



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

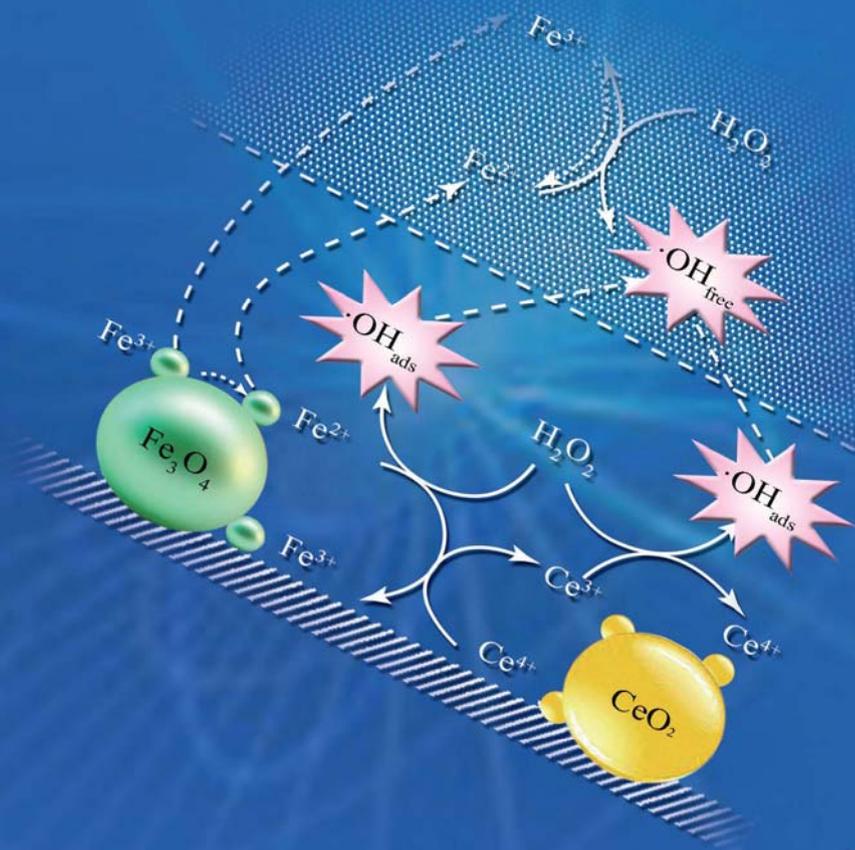
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

目次

综 述

磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 展思辉 张宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史强 (1)

水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 黄翔峰 王坤 陈国鑫 陆丽君 刘佳 (12)

选矿废水中黄药的生化处理 夏丽娟 胡学伟 张雅琳 靳松望 王亚冰 (21)

增强型中空纤维膜生物反应器处理污水 赵微 肖长发 权全 胡晓宇 环国兰 (27)

TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu²⁺ 的吸附 杨阳 王一宁 潘远凤 肖惠宁 (33)

利用活性氧分子消除污水中的 COD 白敏蔚 毛首蕾 李超群 周建纲 (38)

污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响 胡碧波 阳春 刘达 (43)

于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 牛志广 魏晓婷 张颖 (48)

不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO₄⁻ 的去除规律 丁峰 钱天伟 丁庆伟 赵东叶 崔晋艳 王莉霄 (55)

聚酰胺小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉 蔺烧 陈瑜 郭树君 邵德武 耿直 霍明昕 刘志强 朱遂一 (60)

草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能 毛艳丽 康海彦 吴俊峰 (65)

合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险 唐文坤 李如忠 钱靖 金菊良 常笑 (73)

新型缓释碳源的制备及其性能 王润众 郝瑞霞 赵文莉 (81)

乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解 袁钰 代云容 宋永会 于彩虹 (88)

螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用 李雪娟 和树庄 常学秀 谭福广 申意 陆福田 侯文通 (95)

HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 郑宇 黄满红 陈亮 徐奇 (103)

对乙酰氨基苯磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响 李伟成 张红 戚伟康 牛启桂 刘宇宇 李玉友 高迎新 (110)

炼化污水的厌氧生物预处理技术 王宇 许双双 阎光绪 王庆宏 李敏 马文峰 马静园 郭绍辉 (115)

多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb²⁺ 的吸附性能 杨迎霞 宋明超 陶子元 刘春萍 (121)

光催化剂磷酸钾的制备及结构表征 刘天成 黄家卫 王天丽 唐光阳 贾丽娟 王博涛 王红斌 (127)

重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析 赵丽 张韵 郭劲松 张丹 邓春光 (131)

太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析 陈育超 李阳 于海明 乔斌 孙井梅 (137)

铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水 狄军贞 朱志涛 戴男男 江富 (145)

山核桃加工废水的成分测定与分析 张贝贝 刘文洪 李俊峰 叶志青 (150)

煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能 吕游 刘树根 谢容生 宁平 谷俊杰 (157)

以养殖固体废物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果 成小婷 罗国芝 李丽 谭洪新 (163)

石墨烯/TiO₂ 复合物的制备及其光催化性能 张宏忠 秦小青 王明花 (169)

剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附 王春英 黄平清 黄晓霞 刘茹 (175)

狭叶香蒲活性炭对 Cd²⁺ 与 Pb²⁺ 的吸附及机理分析 舒艳 李科林 宋金凤 李冰 汤春芳 (181)

催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液 蔡光明 秦侠 张丽 崔红蕊 (189)

印染废水中氮硫形态转化和去除效率 王学华 李蕾 刁新星 王浩 (194)

反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究 高建峰 杨碧印 赵建树 张金松 (199)

TiO₂ 光催化耦合 SO₄²⁻ 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学 唐海 沙俊鹏 颜酉斌 蔡昌凤 王军刚 (205)

铁碳微电解/H₂O₂ 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水 殷旭东 李德豪 毛玉凤 朱越平 刘正辉 (212)

生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用 王泳超 李玉平 陈娟 (217)

模拟优化模型在地下水监测布井中的应用 熊锋 苏婧 翟秋敏 孙源媛 吴超 姜永海 席北斗 (223)

活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 王宇轩 王应军 方明珠 (230)

生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染 许骆 罗建中 邓俊强 刘敏强 (237)

次氯酸钠降解水中萘普生的效果 纪夏玲 吕文英 李富华 陈平 李若白 范斯娜 姚琨 张祥丹 刘国光 (243)

大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能 王建英 张丽喆 穆惠英 陈莹 胡永琪 (248)

滤袋式膜生物反应器净化二甲苯 徐孟孟 陈效 蒋轶锋 吴成强 (257)

电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 董冰岩 周海金 施志勇 黄芸伟 丁奇岷 王晖 (262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能	刘超 廖雷 覃爱苗	周江喜 彭娟(267)
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究		吕太 贺培叶(272)
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能	任爱玲 孟少左 田森	张丁超 韩梦非(277)
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发		
.....	苟志萌 李照海 何娇 羌宁 覃兰雪	徐素玮 曹熠(283)
挥发性有机物生物增溶性能及效果		王国惠 许亚楠 李慧敏(289)
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响	刘育松 高凤雨 唐晓龙 易红宏	赵顺征 曹雨萌(295)

固体废物处置

水泥回转窑共处置含砷污泥	熊正为 朱雷 杨博豪 魏清伟 陆森(301)	
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响	王光远 李文哲 李雷 蔡康妮 王忠江(306)	
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性	张绪坤 孙瑞晨 王学成 温祥东 吴起 邢普(311)	
家电报废量预测模型与安徽省实例分析	刘志峰 张雅堃 黄海涛 薛亚琼 王玲(317)	
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析	刘宝宣 蒋旭光 吕国钧 王飞 池涌 严建华(323)	
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响	程瑶 韩芸 卓杨 代璐 彭党聪(330)	
疏浚底泥固化改性资源化利用技术		武博然 柴晓利(335)
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性	王学涛 张兴宇 徐斌 兰维娟(343)	
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响		
.....	于凯 张琛 王欢 张楠 陆宇鹏 李彤彤 李沁宇 刘双喜(350)	
聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学		
.....	陈凤翔 谢文雅 董兵海 王世敏 赵丽 许祖勋 万丽(355)	
以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛	周慧云 徐婷婷 陈彦广 解聪浩 宋华(360)	
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响	董凌霄 丁绍兰 谢林花 蔡丽 杨慧佳(365)	
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率	吴玉杰 王进 崔康平 洪天求 岳正波(370)	
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征	薛广钊 侯贵华 乔仁静 董鹏玉 张勤芳(375)	
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附		汪洋 吴纛(379)
化工污泥基轻质填料的制备及其应用	俞敏洁 胡俊 孙婧 李溪 徐炎华(385)	
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响	郑育毅 林鸿 林志龙 罗鸿信 刘常青(393)	
废弃 LCD 面板金属铜的超声协同浸出	庄绪宁 李英顺 杨义晨 胡冰倩 赵颖璠(399)	
脉冲电场在污泥处理中的应用	姜俊杰 梁美生 李伟 裴旭倩(405)	

土壤污染防治

外源铅在不同类型土壤的形态转化		宋波 曾炜铨(410)
荧光假单胞菌产铁载体对油菜吸收砂基和水基中镉的影响	晋银佳 刘文 朱跃 王丰吉(415)	
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征	虞敏达 张媛 张慧 檀文炳 高如泰 席北斗 杨津津(421)	
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤	杨勇 张蒋维 陈恺 李忠博 李洪旺 牛静 王瑜瑜(427)	
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土	李勇辉 王群英 邓庆德 景文斌 张石华(432)	

生态修复工程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响	常素云 吴涛 赵静静(439)
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响	唐方园 张秋芳 周阳靖 陈力行 徐继荣 程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水	王郑 崔康平 许为义 孟蓉 孙鹏 陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响	周利 朱嘉成 朱佳 高静思(461)

环境生物技术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系	杨海燕 郭金鹏 卢少勇 曲洁婷 贾九敏(467)
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应	张翠英 王丽萍 万蕾 张后虎(473)
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性	佟海龙 黄力群 何燕 刘解答 刘承鸿 于荆(480)
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响	王成显 张艺臻 吴淑娜 张小梅 沈建国 丁仕林 辛言君(485)

工程实例

城镇污水处理厂的综合绩效评价	魏亮 陈滢 刘敏 翟宇超(490)
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用	夏仙兵 蔡邦肖 缪佳 林建平 倪政(495)

环境监测与评价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班	朱开杭 曾庆玲 沈春花 周真明 李飞(503)
--------------------------------	-------------------------

聚醚砜小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉

蔺 娆¹ 陈 瑜^{1,2} 郭树君^{1,3} 邵德武³ 耿 直¹
霍明昕¹ 刘志强¹ 朱遂一¹

(1. 吉林省城市污水处理与水质保障工程技术研究中心, 东北师范大学, 长春 130117;

2. 吉林省林业勘察设计院, 长春 130022; 3. 中石油吉林石化公司污水处理厂, 吉林 132022)

摘 要 以聚醚砜为原料制备了一种具有多孔道的小球载体, 负载羧丸酮丛毛单孢菌 (*bdq06*) 降解水中喹啉。制备的小球直径约 3 mm, 表面光滑, 存在厚度约 20 μm 的致密层。经过浸蚀去掉致密层后, 露出粗糙表面, 有助于细菌粘附和生殖。同时出现大量直径约 1.5 μm 的孔道, 且由外向内, 孔径逐渐增大, 细菌可以通过表层孔进入球内生。在 pH 为 5、10 和温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 负载菌的小球对水中喹啉的降解效果优于游离菌。小球具有良好的溶胀性和机械强度, 经过多次重复使用后, 球形完整而未破裂, 细菌在球表面大量生殖形成生物膜, 显著提高降解效率, 能够在 1 h 内完全降解 100 mg/L 喹啉。以聚醚砜为原料制备的小球在废水处理中具有潜在应用前景。

关键词 聚醚砜 小球 负载 生物降解 喹啉

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)01-0060-05

Biodegradation of quinoline using *Comonas testosteroni* (bdq06) immobilized on polyethersulfone beads

Lin Rao¹ Chen Yu^{1,2} Guo Shujun^{1,3} Shao Dewu³ Geng Zhi¹ Huo Mingxin¹ Liu Zhiqiang¹ Zhu Suiyi¹

(1. Jilin Engineering Research Centre for Municipal Wastewater Treatment and Water Quality Protection, Northeast Normal University,

Changchun 130117, China; 2. Jilin Institute of Forestry Survey and Design, Changchun 130022, China;

3. No. 109 Wastewater Treatment Plant, PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132022, China)

Abstract Strain *Comonas testosteroni* bdq06 was immobilized to micro-poros polyethersulfone (PES) beads for the treatment of quinoline containing water. An erosion method was used to remove the 20 μm thick dense layer on the surface of the 3-millimeter diameter polyethersulfone beads, so the exposed rough surface of the beads was proved good for cell adhesion and proliferation. The distinctive, deeply wrinkled outer surface with 1.5 μm diameter was proved to make the bacterium easy to enter the inner of the beads. The beads showed a favourable protective function for the quinoline degradation strain *Comonas testosteroni* (bdq06) under acidic and alkaline conditions. Quinoline degradation efficiency after cell immobilization were higher than that of free cells at conditions of pH value = 5 or 10 and temperature = 40 $^{\circ}\text{C}$. The beads have good swelling property and mechanical strength, can be used repeatedly. 100 mg/L of quinoline was completely removed within 1 hour after 50 repetitions. Thus, *Comonas testosteroni* bdq06 immobilization by micro-poros PES beads has application prospect in wastewater treatment.

Key words polyethersulfone; bead; immobilization; biodegradation; quinoline

在污水生物处理中, 微生物固定化作为一种经济有效的方法, 可以快速提高生物浓度, 缩短启动时间, 保护微生物免受机械破坏或环境条件失活^[1-3]。由于负载细菌生殖过程与反应器内流速分离, 不仅能够提高负载微生物的生物稳定性和催化活性^[4], 而且可以强化细菌对高温或极端 pH 环境^[5,6]的耐受能力。当前生物负载技术要求材料本身必须适合微生物生长, 对微生物无毒, 且具有多孔结构和合

适的形态^[7]。因此, 许多无毒或低毒高分子聚合物

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51238001, 51378098, 51108069); 吉林省科研基金资助项目 (20130101038JC, 20130604038TC, 20140520151JH, 2014340, 20080635)

收稿日期: 2014-09-22; **修订日期:** 2014-12-11

作者简介: 蔺娆 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事水污染控制方向的研究。E-mail: lnr682@163.com

* 通讯联系人, E-mail: papermanuscript@126.com.

材料,如 PVA^[8]、纤维素^[9]、海藻酸钠和壳聚糖^[10] 等等,都被用于生物负载。受溶胀性影响,海藻糖类材料经过多次重复利用^[11]或长时间使用^[12]以及温度条件影响下,内部孔道坍塌或外部变形,甚至出现材料解体现象^[13]。

近年来,聚醚砜 (polyethersulfone, PES) 作为一种无定形的耐高温特种工程塑料^[14],广泛用于婴儿奶瓶、热阀门和纤维膜等塑料制品。其具有良好的尺寸稳定性、耐腐蚀性能和抗高温水解性^[15],在浸蚀性水环境下不会出现剪力变形和明显损失,并且能够通过控制浸渍沉淀相转化法制备条件,调控 PES 材料的孔道分布,可形成直径约 20 μm 的内部空腔。这种具有内部空腔的 3D 结构,有助于提高营养基质和氧的传质效果,对负载细菌的活性和功能非常重要。另外,与包埋法相比,吸附是一种更为简单、廉价的负载方法,可用于 PES 材料固定化细菌。因此,以 PES 材料负载细菌,可以避免污水处理环境对负载材料的不利影响。到现在为止,尚未见到 PES 负载细菌的相关报道。

本研究以 PES 为原材料,采用传统滴定法制备具备微通道结构的小球。小球被用来负载一种 *Comamonas testosteroni* (bdq06),用于降解水中喹啉,同时分析了 pH 和温度对小球负载菌降解喹啉的影响。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

N-N 二甲基甲酰胺 (N, N-dimethyl formamide, DMF) 为分析纯,购置于阿拉丁试剂公司。喹啉、2-羟基喹啉为试剂纯,购置于 Sigma-Aldrich 公司。实验用水为去离子水。本实验使用的 PES 粉末,纯度为 99.5%,由吉林大学有机合成实验室提供。

1.2 PES 微球制备

PES 与聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 按质量比 14%,投加到 DMF 中,密封搅拌 6 h。将溶解后的溶液滴加到水中,形成乳白色小球,静止固化 1 h 后,取出烘干,得到 PES 小球,命名为 Ps。将 Ps 放入 DMF 溶剂中,在 200 r/min 搅拌条件下浸蚀 25 s 后,取出干燥,得到表面浸蚀的聚醚砜小球,命名为 Es。

1.3 PES 微球负载菌的降解实验

本实验室使用的 1 株 *Comamonas testosteroni* sp. (bdq06) (NCBI No.:KM277791),筛选于吉林石化公

司污水厂的活性污泥,能以喹啉为单一碳源和氮源生长。

1.3.1 小球负载菌实验

向 150 mL 三角瓶中,依次加入 100 mL 喹啉浓度为 100 mg/L 的无机盐水溶液、5 mL $\text{OD}_{600} = 0.5$ 的 *Comamonas testosteroni* sp. (bdq06) 菌液和 Es。将三角瓶放入恒温摇床中,于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下 120 r/min 振荡培养过夜。将 Es 取出,用磷酸缓冲溶液清洗 3 次后,放入缓冲溶液中备用。采用相同方法,制备 Ps 负载菌样品。

1.3.2 喹啉降解实验

(1) pH 影响:取 150 mL 三角瓶,加入 100 mL 喹啉浓度为 100 mg/L 的无机盐水溶液,利用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 分别为 5、7 和 10。向三角瓶中分别加入 5 mL $\text{OD}_{600} = 0.5$ 的菌液和一定数量负载菌的 Es,放入恒温摇床中,于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下 120 r/min 振荡培养,间隔时间取样分析水中喹啉和 2-羟基喹啉浓度。每个样品做 3 个平行样。降解实验完成后,取出小球,再放置于新鲜无机盐喹啉水溶液中进行培养,分析喹啉降解率来评价 Es 的重复利用性能。

(2) 温度影响:溶液 pH 为 7,温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,其他培养条件同 pH 影响实验,间隔取样分析水中喹啉和 2-羟基喹啉浓度。

1.4 分析测定方法

采用扫描电子显微镜 (XL-30-ESEM 型,美国 FEI) 分析聚醚砜小球和负载菌前后微球的形貌。负载菌电镜样品的制备参考 Yu 等^[16]提出的方法。

采用高效液相色谱仪 (LC-20A,日本岛津) 同时分析水中的喹啉和 2-羟基喹啉浓度,色谱柱为 Shim-pack VP-ODS-C18 (4.6 mm \times 5 μm , 150 mm),流动相为甲醇:水 = 60:40,流速为 1 mL/min,检测波长为 273 nm,进样量为 10 μL ,检出峰时间分别为 2.7 min 和 4.2 min。

2 结果与讨论

2.1 PES 小球形貌

当 PES 液滴进入水中时,液滴表面密集与非溶剂水接触,导致 PES 链段未发生相分离而迅速被固定,迅速从水中析出,生成粒径约 3 μm 的 Ps 小球 (图 1(a)),表面光滑 (图 1(b))。如图 1(d) 的剖面图显示,Ps 表面存在致密层,厚度约 26.6 μm 。这层致密层阻碍了凝固浴水的进入,也使得铸模液中的良溶剂难以逸出,导致 Ps 内部的相转化过程缓

慢,因此,Ps 内部有足够的时间发生相分离,由表及里逐渐形成致密层、小孔层、中孔层和大孔层的孔道结构,这种多维度的孔道结构可以为细菌生殖提供良好的生长环境。Ps 表面致密层孔径明显小于细菌的生理尺寸(约 $1\ \mu\text{m}$),因此,Ps 表面致密层的阻滞作用导致细菌难以穿透表面致密层进入 Ps 内部,只能在 Ps 表面生长(图 1(c))。图 1(e)显示了 Ps 内部中孔结构,孔道分布清晰,排列整齐,孔径约 $5\ \mu\text{m}$ 。受致密层影响,中孔内部并没有生长细菌。因此,需要破坏表面致密层来充分利用其内部孔道。

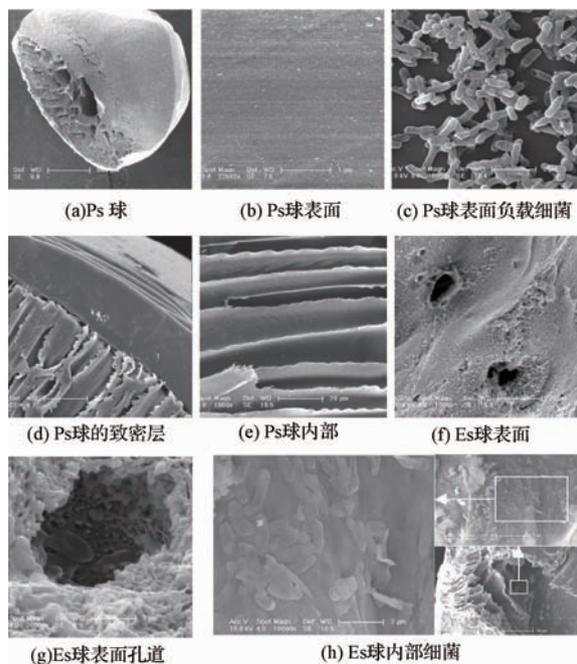


图 1 PES 小球的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PES bead

为进一步利用空间孔道结构,采用溶剂浸蚀法去除表面致密层。表面光滑的 Ps 经过浸蚀后,表面变得粗糙,如图 1(f)所示。在匀速搅拌状态下,Ps 表面致密层逐渐溶解于 DMF 中,露出大量直径为 $2\ \mu\text{m}$ 左右的孔道。由于细菌的生理尺寸约 $1\sim 5\ \mu\text{m}$,其可以通过浸蚀后露出的孔道进入小球内部进行生长繁殖(图 1(g)),浸蚀后表面形成的不规则网状结构也有助于细菌的附着生长。

Es 内部具有发达的孔道结构,其由外向内孔径逐步扩大的特征,明显区别于传统生物载体如活性炭、硅藻土等(多为由外到内孔径逐步减小)。这种新颖的发达孔道结构,能够为微生物提供良好的生殖环境,与 Ps 内部清洁的孔道相比(图 1(e)),在 Es 内部也检测到细菌的附着生长(图 1(h))。Es

小球这种新颖的内部大空间结构,有助于提高细菌在不利环境下降解水中有机物的效率。

2.2 降解喹啉

2.2.1 pH 影响

细菌生长繁殖的适宜 pH 范围是 $6\sim 9$,过高 pH 值会影响细菌细胞膜电荷变化和破坏细菌表面酶活性中心的关键基团,导致细菌生物活性受到影响。由图 2(b)可以看出,在 $\text{pH}=7$ 条件下,游离细菌与投加 5 个负载菌的 Es 对水中喹啉的降解效率基本相同,经过 9 h 生物降解水中喹啉被完全去除,同时中间产物 2-羟基喹啉的生成与降解过程十分相似。

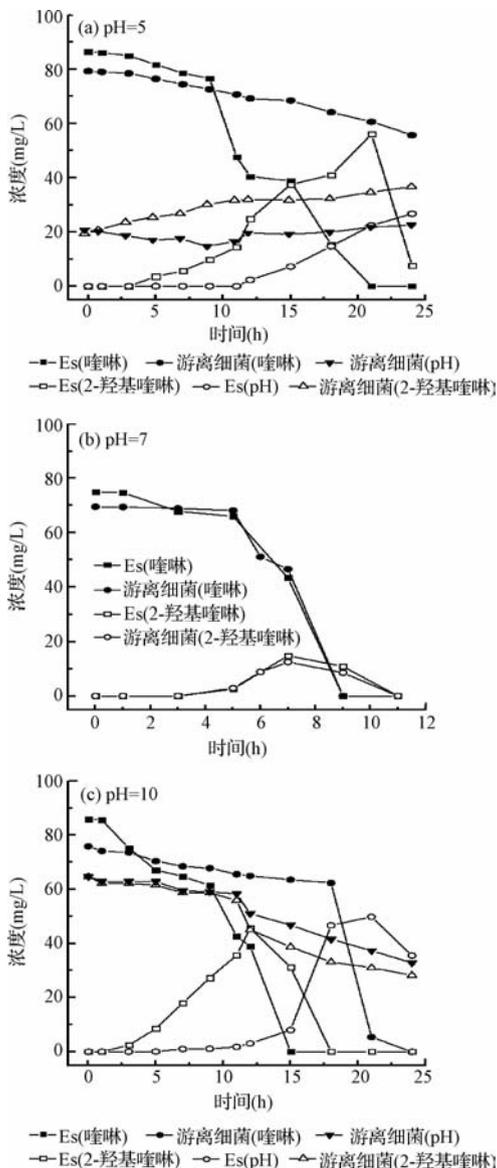


图 2 不同初始 pH 时游离菌及 Es 负载菌降解水中喹啉
Fig. 2 Free bacterium and its immobilized on Es for biodegradation of quinoline at different initial pH values

当 $\text{pH} > 9$ 或 < 6 时,细菌表面离子形式或酶活性点位的三维结构会发生变化,影响细菌的生殖甚至杀死细菌^[17,18]。在本次实验中,为进一步分析 Es 对细菌的保护作用,在 $\text{pH} = 5$ 和 10 条件下,对比分析了游离细菌和 Es 负载菌对水中喹啉的降解效率,如图 2(a) 和 (c) 所示。

与 $\text{pH} = 7$ 相比, $\text{pH} = 10$ 时,负载菌在 15 h 内可以完全降解水中喹啉,而同时刻游离细菌的降解效率仅为 16.3%,其达到完全降解需要 24 h,这是因为游离细菌在 pH 为 10 的极端条件下没有任何保护作用,开始时降解较慢,随着游离细菌的繁殖以及逐渐适应,降解效率有所提高。在 $\text{pH} = 10$ 条件下,均产生了浓度约 45 mg/L 的 2-羟基喹啉积累现象,而在 $\text{pH} = 7$ 条件下积累量不到 15 mg/L。当 pH 降低到 5 时,游离细菌表面电荷的变化,严重影响其正常生长繁殖,其在 24 h 的降解效率低于 30%,而负载菌能够在 21 h 内完全降解喹啉。且对比 pH 变化可以发现,无论是溶液初始 $\text{pH} = 5$ 还是 $\text{pH} = 10$,Es 球负载菌对溶液 pH 调节能力明显优于游离细菌。

分析 Es 负载菌对水中喹啉的降解规律,可以发现,Es 具备良好的空间孔道结构和表面亲疏水性,有助于细菌的生长;而且由外到内的孔道逐渐增大的分布特征,更有助于形成一定浓度梯度,降低受外界条件对内部细菌生长的影响;与游离细胞相比,细菌经过固定化后能够在很长一段时间内保持酶的活性。

2.2.2 温度影响

温度对 Es 负载菌和游离菌的影响,见图 3。对比图 2(b) 可以发现,Es 负载菌与游离菌在 40°C 下降解效率均低于 30°C ,这是因为细菌中蛋白质对温度敏感,随着温度升高逐渐变性失活。但是 40°C

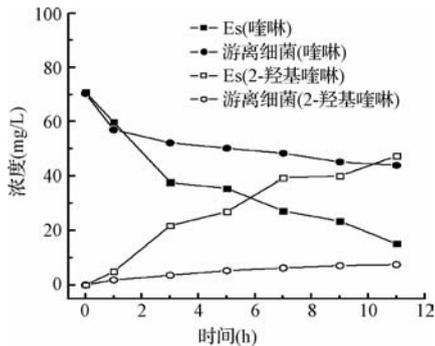


图 3 40°C 下游离菌及 Es 负载菌降解喹啉

Fig. 3 Effect of temperature on quinoline biodegradation for immobilized Es beads and free cells

下,Es 负载菌在 11 h 内对喹啉的降解效率达到 78.6%,显著优于游离菌的 37.7%。同样条件下,Es 负载菌中 2-羟基喹啉的生成量约 47 mg/L,也显著高于游离细菌,这意味着大量喹啉被细菌降解,转化为初级代谢产物。由此可以发现,游离细菌对温度升高更为敏感^[19],而 Es 负载细菌可以强化细菌的热稳定性。

2.2.3 重复利用性能

随着活细胞的生长,基质代谢和气体释放通常会促使固定化材料出现明显的机械破碎。为进一步验证材料的使用稳定性,分析了 Es 负载菌多次重复使用条件下对喹啉的降解效能,如图 4 所示。经过多次重复使用,Es 负载菌对喹啉的降解效率增强,如重复使用 50 次时,Es 负载菌可以在 1 h 内完全降解水中喹啉。这是因为随着使用次数的增加,Es 表面负载的细菌逐渐增殖,由此增大了降解过程中负载菌的总量,显著提高了对水中喹啉的降解效率。由于 PES 具有优异的抗水解性和尺寸稳定性,经过多次重复使用后,Es 的外观和直径并没有出现明显变化,因此,Es 具有优异的重复使用性能。

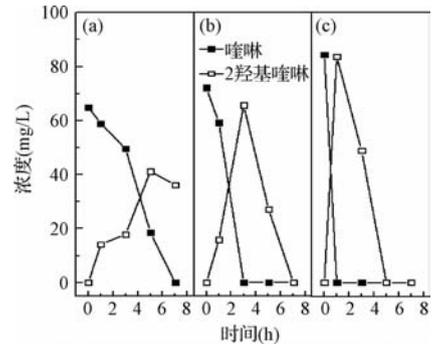


图 4 Es 负载菌重复利用 1(a)、5(b)、50(c) 次的降解情况

Fig. 4 Repeated batch degradation of quinoline by immobilized cells

3 结论

本研究制备的 Es 具有良好的空间结构,由外向内孔道逐渐增大,这有助于细菌穿透和生殖。相比游离细菌,Es 负载菌能够快速适应极端环境,如 $\text{pH} = 5$ 或 10,在高温 40°C 下也体现了细菌生殖和快速降解的优势。而且,随着使用时间的延长,Es 表面生成大量生物膜有助于强化生物降解。另一方面,Es 具有良好的机械稳定性和抗水解性,这在生物反

反应器长期运行中十分重要。因此, Es 作为优良的细菌载体, 在废水处理中具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Giorno L., Drioli E. Biocatalytic membrane reactors; Applications and perspectives. *Trends in Biotechnology*, **2000**, 18(8):339-349
- [2] Akay G., Erhan E., Keskinler B., et al. Removal of phenol from wastewater using membrane-immobilized enzymes; Part II. Cross-flow filtration. *Journal of Membrane Science*, **2002**, 206(1-2):61-68
- [3] Erhan E., Keskinler B., Akay G., et al. Removal of phenol from water by membrane-immobilized enzymes; Part I. Dead-end filtration. *Journal of Membrane Science*, **2002**, 206(1-2):361-373
- [4] Akay G., Erhan E., Keskinler B. Bioprocess intensification in flow-through monolithic microbioreactors with immobilized bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, **2005**, 90(2):180-190
- [5] Couto S. R. Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances*, **2009**, 27(3):227-235
- [6] Steffan S., Bardi L., Marzona M. Azo dye biodegradation by microbial cultures immobilized in alginate beads. *Environment International*, **2005**, 31(2):201-205
- [7] 张业健, 叶海仁, 郑向勇, 等. 固定化包埋技术在水处理领域的应用进展. *工业水处理*, **2011**, 31(1):9-12
Zhang Yejian, Ye Hairan, Zheng Xiangyong, et al. Development and application of the immobilization technology by entrapping method in water treatment. *Industrial Water Treatment*, **2011**, 31(1):9-12 (in Chinese)
- [8] Gutiérrez M. C., García-Carvajal Z. Y., Jobbágy M., et al. Hydrogel scaffolds with immobilized bacteria for 3D cultures. *Chemistry of Materials*, **2007**, 19(8):1968-1973
- [9] Blachechen L. S., Fardim P., Petri D. F. S. Multifunctional cellulose beads and their interaction with gram positive bacteria. *Biomacromolecules*, **2014**, 15(9):3440-3448
- [10] Li Nan, Bai Renbi, Liu Changkun. Enhanced and selective adsorption of mercury ions on chitosan beads grafted with polyacrylamide via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir; The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, **2005**, 21(25):11780-11787
- [11] Idris A., Zain N. A. M., Suhaimi M. S. Immobilization of Baker's yeast invertase in PVA-alginate matrix using innovative immobilization technique. *Process Biochemistry*, **2008**, 43(4):331-338
- [12] Chen Dongzhi, Fang Junyi, Shao Qian, et al. Biodegradation of tetrahydrofuran by *Pseudomonas oleovorans* DT4 immobilized in calcium alginate beads impregnated with activated carbon fiber; Mass transfer effect and continuous treatment. *Bioresource Technology*, **2013**, 139:87-93
- [13] 刘培青, 李岩岩, 蒋白懿, 等. 固定化微生物技术处理甲醇废水. *辽宁化工*, **2012**, 41(12):1263-1265
Liu Peiqing, Li Yanyan, Jiang Baiyi, et al. Treatment of methanol wastewater by immobilized microorganism technology. *Liaoning Chemical Industry*, **2012**, 41(12):1263-1265 (in Chinese)
- [14] 孙志猛, 任晓晶, 赵可卉, 等. 聚醚砜纳滤膜的制备及改性研究进展. *环境科学与技术*, **2012**, 35(8):88-92
Sun Zhimeng, Ren Xiaojing, Zhao Kehui, et al. Advance in preparation and modification of polyethersulfone nanofiltration membrane. *Environmental Science & Technology*, **2012**, 35(8):88-92 (in Chinese)
- [15] 陈雅姝, 黄征青. 耐污染聚醚砜超滤膜的研究进展. *化工新型材料*, **2011**, 39(3):30-32
Chen Yashu, Huang Zhengqing. Research progress of anti-fouling polyethersulfone ultrafiltration membrane. *New Chemical Materials*, **2011**, 39(3):30-32 (in Chinese)
- [16] Yu Jianliang, Zhang Xu, Tan Tianwei. An novel immobilization method of *Saccharomyces cerevisiae* to sorghum bagasse for ethanol production. *Journal of Biotechnology*, **2007**, 29(3):415-420
- [17] Nieves M. L., Commendatore M. G., Esteves J. L., et al. Effect of pH modification on bilge waste biodegradation by a native microbial community. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2005**, 56(3):151-157
- [18] Dursun A. Y., Tepe O. Internal mass transfer effect on biodegradation of phenol by Ca-alginate immobilized *Ralstonia eutropha*. *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, 206(1-3):105-111
- [19] Basak B., Bhunia B., Dey A. Studies on the potential use of sugarcane bagasse as carrier matrix for immobilization of *Candida tropicalis* PHB5 for phenol biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 93:107-117