

万金保,薛杰春,万莉,等. Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)对 SBBR 处理猪场废水效果和微生物活性影响及相互关系[J]. 江苏农业科学,2017,45(22): 304-307.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.22.079

Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)对 SBBR 处理猪场废水效果和微生物活性影响及相互关系

万金保,薛杰春,万莉,章洪涛,邬容伟

(南昌大学资源环境与化工学院/鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室,江西南昌 330000)

摘要:为减轻重金属对猪场废水生物处理效果的影响,从影响程度和毒性机制的角度,分析养猪场废水的有机物降解效果和微生物活性的相互关系。以模拟猪场废水为研究对象,分析在废水中加入不同浓度 Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)对序批式生物膜反应器(sequencing biofilm batch reactor,简称 SBBR)系统的影响,包括化学需氧量(chemical oxygen demand,简称 COD)、微生物呼吸、微生物代谢及相关性。结果表明:(1)在 SBBR 系统中,Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)对废水处理效果的影响和对微生物呼吸作用的影响均在 2~4 mg/L 之间,为促进和抑制的分界,且 Cu(Ⅱ)对微生物的毒性大于 Zn(Ⅱ)。(2)在 SBBR 系统中,Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)对废水处理效果的影响与其对微生物呼吸的影响有一定的相互关系,且 Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)不仅能影响微生物自身活性,还可阻碍微生物吸收营养物质,从而抑制 COD 降解。(3)溶解性微生物产物(soluble microbial products,简称 SMP)因其来源和自身化学特性,在 Cu(Ⅱ)的存在下,不能反映微生物代谢活性。

关键词:序批式生物膜反应器;重金属;猪场废水;微生物活性;呼吸作用

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)22-0304-04

随着近年来猪场的规模化发展,饲养者常在饲料中添加大量重金属为主的微量元素促进猪体生长。这些重金属大多无法被猪体吸收而随粪尿外排,进入废水。调查结果表明,在猪场废水中,Zn、Cu 是最常见的重金属元素,且 Zn 浓度普遍高于 Cu^[1-3]。重金属浓度因不同的猪场而异,孙建平测定杭州市某一猪场废水重金属含量发现,Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)含量分别为 27.0、13.6 mg/L^[2],笔者测定江西省某规模化养猪场中的 Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)含量分别为 13.3、7.8 mg/L。废水中 Cu 和 Zn 对活性污泥的微生物生长造成影响,进而影响废水生物处理的效果。关于猪场废水中重金属对微生物的毒性研

究越来越多,有研究表明,一定浓度的重金属能抑制微生物对废水中有机物的降解^[4-6]。本研究以序批式生物膜反应器(sequencing biofilm batch reactor,简称 SBBR)为依托,处理模拟猪场废水,探究不同浓度的 Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)对 SBBR 处理模拟猪场废水效果的影响,并通过测定污泥中的微生物活性,研究在 Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)影响下,废水中有机物降解变化与微生物的呼吸及代谢间的关系。

1 材料与方法

1.1 试验用水

试验用水采用人工配制的模拟猪场废水,水质条件为 COD_{Cr} 为 1 468.3 mg/L、NH₃-N 含量为 244.5 mg/L、总磷(total phosphorus,简称 TP)含量为 19.3 mg/L、pH 值为 7.3。

1.2 接种污泥

试验污泥取自江西省某万头猪场 SBBR 池沉淀污泥,污泥体积指数(switch virtual interface,简称 SVI)、污泥沉降比(settling vslocity,简称 SV₃₀)、悬浮固体浓度(mixed liquid suspended solids,简称 MLSS)分别为 50.3 mL/g、56%、

收稿日期:2016-06-16

基金项目:江西省教育厅科技落地计划(编号:GJ J12433);南昌市对外科技合作与成果转化推广计划(编号:2013HZCG001);南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室开放基金(编号:13005875)。

作者简介:万金保(1952—),男,江西南昌人,教授,博士生导师,主要从事水污染控制及资源化技术研究。E-mail: jbwang@ncu.edu.cn。

[5]叶正伟. 江苏旱涝灾害对农业经济的影响及承灾系统分析[J]. 江苏农业科学,2006(4):5-7.

[6]Hutchinson M F. ANUSPL IN Version 4.3 user guide[M]. Canberra:The Australia National University,Center for Resource and Environment Studies,2004.

[7]刘志红,Li L T,Cvcar T M,et al. 专用气候数据空间插值软件 ANUSPLIN 及其应用[J]. 气象,2008,34(2):92-100.

[8]葛道阔,曹宏鑫,张利华,等. WCSODS 中小麦生育期模型在淮河流域旱涝胁迫环境下的改进[J]. 江苏农业学报,2012,28(4):

722-727.

[9]葛道阔,曹宏鑫,张利华,等. 基于干旱涝渍胁迫的 WCSODS 模型订正与检验[J]. 江苏农业学报,2013,29(3):490-495.

[10]葛道阔,曹宏鑫,马晓群,等. 基于作物生长模型的小麦旱涝敏感性分析与损失评估[J]. 江苏农业学报,2016,32(6):1302-1309.

[11]高亮之,金之庆,郑国清,等. 小麦栽培模拟优化决策系统(WCSODS)[J]. 江苏农业学报,2000,16(2):65-72.

[12]江敏,金之庆. CERES-Rice 模型区域应用中遗传参数升尺度的一种方法[J]. 中国水稻科学,2009,23(2):172-178.

18.5 g/L, 取回后接种培养, 试验前在 SBBR 装置中用模拟废水驯化 7 d。

1.3 试验装置

SBBR 工艺模型的规格为 150 mm × 100 mm × 120 mm。共 16 组, 每组挂有 4 个人造纤维作为污泥生长的载体, 间歇运行, 自动化控制。

1.4 试验方法

SBBR 运行周期为进水 (1 min)—曝气 (4 h)—厌氧 (2 h)—曝气 (3 h)—静置 (3 h)—出水 (1 min)。

运行条件: 温度为 25 ℃; 曝气时段溶解氧维持 3 ~ 4 mg/L; pH 值为 6.5 ~ 7.5。

试验采用 16 组装置, 每组装置加入 350 mL 活性污泥 (平均含水率 86.7%), 并用模拟废水驯化 1 周。

试验各设 6 个浓度 [Zn(II)]: 1、2、4、8、16、32 mg/L; Cu(II): 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0 mg/L 和 2 组平行空白。

1.5 分析方法

测定 COD 参考《水和废水检测分析方法》(第 4 版)^[7] 中的重铬酸钾滴定法; 微生物呼吸采用氯化三苯基四氮唑 (2, 3, 5-triphenyltetrazolium chloride, 简称 TTC) 作为指示剂, 参考谭学军等的方法^[8] 测定, 用电子传递体系 (electron transport system, 简称 ETS) 活性表示^[9]; 微生物代谢: 溶解性微生物产物 (soluble microbial products, 简称 SMP) 通过将泥水混合物经微孔 (0.45 μm) 过滤后测定其总有机碳来表征^[10]。

2 结果与分析

2.1 Zn(II) 和 Cu(II) 对废水处理效果的影响

由图 1、图 2 可知, Zn(II)、Cu(II) 在浓度小于 4 mg/L 时, 均小幅促进 COD 的降解。在 18 d 的运行周期里, Zn(II) 浓度为 1、2 mg/L 处理组和空白组的平均去除率分别为 81.16%、81.05%、80.66%; Cu(II) 浓度为 0.5、1.0、2.0 mg/L 处理组和空白组的平均去除率分别为 82.18%、80.81%、80.46%、78.01%。当 Zn(II)、Cu(II) 浓度 ≥ 4.0 mg/L 时, 对 COD 的去除效果都表现为前期抑制, 后期恢复。抑制效果随浓度增大表现越明显。

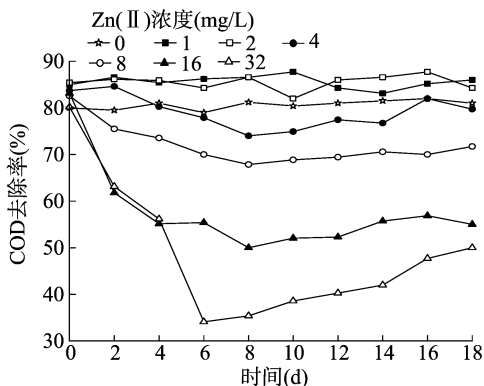


图1 不同浓度 Zn(II) 对出水 COD 影响

对比 Zn(II)、Cu(II) 对 SBBR 系统废水处理效果的影响, 发现浓度在 2 ~ 4 mg/L 之间是促进和抑制的分界, 但促进效果不如抑制效果明显。抑制方面, 在相同浓度下, Cu(II) 对出水 COD 的抑制明显大于 Zn(II)。这与大量研究结果表明的 Cu(II) 对微生物的毒性大于 Zn(II) 的毒性^[11-12] 相似。

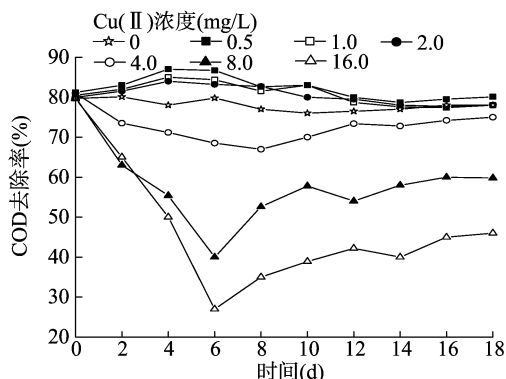


图2 不同浓度 Cu(II) 对出水 COD 影响

低浓度重金属促进 COD 降解, 是由于 Zn(II) 与 Cu(II) 作为微生物生长的微量元素能提高酶活性, 促进其对有机物的降解。浓度高于一定值会产生毒性, 李健中等从分子生物学角度解释了其机制: (1) 大量重金属进入微生物体内, 与生物大分子结合, 如氨基酸和蛋白质上的配位基, 导致生物酶的活性降低甚至失活; (2) 高浓度的重金属破坏了微生物体内渗透压的平衡, 干扰物质交换; (3) 高浓度重金属与核酸结合引起微生物遗传物质的突变。由于重金属进入微生物体内并产生影响需要一个过程, 故抑制缓慢增加, 后期恢复是微生物对环境的适应^[12-14]。

2.2 Zn(II) 和 Cu(II) 对微生物呼吸的影响

重金属对微生物 ETS 活性的影响, 表现为 ETS 活性越高微生物呼吸作用越强 (图 3、图 4)。为直观表示投加不同浓度的重金属对于微生物呼吸作用的影响, 引出影响率 I_x 的概念:

$$I_x = (R_x - R_0) / R_0 \times 100\%$$

式中: I_x 表示在浓度为 x 的重金属影响下 ETS 的影响率, %; R_x 表示在浓度为 x 的重金属影响下 ETS 活性, mg/(g · h); R_0 表示空白组 ETS 活性, mg/(g · h)。当 $I_x > 0$, 该浓度重金属促进微生物的呼吸, 当 $I_x < 0$, 该浓度重金属抑制微生物的呼吸。

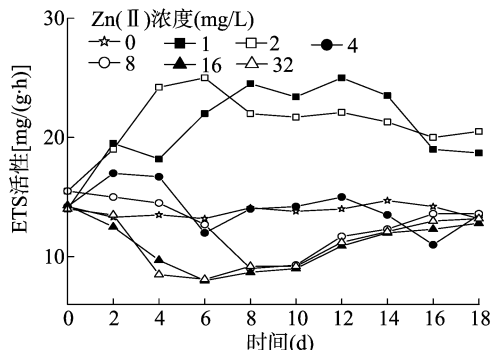


图3 不同浓度 Zn(II) 对 ETS 活性影响

由图 5、图 6 可知, Zn(II) 浓度为 1、2、4 mg/L 对应的平均影响率分别为 50.39%、53.28%、2.33%; Cu(II) 浓度为 0.5、1.0、2.0 mg/L 对应的平均影响率分别为 25.94%、44.14%、53.05%; 当 Zn(II) 浓度为 8、16、32 mg/L 时, 对应的平均影响率分别为 -7.72%、-20.29%、-18.98%; Cu(II) 浓度为 4.0、8.0、16.0 mg/L 对应的平均影响率分别为 -13.95%、-13.16%、-20.34%。高浓度重金属对微生物呼

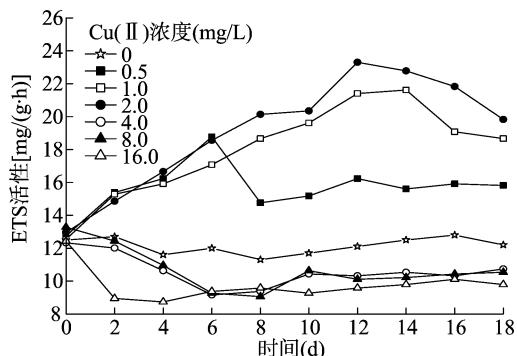


图4 不同浓度 Cu(II) 对 ETS 活性影响

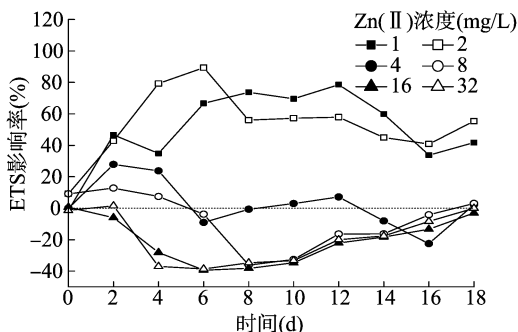


图5 不同浓度 Zn(II) 对 ETS 活性影响率

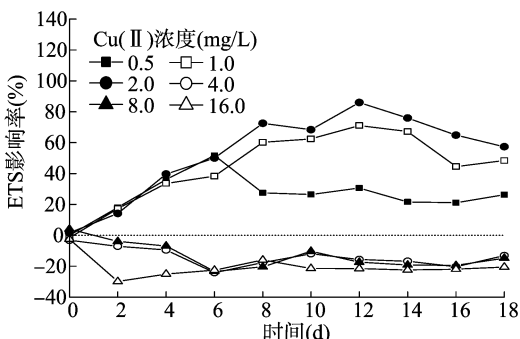


图6 不同浓度 Cu(II) 对 ETS 活性影响率

吸的抑制效果不如低浓度的促进效果明显。

对比 Zn(II) 和 Cu(II) 对微生物呼吸的影响率, 2、4 mg/L 的浓度均为促进和抑制的分界点, 这与其对废水处理效果的影响相同; 在相同浓度下, Cu(II) 对微生物呼吸的促进作用小于 Zn(II), 而抑制作用大于 Zn(II), 即 Cu(II) 毒性大于 Zn(II), 这和“2.1”节中它们对废水处理效果的影响所得出的结论相同。说明在 SBBR 中, Zn(II)、Cu(II) 在影响废水处理效果与微生物呼吸方面有明显的相关性。

2.3 Zn(II) 和 Cu(II) 对微生物代谢的影响

溶解性微生物产物是微生物在降解有机物时, 通过合成代谢、细胞膜扩散等向外界排放的可溶性物质^[15], 具有可降解性^[16]、毒性、抑制微生物活性^[17]、与重金属螯合^[18]等特性。董春娟等认为, 在废水生物处理中, SMP 的释放与微生物的正常生长、维持细胞浓度平衡、外界有机物匮乏、抵抗饥饿、保持正常代谢、微生物死亡、高浓度的能源物质等有关^[19]。即微生物的生长代谢、营养物质匮乏和死亡都有可能导致其释放 SMP。

由图 7 可知, Zn(II) 浓度 < 8 mg/L 时, SMP 释放量均较

空白组大; 浓度 ≥ 8 mg/L 时, 均较空白组小。这与“2.2”节中, Zn(II) 浓度在 < 8 mg/L 时促进 ETS 活性, 而浓度在 ≥ 8 mg/L 时抑制 ETS 活性相同, 说明 Zn(II) 对 SMP 释放与微生物正常生长代谢相关。在促进微生物释放 SMP 的 Zn(II) 浓度下, 随着时间的延长, SMP 释放量整体呈增加趋势, 而 ETS 活性在后期有所回落, 可能的原因是 SMP 更多地累积在污泥当中, 不易随排水而排出。在抑制微生物释放 SMP 的 Zn(II) 浓度下, 前期 SMP 减少是由于微生物活性减弱; 后期 SMP 升高, 是由于微生物经驯化而适应了高浓度的 Zn(II), 微生物的活性增强、代谢加快。综上所述, Zn(II) 对微生物代谢的影响与对微生物呼吸作用的影响呈正相关, SMP 的释放和微生物正常生长代谢有关。

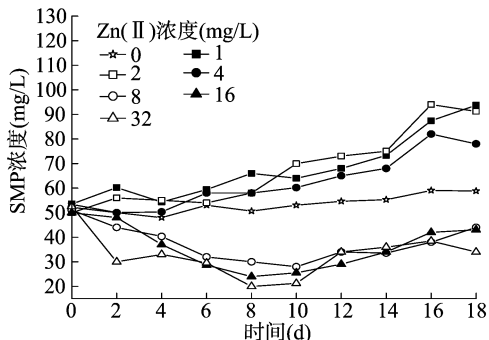


图7 不同浓度 Zn(II) 对 SMP 影响

由图 8 可知, 在前 2 d, 6 组不同浓度的 Cu(II) 试验组 SMP 的浓度急剧下降, 而空白组保持平稳, 这与张笑雪等的研究结果^[20-21]相同, 原因是 Cu(II) 与 SMP 形成了金属螯合物。Cu(II) 浓度为 0.5、1.0、2.0 mg/L 时, 从 2 d 开始到 12 d, SMP 浓度快速上升, 参考“2.2”节中, 此阶段 ETS 活性上升, 说明微生物的正常生长、代谢加快而促进 SMP 的释放; 后期 SMP 的小幅下降也和 ETS 活性减弱有关。Cu(II) 浓度为 4.0、8.0 mg/L 时, 在 2 d 开始到 10 d, SMP 浓度快速上升, 且高于空白组, 参考“2.2”节中微生物呼吸被抑制, 可能的原因是微生物自身呼吸作用下降, 从外界获得营养物质困难, 刺激了微生物释放 SMP, 这和前述 Cu(II) 浓度为 0.5、1.0、2.0 mg/L 时, 与中期 SMP 浓度增大的原因不同; 后期 SMP 浓度下降是由于微生物适应, ETS 活性增大的结果。当 Cu(II) 浓度为 16 mg/L 时, SMP 浓度从 6 d 开始迅速增加, 可能原因是部分微生物的死亡, 释放了 SMP。

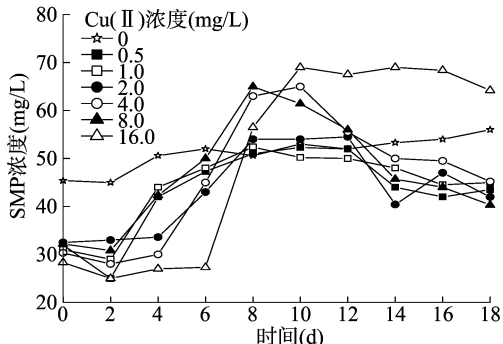


图8 不同浓度 Cu(II) 对 SMP 影响

对比 Zn(II) 和 Cu(II) 对 SMP 的影响, Zn(II) 影响微生物释放 SMP 可用微生物呼吸作用解释, Cu(II) 相对复杂, 原

因如下:(1)SMP 自身的化学性质,与 Zn(Ⅱ)不易形成金属螯合物,与 Cu(Ⅱ)易形成螯合物。(2)SMP 来源复杂,不仅来自微生物自身代谢,外界的复杂环境也会影响微生物释放 SMP,严格来说,SMP 不能在所有情况下代表微生物的代谢情况。

2.4 废水处理效果与微生物活性的关系

2.4.1 出水 COD 与 ETS 活性相互关系 低浓度的 2 种重金属促进微生物呼吸,废水的 COD 去除率也得到提高;反之,去除率降低。但对比“2.1”“2.2”节可看出,低浓度的重金属能极大地促进微生物的呼吸,但效果只是小幅上升,原因可能是:(1)剩余的一部分有机物(COD)包含了溶解性微生物产物(SMP)中无法被生物降解的部分。(2)微生物降解有机物达到了饱和,COD 不能随着微生物呼吸的增加而继续降解。当高浓度的重金属小幅抑制了微生物的呼吸,对系统降解有机物产生极大的影响,原因可能是:在 SBBR 中,高浓度的重金属影响微生物处理废水的效果,不仅与其抑制微生物的呼吸有关,还包括影响渗透压的平衡,阻断部分有机物进入微生物体内,从而干扰微生物降解有机物,而不影响微生物正常呼吸。综上所述,在 Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)的存在下,SBBR 对 COD 的去除,主要是受重金属对 ETS 活性的影响。

2.4.2 ETS 活性与 SMP 相互关系 Zn(Ⅱ)对 SMP 的影响,只与 ETS 活性相关,即当微生物的呼吸作用受到低浓度 Zn(Ⅱ)的影响而加强,SMP 也增加;反之减少。Cu(Ⅱ)对 SMP 的影响,不仅涉及 ETS 活性,还须考虑其与 SMP 形成的金属螯合物和微生物死亡释放的 SMP。故 SMP 浓度和 ETS 活性不呈简单的正相关性。

3 结论

(1)在 SBBR 系统中,Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)对废水处理效果的影响及对微生物呼吸作用的影响均在 2~4 mg/L 之间,为促进和抑制的分界,且 Cu(Ⅱ)对微生物的毒性大于 Zn(Ⅱ)。

(2)在 SBBR 系统中,Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)对废水处理效果的影响与其对微生物呼吸的影响有较好的相关性。同时 Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)也通过阻断微生物吸收营养物质而抑制 COD 降解。

(3)SMP 因其来源和自身化学特性,在 Cu(Ⅱ)存在下,不能反映微生物代谢活性。

参考文献:

- [1] 张树清,张夫道,刘秀梅,等. 规模化养殖畜禽粪主要有成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报,2005,11(6):822-829.
- [2] 孙建平. 抗生素与重金属对猪场废水厌氧消化的抑制效应及其调控对策[D]. 杭州:浙江大学,2009.
- [3] Hill G M, Cromwell G L, Crenshaw T D, et al. Growth promotion effects and plasma changes from feeding high dietary concentrations of zinc and copper to weanling pigs (regional study) [J]. Journal of

- Animal Science,2000,78(4):1010-1016.
- [4] 黎淑端,孙连鹏,潘心红. 广东省污水处理厂污泥重金属含量及其毒性浸出分析[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(12):1763-1765.
- [5] 陈凌云. 等离子体发射光谱法测定城市污泥中重金属[J]. 化学分析计量,2008,17(3):39-41.
- [6] 刘玉年. 重金属离子对污水生物处理影响的研究进展及展望[J]. 安徽农业科学,2008,36(18):7893-7895.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:210-211.
- [8] 谭学军,尹 军,唐 利,等. 用 TTC-ETS 活性表征污泥生物活性的可行性研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2005,21(5):566-571.
- [9] 尹 军,谭学军,任南琪. 用 TTC 与 INT-电子传递体系活性表征重金属对污泥活性的影响[J]. 环境科学,2005,26(1):56-62.
- [10] Anderson K, Koopman B, Bitton G. Evaluation of INT-dehydrogenase assay for heavy metal inhibition of activated sludge [J]. Water Research,1988,22(3):349-353.
- [11] 荣宏伟,王 勤,张朝升,等. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对生物脱氮系统的影响[J]. 环境工程学报,2009,3(4):617-620.
- [12] 李健中. 重金属对生物脱氮除磷系统中微生物的毒性影响[D]. 广州:广州大学,2010.
- [13] Altas L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,162(2/3):1551-1556.
- [14] Riggle P J, Kumamoto C A. Role of a *Candida albicans* PI-type ATPase in resistance to copper and silver ion toxicity[J]. Journal of Bacteriology,2000,182(17):4899-4905.
- [15] 余 萍,于 鑫,耿启宏,等. 废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征[J]. 环境污染与防治,2006,28(5):352-355.
- [16] Gaudy A F, Blachly T R. A study of the biodegradability of residual COD[J]. Journal of the Water Pollution Control Federation,1985,57(4):332-338.
- [17] Zhang B, Yamamoto K. Seasonal change of microbial population and activities in a building wastewater reuse system using a membrane separation activated sludge process [J]. Water Science and Technology,1996,34(5/6):295-302.
- [18] Kuo W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties [J]. Water Research,1996,30(4):915-922.
- [19] 董春娟,吕炳南. 污水生物处理中的溶解性微生物产物(SMP) [J]. 中国给水排水,2004,20(1):22-25.
- [20] 张笑雪,孙宝盛,苗 楠,等. Cu^{2+} 对活性污泥代谢及群落结构的影响[J]. 安全与环境学报,2015,15(6):265-268.
- [21] 苗 楠. SBR 中微量重金属对微生物代谢产物与生物多样性的影响[D]. 天津:天津大学,2012.