

研究报告

聚乙烯醇生化矿化度及自然降解的研究

罗 纪 旦 林 少 宁

(中国纺织大学)

摘要 通过对聚乙烯醇 (PVA) 生化矿化度、PVA 在自然水域及土壤中的自净能力以及 PVA 降解过程中结构变化的研究, 探讨 PVA 的可生化性及降解进程中物质的转化规律。PVA 的生化矿化度高达 50~70%, 表明 PVA 在微生物作用下可以高度降解。由自净能力和结构变化过程的研究表明, PVA 首先由大分子转变为小分子, 经相应时间后向无机物转化, 说明 PVA 在自然水域和土壤中有较好的自净作用。

关键词 聚乙烯醇; 矿化度; 生物降解; 自然降解。

近年来, 由于聚乙烯醇 (PVA) 在工业上的广泛应用, 由它所引起的环境问题正日益受到人们的关注。国内外从七十年代开始对 PVA 的生化处理进行了较多的研究^[1,2], 但较少涉及到 PVA 生化降解机理的内容。对 PVA 在自然水体、土壤中自然降解的研究以及降解过程中化学结构的分析, 可帮助我们推测 PVA 在微生物作用下化学物质的转化情况, 认识其生化降解规律和机理。

从生化反应和生态角度考虑, 除 COD_{Cr} 去除率是一项重要指标外, 有机物无机化程度即矿化度更能直接、本质地说明有机物被微生物所降解的进程。通过矿化度的测定可以考察有机物在微生物作用下所进行的物质循环。生化性良好的有机物质, 在 COD_{Cr} 去除后, 其中的 C、H 元素除合成细胞物质外大都变成 H_2O 和 CO_2 , 完成有机物向无机物的转化。因此, 矿化度的大小可以表示有机物质的可生化性。

一、实 验

(一) 污泥培养和驯化

从分离培养基中所得到的 F 8633 菌群^[2], 经摇瓶试验证明其对 PVA 有良好的生物降解作用。菌群经茄子瓶大面积增殖后

剥落置于摇瓶中扩大培养。液体培养按 2、4、6、8、10 L 逐渐扩大进行, 配备以碳、氮、磷三要素及微量元素组成的营养液。培养过程中 PVA 以 20% 替代比例取代碳源, 直至培养液成分中的绝大部分碳源由 PVA 提供。

在容积为 10L 的活性污泥反应器中, 对经上述培养而成为一定浓度的新型活性污泥进行驯化。驯化采用半连续运行方式进行, 同时分析处理效率, 监测生物相演变。

(二) 矿化度测定方法及步骤

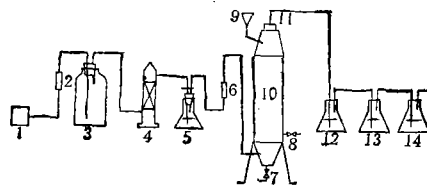


图 1 半连续式矿化度测定装置

1. 空压机 2. 流量计 3. 缓冲瓶 4. 活性炭吸附塔
5. NaOH 吸收瓶 6. 流量计 7. 排出口 8. 排水口
9. 加料口 10. 反应池 11. CO_2 排气口 12、13、14. NaOH 吸收瓶

矿化度测定装置如图 1 所示^[3]。用于曝气的空气在进入曝气反应器前由活性炭吸附塔和 NaOH 吸收瓶除去杂质及原有 CO_2 , 然后经计量进入反应器内布气。随着 PVA 降解过程的进行, 生成的 CO_2 由导管引至装有

NaOH 的吸收瓶, 采用双指示剂法, 用标准盐酸溶液滴定分析可得到 CO_2 产生量。事实上, 除了 PVA 分解能产生 CO_2 外, 活性污泥的内源呼吸也将产生 CO_2 , 通过测定活性污泥内源衰减系数可知内源呼吸所产生的 CO_2 量, CO_2 吸收总量扣除此量, 即为分解 PVA 所产生的净量。

(三) 自然水体及土壤浸出液中 PVA 静态降解试验

取营养化程度不同的水各 20 L, 分别配制成 20mg/L 左右的 PVA 溶液, 模拟 PVA 废水排出后进入水体的自然行为, 置于阳光不能直接照射的地方, 定期测定 PVA 降解情况。试验用水分别取自上海黄浦江上游、天山公园湖内和苏州河市区河段。

土壤浸出液则取校园花圃 10-30 cm 上层土及道路旁表面裸土, 捣碎后经 40 目筛选, 分别加水搅拌混合, 浸泡 48h 而制成。其后倾出上清液, 配置 15mg/L 左右 PVA 溶液, 置于太阳光不能直射处进行试验。

(四) 降解中间产物的初步分析

分别取经 2、4、6 天摇瓶降解的 PVA 降解液, 经减压蒸发压制成膜, 进行红外光谱分析。

二、结果及讨论

(一) 矿化度

1. CO_2 量的计算

根据化学反应方程式的计算, 每克 PVA 完全矿化可生成 2g CO_2 。又因为每克未降解的 PVA 产生 1.76g COD_{Cr} , 故若以 COD_{Cr} 表征, 则每克 COD_{Cr} 矿化后产生 1.14g CO_2 。但事实上, 反应器中减少的有机物, 有部分将转化为生物细胞。因此, 在 PVA 完全矿化产生 CO_2 理论量的计算中应扣除这部分有机物质。并且, 反应器中的污泥进行内源呼吸, 其自身氧化将产生一定量的 CO_2 , 那末实验吸收所得的 CO_2 扣除这部分 CO_2 才是 PVA 矿化实际产生的 CO_2 量。本实验通过

相同系统条件下微生物生长的动力学试验求得有机物合成生物细胞的转化率及细胞的自身氧化率分别为 0.20 和 0.05。故 PVA 矿化应得 CO_2 的理论量计算如下:

$$\begin{aligned} \text{Th}_{\text{CO}_2} &= 2.00 \times (1 - 0.20) G_{\text{PVA}} \\ &= 1.60 G_{\text{PVA}} \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} \text{Th}_{\text{CO}_2} &= 1.14 \times (1 - 0.20) \text{COD}_{\text{Cr}} \\ &= 0.91 \text{COD}_{\text{Cr}} \end{aligned}$$

其中, G_{PVA} 和 COD_{Cr} 分别为 PVA 和 COD 的消耗量。单位质量污泥内源呼吸所产生的 CO_2 量为:

$$W_{\text{CO}_2} = 0.05 \times 5\text{CO}_2/\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 = 0.097$$

而矿化度的计算则为:

$$\text{矿化度} = \frac{\text{吸收所得 } \text{CO}_2 \text{ 量}}{\text{内源呼吸产生 } \text{CO}_2 \text{ 量}} \times 100\%$$

理论应得 CO_2 量

2. 矿化度实验结果及分析

采用驯化成功的成熟污泥进行 PVA 矿化度测定, 现把实验结果列于表 1。

本实验采用半间歇式活性污泥法对 PVA 进行生物降解及矿化度测定试验。实验结果表明, 确实可以从自然界中找到可分解 PVA 细菌, 由该菌构成的活性污泥具有较强的 PVA 降解能力。PVA 的矿化度达 40—60%, 表征了有相当一部分 PVA 或它们的降解代谢产物在降解的同时转化为 CO_2 和 H_2O 等无机物。如果以 COD_{Cr} 值为基准考核物来进行 PVA 的矿化度测定, 那末那部分数据将对认识 PVA 的降解矿化过程有所启发。对于尚未降解的 PVA, 经测定其量与它所产生的 COD_{Cr} 的比值一般为 1:1.76, 但表 1 所示, 去除的 COD_{Cr} 值小于去除 PVA 量的 1.76 倍, 并且以 COD_{Cr} 为基准考核物的 PVA 矿化度高达 50—70%。从这个事实可以分析, 在初期生物降解过程中存在着部分 PVA, 虽在微生物的作用下被分解, 失去了 PVA 原有的性质而降低了 PVA 浓度, 但实质上并未完全降解, 其大分子分解成一系列新的降解中间产物, 仍保留着部分 COD_{Cr} 。

表 1 聚乙烯醇的矿化度

序 号	吸收量 CO ₂ (mg)	内源呼吸 CO ₂ (mg)	实际量 CO ₂ (mg)	以 PVA 量为基准考核物			以 COD _{Cr} 量为基准考核物		
				去除量 PVA(mg)	理论量 CO ₂ (mg)	矿化度 (%)	去除量 COD _{Cr} (mg)	理论量 CO ₂ (mg)	矿化度 (%)
1	898.0	220.6	677.4	1040.7	1665.1	40.7	1362.4	1239.8	54.6
2	914.0	225.0	689.0	987.3	1579.7	43.6	1449.7	1319.2	52.2
3	1010.0	248.0	762.0	1217.7	1948.3	39.1	1289.3	1173.3	64.9
4	820.0	201.4	618.6	897.3	1435.7	43.1	1279.3	1164.2	53.1
5	704.0	172.9	531.1	596.6	954.6	55.6	897.3	816.5	65.0
6	4102.0	2105.1	1996.9	2075.2	3320.3	60.1	3083.8	2806.3	71.2
7	3682.0	1889.5	1792.5	2051.8	3282.9	54.6	3113.3	2833.1	63.3
8	3592.0	1843.4	1748.6	1849.2	2958.7	59.1	2948.4	2683.0	65.2
9	2605.0	1336.8	1268.2	1485.0	2376.0	53.4	2560.1	2329.7	54.4
10	2623.0	1346.1	1276.9	1681.5	2690.4	47.5	2356.7	2144.6	59.5

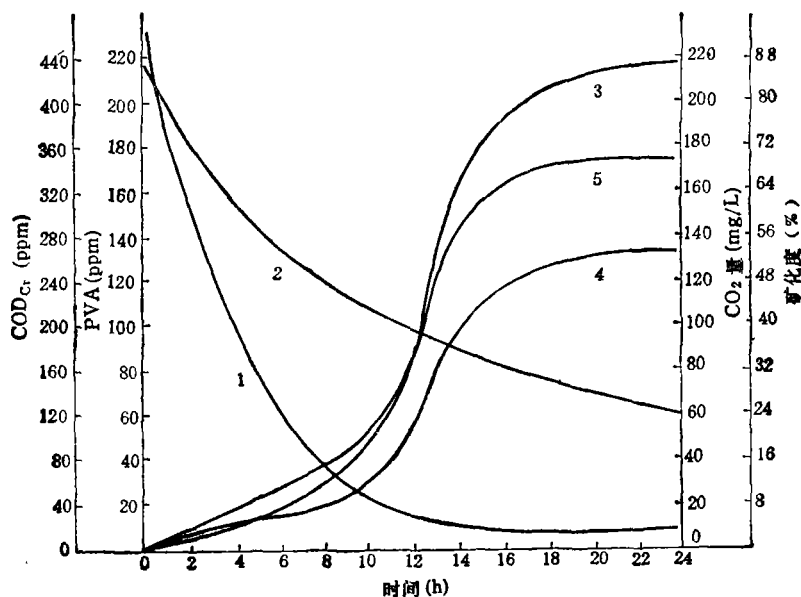


图 2 PVA 24h 的生化降解进程及矿化度变化

1. PVA 2. COD_{Cr} 3. CO₂ 量 4. PVA 的矿化度 5. COD_{Cr} 的矿化度

值。事实上,有机物被生物降解是存在程度差异的,矿化是有过程的,Mausnet 等曾把生物降解的程度分成一级生物降解、环境容许性降解和完全降解三个阶段^[4]。因此从本质上说,COD_{Cr} 值的降低才是 PVA 经过初级降解后的中间产物进一步向完全降解进展的表征,以 COD_{Cr} 为基准考核物的矿化度才是真正衡量 PVA 矿化的量值。由实

验得到,PVA 具有较高的矿化度,PVA 这一高分子有机物在微生物的作用下可以得到高度降解,经过数个有机物中间状态而达到无机化。

把 24h 内的 PVA 生化降解、矿化进程进行剖析,每间隔 2h 测定其有机物降解情况和被去除物质的矿化度,其结果如图 2 所示。图中曲线能较好地说明 PVA 的降解矿化过

程。

比较 PVA 量和 COD_{Cr} 值两条曲线,在反应开始阶段, PVA 浓度迅速下降, PVA 曲线的下降斜率明显地大于 COD_{Cr} 曲线。这是由于 PVA 的一级生物降解所造成, PVA 大分子被分解, 失去其原有的物理、化学性质, 但其产生的降解产物仍保留着 COD_{Cr} 值。大约 10 小时以后, PVA 浓度的下降趋于缓慢而 COD_{Cr} 在继续降低, PVA 量与 COD_{Cr} 的比值有回降趋势。这是逐级降解产物进一步降解乃至彻底矿化的结果。

同样, 分别以 PVA 量、 COD_{Cr} 为基准, 表征两条 PVA 矿化度的曲线也发生着相应的变化, 随着 PVA 浓度的急骤下降, 降解中间产物的逐渐积累, 使得两个矿化度拉开了距离。

(二) 自然环境对 PVA 的净化能力

PVA 在自然水域及土壤浸出液中初步降解情况如图 3 所示。

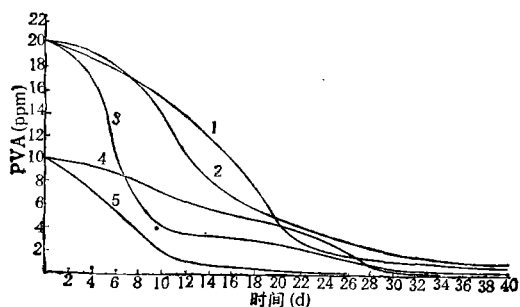


图 3 自然环境对 PVA 的净化作用

1. 黄浦江上游清水 2. 天山公园湖表面水 3. 苏州河市区段河水 4. 道路旁表面裸土浸出液 5. 花圃土浸出液

20ppm 的 PVA 在三种不同水质的环境中经 30 多天即可完成初级降解。比较三种水质, 它们的 COD_{Cr} 值分别为 160、72 和 61 mg/L, 其中苏州河水受污染最严重。实验结果表明, 苏州河水对 PVA 的降解速度要比其它两种水快得多, 仅 10 天时间 PVA 浓度就降至 4mg/L 以下, 而其它两种水需 20 多天。这是由于苏州河水的营养程度较高,

其中存在的微生物种类和数量较多的缘故。事实上, 已从苏州河水中分离出对 PVA 具有良好降解作用的菌种^[2]。

同样, PVA 在土壤中的自净行为说明, 在不太长的时间内土壤可以完成对 PVA 的初级降解。实验结果表明, 苗圃 10—30cm 上层土的浸出液对 PVA 的降解能力要优于一般表层土, 苗圃土浸出液只需 12 天就把 PVA 浓度降至 1mg/L 以下, 而校园地表土浸出液则需 28 天。这也是由于两种土质的环境条件存在差异, 造成各自微生物生长状况不同的结果。

(三) 降解过程中 PVA 结构改变及降解机理探讨

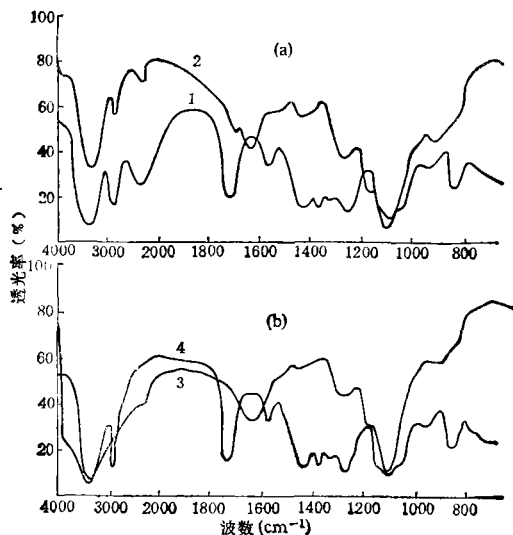


图 4 PVA 红外光谱图

1. 降解二天后; 2. 降解四天后; 3. 降解六天后; 4. 还未降解

图 4 是 PVA 及 PVA 被降解 2、4、6 天后的红外光谱图。经两天摇瓶反应后, PVA 基团发生变化, 在波数 2350cm^{-1} 左右出现了 >C=O 键峰, 这是因为 PVA 降解首先沿主链形成羰基的结果。图 4 曲线 2 表明, 除在波数 2350cm^{-1} 左右仍有 >C=O 键峰外, 在 1650cm^{-1} 左右有烯醇式结构出现。并

Biochemical Mineralization of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Its Natural Degradation. Luo Ji-dan, Lin Shao-ning (China Textile University, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 2—6

The primary intent of this work is to explore biochemical degradability of PVA in natural water and soil, where it will be mineralized and the matter structure transformed. It is showed in the experiments that mineralization rate of PVA was as high as 50—70% through microbial conversion, in which macromolecules were decomposed to be low molecular inorganics. The results demonstrate that PVA will not accumulate in natural water or soil, and PVA wastewater can be treated by biochemical method.

Key Words: polyvinyl alcohol, mineralization rate, microbial degradation.

Anaerobic Sludge Granulation in a UASB Reactor Treating Protein-containing Wastewater. Liu Shuang-jiang, Hu Ji-cui, Gu Xia-sheng (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 7—12

This paper describes the results of culturing anaerobic granular sludge in a UASB reactor treating protein-containing wastewater. It was showed that granular sludge formed in the reactor when the sludge loading rate was above 0.67 kg/kg VSS·d and pH of effluent was in the range of 7.2—7.5, the propionate in the effluent was below 300 mg/L. It was found by microbiological analyses that only when a variety of bacteria (fermentative bacteria, propionate degraders, butyrate degraders, acetoclastic methanogens and formate/H₂+CO₂ methanogens) had got a proper number and in appropriate proportion, did the sludge granulate. After granular sludge matured, its components were relatively stable. Compared with the seed sludge, the catabolic activity of granular sludge was much higher due to the increase of bacteria in the granular sludge.

Key Words: UASB reactor, anaerobic granular sludge, methanogenesis.

Factors Affecting Biological Toxicity of Heavy Metals in Soils and Their Regulation. Wu Liu-song, Gu Zong-lian, Xie Si-qin, Zhou Dezhi (Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 12—18

The detoxifying effects of soil types, clay minerals, amorphous metal oxides and adsorbents on heavy metal solution and heavy-metal-polluted soils were determined

in terms of a photobacteria approach. Red earths and latosols had a negative effect on the toxicity reduction of Cu, Cd and Pb, but an evident reducing effect of them was found on the toxicity of As. Black soil and yellow brown earths had an obvious reducing effect on the toxicity of the cationic metals in the experiments, but they had no notable reducing effect on the toxicity of As. Experimental results showed that clay minerals and their composition were the most fundamental factors affecting the toxicity of heavy metals in soils. Amorphous manganese oxides were proved to have a greater detoxication on the cationic metals than amorphous iron oxides, but their effects on As were quite contrary. The effects of different adsorbents on the detoxication of Cu, Cd and Pb were found in the following order: furnace dust > active carbon > peat > dry activated sludge. All applied adsorbents in different proportions were found to be significant in detoxifying the cationic metals added into red earth and soil polluted by Dongxiang copper ores. The acute poison symptoms of rice shoots in the ore-polluted soils were eliminated or alleviated with the adsorbents having been applied.

Key Words: biological toxicity, heavy metal, soil, detoxication.

Sediment on the Urban Street: Accumulation and Characteristics. Shi Wei-guang (Sichuan Provincial Research Institute of Environmental Protection, Chengdu): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 18—23

The main purpose of this paper is to research accumulation and characteristics of the street surface sediment in an area of 74 km² of Chengdu City, the Capital of Sichuan Province. The results showed that the way of land use affected accumulation of sediment, in which organic pollutants come from human activities and heavy metals in it derived from vehicular traffic. It has been found that the diameters of particles below 360 μm took 70% in the sediment and various pollutants adsorbed on them. By modelling the sediment accumulation near the street curbs, the calculated data are as follows: 111 tons per day of sediment on the streets, COD 412 kg/d, BOD 78 kg/d, K-nitrogen 6 kg/d and total phosphorus 2 kg/d. The data are agreeable to the actual situation.

Key Words: street surface sediment, accumulation, modelling.

Study on the Efficiency of Separating Surface-active Substances by Foam. Chen Xue-ming, Wang De-hui, He Li-min (Zhejiang University, Hanzhou); T. E. Carleson (Idaho University, USA): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 24—26