

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0969

李海翔, 林华, 游少鸿, 等. 2015. pH 对氢基质自养微生物还原降解对氯硝基苯的影响[J]. 环境科学学报, 35(7): 2083-2089

Li H X, Lin H, You S H, et al. 2015. Effect of pH on reductive degradation of *para*-chloronitrobenzene by autohydrogenotrophic microorganisms[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(7): 2083-2089

pH 对氢基质自养微生物还原降解对氯硝基苯的影响

李海翔^{1, 2, *}, 林华¹, 游少鸿¹, 徐晓茵², 夏四清²

1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004

2. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

收稿日期: 2014-08-13 修回日期: 2014-10-18 录用日期: 2014-10-19

摘要: 在建立的一种 MBfR (氢基质生物膜反应器) 中系统考察 pH 对氢基质自养微生物还原降解 *p*-CNB (对氯硝基苯) 的影响, 并重点分析 pH 影响下 *p*-CNB、*p*-CAN (对氯苯胺)、NO₃⁻-N (硝酸盐) 和 SO₄²⁻ (硫酸盐) 的去除效率、通量及当量电子转移通量的变化趋势。结果表明, pH 在 5.7~8.7 之间变化时对硝基还原、还原脱氯、反硝化和硫酸盐还原过程影响显著。氢基质自养微生物生长较适宜的 pH 范围为 6.7~8.2, 其中硝基还原、还原脱氯、反硝化和硫酸盐还原的最佳 pH 分别是 7.7、8.2、7.2 和 7.2。当量电子转移通量分析表明, 反硝化和硫酸盐还原对 pH 变化的敏感性均强于 *p*-CNB 还原。为了维持较高水平的 *p*-CNB、NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 同步去除效率, 可将 pH 调控在 7.2~8.2 之间。适当地调节 pH 有利于微生物的生长以及控制中空纤维膜表面矿物质沉淀引起的膜污染。

关键词: pH; *p*-CNB (对氯硝基苯); 还原降解; 氢基质自养微生物

文章编号: 0253-2468(2015)07-2083-07 中图分类号: X703 文献标识码: A

Effect of pH on reductive degradation of *para*-chloronitrobenzene by autohydrogenotrophic microorganisms

LI Haixiang^{1, 2, *}, LIN Hua¹, YOU Shaohong¹, XU Xiaoyin², XIA Siqing²

1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092

Received 13 August 2014; received in revised form 18 October 2014; accepted 19 October 2014

Abstract: Effect of pH on reductive degradation of *p*-CNB (*para*-chloronitrobenzene) by autohydrogenotrophic microorganisms in a MBfR (hydrogen-based membrane biofilm reactor) was systemically investigated, and the removal efficiencies, water fluxes and electron-equivalent fluxes of *p*-CNB, *p*-CAN (*para*-chloraniline), NO₃⁻-N (nitrate) and SO₄²⁻ (sulfate) under the influence of pH were analyzed. The experimental results show that, when pH varied from 5.7 to 8.7, nitro reduction, reductive dechlorination, denitrification and sulfate reduction were significantly affected by pH. An appropriate pH for the growth of autohydrogenotrophic microorganisms ranged from 6.7 to 8.2, and the optimum pH of nitro reduction, reductive dechlorination, denitrification and sulfatereduction were 7.7, 8.2, 7.2 and 7.2, respectively. Analysis of electron-equivalent fluxes reveals both denitrification and sulfatereduction were more sensitive to pH variation than *p*-CNB reduction. In order to maintain a high level of simultaneous removal efficiencies of *p*-CNB, NO₃⁻-N and SO₄²⁻, pH can be maintained to 7.2~8.2. Appropriate adjustment of pH is conducive to microbial growth and control membrane fouling for precipitation of minerals on surface of the hollow fiber membranes.

Keywords: pH; *p*-CNB (*para*-chloronitrobenzene); reductive degradation; autohydrogenotrophic microorganisms

1 引言 (Introduction)

目前, *p*-CNB (对氯硝基苯) 作为一种重要的化工基础原料在世界上许多地方被广泛使用, 而我国已成为世界上 *p*-CNB 的主要生产国和供应国 (陈良

文, 2011)。排放到环境中的 *p*-CNB 是一种持久性难降解有机物, 可对人类健康产生一定威胁, 故而被国家环保部列为优先控制污染物之一。由于 *p*-CNB 苯环上硝基和氯原子的吸电子特性, 致使好氧微生物很难攻击苯环从而将其降解 (Park et al., 1999)。

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51378368, 51408146); “广西危险废物处置产业化人才小高地”资助项目

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51378368, 51408146) and the Talent Highlands of Guangxi Hazardous Waste Disposal and Industrialization Program

作者简介: 李海翔 (1984—), 男, E-mail: lihaixiang0627@163.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: LI Haixiang (1984—), male, E-mail: lihaixiang0627@163.com; * Corresponding author

有研究表明,在厌氧或还原条件下,厌氧微生物可利用有机或无机电子供体(醋酸、甲醇、氢气等)将氯代硝基苯还原转化,产生氯代苯胺和苯胺类产物(Heijman *et al.*, 1993; Susarla *et al.*, 1996; Park *et al.*, 1999; Xia *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014).

氢气作为一种洁净无残留、无二次污染的电子供体,已广泛应用于修复氯代苯类有机污染物(Deweerd *et al.*, 1991; Chang *et al.*, 2003; Chung and Rittmann, 2007).在厌氧条件下,氢基质自养微生物可利用氢气作为电子供体还原转化 *p*-CNB 生成 *p*-CAN (对氯苯胺)和 AN (苯胺)(Xia *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014).MBfR (氢基质生物膜反应器)有效地将中空纤维膜微孔扩散氢气和生物膜法结合,为氢自养微生物体提供了良好的生长载体和营养环境,同时加强了气液传质,提高了氢气利用效率.氢基质生物膜技术被运用于去除水中多种氧化性污染物(Chung *et al.*, 2006a; Chung *et al.*, 2006b; Chung and Rittmann 2007; Chung *et al.*, 2008; Xia *et al.*, 2009; Xia *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014),并越来越多的受到研究者的关注.这种生物处理技术为水中 *p*-CNB 的去除开辟了一种新的途径或方法.

影响生物膜技术处理效能的因素很多,如 pH、营养物质、有毒物质、进水底物组份及负荷、温度、生物量等(Rittmann and McCarty, 2001; 高廷耀等, 2007).pH 对微生物降解污染物的影响较大,亦成为

氢基质生物膜技术的主要影响因素之一.前人研究发现,大部分氢自养细菌适宜的 pH 范围为 7.0~8.0 (Lee and Rittmann, 2003; Chung *et al.*, 2006a; Chung *et al.*, 2006b; 张彦浩等, 2010).pH 变化幅度过大,会明显影响微生物的处理效率,甚至对微生物造成毒性致使反应器失效,这是因为 pH 的改变可能会引起细胞膜电荷的变化,进而影响微生物对营养物质吸收和微生物代谢过程中酶的活性(Rittmann and McCarty, 2001; 高廷耀等, 2007).因此,pH 作为一种易控制因素,考察其对 *p*-CNB 还原降解的影响具有重要意义.在前期研究基础上,系统考察 pH 变化对污染物去除效率、去除通量及当量电子转移通量的影响,以寻求氢自养微生物还原降解 *p*-CNB 最适宜的 pH 环境,以期为 MBfR 运行提供技术支持.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 氢基质生物膜反应器

本研究所使用的氢基质生物膜反应器如图 1 所示.反应器内部设有两组中空纤维膜组件,氢气从膜组件上端通入.设置在反应器下部的磁力搅拌器产生蜗旋剪切力,从而将反应器内的混合液搅拌均匀.受污染的水体(液相)在中空纤维膜外部流动,污染物(*p*-CNB)在生物膜中扩散与氢气逆向接触,在生物膜微生物作用下,*p*-CNB 逐步经过硝基还原和还原脱氯作用产生 *p*-CAN 和 AN.反应器的基本参数

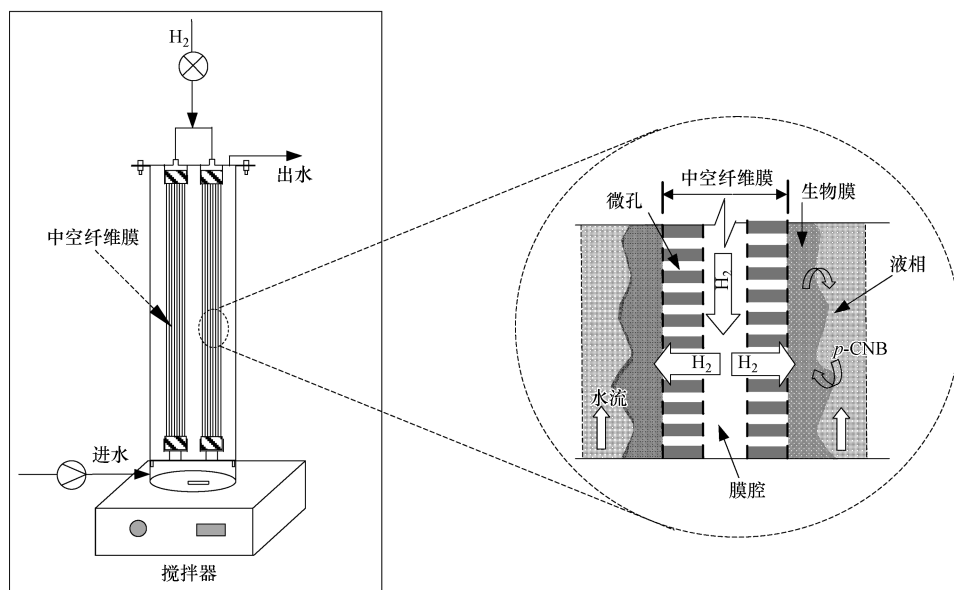


图 1 氢基质生物膜反应器示意图

Fig.1 Schematic of the lab-scale hydrogen based membrane biofilm reactor

和指标见前期研究所列(Li *et al.*, 2014).

2.2 模拟配水

实验用水为人工模拟配水,以 NaHCO_3 和 NaNO_3 作为微生物生长的碳源和氮源,以缓冲液 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) 调节进水中的 pH 以及缓解还原反应进行中 pH 剧烈升高.具体营养成分为 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): KH_2PO_4 128、 Na_2HPO_4 434、 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1、 NaHCO_3 252、 NaNO_3 30、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.013、 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.004、 H_3BO_3 0.038、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.025、 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.001、 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.001、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.004 和 Na_2SeO_3 0.004. 营养液中添加目标污染物模拟实际进水,并配制到 10 L 的棕色玻璃瓶中.实验开始前,鼓吹氮气以消除水中的溶解氧.

由于硝酸盐 (NO_3^- -N) 和硫酸盐 (SO_4^{2-}) 是地表水和地下水中较为常见的污染物(电子受体),而且反硝化菌和硫酸盐还原菌在环境中普遍存在,因此在反应器进水中投加 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 以更准确模拟实际水质背景以及评价其它电子受体共存时 pH 对 *p*-CNB 还原降解的影响.

2.3 反应器启动运行

反应器启动运行条件见前期研究方法(Li *et al.*, 2014).当反应器挂膜成功后,调节流量为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进水投加 *p*-CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 进行长期稳定运行阶段.在 $\text{pH}=7.5$,氢气压力 0.04 MPa,进水 *p*-CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 浓度分别为 $1000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,经过 100 d 的持续运行,

p-CNB 还原降解速率达到稳定,出水 *p*-CAN、AN 和氯离子 (Cl^-) 的浓度分别为 $(48\pm 2)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(383\pm 19)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(197\pm 23)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Li *et al.*, 2014).

2.4 pH 变化下的短期实验

pH 变化下的短期实验条件见表 1.每一阶段试验之前调节反应器在缓冲工况下运行 3 d,使反应器达到相同的平衡状态(准一级稳定状态),具体条件为进水流速为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,HRT 为 5.2 h,氢气压力为 0.04 MPa, NO_3^- -N 为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,*p*-CNB 为 $1000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 为 7.2.短期实验运行周期为 4d,每一水平下连续运行 24h 后开始取水样(因为大于 4 倍水力停留时间,系统达到拟稳定状态),此时溶液混合均匀、浓度达到恒定,但生物膜累积和生物量无明显变化(Chung *et al.*, 2006a; Chung *et al.*, 2006b; Rittmann and McCarty, 2001).具体取样方法与前期研究方法一致(Li *et al.*, 2014).

2.5 分析方法

水样中 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 浓度均采用离子色谱法测定(戴安 ICS-1000, AS-19 分析柱).*p*-CNB、*p*-CAN 和 AN 均通过高效液相色谱法测定(HPLC, Agilent 1200).测定参数如下,分析柱:Polaris C18, $5\ \mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$;流动相:乙腈/水 = 60/40 (V/V);流速: $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;检测器:UV, 254 nm;检测限:*p*-CNB $16.8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,*p*-CAN $11.3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, AN $27.4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 1 短期实验运行条件

Table 1 System conditions of the short-term experiments

系列	进水 pH	进水 <i>p</i> -CNB /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氢分压 /MPa	进水 NO_3^- -N /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	5.7				
2	6.2				
3	6.7				
4	7.2	1000	0.04	10	50
5	7.7				
6	8.2				
7	8.7				

2.6 基本参数及其计算

生物膜中污染物质的去除通量(J)表征单位膜面积上承载的污染物去除量,是衡量反应器处理能力的指标.标准通量(k)是基于准一级反应动力学基础上的用于表征实验条件变化引起通量变化程度

或幅度的参数.为了更准确地分析同一反应体系中各种不同的污染物(电子受体)对氢气利用(电子供体)的竞争关系,可以在生物膜去除通量的基础上计算出电子转移过程中的通量,即当量电子转移通量(E_{eq}),以间接表征 pH 变化下微生物对氢气利用

的竞争特性.上述 3 个参数均是影响因素分析中的重要指标,计算公式分别如下:

$$J = \frac{Q \times (S_i - S_e)}{A} \quad (1)$$

$$k = \frac{J}{S_e} \quad (2)$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{J}{\text{EW}_s} = \frac{Q \times (S_i - S_e)}{A \times \text{EW}_s} \quad (3)$$

式中, Q 为进水流量($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$); S_i 和 S_e 分别为进水和出水中的污染物浓度($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); A 为生物膜表面积(m^2); EW_s 表示电子受体还原过程中的电子供体换算因子.根据完全反应方程式,各电子受体的 EW_s 分别为: p -CNB $26.3 \text{ g} \cdot \text{e}^{-1}$ 、 p -CAN $63.8 \text{ g} \cdot \text{e}^{-1}$ 、 NO_3^- -N $2.8 \text{ g} \cdot \text{e}^{-1}$ 、 SO_4^{2-} $12 \text{ g} \cdot \text{e}^{-1}$.

3 结果(Results)

3.1 对 p -CNB 还原降解的影响

在进水 p -CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 浓度分别为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氢气压力 0.04 MPa 时,考察 pH 在 5.7、6.2、6.7、7.2、7.7、8.2 和 8.7 条件下对氢基质自养微生物还原降解 p -CNB 的影响,结果如图 2 和图 3 所示.从图中可以看出, p -CNB 的去除效率随 pH 变化呈先增大后降低的趋势.当 pH 为 5.7 和 8.7 时,出水 p -CNB 浓度、转化产生 p -CAN 浓度分别为 $234 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $620 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $146 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $692 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, p -CNB 去除率分别为 76.6% 和 85.4%.pH 为 7.7 时, p -CNB 去除率最高(95.5%),对应的 p -CNB 出水浓度、转化产生 p -CAN 浓度分别为 $45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $773 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.比较可知,pH 为 7.7 时的 p -CNB 去除效率分别是 pH 为 5.7、8.7 时的 1.25 倍、1.12 倍.随着 pH 升高, p -CNB 的去除通量和标准通量也呈先升高后降低的趋势,与 p -CNB 去除效率变化相对应(图 3).pH 为 7.7 时的 p -CNB 去除通量为 $0.0278 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,分别是 pH 为 5.7、8.7 时的 1.25 倍、1.12 倍.比较标准通量变化发现,pH 对 p -CNB 标准通量的影响程度高于去除通量,pH 为 7.7 时的标准通量是 pH 为 5.7、8.7 时的 8.14 倍、3.62 倍.

pH 变化下, p -CAN 还原脱氯的变化趋势与 p -CNB 硝基还原类似(图 2).可以发现, p -CAN 去除效率和 AN 出水浓度均呈先升高后降低的动态变化,而伴随的是出水 p -CAN 浓度先降低后升高.当 pH 为 5.7 和 8.7 时,出水 p -CAN、AN 浓度分别为 $127 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $189 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $231 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,

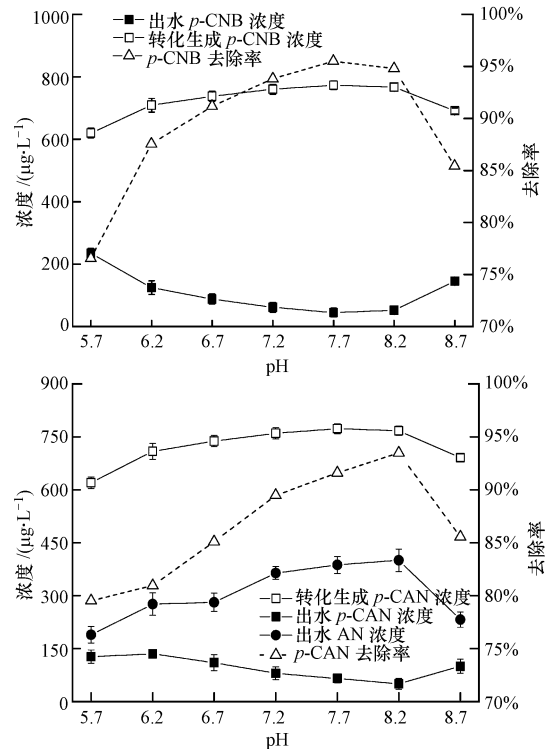


图 2 pH 对氢自养微生物还原降解 p -CNB 的影响

Fig.2 Effect of pH on p -CNB reductive degradation by autohydrogenotrophic microorganisms

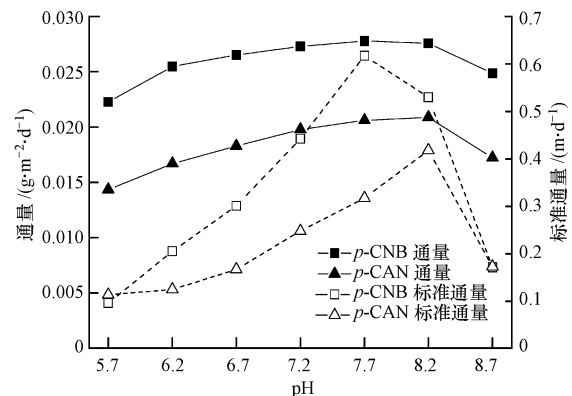


图 3 pH 变化对生物膜内 p -CNB 和 p -CAN 去除通量及标准通量的影响

Fig.3 Effect of pH on removal fluxes and normalized fluxes of p -CNB and p -CAN in biofilm

p -CAN 去除率分别为 79.5% 和 85.5%.pH 为 8.2 时, p -CAN 去除率达到最大(93.5%),对应的出水 p -CAN、AN 浓度分别为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. p -CAN 还原脱氯的最佳 pH 为 8.2,此时去除通量和标准通量达到最大,分别是 $0.0209 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.42 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ (图 3).值得注意的是, p -CAN 标准通量变化幅度也高于去除通量,pH 为 7.7 时的标准通量是 pH 为

5.7、8.7 时的 3.70 倍、2.42 倍,而去除通量仅有 1.46 倍和 1.21 倍。

p-CNB 和 *p*-CAN 的标准通量变化幅度大,则表明 pH 在 5.5~8.7 之间变化时对 *p*-CNB 生物降解的影响较大。在 pH 处于 7.2~8.2 时,氢自养微生物对 *p*-CNB 的生物还原效率较好。*p*-CNB 硝基还原和 *p*-CAN 还原脱氯的效率及通量变化趋势相似,但两者最适宜的 pH 分别为 7.7 和 8.2,这可能与氢基质生物膜中硝基还原微生物与还原脱氯微生物的种群结构有关。基于以上分析,*p*-CNB 生物还原的适宜 pH 范围为 7.2~8.2 (偏碱性环境),低于 6.2 或高于 8.7 时均使氢基质自养微生物的酶活性受抑制,导致 *p*-CNB 还原降解效率明显降低。

3.2 对硝酸盐和硫酸盐还原的影响

反硝化和硫酸盐还原与 *p*-CNB 还原有类似的变化趋势,如图 4 和图 5 所示。当 pH 处于 7.2~8.2 时,NO₃⁻-N 反硝化效率、去除通量和标准通量高于其它 pH;最佳 pH 为 7.2 (87.3%),去除效率分别是 pH 为 5.7、8.7 时的 1.07 倍、1.15 倍,当 pH 低于 5.7 或高于 8.7 时,反硝化效率明显降低 (图 4)。NO₃⁻-N

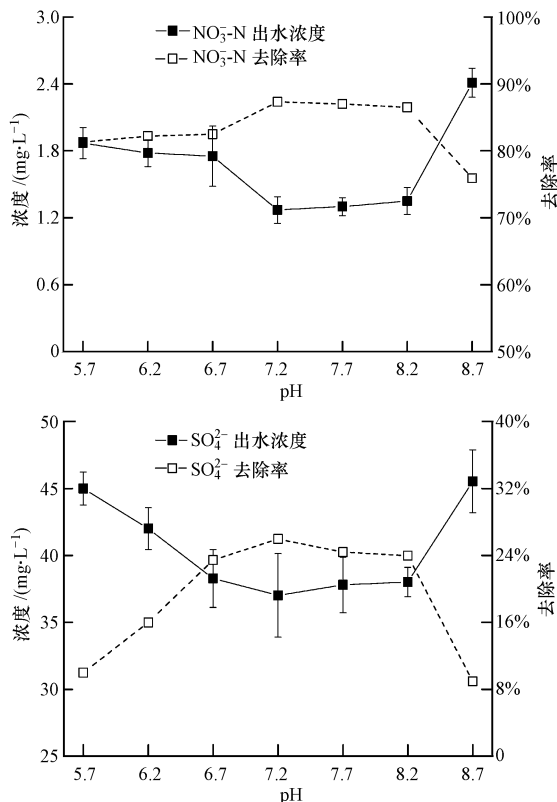


图 4 pH 对氢自养微生物降解硝酸盐和硫酸盐的影响

Fig.4 Effect of pH on nitrate and sulfate reductive degradation by autohydrogenotrophic microorganisms

的标准通量变化幅度高于去除通量,pH = 7.2 时为 0.2001 g·m⁻²·d⁻¹,分别是 pH 为 5.7 (0.1265 g·m⁻²·d⁻¹)、8.7 (0.0916 g·m⁻²·d⁻¹) 的 1.58 倍、2.18 倍 (图 5)。由此可见,pH 对反硝化作用的影响程度较大,尤其低于 5.7 或高于 8.7 时反硝化细菌对 pH 变化更具敏感性。从硫酸盐去除率的变化趋势看,SO₄²⁻ 还原的适宜 pH 为 6.7~8.2,最佳 pH 为 7.2 (此时的去除率为 26.0%,分别是 pH 为 5.7、8.7 时的 2.6 倍、2.9 倍) (图 4)。SO₄²⁻ 的去除通量和标准通量变化幅度显著,pH 为 7.2 时的去除通量和标准通量超过 pH 为 8.7 时的 190% 和 257% (图 5)。综上所述,反硝化和硫酸盐还原的适宜 pH 为 6.7~8.2,最佳 pH 均为 7.2,低于 5.7 或高于 8.7 时明显抑制了反硝化菌和硫酸盐还原菌的活性。

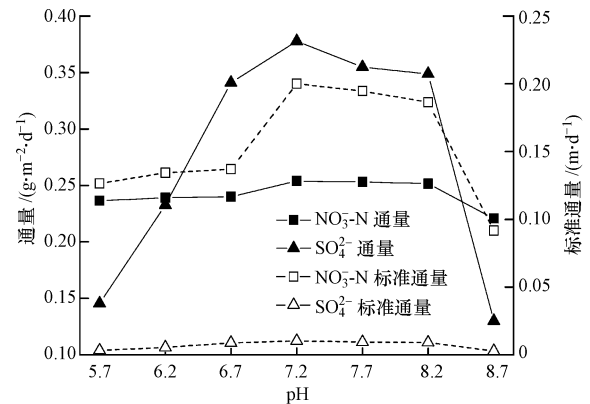


图 5 pH 变化对生物膜内硝酸盐和硫酸盐去除通量及标准通量的影响

Fig.5 Effect of pH on removal fluxes and normalized fluxes of nitrate and sulfate in biofilm

3.3 生物膜当量电子转移通量的比较分析

表 2 列出了生物膜内微生物还原降解 *p*-CNB、NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 过程中的平均当量电子转移通量及其分配,间接反映了 pH 变化下生物膜内各物质还原对氢气利用的竞争特性。可以看出,NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 电子通量分别占 73.43%~86.74%、11.92%~25.48%,*p*-CNB 和 *p*-CAN 当量电子转移通量明显小于 NO₃⁻-N 或 SO₄²⁻。由此可见,反硝化过程消耗的电子供体数量最多,其次是 SO₄²⁻ 还原,*p*-CNB 和 *p*-CAN 远低于 NO₃⁻-N 或 SO₄²⁻。在 pH 不断上升中,各物质还原的当量电子转移通量均有先升高后降低的趋势。总体来看,在 pH 处于 6.7~8.2 时,各物质的当量电子转移通量均高于其它 pH。由当量电子转移通量及其分配情况得出,NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 的变化幅度明显高于 *p*-CNB 或 *p*-CAN。pH 变化时反硝化和硫酸盐

还原(电子供体最大消耗者)对氢气利用的竞争抢夺比 *p*-CNB 或 *p*-CAN 还原更为激烈,即反硝化菌和硫酸盐还原菌摄取或利用氢气对 pH 变化的敏感性强于 *p*-CNB 或 *p*-CAN. 这意味着,在 *p*-CNB、NO₃⁻-N

和 SO₄²⁻ 的共还原体系中,为保持较高水平的同步去除效率,pH 的调控需倾向于 NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 的适宜 pH 范围.

表 2 电子受体的当量电子转移通量及其分配

Table 2 Electron-equivalent fluxes of electron acceptors and their distributions

短期系列	当量电子转移通量/(eq·m ⁻² ·d ⁻¹)				电子通量分配				
	<i>p</i> -CNB	<i>p</i> -CAN	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻	<i>p</i> -CNB	<i>p</i> -CAN	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻	
	5.7	0.00085	0.00022	0.0845	0.0121	0.87%	0.23%	86.49%	12.41%
	6.2	0.00097	0.00026	0.0854	0.0194	0.91%	0.25%	80.55%	18.29%
	6.7	0.00101	0.00029	0.0857	0.0284	0.87%	0.25%	74.25%	24.63%
pH	7.2	0.00103	0.00031	0.0907	0.0315	0.84%	0.25%	73.43%	25.48%
	7.7	0.00106	0.00032	0.0904	0.0296	0.87%	0.27%	74.49%	24.37%
	8.2	0.00105	0.00033	0.0899	0.0291	0.87%	0.27%	74.70%	24.15%
	8.7	0.00094	0.00027	0.0788	0.0108	1.04%	0.30%	86.74%	11.92%

4 讨论 (Discussion)

本研究在建立的一种氢基质生物膜反应器 (MBfR) 中深入考察 pH 对氢自养微生物还原降解 *p*-CNB 的影响. 通过对生物膜内 *p*-CNB、NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 的去除效率、去除通量、标准通量及当量电子转移通量的比较分析,得出氢基质自养微生物生长较适宜的 pH 为 6.7~8.2,其中 *p*-CNB 硝基还原、*p*-CAN 还原脱氯的最佳 pH 分别是 7.7 和 8.2. 前人在以氢基质为基础的反应器中考察了 pH 对氢自养细菌去除氧化性物质的影响. Chung 等 (2006a; 2006b) 在 MBfR 中考察了 pH 对氢自养微生物还原硒酸盐 (SeO₃²⁻) 和铬酸盐 (CrO₄²⁻) 的影响,得出生物还原的最适宜 pH 处于 7.0~7.5 之间 (最佳 pH 为 7.5), 与本研究结果相近. Chang 等 (2003; 2004) 研究了 pH 对氢自养微生物还原降解二氯酚 (2-CP) 的影响,发现 pH 变化对 2-CP 降解的影响程度较大,2-CP 还原脱氯较适宜的 pH 范围为 6.0~7.0 (最佳为 7.0), 低于 6.0 或高于 9.0 时将还原脱氯完全抑制.

对于以氯代硝基苯为唯一氮源和碳源的非氢自养型微生物的探索研究也有报道. Wu 等 (2009) 利用以邻氯硝基苯 (*o*-CNB) 为唯一氮源和碳源的菌株 *Pseudomonas putida* OCNB-1 处理 *o*-CNB 废水,研究得出最适宜的 pH 处于 6.0~9.0 (最佳 pH 为 8.0). 吴建峰等 (2004) 研究 pH 对菌株 CNB1 降解 *p*-CNB 的影响时发现,菌株 CNB1 较适宜在偏碱性条件下生长 (pH 为 8.0~10.0), 最佳 pH 为 9.0. Glaus (1992)

研究了 pH 对硫自养型细菌 *Streptomyces* sp. 还原降解 *p*-CNB 的影响,得出 pH 为 7.0~8.2 时 *p*-CNB 的去除速率维持在较高的水平,其中 pH = 7.6 时去除速率最大,这意味着该细菌生长较适宜的 pH 在 7.0~8.2 之间. 虽然上述研究与本研究所在还原条件有本质区别,但微生物适宜的 pH 条件与本研究得出的结论差异不大.

在 *p*-CNB、NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 的共还原去除体系中,微生物对污染物的降解规律及 pH 变化产生的影响与氢基质自养微生物种群的组成有很大关系. 若反应器中只接种 *p*-CNB 的高效降解菌株,反硝化和硫酸盐还原过程基本不发生,此时适宜 pH 范围的控制相对单一,不受反硝化和硫酸盐还原的影响. 但是,从反应器接种与运行情况看,本实验条件下氢自养微生物具有复杂的种群结构,包括多种不同还原酶功能基因的种群,如单一硝基还原菌、还原脱氯菌、反硝化菌、硫酸盐还原菌或是兼有多种还原酶功能的细菌等,因此,反硝化和硫酸盐还原所处的适宜 pH 范围及最佳 pH (均是 7.2) 与 *p*-CNB 硝基还原、*p*-CAN 还原脱氯不同. 由于氢气作为唯一的电子供体,对氢气的竞争强度直接影响电子受体还原过程. pH 改变会影响微生物对电子供体的摄取或利用,因此从当量电子转移通量这一角度能更为准确地评价 pH 对各种污染物质去除的影响程度. 由当量电子转移通量及其分配可知,硫酸盐还原对 pH 的敏感性最高,其次是反硝化、硝基还原和还原脱氯. 因此, pH 调控在 7.2 左右时对 NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻ 的去除最有利,而对于 *p*-CNB 的去除则需维持在 7.7~8.2. 显

然,为了维持较高水平的 p -CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 同步去除效率,将 pH 调控在 7.2~8.2 是最适宜的。

综上所述,若反应体系中没有 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} , 则 pH 维持在 7.7~8.2 范围是最适宜的,但为保证 MBfR 中氢基质自养微生物共还原降解 p -CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 的效果,维持 pH 在 7.2~8.2 这一稳定的范围显然有利。然而,在利用 MBfR 处理实际污染废水过程中还需考虑还原过程中碱度升高 (pH 增大) 和水中硬度的影响,因为碱度或 pH 过高时,将会引起水中的矿物质沉淀,与生物膜共同附着在中空纤维膜表面,从而阻碍氢气的扩散导致反应器去除性能的降低。适当的调节 pH 有利于微生物的生长和控制中空纤维膜表面的矿物质沉淀引起的膜污染。

5 结论 (Conclusions)

1) 去除效率、去除通量及标准通量的分析表明,pH 在 5.7~8.7 变化时对 p -CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 生物还原的影响程度较大。氢基质自养微生物还原降解污染物质的适宜 pH 为 6.7~8.2,其中硝基还原、还原脱氯、反硝化和硫酸盐还原的最佳 pH 分别是 7.7、8.2、7.2 和 7.2。pH 变化幅度过大,将明显抑制氢自养微生物摄取营养物质及代谢过程中的酶活性。

2) 当量电子转移通量及其分配揭示了在 p -CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 的共还原体系中,硫酸盐还原和反硝化对 pH 变化的敏感性强于 p -CNB 硝基还原或 p -CAN 还原脱氯。 p -CNB 去除的最适宜 pH 为 7.7~8.2,但为了维持较高水平的 p -CNB、 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 同步去除效率,将 pH 调控在 7.2~8.2 之间是最适宜的。适当的调节 pH 有利于微生物的生长和控制中空纤维膜表面的矿物质沉淀引起的膜污染。

责任作者简介:李海翔(1984—),男,博士,讲师,主要从事水污染控制理论与技术研究,E-mail: lihaixiang0627@163.com.

参考文献 (References):

Chang C C, Tseng S K, Chang C C, *et al.* 2003. Reductive dechlorination of 2-chlorophenol in a hydrogenotrophic, gas-permeable, silicone membrane bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 90(3): 323-328

Chang C C, Tseng S K, Chang C C, *et al.* 2004. Degradation of 2-chlorophenol via a hydrogenotrophic biofilm under different reductive conditions [J]. *Chemosphere*, 56(10): 989-997

陈良文. 2011. 硝基氯化苯市场分析报告[J]. 精细化工原料及中间

体, (7): 41-45; 29

Chung J, Nerenberg R, Rittmann B E. 2006a. Bioreduction of selenate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(5): 1664-1671

Chung J, Nerenberg R, Rittmann B E. 2006b. Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. *Water Research*, 40(8): 1634-1642

Chung J, Rittmann B E. 2007. Bio-reductive dechlorination of 1,1,1-trichloroethane and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 97(1): 52-60

Chung J, Ahn C H, Chen Z, *et al.* 2008. Bio-reduction of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. *Chemosphere*, 70(3): 516-520

Deweerd K A, Concannon F, Suffita J M. 1991. Relationship between hydrogen consumption, dehalogenation, and the reduction of sulfur oxyanions by *Desulfomonile tiedjei* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(7): 1929-1934

高廷耀, 顾国维, 周琪. 2007. 水污染控制工程(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社

Glaus M A, Heijman C G, Schwarzenbach R P, *et al.* 1992. Reduction of nitroaromatic compounds mediated by *Streptomyces* sp. exudates [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(6): 1945-1951

Heijman C G, Hollinger C, Claus M A, *et al.* 1993. Abiotic reduction of 4-chloronitrobenzene to 4-chloroaniline in a dissimilatory iron-reducing enrichment culture [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(12): 4350-4353

Lee K C, Rittmann B E. 2003. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor [J]. *Water Research*, 37(7): 1551-1556

Li H X, Zhang Z Q, Xu X Y, *et al.* 2014. Bioreduction of *para*-chloronitrobenzene in a hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor: effects of nitrate and sulfate [J]. *Biodegradation*, 25(2): 205-215

Park H S, Lim S J, Chang Y K, *et al.* 1999. Degradation of chloronitrobenzenes by a coculture of *Pseudomonas putida* and a *Rhodococcus* sp. [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(3): 1083-1091

Rittmann B E, McCarty P L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications* [M]. New York: The McGraw-Hill Companies

Susarla S, Masunaga S, Yonezawa Y. 1996. Transformations of chloronitrobenzenes in anaerobic sediment [J]. *Chemosphere*, 32(5): 967-977

Wu H Z, Wei C H, Wang Y Q, *et al.* 2009. Degradation of *o*-chloronitrobenzene as the sole carbon and nitrogen sources by *Pseudomonas putida* OCNB-1 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21(1): 89-95

吴建峰, 沈锡辉, 周宇光, 等. 2004. 一株降解对氯硝基苯的 *Comamonas* sp. CNB1 的分离鉴定及其降解特性[J]. *微生物学报*, 44(1): 8-12

Xia S Q, Zhang Y H, Zhong F H. 2009. A continuous stirred hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor for the treatment of nitrate contaminated drinking water [J]. *Bioresource Technology*, 100(24): 6223-6228

Xia S Q, Li H X, Zhang Z Q, *et al.* 2011. Bioreduction of *para*-chloronitrobenzene in drinking water using a continuous stirred hydrogen-based hollow fiber membrane biofilm reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2): 593-598

张彦浩, 谢康, 钟佛华, 等. 2010. pH 对氢自养型反硝化菌反硝化性能的影响[J]. *环境污染与防治*, 32(4): 40-43; 47