

研究报告

固定化微生物法处理含酚废水的研究

周 定 侯文华

(哈尔滨工业大学)

摘要 选用从活性污泥中分离得到的降解酚活性较高的热带假丝酵母菌 (*Candida tropicalis*), 通过实验选出了一种较好的载体和合适的固定化条件, 在自制的三相流化床反应器中, 采用固定化微生物法连续处理含酚配水, 进水酚浓度为 300ppm, 出水酚浓度小于 0.5ppm, 与悬浮生物法 (如活性污泥法) 相比, 酚的容积负荷可提高 1 倍以上, 污泥发生量可减少 90%。

一、前 言

固定化技术由于能将微生物或酶的理论停留时间提高到趋近无穷大, 很高的稀释率也不会引起微生物的冲出现象 (Wash out), 即容积负荷可以通过进水量任意地调节和控制, 这样就可以大大地提高生产效率。因而, 这一新技术自 70 年代以来首先在发酵、食品和医药工业领域得到广泛的研究与应用, 到 80 年代初开始在废水处理领域中研究与探索^[1-10]。如日本的角野立夫和桥本奖分别进行了固定化活性污泥法去除 BOD 的试验, 桥本奖采用琼脂-聚丙烯酰胺, PVA-冷冻法, PVA-硼酸法对合成废水的连续性处理进行了研究。固定化微生物法用于硝化-脱氮的基础研究报导也不少, 还有用于甲烷发酵的。J. Klein 和国内黄武华等对酚的降解也进行了实验室内的试验研究。文献报导了许多诱人的成果, 但到目前为止, 它还处于实验室内基础性与探索性的研究阶段, 尚无应用于实际废水处理的报导。

本文对固定化微生物法处理含酚废水的应用问题进行了较系统的研究。实验结果表明: 利用海藻酸钙包埋固定热带假丝酵母菌, 在自制的三相流化床反应器中连续处理含酚

配水, 进水酚浓度为 300ppm, 出水酚浓度小于 0.5ppm, 酚的最大容积负荷比活性污泥法高 1 倍, 其污泥发生量仅为活性污泥法的十分之一, 充分显示了固定化微生物法用于废水处理的美好前景。

二、材料与 方法

1. 供试菌

热带假丝酵母菌 (*Candida tropicalis*)。从煤气站含酚废水处理厂的活性污泥中分离所得。

2. 收集菌体用培养基 A

NH_4NO_3 5.0g, KH_2PO_4 2.5g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.05g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05g, 酵母膏 0.5g, 苯酚 0.5—1.5g, 蒸馏水 1000mL, pH 6.4。

3. 试验用药品

琼脂, 海藻酸钠 (CP), 丙烯酰胺 (CP), N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (CP), 过硫酸钾 (AR), 四甲基乙二胺 (AR), PVA (MW 2200~2300 AR), 硼酸 (AR)。

4. 固定化方法见结果与讨论部分。

5. 合成废水的组成

NH_4NO_3 20.0g, KH_2PO_4 10.0g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.75g, 酵母膏 5.0g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5g

(W/V), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3g, 苯酚 7.5g, H_2O 25.0L, pH6.4.

6. 微生物浓度的测定采用光电比浊 (O. D) 法.

7. 微生物活性的测定

取 0.18g 湿菌体 (经 4000r/min 离心 10min 取得) 或相当于此菌量的固定化微生物放入 250mL 的三角瓶中, 内盛 50mL 250~300 ppm 的含酚水溶液, 于摇床上振荡 15 分钟, 达到平衡后, 迅速取样测定酚的浓度, 再在 30℃ 摇床上振荡反应 1 小时, 测定酚的残存量. 在上述条件下, 1 小时氧化分解 1 毫克酚的菌

量定义为一个活性单位.

8. 酚的测定采用 4-氨基安替比林比色法.

9. 连续处理实验装置

连续处理试验装置如图 1. 反应器为内循环式 g-l-s 三相流化床反应器, 采用气体流化, 其特点是传质传热效果好, 流化能耗低. 反应器有效容积为 3.0L, 气体由压缩空气泵供给, 进水流量由转子流量计控制和计量, 温度由加热器、温度传感器和电子继电器控制, 废水由高位槽经流量计从反应器下端流入, 经流化床反应器与固定化微生物颗粒接触, 反应后从溢流口流入出水槽中.

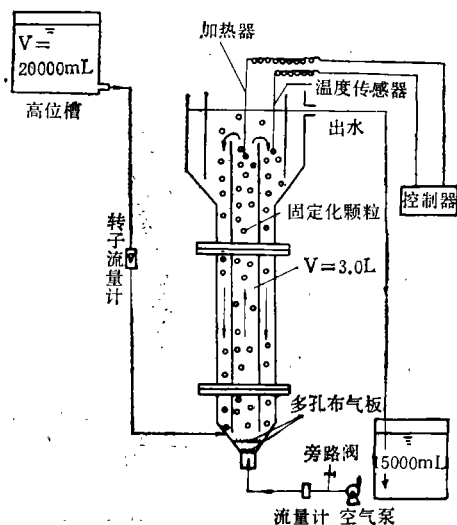


图 1 连续处理装置示意图

三、结果与讨论

(一) 固定化载体的选择

选用四种载体: 琼脂、海藻酸钙、聚丙烯酰胺 (PACAM)、聚乙烯醇 (PVA). 采用包埋法进行固定化的试验研究, 结果见表 1.

由表 1 可以看到: 琼脂、海藻酸钙包埋固定的微生物活性较高, 而 PVA、聚丙烯酰胺包埋固定的微生物活性则较低. 综合考虑固定化载体的各项特性, 本试验采用海藻酸钙作为包埋固定化的载体.

(二) 连续处理试验

1. 固定化微生物法连续处理试验

将培养基 A 培养收集的菌体 6.0g (湿

表 1 四种固定化载体的相对比较

特性 \ 载体	琼 脂	海藻酸钙	PVA-硼酸	聚丙烯酰胺
相对活性(%)	45.0	50.0	15.0	7.0
成球难易	难	易	易	易
耐微生物性	差	较好	好	好
曝气强度	差	较好	好	好

注 1. 相对活性 = $\frac{\text{固定化微生物活性}}{\text{未固定微生物活性}} \times 100\%$ ($d = 4.0\text{mm}$)

注 2. PVA. 聚丙烯酰胺法均加了助型剂海藻酸钠

重),用2.5%(W/V)的海藻酸钠包埋固定,装入三相流化床反应器中,进行含酚配水的连续性处理试验.结果如图2.

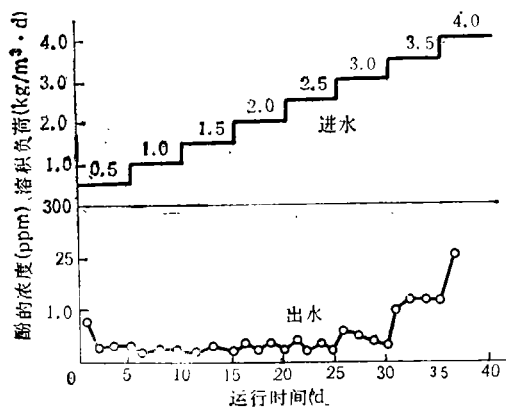


图2 固定化微生物法连续处理运行结果

图2的结果表明:当酚的容积负荷高达 $3.0\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时,出水酚浓度仍低于国家排放标准 0.5ppm ,而当酚的负荷超过 $3.0\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时,出水酚浓度即增大,但不发生冲出现象,即系统仍然具备处理能力.这说明固定化微生物法具有耐负荷冲击,微生物停留时间长,不流失等悬浮生物法难以具备的特点.

2. 固定化高微生物浓度的连续处理试验

为了探讨提高固定化微生物的浓度和酚的容积负荷,按上述方法将反应器中固定化微生物的浓度加大1倍,相应地将供气量也加大到 $0.6\text{m}^3/\text{min}$,进行含酚配水的连续性处理试验.结果如图3.同时,在不同的酚容积负荷条件下,测定固定化微生物的活性.结果如图4.

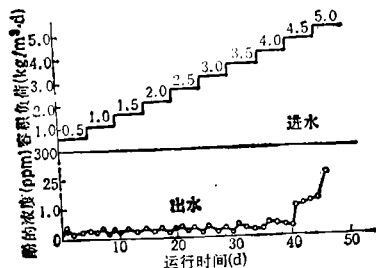


图3 高浓度微生物法连续处理运行结果

图3的结果表明:提高反应器中固定化微生物的浓度,能够提高酚的容积负荷.当酚的容积负荷高达 $4.0\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时,出水酚的浓度仍然低于国家排放标准 0.5ppm ,可是当酚的容积负荷再提高时,出水酚的浓度即增大到超过 1.0ppm ,此时,测定水中的溶解氧仅 1.0ppm ,故水中的溶解氧成了限制因素.因此,若要继续提高酚的容积负荷,而又保证出水水质要求,则应供给足够的氧气.

图4的结果表明:随着酚负荷的增大,固定化微生物颗粒的活性亦增大,这说明微生物在固定化颗粒内部是在不断增殖.这对酚的去除是很有意义的,就是说,只要往原水中加入少量的营养物质,不仅可以保持固定化微生物颗粒的活性不衰减,而且还可以使其活性增大,从而提高处理效果.

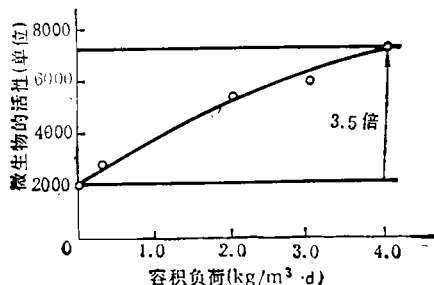


图4 容积负荷与微生物活性的关系

3. 悬浮生物法连续处理试验

为了与固定化微生物法连续处理试验相比较,将 6.0g 湿菌体直接加入反应器中,使其中微生物的浓度为 $2000\text{mg}/\text{L}$.为了缩短稳定处理时间,先不进水,当反应器中酚的浓度降至 1.0ppm 左右时,开始进水.通过调节进水量,改变容积负荷.试验结果如图5.

图5结果表明:当酚的容积负荷小于 $2.5\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时,20天的连续运行,出水水质稳定,含酚量低于 0.5ppm .而当酚的容积负荷为 $2.5\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时,出水酚浓度则急速上升,发生冲出现象.可见,用悬浮生物法处理时酚的最大容积负荷为 $2.0\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$.

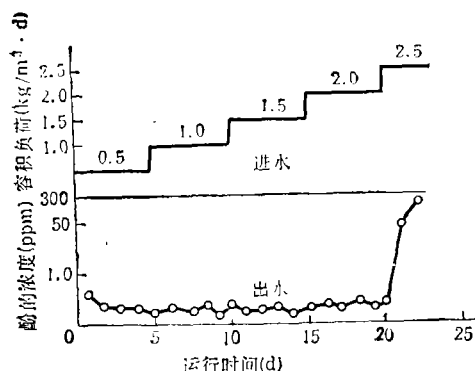


图 5 悬浮生物法连续处理运行结果

4. 污泥发生量的比较

在波长 680 nm 处, 分别测定悬浮微生物法与固定化微生物法连续处理出水的浊度 O.D, 并换算成微生物量。结果如图 6。

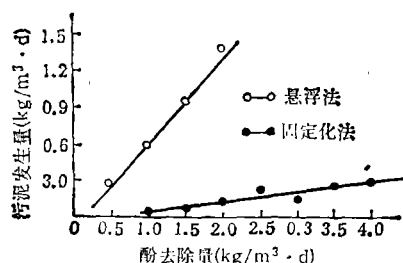


图 6 污泥发生量的比较

图 6 结果表明: 固定化微生物法的污泥发生量约为悬浮微生物法的十分之一。可见, 与悬浮微生物法相比较, 固定化微生物法的污泥发生量大大减少了, 这就可以节省污泥处理方面的费用, 在实际生物处理过程中是很有意义的。

固定化微生物法污泥发生量之所以有较大量的减少, 我们认为: 一是由于微生物在固定化颗粒内部虽然有增殖, 但是增殖的微生物泄漏很少, 这用显微镜观察出水水质可以得到证实。二是由于反应器中微生物的浓度高, 而基质浓度却很低, 微生物大都处于内源呼吸阶段, 基质的去除主要用来供给微生物生命活动的能量。三是基质的去除可能主要是通过微生物体内酶的催化氧化并伴有少

量的微生物的增殖而实现的。

四、小 结

1. 采用悬浮微生物法处理酚的最大容积负荷仅为 $2.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, 而采用固定化微生物法, 其最大容积负荷可高达 $4.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 以上, 而且污泥发生量也仅为悬浮法的十分之一左右。

2. 往废水中投加少量的营养物, 不仅可以保持固定化微生物颗粒的活性不衰减, 还可使颗粒内部微生物增殖从而提高活性, 这对实际处理过程是很有意义的。

3. 四种载体: 琼脂、海藻酸钙、PVA-硼酸、聚丙烯酰胺的包埋固定比较, 海藻酸钙包埋固定的微生物活性最高为 50% ($d = 4.0 \text{ mm}$)。但其包埋强度随 Ca^{2+} 的脱去而逐渐变弱, 时间一长还有破裂现象, 因而还需逐步改善。

实验结果表明, 利用固定化微生物法处理废水, 具有高效、快速的特点, 而且克服了悬浮生物法的各种弊端, 还有利于基因工程的应用。但是, 实际废水是一个复杂体系, 需要选育适合于它的高效菌株或是菌群。从经济角度分析, 固定化微生物法投资及运行费用(与活性污泥法比较)较低, 但是目前使用的固定化载体使用寿命有限, 价格较贵, 因而选育菌种, 开发使用寿命长, 价格低廉的固定化载体等, 是使固定化微生物法能够真正应用于实际废水处理必须研究解决的问题。

参 考 文 献

- [1] 角野立夫, 日本工业用水协会第 19 回研究发表会讲演要旨集, p74~77(1982).
- [2] 桥本奖, 下水道协会誌, 22(253), 42(1985).
- [3] Nilsson, I. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (14), 86(1982).
- [4] 设乐惣助, 下水道协会誌, 20(234), 31(1983).
- [5] 中村裕纪, 公害と対策, 22(2), 27(1986).
- [6] 村上幸夫, 大阪工业技术试验所季报, 37(2), 104(1986).
- [7] 桥本奖, 下水道协会誌, 23(261), 16(1986).
- [8] 桥本奖, 下水道协会誌, 23(262), 41(1986).

[9] Klein J., et al., *ACS Symp. Ser.*, No. 106, p. 101--118(1979).

[10] 黄武华等,环境科学学报,2(4),293(1982).

(收稿日期: 1989年4月1日)

可控光降解聚乙烯薄膜的微生物降解*

李凤珍 郑鸿元 刘增柱 张淑贤 卢耀波 刘瑞君

(中国科学院沈阳应用生态研究所)

摘要 本文通过微生物接种试验及土壤埋膜试验,证明高分子量的聚乙烯薄膜抗微生物降解;聚乙烯光解膜经光降解后,分子量低于4000—4500时,残膜碎片能被土壤微生物降解,不同土壤具有不同降解能力。聚乙烯薄膜的光降解残膜不抑制土壤氧化代谢能力和土壤酶活性。

地膜覆盖栽培技术是提高农作物产量的一项有效措施。目前,国内使用的地膜是以高压聚乙烯为原料,经高压吹塑而成,这种塑料薄膜是人工合成的高分子聚合物,是非天然化合物,难于被微生物利用或降解。利用此种薄膜作覆盖材料,经一个农业生产季节使用后,遗留下来的残膜,难于用一般的方法彻底清除,在田间成为一种固体废弃物,在环境中长期保留下来,它不但污染环境,而且影响后茬作物的耕作及生长发育。同时裂解的碎片存在于土壤中也会阻碍根系的正常生长,给农业生产带来了一系列的问题。如不予解决,必然影响地膜覆盖栽培这一有效增产措施的推广和应用。为此,国内外学者对于发展一种生物可降解的塑料薄膜极为关注^[1,2]。

早在六十年代中后期,一些工业发达国家根据高分子材料光老化的现象,先后提出了开展可控光分解塑料的研究^[1,2,3]。M. Reich 和 R. Barthe^[4]报道了土壤微生物对光极为敏感的聚丁烯塑料的可同化作用。国内,中科院长春应用化学研究所,制成了可控光降解聚乙烯塑料薄膜,经许多省、市使用,它能快速发生光化学反应降解直至裂解成为小碎片**。本研究企图阐明,长春应化所研制的,可控光降解聚乙烯薄膜经光降解后,进一

步被土壤微生物降解的可能性及其条件,以及从微生物数量和生化活性的变化来探讨残膜对土壤的影响,为推广应用环境可同化的地膜提供科学依据。

一、材料与方法

(一) 供试材料

1. 可控光降解聚乙烯膜(以下简称为光降解膜)由中科院长春应用化学研究所提供。

试验采用450W高压汞灯作为模拟光源,控制光照时间(56—96h),制得具有不同分子量的残膜碎片。分子量用粘度法测定。

2. 土壤 大田试验采用三种土壤:黑土(采自黑龙江哈尔滨),棉花地土壤(采自辽宁省辽阳),花生地土壤(采自山东省莱西)。

3. 供试微生物 真菌选用黑曲霉3株,黄曲霉4株,土曲霉4株,烟曲霉3株,金色土曲霉4株,杂色曲霉1株,弯孢霉1株,拟青霉1株,阿达青霉1株,草酸青霉1株,镰刀霉1株,漆斑霉2株,木霉1株,未定名菌2株。这些菌株分别从莱西花生复膜地和

* 参加本项研究工作的还有张德生、郑莲娣、李琦、姚志红。

** 中国科学院长春应用化学研究所,可控光分解塑料地膜的研制工作总结(中试鉴定材料),内部资料,(1985)。

Treatment of Phenol-containing Wastewater by Immobilized Microorganism.

Zhou Ding, Hou Wenhua (Harbin Institute of Technology, Harbin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

Treatment of phenol-containing wastewater by immobilized microorganism has been studied systematically in this paper. For this purpose, a strain of *Candida tropicalis* showing quite high phenol-degrading activity was separated from activated sludge. The immobilizing support and immobilizing conditions were selected through the experiments. The simulated wastewater containing 300 ppm phenol was treated in a self-made three-phase fluidized bed reactor filled with immobilized microorganism, and the outlet concentration of phenol was below 0.5 ppm. The volumetric loading rate of phenol increased by more than one time, and the amount of surplus sludge decreased by 90% as compared with those in traditional activated sludge method. These results show good prospect of immobilized microorganism in wastewater treatment.

Microbial Degradation of Polyethylene Farming-mulch-film after Its Photodegradation.

Li Fengzhen et al. (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.* 11(1), 1990, pp.

This paper reports the conditions of degradable polyethylene farming-mulch-film by microorganism inoculation tests and soil-buried tests. The results obtained are as follows: 1. It is very difficult for polyethylene film of high molecular weight to be microbial degradation; 2. When the film molecular weight caused by photodegradation is below 4500—5000, the film fragments are susceptible to microbial attack by microorganisms commonly found in soil, and different microorganism has different degradability; 3. It is also demonstrated that photodegraded fragmented fragments of polyethylene film with not inhibit soils oxidation metabolism and soil enzymatic activities.

The Joint Probability Distribution of Wind (Directions, Speeds) and Stability Condition with the Diagnostic Depth of Planet Boundary Layer.

Xu Dahai (Chinese Academy of Meteorological Science, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

In this paper, the joint probability distribution of wind (directions, speeds) and stability conditions are given on the basis of probability theory. A kind of semi-empirical formula is also obtained, and gives the diagnostic depth of planet boundary by using stability and the regular wind speeds measured on the weather station in China.

Study on Predicting Model of the Nocturnal Radiant Inversion Distribution.

Zong Zijiu (Beijing Central Engineering and Research Institute of Non-ferrous Metallurgical Industry): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

The height and strength of temperature inversions play an essential role in determining the dispersion of air pollutants. In this paper a new prediction model of temperature inversion during night-time has been developed by modifying D. Anfossi and A. D. Surridge's methods, and three modified coefficients about wind speed, aqueous vapour and temperature differences at ground have been given. The vertical temperature profiles obtained from the present model have been compared with observations and the agreement is found to be better than previous models. The new model can replace the method for measuring the temperature profile with balloon-borne thermometer in the environment impact assessment.

Indoor Pollution of CO and Particulate Matter in Beijing and Its Elemental Analysis.

Wang Juning, Zhang Yue (Institute of Environmental Health and Engineering, Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

Three types of houses in Beijing were investigated that a smoking household and non-smoking one in each type were compared. Inhalable particulate (IP), respirable particulate (RP) and carbon monoxide (CO) were monitored in the living rooms and kitchens respectively for four seasons. At the same time carboxyhaemoglobin (COHb) was measured individually for each of the householders. The results showed that indoor air pollution was rather serious, especially in winter when particulate concentration was even as high as 47 ppm. Indoor air pollution is closely related to types of houses, particularly to the ways of heating. Air pollution will be greatly decreased when central heating facilities are established.

The analysis of 30 elements showed that the pollution was typically derived from coal burning and aggravated by dust wind, but indoor higher Pb level was probably due to use of liquefied petroleum gas for cooking. In our study, the effect of cigarette smoking seemed to be covered up by the serious indoor air pollution.

Influence of Cu Adsorption Characteristics on Cu Toxicological Threshold of the Vegetables in Purple Soil.

Tu Cong, Qing Changle (Lab of Agro-environmental Protection, Southwest China Agricultural University, Chongqing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.