DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201802035

生物阴极 BES 降解对硝基苯酚影响因素研究

王欣宇,赵 鑫,梅晓雪,邢德峰,任南琪

(哈尔滨工业大学 环境学院,哈尔滨 150090)

摘 要: 为研究生物阴极微生物电化学系统(biocathode bioelectrochemical system, Bioc-BES)对硝基芳香烃降解在实际生产中的应用,分析了外加电压、磷酸盐缓冲溶液浓度(PBS)、外电阻对对硝基苯酚(PNP)降解的影响.结果表明,在外电阻为 10 Ω 时,随着外加电压由 0.2 V 增加到 0.6 V,PNP 去除速率常数由(0.024 ±0.005) h^{-1}增加到(0.098 ±0.001) h^{-1},0.5 V 是 PNP 去除最佳外加电压.当磷酸盐缓冲溶液浓度由 10 mmol/L 增加到 200 mmol/L,PNP 去除速率常数由(0.039 ±0.004) h^{-1}增加到(0.071 ±0.011) h^{-1},50 mmol/L 磷酸盐缓冲液浓度为最适 PNP 去除浓度.外电阻由 1 Ω 增加到 100 Ω 对 PNP 的去除没有显著影响.表明生物阴极 BES 降解 PNP 具有良好的环境适应力,生物阴极 BES 为 PNP 生物降解提供了新的途径.

关键词: 生物阴极微生物电化学系统;对硝基苯酚去除;外加电压;缓冲液浓度;外电阻

中图分类号: TU378.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)02-0027-05

Influence factors for *p*-nitrophenol degradation in biocathode bioelectrochemical system

WANG Xinyu, ZHAO Xin, MEI Xiaoxue, XING Defeng, REN Nanqi

(School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To determine the influence factors of biocathode bioelectrochemical system (bioc-BES) used for *p*-nitrophenol (PNP) degradation in actual production, the effects of applied voltage, PBS concentrations, and external resistance on the PNP removal were studied. The results showed that when external resistance was 10 Ω, with the increase of applied voltage from 0.2 V to 0.6 V, the PNP degradation rate constant increased from (0.024 ±0.005) h^{-1} to (0.098 ±0.001) h^{-1}, and 0.5 V was the best applied voltage for PNP removal. With the phosphate buffer solution concentration increasing from 10 mmol/L to 200 mmol/L, the PNP degradation rate constant increased from (0.039 ±0.004) h^{-1} to (0.071 ±0.011) h^{-1}, and 50 mmol/L was optimal for PNP removal. The external resistance, which increased from 1 Ω to 100 Ω, had no obvious difference on PNP removal. These results indicated that the biocathode BES is well adaptable for environment and able to provide a theoretical basis for efficient PNP removal in practical wastewater treatment.

Keywords: biocathode bioelectrochemical system (bioc-BES); PNP removal; applied voltage; phosphate buffer solution concentration; external resistance

硝基芳香烃类化合物中硝基的存在使其具有较强的生物降解抗性[1].对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)可能是其中最重要的单硝基酚,每年的用量很大[2],常被用作农药、医药、染料等精细化学品的中间体,对植物、动物和人类都有毒害,由于其具有三致作用而成为优先处理污染物[3],因此,含 PNP 废水在排放之前需要被处理.利用生物电化学系统(bioelectrochemical system,BES)处理 PNP 在目前处理技术中具有很大的潜力[4].BES 技术是利用具有电化学活性的微生物催化在阳极或阴极上的氧化或还原反应,近十年来获得了广泛的关注[5-6].目前,BES 被认为是一种有效且低成本的去除各种污染物的技术[7].相对于物理化学和生物学方法,生物阴极 BES 应用于 PNP 处理具有高效率、低成本等优点引起关注[8-9].

很多环境因素影响 BES 的性能,外加电压能够改变 BES 中阴极电势,目前在 BES 降解 PNP 的研究中,电极电势通常设定为固定值[4].已有研究表明,在 MEC 生物合成磷化氢过程中,适宜的电势可提高相关酶的活性,促进生物合成[10].一定强度的电流有利于生物膜的生成,但过高电流会导致细胞膜的破裂[11].外加电压对促进 BES 降解 PNP 起着重要的作用[12].磷酸盐缓冲液(phosphate buffer solution, PBS)在 BES 中能够提供导电性并保证 pH 稳定,在双室反应器中更加重要[13-14].外电阻改变

收稿日期: 2018-02-07
基金项目: 国家水资源与水环境重点实验室项目(2013DX01)
作者简介: 王欣宇(1978—),女,博士研究生;
邢德峰(1977—),男,教授,博士生导师;
任南琪(1959—),男,博士生导师,中国工程院院士
通信作者: 任南琪,rnq@hit.edu.cn

能够改变 BES 中平均电流[15]. 目前 PBS 浓度和外电阻对 Bioc – BES 降解 PNP 的研究仍然缺乏.

为了提高生物阴极 BES 对 PNP 的降解,需要进一步优化运行参数. 本研究中利用葡萄糖作为共基质,在双室反应器中考察外加电压、PBS 浓度和外电阻对 PNP 去除的影响,找到 PNP 去除率和外加电压、PBS 浓度和外电阻之间的关系,为生物阴极 BES 在 PNP 处理实际工程应用中的高效运行提供理论依据.

1 实 验

1.1 反应器构型及实验设计

双室 BES 系统(Bioc-BES)由 H 型有机玻璃反应器构成,以阳离子交换膜分隔(CMI7000, Membranes International Inc., USA). 碳刷作为电极,由铜导线连接 10 Ω 电阻形成闭合电路,外加电压 0.5 V,接种生活污水(哈尔滨文昌污水处理厂)于阳极室和阴极室启动反应器. 参比电极(0.247 V VS SHE,上海雷磁,中国)固定于阴极室记录阴极电势变化.

反应器以 fed – batch 模式启动,阳极以乙酸钠为碳源,阴极以葡萄糖为碳源并加入 20 mg/L PNP 为目标物,以生活污水为菌源同时启动反应器阴极和阳极. 每 3 d 更换阳极和阴极培养液. 所有的测试都是用 1 个 batch 循环来操作的,两次更换 PNP 模拟废水之间的运行过程为 1 个 batch,阳极和阴极培养液同时更换. 接种 3 周后,当反应器阴极电势达到 –0.9 V、电流达到 1 mA 时表示启动成功,PNP 在 BES 系统被还原成对氨基苯酚(*p*-aminophenol, PAP)[12]. 使用 HPLC – MS 对 PNP 降解产物进行分析,降解产物为对氨基苯酚(PAP).

在 PNP 质量浓度为 50 mg/L、PBS 浓度为 50 mmol/L、外电阻为 10 Ω 条件下,外加电压调整为 0.2,0.3,0.4,0.5,0.6 V,测定 PNP 质量浓度和 PAP 质量浓度. 每个设定稳定运行 12 h 后开始实验. PBS 浓度对 PNP 去除影响实验设定 PBS 浓度为 10,25,50,100,200 mmol/L,测定 PNP 质量浓度和 PAP 质量浓度,PNP 初始质量浓度 30 mg/L,外电阻为 10 Ω. 外电阻对 PNP 去除影响设定外电阻为 1,50 和 100 Ω. PNP 初始质量浓度为 30 mg/L,PBS 浓度为 50 mmol/L. 每个设定稳定运行 12 h 后开始实验. 每组实验重复 3 次,培养温度为(25 ± 2)℃.

1.2 模拟 PNP 废水

阴极培养液采用 PNP 模拟废水,将 PNP、葡萄糖(1 g/L)溶于 50 mmol/L PBS(KCl 0.13 g/L, NH_4Cl 0.31 g/L,Na_2HPO_4 4.58 g/L,NaH_2PO_4 2.45 g/L)中,加入维生素母液 5 mL/L,微量元素母液12.5 mL/L;阳极室营养液为 1.68 g/L 乙酸钠、维生素母液和微量元素母液溶于 50 mmol/L PBS 中.

1.3 分析方法

PNP 质量浓度测定和 PAP 质量浓度测定采用高效液相色谱法(model – e2695, Waters Co., USA)[12]. PNP 降解速率方程为 $\rho = \rho_0 e^{-kt}$. PAP 生成速率方程为 $\rho = \rho_0(1 - e^{-kt})$. 其中 ρ(mg/L)代表 PNP 或 PAP 随时间(h)的质量浓度,ρ_0(mg/L)是初始 PNP 质量浓度或者能够转化的 PAP 理论值,PNP 降解速率常数和 PAP 生成速率常数 k(h^{-1})计算通过软件 Origin 9.0 完成.

阴极电势和外电阻两端电压由数据记录仪自动采集保存(Keithley Co., Ltd., USA),间隔时间 10 min. 电流密度计算通过欧姆定律以 300 mL 体积计算获得. PNP 去除率通过进水和出水浓度的差值进行计算,PAP 生成率通过理论最大值和实际值进行计算.

2 结果及讨论

2.1 外加电压对 Bioc-BES 降解 PNP 的影响

外加电压由 0.2 V 升高到 0.6 V,稳定阴极电势由 –0.75 V 降低至 –1.14 V(图 1),这表明阴极还原 PNP 能力增强. 外加电压为 0.6 V 时的阴势电势出现了波动,说明阴极生物膜在 0.6 V 电压下,其生物活性受到了电压的影响. 电流密度随着外加电压的升高而升高(图 2),在反应结束时达到稳定,外加电压为 0.6 V 时,生物阴极电流密度达到最高值 3.47 A/m^3. 阳极室中基质乙酸钠的转化率差别不大.

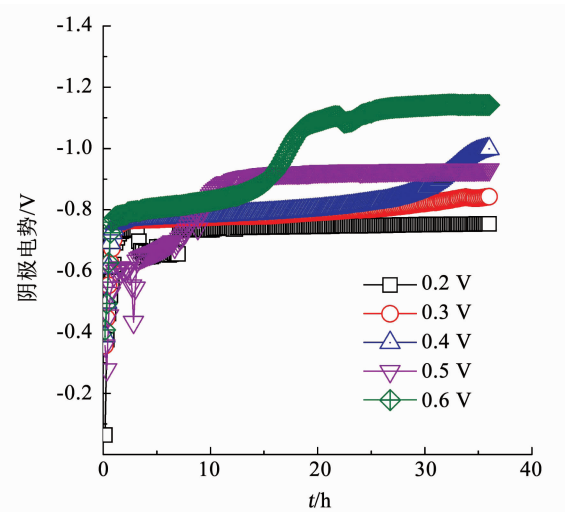


图 1 不同外加电压(0.2 ~ 0.6 V)时 BES 阴极电势

Fig. 1 Cathode potential under different applied voltages(0.2 – 0.6 V)

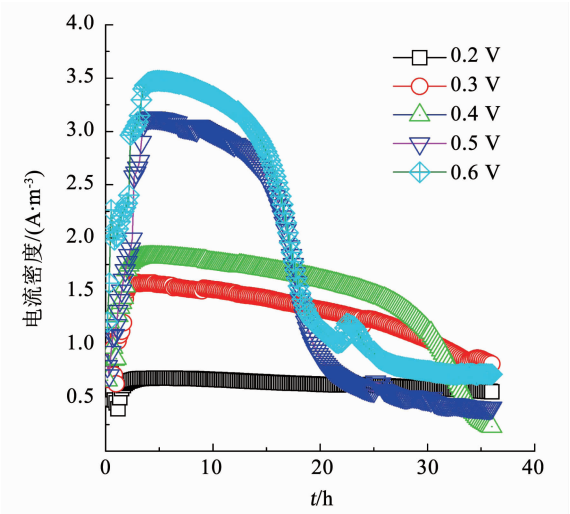


图 2　不同外加电压(0.2 ~ 0.6 V)时 BES 电流密度

Fig. 2　Current density under different applied voltages(0.2 – 0.6 V)

PNP 降解速率常数随着外加电压的增加而增加(图 3). 外加电压由 0.2 V 升高到 0.6 V 时,PNP 降解速率常数由(0.024 ± 0.005) h^{-1} 升高到(0.098 ± 0.001) h^{-1},36 h 时其 PNP 去除率由 58.9% 升高到 96.6%. 尤其注意的是外加电压为 0.5 V 时 PNP 降解速率常数为(0.096 ± 0.002) h^{-1},与 0.6 V ((0.098 ± 0.001) h^{-1})时无显著差别. 已有研究表明,在高电压下微生物的细胞膜受到破坏,导致生长和新陈代谢缓慢,抑制了生物阴极的效率[16],因此,0.5 V 是本研究中 PNP 降解最佳的运行电压.

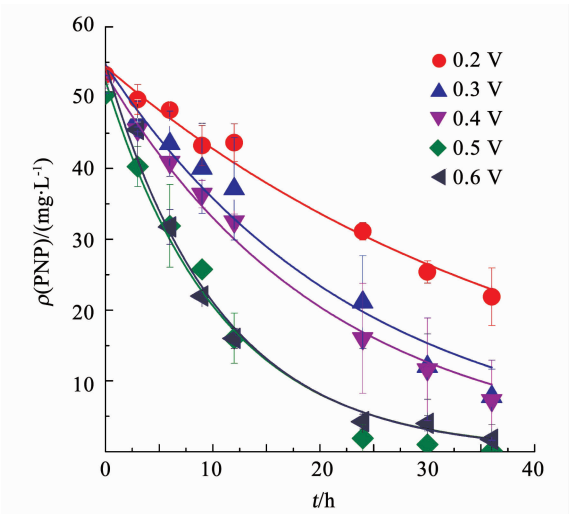


图 3　不同外加电压下 Bioc-BES 对 PNP 降解

Fig. 3　PNP degradation under different applied voltages

PAP 的生成也符合一级反应动力学方程. 随着外加电压由 0.2 V 升高到 0.6 V,还原产物 PAP 的生成速率常数由(0.023 ± 0.001) h^{-1} 升高到(0.098 ± 0.007) h^{-1}(图 4),0.5 V 时 PAP 的生成速率常数为(0.086 ± 0.009) h^{-1},比 PNP 降解速率常数低,这说明外加电压的升高有利于 PAP 的生成. 考虑到阴极电势变化趋势,可以推测出在生物阴极 BES 中,合适的外加电压能够提高 PNP 的处理效率,过高的外加电压会抑制阴极微生物的活性. 外加电压的增加导致了阴极电位的降低,不同的阴极电位影响阴极生物电化学效率并形成了不同阴极生物群落结构[6]. 而在较低的阴极电位下(外加电压 0.6 V) PNP 还原反应速率较快,产生的原因可能为高的外加电压提高了系统中电子转移速率,因而促进了 PNP 还原速率.

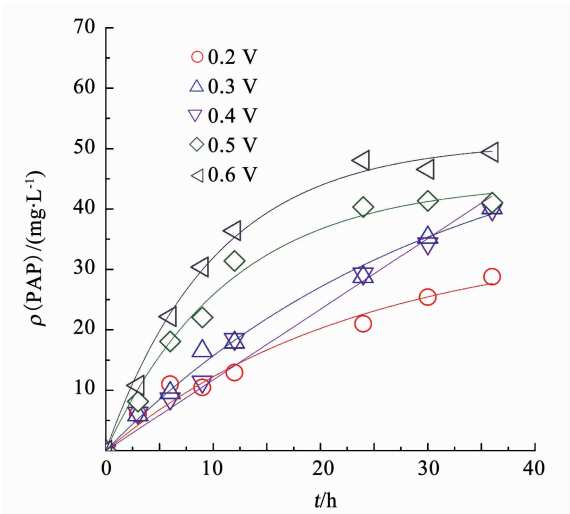


图 4　不同外加电压下 Bioc-BES PAP 生成

Fig. 4　PAP formation under different applied voltages

2.2　PBS 浓度对 PNP 降解的影响

PBS 缓冲溶液对 BES 系统的稳定运行发挥了重要的作用,不仅稳定 pH,并且提供足够的电导率保证氢质子的交换,实现电极之间的氧化还原反应. 此 BES 系统在 PNP 质量浓度为 35 mg/L、葡萄糖质量浓度为 0.5 g/L 条件下,PBS 浓度由 10 mmol/L 增加到 200 mmol/L 时,阴极电势呈下降趋势,PBS 浓度越高,阴极电势越低(图 5). 阴极电势改变说明阴极生物膜活性受到了 PBS 浓度的影响.

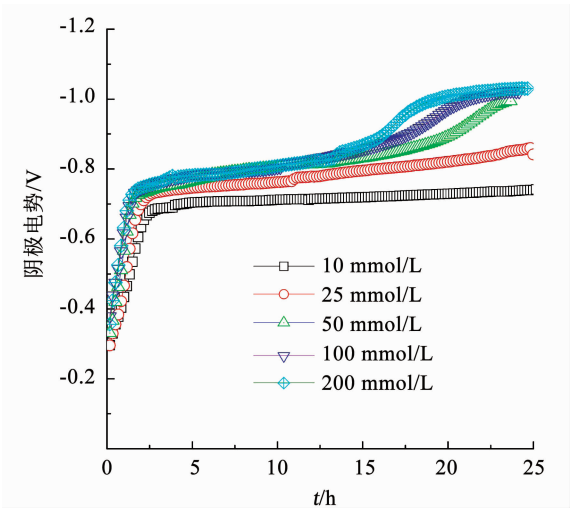


图 5　PBS 浓度对 Bioc-BES 阴极电势的影响

Fig. 5　Effects of PBS concentration on cathode potential

PNP 去除率与 PAP 生成率均随 PBS 浓度的升

高而分别由(65.2 ± 7.2)% 和(73.1 ± 8.4)% 提高到(93.6 ± 1.6)% 和(93.5 ± 5.6)%. PNP 降解速率常数由(0.039 ± 0.004) h^{-1} 增加到(0.071 ± 0.011) h^{-1} (图 6). PNP 的降解速率在 10 与25 mmol/L PBS 条件下统计学上无明显差异($P > 0.05$),PAP 的生成率在 50,100 及 200 mmol/L PBS 条件下统计学上无明显差异($P > 0.05$). 而10,25 mmol/L PBS 时的 PNP 生成率与 50,100, 200 mmol/L PBS 条件下的 PNP 生成率两两比较均有显著差异($P < 0.05$). 这些结果表明,过高或过低的电导率或限制 BES 性能[17],本研究中最适 PBS 浓度为 50 mmol/L.

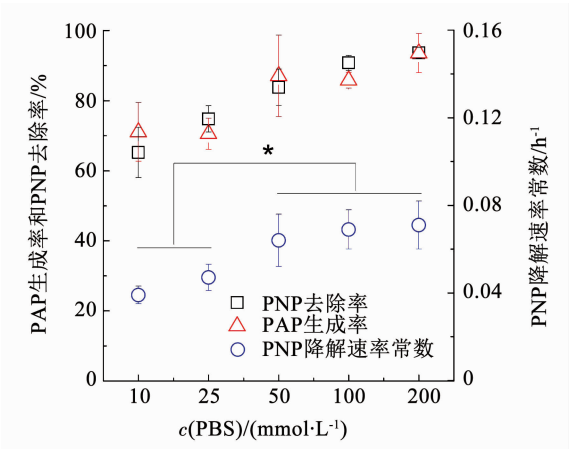


图 6 PBS 浓度对 Bioc-BES PNP 降解的影响

Fig. 6 Effects of PBS concentration on PNP removal

2.3 外电阻对 PNP 去除的影响

图 7 表明外电阻在 1,50 和 100 Ω 时,阴极电势几乎没有变化,而电流密度则随着外电阻增加而减小,且在外电阻较大时(100 Ω),电流比较平稳. 而 PNP 降解速率常数分别为(0.068 ± 0.008),(0.066 ± 0.009)和(0.071 ± 0.011) h^{-1},24 h 时 PAP 生成率为(97.9 ± 0.6)%,(97.0 ± 1.0)% 和(96.5 ± 1.1)%(图 8). 这表明外电阻在 1 ~ 100 Ω 范围内对 PNP 去除速率常数和 PAP 生成率几乎无显著影响.

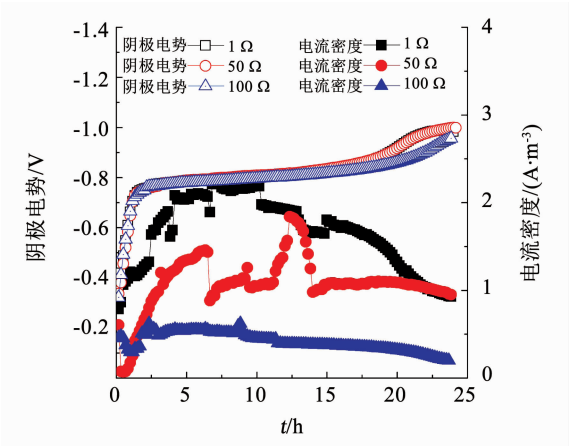


图 7 外电阻对阴极电势和电流密度的影响

Fig. 7 Effects of external resistance on cathode potential and current density

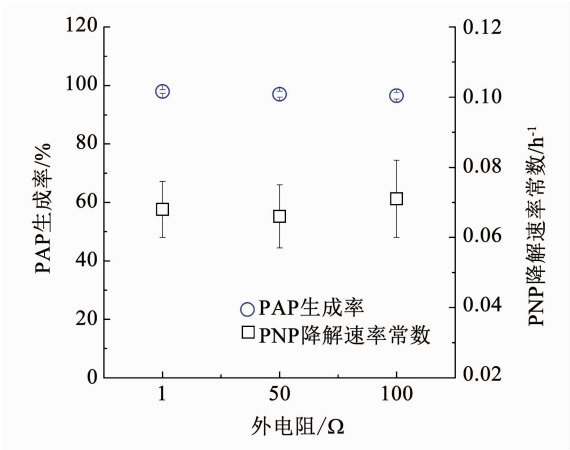


图 8 外电阻对 PNP 降解的影响

Fig. 8 Effects of external resistance on PNP removal

2.4 葡萄糖在 PNP 去除中作用

在以前研究中,以碳酸氢钠作为碳源时(0.5 V 外加电压,50 mg/L PNP) PNP 降解速率常数为(0.029 78 ± 0.003 39) h^{-1}[12]. 本研究中以葡萄糖为碳源时(0.5 V 外加电压,50 mg/L PNP) PNP 降解速率常数升高了约 3 倍. 这表明葡萄糖能够促进 PNP 的降解. 葡萄糖的存在不仅作为碳源为阴极生物膜生长代谢提供足够的能量,更能产生更多的电子以供 PNP 还原. 碳源不同导致阴极生物膜的不同,葡萄糖为碳源时比以碳酸氢钠为碳源时能富集到更多的有利于硝基芳香烃类还原的微生物群落[5],因此,葡萄糖的存在促进了 PNP 在生物阴极 BES 中的还原.

3 结 论

1) 外加电压影响了生物阴极对 PNP 的生物电化学还原和产物 PAP 的生成效率. 随着外加电压的升高,PNP 降解速率和 PAP 生成速率随着升高. 生物阴极 BES 去除 PNP 的最佳运行参数为外加电压 0.5 V.

2) PBS 浓度影响 PNP 在 BES 中还原,最佳 PBS 浓度为 50 mmol/L. 葡萄糖的存在促进了 PNP 的还原.

参考文献

[1] SUJA E, NANCHARAIAH E Y V, VENUGOPALAN V P. p-Nitrophenol biodegradation by aerobic microbial granules [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2012, 167: 1569. DOI: 10.1007/s12010 - 012 - 9594 - y

[2] SAHOO N K, PAKSHIRAJAN K, GHOSH P K. Biodegradation of p-nitrophenol using arthrobacter chlorophenolicus A6 in a novel upflow packed bed reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190: 729. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.106

[3] KUSCUÖ S, SPONZA D T. Performance of anaerobic baffled reactor (ABR) treating synthetic wastewater containing p-nitrophenol [J].

Enzyme and Microbial Technology, 2005, 36(7): 888. DOI: 10.1016/j. enzmictec. 2005. 01. 001

[4] SHEN J Y, FENG C C, ZHANG Y Y, et al. Bioelectrochemical system for recalcitrant p-nitrophenol removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 209/210: 516. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2011. 12. 065

[5] LIANG B, CHENG H Y, NOSTRAND J D V, et al. Microbial commol/Lunity structure and function of nitrobenzene reduction biocathode in response to carbon source switchover [J]. Water Research, 2014, 54:137. DOI: 10. 1016/j. watres. 2014. 01. 052

[6] KONG D Y, YUN H, CUI D, et al. Response of antimicrobial nitrofurazone-degrading biocathode commol/Lunities to different cathode potentials[J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 951. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2017. 06. 056

[7] YUN H, KONG D Y, LIANG B, et al. Response of anodic bacterial commol/Lunity to the polarity inversion for chloramphenicol reduction[J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 666. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2016. 09. 047

[8] SHEN J Y, XU X P, JIANG X B, et al. Coupling of a bioelectrochemical system for p-nitrophenol removal in an upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. Water Research, 2014, 67: 11. DOI: 10. 1016/j. watres. 2014. 09. 003

[9] LOU S, JIANG X B, CHEN D, et al. Enhanced p-nitrophenol removal in a membrane-free bio-contact coupled bioelectrochemical system [J]. Rsc Advances, 2015, 5(34): 27052. DOI: 10. 1039/C4RA 17218C

[10] LIU W, NIU X J, CHEN W Y, et al. Effects of applied potential on phosphine formation in synthetic wastewater treatment by microbial electrolysis cell (MEC) [J]. Chemosphere, 2017, 173: 172. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2017. 01. 006

[11] WANG K, SHENG Y X, CAO H B, et al. Impact of applied current on sulfate-rich wastewater treatment and microbial biodiversity in the cathode chamber of microbial electrolysis cell (MEC) reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 150. DOI:/10. 1016/j. cej. 2016. 07. 106

[12] WANG X Y, XING D F, REN N Q. p-Nitrophenol degradation and microbial commol/Lunity structure in a biocathode bioelectrochemical system [J]. RSC Advances, 2016, 6: 89821. DOI: 10. 1039/c6ra17446a

[13] ROZENDAL R A, HAMELERS H V M, BUISMAN C J N. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 5206. DOI: 10. 1021/es060387

[14] SLEUTELS T H J A, LODDER R, HAMELERS H V M, et al. Improved performance of porous bio-anodes in microbial electrolysis cells by enhancing mass and charge transport [J]. International Joural of Hydrogen Energy, 2009, 34: 9655. DOI: 10. 1016/j. ijhydene. 2009. 09. 089

[15] LIANG P, WU W L, WEI J C, et al. Alernate charging and discharging of capacitor to enhance the electron production of bioelectrochemical systems [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (15): 6647. DOI: 10. 1021/es200759v

[16] DING A Q, YANG Y, SUN G D, et al. Impact of applied voltage on methane generation and microbial activities in an anaerobic microbial electrolysis cell (MEC) [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 260. DOI: 10. 1016/j. cej. 2015. 07. 054

[17] GU Y, FENG H J, YING X B, et al. Effects of electrolyte conductivity on power generation in bio-electrochemical systems [J]. Ionics, 2017, 23: 2069. DOI: 10. 1007/s11581 - 017 - 2047 - 4

（**编辑**　刘　彤）

封面图片说明

封面图片来自本期论文“基于宏基因组学研究污水生物处理系统微生物暗物质”，是利用宏组学分析微生物暗物质群落结构和功能的示意图. 自然界中未获得纯培养的微生物被称为“微生物暗物质”，基于高通量核酸测序技术的宏基因组学和宏转录组学，以及基于质谱技术的宏蛋白质组学等宏组学技术能够打开“黑箱”，揭示“微生物暗物质”及潜在功能菌群和基因资源. 宏基因组学可以系统研究特定环境下微生物的生理功能和代谢特征，将环境中获得的宏基因组序列进行聚类可以重建单个微生物的基因组，从而揭示未培养微生物的生态适应机制和新陈代谢功能等. 基于宏转录组学研究可分析微生物群落的基因表达，阐明不同生态条件下基因表达调控机制. 利用宏蛋白组学可实现环境微生物种群的大规模蛋白质鉴定和分析.

（图文提供：杨洋，邢德峰. 哈尔滨工业大学环境学院）