固定化微生物处理模拟污染地表水*

魏小娜[1,2] 李 刚[1**] 吴 波[1] 郭书海[1] 郑 涛[3]

([1]中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016;[2]中国科学研究生院, 北京 100049; [3]沈阳市北部污水处理厂, 沈阳 110016)

摘 要 以聚乙烯醇和海藻酸钠为包埋剂、驯化后的活性污泥为包埋菌剂,制备固定化微生物颗粒,其中包埋剂与包埋菌剂的比例为2∶1。将该固定化微生物颗粒按20%的填充率装填到自制反应器中,用于处理模拟污染地表水,研究该固定化微生物的性能特点及其对模拟污染地表水的净化效果。结果表明:固定化微生物反应器的最佳水力停留时间为10 h,最佳进水COD负荷为1.15~1.85 g·L^{-1}·d^{-1}。在水温为20~29 ℃、溶解氧为3~4 mg·L^{-1}、水力停留时间为10 h的条件下,当进水COD浓度为70.58~91.76 mg·L^{-1}、铵氮浓度为13.68~17.82 mg·L^{-1}时,COD去除率>62.3%,铵氮去除率>90.6%,表明固定化微生物能够有效地去除污染地表水中的COD和铵氮。

关键词 固定化; 水力停留时间; 化学需氧量; 铵氮

中图分类号 X172 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2012)7-1882-05

Using immobilized microorganism to treat synthetic polluted surface water. WEI Xiao-na[1,2], LI Gang[1**], WU Bo[1], GUO Shu-hai[1], ZHENG Tao[3] ([1]*Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110016, *China*; [2]*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*; [3]*Shenyang Northern Sewage Treatment Plant, Shenyang* 110016, *China*). *Chinese Journal of Ecology*, 2012, **31**(7): 1882-1886.

Abstract: Taking the polyvinyl alcohol and sodium alginate as embedding agent and the domesticated activated sludge as embedding microbial agent, immobilized microbial granules were prepared with the embedding agent and embedding microbial agent in a ratio of 2∶1. The prepared granules were loaded into a homemade reactor in a filling rate of 20%, and the reactor was used for treating synthetic polluted surface water. The performance of the immobilized microbial granules and their pollutant removal efficiency were investigated. The results showed that the optimum hydraulic retention time (HRT) and influent COD loading rate were 10 h and 1.15-1.85 g·L^{-1}·d^{-1}, respectively. At water temperature 25-29 ℃, DO concentration 3-4 mg·L^{-1}, and HRT 10 h, and when the influent COD and NH_4^+-N were 70.58-91.76 mg·L^{-1} and 13.68-17.82 mg·L^{-1}, respectively, more than 62.3% of the COD and more than 90.6% of the NH_4^+-N were removed. It was suggested that the immobilized microbial granules could effectively remove the COD and NH_4^+-N from polluted surface water.

Key words: immobilization; hydraulic retention time; COD; ammonium nitrogen.

地表水环境日趋恶化,不仅会导致水质性缺水,严重影响水生态健康,还会加剧水资源供需矛盾,制约社会经济的发展,因此污染地表水的修复迫在眉睫(李海波等,2005)。地表水污染特征表现为污染区域广,水体流动性大,污染物浓度低且以有机污染为主(Ramírez-Baca *et al.*, 2005; Schwarzenbach *et al.*, 2006)。一般来说,传统生物技术对污染物的降解主要依赖于游离优势菌,在污染地表水修复中存在降解菌浓度低、菌体易流失、抗毒性侵害能力差、对水力条件变化敏感等不足(Wagner & Hempel, 1988)。为解决上述不足,有研究者将固定化技术引入到水处理中(Somerville *et al.*, 1977)。固定化微生物技术是利用物理或化学手段将游离微生物限

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07208)和辽宁省"百千万人才工程"培养经费资助。

** 通讯作者 E-mail: ligang@iae.ac.cn

收稿日期: 2011-12-29 接受日期: 2012-03-24

定于一定的空间区域,并使其保持活性且能反复利用的一项技术(王建龙,2002)。它具有微生物密度高、微生物流失少、能有效屏蔽土著微生物的竞争、产物易分离、能同时除碳脱氮等优点(Kiyono *et al.*, 2003;Gentry *et al.*,2004)。然而,关于固定化微生物的应用研究,国内外已有报道基本集中在工业废水(孙艳等,1999;沈齐英,2007;Mahanty *et al.*, 2008)和城市污水(Cassidy *et al.*,1996;翟艳芝和李道棠,2009;Samina *et al.*,2011)的处理研究领域,而对地表水污染修复方面报道较少。

本研究采用包埋技术制备固定化微生物,研究其对模拟污染地表水的处理效果。通过对固定化微生物的性能研究,确定最佳的试验条件,并对固定化微生物法和游离微生物法进行了比较,为建立适用于污染地表水的固定化微生物修复方法提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验用水

本试验采用人工模拟水作为试验用水,配制试验用水所用药品:$C_6H_{12}O_6$、NH_4Cl、KH_2PO_4、NaCl、$NaHCO_3$(Mahanty *et al.*,2008;王亚娥等,2009),水质指标见表1。

1.2 固定化微生物的制备

活性污泥取自沈阳市北部污水处理厂回流污泥。由于试验用水中营养物质相对缺乏,与污水处理厂污水在水质上有较大差异,包埋前用试验用水对活性污泥进行驯化,以培养富集贫营养条件下的优势菌种。驯化条件:温度 25 ~ 29 ℃,污泥浓度 3 g·L^{-1},溶解氧(DO)3 ~4 mg·L^{-1},水力停留时间(HRT)3 h。驯化 30 d 后,将活性污泥以 3500 r·min^{-1}离心 15 min,得到浓度为 41.35 g·L^{-1}的活性污泥沉淀,在-4 ℃保存备用(Song *et al.*,2005)。固定化微生物包埋剂选择聚乙烯醇、海藻酸钠和二氧化硅,各组成比例分别为 10%(W/V)、0.8%(W/V)和 2%(W/V)。

将离心后的高浓度活性污泥与包埋剂按质量比 1∶2 混合,充分搅拌,混合均匀,室温静置 4 h(李花子,2002;王建龙等,2006),将上述混合液滴加到含 2% $CaCl_2$的饱和硼酸溶液中,交联成球,在-4 ℃固化交联 24 h,制得粒径为 4 mm 的固定化微生物颗粒,用蒸馏水洗涤 3 次,在-4 ℃保存备用(Chen *et al.*,2002;李海波等,2005)。

表1 试验用水水质

Table 1 Influent water quality

指标	pH 值	溶解氧 (mg·L^{-1})	COD (mg·L^{-1})	NH_4^+-N (mg·L^{-1})
范围	7.1 ~8.2	1 ~1.5	70.58 ~91.76	13.68 ~17.82

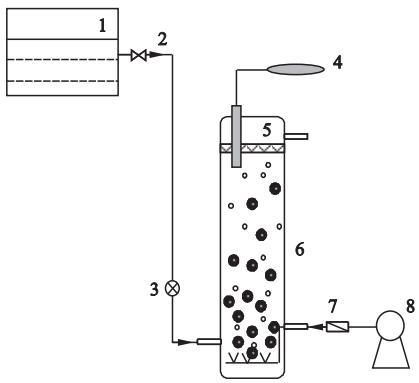


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

①高位水箱;②水阀;③蠕动泵;④溶解氧测定仪;⑤滤网;⑥反应柱;⑦转子流量计;⑧气泵。

1.3 试验装置

试验装置为自制柱状有机玻璃反应器,反应器尺寸:直径 100 mm,高 550 mm,有效容积 3.5 L。反应器配备蠕动泵、气泵及流量计保证均匀进水、进气。试验装置见图1。

1.4 试验方案

将制备好的固定化微生物颗粒按填充率为 20% 的比例投入反应器中,反应器运行条件:间歇进水,温度 20 ~29 ℃,DO 3 ~4 mg·L^{-1}。试验启动阶段 HRT 为 14 h,待出水水质稳定后,逐步缩短 HRT。首先研究不同 HRT 下固定化微生物对 COD 及铵氮的去除效能,并确定反应器运行的最佳 HRT;其次考察不同进水 COD 负荷下固定化微生物的污染物去除性能,确定最佳进水 COD 负荷;最后比较固定化微生物法与活性污泥法对污染物的去除效果,试验中 2 种方法所含活性污泥质量相等。

1.5 分析项目及方法

COD 采用重铬酸钾法、NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法(国家环境保护总局,2002)进行分析测定,DO 采用快速溶解氧测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同 HRT 下污染物的处理效果

启动完成后,在连续稳定运行条件下,研究 HRT 分别为 14、10、8、6 和 4 h 时固定化微生物对污

染物的去除效果。每个工况运行10 d,前2 d作为适应期,后8 d每天取样进行分析。反应器运行参数见表2。

由图2可以看出,HRT为14 h时,COD去除率稳定在62.3%以上,出水COD保持在31.14 mg·L^{-1}以下,缩短HRT到10 h,COD去除率变化不明显。继续缩短HRT,COD去除率持续下降,且出水水质不稳定,当HRT为4 h时,COD去除率仅有29.6%。试验结果表明,要保持对COD稳定的去除效果,反应器适宜的HRT为10 h。鲁剑等(2010)采用人工草生物载体固定化微生物处理北京温榆河水,进水COD 55~80 mg·L^{-1},HRT为10 h时COD平均去除率仅为25.4%,低于本研究HRT为10 h时62.3%的去除率。原因可能是与人工草生物载体相比,包埋法固定化技术对微生物的固定化效果稳定,微生物流失少,因而能长时间保持较高的微生物密度。

同样,HRT对铵氮的去除效果也有明显影响(图3)。在进水铵氮浓度较低的情况下,HRT>6 h时,铵氮去除率稳定在90.6%以上,出水铵氮浓度低于1.45 mg·L^{-1},HRT的改变对铵氮去除效果影响不明显。缩短HRT到4 h,铵氮去除率降低了16.1%。因此,在满足HRT>6 h的情况下,反应器

表2 反应器运行参数

Table 2 Operating parameters of the reactor

试验阶段	运行时间(d)	HRT(h)	进水COD浓度(mg·L^{-1})	进水NH_4^+-N浓度(mg·L^{-1})
1	1~10	14	77.76~90.50	12.57~18.94
2	10~20	10	75.30~89.50	12.73~19.33
3	20~30	8	72.80~89.76	12.33~19.76
4	30~40	6	74.80~89.76	10.92~19.82
5	40~50	4	72.60~84.67	11.57~18.27

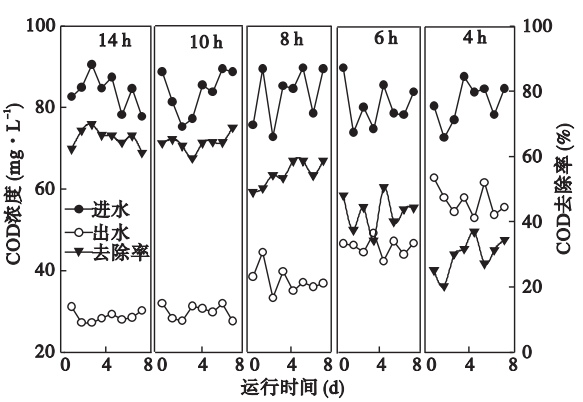


图2 HRT对COD去除效果的影响

Fig. 2 Effect of HRT on COD removal

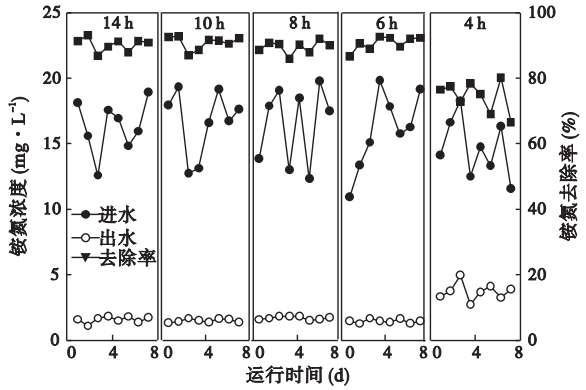


图3 HRT对铵氮去除效果的影响

Fig. 3 Effect of HRT on NH_4^+-N removal

可以达到较好的铵氮去除效果。表明对铵氮浓度较低的废水固定化微生物能够在较短的HRT内实现良好的铵氮去除效果(李彦秋,2009;温丽丽等,2011)。

以上试验结果表明,HRT在一定范围内改变时对污染物去除效果有明显影响。原因可能是当原水中污染物浓度较高时,延长HRT可以使污染物与微生物充分接触,有利于污染物的降解。当污染物浓度较低时,反应速率与底物浓度的关系遵循一级反应(张忠祥,2004),根据酶促反应动力学原理,底物浓度越低,其反应速率越慢,HRT过长时,随着反应时间的延长,可被微生物利用的有机物量减少,污染物浓度成为污染物降解速率的限制因素,因此继续延长HRT对污染物去除效果影响不明显。

因此,对于试验用水水质,要同时兼顾去除COD和铵氮,最佳HRT为10 h。

2.2 不同进水COD负荷下污染物的去除效果

固定HRT为10 h改变进水COD浓度,则不同的进水COD浓度对应不同的进水COD负荷。研究不同进水COD负荷对固定化微生物污染物去除性能的影响,并确定反应器的最佳进水COD负荷,不同COD负荷下进水水质见表3。

表3 不同COD负荷下进水水质

Table 3 Influent water quality with different COD loading rates

进水COD负荷(g·L^{-1}·d^{-1})	进水COD浓度(mg·L^{-1})	进水NH_4^+-N浓度(mg·L^{-1})	HRT(h)
0.719	42.25~53.55	11.45~15.76	10
0.998	72.67~92.34	12.40~17.98	10
1.248	100.04~112.30	13.87~20.76	10
1.612	128.49~139.37	11.43~19.75	10
2.012	153.15~172.22	14.31~20.23	10
2.403	170.80~190.92	12.57~18.85	10

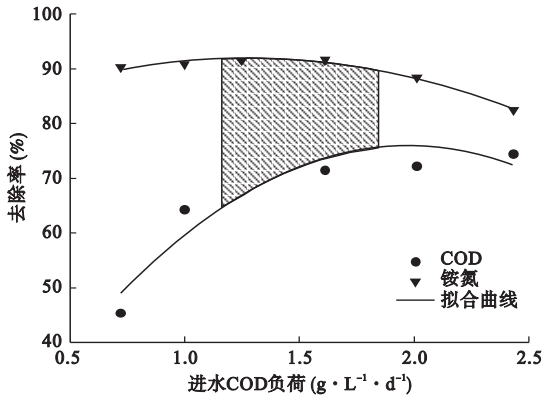


图 4 进水 COD 负荷对污染物去除效果的影响

Fig. 4 Effect of COD loading rate on COD and NH_4^+-N removal

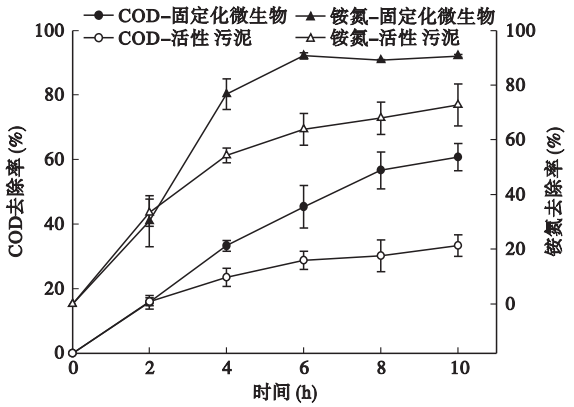


图 5 污染物处理效果的比较

Fig. 5 Removal efficiency of COD and NH_4^+-N between immobilized microorganisms and activated sludge

COD 去除率随进水其负荷的增大而升高,COD 负荷从 0.719 g·L^{-1}·d^{-1}增大到 0.998 g·L^{-1}·d^{-1}时,COD 去除率增加近 20%(图 4)。分析原因可能是当反应时间固定不变时,进水 COD 负荷低,微生物可利用的底物浓度低,导致反应进行缓慢,则污染物去除率低(翟晓萌和李道棠,2000;Chen *et al.*,2002)。而当进水 COD 负荷增加到超过固定化微生物的处理能力时,继续增大进水 COD 负荷则会导致处理效率下降,COD 去除率降低。当进水 COD 负荷在 0.719 ~ 1.612 g·L^{-1}·d^{-1}时,铵氮去除率无明显变化,均保持在 90.3% 以上。继续增大进水 COD 负荷,铵氮去除率开始降低。原因可能是进水 COD 负荷大时,水中有机物含量充足,异养好氧细菌为优势菌种(Reyes-Avila *et al.*,2004;Li *et al.*,2009),抑制了自养型硝化细菌的生长,因此导致硝化反应缓慢(Reyes-Avila *et al.*,2004;李彦秋,2009),铵氮去除率降低。

因此,当模拟污染地表水 COD 浓度小于 100 mg·L^{-1},反应器 HRT 为 10 h 时,要使出水 COD、铵氮浓度达到地表水Ⅴ类水质标准,只要保证反应器 COD 去除率稳定在 62.2% 以上、铵氮去除率稳定在 89.0% 以上即可满足要求,此时适宜的进水 COD 负荷为 1.15 ~ 1.85 g·L^{-1}·d^{-1}(图 4 阴影所示区域)。

2.3 固定化微生物法与活性污泥法的污染物去除效果比较

反应时间<2 h 时固定化微生物与活性污泥对 COD 和铵氮的去除效果无明显差异(图 5)。随着反应的时间延长,固定化微生物对 COD 的去除率大幅度增加,而活性污泥法增加幅度不大。反应时间从 4 h 延长到 10 h,二者对 COD 的去除率分别增加了 34.6% 和 9.8%。2 种方法对铵氮的去除率随反应时间的延长均有大幅度的增加,但在相同的反应时间下固定化微生物对铵氮去除率均明显高于活性污泥法,如:在 6 h 时,固定化微生物比活性污泥法对铵氮去除率高 25.7%。

在 2 种方法所含活性污泥质量相等的状态下,固定化微生物对 COD 和铵氮的去除能力均明显高于活性污泥法。其原因可能是在固定化载体作用下诱发微生物的形态发生变化,进一步影响其生理活性,导致代谢活性提高,因而提高了处理效率。Jirků (1995) 对 *Saccharomyces cerevisiae* 菌固定化前后的形态研究发现,固定化后酵母菌细胞壁组成中蛋白质、脂类和铵基糖含量都显著高于游离菌,在贫营养条件下固定化后的酵母菌 7 h 内仍能保持较高活性。其他许多学者的研究(Angelova *et al.*,2000;李海波等,2005;Mahanty *et al.*,2008)均证明了固定化可导致微生物生理活性的改变。另一方面可能是固定化载体对微生物的截留和保护作用,使得微生物对环境的耐受力和适应性增强(王建龙,2003),因而导致处理效率提高。

3 结 论

固定化微生物能够有效去除污染地表水中的 COD 和铵氮,最佳 HRT 为 10 h;针对试验模拟污染地表水水质,DO 为 3 ~ 4 mg·L^{-1}的条件下,COD 去除率>62.3%;铵氮去除率>90.6%。

固定化微生物反应器最佳进水 COD 负荷为 1.15 ~ 1.85 g·L^{-1}·d^{-1},在进水 COD 浓度小于 100 mg·L^{-1},HRT 为 10 h 时,出水 COD、铵氮浓度均能满足地表水Ⅴ类水质标准。

在所含活性污泥质量相等的情况下,固定化微生物对COD和铵氮的去除能力均显著优于活性污泥法,显示出固定化微生物的优越性。

参考文献

国家环境保护总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社.

李海波, 李培军, 张 轶, 等. 2005. 静置或缓流污染地表水微生物固定化修复技术研究进展. 生态学杂志, **24**(5): 561-566.

李花子, 王建龙, 文湘华, 等. 2002. 聚乙烯醇-硼酸固定化方法的改进. 环境科学研究, **15**(5): 25-27.

李彦秋. 2009. 固定化微生物处理低浓度含氮废水的研究(硕士学位论文). 南京: 南京理工大学.

鲁 剑, 张 勇, 侯少沛, 等. 2010. 固定化微生物-曝气生物滤池(IBAF)技术用于微污染水处理的实验研究. 环境科学与管理, **35**(4): 111-114.

沈齐英. 2007. 微生物处理含油废水的实验研究. 环境科学与技术, **30**(2): 71-73.

孙 艳, 李 京, 谭立扬. 1999. 一种耐酚菌种及其固定化细胞降解含酚废水性能的比较研究. 环境科学研究, **12**(1): 1-4.

王建龙. 2002. 生物固定化技术与水污染控制. 北京: 科学出版社.

王建龙. 2003. 固定化对微生物生理变化的影响. 中国生物工程杂志, **23**(7): 62-66.

王建龙, 吴 迪, 胡 俊. 2006. 一种抑制聚乙烯醇固定化微生物颗粒水溶膨胀性的方法. 发明专利, 申请号: 200610011608.X.

王亚娥, 刘宝堂, 李 杰. 2009. 包埋固定化微生物强化SBR工艺脱氮性能研究. 环境科学与技术, **32**(12): 164-167.

温丽丽, 倪晋仁, 叶正芳, 等. 2011. 固定化微生物法去除模拟渗滤液中铵氮的研究. 环境工程学报, **5**(9): 2060-2065.

翟晓萌, 李道棠. 2010. 海藻酸钠固定化包埋微生物处理有机微污染源水. 环境科学, **21**(6): 80-84.

张忠祥. 2004. 废水生物处理新技术. 北京: 清华大学出版社.

Angelova MB, Pashova SB, Slokoska LS. 2000. Comparison of antioxidant enzyme biosynthesis by free and immobilized *Aspergillus niger* cells. *Enzyme and Microbial Technology*, **26**: 544-549.

Cassidy MB, Lee H, Trevors JT. 1996. Environmental applications of immobilized microbial cells: A review. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **16**: 79-101.

Chen KC, Chen CY, Peng JW, *et al*. 2002. Real-time control of an immobilized-cell reactor for wastewater treatment using ORP. *Water Research*, **36**: 230-238.

Gentry T, Rensing C, Pepper I. 2004. New approaches for bioaugmentation as a remediation technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **34**: 447-494.

Jirků V. 1995. Covalent immobilization as a stimulus of cell wall composition changes. *Experientia*, **51**: 569-571.

Kiyono M, Omura H, Omura T, *et al*. 2003. Removal of inorganic and organic mercurials by immobilized bacteria having *mer-ppk* fusion plasmids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **62**: 274-278.

Li WY, Xu Y, Feng J. 2009. Treatment of coking wastewater by using an immobilized-microbial-cell anaerobic-aerobic system. *Energy Sources*, **31**: 1397-1405.

Mahanty B, Pakshirajan K, Venkata Dasu V. 2008. Biodegradation of pyrene by *Mycobacterium frederiksbergense* in a two-phase partitioning bioreactor system. *Bioresource Technology*, **99**: 2694-2698.

Ramírez-Baca N, Saucedo-Terún R, Manzanares-Papayanopoulos L, *et al*. 2005. Treatment for small polluted rivers: Design and performance of an experimental structure. *WaterSA*, **31**: 101-105.

Reyes-Avila J, Razo-Floresa E, Gomezb J. 2004. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, **38**: 3313-3321.

Samina W, Shams T, Masood A. 2011. Suitability of immobilized pseudomonas fluorescens SM1 strain for remediation of phenols, heavy metals, and pesticides from water. *Water, Air, & Soil Pollution*, **20**: 89-99.

Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, *et al*. 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, **313**: 1072-1077.

Song SH, Choi SS, Park K, *et al*. 2005. Novel hybrid immobilization of microorganisms and its applications to biological denitrification. *Enzyme and Microbial Technology*, **37**: 567-573.

Somerville HJ, Mason JR, Ruffell RN. 1977. Benzene degradation by bacterial cells immobilized in polyacrylamide gel. *European Journal of Applied Microbiology*, **4**: 75-85.

Wagner K, Hempel DC. 1988. Biodegradation by immobilized bacteria in an airlift-loop reactor influence of biofilm diffusion limitation. *Biotechnology and Bioengineering*, **31**: 559-566.

作者简介 魏小娜,女,1982年生,主要从事水污染治理领域的研究,E-mail: viduna@163.com

责任编辑 魏中青