

专论与综述

固定化细胞技术在废水处理中的应用*

黄 霞 俞毓馨 王 蕾**

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 固定化细胞处理废水是近年发展起来的废水处理新技术, 其优点是: ① 能在生物处理装置内维持高浓度的生物量, 提高处理负荷, 减少处理装置容积; ② 污泥产量低, 固定化活性污泥的剩余污泥产量仅为普通活性污泥法的 1/4—1/5; ③ 可选择性地固定优势菌种, 提高难降解有机物的降解效率; ④ 抗有毒物毒性能力强, 在废水处理中显示出极大潜力。本文主要介绍国内外有关固定化细胞技术及其在废水处理中的应用研究和发展前景。

关键词 固定化细胞, 废水处理, 菌生长量, 活性污泥

固定化细胞技术是用化学或物理的手段将游离细胞定位于限定的空间区域, 并使其保持活性, 反复利用的方法, 是 60 年代发展起来的新技术。最初主要用于工业微生物的发酵生产^[1]。固定化细胞有细胞密度高, 反应速度快, 微生物流失少, 产物分离容易, 反应过程控制较容易等优点, 与游离细胞相比, 明显地显示出优越性, 在实际应用中成果显著。70 年代后期, 由于水污染问题日趋严重, 迫切要求开发高效废水处理新技术。利用固定化细胞技术, 可将选择性地筛选出的优势菌种加以固定, 构成一种高效的废水处理系统。近年, 固定化细胞废水处理新技术成为各国学者研究的热点, 其中日本学者尤其活跃。1985 年由日本政府组织各研究机构, 民间企业联合进行一项引起世界关注的称之为“Biolocust WT”的大型研究计划, 其中有关固定化细胞的研究是其主要内容。我国研究者在固定化细胞处理废水, 特别是难降解有机物废水方面做了许多工作, 并有进一步扩大研究的趋势。

本文主要介绍近年来固定化细胞在废水处理中的应用研究现状和发展前景。

1 固定化细胞的制备方法及其载体种类

1.1 制备方法

固定化细胞的制备方法多种多样, 大致可

分成载体结合法、交联法和包埋法三大类^[2]。

载体结合法是通过物理吸附、化学或离子结合的办法, 将细胞固定在载体上。该方法操作简单, 对细胞活性影响小, 但所能固定的细胞量有限。废水处理中的生物膜法是其代表性例子。

交联法是利用两个功能团以上的试剂, 直接与细胞表面的反应基团如氨基、羟基等进行交联, 形成共价键来固定细胞。此法化学反应激烈, 对细胞活性影响大。此外交联剂大多价格昂贵, 限制了此法的广泛应用。

包埋法是使细胞扩散进入多孔性载体内部, 或利用高聚物在形成凝胶时将细胞包埋在其内部。该法操作简单, 对细胞活性影响较小, 制作的固定化细胞球的强度较高, 是目前研究最广泛的固定化方法。本文以下主要就包埋法的固定化细胞进行介绍。

1.2 载体种类

理想的固定化细胞载体应该是 ① 对微生物无毒害; ② 传质性能良好; ③ 性质稳定, 不易被生物分解; ④ 强度高, 寿命长; ⑤ 价格低廉等。开发具有这些特性的载体是固定化

* 国家自然科学基金项目

** 现在中国科学院生态环境研究中心

1992 年 9 月 25 日收到修改稿

表 1 各种固定化细胞载体的性能比较

性能 \ 载体	琼 脂	海藻酸钙	角叉菜胶	ACAM	PVA-硼酸
压缩强度 (kg/cm^2) ^[1,3]	0.5	0.8	0.8	1.4	2.75
耐曝气强度	差	一般	一般	好	好
扩散系数 (cm^2/s) ^{[1,3]*}	/	6.8×10^{-6} (30℃)	3.73×10^{-6} (25℃)	$5.44 \sim 6.67 \times 10^{-6}$ (60—75℃)	3.42×10^{-6} (25℃)
有效系数(—) ^{[5]**}	75	68	58	60	/
耐生物分解性	差	较差	较差	好	好
对生物毒性	无	无	无	较强	一般
固定的难易	易	易	易	难	较易
成本	便宜	较便宜	贵	贵	便宜

* 基质为葡萄糖

** 有效系数 = $\frac{\text{固定化细胞的氧利用速度} (\text{mgO}_2/\text{h})}{\text{将固定化细胞破碎时的氧利用速度} (\text{mgO}_2/\text{h})} \times 100$

细胞研究中最为重要的课题之一。

有关固定化细胞载体的研究报道很多^[3-5], 归纳起来, 主要可分为两大类, 一类是天然高分子凝胶载体, 如琼脂、角叉菜胶、海藻酸钙等; 另一类是有机合成高分子凝胶载体, 如聚丙烯酰胺(简称 ACAM)凝胶、聚乙烯醇(简称 PVA)凝胶、光硬化树脂、聚丙烯酸凝胶等。

天然高分子凝胶一般对生物无毒, 传质性能较好, 但强度较低, 在厌氧条件下易被生物分解^[6]。其中琼脂强度最差。天然的角叉菜胶在分离出影响其强度的 λ -角叉菜胶成分后, 强度和稳定性提高, 相比之下应用较多, 但价格较高。海藻酸钙凝胶价格较低廉, 是其中应用较为广泛的固定化细胞载体。但在高浓度的磷酸盐溶液, 或含有 Mg^{2+} , K^+ 等微生物生长所必需的阳离子溶液中, 海藻酸钙凝胶不稳定、易破碎和溶解^[7]。有人报道将固定成形后的海藻酸钙凝胶再置换成海藻酸铝, 可提高其强度^[8]; 用聚乙烯亚胺溶液处理海藻酸钙凝胶, 可防止磷酸盐的破坏作用, 又能提高其强度^[9]。

有机合成高分子凝胶一般强度较好, 但传质性能稍差, 在进行细胞包埋时有时对细胞活性有影响。ACAM 凝胶在包埋细胞时, 由于凝胶交联过程中的放热以及交联试剂本身的毒性, 细胞在固定化过程中常常失活。对此, 可采用先用琼脂包埋细胞后, 再用 ACAM 凝胶进行包埋的二次包埋固定化方法, 使细胞失活大

大得到改善^[3]。PVA 凝胶的制备方法有两种, 一种是 PVA-冷冻法^[10], 另一种是 PVA-硼酸法^[11]。PVA 凝胶一般强度较高, 价格低廉, 相对于 ACAM 凝胶, 对生物的毒性很小, 被认为是目前最有效的固定化载体之一。据桥本报道 PVA-硼酸法中^[11], PVA 的最适浓度为 7.5—10%。但 PVA 凝胶有时由于交联不彻底少量 TOC 成分溶出, 在高温时强度变低。若在 PVA-硼酸法固定化细胞制备过程中, 用 Na_2CO_3 先将硼酸的 pH 值调整到 6.7 左右, 或将制成的凝胶放入水中浸泡几天, 可提高其在高温时强度的稳定性^[12]。中野^[8]报道说在 PVA 凝胶制备过程中加入少量粉末活性炭, 可提高凝胶强度, 同时, 这种复合凝胶制成的固定化细胞在进水不稳定, 难降解组分突然进入处理系统的情况下与单一 PVA 凝胶相比显示出优势。

几种常用固定化细胞载体的性能比较见表 1。

2 固定化细胞的废水处理特性

2.1 一般废水处理

在有机废水的好氧生物处理方面, 有关固定化活性污泥的研究报道很多。其中日本的桥本对活性污泥的各种固定化方法, 如 PVA-硼酸法、PVA-冷冻法、ACAM 法等进行了比较, 并对其废水处理特性进行了较系统的研究。用 PVA-硼酸^[11]包埋活性污泥, 对人工合成废水进

表 2 固定化活性污泥在最高负荷下的处理效果

载 体	最 高 负 荷	处 理 效 果	文 献
ACAM	10kgBOD/(m ³ ·d)	出水 BOD<20mg/L	5
光硬化树脂	13.8kg BOD/(m ³ ·d)	出水 BOD<10mg/L, 去除率 96%	18
离子交换树脂	14.0kg BOD/(m ³ ·d)	处理可能	19
琼脂-ACAM	2.65kg TOC/(m ³ ·d)	TOC 去除率 95%、T-N 去除率 29—45%	20
PVA-冷冻	2.96kg TOC/(m ³ ·d)	TOC 去除率>90%、T-N 去除率 25—45%	10
PVA-硼酸	2.35kg TOC/(m ³ ·d)	TOC 去除率 93%、T-N 去除率 30—45%	11

行连续试验的结果,在进水 TOC 为 94—99 mg/L, TOC 负荷在 0.5—2.35kg/(m³·d) 时,出水 TOC 浓度可降到 5—7mg/L, 去除率达 93%。与活性污泥法相比,有机物负荷可提高 2—6 倍。同时 T-N 去除率也可达 30—45%。用 PVA-冷冻法包埋活性污泥时,在最高 TOC 负荷达 2.96kg/(m³·d) 时,处理效果良好^[10]。此外,其它研究者的报道也很多^[4,5,17-19]。总结起来,当采用不同载体时,可达到的最高负荷及相应的处理效果见表 2。

对于固定化活性污泥的微生物增殖情况,角野^[9]报道说固定化细胞的污泥产率系数为 0.15kg/kgBOD, 与一般活性污泥法相比,泥量减少为 1/4—1/5。但污泥产量随容积负荷的增加而增加。在综合考虑污泥的处置时,容积负荷不宜设得过高。在不产生剩余污泥情况下运行时,固定化活性污泥的容积负荷也可达 0.46—1.02kg BOD/(m³·d), 与一般延时曝气活性污泥法 (0.1—0.4 kg BOD/(m³·d)) 相比高 2—3 倍。

但也有人报道说^[21]固定化活性污泥处理出水有时 SS 较高。这是由于固定化活性污泥的进水负荷高,水力冲击强度大,水力停留时间短,捕食分散细菌,促进絮凝性污泥形成的原生动物难以在反应槽内生长的原因所致。将固定化活性污泥与生物接触工艺相组合,在同等负荷下运行,可提高处理水水质。

从以上研究可知,固定化活性污泥的最大特点是容积负荷高,污泥产量低。这样可大大减少曝气池和二沉池的容积。

固定化活性污泥能在高容积负荷下运行的原因是由于固定在载体内的微生物不断增殖,

流失少,致使载体内的微生物浓度很高,处理装置内的微生物量也相应增加。载体内的微生物最大浓度一般与载体的种类、基质的种类与扩散、氧的扩散等有关。目前还未有合适的方法来表示载体内的微生物浓度,作为一种间接的表示方法,有人测定过载体内的细菌数,其结果表明最大细菌数为 10⁹—10¹¹ 个/ml 凝胶。而大部分细菌主要分布在固定化载体的表面。载体内部的固定细胞由于基质和溶解氧扩散不进去,逐渐死亡,使载体中心部位成为死区。可见,固定化载体的粒径越小,传质性能越好,越有利于载体内固定化细胞的生长。

除活性污泥的固定以外,固定化细胞技术还可为生长缓慢的细菌,如硝化菌和产甲烷菌提供一种良好的持留方法,增加其在处理装置内的浓度,提高废水处理效率。

在硝化、反硝化研究方面,最早是 Nilsson^[22,23] 用海藻酸钙固定假单胞反硝化菌,采用填充柱对地下水中浓度为 20mg/L 的硝酸盐进行两个月的连续脱氮实验,脱氮效果良好,反硝化速度为 66mg/(h·kg 凝胶),容积负荷为 3.6kg/(m³·d)。此后,许多研究者在此领域作了大量工作。角野^[24]以聚丙烯酰胺凝胶为固定化载体,用包埋法固定硝化菌,并以 7.5% 的填充率将固定化细胞投入到内循环的流化床中,对按标准活性污泥法运行、含硝化菌极少的曝气池活性污泥混合液进行连续处理实验,停留时间仅 2h,就可以达到完全硝化。硝化过程是由固定化载体内的硝化菌和附着在载体表面的硝化菌共同作用完成的。中村^[25]用聚丙烯酰胺凝胶固定硝化菌和反硝化菌,采用厌氧固定床和好氧流化床对人工合成废水分别进行了硝

化和反硝化实验,结果表明,与悬浮污泥系统相比,在低水温时,固定化硝化菌的硝化速度增加 6—7 倍,约为 $0.5\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,固定化反硝化菌的反硝化速度增加 3 倍,约为 $1.5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。在进行实际废水实验时,处理出水水质良好, $\text{NH}_3\text{-N} < 2\text{mg/L}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 为 6—8 mg/L 。硝化所需时间从原来的 4 小时减少到 2 小时,反硝化时间从 3 小时减少到 2 小时,即处理装置容积可减少约 50% 左右。最近 Wijffels^[126] 报道了用角叉菜胶固定从土壤中分离出的反硝化菌,在容积为 2 升的外循环流化床中进行的连续脱氮实验, HRT 为 1h, 进水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度为 8—16 mol/m^3 , 固定化细胞的填充率为 11.1% 时,脱氮率可达 90% 以上,填充率为 16.5% 时,脱氮率为 95% 以上。此外,

其它许多研究者也对固定化细胞在硝化和反硝化处理中的应用特性及影响因素进行了研究,见表 3。

由此可知,固定化细胞技术在废水脱氮处理应用中的主要优势是可以提高浓度地固定细胞提高硝化和反硝化速度,减少处理装置容积。同时通过固定化方法还可使在反硝化过程低温时易失活的反硝化菌,特别是亚硝酸还原菌保持较高的活性^[128],提高冬季处理的稳定性。

在固定化细胞厌氧废水处理这一领域,最早是 Karube^[131] 用琼脂、ACAM 等作载体,包埋产甲烷菌,进行废水发酵产生甲烷,实验结果表明,琼脂作载体时,细菌活性最高,连续运行 90d,甲烷产率可达 $4.5\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g 凝胶})$ 。

日本的本田在这一领域也做了较为系统和

表 3 固定化细胞脱氮研究

固定微生物	固定化载体	研 究 内 容	参考文献
<i>Alcaligenes</i> sp.	琼脂、ACAM、角叉菜胶 琼脂-ACAM(复合载体)	各种载体对反硝化细菌的固定化比较	设乐 ^[13]
反硝化菌	海藻酸钙	地下水脱氮处理运行条件	Nilsson ^[22,23]
驯化硝化菌	ACAM	固定化硝化菌处理活性污泥曝气池混合液,硝化时间 2h	角野 ^[24]
硝化菌和反硝化菌	ACAM	厌氧-好氧连续实验,总脱氮时间 4h	中村 ^[25]
反硝化菌	角叉菜胶	流化床连续脱氮实验, HRT = 1h, 脱氮 90% 以上	Wijffels ^[26]
硝化菌	海藻酸钙	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ 反应的 pH、温度、包菌量的影响	Tramper ^[27]
反硝化菌	角叉菜胶	固定化反硝化菌的活性研究	设乐 ^[28]
硝化菌	光硬化树脂	人工合成氨氮废水连续硝化实验	市村 ^[29]
硝化菌	角叉菜胶	亚硝酸盐废水的硝化实验	Tramper ^[30]

深入的工作^[6,32,33],用各种载体包埋消化污泥,采用固定床和流化床对人工合成葡萄糖废水进行了实验研究。首先在固定床实验中^[32],用丙烯酸系合成树脂作载体,利用树脂在废水中的膨胀和吸水,使细菌随水吸入到树脂内部后,再用交联剂交联以固定细菌。在固定化细胞厌氧发酵试验初期,发现产气量少。经分析这是由于甲烷菌在固定时易失活。固定化载体内产酸菌与产甲烷菌的比例失调,在发酵过程中,产生酸积累,致使 pH 下降,产甲烷菌的增殖受到抑制的结果。后在载体内加入 Ca_2CO_3 作为 pH 缓冲剂,处理效果得到改善。在 TOC 容积负荷为 $1.5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, HRT 为 4h 时,TOC 去

除率最高达 98%,平均为 95%。同时考察发酵温度对处理效果影响的结果,温度在 20—37℃ 变化时,TOC 去除率变化不大。此外,用聚丙烯酸凝胶作载体,固定床三级串联运行,其结果表明,进水 TOC 浓度较低,为 500 mg/L 时,停留 4h, TOC 去除率达 80%, TOC 容积负荷为 $3\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$; 进水 TOC 浓度较高,为 2200 mg/L 时,停留 12h, TOC 去除率达 92%, TOC 容积负荷达 $4.4\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。当用流化床^[33]处理废水,进水 TOC 浓度小于 300 mg/L 时, TOC 去除率可达 95% 以上。

田中^[121]对 PVA-硼酸法包埋厌氧菌的固定化条件进行了研究,发现固定时甲烷菌较产酸

表 4 固定化细胞厌氧废水处理研究

固定微生物	固定化载体	研究内容	参考文献
甲烷菌	琼脂等	废水发酵实验	Karube ^[11]
厌氧污泥	丙烯酸系合成树脂、聚丙烯酸凝胶	葡萄糖废水固定床连续实验	本田 ^[12]
厌氧污泥	丙烯酸系合成树脂	葡萄糖废水流化床连续实验	本田 ^[13]
厌氧污泥	PVA-硼酸	包埋条件研究	田中 ^[14]
厌氧污泥	PVA、ACAM	糖、蛋白质废水的固定化细胞处理和生物滤床处理比较	田中 ^[15]
甲烷菌	海藻酸钙	甲烷发酵实验	Scherer ^[16]
低温甲烷菌	丙烯酸系合成树脂	发酵实验, 23—26℃, HRT = 20d、负荷 2kg/(m ³ ·d)	松永 ^[16]
厌氧菌	光硬化树脂	固定床连续实验	田谷 ^[17]

菌易失活,但可采用包埋后再进行培养的方法,使固定化载体内细胞的浓度和活性得到提高。后以 PVA 和 ACAM 作载体包埋厌氧污泥^[14],采用完全混合型的反应槽连续处理以糖和蛋白质为主成分,含有少量 SS 的人工合成废水,并与上流式生物滤床进行了比较。废水 COD 浓度为 600mg/L,发酵温度为 37℃。实验结果表明,固定化细胞达到稳定所需天数为滤床的 2 倍,这是由于固定时部分细菌失活;HRT 为 4.8h 时, PVA 固定化细胞系统的 COD 去除率为 75%,比 ACAM 系统高 1.4 倍,但比滤床低 16%,这可能是由于进水中的 SS 成分难以扩散进入固定化载体内。同时增殖的浮游微生物部分随出水流出;在所有的处理系统中,糖的去除率为 96% 以上,但 PVA 和 ACAM 系统中的蛋白质去除率比滤床中的去除率低 10%;PVA 和 ACRM 系统的处理出水浊度较滤床稍高。

在国内,顾宗祥用 PVA 作载体,固定厌氧污泥,连续处理豆制品废水,在 COD 负荷为 20 kg/(m³·d), HRT 为 24h,温度为 33℃ 时, COD 去除率可达 73—68%。

其它的有关研究见表 4。

从这些研究结果可知,通过厌氧细菌的固定化可以提高处理效率和对温度变化的稳定性。但应注意:①固定时,厌氧菌,特别是产甲烷菌的失活,在进行废水处理之前,尽量先恢复和提高载体内固定化细菌的活性;②保持载体内产酸菌和产甲烷菌的平衡关系,避免有机酸积累, pH 下降,而影响产甲烷菌的增殖;③在废水含有难以扩散进入固定化载体内的细小 SS

或像蛋白质之类的大分子时,应对废水作适当的预处理,如水解等,以利于固定化细胞效力的充分发挥。

2.2 含难降解有机物废水处理

难降解有机物在常规生物处理工艺中一般去除效率很低。这主要是因为分解和转化这些有机物的微生物的增殖速度极慢,世代时间很长,难以在常规生物处理装置内积累到足以使这些污染物产生明显降解的浓度。利用固定化细胞的特点,可选择性地筛选一些特殊优势菌种,并加以固定,增加其在生物处理装置内的浓度,以提高难降解有机物的处理效率。

近年在利用固定化细胞技术处理难降解有机物方面,欧美、日本等国学者做了大量研究。我国学者在此方面研究成功的例子也不少,总结见表 5。

从表 5 可知,有关苯酚的研究报道较多。桥本^[18]分离出一种耐高浓度酚的特殊菌种,并用 PVA-硼酸法加以固定,用完全混合型曝气槽处理含酚废水。进水酚浓度从 100mg/L 逐渐升高到 1000mg/L,酚浓度较低时,处理出水水质良好,只当酚浓度大于 500mg/L 时,出水酚浓度才开始升高,但仍可保持一定的去除效率。固定化细胞的酚分解速度为悬浮细胞时的 2.5 倍。Yang^[38]用三乙酸纤维素脂单载体和与海藻酸钙的复合载体包埋混合好氧菌处理含酚废水,并与采用同样载体的表面吸附生物膜法进行了比较。当容积负荷小于 90kgCOD/(m³·d) 时,包埋法固定化细胞的酚去除率达 90% 以上,其中三乙酸纤维单载体从固定操作容易来看比复合载体有利;与采用同样载体的表面吸附生

表 5 固定化细胞处理难降解有机物研究

污 染 物	固 定 微 生 物	固 定 化 载 体	研 究 内 容	参 考 文 献
酚	酚分解菌	PVA-硼酸	合成酚废水的连续处理以及固定酚分解菌的 净化机理研究	桥本 ^{〔13〕}
	酚驯化污泥	三乙酸纤维素酯、 三乙酸纤维素酯与海藻酸钙组台 琼脂、角叉菜胶、海 [?] 胆钙、聚氨基脂	各种载体在包埋细胞和不包埋细胞时处理 合成含酚废水实验比较	Yang ^{〔15〕}
	<i>Fusarium Flocciferum</i>	ACAM	各种固定化载体比较	Anselmo ^{〔16〕}
	<i>Pseudomonas Putida</i>	海藻酸钙、聚氨基脂	酚的分解特性研究	Bettmann ^{〔10〕}
	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Candida tropicalis</i>	琼脂	p-甲酚分解动力学研究 上柱处理 150ppm 苯酚废水	Reilly ^{〔11〕} 黄武华 ^{〔12〕}
氰	<i>Fusarium</i> sp. No. 12	海藻酸钙	固定化细胞降解氰	周相林 ^{〔13〕}
PCP	<i>Flavobacterium</i> sp. 真菌及酶	聚氨基脂 活性炭与海藻酸钙	连续处理 PCP 废水,最大去除浓度 300mg/L 处理 PCP 的特性,并与非固定时比较	Reilly ^{〔14〕} Lin ^{〔15〕}
氯苯胺	<i>Pseudomonas acidovorans</i>	海藻酸钙	3-氯苯胺的降解性能及影响因素	Fersche ^{〔16〕}
LAS	<i>Pseudomonas</i> sp. LAS 分解菌	ACAM PVA-硼酸	处理洗衣粉废水, LAS 去除率 62.8% 处理 LAS 合成废水, LAS 去除率 > 90%	蒋文锐 ^{〔17〕} 李彤 ^{〔18〕}
DDT	<i>Alcaligenes</i> sp. & <i>Enterobact.</i> , <i>Coloacae</i>	海藻酸钙	在同一固定化系统中, DDT 的厌氧及好氧 降解特性	Beuink ^{〔19〕}

物膜法比较的结果,当负荷小于 $1.3\text{kg COD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,两种方法处理效果相差不大,但负荷较高时,包埋法固定化细胞比生物膜法处理效果好,显示出优势。国内的黄武华^[42]也用琼脂固定热带假丝酵母菌连续处理人工合成含酚废水,可使 150mg/L 的苯酚降到 0.29mg/L 。

除苯酚以外,其它难降解有机物的固定化细胞处理技术也在大力开展。O'Reilly^[44]用聚氨酯作载体的固定化细胞处理 PCP (五氯苯酚)废水,在半连续实验中发现,所包埋的降解细菌能长时间(150d)保持其活性,PCP 的最高降解浓度高达 300mg/L ,而在非固定化细胞的情况,PCP 在 200mg/L 就不能被降解了。此外,连续实验表明,进水 PCP 浓度为 300mg/L 时,其最高降解速率高达 $3.5\text{--}4\text{mg}/(\text{d}\cdot\text{g}$ 聚氨酯),PCP 去除率在 90% 以上。Lin^[45]也用粉末活性炭与海藻酸钙的复合载体包埋可分解 PCP 的酶和分解 PCP 中间产物的真菌细胞,对 PCP 的降解特性进行了研究,并与真菌细胞、酶和粉末活性炭均处于悬浮状态的非固定化系统进行了比较。结果表明,在非固定化处理系统中,悬浮的粉末活性炭虽能较好地吸附酶及 PCP,但对真菌细胞的吸附性能较差,造成细胞与 PCP 及中间产物的分隔;而在细胞、酶和活性炭均包埋固定时,PCP 能很好地富集在固定化细胞表面,以利于其降解;在半连续对比实验中,500h 时固定化系统的 PCP 降解率(完全矿化)为 4.6%,比非固定化系统时的 2.2% 高 110%。此外,其它一些有毒有害难降解有机物,如氯苯胺^[46]、DDT^[49] 等的固定化细胞处理研究也有不少报道。

从以上研究可以看出,固定化细胞处理难降解有机物的主要特点有 ① 与非固定的悬浮系统相比,具有较强的抵抗有毒物毒性冲击的能力,能够忍耐的有毒物浓度较高,笔者认为这主要是由于在固定化系统中,废水中的污染物要得到包埋在载体内微生物的分解,首先需扩散进入载体内部,扩散作用使得污染物浓度从载体外部到内部由高变低,减轻了有毒物对载体内微生物的毒性,以利于微生物对有毒物的

分解;② 由于选择性地固定了一些优势菌种,可使难降解有机物较为快速地分解及矿化,去除效率提高。在优势菌种的筛选中目前大多采用自然筛选,若能与当今先进的生物技术相结合,采用遗传工程等手段,培养出更为高效的优势菌种,在难降解有机物的处理上将会有一个更大的飞跃。

3 发展前景

综上所述,固定化细胞新技术应用于废水生物处理,具有以下优点:

(1) 能在生物处理装置内维持高浓度的生物量,提高处理负荷,减少处理装置的容积。

(2) 污泥产量低,固定化活性污泥的剩余污泥产量仅为普通活性污泥法的 $1/5\text{--}1/4$ 。

(3) 有利于优势菌种的固定,提高难降解有机物的降解效率。

(4) 抵抗有毒物毒性能力强。

但对于含有大量难以扩散进入固定化细胞载体内的悬浮物质或高分子物质的废水,处理效果欠佳,需对废水进行适当的预处理,或其它工艺组合使用。此外,由于固定化载体的使用,使得废水处理成本较高,将固定化细胞技术大量用于量大面广的城市污水的处理,目前还不太经济实用。相比之下,笔者认为,固定化细胞技术对于量小、含大量难降解有机物,一般方法难以有效处理的工业废水,具有更高的应用价值和更广阔的应用前景。

固定化细胞废水处理新技术目前主要还处在实验室研究阶段,在实用化或工业化应用上还有许多问题有待研究,如 ① 廉价固定化细胞载体的开发以及载体的寿命问题;② 固定化细胞批量生产装置的开发,这是固定化细胞技术从实验室研究走向实际应用研究的重要一步;③ 固定化微生物体系的选择,在纯培养体系中,往往只能使难降解有机物分解,但不能使之彻底矿化,具有联合协同代谢有机物的微生物体系的选择和研究对于提高废水处理工艺的处理效果具有重要意义;④ 高效固定化细胞反应器的开发等。相信通过不断的研究和改进,

固定化细胞技术将成为一项高效而实用的废水生物处理技术,在废水处理实际应用中发挥出其具有的巨大潜力。

参 考 文 献

- 1 居乃璇. 微生物. 1980,(6): 1
- 2 桥本. 用水と廃水. 1985,27(11): 3
- 3 设乐等. 下水道协会誌. 1983,20(234): 1
- 4 中岛等. 月刊下水道. 1985,8(8): 64
- 5 角野等. 用水と廃水. 1985,27(10): 52
- 6 本田. 水处理技术. 1990,31(3): 1
- 7 张克旭. 生物工程学报. 1986,2(3): 66
- 8 中野等. 水处理技术. 1990,31(3): 13
- 9 顾璆等. 全国固定化生物催化剂学术讨论会论文. 桂林: 中国微生物学会, 1988: 120
- 10 桥本. 下水道协会誌. 1986,23(261): 16
- 11 桥本. 下水道协会誌. 1986,23(262): 41
- 12 田中等. 用水と廃水. 1988,30(6): 36
- 13 桥本. 用水と廃水. 1987,29(8): 3
- 14 Tanaka H et al. *Biotechnol. & Bioeng.* 1984, 26:53
- 15 Nguyen An-Lac, Luong H T. *Biotechnol. & Bioeng.* 1986, 28:1261
- 16 Suga K et al. *J. Ferment. Technol.* 1978, 56:152
- 17 Sumino T et al. *J. of Ferment. Bioeng.* 1991, 72(2):141
- 18 小野. 月刊下水道. 1985,8(8): 66
- 19 Winnicki T et al. *Stud. Environ. Sci.* 1982, 19:341
- 20 桥本. 下水道协会誌. 1985,22(253): 42
- 21 稻森. 用水と廃水. 1987,29(8): 42
- 22 Nilsson I et al. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1980, 10:261
- 23 Nilsson I et al. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1982, 14: 86
- 24 角野等. 用水と廃水. 1987,29(8): 13
- 25 中村等. 公害と対策. 1986,22(2): 27
- 26 Wijffels R H et al. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1990, 34:399
- 27 Tramper J et al. *Enzyme Microb. Technol.* 1986, 8(8):472
- 28 设乐等. 下水道协会誌. 1984,21(236): 1
- 29 市村等. 用水と廃水. 1987,29(8): 20
- 30 Tramper J et al. *Enzyme Microb. Technol.* 1986, 8(8):477
- 31 Karube I et al. *Biotechnol. & Bioeng.* 1980,12:847
- 32 本田等. 用水と廃水. 1987,29(8): 28
- 33 本田等. 水处理技术. 1988,29(7): 21
- 34 田中,中山. 用水と廃水. 1989,31(3): 34
- 35 Scherer P et al. *Biotechnol. & Bioeng.* 1981, 23: 1057
- 36 松永等. 第25回下水道研究发表会讲演集. 东京: 日本下水道协会, 1988: 451
- 37 田谷等. 环境技术. 1988,17(7): 38
- 38 Yang P Y. *Wat. Sci. Tech.* 1990, 22(3/4):343
- 39 Anselmo A M et al. *Biotechnol. Lett.* 1985,7(12): 889
- 40 Beumann H, Rehm H J. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1984,20:258
- 41 O'Reilly K T et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1989, 55(4):866
- 42 黄武华等. 环境科学学报. 1982,2(4): 293
- 43 周相林等. 环境科学学报. 1986,6(3): 366
- 44 O'Reilly K T et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1989, 55(9):2113
- 45 Lin J E et al. *Biotechnol. & Bioeng.* 1991,38:273
- 46 Ferschl A et al. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991, 35:544
- 47 蒋文锐等. 环境科学. 1981,2(3): 196
- 48 李彤等. 环境科学. 1990,11(5): 41
- 49 Beuink J et al. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1988, 29:72

• 环境信息 •

利用电子束破坏污染物的新技术

最近,美国 Los Alamos 国家实验室的科学家们正在同佛罗里达国际大学和迈阿密大学的研究人员合作,利用一种电子束加速器破坏有害废物。在某地一个城市废物处理厂所做的一项中型试验中,研究人员用电子束扫描流量为 100gal/min 的一个瀑布,结果可以破坏 80—90% 的如苯,三氯乙烯和酚这类污染物。

中型试验使用的是 1.5MV 和 50mA 的连续电子束。但这一项目组准备进一步使用功率更大的 1.5

MV 和几千安培 100ns 脉冲的 Los Alamos 加速器。这项技术的处理成本约为 10\$/1000gal, 要比活性碳处理便宜(后者因为需要再生)。这一技术同臭氧氧化法的竞争力,取决于废物的类型,因为电子束(不同于紫外线)是不受固体物或无机物含量影响的。

晨雁摘译自 *Chemical Engineering*, 1992, 99(2): 21

copper can be deposited at the cathode. If the final Cu^{2+} concentration was controlled in the range of 0.2—0.3g/L after electrolysis, an average current efficiency above 80% can be achieved. NO_3^- was found unchanged after the electrolytic process. In addition, from pilot tests, a numerical model for the treatment of copper-nitrate wastewater by the electrolysis process was developed.

Key words: electrolysis, copper-nitrate wastewater, numerical model.

Decomposition of Poisonous Gases SO_2 and NO_x with Plasma Technique at Low Temperature and Normal Pressure. Bai Xiyao, Yi Changwu et al. (Anshan Research and Design Institute of Electrostatic Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 37—40

A kind of unbalanced high energy plasma was produced by corona discharge of ultrahigh voltage pulse with steep front and back edges at normal pressure and low temperature conditions. The plasma could break the chemical bonds of NO_x , SO_2 molecules, and under definitely directional action, the gas molecules could be decomposed into non-poisonous mono-molecular O_2 , N_2 and monoplasma particle S. The decomposition rate of NO_x was 94.1%, and that of SO_2 was 86.7%. All the monoplasma sulphur deposited on the wall of reactor, and may be used as industrial material. This is a new technique providing a kind of effective, feasible way in reducing the risk of "acid rain". It has the advantages of low cost, little land occupation, and low energy consumption. Furthermore, no additional chemicals are needed in the method of treatment of NO_x , SO_2 containing waste gases. In comparison with the world advanced technique of electron-beam and nano high-voltage pulse corona discharge, this technique can cut down the first investment and routine operation cost by about 90 percent.

Key words: pulse discharge, plasma, SO_2 , NO_x .

Application of Immobilized Cells in Wastewater Treatment. Huang Xia, Yu Yuxin, Wang Lei (Dept. of Environmental

Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 41—48

Wastewater treatment with immobilized cells is a newly developed technique of biological treatment. It offers the potential of improving wastewater treatment with following advantages: (1) it is possible to maintain a high concentration of biomass in the bioreactor resulting in an increased loading rate and decreased bioreactor volume; (2) much less amount of sludge is produced, the excess sludge in the immobilized activated sludge is estimated to be 1/4—1/5 of that in the conventional activated sludge; (3) it is possible to selectively immobilize superior microorganism capable of degrading hardly-decomposable organic compounds so as to enhance their degradation rate; and (4) toxic compounds with higher concentration can also be treated. The present paper reviews the recent investigations on the application of the immobilized cells in wastewater treatment. Finally, the perspective of the technique was forecasted.

Key words: immobilized cells, wastewater treatment, activated sludge.

Expert System in Environmental Sciences. Bai Naibin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 49—53

This paper reviews the progress of environmental expert system in China and other countries of the World. It shows that expert system can be used in environmental sciences and will become an useful tool in environmental assessment, planning, management technological design, control of technology process and education. At present, developing the expert system, which can reason out a conclusion from facts, is a main trend in the progress of expert system. The environmental expert system is also a supplement or a improvement for the environmental data base and environmental information system. Finally, the author took his own research work as an example to illustrate the way of integrating the environmental model calculation with the environmental expert system to solve the practical problems in the air quality assessment in a typical city of China.