

补充碳源对厌氧生物处理 2, 4, 6-三氯酚的影响*

施汉昌 王颖哲 韩英健

刘季昂

(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实验室, 北京 100084) (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 利用半连续投料的驯化方法对 3 种不同来源的生物污泥厌氧降解 2, 4, 6-三氯酚(2, 4, 6-TCP)过程中补充碳源的影响进行了研究. 结果表明, 经过 50~60d 的驯化, 取自有机化工厂和造纸七厂的 2 种污泥的比降解速率(氯酚/SS)分别达到了 0.6mg/(g·d)和 0.2mg/(g·d), 而取自北京啤酒厂 UASB 反应器的污泥的比降解速率只有 0.03mg/(g·d)~0.05mg/(g·d). 补充碳源对北京啤酒厂 UASB 污泥有明显的促进作用, 而对于取自有机化工厂和造纸七厂的污泥则有抑制作用; 研究表明 2, 4, 6-TCP 的厌氧生物降解过程符合一级反应模型.

关键词 2, 4, 6-三氯酚, 碳源, 厌氧生物处理, 一级反应.

Influence of a Supplemental Carbon Source on Anaerobic Biological Treatment of 2, 4, 6-TCP*

Shi Hanchang Wang Yingzhe Han Yingjian

(Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint laboratory,

Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Liu Jiang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract A method of semi-continuous acclimatization was used to study the influence of a supplemental carbon source on anaerobic biological treatment of 2, 4, 6-trichlorophenol in three kinds of sludge. The results showed that after 50~60 days acclimatization, the sludge coming from Beijing Organic Chemical Industry Plant (BOCIP) and Beijing Seventh Paper Mill (BPM) have a high specific degradation rate of 0.6mg/(g·d) and 0.2mg/(g·d), respectively. The sludge coming from the UASB reactor in Beijing Brewery Corporation (BBC) has a low specific degradation rate of 0.03~0.05mg/(g·d). For sludge coming from BBC, the supplemental carbon source has a stimulatory effect compared with chlorophenol as a unique carbon source. But in culture vessels filled with sludge coming from BOCIP and BPM, very little inhibit effect can be observed. After acclimatization, the biodegradation process of 2, 4, 6-TCP tallies with the pattern of first order reaction.

Keywords 2, 4, 6-TCP, carbon source, anaerobic biological treatment, first order reaction.

目前一些研究认为某些氯代烯烃, 烷烃厌氧脱氯是一个共基质代谢过程, 易降解基质对难降解有机化合物有促进作用^[1~8]对于补充碳源在厌氧生物处理氯酚的过程中所起的作用还没有进行很深入的研究. 本文探讨了 3 种不同来源的污泥厌氧降解 2, 4, 6-TCP 过程中补充碳源的影响并进行了动力学分析.

1 试验装置及试验方法

1.1 试验装置

实验装置如图 1 所示. 接种污泥至 700ml 的抽滤瓶内, 35℃驯化培养.

1.2 试验材料

(1) 接种污泥 本试验所用 3 种厌氧污泥分别取自北京啤酒厂 UASB 反应器(以下简称啤酒废水污泥)、北京有机化工厂污水处理车间

* 国家自然科学基金和中国科学院环境水化学国家重点实验室开放基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29637010
施汉昌: 男, 48 岁, 博士, 教授
收稿日期: 1998-10-15

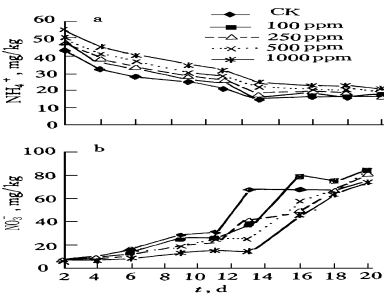


图 1 实验装置示意图

表 1 营养液组成/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

KH_2PO_4	K_2HPO_4	NH_4Cl	NaHCO_3	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CaCl_2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ZnCl_2
300	600	3000	2400	4	15	20	0.03	0.05	0.01	0.05

1.3 驯化方法

取 3 种厌氧污泥接种 400ml 至培养瓶中, 再加入氯酚和营养液($\text{C} : \text{N} : \text{P} = 200 : 5 : 1$), 总体积达到 600ml, 每次取样和进样量相等. 补充碳源项目, $\text{C}(\text{葡萄糖}) : \text{C}(\text{氯酚}) = 1 : 1$.

1.4 分析方法

岛津(Shimadzu) 10A-LC 型高效液相色谱 (HPLC), HP 公司 Zorbax ods C18 色谱柱($4.6 \times 250\text{mm}$), 二极管阵列紫外检测器. 甲醇 (MeOH) HPLC 级; 冰醋酸 (HAc) 分析纯(用高纯水稀释 0.35mol/L 待用). 样品经 0.45μ 滤膜过滤. 流动相为甲醇和 0.35mol/L 冰醋酸 ($80\% : 20\%$), 柱温 35°C , 流速 0.8ml/min , 用面积外标法 (area external standard) 定量.

2 试验结果及讨论

2.1 驯化过程中 3 种污泥对 2, 4, 6-TCP 的降解效果

2, 4, 6-TCP 作为唯一碳源在 3 种污泥作用下比降解速率如图 2. 经过 50~60d 的驯化后, 取自有机化工厂和造纸七厂的 2 种污泥可以稳定达到较快的降解速率, 分别为 $0.6\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 和 $0.2\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$. 而对啤酒废水污泥, 其比降解速率的增加趋势不明显, 即使到了驯化后期, 其比降解速率也只有 $0.03 \sim 0.05\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$.

2.2 驯化过程中补充碳源对降解效果的影响

以 2, 4, 6-TCP 做唯一碳源和以葡萄糖做

(以下简称有机废水污泥)、北京造纸七厂污水排出口(以下简称造纸废水污泥).

(2) 2, 4, 6-TCP 购自 Sigma Chemical Co., USA. 用去离子水配制成为 120mg/L 溶液.

(3) 葡萄糖 作为补充碳源, 用去离子水配制成为 240mg/L 的溶液.

(4) 营养液 见表 1, 使用时根据需要进行稀释.

补充碳源, 3 种不同来源污泥在驯化过程中的降解对比曲线分别见图 3、图 4 和图 5.

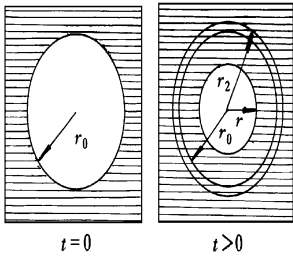


图 2 2, 4, 6-TCP 在 3 种不同来源污泥作用下的比降解速率

从图 3~5 可知, 补充碳源对不同来源的污泥的影响是不一样的. 北啤 UASB 反应器处理的是啤酒废水, 其主要成分为一些易降解的直碳链的有机物, 因此啤酒废水污泥中所含有的微生物主要适于降解直链的有机物, 通过驯化富集降解 2, 4, 6-TCP 这样含有苯环的难降解化合物的微生物可能需要更长的时间. 特别是到了驯化的后期, 当 2, 4, 6-TCP 的浓度提高到 20mg/L 以上时, 其降解能力迅速下降, 以至于导致驯化瓶中 2, 4, 6-TCP 的积累. 但以葡萄糖作为补充碳源, 则可以使啤酒废水污泥降解 2, 4, 6-TCP 的能力大幅度提高, 尽管到了驯化后期 2, 4, 6-TCP 浓度达到了 20mg/L , 7d 的去除率仍达到了 95% 以上. 这种差别从图 3 的 2 条曲线可以很明显地看出来. 接种自有机化工厂

和造纸七厂的2种污泥,由于所处理的污水中的成分比较复杂,其中含有相对较丰富的微生物种群.通过驯化可以富集到降解2,4,6-TCP的微生物.补充碳源并没有促进作用,到了驯化的中后期,唯一碳源和以葡萄糖做补充碳源条件下的曲线基本重合.

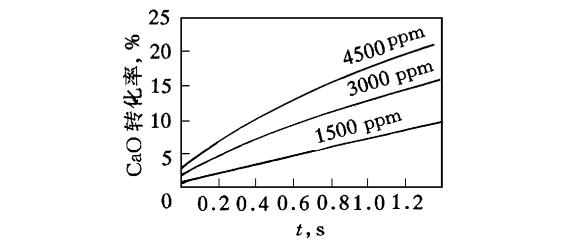


图3 2,4,6-TCP在啤酒废水污泥作用下的对比曲线

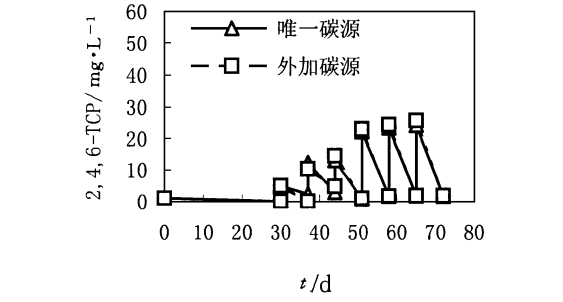


图4 2,4,6-TCP在有机废水污泥作用下的对比曲线

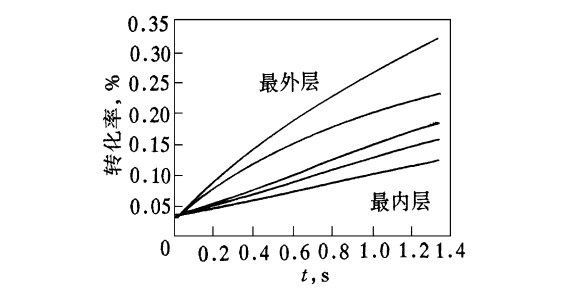


图5 2,4,6-TCP在造纸废水污泥作用下的对比曲线

2.3 反应动力学分析

驯化完成后,按进样后的0.5h、1h、6h、14h、24h、48h、72h、96h进行连续取样.在3种不同来源污泥作用下,补充碳源与唯一碳源2种条件下的降解情况分别见图6~11.

从图6~11可以看出,在进样后0.5~1.0h达到最大吸附.这时如果微生物利用基质

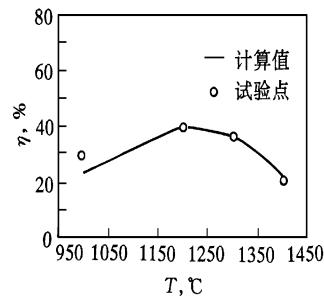


图6 2,4,6-TCP剩余浓度随时间的变化(啤酒废水污泥,唯一碳源)

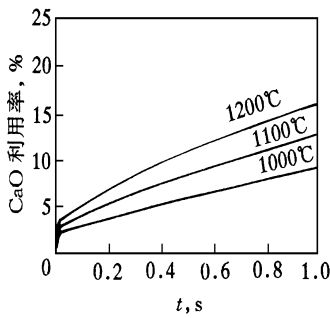


图7 2,4,6-TCP剩余浓度随时间的变化(啤酒废水污泥,外加碳源)

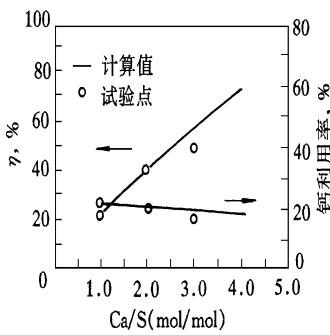


图8 2,4,6-TCP剩余浓度随时间的变化(有机废水污泥,唯一碳源)

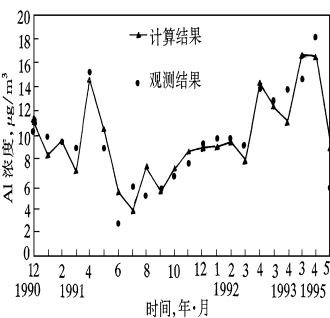


图9 2,4,6-TCP剩余浓度随时间的变化(有机废水污泥,外加碳源)

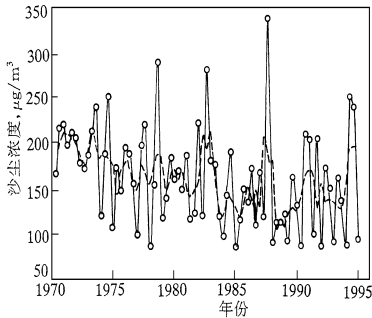


图 10 2, 4, 6-T CP 剩余浓度随时间的变化
(造纸废水污泥, 唯一碳源)

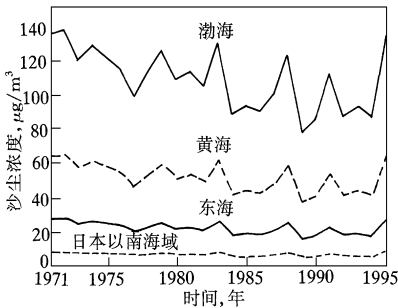


图 11 2, 4, 6-T CP 剩余浓度随时间的变化
(造纸废水污泥, 外加碳源)

表 2 2, 4, 6-TCP 在不同条件下的厌氧降解速率常数及 $-\ln(S/S_0)-t$ 线性拟合相关系数

项 目	啤酒废水污泥		有机废水污泥		造纸废水污泥	
	唯一碳源	外加碳源	唯一碳源	外加碳源	唯一碳源	外加碳源
$K \times 10^4/L \cdot (g \cdot h)^{-1}$	约 1.12	2.72	29.7	39.3	11.6	9.94
相关系数	0.89	0.96	0.99	0.99	0.99	0.97

从相关系数可以看出, 当厌氧污泥驯化完成后, 对 2, 4, 6-TCP 的降解反应可以近似用一级反应来描述. 另外, 从厌氧降解常数 K 值的大小, 可以进一步说明补充碳源对不同种污泥在降解氯酚过程中的作用是不一样的. 对降解能力比较差的啤酒废水污泥来说, 补充碳源条件下的 K 值($2.72 \times 10^{-4} L/(g \cdot h)$) 是氯酚作为唯一碳源时 K 值(约为 $1.12 \times 10^{-4} L/(g \cdot h)$) 的 2.44 倍. 说明补充碳源大大提高了啤酒废水污泥对氯酚的降解作用. 但对于降解能力本来就很高的有机废水污泥来说, 补充碳源所起的作用就不很明显; 对造纸废水污泥, 补充碳源条件下的 K 值小于氯酚作为唯一碳源条件

下的能力很强, 则可以进行生物降解, 而没有解吸的过程, 如有机废水污泥(图 8), 从反应动力学上分析则反应速率只与基质浓度有关, 而与微生物数量无关, 应近似符合一级反应模型. 而造纸废水污泥降解 2, 4, 6-TCP 的能力不如有机废水污泥, 所以有一个不很明显解吸的过程(图 10), 啤酒废水污泥降解 2, 4, 6-TCP 的能力相对最差, 表现出明显的解吸过程(图 6). 补充碳源提高了啤酒废水污泥降解氯酚的能力, 图 7 没有解吸的过程, 形状同图 8 相似; 而对有机废水污泥和造纸废水污泥, 补充碳源对微生物的降解产生了一定的抑制作用, 图 9 和图 11 都有解吸的过程, 尤其图 11 形状同图 6 很相似. 说明不能简单认为厌氧条件下微生物脱氯是一个共代谢过程, 补充碳源并不是提高厌氧条件下微生物脱氯的必要条件.

根据一级反应动力学公式 $dS/dt = -KSX$, 对实验数值进行整理, 分别做 $-\ln(S/S_0)-t$ 曲线, 并拟合求解反应速率常数 K , 见表 2.

下的 K 值, 表现了抑制作用.

3 结论

(1) 驯化后期, 有机废水污泥的比降解速率可以到 $0.6 mg/(g \cdot d)$, 造纸废水污泥的比降解速率可以达到 $0.2 mg/(g \cdot d)$. 而啤酒废水污泥的比降解速率只有 $0.03 \sim 0.05 mg/(g \cdot d)$. 3 种污泥降解能力强弱的顺序为(从强到弱): 有机废水污泥 > 造纸废水污泥 > 啤酒废水污泥.

(2) 补充碳源对啤酒废水污泥降解 2, 4, 6-TCP 有明显的促进作用, 而对有机废水污泥和造纸废水污泥则有一定的抑制作用. 不能简单

认为厌氧条件下微生物脱氯是一个共代谢过程, 补充碳源并不是提高厌氧条件下微生物脱氯的必要条件.

(3) 反应动力学分析表明: 剩余 2, 4, 6-TCP 浓度随时间的变化关系符合一级反应规律; 对反应速率常数 K 的比较进一步验证了结论 2.

参 考 文 献

1

Hendriksen H V at al. Influence of a Supplemental Carbon Source on Anaerobic Dechlorination of Pentachlorophenol in Granular Sludge. Appl. and Env. Micro., 1992, **58**(1): 365~370

2

Hohzoh Kzyohara. Isolation of Pscettii Strains that De-grade 2, 4, 6-trichlorophenol and Their Dechlorination of chlorophenols. Appl. Env. Micro., 1992, **58**(4): 1276~1283

3

沈东升等. 微生物共代谢在氯代有机物降解中的作用. 环境科学, 1994, **15**(4): 84~87

4

Lu C J and Tsai Y H. The Effects of a Secondary Carbon Source on the Biodegradation of Recalcitrant Compounds. Wat. Sci. Tech., 1993, **28**(7): 97~101

5

Kim C J and Maier W J. Acclimation and Biodegradation of Chlorinated Organic Compounds in the Presence of Al-ternate Substrate. J. Wat. Pollut. Control Fed., 1986, **58**: 157~164

6

Elfantroussi-S, Mahillon-J, Naveau-H and Agathos-SN. Introduction of Anaerobic Dechlorinating Bacteria into Soil Slurry Microcosms and Nested-PCR Monitoring. Appl. Environ. Microbiol., 1997, **63**: 806~811

7

Haby-PA and Crowley-DE. Biodegradation of 3-Chlorobenzoate as Affected by Rhizodeposition and Se-lected Carbon Substrates. J. Environ. Quality, 1996, **25**(2): 304~310

8

Fava F, Armenante P M, Kafkewitz D and Marchetti L. Infuence of organic and inorganic growth supplements on the aerobic biodegradation of chlorobenzoic acids. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1995, **43**: 171~177

第三届 SCOPE 中国委员会全会在京召开

第三届 SCOPE 中国委员会全会于 1999 年 6 月 18~19 日在北京科技会堂召开.参加会议的有第二届的委员、工作组成员; 应邀出席会议的有科技部、中科院、国家基金委、国家环保总局的代表; 中国日报(CHINA DAILY)、中国环境报和科学时报的新闻记者应邀出席了大会。

第二届 SCOPE 中国委员会主席孙枢院士、中国科协国际部程宁宁副部长讲了话; 秘书长刘静宜教授作了第二届 SCOPE CHINA 的工作报告; 金鉴明院士、邹景忠研究员、丁一汇研究员与赵宗慈研究员(联合发言), 冯宗炜研究员和徐厚恩教授、徐晓白院士、庄亚辉研究员、郑菁英教授、王如松研究员、毛用泽院士、林玉环研究员、颜京松研究员和周平根高工等分别在会上作了学术报告。

代表们对换届进行了讨论, 并对简章提出了修改意见。之后, 形成了名誉主席 4 人, 科学顾问 11 人, 委员 21 人组成的第三届 SCOPE 中国委员会。

最后, 第三届 SCOPE 中国委员会主席孙枢先生作了总结报告, 第三届新任秘书长吕永龙研究员讲了话, 他谈了今后工作设想, 国际部程宁宁副部长肯定了第二届 SCOPE CHINA 秘书长刘静宜先生及秘书处工作人员所作的努力, 并对今后 SCOPE CHINA 的工作作了指示。

本次大会完成了预定的任务。

(刘朝玺 供稿)