A M, et al. Modelling of hydrogen sulfide fate and emissions in extended aeration sewage treatment plant using TOXCHEM simulations[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 22209.
- [76] MUOIO R, PALLI L, DUCCI I, et al. Optimization of a large industrial wastewater treatment plant using a modeling approach: A case study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109436.
- [77] 邵袁. 基于 WEST 软件模拟的城市污水厂的优化运行研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
SHAO Y. Research on optimizing operation for urban wastewater treatment plant based on WEST software[D]. Nanjing: Southeast University, 2019 (in Chinese).
- [78] 黄宇, 刘胜军, 陈阳, 等. 仿真模拟在污水处理厂升级改造方案优化比选中的应用 [J]. *给水排水*, 2016, 52(9): 125-127.
HUANG Y, LIU S J, CHEN Y, et al. Application of simulation in optimization and selection of upgrading scheme of sewage treatment plant[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, 52(9): 125-127 (in Chinese).
- [79] MOLEFE L H. Using mathematical models to track phosphorus in a full-scale wastewater treatment plant[D]. Masters. University of Cape Town, South Africa, 2022.
- [80] 张蓉. 仿真软件在 AAO、CAST 和 MBR 污水厂的应用研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
ZHANG R. Research on application of simulation software in AAO, CAST and MBR WWTP[D]. Chongqing: Chongqing

University, 2017 (in Chinese).

- [81] PLOSZ B G, LEKNES H, THOMAS K V. Impacts of competitive inhibition, parent compound formation and partitioning behavior on the removal of antibiotics in municipal wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 734-742.
- [82] WANG Y F, FAN L H, KHAN S J, et al. Fugacity modelling of the fate of micropollutants in aqueous systems - uncertainty and sensitivity issues[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134249.
- [83] VAN DE MEENT D, DE ZWART D, STRUIJS J, et al. Expected risk as basis for assessment of safe use of chemicals[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2023, 35(1): 1-13.
- [84] FRANCO A, TRAPP S. A multimedia activity model for ionizable compounds: Validation study with 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, aniline, and trimethoprim[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(4): 789-799.
- [85] TRAPP S, FRANCO A, MACKAY D. Activity-based concept for transport and partitioning of ionizing organics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6123-6129.
- [86] ZHU Y, HUANG H J, ZHANG Y H, et al. Evaluation of PAHs in edible parts of vegetables and their human health risks in Jinzhong city, Shanxi province, China: A multimedia modeling approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145076.
- [87] FU W, FRANCO A, TRAPP S. Methods for estimating the bioconcentration factor of ionizable organic chemicals[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(7): 1372-9.
- [88] GHIRARDINI A, VERLICCHI P, ZOBOLI O, et al. Mass balance of selected pharmaceuticals in an Austrian river catchment area: Estimation of the different source contributions[C]. 16th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 2019: 1-2.
- [89] POLESEL F, PLOSE B G, TRAPP S. From consumption to harvest: Environmental fate prediction of excreted ionizable trace organic chemicals[J]. *Water Research*, 2015, 84: 85-98.
- [90] FRANCO A, STRUIJS J, GOUIN T, et al. Evolution of the sewage treatment plant model Simpletreat: Applicability domain and data requirements[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2013, 9(4): 560-568.
- [91] ZHANG Z F, WANG L, ZHANG X M, et al. Fate processes of parabens, triclocarban and triclosan during wastewater treatment: Assessment via field measurements and model simulations[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(36): 50602-50610.
- [92] WANG J, MCPHEDRAN K N, SETH R, et al. Evaluation of the stp model: Comparison of modelled and experimental results for ten polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(11): 1802-1806.
- [93] LAUTZ L S, STRUIJS J, NOLTE T M, et al. Evaluation of Simpletreat 4.0: Simulations of pharmaceutical removal in wastewater treatment plant facilities[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 870-876.
- [94] ARTOLA-GARICANO E, HERMENS J L M, VAES W H J. Evaluation of Simpletreat 3.0 for two hydrophobic and slowly biodegradable chemicals: Polycyclic musks HCHB and AHTN[J]. *Water Research*, 2003, 37(18): 4377-4384.
- [95] POLESEL F. Modelling the fate of xenobiotic trace chemicals via wastewater treatment and agricultural resource reuse[D]. PhD Thesis. Technical University of Denmark, DTU Environment, Denmark, 2016.
- [96] 周林军, 冯洁, 刘济宁, et al. 污水处理厂中化学品暴露预测模型研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(8): 68-74.
ZHOU L J, FENG J, LIU J N, et al. Models of exposure prediction for chemicals in the sewage treatment plant: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(8): 68-74 (in Chinese).
- [97] TAO M Y, KELLER A A. Chemfate: A fate and transport modeling framework for evaluating radically different chemicals under comparable conditions[J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126897.
- [98] HIJOSA-VALSERO M, FINK G, SCHLUSENER M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5): 713-719.
- [99] SUBEDI B, KANNAN K. Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York State, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 514: 273-280.
- [100] UUSITALO L, LEHIKONEN A, HELLE I, et al. An overview of methods to evaluate uncertainty of deterministic models in decision support[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2015, 63: 24-31.
- [101] POMIES M, CHOUBERT J M, WISNIEWSKI C, et al. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443: 733-748.
- [102] WANG D G, AGGARWAL M, TAIT T, et al. Fate of anthropogenic cyclic volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 2015, 72: 209-217.
- [103] BOCK M, LYNDALL J, BARBER T, et al. Probabilistic application of a fugacity model to predict triclosan fate during wastewater treatment[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2010, 6(3): 393-404.