医院污水处理中可吸附有机卤化物(AOX)及其毒性研究

孙迎雪 ,张凤 ,王科理 ,顾平 *
(天津大学环境科学与工程学院 ,天津 300072)

摘要:对序批式膜生物反应器(MBR)处理前后医院污水中的 AOX 进行了比较 ,分析了 $c_R t$ 值对不同水质中 AOX 生成量的影响及相应的生物毒性. 结果表明 ,序批式 MBR 对医院污水中 AOX 的去除率达到 63. 6 % ,其中膜截留占 14. 5 % ;要获得相同的 $c_R t$ 值 ,原污水所需的投氯量显著高于 MBR 出水 ,相应生成的 AOX 浓度也较高 ;通过曲线拟合发现 ,随着 $c_R t$ 的增长 ,医院原污水中 AOX 浓度呈指数增长 ,而 MBR 出水呈线性关系. 以粪大肠杆菌为指示微生物 ,要达到医院污水微生物排放标准(GB 18466-2005) ,医院原污水所需 $c_R t$ 为 5. 5 (mg·h) /L ,而 MBR 出水只需 $c_R t$ 为0. 007 5 (mg·h) /L ,其相应的生物毒性分别为 40. 39 μg/L和 8. 96 μg/L (以 $K_2Cr_2O_7$ 计) ,AOX 浓度分别为 607. 1 μg/L和 102. 5 μg/L.

关键词:医院污水 ;序批式膜生物反应器 ;可吸附有机卤化物 ;氯化消毒 ;生物毒性
中图分类号:X799. 5 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301 (2007) 10-2219-04

Adsorbable Organic Halogen Compounds and Bio-toxicity in Hospital Wastewater Treatment

SUN Ying-xue , ZHANG Feng , WANG Ke-li , GU Ping
(School of Environmental Science and Engineering , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

Abstract: Adsorbable organic halogen compounds (AOX) exist persistently in the aquatic environment , and accumulate in the food chain. Some of them are toxic for humans and other organisms. However , hospital wastewater is considered as an important source of AOX in municipal wastewater. The aim of this study was to evaluate the generation of AOX both in a raw hospital wastewater and the effluent from a membrane sequencing batch reactor , also the effect of $c_R t$ value and the bio-toxicity were investigated. The results show that the removal of AOX in the hospital wastewater is 63. 6 % after treated by the membrane sequencing batch reactor , and the contribution of membrane rejection accounts for 14. 5 %. The concentration of AOX in the raw hospital wastewater is much higher than that of the effluent from membrane sequencing batch reactor at the same value of $c_R t$ for its higher chlorine-demands. Along with the increasing of $c_R t$ value , the fitting curves of AOX present exponential growth for the raw hospital wastewater , while linearity relation for the effluent from membrane sequencing batch reactor. To meet the requirement for indicative microorganism (fecal coliform) in the Discharge Standard of Water Pollutants for Medical Organization (GB 18466-2005) , the demands of $c_R t$ value for the raw hospital wastewater and the effluent from membrane sequencing batch reactor are 5. 5 (mg·h) /L and 0. 007 5 (mg·h) /L respectively , the bio-toxity by acute toxicity test with *Daphnia magna* are 40. 39 μg/L ($K_2Cr_2O_7$) and 8. 96 μg/L ($K_2Cr_2O_7$) , and correspondingly the concentration of AOX produced are 607. 1 μg/L and 102. 5 μg/L.

Key words: hospital wastewater ; membrane sequencing batch reactor ; adsorbable organic halogen compounds (AOX) ; chlorine disinfection ; bio-toxicity

可吸附有机卤化物(adsorbable organic halogen compounds ,AOX)是一项表征有机卤化物的国际性水质指标 ,其大多数成分通常有毒且为亲脂性 ,持久稳定地存在于水环境中 ,并通过食物链富集对生物有机体造成潜在危害[1,2]. 氯化消毒作为保障医院污水生物学安全的主要措施 ,其活性氯很容易与污水中的有机物形成不同形态的有机卤化物[3]. 医院污水被认为是城市污水中 AOX 的主要来源之一[4]. Emmanuel 等研究表明 ,由于医院污水中含有大量的消毒剂、洗涤剂、药剂及其代谢产物以及 X 射线对比剂等污染物 ,致使其含有较高的 AOX 浓度 ,而且难以应用常规生物降解或吸附法去除[5]. 因此 ,有必要对医院污水中的 AOX 进行研究分析 ,以便采取相应措施减少对生态环境带来的负面效应.

本研究分析了序批式膜生物反应器(MBR)对医院污水中 AOX 的去除能力 ,探讨了原污水与 MBR 出水氯化消毒后 AOX 与 $c_R t$ 的动力学关系 ,并对其生物毒性进行了讨论.

收稿日期:2006-10-24 ;**修订日期**:2006-12-12
基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA601130)
作者简介:孙迎雪(1973～) ,女 ,博士研究生 ,主要研究方向为水污染控制理论与技术 ,E-mail : Syingxue @126. com
* 通讯联系人 , E-mail : guping @tju. edu. cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 材料与方法

1.1 水样来源

试验水样取自天津市某综合性医院污水处理站,该工程采用序批式 MBR 工艺,膜组件采用 PVDF 中空纤维微滤膜. 该工程设计处理水量为 500 m^3/d,原污水及 MBR 出水的水质指标见表 1. 反应器自身设有进水、出水、曝气、排泥、排气、溢流和放空系统. 在反应器低液位时进水泵启动进水(4 min),进水完毕后曝气搅拌 2 min 使泥水完全混合,接着停曝气进入静置段,在 24 min 之后开始曝气,同时间歇出水(8 min 出水和 2 min 停水空曝相切换). 反应器的曝气、进水和出水均由 PLC 自动控制.

1.2 氯化试验

表 1 试验用水样水质指标[1)]

Table 1 Characteristics of the hospital wastewater sample

水样	COD/mg·L^{-1}	氨氮/mg·L^{-1}	浊度/NTU	pH	细菌总数/CFU·mL^{-1}	粪大肠杆菌/MPN·L^{-1}
原污水	103.2～247.0(188.67)	34.29～59.80(47.82)	—	7.14～8.01	10^5～10^7	10^5～10^8
MBR 出水	7.20～49.08(23.85)	0～2.9(0.80)	0.07～0.33(0.15)	7.11～8.16	0～10^4	0～10^4

1) 括号中所示为平均值

氯消毒剂为次氯酸钠(NaClO) (分析纯)溶液,使用前将其稀释成有效氯(以 Cl_2 计)含量分别为 3.0、1.0 和 0.1 g/L的 NaClO 储备液,置于暗处 4 ℃下保存,每次使用前测定有效氯含量后立即使用. 脱氯剂采用 $Na_2S_2O_3$ (分析纯),使用前配制成浓度分别为 0.1、0.01 和 0.001 mol/L的溶液,当天配制当天使用. 按设计投氯量向水样中投加 NaClO 储备液,于 20 ℃恒温培养箱中避光静置,在不同的接触时间后,测定余氯. 然后按照微过量原则,加入 $Na_2S_2O_3$ 无菌脱氯剂,终止氯化反应.

1.3 分析方法

AOX 采用微库仑法,使用仪器为 IDC-analysystem AOX-3 测定仪. 其它分析方法见参考文献[6]:总余氯采用 *N*,*N*-二乙基-1,4 苯二胺(DPD)硫酸亚铁氨滴定法;粪大肠菌群采用多管发酵法测定;急性毒性试验采用大型蚤急性毒性测定方法(GB/T 13266-91).

2 结果与讨论

2.1 序批式 MBR 对 AOX 的降解

由于污水中的有机化合物嵌入了卤素原子而成为疏水的有机物,其在污水中的溶解度有所降低,并随着卤素原子的增加而趋于难生物降解,使得活性污泥法对 AOX 去除效率较低. 一般而言,普通活性污泥法对 AOX 的去除率为 22%～65%(平均为 39%)[7]. 由于化学组成的不同,AOX 的可生化性也不同.

实验就该序批式 MBR 对 AOX 的降解能力进行了分析,得到医院原污水和 MBR 出水中 AOX 平均浓度分别为 275 μg/L和 100 μg/L,相应混合液上清液中 AOX 平均浓度分别为 140 μg/L(如图 1 所示). 可以看出,该序批式 MBR 对 AOX 的去除率达到 63.6%,而膜截留(包括膜表面的泥饼层)对 AOX 的去除率占 14.5%. 分析序批式 MBR 高于传统活性污泥法对 AOX 去除率(平均值)的原因,其一与序批式 MBR 反应器的缺氧/好氧交替运行工况有关[8],在缺氧状态下,硝酸根离子被作为电子受体,兼性反硝化菌在此条件下较适应. 有研究表明部分难以好氧去除的 AOX 可在厌氧下除去,也证实了兼性反硝化菌可去除 AOX 的可能性[1];另外,由于微滤膜出水主要是由小分子的溶解性有机物组成[9],一些大分子的 AOX 成分被膜及其表面泥饼层截留.

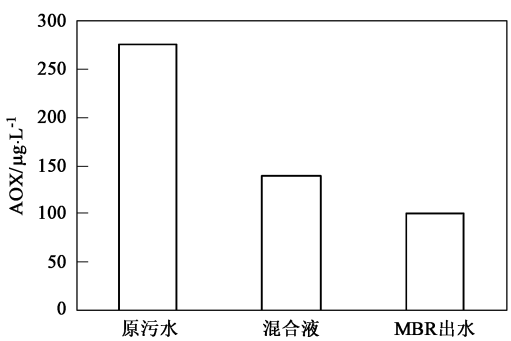

图 1 MBR 处理医院污水过程中 AOX 的变化

Fig. 1 Variation of AOX during the hospital wastewater treatment by membrane sequencing batch reactor

2.2 $c_R t$ 对污水中 AOX 浓度的影响

2.2.1 原污水和 MBR 出水氯消毒特性比较

消毒是医院污水排入城市下水管道前必须的处理工艺,而 $c_R t$ 是对消毒效果定量描述的一个重要尺度(c_R 为余氯浓度,mg/L;t 为接触时间,h). 固定接触时间(1 h),改变投氯量对医院原污水和 MBR 出水进行消毒试验,其投氯量、耗氯量及 $c_R t$ 的关系

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

如图 2 所示. 由图 2 可见,在上述 2 种水样中,要获得相同的 $c_R t$ 值,原污水投氯量显著高于 MBR 出水,相应耗氯量为 MBR 出水的 5～10 倍;且为了获得更高的 $c_R t$,原污水需要的投氯量的增量明显高于 MBR 出水,即随着投氯量的增加,原污水中能够与活性氯反应的化合物数量以更快的速度增加,这

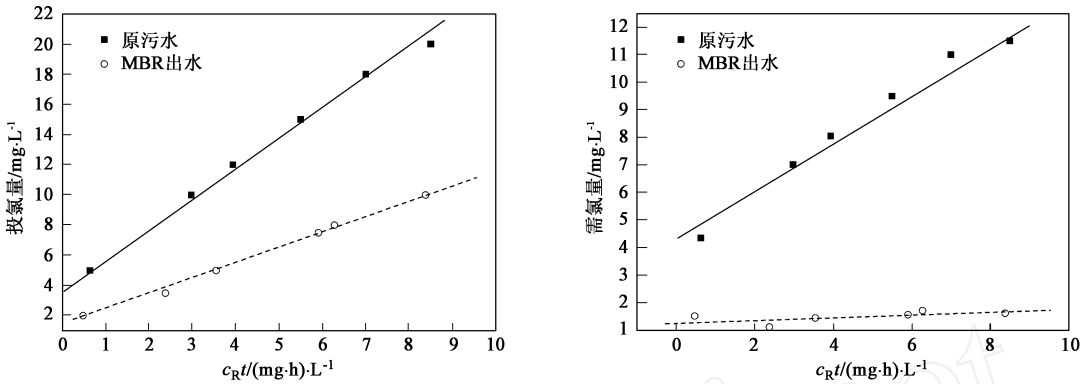

图 2　医院原污水与 MBR 出水的投氯量与耗氯量随 $c_R t$ 的变化

Fig. 2　Chlorine dosage and demand in the raw wastewater and effluent of MBR under different $c_R t$

也预示着水样中可能生成更多的氯代有机物.

2.2.2　$c_R t$ 对污水中 AOX 的影响

由于 MBR 出水中悬浮固体基本为零,细菌失去了保护屏障,因此易于被灭活. 在相同的 $c_R t$ 时,其耗氯量明显低于原污水,氯化后生成的 AOX 也仅为原污水的 1/3～1/4.5(见图 3);且随着 $c_R t$ 的变化,2 种污水中 AOX 的浓度变化趋势也不同. 用 x 轴表示 $c_R t$,y 轴表示 AOX 浓度,分别对原污水和 MBR 出水中的 AOX 进行曲线拟合,如公式(1)所示,原污水中的 AOX 与 $c_R t$ 呈指数增长关系(相关系数 r^2 = 0.997 1);而 MBR 出水的拟合结果如公式(2)所示,AOX 与 $c_R t$ 呈线性关系(r^2 = 0.975 2).

由图 3 可知,当原污水的 $c_R t$ < 4.0 (mg·h)/L 时,AOX 量基本不变;而 $c_R t$ ≥6.0 (mg·h)/L时,AOX 快速增加;且随着 $c_R t$ 的增加,原污水中 AOX 浓度增长明显高于 MBR 出水. 这是由于原污水中含有大量不同种类的有机物,其 COD 平均值为 188.67 mg/L,它们均有可能与氯消毒剂反应形成 AOX,当投氯量超过一定的浓度时[本研究中 $c_R t$ ≥6.0 (mg·h)/L时],随着污水中活性氯浓度的增加,AOX 的浓度也迅速增加. 而 MBR 出水中 COD 仅为原污水的 1/8,耗氯量也明显低于原污水,因此生成的 AOX 浓度较低,且随着 $c_R t$ 的增加,AOX 浓度的增长速率也较为缓慢.

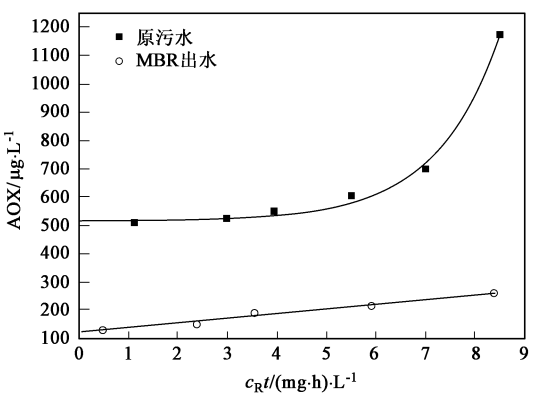

图 3　AOX 浓度随 $c_R t$ 变化的趋势

Fig. 3　Concentration tendency of AOX under different $c_R t$

$$y = 0.433\,8\exp(x/1.165) + 534.5 \quad (1)$$

$$y = 17.80x + 113.2 \quad (2)$$

2.3　生物毒性比较

试验采用的大型蚤为符合试验敏感要求的标准大型蚤品种,其对重铬酸钾(浓度为 2.94 μg/L)的 24 h 半效应浓度(24 h-EC_{50})为 1.03 μg/L或者 34.30 % (稀释百分浓度).

以粪大肠杆菌为指示微生物对医院污水进行氯化消毒,实验发现控制原污水中 $c_R t$ 为 5.50 (mg·h)/L时,消毒后污水中的粪大肠菌群数 < 500 MPN/L(试验次数 n > 30);而 MBR 出水中 $c_R t$ 为 0.007 5 (mg·h)/L时,消毒后水样中粪大肠杆菌即可不被检出(n > 30),且放置 6 h 未见粪大肠菌再生长现象. 这 2 种情况下消毒所产生的生物毒性和 AOX 浓度如表 2 所示,可见,要达到《医疗机构污水污染物排放标准》(GB 18466-2005)对粪大肠杆菌的排放要求,医院原污水的 24 h-EC_{50} 为 2.55 %,对应的生物毒性为 40.39 μg/L(以 $K_2Cr_2O_7$ 浓度计),是 MBR

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 医院污水的生物毒性[1)]

Table 2 Bio-toxicity of the hospital wastewater sample

水样	投氯量/mg·L^{-1}	接触时间/min	$c_R t$/(mg·h)·L^{-1}	24 h-EC_{50}/%	生物毒性/μg·L^{-1}	AOX/μg·L^{-1}
医院原污水	15	60	5.50	2.55	40.39	607.1
MBR 出水	1	5	0.007 5	11.49	8.96	102.5

1) 生物毒性以 $K_2Cr_2O_7$ 计

出水的 4.5 倍.

3 结论

(1) 序批式 MBR 对医院污水中 AOX 的去除率达到 63.6 %,其中膜截留占 14.5 %.

(2) 医院原污水中的 AOX 浓度随 $c_R t$ 增长,呈指数增长关系.要获得相同的 $c_R t$,原污水所需的投氯量显著高于 MBR 出水,相应生成的 AOX 浓度也较高.

(3) 以粪大肠杆菌为指示微生物,要达到医院污水微生物排放标准,医院原污水所产生的生物毒性为 40.39 μg/L (以 $K_2Cr_2O_7$ 计);而 MBR 出水所需 $c_R t$ 仅为0.007 5 (mg·h)/L,其生物毒性为医院原污水的 1/4.5,AOX 浓度约为原污水的 1/5.9.

参考文献:

[1] Savant D V, Abdul-Rahman R, Ranade D R. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater[J]. Bioresources Technology, 2006, **97** (9): 1092～1104.

[2] Jolibois B, Guerbet M. Detection of hospital wastewater genotoxicity with the SOS chromotest and Ames fluctuation test [J]. Chemosphere, 2003, **51** (6): 539～543.

[3] Schulz S, Hahn H H. Generation of halogenated organic compounds in municipal waste water[J]. Wat Sci Tech, 1998, **37** (1): 303～309.

[4] Kümmerer K, Erbe T, Gartiser S, *et al*. AOX-Emissions from hospitals into municipal waste water[J]. Chemosphere, 1998, **36** (11): 2437～2445.

[5] Emmanuel E. Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network[J]. Journal of Hazardous Materials A, 2005, **117** (1): 1～11.

[6] 国家环境保护总局《水和废水监测方法分析》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 172, 472, 694, 721.

[7] 陈维芳, 叶裕才. 可吸附有机卤化物的深度处理研究[J]. 污染防治技术, 1999, **12** (2): 77～79.

[8] Bae T H, Han S S, Tak T M. Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater[J]. Process Biochemistry, 2003, **39** (2): 221～231.

[9] 赵英, 白晓琴, 张颖, 等. 序批式膜生物反应器处理生活污水的特性[J]. 化工学报, 2005, **56** (11): 2195～2199.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net