

The Migration and Transformation of Mercury and Methyl Mercury in CASS Process

Haozhi Zhang^{1,3}, Qihang Wu^{1,2}, Jinfeng Tang^{4,5}, Xiaodong Hu^{1,3*}, Zhineng Liu^{1,3}, Mingjun Deng^{1,3}, Junyan Liang^{1,3}, Huosheng Li^{1,2}, Yongheng Chen^{1,2}

¹Key Laboratory of Water Quality Safety and Protection in Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

²Innovation Center of Water Quality Safety and Protection in Pearl River Delta, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

³School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

⁴School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

⁵Linkoping University-Guangzhou University Research Center on Urban Sustainable Development, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

Email: *huxiaodong1960@163.com

Received: Nov. 11th, 2017; accepted: Nov. 24th, 2017; published: Dec. 1st, 2017

Abstract

Mercury (Hg) and its derivative methyl mercury (MeHg) have high biotoxicity. And the study of mercury (Hg) and methyl-mercury (MeHg) is one of the hotspots in the ecological environment research. Our experiments select a waste water treatment plant (WWTP) with CASS ((Cyclic Activated Sludge System)) process in Heshan City to determine the concentration of Hg and MeHg in each processing unit and study its migration and transformation in WWIP. The results showed that: 1) The trend of the total Hg migrating from shallow to deep is obvious in the whole CASS process, and the change of total Hg in granular phase and sedimentary facies reach maximum in anaerobic stage; 2) Because of the demethylation caused by the increase of the dissolved oxygen, the decrease degree of MeHg in sedimentary facies is more significant than the MeHg in granular phase; 3) The change of the concentration of MeHg and the proportion of MeHg in total Hg is similar, which means the concentration of total Hg have no effect on the change of MeHg's concentration.

Keywords

Mercury, Methyl Mercury, CASS Process, Migration and Transformation

*通讯作者。

文章引用: 张浩智, 吴启航, 唐进峰, 胡晓东, 刘至能, 邓铭俊, 梁俊延, 李伙生, 陈永亨. 汞和甲基汞在 CASS 工艺中的迁移和转化[J]. 水污染及处理, 2018, 6(1): 1-6. DOI: 10.12677/WPT.2018.61001

汞和甲基汞在CASS工艺中的迁移和转化

张浩智^{1,3}, 吴启航^{1,2}, 唐进峰^{4,5}, 胡晓东^{1,3*}, 刘至能^{2,3}, 邓铭俊^{1,3}, 梁俊延^{1,3}, 李伙生^{1,2}, 陈永亨^{1,2}

¹广州大学, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广东 广州

²广州大学, 珠江三角洲水质安全与保护协同创新中心, 广东 广州

³广州大学, 土木工程学院, 广东 广州

⁴广州大学, 环境科学与工程学院, 广东 广州

⁵广州大学, 广州大学-林雪平大学城市可持续发展研究中心, 广东 广州

Email: huxiaodong1960@163.com

收稿日期: 2017年11月11日; 录用日期: 2017年11月24日; 发布日期: 2017年12月1日

摘要

汞及其衍生物甲基汞具有极强的生物毒性, 是生态环境研究的热门之一。本次实验以鹤山市某CASS工艺污水厂为研究对象, 对该工艺各处理单元中进出水及污泥中汞和甲基汞的浓度进行测定并初步探讨汞和甲基汞在污水处理厂中的迁移与转化。结果表明: 1) 就整个CASS (周期循环活性污泥法)工艺过程而言, 存在明显的上下总汞迁移趋势, 上层颗粒相与下层沉积相总汞变化率均于缺氧-厌氧段最大; 2) 由于氧含量的增加导致汞的去甲基化, 在曝气-厌氧阶段下层沉积相中甲基汞的变化程度要大于上层颗粒相; 3) 甲基汞占总汞含量的变化趋势与甲基汞含量的变化趋势相近, 说明总汞含量不会对甲基汞的含量变化趋势造成影响。

关键词

汞, 甲基汞, CASS工艺, 迁移和转化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

汞是一种具有极强的生物毒性的重金属, 环境中的汞可在一定条件下转化成剧毒的甲基汞。各种形态的汞均对人类和动物具有较强的毒性, 其中以甲基汞为代表的有机汞化合物的毒性最强。甲基汞的公害事件于世界各地发生, 自1956年震惊世界的八大公害事件之一的“水俣病”发生以来, 人们开始重视甲基汞对人体健康造成严重影响的研究工作[1], 联合国环境规划署于2013年10月初在日本水俣市召开大会并签署关于汞的《水俣公约》[2]。中国是有名的汞消耗大国, 到2005年汞的用量在1000 t以上。在中国, 对汞和甲基汞的研究一直是生态环境研究的热点之一。

污水处理厂是污水的处理中心, 污水经过污水处理厂处理后, 其含有汞和甲基汞一部分残留于剩余污泥中, 一部分随出水排入受纳水体[3] [4] [5]。林海等对北京市生活污水的研究发现, 北京市生活污水中总

汞含量在 200~2230 ng·L⁻¹ 之间[6]。另外汞和甲基汞通过污水厂排放进入江河湖泊,可能进入食物链并在水生生物体内富集,这意味着水体中甲基汞含量的轻微变化就有可能导致鱼体内甲基汞浓度的显著升高,因此对污水厂中汞和甲基汞的研究有重要意义。

本文以鹤山某 CASS (Cyclic Activated Sludge System) 工艺污水厂为研究对象,对该工艺各处理单元进出水以及污泥中汞和甲基汞的浓度进行测定,通过汞和甲基汞在各工艺阶段的变化率,初步探讨了汞和甲基汞在污水处理厂的迁移过程及其转化。CASS 是周期循环活性污泥法的简称,选取 CASS 工艺是依据以下几点原因:一是李花等[7]研究发现甲基汞的去除主要发生在氧化沟和二沉池阶段,而 CASS 工艺中主反应区包含了这两个阶段;二是在 CASS 池完全混合的形式运行采样能够较好地保证物料守恒,即采集的样品来源差异性小。研究结果增加对于污水处理 CASS 工艺中各阶段汞和甲基汞迁移及转化过程的了解,为汞和甲基汞污染的控制提供基础数据。

2. 材料与方法

2.1. 样品采集

于 2015 年 5 月在鹤山的某 CASS 工艺污水厂各个工艺时段进行采样,设定 5 个采样点,分别在进水段, CASS 主反应池曝气段、缺氧段、厌氧段和出水段,每个采样点分别在 0.5 m 深处和较深处各采一次,分别装入采样瓶中。水样采集 8 L,装入预先清洗的 10 L 棕色广口瓶,快速运回实验室冷藏,待处理检测。

2.2. 样品前处理

取出 20 g 左右采回的污泥样品,放入冰箱在 -20℃ 的条件下冰冻 12 小时或更久直至结块,放入冷冻干燥机中进行冷冻干燥处理,研磨后过 150 目筛,装入密实袋中做好标签。

采回来的水样经过滤圆盘过滤,过滤材料采用玻璃纤维滤膜,玻璃纤维滤膜预先用锡箔纸包裹放入马弗炉,在 450℃ 的条件下烘烤 4 小时。过滤后的水样加入 0.4% 6 mol/L HCl 并密封保存,过膜后残留于玻璃纤维膜上的污泥装进密封袋,经过冷冻干燥后研磨过 150 目的筛。磨好的污泥样品密封冷冻保存,过膜后的水样放入冰箱内冷藏。

2.3. 样品总汞的分析方法

过滤后的污水样品汞含量分析:取 0.5~20 ml 吸收液样品,加入 1~5 滴 5% 盐酸羟胺,直至颜色褪去,然后加入 1 ml 10% SnCl₂ 溶液于还原瓶中,水封,用冷原子吸收测汞仪(F732-S, 上海华光)进行分析。

污泥样品总汞含量分析:使用精度为 0.0001 g 电子分析天平准确称取 0.0080~0.0200 g 污泥样品放入镍舟中,用全自动固体总汞分析仪(Hydrate-C, Leeman, 美国)进行分析。

2.4. 样品甲基汞的分析方法

污泥:准确称取 0.2 g 左右干污泥样品至 50 ml 离心管中,使用移液枪向其中加入 1.5 ml 的饱和 CuSO₄ 溶液和 7.5 ml 的 25% 的硝酸溶液,再加入 10 ml 的 CH₂Cl₂ 并称量加入的 CH₂Cl₂ 质量。饱和 CuSO₄ 溶液的作用是显色,CH₂Cl₂ 是用于萃取污泥中的甲基汞。在振荡器中固定好后震荡 1 h,将震荡好的样品置入离心机,条件设定为温度 -10℃、转速 3500 r/min,离心时间 30 min,离心后将上层的绿色溶液移除,将下层的 CH₂Cl₂ 分离出来倒入新的离心管中并加入 30 ml 左右的超纯水。将水浴锅中的水加热到 50℃ 恒温后将离心管放入支架中,放入水浴锅中水浴加热。2 h 后待气泡冒完,逐渐加热到 80℃ 后氮吹,每个样氮吹 5 分钟,完成反萃取过程。反萃取就是通过加热和氮吹将其中的 CH₂Cl₂ 蒸发。反萃取后用超纯水定

容至 50 ml 并摇匀。待冷却后, 准备事先清洗好的 50 ml 棕色进样瓶, 于进样瓶中加入约 40 ml 超纯水, 然后用移液枪依次加入 500 μl pH 为 4.75 的醋酸/醋酸钠缓冲溶液、2 ml 反萃取后液体样品和 3 个未加样品的空白样, 40 μl 1% NaBEt_4 溶液, 最后用超纯水加满进样瓶, 盖上瓶盖, 最后上机测定分析。

污水: 第一步为蒸馏, 每批 10 个, 其中两个做空白样和空白加标, 将 45 ml 的水样(空白样加超纯水)加入容量为 60 ml 的 Teflon 瓶中, 另一个 Teflon 瓶中装入 5 ml 的超纯水。两个瓶子用管子相连, 将装有 45 ml 水样的 Teflon 瓶在 135 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下加热, 另一个装 5 ml 超纯水的 Teflon 瓶放入冰水中, 水会在温度差的作用下流入冷的瓶中。等待一段时间直至放入冰水瓶中的水达到一定量时取出瓶子, 把水倒入进样瓶中。然后依次加入 500 μl pH 为 4.75 的醋酸/醋酸钠缓冲溶液、40 μl 1% NaBEt_4 溶液, 最后用超纯水充满进样瓶(瓶内不能留有气泡), 盖紧瓶盖放入进样架, 等待上机测定分析。

2.5. 总汞质量控制

污水样品: 每个样品平行测量 2 次, 取平均值。每次分析误差 $< 10\%$, 标准曲线 $R_2 > 0.999$, 空白样品均未检出。空白加标回收率($n = 10$)为 93%~105% (均值 101%)。方法检出限为 0.24 $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ 。

污泥样品: 每个样品做 3~4 平行样, 平行样分析结果偏差 $< 5\%$ 。对于误差大于 5% 的样品混合均匀后再次测量。用固体标准物质 GB W07405 (标准推荐值(0.29 \pm 0.04) mg/kg)的实测值为(0.30 \pm 0.02) mg/kg ($n = 4$), 回收率为 95%~107% (均值 102%)。方法检出限为 0.5 ng/g, 空白样品结果低于方法检出限。

2.6. 甲基汞质量控制

标准溶液甲基汞溶度在 0~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 设 0、5、10、20、40、50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 6 个标准点, 标准曲线的相关系数 $R^2 > 0.999$ 。

污水样品: 5 个样品中做两个平行, 每次分析误差 $<10\%$, 空白样品均未检出。空白加标回收率($n = 2$)为 85%~105%。

污泥样品: 每 10 样品做一个样品的平行实验, 重复样相对偏差在 3% 以内($n = 5$)。MeHg 标准参考物质(ERM-CC580) (推荐值 75.5 \pm 4 mg/kg)。标准物质的检测含量范围在推荐值的 85%~110% 之间。

3. 结果与讨论

汞和甲基汞在 CASS 工艺中的迁移转化

如图 1 所示, 左边图是颗粒相(上层污泥)和沉积相(下层污泥)的总汞和甲基汞在不同阶段的含量值, 右图是颗粒相(上层污泥)和沉积相(下层污泥)在不同阶段甲基汞占总汞含量的比例值。由左图可以看出, 下层沉积相总汞含量呈微增长趋势, 可以认为是连续的进水造成总汞含量的增加。上层颗粒相总汞含量变化较下层显著, 在进水段和缺氧段, 上层颗粒相的总汞含量高于下层沉积相, 这是由于上层颗粒相中的汞通过沉降吸附等作用迁移到下层沉积相。上层颗粒相和下层沉积相最大变化率均出现在厌氧段即沉降阶段, 总汞含量平均值变化率分别为 21.48%、-2.95%, 这是由于此阶段沉降性最好导致总汞迁移量增加。曝气阶段上层颗粒相和下层沉积相总汞含量相等, 这是由于曝气使得上下层活性污泥充分混合所致。就整个工艺过程, 存在明显的上下总汞迁移趋势。污水中的总汞含量变化很小, 满足排放要求, CASS 工艺出水在滗水阶段, 相当于二沉池的作用, 沉淀结束后滗水器开始工作, 自上而下逐渐排出上清液, 排水含泥量极低, 使排放污水总汞含量低于排放限值能够满足排放要求。

总汞在污水中的含量变化很小且甲基汞属于总汞的一部分, 说明总汞只发生了迁移。因此分析甲基汞含量变化时消除总汞含量变化的影响是有必要的, 而且溶解态的甲基汞含量很低, 相对颗粒态可以忽略。表 1 体现了甲基汞的实际变化情况, 在进水 - 曝气阶段上层颗粒相和下层沉积相中甲基汞含量下降

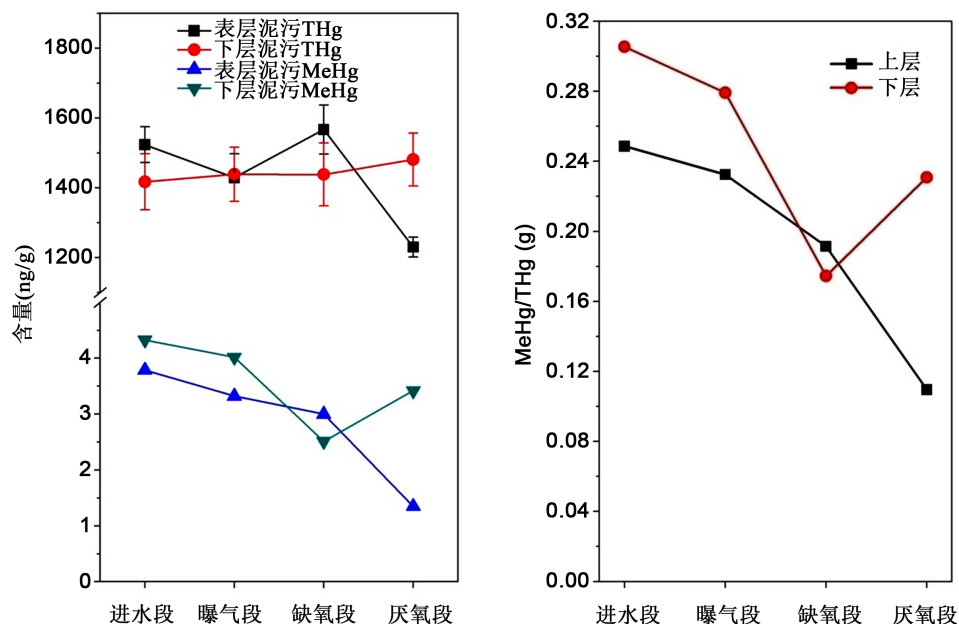


Figure 1. Concentration of Hg and MeHg (left), and the percentage ratio of MeHg (right) during the CASS process
图 1. CASS 工艺中各阶段总汞和甲基汞的含量及其占比情况

Table 1. The change of Hg and MeHg between different stages

表 1. 污水厂各阶段之间总汞和甲基汞的变化率

水厂中		变化率(%)		
		进水 - 曝气	曝气 - 缺氧	缺氧 - 厌氧
上层	MeHg	12.30	9.69	55.04
	THg	6.20	-9.63	21.48
	实际(MeHg-THg)	6.10	19.33	33.56
下层	MeHg	7.18	37.49	-36.12
	THg	-1.53	0.03	-2.95
	实际(MeHg-THg)	8.71	37.46	-33.17

注：负值表示含量增加。

程度相近；而在曝气 - 缺氧阶段甲基汞的含量虽均表现为降低趋势，但下层沉积相变化程度大于上层颗粒相。推测两个阶段间可能发生了汞的去甲基化反应，Callister S. M.和 Winftey M. R. [8]研究表明，氧气可以抑制甲基化微生物的活性，汞的甲基化和去甲基化同时发生，氧气量的增加降低汞的甲基化从而去甲基化得以体现。缺氧段 - 厌氧段下层沉积相甲基汞突增，汞的甲基化占主导。大量研究表明，汞微生物甲基化作用主要在厌氧环境条件下发生，且甲基汞在厌氧下能够更加稳定[9]。从实际去除率看来，上层污泥中甲基汞去除效果呈现出随工艺过程递增趋势。若不考虑总汞的变化，污泥中，上层污泥中的甲基汞去除率达到 64.40%，下层污泥中甲基汞去除率为 21.02%。因此从整体而言，生物反应器对甲基汞是有去除效果的。

图 1 右是甲基汞占总汞的比率变化情况，其变化区间在 0.11%~0.31%。在李花等[7]研究结果中，沉砂池、二沉池、浓缩池和压滤机房污泥中甲基汞占总汞比率区间在 0.2%~0.9%。而在沉积物中 MeHg 含量约占总汞的 1%~1.5%。沉积物在河流下层厌氧环境比较稳定，甲基化能力比较稳定，故甲基汞占总汞

比率高。甲基汞占总汞的比率随工艺变化趋势和甲基汞含量变化趋势相近, 结果表明总汞对甲基汞含量变化的影响很小。即总汞的含量变化不会影响甲基汞含量变化趋势。

4. 结论

本实验以鹤山市某 CASS 工艺污水厂为研究对象, 对该工艺各处理单元进出水以及污泥中汞和甲基汞的浓度进行测定。结果发现: 1) 就整个 CASS 工艺过程而言, 存在明显的上下总汞迁移趋势, 且上层污泥与下层沉污泥中总汞平均值变化率均于厌氧段达到最大值, 分别为 21.48%和-2.95%; 2) 在进水 - 曝气阶段上下层污泥中甲基汞含量的下降程度相近, 但在曝气 - 厌氧阶段下层污泥中甲基汞的变化程度要大于上层, 应是由于氧含量的增加导致汞的去甲基化; 3) 甲基汞占总汞含量的比例值变化趋势与甲基汞含量的变化趋势相近, 证明总汞含量不会对甲基汞含量的变化趋势造成影响。

参考文献 (References)

- [1] 杨桂朋, 张启华. 水环境及水产品中汞的测定与形态分析进展[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2011, 41(11): 67-80.
- [2] UNEP (2013) Minamata Convention Agreed by Nations. *Global Mercury Agreement to Lift Health Threats from Lives of Millions Worldwide*, Geneva/Nairobi, 19 January 2013.
- [3] Balogh, S.J. and Nollet, Y.H. (2008) Methylmercury Input to the Mississippi River from a Large Metropolitan Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, **406**, 145-153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.039>
- [4] Gilmour, C.C., Bloom, N.S. (1995) A Case Study of Mercury and Methylmercury Dynamics in a Hg-Contaminated Municipal Wastewater Treatment Plant. In: Porcella, D.B., Huckabee, J.W., Wheatley, B., Eds., *Mercury as a Global Pollutant*, Springer, Dordrecht, 799-803. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0153-0_85
- [5] Balogh, S.J. and Nollet, Y.H. (2008) Mercury Mass Balance at a Wastewater Treatment Plant Employing Sludge Incineration with Offgas Mercury Control. *Science of the Total Environment*, **389**, 125-131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.021>
- [6] 林海, 赵丽君, 柯真山, 等. 生活污水汞的排放及对市政污水中汞的贡献[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(9): 71-74.
- [7] 李花, 毛宇翔, 李永, 等. 汞在城市污水处理厂的赋存特征及质量平衡——甲基汞[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1287-1293.
- [8] Macalady, J.L., Mack, E.E., Nelson, D.C., et al. (2000) Sediment Microbial Community Structure and Mercury Methylation in Mercury-Polluted Clear Lake, California. *Applied and Environmental Microbiology*, **66**, 1479-1488. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.4.1479-1488.2000>
- [9] Holloway, J.A.M., Goldhaber, M.B., Scow, K.M., et al. (2009) Spatial and Seasonal Variations in Mercury Methylation and Microbial Community Structure in a Historic Mercury Mining Area, Yolo County, California. *Chemical Geology*, **267**, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.031>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org