

推荐阅读:

1

广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析 平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价 基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析 废旧锂离子电池流向及管理现状调研 生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景 环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析 氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用 反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展 重金属污染土壤修复技术研究进展 基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究 碳基功能材料在土壤修复中的应用 虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究 农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟 基于灰色 GM(1,1) 模型的成都市大气污染物浓度预测 江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究 欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比 基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr (VI) 在包气带中迁移规律的研究 工业废水活性炭深度处理的研究



隆楚月,崔雨晨,张海雲,等.电强化 SBR 工艺处理苯酚废水及群落动态解析[J].能源环境保护,2019,33 (5):17-22.

LONG Chuyue, CUI Yuchen, ZHANG Haiyun, et al.Enhanced treatment of phenol wastewater by electricity-assisted SBR process and community dynamics analysis [J].Energy Environmental Protection, 2019, 33(5):17–22.

电强化 SBR 工艺处理苯酚废水及群落动态解析

隆楚月,崔雨晨,张海雲,时胜男*

(辽宁师范大学 生命科学学院,辽宁 大连 116081)

摘要:为了提高苯酚废水的处理效率,构建电强化 SBR 体系(简称 E-SBR 体系),考察了 E-SBR 体系在施加电压和去除电压后对苯酚和 COD 的降解效率,利用高通量测序揭示了微生物群落的 动态变化规律。结果表明,E-SBR 体系施加电压和去除电压后对苯酚和 COD 的降解效率均显著 高于单独的电极体系与单独的 SBR 体系之和,生物降解和电极降解间存在耦合协同效应。相比 于单独 SBR 体系而言,E-SBR 体系微生物群落的多样性和丰富度增强。Bacillus、Pseudomonas、 Rhizobium 以及 Sphingomonas 为 E-SBR 体系中优势菌,其含量显著高于单独 SBR 体系,施加电场 促进了优势菌的生长并且提高了处理效率。

关键词:苯酚;COD;E-SBR 体系;苯酚羟化酶;高通量测序

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1006-8759(2019)05-0017-06

Enhanced treatment of phenol wastewater by electricity-assisted SBR process and community dynamics analysis

LONG Chuyue, CUI Yuchen, ZHANG Haiyun, SHI Shengnan*

(Liaoning Normal University, School of Life Science, Dalian 116081, China)

Abstract: An electricity – assisted sequencing batch reactor (designated as E - SBR) was built to improve the treatment performance of phenol wastewater in this study. The degradation rates of phenol and COD in E-SBR with and without voltage were investigated, respectively. Illumina high-throughput sequencing analysis was used to reveal the dynamic changes of microbial community. The results indicated that the degradation of phenol and COD by the E-SBR with and without voltage were significantly higher than the sum of a single electrode system and SBR system. This confirmed a coupling effect between biodegradation and electro-catalytic degradation process. The diversity and richness of the microbial community in the E-SBR system was enhanced compared with the single SBR system. *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* and *Sphingomonas* were the dominant genus in the E-SBR. Their contents were higher than those of single SBR system, which indicates that electrical stimulation could promote the growth of these dominant genus and then enhance the treatment performance of E-SBR. **Key words**; Phenol; COD; E-SBR; Phenol hydroxylase; Illumina high-throughput sequencing

0 引言

苯酚是造纸、炼焦、塑料、纺织等工业废水中

常见的有机污染物,具有毒性强和难降解等特性, 易在环境中积累,甚至产生三致效应(致畸、致癌 和致突变),已被各国环保部门列为优先控制的污

通讯作者简介:时胜男(1984-),女,辽宁大连人,博士,副教授,研究方向为水污染治理及微生物代谢分析。E-mail:shishengnan013@163.com

收稿日期:2019-04-23

基金项目:国家自然科学基金(No.51508259),大学生创新创业训练计划项目(No.201810165145)

第一作者简介:隆楚月(1998-),女,山西晋中人,本科,主要从事水污染治理研究。E-mail:longchuyue1998@163.com

染物,是重点监测和治理的对象之一^[1]。近年来, 序批式活性污泥法(SBR)因其集进水、调节、反 应、沉淀于一池,具有占地面积小、耐冲击负荷、反 应推力大、运行灵活及有效抑制污泥膨胀等优点 而备受青睐,广泛应用于含酚废水的处理^[2]。王 艳芬等采用生物强化 SBR 工艺处理苯酚废水,可 在 6 h 内完全降解 960 mg/L 的苯酚^[3]。徐伟辉 等采用 SBR 工艺处理含酚废水,当进水苯酚浓度 在 150~400 mg/L 时,经 18~24 h 的反应,苯酚去 除率高达 96.7 %^[4]。目前,国内外研究者主要致 力于如何提高 SBR 对含酚废水的处理效率。

近年来,电强化生物技术的迅猛发展已引起 越来越多的关注。电强化生物技术的原理主要是 将电化学反应与生物降解有机结合以提高微生物 的降解能力^[5]。电强化生物技术广泛用于染料和 酚类等废水处理,可显著提高废水的处理效率。 然而,目前研究主要集中在厌氧条件下电强化生 物反应处理各种废水,而在好氧条件下有关电强 化 SBR 反应处理有机废水的报道仍十分有限,且 缺乏系统研究^[6]。

为了进一步提高苯酚废水的处理效率,本研 究构建新型电强化 SBR 体系(以下简称 E-SBR 体系)。考察该 E-SBR 体系对苯酚和 COD 的降 解效率以及去除电压后该 E-SBR 体系对苯酚和 COD 的降解效率。同时,通过对苯酚羟化酶活性 的检测以及高通量测序技术初步揭示生物降解与 电催化降解间的耦合协同机制。

1 材料与方法

1.1 污泥来源及进水水质

反应器活性污泥(AS)取自大连市春柳河污水 处理厂二沉池。进水水质为:(NH₄)₂SO₄ 2.0 g/L, KH₂PO₄ 2.0 g/L,Na₂HPO₄ 1.3 g/L,苯酚根据具体 实验需要进行添加。

1.2 反应体系的构建及运行参数

反应器示意图如图 1 所示,反应器容积1.2 L, 曝气量为 0.2 L/min。E-SBR 体系(Reactor 1, R1):以不锈钢网为阴极(7 cm×3 cm),石墨板为 阳极(7 cm×3 cm),将其置于反应器内部并通过导 线连接到直流稳压电源(电压 1.0 V);SBR 体系 (Reactor 2,R2)与 R1 相同,但无电压;电极体系 (Reactor 3,R3)与 R1 相同,但无电压;电极体系 (Reactor 3,R3)与 R1 相同,但不添加 AS。反应器 运行周期为 24 h,包括进水 2 h,反应 18 h,沉淀 2 h,出水 2 h,运行过程中不排泥。反应器运行 50 d,在第 41 d 时,去除 R1 两极电压。每日定时取 样,测定苯酚及 COD 降解率。





1.3 分析方法

苯酚浓度通过 METASH UV-5800 紫外-可见 分光光度计(中国,上海)在其特征峰吸收峰 269 nm下进行测定,采用重铬酸钾法测定 COD^[7]。 苯酚羟化酶活性的测定方法参见文献^[8]。

1.4 DNA 的提取及高通量测序分析

取 R1、R2 反应器第 35 d 的活性污泥及 AS 样 品,采用 E.Z.N.A.Soil DNA Kit 提取各样品 DNA, 以提取的污泥基因组 DNA 为模板,对各样品的 16S rRNA 基因中 V3-V4 区序列进行 PCR 扩增. 扩增引物为 341F 和 805R。PCR 反应体系及扩增 条件参见文献[6]。最终将扩增产物利用 Illuminate Miseq 测序平台进行高通量测序。测序 结束后,首先,利用 FLASH 工具进行双末端序列 拼接,去除低质量的序列。随后,利用 UCHIME 工 具对测序结果进行嵌合体检测,并且利用 CD-HIT 程序进行可操作分类单元(OTU)的划分(相似性 >97 %)。利用 RDP Classifer 进行各 OTU 的序列 比对及分类划分(置信阈值为 50 %)。利用 Mothur 程序进行 Alpha 多样性指数测定,包括稀 疏曲线、Chao1 值分析等。利用 Canoco 4.5 工具在 OTU 水平对各群落组成进行降趋势分析(DCA)。

2 结果与讨论

2.1 3个体系对苯酚和 COD 的降解率

不同电压(0-2.0 V)对 E-SBR 体系苯酚降解 率的影响如图 2a 所示,当电压从 0 V 升高至1.0 V 时,苯酚降解率随电压升高逐渐升高,18 h 时,由 65.20 %升高至 80.90 %。相比之下,当电压由 1.0 V 升高至 2.0 V 时,该体系的苯酚降解率随着电压 的升高逐渐降低。当电压达到 2.0 V 时,苯酚降解 率最低(41.80 %)。不同电压对 E-SBR 体系 COD 降解率的影响如图 2b 所示,随着电压的升高, COD 的降解效率与上述苯酚降解结果一致。综上 能源环境保护

所述,施加适当的电压会促进 E-SBR 体系对苯酚和 COD 的降解效率,反之则产生抑制作用。此

外,过高的电压导致高能耗。因此,本研究选择 1.0 V作为反应器长期运行的最适电压。



图 2 电压对 E-SBR 体系苯酚(a)和 COD(b)降解率的影响

3个体系连续运行对苯酚的降解情况如图 3a 所示,第1次冲击负荷时-即进水苯酚浓度为 200 mg/L,R1和R2对苯酚的降解率均逐渐增大, 分别由77.2%增至95.2%和69.2%增至85.6%。 第2次冲击负荷和第3次冲击负荷时(进水苯酚 浓度300 mg/L和500 mg/L),R1和R2对苯酚的 降解率均逐渐增大与第1次冲击负荷一致 (300 mg/L:91.6%增至100.0%、81.6%增至90.0% 和500 mg/L:90.4%增至97.9%、79.5%增至 87.5%)。但当第4次提高冲击负荷(进水苯酚浓 度700 mg/L)时,R1和R2对苯酚的降解率均在 反应初期略有浮动,随后逐渐增加,经过13d运 行后,均运行稳定,R1和R2对苯酚降解率分别为 100.0%和为87%。3个体系对COD的降解率如 图 3b所示,随着进水苯酚浓度的增加,COD的降 解效率与上述苯酚降解结果一致。在反应器整个 运行期间,R3对苯酚和COD的降解率均较低。 以上结果表明,反应器长期运行过程中,R1对苯 酚和COD的降解效率均最高,显著大于R2与R3 降解率之和(R1>R2+R3),说明施加适当的电场 可显著提高E-SBR体系对苯酚和COD的降解效 率。表明E-SBR体系中电化学反应与生物降解 之间存在耦合协同作用。



图 3 三个体系对苯酚(a)和 COD(b)的降解率

2.2 去除电压后苯酚和 COD 的降解率

为了检测 R1 在长期运行后去除电压是否仍可保持较高的降解效率,在第 41 d 时去掉 R1 两极的电压。如图 4 所示,去除电压后,R1 中苯酚和 COD 降解率分别减少 3.2 % (95.2 %降至 92.0 %)和 2.5 % (89.5 %降至 87 %)),高于 R3 中苯酚和 COD 降解率(1.8 %和 0.8 %)。此外,R1 中苯酚和 COD 的降解效率仍高于 R2 与 R3 降

解率之和(87.0%+1.8%=88.8%,78%+0.8%= 78.8%)。Zhang等有关电强化厌氧生物反应 器处理偶氮颜料废水的研究发现,在去除电压 后,电强化体系的降解效率降低,仍高于单独 的电极体系与单独的SBR体系之和,与本实 验研究结果一致^[5]。进一步证实了E-SBR体 系中生物降解与电催化降解间存在耦合协同 效应。





2.3 苯酚羟化酶活性检测

苯酚羟化酶是苯酚降解过程中的关键酶,其 活性可以反映出微生物对苯酚的代谢能力。分别 取 R1 和 R2 第 40 d 和 50 d 的活性污泥及 AS 样 品检测其苯酚羟化酶活性。如图 5 所示,与 AS (0.1220 U/mg)相比,反应器长期运行过程中(第 40 d), R1(0.3212 U/mg)和 R2(0.2356 U/mg)中 苯酚羟化酶活性均有所提高,这与苯酚和 COD 降 解实验研究结果一致。说明反应器长期运行过程 中苯酚和 COD 的冲击负荷会促进苯酚羟化酶活 性。此外,R1 中苯酚羟化酶活性大于 R2,说明施 加电场进一步提高苯酚羟化酶活性。去除电压后 (第 50 d) R1 中苯酚羟化酶活性降低.由 0.3212 U/mg降至 0.2812 U/mg, 但仍高于 R2 中苯 酚羟化酶活性(0.2356 U/mg)。据报道,电极与微 生物之间的相互作用可能促进电子转移速率,进 而促进苯酚羟化酶的活性。与此同时,电场的作 用可能激发了苯酚羟化酶更多的活性位点或是增 大了活性位点催化作用的范围,提高了苯酚的降 解效率^[5]。进一步证明生物降解与电催化降解间 的耦合协同效应。



2.4 毒性检测

为了进一步研究反应体系对苯酚废水的降解 效果,对进水及经3个反应体系处理后出水进行 急性毒性分析。如图 6 所示,进水的 IR 值为 98.60%,说明进水水质具有剧毒。经 3 个反应体 系处理后的出水 IR 值:R1 最低(12.3%),其次是 R2(35.60%),最后是 R3(95.6%)。R2 的出水 IR 值低于 R3,主要是由于 R2 对苯酚和 COD 的高 效降解。R1 的出水 IR 值低于 R2,进一步说明 E-SBR 体系对苯酚和 COD 的降解效率显著高于单 独的 SBR 体系。





2.5 微生物群落分析

2.5.1 微生物群落丰富度和多样性分析

为了揭示电压对微生物群落的多样性的影响,取R1和R2反应器35d的活性污泥及AS样品,进行Illuminate Miseq测序分析。在去除低质量序列和嵌合体之后,各样品的序列数均大于14033。根据相似性大于97%划分,可得到1986-2847个OTUs。如图7所示,稀疏曲线均未达到平衡(尤其是AS和R2),说明样品仍有部分未达到饱和。各样品Alpha多样性分析结果如表1所示,Shannon指数反映微生物种群多样性越丰富。Shannon分析表明,相对于AS体系(4.39H)而言,R1(5.70H)与R2(4.81H)体系中微生物种群多样性均提高,R1增幅最明显。此外,Chao1和OTU值返映微生物种群丰富度,Chao1和OTU值越高

能源环境保护

代表微生物群落丰富度越高。如表 1 所示, R1 的 Chao1 和 OTU 值最高分别为 7 424.93 和 2 847,其 次是 R2(6 040.22 和 2 178),最后是 AS(4 404.25 和 1 986)。说明随着进水苯酚浓度的提高, R1、 R2 中微生物群落多样性和丰富度有所提高。此 外, R1 中微生物群落多样性和丰富度高于 R2,表 明施加 1.0 V 的电压会提高微生物群落的多样性 和丰富度。据报道,中等强度的电流会促进微生 物的生长,提高微生物的代谢能力^[9]。Jiang 等关 于电强化 MBR 体系处理焦化废水的研究同样发 现,随着进水苯酚、吡啶、喹啉浓度的增加,微生物 群落多样性和丰富度逐渐增加,且在电强化 MBR 体系 中微生物 群落多样性和丰富度进一步 提高^[10]。



图 7 微生物群落结构稀疏曲线

| 表 1 Alpha 多样性分 | 析 |
|----------------|---|
|----------------|---|

| Groups | Shannon Index (H) | Chao1 | OTU | |
|--------|-------------------|---------|------|--|
| AS | 4.39 | 4404.25 | 1986 | |
| R1 | 5.70 | 7424.93 | 2847 | |
| R2 | 4.81 | 6040.22 | 2178 | |
| R2 | 4.81 | 6040.22 | 2178 | |

2.5.2 微生物群落组成分析

为了获取反应体系内更为全面和准确的微生物群落组成特征,从属水平对各序列进行分类地位鉴定。如图 8 所示, AS 的主要菌属为 Pseudomonas(11.49%),其次是 Bacillus(10.28%)、Comamonas(5.07%)和 Sphingomonas(4.33%)。据 报道, Pseudomonas、Bacillus、Comamonas(5.07%)和 Sphingomonas(4.33%)。据 报道, Pseudomonas、Bacillus、Comamonas 以及 Sphingomonas这些菌属均可以降解酚类化合物^[10]。在 R2(3.39%)中 Pseudomonas 菌属的相 对丰度低于 AS, 而 R1(16.50%)中上述菌属的相 对丰度高于 AS, 说明苯酚和 COD 的冲击负荷抑 制 Pseudomonas 菌属的生长,电压促进该菌属的生 长。R1和 R2中 Sphingomonas 菌属的相对丰度分 别为 3.37%和 0.01%,均低于 AS 的相对丰度 (4.33%),说明苯酚和 COD 的冲击负荷抑制 Sphingomonas 菌属的生长, 而施加电压对减弱其抑制作用。此外, R1和 R2中 Comamonas、Bacillus 以及 Rhizobium 菌属的相对丰度均高于 AS, 且 Burkholderia 菌属仅存在于 R1和 R2, 说明苯酚和 COD 的冲击负荷促进上述菌属的生长。

相对于 R2 而言, R1 中 Bacillus、Pseudomonas、 Rhizobium 以及 Sphingomonas 菌属的相对丰度分 别为 17.76 %、16.50 %、10.76 %和 3.37 %, 均高于 R2(14.87 %、6.35 %、5.29 %和 3.39 %)。表明电 压会促进上述菌属的生长, 进而苯酚和 COD 降解 效率升高。以上研究表明适当的电场增强微生物 群落的多样性和丰富度, 促进优势降解菌株(Bacillus、Pseudomonas、Rhizobium 以及 Sphingomonas) 的富集, 进而提高苯酚的降解效率。



3 结论

(1)为了提高苯酚废水的处理效率,本研究构 建电强化 SBR 体系(简称 E-SBR 体系)。E-SBR 体系施加电压和去除电压后对苯酚和 COD 的降 解效率均显著高于单独的电极体系与单独的 SBR 体系之和。

(2) 苯酚羟化酶活性的检测表明,反应器长期 运行过程中苯酚和 COD 的冲击负荷会促进苯酚 羟化酶活性,施加电压进一步提高苯酚羟化酶活 性(R1:0.3212 U/mg > R2:0.2356 U/mg > AS: 0.1220 U/mg)。

(3)高通量测序分析表明,施加电压可增强微 生物群落的多样性(Shannon 值从 4.39 H 增加到
5.70 H)和丰富度(Chao1 值和 OTU 值分别从
4 404.25和1 986 增加到 7 424.93 和 2 847),促进 微生物群落动态变化。

(4)苯酚羟化酶活性的检测和高通量测序分 析揭示,生物降解和电极降解间的耦合协同作用, 主要归因于施加适当的电压不但提高了苯酚羟化 酶的活性,而且增强了微生物群落的多样性和丰富度,促进优势降解菌株 Bacillus (相对丰度由14.87%增加到17.76%)、Pseudomonas (相对丰度由6.35%增加到16.50%)、Rhizobium (相对丰度由5.29%增加到10.76%)以及Sphingomonas (相对丰度由3.37%增加到3.39%)的生长。

参考文献

- [1] 金相灿.有机化合物污染化学[M].北京:清华大学出版 社,1990.
- [2] 张杰,李小明,杨麒,等.采用 AOA 模式在 SBR 中实现同步 脱氮除磷[J].给水排水,2007,23(17):19-21.
- [3] 王艳芬,王海磊,刘国生,等.序批式反应器生物强化处理苯酚废水的研究[J].环境污染与防治,2008,30(5):42-46.
- [4] 徐伟辉,严叶卫.含酚废水处理工艺综述[J].上海船舶运输 科学研究所学报,2005,28(1):54-56.
- [5] Zhang J, Zhang Y, Quan X, et al. An anaerobic reactor packed

with a pair of Fe-graphite plate electrodes for bioaugmentation of azo dye wastewater treatment [J].Biochemical Engineering Journal, 2012, 63:31-37.

- [6] 季翔宇,徐进,刘佳鑫,等.电强化磁固定化菌株 Cupriavidus sp.JS 耦合体系治理含苯酚废水[J].环境污染与防治,2018, 40(3):247-251.
- [7] 原国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].第4版.北 京:中国环境科学出版社,2002;211-213.
- [8] Wang H, Chen Z, Miao J, et al. A novel approach for mitigation of membrane fouling: Concomitant use of flocculant and magnetic powder[J].Bioresource Technology, 2016, 209:318-325.
- [9] Wang Y, Qin J, Zhou S, et al. Identification of the function of extracellular polymeric substances (EPS) in denitrifying phosphorus removal sludge in the presence of copper ion [J]. Water Research, 2015, 73: 252-264.
- [10] Jiang B, Du C, Shi S, et al. Enhanced treatment performance of coking wastewater and reduced membrane fouling using a novel EMBR [J].Bioresource Technology, 2017, 229:39-45.

(上接第5页)

Science and Health.Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2010(No.9):1134.

- [37] ZHOU D, CANG L, ALSHAWABKEH A N, et al. Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil [J]. Chemosphere, 2006, 63(6):964-971.
- [38] GIANNIS A, GIDARAKOS E. Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil
 [J].Journal of Hazardous Materials, 2005, 123 (1-3): 165-175.
- [39] LÓPEZ VIZCAÍNO R, YUSTRES A, ASENSIO L, et al. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning[J].Chemosphere, 2018, 199:477-485.
- [40] KIM D, JO S, YOO J, et al. Ex situ pilot scale electrokinetic restoration of saline soil using pulsed current. [J]. Separation and Purification Technology, 2013:282–288.
- [41] ALSHAWABKEH A N, YEUNG A T.Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction[J].Journal of Environmental Engineering, 1999(1):27-35.
- [42] REDDY K R, CAMESELLE C. Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils Sediments and Groundwater [M].2009.
- [43] VIRKUTYT J, SILLANPAA M, LATOSTENMAA P. Electrokinetic soil remediation-critical overview [J]. Sci Total Environ, 2002,289(1-3):97-121.

- [44] SUN T R, OTTOSEN L M, JENSEN P E, et al. Effect of pulse current on acidification and removal of Cu, Cd, and As during suspended electrodialytic soil remediation [J]. Electrochimica Acta, 2013:187-193.
- [45] VILLEN-GUZMAN M, GARCIA-RUBIO A, PAZ-GARCIA J M, et al. The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil.[J]. Electrochimica Acta, 2015:82–89.
- [46] ZHOU M, ZHU S, LIU F, et al. Pulse-enhanced electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014(11):2008-2013.
- [47] JEONA E, RYUA S, BAEKAB K. Application of solar-cells in the electrokinetic remediation of As-contaminated soil. [J]. Electrochimica Acta, 2015:160-166.
- [48] 仲洋洋.电动力修复 Pb 污染土壤的实验研究[D].中国矿 业大学,2015.
- [49] JIH-HSING C, CHENG-DI D, SHAN-YI S. The lead contaminated land treated by the circulation-enhanced electrokinetics and phytoremediation in field scale. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018;894-898.
- [50] LIU G L G, LI X L X, WANG J W J, et al. Medium-scale ex suit electrokinetic remediation of Cd and Zn polluted soil enhanced by EDTA, tartaric acid, citric acid and acetic acid, 2017[C].1348-1356.

• 22 •