

北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查

杜兵, 张彭义, 张祖麟, 余刚

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 用固相萃取-气相/质谱方法检测分析了某典型污水处理厂各水处理单元中内分泌干扰物质 (EDCs) 的存在情况, 在污水、污泥中共计检出 30 种内分泌干扰嫌疑物质。结果表明, 各种 EDCs 在水处理过程中的去除率为 70%~99%, 其中污泥吸附对 EDCs 的去除起着重要作用。污泥中酚类物质浓度为 17~35 mg/kg, 酞酸酯类物质浓度为 25~77 mg/kg, 多环芳烃类物质为 1.33~1.74 mg/kg。同国外报道的结果相比, 该污水处理厂水处理流程中酚类、酞酸酯类以及多环芳烃类的含量均处于较低的水平。

关键词: 内分泌干扰物; 城市污水处理厂; 多环芳烃; 酞酸酯; 双酚 A

中图分类号: X799.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2004)01-0114-03

Preliminary Investigation on Endocrine Disrupting Chemicals in a Sewage Treatment Plant of Beijing

DU Bing, ZHANG Peng-yi, ZHANG Zu-ling, YU Gang

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Endocrine disrupting chemicals (EDCs) existed in the water treatment units of Beijing based Sewage Treatment Plant were analyzed by SPE-GC/MSD and GC/ECD. Totally 30 EDCs were detected from the influent, effluent and sludge. The results show that about 70%~99% EDCs in the influent were removed after treatment. Sludge adsorption played an important role in the reduction of EDCs. The range of phenols in sludge was 17~35 mg/kg, the range of PAEs was 25~77 mg/kg and the range of PAHs was 1.33~1.74 mg/kg. Compared with the results in other countries in literature, the existence of EDCs in the Sewage Treatment Plant was not serious.

Key words: endocrine disrupting chemicals; sewage treatment plant; PAHs; PAEs; Biphenol-A

内分泌干扰物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 已成为全球环境研究热点问题之一, 美国、欧洲、日本分别提出了自己的内分泌干扰嫌疑物质名单^[1~3]。近年来, 许多发达国家和地区都已经开始对城市污水处理厂 (sewage treatment plant, STP) 中的 EDCs 展开分析调查工作^[4~7]。国内目前类似研究鲜有报道。本文选择北京市某典型污水处理厂为研究对象。该厂污水系统的总流域面积为 96 km², 其中工业区为 11 km²。日处理污水量 80 多万 m³, 生活污水和工业废水各占 50%。污水采用二级生物处理工艺, 污泥处理采用中温两段厌氧消化工艺, 部分二级出水进行絮凝砂滤处理, 其工艺流程见图 1, 是较有代表性的污水处理厂。本文利用固相萃取-气相/质谱 (SPE-GC/MSD) 及 GC/ECD 方法对该污水处理厂水处理流程中污水及污泥的 EDCs 种类及含量首次进行了较为全面的检测, 初步分析了 EDCs 在水处理过程中的行为及归宿。

1 试验方法及仪器

1.1 采样

采样点如图 1 所示, 图中数字代表污水采样点, 字母代表污泥采样点。分别采集总泵进水, 初沉出水, 二沉出水, 絮凝出水, 曝气污泥, 回流污泥, 浓缩污泥。水样由自制采水器采得, 污泥样为直接采集。取样时间为 2002 年 9 月。

1.2 样品预处理方法

采得的水样用玻璃纤维滤膜 (Millipore A PCF47, 0.7~1.0 μm) 过滤, 玻璃纤维滤膜预先在 450 °C 下焙烧 4h 以除去可能存在的有机物。经玻璃纤维膜过滤后的水样 1L 加入内标 (苊-d10, 苊-d12, 菲-d10, 十氯联苯), 并用 SPE 小柱 (Supercolor EN-VI-18, 6mL) 富集, 以 10mL 洗脱剂 (二氯甲烷、丙酮、正己烷以不同比例混合) 分别洗脱, 高纯 N₂ 浓缩至 200 μL。

污泥使用高速冷冻离心机在 4 °C 下 8000r/min 分离污泥样获得。称取湿重 15g 左右, 加入内标, 分别以 Cu 粉和无水 Na₂SO₄ 处理后以 50mL 萃取剂

收稿日期: 2003-01-15; 修订日期: 2003-03-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2001AA646010-3)

作者简介: 杜兵 (1978~), 男, 在读硕士生, 主要研究方向为内分泌干扰物在水处理过程中的动态变化规律。

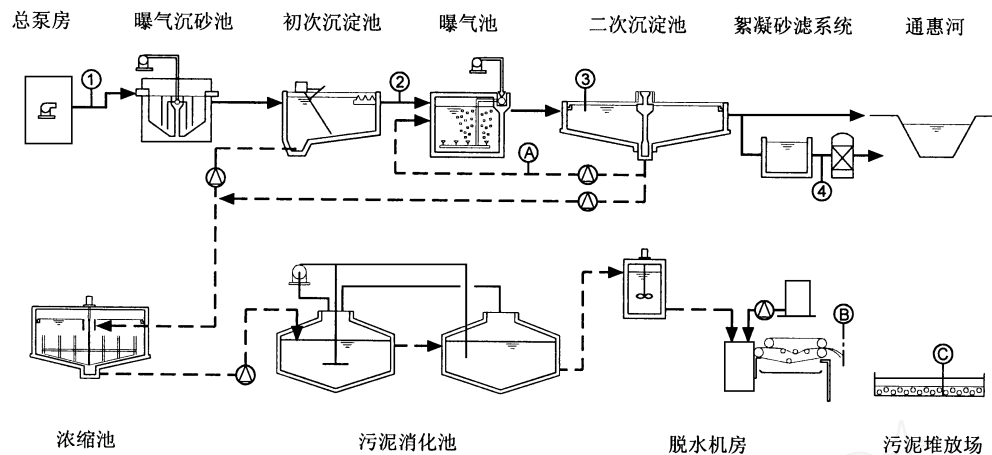


图 1 污水处理厂采样点

(二氯甲烷、丙酮、正己烷以不同比例混合) 3 次超声萃取,合并萃取液后浓缩至 2mL。LC-florisil 小柱净化,以洗脱剂(二氯甲烷、丙酮、正己烷以不同比例混合)洗脱,合并后高纯 N₂ 吹干浓缩至 200μL。

试验中使用高纯水(18.6MΩ),有机试剂为色谱纯试剂,样品回收率除萘外均在 75 %~125 %,RSD 为 1 %~10 %。

1.3 分析方法

有机氯农药 (OCPs) 及多氯联苯 (PCBs) 由 HP6890/ ECD 测定。采用色谱柱 HP-5, 30m × 0.32mm ×0.25μm;高纯 N₂ 为载气;进样量为 1μL,分流比 1 :20;进样口温度 250 °C,检测器 300 °C 初始柱温 60 °C,稳定 1min。程序升温:60 ~ 140 °C, 20 °C/min; 140 ~ 230 °C, 1 °C/min; 230 ~ 260 °C, 10 °C/min;在 260 °C保持 10min。

其他物质由 HP5890II/ 5972AMSD 测定,采用色谱柱 HP-5MS,30m ×0.25mm ×0.25μm;高纯 He 为载气;进样口温度:280 °C,接口温度 280 °C;初始温度 80 °C,稳定 3min;程序升温 80~120 °C,10 °C/min;120~280 °C,3 °C/min;恒温 10min;无分流进样 1μL;Sim 模式检测。数据处理使用 HPG1701BA 化学工作站。内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 进出水的 EDCs 浓度及去除效果

对该水厂的调查中,共计检出 30 种内分泌干扰物质,如表 1 所示。其中包括多环芳烃类 (PAHs) 13 种,酞酸酯类 (PAEs) 7 种,酚类 2 种,有机氯农药 (OCPs) 5 种,多氯联苯 1 种,以及二苯酮、DEHE、苯并呋喃等。值得注意的是,7 种多环芳烃类物质仅

在污泥中定量检出。

表 1 水厂样品检出 EDCs

Table 1 EDCs detected in the STP

物质类别	检出物质
多环芳烃	萘,菲,芴,萤蒽,苝,危 ¹⁾ ,氯萘 ¹⁾ ,  ,苯并[a]蒽 ¹⁾ ,苯并[b]蒽 ¹⁾ ,苯并[k]萤蒽 ¹⁾ ,苯并[a]苝 ¹⁾
酞酸酯类	酞酸二丁酯 (DBP), 酞酸二 (2 乙基己基) 酯 (DEHP), 酞酸二戊酯, 酞酸二己酯, 酞酸二辛酯, 酞酸丁下酯
酚类	壬基酚, 双酚 A
含氯化物	α,β,γ,δ-六六六, DDE, PCB52
其它	己二酸二辛酯 (DEHE), 二苯酮, 苯并呋喃

¹⁾仅在污泥中检出

进水中以酚类为主,其中双酚 A 的浓度高达 825μg/L,壬基酚浓度为 11μg/L,其余物质浓度为:

$$\sum PAEs > \sum PAHs > \sum \text{其他}$$

二沉出水中,各污染物浓度为:

$$\sum PAEs > \sum \text{Phenols} > \sum PAHs \approx \sum \text{其他}$$

活性污泥处理单元对各类 EDCs 都有明显的去除作用:对酚类的去除效率最大,为 99 %,对多环芳烃和酞酸酯的去除率为 77 %左右,而对其他类 EDCs 物质去除率为 66 %,这可能同这些 EDCs 物质的初始浓度较低有关。根据日本建筑省在 1999 年对 27 个水厂调查的结果:STP 对酚类和酞酸酯类的去除率分别为 76 %~99 %和 61 %~99 %^[6]。同日本的研究结果相比,该水厂对酞酸酯和酚类的去除效率处于中间水平。由图 2 可以看出,二沉出水经絮凝后其 EDCs 的浓度没有发生大的改变。同地面水环境质量标准 (GB3838-2002) 相比,标准中列出的 EDCs 均低于标准限值。

表 2 列出了污泥中 EDCs 占曝气池混合液总

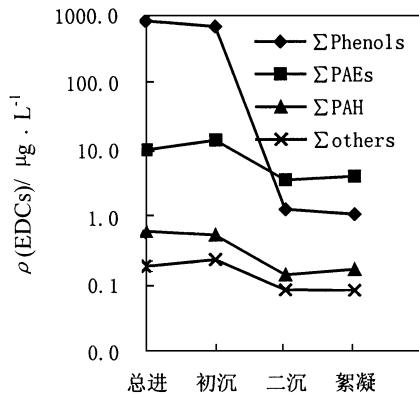


图2 水处理过程中的 EDCs 浓度变化

Fig.2 The concentration of DECs in the STP

EDCs 的比例,可以看出,酞酸酯和酚类物质主要存在于污泥中(>90%),多环芳烃和含氯化物也大部分存在于污泥中(>60%)。由于污泥浓度仅为1~2g/L,可以认为污泥吸附对 EDCs 的去除起着很重要的作用。

表2 污泥中 EDCs 占曝气池混合液总 EDCs 的比例/%

Table 2 The percentage of EDCs in sludge/%

EDCs	Σ PAHs	Σ PAEs	Σ Phenols	Σ OCPs	Σ PCBs
EDCs 比例	60.61	96.34	93.78	57.90	67.50

值得注意的是,在检出的各类化合物中,其组分之间含量都存在着很大的差异,以多环芳烃为例,检出的萘和菲占各个阶段多环芳烃总量的相对比例都相对稳定,都在60%~70%之间。酞酸酯类物质中的DBP和DEHP含量之和则占各个阶段检出的7种酞酸酯总量的70%~80%。这同我国酞酸酯生产应用中以DBP和DEHP为主(>90%)有关^[6]。

2.2 污泥中的 EDCs

表3分别列出了污泥中 EDCs 的含量。可以看出,在污泥中含量较高的 EDCs 为酞酸酯类物质和酚类,浓度都在几十 mg/kg 左右,多环芳烃则在1~2mg/kg 之间。同国外相关文献报道^[7~12]相比,污泥中 EDCs 含量处于中等偏低的水平。各类 EDCs 的

表3 污泥中 EDCs 的浓度以及同其他地区比较/mg·kg⁻¹

Table 3 The concentration of EDCs in sludge and comparison with others/mg·kg⁻¹

EDCs	本研究结果	国外报道结果
Σ Phenols	17.57~35.09	20~350(西班牙) ¹⁾ ,370(美国) ¹⁾
Σ PAEs	25.39~77.77	27.4~159(德国) ²⁾ ,136~578(美国) ²⁾
Σ PAH	1.31~1.74	2~4(德国),1~10(瑞士)
Σ OCPs	0.31~0.33	
Σ PCBs	0.01~0.02	0.1(意大利)

¹⁾以壬基酚计 ²⁾以 DEHP 计

组分组成存在着很大差异。多环芳烃类物质没有含量明显占优的物质,最高的萘也不过在9%~20%之间。并且各种组分比例相对稳定,酞酸酯类则主要以DEHP为主,含量在85%~96%之间,酚类物质则以壬基酚为主,占82%~96%。

3 结论

对该水厂的调查中,共计检出30种内分泌干扰物质,在城市污水系统污染物中双酚A含量最高,达825μg/L。污水中的 EDCs 在水处理过程中都得到了较好的去除,去除率在70%~99%之间。其中酚类物质去除>90%。酞酸酯类和多环芳烃类平均去除率为77%;污泥中 EDCs 主要以酚类和酞酸酯类为主,酚类物质浓度为17~35mg/kg,酞酸酯类物质浓度为25~77mg/kg,多环芳烃类物质为1.33~1.74mg/kg。同国外报道的结果相比,酚类,酞酸酯类以及多环芳烃类均处于污染程度较低的水平。

参考文献:

[1] Kavlock G, Daston P, et al. Research Needs for the Risk Assessment of Health and Environmental Effects of Endocrine Disruptors[J]. 1996, 104(Sup. 4):1~26.

[2] Japan Environment Agency. Stratic programs on environmental disruptors '98. Reports[R]. Tokyo, 1998.

[3] European Commission DG ENV. Towards the establishment of a priority of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption[R]. Reports, Netherlands, 2000.

[4] Nasu M, Goto M, Kato HY, et al. Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(2):101~108.

[5] Alcock R, Sweetman A, Jones KC. Assessment of Organic Contaminant Fate In Waste Water Treatment Plants I: Selected Compounds and Physicochemical Properties[J]. Chemosphere, 1999, 38(10):2247~2262.

[6] 俞力平,高光虎.我国增塑剂工业现状及进展[J].石油化工技术经济,1997,13:26.

[7] Johnson AC, Sumpter JP. Removal of Endocrine disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works[J]. Environ. Sci. & Technol., 2001, 35(24):4697~4703.

[8] Perez S, Guillamon M, Barcelo D. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants[J]. Journal of chromatography A, 2001, 938:57~65.

[9] Hermann F, Thomas K, Thomas O, et al. Occurrence of Phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. Water Research, 2002, 36:1429~1438.

[10] Cheng HF, Chen SY, Lin JG. Hazardous organic matters in municipal sewage sludge in Taiwan[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10):65~70.

[11] Sekela M, Brewer R, Moyle G, et al. Occurrence of an environmental Estrogen (4-NonylPhenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment[J]. Water Science and Technology, 1999, 39(10~11):217~220.

[12] Thiele B, Gunther K, Schwuger MJ. Alkylphenol. Ethxylates: trace Analysis and Environmental Behavior[J]. Chemical Reviews, 1997, 97:3247~3272.