

利用固相反硝化同时去除水中硝酸盐和 4-氯酚

王旭明^{1,2}, 王建龙^{1*}

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084; 2. 吉林大学植物科学学院, 长春 130062)

摘要:研究了固相反硝化技术同时去除水中硝酸盐和 4-氯酚的可行性. 结果表明, 以可降解餐盒为碳源和微生物附着载体进行异养反硝化, 能有效去除水中的硝酸盐. 在批次实验条件下, 当 NO_3^- -N 初始浓度为 50 mg/L 时, 平均反硝化速率为 24.0 mg/(L·h). 当 4-氯酚浓度低于 30 mg/L 时, 对反硝化脱氮有促进作用; 大于 40 mg/L 时, 对反硝化有抑制作用. 在反硝化条件下, 当 4-氯酚的初始浓度分别为 5 mg/L 和 30 mg/L 时, 8 h 后其去除率分别为 90% 和 71%, 4-氯酚的去除是由于可降解餐盒的吸附作用及附着微生物的降解作用.

关键词:可降解餐盒; 固相反硝化; 硝酸盐; 4-氯酚

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1420-05

Simultaneous Removal of Nitrate and 4-chlorophenol from Contaminated Water Using Solid-Phase Denitrification Process

WANG Xu-ming^{1,2}, WANG Jian-long¹

(1. Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Plant Science, Jilin University, Changchun 130062, China)

Abstract: A novel biodenitrification process, termed as “solid-phase denitrification”, was used to remove nitrate and 4-chlorophenol (4-CP) from water. The experimental results indicate that nitrate can be effectively removed using biodegradable meal box (BMB) as carbon source and biofilm carrier of denitrifying microorganisms. Volumetric denitrification rate was 24.0 mg/(L·h) with the 50 mg/L of initial NO_3^- -N concentration under the batch experiments. Denitrification was facilitated with 4-CP concentration which was less than 30 mg/L, and was repressed with over 40 mg/L of 4-CP. When the initial concentration of 4-CP was 5 mg/L and 30 mg/L, the removal efficiency of 4-CP was 90% and 71% within 8 h under denitrifying condition, respectively. 4-CP removal was due to both the absorption onto BMB and degradation by microorganisms attached to BMB.

Key words: biodegradable meal box (BMB); solid-phase denitrification; nitrate; 4-chlorophenol (4-CP)

近年来,硝酸盐浓度的不断增加成了世界范围内水体污染的突出问题^[1,2].我国很多地区地下水都有硝酸盐含量超标的报道^[3-5].硝态氮的去除方法有物理化学法和生物反硝化法两大类,从彻底消除硝酸盐污染和降低脱硝成本的两个方面看,生物反硝化方法都是目前实用的最好方法^[1,6,7].异养反硝化工艺通常需要投加甲醇、乙醇、乙酸、葡萄糖等可溶性碳源.虽然这种传统的异养反硝化工艺在投资和运行费用方面优于自养反硝化,但仍然存在不少问题,例如存在外加液体碳源过量的风险;系统的稳定运行和维护比较困难,尤其在进水硝酸盐有波动的情况下,碳源投加量的调控更加困难.

基于传统异养反硝化工艺存在的弊端,部分研究者采用水不溶性固体有机物,如棉花、麦秆、PHAs(聚羟基脂肪酸酯)、PCL(聚己内酸酯)等作为反硝化菌的碳源^[7-12],为硝酸盐的还原提供还原力,这种工艺称为固相反硝化(solid-phase denitrification)^[11].相比传统的反硝化工艺,该工艺的优点主要表现在

固体碳源既可作为生物膜的载体,又能为反硝化作用提供还原力,系统易于调控,避免了传统工艺中碳源投加容易过量,影响出水水质的风险,有利于水处理系统的稳定运行.

氯酚类化合物(CPs)广泛应用于农药、医药、造纸、防腐剂等工业,在许多工业化国家的生产规模非常庞大,并且在不断增长.但氯酚类化合物是一类对生物体有毒害作用的物质,即使在低浓度时也会对人体造成危害.大量氯酚类化合物在生产过程及其产品的使用过程中进入环境,给自然环境造成了很大危害,尤其对水体和土壤造成了严重污染.美国 EPA 和中国环境监测总站的优先污染物名单中多种氯酚均名列其中^[13].

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(59978020; 50508018); 高等学校博士学科点专项科研项目(20050003023); 中国博士后科学基金项目(20070420357)

作者简介: 王旭明(1972~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境微生物技术, E-mail: xmwang@mail. tsinghua. edu. cn

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua. edu. cn

本实验以可降解餐盒为碳源和反硝化微生物的附着载体,进行异养反硝化脱氮,并同时去除4-氯酚,目的在于去除饮用水源水中的硝酸盐和氯酚类污染物提供廉价的高效碳源,并为固相反硝化工艺的实际应用提供基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

可降解餐盒由北京凯发环保公司提供,主要成分为纤维素、木质素。实验前将其剪成 $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 的长方形。

实验用水(配水)的制备方法:在自来水中加入硝酸钠和磷酸二氢钾,使硝态氮与磷的浓度分别为 50 mg/L 与 10 mg/L 。并采用相同方法制备硝态氮与磷浓度分别为 $5\ 000\text{ mg/L}$ 与 $1\ 000\text{ mg/L}$ 的硝酸盐浓缩液。

本研究所用的污泥取自于北京市清河污水处理厂曝气池,污泥浓度 8 g/L 。

1.2 实验装置

反应器为 250 mL 锥形瓶,瓶口用橡胶塞密封,橡胶塞上有排气管通过乳胶管导入水中,排出反硝化作用产生氮气的同时保持反应器内缺氧环境。

1.3 实验方法

(1)反硝化微生物的驯化与挂膜 在 250 mL 的锥形瓶中加入 10 g 处理后的可降解餐盒和 100 mL 配水,然后加入活性污泥,污泥浓度控制在 800 mg/L 左右,放入恒温振荡培养箱,对反硝化微生物进行驯化。每天测定 NO_3^- -N浓度,当 NO_3^- -N浓度 $< 10\text{ mg/L}$ 时补加硝酸盐浓缩液。当配水中 50 mg/L 的硝酸盐在 1 d 内完全去除时,换水以排除未附着在可降解餐盒上的微生物及污泥杂质。当 NO_3^- -N浓度 $< 10\text{ mg/L}$ 时换水,反复驯化。实验温度为 28°C ,振荡速度为 80 r/min ,通过氩气吹脱控制溶液中的溶解氧(DO),进水DO控制在 2.0 mg/L 以下。

(2)4-氯酚的去除实验 驯化阶段开始换水时,选择2个反应器加入一定浓度的4-氯酚(即2个平行实验),其他处理方式同(1)中所述。每次换水时调整反应器内的4-氯酚浓度分别为 $5、15、30、40、50、60、70$ 和 80 mg/L ,以驯化4-氯酚的降解菌群。当水液体中 NO_3^- -N浓度 $< 10\text{ mg/L}$ 时,补加硝酸盐浓缩液。为表征吸附作用和生物降解作用对4-氯酚去除的贡献,设对照实验用来测定可降解餐盒对4-氯酚的吸附效果。对照实验是用未挂膜的可降解餐盒代替形成生物膜的可降解餐盒,然后加入不同浓度的

4-氯酚配水,其他处理方法同前。对照实验中4-氯酚浓度的降低可用来表示可降解餐盒对4-氯酚的吸附作用。

1.4 分析方法

水样首先经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,硝态氮和亚硝态氮分别采用紫外分光光度法和盐酸萘乙二胺比色法测定^[14],紫外分光光度仪为岛津UV3100;DO用WTW CXI320溶解氧测定仪测定;pH值的监测使用pH计(Multical Sentix97T);4-氯酚浓度的测定采用HPLC法,高效液相色谱仪为Agilent 1100(上海安捷伦公司),以峰面积定量,L-6200泵,L-4000 UV-Vis检测器,C18反相色谱柱,柱温 30°C ,流动相为甲醇:水(体积比) $= 60\%:40\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 可降解餐盒为碳源的异养反硝化

利用可生物降解餐盒为碳源,对接种污泥进行驯化。驯化初期的反硝化效果如图1所示,其中对照为只接种污泥而不加入任何外来碳源的实验组。随着驯化时间的延长,以可降解餐盒为碳源的实验组反硝化效率逐渐提高。在驯化的第6d,能在 1 d 时间内将原水中 50 mg/L 的硝酸盐氮完全去除。对照组在驯化的3d内,硝酸盐的浓度也逐渐降低,这是由于污泥中的反硝化微生物利用体内贮存性碳源物质如PHB等进行反硝化的结果^[15-16]。随着贮存性碳源的不断消耗,反硝化效率逐渐下降,在实验第4d以后,反硝化作用停止。以上结果表明,可降解餐盒可以作为反硝化微生物的碳源,为硝酸盐的还原提供还原力,从而去除水中的硝酸盐氮。

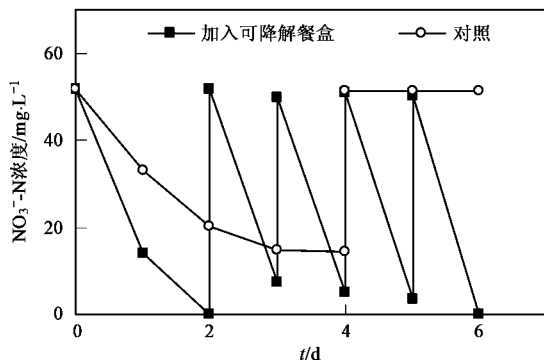


图1 驯化初期的反硝化作用

Fig. 1 Denitrification at initial stage of acclimation of denitrifying microbes to BMB

通过不断换水驯化,反硝化微生物会逐渐在可降解餐盒上形成生物膜,反硝化速率逐渐提高。当反

硝化速率达到稳定后,可以认为完成了反硝化微生物的驯化过程.此时,水中的 NO_3^- -N浓度在 2 h 内由 50 mg/L 降至 10 mg/L 以下,平均反硝化速率为 24.0 mg/(L·h)(表 1).可以看出,以可降解餐盒作为碳源和反硝化菌的附着载体,其反硝化速率远高于麦秆、棉花、芦苇等天然有机物质,而与 PHB、PCL 等聚合物相当.

表 1 不同固体碳源的反硝化速率

Table 1 Denitrification rate for different solid carbon source

碳源种类	表面积 /m ² ·L ⁻¹	反硝化速率 /mg·(L·h) ⁻¹	参考文献
可降解餐盒	0.45	24.0	本文
麦秆	—	2.21	[7]
棉花	—	3.40	[12],[17]
碎报纸	—	1.54	[17],[18]
稻壳	—	2.70~5.90	[19]
芦苇	1.31	4.23	[20]
甘草	2.13	6.96	[20]
PHB	1.49	7~41	[10]
PCL	0.87	21~166	[10]
PBS	1.80	22.92	[22]

反硝化过程中, NO_2^- -N浓度和 pH 变化如图 2 所示.结果表明,以可降解餐盒为碳源进行反硝化,在反应过程中, NO_2^- -N浓度一直维持在较低水平,最大值为 0.08 mg/L; pH 由反应起始阶段的 7.5 降至 7.1.反硝化作用会产生碱度,本研究的结果似乎与之相矛盾.造成这一结果的原因可能是生物膜中的

微生物分解可降解餐盒,产生了酸性物质,而酸性物质未能被反硝化菌完全利用来作为还原硝酸盐的电子供体,从而抵消了反硝化作用产生的碱度,引起 pH 下降. Aslan 等^[21]、周海红等^[22]利用麦秆和 PBS 作为碳源进行反硝化研究时也得到了相似的结果.

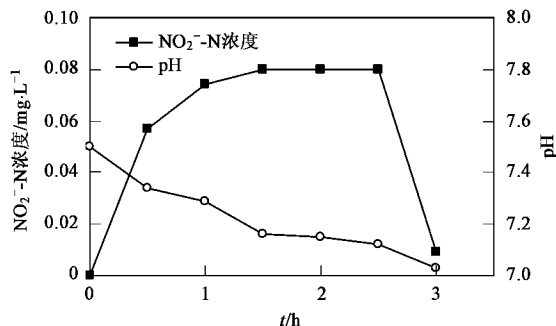


图 2 反硝化过程中 NO_2^- -N浓度和 pH 的变化

Fig.2 Changes in NO_2^- -N concentration and pH during denitrification using BMB as carbon source

2.2 4-氯酚浓度对反硝化作用的影响

为研究同时去除水中的硝酸盐和 4-氯酚的可行性,首先研究了 4-氯酚浓度对反硝化作用的影响.在反硝化微生物的驯化阶段,在硝酸盐配水中加入 4-氯酚,逐渐提高浓度,并与不加 4-氯酚的处理进行对比,结果见图 3.当 4-氯酚浓度在 15 mg/L 时,不但对

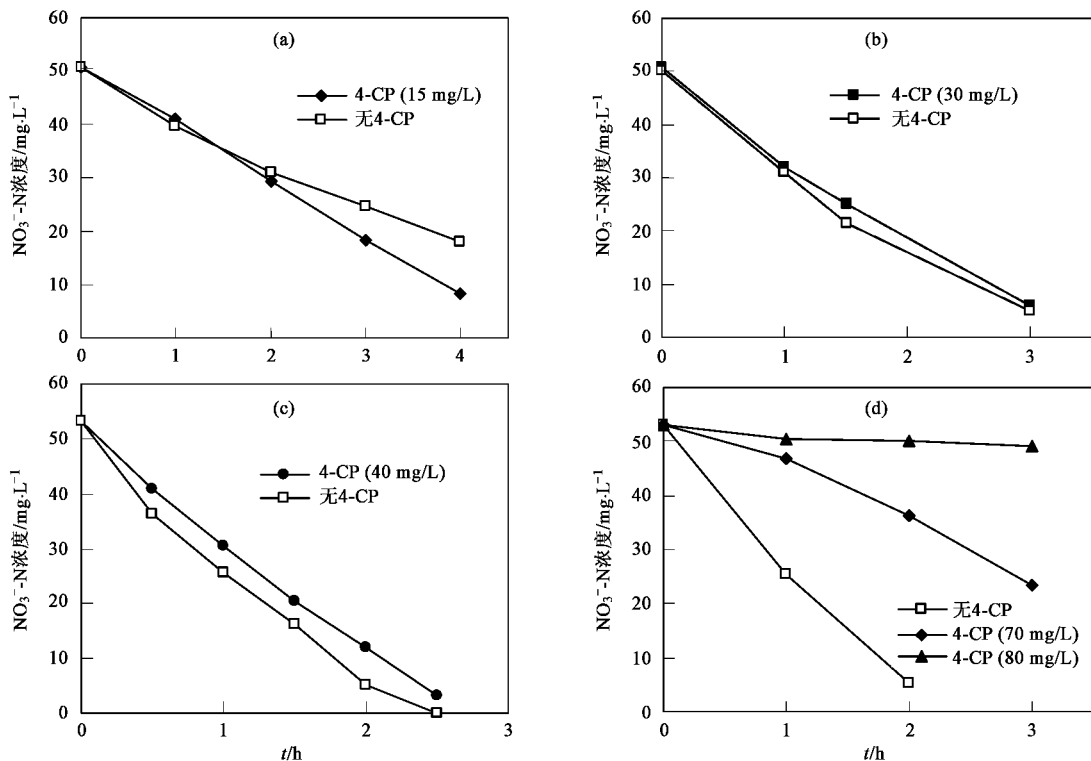
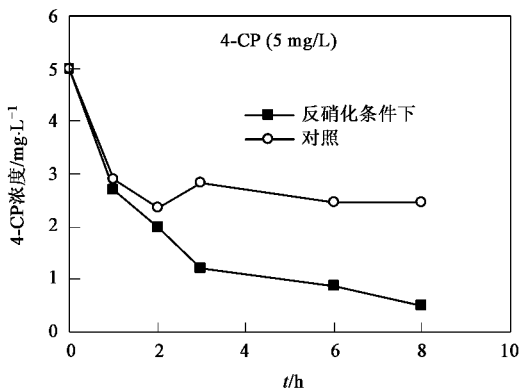


图 3 不同浓度 4-氯酚对反硝化作用的影响

Fig.3 Effect of 4-CP concentration on biodenitrification with BMB as carbon source

反硝化没有抑制作用,而且 4-氯酚的存在能够促进硝酸盐的去除[图 3(a)].当 4-氯酚浓度为 30 mg/L 时,对反硝化作用几乎没有影响[图 3(b)].当 4-氯酚浓度达到 40 mg/L 时,才对反硝化作用产生了一定的抑制作用[图 3(c)].随着 4-氯酚浓度的进一步提高,对反硝化的抑制程度逐渐增加,当 4-氯酚达到 80 mg/L 时,反硝化作用被完全抑制[图 3(d)].以上结果说明,以可降解餐盒为碳源的反硝化微生物不但能忍耐低浓度的 4-氯酚,而且还可能分解转化 4-氯酚,为硝酸盐的还原提供电子供体,从而促进反硝化.只有当浓度超过 40 mg/L 时才抑制了反硝化微生物的活性.



2.3 反硝化条件下 4-氯酚的去除

在以可降解餐盒为碳源的反硝化条件下,4-氯酚的去除主要是由于固体碳源的吸附作用和生物降解作用.图 4 中的对照表示可降解餐盒对 4-氯酚的吸附作用.可以看出,在反应初期 4-氯酚的去除主要是由于吸附作用,随反应时间的延长,4-氯酚的吸附逐渐达到饱和,此时在反硝化条件下,4-氯酚浓度的不断降低是由于反硝化微生物的降解作用.在反硝化条件下,当 4-氯酚的初始浓度为 5 mg/L 时,经 8 h 的反应,4-氯酚的去除率达到 90%,其中吸附作用引起的去除率为 50%.当 4-氯酚的初始浓度为 30 mg/L 时,经 8 h 的反应,4-氯酚的去除率为 71%,其中吸

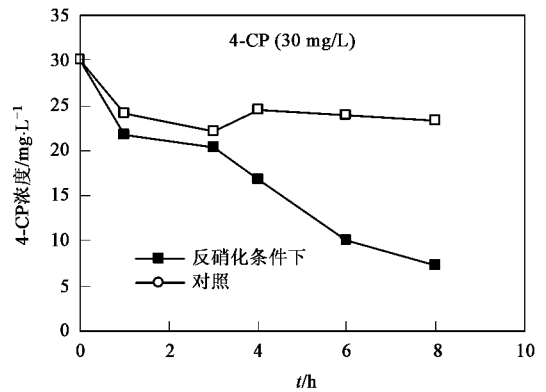


图 4 反硝化条件下 4-氯酚的去除

Fig.4 4-CP removal under denitrifying conditions

附作用引起的去除率为 23%.

以上结果表明,以可降解餐盒为碳源,除了能有效去除水中的硝酸盐氮之外,同时对 4-氯酚具有较高的去除率,尤其在低浓度条件下,4-氯酚的去除是由于可降解餐盒的吸附作用和生物膜中微生物的降解作用,在较低浓度下(5 mg/L),吸附作用占优势;在较高浓度下(30 mg/L),生物降解作用占主导地位.

近几年来,Boley 等^[23]、Aslan 等^[21,24]应用固体碳源进行反硝化脱氮的同时去除水中的硫丹、氟乐灵、杀螟松等杀虫剂,取得了较理想的效果.但以可降解餐盒为碳源,同时去除硝酸盐及氯酚类污染物,还鲜见报道.随着可生物降解材料领域的不断进步和发展,以及人们环保意识的加强,可降解餐盒正在逐渐走进日常生活.它具有无毒、可生物降解、易获得的优势.本研究证实了它不但具有很高的反硝化速率,而且有助于 4-氯酚的去除,有希望在水污染控制领域得到广泛应用.

3 结论

(1) 以可降解餐盒作为碳源和微生物附着载体,对水中的硝酸盐氮具有较高的去除效率.当 NO_3^- -N 初始浓度为 50 mg/L 时,反硝化速率为 24.0 mg/(L·h);出水 NO_2^- -N 浓度一直维持在较低水平.

(2) 以可降解餐盒为碳源,当 4-氯酚浓度低于 30 mg/L 时,对反硝化脱氮有促进作用;大于 40 mg/L 时,对反硝化有抑制作用;当浓度达到 80 mg/L 时,反硝化被完全抑制.

(3) 以可降解餐盒为碳源,能实现 NO_3^- -N 和 4-氯酚的同时去除.4-氯酚的去除是由于可降解餐盒的吸附作用及附着微生物的降解作用.

参考文献:

- [1] Ovez B. Batch biological denitrification using *Arundo donax*, *Glycyrrhiza glabra*, and *Gracilaria verrucosa* as carbon source [J]. *Process Biochem.* 2006, **41**: 1289-1295.
- [2] Aslan S, Turkman A. Biological denitrification of drinking water

- using various natural organic solid substrates [J]. *Water Sci Technol*, 2003, **48**(11-12): 489-495.
- [3] 王冬. 鄂尔多斯白垩系盆地北部潜水硝酸盐污染成因分析及防治对策 [J]. *地下水*, 2006, **28**(4): 56-57.
- [4] 孟凡生, 王业耀, 薛咏海. 饮用水中硝酸盐的去除 [J]. *净水技术*, 2005, **24**(3): 34-37.
- [5] 朱南文, 高廷耀, 周增炎. 饮用水生物脱氮技术现状 [J]. *水处理技术*, 1999, **25**(4): 214-219.
- [6] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, *et al.* Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. *Water Res*, 2007, **41**: 1253-1262.
- [7] Soares M I M, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification [J]. *Water Res*, 1998, **32**(12): 3790-3794.
- [8] 王旭明, 王建龙. 利用固相反硝化工艺去除饮用水源水中的硝酸盐 [J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(6): 6-10.
- [9] 金赞芳, 李文腾, 潘志彦, 等. 地下水硝酸盐去除方法 [J]. *水处理技术*, 2006, **32**(8): 34-37.
- [10] Boley A, Muller W R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems [J]. *Aquacult Eng*, 2000, **22**: 75-85.
- [11] Hiraishi A, Khan S T. Application of polyhydroxyalkanoates for denitrification in water and wastewater treatment [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2003, **61**: 103-109.
- [12] Volokita M, Abeliovich A, Soares M I M. Denitrification of groundwater using cotton as energy source [J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34**(1-2): 379-385.
- [13] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 261-267.
- [14] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 260-263.
- [15] Qin L, Liu Y, Tay J H. Denitrification on poly-b-hydroxybutyrate in microbial granular sludge sequencing batch reactor [J]. *Water Res*, 2005, **39**: 1503-1510.
- [16] Gibbs B M, Shephard L R, Third K A, *et al.* The presence of ammonium facilitates nitrite reduction under PHB driven simultaneous nitrification and denitrification [J]. *Water Sci Technol*, 2004, **50**(10): 181-188.
- [17] Volokita M, Belkin S, Abeliovich A, *et al.* Biological denitrification of drinking water using newspaper [J]. *Water Res*, 1996, **30**(4): 965-971.
- [18] Rocca C D, Belgiorno V, Meriç S. Overview of *in-situ* applicable nitrate removal processes [J]. *Desalination*, 2007, **204**: 46-62.
- [19] 徐锁洪, 施巍. 以稻壳为载体培养反硝化菌及硝酸盐氮的去除 [J]. *大连铁道学院学报*, 2001, **22**(4): 98-101.
- [20] Ovez B, Ozgen S, Yuksel M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source [J]. *Process Biochem*, 2006, **41**: 1539-1544.
- [21] Aslan S, Turkman A. Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates [J]. *Process Biochem*, 2005, **40**: 935-943.
- [22] 周海红, 王建龙, 赵璇. pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(2): 290-293.
- [23] Boley A, Mergaert J, Muller C, *et al.* Denitrification and pesticide elimination in drinking water treatment with the biodegradable polymer poly(ϵ -caprolactone) (PCL) [J]. *Acta hydrochim hydrobiol*, 2003, **31**(3): 195-203.
- [24] Aslan S, Turkman A. Simultaneous biological removal of endosulfan ($\alpha + \beta$) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate [J]. *Environ Int*, 2004, **30**: 449-455.