

# 固定化氯酚降解菌强化 SBR 系统治理氯酚废水

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

**摘要:** 将降解 2,4-二氯酚(简 2,4-DCP)的高效菌群固定化后,投加到序批间歇式生物反应器中(即 SBR 系统),研究了强化投菌对系统去除 2,4-DCP 的影响,并比较了强化系统中投加的高效菌和固有菌在不同运行阶段对 2,4-DCP 的降解作用.结果表明,投加高效菌种能够缩短 SBR 系统处理 2,4-DCP 的启动时间,增强其耐负荷冲击的能力,不加固定化菌的对照系统可耐受 66mg/L 2,4-DCP 负荷冲击,而以 1.85%, 3.71%, 5.56% 和 9.28% 高效菌的强化 SBR 系统则可分别耐受 166, 250, 250, 250mg/L 的 2,4-DCP 负荷冲击. SBR 强化系统运行初期对 2,4-DCP 的去除主要靠固定化高效菌的作用,运行一个月后,固有菌和投加菌对 2,4-DCP 都具有很强的降解作用.

**关键词:** 固定化细胞; 2,4-二氯酚; 生物降解; 序批间歇式反应器(SBR); 高效菌种

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2002)02-0132-05

**Treatment of chlorophenol contaminated wastewater using sequencing batch reactors supplemented with immobilized chlorophenol-degrading bacteria.** QUAN Xiang-chun, SHI Han-chang, WANG Jian-long, QIAN Yi (State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*. 2002,22(2): 132~136

**Abstract:** 2,4-dichlorophenol-degrading bacteria was immobilized and supplemented to SBR systems and its effects on the removal of 2,4-DCP in the systems were studied. In addition, the contributions of the supplemented culture and indigenous culture in the bio-augmented system at different operation stages were compared. Results show that the start-up time for the SBR system to treat 2,4-DCP was shortened by augmentation with high effect bacteria and its ability to endure 2,4-DCP shock loading was strengthened. Control SBR system without augmenting immobilized bacteria could endure 66mg/L shock loading, while the SBR systems supplemented with 1.85%, 3.71%, 5.56%, 9.28% high effect bacteria could endure the shock loading of 166, 250, 250, 250mg/L respectively. Immobilized special culture added in the system played the main role in removing 2,4-DCP at initial stage, while both the indigenous and the augmented bacteria had very strong ability to degrade 2,4-DCP after the operation of one month.

**Key words:** immobilized bacterium; 2,4-dichlorophenol; biodegradation; sequence batch reactor (SBR); bacteria of high effect

氯酚作为重要的化工原料,广泛应用于农药、医药、合成材料、防腐剂等生产工业中.由于其对人体、动植物、微生物等具有很强的毒性,致癌性及致突变性,在环境中不易被分解,因此被氯代酚类物质污染的水体治理日益引起人们的关注<sup>[1]</sup>.由于氯代酚对多数微生物具有很强的抑制毒害作用,故采用普通活性污泥法治理氯酚废水往往难以达到良好的处理效果<sup>[2]</sup>.从自然界中筛选分离出能够降解特定污染物的高效菌种,有针对性地投加到已有的污水处理系统中的生物强化技术,能够快速提供大量具有特殊作用的微

生物,在有毒有害污染物治理中显示出巨大的潜力<sup>[3,4]</sup>.由于投加菌的流失,被原生动捕食,环境选择压力的变化等,生物强化系统往往难以达到预期的目的<sup>[5]</sup>.而固定化细胞具有较强的菌种保持能力及耐负荷冲击能力,序批间歇式反应器(即 SBR 反应器)内周期性的环境变化更有利于保持投加菌的代谢特性<sup>[6]</sup>.因此,本文以 2,4-二氯酚(简 2,4-DCP)为代表,研究了以固定化氯酚降解菌强化的 SBR 系统对 2,4-DCP 的降解效果.

收稿日期: 2001-07-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29637010)

1 材料与方法

1.1 2,4-DCP 降解高效菌种的来源

取清华大学环境系中试基地氧化沟污泥,北京方庄污水处理厂及高碑店污水处理厂的污泥混合并以 2,4-DCP 为唯一碳源培养驯化 4 个月,2,4-DCP 浓度范围为 5~50mg/L,无机盐培养基组分为(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> 0.1g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.5g/L, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5g/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.5g/L, 酵母膏 0.02g/L.

1.2 固定化凝胶小球的制备

取降解 2,4-DCP 高效菌种菌悬液,在 5000r/min 条件下离心 10min,弃去上清液,用无菌磷酸盐缓冲溶液洗涤,再次离心,如此反复洗涤 3 次,最后将离心后的污泥用无菌去离子水配成菌悬液.称取 PVA(即聚乙烯醇)10g,海藻酸钠 1g,放入烧杯中,加入 50mL 去离子水,加热溶解,冷却到 30~40℃,加入配好的菌悬液 50mL,混合均匀后,用滴管将 PVA 与菌体的混合液滴置含 1% CaCl<sub>2</sub> 的硼酸饱和溶液中,25℃下在饱和硼酸溶液中交联 24h,然后用生理盐水冲洗小球,凝胶小球 PVA 的最终浓度为 9.1%.包菌量为 0.12%.

1.3 SBR 反应器投菌方案

取处理生活污水的氧化沟污泥为 SBR 反应器中原污泥,以摇瓶反应模拟 SBR 反应器的运行.SBR 运行周期为 6h,其中进水 15min,反应 5h,沉淀 30min,排水 15min.污泥泥龄约 10d.反应器容积交换率 50%.固定化细胞投加到 SBR 反应器中的具体方案见表 1.

表 1 SBR 反应器投菌方案

Table 1 Augmentation scheme of the SBR systems

实验编号	固有菌干重(g)	投加高效菌种干重(g)	投配比 (%)
1	0.1464	0	0
2	0.1464	2.7084×10 <sup>-3</sup>	1.85
3	0.1464	5.4168×10 <sup>-3</sup>	3.71
4	0.1464	8.1252×10 <sup>-3</sup>	5.56
5	0.1464	13.542×10 <sup>-3</sup>	9.28

注: 投配比=投加高效菌种干重/固有菌种干重×100%

SBR 反应器进水采用人工配水,配水组成为

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.48g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.5g/L, NH<sub>4</sub>Cl 0.08g/L, MgSO<sub>4</sub> 0.01g/L,CaCl<sub>2</sub> 0.01g/L,CH<sub>3</sub>COONa 0.5g/L, 2,4-DCP 根据实验需要确定.

1.4 分析方法

2,4-DCP 的分析采用高压液相色谱.仪器型号 HP1050,色谱柱为 250×4.6mm 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 1mL/min,检测波长为 284nm;TOC 的分析采用 TOC 全自动测定仪,仪器型号 SHIMADZU TOC 5000;菌体含量的测定采用干重法.

2 结果与讨论

2.1 SBR 投菌强化系统及其对照系统对 2,4-DCP 去除效果

图 1 为投加 1.85%固定化菌的 SBR 系统及其对照系统对 2,4-DCP 的去除效果.图 1 中分成 3 个阶段,第 1 阶段为 1~30d 系统启动阶段,进水中有有机物为乙酸钠和 2,4-DCP,其中 21~23d,为恢复系统污泥活性,恢复持续累积的 2,4-DCP 对系统中微生物的毒害作用,进水只加入乙酸钠;第 2 阶段为 31~60d 第二碳源长期运行阶段,进水不含 2,4-DCP,唯一碳源为乙酸钠;第 3 阶段为 61~70d 系统重启动阶段,进水中不仅含有乙酸钠,而且再次加入 2,4-DCP.

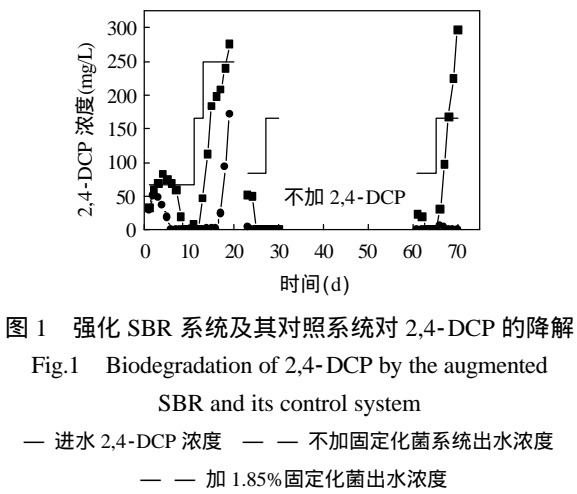


图 1 强化 SBR 系统及其对照系统对 2,4-DCP 的降解

Fig.1 Biodegradation of 2,4-DCP by the augmented SBR and its control system

— 进水 2,4-DCP 浓度 — — 不加固定化菌系统出水浓度

— — 加 1.85%固定化菌出水浓度

第 1 阶段,当进水 2,4-DCP 含量为 66mg/L 时,运行前 5d,对照系统出水中 2,4-DCP 的浓度出现持续升高的现象,此后缓慢降低,第 9d,出水 2,4-DCP 难以检出.而投加 1.85% 固定化菌的 SBR 系统,只是在运行前 2d,出水中的 2,4-DCP 有些升高,然后逐渐降低,第 6d,出水 2,4-DCP 约为零.当进水中 2,4-DCP 浓度增加到 166mg/L 时,对照系统出水中 2,4-DCP 含量急剧升高,而强化系统出水 2,4-DCP 依然低于检出限,表现出良好的耐受高浓度 2,4-DCP 冲击能力.2,4-DCP 浓度继续升高到 250mg/L 时,强化系统出水中 2,4-DCP 浓度开始持续升高,为了缓解系统中高浓度的 2,4-DCP 对微生物的毒害作用,第 21~22d,进水只加入碳源乙酸钠,不再加入 2,4-DCP.第 23d,进水加入 83mg/L 2,4-DCP,强化系统和对照系统分别需要 1d 和 2d 时间恢复稳定出水.

第 2 阶段,系统不加入 2,4-DCP,而只以乙酸钠为碳源持续运行了 30d,此后,进入第 3 阶段的重启动阶段,以考察 SBR 强化系统及其对照系统是否仍然保持对 2,4-DCP 的去除能力.第 61~65d,进水中 2,4-DCP 为 83mg/L,强化系统 1d 内出水 2,4-DCP 就降到零,而不投菌的对照系统在前 2d 出水中 2,4-DCP 仍然较高,第 3d 降为零.第 66d,当进水 2,4-DCP 浓度升高到 166mg/L 时,对照系统出水中 2,4-DCP 浓度迅速升高,而强化系统仍然保持良好的出水水质.

综上所述,可以得出,投加固定化菌的 SBR 系统比不加固化菌的对照系统具有启动时间短,耐负荷冲击能力强等优点.此外,在以乙酸钠为唯一碳源长期运行一段时间,当再次遇到含 2,4-DCP 废水时,系统仍然保持了对 2,4-DCP 的去除能力.

## 2.2 不同投菌量对系统去除效果的影响

从图 2 可以看出,随着固定化细胞投加量的增加,SBR 强化系统从启动达到稳定运行的时间在缩短.进水中 2,4-DCP 浓度为 66mg/L 时,不加固化菌的对照系统启动时间需要 9d,而投加 1.85%,3.71%,5.56% 和 9.28% 固定化细胞的 4 个 SBR 系统分别需要 6,4,3,2d 达到稳定运行.投菌

量越大,达到稳定运行的时间越短.

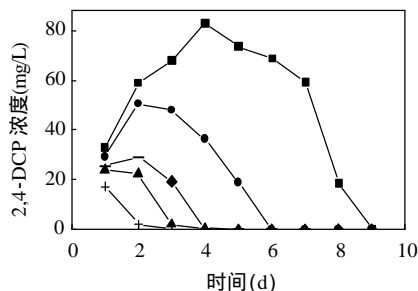


图 2 不同投菌量对系统启动的影响

Fig.2 Effects of inoculum size on the start up of the SBR systems

— 不投菌对照系统 — 加 1.85% 固定化菌 — 加 5.56% 固定化菌 —+— 加 9.28% 固定化菌

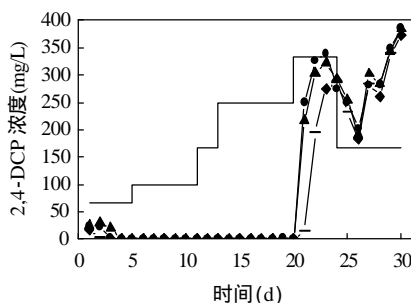


图 3 不同投菌量的强化系统耐受 2,4-DCP 负荷冲击能力

Fig.3 Effects of stepwise increase of the influent 2,4-DCP on the performance of augmented SBR systems

— 进水浓度 — 加 3.71% 固定化菌出水浓度 — 加 5.56% 固定化菌出水浓度 —+— 投加 9.28% 固定化菌出水浓度

从图 3 可以看出,当进水 2,4-DCP 浓度从 66mg/L 升高到 100,166,250mg/L 时,投加 3.71%, 5.56% 和 9.28% 固定化菌的强化系统出水时 2,4-DCP 一直为零.当进水 2,4-DCP 浓度达到 333mg/L 时,这 3 个系统出水 2,4-DCP 开始持续升高,但仍然表现为固定化细胞投加量越大,出水 2,4-DCP 含量越低的趋势.此后第 24d,虽然进水中 2,4-DCP 浓度降低了 166mg/L,但这 3 个系统出水并没有得到明显的改善.从第 31d 起,进水中停止加入 2,4-DCP,而以乙酸钠为唯一碳源,试图使系统中微生物恢复活力,如此运行 5d 后,对上

述 3 个系统分别进行间歇降解 2,4-DCP 的实验,结果表明,系统中的微生物由于受到高浓度 2,4-DCP 的抑制毒害作用,几乎完全丧失了降解 2,4-DCP 的能力.图 1 中,投加 1.85%固定化细胞系统最大耐受 2,4-DCP 负荷为 166mg/L.投菌量从 1.85%增加到 3.71%后,SBR 系统耐受 2,4-DCP 的最大负荷也从 166mg/L 增加到 250mg/L,继续加大投菌量,使其分别达到 5.56%和 9.28%,但对目标物的耐受极限没有显著增加.由此得出,投菌量的增加可以缩短系统启动时间,可以提高耐受负荷极限,但投菌量增加到一定程度后,对目标物的耐受负荷不再会继续升高.

2.3 TOC 的去除

图 4 为 SBR 强化系统对 2,4-DCP 及相应 TOC 的降解曲线.2,4-DCP 的降解经过一段时间累积升高然后逐渐降低,而 TOC 降解曲线却在进水浓度为 125,165mg/L 时表现出持续下降的趋势,直至进水 TOC 升高到 197mg/L 时才开始急剧升高.分析出现此现象的原因:一方面进水中 2,4-DCP 与乙酸钠相比,所占进水 TOC 的百分率比较低,故其出水 2,4-DCP 浓度的变化趋势不足以改变整体出水 TOC 变化趋势,另一方面,可能是 2,4-DCP 降解产生的中间代谢产物,微生物需要一定适应期才能够将其降解.

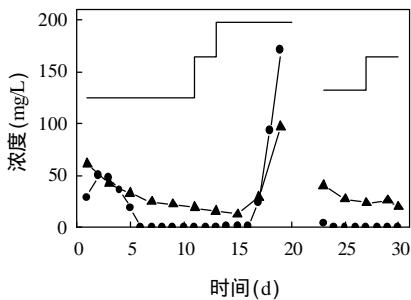


图 4 投加 1.85%固定化菌 SBR 系统对 2,4-DCP 及 TOC 的去除

Fig.4 2,4-DCP and TOC removal in the SBR augmented with 1.85% special culture

— 进水 TOC — — 出水 2,4-DCP — — 出水 TOC

从图 5 可看出,生物强化的 SBR 系统对 TOC 的去除效果始终比对照系统好.SBR 强化系统在

进水中 TOC 浓度低于 197mg/L,出水中 TOC 始终表现出缓慢降低的趋势,在对照系统中由 2,4-DCP 浓度初始累积升高到减少的第 2~7d 内,TOC 浓度几乎保持不变,此后 TOC 浓度有所降低,但当进水 TOC 浓度增加到 165,197mg/L 时,出水中 TOC 浓度迅速增加.

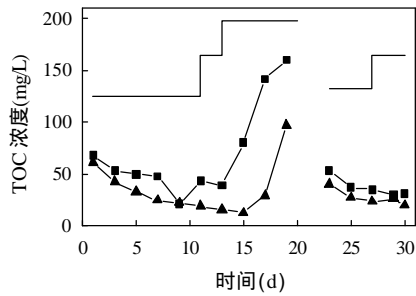


图 5 强化系统及其对照系统对 TOC 的去除

Fig.5 TOC removal in the augmented system and its control system

— 进水 TOC — — 对照系统出水 TOC — — 加 1.85%固定化菌的强化系统出水 TOC

2.4 SBR 运行不同阶段固定化细胞与悬浮污泥降解 2,4-DCP 能力比较

对投加 1.85%固定化细胞的 SBR 系统中的固定化细胞和悬浮污泥在运行初期及运行 1 个月 后分别进行了降解 2,4-DCP 能力的比较,结果如图 6 所示.

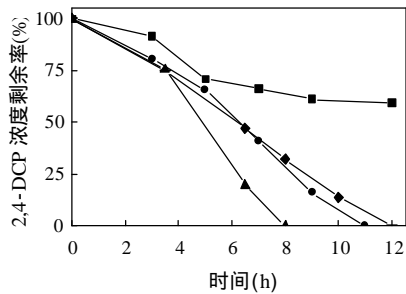


图 6 强化系统中固定化菌和悬浮菌在不同阶段对 2,4-DCP 的去除能力

Fig.6 Contributions of the immobilized and suspended culture in the augmented system to the removal of 2,4-DCP at various operation stages

— — 运行初期悬浮污泥 — — 运行初期固定化细胞 — — 运行 1 个月后悬浮污泥 — — 运行 1 个月后固定化细胞

从图 6 中可以看出,运行初期,SBR 系统对 2,4-DCP 的去除以固定化高效菌种的作用为主,投加的悬浮活性污泥在 12h 内对 50mg/L 的 2,4-DCP 去除率仅有 30%,而固定化污泥在 11h 内可将其完全去除.运行一个月后,固定化细胞对 2,4-DCP 的降解能力变化不大,但悬浮污泥对 2,4-DCP 的去除能力却有了极大的提高,8h 内可将 50mg/L 的 2,4-DCP 完全去除.由此可见,强化 SBR 系统在反应初期对 2,4-DCP 的去除主要以投加的固定化细胞的作用为主,运行后期,由于悬浮背景活性污泥长期驯化或与其与投加的高效菌种间相互作用,使其也具备了一定的降解 2,4-DCP 的能力.

图 7 为固定在 PVA 凝胶小球内的 2,4-DCP 降解高效菌群的扫描电镜图.图 7 上半部为放大 3000 倍的包埋在 PVA 凝胶小球内部的菌体,以短杆菌为主,还有长杆菌,大小不等的球菌等,此外发现有长长的菌丝缠绕其中.照片下半部为固定化小球剖面的网状结构.运行 10d 后,扫描电镜观察结果发现固定化小球表面有些部位出现破损,裸露出固定化菌.但连续运行 70d,固定化小球整体结构依然保持完好.

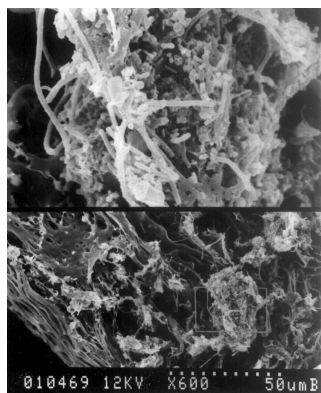


图 7 固定在 PVA 凝胶小球内的高效菌群

Fig.7 The special culture immobilized in PVA jelbeads

### 3 结论

3.1 SBR 系统中投加固定化 2,4-DCP 降解高效菌可以强化其对目标物的去除效果,缩短系统启

动时间,增加耐冲击负荷能力.进水 2,4-DCP 浓度为 66mg/L 时,不加固定化菌的对照系统需要 9d 时间达到稳定运行,而投加 1.85%,3.71%, 5.56% 和 9.28% 固定化细胞的 4 个 SBR 系统分别仅需要 6,4,3,2d 达到稳定运行.不加固定化菌的对照系统能够耐受 66mg/L 2,4-DCP 负荷冲击,而投加 1.85%,3.71%,5.56% 和 9.28% 固定化细胞的 4 个系统可分别耐受 166,250,250 和 250mg/L 2,4-DCP 负荷冲击.

3.2 SBR 强化系统运行中间进水停止加入 2,4-DCP,以乙酸钠为唯一碳源长期运行达 1 个月,当再次加入 2,4-DCP 时,强化系统仍然保持了对 2,4-DCP 的降解能力.

3.3 投加固定化菌的 SBR 强化系统运行初期对 2,4-DCP 的去除作用以固定化细胞作用为主,但运行 1 个月后,固定化细胞和悬浮活性污泥二者对 2,4-DCP 的去除都具有很重要的作用.

### 参考文献:

- [1] Armenante P M, Kafkewitz D, Lewandowski G A, *et al.* Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds [J]. *Wat. Res.*, 1999,33:681-692.
- [2] Makinen P M, Theno T J, Ferguson J F, *et al.* Chlorophenol toxicity removal and monitoring in aerobic treatment: recovery from process upsets [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993,27:1434-1439.
- [3] Huban C M, Plowman R D. Bioaugmentation: Put microbes to work [J]. *Chemical Engineering*, 1997,104(3):74-84.
- [4] Rittmann B E, Whitman R. Bioaugmentation: A coming of age [J]. *Water Quality International*, 1994,1:12-16.
- [5] 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.
- [6] Wilderer P A, Rubio M A, Davids L. Impact of the addition of pure cultures on the performance of mixed culture reactors [J]. *Water Research*, 1991,25(11):1307-1313.

作者简介:全向春(1973-),女(朝鲜族),吉林延边人,博士,主要从事生物强化技术治理难降解有机物的研究工作.发表论文 9 篇.