

用于地下水原位生物脱氮的缓释碳源材料性能研究

王允¹, 张旭¹, 张大奕¹, 李广贺^{1*}, 周贵忠²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 青岛科技大学环境与安全学院, 青岛 266042)

摘要: 针对地下水原位生物脱氮时缺乏电子供体(碳源)导致反硝化受抑的问题, 以淀粉为碳源原料, 聚乙烯醇(PVA)为载体, α -淀粉酶为添加剂, 采用共混技术制备 GPVAS 和 GEPVAS 两类反硝化原位反应格栅(PRB)缓释有机碳源(SOC)材料. 扫描电镜和静态实验研究结果表明, 材料内部形成淀粉分子填充的 PVA 网状骨架结构, 释碳符合二级动力学过程, 动力学参数平衡浓度(c_m)和释放速率系数(k)可作为评价缓释碳源释碳能力的核心指标. 材料配比和 α -淀粉酶含量对材料性能影响显著, 当淀粉/PVA = 40/60 时, 材料 c_m 和 k 值最低; c_m 值随酶含量增加显著升高, k 值随酶含量增加先升高后降低, 表明碳源释放速率可通过组分配比和酶添加剂含量进行有效控制, 以适应不同地下水环境和硝酸盐污染程度, 提高原位脱氮效率.

关键词: 地下水; 原位脱氮; 缓释碳源材料; α -淀粉酶

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2183-06

Performance of Slow-release Organic Carbon-source (SOC) Materials for *in-situ* Biological Denitrification in Groundwater

WANG Yun¹, ZHANG Xu¹, ZHANG Da-yi¹, LI Guang-he¹, ZHOU Gui-zhong²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Environment and Safety, Qingdao Technology University, Qingdao 266042, China)

Abstract: As lack of electron donor (carbon source) is a key problem of *in-situ* denitrification in groundwater, slow-release organic carbon-source (SOC) materials were produced as appropriate electron donor in denitrification PRB. GPVAS and GEPVAS series were manufactured by blending starch and PVA together, with α -amylase as the additive, and their performance was detected through SEM and static batch experiments. The results showed that PVA formed the framework filling with starch molecule, and the carbon releasing process followed the law of second order kinetics. Equilibrium concentration of COD (c_m) and release rate coefficient (k) were key factors of kinetics evaluation. Both c_m and k of GPVAS-40 were the lowest. The influence of α -amylase to the performance of SOC materials was remarkable. The c_m values would ascend rapidly with augmenting of α -amylase content, while the releasing speed rose when amylase activity was lower than 0.03 U/g and then decreased. Consequently, the releasing process was controllable through changing the content of starch and activity of α -amylase to meet needs of different situations and pollution of groundwater and improve the effect of *in-situ* nitrate removal.

Key words: groundwater; *in-situ* nitrate removal; carbon source materials; α -amylase

随着氮肥的过量施用以及生活和工业废水的排放,硝酸盐已经成为世界范围内地下水的主要污染物^[1~6].我国普遍存在地下水硝酸盐污染问题^[7~10],尤以西南、东北地区更为严重.硝酸盐可导致高铁血红蛋白症,且易致癌,对孕妇和婴儿的作用尤其明显^[11~15].因此,地下水作为饮用水源,其硝酸盐污染对安全饮水和人类健康构成了严重威胁.

针对地下水硝酸盐污染,国内外对地下水脱氮技术进行了全面研究.原位生物脱氮因可将硝酸盐彻底还原为氮气,成本低,且可充分利用地下水具有恒定的温度和酸碱度条件等优点成为目前研究的热点^[16~18].但地下水体中有机碳含量较低难以满足反硝化作用对碳源的要求,导致生物反硝化过程受到限制.已有试验研究结果表明,常用液态碳源如甲醇、乙醇等供碳效果较好,但存在管理和运行复杂,

投资大且甲醇有毒的缺点^[19~21];而固态碳源多为天然材料如锯屑、稻草、树皮等,其碳释放量具有不可控性,易造成二次污染和含水层堵塞等问题^[22~26].

本研究以来源广泛的淀粉为原料和聚乙烯醇为载体,通过对材料配比、材料性能与影响因素、制备条件等关键科学问题的研究,解决材料释碳速率、生物可利用性等技术难题,制备可作为地下水原位PRB墙体反硝化过程中的电子供体的固态材料,实现碳释放的可控性,以期生物反硝化提供新型人工可控缓释碳源材料.

收稿日期: 2007-08-18; 修订日期: 2007-10-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372107); 国家自然科学基金国际合作项目(40510463)

作者简介: 王允(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为地下水污染控制与修复, E-mail: wangyun05@tsinghua.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: ligh@tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

缓释有机碳源材料(slow-release organic carbon-source, SOC)以生物可降解高分子玉米淀粉为供碳原料,聚乙烯醇(PVA)为载体(骨架),采用 α -淀粉酶调控有机碳的释放,通过溶液湿法共混以及低温冻胶成型技术,经由如图 1 所示工艺流程制备.

根据材料是否含有添加剂,将其分为 GPVAS 和 GEPVAS 两大类,并根据淀粉含量,将材料分为 12 种,如表 1 所示.

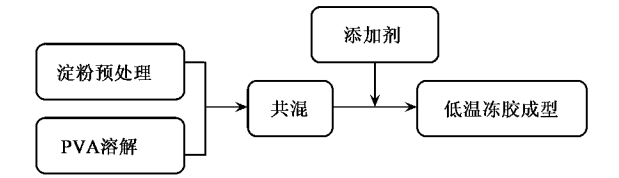


图 1 SOC 材料制备工艺流程
Fig. 1 Producing process of SOC materials

表 1 SOC 系列材料配方与命名

Table 1 Components and names of SOC materials				
系列	命名	淀粉/PVA	酶活力 ¹⁾ /U·g ⁻¹	温度/℃
GPVAS	GPVAS-20	20/80	0	93
	GPVAS-40	40/60	0	93
	GPVAS-60	60/40	0	93
	GPVAS-80	80/20	0	93
GEPVAS	GEPVAS-0	40/60	0	93
	GEPVAS-0.01	40/60	0.01	93
	GEPVAS-0.02	40/60	0.02	93
	GEPVAS-0.03	40/60	0.03	93
	GEPVAS-0.04	40/60	0.04	93
	GEPVAS-0.05	40/60	0.05	93
	GEPVAS-0.1	40/60	0.1	93
	GEPVAS-0.2	40/60	0.2	93

1) 1 g 固体酶粉于 60℃、pH=6.0 条件下 1 h 液化 1 g 可溶性淀粉定义为 1 U·g⁻¹

SOC 材料制备工艺流程所需仪器设备包括:JJ-2 增力电动搅拌机;双孔直列恒温水浴锅;OHAUS ARA520 型电子天平;DZF-6030 型台式干燥箱;BCD-202 型冰箱.

SOC 材料释碳性能评价采用模拟原位地下水静态系统,装置如图 2 所示.为模拟地下水中缺氧环境,沿图示方向通入氮气并保证实验过程中装置密闭性能,以注射器经软管取样.将一定质量材料置于 1 L 水溶液中并进行搅拌,保证溶液中碳浓度释放的均一性.以溶液中 COD 浓度为指标衡量材料碳释放性能.

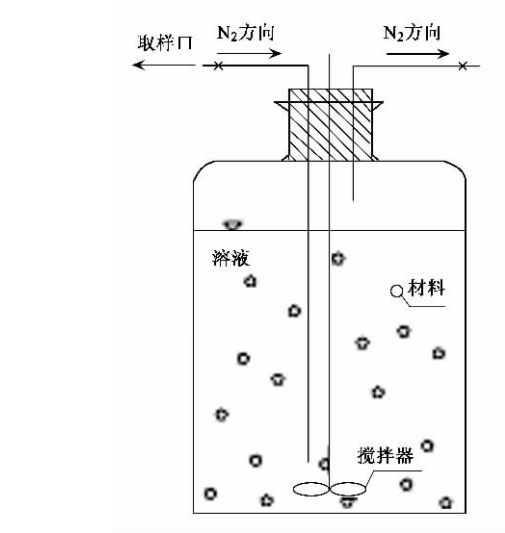


图 2 静态实验系统
Fig.2 Static experiment system

采用扫描电镜(SEM, Phillips S-450)分析材料界面相分散状态及结构.

采用快速密闭消解法测定溶液中 COD 浓度,采用 HACH COD REACTOR 进行消解.

2 结果与讨论

2.1 材料表面特性

释碳材料的表面性能评价是考察材料混溶效应与结构特征的主要手段,其中扫描电镜(SEM)技术可观测在不同聚合物之间进行共混、共聚或形成互穿网络时,各相结构及其分布和相之间界面的状态,以及聚合物的结构及其缺陷等,了解制备的碳源材料的表面形态以及相分离状况.

采用 SEM 对各种材料的表面进行测试,结果如图 3 所示.从中可知, SOC 系列材料中, PVA 与淀粉共混获得的两相体系中,当淀粉含量低时, PVA 为连续相,淀粉为分散相, PVA 对淀粉具有良好的包覆作用;当淀粉含量高时,两相结构发生逆转,即淀粉成为连续相, PVA 成为起到增韧增强作用的填充物,控制淀粉释放能力.

对于 GPVAS 材料,随淀粉含量增加, PVA 网状结构趋于不明显.对于淀粉含量为 20% 的材料, SEM 图可见骨架物质 PVA 交联缠绕,构成材料的支撑体系,淀粉填充于 PVA 骨架间隙中;对于淀粉含量为 80% 的材料,淀粉包覆于 PVA 表面形成淀粉膜结构,材料表面较为平整.

在添加 α -淀粉酶的 GEPVAS 材料中,其表面孔洞显著增大,骨架物质(PVA)交联缠绕结构凸显.主

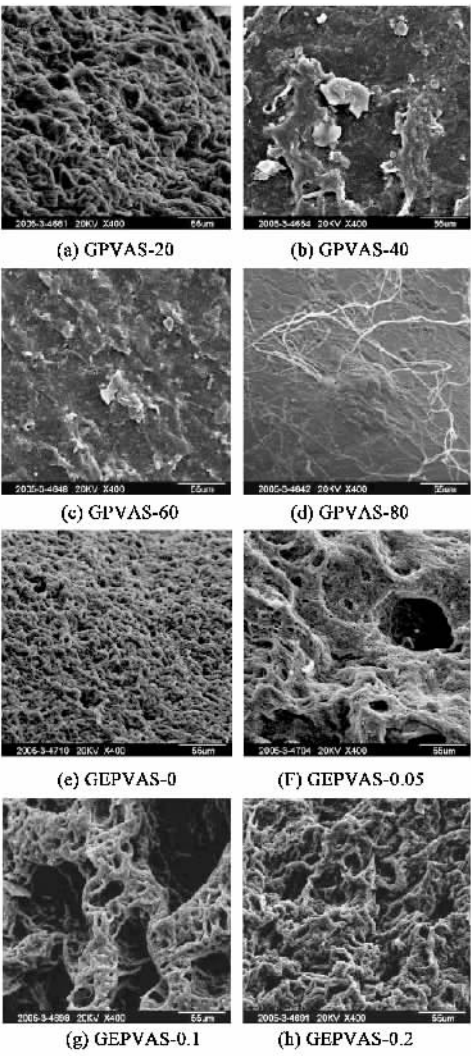


图3 SOC系列材料SEM结果
Fig.3 SEM results of SOC materials

要原因是 α -淀粉酶可将淀粉颗粒水解为短链分子片断,使其高分子链结构发生断裂,淀粉及其水解产物更易于溶解释放到溶液中,故材料溶蚀程度增加,表面孔隙增大.随着淀粉酶添加量的增加,淀粉分子链破坏程度加大,可溶解的程度加大.

结合GPVAS和GEPVAS的表面结构特性测试,可看出 α -淀粉酶的添加对材料表面特性和内部结构有较大影响,使材料减小释放阻力,显著增大溶蚀性.

2.2 材料释碳性能

鉴于地下水原位生物反硝化的限制性因素在于自然水体中电子供体的缺乏,其含量直接影响到反硝化的速度和效率.缓释碳源材料作为强化原位生物反硝化作用的介质,其有机碳(电子供体)释放速度和水平,在反硝化过程中起着至关重要的作用.本

研究以COD作为材料的碳释放性能指标.在静态释放系统中观测溶液中COD浓度随时间变化趋势,以单位质量材料释放的COD浓度为衡量指标,结果如图4所示.

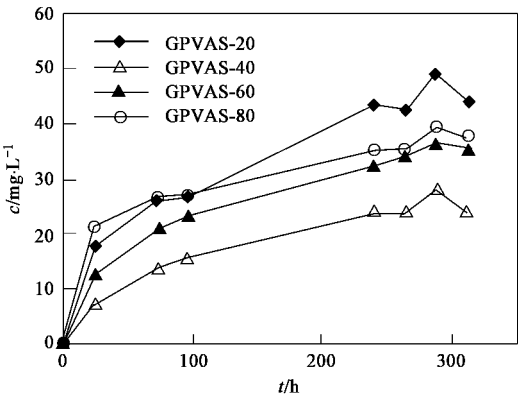


图4 GPVAS材料COD释放曲线
Fig.4 COD releasing curve of GPVAS materials

由图4可知,溶液中COD浓度增长在前100h较为迅速,至250h后逐渐减慢至最终基本保持平稳,COD释放呈平衡状态.通过动力学方程对材料释碳过程进行描述,该过程满足准二级动力学公式:

$$dc/dt = k(c_m - c)^2 \tag{1}$$

即:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_m} = \frac{1}{kc_m^2 t} \tag{2}$$

式中, c_m 为单位质量材料释放的COD平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表征碳释放能力,其值越大,材料的释碳能力越强; k 为释放速率系数,反映释碳速率,值越大,释放越迅速,可很快达到平衡稳定状态.

研究表明,当待释放有机碳浓度低于溶液中有有机碳浓度或释放阻力大时,释放过程符合准二级动力学过程^[27].本研究中淀粉与PVA大分子间主要以氢键或范德华力结合,释放过程为分子间氢键断裂或克服范德华力后,淀粉分子从PVA骨架结构上溶蚀并通过PVA表面水合凝胶层扩散进入溶液中.因PVA亲水凝胶层存在阻碍了有机碳的释放,导致淀粉(或纤维素)分子及其形成的小分子片段不易快速释放,因此材料释碳过程较符合准二级动力学公式.

结合实验数据,GPVAS和GEPVAS材料释放动力学参数如图5和图6所示.

由图5可知,GPVAS系列材料 c_m 值介于30.67~46.95 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, k 值范围为0.00042~0.00133.对比4种材料,GPVAS-40的 c_m 和 k 值均最低,分别为30.67 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.00042.当淀粉含量

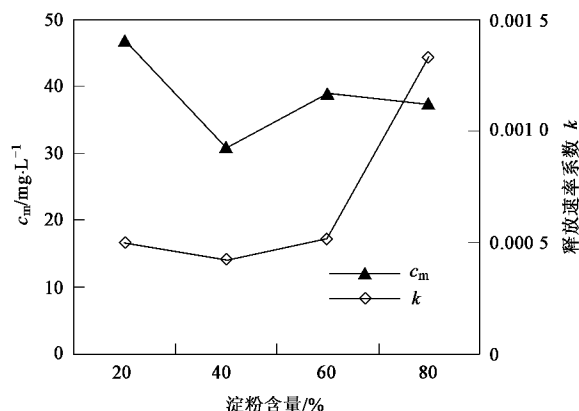


图5 GPVAS 材料碳释放动力学参数

Fig.5 Carbon releasing parameters of GPVAS materials

>40%时,随着淀粉含量的增加, c_m 值保持相对稳定,而 k 值均呈现增大的趋势。

通过淀粉/PVA比例调节的方式对释碳性能改变是有限的,GPVAS系列材料尽管具备一定的缓释有机碳能力,但其释放参数(c_m 和 k)数值变化范围较小,有机碳释放效率相对较低,在污染程度较为严重的条件下,不能满足工程应用要求。添加剂改性不仅可以显著改善材料的表面结构,利于微生物生长和利用,而且可以改变释碳动力学参数,强化释碳效果。本研究选择 α -淀粉酶作为添加剂,制备得到的GEPVAS材料释碳性能如图6所示。

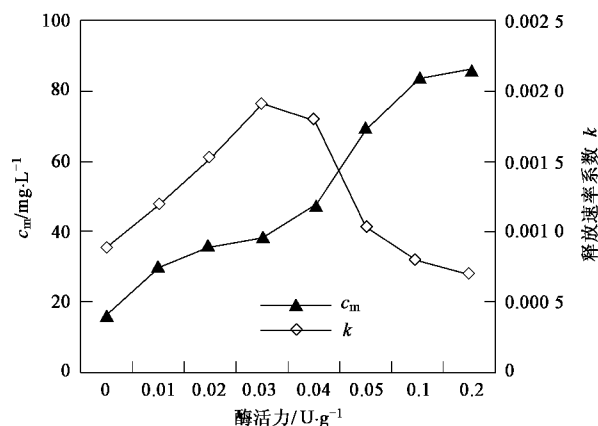


图6 GEPVAS 材料碳释放动力学参数

Fig.6 Carbon releasing parameters of GEPVAS materials

由图6可知,随 α -淀粉酶活力(U)增加,材料的 c_m 值迅速增大,至酶活力达 $0.1 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$ 后保持稳定; k 值随 α -淀粉酶活力(U)增加,先增大后减小,在酶活力为 $0.03 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达最大值。 c_m 和 k 值范围分别为 $16.08 \sim 85.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.0007 \sim 0.0019$ 。在GEPVAS材料中, α -淀粉酶通过切断 α -1,4葡萄糖苷

键作用,使淀粉长链断裂,水解成长短不一的短链糊精和少量的低分子糖类,易于穿过骨架进入水体。因此材料的 c_m 值随酶活力增加迅速增大。当淀粉酶活力达到某限值($0.1 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$)后,淀粉酶含量足够将所有的淀粉分子水解为小分子,此时材料主要由PVA构成骨架,全部淀粉分子水解为分子片段,填充于骨架中。当淀粉酶活力继续增加时,由于淀粉分子片段的数目和组分不再发生变化,材料微观结构中PVA骨架与其间填充的淀粉分子片段保持相对稳定状态,材料释碳能力(c_m)将无明显变化。

2.3 材料释碳性能影响因素

2.3.1 材料组分对释碳性能的影响

通过对GPVAS的分析表明,PVA和淀粉存在最佳共混比例,在该比例(40%,即淀粉/PVA=40/60),PVA和淀粉交联缠绕程度最高[图3(b)],分子间化学作用最为强烈,故淀粉在材料结构中稳定性最高,不易释放。当淀粉/PVA<40/60时,PVA骨架间孔洞显著增加,淀粉易于从空隙中溶出[图3(a)];当淀粉/PVA>40/60时,PVA骨架间空隙无法容纳全部的淀粉分子,因此大量淀粉分子包裹于骨架表面,形成淀粉膜,增加了其与水分子的接触面积,也易于溶解[图3(c)、3(d)],因此, c_m 值由淀粉与水接触界面决定,在淀粉含量大于最佳共混比例时,该接触界面的面积保持一定,故 c_m 值保持稳定;而 k 值是淀粉分子溶解的传质系数,和淀粉-PVA相互作用密切相关,随着淀粉含量增加,淀粉膜厚度的增大,淀粉-PVA相互作用减弱,故 k 值有增大的趋势。所以,材料中淀粉/PVA比例是对材料释碳性能影响的重要参数,通过对该比例的控制,可以一定范围内调节释碳性能。

2.3.2 α -淀粉酶对释碳性能的影响

在材料成型过程中,淀粉被水解成小分子片段,无法与GPVAS系列一样形成淀粉-PVA交联缠绕结构,而是保持原有的PVA骨架结构,水解片段在局部与PVA骨架形成相对稳定的相互作用。因此,在一定范围内,凝胶网络结构变得松散,对有机质释放的限制能力降低,传质阻力减小,水解分子片段相对更易于穿过骨架进入水体,材料释碳能力和释碳速率均增加,且当 $U < 0.03 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, k 与 U 呈线性相关关系,拟合公式为 $k = 0.034U + 0.0009$,如图7所示。

但当酶活力达到一定限值($0.03 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$)时,水解形成的小分子片段破坏原有淀粉-PVA形成的相对稳定结构,并取代淀粉-PVA所构成两相互锁结构

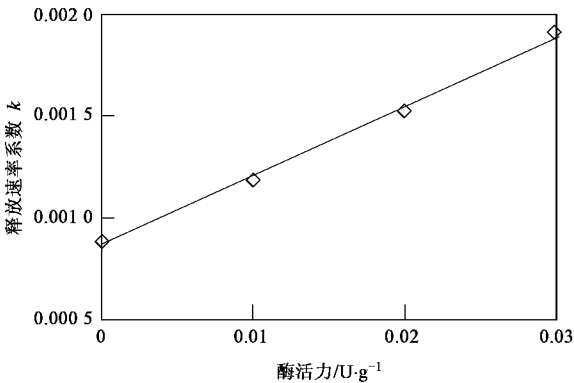


图 7 GEPVAS 材料 k 值与酶含量关系

Fig.7 Relationship between k and amylase content of GEPVAS materials

而成为三相共混体系,且随小分子片段的增多作用力逐渐增强,该体系限制了小分子物质的溶解释放,导致有机质释放困难,释碳速率(k)下降.

基于上述分析,加入定量 α -淀粉酶添加剂,可在较大范围控制材料的释碳能力和释碳速率,一定程度上解决了目前已有碳源的释放不可控的难题,可有效避免 COD 残留造成二次污染.使用制备所得 SOC 材料模拟反硝化过程,结果表明,当进水 NO_3^- -N 浓度为 $45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐浓度可降低到 WHO 标准($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以下,且最大去除率可达 85%^[28]. SOC 材料生命周期以及硝酸盐去除率的提高有待进一步研究.

3 结论

(1)本研究以淀粉和 PVA 为原料, α -淀粉酶为添加剂,通过共混技术,制备得到 GPVAS 和 GEPVAS 两大系列 12 种反硝化电子供体的缓释有机碳源(SOC)系列材料.

(2)材料释碳过程满足二级动力学过程,动力学关键参数为释碳能力(c_m)和释碳速率(k).GPVAS 材料 c_m 和 k 值分别为 $30.67\sim46.95\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.00042\sim0.00133$,GEPVAS 材料 c_m 和 k 值分别为 $16.08\sim85.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0007\sim0.0019$.

(3)材料配比对材料性能影响较为显著.SOC 材料分子以 PVA 网状结构为骨架,淀粉填充于 PVA 骨架间隙中,当淀粉/PVA 为最佳共混比例(40/60)时,材料 c_m 和 k 值最低.

(4) α -淀粉酶含量对材料性能影响显著.GEPVAS 系列材料 c_m 值随酶活力增加显著升高.当

酶活力低于 $0.03\text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,释碳速率与酶活力呈显著线性相关关系.但当酶活力高于此限值时,由于小分子体系强烈的相互作用,释碳速率降低.

参考文献:

[1] Ledoux E, Gomez E, Monget J M, *et al.* Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain[J]. Science of the Total Environment, 2007, **375**: 33-47.

[2] Hee S M, Sun W C, Kyoungphile N, *et al.* Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification[J]. Environmental Pollution, 2006, **144**: 802-807.

[3] Mena-Duran C J, Sun-Kou M R, Lopez T, *et al.* Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation[J]. Applied Surface Science, 2007, **253**: 5762-5766.

[4] Mohammad N A. Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework [J]. Environmental Impact Assessment Review, 2007, **27**: 220-242.

[5] Choi W J, Han G H, Lee S M, *et al.* Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2007, **120**: 259-268.

[6] Onorati G, Meo T D, Bussetini M, *et al.* Groundwater quality monitoring in Italy for the implementation of the EU water framework directive[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2006, **31**: 1004-1014.

[7] 史静,张乃明,褚素贞,等.滇池流域地下水硝酸盐污染特征及影响因素研究[J].农业环境科学学报,2005, **24**: 104-107.

[8] Ju X T, Kou C L, Zhang F S, *et al.* Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: Comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain [J]. Environmental Pollution, 2006, **143**: 117-125.

[9] Liu G D, Wu W L, Zhang J. Regional differentiation of non-point source pollution of agriculture-derived nitrate nitrogen in groundwater in northern China [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2005, **107**: 211-220.

[10] 朱艳芳,金朝晖,方悦,等.催化还原脱除地下水中硝酸盐的研究[J].环境科学学报,2006, **26**(4): 567-571.

[11] Boumediene M, Achour D. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion[J]. Desalination, 2004, **168**: 187-194.

[12] Rocca C D, Belgiorno V, Meric S. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes[J]. Desalination, 2007, **204**: 46-62.

[13] Aslan S, Turkman A. Nitrate and pesticides removal from contaminated water using biodenitrification reactor [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**: 882-886.

[14] Gianluigi B, Francesca M, Emilio D, *et al.* Denitrification of drinking water sources by advanced biological treatment using a membrane bioreactor[J]. Desalination, 2005, **178**: 211-218.

[15] Ruangchainikom C, Liao C H, Anotai J, *et al.* Characteristics of nitrate reduction by zero-valent iron powder in the recirculated and

- CO₂-bubbled system[J]. *Water Research*, 2006, **40**:195-204.
- [16] Moreno B, Gomez M A, Gonzalez-Lopez J, *et al.* Inoculation of a submerged filter for biological denitrification of nitrate polluted groundwater: a comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **B117**:141-147.
- [17] Ergas S J, Rheinheimer D E. Drinking water denitrification using a membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2004, **38**:3225-3232.
- [18] McAdam E J, Judd S J. A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water[J]. *Desalination*, 2006, **196**:135-148.
- [19] Dong U L. Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification[J]. *Process Biochemistry*, 2001, **36**:1215-1224.
- [20] Hamazah Z, Ghararah A. Biological denitrification of high nitrate water: influence of type of carbon source and nitrate loading[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2006, **31**(7):1651-1668.
- [21] Reyes S A, Ricardo B C, Margarita S, *et al.* Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment[J]. *Water Research*, 2007, **41**:1253-1262.
- [22] Volokita M, Abeiovich A, Ines M, *et al.* Denitrification of ground water using cotton as energy source [J]. *Water Science & Technology*, 1996, **34** (1-2):379-385.
- [23] Ovez B, Ozgen S, Yuksel M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source[J]. *Process Biochemistry*, 2006, **41**:1539-1544.
- [24] Su C M, Puls R W. Removal of added nitrate in cotton burr compost, mulch compost, and peat: Mechanisms and potential use of groundwater nitrate remediation[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**:91-98.
- [25] Schipper L A, Barkle G F, Hadfield J C, *et al.* Hydraulic constraints on the performance of a groundwater denitrification wall for nitrate removal from shallow groundwater[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, **69**:263-279.
- [26] 金赞芳,陈英旭,小仓纪雄. 以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2004, **23**(3): 512-515.
- [27] Saeid A. Kinetic models of adsorption: a theoretical analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **276**:47-52.
- [28] Zhang D Y, Li G H, Wang Y, *et al.* Structure and function of SOC in groundwater *in-situ* denitrification [J]. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2006, **6**(3):105-113.