

利用邻苯二甲酸二甲酯培养好氧颗粒污泥研究

俞红燕¹, 姚磊², 叶正芳^{2*}

(1. 北京大学深圳研究生院, 城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055; 2. 北京大学环境工程系, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871)

摘要:以活性污泥为接种污泥, 葡萄糖为共代谢基质, 通过控制有机负荷、污泥沉降时间, 在序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 内培养得到具有邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, DMP) 降解性能的好氧颗粒污泥。结果表明, 好氧颗粒污泥对 DMP 具有很好的去除效果, 驯化 75 d 后, DMP 与 COD 去除率分别达到 92.3% 与 90.6%。好氧颗粒污泥降解 DMP 的中间产物为邻苯二甲酸单酯 (monomethyl phthalate, MMP) 和邻苯二甲酸 (phthalic acid, PA)。动力学研究表明, DMP 降解过程符合 haldane 抑制模型, $V_{\max}$ 为 $643.2 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, K_s 和 K_i 分别 $171.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $337.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。电镜观察表明, 颗粒污泥表面粗糙, 微生物相丰富, 含有丝状菌、球菌和短杆菌。

关键词:好氧颗粒污泥; 邻苯二甲酸二甲酯; 降解; 机制; 动力学; 环境扫描电镜

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2661-06

Aerobic Granulation for Dimethyl Phthalate Biodegradation in a Sequencing Batch Reactor

YU Hong-yan¹, YAO Lei², YE Zheng-fang²

(1. Key Laboratory of Environmental and Urban Sciences, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China; 2. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences of Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: This study investigated the feasibility of aerobic granulation for dimethyl phthalate (DMP) with the glucose as co-metabolism substrate in a sequencing batch reactor (SBR). Experimental results showed that aerobic granulation could be successfully realized in the reactor by controlling the organic loading and sludge settling time. The system could achieve average removal efficiencies of 92.3% for DMP and 90.6% for COD after 75 days operation. The DMP intermediate metabolites were determined and identified as monomethyl phthalate and phthalic acid. Degradation kinetics was well described by substrate inhibition pattern as Haldane equation, and the corresponding kinetic coefficients of $V_{\max}$, K_s and K_i were $643.2 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, $171.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $337.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Environmental scanning electronic microscope (ESEM) results showed that a clearly defined boundary with high porosity on the coarse surface. Many filamentous, coccoid and rod-shape bacteria were visible on the external surface of the granules.

Key words: aerobic granular sludge; dimethyl phthalate (DMP); degradation; pathway; kinetics; environmental scanning electronic microscope (ESEM)

随着工业的发展, 邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, DMP) 广泛应用于塑料、润滑剂、化妆品等行业, 其作为高毒性化合物具有较强的雌激素活性, 可影响生物体内正常的激素分泌, 严重时可产生制畸、致癌、致突变作用^[1~3]。已有研究表明, 活性污泥在好氧及厌氧条件下能有效去除 DMP^[4~6]。然而, 由于活性污泥结构松散且生物含量较低, 需要较长的反应时间实现 DMP 的完全降解, 成为活性污泥降解 DMP 废水工程化应用的瓶颈^[7]。

好氧颗粒污泥是近几年发现的活性污泥自聚集体, 具有致密的结构, 良好的沉降性能, 以及较强的抗冲击能力, 可以在反应器内持留较高的生物量。目前, 对于好氧颗粒污泥的研究主要集中在利用葡萄糖、乙酸钠等易降解基质进行颗粒化的探讨^[8~10], 而

对于难降解物质培养颗粒污泥的研究还较少^[11, 12]。

本试验以活性污泥接种, 利用葡萄糖作为共代谢基质, 研究了有机负荷、污泥沉降时间对好氧污泥颗粒化的影响, 分析了不同阶段好氧颗粒污泥降解 DMP 的能力、降解途径以及降解动力学模型, 并在此基础上结合环境扫描电镜 (environmental scanning electronic microscope, ESEM) 分析了成熟颗粒污泥表面结构与微生物相组成, 为其处理 DMP 废水工程化应用提供依据。

收稿日期: 2008-10-08; 修订日期: 2009-02-27

基金项目: 北京大学大型仪器开放测试基金项目

作者简介: 俞红燕 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理工程, E-mail: yuhongyan@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yezhengfang@iee.pku.edu.cn

1 材料与方法

1.1 反应器及操作运行参数

实验采用序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR), 高为 115 cm, 内径为 7 cm, 有效容积 3.8 L. 反应器上部进水, 排水口设置在距底部 50 cm 处, 换水率约为 50%. 由曝气机 (ACO 型) 在反应器底部供气, 曝气上升流速约为 $1.44\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 反应器于室温下 ($22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) 运行, 进水、曝气、沉降、排水时间由时间控制器控制 (如表 1 所示).

表 1 SBR 好氧污泥颗粒化过程运行参数

Table 1 Parameters for aerobic granulation in SBR

参数	适应阶段 (I)	颗粒化阶段 (II)	成熟阶段 (III)
时间/d	1~15	16~75	76~105
进水/min	10	10	10
曝气/min	300	300	300
沉降/min	13	6~13	3~6
出水/min	1	1	1
周期时间/min	360	360	360

1.2 实验用水与接种污泥

实验用水采用模拟 DMP 废水并加入其它营养物质, 其主要成分为 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): 葡萄糖 + DMP COD 800, $\text{NH}_4\text{Cl-N}$ 50, KH_2PO_4 8, NaCl 64, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100, NaHCO_3 500, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.

接种污泥为经驯化 2 周的活性污泥, 接种后反应器内污泥浓度 (MLSS) 为 $2.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 污泥沉降指数 (SVI) 为 $75.5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

1.3 分析方法

化学需氧量 (COD)、污泥浓度、挥发性悬浮物 (MLVSS)、污泥沉降指数、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、pH 等常规指标均采用标准方法测定^[13]. 颗粒污泥粒径分析采用湿式筛分法^[14]; 胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 的提取与分析参见文献^[15]. 好氧颗粒污泥表面结构与微生物相采用环境扫描电镜分析 (FEI QUANTA 200F).

DMP 及其中间产物的检测采用高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC), 检测条件为: ZORBAXSB-C18 (150 mm $\times$ 4.6 mm ID, $5\mu\text{m}$) 色谱柱, DAD 检测器, UV 检测波长 224 nm, 柱温 35°C , 进样体积 $10\mu\text{L}$, 流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 流动相: 甲醇/水 (体积比) 为 60/40 (DMP) 与 乙腈/0.01 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵水溶液 (体积比) 为 10/90 [邻苯二甲酸单酯 (monomethyl phthalate, MMP) 和 邻苯二甲酸 (phthalic acid, PA)], 分析采用外标法定量. 分析前,

水样经聚四氟乙烯膜 ($0.22\mu\text{m}$) 过滤, 弃去最初的 10 mL 液体以避免 DMP 或其降解产物的吸附干扰.

DMP 比降解速率 (V): 在不同 DMP 浓度范围下 ($0.5\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 进行好氧颗粒污泥降解 DMP 的序批式实验, 确定 DMP 的降解曲线, 从而得出 V 值. 降解动力学模型采用基质抑制模型 Haldane 进行拟合, 其公式为:

$$V = V_{\max} S / [K_s + S + S^2 / K_i] \quad (1)$$

式中, $V_{\max}$ 为最大比降解速率 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]; S 为 DMP 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_s 为底物饱和常数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_i 为底物抑制常数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[16].

2 结果与分析

2.1 好氧污泥颗粒化过程

好氧污泥颗粒化过程中 MLSS 与 SVI 的变化情况如图 1 所示. 运行初期 (I) 接种活性污泥呈灰色絮状, 沉降性能较差, SVI 为 $75.5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 此时 MLSS 为 $2.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 运行 15 d 后, 污泥颜色逐渐变成淡黄色 [图 2(a)], 大部分污泥粒径 $< 0.1\text{ mm}$, 少数污泥粒径达到 0.2 mm . 在选择压的作用下, 絮状污泥形成较大粒径的菌胶团, 污泥沉降性能有所改善, SVI 为 $62.0\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 反应器中污泥量提高, MLSS 增至 $4.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 颗粒化阶段 (II), 进水 DMP 负荷逐渐提高, 而污泥沉降时间降低 ($6\sim 13\text{ min}$), 反应器内 MLSS 波动较大, 运行 50 d 后, 沉降性能进一步提高 (SVI = $29.4\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), MLSS 达到 $3.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 污泥颗粒粒径主要集中在 $0.2\sim 0.5\text{ mm}$, 并有少量颗粒粒径 $> 1.0\text{ mm}$. 进入颗粒生长阶段 (III) 后, 控制沉降时间由 6 min 逐渐降至 3 min, 此阶段反应器内颗粒污泥粒径不断增大, 颜色逐渐变深至米黄色, MLSS 总体呈稳定趋势. 运行后

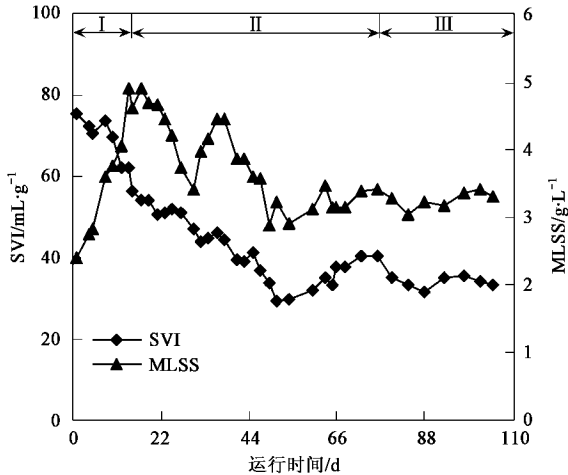


图 1 好氧污泥颗粒化过程中 SVI 与 MLSS 变化

Fig.1 Changes of SVI and MLSS during aerobic sludge granulation

期(100 d), MLSS 与 SVI 分别达到 $3.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $32.3\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.这主要是由于沉降时间缩短至 3 min 时,污泥沉降速率达到 $9.6\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$,在较大的选择压力下,部

分微生物被洗脱出反应器,其它向颗粒污泥迁移和附着固定,颗粒污泥的粒径逐渐增大,形态越来越规则,平均粒径达到 1 mm 左右[图 2(d)].

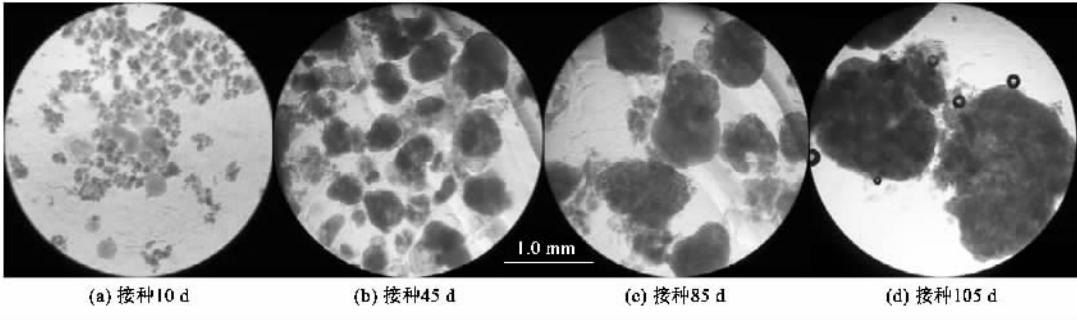


图2 SBR 反应器污泥颗粒化过程污泥形态变化
Fig.2 Morphology of aerobic sludge during granulation in SBR

2.2 有机物的去除

反应器运行过程中 COD 和 DMP 随时间的变化如图 3 所示.启动期(Ⅰ),进水采用葡萄糖,反应器内 COD 去除率从 90.5% 逐渐提高至 96.6%.污泥颗粒化初期,进水 DMP 浓度为 $5.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由于 DMP 浓度较低,对微生物产生的抑制作用较小, COD 去除率仍保持在 93.0% 以上.此后,缓慢提高进水 DMP 浓度,污泥颗粒对有机物 DMP 毒性适应良好.在整个颗粒化过程中,反应器进水 DMP 浓度从 $5.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增至 $460.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.当 DMP 作为唯一进水碳源时,出水中 DMP 浓度在 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, DMP 去除率达到 99.6%, COD 去除率提高至 97.9%,表明 DMP 驯化过程顺利完成.在颗粒生长阶段(Ⅲ),反应器内 DMP 和 COD 去除率分别达到 99.9% 和 99.3%.在反应器运行过程中, DMP 浓度的逐步提高,使活性污泥中可降解 DMP 的功能菌不

断富集.与此同时,污泥沉降时间的逐渐缩短,使沉降性能较差的絮状污泥不断被洗脱出来,自絮凝作用形成的具有 DMP 降解活性的颗粒污泥在反应器中逐渐占主导地位,并不断发展.

2.3 单个周期内有机物降解变化

图 4 是 SBR 反应器单个周期内有机物及其降解中间产物变化情况.结果表明,好氧颗粒污泥具有较高的降解 DMP 活性.初始阶段(0 ~ 60 min),有机物 DMP 浓度快速降低,这可能与颗粒污泥的吸附有关.此时反应器处于静止阶段,颗粒污泥外层好氧微生物活性较低,降解有机物效率受到抑制, DMP 转化为中间产物 MMP 和 PA 并逐渐积累.随着曝气开始,微生物活性恢复,进一步降解有机物,反应器中 MMP 和 PA 的浓度在 85 min 达到积累顶峰后逐渐降低.120 min 时,反应器中 DMP 浓度为 $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

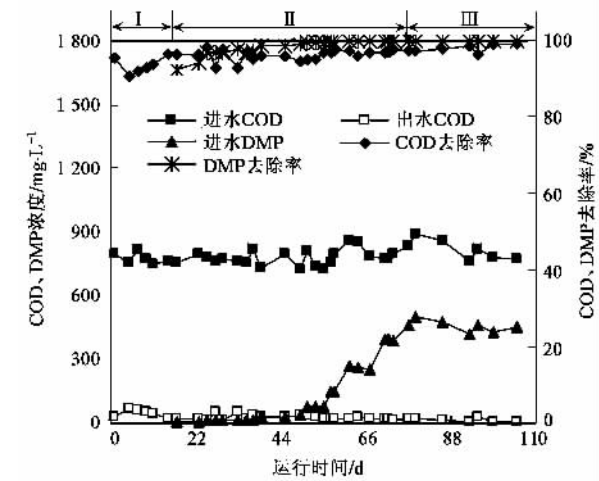


图3 SBR 运行过程中有机物去除情况
Fig.3 Organic removal of SBR in operation

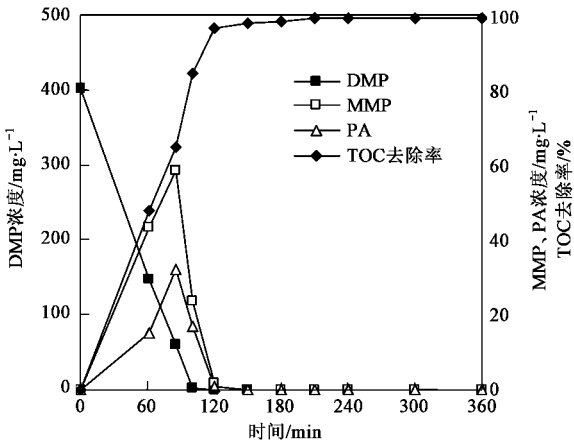


图4 周期内 DMP 及其降解产物变化情况
Fig.4 Changes in DMP and its degradation product during a biological cycle

MMP 和 PA 浓度分别为 $1.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 去除率达到 96.3%. 180min 后, 反应器中有机物几乎完全矿化, TOC 去除率为 98.5%.

在 DMP 降解过程中, 中间产物 MMP 和 PA 的出现和积累, 说明了颗粒污泥中 DMP 降解菌的活性高于中间产物降解菌的活性. 同时, MMP 和 PA 的浓度都经历了先上升后下降的变化过程, 且同一时间 MMP 浓度高于 PA, 这可能是由于微生物降解 MMP 生成 PA, 在 MMP 和 PA 同时存在的情况下, 微生物首先利用 PA, 而对 MMP 的利用减少^[17]. 由图 4 可以看出, DMP 在 3 h 内被完全矿化而没有在中间步骤停止, 说明降解中间产物 MMP 和 PA 没有在反应器中产生积累, 而张莹莹等^[18]以 DMP 作为单一底物研究驯化菌株的降解性能时发现, 由于中间产物的形成与积累, 降低了溶液的 pH 值, 驯化菌株只能将

DMP 降解成为 MMP 和 PA. 本研究表明好氧颗粒污泥处理 DMP 废水具有较大意义, 在实际生物工程应用中不会产生二次污染物.

2.4 DMP 降解途径分析

在好氧颗粒污泥降解 DMP 过程中, 主要中间代谢产物由高效液相色谱测定, 其色谱图与相应的怀疑中间产物标准样品进行对照, 根据其保留时间来分析化学结构, 鉴定出中间产物为 MMP 和 PA. 结合生物催化反应的特点, 推测好氧颗粒污泥降解 DMP 的代谢途径为: 邻苯二甲酸二甲酯在水解酶作用下变成邻苯二甲酸单酯, 进一步水解成邻苯二甲酸, 随后通过芳香环开环进入三羧酸循环, 最终彻底氧化成二氧化碳和水. 其推测降解途径见图 5, 该推测结果与沈萍萍等^[19]关于活性污泥中细菌降解邻苯二甲酸酯的降解途径报道相一致.

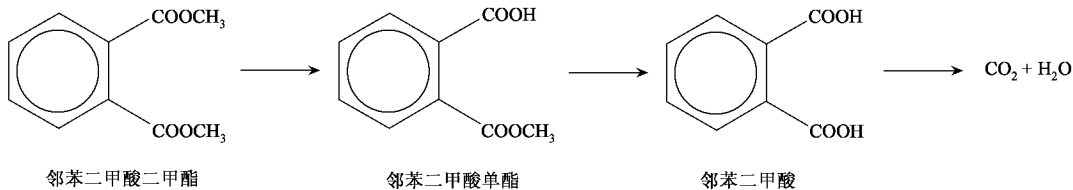


图 5 DMP 的推测降解途径
Fig.5 Proposed pathway for the metabolism of DMP

2.5 DMP 降解动力学

DMP 对微生物存在一定的毒性, 达到一定浓度时会对微生物产生抑制作用^[20]. 本实验中好氧颗粒污泥对 DMP 的降解能力较高, 在 $0.5\sim150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内随着初始浓度的增加比降解速率也随之提高, 最大可达 $262.9\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 但更高浓度的 DMP 对降解产生了抑制作用, 比降解速率逐渐减小, 当 DMP 浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其比降解速率为 $220\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$. 根据 Haldane 基质抑制模型, 选用软件 Origin8.0 对实验数据进行非线性拟合, 求得模型参数 $V_{\max}$ 为 $643.2\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, K_s 和 K_i 分别 $171.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $337.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 拟合结果相关系数为 0.98 (见图 6), 表明 Haldane 抑制动力学能较好地描述好氧颗粒污泥降解 DMP 过程.

Zeng 等^[16]从降解邻苯二甲酸的颗粒污泥中筛选出优势菌降解 DMP, 采用 Haldane 模型拟合后得到 $V_{\max}$ 、 K_s 和 K_i 分别为 $400\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $28.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $309.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而 Zeng 等^[21]采用单菌降解 DMP 的研究中, 动力学参数 $V_{\max}$ 、 K_s 和 K_i 分别为 $100\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $14.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $253.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

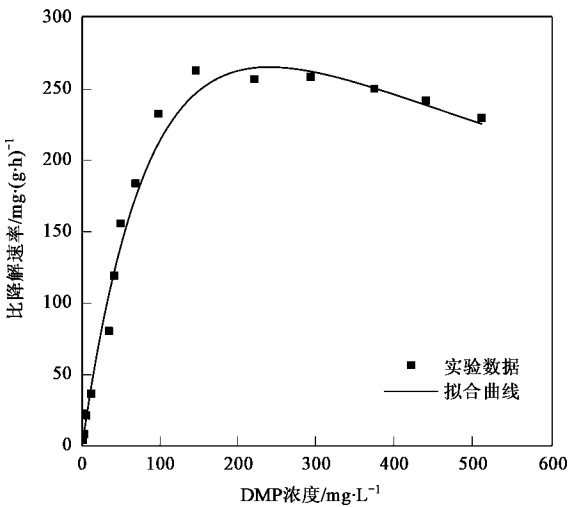


图 6 好氧颗粒污泥降解 DMP 动力学
Fig.6 Specific degradation rates of aerobic granules at different DMP concentrations

Wang 等^[7]采用组合微生物降解 DMP, 其最大 DMP 降解能力为 $332.2\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$. 结合本实验得到的好氧颗粒污泥降解 DMP 动力学参数可知, 好氧颗粒污泥具有较高 DMP 的降解能力. 这可能是由于颗粒外层

高度密集微生物的抵抗作用或胞外聚合物的阻挡作用,削弱了 DMP 对微生物的冲击作用,使得颗粒内部能保持相对稳定的环境,保证代谢的继续进行.

2.6 ESEM 观察

好氧颗粒污泥的表面结构与微生物相观察如图 7 所示.从图 7(a)可以看出,成熟颗粒污泥近似于椭球状,表面粗糙,含有大量孔隙,颗粒结构较为蓬松,丝状菌交错复杂.污泥颗粒中微生物相丰富,除丝状

菌外,以短杆菌和球菌为主,被胞外聚合物包埋交织在一起[图 7(b)和 7(c)].本实验培养得到的好氧颗粒污泥以丝状菌相互缠绕作为颗粒骨架,短杆菌和球菌受胞外聚合物的黏附作用固定在颗粒骨架上.颗粒污泥中各种微生物共同生活构成了一个微生态系统,不同微生物酶系统相互协作,提高了降解效率,为 DMP 及其降解中产物快速降解创造了有利条件.

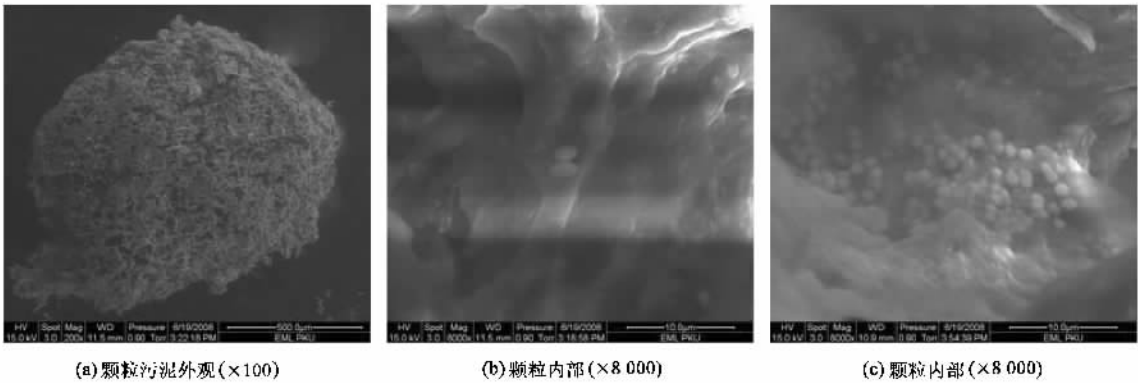


图 7 成熟好氧颗粒污泥的扫描电镜图
Fig.7 SEM photographs of matured aerobic granules

3 结论

(1) 以 DMP 和葡萄糖为共代谢基质,通过控制有机负荷,曝气强度与污泥沉降时间,经过 75 d 的驯化培养,成功培养得到具有良好邻苯二甲酸二甲酯降解功能的好氧颗粒污泥.成熟的颗粒污泥具有清晰的外观,良好的沉降性能.

(2) 在 SBR 运行过程中,对于有毒有机物,颗粒污泥表现出良好的降解性能.反应器对 DMP 和 COD 的去除率分别在 92.3% 和 90.6%.单周期运行中,DMP 及其降解中间产物在 3 h 内被完全矿化.此外,推测好氧颗粒污泥降解 DMP 的途径为:首先生成邻苯二甲酸单酯,然后生成邻苯二甲酸,最终完全降解为二氧化碳和水.

(3) 动力学研究表明,DMP 降解过程符合 Haldane 抑制模型, $V_{\max}$ 为 $643.2\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, K_s 和 K_i 分别为 $171.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $337.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

(4) 好氧颗粒污泥以丝状菌相互缠绕作为颗粒骨架,短杆菌和球菌受胞外聚合物的黏附作用固定在颗粒骨架上.颗粒污泥中各种微生物共同生活构成了一个微生态系统,不同微生物酶系统相互协作,提高了 DMP 的降解效率.

参考文献:

[1] Knudsen F R, Pottinger T G. Interaction of endocrine disrupting chemicals, singly and in combination, with estrogen-, androgen-, and corticosteroid-binding sites in rainbow trout [J]. Aquatic Toxicology, 1999, 44 (3): 159-170.

[2] 李文兰, 季宇彬, 杨玉楠, 等. 邻苯二甲酸丁基苯酯的生殖毒性及其作用机制[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 1-6.

[3] 王小逸, 林兴桃, 客慧明, 等. 邻苯二甲酸酯类环境污染物健康危害研究新进展[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(9): 736-738.

[4] 曾锋, 傅家谟, 盛国英. 邻苯二甲酸酯类有机污染物生物降解性研究进展[J]. 环境科学进展, 1999, 7(4): 1-13.

[5] 夏凤毅, 郑平, 周琪, 等. 7 种邻苯二甲酸酯的模拟曝气降解性研究[J]. 环境科学, 2002, 23(增刊): 11-15.

[6] Wu D L, Hu B L, Zheng P, et al. Anoxic biodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by activated sludge cultures under nitrate-reducing conditions[J]. Journal of Environmental Science (China), 2007, 19(10): 1252-1256.

[7] Wang Y Y, Fan Y Z, Gu J D. Dimethyl phthalate ester degradation by two planktonic and immobilized bacterial consortia [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2004, 53(2): 93-101.

[8] 竺建荣, 刘纯新. 好氧颗粒活性污泥的培养及理化特性研究 [J]. 环境科学, 1999, 20(2): 38-41.

[9] Schwarzenbeck N, Borges J M, Wilderer P A. Treatment of dairy effluent in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor[J].

- Applied Microbiology & Biotechnology, 2005, **66**(6): 711-718.
- [10] Wang S G, Liu X W, Gong W X, *et al.* Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor[J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(11): 2142-2147.
- [11] 朱亮, 徐向阳, 郑昱. 序批式气提生物反应器(SABR)处理氯苯胺类有机废水好氧污泥颗粒化研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(11): 1448-1456.
- [12] Tay S T L, Zhuang W Q, Tay J H. Start-up, microbial community analysis and formation of aerobic granules in a tert-butyl alcohol degrading sequencing batch reactor[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(15): 5774-5780.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [14] Laguna A, Ouattara A, Gonzalez R O, *et al.* A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge[J]. Water Science & Technology, 1999, **40**(8): 1-8.
- [15] 翟凤敏. 活性污泥好氧颗粒化工艺研究[D]. 北京: 北京大学, 2006. 22-23.
- [16] Zeng P, Moy B Y P, Song Y H, *et al.* Biodegradation of dimethyl phthalate by *Sphingomonas* sp. isolated from phthalic-acid-degrading aerobic granules[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2008, **80**(5): 899-905.
- [17] 李魁晓, 顾继东. 环境激素邻苯二甲酸二丁基酯的好氧微生物降解[J]. 海洋环境科学, 2006, **25**(1): 7-9.
- [18] 张莹莹, 范延臻, 顾继东. 邻苯二甲酸及邻苯二甲酸二甲酯的好氧微生物降解[J]. 应用与环境生物学报, 2003, **9**(1): 63-66.
- [19] 沈萍萍, 王莹莹, 顾继东. 活性污泥中细菌对邻苯二甲酸酯的降解及其途径[J]. 应用与环境生物学报, 2004, **20**(5): 643-646.
- [20] 唐锋. 邻苯二甲酸二甲酯生物降解试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006. 23.
- [21] Zeng F, Cui K Y, Li X D, *et al.* Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1 [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**(9): 1125-1129.