

污水处理工艺中雌激素活性分布与去除途径分析

文 刚, 邵晓玲, 马 军

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心,
150090 哈尔滨, hitwengang@gmail.com)

摘 要: 针对内分泌干扰物在水中质量浓度低、危害大、去除困难的现状, 采用固相萃取/重组酵母法调查了城市污水厂各工艺过程中雌激素活性的分布并对其去除途径进行分析. 结果表明: 雌激素活性主要存在于液相中, 悬浮态中只占 $7.7\% \pm 5.5\%$; 雌激素活性的去除主要发生在二级生物处理过程, 通过对二级生物处理过程进行质量衡算发现, 吸附到剩余污泥中的雌激素活性占进水中的 1.2% , 对雌激素活性的去除主要依靠微生物降解(占 73.9%). 通过理论计算证实雌激素活性的去除途径主要是依靠微生物降解作用, 通过污泥吸附和挥发去除非常有限(小于 15%). 总之, 城市污水厂出水中雌激素活性仍然较高($3.37 \sim 6.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 强化二级生物处理或者对污水深度处理迫在眉睫.

关键词: 城市污水厂; 酵母双杂交法; 雌激素活性; 分布; 去除途径

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2012)02-0094-05

Analysis of the distribution and removal pathways of estrogenicity during wastewater treatment processes

WEN Gang, SHAO Xiao-ling, MA Jun

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, hitwengang@gmail.com)

Abstract: Endocrine disrupter chemicals (EDCs), with the characterization of low concentration, high toxicity, difficulty in removal from water, are receiving more and more attentions all over the world. The current study investigated the distribution of estrogenicity during wastewater treatment processes in Harbin using solid phase extraction/recombinant yeast system and analyzed the removal pathways of estrogenicity according to the results. Results showed that most of estrogenicity was distributed to liquid phase, whereas only $(7.7 \pm 5.5)\%$ of total estrogenicity was in the solid phase; it was also found that the secondary bio-process played a crucial role in the removal of estrogenicity, where the removal of estrogenicity took place mainly by biodegradation (73.9%), whereas only 1.2% was made through residual sludge adsorption. Last but not least, by calculating the removal of estrogenicity, it confirmed that less than 15% of estrogenicity was removed through volatilization and adsorption, but mainly by biodegradation. Anyway, the estrogenicity of wastewater treatment plant effluent is still high ($3.37 \sim 6.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), so that the enhanced biotreatment processes or advanced treatment processes are desired to decrease the risk of estrogenicity.

Key words: wastewater treatment plant; yeast two-hybrid system; estrogenicity; distribution; removal pathways

收稿日期: 2011-01-20.

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2010DX10); 有机污染物的催化氧化组合技术与工艺研究(2009ZX07424-005); 季节性重污染河流水源水质处理关键技术研究与示范(2009ZX07424-006).

作者简介: 文 刚(1983—), 男, 博士研究生;

马 军(1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

生活污水中的内分泌干扰物(endocrine disrupter chemicals, EDCs)能够干扰人体和水生动物的正常生命活动, 严重影响污水回用的安全性, 因此, 城市污水处理厂对于控制、阻断污水中EDCs进入天然水体起到关键作用. 越来越多的调

查研究揭示了内分泌干扰物在污水处理过程中的迁移转化情况,但仅关注内分泌干扰物在城市污水处理过程中的质量浓度变化,对于这些内分泌干扰物体现的雌激素活性的研究较少.

已有文献表明,污水处理过程对于雌激素活性有一定程度的降低,但是进出水质量浓度和去除率波动较大,这可能是不同的处理工艺和气候条件导致的.传统的活性污泥法工艺受地区气候的影响较大,对于寒冷地区的污水处理厂,较低的温度使得微生物活性降低从而导致出水水质可能不达标.所以,调查寒冷地区城市污水处理过程对雌激素活性的去除情况具有重要意义.目前,关于东北寒冷地区污水处理过程去除雌激素活性的报

道还较少,对于污水处理过程中雌激素去除途径的分析未见报道.本实验以哈尔滨文昌污水厂为研究对象,调查寒冷污水处理过程中雌激素活性分布并对其去除途径进行了分析.

1 概况

哈尔滨文昌污水厂每天处理污水 32.5 万 m^3 ,占哈尔滨市污水总量的 20% ~ 30%. 污水处理厂污水处理采用典型的活性污泥法二级处理工艺,一级处理包括曝气沉砂池和初沉池;二级处理为 A/O 工艺,日平均处理污水量约为 16 万 m^3 . 污水处理过程流程图及取样点情况如图 1 所示.

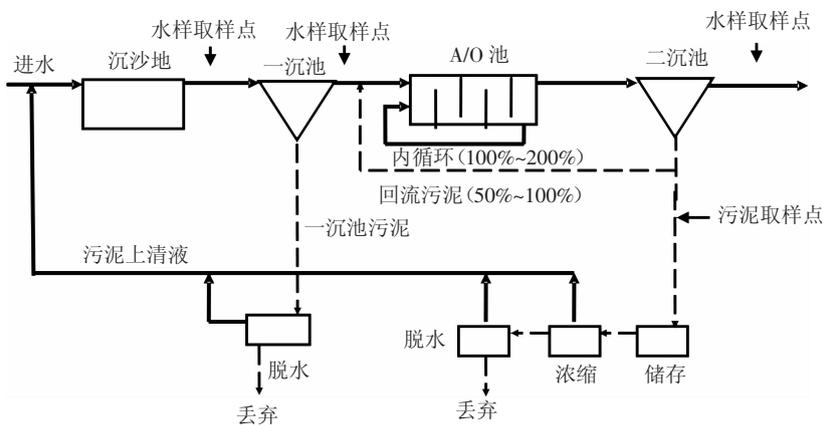


图1 污水厂的流程图和采样点

2 试验

2.1 主要试剂

二甲基亚砜(Dimethyl Sulphoxide, DMSO)、雌二醇(17β -Estradiol, E_2)和邻硝基酚 β -D-半乳糖苷(*o*-Nitrophenyl β -D-galactopyranoside, ONPG)从 Sigma-Aldrich 公司购得,高效液相色谱级甲醇购自 Dikma 公司,氯仿和二氯甲烷从天津科密欧公司购得,无氨基酸酵母氮碱(Yeast nitrogen base without amino acids)从 Difco 公司购得,DO/-Leu/-His 氨基酸购自 Clontech 公司,其余试剂为化学分析纯,超纯水用 Milli-Q 纯水仪制得,18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$.

2.2 样品采集与预处理

从 2006 年 8 月 ~ 2007 年 4 月的春、夏、秋、冬四个季度中,分别采集一沉池进水、一沉池出水及二沉池出水,用棕色带盖玻璃瓶储存水样并迅速送至实验室进行进一步处理和检测.具体处理步骤见文献[1-3].主要实验步骤如下:水样先用 1 μm 玻璃纤维滤膜过滤,然后用浓硫酸调节 pH < 2 后进行固相萃取,对截留在膜上的物质采取冻干处理.水样浓缩采用 Waters C18 固相萃取小柱.截留在玻璃纤维上物质的处理方法是将玻璃

纤维膜剪成小块,在甲醇/二氯甲烷混合液中进行浸泡萃取,最后用氮气吹干并用 DMSO 定容.水样中的雌激素活性与截留在膜上这两部分之和为水样总雌激素活性.

2.3 双杂交酵母测试方法

实验中采用的酵母菌从中国科学院生态环境研究中心购得.关于该细菌的培养测试以及计算等见文献[2-3].

3 结果与讨论

3.1 污水悬浮态中雌激素活性

污水悬浮态中的雌激素活性是指内分泌干扰物吸附在悬浮颗粒(大于 1 μm)上的雌激素所表现出来的活性,即在水样处理过程中被 1 μm 玻璃纤维滤膜截留并采用液液萃取得到的那部分物质所体现出的雌激素活性.试验结果如图 2 所示,存在于悬浮颗粒中的雌激素活性只占总活性的很少一部分(约为总活性的 7.7% \pm 5.5%).该调查结果表明雌激素活性主要存在于污水水相中,这与其他研究者得出的结论基本一致,如 Anders 等^[4]也发现存在于悬浮颗粒中的雌激素活性小于 0.1 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (雌二醇当量, estradiol equiva-

lents, EEQs).

污水中的悬浮颗粒对于水中有机污染物的吸附主要是两部分共同作用,即悬浮颗粒中的无机物部分和悬浮颗粒中的有机质共同吸附作用的结果. 调查表明,悬浮颗粒中的无机物部分对于微量有机物的吸附作用很少,并且多是以物理吸附为主. 而悬浮颗粒对于微量污染物的吸附主要是颗粒中的有机质吸附的结果. 原因可能是内分泌干扰物都具有较高的辛醇水分配系数和较强的疏水性,使得内分泌干扰物容易在悬浮颗粒上吸附^[2]. 然而本研究中雌激素存在于悬浮颗粒中的部分很少,这主要是由于污水水质比较复杂,使得内分泌干扰物在固液两相间的分配不仅是疏水分配,还包括了离子交换、共价结合等多种作用力共同作用的结果^[3]. 此外,污水中高浓度的表面活性剂对于中强度疏水性的有机污染物有很好的助溶作用,使得吸附在悬浮颗粒上的内分泌干扰物比较少,它们主要是以溶解态的形式存在于液相中.

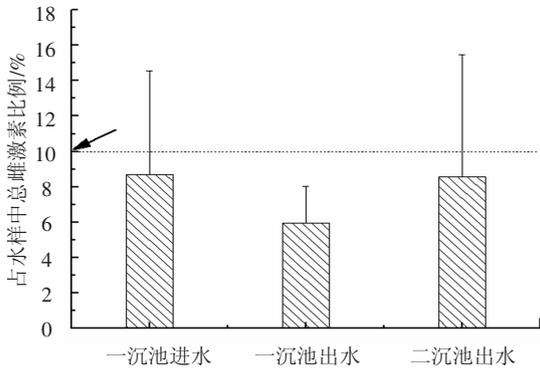


图2 污水悬浮颗粒中的雌激素活性

3.2 污水总雌激素活性

污水中总雌激素活性是指液相中和悬浮颗粒中雌激素活性之和. 污水中总雌激素活性随季节的变化如图3所示,进入一沉池污水的总雌激素活性为 $16.13 \sim 21.65 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $19.14 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 一沉池出水的总雌激素活性为 $17.10 \sim 22.85 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $19.34 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 经过污水工艺 A/O 处理之后,二沉池出水的总雌激素活性降至 $3.37 \sim 6.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $4.82 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 整个污水处理工艺过程对总雌激素活性的去除率为 $58.1\% \sim 84.2\%$,平均去除率为 75.2% . 文献[5]采用 ER-CALUX 方法进行雌激素活性的测试时,讨论了雌激素 E_2 的剂量-效应曲线,得出最大无剂量效应的雌二醇当量值为 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 从调查结果可以看出,污水二级处理出水仍然具有很高的风险性.

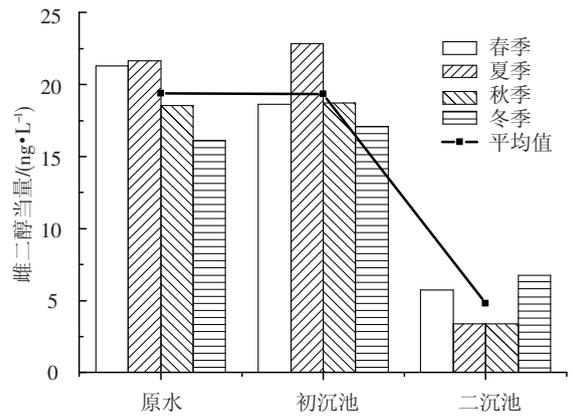


图3 雌激素活性在各工艺中的变化

对各工艺过程的分析表明,初沉池处理工艺对雌激素活性的降低能力非常有限. 仅仅在春季对于雌激素活性有所降低,在其他3个季节对于雌激素活性没有降低,反而有所增加. 在夏季、秋季和冬季,污水经过初沉池处理之后雌激素活性分别升高 5.55% 、 0.92% 和 6.02% . 这主要是因为来源于人体排泄的固醇类雌激素是污水中组成雌激素活性的主要成份^[3],其在人体内是以葡萄糖醛酸盐或者硫酸盐等无活性的形式存在,一旦排入水中通过微生物的降解作用后会释放出具有活性的雌激素,从而导致初沉池出水的雌激素活性在其中3个季节较进水中的雌激素活性有所升高^[3,6]. 对比污水处理的各个工艺发现,雌激素活性的降低主要是在污水处理的 A/O 工艺中,经过 A/O 处理工艺之后,雌激素活性的去除率为 $60.5\% \sim 85.1\%$. 雌激素活性的去除率随不同季节波动较大,在夏季和秋季由于温度较高去除率也比较高,在春季和冬季由于温度较低其对于雌激素活性的去除率也相对较低. 文献[7-8]发现污水处理过程中雌酮 (Estrone, E_1)、 E_2 、 17α -乙炔雌二醇 (Ethinylestradiol, EE_2) 等固醇类雌激素的去除主要是氨氧化细菌共代谢作用的结果,而固醇类雌激素又是污水中雌激素活性的主要贡献者. 特别是在寒冷的冬季,虽然温度较低仍然具有很高的雌激素活性降低能力,这可能是硝化细菌共代谢作用的结果. 在低温 ($4\text{ }^\circ\text{C}$) 时,降解雌激素的异养菌活性完全被抑制,但是氨氧化细菌仍然具有较高的活性,从而导致雌激素活性的降低^[6]. 所以,如果在污水处理过程中能够维持高效的硝化能力便可以很好地降低污水中的雌激素活性. 本研究的调查结果显示,传统活性污泥法污水处理工艺对于雌激素活性具有一定的降低作用,但是并不能完全去除,仍然有一部分具有雌激素活性的物质进入到受纳水体中,这将直接影响

受纳水体中的水生生物从而严重威胁人类健康。所以,强化污水二级处理或者进行污水深度处理,以便得到安全的污水出水将是下一步污水处理的主要任务。

3.3 剩余污泥中的雌激素活性

剩余污泥中的雌激素活性是由于吸附到剩余污泥上的雌激素所表现出来的活性。吸附到剩余污泥上的雌激素活性物质的量不仅与该物质本身的性质有关,还与污泥特性、污泥量、污泥中细菌的种类和数量等有密切关系。表1为剩余污泥中雌激素活性的情况。可以看出,在污泥中仍然含有较高的雌激素活性物质。虽然剩余污泥不能直接进入受纳水体中,但是这部分雌激素干扰活性物质并没有得到去除。污泥的处置只是通过物理转移的方式由一个地方转移到另外一个地方,这将直接影响到剩余污泥的资源化。因此,关于雌激素活性物质在剩余污泥中的降解情况有待进一步实验研究。

表1 剩余污泥中雌激素活性 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

季节	春季	冬季	平均值
剩余污泥中EEQs	1.741	1.155	1.448

3.4 雌激素活性去除途径讨论

由上面的研究发现,雌激素活性的降低主要发生在二级生物处理系统中,下面讨论雌激素活性物质在污水二级生物处理过程中的去除途径。雌激素活性物质在生物处理过程中去除的可能方式主要包括由于曝气导致的挥发作用、剩余污泥的吸附作用和微生物的降解作用。

3.4.1 内分泌干扰物的挥发

在污水好氧生物处理过程中,为了维持微生物的活性需要进行曝气。在强制性曝气过程中雌激素活性物质可能被吹脱到空气中。雌激素活性物质吹脱到空气中的比例可用下式计算^[3,9]:

$$f = \frac{H \cdot Q_{\text{气}}}{1 + H \cdot Q_{\text{气}} + SS \cdot K_d}$$

式中: f 为挥发到空气中的雌激素活性物质的比例; H 为亨利系数; SS 为污泥质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $Q_{\text{气}}$ 为比曝气速率, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 。

计算结果表明,在曝气量恒定的情况下,当亨利系数小于 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,雌激素活性物质基本不能够通过挥发而去除^[3]。污水中主要雌激素活性物质的亨利系数见文献^[3],大多数雌激素物质的亨利系数均小于 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,特别是雌激素活性的主要贡献者-固醇类雌激素。虽然像邻苯二甲酸酯类物质的亨利系数较大,但是雌激素活性系数非常低,对总雌激素活性贡献较

小。所以,通过强制性曝气而导致污水处理过程中雌激素活性的降低非常有限,基本可以忽略。

3.4.2 剩余活性污泥的吸附

如2.3所述,在污水处理过程中,剩余污泥对于雌激素活性物质具有一定的吸附作用。Ternes等^[10]指出,有机污染物会在液相中和固体表面进行分配,当达到平衡时,吸附到污泥上的有机污染物质量浓度与液相中该有机污染物质量浓度之间存在着一定的平衡关系。以雌激素活性最高的 EE_2 为例,当溶液中的污泥质量浓度为 $400 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,吸附到污泥上的 EE_2 质量浓度仅约为12%左右。雌激素活性物质在固体-水直接进行分配的分配系数 K_d 与 $\log K_{ow}$ 之间具有比例关系^[9],即

$$\log K_d = 0.67 \log K_{ow} + 0.39.$$

式中: K_d 为有机物的固体-水分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_{ow} 为有机物的辛醇-水分配系数。

水中主要贡献雌激素活性的固醇类雌激素物质,如 E_1 ($\log k_{ow} = 3.43$)、 E_2 ($\log k_{ow} = 3.94$)、 E_3 ($\log k_{ow} = 2.81$)的 $\log k_{ow}$ 非常接近于 EE_2 ($\log k_{ow} = 3.9$)的 $\log k_{ow}$,这些物质吸附在污泥上的量和 EE_2 一样比例非常低。

3.4.3 污水厂中雌激素活性的质量衡算

雌激素活性物质在污水二级生物处理过程中去除的主要途径包括挥发、剩余污泥吸附和微生物降解。依据进水、出水以及生物污泥中的雌激素活性,对二级污水生物处理过程进行了雌激素活性质量衡算,以便掌握污水厂去除雌激素活性的主要途径。由前面分析结果可知,雌激素活性物质大多数较难挥发,计算中将挥发损失掉的雌激素活性忽略不计。则有

进水中总量($\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$) = 出水中总量($\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$) + 剩余污泥中总量($\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$) + 生物降解总量($\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$)。

本研究中污水厂的运行情况是:A/O池进水量(Q)为 $16 \text{ 万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,产生的剩余活性污泥量为 $2\,500 \sim 3\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。进水中雌激素活性质量浓度为 $19.33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,出水中雌激素活性质量浓度为 $4.82 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,剩余污泥的质量浓度为 $8.595 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,剩余污泥中雌激素活性为 $1.448 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由图4可以看出,出水中总雌激素活性占进水中总雌激素活性的24.9%,吸附到剩余污泥上的总雌激素活性占进水中总雌激素活性的1.2%,而生物降解的总雌激素活性占进水中总雌激素活性的73.9%。所以,污水二级生物处理对于雌激素活性的降低主要是生物降解的作用,剩余污泥的吸附作用贡献很小。

城市污水厂出水中雌激素活性依然较高,雌二醇当量值达 $3.37 \sim 6.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远远高于孙庆峰等^[5] 建议的 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 安全剂量值. 所以, 现有污水的直接排放可能会造成对受纳水体的生物毒害. 如果要完全保证污水厂出水雌激素活性的安全性, 建议从两个方面着手; 通过改进现有运行条件来强化污水厂对 EDCs 的去除, 如强化硝化作用通过共代谢降解内分泌干扰物; 通过对污水二级生物处理出水进行深度处理, 如活性炭吸附、氧化法、膜分离技术等来提高雌激素活性物质的去除, 从而达到雌激素活性的安全^[3].

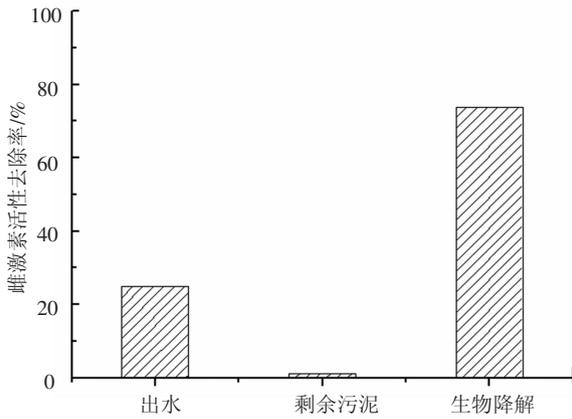


图4 各种去除途径去除雌激素活性的效能

4 结 论

1) 雌激素活性主要存在于液相中, 固相中只占 $7.7\% \pm 5.5\%$; 剩余污泥中雌激素活性夏季为 $1.741 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 冬季为 $1.155 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

2) 原污水中雌激素活性雌二醇当量值为 $16.13 \sim 21.65 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水中雌激素活性降至 $3.37 \sim 6.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 去除率为 $58.1\% \sim 84.2\%$, 平均为 75.2% ; 雌激素活性的去除主要发生在二级生物处理过程.

3) 通过质量恒算证实雌激素活性的去除主要是依靠微生物降解作用 (73.9%), 而通过污泥的吸附和挥发去除有限 (小于 15%).

4) 出水中雌激素活性占进水中雌激素活性的 24.9% , 雌二醇当量值为 $3.37 \sim 6.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 活性仍然较高, 建议强化二级生物处理或者对污水

进行深度处理.

参考文献:

- [1] 饶凯锋, 马梅, 王子健, 等. 南方某水厂处理工艺过程中内分泌干扰物的变化规律[J]. 环境科学, 2004, 25 (6): 123 - 126.
- [2] 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.
- [3] 文刚. 哈尔滨市水循环中内分泌干扰物活性变化规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 2008.
- [4] ANDERS S, ALLARD S S, MATS E. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants [J]. Water Research, 2003, 37 (18): 4433 - 4443.
- [5] 孙庆峰, 邓述波, 余刚. 内分泌干扰物活性作为饮用水水质指标的探讨[J]. 中国给水排水, 2007, 23 (12): 105 - 108.
- [6] BARONTI C, CURINI R, D'ASCENZO G, et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34 (24): 5059 - 5066.
- [7] ROUTLEDGE E J, SUMPTER J P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15 (3): 241 - 248.
- [8] BYRNS G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2001, 35 (10): 2523 - 2533.
- [9] HOWARD P H, BANERJEE S, ROBILLARD K H. Measurement of water solubilities, octanol/water partition coefficients and vapor pressures of commercial phthalate esters [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 1985, 4 (5): 653 - 661.
- [10] TERNESA T A, HERRMANNA N, MATTHIAS B, et al. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge [J]. Water Research, 2004, 38 (19): 4075 - 4084.

(编辑 刘 彤)