

城市污水中 EDCs 的活性污泥法去除特性研究

周海东, 徐菲, 刘建波, 王蒙, 周姣岩, 王学连

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以4种(壬基酚(4-n-NP), 双酚A(BPA), 雌二醇(E2)、乙炔基雌二醇(EE2))内分泌干扰物(EDCs)为目标物, 针对其在城市污水处理厂工艺流程中的分布与去除进行了研究, 并进一步实验研究了其去除机理。所有EDCs在城市污水厂进出水中均被检出, 进水中平均浓度分别为E2:64.8 ng/L, EE2:171.5 ng/L, 4-n-NP:115.4 ng/L, BPA:920.7 ng/L; 出水中平均浓度分别为E2:22.8 ng/L, EE2:49.9 ng/L, 4-n-NP:50.9 ng/L, BPA:84.3 ng/L。污水中EDCs目标物的去除主要来自于生物处理阶段, 其去除机理主要是生物降解, 生物降解速率与EDCs种类及污泥类型有关。污泥吸附对EDCs的去除可产生一定的影响。

关键词:内分泌干扰物; 城市污水; 生物降解; 污泥吸附

中图分类号: X508

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)04-0060-05

Study on characteristics of removing endocrine-disrupting compounds in sewage by activated sludge process

ZHOU Haidong, XU Fei, LIU Jianbo, WANG Meng, ZHOU Jiaoyan, WANG Xuelian

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Taking four endocrine-disrupting compounds (EDCs) as target substance, the paper researched the distribution and removal rate of EDCs in process of a sewage treatment plant (STP), and further investigated the mechanisms of EDCs removal. All the target compounds were detected in the influent and effluent sewages. The mean concentrations of E2, EE2, 4-n-NP and BPA in water inlet were 64.8, 171.5, 115.4, 920.7 ng/L and that in water outlet were 22.8, 49.9, 50.9, and 84.3 ng/L. The removal of target compounds from sewage is mainly attributed to the biological treatment stage in STP. The mechanism of removal is largely biodegradation, and the rate of biodegradation is related to kinds of EDCs and types of sludge. The sludge adsorption might have certain influence on the removal of EDCs.

Key words: endocrine-disrupting compound; sewage; biodegradation; sludge adsorption

活性污泥处理工艺是目前在城市污水处理厂中最常用的工艺, 总体上可分为两阶段: 初级(物理)处理阶段(包括曝气沉砂池、初沉池、配水井)和生物处理阶段(包括厌氧池、缺氧池、好氧池、生物选择池、氧化沟、二沉池等)^[1]。大量的研究表明^[2-6], 城市污水中内分泌干扰物(Endocrine-disrupting chemicals, EDCs)等微量有机污染物可部分穿透污水处理设施, 经污水排放进入水环境中, 其潜在环境风险应引起重视。

城市污水处理厂虽不能完全去除污水中的EDCs, 但仍具有部分的去除能力, 甚至对有的化合物去除效果良好, 如BPA。对于大多数的EDCs目标物, 其部分去除主要来自于生物处理阶段。在生

物处理阶段, 具体的反应单元又有较大不同, 但总体上可分为厌氧单元、缺氧单元、好氧单元。EDCs在生物处理阶段中的去除, 微生物的降解和颗粒的吸附是与之密切相关的两种作用机理^[7]。因此, 为更好阐明微量有机污染物在城市污水处理厂中的行为特性和迁移机理, 本文在监测某一城市污水厂工艺流程中EDCs的基础上, 通过厌氧、缺氧、好氧3种工作环境及污泥吸附批式试验, 对污水中EDCs在活性污泥作用下的变化规律进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

以壬基酚(4-n-NP), 双酚A(BPA), 雌二醇

收稿日期: 2014-05-10; 修回日期: 2014-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51279108); 上海市科委基础研究重大项目(13DJ1400105); 上海市教委科研创新项目(12YZ100); 国家重点实验室专项基金课题(12K11ESPCT)

作者简介: 周海东(1971-), 男, 安徽庐江人, 博士后, 副教授, 主要研究方向为水环境修复与污水资源化。

(E2)、乙炔基雌二醇 (EE2) 为目标物,标准品 4-n-NP、BPA 购自于 Sigma-Aldrich, USA; E2、EE2 购自于 Wako, Japan。内标物 17 β -雌二醇-17 乙酸盐 (E2-17AC), 17 β -雌二醇-d2 (E2-d2) 由 Dr. Ehrenstorfer, Germany 提供。所有标准品的纯度均在 98% 以上,标准溶液采用甲醇作为溶剂配制, -18℃ 保存。甲醇、二氯甲烷、丙酮均购自于 Fisher, USA; 甲基叔丁基醚 (MTBE)、衍生化试剂 BSTFA (含 1% TMCS) 购自于 Sigma-Aldrich, USA。实验用所有溶剂均为 HPLC 或以上级,所用的其它试剂均为分析纯以上,所用的水均为超纯水。玻璃纤维滤膜 GF/B (1 m) 由 Whatmans (USA) 提供,在使用前,丙酮清洗 3 次,固相萃取 (SPE) 小柱 Oasis HLB (6 cc/200 mg) 购自于 Waters, USA。

1.2 城市污水处理厂中 EDCs 的监测

对城市污水处理厂 A 沿工艺流程的处理单元进行取样监测,共取样 3 次,研究 EDCs 目标物的分布迁移特性。A 厂均采用生物处理工艺,为大型的处理厂,处理量 400 000 m³/d,处理工艺为 A²/O 法 (厌氧-缺氧-好氧生物处理法)。取样点包括:格栅出水 (A₁)、曝气沉砂池出水 (A₂)、厌氧池 (A₃)、缺氧池 (A₄)、好氧池 (A₅) 和二沉池出水 (A₆)。

1.3 活性污泥去除 EDCs 的批式试验

对 4 种 EDCs 在 3 种工作环境即厌氧、缺氧、好氧环境下进行批式降解试验。该试验在室温条件下 (28℃) 进行,分别取 A 厂的厌氧池、缺氧池和好氧池的新鲜污泥,立即送往试验室,进行后续试验。每种工作环境下同时做两份平行试验,并重复试验 3 次。另取部分污泥在 115℃ 下灭菌 15 min 后,使用相同的试验装置和初始条件进行试验,进一步考察污泥吸附对 EDCs 去除的影响。试验用摇瓶 2.5 L,搅拌采用磁力搅拌器。试验时间为 48 h,每隔一段时间,取样分析测定,取样量为 100 mL。取样点按前松后紧的原则布置。取样后,样品立即进行预处理。

1.4 EDCs 的 GC/MS 分析

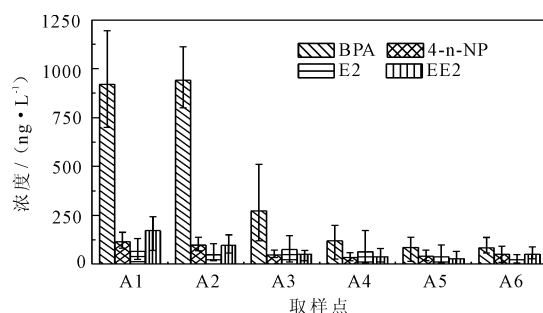
城市污水样品 1L 或批式试验时样品 100 mL 加入 100 ng E2-d2,经玻璃纤维滤膜 (GF/B) 过滤后,使用固相萃取装置 (20-Position Extraction Manifold, Waters) 进行提取。萃取小柱经 10 mL 二氯甲烷/丙酮 (7:3) 淋洗后,加入内标 100 ng E2-17AC,在微弱氮气流下吹脱干燥。之后,分别加入 50 μ L 吡啶和 100 μ L BSTFA (含 1% TMCS),于 70℃ 下进行衍生化反应,时间 60 min。冷却至室温、干燥后加入 100 μ L 正己烷再溶解后进行 GC/MS 分析。GC/MS 系

统为 Agilent 7890/5975C-GC/MSD。采用 HP-5MS 毛细管色谱柱实现物质的分离。以 TIC 模式 (m/z = 50 ~ 650) 定性或 SIM 模式定量,通过比较目标物的定量离子响应峰面积与内标 E2-17AC 定量离子响应峰面积来实现对样品中目标物的定量。校准曲线采用标准品浓度 0.01 ~ 10 mg/L (8 点)。样品目标物回收率在 65.0% 以上。同时,每批次样品测定时进行处理和分析过程空白和溶剂空白。

2 结果与讨论

2.1 城市污水处理厂工艺流程中的 EDCs

4 种 EDCs 目标物在污水处理厂的进水中均被检出 (图 1),BPA 含量最高,其平均浓度为 920.7 ng/L,被测出的最高浓度是在第三期取样时,达到 1194.2 ng/L。BPA 的浓度与 Hernando 等^[8]报道的英格兰城市污水处理厂相当 (960.2 ng/L)。4-n-NP 的平均进水浓度为 115.4 ng/L,其最高进水浓度为 162.1 ng/L。该目标物的进水浓度高于 Gatidou 等^[9]报道的希腊城市污水处理厂进水中的浓度 (33.3 ng/L)。就两种雌激素而言,进水中 E2 的平均浓度为 64.8 ng/L,EE2 的为 171.5 ng/L,高于所报道的其它国家和地区的水平^[4,10-11]。



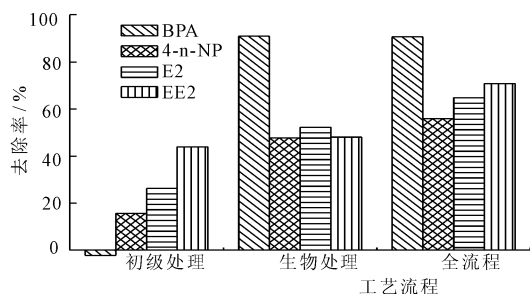
(数据为 3 次取样的平均值)

图 1 城市污水处理厂中 EDCs 沿工艺流程分布与迁移

EDCs 在城市污水处理厂工艺流程中的分布如图 1 所示。该污水处理厂采用二级处理工艺,将处理工艺总体上分为两阶段:初级 (物理) 处理阶段 (包括格栅、曝气沉砂池) 和生物处理阶段 (包括厌氧池、缺氧池、好氧池、二沉池)。图 2 进一步描述了处理工艺的两阶段对 EDCs 的去除效果。

就 4-n-NP 而言,初级处理单元的平均去除率约为 15.0%,生物处理单元的平均去除率为 47.0% 左右,因此其在该污水处理厂中难以被有效降低,但生物处理阶段比初级处理阶段能更有效地去除水相中的壬基酚。该污水处理厂采用厌氧 + 缺氧 + 好氧工艺 (A²/O)。厌氧活性污泥对 NP 具有一定的降解能

力^[12],从图 1 也可看出,4-n-NP 经厌氧池后,浓度下降 20% 以上,因而提高了生物处理阶段的 EDCs 去除效果。出水中 4-n-NP 的平均浓度为 50.9 ng/L,与希腊某一污水处理厂出水中含量(4-n-NP = 43.3 ng/L)^[9]相比略低。该污水处理厂对 4-n-NP 的总去除率在 55.0% 以上。



(图中数据为三次取样的平均值)

图 2 城市污水处理厂中 EDCs 沿工艺流程的去除

BPA 在初级处理阶段几乎没有被去除效果,甚至出现初级处理出水比进水浓度高的现象。但是在生物处理阶段,BPA 的去除率均在 90% 以上,由于其相对低的疏水性,因此对 BPA 的去除主要不是由污泥吸附引起的,而应是生物的降解作用。出水中 BPA 总平均浓度为 84.3 ng/L,与日本污水处理厂(56.2 ng/L)^[4],意大利污水处理厂(32.0 ng/L)^[10]及德国污水处理厂(160.0 ng/L)^[13]出水中含量相当。该污水处理厂对 BPA 有良好的去除能力,总去除率在 90.0% 以上。

对于 E2,平均总去除率为 64.8%,其中初级处理阶段去除率为 26.3%,生物处理阶段的去除率为 52.2%。生物处理部分对其的去除起着关键作用。从图 1 中可以看出,E2 在污水厂生物处理单元开始时甚至出现浓度升高,然后再降低的现象,这可能是由于 E2 经人体、动物代谢排泄后,部分以硫酸盐 E2 或葡萄糖苷酸 E2 的共轭体形式进入污水中,这些共轭体 E2 在进入生物处理单元后,经含普通 β -葡萄糖苷酸酶的微生物作用,形成单体 E2^[14],因而增加了污水中 E2 的浓度,其后由于生物的降解,E2 浓度逐渐下降。出水中 E2 的平均浓度为 22.8 ng/L,这与 Sarmah 等^[15](E2: 14.8 ng/L)所报道的相当。

对于合成雌激素 EE2,其总平均去除率约为 70.9%,其中初级处理阶段的去除率为 43.9%,生物处理阶段的去除率为 48.1%,表明初级处理阶段有较强的从水相中去除 EE2 的能力。这可能与 EE2 的物理化学特性有关,其 k_{ow} 为 4.15,与天然雌激素相比有更高的疏水性^[15],可通过附着作用更有

效地从水相中去除。出水中 EE2 的平均浓度为 49.9 ng/L,高于意大利污水处理厂(0.54 ng/L)^[16]和德国污水处理厂(1.0 ng/L)^[17]中的出水浓度。

2.2 活性污泥法中 EDCs 的去除机理

前面的监测结果表明,污水中 EDCs 目标物的去除主要来自于生物处理阶段。在该阶段,具体的反应单元又有较大不同,但总体上可分为厌氧单元、缺氧单元、好氧单元。为更好地阐述 EDCs 在生物处理阶段的去除机理,采用了摇瓶批式试验的方法来研究厌氧、缺氧、好氧 3 种工作环境下 EDCs 的迁移转化。图 3 所示为 BPA、4-n-NP、E2、EE2 在 3 种工作环境的活性污泥作用下的迁移过程。为更好地反映反应过程中各目标物的变化,对试验中测得浓度数据按各目标物的初始浓度进行归一化处理,即初始浓度为 100 (%)。

BPA 灭菌污泥水相中的该化合物含量几乎维持不变(图 3a),因此这一方面可以认为污泥中残留的 BPA 含量与试验中水相的浓度相当或更低,另一方面可以表明污泥吸附对 BPA 的生物去除影响可以忽略。BPA 在 3 种工作污泥的降解作用下浓度均呈指数级下降,可以将其反应视为伪一级反应。其中在好氧污泥作用下,该化合物的降解速率最大,48 h 的最终去除率约为 95%,其次为厌氧污泥,48 h 后最终去除率约为 90%,缺氧污泥对 BPA 在降解速度要相对缓慢,但经 48 h 后,最终去除率约为 85%。上述结果表明,3 种工作污泥对 BPA 有较好的降解能力,生物降解是 BPA 从污水中去除的主要机理。

4-n-NP 在作为对照的灭菌污泥水相中(图 3b),该物质浓度在开始的 30 min 内逐渐增加,并逐渐稳定,水相中的浓度均略高于初始浓度,没有观测出污泥吸附作用。这表明污泥对 4-n-NP 的吸附能力确实更低。另外,水相中该物质浓度升高可能是由于所投加的物质浓度要低于污泥中本身所含该物质质量,造成污泥中的该物质脱吸所致。对于 3 种工作污泥,在起始降解阶段,化合物浓度均呈指数式下降。对于好氧污泥,在 8 h 内,降解速率较快,可去除水相中 64.7% 的该物质,其后可能由于水相中基质不足,降解速度减缓,污泥中残留的物质脱吸速度相对加快,造成其后水相中的浓度逐渐有所增加。对于缺氧污泥,在 8 h 内,可去除 81.7% 的该物质,与好氧污泥相比,该段时间内降解速度要更快。其后,水相中的浓度与好氧污泥类似,也逐渐有所上升。厌氧污泥在起始的 4 h 内降低 31% 的该化合物,降解速度相比其它两种污泥要缓慢,其后,降

解速度变缓,由于污泥中残留的 4-n-NP 的脱吸影响,使得浓度上升,但与好氧污泥和缺氧污泥不同的是,厌氧污泥在 8 h 后仍能维持一定的降解能力,使得其在随后的反应中,仍能以脱吸速度稍高的降解速度继续去除该化合物。总之,污水中 4-n-NP 的主要迁移机理是生物降解。厌氧污泥在反应的 4h,缺氧污泥、好氧污泥在反应的 8 h 内可较快地降解该化合物,缺氧污泥的降解速率最高。

E2 从图 3c 灭菌污泥中 E2 浓度变化可以看出,在反应的起始 15 min 内,污泥对该化合物的吸附作用非常明显,使得水相中的浓度急速下降,最大可达 90%。其后由于脱吸,浓度升高并在 1 h 后,与起始浓度基本持续一致,因此,污泥吸附对 E2 的去除主要是在反应的前 15 min 效果最好。3 种工作污泥在反应的 15 min 内,均可使得 E2 水相中浓度大幅下降,这可认为是由污泥吸附作用引起的。但从其后水相中的浓度变化可以看出,虽然存在着 E2 的脱吸,好氧污泥仍可快速地降解 E2,最大去除率约为 95% 左右。对于厌氧、缺氧污泥,水相中 E2 浓度快速上升,并于 2 h 后大大高于初始水相中的浓度。这种现象可能与在缺氧、厌氧条件下,污泥中残留的 E2 葡萄糖苷酸和硫酸盐共轭体被裂解^[14],还原为单体 E2,造成了其浓度上升有关。因此,在缺氧、厌氧污泥处理中,一方面存在着 E2 的降解,另一方面有 E2 的还原,当 E2 的降解速度由快速的起始反应变缓时,E2 的还原速度超过其降解速度,导致了浓度上升。对于缺氧污泥在 34 h 后,可能由于产生的

E2 裂解反应已完成,因此,E2 浓度有一定的下降。但对于厌氧污泥,除上述的 E2 共轭体裂解生产单体 E2,在其 E2 的降解过程中,还存在着 E1 被还原成 E2 的过程^[18],因此,厌氧污泥试验中 E2 浓度一直持续很高浓度。总之,好氧污泥可快速降解 E2,缺氧、厌氧污泥均不能有效降解该化合物,污泥吸附对该化合物的迁移在前 15min 内效果显著。

EE2 在反应的起始阶段,污泥吸附对 EE2 的去除作用较明显(图 3d),在水相中,浓度最多下降率可达 41%。其后,由于该化合物从污泥中的脱吸,水相中的浓度又逐渐回升,并在 20 h 后稳定。因此在生物处理的起始 2 h 内,污泥吸附对 EE2 的去除有较明显的作用。好氧污泥和缺氧污泥反应中水相浓度变化曲线表明,在反应最初的 2 h 内,其对 EE2 的去除是来自污泥吸附,生物降解速度相对较慢。但其后,该化合物的去除主要来自生物降解作用,好氧污泥对其降解速度要较缺氧污泥更快。对于厌氧污泥,在反应起始的 2 h 内,虽然存在污泥吸附作用,但水相中的浓度仍有一定的上升,这可能由于污泥中 EE2 的葡萄糖苷酸共轭体在含有葡萄糖苷酸酶的微生物作用下较快裂解生成 EE2 单体所至。其后,厌氧污泥对 EE2 的生物降解作用逐渐明显,接下来其变化趋势与缺氧污泥十分接近。总之,污泥吸附作用对于污水中 EE2 的迁移有着较明显的作用,3 种环境下工作污泥均对该化合物有较快的生物降解作用,污水中 EE2 的迁移是污泥吸附与生物降解共同作用的结果。

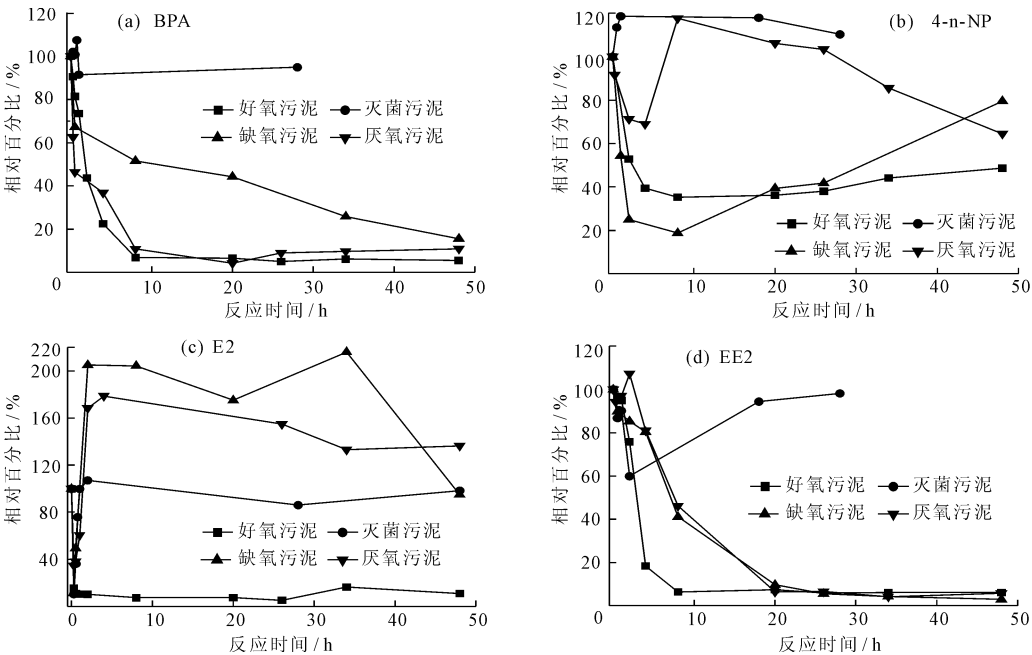


图 3 不同工作环境的污泥对 EDCs 的去除

综上所述,对于 EDCs 目标物而言,污水中 4-n-NP 主要去除机理是生物降解。4-n-NP 在缺氧污泥中降解速率最高。生物降解 BPA 的速度快。E2 可被好氧污泥快速降解,缺氧、厌氧污泥均不能有效降解该化合物,污泥吸附对该化合物的迁移在前 15 min 内效果显著。污泥吸附作用对于污水中 EE2 的迁移有着较明显的作用,污水中 EE2 的去除是污泥吸附与生物降解共同作用的结果。

3 结 语

监测了城市污水处理厂中 4 种 EDCs 目标物沿工艺流程的分布。所有目标物在进出水中均被检出,城市污水处理厂并不能完全去除这些目标化合物。与初级处理阶段相比,生物处理阶段能更有效去除污水中的 EDCs。此外,不同的 EDCs 目标物,其在污水厂的去除效果也存在一定的变化。活性污泥法去除污水中 EDCs 主要作用机理是生物降解,生物降解速率与化合物种类及污泥类型有关。污泥吸附对 EDCs 的去除会产生一定的影响,影响的程度与目标化合物不同有关。

参考文献:

- [1] 林红军, 陆晓峰, 王文浪, 等. PAC-MBR 组合工艺处理城市污水厂出水的研究[J]. 上海理工大学学报, 2007, 29(2): 154–159.
- [2] Andersen H, Siegrist H, Halling-Sorensen B, et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(18): 4021–4026.
- [3] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. Water Research, 2004, 38(12): 2918–2926.
- [4] Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, et al. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment [J]. Water Research, 2006, 40(17): 3297–3303.
- [5] 马军, 文刚, 邵晓玲. 城市污水处理厂各工艺阶段内分泌干扰物活性变化规律研究 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(1): 63–67.
- [6] 李素慧, 许智华, 樊小军. 污水处理厂污泥处理处置现状分析及建议 [J]. 能源研究与信息, 2011, 27(4): 187–192.
- [7] Carballa M, Omil F, Lema J M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment [J]. Water Research, 2005, 39: 4790–4796.
- [8] Hernando M D, Mezcuca M, Gomez M J, et al. Comparative study of analytical methods involving gas chromatography-

- mass spectrometry after derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of selected endocrine disrupting compounds in wastewaters [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1047(1): 129–135.
- [9] Gatidou G, Thomaidis N S, Stasinakis A S, et al. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1138(1–2): 32–41.
- [10] Lagana A, Bacaloni A, De Leva I, et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 501(1): 79–88.
- [11] Muller M, Combalbert S, Delgenès N, et al. Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion [J]. Chemosphere, 2010, 81(1): 65–71.
- [12] Hesselsoe M, Jensen D, Skals K. Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 35(18): 3695–3700.
- [13] Korner W, Bolz U, Su muth W, et al. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany [J]. Chemosphere, 2000, 40(9–11): 1131–1142.
- [14] Johnson A C, Sumpter J P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(24): 4697–4703.
- [15] Sarmah A K, Northcott G L, Leusch F D L, et al. A survey of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in municipal sewage and animal waste effluents in the Waikato region of New Zealand [J]. Science of the Total Environment, 2006, 355(1–3): 135–144.
- [16] Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(24): 5059–5066.
- [17] Ternes T A, Stumpf M, Mueller J, et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants I. Investigations in Germany, Canada and Brazil [J]. The Science of The Total Environment, 1999, 225(1–2): 81–90.
- [18] Joss A, Andersen H, Ternes T, et al. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(11): 3047–3055.