

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.13.017

全氟辛酸对好氧颗粒污泥性能的影响

韩宗朔, 郑晓英, 徐智, 林涛, 赵志琳, 张会杰, 杨珊珊,
周超

(河海大学环境学院 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏
南京 210098)

摘要: 研究了序批式反应器(SBR)中,不同浓度全氟辛酸(PFOA)对好氧颗粒污泥(AGS)系统的影响机制。结果表明,随着PFOA浓度的增加(0、0.05、0.5和2.0 mg/L),系统中的污泥浓度和生物量明显减少,并伴有颗粒增大和沉降性能下降的现象。当PFOA \geq 0.5 mg/L时,AGS对TP、TN的去除受到明显抑制,去除率较空白组分别降低了11.01%、9.81% (PFOA=0.5 mg/L)和18.57%、14.96% (PFOA=2.0 mg/L)。水中PFOA主要通过污泥吸附作用去除,而受生物降解影响甚微。污泥通过增加胞外聚合物(EPS)的分泌以抵御毒性,三维荧光光谱显示EPS中代表色氨酸和酪氨酸类物质的荧光强度增加,而芳香蛋白色氨酸类物质可能与PFOA发生反应。高通量测序结果表明,在PFOA \geq 0.5 mg/L的胁迫下,除磷菌 *Pseudomonas* 和 *Acinetobacter* 的相对丰度分别从空白组的5.92%、10.69%降至3.86%、6.56% (PFOA=0.5 mg/L)和3.49%、3.49% (PFOA=2.0 mg/L),反硝化功能菌 *Thermomonas*、*Flavobacterium* 和 *Gemmatimonas* 丰度亦显著下降,颗粒污泥的好氧吸磷、硝化和反硝化过程受到明显抑制。综合分析暴露于PFOA环境中AGS各项性能和微生物群落的响应变化,提出了PFOA对AGS系统的抑制浓度为0.5 mg/L。

关键词: 好氧颗粒污泥; 全氟辛酸; 脱氮除磷; 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(2023)13-0109-08

Effect of Perfluorooctanoic Acid on Characteristics of Aerobic Granular Sludge

HAN Zong-shuo, ZHENG Xiao-ying, XU Zhi, LIN Tao, ZHAO Zhi-lin,
ZHANG Hui-jie, YANG Shan-shan, ZHOU Chao

(Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The effect of different concentrations of perfluorooctanoic acid (PFOA) on aerobic granular sludge (AGS) in a sequencing batch reactor (SBR) was investigated. With the increase of PFOA concentration (0 mg/L, 0.05 mg/L, 0.5 mg/L and 2.0 mg/L), the sludge concentration and biomass in the system decreased significantly, the particle size increased, and the settling performance decreased. When the concentration of PFOA was greater than or equal to 0.5 mg/L, it had obvious inhibitions on the removal of TP and TN. Compared with the blank group, the removal rates of TP and TN were decreased by 11.01% and 9.81% respectively when the concentration of PFOA was 0.5 mg/L, and 18.57% and 14.96% respectively when the concentration of PFOA was 2.0 mg/L. PFOA was mainly removed from water by sludge adsorption, while biodegradation had little effect on it. The sludge resisted the toxicity by secreting more extracellular polymer substances (EPS). Three-dimensional fluorescence spectra showed that the

peak fluorescence intensity which represented tryptophan-like and tyrosine-like substances in EPS increased, and aromatic protein tryptophan substances in EPS might react with PFOA. High-throughput sequencing results showed that the relative abundance of *Pseudomonas* and *Acinetobacter* in the blank group decreased from 5.92% and 10.69% to 3.86% and 6.56% respectively when the concentration of PFOA was 0.5 mg/L, and 3.49% and 3.49% respectively when the concentration of PFOA was 2.0 mg/L. The abundance of *Thermomonas*, *Flavobacterium* and *Gemmatimonas* also decreased significantly, and the aerobic phosphorus absorption, nitrification and denitrification processes of granular sludge were significantly inhibited. After a comprehensive analysis of the changes in the properties of aerobic granular sludge and the response of the microbial community under PFOA exposure, the inhibitory concentration of PFOA on aerobic granular sludge system was proposed to be 0.5 mg/L.

Key words: aerobic granular sludge; perfluorooctanoic acid; nitrogen and phosphorus removal; extracellular polymer substances; microbial community

全氟辛酸(PFOA)在水中有着很高的溶解度和持久性,而其环境生态危害也成为近年来的关注热点^[1],中国、美国、欧盟等均出台了相关法规对其进行严格管控。PFOA可通过氧化应激、遗传损伤、细胞膜损伤、与生物大分子相互作用等方式对生物体产生致命危害^[2]。有研究表明,暴露于PFOA中90 d后,好氧条件下活性污泥微生物中红假单胞菌、黄杆菌属的相对丰度分别由3.6%和2.4%下降至2.6%和0.1%^[3]。PFOA可通过污水处理厂进入水环境,特别是氟化工园区周边,浅层地下水中PFOA的最高浓度可达343 μg/L^[4]。因此污水处理系统中PFOA的赋存及其毒性不容忽视,采用常规的化学和物理方法难以将其有效去除,而高级氧化等方法又大大增加了污水处理成本。

好氧颗粒污泥(AGS)技术具有沉降性能好、生物截留率高、剩余污泥少、抗冲击、节约成本等优点^[5]。目前,关于长期暴露于PFOA环境中AGS的理化性质、脱氮除磷性能、胞外聚合物(EPS)以及微生物群落变化等方面的影响尚未明确。因此,笔者考察了不同浓度PFOA对AGS的影响,通过研究其EPS的成分,阐明微生物群落的响应变化,以期丰富AGS处理含氟废水的应用研究。

1 材料与方法

1.1 试验装置和运行模式

试验采用4组并联运行的序批式反应器(SBR),分别记为R1、R2、R3和R4。4个反应器的有效容积均为8 L,有效高度为450 mm,有效内径为150 mm。运行周期为6 h,包括进水(15 min)、厌氧

(65 min)、好氧(200 min)、缺氧(70 min)、沉淀(3 min)和出水(7 min)共6个阶段,每天连续运行4个周期。装置底部安装微孔曝气头,用以提供好氧阶段所需的溶解氧。顶部装有搅拌器,以模拟缺氧环境并保证泥水混合。由电磁阀控制从装置中下部排水,排水比为2:3。试验全过程水温控制为20~25℃,pH控制在6.5~7.5范围内。

1.2 接种污泥和进水水质

接种污泥取自实验室已成功驯化的成熟AGS,MLSS约为5 000 mg/L,粒径主要分布范围为450~750 μm,平均粒径约为550 μm。试验前将待接种污泥置于SBR装置中用纯水清洗数遍,并进行曝气,以去除污泥中原有基质的影响。使用模拟废水作为反应器进水,碳源由葡萄糖和乙酸钠混合配制,污泥COD负荷约为0.37 kg/(kgMLSS·d),氮源采用NH₄Cl,磷源采用KH₂PO₄,具体水质见表1。

表1 模拟进水水质

Tab.1 Simulated influent quality mg·L⁻¹

营养基质	浓度	营养基质	浓度
葡萄糖	250	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.50
乙酸钠	250	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.12
NH ₄ Cl	190	Co(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	0.18
KH ₂ PO ₄	44	ZnSO ₄ ·H ₂ O	0.12
Na ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	0.06	KI	0.03
H ₃ BO ₃	0.15	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03

分别投加0、0.05、0.5和2.0 mg/L的PFOA至R1、R2、R3和R4反应器中。根据国内外关于水环境中PFOA赋存水平的研究^[6-7],以0.05 mg/L为氟化工园区周边水体的平均浓度;针对未来PFOA进

一步增长的使用和排放量,选取0.5 mg/L作为远期浓度;同时考虑工业废水收集和处理中存在的偷排、泄漏等问题,将PFOA最高浓度选定为2.0 mg/L,以此来考察AGS系统对含氟废水泄漏、工业污染等突发状况的抗冲击能力。

1.3 分析指标及方法

COD、 NH_4^+-N 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、TN、TP、MLSS、MLVSS、SVI₅等常规指标均采用国家标准方法进行测定,污泥粒径采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 3000)测定,EPS的主要成分蛋白质(PN)和多糖(PS)含量分别采用考马斯亮蓝法和蒽酮法测定。采用三维荧光光谱测定EPS的荧光特性,激发波长(λ_{Ex})范围为250~500 nm,发射波长(λ_{Em})设置为200~400 nm,扫描速度为4 800 nm/min。

PFOA浓度采用三重四极杆液质联用仪测定。取一定量培养成熟的AGS,置于3个500 mL烧杯中,投加初始浓度分别为0.05、0.5和2.0 mg/L的PFOA,采用可调温磁力搅拌器和曝气装置,按照SBR主反应器的模式运行。在一个周期内的不同反应阶段,分别取样测定混合液水相和泥相中PFOA的质量,计算得到PFOA的浓度,从而进一步判断PFOA在两相中的分布规律。

高通量测序工作委托上海美吉生物医药科技有限公司完成,采用MiSeq平台测序,PCR扩增基于16S rDNA中V3-V4区域的341F和805R。自SBR反应器底部取足量污泥作为高通量测序样品,并将其置于干冰密封保温箱,在恒定-40 °C的条件下送至测序平台,并在7 d内完成测序工作。采用UCHIME软件鉴定原始数据,采用UPARSE划分操作分类单元(OTU),相似度设置为97%。此外,对比Silva数据库,得到每个OTU对应的物种分类信息,之后进行多样性与群落组成分析。

2 结果与讨论

2.1 PFOA对AGS性质的影响

在对SBR反应器连续投加全氟辛酸60 d后,测定4个反应器中MLSS、MLVSS和MLVSS/MLSS的值,以评估AGS系统的污泥量和生物量。结果显示,R2中MLSS较空白组R1并未发生显著变化,而MLVSS及MLVSS/MLSS却有小幅度提升,分别达到4 027 mg/L和0.79;当PFOA浓度增至0.5 mg/L时,MLSS、MLVSS及MLVSS/MLSS分别由空白组的

5 053 mg/L、3 924 mg/L和0.78降至4 463 mg/L、3 139 mg/L和0.70;当PFOA浓度进一步升至2.0 mg/L时,三者将继续降至4 170 mg/L、2 791 mg/L和0.66。上述结果表明,PFOA在0.05 mg/L的环境浓度水平下,对AGS系统中微生物并未产生抑制,微弱的环境毒性反而在一定程度上激发了污泥系统的自我保护机能,促进了微生物生长。但随着PFOA浓度继续升高,微生物活性受到抑制,污泥量和生物量显著降低。

AGS粒径和沉降性能的变化见图1。

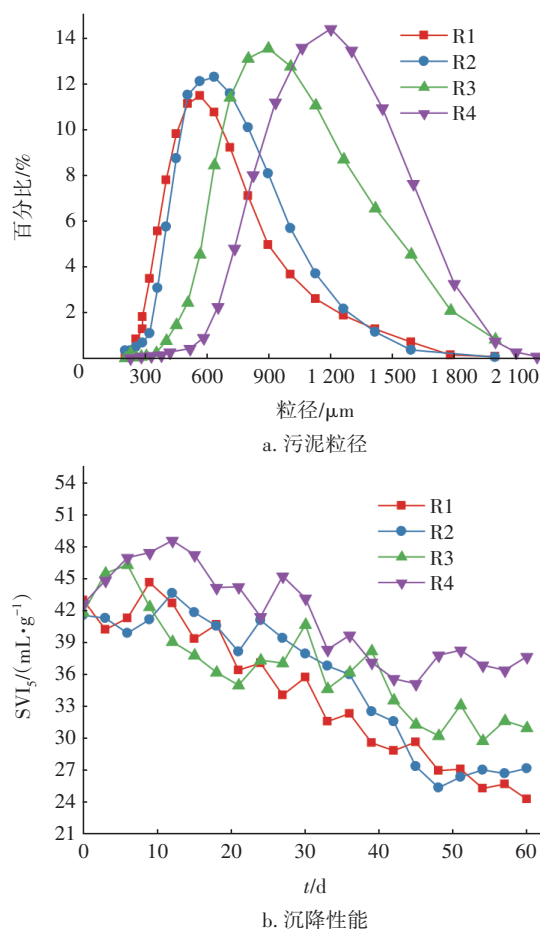


图1 好氧颗粒污泥粒径和沉降性能的变化

Fig.1 Change in particle size and sedimentation performance of aerobic granular sludge

由图1(a)可知,接种颗粒污泥的平均初始粒径约为550 μm,经过60 d长期运行,4个反应器中的粒径均有所增长。空白对照组R1中颗粒污泥的粒径主要分布在450~750 μm,这得益于模拟废水中充足的营养物质,使污泥中微生物较为稳定地增长,但成熟颗粒的粒径增幅较小。而随着进水PFOA浓度

的增加,反应器中颗粒污泥的粒径显著增大,且与PFOA投加浓度相关,R2、R3和R4三个反应器内平均粒径分别为663、985和1 106 μm 。这可能是长期处于PFOA毒性环境下,污泥通过增加EPS的分泌,在颗粒污泥外部构建一层保护屏障以抵御外来毒性物质,从而造成粒径明显增大^[8]。

相较于活性污泥,AGS具备优异的沉降性能。由图1(b)可知,中高浓度组R3和R4中颗粒污泥的SVI₅在PFOA投加初期波动上升,后逐渐下降并趋于稳定。在第60天时,R3和R4中的SVI₅分别为30.93和37.64 mL/g,相较于空白对照组R1,分别增加了27.39%和55.02%。上述结果表明,当PFOA浓度超过0.5 mg/L时,污泥的沉降性能明显降低,后期虽有一定程度的恢复,但仍远低于正常颗粒污泥。值得注意的是,污泥颗粒虽出现沉降性能降低、粒径增大的现象,但此时各反应器仍能保持连续稳定运行,并维持一定的污染物去除水平。而PFOA胁迫下增加的EPS,特别是其中的PS大多为亲水物质,在增大污泥粒径的同时,对水有更强的亲和力,弱化泥水分离能力^[9],从而降低颗粒密实度。

2.2 PFOA对污染物去除的影响

图2为PFOA胁迫下污染物去除率的变化。可知,进水投加PFOA的反应器R2、R3、R4中COD和氨氮的去除率在初期出现了一定波动,但此时仍保持在较高水平。在60 d的试验周期内,4组反应器对COD的去除率分别为93.65%、94.08%、93.76%和92.91%,对氨氮的去除率分别为94.93%、92.63%、93.35%和92.89%。由于AGS本身对高浓度COD有机废水具有较强的处理能力,以及试验中曝气条件充足,两方面因素导致颗粒污泥系统对COD和氨氮都有着优异的去除效果。

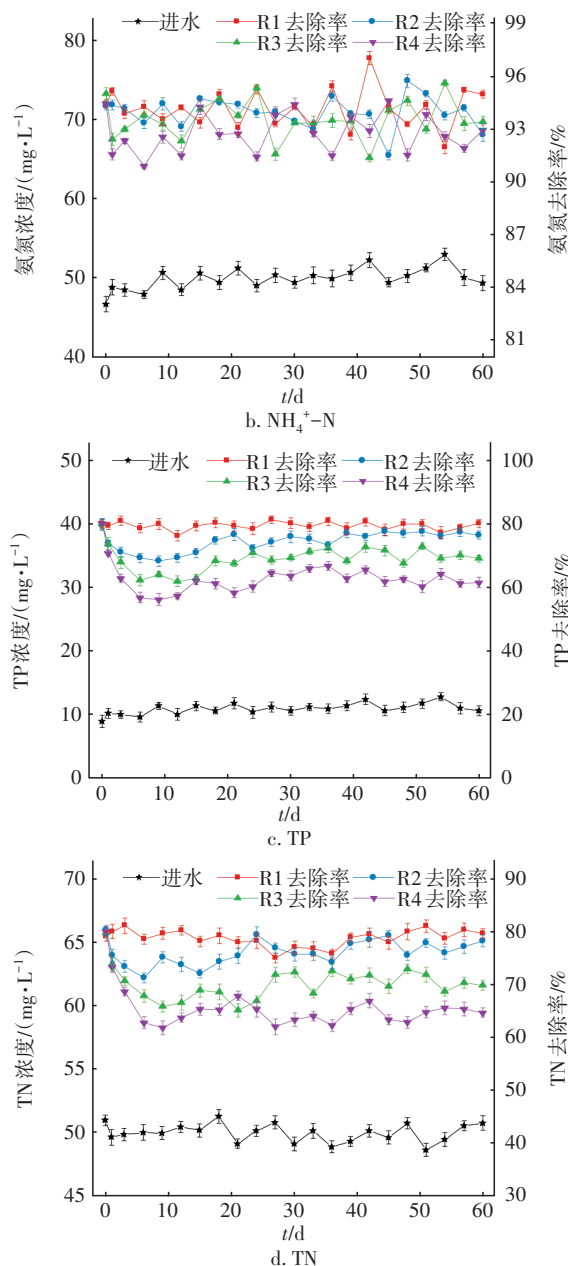
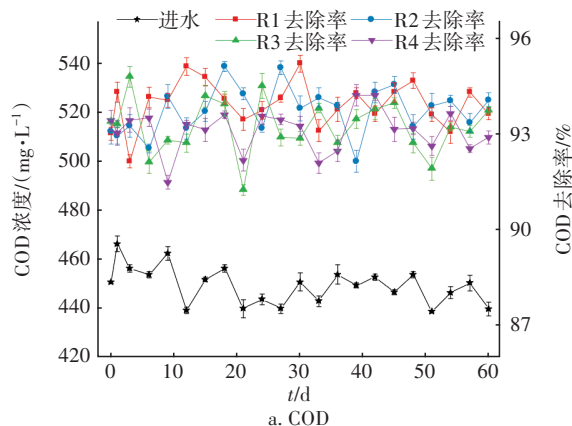


图2 PFOA胁迫下污染物去除率的变化

Fig.2 Change of pollutant removal rates under PFOA exposure

相较于COD和氨氮的稳定高效去除,PFOA对TN和TP的去除率产生了显著负面影响,且随着投加浓度升高,这种抑制作用也愈强烈。在60 d的试验周期中,3个投加组对TN和TP的去除率均先降低后上升,在最后20 d内可以达到稳定。这意味着PFOA对脱氮除磷相关的微生物造成明显冲击,但AGS的颗粒结构和通过增加分泌EPS产生的自我防御机制,可以使微生物在长期运行中自我适应PFOA的毒性胁迫,并维持一定程度的活性。

随着反应器稳定运行至第60天,空白组R1的TN去除率为79.65%,R2的TN去除率为78.26%,相较于R1无明显差异;而R3和R4的TN去除率相较于R1分别降低了9.81%和14.96%,PFOA对TN的去除产生了明显抑制。TP受PFOA的影响同TN的变化趋势大致相同,第60天时,4组反应器对TP的去除率分别为80.13%、76.52%、69.13%和61.56%,3组投加PFOA的反应器相较空白组的TP去除率分别下降了3.61%、11.00%和18.57%。上述结果表明,AGS在低浓度PFOA冲击下,对污泥系统整体去除污染物的能力不会构成明显影响。结合2.1节颗粒污泥性质变化可知,在试验投加的3种浓度下,AGS可以在10 d左右适应毒性环境并保持自身结构和污染物去除能力的稳定。Chen等^[10]对SBR反应器中活性污泥的研究发现,添加0.5 mg/L的PFOA可明显抑制其硝化作用,而本试验在2.0 mg/L的PFOA胁迫下仍保持92.89%的氨氮去除率,因此相较于活性污泥,颗粒污泥对COD和氨氮的去除有着更大的浓度阈值,在环境水平或严格控制PFOA浓度的条件下,污水处理系统可以高效、平稳地运行。但当PFOA的浓度达到一定水平时(本研究为0.5 mg/L),其对污泥系统TN、TP的去除能力产生显著抑制。

比较不同阶段PFOA的浓度及在水相中的去除率(见表2),可以明显看出,R2、R3和R4中PFOA的去除率均在厌氧阶段末达到峰值,分别为44.82%、49.28%和56.74%,这可能是由于PFOA在厌氧阶段被颗粒污泥快速吸附。有研究表明,AGS对PFOA主要是非均匀的多层吸附^[11]。而在好氧阶段,曝气破坏了污泥和PFOA的吸附平衡,在厌氧期吸附的PFOA被重新释放,导致此阶段R2、R3和R4中PFOA的去除率最低,分别为30.56%、38.49%和47.22%。在最后的缺氧阶段,PFOA再次被污泥吸附,R2、R3和R4中PFOA的去除率回升至41.90%、45.73%和51.62%。

横向对比同一阶段,随着PFOA初始浓度的增大,颗粒污泥对PFOA的吸附量也在提高。值得注意的是,在3种浓度条件下,各阶段水相和泥相中的PFOA含量相加均约等于或略超出初始的PFOA投加值,这意味着吸附仍是AGS系统去除PFOA的主要途径,而生物降解对其作用微乎其微。另外,本反应器采用A/O/A模式运行,厌氧和缺氧环境显然

更有利于水相中PFOA的去除,在实际应用中,可考虑在生化池末端增设一段厌氧或缺氧环节,对水中的氟化物和硝态氮进行强化处理。

表2 不同阶段PFOA的浓度及在水相中的去除率

Tab.2 PFOA concentrations and removal rates in water phase at different stages

项 目		水相中 PFOA浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	泥相中 PFOA浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	水相中 去除 率/%
R2 (0.05 mg/ L)	厌氧结束	27.59	22.37	44.82
	好氧结束	34.72	15.29	30.56
	缺氧结束	29.05	21.52	41.90
R3 (0.5 mg/L)	厌氧结束	253.62	255.79	49.28
	好氧结束	307.58	194.91	38.49
	缺氧结束	271.37	229.95	45.73
R4 (2.0 mg/L)	厌氧结束	865.15	1 128.69	56.74
	好氧结束	1 055.61	950.43	47.22
	缺氧结束	967.57	1 031.89	51.62

2.3 PFOA对EPS的影响

在PFOA的胁迫下,EPS在AGS抵御毒性和稳定运行中起到关键作用。在第60天时,4个反应器中污泥的EPS均以PN为主,空白组PS和PN分别为60.31和79.53 mg/gVSS,R2中EPS各组分含量与空白组R1差异较小,PS和PN分别增加了2.86和3.65 mg/gVSS;当PFOA浓度升高至0.5 mg/L时,PS和PN相较空白组分别增加了42.85%和44.43%;而R4中EPS含量处于高位状态,PS和PN的分泌量达到了92.85和128.98 mg/gVSS。这也证实了前文中PFOA会刺激颗粒污泥分泌更多EPS来抵御毒性的推测,且当其浓度高于0.5 mg/L时,会诱发微生物产生强烈的应激反应和自我保护机制。通过定性和定量分析可知,颗粒污泥分泌EPS是通过PS和PN两部分的增长共同完成的,但无论是增长量还是增长比例,PN都发挥着更重要的作用。这与国内外一些研究指向的PN是帮助污泥抵御环境中有毒污染物的主要物质^[12-13]一致,因此其增长相较于PS更为显著。

图3展示了激光共聚焦显微镜下,第60天时4个反应器中颗粒污泥切片的EPS分布。可知,R2、R3和R4中颗粒污泥的PN和PS含量都明显高于空白组R1,这与前文中EPS的测定结果一致。同时,将4组切片截图对比可以看出,随着PFOA浓度升高,PS和PN的增加不仅集中在颗粒外边缘,使得粒

径增大并形成对颗粒的保护层,而且也逐渐填满了颗粒内部原本的空隙。PS可以细分为 α -多糖和 β -多糖,本试验中AGS的 α -多糖主要位于颗粒的外缘, β -多糖分布在颗粒的核心和外缘,而随着PFOA浓度的增加(0.5、2.0 mg/L),颗粒外缘的 β -多糖含量明显减少。有研究表明,位于外缘的 β -多糖可以构成细胞骨架,对颗粒污泥造粒和维持稳定性有重要作用, β -多糖的水解可能造成颗粒松散甚至解体^[14]。以上结果既与前文中颗粒粒径增大、沉降性能变差相对应,又可以认为EPS造成了颗粒污泥内部物质传输孔道堵塞,导致其脱氮除磷性能恶化。

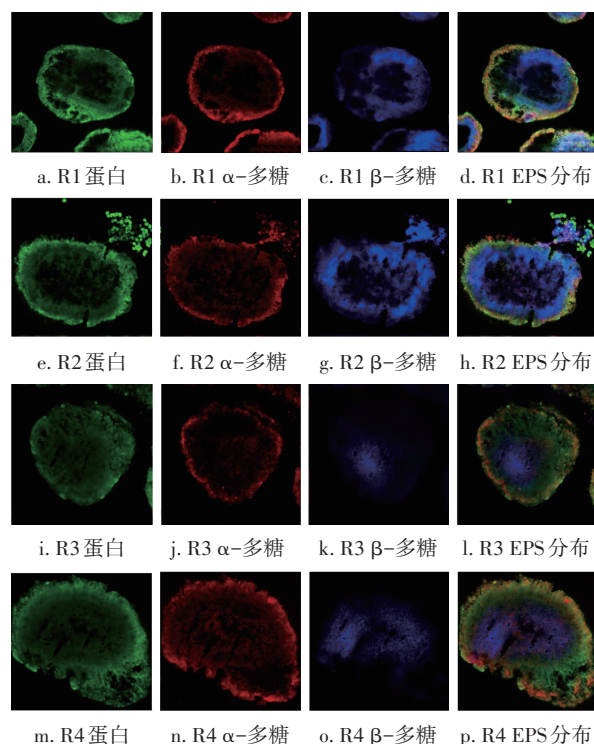


图3 PFOA胁迫下好氧颗粒污泥切片的EPS分布

Fig.3 EPS distribution of aerobic granular sludge slices under PFOA exposure

图4为第60天时4个反应器中颗粒污泥EPS的三维荧光光谱。可知,颗粒污泥的EPS主要有3个峰,吸收峰A($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=280\text{ nm}/340\text{ nm}$)、B($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=225\text{ nm}/330\text{ nm}$)、C($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=205\text{ nm}/300\text{ nm}$)分别代表溶解性微生物代谢产物、芳香蛋白色氨酸类物质和芳香蛋白酪氨酸类物质。与空白组R1相比,R2中峰的位置和强度基本一致;当PFOA浓度上升至0.5 mg/L时,R3中峰A的荧光强度较空白组由4 403小幅升至4 707,峰B的荧光强度则有了明显提升,从7 560上升至8 805,荧光强度的增强说明

PFOA刺激了好氧颗粒污泥EPS的分泌。而当PFOA浓度到达2.0 mg/L时,R4中峰A的荧光强度下降至3 752,峰B荧光强度进一步增强并发生偏移,同时出现了峰C。

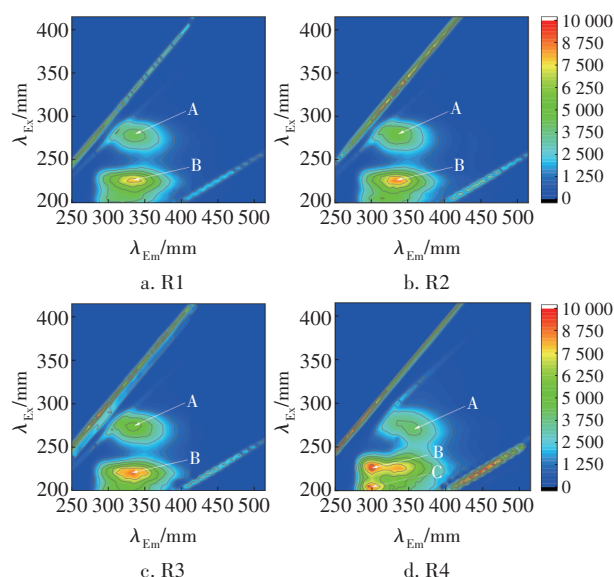


图4 PFOA胁迫下EPS三维荧光光谱

Fig.4 3D-EEM spectra of EPS under PFOA exposure

溶解性微生物代谢产物的荧光强度在一定程度上与微生物的活性呈正相关,峰A强度下降与前文中PFOA抑制微生物生长代谢的结果一致;峰B和峰C所代表的物质分别为EPS中不同种类的蛋白成分,峰B荧光强度的增加和峰C的出现表明R4中颗粒污泥分泌了大量EPS,特别是PN,以此来抵御毒性物质的入侵。另外,R4中峰B的峰位沿Em方向出现了蓝移(从330 nm移动至300 nm处),表明高浓度PFOA可能与芳香蛋白色氨酸类物质发生了反应,导致有机分子结构中芳香环和共轭键的数量减少,使EPS的化学性质产生变化。

2.4 微生物群落的响应变化

PFOA长期胁迫下反应器中微生物在属水平上的丰度变化见图5。当进水中PFOA浓度升高到0.5 mg/L以上时,在传统厌氧释磷-好氧吸磷过程中发挥关键作用的丛毛单胞菌(*Comamonadaceae*)和红环菌属(*Rhodocyclus*)^[15],其相对丰度从R1中的12.97%、5.29%降至R3、R4中的9.21%、4.01%和7.39%、3.95%。此外,好氧吸磷过程的功能菌绿脓杆菌(*Pseudomonas*)和不动杆菌属(*Acinetobacter*)^[16],其相对丰度从R1中的5.92%、10.69%分别降低至R3、R4中的3.86%、6.56%以及3.49%、3.49%,上

述结果也与高浓度 PFOA 暴露下 (0.5、2.0 mg/L) AGS 除磷性能恶化的表现相一致。AGS 具有好氧区/缺氧区/厌氧区的三位层状结构^[17], 处于最外侧的好氧区内微生物与 PFOA 接触更为密切, 因此好氧聚磷菌 *Pseudomonas* 和 *Acinetobacter* 的丰度和数量显著减少; 而常见的兼性厌氧菌 *Comamonadaceae* 和 *Rhodocyclus*, 由于处于颗粒污泥内核处, 受到的毒性影响较小。

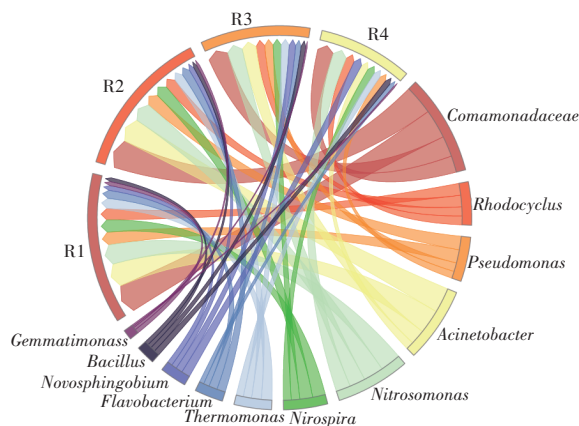


图5 主要脱氮除磷功能菌在属水平上的分布

Fig.5 Distribution of the main functional bacteria for nitrogen and phosphorus removal at genus level

亚硝酸菌属 (*Nitrosomonas*) 以及硝化螺菌属 (*Nirospira*) 是硝化过程的主要功能菌, 分别负责将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 以及将 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 在 PFOA 的胁迫下, R3 和 R4 中 *Nitrosomonas* 和 *Nirospira* 的相对丰度明显降低, 分别从空白组 R1 的 9.16% 和 5.70% 降至 7.04%、3.82% 和 6.50%、3.47%。而参与反硝化脱氮的功能菌属, 包括负责将 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转化为 N_2 的热单胞菌属 (*Thermomonas*) 和黄杆菌属 (*Flavobacterium*), 以及负责还原中间产物 N_2O 的芽单胞菌属 (*Gemmatimonas*), 在面对污泥系统中不断升高的 PFOA 浓度时, 3 种菌属丰度均表现出了降低的趋势, 分别从空白组 R1 的 4.73%、3.76%、1.84% 逐渐降至 R3 的 3.69%、2.57%、0.66% 和 R4 的 3.19%、1.99%、0.64%。上述结果亦从微生物角度佐证了 AGS 脱氮除磷性能的恶化。另外, *Nirospira* 和 *Flavobacterium* 是受抑制程度最大的功能菌属, 由此可推测脱氮效率下降的主要原因是硝化过程中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转变为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的进程和反硝化过程受到抑制。而芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 和鞘脂单胞菌属 (*Novosphingobium*) 可以促进污泥系统对有

机物的分解, 并且能够提高微生物 EPS 的分泌量, 其相对丰度的增加也与前文颗粒污泥增加 EPS 分泌以抵御 PFOA 的结论相符。

3 结论

① 在进水中 PFOA 投加浓度分别为 0、0.05、0.5、2.0 mg/L 的条件下, 4 个系统中生物量分别为 3 924、4 027、3 139 和 2 791 mg/L。低浓度 PFOA 会略微刺激 AGS 系统中的微生物活性, 但在高浓度 PFOA 长期作用下微生物会受到明显抑制。颗粒污泥的粒径和 SVI_{15} 增加, 污泥沉降性能变差。

② 低浓度的 PFOA (0.05 mg/L) 对 AGS 系统去除污染物的能力几乎没有影响; 当 PFOA 浓度升高时, COD 和氨氮所受影响较小, 而 TN 和 TP 的去除受到明显抑制; 当 PFOA 浓度为 2.0 mg/L 时, TN 和 TP 的去除率较空白组分别下降了 14.96% 和 18.57%。PFOA 主要通过吸附过程由水相转移至泥相, 而生物降解对其几乎没有作用。

③ 颗粒污泥会分泌更多 EPS 来抵御 PFOA 的毒性, R4 (2.0 mg/L) 中 PS、PN 的分泌量分别由空白组的 60.31、79.53 mg/gVSS 增至 92.85、128.98 mg/gVSS, 且 EPS 的增加以 PN 为主。随着 PFOA 浓度的升高, 色氨酸和酪氨酸类物质所代表的峰荧光强度增加, 芳香蛋白色氨酸类物质可能与 PFOA 发生反应。

④ 除磷功能菌 *Pseudomonas* 和 *Acinetobacter* 的相对丰度分别从空白组的 5.92%、10.69% 降至 R3 (0.5 mg/L) 的 3.86%、6.56% 和 R4 (2.0 mg/L) 的 3.49%、3.49%, 这导致中高浓度组除磷效率的下降。在面对进水高浓度 PFOA 冲击时, 污泥系统中脱氮相关菌属的生长繁殖均受到了明显抑制, 其中 *Nirospira* 和 *Flavobacterium* 受影响最大, 说明好氧吸磷、硝化过程中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转变为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的进程和反硝化过程受到抑制, 是颗粒污泥脱氮除磷性能恶化的主要原因。

⑤ PFOA 对 AGS 系统的抑制浓度为 0.5 mg/L。

参考文献:

- [1] 范维刚. 全氟辛酸污染及其检测技术研究进展[J]. 日用化学工业, 2022, 52(1): 62-68.
- FAN Weigang. Research progress in the detection techniques of PFOA pollution [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2022, 52 (1) : 62-68 (in

- Chinese).
- [2] LIANG L, PAN Y, BIN L, *et al.* Immunotoxicity mechanisms of perfluorinated compounds PFOA and PFOS[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132892.
- [3] HUANG D, XU R, SUN X, *et al.* Effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) on activated sludge microbial community under aerobic and anaerobic conditions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(42): 63379–63392.
- [4] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10): 3040–3047.
- PIAO Haitao, CHEN Shu, JIAO Xingchun, *et al.* Geographical distribution of perfluorinated compounds in waters along the Grand Canal during wet season [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 3040–3047 (in Chinese).
- [5] PURBA L D A, IBIYEYE H T, YUZIR A, *et al.* Various applications of aerobic granular sludge: a review [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101045.
- [6] SHI Y, VESTERGREN R, XU L, *et al.* Characterizing direct emissions of perfluoroalkyl substances from ongoing fluoropolymer production sources: a spatial trend study of Xiaoqing River, China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 104–112.
- [7] LIN A Y, PANCHANGAM S C, LO C. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1365–1372.
- [8] YANG X, ZHAO Z, NGUYEN B V, *et al.* Cr(VI) bioremediation by active algal-bacterial aerobic granular sludge: importance of microbial viability, contribution of microalgae and fractionation of loaded Cr[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126342.
- [9] WANG S, HUANG X, LIU L, *et al.* Understanding the mechanism in aggregation ability between aerobic and anammox granular sludge from the perspective of exopolysaccharides [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101629.
- [10] CHEN H, ZOU M, ZHOU Y, *et al.* Monitoring the nitrous oxide emissions and biological nutrient removal from wastewater treatment: impact of perfluorooctanoic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123469.
- [11] YANG G, ZHANG N, YANG J, *et al.* Interaction between perfluorooctanoic acid and aerobic granular sludge [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115249.
- [12] WANG Y, WANG J, LIU Z, *et al.* Effect of EPS and its forms of aerobic granular sludge on sludge aggregation performance during granulation process based on XDLVO theory [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148682.
- [13] 贾学斌, 魏金亮, 张军, 等. 厌氧微生物降解苯酚过程中胞外蛋白及多糖变化分析[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(13): 20–25.
- JIA Xuebin, WEI Jinliang, ZHANG Jun, *et al.* Changes of extracellular proteins and polysaccharides in phenol degradation by anaerobic microorganism [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(13): 20–25 (in Chinese).
- [14] ADAV S S, LEE D, SHOW K, *et al.* Aerobic granular sludge: recent advances [J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(5): 411–423.
- [15] ZAMAN M, KIM M, NAKHLA G. Simultaneous partial nitrification and denitrifying phosphorus removal (PNDPR) in a sequencing batch reactor process operated at low DO and high SRT for carbon and energy reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131881.
- [16] JINDAKARAKED M, KHAN E, KAJITVICHYANUKUL P. Biodegradation of paraquat by *Pseudomonas putida* and *Bacillus subtilis* immobilized on ceramic with supplemented wastewater sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286(73): 117307.
- [17] HOU Y, GAN C, CHEN R, *et al.* Structural characteristics of aerobic granular sludge and factors that influence its stability: a mini review [J]. *Water*, 2021, 13(19): 2726.
-
- 作者简介: 韩宗朔(1999–), 男, 河北承德人, 博士研究生, 主要研究方向为污水处理及资源化利用。
- E-mail: 1310038356@qq.com
- 收稿日期: 2022-05-09
- 修回日期: 2022-07-05

(编辑: 沈靖怡)