

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2015111704

吴婧娴, 栾晓新, 李清波, 等. 市政污水中环状挥发性甲基硅氧烷浓度水平与去除效率[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1833-1841

WU Jingxian, LUAN Xiaoxin, LI Qingbo, et al. Occurrence and removal efficiency of cyclic volatile methylsiloxanes in municipal wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1833-1841

市政污水中环状挥发性甲基硅氧烷浓度水平与去除效率*

吴婧娴¹ 栾晓新¹ 李清波^{1**} 宫福强² 陈轩³ 张猛¹ 包姣灵¹

(1. 大连海事大学环境科学与工程学院, 大连, 116026; 2. 大连市环境监测中心, 大连, 116000;
3. 中国交通运输部科学研究院, 北京, 100029)

摘要 本研究于2014年10月至11月间对大连市8处污水处理厂(W1—W8)入水、出水中环状挥发性甲基硅氧烷(Cyclic volatile methylsiloxanes, cVMSs)浓度进行了调查,采用超声辅助液液萃取及气相色谱-质谱联用检测方法测定了污水样品中六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的浓度水平.结果表明,入水D3、D4、D5、D6检出率分别为92%、88%、71%、75%;出水检出率分别为61%、96%、63%、58%.入水、出水 Σ cVMSs平均浓度分别为 1135 ± 1600 、 433 ± 437 ng·L⁻¹,且入水、出水平均浓度均为D5最高,D3最低.入水D3与D4、D6, D4与D5浓度相关性达到5%的显著水平($R^2 = 0.80$ 、 0.83 、 0.82),D3与D5及D5与D6浓度相关性达到1%的显著水平($R^2 = 0.91$ 、 0.85);出水D4与D6浓度相关性达到1%的显著水平($R^2 = 0.93$);入水量与入水D3—D6浓度相关性未达到5%显著性水平.cVMSs去除效率范围为28%—100%,对D3—D6去除效率最高的二级处理工艺分别为BAF、BAF、A/O、SBR工艺,去除效率分别为87.3%、69.1%、99.5%、95.1%;最低的二级处理工艺分别为A/O、SBR、SBR、A/O工艺,去除效率分别为68.3%、30.1%、54.1%、72.0%.

关键词 污水处理厂, 甲基硅氧烷浓度, 入水, 出水, 去除效率.

Occurrence and removal efficiency of cyclic volatile methylsiloxanes in municipal wastewater

WU Jingxian¹ LUAN Xiaoxin¹ LI Qingbo^{1**} GONG Fuqiang²
CHEN Xuan³ ZHANG Meng¹ BAO Jiaoling¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian, 116026, China;
2. Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian, 116000, China; 3. China Academy of Transportation Science, Beijing, 100029, China)

Abstract: Eight wastewater treatment plants (W1—W8) in Dalian were investigated to determine levels of cyclic volatile methylsiloxanes (cVMSs) in their influents and effluents from October to November in 2014. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid extraction method coupled with GC-MS was employed for the analysis of D3, D4, D5, D6 in wastewater. The results showed that, in influent and effluent, detection frequencies of D3, D4, D5, D6 were 92%, 88%, 71%, 75% and 61%, 96%, 63%, 58%, respectively. The average concentrations of Σ cVMSs were 1135 ± 1600 , 433 ± 437 ng·L⁻¹, respectively. D5 and D3 were the compounds found at the highest and lowest average concentration both in influent and effluent. In influent, there were statistically significant

2015年11月17日收稿 (Received: November 17, 2015).

* 国家自然科学基金(41371448)和中央高校基本科研业务费专项(3132016326)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41371448) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (3132016326).

** 通讯联系人, Tel: 0411-84727771, E-mail: drlqb@163.com

Corresponding author, Tel: 0411-84727771, E-mail: drlqb@163.com

correlations of the concentrations of D3 with D4 and D6, and D4 with D5 at 95% confidence level ($R^2 = 0.80, 0.83, 0.82$). Moreover, D3 with D5, and D5 with D6 at 99% confidence level ($R^2 = 0.91, 0.85$). In effluent, there were statistically significant correlations of the concentrations of D4 with D6 at 99% confidence level ($R^2 = 0.93$). There is no correlation between water mass flow and cVMSs concentrations in influent. Removal efficiencies of cVMSs ranged from 28% to 100%. Secondary treatment process with the highest removal efficiency was BAF, BAF, A/O and SBR, and removal efficiencies were 87.3%, 69.1%, 99.6%, 95.1%, respectively; The secondary treatment process with the lowest removal efficiency was A/O, SBR, SBR and A/O, and removal efficiencies were 68.3%, 30.1%, 54.1%, 72.0%, respectively.

Keywords: wastewater treatment plant, VMSs concentration, influent, effluent, removal efficiency.

环形挥发性甲基硅氧烷(cVMSs)和线状挥发性甲基硅氧烷(IVMSs)同属于挥发性甲基硅氧烷(volatile methylsiloxanes, VMSs),其作为有机硅制品的基本原料,被广泛添加于日用品和个人护理品(personal care product, PCPs)中,包括化妆品,香水,润滑油等^[1].据报道,2006年美国八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的生产量分别为45000—225000、22500—45000、450—4500 t^[2].中国是世界上最大的硅氧烷消耗和生产国,2009年消耗量和生产量分别为270000 t和430000 t^[3].2008年,加拿大环境部和健康部共同发布了D4、D5、D6的风险评估报告,指出进入环境中的D4、D5、D6浓度对人体健康没有构成影响,但D4、D5会对水生生物产生危害^[4-6].McKim^[7]和Burns-Naas^[8]研究发现小鼠通过吸入暴露会对肝脏和肺脏产生损害.美国道唐宁公司^[9]进行了两年的慢性毒理和致癌研究发现D5对雌性小鼠存在潜在的致癌效应.Xu^[10]等在一些纺织和建筑等工厂工人血浆和脂肪中检测到了cVMSs.VMSs在生产和使用过程中不断进入环境^[11],在大气、水体、沉积物和土壤介质中广泛存在^[12].PCPs使用过程中VMSs的排放是最重要的污染源^[13],这其中约有90%的VMSs挥发进入大气,10%进入污水处理厂进行处理^[14-16].D4、D5、D6的辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$ 分别为6.98、8.07、8.87,空气-水分配系数 $\lg K_{aw}$ 分别为2.69、3.13、3.01^[17],高分配系数决定了VMSs在污水处理过程中更易于分配到大气和污泥中^[14-16],处理后的污水大多排入河流或湖泊中,成为周围水环境VMSs的重要来源^[18].近几年的研究报道了VMSs在污水处理厂及其受纳水体的行为归趋.2008年,Sparham等^[19]报道了英格兰污水处理厂出水D5浓度为31—400 ng·L⁻¹,受纳水体中D5含量随其与出水口距离的增加而降低,表明出水是受纳水体中D5的重要排放源.2013年Wang等^[20]报道了加拿大11处污水处理厂入水、出水及受纳水体中cVMSs浓度,D4、D5、D6入水浓度范围分别为0.28—6.69、7.75—135、1.53—26.9 μg·L⁻¹;出水浓度范围分别为<0.009—0.045、<0.027—1.56、<0.022—0.093 μg·L⁻¹.2013年,Sanchís等^[21]报道了西班牙加泰罗尼亚17处污水处理厂污水中六甲基环三硅氧烷(D3)、D4、D5的浓度水平,入水平均浓度分别为53.3、324、8825 ng·L⁻¹,出水平均浓度分别为73.3、76.0、545 ng·L⁻¹.

目前对中国市政污水中cVMSs浓度水平及其去除过程的研究报道较少,仅2013年Xu等^[13]报道了中国北京市某一污水处理厂总入水及两个平行二级处理工艺各阶段出水中D3—D6、L3/L4的浓度水平和去除效率.本研究调查了大连市8处污水处理厂入水、出水中cVMSs的浓度水平,进行了污水中cVMSs之间的相关性分析及入水量对cVMSs浓度的影响,研究了不同二级污水处理工艺对cVMSs去除效率的影响.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

Thermo Trace 1310 气相色谱串联 ISQ 质谱检测器; DB-VRX 色谱柱 (Agilent Technologies, 60 m×0.25 mm×1.4 μm, USA); 数控超声波清洗器 (KQ-500DE, 昆山市超声仪器有限公司); 低速台式离心机 (TDL-40B, 上海安亭科学仪器厂); 亲水 PTFE 针式滤器 (25 mm×0.22 μm 上海安谱科学仪器有限公司); 不锈钢水样取水器 (北京普力特仪器有限公司); 注射器 (上海佳加林医疗器械有限公司); 棕色磨

口玻璃储水瓶(大连辰光化玻有限公司)。

有机硅氧烷标准物质 D3、D4、D5、D6 (纯度均>98%, Sigma Aldrich, USA); 内标化合物 M4Q (纯度>99%, Sigma Aldrich, USA); 甲醇(色谱纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 氯苯(农残级, Thermo Fisher, USA)。

1.2 样品采集

于 2014 年 10 月 22、29 及 11 月 4 日在 W1—W8 的入水口及出水口分别采集了 3 批污水样品。污水处理厂的加工工艺不同, W1、W5、W7、W8 为曝气生物滤池法(BAF), W2、W4 为循环式活性污泥法(CAST)、W6 为序批式活性污泥法(SBR)、W3 为厌氧/好氧生物脱氮除磷(A/O)工艺; 污水处理厂水质与处理水量基本稳定, 除 W7、W8 含有工业废水外, W1—W6 均为生活污水, 且 W2、W3、W6 每月处理水量<200 万吨, 其他污水处理厂每月处理水量均>200 万吨。采样所用容器为提前清洗过的棕色玻璃储水瓶(密封瓶盖不含有机硅), 用采样点污水润洗后, 用不锈钢取水器取 500 mL 水样置于储水瓶中, 保证水样充满储水瓶, 立即盖严瓶盖防止挥发。8 处污水处理厂每次采样时均设置了野外空白, 向储水瓶加入 500 mL 重蒸水后盖严瓶盖, 采样时打开暴露于空气中, 采样结束后盖严带回实验室, 处理分析步骤与污水样品相同。所有样品放置冰箱内 4 °C 冷藏, 24 h 内处理和分析。

1.3 样品提取

过滤: 用注射器移取混合均匀的 30 mL 水样经针式滤器过滤, 去除水样中悬浮物及大颗粒物。

提取: 过滤后的水样置于离心管中, 快速注入 200 μL 氯苯萃取剂。超声 5 min 后置于离心机在 2000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 离心 5 min。氯苯沉于离心管底部, 缓慢取出离心管, 避免底部乳状液破坏。移取出氯苯相 100 μL , 置于 2 mL 进样小瓶的内插管中, 加入 10 μL 浓度为 2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的内标物 M4Q(内标上机浓度 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 上机测定。

1.4 色谱-质谱条件

载气为氦气(纯度 $\geq 99.9999\%$), 不分流进样, 进样量 1.0 μL , 柱流量为 1.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样口温度 200 °C。柱升温程序: 初始温度 45 °C, 保持 10 min, 以 12 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 190 °C, 保持 2 min, 再以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 225 °C, 保持 1 min。质谱使用电子轰击 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 传输线温度为 235 °C, 四极杆温度为 150 °C, 离子源温度为 230 °C。溶剂延迟时间为 7 min, 选择离子方式监测(SIM)。D3、D4、D5、D6、M4Q 的定量、定性离子 m/z 分别为: 208、281、355、341、147; 209、282、267、429、281。

1.5 质量保证与质量控制

实验过程中尽量减少外部带来的干扰, 样品前处理在通风橱内进行。目标物定量采用校正曲线和内标法进行分析, 最终结果经空白扣除和回收率校正。该方法检出限为 4.28—10.20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限为 7.45—26.40 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (检出浓度低于检出限时, 以 1/2 检出限值代替样品浓度值)。D3—D6 回收率为 79.21% \pm 9.87%—97.60% \pm 4.13%。线性相关系数(R^2)为 0.9932—0.9970, 校正曲线浓度梯度为 0.1、1、5、10、200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。表 1 为 cVMSs 的质控数据。

表 1 cVMSs 质控数据
Table 1 QA/QC data of cVMSs

	检出限 LOD / ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限 LOQ / ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery / %	校正曲线 Calibration curve	线性相关系数 R^2
D3	9.15	15.80	85.85 \pm 4.78%	$Y=0.00109+0.00166X$	0.9970
D4	4.28	12.20	79.21 \pm 9.87%	$Y=0.12493+0.00346X$	0.9932
D5	10.20	26.40	91.76 \pm 17.27%	$Y=0.03671+0.00057X$	0.9970
D6	4.50	7.45	97.60 \pm 4.13%	$Y=0.09379+0.00219X$	0.9964

Y: 响应值 Resonse value; X: 含量 Concentration

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 cVMSs 浓度

入水(Wa)、出水(Wb) cVMSs 浓度分别见表 2、表 3。除 D3 在 W1 出水 3 批样品中均未检出外, 其他

污水处理厂入水、出水 cVMSs 均有不同程度的检出,入水、出水 Σ cVMSs 平均浓度分别为 $1135.1 \pm 1600.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $433.3 \pm 437.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 大连市政污水厂入水与出水 D3、D4、D5、D6 的比值分别为 1.63、1.96、2.36、2.80.

2.1.1 入水浓度(Wa)

入水 D3、D4、D5、D6 检出率分别为 92%、88%、71%、75%,入水浓度范围分别为 4.5—158.0、19.4—1390.2、ND—3039.6、ND—3243.7 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$; D5 平均浓度最高,为 $646.6 \pm 421.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, D3 平均浓度最低,为 $53.5 \pm 30.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,总体来看,cVMSs 浓度趋势为 $D3 < D4 < D6 < D5$,与 Xu 等^[13]报道的中国北京某一污水处理厂入水中 Σ cVMSs 为 $8735 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比,本研究 Σ cVMSs 为 $1135 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

表 2 入水 cVMSs 浓度($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 2 Concentrations($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) of cVMSs in influent samples

地点		D3	D4	D5	D6	Σ cVMSs
W1a	均值	35.5±15.6	252.3±126.4	621.2±432.5	477.7±480.2	1374.8±1047.3
	范围	24.5—46.5	135.5—386.4	336.2—1118.8	151.4—1029.2	695.4—2580.9
W2a	均值	53.4±17.7	203.7±18.5	589.6±269.2	240.3±314.7	742.4±703.7
	范围	43.0—73.8	191.0—216.8	399.8—779.9	17.8—462.8	73.8—1476.7
W3a	均值	57.4±28.0	188.6±116.1	413.4	542.1±670.2	925.9±993.5
	范围	37.9—89.5	61.9—290.2	ND—413.4	37.2—1302.4	144.1—2043.9
W4a	均值	44.9±60.0	168.8±96.5	618.2±595.5	270.8±376.2	807.4±906.2
	范围	4.5—113.9	58.4—237.0	197.1—1039.3	4.8—536.8	74.8—1820.8
W5a	均值	32.5±48.8	271.5±48.9	628.0±384.4	473.5±253.8	947.8±929.7
	范围	4.5—88.9	236.9—306.1	356.2—899.8	294.0—652.9	4.4—1863.1
W6a	均值	125.2±32.4	599.3±687.9	1627.4±1997.1	1130.0±1831.1	2939.5±4238.0
	范围	93.2—158.0	140.5—1390.2	215.2—3039.6	26.3—3243.7	385.1—7831.5
W7a	均值	29.1±20.4	144.4±200.9	209.5±186.0	345.1	428.2±594.9
	范围	11.0—51.1	19.4—376.2	78.0—341.1	ND—345.1	44.5—1113.4
W8a	均值	48.9±18.5	425.2±37.4	465.7±436.6	186.9±99.9	906.4±754.3
	范围	35.9—62.0	398.8—451.6	49.7—920.3	116.3—257.5	49.7—1471.3
入水总均值		53.5±30.7	281.7±155.3	646.6±421.8	458.3±299.5	1135.1±1600.5
检出率		92%	88%	71%	75%	—

ND:采集数据时未找到目标峰 Not detected

2.1.2 出水浓度(Wb)

D3、D4、D5、D6 出水检出率分别为 61%、96%、63%、58%,浓度范围分别为 ND—112.5、19.5—809.4、ND—779.9、ND—477.9 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,出水 cVMSs 浓度变化规律与入水相同,D5 平均浓度最高,为 $274.3 \pm 135.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,D3 平均浓度最低,为 $32.9 \pm 19.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,且 cVMSs 浓度趋势为 $D3 < D4 < D6 < D5$.与 Xu 等^[13]报道北京出水中 Σ cVMSs 为 $4010 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比,本研究 Σ cVMSs 为 $433.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.经工艺处理后,cVMSs 出水浓度普遍低于入水浓度,但 W6 中 D6,W7 中 D3、D5 出水浓度均高于入水浓度,这可能是由于回流污泥吸附的 cVMSs 解吸重新分配到水相中致其出水浓度偏高^[13],Sanchis^[21]等同样发现 D3 出水浓度高于入水浓度,这可能是由于大分子量硅氧烷在处理过程中解聚而形成 D3.

2.1.3 国内外研究比较

将本研究与国内外研究进行比较,发现各国家之间城市污水中 cVMSs 浓度差异较大.入水中 D3:北京>大连>西班牙;D4:加拿大>北京>西班牙>大连>英国;D5:加拿大>英国>西班牙>北京>大连;D6:加拿大>英国>北京>大连.出水中 D3:北京>西班牙>大连;D4:北京>大连>西班牙>加拿大;D5:北京>西班牙>加拿大>大连;D6:北京>英国>大连>加拿大.与其他城市相比,加拿大入水中 D4、D5、D6 浓度均处于最高水平,大连市入水与出水浓度均处于较低水平,大连与北京入水与出水中 D5/D4 比值接近,均小于其他城市,如表 4 所示.大连市政污水整体浓度水平偏低的原因可能是:与国外相比,由于发展程度的差异,大连市 PCPs 的使用量较低且国内 PCPs 中 cVMSs 含量远低于国外 PCPs 中 cVMSs 含量^[1,23-25],如表 5 所示.与国内相比,北京市人口密度更大,所以北京 PCPs 的使用量更高.

表 3 出水 cVMSs 浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 3 Concentrations($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) of cVMSs in effluent samples

地点		D3	D4	D5	D6	Σ cVMSs
W1b	均值	ND	121.8±61.7	357.4±366.1	125.9±95.1	605.1±519.1
	范围	ND	71.8—190.7	135.2—779.9	53.8—233.7	292.0—1204.3
W2b	均值	21.6±16.0	104.0±74.0	166.2±54.0	60.6±72.3	277.7±202.9
	范围	4.5—36.2	19.5—157.7	128.0—204.3	9.4—111.7	43.9—407.5
W3b	均值	18.1±12.1	102.8±102.6	84.4±112.2	201.7±9.7	310.2±273.5
	范围	4.5—27.4	31.4±—220.4	5.1—163.7	194.8—208.5	58.8—601.5
W4b	均值	43.9±8.8	107.7±62.8	170.7	97.5	285.7±243.6
	范围	37.7—50.2	63.2—152.1	ND—170.7	ND—97.5	113.4—457.9
W5b	均值	4.5	99.0±8.2	513.8	170.9±233.1	442.2±528.0
	范围	ND—4.5	91.0—107.3	ND—513.8	6.0—437.5	97.0—1049.9
W6b	均值	46.7±11.7	390.0±365.2	345.2±262.1	477.9	810.5±930.1
	范围	38.4—55.0	142.7—809.4	159.8—530.5	ND—477.9	142.7—1872.8
W7b	均值	58.5±54.0	130.4±109.1	284.0	108.7	320.5±380.1
	范围	4.5—112.5	31.3—247.4	ND—284.0	ND—108.7	37.5—752.5
W8b	均值	37.3±26.2	95.7±63.6	273.1±176.2	63.5	414.8±203.1
	范围	18.7—55.8	22.6—137.5	113.5—462.2	ND—63.5	191.9—589.3
出水总均值		32.9±19.3	143.9±100.1	274.3±135.4	163.4±136.1	433.3±437.2
检出率		61%	96%	63%	58%	—

表 4 不同研究中污水 cVMSs 的浓度比较($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 4 Comparison of concentrations ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) of cVMSs in wastewater in different studies

国家		D3	D4	D5	D6	D5/D4
英国(韦灵伯勒) ^[22]	入水	—	100	18300	8970	183
	出水	—	ND	ND	326	—
加拿大(安大略湖和魁北克南部) ^[20]	入水	—	1880	33280	9252	18
	出水	—	22	378	38	17
西班牙(加泰罗尼亚) ^[21]	入水	53	324	8825	—	27
	出水	73	76	545	—	7
中国(北京) ^[13]	入水	535	2655	3165	2380	1.2
	出水	93	445	725	765	1.6
本研究(中国大连)	入水	54	282	647	458	2.3
	出水	33	144	274	163	1.9

注:低于检出限的浓度按照检出限的二分之一值统计.Note: Concentrations below the LOD were assigned a value equal to half the LOD;
—: 没有此目标物 Don't have this target compound

表 5 不同国家 PCPs 中 cVMSs 的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 5 Concentrations($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of cVMSs in PCPs in different countries

国家	D3	D4	D5	D6
美国、日本 ^[1]	—	28.43	7750	2611
加拿大 ^[23]	450	1280	100400	14740
荷兰 ^[24]	—	180	60500	7000
中国(上海) ^[25]	—	5.24	29.7	18.3

2.2 cVMSs 组分特征及来源分析

如图 1 所示,入水 D3—D6 的浓度比例分别为:3.72%、19.56%、44.90%、31.82%,出水浓度比例分别为:5.36%、23.42%、44.63%、26.59%。

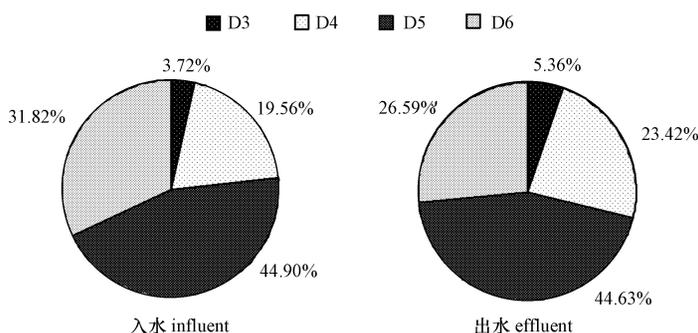


图1 入水、出水 cVMSs 组成

Fig.1 Component of cVMSs in influent and effluent

通过调查 W1—W8 的污水来源情况,得知 W1—W6 水厂均为生活污水,W7 水厂为 90%生活污水和 10%工业废水,W8 水厂为工业废水,但其并非有机硅生产废水,对 8 个水厂入水 D3—D6 浓度进行显著性分析,均未达到 5%的显著水平,表明各污水处理厂入水差别不大。

对入水、出水 D3—D6 浓度之间进行皮尔森相关性分析,如表 6 所示,入水中 D3 与 D4、D6, D4 与 D5 浓度相关性达到 5%的显著水平 ($R^2=0.80,0.83,0.82$), D3 与 D5 及 D5 与 D6 浓度相关性达到 1%的显著水平 ($R^2=0.91,0.85$),这说明入水中的 D3—D6 可能为同一来源.出水中 D4 与 D6 浓度相关性达到 1%的显著水平 ($R^2=0.93$),与入水 cVMSs 的相关性存在差异,说明不同处理工艺对 cVMSs 的去除率有影响.对入水 cVMSs 浓度和入水量进行皮尔森相关性分析,可以看出入水量与 cVMSs 浓度的相关性未达到 5%显著性水平,说明入水量对 cVMSs 浓度影响不大。

表 6 入水出水 cVMSs 相关性分析

Table 6 Correlation analysis of cVMSs in influent and effluent

	D3	D4	D5	D6	入水量
入水					
D3	1.00				
D4	0.80 *	1.00			
D5	0.91 * *	0.82 *	1.00		
D6	0.83 *	0.68	0.85 **	1.00	
入水量	-0.43	-0.25	-0.12	-0.01	1.00
出水					
D3	1.00				
D4	0.39	1.00			
D5	-0.18	0.25	1.00		
D6	0.12	0.93 **	0.28	1.00	—

注: * * $P<0.01$, * $P<0.05$.

2.3 cVMSs 去除效率

由于 VMSs 具有高的饱和蒸汽压、高的辛醇-水分配系数及生物利用度低的特性^[26],因此在污水处理过程中 VMSs 更倾向于分配到大气及污泥介质而从水中去除.污水处理厂对 cVMSs 的去除效率 (Removal efficiency) 计算公式如下:

$$\text{去除效率}(\%) = \left\{ (C_{\text{入水}} - C_{\text{出水}}) / C_{\text{入水}} \right\} \times 100$$

其中, $C_{\text{入水}}$: 入水浓度 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_{\text{出水}}$: 出水浓度 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

cVMSs 去除效率范围为 28%—100%,除 W2、W6 水厂中 D4, W8 水厂中 D5 的去除效率低于 50%外,其他水厂 cVMSs 的去除效率均超过 50%.D3—D6 的平均去除效率分别为 $78.9\% \pm 13.5\%$ 、 $58.4\% \pm 21.1\%$ 、 $68.1\% \pm 21.1\%$ 、 $80.9\% \pm 16.5\%$. Egmond^[22] 等报道英国某污水处理厂 D4、D5、D6 的去除效率均大于 98%, Parker^[27] 等报道的 D4、D5 的总去除效率分别为 86.40%、95.8%, Bletsou^[28] 等报道 D3 的去除效

率为-1.9%, D4、D5 的去除效率<50%, 而 D6 的去除效率>97%。本文报道的几种 VMSs 去除效率偏低(如图 2 所示), 本研究采样时间为秋季末, 若在春季或夏季等温度较高的季节进行样品采集, 较高的温度可能会促进 cVMSs 的挥发, 从而使 cVMSs 去除效率增加。

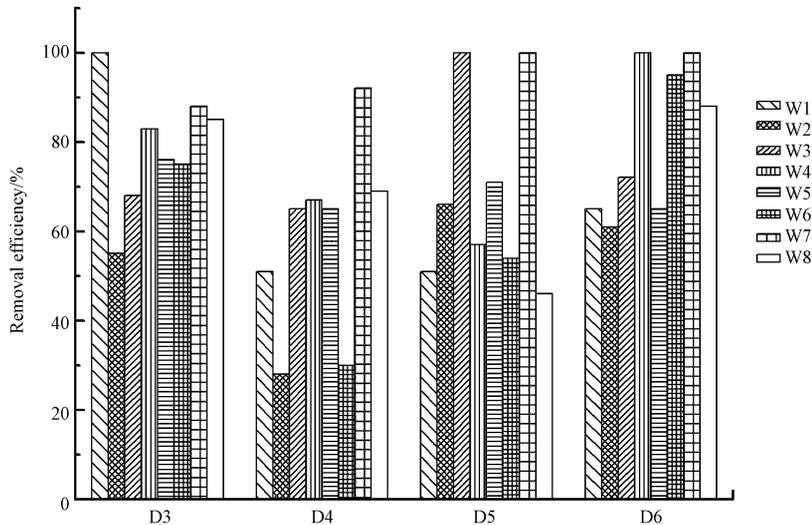


图 2 不同污水处理厂 VMSs 的去除效率

Fig.2 Removal efficiency of VMSs in different wastewater treatment plant

本研究的 8 个污水处理厂二级处理工艺不同, W1、W5、W7、W8 为 BAF 工艺, W2、W4 为 CAST 工艺、W6 为 SBR 工艺、W3 为 A/O 工艺。4 种工艺对 D3—D6 的去除效率范围分别为: 68.0%—87.3%、30.0%—69.3%、54.0%—100.0%、72.0%—95.0%, 对 D3—D6 去除效率最高的二级处理工艺分别为 BAF、BAF、A/O、SBR 工艺, 去除效率分别为 87.3%、69.1%、99.5%、95.1%; 最低的二级处理工艺分别为 A/O、SBR、SBR、A/O 工艺, 去除效率分别为 68.3%、30.1%、54.1%、72.0%, 如图 3 所示。由于 cVMSs 从污水中去除的途径主要是通过挥发进入大气和分配到污泥的有机质中, 因此处理工艺的水力停留时间, 曝气时间均会影响 cVMSs 进入空气中的量, 而污泥和污水中有机碳的含量也会影响 cVMSs 在水和污泥间的分配, 导致去除效率不同。Bletsou^[28]对 VMSs 在污水处理厂的归趋行为进行研究发现, 68% 的 VMSs 进入污泥中, 29% 存在于出水中, 因此, 污泥及污水中有机质的含量是影响去除效率的主要因素。

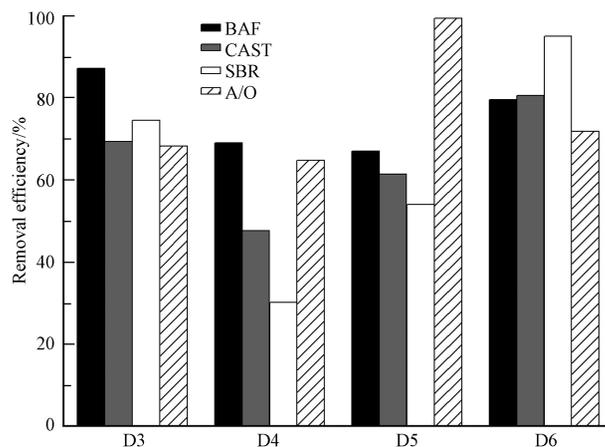


图 3 不同处理工艺对 cVMSs 的去除效率

Fig.3 Removal efficiency of cVMSs in different sewage treatment processes

BAF、CAST、A/O、SBR 工艺去除效率相对较高的 cVMSs 分别为 D3、D6、D5、D6。由于 D6 的 $\lg K_{ow}$ 较高^[25], 更易分配到污泥等富含有机质的介质中去, 而 CAST、SBR 工艺均为污泥与化合物接触时间较长, 所以对 D6 的去除效果最好; D3 具有更好的挥发性, 而 BAF 较长的曝气时间增加了水面扰动, 从而促进

了 D3 通过挥发而从水中去除. D5 易于厌氧系统中降解^[13], 因此 A/O 工艺对 D5 的去除效果最好.

3 结论 (Conclusion)

大连市政污水厂入水与出水 D3、D4、D5、D6 的比值分别为 1.63、1.96、2.36、2.80, 入水、出水 cVMSs 平均浓度均为 D5 最高, D3 最低. 与国内外其它研究相比, 大连市入水与出水 cVMSs 浓度均处于较低水平. 市政污水中 cVMSs 具有同源性. cVMSs 去除效率范围为 28%—100%, 对 D3—D6 去除效率最高的二级处理工艺分别为 BAF、BAF、A/O、SBR 工艺, 最低的二级处理工艺分别为 A/O、SBR、SBR、A/O 工艺, 入水量对 cVMSs 浓度影响较小.

参考文献 (References)

- [1] HORII Y, KANNAN K. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55, 701-710.
- [2] US EPA. Non-confidential 2006 IUR Company/Chemical Records [EB/OL]. [2006-06]. <http://cfpub.epa.gov/iursearch/index.cfm?err=#chemical>.
- [3] CRCSL. Chian organic silicon industry report, 2009-2010 [EB/OL]. [2009-05]. <http://www.doc88.com/p-7704492172974.html>.
- [4] Environment Canada and Health Canada. Screening assessment for the challenge decamethylcyclopentasiloxane (D5) [EB/OL]. [2008-11]. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=13CC261E-1>.
- [5] Environment Canada and Health Canada. Screening assessment for the challenge dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) [EB/OL]. [2008-11]. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=4AEF17F3-1>.
- [6] Environment Canada and Health Canada. Screening assessment for the challenge octamethylcyclotetrasiloxane (D4) [EB/OL]. [2008-11]. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=62126C67-1>.
- [7] MCKIM J M, CHOUDHURI S, WILGA P C, et al. Induction of hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in female Fischer-344 rats following repeated inhalation exposure to decamethylcyclopentasiloxane (D5) [J]. Toxicology, 1999, 50, 10-19.
- [8] BURNS-NAAS L A, MAST R W, KLYKKEN P C, et al. Toxicology and humoral immunity assessment of decamethylcyclopentasiloxane (D5) following a 1-month whole body inhalation exposure in Fischer 344 rats [J]. Toxicology, 1998, 43, 28-38.
- [9] US EPA. Siloxane D5 in Drycleaning Applications FactSheet [EB/OL]. [2009-08]. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P1004S1S.TXT?ZyActionD=ZyDocumen>
- [10] XU L, SHI Y L, LIU N N, et al. Methyl siloxanes in environmental matrices and human plasma/fat from both general industries and residential areas in China [J]. Science of the Total Environment, 2015, 505, 454-463.
- [11] CHENG Y, SHOEIB M, AHRENS L, et al. Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler [J]. Environmental Pollution, 2011, 159, 2380-2386.
- [12] GENUALDI S, HARNER T, CHENG Y, et al. Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air [J]. Environment Science and Technology, 2011, 45, 3349-3354.
- [13] XU L, SHI Y L, CAI Y Q, et al. Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal wastewater treatment plant of Beijing [J]. Water Research, 2013, 47, 715-724.
- [14] EA. Environmental Risk Assessment Report: Octamethylcyclotetrasiloxane. [EB/OL]. [2009-04]. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290565/scho0309bpqz-e-e.pdf.
- [15] EA. Environmental Risk Assessment Report: Decamethylcyclopentasiloxane. [EB/OL]. [2009-04]. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290561/scho0309bpqx-e-e.pdf.
- [16] EA. Environmental Risk Assessment Report: Dodecamethylcyclohexasiloxane. [EB/OL]. [2009-04]. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290562/scho0309bpqy-e-e.pdf.
- [17] XU S H, KROPPSCOTT B. Method for simultaneous determination of partition coefficients for cyclic volatile methylsiloxanes and dimethylsilanediol [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84, 1948-1955.
- [18] WANG D G, NORWOOD W, ALAEE M, et al. Review of recent advances in research on the toxicity detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment [J]. Chemosphere, 2013, 93, 711-725.
- [19] SPARHAM C, EGMOND V R, O'CONNOR S et al. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1212(1): 124-129
- [20] WANG D G, STEER H, TAIT T, et al. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in biosolid amended soil, influent, effluent, receiving water, and sediment of wastewater treatment plants in Canada [J]. Chemosphere, 2013, 93(5): 766-773.
- [21] SANCHIS J, MARTINEZ E, GINEBREDA A, et al. Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia [J]. Science of the Total Environment, 2013, 443, 530-538.

- [22] EGMOND V R, SPARHAM C, HSSTIE C, et al. Monitoring and modelling siloxanes in a sewage treatment plant in the UK [J]. *Chemosphere*, 2013, 93, 757-765.
- [23] WANG R, MOODY R P, KONIECKI D, et al. Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: Implication for dermal exposure[J]. *Environment International*, 2009, 35, 900-904.
- [24] DUDZINA T, GOETZ N V, BOGDAL C, et al. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment[J]. *Environment International*, 2014, 62, 86-94.
- [25] LUN Y, YUAN T, WANG W, et al. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159, 3522-3528.
- [26] GRAIVER D, FARMINER K W, NARAYAN R, et al. A review of the fate and effects of siloxanes in the environment[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2003, 11, 129-136.
- [27] PARKER W J, SHI J, FENDINGER N J, et al. Pilot plant study to assess the fate of two volatile methyl siloxane compounds during municipal wastewater treatment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18, 172-181.
- [28] BLETSOU A A, ALEXANDROS G A, ATHANASIOS S S, et al. Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece[J]. *Environment Science and Technology*, 2013, 47, 1824-1832.