Mar., 2012

兰善红,武秀文,蓝惠霞. 2012. pH 冲击对降解五氯酚(PCP)微氧颗粒污泥产气及代谢能力的影响[J]. 环境科学学报,32(3):595-599
Lan S H, Wu X W, Lan H X. 2012. Effect of pH shock on gas production and metabolism performance of microaerobic granular sludge for PCP degradation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,32(3):595-599

pH 冲击对降解五氯酚(PCP)微氧颗粒污泥产气及代谢能力的影响

兰善红1,*,武秀文1,蓝惠霞2

- 1. 东莞理工学院化学与环境工程学院,东莞 523808
- 2. 青岛科技大学环境与安全工程学院,青岛 266042

收稿日期:2011-05-25 修回日

修回日期:2011-08-08

录用日期:2011-08-12

摘要:分别在 pH 为 6.0 和 9.0 的冲击条件下,对降解五氯酚 (PCP) 微氧颗粒污泥系统的产气及代谢能力进行了研究. 结果发现,在 pH = 6.0 的条件下冲击 8 d,污泥系统的产气量降至 400 mL·d $^{-1}$ 以下,甲烷含量为 0. 而后将 pH 调至 7.0 并经过 6 d 的恢复实验,产气情况基本恢复正常. 而在 pH = 9.0 的冲击下,污泥系统的产气量及甲烷含量急剧下降至 0,经过 6 d 的恢复过程仍然没有达到正常水平. 在不同 pH 冲击的第 8 d,对 PCP 和 COD 去除率及脱氯中间产物进行了研究,结果表明,PCP 及 COD 降解率均在较低的水平,且发生了 PCP 及其脱氯中间产物的严重积累. 与 pH = 9.0 相比,pH = 6.0 的冲击对系统代谢的影响要小得多.

关键词:pH 冲击;五氯酚(PCP);微氧颗粒污泥;产气;代谢

文章编号:0253-2468(2012)03-595-05

中图分类号:X703

文献标识码:A

Effect of pH shock on gas production and metabolism performance of microaerobic granular sludge for PCP degradation

LAN Shanhong^{1,*}, WU Xiuwen¹, LAN Huixia²

- 1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808
- 2. College of Environment and Safe Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042

Received 25 May 2011;

received in revised form 8 August 2011;

accepted 12 August 2011

Abstract: Gas production and metabolic performance of microaerobic granular sludge system for PCP degradation were studied under the shock of pH 6.0 and 9.0, respectively. At pH 6.0, with eight days of shock, the gas production rate was lower than 400 mL·d⁻¹, and the methane content decreased to zero. Then the system recovery experiment was carried out by adjusting pH to 7.0, and after six days of recovery, the system operated normally. While at pH 9.0, both the gas production rate and the methane content sharply decreased to zero and the system was unable to recover after six days. The removal efficiencies of PCP and COD as well as the dechlorinated intermediates were studied on the 8th day of pH shock. The results showed that the removal efficiencies of PCP and COD were both low and the accumulation of dechlorinated intermediates was high. Comparing to pH 9.0, the effect on the metabolism of the system is much less than that at pH 6.0.

Keywords: pH shock; PCP; microaerobic granular sludge system; gas production; metabolism

1 引言(Introduction)

顺序厌氧-好氧工艺是处理五氯酚(PCP)的理想工艺(Bhattacharya *et al.*, 1996),但该工艺存在流程长、所需设备多的缺点,且会造成厌氧和好氧

过程在时间和空间上的分离. 近年来,受人们广泛 关注的厌氧颗粒污泥工艺在 PCP 处理中的应用研究也有报道(Kennes et al., 1996),但发现 PCP 还 是无法得到彻底矿化,往往存在低氯代酚中间产物 的积累等问题,而这些低氯代酚类化合物在好氧条

基金项目: 国家科技重大专项(No. 2009ZX07211-005-02); 东莞市科技计划项目(No. 2011108102012, 2011108102005)

Supported by the National Science and Technology Major Project (No. 2009ZX07211-005-02) and the Science and Technology Plan Projects Fund of Dongguan City (No. 2011108102012, 2011108102005)

作者简介: 兰善红(1972-),男,副教授(博士),E-mail:llsshhh@163.com; * 通讯作者(责任作者)

Biography: LAN Shanhong (1972—), male, associate professor(Ph. D.), E-mail: llsshhh@ 163.com; * Corresponding author

件下更易降解(Wu et al., 1993).

好氧颗粒污泥中同时存在好氧和厌氧区,能够同时进行好氧氧化和厌氧还原过程,从而将这两个过程在同一反应器中实现. PCP 在颗粒污泥好氧区和厌氧区微生物的共同作用下可得到彻底矿化,进而弥补了厌氧颗粒污泥工艺及顺序厌氧-好氧工艺的缺点.

好氧颗粒污泥工艺最先用于同时脱氮除磷方面,后来又应用于有毒废水的处理,在应用过程中该工艺表现出了良好的处理效果和较强的抗负荷冲击能力(张志等,2005; Wang et al., 2007; Liu et al., 2009; Liu et al., 2008). 但是也发现该工艺存在着重要的缺陷,即高溶解氧浓度的需求不仅增加动力消耗,而且形成的颗粒污泥厌氧区较小,从而影响某些污染物质(如 PCP 及其脱氯中间产物)的厌氧处理效果;若在废水处理过程中存在挥发性有机物或降解产物,则容易被吹脱出体系而污染周围空气,造成二次污染.

Lan 等(2005) 在微氧条件下(溶解氧浓度小于1.0 mg·L⁻¹) 成功培养出了降解 PCP 的颗粒污泥(微氧颗粒污泥),解决了好氧颗粒污泥存在的问题,并对颗粒化机理进行了研究(蓝惠霞等,2009).同时,将培养成熟的微氧颗粒污泥应用于 PCP 的处理研究中,发现 pH、ORP、溶解氧浓度及 PCP 负荷等对微氧颗粒污泥的处理效果均有重要的影响(蓝惠霞等,2005; Chen et al.,2010).其中,pH 在生物处理废水中尤为重要,偏离微生物生长 pH 范围,废水处理效果会有明显变化.而不同生物处理系统的抗pH 冲击能力是不同的.因此,本文在前期研究基础上进一步考察 pH 冲击对微氧颗粒污泥系统的影响,并对降解五氯酚(PCP)微氧颗粒污泥系统的产气及代谢能力进行研究,以期为该工艺的实际应用提供参考.

2 实验材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验装置

实验采用间歇微氧升流式污泥床(Microaerophlic upflow sludge bed, MUSB)反应器(Lan et al., 2005),用 PCP 进行1年多时间的驯化,pH一直控制在7.0~7.5之间.实验中溶解氧浓度控制为0.6 mg·L⁻¹,水力上升流速为4.58 m·h⁻¹,进水 PCP 浓度为15 mg·L⁻¹,处理周期为24h.结果发现,PCP和COD去除率均达到85%以上,

产气量达到 900 mL·d $^{-1}$ 以上,其中甲烷含量达 40% 左右.

2.2 实验用水

实验中所用的营养液组成($\operatorname{mg} \cdot \operatorname{L}^{-1}$)为:葡萄糖 2400,(NH_4) $_2\operatorname{SO}_4$ 554, $\operatorname{KH}_2\operatorname{PO}_4$ 210, MgSO_4 10, CaCl_2 20, NaHCO_3 150,1 mL 微量元素溶液,其组成($\operatorname{g} \cdot \operatorname{L}^{-1}$)为:FeCl $_3 \cdot \operatorname{6H}_2\operatorname{O}$ 1.5, $\operatorname{H}_3\operatorname{BO}_3$ 0.15, $\operatorname{CuSO}_4 \cdot \operatorname{5H}_2\operatorname{O}$ 0.03, KI 0.03, $\operatorname{MnSO}_4 \cdot \operatorname{H}_2\operatorname{O}$ 0.10,(NH_4) $_6\operatorname{Mo}_7\operatorname{O}_{24} \cdot \operatorname{4H}_2\operatorname{O}$ 0.065, ZnCl_2 0.057, $\operatorname{CoCl}_2 \cdot \operatorname{6H}_2\operatorname{O}$ 0.15, Ni(NO_3) $_2$ 0.15. PCP 用 2 $\operatorname{mol} \cdot \operatorname{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液配制成 2000 $\operatorname{mg} \cdot \operatorname{L}^{-1}$ 的母液,摇匀使用.

2.3 分析方法

pH 采用 Sension 6 型 pH 计(HACH,美国)测定;PCP、四氯酚(TeCP)、三氯酚(TCP)和二氯酚(DCP)采用气相色谱(AutosystemXL-Tekmar3100,美国 PE-Tekmar公司)测定,样品预处理方法及分析流程参数参照文献(Chen et al.,2010)进行;COD_{cr}和Cl⁻采用便携式水质分析仪(DR2700,美国 HACH公司)测定;甲烷含量采用配有热导检测器的气象色谱(HP 6980,美国)测定.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 pH 冲击对产气量的影响

pH 对微氧颗粒污泥中厌氧区和好氧区微生物均具有重要的影响. 其中, 厌氧区中产甲烷菌对 pH 的要求最为严格, 对 pH 值变化的适应性最差, 最适 pH 范围为 6.7~7.5, 在 pH 为 6.5 以下或 8.0 以上的环境中, 即可对产甲烷菌形成抑制. 实验中所用微氧颗粒污泥系统在正常 pH 范围即 7.0 左右运行了近1年的时间, 将 pH 分别调节至 6.0 和 9.0 下连续运行 8 d, 冲击实验共进行了 8 d, 而后将 pH 调整至 7.0 进行了 6 d 的恢复实验. 考察由于 pH 冲击造成微生物特别是厌氧区微生物的抑制而导致的产气量的变化,实验结果如图 1 所示.

微氧颗粒污泥系统中产气的主要贡献者来自 厌氧区微生物,其主要菌群有产酸发酵菌、产氢产 乙酸菌及产甲烷菌,它们彼此之间存在互营互生关 系.与好氧颗粒污泥相比,微氧颗粒污泥中存在较 大的厌氧区,因此具有较高的产气量.与厌氧颗粒 污泥相比,由于微氧颗粒污泥中存在一定体积的好 氧区,这对 PCP 的彻底矿化至关重要,可减轻 PCP 及降解中间产物对厌氧区微生物的毒害作用(Lan et al., 2005).为维持厌氧区菌群的良好互生关系

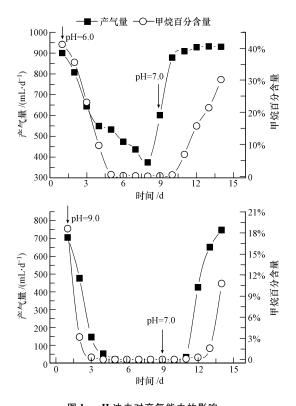


图 1 pH 冲击对产气能力的影响

Fig. 1 Effect of pH shock on the gas production

及厌氧区和好氧区微生物之间正常的共代谢关系, pH 一般需控制在 6.8~7.5 之间, pH 突然超出正 常运行范围都会导致系统出现异常.

由图 1 可知,在 pH = 6.0 的冲击下,在短时间 内(前3d),产气量和生物气中甲烷的百分含量下 降幅度不是很大. 由于进水中含有大量葡萄糖物 质,在水解菌的作用下会产生大量有机酸,进一步 在产氢产乙酸菌的作用下产生乙酸和氢,从而被产 甲烷菌利用. 实验中在进水后的初始阶段检测到有 大量乙酸存在,因此,推测本实验中的产甲烷菌以 利用乙酸的为主. pH 为 6.0 时,除产甲烷菌外,大多 数菌仍然能够维持正常的活动. 而随着冲击的继 续,系统的缓冲能力被严重破坏,产甲烷菌受到严 重抑制. 尽管 pH 为 6.0 时,产酸菌不会受到抑制 (Ren et al., 2008),但由于产酸菌和产甲烷菌的互 营链被破坏,使得各种挥发酸积累,pH进一步下降, 最终产酸菌也受到抑制,产气量及甲烷的百分含量 明显下降. 实验至第8 d 时,产气量下降至400 mL·d⁻¹以下,而甲烷含量降至 0. pH 值由 6.0 调整 至7.0的恢复实验中,仅3d的时间,产气量就可达 900 mL·d⁻¹以上,甲烷百分含量在 6 d 的恢复实验 中也达到30%以上,系统基本恢复正常.而在pH=

9.0 冲击下,在实验开始阶段,几乎所有菌的活动被 抑制,冲击第 3 d,产气量就降至 100 mL·d⁻¹左右, 甲烷含量接近0,而后产气量均在0左右.在恢复实 验中,即 pH 值从 9.0 调整至 7.0,恢复过程非常缓 慢,恢复实验进行 6 d,产气量达到 $700 mL \cdot d^{-1}$ 以 上,而甲烷含量仅有10%左右,仍然没有达到正常 水平,说明系统长时间在 pH = 9.0 的条件下运行可 导致厌氧区微生物特别是产甲烷菌受到严重抑制.

3.2 pH冲击对 PCP 及 COD 降解率的影响

将 pH 分别调节至 6.0 和 9.0 下连续运行 8 d, 在冲击第8d考察 PCP及 COD 去除率,结果如图2 所示. 从图 2 可以看出, 在长时间 pH 冲击下, 系统 运行性能恶化,较高或较低的 pH 条件及该条件下 造成的 PCP 积累均影响脱氯微生物活性. 特别是系 统在 pH = 9.0 的条件下运行多天,在负荷冲击的第 8 d 时, PCP 和 COD_{cr}去除率降至 20% 以下, 而系统 正常运行时(pH = 7.0)的 PCP 和 CODcr去除率高达 88%以上.pH = 6.0的冲击下,系统的处理效果也有 明显下降,但与 pH = 9.0 相比,处理效率要高得多 (PCP和CODc. 去除率分别为40.6%和61.2%).

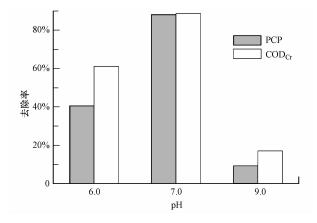


图 2 pH 冲击对 PCP 及 COD 降解率的影响

Fig. 2 Effect of pH shock on PCP and COD removal efficiency

PCP 是可电离的酚, pK_a 为 4.8. pH 的改变导致 PCP 存在状态不同,产生的毒性效应也会发生改变. 在低 pH 条件下,PCP 以分子状态存在,这种存在状 态具有较强的亲脂性,导致进入生命组织的生物浓 度高,因此对生物和细菌毒性大,导致微生物失活 而使去除率下降 (Fisher et al., 1999). pH 升高, PCP 电离程度增加,亲水性增强,不易进入细胞膜 中,从而产生的毒性降低. 但 pH 太高,如 pH = 9.0 时,对大部分微生物都产生了抑制作用,特别是脱 氯微生物在该 pH 条件下大部分被杀死,因此造成

PCP 去除率很低.

在 pH = 6.0 时,尽管超出了产甲烷菌的最适 pH 范围,但由于在该 pH 条件下,不会对好氧区微生物及产酸菌、硫酸盐还原菌等形成抑制,从而对位于颗粒污泥最内层的产甲烷菌起了一定的保护作用,因此,对产甲烷菌形成的抑制相对较弱,PCP 去除率没有像 pH = 9.0 时那么低,这也充分体现了同时好氧厌氧的微好氧颗粒污泥系统的优势.结合图 1 中所示的恢复实验可知,尽管经历了 8 d 的冲击,一旦 pH 合适后,系统也可以很快得到恢复.

3.3 pH 冲击对脱氯中间产物的影响

厌氧条件下,有机氯化物的降解速率随氯代数 目的减少而降低,而好氧条件下则正好相反. PCP 的 降解主要是在颗粒污泥的厌氧区完成,产生的氯代 数目较多的中间产物,如三氯酚(TeCP)和四氯酚 (TCP)仍然在厌氧条件下易降解,而后产生的氯代 数目较少的中间产物,如二氯酚(DCP)则在厌氧区 降解很慢或根本就不降解,如果不及时清除的话, 会对厌氧区微生物产生严重的抑制和毒害作用(徐 向阳等,2001). 而 DCP 在好氧条件下具有较高的降 解速率,且降解发生在微氧颗粒污泥的好氧区.在 适宜的 pH下, 厌氧区与好氧区微生物均具有较高 的活性,二者的共代谢作用使得 PCP 具有较高的矿 化程度,可使出水氯代酚浓度均达到较低的水平, 如图 3a + pH = 7.0 的情况. 此时 Cl^- 也有较高的生 成量(如图 3b 所示),进一步证实了减少的 PCP 及 其中间产物均在微生物作用下发生了脱氯.

而在 pH = 6.0 的条件下冲击 8 d 后,首先是厌 氧区中的产甲烷菌受到严重抑制,而后挥发酸的积 累也会影响产酸菌的活性. 研究表明,产氢、产乙酸 菌及产甲烷菌在 PCP 的降解中比在一般有机物的 降解中起着更为重要的作用,特别是产氢、产乙酸 菌,其活性直接与 PCP 的降解相关(沈东升等, 1997). 脱氯微生物主要是利用氢作为电子供体进 行还原脱氯,脱氯途径为 PCP 首先被降解为 TeCP, 然后是 TCP、DCP 及苯酚(Kenness et al., 1996),因 此,厌氧区微生物活性的抑制导致出水 PCP 浓度急 剧增加(8.46 mg·L⁻¹),且其降解中间产物 TeCP 和 TCP 也都有较大程度的积累(图 3a 中 pH = 6.0 的 情况),分别为 2.09 mg·L⁻¹和 1.24 mg·L⁻¹.某些 TeCP和TCP甚至比PCP对微生物具有更大毒性. 与正常 pH 下相比, Cl 生成量明显减少, 表明 PCP 脱氯程度降低. 而进一步的脱氯中间产物 DCP 没有

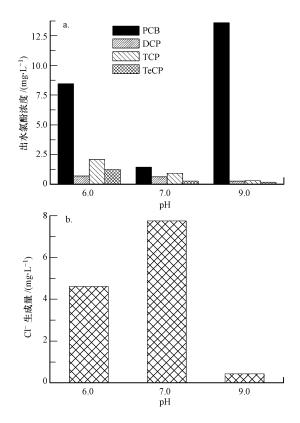


图 3 pH 冲击对脱氯中间产物及 Cl - 生成量的影响

Fig. 3 Effect of pH shock on the dechlorinated intermediate products and the Cl⁻ production

明显的积累,表明外层的好氧微生物仍然保持了一 定的活性.

在 pH = 9.0 下冲击 8 d, 出水 PCP 浓度高达 13.6 mg·L⁻¹, 脱氯中间产物浓度很低(图 3a). 结合图 3b 中 Cl⁻极低的生成量, 表明好氧区和厌氧区微生物均受到严重抑制, 造成 PCP 发生严重积累. 由于 PCP 不能得到有效降解, 产生的脱氯中间产物的量也很低.

在 pH = 6.0 和 9.0 冲击下,脱氯微生物受到抑制甚至被杀死. 另外,高浓度 PCP (8.5 ~ 14.0 mg·L⁻¹)的积累会抑制产甲烷菌的活性(Wu et al., 1993). 厌氧区还原脱氯反应被抑制造成 PCP 大量积累,PCP 毒性严重抑制了产甲烷菌活性,因此,尽管在 pH = 6.0 时,利用氢的产甲烷菌仍然具有活性,但在高浓度 PCP 作用下其活性受到严重抑制,这也是图 1 中在 pH = 6.0 冲击下甲烷含量降为 0的原因. 而 pH = 9.0 冲击下,所有产甲烷菌的活性受到抑制,高浓度 PCP 积累还会直接杀死产甲烷菌.

4 结论(Conclusions)

通过对降解 PCP 微氧颗粒污泥系统分别在 pH = 6.0 和 9.0 冲击下的研究发现,在不同 pH 下连续冲击 8 d,微氧颗粒污泥系统的产气尤其是产甲烷能力明显下降,PCP 及 COD 降解率均在较低的水平,且发生了 PCP 及其脱氯中间产物的严重积累.与pH = 9.0 相比,pH = 6.0 的冲击对系统的影响要小得多,经过 6 d 的恢复实验,系统的产气能力及甲烷的百分含量基本恢复正常,而 pH = 9.0 冲击下系统的恢复则很慢.

责任作者简介: 兰善红(1972—), 男, 副教授, 主要从事水污染控制研究. E-mail: llsshhh@ 163. com.

参考文献 (References):

- Bhattacharya S K, Yuan Q, Jin P K. 1996. Removal of pentachlorophenol from wastewater by combined anaerobic-aerobic treatment [J].

 Journal of Hazardous Material, 49 (2/3): 143-154
- Chen Y C, Lin C J, Lan H X, et al. 2010. Changes in pentachlorophenol (PCP) metabolism and physicochemical characteristics by granules responding to different oxygen availability [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 29 (3): 307-312
- Fisher S W, Hwang H, Atanaso M. 1999. Lethal body residues for pentachlorophenol in zebra mussels (dreissena polymorpha) under varying conditions of temperature and pH[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 43 (3): 274-283
- Kennes C, Wu W M, Bhatnagar L. 1996. Anaerobic dechlori-nation and mineralization of PCP and 2,4,6-TCP by the methanogenic PCPdegrading granules [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 44: 801-806
- Lan H X, Chen Y C, Chen Z H. 2005. Cultivation and characters of aerobic granules for pentachlorophenol (PCP) degradation under microaerobic condition [J]. Journal of Environmental Science, 17 (3): 506-510
- 蓝惠霞,邱献欢,隋冰冰,等. 2009. 降解五氯酚的微氧颗粒污泥的形成机理[J]. 环境科学学报,29(2):273-278
- Lan H X, Qiu X H, Sui B B, et al. 2009. Study on granulation mechanism of micro-aerobic granules for PCP degradation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29 (2): 273-278 (in Chinese)

- 蓝惠霞,杨波,陈元彩,等. 2005. 降解五氯酚微氧颗粒污泥系统中的主要影响因素[J]. 中国造纸,25(6):31-34
- Lan H X, Yang B, Chen Y C, et al. 2005. Effects of restrictive ecological factors on pentachlorophenol (PCP) degradation with microaerobic granular sludge [J]. China Pulp & Paper, 25 (6): 31-34 (in Chinese)
- Liu H, Li G W, Li X F, et al. 2008. Molecular characterization of bacterial community in aerobic granular sludge stressed by pentachlorophenol [J]. Journal of Environmental Sciences, 20 (10): 1243-1249
- Liu Y, Wang F, Xia S Q, et al. 2009. Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR [J]. Journal of Hazardous Materials, 164 (2/3): 1223-1227
- Ren N Q, Xu J F, Su D X, et al. 2008. Biological hydrogen production from hydrogen-producing fermentative liquid steam-exploded pretreatment of corn straw [J]. Journal of Biotechnology, 136 (S1): 594-596
- 沈东升,徐向阳,冯孝善. 1997. 厌氧处理含氯酚废水的颗粒污泥形成过程研究[J]. 环境科学学报,17(1):60-67
- Shen D S, Xu X Y, Feng X S. 1997. Formation of granular sludge in a upflow anaerobic digestion treating wastewater containing pentachlorophenol (PCP) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 17 (1): 60-67 (in Chinese)
- Wang S G, Liu X W, Zhang H Y, et al. 2007. Aerobic granulation for 2,4-dichlorophenol biodegradation in a sequencing batch reactor [J]. Chemosphere, 69 (5): 769-775
- Wu W M, Bhatnagar L, Zeikus J G. 1993. Performance of anaerobic granules for degradation of pentachlorophenol [J]. Applied and Environmental Microbiology, 59 (2): 389-397
- 徐向阳,祁华宝,王其于.2001. 厌氧颗粒污泥还原脱氯与降解五氯酚 (PCP)的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版),27(2):
- Xu X Y, Qi H B, Wang Q Y. 2001. The dechlorination and biodegradatiott of PCP by anaerobic granular sludg [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Science), 27 (2): 145-150 (in Chinese)
- 张志,任洪强,张蓉蓉,等. 2005. pH 值对好氧颗粒污泥同步硝化反硝化过程的影响[J].中国环境科学,25(6):650-654
- Zhang Z, Ren H Q, Zhang R R, et al. 2005. Influence of pH value on simultaneous nitrification and denitrification process of aerobic granule sludge [J]. China Environmental Science, 25 (6): 650-654 (in Chinese)