

不同运行参数对双酚 A 模拟废水 的污泥毒性影响研究*

赵建国 陈善佳 黄 华 王利鹏 陈秀荣* 章 斐 江子建 闫 龙

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要 在利用双酚 A(BPA)模拟废水成功驯化 SBR 系统的基础上,考察了活性污泥有机毒性的形成规律及其与不同运行参数的关系。结果表明,活性污泥中污泥毒性的积累主要是在降解 BPA 过程中引起,而非吸附所致。污泥毒性主要分布在内层胞外聚合物(EPS)和胞内区域。当 BPA 初始质量浓度为 40 mg/L 时,缩短污泥停留时间(从 20 d 到 10 d)和水力停留时间(从 12.0 h 到 8.0 h)利于污泥有机毒性的消减,污泥总毒性平均由 36.5%降低至 23.8%。

关键词 BPA 模拟废水 污泥毒性 运行参数 SBR 系统

Study on the effect of SBR operation parameters on sludge toxicity of BPA synthetic wastewater ZHAO Jianguo, CHEN Shan-jia, HUANG Hua, WANG Li-peng, CHEN Xiurong, ZHANG Fei, JIANG Zi-jian, YAN Long. (College of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Sequencing batch reactor (SBR) was successfully operated with BPA synthetic wastewater as feeding water. Base on the process study, the mechanism of activated sludge organic toxicity formation and influence of different operation parameters on sludge toxicity were investigated. Results showed that the accumulation of sludge toxicity was mainly caused by BPA degradation rather than BPA adsorption, and the sludge toxicity mainly distributed in the inner section of extracellular polymers or inside the cells. Moreover, the relatively short (sludge retention time) SRT and (hydraulic retention time) HRT were beneficial to sludge toxicity reduction. When initial BPA concentration was 40 mg/L, SRT and HRT were shortened from 20 d to 10 d and 12.0 h to 8.0 h respectively, the total sludge toxicity decreased from 36.5% to 23.8% averagely.

Keywords: BPA synthetic wastewater; sludge toxicity; operation parameters; SBR reactor

城市污水处理厂剩余污泥的土地利用一直是国内外研究的热点领域。一直以来,对污泥土地利用的风险评价以重金属为主^[1-2],但最近发现水体和污泥中许多痕量有毒化学物质如多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、内分泌干扰物(EDCs)^[3]也具有显著的生态风险,故引起了人们对污泥中有机毒性物质的关注。双酚 A(2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,BPA)是一种内分泌干扰物,具有雌激素效应^[4],一旦进入人体,能干扰人体正常的激素作用,严重损害人体的健康^[5],同时发现痕量的 BPA 还会对水生生物造成严重影响^[6-7]。由于 BPA 是生产聚碳酸树脂和环氧树脂等材料的重要原料,因此在很多水体、土壤和沉积物中均检测到它的存在^[8-10]。BPA 在厌氧条件下难以降解,只有在好氧条件下才能降解^[11]。鉴于 BPA 的广泛分布,研究其生物降解过程中污泥毒性的积累意义显著。

本研究在利用 BPA 模拟废水成功启动 SBR 系统的基础上,探讨污泥毒性的空间分布,同时改变 SBR 系统的运行参数,探讨系统中 COD 浓度、BPA 浓度和污泥毒性的变化规律,以期为 BPA 在水相的有效去除和污泥相有机毒性的消减提供一定的理论和技术支持。

1 材料与方法

1.1 污泥驯化过程

污泥驯化过程:试验装置采用有效容积为 10 L 的 SBR 反应器,如图 1 所示。活性污泥取自上海市长桥污水处理厂(A²/O 工艺)曝气池污泥。试验采用模拟废水,以蛋白胨为唯一 C 源,初始 COD 质量浓度为 300 mg/L 左右,尿素、磷酸二氢钾分别为 N、P 源,按照 COD:N:P=100:5:1(质量比)的营养配比对污泥进行培养,并适当补充一定碱度以

第一作者:赵建国,男,1987 年生,博士研究生,研究方向为污水生物处理,*通讯作者。

*国家自然科学基金资助项目(No. 51008124);国家杰出青年基金资助项目(No. 51125032)。

及钙、镁、锰、铁等微量元素,控制反应器温度、pH、污泥停留时间(SRT)、水力停留时间(HRT)和溶解氧(DO)分别为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 7.2 ± 0.4 、20 d、12.0 h和 $(2.5 \pm 0.5)\text{mg/L}$ 。SBR系统运行过程中曝气和不曝气时间比为1:1,不曝气时通过搅拌使污泥与废水混合均匀。待出水COD稳定在30~60 mg/L, MLSS在2 500 mg/L左右时,通过逐步提高SBR系统中BPA浓度的方式对活性污泥进行驯化处理(BPA质量浓度为2.5、5.0、10.0、20.0 mg/L,每个浓度运行1个月)。当进水BPA质量浓度为20 mg/L时,经过30 d的运行,测得SBR系统运行周期末水相和泥相BPA浓度均低于高效液相色谱仪的检测限(0.01 mg/L),出水COD在30 mg/L左右,反应器运行稳定。

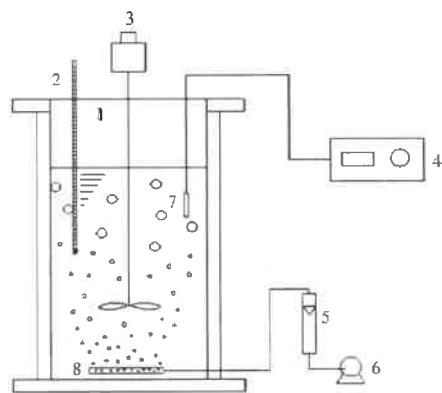


图1 SBR活性污泥反应器

Fig.1 SBR activated sludge reactor

1—反应器;2—温度计;3—搅拌器;4—溶氧仪;5—气体流量计;
6—曝气泵;7—溶氧探头;8—曝气头

1.2 试验方案

1.2.1 污泥对BPA的吸附与降解试验

当进水BPA质量浓度为20 mg/L且SBR系统运行稳定后,为了验证污泥毒性是由吸附BPA引起还是降解BPA所致,设计空白组灭活污泥、空白组未灭活污泥和对照组未灭活污泥3组试验,采用恒温摇床试验对活性污泥的吸附与降解行为进行研究。实验步骤如下:

(1) 空白组灭活污泥、未灭活污泥和对照组未灭活污泥的制备:在SBR系统运行周期末,将空白组和对照组污泥分别进行泥水充分混合后取100 mL污泥混合液加入到250 mL的锥形瓶中,保证空白组和对照组污泥浓度相同。将空白组未灭活污泥灭活处理后(120°C , 20 min)即为灭活污泥。

(2) 保证各个锥形瓶中BPA质量浓度为20 mg/L,锥形瓶以8层纱布包裹,保证试验在好氧条件下进行。除碳源蛋白胨外,吸附与降解试验的运

行条件与SBR系统的运行条件相当。定时测定锥形瓶水相中BPA浓度,并对泥相毒性进行测定。

1.2.2 SBR系统运行参数的调节对污泥毒性的影响试验

(1) SBR系统在初始BPA质量浓度为20 mg/L的条件下稳定运行后,提高BPA质量浓度至40 mg/L,维持SBR系统的运行条件不变,监测水相COD浓度、水相与泥相BPA浓度和污泥毒性的变化,定义为初始组。

(2) SBR系统在BPA质量浓度为40 mg/L的条件下稳定运行30 d后,调整SBR系统的运行参数,由SRT=20 d、HRT=12.0 h调整为SRT=10 d、HRT=8.0 h,其余条件不变,定义为对照组。

1.3 测定项目与方法

(1) 试验过程中的常规指标如COD、SV、MLSS按照《水与废水监测分析方法》(第4版)的国标法测定。

(2) BPA采用岛津高效液相色谱仪LC-10ATVP(配I-2450二极管阵列检测器和L2200自动进样器)测定。其中水相中BPA通过0.45 μm 的滤膜过滤后直接测定,胞外聚合物(EPS)和泥相中BPA通过固相萃取法提取后测定。污泥中EPS采用阳离子树脂搅拌和高速离心的方法提取,细胞破碎采用超声和高速离心的方法。提取EPS的方法较多^[12],本试验采用的方法较温和,不能保证EPS全部被提出,因此称所提取的EPS为外层EPS,其余的为内层EPS+胞内。

(3) 污泥毒性采用T3发光细菌法测定^[13]。所用仪器为中科院南京土壤研究所研制的DXY-2型生物毒性测试仪。每个样品设3个平行样,同时对应3个平行对照,本文以相对抑光率来表征污泥毒性的大小,相对抑光率取3个平行样的平均值。

$$\text{相对抑光率} = \frac{(\text{对照发光度} - \text{样品发光度})}{\text{对照发光度}} \times 100\% \quad (1)$$

由式(1)可知,活性污泥的毒性越大,相对抑光率越大。

2 结果与讨论

2.1 不同污泥对BPA的吸附与降解试验

2.1.1 不同污泥对BPA的吸附与降解能力对照

当BPA质量浓度为20 mg/L时,初始BPA浓度减去水相中BPA浓度即为污泥吸附与降解BPA浓度。不同污泥对BPA的吸附与降解能力如表1所示。

表 1 不同污泥对 BPA 的吸附与降解对照
Table 1 Adsorption and degradation of different kinds of sludge for BPA

污泥类型	BPA ¹⁾	时间/h						
		0	0.5	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
空白组灭活污泥	水相 BPA/(mg·L ⁻¹)	20	7.48	6.68	2.01	2.47	3.25	3.15
	吸附 BPA/(mg·g ⁻¹)	0	5.01	5.33	7.20	7.01	6.70	6.74
空白组未灭活污泥	水相 BPA/(mg·L ⁻¹)	20	3.73	4.49	6.40	7.32	6.54	6.17
	吸附和降解 BPA/(mg·g ⁻¹)	0	6.51	6.20	5.44	5.07	5.38	5.53
对照组未灭活污泥	水相 BPA/(mg·L ⁻¹)	20	4.11	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04
	吸附和降解 BPA/(mg·g ⁻¹)	0	6.36	7.97	7.98	7.98	7.98	7.99

注: ¹⁾ 吸附和降解 BPA 浓度是指单位质量 MLSS 中 BPA 的含量。

由表 1 可知,对照组未灭活污泥水相中 BPA 去除能力最强,2.0 h 后基本去除充分。空白组灭活污泥和未灭活污泥水相中 BPA 残留量分别为 3.15、6.17 mg/L(10 h)。分析认为,对照组未灭活污泥水相中 BPA 的去除以降解为主,而空白组灭活和未灭活污泥水相中 BPA 的去除以吸附为主,未灭活污泥降解 BPA 能力较弱。空白组灭活污泥较未灭活污泥吸附能力强,是由灭活污泥比表面积较大的结构特性引起的。观察可知,灭活污泥结构松散、解体,呈现均一性,而未灭活污泥是多孔的絮状结构,故灭活污泥在一定程度上增强了对 BPA 的吸附性能。

2.1.2 不同污泥吸附与降解 BPA 过程中污泥毒性对照

在吸附与降解 BPA 过程中,空白组灭活污泥、空白组和对照组未灭活污泥的污泥毒性变化趋势如图 2 所示。

由图 2 可知,空白组灭活污泥总毒性和外层 EPS 毒性相当,均为 25% 左右。这是因为空白组灭活污泥结构松散、解体,呈现均一性,已无内外层之分,故污泥絮体各区域毒性相当。

2~8 h,空白组和对照组未灭活污泥总毒性总体皆呈下降趋势,8.0 h 后毒性反升。推断认为 8 h 后可能部分污泥解体,造成微生物絮体内的毒性物质释放。比较而言,对照组未灭活污泥总毒性反升较大,这可能是由于对照组污泥降解 BPA 的能力较空白组强,污泥絮体内毒性物质积累较多,故毒性反升较显著。

空白组灭活污泥、空白组和对照组未灭活污泥的总毒性分别为 22%~33%、37%~56%和 33%~54%,只有吸附而无降解能力的空白组灭活污泥毒性最低。分析认为,对照组未灭活污泥总毒性较空白组灭活污泥高,说明污泥毒性主要是由降解 BPA 引起的,而空白组未灭活污泥降解 BPA 的能力虽弱,但可能会诱导污泥产生毒性物质,故与对照组未

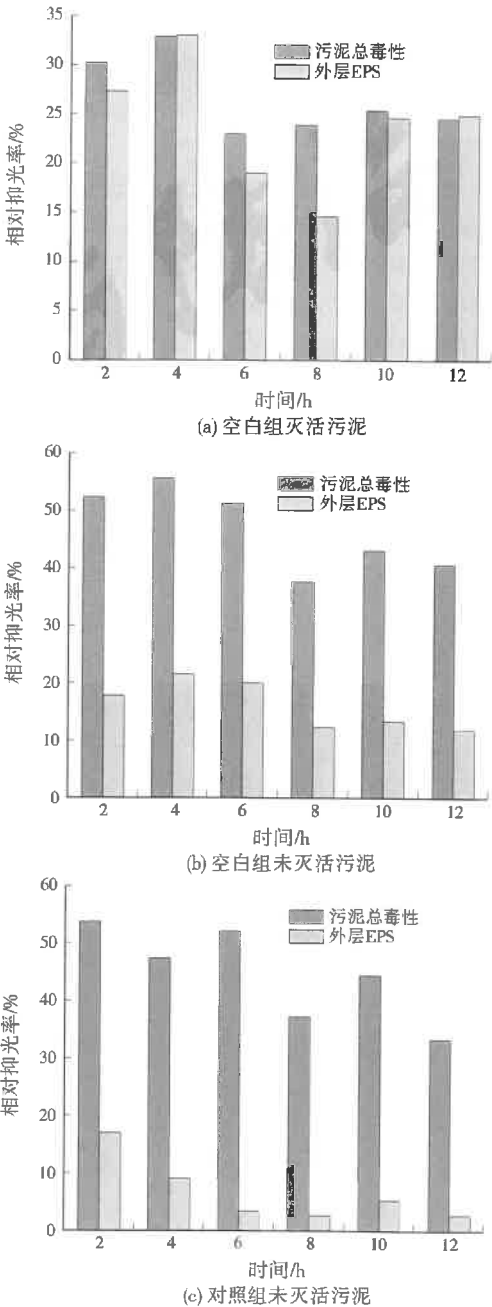


图 2 BPA 吸附与降解过程中污泥各分区毒性对照
Fig. 2 Toxicity distribution in various sludge fractions during BPA adsorption and degradation

表 2 初始组和对照组单个运行周期中 BPA 浓度的变化

Table 2 The variation of BPA concentration in single cycle of initial group and control group

实验组	BPA ¹⁾	时间/h							
		0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0
初始组	水相/(mg·L ⁻¹)	40	12.40	7.60	2.80	1.20	0.60	0.30	0.20
	泥相/(mg·g ⁻¹)	0	9.26	5.64	2.80	1.60	0.80	0.50	0.30
	外层 EPS/(mg·g ⁻¹)	0	1.82	1.16	0.48	0.12	0.04	0.03	0.03
对照组	水相/(mg·L ⁻¹)	40	18.60	9.20	3.60	1.80	0.80	0.50	0.40
	泥相/(mg·g ⁻¹)	0	7.67	5.48	2.86	1.74	1.16	0.72	0.40
	外层 EPS/(mg·g ⁻¹)	0	2.08	1.38	0.62	0.12	0.05	0.02	0.03

注: ¹⁾ 泥相和外层 EPS 中 BPA 浓度是指单位质量 MLSS 中 BPA 的含量。

灭活污泥毒性相当。空白组和对照组未灭活污泥外层 EPS 的毒性均较低,这说明吸附与降解 BPA 造成的污泥毒性主要集中在内层 EPS 和胞内区域,外层 EPS 基本无毒性积累。

由以上结论可知,污泥毒性并非由吸附 BPA 引起,而主要是由降解 BPA 的过程引起。BPA 降解过程中可能的中间产物直接积累或微生物分泌的毒性物质间接积累,造成了污泥毒性的形成。

为了降低 BPA 降解过程中引起的污泥毒性积累,通过调节 SBR 系统的运行参数来考察污泥毒性的变化。

2.2 运行参数调节对 COD、BPA 和污泥毒性的影响

2.2.1 SBR 系统运行周期末出水 COD 的变化

图 3 是 SBR 系统运行周期末初始组和对照组出水 COD 的变化。当 SRT=20 d, HRT=12.0 h, BPA 质量浓度为 40 mg/L 时, SBR 系统运行初期出水 COD 较高,为 54 mg/L(第 1 天),之后出水 COD 逐渐下降,降至 22 mg/L(第 10 天)。10 d 后出水 COD 比较稳定,平均为 23 mg/L,此时认定 SBR 系统运行稳定。经过 30 d 运行后,调整 SBR 系统 SRT=10 d, HRT=8.0 h。出水 COD 升高,平均为 54 mg/L。由图 3 可以看出,调整 SBR 系统运行参数后,出水 COD 虽有升高,但影响不大,反应器仍运行稳定。相对于对照组(SRT=10 d、

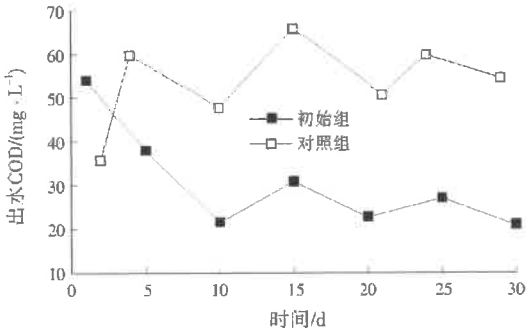


图 3 初始组和对照组出水 COD 浓度的变化
Fig. 3 The variation of effluent COD concentration of initial group and control group

HRT=8.0 h)而言,由于初始组(SRT=20 d、HRT=12.0 h)污泥龄较长,菌群结构较丰富,且 HRT 较长,故 COD 去除效率较高。

2.2.2 单个 SBR 运行周期中 BPA 浓度的变化

SBR 系统稳定运行阶段,测得初始组和对照组运行周期末水相、外层 EPS 及泥相中 BPA 浓度均低于高效液相色谱仪的检测限(0.01 mg/L),可认为初始组和对照组均能较好地去除 BPA。

在 SBR 系统稳定运行阶段,测定单个运行周期(第 22 天)不同时间点水相、污泥外层 EPS 和泥相 BPA 浓度,考察 BPA 的去除规律,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,初始组和对照组水相中 BPA 在前 0.5 h 去除速率最大,由 40 mg/L 分别降至 12.40、18.60 mg/L,6.0 h 后 BPA 基本去除充分,分别降至 0.20、0.40 mg/L。污泥外层 EPS 和泥相 BPA 浓度皆在 0.5 h 时达到最大值,初始组和对照组分别为 1.82、9.26 mg/g 和 2.08、7.67 mg/g,6.0 h 后 BPA 质量浓度分别降至 0.30、0.03 mg/g 和 0.40、0.03 mg/g。这表明前 0.5 h,水相中 BPA 的去除以吸附为主;0.5 h 后,吸附到污泥上的 BPA 被逐渐降解。比较初始组和对照组水相和泥相中 BPA 浓度的变化可知,初始组水相和泥相中 BPA 的去除效率较对照组稍高,这说明初始组去除 BPA 的能力较强。推断认为初始组中微生物种群结构相对丰富,生长速率较慢的微生物也会得到富集,BPA 降解程度较高。在 SBR 运行过程中,污泥外层 EPS 中 BPA 浓度始终维持在较低水平,推断认为外层 EPS 在 BPA 降解过程中起到过渡传质的作用,即将 BPA 转移到胞内降解。

2.2.3 SBR 系统运行过程中污泥毒性的变化

(1) SBR 系统运行周期末污泥毒性的变化

图 4 是 SBR 系统运行周期末初始组和对照组污泥毒性的变化。由图 4 可知,处理 BPA 模拟废水的活性污泥会产生一定的毒性,且初始组和对照组

污泥毒性随时间的变化趋势相似。1~15 d,初始组和对照组污泥毒性分别由 41.4%、36.3%降至 27.1%、20.0%。推断认为:高质量浓度 BPA(40 mg/L)的加入对活性污泥存在冲击并诱导污泥分泌毒性物质,故初期污泥毒性较高。随后 BPA 对活性污泥驯化良好,BPA 及其中间产物等降解较彻底,毒性物质被消耗而积累少,故污泥毒性显著降低。15 d 后,随着活性污泥对 BPA 的持续降解,可能部分微生物老化和死亡,故体现为毒性升高。由图 4 可知,初始组的污泥毒性较对照组大,分别平均为 36.5%和 23.8%,这说明缩短 SRT 和 HRT 利于降低污泥毒性。分析认为,当 SRT 和 HRT 缩短时,相当于提高污泥有机负荷,此时降解速率快的异养菌富集为优势菌群,污泥活性较高,故老化的细胞残体积聚较少,且污泥对毒性残留物质消耗加快,体现为污泥毒性相对较低。初始组和对照组污泥外层 EPS 毒性变化不大,平均为 10.7%和 5.9%。分析认为,污泥中毒性物质会吸附在外层 EPS,故外层 EPS 有一定的毒性。对照组外层 EPS 毒性较低,也间接表明:缩短 SRT 和 HRT 后所积累的毒性物质较少。

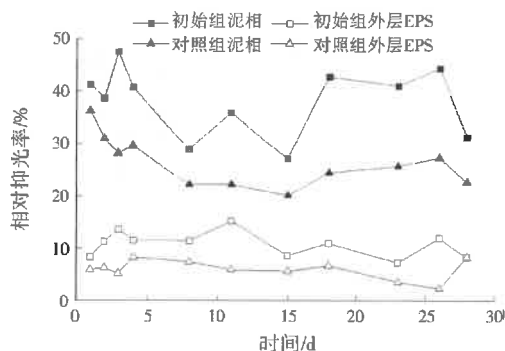


图 4 初始组和对照组污泥毒性的变化

Fig. 4 The variation of sludge toxicity of initial group and control group

(2) 单个 SBR 系统运行周期中污泥毒性的变化

稳定运行阶段,单个 SBR 系统运行周期中(第 22 天)污泥毒性的变化情况如图 5 所示。随着运行时间的延长,初始组污泥毒性由初始的 32.4%升高至 6.0 h 的 46.4%,10.0 h 时降低至 33.5%,最后升高至 37.1%(12.0 h)。对照组污泥毒性则由 0.5 h 的 22.8%升高至 4.0 h 时的 33.5%,最后降低至 24.2%(8.0 h)。这说明缩短 SRT 和 HRT 利于降低污泥毒性。外层 EPS 的污泥毒性变化不大,分别为 8.0%和 6.5%左右。

综合以上研究结论可知,在处理 BPA 模拟废水

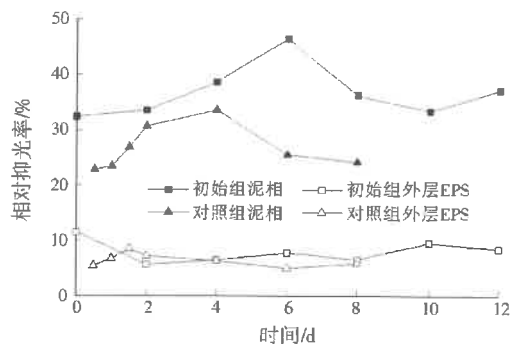


图 5 初始组和对照组单个运行周期中污泥毒性的变化

Fig. 5 The variation of sludge toxicity in single cycle of initial group and control group

的 SBR 系统中,延长 SRT 和 HRT 有利于水相 COD 和 BPA 的去除,但却不利于污泥毒性的降低,这可能与污泥毒性是由 BPA 降解中间产物、微生物代谢产物的积累与消耗速率相关。故结合污泥毒性与水相化学分析指标来综合评价时,SRT 和 HRT 分别为 20 d、8.0 h 是较适宜的运行条件。

3 结论

(1) 通过 BPA 的吸附与降解实验可知,污泥毒性主要是由降解 BPA 的过程引起,而非吸附所致。污泥毒性主要分布在内层 EPS 和胞内区域。

(2) 当 BPA 质量浓度为 40 mg/L 且运行稳定时,缩短 SRT (从 20 d 到 10 d)和 HRT (从 12.0 h 到 8.0 h)利于污泥毒性的消减。SRT 和 HRT 缩短后,污泥总毒性平均由 36.5%降低到 23.8%。

(3) 缩短 SRT 和 HRT 后,出水 COD 略有升高,但水相和泥相 BPA 浓度仍低于高效液相色谱仪的检测限,反应器运行稳定。

(4) 虽然污泥有机毒性的产生机制还需进一步的深入研究,但本研究的结论能够为生物处理过程中污泥有机毒性的消减提供一定的技术指导。

参考文献:

- [1] 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): 17-21.
- [2] 崔玉霞,金洪钧,尚慧华,等. 城市综合污水处理厂污泥对 *Daphnia magna* 的急性毒性与毒性特征[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(6): 342-345.
- [3] CAI Quanying, MO Cehui, WU Qitang, et al. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China[J]. Chemosphere, 2007, 68(9): 1751-1762.
- [4] URASE T, KIKUTA T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process[J]. Water Research, 2005, 39(7): 1289-1300.

(下转第 12 页)