

重金屬銅、鋅、鉻對 A₂O 系統活性污泥硝化與脫硝之影響

陳建凱，蔡勇斌，許鎮龍

國立暨南國際大學土木工程所碩士

國立暨南國際大學土木工程所教授

國立聯合大學環境與安全衛生工程學系副教授

摘 要

本研究為探討重金屬廢水對活性污泥去氮能力毒性抑制之影響，實驗中利用代表硝化作用之 SAUR 批次實驗及代表脫硝作用之 SNUR 批次實驗做探討，批次實驗添加重金屬銅(0、0.2、1、3、5、10 mg/L)、重金屬鋅(0、2、5、10、20、40 mg/L)、重金屬鉻(0、4、20、60、100、140 mg/L)，以個別與混合(銅、鋅、鉻、銅+鋅、銅+鉻、鋅+鉻、銅+鋅+鉻)之批次實驗探求不同濃度下含重金屬廢水對 A₂O 系統活性污泥其毒性抑制情形。研究結果顯示經 SAUR 與重金屬離子濃度之迴歸曲線，利用反應動力學推求比抑制率，重金屬銅離子比抑制率為 1.658 L/mg，重金屬鋅離子比抑制率為 0.589 L/mg，重金屬鉻離子比抑制率為 0.0163 L/mg，可知重金屬離子比抑制率為銅>鋅>鉻，實驗中同時添加兩種或三種重金屬毒性抑制情形均有增加，SAUR 受抑制現象會以毒性強的重金屬受抑制，但不會隨著重金屬共同混合添加而有加成作用。SNUR 與重金屬離子濃度之迴歸曲線，利用反應動力學推求比抑制率，重金屬銅離子比抑制率為 1.287 L/mg，重金屬鋅離子比抑制率為 0.187 L/mg，重金屬鉻離子比抑制率為 0.0058 L/mg，可知重金屬離子比抑制率為銅>鋅>鉻，實驗中同時添加兩種或三種重金屬毒性抑制情形均有增加，SNUR 受抑制現象會以毒性強的重金屬受抑制，但不會隨著重金屬共同混合添加而有加成作用。在實驗中證明重金屬對於硝化菌及脫硝菌是有害的。

關鍵詞：重金屬、活性污泥、銅、鋅、鉻、SAUR、SNUR、硝化、脫硝

一、前言

近年來由於經濟活動的快速成長，工商業擴張、科技發達及人類生活趨於都市化，使得廢(污)水量急遽攀升，再加上台灣地區由於下水道普及率低，使得河川、水庫等公共水體長期承受大量未經處理的廢(污)水直接排入水體中，導致水庫、河川及土壤等遭受不同程度的污染，不僅滋生藻類、產生臭味、降低水中的溶氧、影響水源用水之安全與衛生，亦破壞水中原有的自然生態環境；其中重金屬的污染也急遽增加。

大自然中微生物種類相當多，特性也非常廣泛，一般認為重金屬對某些微生物具有毒害特性，而某些微生物則可承受重金屬之毒性。對於哪些微生物可承受重金屬之毒性，或可承受濃度之情形，則仍不甚清楚。過去研究顯示[1,2]，微生物會利用生物體內之轉換作用或藉由氧化、還原的酵素作用，進行重金屬毒性催化反應，以分解重金屬，或是使重金屬停留在微生物體內、外，進而累積，以達去除重金屬效果。這些機制都顯示出微生物具有去除重金屬能力，是一種較無二次污染或成本較低的重金屬處理方法。

由於在一般工業廢水中，通常含有大量重金屬，而這些重金屬卻不像其它營養鹽般易被微生物所分解，因此很少有人利用活性污泥法去除工業廢污水，自從發現了微生物不僅能夠自水中去除碳、氮、磷外，同時也具備了可以吸附重金屬及放射性物質等的能力後(Brown et al., 1973; Brierly, 1990; Volesky, 1994)[3,4]，使得利用微生物來處理重金屬的實例陸續增加。近幾年也由於生物技術的蓬勃發展，再加上以微生物處理廢(污)水的操作技術簡單，成本降低，所以微生物處理技術便成了一個降低成本及提高效率的新興方法(Mejare et al., 2001)[5]，因此對於重金屬影響活性污泥之處理效果有其探討之必要性。Madoni 等人於 1999 年藉由氨氮利用率(AUR)及比攝氧率(SOUR)探討重金屬(鎘、鉻、銅、鉛、鋅)對於硝化及異營菌的抑制與影響，實驗指出硝化作用與異營菌因重金屬濃度增加而有較大的抑制作用。實驗結果指出高劑量(>150mg/L)的 Cr^{6+} 必對異營菌及硝化菌等微生物的活動造成抑制。研究指出鉻的毒性對於異營菌及硝化菌影響不大，Madoni et al.(1996)亦有相同的結果。而銅在 0.02 mg/L 時，對 sOUR 抑制率為 22%，當增加至 0.9 mg/L 時，抑制率達 91%[6]。Juliausti 等人(2003)利用 OUR 實驗探討重金屬(鋅、銅)及毒性物質對於自營菌的最大比生長率($\hat{\mu}_A$)的影響，結果發現研究指出銅(Cu^{2+})比鋅(Zn^{2+})對活性污泥更有抑制效應，當銅濃度為 0.08 mg/L 時會抑制 50%{即 $(\hat{\mu}_A - b_A) = 0.4$ per day}的硝化效果，而鋅於同樣濃度 0.08 mg/L 時，卻只能抑制 12%{即 $(\hat{\mu}_A - b_A) = 0.75$ per day}的硝化效果[7]。

目前國內大學相繼興建污水處理廠，僅處理生活污水。而低濃度實驗室廢液(洗滌水)，目前多另外以物化處理方式處理，造成大學內廢(污)水處理系統更加複雜。若能將低濃度實驗室廢液(洗滌水)，併入生活污水處理，藉利用微生物對低劑量毒化物之耐受性，分解部份難分解之有機物效果，或許可以整合並解決校區廢(污)水處理複雜問題。

而在實務上，其廢水的處理，經常會面臨必要同時處理碳、氮、磷的問題，若能發展探求除磷之生化反應特性，將有助於重金屬對微生物去除營養源程序的發展，如能進一步深入掌握營養鹽去除之活性污泥系統可承受有毒物質上限，未來可進一步併同處理。本研究以 A_2O 活性污泥系統具有硝化脫硝效果做為研究探討對象，以探求不同重金屬種類(銅、鋅、鉻)與濃度是否會造成影響去氮效果，實驗規劃了重金屬對活性污泥去氮能力影響之批次實驗，進行氨氮利用率(ammonia uptake rate, AUR, mg-N/hr)，硝酸鹽利用率(nitrate uptake rate,

NUR, mg-N/hr)等量測，依據基質利用率，探討不同濃度重金屬對微生物所產生的影響；以突增負荷的方式，探求重金屬對於活性污泥的脫硝及硝化反應之影響，進而提供工業廢水或民生廢水處理研究之參考。

二、研究設備與方法

2.1 A₂O 系統設備、操作條件

本研究利用 A₂O 去氮除磷活性污泥模廠，進行 SAUR、SNUR 批次實驗，圖 1 為本研究使用的 A₂O 模廠架構圖，表 1 為 A₂O 系統相關操作參數，表 2 則為人工合成進流廢水組成成分，表 3 則為進流水水質參數，約相當於生活污水水質特性。

本研究在系統馴養期間，每星期進行二次水質分析實驗，以瞭解整個系統營養鹽去除之情況，分析項目包括進、出流水總 COD、溶解性 COD、氨氮、總氮、磷酸、MLVSS、MLSS、總磷、亞硝酸鹽、硝酸鹽、鹼度、總固體物、SVI 等，實驗方法則依據 *Standard method* [8]。

表 1. A₂O 系統設計與操作參數

操作參數	
進流流量 Q(ml/min)	100
外部迴流污泥比(r)	0.5 Q
混合液循環比(R)	2.5 Q
厭氧槽 HRT(hr)	2.66
缺氧槽 HRT(hr)	5.33
好氧槽 HRT(hr)	8
污泥停留時間, SRT(day)	9±0.13
水力停留時間(hr)	16 hr
好氧槽溶氧(DO)	2.1±0.39 mg/L
好氧槽 pH	7.3±0.15
厭氧槽體積	16 L
缺氧槽體積	32 L
好氧槽體積	48 L
MLSS (mg/L)	1492±185
MLVSS/MLSS(平均值)	0.96±0.01
F/M (mg COD/mg MLSS-d)	0.35±0.03

表 2. 人工合成基質主要成份

Constituents	Dosage(mg)
Milk	400g
KH ₂ PO ₄	40g
Urea	90g
FeCl ₃	3.6g
CH ₃ COOH	150ml
Glucose	150g
NH ₄ Cl	150g

Dilute to 5L with distilled water and adjust pH to 6.8~7.2 with 6N NaOH

表 3. 人工合成廢水各種污染物質之濃度

Influent water quality	Conc.
Total COD	350 (mg/L)
Total Nitrogen	40 (mg/L)
TKN	40 (mg/L)
NH ₄ ⁺	25 (mg/L)
TP	6 (mg/L)
PO ₄ ³⁺	5 (mg/L)
pH	7.0

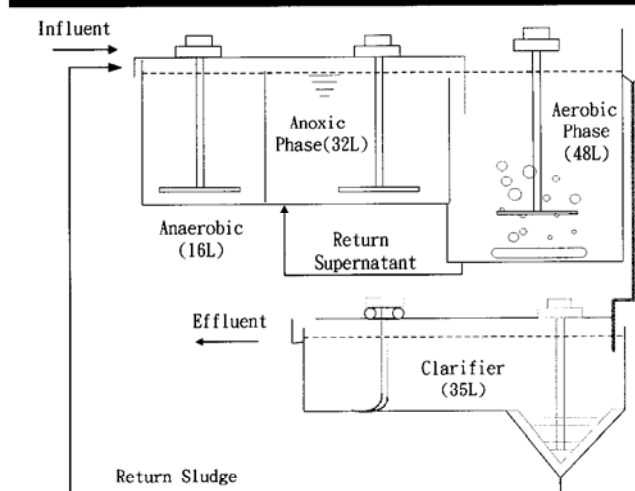


圖 1. A₂O 模型廠流程圖

2.2 批次實驗方法

本研究之批次實驗以探討不同濃度重金屬銅(Cu²⁺)、鋅(Zn²⁺)、鉻(Cr⁶⁺)對活性污泥硝化與脫硝作用之影響，將所有實驗數據皆為兩重覆之平均值。圖 2 為本研究之批次實驗試程架構。

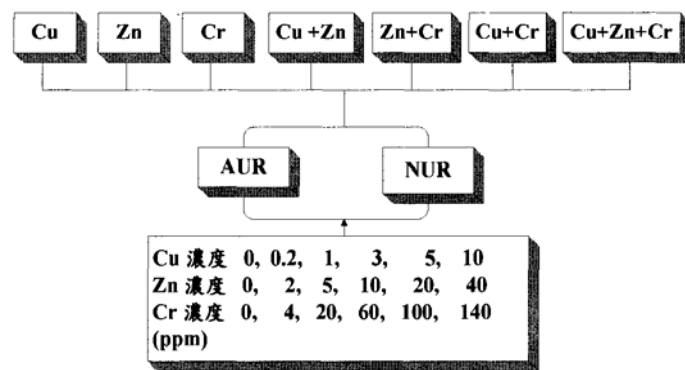


圖 2. 批次實驗試程架構

重金屬添加方式為 7 種組合，以單一及渾合重金屬濃度之突增負荷，實驗連續曝氣至採樣結束，整個 AUR 批次實驗共有 49 個試程，起始氨氮濃度為 20mg/L。

整個 NUR 批次實驗共有 49 個試程，實驗為密閉連續通氮氣至採樣結束，起始 NO_3^{2-} 與 COD 濃度分別為 25 與 360mg/L。

三、結果與討論

3.1 重金屬 SAUR 批次實驗

3.1.1 SAUR 抑制情形

研究以重金屬分別添加銅(Cu^{2+})、鋅(Zn^{2+})、鉻(Cr^{6+})七種組合，其所添加之不同濃度所得的 AUR 值除以 MLVSS 後即得 SAUR，實驗結果如圖 3，重金屬對 SAUR 的抑制曲線方程式如圖中所示。

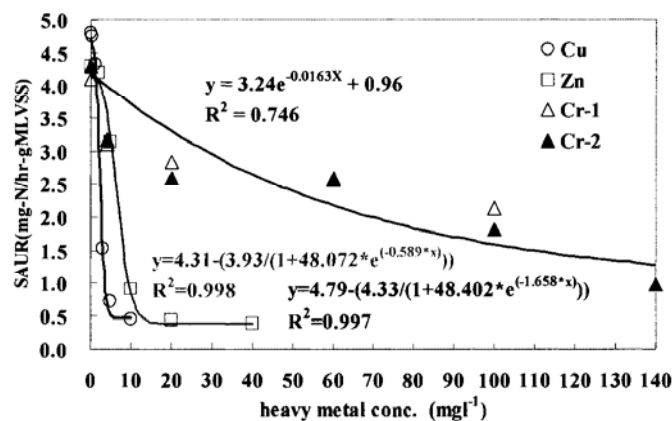


圖 3. 重金屬銅、鋅、鉻濃度與 SAUR 關係圖

在反應動力學上，將 SAUR 與添加之重金屬濃度以反應方程式，其反應方程式可分為：一階、S 曲線、線性等、、、。公式如下：

一階反應：

$$-\frac{dC'}{dt} = KC' \quad (1)$$

C' ：反應物濃度 t ：反應時間

將(1)式 C' 改為 SAUR(SNUR)， t 改為重金屬濃度 C ， K 改為 r_i (SAUR 受抑制速率，inhibition rate)

$$-\frac{dSAUR}{dt} = r_i \cdot SAUR$$

$$\rightarrow \frac{dSAUR}{dt} = -r_i \cdot SAUR$$

$$\rightarrow \frac{dSAUR}{SAUR} = -r_i \cdot dC$$

$$\rightarrow \int \frac{dSAUR}{SAUR} = -r_i \cdot dC$$

$$\rightarrow \ln(SAUR) = -r_i \cdot C + c$$

c ：積分常數

$$SAUR = c' \cdot e^{-r_i \cdot C} + c'' \quad (2)$$

將(2)式加入

1. 初始條件 $C = 0$ (無重金屬時)， $SAUR = SAUR_{\max}$

2. 邊界條件 $C = \infty$ (加入多量重金屬時)， $SAUR = SAUR_{\min}$

可得 $C' = SAUR_{\max} - SAUR_{\min}$

$$C' = SAUR_{\min}$$

$$\text{即得 } SAUR = (SAUR_{\max} - SAUR_{\min}) * e^{-r_i * C} + SAUR_{\min} \quad (2-3)$$

S 曲線方程式：

$$y = \frac{K}{1 + C^{(r-t)}} \quad (3)$$

將式 (3) 積分

加入 1. 初始條件 $C = 0$ (無重金屬時)， $SAUR = SAUR_{\max}$

2.邊界條件 $C = \infty$ (加入多量重金屬時), $SAUR = SAUR_{\min}$

$$\text{可得 } SAUR = SAUR_{\max} - \left(\frac{SAUR_{\max} - SAUR_{\min}}{1 + a \cdot e^{-r_i \cdot C}} \right) \quad (4)$$

線性方程式：

$$y = ax + b \quad (5)$$

為求其 r_i 值，利用 $\Delta SAUR / SAUR$ 與濃度關係

$$\text{可得 } y = r_i \cdot x + b \quad (5)$$

即得 $SAUR$ 受抑制速率(r_i)

所得反應公式與 $SAUR$ 批次實驗所得迴歸曲線相近，由此可得重金屬對 $SAUR$ 的抑制反應為此公式。

圖 4 為 $SAUR$ 抑制率，其定義抑制率如式(6)。

$SAUR(SNUR)$ inhibition rate (%) :

$$\text{為 } ((SAUR_{\max} - SAUR_{\min}) / SAUR_{\max}) \cdot 100\% \quad (6)$$

研究為確定其實驗之可重覆性與準確性，重金屬鉻實驗以兩重覆試驗，從圖 3、4 顯示重金屬鉻對 $SAUR$ 之毒性抑制情形，其兩重覆試驗結果相當接近，可確定本研究實驗的可重覆性與準確性。

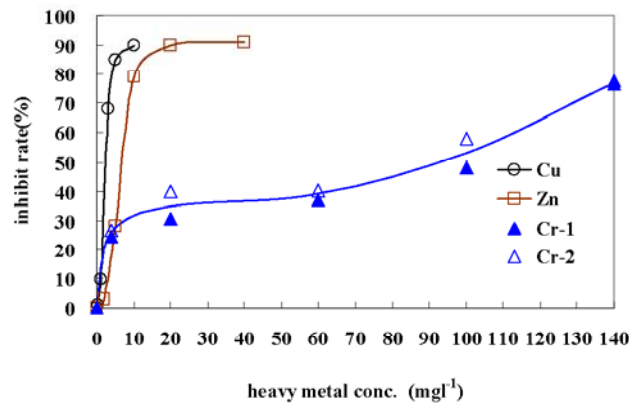


圖 4. $SAUR$ 之抑制率與銅、鋅、鉻濃度關係圖

圖 4 顯示銅離子濃度在 10 mg/L 抑制率達 90%，鋅離子濃度在 40 mg/L 抑制率達 91%，鉻離子濃度在 140 mg/L 抑制率達 77%。重金屬銅離子濃度在 0.2 mg/L(抑制率 1%)時即可產生抑制，重金屬鋅離子濃度在 2 mg/L(抑制率 3%)時即可產生抑制，而重金屬鉻離子濃度在 4 mg/L 時抑制率達 26%，推估鉻離子濃度在更低濃度時即可產生抑制，發現各種重金屬離子濃度在低濃度時，對其氮氮利用速率影響則不大，而高濃度時，重金屬銅離子濃度在 10mg/L(抑制率 90%)，重金屬鋅離子濃度在 20 mg/L(抑制率 90%)，而重金屬鉻離子濃度在 140 mg/L

時抑制率為 77%，推估鉻離子濃度在更高濃度時才可產生較高的抑制，其結果均顯示污泥若存有重金屬離子，對其氨氮利用速率就會有影響，造成自營菌被抑制無法利用氨氮做為電子接受者進行硝化作用。

圖 5 顯示在不同濃度混合添加銅、鋅、鉻離子濃度下，經數據換算成抑制率，為抑制比率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖，由圖 5 可知，由其曲線圖顯示，重金屬毒性抑制情形均有增加，SAUR 受抑制現象會以毒性強的重金屬受抑制，但不會隨著重金屬共同混合添加而有加成作用。

3.1.2 SAUR 之比抑制率

經 SAUR 與重金屬離子濃度之迴歸曲線，進一步利用反應動力學推求比抑制率，重金屬銅離子比抑制率為 1.658 L/mg，重金屬鋅離子比抑制率為 0.589 L/mg，重金屬鉻離子比抑制率為 0.0163 L/mg，圖 9 為比抑制率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖，由圖 9 可知，重金屬離子比抑制率為銅>鋅>鉻。

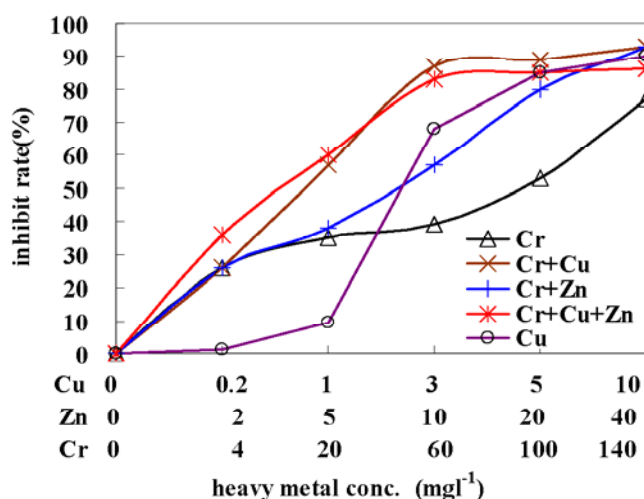


圖 5. 抑制率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖

3.2 重金屬 SNUR 批次實驗

3.2.1 SNUR 抑制情形

研究以重金屬分別添加銅(Cu^{2+})、鋅(Zn^{2+})、鉻(Cr^{6+})七種組合，其所添加之不同濃度所得的 NUR 值除以 MLVSS 後即得 SNUR，實驗結果如圖 6，重金屬對 SNUR 的抑制曲線方程式如圖中所示。

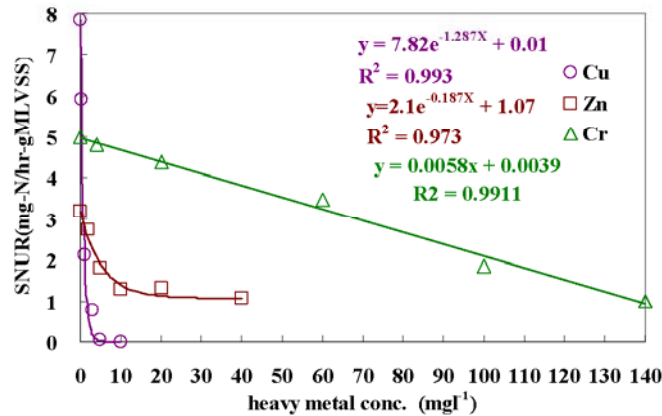


圖 6. 重金屬銅、鋅、鉻濃度與 SNUR 關係圖

圖 7 顯示銅離子濃度在 10 mg/L 抑制率達 100%，鋅離子濃度在 40 mg/L 抑制率達 66%，鉻離子濃度在 100 mg/L 抑制率達 63%。重金屬銅離子濃度在 0.2mg/L(抑制率 24%)時即可產生抑制，重金屬鋅離子濃度在 2 mg/L(抑制率 15%)時即可產生抑制，而重金屬鉻離子濃度在 4 mg/L 時(抑制率 4%)，推估離子濃度在更低濃度時即可產生抑制，發現各種重金屬離子濃度在低濃度時，對其硝酸鹽氮利用速

率影響則不大，而高濃度時，重金屬銅離子濃度在 10mg/L(抑制率 100%)，重金屬鋅離子濃度在 40 mg/L(抑制率 66%)，而重金屬鉻離子濃度在 140 mg/L 時抑制率為 80%，推估金屬鋅、鉻離子濃度在更高濃度時才可產生較高的抑制，其結果均顯示污泥若存有重金屬離子，對其硝酸鹽氮利用速率就會有影響，造成抑制污泥脫硝行為。

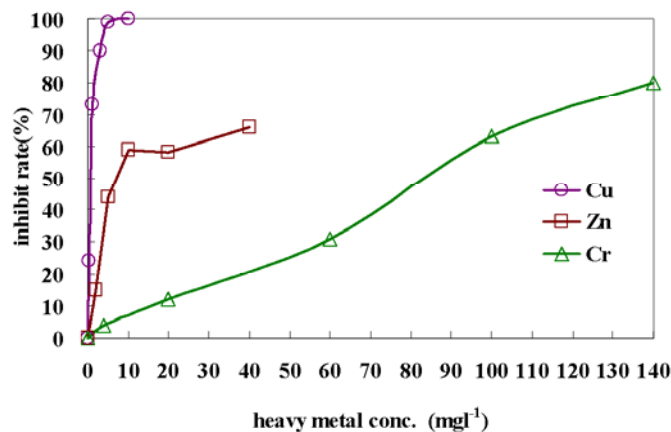


圖 7. SNUR 之抑制率與銅、鋅、鉻濃度關係圖

圖 8 顯示在不同濃度混合添加入銅、鋅、鉻離子濃度下，經數據換算成抑制率，為抑制比率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖，由圖 8 可知，由其曲線圖顯示，重金屬毒性抑制情形均有增加其抑制的效果，其曲線均往左邊顯示抑制增加，

SNUR 受抑制現象會以毒性強的重金屬受抑制，但不會隨著重金屬共同混合添加而有加成作用。

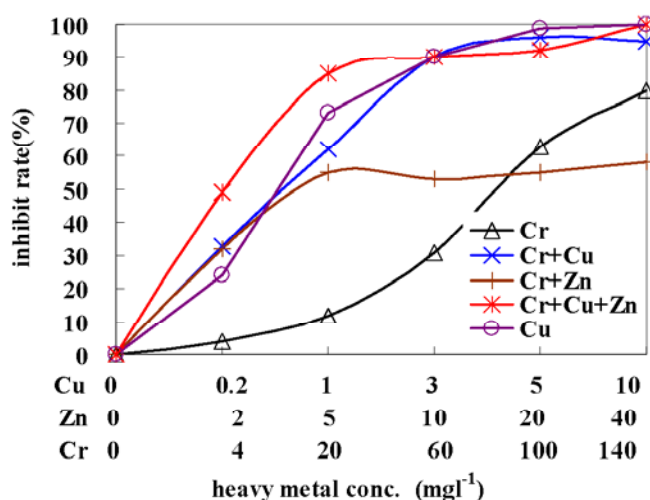


圖 8. 抑制率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖

3.2.2 SNUR 之比抑制率

經 SNUR 與重金屬離子濃度之迴歸曲線，進一步利用反應動力學推求比抑制率，重金屬銅離子比抑制率為 1.287 L/mg，重金屬鋅離子比抑制率為 0.187 L/mg，重金屬鉻離子比抑制率為 0.0058 L/mg，圖 9 為比抑制率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖，由圖 9 可知，重金屬離子比抑制率為銅>鋅>鉻。

3.3 比抑制率之 SAUR 與 SNUR

圖 9 為 SAUR 與 SNUR、比抑制率與銅、鋅、鉻離子濃度關係圖，重金屬離子毒性之抑制為銅>鋅>鉻，重金屬毒性抑制能力為 SAUR>SNUR。

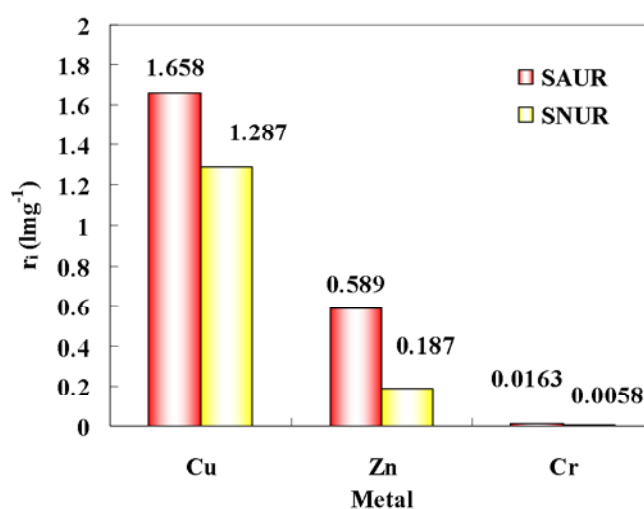


圖 9. SAUR 與 SNUR 比抑制率與銅、鋅、鉻關係圖

四、結論

1. 由單一重金屬測試結果，在 SAUR 顯示臨界毒性濃度銅離子在 10 mg/L 抑制率達 90%，臨界毒性濃度鋅離子在 40 mg/L 抑制率達 91%，鉻離子濃度在 140 mg/L 抑制率達 77%。
2. 由單一重金屬測試結果，在 SNUR 顯示臨界毒性濃度銅離子在 5 mg/L 抑制率達 99%，鋅離子濃度在 40 mg/L 抑制率達 66%，鉻離子濃度在 140 mg/L 抑制率達 80%。
3. 在不同濃度混合添加銅、鋅、鉻離子濃度下，SAUR 毒性抑制情形均有增加，SAUR 受抑制現象會以毒性強的重金屬受抑制，但不會隨著重金屬共同混合添加而有加成作用，銅明顯是主要抑制 SAUR 的重金屬。
4. 在不同濃度混合添加銅、鋅、鉻離子濃度下，SNUR 毒性抑制情形均有增加，SAUR 受抑制現象會以毒性強的重金屬受抑制，但不會隨著重金屬共同混合添加而有加成作用，銅明顯是主要抑制 SNUR 的重金屬。
5. A₂O 之 SAUR 重金屬毒性抑制能力為 Cu>Zn>Cr。
6. A₂O 之 SNUR 重金屬毒性抑制能力為 Cu>Zn>Cr。
7. A₂O 重金屬 Cu、Zn、Cr 毒性抑制能力為 SAUR>SNUR。

參考文獻

1. Romero-Gonzalez, M.E., Williams, C.J. and Gardiner, P.H.E. "A study of the mechanism of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste," *Environ. Sci. Tech.* **35**, pp.3025-3030 (2001).
2. Volesky, B. and Holan, Z.S. "Biosorption of heavy metals," *Biotechnol. Prog.* **11**, pp.235-250 (1995).
3. Brierly, C. L. Bioremediation of Metal Contaminated Surface and Groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, **8**, pp.201-22 (1990).
4. Volesky, B., Advances in Biosorption of Metals: Selection of Biomass Types. *FEMS Microbiology Review*, **14**, pp.291 (1994)
5. Mejare, M. and Bulow, L. Metal binding proteins and peptides in bioremediation and phytoremediation of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, vol. **19**, no.2, pp. 67-75 (2001)
6. Madoni P., Davoli D. and Guglielmi L. Response of sour and aur to heavy metal contamination in activated sludge, *Wat. Res.*, **33**(10), pp.2459-2464 (1999).
7. Juliastuti S.R., Baeyens J., Creemers C., Bixio D., Lodewyckx E., The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge, *Journal of Hazardous Materials.*, **B100**, 271-283 (2003).
8. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 20th eds.,

APHA/AWWA/WEF, Washington DC, USA (1998).

9. 陳國蔚，重金屬鎘對 A_2O 系統微生物反應動力特性及菌相之影響，碩士論文，國立暨南國際大學土木工程學系 (2004)。
10. 游勝傑，併同生物膜與活性污泥程序之硝化及脫硝攝磷特性研究，國立中央大學環工所博士論文 (2001)。
11. Christine J. Kelly., Nattapong Tumsarij., Curtis A. Lajoie., Assessing wastewater metal toxicity with bacterial bioluminescence in a bench-scale wastewater treatment system, *Wat. Res.*, **38**, 423-431 (2004).
12. Dilek, F.B. and Gökçay, C.F. "Microbiology of activated sludge treating wastewater containing Ni(II) and Cr(VI)," *Wat. Sci. Tech.* **34**(5-6), pp.183-191 (1996).
13. Lim, Poh-Eng; Ong, Soon-An; Seng, Chye-Eng., Simultaneous adsorption and biodegradation processes in sequencing batch reactor (SBR) for treating copper and cadmium-containing wastewater *Water Research* Volume: **36**, Issue: 3, February, pp. 667-675 (2002).
14. Tsai Y., You S., Pai T. Y., Chen K. W. Effect of Cd(II) on different bacterial species present in a single sludge activated sludge process for carbon and nutrient removal, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*. **132**, 173-180 (2006).