

酶催化氧化处理含酚废水的研究

胡龙兴 张仲燕

(上海工业大学化工系, 上海 200072)

摘要 考察了不同反应条件对酶催化氧化效率的影响。结果表明, 对于苯酚、邻氯苯酚和邻氨基酚三种单一含酚废水的处理, 当 pH 接近中性时, 酚的去除率最高, 分别为 75%、95% 和 62%。在低温(4℃)和高温(40℃)下, 苯酚废水和苯酚-邻氯苯酚-邻氨基酚混合废水的酚去除率下降约 10%。在处理中不同的酚类物质间存在明显的协同效应。

关键词 酶催化氧化, 含酚废水, 辣根过氧化物酶。

炼油、石油化工、木材加工和煤气与炼焦等工业常排放出含酚废水。含酚废水是一种危害严重的工业废水。

迄今为止, 对含酚废水的处理已有多种方法, 如溶剂萃取^[1,2]、微生物降解^[1,3]、活性炭吸附^[1,4]、离子交换^[1,5]、化学氧化^[1,6]等。这些方法有效, 但存在一些缺陷, 如成本高, 操作繁复, 净化不彻底等。因此, 研究处理含酚废水的新方法、新工艺仍十分必要。

本文探讨了用酶催化氧化法处理含酚废水的可行性, 考察了反应条件对酶催化氧化效率的影响。

一、实验部分

(一) 试剂

辣根过氧化物酶 (horseradish peroxidase), RZ 值约为 0.6, 中科院上海生化研究所东风生化试剂厂产品, 使用前按要求配成不同浓度的溶液。

过氧化氢溶液、苯酚、邻氯苯酚、邻氨基酚, 均为化学纯。

常用缓冲试剂。

酚分析试剂。

(二) 仪器

81-Z 型恒温磁力搅拌器。

PHS-GD-A 型数字式酸度计。

721 型分光光度计。

金玻璃蒸馏器等。

(三) 实验方法

实验所用水样主要为人工配制的模拟废水, 也涉及有关工厂的实际废水。每次实验取 100--300 ml 已知酚浓度的废水于烧杯中, 并置于磁力搅拌器上, 控制一定的反应条件, 当反应到达预定的时间后, 将废水过滤去除沉淀物, 取滤液分析酚浓度, 计算出酚的去除率。水样和排放水中的酚含量用 4-氨基安替比林比色法分析。过氧化氢浓度用碘量法分析。

(四) 处理方法的反应机理

实验中所用的酶为辣根过氧化物酶, 它是一种市售生物制剂酶, 系从生物体内的酶中提取精制而成, 具有很高的活性。本处理方法的依据是: 利用辣根过氧化物酶为催化剂, 以是氧化氢为氧化剂, 酚为处理对象进行酶催化氧化, 生成水溶性差的聚合物, 然后用过滤或沉淀的方法加以分离。其主要反应为: 酚 + H₂O₂ $\xrightarrow{\text{辣根过氧化物酶}}$ 聚合物 + H₂O 即在辣根过氧化物酶的作用下, 氧化剂 (H₂O₂) 将酚氧化, 产生了活性高的苯氧自由基等中间物, 它们从酶的活性中心扩散到溶液各处, 与酚分子或苯氧自由基本身发生反应, 生成了一系列的聚合物。

收稿日期: 1991 年 9 月 10 日

这些聚合物具有高分子量和低水溶性的特性,因而易从溶液中沉淀析出。例如,用酶催化氧化苯酚会产生二聚或多聚物,就二聚物而论,它在水中的溶解度要比原单体小三个数量级,因此,聚合物就易于从水中沉淀析出。

实验中发现,在含有一定酚浓度的废水中,经调节水样 pH,加入 H_2O_2 ,再加入辣根过氧化物酶之后,立刻就有细小颗粒产生,几分钟后,有更多的深褐色沉淀物生成。这种现象与

上述分析相吻合。

二、结果与讨论

(一) 酶催化氧化含单一酚废水的工艺条件试验

1. 反应时间对酶催化氧化效率的影响

反应条件如表 1 所示,反应时间分别控制为 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4h, 进行搅拌反应,结果如图 1 所示。

表 1 反应时间对苯酚去除率影响的试验条件

项目	废水量 (ml)	酚浓度 (mg/L)	pH	H_2O_2 加入浓度 (mmol/L)	酶加入浓度 (units/L)	温度(°C)
数量	100	100	6.0	2	100	20

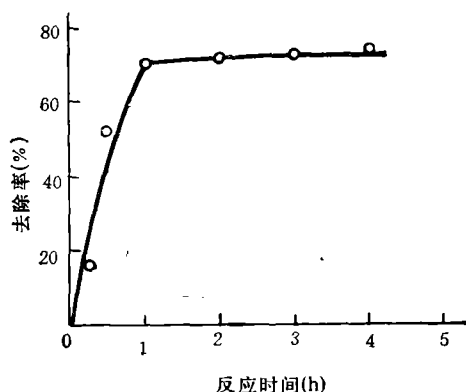


图 1 反应时间对苯酚去除率的影响

由图 1 可见,在最初的一小时内,苯酚的去除率随反应时间的增加而增加,而当反应时间超过一小时后,苯酚的去除率基本保持不变。因此,可以认为反应一小时后,反应基本达到平衡,酶催化氧化效率达到最大。

以下实验除注明外,反应时间均控制为一小时。

2. 辣根过氧化物酶浓度对催化氧化效率的影响

研究了不同的辣根过氧化物酶浓度对苯酚去除率的影响。酶浓度分别控制为 0, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 200, 400 units/L (以下 units 简称为 u), 其它条件同表 1。实验结果如图 2 所示。

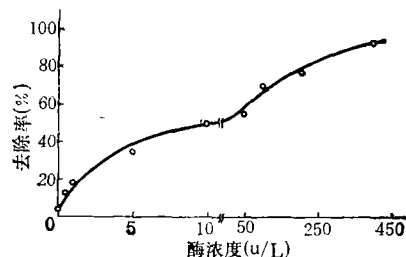


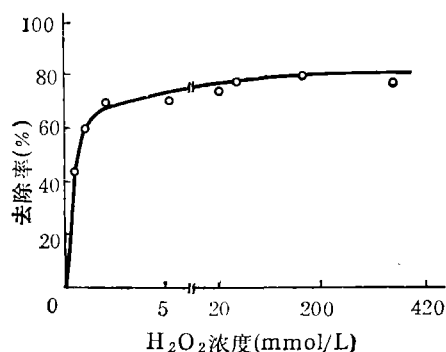
图 2 酶浓度对苯酚去除率的影响

由图 2 可见,当酶浓度为零,即不加入酶时,苯酚的氧化去除率很低,说明用 H_2O_2 氧化酚时,反应速率很慢,辣根过氧化物酶在氧化反应过程中起着十分重要的催化作用。当酶浓度较低 (<50 u/L) 时,苯酚去除率随酶浓度的增加而增加较快。在酶浓度较高 (>50 u/L) 时,酚的去除率随酶浓度增加而增加较缓,最后,酚的去除率趋近 100%。

3. 氧化剂 (H_2O_2) 加入量对酶催化氧化效率的影响

H_2O_2 加入浓度分别控制为 0.5, 1, 2, 5, 20, 50, 177, 353 mmol/L。其它条件同表 1。结果如图 3 所示。

从图 3 可见,在 H_2O_2 加入浓度较低 (2 mmol/L 以下) 时,苯酚的去除率随 H_2O_2 浓度的增加而迅速增加,而 H_2O_2 浓度由 2 mmol/L 开始增加较多时,酚的去除率却增加不多。因此,

图3 H_2O_2 浓度对苯酚去除率的影响

对于上述浓度的含酚废水, H_2O_2 的加入浓度宜选为 2 mmol/L。

4. pH 对酶催化氧化效率的影响

一般来说, 酶对环境的 pH 值是十分敏感的, 每一种酶只能在一定的 pH 范围内活动, 否则, 酶就会失活。实验考察了 pH 对苯酚, 邻氯苯酚和邻氨基酚三种酚的去除率的影响。在废水水样中加入不同量的缓冲液, 控制水样的 pH 分别为 2.5, 3.7, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 三种酚的初始浓度都为 100 mg/L, 其它条件同表 1。结果如图 4 所示。

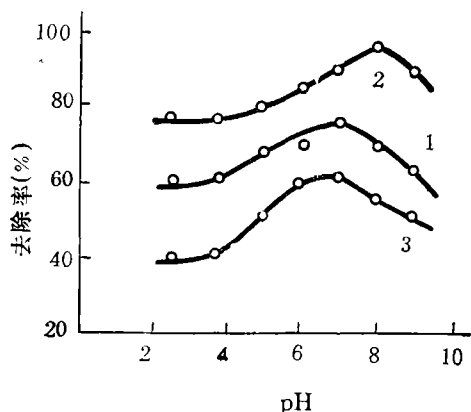


图4 pH 对苯酚、邻氯苯酚和邻氨基酚去除率的影响

1. 苯酚 2. 邻氯苯酚 3. 邻氨基酚

从图 4 中可见, 当 pH 接近中性时, 苯酚、邻氯苯酚和邻氨基酚的去除率达到最高, 分别为 75%, 95% 和 62%。由于反应的最佳 pH 符合排放废水对 pH 的要求, 因此, 处理时将 pH 控制在最佳范围是必要的。

5. 苯酚浓度对酶催化氧化效率的影响

含酚废水一般可分为高浓度和低浓度两类。对于高浓度含酚废水, 要采用回收酚的处理技术, 对于低浓度含酚废水, 则需选择有效、经济的除酚工艺。用酶催化氧化处理的方法适宜于处理低浓度含酚废水。实验考察了苯酚浓度变化对酚去除率的影响, 酚的浓度分别控制为 1, 10, 100, 300, 700, 1000 mg/L, 其它条件同表 1。结果如图 5 所示。

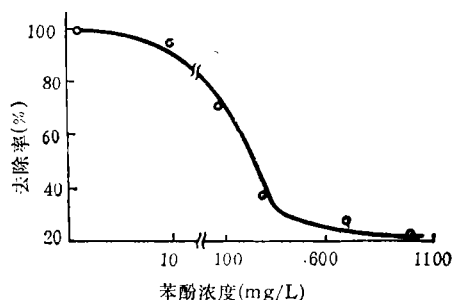


图5 苯酚浓度对苯酚去除率的影响

由图 5 可见, 酚浓度较低时, 酚的去除率可达 90% 以上。随着废水中酚含量的增加, 酚去除率逐渐下降。因此, 如要保持高的酚去除率, 就要在废水中苯酚含量增加的情况下, 按比例增加 H_2O_2 和酶的加入量。

6. 温度对酶催化氧化效率的影响

一般利用微生物降解有机污染物 (包括酚类物) 的生化处理技术, 存在一个较窄的操作温度范围。本实验考察了温度对酶催化氧化苯酚废水和苯酚-邻氯苯酚-邻氨基酚混合废水效率的影响。废水中苯酚或总酚的浓度都控制为 100 mg/L, 温度分别为 4, 20 和 40℃, 其它条件同表 1。结果如表 2 所示。

从表中可见, 低温 (4℃) 和高温 (40℃) 使酚去除率下降约 10%, 在低温时, 酶催化氧化仍能达到较高的去除率, 这比一般的生化处理技术有利, 使酶催化氧化法具有较好的实用性。

7. 酶活性试验

辣根过氧化物酶处于干性时, 在一定的条件下, 可保存相当长的时期而不失活。在实际使用中, 往往将酶配成一定浓度的水溶液, 这种酶溶液一般存在着一个活性时期。为了确定这

表 2 温度对酶催化氧化酚去除率的影响

废 水	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	酚去除率 (%)
苯酚废水	4	62.7
	20	70.4
	40	67.6
苯酚+邻氯苯酚+ 邻氨基酚废水	4	81.4
	20	91.4
	40	84.0

一活性期,实验考察了酶溶液的存放时间对催化氧化去酚率的影响,反应条件同表 1,结果如图 6 所示。

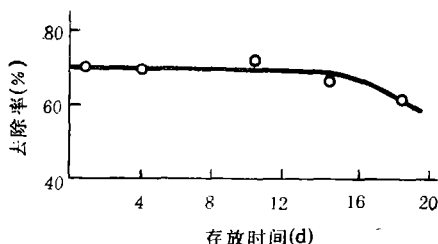


图 6 酶溶液存放时间对苯酚去除率的影响

由图 6 可见,酚去除率在酶溶液配制后的 14 天内基本不变,从 14 天以后,酚的去除率逐渐下降。由此,认为辣根过氧化物酶溶液的活性期约为 14 天。这样长的酶活性期有利于实际操作。

(二) 酶催化氧化混合酚废水的试验

1. 酶催化氧化苯酚-邻氯苯酚和苯酚-邻氨基酚废水

实验首先考察了两种废水的酶催化氧化效果。将二份 100ml 含 10mg 苯酚的废水分别与 100ml 含 10mg 邻氯苯酚的废水和 100ml 含 10mg 邻氨基酚废水混合,对这两份混合废水, H_2O_2 加入浓度控制为 2mmol/L,辣根过氧化物酶浓度为 100 u/L, pH 分别控制为 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 实验结果如图 7 所示。

由图 7 可见,当 pH 为 8.0 时,苯酚-邻氯苯酚废水的酚去除率达到最高,接近 100%。与 pH 对单一苯酚和单一邻氯苯酚废水酚去除率影响的结果(图 4)相比,混合含酚废水的酚去除

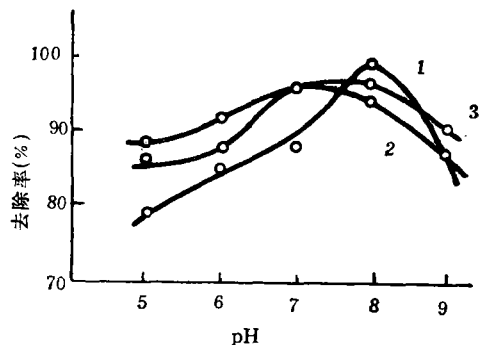


图 7 pH 对三种含酚废水去除率的影响

1. 苯酚+邻氯苯酚
2. 苯酚+邻氨基酚
3. 苯酚+邻氯苯酚+邻氨基酚

率高于单一含酚废水的去除率,也就是说,在苯酚和邻氯苯酚混合废水的处理中存在明显的协同效应。从图 7 上还可可见,当 pH 等于 7.0 时,苯酚-邻氨基酚废水的酚去除率达到最高(95%)。与 pH 对单一苯酚和单一邻氨基酚废水酚去除率的影响(图 4)相比,也存在上述现象。

2. 酶催化氧化苯酚-邻氯苯酚-邻氨基酚废水

将各 100ml 分别含 10mg 苯酚、10mg 邻氯苯酚、10mg 邻氨基酚的废水混合在一起,其余反应条件同上述混合酚废水的处理,实验结果如图 7 所示。

由图 7 可见,当 pH 为 7.0 时,混合酚废水的酚去除率为最高(96%)。与单一苯酚、单一邻氯苯酚和单一邻氨基酚废水的酚去除率(图 4)比较,同样存在上述现象,即在相同的反应条件下,混合酚废水的酚去除率高于单一含酚废水的去除率。

上述三种混合含酚废水的实验结果都显示出明显的协同效应,也就是说,当难去除的含酚废水与易去除的含酚废水混合起来后,难去除废水中酚的去除率得到提高,从而使混合废水的总酚去除率达到较高水平。对于这样的协同效应可以作出如下解释:当酶催化氧化反应发生时,废水中较难去除的酚产生的自由基与其母分子反应较缓慢且反应的产物较易溶于水,导致酚去除率不高。当较难去除的废水和较易

去除的废水混合在一起时,由后者产生的自由基不仅能与其母分子反应而且还能与其它的酚分子反应,生成水溶性差的聚合物。此外,难去除的酚分子还可能被吸附在水溶性差的聚合物上一起析出,使得较难去除的酚的去除率增加,从而导致混合酚废水的总酚去除率提高。由于一般含酚废水,往往含有多种酚和其它化学物质,因此,混合含酚废水处理时的协同效应具有重要意义。

(三) 酶催化氧化实际工业废水的初步试验

从有关工厂取来二种含酚废水进行初步试验。第一种废水水样的 pH 为 8.4, 含有数种酚类物质和其它化学物质, 其中总酚含量为 300 mg/L, 取该水样 300 ml, 加入 90 u 的辣根过氧化物酶, 经搅拌反应 2 小时, 酚的去除率达 95%。第二种水样的 pH 为 7.6, 含酚量为 100 mg/L, 取该水样 300 ml, 加入 45 u 的辣根过氧化物酶, 反应 1 小时后, 酚的去除率达到 98% 以上。应该指出, 本处理法中所用的酶为酶溶液, 属一次性消耗, 因而本处理法的成本还较高。但是, 如把水溶性酶制剂连结到固体载体上制成固相酶, 就可反复使用, 从而有可能使处理成本下降。因此是一种有希望实际应用的技术。

三、结 论

1. 用辣根过氧化物酶催化氧化苯酚废水, 反应 1 小时后就基本达到平衡, 苯酚的去除率

随酶浓度和氧化剂(H_2O_2)浓度的增加而增加。对于苯酚、邻氯苯酚和邻氨基酚废水的处理, 当 pH 接近中性时, 酚的去除率达到最高, 分别为 75%, 95% 和 62%。低温(4℃)和高温(40℃)使苯酚废水和苯酚-邻氯苯酚-邻氨基酚混合废水的酚去除率下降约 10%。辣根过氧化物酶溶液的活性期约为 14 天。

2. 控制适当的条件, 用辣根过氧化物酶处理苯酚-邻氯苯酚-苯酚-邻氨基酚和苯酚-邻氯苯酚-邻氨基酚混合废水, 酚的去除率可达 95% 以上。在混合废水处理中, 不同酚间存在明显的协同效应, 因此, 将不同种类的含酚废水混合起来处理比分开处理有利。

3. 用酶催化氧化法处理实际工业含酚废水, 酚的去除率可达 95% 以上, 操作简便。因此, 酶催化氧化法是一种有希望用于处理含酚废水的技术。

致谢 原上海工业大学学生邱林参加了部分工作。

参 考 文 献

- 1 张芳西, 金承基等. 含酚废水的处理与利用. 北京: 化学工业出版社, 1983: 77—378
- 2 Yuhas, Stephen A Jr. US Pat, 4575568.
- 3 Bettmann H et al.. *Appl. Microbiol.. Biotechnol..* 1984, 20(5): 285
- 4 Yen Chenyu et al.. *J. Environ. Eng..* 1984, 110 (5): 976—989.
- 5 Goto Motonobu et al.. *Environ. Sci. Technol..* 1986, 20(5): 463
- 6 Arya M S et al.. *Asian Environ..* 1986, 8(4): 4

日本将终止使用漂网

面对不断增加的国际压力和美国可能采取的贸易制裁, 日本将于 1992 年 6 月 30 日前将其漂网使用量削减一半, 并于 1992 年 12 月 31 日前完全终止使用漂网。1991 年 11 月 24 日, 日本外务省发言人 Taizo Watanabe 说, “鉴于其他国家对日本的态度, 日本政府别无选择, 只有终止漂网捕鱼。”日本、南朝鲜和台湾一直在太平洋进行大规模漂网作业, 去年 8 月份, 美国

曾威胁要对南朝鲜和台湾实施贸易制裁, 除非它们遵守 1989 年联合国一项要求暂禁使用漂网的决议。国会一直在考虑对日本实施制裁的立法。台湾已答应到 1992 年 7 月中止漂网作业。

小康 译自 *Ecology USA*, 1991,

20(24): 231

well as the operation conditions of the pond.

Key words: waste water, stabilization pond, anaerobic, biodegradation, benthic deposit.

Synthesis of 1-Hydroxypyrene and Its Identification.

Ma Jiang zhao (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp.27—30

A procedure for the preparation of 1-hydroxypyrene from pyrene was described. Its mass spectrum, nuclear magnetic resonance, infrared, ultraviolet and fluorescence spectra were determined. The results show that the compound thus prepared is a very pure product.

Key words: 1-hydroxypyrene, pyrene.

Research on Leaching Dynamics of Dimethypo in Soils.

Li Deping, Jin wei (Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008) *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp.31—34

With reference to OECD-Chemicals Testing Guidelines, laboratory experiments were carried out to examine the leaching dynamics of dimethypo in soils. The results suggest that dimethypo possesses a strong tendency of leaching. Thus, most of the pesticide can leach through the soil columns. With the continuous addition of leaching water, all the pesticide in soil columns can leach out. Soil properties did not show great influence on leaching, while flow rate and temperature exerted remarkable effect on leaching dynamics of dimethypo.

Key words: dimethypo, leaching test, dynamics.

Study on the Degradation of Hydrazine Hydrate in River Water.

Sun Hong et al. (Environmental Protection Monitoring Station of Benxi 118000): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 35—39

Laboratory studies and monitoring practice in a river demonstrate that the degradation of hydrazine hydrate can be described by the first-order reaction dynamics. Its degradation rate was found to be dependent on water temperature, microorganism, concentration of dissolved oxygen, pH and other conditions. The effect of temperature on the degradation rate could be expressed with the formula: $K_T = K_{20} \theta^{(T-20)}$. Calculation with computer shows that when $\text{pH} \approx 6$, then $K_{20} = 0.028 \text{ 1/h}$ and $\theta = 1.045$, when $\text{pH} \approx 8$, then $K_{20} = 0.021 \text{ 1/h}$, $\theta = 1.036$. The degradation coefficient of hydrazine hydrate measured in the experiment carried out in the river was equal to 0.3001/h.

Key words: hydrazine hydrate, degradation, first-order reaction dynamics

Oxidation Dephenolization of Waste Water Catalyzed by Horseradish Peroxidase

Hu Longxing et al. (Shanghai University of Technology 200072): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 40—44

The results of the study on oxidation dephenolization of waste water catalyzed by horseradish peroxidase show that for the treatment of waste waters containing only one of the three phenols (phenol, o-chlorophenol and o-aminophenol), the highest phenol removal efficiency can be reached at pH values around 7. It was also found that at low (4°C) and high (40°C) temperatures, the removal efficiencies reduced

by about 10%, and in the treatment of waste water containing more than one phenols, there existed synergistic effect among various phenols resulting in phenol removal efficiencies as high as 95%.

Key words: phenols, waste water treatment, horseradish peroxidase.

A Study on Modification of the Surface of Coal Ash.

Lü Yaojiao, Zhang Jishuang (Hunan University 410082): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4) 1992, pp.45—47

The modification of the surface of coal ash was achieved by treating the ash with six kinds of surfactants including H-NA, H-R through dry or wet processes of activation. Experiment results indicate that the number of hydroxyl group on the ash surface decreased while corresponding groups of activator increased resulting in the improvement of its property of dispersion in organic medium. The properties of processed PVC and rubber samples with the activated coal ash as filler were greatly improved compared with those products with untreated ash as filler. All the technical targets of the new products, except for the decrease of abrasive wear of rubber, which needs to be further improved, reached or surpass the relevant standards. No doubt, this is a new path for making use of the regenerated resource with the advantages of lowering the cost of composite material and protecting the environment.

Key words: coal ash, surface modification, composite material.

Taxonomic System for Environmental Science.

Wang Huijun, Chen Jingsheng (Center of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 48—51

A new and more reasonable taxonomic standard for environmental science is introduced based on the systematic analysis of the synthetic, integrate and inter-disciplinary character of the science and the forms and extent of the synthesis and integration. According to the new standard, environmental science can be regarded as an organic entirety composed of three levels of interrelated discipline groups.

Key words: taxonomic system, environmental science.

Application of Enzyme Immunoassay in Pesticide Analysis

Li Zhixiang, et al. (Institute of Agro-environmental Protection Tian Jing 300191): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 51—55

This paper introduces briefly the technique of Enzyme Immunoassay and its application in pesticide analysis. The basic types, principles, procedures of development and the prospect of future application and further advancement of Enzyme Immunoassay were discussed.

Key words: pesticides, enzyme immunoassay.

Application of Micronucleus Test in *Vicia Faba* Root Tips in the Rapid Detection of Mutagenic Environmental Pollutants.

Ruan Cuicai, Liang Yulan, Liu Jinling et al. (Guangxi Cancer Institute, Nanning 530027): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 56—59

Micronucleus test in *vicia faba* root tips was performed for