

O₃-BAC 污水深度处理工艺对有机锡和壬基酚的去除

蒋以元^{1,2}, 高俊敏^{2,3}, 杨 敏¹, 胡建英³, 邓荣森²

(1. 中科院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085 ;

2. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045 ; 3. 北京大学环境学院, 北京 100871)

摘 要:评价了臭氧生物活性炭 (O₃-BAC) 联用技术深度处理经过混凝沉淀和砂滤处理的城市污水二级处理水过程中内分泌干扰物有机锡和壬基酚的去除效果。在臭氧消耗量和反应时间为 5mg/L 和 10min, BAC 空床停留时间为 10min 的条件下, 臭氧氧化对有机锡化合物 MBT、DBT 和 TBT 的平均去除率分别为 99.9%、71.2% 和 15.5%, 有机锡中的丁基数量对臭氧氧化效果表现出明显的影响。生物活性炭对 MBT、DBT、TBT 和 MPT 的平均去除率分别为 87.8%、87.9%、23.3% 和 21.3%。臭氧可以完全氧化另外一种内分泌干扰物壬基酚 (NP)。

关键词:城市污水; 深度处理; 臭氧-活性炭; 有机锡; 壬基酚

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2006)09-0045-03

1 概 述

环境内分泌干扰物对人体健康和生态安全可能产生的危害已经引起人们的高度关注, 相关研究已成为目前环境科学领域的热点。在众多环境内分泌干扰物中, 三丁基锡 (TBT) 和三苯基锡 (TPT) 是目前已知内分泌干扰物质中唯一的有机金属化合物。研究表明, 水中 TBT 浓度低达 1ng/L 时就可引起成年雌性荔枝螺性畸变^[1], 从而使该种群中雌性个体比例下降, 幼体数目减少, 最终导致种群衰退。同时相似浓度的 TPT 也可引起和促进这种作用^[2]。TBT 和 TPT 的水环境毒性引起了世界各国的重视, 许多国家将其列入优先控制的黑名单中, 同时对各种水环境中有机锡污染情况进行了大规模的调查。由于有机锡化合物在工农业上被广泛用作 PVC 塑料稳定剂、杀虫剂、除草剂、纺织品防霉剂和船体防污涂料等, 在生产、使用和储存过程中会通过各种渠道进入水环境中, 特别是城市污水系统。国外研究表明, 城市废水和污泥中均含有相当量的有机锡化合物^[3-4], 我国学者对某城市污水处理厂做过类似调查, 检测出了 MBT、DBT 和 TBT 等有机锡化合物。

除有机锡化合物外, 城市废水中经常被检测出的另一内分泌干扰物质是壬基酚 (NP)^[5]。NP 作为非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 的合成原料, 被广泛地用于工业 (造纸、皮革、纺织、电子等工业) 和民用洗涤方面, 不可避免地进入污水系统。研究表明, NP 对鱼类的繁殖发育造成一系列的有害影响, 包括雄鱼精巢的组织病变、退化, 精子数量减少、质量下降等^[6]。定量的剂量-毒性实验表明, 10μg/L 的壬基酚就可以在雄鱼体内诱导产生卵黄素, 从而对鱼类生殖产生影响^[7]。此外, 壬基酚还可能通过食物链对包括人类在内的哺乳动物和其它野生动物产生影响^[8]。

在我国水资源匮乏问题越来越严重的今天, 城市污水再生利用已经成为一种不可避免的趋势。但是在污水回用过程中, 必须防止上述化学物质对人体健康和生态环境造成危害。目前国内外针对城市污水中有机锡和 NP 去除的研究报道不多。本课题组采用 O₃-BAC 组合技术对城市污水处理厂出水进行了深度处理研究^[9], 本文目的是对深度处理过程中上述化学物质的去除效果进行初步评价。

收稿日期 2005-12-30

基金项目 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601310) ; 国家自然科学基金资助项目 (50238050)

作者简介 蒋以元 (1973-) 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理技术及水质安全

联系电话 010-62923475, 13366186154; E-mail: freehorse315@163.com.

2 材料与方法

2.1 装置与采样

本实验在某污水厂建有现场中试试验装置,详见文献^[9]。实验采用连续进水和投加臭氧的方式,进水取自污水处理厂中水回用系统,即聚合氯化铝(投药量约为 $15 \text{ mgAl}_2\text{O}_3/\text{L}$)混凝沉淀砂滤出水;臭氧消耗量及接触时间分别为 5 mg/L 和 10 min ,生物活性炭 EBCT 为 10 min 。

对有机锡的采样分别于 2004 年 12 月上旬(第一次)和下旬(第二次)进行,此时活性炭装置运行时间大于 8 个月。采样位置为臭氧进出口和活性炭出口。

对壬基酚的采样于 2004 年 12 月上旬进行,采样位置为臭氧进出口和活性炭出口。

2.2 仪器和材料

2.2.1 实验仪器

GC/MS (HP5890GC/5971MSD), HP-5MS ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) 色谱柱。

2.2.2 试剂和材料

一丁基三氯化锡 (MBT, 97% ACROS ORGANICS)、二丁基二氯化锡 (DBT, 97%, 东京化成)、三丁基氯化锡 (TBT, 95%, 东京化成)、一苯基三氯化锡 (MPT, 98% ACROS ORGANICS)、三丙基锡氯化锡 (TPT, 95%, 东京化成)、NR 技术级, 东京化成)、超纯水、乙基硼化钠 (NaBEt_4 , 98% 和光公司)、乙氰、二氯甲烷、甲醛 (HPLC 级, Fisher 公司); 带聚四氟乙烯密封隔片的顶空瓶和手动固相微萃取装置 (Belfonte, PA, USA), 萃取纤维直径为 $100 \mu\text{m}$ 的 PDMS, 磁力搅拌器 (CORNING PC-420, USA), Varian SPS 24 固相萃取 (SPE) 真空装置, Supledean Carboxen (GCB) 1000 固相萃取柱 ($500 \text{ mg}/6 \text{ cc}$, Belfonte, PA)。

2.3 有机锡分析

有机锡分析采用 NaBEt_4 衍生, 顶空 SPME-GC-MS 法测定, 用内标法定量, 各物质的检测限分别为: MBT 0.95 ngSn/L , DBT 1.23 ngSn/L , TBT 1.67 ngSn/L , MPT 2.16 ngSn/L 。

2.4 壬基酚 (NP) 分析

壬基酚 (NP) 采用固相萃取 (SPE)-GC-MS 法测定, 外标法定量。样品前处理及其分析方法详见文献^[10]。

3 结果与讨论

3.1 有机锡的去除

各处理单元对有机锡化合物的去除效果见图 1。第一次取样的臭氧进水(即中水)中检测到 DBT 和 TBT, 浓度分别为 278.5 ngSn/L 和 51.5 ngSn/L , 经过臭氧氧化处理后, DBT 和 TBT 的浓度分别为 160.5 ngSn/L 和 37.9 ngSn/L , 去除率分别为 42.4% 和 26.4%, 臭氧对 DBT 的去除要明显优于 TBT; 但臭氧出水检出了 MBT (60.8 ngSn/L), 其可能是 DBT 和 TBT 臭氧氧化的中间产物, 有待进一步确认。后续活性炭处理对 MBT、DBT 和 TBT 的去除率分别为 75.7%、75.9% 和 21.6%。整个 O_3 -BAC 工艺对 DBT 和 TBT 的总去除率分别为 86.1% 和 42.3%。

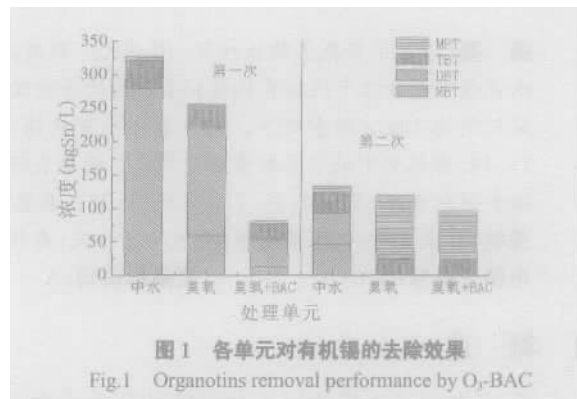


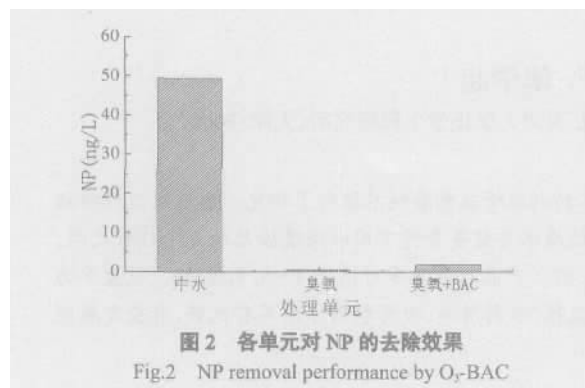
图 1 各单元对有机锡的去除效果
Fig. 1 Organotin removal performance by O_3 -BAC

第二次取样时中水中同时检测到 MBT、DBT、TBT 和 MPT, 浓度分别为 46.9 ngSn/L 、 50.1 ngSn/L 、 26.8 ngSn/L 和 10.6 ngSn/L ; 经过臭氧氧化处理后, MBT 和 DBT 被彻底去除, 但 TBT 去除率不高, 仅 4.5%; 而 MPT 浓度增加到 95.4 ngSn/L , 具体原因有待进一步探讨。再经过后续活性炭处理, TBT 和 MPT 分别下降到 19.3 ngSn/L 和 75.1 ngSn/L , 去除率分别为 24.6% 和 21.3%; O_3 -BAC 工艺对 MBT、DBT 和 TBT 的总去除率分别为 99.9%、99.9% 和 28.0%。

上述实验结果表明, 臭氧对于具有一个丁基 (MBT) 和二丁基 (DBT) 的有机锡具有较好的分解去除效果, 但对于有三个丁基 (TBT) 的去除效果不佳, 对于这类物质可能需要采用高级氧化技术如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等。MPT 在臭氧氧化过程中的变化有些异常。活性炭的处理效果也是 DBT 较好而 TBT 和 MPT 较差。活性炭柱经过长达 8 个月的运行, 其物理吸附容量已经基本丧失^[9]。因此, 虽然不排除活性炭仍具有一定的吸附截留作用, 可以认为有机锡的去除主要是生物作用的结果。活性炭的 TBT 和 MPT 去除效果差, 说明其生物降解性差^[31]。由此可见, 有机锡的结构特征决定了臭氧和活性炭的处理效果。

3.2 NP 的去除

图 2 是各处理单元对 NP 的去除效果, 进水中 NP 浓度为 49ng/L, 经过臭氧氧化后被彻底去除。本研究结果表明, NP 作为一种酚类物质很容易被臭氧分解, 即使在有机物含量较高的城市污水处理水中, 臭氧对于微量的 NP 仍然具有很好的选择性。



4 结论

臭氧氧化能有效去除 MBT 和 DBT, 具体去除条件有待进一步优化; 但对 TBT 去除效果不佳, TBT 的氧化需要更强的氧化条件。运行 8 个月后活性炭仍能有效去除 DBT, 但对 TBT 的去除率远低于 DBT。 O_3 能有效去除壬基酚, 对 NP 的去除率大于 99.9%。

参考文献:

[1] Kamer K J M. Biomonitoring of coastal waters and estuaries[M].

- USA: CRC Press, 1994:205-227.
- [2] T Horiguchi, H Shiraiishi, *et al.* Imposen in sea snails, caused by organotin (tributyltin and triphenyltin) pollution in Japan: a survey[J]. *Appl Organomet Chem.*, 1997(11):451-455.
- [3] K Fent. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences [J]. *The Science of The Total Environment*, 1996(185): 151-159.
- [4] K Fent, M D Müller. Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant [J]. *Environment Science & Technology*, 1991(25): 489-493.
- [5] 马兴杰, 胡建英, 杨敏, 等. 壬基酚聚氧乙烯醚在污水处理过程中的迁移转化行为[J]. *环境科学*, 2002, 23(5):92-95.
- [6] Flouriot G, Pakde F, *et al.* Influence of xenobiotics on rainbow-trout liver estrogen-receptor and vitellogenin gene-expression[J]. *Mol Endocrinol.*, 1995(15): 143-151.
- [7] Jobling S, Reynolds T, *et al.* Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment[J]. *Environ Health Perspect*, 1995(103): 608-612.
- [8] Ahel M, Mcevoy J, *et al.* Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in fresh-water organisms [J]. *Environ Pollut.*, 1993(79): 243-248.
- [9] 蒋以元, 杨敏, 等. 以污水回用为目的的 O_3 -BAC 法城市污水深度处理研究[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(5):92-95.
- [10] 邵兵, 胡建英, 杨敏. 重庆流域嘉陵江和长江污染状况调查[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(1):12-16.
- [11] A Abbott, P D Abel, *et al.* Cost-benefit analysis of the use of TBT: the case for a treatment approach [J]. *The Science of The Total Environment*, 2000(258):5-19.

REMOVAL OF ORGANOTINS AND NP(NONYLPHENOL) FROM EFFLUENT OF SEWAGE TREATMENT PLANT BY O_3 -BAC

JIANG Yi-yuan^{1,2}, GAO Jun-min^{2,3}, YANG Min¹, HU Jian-ying³, DENG Rong-sen²

(1.SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2.School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

3.College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The removal performance of organotins and NP (nonylphenol) from the secondary effluent of municipal wastewater by O_3 -BAC was investigated following successive coagulation-sedimentation-sand-filtration treatment. Under an ozone dose of 5mg/L, reactive time of 10min and BAC's E-BCT of 10min, the removal rates of MBT, DBT and TBT by ozone were 99.9%, 71.2% and 15.5%, respectively. The ozone oxidation efficiency decreased with the increase of butyl number. The removal rates for MBT, DBT, TBT and MPT by BAC were 87.8%, 87.9%, 23.3% and 21.3%. Ozone could completely remove NP, another endocrine disruptor.

Key words: municipal wastewater; advanced treatment; O_3 -BAC; organotins; NP

实现污水资源化 提高再生水利用率