

活性污泥工艺中微量污染物生物降解机制研究进展

王亮^{1,2}, 董慧峪^{1,2}, 强志民^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 活性污泥工艺对微量污染物的去除已成为近年研究热点,对削减微量污染物具有重要意义。微量污染物在活性污泥工艺中通过微生物代谢和共代谢作用被降解,其降解途径受氧化还原等基本工况条件影响。探讨了以微量污染物为碳源的异养降解、脱氮过程共代谢降解、厌氧降解等降解机制及研究进展,从降解路径、参与微生物及酶、中间产物等角度,对不同代谢过程中微量污染物的降解进行解析。好氧异养代谢和硝化过程共代谢对微量污染物降解贡献较大,缺氧反硝化过程及厌氧代谢过程能降解少量好氧过程难以降解的微量污染物。未来应从优化工艺组合及构建降解模型的角度着手,研究微量污染物在活性污泥工艺中的降解动力学、中间产物及生物毒性。

关键词: 微量污染物; 生物降解; 降解机制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)02-0018-06

Research Progress on Biodegradation Mechanisms of Trace Pollutants in Activated Sludge Process

WANG Liang^{1,2}, DONG Hui-yu^{1,2}, QIANG Zhi-min^{1,2}

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The removal of trace pollutants by activated sludge process has become a hot research topic in recent years, and it is of great significance to reduce trace pollutants. The trace pollutants were degraded by microorganism in activated sludge process through metabolism and co-metabolism processes. Redox conditions and other basic conditions affected the degradation of trace pollutants. In this study, research progress on degradation mechanisms of trace pollutants such as heterotrophic degradation, co-metabolism degradation in nitrogen removal process, and anaerobic degradation were reviewed. The degradation of trace pollutants in different metabolic processes was analyzed from the perspectives of degradation pathways, microorganism and enzymes involved and intermediate products. The results showed that the aerobic heterotrophic metabolism and co-metabolism during nitrification contributed greatly to the trace pollutants removal. While a small amount of trace pollutants which were reluctant in aerobic process could be degraded in the process of anoxic denitrification and anaerobic metabolisms. In the future, degradation kinetics, intermediate products and biological toxicity of the trace pollutants in

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51525806)

通信作者: 强志民 E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

activated sludge process should be investigated from the perspective of process optimization and model simulation.

Key words: trace pollutants; biodegradation; biodegradation mechanisms

微量污染物是近年来新兴的广受关注的污染物,包括农药、杀虫剂、阻燃剂、药物及个人护理品等,在市政污水厂出水、地表水、地下水、海水等环境体系中以 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 浓度被频繁检出,这些微量污染物难以降解并具有潜在的毒性,对人类健康和生态环境安全构成威胁^[1-4]。目前的污水处理系统主要针对常规污染物进行设计,对微量污染物的降解去除能力有限。未完全降解的微量污染物通过污水处理厂排入环境水体,因此污水处理厂成为微量污染物进入环境水体的一个主要途径。虽然微量污染物对人类健康的影响还不明晰,但长期持续的暴露可能会带来健康风险。针对一些微量污染物,一些国家和地区提出了一些相应的管控目标,如双酚A(Bisphenol A, BPA)、敌草隆(Diuron)等,在欧盟水框架指令中作出了相应的规定^[5]。

污水处理厂通过增加深度处理工艺(如活性炭吸附、臭氧氧化)^[6]、强化生化处理(如膜生物反应器、移动床生物膜反应器)^[7],以期提高常规污染物及微量污染物的去除效率,但技术改造会带来建设成本和运营成本的增加。在可持续发展要求及对经济成本的考量下,明晰微量污染物在活性污泥工艺中的转化及工艺条件的影响,对调控工艺运行参数、控制微量污染物进入环境水体具有积极意义。重点从活性污泥工艺中不同降解代谢途径出发,总结微量污染物作为碳源代谢降解、生物脱氮过程共代谢降解、厌氧降解方面的研究进展,并在此基础上提出微量污染物生物降解的未来研究方向。

1 微量污染物在活性污泥工艺中的降解

活性污泥中微生物对微量污染物的转化和降解主要通过以下两种作用:一是代谢作用,即微生物如异养微生物(Heterotrophic, HET)利用微量污染物作为碳源,这里要求微量污染物及其降解中间产物对降解微生物没有毒性,其降解产物可以被其他微生物利用(见图1);二是共代谢作用,即微生物如自养微生物氨氧化菌(Ammonia oxidizing bacteria, AOB)在代谢生长基质(如 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)的同时,产生的酶可以同时作用于微量污染物,促进分解或部分地转化微量污染物,但并不把它作为碳源^[8]。

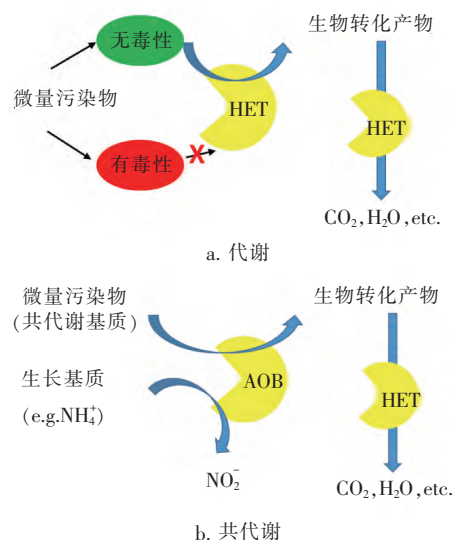


图1 微量污染物生物降解机制: 代谢和共代谢

Fig. 1 Trace pollutants removal pathways: metabolism and co-metabolism

对微量污染物在活性污泥工艺中的降解研究指出,污泥龄、氧化还原条件、水力停留时间、处理系统中的pH值及温度都对微量污染物的降解有影响^[3]。污水处理厂生物处理工艺通过不同的组合,提供不同的氧化还原条件,适合不同菌种生长,使污染物在不同的处理单元中被去除。氧化还原条件(例如好氧、缺氧以及厌氧)影响微生物种群多样性及活性,进而影响微量污染物的降解。Suarez等^[9]研究指出将不同的氧化还原条件联合起来使用(如好氧和缺氧条件)可以很好地去除一些微量污染物,如布洛芬(Ibuprofen, IBP)、萘普生(Naproxen, NPX)和罗红霉素(Roxithromycin, ROX)。Alvarino等^[10]在好氧处理前增加厌氧前处理单元,研究结果表明药物在好氧环境下比缺氧环境下转化更快,但厌氧前处理单元可以使某些难降解的微量污染物进一步转化。

1.1 作为碳源好氧异养降解

微量污染物作为碳源被微生物代谢降解主要是异养菌的作用,这些菌种利用微量污染物作为碳源和能量源,并引起相关氧化还原酶的表达。最理想的情况是以微量污染物作为碳源和能量来源,对微

生物的生长没有毒性,或者毒性较小,而且其浓度满足微生物生长及酶表达所需要的浓度,但是这一浓度范围目前还不清晰。

目前对污染物(如药物等)作为碳源直接进行去除的研究,主要集中在高污染物浓度情况下。Müller等^[11]研究了磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)作为主要碳源和氮源的共代谢降解效果,结果表明磺胺甲噁唑在活性污泥体系中浓度达到10 mg/L时,可以作为主要的碳源及氮源被利用。在好氧常温条件下,易降解碳源乙酸盐的加入提高了SMX的降解效果。因为易降解碳源为好氧异养菌提供了生长所需的能量,提高了其代谢活性。

上述研究并不能直接证明活性污泥中的微生物可以将污染物作为其主要碳源物质,凋亡的细胞也可能为微生物的生长提供碳源,并促进污染物的降解。因此研究者通过提取单一菌种实验,寻找可以利用污染物作为碳源进行代谢的菌种,Isur-Kruh等^[12]研究发现通过富集提取的降解菌EDB-L11可以利用雌二醇(Estradiol, E2)作为主要碳源进行代谢活动,初始浓度为80 mg/L的E2在6 d后被完全去除。Zeng等^[13]发现在5~15 μg/L的E2投加浓度下,活性污泥可以在2 h内将E2完全降解,通过多次重复分离提取和鉴定,最终提取了可将E2作为碳源的铜绿假单胞菌*Pseudomonas aeruginosa* TJI菌株。

综上所述,活性污泥中的微生物能够将微量污染物作为碳源物质进行降解,但对此过程中代谢与共代谢之间的相互转化浓度范围还需进一步研究。母体物质和代谢产物对微生物降解过程产生毒性作用还需深入分析。

1.2 生物脱氮过程共代谢降解

1.2.1 生物硝化过程降解

近年来,针对微量污染物和硝化过程关系的研究较为深入。在生物硝化过程中硝化菌将氨氮转化为硝酸氮并合成自身物质,同时通过氧化酶氧化微量污染物而产生利于生物降解的中间产物,并进一步降解矿化。

最初通过大量实地污水处理厂的调查研究发现,具有显著硝化能力的废水处理工艺往往具有较高的微量污染物去除率。Alvarino等^[14]研究发现IBP、ROX和红霉素(Erythromycin, ERY)的去除与硝化活动之间存在正相关关系,而与污水处理系统

中异养菌活动并没有相关性。Helbling等^[15]发现出水氨氮浓度和微量污染物的浓度呈正相关,表明微量污染物的代谢过程和硝化过程密切相关。Dong等^[16]指出随着硝化活动的减弱,在活性污泥和人工湿地系统的出水中都检测到氨氮浓度的上升,ROX的出水浓度也不断升高,推测微量污染物的去除与系统硝化能力呈正相关。

针对这些现象,单一菌种实验提纯和硝化污泥的批次实验均表明,微量污染物的去除率和生物转化动力学常数与硝化速率密切相关。针对一种氨氧化古细菌*Nitrososphaera gargensis*生物降解微污染物的研究^[17]显示,米安色林(Mianserin)和雷尼替丁(Ranitidine)可以被氨氧化古细菌(AOA)共代谢降解,并表现出与两种进行了比较测试氨氧化细菌(AOB)菌株相似的降解能力,证明AOA和AOB均可以降解微量污染物。

生长基质也会影响微量污染物的共代谢去除。硝化污泥中的氨氧化菌群去除氨氮的同时,可以共代谢去除微量污染物。Kassotaki等^[18]研究了在硝化污泥体系中SMX的降解,指出在氨氮充足的情况下,随着氨氧化速率的提高,SMX降解速率也不断升高。

有报道了AOB在氨氮缺乏条件下也可进行药物共代谢^[19]。这是因为生长基质(如 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)和共代谢基质(如IBP)之间存在代谢竞争抑制机制,高浓度的氨氮会抑制代谢共代谢基质的生物转化,直到氨耗尽。因此,为了获得较好的微量污染物降解率,微量污染物与氨氮的浓度比应保持在一定范围内,一方面氨氮作为生长基质可以维持自养菌群的生长,另一方面保持合理的氨氮浓度可以减小对微量污染物共代谢的抑制作用。

硝化过程共代谢可能与硝化过程中氨单加氧酶(Ammonia monooxygenase, AMO)的活性密切相关, AOB通过AMO可以共代谢降解多种微量污染物。AOB利用无机碳源和氨氮作为它们生长的主要碳源及能量来源,同时产生了AMO和其他的辅酶因子。AMO是一种非特异性的酶,可以催化促进多种污染物的氧化分解^[8]。其共代谢模型^[20]如图2所示,AMO的活性位点包含铜离子,在好氧环境下,氧气将 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ 转化为 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$,并带有亲电子的氧自由基,这个氧化态的AMO将与微量污染物反应,生成 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 。

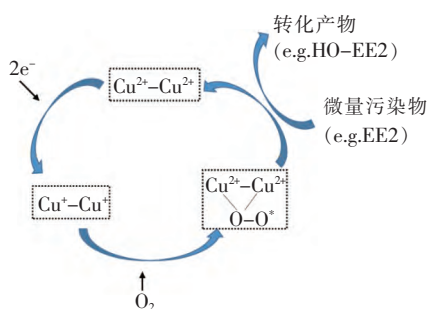


图2 AMO促进微量污染物共代谢模型

Fig. 2 Model of AMO role in co-metabolic transformation

另外研究者从分子生物学角度,对古菌氨单加氧酶基因(Archaeal amoA)进行研究,也推测AOA参与了药物的生物降解,统计表明微量污染物异丙隆(Isoproturon)、文拉法辛(Venlafaxine)、Ranitidine的生物降解与amoA在污泥中的丰度相关^[15]。从转化产物的角度看,研究者对IBP的两个中间产物的检出,可以认为是与AMO的催化作用有关,这个反应中,将外部的氧加入,使得羟基基团加入难降解物质中,提高了它们的生物可降解性^[19]。而对EE2在硝化污泥体系中的研究表明,在AMO的作用下,初始转化反应主要是羟基化反应^[21]。

关于硝化过程中微量污染物去除的研究已经较为深入,硝化过程共代谢对微量污染物的降解贡献较大,未来的研究可以从强化硝化功能以增强对微量有机污染物的降解入手。从工艺应用方面来说,可以针对如何提高污水处理工艺中的硝化菌群含量及活性进行研究,进而提高微量污染物的去除潜力。

1.2.2 生物反硝化过程降解

生物反硝化过程将硝酸盐氮在缺氧条件下转化为氮气,这个过程中,异养菌利用有机物作为碳源进行反硝化反应。该反应过程中没有氧气的参与,硝酸盐氮作为电子受体,而有机碳源作为电子供体。总体来说,在缺氧条件下微量污染物的降解速率较好氧条件下低,这是因为硝酸氮比氧气的氧化能力较低^[14]。

Suarez等^[9]研究发现,缺氧反应器可以有效降解IBP、氟西汀(Fluoxetine)、雌激素和人工麝香。Islas-Garcia等^[20]研究表明未经驯化的反硝化污泥在氨比西林(Ampicillin)存在的情况下可以有效地进行反硝化反应,将碳源全部转化为 HCO_3^- 和 N_2 。同时Ampicillin也被完全去除和矿化。这个反应中硝酸氮转化为氮气是主要的控速过程,Ampicillin的

存在会影响硝酸盐消耗及氮气生成过程,而碳源的消耗则未受影响。

Polesel等^[22]研究了反硝化MBBR中微量污染物降解特性,认为控制微生物的生长基质浓度,可以影响微生物的活性并进而影响微量污染物的去除效率。基质的可利用性对不同的反应器中生物膜的反硝化和生物转化会产生影响,微量污染物在其中的代谢与异养反硝化菌有关。其中SMX、ERY、甲氧苄氨嘧啶(Trimethoprim,TMP)的降解速率与反硝化速率显著正相关($R^2 = 0.90 \sim 0.99$)。

针对反硝化过程与微量污染物去除的相关研究还较少,反硝化过程中微量污染物是通过代谢作用还是共代谢作用去除目前尚未明确,反硝化过程中对微量有机物降解发挥作用的菌种和酶应进一步深入研究。

1.3 厌氧降解

有机微量污染物可以通过微生物厌氧代谢过程去除,主要作为厌氧微生物生长的基质和电子受体。在厌氧环境下,主要发生的反应是还原脱卤和酯类基团的分解,此外胺类基团的水解和环状基团的双键还原也均有报道^[23]。研究表明,对某些特定的好氧过程难以降解转化的物质,在厌氧处理过程显示了较好的生物降解性,如泛影酸盐(Diatrizoate)、Venlafaxine、TMP和SMX^[24]。Jia等^[25]研究了SMX在厌氧硫酸盐还原过程中的降解过程,SMX在硫酸盐还原菌体系中首先进行快速的吸附,然后进行缓慢的硫酸盐还原菌生物降解,生物降解是其在此反应器中去除的主要过程。在硫酸盐还原体系中的降解过程主要是异噁唑的开环,与其他的好氧及厌氧过程有明显的区别。

Stasinakis等^[26]对农药敌草隆的好氧及厌氧降解进行了比较研究,发现在缺氧厌氧条件下,敌草隆主要通过微生物分解代谢而被降解,据此推测厌氧和好氧工艺的联用可能会提高敌草隆的去除效率。Völker等^[27]对活性污泥工艺添加厌氧单元进行中试研究,发现厌氧和好氧工艺的联用可以提高对有机微量污染物的去除效率,其中对双氯芬酸(Diclofenac)、Diatrizoate、Venlafaxine去除率的提高较显著。同时发现厌氧和好氧工艺联用降低了污染物的生物毒性,这也为生物处理的优化提供了参考。

虽然厌氧过程被证明只对少量微量污染物的降解代谢有效,并不能去除大多数的微量污染物。但

是厌氧和好氧条件的结合有可能明显地改善微量污染物在处理系统中的生物降解性。需要研究关注的问题是,在此过程中不同的环境条件如可降解有机质、电子传递介质、催化反应界面、微量污染物浓度以及混合效应对厌氧降解的影响。为此多种污染物的降解常数、竞争基质的影响以及代谢与共代谢转化的浓度范围都值得深入研究。

2 结语

污水中微量污染物的有效降解是当前提升污水净化效能的挑战之一,作为阻断微量污染物进入水环境的最后一道关口,应进一步挖掘、提升活性污泥工艺净化微量污染物的潜能,强化微量污染物在污水处理厂中的去除,未来可从以下两方面深入研究:

① 通过优化工艺参数、组合工艺调控微生物种群结构,提高微量污染物的去除效率。

生物降解微量污染物取决于微生物种群结构(如自养菌和异养菌的比例),有机物氧化速率和硝化速率均与微量污染物的生物降解直接相关。活性污泥工艺过程可以通过改变污泥停留时间及水力停留时间,保证相关微生物生长所必需的基质。通过控制污水中生长基质的浓度、改变温度和调整氧化还原条件,可以筛选不同的优势种群,提高微量污染物的代谢及共同代谢,进一步提升微量污染物的去除效率。从改善工艺和组合工艺角度入手,创造适合微生物种群的生长条件,进而筛选优势种群,提高污水处理系统对不同污染物的去除效率,对微量污染物的控制带来新的技术突破。

② 开展降解动力学、路径、产物研究,利用降解模型评估微量污染物的降解效果。

有效预测微量污染物对受纳环境的影响,需要对微量污染物的降解机制进行更深入研究。为此典型微量污染物在生物降解过程中的代谢与共代谢产物需要深入研究,以更好地了解微量污染物的转化途径。还需要通过降解动力学、路径、产物研究积累大量实验数据的支持来建立生物降解模型以及对现有模型进行优化,对污染物及转化产物进行模型预测,评估微量污染物的环境风险。

参考文献:

[1] Qiang Z M, Dong H Y, Zhu B, *et al.* A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs) [J].

Chemosphere 2013, 92(8): 986-992.

- [2] Michael I, Rizzo L, Mc Ardell C S, *et al.* Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review [J]. *Water Res*, 2013, 47(3): 957-995.
- [3] Tran N H, Urase T, Ngo H H, *et al.* Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants [J]. *Bioresour Technol* 2013, 146: 721-731.
- [4] Marx C, Günther N, Schubert S, *et al.* Mass flow of antibiotics in a wastewater treatment plant focusing on removal variations due to operational parameters [J]. *Sci Total Environ* 2015, 538: 779-788.
- [5] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [J]. *Sci Total Environ* 2014, 473/474: 619-641.
- [6] Kovalova L, Siegrist H, Singer H, *et al.* Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: Performance and efficiency for organic micropollutant elimination [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(3): 1536-1545.
- [7] Ben W W, Zhu B, Yuan X J, *et al.* Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes [J]. *Water Res*, 2018, 130: 38-46.
- [8] Xu Y F, Yuan Z G, Ni B J. Biotransformation of pharmaceuticals by ammonia oxidizing bacteria in wastewater treatment processes [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 566/567: 796-805.
- [9] Suarez S, Lema J M, Omil F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions [J]. *Water Res*, 2010, 44(10): 3214-3224.
- [10] Alvarino T, Suarez S, Lema J M, *et al.* Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 278: 506-513.
- [11] Müller E, Schussler W, Horn H, *et al.* Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source [J]. *Chemosphere* 2013, 92(8): 969-978.

- [12] Iasur-Kruh L, Hadar Y, Minz D. Isolation and bioaugmentation of an estradiol-degrading bacterium and its integration into a mature biofilm [J]. *Appl Environ Microbiol* 2011, 77(11): 3734–3740.
- [13] Zeng Q L, Li Y M, Gu G W, *et al.* Sorption and biodegradation of 17 β -estradiol by acclimated aerobic activated sludge and isolation of the bacterial strain [J]. *Environ Eng Sci* 2009, 26(4): 783–790.
- [14] Alvarino T, Suarez S, Lema J, *et al.* Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies [J]. *Sci Total Environ* 2018, 615: 297–306.
- [15] Helbling D E, Johnson D R, Honti M, *et al.* Micropollutant biotransformation kinetics associate with WWTP process parameters and microbial community characteristics [J]. *Environ Sci Technol* 2012, 46(19): 10579–10588.
- [16] Dong H Y, Yuan X J, Wang W D, *et al.* Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study [J]. *J Environ Manage* 2016, 178: 11–19.
- [17] Men Y J, Han P, Helbling D E, *et al.* Biotransformation of two pharmaceuticals by the ammonia-oxidizing archaeon *Nitrososphaera gargensis* [J]. *Environ Sci Technol* 2016, 50(9): 4682–4692.
- [18] Kassotaki E, Buttiglieri G, Ferrando-Climent L, *et al.* Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products [J]. *Water Res* 2016, 94: 111–119.
- [19] Dawas-Massalha A, Gur-Reznik S, Lerman S, *et al.* Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 167: 336–342.
- [20] Islas-Garcia I, Romo-Gomez C, Cuervo-Lopez F D. Ampicillin mineralization by denitrifying process: Kinetic and metabolic effects [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2017, 183(3): 1049–1061.
- [21] Khunjar W O, Mackintosh S A, Skotnicka-Pitak J, *et al.* Elucidating the relative roles of ammonia oxidizing and heterotrophic bacteria during the biotransformation of 17 α -ethinylestradiol and trimethoprim [J]. *Environ Sci Technol* 2011, 45(8): 3605–3612.
- [22] Polesel F, Torresi E, Loreggian L, *et al.* Removal of pharmaceuticals in pre-denitrifying MBBR Influence of organic substrate availability in single- and three-stage configurations [J]. *Water Res* 2017, 123: 408–419.
- [23] Ghattas A K, Fischer F, Wick A, *et al.* Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment [J]. *Water Res*, 2017, 116: 268–295.
- [24] Falás P, Wick A, Castronovo S, *et al.* Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment [J]. *Water Res*, 2016, 95: 240–249.
- [25] Jia Y Y, Khanal S K, Zhang H Q, *et al.* Sulfamethoxazole degradation in anaerobic sulfate-reducing bacteria sludge system [J]. *Water Res* 2017, 119: 12–20.
- [26] Stasinakis A S, Kotsifa S, Gatidou G, *et al.* Diuron biodegradation in activated sludge batch reactors under aerobic and anoxic conditions [J]. *Water Res* 2009, 43(5): 1471–1479.
- [27] Völker J, Vogt T, Castronovo S, *et al.* Extended anaerobic conditions in the biological wastewater treatment: Higher reduction of toxicity compared to target organic micropollutants [J]. *Water Res*, 2017, 116: 220–230.



作者简介:王亮(1986–),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,主要研究方向为污水生物处理及微量污染物控制。

E-mail: wangliangalex@hotmail.com

收稿日期:2018–06–08