

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.19.014

全氟辛酸对好氧颗粒污泥反应器的影响及作用机制

张祥霖¹, 王艳苹²

(1. 安徽水利水电职业技术学院 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 231603; 2. 合肥师范学院 化学与制药工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘要: 为探究新污染物全氟辛酸(PF)对好氧颗粒污泥(AGS)运行效能的影响,构建了实验室规模的AGS系统,通过控制进水PF浓度,在中温(35℃)条件下考察了PF对AGS运行效能及微生物群落特征的影响。结果表明,低浓度PF(低于0.5 mg/L)对AGS的运行效能及微生物群落影响不明显,而当PF浓度超过0.5 mg/L时,降低了AGS对污染物及营养盐的去除效果,尤其当PF浓度为4.0 mg/L时,出水COD浓度高达48.7~55.6 mg/L,相应去除率下降至73.5%~76.2%。PF降低了污泥浓度及有机质占比,但提高了颗粒污泥沉降性并刺激了胞外聚合物(EPS)的分泌,尤其是蛋白质的分泌,提高了蛋白质/多糖(PN/PS)值。微生物学分析表明,PF降低了变形菌门、绿弯菌门等门级别微生物以及可塑菌属、索氏菌属等属级别微生物的相对丰度。

关键词: 好氧颗粒污泥; 全氟辛酸; 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(2024)19-0087-07

Effect and Mechanism of Perfluorooctanoic Acid on Aerobic Granular Sludge Reactor

ZHANG Xiang-lin¹, WANG Yan-ping²

(1. School of Resources and Environment Engineering, Anhui Water Conservancy Technical College, Hefei 231603, China; 2. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China)

Abstract: This paper established a laboratory-scale aerobic granular sludge (AGS) system to investigate the influence of an emerging contaminant, perfluorooctanoic acid (PF), on the operational efficiency of AGS, and explored the impacts of PF on the operational efficiency and microbial community characteristics of AGS at a medium temperature (35℃) through controlling the concentration of PF in the influent. Low concentrations of PF (less than 0.5 mg/L) had no significant influence on the operating efficiency of AGS and the microbial community. However, when the PF concentration exceeded 0.5 mg/L, the performances of AGS for removing pollutants and nutrients were weakened, particularly when the PF concentration was 4.0 mg/L. The effluent COD was as high as 48.7–55.6 mg/L, and the corresponding removal efficiency dropped to 73.5%–76.2%. PF reduced the sludge concentration and the proportion of organic matter, yet enhanced the sedimentation of granular sludge and stimulated the secretion of extracellular polymeric substance (EPS), particularly the secretion of protein, and augmented the protein/polysaccharide (PN/PS) ratio. Microbiological analysis revealed that PF reduced the relative abundance of

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2017A598、KJ2017A604)

phyla such as *Proteobacteria* and *Chloroflexi*, and the relative abundance of genera such as *Plasticumulans* and *Thauera*.

Key words: aerobic granular sludge; perfluorooctanoic acid; extracellular polymeric substance; microbial community

好氧颗粒污泥(AGS)因其生物量高、沉降性能好、有机负荷和毒性耐受性高而被认为是最有前途的废水生物处理技术之一^[1]。与传统活性污泥法相比,生物反应器的体积大幅减小,并且不需要庞大的沉降装置。因此,好氧颗粒污泥技术在近年来受到越来越多的关注。

AGS的运行效率与污泥颗粒化程度、工况操作参数、工艺运行模式等密切相关^[2]。除上述因素能影响AGS运行效能外,废水中还含有一定量的新污染物,该类物质同样能影响微生物代谢,进而影响AGS运行效能。然而到目前为止,关于AGS和这些新污染物之间的相互作用信息较少。全氟辛酸(PF)是一种典型的有机化工原料,作为分散剂被广泛添加到四氟乙烯、氟橡胶等工业产品中^[3]。污水厂作为污水排入自然水体的最后一道屏障吸纳了大量PF,目前其已在水体环境中被广泛检出。PF具有极强的持久性、生物积累性,其在环境中的降解率有限。此外,PF是一类致癌物质,能引起微生物代谢活性降低^[4]。Yu等^[5]研究发现,20 mg/L的全氟辛烷磺酸对微生物生长和有机碳去除有负面影响,并降低了基因拷贝数。然而,到目前为止,PF对AGS的运行效能及颗粒化的影响鲜有报道。此外,PF对AGS内微生物群落特征的影响也不明确。弄清PF对AGS运行效能的影响并解析相关作用机制对AGS处理含PF废水具有一定的指导意义。

笔者以AGS和PF为研究对象,构建了实验室规模的AGS系统,在中温条件下调查了PF浓度对AGS运行效能的影响,分析了PF暴露下AGS特征的变化规律,探究了PF对AGS内微生物群落特征的影响,旨在为含PF污水资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

接种污泥取自某实验室A²/O工艺,经2.0 mm筛网过滤去掉杂质后备用。接种污泥的主要理化特征如下:pH为7.1±0.1、MLSS为4.5~5.3 g/L、MLVSS/MLSS值为0.71~0.76、总COD为6.1~6.5

g/L。

实验用水为某养殖区的生活污水,经0.45 μm滤膜过滤后备用。实验用水水质如下:pH为6.7~6.9、COD为180~230 mg/L、NH₄⁺-N为38~42 mg/L、磷酸盐为7.2~12.3 mg/L。此外,为提高微生物的代谢活性,向污水中投加3.0 mL/L的微量元素储备液。微量元素储备液的主要组成如下:0.43 g/L的ZnSO₄·7H₂O、0.014 g/L的H₃BO₄、0.99 g/L的MnCl₂·4H₂O、0.25 g/L的CuSO₄·5H₂O、0.19 g/L的NiCl₂·6H₂O、0.24 g/L的CoCl₂·6H₂O。

PF购于上海阿拉丁试剂有限公司,其纯度为96%,对光敏感,分子式为C₈H₁₅F₁₅O₂,Beilstein号为1809678。购买后的PF置于棕色瓶中储存。

1.2 实验方法

实验在5组相同的反应器中进行,反应器由树脂玻璃制成,体积为12 L,底部半径为14 cm,高为20 cm。反应器底部配有曝气盘,通过鼓风机及转子流量计控制好氧期溶解氧浓度约为3~5 mg/L。反应器距离顶部5 cm处设有出水口。反应器的排水比为65%。通过添加3.0 mol/L的NaOH控制进水初始pH为7.0±0.1,而在反应过程中不调控pH。此外,将不同浓度的PF储备液添加至反应器中以控制初始PF浓度分别为0、0.05、0.5、2.0和4.0 mg/L,且上述反应器分别定义为R0~R4。AGS的运行模式如下:缓慢进水5 min、厌氧60 min、好氧曝气180 min。上述反应器连续运行120 d,并定期取出水及污泥分析相关指标以探究PF暴露对AGS运行效能的影响。

1.3 分析项目及方法

水样经0.45 μm滤膜过滤后参照《水和废水监测分析方法》(第4版)检测COD、NH₄⁺-N、磷酸盐和污泥体积指数(SVI)等指标;MLSS、MLVSS采用重量法测定;胞外聚合物(EPS)采用热提取法进行提取,将20 mL污泥以4 000g离心5 min,丢弃上清液后再向剩余固体内注入45 mL 0.05%的氯化钠溶液,充分振荡1 min后在60℃下水浴60 min;混合液

经4 000g离心15 min,取上清液过0.45 μm 滤膜后即得到EPS。蛋白质(PN)和多糖(PS)分别采用福林酚法和蒽酮比色法测定,分别以牛血清白蛋白和葡萄糖为标准底物。反应器运行稳定后于100 d时取100 mL污泥样品进行测序分析。通过16S rRNA扩增子测序分析不同浓度PF暴露下AGS内微生物群落特征的变化。首先,将取自不同反应器的污泥样品储存在超低温冷冻机($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)中;然后,使用PowerSoil® DNA分离试剂盒从冷冻干燥的污泥样品中提取和纯化DNA;选择338F(5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3')和806R(5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3')引物对细菌16S rRNA基因V3-V4高变区进行PCR扩增;纯化后,将样品送往上海某生物医药公司进行微生物高通量测序。

2 结果与讨论

2.1 PF对AGS长期运行效能的影响

PF浓度对AGS去除COD的影响表明,当PF浓度低于0.5 mg/L时,PF对AGS的运行效果影响不显著。R0和R1在稳定期的出水COD浓度为11.3~15.6 mg/L,COD去除率高达92.8%~94.3%,表明低浓度PF未对AGS产生毒性作用。当PF浓度超过0.5 mg/L时,出水COD浓度逐渐升高,且当PF浓度为4.0 mg/L时,出水COD浓度提高至48.7~55.6 mg/L,COD去除率降至73.5%~76.2%。上述实验结果证实,当PF浓度超过0.5 mg/L时抑制了AGS对污染物的去除作用,且PF浓度越高,抑制作用越显著。高浓度PF抑制了微生物代谢活性,从而降低了微生物对COD的消耗。

图1为PF对AGS去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN及磷酸盐的影响。可知,当PF浓度为0.05 mg/L时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN及磷酸盐的去除率与空白组的差异不明显,并且在稳定期分别维持在94.2%~96.8%、71.9%~73.8%和93.4%~95.2%。说明低浓度PF未对AGS中微生物代谢产生毒性,因而低浓度PF组的AGS仍展示出较高的营养盐去除率。然而当PF浓度超过0.5 mg/L时,PF降低了营养盐去除率,且PF浓度越高,抑制效果越显著。在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除方面,当PF浓度为4.0 mg/L时,40~60 d的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仅为81.6%~82.3%,随着AGS内微生物对PF的逐渐适应,70 d后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率略升高至82.6%~84.6%,但仍显著低于其他组别。AGS对TN的去除主要依赖硝化

和反硝化过程,而高浓度PF会降低硝化细菌的代谢活性,从而降低生物脱氮效率。Chen等^[3]在传统活性污泥系统中同样发现,PF暴露导致PF-EPS偶联物降低了硝化速率,抑制脱氮过程。高浓度PF同样降低了AGS的生物除磷率,当PF浓度为4.0 mg/L时,磷酸盐去除率下降至80.6%~82.4%,远低于空白组的91.5%~93.4%。可见,高浓度PF会降低聚磷菌(PAO)的代谢活性,从而降低了对磷酸盐的去除效果。

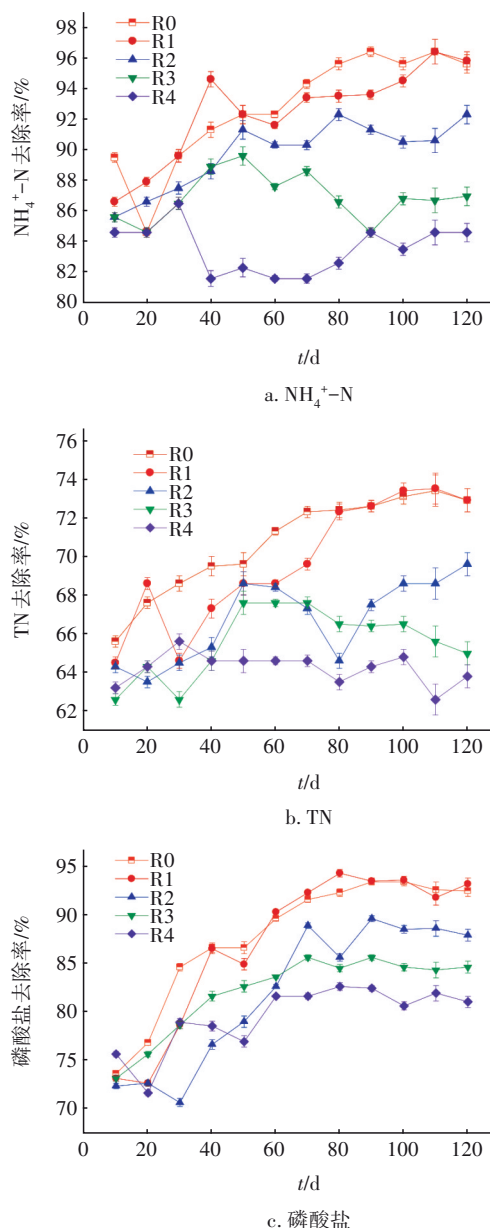


图1 PF对AGS去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN及磷酸盐的影响

Fig.1 Effect of PF concentration on $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN and phosphate removal by AGS

2.2 PF对AGS污泥特征的影响

图2为PF对AGS运行期间MLSS及MLVSS/MLSS的影响。

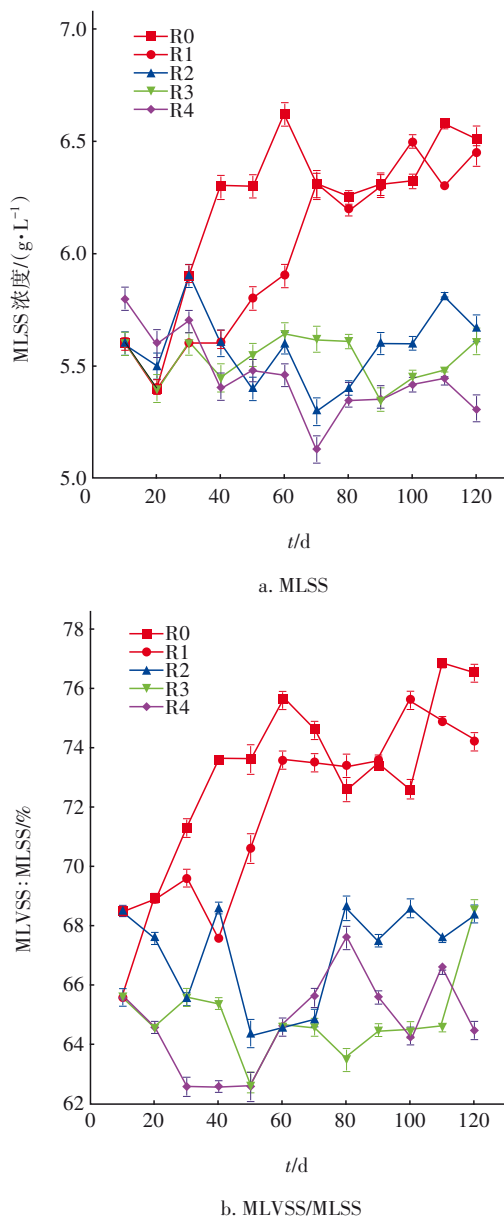


图2 PF对AGS运行期间MLSS及MLVSS/MLSS的影响
Fig.2 Effect of PF concentration on MLSS and MLVSS/MLSS during AGS operation

从图2(a)可以看出,R0和R1组的MLSS浓度随时间呈现先升高后稳定的变化趋势,而且在稳定期内高达6.31~6.58 g/L。高浓度PF则降低了污泥浓度,当PF浓度由0.5 mg/L提高至4.0 mg/L时,AGS稳定期内MLSS浓度由5.6~5.8 g/L下降至5.1~5.4 g/L。从图2(b)可以看出,低浓度PF对MLVSS/MLSS的影响不明显,而当PF浓度超过0.5 mg/L时,

MLVSS/MLSS明显下降,尤其当PF浓度为4.0 mg/L时,MLVSS/MLSS下降至64.7%~67.2%,显著低于空白组的73.4%~76.8% ($p < 0.05$)。高浓度PF对微生物产生了毒性,从而导致AGS中MLVSS浓度的下降。

图3为PF对AGS沉降性能的影响。可以看出,前20 d,各组别的SVI均高于81.6 mL/g,说明AGS在驯化期内的沉降性能不理想。随着驯化过程的结束,各组别的SVI均下降,但PF为0.05 mg/L组的SVI与空白组基本相同,说明低浓度PF对AGS沉降性能的影响不显著,这与PF对AGS污泥浓度的影响规律相同。但当PF浓度超过0.5 mg/L时,SVI明显下降,即提高了污泥的沉降性能,降低了污泥后续处理成本。PF浓度越高,SVI下降越显著,尤其当PF浓度为4.0 mg/L时,AGS稳定期的SVI下降至52.6~56.8 mL/g,远低于空白组,即沉降性能较好。这是由于高浓度的PF刺激了AGS中EPS的分泌,提高了污泥的聚集性,强化了泥水分离。有研究证实,AGS中的EPS含量越高,污泥越紧密,絮体的沉降性能越好^[6]。

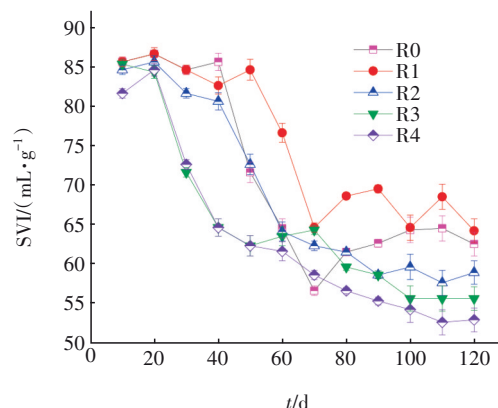


图3 PF对AGS沉降性能的影响
Fig.3 Effect of PF on settleability of AGS

EPS主要由PN及PS构成,且PN/PS对AGS颗粒化程度、稳定性及营养盐的去除具有重要影响,此外EPS还能作为屏障抵御外部的不良环境^[7]。图4为PF对EPS含量及组分的影响。在PF暴露过程中,每隔30 d取污泥样品进行EPS含量及组分分析。当PF浓度低于0.5 mg/L时,PF对EPS含量及组分的影响不明显。稳定运行期间,R0组和R1组的EPS含量均维持在67.9~69.5 mg/g,PN维持在31.6~33.2 mg/g,PS维持在18.6~19.1 mg/g。然而,

当PF浓度高于0.5 mg/L时, EPS含量有所提高, 尤其是PN的含量。当PF浓度由0.5 mg/L提高至4.0 mg/L时, EPS含量由72.6~73.5 mg/g增加至78.5~79.2 mg/g, PN含量由35.6~36.8 mg/g增加至37.8~38.9 mg/g, PS含量略有增加, 但增加幅度低于PN。研究证实, 新出现的环境相关污染物(如抗生素和纳米颗粒)可以刺激微生物分泌更多的EPS, 形成细胞外网络结构, 以保护细胞功能免受损害^[8]。高浓度的PF刺激了AGS内微生物大量分泌EPS以抵御PF的生物毒性。

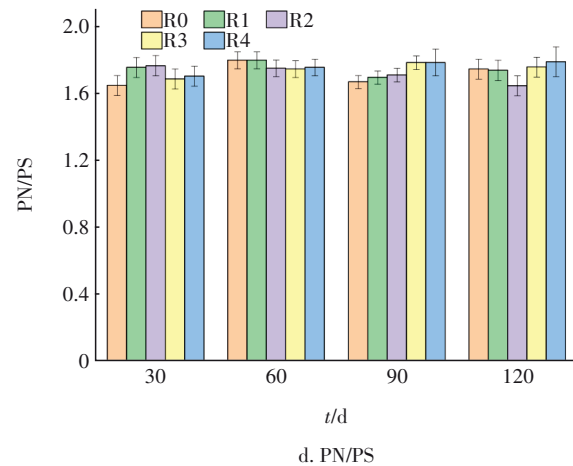
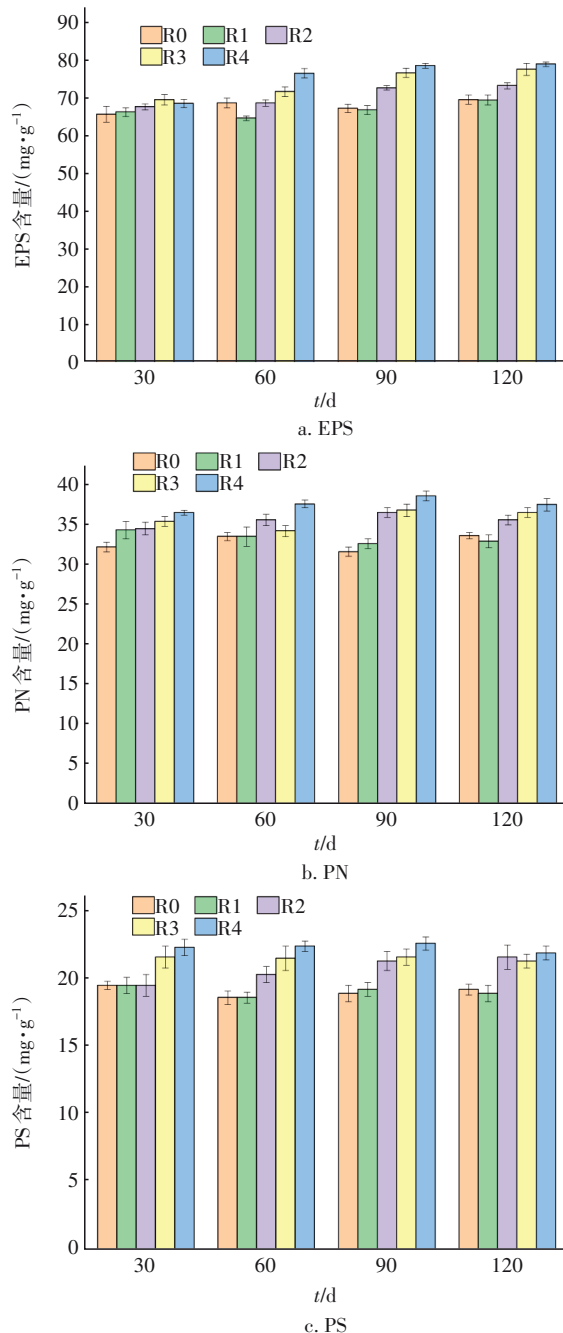


图4 PF对EPS含量及组分的影响
Fig.4 Effect of PF concentration on content and composition of EPS

PN/PS与微生物细胞表面的疏水性密切相关。低浓度的PF对PN/PS影响不明显, 而当PF浓度超过0.5 mg/L时, 运行稳定期PF促进了PN/PS的升高。当PF浓度由0.5 mg/L增加至4.0 mg/L时, PN/PS由稳定期的1.69~1.76升高至1.79~1.82。研究证实, 细胞表面疏水性的增强, 促进了细胞聚集, 絮状活性污泥的沉降性能增强^[8]。高浓度PF组别的PN/PS升高也是导致SVI下降的原因之一。

2.3 PF对AGS中微生物群落特征的影响

微生物群落特征对AGS性能具有重要影响, 在反应器稳定运行期间取污泥样品(第110天的样品)进行16S rRNA测序。图5为PF对微生物在门水平上的影响。

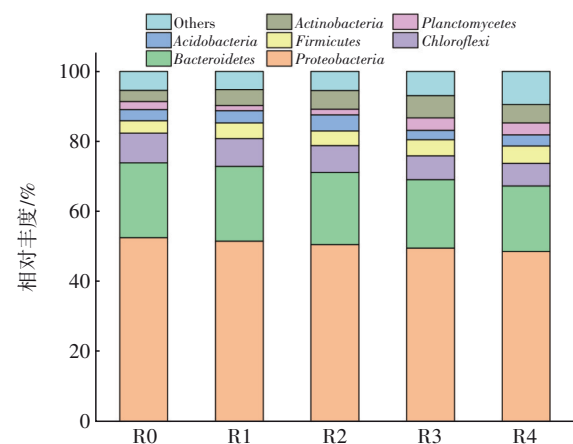


图5 PF对微生物在门水平上的影响
Fig.5 Effect of PF concentration on microorganisms at phylum level

从图5可以看出, 变形菌门(*Proteobacteria*)、拟

杆菌门(*Bacteroidetes*)和绿弯菌门(*Chloroflexi*)是各组别中主要的门级别微生物,相对丰度高达73.8%~82.4%。上述3种微生物也常在AGS系统中被检出。但PF降低了变形菌门的相对丰度,当PF浓度由0.5 mg/L提高至4.0 mg/L时,变形菌门的相对丰度由50.6%下降至48.2%。研究证实,变形菌门在污水处理过程中的主要作用是脱氮除磷与去除有机物^[9]。此外,当PF浓度为2.0 mg/L和4.0 mg/L时,绿弯菌门的相对丰度下降至6.5%~6.8%,低于空白组。绿弯菌门为异养菌,会消耗有机物,如胞外聚合物、溶解性有机物等^[10]。上述结果证实了PF能影响AGS中微生物的群落特征,并降低了变形菌门、绿弯菌门等关键微生物的相对丰度。

图6为PF对微生物在属水平上的影响。空白组中,可塑菌属(*Plasticicumulans*)、动胶菌属(*Zoogloea*)、硝化螺旋菌属(*Nitrospira*)、索氏菌属(*Thauera*)是属水平上的优势微生物,尤其是可塑菌属,其在各组别中的相对丰度高达16.5%~23.3%。研究证实,可塑菌属是活性污泥中的主要菌属,能利用多种有机化合物作为碳源,例如醋酸盐、丙酸盐等^[11],同时还具有一定的脱氮能力^[12]。PF降低了AGS中可塑菌属的相对丰度,尤其在PF浓度为4.0 mg/L时,可塑菌属的相对丰度下降至16.5%,低于其他组别。

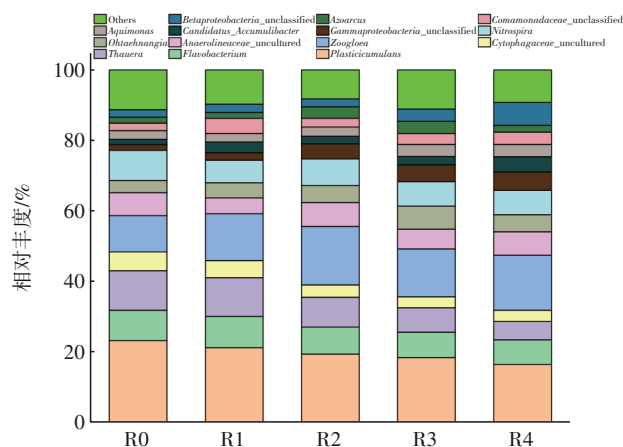


图6 PF对微生物在属水平上的影响

Fig.6 Effect of PF concentration on microorganisms at genus level

索氏菌属是典型的反硝化菌属,其仅含有硝酸还原酶,只能在厌氧的环境下将 NO_3^- -N还原为 NO_2^- -N^[13]。当PF浓度为4.0 mg/L时,索氏菌属的相对丰度降至5.2%,远低于空白组和低浓度PF组

别的10.9%~11.2%。高浓度的PF降低了反硝化菌属的相对丰度也是导致AGS生物脱氮性能下降的原因之一。动胶菌属是污水生物处理中重要的化能异养型兼性好氧菌,其对有机物和氮均有一定的去除能力,并且是形成菌胶团的主导功能菌属^[14]。R2~R4中,动胶菌属的相对丰度为13.6%~16.5%,而R0和R1的则为10.2%~13.2%。可见,高浓度的PF提高了AGS中动胶菌属的相对丰度,动胶菌属与污泥沉降性相关,这与图3的结果一致。高浓度PF可降低AGS中负责有机物消耗及生物脱氮除磷关键菌属的相对丰度,从而降低了对污染物和营养盐的去除效果。

3 结论

① 当PF浓度超过0.5 mg/L时,降低了AGS对COD和营养盐的去除效果,且当PF浓度为4.0 mg/L时,对COD、 NH_4^+ -N及磷酸盐的去除率下降至73.5%~76.2%、82.6%~84.6%和80.6%~82.4%。高浓度PF降低了微生物对有机物及营养盐的去除效果。

② PF能影响活性污泥特性,当其浓度超过0.5 mg/L时,可降低污泥浓度和MLVSS/MLSS值。但高浓度PF刺激了EPS分泌,尤其是PN含量,并提高了PN/PS值。PF暴露导致EPS含量增加,从而有利于AGS沉降。

③ PF影响了活性污泥中微生物的群落特征,当其浓度超过0.5 mg/L时,可降低门水平上变形菌门和绿弯菌门的相对丰度,在属水平上降低了可塑菌属、索氏菌属的相对丰度,从而抑制了污染物及营养盐的去除。

参考文献:

- [1] 汪彪,姚昕,刘绍根,等. 连续流好氧颗粒污泥形成影响因素及应用研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(4): 7-15.
WANG Biao, YAO Xin, LIU Shaogen, et al. Research progress on influencing factors and application of continuous flow aerobic granular sludge [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(4): 7-15(in Chinese).
- [2] 付香云,余诚,王凯军,等. 连续流培养好氧颗粒污泥研究进展[J]. 中国环境科学, 2022, 42(4): 1726-1736.
FU Xiangyun, YU Cheng, WANG Kaijun, et al.

- Research advances on continuous flow aerobic granular sludge cultivation [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(4): 1726–1736(in Chinese).
- [3] CHEN H B, ZOU M, ZHOU Y 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.
- [4] GRIGORIEV S A, FATEEV V N, BESSARABOV D G, *et al.* Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (49): 26036–26058.
- [5] YU X L, NISHIMURA F, HIDAKA T. Impact of long-term perfluorooctanoic acid (PFOA) exposure on activated sludge process [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(4):134.
- [6] YE C C, YANG X P, ZHAO F J, *et al.* The shift of the microbial community in activated sludge with calcium treatment and its implication to sludge settleability [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207: 11–18.
- [7] 李冬,李悦,杨敬畏,等. 提高SBR好氧颗粒污泥脱氮除磷性能的策略调控[J]. *中国环境科学*, 2022, 42 (10): 4581–4587.
- LI Dong, LI Yue, YANG Jingwei, *et al.* Strategy regulation to improve the nitrogen and phosphorus removal performance of SBR aerobic granular sludge [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42 (10) : 4581–4587(in Chinese).
- [8] BARROS A R M, ARGENTA T S, DE CARVALHO C A, *et al.* Effects of the antibiotics trimethoprim (TMP) and sulfamethoxazole (SMX) on granulation, microbiology, and performance of aerobic granular sludge systems[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127840.
- [9] 卢宇翔,农志文,宿程远,等. 微曝气-ABR处理养猪废水及微生物群落分布[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 36(4):90–98.
- LU Yuxiang, NONG Zhiwen, SU Chengyuan, *et al.* Efficiency and micro-ecology of microaeration-anaerobic baffled reactor treating swine wastewater[J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 36(4): 90–98(in Chinese).
- [10] 闫刚,李田,徐乐中,等. 基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(10):4324–4331.
- LÜ Gang, LI Tian, XU Lezhong, *et al.* Quick start-up performance of combined ANAMMOX reactor based on different inoculated sludge types [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4324–4331(in Chinese).
- [11] CAI X, WEN P, YUAN Y, *et al.* Identification of nitrogen-incorporating bacteria in a sequencing batch reactor: a combining cultivation-dependent and cultivation-independent method [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123964.
- [12] 高春娣,杨箫阳,欧家丽,等. 丝状菌膨胀污泥好氧颗粒化稳定性及微生物多样性[J]. *环境科学*, 2022, 43 (7):3718–3729.
- GAO Chundi, YANG Xiaoyang, OU Jiali, *et al.* Aerobic granulation stability and microbial diversity of filamentous bacteria expanded sludge[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(7): 3718–3729(in Chinese).
- [13] 王康舟,吕恺,邵贤明,等. 基于MBBR的部分反硝化耦合厌氧氨氧化深度脱氮[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(17): 15–20.
- WANG Kangzhou, LÜ Kai, SHAO Xianming, *et al.* Advanced nitrogen removal through partial denitrification coupled with Anammox process in MBBR [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(17): 15–20(in Chinese).
- [14] SUN H W, SHI W Y, CAI C J, *et al.* Responses of microbial structures, functions, metabolic pathways and community interactions to different C/N ratios in aerobic nitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123422.
-
- 作者简介:**张祥霖(1983–),男,安徽合肥人,硕士,讲师,主要从事水处理和环境生物技术研究。
E-mail:361331650@qq.com
收稿日期:2023–05–24
修回日期:2023–06–09

(编辑:任莹莹)