

氮杂环化合物 2-甲基吡啶在缺氧条件下 影响因素研究

蔡伊秋¹,程 静^{1,2},张超杰^{1,4},董晓丹³,侯红娟³,周 琪¹

(1.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092; 2.武汉理工大学 土木工程与建筑学院,湖北 武汉 430070; 3.宝山钢铁股份有限公司 环境与资源研究所,上海 201900; 4.污染环境修复与生态健康教育部重点实验室 浙江大学环境与资源学院,浙江 杭州 310029)

摘 要 通过摇瓶试验研究了缺氧条件下氮杂环化合物 2-甲基吡啶的去除规律以及 pH、碳氮比和生物铁对 2-甲基吡啶去除的影响。结果表明 2-甲基吡啶的去除主要经过吸附-解吸-降解三步,反应的最佳 pH 范围为 7~8,碳氮比对 2-甲基吡啶的去除影响不大。

关键词 氮杂环化合物 2-甲基吡啶 缺氧 影响因素

中图分类号 TQ031.7

文献标识码 A

文章编号 1000-3700(2009)01-39-03

2-甲基吡啶亦称卢惕啶,是一种典型的氮杂环化合物,有六种异构体,是具有特殊气味的无色液体。2-甲基吡啶主要用于药品、染料、橡胶等化学品的合成,也用作溶剂、试验试剂。

环境中的 2-甲基吡啶主要来源于焦化和制药废水,由于 2-甲基吡啶是一种毒性大、致变性和致癌性强的物质,对人类、水生生物有着很大的危害。2-甲基吡啶易溶于水,随着工业废水特别是焦化废水的排放,2-甲基吡啶成为水中常见的污染物。受污染水体的生物处理是目前环境治理领域的重要课题。

目前的研究已表明 2-甲基吡啶在缺氧环境下可生物降解。Kaiser J P 通过研究发现了 2-甲基吡啶的降解机理,在好氧降解过程中,甲基首先会羟基化,然后羧基化,2-甲基吡啶最后变为短链脂肪酸^[1]。Loughlin E O 对水相中悬浮物对 2-甲基吡啶的吸附进行研究,发现 2-甲基吡啶的吸附与水相中阳离子浓度呈正相关性,在完全混合反应中吸附直接影响了 2-甲基吡啶的降解^[2]。清华大学何苗通过瓦呼仪测定法对焦化废水中典型有机物的研究发现,吡啶和甲基吡啶存在协同作用,吡啶的降解有助于甲基吡啶的降解^[3-4]。

国内外的研究大多协同降解、共代谢和降解途径,但是对于生物降解过程中的影响因素研究较少,为了指导实际生物降解 2-甲基吡啶工艺的运行,提高 2-甲基吡啶的去除效果,本文以 2-甲基吡啶为单一碳源,通过培养驯化出降解 2-甲基吡啶的特效菌,进行摇床试验详细研究了 pH、碳氮比和生物铁在不同条件下对 2-甲基吡啶缺氧反硝化条件下降解的影响,并对其原因进行了分析。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置由两部分组成,即污泥培养器和恒温摇床。污泥培养器高 25 cm、直径 20 cm、有效容积 5 L。该反应器置于 25~30℃ 的恒温室内,通过搅拌器进行搅拌,运行方式为间歇式运行。恒温摇床用于缺氧条件下影响因素批次试验研究。

1.2 废水水质与污泥驯化

试验采用人工配水,以 2-甲基吡啶为唯一碳源、以 NaNO₃ 为反硝化氮源,根据不同的碳氮比改变氮源的投加量,以 K₂HPO₄·3H₂O、CaCl₂ 和 MgSO₄ 作为磷源、钙源和镁源,并投加其他微量元素,其比例控制在

收稿日期 2008-05-21

基金项目 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室开放基金项目(EREH0712),宝钢研究项目资助

作者简介 蔡伊秋(1985-),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制技术,联系电话:13901812325, E-mail: blueskysingle@126.com

联系作者 程 静, E-mail: whutcj@gmail.com。

$m(C)$ $m(N)$ $m(P)$ $m(Ca)$ $m(Mg)$ 为 100 20 :1 0.18 0.18。

接种污泥取自上海市曲阳污水处理厂的回流污泥泵房,经过 2 个月左右的驯化,达到稳定的污泥性能和去除效率。污泥浓度在 $3000 \sim 3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 试验方法和分析方法

采用摇床批次试验作为主要研究方法。为了保证严格的缺氧,采用以下三种方法。一是在加入待测物和相应的营养物质之前,通过氮气吹脱出水中的溶解氧;二是试验过程中 100 mL 锥形瓶加封口膜密封;三是采用批次试验,每个摇瓶作为一个取样点,即一个摇瓶只取一个水样。经测定,溶解氧控制在 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,满足缺氧条件。摇床试验条件全部一致,温度控制在 25°C ,摇速控制在 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。锥形瓶中配水的污泥浓度与污泥培养反应器中的浓度相同。污泥在试验前通过蒸馏水清洗数遍,以去除污泥中培养时剩余的有机物及营养物,直至上清液在紫外-可见分光光度计下扫描至无吸收为止。

2-甲基吡啶采用 VARIAN 公司 Prostar 反相高效液相色谱仪 (HPLC) 进行测定,二极管阵列 UV-VIS 检测器,进样量 $20 \mu\text{L}$,上清液经沉淀后过 $0.20 \mu\text{m}$ 水相膜,经过 Waters XTerra RP 18($250 \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) 色谱柱,在 256 nm 波长下流动相乙腈与水比例 $v(\text{ACN}) : v(\text{Water})$ 为 40 :60,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 3.27 min 出峰为 2-甲基吡啶,采用面积积分定量。其他指标 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、pH、SS、VSS 等的测定均采用标准方法^[5]。

2 结果与讨论

2.1 2-甲基吡啶去除规律

试验通过对驯化污泥和灭活的驯化污泥在不同时间段对 2-甲基吡啶的去除进行比较,研究生物吸附对 2-甲基吡啶去除的影响。驯化污泥采用高温灭活,杀死污泥中的微生物。试验时 2-甲基吡啶的初始浓度为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,取碳氮比为 10,同时加入其他营养元素,通过摇床批次试验测定了 6 h 内驯化污泥和灭活的驯化污泥反应瓶中上清液 2-甲基吡啶的浓度。试验结果如图 1 所示。

由图 1 可知 2-甲基吡啶在生物降解过程中存在快速生物吸附解吸过程。经过 1 h,反应瓶上清液中 2-甲基吡啶浓度基本达到稳定。驯化污泥对 2-甲基吡啶的去除较稳定,尽管灭活的污泥吸附量开始较驯化污泥高,但是灭活的污泥存在吸附解吸现象,最终基本相同,说明驯化污泥对 2-甲基吡啶的吸附和生物

降解性能优于灭活的驯化污泥,灭活后污泥表面的胞外酶活性降低,吸附性能不稳定;1 h 后驯化污泥存在一个稳定的降解过程,并且上清液中浓度随时间逐渐降低,表明 2-甲基吡啶生物降解经过吸附、解吸、降解三个过程。

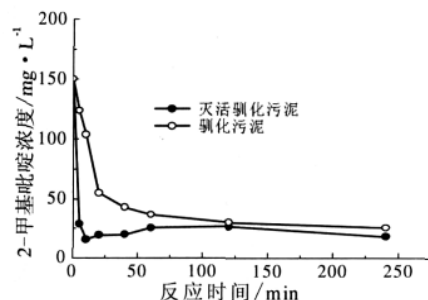


图 1 不同基质下 2-甲基吡啶的去除效果

Fig.1 Anoxic degradation of dimethylpyridine in different medium

2.2 pH 对 2-甲基吡啶去除的影响

理论上,反硝化过程中每转化 1 g 硝酸氮产生 3.57 g 碱度,其结果是体系 pH 逐渐升高,对 2-甲基吡啶降解菌来说, pH 是影响其生命活动和表面特性的重要环境因素,并且 pH 影响着废水中物质的化学状态和污泥对 2-甲基吡啶的吸附特性。试验通过摇床批次试验研究了初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2-甲基吡啶在不同 pH 和相同反应时间 (6 h) 的条件下,活性污泥对 2-甲基吡啶去除的影响,结果如图 2 所示。

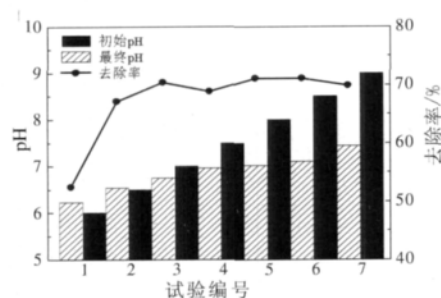


图 2 2-甲基吡啶初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反应前后变化

Fig.2 Dimethylpyridine($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) variation in different pH

由图 2 可知 2-甲基吡啶的整体去除率并不高,在 pH 为 7~8 时 2-甲基吡啶的相对去除率较高。从图 2 中还可以看出,在 pH 为 6~9 范围内,尽管 2-甲基吡啶去除率较低,但是最终反应器 7 个组的 pH 基本维持在 6~9。可能存在以下两个原因,一是 2-甲基吡啶降解过程中的中间产物可对 pH 进行调节;二是因为 2-甲基吡啶本身是一种含氮杂环化合物,进水中存在一定量的 TKN,2-甲基吡啶缺氧反硝化过程中会产生碱度。当 $\text{pH} < 7$ 或 $\text{pH} > 8$ 时 2-甲基吡啶去除率明显降低,表明 pH 对 2-甲基吡啶去除有一定的影

表 1 碳氮比与 2- 甲基吡啶去除的关系
Table 1 Relationship between outlet dimethylpyridine and $m(C):m(N)$

进水水质			出水水质			2-甲基吡啶去除率
2-甲基吡啶 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_x\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	碳氮比	2-甲基吡啶 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_3\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	/%
140	0.00	不加氮源	68.59	0.62	0.00	51.01
140	106.73	5	66.00	19.80	0.00	52.86
140	42.69	10	67.01	11.70	0.00	52.13
140	26.68	15	69.17	7.89	0.00	50.59
140	21.35	20	65.17	6.46	0.00	53.45
140	10.67	40	67.61	4.27	0.00	51.71

注 COD 为理论 COD (每 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 2- 甲基吡啶相当的理论 COD 为 303 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) , $\text{NO}_x\text{-N}$ 为 $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之和 , 碳氮比为 $\text{COD}/\text{NO}_3\text{-N}$ 。

响 , 只是因为试验中 2- 甲基吡啶去除率较低缘故导致结果不是十分的明显。这可能是由于反硝化菌适宜的 pH 在 7~8 之间 pH 低于 7 时 , 反硝化速率将迅速下降。当 pH 较高时 2- 甲基吡啶降解的酸性中间产物与产生的碱度中和 , 使 pH 维持在反硝化菌适宜的范围内。而且 pH 的改变影响了活性污泥的生物吸附性能。

以上试验表明 2- 甲基吡啶降解的适宜 pH 范围在 7~8 之间。在此 pH 范围内 2- 甲基吡啶的去除率处于较高的水平。

2.3 碳氮比对 2- 甲基吡啶去除的影响

由于 2- 甲基吡啶为氮杂环化合物 , 碳氮质量比是缺氧反硝化降解 2- 甲基吡啶的一个重要参数 , 氮源的过量与不足都有可能影响缺氧反硝化速率 , 并且过量的亚硝态氮还有可能造成一定的毒性。试验通过摇床试验对不同碳氮比条件下 , 反应 6 h , 出水中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 2- 甲基吡啶浓度进行了测定 , 测定结果如表 1 所示。

由表 1 可知 , 在不同的碳氮比条件下 2- 甲基吡啶的去除率都比较接近 , 在 50% 左右。当不加氮源时 , 进水无硝态氮 , 出水的硝态氮浓度为 0.62 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 略高于进水。结果表明 2- 甲基吡啶降解没有受到投加氮源量的限制 , 并且 2- 甲基吡啶在降解过程中的中间产物可能存在硝态氮 , 最终导致出水硝酸盐氮都有剩余 , 满足了降解对氮源的需求 , 这与文献是一致的^[6]。出水中亚硝酸盐氮都没检测到 , 产生该现象的原因可能是 2- 甲基吡啶直接吸附在污泥上进行降解 , 降解产生的亚硝态氮直接被利用 , 导致水相中仅存在加入的未反应的硝态氮 , 而无亚硝态氮。

以上结果表明 , 试验范围内的碳氮比对 2- 甲基吡啶降解无影响 , 并且降解过程中无剩余 $\text{NO}_2\text{-N}$ 。

3 结 论

在以 2- 甲基吡啶为唯一碳源 , NaNO_3 为氮源进行的缺氧反硝化去除 2- 甲基吡啶的过程中 2- 甲基吡啶的去除主要经过吸附 - 解吸 - 降解的过程 , 2- 甲基吡啶的吸附与污泥的性状关系不大 , 灭活污泥与驯化污泥对 2- 甲基吡啶的吸附量基本相同。pH 对 2- 甲基吡啶的降解存在影响 , 反应最佳 pH 范围在 7~8 之间。试验条件下 2- 甲基吡啶可以作为唯一的碳源和氮源进行生物降解 , 碳氮比对 2- 甲基吡啶的去除影响较小。

参考文献 :

[1] Kaiser J P, Feng Y C, Bollag J M. Microbial metabolism of pyridine, quinoline,acridine,and their derivatives under aerobic and anaerobic conditions[J].Microbiological Reviews,1996,60(3):483-497.
[2] Traina S J, Sims G K. Effects of sorption on the biodegradation of 2-methylpyridine in aqueous suspensions of reference clay minerals [J].Environmental Toxicology and Chemistry,2000,19(9):2168-2174.
[3] 何苗, 姚君, 周国强. 多环芳烃和杂环化合物生物降解性能研究[J].天津职业大学学报,1999(3):34-44.
[4] 何苗, 张晓健, 瞿福平, 等. 混合基质条件下难降解有机物生物降解性能[J]. 环境科学,1997(3):20-22.
[5] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版.北京:中国环境科学出版,2002:784.
[6] Sims G K. Nitrogen starvation promotes biodegradation of N-heterocyclic compounds in soil[J].Soil Biology & Biochemsitry,2006, 38(8):2478-2480.

(下转第 53 页)

节约用水 重在合理用水 科学用水

(4-5):183-187.

1998,38(1):247-254.

[5] Priyali Sen, Steven K, Dentel. Simultaneous nitrification
-denitrification in a fluidized bed reactor[J]. Wat Sci Tech.,

[6] 杨海光, 陈筛林, 李飞, 等. 环流曝气塔中生物脱氮过程研究[J].
环境科学, 2004, 25(1): 158-160.

DENITROGENATION STUDY USING SIMULTANEOUS NITRIFICATION AND DENITRIFICATION IN MOVING-BED BIOFILM SYSTEM

WEI Hai-juan, ZHANG Yong-xiang, SHI Tong-ping

(College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The simultaneous nitrification and denitrification process has been analysed in single representative period by moving-bed biofilm system. Simultaneously, the relationship of the diverse C/N ratio and the disposal effectiveness of the sanitary waste has been also studied. The result shown that the simultaneous nitrification and denitrification had taken place in the reactor when the DO is about $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Better denitrification efficiency could be obtained with adding amylo and the removal ratios of ammonia nitrogen were at least 93%. The removal ratio of TN increased gradually with the increasing of C/N ratio. When C/N ratio was 10, the best removal ratio of TN could reach 80.81%. But when C/N ratio added on 12, the ratio removal of TN was not increased only keeping about 75%.

Keywords: moving-bed biofilm system; C/N ratio; simultaneous nitrification and denitrification

(上接第 41 页)

STUDY ON INFLUENCE FACTORS OF NITROGENOUS HETEROCYCLIC COMPOUND - DIMETHYLPYRIDINE UNDER ANOXIC CONDITIONS

CAI Yi-qiu¹, CHENG Jing^{1,2}, ZHANG Chao-jie¹, DONG Xiao-dan³, HOU Hong-juan³, Zhou Qi¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources, Reuse College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Environment & Resources Inst. R&D Center, Baoshan Iron & Steel Co Ltd, Shanghai 201900, China; 4. Key Laboratory of Polluted Environment Remediation and Ecological Health, Ministry of Education, College of Natural Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The anoxic degradation and reduction of nitrogenous heterocyclic compound-dimethyl pyridine and the effect of pH, C/N ratio, bio-feric on degradation of dimethylpyridine were studied by flask-shaking tests. The results indicated that dimethylpyridine was removed through three steps: biosorption- desorption- biodegradation. The optimal range of pH was 7~8. The C/N ratio was not affect the reduction of dimethylpyridine greatly.

Keywords: nitrogenous heterocyclic compound; dimethylpyridine; anoxic; influence factors

(上接第 49 页)

EXPERIMENTAL STUDY OF HYBRID FLOW CONSTRUCTED WETLANDS TREATING DOMESTIC SEWAGE

ZHU Yu-hui, TIAN Guang-ming

(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The removal efficiency of COD, TP, TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from domestic sewage under different hydraulic retention time (HRT, 3, 2 and 1d) in the stimulated hybrid flow wetlands was investigated. The results showed that the removal efficiency of COD, TP, TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ increased with the extending of HRT. When HRT was 3 days, COD, TP, TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ decreased 38.67%, 79.83%, 93.13% and 96.27%, respectively. In the wetland system, the reduction of TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ mainly centralized in the sector A and D of hybrid flow wetland system, while the removal of COD and TP were in the sector A and B. The removal efficiency of the stimulated wetland was better in the wastewater with higher pollutant concentrations than lower concentrations.

Keywords: constructed wetland; hybrid flow; removal efficiency