



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001065

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

胡小兵, 林睿, 张琳, 等. 载体内微孔孔径对生物膜特性及废水处理效果的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3329-3338.

HU Xiaobing, LIN Rui, ZHANG Lin, et al. Effect of carrier micropore diameter on biofilm characteristics and wastewater treatment performance[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3329-3338.

载体内微孔孔径对生物膜特性及废水处理效果的影响

胡小兵^{1,2,*}, 林睿¹, 张琳¹, 汪坤¹, 何楠婷¹, 顾娴静¹, 沈翼军^{1,2}

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 马鞍山 243032

2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 马鞍山 243032

第一作者: 胡小兵(1966—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: hxb6608@163.com

*通信作者

摘要 为解决载体内部微孔孔径在废水生物膜法中缺乏选型依据的问题, 采用 5 种孔径 (0.6~4 mm) 聚氨酯海绵生物载体构建了 SBBR, 考察了载体内微孔孔径对生物膜特性 (MLSS、EPS、DHA) 及废水处理效果的影响, 分析了载体内部微孔孔径与生物膜特性的相关性。结果表明: 载体内微孔孔径与 MLVSS、MLSS 呈显著负相关, 而与 PN、PS、EPS 和 f 呈显著正相关; 高生物量使小孔径载体 (0.6 mm, 1 mm) 在反应器运行前中期拥有最佳的废水处理效果, 同时过多的生物膜在微孔环境中会堵塞内部的通道和空穴, 进而抑制传质, 使生物膜活性 (DHA、 f) 降低; 而大孔径载体 (4 mm) 内部传质快、水力剪切作用强, 加速生物膜解吸脱落速率, 促进了生物膜活性的提高与 EPS (主要是 TB-EPS) 的释放, 但同样限制了生物膜量的增长。相较而言, 中等孔径载体 (2 mm, 3 mm) 适宜的微孔不仅能维持适量的微生物量, 还能保持良好的生物膜结构和活性, 为生物膜反应器提供良好的长期运行条件和处理效果。

关键词 微孔孔径; 生物膜量; 胞外聚合物; 脱氢酶活性; 废水处理效果

根据活性微生物在污水中的生长条件和生长状态, 生物处理技术分为悬浮生长工艺 (活性污泥法) 和附着生长工艺 (生物膜法)^[1]。在附着生长处理系统中, 微生物 (细菌、真菌、藻类、微型动物等) 会借助水力动力和自凝聚作用黏附于载体 (填料) 上, 形成微生物及其代谢产物所组成的膜状活性体系生物膜^[2]。

生物膜特性直接决定水处理效果, 研究者们采用各种参数来表征生物膜特性。常采用生物量 (MLSS)、活性生物量 (MLVSS) 表征活性微生物数量。采用扫描电子显微镜 (SEM) 或共焦激光扫描显微镜 (CLSM) 揭示生物膜结构与形貌^[3-4], 可以看出, 生物膜具有复杂的三维结构, 由细胞团簇、孔道和胞外聚合物 (EPS) 组成。EPS 是分布于细胞表面的高分子化合物, 由微生物细胞代谢、自溶、脱落及进水基质组成, 对维持生物膜结构完整性和代谢产物传质通道的畅通性起着至关重要的作用。根据 EPS 在生物膜中位置, 可分为溶解性 EPS (外层, S-EPS)、松散结合型 EPS (中层, LB-

收稿日期: 2020-01-10; 录用日期: 2020-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51878001); 安徽省重点研究与开发计划标准化专项 (202004h07020027)

EPS)和紧密结合型EPS(内层, TB-EPS)^[5-6]。一些生化特性指标, 如脱氢酶活性(DHA), 也常用来表示生物膜微生物活性^[7]。

微生物在载体表面快速、稳定地附着是生物膜法成功的基础。影响微生物附着的因素可归纳为微生物特性、载体特性、环境特性3个方面^[8], 其中生物载体是最基本的、也一直是生物膜领域的研究热点。有研究表明, 载体类型^[9]、比表面积^[10]对附着在载体上的生物膜特性有显著影响。沸石拥有非常高的比表面积($2\ 000\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 但其表面多数微孔环境($1\sim 1.5\ \text{nm}$)难以被微生物利用, 生物膜难以更新; 高分子有机材料因其优越的物理结构、低廉的成本而广泛应用于污水处理, 但表面化学特性(电荷性、生物亲和性等)较差, 导致生物膜在形成速度、数量、紧密度等方面存在问题。载体尺寸与孔径大小同样对生物膜的数量、结构和活性有着较大的影响^[11]。NGUYEN等^[12]以不同尺寸海绵作为载体, 在厌氧和好氧下进行挂膜实验, 结果表明, 中等尺寸($2\ \text{cm}\times 2\ \text{cm}\times 2\ \text{cm}$)拥有最佳的生物膜量和废水处理效果。AHMAD等^[13]同样发现中等尺寸($15\ \text{mm}$)聚氨酯泡沫有利于维持好氧区与厌氧区之间的平衡。

在已有的报道中, 对于载体表面物理结构和载体外尺寸研究较多, 但对载体内部孔径及其生物膜特性研究很少。微孔孔径小的载体比表面积大, 生物膜可附着面积多, 但微孔中老化的生物膜难自行从孔隙中排出, 会因堵塞而使内比表面积锐减, 不能正常发挥应有净化作用^[14]。适当扩大载体内部孔径有利于提高生物量与废水处理效率^[15], 但会增大水力剪切作用造成生物膜脱落, 且不利于载体内部厌氧氨氧化反应^[16]。因此, 载体内部孔径过大、过小均不利生物膜生长与脱落, 不利污水处理。载体内理想的微孔孔径不仅可以为生物膜附着和生长提供足够的空间, 而且可促进微生物细胞与基质之间物质扩散和氧传递。本研究从生物膜生物量、EPS组分、DHA和生物膜结构等方面, 考察了载体微孔孔径对生物膜特性的影响, 分析了不同孔径载体废水处理效果, 探索了载体内部微孔孔径与生物膜特性的相关性, 以期从内部微孔孔径角度合理选择与研发新型载体提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验载体和反应器

实验载体为购自市场(昆山茂祯电子有限公司)的5种孔径(0.6 、 1 、 2 、 3 、 $4\ \text{mm}$)聚氨酯过滤海绵, 加工成约 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ 的立方体小块(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5)。用 0.85% 乙醇溶液浸泡 $1\ \text{d}$, 取出用蒸馏水清洗, 自然晾干后待用。不同载体性能参数如表1所示。平均孔径反映载体内部微孔孔径特征; 孔隙率为材料内部孔隙体积占其总体积的百分率, 采用浸泡介质法^[15]测定; 表观密度为单位体积载体的干质量, 采用容重法测定, 孔隙率和表观密度反映载体孔径数量和利用率; 空隙率为单位体积载体所具有的空隙体积比, 采用体积法^[17]进行测定; 亲水性表征载体的亲水性能, 以持水倍率^[15]表示。

实验装置如图1所示, 主体由5根材质、尺寸相同柱状有机塑料柱并联构成。反应柱直径为

表1 各尺寸聚氨酯载体主要性能参数

Table 1 Main property parameters of polyurethane carriers with various sizes

载体类型	平均孔径/mm	孔隙率/%	表观密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	空隙率/%	持水倍率
R_1	0.6	98.4	33.2	83.0	17.7
R_2	1.0	97.7	29.5	85.0	19.3
R_3	2.0	97.1	26.4	88.0	21.9
R_4	3.0	96.3	24.7	94.0	22.5
R_5	4.0	95.6	24.3	97.0	23.7

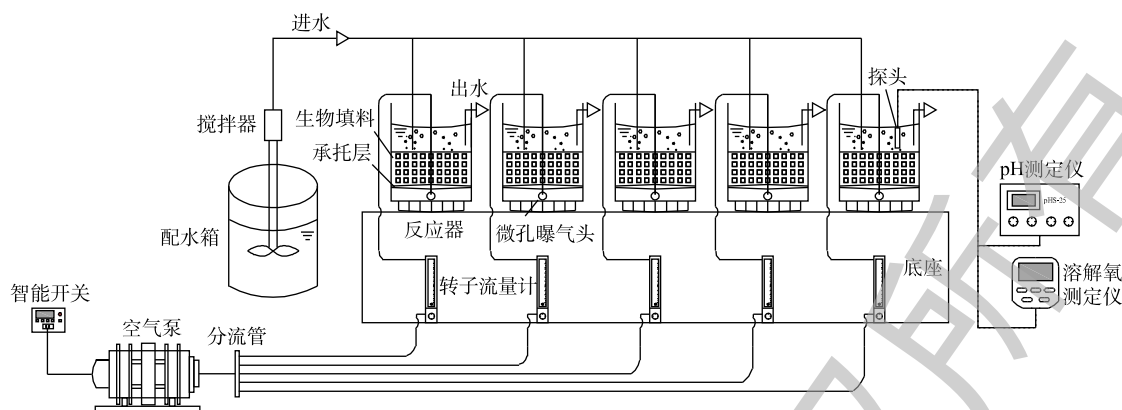


图 1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental reactors

10.20 cm，高度为 23.10 cm，有效容积为 1.5 L，各反应器中载体的体积填充率均为 40%。反应器在室温 (20 ± 5) °C 下运行，由空气压缩机供氧，转子流量计控制供气量，维持反应器中 DO 浓度为 $2.58 \sim 5.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，使用智能定时器控制曝气时间。

1.2 实验用水和接种污泥

在自来水中分别添加葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾，并补充微量元素浓缩液作为微量元素来源^[12]，配制成人工模拟废水，采用磷酸缓冲溶液维持进水 pH 为 7.5~8.0。模拟废水基本组成如下： $(551.19 \pm 32.87) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD、 $(31.16 \pm 4.41) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $(5.56 \pm 0.73) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TP、 $0.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $5.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 、 $30.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 酵母浸膏。

采用接种挂膜法进行挂膜启动，污泥取自马鞍山市某污水厂曝气池，清洗后闷曝 48 h，再将污泥 ($4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 投入各反应器中。

1.3 实验方法

在整个实验期间，采用序批式生物膜法 (SBBR) 运行，每天运行 2 个周期，每个周期包括曝气 (10 h)、沉淀 (1.5 h)、排水与进水 (0.5 h)。在挂膜期间，为保持接种污泥量，每周期换水率为 50%。15 d 后，载体内表面均出现分散的污泥颗粒，反应器换水率调整到 100%。

1.4 生物膜特性分析

使用指标 MLSS、MLVSS 表征生物膜量，EPS 表征生物膜化学组成， f 、DHA 表征生物膜活性；使用 SEM 观察生物膜微观结构与形貌特征。

根据报道的方法^[18]，在载体挂膜后，将待测样品剪切成 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的小块，浸没于 2.5% 的戊二醛溶液中，放置于 4 °C 冰箱，固定 1.5 h；取出后，再采用 0.85% 的生理盐水轻微漂洗固定样品 3 次，每次 10 min；接着依次利用 30%、50%、70%、90%、100% 的乙醇溶液对样品进行梯度脱水，脱水时间为 15 min，脱水后冷冻干燥；最后，用离子溅射镀膜仪进行喷金处理。处理完成后，采用扫描电镜 (SEM, JSM-6490LV, 日本) 观察拍摄。

生物膜 MLVSS、MLSS 采用重量法^[19]测定，将 MLVSS 与 MLSS 的比值记作 f 。EPS 采用加热法进行分层提取^[20]，其中 PN 和 PS 分别采用改进的 Lowry 法^[21]和苯酚-硫酸法^[22]，将两者之和作为 EPS 总量。对载体成熟生物膜 EPS 进行分层分质分析，外层 S、中层 LB、内层 TB 中的 EPS 量分别以 S-EPS、LB-EPS、TB-EPS 表示；各层蛋白质和多糖分别以 S-PN、LB-PN、TB-PN 和 S-PS、LB-PS、TB-PS 表示；总蛋白质、多糖、EPS 分别以 Tol-PN、Tol-PS、Tol-EPS 表示。

DHA 采用改进的 TTC 法^[7]测定。在测定样品加入所有试剂后，不直接进行水浴，而是先放入

4℃冰箱低温冷藏24h,再进行水浴与萃取,可使TTC扩散到整个生物膜层厚度,提高TPF萃取量。

1.5 废水理化特性分析

COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TP等均采用国家标准方法^[19]进行测定;DO、温度采用便携式溶解氧测定仪(雷磁JPBJ-608)测定;pH采用数显pH计(雷磁pHS-25)测定。

1.6 数据处理与分析

采用Excel对测量数据统计,平行样取均值;采用Origin与CAD完成相关图表制作;采用SPSS19软件进行载体内微孔孔径与生物膜特性、水处理效果相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 微孔孔径对生物膜特性的影响

微生物在载体表面形成生物膜是一个不断更新的动态过程,大量游离细菌逐渐固定在载体上,并不断地固着繁殖、累积、老化、脱落,使生物膜不断地维持与环境相符的数量和活性^[23]。本研究中的反应器共运行75d,除去15d接种期外,根据生物膜量与活性的变化规律,分为3个时期^[24]:挂膜增殖期(0~15d)、稳定增殖期(15~45d)和成熟稳定期(45~60d)。不同反应器内载体生物膜量的变化情况如图2所示。

挂膜增殖期,丰富的营养物质使各微孔载体微生物迅速增殖,载体上生物膜量逐渐累积且变幅较大,微孔孔径对生物膜量与 f 的影响并不显著,小孔径载体($R_1\sim R_3$)生物膜的MLVSS、MVSS略优于大孔径载体($R_4、R_5$)。而在生物膜成熟稳定后,小孔径载体的生物膜量显著大于大孔径载体,其结果为 $R_1((27.02\pm 1.06)\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3})>R_2((25.85\pm 2.30)\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3})>R_3((23.94\pm 1.72)\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3})>R_4((21.47\pm 1.37)\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3})>R_5((19.60\pm 2.83)\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3})$ 。这是因为小孔径的聚氨酯海绵拥有更高的内部比表面积,其为微生物提供更多的可附着、生长空间。尽管小孔不利于载体孔径深度方向的传质(载体中心区域几乎见不到生物膜),但内部也不易受到水力剪切作用的干扰,且小孔径载体外层区域依然可附着较为可观的生物量。大孔径载体的高空隙率会产生更为剧烈的水力剪切作用和其他物理化学作用,从而加速生物膜解吸脱落速率,在一定程度上限制了生物膜量的增长^[25]。

$R_1\sim R_5$ 对应的 f 分别为 0.898 ± 0.006 、 0.913 ± 0.007 、 0.914 ± 0.003 、 0.923 ± 0.008 、 0.932 ± 0.006 ,其随载体内微孔孔径的增大而增大。这是因为小孔容易截留、累积污水中的无机物杂质,且不易于大孔径载体生物膜的脱落与更新,因此, f 会低于大孔径载体。

不同微孔孔径对生物膜EPS的影响如图3所示。从EPS分层看,TB层>S层>LB层,TB层

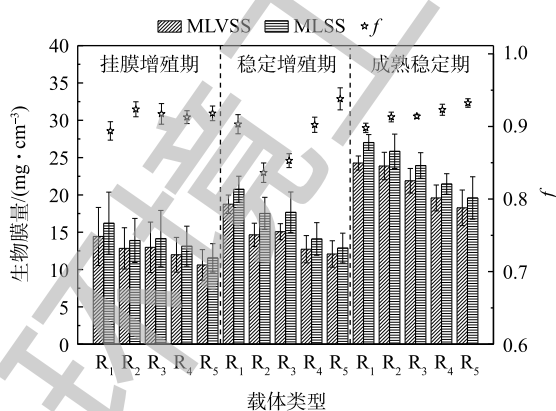


图2 不同微孔孔径载体生物膜量与挥发性生物膜量

Fig. 2 Biomass and volatile biomass of biofilm attaching on different microporous carriers

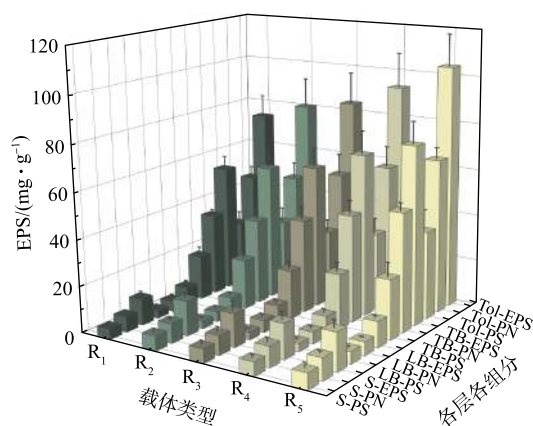


图3 不同微孔孔径载体生物膜EPS在各层各组分中的分布

Fig. 3 EPS components in different layers of biofilm attaching on different microporous carriers

EPS 占总量的 72.13%~74.68%，与细胞紧密结合的 TB-EPS 是 EPS 的主要组成部分，受内层分泌 TB-EPS 的挤压，分布于生物膜外层 S-EPS、中层 LB-EPS 结构疏松、流动性较强，含量较低^[26]；从组分看，各层蛋白质含量高于多糖，PN/PS 为 1.30~1.99，这说明蛋白质为 EPS 主要组分^[21,26]。生物膜 EPS 在各层各组分的分布具有相似的规律，说明载体微孔孔径大小对 EPS 各组分在各污泥层的分布规律影响较小。

从微孔孔径上看，EPS 各组分含量随孔径的增大而递增， R_1 ~ R_5 的 Tol-EPS 分别为 (73.19 ± 9.17) 、 (80.48 ± 12.19) 、 (84.11 ± 13.29) 、 (93.28 ± 14.52) 、 (104.07 ± 13.56) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，主要体现在 TB-EPS 的增长。微生物生长条件的差异会影响其生长速率进而影响 EPS 的产量^[27]，大孔有利于废水流通于载体内表面，从而提高了废水与载体内微孔的接触频率，使营养物质、DO 的传输速率更高，促进了微生物的生长代谢速度，故可分泌更多的 EPS。此外，大孔径内更为剧烈水力条件也会促进具有保护细胞免受外界影响、维持生物膜稳定作用的 EPS 分泌^[28]。

脱氢酶是微生物细胞所产生参与污染物氧化分解的氧化还原酶，能一定程度上反映微生物对有机物的降解能力^[29]。在实验中，不同微孔孔径载体生物膜脱氢酶活性如图 4 所示。由图 4 可知，各微孔载体生物膜 DHA 变化与生物量变化吻合。在挂膜增殖期，游离微生物逐渐固定于载体上，不断吸收营养物质而大量增殖，代谢活动剧烈，DHA 从 $1.28 \sim 8.42$ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 迅速上升至 $36.02 \sim 76.86$ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ；在稳定增殖期，DHA 在 $26.88 \sim 124.31$ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 波动，这是因为微生物由物化依附载体向生化黏附载体过渡，迅速增殖的微生物受水力剪切等环境作用，不断脱落与更新，导致 DHA 有较大波动变化。成熟期生物膜逐渐成熟稳定，DHA 较高，且趋于稳定。

在生物膜成熟稳定后， R_1 ~ R_5 的 DHA 分别为 (116.48 ± 13.68) 、 (120.80 ± 12.65) 、 (96.80 ± 13.29) 、 (125.30 ± 8.75) 、 (156.02 ± 16.56) $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。小孔径聚氨酯载体拥有更高的生物量，高生物膜量会堵塞污泥内部的通道和空穴，进而抑制营养物质和氧的传质，使生物膜活性降低^[30]，大孔径载体传质快，代谢旺盛，生物膜脱落与更新更为频繁，有助于脱氢酶活性的提高，因此微孔孔径小的载体生物膜 DHA 值低于微孔孔径大的载体生物膜。

不同载体在成熟稳定期的生物膜微观结构表征结果如图 5 所示。聚氨酯载体内孔骨架较为光滑，孔径分布均匀、立体多层(图 5(a))，骨架结构为微生物生长提供了丰富的附着空间，错综的孔径结构也能为内部生物膜提供良好的隐蔽环境，减少水力剪切力对生物膜的冲刷。不同结构载体上微生物的黏附会形成不同形貌生物膜，继而影响生物膜的生长发育，这些形貌差异是由载体与载体、载体与水流之间摩擦作用产生的剧烈水力条件所造成^[31]。小孔径载体(R_1 、 R_2)内生物膜(图 5(b)、图 5(c))结构松散，细菌群落生长较慢，可见较多的丝状菌。由于适度的水力剪切作用刺激微生物 EPS 的分泌，中等孔径载体(R_3 、 R_4)生物膜具有多孔性和致密性(图 5(d)、图 5(e))，载体与细菌菌落具有较强的黏结作用，球形菌、丝状菌多呈菌落形式均匀分布于 EPS 基质中，形成非常致密、较均匀的网状结构。大孔径载体(R_5)生物膜为抵御更为强烈水力剪切力，分泌大量的黏性聚合物(EPS)使生物膜致密且粗糙，表面拥有丰富的孔洞结构(图 5(f))。但细菌群落不多见，可能是较大的剪切作用将细菌从载体表面剥离，阻碍了细菌群落的生长。

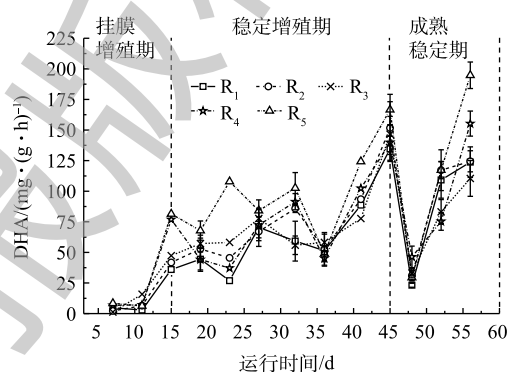


图 4 不同微孔孔径载体生物膜 DHA 在运行中的变化

Fig. 4 DHA variation of biofilm attaching on different microporous carrier during the operation

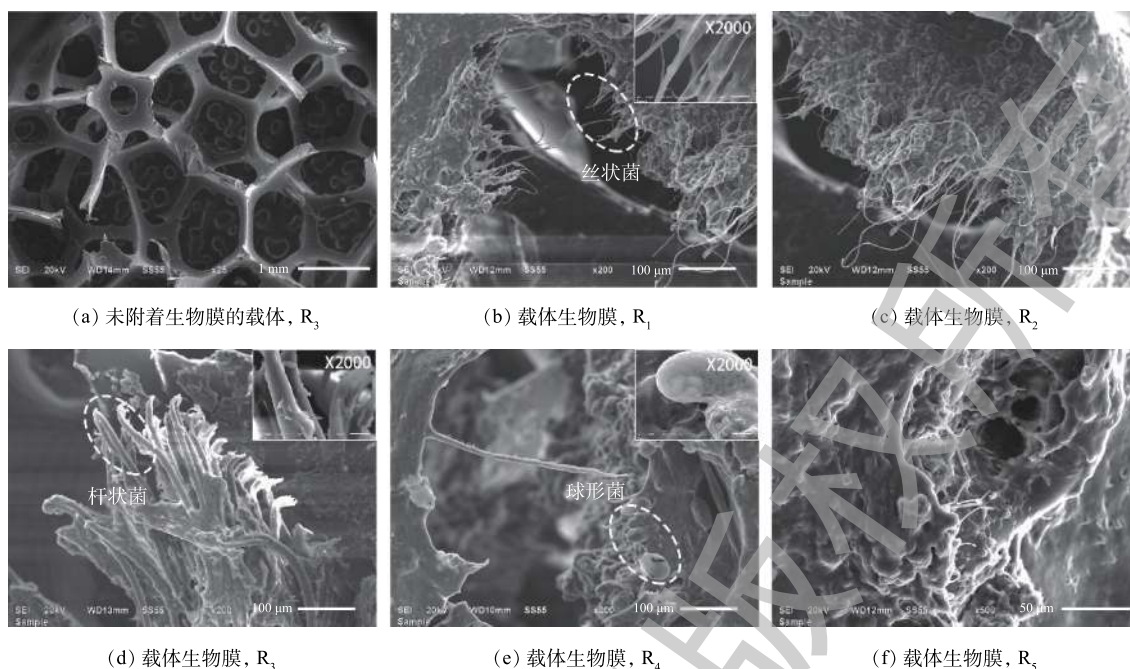


图5 不同微孔孔径载体生物膜 SEM 图

Fig. 5 SEM images of biofilm attaching on different microporous carrier

2.2 微孔孔径对废水处理效果的影响

各微孔孔径载体反应器污染物出水浓度、去除效果如图6所示。生物膜在挂膜增殖初期，由于生物膜累积较薄，未形成良好的好氧、厌氧区域^[32]，对含C有机物、N、P元素的吸附、降解与转化能力较弱。随后微生物迅速繁殖，COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP的去除率迅速上升，10 d后，各反应器出水COD降至 $40.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率均可达90%以上，且各微孔孔径载体对污染物去除效果并未呈现明显的差异。在生物膜稳定增殖期，小孔径载体，尤其是 R_1 表现出强烈的去除优势，COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP的出水浓度较低，去除率可维持在82.3%~98.3%、73.1%~99.1%、78.5%~98.1%。因为小孔径载体积累了很高的生物量，小孔形成的隐蔽区域也为硝化菌与反硝化菌提供了良好的生活环境，高生物量、好氧-厌氧区域的形成使小孔径载体拥有优异的废水处理效果。微孔孔径最大的 R_5 载体出水浓度较劣且不太稳定，其对COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP的去除率为49.4%~94.8%、59.1%~87.1%、38.3%~95.9%。尽管大孔径载体的生物膜活性(DHA)更高，但强烈水力剪切作用使其生物膜发育缓慢。当生物膜成熟稳定后，小孔径载体(R_1 、 R_2)对COD、TP的去除率出现略微下降，这可能是小

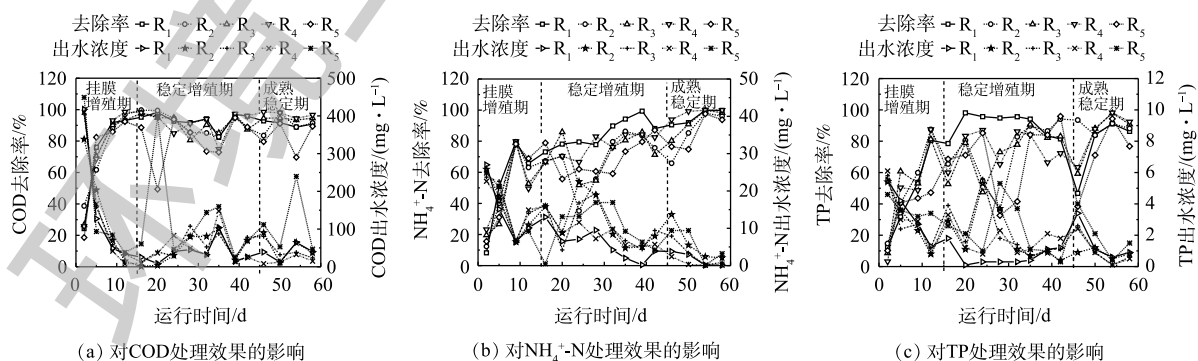


图6 各反应器处理出水中污染物浓度及其去除效果

Fig. 6 Pollutants concentrations in effluent and their removal efficiency in reactors

孔不利于生物膜更新，生物膜活性降低导致的。大孔径载体 (R_5) 对污染物去除效果仍是最差。中等孔径载体表现出很好的污染物去除效果， R_3 和 R_4 对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 的平均去除率分别为 $94.2\% \pm 0.8\%$ 、 $96.3\% \pm 1.6\%$ 、 $96.4\% \pm 3.5\%$ ， $98.9\% \pm 0.6\%$ 、 $92.3\% \pm 3.4\%$ 、 $92.8\% \pm 2.8\%$ ，载体反应器出水中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 浓度低于 40.0 、 1.5 、 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。总之，中等孔径载体在生物膜成熟后拥有稳定污染物去除效果与生物膜动态生长，更适合污水处理中载体的长期应用。

2.3 载体微孔孔径与生物膜特性间的相关性

图 7 为生物载体内微孔孔径、生物膜特性以及废水处理效果间的相关系数矩阵图，可根据颜色深浅直接看出不同参数之间相关性的正负与强弱。

载体微孔孔径与 MLVSS、MLSS 的相关系数分别为 $-0.963 (P < 0.01)$ 、 $-0.949 (P < 0.05)$ ，呈显著负相关。载体微孔孔径与生物膜 f (相关系数 $= 0.945$ ， $P < 0.05$)、DHA (0.717) 呈正相关性，两者表征微生物活性具有同向性。载体微孔孔径与 PN、PS、EPS 之间的相关系数分别达到 $0.964 (P < 0.01)$ 、 $0.893 (P < 0.05)$ 、 $0.940 (P < 0.05)$ ，均呈显著正相关。大孔径载体生物膜为了抵御强烈的水力冲击等外部环境的影响，微生物会分泌更多的黏性 EPS。此外，PN、PS 与 EPS 相关系数分别为 0.979 、 0.987 ，说明胞外聚合物组分之间相互影响。

从废水处理效果来看，载体微孔孔径与污染物去除率之间相关性均不显著，其与 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 去除率之间的相关性系数分别为 -0.335 、 -0.292 、 -0.306 。说明在生物载体的应用过程中，过度地增大或减小载体内微孔孔径并不一定有益于生物膜反应器的废水处理效率的提高。废水处理指标之间相关性很强，COD 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (相关系数 $= 0.982$ ， $P < 0.01$)、COD 与 TP (相关系数 $= 0.981$ ， $P < 0.01$)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 TP (相关系数 $= 0.932$ ， $P < 0.05$) 均呈现显著正相关。

中等微孔孔径 (2 mm 、 3 mm) 载体不仅能维持适量的微生物量，还能保持良好的生物膜结构与活性，为生物膜反应器提供良好的长期运行条件与处理效果 (图 8)。因此，通过选择适宜的载体微孔孔径来控制生物膜特性，可保证优异的生物量、活性和更新状况，是使生物膜反应器在长期运行中保持高效处理效果的关键性因素。

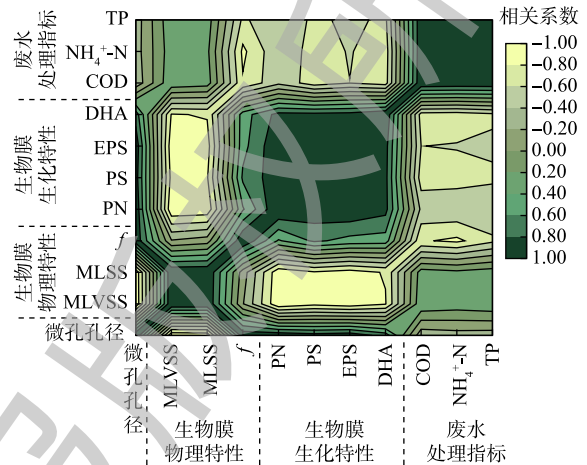
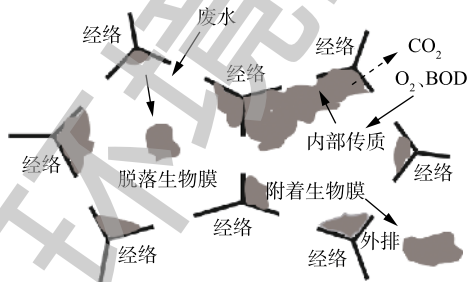
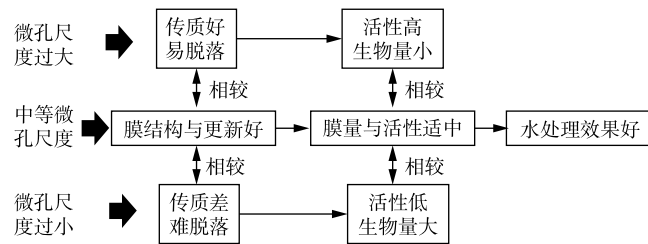


图 7 载体内微孔孔径、生物膜特性以及污染物去除率间的相关系数矩阵图

Fig. 7 Matrix diagram of correlation coefficients among the carrier micropore diameter, biofilm characteristics and removal rate of pollutants



(a) 聚氨酯载体内部生物膜



(b) 内孔径对生物膜生长更新影响

图 8 生物载体微孔孔径对生物膜及水处理效果的影响机制

Fig. 8 Influence mechanism of micropore diameter of the carrier on the biofilm and performance of wastewater treatment

3 结论

1) 小孔径载体 (R_1 、 R_2) 的微小孔径阻碍了营养物质和 DO 的渗透, 导致其生物膜结构较为松散, 微生物以高比表面积丝状菌为主; 大孔径载体 (R_5) 会分泌大量的黏性 EPS, 使其生物膜结构更为致密; 中等孔径载体 (R_3 、 R_4) 拥有良好的生物膜结构, 杆状菌、球形菌和丝状菌共存。

2) 微孔孔径大小与 MLVSS (相关系数=-0.949, $P<0.05$) 和 MLSS (相关系数=-0.963, $P<0.01$) 呈显著负相关, MLSS、MLVSS 均随着载体微孔孔径的增大而减小。

3) 载体微孔孔径与 PN (相关系数=0.964, $P<0.01$)、PS (相关系数=0.893, $P<0.05$)、EPS (相关系数=0.940, $P<0.05$)、 f (相关系数=0.945, $P<0.05$) 呈显著正相关。由于水力剪切、营养物质传输等作用, 微孔孔径大的 R_3 ~ R_5 载体上的生物膜具有更高的生物活性 (DHA、 f)。有利于胞外聚合物的分泌与积累, 主要体现在 TB-EPS 层的显著增长。但载体内微孔孔径大小对 EPS 各组分在各污泥层的分布规律影响较小。

4) 在生物膜挂膜增殖的前中期, 高生物量使小孔径载体拥有更为优异的废水处理效果。但在生物膜成熟稳定后, 中等孔径 R_3 (2 mm)、 R_4 (3 mm) 载体表现出最为优异的生物膜特性与污染物去除效果, 对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 的去除率分别稳定在 94.2%~98.9%、92.3%~96.3%、92.8%~96.4%, 说明 2~3 mm 的微孔孔径最为适宜。

参考文献

- [1] FELFÖLDI T, JURECSKA L, VAJNA B, et al. Texture and type of polymer fiber carrier determine bacterial colonization and biofilm properties in wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 824-834.
- [2] HU H Z, HE J G, LIU J, et al. Biofilm activity and sludge characteristics affected by exogenous N-acyl homoserine lactones in biofilm reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 339-347.
- [3] MA W W, HAN Y X, MA W C, et al. Enhanced nitrogen removal from coal gasification wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) in an oxygen-limited aeration sequencing batch biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 84-91.
- [4] PICULELL M, SUAREZ C, LI C, et al. The inhibitory effects of reject water on nitrifying populations grown at different biofilm thickness[J]. *Water Research*, 2016, 104: 292-302.
- [5] 胡小兵, 朱荣芳, 唐素兰, 等. 不同负荷下生物膜脱落与载体生物膜生物特性的相互影响[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2925-2935.
- [6] OBEROI A S, PHILIP L. Performance evaluation of attached biofilm reactors for the treatment of wastewater contaminated with aromatic hydrocarbons and phenolic compounds[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3852-3864.
- [7] TARJÁNYI-SZIKORA S, OLÁH J, MAKÓ M, et al. Comparison of different granular solids as biofilm carriers[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 107: 101-107.
- [8] HUANG H, PENG C, PENG P C, et al. Towards the biofilm characterization and regulation in biological wastewater treatment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(3): 1115-1129.

- [9] DIAS J, BELLINGHAM M, HASSAN J, et al. Impact of carrier media on oxygen transfer and wastewater hydrodynamics on a moving attached growth system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 399-408.
- [10] GUO K, FREGUIA S, DENNIS P G, et al. Effects of surface charge and hydrophobicity on anodic biofilm formation, community composition, and current generation in bioelectrochemical systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7563-7570.
- [11] LIM J W, SENG C E, LIM P E, et al. Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9876-9883.
- [12] NGUYEN T T, NGO H H, GUO W, et al. Effects of sponge size and type on the performance of an up-flow sponge bioreactor in primary treated sewage effluent treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(5): 1416-1420.
- [13] AHMAD M, LIU S, MAHMOOD N, et al. Effects of porous carrier size on biofilm development, microbial distribution and nitrogen removal in microaerobic bioreactors[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 360-369.
- [14] 郝晓地, 安兆伟, 孙晓明, 等. 悬浮填料强化污水生物处理的实际作用揭示[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(8): 5-9.
- [15] 耿佳, 冯芳, 孔丹, 等. 聚氨酯生物膜载体处理高氨氮废水的研究[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(6): 124-127.
- [16] KUMARASAMY M V, MAHARAJ P. The effect of biofilm growth on wall shear stress in drinking water PVC pipes[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 24: 2479-2483.
- [17] 周芬. 混凝土改性亲水性生物填料的开发及其应用研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2012.
- [18] 李延, 解迪, 梁文艳, 等. SBBR反应器运行中生物膜胞外聚合物的变化特征[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(4): 95-101.
- [19] 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.
- [20] 姚萌, 罗红元, 谢小青, 等. 城市污水厂活性污泥胞外聚合物的三维荧光特性分析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(1): 94-99.
- [21] FANG F, LU W T, SHAN Q, et al. Characteristics of extracellular polymeric substances of phototrophic biofilms at different aquatic habitats[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 106: 1-6.
- [22] 陈寰. 苯酚-硫酸法测定好氧颗粒污泥胞外聚合物中多糖浓度的研究[J]. *四川环境*, 2012, 31(5): 1-3.
- [23] TAN C, XU H R, CUI D, et al. Effects of tourmaline on nitrogen removal performance and biofilm structures in the sequencing batch biofilm reactor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 67(5): 130-138.
- [24] ZHU Y, ZHANG Y, REN H Q, et al. Physicochemical characteristics and microbial community evolution of biofilms during the start-up period in a moving bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180: 345-351.
- [25] RENNER L D, WEIBEL D B. Physicochemical regulation of biofilm formation[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(5): 347-355.
- [26] 胡小兵, 叶星, 周元凯, 等. 胞外聚合物对活性污泥吸附生活污水碳源的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(11): 4062-4069.
- [27] LI T G, BAI R B, LIU J X. Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm[J]. *Journal of Biotechnology*, 2008, 135(1): 52-57.
- [28] 樊鹏超, 曾薇, 纪兆华, 等. 城市污水厂活性污泥中胞外聚合物与工艺运行及污泥沉降性能的相关性分析[J]. *环境科学学*

报, 2017, 37(8): 2996-3002.

- [29] 宋浩亮, 邱兵, 赵奕良, 等. Ni^{2+} 对生物膜活性及胞外聚合物的短期影响[J]. 水处理技术, 2018, 44(2): 37-41.
- [30] ZHANG X Y, LI J, YU Y B. et al. Biofilm characteristics in natural ventilation trickling filters (NVTfFs) for municipal wastewater treatment: Comparison of three kinds of biofilm carriers[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 106: 87-96.
- [31] HUANG Q Y, WU H Y, CAI P, et al. Atomic force microscopy measurements of bacterial adhesion and biofilm formation onto clay-sized particles[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16857.
- [32] GONG Z, YANG F L, LIU S T, et al. Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox[J]. Chemosphere, 2007, 69(5): 776-784.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Effect of carrier micropore diameter on biofilm characteristics and wastewater treatment performance

HU Xiaobing^{1,2,*}, LIN Rui¹, ZHANG Lin¹, WANG Kun¹, HE Nanting¹, GU Xianjing¹, SHEN Yijun^{1,2}

1. College of Architectural Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China

2. Engineering Research Center of Water Purification and Utilization Technology Based on Biofilm Process, Ministry of Education, Ma'anshan 243032, China

*Corresponding author, E-mail: hxb6608@163.com

Abstract In order to improve the lack of selection basis of micropore size of the carrier of wastewater biofilm process, polyurethane sponge carrier with 5 micropore diameters (0.6~4 mm) were used to build five laboratory-scale sequencing batch biofilm reactors (SBBR). The effect of the micropore diameter of the carrier on the biofilm characteristics (biomass, EPS and DHA) and wastewater treatment performance was investigated. The relationship between the micropore diameter of the carrier and the biofilm characteristics was analyzed. The results showed that the micropore diameter of the carrier was negatively correlated with MLVSS and MLSS, but positively correlated with PN, PS, EPS and f . During the early and middle periods of SBBR operation, high biomass led to the best wastewater treatment effect by the small-pore carrier (0.6 mm, 1 mm), and meanwhile too much biofilm blocked the internal channels and holes in the microporous environment, thus inhibited the mass transfer, and reduced the biofilm activity (DHA, f). However, for the large-pore carrier (4 mm), the mass transfer was fast and the hydraulic shear was strong, which accelerated the desorption and detaching rate of biofilm, promoted the biofilm activity and the EPS release (mainly TB-EPS), but limited the growth of biofilm biomass. Comparatively, the appropriate micropore in medium-pore carrier (2 mm, 3 mm) could not only maintain the appropriate microbial biomass, but also ensure an excellent biofilm structure and activity, providing good long-term operating conditions and treatment performance.

Keywords microporous diameter; biofilm biomass; extracellular polymeric substances; dehydrogenase activity; wastewater treatment performance