

制药废水处理生物技术的有效性

程树培¹, 于洪峰^{1,2}, 孙石磊¹, 张力², 张徐祥¹, 朱程军¹, 卫立¹, 李多松², 顾继东³

(1. 南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221008; 3. 香港大学生态学与生物多样性系, 中国香港)

摘要: 制药废水处理生物技术有效性的研究结果表明, XZEH 公司原有处理方法的出水 COD 不能达到国家一级排放标准, 其原因是缺少 28 % 的曝气反应池体积. 如果应用工程菌株 Xhjh 和 Ebis 信息软件的双重优化技术, 可使生物负荷效率提高 128 %, 所需曝气池体积可降低 51 %. 对于提高制药废水的生物处理技术有效性和实现达标排放具有技术潜力.

关键词: 制药废水; 生物处理; 有效性; 工程菌株; 信息软件

中图分类号: X787 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0112-03

Effectiveness for Medicine Wastewater Treatment Biotechnology

CHENG Shu-pei¹, YU Hong-feng^{1,2}, SUN Shi-lei¹, ZHANG Li², ZHANG Xu-xiang¹, ZHU Cheng-jun¹, WEI Li¹, LI Duo-song², GU Ji-dong³

(1. State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. School of Environment and Survey, Mining University of China, Xuzhou 221008, China; 3. Department of Ecology & Biodiversity, The University of Hong Kong, SAR, China)

Abstract: The effectiveness for the XZEH medicine wastewater treatment biotechnology was conducted. The results show that it needs to increase 28 % of the aeration tank volume in order to meet the effluent COD concentration at the first grade wastewater discharge standard level in China. If the engineered strain Xhjh and informatics software (Ebis) were used, the specific degradation rate of Xhjh strain may be higher 128 % than that of the natural bacterium XZ strain and the aeration tank needed may be 51 % decreased. This should be a potential technical patch for improving the biotechnological effectiveness and making the effluent at the first grade discharge standard.

Key words: medicine wastewater; biological treatment; effectiveness; engineered strain; software

XZEH 公司化学合成神经调节类药物, 生产废水中含有机氯及其它苯环和杂环化合物, 其中的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 及环境激素 (environmental hormone, EH) 类污染物多达 16 种以上. 它们难以被土著微生物快速降解, 对人类存在着致癌症和降低精子数量质量的分子遗传毒性, 潜在着破坏生物多样性的分子毒性^[1,2].

XZEH 公司已经采用了焚烧方法, 处理了制药废水中高浓度的 POPs/EH 主要部分. 此外, 同时应用了生物方法处理不宜焚烧的制药废水, 并在其中添加生活污水作为营养源. 本研究仅仅对原有生物处理方法出水 COD 不能达到国家一级排放标准的问题, 从特效工程菌株 Xhjh 和环境生物技术信息软件 Ebis (Environmental Biotechnological Informatics Software) 2 个方面, 研究提高制药废水处理生物技术的有效途径.

提高废水处理生物技术的有效性, 前提是必须具有高效降解性能的特效菌株. 本研究中应用的特

效菌株是 Xhjh 工程菌, 它由 3 个亲株微生物的原生质体融合而成, 相关的构建技术已经申报了专利^[3]. Xhjh 工程菌的亲株 1 是土著细菌 XZ, 来自 XZEH 制药废水的处理系统, 具有高适应性; 亲株 2 是黄孢原毛平革真菌 PC (*Phanerochaete chrysosporium*), 含有 mnp 等降解性的功能基因, 具有高效降解 POPs 的优势性能^[4,5]; 亲株 3 是酿酒酵母真菌 SC (*Saccharomyces cerevisiae*), 含有 FLO1 等絮凝性的功能基因, 具有高絮凝性能^[9,10]. 融合 3 个亲株细胞的原生质体, 是针对处理制药废水的需要, 构建出兼具高降解性、高絮凝性和高适应性的 3 高效工程菌株 Xhjh.

废水生物处理需要信息化技术是不争的事实. 它始建于 20 世纪 80 年代发达国家, 用于生活污水的生物处理工程^[8,9]. 但是 POPs/EH 特种废水生物

收稿日期: 2004-02-05; 修订日期: 2004-03-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2001 AA214191); 国家教育部博士点基金项目 (20030284038)

作者简介: 程树培 (1947 ~), 男, 教授, 博导, 研究方向为环境生物技术及信息学.

处理技术的有效性及其信息化研究,至今还是世界关注的热点.因为降解不同的 POPs/ EH 废水,需要不同功能的特效菌株,需要不同的工艺参数与环境条件,不能套用处理生活污水的信息系统^[10].

本文报道应用特效工程菌株 Xhhh 与信息软件 Ebis 的组合技术,处理制药废水的研究结果.为提高处理制药废水生物技术的有效性,提供了潜在的发展空间.

1 材料与方法

(1) XZEH 制药废水处理工艺流程 常规有回流的活性污泥法^[11].

(2) XZEH 制药废水水质参数测定 样品采自 XZEH 公司合成制药废水处理系统. COD、BOD、MLSS 和 TSS 测定参照文献[12].金属元素测定采用美国 Jarrell-Ash 的 ICP-J A1100 直读光谱法. TN、TP 测定采用过硫酸盐氧化法^[13].结果见表 1.

表 1 XZEH 制药废水的水质分析结果/ mg·L⁻¹

Table 1 Quality of XZEH waste water/ mg·L ⁻¹					
参数	数值	参数	数值	参数	数值
COD	412	Ca	136	Na	202
BOD	327	Cd	< 0.003	Pb	< 0.050
pH	6.5 ~ 8	Co	0.006	Se	< 0.050
t/ °C	25	Cr	< 0.008	Si	0.240
TP	0.60	Cu	0.210	Sr	0.520
TN	3.00	Fe	1.240	Ti	0.015
Al	1.00	K	11	V	< 0.003
Ba	0.094	Mg	32	Zn	0.240
Be	< 0.002	Mn	0.087	PoPs	≥16

(3) 菌株与培养基 亲株 1 土著细菌 XZ 筛选分离自 XZEH 合成制药废水的现场生物处理系统; 亲株 2 黄孢原毛平革菌 PC (*Phanerochaete chrysosporium*) 由 Pro. Wang 提供; 亲株 3 酿酒酵母 SC(*Saccharomyces cerevisiae*) 为东莞糖厂产品; 特效工程菌株 Xhhh 由本课题组构建与鉴定^[3]; 使用普通真菌培养基和普通细菌培养基^[14].

2 结果与讨论

2.1 工程菌株 Xhhh 及 3 亲株降解制药废水动力学测定结果

表 2 显示了降解制药废水动力学的参数测定值. 测定降解废水动力学的参数值是为掌握微生物菌株的降解性能与相关因素之间的定量关系, 考察降解性能与相关条件之间关系的信息源. 研究中采用 Monod 方法^[15]. 测定每个菌株的 6 项动力学参

数. 每个菌株设 5 个组, 每个组的起始 COD 浓度和起始生物量浓度不同, 降解反应均为 6h. 从表 2 可以看出:

(1) 最大比降解率 q_{max} , 是判断菌株降解污染物性能高低的参数, 4 个菌株的 q_{max} 数值排序是: PC > Xhhh > XZ > SC, 表明 PC 亲株降解污染物优势最高, 工程菌株 Xhhh 仅次于 PC, 高于其他 2 个亲株.

(2) 最大比增长率 μ_{max} , 是判断菌株生长适应性的参数, 4 个菌株的 μ_{max} 数值排序是: Xhhh > XZ > PC > SC. 表明 Xhhh 的生长适应性能, 高于 3 个亲株.

(3) 半速率常数 K_{Sq} 和 $K_{S\mu}$, 是判断菌株的比降解率和比增长率分别达到 1/2 最高水平时的废水污染物浓度. Xhhh 的 K_{Sq} 和 $K_{S\mu}$ 数值均高于 3 个亲株, 耐受有机废水的浓度高于 3 个亲株.

(4) 理论产率系数 Y_T , 是判断菌株生成的生物量与所消耗的污染物量之间的理论比值. 4 个菌株 Y_T 的数值排序是: XZ > Xhhh > SC > PC. 表明土著细菌 XZ 转化污染物为生物量的理论值最高, Xhhh 次之.

(5) 菌株细胞自身衰减系数 K_d , 是判断菌株在降解废水过程中细胞自身衰减的速率. 4 个菌株 K_d 的数值排序是: PC > SC > Xhhh > XZ. 表明亲株 PC 自身衰减速率最高, 而工程菌株 Xhhh 仅高于亲株 XZ.

(6) 综合分析表 2 中 6 项动力学参数值, 表明工程菌株 Xhhh 在最大比降解率, 最大比增长率, 2 个半速率常数共 4 项参数值方面具有高降解性、高繁殖性以及适应高浓度废水的综合优势.

表 2 Xhhh 及 3 亲株降解动力学参数测定值

Table 2 Kinetics values for 4 strains				
参数	XZ	PC	SC	Xhhh
q_{max}/ d^{-1}	3.806	11.998	2.534	11.188
$K_{Sq}/ mg \cdot L^{-1}$	0.517	0.900	0.712	0.978
μ_{max}/ d^{-1}	2.197	0.357	0.220	2.469
$K_{S\mu}/ mg \cdot L^{-1}$	0.545	0.571	1.035	1.091
$Y_T/ \%$	0.569	0.047	0.099	0.206
K_d/ d^{-1}	0.012	0.026	0.024	0.019

2.2 比较土著细菌 XZ 处理制药废水达标与不达标的参数

将制药废水的水质自然参数值(见表 1)、降解动力学参数值(见表 2)、原有处理工艺参数值、国家规定的一级排放标准参数值[GB8978-1996]^[16]、瞬时变量参数值和决策变量等 6 类参数值, 输入 Ebis

信息软件,计算优化处理系统的部分参数结果见表 原因见表 3 中的(3)和(4)栏.

3. 比较分析土著细菌 XZ 处理废水达标与不达标的 (1)表 3 中的(4)为 XZ 不达标列,是原有工艺

表 3 Xhhh 处理制药废水工艺优化计算

Table 3 Optimal calculation results with Xhhh to treat wastewater

序号	参数	优化计算比较		常规计算比较	
		(1) Xhhh	(2) XZ	(3) XZ 达标	(4) XZ 不达标
1	废水进水流量 $Q_0/\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	600	600	600	600
2	进水有机污染物浓度 $S_0(\text{COD})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.412	0.412	0.412	0.412
3	出水有机污染物浓度 $S_e(\text{COD})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.025	0.025	0.025	0.135
4	处理出水中固体物质浓度 $X_e(\text{SS})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.0002	0.0012	0.0700	0.0700
5	曝气池中生物量 $X/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.736	3.061	3.061	3.061
6	废水的水力停留时间 θ/d	0.637	0.892	1.293	0.927
7	污泥的停留时间 θ_c/d	21.88	12.85	18.66	18.66
8	回流污泥浓度 $X_r/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	5.395	6.036	6.036	6.036
9	回流污泥流量 $Q_r/\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	600	600	600	600
10	污泥排放浓度 $X_s/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	5.395	6.036	6.036	6.036
11	污泥排放流量 $Q_s/\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	10.000	21.113	21.090	15.114
12	观察产率系数 $Y_{\text{obs}}/\%$	0.2001	0.5486	0.5486	0.5486
13	理论产率系数 $Y_T/\%$	0.2058	0.5689	0.5689	0.5689
14	内源呼吸率 K_d/d^{-1}	0.0192	0.0024	0.0018	0.0018
15	比增长率 μ/d^{-1}	0.0457	0.0778	0.0536	0.0536
16	比降解率 q/d^{-1}	0.2222	0.1418	0.0977	0.0977
17	曝气生物量的干重 W_a/kg	1045	1638	2375	1702
18	去除有机污染物的干重 $U/\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$	232.2	232.2	232.2	166.2
19	排放污泥的干重 $W_s/\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$	47.8	127.4	127.3	91.2
20	需曝气池体积 V/m^3	$V_{\text{min}}=382$	$V_{\text{min}}=535$	$V=776$	$V=556$

的处理出水 $S_e(\text{COD}=0.135\text{ kg}/\text{m}^3)$ 不能达到国家一级排放标准(国家一级排放标准 $\text{COD}=0.100\text{ kg}/\text{m}^3$)时的 2003 年元月份的实际测定值.

(2)表 3 中的(3)为 XZ 达标列,是假设原有工艺运行处理出水 S_e 的 COD 为 $0.025\text{ kg}/\text{m}^3$,达到了国家一级排放标准,应用常规计算方法计算获得的其它参数的数据.

(3)无论表 3 中的(4)还是(3)的计算,均是以常规的活性污泥法工艺为基础,以没有经过优化的活性污泥法为前提.比较表 3 中(4)与(3)的 2 列参数值,可以看出在 Q_0 、 S_0 、 X_e 、 X 、 K_d 、 X_r 、 Q_r 、 X_s 、 Y_{obs} 、 Y_T 、 μ 和 q 共 12 项参数相同的前提下,当出水 S_e 由 $0.135\text{ kg}/\text{m}^3$ 降为 $0.025\text{ kg}/\text{m}^3$ 达标排放时,将引起其它 7 项参数值的变化.其中曝气反应池体积 V 是作为比较分析的标志性参数.如果要实现(3)的达标排放,原有工程曝气反应池体积 V 应该由实际的 556 m^3 增加到 776 m^3 ,即需要增加 28%.

2.3 比较分析优化工艺中 Xhhh 工程菌与 XZ 土著菌的差异

(1)在工程菌株 Xhhh 和土著细菌 XZ 处理废水工艺均经过 Ebis 软件优化的前提下,它们的 Q_0 和 S_0 2 项废水自然参数值相同, S_e 和 X_e 的 2 项排放

指标均达到一级标准.其余的 16 项参数值均不相同.计算结果见表 3 中的(1)和(2)列.

(2)比较表 3 中的(1)和(2)列,结果表明:在优化与达标排放的前提下,Xhhh 需要的最小曝气池体积 V_{min} 为 382 m^3 ,比 XZ 低 29%;比降解率 q 为 0.2222 d^{-1} ,比 XZ 高出 57%.Xhhh 比 XZ 具有高效降解性能和节约曝气池体积的双重优势.

(3)比较表 3 中的(1)和(3)表明,在同为达标排放的前提下,表 3 中的(1) Xhhh 优化系统所需的最小曝气反应池体积 V_{min} 为 382 m^3 ,比(3) XZ 达标的非优化常规系统低 31%.表 3 中的(1) Xhhh 优化比降解率 q 为 0.2222 d^{-1} ,比(3) XZ 达标非优化系统的 0.0977 d^{-1} 高出 128%.

2.4 解决原有工程处理出水不达标的方法

(1)如果采用 XZ 菌种 + 非优化的原有常规活性污泥法工艺,需要将原曝气池的体积由 556 m^3 扩大至 776 m^3 .

(2)如果采用 XZ 菌种 + 优化的活性污泥法,所需曝气池体积为 535 m^3 ,接近原有的 556 m^3 ,不需增加曝气池体积,但是必须增设优化信息系统.

(3)如果采用 Xhhh 菌种 + 优化的活性污泥法,所需曝气池体积为 382 m^3 ,即可使处理出水达标排

放.原有曝气池可以空出 31 %体积,用作处理达标的保险空间.

显而易见,第 3 种方法最具优势和可行性,因为它既应用了特效菌株 Xhhh 的优势,又应用了 Ebis 软件优化的信息学优势.

3 结语

(1)工程菌株 Xhhh 优化系统的生物负荷效率 q 是原工程非优化状态下土著菌 XZ 的 228 %.

(2)工程菌株 Xhhh 优化系统所需曝气池体积比非优化达标状态下的土著菌 XZ 低 51 %.

(3)工程菌株 Xhhh + Ebis 优化系统是制药废水处理出水达标排放的最具潜力的技术方案.

参考文献:

- [1] <http://china.echinachem.com/Index/SearchList.asp>, 2004.
- [2] <http://chenfinder.cambridgesoft.com>, 2004.
- [3] 程树培. 两真菌与一细菌原生质体融合的特效菌株及其构建方法[J]. 国家知识产权实施信息, 2003, 3: 45.
- [4] Bogan WB, Schoenike B, Lamar RT, Cullen D. Manganese peroxidase mRNA and enzyme activity levels during bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil with *Phanerochaete chrysosporium*[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1996, 7(1): 2381 ~ 2386.
- [5] Martinez AT. Molecular biology and structure-function of lignin-degrading heme peroxidases[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 30(4): 425 ~ 444.
- [6] Seki TS, Mykga S. Genetic construction of yeast[SC] strains for high ethanol production[J]. Biotechnol. Let., 1983, 5(5): 351 ~ 356.
- [7] 王玉水, 邹贵华, 崔益斌, 程树培. 酿酒酵母与球形红假单胞菌原生质体跨界融合研究[J]. 生物工程学报, 1996, 12(1): 47 ~ 52.
- [8] Juan J, Rodriguez M, Reinaldo GM. Hydrotrack: a graphical software system for the simulation of pollutant discharges in water[J]. Environmental Modelling & Software, 1998, 13(2): 211 ~ 223.
- [9] Carmen G, Jose F, Aurora S, Paula M. A software for the integrated design of wastewater treatment plants[J]. Environmental Modelling & Software, 1998, 13(1): 31 ~ 44.
- [10] 程树培. NJU-Ebis4 废水处理工艺调试软件[V1.0]. 国家知识产权局, 2003, 软著[009244].
- [11] 顾夏声, 黄铭荣, 王占生. 水处理工程. 北京: 清华大学出版社, 1985. 158 ~ 202.
- [12] 宋仁元, 张亚杰, 王维一译, 美国 APHA, AWWA, WPCF 编. 水和废水标准检验法(15 版). 北京: 中国建筑出版社, 1988. 443 ~ 453.
- [13] 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.
- [14] 诸葛健, 王正祥. 工业微生物手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 94 ~ 120.
- [15] 秦麟源. 废水生物处理. 上海: 同济大学出版社, 1989. 50 ~ 171.
- [16] GB8978-96, 污水综合排放标准[S].