

生物法降解高氯酸盐及其优化研究

钱慧静¹, 奚胜兰², 何平¹, 徐新华^{1*}

(1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310027; 2. 杭州市萧山区环境保护局, 杭州 311200)

摘要: 利用经过驯化处理的厌氧活性污泥来处理高氯酸盐废水, 以醋酸根为碳源, 通过摇床实验考察了碳源浓度、pH 值、生长温度、泥量和溶解氧等因素对高氯酸盐降解率的影响, 初步确定最佳反应条件. 结果表明, 在 35℃、初始 pH 值为 8.0 的条件下, 添加 1.2 g/L 的醋酸根, 1.0 g 厌氧培养的活性污泥能将 50 mg/L 的高氯酸盐完全降解. 体系中的溶解氧会抑制高氯酸盐的降解. 此外, 还考察了生物膜柱反应器连续处理高氯酸盐模拟废水的效果, 结果表明完全降解高氯酸盐的最小停留时间为 6 h.

关键词: 高氯酸盐; 活性污泥; 降解; 生物反应器

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1402-06

Biological Reduction of Perchlorate and Optimization

QIAN Hui-jing¹, XI Sheng-lan², HE Ping¹, XU Xin-hua¹

(1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Environmental Protection Bureau of Xiaoshan District, Hangzhou 311200, China)

Abstract: The potential of bioremediation to treat perchlorate-contaminated water by acclimating anaerobic activated sludge was investigated in this study. Factors such as carbon source, initial pH, temperature, domesticated sludge concentration and dissolved oxygen affecting the removal of perchlorate were studied in detail by shaking-bottle point tests using acetate as carbon source. Results showed that 50 mg/L perchlorate was completely reduced by 1.0 g of domesticated sludge added with 1.2 g/L of acetate under the conditions of 35℃ and initial pH 8.0. Dissolved oxygen in the system would restrain the reduction of perchlorate. In addition, column bioreactor was used to treat perchlorate continuously, with the minimum residence time of 6 h.

Key words: perchlorate; activated sludge; reduce; bioreactor

在自然界和人造产品中高氯酸根以铵、钠、钾及其它金属盐的形式存在. 地下水及地表饮用水源中的高氯酸盐主要来自火箭、焰火等固体推进剂中的氧化剂——高氯酸铵^[1], 有些硝酸钾肥料中也含有一定量的高氯酸盐^[2], 在施肥过程中进入土壤、地下水或地表水系统. 高氯酸盐易溶于水, 并在环境中迁移, 由于其性质稳定, 不易分解, 可在环境中存在数十年^[2]. 过高浓度的高氯酸盐会影响正常的甲状腺机能, 扰乱体内正常的荷尔蒙分泌平衡. 因此对其在饮用水中的存在、来源、安全阈值及处理的研究已开始引起有关学者的重视^[3~7].

在美国, 饮用水中高氯酸盐的研究是最近出现的研究热点. 自从 1997 年在加州的饮用水中检测到有较高浓度的高氯酸根存在以来, 目前美国已有 44 个州的饮用水中检测到它的存在, 在排放点比较集中的一些区域内, 饮用水源中高氯酸根的含量已远远超过了毒理实验所得出的 18 $\mu\text{g/L}$ 的阈值标准. 我国国内饮用水中的监测也显示, 部分水厂的源水和出厂水中高氯酸盐含量较高^[8, 9]. 国内对于高氯酸盐的研究还较少, 刘勇建等^[8, 9]对饮用水中高氯酸盐的测试方法进行了探索性研究, 高乃云等^[10]对去

除饮用水中高氯酸盐的研究进展进行了文献综述, 但国内鲜见对高氯酸盐脱除进行系统的试验研究. 由于高氯酸根的非挥发性和高溶解性, 不可能用过滤、混凝沉淀等方法加以去除; 活性炭吸附技术首先用于去除高氯酸盐的试验研究, 结果表明活性炭对其吸附量很小, 运行过程中高氯酸盐很快就会穿透. 在通常的水质环境下, 由于温度较低, 离子浓度很小, 高氯酸盐与大多数还原剂都不发生反应, 开发处理技术存在一定难度. 为此, 开展水中微量高氯酸盐的处理研究显得很有必要.

本试验采用微生物法还原脱除地下水中的高氯酸盐, 研究了醋酸盐浓度、初始 pH、生长温度、泥量、溶解氧等因素对微生物生长及高氯酸盐降解的影响. 此外, 还考察了生物反应器连续处理高氯酸盐模拟废水的效果.

收稿日期: 2008-04-04; 修订日期: 2008-11-03

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0525); 浙江省自然科学基金项目(Y0505057)

作者简介: 钱慧静(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: huijingqian@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xuxinhua@zju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂

高氯酸钠($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 纯度 $> 98\%$, 化学纯;
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 、 NaNO_3 、 Na_2SO_3 、
 EDTA 、 MnSO_4 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等试剂均为分析纯.

1.2 污泥及培养

本研究中所用的污泥来自生活污水处理厂.
基本培养基组成: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g、
 KH_2PO_4 0.95 g、 NaNO_3 1.0 g、 Na_2SO_3 0.07 g、 MgSO_4
0.1 g、微量元素 10 mL、蒸馏水 1 000 mL.

微量元素组成: $\text{Fe}(\text{III})$ (10 mmol/L) 10 mL、
 EDTA 3 mg/L、 CaCl_2 200 mg/L、 MnSO_4 50 mg/L、
 Na_2MoO_4 10 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 mg/L.

培养条件: 活性污泥离心后在 120 mL 盐水瓶中
恒温摇床培养, 温度控制在 35°C , 转速为 150 r/min.

1.3 仪器与分析方法

pH 值测定: PHS-25C 型数字酸度计. 高氯酸根、
氯离子、醋酸根等阴离子均采用离子色谱(792 Basic
IC, 瑞士万通)分析, 进样量为 20 μL , 流动相: 1.7
mmol/L NaHCO_3 + 1.8 mmol/L Na_2CO_3 + 5% (体积分
数)丙酮, 流速 1.0 mL/min.

2 结果与分析

2.1 驯化过程

由图 1 和图 2 可见, 微生物驯化过程 3 个周期
比较明显, 刚开始培养阶段, 微生物还没有适应培养
环境, 高氯酸盐降解菌较少且繁殖较慢, 高氯酸盐的
去除相当缓慢. 检测后发现, 50 mg/L 的高氯酸根需
要 12 d 左右才能降解完. 驯化进入适应阶段后, 微
生物量增多, 高氯酸盐降解速率开始明显加快, 到进
入稳定阶段后, 培养瓶中基本上检测不到高氯酸盐
的存在.

从图 2 还可以发现, 在其他培养条件相同的情
况下, 以葡萄糖为碳源的高氯酸盐去除率与醋酸盐
为碳源的相比低很多, 前者在反应开始的第 1 d 内
去除了 24% 左右, 之后降解反应基本上就停滞了,
这是因为葡萄糖所形成的酸性环境抑制了高氯酸盐
降解菌的活性. 所以后期的实验均不采用葡萄糖作
为碳源或电子供体.

从驯化过程中高氯酸盐的测定结果看, 生物法
处理高氯酸盐污染是可行的.

2.2 生物降解高氯酸盐的影响因素

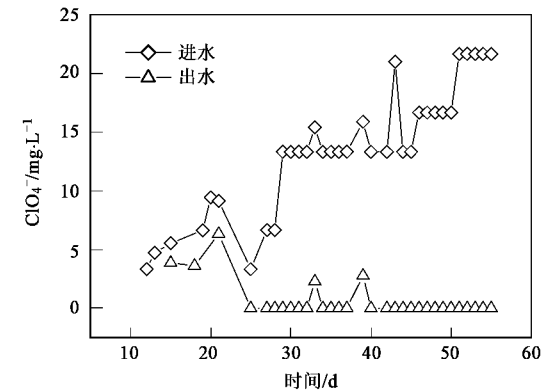


图 1 不同驯化阶段高氯酸盐的降解情况
Fig.1 Perchlorate reduction in different periods of domestication

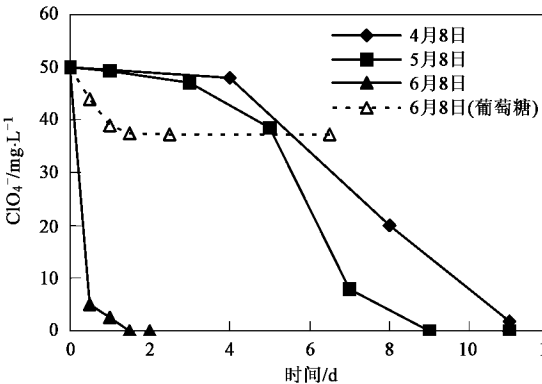
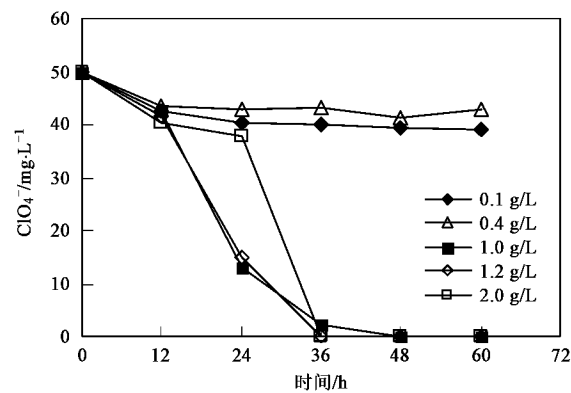


图 2 葡萄糖与醋酸盐 2 种碳源在不同驯化阶段
对高氯酸盐降解情况的对比
Fig.2 Contrast of perchlorate reduction in different
periods of domestication

2.2.1 醋酸盐浓度对生物法去除高氯酸盐的影响

CH_3COO^- 完全将电子转移给 ClO_4^- , 使其从 +7
价还原到 -1 价的 Cl^- , 需要量约为 0.24 g/L, 所以
从理论上来说, 应该添加 0.24 g/L 的 CH_3COO^- 作为
电子供体和碳源. 而在实际情况中, 所需的量应该远
大于这个值, 因为微生物不可能将所有电子完全转
移给 ClO_4^- , 其他的新陈代谢活动也会消耗电子, 且
溶液中存在其它竞争离子. 为研究不同碳源浓度对
微生物还原降解高氯酸盐的影响, 实验中选取的醋
酸盐浓度分别为 0.1、0.4、1.0、1.2、2.0 g/L, 在一
定条件下测定高氯酸盐的降解情况, 结果见图 3.

由图 3 可知, 碳源浓度 < 0.4 g/L 不能够满足微
生物呼吸降解所需. 开始 12 h 碳源比较充足, 故降
解速度相差不大, 都在 40 mg/L 左右, 降解了约 20%.
12 h 后, 醋酸根浓度为 0.1 g/L 和 0.4 g/L 的反应瓶中
高氯酸盐降解反应几乎处于停滞状态, 2 d 后 ClO_4^-



初始条件: ClO_4^- 50 mg/L; 驯化污泥 1.0 g/L; 温度 35℃

图 3 醋酸盐浓度对高氯酸盐降解的影响

Fig.3 Effect of acetate concentration on perchlorate reduction

的浓度还在 40 mg/L 上波动,实验测得醋酸根已基本消耗完,均只有 4~5 mg/L 左右,已经明显不能满足微生物的活动所需.而醋酸根初始浓度为 1.0 g/L 和 1.2 g/L 的反应瓶中,高氯酸盐降解速度很快,12 h 后高氯酸盐浓度几乎直线下降,36 h 后降到了 5 mg/L 以下.醋酸根初始浓度为 2.0 g/L 时,12~24 h 过程中,反应比较缓慢,但过了 24 h 后,高氯酸盐降解突然加快,到 36 h 已经基本完全降解.

从实验数据可以知道,完全降解 ClO_4^- 至少需要 1.0 g/L 的 CH_3COO^- ; 在 1.2 g/L 的浓度下,碳源较为充足,且降解速度较快,故取 1.2 g/L 作为最佳碳源浓度.

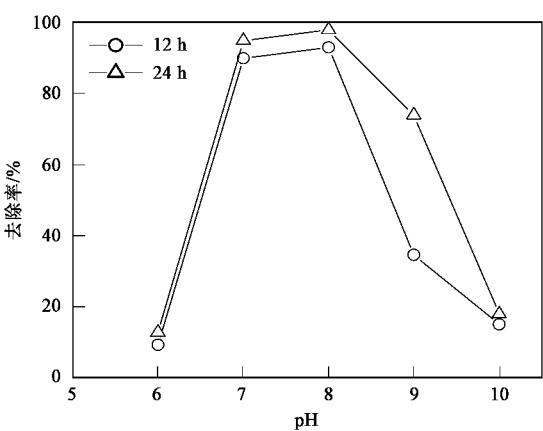
2.2.2.2 初始 pH 值对生物法去除高氯酸盐的影响

微生物新陈代谢均有个最佳的 pH 范围,过酸或过碱对其生长都会产生不利影响.本实验考察了 pH 值分别为 6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 的条件下高氯酸盐的降解情况(图 4).

由图 4 可知,不同 pH 值下高氯酸盐的去除率相差较大. pH 值为 6.0 和 10.0 的反应瓶中,高氯酸盐去除效果较差,经过 24 h,分别降解了 12.7% 与 17.8% 左右;与之相比,当 pH 值为 7.0~9.0 时,50 mg/L 的高氯酸根在 24 h 内降解情况良好. 其中 pH 值为 8.0 时的去除效果最佳,12 h 后高氯酸盐浓度降至 3.56 mg/L,24 h 后已经降至 1.074 mg/L,去除率高达 97.9%. 这说明反应液过酸过碱都不利于微生物的活动,高氯酸盐降解受到抑制.

2.2.2.3 温度对生物法去除高氯酸盐的影响

微生物细胞的生长和还原降解反应是在各种酶的催化下进行的,温度是保证细胞中酶活性的重要条件之一,保持其他条件不变,考察了温度分别为



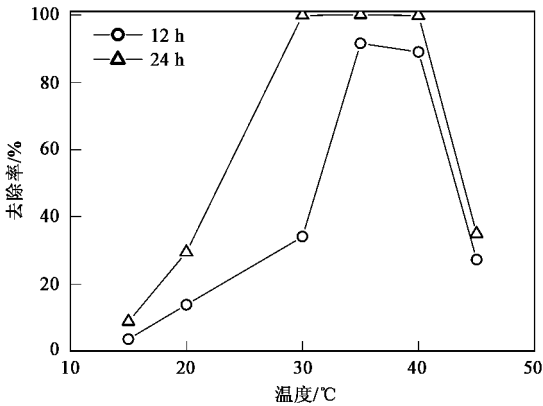
初始条件: ClO_4^- 50 mg/L; 驯化污泥 1.0 g/L;

醋酸根 1.2 g/L; 温度 35℃

图 4 初始 pH 值对高氯酸盐降解的影响

Fig.4 Effect of initial pH on perchlorate reduction

15、20、30、35、40、45℃ 的条件下高氯酸盐降解速率的变化(图 5).



初始条件: ClO_4^- 50 mg/L; 驯化污泥 1.0 g/L; 醋酸根 1.2 g/L

图 5 温度对高氯酸盐降解的影响

Fig.5 Effect of temperature on perchlorate reduction

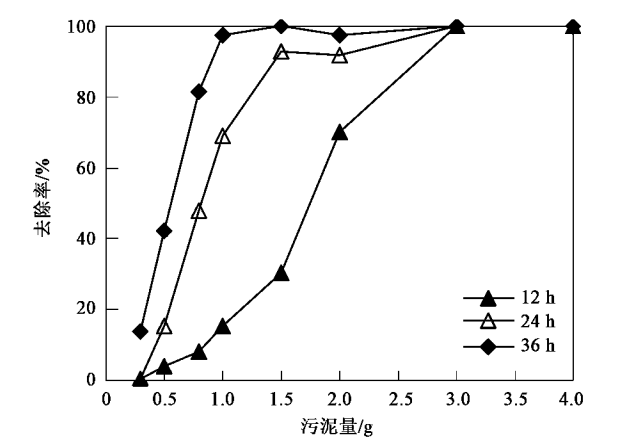
结果表明,15℃ 时高氯酸盐降解速率最慢,反应 24 h 才降解了 8.8%. 35℃ 时反应 12 h,高氯酸盐降解了 91.5%,而 24 h 时达到了完全降解效率 100%. 当温度继续增加至 45℃ 时,高氯酸盐降解效率反而下降了,24 h 后降解效率仅 34.9%. 另外,从图 5 还可以看出,30℃ 和 40℃ 条件下,高氯酸盐在 24 h 内就已经降解至检测限之下.两者相比较,40℃ 时高氯酸盐降解速率比 30℃ 时的要快,12 h 时高氯酸盐浓度已降至 5.53 mg/L,降解效率为 88.9%,而同样时间内温度为 30℃ 时仅去除了 34.0%.

究其原因,低温抑制了高氯酸盐降解菌的活性;温度升高,微生物的活性增强,高氯酸盐降解反应也

加快;而温度继续升高,则不适宜于微生物生长.本实验条件下微生物的最适生长温度为 35℃.

2.2.4 泥量对生物法去除高氯酸盐的影响

为测定本实验条件下最适宜的泥量,选取经过 5 000 r/min 离心的活性污泥 0.3、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 g,研究了高氯酸盐的降解情况,实验结果见图 6.



初始条件: ClO_4^- 50 mg/L; 醋酸根 1.2 g/L; 温度 35℃
图 6 泥量对高氯酸盐降解的影响

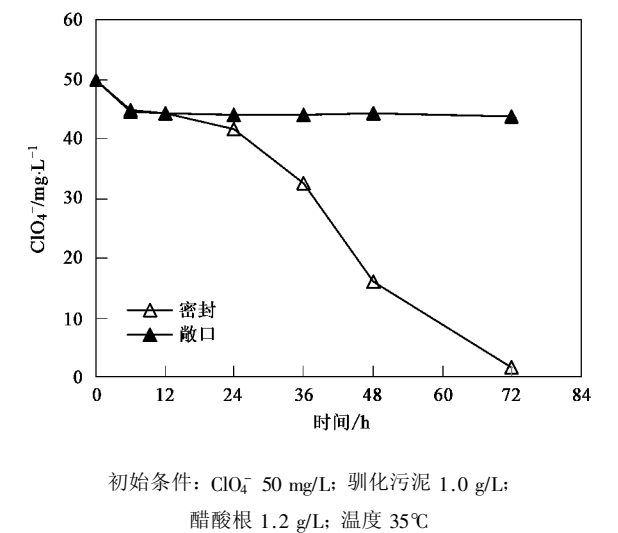
Fig.6 Effect of addition of domesticated sludge on perchlorate reduction

从图 6 可见,当泥量在 1.0~4.0 g 之间时,各反应瓶中的高氯酸盐在 36 h 内基本上完全降解,去除率分别为 97.7%、100%、97.6%、100%、100%.而泥量为 0.3 g 和 0.5 g 的反应瓶中,36 h 时高氯酸盐去除率分别只有 14.0% 和 42.2%.实验结果表明,经 5 000 r/min 高速离心的活性污泥量即微生物量对高氯酸盐降解速率有较大影响,最佳泥量为 1.0~1.5 g.若泥量过少,则高氯酸盐降解较为缓慢;若泥量过多,则造成对有限碳源的竞争,从而降低了高氯酸盐的降解速率,此外,盐水瓶空间较小,泥量过多也对微生物生存不利.综合考虑高氯酸盐降解速率及单位泥量的去除效果,实验中泥量选定为 1.0 g.

2.2.5 溶解氧对生物法去除高氯酸盐的影响

在降解高氯酸盐的过程中,存在许多竞争电子的物质,如氧气会比高氯酸根优先得到电子,从而减缓高氯酸根的降解速率. Song 等^[11]研究发现,微生物细胞暴露在溶解氧中超过 12 h 后即丧失了去除高氯酸盐的能力,即使继续在厌氧环境中培养较长时间也无法恢复其降解能力;暴露时间在 12 h 内时,溶解氧对高氯酸盐的抑制除了优先得到电子外,还会影响 2 种主要反应酶(高氯酸盐还原酶和亚氯酸盐歧化酶)的活性.

本实验发现溶解氧确实会抑制高氯酸盐的降解.如图 7 所示,反应暴露在空气中 6 h 后,微生物就已经停止降解高氯酸盐;而厌氧条件下,高氯酸盐在最初的 12 h 内降解较慢,与敞口的没区别,12 h 后反应开始加快.



初始条件: ClO_4^- 50 mg/L; 驯化污泥 1.0 g/L;
醋酸根 1.2 g/L; 温度 35℃
图 7 溶解氧对高氯酸盐降解的影响

Fig.7 Effect of dissolved oxygen on perchlorate reduction

2.3 生物反应器连续去除高氯酸盐

采用纤维为填充介质,纤维上负载活性污泥,挂膜驯化到一定程度后,填料上的生物量明显增多,形成了较厚的膜状物.考虑到连续实验中分批添加醋酸盐,根据反应需要,反应液中醋酸根浓度保持在 0.3 g/L.流量逐渐从小调到大,反应柱循环周期从最初的 2 d 到后期的 1.7 h,考察生物膜将 50 mg/L 的高氯酸根完全降解所需的最短停留时间.

从生物反应器连续处理高氯酸盐的测定结果看,利用生物膜连续处理高氯酸盐污染是可行的.图 8 所示是每天固定时间点所取的生物反应器进水和出水水样中高氯酸盐的浓度变化情况($\text{HRT} = 24 \text{ h}$).从中可见,初始浓度为 50 mg/L 的高氯酸根从贮液高位槽自流入生物反应器后,经过一定的停留时间,出水中的浓度已经基本处于检测限以下.偶尔几天取样发现高氯酸盐还没有完全降解,这主要是由于期间流速发生改变,微生物还没有完全适应,但较快就能达到稳定降解状态.同时,实验中发现生物反应器出水口没有污泥流失.

当反应液在反应器中停留时间为 2 d 时,发现出水中高氯酸盐已经完全降解;逐渐调大流速,减小高氯酸盐反应液在生物反应器中的停留时间.实验发现,反应器停留时间越长,高氯酸盐与生物膜的接

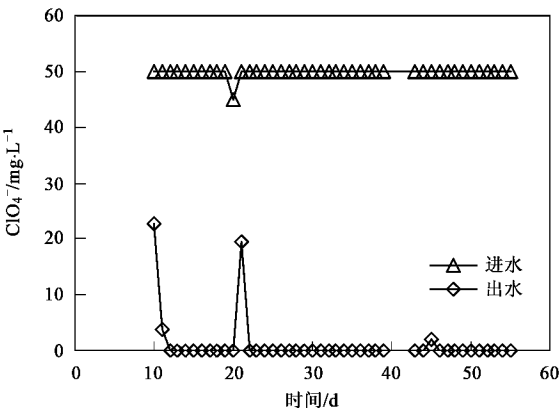


图 8 生物反应器连续去除高氯酸盐

Fig.8 Continuously removal of perchlorate in bioreactor

触时间也越长,高氯酸盐去除就越彻底.图 9 表示生物反应器在不同停留时间时,初始浓度为 50 mg/L 的高氯酸根的去除效率.从中可以看到,当停留时间为 6 h 时,高氯酸盐刚好能够完全降解;若停留时间小于 6 h,高氯酸盐去除率不能达到 100%.反应器停留时间为 1.7 h 时,出水中的高氯酸根浓度还高达 19.13 mg/L,仅降解 61.74 %.

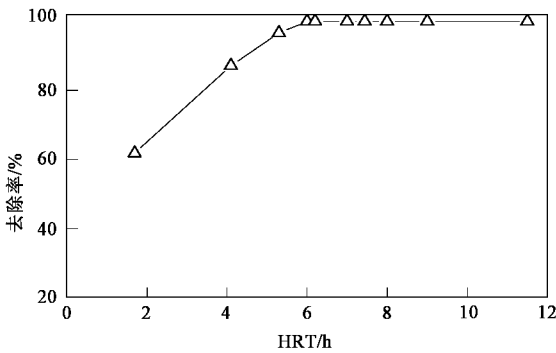


图 9 不同停留时间下高氯酸盐的去除情况

Fig.9 Perchlorate reduction on different retention time

2.4 高氯酸盐代谢途径

图 10 为生物法降解高氯酸盐的机制.高氯酸盐得到电子后,按照 $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$ 的途径进行降解^[12,13].据报道,从 ClO_4^- 到 ClO_3^- 是限速步骤,而最终生成 Cl^- ,中间产物不会在水中积累.本实验对氯离子的生成量进行了测定,实验开始后,随着高氯酸盐的降解,氯离子的量逐渐增加;即使在驯化阶段,8 d 后,高氯酸盐完全转变为氯离子,与文献[12,13]所述结论基本吻合(图 11).

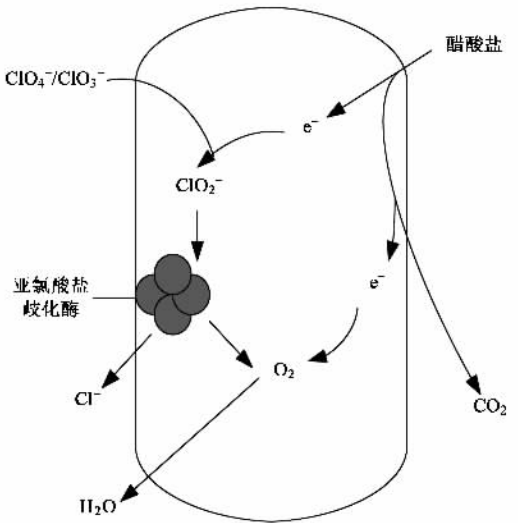


图 10 生物法降解高氯酸盐的机制

Fig.10 Mechanism of biological reduction to perchlorate

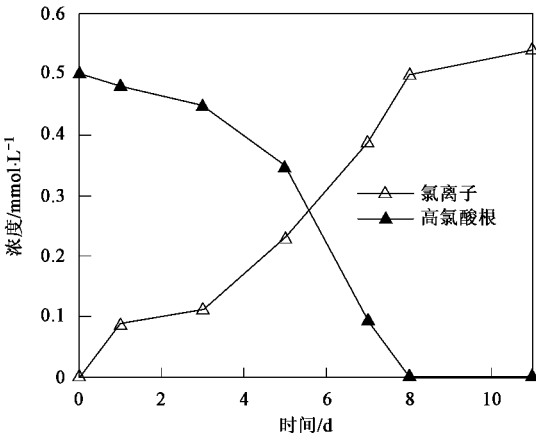


图 11 高氯酸盐到氯离子的转变情况

Fig.11 Transformation plot of perchlorate as a function of time

3 结论

- (1)微生物经过驯化处理后,高氯酸盐降解菌快速繁殖,高氯酸盐去除效率较大幅度提高;降解 50 mg/L 的 ClO_4^- 从最初的 12 d 左右缩短到 24 h.
- (2)醋酸根浓度、初始 pH、生长温度和泥量存在一个最佳范围,过高或过低都会降低高氯酸盐降解速率.本实验条件下降解高氯酸盐的最佳醋酸根浓度为 1.2 g/L,最适 pH 值为 8.0,最适生长温度 35℃,最佳泥量 1.0 g.此外,溶解氧会抑制高氯酸盐的降解.
- (3)生物膜填充的反应柱可以有效地脱除水中的高氯酸盐.反应停留时间越长,高氯酸盐降解就越彻底.当醋酸根浓度为 0.3 g/L 时,完全降解高氯酸盐的最小停留时间为 6 h.

(4)通过对产物 Cl^- 的测定,证明从 ClO_4^- 到 Cl^- 是以化学计量比 1:1 来进行的,中间产物并不在溶液中积累.

参考文献:

[1] Hantman D P, Munch D J. Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography[R]. Cincinnati, Ohio: USEPA Method 314.0, 1999.

[2] Susarla S, Collette T W, Garrison A W, *et al.* Perchlorate identification in fertilizers[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(19): 3469-3472.

[3] Jackson P E, Laikhtman M, Rohrer J S. Determination of trace level perchlorate in drinking water and ground water by ion chromatography [J]. Chromatogr A, 1999, **850**: 131-135.

[4] Koester C J, Beller H R, Halden R U. Analysis of perchlorate in groundwater by electrospray ionization mass spectrometry/mass spectrometry[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(9): 1862-1864.

[5] Logan B E, Lapoint D. Treatment of perchlorate- and nitrate-contaminated groundwater in an autotrophic, gas phase, packed-bed bioreactor[J]. Water Res, 2002, **36**(14): 3647-3653.

[6] Logan B E. Assessing the outlook for perchlorate remediation[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(23): 483-487.

[7] Kim K, Logan B E. Microbial reduction of perchlorate in pure and mixed culture packed-bed bioreactors[J]. Water Res, 2001, **35**(13): 3071-3076.

[8] 刘勇建, 牟世芬, 林爱武, 等. 北京市饮用水中溴酸盐、卤代乙酸及高氯酸盐研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 51-55.

[9] 刘勇建, 牟世芬. 离子色谱在饮用水消毒副产物及高氯酸盐分析中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(3): 1-8.

[10] 高乃云, 李富生, 汤浅晶, 等. 去除饮用水中高氯酸盐的研究进展[J]. 中国给水排水, 2003, **19**(7): 47-49.

[11] Song Y G, Bruce E, Logan B E. Effect of O_2 exposure on perchlorate reduction by *Dechlorosoma* sp. KJ [J]. Water Res, 2004, **38**(4): 1626-1632.

[12] Rikken G B, Kroon A G M, Van Ginkel C G. Transformation of (per)chlorate into chloride by a newly isolated bacterium: reduction and dismutation[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1996, **45**(3): 420-426.

[13] Coates J D, Achenbach L A. Microbial perchlorate reduction: rocket-fuelled metabolism[J]. Nature Rev Microbiol, 2004, **2**: 569-580.