第 4卷 第 9期
2010年 9月
环境工程学报
Chinese Journal of Environmental Engineering
Vol. 4, No. 9
Sep. 2010

污水处理厂各工艺阶段多环芳烃变化规律研究

马 珞 刘俊建 王晓昌* 郭静歌 熊家晴
(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055)

摘 要 采用固相萃取-气相色谱/氢火焰离子化检测器联用技术(SPE-GC/FID), 对西安市某污水处理厂不同工艺段水体中的 16种多环芳烃(PAHs)含量进行了长期监测。结果表明, 原水中有 13种 PAHs检出, 按浓度从大到小排序分别为: 萘、菲、芴、芘、䓛、二氢苊、苊、蒽、苯并(a)蒽、荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘; 原水中 PAHs的总量在 477.1~3 067.7 ng/L之间, 平均值为 1 833.1 ng/L, 同国内外报道的结果相比, 可认为西安市生活污水中 PAHs的含量处于中等水平; 二级处理工艺对 PAHs有较好的去除效果, 平均去除率为 79%, 其中, 生物处理单元的贡献最大, 去除率达到 68%。

关键词 固相萃取 气相色谱法 多环芳烃 城市污水
中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)09-2037-05

A research of PAHs in water at different stages of a wastewater treatment plant

Ma Luo Liu Junjian Wang Xiaochang Guo Jingge Xiong Jiaqing
(Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract The solid-phase extraction-gas chromatography/flame ionization detection (SPE-GC/FID) is adopted to analyze the contents of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from domestic wastewater at different stages of a wastewater treatment plant in the city of Xi'an. As a result, 13 PAHs were detected from the raw wastewater in an order according to their concentrations as naphthalin, phenanthrene, fluorine, pyrene, chrysene, acenaphthene, ethylene naphthalene, anthracene, benzanthracene, fluoranthene, benzokfluoranthene (b), benzokfluoranthene (k), and benzopyrene. The total PAHs concentration ranged from 477.1 to 3 067.7 ng/L and averaged as 1 833.1 ng/L. Comparing with the reported PAHs concentrations in the domestic wastewaters in other cities in China or abroad, the detected PAHs concentration was considered to be moderate. The secondary treatment could remove the total PAHs by 79%, of which 68% was removed by the biological treatment unit.

Key words solid-phase extraction; gas chromatography; PAHs; domestic wastewater

多环芳烃(PAHs)及其衍生物是一类重要的持久性有机污染物, 因其致癌、致畸、致突变作用被美国环保局列为优先监测的污染物种, 其致癌性随着苯环的增加而增加(目前发现致癌性的 PAHs及其衍生物已经超过 400种)[1], 对 PAHs及其衍生物的研究已成为研究热点。生活污水和工业废水是水环境中 PAHs的主要来源, 因而城市污水处理厂对于控制、阻断 PAHs进入到天然水体中发挥了重要的作用。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中的 PAHs展开分析调查工作[2,3]。国内目前类似研究鲜有报道。

本研究选择西安市某污水处理厂为研究对象, 采用 SPE-GC/FID法对污水处理厂水处理流程中污水的 PAHs种类和含量进行了检测, 初步确定污水厂各工艺段水体中 PAHs的分布情况, 并对传统污水处理工艺对它们的去除效果进行了研究。旨在为今后特定 POPs物质和 PAHs的控制建立研究基础。

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50838005)
收稿日期: 2009-09-01; 修订日期: 2009-11-24
作者简介: 马珞(1984~), 女, 硕士研究生, 主要从事污水再生利用技术的研究工作。E-mail: yxfpremier@yahoo.com.cn
* 通讯联系人, E-mail: xcwang@xauat.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

异丙醇、甲醇、二氯甲烷均为色谱纯(天津科密欧公司); 16种 PAHs的标准样品购自美国 Accustandard公司, 为 USEPA 标准样品; 实验用水为 Milli-Q纯水仪制得; GC-2014气相色谱仪(日本岛津公司), 配 FID检测器、RTX-1弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、自动进样器(岛津 AOC-5000); 固相萃取装置: Supelco固相萃取过滤装置、supelco 3 mL C18固相萃取柱、supelco自动进样器; Thermo台式离心机。

1.2 水样的采集与前处理

污水厂工艺流程和采样点如图 1所示。

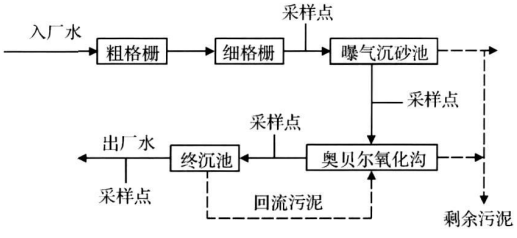

图 1 西安市某污水厂的工艺流程与采样点

Fig. 1 Flowchart of wastewater treatment and sampling sites

于 2008年 11月 ~ 2009年 6月定期采集西安市某污水处理厂 4个工艺段(细格栅、沉砂池、生化池和终沉池)的出水各 1 L。水样取回实验室后测定其 pH在 6~ 8之间, 然后依次经中性定量滤纸、0.45 μm微孔滤膜过滤, 并向水样里添加 10%的异丙醇[4], 准备固相萃取。过柱前, C18柱依次用二氯甲烷、甲醇和蒸馏水各 10 mL活化平衡; 加载水样后, 调节真空度以保持流速为 5 mL/min左右。水样全部抽干后, 以 10 mL甲醇-水(体积比 = 50∶50)溶剂淋洗小柱。淋洗液通过柱子后真空抽滤继续保持 10 min, 再将小柱以 4 000 r/min的转速离心 10 min, 以除去柱中的残余水分。选用 8 mL二氯甲烷以 1 mL/min的流速对 C18小柱进行洗脱, 收集洗脱液。用高纯氮气顶吹洗脱液, 进行浓缩, 当浓缩到 1 mL以下时用二氯甲烷定容至 1 mL, 进样 1 μL, 进行 GC分析。

1.3 色谱条件

载气为高纯氮气; 氮气压力 75 kPa, 氢气压力 55 kPa, 空气压力 40 kPa, 色谱进样口采用不分流模式, 进样口温度 290 ℃; 检测器温度 300 ℃; 柱流量: 1.05 mL/min; 柱温采用程序升温: 在 65 ℃保持 1 min, 以 25℃/min升至 140℃, 再以 8℃/min升至 290℃, 保持 10 min; FID检测器。

定性与定量: 通过 GC保留时间定性, 采用 USEPA标准样品进行外标法定量。为了对实际水样中测得的 PAHs进一步确证, 在同样的色谱条件下, 采用色谱-质谱连机对经固相萃取富集后的浓缩液进行定性分析。

1.4 样品的分析

PAHs的检测限范围为 2.9~ 61.1 ng/L。分离分析方法经过质量保证(QC/QA)检验, 表明精确度和准确度均已达到 USEPA 610方法要求。每批样品处理的同时完成全程序空白实验, 结果检出部分 PAHs, 但所测得空白中 PAHs的含量均小于实际样品的 1/3, 且实际样品所得的 PAHs最终结果均扣除空白中 PAHs的含量。

2 实验结果和讨论

2.1 PAHs在各工艺段污水中的分布情况

表 1为污水处理厂各工艺段污水中的 PAHs含量。在原水中, 除茚并(1, 2, 3-cd)芘、二苯并(a, h)蒽和苯并(g, h, i)芘外, 其余 13种 PAHs均有不同程度的检出, 检出率最高的是萘、芴、菲和芘(100%), 检出率较低的是苯并(b)荧蒽(25%)、苯并(k)荧蒽(20%)和苯并(a)芘(10%), 苊、二氢苊、蒽、荧蒽、苯并(a)蒽和䓛的检出率介于 65% ~ 95%。原水中 PAHs的含量在 477.1~ 3 067.7 ng/L之间, 平均含量为 1 833.1 ng/L。其中单个组分中浓度最高的是萘(705.7 ng/L)、菲(225.8 ng/L)和芴(186.7 ng/L), 较低的是苯并(a)芘(11 ng/L)、苯并(k)荧蒽(16.5 ng/L)和苯并(b)荧蒽(27.5 ng/L), 其余组分的浓度介于 44.6 ~ 145.5 ng/L之间。

沉砂池出水中的 PAHs检出情况与原水相似。检出率最高的是芴、菲和芘(100%), 萘(90%)次之, 其余被检出的 9种 PAHs较原水检出率均有所降低。PAHs的含量在 497.3~ 2 597.7 ng/L之间, 平均浓度为 1 531.8 ng/L。单组分浓度最高的仍然是萘、菲和芴。在生化池出水中, 原水和沉砂池出水均被检出的苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽在此工艺段未检出。PAHs的浓度明显降低, 在 12.5 ~ 1 243.7 ng/L之间, 平均浓度为 582.4 ng/L。经过

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　不同处理工艺段污水中的 PAHs含量 (n = 20)

Table 1　Concentrations of PAHs at different treatment stages(n = 20)

PAHs	环数	原水			沉砂池出水		
		均值 (ng/L)	范围 (ng/L)	检出率 (%)	均值 (ng/L)	范围 (ng/L)	检出率 (%)
萘	2	705.7	11.8~1 699.6	100	622.1	ND~1380.6	90
苊	3	104.3	ND~263.4	95	81.4	ND~183.8	85
二氢苊	3	107.1	ND~410.1	65	83.6	ND~390.8	60
芴	3	186.7	18.4~497.7	100	178.0	14.5~532.8	100
菲	3	225.8	5.8~844.8	100	197.2	16.2~920.1	100
蒽	3	61.8	ND~213.9	75	56.7	ND~211.4	60
荧蒽	4	44.6	ND~99.5	95	35.8	ND~90.6	80
芘	4	145.5	16.4~316.8	100	124.3	15.2~370.5	100
苯并(a)蒽	4	51.6	ND~114.0	80	36.0	ND~93.4	60
䓛	4	136.2	ND~611.4	70	116.6	ND~356.0	60
苯并(b)荧蒽	5	27.5	ND~121.1	25	15.3	ND~107.5	15
苯并(k)荧蒽	5	16.5	ND~219.9	20	3.9	ND~156.3	5
苯并(a)芘	5	11.0	ND~111.5	10	5.1	ND~101.0	5
茚并(1,2,3-cd)芘	6	ND	0	ND	0		
二苯并(a,h)蒽	5	ND	0	ND	0		
苯并(g,h,i)芘	6	ND	0	ND	0		
∑PAHs		1 833.1	477.1~3 067.7	NA	1 531.8	497.3~2 597.7	NA

PAHs	环数	生化池出水			终沉池出水		
		均值 (ng/L)	范围 (ng/L)	检出率 (%)	均值 (ng/L)	范围 (ng/L)	检出率 (%)
萘	2	190.0	ND~577.8	80	128.9	ND~477.0	75
苊	3	14.0	ND~101.5	35	9.0	ND~55.0	35
二氢苊	3	27.1	ND~116.2	55	18.3	ND~109.2	53
芴	3	99.9	ND~457.6	80	57.1	ND~119.6	70
菲	3	107.5	ND~388.5	75	81.1	ND~238.8	75
蒽	3	22.9	ND~74.1	50	19.4	ND~77.5	40
荧蒽	4	11.2	ND~61.8	63	6.6	ND~23.7	53
芘	4	35.4	ND~106.3	70	20.7	ND~95.0	55
苯并(a)蒽	4	7.3	ND~43.6	20	4.8	ND~47.3	15
䓛	4	67.1	ND~471.1	45	40.1	ND~238.7	40
苯并(b)荧蒽	5	5.3	ND~54.6	10	5.2	ND~54.4	10
苯并(k)荧蒽	5	ND	0	ND	0		
苯并(a)芘	5	ND	0	ND	0		
茚并(1,2,3-cd)芘	6	ND	0	ND	0		
二苯并(a,h)蒽	5	ND	0	ND	0		
苯并(g,h,i)芘	6	ND	0	ND	0		
∑PAHs		582.4	12.5~1243.7	NA	385.9	21.9~783.9	NA

注: ND 为未检出; NA 为不适用

二级处理后出水中仍残留 PAHs 385.9 ng/L, 其中芘作为强致癌物质苯并(a)芘的母体, 在特定条件下, 极容易转化为强致癌性的 PAHs。䓛、苯并(b)荧蒽等污染物也具有一定致突变性和毒性。因此, 污水中残留较高水平的 PAHs, 应作为重点监测对象。

2.2　城市生活污水中 PAHs的组分特征和污染水平

西安市生活污水中 PAHs的组分特征是以 2~3环和 4环 PAHs为主, 其含量分别占总含量的 76%和 21%; 而 5环 PAHs所占比例仅为 3%。萘的浓度最大, 占总含量的 39%, 这主要是由于萘是一种重要的基本化工原料, 应用非常广泛, 可用于生产苯酐、各种萘酚、萘胺, 以生产合成树脂增塑剂、表面活性剂、染料、农药和医药等[5]。

为进一步了解西安市生活污水 PAHs污染的大致状况, 我们将其与国内外文献中城市生活污水 PAHs含量的研究结果进行了比较 (表 2)。由表 2

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

可知, 在参与比较的所有区域中, 西安市生活污水的 PAHs污染程度处于中等水平。其中, 具有强致癌性的苯并(a)芘的平均浓度处于中低水平。

2.3 二级处理工艺对城市生活污水中 PAHs的去除效果

在污水处理过程中, PAHs主要通过初级处理(PAHs吸附在固体颗粒上被除去)和二级生物处理(PAHs通过生物降解等作用去除)去除。随着污水处理过程的进行, 污水中的 PAHs浓度降低。沉砂池通过沉淀等物理方法去除悬浮物等, 从而去除污水中部分 PAHs; 生化池主要由活性污泥去除 PAHs, 其机制复杂, 通常认为活性污泥对 PAHs的作用包括生物降解、吸附和挥发等[13]; 终沉池通过沉淀等作用去除污水中的剩余污泥, 从而去除污水中与剩余污泥结合的 PAHs。

由图 2可知, 从原水到终沉池出水, 2~5环 PAHs的去除率分别为 82%、73%、81%和 91%, ∑PAHs去除率为 79%。各个工艺段对 PAHs都有一定的去除效果, 但生化处理单元的去除效果最好, 与原水相较, 生化池出水中∑PAHs下降 68%, 与前一工艺段沉砂池出水相较则下降 62%。不同处理工艺段中各环 PAHs的去除率具有一定的差异。与前一工艺段出水相较, 2环 PAHs在沉砂池、生化池和终沉池的去除率分别为 12%、69%和 32%, 说明其主要在生化池被去除。3环和 4环 PAHs的情况与 2环 PAHs相似, 生化池是主要去除工艺段, 相较于沉砂池出水, 去除率分别达到 55%和 61%。5环 PAHs在沉砂池、生化池和终沉池的去除率分别为 56%、78%和 2%, 说明除了生化处理外, 沉砂池对其也具有一定的去除效果。这与 PAHs的理化性质有关, 高环 PAHs较低环 PAHs具有更强的憎水性, 除了生物降解和挥发去除外, 在初级处理过程中极易吸附于固体颗粒, 随固体颗粒的沉淀而去除; 而低环 PAHs更易被微生物降解, 生化处理阶段去除效果较为显著[14]。

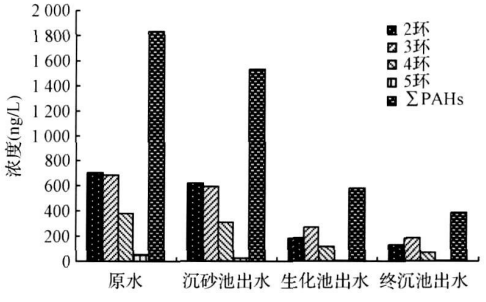

图 2 各处理工艺段对 PAHs的去除

Fig 2 Removal of PAHs at different treatment stages

表 2 国内外城市生活污水中 PAHs的含量

Table 2 Concentrations of PAHs in urban sewage of other reported regions (ng/L)

地点	PAHs种类	PAHs总浓度	苯并(a)芘浓度	参考文献
本研究	USEPA 16	1 833.1	11	
北京	16 EPA-PAHs, 1-甲基萘 2-甲基萘、1-乙基萘	835	2	[6]
法国(巴黎)	USEPA 16	10 251	21.4	[7]
意大利(威尼斯)	USEPA 16	211.3	17.4	[8]
西班牙(加泰罗尼亚)	USEPA 16	14 300	40	[9]
英国(挪威)	USEPA 16	620	10	[10]
希腊	USEPA 16	11 873.7	22	[11]
约旦	USEPA 16	2 460	3.54	[12]

杜兵等[15]研究北京某污水处理厂的传统活性污泥工艺对 PAHs有较好的去除效果(PAHs去除率为 77%); Francesco Fatone等[16]采用的膜生物反应器可去除 58%~76%的 PAHs。本研究采用的氧化沟污水处理工艺对 PAHs的去除效率为 79%, 与上述研究相当。Manoli等[17]研究了希腊某污水处理厂对 PAHs的去除效率。结果表明, 一级处理对 PAHs的去除率为 28%~67%, 二级生物处理对 PAHs的去除率为 <1%~61%, 整个污水处理工艺(包括加氯)对 PAHs的去除率为 37%~89%。而

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

本研究的初级处理对 PAHs的去除率为 5% ~ 76%,生化处理单元对 PAHs的去除率为 42% ~ 82%,整个污水处理工艺对 PAHs的去除率为 64% ~ 91%。

3 结　论

(1) 对西安市生活污水的长期检测结果表明,在 16种优先控制的 PAHs中,有 13种 PAHs检出频度较高,按浓度大小排序为:萘、菲、芴、芘、䓛、二氢苊、苊、蒽、苯并(a)蒽、荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽和苯并(a)芘。其中萘、芴、菲和芘的检出率均为 100%,约占 PAHs总量的 70%,是城市生活污水中的主要 PAHs类污染物。

(2) 原污水中 PAHs的总浓度在 477.1 ~ 3 067.7 ng/L之间,平均值为 1 833.1 ng/L,同国内外报道的结果相比处于中等水平,说明西安市污水的 PAHs污染不严重,但也应引起关注。

(3) 二级处理工艺对城市生活污水中 PAHs有较好的去除效果,去除率为 79%,其中,生化处理单元的贡献最大,去除率达到 68%。

参 考 文 献

[1] Grote M., Schuurmann G., Altenburger R. Modeling photoinduced algal toxicity of PAHs. Environ Sci Technol, **2005**, 39(11): 4141~4149

[2] McNally D. L., Mihelcic J. C. R., Lueking D. R. Biodegradation of three and four ring polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and denitrifying conditions. Environmental Science and Technology, **1998**, 32(17): 2633~2639

[3] Magdalini Charalabaki, Elefteria Psillakis, Dionissios Mantzavinos. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fibre liquid-phase microextraction. Chemosphere, **2005**, 60(5): 690~698

[4] Marce R. M., Borrull F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. Journal of Chromatography A, **2000**, 885(1~2): 273~290

[5] Preuss R., Angerer J., Drexler H. Naphthalene—An environmental and occupational toxicant. Int Arch. Occup Environ. Health, **2003**, 76(8): 556~576

[6] 徐艳玲, 程永清, 秦华宇, 等. 有机微污染物在污水处理过程中的变化研究. 环境污染与防治, **2008**, 26(5): 804~817

[7] Blanchard M., Teil M. J., Ollivon D., *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). Environmental Research, **2004**, 95(2): 184~197

[8] Busetti F., Heitz A., Cuomo M., *et al*. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. Journal of Chromatography A, **2006**, 1102(1~2): 104~115

[9] Juan Sánchez-Avila, Jordi Bonet, Gemma Velasco, *et al*. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a municipal wastewater treatment plant. Science of the Total Environment, **2009**, 407(13): 4157~4167

[10] Christian Vogelsang, Merete Grung, Tor Gunnar Jantsch, *et al*. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. Water Research, **2006**, 40(19): 3559~3570

[11] Manoli E., Samara C. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. Environmental Quality, **1999**, 28(1): 176~186

[12] Farah Al Nasir, Mufeed I. Batarseh. Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds: Pilot study at Mutah University wastewater treatment plant, Jordan. Chemosphere, **2008**, 72(8): 1203~1214

[13] Haritash A. K., Kaushik C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. Hazardous Materials, **2009**, 169(1~3): 1~15

[14] Lazzari L., Spemi L., Bertin P., *et al*. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. Chemosphere, **2000**, 41(3): 427~435

[15] 杜兵, 张彭义, 张祖麟, 等. 北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查. 环境科学, **2004**, 25(1): 114~116

[16] Francesco Fatone, David Bolzonella, Paolo Battistoni, *et al*. Removal of nutrients and micropollutants treating low loaded wastewaters in a membrane bioreactor operating the automatic alternate-cycles process. Desalination, **2005**, 183(1/3): 395~405

[17] Manoli E., Samara C. The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. Environmental Pollution, **2008**, 151(3): 477~485

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net