



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904143

中图分类号 X701

文献标识码 A

李悦, 许琦, 杨百忍, 等. 生物滴滤器处理间二氯苯废气的性能分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 448-456.

LI Yue, XU Qi, YANG Bairen, et al. Performance analysis of *m*-dichlorobenzene waste gas treatment by biotrickling filter[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 448-456.

生物滴滤器处理间二氯苯废气的性能分析

李悦^{1,2}, 许琦^{1,2,*}, 杨百忍², 丁成², 李朝霞², 王丽萍³, 杨帅², 顾於凡²

1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164

2. 盐城工学院环境科学与工程学院, 盐城 224051

3. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116

第一作者: 李悦(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 废气治理。E-mail: lysimona@163.com

*通信作者: 许琦(1965—), 男, 博士, 教授。研究方向: 废气治理。E-mail: ycxqsteve@163.com

摘要 从土壤中筛选 1 株能够降解间二氯苯能力的菌株, 鉴定为土壤短芽孢杆菌 (*Brevibacillus agri*), 该优势菌最佳生长条件为: 降解时间 48 h, 菌液接种量 10%, pH=7, 温度 25 ℃。以间二氯苯为模拟有机废气, 采用生物滴滤器接种土壤短芽孢杆菌的方法对其进行生物处理。结果表明, 在空床停留时间为 90 s、进气浓度为 1 000 mg·m⁻³、进气负荷为 60 g·(m³·h)⁻¹ 条件下, 间二氯苯的去除率可以维持在 85% 以上。生物滴滤器稳定运行后, 菌体表面官能团发生改变, 通过傅里叶红外光谱和 X 射线光电子能谱分析发现, 菌株通过逐步加氧氧化后开环降解间二氯苯; 对菌株再进行 16S rRNA 基因序列的同源性分析发现, 生物膜中 *Brevibacillus agri* 占比达 69.39%, 并可以良好生长。研究可为间二氯苯的工业化处理提供参考。

关键词 间二氯苯; 土壤短芽孢杆菌; 官能团; 生物滴滤器; 生物处理

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 来源广泛且难降解, 对全球气候变暖起着推动作用^[1-3], 芳香族和脂肪族有机化合物是 VOCs 的重要组分^[2-4], 有研究^[5]表明, 苯系物占目前大气中排放的挥发性有机污染物总量的 50% 以上。氯苯类 (chlorobenzenes, CBs) 物质在农药、染料和其他化学品制造中作为溶剂和反应物被广泛使用, 在环境中广泛存在^[6-7]。间二氯苯作为氯代苯系物的一种, 具有刺激性气味, 能够引发头晕、恶心等症状^[8], 具有生物毒性, 可以导致生物体内内分泌紊乱、各项机能失调、神经行为和发育紊乱, 甚至存在致癌的风险^[9], 被美国环境保护署归为优先污染物^[10]。生物净化氯苯因其无二次污染、操作简单、处理效果好等优点, 越来越受到人们的关注^[11-13]。生物法处理氯苯, 就是将废气中氯苯与载体上的生物膜充分接触, 通过微生物的代谢将废气中有害的氯苯转化为无害的物质 (CO₂、水等)^[14]。生物净化法在水溶性较好或者恶臭气体的工程应用方面效果显著, 欧洲约有 8 000 座废气生物净化装置投入运行, 对 VOCs 的去除率可以达到 90% 以上^[15-16]。目前, 生物净化苯系物的目标物主要是易于生物降解且毒性较低的物质, 包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯等, 对于 CBs 的生物净化处理研究^[17-21]还不够深入。针对不同种类的 VOCs, 筛选和分离纯化出具有特殊效果的菌株尤为关键。许多国内外学者在获得和选育

收稿日期: 2019-04-22; 录用日期: 2019-05-25

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFC0209200); 国家自然科学基金资助项目 (51778612); 江苏省高校自然科学基金资助项目 (BK20191480)

VOCs 高效降解菌方面做了大量的研究工作，已报道的菌株主要分为霉菌和真菌 2 种：霉菌包括青霉属^[22]、外瓶霉属^[23]；真菌包括假单胞菌属^[24]、肠杆菌属^[25]、克雷伯氏菌^[26]等。

本研究从芦苇根系土壤中筛选出 1 株能够以间二氯苯为唯一碳源和能源的优势降解菌 (*Brevibacillus agri*)，考察其在生物滴滤器中降解间二氯苯的性能，研究空床停留时间、进气浓度和进气负荷等因素对生物滴滤器降解性能的影响，确定优势菌株在生物滴滤器微生物群落结构中的占比，为工业化处理间二氯苯提供参考。

1 实验部分

1.1 菌株来源

本菌株取自盐城工学院盆栽 1 年芦苇根际土壤，经初筛、复筛、富集培养驯化而得，整个培养过程均在超净工作环境下进行。按照研究中的方法^[27-28]，对筛选出的间二氯苯优势菌进行形态观察和生理生化实验分析。筛选即将分离自土壤中的菌株，用 6 mm 无菌滤纸片吸收培养液后，贴于选择培养基上，在 37 °C 培养 2 d 后，滴加 AgNO₃ 溶液，根据滤纸片周围生长圈和显色圈大小，判断菌株的降解能力。挑取降解能力较大的一些菌株降解间二氯苯，使用气相色谱仪，测试间二氯苯的剩余浓度，得到降解能力较好的菌株，标号为 DH-1。菌株单体面积为 0.96~1.5 μm²，有荚膜，有芽孢，有鞭毛；菌落呈现圆形，乳白色黏稠状，边缘光滑，表面平滑，培养基不变色。如图 1 所示，用透射电镜观察菌株，呈杆状，有芽孢，形态饱满。菌株的生理生化实验鉴定结果都为淀粉水解阳性、革兰氏阴性、明胶水解阳性、甲基红阴性以及伏-普实验阴性。以 DH-1 的基因序列构造系统发育树，通过分析可知，菌株 DH-1 属于土壤短芽孢杆菌 (*Brevibacillus agri*)。

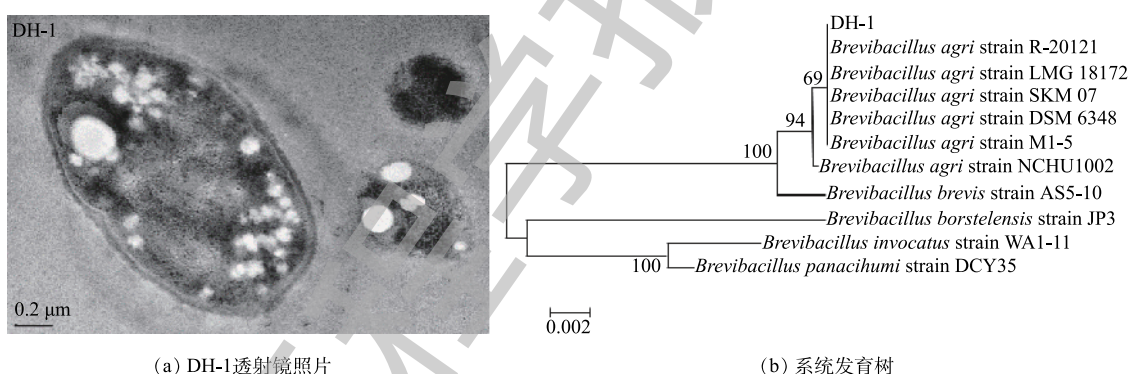


图 1 菌株 DH-1 透射电镜照片和系统发育树

Fig. 1 TEM images and phylogenetic trees of strain DH-1

1.2 培养基和化学试剂

筛选鉴定所需培养基：富集培养基 (蛋白胨 10.0 g·L⁻¹，酵母膏 5.0 g·L⁻¹，NaCl 10.0 g·L⁻¹)、无机盐培养基 (K₂HPO₄·3H₂O 13.75 g·L⁻¹，KH₂PO₄ 1.8 g·L⁻¹，(NH₄)₂SO₄ 1 g·L⁻¹)、LB 固体培养基 (琼脂 15.0 g·L⁻¹，蛋白胨 10.0 g·L⁻¹，酵母膏 5.0 g·L⁻¹，NaCl 10.0 g·L⁻¹)。

生理生化实验所需试剂：卢戈氏碘液、结晶紫染液、乙醇、番红复红液、甲基红试剂、KOH、α-萘酚溶液 (5%)。

1.3 分析方法

在无机盐培养基 (50 mL) 中，添加土壤短芽孢杆菌均匀菌液和间二氯苯 (经丙酮助溶)，按照不同实验条件恒温培养，直至适当时间终止培养。在波长为 600 nm 下，使用紫外分光光度计测量吸光度，测得值即为菌液浓度 OD₆₀₀ 值。

采用顶空法，在气相色谱仪 (Clarus580, PerkinElmer, 美国) 上记录间二氯苯峰面积，外标法

得出间二氯苯的剩余浓度值^[29]。气相色谱工作条件如下：色谱柱为石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.5 μm)，柱温采用程序升温方式，初温40℃保持4 min，经过40℃·min⁻¹，达到终温220℃；1 μL汽化室温度为300℃，检测器温度为300℃，载气流速为1.0 mL·min⁻¹，分流比为60:1^[30]。所有实验均重复3次。

使用傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对细菌表面官能团进行表征分析。菌体经冷冻干燥后，磨成粉末，得到生物样品，送至盐城工学院分析测试中心进行检测。

菌株的16S rRNA基因序列的同源性分析鉴定一般分为2步：第1步提取DNA；第2步将DNA进行PCR扩增，得到16S rRNA基因序列，最后对序列进行分析鉴定。产物进行电泳检测，整个菌种测序工作由上海生工生物工程技术有限公司完成。

1.4 废气处理装置和流程

实验所用小试规模的生物滴滤器(biotrickling filter, BTF)结构如图2所示。包括有机玻璃柱(高度1 000 mm，外径200 mm，壁厚2.5 mm)、填料(2层圆柱形聚氨酯海绵结构，高度300 mm)、矩形槽(营养池，长度400 mm，宽度300 mm，高度200 mm)。将生物填料连续喷洒10 L·h⁻¹的再循环水相从营养池中喷出，下方的多孔承载板(孔径10 mm)既保护填料避免脱落，也保证气体和营养液轻易通过。为了确保工艺条件，循环营养液由液压泵提升至喷淋口，间二氯苯经挥发槽鼓泡混合清洁空气而形成模拟气体，通过调节流量计来控制模拟气体间二氯苯的质量浓度。

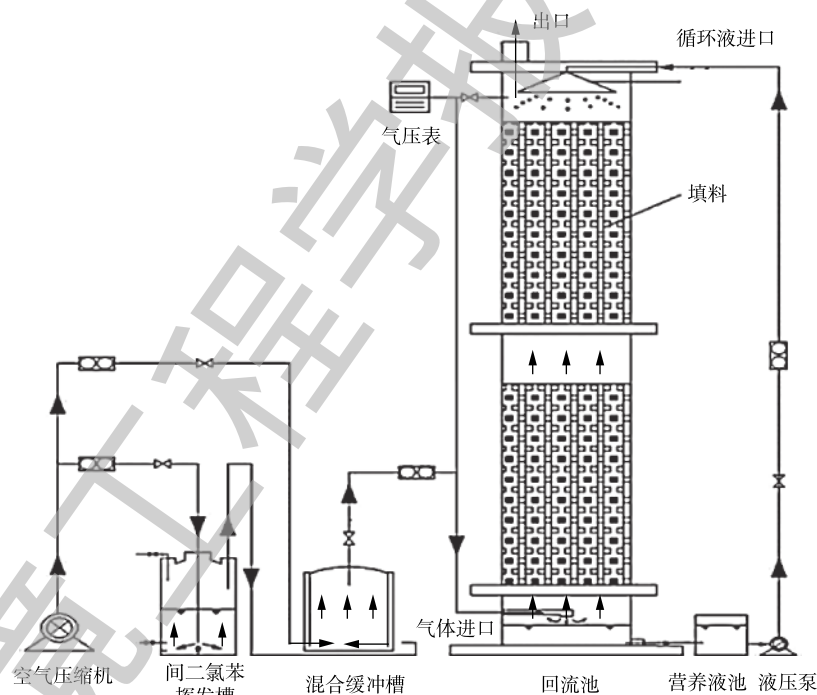


图2 生物滴滤器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of biotrickling filter

2 结果与讨论

2.1 优势菌最佳生长条件的确定

在50 mL的无机盐培养基中添加130 mg·L⁻¹的间二氯苯，控制降解时间、菌液接种量、pH和温度4个变量，确保OD₆₀₀值在0.2~0.8，测定不同条件下的菌液浓度OD₆₀₀值和间二氯苯剩余浓度。结果显示，OD₆₀₀值和间二氯苯去除率曲线趋势一致，在菌液浓度达到最高的同时，间二氯苯

的去除率也能达到峰值，此时对应的横坐标变量值即为最佳条件下的变量条件。在 48 h，控制其他 3 个变量不变，在不同降解时间、菌液接种量、pH 和温度条件下，OD₆₀₀ 值可达 0.51、0.44、0.42 和 0.39，间二氯苯去除率可达 85.46%、84.28%、81.05% 和 83.51%。实验结果表明，菌株 DH-1 降解间二氯苯的最佳条件为：降解时间 48 h，菌液接种量 10%，pH=7，温度 25 °C (图 3)。

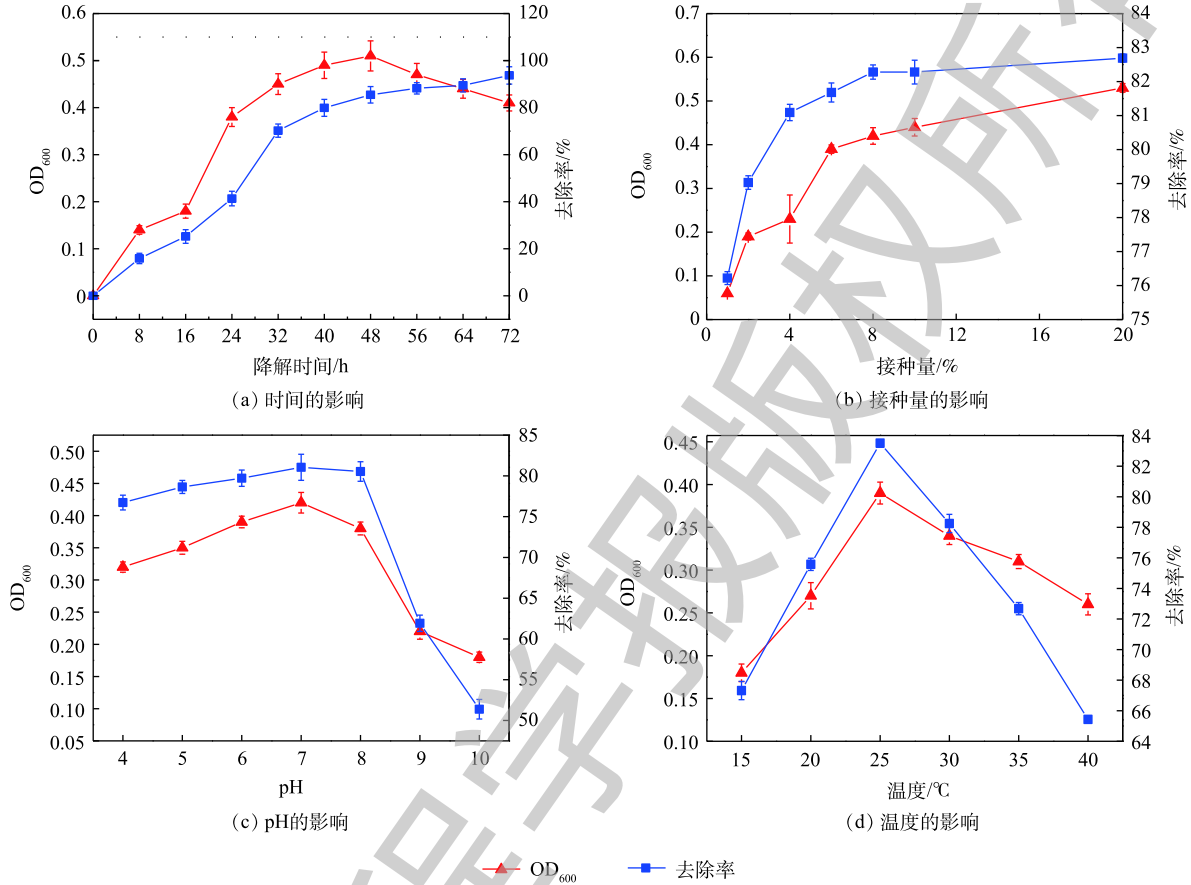


图 3 不同条件对菌株降解间二氯苯的影响

Fig. 3 Effects of different conditions on *m*-dichlorobenzene degradation

2.2 生物滴滤器的启动

在 2.1 节的最佳生长条件下，考察生物滴滤器在启动阶段的性能。运行前期，BTF 性能不稳定，间二氯苯的去除率呈现很大的波动性。在图 4 中，随着进气浓度的逐渐升高，菌株对有机废气的耐受能力时强时弱，导致在 0~8 d 过程中间二氯苯的去除率时高时低。在 9~14 d 过程中，高浓度间二氯苯废气使菌株受到了毒副作用，BTF 去除率大幅衰减。BTF 的去除率在运行 22 d 后，达到 70% 以上，并趋于稳定，这是因为菌株耐受能力增强后大量繁殖导致的。第 20 天时，当进气浓度达到 1 000 mg·m⁻³ 时，BTF 的去除率为 63.7%；运行 25 d 后，BTF 的去除率达到 75.6%，且趋于稳定，说明此时 BTF 挂膜成功，启动阶段完成。

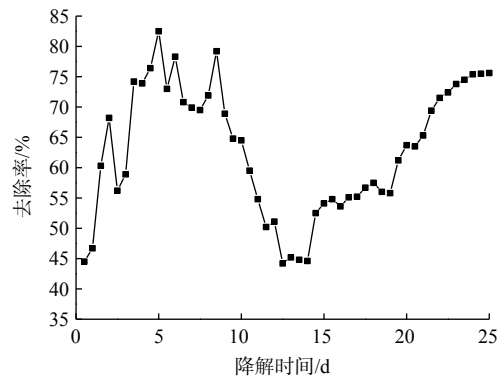


图 4 生物滴滤器在启动阶段对间二氯苯的降解

Fig. 4 Degradation of *m*-dichlorobenzene by the BTF during the start-up phase

2.3 生物滴滤器的稳定运行

生物滴滤器处理间二氯苯废气实验运行了 125 d, 包括启动运行阶段和稳定运行阶段。启动 25 d 后, 反应器进入稳定运行阶段, 总计运行 100 d。

1) 空床停留时间对间二氯苯去除率的影响。空床停留时间 (empty bed residence time, EBRT) 为生物滴滤塔容积与进气流量的比, 进气流量决定了 EBRT, 是影响传质的重要因素^[31]。在相同进气负荷 (intake load rate, ILR) 条件下, 即当生物滴滤器中 ILR 为 $4.55\sim 122.57 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 时, 研究不同 EBRT 对去除率的影响。由图 5 可见, 降低空床停留时间, BTF 的去除率会显著下降。当 EBRT 为 90 s 时, BTF 的去除率可以维持在 80% 以上, 这是由于停留时间较长, 微生物能够捕捉更多废气中的间二氯苯分子。随着 EBRT 的减少, 微生物较少地甚至来不及捕捉间二氯苯分子, 因此去除效果变差。在 EBRT 为 30、60 和 90 s 时, 数据表明在相同 ILR、较长的 EBRT 下可以获得较高的去除率。

2) 进气浓度对间二氯苯去除率的影响。当进气浓度过低时, 当微生物得不到充足的碳源, 生长迟缓; 当进气浓度过高时, 微生物被严重毒害, 生物膜提前老化。适宜的进气浓度范围是考察 BTF 性能的关键因素。当进气浓度从 $1107.7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加至 $1383.28 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 出气浓度从 $173.18 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升到 $371.89 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

(图 6)。在 EBRT 为 90 s 时, 进气浓度维持在 $1100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 出气浓度曲线逐渐走低, 去除率在运行后期达到 75% 以上。在 EBRT 为 30 s 时, 进气浓度渐渐升高至 $1383.28 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 出气浓度也不断升高, 去除效果变差, 去除率低于 60%; 生物菌受到高浓度间二氯苯气体的毒害作用, 失去活性甚至衰弱死亡, BTF 去除率过低, 表明该范围浓度不适合 BTF 的稳定运行。每次改变 EBRT, 去除率都会发生明显的改变, 这是由生物降解体系有一定的滞后性引起的, EBRT 越短, 滞后性越明显^[32]。当 EBRT 较短时, 进气浓度升高, BTF 的去除效果降低, 耿凤华等^[33]也得出了类似结论。

3) 进气负荷对间二氯苯去除率的影响。在 EBRT 为 90 s 时, 研究不同进气负荷 (ILR) 对去除率的影响, 确定微生物降解的最佳进气负荷范围 (如图 7 所示)。当 BTF 中进气负荷 (ILR) 为 $4.55\sim 60.32 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $4.95\sim 79.23 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $4.75\sim 119.78 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 时, 在 EBRT 为 90 s 时, 间二氯苯的去除率降幅明显。在低浓度进气负荷范围内, 去除率数据点比较集中, 在 90% 以上, 这是由于微生物充分利用了低浓度间二氯苯提供的碳源, 提高了间二氯苯的去除率。在高浓度进气负荷范围内, 去除率曲线迅速下降, 相比低浓度范围的 ILR, ILR 为 $4.75\sim 119.78 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$, 去除率降速明显, 这是由于高负荷的间二氯苯废气对微生物产生了抑制作用。研究结果表明, 在相同 EBRT 下, ILR 的增加不利于间二氯苯在 BTF 中的去除, 最佳进气负荷为 $4.55\sim 60.32 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 。

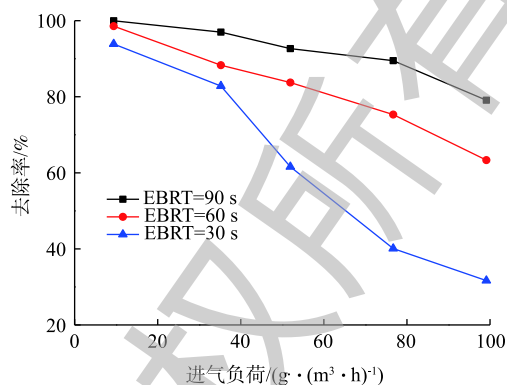


图 5 不同空床停留时间下 BTF 的去除能力

Fig. 5 Removal capacity of BTF at different empty bed residence times

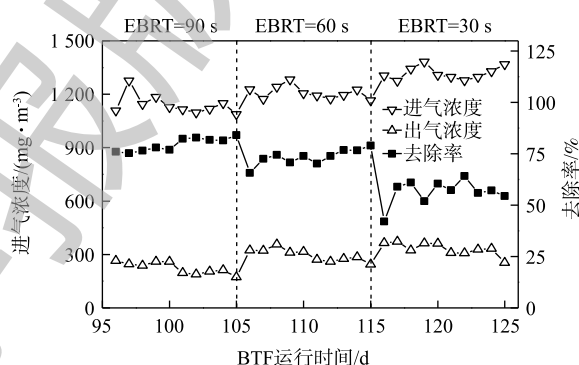


图 6 不同进气浓度下 BTF 的去除能力

Fig. 6 Removal capacity of BTF at different intake concentrations

2.4 菌株表面官能团分析

从 2.3 节已经得知菌株 DH-1 对间二氯苯的降解能力，可以使用 FTIR 和 XPS，分析间二氯苯在 BTF 中稳定运行阶段菌株表面的变化情况。采集填料表面菌体按照 1.3 节中的方法制成生物样品，进行 FTIR 和 XPS 表征。从傅里叶红外光谱图 (图 8) 可以看出，在指纹区，波数在 $900\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处，主要是亚甲基的面内摇摆振动和芳环的面内振动，波数 895.8 cm^{-1} 对应的是间位取代苯环吸收峰，且峰形较弱，说明菌体表面存在间二氯苯分子。在 $1\ 300\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处，主要存在 C—H 的面外弯曲振动 (981.1 cm^{-1})，游离—OH ($1\ 051.5\text{ cm}^{-1}$) 在官能团区的 $1\ 500\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 处，存在甲基的弯曲振动 ($1\ 385\text{ cm}^{-1}$ 附近) 和亚甲基的剪式弯曲振动 ($1\ 460\text{ cm}^{-1}$ 附近)；在 $2\ 000\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 542.8\text{ cm}^{-1}$ 处，存在来自氨基酸中的 C=NH，且峰形较宽；在 $1\ 665.3\text{ cm}^{-1}$ 处，存在来自羧酸的 C=O 的伸缩振动，在 $1\ 739\text{ cm}^{-1}$ 处，存在酸酐；在 $2\ 500\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处，主要出现了 1 个特征峰，由于峰比较强且尖锐，说明是 C=NH 或者 =NOH；在 $4\ 000\sim 2\ 500$ 、 $2\ 966.1$ 和 $2\ 926\text{ cm}^{-1}$ 处分别是甲基和亚甲基的反对称振动；在 $3\ 400\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处，由于形成氢键导致波数向低频移动，产生了 1 个很宽的羟基吸收峰。通过官能团区的峰形分析得出，间二氯苯在菌株表面被降解的同时，还与菌株中的蛋白质存在相互键合作用，且逐渐被菌株开环降解。

图 9 为 XPS C1s 轨道能谱图。由此可以看出，C 主要有 3 种峰，结合能 284.7 eV 处为芳香碳， 286.2 eV 处为 C—OH， 288.0 eV 处为 C=O 且偏移了 0.8 eV (文献值为 287.3 eV ^[34])。XPS 数据证实了 FTIR 的结果：间二氯苯在降解过程中，逐渐被羧酸化后开环降解。

2.5 菌系结构的变化

为了研究土壤短芽孢杆菌 DH-1 在 BTF 中的含量以及 BTF 中菌系群落结构的变化，在稳定期间，从 BTF 中采集填料表面菌体，进行基因序列的同源性分析鉴定^[35]。由图 10 可以看出：短杆菌种类占 69.39% ，在微生物群落中占优势；在 BTF 中也存在其他菌株，包括 8.49% 芽孢杆菌、 5.71% 假单胞菌、 2.35% 柠檬酸杆菌、 3.08% 红杆菌和 0.32% 不动杆菌等。在稳态操作期间，土壤短芽孢杆菌 (*Brevibacillus*) 种群在 BTF 的细菌群落中占比最大，表明土壤短芽孢杆菌 DH-1 在 BTF 中对间二氯苯降解发挥着极大的作用。同时该研究结果也表明，菌株 DH-1 在未来的工业应用

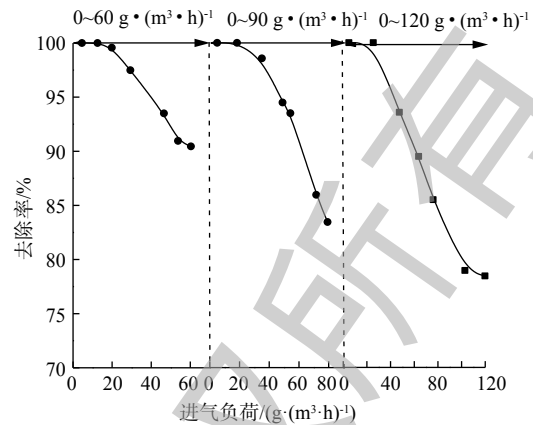


图 7 不同进气负荷下 BTF 的去除能力

Fig. 7 Removal capacity of BTF at different intake load rates

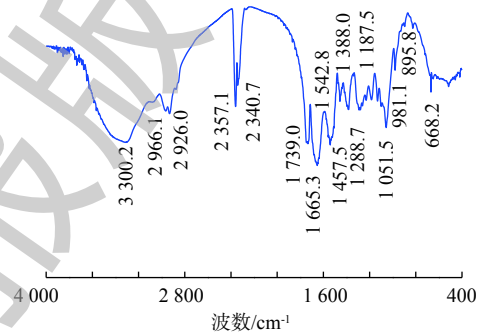


图 8 BTF 中菌样的傅里叶红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectrum of bacteria in BTF

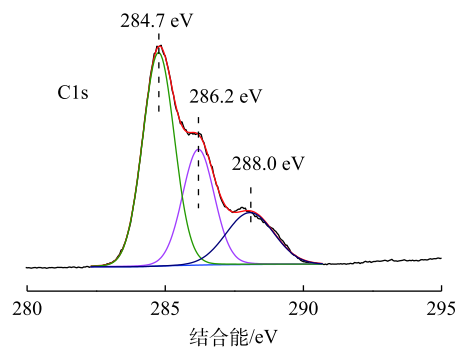


图 9 BTF 中菌样的 X 射线光电子能谱图

Fig. 9 XPS spectrum of bacteria in BTF

中对间二氯苯废气的连续处理将会是有效的。

3 结论

1) 从土壤中筛选1株具有降解间二氯苯能力的菌株, 鉴定为土壤短芽孢杆菌 DH-1 (*Brevibacillus agri*), 菌株适宜生长的条件为: 降解时间为 48 h, 菌液接种量为 10%, pH=7, 温度为 25 ℃。

2) 在空床停留时间为 90 s、进气浓度为 1 000 mg·m⁻³、进气负荷为 60 g·(m³·h)⁻¹ 条件下, 间二氯苯的去除率可以维持在 85% 以上。

说明较长的 EBRT、较低的进气浓度和进气负荷下可以获得较高的去除率。

3) 在稳定运行期间, 菌体表面官能团的变化表明, 间二氯苯在降解过程中被加氧羧化后, 逐步被生物降解; 生物滴滤器中土壤短芽孢杆菌占比达 69.39%, 在 BTF 的细菌群落中占主导地位, 并可以良好生长。

参考文献

- [1] BALASUBRAMANIAN P, PHILIP L, BHALLAMUDI S M. Biotrickling filtration of complex pharmaceutical VOC emissions along with chloroform[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114(3): 149-159.
- [2] WANG Q, LI S, DONG M, et al. VOCs emission characteristics and priority control analysis based on VOCs emission inventories and ozone formation potentials in Zhoushan[J]. *Atmospheric Environmental*, 2018, 182: 234-241.
- [3] HAN D, GAO S, FU Q, et al. Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM_{2.5}?[J]. *Atmospheric Research*, 2018, 209: 123-130.
- [4] HUNTER P, OYAMA S T. Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging[M]. New York: John Wiley & Sons, Interscience., 2000.
- [5] WU H, YAN H, QUAN Y, et al. Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222: 409-419.
- [6] ERQI N, ZHENG G D, GAO D, et al. Emission characteristics of VOCs and potential ozone formation from a full-scale sewage sludge composting plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 664-672.
- [7] 王铁宇, 李奇锋, 吕永龙. 我国VOCs的排放特征及控制对策研究[J]. *环境科学*, 2013, 12(12): 4756-4763.
- [8] QIAO W, LUO F, LOMHEIM L, et al. Natural attenuation and anaerobic benzene detoxification processes at a chlorobenzene-contaminated industrial site inferred from field investigations and microcosm studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 52(1): 22-31.
- [9] WAN X, GUO C, LIU Y, et al. Kinetic research on dechlorinating dichlorobenzene in aqueous system by nano-scale nickel/iron loaded with CMC/NFC hydrogel[J]. *Chemosphere*, 2017, 194: 297-305.
- [10] 刘佳. 生物表面活性剂在疏水性VOCs生物降解中的应用潜力[J]. *中国科技论文*, 2014, 9(3): 355-359.
- [11] ZHOU Q, ZHANG L, CHEN J, et al. Performance and microbial analysis of two different inocula for the removal of

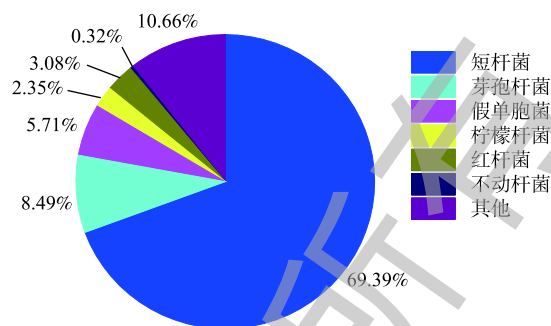


图 10 属水平单样本的丰度饼图

Fig. 10 Abundance pie chart of single sample at genus level

- chlorobenzene in biotrickling filters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 174-181.
- [12] KENNES C, VEIGA M C. Air Pollution Prevention and Control: Bireactors and Bioenergy[M]. Weinheim: Wiley-Blackwell, 2013.
- [13] DEVINNY J S, DESHUESSES M A, WEBSTER T S. Biofiltration for Air Pollution Control[M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [14] CHEN H, LIU S. Cooperative adsorption based kinetics for dichlorobenzene dechlorination over Pd/Fe bimetal[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138: 510-515.
- [15] 国家发展和改革委员会高技术产业司, 中国生物工程学会. 中国生物产业发展报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [16] VAN GROENESTIJN J W, KRAAKMAN N J R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 113: 85-91.
- [17] ALEMZADEH I, VOSSOUGH M. Biodegradation of toluene by an attached biofilm in a rotating biological contactor[J]. *Process Biochemistry*, 2001, 36(8): 707-711.
- [18] RAMTEKE L P, GOGATE P R. Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28: 247-260.
- [19] HAZRATI H, SHAYEGAN J. Influence of suspended carrier on membrane fouling and biological removal of styrene and ethylbenzene in MBR[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64: 59-68.
- [20] KHODAEI K, NASSERY H R, ASADI M M, et al. BTEX biodegradation in contaminated groundwater using a novel strain (*Pseudomonas* sp. BTEX-30)[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 116: 234-242.
- [21] SAN-VALERO P, DORADO A D, VICENTE M S, et al. Biotrickling filter modeling for styrene abatement. Part 1: Model development, calibration and validation on an industrial scale[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 1066-1074.
- [22] MUDLIAR S, GIRI B, PADOLEY K, et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(5): 1039-1054.
- [23] NORBERTUS J R, KRAAKMAN A N. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2011, 91(4): 873-886.
- [24] CHENG Z, LU L, KENNES C, et al. Treatment of gaseous toluene in three biofilters inoculated with fungi/bacteria: Microbial analysis, performance and starvation response[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 83-93.
- [25] ESTRADA J M, HERNÁNDEZ S, MUÑOZ R, et al. A comparative study of fungal and bacterial biofiltration treating a VOC mixture[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250-251: 190-197.
- [26] RENE E R, MOHAMMAD B T, VEIGA M C, et al. Biodegradation of BTEX in a fungal biofilter: Influence of operational parameters, effect of shock-loads and substrate stratification[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 204-213.
- [27] LIU X, ZHANG Z, MIN L I, et al. Purification of chlorobenzene contained waste gas in biotrickling filter enhanced by surfactant solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014(4).
- [28] 东秀珠. 常见细菌系统鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [29] BUCHANAN R E, GIBBONS N E. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*[M]. Baltimore: Williams & Wilkins

Company, 1974.

- [30] 国家环境保护局. 水质氯苯类化合物的测定: HJ 621-2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [31] 梅瑜, 成卓韦, 王家德, 等. 利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4389-4395.
- [32] 何硕, 周楠楠, 黄琼, 等. 生物滴滤塔处理模拟甲硫醚废气[J]. 化工环保, 2017, 37(2): 218-222.
- [33] 耿风华, 张书武, 宫磊. 生物滴滤塔处理模拟印刷有机废气[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 217-221.
- [34] WU X, LI W, DONG O, et al. Enhanced adsorption of Zn^{2+} by salinity-aided aerobic granular sludge: Performance and binding mechanism[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 242: 266-271.
- [35] 周煜, 陈梅玲, 姜黎, 等. 16S rRNA序列分析法在大气微生物检测中的应用[J]. 生物技术通讯, 2000, 11(2): 111-114.
- (本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Performance analysis of *m*-dichlorobenzene waste gas treatment by biotrickling filter

LI Yue^{1,2}, XU Qi^{1,2,*}, YANG Bairen², DING Cheng², LI Zhaoxia², WANG Liping³, YANG Shuai², GU Yufan²

1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

2. School of Environmental Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China

3. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

*Corresponding author, E-mail: ycxqsteve@163.com

Abstract In this study, a strain with *m*-dichlorobenzene degradability was screened from the soil and identified as *Brevibacillus agri*. The experimental results showed that the optimal growth conditions of the dominant bacteria were following: degradation time of 48 h, inoculum percent of 10%, pH=7, 25 °C. Then *m*-dichlorobenzene was used to simulate organic waste gas, which was treated by a biotrickling filter inoculated with *Brevibacillus agri*. The results showed when the empty bed residence time was 90 s, the intake gas concentration was 1 000 mg·m⁻³, and the intake load rate was 60 g·(m³·h)⁻¹, the removal rate of *m*-dichlorobenzene could be maintained above 85%. After the biotrickling filter was stably operated, the functional groups on the surface of the cells were changed. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy indicated that the degradation of *m*-dichlorobenzene was through the oxygenation-carboxylation-ring-opening pathway. 16S rRNA gene cloning and phylogenetic analysis performed on the strain showed that the proportion of *Brevibacillus agri* was up to 69.39%, and it presented a good growth in the biotrickling filter. This study can provide reference for the industrial scale treatment of dichlorobenzene.

Keywords *m*-dichlorobenzene; *Brevibacillus agri*; functional group; biotrickling filter; biological treatment