

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.031

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 苏南太湖流域农村污水 PFASs 现状及分散式处理设施去除效能

柏林, 侯君霞, 许明宸, 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:**以常州市武进区洛阳镇6座分散式农村污水处理设施为研究对象,分别采集了处理设施总进水、总出水及湿地土壤,共检测出样品中11种PFCA<sub>s</sub>(全氟羧酸类物质C<sub>4</sub>~C<sub>14</sub>)和4种PFSA<sub>s</sub>(全氟磺酸类物质C<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>)及MeFOSA(N-甲基全氟辛基磺酰胺)、EtFOSA(N-乙基全氟辛基磺酰胺)、MeFOSE(N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙醇)等PFOS(全氟辛烷磺酸)前体物质的质量浓度。统计分析表明:6种PFCA<sub>s</sub>和3种PFSA<sub>s</sub>在6个村庄污水处理设施总进水检出率均在83.33%以上;PFSA<sub>s</sub>中浓度最高组分为PFOS,浓度范围为N.D.~79.89 ng/L、PFCA<sub>s</sub>浓度最高的组分为PFOA(全氟辛酸铵),浓度范围为3.87~8.6 ng/L;3种不同污水收集方式中的全氟及多氟类化合物(PFAS<sub>s</sub>)浓度特征为雨污合流及企业排水>雨污分流>雨污合流,接触氧化A/O工艺和多级A/O工艺总出水中的PFAS<sub>s</sub>浓度高于总进水,对PFAS<sub>s</sub>没有去除效果;A/O-MBR工艺则对中链PFAS<sub>s</sub>具有较好的去除效果,去除率为81.27%。对PFOS的去除最为明显,浓度从64.45 ng/L降到15.41 ng/L,去除率达74.9%,但其对短链PFAS<sub>s</sub>未见有明显去除效果;人工湿地对中链PFAS<sub>s</sub>也具有较好的去除效果,湿地出水中PFOS可从15.41 ng/L降至检出限以下。短链PFAS<sub>s</sub>具有较低的吸附势和疏水性,更易存在于液相中而不是在固相中,使得几种工艺对其均未见有明显去除效果,甚至出水浓度较进水高。

**关键词:**全氟及多氟类化合物;农村污水;接触氧化;污水处理;膜生物反应器

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2021)02-0190-08

## Status of PFASs in rural sewage from the Taihu Basin in southern Jiangsu and their removal efficiency in decentralized treatment facilities

BO Lin, HOU Junxia, XU Mingchen, MAO Linqiang, ZHANG Wenyi

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

**Abstract:** In this study, six decentralized rural sewage treatment facilities in Luoyang Town, Wujin District, Changzhou City were used as the research objects. The total inlet water, total outflow water and

**收稿日期:**2020-01-05

**基金项目:**水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202003-06)

**作者简介:**柏林(1992-),男,主要从事水污染控制与生态修复研究,E-mail: 415987780@qq.com.

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

**Received:**2020-01-05

**Foundation items:** National Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Major Project (No. 2017ZX07202003-06)

**Author brief:** BO Lin (1992-), main research interests: water pollution control and ecological restoration, E-mail: 415987780@qq.com.

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

wetland soils from six dispersed rural sewage treatment facilities were sampled. And the mass concentrations of 11 PFCAs (perfluorohydroxyl acid substances, C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>), 4 PFSA (perfluorosulfonic acid substances, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, and C<sub>10</sub>), MeFOSA (n-methyl perfluorooctyl sulfonamide), EtFOSA (n-ethyl perfluorooctyl sulfonamide), MeFOSE (n-methyl perfluorooctyl sulfonamide) and other PFOS (perfluorooctane sulfonic acid) precursors were detected in these samples. The results showed that the detection rates of 6 PFCAs and 3 PFSA in the influent water of 6 sewage treatment facilities were over 83.33%. In PFSA, PFOS (perfluorooctane sulfonic acid) had the highest concentration, and the concentration range was from N. D. to 79.89 ng/L. In PFCAs, PFOA (perfluorooctanoic acid) had the highest concentration, and the concentration range was from 3.87 to 8.60 ng/L. The concentration characteristics of perfluorinated and polyfluorinated compounds (PFASs) in three different wastewater collection methods was: rainwater and sewage confluence and enterprise drainage > rain and sewage diversion > rainwater and sewage confluence. In the process of A/O contact oxidation and the multistage A/O process, the total concentration of PFASs in the outlet water was higher than that in the inlet water. So these two processes had no removal effect on PFASs. But A/O-MBR process had good removal effect on the medium-chain PFASs, and the removal rate was 81.27%. The removal of PFOS was the most obvious, the concentration of PFOS decreased from 64.45 to 15.41 ng/L, and the removal rate was about 74.90%. However, the process had no obvious removal on the short-chain PFASs. Constructed wetlands also had good removal effect on the medium-chain PFASs. And PFOS in outlet water of wetlands could be reduced from 15.41 ng/L to below the detection limit. The short-chain PFASs had low adsorption potential and hydrophobicity, which made it easier to exist in the liquid phase rather than in the solid phase, so that several processes have no obvious removal effect on them, even the concentration of effluent water is higher than that of inflow water.

**Keywords:** perfluorinated and polyfluorinated compounds (PFASs); rural sewage; contact oxidation; sewage treatment; membrane bio-reactor(MBR)

全氟及多氟类化合物(PFASs)是有机化合物分子中与碳原子链接的氢全部或部分被氟所取代的一类新型持久性有机污染物,因其特有的高稳定性、疏油疏水性、表面活性等特性,而被广泛运用于工农业各领域,如灭火剂、电镀、农药等<sup>[1-3]</sup>。PFASs 包括 PFCAs(全氟羧酸类物质 C<sub>4</sub>~C<sub>14</sub>)、PFSA(全氟磺酸类物质 C<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>)、MeFOSA(N-甲基全氟辛基磺酰胺)、EtFOSA(N-乙基全氟辛基磺酰胺)、MeFOSE(N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙醇)等 PFOS(全氟辛烷磺酸)前体物质。

PFASs 具有持久性、生物累积性,可通过食物链迁移、放大,最终对生态环境及人体健康产生危害。随着 PFASs 的长期使用,其持久性潜在污染也日益凸现,在生物体内及环境中频频检出。如 PFHxS(全氟己基磺酸及其盐类)可致使小鼠发育神经毒性作用<sup>[4]</sup>;在远在北极的北极熊血、肝脏样本中也检测到了 PFOS 和 PFOA<sup>[5]</sup>;长链 PFASs 对生物具有肝脏毒性、发育毒性、生殖毒性和免疫毒性等多种毒性作用<sup>[6-8]</sup>。鉴于 PFASs 所带来的这些危害

性,2009 年斯德哥尔摩公约第 4 次会议将 PFOS 和 PFOSF(全氟辛烷磺酰氟)正式列入持久性有机污染物(POPs)行列。虽然其全球最大生产商 3M 公司已于 2000 年停止了 PFOS 及相关材料的生产,但发展中国家仍在生产及使用 PFASs,2009 年中国 POSF 的年产量约为 300 t<sup>[9]</sup>。相关研究报道显示,中国中部及东部地区都是 PFASs 高污染区,其中长三角地区最为突出<sup>[10-13]</sup>。研究表明,工业废水与污水处理厂的出水是水环境中 PFASs 的主要来源,随着含有大量 PFASs 的产品被使用及工业废水通过市政管网进入污水处理厂,传统的污水处理技术对 PFASs 基本没有去除效果,出水中的 PFOS 及 PFOA 还会有所增加<sup>[12-13]</sup>。由于没有排放标准限制,污水处理厂排放的废水中仍有大量的 PFASs 进入自然水体,潜在生态环境问题突出<sup>[14-15]</sup>。

目前,中国关于 PFASs 的研究侧重于城市污水处理厂及河流、湖泊中 PFASs 的浓度分布情况,而关于农村污水 PFASs 研究报道相对较少。农村水环境中的 PFASs 研究及其控制尤其重要,因为农村

地区作为粮食、蔬菜、水果、水产等产地,更容易通过食物链直接进入人体和生物体内,威胁人类健康、造成生态退化。笔者以常州市洛阳镇 6 个自然村庄的 6 座不同处理规模的分散式农村污水处理设施为对象,考察了 3 种不同的村庄排水方式形成的污水 PFASs 浓度特征和 3 种不同污水处理工艺对 PFASs 的去除效率。通过对各村采集的总进水、总出水及湿地土壤样品分析,共检出 11 种 PFCAs (全氟羧酸类物质  $C_4 \sim C_{14}$ ) 和 4 种 PFSAAs (全氟磺酸类物质  $C_4$ 、 $C_6$ 、 $C_8$ 、 $C_{10}$ ) 及 MeFOSA、EtFOSA、MeFOSE 等 PFOS 前体物质的质量浓度、浓度占

比,可对长三角农村地区 PFASs 污染现状及农村污水处理设施处理效能研究提供基础支撑。

## 1 区域现场调查

江苏省常州市洛阳镇位于“长三角”中心地带的太湖流域,村镇工业极为发达,村庄吸纳大量外来务工人员居住。调查的洛阳镇 6 个村庄污水处理设施主要承接村庄居民生活排水、村庄初期雨水、村镇工业尾水和农业、水产及畜禽养殖排水等,具备太湖流域典型水网地区村落排水特征,其污水收集方式和处理工艺如表 1 所示。

表 1 常州市洛阳镇 6 个村庄污水收集方式与污水处理工艺

Table 1 Sewage collection method and sewage treatment technology in six villages of Luoyang Town, Changzhou

设施点代号	村庄名称	污水处理工艺	建成日期	处理规模/( $t \cdot d^{-1}$ )	污水收集管网
A	坝头村	A/O-MBR+潜流湿地	2017 年 6 月	24	雨污分流
B	大东尖村	A/O+潜流湿地	2013 年 10 月	55	雨污合流
C	马鞍村	A/O+表面流湿地	2013 年 10 月	60	雨污合流
D	谈家头村	A/O+潜流湿地	2011 年 9 月	40	雨污合流
E	堵墅村	砖砌多级 A/O	2013 年 12 月	300	雨污合流、企业排水
F	湾里村	A/O-MBR+潜流湿地	2017 年 8 月	24	雨污分流

注:A/O 采用半软性填料接触氧化法,坝头村 2019 年 5 月初完成提升改造,即在 O 池中增加 MBR 膜组件。

## 2 样品采集、预处理与检测

### 2.1 样品采集

表 2 为常州市洛阳镇 6 个村庄污水处理设施对 COD 等常规污染物去除效果。由表 2 可以看出,6 个村污水处理设施出水中 COD、 $NH_3-N$ 、TN、TP 均可以达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 B 排放限值要求,其中,A、F 两

村设施出水可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 排放限值。说明这 6 个分散式污水处理设施运行较为稳定,可以进行痕量污染物 PFASs 的去除效能分析研究。2019 年 6 月 5 日现场采集 6 座污水处理设施进、出水口及湿地土壤样品,采用平均比例混合水样法采集水样,运回实验室,在  $0 \sim 4 \text{ } ^\circ\text{C}$  环境保存以待分析。

表 2 常州市洛阳镇 6 个村庄污水处理设施运行效果

Table 2 Operation effect of sewage treatment facilities in six villages of Luoyang Town, Changzhou City

设施点代号	COD/( $mg \cdot L^{-1}$ )	$NH_3-N$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	TN/( $mg \cdot L^{-1}$ )	TP/( $mg \cdot L^{-1}$ )	pH	温度/ $^\circ\text{C}$
A 村进	253.33	11.01	21.58	0.89	6.7	32.9
A 村出	40.00	1.21	2.25	0.19	7.0	32.0
B 村进	200.33	19.90	23.08	1.85	7.2	31.4
B 村出	46.67	2.38	3.44	0.52	7.0	31.9
C 村进	236.67	21.32	26.98	2.38	7.1	29.4
C 村出	47.67	5.47	6.21	0.83	7.2	29.6
D 村进	256.33	24.58	30.23	1.53	7.3	29.5
D 村出	43.67	4.17	5.69	0.53	7.3	29.6
E 村进	186.67	16.78	18.14	2.29	7.5	29.2
E 村出	26.67	2.44	3.53	0.59	7.7	30.0
F 村进	226.67	13.88	16.10	1.77	7.5	30.6
F 村出	46.67	1.88	1.37	0.29	7.5	29.9

## 2.2 样品预处理

1)将 500 mL 水样用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,再用稀释的醋酸水溶液调节 pH 值至 4~5,加入净化内标 25 ng(0.5 ng/ $\mu\text{L}$ ,50  $\mu\text{L}$ )老化 30 min;

2)样品用 PWAX 小柱富集,PWAX 固相萃取柱依次使用 4 mL 0.5%氨水甲醇溶液、4 mL 甲醇及 4 mL 超纯水活化;

3)用 4 mL 25 mmol/L 醋酸钠溶液(pH=4)清洗,于 65 kPa 负压下抽干 1 h。紧接着用 4 mL 甲醇和 4 mL 0.5%氨水甲醇溶液淋洗;

4)用氮吹浓缩至 0.25 mL,加入 0.25 mL 超纯水,加入进样内标 25 ng 涡旋混匀,过 0.22  $\mu\text{m}$  针孔滤膜,取 100  $\mu\text{L}$  上机测定。

## 2.3 样品检测

1)COD、氨氮、总氮、总磷等常规污染物指标按照《水和废水监测分析方法(第四版)》监测。

2)PFASs 采用安捷伦液相色谱-G6500 系列(四级杆-飞行时间质谱联用仪)进行样品分析。由于痕量污染物 PFASs 对检测人员水平要求较高,按照第三方检测单位提供的预处理方法进行预处理后,送检。

## 3 结果与讨论

### 3.1 农村污水 3 种收集方式的 PFASs 构成分析

图 1 为洛阳镇 6 个村庄排水中的 PFCAs 和 PFASs 百分比构成图。由图 1 可见:中链 PFOA 在 PFCAs 中占比最大为 43.5%~66.54%,而短链 PFBA 所占的比例超过了 2 种中链,PFASs 达到了 8.2%~22.05%,见图 1(a);PFASs 中的 PFOS 占比达到 41.22%~95.84%,见图 1(b);PFDA、PFUnDA、PFDS 等长链 PFASs<sup>[15]</sup>及 MeFOSA、EtFOSA、MeFOSE 等 PFOS 前体物质浓度均低于检出限。这一水质特征与 Arvaniti 等<sup>[16]</sup>对希腊、德国污水处理厂的研究结果相似,进水中 PFASs 都以中链 PFASs 为主,短链 PFASs 浓度水平则相对较低,说明该地区村庄污水中的 PFASs 与城市污水相近。

图 2 为 3 种污水收集方式中 PFASs 浓度特点。由图 2 可见:污水来源为雨污合流和企业排水的 E 村污水处理设施中的 PFASs 浓度最高,为 123.72 ng/L,约为 D 村污水处理设施进水中 PFASs 浓度的 3 倍;污水来源为雨污分流的 A、F 两村设施中 PFASs 的浓度为 100.29、91.89 ng/L,也高于污水

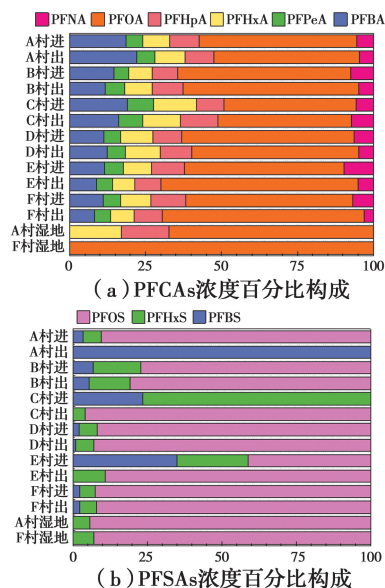


图 1 6 个村庄污水处理设施中 PFCAs(a)和 PFASs(b) 百分比构成图

Fig. 1 Composition of PFCAs(a) and PFASs(b) in sewage treatment facilities in 6 villages

来源为雨污合流的 B、C、D 村,这可能是由于雨水随着地表径流流入污水处理设施,降低了污染物浓度。

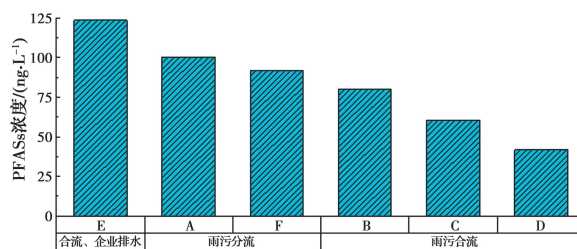


图 2 3 种污水收集方式中 PFASs 浓度特点

Fig. 2 Characteristics of PFASs concentration in three sewage collection methods

表 3 为洛阳镇 6 个村庄污水处理设施进、出水和湿地土壤中 PFASs 的浓度构成。由表 3 可以看出,PFASs 组份中浓度最高的为 PFOS 范围在 N. D. ~79.89 ng/L,其次是 PFOA 范围在 15.03~23.84 ng/L,二者都是中链 PFASs,而短链 PFASs 组份中浓度最高的为 PFBA(全氟丁酸),范围在 3.87~8.6 ng/L。PFASs 的浓度水平表明了该地区全氟化合物使用还是以中链 PFASs 为主,短链 PFASs 还未逐步成为替代物被使用。6 个村庄污水处理设施进水中  $\Sigma\text{PFCAs}$  和  $\Sigma\text{PFASs}$  分别在 28.88~45.22 ng/L 和 4.47~87.05 ng/L,这与已有报道有所不同:Bossi 等<sup>[17]</sup>研究表明,丹麦某污水处理厂进水中  $\Sigma\text{PFCAs}$  和  $\Sigma\text{PFASs}$  分别在 15.0~

19.7 ng/L 和 3.4~11.5 ng/L 之间;王凯等<sup>[18]</sup>发现,辽宁省 4 座污水处理厂进水中  $\Sigma$ PFCA<sub>s</sub> 和  $\Sigma$ PFSA<sub>s</sub> 分别在 81.5~135.9 ng/L 和 3.7~4.6 ng/L 之间;周珍等<sup>[19]</sup>发现,武汉 10 座污水处理厂

进水中  $\Sigma$ PFAS<sub>s</sub> 在 19.1~9 970 ng/L 之间。可见,洛阳镇 6 个村庄污水处理设施进、出水和湿地土壤中 PFAS<sub>s</sub> 的浓度与其他污水厂相差不大,甚至还高于部分地区城市污水。

表 3 洛阳镇 6 个村庄污水处理设施进、出水和湿地土壤中 PFAS<sub>s</sub> 的浓度

Table 3 Concentration of PFAS<sub>s</sub> in inlet and outlet water and wetland soil of sewage treatment facilities in six villages of Luoyang (ng · L<sup>-1</sup>)

设施点	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	$\Sigma$ PFCA <sub>s</sub>	PFBS	PFHxS	PFOS	$\Sigma$ PFSA <sub>s</sub>
A 村进	5.34	1.65	2.52	2.79	15.03	1.55	28.88	2.52	4.24	64.45	71.41
A 村湿地			0.17	0.16	0.68		1.01		0.93	15.41	16.34
A 村出	6.38	1.73	2.87	2.76	13.86	1.32	28.92	2.54			2.54
B 村进	6.09	2.09	3.15	3.50	23.84	3.15	41.82	2.63	6.06	29.49	38.17
B 村出	7.59	4.20	5.97	6.58	37.64	3.18	65.15	6.88	17.36	101.89	126.13
C 村进	8.60	3.92	6.34	4.14	19.67	2.55	45.22	3.63	11.77		15.4
C 村出	5.61	2.73	4.30	4.29	15.23	2.47	34.64		2.45	56.45	58.89
D 村进	4.32	2.27	3.48	4.00	19.63	3.59	37.28	1.56	1.07	1.84	4.47
D 村出	5.65	3.45	4.73	5.55	41.62	3.24	64.24		3.38	27.56	30.93
E 村进	4.14	2.03	3.87	3.47	20.79	2.36	36.67	1.94	5.21	79.89	87.05
E 村出	4.35	2.14	4.05	3.72	19.45	1.68	35.39	0.99	5.32	83.54	89.85
F 村进	3.87	2.06	3.43	4.08	19.30	2.36	35.10	1.38	2.94	52.47	56.8
F 村湿地					0.31		0.31		2.37	30.66	33.03
F 村出	8.01	5.25	7.57	8.96	65.03	2.92	97.74	4.02	10.44	164.03	178.48

### 3.2 农村污水中的 PFAS<sub>s</sub> 来源解析

张晖等<sup>[20]</sup>研究表明,PFOS 的主要来源是市政污水,PFOA 则更多的来源于工业废水。参考王之芳等<sup>[21]</sup>和陈舒等<sup>[22]</sup>研究中所采用的比值法,结合实际情况选用组份 PFOS/PFOA 和 PFOA/PFNA 这 2 个比值对 PFAS<sub>s</sub> 的来源进行分析。PFOS/PFOA 值若大于 1 则表明是 PFOS 的点源污染,否则为降雨输入。而 PFOA/PFNA 的比值在 7~15 之间则说明是工业废水直排,大于 15 则为前驱体的降解。按照这一解析方法,计算洛阳镇 6 个村庄污水 PFAS<sub>s</sub> 来源,结果如表 4 所示。

表 4 水体中 PFAS<sub>s</sub> 组份特征单体比值

Table 4 PFAS<sub>s</sub> component characteristic monomer ratio in water

比值	A 村	B 村	C 村	D 村	E 村	F 村
PFOS/PFOA	4.30	1.24	0	0.09	3.84	2.72
PFOA/PFNA	9.67	7.57	7.71	5.46	8.81	8.18

由表 4 可以看出:

1)A、B、E、F 村污水处理设施的 PFOS/PFOA 的比值都大于 1,说明这 4 个村庄都存在 PFOS 点源

污染问题。

2)6 个村庄污水处理设施除去 D 村外,PFOA/PFNA 的比值都在 7~15 之间,表明这 5 个村庄存在工业废水直接排放的现象。

3)6 座设施的 PFOS/PFOA 的比值都小于 15,表明没有前驱体的降解,这与所检测的结果互相印证。

4)6 个村污水处理设施的收集区域主要为所属范围村庄的生活污水,所以,PFOS 为主要污染物,但因为地处长三角工业地区,有不少微型企业及家庭手工作坊的存在,且大多为机械加工类,其生产废水和生活污水一并进入设施,这与上述 PFOA/PFNA 的比值所得到的结果相呼应。

5)E 村污水处理设施所在的村庄因为离镇区较近,常住人口基数较大,且有企业废水的排入,使其 PFAS<sub>s</sub> 浓度最高。

6)D 村污水处理设施虽然所在村庄为工业园区,但因为工业园区的企业基本上都按照规定将污水排入市政管网,所以设施进水中 PFAS<sub>s</sub> 浓度相对较低。

### 3.3 不同处理工艺对 PFASs 及常规污染物的去除特性分析

3.3.1 A/O、多级 A/O 和 A/O-MBR 工艺对 PFASs 的去除 图 3 为 6 个村庄污水处理设施中 PFASs 进水、出水浓度水平。

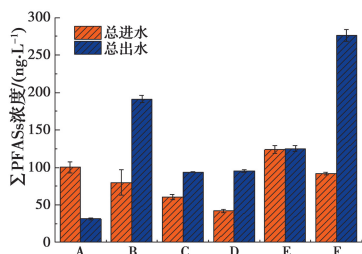


图 3 6 个村庄污水处理设施中 PFASs 进水、出水浓度水平

Fig. 3 Inlet and outlet concentration levels of PFASs in six village sewage treatment facilities

由图 3 可以看出:采用 A/O 工艺的村庄(B、C、D),出水 PFASs 浓度均高于进水 PFASs 浓度,表明 A/O 工艺并不能有效地去除污水中的 PFASs;采用多级 A/O 工艺的 E 村,出水 PFASs 浓度略高于进水 PFASs,对 PFASs 也不能去除;采用 A/O-MBR 工艺的 A 村污水处理设施对 PFASs 具有较好的去除效率,结合表 2 可以发现,出水中的中链 PFASs 都有所降低,尤以 PFOS 为最,从 64.45 ng/L 降到 15.41 ng/L,去除率达 76.09%,但短链 PFASs 不仅不能去除,反而有所增加。表明经过 A/O-MBR 处理,中链 PFASs 会降解成短链 PFASs,而短链 PFASs 却很难进一步降解;与 A/O 工艺相比,A/O-MBR 对 PFASs 有一定去除效率,说明 MBR 膜反应器具有的较高悬浮活性污泥浓度能将更多的 PFASs 从水相吸附到污泥相上,并进一步进行微生物分解,使得中链 PFASs 得到降解<sup>[23]</sup>;采用 A/O-MBR 工艺的 F 村污水处理设施出水 PFASs 浓度较进水浓度高,是由于该设施由 A/O 原位提升改造为 A/O-MBR,稳定运行两周后常规污染物的去除效率得到较大提升,但对 PFASs 去除效率的提升并没有同步实现,表明 MBR 系统对 PFASs 去除可能需要更长的培养驯化时间;比较表 2 的常规污染去除效率,A/O 工艺和多级 A/O 工艺对常规污染物的去除效率也低于 A/O-MBR,主要体现在对  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的去除效率上,尤其是 TP、TN,可能是 A/O-MBR 装置内具有更高的污泥量,提升强化了生物降解能力,具有更好的硝化/反硝化、吸磷/释磷效应,并强化生物吸附、降解 PFASs。湿地作为尾水深度净化系统,植物根系也可以吸收磷元素及痕量

污染物,通过湿地土壤及其微生物吸附或降解 PFASs,对地表水污染起到了进一步深度净化作用。

3.3.2 湿地对 PFASs 的去除效能分析 由图 1、表 3 可以看出:湿地土壤对 PFASs 的去除较多的组分为 PFOS、PFOA,且 PFOS 优于 PFOA,出水 PFOS 浓度从 15.41 ng/L 降至检出限以下,这可能是由于 PFOS 的固-液分配系数  $K_d$  高于 PFOA<sup>[24]</sup>,使得 PFOS 比 PFOA 更容易吸附到土壤中。湿地土壤吸附的 PFASs 中,5 种短链 PFASs 只有  $\text{PFH}_x\text{S}$  和  $\text{PFH}_x\text{A}$ (全氟己酸)检出且浓度较低,浓度分别为 0.93、0.17 ng/g,短链 PFASs 的碳链长度和辛醇-水分配系数  $K_{ow}$  比中、长链 PFASs 更短、更小<sup>[1]</sup>,导致了较低的吸附势和疏水性。短链 PFASs 更易存在于液相中而不是固相中,使得短链 PFASs 出水浓度相对较高。种植于土壤层的湿地植物,则可以通过植物根系的被动吸收将部分 PFASs 从土壤吸收到植物体内。据文献报道,小麦根部可以吸收 PFASs,且吸收量受 PFASs 碳链长度影响<sup>[25]</sup>;当土壤中 PFOS、PFOA 浓度为 1.0~25.0 mg/kg 时,PFOS、PFOA 对水稻、大豆、油菜的出苗率、株高、生物量均无明显影响<sup>[26]</sup>;当 PFOS 浓度升高至 200 mg/L 时,小麦幼苗抗氧化防御系统会受到损害<sup>[27]</sup>。因为种植的是景观性湿地植物,所以,不存在 PFASs 通过食物链进入人体的情况。湿地系统建成均已运行 2 a 以上,土壤中检测出的 PFASs 浓度仍较低,可以推测,湿地系统在较长一段时间内对 PFASs 仍具有一定的去除能力。

## 4 结论

1) 6 种 PFCA 和 3 种 PFSA 在 6 个村庄污水处理设施进水中除了 PFOS 的检出率为 83.33%,其余检出率均为 100%。PFSA 中浓度最高的组份为 PFOS,浓度范围为 N.D.~79.89 ng/L、PFCA 浓度最高的组份为 PFOA,浓度范围为 3.87~8.6 ng/L。说明 6 个村庄排水均含有 PFASs,污染物主要为中链 PFASs。3 种不同污水收集方式中的 PFASs 浓度特征为雨污合流及企业排水>雨污分流>雨污合流。

2) 接触氧化 A/O 工艺和多级 A/O 工艺并不能有效地去除污水中的 PFASs;A/O-MBR 工艺对 PFASs 的去除效果较好,体现在中链 PFASs 的浓度有所降低,尤以 PFOS 组份为最,浓度从 64.45 ng/L 降到 15.41 ng/L,去除率达到 76.09%,但对短链 PFASs 未见有明显去除。MBR 膜反应器具有

的较高悬浮活性污泥浓度能将更多的 PFASs 从水相吸附到污泥相上,使得中链 PFASs 得到降解,降解率为 81.27%。

3)人工湿地对中链 PFASs 具有较好的去除效果,湿地出水中 PFOS 可从 15.41 ng/L 降至检出限以下。较低的吸附势和疏水性使得短链 PFASs 更易存在于液相中而不是固相中,导致出水短链 PFASs 浓度较高。湿地植物可以通过根系的主动吸收将部分 PFASs 从土壤吸附到植物体内,土壤中检测出的 PFASs 浓度较低,可以推测,湿地系统在较长时间内对 PFASs 仍具有一定的去除能力。

#### 参考文献:

- [1] 马洁, 陈红瑞, 王娟, 等. 4 种短链全氟化合物替代物在城市污水处理厂的污染特征研究[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 191-202.  
MA J, CHEN H R, WANG J, et al. Pollution characteristics of four short chain perfluorinated compound substitutes in municipal wastewater treatment plant [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3): 191-202. (in Chinese)
- [2] 曹莹, 张亚辉, 雷昌文, 等. 环境中全氟化合物污染状况及生态毒性评估[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(6): 561-567.  
CAO Y, ZHANG Y H, LEI C W, et al. Environmental pollution and ecological toxicity of perfluorinated chemicals: A review [J]. Journal of Environment and Health, 2012, 29(6): 561-567. (in Chinese)
- [3] 宋彦敏, 周连宁, 郝文龙, 等. 全氟化合物的污染现状及国内外研究进展[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 82-86.  
SONG Y M, ZHOU L N, HAO W L, et al. Pollution status and related research progress of perfluorinated compounds [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(10): 82-86. (in Chinese)
- [4] WANG Z Y, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions [J]. Environment International, 2015, 75: 172-179.
- [5] 孔祥云, 王华, 陈虹, 等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(Sup1): 5-9.  
KONG X Y, WANG H, CHEN H, et al. Concentrations of perfluorinated compounds in the environment and their toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38 (Sup1): 5-9. (in Chinese)
- [6] 高丽娟, 刘静玲, 陈楠楠, 等. 辽河流域全氟和多氟烷基化合物来源、赋存和风险评估研究进展[J]. 水资源保护, 2019, 35(4): 63-70.  
GAO L J, LIU J L, CHEN N N, et al. Research progress of evaluation on sources, occurrence and ecological risk of per- and polyfluoroalkyl substances in Liaohe River Basin [J]. Water Resources Protection, 2019, 35(4): 63-70. (in Chinese)
- [7] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 7954-7961.
- [8] HOUDE M, DE SILVA A O, MUIR D C G, et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: An updated review [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 7962-7973.
- [9] LIM T C, WANG B, HUANG J, et al. Emission inventory for PFOS in China: Review of past methodologies and suggestions [J]. The Scientific World Journal, 2011, 11:1963-1980.
- [10] ZHANG Y Z, WANG B, WANG W, et al. Occurrence and source apportionment of Per- and poly-fluorinated compounds (PFCs) in North Canal Basin, Beijing [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 36683.
- [11] WANG T Y, KHIM J S, CHEN C L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization [J]. Environment International, 2012, 42(1): 37-46.
- [12] LIU B L, ZHANG H, XIE L W, et al. Spatial distribution and partition of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in Rivers of the Pearl River Delta, Southern China [J]. Science of the Total Environment, 2015, 524/525: 1-7.
- [13] PAN C G, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatial distribution of perfluoroalkyl substances in surface sediments of five major rivers in China [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 68(3): 566-576.
- [14] 杨琳, 李敬光. 全氟化合物前体物质生物转化与毒性研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 649-655.  
YANG L, LI J G. Perfluorinated compound precursors: Biotransformation and toxicity [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(4): 649-655. (in Chinese)
- [15] 夏小雨, 吴明红, 徐刚, 等. 上海特征性点源周边环境

- 水体中全氟化合物的环境行为特性[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2019, 25(2): 266-274.
- XIA X Y, WU M H, XU G, et al. Distribution and profiles of perfluorinated compounds in surrounding surface water around a specific point-source in Shanghai [J]. *Journal of Shanghai University(Natural Science Edition)*, 2019, 25(2): 266-274. (in Chinese)
- [16] ARVANITI O S, VENTOURI E I, STASINAKIS A S, et al. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid - water distribution coefficients [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240: 24-31.
- [17] BOSSI R, STRAND J, SORTKJÆR O, et al. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments [J]. *Environment International*, 2008, 34(4): 443-450.
- [18] 王凯, 郭昌胜, 张远, 等. 不同微生物处理工艺对全氟化合物的去除效果[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(1): 110-116.
- WANG K, GUO C S, ZHANG Y, et al. Removal efficiency of perfluorinated compounds with different microbial treatment techniques [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(1): 110-116. (in Chinese)
- [19] 周珍, 胡宇宁, 史亚利, 等. 武汉地区水环境中全氟化合物污染水平及其分布特征[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 425-433.
- ZHOU Z, HU Y N, SHI Y L, et al. Occurrence and distribution of per-and polyfluoroalkyl substances in waste water and surface water samples in Wuhan [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 425-433. (in Chinese)
- [20] 张晖, 史江红, 东口朋宽, 等. 倒置 A<sup>2</sup>O 污水处理厂 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征及其总量分析[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(4): 872-880.
- ZHANG H, SHI J H, HIGASHIGUCHI T, et al. Quantitative determination and mass flow analysis of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) during reversed A<sup>2</sup>O wastewater treatment process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(4): 872-880. (in Chinese)
- [21] 王之芬, 梁新秀, 占笔成, 等. 快速城市化流域全氟化合物的污染特征及生态风险[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2019, 55(3): 543-552.
- WANG Z F, LIANG X X, ZHAN B C, et al. Pollution characteristics and ecological risk of perfluorinated compounds in a rapidly urbanizing catchment [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2019, 55(3): 543-552. (in Chinese)
- [22] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 579-585.
- CHEN S, JIAO X C, GAI N, et al. Composition and source of perfluorinated compounds in soil and waters from the rural areas in Eastern China [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 579-585. (in Chinese)
- [23] 范庆, 邓述波, 周琴, 等. 城市污水处理厂中全氟化合物的存在及去除效果研究[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(1): 30-35.
- FAN Q, DENG S B, ZHOU Q, et al. Occurrence and removal of perfluorinated compounds in municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(1): 30-35. (in Chinese)
- [24] 汪磊, 张彰, 张宪忠, 等. 污水处理厂中全氟化合物的污染研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(7): 1363-1368.
- WANG L, ZHANG Z, ZHANG X Z, et al. Removal of perfluorinated compounds by wastewater treatment plants [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1363-1368. (in Chinese)
- [25] 关月. 小麦对全氟化合物的吸收研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- GUAN Y. Uptake of perfluorinated compounds (PFCs) by wheat [D]. Dalian, Liaoning: Dalian University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [26] 杨鸿波, 廖朝选, 赵亚洲, 等. 3种作物初期生长对全氟辛烷磺酸盐和全氟辛酸的响应及富集特征[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(15): 232-237.
- YANG H B, LIAO C X, ZHAO Y Z, et al. Response and enrichment characteristics of initial growth of three crops to perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(15): 232-237. (in Chinese)
- [27] ZHOU L N, XIA M J, WANG L, et al. Toxic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA) on germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 420-425.

(编辑 王秀玲)