

# 废水厌氧处理系统微量金属生物有效度及影响因素

董春娟<sup>1,2</sup>, 吕炳南<sup>2</sup>, 苏秀英<sup>3</sup>

(1. 太原大学 建工系, 山西 太原 030009; 2. 哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 山西省电力建设三公司, 山西 太原 030024)

**[摘要]** 介绍了废水厌氧处理系统中微量金属营养元素生物有效度的概念, 分析了影响微量金属营养元素生物有效度的诸多因素。厌氧生物处理系统存在微量金属营养元素并不等于存在微量金属营养元素生物有效度; 对厌氧生物处理系统进行微量金属营养元素生物有效度的检定是非常必要的; 微生物的螯合作用对微量金属营养元素生物有效度起非常重要的作用; 微量金属营养元素必须直接加入反应器内才能充分保证其生物有效度。

**[关键词]** 厌氧处理系统; 微量金属; 生物有效度

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2004)03-0190-04

厌氧生物处理废水时不仅要注意温度、pH 和毒性等环境条件, 更要注意厌氧微生物的营养条件, 这对于废水厌氧处理系统的成功运行是非常重要的<sup>[1,2]</sup>。所有微生物的生长均需要微量金属营养元素, 而且厌氧过程缺乏微量金属营养元素所产生的不利影响比对好氧处理过程产生的不利影响要大。厌氧处理系统中微量金属营养元素的存在并不能保证它们的生物有效度, 最重要的是微量金属营养元素的生物有效度并不等于向系统中补充的微量金属营养元素的量。对厌氧处理系统而言, 微量金属营养元素的生物有效度比它们的存在更为重要。

## 1 金属营养元素的生物有效度

微量金属营养元素对微生物的生长是必须的, 但由于厌氧处理系统中复杂的化学环境, 很难确定其中的微量金属营养元素被微生物所利用的量, 甚至使存在于系统中的微量金属营养元素的量与微生物所能利用的量存在很大差别。这就引出了微量金属营养元素生物有效度的概念。

微量金属营养元素生物有效度是指微生物能真正利用的微量金属营养元素的量。对各种类型的厌氧处理系统来说, 对微量金属营养元素的生物有效度进行快速、有效的检定是必不可少的。检定一般可按下列程序进行: 从反应器中取出等量厌氧污泥, 放入各血清瓶中, 然后在各血清瓶中分别加入一种或几种微量金属元素组合(不加微量金属营养的作为对照样), 之后在几天内记录各血清瓶的产气量, 如果加微量金属营养的产气量与对照样产气量的均方差大于 2, 则说明由于所补充的微量金属元素的

不足限制了主反应器的生物活性, 即这种微量营养元素的生物有效度不足<sup>[1]</sup>。

## 2 微量金属营养元素生物有效度的影响因素

在厌氧生物处理系统中常常会出现微量金属营养元素生物有效度的不足, 所以分析微量金属营养元素生物有效度的影响因素, 以采取适当的措施保证微量金属营养元素的生物有效度是非常重要的。

生物处理系统中微量金属营养元素与微生物的反应一般按下列步骤进行<sup>[3]</sup>:

- (1) 微量金属元素从液相扩散或流动到微生物细胞膜表面;
- (2) 微量金属被螯合到微生物的细胞表面(即微量金属元素与微生物的细胞膜表面的活性点发生螯合反应);
- (3) 微量金属被吸收到微生物细胞内参与生化反应。

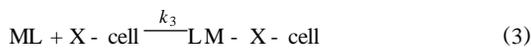
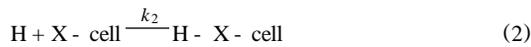
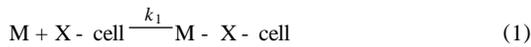
由此可见, 微量金属营养元素的化学形态、周围的环境因素(如 pH、废水中存在的有机物质与无机物质等)及微生物的螯合作用等均对微量金属营养元素的生物有效度起着非常重要的作用。

### 2.1 微量金属元素与微生物的反应模式

废水中的金属离子、氢离子、络合离子与微生物细胞膜表面活性点的螯合反应可表示如下:

**[收稿日期]** 2003-05-24; **[修订日期]** 2004-02-03

**[作者简介]** 董春娟(1970—), 女, 山西省临汾市人, 太原大学讲师, 哈尔滨工业大学在读博士生, 主要从事水污染控制理论与试验的研究。



式中:

M、H、ML ——分别表示金属离子、氢离子、络合离子;

X - cell ——微生物细胞膜表面活性点;

M - X - cell、H - X - cell、ML - X - cell ——分别表示金属离子、氢离子、水中的络合离子与微生物细胞膜表面活性点的螯合物;

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  ——平衡常数。

废水中金属离子浓度 [M] 与生化反应速率 (BR) 的关系一般可描述为双曲线或 S 曲线:

$$BR = \frac{BR_{\max}\{M - X - \text{cell}\}^n}{K_E^n + \{M - X - \text{cell}\}^n} \quad (4)$$

式中:

$\{M - X - \text{cell}\} = K_1\{X - \text{cell}\}[M]$

BR ——生化反应速率;

$BR_{\max}$  ——最大生化反应速率;

$K_E$  ——半饱和常数, 即当  $BR = \frac{1}{2} BR_{\max}$  时的 M - X - cell 的活度;

$\{ \}$ 、 $[ ]$  ——分别表示活度和浓度;

n ——指数, 决定曲线的斜率, 没有生化意义。

一般可用直线方程近似表示方程 (4) 所表示的曲线, 即:

$$BR = a + b K_1\{X - \text{cell}\}_T[M] \quad (5)$$

式中:

$\{X - \text{cell}\}_T = \{M - X - \text{cell}\} + \{X - \text{cell}\}$

a、b ——常数, 其值的大小取决于所取直线在曲线上的位置。

在考虑废水中氢离子及络合离子的影响时, 生化反应速率与废水中金属离子浓度的关系曲线可近似表示为方程 (6) 和方程 (7):

$$BR = a + \frac{b K_1\{X - \text{cell}\}_T[M]}{1 + K_2[H]} \quad (6)$$

式中:

$\{X - \text{cell}\}_T = \{X - \text{cell}\} + \{H - X - \text{cell}\} + \{M - X - \text{cell}\}$

方程 (6) 说明, 生化反应速率与废水中的氢离子浓度 (pH) 有关。

$$BR = a + b K_1\{X - \text{cell}\}_T[M] + b K_3\{X - \text{cell}\}_T[ML] \quad (7)$$

式中:

$$\{X - \text{cell}\}_T = \{X - \text{cell}\} + \{M - X - \text{cell}\} + \{LM - X - \text{cell}\}$$

方程 (7) 说明, 金属、金属的无机离子对和金属的有机络合物 (螯合物) 均能与微生物细胞表面活性点结合, 促进生化反应<sup>[4]</sup>。

## 2.2 金属营养元素的化学形态

金属的化学形态有自由金属离子、无机离子对、有机络合物 (螯合物) 和化学沉淀物等。其中螯合过强及沉淀形式的金属是不能被微生物利用的, 即不能保证其生物有效度。

因厌氧系统存在硫化物、碳酸盐和磷酸盐等阴离子, 这些阴离子特别是硫化物生成的沉淀物溶解度很低, 严重影响微量金属营养元素的生物有效度。

螯合作用能增加溶解性金属离子的浓度。Callender 和 Barford<sup>[5]</sup> 报道, 厌氧系统存在硫化物时, 可溶性金属络合物能使溶解的金属离子浓度增加  $10^4$  倍; Hoban 和 Van Den Berg<sup>[6]</sup> 也发现, 溶液中溶解性铁的浓度比按碳酸盐和硫化物溶解度所计算的浓度高 100 倍。

但螯合作用并不一定能增加金属营养元素的生物有效度。因螯合作用虽然可以使金属保持溶解, 为微生物的利用提供可能。但如果螯合作用太强的话, 所形成的螯合离子 (络离子) 不能与微生物细胞表面活性点结合, 最终也不能保证微量金属营养元素的生物有效度。Speece 以巴尔的摩市的厌氧消化池中的污泥做试样, 用原子吸收法测得污泥中溶解性铁的质量浓度至少是 12 mg/L, 然而在投加  $FeCl_2$  后的第 2 天, 污泥产气量增加了 1 倍。这说明, 即使污泥中有高浓度的溶解性铁存在, 但由于铁的生物有效度受到限制, 同样会影响甲烷的产生。

## 2.3 微生物的螯合作用

前面提到金属营养元素的化学螯合作用太强会限制其生物有效度, 但微生物所产生的螯合作用 (即金属离子或金属络离子与微生物表面活性点的螯合作用) 对提高金属营养元素的生物有效度却起着非常重要的作用。Speece 报道, 只有将微量金属的氯化物直接投加到反应器内 (即保证微量金属的未化学螯合状态), 才能得到最大的乙酸利用率。Takashinma 和 Speece<sup>[7]</sup> 报道, 微量金属营养元素 Fe、Co、Ni 的氯化物与无机营养液中其他物质混合, 当生物固体停留时间 (SRT) 为 20 d 时, 只能达到很低的乙酸利用率 4 ~ 8 kg / (m<sup>3</sup> · d); 但如果将 Fe、Co、Ni 的氯化物直接加入到反应器内, 生物固体停留时

间达 5 d 时,乙酸利用率就可达到 30 kg/(m<sup>3</sup>·d)。Callendar 和 Barford<sup>[5]</sup>发现,在处理高浓度硫化物的甘蔗釜馏物的废物时,加入 Fe<sup>2+</sup>有利于反应器的正常运行并能防止运行失常。当以硫酸盐浓度高而总铁含量低的甘蔗汁乙醇发酵釜的馏物作为反应器的进料时,即使进料的负荷率低到 0.7 kg/(m<sup>3</sup>·d),也无法达到稳定的代谢,出水乙酸和丙酸质量浓度一般为 600 mg/L。检定结果乙酸的转化率受到铁的生物有效度的限制,如果在釜馏物进料中连续加入铁(600 mg/L),能有效提高乙酸的转化率,若直接向反应器中补充氯化铁,其补充量不足这个量的 1%。另外值得注意的是,这种运行的改善并不是由于硫化物沉淀而导致的有抑制作用的硫化物浓度的减少。因为他们投加了同样能产生硫化物沉淀的钴,结果乙酸转化率并未得到改善。运行的改善是因为直接加入方式增加了铁的生物有效度。

另外,由于微量营养元素的直接加入,保证了其生物有效度,提高了微生物的活性,从而可减轻毒性物质对微生物的抑制作用。当 UASB 反应器以乙酸盐为基质含 20000 mg/L Na<sup>+</sup> 时,如不将微量金属营养元素直接加入反应器,大约 20 d 后,产气停止;但如果直接往反应器内投加微量金属营养元素,反应器产气量增加了 1 倍,产气持续时间也增加了 1 倍<sup>[8]</sup>。笔者<sup>[9]</sup>在以乙酸盐、乙醇为基质考察微量金属营养元素 Fe、Co 和 Ni 对毒性物质 NH<sup>4+</sup>-N 的拮抗作用时发现,只有 Fe、Co 和 Ni 的氯化物直接加入,反应器才会出现产气量明显增加的情况。

#### 2.4 合适的螯合剂

化学螯合作用虽然可以使金属保持溶解,但是螯合作用太强可限制被螯合金属的生物有效度。合适的螯合剂(如酵母抽提物)能提高金属营养元素的生物有效度。Shen C F 等人<sup>[10]</sup>研究 Fe、Co 和 Ni 对 UASB 反应器中颗粒污泥及胞外多聚物(EPS)的影响时发现,Fe、Co 和 Ni 在颗粒污泥和 EPS 中的比例由于酵母抽提物的去除而大幅度降低。他们认为,这种降低不是由于酵母抽提物的去除造成的。因为酵母抽提物中 Fe、Co 和 Ni 的含量非常低,更重要的是酵母抽提物能提高微生物获取 Fe、Co 和 Ni 的能力,即能提高 Fe、Co 和 Ni 的生物有效度。酵母抽提物的去除使微生物的这种能力大幅度降低。Van Den Berg 等人<sup>[11]</sup>报道,对于完全混合反应器,SRT 为 20 d,不加入 Ni,比乙酸利用率为 2~4 d<sup>-1</sup>,不超过 4.6 d<sup>-1</sup>,乙酸利用率为 3.3 g/(L·d);投加 Ni,但不补充酵母抽提物,比乙酸利用率为 10 d<sup>-1</sup>;

同时补充 Ni 和酵母抽提物时,比乙酸利用率为 12~15 d<sup>-1</sup>。Speece<sup>[12]</sup>等人报道,Fe、Co 和 Ni 的补充有助于维持较高挥发性悬浮固体(VSS)浓度,当只加酵母抽提物时,VSS 质量浓度为 1.8 g/L;当补充 Fe、Co 和 Ni 时,VSS 质量浓度为 3.0 g/L;当同时补充 Ni 和酵母抽提物时,VSS 质量浓度为 7.0 g/L。

#### 2.5 环境条件

环境条件(如 pH)的改变也会影响金属营养元素的生物有效度。Azbar N 等人<sup>[13]</sup>将丙酸作为唯一基质加入厌氧反应器后,丙酸很快降解,但当丙酸质量浓度降到大约 1000 mg/L 时,产气停止,往反应器中加入 Fe<sup>2+</sup>后,丙酸质量浓度迅速降为 100 mg/L。这说明丙酸的降解同样需要金属营养元素。他们还发现,pH 的降低能有效提高丙酸代谢率,他们认为,pH 的降低提高了金属营养元素的生物有效度。另外,从动力学反应也能得出同样结论,当生化反应速率一定(如 BR<sub>100</sub> 为一常数)时,方程(6)可表示如下:

$$[M] = \frac{BR_{100} - a}{b K_1 \{X - cell\}_T} + \frac{(BR_{100} - a) K_2}{b K_1 \{X - cell\}_T} [H] \quad (8)$$

由(8)式可以看出,随着[H]的增加(即 pH 的降低),[M]提高,从而保证了微生物所能利用的金属营养元素的浓度,即保证了金属营养元素的生物有效度。

### 3 结语

由于人们把厌养生物处理系统中存在微量金属营养元素等同于微量金属营养元素的生物有效度,因此,往往在检测到处理系统中有足量的微量金属营养元素时就简单地认为厌氧处理系统不缺乏微量金属营养元素,更没有意识到微量金属营养元素添加方式的重要性,而是简单地将其与其他无机营养元素混合后加入反应器内,从而使大量微量金属营养元素不能被微生物有效利用(即不能充分保证其生物有效度)。由于对厌氧微生物尤其是甲烷菌微量营养需要及其生物有效度的认识不足,严重阻碍了厌氧技术的应用和发展。相信,随着人们对微量金属营养元素生物有效度认识的不断深入,厌养生物处理技术的应用范围会越来越广,废水处理效果也会越来越好。

#### 参考文献

- 1 Speece R E. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. Archae Press. USA. 1996
- 2 Murray W D, Van Den Berg L. Effect of Nickel, Cobalt and

- Molybdenum on Performance of Methanogenic Fixed Film Reactor. Applied and Environmental Microbiology. 1981, 42(3):502
- 3 Campbell, P G C. Interactions between Trace Metals and Aquatic Organisms: a Critique of the Free - ion Activity Model. In: Turner, A., D. R. (Eds.), Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley, Chichester, 1995, 45
  - 4 Brown P L, Markich S J. Evaluation of the Free Ion Activity Model of Metal - Organism Interaction: Extension of the Conceptual Model. Aquatic Toxicology, 2000, 51(12):177
  - 5 Callander I J, Barford J P. Precipitation, Chelation and Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion. Biotech and Bioeng, 1983, 25(2):172
  - 6 Hoban D F, Van Den Berg L. Effect of Iron on Conversion of Acetic Acid to Methane During Methanogenic Fermentations. J Appl Bacteriol, 1979, 47(1):153
  - 7 Takashima M, Speece R E. Mineral Nutrients Requirement for High - Rate Methane Fermentation of Acetate at Low SRT. Res JWPCE. 1989, 61(8):1646
  - 8 Yaxin L, Speece R E. Stimulation Effect of Trace Metals on Anaerobic Digestion of High Sodium Content Substrate. Water Treatment, 1995, 22(10):145
  - 9 李亚新, 董春娟, 徐铭德. 厌氧消化过程中 Fe、Co、Ni 对毒性物质  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的拮抗作用. 城市环境与城市生态, 2000, 13(4):18
  - 10 Shen C F, Kosaric N, Blaszczyk R. The Effect of Selected Heavy Metals (Fe, Co, Ni) on Anaerobic Granules and Their Extracellular Polymeric Substance (EPS). Wat Res, 1993, 27(1):25
  - 11 Van Den Berg L. Factors Effecting Rate of Methane Fermentation from Acetic Acid by Enriched Methanogenic Cultures. Can Soc Microbiol, 1997, 22(5):1313
  - 12 Speece R E, Parkin G F, Gallagher D. Nickel Stimulation of Anaerobic Digestion. Wat Res, 1983, 17(6):677
  - 13 Azbar N, Vrsillo P, Speece R E. Effect of Process Configuration and Substrate Complexity on the Performance of Anaerobic Processes. Wat Res, 2001, 35(3):817

## Bioavailability of Trace Metals in Anaerobic Wastewater Treatment System and Its Affecting Factors

Dong Chunjuan<sup>1,2</sup>, Lu Bingnan<sup>2</sup>, Su Xiuying<sup>3</sup>

(1. Department of Architectural Engineering, Taiyuan University, Shanxi Taiyuan 030009, China;

2. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang Harbin 150090, China;

3. Shanxi Electric Construction Co. No 3, Shanxi Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The concept of bioavailability of trace metals in anaerobic wastewater treatment system is introduced and the factors affecting the bioavailability are analyzed. The presence of trace metals is not equal to the bioavailability of trace metals in the system. It is necessary to determine the bioavailability of trace metals in the system. Biochelation plays an important role in the bioavailability of trace metals. Trace metals must be supplemented directly into anaerobic reactor for keeping their bioavailability.

**Key words:** anaerobic treatment system; trace metal; bioavailability

# 纪念“6·5”世界环境日