

厌氧条件下不同共基质对焦化污泥降解多环芳烃的影响

王鸣¹, 吴海珍^{1, 2*}, 刘雷¹, 韦朝海^{1, 3}

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广东 广州 510006;
3. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006

摘要: 实际焦化废水中, 存在的有机物种类繁多, 含有多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs)、酚类、苯类等物质, 苯酚是构成焦化废水 COD 的主要组成部分, 也是生物处理过程中微生物主要利用的碳源。为强化焦化废水处理过程中 PAHs 的生物降解, 采集某焦化废水处理厂厌氧池活性污泥, 选择苯酚、葡萄糖、乙酸钠、曲拉通 (TritonX-100) 及其基质组合作为苯并[a]芘 (benzo[a]pyrene, 简称 BaP) 的代谢基质, 研究了不同共基质降解组 BaP 的降解情况及其降解动力学。同时考察了 4 种易降解基质分别与萘、菲、蒽、荧蒽、芘和 BaP 6 种混合 PAHs 的共基质降解。结果表明: 加入易降解基质能够促进污泥对 BaP 的降解, 不同基质作用下污泥对 BaP 的降解率有差异。添加单一基质降解体系下, 乙酸钠的促进作用最明显, 经过 30 d 的培养, BaP 能被降解 39.9%, 苯酚促进效果最弱, 为 27.1%; 添加苯酚与另一种易降解基质构成的基质组合相比单一基质对 BaP 的降解效果更佳, 其中苯酚与乙酸钠的基质组合效果最优, 其对 BaP 的降解率为 50.0%, 各降解体系 BaP 浓度与时间符合一级反应动力学。6 种 PAHs 存在条件下, 乙酸钠组的效率依然最高, 在 20 d 的时间内, 萘、菲、蒽、荧蒽、芘和 BaP 的降解率分别为 66.1%、60.7%、43.2%、22.0%、15.5% 和 14.7%。焦化污泥会优先降解萘、菲、蒽等低分子量 PAHs, 高分子量如荧蒽、芘和 BaP 则只有少量降解。研究结果表明, 易降解基质对 PAHs 的降解有明显促进作用, 可以利用这种方法在实际焦化废水处理过程中添加乙酸钠等基质, 实现废水中 PAHs 的高效生物降解。

关键词: 焦化废水; 厌氧污泥; 苯并[a]芘; 多环芳烃; 共基质降解

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2016.03.021

中图分类号: X17

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2016) 03-0510-07

引用格式: 王鸣, 吴海珍, 刘雷, 韦朝海. 厌氧条件下不同共基质对焦化污泥降解多环芳烃的影响[J]. 生态环境学报, 2016, 25(3): 510-516.

WANG Ming, WU Haizhen, LIU Lei, WEI Chaohai. Effects of Different Co-substrates on the Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Coking Sewage Sludge under Anaerobic Condition [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(3): 510-516.

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs) 是一类广泛存在于环境中的强疏水性有机物, 具有高毒性和致癌性 (Von et al., 2014), 煤化工及石油化工工业是 PHAs 的大污染源。在 PAHs 的污染控制技术中微生物降解占主要地位, 许多细菌、真菌、藻类都具有降解 PAHs 的能力, 将 PAHs 完全矿化。随着苯环数目增多, PAHs 的生物降解速率逐渐减慢, 低分子量 PAHs (萘、菲、蒽等) 相比高分子量 PAHs 在环境中存在的时间短, 能较快地被降解, 对其降解机制的了解比较深入, 而高分子量 PAHs 由于其化学结构的复杂性以及在水环境中的低溶解度, 导致其难以被微生物代谢。苯并(a)芘 (benzo[a]pyrene, 简称 BaP) 是第一个被

发现的环境化学致癌物, 具有五元苯环结构, 其性质稳定, 致癌性很强, 故常以 BaP 作为 PAHs 的代表。在实际焦化废水原水中, 含有萘、菲、芘、BaP、茚并(1,2,3-c,d)芘等一系列的 PAHs。张万辉 (2013)⁸⁴⁻⁸⁵ 研究了南方某焦化厂废水中各 PAHs 的含量, 结果表明: PAHs 在焦化废水原水水相中的总质量浓度达到 (101.97±12.36) μg·L⁻¹, 其中 BaP 的质量浓度达到 (8.16±1.48) μg·L⁻¹, BaP 是焦化废水 PAHs 的典型代表。中国 2012 年开始实行的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012) 明确了废水中 PAHs 的排放限值, 并单列了 BaP 的排放限值, 工业废水中 PAHs 的排放和控制越来越受到人们的重视。国内外研究学者对 BaP 的降解开展了广

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377040); 广东省教育厅学科建设专项资金(2013CXZDA004); 广东省省级科技计划项目 (2015A020215008)

作者简介: 王鸣 (1989 年生), 男, 硕士研究生, 从事水污染控制与给水技术研究。E-mail: 53572875@qq.com

*通信作者: 吴海珍 (1969 年生), 女, 副教授, 从事污染物降解微生物与废水处理生物反应器方向的研究工作。E-mail:

hzhwu2@scut.edu.cn

收稿日期: 2016-01-15

泛研究, 证明 BaP 可被细菌、真菌和藻类等分别进行降解 (Juhász et al., 2000)。从目前的文献报道看, 能降解 BaP 的微生物有数十种 (郑天凌等, 2006), 但以 BaP 为唯一碳源与能源对其进行降解 (Hui et al., 2012; Hadibarata et al., 2012) 的报道有限, 普遍认为, 大多数微生物对 4 环以上的 PAHs 的降解是以共代谢的方式进行 (Juhász et al., 2000; Yao et al., 2015)。且在共基质和补充营养的条件下, BaP 的降解可以被加速。例如, *Armillaria* sp.F02 能够以 BaP 为唯一碳源与能源对其进行降解, 但添加葡萄糖以后, *Armillaria* sp.F02 降解 BaP 的速度提高了 2~5 倍 (Hadibarata et al., 2012); 在不加共基质底物时细菌 *Sphingomonas paucimobilis* EPA 505 对 BaP 几乎不降解, 当向培养基中添加葡萄糖后, 2 d 内 BaP 降解了 31.5% (Ye et al., 1995); 水杨酸能够强化 *Sphingomonas yanoikuyae* JAR02 对 BaP 的降解 (Rentz et al., 2008)。补充葡萄糖 ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 作为共基质后, 经过 12 d 的培养, 真菌 FS10-C 能够将初始质量浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BaP 降解掉 54.0% (Yao et al., 2015)。Dave et al. (2014) 发现屈、葡萄糖以及曲拉通的基质组合较添加单个基质, 能够增强盐渍土中 PAHs 的生物降解。

研究表明, 易降解基质, 如葡萄糖、乙酸钠等的加入, 能够为 PAHs 的降解菌提供碳源和能源, 甚至诱导其产生 PAHs 的降解酶。曲拉通等表面活性剂的加入, 不但提供了碳源, 同时增加了 PAHs 的溶解度, 从而提高了 PAHs 的生物可利用性 (Dave et al., 2014)。目前国内外对于 PAHs 的生物降解研究主要集中在纯菌的好氧降解, 而在厌氧及缺氧条件下的研究亦主要集中在对自然土壤、沉积物中 PAHs 的削减研究 (孙明明等, 2012), 针对实际废水中 PAHs 的生物降解研究则鲜见报道。实际焦化废水中, 存在的有机物种类繁多, 除 PAHs 外, 酚类和苯类含量相对较高, 亦是国家标准所限制的指标, 因此有必要考察废水生物处理过程中苯酚作为基质与其他组分的微生物共基质降解关系, 有助于理解实际工程目标污染物的生物化学机制。关于焦化废水中 PAHs 受苯酚的作用以及可能存在的与苯酚进行共基质降解的研究还鲜见报道。何苗 (1995)⁵⁰⁻¹²¹ 研究了焦化废水中萘、蒽等低环 PAHs 以及吡啶、喹啉等杂环芳烃在与苯酚共基质条件下的好氧降解和与葡萄糖共基质的厌氧酸化过程, 然而对 BaP 等高环 PAHs 的降解、以及多种 PAHs 存在情况下的共基质降解却没有涉及。针对以上问题, 本研究采集焦化废水处理厂的厌氧污泥作为微生物来源, 分别选择葡萄糖、乙酸钠、苯酚以及曲拉通作为 PAHs 的生长基质, 研究易降解物质、焦

化废水中核心碳源物质和表面活性剂的降解增效作用, 在 BaP 共基质降解及其动力学观察基础上, 分析了 6 种 PAHs (萘、菲、蒽、芘、荧蒽和 BaP) 共存情况下的复合降解效果, 以期达到模拟实际焦化废水的目的。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

PAHs (萘 Naphthalene、菲 Phenanthrene、蒽 Anthracene、芘 Pyrene、荧蒽 Fluoranthene、芴烯 Acenaphthylene、芴 Acenaphthene、芴 Florene、苯并[a]蒽 Benzo [a] anthracene、屈 Chrysene、苯并[b]蒽 Benzo [b] fluoranthene、BaP 及萘-d8、芴-d10、菲-d10、屈-d12、二萘嵌苯-d12 和六甲基苯的标样由美国 SIGMA 公司提供, 纯度>97%; 丙酮、二氯甲烷、甲醇购自德国默克公司, 为色谱纯级; 葡萄糖 (Glucose)、曲拉通 (TritonX-100)、无水乙酸钠 (Sodium acetate)、苯酚 (Phenol) 均为分析纯试剂; 无机盐培养液: NH_4Cl $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; KH_2PO_4 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_2HPO_4 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NaHCO_3 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; MgSO_4 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; CaCl_2 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; FeCl_2 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NaCl $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; AlCl_3 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; H_3BO_4 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CuCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ZnCl_2 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。主要仪器: 高效液相色谱 (Shimadzu LC-20A, 色谱柱为 C18 柱); GC/MS-7890A-5975C (安捷伦, HP-5MS 石英毛细管柱 ($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$); LDZX-50KBS 型高压灭菌锅 (上海申安); JBQ-ZD 型全温振荡培养箱 (江苏晶玻)。

1.2 供试污泥

供试焦化厌氧污泥取自韶关市韶钢焦化厂污水处理站厌氧池, 取回后用焦化废水原水恢复活性 1 周左右, 通过 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温生化培养箱驯化后进行碳源共基质降解实验。

1.3 不同共基质降解 BaP

采用 100 mL 血清瓶, 加入污泥、无机盐培养液、不同碳源, 共设 5 个实验组, 分别为: BaP、BaP+葡萄糖、BaP+曲拉通、BaP+乙酸钠、BaP+苯酚和灭菌对照组 ($121 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温灭菌 60 min, 用以对照 BaP 的非生物损失)。控制条件: 初始 COD 为 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C/N=10; BaP 初始质量浓度 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NaNO_3 为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (实验采用硝酸盐还原条件); 初始 pH=7; 每组 3 个平行样。将装好污泥、培养液和碳源的血清瓶通 N_2 5 min 后用铝盖胶塞封好后放入 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温生化培养箱中连续避光培养, $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 每隔 5 d 用注射器从顶部取泥水混合样 (取样前摇匀), 将定时取样的 5 mL 泥水混合样品通

过滤纸过滤进行泥水分离, 滤液进行固相萃取, 方法步骤如(张万辉, 2013)²⁰⁻²¹所述, 所得滤纸及附在其上的污泥经冷冻干燥 48 h 后进行超声萃取(徐荣等, 2006), 合并萃取液并将萃取液按方法(张万辉, 2013)²⁰⁻²¹净化, 最后由 HPLC 或 GC/MS 分析测定质量浓度。BaP 由 HPLC 检测, 分析条件为流动相甲醇: 水(90:10), 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 40 °C, 紫外检测器(287 nm)。污泥中 PAHs 的定性定量分析采用 GC/MS, GC/MS 分析条件: 载气为氦气; 流速为 1 mL·min⁻¹; 进样口温度 250 °C; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C, 质量扫描范围(m·z⁻¹) 60~640 amu; 初始温度 45 °C, 以 5 °C·min⁻¹ 上升至 310 °C; 进样量 1 μL; 不分流进样。

1.4 苯酚存在条件下不同共基质降解 BaP

考虑焦化废水中苯酚普遍存在的情况, 分别添加葡萄糖、乙酸钠、曲拉通作为生长基质, 考察苯酚存在条件下, 这些基质的添加是否有助于 BaP 的降解, 为实际工程中 BaP 的控制提供参考。共设 4 个实验组, 分别为: (苯酚+BaP)+葡萄糖、(苯酚+BaP)+乙酸钠、(苯酚+BaP)+曲拉通和灭菌对照组。苯酚初始质量浓度选取 300 mg·L⁻¹ (参考工程实际值), 初始 COD 质量浓度为 2 700 mg·L⁻¹, 分别添加的 3 种基质的量、其他控制条件与 1.3 相同。

1.5 厌氧池污泥中典型 PAHs 质量浓度分布

采集焦化废水工程厌氧池单元污泥, 经抽滤后进行冷冻干燥。称取 2.0 g 干污泥进行超声萃取(徐

荣等, 2006), 萃取液处理及仪器分析方法如 1.3 所述。PAHs 采用内标法进行定量, 采用氘代物萘-d8、苊-d10、菲-d10、屈-d12 和二萘嵌苯-d12 计算回收率。

1.6 不同共基质降解 6 种 PAHs

实验采用 100 mL 血清瓶进行, 降解污泥取自 1.3 BaP 单碳源实验组污泥, 目标降解物由单一 BaP 换成由萘、菲、蒽、芘、荧蒽和 BaP 组成的混合 PAHs, 每种 PAH 初始质量浓度均为 10 mg·L⁻¹, 其他控制条件与 1.3 一致, 分别在 0、10、20 d 取样测定 5 mL 泥水混合物中 PAHs 的残留量, 每种处理设 3 个平行。

1.7 PAHs 测定方法回收率

PAHs 测定回收率方法采用对过滤过程进行空白加标来验证, 具体步骤为: 量取 5 mL 泥水混合物进行过滤操作, 加入一定量配制好的 PAHs 丙酮溶液, 同时进行本底空白实验, 重复 4 次。将上述样品置于暗处, 然后分别对滤液、滤纸进行样品的提取, PAHs 的回收率按文献方法(张万辉, 2013²⁴⁻²⁵; 苏丹等, 2007)测定, 经测定, 各 PAH 的回收率在 78.4%~97.6% 范围内, 每种物质的标准曲线的 R² 值都大于 0.99, 符合要求。

2 结果与讨论

2.1 共基质条件下不同降解体系中 BaP 的去除效果及反应动力学分析

根据 1.3 所述, 添加不同易降解基质实验结果如图 1 所示, 可以看出, 几种基质对 BaP 降解均有

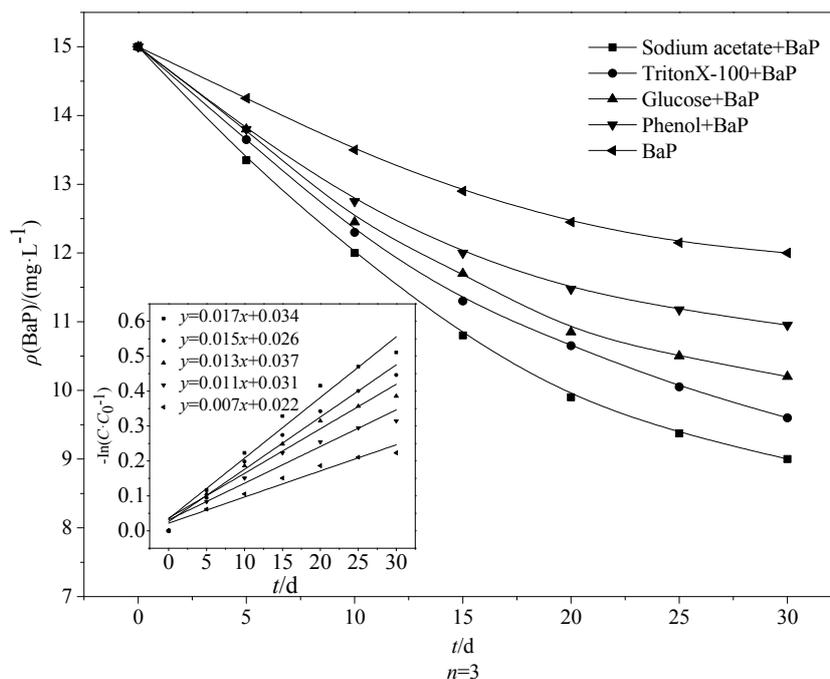


图 1 共基质条件下 BaP 质量浓度随反应时间的变化及对应的 $-\ln(C/C_0)-t$ 回归曲线

Fig. 1 Changes of BaP concentrations versus reaction time and the corresponding regression curve of $-\ln(C/C_0)-t$ on co-substrates conditions

促进作用,降解能力依次为乙酸钠>曲拉通>葡萄糖>苯酚。根据实验获得的数据,分别对几组结果进行动力学模拟,以 $\ln(C/C_0)-t$ 作图(C 表示BaP质量浓度, C_0 表示初始质量浓度),结果如图1所示。从图中可以看出,BaP的降解结果符合一级反应动力学方程,对应的动力学方程如图中所示,这与很多微生物处理难降解物质的研究结果一致(Borja et al., 2002; Borja et al., 2003)。所得不同共基质时BaP降解的反应速率常数乙酸钠组最高,为 0.017 d^{-1} ,苯酚组最低,为 0.007 d^{-1} 。

由图1可知,BaP作为单一碳源时,经过30 d的培养,BaP能够去除20.0%。有较多研究表明,添加适当的外源营养物可以显著促进PAHs的降解和矿化(Kuppusamy et al., 2016; Zhang et al., 2015)。Teng et al. (2010)发现向长三角地区的水稻土中添加 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖,淹水厌氧培养90 d后,有助于加快土壤中BaP的降解,BaP的最大降解率在15%~25%之间,与该实验相比,本实验添加葡萄糖作为共基质后,BaP去除率可达31.9%。原因可能是本实验选用长期处理含大量PAHs焦化废水的厌氧池污泥,其本身具有对BaP等PAHs的降解能力,因此在添加葡萄糖后的较短时间内具有更好的降解效果。添加乙酸钠作为共基质时,BaP降解效果在4种初级基质中最好,乙酸钠溶解性好,分子结构简单可能是其促进降解能力相对较强的原因,30 d内能将初始质量浓度 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的BaP降解39.9%。何苗(1995)⁵⁴⁻⁹¹发现,焦化废水中一些难降解物

质不能作为唯一碳源,有的甚至对微生物有严重抑制作用,但与苯酚共基质后其好氧降解性能均有所改善。本实验为厌氧条件下污泥对BaP的降解,苯酚实验组同样提高了BaP的降解速率,相比单一BaP碳源组,反应速率常数由 0.007 d^{-1} 提高到 0.011 d^{-1} ,可能是因为苯酚本身相对容易降解,可以作为基质,且苯酚带有苯环结构,可作为一种溶剂,根据相似相溶原理,能对BaP起增溶作用,从而提高微生物对BaP的利用率。Fuchedzhieva et al. (2008)发现在降解体系中添加表面活性剂后可以更好地降低反应体系固液相的界面张力,促进PAHs从土壤向溶液的解吸过程,提高PAHs的生物可利用性,更有利于厌氧微生物的生长,从而将荧蒽的降解率由40%提升到58%。本实验曲拉通的添加也能显著促进BaP的降解,最终BaP的降解率相比BaP单一基质组提高了16.0%,曲拉通提供了基质和增溶的双重作用,使BaP的生物可利用性提高。

2.2 苯酚存在条件下不同降解体系中BaP的去除效果及反应动力学分析

苯酚是焦化废水中的大宗污染物,也是国家标准所限制的指标,前述实验亦表明苯酚可以作为共基质促进焦化污泥对BaP的降解,因此在实际工程中,分别添加葡萄糖、乙酸钠、曲拉通作为生长基质,考察在苯酚存在的条件下,这些基质的添加是否有助于BaP的降解,为实际工程中BaP控制提供参考。实验结果如图2所示,由图可知,各实验组经过30 d的培养,3个实验组对BaP降解都表现出

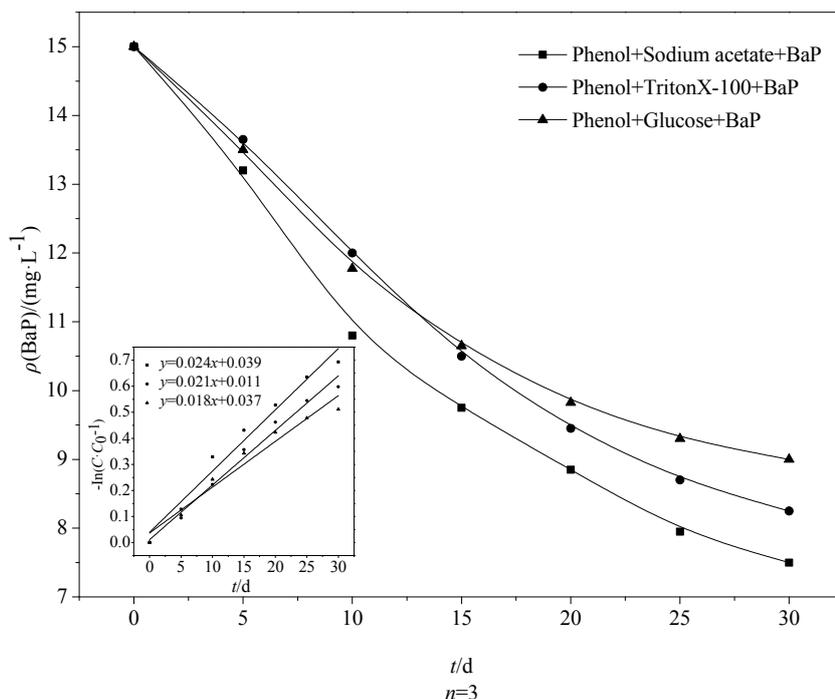


图2 实际工程中BaP质量浓度随反应时间的变化及对应的 $-\ln(C/C_0)-t$ 回归曲线

Fig. 2 Changes of BaP concentrations versus reaction time and the corresponding regression curve of $-\ln(C/C_0)-t$ in actual engineering

促进作用,且在苯酚存在的条件下,添加葡萄糖、曲拉通、乙酸钠生长基质相比无苯酚条件(如图1所示)更能有效促进BaP的降解。3个实验组促进能力依次为乙酸钠组>曲拉通组>葡萄糖组,乙酸钠组促进效果最明显,30d能将BaP降解51%,曲拉通组次之,能降解45%,葡萄糖实验组降解率最低,为39%。对3个实验组进行动力学模拟,以 $\ln(C/C_0)-t$ 作图,结果如图2所示,在苯酚存在条件下,厌氧污泥对BaP的降解同样符合一级降解动力学,且BaP在苯酚存在条件下加入乙酸钠、曲拉通、葡萄糖体系的降解率要比无苯酚体系高,原因可能是在苯酚存在的条件下,再添加另一种易降解基质,相比不添加苯酚体系,降解污泥有了更多的底物选择,更加有利于诱导降解菌产生相应的降解酶,从而更有利于BaP的降解。因此,在苯酚存在的实际焦化废水处理过程中,可以考虑添加其他易降解基质,例如乙酸钠,以促进实际工程中BaP等PAHs的生物削减。

2.3 不同降解体系中6种PAHs的去除效果分析

实际焦化废水成分复杂,其中含有各类PAHs,PAHs由于环数不同,其物理化学性质和生物可利用性都会有差异,因而有必要研究多种PAHs混合体系下的厌氧降解情况。本实验所用厌氧池污泥中典型PAHs质量浓度分布如图3所示,由图可以看出,萘、苊、芴等PAHs含量较低,含量较高的PAHs有荧蒽、苯并[b]荧蒽、芘、苯并[a]芘。荧蒽是其中

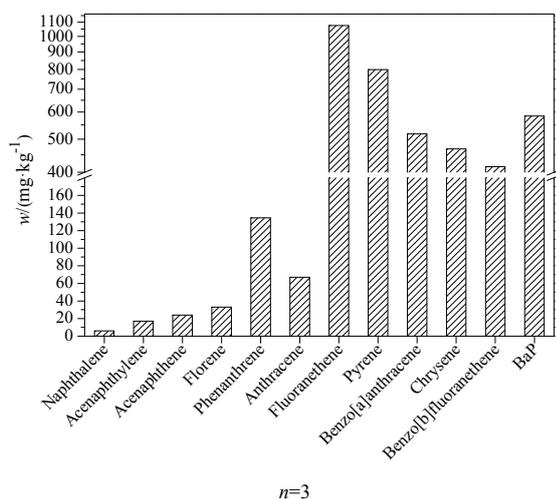


图3 废水处理过程厌氧池污泥中PAHs的分布

Fig. 3 Concentrations of target compounds in the sludge from anaerobic tank of the coking wastewater treatment processes

含量最丰富的PAHs,这主要是由于其在焦化废水进水中具有较高的质量浓度且难以被降解(Lazzari et al., 2000)。

根据所用降解污泥中PAHs的分布特点以及考

虑探究不同环数PAHs的生物降解特性,本实验选择焦化废水中典型的具有2~5环结构的PAHs:萘、菲、蒽、荧蒽、芘和BaP,研究了厌氧污泥在葡萄糖、苯酚、曲拉通、乙酸钠共基质降解体系下6种PAHs的削减情况。如图4所示,6个图按照顺序为表示萘、菲、蒽、荧蒽、芘和BaP在各实验组的降解情况,结果表明对每一个共基质降解组而言,6种PAHs的降解效率各有差异,焦化污泥优先降解萘、菲、蒽等低环PAHs,高环如芘、荧蒽和BaP则只有少量降解。邹德勋等(2006)发现在向PAHs污染的土壤中添加1%的淀粉后,淹水培养3个月,土壤中菲的最大降解率约为45%,BaP的最大降解率约为13%,亦说明在多种PAHs存在条件下,土壤或污泥对低分子量PAHs的降解效率优于高分子量PAHs。本实验乙酸钠组在20d的时间内可将萘降解66.1%,菲的降解率可达60.7%,蒽含量削减43.2%,荧蒽、芘和BaP的降解率则分别为22.0%、15.5%和14.7%。原因可能是PAHs随着苯环数的增加,其水溶性逐渐降低,导致生物可利用性逐渐降低。因此,焦化废水处理过程厌氧池污泥中高环PAHs含量占主要部分,可能正是因为其相对低环PAHs难以被微生物降解。对同一种PAHs而言,4个降解组亦表现出差异,乙酸钠组的降解效率依然优于葡萄糖、曲拉通和苯酚组,苯酚组中萘、菲、蒽、荧蒽、芘和BaP的降解率分别为39.8%、38.8%、28.0%、8.3%、8.4%和6.7%,说明乙酸钠在焦化污泥降解体系是一种优良的共基质添加物,添加合适的共基质对PAHs的降解具有重要意义。综上所述,要实现焦化废水处理工程中高分子量PAHs的有效降解,需要选择优良的共基质和更长的降解时间。

3 结论

(1) 添加不同生长基质对BaP降解均有促进作用,在设计实验条件下,4种基质促进降解的能力依次为乙酸钠>曲拉通>葡萄糖>苯酚,在苯酚存在条件下,3个实验组促进能力依次为乙酸钠组>曲拉通组>葡萄糖组;实验结果表明,乙酸钠在焦化污泥降解体系是一种优良的共基质添加物。添加合适的共基质对PAHs的降解具有重要意义。分别对不同降解体系进行动力学模拟,BaP的降解结果回归均符合一级反应动力学方程。

(2) 在多种PAHs存在条件下,焦化厌氧污泥在共基质作用下对PAHs的降解具有选择性,优先降解萘、菲、蒽等低分子量PAHs,高分子量如芘、荧蒽和BaP则只有少量降解。研究表明,易降解基质对PAHs的降解有明显促进作用,可以利用这种方法在实际焦化废水处理过程中添加乙酸钠等基质,实现废水中PAHs的高效生物降解。

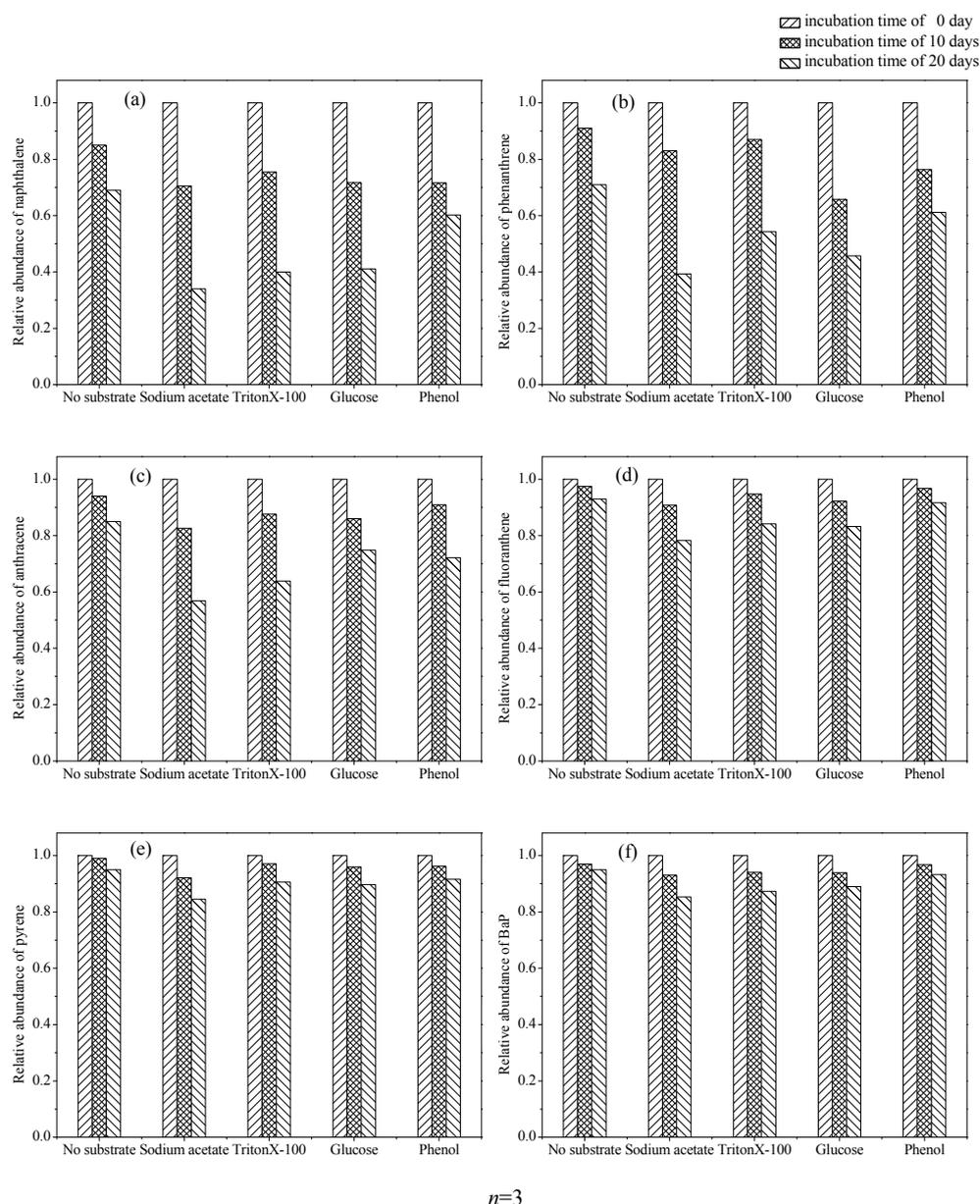


图4 不同降解体系萘 (a), 菲 (b), 蒽 (c), 荧蒽 (d), 芘 (e) 和 BaP (f) 的降解情况

Fig.4 The degradation of naphthalene (a), phenanthrene (b), anthracene (c), fluoranthene (d), pyrene (e) and BaP (f) in different biodegradation system

参考文献:

- BORJA R, GONZÁLEZ E, RAPOSO F, et al. 2002. Kinetic analysis of the psychrophilic anaerobic digestion of wastewater derived from the production of proteins from extracted sunflower flour [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(16): 4628-4633.
- BORJA R, MARTÍN A, RINCON B, et al. 2003. Kinetics for substrate utilization and methane production during the mesophilic anaerobic digestion of two phases olive pomace (TPOP) [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(11): 3390-3395.
- DAVE B P, GHEVARIYA C M, BHATT J K, et al. 2014. Enhanced biodegradation of total polycyclic aromatic hydrocarbons (TPAHs) by marine halotolerant *Achromobacter xylosoxidans* using Triton X-100 and β -cyclodextrin-A microcosm approach [J]. *Marine pollution bulletin*, 79(1): 123-129.
- FUCHEDZHIEVA N, KARAKASHEV D, ANGELIDAKI I. 2008. Anaerobic biodegradation of fluoranthene under methanogenic conditions in presence of surface-active compounds [J]. *Journal of hazardous materials*, 153(1): 123-127.
- HADIBARATA T, KRISTANTI R A. 2012. Fate and cometabolic degradation of benzo [a] pyrene by white-rot fungus *Armillaria* sp. F022 [J]. *Bioresource technology*, 107: 314-318.
- HUI P, HUA Y I N, JUN D, et al. 2012. Biodegradation of benzo [a] pyrene by *Arthrobacter oxydans* B4 [J]. *Pedosphere*, 22(4): 554-561.
- JUHASZ A L, NAIDU R. 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo [a] pyrene [J]. *International biodeterioration & biodegradation*, 45(1): 57-88.
- KUPPUSAMY S, THAVAMANI P, MEGHARAJ M, et al. 2016. Kinetics of PAH degradation by a new acid-metal-tolerant *Trabulsiella* isolated from the MGP site soil and identification of its potential to fix nitrogen and solubilize phosphorous [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 307: 99-107.
- LAZZARI L, SPERNI L, BERTIN P, et al. 2000. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes [J].

- Chemosphere, 41(3): 427-435.
- RENTZ J A, ALVAREZ P J J, SCHNOOR J L. 2008. Benzo [a] pyrene degradation by *Sphingomonas yanoikuyae* JAR02 [J]. *Environmental pollution*, 151(3): 669-677.
- TENG Y, LUO Y, PING L, et al. 2010. Effects of soil amendment with different carbon sources and other factors on the bioremediation of an aged PAH-contaminated soil [J]. *Biodegradation*, 21(2): 167-178.
- VON LAU E, GAN S, NG H K, et al. 2014. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies [J]. *Environmental pollution*, 184: 640-649.
- YAO L, TENG Y, LUO Y, et al. 2015. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Trichoderma reesei* FS10-C and effect of bioaugmentation on an aged PAH-contaminated soil [J]. *Bioremediation Journal*, 19(1): 9-17.
- YAP C L, GAN S, NG H K. 2010. Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils [J]. *Journal of hazardous Materials*, 177(1): 28-41.
- YE D, SIDDIQI M A, MACCUBBIN A E, et al. 1995. Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons by *Sphingomonas paucimobilis* [J]. *Environmental science & technology*, 30(1): 136-142.
- ZHANG Z, LO I M C. 2015. Biostimulation of petroleum-hydrocarbon-contaminated marine sediment with co-substrate: involved metabolic process and microbial community [J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 99(13): 5683-5696.
- 何苗. 1995. 杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究[D]. 北京: 清华大学环境科学与工程系: 50-121.
- 苏丹, 李培军, 王鑫, 等. 2007. 3 株细菌对土壤中萘和苯并[a]芘的降解及其动力学[J]. *环境科学*, 28(4): 913-917.
- 孙明明, 滕应, 骆永明. 2012. 厌氧微生物降解多环芳烃研究进展[J]. *微生物学报*, 52(8): 931-939.
- 徐荣, 张德明, 徐林. 2006. 城市污泥中苯并[a]芘的超声提取, 净化和检测[J]. *中国给水排水*, 22(2): 82-84.
- 张万辉. 2013. 焦化废水中典型有机污染物的识别及其在废水处理过程中的行为[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所: 20-85.
- 郑天凌, 骆苑蓉, 曹晓星, 等. 2006. 高分子量多环芳烃——苯并[a]芘的生物降解研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 12(6): 884-890.
- 中华人民共和国国家标准[S]. GB 16171-2012, http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201207/t20120731_234146.htm.
- 邹德勋, 骆永明, 滕应, 等. 2006. 多环芳烃长期污染土壤的微生物强化修复初步研究[J]. *土壤*, 38(5): 652-656.

Effects of Different Co-substrates on the Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Coking Sewage Sludge under Anaerobic Condition

WANG Ming¹, WU Haizhen^{1,2*}, LIU Lei¹, WEI Chaohai^{1,3}

1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. School of Biological Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

3. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China

Abstract: Coking wastewater contains various organic matter including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phenolics, benzene and other substances. Phenol is the main component of COD in coking wastewater and the main carbon source for the microbial utilization in biological treatment process. In order to enhanced the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coking wastewater treatment process, activated sludge was collected from an anaerobic tank of a coking wastewater treatment plant to studied the enhanced biodegradation and kinetics of benzo [a] pyrene (BaP) with phenol, glucose, sodium acetate, TritonX-100, and their combinations as cometabolic substrates, respectively. Moreover, the effects of the mentioned four substrates on the degradation processes of the mixtures of naphthalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene and BaP were also investigated. The results showed that the addition of enhanced substrates promote the degradation of BaP and there were significant differences occurred in the degradation rates in the presence of different co-substrates. Sodium acetate demonstrated the highest enhancement of degradation for BaP while 39.9% of BaP can be degraded in 30 days. However, 27.1% of BaP were removed by phenol which was the slowest among the four different substrates; Compared to single substrate group, the combination of phenol and sodium acetate group had the best performance on the biodegradation of BaP and the degradation rate is 50.0%. In different systems, the biodegradation of BaP are followed the first order reaction kinetics model. In the presence of the six PAHs, sodium acetate still had the best enhancement effect, Within 20 days, the biodegradation rates of naphthalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene and BaP are 66.1%, 60.7%, 43.2%, 22.0%, 15.5% and 14.7%, respectively. Coking sludge prefer to biodegrade low molecular weight PAHs, such as naphthalene, phenanthrene, anthracene. For high molecular weight PAHs, such as fluoranthene, pyrene and BaP, could be removed relatively less. This study results show that the addition of enhanced substrates had significant promoting effect on PAHs degradation and it is a potential method to realize high efficient biodegradation of PAHs by adding sodium acetate or other substrates in the process of actual coking wastewater treatment.

Key words: coking wastewater; anaerobic sludge; benzo [a] pyrene; polycyclic aromatic hydrocarbons; co-substrates degradation