

紫外辐射下的生物降解及微生物群落的变化

阎宁^{1,2}, 夏四清¹, 朱骏², 张永明^{2*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海师范大学环境工程系, 上海 200234)

摘要: 分别采用一体式循环床紫外光/生物膜反应器 (PCBBR) 和气升式内循环的紫外光/生物膜反应器 (ILPBR), 用于苯酚、2,4,6-三氯酚 (TCP) 和抗生素药物磺胺甲恶唑 (SMX) 的降解。结果表明, 苯酚、TCP 和 SMX 在紫外光解与生物降解的共同作用下, 其去除速率分别达到 0.65、0.11 和 0.17 mg·(L·min)⁻¹。除了苯酚在单独生物降解作用下的降解速率与其相近之外, 该速率比单独紫外光解和单独生物降解速率均有明显提高。相应地, 苯酚和 TCP 的 COD 去除率分别达到 99.5% 和 72.1%, SMX 的 TOC 去除率达 57.3%, 均高于单独紫外光解和生物降解。通过提取紫外辐射下降解有机物的生物膜进行分子生物学分析, 并与未经紫外辐射的生物膜进行比较, 结果表明经紫外辐射后, 生物膜中微生物群落发生了很大的变化, 但在紫外辐射条件下的生物膜仍然保持有较高的降解有机污染物的生物活性。该研究结果对难降解有机废水处理技术的革新具有一定理论与实践意义。

关键词: 生物膜; 紫外辐射; 苯酚; 2,4,6-三氯酚; 磺胺甲恶唑

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-3059-08

Biodegradation Under UV Irradiation and Microbial Community Changes

YAN Ning^{1,2}, XIA Si-qing¹, ZHU Jun², ZHANG Yong-ming²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Environmental Engineering, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Photolytic circulating-bed biofilm reactor (PCBBR) and internal loop photolytic-biological reactor (ILPBR) were respectively used for degradation of phenol, 2,4,6-trichlorophenol (TCP) and sulfamethoxazole (SMX). Experimental results indicated that the rates of phenol, TCP and SMX removal by coupled photolysis with biodegradation (P&B) reached at 0.65, 0.11 and 0.17 mg·(L·min)⁻¹, which was clearly higher than that by photolysis alone (P), biodegradation alone (B), except phenol removal rate by B, which was similar to the rates by P&B. The COD removal percentages of phenol and TCP were 99.5% and 72.1%, and TOC removal percentage of SMX was 57.3%, which all were higher than that by P and B. The biofilms under UV irradiation were taken as samples for molecular biological analysis to get the significant results that microbial communities in biofilms took great change compared with that without UV irradiation, but they still kept bioactivity degrading organic pollutants. That is significant results for technological innovation on recalcitrant organic wastewater treatment.

Key words: biofilm; UV irradiation; phenol; 2,4,6-trichlorophenol (TCP); sulfamethoxazole (SMX)

随着现代工业的不断发展,人工合成的有机化合物层出不穷,这类人工合成的有机物质统称为异型生物物质(xenobiotic),由于其分子结构不同于天然有机质,进入自然界后很难被微生物降解^[1],其中包括各种药物、防腐剂、杀虫剂、除草剂等,它们的大量使用对自然生态环境造成了极大的危害。在生产和使用过程中,这些化合物通过各种途径进入到环境中,尤其是土壤及水体,使天然环境生物暴露在多种化合物的影响之下,并且给人们的健康带来了潜在威胁^[2]。由于这一类有机物很难用简单的生物方法进行降解,因此人们针对含有这些难降解有机污染物的废水,研究开发了多种高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs),包括紫外辐射、臭氧、Fenton's Reagent 和光催化等技术^[3]。通过这些方法,可以将一些具有特殊或复杂结构的异型

生物物质转化为易于生物降解的或毒性较小的有机物^[4,5]。但是对于有些物质来说,单靠这些方法很难使其完全转化为无害物质或使其矿化^[6,7]。因此在多数情况下,经过光解或光催化降解后的废水中的有机物转变为易于生物降解的产物,再用生物方法进行后续处理,使这些有机化合物得到矿化,转变为无毒的物质^[8]。目前常用的方法是将光催化和生化进行适当组合,分别在 2 个单元内进行,该工艺对某些难降解有机物是一种行之有效的深度处理方法^[9]。

收稿日期:2010-12-18; 修订日期:2011-01-26

基金项目:国家自然科学基金项目(50978164);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20070270003);上海市重点学科建设项目(S30406);同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金项目(PCRRF07005)

作者简介:阎宁(1971~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为难降解有机废水处理技术, E-mail: yn3258@shnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhym@shnu.edu.cn

目前基于固定的生物膜与光催化或光解组合在一个同步处理的反应器,并在降解某些异型生物质时可以明显地提高这些有机污染物的降解效率^[10,11].但是将光催化与生物膜结合在一起处理废水时,微生物能否保持其降解有机污染物的生物活性,以及微生物群落结构会发生什么变化,对此相关的研究还很少.

为此本研究分别选择苯酚、2,4,6-三氯酚(TCP)和磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole,SMX)为处理对象,尝试采用光解与生物降解一体化的反应器对它们进行处理.因为其中苯酚、TCP都是常用的工业原料^[12],含有苯酚和TCP的废水进入环境水体会对水生生物、动植物等有机体造成危害^[13].SMX作为一种抗生素药物,由于它可以抑制许多革兰氏阳性菌和部分革兰氏阴性菌而广泛地应用于临床^[14,15].同样SMX进入水体、土壤后对生态环境以及人体健康会产生影响^[16],有报道在某些地方的地下水及饮用水也检测出SMX的存在^[17,18].

本研究在采用光解与生物降解一体化方法对以上具有生物抑制性或毒性的有机污染物进行降解时,将与单一的生物降解或单一的光解方法比较它们的降解速率以及矿化程度,以探讨光解反应对生物反应的影响.同时采用分子生物学的方法探讨在紫外辐射条件下生物膜中微生物群落的变化规律,以期为这一技术的实际应用提供理论基础.

1 材料与方 法

1.1 反应器

本实验分别采用2种一体式光/生物反应器分别用于苯酚、TCP和SMX的降解.

图1所示是循环床式光/生物膜反应器(photolytic circulating-bed biofilm reactor,PCBBR),该反应器由石英玻璃制成,工作体积为150 mL.轻质多孔陶瓷作为生物膜的载体,负载生物膜的多孔陶瓷在气体驱动下在反应器内循环流动.该反应器用于降解苯酚和TCP.

图2所示是气升式内循环光/生物反应器(internal loop photolytic biological reactor,ILPBR).同样由石英玻璃制成,其工作体积为90 mL.反应器中间设置一块玻璃隔板,将反应器分为光解区和生物降解区.在生物降解区曝气可驱动溶液在反应器内循环流动.该生物降解区采用软性填料作为生物膜载体.该反应器用于降解SMX.

2个反应器均分别先后采用单独光解、单独生

物降解以及光解与生物降解一体化的方式.在运行过程中,当进行单独的光解反应时,只开启紫外灯而没有生物膜;而当进行单独的生物降解反应时,则装有生物膜并关闭紫外灯;当同步进行光解/生物降解反应时,装入生物膜的同时开启紫外灯.紫外灯的波长为254 nm,功率为24 W,与反应器距离约10 cm.

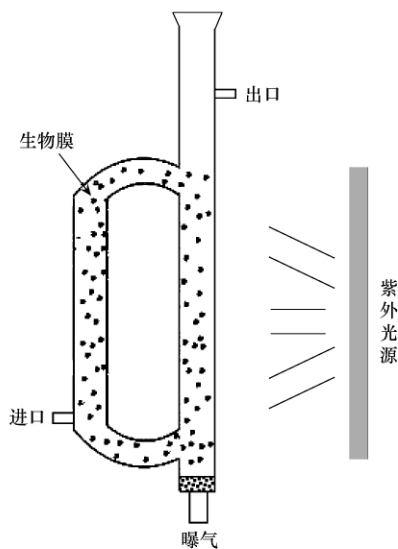


图1 循环床式光/生物膜反应器

Fig. 1 Internal loop photolytic biological reactor (ILPBR)

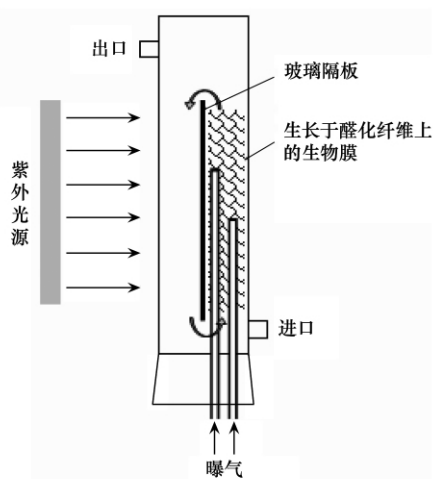


图2 气升式内循环光/生物一体化反应器

Fig. 2 Internal loop photolytic biological reactor (ILPBR)

1.2 苯酚、TCP和SMX降解菌的驯化培养

苯酚、TCP和SMX降解菌的驯化均采用相同的间歇培养方式,污泥取自上海市龙华污水处理厂的二沉池.驯化时,每日定期分别加入一定量苯酚、TCP和SMX以及无机盐加酵母浸膏,分别培养具有降解苯酚、TCP和SMX的微生物.苯酚的浓度为50

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; TCP 的浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而 SMX 的浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 无机盐配方均为: 硫酸胺 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、磷酸二氢钾 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、磷酸氢二钠 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和硫酸镁 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 另外再加酵母浸膏 $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 经 30 d 的培养分别得到降解苯酚、TCP 和 SMX 的活性污泥.

将多孔轻质陶瓷颗粒分别浸渍于含有苯酚和 TCP 降解菌的污泥中, 而将软性填料浸渍于含有 SMX 降解菌的活性污泥中, 通过吸附接种 48h 后, 在陶瓷和软性填料的表面及内部形成生物膜, 此后将负载有生物膜的陶瓷颗粒放置于 PCBBR, 将软性填料放置于 ILPBR 中, 进行间歇培养 15 d, 在此期间监测苯酚、TCP 和 SMX 的去除效果. 当苯酚、2,4,6-TCP 和 SMX 的降解率趋于稳定之后, 认为得到稳定的生物膜.

1.3 化学药品及模拟苯酚、TCP 和 SMX 废水的配制

所用苯酚、TCP 和 SMX 均购自上海国药集团. 苯酚与 TCP 为化学纯, SMX 为分析纯. 均用纯净水分别配制成 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液、 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TCP 溶液和 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 溶液.

在所配制的混合溶液中均加入同样的无机盐及酵母浸膏, 无机盐配方及酵母浸膏同上. 同时用 10% 的 NaOH 调节溶液的 pH 值为 7.

1.4 有机污染物的降解

对含有苯酚、TCP 和 SMX 模拟废水进行处理, 均为同样的 3 种方法, 即单独紫外光降解 (P)、单独生物膜降解 (B), 以及紫外光与生物膜同时降解 (P&B). 实验时水温为 $25\sim 30^\circ\text{C}$. 处理的模拟废水量是反应器工作体积的 1.2 倍, 并通过蠕动泵循环, 以弥补每次取样而减少的水量.

1.4.1 单独光解 (P)

采用间歇方法用 PCBBR 分别处理浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TCP 溶液, 用 ILPBR 降解浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 溶液. 实验时通入空气使液体在反应器内循环, 并开启紫外灯, 此过程反应器内没有生物膜. 实验过程中每间隔一定时间取样以备分析.

1.4.2 单独生物膜降解 (B)

分别将负载有生物膜的陶瓷载体置于 PCBBR, 将附有生物膜的软性填料置于 ILPBR 内, 再将待处理溶液加入反应器后, 进行曝气使液体在反应器内循环, 此时关闭紫外光源. 3 种待处理溶液的浓度与 1.4.1 节所述一样. 同样采用间歇方法进行处理, 实验时每间隔一定时间取样以备分析.

1.4.3 光解和生物膜组合共同降解 (P&B)

在有生物膜存在的情况下, 同时开启紫外灯, 进行组合式降解 3 种有机物, 初始浓度与 1.4.1 节所述一致. 实验采用间歇方法进行, 每间隔一定时间取样以备分析.

1.5 分析方法

苯酚、TCP 和 SMX 浓度的分析采用美国产的型号为 Agilent 1100 的高效液相色谱测试; 色谱柱为 ZORBAX-ODS, $4.6\times 150\text{ mm}$; 苯酚和 TCP 的流动相为甲醇水溶液, 体积比为甲醇:水 = 80:20, 流动速率为 $1\text{ mL}/\text{min}$. SMX 的流动相为乙腈水溶液, 体积比为乙腈:水 = 70:30. COD 采用重铬酸钾法测定^[19]. TOC 利用德国产型号为 Elementar LiquiTOC 的 TOC 分析仪进行分析.

1.6 分子生物学分析

分别将取自生物降解苯酚、TCP 和 SMX 的生物膜作为样品 B(Phenol)、B(TCP) 和 B(SMX), 而取自紫外辐射条件下生物降解苯酚、TCP 和 SMX 的生物膜为样品 P&B(Phenol)、P&B(TCP) 和 P&B(SMX). 使用 DNazol 试剂抽提微生物 DNA 以作为 PCR 反应的模板^[20]. 反应体系为 $50\text{ }\mu\text{L}$: $2\times\text{Hotstart-PCR mix } 25\text{ }\mu\text{L}$; 上下游引物各 $0.8\text{ }\mu\text{L}$; DNA 模板 $1\text{ }\mu\text{L}$; 无菌去离子水 $22.4\text{ }\mu\text{L}$. 均采用通用引物为细菌 16S rDNA: F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') 和 R (5'-CAKAAAGGAGGTGATCC-3')^[21]. PCR 扩增的反应条件为: 预变性 $94^\circ\text{C } 4\text{ min}$; 随后 94°C 变性 30 s , 50°C 退火 30 s , 72°C 延伸 1 min , 此步骤重复 35 个循环; 最后 72°C 延伸 10 min . PCR 产物经 1% 的琼脂糖凝胶电泳分析后使用 DNA 纯化试剂盒 (鼎国生物有限公司, 北京) 分离得到. 目的基因片段克隆到 pMD-18 T-vector 载体上, 转化入 *E. coli* DH5 α 感受态细胞, 随后对阳性克隆进行测序分析 (捷瑞生物有限公司, 上海). 将测序得到的 16S rDNA 序列用 basic local alignment search tool (BLAST) 的方法在 GenBank 数据库上进行比对分析.

2 结果与讨论

2.1 不同降解方法对苯酚、TCP 和 SMX 降解的影响

图 3~5 分别是采用单独光解 (P)、单独生物降解 (B) 和组合为一体的光解与生物降解 (P&B) 3 种方法降解苯酚、TCP 和 SMX 的情况. 从图 3 中可以看出, 对于苯酚, 采用经过驯化后的生物膜对其进行单独生物降解时, 其降解速率明显地比单独光解时要快. 根据图 3 中的降解规律可以用零级反应速率

来表示,由它们的降解曲线的斜率(图中未标出)可以看出,方法 P、B 和 P&B 的降解速率分别是 0.09、0.67 和 0.65 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$,即方法 B 对苯酚的降解速率分别是方法 P 的 7.5 倍,而与方法 P&B 几乎相近.从这个结果可以看出,虽然 P&B 对苯酚降解速率小于方法 B,但明显大于方法 P.由此可以看出在紫外辐射条件下微生物仍具有良好的生物活性,且对于经过驯化后的生物膜来说,苯酚是较易降解的有机物.

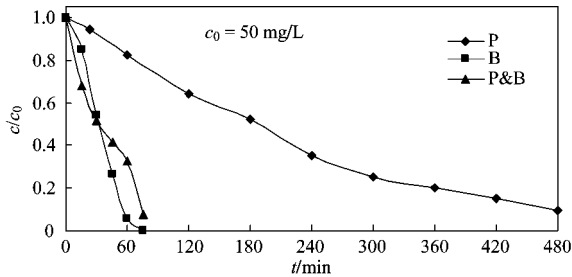


图 3 苯酚在不同方法下的降解规律

Fig. 3 Phenol degradation by P, B and P&B

TCP 和 SMX 的降解规律如图 4、图 5 所示,相比苯酚它们很难被生物降解,但它们单独光解的速率明显高于生物降解.已有研究也显示出 TCP 和 SMX 对微生物的抑制作用^[22, 23],当采用方法 B 降解时, TCP 和 SMX 的平均降解速率为 0.07 和 0.08 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$,当采用方法 P 时,它们的速率提高到 0.09 和 0.11 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$,而采用方法 P&B 时,它们的降解速率又进一步提高到 0.11 和 0.17 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$.图 6 是它们分别在这 3 种处理方法条件下的去除速率,从中可以看出,采用紫外光加生物膜降解这些难降解的有机物时,由于有紫外光的参与导致有机物发生了结构上的变化,大多是打断苯环,或是从 TCP 上脱氯及从 SMX 上脱氨,而不能有效地矿化目标污染物,但可以缓解它们对微生物的抑制作用,从而加快这些有机物的降解速率.

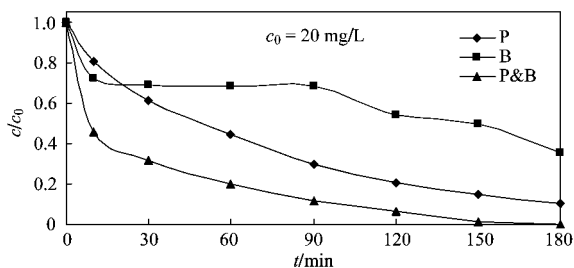


图 4 TCP 在不同方法下的降解规律

Fig. 4 TCP degradation by P, B and P&B

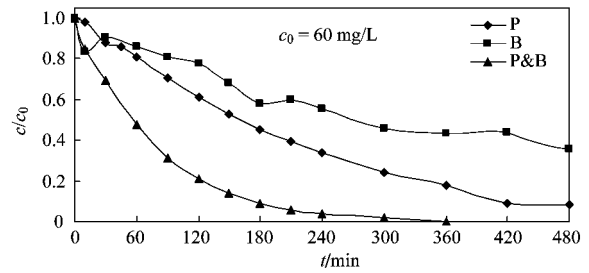


图 5 SMX 在不同方法下的降解规律

Fig. 5 SMX degradation by P, B and P&B

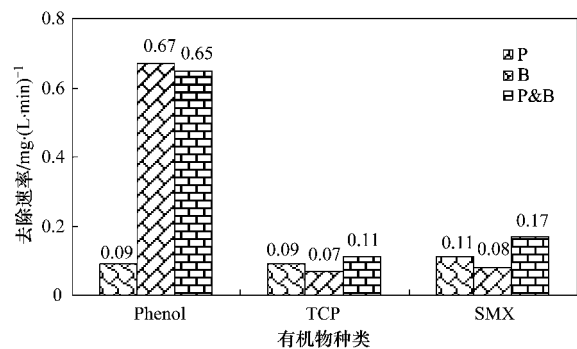


图 6 不同处理方法对有机物去除速率的影响

Fig. 6 Effect of different protocols on organics removal rate

2.2 不同降解方法对有机物矿化的影响

对于一些难降解的有机污染物,在各种方法对其进行降解的过程中,首先是转化为一些中间产物.除了降解,使其矿化为无害的物质是这类有机废水处理的主要目标,因为一些有机污染物的中间产物仍可能对环境造成污染并具有一定的危害性.为了解目标污染物的矿化程度,可以用 COD 和 TOC 对此进行描述.

图 7 所示的是 3 种有机物分别在方法 P、B 和 P&B 作用下,它们 COD 或 TOC 去除的情况.其中,苯酚和 TCP 分别是经过 8 h 和 6 h 处理后它们 COD 的去除率,而 SMX 是经过 8 h 处理后其 TOC 的去除

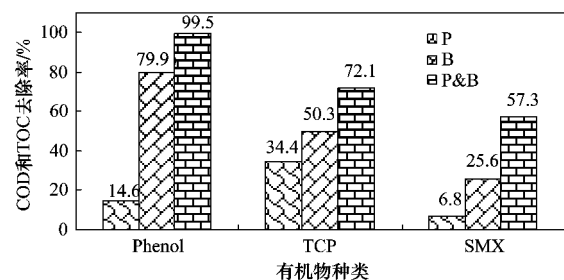


图 7 不同处理方法对有机物 COD 或 TOC 去除率的影响

Fig. 7 Effects of different to protocols on the COD and TOC removal percentages

率. 从图 7 中可以看出, 采用方法 P&B 降解时, 有机物的 COD 或 TOC 的去除率均最高, 也就是它们的矿化程度最高. 这一实验结果表明, 这些有机污染物在经过光解之后, 其结构被破坏, 从而有利于生物的进一步降解.

2.3 生物膜中微生物群落的变化

为了鉴定活性污泥的菌种组成, 样品 B (Phenol) 及 P&B (Phenol) 随机挑选了 50 个克隆测序; B (TCP) 与 P&B (TCP) 分别测序了 100 个克隆; B (SMX) 和 P&B (SMX) 中分别测序检测了 88 个及 95 个克隆. 测序结果根据 GenBank 数据库进行 BLAST 比对 (<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>).

对于降解苯酚的研究, 统计测序结果得出, 在样

品 B (Phenol) 中总共有 14 个相关菌种. 其中 *Beijerinckia*、*Thauera* sp. MZ1T、*Mesorhizobium* sp. 以及 *Ralstonia eutropha* 占了菌落组成的大多数, 分别占有 26%、16%、16% 和 12% (表 1). 在紫外辐射下的生物膜提取的样品 P&B (Phenol) 中检测出 15 个相关菌种. 其中 *Thauera* sp. MZ1T 在菌落组成中增加到了 40%, 而 *Beijerinckia* 的比例则下降到 4% (表 1). 这些结果表明 *Beijerinckia* 在没有紫外辐射条件下进行单独生物降解苯酚时具有较强的功能, 但对紫外照射敏感. 而 *Thauera* sp. MZ1T 是苯酚处理驯化的生物膜中的主要成分, 并对紫外辐射有相当的耐性. 采用多孔陶瓷材料作为生物膜的载体, 可以使部分微生物菌种仍然保持降解苯酚的生物活性.

表 1 样品 B (phenol) 和 P&B (phenol) 中 16S rDNA 测序结果统计
Table 1 Sequencing statistics of samples B (phenol) and P&B (phenol) based on 16S rDNA

B (phenol)		P&B (phenol)	
菌种	比例 / %	菌种	比例 / %
<i>Beijerinckia</i>	26	<i>Thauera</i> sp. MZ1T	40
<i>Mesorhizobium</i> sp.	16	<i>Acidovorax</i>	6
<i>Thauera</i> sp. MZ1T	16	<i>Cytophaga hutchinsonii</i>	6
<i>Ralstonia eutropha</i>	12	<i>Delftia acidovorans</i>	6
<i>Paracoccus denitrificans</i>	8	<i>Ralstonia eutropha</i>	6
<i>Methylibium petroleiphilum</i>	4	<i>Beijerinckia</i>	4
<i>X. autotrophicus</i>	4	<i>Candidatus</i>	4
<i>Acidimicrobium</i>	2	<i>Comamonas testosteroni</i>	4
<i>C. Desulforudis audaxviator</i>	2	<i>Flavobacterium johnsoniae</i>	4
<i>Chloroherpeton thalassium</i>	2	<i>Leptothrix cholodnii</i>	4
<i>P. carbinolicus</i>	2	<i>Mesorhizobium</i> sp.	4
<i>Sphingomonas wittichii</i>	2	<i>Methylibium petroleiphilum</i>	4
<i>Thioalkalivibrio</i> sp.	2	<i>X. autotrophicus</i>	4
<i>Variovorax paradoxus</i>	2	<i>Sphingomonas wittichii</i>	2
		<i>Clostridium phytofermentans</i>	2

在 TCP 降解实验中, 样品 B (TCP) 中总共检测出 29 个与降解污染物相关的菌种. 数据分析显示在没有紫外辐射条件下, 生物膜中的微生物群落中, *Burkholderia xenovorans* 在生物膜的微生物菌群组成中占了较大的比重, 约为 35% (表 2), 可以认为此时该微生物在降解 TCP 的过程中, 起到了主要的作用. 而在紫外辐射条件下, 生物膜群落中的微生物菌群种类明显减少 (只有 13 个菌种). 统计分析表明 *Anoxybacillus flavithermus*、*Novosphingobium aromaticivorans* 和 *Enterobacter* sp. 638 占据了微生物的大部分, 分别达到 39%、25% 和 18%, 可以认为此时这些微生物在降解 TCP 的过程中起主要的作用, 而 *Burkholderia xenovorans* 的比重大幅下降到约为 2% (表 2). 这些结果表明生物驯化过程中所得到的大部分降解 TCP 的微生物菌群对紫外非常敏感. 统计结果还显

示 *Anoxybacillus*、*Novosphingobium* 和 *Enterobacter* 对紫外辐射有相当的抗性, 并在生物膜的菌落组成中占大多数. 因此, 结合上述 TCP 的降解速率实验, 对 16S rDNA 序列检测及统计的结果表明虽然陶瓷载体微孔中的生物膜菌群在紫外逆境条件下其组成发生改变, 但存活的微生物依然保持了对 TCP 的降解活性.

在单独生物降解 SMX 的实验中, 表 3 显示样品 B (SMX) 中检测出总共 29 个与降解污染物相关的菌种. 其中 *Rhodopirellula baltica* 在菌落分布中所占的比例最高, 为 26%. 此外, 在 MTBE 及其一些芳香族污染物处理过程中应用广泛的 *Methylibium petroleiphilum* PM1 也在菌落组成中占有较大的比例^[24, 25]. 因此, 可以认为在单独生物降解 SMX 的过程中 *R. baltica* 和 *M. petroleiphilum* PM1 起到主要的

表 2 样品 B(TCP) 和 P&B(TCP) 中 16S rDNA 测序结果统计

Table 2 Sequencing statistics of samples B(TCP) and P&B(TCP) based on 16S rDNA

B (phenol)		P&B (phenol)	
菌种	比例 /%	菌种	比例 /%
<i>Burkholderia xenovorans</i>	35	<i>Anoxybacillus flavithermus</i>	39
<i>Rhodopirellula baltica</i>	8	<i>Novosphingobium aromaticivorans</i>	25
<i>Alkaliphilus metalliredigens</i>	6	<i>Enterobacter</i> sp. 638	18
<i>Anaeromyxobacter dehalogenans</i>	6	<i>Flavobacterium johnsoniae</i>	3
<i>Flavobacterium johnsoniae</i>	5	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	3
<i>Methylibium petroleiphilum</i>	5	<i>Alkaliphilus metalliredigens</i>	2
<i>Novosphingobium aromaticivorans</i>	4	<i>Burkholderia xenovorans</i>	2
<i>Mesorhizobium</i> sp. BNC1	3	<i>Erythrobacter litoralis</i>	2
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	3	<i>Paracoccus denitrificans</i>	2
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	2	<i>Dehalococcoides</i> sp. BAV1	1
<i>Beijerinckia indica</i>	2	<i>Kineococcus radiotolerans</i>	1
<i>Geobacter metallireducens</i>	2	<i>Mycobacterium vanbaalenii</i>	1
<i>Kineococcus radiotolerans</i>	2	<i>Pseudomonas putida</i>	1
<i>Thauera</i> sp. MZ1T	2		
<i>Acidiphilium cryptum</i>	1		
<i>Clostridium phytofermentans</i>	1		
<i>Cytophaga hutchinsonii</i>	1		
<i>Dehalococcoides</i>	1		
<i>Desulfotobacterium hafniense</i>	1		
<i>Gemmatimonas aurantiaca</i>	1		
<i>Mycobacterium vanbaalenii</i>	1		
<i>Nitrosococcus oceani</i>	1		
<i>Nitrospira multiformis</i>	1		
<i>Oligotropha carboxidovorans</i>	1		
<i>Pedobacter heparinus</i>	1		
<i>Ralstonia eutropha</i>	1		
<i>Synechococcus</i>	1		
<i>Syntrophus aciditrophicus</i>	1		
<i>Thioalkalivibrio</i>	1		

生物降解作用.而在紫外辐射条件下进行的光/生物协同降解 SMX 过程所取得样品 P&B(SMX)中,测序检测出 23 个相关菌种. *Micrococcus luteus*、*Delftia acidovorans* 以及 *Oligotropha carboxidovorans* 是菌群中的主要菌种,分别占据了 25%、19% 和 19%.而 *R. baltica* 的比例则下降到 7% (表 3).除了 *R. baltica* 在紫外辐射下抵抗力不强的因素以外,还可能与光催化 SMX 降解的速率太快,而使 *R. baltica* 底物不足有关^[26]. *M. luteus*、*D. acidovorans* 和 *O. carboxidovorans* 在处理 SMX 中的重要功能为在光催化过程中驯化高效生物膜奠定了基础.

通过对生物膜中分子生物学的分析可以看出一个共同特点,即在紫外辐射条件下,生物膜中的微生物群落发生了很大的变化,一部分微生物在无紫外辐射时,起到降解有机物的主要作用,而在紫外辐射时,其主要微生物群落被一些能够耐受紫外辐射的微生物群落所取代.这一结果说明在紫外的辐射下,生物膜还是能够保持一定的生物降解活性.并且通

过紫外光与生物膜的协调作用,可提高有机物的去除速率,尤其是矿化程度.

3 结论

(1) 将紫外光与生物膜结合为一体,进行光解与生物降解协同降解难降解苯酚、TCP 和 SMX 等有机物时,可以明显提高这些有机物的矿化程度,尤其是对于具有生物毒性和生物抑制性的有机物 TCP 和 SMX,单一的生物降解速率很低,而通过紫外光解与生物膜的结合明显提高了其降解速率,有利于总有机物 TOC 和 COD 的去除,而且在紫外辐射条件下,生物膜仍保持有较高的生物降解活性.

(2) 通过对紫外辐射条件下的生物膜进行分子生物学分析,并与无紫外辐射条件下的生物膜进行比较分析表明,生物膜在紫外辐射下,其微生物群落会发生较大的变化,3 种不同的有机底物的生物处理优势菌种,在紫外辐射下均发生了改变,生物处理的优势菌种中除了苯酚菌群中的占比为 16% 的

表 3 样品 B(SMX) 和样品 P&B(SMX) 中 16S rDNA 测序结果统计
Table 3 Sequencing statistics of samples B(SMX) and P&B(SMX) based on 16S rDNA

B (phenol)		P&B (phenol)	
菌种	比例 /%	菌种	比例 /%
<i>Rhodopirellula baltica</i>	26	<i>Micrococcus luteus</i>	25
<i>Methylibium petroleiphilum</i> PM1	14	<i>Delftia acidovorans</i>	19
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	10	<i>Oligotropha carboxidovorans</i>	19
<i>Acidovorax ebreus</i>	7	<i>Rhodopirellula baltica</i>	7
<i>Mesorhizobium</i>	6	<i>Beijerinckia indica</i>	4
<i>Aromatoleum aromaticum</i>	4	<i>Acidovorax ebreus</i>	2
<i>Cytophaga hutchinsonii</i>	4	<i>Arthrobacter aureescens</i>	2
<i>Flavobacterium johnsoniae</i>	4	<i>Mesorhizobium</i>	2
<i>Candidatus Accumulibacter phosphatis</i>	2	<i>Nitrosospora multiformis</i>	2
<i>Candidatus Nitrospira defluvi</i>	2	<i>Ralstonia eutropha</i>	2
<i>Gemmatimonas aurantiaca</i>	2	<i>Sphingobium japonicum</i>	2
<i>Xanthobacter autotrophicus</i>	2	<i>Sphingomonas wittichii</i>	2
<i>Acidiphilium cryptum</i>	1	<i>Burkholderia</i>	2
<i>Beijerinckia indica</i>	1	<i>Candidatus Accumulibacter phosphatis</i>	2
<i>Burkholderia</i>	1	<i>Caulobacter segnis</i>	1
<i>Caulobacter segnis</i>	1	<i>Comamonas testosteroni</i>	1
<i>Dehalococcoides</i>	1	<i>Desulfatibacillum alkenivorans</i>	1
<i>Geobacter</i>	1	<i>Herbaspirillum seropedicae</i>	1
<i>Hyphomicrobium denitrificans</i>	1	<i>Klebsiella variicola</i>	1
<i>Nitrosospora multiformis</i>	1	<i>Leptothrix cholodnii</i>	1
<i>Oligotropha carboxidovorans</i>	1	<i>Nitrobacter hamburgensis</i>	1
<i>Paracoccus denitrificans</i>	1	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	1
<i>Pedobacter heparinus</i>	1		
<i>Pelobacter carbinolicus</i>	1		
<i>Pirellula staleyi</i>	1		
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	1		
<i>Rhodopseudomonas palustris</i>	1		
<i>Sphingobium japonicum</i>	1		
<i>Thauera</i> sp. MZ1T	1		

Thauera sp. MZ1T 在紫外辐射下上升到 40% ,体现出对紫外辐射的耐受性和适应性外 ,其他生物处理的优势菌种均明显受到紫外辐射的抑制甚至在紫外辐射下消失. 除苯酚作为有机碳源的生物菌落丰富性在生物处理和紫外辐射加生物处理体系中基本相当外 ,以其他 2 种有机物为碳源的微生物群落的丰富性在紫外辐射下明显下降.

参考文献:

- [1] Chong N M ,Huang W S ,Chen Y S. Loss of degradation capacity of activated sludge for a xenobiotic after a period without its influent[J]. *Bioresource Technology* 2008 **99**(18) : 8729-8734.
- [2] Kim Y ,Choi K ,Jung J *et al.* Aquatic toxicity of acetaminophen , carbamazepine ,cimetidine ,diltiazem and six major sulfonamides , and their potential ecological risks in Korea [J]. *Environment International* 2007 **33**(3) : 370-375.
- [3] Scott J P ,Ollis D F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment; review and recommendations [J]. *Environmental Progress* 1995 **14**(2) : 88-103.
- [4] Enriquez R ,Beaugiraud B ,Pichat P. Mechanistic implications of the effect of TiO₂ accessibility in TiO₂-SiO₂ coatings upon

chlorinated organics photocatalytic removal in water [J]. *Water Science and Technology* 2004 **49**(4) : 147-152.

- [5] Sakthivel S ,Neppolian B ,Palanichamy M ,*et al.* Photocatalytic degradation of leather dye over ZnO catalyst supported on alumina and glass surfaces [J]. *Water Science and Technology* 2001 **44**(5) : 211-218.
- [6] Wang C X ,Yediler A ,Lienert D ,*et al.* Ozonation of an azo dye C. I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products [J]. *Chemosphere* 2003 **52**(7) : 1225-1232.
- [7] Manilal V B ,Haridas A ,Alexander R ,*et al.* Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: Toxicity of photodegradation products [J]. *Water Research* , 1992 **26**(8) : 1035-1038.
- [8] Mohanty S ,Rao N N ,Khare P ,*et al.* A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3 ,6-disulfonic acid (H-acid) [J]. *Water Research* 2005 **39**(20) : 5064-5070.
- [9] Alinsafi A ,Evenou F ,Abdulkarim E M *et al.* Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis [J]. *Dyes and Pigments* 2007 **74**(2) : 439-445.
- [10] Zang Y M ,Wang L ,Rittmann B E. Integrated photocatalytic-

- biological reactor for accelerated phenol mineralization [J]. Applied Microbiology and Biotechnology ,2010 ,**86**(6) : 1977-1985.
- [11] Zang Y M ,Liu H ,Shi W ,*et al.* Photobiodegradation of phenol with ultraviolet irradiation of new ceramic biofilm carriers [J]. Biodegradation 2010 **21**(6) : 881-887.
- [12] Godjevargova T ,Ivanova D ,Alexieva Z ,*et al.* Biodegradation of toxic organic components from industrial phenol production waste waters by free and immobilized *Trichosporon cutaneum* R57 [J]. Process Biochemistry 2003 **38**(6) : 915-920.
- [13] Kim J H ,Oh K K ,Lee S T ,*et al.* Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor [J]. Process Biochemistry ,2002 ,**37**(12) : 1367-1373.
- [14] Zhang Y L ,Marrs C F ,Simon C ,*et al.* Wastewater treatment contributes to selective increase of antibiotic resistance among *Acinetobacter* spp. [J]. Science of the Total Environment ,2009 , **407**(12) : 3702-3706.
- [15] de Keizer W ,Bienenmann-Ploum M E ,Bergwerff A A ,*et al.* Flow cytometric immunoassay for sulfonamides in raw milk [J]. Analytica Chimica Acta 2008 **620**(1-2) : 142-149.
- [16] Lúcia H M L M ,Santos A N ,Fachini A A ,*et al.* Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment [J]. Journal of Hazardous Materials ,2010 ,**175**(1-3) : 45-95.
- [17] Stackelberg P E ,Furlong E T ,Meyer M T ,*et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant [J]. Science of the Total Environment 2004 **329**(1-3) : 99-113.
- [18] Dror A ,Yaal L ,Daniel R. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer [J]. Science of the Total Environment , 2009 ,**407**(14) : 4278-4282.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社 ,2002.
- [20] Godon J J ,Zumstein E ,Dabert P ,*et al.* Molecular microbial diversity in an anaerobic digester as determined by small-subunit r-DNA sequence analysis [J]. Applied and Environmental Microbiology ,1997 **63**(7) : 2802-2813.
- [21] Watanabe K ,Teramoto M ,Harayama S ,*et al.* An outbreak of nonflocculating catabolic populations caused the breakdown of a phenol-digesting activated-sludge process [J]. Applied and Environmental Microbiology ,1999 **65**(7) : 2813-2819.
- [22] Marsolek M D ,Torres C I ,Hausner M ,*et al.* Photobiocatalysis: Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering 2008 **101**(1) : 83-92.
- [23] Zhang Y ,Marrs C F ,Simon C ,*et al.* Wastewater treatment contributes to selective increase of antibiotic resistance among *Acinetobacter* spp. [J]. Science of the Total Environment ,2009 , **407**(12) : 3702-3706.
- [24] Hanson J R ,Ackerman C E ,Scow K M ,*et al.* Biodegradation of methyl tert-butyl ether by a pure bacterial culture [J]. Applied and Environmental Microbiology ,1999 **65**(11) : 4788-4792.
- [25] Hristova K B ,Gebreyesus B ,Mackay D ,*et al.* Naturally occurring bacteria similar to the methyl tert-butyl ether (MTBE) -degrading strain PM1 are present in MTBE-contaminated groundwater [J]. Applied and Environmental Microbiology ,2003 **69**(5) : 2616-2623.
- [26] Zhuang W Q ,Tay J H ,Maszenan A M ,*et al.* Importance of Gram-positive naphthalene-degrading bacteria in oil-contaminated tropical marine sediments [J]. Letters in Applied Microbiology. 2003 **36**(4) : 251-257.