

复合菌材料制备及其在底泥污染中的应用研究

徐菲菲¹ 祝建中^{1*} 吉玉高² 付 婷¹ 张 健² 丁 莹¹ 季 敏¹

(1.浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室河海大学环境学院,南京 210098;

2.江苏省农业节水 and 农村供水技术协会,南京 210098)

摘 要 采用固-液两相喷雾反应器在液相[枯草芽孢杆菌(K 菌)和光合细菌(G 菌)质量配合比为 1:5,含量 10%(wt,质量分数),聚丙烯酸钠含量 0.1%(wt,质量分数),营养剂含量 10%(wt,质量分数)]:复合非金属矿物(A)=1.0:0.5 条件下,制得固定化复合菌材料(ICM),并研究其对污染底泥及其上覆水体的处理效果。结果表明:ICM 能使上覆水体化学需氧量(COD)、氨氮量(NH₃-N)和总磷量(TP)的去除率分别达到 58.2%、39.7%和 50.0%,底泥颜色由黑色转变为黄褐色,臭味减轻,土壤环境得到改善,并对底泥的有机质去除率达到 58.3%,水质得到改善。

关键词 两相喷雾反应器,固定化复合菌材料,污染底泥

Study on preparation of immobilized compound bacteria material and its application in sediment pollution

Xu Feifei¹ Zhu Jianzhong¹ Ji Yugao² Fu Ting¹ Zhang Jian² Ding Ying¹ Ji Min¹

(1.Key Laboratory for Integrated Treatment & Resources Development on Shallow Lakes,

Ministry of Education, College of Environment of Hohai University, Nanjing 210098;

2.Agricultural Water-saving Technology Association and Rural Water Supply of Jiangsu Province, Nanjing 210098)

Abstract From the microbiological point of view, the solid liquid two-phase spray reactor was used when liquid phase composition (Bacillus subtilis (K bacteria) and photosynthetic bacteria ratio (G bacteria) 1:5, content 10wt%, sodium polyacrylate content 0.1wt%, nutrient content 10wt%): composite non metal mineral (A) = 1.0:0.5, immobilized compound bacteria material (ICM) was prepared. The treatment effect of material on polluted sediment and its overlying water was studied. The results showed that the removal rates of chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen (NH₃-N) and total phosphorus (TP) in the overlying water were 58.2%, 39.7% and 50.0% respectively. The color of sediment changed from black to yellow brown, the odor was reduced, the soil environment was improved, and the removal rate of organic matter reached 58.3%, indicating that the treatment of water was good.

Key words two phase spray reactor, immobilized compound bacteria material, polluted sediment

底泥是沉积在水体底部的泥状物,是水体生态系统的重要组成部分。底泥污染物质可直接或间接对底栖生物、上覆水生物产生致毒致害的作用,并通过生物富集和食物链放大等作用威胁陆地生物和人类的健康^[1-3]。污染底泥范围广、不确定因素多,一般治理技术根本不能解决。复合微生物是由多种微生物相互作用、相互影响的一个生物体^[4],通过新陈代谢快速分解泥中的有机物,去除含氮、硫的有毒、

有害物质,将其转化为氮气(N₂)、氨气(NH₃),同时分解有机物的营养物质,帮助底泥净化^[5-7]。

本研究采用固-液两相喷雾反应器在液相成分[枯草芽孢杆菌(K 菌)、光合细菌(G 菌^[8-10])、聚丙烯酸钠^[11]和营养剂^[12]]和固相成分复合非金属矿物(A)在一定质量配合比条件下制备固定化复合菌材料(ICM),并考察其对污染底泥处理中的效果。

基金项目:国家自然科学基金(51438006);水利部“948”项目(516009112);国家重大仪器设备开发专项经费(2014YQ060773);江苏省水利科技项目(2016044);The Graduate Research and Innovation Projects in Jiangsu Province(2014B39614)

作者简介:徐菲菲(1993-),女,硕士,主要研究方向为环境应用材料。

联系人:祝建中(1970-),男,博士,教授,主要从事环境应用材料研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

K 菌(200 亿 CFU/mL)、G 菌(50 亿 CFU/mL), 江苏绿科生物技术有限公司; 粘结剂: 聚丙烯酸钠, 南京荣华科学器材有限公司; 营养剂: 酵母膏 0.07% (wt, 质量分数, 下同)、牛肉膏 0.03%、蛋白胨 0.1%、葡萄糖 0.1%、氯化钠 0.05%、硫酸铵 0.02%、七水硫酸镁 0.02%、磷酸氢二钾 0.1%, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; A, 滕春生物有限公司。

固-液两相喷雾装置(直径 0.35m, 高度 0.65m), 实验室自制; 电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; 直筒旋桨式震动仪(LS1206B 型), 南京君灿仪器设备有限公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5200 型), 上海元析有限公司; 光学显微镜(CX23 型), 奥林巴斯株式会社; 扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型), 日本日立公司。

污染底泥及水体来自乌龙潭的一段缓流段水体, 相关指标初始值见表 1。

表 1 污染底泥及水体相关指标初始值

指标	底泥			上覆水体/(mg·L ⁻¹)		
	臭味	厚度/ cm	有机质 含量/%	化学需氧量 (COD)	氨氮含量 (NH ₃ -N)	总磷量 (TP)
数值	黑,刺鼻臭	15.00	1.27	40.63	2.90	0.24

1.2 样品的制备

1.2.1 GK 菌制备

称取 G 菌 0.1mL/50mL: K 菌 0.5mL/50mL 在质量配合比为 1:5, 采用电动搅拌器(RW 20 型, 德国 IKA 公司)混合, 即制得 GK 菌。

1.2.2 液相 GK 菌制备

称取 GK 菌含量 10% (wt, 质量分数, 下同), 聚丙烯酸钠含量 0.1%, 营养剂含量 10%, 采用电动搅拌器(RW 20 型, 德国 IKA 公司)混合, 即制得液相 GK 菌。

1.2.3 ICM 制备

称取固相载体 A: 液相配合比为 1.0:0.5, 采用固-液两相喷雾装置(实验室自制)混合, 即制得 ICM。

1.3 样品的测试

在 ICM 的投加量为 0.15g/50mL, 反应时间 3~4d, pH 为 7 左右, 反应温度为 30~40℃ 条件下, 采用 2 个直径为 10cm, 高为 50cm 的有机玻璃圆柱作为反应装置, 标记为样品 1 和样品 2, 分别加入

GK 菌、ICM。每个装置铺设简单处理的污染底泥 15cm, 上覆水体 30cm, 高 5cm。采用直筒旋桨式震动仪(LS1206B 型, 南京君灿仪器设备有限公司)模拟实际水体的波动, 每天测定上覆水体的化学需氧量(COD)、氨氮量(NH₃-N)和总磷量(TP)的指标, 并观察上覆水体的透明度、底泥颜色、味道和厚度并取样测底泥有机质, 并详细记录所测数据。

采用光学显微镜(CX23 型, 奥林巴斯株式会社)对样品进行观察。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本日立公司)对样品的形貌进行观察。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5200 型, 上海元析有限公司)对样品的吸附进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

ICM 的 SEM 图见图 1。从图可以看出, ICM 的表面密度较高, 这是粘性液体在天然矿物表面铺展, 大量的短杆菌和球菌被负载在材料的表面, 负载微生物的大小为 μm 级。由此说明微生物被有效地附着在天然矿物表面。



图 1 ICM 的 SEM 图

2.2 ICM 对上覆水体水质的处理分析

2.2.1 对 COD 的处理分析

ICM 处理上覆水体中 COD 的浓度变化曲线图见图 2。从图可以看出, 在 ICM 对上覆水体中 COD 处理前期, COD 的浓度呈增长态势, 在 7d 后, COD 浓度呈下降态势, 在 26d 后 COD 浓度趋于稳定, 经 ICM 处理的 COD 浓度最低为 16.984mg/L, 去除率达到 58.2%。这是由于 ICM 中微生物的生长繁殖有助于对底泥有机质的降解。

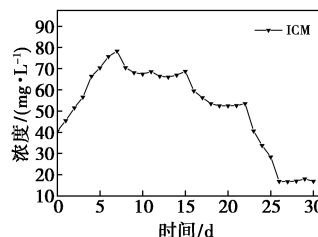


图 2 ICM 处理上覆水体中 COD 的浓度变化曲线图

2.2.2 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理分析

ICM 处理上覆水体中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度变化曲线见图 3。从图可以看出,在 ICM 对上覆水体中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 处理初期, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度呈上升态势,去除率不高,在处理 2d 至 21d, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度呈缓慢下降后又上升态势,21d 后呈快速下降态势,在 25d 及以后条件下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度呈平稳态势, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 1.75mg/L,去除率为 39.7%,进入平缓阶段。

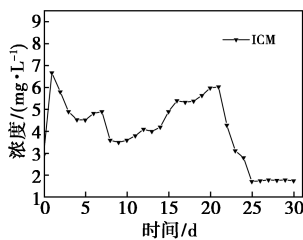


图 3 ICM 处理上覆水体中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度变化曲线图

2.2.3 对 TP 的处理分析

ICM 处理上覆水体中 TP 的浓度变化曲线见图 4。从图可以看出,在 ICM 处理上覆水体中 TP 的初期,TP 浓度呈上升态势,3d 至 6d 呈下降、上升态势,从 6d 后呈缓慢下降态势,至 22d 呈平稳态势,至 26d 条件下 TP 的浓度为 0.12mg/L,去除率达到 50.0%。这是因为 TP 一部分被复合非金属矿物吸附,并被固定化微生物吸收利用,另一部分被水体中或底泥中其他多种微生物吸收利用,促进了 ICM 对 TP 的处理效果。

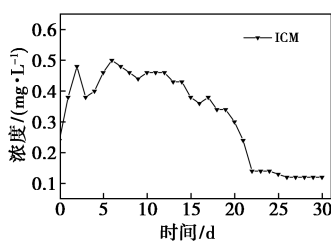


图 4 ICM 处理上覆水体中 TP 的浓度变化曲线图

2.3 ICM 对污染底泥的处理分析

2.3.1 物理性状分析

污染底泥初始颜色为黑色,并伴有恶臭,有机质为 1.27%。在 ICM 对污染底泥处理初期,污染底泥有臭味溢出;处理 10d 后,污染底泥臭味减轻,且能闻出微生物的味道;20d 后,可以看出部分底泥由黑色转变为黄褐色,厚度为 5cm;30d 后,底泥表面能明显看出微生物菌落,且有团粒状结构土壤出现,土壤环境得到改善,这主要是经 ICM 对污染底泥处理后,底泥的有机质得到分解,改良了土壤结构。

2.3.2 SEM 分析

ICM 处理后底泥的 SEM 图见图 5。从图可以看出,经 ICM 处理的底泥中,微生物除了有大量的 K 菌和 G 菌外,还发现了许多其他种类的微生物,可观察到簇拥的短杆菌和球菌,另外从底泥中还观察到带柄固着型的纤毛虫、钟虫等,说明经 ICM 处理后水质良好。

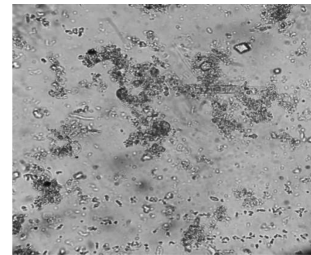


图 5 ICM 处理后底泥的 SEM 图

2.3.3 有机质降解率的分析

ICM 对底泥有机质的降解率曲线见图 6。从图可以看出,随着处理时间的增加,ICM 对底泥有机质的降解率呈增长态势,在处理 26d 条件下,ICM 对底泥有机质的降解率达到 58.3%,此后随着处理时间的增加,ICM 对底泥有机质的降解率呈平稳态势,降解基本达到平衡。主要因为 ICM 对底泥有机质处理后,底泥有机质在降解时产生有机酸和腐殖质,它们对部分底泥矿物进行溶解,从而促进矿物风化,更有利于养分被微生物利用,促进了底泥微生物种类的增多,以及数量的生长,促进了 ICM 对底泥有机质的降解效果。

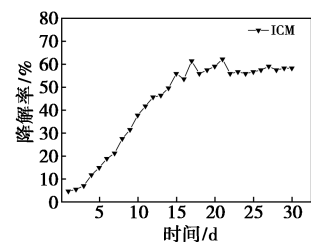


图 6 ICM 对底泥有机质的降解率曲线图

3 结论

(1)采用操作简单,成本低的两相喷雾法固定化技术,在液相成分(K 菌和 G 菌质量配比为 1:5,含量 10%,聚丙烯酸钠含量 0.1%,营养剂含量 10%):复合非金属矿物(A)的质量配比为 1.0:0.5 条件下,成功制得 ICM。

(2)制得的 ICM 表面密实,粘性液体在天然矿物表面铺展,且表面负载了大量的短杆菌以及球菌,

说明微生物被有效地附着在天然矿物表面。

(3) ICM 对上覆水体中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 去除率分别达到 58.2%、39.7% 和 50.0%；底泥颜色由黑色转变为黄褐色，臭味减轻，土壤环境得到改善，并对其有机质降解率达到 58.3%，表明处理后水质良好。

参考文献

- [1] 胡兰文, 陈明, 杨泉, 等. 底泥重金属污染现状及修复技术进展[J]. 环境工程, 2017, 35(12): 115-118.
- [2] 乔飞. 城市河流污染底泥处理技术探讨[J]. 环境与发展, 2017, 29(7): 44-45.
- [3] 薄录吉, 王德建, 颜晓, 等. 底泥环保资源化利用及其风险评价[J]. 土壤通报, 2013, 44(4): 1017-1024.
- [4] Parekh S, Vinci V A, Strobel R J. Improvement of microbial strains and fermentation processes[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, 54(3): 287-301.
- [5] Zheng D G, Lei A Y. Effect of lactobacillus supplementa-lion on growth and disease resisance in lilapia [J]. Journal of Southern Agriculture, 2011, 42(3): 328-331.
- [6] 邹文娟, 许晓慧, 王国武, 等. 光合细菌和枯草芽孢杆菌在污水处理中的应用[J]. 广东农业科学, 2010, 37(9): 199-201.
- [7] Rostron W M, Stuckey D C, Young A A. Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilisation media[J]. Water Research, 2001, 35(5): 1169-1178.
- [8] Longo M A, Novella I S, Garcia L A, et al. Comparison of bacillus subtilis and serratia marcescens as protease producers under different operating conditions[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 1999, 88(1): 35-40.
- [9] 姚斌, 金赞芳, 胡忠策, 等. 光合细菌对 2,4,6-三氯苯酚的降解特性研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(10): 1669-1675.
- [10] 刘军义, 罗兆飞, 李腾昌. 固定化浓缩光合细菌对氨氮降解作用的研究[J]. 水产科技情报, 2003, 30(5): 195-197.
- [11] Zemolin Gabriela P, Michele G, Zabet Giovanni L, et al. Immobilization of inulinase by solid-state fermentation using spray-drying technology [J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2012, 30(4): 409-416.
- [12] 史家梁, 徐亚同, 张胜章. 环境微生物学[M]. 上海: 华东师范大学, 1990, 13-359.

收稿日期: 2017-07-19

修稿日期: 2018-08-28

巧妙的分子设计让手性螺环骨架配体合成更简便

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室丁奎岭课题组长期致力于手性配体的设计、高效合成以及在不称催化反应中的应用研究, 该课题组曾以 SpinPHOX/Ir 为催化剂, 通过 α, α' -二(2-羟基亚芳基)酮的催化不对称氢化-缩酮化串联反应, 首次实现了手性芳香螺缩酮化合物的不对称催化合成, 并在此基础上发展了相应的系列螺环骨架手性双膦配体 SKP, 随后进一步改进了合成方法, 可以数十克的规模在实验室方便制备。目前, SKP 系列配体已在 Pd、Rh、Au、Cu 等金属催化的多个不对称烯丙基化、烯烃环丙烷化、联烯多组分烷氧羰化胺化、烯烃氢化、羰基的炔丙基化等反应中表现出优秀的催化活性和立体选择性。

受上述双膦配体 SKP 中螺缩酮骨架不对称催化合成策略的启发, 丁奎岭课题组最近设计并实现了光学活性环己烷稠合螺二氢茛苕骨架的高效、催化不对称合成。在该方法中, 两分子芳基甲醛与环己酮在 NaOH 作用下缩合首先得到 α, α' -二(亚芳基)酮, 后者通过 PHOX/Ir 催化的不对称氢化和 Lewis 酸 TiCl_4 促进的双重

Friedel-Crafts 反应, 以良好的总收率和最高 >99% 的 *e. e.* 值获得一系列手性环己烷稠合螺二氢茛苕骨架, 成功的关键是 Lewis 酸 TiCl_4 的选择, 确保了在酮的 Friedel-Crafts 反应过程中羰基 α -位的手性碳原子不会消旋。

需要特别指出的是, 配体合成的关键中间体可以通过一锅法高效制备, 再施以简单转化即可以 25g 的规模高效获得近乎光学纯的环己烷稠合螺二氢茛苕二酚 chf-SPINOL, 整个过程不需柱色谱纯化, 极大地方便了相应手性配体的实用合成。

以容易大量合成的 chf-SPINOL 为前体, 通过简单转化可方便地衍生得到手性单齿亚膦酰胺配体 6a~c 及 P-N-N 三齿配体 11。初步比较研究表明, 这些配体分别在 Rh、Ir 和 Au 催化的不对称氢化、氢酰化、[2+2] 环加成等反应中, 均表现出优秀的催化活性和对映选择性, 其性能水平与最好的同类配体或催化剂相当, 特别是在 (1S, 2S, 2'S)-11/Ir 催化的苯乙酮的氢化反应中, TON 可以达到 100 万, TOF 为 41666/h, 反应的对映选择性高达 98%, 展现出良好的应用潜力。 (新型)