

铜离子对 SBR 工艺活性污泥毒性作用分析

王学江, 刘 免, 王 鑫, 赵建夫

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 探讨了不同浓度铜离子对序列间歇式反应器(SBR)活性污泥系统中化学需氧量 COD_{Cr}、总氮(TN)和总磷(TP)等去除的影响,并采用 ToxTell 生物传感器,以 SBR 活性污泥为指示微生物,分析了铜离子的毒性抑制作用.结果表明,铜离子质量浓度低于 10 mg · L⁻¹时,不会对该 SBR 系统带来明显的冲击作用,其质量浓度超过 20 mg · L⁻¹时则会导致系统出水水质明显下降、活性污泥量及污泥沉降比(SV)降低和污泥絮体的解体;ToxTell 生物传感器的毒性分析结果与 COD_{Cr}, TN 和 TP 去除抑制率具有良好的一致性,初步证实该生物传感器能很好地用于铜离子冲击 SBR 活性污泥系统的预警监测.

关键词: 生物传感器; 毒性; 活性污泥; 重金属

中图分类号: X832

文献标识码: A

Assessment of Copper Toxicity to Activated Sludge in SBR Process

WANG Xuejiang, LIU Mian, WANG Xin, ZHAO Jianfu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The effects of different concentrations of Cu²⁺ ion on the removal of COD_{Cr}, TN and TP in sequencing batch reactor (SBR) system were investigated, and the ToxTell biosensor with activated sludge was also constructed to determine the toxicity of Cu²⁺. The results show that there are not distinct impacts on the SBR process when Cu²⁺ concentration is within 10 mg · L⁻¹, and when it is over 20 mg · L⁻¹, the effluent water quality decreases obviously, the activated sludge quantity and settling velocity (SV) reduce, and the sludge floc begins to disintegrate. The toxicity determined with ToxTell biosensor is corresponding to the COD_{Cr}, TN and TP removal performance, which shows that the ToxTell biosensor can be used well in the early warning determination of Cu²⁺ in the SBR process.

Key words: biosensor; toxicity; activated sludge; heavy

metal

在我国目前的排水体制下,工业废水和城市生活污水常合并进入城市污水处理厂进行处理,随着工业废水量的增大和重金属含量的增加,时常会对城市污水生物处理工艺造成一定冲击^[1-3]. 重金属对活性污泥微生物的影响途径主要为抑制微生物的呼吸作用、与酶的活性或非活性中心结合使其失去活性,可导致生物处理系统的微生物群落结构发生变化,进而影响生物处理效果,导致出水水质下降,甚至处理系统瘫痪^[4-6]. 因此,考察重金属离子对活性污泥处理系统的影响,并找到一种简洁有效的监控方法及指标体系,对于污水生物处理系统具有重要的指导意义.

目前,有关重金属对活性污泥微生物毒性的测定方法有很多种,其中:微生物酶活性、氧摄取速率、氨氧化速率和微生物生长速率等是近年来国内外常用的污泥活性评价指标^[7-11]. 但是,由于测定方法不统一,且每种方法都有其优缺点和适用条件,导致很多的研究结论差别很大,有的甚至相互矛盾.

本课题组在前期的研究中,研究开发了一种基于氧化还原介质的微生物传感器(ToxTell),它可通过选择固定不同的微生物,对污染物的毒性做出快速分析,具有检测毒性污染物范围宽、操作简单、不受样品色度和浊度干扰和毒性检测结果客观真实等特点^[12]. 在本文的研究中,作者拟以铜离子冲击的 SBR 活性污泥系统为研究对象,结合序列间歇式反应器(Sequencing batch reactor, SBR)工艺处理性能的变化情况,探讨 ToxTell 型生物传感器在铜离子冲击 SBR 活性污泥系统预警监测中的应用性能,以期为该新型生物传感器在污水生物处理工艺运行和管理中的应用提供实验依据.

收稿日期: 2011-08-04

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2012BAJ24B01);青浦区-同济大学科技合作项目(2010)

第一作者: 王学江(1974—),男,副教授,工学博士,博士生导师,主要研究方向为水污染控制与生物传感器环境监测技术.

E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料

主要化学药剂:硫酸铜、氯化钠、葡萄糖均为 AR 级(国药集团化学试剂有限公司);乳酸钠为 CP 级(上海三爱思试剂有限公司);LB 培养基(上海迪申生物技术有限公司)。

SBR 反应器:反应器高 40 cm,直径 20 cm,内置 4 个曝气头,在反应器中装有电磁搅拌器用于搅拌。反应器运行周期为 6 h,其中曝气 3 h,沉淀 1 h,排水和进水 2 h。活性污泥由曲阳污水处理厂活性污泥连续培养驯化得到,试验过程中维持污泥质量浓度为 $3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。SBR 反应器采用人工配水,水质指标为 $\text{COD}_{\text{Cr}}\ 400\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总氮(TN)为 $30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总磷(TP)为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 为 7.0。

1.2 实验方法

1.2.1 铜离子冲击试验

实验在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行,采用 6 个反应器进行平行试验,其中一个为空白,不投加铜离子,其他反应器分别加入 $5, 10, 20, 30$ 和 $40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铜离子,分别连续 5 d 定时取样分析 COD_{Cr} , TN, TP, 混合液悬浮固体浓度 (MLSS) 和污泥沉降比 (Settling velocity, SV) 等指标,并通过镜检观察污泥的生物相的变化。

水质指标检测方法: COD_{Cr} : 哈希快速消解法;氨氮: 纳氏试剂分光光度法;TN: 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;TP: 过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法;MLSS: 重量法;SV: 量筒法。

1.2.2 基于微生物传感器的毒性分析

活性污泥微生物电极制备:在空白 SBR 反应器中取 5 mL 活性污泥,在 $5\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 30 min,用 0.85% 氯化钠溶液洗涤菌体 3 次,在 $10\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min,得到湿活性污泥菌体。取 0.5 g 上述湿菌体,加入 $200\ \mu\text{L}$ 0.85% 氯化钠溶液,用灭菌牙签将菌体和水溶液搅匀,用移液枪汲取 $7\ \mu\text{L}$ 均匀涂于电极工作区域表面,室温晾干;用双面胶纸(3M 公司)将聚碳酸酯膜(孔径 $0.4\ \mu\text{m}$, Whatman)密封在菌体表面,制得活性污泥微生物电极,置于冰箱 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存待用。

ToxTell 微生物传感器毒性测定步骤:将上述制得的微生物电极放置于含 0.85% NaCl 的呼吸基质中活化 30 min,将经活化的微生物电极浸入装有 10 mL 呼吸基质的平底玻璃瓶中,待 ToxTell 生物传感

器毒性分析系统稳定 5~10 min 后,① 加入一定量 p-苯醌氧化还原介质,待电信号稳定约 15 min;② 加入不同浓度铜离子进行毒性测试。此过程中,ToxTell 生物传感器计算系统将自动记录微生物电极输出电流的变化曲线(图 1)。根据图 1 的电流抑制曲线,可计算出不同铜离子浓度梯度对应的抑制率大小。

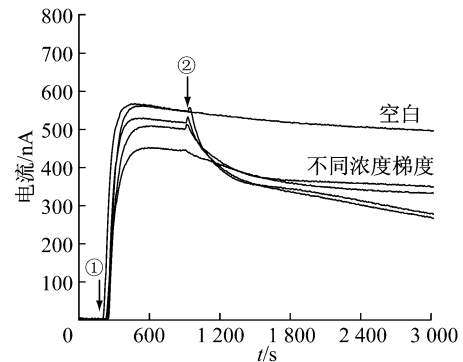


图 1 ToxTell 生物传感器毒性分析电流抑制曲线示意图

Fig.1 Typical toxicity analysis current curves of ToxTell biosensor

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 Cu^{2+} 对 SBR 工艺处理性能的影响

不同浓度 Cu^{2+} 对 SBR 工艺 COD_{Cr} , TN 和 TP 等去除率的影响见图 2。由图 2 可以看出, Cu^{2+} 的质量浓度低于 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD_{Cr} 去除率变化不大,维持在 95% 左右,这主要是因为 Cu^{2+} 属于过渡金属,对微生物的毒性较小,在一定浓度范围内,它存在于微生物体内并不影响其生理活性。随着 Cu^{2+} 质量浓度的增加, COD_{Cr} 去除率明显降低, Cu^{2+} 质量浓度为 20, 30 和 $40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD_{Cr} 平均去除率分别为 79.4%, 74.4% 和 71.7%。

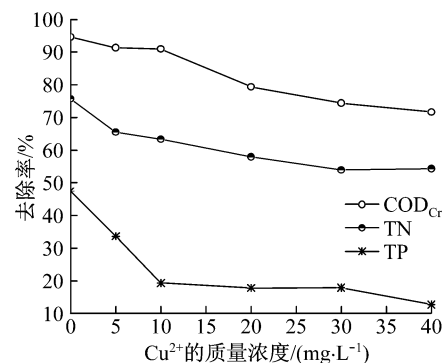


图 2 Cu^{2+} 对 SBR 工艺处理性能的影响

Fig.2 Effect of Cu^{2+} on the treatment performance of SBR

由图 2 Cu^{2+} 对 SBR 工艺 TN 去除率的影响可知,当未投加 Cu^{2+} 时,SBR 工艺出水的 TN 平均去除率约为 75%,当进水 Cu^{2+} 的质量浓度分别为 5, 10,20,30 和 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TN 的平均去除率分别降低至 65.5%,63.4%,57.9%,53.9%和 54.4%.

由图 2 Cu^{2+} 对 SBR 工艺 TP 去除率的影响可知, Cu^{2+} 对 TP 去除的影响较为明显, Cu^{2+} 的质量浓度为 5,10,20,30 和 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,TP 的平均去除率分别从空白的 47.5%降低至 33.7%,19.3%, 17.8%,17.9%和 12.7%.

Cu^{2+} 对 SBR 系统活性污泥沉降比(SV)的影响见图 3.从图 3 可以看出, Cu^{2+} 的加入对 SBR 系统污泥沉降比有明显影响,随着 Cu^{2+} 的质量浓度的加大,SV 随之减小,这可能是随着污泥对重金属离子的吸附,部分污泥的絮体结果发生了变化,但 Cu^{2+} 的加入并未改善出水的浊度,悬浮固体物浓度反而增加,证明在一定时间内,只是污泥自身沉降的速度增大而已,系统的生物絮凝作用并没有因此得到加强.当 Cu^{2+} 的质量浓度达到 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MLSS 降到 1 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,SV 降到 16.4%左右,此时的 COD_{Cr} ,TN 和 TP 的去除效果非常差,SBR 系统基本丧失了污水处理功能.

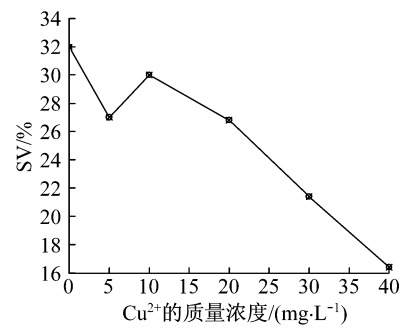


图 3 Cu^{2+} 对 SBR 系统 SV 的影响
Fig.3 Cu^{2+} effect on SV of SBR

2.2 不同浓度 Cu^{2+} 冲击下 SBR 活性污泥微生物对比分析

Cu^{2+} 的质量浓度分别为 0,5,10,20,30 和 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 SBR 活性污泥中微生物镜检结果见图 4.由图 4 可以看出,在未投加 Cu^{2+} 时,SBR 活性污泥中的微生物种类繁多,污泥中的原生动物以纤毛虫类的钟虫等为主;加入 Cu^{2+} 离子后,污泥颜色由茶褐色变成较浅的淡棕褐色,且随着 Cu^{2+} 的质量浓度的增加,污泥中微生物种类以及数量逐渐减少,当 Cu^{2+} 的质量浓度增加到 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,活性污泥中已经基本检测不到原生动物的存在,污泥絮体大量解体,活性污泥系统失去意义,这与上述的 SBR 系

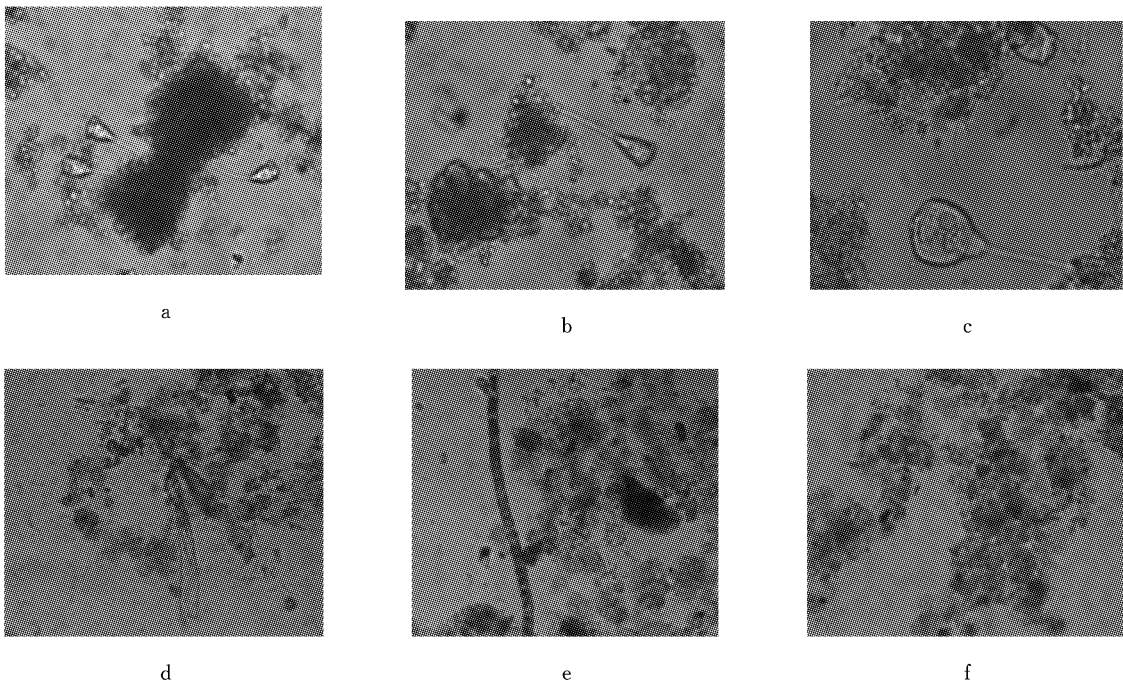


图 4 不同浓度 Cu^{2+} 冲击下的 SBR 活性污泥镜检图(a—f 分别为 0,5,10,20,30,40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 质量浓度)

Fig.4 Pictures of SBR activated sludge in different Cu^{2+} concentrations by microscope

统处理性能的变化相对应.

事实上,众多研究表明,重金属离子对污水生物处理工艺的毒性冲击影响与生物处理的工艺类型、

进水水质、及污泥浓度、泥龄和水力停留时间等工艺参数等有关^[7-9].然而,尽管上述的 COD_{Cr} ,TN,TP, SV 和镜检等能够反映重金属对活性污泥系统毒性

冲击的影响,但由于上述指标分析的滞后性,且分析耗时较长,不能有效防范重金属对活性污泥系统毒性冲击的威胁.

2.3 基于 ToxTell 生物传感器的铜离子对 SBR 活性污泥的毒性分析

采用以活性污泥为指示生物 ToxTell 微生物传感器对 Cu^{2+} 的毒性分析结果见图 5. 从图 5 可以看出,该微生物传感器对 Cu^{2+} 具有良好的毒性分析性能, Cu^{2+} 对活性污泥微生物的抑制电流信号呈现双曲线下下降趋势,电流受抑制程度随着 Cu^{2+} 浓度增加而增大,表明随着 Cu^{2+} 的质量浓度的增加,其对活性污泥活性的抑制作用逐渐增加. 由图 5 数据拟合计算得 Cu^{2+} 对 SBR 活性污泥的半数有效的质量浓度(EC_{50})为 $65.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

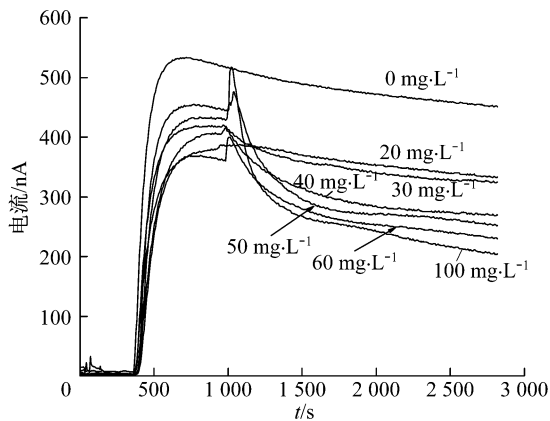


图 5 ToxTell 生物传感器对 Cu^{2+} 毒性分析的电流图
Fig.5 Toxicity determination of Cu^{2+} with ToxTell biosensor

2.4 ToxTell 生物传感器毒性分析结果与 SBR 系统处理性能抑制率比较

ToxTell 生物传感器毒性分析结果与 Cu^{2+} 冲击对 SBR 工艺 COD_{Cr} , TN 和 TP 去除率抑制比较见图 6. 由图 6 可以看出, COD_{Cr} , TN 和 TP 的去除抑制率均随着 Cu^{2+} 质量浓度的增加而增加,与 ToxTell 微生物传感器的毒性分析结果具有良好的相关性和一致性. 由于 ToxTell 生物传感器分析的是急性毒性,即反应时间为 30 min,因此,其检测出的 Cu^{2+} 毒性响应较 SBR 工艺实际的 COD_{Cr} , TN 和 TP 去除抑制率要低. 尽管如此, ToxTell 生物传感器具有的操作简单、分析快速和便携式等特点,使其能很好地用于 Cu^{2+} 对 SBR 活性污泥处理系统毒性冲击的预警监测.

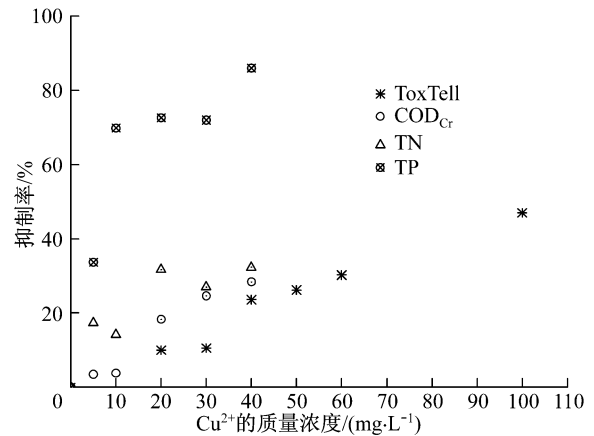


图 6 Cu^{2+} 对 SBR 活性污泥系统的影响结果比较
Fig.6 Comparison of the influence effects of Cu^{2+} on SBR process

3 结论

(1) 在本实验条件下, Cu^{2+} 质量浓度低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,不会对 SBR 活性污泥系统带了明显的冲击作用, Cu^{2+} 质量浓度超过 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则会导致出水水质明显下降,铜离子质量浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,该 SBR 系统中的活性污泥大量解体,原生动物基本检测不到,出水水质急剧变差,整个系统面临崩溃.

(2) ToxTell 生物传感器毒性分析结果与 SBR 工艺 COD_{Cr} , TN 和 TP 的去除抑制率具有良好的一致性和相关性. 该生物传感器具有分析快速和便携式的特点,能很好地用于 Cu^{2+} 对 SBR 活性污泥处理系统毒性冲击的预警监测.

参考文献:

- [1] 荣宏伟, 张可方, 王勤, 等. 生物脱氮系统对重金属的耐受性研究[J]. 环境工程, 2010, 28(3): 16.
RONG Hongwei, ZHANG Kefang, WANG Qin, et al. Study on the tolerance of heavy metals in biological denitrification system[J]. Environmental Engineering, 2010, 28(3): 16.
- [2] 黄韵, 王洪臣. 浅谈城市污水处理厂运行管理问题[J]. 水工业市场, 1997, 1: 40.
HUANG Yun, WANG Hongchen. Discussion on the urban sewage treatment plant operation and management[J]. Water Industry Market, 1997, 1: 40.
- [3] Stasinakis S A, Thomaidis S N, Mamais D, et al. Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process[J]. Water Research, 2003, 37(9): 2140.
- [4] 寇明旭, 刘全阳. 金属离子对活性污泥微生物影响研究进展[J]. 山西建筑, 2007, 33(5): 176.

- KOU Mingxu, LIU Quanyang. Researching process of the influence of metallic ion on active sludge microbe[J]. Shanxi Architecture, 2007,33(5): 176.
- [5] 谢冰. 重金属对活性污泥微生物的影响[J]. 上海化工, 2004 (2):13.
- XIE Bing. A review of effects of heavy metals on activated sludge microorganism[J]. Shanghai Chemical Industry, 2004 (2):13.
- [6] 李娟英, 赵庆祥, 王静, 等. 重金属对活性污泥微生物毒性的比较研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(11):17.
- LI Juanying, ZHAO Qingxiang, WANG Jing, et al. Comparative study on the biotoxicity of heavy metals pollutants [J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(11):17.
- [7] Petros G. Kinetic responses of activated sludge to individual and joint nickel (Ni (II)) and cobalt (Co (II)); an isobolographic approach[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1-2): 246.
- [8] Pamukoglu M Y, Kargi F. Copper(II) ion toxicity in activated sludge processes as function of operating parameters [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(5): 1228.
- [9] Principi P, Villa F, Bernasconi M, et al. Metal toxicity in municipal wastewater activated sludge investigated by multivariate analysis and in situ hybridization [J]. Water Research, 2006,40(1): 99.
- [10] Ren Shijin. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments [J]. Environment International, 2004, 30(8): 1151.
- [11] Sriakshmi K, Reyes S A, Field J A. Toxicity of copper to acetoclastic and hydrogenotrophic activities of methanogens and sulfate reducers in anaerobic sludge[J]. Chemosphere, 2006, 62(1): 121.
- [12] 王学江, 张峰华, 丁钰力, 等. 毒性分析微生物传感器电极固定方法研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2009, 37(11): 1497.
- WANG Xuejiang, ZHANG Fenghua, DING Yuli, et al. Immobilization methods of electrodes for toxicity microbial biosensor[J]. Journal of Tongji University; Natural Science, 2009, 37(11): 1497.

(上接第 1526 页)

参考文献:

- [1] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能[M]. 北京: 人民交通出版社, 2003. 308-322.
- SHEN Jin'an. Road performance of asphalt and asphalt mixture [M]. Beijing: China Communications Press, 2003. 308-322.
- [2] Witczak M W, Kaloush K, Pellinen T. Simple performance test for Superpave mix design [R]. Washington D C: National Academy Press, 2002. 6-13.
- [3] 徐世法. 高等级道路沥青路面车辙的预估控制与防治[D]. 上海: 同济大学交通运输工程学院, 1991.
- XU Shifa. Prediction and control of rutting in asphalt pavements [D]. Shanghai: College of Transportation Engineering of Tongji University, 1991.
- [4] 关宏信. 沥青混合料粘弹性疲劳损伤模型研究[D]. 长沙: 中南大学土木工程学院, 2005.
- GUAN Hongxin. A research on viscoelastic fatigue damage model of asphalt mixture [D]. Changsha: School of Civil Engineering of Central South University, 2005.
- [5] 张肖宁. 沥青与沥青混合料的粘弹力学原理及应用[M]. 北京: 人民交通出版社, 2006. 154-158.
- ZHANG Xiaoning. Viscoelastic mechanics principle of asphalt and asphalt mixture and its application [M]. Beijing: China Communications Press, 2006. 154-158.
- [6] Bouldin M G, Dongre R, D'Angelo J. Proposed refinement to the Superpave high temperature specification parameter for performance graded binder [J]. Transportation Research Record, 2001(1766): 40.
- [7] 余寿文, 冯西桥. 损伤力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997.
- YU Shouwen, FENG Xiqiao. Damage mechanics [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1997.
- [8] ZHANG Jiupeng, HUANG Xiaoming. Viscoelastic model for asphalt mixture under repeated haversine load [J]. Journal of Southeast University: English Edition, 2009, 25(4): 523.