

海藻酸钠固定化包埋微生物处理有机微污染源水

翟晓萌, 李道棠(上海交通大学生命科学技术学院, 上海 200030)

摘要: 以黄浦江水为处理源水, 将筛选出的菌种用海藻酸钠为载体进行固定化包埋; 对间歇式处理体系中菌体浓度、处理温度以及起始 TOC 浓度对有机物降解效果的影响进行实验。结果表明, 菌体浓度为 1g/L~2g/L, 处理温度为 20℃ 时, 包埋颗粒性状保持较好, 对源水中起始浓度在 10mg/L~15mg/L 之间的 TOC 具有 20%~30% 的降解率; 温度升高, 明显缩短颗粒使用寿命; 而菌体浓度增加对处理效果没有增强作用。另外, 以菌 TD2 和 TD4 包埋颗粒为例, 测试发现经 48h 处理, 其对源水中浓度为 53.4μg/L 酚具有 90% 左右的降解率。

关键词: 有机微污染源水; 固定化细胞; 生物预处理

中图分类号: X508 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-05-0080

Organic Micropolluted Source Water Treatment by Immobilized Cells

Zhai Xiaomeng, Li Daotang (College of Life Science and Biotechnology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Using granular immobilized cells (IMG) to treat organic micropolluted source water (OM-water) was studied. On a comprehensive way, using IMG of 1~2g/L to treat OM-water at 20±2℃ can remove TOC of 10~15mg/L by 20%~30%, and the IMG inoculated in OM-water can sustain fairly well even till 6th day. The further experimental results showed that as examples, the IMG of TD2 and TD4 can markedly degrade phenol of 53.4μg/L in OM-water by 90% in 48h.

Keywords: organic micropolluted source water; immobilized cells; biological treatment

近 30 年来, 有机微污染源水的生物预处理被认为是具有开发利用前景的给水处理工艺。国内一些研究者利用固定化技术中的载体结合法对有机微污染源水的处理进行研究^[1~4], 取得较好的效果。本文对采用固定化技术中的包埋微生物法处理微污染源水做了初步研究和探讨。

1 实验材料与方法

1.1 菌种和水样

(1) 菌种 筛选对微污染源水中 TOC 具有相对较高降解率且经液体扩大培养能收获较多菌体的菌 TD1、2、3、4、7、8。

(2) 实验源水水样 固定化细胞处理的源水水样: 取黄浦江某处水, 如其 TOC (实验以下部分提到的 TOC 浓度均指经离心处理后水样上清液的 TOC 浓度) 低于实验设计 TOC 值, 则用污水处理厂的初沉池出水与江水进行勾兑至实验设计浓度。

含苯酚的源水水样: 以江水为基质, 在其中加入适量酚。

(3) 菌体固定化包埋颗粒的制备 斜面保藏的菌种经复壮和液体扩大培养后, 将离心收获的菌泥与 4% 的海藻酸钠胶液以 1:40 (菌体湿重/g: 胶液体积/ml, 简称菌胶比) 的比例充分混匀后, 滴入 4℃、4% 的 CaCl₂ 溶液中, 将形成的凝胶颗粒于室温放置 1h 后, 用蒸馏水冲洗, 再加入 CaCl₂ 溶液将胶粒浸没, 于 4℃ 交联 24h, 得到直径为 3~4mm 的固定化颗粒 (IMG)。如将相同体积的各菌液体发酵液混合后离心, 得到混合菌, 按上述相同方法进行固定化包埋, 得到混合菌包埋颗粒。

1.2 菌体固定化包埋颗粒对源水的处理

(1) 处理水样中的菌体浓度 温度为 32℃, 处理水样为 100ml, TOC=11.7mg/L, 设计各菌不同的菌体浓度 (菌体湿重/g: 水样体积/L) 见表 1。放入相应于其菌体湿重的一定重量的颗粒, 进行摇床培养, 定时取

作者简介: 翟晓萌 (1974~), 女, 硕士, 主要研究方向为污染物的生物处理技术。
收稿日期: 1999-11-26

样, 测样品的 TOC. 得到各菌相对最佳用量.

另外, 在 32℃ 条件下, 将各菌的菌体浓度分别提高至上述最佳菌浓度的不同倍数(见表 1), 并同时缩短取样时间, 测定其中 TOC 随时间的变化.

表 1 包埋后各菌在水样中的菌体浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

菌种编号	TD1	TD2	TD3	TD4	TD7	TD8
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
菌体湿重	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	2.0
	4.0	4.0	5.0	5.0	4.0	4.0
提高倍数	2	3	3	8	5	8

(2) 固定化包埋颗粒在处理过程中颗粒性状变化及对源水中有机的降解情况 分别在 32℃、25~28℃ 和 20℃ 条件下, 将各菌包埋颗粒按相对最佳菌浓度放入 TOC 浓度分别为 11.5、14.9 mg/L 的源水水样中, 摇床振荡培养. 定时取样测 TOC 并对各样中的颗粒称重, 并通过观察和触摸判断颗粒机械强度的变化. 扫描电镜观察菌体包埋颗粒内部及表面结构.

(3) 菌体包埋颗粒对源水中酚的降解 选取菌 TD2、TD4 包埋颗粒以相对最佳菌浓度放入 100 ml 源水配制的苯酚浓度为 53.4 $\mu\text{g/L}$ 的水样中, 20℃ 摇床培养, 定时取样用气相色谱(GC)测定水样中酚的浓度. 实验中用二氯甲烷液-液萃取对待测水样进行预处理, 并将萃取得到的有机相进行浓缩后用于色谱测定.

2 结果与讨论

2.1 菌体固定化包埋条件及处理条件的确定

(1) 一定体积处理水样中菌用量的确定 按照设计的菌用量, 取相应的包埋颗粒放入 TOC= 11.7 mg/L 水样中, 经取样测定 TOC 变化得到各菌在不同时间对 TOC 的降解率, 见表 2. 由表 2 可以看到: 在该实验条件下, 各菌种基本上表现菌体浓度越低, 对水中 TOC 降解率相对越高. 随着菌浓度的增加, TOC 降解率表现出负值的可能原因是菌体浓度相对水样中有机物浓度而言过高, 大量细胞进行内源代谢获得能量, 一些小分子细胞代谢产物溶入水中, 造成 TOC 浓度的升高; 由于大量细胞处于贫营养状态, 随时间增长细胞耐受度下降而导致细胞自溶死亡, 细胞物质溶入水中, 造成 TOC 浓度升高; 包埋材料交联不完全, 在该实验条件下, 随着处理时间延长, 胶粒逐渐溶解, 有机成分溶出, 也会造成水样中 TOC 的升高. 另外可以发现, 各菌在处理过程中, 达到最高 TOC 降解率的时间并不相同. 说明各菌经包埋后, 菌体增殖情况和细胞适应外部环境条件并恢复生物活性的过程所需时间长短不同.

(2) 提高水样中菌体浓度同时缩短取样时间 测定结果表明对于浓度为 10 mg/L 左右 TOC 未表现降解作用, 反而使其中 TOC 有所上升. 这与污水活性污泥全混处理体系中^[7], 在微生物生长受到基质限制条件下用 Eckenfelder's 模型反映水力停留时间与微生物浓度的关系式明显不同, 见式(1).

$$t = \frac{S_0 - S_e}{X K_2 S_e} \tag{1}$$

式中, t 为水力停留时间(d), K_2 为减速增长速度常数, X 为微生物浓度(mg/L), S_0 , S_e 为进出水中基质浓度(mg/L).

对同一水样 K_2 是常数, 当进出水中基质浓度保持不变, 则停留时间与反应器中的微生物浓度成反比, 即微生物浓度高, 要使出水中基质浓度达到 S_e 的时间就缩短. 本实验结果证明, 在本实验条件下, (1) 式中停留时间与菌体浓度的关系并不适用, 这就需要根据不同的源水以及不同的处理条件摸索相对理想的菌体浓度; 用米氏方程模拟的酶反应速率与底物浓度关系的模型表达式来解释 TOC 降解与菌体浓度的关系见式(2).

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]} \tag{2}$$

式中, K_m 为米氏常数; $[S]$ 为底物浓度; v 为酶反应速度; $v_{\max}$ 为最大酶反应速度.

如果 $[S] \ll K_m$, 则:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m} \tag{3}$$

即当反应体系中底物浓度远远小于米氏常数 K_m 时, 反应体系中底物的降解速率与底物浓度成正比. 在本实验中, 由于处理水样中底物即可生物降解有机物起始浓度很低, 相应与之成正比的微生物分解底物的酶反应速率就很慢, 表现为对 TOC 代表的有机物降解率低, 此时菌体浓度的增加与对 TOC 的降解已没有正效应; 以后随着处理的继续, 反而可能由于胶粒溶解, 细胞自溶等原因, 造成水中 TOC 升高.

2.2 固定化包埋颗粒在处理过程中颗粒性能变化及对源水中有机的降解

2.2.1 温度对固定化包埋颗粒中菌体的生长及颗粒性能的影响

(1) 对各菌的包埋颗粒连续称重记录, 并绘制各菌在不同温度下, 重量随时间的变化见图 1 和图 2.

(2) 菌体包埋颗粒处理前后的超微结构 由图 3、4 可见空白颗粒外有层极薄的球壳, 内部呈片层交错的网状结构; 而图 5、6 可见菌 TD8 包埋颗粒在源水水样中培养 5 d 后, 外表面比较粗糙, 有许多不深的孔洞, 附

表 2 各菌在不同时间对 TOC 降解率/%

菌种 编号	菌浓度	t/h			
		16	24	48	72
TD1	1.0	14.7	18.6	23.0	8.7
	2.0 ¹⁾	29.3	28.7	18.0	8.7
	4.0	2.6	1.3	- ²⁾	
TD2	1.0 ¹⁾	23.1	17.1	10.5	
	2.0	12.2	7.6	4.4	
	4.0		4.9		
TD3	1.0	9.5	14.6	15.0	8.5
	3.0 ¹⁾	23.1	30.7	31.2	
	50	0.9			
TD4	1.0 ¹⁾	16.2	24.9	28.2	12.1
	3.0	4.3	2.0		
	5.0	0			
TD7	1.0 ¹⁾	18.8	23.9	23.0	14.8
	2.0	12.1	11.5	10.2	
	4.0				
TD8	1.0 ¹⁾		15.9	21.0	23.5
	2.0			7.6	6.0
	4.0				

1)相对最佳菌浓度, 2)测定 TOC 为负值.

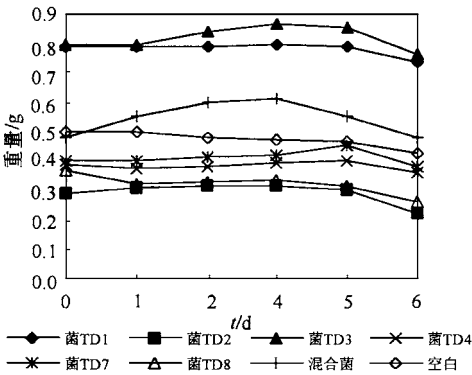


图 1 20℃ 时菌体包埋颗粒湿重变化

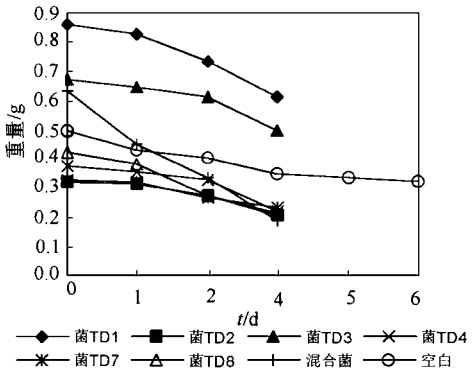


图 2 32℃ 时菌体包埋颗粒湿重变化

着着膜状物, 颗粒内部呈明显的网络状结构, 可以看到

有杆状菌体附着其上. 这种多孔洞微细结构有利于细菌的包埋、附着和增殖生长, 以及溶氧和基质的传递, 而较为致密的外表面又可以有效地防止颗粒内部菌体的外流. 从微细结构来看, 海藻酸钙是一种较为理想的包埋材料.



图 3 空白颗粒外表面结构(放大倍数:1850)



图 4 空白颗粒内部结构(放大倍数:4500)

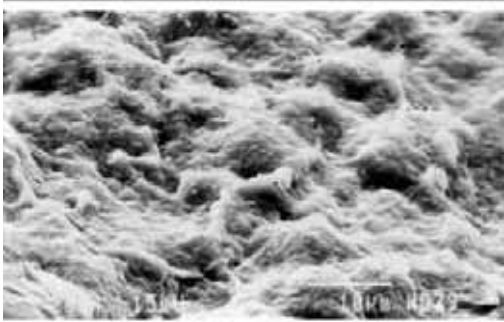


图 5 在源水水样中经 6 天处理后菌 TD8 包埋颗粒外部结构(放大倍数:1800)

(3) 根据观察及用手触摸来判断各菌包埋颗粒的强度变化, 并记录包埋颗粒开始软化的时间, 见表 3.

在颗粒软化的同时, 颗粒体积逐渐减小, 表面破损. 随着处理温度提高, 颗粒软化溶解的时间提前, 即颗粒的寿命缩短; 菌体包埋颗粒湿重的增加是由于菌体在颗粒中的生长和增殖, 而重量的减少可能来自于以下几方面的原因: ① 颗粒胶体自身的溶解, 这可以由

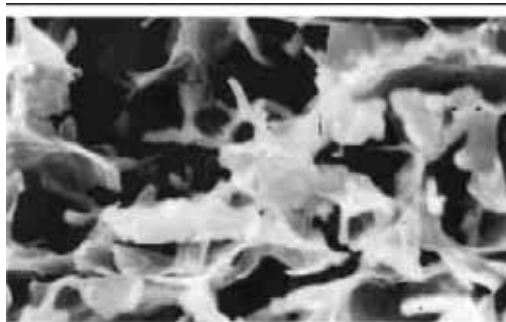


图 6 在源水水样中经 6 天处理后菌 TD8 包埋颗粒
内部结构(放大倍数: 5500)

空白颗粒的重量减少得知; ②当包埋微生物处于贫营养环境中并将环境中可利用的有机物消耗完后, 可能开始分解利用包埋载体分子, 从而破坏颗粒交联结构, 导致颗粒逐渐软化溶解^[6]; ③被包埋的菌体外流以及菌体死亡自溶后, 细胞物质外流等。以上 2 方面导致颗粒湿重变化的因素共同作用的结果, 使包埋颗粒的湿重表现随时间而增加或减少。总之, 菌体包埋颗粒的性状保持与温度相关, 就本实验结果来看温度较低 (20℃) 有利于颗粒机械强度的保持。

表 3 不同处理温度时菌体包埋颗粒
出现软化的时间/d

菌种编号	不同处理温度/℃		
	20	25~ 28	32
TD1	—	6	4
TD2	—	4	2
TD3	—	—	4
TD4	—	4	4
TD7	—	5	4
TD8	—	6	4
混合菌	—	5	2

“—”表示颗粒出现软化

2.2.2 不同温度下, 菌体包埋颗粒对不同浓度 TOC 的降解情况

(1)32℃ 和 20℃ 时, 各菌包埋颗粒对源水水样中起始浓度分别为 14.9mg/L(H) 和 11.5mg/L(L) 的 TOC 降解趋势基本相似, 下面以菌 TD1 以及混合菌和空白样品的 TOC 降解趋势为代表说明 IMG 对 TOC 的降解结果, 见图 7、8。

(2)各包埋颗粒在不同条件下水中 TOC 的最高降解率结果见表 4。

根据表 4 中的实验结果并综合考虑前面提到的颗粒性状与处理时间及温度的关系, 可以看到, 温度较高 (32℃) 时, 由于接近中温微生物的最适生长温度, 生物活性较高, 生长增殖较快, 表现出对水中 TOC 降解速

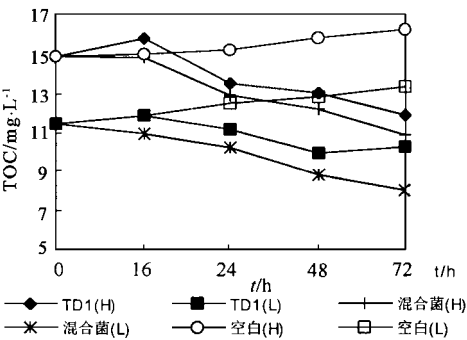


图 7 20℃ 时菌体包埋颗粒对不同浓度 TOC 的降解

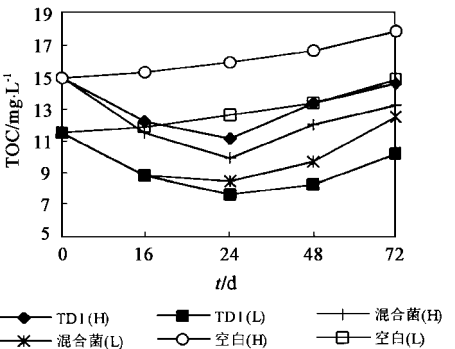


图 8 32℃ 时菌体包埋颗粒对不同浓度 TOC 的降解

率较大, 且 TOC 最大降解率也略高, 但温度高使造成水中 TOC 浓度升高的作用 (如凝胶颗粒溶解等) 增强, 两者的合作用结果是, 在较短的处理时间内, 菌体包埋颗粒对水样中 TOC 的最高降解率出现较早, 但随后 TOC 就表现为逐渐增加, 另外温度高使颗粒过早出现变形溶解, 缩短了使用寿命; 当温度降低到 20℃ 时, 被包埋的菌体生物活性虽有所降低, 但同时颗粒机械强度提高, 造成水中 TOC 升高的不利因素减弱, 两者的合作用结果是, 处理之初微生物对 TOC 的降解速率较慢, 随着颗粒内菌体增殖生长, 总生物活性逐渐增加, 多数包埋颗粒表现出的最高 TOC 降解率虽略低于 32℃ 时的 TOC 降解率, 但颗粒的强度保持良好, 使用寿命有效提高, 可以推测该处理体系经过短时间的启动, 将表现出较为理想的处理效果。

源水初始 TOC 浓度 (10~ 15mg/L) 对菌体包埋颗粒的 TOC 降解率影响不大, 当 TOC₀ 较高时, 各菌包埋颗粒的最高 TOC 降解率和 TOC 降解速率略高。

另外混合菌包埋颗粒的各性能变化趋势与单一菌种包埋颗粒基本一致, 但温度升高对其性状的不利影响与其他菌体包埋颗粒相比尤为明显; 32℃ 时, 其最高 TOC 降解率没有明显高于其他单菌包埋颗粒, 20℃ 时, 其最高 TOC 降解率略高于其他单菌包埋颗粒, 这

与其在不同温度下,颗粒性状变化相关.从理论及实践经验出发,笔者认为如果能通过人工建立一个具有良好生物协同效应的微生物体系,能够持续高效降解利用水中有机物,然后通过固定化等技术手段使其于水处理装置中不断增殖并保持优势,将会对源水预处理效果的提高有一定的意义.

表 4 不同条件下各菌包埋颗粒的最高 TOC 降解率/%

菌种 编号	TOC ₀ = 11.5mg/L		TOC ₀ = 14.9mg/L	
	20℃	32℃	20℃	32℃
TD1	13.9	33.0	20.1	25.5
TD2	26.4	28.7	27.5	32.2
TD3	26.1	32.2	29.5	32.9
TD4	22.6	27.0	24.8	27.5
TD7	23.5	22.6	26.2	28.9
TD8	21.7	24.3	24.0	26.8
混合菌	30.4	26.6	32.0	32.9

2.2.3 菌体包埋颗粒对水样中酚的降解能力

以菌 TD2、4 包埋颗粒为例,测定其对源水中酚的降解效果.

(1)苯酚的定性测定 对酚浓度为 30mg/L 的样品进样测定,与空白溶剂色谱图对照,得到在该测定条件下酚的保留时间为 3.699(±0.020)m in.

(2)水样中酚的降解 见表 5.

表 5 菌体包埋颗粒对酚的降解/μg·L⁻¹

菌种 编号	初始 酚	1 d		2 d	
		酚	降解率/%	酚	降解率/%
TD2	53.4	11.6	78.3	5.0	91.0
TD4	53.4	8.1	84.8	5.7	89.3

酚类化合物往往作为直接工业污染物或其他化合物转变而来的间接污染物进入地表水环境中.我国制定的有害物质最高容许浓度标准中,提到挥发酚类浓度应低于 0.01mg/L;在地面水环境质量标准中(GB3838-88)规定,可以作为集中式生活饮用水水源的 I、II、III 类水质,其中挥发酚类的浓度不得超过 0.005mg/L.

经对实验中使用的源水酚浓度测定,为 6.4μg/L.为使实验结果可以更明显地反映菌体包埋颗粒对酚的降解情况,实验中模拟较高浓度的酚达 53.4μg/L.此浓度远远低于一般废水中酚浓度,又明显高于水源水

质标准,认为属于微污染范畴.经过 48h,20℃ 的处理,2 种菌包埋颗粒对水样中的酚浓度均有明显降解作用,使水样中酚浓度基本达到国家地面水环境质量标准规定(GB3838-88)的 III 类水中挥发酚的浓度标准(5μg/L).这与文献[8]的报道基本一致.

3 结语

(1)以海藻酸钠为载体材料,对菌 TD1、2、3、4、7、8 进行单株和混和固定化包埋,对 TOC 为 10~15mg/L 的有机微污染源水的处理时的相对最佳菌浓度为 1~3g/L.在该 TOC 浓度条件下,菌体浓度与处理时间之间不存在反比关系.

(2)温度是影响菌体包埋颗粒机械强度的关键因素之一;温度较高不利于颗粒性状的保持,而温度降低到 20℃ 时,经过 6d 的观察测定,颗粒强度保持良好.

(3)温度对菌体包埋颗粒的最高 TOC 降解率及其出现时间,以及水样中的 TOC 变化趋势具有影响作用.同一菌种菌体包埋颗粒 32℃ 时,最高 TOC 降解率略高于 20℃ 时的最高降解率,且普遍出现较早,只有菌 TD8 的最高降解率出现较晚,水样中 TOC 变化呈先降后升趋势;而 20℃ 时水样中 TOC 变化在实验测定过程中呈持续下降趋势.

(4)20℃ 时,以菌 TD2 和菌 TD4 包埋颗粒为例,其对源水水样中浓度为 53.4μg/L 的酚的降解率分别为 91% 和 89.3%.

参考文献:

1 周定,王建龙等.固定化细胞在废水处理中的应用及前景.环境科学,1993,14(5):51~54.
2 肖羽堂,许建华,王冠平.强化微污染原水净化效果的生产性应用研究.环境科学,1998,19(3):28~30.
3 许建华,万英等.微污染原水的生物接触氧化预处理技术研究.同济大学学报,1995,23(4):376~381.
4 胡江泳,方振东,王占生.低温低浊微污染原水的生物净化技术研究.环境科学,1996,11(1):54~56.
5 吴晓磊,刘建广等.海藻酸钠和聚乙烯醇作为固定化微生物包埋剂的研究.环境科学,1993,14(2):28~31.
6 蒋宇红,黄霞,俞毓馨.几种固定化细胞载体的比较.环境科学,1993,14(2):11~15.
7 顾夏声编著.废水生物处理数学模型.北京:清华大学出版社,1993,45~54.
8 金相灿主编.有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学.北京:清华大学出版社,1990,250~262.