

Fhhh 工程菌株降解 PTA 废水动力学研究

程树培,张徐祥,石磊,曲蒙蒙,周涛,郝春博,严峻(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京 210093)

摘要:研究了工程菌株 Fhhh 降解精对苯二甲酸(PTA)石化废水的动力学.将测得的 Fhhh 降解废水的 6 项动力学参数值、废水自然参数值、废水排放标准控制值,输入环境生物技术信息学软件(Ebis)进行计算.结果表明,来源于 3 种保存方法的 Fhhh 菌株中,所需反应器的最小体积($V_{\min}$)为 1309 m^3 ,比降解率(q_A)的最高数值为 0.0136 h^{-1} ,是土著菌 YZ1 的 4 倍,高于国内外同类研究的 4 项数值,低于同类研究的 2 项数值.结果表明,Fhhh 工程菌株具有降解 PTA 废水的显著优势.

关键词:工程菌株;原生质体融合;PTA 废水;动力学;信息学软件

中图分类号:X74 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)06-05-0116

Degradation Kinetics for Fhhh Strain in PTA Wastewater

Cheng Shupe, Zhang Xuxiang, Shi Lei, Qu Mengmeng, Zhou Tao, Hao Chunbo, Yan Jun(National Key Laboratory of PCRR, The School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Degradation kinetics of the purified terephthalic acid (PTA) petrochemical wastewater with the functional strain Fhhh was conducted in this research. Inputting the values of the 6 kinetics parameters obtained from the test, the values of the natural parameter and the values of the standard parameters for discharging wastewater into the environmental biotechnological informatics software (Ebis), the minimum reactor volume ($V_{\min}$) required and the specific degradation rate (q_A) were calculated based on the activated sludge process. The minimum value of $V_{\min}$ was 1309 m^3 as well as the highest value of q_A was 0.0136 h^{-1} among the Fhhh preparations kept in three different methods. The highest value of Fhhh q_A was 4 fold of that of the native bacterium YZ1, and higher than that of the data published by 4 researchers and lower than that of by 2 researchers. The results show that Fhhh has the obvious potential for the degradation of PTA wastewater.

Keywords: functional strain; protoplast fusion; PTA wastewater; kinetics; informatics software

精对苯二甲酸(purified terephthalic acid, PTA)是一种石油化工产品,广泛用于合成化纤、塑料、染料的生产.经 Web of Science 检索,近 5 年 PTA 毒性的研究报道达 343 篇^[1,2].由于 PTA 是苯环化合物,对生物具有遗传毒性,导致 PTA 废水难以被土著菌快速降解,存在着处理效率低和处理费用高的问题^[3,4].

处理 PTA 废水需要高抗毒性、高降解性、高絮凝性的 3 高效菌株,构建 Fhhh 的目的是获得具有该 3 高性能的特效工程菌株.Fhhh 是由真核原核 2 界细胞的 3 个亲株菌的原生质体,跨界融合而成的基因工程菌.3 个亲株菌是:亲株 1 真核细胞,黄孢原毛平革真菌 PC(*Phanerochaete chrysosporium*);亲株 2 真核细胞,酿酒酵母真菌 SC(*Saccharomyces cerevisiae*);亲株 3

原核细胞,土著细菌 YZ1.已经证实 Fhhh 同时含有亲株 PC 的降解性基因 *mnpr*、亲株 SC 的絮凝性基因 *FLO1* 和亲株 YZ1 的 16Sr DNA 的 3 亲株 DNA 片段,具有分子遗传稳定性.Fhhh 同时具有 PC 高降解性、SC 高絮凝性和 YZ1 高抗毒性的综合优势^[5,6].

本文报道应用降解动力学参数 q_A 和优化参数 $V_{\min}$ 2 项指标,同时指示 Fhhh 降解 PTA 废水优势潜力的研究结果.环境生物技术信息学软件(Environmental Biotechnological Informatics Software, Ebis)适用的废水生物处理工

基金项目:国家 863 高技术项目(2001 AA214191);江苏省自然科学基金项目(BK-99033)

作者简介:程树培(1947~),男,教授,博士生导师;研究领域为环境生物技术.

收稿日期:2002-11-18;修订日期:2003-01-09

艺是活性污泥法^[13]. Ebis 是应用数学模型,建立的相关参数之间的定量关系;应用最优化理论,设计出专家系统及其模块系统;然后应用 Vstudio.NET 的 Microsoft Visual Basic 计算机语言,编制了操作与计算程序,制成了软件.使用 Ebis 软件时,向软件输入动力学参数的测定值、废水自然参数值和排放控制值等,经计算机的操作运算,获得最优化的计算结果. Ebis 软件的最优化计算结果比直观的常规计算结果更具有科学性与预见性.

本研究中最优化计算的目标函数是所需反应器的最小体积($V_{\min}$).在同等条件下,微生物降解废水所需的反应器体积($V_{\min}$) 越小,表明其降解污染物的性能越好.动力学参数比降解率(q_A),是指单位数量的微生物在单位时间所降解污染物量的速率,是国际公认的评价微生物降解污染物性能高低的一项指标,国内有关报道较少^[7,8]. q_A 数值水平越高,反映出单位数量的微生物在单位时间降解污染物的量越多.应用 q_A 和 $V_{\min}$ 2 项指标同时指示降解的优势潜力,结论更为可靠.

研究结果表明, Fhhh 降解 PTA 废水的比降解率 q_A 数值的最高水平为 0.0136h^{-1} ,即每小时 Fhhh 降解污染物的量是其生物量的 0.0136 倍.亲株 SC 不能在 PTA 废水中存活,

所以没有 q_A 值.但是 SC 的絮凝性基因 $FL01$ 存在于 Fhhh 之中,影响到 Fhhh 降解废水的絮凝性能. Fhhh 最高 q_A 值是土著菌 YZ1 的 4 倍,高于 4 项、低于 2 项国内外同类研究的报道数值,具有可比性.

1 材料与方法

(1) 菌种 Fhhh 由本课题组构建,由 3 个亲株跨真核原核 2 界细胞融合而成,以获得来自 3 个亲株的高降解性、高絮凝性、高抗毒性.亲株 1:黄孢原毛平革菌 PC(高降解性)由 Prof. Wang 提供;亲株 2:酿酒酵母 SC(高絮凝性)是广东东莞糖厂产品;亲株 3:YZ1(高抗毒性)筛选自 NJYZ-PTA 废水处理厂污泥.

(2) 培养基 1000 mL 的培养基中:5g 醋酸胺,20g 葡萄糖,200g 马铃薯浸出汁, $\text{pH} = 7$.

(3) PTA 废水 采自 NJYZ-PTA 废水处理厂. COD 与生物量测定参照《美国水和废水标准检测法》; TN、TP 测定采用过硫酸盐氧化法^[9,10]. 原废水 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 4344\text{mg/L}$; $\text{BOD}_5 = 2828\text{mg/L}$; $\text{pH} = 4.9$.

(4) Fhhh 工程菌株的 3 种保存方法 3 种保存方法的相同条件: $\text{pH} = 7.0$ 、溶解氧 $\text{DO} = 0.26\text{mg/L}$ 、生物量 $X = 4.99\text{mg/L}$ 、 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、60d. 3 种方法不同的保存条件见表 1.

(5) 降解废水动力学参数计算公式及试验

表 1 Fhhh 工程菌的 3 种保存方法

Table 1 Fhhh strains from the three preservation methods

Fhhh 的 3 种保存方法	(1) Fhhh + SH(巯基)	(2) Fhhh + Fe^{3+} (铁)	(3) Fhhh + Fe^{3+} + SH
添加 SH 所达终浓度/ %	0.02		0.02
添加 Fe^{3+} 所达终浓度/ %		0.14	0.14
添加 TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	305		
添加 TP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	61		

设计 计算动力学参数值的有关公式如下^[11,12]:

$$\mu = (\ln X_n - \ln X_0)/t$$

$$1/\mu = (K_{\text{su}}/\mu_{\text{max}}) \times (1/S_0) + 1/\mu_{\text{max}}$$

$$q = \mu(S_0 - S_e)/[X_0(e^{\mu t} - 1)]$$

$$1/q = (K_{\text{sq}}/q_{\text{max}}) \times (1/S_0) + 1/q_{\text{max}}$$

$$1/\theta_c = Y_T q - K_d$$

式中, μ 是比增长率(h^{-1}); X_0 、 X_n 是反应前后的生物量(mg/L); t 是反应时间(h); μ_{max} 是最大比增长率(h^{-1}); K_{su} 是 $\mu_{\text{max}}/2$ 的 COD_{Cr} 浓度(mg/L); q_{max} 是最大比降解率(h^{-1}); K_{sq} 是 $q_{\text{max}}/2$ 的 COD_{Cr} 浓度(mg/L); S_0 、 S_e 是反应前后的 COD_{Cr} 浓度(mg/L); Y_T 是理论产率系数

(%) ; K_d 是自我衰减系数 (h^{-1}) ; θ_c 是污泥停留时间 (h) .

3 种保持方法来源的 Fhhh 分别各设 5 组动力学试验 .除初始生物量略有不同之外 ,其它的试验条件均相同 ,见表 2 .初始生物量略有不同 ,是取样中的差异 .根据比增长率的数学关系 : μ = 生物量的增量 / (生物量 · 时间) ;比降解

率的数学关系 : q = 降解污染物量 / (生物量 · 时间) 可以看出 , μ 和 q 均是单位生物量在单位时间内的性能指标 .公式分母上生物量的数值水平如有变化 ,分子上生物量增量或降解污染物量水平也必然随之变化 .生物量微小变化不会影响降解反应系统中 μ 和 q 测定结果的可靠性 .

表 2 Fhhh降解 PTA废水动力学试验设计

Table 2 Designation of kinetics tests for Fhhh in PTA wastewater

Fhhh 来源	(1) Fhhh + SH(硫基)					(2) Fhhh + Fe ³⁺ (铁)					(3) Fhhh + Fe ³⁺ + SH				
试验分组	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
$X_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	725	725	725	725	725	804	804	804	804	804	789	789	789	789	789
$S_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4344	2172	1086	543	272	4344	2172	1086	543	272	4344	2172	1086	543	272
时间/h	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
温度/℃	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
振荡/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

2 结果与讨论

表 3 中的数据是通过动力学试验测定 X_0 、 X_n 、 S_0 和 S_e ,应用动力学有关公式计算获得的 3 种不同来源 Fhhh 降解 PTA 废水的 6 项动力学参数值 .6 项动力学参数值的水平 ,是菌株综合性能的指标 .根据表 3 中任何一项动力学参数值 ,无法判断出 Fhhh 综合的潜在优势 ,需用环境生物技术信息学软件 Ebis 进行优化计算进行考查^[13] .

表 3 Fhhh降解 PTA废水动力学参数测定计算的结果

Table 3 The values of kinetics parameters for Fhhh in PTA wastewater

Fhhh 来源	(1) Fhhh + SH	(2) Fhhh + Fe ³⁺	(3) Fhhh + Fe ³⁺ + SH
$\mu_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$	0.1735	0.1113	0.0417
$K_{\text{sp}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	576	395	486
$q_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$	0.3845	0.6152	0.7296
$K_{\text{sq}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	563	528	1054
$Y_T/\%$	44.45	22.23	12.16
K_d/h^{-1}	5×10^{-5}	2×10^{-4}	5×10^{-5}

Ebis 进行优化计算的原理是 :输入的菌株 6 项动力学参数值 ,代表菌株性能的定量水平 ;输入的原废水流量和污染物浓度自然参数值 ,

作为废水自然特征参数的定量水平 ;输入的废水排放标准控制值 ,作为废水排放质量控制参数的定量水平 .所有输入 Ebis 的参数值 ,通过相关参数定量关系的数学模型的计算 ,获得系列结果 ;通过筛选程序 ,去除不合理的计算结果 ;通过调控决策参数的水平 ,获得目标函数在可行范围内的最优化结果 .决策参数水平的调控 ,是 Ebis 获得最优化结果的关键 .

表 4 中优化计算的数据结果 ,是以活性污泥法为基础的处理系统 ,该系统日处理 PTA 废水的设计流量 $10\,000\text{m}^3$,进水 COD_{Cr} 为 $4\,344\text{mg/L}$.表 4 中 S_e 浓度值和 X_e 浓度值是以国家一级排放标准[GB8978-1996]的数据为上限 ,输入 Ebis 软件的计算结果 .Ebis 最优化计算所获得的 S_e 和 X_e 等参数的数值水平 ,在实际工程中能否实现 ,将取决于特效菌株的选用 、特效菌株 Fhhh 中降解性功能基因的转录与表达调控 、工艺运行的自动化机械反馈调控 、工业化处理的科学管理等多种因素的综合效应 .Ebis 的优化计算 ,仅仅是为探索 Fhhh 降解 PTA 废水的潜力进行的先导性研究 .优化计算所获得的参数数值水平 ,指示出应用 Fhhh 降解 PTA 废水的生物技术所可能具有的开发空间 .

表 4 Ebis 优化计算预测 Fhhh 工程菌株降解 PTA 废水 q_A 和 V_{min} 的数值水平
Table 4 Forecasting values of q_A & V_{min} for Fhhh in PTA wastewater from Ebis

Fhhh 来源	(1) Fhhh + SH(巯基)	(2) Fhhh + Fe ³⁺ (铁)	(3) Fhhh + Fe ³⁺ + SH
处理出水中的 COD _{Cr} , $S_e/ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10	10	20
处理出水中悬浮固体, $X_e/ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	12	5	1
处理系统中 Fhhh 比降解率 q_A/ h^{-1}	0.0067	0.0114	0.0136
处理系统中 Fhhh 比增长率 μ_A/ h^{-1}	0.0029	0.0031	0.0017
Fhhh 需反应器最小体积 V_{min}/ m^3	1535	1468	1309

从表 4 看出,3 种来源的 Fhhh 在设定的 PTA 废水处理系统中,比降解率 q_A 值与所需反应器最小体积 V_{min} 之间呈负相关性,即 q_A 值数据越大,所需的反应器体积越小.表明比降解效率 q_A 数值高,处理的效率也高,而所需的反应器的体积小,可以节约建设投资.

表 4 中 3 种来源的 Fhhh 的比降解率 q_A 分别为:0.0067h⁻¹、0.0114h⁻¹、0.0136h⁻¹,是通过将表 3 动力学试验数据输入计算机得出的结果.

它们的 q_{max} 值/ q_A 值(见表 3 表 4)分别为 58.54、54,即 q_{max} 的数值水平是 q_A 的 58~54 倍.

Fhhh 在 PTA 废水处理系统中的比降解率 q_A 值与亲株的比较见表 5.从表 5 可以看出,亲株 PC 的比降解率 q_A 数值高于 Fhhh,达 0.0914h⁻¹.但是 PC 的絮凝性能不及 Fhhh,难以从处理出水中分离出 PC 的菌体细胞,影响处理出水的排放质量,有关的研究结果将另行报道.

表 5 Fhhh 特效菌株的比降解率 q_A 与国内外同类研究的比较^[14~19]
Table 5 Comparison of q_A values between Fhhh and data reported

国内外研究结果		本研究结果	
参考文献	q 数值/ h^{-1}	菌株	q_A 数值/ h^{-1}
[14]	0.0089~0.0075	Fhhh + Fe ³⁺ + SH,保存法(3)	0.0136
[15]	0.0125	Fhhh + Fe ³⁺ ,保存法(2)	0.0114
[16]	0.0583~0.0304	Fhhh + SH,保存法(1)	0.0067
[17]	0.0121/0.0038	亲株 1 黄孢原毛平革真菌 PC	0.0914
[18]	0.0458~0.0167	亲株 2 酿酒酵母 SC	0.0000
[19]	0.0083	亲株 3 土著细菌 YZ1	0.0035

从表 5 可以看出,第(3)种保存方法来源的 Fhhh 比降解率 q_A 为 0.0136h⁻¹,高于另外 2 种保存方法.表明第(3)种保存方法比另外 2 种保存方法更利于 Fhhh 维持高降解性能.Fhhh 比降解率 q_A 的 0.0136h⁻¹ 数值是亲株土著细菌 YZ1 的 2 倍.很可能是因为 Fhhh 中含有亲株 PC 高降解性能的基因 *mnp* 等遗传组分所致.YZ1 是 PTA 废水 A/O(anaerobic/oxygenation)处理系统中的土著细菌,其 q_A 值与赵洪波报道的 A/O 系统值相近^[14].

第(3)种保存方法,Fhhh 的 q_A ,虽然低于文献[16,18]的报道,但是高于文献[15~17]的

报道,Fhhh 的 q_A 水平具有可比性.

微生物对废水的比降解率水平是评价微生物降解废水性能的重要指标之一,但不是唯一指标.微生物在降解废水的处理系统中,其降解性能势必受到处理工艺及其它条件的影响.研究中应用的环境生物信息学软件 Ebis,能综合体现废水生物处理工艺所涉及的参数系统和条件系统对菌株比降解率水平的影响^[13].由此优化计算获得的 Fhhh 比降解率数值水平,可以指示 Fhhh 具有降解 PTA 废水的优势.

3 结语

Fhhh 工程菌株对 PTA 废水比降解率 q_A

的最高数值水平为 0.0136h^{-1} . Fhhh 工程菌株 q_A 最高数值是土著菌亲株 YZ1 的 4 倍. Fhhh 的 q_A 数值水平具有可比性, 第(3)种保存方法最佳, 利于维持 Fhhh 降解优势.

致谢:感谢 Professor Wang 提供 PC 菌种; NJYZ 提供 YZ1 菌种和 PTA 废水样品.

参考文献:

- 1 Dyatkina N B, Roberts C D, Keicher J D, Dai Y Q, Nadherny J P. Minor groove DNA binders as anti microbial agents [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2002, **45**(4): 805 ~ 817.
- 2 Macarie H. Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **42**(5 ~ 6): 201 ~ 213.
- 3 Kleerebezem R, Lettinga G. High-rate anaerobic treatment of purified terephthalic acid wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **42**(5 ~ 6): 259 ~ 268.
- 4 Lee D K, Chang T S, Shin C H. Thermal treatment of crude terephthalic acid recovered from alkali weight-reduction wastewater [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2002, **8**(5): 405 ~ 409.
- 5 陶菁, 陈逊, 陈文权, 郝春博, 程树培. 基因工程菌 Fhhh 降解 PTA 废水性能与 4 因素水平优化 [J]. *南京大学学报*, 2001, **37**(11): 701 ~ 705.
- 6 钟治晖, 鲁鹏, 程树培. 降解精对苯二甲酸生产废水特化菌株性能测定 [J]. *南京大学学报*, 2000, **36**(3): 312 ~ 316.
- 7 钟理, Kuo C H. 废水中甲苯的臭氧氧化动力学研究 [J]. *环境科学研究*, 2000, **13**(2): 21 ~ 24.
- 8 李小明, 陈坚, 伦世仪. 含对苯二甲酸有机废水厌氧降解动力学 [J]. *中国环境科学*, 2000, **20**(1): 27 ~ 30.
- 9 APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th edition. Washington D.C.: 1992. 450 ~ 453, 905 ~ 908.
- 10 钱君龙, 府灵敏. 用过硫酸盐氧化法同时测定水中的总氮和总磷 [J]. *环境科学*, 1987, **8**(1): 81 ~ 84.
- 11 秦麟源. 废水生物处理 [M]. 上海: 同济大学出版社, 1989. 55 ~ 71.
- 12 Cheng S P, Pei D P, Zhong Z H. A feasible method for biological process of wastewater treatment [J]. *Nanjing Univ.*, 2000, **36**(3): 371 ~ 376.
- 13 程树培. 环境生物信息学软件特效菌处理石化废水技术有效性计算, 200214965. 中国版权保护中心, 2002.
- 14 赵洪波. 膜法与泥法 A/O 过程处理 PTA 废水的对比试验研究 [J]. *化工排水设计*, 1996, **32**: 26.
- 15 Cheng S S, Ho C Y, Wu J H. Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **36**(6 ~ 7): 78 ~ 79.
- 16 Xu L M. The anaerobic biological treatment of high strength petrochemical wastewater by a hybrid reactor. International Conference on Petroleum Refining and Petrochemical Processing, Beijing, China: Int, Acid, Pub, 1991. 120 ~ 126.
- 17 Macarie H, Guyot J P. Inhibition of the methanogenic fermentation of p-toluic acid (4-methylbenzoic acid) by acetate [J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 1992, **38**: 398 ~ 402.
- 18 Pereboom J H F, Man D G, Su I T. Start-up of full scale USAB reactor for the treatment of terephthalic acid wastewater. 7th Int, Symp, on Anaerobic Digestion, Cape Town, South Africa: 1993. 307 ~ 312.
- 19 Kleerebezem R, Mortier J, Huishoffpol L W, Lettinga G. Anaerobic pretreatment of petrochemical effluents: terephthalic acid wastewater [J]. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, **36**(2 ~ 3): 237 ~ 248.