

生物阴极强化生物电化学系统降解 2,4-二氯苯酚

杜敬敬, 刘浩, 严群*

(江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了生物阴极对生物电化学系统(BES)还原降解 2,4-二氯苯酚(2,4-Dichlorophenol, 简称 2,4-DCP)的强化作用。结果表明,用不同浓度的 2,4-DCP 驯化阴极微生物可有效提高其降解率;在生物阴极体系中 2,4-DCP 降解趋势曲线速率常数为 0.640,而非生物阴极体系仅为 0.321;同时,生物阴极还可增强 BES 系统降解 2,4-DCP 时的循环伏安曲线、功率密度曲线和极化曲线等电化学特性,进而强化 BES 对 2,4-DCP 的还原降解效率。

关键词: 生物电化学系统;2,4-二氯苯酚;生物阴极;电化学特性

中图分类号:X 592 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2014)06—0662—05

A Study on Biological Cathode Strengthening the Degradation of 2,4-Dichlorophenol by BES

DU Jingjing, LIU Hao, YAN Qun*

(School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this study, the enhancement of reductive degradation of 2,4-DCP at biocathode using BES was investigated. It was found that the removal efficiency could be improved with the 2,4-DCP acclimatization on biocathode microbes. Besides, the reaction rate constant of the degradation trend curve of 2,4-DCP reached 0.640 and 0.321 in the case of biocathode group and abiotic cathode group, respectively. Moreover, the introduction of biocathode could enhance the electrochemical characteristics of BES, namely, the cyclic voltammetry curve, power density curve and polarization curve, and finally led to the efficient degradation of 2,4-DCP.

Keywords: bioelectrochemical system, 2,4-dichlorophenol, biocathode, electrochemical characteristics

2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)是一种重要的有机中间体,主要用于生产农药除草剂、医药、助剂产品等,具有较强的挥发性和刺激性,对生物体有广谱毒性及诱突变性,现已被许多国家列为环境优先监

测的持久性有机污染物之一^[1]。

目前,2,4-DCP 常用的处理方法有物理吸附^[2-3],生物处理^[4-6],化学催化^[7]等,然而这些方法都存在着能耗高、效率低或二次污染等缺陷。生物电化学系

收稿日期:2013-11-14

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2012558);科技部水体污染控制与治理科技重大项目(2011ZX07301-002);江苏省高校科研成果产业化项目(JHB2011-29)。

*通信作者:严群(1972—),男,江苏泰兴人,工学博士,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为环境微生物技术。

E-mail:yanqun@jiangnan.edu.cn

统(BES)是一种生物催化剂在电极上进行氧化和/或还原反应的电化学系统^[8]。相对于传统的方法而言,BES因具有能耗小、运行成本低和环境可持续性等特性,因而越来越受各界的关注^[9-12]。迄今为止,BES在环境工程领域的应用已涵盖重金属回收^[13-14]、硝酸盐还原脱氮^[15],以及有机物的转化^[16]与还原脱氯^[11,9,17]等方面。通常,BES去除污染物可分别在阳极室或阴极室内进行,其中在BES阴极室中去除污染物又可采用生物阴极或非生物阴极两种形式。梁庆等采用BES生物阴极体系对2,4-DCP的降解进行了初步研究,但尚需对生物阴极强化2,4-DCP降解的机理进行深入探讨^[1]。

为了探究生物阴极对BES还原降解2,4-DCP的强化作用,本实验中从阴极微生物的驯化、生物阴极BES降解2,4-DCP的强化过程,以及配备生物阴极的BES系统的电化学特性等3个方面,进行了初步研究。

1 材料与方法

1.1 实验装置

BES主体由两块等大的半圆柱型有机玻璃组成,中间以阳离子交换膜(CMI-7000s,深圳越进公司制)隔开。两电极都有碳纤维(T70050C-12K,日本东丽公司制)和钛丝制作而成的碳刷,并以铜导线连接外接电阻组成外电路。单个电极室的有效容积约550 mL,并在电极室上固定饱和甘汞电极。

1.2 2,4-DCP驯化污泥

污泥驯化方法如下:将厌氧污泥置于1 000 mL的三角烧瓶中,加入2,4-DCP模拟废水,维持泥水混合液的MLSS在2 500 mg/L左右。混合液中2,4-DCP质量浓度从50 mg/L开始,每个质量浓度的驯化持续6 d。该质量浓度的驯化结束后,洗净污泥中的残留污染物及微生物代谢产物,然后进行下一质量浓度的驯化实验。以50、100、150 mg/L为污泥驯化的质量浓度梯度,并逐级提高三角烧瓶中2,4-DCP的质量浓度。

1.3 反应器的启动与运行

反应器阳极产电微生物是通过将污水处理厂的厌氧污泥上清液接种到阳极室逐步驯化富集^[8]。

取驯化污泥上层清液与阴极液按1:4的体积比混合均匀接种生物阴极,其中,阴极液含有2,4-DCP 100 mg/L、葡萄糖500 mg/L、微量元素和维生

素浓缩液若干^[9],配制溶液所用蒸馏水先煮沸除氧,药品溶解混匀之后再向溶液中曝氮气15 min。

1.4 分析方法

1.4.1 2,4-DCP及其产物 采用HPLC法(Ultimate 3000型,美国戴安公司制)。色谱柱型号为SunFire C18,5 μm,4.6 mm×150 mm,检测器是紫外检测器,检测波长为280 nm;柱箱温度为30 ℃;流动相是用超纯水配制的体积分数60%甲醇;体积流量为1.000 mL/min,进样量为20 μL。

1.4.2 脱氢酶活性(DHA) 采用TTC-常温萃取法测定^[20]。

1.4.3 BES中2,4-DCP的还原降解 2,4-DCP的还原降解趋势用指数衰减方程拟合(Origin 8.1,美国OriginLab): $C_t = y_0 + C_0 e^{-kt}$ 。其中 C_t 为2,4-DCP残留质量浓度(mg/L); t 为反应时间(d); C_0 为2,4-DCP初始质量浓度,约100 mg/L; k 为速率常数(d^{-1}); y_0 为系统偏差^[21]。

1.4.4 电流 电流(I)经欧姆定律($I=U/R$)计算所得。其中 U 为外电阻两端的电压, R 为外电阻的电阻值。外电阻两端的电压是利用数据采集系统(Keithley 2700型,美国吉时利公司制)每10 min采集一次。

1.4.5 循环伏安曲线 使用三电极式电化学工作站(CHI660D,上海辰华公司制)测定。测定时,分别以阴极为工作电极,阳极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。灵敏度0.01 A/V;扫描速率0.01 V/s。

1.4.6 功率曲线和极化曲线 利用变阻箱设定不同的外电路负载值以改变电路中的电流,记录电阻两端的电压、阳极及阴极电势,通过计算最终获得功率曲线和极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 逐级驯化污泥对其降解2,4-DCP的影响

图1为污泥经过不同质量浓度2,4-DCP梯度驯化后,2,4-DCP的降解过程及污泥中脱氢酶活性。如图1(a)所示,随着污泥驯化质量浓度梯度的逐级提高,2,4-DCP的去除率也在逐渐提升。其中,当2,4-DCP驯化质量浓度为150 mg/L时,污泥对其去除率达到最大值81.3%,而未经驯化污泥的2,4-DCP去除率仅为42.4%。

作为生物细胞内的一种氧化还原酶,脱氢酶是物质代谢和能量循环的关键,因而其活性大小可以

在一定程度上反映体系中微生物的代谢活性^[22]。图 1(b)为污泥经过不同质量浓度 2,4-DCP 梯度驯化后,污泥 24 h 的脱氢酶活性。如图所示,随着污泥驯化梯度的逐步提高,脱氢酶活性逐渐提高。其中,当 2,4-DCP 驯化质量浓度为 150 mg/L 时,脱氢酶活性达到最高,为 4 053 $\mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$,约是未驯化污泥 (1 469 $\mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$) 的 2.8 倍。

因而,采用不同质量浓度的 2,4-DCP 逐级驯化污泥,可提高其中微生物的代谢活性,进而可提高污泥对 2,4-DCP 的耐受和降解能力。

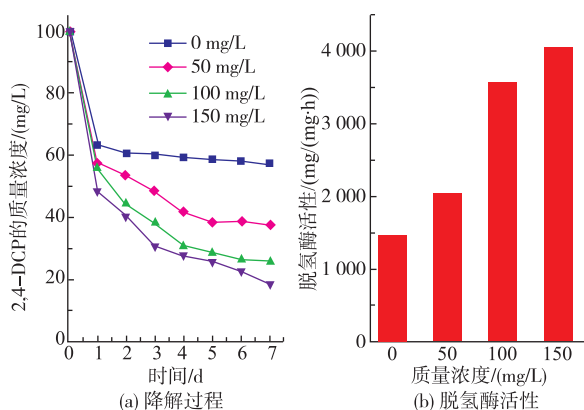


图 1 驯化污泥对 2,4-DCP 的降解过程

Fig. 1 Process of the reductive degradation of 2,4-DCP
2.2 BES 生物阴极及非生物阴极的还原降解 2,4-DCP 过程比较

2,4-DCP 在生物阴极组和非生物阴极组的还原降解过程如图 2 所示。

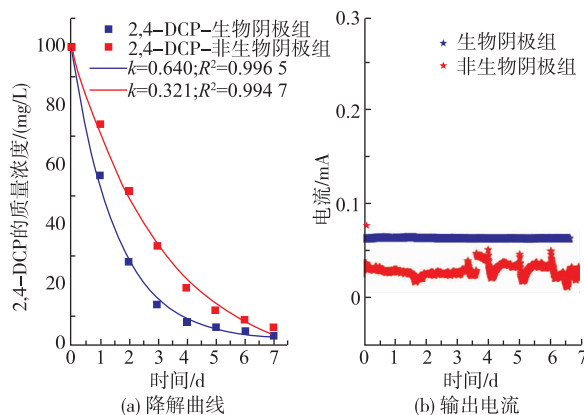


图 2 2,4-DCP 在生物阴极组和非生物阴极组的还原降解
Fig. 2 Reductive degradation of 2,4-DCP using BES with abiotic cathode and biocathode

如图 2(a)所示,随着 2,4-DCP 降解过程的运行,反应液中 2,4-DCP 的质量浓度逐渐降低。并且,

无论是生物阴极组还是非生物阴极组, BES 中 2,4-DCP 的质量浓度都呈现快速下降的趋势,并在第 7 天,生物阴极组和非生物阴极组反应体系中 2,4-DCP 的质量浓度分别达到最低值 3.5 mg/L 和 6.1 mg/L。由图 2(a)可知,生物阴极组 2,4-DCP 的降解曲线速率常数为 0.640,而非生物阴极组仅为 0.321。因此,与非生物阴极组相比,生物阴极组可达到更快的 2,4-DCP 降解速度。

图 2(b)是 2,4-DCP 在降解的过程中系统的输出电流。如图所示,在 2,4-DCP 降解的过程中,非生物阴极组的输出电流波动较大,平均为 0.04 mA;而生物阴极组的基本稳定在 0.06 mA 左右。一般来说,较高的输出电流意味着较高的电子转移速度和阴极底物的还原速率。由此可见,阴极室中微生物的引入可提高系统的输出电流,进而加快 2,4-DCP 的还原降解速率。

2.3 BES 还原降解 2,4-DCP 生物阴极和非生物阴极的电化学特性

作为一种应用比较广泛的电化学测试方法,循环伏安法可用于判断电极反应的可逆程度及反应活性等。BES 中 CV 测试则可用于检测阳极或阴极附近的化学或生物物质的氧化还原电势^[23]。图 3 是生物阴极组和非生物阴极组中 2,4-DCP (100 mg/L) 的 CV 曲线。

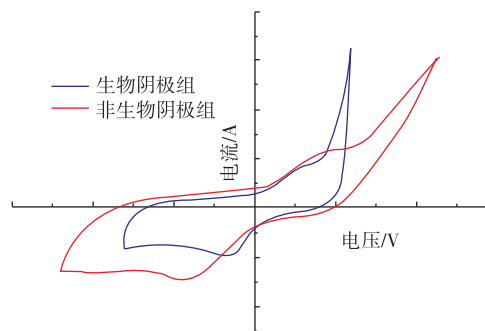


图 3 生物阴极组与非生物阴极组的 CV 曲线
Fig. 3 Cyclic voltammetry curve of biocathode and abiotic cathode

如图所示,在 -0.6~0.8 V 扫描范围内,生物阴极有且仅有一个明显的还原峰(峰 a),其峰值电压为 -0.15 V;而非生物阴极在 -1.2~1.2 V 的扫描范围内也只有一个明显的还原峰(峰 b),峰值电压为 -0.42 V,比非生物阴极高 0.27 V。所以 2,4-DCP 在生物阴极组比非生物阴极组还原电势高,更容易发生还原反应。因此,阴极微生物的引入可降低 2,4-

DCP 还原降解的能垒^[10]。

功率密度曲线和极化曲线皆是分析和描述生物燃料电池电化学性能的常见工具。其中,功率密度曲线的最高点的值即是 BES 的最大输出功率密度^[17],而线性极化曲线的斜率则为 BES 内阻^[24-25]。图 4 为应用 BES 还原降解 2,4-DCP 时的功率密度曲线和极化曲线。

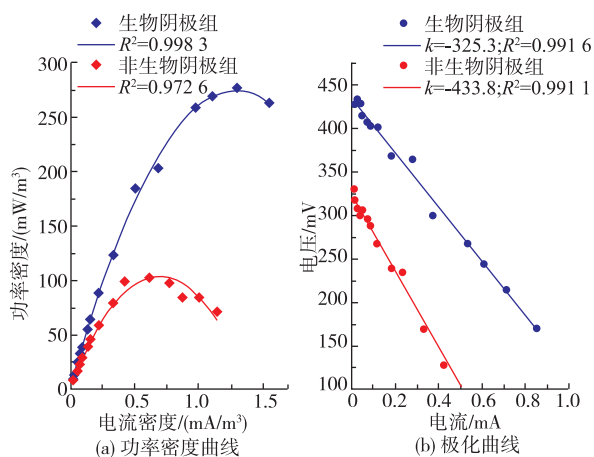


图 4 BES 的功率密度曲线和极化曲线

Fig. 4 Power density curve and polarization curve of BES

参考文献:

[1] 梁庆. 微生物电解转化水中 2,4-二氯苯酚的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011:28-45.

[2] 冯丽,葛小鹏,王东升,等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响[J]. 环境科学,2012,33(1):95-103.
FENG Li, GE Xiaopeng, WANG Dongsheng et al. Effect of pH value on the adsorption and degradation of 2,4-DCP by nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(1):95-103. (in Chinese)

[3] 覃业贤. 2,4-二氯酚废水处理的试验研究[J]. 安全与环境工程,2006,13(4):43-44,49.
QIN Yexian. Study on 2,4-Dichlorophenol wastewater treatment[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2006, 13(4):43-44,49. (in Chinese)

[4] Sahinkaya E, Dilek F B. Biodegradation of 4-CP and 2,4-DCP mixture in a rotating biological contactor (RBC)[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 31:141-147.

[5] 全向春,施汉昌,王建龙,等. 固定化氯酚降解菌强化 SBR 系统治理氯酚废水[J]. 中国环境科学,2002,22(2):132-136.
QUAN Xiangchun, SHI Hanchang, WANG Jianlong, et al. Treatment of chlorophenol contaminated wastewater using sequencing batch reactors supplemented with immobilized chlorophenol-degrading bacteria [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2):132-136. (in Chinese)

[6] Dixit A, Tirpude A J, Mungray A K, et al. Degradation of 2,4-DCP by sequential biological-advanced oxidation process using UASB and UV/TiO₂/H₂O₂[J]. *Desalination*, 2011, 272:265-269.

[7] 徐新华,刘永,卫建军,等. 纳米级 Pd/Fe 双金属体系对水中 2,4-二氯苯酚脱氯的催化作用[J]. 中国催化学报,2004,25(2):138-142.
XU Xinhua, LIU Yong, WEI Jianjun, et al. Catalytic dechlorination of 2,4-Dichlorophenol in water by nanoscale Pd/Fe bimetallic system[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(2):138-142. (in Chinese)

[8] Rabaey K, Rodriguez J, Blackall L L, et al. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities [J]. *International Society for Microbial Ecology*, 2007, 1(1):9-18.

如图 4(a)所示,当 BES 电流密度为 1.29 mA/m³ 时,生物阴极组的最大输出功率密度分别约为 280 mW/m³,而非生物阴极组的最大功率密度仅为 103 mW/m³ (此时电流密度为 0.61 mA/m³)。如图 4 (b)所示,生物阴极组和非生物阴极组的 BES 的极化曲线皆呈线性。其中,非生物阴极组电阻为 433.7 Ω,而生物阴极组的内阻仅为 312.3 Ω。这表明,阴极微生物的引入可提高系统的最大功率密度,并可降低系统的内阻。

3 结语

研究结果表明,BES 中阴极微生物的引入不仅可提高系统对 2,4-DCP 的去除效率,也可增强其电化学性能,包括提高系统的最大输出功率,降低 2,4-DCP 还原降解对应的氧化还原电位和内阻。总之,BES 阴极微生物的引入可强化 BES 对 2,4-DCP 的还原降解过程。

目前,2,4-DCP 的降解过程中,阴极微生物的种类,及其在 BES 系统物质传递和能量循环中的具体作用尚不明确,因而还需对生物阴极强化 BES 降解 2,4-DCP 的机理作深入研究。

- [9] Srikanth S, Venkateswar R M, Mohan S V. Microaerophilic microenvironment at biocathode enhances electrogenesis with simultaneous synthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA) in bioelectrochemical system (BES) [J]. **Bioresource Technology**, 2012, 125:291–299.
- [10] Sun F, Liu H, Liang B, et al. Reductive degradation of chloramphenicol using bioelectrochemical system (BES): A comparative study of abiotic cathode and biocathode [J]. **Bioresource Technology**, 2013, 143:699–702.
- [11] Mu Y, Rozendal R A, Rabaey K, et al. Nitrobenzene removal in bioelectrochemical systems [J]. **Environmental Science & Technology**, 2009, 43(22):8690–8695.
- [12] Sun M, Reible D D, Lowry G V, et al. Effect of applied voltage, initial concentration, and natural organic matter on sequential reduction/oxidation of nitrobenzene by graphite electrodes [J]. **Environmental Science & Technology**, 2012, 46(11):6174–6181.
- [13] Baek K, Kasem N, Ciblak A, et al. Electrochemical removal of selenate from aqueous solutions [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2013, 215–216:678–684.
- [14] Tandukar M, Huber S J, Onodera T, et al. Biological chromium (VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell [J]. **Environmental Science & Technology**, 2009, 43:8159–8165.
- [15] Cheng K Y, Ginige M P, Kaksonen A H. Ano-cathophilic biofilm catalyzes both anodic carbon oxidation and cathodic denitrification [J]. **Environmental Science & Technology**, 2012, 46(18):10372–10378.
- [16] 张雨薇, 杨雪鹏, 魏东芝, 等. 生物电化学法转化甘油生产 1,3-二羟基丙酮 [J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(3):266–270.
ZHANG Yuwei, YANG Xuepeng, WEI Dongzhi, et al. Bio-electrochemical synthesis of 1,3-dihydroxyacetone from glycerol [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(3):266–270. (in Chinese)
- [17] 杨婷. 生物电化学系统处理 4-氯酚废水的实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012:39–47.
- [18] Wang A J, Cheng H Y, Liang B, et al. Efficient reduction of nitrobenzene to aniline with abiocatalyzed cathode [J]. **Environmental Science & Technology**, 2011, 45(23):10186–10193.
- [19] Liu W, Huang S, Zhou A, et al. Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2012, 37(18):13859–13864.
- [20] 胡子斌. 脱氢酶活性常温萃取测定法及应用 [J]. 工业水处理, 2001, 21(10):29–31.
HU Zhibin. Normal temperature extraction for the determination of TTC-dehydrogenase activity and its application [J]. **Industrial Water Treatment**, 2001, 21(10):29–31. (in Chinese)
- [21] 孙飞, 王爱杰, 严群, 等. 生物电化学系统还原降解氯霉素 [J]. 生物工程学报, 2013, 29(2):161–168.
SUN Fei, WANG Aijie, YAN Qun, et al. Reductive degradation of chloramphenicol in bioelectrochemical system [J]. **Chinese Journal of Biotechnology**, 2013, 29(2):161–168. (in Chinese)
- [22] Kardos L, Juhasz A, Palko G Y, et al. Comparing of mesophilic and thermophilic anaerobic fermented sewage sludge based on chemical and biochemical tests [J]. **Applied Ecology & Environmental Research**, 2011(3):293–302.
- [23] 王井玉. 以苯酚为燃料的双室微生物燃料电池产电及去污性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2012:41–46.
- [24] Zhao F, Slade R C, Varcoe J R. Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective [J]. **Chemical Society Reviews**, 2009, 38(7):1926–1939.
- [25] Zhu G C, Onodera T, Tandukar M, et al. Simultaneous carbon removal, denitrification and power generation in a membrane-less microbial fuel cell [J]. **Bioresource Technology**, 2013, 146:1–6.
- [26] Logan B E, Hamelers B. Microbial fuel cells: methodology and technology [J]. **Environmental Science & Technology**, 2006, 40:5181–5192.