

城市污水中典型多环麝香的分布

周海东^{1,2}, 黄霞², 高密军³

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 3. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 以两种典型的多环麝香——佳乐麝香(HHCB)和吐纳麝香(AHTN)为目标物,对其在北京市3个污水处理厂工艺流程中的分布、迁移进行了研究。结果表明,HHCB和AHTN在进水中的浓度分别为(1 251.4~3 003.8)和(111.9~435.4) ng/L,在出水中的浓度分别为(457.2~729.9)和(35.5~190.9) ng/L,平均去除率分别为62.2%和53.1%。污泥中HHCB和AHTN的含量分别为(2.5~17.0)和(0.7~13.9) $\mu\text{g/g}$ 。生物处理阶段是目标物从污水中去除的主要阶段,其去除机理主要是污泥的吸附作用。因此,应关注污水处理厂麝香排放可能带来的水环境风险,尤其是对剩余污泥中该类物质的有效削减应引起足够的重视。

关键词: 佳乐麝香; 吐纳麝香; 城市污水; 污泥

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2011)01-0075-05

Distribution of Typical Polycyclic Musks in Municipal Sewage

ZHOU Hai-dong^{1,2}, HUANG Xia², GAO Mi-jun³

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The distribution and migration of two typical polycyclic musks, namely galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) were investigated in the processes of three sewage treatment plants (STPs) in Beijing, China. The results show that HHCB and AHTN are 1 251.4 to 3 003.8 ng/L and 111.9 to 435.4 ng/L in the influent, and 457.2 to 729.9 ng/L and 35.5 to 190.9 ng/L in the effluent respectively. The average removal rates of HHCB and AHTN are 62.2% and 53.1% respectively. HHCB and AHTN in the sludge are 2.5 to 17.0 $\mu\text{g/g}$ and 0.7 to 13.9 $\mu\text{g/g}$ respectively. The polycyclic musks are removed mainly in biological treatment stage. The mechanism for their removal is basically adsorption to sludge. The potential environmental risk caused by the musk discharge from STPs as well as the reduction of the compounds in the excess sludge should be paid attention to.

Key words: galaxolide; tonalide; municipal sewage; sludge

多环麝香是麝香工业最主要的产品,其中最具有代表性的是佳乐麝香(HHCB)和吐纳麝香(AHTN),目前在大气、污水、污泥、地表水、沉积物等多种环境介质中均已检测出多环麝香,表明该类

化合物在环境中广泛存在。虽然其风险因子(预测影响浓度与预测非影响浓度之比)低于1,环境风险可能较小^[1],但目前并不了解长期接触这类化合物可能产生的毒性后果。此外,经研究发现多环麝香具有一定的雌激素活性^[2],这进一步说明该类化合物应引起关注。多环麝香可通过生活污水而最终进入污水处理厂,然而目前关于多环麝香在污水处理厂各工艺单元中的分布与迁移,国内开展的研究极少。我国是生产和消费多环麝香的大国,调查其在城市污水处理厂中的分布对于评估水环境风险及污水回用安全性具有重要意义。为此,笔者以 HHCB 和 AHTN 为目标物,采用固相萃取预处理结合 GC/MS 定性定量分析方法,对其在北京市3个污水处理厂中的分布与迁移进行了研究。

1 材料与方法

1.1 污水处理厂与取样

选择北京市的3个污水处理厂作为研究对象,A厂采用A²/O工艺,B厂采用A/O工艺,C厂采用具有前置厌氧池的延时曝气氧化沟工艺。污水处理厂的具体情况见文献[3]。取样共分两次,第1次为2007年10月—12月,第2次为2008年5月—7月。A厂的取样点包括: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)、二沉池出水(A6)。B厂的取样点包括:格栅出水(B1)、曝气沉砂池出水(B2)、初沉池出水(B3)、缺氧池(B4)、好氧池(B5)、二沉池出水(B6)。C厂的取样点包括:格栅出水(C1)、曝气沉砂池出水(C2)、配水井出水(C3)、生物选择池(C4)、厌氧池(C5)、氧化沟(C6)、二沉池出水(C7)。特殊说明,在第1次取样时,未获得C厂的C7样品,因此对C厂的麝香去除情况分析以第2次取样的数据为主。采用瞬时取样方式,取样量为2.0 L。样品首先用玻璃纤维滤膜 GF/B 预过滤,滤液用来分析水相中的目标物,滤除物则作为污泥样品,经冷冻干燥后,碾碎并过200目筛后备用。

1.2 试剂与材料

标准品 HHCB、AHTN 和内标 AHTN-d3 购于德国的 Dr. Ehrenstorfer 公司。甲醇、正乙烷、丙酮、乙酸乙酯均购自美国 Fisher 公司,试验用所有溶剂均为 HPLC 级或更高级别,所用的水均为超纯水。

GF/B 膜(1 μm) 由美国 Whatmans 公司提供,在使用前先用正己烷/丙酮(85:15,体积比,下同)

清洗3次;SPE小柱 Oasis HLB 购自美国 Waters 公司。

1.3 样品的预处理与分析

对于污水样品,用 SPE 小柱萃取后,将小柱脱水1 h,之后将小柱和硅胶小柱串接,用10 mL 的洗脱溶剂(乙酸乙酯)进行淋洗。洗脱液在微弱氮气吹脱下蒸发,接近干燥时加入100 ng 的内标物,继续蒸发至完全干燥。残留物加入正己烷定容至100 μL 用作 GC/MS 分析。

对于污泥样品,采用超声溶剂萃取法进行预处理。取0.02 g 污泥样品,先用5 mL 的甲醇/水(5:3)萃取1次,再用5 mL 的正己烷/丙酮(85:15)萃取3次;在每次萃取时,超声时间为10 min,泥浆用 GF/B 膜过滤,并将滤液合并。之后将滤液在微弱 N₂ 下吹脱至约200 μL,用超纯水稀释至500 mL,然后采用与污水样品相同的预处理步骤。

采用 GC/MS 进行定性定量分析。色谱柱采用 HP-5MS 毛细管气相色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。GC 分析条件:无分流进样量为1 μL;进样温度为250℃;载气为 He,流量为1 mL/min。柱温升温程序:初始温度为50℃,保持1 min,按20℃/min 升至150℃,再按4℃/min 升至240℃,最后以20℃/min 升至260℃并保持2 min。MS 条件:接口温度为260℃,离子源温度为250℃,采用 EI 电离方式。

通过与标准品的保留时间和质谱图比较来对目标物进行定性,在 SIM 模式下定量。污水样品中 HHCB、AHTN 的检出限为0.4 ng/L,定量限为1.3 ng/L;污泥样品中 HHCB、AHTN 的检出限分别为0.20和0.18 μg/g,其定量限分别为0.67和0.59 μg/g。污水样品中 HHCB 和 AHTN 的回收率分别为(81.3±10.1)%和(82.7±12.6)%,在污泥样品中两者的回收率分别为(74.8±10.6)%和(60.7±10.9)%。

2 结果与讨论

2.1 进、出水中的多环麝香浓度

在3个污水处理厂的所有进、出水样品中均检测出了 HHCB 和 AHTN(见表1),并且 HHCB 在进、出水中的浓度均高于 AHTN。进水中 HHCB 和 AHTN 的最高浓度分别达3 003.8和435.4 ng/L,分别检出自 C 厂的第1次进水样品和 B 厂的第2次进水样品。出水中 HHCB 和 AHTN 的最高浓度检

出自B厂的第1次出水样品,分别为729.9和190.9 ng/L。本研究结果与加拿大^[4]、奥地利^[5]、德国^[6]等国家的一些污水处理厂的数据相当,但要高于加拿大Peterborough污水处理厂的^[7]。与我国广东省某污水处理厂^[8]相比,本研究进水中HHCB和AHTN的浓度要远低于该污水厂的,但出水中的浓度却与之相当。

表1 污水处理厂进、出水中的HHCB和AHTN浓度

Tab.1 HHCB and AHTN in influent and effluent of three STPs ng · L⁻¹

项 目	HHCB		AHTN	
	第1次	第2次	第1次	第2次
A厂进水	1 649.0	1 911.8	111.9	279.0
A厂出水	492.8	696.9	47.3	167.3
B厂进水	1 251.4	1 461.1	256.3	435.4
B厂出水	729.9	627.2	190.9	180.8
C厂进水	3 003.8	2 149.0	286.3	221.8
C厂出水	—	457.2	—	35.5

2.2 多环麝香沿工艺流程的变化

试验中研究了HHCB和AHTN浓度沿污水处理厂工艺流程的变化。结果表明,每个污水处理厂的各个流程中均可检测出相当高浓度的目标物,且在3个污水处理厂中HHCB和AHTN浓度沿各流程的变化规律相似。以第2次取样为例,在A厂中,进水经曝气沉砂池处理后,其HHCB和AHTN浓度略有降低,再经厌氧池处理后,两种多环麝香的浓度大幅下降,分别降为776.8和140.0 ng/L;但缺氧池和好氧池对其去除效果不明显,浓度甚至略有升高,最后经二沉池处理后,出水浓度分别降为696.9和167.3 ng/L。在B厂,进水经曝气沉砂池和初沉池处理后,HHCB和AHTN浓度反而有所上升,在初沉池出水中的浓度分别为2 045.5和578.6 ng/L,但经缺氧池处理后,两者浓度有大幅度的下降,分别降至700.2和191.4 ng/L;再经后续的好氧池处理,两者浓度又略有升高,最终经二沉池处理后,出水浓度分别降为627.2和180.8 ng/L。在C厂,经初级处理(包括曝气沉砂池和配水井)后,HHCB和AHTN浓度有所下降,在配水井出水中的浓度分别为1 818.7和192.0 ng/L;经生物选择池处理后,两者浓度均大幅降低,分别降到了984.8和78.0 ng/L;再经氧化沟处理后,浓度略有增加,最终经二沉池处理后,出水浓度分别降为457.2和35.5 ng/L。

HHCB和AHTN在3个污水处理厂中均得到了一定程度的去除,其中C厂对两者的去除率最高,分别为78.7%和84.0%,其次是A厂,B厂对其去除效果最差;3个污水处理厂对两者的平均去除率分别为62.2%和53.1%。但与常规指标的去除情况(如对BOD₅和TSS的去除率通常在95%以上)相比,污水处理厂对这2种多环麝香的去除率相对较低。由于3个污水处理厂均采用二级处理工艺,因此处理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)。在A厂,初级处理阶段对HHCB和AHTN的平均去除率分别为24.8%和9.3%,生物处理阶段对两者的平均去除率分别为55.9%和43.7%。在B厂,初级处理阶段对两者的去除率分别为-12.0%和-6.0%,而生物处理阶段对两者的去除率分别为49.9%和37.3%。在C厂,初级处理阶段对两者的去除率分别为15.4%和13.4%,而生物处理阶段对两者的去除率分别为79.4%和81.5%。可以看出,生物处理阶段对HHCB和AHTN的去除起主要作用,总去除贡献率在75%以上;而且从各个取样点的测定结果可以看出,在生物处理阶段对多环麝香的最有效去除阶段是起始的生物处理单元。上述3个污水处理厂对HHCB和AHTN的去除率与奥地利^[5]、德国^[6]和美国^[9]等国的一些污水处理厂接近,但要低于西班牙某污水处理厂^[10]和我国广东某污水处理厂^[8]的。不同研究对多环麝香的去除率不同,这可能与采用的处理工艺、运行参数等不同有关。

2.3 污泥中多环麝香的含量

为进一步反映HHCB和AHTN在污水处理中的迁移,对两者在污泥中的含量进行了分析,结果见表2。污泥中HHCB和AHTN的含量分别为(2.5~17.0)、(0.7~13.9) μg/g;两者的最高含量分别出现在C厂的第1次厌氧池污泥样品和B厂的第1次回流污泥样品中。需说明的是,污泥中麝香含量的单位与污水中麝香浓度的单位不同,考虑到污水中的污泥浓度,多环麝香在污泥中的含量将高于污水中该物质浓度的1~3个数量级,因此可以认为,在生物处理阶段,污泥的吸附对多环麝香的去除起主要作用。Artola-Garicano等^[11]的研究表明AHTN和HHCB在活性污泥中的生物降解半周期分别为

92 和 46 h,而 3 个污水处理厂的平均 HRT 约为 10 h,这表明 3 个污水处理厂对 HHCB 和 AHTN 的平均生物降解率分别为 10.9% 和 5.5%;此外,附着在微生物上的化合物并不能直接与其降解酶作用,必须先再溶解至水相中,才能被输送到具有降解作用的特定位点。因此,生物降解不能有效去除污水中的多环麝香,污泥的吸附对多环麝香在污水中的去除起主要作用。此外,回流污泥中含有高浓度的多环麝香,特别是 HHCB,由于部分回流污泥在污水处理厂中被作为剩余污泥而排放,因此对剩余污泥中此类物质的有效去除应引起足够的重视。

表 2 污泥中多环麝香的含量

Tab. 2 Concentrations of two polycyclic musks in sludge samples $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

项 目		HHCB		AHTN	
		第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次
A 厂	厌氧池	3.7	7.9	1.1	0.8
	缺氧池	2.5	7.4	0.7	1.4
	好氧池	4.8	5.0	1	0.8
	回流	7.8	9.0	1.4	1.4
B 厂	缺氧池	5.3	13.4	6.1	1.3
	好氧池	9.1	12.3	13.9	1.4
	回流	9.1	13.6	13.9	1.2
C 厂	选择池	16.8	7.1	2.9	1.4
	厌氧池	17.0	6.1	6.1	1.2
	氧化沟	10.9	6.9	2.1	1.3
	回流	—	7.1	—	1.1

2.4 多环麝香的水环境风险分析

已有研究表明^[1],HHCB 和 AHTN 对水生生物如藻类、甲壳类和鱼类的预测非影响浓度(PNECs)分别为 6.8、3.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。从表 1 可以看出,这两种多环麝香在北京市 3 个污水处理厂出水中的浓度均低于相应的 PNECs。HHCB 和 AHTN 的风险因子(RQs)分别为 0.19 和 0.05,表明污水处理厂出水的排放对水环境生物的生态风险较低。然而,这种保守的方法并没有考虑其与污水处理场所排放的其他化合物之间的相加和协同效应;而且在北京地区,多环麝香的用量将随着人口的增多和社会经济的发展而大幅增加,排放进入水环境中的量也必将增加;采用填埋和农业利用这种陆地处置污泥的方法也会导致多环麝香释放而再次进入水环境中;另外由于其亲脂特性,多环麝香可在水生生物体内浓缩和累积。因此,监测环境中的多环麝香含量、分析其在环境中

的归趋、研究单一或多种麝香混合物对水生生态系统的潜在风险应受到足够的关注和重视。

3 结论

检测了北京市 3 个污水处理厂工艺沿程的 HHCB 和 AHTN 含量,两者在进、出水及污泥中均被检出,且 HHCB 的含量比 AHTN 要高;污水处理厂并不能有效去除这两种化合物,对两者的平均去除率分别为 62.2% 和 53.1%。与初级处理阶段相比,生物处理阶段能更有效地去除污水中的多环麝香,其主要的去除机理是污泥的吸附作用。因此,应该关注污水处理厂排放的多环麝香可能带来的水生生态风险,特别是污泥中的多环麝香含量较高,对剩余污泥中此类物质的有效去除应引起足够的重视。

参考文献:

[1] Balk F,Ford R A. Environmental risk assessment for the polycyclic musks,AHTN and HHCB: II. Effect assessment and risk characterisation [J]. Toxicol Lett,1999,111(1-2):81-94.

[2] Schreurs R H M M,Quaedackers M E,Seinen W,et al. Transcriptional activation of estrogen receptor ER α and ER β by polycyclic musks is cell type dependent [J]. Toxicol Appl Pharmacol,2002,183(1):1-9.

[3] 周海东,王晓琳,高密军,等. 北京污水厂进、出水中内分泌干扰物的分布 [J]. 中国给水排水,2009,25(23):75-78.

[4] Lishman L,Smyth S A,Sarafin K,et al. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada [J]. Sci Total Environ,2006,367(2-3):544-558.

[5] Clara M,Strenn B,Gans O,et al. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants [J]. Water Res,2005,39(19):4797-4807.

[6] Bester K. Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCB and AHTN) in a typical German sewage treatment plant [J]. Chemosphere,2004,57(8):863-870.

[7] Yang J J,Metcalf C D. Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids [J]. Sci Total Environ,2006,363(1-3):149-165.

(下转第 81 页)

生物脱氮除磷系统中起重要作用^[4]。试验考察了不同反应系统中 PHB 含量的周期变化。结果表明,在厌氧初期,R1、R2、R3 和 R4 中的 PHB 含量都较低,分别为 23.0、21.0、23.5 和 26.0 mg/gMLSS,随着厌氧时间的延长,PHB 含量不断升高,至厌氧结束时 PHB 含量达到最高,分别为 80.3、75.6、63.0 和 58.0 mg/gMLSS;在缺氧阶段,PHB 含量不断下降,至缺氧结束时分别降至 31.5、29.0、28.9 和 27.4 mg/gMLSS。由此可见,丙酸含量越高,厌氧结束时的 PHB 含量越低。

对不同反应器中糖原含量的测定结果表明,在厌氧初期,R1、R2、R3 和 R4 中的糖原含量分别为 26.5、28.9、32.8 和 35.4 mg/gMLSS,在厌氧阶段糖原被缓慢降解,至厌氧结束时糖原含量分别为 21.4、24.0、22.1 和 20.1 mg/gMLSS,对糖原的降解量分别为 5.1、4.9、10.7 和 15.3 mg/gMLSS。可以看出,碳源中丙酸含量高的反应器对糖原的代谢比较活跃,这可能是导致其对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除效果相对较差的原因。

2.4 污泥中磷含量的变化

在厌氧初期,R1、R2、R3 和 R4 中污泥的磷含量分别为 62.3、63.0、59.0 和 57.0 mg/gMLSS,随着厌氧的进行,磷含量逐渐降低,至厌氧结束时分别降至 23.1、27.6、24.8 和 25.9 mg/gMLSS,平均释磷速率分别为 19.6、17.7、17.1 和 15.6 mg/(gMLSS · h);在缺氧阶段,污泥的磷含量不断升高,至缺氧结束时分别升至 63.2、62.0、58.4 和 58.4 mg/gMLSS,平均聚磷速率分别为 10.0、8.6、8.4 和 8.1 mg/(gMLSS ·

h)。由此可以看出,随着丙酸/乙酸比值的升高,聚磷菌的合成和代谢能力减弱,这也解释了碳源中丙酸含量高的反应系统对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率相对较低的原因。

3 结论

在反硝化除磷系统中,当以乙酸和丙酸为碳源时,随丙酸/乙酸比值的提高,厌氧结束时的释磷量减少,PHB 合成量降低,对糖原的代谢能力增强,聚磷菌的合成和代谢能力减弱,最终导致对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率下降。因此,乙酸含量高的碳源更有利于反硝化除磷。另外,以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作为电子受体进行反硝化除磷可以得到较好的效果,在实现高效除磷的同时也可获得高效的脱氮效果。

参考文献:

- [1] 刘燕,陈银广,郑弘,等. 乙酸丙酸比例对富集聚磷菌生物除磷系统影响研究[J]. 环境科学学报,2006,26(8): 1278 - 1283.
- [2] 李亚静. 城市污水反硝化聚磷的效果及影响因素的试验研究[D]. 天津:天津城市建设学院,2006.
- [3] Yu J, Wang J P. Metabolic flux modeling of detoxification of acetic acid by *Ralstonia eutropha* at slightly alkaline pH levels[J]. Biotechnol Bioeng, 2001, 73(6): 458 - 464.
- [4] 邓荣森,郎建,王涛,等. 城市污水生物除磷脱氮机理研究探讨[J]. 重庆建筑大学学报,2002,24(3): 106 - 111.

E-mail: yajingli@tjuci.edu.cn

收稿日期: 2010 - 07 - 02

(上接第78页)

- [8] Zeng X, Sheng G, Gui H, et al. Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guangdong, China[J]. Chemosphere, 2007, 69(8): 1305 - 1311.
- [9] Reiner J L, Berset J D, Kannan K. Mass flow of polycyclic musks in two wastewater treatment plants[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2007, 52(4): 451 - 457.
- [10] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. Water Res, 2004, 38(12): 2918 -

2926.

- [11] Artola-Garicano E, Borkent I, Hermens J L M, et al. Removal of two polycyclic musks in sewage treatment plants: freely dissolved and total concentrations[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(14): 3111 - 3116.

电话: (021) 55271722

E-mail: zhouhaidongpku@gmail.com

收稿日期: 2010 - 07 - 05