

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138) 《环境科学》征稿简则 (1155) 信息 (824, 853, 883)	

煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究

张玉莹, 陈秀荣*, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 在高负荷酚类污染物的煤制气废水中, 人们往往关注酚类对硝化菌的活性和效率抑制, 对反硝化过程的抑制研究不多. 为了探明煤制气废水中酚类化合物对反硝化脱氮效率和污泥活性的抑制作用, 以缺氧反硝化小试系统为对象, 考察了不同酚负荷对反硝化效率(NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 去除效率)、对污泥应激活性、降解活性和污泥毒性的影响. 结果表明, 当总酚浓度从 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的去除率分别由 83% 和 80.6% 降至 55% 和 25%, 且 NO_2^- -N 的浓度随着 NO_3^- -N 浓度的降低呈现先上升后下降的趋势. 在不同酚负荷的污泥驯化过程中, 反硝化污泥的过氧化氢酶活性、脱氢酶活性以及污泥毒性变化趋势基本不变, 但随着总酚浓度的升高, 过氧化氢酶活性和污泥毒性会上升, 脱氢酶活性会下降.

关键词: 煤制气废水; 总酚; 反硝化; 应激活性; 降解活性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1055-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.034

Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater

ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong*, WANG Lu, LI Jia-hui, XU Yan, ZHUANG You-jun, YU Ze-ya

(College of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: High loaded phenolic pollutants, refractory and high toxic, which existed in coal gasification wastewater, could cause the inhibition of sludge activity. In biological denitrification process of activated sludge treatment system, people tend to focus on the phenol inhibition on the efficiency and activity of nitrifying bacteria while there are few researches on the denitrification process. In order to investigate the inhibition of phenolic compounds from coal gasification wastewater on the denitrification and sludge activity, we used anoxic denitrification system to indentify the influence of different phenol load on denitrification efficiency (removal efficiency of NO_3^- -N and NO_2^- -N) as well as the stress and degradation activity of sludge. The results showed that when the concentration of total phenol was changed from $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal rates of NO_3^- -N and NO_2^- -N were changed from 55% and 25% to 83% and 83% respectively. In the process of sludge domestication, the characteristics of denitrifying sludge were influenced to a certain degree.

Key words: coal gasification wastewater; total phenol; denitrification; stress activity; degradation activity

酚类化合物是重要的化工原料和中间体,也是常见的水溶性有机污染物,其广泛存在于石油化工、煤气、木材纤维、焦化、冶金、农药、机械制造、塑料、化学有机合成工业、医药、油漆等工业排出的废水中^[1~5]. 典型的鲁奇煤化工废水可生化性仅为 0.28 左右,酚浓度高达 $1\,000 \sim 5\,500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氨氮浓度为 $350 \sim 900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6~9]. 所以,对于煤化工废水生物处理而言,除酚和脱氮都是关键任务.

鉴于硝化菌对毒性有机物的抑制较为敏感,目前人们对酚类抑制硝化效率的研究较为广泛^[10~12]. 但在传统缺氧-好氧脱氮过程中,煤化工废水中的高负荷酚直接冲击缺氧脱氮单元,进而影响原水中有有机物和总氮的去除,缺氧反硝化单元对酚类负荷的去除效率,也是缓解好氧硝化单元受酚类污染物抑制的关键所在. 因此,关注高负荷酚对反硝化过程的影响及提出解决方案至关重要^[13]. Zhuang 等^[14]在苯酚与甲醛共存的系统中,考察了苯酚负荷对反硝化效率的影响. 结果表明,当苯酚浓度增加到

$1\,010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对反硝化效率产生了严重的抑制作用. 韦余芳^[15]研究了含氮酚类废水缺氧反硝化生物降解特性,结果表明,不同进水浓度的苯酚在开始的一段时间内的缺氧降解速率不同,苯酚浓度越高,缺氧降解速率越慢,表明酚类负荷与其对反硝化过程的抑制效应呈正相关关系.

鲁奇气化炉废水 COD 为 $2\,000 \sim 25\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中酚类物质浓度为 $1\,000 \sim 5\,500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,为 COD 的主要构成部分,大约占 COD 浓度的 30%~60%^[16]. 虽然,原水中也含有杂环和多环类有机物,但比例较酚类物质显著较低. 因此,本研究以“酚类负荷对煤化工废水反硝化效率的影响”作为考察重点.

收稿日期: 2015-10-09; 修订日期: 2015-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378207); 上海市浦江人才计划资助项目(13PJD009); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07202-011-002)

作者简介: 张玉莹(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: zhangyuying0918@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xrchen@ecust.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验采用缺氧反硝化装置,试验装置如图 1 所示. 缺氧反硝化池选用有效容积为 10 L 的容器,顶部加装搅拌器进行搅拌,保证系统内活性污泥处于充分混匀状态. 为避免 COD 不足对反硝化脱氮效率的限制,按照 COD 与 NO_3^- -N 质量比为 5:1 的标准,在缺氧反硝化池进水中补加硝酸钠 (NaNO_3).

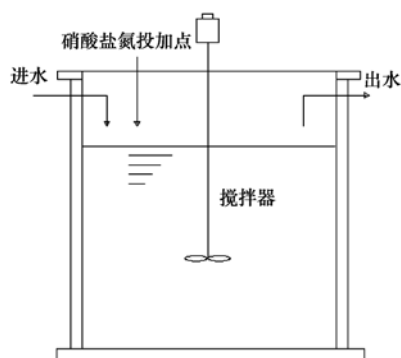


图 1 缺氧反硝化池

Fig. 1 Anoxic denitrification tank

1.2 分析方法

试验中测定水质所用的分析方法均按照文献 [17].

2 结果与讨论

2.1 酚类化合物对反硝化脱氮效率的影响

2.1.1 不同初始浓度总酚对反硝化脱氮效率的影响

选择缺氧单元活性污泥装置,进水以实际煤化工废水按照 COD 和总酚浓度从低到高共 4 种水质组合,分别为:①COD 300 ~ 350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、总酚 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ②COD 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、总酚 80 ~ 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ③COD 1 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、总酚 190 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ④COD 2 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、总酚 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 另外,为避免氮不足对反硝化脱氮效率的限制,按照 COD 与 NO_3^- -N 质量比为 5:1 的标准,在各缺氧反应器进水中补加硝酸钠 (NaNO_3). 控制缺氧反应器 HRT 和 SRT 分别为 15 h 和 50 d, MLSS 为 3 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,采用机械搅拌混合. 为考察总酚的不同初始浓度对反硝化脱氮效率的影响,测定上述 4 种进水情况下的 COD、总酚、硝酸盐氮去除情况,每个阶段运行 100 d,结果如图 2 所示.

由图 2 可知,根据进出水浓度变化,①和②两种水质组合对 COD、总酚、 NO_3^- -N 的去除效果没有明

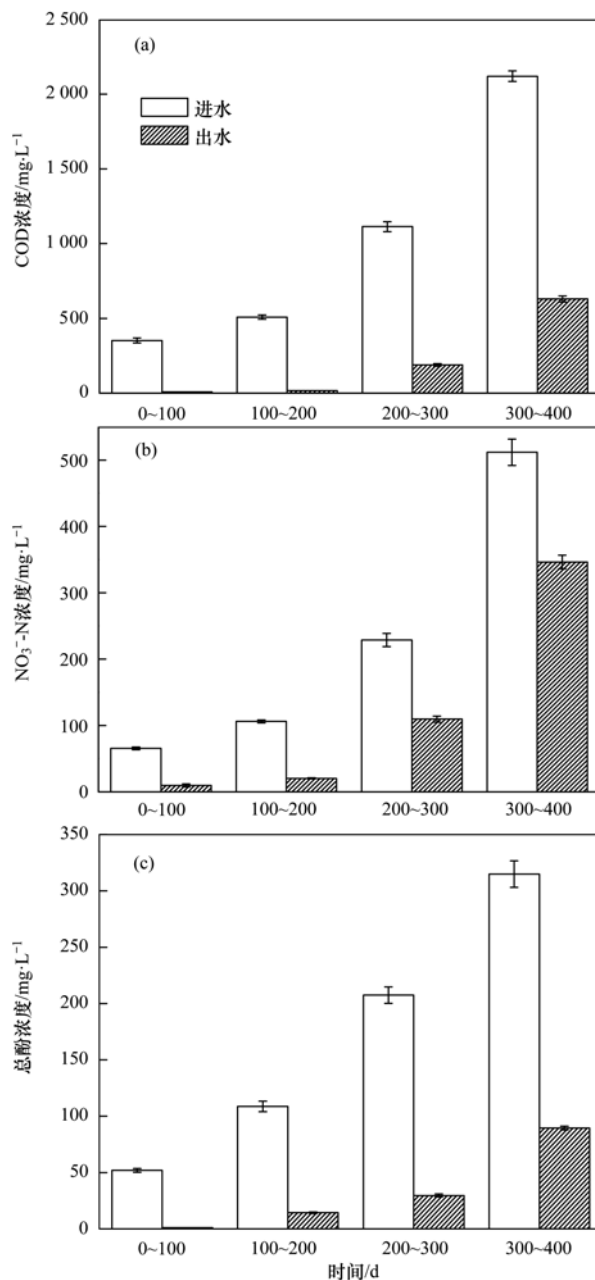


图 2 不同初始酚负荷时进出水中 COD、 NO_3^- -N 和总酚变化

Fig. 2 Variations of influent and effluent COD, NO_3^- -N and total phenol with different initial phenol loads

显影响,去除率分别达到 98%、99% 和 90%; 提高进水 COD 和总酚至 1 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时, COD、总酚和 NO_3^- -N 的去除率分别降低至 85%、90% 和 60% 左右; 当进水 COD 和总酚浓度提高至 2 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时, COD、总酚、 NO_3^- -N 的去除率分别为 75%、75%、38%.

总体看来,当总酚 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,对反硝化脱氮效率的影响较小. 因为,随着总酚浓度增高,进水 COD 也在增加,即污泥的有机负荷增加,当然污泥的硝酸盐氮负荷也增加了,此时污泥有机负荷

增加的情况下, 尽管控制 $\text{COD}/\text{NO}_x^- - \text{N}$ 为 5:1 使得脱氮率即硝酸盐氮去除率不会有大的改变, 但反硝化速率肯定是增加的, 所以在一定浓度范围内, 有机负荷增加强化了反硝化菌的活性。但是, 在总酚初始浓度达到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, 总酚的抑制相对于有机负荷增加对反硝化速率或活性的增强而言, 总酚抑制占优势, 其对异养菌抑制效应逐步加强, 且随总酚浓度以相同幅度增加时, 其对异养菌的抑制程度呈现加速增强。对照每组 COD 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和总酚浓度变化可知, 随着总酚浓度达到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 即对异养菌造成显著抑制时, 虽然 3 项指标的去除率皆有下降, 但 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率的下降幅度更大, 即在缺氧异

养菌群为主的活性污泥中, 反硝化菌受到总酚抑制效应较其他除碳异养菌更强。故在缺氧池前段通过优化除酚以削弱高负荷酚对反硝化进程的抑制, 是保障缺氧反硝化效率良好的关键。

2.1.2 不同总酚负荷对反硝化脱氮效率的影响

控制试验系统进水以甲醇调节 COD 浓度在 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 以硝酸钠 (NaNO_3) 配置 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 以亚硝酸钠 (NaNO_2) 配制 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。通过考察不同总酚负荷下缺氧单元出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度, 从而反映酚类污染物对反硝化生物脱氮效率的影响, 情况如图 3 所示。

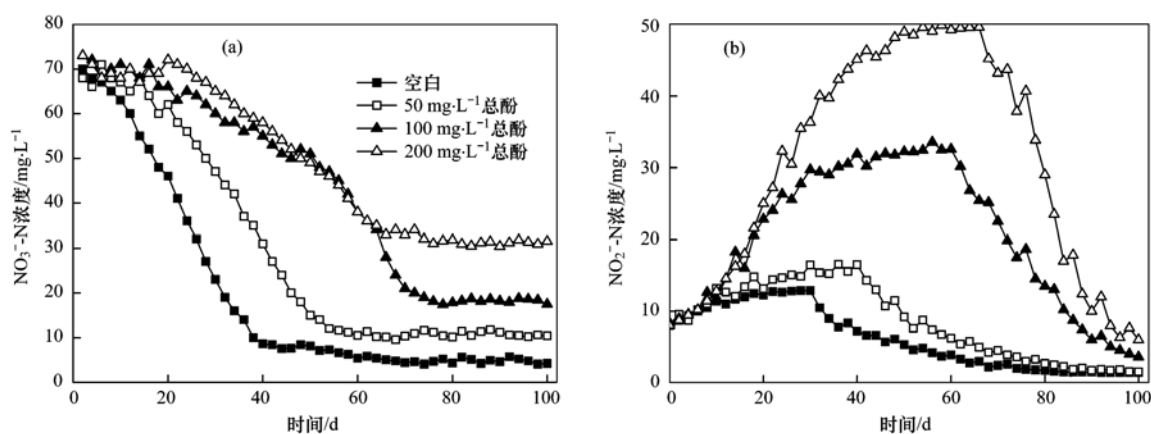


图 3 不同总酚负荷下缺氧单元出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 变化趋势

Fig. 3 Variations of effluent $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ with different concentrations of total phenol

由图 3 可知, 当总酚 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 与空白组对照酚类化合物对反硝化影响较弱, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率可分别达到 83% 和 80.6%; 当总酚 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 酚类化合物对反硝化影响开始显著, 在 75 d 后 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度仍在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 此时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率为 75%, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 最终稳定在 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 此时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率为 57%; 当总酚浓度在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 含酚类化合物的废水在 75 d 后 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率为 55%, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 稳定在 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除率为 25%。总结来看, 随着酚浓度的增加, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率不断下降, 最终缺氧单元出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度不断上升, 其反硝化过程所受到的抑制也在增强。

除此之外, 在运行前期, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度随着 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的降低不断增加, 当 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度达到稳定时, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度接近于最大。造成这种情况的原因可

能有两方面: 一是反硝化过程为一多步反应, NO_3^- 先经硝酸盐还原酶还原至 NO_2^- , NO_2^- 再经亚硝酸盐还原酶、 NO 还原酶、 N_2O 还原酶, 最终被还原为 N_2 , 在 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 存在时, 反硝化菌优先还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 最终造成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累; 二是不同进水浓度的苯酚降解过程中, 进水中苯酚和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度越高, 硝酸还原酶活性越好, 随着苯酚的不断降解和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的降低, 硝酸还原酶活性开始降低, 此时 NO_2^- 还原速率大于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原速率^[15]。所以, 缺氧单元出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度基本呈现先上升后下降的趋势。

2.2 总酚负荷对反硝化污泥活性的抑制研究

2.2.1 不同浓度总酚对反硝化污泥应激活性的影响

对于过氧化氢酶而言, 过氧化氢酶具有保护细菌免受有毒物质毒害的作用^[18], 本试验以过氧化氢酶活性表征反硝化污泥对有机物的应激活性, 通过对照不同总酚浓度下反硝化污泥的过氧化氢酶活性, 考察总酚对反硝化污泥应激活性的影响, 结果如图 4 所示。

由图4可知,在不同总酚浓度下,过氧化氢酶活性的变化趋势基本一致,驯化前期不断积累未能降解的污染物和有毒产物,过氧化氢酶活性不断增大,在驯化中期积累量达到最大,此时过氧化氢酶活性最大,随着微生物迅速降解有毒有害物质,过氧化氢酶活性降低并最终达到稳定。但是,进水中不同浓度的总酚对反硝化污泥中微生物活性影响有较大差异,随着总酚浓度升高,过氧化氢酶活性不断升高。由分析可知,随着总酚浓度的不断升高,污泥中的微生物由于受到了总酚的抑制作用增强,微生物体内会不断地产生大量的过氧化氢酶来保护细菌免受有毒有害物质的作用,所以过氧化氢酶活性会随之升高。

总结看来,在不同总酚浓度下,过氧化氢酶活性的变化趋势基本一致。但是,随着总酚浓度的增加,过氧化氢酶活性会不断升高。

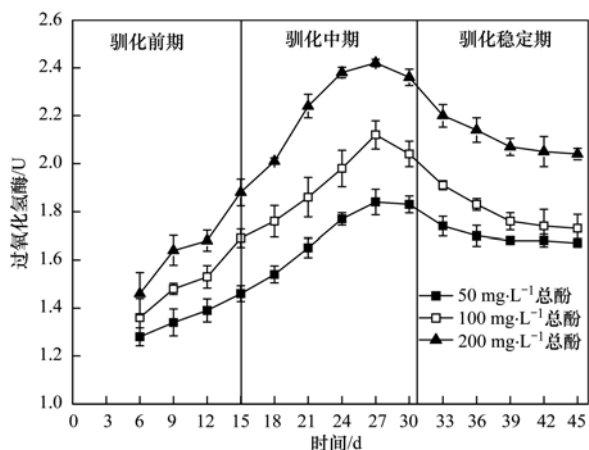


图4 不同总酚浓度下过氧化氢酶活性变化

Fig. 4 Variations of the activity of catalase with different concentrations of total phenol

2.2.2 不同浓度总酚对反硝化污泥降解总酚活性的抑制

生物体的脱氢酶活性在很大程度上反映了生物体的活性,而且能直接表示生物细胞对基质降解能力的强弱^[19,20]。本试验以脱氢酶活性表征反硝化污泥对有机物的降解活性。通过对照不同总酚浓度下反硝化污泥的脱氢酶活性,考察总酚对反硝化污泥降解活性的影响,结果如图5所示。

由图5可知,在不同总酚浓度下,脱氢酶活性的变化趋势基本一致,污泥中脱氢酶的活性不断上升并最终达到稳定,且在驯化中期的时候升高速率会增加。这是由于驯化中期大部分微生物能够快速适应外部环境,并且能够快速降解污染物,所以脱氢酶活性不断升高,最终在驯化稳定期的时候达到稳

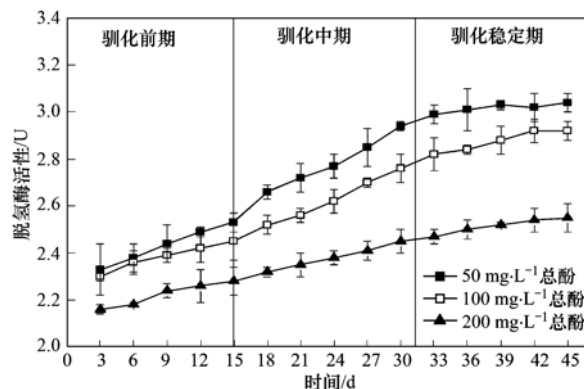


图5 不同总酚浓度下脱氢酶活性变化

Fig. 5 Variations of the activity of dehydrogenase with different concentrations of total phenol

定^[21]。但是,进水中不同浓度的总酚对反硝化污泥中微生物活性影响有较大差异,随着总酚浓度升高,脱氢酶活性不断降低。由分析可知,酚类化合物的存在对微生物有一定的抑制作用,随着总酚浓度的不断升高或酚类化合物未及时降解,污泥中的微生物由于受到了总酚的抑制作用增强,导致微生物降解有毒有害污染物的能力降低,脱氢酶活性不断降低^[22]。

总结看来,在不同总酚浓度下,脱氢酶活性的变化趋势基本一致,污泥中脱氢酶的活性不断上升并最终达到稳定。但是,随着总酚浓度的增加,污泥中的微生物由于受到了总酚的抑制作用增强,导致微生物降解有毒有害污染物的能力降低,脱氢酶活性不断降低。

2.3 总酚负荷对反硝化污泥毒性的抑制研究

为考察活性污泥在降解不同浓度总酚过程中污泥有机毒性的变化情况,用明亮发光杆菌 T3 菌测定污泥的毒性并进行分析,所得结果如图6所示。

由图6可知,在不同总酚浓度下,污泥毒性的变化趋势基本一致,污泥毒性基本呈先上升后下降最后趋于稳定的趋势。主要是因为微生物刚刚开始不适应环境且部分酚类化合物降解过程中微生物会产生一些可抑制发光菌生长的有毒分泌物^[23~25],这些有毒分泌物在污泥内的积累使得污泥毒性逐渐升高,并最终达到一个最大值。随着大部分微生物适应环境,污泥毒性下降并达到稳定状态。另外,驯化中期时不同总酚浓度之间的毒性抑制率差距大于驯化前期大于驯化稳定期,这是因为一方面在前期污泥中吸附的酚类化合物会对污泥产生一定的毒性;另一方面微生物产生的有毒分泌物,使得不同浓度间毒性抑制率的差距会达到最大值。随着驯化的不

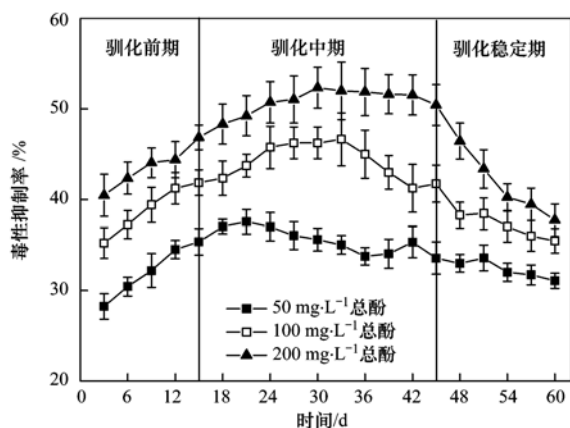


图6 不同总酚浓度下污泥毒性变化

Fig. 6 Variations of sludge toxicity with different concentrations of total phenol

断进行,酚类化合物和有毒分泌物被细菌降解,毒性抑制率之间的差距会慢慢减小。

除此之外,由图6也可知,当总酚浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,污泥毒性抑制率在21 d左右达到最大值37.56%,且持续了6 d左右;当总酚浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,污泥毒性抑制率在27 d左右达到最大值46.25%,且持续了9 d左右;当总酚浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,污泥毒性抑制率在30 d左右达到最大值52.34%,且持续了15 d左右。因此,总酚的浓度越高,污泥达到毒性抑制率峰值的时间越置后且持续时间越长。这是因为,总酚浓度越高,酚类化合物的毒性越大且降解过程中产生的有毒分泌物越多,但是由图5可知,总酚浓度越高脱氢酶活性越低,微生物降解有毒有害物质的速率越慢,所以毒性抑制率峰值出现的时间越晚且持续时间越长。

综上所述,总酚浓度越高,污泥的毒性越高,所以从污泥毒性本身来说,总酚浓度也不能太高,需从强化除酚的角度出发,去除酚类有机物。

3 结论

(1) 对于反硝化过程而言,总酚进水浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右不会对其造成显著抑制。在总酚初始浓度达到 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,其对反硝化细菌抑制效应逐步加强,且随总酚浓度以相同幅度增加时,其对反硝化细菌的抑制程度呈现加速增强。

(2) 随着酚浓度的增加, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率不断下降。而且, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度随着 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的降低呈现先上升后下降的趋势。

(3) 在不同酚负荷的污泥驯化过程中,反硝化污泥的过氧化氢酶活性、脱氢酶活性以及污泥毒性

变化趋势基本不变,但随着总酚浓度的升高,过氧化氢酶活性和污泥毒性会上升,脱氢酶活性会下降。

(4) 建议在缺氧反硝化池前通过强化除酚适当降低总酚浓度,以缓解高浓度总酚对后续反硝化脱氮过程的抑制。

参考文献:

- [1] Ma X S, Li N J, Jiang J, et al. Adsorption-synergic biodegradation of high-concentrated phenolic water by *Pseudomonas putida* immobilized on activated carbon fiber[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(3): 466-472.
- [2] Xu D Y, Yang Z. Cross-linked tyrosinase aggregates for elimination of phenolic compounds from wastewater[J]. Chemosphere, 2013, 92(4): 391-398.
- [3] Sun X F, Wang C W, Li Y B, et al. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes[J]. Desalination, 2015, 355: 68-74.
- [4] Wang H, Guan Q Q, Li J X, et al. Phenolic wastewater treatment by an electrocatalytic membrane reactor[J]. Catalysis Today, 2014, 236: 121-126.
- [5] Qu X, Tian M, Liao B Q, et al. Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(19): 5367-5374.
- [6] Wang W, Ma W C, Han H J. Thermophilic anaerobic digestion of Lurgi coal gasification waste-water in a UASB reactor[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2441-2447.
- [7] Zhao Q, Han H J, Xu C Y, et al. Effect of powdered activated carbon technology on short-cut nitrogen removal for coal gasification wastewater[J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 179-185.
- [8] Yu Z J, Chen Y, Feng D C, et al. Process development simulation and industrial implementation of a new coal-gasification wastewater treatment installation for phenol and ammonia removal[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6): 2874-2881.
- [9] Wang W, Han H J, Yuan M, et al. Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(12): 1868-1874.
- [10] Neufeld R, Greenfield J, Rieder B. Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition[J]. Water Research, 1986, 20(5): 633-642.
- [11] Li H Q, Han H J, Du M A, et al. Inhibition and recovery of nitrification in treating real coal gasification wastewater with moving bed biofilm reactor[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(4): 568-574.
- [12] 李媛媛, 潘霞霞, 邓留杰, 等. $\text{A/O}_1/\text{H/O}_2$ 工艺处理焦化废水硝化过程的实现及其抑制[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1231-1237.
- [13] Lu H J, Chandran K, Stensel D. Microbial ecology of

- denitrification in biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2014, **64**: 237-254.
- [14] Zhuang H F, Han H J, Jia S Y, *et al.* Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)-biological aerated filter (BAF) system[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **157**: 223-230.
- [15] 韦余芳. 含氮酚类废水缺氧反硝化生物降解特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [16] Wang W, Zhang J, Wang S, *et al.* Oxygen-limited aeration for relieving the impact of phenolic compounds in anaerobic treatment of coal gasification wastewater[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, **95**: 110-116.
- [17] Constantin H, Fick M. Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater[J]. *Water Research*, 1997, **31**(3): 583-589.
- [18] 崔璟宜. 活性污泥中过氧化氢酶活性的测定及影响因素分析[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2013.
- [19] 伍昌年, 郑力菲, 汤利华, 等. 投加粉煤灰对一体式膜生物反应器活性污泥性能的影响[J]. *工业水处理*, 2012, **32**(11): 32-35.
- [20] 贾蓉, 易维洁, 曲东. TTC 法测定水稻土泥浆中脱氢酶活性的影响因素[J]. *西北农业学报*, 2012, **21**(4): 154-158.
- [21] Katayama-Hirayama K. Inhibition of the activities of β -galactosidase and dehydrogenases of activated sludge by heavy metals[J]. *Water Research*, 1986, **20**(4): 491-494.
- [22] 同帆, 李宇, 李倩. A/O 工艺处理印染废水的探讨[J]. *西安工程大学学报*, 2010, **24**(4): 444-447.
- [23] 余萍, 于鑫, 戢启宏, 等. 废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征[J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(5): 352-355.
- [24] 徐娟. 废水生物处理过程中溶解性微生物产物的特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- [25] 胡园园, 杨娜, 丁毅, 等. 降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1363-1368.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong, JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun, ZHANG Peng, YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in-Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊