



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201911091

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

安鸿雪, 任建姣, 马骏, 等. 苯扎氯铵对活性污泥微生物活性的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2701-2709.

AN Hongxue, REN Jianjiao, MA Jun, et al. Effect of benzalkonium chloride on microbial activity of activated sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2701-2709.

苯扎氯铵对活性污泥微生物活性的影响

安鸿雪, 任建姣, 马骏, 李再兴*, 刘艳芳, 刘晓帅

河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050018

第一作者: 安鸿雪(1987—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 污水生物处理、污泥资源化。E-mail: anhx16@163.com

*通信作者: 李再兴(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制及污水资源化。E-mail: li_zaixing@163.com

摘要 为考察苯扎氯铵(benzalkonium chlorides, BACs)对活性污泥微生物活性的影响,以BACs的主要成分十二烷基二甲基苄基氯化铵(dodecylbenzyltrimethylammonium chloride, DDBAC)为研究对象,分析了DDBACs对活性污泥耗氧速率(OUR)、比氨氧化率(SAOR)、亚硝酸盐氧化率(SNOR)、硝酸盐还原率(SNRR)、TCC-脱氢酶活性、过氧化氢酶(CAT)活性的影响及活性污泥对DDBAC的降解能力,探讨了城市污水中BACs对污泥微生物活性及水生态系统的潜在影响。结果表明: DDBAC能够影响污泥的耗氧速率,抑制污泥的呼吸作用,降低TCC-脱氢酶和过氧化氢酶活性; DDBAC对硝化过程,尤其是氨氧化菌主导的氨氧化过程的抑制作用更加显著;当DDBAC浓度 $\geq 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,能够抑制 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化,且浓度越高,抑制效果越明显。同时,活性污泥微生物对DDBAC具有一定的去除潜力,但处理能力有限,出水中残留的DDBAC将增加水环境健康管理负担,提高安全用水的风险。

关键词 苯扎氯铵; 微生物活性; 耗氧速率; TCC-脱氢酶活性; 过氧化氢酶活性

苯扎氯铵(benzalkonium chlorides, BACs)主要由3种正烷基基($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ 和 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$)取代二甲基苄基氯化铵组成的同系物混合物^[1],因其具有较强的杀菌作用,常被作为洗涤剂、纺织物软化剂、界面转化活性剂、矿物浮选剂、杀菌剂以及个人护理品中的防护和抗静电成分^[2]。由于杀菌剂生产及使用量的逐年递增,BACs被美国和加拿大列为高产量化学品^[3]。BACs的大量生产和消耗,将不可避免地随着时空迁移进入环境中。近年来,BACs陆续在多种环境介质中被检出,如污水处理厂进水^[4-5]、医院废水^[6]、洗衣店出水^[6](表1)、天然水体^[7-8]、污水厂污泥^[9]、河口沉积物^[10-11]以及土壤^[12]中。其中,河水中BAC-12和BAC-14的含量分别达到 $2.7\sim 5.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.3\sim 36.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7];地表水中BAC-12、BAC-14和BAC-16的总量达到 $(3.24\pm 14)\sim (72.5\pm 14) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8];RUAN等^[9]在中国52个污水处理厂污泥中检测出BACs的含量为 $0.09\sim 191 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;LI等^[10]在中国珠江口的沉积物中发现BACs的含量为 $49.3\sim 1050 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;FERRER等^[11]曾报道BAC同系物在美国的河水沉积物中的浓度为 $22\sim 206 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。KANG等^[12]在韩国土壤中检测到BACs的含量为 $0.001\sim 8.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

环境中BACs的存在对生物具有潜在的毒性风险。毒理学研究表明,BACs对哺乳动物和水生动物均有急性和慢性毒性。BACs对大鼠的半数致死量(LD_{50})为 $234\sim 525 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[13-14]。MELIN等^[15]

收稿日期: 2019-11-17; 录用日期: 2020-05-02

基金项目: 河北科技大学引进人才科研启动基金资助项目(1181373)

表1 环境中BACs含量
Table 1 Concentrations of BACs in the environment

样品	BACs	BAC-12	BAC-14	BAC-16	BAC-18	来源
WWTP1进水	306.8	170	110	18	8.8	[4]
WWTP2进水	170.22	130	39	0.86	0.36	[5]
医院出水1	3 928.5	2 800	1 100	27	1.5	[6]
医院出水2	1 649.4	1 140	480	27	2.4	[6]
洗衣店出水	2 752	2 100	620	21	11	[6]

发现, BACs能够干扰雌性小鼠的排卵系统和发情周期, 并降低雄性小鼠的精子浓度和活动能力, 从而降低小鼠的繁殖率。BACs对水生生物(如藻类、水蚤、轮虫和原生动物)均具有急性毒性, 半数效应浓度(EC_{50})为 $21\sim 2\,940\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [16-18]。在欧盟修订的(EC)No.1272/2008条例中, 将BACs归类为“对水生生物毒性极大”的物质, 并认为对与其共存污染物的迁移性和生物有效性具有显著影响[19]。

在水环境中发现的BACs主要来自城市污水处理厂[4]。季铵盐化合物的存在可能会引起活性污泥潜在的急性反应, 影响污泥的微生物活性和生存能力, 从而影响其去除污染物的能力[20-21]。迄今为止, 有关BACs对活性污泥微生物活性影响的研究鲜有报道。本研究在序批式反应器(SBR)处理模拟废水的基础上, 以BACs的主要成分十二烷基二甲基苄基氯化铵(dodecylbenzyltrimethylammonium chloride, DDBAC)为研究对象, 通过污泥的微生物活性指标、氧化还原酶活性以及DDBAC浓度变化的测定, 探究在DDBAC暴露下活性污泥的急性反应及微生物活性变化, 以期为评估BACs在污水处理厂中的行为及影响提供参考。

1 材料和方法

1.1 接种污泥和进水水质

实验室所用的接种污泥取自某城市污水处理厂的回流污泥。母反应器SBR的工作体积为36 L, 温度控制在 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$, 污泥浓度(MLSS)控制在 $3\,000\sim 3\,500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 每天包含2个周期的循环, 每个周期运行方式为: 进水阶段(15 min)、好氧曝气阶段(180 min)、缺氧搅拌阶段(300 min)、沉降阶段(90 min)、排水阶段(15 min)和闲置阶段(120 min)。好氧阶段使用曝气设备进行曝气, 溶解氧控制在 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右; 搅拌阶段使用搅拌器进行搅拌, 溶解氧控制在 $0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 使用 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3$ 和 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}$ 调节系统pH, 使初始pH维持在 7.0 ± 0.2 。运行3个月后, 系统对氮的去除率达到99%左右, 表明SBR运行状态稳定。

本研究采用模拟废水, 水质特性为: 化学需氧量(COD)为 $400\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)为 $40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 溶解性磷(SOP)为 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。模拟废水主要由葡萄糖、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 、 MgSO_4 、 CaCl_2 和微量元素组成, 其中微量元素包括 $0.03\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.06\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.12\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.12\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.15\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $0.15\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.18\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KI}$ 、 $1.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{EDTA}$ 。微量元素投加量为 $0.5\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 实验方法

在进行DDBAC在SBR系统中的短期暴露实验时, 从稳定运行的母反应器里取出适量污泥混合均匀, 平均分配在7个完全相同的SBR子反应器中, 每个反应器有效容积为3 L, 7个反应器运行方式和母反应器相同。污泥浓度(MLSS)控制在 $3\,000\sim 3\,500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 污泥负荷(以COD计)大约为 $0.3\ \text{kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ (以MLSS计), 污泥停留时间(SRT)大约为15 d, 水力停留时间(HRT)为20 h。反应器中DDBAC浓度分别为0、0.1、1、2、5、10和 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 运行一个周期后, 取上清液测定DDBAC在水相中的残余量, 取底泥进行TCC-脱氢酶活性、CAT活性的测定, 然后弃去上清液,

重新换入模拟废水, 然后进行污泥耗氧速率 OUR 的测定。

在进行 DDBAC 对硝化过程的影响实验时, 取母反应器活性污泥静置倒掉上清液, 用自来水重复清洗 3 遍, 再用不含 C、N、P 的配水清洗 3 遍, 以充分去除原水样中 C、N、P 的含量。污泥浓度控制在 $3\ 000\sim 3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平行操作 2 组实验, 实验期间需要曝气, 曝气量控制在 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。温度调整至 $(20\pm 1)\ ^\circ\text{C}$, 通过 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 和 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, 调节 pH 至 7.0 ± 0.2 。起始基质 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$) 浓度均为 $30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 DDBAC 投加浓度与 SBR 子反应器中一致, 每隔 10 min 取样分析 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度变化, 直到出水各指标稳定, 实验结束。

1.3 分析方法

本研究中的常规项目如混合液悬浮固体浓度 (MLSS)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 指标参照文献中的方法^[22]测定, 溶解氧采用便携式溶氧仪监测。

污泥耗氧速率 (OUR) 采用有氧厌氧呼吸仪 (美国 RSA 公司) 测定。比氨氧化率 (SAOR)、亚硝酸盐氧化率 (SNOR) 和硝酸盐还原率 (SNRR) 的测定方法参照文献中的方法^[23]。

TCC-脱氢酶采用常温萃取法^[22-24]测定, 过氧化氢酶 (CAT) 活性采用紫外分光光度法^[25]测定。

低于 $0.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DDBAC 浓度采用 Agilent 1260 Infinity 液相色谱/6410 三重四极杆液质联用系统测定, 色谱柱为 ZORBAX RRHD Eclipse Plus C_{18} $2.1\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}$, $1.8\ \mu\text{m}$, 流动相为 2 种溶液的混合液, 溶液 A 为 $20\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液 (含 0.2% 甲酸), 溶液 B 为甲醇和乙腈的混合液 (甲醇:乙腈=3:7), 流动相为 A:B=20:80 (体积比), 流速为 $0.3\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度为 $25\ ^\circ\text{C}$, 进样体积为 $2\ \mu\text{L}$, 雾化气压力为 $310\ \text{kPa}$, 干燥器温度为 $350\ ^\circ\text{C}$, 干燥器流速为 $10\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采用正离子扫描方式, 根据峰面积计算出其含量。高于 $0.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DDBAC 浓度采用改进的二硫蓝离子对提取方法^[26]进行测定。

2 结果与讨论

2.1 DDBAC 浓度变化对污泥 OUR 的影响

OUR 是指活性污泥在单位时间内所利用氧的量, 是评价污泥微生物代谢活性的一个重要指标。根据不同系统运行 12 h 后测定相同体积活性污泥 OUR 的变化, 可以判断不同浓度 DDBAC 暴露下污泥性质的变化, 结果如图 1 所示。前 1 h, OUR 呈明显的上升趋势, 不含 DDBAC 的系统中污泥 OUR 最高达 $6.48\ \text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。随着 DDBAC 浓度的增加, 最高 OUR 呈下降趋势。在 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DDBAC 的系统中, OUR 最大为 $4.86\ \text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当 DDBAC 浓度达到 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 污泥 OUR 上升缓慢, 1 h 时最高 OUR 为 $0.78\ \text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$; 1 h 后, 7 组反应器中污泥的 OUR 均逐渐降低, 且 DDBAC 浓度越高, OUR 的降低趋势越明显。当 DDBAC 浓度达到 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经过 5.5 h 后, 污泥的呼吸速率降为 0。结果表明, 随着 DDBAC 浓度的增加, 活性污泥中呼吸酶活性越低, 氧的吸收和利用率越低。DDBAC 作为有机抗菌剂, 与细胞膜具有较好的相容性, 可损伤细胞膜, 造成细胞裂解; 或与细胞膜融合, 损坏细胞中的酶、蛋白质, 使氧化磷酸化过程和电子传递系统受到影响, 导致呼吸作用受到抑制。ZHANG 等^[27]和 CROSS 等^[28]亦认为呼吸酶活性的下降是由 DDBAC 引起细胞裂解所致。

2.2 DDBAC 对硝化过程的影响

DDBAC 对硝化反应中的氨氮的降解过程影响如图 2(a) 所示, 对亚硝氮的降解过程影响

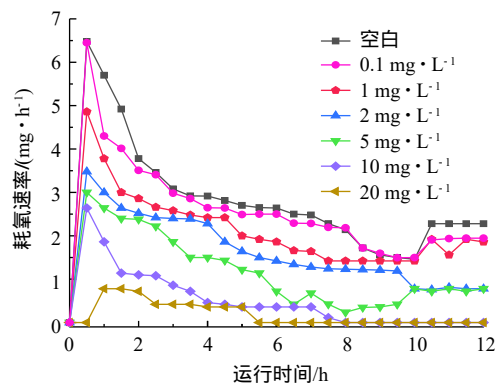


图 1 投加不同浓度 DDBAC 后污泥耗氧速率的变化
Fig. 1 Change of sludge oxygen uptake rate with different DDBAC concentrations

如图 2(b) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 当 DDBAC 浓度为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氨氮的转化速率大于空白对照组, 即 DDBAC 的存在能够促进氨氮的氧化过程。当 DDBAC 浓度为 2、5、10 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氨氮的氧化速率随着 DDBAC 浓度的升高而逐渐下降, 氨氮去除率分别为 94.28%、81.61%、67.59% 和 59.92%。这表明, DDBAC 的过量存在 ($\geq 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 抑制了氨氧化菌的活性, 影响好氧条件下氨氮的转化过程, 且浓度越高, 抑制效果越明显。此结果与 SÜTTERLIN 等^[29] 研究结果一致。从图 2(b) 中可以看出, 低浓度 DDBAC 对亚硝酸盐氧化菌几乎无影响, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DDBAC 短期暴露在系统中, 使得亚硝氮降解率从 100% 降到 $(62.98\pm 0.02)\%$, 亚硝酸盐氧化菌受到一定抑制。此现象可能与微生物群落中氨氧化菌 AOB 与亚硝酸盐氧化菌 NOB 的相对丰度有关。与亚硝酸盐氧化菌相比, 氨氧化菌的产率低、比增长速率小, 更容易受到外界环境的影响^[30]。

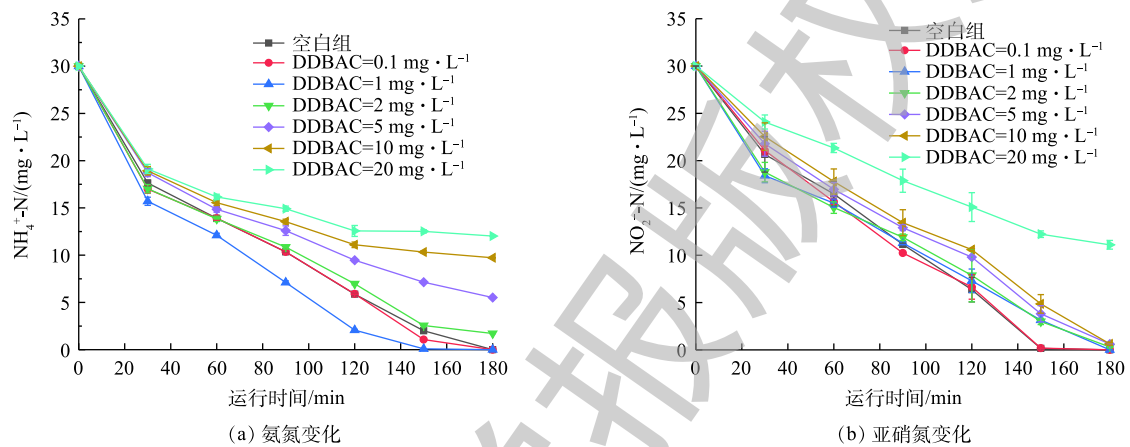


图 2 不同浓度 DDBAC 暴露下氨氮、亚硝氮的变化

Fig. 2 Changes of ammonia nitrogen and nitrous oxide with different concentrations of DDBAC

2.3 DDBAC 对污泥 SAOR、SNOR、SNNR 的影响

图 3 展示了不同浓度 DDBAC 对系统内 SAOR、SNOR 和 SNNR 的影响。当 DDBAC 浓度为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对系统内 SAOR、SNOR 和 SNNR 基本无影响。当 DDBAC 浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAOR (以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 计) 由 $(2.99\pm 0.16) \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ (以 MLSS 计) 降至 $(2.82\pm 0.15) \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 降低了 5.72%; 当 DDBAC 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAOR 降至 $(1.79\pm 0.09) \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 降低 40.08%。DDBAC 对 SNOR

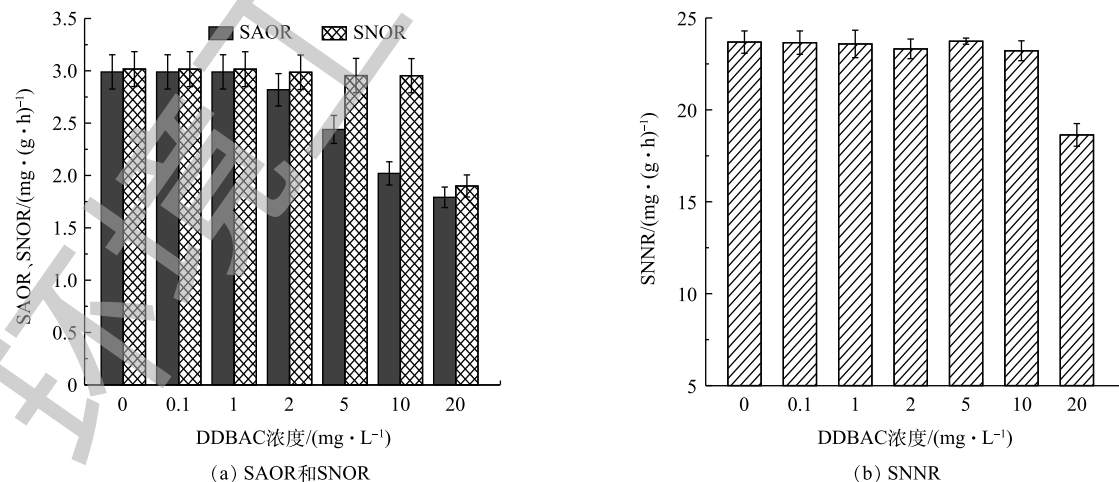


图 3 投加不同浓度 DDBAC 后 SAOR、SNOR 和 SNNR 的变化

Fig. 3 Changes in SAOR, SNOR and SNNR with different DDBAC concentrations

的影响较小, 当 DDBAC 浓度 $\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SNOR 基本不受影响; 当 DDBAC 浓度达到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 系统内 SNOR 受到较大影响, 与对照组相比, 下降了 37.02%。当进水 DDBAC 浓度高于 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAOR 低于 SNOR, 此现象表明, 氨氧化过程更易受到 DDBAC 的影响, 与 2.2 节中的研究结果相呼应。由图 3(b) 可看出, 当 DDBAC 浓度达到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SNNR(以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 计) 由 $(23.69\pm 0.61) \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ (以 MLSS 计) 降到 $(18.64\pm 0.62) \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 下降了 $(21.32\pm 0.59)\%$ 。此研究结果表明, 与硝酸盐还原过程相比, DDBAC 对硝化过程, 尤其是氨氧化菌主导的氨氧化过程的抑制作用更加显著。这是由于与异养型微生物相比, 主导硝化过程的硝化细菌世代时间长, 增长速率低, 一般只占活性污泥微生物总量的 5% 左右, 对环境条件要求较为苛刻。因此, DDBAC 对硝化过程的抑制性更强。

2.4 DDBAC 对氧化还原酶活性的影响

在有机化合物的好氧生物降解过程中, TCA 循环是主要的代谢过程^[31]。TCC-脱氢酶参与了 TCA 循环, 能较好地反映微生物异养代谢行为。因此, 在本研究中, 脱氢酶活性可以作为有机化合物生物降解能力的指标之一, 来评价 DDBAC 造成的急性效应^[32]。TCC-脱氢酶活性的抑制率 5%~25% 属轻度抑制, 25%~60% 属中度抑制, 大于 60% 属重度抑制^[33-34]。DDBAC 对污泥样品中 TCC-脱氢酶活性的影响如图 4 所示。当 DDBAC 浓度低于 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DDBAC 对 TCC-脱氢酶活性的影响几乎可以忽略不计。当 DDBAC 浓度为 2、5 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TCC-脱氢酶活性与空白组对比, 分别降低了 $(10.50\pm 1.70)\%$ 、 $(24.20\pm 0.01)\%$ 和 $(24.31\pm 0.68)\%$ 。此时为轻度抑制; 当 DDBAC 浓度增加到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 抑制率增加到 $(31.42\pm 0.29)\%$, 为中度抑制。根据以往的研究, 季铵盐类化合物在活性污泥中的行为一般为 3 个过程: 吸附、抑制和生物转化^[35]。也有报道^[26]认为, 95% 的季铵盐都会吸附于颗粒物, 季铵盐浓度越高, 对微生物的吸附量越大, 对活性污泥活性的抑制作用越强。脱氢是微生物氧化分解有机物过程中的关键步骤, TCC-脱氢酶活性降低, 降低了微生物对有机物的氧化分解速率, 也反映了 DDBAC 对微生物种群的毒害作用。

CAT 是生物呼吸和代谢过程中的末端还原酶, 它能将对细胞有毒害作用的 H_2O_2 分解为水和氧气^[36]。图 4 显示了 DDBAC 对 TCC-脱氢酶活性、过氧化氢酶活性的影响。当 DDBAC 浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 CAT 的影响几乎相同, 抑制率在 18% 左右; DDBAC 浓度达到 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 抑制率为 22.4%; DDBAC 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 抑制率均为 47% 左右。此研究结果表明, 含 DDBAC 废水的输入对污泥中的微生物的呼吸和代谢过程产生了负面影响, 破坏了污泥的抗氧化机制。腾跃等^[37]曾观察过苯扎溴铵与过氧化氢酶之间的微观作用机理, 发现苯扎溴铵能够通过改变部分的氨基酸残基和蛋白质的二级结构, 使过氧化氢酶的骨架结构变松散, 进而抑制了过氧化氢酶的活性。

2.5 微生物对 DDBAC 的去除潜力

图 5 展示了微生物对不同浓度 DDBAC 的去除情况。当 DDBAC 的进水浓度为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 系统对 DDBAC 的去除率达到 $(92.30\pm 2.97)\%$; 当 DDBAC 初始浓度 $\geq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 活性污泥微生物对 DDBAC 的去除潜力随着其浓度的增加而逐渐减弱, 去除率由 92.3%(初始浓度 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 降至 $(86.09\pm 0.32)\%$ (初始浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 出水

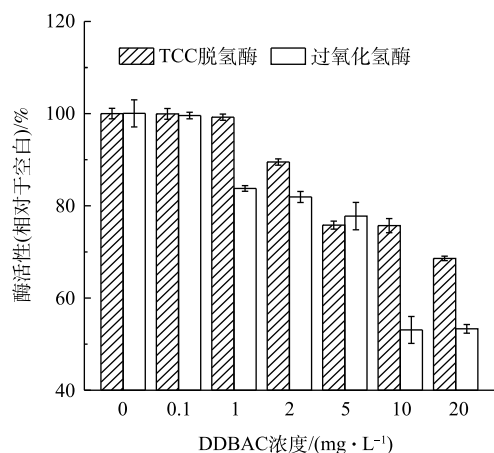


图 4 DDBAC 对 TCC-脱氢酶活性、过氧化氢酶活性的影响

Fig. 4 Effect of DDBAC on TCC-dehydrogenase activity and catalase activity

中的 DDBAC 浓度由 $(0.008 \pm 0.003) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $(2.78 \pm 0.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。造成此结果可能的原因是, 活性污泥处理系统具有一定的容纳、消化和去除 DDBAC 的潜力, 但是能力尚有限, 当 DDBAC 浓度逐渐增大时, 系统中的微生物不能够在有限的处理时间内将 DDBAC 完全去除, 因此导致了出水中 DDBAC 的残留。当 DDBAC 浓度较大时, 水相中残留的 DDBAC 将随着出水排至流域水环境中, 造成河流、湖泊等地表水以及沉积物中 DDBAC 的积累, 且 DDBAC 具有生物毒性, 将增加水环境健康管理负担和安全用水的风险。

3 结论

1) DDBAC 能够影响污泥的耗氧速率, 对污泥的呼吸产生抑制作用, 且其浓度越高, 抑制作用越强。

2) 相对于反硝化过程, DDBAC 对硝化过程, 尤其是氨氧化菌主导的氨氧化过程的抑制作用更加显著。当 DDBAC 浓度 $\geq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 即能够抑制氨氮的转化过程, 且浓度越高, 抑制效果越明显。

3) 当 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq \text{DDBAC} \leq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DDBAC 对脱氢酶活性为轻度抑制; DDBAC 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对脱氢酶活性为中度抑制, 严重影响污泥代谢过程。

4) DDBAC 对过氧化氢酶活性的抑制作用随其浓度的升高而加强, 可影响微生物的呼吸和代谢过程, 破坏污泥的抗氧化机制。

5) 活性污泥微生物对 DDBAC 具有一定的去除潜力, 但处理能力尚有限, 出水中残留的 DDBAC 将增加水环境健康管理负担, 提高安全用水的风险。

参考文献

- [1] 丁晓静, 车宜平, 刘丽萍, 等. 反相高效液相色谱法测定复方化学消毒剂中苯扎氯铵含量的不确定度评定[J]. [化学分析计量](#), 2006(4): 7-9.
- [2] TEZEL U, PAVLOSTATHIS S G. Transformation of benzalkonium chloride under nitrate reducing conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1342-1348.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Effluent limitations guidelines and new source performance standards for the meat and poultry products point source category, final rule: 40 CFR Part 432[S]. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D C, USA, 2004.
- [4] CLARA M, SCHARF S, SCHEFFKNECHT C, et al. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage[J]. [Water Research](#), 2007, 41(19): 4339-4348.

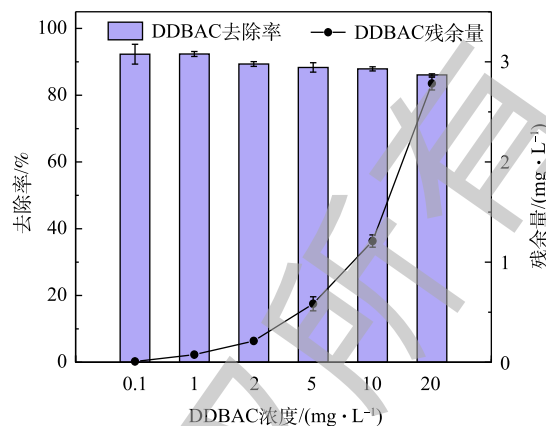


图5 微生物对 DDBAC 的去除效果

Fig. 5 Removal effect of DDBAC by microorganisms

- [5] MARTINEZ-CARBALLO E, SITKA A, GONZALEZ-BARREIRO C, et al. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part I. Application to surface, waste and indirect discharge water samples in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146(2): 489-496.
- [6] KREUZINGER N, FUERHACKER M, SCHARF S, et al. Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances: Quaternary ammonium compounds as an example[J]. *Desalination*, 2007, 215(1): 209-222.
- [7] FERRER I, FURLONG E T. Identification of alkyl dimethylbenzylamm onium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(12): 2583-2588.
- [8] OLKOWSKA E, POLKOWSKA Ż, NAMIEŚNIK J. A solid phase extraction-ion chromatography with conductivity detection procedure for determining cationic surfactants in surface water samples[J]. *Talanta*, 2013, 116(22): 210-216.
- [9] RUAN T, SONG S J, WANG T, et al. Identification and composition of emerging quaternary ammonium compounds in municipal sewage sludge in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8): 4289-4297.
- [10] LI X L, LUO X J, MAI B X, et al. Occurrence of quaternary ammonium compounds (QACs) and their application as a tracer for sewage derived pollution in urban estuarine sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 127-133.
- [11] FERRER I, FURLONG E T. Accelerated solvent extraction followed by on-line solid-phase extraction coupled to ion trap LC/MS/MS for analysis of benzalkonium chlorides in sediment samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(6): 1275-1280.
- [12] KANG H I, SHIN H S. Rapid and sensitive determination of benzalkonium chloride biocide residues in soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry after ultrasonically assisted extraction[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016, 37(8): 1219-1227.
- [13] ALFREDSON B V, STIEFEL J R, JR F T, et al. Toxicity studies on alkyl dimethylbenzylamm onium chloride in rats and in dogs[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1951, 40(6): 263-267.
- [14] XUE Y Y, ZHANG S S, TANG M, et al. Comparative study on toxic effects induced by oral or intravascular administration of commonly used disinfectants and surfactants in rats[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2012, 32(7): 480-487.
- [15] MELIN V E, MELIN T E, DESSIFY B J, et al. Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes[J]. *Reproductive Toxicology*, 2016, 59: 159-166.
- [16] HEGSTAD K, LANGSRUD S, LUNESTAD B T, et al. Does the wide use of quaternary ammonium compounds enhance the selection and spread of antimicrobial resistance and thus threaten our health?[J]. *Microbial Drug Resistance*, 2010, 16(2): 91-104.
- [17] LAVORGNA M, RUSSO C, D'ABROSCA B, et al. Toxicity and genotoxicity of the quaternary ammonium compound

- benzalkonium chloride (BAC) using *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* as model systems[J]. [Environmental Pollution](#), 2016, 210: 34-39.
- [18] ZHANG C, CUI F, ZENG G M, et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519: 352-362.
- [19] CARBAJO J B, PETRE A L, ROSAL R, et al. Ozonation as pre-treatment of activated sludge process of a wastewater containing benzalkonium chloride and NiO nanoparticles[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2016, 283: 740-749.
- [20] WU D L, SHEN Y H, DING A Q, et al. Effects of nanoscale zero-valent iron particles on biological nitrogen and phosphorus removal and microorganisms in activated sludge[J]. [Journal Hazardous Materials](#), 2013, 262: 649-655.
- [21] WAGNER M, LOY A, NOGUEIRA R, et al. Microbial community composition and function in wastewater treatment plants[J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2002, 81(1): 665-680.
- [22] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [23] WANG Z C, GAO M C, SHE Z L, et al. Effects of salinity on performance, extracellular polymeric substances and microbial community of an aerobic granular sequencing batch reactor[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 144(39): 223-231.
- [24] 尹军, 谭学军, 张立国, 等. 测定脱氢酶活性的萃取剂选择[J]. [中国给水排水](#), 2004, 20(7): 96-98.
- [25] 杨兰芳, 曾巧, 李海波. 紫外分光光度法测定土壤过氧化氢酶活性[J]. *土壤通报*, 2011, 42(1): 207-210.
- [26] TEZEL U, PIERSON J A, PAVLOSTATHIS S G. Fate and effect of quaternary ammonium compounds on a mixed methanogenic culture[J]. [Water Research](#), 2006, 40(19): 3660-3668.
- [27] ZHANG C, TEZEL U, LI K X, et al. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge[J]. [Water Research](#), 2011, 45(3): 1238-1246.
- [28] CROSS J, SINGER E J. Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [29] SÜTTERLIN H, ALEXY R, KÜMMERER K. The toxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride alone and in mixtures with other anionic compounds to bacteria in test systems with *Vibrio fischeri* and *Pseudomonas putida*[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2008, 71(2): 498-505.
- [30] AN H X, LIU J, LI X M, et al. The fate of cyanuric acid in biological wastewater treatment system and its impact on biological nutrient removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 206: 901-909.
- [31] RITTMANN B E, MCCARTY P L. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*[M]. McGraw-Hill Education, 2012.
- [32] YANG H W, JIANG Z P, SHI S Q, et al. Int-dehydrogenase activity test for assessing anaerobic biodegradability of organic

- compounds[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002, 53(3): 416-421.
- [33] 余容, 万金泉. 造纸废水中二甲苯对微生物活性的影响研究[J]. *工业用水与废水*, 2010, 41(2): 32-35.
- [34] 戴友芝, 施汉昌, 冀静平, 等. 含五氯酚废水的生物降解性和微生物毒性试验[J]. *环境科学*, 2000, 21(2): 40-45.
- [35] HAJAYA M G, PAVLOSTATHIS S G. Modeling the fate and effect of benzalkonium chlorides in a continuous-flow biological nitrogen removal system treating poultry processing wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 278-287.
- [36] SCHRADER M, FAHIMI H D. Peroxisomes and oxidative stress[J]. *Biochimica Et Biophysica Acta Molecular Cell Research*, 2006, 1763(12): 1755-1766.
- [37] 滕跃, 张梦影, 黄鸣, 等. 新洁尔灭与过氧化氢酶的微观作用机理[J]. *分子科学学报*, 2016, 32(4): 315-319.

(本文编辑: 郑晓梅)

Effect of benzalkonium chloride on microbial activity of activated sludge

AN Hongxue, REN Jianjiao, MA Jun, LI Zaixing*, LIU Yanfang, LIU Xiaoshuai

Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

*Corresponding author, E-mail: li_zaixing@163.com

Abstract In view of the potential impact of BACs on the microbial activity of sludge, the dodecylbenzyltrimethylammonium chloride (DDBAC) was taken as the research object in this study. The influences of DDBAC with different concentrations on oxygen uptake rate (OUR), specific ammonia oxidation rate (SAOR), specific nitrite oxidation rate (SNOR), and specific nitrate reduction rate (SNRR) of activated sludge, TCC-dehydrogenase activity and catalase (CAT) activity were analyzed, as well as the degradation of DDBAC by activated sludge. Besides, the potential effect of BACs in municipal sewage on the microbial activity of sludge and the water ecosystem were investigated. The results showed that DDBAC could affect the oxygen consumption rate of sludge, inhibit the respiration of sludge, and reduce the activities of TCC-dehydrogenase and catalase. In addition, DDBAC showed more significant inhibition effect on the nitrification process, especially the ammonia-oxidizing process dominated by ammonia-oxidizing bacteria. At DDBAC concentration $\geq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the transformation of NH_4^+-N was inhibited, and the higher the concentration, the more obvious the inhibition effect. At the same time, activated sludge microorganisms had a certain potential to remove DDBAC, but the treatment capacity was limited. The residual DDBAC in effluent will increase the burden of water environmental health management and increase the risk of safe water use.

Keywords benzalkonium chloride; microbial activity; oxygen consumption rate; TCC-dehydrogenase activity; catalase activity