



文章栏目：研究综述

DOI 10.12030/j.cjee.202101102

中图分类号 X703

文献标识码 A

郝晓地, 杨振理, 李季. 疫情背景下污水中的表面活性剂对污水处理效果的影响与机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 1831-1839.

HAO Xiaodi, YANG Zhenli, LI Ji. Effects and associated mechanisms of surfactants on wastewater treatment in the context of Covid-19[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 1831-1839.

疫情背景下污水中的表面活性剂对污水处理效果的影响与机理

郝晓地*, 杨振理, 李季

北京建筑大学城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 中-荷未来污水处理技术研发中心, 北京 100044

第一作者: 郝晓地 (1960—), 男, 博士, 教授。研究方向: 可持续污水处理技术。E-mail: haoxiaodi@bucca.edu.cn

*通信作者

摘要 新冠疫情使人们洗手消毒的频次增加, 导致比平日更多的表面活性剂进入污水处理厂, 这可能会影响污水、污泥的处理过程。市政污水中表面活性剂的质量浓度一般为 $5\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而在疫情期间可达 $10\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。污水经处理后, 其中的表面活性剂仅 1% 随出水外流, 约 10%~20% 则进入剩余污泥。尽管污水中表面活性剂的宏观含量并不高, 但其特殊两性分子结构会降低氧传质效率、破坏污泥絮体结构, 并影响脱氮除磷微生物的活性与丰度。在污泥处理方面, 表面活性剂似乎会对污泥絮体脱水、解体与增溶产生正面效果, 甚至还能促进污泥厌氧消化水解酸化。因此, 有必要首先对表面活性剂来源、结构及其迁移转化进行梳理, 进而阐述其对污水处理过程的负面影响与污水处理厂的应对措施, 以及表面活性剂对污泥处理过程产生的积极影响, 以期对污水处理厂在疫情背景下的运行措施调整提供参考。

关键词 表面活性剂; 两性基团; 氧传质; 污泥絮体; 脱氮除磷; 分散增溶

生活污水中的表面活性剂通常由洗手液、洗涤剂残液成分带入, 是两端分别由疏水基团与亲水基团所形成的两性结构化合物^[1]。由于表面活性剂在污水中含量通常较低, 故长期以来未能引起污水处理行业的关注。2020 年新型冠状病毒疫情爆发导致洗手液使用量急剧增加, 进而致使生活污水中表面活性剂质量浓度升高^[2]。这使得表面活性剂对污水、污泥处理的影响应受到业界重视。表面活性剂具有较强吸附性能, 故可能会对污水处理效率产生负面影响^[3], 而进入剩余污泥中的表面活性剂又会对污泥脱水等预处理产生正面影响^[4]。

本文梳理了表面活性剂的来源及其在污水中的演变, 对其进入污水生物处理系统产生的负面影响进行了概括、剖析, 以提出可能的运行应对措施; 最后, 归纳、分析表面活性剂在污泥处理、处置中的正面作用, 厘清在工程应用中的应对策略。

1 污水中表面活性剂的来源及其演变

根据表面活性剂基团类型, 可将其分为阴离子型、阳离子型、非离子型及两性离子型。阴离

收稿日期: 2021-01-18; 录用日期: 2021-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51878022); 北京“未来城市设计高精尖中心”项目 (2021)

子型按其亲水基团结构包括磺酸盐与硫酸酯盐型；阳离子型主要包含胺盐类与季铵盐类；非离子型中典型的是以烷基酚为基团的聚氧乙烯醚和脂肪醇聚氧乙烯醚；两性离子型含有的阴离子部分为羧酸基类，而阳离子部分是氨基酸型与甜菜碱型。非离子型和阴离子型表面活性剂的使用量最大，分别占比 56.1% 和 36.8%。

生活污水中表面活性剂的质量浓度通常为 5~20 mg·L⁻¹，而掺杂工业废水后的市政污水中，质量浓度可能高达 300 mg·L⁻¹[5]。2020 年 1—2 月，除春节期间减产、甚至停工影响外，其他合成洗涤剂产量较 2019 年同期均有较大幅度提升，平均每天多产 3.33×10³ t·d⁻¹，涨幅为 10%~15%。据供求关系推测，市场需求量的增加会导致进入污水处理厂的表面活性剂增加至少 10%，从而使得其在市政污水处理厂中的质量浓度会超过 10 mg·L⁻¹。

表面活性剂的主要成分为有机物[6]。难生物降解和不可生物降解的表面活性剂绝大部分会被污泥吸附，并随剩余污泥排出系统，只有很少部分溶解态的表面活性剂会随出水排放(监测中会计入 COD)。因此，应该重点关注污水中的可生物降解表面活性剂。

直链烷基苯磺酸盐(linear alkylbenzene sulfonates, LAS)应用广泛，是一种典型阴离子表面活性剂，在生活污水中的质量浓度一般为 3~20 mg·L⁻¹。有研究表明，在污水处理过程中 LAS 会被一定程度地降解，但受自身结构及所处环境(好氧或厌氧)影响，其降解程度不一[7]。LAS 的生物降解需满足以下条件：1) 特定微生物种群协同作用，需有假单胞杆菌、芽孢杆菌、大孢子虫和弧菌等共同参与，而非单一细菌可完成；2) 较高的溶解氧(DO)水平；3) 较长的水力停留时间(HRT)[7]。

很显然，LAS 降解所需条件较为严格，代价可能是增加能耗与运行成本。即使满足上述条件，进水中 LAS 也只有 80%~90% 可以降解，其余大部分都残留于污泥之中(1% 随出水排放)[7]。LAS 在污水处理过程中的固-液分配系数(K_d ，表示单位质量固相污泥吸附 LAS 的质量(mg·kg⁻¹)与液相水溶液中残留的 LAS 的质量浓度(mg·L⁻¹)的比值，单位为 L·kg⁻¹)为：初沉污泥 $K_d=13\ 211\ \text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；剩余污泥 $K_d=13\ 316\ \text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ [8]。

深入研究可发现，LAS 降解并非直接被氧化至 CO₂，而要经历一定的中间代谢过程[7](见图 1)。LAS 生物降解是伴随烷基链 ω 氧化开始，即乙氧基链初步氧化，末端甲基氧化成羧基，进而连续裂解 2 个碳原子片段后发生 β 氧化(烷基链缩短)；ω 和 β 氧化过程会产生硫苯基羧酸盐(SPCs)，这一过程导致活性剂界面活性与毒性一并丧失，完成无毒化转变；最后，SPCs 芳香环继续裂解，彻底矿化为 CO₂ 和 H₂O[7]。

然而，非离子表面活性剂的生物降解效果远不如 LAS，如壬基酚乙氧基酸盐(NPEO)。有研究表明[9]，芽孢杆菌(*Bacillus* sp. LY)在 3 d 内仅可去除 60% 的 NPEO(初始质量浓度为 100 mg·L⁻¹)。分析其原因，NPEO 中间体壬基酚(nonyl phenol, NP)本身就难生物降解，且其毒性大概是母体 NPEO 的 10 倍；这些中间体还会抑制异养反硝化菌对 NPEO 进行生物降解，最终导致 NPEO 生物降解率变低[10]。

综上所述，即使是可生物降解表面活性剂，其在生物处理过程中能真正实现降解也并非易事，不仅会造成能耗与成本增加，而且多数情况下降解也只是发生母体降解表象，其代

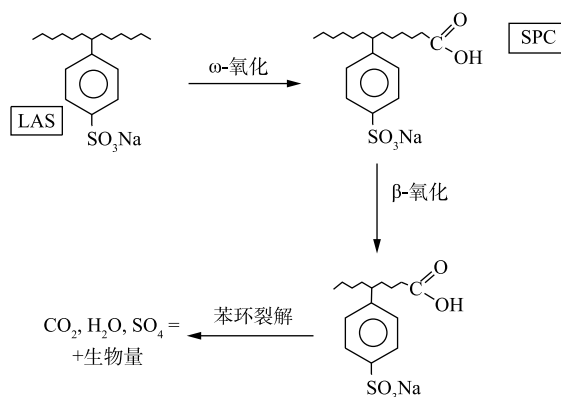


图 1 LAS 生物降解过程

Fig. 1 Biological degradation process of linear alkylbenzene sulfonates (LAS)

谢中间产物的毒性甚至可能比母体还高。

2 表面活性剂对污水处理的负面影响及应对策略

表面活性剂进入污水后，在污水生物处理过程中会对曝气、生物反应等产生负面影响，且浓度越高其影响越大。因此，有必要关注新冠疫情时期表面活性剂因使用量增加，进而给污水处理系统带来的负面影响。

有学者研究了 SBR 反应器中阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠 (sodium laurylsulfonate, SDS) 对污水处理过程的影响，发现 SDS 对脱氮除磷均有明显影响。当 $\text{SDS}=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，TP 去除率为 85.8%；但当 $\text{SDS}\geq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，TP 去除率则明显下降，从 73.2% 降至 50.8%；同时， NH_4^+ 去除率下降更为明显，从 83.6% 直接降至 39.5%，降幅超过 50%^[11]。亦有学者观察到，SDS 与十二烷基苯磺酸钠 (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) 在高盐废水处理中会影响生物脱氮除磷效果。SDS 的添加导致 TP 去除率从 55.6% 降至 41.3%；SDBS 的存在仅影响反应初期 TP 的去除效果，但经驯化培养后，TP 去除率可恢复如初 (55.1%)；在 SDS 和 SDBS 各自单独存在情况下， NH_4^+ 去除率分别从 63.4% 下降至 42.6% 和 59.8%^[12]。

笔者在新冠疫情期间进行生物脱氮除磷的中试试验时发现，当进水掺混 50% 生活污水后，系统内硝化明显受到抑制；从原自来水配水时出水的 NH_4^+ 接近 0 突然升至 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；而溶解态 PO_4^{3-} 并未发生明显变化。好氧池 DO 检测发现，无论怎样增大曝气量，均难以提高 DO。经文献调研及推理分析可认为，可能是进水中洗手液含量增多即表面活性剂增多，造成了这一结果，也因为如此，进水表面存在大量漂浮的泡沫。

基于上述原因，以下将从氧传质、污泥絮体、微生物抑制等 3 方面进一步分析表面活性剂的影响及机理。

2.1 对氧传质效率的影响

表面活性剂是微溶大有机分子物质，具有强亲水端和强疏水脂肪族/芳香端。曝气过程中，疏水端吸附在气液界面，而亲水端则延伸至本体溶液中，从而形成有序分子单层。分子单层结构会施加阻塞效应，增加界面粘度，从而降低空气与液相之间的氧传质效率^[13]。但也有结果相反的研究结果，表明表面活性剂的分子晶格结构会阻碍氢键作用力，导致气泡体积变小，进而降低表面张力，使气泡均匀分布于气-液界面，致使液相含气率提高，即可改善氧的传质^[14]。综合 2 种相反的作用，前者对液体传质的负面效应远远高于后者，最终表现为降低氧传质效率。亦有研究者发现，在较短污泥龄 (sludge retention time, SRT) 下，降低氧传质效率之负面影响表现更为突出。这是由于在长 SRT 运行状态下，可很大程度地降解表面活性剂，从而降低其对氧传质的不利影响^[8]。

有学者用表面活性剂 SDS 研究好氧活性污泥对氧传质的影响时发现，SDS 并没有降低液体氧转移效率 (oxygen transfer efficiency, OTE)，这可能是由于 SDS 进入反应器后会迅速被污泥絮体吸附并随后降解，导致液相中 SDS 浓度较低，从而对液相氧传质的影响变弱。传统观点认为，表面活性剂降低 OTE 往往忽略了生物体本身对表面活性剂的降解能力，这意味着较低浓度的表面活性剂存在时，而 OTE 可能会因生物降解表面活性剂或其裂解的 EPS，从而加快氧传质效率^[8]。进一步的研究表明，在高浓度表面活性剂存在情况下，表观黏度 (μ_{app}) 与细胞碎片增加很可能是 OTE 降低的原因，同时污泥氧的转移性能主要取决于污泥形态参数，如 MLSS、 SV_{30} 、絮体直径和 μ_{app} 等，而与进水表面活性剂关系不大^[8]。

2.2 对污泥絮体的影响

污泥絮体与表面活性剂结合会影响絮体的形态^[8]，导致絮体中结合松散的 EPS(LB-EPS) 破裂，进而影响紧密的 EPS(TB-EPS)、甚至细胞结构^[15]。还有研究者报道了表面活性剂会被生物絮体乃快

速吸附而生物降解, 因为活性污泥具有很高的吸附能力(每克 MLSS 会吸附 70 mg LAS)^[16]。当进水中 LAS 质量浓度 < 25 mg·L⁻¹ 时, 表面活性剂则迅速从溶液中消除, 在 15 min 后便保持在 0.1 mg·L⁻¹ 不变^[16]。也有研究结果^[17]证实, 吸附与生物降解是促进生物处理过程中表面活性剂去除的重要过程。

2.3 对微生物活性的影响

2.3.1 对聚磷菌的抑制作用

有学者在培养聚磷菌 (phosphorus-accumulating bacteria, PAOs) 时发现^[18], 当 SDS=0.6~2.3 mg·L⁻¹ 时, 能抑制 PAOs 的菌落 (CFUs) 达 50%; 当 SDS ≥ 300 mg·L⁻¹ 时, 则对 CFUs 形成 100% 抑制作用; 对 CFUs 的抑制会进一步降低 PAOs 对磷的摄取效率, 且二者呈现线性相关关系 ($r=0.828$, $p<0.05$)。同时发现, 当阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (hexadecyl trimethyl ammonium bromide, HDTMA) 的质量浓度 > 3.65 mg·L⁻¹ 时, 显示出特别毒性, 对 CFUs 和磷摄取率均产生 100% 抑制作用。然而, 实际污水中通常存在的阴、阳离子表面活性剂质量浓度分别为 10 mg·L⁻¹ 和 5 mg·L⁻¹^[18]。这意味着表面活性剂对污水生物除磷系统的负面影响不容小觑。该结果表明, 表面活性剂对 PAOs 增殖和磷摄取均存在抑制作用, 而对 PAOs 增殖的抑制作用更为明显。进一步分析表面活性剂对 PAOs 的聚磷作用影响表明, 表面活性剂会抑制 PAOs 对 P 的摄取和积累能力, 表现为好氧吸磷效率低下, 可降低 EBPR 系统除磷效率, 并且在高浓度表面活性剂存在下直接导致细胞壁、膜结构破裂解体而表现为永久性释磷, 导致后续无法完成好氧吸磷。污水中通常存在的阴、阳离子表面活性剂质量浓度分别为 10 mg·L⁻¹ 和 5 mg·L⁻¹^[18], 这种低浓度表面活性剂虽然会对微生物产生一定抑制作用, 但因活性污泥絮体 EPS 等结构给细菌提供了某种保护, 导致实际监测中其负面影响可能被忽视^[19]。DERESZEWSKA 等^[16]发现, 当每克 DS 中 LAS 的质量 < 3 mg 时, 其对污水处理基本没有负面影响, 甚至可以提高污泥生物活性; 但当每克 DS 中 LAS 的质量 > 15 mg 时, 则可观察到微生物新陈代谢呼吸作用减弱、且磷吸收机制被破坏, 甚至直接影响活性污泥形态, 导致絮体碎裂和原生动细胞裂解; 研究表明, 低浓度 LAS 可改善厌氧条件下的 P 释放, 而高浓度 LAS 则会阻碍 P 释放; 但 LAS 无论浓度如何均会阻碍好氧磷吸收过程。

2.3.2 对生物脱氮相关细菌的抑制作用

表面活性剂也会对污水处理脱氮相关细菌产生严重影响^[20]。有研究者发现, 进水中随 LAS 质量浓度增加, 硝化过程逐渐受到抑制; 当 LAS 的质量浓度为 2 mg·L⁻¹ 和 6 mg·L⁻¹ 时, 对硝化细菌抑制率高达 50% 和 100%^[16]。这一结果表明, 即使进水中存在低浓度表面活性剂时, 也会对硝化产生严重影响。这可能是因为, NH₄⁺被氨单加氧酶所氧化, 而表面活性剂存在时, 则会对 AMO 产生毒害作用, 从而抑制 NH₄⁺氧化过程^[21]。LUSSIER 等^[22]提出了另外一种抑制机制, 即表面活性剂代谢中间产物(如烷基酚乙氧酸盐 (alkyl phenol ethoxylate, APE) 壬基酚 (nonyl phenol, NP)) 是一种较强的内分泌干扰物, NP 毒性大约是乙氧基化形式的 10 倍, 会对 NH₄⁺氧化产生较大抑制作用, 即使在低浓度时也会影响微生物新陈代谢过程。OTHMAN 等^[23]则认为, LAS 单体可与细胞壁结构直接反应, 辅以细胞膜相互作用, 使膜透性增加, 从而导致离子梯度和膜电位耗散或基本细胞成分泄漏。

同样的表面活性剂抑制现象也会发生在缺氧反硝化过程中。SDS 浓度增加将会导致酶活性受到抑制, 进而影响反硝化过程^[24]。但有趣的是, 低浓度表面活性剂亦可作为碳源被反硝化菌所利用, 从而促进硝酸盐还原脱氮作用^[24]。LU 等^[10]发现, 非离子表面活性剂壬基酚乙氧基酸盐作为反硝化细菌碳源可促进反硝化脱氮过程, 但当其他有机物存在的情况下, 其降解过程明显变缓或停止。JIMÉNEZ-GONZÁLEZ 等^[25]认为, 辛基酚乙氧基酸盐会影响反硝化颗粒污泥 EPS, 会将细胞壁和细胞膜蛋白溶解, 但这种作用并没有对整体脱氮过程产生较大影响。此外, 表面活性剂还会抑制相关酶活性, 从而对厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 过程产生负面影响^[26]。

综上所述, 表面活性剂对污水处理涉及微生物影响包括 4 个方面。1) 低浓度时可用作碳源,

在一定程度上可助厌氧释磷或反硝化；而高浓度表面活性剂则会对微生物产生毒性作用^[16,24]。2) 对微生物细胞膜等结构产生破坏作用，而对膜电位影响可能改变代谢控制，甚至可能与细胞膜物质直接作用，导致细胞膜溶解，进而影响优势菌属类别以及菌属相对丰度^[20]。3) 通过静电或疏水相互作用与酶蛋白催化残基结合，导致酶活性降低^[20]。4) 表面活性剂作为一种活性基团，可与基质大分子(淀粉、蛋白质、肽和 DNA 等)结合，严重时直接插入各种细胞结构片段(如细胞膜磷脂双分子层)，进而导致功能失调^[27]。

2.4 应对策略

截至目前，似乎还未见到污水处理厂受表面活性剂影响导致出现运行问题的报道。也许这种影响尚未被察觉，如表面活性剂所导致的氧传质效率降低很容易与进水 COD 和 NH_4^+ 负荷增高导致 DO 下降混为一谈。面对该问题，其实目前还没有现成的运行应对技术措施，尽管存在一些实验控制或消除手段，例如吸附法、泡沫分离法、混凝法等可将表面活性剂从污水中分离出去，而微电解或催化氧化法可实现表面活性剂的降解或彻底去除^[28]。然而，研究中的实验方法目前显然难以在实际运行中被直接采用，实际有效的方法是需要及时调整运行参数来尽可能抵消表面活性剂带来的负面影响。如对氧传质的降低问题，可以通过加大曝气量来得到一定程度地缓解；对污泥絮体的影响可以通过加大污泥回流量来保证系统内具有足够有效的生物量；对微生物的影响则需要进一步提供稳定的运行环境(如保证足够碳源、pH 和环境温度等)，以实现微生物稳定增殖和新陈代谢。

3 表面活性剂对污泥处理的正面影响与潜在意义

虽然表面活性剂的存在会对污水处理产生负面影响，但文献调研发现，其对污泥处理、处置过程却可能有正面作用^[4]。移至剩余污泥(10%~20%)的表面活性剂作为一种有机物成分，与污泥有机质相比微不足道。事实上，有很多进行污泥处理、处置的研究，都采用投加表面活性剂的作法来提高处理效果或提高效率，其作用原理主要体现在 3 个方面：1) 污泥脱水预处理；2) 厌氧消化；3) 污泥资源化。

3.1 对污泥脱水预处理的影响

剩余污泥的含水率高达 99%，且体积庞大，故脱水时添加一定量的表面活性剂以实现高效、节能的效果。有研究表明，表面活性剂具有与聚丙烯酰胺相类似的功能，可以用作脱水助剂，能大幅度降低滤饼水分含量^[4]。表面活性剂的加入伴随着皂化现象发生，导致污泥絮体直径快速减小，从而影响絮体形态^[4]。具体来说，表面活性剂亲水基团会与蛋白质结合，从而损害生物膜功能性和完整性；而疏水基团与脂质结合，可导致膜液化、损害其屏障特性^[4]。与此同时，表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB))携带的电荷效应会在一定程度上中和污泥表面电荷，降低污泥之间静电斥力，使污泥絮体变得松散^[4]；表面活性剂也会增加细胞疏水性，促进细胞与细胞之间的相互作用，进一步诱导污泥絮体从亲水性液相中脱出，从而提高沉降速率和脱水性能^[4]。该研究亦表明，SDS 和曲拉通(TritonX-100)对污泥 EPS 的增溶作用会导致污泥基质破裂，使更多污泥内蛋白和多糖释放，引起粘度增加，反而会恶化污泥的脱水性能^[4]。

3.2 对厌氧消化的影响

1) 促进水解酸化。表面活性剂会对污泥厌氧消化产生一定影响，不同厌氧消化阶段产生的影响作用不尽相同。众所周知，污泥厌氧消化能源转化效率不高的主要原因在于污泥水解过程困难而缓慢。有研究表明，表面活性剂可以促进污泥水解，其作用机理^[29]包括：1) 增溶；2) 酶释放(如图 2 所示)。表面活性剂可通过降低表面张力或形成胶束来增强颗粒的溶解度，引起污泥物质分解，特别是 EPS 会释放更多蛋白质和碳水化合物，表现为聚集态大分子有机物转化为小分子或溶

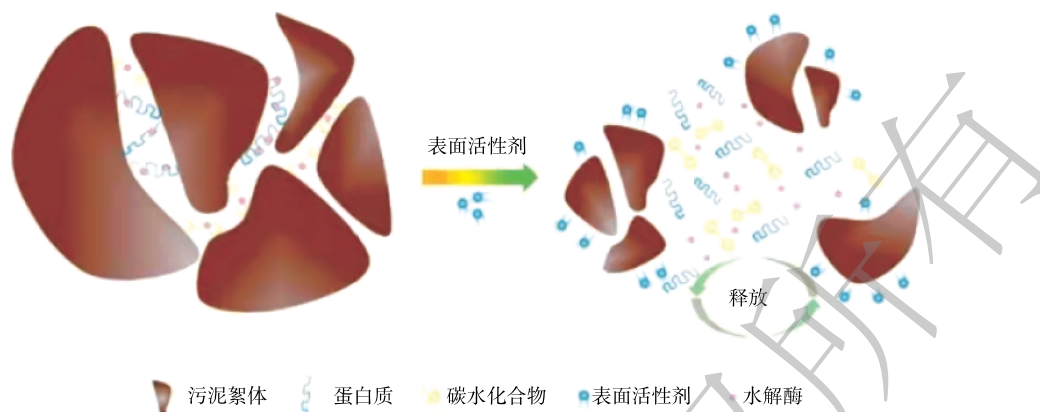


图2 表面活性剂对污泥水解影响机理

Fig. 2 Mechanisms of surfactants influencing the sludge hydrolysis process

解态物质, 增加厌氧消化产甲烷阶段可利用的底物浓度^[4]。另一方面, 酶和EPS之间由于存在静电相互作用, 可形成稳定的EPS-酶复合物, EPS释放也意味着水解酶可以从污泥中释放出来, 从而提高水解效率。也有研究表明, SDS和SDBS均可以刺激或增加蛋白酶和淀粉酶活性^[29]。但是, 表面活性剂是否存在刺激酶活性等影响机理还有待于进一步研究。

表面活性剂还可以促进酸化。除上述增加溶解态底物浓度和加速水解造成间接酸化提高外, 更重要的是其官能团可作为电子中间转移体加速电子转移, 从而促进酸化。另有研究者发现^[30], SDS可提高SCFA产率。文献^[29]亦进一步揭示, 当每克DS中含有SDS质量为100 mg时, SCFA质量浓度(以COD计)接近 $2\,243\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而空白对照组仅为 $191\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而, 过高的SDS含量将会产生负面影响, 这可能是由于微生物蛋白质结构被破坏或积累了部分有毒副产物^[29]。

2) 抑制产甲烷。有研究结果显示, 表面活性剂也会抑制厌氧消化产甲烷菌活性。具有芳香和环状结构的表面活性剂(如SDBS)被认为是厌氧消化过程中嗜乙酸产甲烷菌最危险的化合物; 而直链SDS则是产甲烷菌毒性最小的表面活性剂之一^[29]。有研究者发现, 随着SDS含量从每克DS中20 mg提高至300 mg, 产甲烷抑制率可从3%提高至100%^[29]。厌氧消化系统中表面活性剂抑制产甲烷可能与2个原因密切相关: 1) 直接抑制产甲烷, 阻断转化途径; 2) 抑制产甲烷菌群, 破坏不同厌氧种群之间存在的共营养关系, 导致系统失衡^[31]。

3.3 污泥资源化

剩余污泥EPS具有高值回收潜力, 而表面活性剂有助于EPS与细胞分离, 在EPS提取与回收中发挥事半功倍的效果。以淀粉样蛋白提取分离为例, 常规方法并不能有效溶解和分离这种结构性聚合物^[32-33], 但在碱性条件下投加仅0.1%的SDS便可实现固体颗粒完全溶解, 最终从回收萃取物(每克挥发性悬浮固体(VSS))中提取出 $(480\pm 90)\text{ mg EPS}$ ^[34]。分析这种淀粉样蛋白质难以在普通条件下分离的原因, 发现其化学和热稳定性都极强, 即使在强变性试剂($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫脲+ $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的尿素+3%的SDS)中煮沸60 min也只能分解部分蛋白质, 而表面活性剂的参与能部分剥离蛋白质四级和三级结构, 从而实现EPS分离提取。

表面活性剂不仅可实现物质分离, 也可以实现提取物质增产。王欣^[35]通过添加CTAB和SDS辅助超声波法提取EPS, 结果表明, 较单一超声波法提取量分别提高了76.5%和53.1%。经分析提取物成分发现, EPS组分多糖和蛋白质并未发生明显变化; 而从EPS粒径发现, 添加表面活性剂后EPS粒径明显减小。这意味着表面活性剂可能仅仅是整体促进了EPS溶出或溶解过程, 而提高了EPS产量^[35]。不同种类表面活性剂的提高效果不同, 这表明表面活性剂因自身结构不同亦会产生独特的增产机理, 如CTAB自身线性烃链形成胶束, 通过互溶原理能加速EPS释放^[36]。

4 结语

1) 新冠疫情强化了人们的卫生习惯, 同时也造成污水处理厂进水中表面活性剂含量升高 ($10\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。表面活性剂对污水生物处理过程的影响贯穿始终, 在低浓度时可以作为碳源被降解, 而在高浓度时会影响曝气, 进而影响脱氮除磷效果。

2) 表面活性剂在生物处理过程会降低氧传质、破坏污泥絮体结构以及影响脱氮除磷微生物活性与丰度, 其负面影响不容小觑。尽管一些常规方法, 理论上可以以预处理方式去除表面活性剂, 如物理吸附法、混凝法, 化学微电解法、催化氧化法等, 但对已有污水处理工艺来说似乎是纸上谈兵。现实中, 恐怕只有通过适当调整运行参数(加大曝气与回流量等)短时予以应对, 尚无长远之计。因此, 需要就此开展相应的研究。

3) 表面活性剂仅约1%会随出水流出, 而有10%~20%进入剩余污泥。然而, 进入污泥的表面活性剂对污泥处理、处置似乎有正面影响, 这主要是因为它们能够对污泥絮体脱水、解体与增殖产生正面效果。除提高污泥脱水效率外, 表面活性剂亦可促进厌氧消化水解酸化过程, 但对产甲烷过程却有抑制作用。

参考文献

- [1] PALMER M, HATLEY H. The role of surfactants in wastewater treatment: impact, removal and future techniques: A critical review[J]. *Water Research*, 2018, 147: 60-72.
- [2] 王万绪. 新型冠状病毒肺炎疫情影响下, 对洗涤行业的思考[J]. *日用化学品科学*, 2020, 43(2): 1-3.
- [3] LIWARSKA-BIZUKOJC E, MIKSCH K, MALACHOWSKA-JUTSZ A, et al. Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(9): 1249-1253.
- [4] YUAN H P, ZHU N W, SONG F Y. Dewaterability characteristics of sludge conditioned with surfactants pretreatment by electrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2308-2315.
- [5] SCOTT M J, JONES M N. The biodegradation on surfactants in environment[J]. *Biochimica et Biophysica Acta-Biomembranes*, 2000, 1508(1/2): 235-251.
- [6] COWAN-ELLSBERRY C, BELANGER S, DORN P, et al. Environmental safety of the use of major surfactant classes in North America[J]. *Critical Reviews Environment Science Technology*, 2014, 44(17): 1893-1993.
- [7] KUMAR M A, KUMAR P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63(8): 981-987.
- [8] CAMPBELL K, WANG J M. New insights into the effect of surfactants on oxygen mass transfer in activated sludge process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104409.
- [9] LIN Y, KONG H, HE Y, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor and isolation of heterotrophic nitrifying bacteria[J]. *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 2004, 40(3): 105-114.
- [10] LU J, JIN Q, HE Y L, et al. Biodegradation of nonylphenol polyethoxylates by denitrifying activated sludge[J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5): 1075-1082.
- [11] 刘葵. 表面活性剂对SBR反应器中活性污泥运行系统影响的研究[J]. *广东化工*, 2016, 43(9): 88-89.
- [12] LI H R, WU S H, YANG C P. Performance and biomass characteristics of sbrs treating high-salinity wastewater at presence of anionic surfactants[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(8): 2689.
- [13] BAQUERO-RODRÍGUEZ G A, LARA-BORRERO J A, NOLASCO D, et al. A critical review of the factors affecting modeling oxygen transfer by fine-pore diffusers in activated sludge[J]. *Water Environment Research*, 2018, 90(5): 431-441.

- [14] ROSSO D, HUO D L, STENSTROM M K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(16): 5500-5514.
- [15] YU G H, HE P J, SHAO L M. Characteristic of extracellular polymeric substances (EPS) fractions from excess sludges and their effects on bioflocculability[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(13): 3193-3198.
- [16] DERESZEWSKA A, CYTAWA S, TOMCZAK-WANDZEL R, et al. The effect of anionic surfactant concentration on activated sludge condition and phosphate release in biological treatment plant[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 24(1): 83-91.
- [17] GONZÁLEZ S, PETROVIC M, BARCELÓ D. Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater: Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(2): 335-343.
- [18] HRENOVIC J, IVANKOVIC T. Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture[J]. *Central European Journal of Biology*, 2007, 2(3): 405-414.
- [19] MALIK A, KIMCHHAYARASY P, KAKII K. Effect of surfactants on stability of *Acinetobacter johnsonii* S35 and *Oligotropha carboxidovorans* S23 coaggregates[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, 51(3): 313-321.
- [20] YIN C, LI Y, ZHANG T Y, et al. Effects of exposure to anionic surfactants (SDBS and SDS) on nitrogen removal of aerobic denitrifier[J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(12): 2129-2139.
- [21] BRANDT K K, ROSLEV P, HENRIKSEN K, et al. Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on metabolic activity, growth rate, and microcolony formation of nitrosomonas and nitrospira strains[J]. *Environment Microbiology*, 2001, 67(6): 2489-2498.
- [22] LUSSIER S M, CHAMPLIN D, LIVOLSI J, et al. Acute toxicity of para-nonylphenol to saltwater animals[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(3): 617-621.
- [23] OTHMAN M Z, DING L, JIAO Y. Effect of anionic and non-ionic surfactants on activated sludge oxygen uptake rate and nitrification[J]. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 2009, 3(10): 596-602.
- [24] PAULO A M S, PLUGGE C M, STAMS A J M, et al. Anaerobic degradation of sodium dodecyl sulfate (SDS) by denitrifying bacteria[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 84: 14-20.
- [25] JIMÉNEZ-GONZÁLEZ A, RAMÍREZ-VARGAS R, GOMEZ-VALADEZ A, et al. Sorption and inhibitory effect of octylphenol ethoxylate triton x-100 on methanogenic and denitrifying granular sludges[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 236: 309-316.
- [26] QIAO S, ZHENG N, TIAN T. Effects of short-term exposure to linear anionic surfactants (SDBS, SLS and SDS) on anammox biomass activity[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, 6(58): 53004-53011.
- [27] CSERHÁTI T, FORGÁCS E, OROS G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants[J]. *Environment International*, 2002, 28(5): 337-348.
- [28] 范金石, 王超, 郝延颖, 等. 表面活性剂废水处理技术浅述[J]. *日用化学工业*, 2020, 50(6): 413-418.
- [29] HE Q Y, XU P. Influence of surfactants on anaerobic digestion of waste activated sludge: Acid and methane production and pollution removal[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2019, 39(5): 746-757.
- [30] OKADA D Y, DELFOMO T P, ESTEVES A S, et al. Influence of volatile fatty acid concentration stability on anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128: 169-172.
- [31] GARCÍA-MORALES J L, NEBOT E, ROMERO L I, et al. Comparison between acidogenic and methanogenic inhibition caused by linear alkylbenzene-sulfonate[J]. *Chemical Biochemistry Engineering*, 2001, 15(1): 13-19.

- [32] LIN Y M, MERLEDE K, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant[J]. *Water Research*, 2010, 44(11): 3355-3364.
- [33] PRONK M, NEU T R, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. The acid soluble extracellular polymeric substance of aerobic granular sludge dominated by *Deftuviococcus* sp[J]. *Water Research*, 2017, 122: 148-158.
- [34] LIN Y M, REINO C, CARRERA J, et al. Glycosylated amyloid-like proteins in the structural extracellular polymers of aerobic granular sludge enriched with ammonium-oxidizing bacteria[J]. *MicrobiologyOpen*, 2018, 7(6): 1-13.
- [35] 王欣. 高效提取剩余污泥中高分子物质实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- [36] TAGHAVIJELOUDAR M, PARK J, HASHEMI S, et al. The effects of surfactants (sodium dodecyl sulfate, triton x-100 and cetyl trimethyl ammonium bromide) on the dewaterability of microalgae biomass using pressure filtration[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 565-572.

(责任编辑: 靳炜)

Effects and associated mechanisms of surfactants on wastewater treatment in the context of Covid-19

HAO Xiaodi*, YANG Zhenli, LI Ji

Sino-Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment (Ministry of Education), Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China

*Corresponding author, E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

Abstract Hand washing enhanced by the Covid-19 has caused more surfactants to flow into wastewater treatment plants (WWTPs), which might affect both wastewater treatment and sludge disposal. Surfactants in municipal wastewater are usually at $5\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, but it could climb to $10\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ during the pandemic. Only about 1% of the influent surfactants generally remains in the effluent, and approximately 10%~20% is adsorbed into excess sludge. Although the content of surfactants in wastewater is not so high, their special amphiphilic molecular structures could reduce oxygen transfer efficiency, destroy sludge flocs, and affect the activity and abundance of microorganisms associated with nitrogen and phosphorus removal. As for sludge treatment, however, surfactants seem positive on dehydration, cell disintegration, solubilizing sludge flocs, and even anaerobic digestion like hydrolysis and acidification. Thus, it is a high priority to address the source, structure and migration & transformation of surfactants first, then to elucidate their influences and associated countermeasures on wastewater treatment, and finally to demonstrate their positive impacts on sludge treatment/disposal. The review is proposed to pay attention to the long-term effect of surfactants at a high content due to the pandemic, so as to study future operational measures that could alleviate the negative effects on wastewater treatment and simultaneously utilizes the positive effects on sludge treatment.

Keywords surfactants; amphoteric groups; oxygen transfer; sludge flocs; nitrogen and phosphorus removal; dispersion and solubilization