

生物活性炭降解低浓度邻苯二甲酸酯的挂膜研究

陈秋丽^{1,2}, 张朝升¹, 刘宏英¹, 荣宏伟¹, 张可方¹

(1. 广州大学 省部共建教育部珠江三角洲水质安全与保护实验室, 广东 广州 510006;

2. 仲恺农业工程学院 城市建设学院, 广东 广州 510225)

摘要: 以 DMP、DEP、DBP 和 DEHP 为目标物质,开展了生物活性炭降解低浓度 PAEs 的挂膜研究。当进水 PAEs 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 且采用人工投加营养物质的方式时,挂膜周期约为 30 d;挂膜启动过程中,随着微生物数量和种群的不断增加,生物活性炭对 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 PAEs 的去除效果逐渐变好;挂膜成功后,对 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率均达到了 60% 以上,对 DMP、DEP 和 DBP 的去除率均维持在 95% 以上,对 DEHP 的去除率则稳定在 80% 左右。生物活性炭对 PAEs 起降解作用的主要是杆状菌和球状菌,活性炭和微生物的协同作用增强了生物活性炭降解 PAEs 的能力,尤其对低分子、短侧链的 PAEs,生物活性炭的降解效果更好。

关键词: 生物活性炭; 邻苯二甲酸酯; 挂膜

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0012-05

Biofilm Formation on Biological Activated Carbon for Degradation of Low-concentration PAEs

CHEN Qiu-li^{1,2}, ZHANG Chao-sheng¹, LIU Hong-ying¹, RONG Hong-wei¹,
ZHANG Ke-fang¹

(1. Key Laboratory for Water Quality Security and Protection in Pearl River Delta <Ministry of Education and Guangdong Province>, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2.

College of Urban Construction, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Taking DMP, DEP, DBP and DEHP as the target substances, the experimental research on biofilm formation on the biological activated carbon for removing low-concentration phthalic acid esters (PAEs) was carried out. The results showed that the biofilm formation cycle was about 30 d with influent concentration of 10 $\mu\text{g/L}$ for PAEs and artificial addition of nutrients. During biofilm formation, the removal efficiencies of COD_{Mn} , $\text{NH}_3\text{-N}$ and PAEs were increased with increase in microbial number and population. After the successful formation of biofilm, the removal rates of COD_{Mn} and $\text{NH}_3\text{-N}$ reached more than 60%, the removal rates of DMP, DEP and DBP were maintained above 95%, and the removal rate of DEHP was stable at around 80%. Bacilli and cocci in biological activated carbon process played a major role in the degradation of PAEs, and the synergy of activated carbon and microorganisms could enhance the degradation of PAEs, especially for low molecular/short side chain PAEs, their degra-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21477027、51278133); 广东省科技计划项目(2014A020216049); 广州市教育系统创新团队项目(13C01); 广东省高校创新人才项目(2014KQNCX105)

通信作者: 张朝升 E-mail: gdzcs@126.com

dation effect was better.

Key words: biological activated carbon; phthalic acid esters (PAEs); biofilm formation

邻苯二甲酸酯(PAEs)作为增塑剂被广泛用于塑料制品生产中,是一种难以降解、生物富集性强的环境激素类物质,对人体的内分泌系统具有干扰效应^[1~3]。随着邻苯二甲酸酯的大量生产和广泛使用,PAEs已普遍存在于大气、水体、沉积物、土壤以及生物体内^[4~6],美国环保局将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)等6种邻苯二甲酸酯类化合物列入129种重点控制的污染物名单中,我国将DMP、DBP和DOP三种化合物列为环境优先污染物^[7]。研究表明^[8~11],在我国的长江、黄河、黄浦江、松花江、巢湖等水体及水厂出水中均检测到PAEs,地表水、地下水等水环境已不同程度地受到PAEs污染,其中DMP、DEP、DBP、DEHP等已超出国标允许的浓度。

常规水处理工艺对PAEs的去除率较低^[12,13],生物活性炭(BAC)兼具活性炭吸附功能与微生物降解作用,具有提高出水水质、延长活性炭的再生周期等优势,被广泛应用于饮用水的深度处理^[14]。但在活性炭降解PAEs的研究中,PAEs的初始浓度普遍较高(200~3 000 $\mu\text{g/L}$)^[15,16],对于水中低浓度PAEs的降解研究相对较少。因此,以DMP、DEP、DBP和DEHP作为目标物质,在前期活性炭静态吸附试验的基础上,开展了生物活性炭降解PAEs的挂膜启动研究,考察了启动期间对 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、DMP、DEP、DBP和DEHP等指标的去除情况,并分析了微生物种群和活性炭表观的变化。试验控制PAEs浓度为10 $\mu\text{g/L}$,模拟水中低浓度PAEs的真实情况,为应对饮用水源中PAEs超标风险及水厂的升级改造提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

气质联用仪;Milli-Q超纯水系统;固相萃取装置;SupelcleanTM LC-18固相萃取小柱(6 mL, 500 mg);GAST无油真空泵;DC-12氮吹仪;恒温水浴锅;紫外可见分光光度计(UV1200);场发射扫描电子显微镜(JSM-7001F);显微镜(L2000A)。

DMP(99.5%, 0.5 g), DEP(99.5%, 0.5 g),

DBP(99.5%, 0.5 g), DEHP(98.5%, 0.5 g);甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷均为色谱纯;浓硫酸、草酸钠、高锰酸钾、氢氧化钠、碘化钾、氢氧化钾、酒石酸钾钠和盐酸等均为分析纯;高纯氮气(99.99%)。

试验用水均为超纯水;所用玻璃器皿洗净后用重蒸水淋洗三次,丙酮浸泡1 h,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤2 h,冷却至室温后备用。

1.2 试验装置

试验装置如图1所示。活性炭滤池内径为15 cm,高为2 m,承托层高为10 cm,炭层厚为80 cm,采用粒径为2~3 mm的颗粒活性炭(碘吸附值为1 023 mg/g,亚甲基蓝值为180 mg/g)。采用清水反冲洗,反冲洗强度为12 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,反冲洗时间为8~10 min,反冲洗周期为7 d。

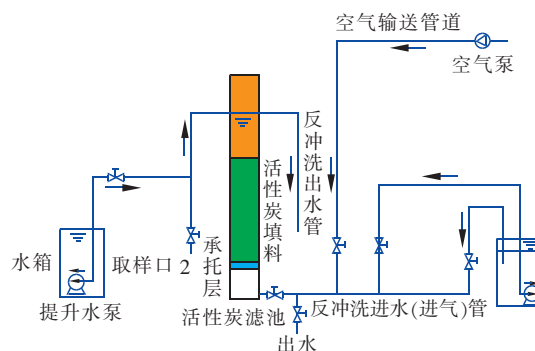


图1 试验装置及流程

Fig.1 Schematic diagram of experiment system

1.3 试验方法

进水采用自来水配制,由于自来水中可供微生物利用的成分较少,为缩短试验周期,采用人工投加营养物质的挂膜方式,控制葡萄糖、氯化铵、磷酸氢二钾的浓度分别为2.5、1.5、0.4 mg/L。营养液配制好后,用蠕动泵打入水箱中,按一定比例进行混合,使炭柱进水 COD_{Mn} 达到6 mg/L左右,氨氮浓度提高到2 mg/L左右。4种PAEs的理论配药浓度均为10 $\mu\text{g/L}$ 。挂膜期间,每天监测进出水的 COD_{Mn} 、氨氮及PAEs浓度变化,挂膜成功之后在试验用水中不再投加营养物质。

1.4 分析方法

1.4.1 常规指标分析方法

COD_{Mn} 采用高锰酸钾法测定;氨氮采用纳氏试

剂分光光度法测定。

1.4.2 PAEs 分析方法

采用固相萃取-气质联用法测定。经过试验证明,样品平均加标回收率在90%以上,相对标准偏差在1.41%~5.96%之间,准确度与精密度高,重复性好,符合检测要求。

固相萃取:①活化。依次量取甲醇、超纯水各6 mL并通过C18小柱。②进样。将1 L水样以5 mL/min左右的流速通过小柱。③清洗。用6 mL清洗剂(甲醇:水=5:95)淋洗小柱。④洗脱。先用4 mL乙酸乙酯,再用4 mL二氯甲烷二次洗脱。⑤脱水。将洗脱液转移到含无水硫酸钠的层析柱内脱去水分。⑥氮吹。将脱水后的洗脱液转移到氮吹仪中,用高纯氮气吹至0.5 mL以下。⑦定容。滴入正己烷定容至1 mL,备用。

色谱条件:HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为200℃,传输线温度为280℃,保持2 min;载气为氦气(纯度≥99.999%),流速为1 mL/min,不分流进样,进样体积为1 μL。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度为230℃,溶剂延迟时间为7 min,质谱定性采用全扫描模式,扫描范围(质荷比)为50~500,定量采用离子选择(SIM)模式。

2 结果与讨论

2.1 对COD_{Mn}的去除

活性炭挂膜时间为2015年8月19日—9月20日,共4周。挂膜过程的水温较高(26~33℃),平均为29.5℃。BAC的挂膜因受到进水水质和环境温度的影响,启动周期会有所不同,研究表明,当对COD_{Mn}和NH₃-N的去除率分别达到30%和60%,并保持稳定状态时,即可认为活性炭挂膜成熟^[17]。因此,在挂膜期间对COD_{Mn}和NH₃-N这两个指标进行了考察。

图2为对COD_{Mn}的去除情况。可以看出,受进水水质波动的影响,启动初期(前6 d)滤柱对COD_{Mn}的去除率有一定波动,随着时间的延长,去除率呈下降的趋势,这主要是由于这一时期对COD_{Mn}的去除以物理吸附为主;运行到第12天,对COD_{Mn}的去除率呈上升的趋势,运行21 d后,水质波动对去除COD_{Mn}的影响已经很小,平均去除率达到了64.5%。同时研究发现,在启动的前期,固定周期的反冲洗过程对去除COD_{Mn}有明显的影

响,膜在活性炭上的吸附不稳定,比较容易脱落。到了后期,生物膜逐渐在活性炭表面生长繁殖,随着微生物量的不断增加,生物活性也不断提高,反冲洗对稳定后的生物膜影响逐渐减小,去除率趋于稳定。

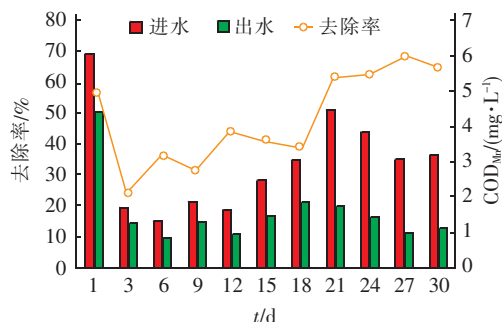


图2 对COD_{Mn}的去除情况

Fig. 2 Variation of COD_{Mn} removal rates with running time

2.2 对NH₃-N的去除

对NH₃-N的去除效果见图3。在前6 d内进水NH₃-N浓度平均为1.75 mg/L, BAC对NH₃-N的去除率较低(16.2%~33.8%),且呈下降趋势,这一阶段对NH₃-N的去除以活性炭吸附为主;在第9天后, BAC对NH₃-N的去除率开始逐渐升高,说明微生物开始起作用,炭层的吸附能力得到恢复。启动30 d后,去除率基本稳定,平均约为60.7%,同时可以观察到,在固定反冲洗周期中对NH₃-N的去除率不升反降,这与COD_{Mn}的类似,说明在挂膜过程中,随着生物膜由不稳定到逐渐成熟,外界的影响也逐渐减小。

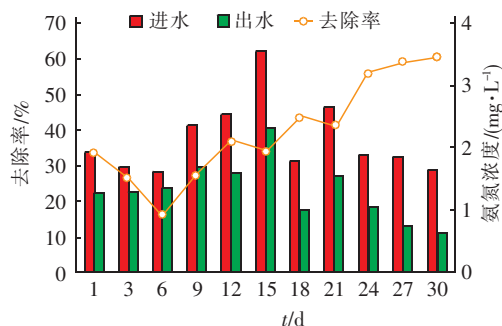


图3 对氨氮的去除情况

Fig. 3 Variation of NH₃-N removal rates with running time

综上所述,从COD_{Mn}和NH₃-N浓度的变化情况来看,经过30 d的运行后挂膜成功。

2.3 对PAEs的去除

挂膜期间对四种PAEs的去除效果如图4所示。在生物膜尚未形成时,主要是活性炭吸附作用,

炭柱对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除率分别为 77.4%、82.4%、88.9%、96.2%,这与颗粒活性炭静态吸附试验的规律基本一致,即活性炭吸附作用对四种 PAEs 的去除效果表现为 DEHP>DBP>DEP>DMP。运行一段时间后,随着生物膜的逐渐形成,对 DEP、DMP 的去除率平稳上升,在 13 d 时达到峰值,去除率稳定在 98% 左右;而对 DBP 和 DEHP 的去除率波动较大,在运行 30 d 左右后才趋于稳定,去除率分别约为 95% 和 80%。

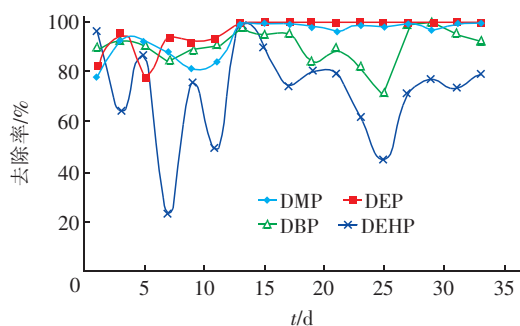


图 4 挂膜期间对 PAEs 去除率的变化

Fig. 4 Variation of PAEs removal rates during biofilm formation process

PAEs 的生物降解效果与其烷基侧链链长以及分子质量大小有关,侧链较短、分子质量较小的 DMP、DEP、DBP,其生物降解的效果要比侧链较长、分子质量较大的 DEHP 的高,这与相关的研究结果一致^[18,19]。分析原因可能是随着 PAEs 分子质量的增加,其生物降解所面对的位阻效应增强,从而影响到其的去除。

2.4 生物膜分析

对生物活性炭挂膜启动初期、中期和后期分别进行生物镜检,结果显示,在启动初期活性炭表面只有一些零星的菌落,而到了启动中期,出现了较小的菌胶团以及少量轮虫;挂膜成熟后,出现了较大且密实的菌胶团和大量原生和后生动物,包括轮虫和钟虫等,表明 BAC 具有数量较多的优势菌群和丰富的菌落结构。

2.5 活性炭表观变化

取新鲜活性炭和挂膜成熟后的活性炭,烘干后制备样品,预先喷金膜保护结构,再通过扫描电镜观察挂膜前后活性炭的表观变化,结果见图 5。新鲜颗粒活性炭表面疏松、凹凸不平,含有大量微孔,丰富的孔隙结构可为微生物提供附着的场所。当挂膜后活性炭表面附着一些微薄且透明的片状絮体,这

是由于细菌在一定的环境条件下可分泌黏液性物质,并包围在细胞壁外面,当细菌运动时黏液层能与其他细菌粘结起来,出现成群生长的现象,最终形成菌胶团。

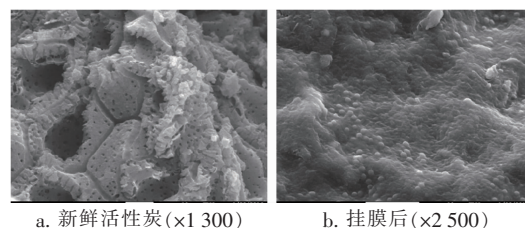


图 5 挂膜前后活性炭的扫描电镜照片

Fig. 5 Scanning electron microscope pictures of biological activated carbon

另外,挂膜成熟后的活性炭表面聚集着大量的短杆菌和球菌,这是由于在生物膜的培养过程中,四种 PAEs 作为底物被加入到进水中,微生物能够利用一部分 PAEs 作为其生长的碳源,使得微生物的形成种类具备了一定的导向性。陈济安^[20]利用 DEHP 作为微生物生长的唯一碳源和能源,经培养驯化得到了一株具有 DEHP 降解特性的菌株,在镜检下观察其菌体呈杆状;张付海^[21]在活性污泥中分离出三株具有 PAEs 降解活性的菌株,其中两株在显微镜下呈杆状;杨丽忠^[22]采用曝气生物活性炭滤池降解 DCHP 和 BBP,将滤池表面生物膜提取后在电子显微镜下观察,发现其菌群以短杆菌和球状菌为主。研究发现对四种 PAEs 起降解作用的微生物主要是杆状菌和球状菌,这与以上研究结果一致。

3 结论

① 在低浓度 PAEs 的进水条件下,采用人工投加营养物质的挂膜方式,启动周期约为 30 d,此时对 COD_{Mn} 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的平均去除率分别达到了 64.5% 和 60.7%。

② 挂膜启动过程中,生物膜上微生物的数量和种群不断增加,进水中的 PAEs 作为生物膜培养的底物之一,对微生物的种类形成具有一定的导向性,生物活性炭对 PAEs 起降解作用的主要是杆菌和球菌。

③ 挂膜成功后,生物协同作用可明显增强活性炭对 PAEs 的降解能力,对 DMP、DEP 和 DBP 的去除率均维持在 95% 以上;对 DEHP 的去除率稳定在 80% 左右。PAEs 的分子质量越小、烷基侧链越短,生物降解效果越好,即生物活性炭更适合于降解

小分子质量的 PAEs。

参考文献:

- [1] He W, Qin N, Kong X. Spatio-temporal distributions and the ecological and health risks of phthalate esters (PAEs) in the surface water of a large shallow Chinese lake[J]. *Sci Total Environ*, 2013, 461/462: 672–680.
- [2] 刘庆, 杨红军, 史衍玺, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 污染物研究进展[J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20(8): 968–975.
- [3] Lopez-Carillo L, Hernandez-Ramirez R U, Calafat A M, *et al.* Exposure to phthalates and breast cancer risk in Northern Mexico[J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 114(4): 539–544.
- [4] Wand J, Bo L, Li L. Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 500/501: 113–119.
- [5] Sun J, Huang J, Zhang A. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 248/249: 142–149.
- [6] 王凯荣, 崔明明, 史衍玺. 农业土壤中邻苯二甲酸酯污染研究进展[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(9): 2699–2708.
- [7] 李亲, 滕明德, 封珩, 等. 水中邻苯二甲酸酯的液液萃取和固相萃取方法探究[J]. *环保科技*, 2015, 21(3): 44–47.
- [8] 霍志刚, 周建军, 胡海旺, 等. 万家寨引黄水中环境内分泌干扰物的分析及处理现状[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(19): 69–71.
- [9] 路屏. 渭河西安段干支流环境内分泌干扰物调查及分析[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [10] 胡碧波, 阳春, 张智, 等. 嘉陵江典型城市江段的类固醇雌激素分布特性[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21): 54–58.
- [11] 杜娟, 罗固源, 许晓毅. 长江重庆段两江水相、间隙水和沉积物中邻苯二甲酸酯的分布与分配[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(2): 557–562.
- [12] Gao D, Li Z, Wen Z, *et al.* Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 24–32.
- [13] 蒋绍阶, 王秉钧, 仇洪建. 活性炭工艺去除邻苯二甲酸酯的中试研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(3): 31–34.
- [14] 胡娟, 李冰璟, 刘诺, 等. 高效生物活性炭吸附工艺去除水体中甲基叔丁基醚的初步研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(4): 11–16.
- [15] Daiem A M M, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, *et al.* Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—a review[J]. *J Environ Manage*, 2012, 109: 164–178.
- [16] 林明利, 崔福义, 赵志伟, 等. 城市给水厂应对原水发生邻苯二甲酸酯污染的处理技术及处理效能[J]. *化工学报*, 2010, 61(12): 3279–3289.
- [17] Dargnat C, Teil M J, Chevreuil M, *et al.* Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France) [J]. *Sci Total Environ*, 2009, 407: 1235–1244.
- [18] Nishijima W, Speitel G E. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 113–119.
- [19] 余仲勋. 臭氧—吸附剂联用工艺去除饮用水中邻苯二甲酸酯中试研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [20] 陈济安. 邻苯二甲酸酯降解菌 CQ0110Y 降解相关基因和蛋白研究[D]. 重庆: 第三军医大学, 2008.
- [21] 张付海. 巢湖水中五种邻苯二甲酸酯的检测和微生物降解研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2005.
- [22] 杨丽忠. 邻苯二甲酸酯 DCHP 和 BBP 的生物降解试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.



作者简介: 陈秋丽(1981—), 女, 广东兴宁人, 博士研究生, 实验师, 从事水处理技术研究。

E-mail: chenqiuli8637@163.com

收稿日期: 2016-09-28