研究报告

生物活性炭机理的实验研究及理论探讨

廖志民 徐树森 兰淑澄
（北京市环境保护科学研究所）

生物活性炭是70年代发展起来的一种新型水处理工艺. 由于它在发挥活性炭物理吸附的同时，充分利用炭床中生长的微生物对有机物的生物降解作用，可延长活性炭寿命，降低水处理成本. 可以近二十年来在其机理研究以及应用方面有很快发展.

生物活性炭机理主要是研究该系统中所包括的活性炭颗粒、微生物、水中污染物质以及溶解氧四个因素间的相互作用及其定性、定量关系. 其中争论较大、影响面较广的问题之一是微生物对饱和活性炭吸附性能恢复的作用，也就是生物再生理论. 目前生物再生的主要理论是 Rodman 和 Porrotti 等人于70年代提出的胞外酶再生假说. 根据该假说，尽管细菌的个体较大，不能直接进入活性炭的微孔中，但细菌分泌的胞外酶比细菌小得多，其直径是10Å数量级. 所以有一部分酶可以扩散进入炭的微孔（<40Å），与炭内吸附位上的有机物形成酶-基质复合体，并进一步反应，使活性炭吸附位空出，得以再生. 自胞外酶再生假说理论提出后，人们从不同的角度试图证明其真实性. 普遍的观点是认为有生物再生作用. 但是，迄今为止还没有一种令人十分信服的方法证实这一点. 最近，部分学者对该假说提出异议，否认胞外酶作用的可能性. 因此，这一假说是否成立，生物能否再生活性炭等问题目前仍有争论，有必要进行深入研究.

一、生物再生活性炭机理的实验研究

1. 实验构思

选用预先人工配制的含酚水与活性炭充分接触，使活性炭在此平衡浓度下达到饱和. 然后向饱和炭柱通入用比色法控制浓度的含酚水，同时采用针管将预先培养驯化的接种液一次性注入，考察进出水溶解氧和酚浓度的变化. 该试验系统中溶解氧的消耗有以下四个途径：

（1）氧化进水中苯酚所需溶解氧；

（2）活性炭对溶解氧的吸附；

（3）活性炭表面微生物内源呼吸所需溶解氧；

（4）氧化活性炭上已被吸附的酚所需溶解氧.

采用一定实验手段求出以上四个途径的前三部分溶解氧最大消耗量，然后用进水中溶解氧总量减去（1）、（2）、（3）部分的氧耗量. 若该差值等于0，则说明无生物再生作用；若差值>0，则说明有生物再生作用.

2. 实验流程及主要参数

实验流程见图1.

主要参数如下：炭柱直径30 mm，炭层高度0.25 m，停留时间15 min，滤速1 m/h，柱中水温度15～22℃，pH 6.8～7.5. 采用水反冲，反冲强度24L/m² · s，历时5 min，反冲周期2 d.

3. 实验结果及分析

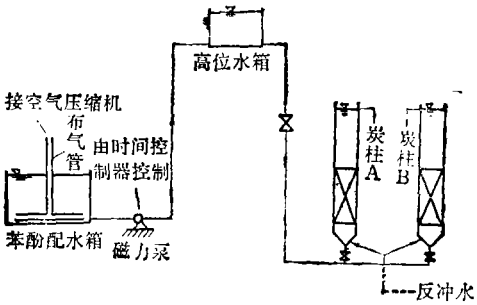

图 1　生物活性炭动态实验流程

(1) 氧化进水中苯酚所需溶解氧的确定结果见图 2、3.

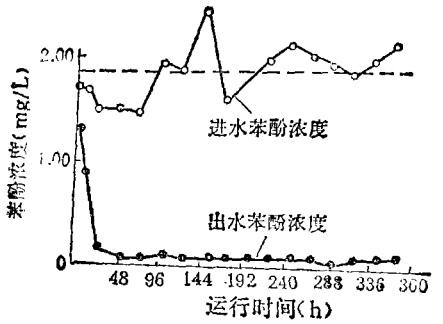

图 2　苯酚浓度变化曲线

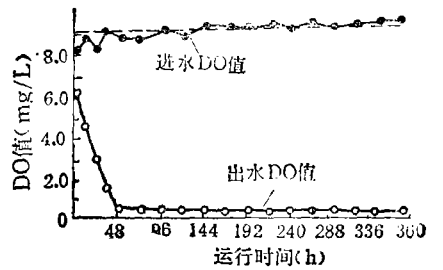

图 3　DO 浓度变化曲线

由图可知，运行达到平衡后进水平均 DO 为 8.8 mg/L，出水为 0.3 mg/L；进出水苯酚平均浓度分别为 1.84 mg/L、0.1 mg/L. 苯酚的完全氧化反应式如下：

$$C_6H_5OH + 7O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O \quad (1)$$

由此可知，氧化 (1.84—0.1) mg/L 的苯酚最大需氧量为 4.14 mg/L.

(2) 活性炭对溶解氧吸附量的确定

参见图 4. 由图可知，稳定后 DO 平均

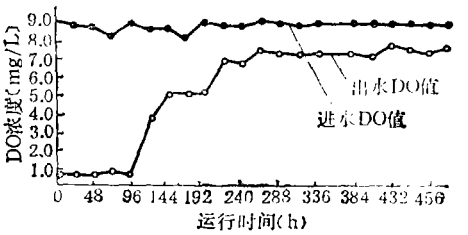

图 4　活性炭吸氧曲线

值为 8.8 mg/L，出水 DO 平均值为 7.2 mg/L，则活性炭对 DO 平均吸附量为 1.6 mg/L.

(3) 内源呼吸耗氧量的确定

根据微生物生长理论，当基质浓度不变时，系统稳定后合成细胞物质的速率等于内源呼吸速率.

(4) 用于再生活性炭的溶解氧的确定

根据以上分析，得出用于再生的耗氧量最小值 (T) 计算式如下：

$$T = DO_{进} - (A - B) - C - D - DO_{出} \quad (2)$$

式中：$DO_{进}$ 为进水中溶解氧浓度 (mg/L)；A 为进水苯酚完全被氧化为 CO_2 时的耗氧量 (mg/L)；B 为氧化用于合成细胞的有机物为 CO_2 时的需氧量 (mg/L)；C 为内源呼吸耗氧量 (mg/L)；D 为活性炭吸氧量 (mg/L)；$DO_{出}$ 为出水中溶解氧量 (mg/L). 因为 $B = C$，所以式 (2) 可改写为：

$$T = DO_{进} - A - D - DO_{出} \quad (3)$$

将 $DO_{进} = 8.8$ mg/L，$A = 4.14$mg/L，D= 1.6 mg/L，$DO_{出} = 0.3$ mg/L 代入式 (3)，得 $T = 2.5$ mg/L. 即进水 8.8 mg/L 的 DO 中，有 2.5 mg/L 用于再生活性炭.

4. 活性炭性能分析

分别测定生物接种后 25 天炭样的比表面积、吸附等温线和碘值，并与新炭、饱和炭的相应值对比，考察再生后几项宏观指标的变化.

(1) 比表面积的测定(见表 1)

(2) 碘值的测定(见表 2)

表 1 活性炭比表面积的比较

炭 种	新 炭	饱和炭	再生炭
比表面积 (m^2/g)	939	873	907

表 2 碘值测定结果

炭 种	新 炭	饱和炭	再生炭
碘值 (mg/g)	774	622	691

(3) 吸附等温线的测定

各种炭相应的 Freundlich 吸附等温式为:

新炭: $a_1 = 20.0C^{1.08}$

饱和炭: $a_2 = 6.0C^{1.08}$

再生后炭: $a_3 = 10.7C^{1.08}$

从以上炭的吸附性能测定结果可知，由于生物作用，活性炭吸附能力得到再生，其中: 比表面积再生率为 52%；碘值再生率为 45%；吸附等温线也得到一定程度的恢复. 这就从宏观上证明了生物对活性炭的再生作用.

5. 进水苯酚浓度约 1.0 mg/L 时的情况

实验条件与进水苯酚浓度 2.0 mg/L 时相同，结果见图 5、图 6.

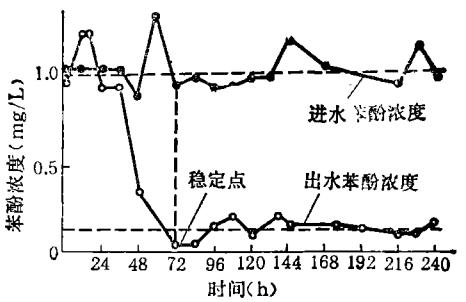

图 5 苯酚浓度变化曲线

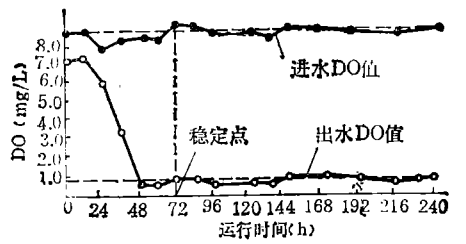

图 6 DO 变化曲线

由图可知，系统达到稳定后进出水平均 DO 分别为 8.8 mg/L 和 0.8 mg/L. 进出水苯酚平均浓度分别为 0.97 mg/L 和 0.12 mg/L. 由式 (3) 求得 $T = 4.1$ mg/L. 即至少有 4.1mg/L 的 DO 用于再生.

6. 活性炭上生物的扫描电镜观察

取通水 20 天后炭柱中间处活性炭样进行扫描电镜观察. 图 7 为新活性炭表面结构照片;图 8 反映了炭粒表面细菌分布情况，由图可知炭表面微生物主要是球菌和杆菌; 图 9 反映了活性炭大孔中球菌和杆菌的分布情况.

图 7 新活性炭表面的扫描电子显微镜照片(4300 倍)

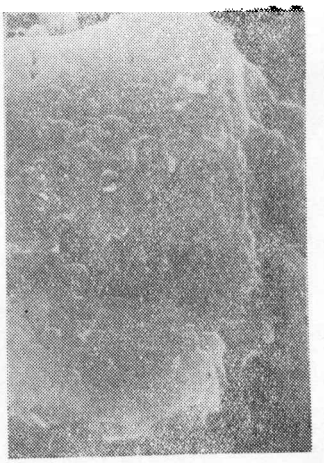

图 8 生物活性炭颗粒表面的扫描电子显微镜照片 (4300 倍)

图 9　生物活性炭大孔的扫描电子显微镜照片(4300 倍)

二、关于生物活性炭生物再生机理的探讨(以苯酚为例)

1. 从生物氧化过程考察生物再生活性炭的机理

生物氧化含碳有机物的最终产物 CO_2 是由有机物氧化成中间产物，再经过脱羟基反应产生．而有机分子中的氢则在一系列酶的作用下，经过一连串的递氢或递电子反应，最后与氧结合成水，酶在反应中具有很重要的作用．目前一般将酶分为氧化还原、水解、转换、异构、裂合、合成等六类．

根据测定，苯酚是一种极性较弱的化合物，具有易被吸附和可生物降解等特点．关于苯酚生物降解途径目前争议较大，但是通常认为要使苯酚从吸附位上脱附，必须在羟化酶(氧化酶类)的作用下至少转化为可吸附性较差的邻苯二酚，从而使吸附位空出，活性炭得以再生．根据生物学领域的一般概念，当细胞正常生长时，这种氧化酶不能由细胞内通透到细胞外，只能在胞内靠近细胞内膜处，从而也就不可能离开细胞体，与吸附在活性炭中孔、微孔部分的苯酚作用．部分学者由此认为不能用酶的作用解释生物再生现象．

但必须指出，生物反应是极为复杂的过程．在人们进行上述讨论时，忽略了一个不引人注意的细胞现象——细胞自溶．根据细胞学理论，各种细胞的细胞质都被包着一层细胞质膜．这层膜很薄而且很脆，由类脂和蛋白质构成．水分子以及直径小的离子可能直接通过膜上的孔道．水的流入、流出细胞受内外水浓度梯度的影响．当细胞外液相浓度降低时，水由外部向细胞内渗透；当细胞外液相浓度高时，水由内部向细胞外渗透．由于细胞一般对水是高度通透的，所以外部浓度的变化将灵敏地影响到细胞内水含量的变化．当细胞内水含量大到一定程度时，由于膨胀作用，会使细胞质膜胀破，内含物如内酶等也将随之流出，即内酶变成外酶．在生物活性炭系统中，由于生物作用，水中物质含量降低、浓度变化，将引起自溶现象．此外，当细胞衰老时以及在高冲击力的水流作用下，均会发生类似现象．

由此可知，胞内的氧化还原酶仍然可以通过某些细胞生长现象进入溶液中，与炭表面被吸附的苯酚直接反应．这就从生物氧化过程的角度为胞外酶再生假说提供了证据．

2. 从孔径分布考察生物再生的可能性

活性炭的内部孔隙一般按其直径大小不同分为三种：微孔直径小于 40 Å，中孔直径为 40～1000 Å，大孔直径大于 1000 Å．大孔部分比表面积为 0.5～2 m^2/g 炭，在吸附过程中不起明显作用，而起着运输渠道的作用．中孔比表面积为二十至几百 (m^2/g 炭)，在液相吸附中起一定作用．微孔是起吸附作用的重要部分，比表面积达 1000 m^2/g 炭左右．

一般认为，活性炭表面吸附主要发生在微孔区．大孔甚至中孔的吸附作用常被忽略．这一结论对解释液相吸附现象是值得商榷的．其一，以苯酚为例，其分子直径为 6.0 Å 左右．根据最小吸附孔径关系式可知发生吸附时的最小孔径应为 10.2 Å．那么孔径小于 10.2 Å 的表面不能被利用．其二，由于小

于 10.2 Å 孔径的存在，很有可能发生堵塞现象，使部分微孔不能得以利用．因此，尽管微孔的表面积所占比例很大，但在水处理过程中其可资利用的表面积只是其中一部分．也就是说中孔部分的作用不应忽视．

根据有关资料，酚氧化酶的分子量为 34000 道尔顿，按照球体假设模型，求得直径为 36.8 Å，再根据活性炭最佳孔径概念计算得出这种酶可以进入孔径为 62.6 Å 的孔隙．即至少可以进入中孔径部分起作用．但是必须指出，酶的球体假设不一定符合生物学理论中对酶结构的认识．一般认为，酶的化学本质是蛋白质，由许多氨基酸分子借助肽键缩合而成的多肽链．酶的催化作用是指酶的局部与底物相结合进行．因此酶在反应过程中不需要整个酶体进入活性炭微孔中，只须某一含有活性基团的主链或侧链进入即可．而且在一定的条件下，这些部分可以脱离原来的酶体，变成酶片段单独起作用．这样，起作用部分酶的相当直径可以很小．因此，可以认为酶对活性炭微孔部分再生的可能性仍然存在．

3. 从浓差扩散考察生物再生作用

当吸附达到平衡时，微孔、中孔、大孔中苯酚含量均为该平衡浓度下的各相应值．生物接种后，在细菌的作用下，大孔中苯酚被细菌直接氧化，相应的浓度值降低．由于细菌直径较大，如球菌为 5000～20000 Å，而活性炭中孔区孔径为 40～1000 Å，所以细菌本身不能进入活性炭中孔．但细胞质中分布的氧化酶在细胞自溶等生物现象发生时，由细胞内转移至外部，进入中孔，与吸附位上的苯酚作用，改变吸附质的吸附性能，使其脱附下来，也使相应的浓度值降低．这种酶也有可能对微孔中的部分苯酚发生作用．

由于外部表面和液相中苯酚的不断氧化，导致大孔中酚浓度降低，中、微孔内酚浓度相对升高．这样就为脱附提供了条件，即中孔内苯酚脱附，并在浓度差力的作用下扩散至大孔，被这里的细菌氧化．同样，当中孔部分所吸附的苯酚得以降解之后，微孔内酚扩散至中孔和大孔，被这里的微生物以及酶降解（见图 10）．也可以用吸附等温线说明上述机理．由吸附等温线可知，当温度不变时，相应一个平衡浓度，就有一个“单位重量活性炭对吸附质的吸附量”值（见图 11）．c 值越大，$\frac{x}{m}$ 越大．本实验中的活性炭，由于生物作用，苯酚的平衡浓度降低，形成新的吸附平衡条件，使吸附质脱附达到再生的目的．

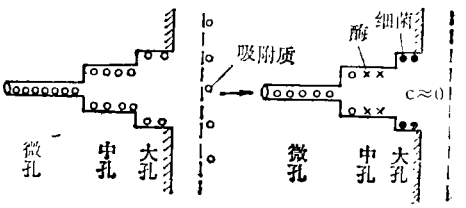

图 10 脱附过程简图

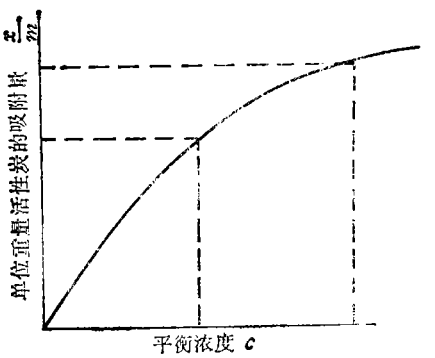

图 11 吸附等温线图示

从力学观点看，当吸附平衡时，作用于吸附质分子上的各种力之合力为 0．吸附质除了受炭表面吸引力外（$F_{引}$），还受浓差引起的扩散力作用（$F_{扩}$）．平衡状态时，$F_{引} = F_{扩}$．当平衡浓度 c 降低时，浓度梯度 $\frac{\partial c}{\partial x}$ 增大，使 $F_{扩}$ 增大，即 $F_{扩} > F_{引}$，此时发生脱附作用．根据费克定律，脱附速率可以表示如下：

$$Q = -D_m \frac{\partial c}{\partial x} + D'_m \frac{\partial c_0}{\partial x} \qquad (4)$$

式中：$\frac{\partial c}{\partial x}$ 为某时刻浓度梯度；$\frac{\partial c_0}{\partial x}$ 为平衡时浓度梯度；D_m、D'_m 为扩散系数.

在上述讨论中，虽然使吸附质脱附的直接因素是由于浓度差变化所致，但归根结底，引起这一浓度差变化的仍然是表面生物氧化作用．所以，这种再生也应称为生物再生.

三、结　论

1. 所进行的活性炭生物再生实验，从炭的比表面积、碘值、吸附等温线三个指标证明生物能够部分地再生被酚类物质饱和的活性炭．比表面积、碘值再生率分别为 52%、45%.

2. 胞外酶再生假说理论仍然可以用来解释活性炭的生物再生作用.

3. 生物活性炭胞外酶再生假说中所指的"胞外酶"既包括细胞正常生长时能够透过细胞质膜的酶，也包括细胞内不能通过渗透作用而离开细胞单独作用的酶（如氧化还原酶）．之所以将后者看成"胞外酶"是因为它们能够通过细胞自溶以及其他生长现象而流出细胞，进入细胞外系统，参与对有机物的生物反应.

4. 细胞以及胞外酶可顺利地将活性炭大孔、中孔中可生物降解的物质去除，但没有充分的证据说明胞外酶能否对微孔部分起作用以及作用多大．但必须指出，在讨论胞外酶催化作用现象时，认为胞外酶是球体的观点值得商榷.

5. 生物再生活性炭是一个复杂的多因素过程．在再生过程中，既有胞外酶的作用，也有以生物反应为动力的逆浓度梯度脱附作用；既要考虑细胞正常生长时的情况，也应注意细胞代谢过程中的一些特殊现象.

大亚湾核电站热排水对底层海水贫氧现象影响的预测*

林洪瑛　韩舞鹰**

（中国科学院南海海洋研究所，广州）

大亚湾位于珠江口东侧，面积约 600 km²，是一个山地溺谷型港湾，自然生物丰富．1982—1986 年，我们对大亚湾的水化环境进行了多航次的综合调查（调查站位见图 1）．著名的大亚湾核电站选址大亚湾的西侧，目前已经开始动工．本文着重讨论核电站热水排放对这一自然生态环境特征的影响.

一、大亚湾海水季节性分层和底层贫氧现象

1. 海水季节性分层

1982—1986 年海洋调查各水化要素的观测结果表明，冬季大亚湾上、下层海水混合均匀，垂直梯度很小．春季，水温的垂直梯度不断增大，直至夏季形成强大的温度跃层及密度的强跃层．秋季，海水才重新开始对流混合．各季度温度（T）、盐度（S）、溶解氧（DO）垂直分布，温度的断面分布分别见图 2、3.

* 国家自然科学基金资助项目（地 85057）.

** 本文的海上调查数据，由容荣贵、吴林兴、黄西能、王汉奎等提供，在此一并致谢.

HUANJING KEXUE Vol. 10 No. 1, 1989

Chinese Journal of Environmental Science

Abstracts

An Experimental Research on Mechanism of Biological Activated Carbon and Theory Concerned

Liao Zhimin, Xu Shusen and Lan Shucheng (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing)

In this experiment, the up-flow columns were used. By controlling different concentrations of dissolved oxygen and phenol in influent and effluent, the quantity of bio-regeneration were calculated. Meanwhile the hypothesis of "the outer-cell enzyme" has been discussed. (See pp. 2—7)

Prediction about the Influence of Hot Water Discharged from the Nuclear Power-Station on Oxygen-Lack in Bottom Water of the Daya Bay Guandong Province

Lin Hongying and Han Wuying (South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

In recent years, the investigative data for essential factors of water chemistry in the Daya Bay show that one of the natural eco-environmental characteristics is that water is seasonally devided into layers, and there appears lack of dissolved oxygen in bottom layer during April—October. When hot water from the Nuclear Power Station is discharged to the Daya Bay, temperature of the surface layer water will increase and the phenomenon will be more obvious. According to calculation, if water temperature increases 1—2°C, the affected area will widen 3—5 km^2, duration of the layer devided will delay 33—67 days, and consumptive rate of dissolved oxygen will increase 14—25%. Finally the authors suggest that if the Power Station draw cooling water from the bottom layer, the primary productivity would increase 2—116% and consumptive rate of dissolved oxygen will decrease 7.7—14%. (See pp. 7—12)

Nitric Acid and Ammonia in the Air of the *Emei* Mountain area, Sichuan Province

Sun Qingrui, Wang Meirong and Shao Kesheng (Department of Technological Physics, Peking University, Beijing)

HNO_3(g) and NH_3(g) in the air have been measured in four different heights at the *Emei* Mountain area in October of 1985. The data analysis shows that vertical profiles of the concentrations of HNO_3 and NH_3 increased in a factor of *e* as the heights dropped a distance of 780 m and 1000 m respectively. During that time the equilibrium between NH_4NO_3 (s) and HNO_3(g), NH_3(g) didn't exist. Quite good correlation has been obtained between HNO_3(g) and O_3 in the air. Calaulations suggest that maximum contributions of H^+ and NO_3^- caused by HNO_3(g) in fog water at the mountaintop are 11% and 8% respectively. (See pp. 12—16)

An Experiment of Pathogeny of Kaschin-Beck Disease Caused by Humic Compounds in Water

Wang Weizhe and Feng Lanfei (Liaoning Institute of Fundamental Medicine, Shenyang)

This paper introduces briefly the results of pathogeny of Kaschin-Beck disease (KB) which the authors have researched into for many years. (1) In KB zone, there exists humic substance in drinking water, which causes the damage of chondrocytes *in vitro*. As water quality was improved and the substance lessened, the incidence of KB disease in the residents had dropped and the effects of chondrocyte damage became lower; (2) Selenium can be used to prevent chondrocyte damage caused by humic substance. This result corresponds to the disease that probably occurs in the zone of low selenium nutrition. (3) Cereal and humic substance in the KB zone has caused GBH-Px activity of rat blood decreasing. (4) The initial results showed that hydroxyl group of the organic compound might affect chondrocyte damage. (See pp. 16—20)

An Investigation of Air Ions and Radon Hazard in the Underground Installations

Tian Zhigian, Feng Yueduan and Yuan Daiguang (Engineer Unit of Headquarters of the General Staff of PLA)

This paper deals with 3-years investigative results of 37 underground installations in Changsha, Wuhan, Beijing, Shengyang and Dailian cities. The results show that as the installations have been in use, mean concentration of air anions is 201/cm^3, much lower than that at ordinary rooms, while mono-polarity index are 2.0, much higher. The main factors affecting air anions are radon and its daughter, dust and air humidity, ventilating conditions etc. It has been determined that concentration of radon daughter in the air is 93 Bq/m^3. In this paper, the method for estimating radon exhalation rate, radon proof ventilation rate and effective way for improving air anions have been discussed. (See pp. 21—25)

Enactment of the Standard Concerning Polluted Sediment Types in the Rivers

Fang Yuqiao et al. (Department of Chemistry and