

HRT 对厌氧膜生物反应器 处理含硒废水效能的影响研究

张高荣, 刘爽, 蒙智健, 彭逸香, 李茂炎, 蒋敏敏, 张媛媛*
(桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 广西 桂林 541004)

摘要:采用厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 进行含硒废水处理, 考察水力停留时间 (HRT) 对反应器处理效能和膜污染特征的影响及其作用机制。结果表明, 该反应器在处理 15.8 mg Se/L 亚硒酸盐时的最佳水力停留时间为 36 h, 稳定后去除率可达 99% 以上。SEM-EDS 及 XRD 分析结果表明, 还原产物硒单质呈球状或棒状, 微观结构呈不易被生物利用的六角形。微生物分析结果表明, 反应后的主要优势菌为 *Acinetobacter*、*Brevundimonas*、*Rhizobium* 及 *Acidovorax*, 参与亚硒酸盐还原的主要功能酶包括 DMSO 还原酶、富马酸还原酶、亚硫酸盐还原酶、硝酸盐还原酶及谷胱甘肽还原酶。

关键词:厌氧膜生物反应器 (AnMBR); 含硒废水; 亚硒酸盐; 水力停留时间 (HRT); 膜污染

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)04-0190-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.032

Effects of HRT on performance of anaerobic membrane bioreactor in dealing with selenium-containing wastewater

ZHANG Gao-rong, LIU Shuang, MENG Zhi-jian, PENG Yi-xiang, LI Mao-yan,
JIANG Min-min, ZHANG Yuan-yuan*

(School of Life and Environmental Sciences, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In this study, an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) is used for the treatment of selenium-containing wastewater. The impact of hydraulic retention time (HRT) on the treatment performance of AnMBR and membrane fouling characteristics as well as their underlying mechanism are investigated. It is found that the optimal HRT is 36 h for the reactor in treating with 15.8 mg Se/L selenite, in which the removal efficiency of selenite can exceed 99% after it runs stably. SEM-EDS and XRD analysis indicate that the bio-reduction product, Se^0 particles, are in spherical or rod-like shapes with a hexagon micro-structure which is biologically stable. Microbiological analysis manifests that *Acinetobacter*, *Brevundimonas*, *Rhizobium*, and *Acidovorax* play a dominant role after treating with selenium-containing wastewater. Main functional reductases potentially involved in the reduction of selenite are those encoding DMSO reductase, fumarate reductase, sulfite reductase, nitrate reductase and glutathione reductase.

Key words: anaerobic membrane bioreactor (AnMBR); selenium-containing wastewater; selenite; hydraulic retention time (HRT); membrane fouling

硒是一种类金属硫族元素, 广泛应用于冶金、玻璃、陶瓷、电子等工业制造以及药品、保健品等医疗食品领域^[1]。近年来, 伴随着我国相关产业的发展, 含硒废水的排放量也在逐年增加, 水体中的硒主要以硒酸盐 (SeO_4^{2-}) 和亚硒酸盐 (SeO_3^{2-}) 2 种氧化态形式存在, 总质量浓度高达 13 200~74 000 $\mu\text{g Se/L}$, 其中以 SeO_3^{2-} 为主且毒性更高^[2-3]。硒因其高毒性和强生物富集性, 极易通过食物链累积, 给包括人类在内的多种生物带来威胁, 过量的硒可引发呼吸、胃肠道、心血管疾病和高血压^[4]。因此, 我国《污水排放标准 (GB 8978—1996)》中规定城镇污水三级排放限值为 0.5 mg Se/L。

与物理和化学方法相比, 生物法除硒具有成本低、占地面积小、处理效率高等优点, 使其更易推广应用^[5-7]。部分微生物可以通过同化或异化作用将氧化态硒还原, 其主要还原产物为单质硒 (Se^0), Se^0 具有低毒性、不被生物利用且易于分离的特点^[8]。目前, 升流式厌氧污泥床 (UASB)、流化床生物反应器 (FBR)、逆流化床反应器 (IFBR)、膜生物反应器 (MBfR) 及序批式反应器 (SBR) 等一系列反应器成功应用于含硒废水的处理^[9]。然而, 在这些生物反应器中, 出水易伴随一定量的胶体或悬浮 Se^0 , 一方面导致出水质量下降、无法达标; 另一方面由于氧化作用造成二次污染, 威胁生态健康^[2-3, 10]。

收稿日期: 2024-06-07; 修回日期: 2025-02-05

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2024GXNSFBA010299); 广西科技基地和人才专项 (桂科 AD20297007)

作者简介: 张高荣 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为环境工程, zgr93689021@163.com; 张媛媛 (1991-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为环境工程, 通讯联系人, zhangyuanyuan0226@hotmail.com。

厌氧膜生物反应器(AnMBR)因其高效的截留作用,可保留世代周期较长的微生物并截流出水中的悬浮 Se^0 ,在处理含硒废水方面应用潜力较大。然而目前相关研究较少,据报道,使用搭载 PVDF 平板膜组件的 AnMBR,在固定水力停留时间(*HRT*)为 24 h 的条件下处理高盐度含硒废水(15.8 mg Se/L)时, SeO_3^{2-} 几乎被完全还原,但膜污染速率高达 1.72 kPa/d,PVDF 膜组件在 18 d 内便达到膜污染终点(30 kPa),不利于反应器的长期稳定运行^[11]。研究表明,适当的 *HRT* 是保证 AnMBR 持续稳定运行的关键^[12]。其范围通常为 2~48 h,较长的 *HRT* 有利于去除污染物并缓解膜污染,但会增加反应器的占地面积;较短的 *HRT* 会导致处理性能降低以及微生物代谢产物的积累,增加膜清洗频率^[12-15]。因此,采用适当合理的 *HRT*,对提高 AnMBR 反应器处理含硒废水效率、节约运行成本具有重要意义。

为此,笔者采用 AnMBR 进行模拟含硒废水处理,考察了不同 *HRT* 对反应器处理效能的影响,评价了不同阶段的膜污染情况,表征了微生物还原产物 Se^0 的表观形貌及晶形结构,并分析了反应前后微生物群落结构及演替规律,为 AnMBR 处理含硒废水的实际应用提供了理论依据及技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

厌氧膜生物反应器(AnMBR)由方形有机玻璃制成,尺寸(长×宽×高)为 5 cm×12 cm×21 cm,总容积为 3.78 L,有效容积为 3 L,反应器中搭载 2 个双面 PVDF 膜组件,总有效膜面积为 0.048 m²,平均孔径为 0.1 μm。

接种污泥取自广西桂林市某污水处理厂 A²O 工艺厌氧段,初始悬浮固体(MLSS)质量浓度为 10 g/L,反应器内设置机械搅拌桨使泥水混合均匀,污泥龄设为 60 d,每天排放 50 mL 泥水混合液,整个实验过程中挥发性悬浮固体(MLVSS)质量浓度保持在 6 g/L 左右。模拟废水泵入反应器前通入氮气排氧 10 min。反应器进水流量设置为 1.04 mL/min。使用蠕动泵(BT101L,雷弗,中国)调节出水流速,保持每个阶段 *HRT* 恒定。反应器在室温下运行。

1.2 实验设计

本实验采用模拟废水,具体组成为(mg/L): $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (53)、 KH_2PO_4 (41)、 NH_4Cl (300)、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10)、 NaHCO_3 (40)。目标污染物浓度为 0.2 mmol/L Na_2SeO_3 (15.8 mg

Se/L),添加 12 mmol/L 乳酸钠(对应 COD 为 1 049 mg/L)作为碳源及电子供体。微量元素添加体积分数为 0.1 mL/L,具体组分见文献[16]。采用 HCl 或 NaOH 将进水 pH 调节至(7.0±0.1)。

采用长期实验探究不同 *HRT* 对反应器处理性能的影响,反应器运行分为 I~IV 四个阶段,*HRT* 分别设置为 48、36、24 h 及 12 h,对应膜通量分别为 1.32、1.76、2.65 LMH 及 5.30 LMH,出水泵抽停比为 10:2,每个阶段均运行至反应器去除效果稳定或跨膜压差(*TMP*)达到 30 kPa。短期实验探究了不同 *HRT* 对膜污染特征的影响,每个阶段的 *HRT* 与长期实验一致,不设置抽停比,运行至 *TMP* 达到 30 kPa。

1.3 分析及测试方法

根据 APHA 标准方法测定 MLSS、MLVSS 浓度^[17]。每天收集反应器的进出水,离心(10 000 r/min, 10 min, 4℃)、经 0.22 μm 膜滤过滤后保存样品。分别采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICAP RQ, ThermoScientific, 美国)和总有机碳分析仪(TOC-1, Shimadzu, 日本)测定上清液中 SeO_3^{2-} 和 TOC 浓度,并折算为相应 COD 浓度。长期实验的每个阶段结束后收集反应器内活性污泥,采用扫描电镜(SEM, Quanta450FEG, FEI, 美国)和能谱仪(EDS, X-Max20, 英国)检测污泥中 Se^0 的形态特征和元素组成,利用 X 射线衍射(XRD, SmartLabSE, Rigaku, 日本)分析 Se^0 晶型。批次实验每个阶段结束后收集膜面污染物,根据文献[18]中所述方法提取可溶性微生物产物(SMP)和细胞外聚合物(EPS)。多糖采用蒽酮-硫酸法测定^[19],蛋白质和腐殖酸采用修正的 Folin-Lowry 法测定^[20]。

1.4 微生物分析

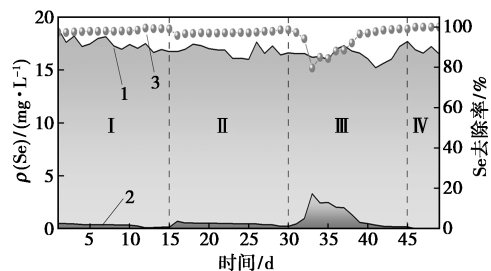
收集原始污泥与长期实验第 II 阶段结束后的污泥样本,委托生工生物工程(上海)股份有限公司进行高通量测序分析。利用 E.Z.N.A. 土壤 DNA 试剂盒(Omega, M5635-02, 美国)提取样品中总基因组 DNA。利用 Fastp(0.36 版)评估测序数据的质量,使用 DIAMOND(0.8.20 版本)将基因集与 KEGG 数据库进行比较,获得基因的物种注释信息和功能注释信息。

2 结果与讨论

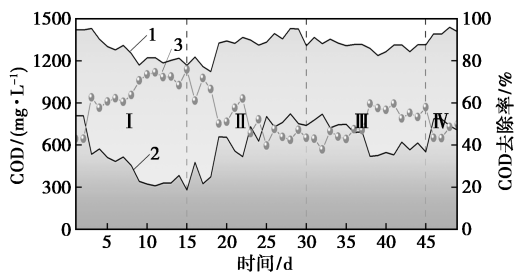
2.1 AnMBR 运行效果

在长期实验中,AnMBR 对 SeO_3^{2-} 和 COD 的去除效果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在第 I 阶

段($HRT=48\text{ h}$),污泥接种后即获得较高的 SeO_3^{2-} 去除率(约为 97%),表明接种污泥中有部分亚硒酸盐还原菌的存在;运行 10 d 后,出水 SeO_3^{2-} 降至 $0.14\sim 0.26\text{ mg/L}$,去除率达 99%左右,COD 去除率从 43% 逐渐提升至 75%。在第 II 阶段($HRT=36\text{ h}$), SeO_3^{2-} 去除率为 96%~99%,COD 平均去除率为 52%。在第 III 阶段, HRT 从 36 h 下降至 24 h,系统负荷也相应由 $0.44\text{ mg Se}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 提升至 $0.66\text{ mg Se}/(\text{L}\cdot\text{h})$, SeO_3^{2-} 的去除率先下降至 79%,随后稳定在 99%,COD 平均去除率较上一阶段略微下降(49%)。在第 IV 阶段,由于反应器中硒还原微生物的富集, SeO_3^{2-} 的去除率保持在 100%,然而该阶段跨膜压差迅速升高,在第 5 d 即达到了 30 kPa 以上,因此该阶段在运行 5 d 后结束。在 HRT 逐渐从 48 h 缩短至 12 h 的过程中,反应器 SeO_3^{2-} 去除率虽出现短暂的波动,但可在几天内迅速恢复,表明该反应器具有良好的抗冲击性能;在每个阶段稳定后,出水中硒质量浓度均小于 0.3 mg/L ,符合我国《污水综合排放标准(GB 8978—1996)》三级出水标准(0.5 mg/L)。



1—Se 进水质量浓度;2—Se 出水质量浓度;3—Se 去除效率
(a) Se 去除效率



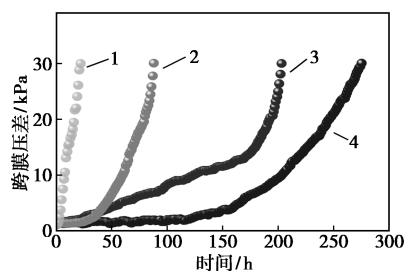
1—COD 进水质量浓度;2—COD 出水质量浓度;
3—COD 去除效率
(b) COD 去除效率

图 1 反应器运行效能

2.2 膜污染评价

前述长期实验中,AnMBR 运行 15 d 后只有第 IV 阶段达到膜污染终点,I~III 阶段 TMP 分别为 $6.54, 9.36\text{ kPa}$ 及 11.36 kPa 。因此,为了比较组间膜污染速率并分析滤饼层组分及含量,进一步设计

了不设置抽停比的短期实验。短期实验中, TMP 变化情况如图 2 所示,膜污染速率如表 1 所示。从图 2、表 1 中可以看出, HRT 越短,膜组件达到膜污染终点的时间越快,这与先前的研究结果一致^[21]。当 HRT 为 48 h 时(对应膜通量为 1.32 LMH),膜污染速率最低(2.52 kPa/d),随着 HRT 的降低膜污染速率逐渐增快;当 HRT 为 12 h 时(对应膜通量为 5.30 LMH),跨膜压差在 24 h 内就达到了 30 kPa ,此时膜通量已经接近或者大于膜的临界通量,因而膜污染加剧,快速达到污染终点^[22]。



1— $HRT=12\text{ h}$;2— $HRT=24\text{ h}$;3— $HRT=36\text{ h}$;4— $HRT=48\text{ h}$

图 2 AnMBR 运行期间跨膜压差变化

表 1 AnMBR 运行期间膜污染速率

水力停留时间/h	48	36	24	12
膜污染速率/ $(\text{kPa}\cdot\text{d}^{-1})$	2.52	3.68	7.85	31.53

短期实验每阶段结束时,提取膜面滤饼层中 SMP 及 EPS,测定蛋白质、多糖及腐殖酸的质量浓度,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,SMP 中主要成分为蛋白质和多糖,而 EPS 以蛋白质和腐殖酸为主,且腐殖酸质量浓度显著高于 SMP。当 HRT 由 36 h 缩短至 12 h 时,SMP、EPS 总质量浓度及其中蛋白质质量浓度均呈现出下降趋势。当 HRT 缩短时,活性污泥中的粒子受到趋向于膜表面的拖曳力增加^[23],导致膜孔快速堵塞。而当 HRT 延长至 48 h 时,SMP 及 EPS 中蛋白质质量浓度相较于 36 h 有所降低,此时由于有机物负荷过低,反应器内微生物生长需要消耗大量碳源,EPS 发生水解作用转换

表 2 滤饼层中 SMP 和 EPS 中蛋白质、多糖及腐殖酸含量

水力停留时间/h	$\rho(\text{SMP})/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$			$\rho(\text{EPS})/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$		
	多糖	蛋白质	腐殖酸	多糖	蛋白质	腐殖酸
48	25.28	89.89	4.06	29.63	107.63	80.26
36	20.33	108.36	5.26	29.13	117.65	70.83
24	12.37	59.56	0.05	20.50	80.51	67.29
12	19.17	48.06	2.92	23.00	71.69	65.42

为 SMP, 而 SMP 中的蛋白质被进一步水解为氨基酸及多肽, 供异养微生物利用。目前普遍认为膜污染与 SMP、EPS 中的蛋白质及多糖质量浓度有关, 但在本研究中, SMP 及 EPS 并不是导致膜污染的决定性因素, 其他因素如 MLSS、絮体粒径以及微生物还原产物 Se^0 都与膜污染密切相关, 其内在机理还需进一步探索^[24-25]。

2.3 微生物还原产物

长期实验每个阶段结束时, 收集反应器中的污泥进行 SEM-EDS 表征, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 第 I 及第 II 阶段结束时, 还原产物硒单质呈球状, 粒径分别约为 0.55、1.30 μm 。第 III 及第 IV 阶段后呈棒状, 长度分别约为 1.22、2.06 μm 。硒单质的形状变化在先前的研究中已有描述, 随着时间变化硒纳米球会逐渐生长为硒纳米棒^[26]; 粒径、长度的增长与硒单质的聚集和被微生物代谢物如 SMP、EPS 包裹有关^[27-28], 在 EDS 光谱图中, 与第 I 阶段相比, 第 II 阶段中 Se^0 颗粒的 Se 原子质量分数升高; 第 III 及第 IV 阶段后, Se 原子质量分数下降, C、O 原子质量分数逐渐升高。同时产生的硒单质尺寸

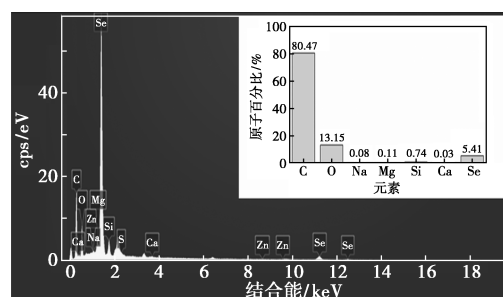
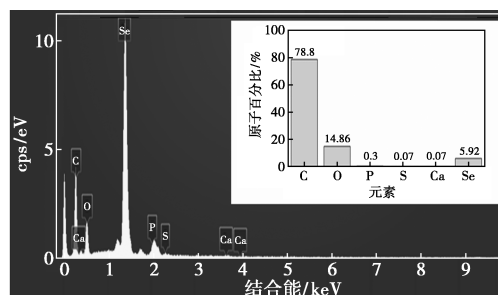
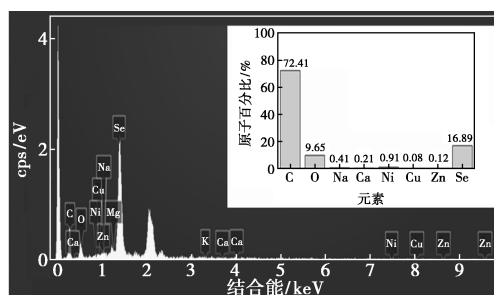
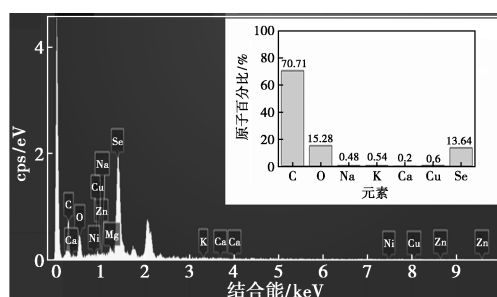
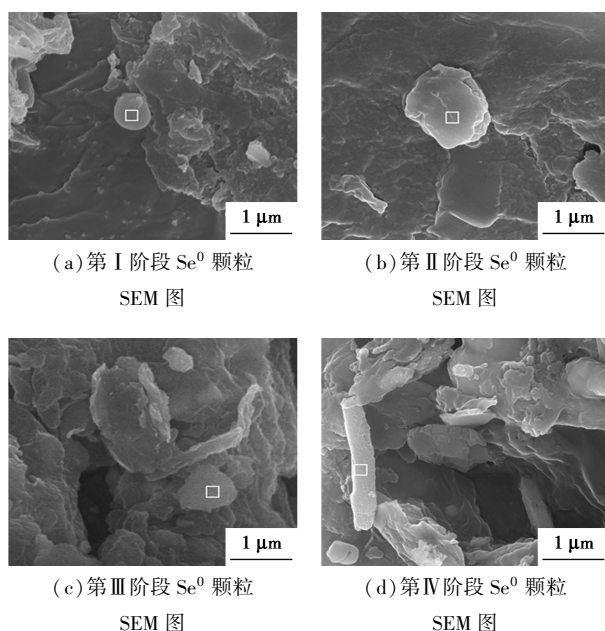
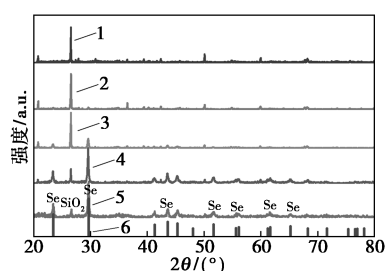


图 3 长期实验污泥中 Se^0 颗粒的 SEM 图像及 EDS 光谱图

较常见生物源硒纳米颗粒 (<500 nm) 要大^[29], 这使其沉降性能更好, 有利于从污泥中回收硒资源^[7]。

分析了原始污泥及各阶段结束时污泥混合液的 XRD 谱图, 探究微生物还原生成 Se^0 的晶形结构, 如图 4 所示。从图 4 可知, 在原始污泥中未检出 Se^0 , 其衍射峰与 SiO_2 (20.8、26.6、36.5、50.1、59.9°) 对应^[30], 这是由于研磨过程中引入了 SiO_2 颗粒。随着反应的进行, 出现了 Se^0 特征峰 (23.5、29.7、41.3、43.6、48.0°), 与 XRD 标准卡片对照发现, 这种 Se^0 为六方晶体结构 (PDF#73-0465)^[31]。此外, 该特征峰在各阶段逐渐增强, 在 IV 阶段结束时达到最高, 表明 Se^0 在反应器中逐渐积累。与非晶态 Se^0 相比, 这种六方晶体结构具有更强的热力学稳定性^[32], 有效避免在环境领域中被氧化为 SeO_3^{2-} , 造成二次污染; 另一方面, 六方晶体结构具有密度高、生物物质附着少、尺寸较等特性, 有利于反应器中硒单质的回收再利用^[33]。



1—原始污泥;2—I 阶段污泥;3—II 阶段污泥;4—III 阶段污泥;
5—IV 阶段污泥;6—PDF#73-0465

图 4 原始污泥与 I ~ IV 阶段污泥的 XRD 图像

2.4 微生物群落结构分析

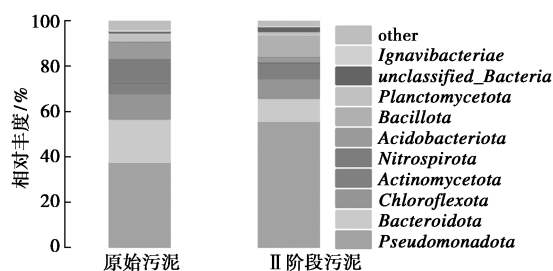
通过宏基因组测序技术对原始污泥和第 II 阶段污泥样品进行检测。利用 Chao1、ACE、香农等指数对微生物群落丰富度和多样性进行评估,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,样本覆盖率均大于 0.99,表明测序结果可以反映样本的真实情况。Chao1 和 ACE 指数代表微生物丰富度,香农指数和逆辛普森指数分别代表微生物多样性和群落多样性,在 II 阶段末,微生物丰富度和多样性指数相较于原始污泥均有所下降,表明随着 SeO_3^{2-} 的添加,对硒不耐受的微生物逐渐死亡,而耐受菌及功能菌逐渐增加富集。

表 3 微生物群落多样性统计结果

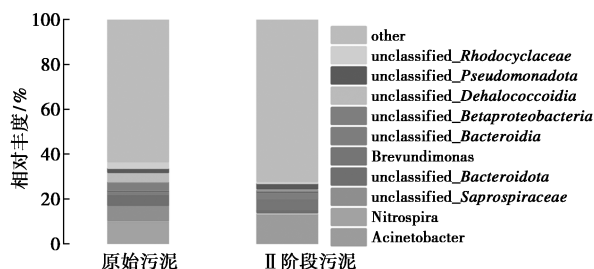
样品	Chao1	ACE	香农指数	逆辛普森指数	覆盖率
原始污泥	955265.8	951377.6	12.99	182274.1	0.99
II	887502.8	893353.1	12.42	87001.3	0.99

对原始污泥和II阶段结束后的活性污泥进行宏基因组序列分析,结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,在原始污泥中, *Pseudomonadota* (37.9%)、*Bacteroidota* (18.9%)、*Chloroflexota* (11.3%)、*Actinomycetota* (4.9%)、*Nitrospirota* (10.6%)、*Acidobacteriota* (7.7%) 这 6 种细菌丰度较高,这些优势菌属均是污水处理厂生物处理系统中的常见菌属^[34]。在处理含硒废水后, *Bacteroidota* 相对丰度由 18.9% 下降至 10.1%; *Chloroflexota* 相对丰度由 11.3% 下降至 8.6%; *Nitrospirota* 相对丰度由 10.6% 下降至 0.3%; *Acidobacteriota* 相对丰度由 7.7% 下降至 2.4%。 *Pseudomonadota* 由 37.9% 上升至 56.1%; *Actinomycetota* 相对丰度由 4.9% 上升至 7.1%; 此外 *Bacillota* 相对丰度由 0.2% 上升至 9.2%, *Pseudomonadota*、*Actinomycetota*、*Bacillota* 都是常见的硒还原菌门^[2-3]。

从图 5(b)中可以看出,微生物群落在属水平上的演化过程中,微生物群落结构发生了显著变化。原始污泥以 *Nitrospira* (10.5%)、*unclassified-Saprospiraceae* (6.8%)、*unclassified-Bacteroidota* (4.9%)、*unclassified-Dehalococcoidia* (4.3%) 和 *unclassified-Betaproteobacteria* (3.9%) 为主,处理含硒废水后以 *Acinetobacter* (13.7%)、*Brevundimonas* (4.9%)、*Rhizobium* (3.6%)、*unclassified-Chloroflexota-genus* (3.3%)、*unclassified-Bacteroidia-genus* (3.3%) 为主。*Acinetobacter*、*Brevundimonas*、*Rhizobium*、*Acidovorax* 为反应后新增优势菌属,在先前的研究都曾报道过这 4 种菌属的除硒性能,其中 *Acinetobacter* 属的 *Acinetobacter* sp.sW30 细胞悬液和细胞蛋白可以将 Se(IV) 转化为 Se^0 颗粒^[35], *Rhizobium sullae* HCNT1 能够在 50 mmol/L 的亚硒酸盐环境中生存,并将亚硒酸盐还原为元素硒^[36];目前尚无关于 *Brevundimonas* 与 *Acidovorax* 还原 Se(IV) 报道,但研究发现, *Brevundimonas* 与 *Acidovorax* 在厌氧环境中具有利用铁载体代谢 Se(VI) 的能力^[37],而含铁载体的细菌可降解四价硒^[1],推测这 2 种菌属有降解 Se(IV) 的能力。而 *Nitrospira*、*unclassified-Saprospiraceae*、*unclassified-Bacteroidota*、*unclassified-Betaproteobacteria* 在反应后相对丰度明显下降 (<1%),表明这 4 种菌属对氧化态硒耐受较低。



(a) 门水平微生物群落变化



(b) 属水平微生物群落变化

图 5 原始污泥与第 II 阶段结束后微生物相对丰度

2.5 微生物硒代谢分析

SeO_3^{2-} 的还原是一个较为复杂的过程,可能有

多种酶的参与,包括 DMSO 还原酶(*SerA/PHGDH*)、富马酸还原酶(*Frd*)、亚硫酸盐还原酶(*Cys*)、硝酸盐还原酶(*Nir*)和硫氧还蛋白还原酶(*Trx*)及谷胱甘肽还原酶(*Gor*)等^[3,38]。其中,DMSO 还原酶是典型的 SeO_4^{2-} 还原酶,该还原酶在添加 SeO_3^{2-} 时高度表达,在 SeO_3^{2-} 还原中起关键作用,催化电子向 SeO_3^{2-} 的运输^[38-39]; *Enterobacter cloacae* Z0206 可以利用 *Frd* 将亚硒酸盐还原为 Se^0 ^[40]; Huang 等^[41] 在以 NADPH 或 NADH 为电子供体的细胞质蛋白组分中检测到体外亚硒酸盐还原活性,利用蛋白质组学分析和关键酶活性测试证明了 *Cys* 介导的亚硒酸盐还原途径的存在;*Thauera selenatis* 能够通过 *Nir* 同时还原亚硒酸盐和硝酸盐^[42];当谷胱甘肽还原酶基因 *GorA* 被破坏时,*Stutzeri* TS44 对 Se(IV) 的去除率显著降低,证实了 *GorA* 在 SeO_3^{2-} 还原中起到的重要作用^[43]。为了进一步探索 AnMBR 中参与 SeO_3^{2-} 还原过程的酶,将原始污泥及第 II 阶段结束后相关酶的相对丰度进行了分析,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,进行含硒废水处理,除 *TrxA* 的相对丰度有所降低外,*SerA/PHGDH*、*FrdC*、*FrdD*、*CysI*、*CysJ*、*NirB* 及 *Gor* 的相对丰度均显著增加,与接种污泥相比分别提升了 0.7‰、0.8‰、0.5‰、0.2‰、0.4‰、0.4‰,表明这几种酶在厌氧 SeO_3^{2-} 还原中发挥了关键作用。

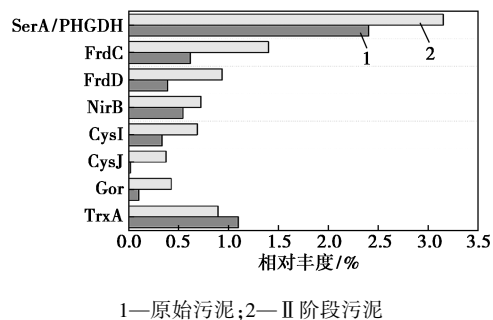


图 6 原始污泥与第 II 阶段结束后硒代谢相关功能酶的相对丰度

3 结论

(1) AnMBR 对含硒废水 (15.8 mg Se/L) 具有良好的处理效果,当 HRT 在 48~12 h 范围内时,反应器运行稳定后出水中硒质量浓度均小于 0.3 mg/L;最佳 HRT 为 36 h,此时既能保证良好的除硒效率,又能保证相对较慢的膜污染速率,当 HRT 进一步缩短至 24 h 及 12 h 时,膜污染速率迅速增加,膜组件快速到达污染终点。

(2) 微生物还原 SeO_3^{2-} 的产物硒单质主要为球状或棒状,微观结构呈不易被生物利用的六方晶体结构,能有效防止被再次氧化为溶解态硒,避免造成二次污染。

(3) 微生物分析表明,进行含硒废水的处理后主要优势菌为 *Acinetobacter* (13.7%)、*Brevundimonas* (4.9%)、*Rhizobium* (3.6%) 及 *Acidovorax* (2.9%),参与硒还原的功能酶主要包括 DMSO 还原酶、富马酸还原酶、亚硫酸盐还原酶、硝酸盐还原酶及谷胱甘肽还原酶。

参考文献

- [1] Nancharaiah Y V, Lens P N L. Ecology and biotechnology of selenium-respiring bacteria [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2015, 79(1): 61-80.
- [2] Tan L C, Nancharaiah Y V, van Hullebusch E D, et al. Selenium: Environmental significance, pollution, and biological treatment technologies [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(5): 886-907.
- [3] Wang D, Rensing C, Zheng S. Microbial reduction and resistance to selenium: Mechanisms, applications and prospects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126684.
- [4] Etteieb S, Magdoui S, Zolfaghari M, et al. Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134339.
- [5] Li T, Xu H, Zhang Y, et al. Treatment technologies for selenium contaminated water: A critical review [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 299: 118858.
- [6] Santos S, Ungureanu G, Boaventura R, et al. Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521/522: 246-260.
- [7] Nancharaiah Y V, Lens P N L. Selenium biomineralization for biotechnological applications [J]. *Trends in Biotechnology*, 2015, 33(6): 323-330.
- [8] Wang Z, Wang Y, Gomes R L, et al. Selenium (Se) recovery for technological applications from environmental matrices based on biotic and abiotic mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 427: 128122.
- [9] Ngan A, Ren D, Chen Z Q, et al. From contaminant to commodity: A critical review of selenium usage, treatment, and recovery [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2024, 23(1): 223-255.
- [10] Van Hullebusch E D. Bioremediation of selenium contaminated wastewater [M]. Springer, 2017.
- [11] Zhang Y, Liu S, Zhang G, et al. Evaluation of selenite reduction under salinity and sulfate stress in anaerobic membrane bioreactor [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11: 1133613.
- [12] De Vela R J. A review of the factors affecting the performance of an aerobic membrane bioreactor and strategies to control membrane fouling [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2021, 20(3): 607-644.

- [13] Ni J, Ji J, Li Y Y, *et al.* Microbial characteristics in anaerobic membrane bioreactor treating domestic sewage: Effects of *HRT* and process performance [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 111: 392–399.
- [14] Tao C, Parker W, Bérubé P. Interaction of operating *HRT* and temperature on fouling of tertiary membranes treating municipal wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159812.
- [15] Ji J, Chen Y, Hu Y, *et al.* One-year operation of a 20-L submerged anaerobic membrane bioreactor for real domestic wastewater treatment at room temperature: Pursuing the optimal *HRT* and sustainable flux [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145799.
- [16] Nancharaiya Y V, Joshi H M, Hausner M, *et al.* Bioaugmentation of aerobic microbial granules with *Pseudomonas putida* carrying TOL plasmid [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 30–35.
- [17] APHA (American Public Health Association). Standard methods for the examination of water and wastewater [S]. Washington DC: American Public Health Association, 1995–01–01.
- [18] Han X, Wang Z, Zhu C, *et al.* Effect of ultrasonic power density on extracting loosely bound and tightly bound extracellular polymeric substances [J]. *Desalination*, 2013, 329: 35–40.
- [19] Li L, He J, Xin X, *et al.* Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by potassium ferrate pretreatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 456–463.
- [20] Frølund B, Griebe T, Nielsen P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, 43(4): 755–761.
- [21] Chen R, Nie Y, Hu Y, *et al.* Fouling behaviour of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in a submerged anaerobic membrane bioreactor treating low-strength wastewater at room temperature [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 531: 1–9.
- [22] 袁栋栋, 樊耀波, 徐国良, 等. 膜生物反应器中临界通量理论的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(2): 97–103.
- [23] Maleki E. Psychrophilic anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for treating malting plant wastewater and energy recovery [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 34: 101174.
- [24] Liu L, Wang Y, Liu Y, *et al.* Insight into key interactions between diverse factors and membrane fouling mitigation in anaerobic membrane bioreactor [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 347: 123750.
- [25] Zheng W, Chen Y, Xu X, *et al.* Research on the factors influencing nanofiltration membrane fouling and the prediction of membrane fouling [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 59: 104876.
- [26] Zhang W, Chen Z, Liu H, *et al.* Biosynthesis and structural characteristics of selenium nanoparticles by *Pseudomonas alcaliphila* [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 88(1): 196–201.
- [27] Dessì P, Jain R, Singh S, *et al.* Effect of temperature on selenium removal from wastewater by UASB reactors [J]. *Water Research*, 2016, 94: 146–154.
- [28] Jain R, Seder-Colomina M, Jordan N, *et al.* Entrapped elemental selenium nanoparticles affect physicochemical properties of selenium fed activated sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 193–200.
- [29] Borah S N, Goswami L, Sen S, *et al.* Selenite bioreduction and biosynthesis of selenium nanoparticles by *Bacillus paramycoides* SP3 isolated from coal mine overburden leachate [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 285: 117519.
- [30] Norby P. Synchrotron powder diffraction using imaging plates: Crystal structure determination and rietveld refinement [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1997, 30(1): 21–30.
- [31] Cherin P, Unger P. The crystal structure of trigonal selenium [J]. *Inorganic Chemistry*, 1967, 6(8): 1589–1591.
- [32] Song B, Weijma J, Buisman C J N, *et al.* How sulfur species can accelerate the biological immobilization of the toxic selenium oxyanions and promote stable hexagonal Se⁰ formation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129367.
- [33] Sinharoy A, Lens P N L. Biological removal of selenate and selenite from wastewater: Options for selenium recovery as nanoparticles [J]. *Current Pollution Reports*, 2020, 6(3): 230–249.
- [34] Wu L, Ning D, Zhang B, *et al.* Global diversity and biogeography of bacterial communities in wastewater treatment plants [J]. *Nature Microbiology*, 2019, 4(7): 1183–1195.
- [35] Wadhvani S A, Gorain M, Banerjee P, *et al.* Green synthesis of selenium nanoparticles using *Acinetobacter* sp SW30: Optimization, characterization and its anticancer activity in breast cancer cells [J]. *Int J Nanomed*, 2017, 12: 6841–6855.
- [36] Basaglia M, Toffanin A, Baldan E, *et al.* Selenite-reducing capacity of the copper-containing nitrite reductase of *Rhizobium sultae* [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2007, 269(1): 124–130.
- [37] Ghosh S, Sar P. Identification and characterization of metabolic properties of bacterial populations recovered from arsenic contaminated ground water of North East India (Assam) [J]. *Water Research*, 2013, 47(19): 6992–7005.
- [38] Xu R, Kolton M, Tao W, *et al.* Anaerobic selenite-reducing bacteria and their metabolic potentials in Se-rich sediment revealed by the combination of DNA-stable isotope probing, metagenomic binning, and metatranscriptomics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 457: 131834.
- [39] Miralles-Robledillo J M, Torregrosa-Crespo J, Martínez-Espinosa R M, *et al.* DMSO reductase family: Phylogenetics and applications of extremophiles [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(13): 3349.
- [40] Song D, Li X, Cheng Y, *et al.* Aerobic biogenesis of selenium nanoparticles by *Enterobacter cloacae* Z0206 as a consequence of fumarate reductase mediated selenite reduction [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 3239.
- [41] Huang S, Wang Y, Tang C, *et al.* Speeding up selenite bioremediation using the highly selenite-tolerant strain *Providencia rettgeri* HF16-A novel mechanism of selenite reduction based on proteomic analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124690.
- [42] DeMoll-Decker H, Macy J M. The periplasmic nitrite reductase of *Thauera selenatis* may catalyze the reduction of selenite to elemental selenium [J]. *Archives of Microbiology*, 1993, 160(3): 241–247.
- [43] Wang D, Xia X, Wu S, *et al.* The essentialness of glutathione reductase *GorA* for biosynthesis of Se(0)-nanoparticles and GSH for CdSe quantum dot formation in *Pseudomonas stutzeri* TS44 [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 301–310. ■