

利用氢基质生物膜反应器同步去除多种污染物

夏四清, 梁 郡, 李海翔, 徐晓茵

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 利用氢基质生物膜反应器(hydrogen-based membrane biofilm reactor, MBfR)对含有多种氧化性污染物包括硝酸盐($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、硫酸盐(SO_4^{2-})、溴酸盐(BrO_3^-)、六价铬(Cr(VI))和对氯硝基苯($p\text{-CNB}$)的模拟地下水进行同步去除试验研究. 结果表明, MBfR 中生长于中空纤维膜表面的氢自养还原菌利用氢气作为电子供体进行自养还原反应, 将水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原成 N_2 , SO_4^{2-} 还原成硫化物($\text{S}^{2-}/\text{H}_2\text{S}$), BrO_3^- 还原成 Br^- , Cr(VI) 还原成 Cr(III) , $p\text{-CNB}$ 逐步还原成对氯苯胺($p\text{-CAN}$)和苯胺(AN). 通过生物还原达到对氧化性污染物的去除或毒性的降低. 在氢分压为 0.06 MPa 和水力停留时间为 4.67 h 条件下, 经过生物膜驯化及 32 d 的连续运行, 反应器对各种氧化性污染物的去除性能达到稳定: $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 BrO_3^- 近于完全去除, SO_4^{2-} 去除率达 19.8%, Cr(VI) 去除率达 85.8%, $p\text{-CNB}$ 去除率达 86.1%. 研究表明, 利用氢基质生物膜反应器处理含多种氧化性污染物的地下水可行, 且具有一定应用潜力.

关键词: 氧化性污染物; 地下水; 同步去除; 氢基质生物膜反应器

中图分类号: X523

文献标识码: A

Simultaneous Removal of Selected Oxidized Contaminants from Groundwater with a Hydrogen-based Membrane Biofilm Reactor

XIA Siqing, LIANG Jun, LI Haixiang, XU Xiaoyin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A hydrogen-based membrane biofilm reactor (MBfR) was applied for simultaneous biodegradation of selected oxidized contaminants in groundwater including nitrate ($\text{NO}_3^- - \text{N}$), sulfate (SO_4^{2-}), bromate (BrO_3^-), chromate (Cr(VI)) and para-chloronitrobenzene ($p\text{-CNB}$). The autohydrogentrophic bacteria lived on the membrane surface bioreduced nitrate to N_2 , sulfate to sulfide ($\text{S}^{2-}/\text{H}_2\text{S}$), bromate to bromide ion (Br^-), Cr(VI) to Cr(III)

and $p\text{-CNB}$ to $p\text{-CAN}$ and AN with hydrogen as electron donor. Removal and/or toxicity decrease of these oxidized contaminants was achieved through biological reduction. After biofilm enrichment and 32 d continuous running, the reactor reached a steady state for removing oxidized contaminants with a nearly complete removal for nitrate and bromate, 19.8% for sulfate, 85.6% for chromate, and 86.1% for $p\text{-CNB}$, under the hydrogen pressure at 0.06 MPa and hydraulic retention time at 4.67 h. The results show that the MBfR technology can be effective for removal of oxidized contaminants and of a potential application in the treatment of groundwater.

Key words: oxidized contaminants; groundwater; simultaneous removal; membrane biofilm reactor (MBfR)

地下水是重要的水资源形式之一, 近年来由于工业化引起的地下水氧化性物质污染正成为一个越来越严重的问题^[1]. 地下水中的氧化性污染物包括硝酸盐($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、硫酸盐(SO_4^{2-})、溴酸盐(BrO_3^-)、六价铬(Cr(VI))及微量有机物如对氯硝基苯($p\text{-CNB}$)等^[2-4]. 这几种污染物在一定浓度条件下对人体健康有不同程度的危害, 或具致癌作用, 或有剧毒^[5-12].

由于地下水系统自净能力相对不足和地下水系统相对封闭等原因, 地下水污染治理比地表水更困难. 在很多地下水污染实例中, 需要处理的水都含有两种以上的污染物, 而能同时去除多种污染物的技术往往花费昂贵^[13]. 如反渗透、离子交换、膜过滤和电渗析等这一类技术对含多种污染物时污水处理效果较好, 但是处理成本昂贵, 还会产生需后续处理的高浓度废液, 从而带来更多问题^[14-15]. 相比之下, 生物处理是一种廉价并清洁的方法. 在电子供体存在的情况下, 微生物以氧化性污染物为底物, 将其还原成无毒或低毒的产物. 生物处理法无废液产生, 只需

提供微生物生长所必需的营养物质和电子供体。

氢自养还原工艺是一种利用氢气作为电子供体还原水中氧化性污染物(电子受体)的工艺。氢气洁净,无后续污染,生物产量低,能弥补地下水中有机碳源较少的不足,而且生物制氢技术进一步降低了制氢的成本^[16-17],使得这一技术越来越受到关注。将微孔中空纤维膜和氢自养还原工艺结合起来诞生的新工艺——氢基质生物膜反应器(hydrogen-based membrane biofilm reactor, MBfR)^[18-19],能严格控制氢气通过多孔纤维膜材料,使自养微生物以氢气为基质附着生长在膜材料的外壁,利用氢气均匀不断地提供电子供体,使氧化性污染物作为电子受体被氢自养还原菌还原成无毒或低毒的形态。此技术在美国、日本和韩国等国有广泛的研究基础和工程的应用实例,但国内对此技术鲜有报道。本研究利用自行设计的新型氢基质生物膜反应器处理含有多种氧化性污染物的模拟污水,考察氢基质生物膜反应器在多种污染物共存的条件对各种污染物的降解机理和去除效果。

1 材料和方法

1.1 氢基质生物膜反应器

试验采用连续搅拌式氢基质生物膜反应器(CS-MBfR),装置如图1所示。反应器主体由有机玻璃筒体、磁力搅拌装置、进水及供气管路系统组成。有机玻璃筒体内含两束PVC中空纤维膜(膜过滤孔径为 $0.01\ \mu\text{m}$,内径 $82\ \text{mm}$,外径 $150\ \text{mm}$,总有效表面积为 $633.3\ \text{cm}^2$)组件,各48根,固定在筒体的两个末端,作为生物膜的附着载体。试验采用模拟地下水,由反应器下部进水口泵入反应器,上端出水口溢流出水。在膜内加压通氢气,进水在中空纤维膜的外部流动,氢气在压力的作用下以无泡方式从膜的内部扩散到外部,被附在膜上的微生物利用以还原氧化性污染物。反应器底部的磁力搅拌装置使反应器中水质混合均匀。

1.2 模拟地下水

模拟进水成分包括目标污染物和含有营养元素的培养基两部分,其中培养基成分包括用以稳定pH值的磷酸盐缓冲对($\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_3$)、无机碳源(NaHCO_3)、无机氮源(NaNO_3)以及其他微量元素($\text{KH}_2\text{PO}_4\ 128.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\ 434.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NaHCO}_3\ 80.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NaNO}_3\ 60.70\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\ 1.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$200.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\ 1.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\ 0.10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{H}_3\text{BO}_3\ 0.30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\ 0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\ 0.03\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\ 0.03\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}\ 0.20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}\ 0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_3\ 0.03\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[13]。溶液配制在棕色玻璃瓶中,pH值在7.2左右,通过适当时间的曝氮气去除水中的溶解氧。

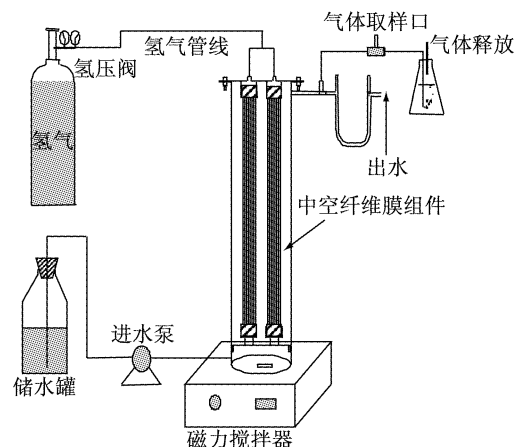


图1 连续搅拌式氢基质生物膜反应器结构示意图

Fig.1 A schematic of the laboratory-scale CS-MBfR

1.3 反应器启动、驯化和运行工况

生物膜接种和驯化方法如下:取5 mL上海市曲阳污水处理厂的厌氧池污泥做为接种污泥,接种到反应器后开始挂膜。挂膜期间,氢分压调成 $0.03\ \text{MPa}$,将只含有 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NO}_3^- - \text{N}$ 的进水泵入MBfR中,间隙进出水10 d使中空纤维膜表面初步形成生物膜。随后进入驯化阶段(20 d),调整氢分压至 $0.06\ \text{MPa}$,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 继续保持 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,持续进水维持在 $2\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (水力停留时间约为4.67 h),通过 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 驯化以达到生物膜进一步富集。监测出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量浓度,当两者去除速率稳定后认为生物膜成熟。然后进入多种氧化性物质同步去除阶段(32 d),具体工况见表1。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 是地下水中常见的氧化性物质,

表1 进水中多种氧化性污染物质量浓度及其表面负荷

Tab.1 Concentrations and surface loadings of oxidized contaminants in influent

污染物	质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	表面负荷/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	10	0.45
SO_4^{2-}	100	4.54
BrO_3^-	0.1	0.004 5
Cr(VI)	0.25	0.011
$p\text{-CNB}$	0.5	0.023

在本研究中设置的质量浓度仅仅是为了创造多种氧化性物质共存的条件,其中 NO_3^- -N 同时充当培养基中的氮源. 反应器运行时,进水流速为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,水力停留时间约为 4.67 h,运行氢分压为 0.06 MPa.

1.4 取样和分析

水样取出后,立即经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤以去除可能含有的从生物膜脱落的微生物絮体,随后测定各项参数. NO_3^- -N, NO_2^- -N, SO_4^{2-} , BrO_3^- 和 Br^- 采用离子色谱法测定(Dionex, ICS-1000). Cr(VI) 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定. TCr 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定(Optima, 2100DV). p -CNB, p -CAN 和 AN 采用高效液相色谱法测定(Agilent, 1200 HPLC):分析柱为 Polaris C18, $5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, 25°C ;流动相为 $V(\text{乙腈})/V(\text{水})=60/40$;流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测器为 UV, 254 nm;出峰时间依次为 4.1 min(苯胺), 5.1 min(氯苯胺)和 8.0 min(对氯硝基苯).

1.5 基本参数及其计算

污染物的去除通量(J)是用来表征单位体积或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. 当量电子通量(J_e)用于定量描述各种污染物(电子受体)对氢气(电子供体)的利用及它们相互之间的竞争关系,其计算方法为用污染物的去除通量除以底物电子供体换算因子. 底物电子供体换算因子(E_w)的物理意义为单位摩尔的电子能够还原的目标污染物的质量,其计算方法为氧化态元素和还原态元素的化合价之差除以相对分子质量. 去除通量反映了污染物的直接还原情况,但其单位为 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,数值在很大程度上受到污染物本身相对分子质量的影响. 而除以换算因子的目的在于消除这一影响,使得当量电子通量这一概念能够更加真实客观地反应出各种污染物的电子竞争能力. 以上参数计算公式分别如下^[20]:

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

$$J_e = \frac{Q(S_i - S_e)}{AE_w}$$

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污染物质量浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; A 为膜表面生物膜面积, m^2 ; E_w 为底物电子供体换算因子(NO_3^- -N 取 $2.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, SO_4^{2-} 取 $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, BrO_3^- 取 $13.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Cr(VI) 取 $17.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, p -CNB 取 $19.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2 结果和讨论

2.1 反应器驯化

间歇运行 10 d 后进入驯化阶段,调整氢分压至 0.06 MPa,保持含有 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NO_3^- -N 的连续进水. 驯化过程中观察到生物固体逐渐在中空纤维膜表面附着和富集,形成均匀的黄褐色的生物膜,如图 2 所示. 驯化阶段开始约 4 d 后,反应器中 NO_2^- -N 出现累积,出水中 NO_2^- -N 质量浓度达到最高点,随后迅速降低至低于仪器检出限. NO_3^- -N 出水质量浓度持续降低. 20 d 后, NO_3^- -N, NO_2^- -N 出水质量浓度均基本低于仪器检出限,反硝化速率达到稳定, TN 去除率 $>99\%$,可认为生物膜基本成熟,驯化完成.



图2 中空纤维膜表面的成熟生物膜

Fig.2 The mature biofilm on the surface of membrane

2.2 反应器对氧化性污染物的去除及还原机理

经过 32 d 的连续运行,CS-MBfR 对 NO_3^- -N 的去除效果良好,稳定后去除率接近 100% (图 3a). NO_2^- -N 出水质量浓度一直低于仪器检出限,无累积现象,总氮去除率达到 100% . 夏四清^[21]等人已证明类似的氢基质生物膜反应器对单一 NO_3^- -N 具有较好的去除效果(表面负荷为 $0.34 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 97% 以上的去除率,且无 NO_2^- -N 的积累). 本试验进水负荷提高至 $0.45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,且在氧化性污染物共存的情况下, NO_3^- -N 达到了 100% 的去除,说明 NO_3^- -N 的还原几乎没有受到多种污染物共存的影响. 这一结果符合硝酸盐作为第一电子受体,反硝化细菌会优先利用氢气作为电子供体将其还原的性质^[22].

SO_4^{2-} 可被氢自养菌还原成 H_2S 气体逸出或形

成 S^{2-} 以沉淀形式存留在溶液中 ($2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + 8\text{H}_2\text{O}$)^[23]. CS-MBfR 对 SO_4^{2-} 有一定的去除效果,至第 32 d 时出水质量浓度为 $80.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最大去除率为 19.8%(图 3a). 连续运行初期 SO_4^{2-} 的去除效果一直较差,经过了一段时期适应,去除率逐渐升高,原因可能是生物膜微生物群落中的专属 SO_4^{2-} 还原菌不断富集. 由于进水中污染物组成复杂,对电子供体的竞争相当激烈,而且还原 1 mol SO_4^{2-} 需 8 mol 电子, SO_4^{2-} 与氢气反应的吉布斯自由能变也较小 ($\Delta G^\circ = -19 \text{ kJ}$),因而 SO_4^{2-} 还原在多种电子受体共存条件下不占优势.

有研究^[24-25]表明, BrO_3^- 经过氢自养生物还原的产物为 Br^- ($\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$). 如图 3b 所示,在 32 d 的连续运行中出水 Br^- 质量浓度持续上升,从第 1 d 的 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到第 32 d 的 $0.064 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,增加了近 6.1 倍. 根据物质守恒原则,通过物料衡算得到,1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BrO_3^- 被完全还原后理论上能转化为 $0.625 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Br^- . 将实际出水 Br^- 质量浓度与由进出水 BrO_3^- 的质量浓度差算得的理论 Br^- 质量浓度进行对比,两者基本相同,进出水 Br 元素质量浓度基本达到平衡,证明了 BrO_3^- 被生物还原的最终产物均是以 Br^- 形式存在的. CS-MBfR 中氢自养还原菌对 BrO_3^- 的还原保持良好的状态,在进水 BrO_3^- 质量浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,连续运行 24 d 后,出水 BrO_3^- 质量浓度已稳定在 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下(饮用水标准).

图 3c 反映了反应器对 Cr(VI) 的去除效果. 由于 Cr(VI) 对微生物具有毒性,运行前 4 d 去除率仅为 20.3%,出水 Cr(VI) 质量浓度仍有 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明微生物的生长代谢受到 Cr(VI) 的毒性抑制作用. 随着反应器的连续运行,微生物逐渐适应了 Cr(VI) 的环境,去除效果持续上升,出水 Cr(VI) 质量浓度持续下降. 至第 32 d 时,出水 Cr(VI) 质量浓度为 $0.036 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达 85.8%. 溶解性 Cr 有 Cr(VI) 和 Cr(III) 两种形态,Cr(VI) 可经还原形成 Cr(III)^[20]. Cr(III) 在偏碱性条件下会形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,可通过沉淀过滤达到对总 Cr(TCr) 的去除. 监测了进出水 TCr 质量浓度,进水中只含有 Cr(VI) 故 TCr 质量浓度等于 Cr(VI) 质量浓度,而出水 TCr 质量浓度一直呈下降趋势,至第 32 d 时为 $0.076 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,有 70.5% 的去除率. MBfR 中反硝化过程由于消耗氢离子,会导致出水 pH 值升高^[21]. 本试验进水中添加了缓冲对,一定程度上缓冲了这种作用,出水 pH 值约为 7.6,比进水(7.2 左

右)略有升高,出水呈现偏碱性环境. 结果表明,CS-MBfR 对 TCr 良好的去除效果表现在 pH 值为 7.6 左右的环境下,还原产物 Cr(III) 部分形成沉淀或大分子络合物吸附在生物膜上,随着脱落的生物膜被过滤而被去除.

反应器进水中同时加入了硝基芳香族化合物,考察氢自养还原菌对对氯硝基苯(*p*-CNB)还原的情况,结果如图 3d 所示. 氢自养还原菌表现出良好的适应性,第 1 d 出水 *p*-CNB 质量浓度仅为 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率高达 75.1%. 继续运行一段时间,出水 *p*-CNB 质量浓度基本呈下降趋势,第 26 d 后小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率稳定在 86% 左右. 出水 *p*-CAN 质量浓度经过初期积累之后又逐步降低,说明 *p*-CAN 是 *p*-CNB 硝基还原的中间产物. 而苯胺(AN)似乎没有较大的波动,一直保持稳定的出水质量浓度. 有研究报道^[26-28],氯代硝基芳香族化合物在厌氧还原条件下能经过硝基还原和还原脱氯的转化形式进行降解. 本研究中,*p*-CAN 和 AN 被监测到,进一步证明 *p*-CNB 的还原是通过脱硝基成为对氯苯胺(*p*-CAN),再进一步还原脱氯形成苯胺(AN)而得以去除的 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$). 反应器运行后期,*p*-CAN 稳定后的质量浓度较高且 AN 质量浓度没有进一步升高,说明后期 *p*-CAN 的还原脱氯已经受到抑制,表明 *p*-CAN 的还原脱氯作用在多种氧化性污染物的电子竞争中相对不占优势.

2.3 当量电子通量分析

通过反应器连续运行发现,氢自养还原菌对多种氧化性物质均有一定的同步还原降解作用. 但是多种氧化性污染物共存时,各种污染物均亦同时作为电子受体,对电子存在竞争性抢夺. 氧化性污染物的还原过程本质上就是得到电子的过程,因此还原情况受到电子通量的影响. 表 4 列出了各种污染物还原过程中当量电子通量及其分布,这一参数能更准确地反映这些电子受体之间对氢气的竞争性.

从表 2 可知, NO_3^- -N 还原成 N_2 占了多于半数的当量电子通量 (68.18%), SO_4^{2-} 还原次之 (30.02%),但两者加起来占到总电子通量的 99.00% 以上,说明 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 是电子供体的最大消耗者. 其他 3 种污染物的通量分配额从大到小依次为 *p*-CNB, Cr(VI) 和 BrO_3^- . 电子通量的分配与底物作为电子受体的顺序以及底物的质量浓度有关. NO_3^- -N 作为第一电子受体占到了最大的电子通量分配额. SO_4^{2-} 的进水质量浓度虽然是 NO_3^- -N 的

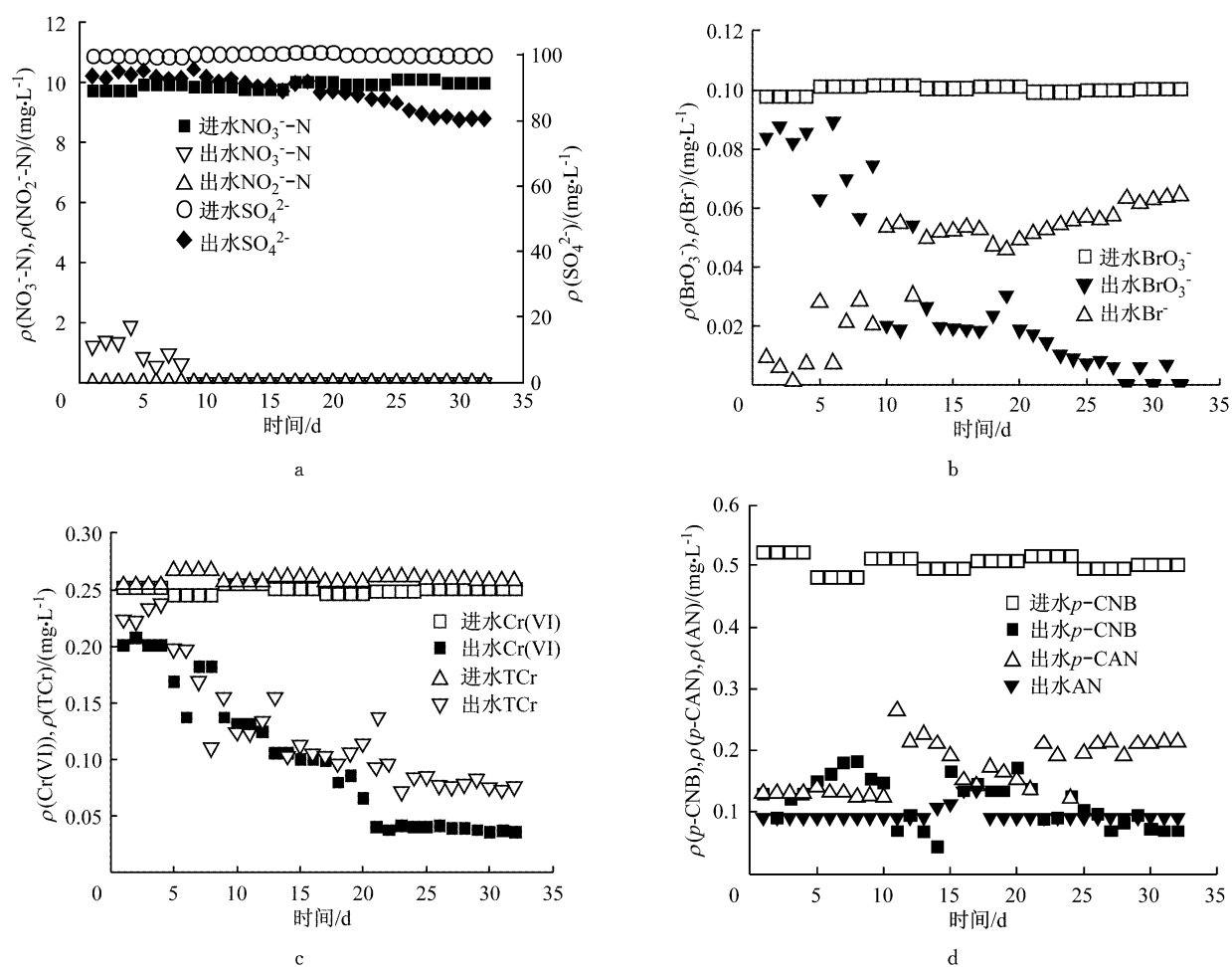


图 3 反应器 32 d 连续运行期间进出水中各种污染物的质量浓度

Fig.3 Influent and effluent concentrations of oxidized contaminants during the 32-day operation time of the MBfR

表 2 当量电子通量分配表

Tab.2 Electron-equivalent flux distribution

污染物	质量浓度/(mg · L ⁻¹)	去除通量/(g · m ⁻² · d ⁻¹)	当量电子通量/(mol · m ⁻² · d ⁻¹)	通量分配/%
NO ₃ ⁻ -N	10	0.454 8	0.162 4	68.18
SO ₄ ²⁻	100	0.886 8	0.073 9	30.02
BrO ₃ ⁻	0.1	0.004 4	0.000 3	0.14
Cr(VI)	0.25	0.009 7	0.000 6	0.24
p-CNB	0.5	0.019 5	0.001 0	0.41

注:表中数值均为稳定期最后 3 d 的平均值.

10 倍,但其作为电子受体的顺序在 NO₃⁻-N 之后,而且当量电子通量也小于 NO₃⁻-N,表明 NO₃⁻-N 对氢气的竞争能力要高于 SO₄²⁻. 其余 3 种污染物的电子通量分配额与前两者不在同一数量级,可能是由于其进水质量浓度远远小于前两者. 而且即使在相同的进水质量浓度条件下,后 3 者的当量电子通量也会小于第一电子受体 NO₃⁻-N. 通过比较,在同一反应体系且氢气流受限制的情况下,NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻共存时对其他电子受体的竞争性影响必须关注.

3 结论

(1) CS-MBfR 中的氢自养还原菌能利用氢气作为电子供体进行代谢作用,使 NO₃⁻-N 还原成 N₂,SO₄²⁻ 还原成硫化物(S²⁻/H₂S),BrO₃⁻ 还原成 Br⁻,Cr(VI) 还原成 Cr(III),p-CNB 逐步还原成对氯苯胺(p-CAN)和苯胺(AN). 通过生物还原达到对氧化性污染物的去除或毒性的降低.

(2) CS-MBfR 对各种氧化性污染物均表现出一定的去除能力,其中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除不受多种污染物共存的影响,接近 100% 的去除且无 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累; SO_4^{2-} 经一段时间运行后,在进水质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下达到 20% 的去除率; BrO_3^- 在进水质量浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下去除率稳定在 93% 以上,还原产物为 Br^- ;反应器对 Cr(VI) 和 TCr 均有较好的去除效果,达 85% 和 71%; $p\text{-CNB}$ 经过硝基还原和还原脱氯途径进行去除,稳定后去除率达到 85%。连续运行表明,氢基质生物膜反应器用于处理受到多种氧化性污染物综合污染的地下水具有一定潜力。

(3) 各种氧化性污染物共存时存在对电子的竞争, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 是最大的电子供体消耗者(99% 以上), $p\text{-CNB}$, Cr(VI) 和 BrO_3^- 在竞争中不占优势。污染物的还原情况与其在电子竞争中的优势相关,与电子供体量紧密相关的氢气分压将成为 MBfR 的重要参数。

(4) 目前国内对于氢基质生物膜反应器的研究尚处于实验室阶段。本研究验证了氢基质生物膜反应器同步去除地下水多种污染物的可行性,下一步的中试扩大乃至应用于地下水原位净化仍需进一步研究,其重点可能在应用于原位净化时氢气的利用率、膜组件的材料和摆放方式以及对应不同水质的生物膜种群结构调整等方面。

参考文献:

- [1] 彭文启,张祥伟.现代水环境质量评价理论与方法[M].北京:化学工业出版社,2005.
PENG Wenqi, ZHANG Xiangwei. Modern theories and methods in quality evaluation of water environment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 罗兰.我国地下水污染现状与防治体系研究[J].中国地质大学学报:社会科学版,2008,8(2):72.
LUO Lan. Research on groundwater pollution and its prevention-control policy in China [J]. Journal of China University of Geosciences: Social Science, 2008, 8(2): 72.
- [3] Bouchard D C, Williams M K, Surampalli R Y. Nitrate contamination of groundwater source and potential health effects [J]. American Water Works Association, 1992, 84: 85.
- [4] 美国安全饮水委员会.饮水与健康[M].徐幼云,顾泽南,译.北京:人民卫生出版社,1983.
Commission on Safe Drinking Water of USA. Drinking water and healthy [M]. Translated by XU Youyun, GU Ze'nan. Beijing: People's Medical Publishing House, 1983.
- [5] Crofton K M. Bromate: concern for developmental neurotoxicity [J]. Toxicology, 2006, 221(2/3): 212.
- [6] Pinkernell U, Von Gunten U. Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(12): 2525.
- [7] 周荣振,陈咏梅,李天玉,等.新型复合滤料对饮用水中溴酸盐的降解效果研究[J].中国给水排水,2008,24(11):47.
ZHOU Rongzhen, CHEN Yongmei, LI Tianyu, et al. Reduction of bromate in drinking water by a novel compound filter [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(11): 47.
- [8] 白利平,王业耀.铬在土壤及地下水中迁移转化研究综述[J].地质与资源,2009,18(2):144.
BAI Liping, WANG Yeyao. Research progress of chromium disposition and distribution in soil and groundwater [J]. Geology and Resources, 2009, 18(2): 144.
- [9] 常文越,陈晓东,冯晓斌,等.含铬(VI)废物堆放场所土壤/地下水的污染特点及土著微生物的初步生物解毒实验研究[J].环境保护科学,2002,28(114):31.
CHANG Wenye, CHEN Xiaodong, FENG Xiaobin, et al. Characteristic of soil/underground water of chromium waste stock and experimental study on biological detoxication of aboriginal microbe [J]. Environmental Protection Science, 2002, 28(114): 31.
- [10] 赵玉华,王成雨,李洋洋,等.硫化亚铁处理含Cr(VI)废水试验研究[J].沈阳建筑大学学报:自然科学版,2008,24(6):1043.
ZHAO Yuhua, WANG Chengyu, LI Yangyang, et al. Experimental study on FeS to treat Cr(VI)-bearing waste water [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2008, 24(6): 1043.
- [11] 高小鹏,张欠欠,许平,等.微生物还原Cr(VI)的研究进展[J].微生物学通报,2008,35(5):820.
GAO Xiaopeng, ZHANG Qianqian, XU Ping, et al. Advances in microbial reduction of Cr(VI) [J]. Microbiology, 2008, 35(5): 820.
- [12] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB5749—2006生活饮用水卫生规范[S].北京:中国标准出版社,2006.
Ministry of Health of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB5749—2006 Standards for drinking water quality [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [13] Chung J, Rittmann B E, Wright W F, et al. Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. Biodegradation, 2007, 18: 199.
- [14] Komori K A, Rivas A, Toda K, et al. A method for removal of toxic chromium using dialysis-sac cultures of a chromate-reducing strain of enterobacter cloacae [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1990, 33: 117.
- [15] Srivastava H, Mathur R, Mehrotra I. Removal of chromium from industrial effluent by absorption on sawdust [J]. Environmental Technology Letters, 1986, 7: 55.
- [16] 刘雪梅,任南琪,宋福男.微生物发酵生物制氢研究进展[J].太阳能学报,2008,29(5):544.
LIU Xuemei, REN Nanqi, SONG Funan. Recent advances in biohydrogen production by microbe fermentation [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2008, 29(5): 544.