

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

南京工业区分夏季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析 ..... 刘静达,安俊琳,张玉欣,师远哲,林旭 (1733)

南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性 ..... 梁静舒,安俊琳,王红磊,张玉欣,王俊秀,施双双,王潇 (1743)

广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素 ..... 高元官,张凯,王体健,陈志明,耿红,孟凡 (1753)

神农架大九湖大气中的多环芳烃 ..... 金梦云,邢新丽,柯艳萍,郑煌,胡天鹏,孙焰,丁洋,李绘,张泽洲,祁士华 (1760)

沧州市春季 NMHCs 空间分布特征 ..... 段菁春,周雪明,张鹤丰,谭吉华,胡京南,柴发合 (1769)

北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征 ..... 梁云平,张大伟,林安国,马召辉,邹晓东 (1775)

生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 ..... 邵珠泽,郑国砥,王元刚,高定,朱彦莉,陈同斌,聂二旗 (1783)

低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性 ..... 姜理英,张迪,郭海倩,缪晶晶,陈怡伶,李慧 (1792)

运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析 ..... 武媛媛,李如梅,彭林,端允,王海京,李颖慧,白慧玲,牟玲 (1799)

高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险:以常州市为例 ..... 姚静波,王明新,齐今笛,孙向武,张文艺 (1807)

上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系 ..... 董小芳,邓黄月,张杰,朱志鹏,王琳,郑祥民,周立旻 (1817)

DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响 ..... 张允华,楼狄明,谭丕强,胡志远 (1828)

我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价 ..... 张秋秋,潘申龄,刘伟,张昱,安伟 (1835)

基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估 ..... 王阳,徐明芳,耿梦梦,黎明,陈耕南 (1842)

北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险 ..... 张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,赵晓辉,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (1852)

长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素 ..... 孙语嫣,白莹,苏荣国,石晓勇 (1863)

垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制 ..... 肖骁,何小松,高如泰,席北斗,张慧,黄彩红,李丹,袁志业 (1873)

3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用 ..... 李立青,胡楠,刘雨情,涂声亮,陈华超 (1881)

三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响 ..... 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华 (1889)

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响 ..... 姜应和,李瑶,张莹,张翔凌 (1898)

湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响 ..... 李薛晓,程思超,方舟,李先宁 (1904)

阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响 ..... 丁为俊,于立亮,陈杰,成少安 (1911)

臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响 ..... 刘海龙,付晶森,郭雪峰,柴建恬,张忠民 (1918)

紫外线和次氯酸钠对 *Escherichia coli* 和 Poliovirus 的消毒作用 ..... 徐丽梅,张崇森,王晓昌,吉铮,周进宏 (1928)

不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用 ..... 王星星,林建伟,詹艳慧,张志斌,邢云青,姜博汇,储鸣 (1936)

树脂基纳米钛铝氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟 ..... 陈家凯,聂广泽,刘志英,姚远,徐炎华 (1947)

灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响 ..... 朱培颖,李大鹏,于胜楠 (1957)

城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律 ..... 桑浪涛,石烜,张彤,付博文,金鹏康 (1965)

11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋 ..... 周林军,古文,刘济宁,石利利,徐炎华 (1972)

反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性 ..... 金鹏康,杨珍瑞,李蓉,李岩,周立辉 (1982)

Fe<sup>(0)</sup>-活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素 ..... 吕永涛,刘婷,曾玉莲,孙婷,张瑶,王磊 (1991)

两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较 ..... 李惠娟,彭党聪,陈国燕,王博,姚倩,卓杨 (1997)

基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响 ..... 闰刚,徐乐中,沈耀良,吴鹏,张婷, Samwine Thomas (2006)

温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响 ..... 范军辉,郝瑞霞,朱晓霞,万京京,刘思远,王丽沙 (2012)

SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析 ..... 杨波,徐辉,冯修平,李方,田晴,马春燕 (2021)

喹啉降解菌 *Ochrobactrum* sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用 ..... 徐伟超,吴翠平,张玉秀,张琪,张怡鸣 (2030)

锰氧化菌 *Arthrobacter* sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制 ..... 万文结,薛芷筠,张泽文,何冬兰 (2036)

温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响 ..... 周同,于德爽,李津,吴国栋,王晓静 (2044)

包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析 ..... 许晓毅,尤晓露,吕晨培,王斌,胡碧波 (2052)

强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落 ..... 曹知平,吴静,左剑恶,王晓璐,王翀,王广启,王凯军,钱易 (2059)

三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征 ..... 秦红,任庆水,杨文航,李昌晓 (2065)

川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素 ..... 田琳琳,朱波,汪涛,赵原,董宏伟,任光前,胡磊 (2074)

双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 伍延正,张苗苗,秦红灵,陈春兰,王娟,魏文学,李勇 (2084)

生物炭介导的不同地表条件下土壤 N<sub>2</sub>O 的排放特征 ..... 邹娟,胡学玉,张阳阳,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬 (2093)

垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征 ..... 熊瑛,王龙昌,杜娟,赵琳璐,周泉,张赛 (2102)

广东省土壤 Cd 含量空间分布预测 ..... 孙慧,郭治兴,郭颖,袁宇志,柴敏,毕如田,杨静 (2111)

宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价 ..... 张鹏岩,康国华,庞博,郭依,何坚坚,秦明周 (2125)

腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响 ..... 王青清,蒋珍茂,王俊,魏世强 (2136)

紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征 ..... 李秋言,赵秀兰 (2146)

生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用 ..... 吴志娟,毕二平 (2154)

两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制 ..... 王彤彤,马江波,曲东,张晓媛,郑纪勇,张兴昌 (2161)

牛粪源粪炭及其生物炭对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性 ..... 杜文慧,朱维琴,潘晓慧,沈旭阳,陈思远,陈可乐,坎吉汗·木沙拉,张杭君,丁颖 (2172)

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制 ..... 鲍玥,周旻昀,邹骏华,史宇滨,万先凯,史惠祥 (2182)

《环境科学》征稿简则(2020) 《环境科学》征订启事(2035) 信息(1782, 1798, 1827)

# 11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋

周林军<sup>1,2</sup>, 古文<sup>3</sup>, 刘济宁<sup>1\*</sup>, 石利利<sup>1</sup>, 徐炎华<sup>2\*</sup>

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042; 2. 南京工业大学环境学院, 南京 211816; 3. 南京沙夫特环境科技有限公司, 南京 210042)

**摘要:** 邻苯二甲酸酯具有内分泌干扰效应, 已对环境生物带来了较大的风险. 研究了 11 种邻苯二甲酸酯的好氧生物降解性, 及在活性污泥中的去除特性. 快速生物降解性测试结果表明邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二甲乙酯(dimethoxyethyl phthalate, BMEP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二戊酯(dinamyl phthalate, DNPP)、邻苯二甲酸二己酯(di-*n*-hexyl phthalate, DNHP)以及邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]具有快速生物降解性, 邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP)及邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DHP)28d 生物降解但未通过 10 d 观察期, 邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPP)28 d 生物降解率只有 43.5%. 好氧污泥降解动力学实验中, 11 种邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)降解随时间变化呈典型的一级动力学规律, 相关系数  $r^2 > 0.96$ , 降解速率常数为  $0.021 \sim 1.11 \text{ h}^{-1}$ , 降解半衰期在  $0.625 \sim 32.7 \text{ h}$  之间. 在室内好氧污泥模拟实验中, 当水力停留时间为 12 h 时候, DNPP 生物去除率为  $55\% \sim 70\%$ , 其余 10 种 PAEs 去除率大于  $80\%$ , 当水力停留时间为 24 h 时, 所有 PAEs 去除率都达到  $90\%$  以上. 使用 GC/MS 分析了 PAEs 在好氧生化污水处理厂中的暴露水平, 结果表明, DMP、DEP、DIBP、DBP 以及 DEHP 在二级出水浓度分别为  $\text{ND} \sim 44.0$ 、 $\text{ND} \sim 12.0$ 、 $60.4 \sim 594$ 、 $88.0 \sim 823$  和  $130 \sim 728 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , PAEs 在不同 STP 中的去除率结果差异较大, 可能与 STP 运行工艺和运营水平有关. STP 模型预测结果表明, PAEs 在 STP 中的去除过程主要为生物降解, DPP、DNP 和 DEHP 由于较高的  $\lg K_{oc}$ , 可一定程度地被污泥吸附去除.

**关键词:** 邻苯二甲酸酯(PAEs); 生物降解; 污水处理; 模型; 去除率

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-1972-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201610021

## Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System

ZHOU Lin-jun<sup>1,2</sup>, GU Wen<sup>3</sup>, LIU Ji-ning<sup>1\*</sup>, SHI Li-li<sup>1</sup>, XU Yan-hua<sup>2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Pesticide Environment Assessment and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China; 2. College of Environment, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, China; 3. Nanjing Environmental Safety Tech Co., Ltd., Nanjing 210042, China)

**Abstract:** Phthalic acid esters have potential environmental risk due to their endocrine disrupting effect. The biodegradable and removal characteristics of 11 phthalic acid esters were studied. The results showed that dimethyl phthalate (DMP), dimethoxyethyl phthalate (BMEP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), diisobutyl phthalate (DIBP), dinamyl phthalate (DNPP), di-*n*-hexyl phthalate (DNHP) and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) had ready biodegradability, dinonyl phthalate (DNP) and dicyclohexyl phthalate (DHP) could be biodegraded but did not pass the 10 d window-period, and only 43.5% of diphenyl phthalate (DPP) was biodegraded on 28d. The degradation curves of 11 PAEs all obeyed typical first-order kinetics in aerobic sludge kinetics test, with the correlation coefficient  $r^2 > 0.96$ , the degradation rate constant was between  $0.021 \sim 1.11 \text{ h}^{-1}$ , and the degradation half-life was between  $0.625 \sim 32.7 \text{ h}$ . In aerobic sludge simulation test, the removal rates of 10 PAEs were  $> 80\%$  at hydraulic detention time of 12h, except that DNPP was only  $55\% \sim 70\%$ . The removal rates of all PAEs reached  $90\%$  at hydraulic detention time of 24h. The relative high exposure in effluent for DMP, DEP, DIBP, DBP and DEHP was found by using GC/MS, with the residue concentrations of  $\text{ND} \sim 44.0$ ,  $\text{ND} \sim 12.0$ ,  $60.4 \sim 594$ ,  $88.0 \sim 823$  and  $130 \sim 728 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. The results from STP model prediction showed that the removal in STP was mainly contributed by biodegradation, but for DPP, DNP and DEHP, the absorption removal was also an important removal way.

**Key words:** phthalic acid ester(PAEs); biodegradation; sewage treatment; model; removal rate

邻苯二甲酸酯(PAEs), 又名酞酸酯, 是由两个侧链基团(—COOR)共享一个苯环的 1,2-苯二甲

酸酯类化合物(见表 1)<sup>[1,2]</sup>. 邻苯二甲酸酯作为塑化剂, 其广泛用于有机合成、塑料制品、橡胶、涂

收稿日期: 2016-10-08; 修订日期: 2016-12-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA060A308); 环境保护公益性行业科研专项(201309028)

作者简介: 周林军(1986~), 男, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为环境化学及化学品风险评估, E-mail: zhoulj@nies.org

\* 通信作者, E-mail: ljn@nies.org; xuyh@njtech.edu.cn

料,玩具等行业<sup>[3-6]</sup>. 目前全球许多国家的环境介质中普遍检出 PAEs<sup>[7]</sup>. PAEs 极易从各种材料或者日常用品中释放出来<sup>[8]</sup>,它们可通过饮食、呼吸、或者皮肤接触暴露于人体和动物体,有多项研究报告 PAEs 具有毒性以及“三致效应”,例如长期

暴露于 PAEs 可能会产生致癌以及先天性畸形的严重影响<sup>[9]</sup>,且多数 PAEs 对动物体有明显的内分泌干扰作用,如影响男性精液质量以及内分泌系统紊乱等(如过早发育或者发育不全,异常肥胖,孩童痴呆等)<sup>[10]</sup>.

表 1 11 种 PAEs 的理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of 11 PAEs

物质名称	CAS 号	亨利系数 /Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	分配系数	吸附系数	水溶解度 /mg·L <sup>-1</sup>	蒸气压/Pa
DMP	131-113-3	0.011	1.60	1.50	1800	0.616
BMEP	117-82-8	5.40 × 10 <sup>-6</sup>	1.11	1.32	1737	0.030
DEP	84-66-2	0.044	2.24	2.02	720	0.339
DPP	84-62-8	3.10 × 10 <sup>-3</sup>	4.10	4.12	1.96	1.82 × 10 <sup>-4</sup>
DBP	84-74-2	0.120	4.50	3.28	11.2	0.030
DIBP	84-69-5	0.120	4.11	2.91	5.06	0.002
DNPP	13-18-0	0.219	5.62	3.59	0.178 7	0.026
DNHP	84-75-3	0.385	6.82	4.11	0.01	0.003
DNP	84-76-4	2.11	9.52	5.67	0	5.17 × 10 <sup>-5</sup>
DHP	84-61-7	0.010	6.20	4.12	2.40	6.1 × 10 <sup>-4</sup>
DEHP	117-81-7	1.03	7.6	5.08	0.001	0.002 7

PAEs 潜在的环境风险使得此类化合物受到全球的广泛关注. 许多国家和组织已经采取措施控制 PAEs 的生产和使用,如 DEHP、DBP、DEP、DMP、DOP 等物质已经被美国、加拿大以及欧盟等列入优先污染物名单中<sup>[11]</sup>,其中 DEHP 与 DBP 更是被美国严格禁止用于儿童玩具以及日用品.

污水处理厂(sewage treatment plants, STP)是 PAEs 向环境中排放的一个重要中转站,含 PAEs 的工业废水以及生活污水都要进入 STP 进行生化处理. PAEs 在 STP 中的去除过程包括生物降解和污泥吸附. 有研究表明,DBP 和 DEHP 由于其较强的吸附能力,使得它们极易吸附于剩余污泥或者活性污泥颗粒中,难以进一步降解<sup>[12,13]</sup>. 但是由于不同 PAEs 的理化性质存在差异,如 PAEs 的吸附系数( $\lg K_{oc}$ )为 1.32 ~ 5.0,生物降解潜力也不尽相同,使得 PAEs 在 STP 中的分布变得复杂. 若此类物质无法在 STP 中有效去除,则二级出水排进地表水后势必对生态系统以及人和动物健康造成威胁,因此关注和研究 PAEs 在污水处理系统中的分布与归趋,对于环境风险评估以及风险防控具有重要意义.

本文参考经济合作与发展组织(organization for economic cooperation and development, OECD)的化学品生物降解性测试导则,首先测定了 11 种 PAEs 在环境中的快速生物降解性,然后研究了 PAEs 在好氧活性污泥中的降解速率和降解动力学,最后采用 STP 室内模拟、STP 现场实测及 STP 模型预测相

结合的方式,研究了 PAEs 在 STP 中分布、归趋及暴露水平进行了预测,以期为化学品环境暴露与风险评估提供更有效和真实的基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

BOD 检测仪(Oxitop OC100,WTW,德国);好氧生化污水处理模拟系统(KLD4N/SR,德国);可控恒温培养箱(LOVIBOND,罗威邦,德国);气相色谱串联质谱仪(GC/MS,Agilent 7890A,安捷伦,美国);5975C 三重四级杆质谱检测器(Agilent 5975 C),毛细管色谱柱(Agilent,30 m × 0.250 mm,0.25 μm). 总有机碳(TOC)分析仪(N/C 3100,耶拿,德国);

旋转蒸发器(BUCHI/R-210,瑞士);氮吹仪(ANPEL,安谱);水质多参数电极(HQ 40 d,哈希,美国);电子天平(梅特勒托利多,瑞士);高速冷冻离心机(CR22GII,日立,日本);纯水器(Milli-Q,密里博,美国);移液器(FINNPETTE,赛默飞世尔,美国);恒温磁力搅拌器(国华,HJ-3);5804 高速离心机(Eppendorf,德国). 16 通道固相萃取装置(Waters,美国);HLB 固相萃取柱(500 mg,6cc,Waters,美国),PSA 柱(1 g,6cc;Waters,美国).

PAEs 标准品(分析纯,百灵威化学). 正己烷(色谱纯,MERCK);二氯甲烷(色谱纯,MERCK);乙酸乙酯(色谱纯,MERCK).

实验中的活性污泥采自南京某生活污水处理厂的曝气池。

## 1.2 PAEs 的好氧生物降解实验

### 1.2.1 呼吸计量法实验(301F)

快速生物降解实验基于 OECD 301F 方法<sup>[14]</sup>。本实验在 500 mL BOD 瓶中进行。向瓶中分别添加 297 mL 培养基, 3 mL 活性污泥悬浮液 ( $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 以及约 15 mg PAEs, 使活性污泥浓度为  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , PAEs 浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 此外, 设置不含受试物的接种物空白对照, 含苯甲酸钠程序对照(苯甲酸钠作为参比物, 指示污泥活性)。所有瓶子在  $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  下密闭恒温搅拌 28 d。28 d 内的氧消耗通过 BOD 分析仪测定。PAEs 的生物降解率  $R$  按照式 (1) 计算。

$$R = \frac{Q_T - Q_C}{c \times \text{ThOD}_T} \times 100 \quad (1)$$

式中,  $R$  为生物降解率(%);  $T$  代表受试物;  $Q_T$  和  $Q_C$  分别为受试物和空白的氧消耗( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $c$  为受试物浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $\text{ThOD}_T$  为受试物的理论需氧量( $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )。

### 1.2.2 好氧降解动力学实验

将活性污泥悬浮液( $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )接种于 STP 模拟系统的曝气罐中, 连续充氧曝气, 每天加入适量合成污水驯化一个月<sup>[15]</sup>。驯化结束后, 将 500 mL 活性污泥悬浮液转移到离心瓶中, 使用高速冷冻离心机 ( $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 离心 5 min 后弃去上清液, 然后用去离子水重新溶解污泥团, 充分混匀分散后重复上述步骤至少 3 次, 从而尽可能洗涤污泥中自身残留的 PAEs (经过洗涤的污泥中检出的 PAEs 化合物浓度  $< 5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。用去离子水将洁净的污泥配制成  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的悬浮液。向其中添加 11 种 PAEs, 使得 PAEs 在污泥悬浮液中最终浓度为  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 持续搅拌培养, 确保溶解氧达到  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上, 每隔一定时间采样并使用 GC/MS 方法测定 36 h 内污泥中 PAEs 变化。

使用一级动力学方程拟合 PAEs 浓度随时间的变化曲线, 拟合公式如下:

$$d = d_0 e^{-k_b t} \quad (2)$$

式中,  $d$  为受试物在  $t$  时刻的残留率(%),  $d_0$  为受试物的初始百分比(%);  $k_b$  为速率常数( $\text{s}^{-1}$ );  $t$  为时间(h)。

$$\text{DT}_{50} = \frac{\ln 2}{k_b} \quad (3)$$

式中,  $\text{DT}_{50}$  为降解半衰期 (h)。

## 1.3 模拟生物降解实验

将活性污泥悬浮液( $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )接种于生物降解模拟系统的曝气罐中, 连续充氧。实验期间, 含有 PAEs ( $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和合成污水的进水 ( $\text{TOC} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 以  $420 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  的流速进入曝气罐中, 平均水力停留时间 (HRT) 约为 11.2 h。当化学品去除率达到稳定后, 调整进水泵转速, 改变水力停留时间分别为 12 h 和 24 h 继续测试。实验期间, 每天测定曝气罐中活性污泥悬浮固体的浓度, 并定期去除多余的污泥, 使污泥浓度稳定在  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 1.4 STP 模型预测与分析

国际针对化学品在污水处理阶段的暴露和归趋评估多采用模型预测。周林军等系统调研了我国的 STP 工艺和环境场景参数, 应用逸度、惠特曼双阻力扩散及一级动力学降解等理论, 开发了基于我国典型污水处理工艺和环境参数以及与文献<sup>[16]</sup>相匹配的 C-STP(O) 预测模型<sup>[17,18]</sup>, 用于评估化学品在污水处理阶段的暴露和归趋。

C-STP(O) 将初沉池、曝气池和二沉池按照水相、悬浮颗粒相、污泥相及空气相划分成 9 箱。模型包括输入、计算、输出这 3 个过程, 输入参数包括化学品固有特性(如分子量、水溶解度、 $\log K_{ow}$ 、蒸气压以及快速生物降解性等)以及环境场景参数(模型默认); 模型预测生产使用过程中排放的化学品废水经由 STP 处理后的去除率, 包括向水、大气和污泥归趋因子及生物降解去除率。

在本研究中, PAEs 的  $\lg K_{ow}$ 、 $\lg K_{oc}$ 、亨利常数、水溶解度、蒸气压数据来自 OECD echemportal 数据库<sup>[19]</sup>, 快速生物降解性数据采用 2.1 节的测定结果; C-STP(O) 模型场景参数使用模型默认参数。

## 1.5 STP 现场采样以及分析

### 1.5.1 样品中溶解性有机碳测定

取 STP 进水及出水各 10 mL, 过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 加  $200 \mu\text{L}$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸酸化去除水样中无机碳后, 用 TOC 分析仪测定 DOC, 每个样品 3 个平行。pH、溶解氧 (DO) 以及电导率等指标使用水质多参数测定仪测定。

### 1.5.2 样品中目标物浓度测定

水样和污泥样品从江苏淮安市某 18 家污水处理厂采集。水样和活性污泥均采集 3 L 于棕色玻璃瓶中。水样提取使用 Oasis HLB (500 mg, 6 mL) 固相萃取柱萃取, 固相萃取柱依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 甲醇、5 mL 超纯水活化; 上样结束后使用 10 mL 二氯甲烷洗脱。将洗脱液在微弱的氮气流中吹干,

最后用 1 mL 正己烷复溶, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后待 GC/MS 分析。

将采集的活性污泥悬浮液进行离心分离, 将污泥风干后研磨成粉末状, 称取 5.0 g 污泥, 使用 25

mL 二氯甲烷超声萃取污泥两次, 每次 15 min, 收集合并萃取液后旋转蒸发至约 1.0 mL, 使用无水硫酸钠 Sep-Pak PSA 柱净化。水样以及活性污泥的回收率结果见表 2。

表 2 11 种 PAEs 的回收率和相对标准偏差 (RSD)

Table 2 Recovery and relative standard deviation (RSD) of eleven PAEs

目标物	水样			活性污泥		
	加标浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	RSD/%	加标浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
DMP	1.0	77.0	3.65	—	—	—
	10.0	110	7.21	10.0	105	6.10
	100.0	101	2.34	100.0	119	5.21
DEP	1.0	78.4	6.78	—	—	—
	10.0	114	2.17	10.0	69.6	8.30
	100.0	98.2	2.50	100.0	84.2	2.50
DIBP	1.0	115	6.45	—	—	—
	10.0	103	0.55	10.0	98.5	8.69
	100.0	99.5	2.17	100.0	112	8.4
DBP	1.0	83.2	3.19	—	—	—
	10.0	114	0.56	10.0	70.2	8.21
	100.0	112	2.60	100.0	75.2	1.25
BMEP	1.0	91.2	3.50	—	—	—
	10.0	111	2.24	10.0	111	3.80
	100.0	119	4.14	100.0	95.4	2.22
DNPP	1.0	72.0	3.10	—	—	—
	10.0	83.2	5.48	10.0	68.7	5.40
	100.0	117	3.80	100.0	92.5	6.50
DNHP	1.0	71.5	1.10	—	—	—
	10.0	66.1	3.53	10.0	119	5.81
	100.0	78.8	4.21	100.0	101	2.27
DHP	1.0	73.2	0.90	—	—	—
	10.0	107	3.94	10.0	83.2	7.15
	100.0	95.4	2.10	100.0	105	2.57
DEHP	1.0	69.7	2.10	—	—	—
	10.0	85.4	2.65	10.0	95	3.5
	100.0	78.2	1.15	100.0	111	2.6
DPP	1.0	70.2	6.34	—	—	—
	10.0	96.4	2.72	10.0	109	2.6
	100.0	107	4.30	100.0	119	8.24
DNP	1.0	88.9	2.50	—	—	—
	10.0	71.6	6.72	10.0	106	6.21
	100.0	75.2	0.65	100.0	84.5	7.27

### 1.5.3 仪器分析方法

色谱条件: Agilent DB 1701 (30 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) 毛细管色谱柱; 流量 1.5 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>, 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$ ; 不分流, 隔垫吹扫流量 20 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>; 辅助加热器: 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 离子源 (EI) 230 $^{\circ}\text{C}$ ; MS 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

程序升温流程: 60 $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 以 20  $^{\circ}\text{C} \cdot$  min<sup>-1</sup>

上升至 180 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 8 min; 以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot$  min<sup>-1</sup> 上升至 250 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min; 以 25  $^{\circ}\text{C} \cdot$  min<sup>-1</sup> 上升至 300 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min。

## 2 结果与讨论

**2.1 PAEs 的快速生物降解性及生物降解动力学表征**  
采用 OECD 呼吸计量法 (301F) 同时测定 11 种邻苯二甲酸酯的快速生物降解性, 各物质的生物降

解曲线见图 1. 从中可见,参比物苯甲酸钠在第 6 d 开始生物降解率达到 60%,并通过 10 d 观察期,表明污泥活性良好,实验结果有效. 28 d 期间 11 种 PAEs 发生了不同程度的降解,从表 3 可知,8 种 PAEs 10 d 观察期降解率 >60%,属于快速生物降解性化学品. DNP 和 DHP 虽然 28 d 生物降解率超过 60%,但 10 d 观察期未达到 60%. DPP 在 28 d 的生物降解率只有 43.5% (<60%).

根据欧盟和美国的化学品快速生物降解性测试结果外推生物降解速率( $k$ )的标准<sup>[20]</sup>, DMP、BMEP、DEP、DBP、DIBP、DNPP、DNHP 以及 DEHP 这 8 种 PAEs 10 d 观察期降解率 >60%,则  $k$  值为  $0.69 \text{ h}^{-1}$ ;DPP 的  $k$  值为  $0.069 \text{ h}^{-1}$ ;DNP 以及 DHP  $k$  值为  $0.23 \text{ h}^{-1}$ ,具体数据见表 3.

在好氧降解动力学实验中,PAEs 残留率随时间

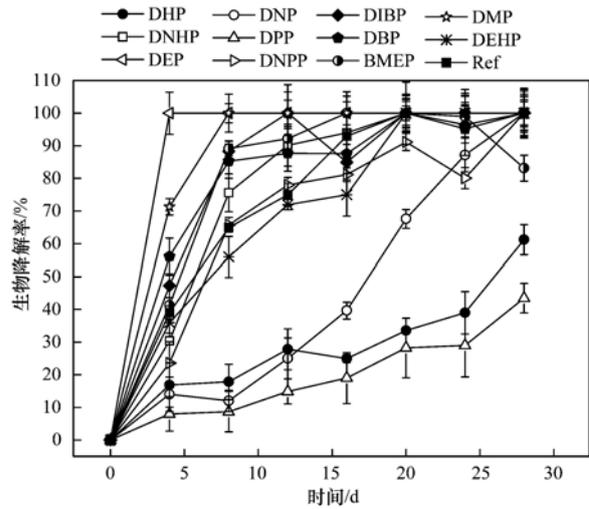


图 1 11 种邻苯二甲酸酯的 28 d 生物降解曲线

Fig. 1 Biodegradation curves of eleven phthalic acid esters in a period of 28 d

表 3 11 种邻苯二甲酸酯的快速生物降解性及动力学结果

Table 3 Ready biodegradability and first-order kinetic parameter of 11 phthalic acid esters

PAEs	快速生物降解性				污泥降解动力学实验			
	28 d R/%	10 d 观察期 R/%	停滞期 /d	$k/\text{h}^{-1}$	动力学方程	$r^2$	$k/\text{h}^{-1}$	$DT_{50}/\text{h}$
DMP	100	100	0	0.69	$d = 83.1e^{-0.324t}$	0.99	0.32	2.1
BMEP	83.2	88.2	0	0.69	$d = 90.3e^{-0.218t}$	0.97	0.22	3.2
DEP	100.0	100	0	0.69	$d = 82.6e^{-0.432t}$	0.97	0.43	1.6
DPP	43.5	28.2	10	0.069	$d = 114e^{-0.787t}$	1.00	0.79	0.9
DBP	100	85.3	2	0.69	$d = 104e^{-1.11t}$	0.97	1.11	0.6
DIBP	100	90.0	2	0.69	$d = 78.6e^{-0.376t}$	0.96	0.38	1.9
DNPP	100	70.1	4	0.69	$d = 91.3e^{-0.0212t}$	0.95	0.02	33
DNHP	100	82.5	2	0.69	$d = 89.6e^{-0.228t}$	0.95	0.23	3.0
DNP	100	10.6	2	0.23	$d = 89.1e^{-0.356t}$	0.97	0.36	2.0
DHP	61.2	19.8	2	0.23	$d = 110e^{-0.258t}$	0.99	0.26	2.7
DEHP	100	65.5	0	0.69	$d = 99.8e^{-0.025t}$	0.97	0.03	28

变化曲线见图 2. 11 种 PAEs 的一级动力学拟合方程及  $k$  见表 3. 一级动力学方程拟合相关系数  $r^2$  均在 0.95 以上,表明 PAEs 在活性污泥的生物降解过程符合一级动力学. DBP、DPP、DEP 以及 DIBP 降解速率较快, $DT_{50}$  均在 2 h 以内;DEHP 降解速率相对较慢,降解半衰期  $DT_{50}$  为 27.7 h. DNPP 在 30 h 内只降解 50%,其  $DT_{50}$  超过 30 h. ZENG 等<sup>[21]</sup> 和郑晓英等<sup>[22]</sup> 也研究了微生物对几种 PAEs 的降解特性,发现 DMP、DEP、DNBP 以及 DIBP 在 3h 内几乎能完全去除,并且降解符合一级动力学,与本研究基本相符.

通过比较快速生物降解测试结果外推获得的  $k$  与污泥降解动力学实验测定的  $k$  可以发现,除 DPP、DEHP 和 DNPP 之外,其余 8 种 PAEs 两种方法得到的  $k$  值相差较小,DPP 在快速生物降解测试外推得

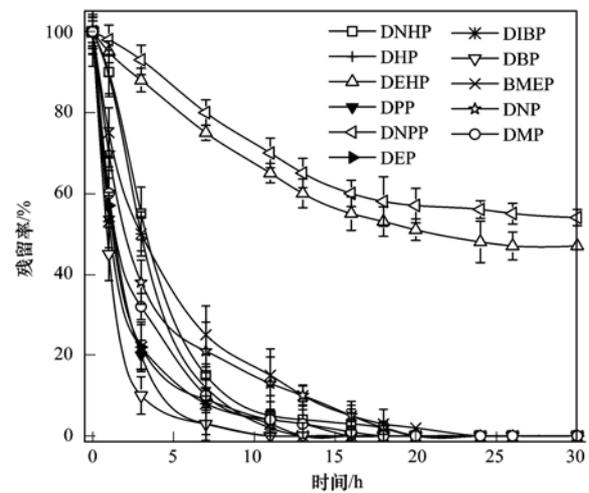


图 2 11 种邻苯二甲酸酯的残留率随时间变化曲线

Fig. 2 Residual rate over time of eleven phthalic acid esters in kinetic test

到的  $k$  为  $0.069 \text{ h}^{-1}$ , 而降解动力学实验测定的  $k$  为  $0.79 \text{ h}^{-1}$ , 表明在降解动力学实验中 DPP 降解速率较快, 可能是因为污泥经过了较长时间的驯化, 对 DPP 适应性较好. DEHP 和 DNPP 在快速生物降解测试外推得到的  $k$  都为  $0.69 \text{ h}^{-1}$ , 而降解动力学实验测定的  $k$  分别为  $0.03 \text{ h}^{-1}$  和  $0.02 \text{ h}^{-1}$ , 差异产生的原因有待进一步探讨.

## 2.2 PAE 在好氧污水处理系统中的去除特性

在 STP 模拟系统运行期间, 进水、曝气罐水质指标变化情况见图 3. 从中可以看出进水的 pH 维持在  $6 \sim 8$ , 适宜降解 PAEs<sup>[23]</sup>; 溶解氧保持在  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以上, 符合好氧生物降解条件. 37 d 的运行周期内, 曝气罐中 ORP 在  $29.4 \sim 132.6 \text{ mV}$  间波动, 表明活性污泥氧化性良好; 二级出水电导率相比进水显著降低, 表明经处理后水质明显改善, 此外, 出水的电导率较低暗示了邻苯二甲酸酯的降解使得水质有一定程度改善. 水力停留时间为  $12 \text{ h}$  ( $24 \sim 40 \text{ d}$ ) 和  $24 \text{ h}$  ( $0 \sim 23 \text{ d}$ ) 时, 系统 TOC 平均去除率在均能维持在  $85\% \sim 94\%$  左右. 以上信息表明, STP 模拟系统运行良好.

实验期间, 定期采集进出水样品以及活性污泥样品, 使用 GC/MS 测定了 11 种邻苯二甲酸酯类物质的残留浓度, 并比较了在不同水力停留时间下目标物的去除率变化情况. 图 4 为 STP 模拟系统中进水和出水样品的色谱图. 从中可以发现 PAEs 在二级出水中未检出, 去除效率较高.

PAEs 去除率随时间变化曲线见图 5. 当水力停留时间为  $12 \text{ h}$  的时候, DNPP 生物去除率为  $55\% \sim 70\%$ , 其余 10 种 PAEs 在第 10 d 开始去除率稳定在  $80\%$  以上; 当水力停留时间为  $24 \text{ h}$  的时候, 各物质的去除速率明显提高, DNPP 降解率也达到  $90\%$  以上, 从第 12 d 开始二级出水中 DBP、BMEP、DNHP、DHP、DNPP、BEHP 等 6 种物质均未检出, 表明在  $\text{HRT} = 24 \text{ h}$  的条件下这 6 种 PAEs 能够完全去除. 张娅等<sup>[24]</sup> 发现在 3DBER-S-Fe 系统中提高水力停留时间不仅能提高 PAEs 化合物的去除率, 而且对去除 TP、TN 这些指标也有很好的效果.

## 2.3 PAEs 在污水处理厂的现场暴露水平分析

本文采集了淮安市 18 个乡镇污水处理厂水样, 每个厂各采集进、出水以及活性污泥  $3 \text{ L}$ . 同时在现场记录了采样点位以及测定了部分水质参数 (pH、溶解氧、电导率以及 SS), 见表 4. 在后续过程中对样品中 PAEs 浓度进行了分析, 评估了 PAEs 在污水

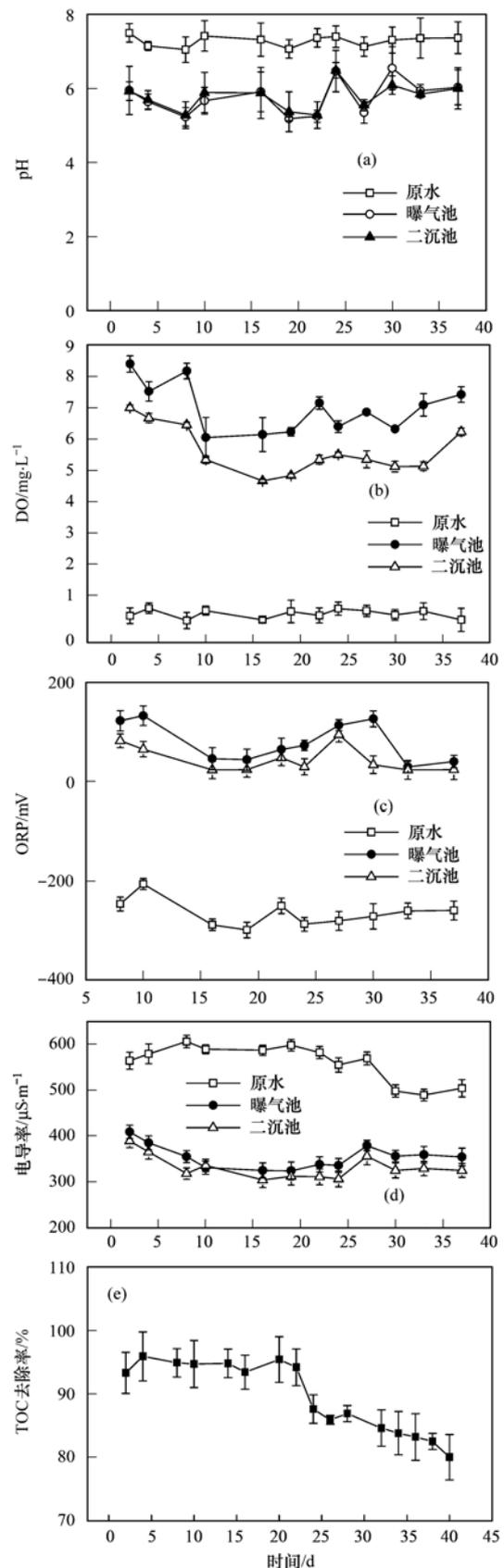


图 3 STP 模拟系统中各罐水质

Fig. 3 Curves of water quality parameters of each tank in STP simulated system

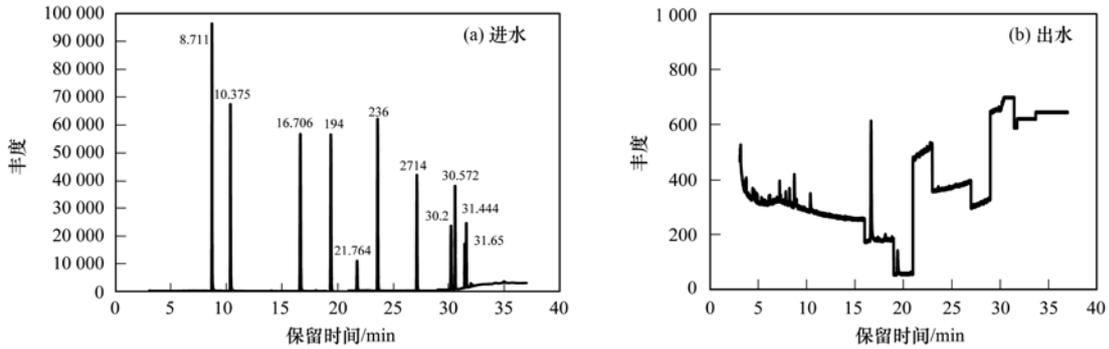


图 4 好氧污水处理模拟系统进水和出水中 11 种 PAEs 的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of the 11 PAEs in influent and effluent of STP simulated system

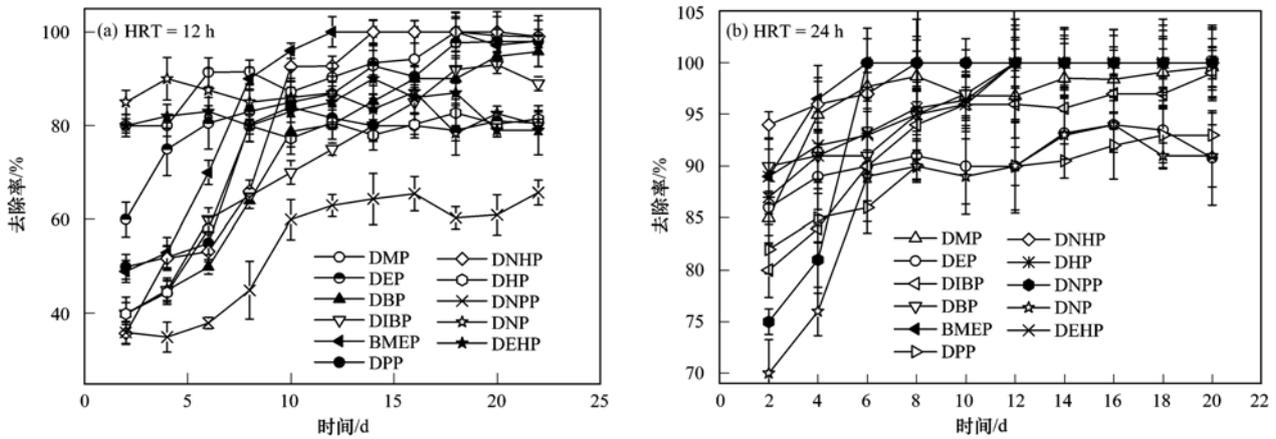


图 5 模拟测试中 11 种塑化剂在不同水力停留时间的去除曲线

Fig. 5 Removal rate over time of eleven PAEs in stimulation test

处理厂中的现场暴露水平,并与好氧生化污水模拟系统的测试数据以及 STP 模型预测结果进行了对比分析.

图 6 为 18 家污水处理厂中进出水的 DOC 去除率. 结果表明 18 家污水处理厂中有 8 家的 DOC 平均去除率低于 60%,其余 10 家去除率均超过 60%.

表 4 采样点信息以及水质常规参数

Table 4 Information of different sampling points and conventional parameters of water quality

采样点	坐标	日处理量 /m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup>	服务人口 /万人	总人口 /万人	pH		电导率/mS·cm <sup>-1</sup>		SS/mg·L <sup>-1</sup>	
					原水	出水	原水	出水	原水	出水
1	E119°08'57.9" N33°27'55.7"	500	1.70	3.3	7.90	7.24	1.4	3.1	89.0	7.20
2	E119°08'14.6" N33°22'24.3"	500	0.50	2.2	7.42	7.85	3.40	3.39	211	7.70
3	E119°12'36" N33°24'35"	300	0.30	3.2	7.82	7.23	2.47	0.92	55.0	3.90
4	E119°12'49.5" N33°23'0.5"	500	0.50	4.1	5.9	7.6	1.63	2.4	350	4.50
5	E119°09'58.9" N33°29'19.6"	500	0.50	3.7	7.42	7.49	0.53	0.58	24.0	3.80
6	E119°13'42.4" N33°27'6.1"	500	0.50	3.1	7.61	7.56	0.97	0.89	109	2.30
7	E119°19'0.8" N33°26'54"	500	0.50	3.3	7.54	7.69	0.56	0.89	52.4	3.50
8	E119°21'36.7" N33°24'3.4"	1000	1.00	4.5	7.56	7.90	0.869	0.671	10.1	9.6
9	E119°23'33.4" N33°27'22"	1000	1.00	6.4	7.81	7.70	1.05	1.02	32.0	6.90
10	E119°26'39" N33°27'15"	500	0.50	4.6	7.61	8.00	1.19	1.12	26.4	11.6
11	E119°29'40" N33°27'9"	500	0.50	6.3	7.34	7.81	2.73	4.37	18.7	9.90
12	E119°15'9.6" N33°30'49.5"	500	0.50	4.7	7.55	7.72	1.15	1.05	910	9.60
13	E119°20'29.6" N33°34'57"	500	0.50	4.3	7.80	8.33	0.828	0.807	7.1	4.9
14	E119°26'35.8" N33°30'59"	500	0.70	4.7	7.66	7.97	0.713	0.756	17.5	6.30
15	E119°24'28.5" N33°36'44"	300	0.30	3.8	7.85	8.36	1.147	1.019	21.0	14.6
16	E119°25'58.8" N33°37'47"	500	0.74	4.1	8.10	8.36	0.733	0.696	8.20	6.01
17	E119°14'16" N33°43'10"	300	0.30	3.4	7.50	7.85	2.16	2.09	71.7	9.20
18	E119°14'19" N33°39'23"	500	0.50	3.8	7.87	8.19	1.42	1.29	48.0	7.50

此外,在采样过程中监测了 18 家污水处理厂的进出水固体悬浮物浓度 SS 后发现,DOC 去除率 < 60% 的这 8 家 SS 去除率也很低,进一步推测这 8 家污水处理厂运转能力存在一定问题。

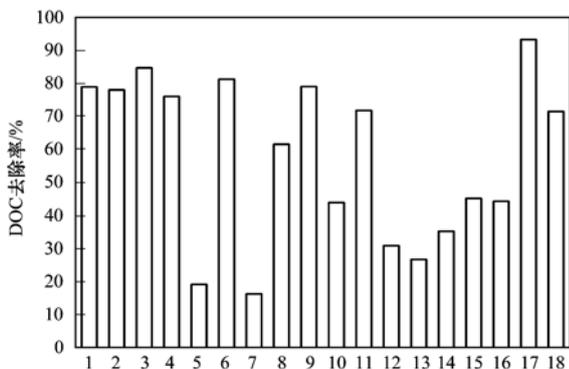


图 6 18 家乡镇污水处理厂的 DOC 去除率

Fig. 6 DOC removal rate of eighteen townships sewage treatment plant

11 种 PAEs 中,除 DPP 未检出外,其余 10 种目标物在各厂各处理工段水样中均有不同程度检出。其中 DMP、DEP、DIBP、DBP 以及 DEHP 浓度较高,原水中浓度范围分别为 ND ~ 11 038、ND ~ 2 903、329 ~ 2 136、1 269 ~ 5 467 以及 160 ~ 1 067  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,出水浓度分别为 ND ~ 44.0、ND ~ 12.0、60.4 ~

594、88.0 ~ 823 和 130 ~ 728  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以上 5 种物质的去除率范围分别为 27.6% ~ 100%、84.4% ~ 100%、0% ~ 89.3%、9.33% ~ 96.9% 以及 8.98% ~ 61.1%。这 5 种物质的检出率较高从侧面反映出这些化合物在日常工农业生产中的普遍性,由于采样区为经济相对较为落后的乡镇,这些污水处理厂主要位于农田、生活区,据悉当地农民秋冬季大面积种植大蒜,且他们常使用白色塑料薄膜作为幼苗的遮盖物,且 PAEs 化合物极易从日常用品中释放出来,因此推测原水中的大量的 DMP、DBP、DEHP 等物质可能来自农业种植使用的塑料薄膜、塑料废品的使用。PAEs 经过释放、土壤中的淋溶以及大气沉降等一些列过程进入土壤和水体<sup>[25]</sup>。未被完全去除的 PAEs 进入收纳水体后,可能对水生生物甚至周边人造成一定程度的不良影响。

## 2.4 STP 模型预测与实验结果比较分析

### 2.4.1 PAEs 在 STP 中的归趋预测

使用 C-STP(O)9 箱概念模型预测了在 HRT 分别为 12 h 和 24 h 时 11 种邻苯二甲酸酯在 STP 中的归趋,各物质在 STP 模型各箱体中计算得出的分布比例见表 5。从中可以发现,水力停留时间为 24 h 时,PAEs 化合物在 STP 中的去除率更高。

表 5 C-STP(O)模型预测结果/%

Table 5 Prediction results of C-STO(O) model/%

目标物	去除率(HRT = 12 h)				去除率(HRT = 24 h)			
	空气	污泥	水中	降解	空气	污泥	水中	降解
DMP	0.01	0.01	10.8	89.2	0.00	0.00	5.69	94.3
BMEP	0	0.005	10.8	89.2	0.00	0.00	5.69	94.3
DIBP	0.06	0.22	10.8	89.0	0.05	0.13	5.70	94.1
DBP	0.06	0.517	10.8	88.7	0.05	0.30	5.71	93.9
DEP	0.02	0.03	10.8	89.2	0.02	0.02	5.69	94.3
DNPP	0.10	1.05	10.8	88.1	0.10	0.60	5.72	93.6
DNHP	0.18	3.37	10.8	85.6	0.17	1.96	5.81	92.1
DPP	0.004	14.2	48.0	37.9	0.00	10.4	34.8	54.9
DNP	0.65	67.5	15.1	16.9	0.21	40.8	8.07	50.9
DHP	0.01	0.01	26.6	73.4	0.01	4.72	15.2	80.1
DEHP	0.40	23.72	11.09	64.79	0.39	15.5	6.71	77.4

此外,从表 5 中还可知,化学品在污水处理系统中的分布同它们的理化性质有着紧密的关联,DPP、DNP 和 DEHP 的  $\lg K_{oc}$  值最高,分别为 4.12、5.67 和 5.08,在 C-STP(O)模型输出结果中,大约 10.4% 的 DPP 吸附于污泥,DNP 有 40.79% 通过吸附,只有 50.9% 通过降解去除;而 DEHP 吸附 15.5%,降解了 77.4%。Huang 等<sup>[26]</sup>认为污泥吸附作用是 DEHP 在 STP 中降解的重要机制。Zhang 等<sup>[27]</sup>研究发现,河北省某河流灌溉土壤中检测到的 PAEs 中,DEHP

与邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)占 63.9%。11 种邻苯二甲酸酯的亨利系数较低,均在  $2.5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  以下,它们挥发到大气中的比例均在 0.4% 以下。因此除 DPP、DNP 以及 DEHP 这几种物质吸附于污泥的部分较多,其余 8 种物质在活性污泥中的去除主要表现为生物降解。

### 2.4.2 模型预测与现实的 STP 监测结果比较分析

在不同水力停留时间下,将通过 C-STP(O)模型预测结果与好氧生化模拟测试结果及 STP 现场

监测结果进行比较,从表 6 中可知,对于 PAEs 的去除率,预测值和实验值除个别偏差较大(如 DPP、DNPP > 20%)外,其余去除率差异基本在 20% 以内,符合性较好. 当 HRT 为 24 h 时,预测值和实验值偏差更小,说明提高水力停留时间,化学品在曝气池中的去除更加稳定和有效.

从表 6 还可以发现,DMP、DEP、DBP 以及

DIBP 这几种物质分子量较小,在污水处理厂现场采样的去除率相对较高,分别为 88.2%、98.4%、73% 和 78.8%. 其余物质分子量较大的物质去除率下降,可以初步认为,PAEs 化合物在 STP 中的去除率随其分子量增大而减小,其化合物结构的复杂性加大了各个物质的空间位阻效应,这与前文研究结果基本一致.

表 6 11 种 PAEs 在模拟实验和 C-STP(O) 中的去除率对比

Table 6 Comparison between predicted values of C-STP(O) model and simulation experiment data of eleven phthalates

物质	HRT = 12 h			HRT = 24 h			18 家 STP 去除率	
	预测值/%	室内模拟值/%	偏差	预测值/%	室内模拟值/%	偏差	范围/%	平均值/%
DMP	89.2	91.5	2.3	94.3	95.3	1.0	64.8 ~ 100	88.2
DEP	89.2	84.0	5.2	94.3	91.0	3.3	84.4 ~ 100	98.4
DIBP	89.2	78.8	10.4	94.3	94.6	0.3	40.0 ~ 94.4	78.8
DBP	89.2	74.2	15	94.3	98.0	3.7	33.0 ~ 100	73.0
BMEP	92.2	90.0	2.2	96.2	98.6	2.4	12.5 ~ 100	37.3
DPP	52.0	73.9	21.9	65.2	90.3	25.1	—	—
DNHP	89.2	79.6	9.6	94.2	97.1	2.9	0 ~ 55.9	13.1
DHP	74.6	72.6	2	84.8	96.9	12.1	0 ~ 29.4	10.6
DNPP	89.2	62.3	26.9	94.3	95.5	1.2	22.6 ~ 100	63.7
DNP	89.0	85.0	4	91.9	87.5	4.4	9.22 ~ 100	43.6
DEHP	88.9	83.1	5.8	93.3	97.0	3.7	4.9 ~ 70.3	33.7

BMEP、DHP、DEHP 以及 DNP 等几种物质去除率同模型预测值偏差较大,推测可能的原因是在温度较低的冬季取样时,STP 中污泥活性相对较低,因此部分化学品去除率受到影响;其次可能是因为各污水处理厂工艺设计以及运行过程中曝气池污泥浓度不同,造成部分 PAEs 物质去除率存在偏差. 本文使用的研究模型是基于 O 型工艺的 C-STP(O) 模型,而污水处理厂现场的处理工艺是 A<sup>2</sup>/O 工艺,A<sup>2</sup>/O 工艺相比 O 型工艺多了厌氧和缺氧过程,这很可能是造成结果偏离的重要原因. 此外,从这一结果可以反映出当使用 STP 模型预测化学品在污水处理厂归趋时的结果具有一定的保守性,这有利于对化学品进行更加科学的暴露与风险评估,使人们提高对此类化学物质的风险控制警惕性,从而避免它们对生态系统造成不必要的伤害.

### 3 结论

(1) 研究探讨了 11 种 PAEs 的好氧生物降解性. 11 种物质在 28 d 内除 DPP 降解速率较慢以外(降解率为 43.5%),其余物质均能快速生物降解,且降解遵循一级动力学规律.

(2) 在室内模拟去除 PAEs 研究中发现,11 种目标物在较高水力停留时间下能够更好地去除,HRT 为 24 h 时,系统 DOC 去除率为 93%,PAEs 总的平均去除率稳定在 87.5% ~ 98.6% 之间. 生物降

解以及吸附作用为 PAEs 去除的最主要原因.

(3) 污水处理厂现场样品检测结果表明,PAEs 化合物能够普遍检出,尽管检出浓度较低,但是它们随污水处理厂出水排放进入收纳水体后,可能会对水生生态系统造成一定程度的不良影响.

(4) 目前关于这 11 个物质的环境健康以及生态风险还缺乏坚实的数据支持,在后续研究中需对此类物质开展系统风险评估,并对重点流域的此类污染物进行筛查和监测,从而为此类物质的风险管理提供理论依据和数据支持.

#### 参考文献:

- [1] Oliver R, May E, Williams J. Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **372**(2-3): 605-614.
- [2] 张焕云, 吴卓, 戴佳佳, 等. DNP 皮肤暴露对小鼠过敏性皮肤炎症的佐剂作用[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(12): 3804-3809.  
Zhang H Y, Wu Z, Dai J J. Adjuvant effect of skin DNP exposure on mice with allergic dermatitis [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3804-3809.
- [3] Net S, Sempéré R, Delmont A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(7): 4019-4035.
- [4] 蔡婧, 马明, 赵雨薇, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定有机肥中邻苯二甲酸酯[J]. *环境化学*, 2015, **34**(12): 2301-2303.
- [5] He J, Lv R H, Jing Z, et al. Selective solid-phase extraction of dibutyl phthalate from soybean milk using molecular imprinted

- polymers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **661**(2): 215-221.
- [6] Heudorf U, Mersch-Sundermann S, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2007, **210**(5): 623-634.
- [7] Dalgaard M, Nellemann C, Lam H R, *et al.* The acute effects of mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) on testes of prepubertal Wistar rats[J]. *Toxicology Letters*, 2001, **122**(1): 69-79.
- [8] Stales C A, Peterson D R, Parkerton T F, *et al.* The environmental fate of phthalate esters: a literature review[J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(4): 667-749.
- [9] Becker K, Seiwert M, Angerer J, *et al.* DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004, **207**(5): 409-417.
- [10] Selvaraj K K, Sundaramoorthy G, Ravichandran P K, *et al.* Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India; environmental levels and ecotoxicological evaluations[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, **37**(1): 83-96.
- [11] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 11-13.
- [12] Amir S, Hafidi M, Merlina G, *et al.* Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(6): 2183-2190.
- [13] Wang J L, Liu P, Qian Y. Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge[J]. *Environment International*, 1998, **22**(6): 737-741.
- [14] 环境保护部化学品登记中心,《化学品测试方法》编委会. 化学品测试方法(降解与蓄积卷)[M]. (第二版). 北京: 中国环境出版社, 2013. 82-101.  
Environmental Protection Administration State. The guidelines for the testing of chemicals Guidelines for the testing of chemicals (Degradation and Accumulation) (2nd ed.) [M]. Beijing: China Environmental Press, 2013. 82-101.
- [15] 环境保护部化学品登记中心,《化学品测试方法》编委会. 化学品测试方法(生物系统效应卷)[M]. (第二版). 北京: 中国环境出版社, 2013. 73-85.  
Environmental Protection Administration State. The guidelines for the testing of chemicals Guidelines for the testing of chemicals (Effects on Biotic Systems) (2nd ed.) [M]. Beijing: China Environmental Press, 2013. 73-85.
- [16] 环境保护部办公厅. 关于征求《化学物质风险评估导则》(征求意见稿)等两项国家环境保护标准意见的函[EB/OL]. [http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201109/t20110930\\_217940.htm](http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201109/t20110930_217940.htm), 2011-09-26.
- [17] 周林军, 刘济宁, 石利利, 等. 好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 228-239.  
Zhou L J, Liu J N, Shi L L, *et al.* Development of chemical exposure prediction model for aerobic sewage treatment plant for biochemical wastewaters[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 228-239.
- [18] 冯洁, 周林军, 刘济宁, 等. 污水处理厂暴露模型参数及对化学品归趋的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, **31**(2): 262-268.  
Feng J, Zhou L J, Liu J N, *et al.* Parameters of exposure models for sewage treatment plants and their impacts on fate of chemicals [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, **31**(2): 262-268.
- [19] OECD. eChemPortal [DB/OL]. <http://www.echemportal.org>, 2016-10-06.
- [20] US EPA. Interim guidance for using ready and inherent biodegradability tests to derive input data for multimedia models and wastewater treatment plants (WWT) models [EB/OL]. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/interim-guidance-using-ready-and-inherent-biodegradability-tests-derive-input-0>, 2016-10-06.
- [21] Zeng F, Cui K Y, Li X D, *et al.* Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1 [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(9): 1125-1129.
- [22] 郑晓英, 周玉文, 王俊安. 城市污泥中邻苯二甲酸酯的好氧降解规律研究[J]. *城市环境与城市生态*, 2005, **18**(6): 26-28.  
Zheng X Y, Zhou Y W, Wang J A. Aerobic diodegradation of phthalate esters in municipal sludges[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2005, **18**(6): 26-28.
- [23] Chang B V, Wang T H, Yuan S Y. Biodegradation of four phthalate esters in sludge [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(7): 1116-1123.
- [24] 张娅, 郝瑞霞, 徐鹏程, 等. 3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4268-4274.  
Zhang Y, Hao R X, Xu P C, *et al.* Operational characteristics of the simultaneous nitrogen and phosphorus removal and removal of phthalate esters by three-dimensional biofilm-electrode coupled with iron/sulfur reactor [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4268-4274.
- [25] 李彬, 吴山, 梁金明, 等. 珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 317-324.  
Li B, Wu S, Liang J M, *et al.* Distribution characteristics and risk assessment of Phthalic acid esters in agricultural products around the Pearl River Delta, South China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 317-324.
- [26] Huang M H, Li Y M, Gu G W. The effects of hydraulic retention time and sludge retention time on the fate of di-(2-ethylhexyl) phthalate in a laboratory-scale anaerobic-anoxic-aerobic activated sludge system [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(17): 8107-8111.
- [27] Zhang Y, Liang Q, Gao R, *et al.* Contamination of phthalate esters (PAEs) in typical wastewater-irrigated agricultural soils in Hebei, north China [J]. *PLoS One*, 2015, **10**(9): e0137998.

## CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District .....	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing .....	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province .....	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuhe, Shennongjia, China .....	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City .....	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing .....	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant .....	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma .....	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng .....	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou .....	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai .....	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle .....	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China .....	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method .....	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China .....	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas .....	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper (II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill .....	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater .....	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area .....	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark .....	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production .....	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells .....	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters .....	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus .....	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values .....	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water .....	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms .....	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network .....	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System .....	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process .....	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe <sup>(0)</sup> -activated Carbon and Its Influencing Factors .....	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitritation Systems with Two Different Inhibition Strategies .....	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR .....	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe .....	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthened Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater .....	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater .....	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 .....	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria .....	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization .....	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge .....	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region .....	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin .....	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N <sub>2</sub> O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping .....	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N <sub>2</sub> O Emissions from Soils of Different Surface Conditions .....	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China .....	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China .....	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake .....	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil .....	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil .....	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetrizine to Loessial Soil Amended with Biochar .....	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch .....	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb <sup>2+</sup> and Cd <sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar .....	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /BiOBr Composite Photocatalyst .....	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)