

# 悬浮填料污水处理工艺对雌激素的强化去除特性

阳春<sup>1</sup>, 张璐<sup>1</sup>, 陈艾<sup>1</sup>, 胡碧波<sup>1</sup>, 万巧玲<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 国家城市供水水质监测网 重庆监测站, 重庆 400013)

**摘要:** 雌激素广泛存在于生活污水中,对生态环境存在危害,污水处理工艺可部分去除,且具有生物硝化能力的处理工艺比常规工艺具有更高的去除效率。投加悬浮填料是污水厂提标升级的常用技术措施,可提升生物硝化能力。采用对照运行的序批式活性污泥法(SBR)和序批式生物膜移动床工艺(SBMBBR)处理含200 ng/L雌酮(E1)、雌二醇(E2)和炔雌醇(E2)的人工配水,SBMBBR和SBR反应器对E2的去除率分别为76.3%和65.8%,对E1的去除率分别为99.2%和98.4%,而对E1的去除率分别为94.3%和92.0%,对氨氮的去除率分别为97.5%和91.1%。可见,SBMBBR反应器对雌激素的去除效率优于SBR反应器,且对于难降解的雌激素的去除效果更佳。这为现有污水厂提升对雌激素的去除能力提供了相关数据和理论基础。

**关键词:** 污水处理; 雌激素; 悬浮填料; 生物硝化

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0039-04

## Removal Characteristics of Estrogens by Sewage Treatment Process with Suspended Media

YANG Chun<sup>1</sup>, ZHANG Lu<sup>1</sup>, CHEN Ai<sup>1</sup>, HU Bi-bo<sup>1</sup>, WAN Qiao-ling<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Monitoring Station, Water Quality Monitoring Network of National Urban Water Supply, Chongqing 400013, China)

**Abstract:** Estrogens are present in sewage, and they are a threat to ecological environment. Estrogens can partially be removed by the existed sewage treatment processes. Sewage treatment processes with biological nitrification have a higher removal efficiency than conventional processes. The addition of suspended media is an upgrading technique for wastewater treatment plants (WWTPs) to increase biological nitrification. A sequencing batch reactor (SBR) and a sequencing batch moving bed biofilm reactor (SBMBBR) were used in parallel to treat the synthetic sewage containing 200 ng/L estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2). The removal rates of E1, E2, EE2 and ammonia nitrogen by SBMBBR were 94.3%, 99.2%, 76.3% and 97.5%, while those by SBR were 92.0%, 98.4%, 65.8% and 91.1%, respectively. SBMBBR was more effective than SBR in the removal of estrogens, especially refractory estrogens. This study may provide the relevant data and theoretical basis in removal of estrogens for the existing WWTPs.

基金项目: 重庆大学中央高校业务费学校科技创新专项(CDJZR14218801); 重庆市基础与前沿研究计划项目(CSTC2013jcyjA20021); 重庆市社会民生科技创新专项(CSTC2015shmszx0632、CSTC2015shms-ztx0053)

**Key words:** sewage treatment; estrogens; suspended media; biological nitrification

雌激素是水环境中雌情活力最强的一类内分泌干扰物,被欧盟列为环境内分泌干扰物优先研究物质,根据其来源可以分为天然雌激素(E1、E2、E3)和人工合成雌激素(EE2)。浓度为 ng/L 水平的雌激素即可导致生物雌性化,干扰其正常机体功能,并对人体健康造成影响<sup>[1]</sup>。雌激素广泛存在于生活污水中,众多对污水处理过程中雌激素去除的研究表明,具有硝化能力的污水处理工艺比只具备碳化能力的工艺具有更高的雌激素去除率<sup>[2]</sup>。在活性污泥工艺中投加悬浮填料的移动床生物膜反应器具有增强生物硝化的能力<sup>[3]</sup>,尤其是在低温季节,但该工艺是否能够提升对雌激素的去除效果目前尚无相关报道。为此,通过序批式活性污泥反应器(SBR)和序批式生物膜移动床反应器(SBMBBR)的对照试验研究了 MBBR 这一强化硝化污水处理工艺对雌激素的去除特性,并对生物菌群进行了分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验装置和运行

SBMBBR 和 SBR 装置如图 1 所示,处理规模为 40 L/d。反应器内径为 190 mm,有效高度为 250 mm,有效容积为 7 L,充水比为 60%,反应器的设计运行周期为 8 h,每个周期包括进水(0.5 h)、曝气(3 h)、停曝(3 h)、沉淀(1 h)、排水(0.5 h),每天运行三个周期。反应器通过接种重庆市某生活污水厂的活性污泥进行启动,进水为人工配水。反应器启动运行稳定后,MLSS 控制在 3 500 mg/L 左右。

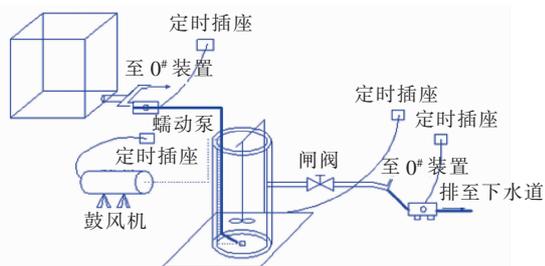


图 1 反应器示意

Fig. 1 Sketch of reactors

SBMBBR 中的悬浮填料为 Kaldnes K3 型聚乙烯生物填料,结合相关研究<sup>[4]</sup>以及试验设备的尺寸,确定填料投配率为 35%。该填料呈圆柱状,圆柱体中心向四周有网格结构散射,外侧沿不同径向

伸展出许多微翘,表面粗糙,具备良好的生物膜固着及通气和过水性能。密度为 0.95 g/cm<sup>3</sup>,填料直径为 25 mm,填料高度为 12 mm,堆积密度为 100 kg/m<sup>3</sup>,有效表面积为 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>。

### 1.2 试验进水

试验进水由葡萄糖、氯化铵、酵母膏、可溶性淀粉、碳酸钠、磷酸二氢钠、硫酸钾配制而成,浓度分别为 156、125、120、156、156、20、8.3 mg/L,测得 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、TN 浓度范围分别为(280~320)、(38~42)、(3.5~6.5)、(43~47) mg/L,平均值分别为 300、40、5、45 mg/L。在人工配水中投加 E1、E2 和 EE2 的标准液,使其最终进水浓度均为 200 ng/L。

### 1.3 水样分析和检测

常规指标采用标准方法进行测定<sup>[5]</sup>;雌激素采用固相萃取和液相色谱双级质谱(HPLC-MS/MS)内标分析方法检测<sup>[6]</sup>;采集 SBMBBR 和 SBR 中加入雌激素前和稳定去除雌激素后的活性污泥样品,送测序公司进行高通量测序。

## 2 结果和讨论

### 2.1 对雌激素去除效果的比较

反应器中雌激素浓度的变化见表 1。

表 1 SBR 和 SBMBBR 中雌激素浓度的变化

Tab. 1 Variation of estrogen concentrations in SBR and SBMBBR ng · L<sup>-1</sup>

项目	进水	SBR		SBMBBR	
		好氧	缺氧	好氧	缺氧
E1	215.60	19.98	17.18	14.30	12.35
E2	215.82	5.21	3.46	2.71	1.73
EE2	200.76	72.88	68.68	52.88	47.52

SBMBBR 和 SBR 反应器对 EE2 的去除率分别为 76.3% 和 65.8%,对 E2 的去除率分别达到 99.2% 和 98.4%,对 E1 的去除率则分别达到 94.3% 和 92.0%,表明 SBMBBR 对雌激素的去除能力强于 SBR。同时,SBMBBR 表现出了比 SBR 更强的生物硝化能力,在进水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 40 mg/L 左右的情况下,SBMBBR 和 SBR 曝气 3 h 后出水氨氮浓度分别为 1 和 3.5 mg/L,去除率分别达到 97.5% 和 91.1% (见图 2)。雌激素去除率的增加与投加悬浮填料后强化了硝化作用密切相关。McAdam 等<sup>[7]</sup>在

探究碳化活性污泥、硝化活性污泥和硝化反硝化活性污泥对雌激素的去除效果中得到碳化活性污泥对其去除率为 51%,而硝化活性污泥、硝化反硝化活性污泥的去除率分别达到 91% 和 80%,进一步证实了硝化菌对雌激素的去除有明显的促进作用。De Gussem<sup>[8]</sup>也发现硝化细菌的富集有助于提升对 EE2 的去除效率(去除率 > 94%),使其达到 9.0 μg/(gVSS · h),且隔绝生物硝化作用后对 EE2 的去除率明显下降,这也同样印证了本试验的结果。

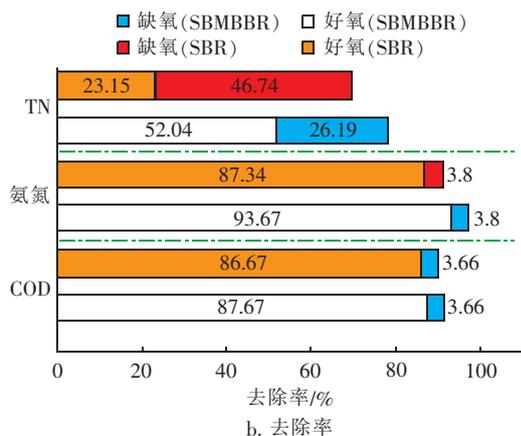
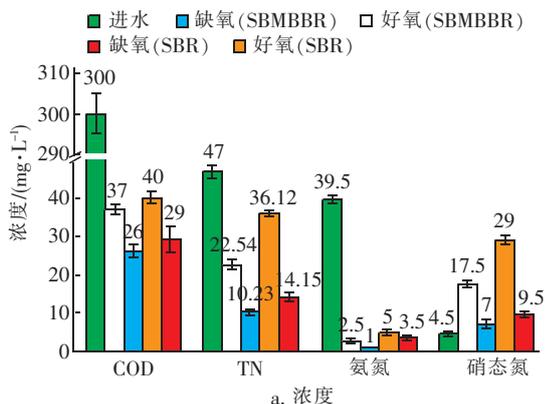


图 2 对 COD、TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率的比较

Fig. 2 Removal rates of COD, TN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N by SBR and SBMBBR

SBR 和 SBMBBR 对 E2 的去除率最高,对 E1 的去除率次之,对 EE2 的去除率最低。在 E2 进水浓度为 215.82 ng/L 的条件下,曝气阶段结束后反应器上清液中 E2 浓度为 1~3 ng/L,去除率较高。在 E1 进水浓度为 215.60 ng/L 的情况下,SBMBBR 和 SBR 出水浓度分别为 12.35 和 17.18 ng/L,而 E1 作为 E2 降解的中间产物之一<sup>[9]</sup>,使得对 E1 的去除效果略低于对 E2 的去除效果。EE2 为人工合成雌激

素,具有较强的亲脂性和稳定性,由于活性污泥对 EE2 的降解作用很弱<sup>[9]</sup>,容易吸附到活性污泥中以剩余污泥的方式从系统中去除。在本研究中进水 EE2 为 200.76 ng/L,SBMBBR 和 SBR 出水浓度分别为 47.52 和 68.68 ng/L,反应器对 EE2 的去除能力较对 E1 和 E2 的弱,但在 EE2 的去除过程中微生物的降解作用所占比例尚需进一步确定。

## 2.2 各阶段去除雌激素的效果分析

雌激素的有效去除主要是依靠异养菌的好氧分解和硝化菌的硝化作用<sup>[7]</sup>。好氧阶段结束后,两反应器对 EE2 的去除率分别为 73.66% 和 63.7%,对 E2 的去除率分别为 98.74% 和 97.59%,对 E1 的去除率分别为 93.37% 和 90.74%,表明雌激素的去除主要发生在好氧阶段,其去除的雌激素均达到去除总量的 90% 以上,该结果与周海东等<sup>[10]</sup>的研究结论相似,这说明好氧或兼性厌氧菌在雌激素的去除过程中发挥了重要作用(见图 3)。两反应器的缺氧段对去除雌激素的贡献较小,可能是因为曝气结束后污水中雌激素浓度相对较低,去除难度增大;也可能是因为缺氧环境中活性污泥对雌激素的降解能力较好氧环境的低。

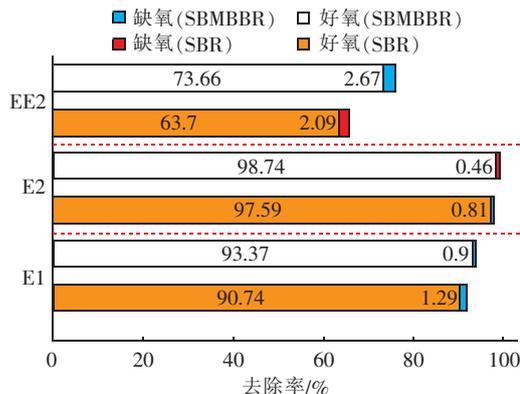


图 3 SBR 和 SBMBBR 对雌激素的去除率

Fig. 3 Removal rates of estrogens by SBR and SBMBBR

## 2.3 生物菌群的特征分析

污水处理工艺中参与脱氮过程的细菌有氨氧化细菌(AOB)、亚硝酸盐氧化细菌(NO<sub>2</sub>-)、反硝化细菌等,脱氮细菌的数量可反映该工艺的脱氮能力,试验中对脱氮细菌分布的检测结果见表 2。试验污泥样品中检测出 *Nitrosomonadaceae* 菌属,属于变形菌门,隶属于亚硝化单胞菌科,对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 有着较快的氧化作用。SBMBBR 污泥样品中 AOB 细菌序列比例在添加雌激素前后均要高于 SBR 污泥样品,悬

浮填料上生物膜的存在有利于世代周期较长的硝化细菌的增殖,强化硝化工艺活性污泥中 AOB 的丰度更高,表明 SBMBBR 反应器具有更强的氨氧化能力,表现在其出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度低于 SBR 反应器出水。*Nitrospira* 隶属于硝化螺旋菌门,是污水处理中主要的硝化细菌。在曝气时长为 3 h、进水不含雌激素的条件下,经过稳定培养所采集的 SBMBBR 污泥样品(1<sup>#</sup>空白)和在曝气时长为 3 h、进水中雌激素浓度均值为 200 ng/L 的条件下稳定运行后采集的 SBMBBR 污泥(悬浮污泥和填料上固着污泥的 1:1 混合污泥)样品(1<sup>#</sup>)中,NOB 的序列比例均明显高于对应条件下所采集的 SBR 污泥样品(2<sup>#</sup>空白和 2<sup>#</sup>),表明 SBMBBR 的亚硝酸盐氮氧化能力显著强于常规 SBR 工艺。试验中检测到的反硝化细菌为 *Comamonadaceae*(变形菌门,β 变形菌纲,伯克氏菌目,丛毛单胞菌科),其在 1<sup>#</sup>空白、2<sup>#</sup>空白、1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>等四类污泥样品中的比例分别为 3.62%、3.52%、9.78% 和 12.42%。进水加入雌激素后,该菌属在各自反应器污泥中所占比例明显增大,但 2<sup>#</sup>样品中反硝化菌序列比例明显高于 1<sup>#</sup>样品,加之缺氧阶段对雌激素的去除率很小,因此目前尚无法推断反硝化细菌的增殖是否与雌激素的去除有关。

表 2 污泥样品中 AOB 和 NOB 的分布比例

Tab.2 Percentage of AOB and NOB in activated sludge samples %

项 目	1 <sup>#</sup> 空白	2 <sup>#</sup> 空白	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
<i>Nitrosomonadaceae</i>	1.95	0.95	1.44	0.98
<i>Nitrospira</i>	0.68	0.32	0.89	0.42

### 3 结论和建议

① SBMBBR 和 SBR 反应器对 E2 的去除率最高,对 E1 的去除率次之,对 EE2 的去除率最低。SBMBBR 对雌激素的去除率高于 SBR,其中对 EE2 的去除率提升了 16%,对 E1、E2 的去除率均提升了 3% 左右,表明采用悬浮填料的强化硝化工艺可提高污水处理过程中的雌激素去除能力。

② 雌激素的去除主要发生在好氧阶段,其去除量占总去除量的 90% 以上,好氧菌或兼性厌氧菌在雌激素的去除过程中发挥了重要作用。

③ SBMBBR 污泥中脱氮细菌的序列比例均高于常规工艺 SBR,从微生物层面 SBMBBR 工艺表现出更强的脱氮能力。作为优势菌属的硝化细菌序列比例在雌激素加入后也呈现增长趋势。

### 参考文献:

- [1] 阳春,胡碧波,张智. 类固醇雌激素在生活污水处理中的去除过程[J]. 中国给水排水,2008,24(10):11-15.
- [2] 李国平,陈明,杨小丽,等. 污水处理中 17β-雌二醇的去除机理研究[J]. 环境科技,2009,22(10):7-10.
- [3] 吴昊. 序批式移动床生物膜反应器处理生活污水的实验研究[D]. 长沙:湖南大学,2008.
- [4] 何国富,周增炎,高廷耀,等. 悬浮填料活性污泥法优化填料投配比试验[J]. 环境工程,2006,24(1):78-80.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [6] 阳春,邹玲,胡碧波,等. 固相萃取/高效液相色谱/串联质谱法同时测定水中雌激素[J]. 中国给水排水,2014,30(4):87-91.
- [7] McAdam E J, Bagnall J P, Koh Y K, et al. Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge process[J]. Chemosphere,2010,81(1):1-6.
- [8] De Gussem B. Biological removal of 17α-ethinylestradiol by a nitrifier enrichment culture in a membrane bioreactor[J]. Water Res,2009,43(9):2493-2503.
- [9] Ternes T A, Kreckel P, Mueller J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge[J]. Sci Total Environ,1999,228(1):89-91.
- [10] 周海东,黄霞,王晓琳,等. 北京市城市污水雌激素活性的研究[J]. 环境科学,2009,30(12):3590-3595.



作者简介:阳春(1975-),男,四川简阳人,博士,副教授,主要从事水污染控制理论与技术研究。

E-mail:c.yang@cqu.edu.cn

收稿日期:2016-08-25