

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2020.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



多级 AO+潜流湿地对生活污水中的 EDCs 及常规污染物的去除试验研究

欧阳彤,涂保华,李乔,毛林强,张文艺

(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州,213164)

摘要:针对生活污水中内分泌干扰物(EDCs)可能引起的生物生态危害问题,以类固醇类内分泌干扰物为处理对象,应用生物-生态耦合技术,进行多级 AO+潜流式人工湿地处理试验,考察了水力停留时间(HRT)对 COD_{Cr}、氨氮(NH₄⁺-N)、总磷(TP)、总氮(TN)等污染物去除影响,同时,采用固相萃取法和 GC-MS 检测各反应器进、出水中雌酮(E1)、17β-雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、17α-乙炔基雌二醇(EE2)4 种内分泌干扰物浓度变化。结果表明,当多级 AO 与湿地的 HRT 分别为 9.5 h、10.3 d 时,多级 AO+潜流式人工湿地对 COD_{Cr}、NH₄⁺-N、TP、TN 等污染物去除率可分别达 78.64%、97.16%、91.84%、90.55%,出水浓度均低于《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2017)排放浓度限值。多级 AO+人工湿地对内分泌干扰物 E1、E2、E3 和 EE2 的总去除率可分别达 96.04%、92.45%、85.09%、88.38%;其中,多级 AO 系统对 E1、E2、E3 和 EE2 的去除率分别达到 75.50%、72.00%、65.08%和 63.35%,且一级好氧池对 4 种 EDCs 的去除贡献最大,均为 27%以上;湿地系统对前 3 种 EDCs 的去除率约为 20%、EE2 为 25%。Alpha 多样性指数分析表明,好氧池物种数量和多样性多于未加 EDCs 前,门分类、属分类的微生物群落物种及其丰度分析表明,群落门水平、属水平相对丰度均发生变化,其中,增加的优势菌种可能对系统中 EDCs 的去除起到了促进作用。

关键词:内分泌干扰物;多级 AO;生活污水;人工湿地;微生物

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)03-0156-09

Experimental study on the removal of EDCs and conventional pollutants in domestic sewage by multi-stage AO + subsurface flow constructed wetland

Ouyang Tong, Tu Baohua, Li Qiao, Mao Linqiang, Zhang Wenyi

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: Aiming at the possible biological and ecological hazards caused by endocrine disrupting chemicals

收稿日期:2019-09-04

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202-003/004);江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX19_0648)

作者简介:欧阳彤(1992-),女,主要从事水污染控制与生态修复研究,E-mail:986605828@qq.com。

张文艺(通信作者),男,教授,博士,E-mail:zhangwenyi888@sina.com。

Received:2019-09-04

Foundation item: Major Scientific and Technological Projects on Water Pollution Control and Control (No. 2017ZX07202-003/004); Research and practice innovation program for Postgraduates in Jiangsu Province (No. SJCX19_0648)

Author brief: Ouyang Tong (1992-), main research interests: water pollution control and ecological restoration, E-mail: 986605828@qq.com.

Zhang Wenyi (corresponding author), professor, PhD, E-mail: zhangwenyi888@sina.com.

(EDCs) in domestic sewage, this study took steroid endocrine disruptors as the treatment object, and applied bio-ecological coupling technology to carry out a multi-stage AO + subsurface flow constructed wetland treatment experiment. The effects of hydraulic residence time (HRT) on the removal of COD_{Cr} , ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) were investigated. At the same time solid phase extraction (SPE) and GC-MS were used to detect the concentration changes of four endocrine disruptors, including estrone (E1), 17β -estrogen (E2), estriol (E3) and 17α -ethynylestradiol (EE2), in the effluent and inlet of each reactor. The results showed that when the HRT of multi-stage AO is 9.5h and that of wetland is about 10.3d, the removal rates of COD_{Cr} , $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TP and TN could reach 78.64%, 97.16%, 91.84% and 90.55% respectively. The concentration is lower than the limit of discharge standard of main water pollutants for municipal wastewater treatment plant and key industries of Taihu area (DB32/1072-2017). The total removal rates of endocrine disruptors E1, E2, E3 and EE2 by multi-stage AO + constructed wetlands were 96.04%, 92.45%, 85.09% and 88.38% respectively. And the removal rates of E1, E2, E3 and EE2 by multi-stage AO system were 75.50%, 72.00%, 65.08% and 63.35% respectively. The first-stage aerobic tank in multi-stage AO contributed the most to the removal of four EDCs, all of which could reach more than 27%. The removal rate of the first three EDCs by wetland system were about 20%, and EE2 was 25%. Alpha diversity index analysis showed that the number and diversity of species in aerobic pond were more than those before EDCs were added. Species and abundance analysis of microbial communities in phylum and genus classifications showed that relative abundance of phylum and genus levels changed, and the increased dominant bacteria might play a role in promoting the removal of EDCs in the system.

Keywords: EDCs; multi-stage AO; domestic sewage; wetland; microorganism

内分泌干扰物(EDCs),也称为环境激素,是能进入生物体内对生物内分泌系统、生殖系统及免疫系统造成危害的新型环境污染物。随着城镇化和工业化的进行,环境中 EDCs 的污染正在不断加重,一定含量(ng/L 水平)的 EDCs 会扰乱机体正常代谢,类固醇类环境雌激素则是生活污水中危害较大、较为典型的环境内分泌干扰物。Cappiello 等^[1]研究发现,不少猝死的婴儿体内残留的 EDCs 含量相对普通新生儿较多,Moreira 等^[2]则通过小鼠实验发现,当小鼠体内 E2、EE2 的含量偏高时,易对其生殖免疫系统产生不同程度的损害,由此可见,当类固醇类激素通过水循环等生态途径传入食物链,最终被人体所蓄积,随着激素量的增长,从而对人体健康产生一定的威胁。

据资料统计,中国众多污水处理厂出水和河流都检出不同的 EDCs 含量^[3-5]。目前,针对环境中 EDCs 的去除主要集中在污水处理工艺、物理吸附等^[6],如污水厂中的混凝、活性炭吸附、活性污泥法和膜生物反应器等,应用生物-生态耦合处理的研究较少。陈栋等^[7]研究指出混凝对大多数 EDCs 去除效果较差,活性炭吸附仅对 E1 的去除率可达 60%以上,对 E2 和 EE2 的去除仅为 43%。阳春等^[8]研

究指出,一级处理污水厂对雌激素的去除率为 33%,二级生物处理污水厂对雌激素的去除率为 59%~94%,所以,使用现有污水厂的生物处理工艺去除雌激素,可能未能将其浓度降低到环境影响值以下。而人工湿地作为一种去除 EDCs 的新型研究对象,正引起人们的广泛重视,杨可昀等^[9]研究指出,对人工湿地植物根系调控可使雌激素的去除率高达 70%以上。所以,在生物单元的基础上,用生态技术进一步处理污水,对去除水体中的 EDCs 具有重要意义。

笔者选择生活污水中常见的 4 种类固醇类内分泌干扰物作为考察对象,分别为天然雌激素雌酮(E1)、 17β -雌二醇(E2)、雌三醇(E3)和人工合成的用于口服避孕药使用的 17α -乙炔基雌二醇(EE2),并采用无硝化液内回流多级 AO+潜流式人工湿地处理含一定浓度雌激素的农村生活污水,考察组合工艺的去除效果,并分析加药前后系统内微生物群落结构变化。

1 材料与方法

1.1 多级 AO+潜流式人工湿地试验装置

试验装置由集水池、无硝化液内回流多级 AO、

垂直潜流式人工湿地组成,工艺流程图如图1所示。无内回流多级AO反应器有效容积依次为2.6、3.9、2.6、3.9 L,缺氧区和好氧区的容积比约为2:3,采用下端进水,上端出水,高低落差自流式处理方式,并向缺氧区和好氧区投加一定的活性污泥和生物填料,缺氧区和好氧区利用活性污泥和悬浮生物填料上微生物协同作用降解污染物,达到脱氮除磷的目的。好氧区使用黏砂曝气头曝气,试验进水、污泥回流采用蠕动泵进行控制。

人工湿地由配水槽、湿地处理区和出水收集区组成,长宽高为1.0、0.6、0.65 m。湿地基质从下到上由不同粒径、不同厚度的砾石、红砖碎块、钢渣、陶粒和土壤构成,其粒径分别为40~50 mm、20~40 mm、8~10 mm、4~8 mm,其铺设厚度分别为10、25、10、10、10 cm,湿地孔隙率为41.6%。基质填充后,于土壤层后移植茭白、梭鱼草、黑麦草等植物。在组合工艺运行前使人工湿地单独运行1个月,让移植植物适应人工湿地系统环境,健康成长,并完成湿地床的挂膜。

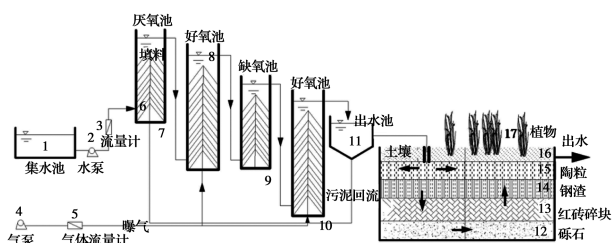


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Diagram of test device

1.2 试验水质

试验原水为常州某地生活污水,水质见表1。

表1 试验水质指标

Table 1 Test water quality index

COD _{Cr} /	总氮/	总磷/	氨氮/	pH 值
(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	
150~280	25~40	2.2~3.8	15~35	6.5~7.8

试验进水在该生活污水的基础上添加雌酮(E1)、雌二醇(E2)、乙炔基雌二醇(EE2)和雌激素三醇(E3)4种EDCs,浓度在35~55 μg/L之间。

1.3 组合工艺的运行

试验在前端无回流多级AO的HRT为4、7、7.5、9.5、12.5 h下进行,多级AO出水由水泵提入人工湿地中,流量与进水一致,待装置稳定运行后对

各反应器进出水进行水质指标检测,由试验结果得出最佳水力停留时间,在此条件下,运行装置用以去除类固醇类内分泌干扰物。

1.4 试验仪器与试剂

试验所需主要仪器为:ZGDCY-24S型水浴氮吹仪(上海梓桂仪器有限公司,中国),DG12D型固相萃取仪,SHZ-III型循环水式真空泵(南京科尔仪器设备有限公司,中国),Trace ISQLT型气相色谱-质谱仪(赛默飞科技有限公司,美国)。

所用主要化学试剂:E1、E2、E3和EE2标准品(纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),BSTFA(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),吡啶(分析纯,永华化学科技有限公司),二氯甲烷(分析纯,永华化学科技有限公司),丙酮(分析纯,国药化学试剂有限公司),甲醇(HPLC级,国药化学试剂有限公司),正己烷(分析纯,江苏强盛功能化学有限公司)。

1.5 试验方法

1.5.1 固相萃取 取1 L的水样,采用0.45 μm的GF/F滤膜抽滤,用硫酸将滤液pH调到3以下。

Simon Acti-Carb SPE固相萃取柱依次用2.5 mL甲醇、3.5 mL超纯水分别活化3次。取抽滤完的1 L水样,以10 mL/min速率过固相萃取柱,再分别加入8 mL甲醇、8 mL二氯甲烷、8 mL正己烷进行洗柱,最后用10 mL的二氯甲烷和丙酮的混合溶液淋洗小柱,收集淋洗液。

1.5.2 衍生化处理 将淋洗液在35~40 °C的水浴氮吹仪中用高纯度氮气缓慢浓缩至1 mL,取100 μL浓缩液至色谱进样瓶中,再由氮气吹干,然后加入25 μL BSTFA和50 μL 吡啶,于常温条件下反应20 min,进行GC-MS分析。

1.5.3 ECDs测定条件 气质联用仪色谱柱为TG-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),气相条件如下。

GC:以氦气为载气,流速1 mL/min;不分流方式进样,进样口温度280 °C,进样体积1 μL;柱初始温度为50 °C,保持2 min,以12 °C/min程序升温至260 °C,保持8 min,再以3 °C/min升温至280 °C,保持5 min。

MS:接口温度280 °C,传输线温度300 °C,离子源为EI源,温度250 °C,电子轰击能量70 eV,溶剂延迟时间12 min,以全扫描模式定性,扫描范围参数

m/z 为 50~600, 以选择离子扫描模式定量。

根据其衍生产物的特征碎片离子分布特征从而来确定目标产物的实际浓度, 衍生产物的实际参数见表 2。

图 2 为所测的 E1、E2、EE2、E3 衍生产物的总离子特征分布图。

表 2 衍生物的相应参数

Table 2 corresponding parameters of derivative products

衍生产物	保留时间/min	特征碎片离子/($m \cdot z^{-1}$)	线性回归方程
TMS-E1	23.58	342, 327, 285	$y = 9.43 \times 10^8 x + 1.02 \times 10^9; R^2 = 0.91$
di-TMS-E2	24.24	416, 401, 285	$y = 1.08 \times 10^7 x + 7.55 \times 10^6; R^2 = 0.91$
di-TMS-EE2	26.25	440, 425, 285	$y = 1.90 \times 10^7 x + 3.92 \times 10^6; R^2 = 0.92$
Tri-TMS-E3	28.37	504, 489, 285	$y = 1.14 \times 10^6 x + 2.38 \times 10^6; R^2 = 0.90$

注: x 为目标产物的实际浓度, 单位 mg/L; y 为色谱峰面积。

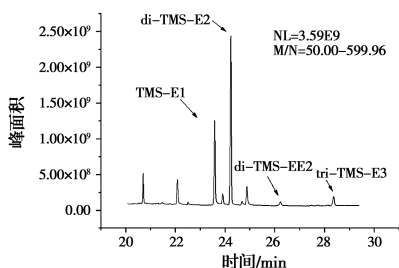


图 2 衍生产物的总离子特征分布图

Fig. 2 Total ion characteristic distribution of derivative products

1.5.4 高通量 454 测序样品采集与分析 采集投加 EDCs 后运行 2 个月以内的好氧池污泥, 冷冻保存, 委托生工生物工程(上海)股份有限公司进行 454 焦磷酸测序测定, 并与之前测定的未加任何内分泌干扰物和菌剂的污泥进行对比。

2 结果与讨论

2.1 AO+人工湿地对常规污染物去除分析

2.1.1 COD_{Cr} 去除分析 随着 HRT 的增加, 前端无回流多级 AO 对 COD_{Cr} 的去除率呈轻微上升趋势。HRT 对 COD_{Cr} 的去除效果影响不大。由图 3 可知, 试验期间, 无回流多级 AO 装置平均进水浓度为 220.02 mg/L, 出水平均浓度为 58.03 mg/L。 COD_{Cr} 的去除主要靠无回流多级 AO 中的悬浮性活

性污泥和生物膜上的好氧、兼氧、厌氧生物菌群的新陈代谢来去除。多级 AO 出水进入潜流式人工湿地继续处理, 其出水在 5 种水力停留时间下都较好, 无明显差别, 说明人工湿地对 COD_{Cr} 去除率受 HRT 影响较小, 这与梁康等^[10]的结论相似, 5 种 HRT 下的去除率都约在 80% 左右, COD_{Cr} 的平均出水浓度为 31.64 mg/L。

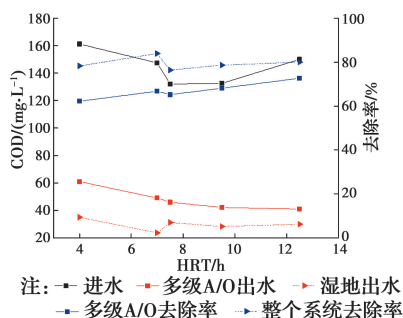


图 3 HRT 对 COD_{Cr} 去除的影响

Fig. 3 Effect of hydraulic retention time on COD_{Cr} removal

2.1.2 氨氮去除分析 由图 4 可知, 随着 HRT 的增加, 无回流多级 AO 对氨氮的去除率逐渐上升, 去除率由 59.32% 增加到 96.25%, HRT 对 $NH_4^+ - N$ 的去除效果影响较大, 这与潘欣语等^[11]的结论类似, 在水力停留时间为 9.5 h 时, 去除效果与张国珍等^[12]研究的水力停留时间为 10 h 时, 三级缺氧-好氧对 $NH_4^+ - N$ 的去除效果相近。HRT 越长, 两段好氧池的硝化作用使硝化细菌对 $NH_4^+ - N$ 的转化越充分, 湿地植物根系释放氧气, 形成根区与非根区的好氧、厌氧环境, 强化硝化与反硝化作用, 加快 $NH_4^+ - N$ 去除。整个试验运行期间, $NH_4^+ - N$ 平均进水浓度为 26.46 mg/L, 平均出水浓度为 0.86 mg/L, 平均去除率为 96.76%。

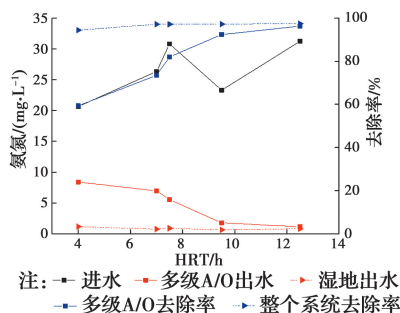


图 4 HRT 对 $NH_4^+ - N$ 去除的影响

Fig. 4 Effect of hydraulic retention time on $NH_4^+ - N$ removal

2.1.3 总氮去除分析 由图 5 可知, HRT 由 4 h 增加到 7 h 时, 无回流多级 AO 对 TN 的去除效率

由 52.07% 提高到 65%；当 HRT 继续延长至 12.5 h，去除率平稳上升，从 65% 上升至 77.27%。污水进入湿地后，HRT 对湿地去除 TN 的影响不大，出水平均浓度为 3.94 mg/L，平均去除率为 87.36%，去除效果较好。冷璐等^[13]和 Baek 等^[14]研究表明，在低溶解氧下会发生同步硝化反硝化，与传统硝化反硝化相比，同步硝化反硝化可节省约 1/4 的能耗和 2/5 的碳源。而试验中缺氧池的溶解氧控制在 0.2~0.6 mg/L 之间，加上好氧池污水带来部分溶解氧，便形成了好氧、缺氧、厌氧 3 个梯度的区域生存环境，从而在系统内形成了既有利于硝化菌和反硝化菌的生存环境，也有利于异养硝化反硝化菌的同步硝化反硝化作用的发生，而对缺氧池、好氧池的高通量测序中，均发现了异养硝化反硝化的菌属。此外，投加丝状填料和悬浮填料可形成泥-膜共生处理系统，提高系统中的微生物量^[15]，强化去除效果。污水进入湿地后，通过湿地微生物硝化反硝化作用，植物对氮素的吸收，使得 TN 被进一步去除。

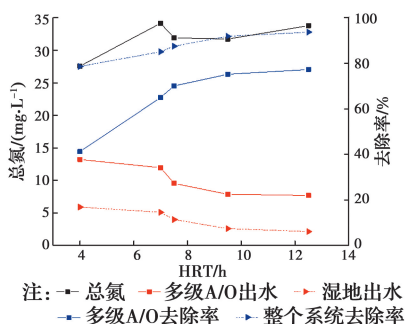


图5 HRT对TN去除的影响

Fig. 5 Effect of hydraulic retention time on TN removal

2.1.4 总磷去除分析 据 Liu 等^[16]和尹子华等^[17]研究表明，多级 AO 可同步实现脱氮除磷的作用，污水在系统中反复进行 2 次或 2 次以上的厌氧放磷和好氧吸磷，对磷的去除效率可达到 60% 以上。由图 6 可知，随着 HRT 的增大，无回流多级 AO 对 TP 的去除率逐渐上升，去除率分别为 46.2%、58.9%、62.32%、67.54% 和 69.77%，但由于进水 COD 不高，有限的碳源优先被用来反硝化脱氮，剩余碳源有限，故除磷效果受到限制，这与陈杰云等^[18]的结论类似。人工湿地对不同 HRT 下的尾水都保持了较好的 TP 去除效果，随着 HRT 的增加，TP 去除效率呈上升趋势。综上分析认为，当多级 AO、湿地 HRT 分别为 9.5 h、10.3 d 左右时，处理

效果较好，COD_{Cr}、NH₄⁺-N、TN 和 TP 平均去除率分别为 78.64%、97.16%、91.84%、90.55%，满足了太湖流域污水的高标准《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2017)排放要求，继续延长水力停留时间，去除效果虽然小有提升，但考虑到运行成本、操作方便等因素，以多级 AO HRT 为 9.5 h、湿地 HRT 为 10.3 d 为组合工艺的最佳水力停留时间。

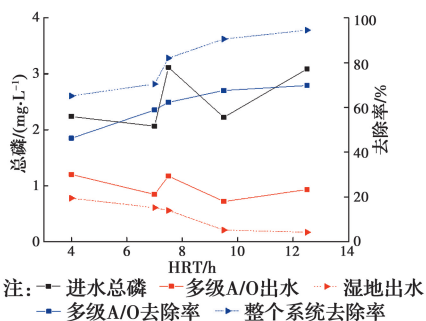


图6 HRT对TP去除的影响

Fig. 6 Effect of hydraulic retention time on TP removal

2.2 多级 AO+潜流式人工湿地各反应器对 EDCs 去除分析

在整个试验检测周期中，多级 AO+潜流式人工湿地保持连续进水，且进出水水质稳定，其对 4 种雌激素的去除效果如图 7 所示。由图 7 可以看出，在 E1 进水浓度为 52.24 μg/L 的情况下，系统出水浓度为 2.07 μg/L；E2 进水浓度为 45.79 μg/L，出水浓度为 3.46 μg/L；E3 进水浓度为 43.82 μg/L，出水浓度为 6.53 μg/L；EE2 进水浓度为 39.76 μg/L，出水浓度为 4.62 μg/L。多级 AO+潜流式人工湿地组合工艺对 E1、E2、E3 和 EE2 这 4 种雌激素去除率分别达 96.04%、92.45%、85.09%、88.38%，去除效率较好，都在 80% 以上，相比传统活性污泥工艺，其在组合工艺中的出水浓度更低。其中，对 E1 的去除效率最高，E2 次之，EE2 再次之，E3 最低。E3 在组合工艺中的去除率偏低，可能是因为 E3 生物活性最弱，稳定性强，E3 是 E1 和 E2 生物降解过程中的中间产物，E1 和 E2 降解的同时，一部分转化为 E3 所致^[19]。

2.3 多级 AO+潜流式人工湿地各反应器对 EDCs 的去除机制

由图 8 可以看出，多级 AO 对 4 种雌激素 E1、E2、E3 和 EE2 的去除率分别达到 75.50%、72.00%、65.08% 和 63.35%，各生物单元对 EDCs

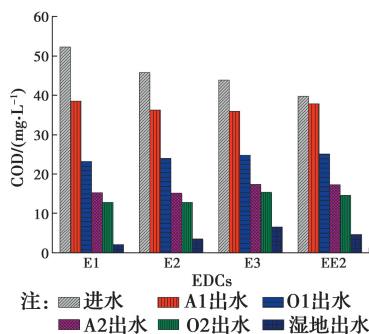


图 7 组合工艺各反应器 EDCs 出水浓度

Fig. 7 EDCs effluent concentration in each stage of the combined process

的降解都起到了一定的作用,表明污泥吸附对 EDCs 有较强的去除效果,这是由于类固醇类 EDCs 多半有亲脂疏水的特性。组合工艺各反应器对雌激素的去除贡献率由大到小依次为一级好氧池、一级厌氧池、二级缺氧池和二级好氧池。多级 AO 系统中,E1、E2 和 E3 雌激素的去除主要依靠厌氧池、好氧池、缺氧池。而 EE2 在厌氧池中去除率较低,这与雌激素在活性污泥中的吸附亲和力有关,Andersen 等^[20]指出,E1、E2 和 EE2 在污泥上的吸附亲和力依次增大。一级好氧池和二级缺氧池对 4 种雌激素的去除贡献较大,其中,一级好氧池对污染物的去除可达 27% 以上,表明污泥吸附后的生物降解进一步去除了雌激素,且池中存在的好氧或兼性厌氧菌对 EDCs 的去除起着重要作用,陈栋等^[21]指出异养菌的好氧分解和硝化菌的硝化作用可以一定程度上有效地降解 EDCs 浓度,并且厌氧-好氧的运行模式可培育出良好的脱氮除磷菌群结构,这种特性的污泥对雌激素的吸附效果可能更好。污水进入湿地后,系统对 E1、E2、E3 的去除率约为 20%,EE2

为 25%,表明潜流式湿地可进一步去除 EDCs。潜流式湿地对 EDCs 去除可能是湿地基质吸附、湿地植物吸收和湿地微生物降解菌的降解三者共同作用。而湿地种植根系发达的茭白等植物,这些植物根系泌养和根系微生物对雌激素的去除所起的促进作用可能更大^[22]。

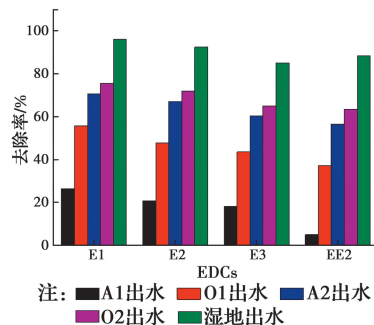


图 8 各沿程对 EDCs 的去除率

Fig. 8 Removal rate of EDCs along each path

2.4 EDCs 生物降解 Alpha 多样性指数分析

Alpha 多样性指数^[23]常被用来反映微生物群落生态中的物种丰富度和多样性。其中,Chao1 指数和 ACE 指数的数值越大,则表明样品的物种数量越多;Shannon 指数和 Simpson 指数是用来反映微生物群落多样性的指数,Shannon 指数越高则表明群落多样性越高,而 Simpson 指数则恰好相反^[24]。表 3 反映的是好氧池投 EDCs 前后 Chao1、ACE、Shannon、Simpson 和 OTU 等值的变化情况。从表 3 可以看出,投加雌激素后的 Chao1、ACE 值要远大于投加前的,表明加雌激素后的物种数量要多于未加前,而 Shannon 指数值则相差无几,Simpson 指数值是投加雌激素前略大于投加后,表明投加雌激素后的好氧池微生物群落多样性要大于投加前。

表 3 样品多样性统计

Table 3 Sample diversity statistics

Samples	Chao1	ACE	Shannon	Simpson	OTU
好氧池	955.833 333 3	938.042 865 8	4.709 739 771	0.047 731 76	815
好氧池(投加 EDCs)	1 656.980 488	2 060.337 924	4.558 572	0.030 642	1 188

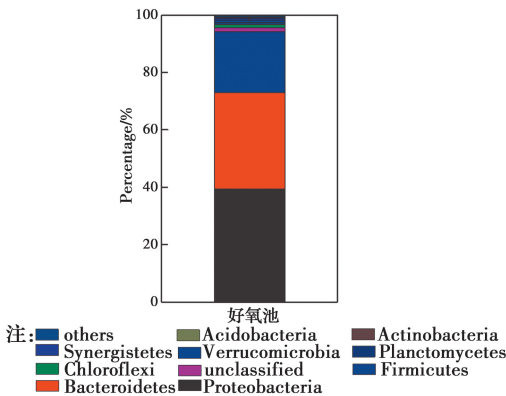
2.5 EDCs 生物降解门分类、属分类的微生物群落物种及其丰度分析

加雌激素运行 35 d 后的好氧池微生物群落结构(门水平)如图 9(a)所示,与未加 EDCs 相比(如图 9(b)所示),投加后的好氧池微生物群落门水平发生

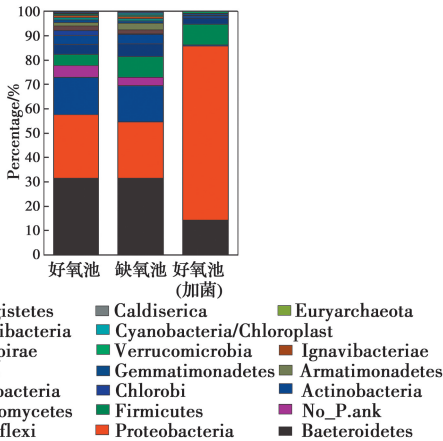
变化,相对丰度 > 1% 的仅有 4 类菌门,分别为 Proteobacteria(变形菌门)、Bacteroidetes(拟杆菌门)、Firmicutes(厚壁菌门)和 Chloroflexi(绿弯菌门),而未加药的有 10 类菌门。其中,变形菌门丰度较之前增加了近 13%,厚壁菌门增加了近 15.6%,

绿弯菌门减少了近 14%。加雌激素运行 35 d 后的好氧池微生物群落结构(属水平)如图 10(a)所示,与未投药相比(如图 10(b)所示),群落结构属水平发生变化,相对丰度>1%的菌种由原来的 9 类增加到 16 类,且菌属类型也发生变化。其中,变化最大的是 *Acinetobacter*(不动杆菌属),增加了 9.16%,成为绝对优势菌属。*Hydrogenophaga*(氢噬胞菌属)增加了 1.6%,*Pseudomonas*(假单胞菌属)由 0.05% 增至 0.45%,此外,还出现 *Comamonas*(丛毛单胞菌, 3.3%)、*Proteocatella*(1.4%)、*Brevundimonas*(短波单胞菌属, 5.0%)等优势菌属。

根离子或硝酸根离子还原为氮气,而从毛单胞菌可以进行短程硝化反硝化作用,这表明投加 EDCs 后增加的不动杆菌属、假单胞菌属和丛毛单胞菌等脱氮优势菌属对系统中雌激素的去除起到了促进作用。



(a) 微生物群落结构(门水平)

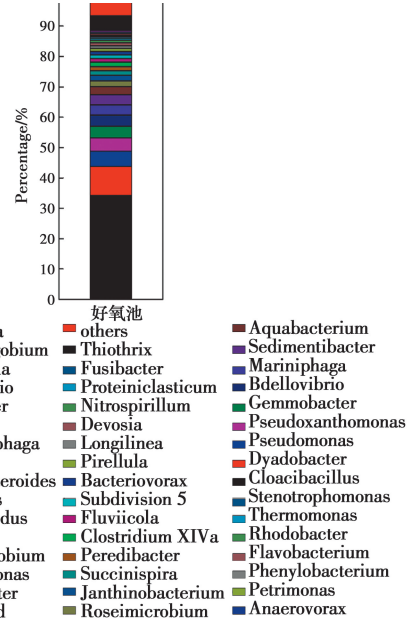


(b) 门类水平上物种图(未投EDCs)

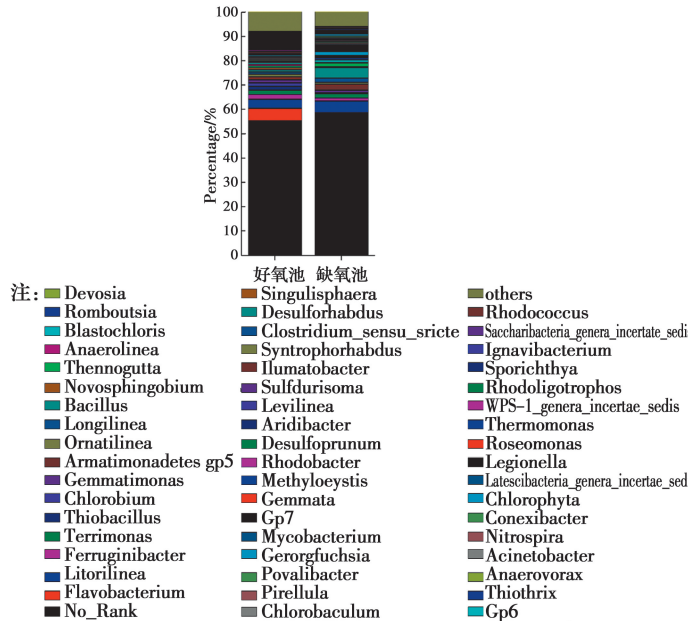
图 9 微生物群落结构变化图(门)

Fig. 9 Comparison of microbial community structure (phylum)

McAdam 等^[25]研究碳化、硝化、硝化反硝化 3 种活性污泥对雌激素的去除效率,去除效率由高到低分别是硝化活性污泥(91%)、硝化反硝化活性污泥(80%)、碳化活性污泥(51%),进一步证实了异养菌对 EDCs 的去除有显著的强化作用。不动杆菌属、假单胞菌属都具有硝化反硝化作用,此类微生物不仅能完成有机氮和无机氮的硝化过程及代谢难降解的有机物,且均可在缺氧或好氧条件下将亚硝酸



(a) 微生物群落结构(属水平)



(b) 微生物群落结构组成分布(未投EDCs)

图 10 微生物群落结构变化图(属)

Fig. 10 Comparison of microbial community structure (genus)

3 结论

1) 当多级 AO HRT 为 9.5 h、湿地 HRT 为 10.3 d 时,组合工艺对 COD_{Cr}、NH₄⁺-N、TN 和 TP 污染物去除率可分别达 78.64%、97.16%、

91.84%、90.55%,满足了太湖流域污水的高标准排放要求。无回流多级AO+潜流式人工湿地组合工艺对E1、E2、E3和EE2这4种EDCs有较高的去除效果,去除率分别达96.04%、92.45%、85.09%、88.38%,其中,E1去除效果最好,而E3去除率偏低,可能是因为E3是E1和E2生物降解过程中的中间产物。

2)EDCs的去除主要依靠活性污泥吸附与微生物降解。生物单元多级AO中,一级好氧池和二级缺氧池对4种雌激素的去除贡献较大,表明好氧或兼性厌氧菌对EDCs的去除起着重要作用。生态单元中,湿地基质的吸附、湿地植物发达根系泌养和根系微生物对于4种EDCs的去除效率可在生物单元基础上提高20%~25%。

3)Alpha多样性指数分析表明,加入EDCs后运行的好氧池物种数量和多样性要多于未加前,门分类和属分类的微生物群落物种及其丰度分析表明,变形菌门丰度较之前增加了近13%,厚壁菌门增加了近15.6%,增加的反硝化菌属*Acinetobacter*、*Comamonas*和*Pseudomonas*等成为优势菌属,对系统中雌激素的去除起到了促进作用。

参考文献:

[1] CAPPIELLO A, FAMIGLINI G, PALMA P, et al. Determination of selected endocrine disrupting compounds in human fetal and newborn tissues by GC-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(12): 2779-2788.

[2] MOREIRA M, AQUINO S, COUTRIM M, et al. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS) [J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(12): 1409-1417.

[3] 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[J].*环境科学*, 2004, 25(1): 114-116.

DU B, ZHANG P Y, ZHANG Z L, et al. Preliminary investigation on endocrine disrupting chemicals in a sewage treatment plant of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 114-116. (in Chinese)

[4] 陈勖,宋芳,吕团结,等.生物增效对某污水处理厂环境雌激素去除效果研究[J].*河南化工*, 2018, 35(2): 24-27.

CHEN M, SONG F, LV T J, et al. Study on the bioaugmentation effect on the removal efficiency of

environmental estrogens in the sewage treatment plant [J]. *Henan Chemical Industry*, 2018, 35(2): 24-27. (in Chinese)

[5] 周开茹,龚剑,熊小萍,等.污水处理厂中典型内分泌干扰物的去除效果研究[J].*生态环境学报*, 2018, 27(9): 1732-1740.

ZHOU K R, GONG J, XIONG X P, et al. Remove of typical endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(9): 1732-1740. (in Chinese)

[6] 刘建,张文龙,李轶,等.环境内分泌干扰物在人工湿地中的去除研究[J].*环境工程*, 2011, 29(2): 24-27.

LIU J, ZHANG W L, LI Y, et al. Removal of endocrine disrupting compounds(EDCs) in constructed wetland [J]. *Environmental Engineering*, 2011, 29(2): 24-27. (in Chinese)

[7] 陈栋,王烁阳,王玉玺,等.典型内分泌干扰物在城市污水处理过程中的去除研究进展[J].*青岛理工大学学报*, 2018, 39(6): 1-9.

CHEN D, WANG S Y, WANG Y X, et al. The research progress of removal of typical endocrine disrupting chemicals in municipal sewage treatment [J]. *Journal of Qingdao University of Technology*, 2018, 39(6): 1-9. (in Chinese)

[8] 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.

YANG C, HU B B, ZHANG Z. Removal of steroid oestrogens during sewage treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(10): 11-15. (in Chinese)

[9] 杨可昀,宋海亮,黄诗蓓,等.根系分泌物调控对人工湿地去除雌激素的影响[J].*环境科学研究*, 2016, 29(1): 59-66.

YANG K Y, SONG H L, HUANG S B, et al. Influence of different root exudates on steroidal estrogen removal in constructed wetlands [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(1): 59-66. (in Chinese)

[10] 梁康,常军军,王飞华,等.垂直流人工湿地对尾水的净化效果及最佳水力负荷[J].*湖泊科学*, 2016, 28(1): 114-123.

LIANG K, CHANG J J, WANG F H, et al. Purification ability of tail water and optimal hydraulic loading rates in vertical flow constructed wetland [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016, 28(1): 114-123. (in Chinese)

[11] 潘欣语,杨建宇,李永峰.水力停留时间对A²/O工艺脱氮除磷效率的作用[J].*黑龙江科学*, 2011, 2(4): 1-4, 24.

- PAN X Y, YANG J Y, LI Y F. Effects on nitrogen and phosphorus removal in A²/O process by HRT [J]. Heilongjiang Science, 2011, 2(4): 1-4, 24. (in Chinese)
- [12] 张国珍, 明驹, 武福平, 等. 悬浮复合填料对改良多级 A/O 工艺处理低碳氮比生活污水同步脱氮除磷的影响 [J]. 环境污染与防治, 2017, 39(10): 1108-1110, 1116.
- ZHANG G Z, MING J, WU F P, et al. Influence of suspended composite fillers on simultaneous denitrification and dephosphorization of domestic wastewater with low carbon nitrogen ratio treated by modified multi-stage A/O process [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(10): 1108-1110, 1116. (in Chinese)
- [13] 冷璐, 信欣, 鲁航, 等. 同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征 [J]. 环境科学, 2015, 36(11): 4180-4188.
- LENG L, XIN X, LU H, et al. Rapid start-up of simultaneous nitrification and denitrification coupled phosphorus removal process and its performing characteristics [J]. Environmental Science, 2015, 36(11): 4180-4188. (in Chinese)
- [14] BAEK S H, KIM H J. Mathematical model for simultaneous nitrification and denitrification (SND) in membrane bioreactor (MBR) under low dissolved oxygen (DO) concentrations [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2013, 18(1): 104-110.
- [15] 赵宪章, 董文艺, 王宏杰, 等. 组合填料强化多级 AO 工艺处理低温污水脱氮效果 [J]. 环境工程, 2018, 36(3): 49-53.
- ZHAO X Z, DONG W Y, WANG H J, et al. Enhancing nitrogen removal efficiency of multistage AO process with combined carrier for low temperature wastewater treatment [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(3): 49-53. (in Chinese)
- [16] LIU J B, ZHANG H B, ZHANG P Y, et al. Two-stage anoxic/oxic combined membrane bioreactor system for landfill leachate treatment: Pollutant removal performances and microbial community [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 738-746.
- [17] 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 等. 多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 [J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3460-3465.
- YIN Z H, SHENG X L, LIU R, et al. Enhanced pollutants removal in a municipal wastewater treatment plant with multistage A/O process [J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3460-3465. (in Chinese)
- [18] 陈杰云, 余薇薇, 杜邦昊, 等. HRT 对多级 A/O+悬
浮填料组合工艺脱氮除磷的影响 [J]. 中国给水排水, 2017, 33(9): 31-34.
- CHEN J Y, YU W W, DU B H, et al. Effect of hydraulic retention time on nitrogen and phosphorus removal in multistage A/O + suspended carrier combined process [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(9): 31-34. (in Chinese)
- [19] ANDERSEN H R, HANSEN M, KJØLHOLT J, et al. Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment [J]. Chemosphere, 2005, 61(1): 139-146.
- [20] ANDERSEN H, SIEGRIST H, HALLING-SØRENSEN B, et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(18): 4021-4026.
- [21] 陈栋, 毕学军. 类固醇雌激素在活性污泥系统中去除研究进展 [J]. 青岛理工大学学报, 2014, 35(4): 76-82.
- CHEN D, BI X J. Research progress of removal of steroid estrogen in activated sludge system [J]. Journal of Qingdao Technological University, 2014, 35(4): 76-82. (in Chinese)
- [22] 张晓, 宋海亮, 高韵辰, 等. 典型根系分泌物成分对人工湿地去除雌激素的影响 [J]. 生态环境学报, 2015, 24(9): 1505-1511.
- ZHANG X, SONG H L, GAO Y C, et al. Effects of typical root exudate constituents on the removal of steroidal estrogens in constructed wetland [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(9): 1505-1511. (in Chinese)
- [23] 曹雁, 王桐屿, 秦玉洁, 等. 厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 [J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1544-1550.
- CAO Y, WANG T Y, QIN Y J, et al. Nitrogen removal characteristics and diversity of microbial community in ANAMMOX reactor [J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1544-1550. (in Chinese)
- [24] YE L, SHAO M F, ZHANG T, et al. Analysis of the bacterial community in a laboratory-scale nitrification reactor and a wastewater treatment plant by 454-pyrosequencing [J]. Water Research, 2011, 45(15): 4390-4398.
- [25] MCADAM E J, BAGNALL J P, KOH Y K K, et al. Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge processes [J]. Chemosphere, 2010, 81(1): 1-6.