

臭氧对生物增强活性炭系统中菌群稳定性影响研究

郜玉楠¹ 李伟光²

(1 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要 为提高生物增强活性炭(BEAC)工艺的生物稳定性,进行臭氧工艺对固定的优势菌群稳定性的影响研究。结果表明,臭氧投加量 1.5~2.5 mg/L,接触时间大于 10 min 时,可有效杀灭进水中的杂菌,且产生的余臭氧量(小于 0.25 mg/L)不会影响后续工艺中优势菌群的生物活性。通过对比臭氧—BEAC 和单独 BEAC 工艺滤料表面菌群组成随运行时间的变化规律,臭氧—BEAC 工艺优势菌在活性炭表面始终占主导地位,菌种组成及生态结构未发生改变,有较好的生物稳定性。单独 BEAC 工艺运行至 6 个月时,菌群组成发生较大变化,优势菌数量减少。通过扫描电镜观察,运行 6 个月的臭氧—BEAC 炭上形成菌体重叠的菌团结构,并有较多未被生物覆盖的滤料表面和空缺的地方。单独 BEAC 工艺活性炭表面粗糙结构较少,被大量污染物与菌团相互包裹的颗粒所覆盖。

关键词 生物增强活性炭池 臭氧 优势菌 土著菌

Effect of ozone process on stabilization of bacteria on bio-enhanced activated carbon system

Gao Yu'nan¹, Li Weiguang²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To improve the biological stabilization of dominant bacteria immobilized in bio-enhanced activated carbon system (BEAC), the effect of ozone process was investigated in this paper. The results showed that the ozone was effective on killing bacteria existing in influent at the condition of 1.5~2.5 mg/L of the ozone dosage and more than 10 min of the oxidation time. The residual ozone content which was less than 0.25 mg/L did not affect the biological activity of the dominant bacteria. By comparing the ozone-BEAC process and only BEAC process, the composition of the bacteria in two BEAC systems were different due to the invasion of indigenous flora. After 6 months of operation, the dominant bacteria in ozone-BEAC system were stable without the variation of the bacteria composition and ecological structure. However, the indigenous flora was invaded in only BEAC system, dominant bacteria composition was variation and quantity was decreasing. The SEM photos showed that the dominant bacteria on the carbon surface of the ozone-BEAC process flourished to a great amount and the irregular porous structure could adsorb organic substances which supplied the nutrients for the growth of dominant microorganisms. And the carbon surface of the only BEAC process was covered by contaminants and bacteria with less irregular porous.

Keywords: Bio-enhanced activated carbontank; Ozone; Dominant bacteria; Indigenous flora

辽宁省博士启动基金(201104326);住房和城乡建设部研究开发项目(2011-K7-5)。

臭氧作为一种氧化剂在饮用水处理工艺中有广泛的应用,它可以有效地去除水中的酚、氰、硫、铁、锰,降低 COD 和 BOD,并能脱色、除臭和杀藻^[1]。以臭氧—生物增强活性炭为核心的饮用水深度处理技术受到人们广泛关注,通过人工筛选驯化对目标污染物具有较强降解能力的优势菌群,将其固定在活性炭池中,形成生物增强活性炭(bio-enhanced activated carbon, BEAC)^[2]。在以往关于臭氧—生物增强活性炭工艺的研究中,只是单一的将臭氧作为独立工艺进行研究,主要考虑臭氧投加条件对原水水质的改善,而关于臭氧对后续生物增强活性炭工艺的影响作用,对人工筛选优势菌的生物活性、生物稳定性的影响等相关内容研究较少。因此本文主要基于人工筛选优势菌所固定的生物增强活性炭工艺,进行臭氧提高生物增强活性炭工艺生物稳定性的研究。

本文主要开展臭氧对进水杂菌的灭活以及余臭氧对后续工艺中优势菌生物活性的影响研究,并探讨臭氧对 BEAC 炭上优势菌生物稳定性的影响,跟踪 BEAC 炭上微生物随运行时间的变化规律,利用 PCR-DGGE 技术分析臭氧对 BEAC 炭表面菌群组成结构的影响,利用扫描电镜分析臭氧对 BEAC 炭表面菌落形态的影响。

1 材料与方法

1.1 优势菌来源

试验选取 5 株对有机物具有较强降解能力的优势菌进行研究,包括假单胞菌属 4 株,芽孢杆菌属 1 株(*Pseudomonas balearica*, *Pseudomonas putida*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Brevibacterium mcbrellneri*, *Acinetobacter lwoffii*)。将该五株优势菌进行扩大培养,采用物理循环吸附方式固定在活性炭表面,形成生物增强活性炭。

1.2 试验装置

试验原水为石英砂滤柱过滤出水,进入两组平行工艺,即臭氧—生物增强活性炭工艺(BEAC 柱 A)和单独生物增强活性炭工艺(BEAC 柱 B)。臭氧发生器选用久久 DHX-SS-1G 型,产气量为 0~10 L/min。臭氧反应接触柱内径为 50 mm,高度为 1 000 mm,水力停留时间可调节 5~30 min。生物增强活性炭柱的材料采用透明有机玻璃,柱内径

50 mm,高 1 000 mm,柱内装填柱状活性炭,规格 ZJ15 型($\varnothing=1.5$ mm),高度为 700 mm,垫层为砾石,厚度为 10 mm。空床停留时间可调节 10~20 min,滤柱流量可调节 4~8 L/h。滤柱顶部设有进水管、布水装置和反冲洗出水管,底部设有出水管和反冲洗进水管。反冲洗装置采用单水反冲洗,反冲洗水为滤柱出水经过紫外灭菌器,反冲洗膨胀率为 20%,反冲洗时间为 10 min,反冲洗周期为 7 d。

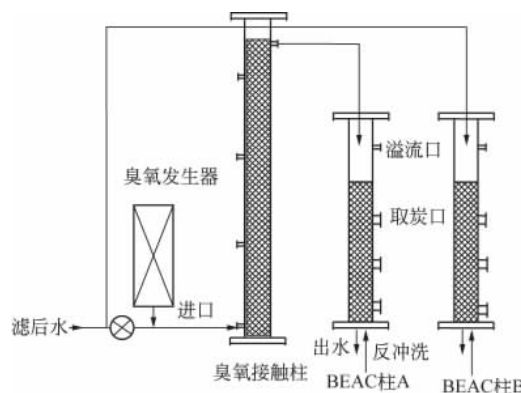


图 1 试验装置

1.3 检测方法

气相臭氧浓度(臭氧投加量)采用碘量法测定^[3],液相臭氧浓度(水中余臭氧浓度)采用靛蓝比色法测定^[4];生物活性检测采用脱氢酶活性测定法^[5];生物量检测采用脂磷测定法^[6]。活性炭表面微生物群落特性分析采用 PCR-DGGE 技术^[7]和扫描电镜观察^[8]。试验所用生物活性炭样品均取自 BEAC 滤柱上层 200 mm 处。

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加条件对水中杂菌灭活的影响

由于水中杂菌进入 BEAC 系统中,势必会与活性炭上固定的优势菌种为生存空间与营养物质产生竞争作用,使优势菌生物活性下降,抑制优势菌的生长,破坏优势菌在活性炭表面的稳定性。因此,减少杂菌进入生物增强活性炭系统中,避免杂菌对优势菌群的冲击与竞争,是本研究确定臭氧投加条件的依据。

表 1 和表 2 分别为不同臭氧投加量和臭氧接触时间对水中细菌总数的控制。试验在无菌操作台下进行,分别取经臭氧处理前后水样各 3 次,测定结果取平均值。

表 1 臭氧投加量对水中细菌总数的控制

臭氧投加量/mg/L	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
细菌总数/CFU/mL	200	200	100	30	10	8	10	9	8

表 2 臭氧接触时间对水中细菌总数的控制

臭氧接触时间/min	0	5	10	15	20	25	30
细菌总数/CFU/mL	200	100	10	8	12	10	9

臭氧能渗入微生物细胞壁,阻碍物质交换,氧化微生物细胞的有机体,导致细菌死亡^[9]。试验结果表明,原水细菌总数为 200 CFU/mL,臭氧对水中杂菌有较好的灭活作用;当臭氧投加量高于 1.5 mg/L 时,水中的细菌总数可降低至 30 CFU/mL,去除率达到 85%;随着臭氧投加量的增加,出水中细菌总数平均值可控制在 9 CFU/mL。表 2 所示为臭氧接触时间对水中细菌总数的灭活作用,当臭氧接触时间大于 10 min 时,即可有效杀灭水中的细菌。因此,臭氧投加量大于 1.5 mg/L,接触时间大于 10 min 的条件下,水中细菌总数可降低至个位数量级。

2.2 余臭氧对优势菌群生物活性的影响

增加臭氧量和臭氧接触时间可有效杀灭水中的杂菌,抑制杂菌进入后续 BEAC 系统,从而影响优势菌群的生物稳定性。但随着臭氧的增加,也使臭氧工艺产生的余臭氧进入 BEAC 系统中,当进水中余臭氧超过一定程度之后,就会对优势菌群产生毒害作用,使优势菌群的活性受到抑制,因此需要严格控制进入 BEAC 系统的余臭氧含量。

臭氧投加量与余臭氧和优势菌生物活性的关系见图 2。随着臭氧投加量的增加,水中余臭氧逐渐增大,在含有不同余臭氧的水中各加入 5 mL 优势菌混合液(10^9 CFU/mL),通过摇床震荡 10 min 后离心,测定优势菌液前后生物活性(脱氢酶活性)的变化规律,结果如图 2。

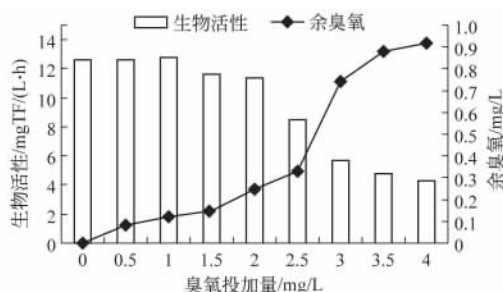


图 2 余臭氧对优势菌群生物活性的影响

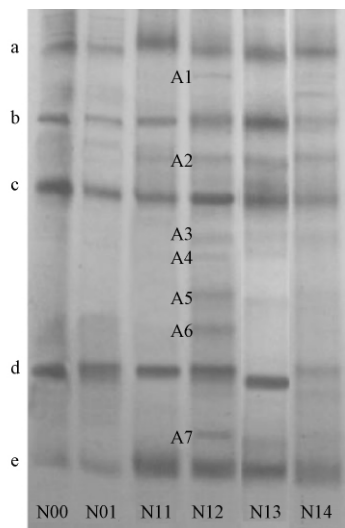
从图 2 中可以看出,余臭氧对优势菌群的生物活性影响较大,原菌液生物活性为 12.57 mgTF/(L·h),当余臭氧小于 0.12 mg/L 时,优势菌群的生物活性没有因余臭氧的增加而降低,反而有一定的增加,生物活性平均值为 12.68 mgTF/(L·h),说明一定含量的余臭氧可提高水中溶解氧含量,提高优势菌的生物活性。当余臭氧为 0.15~0.25 mg/L 时,优势菌生物活性开始呈现下降趋势,但下降范围较小。当水中余臭氧大于 0.33 mg/L 时,优势菌群的生物活性有了显著的下降。

因此进入 BEAC 系统的水中余臭氧量应保持在 0.25 mg/L 以下,对应臭氧投加量范围为小于 2.5 mg/L,结合 2.1 节研究结果,臭氧投加量为 1.5~2.5 mg/L,臭氧接触时间 10 min,即可保证余臭氧浓度对优势菌生物活性不产生影响,产生一定含量的溶解氧,为优势菌群好氧代谢提供所需的氧,增强优势菌群生物活性;也可以有效灭活水中杂菌,抑制杂菌进入 BEAC 系统,避免杂菌与优势菌产生竞争作用。

2.3 臭氧对 BEAC 系统中菌群群落组成影响

利用 PCR-DGGE 技术分析对比臭氧-BEAC 工艺和单独 BEAC 工艺炭上菌群群落组成,研究动态运行过程中臭氧对 BEAC 系统优势菌群稳定性的影响。图 3 所示为臭氧对 BEAC 系统菌群组成的影响。N00、N01 分别代表臭氧-BEAC 柱和单独 BEAC 柱优势菌固定化后上层炭样 DGGE 指纹图谱,主要用来标记固定化选用的 5 株菌;N11、N12 和 N13、N14 分别代表运行 40 d 和 180 d 时臭氧-BEAC 工艺和单独 BEAC 工艺两个炭柱表面 DGGE 指纹图谱。图中不同阴影部分代表不同的菌种,而阴影带的数目代表微生物菌种的数目,每一条阴影都代表不同的微生物菌种,而阴影的深浅可以定性地代表其所指征的菌种的数量。a~e 阴影条带代表 5 株固定在活性炭表面的优势菌,A1-A7 代表由原水中引入的杂菌条带。

固定化后的两个 BEAC 炭柱(N00 和 N01)表面均存在 5 株优势菌,且各优势菌数量相对一致,两条图谱中未出现其他条带,说明活性炭表面没有其他杂菌。工艺运行 40 d 时,臭氧-BEAC(N11)中



a~e: 优势菌对应的 DGGE 条带; A1~A7: 杂菌对应的条带

图 3 臭氧对 BEAC 系统菌群组成的影响

人工固定的 5 株优势菌仍然存在, 条带信号强, 生物量大, 未出现杂菌的条带, 说明臭氧工艺可有效灭活水中细菌, 抑制杂菌入侵到 BEAC 系统中。单独 BEAC 工艺运行 40 d 时(N12), 柱内生长的微生物种类较多, 除人工强化固定的 5 株菌外, 还存在由原水引入的杂菌(A1~A7)。由于进水未经过臭氧工艺预处理, 单独 BEAC 系统的杂菌明显多于臭氧—BEAC 工艺。工艺运行 180 d 时, 通过比较 DGGE 泳道 N13、N14 可见, 臭氧—BEAC 柱内人工强化固定的 5 株优势菌仍然存在, 5 株优势菌对应的条带信号强, 说明各优势菌数量较多, 在 BEAC 系统中仍占优势地位。

单独 BEAC 工艺随着运行时间延长(N14), 泳道上条带数量明显减少, 5 株优势菌代表的条带信号明显较臭氧—BEAC 系统(N13)中优势菌条带信号弱, 这是由于杂菌与优势菌间相互竞争导致菌种数量降低, 优势菌生物量减少; 杂菌的进入, 使得系统中菌群组成发生变化, 由于水中营养物质匮乏, 使得适应环境和利用基质能力差的菌种被逐渐淘汰, 因此 BEAC 系统中微生物组成和数量都发生了明显的改变。

综上所述, 经过臭氧氧化后的 BEAC 池优势菌仍占主导地位, 表明臭氧可抑制原水中杂菌的入侵, 臭氧—BEAC 的群落结构也比单独 BEAC 工艺更加稳定, 可见臭氧有利于优势菌群的生长繁殖, 从而

在根本上保证了 BEAC 系统的生物稳定性, 为优势菌提供最佳的生存环境。

2.4 利用 SEM 观察 BEAC 系统表面菌群形态

针对固定化后和运行 6 个月的 BEAC 进行扫描电镜观察(如图 4 所示), 样品分别取自臭氧—BEAC 柱和单独 BEAC 柱。

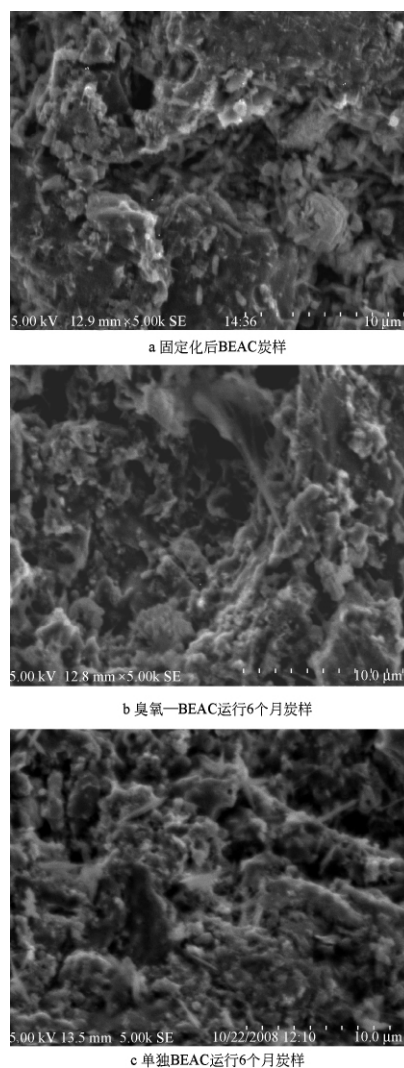


图 4 不同运行期间活性炭表面特征(5 000 倍)

从图 4a 中可见, 在固定化后的活性炭表面附着的优势菌群只是以单个菌体的方式附着在活性炭表面孔隙较多的粗糙部分, 炭上菌体以杆菌为主, 此时炭表面没有膜状物覆盖, 活性炭的孔隙结构向外裸露, 优势菌群在炭表面只是依靠活性炭极强的吸附能力固定, 固定方式简单易脱落。

臭氧—BEAC 工艺运行 6 个月后(见图 4b), 优

势菌群在活性炭表面大量生长,局部可形成菌体重叠的菌团结构,由于水中有机物浓度较低,微生物很难形成连续的生物膜,因此,活性炭表面仍存在较多未被生物覆盖的滤料表面和许多空缺的地方,黑色部分为活性炭孔隙结构,其周围空间被微生物所占据,并有丝状的粘性分泌物产生。活性炭孔隙尺寸 $6\sim 8\ \mu\text{m}$,这些表面或空缺仍可发挥对水中有机物的吸附作用。

图4c所示为单独BEAC工艺运行6个月活性炭表面形态。活性炭表面被较多的污染物和菌团所覆盖,传质速率降低,并且由于未加臭氧工艺,进入BEAC系统的原水中胶体类、悬浮态污染物多于臭氧—BEAC工艺^[10],在活性炭表面大量富集,加之杂菌的入侵,使得活性炭表面粗糙结构变少,活性炭表面吸附孔隙数量明显少于臭氧—BEAC炭表面,而吸附的污染物与菌团相互包裹,使得微生物与水中溶解氧的接触频度变小。

根据以上臭氧—BEAC工艺和单独BEAC工艺活性炭表面形态比较,由于臭氧可抑制杂菌的入侵,同时臭氧具有一定净水效能,可避免杂菌的入侵,与优势菌产生竞争作用,并且可避免污染物大量吸附在活性炭表面,包裹优势菌,抑制优势菌生物降解作用,因此臭氧可间接提供优势菌较为纯净的生存空间,提高优势菌在活性炭表面生长的稳定性。

3 结语

围绕臭氧工艺对生物增强活性炭上优势菌生物稳定性的影响以及抑制杂菌入侵进行研究,得到以下结论:

(1) 臭氧对水中杂菌有较好的灭活作用。当臭氧投加量为 $1.5\sim 2.5\ \text{mg/L}$,臭氧接触时间大于10 min时,即可有效杀灭水中的细菌,并且进入后续BEAC工艺的余臭氧量小于 $0.25\ \text{mg/L}$,此浓度不会影响优势菌的生物活性。

(2) 臭氧能提高优势菌在BEAC表面的生物稳定性。臭氧—BEAC工艺中随运行时间延长,优势菌在活性炭表面始终占主导地位,菌种组成及生态结构并没有发生改变,具有较好的生物稳定性。单

独BEAC滤柱存在杂菌入侵现象,杂菌的进入影响了优势菌的稳定性,使单独BEAC工艺运行至6个月时,菌群组成发生改变。

(3) 臭氧可间接提供优势菌较为纯净的生存空间。通过扫描电镜观察,运行6个月的臭氧—BEAC炭上形成菌体重叠的菌团结构,并有较多未被生物覆盖的滤料表面和许多空缺的地方。单独BEAC工艺活性炭表面粗糙结构较少,被大量污染物与菌团相互包裹的颗粒所覆盖。

参考文献

- 1 孙德志. 环境工程中的高级氧化技术. 北京:化学工业出版社, 2002. 45~47
- 2 鄱玉楠. 土著菌群对生物增强活性炭系统的稳定运行研究:[学位论文]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010
- 3 Gerrity D, Gamage S, Holady J, et al. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Res*, 2011, in press, available online 8 Jan
- 4 刘水, 李伟光, 鄱玉楠, 等. 生物因子控制反冲洗对BEAC滤池优势菌稳定性影响研究. *环境科学*, 2009, 30(12):3573~3578
- 5 David R S. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Res*, 2008, 42(12):2839~2848
- 6 Gao Y N, Li W G, Zhang D Y, et al. Bio-enhanced activated carbon filter with immobilized microorganisms for removing organic pollutants in the Songhua River. *Water Science & Technology*, 2010, 62(12):2819~2828
- 7 Hu Q, Dou M N, Qi H Y, et al. Detection, isolation, and identification of cadmium-resistant bacteria based on PCR-DGGE. *J of Environ Sci*, 2007, 19:114~1119
- 8 Wang G, Li W, Huang L. Ecological variation of high activated bacteria on bioaugmentation activated carbon. *Environmental Pollution and Public Health Track Shanghai*, 2008
- 9 王琳, 王宝贞. 优质饮用水净化技术. 北京:科学出版社, 2002. 45~46
- 10 Bożena S, Maria T, Magdalena J, et al. Biological activation of carbon filters. *Water Res*, 2006, 40(2):355~363

○ 通讯处:110168 辽宁省沈阳市浑南东路9号沈阳建筑大学辽河院

电话:15998380991

E-mail:guoyunan01@163.com

收稿日期:2011-04-11