

# 改性凝胶球包埋活性污泥对污水中重金属的响应

陈明飞<sup>1</sup>, 许海琴<sup>1</sup>, 蒋秋明<sup>2</sup>, 王兴荣<sup>2</sup>, 杨志科<sup>2</sup>, 李冰冰<sup>1</sup>, 王燕<sup>1,3</sup>,  
李激<sup>1,4,5</sup>

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 上海上实龙创智慧能源科技股份有限公司, 上海 200436; 3. 无锡普汇环保科技有限公司, 江苏 无锡 214028;  
4. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 5. 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

**摘要:** 采用改性凝胶球包埋活性污泥,并将其用作毒性预警中的优化生物载体,结合水相指标和微生物活性指标,综合分析重金属对水质和凝胶球包埋活性污泥的影响。结果表明,经聚氧化丙烯三醇(PPT)改性的凝胶球具有较大的比表面积和较小的孔径。当进水中存在  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  时,水相指标 pH 值、电导率和氧化还原电位(ORP)均存在明显的变化;比耗氧速率(SOUR)、氨氧化速率(AUR)和污泥电子传递体系(ETS)活性等微生物活性指标也与重金属种类和浓度相关;微量重金属有助于提高微生物活性,但高浓度重金属则会抑制微生物活性。 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  对 ETS 活性的半抑制浓度分别为 8.71、44.11 和 19.94 mg/L。

**关键词:** 活性污泥; 重金属; 改性凝胶球; 包埋颗粒; 毒性预警

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0008-08

## Response of Modified Gel Sphere Embedded Activated Sludge to Heavy Metals in Sewage

CHEN Ming-fei<sup>1</sup>, XU Hai-qin<sup>1</sup>, JIANG Qiu-ming<sup>2</sup>, WANG Xing-rong<sup>2</sup>, YANG Zhi-ke<sup>2</sup>,  
LI Bing-bing<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1,3</sup>, LI Ji<sup>1,4,5</sup>

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;  
2. Shanghai SHC-Longchuang Smarter Energy Technology Co. Ltd., Shanghai 200436, China;  
3. Wuxi Puhui Environmental Protection Technology Co. Ltd., Wuxi 214028, China; 4. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 5. Jiangsu University Water Treatment Technology and Materials Collaborative Innovation Center, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Activated sludge was embedded in modified gel sphere and was used as an optimized biological carrier in toxicity warning, and the effects of heavy metals on water quality and activated sludge embedded in gel sphere were comprehensively analyzed in combination with water phase indexes and microbial activity indexes. Gel spheres modified by polyoxypropylene triol (PPT) had higher specific surface area and smaller pore size. The pH, conductivity and oxidation reduction potential (ORP) of the sewage were significantly influenced by  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$ . Microbial activity indexes such as specific

oxygen uptake rate (SOUR), ammonia uptake rate (AUR) and electron transport system (ETS), were closely related to heavy metal species and concentrations. Trace heavy metals could improve microbial activity, but high concentrations of heavy metals could inhibit microbial activity. The semi-inhibitory concentrations of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  on ETS activity were 8.71 mg/L, 44.11 mg/L and 19.94 mg/L, respectively.

**Key words:** activated sludge; heavy metal; modified gel sphere; embedded particle; toxicity warning

国内污水厂的处理工艺以活性污泥法为主,若含有毒有害物质的废水进入污水处理厂,会对活性污泥产生毒害作用,影响微生物活性,导致微生物群落的不利转变,降低微生物对污染物的去除效率。Koh 等人<sup>[1]</sup>研究发现,由于某种未知物质进入污水收集系统,造成污水处理厂活性污泥系统完全失效。已有研究表明,印染、电镀废水中含有的重金属具有较强毒性,对活性污泥有一定影响,浓度过高时,甚至会导致活性污泥大量死亡<sup>[2]</sup>,其中  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  是我国城市污水处理厂中常见的有毒重金属<sup>[3]</sup>。因此,急需对进水毒性进行实时监测,以保障污水处理厂的正常运行。

目前毒性预警装置主要基于呼吸速率、生物传感器、发光菌、大型蚤和藻等多种方法<sup>[4]</sup>,其中大部分方法由于研究时间较短,尚未建立统一的标准,不利于推广应用。传统的呼吸速率法由于标准统一、原理简单、可操作性强,在实际工程中被开发设计成不同的毒性预警装置,并得到了广泛应用<sup>[5]</sup>。但呼吸速率法也存在一些缺点,黄伟明<sup>[6]</sup>研究发现以呼吸速率为基本原理的毒性预警装置主要存在生物量不稳定的问题,生物量的波动容易导致比耗氧速率(SOUR)测定值存在较大误差,故采用载体生物膜代替活性污泥,设计并开发了在线呼吸速率仪,可有效指示污水处理厂进水对微生物的影响。但是,小试研究表明,载体生物膜在小容积曝气条件下长期运行时易脱落,生物量稳定性改善效果不明显。聚乙烯醇(PVA)水凝胶因具有三维网络结构、孔隙发达且密度接近颗粒污泥,有较高的微生物亲和性,常被用于微生物包埋剂<sup>[7]</sup>;而且凝胶球作为一种多孔材料,对重金属有吸附作用<sup>[8]</sup>,重金属被吸附富集在凝胶球周围,可以更快地与凝胶球中的活性污泥接触,提高凝胶球对重金属预警的灵敏性。但是纯PVA水凝胶交联过程不均匀,制备的凝胶球传质性能较差。因此需要通过改性凝胶球来提升其传质性

能。笔者以改性凝胶球包埋活性污泥作为毒性预警装置的优化生物载体,结合水相特征指标和微生物活性指标,分析重金属对水质及凝胶球包埋活性污泥的影响,旨在为污水处理厂进水重金属预警提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 包埋颗粒的制备

#### 1.1.1 活性污泥驯化

以无锡市某市政污水处理厂好氧池活性污泥(AS)作为接种污泥,采用序批式间歇反应器(SBR)装置进行培养驯化。进水水质如下:COD 为 300 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为 25 mg/L, TP 为 4 mg/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为 0.15 mg/L,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为 0.03 mg/L,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为 0.12 mg/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为 1.5 mg/L,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为 0.15 mg/L, EDTA 为 0.04 mg/L,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为 0.06 mg/L,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为 0.12 mg/L。驯化过程中,通过改变进水氮源浓度以调节 C/N 值,氨氮浓度每 10 d 改变一次,依次为 25、35、45 mg/L。培养过程中通过添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调节进水 pH 值在 7.5 ~ 8.5,以满足硝化菌最佳生存条件。污泥间歇培养 30 个周期后, SOUR 由 19.3 mg/(gVSS · h) 提升到 21.87 mg/(gVSS · h), 氨氧化速率(AUR)由 2.0 mg/(gVSS · h) 提升到 2.64 mg/(gVSS · h),污泥的硝化性能良好。

#### 1.1.2 包埋颗粒的制备

选择 PVA、海藻酸钠(SA)作为主要的包埋材料,同时添加少量聚氧化丙烯三醇(PPT)作为增韧剂。选择饱和硼酸  $\text{CaCl}_2$  溶液作为交联剂,使用  $\text{NaHCO}_3$  调节交联剂的 pH 值,以冷冻-解冻方法增加凝胶球强度,同时采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液进一步交联以减轻硼酸对微生物活性的影响。采用滴定法制成球形颗粒,硝化污泥与包埋载体混合液在蠕动泵的作用下,滴入含有交联剂的烧杯中,混合液液滴在磁力搅拌器的作用下与交联剂充分接触固化成一定形状

的颗粒。包埋颗粒的具体制备步骤见图1。制备好的凝胶球使用前放入模拟废水中并曝气,使其恢复活性。试验研究发现,曝气3 d后氨氮去除率恢复至70%左右并保持稳定,凝胶球活性得到恢复。

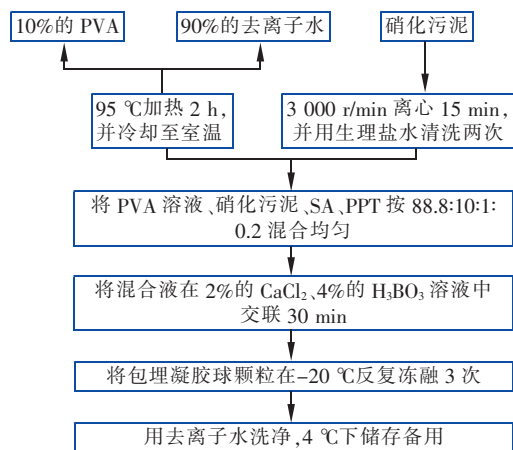


图1 包埋颗粒的制备流程

Fig. 1 Preparation process of embedded particle

## 1.2 试验方法

取100 mL凝胶包埋颗粒加入到400 mL不同浓度重金属溶液中,进行搅拌、曝气,将DO控制在1~2 mg/L,在曝气过程中测定溶液中重金属离子浓度以及氧化还原电位(ORP)、pH值、电导率等水相指标的变化。曝气结束后对凝胶包埋颗粒中活性污泥的SOUR、AUR和污泥电子传递体系(ETS)活性等微生物活性指标进行测试。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 微生物群落多样性

样品中DNA的提取选用土壤基因组提取试剂盒(柱型,艾比根)。将DNA产物作为模板,采用细菌16S rDNA扩增的通用引物341F(5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3')和785R(5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3')。PCR反应扩增体系为25  $\mu$ L,成分为:2  $\mu$ L的Taq Buffer(10  $\times$  Ex)缓冲液、1  $\mu$ L的dNTP、0.5  $\mu$ L的正反向引物、0.1  $\mu$ L的Takara Ex Taq聚合酶和10 ng的DNA提取物,加超纯水至25  $\mu$ L,混匀、离心。第1轮PCR反应条件为:94  $^{\circ}$ C变性3 min,94  $^{\circ}$ C变性10 s,55  $^{\circ}$ C退火15 s,72  $^{\circ}$ C延伸30 s,共循环20次,最后在72  $^{\circ}$ C下保持7 min。PCR反应的第1轮产物纯化后直接进行第2轮扩增纯化,反应条件为:94  $^{\circ}$ C变性3 min,94  $^{\circ}$ C变性10 s,55  $^{\circ}$ C退火15 s,72  $^{\circ}$ C延伸30 s,共循环5次,最后在72  $^{\circ}$ C下保持7 min。第2轮扩

增纯化后将样品置于-20  $^{\circ}$ C下保存<sup>[9]</sup>。数据库的建立在上海晶能生物有限公司完成。

### 1.3.2 ETS活性

ETS活性是评价污泥活性的方法之一,其通过测定好氧微生物呼吸活性间接指示活性污泥的生物活性<sup>[10]</sup>。本研究利用TTC(2,3,5-氯化三苯基四氮唑)在微生物电子传递体系的作用下接受电子而还原产生三苯基甲酯(TF),以此表征活性污泥的ETS活性<sup>[11]</sup>。当污水中出现重金属等毒性物质时,污泥的ETS活性可较早地预知微生物活性的改变,甚至可反映出毒性物质影响污泥活性的等级。

取2 mL充分曝气后的活性污泥,加入2 mL 0.1 mol/L的葡萄糖溶液、2 mL TTC(0.5%,质量分数)、2 mL Tris-HCl(pH值=7.6)、2 mL 6%的Na<sub>2</sub>S,放置摇床于35  $^{\circ}$ C下振荡12 h;再加入5 mL乙酸乙酯振荡摇匀以萃取TF,取上清液在490 nm处测吸光度。另取2 mL活性污泥加入1 mL甲醛,其余步骤同上,作为对照组。

### 1.3.3 常规测试项目与方法

改性包埋颗粒的孔结构参数采用Belsorp-Max型全自动比表面及孔隙分布测定仪测定,傅里叶变换红外光谱(FTIR)采用Nicolet is10型傅里叶变换红外光谱仪测定,表面特征采用SU8010型微生物扫描电镜(SEM)观察。重金属浓度采用AAF-7000F型原子吸收分光光度计测定;DO浓度、pH值、ORP、电导率分别使用WTW FDO 925-3、Sentix 940-3、Sentix ORP T-900和TetraCon 925-3便携式多参数水质分析仪测定;SOUR和AUR参考文献[12]中的方法测定;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N等常规水质指标采用国家标准方法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包埋颗粒的性能表征

#### 2.1.1 孔结构参数

采用PPT改性后的凝胶球包埋颗粒比表面积为1.527 9 m<sup>2</sup>/g,高于李婧等人<sup>[13]</sup>制备的PVA包埋颗粒的比表面积(0.585 m<sup>2</sup>/g);平均孔径为39.362 nm,总孔容积为0.015 cm<sup>3</sup>/g,可为微生物提供更多有效接触和附着的比表面积,而Yan等人<sup>[14]</sup>制备的海藻酸钠包埋颗粒的比表面积为0.558 6 m<sup>2</sup>/g、孔径为1 033.13 nm,有研究表明,孔洞和缝隙的存在能够保护微生物免受水力扰动和冲刷的影响,并且孔径的减小有利于减弱水力冲击的影响<sup>[15]</sup>,使包埋



颗粒强度增大。活性污泥体系内绝大多数细菌的直径大于 200 nm,包埋材料中分子和原子的直径范围为 0.144 ~ 0.38 nm<sup>[16]</sup>,而改性包埋颗粒的平均孔径为 39.362 nm,这有利于载体内外污染物和代谢产物的高效传质,并防止微生物的流失,有利于微生物的生长和提高微生物对外界不利环境的耐受性。

### 2.1.2 红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱仪对改性凝胶球包埋颗粒进行分析,结果表明,其在 3 437 cm<sup>-1</sup>处有很强的透射峰,这是一—OH 的伸缩振动峰,主要是由于 PVA 的高亲水性导致分子间和分子内的氢键产生了伸缩振动<sup>[17]</sup>;在 2 918 和 1 384 cm<sup>-1</sup>处的透射峰分别是 C—H 的对称伸缩振动峰和面内弯曲振动峰<sup>[18]</sup>;在 1 631 和 1 112 cm<sup>-1</sup>处的透射峰分别是海藻酸中的一COO 和—C—O 的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>。

## 2.2 包埋颗粒的微生物特性

### 2.2.1 表观特征

图 2 为包埋颗粒切面扫描电镜照片。可以看出,包埋活性污泥颗粒内部具有良好的孔隙度,能够形成致密的网状结构,有利于氧气和营养物质的传输。活性污泥中主要为杆状菌,并以团状形式负载在孔道内,表明包埋颗粒可以成为微生物生长繁殖的良好载体。由于颗粒内外存在溶解氧浓度梯度,使好氧菌易于分布在颗粒表层及浅表层,同时,微生物细胞分泌的高蛋白黏附分子以及多糖等胞外聚合物疏松地附着在细胞壁表面,有助于吸附基质<sup>[20]</sup>。Bae 等人<sup>[21]</sup>对包埋颗粒进行观测,发现载体表面微生物聚合物主要是由细菌和胞外聚合物组成,胞外聚合物能帮助氨氧化细菌更好地附着并稳定地进行亚硝化反应,因此包埋颗粒可以有效负载活性污泥并维持其硝化能力。

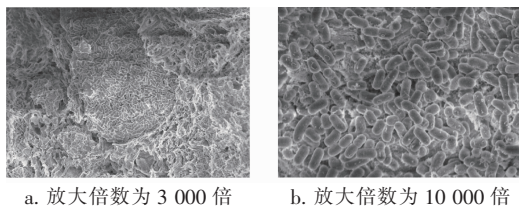


图 2 包埋颗粒切面扫描电镜照片

Fig.2 SEM pictures of the embedded particle section

### 2.2.2 微生物种群多样性

包埋颗粒的微生物多样性指数见表 1。可知,初始污泥中 OTU 数量及 Chao、Shannon 生物多样性

指数最高,包埋成凝胶球后有所降低,说明包埋过程中,环境的变化如硼酸和反复冻融可能使部分微生物失活死亡。凝胶球外部 OTU 数量高于凝胶球内部,原因可能是凝胶球内部缺少氧气,部分需氧菌不适应环境而被淘汰。总体 Alpha 多样性指数变化不大,微生物可以在凝胶球内很好地生长。

表 1 包埋颗粒的 Alpha 多样性指数

Tab.1 Alpha diversity indexes of embedded particle

项 目	Observed-OTU	Chao	Shannon	Shannoneven
初始污泥	441	447.88	4.926 8	0.809 1
凝胶球外部	423	441.47	4.326 2	0.715 4
凝胶球内部	411	432.75	3.955 8	0.657 3

包埋颗粒在门水平上的微生物菌群组成如图 3 所示。可知,3 个样品中的细菌门都比较丰富,以 *Proteobacteria* (变形菌门)、*Bacteroidetes* (拟杆菌门) 为主,这两种菌门都是活性污泥系统中的功能性菌群,主要参与有机物的降解和脱氮除磷过程<sup>[22]</sup>。*Nitrospirae* (硝化螺旋菌门) 是活性污泥脱氮过程的重要参与菌门,硼酸交联反应中,*Nitrospirae* 的丰度逐渐降低,这可能是由于易受外界条件影响的硝化菌不适应酸性环境,且凝胶球内部氧气浓度较低,硝化菌丰度相较于外部偏低。由此表明,在凝胶包埋过程中,功能性菌群在不断应对环境变化,从而引起了微生物群落结构的改变。

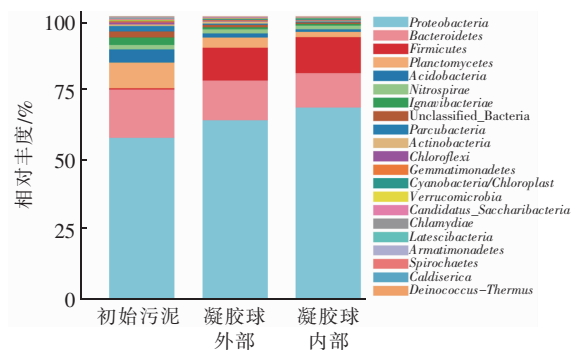


图 3 包埋颗粒在门水平上的微生物菌群组成

Fig.3 Microbial community composition of embedded particle at phylum level

包埋颗粒在属水平上的微生物菌群组成如图 4 所示。在凝胶包埋过程中具有脱氮除磷功能的 *Dechloromonas* 的相对丰度始终较高<sup>[23]</sup>。活性污泥中的 *Nitrospira* (硝化螺旋菌属) 是一类重要的菌属,其可合成 AHLs (C6 - HSL、C8 - HSL 等) 类信号分子,促进生物膜的形成<sup>[24]</sup>。与门水平分析结果相似,*Nitrospira* 的相对丰度均呈微弱下降趋势,说明

包埋过程中硝化菌属活性仅受到部分抑制,凝胶球内部的硝化菌丰度低于凝胶球外部,这可能是因为凝胶球内部氧气浓度相对偏低,好氧硝化菌的生长受到抑制。

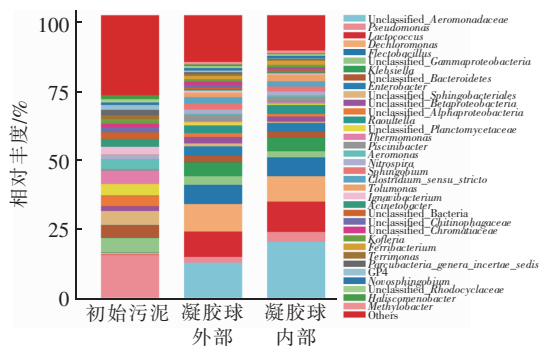


图4 包埋颗粒在属水平上的微生物菌群组成

Fig. 4 Microbial community composition of embedded particle at genus level

## 2.3 重金属对包埋颗粒的影响

### 2.3.1 重金属离子浓度的变化

加入包埋颗粒后,水体中重金属浓度的变化见图5(仅以 $Zn^{2+}$ 为例, $Cd^{2+}$ 和 $Cr^{6+}$ 浓度变化与 $Zn^{2+}$ 浓度变化趋势一致,限于篇幅不一一列出)。可知,重金属离子的去除速率随吸附时间的增加而降低,这是因为在初始反应过程中,包埋颗粒表面具有大量的吸附活性点位,如羧基、羟基和不饱和离子等,因此反应速度快、吸附效率高,随着时间的延长,吸附逐渐达到平衡,去除率趋于稳定。吸附的重金属聚集在包埋颗粒周围,可以提高包埋活性污泥微生物活性受影响的灵敏性。

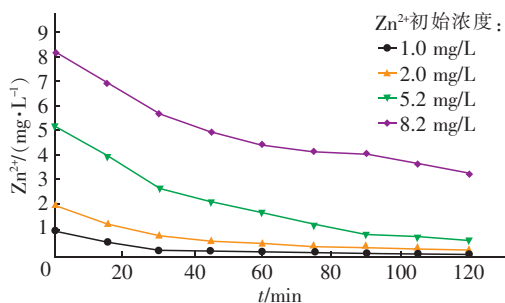


图5  $Zn^{2+}$  浓度的变化

Fig. 5 Change of  $Zn^{2+}$  concentration

### 2.3.2 水相特征指标

加入包埋颗粒后,不同重金属浓度水体中ORP、pH值和电导率的变化见图6(仅以 $Zn^{2+}$ 为例,含 $Cd^{2+}$ 和 $Cr^{6+}$ 水体中的指标变化趋势与含 $Zn^{2+}$ 水体的变化趋势一致,限于篇幅不一一列出)。由图6

(a)可知,随着 $Zn^{2+}$ 浓度的增加,水体ORP值亦升高。在包埋颗粒对重金属响应的过程中,ORP值总体呈先升高后降低的趋势,这是由于包埋颗粒放入水中后,其附着的硼酸等具有氧化性的物质溶解到水体中,当包埋颗粒与水体中的物质交换稳定后,水体的ORP值不再升高,而包埋颗粒对重金属具有一定的吸附作用,水体中的重金属浓度下降,导致ORP值降低。由图6(b)可知,当水体中加入重金属离子后,在电离平衡作用下,水体呈现弱酸性,重金属离子浓度越高,溶液pH值就越低。加入包埋颗粒后,在其吸附作用下,重金属离子浓度降低,pH值逐渐升高。由图6(c)可知,当重金属离子浓度升高时,电导率也随之升高。加入包埋颗粒的溶液电导率随时间的延长而升高,这是因为包埋的活性污泥中含有导电性能较好的物质,在包埋颗粒与溶液进行物质交换的过程中,导电类物质被释放到水体中。

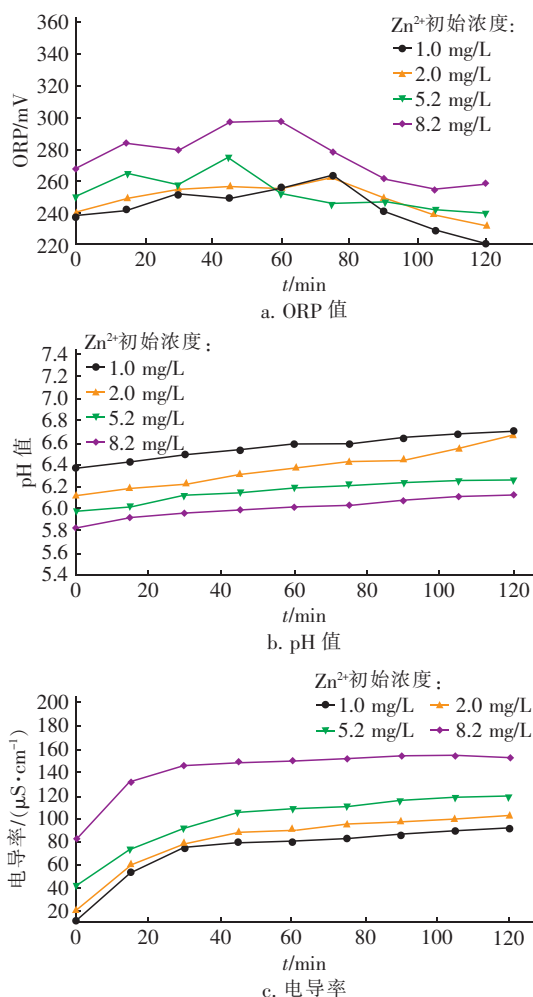


图6 ORP、pH值和电导率的变化

Fig. 6 Change of ORP, pH and conductivity

### 2.3.3 微生物活性指标

水中的重金属离子对包埋活性污泥 SOUR 和 AUR 的影响见图 7。

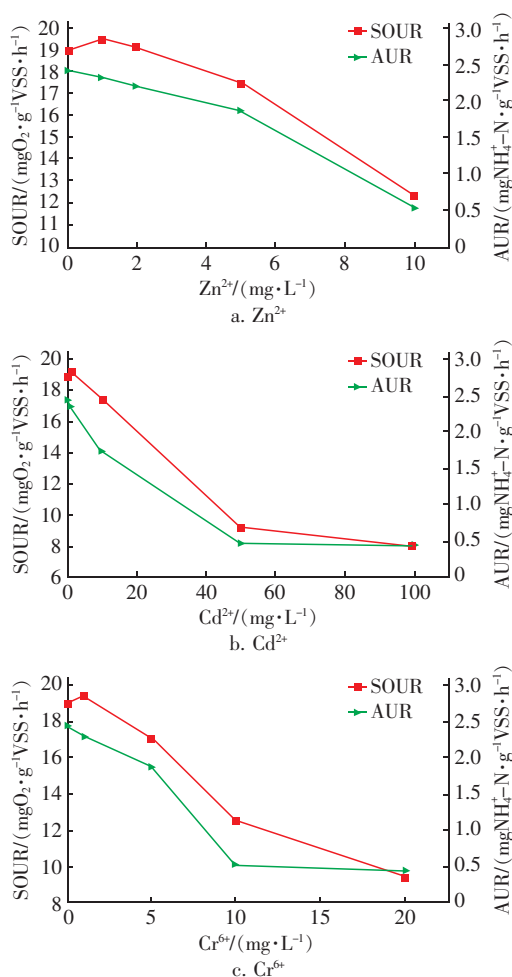


图7 3种重金属对包埋活性污泥 SOUR 和 AUR 的影响

Fig.7 Effect of three heavy metals on SOUR and AUR of the embedded activated sludge

由图 7 可知,在低浓度范围内,Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 均可以提高活性污泥的 SOUR,这是因为在重金属离子环境下,微生物细胞需要摄取比自身呼吸作用更多的氧气以抵制外界毒性冲击<sup>[25]</sup>。而当 Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 浓度逐渐升高时,污泥的微生物活性逐渐降低,SOUR 和 AUR 也逐渐降低。前期 SOUR 和 AUR 下降较快是因为微生物细胞受重金属离子毒性影响而导致微生物酶活性降低<sup>[26]</sup>,活性污泥刚开始与重金属接触时,重金属底物浓度高,反应快,中后期 Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 需要穿过外层活性污泥才可与内部活性污泥接触,所以反应相对缓慢。AUR 下降趋势相较于 SOUR 略快,这是因为硝化菌容易受环境影响,因此在受到重金属离子冲击时最

先表现出抑制效果。3 种重金属对 SOUR 和 AUR 抑制强弱顺序为:Zn<sup>2+</sup> > Cr<sup>6+</sup> > Cd<sup>2+</sup>。

图 8 为重金属对包埋污泥 ETS 活性的影响。

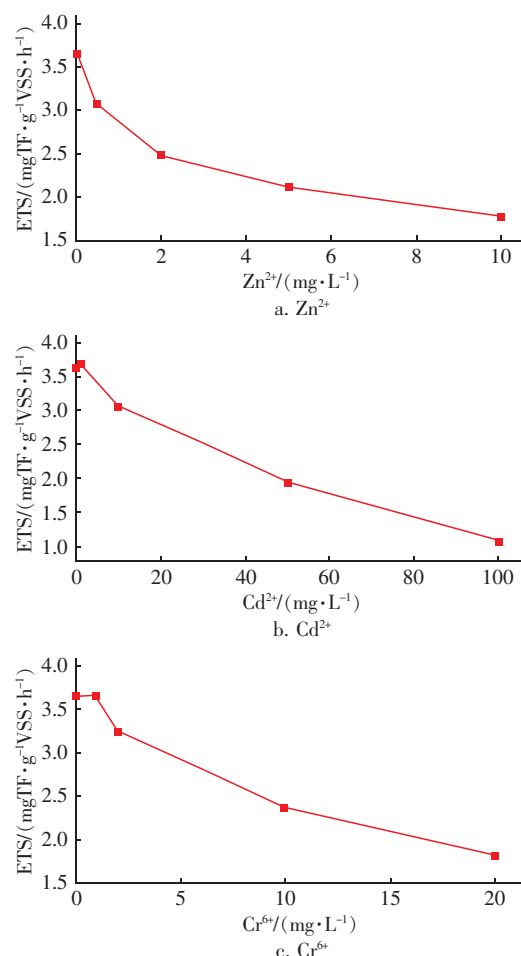


图8 Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup> 对包埋污泥 ETS 活性的影响

Fig.8 Effect of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup> on ETS activity of the embedded sludge

由图 8 可知,当重金属离子浓度较低时,包埋污泥的 ETS 活性略有升高,这是因为低浓度的重金属会促进微生物活性<sup>[27]</sup>。当重金属浓度升高后,重金属的毒性发挥主要作用,通过破坏细胞结构使微生物失活。Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 的 ETS 活性半抑制浓度分别为 8.71、44.11 和 19.94 mg/L。整体来看,ETS 曲线与 SOUR 曲线的变化趋势相似,这是因为活性污泥处理污水的本质为微生物新陈代谢氧化还原反应过程,ETS 反映的是氧化还原反应中的电子得失情况,SOUR 反映的是氧气利用情况,二者都可以表征微生物活性。ETS 活性结果显示,3 种重金属对活性污泥毒性强弱顺序为:Zn<sup>2+</sup> > Cr<sup>6+</sup> > Cd<sup>2+</sup>,与 SOUR 和 AUR 的结果一致。

### 3 结论

① 改性凝胶球的比表面积较大、孔径较小,有利于载体内外污染物和代谢产物的高效传质,并防止微生物流失,可用作活性污泥固定化材料。

②  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{6+}$ 的存在会使水体的ORP升高、pH值降低、电导率升高,根据ORP、pH值和电导率等特征水质指标的变化可以帮助判断水体中是否存在重金属。

③  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{6+}$ 会使包埋污泥中的微生物活性受到影响,较低浓度时会使SOUR和ETS活性略有提升,高浓度时则会明显抑制微生物活性,使SOUR和ETS活性等微生物指标值降低。其中,ETS活性指标最灵敏, $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{6+}$ 的ETS活性半抑制浓度分别为8.71、44.11和19.94 mg/L,结合包埋污泥的微生物活性抑制程度,可以有效帮助判断进水中重金属毒性的强弱。

### 参考文献:

- [1] Koh S H, Ellis T G. Protocol for early detection and evaluation of inhibitory wastewater using combined aerobic respirometric and anaerobic batch techniques [J]. *Water Environ Res*, 2005, 77(7): 3092–3100.
- [2] 李娟英, 赵庆祥, 王静, 等. 重金属对活性污泥微生物毒性的比较研究[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(11): 17–20.
- Li Juanying, Zhao Qingxiang, Wang Jing, *et al.* Comparative study on the biotoxicity of heavy metals pollutants [J]. *Environmental Pollution Control*, 2009, 31(11): 17–20 (in Chinese).
- [3] 张丽丽, 李花粉, 苏德纯. 我国城市污水处理厂污泥中重金属分布特征及变化规律[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(3): 313–319.
- Zhang Lili, Li Huafen, Su Dechun. Characteristics and changes of heavy metals in sewage sludge of China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(3): 313–319 (in Chinese).
- [4] 王晓辉, 金静, 任洪强, 等. 水质生物毒性检测方法研究进展[J]. *河北工业科技*, 2007, 24(1): 58–62.
- Wang Xiaohui, Jin Jing, Ren Hongqiang, *et al.* Development of biotoxicity testing method on detecting water quality [J]. *Hebei Journal of Industrial Science & Technology*, 2007, 24(1): 58–62 (in Chinese).
- [5] 邢海甬. 城市污水毒性测试方法研究[D]. 上海: 同济大学, 2005.
- Xing Haiyong. Study on Testing Methods of Urban Effluent Toxicity [D]. Shanghai: Tongji University, 2005 (in Chinese).
- [6] 黄伟明. 污水处理厂在线呼吸速率仪的开发与应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- Huang Weiming. Study on the Instrumentation and Application of Online Respirometry in Wastewater Treatment Plants [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015 (in Chinese).
- [7] 廉哲, 胡安杨, 张毅, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钠互穿网络水凝胶结构与性能研究[J]. *高分子通报*, 2014(2): 156–161.
- Lian Zhe, Hu Anyang, Zhang Yi, *et al.* Structure and property of polyvinyl alcohol/sodium alginate IPN hydrogel [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2014(2): 156–161 (in Chinese).
- [8] 林永波, 邢佳, 施云芬, 等. 高分子凝胶球去除废水中重金属离子的研究[J]. *环境保护科学*, 2008, 34(2): 21–24.
- Lin Yongbo, Xing Jia, Shi Yunfen, *et al.* The research on macromolecule gel ball absorbing heavy metal ion in the waste water [J]. *Environmental Protection Science*, 2008, 34(2): 21–24 (in Chinese).
- [9] Lü Y, Wan C, Lee D J, *et al.* Microbial communities of aerobic granules: Granulation mechanisms [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 169: 344–351.
- [10] Blenkinsopp S A, Lock M A. The measurement of electron transport system activity in river biofilms [J]. *Water Res*, 1990, 24(4): 441–445.
- [11] Anderson K, Koopman B, Bitton G. Evaluation of INT-dehydrogenase assay for heavy metal inhibition of activated sludge [J]. *Water Res*, 1988, 22(3): 349–353.
- [12] 刘弯弯. 絮凝剂对活性污泥的毒性研究[D]. 保定: 河北大学, 2017.
- Liu Wanwan. Toxicity of Flocculant to Activated Sludge [D]. Baoding: Hebei University, 2017 (in Chinese).
- [13] 李婧, 党志, 郭楚玲, 等. 复合固定化法固定微生物去除芘[J]. *环境化学*, 2012, 31(7): 1036–1042.
- Li Jing, Dang Zhi, Guo Chuling, *et al.* Removal of pyrene using immobilized microorganism [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(7): 1036–1042 (in Chinese).
- [14] Yan J, Hu Y Y. Partial nitrification to nitrite for treating ammonium-rich organic wastewater by immobilized biomass system [J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(8): 2341–2347.



- [15] 沈耀良,黄勇,赵丹. 固定化微生物污水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.  
Shen Yaoliang, Huang Yong, Zhao Dan. Immobilized Microbial Wastewater Treatment Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese).
- [16] van der Bruggen B, Schaep J, Wilms D, *et al.* Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration[J]. J Membr Sci, 1999, 156(1): 29–41.
- [17] Dong Y Q, Zhang L, Shen J N, *et al.* Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures [J]. Desalination, 2006, 193(1/3): 202–210.
- [18] 谭炳琰, 储昭瑞, 吴桂荣, 等. PVA-SA 水凝胶生物载体的制备及其性能研究[J]. 广州大学学报: 自然科学版, 2018, 17(2): 81–87.  
Tan Bingyan, Chu Zhaorui, Wu Guirong, *et al.* Preparation and properties of PVA-SA hydrogel biocarrier[J]. Journal of Guangzhou University: Natural Science Edition, 2018, 17(2): 81–87 (in Chinese).
- [19] Herman S M, Rodrigo L O, Alexandra A P M. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy [J]. Polymer, 2004, 45(21): 7193–7202.
- [20] 许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 等. 包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2052–2058.  
Xu Xiaoyi, You Xiaolu, Lü Chenpei, *et al.* Nitrogen removal performance and microbial community analysis of activated sludge immobilization [J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 2052–2058 (in Chinese).
- [21] Bae H, Yang H, Chung Y C, *et al.* High-rate partial nitrification using porous poly(vinyl alcohol) sponge[J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2014, 37(6): 1115–1125.
- [22] 支尧, 张光生, 郑凯凯, 等. 生物吸附/A<sup>2</sup>O 组合工艺处理城市污水效能及其微生物群落结构[J]. 应用与环境生物学报, 2017, 23(5): 892–899.  
Zhi Yao, Zhang Guangsheng, Zheng Kaikai, *et al.* Operation performance and microbial structure in a combined biological adsorption/A<sup>2</sup>O system [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2017, 23(5): 892–899 (in Chinese).
- [23] He Q, Zhou J, Song Q, *et al.* Elucidation of microbial characterization of aerobic granules in a sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal at varying carbon to phosphorus ratios [J]. Bioresour Technol, 2017, 241(4): 127–133.
- [24] 王玉莹. 絮状污泥颗粒化过程中信号分子调节胞外聚合物合成的作用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.  
Wang Yuying. The Role of Signal Molecules in the Synthesis of Extracellular Polymers in the Granulation of Flocculent Sludge [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019 (in Chinese).
- [25] Coyle B, Kavanagh K, McCann M, *et al.* Mode of anti-fungal activity of 1,10-phenanthroline and its Cu(II), Mn(II) and Ag(I) complexes [J]. BioMetals, 2003, 16(2): 321–329.
- [26] 王琼. 铜、锌离子对电镀废水生物处理单元影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.  
Wang Qiong. Influence of Copper and Zinc Ions on Biological Treatment Unit of Electroplating Wastewater Treatment Plant [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [27] 李健中, 荣宏伟, 张可方. 镉对微生物活性的影响研究[J]. 广东化工, 2009, 36(12): 111–113.  
Li Jianzhong, Rong Hongwei, Zhang Kefang. The effects of cadmium on microorganisms and its activity [J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(12): 111–113 (in Chinese).



作者简介: 陈明飞(1995–), 男, 江苏宝应人, 硕士研究生, 研究方向为水污染治理。

E-mail: 1421730417@qq.com

收稿日期: 2019–10–15