

DOI: 10. 19853/j. zgjps. 1000-4602. 2022. 09. 002

# 高效降解喹啉好氧颗粒污泥的快速形成及性能研究

王佳璇<sup>1,2,3</sup>, 李政阳<sup>1</sup>, 刘喆<sup>4</sup>, 宁方志<sup>4</sup>, 刘永军<sup>4</sup>

(1. 西安科技大学 建筑与土木工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 矿业工程  
博士后流动站, 陕西 西安 710054; 3. 陕西陕北矿业有限责任公司, 陕西 榆林 719000;  
4. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 在SBR中利用污水厂活性污泥历经34 d快速培养出能高效降解喹啉的好氧颗粒污泥(AGS),其平均粒径为0.83 mm, MLSS为3.25 g/L, SVI<sub>30</sub>为36.92 mL/g, 对喹啉的去除率为91.18%, 并具有良好的同步脱氮除磷性能。在AGS的驯化期间,首次加入20 mg/L喹啉后,会在短期内造成出水水质与污泥性能的恶化,不过,在AGS强大的耐受性下,污泥各项指标均能快速恢复。当喹啉浓度提高至40 mg/L时,短期内去除效能会有所下降,但污泥表现出了良好的抗性,并随着颗粒化的加深对喹啉的去除性能进一步提高。喹啉会刺激污泥微生物分泌大量紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS),并以蛋白质(PN)为主,从而形成保护屏障以抵御外界胁迫作用。微生物高通量测序结果表明,成熟的AGS中具有反硝化及分泌EPS能力的 *Thauera*、*Zoogloea* 等功能菌群丰度较高,并且 *Acidovorax*、*Paracoccus* 等喹啉高效降解菌群得到了富集,从而形成了更加稳定的生态位。

**关键词:** 好氧颗粒污泥; 序批式反应器; 喹啉; 胞外聚合物; 微生物群落

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)09-0008-10

## Rapid Formation and Performance of Aerobic Granular Sludge for Efficient Quinoline Degradation

WANG Jia-xuan<sup>1,2,3</sup>, LI Zheng-yang<sup>1</sup>, LIU Zhe<sup>4</sup>, NING Fang-zhi<sup>4</sup>, LIU Yong-jun<sup>4</sup>

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Post-doctoral Research Center of Mining Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. Shaanxi Shanbei Mining Co. Ltd., Yulin 719000, China; 4. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** In sequencing batch reactor (SBR), activated sludge was used to rapidly cultivate aerobic granular sludge (AGS) with high efficiency for degrading quinoline after 34 days, with an average particle size of 0.83 mm, mixed liquor suspended solids (MLSS) of 3.25 g/L, and sludge volume index (SVI<sub>30</sub>) of 36.92 mL/g. For the mature AGS, the removal rate of quinoline was 91.18%, and it had excellent performance of simultaneous nitrogen and phosphorus removal. During the domestication of

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51808442、52170051、51808432); 中国博士后科学基金资助面上项目(2020M683679XB); 西安科技大学博士启动基金资助项目(2018QDJ023); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ5014、2019JQ-529); 榆林市科技计划项目(2019-179、2019-136、CXY-2020-060、CXY-2020-101); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20200421)

**通信作者:** 王佳璇 E-mail: wangjiaxuan90@126.com

AGS, the first addition of 20 mg/L quinoline would cause the deterioration of effluent quality and sludge performance in a short period. Nevertheless, as the sludge adapted to quinoline, these indicators were recovered. When the concentration of quinoline was increased to 40 mg/L, the removal efficiency decreased in a short time, but sludge showed good resistance and with the deepening of granulation, the removal of quinoline was further improved. Additionally, quinoline stimulated sludge microorganisms to secrete a large amount of TB-EPS, mainly protein (PN), thus forming a protective barrier against external stress. High-throughput sequencing results showed that *Thauera*, *Zoogloea* and other functional bacteria with the ability for denitrifying and EPS secreting were highly abundant in mature AGS. Moreover, the efficient quinoline-degrading bacteria groups such as *Acidovorax* and *Paracoccus* were enriched, thus forming a more stable ecological niche.

**Key words:** aerobic granular sludge (AGS); sequencing batch reactor (SBR); quinoline; extracellular polymeric substances (EPS); microbial community

喹啉分子式为  $C_9H_7N$ , 结构上可看作萘分子中的一个碳被氮所取代, 也称为氮杂环化合物, 其具有强烈刺激性气味、无色、能与醇和醚混溶、稳定性较高等特点, 主要来源于煤焦油、骨焦油、矿物油当中。工业的快速发展, 使得喹啉广泛存在于制药废水、染料废水和煤化工废水中, 因此喹啉及其衍生物具有一定代表性<sup>[1-2]</sup>。据报道, 焦化废水中的喹啉类物质浓度为 42.57 mg/L, 占进水浓度的 13.47%, 仅次于苯酚类物质<sup>[3]</sup>。喹啉废水具有难降解性和生物毒性, 排放到自然水体中后对环境和人体健康具有潜在风险<sup>[1]</sup>。传统喹啉废水处理有物理法和化学法, 但处理成本较高, 并会产生有害副产物且不能完全矿化<sup>[2]</sup>。而生物法是一种环境友好且经济的降解喹啉方法, 并且还具成本优势<sup>[4]</sup>。好氧颗粒污泥(AGS)是微生物自凝聚形成的一种结构紧密的颗粒状污泥, 层状结构和胞外聚合物(EPS)使其具有较高的抗毒性和降解能力, 同时, AGS还具有沉降性能良好、微生物种群多样、生物量高、能够进行同步脱氮除磷等优点<sup>[5]</sup>。因此, 其在降解有毒有害物质方面具有应用潜力<sup>[6]</sup>。目前, 已有研究将 AGS 应用于 2-氯苯酚废水、吡啉废水等的处理中, 并取得了良好的处理效果<sup>[7-8]</sup>。但有关 AGS 处理喹啉废水还鲜见报道。

以模拟喹啉废水为处理对象, 取城市污水处理厂的活性污泥, 在序批式反应器(SBR)中驯化培养能够降解喹啉的 AGS, 同时考察喹啉对污泥颗粒化进程、污泥特性、污染物去除效果、EPS 分泌特性以及微生物群落结构的影响, 以期拓展 AGS 技术在

工业废水处理领域的应用范围提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置与运行条件

SBR 的高为 1 100 mm, 内径为 70 mm, 高径比为 16, 有效容积为 3 L。原水通过水泵由反应器顶部进入, 液面高度由液位继电器控制, 排水口设在反应器中部, 由电磁阀来控制, 每个周期换水体积比为 50%, 换水量为 1.5 L。反应器底部设砂芯曝气头进行曝气, 曝气量由玻璃转子流量计控制在 2 L/min。

SBR 在室温下运行, 运行周期为 8 h, 各阶段运行时间由时间控制器调节, 包括进水、静置、曝气、沉淀、排水、闲置六部分。其中进水和排水均为 5 min, 进水后厌氧静置 30 min, 以提高系统的脱氮除磷效能, 并且在反应器开始运行的前 7 d, 采用梯度递减的方式将沉降时间由 15 min 逐渐调整为 5 min, 曝气时间由 415 min 逐渐增加至 425 min, 排水后闲置 10 min。

### 1.2 接种污泥与进水水质

接种污泥来自西安市第五污水处理厂 A<sup>2</sup>/O 工艺好氧池的回流污泥, 呈褐色絮状, 实验开始前, SBR 接种 50% 体积的污泥混合液, 初始污泥 MLSS 为 2.54 g/L, SVI<sub>30</sub> 为 101.52 mL/g。

人工模拟废水的碳源由乙酸钠与喹啉共同提供, 其中  $CH_3COONa$  为 512.5 mg/L,  $(NH_4)_2SO_4$  为 183.3 mg/L,  $KH_2PO_4$  为 22 mg/L,  $K_2HPO_4$  为 36 mg/L,  $NaHCO_3$  为 190 mg/L,  $MgSO_4$  为 10 mg/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  为 16.4 mg/L,  $CaCl_2$  为 7.5 mg/L, 微量元素溶液为 1 mL/L<sup>[9]</sup>。选定初始喹啉浓度为 20 mg/L, 当初

始浓度过高时会对污泥特性造成显著影响,而且为了避免在启动期由于排泥和喹啉胁迫的双重压力对污泥微生物造成过大影响,将喹啉投加安排在系统启动期之后。因此,反应器分为三阶段运行,第一阶段(第1~20天)未加喹啉,在第二阶段(第21~48天)和第三阶段(第49~78天)分别将喹啉浓度增加至20、40 mg/L。

### 1.3 常规指标分析方法

COD、氨氮、总氮(TN)、总磷(TP)、硝态氮、亚硝态氮、MLSS、SVI<sub>30</sub>等均采用国家标准方法测定;喹啉浓度采用紫外分光光度法测定<sup>[10]</sup>。

### 1.4 EPS提取及分析方法

AGS中的EPS采用超声加热法提取:取一定量的泥水混合液,在4 000 r/min下离心5 min,倒掉上清液;重新悬浮于一定量磷酸盐缓冲溶液中,超声2 min,在摇床中振荡10 min,再超声2 min,在8 500 r/min下离心10 min,经0.45 μm醋酸纤维膜过滤后得到松散结合型EPS(LB-EPS);污泥再用磷酸盐缓冲溶液悬浮,60℃水浴加热30 min,冷却至室温后,在11 000 r/min下离心20 min,上清液经0.45 μm醋酸纤维膜过滤后得到紧密结合型EPS(TB-EPS)。

EPS中多糖(PS)采用蒽酮-硫酸分光光度法进行测定,以葡萄糖作为标样做标准曲线<sup>[11]</sup>;蛋白质(PN)采用Folin-酚试剂法进行测定,以牛血清白蛋白作为标样做标准曲线<sup>[11]</sup>。实验平行重复三次,取其平均值。

采用F-7000荧光分光光度计对EPS样品进行荧光分析,测试参数设置:发射波长( $\lambda_{Em}$ )为200~550 nm,扫描步长为5 nm;激发波长( $\lambda_{Ex}$ )为200~550 nm,扫描步长为5 nm;扫描速度为12 000 nm/min。使用origin软件绘制三维荧光数据等高线图,并对其进行分析。

### 1.5 微生物高通量测序

分别提取初始污泥以及不同喹啉投加浓度末期的污泥样品(AGS样品在取样后进行过筛处理,以滤掉共存的絮状污泥),使用生工生物工程(上海)股份有限公司的Ezup柱式土壤DNA提取试剂盒提取污泥样品的总基因组DNA,之后使用Nandrop2000微量分光光度计检测DNA的浓度与纯度,达标的DNA样品置于-20℃保存。最后将各阶段污泥样品的DNA送往上海派森诺生物科技有限公司,基于高通量测序平台Illumina MiSeq PE300对

16S rRNA的V3-V4区扩增产物进行测序,以分析微生物群落结构特征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污泥变化特性

污泥形貌变化如图1所示,其中a、b、c为污泥的数码相机照片,标尺为5 mm;d、e、f为污泥的显微镜照片,标尺为100 μm;a、d为第5天样品,b、e为第46天样品,c、f为第75天样品。初始污泥呈黄褐色絮状,结构松散,絮凝性较差。经过初期培养,污泥活性得以提升,并逐渐颗粒化,其边界、结构逐渐明显,为喹啉的加入做好了准备。当加入喹啉后,污泥结构并未受到显著影响,颗粒化进程继续推进,污泥的平均粒径也随着时间的推移开始快速增大,当实验进行到第34天时,污泥基本实现颗粒化,并且随着培养的进行,颗粒粒径在持续增长,成熟AGS呈黄褐色椭球状结构。培养至最后,平均粒径约0.83 mm,颗粒形貌完整,表面光滑致密,边界规则,污泥内部出现黑色内核,表明颗粒具有一定的缺氧-厌氧环境。根据现有研究报道,Liang等<sup>[8]</sup>在SBR中添加强化降解菌与聚集能力强的菌属,经过42 d驯化培养出降解吡啉的AGS。Tomar等<sup>[12]</sup>在SBR中也经过40 d以上的驯化,才培养出降解苯酚的AGS。可见,在存在难降解有机物的条件下,污泥的颗粒化历程普遍较长,而本研究中仅用时34 d左右就培养出降解喹啉的AGS,具有一定的优势。

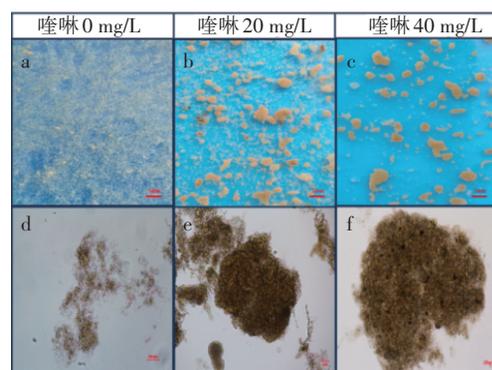


图1 污泥形貌变化

Fig.1 Morphology change of sludge

MLSS与SVI<sub>30</sub>的变化如图2所示。在未加喹啉时污泥处于适应期,且初始污泥的沉降性能较差,SVI<sub>30</sub>为101.52 mL/g,在沉降时间梯度递减的方式下,保证了MLSS基本稳定,同时,通过生物筛选过程,SVI<sub>30</sub>下降明显,在该阶段末期反应器内已出现

一定量的小颗粒。在投加 20 mg/L 的喹啉后, MLSS 迅速下降至 1.85 g/L, SVI<sub>30</sub> 升高并且在第 29 天时达到最大值 102.41 mL/g, 说明喹啉的投加对污泥微生物造成显著抑制, 并影响污泥的沉降性能。经过驯化后, 污泥逐渐适应了喹啉, 反应器内再次出现颗粒, 生物量得到大量增长, 粒径也同步增大, 沉降性随之提高。这可能是因为受到喹啉胁迫后, 反应器内游离态细菌受应激作用而趋于聚集, 使污泥变得更加紧密, 进而污泥量和沉降性能大幅提高。当喹啉浓度增加至 40 mg/L 时, 污泥浓度和沉降性能并未受到明显影响, 并且污泥浓度与沉降性在不断提升, 这得益于 AGS 的层状结构以及强大的耐受性。当反应进行到最后, MLSS 为 3.25 g/L, SVI<sub>30</sub> 为 36.92 mL/g。体现出 AGS 生长良好, 相比絮状污泥对喹啉具有更高的承受能力。

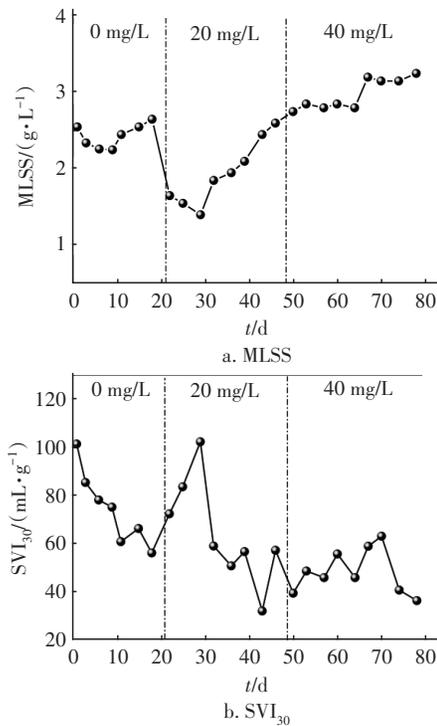


图2 反应器中 MLSS 与 SVI<sub>30</sub> 的变化

Fig.2 Changes of MLSS and SVI<sub>30</sub> in the reactor

## 2.2 污染物去除特性

运行期间反应器对 COD 和喹啉的去除效能如图 3 所示。当喹啉浓度增加时, 相应降低碳源中乙酸钠的含量, 保持进水 COD 浓度恒定。由图 3(a) 可知, 未加喹啉前反应器对 COD 的去除效果良好, 去除率达 95% 以上。当喹啉浓度增加至 20 mg/L 时, 起初对 COD 的去除效果影响较大, 出水 COD 浓度升

高至 124.97 mg/L, 去除率降至 83.84%。这表明突然加入喹啉对微生物造成抑制, 随着污泥微生物对喹啉胁迫的逐渐适应, COD 去除能力逐渐恢复并趋于稳定, 去除率再次达到 95% 以上。当喹啉浓度增加至 40 mg/L 时, 与上一阶段相似, 在初始几天内反应器出水水质有短暂的恶化, 随后去除效果逐渐提高, 系统稳定时对 COD 的去除率为 95.79%。

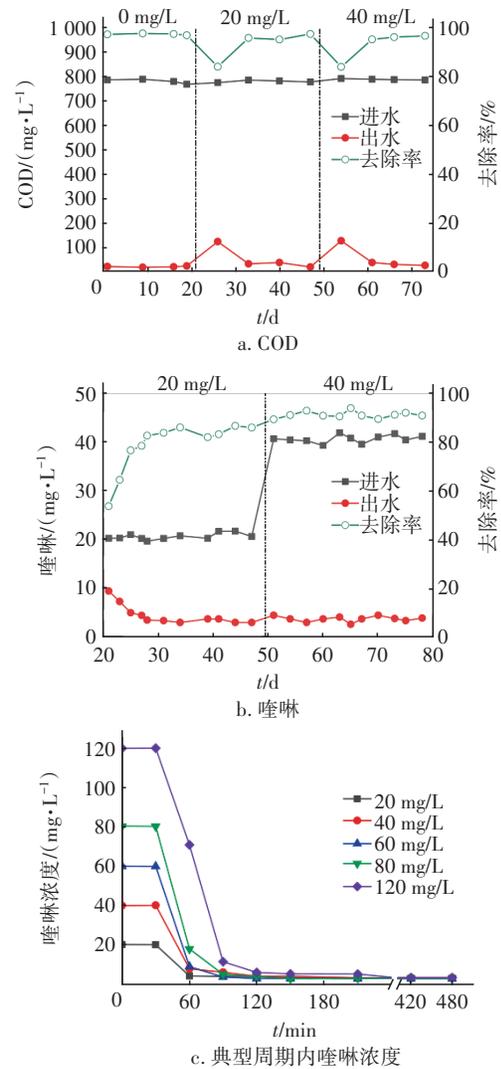


图3 运行期间 COD 与喹啉去除效果的变化

Fig.3 Change of COD and quinoline removal effect during operation

待污泥经过初期的驯化培养, 其生物量和污染物去除能力趋于稳定后, 才开始逐渐加入喹啉。如图 3(b) 所示, 当喹啉浓度为 20 mg/L 时, 初始几天内系统对喹啉的去除效能较低, 去除率仅为 53.54%, 表明并不具备良好的喹啉降解能力, 但经过驯化后, 反应器对喹啉的去除率稳步提升并达到 80% 以

上,而且喹啉与乙酸钠的共代谢环境可促进喹啉的降解。当喹啉浓度增加至 40 mg/L 时,反应器仍保持良好的去除效果,平均去除率为 91.18%,说明降解喹啉的微生物经过驯化后已经得到了富集,但在同期 COD 去除出现短暂波动,说明喹啉的增加会抑制污泥中降解其他有机物的异养菌活性,随着对微生物进一步的选择和驯化,反应器对喹啉的降解趋于完全,COD 去除率也再次恢复到 95% 以上。在实验最后阶段,还研究了典型周期内成熟 AGS 对不同浓度喹啉的降解特性,结果如图 3(c) 所示。在前 30 min 的厌氧阶段喹啉并未降解,说明系统对喹啉的去除是通过好氧降解完成的。当初始喹啉浓度为 20、40 mg/L 时,在曝气 30 min 内几乎全部降解;当初始喹啉浓度为 60、80 mg/L 时,在曝气 60 min 内基本降解完全;当初始喹啉浓度提高至 120 mg/L 时,降解会有一定迟缓,但在 120 min 内也基本降解完全。整体来看,反应器对不同浓度的喹啉去除效果明显且效率较高。而根据 Wang 等<sup>[13]</sup>的报道,采用活性污泥法对 300 mg/L 的喹啉进行生物降解时,去除率仅为 59%。Liu 等<sup>[14]</sup>利用 ZSM-5 沸石对 250 mg/L 的喹啉进行吸附,最大吸附量为 35.99 mg/L,去除率为 84.86%。Singh 等<sup>[15]</sup>用 Cu/Y 分子筛对 3.87 mmol/L 的喹啉废水进行了湿式过氧化氢催化氧化,最大去除率仅为 65%。可以看出,这些方法对喹啉的去除效率相对较低,且物化法容易产生二次污染,运行费用也较高。而利用 AGS 在共代谢环境中去除喹啉时,乙酸钠等小分子碳源能够为降解喹啉的微生物提供碳源和能源,并且乙酸钠经微生物代谢可为喹啉的开环提供必要的还原力和各种辅酶,从而提高了喹啉的去除速率<sup>[1]</sup>。另外 AGS 去除喹啉等物质时,多孔结构使其具有很强的吸附能力,会快速将喹啉吸附到 AGS 表面,然后被固定微生物识别进行定向去除和降解<sup>[1,4-5]</sup>。因此,经过驯化的 AGS 能够快速去除喹啉,并且具有成本优势。

氨氮、TN、硝态氮和亚硝态氮的去除情况如图 4 所示。总体上看,反应器对氨氮的去除一直保持较高水平,去除率均在 98% 以上。表明在本实验的浓度范围内,喹啉未对氨氧化菌(AOB)的活性产生抑制,并且喹啉的降解与异养菌代谢、AOB 共代谢和联合效应有关<sup>[2,12]</sup>。因此,系统对氨氮的去除效果始终未受到喹啉的影响。

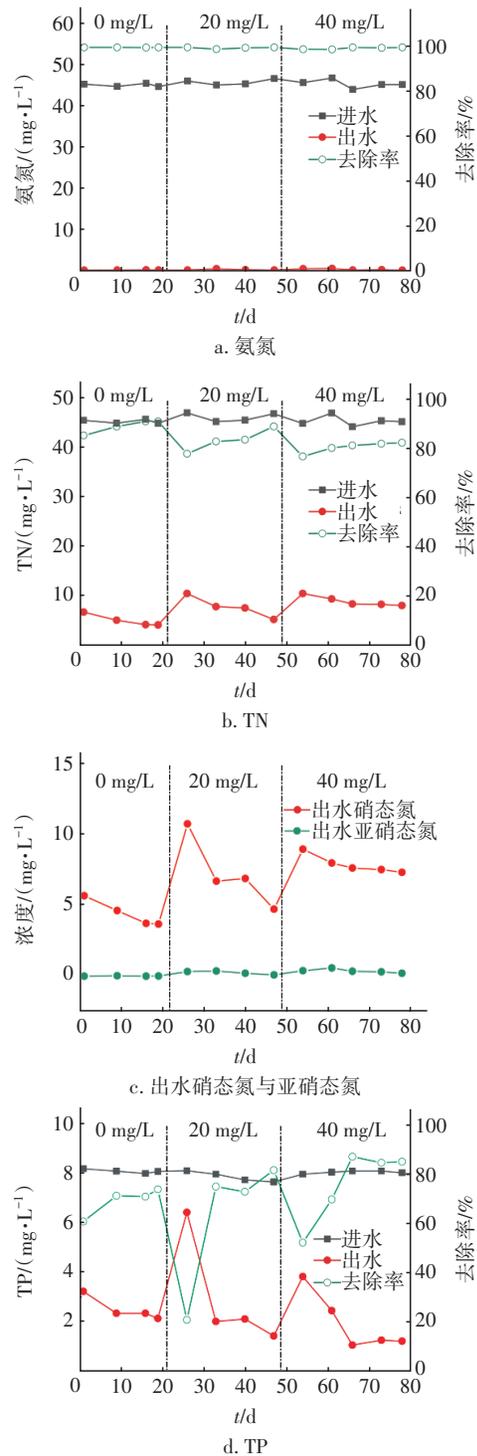


图4 运行期间污染物去除效果的变化

Fig.4 Variation of pollutants removal effect during operation

投加喹啉之前,TN 去除率始终保持在 80% 以上,并且随着颗粒化程度逐步升高。观察污泥形貌时发现,在第一阶段的培养末期反应器中已出现部分初生颗粒,因此,可以为反硝化提供缺氧微环境。

在第二、三阶段, TN去除率和出水中硝态氮浓度在喹啉影响下均呈现规律性变化。TN去除效能每次提升喹啉浓度后均出现显著降低, 这可能由以下两方面的原因所造成: 一方面喹啉的添加抑制了反硝化菌的活性, 因此出水硝态氮浓度显著上升, 并且结合MLSS的降低也反映出喹啉对微生物造成了一定抑制; 另一方面, 喹啉被好氧微生物降解时, 吡啶环的氮通过裂解首先以铵态氮的形式被释放, 而且喹啉释放的铵态氮在好氧环境下会优先转化为硝态氮<sup>[16-17]</sup>, 从而提高了出水中的TN浓度。在最后系统稳定时, 反应器出水硝态氮浓度为7.35 mg/L, TN去除率为82.27%。而整个实验过程中, 出水中的亚硝态氮浓度基本为0, 这与王竞等<sup>[18]</sup>研究喹啉降解时的结果相似。

如图4(d)所示, TP去除效果的变化规律与TN类似, 在第一阶段平均去除率为69.07%, 而首次加入喹啉后, 去除率迅速下降至20.71%, 表明喹啉对聚磷菌(PAOs)造成显著抑制, 之后随着系统逐渐适应且污泥量的增加, 对TP的去除效果逐渐好转, 达到81.14%。当喹啉浓度增加至40 mg/L时, 与上一阶段类似, TP去除率再次出现明显波动, 但与上一阶段相比抑制效果降低许多, 说明喹啉对PAOs的抑制是短期且可恢复的, 同时PAOs也会对喹啉胁迫表现出一定的抗性, 而且根据Oliveira等<sup>[7]</sup>的研究结果, PAOs生长在颗粒内层, 随着AGS粒径的增大, 喹啉对PAOs的胁迫作用也会受到传质的影响。

### 2.3 污泥EPS含量变化

EPS含有多种有机官能团, 因此在AGS面对各类污染物时能够提供生物吸附所需的静电力, 有效提高降解效率<sup>[19]</sup>。LB-EPS、TB-EPS中PN、PS含量及PN/PS的变化如图5所示。初始污泥中的EPS含量并不高, LB-EPS、TB-EPS含量分别为2.59、46.32 mg/g。随着培养的进行, EPS含量有所升高, 并以PN增长为主, LB-EPS和TB-EPS中的PN分别从1.5、31.1 mg/g增加到5.2、136.5 mg/g。有研究表明, 在污泥颗粒化过程中, PN含量的增加有利于细胞间的聚集, 加速颗粒的形成, 从而为快速颗粒化提供了有利条件<sup>[20]</sup>。当喹啉浓度增加至20 mg/L时, 起初LB-EPS与TB-EPS含量均出现了不同程度的下降, 随后迅速增长。这是因为喹啉抑制了污泥微生物的代谢活性, 从而降低了微生物的EPS分泌。当喹啉浓度增加至40 mg/L时, 与前一阶段的变化

情况类似, EPS含量先降低后逐渐增加, 并以PN增长为主。说明面对喹啉的胁迫, 微生物会分泌大量PN来抵抗喹啉的毒性并形成保护屏障, 并且细胞外蛋白可作为酶参与到喹啉的生物降解过程中<sup>[21]</sup>; 其次, 微生物降解喹啉时产生的非生长相关能量提供给生产EPS的微生物, 又促进了PN增长<sup>[22]</sup>。在整个运行期间, TB-EPS的增长均要比LB-EPS显著, 在反应的最后阶段, TB-EPS高达297.06 mg/g, 其中, PN相比最初增长近8倍, 而LB-EPS仅为4.88 mg/g。体现出TB-EPS中PN对颗粒稳定性的贡献大于LB-EPS, 说明TB-EPS越高在对抗喹啉生物毒性上越具有优势<sup>[19-20]</sup>。

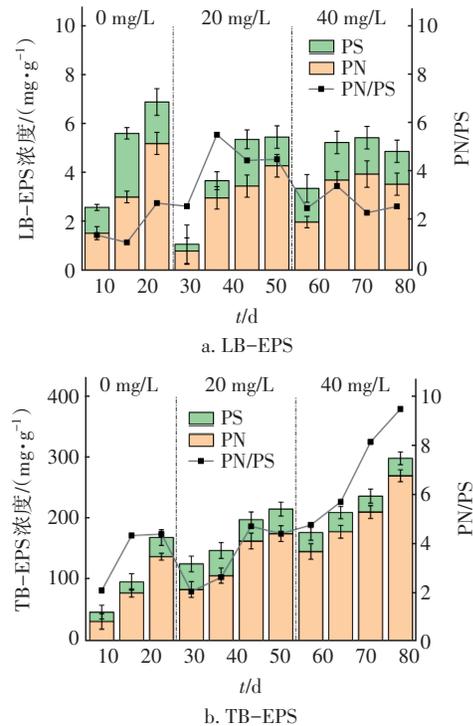


图5 反应器中LB-EPS与TB-EPS组分变化

Fig.5 Changes of LB-EPS and TB-EPS components in the reactor

对比两组反应器EPS中PN/PS的变化, LB-EPS的PN/PS在1~5之间波动, 无明显规律, 而TB-EPS的PN/PS随着AGS粒径的增长在逐渐增加, 最高可达9。较高的PN/PS表明污泥表面具有较高的疏水性和较低的表面电荷, 有助于AGS的形成及提高对喹啉的耐受性<sup>[20]</sup>。

### 2.4 EPS三维荧光光谱分析

各阶段末期的LB-EPS和TB-EPS三维荧光光谱如图6所示, 峰A、B、C分别代表芳香族蛋白类物

质、溶解性微生物代谢产物和腐殖酸类物质<sup>[23]</sup>。各类荧光峰的位置与强度如表 1 所示,随着颗粒化进程以及喹啉浓度的增加, TB-EPS 荧光峰强度在逐渐增强,其中蛋白类物质在颗粒化过程中明显增多。表明蛋白类物质与 AGS 的形成密切相关,能够促进污泥颗粒化<sup>[24]</sup>。而腐殖酸与溶解性微生物代谢产物含量也在增加,这是由于微生物代谢活性在喹啉胁迫下逐渐增强,并提高了 EPS 浓度,促进微生物间的胞外电子传递,有助于喹啉的生物降解<sup>[25]</sup>。此外,根据 Wang 等<sup>[26]</sup>报道,喹啉会迫使微生物产生更多类似产物,如溶解性微生物代谢产物中含有大量羰基、羧基等官能团,有利于污染物的降解并且能够提供更适宜的生长环境。然而, LB-EPS 中各类物质的荧光峰强度也逐渐增强,但不如 TB-EPS 显著,这与 EPS 含量的变化规律相一致。在 TB-EPS 中,峰 A、B、C 均沿着发射波长的方向发生了 5~10 nm 不同程度的红移,表明荧光物质可能发生了羰基、羧基、氨基等的增加变化<sup>[27]</sup>。在 LB-EPS 中峰 A、B 沿着发射波长方向同样发生了 10 nm 的红移,

而峰 C 沿着激发波长方向发生了 5 nm 的蓝移,表明可能与荧光基团中的大分子分解为小分子有关<sup>[27]</sup>。这也说明在颗粒化及喹啉的影响下, EPS 含量及结构发生了变化。

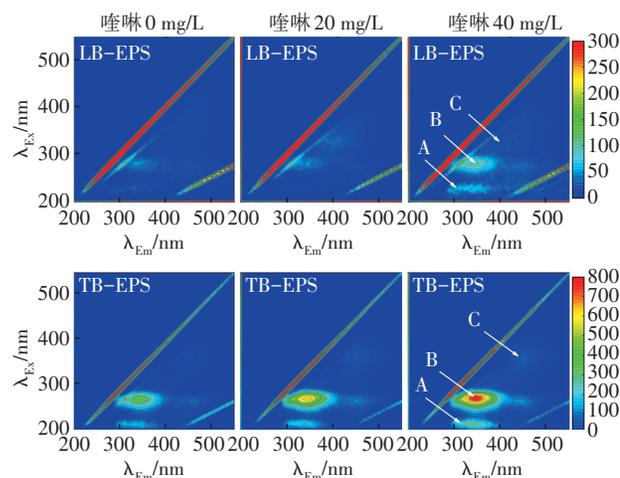


图 6 反应器中 LB-EPS 与 TB-EPS 三维荧光光谱图  
Fig.6 Three-dimensional fluorescence spectra of LB-EPS and TB-EPS in the reactor

表 1 反应器中 LB-EPS 与 TB-EPS 荧光物质强度

Tab.1 Intensity of LB-EPS and TB-EPS in the reactor

组分/(mg·L <sup>-1</sup> )		峰 A		峰 B		峰 C	
		λ <sub>Ex</sub> 、λ <sub>Em</sub> /nm	强度	λ <sub>Ex</sub> 、λ <sub>Em</sub> /nm	强度	λ <sub>Ex</sub> 、λ <sub>Em</sub> /nm	强度
LB-EPS	0	225/330	42.97	280/335	55.42	320/400	13.84
	20	225/320	19.95	280/345	53.68	320/400	34.18
	40	225/340	92.56	280/345	102.21	315/400	23.67
TB-EPS	0	225/325	166.63	280/340	346.43	370/435	39.34
	20	225/345	217.12	280/350	654.52	370/450	71.89
	40	225/330	352.51	280/345	813.25	370/445	75.35

### 2.5 微生物群落结构分析

样本 Alpha 多样性指数见表 2, R-0、R-20、R-40 分别代表未加喹啉、喹啉浓度为 20 mg/L 以及喹啉浓度为 40 mg/L 的污泥样本。Alpha 多样性指数的值越大,表明物种丰度越高<sup>[28]</sup>。

表 2 微生物样本的 Alpha 多样性指数

Tab.2 Alpha diversity index of microbial samples

样本	OTUs	Chao1 指数	Simpson 指数	Shannon 指数	样本覆盖率/%
R-0	1 759.50	1 772.91	0.89	5.61	99.84
R-20	684.60	701.79	0.91	5.29	99.95
R-40	1 199.60	1 214.79	0.95	5.96	99.87

由表 2 可以看出, R-20 的 Chao1 指数、Shannon 指数相较于 R-0 均有所下降,说明首次加入喹啉对

微生物造成了明显抑制,导致微生物多样性降低。而 R-40 相较于 R-20,其各项指数值均有所上升,即微生物的丰富度与多样性出现了增长。说明随着 AGS 粒径增大的同时,物种多样性与丰富度也提高了,进而有利于抵抗喹啉的毒性抑制以及维持颗粒稳定性<sup>[28]</sup>。

系统基于纲水平和属水平的微生物群落结构变化如图 7 所示。在纲水平下,未投加喹啉时反应器内占主导地位的菌纲为 *Gammaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria*, 两者的相对丰度之和为 97.84%,并且都为变形菌纲。变形菌纲具有脱氮除磷能力,是 AGS 系统中常见的优势菌纲<sup>[29]</sup>。当喹啉浓度增加至 20 mg/L 时, *Gammaproteobacteria* 的相对

丰度降至72.31%,而 *Alphaproteobacteria*、*Bacteroidia*、*Deltaproteobacteria* 相对丰度分别增长至12.51%、7.09%、2.89%。当喹啉浓度增加至40 mg/L后,各菌纲丰度变化与上一阶段基本一致,系统优势菌纲 *Gammaproteobacteria* 相对丰度继续下降至67.48%,这体现出随着喹啉浓度的增加,其对微生物的抑制作用也在增强。而 *Alphaproteobacteria*、*Bacteroidia* 的相对丰度分别增长至14.78%、10.90%。其中具有硝化功能的 *Gammaproteobacteria* 菌纲相对丰度最高,乙酸钠为碳源会促进 *Alphaproteobacteria* 菌纲的增长<sup>[2]</sup>。此外,根据已有的文献报道,相对丰度排名前三的 *Gammaproteobacteria*、*Alphaproteobacteria*、*Deltaproteobacteria* 对喹啉的降解都起着重要作用<sup>[30]</sup>。说明经过驯化培养后,降解喹啉的功能菌群在系统内得到了富集。

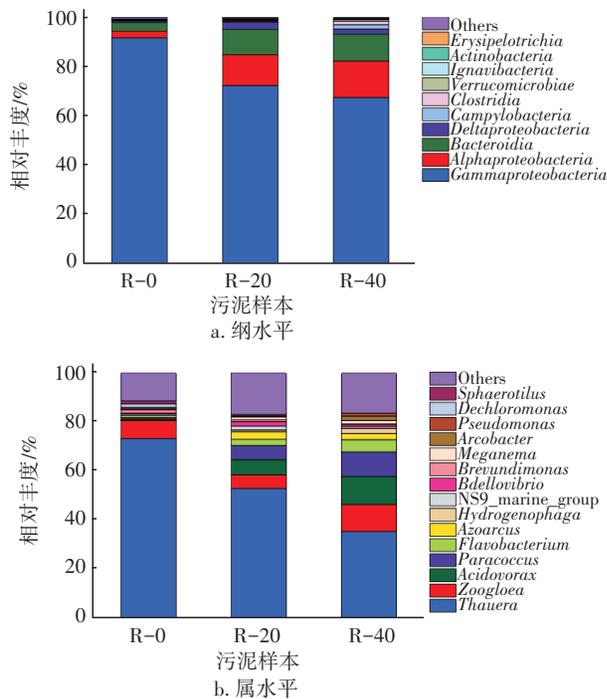


图7 反应器在不同时期纲水平以及属水平的相对丰度变化  
Fig.7 Relative abundance changes of the reactor at class level and genus level in different periods

在属分类水平下,未加喹啉时,占主导地位的菌属为 *Thauera* 和 *Zoogloea*,其相对丰度分别为73.15%、7.28%。当喹啉浓度增加至20 mg/L时,污泥微生物种群结构发生了明显改变, *Thauera*、*Zoogloea* 的相对丰度分别降至52.96%、5.42%,表明喹啉对其造成了一定抑制<sup>[31-33]</sup>。而 *Acidovorax*、*Paracoccus*、*Flavobacterium*、*Azoarcus* 等菌属的相对

丰度都出现了增长。当喹啉浓度增加至40 mg/L时, *Thauera* 相对丰度进一步下降至35.44%。而该菌是重要的反硝化脱氮功能菌,这也解释了喹啉浓度增加后系统TN去除效能下降,并导致硝态氮累积的现象。不过,在最后 *Thauera* 仍然是优势菌属,这或许与其能够辅助降解喹啉,以及AGS粒径增长形成了一定缺氧环境有关<sup>[33]</sup>。其他优势菌属 *Zoogloea*、*Acidovorax*、*Paracoccus* 的相对丰度分别增长至11.01%、11.35%、9.95%。*Zoogloea* 不仅能促进EPS的分泌还能降解喹啉,同时 *Zoogloea* 能抵御外界不良环境,并增强微生物的凝聚作用,加速了AGS的形成,此外, *Flavobacterium*、*Thauera* 等菌属同样也能分泌EPS<sup>[33]</sup>。这与同期AGS生物量持续增长以及高含量的TB-EPS相吻合,并为快速颗粒化提供了条件。其次,乙酸钠作为碳源促进了 *Acidovorax* 菌属的生长,该菌能将喹啉开环裂解释放氮元素,并将其转为氨氮<sup>[2]</sup>。另外, *Paracoccus* 为喹啉的高效降解菌,其对喹啉的矿化发挥着重要作用<sup>[32]</sup>。从微生物群落的变化可以看出,降解喹啉AGS的形成在一定程度上改变了系统内特征菌群的相对丰度,选择性地促进或抑制某些特征微生物种群,从而构建了更加稳定的生态位。

### 3 结论

① 在SBR中采用逐渐提高喹啉负荷的方式,历经34 d培养出能够降解喹啉的AGS。初次加入喹啉会对污泥浓度、沉降性能以及出水水质造成影响,但随后得以恢复,而且随着粒径的增长,污泥逐渐表现出对喹啉的良好耐受性。随着颗粒化程度的加深,AGS生物量持续增长,平均粒径为0.83 mm, MLSS为3.25 g/L, SVI<sub>30</sub>为36.92 mL/g,并且对COD、喹啉、氨氮、TN、TP的平均去除率分别为95.79%、91.18%、98.15%、82.27%、84.96%。

② 添加喹啉会在初期短暂抑制EPS的分泌,而随着污泥对喹啉胁迫的适应,TB-EPS增幅明显,并且PN较初始增长了8倍,说明TB-EPS中的PN可以抵抗喹啉的生物毒性并参与到其生物降解中。解析EPS三维荧光图谱发现,EPS中蛋白类物质、溶解性微生物代谢产物和腐殖酸类物质的荧光强度在喹啉胁迫下均有不同程度增强。

③ 在驯化降解喹啉AGS的过程中,微生物多样性先降低后升高。*Thauera* 和 *Zoogloea* 成为降解

喹啉 AGS 的优势菌属。其中, *Thauera* 菌属具有反硝化脱氮、分泌 EPS 及降解喹啉的能力, *Zoogloea*、*Flavobacterium* 等同样能够分泌 EPS, 对 AGS 的形成具有积极作用。同时, *Acidovorax* 和 *Paracoccus* 等喹啉降解菌属得到了富集。

#### 参考文献:

- [1] RAMOS C, SUÁREZ-OJEDA M E, CARRERA J. Biodegradation of a high-strength wastewater containing a mixture of ammonium, aromatic compounds and salts with simultaneous nitrification in an aerobic granular reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51 (3): 399-407.
- [2] FU Z, ZHAO J. Impact of quinoline on activity and microbial culture of partial nitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 113-119.
- [3] 马姝. 亚微米磁铁矿强化反硝化降解苯酚和喹啉研究[D]. 大连:大连理工大学, 2020.
- MA Shu. Submicron Magnetite-enhanced Simultaneous Denitrification and Degradation of Phenol and Quinoline [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020 (in Chinese).
- [4] JIANG J, LIU Y, LIU Y, *et al.* A novel ZnONPs/PVA-functionalized biomaterials for bacterial cells immobilization and its strengthening effects on quinoline biodegradation [J]. *Current Microbiology*, 2018, 75 (3): 316-322.
- [5] CAI F, LEI L, LI Y, *et al.* A review of aerobic granular sludge (AGS) treating recalcitrant wastewater: refractory organics removal mechanism, application and prospect [J]. *Science of the Total Environment*, 2021: 146852.
- [6] 白静, 王现丽, 李智, 等. 好氧颗粒污泥处理高浓度有机废水的研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(4): 38-43.
- BAI Jing, WANG Xianli, LI Zhi, *et al.* Research progress on aerobic granular sludge for treatment of high concentration organic wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(4): 38-43 (in Chinese).
- [7] OLIVEIRA A S, AMORIM C L, MESQUITA D P, *et al.* Increased extracellular polymeric substances production contributes for the robustness of aerobic granular sludge during long-term intermittent exposure to 2-fluorophenol in saline wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101977.
- [8] LIANG J, LI W, ZHANG H, *et al.* Coaggregation mechanism of pyridine-degrading strains for the acceleration of the aerobic granulation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 176-183.
- [9] 郝伟, 刘永军, 刘喆, 等. 低有机负荷下不同载体对好氧污泥颗粒化的影响 [J]. *化工进展*, 2018, 37 (8): 3222-3230.
- HAO Wei, LIU Yongjun, LIU Zhe, *et al.* Effects of different carriers on the process of aerobic activated sludge granulation with low-strength wastewater [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37 (8): 3222-3230 (in Chinese).
- [10] 谢琪琪. 活细胞固定化载体性能表征及喹啉生物降解特性研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- XIE Qiqi. Properties Characterization of Living Cell Immobilization Carrier and Study on Its Biodegradation Property of Quinoline [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018 (in Chinese).
- [11] LI X Y, YANG S F. Influences of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. *Water Research*, 2007, 41 (5): 1022-1030.
- [12] TOMAR S K, KUMAR R, CHAKRABORTY S. Simultaneous biodegradation of pyridine, indole, and ammonium along with phenol and thiocyanate by aerobic granular sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126861.
- [13] WANG J L, QUAN X C, WU L B, *et al.* Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 38(5): 777-781.
- [14] LIU Y, LU H. Synthesis of ZSM-5 zeolite from fly ash and its adsorption of phenol, quinoline and indole in aqueous solution [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(5): 055506.
- [15] SINGH L, REKHA P, CHAND S. Comparative evaluation of synthesis routes of Cu/zeolite Y catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of quinoline in fixed-bed reactor [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 215: 1-12.
- [16] LUO Y, YUE X, WEI P, *et al.* A state-of-the-art review of quinoline degradation and technical bottlenecks [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 747: 141136.
- [17] YAN N, WANG L, CHANG L, *et al.* Coupled aerobic and anoxic biodegradation for quinoline and nitrogen

- removals [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(4): 738-744.
- [18] 王竞, 孙煜姣, 马姝, 等. 亚微米磁铁矿强化反硝化降解苯酚和喹啉[J]. *科学通报*, 2020, 65(26): 2914-2921.
- WANG Jing, SUN Yujiao, MA Shu, *et al.* Submicron magnetite enhanced simultaneous denitrification and degradation of phenol and quinoline [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(26): 2914-2921(in Chinese).
- [19] KEDVES A, SÁNTA L, BALÁZS M, *et al.* Chronic responses of aerobic granules to the presence of graphene oxide in sequencing batch reactors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121905.
- [20] CHEN Y Y, JU S P, LEE D J. Aerobic granulation of protein-rich granules from nitrogen-lean wastewaters [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 469-475.
- [21] SIDDHARTH T, SRIDHAR P, VINILA V, *et al.* Environmental applications of microbial extracellular polymeric substance (EPS): a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112307.
- [22] JIANG Y, WEI L, YANG K, *et al.* Investigation of rapid granulation in SBRs treating aniline-rich wastewater with different aniline loading rates [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 841-849.
- [23] WEI D, YAN T, ZHANG K, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of extracellular polymeric substances in partial nitrification and full nitrification reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 171-176.
- [24] ZHU L, ZHOU J, LÜ M, *et al.* Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE [J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 26-32.
- [25] WU N, WEI D, ZHANG Y, *et al.* Comparison of soluble microbial products released from activated sludge and aerobic granular sludge systems in the presence of toxic 2,4-dichlorophenol [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2017, 40(2): 309-318.
- [26] WANG B B, PENG D C, HOU Y P, *et al.* The important implications of particulate substrate in determining the physicochemical characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge [J]. *Water Research*, 2014, 58: 1-8.
- [27] IORHEMEN O T, HAMZA R A, ZAGHLOUL M S, *et al.* Aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): extracellular polymeric substances (EPS) analysis [J]. *Water Research*, 2019, 156: 305-314.
- [28] SHI J, XU C, HAN Y, *et al.* Enhanced anaerobic degradation of nitrogen heterocyclic compounds with methanol, sodium citrate, chlorella, spirulina, and carboxymethylcellulose as co-metabolic substances [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121496.
- [29] SUN F L, XU Z T, FAN L L. Response of heavy metal and antibiotic resistance genes and related microorganisms to different heavy metals in activated sludge [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 300: 113754.
- [30] ZHANG X, SONG Z, TANG Q, *et al.* Performance and microbial community analysis of bioaugmented activated sludge for nitrogen-containing organic pollutants removal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 101: 373-381.
- [31] 郭海娟, 顾一宁, 马放, 等. 好氧颗粒污泥处理市政污水性能与微生物特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(10): 3688-3695.
- GUO Haijuan, GU Yining, MA Fang, *et al.* Performances and microbial properties of aerobic granular sludge treating municipal wastewater treatment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(10): 3688-3695(in Chinese).
- [32] XU W, ZHAO H, CAO H, *et al.* New insights of enhanced anaerobic degradation of refractory pollutants in coking wastewater: role of zero-valent iron in metagenomic functions [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122667.
- [33] 陈颖, 陈垚, 李聪, 等. 好氧颗粒污泥结构特点及稳定性研究进展 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 28-35.
- CHEN Ying, CHEN Yao, LI Cong, *et al.* Research progress on the structural characteristics and stability of aerobic granular sludge [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(10): 28-35(in Chinese).

作者简介:王佳璇(1990- ),女,陕西渭南人,博士,讲师,主要研究方向为纳滤膜法水处理理论与应用、污水生物处理与资源化利用。

E-mail:wangjiaxuan90@126.com

收稿日期:2022-02-21

修回日期:2022-03-07

(编辑:李德强)