

4-氯酚存在对生物强化系统降解 2,4-二氯酚的影响研究

全向春,施汉昌,王建龙,钱 易 (清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084)

摘要:采用生物强化技术降解废水中的难降解有机物 2,4-二氯酚(简称 2,4-DCP),研究了不同浓度的 4-氯酚(简称 4-MCP)存在对 2,4-DCP 降解的影响,并通过半连续流实验研究了 4-MCP 长期存在下,强化系统中 2,4-DCP 和 4-MCP 降解速率的变化趋势.结果表明,第 1 次半连续流实验中,4-MCP 浓度为 5、10、20 及 30 mg/L 时,都会对强化系统中 2,4-DCP 的降解速率产生一定的抑制作用,而且抑制作用随着 4-MCP 浓度的增加而增强.随着半连续流实验次数的增加,4-MCP 对 2,4-DCP 降解的抑制作用减弱甚至消失,共基质时 2,4-DCP 的降解速率反而比其单基质半连续流运行时快.4-MCP 与 2,4-DCP 共基质存在时,2,4-DCP 优先被微生物利用,此后 4-MCP 才被降解,表现出两阶段降解的现象.

关键词:降解速率;半连续流;固有菌;高效菌;4-氯酚;2,4-二氯酚

Effects of the presence of 4-chlorophenol in the augmented system on the biodegradation of 2,4-dichlorophenol

QUAN Xiangchun, SHI Hanchang, WANG Jianlong, QIAN Yi (State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: In a bioaugmented system with special culture supplemented for the removal of 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP), effects of 4-chlorophenol (4-MCP) presences at various concentrations in the system on the biodegradation of 2,4-DCP were studied. In addition, the changes of the removal rate of 2,4-DCP and 4-MCP in the mixture were investigated under fed-batch test. Results showed that the presence of 4-MCP at the concentration of 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L and 30 mg/L inhibited the biodegradation rate of 2,4-DCP and the inhibition increased with the increase of 2,4-DCP concentrations in the first run of fed-batch test. Whereas, in the second and third runs of the test, inhibition of 4-MCP to the biodegradation of 2,4-DCP decreased and even disappeared for the adaptation of the microorganisms in the bioaugmented system, and 2,4-DCP in the mixture with 4-MCP was degraded faster than the control one. 2,4-DCP was preferably utilized by the microbial in the bioaugmented system and 4-MCP was degraded thereafter, thus bi-phase biodegradation was observed.

Key words: biodegradation rate; fed-batch test; indigenous culture; special culture; 4-chlorophenol; 2,4-dichlorophenol

氯代酚类化合物对许多微生物具有抑制毒害作用,在环境中难以被微生物分解,是一类难降解有机物.随着此类物质在农药、医药、造纸、防腐剂等工业中的广泛应用,也产生了严重的环境问题^[1].生物强化技术是将具有特殊作用的微生物有针对性地投加到反应器中,以达到对某种或某类污染物的有效去除以及系统中某方面特性的改善^[2].生物强化技术在难降解有机物的处理中显示出巨大的潜力^[2,3].但在实际废水处理中,由于进水水质比较复杂,即存在着较易于被微生物利用的基质,又存在难于被微生物利用甚至对微生物活性起到抑制作用的基质,所以生物强化技术在实际废水中的应用往往难以达到预期的目的^[4,5].因此,在混合基质存在

收稿日期:2002-01-18;修订日期:2002-05-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29637010)

作者简介:全向春(1973—),女,博士研究生

下,研究投加菌对目标物的代谢特性更具有实际意义. 氯代酚类化合物随着氯在苯环上位置及氯取代基位置的不同,其可生物降解的程度也有所不同. 许多文献报导结果表明,在好氧条件下,单氯取代的苯酚比二氯代酚对微生物具有更强的毒害作用,更难以被微生物分解^[6,7]. 而受氯酚污染的水体中往往也会有几种氯代酚类化合物共存. 本文对 4-MCP 存在下对生物强化系统降解 2,4-二氯酚的影响进行了研究,旨在为生物强化技术在此类废水的实际应用提供理论依据和设计指导.

1 实验材料及方法

1.1 氯酚降解高效菌种的来源

取清华大学环境系中试基地氧化沟活性污泥,北京方庄污水处理厂及高碑店污水处理厂的活性污泥混合后以 2,4-二氯酚为唯一碳源驯化 6 个月,得到降解 2,4-DCP 混合菌,称为高效菌.

1.2 实验方法

生物强化实验采用摇瓶实验,取高碑店污水处理厂处理生活污水的活性污泥作为实验中背景污泥,即固有菌. 模拟废水组成为 (mg L^{-1}): K_2HPO_4 983, KH_2PO_4 840, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 110, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 13.2, CaCl_2 60, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 488, NaCl 60, 加入 1 mL 微量元素溶液. 微量元素成分为 (mg L^{-1}): $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 366, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 19, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 34, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 35, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100, H_3BO_3 300, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 29. 实验中对不同浓度 4-MCP 存在的强化系统中 2,4-DCP 的

表 1 实验方案
Table 1 Experimental plan

实验 编号	固有菌, g L^{-1}	高效菌投 配率, %	4-MCP 含 量, mg L^{-1}	2,4-DCP 含 量, mg L^{-1}
1	1.24	35	5	10
2	1.24	35	10	10
3	1.24	35	20	10
4	1.24	35	30	10
5	1.24	35	-	10
6	1.24	-	10	-
7		35	10	-
8	1.24	-	-	10

注:投配率 = 投加高效菌种干重 / 固有菌种干重 $\times 100\%$

去除效果进行了比较,同时做了相应的不加 4-MCP 的对照系统,以及固有菌、高效菌单独存在对 4-MCP 降解的对照系统. 将样品瓶放置 30 摇床中反应,一定时间取样分析其中 4-MCP 或 2,4-DCP 含量. 实验具体方案如下表 1 所示.

1.3 分析方法

4-MCP 及 2,4-DCP 的分析采用高压液相色谱. 仪器型号 HP 1050,色谱柱为 250 mm $\times$ 4.6 mm ZORBAX SB-C18 反向柱. 流动相组成为甲醇/2%冰乙酸水溶液 = 77/

23 (V/V). 流速为 1 mL/min,分析检测波长为 280 nm.

菌体浓度的测量采用干重法.

2 实验结果与讨论

2.1 不同浓度的 4-MCP 存在对生物强化系统降解 2,4-DCP 的影响

不同浓度的 4-MCP 存在对生物强化系统降解 2,4-DCP 的影响有所不同 (见图 1). 图 1 表明,5 mg/L 的 4-MCP 存在时,其存在对强化系统降解 2,4-DCP 的影响不明显. 当 4-MCP 含量增加到 10、20 及 30 mg/L 时,其存在开始对 2,4-DCP 的去除产生一定的抑制作用,且这种抑制作用随着初始 4-MCP 浓度的增加而增强. 4-MCP 含量为 10、20 及 30 mg/L 时,2,4-DCP 达到完全降解需要的时间分别为 12 h、12 h 和 14 h. 在不同浓度 4-MCP 存在下,2,4-DCP 降解速率的变化

如图 2 所示。

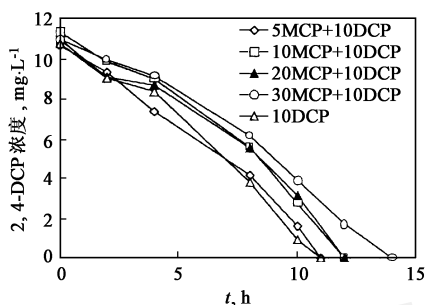


图 1 不同浓度的 4-MCP 对强化系统中 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 1 Effect of 4-MCP at various concentrations on the biodegradation of 2,4-DCP

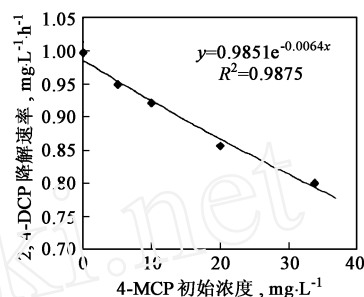


图 2 4-MCP 浓度与强化系统中 2,4-DCP 降解速率关系

Fig. 2 Relationship between initial 4-MCP concentration and 2,4-DCP biodegradation rate

从图 2 可以看出,强化系统中 2,4-DCP 的降解速率随着加入的 4-MCP 量的升高而有所降低.在本实验 4-MCP 受试浓度范围内,初始浓度为 10 mg/L 的 2,4-DCP 的降解速率受 4-MCP 影响其变化可以用如下方程(1)描述:

$$U_{\text{DCP}} = 0.9851e^{-0.0064c_{\text{MCP}}^0} \quad (1)$$

式中, U_{DCP} — 2,4-DCP 降解速率 ($\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$), c_{MCP}^0 — 4-MCP 初始浓度 (mg/L).

2.2 固有菌及高效菌在生物强化系统中的降解作用分析

生物强化系统是一个由固有菌及投加的高效菌组成的复杂的菌群结构系统,在此系统中,针对不同的基质,固有菌和高效菌所起到的作用不尽相同.固有菌和高效菌单独存在对 4-MCP 的降解作用如图 3 所示.无论对于固有菌还是高效菌,4-MCP 对它们都是一种难以被利用的基质,但投加的高效菌经过一段时间诱导后,在 24 h 内可将初始含量为 10 mg/L 的 4-MCP 完全去除,而固有菌在 24 h 内对其去除率仅有 35%.此外,在其它实验中,我们已经证实,在 24 h 内,固有菌对 2,4-DCP 的去除作用甚微(图略).由此可以推测出,对于强化系统中 4-MCP 及 2,4-DCP 的去除,投加的高效菌起着主导作用.第 2 基质 4-MCP 加入后,对固有菌和高效菌的生物活性和生物量产生一定的影响,因此对 2,4-DCP 的降解速率也产生一定的影响.

2.3 半连续流运行时强化系统对二基质的去除效果

虽然,当生物强化系统第 1 次加入 4-MCP 时,其存在会对 2,4-DCP 的生物降解产生一定的抑制作用.但当 4-MCP 长期存在时,强化系统对二基质的去除又有何改变,为此我们通过半连续流实验对此进行了研究,结果如图 4 所示.

从图 4 可以看出,无论进水中 4-MCP 与 2,4-DCP 的比率相对较高还是较低,2,4-DCP 都表现出优先被降解的趋势,2,4-DCP 存在时,4-MCP 的降解速率很慢,几乎不被降解,当 2,4-DCP 降解到很低或是达到完全降解后,4-MCP 才被迅速降解.

将共基质半连续流实验中 2,4-DCP 的去除速率及比基质

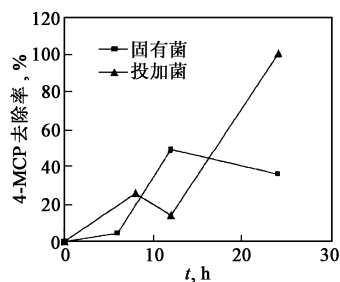


图 3 固有菌、高效菌单独作用对 4-MCP 的去除作用

Fig. 3 Biodegradation of 4-MCP by the indigenous culture alone and special culture alone

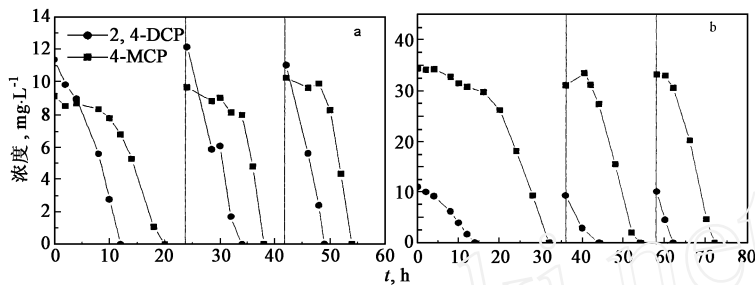


图 4 半连续流实验中 4-MCP 与 2,4-DCP 的降解

a: 4-MCP 10 mg/L, 2,4-DCP 10 mg/L b: 4-MCP 30 mg/L, 2,4-DCP 10 mg/L

Fig. 4 4-MCP and 2,4-DCP biodegradation in fed-batch test

去除速率与其单基质半连续流时的实验结果进行比较,如图 5 和图 6 所示。

从图 5 中 2,4-DCP 的降解速率看,第 1 次半连续流实验中,单基质时 2,4-DCP 降解速率最大,为 0.9959 mg/(L·h),加入 10 及 30 mg/L 4-MCP 后,2,4-DCP 的降解速率分别下降到 0.9217 mg/(L·h) 和 0.7995 mg/(L·h)。在第 2 次半连续流实验时,上述 3 个系统 2,4-DCP 的降解速率都比第 1 次有所增加,但发现有 4-MCP 加入的系统,其 2,4-DCP 的降解速率比 2,4-DCP 单基质系统快,且随着 4-MCP 含量的增加而增加,在单基质及与 10 和 30 mg/L 的 4-MCP 共基质下,2,4-DCP 的降解速率分别为 1.2029 mg/(L·h),1.3638 mg/(L·h),1.814 mg/(L·h)。第 3 次半连续流实验时,共基质下 2,4-DCP 的降解速率仍然高于其单基质时的降解速率,且都比第 1 次实验中有所增加。

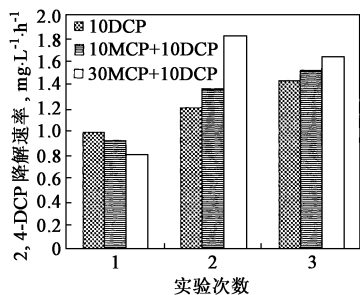


图 5 半连续流实验中 2,4-DCP 降解速率变化图

Fig. 5 Biodegradation of 2,4-DCP in the fed-batch test

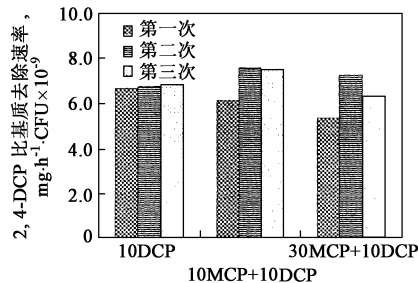


图 6 半连续流实验中 2,4-DCP 比基质去除速率变化图

Fig. 6 Specific biodegradation rate of 2,4-DCP in the fed-batch test

考虑到随着半连续流实验的进行,2,4-DCP 降解菌数量的变化,因此进行了 2,4-DCP 比基质去除速率的分析。对于 2,4-DCP 单基质系统,随着半连续流实验的进行,其比基质去除速率并没有明显的变化,而 4-MCP 与 2,4-DCP 共基质的系统,随着半连续流实验的进行,比基质去除速率却发生了明显的变化,第 2 次及第 3 次实验中 2,4-DCP 的比基质去除速率比第 1 次都有了明显提高。10 mg/L 4-MCP 与 10 mg/L 2,4-DCP 共基质时,3 次半连续流实验中 2,4-DCP 的比基质去除速率分别 6.14、7.58 和 7.49 mg·h⁻¹·CFU⁻¹×10⁻⁹。30 mg/L 4-MCP 与 10 mg/L 2,4-DCP 共基质时,3 次半连续流实验 2,4-DCP 的比基质去除速率则分别 5.33、7.26 和 6.29 mg·

$\text{h}^{-1} \cdot \text{CFU} \times 10^{-9}$. 第 2、3 次半连续流实验中,共基质下 2,4-DCP 降解速率反而比 2,4-DCP 单基质时快,分析原因主要有:一是由于共基质系统中碳源量比单基质系统多,生物量的增加也相对较多;从比基质去除速率看,降解速率的增加除了生物量增加的原因外,系统中的微生物逐渐对 4-MCP 产生一定的适应性,4-MCP 对系统中微生物抑制作用的减弱是另一重要原因.

从半连续流实验中 4-MCP 的降解情况看,第 1 次加入 10 mg/L 4-MCP,经过约 10 h 的延滞期后 4-MCP 开始降解并经过 20 h 达到彻底去除;而在第 2 次及第 3 次实验中,延滞期都缩短到 6 h,并分别经过 14 h 和 12 h 达到完全去除.当加入的 4-MCP 量增加到 30 mg/L 时,第 1 次半连续流实验中,4-MCP 历经约 16 h 延滞期后开始降解并经过 32 h 达到完全去除,而在第 2 次和第 3 次实验中,延滞期均缩短到 6 h,并分别经历 18 h 和 14 h 达到完全去除.由此再次证实,随着半连续流实验的进行,4-MCP 对生物强化系统中微生物的抑制作用有所减弱,可能是其中的微生物已经适应这种物质并诱导产生了相应的降解酶系.从图 4 中发现,当生物强化系统中存在 2,4-DCP 时,4-MCP 的生物降解速度很慢,表现出延滞阶段,当 2,4-DCP 含量较低或降解完全后,4-MCP 被迅速降解,这两种物质在同一强化系统中呈现出两阶段降解的现象.

以上实验结果表明,4-MCP 相对 2,4-DCP 来讲是一种更难以被微生物利用分解的物质,当用于降解 2,4-DCP 的高效菌种投加到生物强化系统中,而系统同时存在另外一种难降解有机物 4-MCP 时,运行初期 4-MCP 会对强化系统的微生物产生一定的毒害抑制作用,并使 2,4-DCP 的生物降解速率有所降低,但这种作用会随着其中微生物对 4-MCP 的适应及诱导产生相应的分解酶而逐渐减弱并消失.2,4-DCP 与 4-MCP 共同存在于生物强化系统中时,2,4-DCP 优先被微生物降解,此后 4-MCP 被降解,表现出两阶段降解的现象.

3 结论

(1) 当降解 2,4-DCP 的生物强化系统中存在 4-MCP 时,短期内其存在会对 2,4-DCP 的生物降解速率产生一定的抑制作用,抑制作用随着加入的 4-MCP 量的增加而增强.

(2) 随着半连续流实验的进行,与 4-MCP 共基质时,2,4-DCP 的降解速率要比其在单基质时快,4-MCP 对强化系统中的微生物的抑制毒害作用减弱甚至消失.

(3) 4-MCP 与 2,4-DCP 共基质存在于生物强化系统中时,2,4-DCP 优先被微生物降解,随后 4-MCP 才被分解,表现出两阶段降解的现象.

参考文献:

- [1] Piero M A, David K, Gordon A L, *et al.* Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds[J]. *Wat Res*, 1999, 33 (3): 681—692
- [2] 全向春,刘佐才,范广裕,等.生物强化技术及其在废水治理中的应用[J]. *环境科学研究*, 1999, 12(3): 22—26
- [3] 苏月来,张建中,谢雨生,等.有毒难降解有机物废水的生物强化技术[J]. *环境污染与防治*, 1998, 21(1): 36—39
- [4] Christopher M H, Robert D P. Bioaugmentation: Put microbes to work[J]. *Chemical Engineering*, 1997, 104(3): 74—84
- [5] Rittmann B E, Whitman R. Bioaugmentation: A coming of age[J]. *Water Quality International*, 1994, 1: 12—16
- [6] Lu C J, Tsai Y H. The effects of a secondary carbon source on the biodegradation of recalcitrant compounds[J]. *Wat Sci Tech*, 1993, 28(7): 97—101
- [7] Lee C M, Lu C J and Chuang M S. Effects of immobilized cells on the biodegradation of chlorinated phenols[J]. *Wat Sci Tech*, 1994, 30(9): 87—90