



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107253801 A

(43)申请公布日 2017.10.17

(21)申请号 201710522255.8

(22)申请日 2017.06.30

(83)生物保藏信息

CGMCC No.6630 2012.09.27

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 柏耀辉 菅之舆 常洋洋 刘锐平

曲久辉

(74)专利代理机构 北京瑞盛铭杰知识产权代理

事务所(普通合伙) 11617

代理人 栗华楠

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法

(57)摘要

本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中天然及人工合成有机物的应用。将含有污染物的原水首先经过高锰酸钾预氧化,将经过高锰酸钾预氧化的含有酪氨酸以及BP-4的余液中加入保藏号为CGMCC No.6630的锰氧化菌,利用Tyr的同时,将可溶性 Mn^{2+} 转化为不可溶的 Mn^{4+} 氧化物,同时通过 Mn^{4+} 氧化物与锰氧化细菌结合和所产生的生物氧化锰有效的氧化吸附微量污染物BP-4,操作简单,能够有效的一站式去除可溶性 Mn^{2+} 以及酪氨酸、BP-4等天然及人工合成有机物。

1. 一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 高锰酸钾预氧化

将高锰酸钾投加至待处理水中进行预氧化,高锰酸钾投加浓度范围为0.5-2.5mg/L,待处理水预氧化5min及以上得预氧化水;

(2) 生物滤池挂膜与锰氧化细菌的驯化

①将待处理水泵入曝气生物滤池装置的进水管中循环至曝气生物滤池中的填料表面生成生物膜;

②通过对锰氧化菌恶臭假单胞菌进行扩大培养,得锰氧化细菌菌液;

③取待处理水,添加5mg/L的 Mn^{2+} ,将步骤②所得菌液与含5mg/L Mn^{2+} 的待处理水交替泵入生物滤池中填料的表面,监测生物滤池中的滤料变为红褐色并监测出水水质完成驯化;

(3) 去除待处理水中Tyr、BP-4、 Mn^{2+}

当生物滤池完成挂膜与驯化后,将步骤(1)经过预氧化的预氧化水通入曝气生物滤池中,水力停留时间为24h-48h,10-35℃,pH 6.5-8.5,完成Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 的一站式去除。

2. 如权利要求1所述的一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法,其特征在于,步骤(2)-③中待出水检测到 Mn^{2+} 低于0.05mg/L且滤料红褐色明显时即完成驯化。

3. 如权利要求1所述的一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法,其特征在于,所述锰氧化菌恶臭假单胞菌扩大培养的方法如下:

采用PYG培养基:蛋白胨0.25g/L、葡萄糖0.25g/L、酵母膏0.25g/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 8mg/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5g/L, $MnCl_2$ 100 μ M,补水至1L,pH7.5,121℃灭菌15min;30℃,170rpm培养48h。

4. 权利要求1所述的一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法的应用。

一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于水处理技术领域，具体涉及一种高锰酸钾-生物锰氧化联合去除水中天然及人工合成有机物的应用。

背景技术：

[0002] 自然界水体中成分是相对复杂的，其中包含有多种多样的天然有机物及人工合成有机物。Tyr是一种芳香族天然氨基酸，其结构简单，存在于多种多肽、蛋白质、藻类当中。在污水处理厂进水检测中，Tyr最高含量可达27.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，是天然有机物的一种代表物质。BP-4是一种常用的二苯甲酮类紫外防晒剂，其生产量大，使用范围广，随着人类的广泛使用，大量进入自然水体中，会对环境水体污染形成潜在威胁。其在城市污水、河流、海洋等多种水体中均被检测出，浓度从 ng/L 到 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，是一种典型的医药和个人护理用品类(PPCPs)新型环境污染物。

[0003] 加氯消毒是饮用水处理中一种普遍且重要的消毒方式，但是不论Tyr还是BP-4在加氯消毒下都会产生一系列的消毒副产物。Tyr是含N、含C消毒副产物的前驱体，BP-4是含C消毒副产物的前驱体。鉴于消毒副产物的普遍性、危害性，从保障饮用水卫生、安全、提高生活质量出发，在饮用水加氯消毒前处理中，减少或消除Tyr和BP-4是十分必要的。

[0004] 化学氧化技术可以破坏有机污染物结构甚至使污染物无机化，高锰酸钾作为其中一种预氧化剂具有无毒、储存和运输方便、制备工艺简单、应用方便等特点，在去除饮用水中的微量有机污染物、去除水中的致突变物质、去除氯仿前质，及氧化助凝等具有良好效果，并且高锰酸钾氧化后生成的二氧化锰容易被去除，且具有一定的吸附作用。但高锰酸钾预氧化易产生色度污染，且其在氧化有机污染物时，会产生可溶性 Mn^{2+} 对水体产生二次污染。并且高锰酸钾难以氧化一些具有较稳定结构的难降解有机物，例如BP-4等。生物锰氧化是利用微生物对有机物的降解以及所形成的生物氧化锰对不易降解的污染物进行氧化吸附，达到二次去除的效果，能够有效去除水体中有机物、无机物、 Mn^{2+} 等。但是其需要足够的C源、N源、合适的pH范围等条件使锰氧化细菌正常生长，且需要适量浓度 Mn^{2+} ，使得产生足够的生物氧化锰对难降解物质进行二次去除。

[0005] 本发明将提供一种可去除可溶性 Mn^{2+} ，降低高锰酸钾预氧化 Mn^{2+} 泄露所产生的二次污染风险，并且有效去除天然有机物Tyr与难生物降解的人工合成有机物BP-4，有效预防Tyr与BP-4消毒副产物产生的方法。为饮用水处理提供了一种新的思路。

发明内容：

[0006] 为了实现上述目的，本发明将提供一种高锰酸钾预氧化-生物锰氧化联合去除水中天然有机物及人工有机物的方法。具体来说，含天然及人工合成有机物废水经过高锰酸钾预氧化后，其余液再次加入锰氧化细菌进行生物锰氧化以达到二次去除效果。

[0007] 上述锰氧化菌具体为恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*) QJX-1，该菌株于2012年9月27日保藏于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心(CGMCC，中国北京市朝

阳区北辰西路1号院3号中国科学院微生物研究所, 邮编:100101), 其相应的保藏号为CGMCC No.6630。

[0008] 在本发明将高锰酸钾预氧化-生物锰氧化联合应用于水处理, 从而去除饮用水中的Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 离子。具体方法是:

[0009] 将含有污染物的原水首先经过高锰酸钾预氧化, 将经过高锰酸钾预氧化的含有酪氨酸以及BP-4的余液中加入保藏号为CGMCC No.6630的锰氧化菌, 该锰氧化细菌能够利用Tyr及Tyr在高锰酸钾预氧化后所产生的中间产物, 在余液中正常生长, 将高锰酸钾预氧化所产生的可溶性 Mn^{2+} 转化为不可溶的 Mn^{4+} 氧化物, 同时通过 Mn^{4+} 氧化物与锰氧化细菌结合和所产生的生物氧化锰有效的氧化吸附微量污染物BP-4, 其操作温度(10-35℃)在常温范围, pH值(6.5-8.5)在中性范围, 操作简单, 能够有效的一站式去除可溶性 Mn^{2+} 以及酪氨酸、BP-4等天然及人工合成有机物。

[0010] 所述方法包括下述步骤:

[0011] (1) 高锰酸钾预氧化

[0012] 将高锰酸钾投加至待处理水中进行预氧化, 高锰酸钾投加浓度范围为0.5-2.5mg/L, 待处理水预氧化5min及以上得预氧化水;

[0013] 高锰酸钾在预氧化过程中氧化Tyr及其他有机物并产生 Mn^{2+} ;

[0014] (2) 生物滤池挂膜与锰氧化细菌的驯化

[0015] ①将待处理水泵入曝气生物滤池装置的进水管中循环至曝气生物滤池中的填料表面生成生物膜;

[0016] ②通过对锰氧化菌恶臭假单胞菌进行扩大培养, 得锰氧化细菌菌液;

[0017] ③取待处理水, 添加5mg/L的 Mn^{2+} , 将步骤②所得菌液与含5mg/L Mn^{2+} 的待处理水交替泵入生物滤池中填料的表面, 监测生物滤池中的滤料变为红褐色并监测出水水质, 待出水检测到 Mn^{2+} 低于0.05mg/L且滤料红褐色明显时即完成驯化;

[0018] 所述锰氧化菌恶臭假单胞菌扩大培养的方法如下:

[0019] 采用PYG培养基: 蛋白胨0.25g/L、葡萄糖0.25g/L、酵母膏0.25g/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 8mg/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5g/L, $MnCl_2$ 100 μ M, 补水至1L, pH7.5, 121℃ 灭菌15min; 30℃, 170rpm培养48h;

[0020] (3) 去除待处理水中Tyr、BP-4、 Mn^{2+}

[0021] 当生物滤池完成挂膜与驯化后, 将步骤(1)经过预氧化的预氧化水通入曝气生物滤池中, 水力停留时间为24h-48h, 10-35℃, pH 6.5-8.5, 锰氧化细菌在生物滤池中降解Tyr及其他有机物并利用前期预氧化所产生的 Mn^{2+} 形成生物锰氧化物, 形成的生物锰氧化物可以有效的氧化吸附BP-4, 最终达到Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 的一站式去除。

[0022] 本发明所述的联合氧化处理方法可用于有效地去除水体中Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 离子。其中所述水体主要针对饮用水, 同时也可包括含地表水、地面水及工业废水。

[0023] 有益效果:

[0024] 1、本发明采用的高锰酸钾预氧化-生物锰氧化联合氧化方法, 在高锰酸钾预氧化阶段, 以2mg/L的高锰酸钾投加量, 在20℃, pH值为7的条件下, 可以在7分钟内将待处理污水中浓度为18 μ g/L的Tyr氧化到8 μ g/L的浓度水平。同时随着高锰酸钾对Tyr及污水中其他有机物的氧化, 会产生浓度为0.25mg/L可溶性 Mn^{2+} 。在生物滤池阶段, 在20℃, pH值为7的

条件下,进行挂膜。随后投加 5.95g/L的锰氧化细菌QJX-1菌液进行驯化。生物滤池稳定启动后通入前期预氧化后污水,在24h内将浓度为8 μ g/L的Tyr降至0 μ g/L,去除率100%;在48h内,BP-4浓度由48 μ g/L降至20 μ g/L,去除率58%;可以在48h内将0.25mg/L可溶性Mn²⁺降至0mg/L,去除率100%。

[0025] 2、本发明提供的联合氧化应用,能一站式去除天然及人工合成有机物以及重金属Mn²⁺,适用范围广,操作简单,环保,高效,无二次污染,适于在水处理领域广泛推广。

[0026] 3、本发明所采用的锰氧化细菌QJX-1在利用Tyr的同时将可溶性Mn²⁺转化为不溶的Mn⁴⁺氧化物,同时通过Mn⁴⁺氧化物与锰氧化细菌结合所产生的生物氧化锰有效的氧化吸附微量污染物BP-4,最终达到Tyr、BP-4、Mn²⁺的一站式去除。

附图说明:

[0027] 图1为高锰酸钾氧化阶段高锰酸钾浓度变化曲线;

[0028] 图2为生物锰氧化阶段Mn²⁺、Tyr、BP-4去除曲线

[0029] 其中,(a)为锰氧化细菌生长曲线,(b)为Mn²⁺去除曲线,(c)为Tyr去除曲线;(d)BP-4去除曲线;

[0030] 图3为氧化锰细菌氧化BP-4的色谱图和质谱图

[0031] 其中,(a)为干燥后的生物氧化锰与水、BP-4,以及BP-4溶液的色谱图;(b)为BP-4及其氧化中间产物的质谱图;(c)为BP-4质谱图及分子结构。

具体实施方式:

[0032] 下面参照具体的实施例进一步描述本发明,但是本领域技术人员应该理解,本发明并不限于这些具体的实施例。

[0033] 下述实施例中的方法,如无特别说明,均为常规方法,其中所用的试剂,如无特别说明,均为常规市售试剂。

[0034] 实施例1、高锰酸钾-生物氧化锰氧化联合处理含Tyr、BP-4有机污染物废水

[0035] 在工业化应用之前,首先验证本发明所述方法对Mn²⁺、Tyr、BP-4的去除效果。

[0036] 1、高锰酸钾预氧化

[0037] 配置含有176mg/L Tyr、1mg/L BP-4的水溶液,使其各组分完全溶解。投加153.6mg/L高锰酸钾,随后静置20分钟。

[0038] 在步骤1所述的反应过程中,间隔特定时间分别取所述的反应液,测定高锰酸钾在波长为525nm处吸光度,检测方法如下所述:

[0039] 高锰酸钾吸光度:用岛津U-3010型紫外-可见分光光度计,在波长为525nm处检测反应液吸光度;

[0040] 由于高锰酸钾与Tyr反应的快速性及Tyr浓度检测的复杂性,无法有效测量高锰酸钾与Tyr发生氧化还原时Tyr浓度。为此,本发明通过高锰酸钾浓度的变化反映Tyr浓度的变化。

[0041] 结果如图1所示,高锰酸钾浓度在1分钟内从1mmolL⁻¹迅速降至0.3 mmolL⁻¹,随后达到稳定。可以看出高锰酸钾浓度有迅速下降的趋势,测量预氧化后反应余液组成成分如表1所示。Tyr浓度产生大幅下降,降低了41%,BP-4浓度基本没有变化。由此可见高锰酸钾对

Tyr具有氧化去除作用,但对BP-4无去除效果。

[0042] 表1

	Mn ²⁺ (mg·L ⁻¹)	Tyr (mg·L ⁻¹)	BP-4 (mg·L ⁻¹)	pH
[0043] 高锰酸钾预处理	3.5	104.27	0.98	6.5

[0044] 2、生物锰氧化

[0045] 采用PYG培养基(蛋白胨、葡萄糖、酵母膏各0.25g/L, CaCl₂·2H₂O含量 8mg/L, MgSO₄·7H₂O含量0.5g/L, 添加去离子水至1L, pH7.5)对恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*) QJX-1进行活化培养, 培养基中添加终浓度为10-20mM的HEPES(4-羟乙基哌嗪乙磺酸)的缓冲液, pH7.5。其中HEPES缓冲液采用0.22μm滤膜过滤灭菌添加, 随后在30℃、170rpm条件下振荡培养48h。

[0046] 取10mL上述活化后的菌液放入10ml无菌离心管中, 在离心机中7500r·min⁻¹下离心5分钟, 随后倒掉菌液只留下菌体, 再次加入高温灭菌过的去离子水, 第二次在离心机中以7500r·min⁻¹离心5分钟。随后倒掉去离子水得到锰氧化细菌菌体。

[0047] 收集上述高锰酸钾处理污水所产生的余液, 用HEPES缓冲液调节pH, 使其稳定在7左右。随后在余液中加入0.5g/L MgSO₄·7H₂O、60mg/L CaCl₂·2H₂O及5mg/L KHPO₄·3H₂O作为生物培养所需的微量元素。随后余液通过高温灭菌过的0.22μm滤头加入到无菌三角瓶中, 再将锰氧化细菌菌体加入, 最后封口膜密封, 将三角瓶置于恒温摇床中, 在30℃、170rpm条件下振荡培养5天。

[0048] 在步骤2所述的培养过程中, 间隔特定时间分别取在步骤2所述的反应液, 测定菌密度、Mn²⁺浓度、Tyr浓度以及BP-4浓度。检测方法如下所述:

[0049] 菌密度: 用岛津U-3010型紫外-可见分光光度计, 在波长为600nm处检测菌液吸光度。

[0050] Mn²⁺浓度: 培养液样品由0.22μm滤膜过滤后, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦, 700系列)测定培养液中剩余Mn²⁺的浓度。

[0051] Tyr浓度: 培养液样品由0.22μm滤膜过滤后, 超高效液相色谱/串联四级杆质谱联用仪(安捷伦, QQQ6460/UPL-1290), 测定培养液中Tyr浓度。

[0052] BP-4浓度: 培养液样品由0.22μm滤膜过滤后, 通过超高效液相色谱/串联四级杆质谱联用仪(沃特世, ACQUITY UPLC/Quattro Premier XE)检测培养液中BP-4浓度。

[0053] 结果如图2所示:

[0054] 由图2a可以看出, 锰氧化细菌菌密度随时间快速增长至稳定期, 随着反应液中Tyr被利用, 菌密度又开始随时间迅速下降。表明锰氧化细菌在该体系中能正常生长繁殖。

[0055] 从图2b可以看出, 在锰氧化细菌生长初期, Mn²⁺浓度稳定不变, 从40小时起Mn²⁺浓度直线下降, 并在20个小时内完全氧化形成不溶于水的棕黑色的絮状锰氧化物。

[0056] 从图2c可以看出, Tyr在前12小时内很快被锰氧化细菌完全利用, 结合图2a可以推测得知, 锰氧化细菌可以利用Tyr作为C、N源进行生长繁殖。

[0057] 图2d中可以看出, 在前12小时, BP-4浓度急速下降, 去除率达到51%, 随后随着锰氧化细菌的慢慢消亡, BP-4去除效果产生波动。根据实验现象推测, 在本实验体系中由于存在MnO₂胶体与菌体的结合, 锰氧化物与胶体的结合, 其都会对BP-4产生吸附去除的作

用,所以需要找到最佳去除时间,例如12h、87h,去除率分别为51%、42%。

[0058] 实施例2、生物氧化锰对BP-4的氧化

[0059] 1、生物氧化锰的制备

[0060] 采用PYG培养基(蛋白胨、葡萄糖、酵母膏各0.25g/L, CaCl₂·2H₂O含量 8mg/L, MgSO₄·7H₂O含量0.5g/L, MnCl₂含量5mg/L, 添加去离子水至1L)对恶臭假单胞菌QJX-1进行活化培养,培养基中缓冲液为终浓度为10-20mM的HEPES, pH7.5。其中HEPES缓冲液采用0.22μm滤膜过滤灭菌添加,同一批次,共制备5L培养液,随后在30℃、170rpm条件下振荡培养72h。

[0061] 培养完毕后将菌液依次在离心机中7500r·min⁻¹下离心5分钟。倒掉上清液,收集生物氧化锰。将生物氧化锰沉淀放入-20℃冰箱冷冻24h,最后放入冷冻干燥机中干燥48h,得到干燥生物氧化锰。

[0062] 2、生物氧化锰对BP-4的氧化

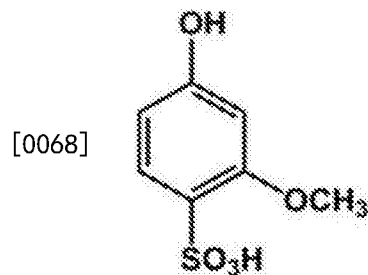
[0063] 分别将干燥后的生物氧化锰加入到去离子水及1mg/L的BP-4中,将单纯1 mg/L的BP-4溶液作为对照。等三组实验充分静置后,其反应液进行产物定性分析。

[0064] 检测方法如下所述:

[0065] BP-4及其氧化产物定性:反应液样品由0.22μm滤膜过滤后,通过超高效液相色谱四级杆-质谱联用仪(沃特世, ACQUIT UPLC/Xvoe 2 Q TOF)检测反应液中BP-4及其可能存在的氧化中间产物。

[0066] 结果如图3所示:

[0067] 从图a色谱图可以看出,在2到3分钟时, BP-4+干生物氧化锰实验组出现了一个明显的峰形,对比其他两组并未发现有相同的峰形。推测该峰是BP-4氧化中间产物。随后对其进行了进一步的质谱检测,如图b。可以看出,其质核比主要为203.063,对照图c BP-4质谱图及分子结构,推测其分子结构如下:



[0069] 其主要是由于BP-4羟基自由基邻位C-C键的断裂所形成的。此实验证明了生物氧化锰对BP-4具有氧化能力。

[0070] 实施例3:一种高锰酸钾预氧化-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法

[0071] 采用本发明所述方法去除地表水中的有机物,处理前,待处理水中Tyr浓度为25μg/L、BP-4浓度为38μg/L;

[0072] (1) 高锰酸钾预氧化

[0073] 将高锰酸钾投加至待处理水中,高锰酸钾投加浓度为0.5mg/L,待处理水预氧化5min得预氧化水,污水中Tyr浓度由25μg/L降低到12μg/L,并产生0.07mg/L可溶性Mn²⁺;

[0074] (2) 生物滤池挂膜与锰氧化细菌的驯化

[0075] ①将待处理水泵入曝气生物滤池装置的进水管中循环至曝气生物滤池中的填料

表面生成生物膜；

[0076] ②通过对锰氧化菌恶臭假单胞菌进行扩大培养,得锰氧化细菌菌液；

[0077] 所述锰氧化菌恶臭假单胞菌扩大培养的方法如下：

[0078] 采用PYG培养基：蛋白胨0.25g/L、葡萄糖0.25g/L、酵母膏0.25g/L，CaCl₂·2H₂O 8mg/L，MgSO₄·7H₂O 0.5g/L，MnCl₂ 100μM，补水至1L，pH7.5，121℃灭菌15min；30℃，170rpm培养48h；

[0079] ③取待处理水，添加5mg/L的Mn²⁺，将步骤②所得菌液与含5mg/L Mn²⁺的待处理水交替泵入生物滤池中填料的表面，监测生物滤池中的滤料变为红褐色 并监测出水水质，待出水检测到Mn²⁺低于0.05mg/L且滤料红褐色明显时即完成 驯化；

[0080] (3) 去除待处理水中Tyr、BP-4、Mn²⁺

[0081] 当生物滤池完成挂膜与驯化后，将步骤(1)经过预氧化的预氧化水通入曝 气生物滤池中，在10℃、pH6.5环境下，水力停留时间为48h，锰氧化细菌在生 物滤池中降解Tyr及其他有机物，并利用前期预氧化所产生的Mn²⁺转化为不可 溶的Mn⁴⁺氧化物形成生物锰氧化物，形成的生物锰氧化物可以有效的氧化吸附 BP-4，最终达到Tyr、BP-4、Mn²⁺的一站式去 除，经测定48h后，Tyr、BP-4、Mn²⁺的浓度分别为0μg/L、12μg/L、0mg/L。

[0082] 实施例4：一种高锰酸钾预氧化-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法

[0083] 采用本发明所述方法去除生活污水中的有机物，处理前，待处理水中Tyr浓 度为18μg/L、BP-4浓度为48μg/L；

[0084] (1) 高锰酸钾预氧化

[0085] 将高锰酸钾投加至待处理水中，高锰酸钾投加浓度为2.5mg/L，待处理水预 氧化7min得预氧化水，污水中Tyr浓度由18μg/L降低到8μg/L，并产生0.32mg/L 可溶性Mn²⁺；

[0086] 高锰酸钾在预氧化过程中氧化Tyr及其他有机物并产成Mn²⁺；

[0087] (2) 生物滤池挂膜与锰氧化细菌的驯化

[0088] ①将待处理水泵入曝气生物滤池装置的进水管中循环至曝气生物滤池中的 填料表面生成生物膜；

[0089] ②通过对锰氧化菌恶臭假单胞菌进行扩大培养,得锰氧化细菌菌液；

[0090] 所述锰氧化菌恶臭假单胞菌扩大培养的方法如下：

[0091] 采用PYG培养基：蛋白胨0.25g/L、葡萄糖0.25g/L、酵母膏0.25g/L，CaCl₂·2H₂O 8mg/L，MgSO₄·7H₂O 0.5g/L，MnCl₂ 100μM，补水至1L，pH7.5，121℃灭菌15min；30℃，170rpm培养48h；

[0092] ③取待处理水，添加5mg/L的Mn²⁺，将步骤②所得菌液与含5mg/L Mn²⁺的待处理水交替泵入生物滤池中填料的表面，监测生物滤池中的滤料变为红褐色 并监测出水水质，待出水检测到Mn²⁺低于0.05mg/L Mn且滤料红褐色明显时即 完成驯化；

[0093] (3) 去除待处理水中Tyr、BP-4、Mn²⁺

[0094] 当生物滤池完成挂膜与驯化后，将步骤(1)经过预氧化的预氧化水通入曝 气生物滤池中，水力停留时间为24h，35℃，pH 8.5，锰氧化细菌在生物滤池中 降解Tyr及其他有机物，并利用前期预氧化所产生的Mn²⁺转化为不可溶的Mn⁴⁺氧化物形成生物锰氧化物，形成的 生物锰氧化物可以有效的氧化吸附BP-4，最 终达到Tyr、BP-4、Mn²⁺的一站式去除，经测定在 24h内将浓度为8μg/L的Tyr 降至0μg/L，24h后，BP-4、Mn²⁺的浓度分别为20μg/L、0mg/L。

[0095] 实施例5:一种高锰酸钾预氧化-生物锰氧化联合去除水中有机物的方法

[0096] 采用本发明所述方法去除地下水中的有机物,处理前,待处理水中Tyr浓度为 $12\mu\text{g/L}$ 、BP-4浓度为 $39\mu\text{g/L}$;

[0097] (1) 高锰酸钾预氧化

[0098] 将高锰酸钾投加至待处理水中,高锰酸钾投加浓度为 2mg/L ,待处理水预氧化 6min 得预氧化水,污水中Tyr浓度由 $12\mu\text{g/L}$ 降低到 $5\mu\text{g/L}$,并产生 0.25mg/L 可溶性 Mn^{2+} ;

[0099] 高锰酸钾在预氧化过程中氧化Tyr及其他有机物并产生 Mn^{2+} ;

[0100] (2) 生物滤池挂膜与锰氧化细菌的驯化

[0101] ①将待处理水泵入曝气生物滤池装置的进水管中循环至曝气生物滤池中的填料表面生成生物膜;

[0102] ②通过对锰氧化菌恶臭假单胞菌进行扩大培养,得锰氧化细菌菌液;

[0103] 所述锰氧化菌恶臭假单胞菌扩大培养的方法如下:

[0104] 采用PYG培养基:蛋白胨 0.25g/L 、葡萄糖 0.25g/L 、酵母膏 0.25g/L , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8mg/L , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g/L , MnCl_2 $100\mu\text{M}$,补水至 1L , $\text{pH}7.5$, 121°C 灭菌 15min ; 30°C , 170rpm 培养 48h ;

[0105] ③取待处理水,添加 5mg/L 的 Mn^{2+} ,将步骤②所得菌液与含 5mg/L Mn^{2+} 的待处理水交替泵入生物滤池中填料的表面,监测生物滤池中的滤料变为红褐色并监测出水水质,待出水检测 Mn^{2+} 低于 0.05mg/L 且滤料红褐色明显时即完成驯化;

[0106] (3) 去除待处理水中Tyr、BP-4、 Mn^{2+}

[0107] 当生物滤池完成挂膜与驯化后,将步骤(1)经过预氧化的预氧化水通入曝气生物滤池中,水力停留时间为 36h , 20°C , $\text{pH}7$,锰氧化细菌在生物滤池中降解Tyr及其他有机物,并利用前期预氧化所产生的 Mn^{2+} 转化为不可溶的 Mn^{4+} 氧化物形成生物锰氧化物,形成的生物锰氧化物可以有效的氧化吸附BP-4,最终达到Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 的一站式去除,经测定在 36h 后,Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 的浓度分别为 $0\mu\text{g/L}$ 、 $16\mu\text{g/L}$ 、 0mg/L 。

[0108] 应该理解,尽管参考其示例性的实施方案,已经对本发明进行具体地显示和描述,但是本领域的普通技术人员应该理解,在不背离由权利要求书所定义的本发明的精神和范围的条件下,可以在其中进行各种形式和细节的变化,可以进行各种实施方案的任意组合。

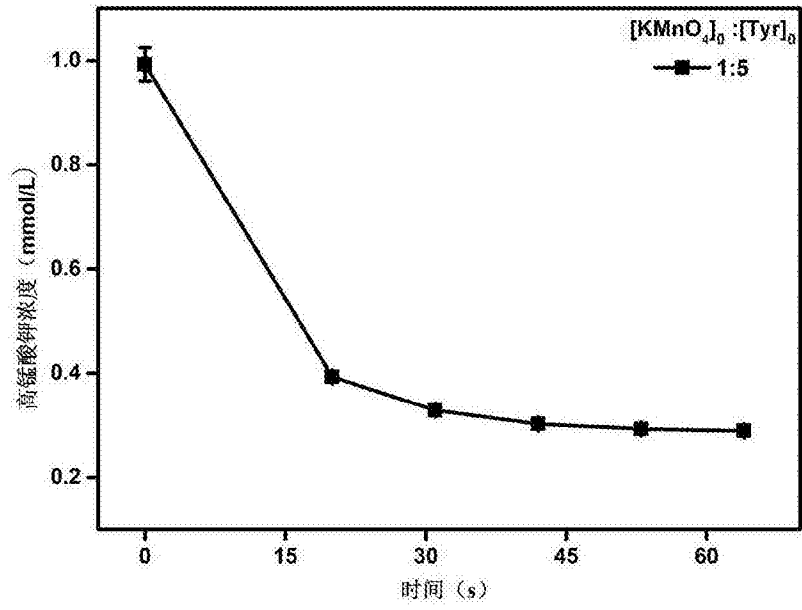


图1

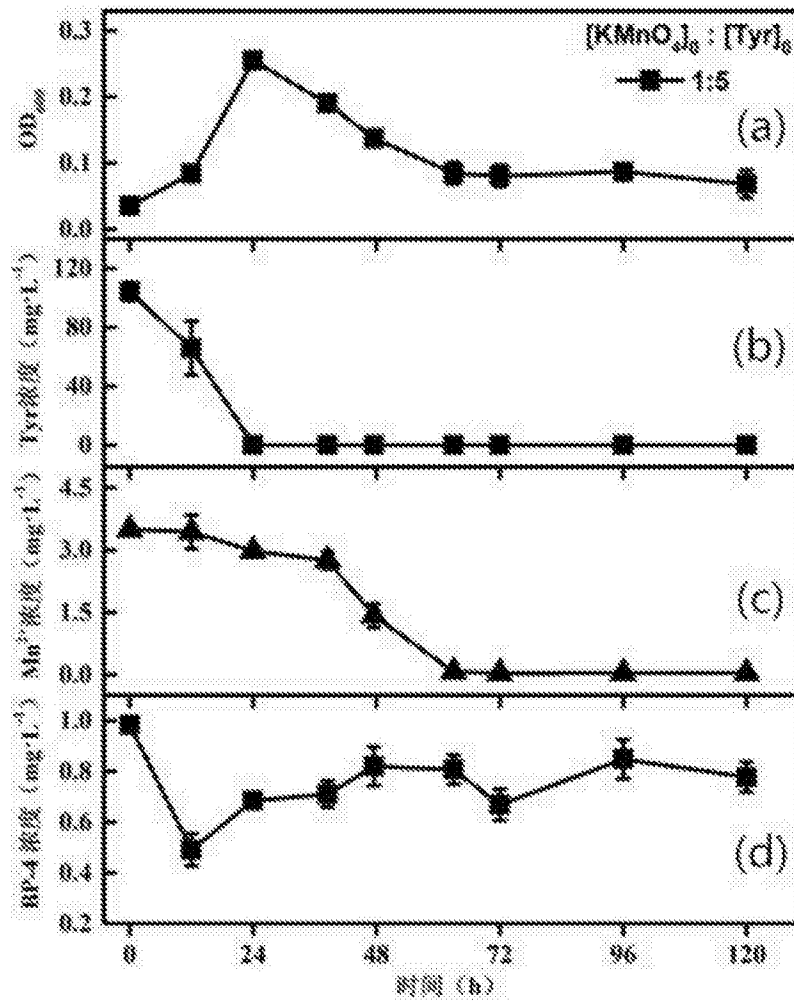


图2

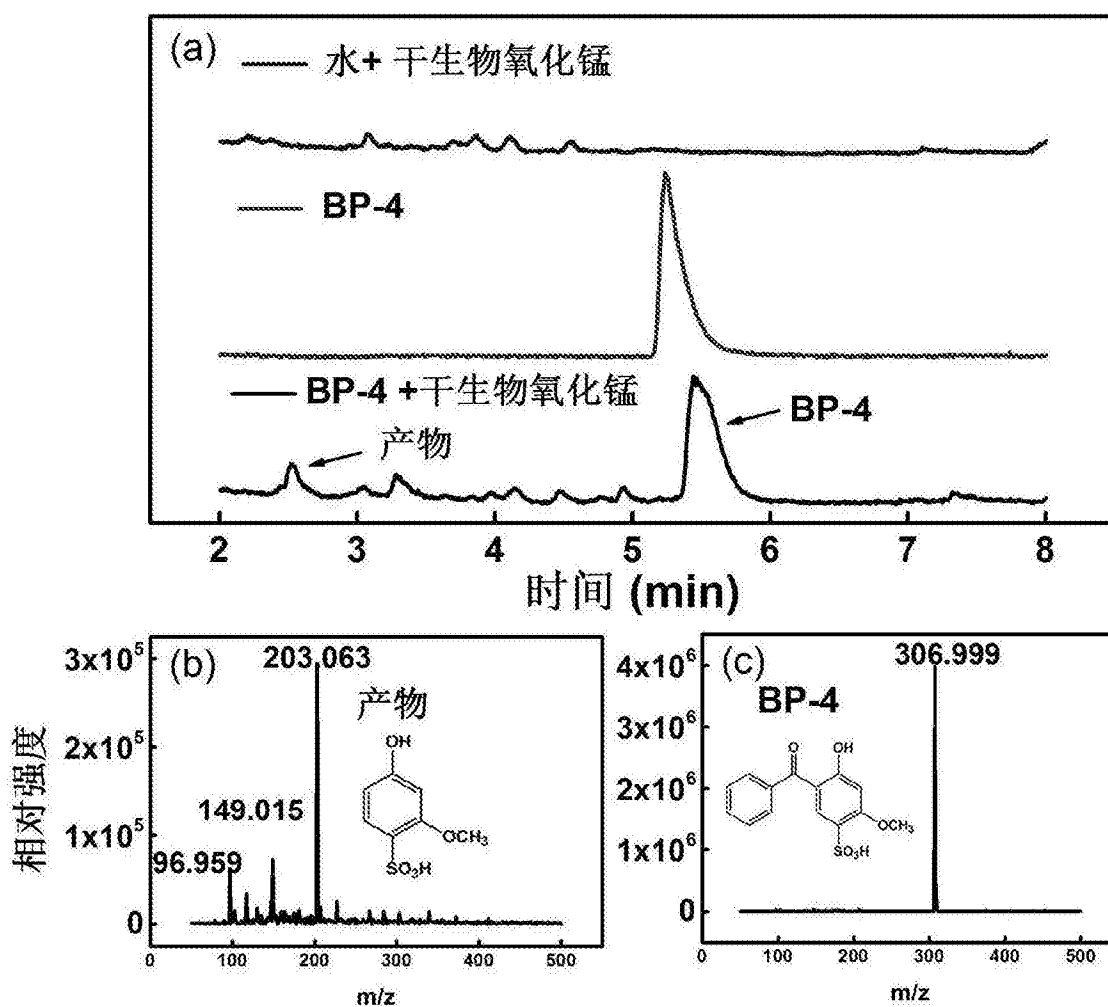


图3