

利用辐照预处理麦秆作为反硝化固体碳源的研究

范振兴, 赵璇, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 采用经辐照预处理的秸秆作为反硝化微生物的固体碳源和生物膜载体反硝化脱氮, 以考察辐照预处理是否可以提高麦秆作为固体碳源反硝化的性能. 静态试验结果表明, 辐照预处理可以使麦秆作为固体碳源反硝化的反硝化速率提高 20%, 在硝酸氮初始浓度 65.3 mg/L 时, 辐照剂量 300 kGy 的麦秆的反硝化速率可以达到 0.087 mg/(g·h), 硝酸氮去除率在 90% 以上. 部分试验结果通过麦秆的表面结构红外分析和扫描电镜观察得到了证实.

关键词: 反硝化; 麦秆; 固体碳源; 辐照

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1090-05

Denitrification Using Radiation-pretreated Wheat Straw as Solid Carbon Source

FAN Zhen-xing, ZHAO Xuan, WANG Jian-long

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Wheat straw after radiation pretreatment was used as solid carbon source and biofilm support for denitrifying microorganisms. Denitrification performance of radiation-pretreated wheat straw was compared to that of wheat straw without radiation pretreatment. The results showed that the denitrification rate of radiation-pretreated wheat straw was about 20% higher than that of wheat straw without radiation pretreatment. When the initial nitrate concentration was 65.3 mg/L, the denitrification rate using wheat straw after 300 kGy radiation with γ -ray could reach 0.087 mg/(g·h) and the nitrate removal efficiency was above 90%. Parts of these results were confirmed by the IR analysis and SEM observation of wheat straw surface structure

Key words: denitrification; wheat straw; solid carbon source; irradiation

我国很多地区的地下水中硝酸盐均是主要污染物, 并且有逐年加重的趋势^[1]. 硝酸盐在婴儿的胃里可以还原为亚硝酸盐, 导致“高铁血红蛋白症”. 硝酸盐和亚硝酸盐均可以在人体内转化为有“三致作用”的亚硝酸胺^[2].

为了解决传统工艺中碳氮比难以控制的难题, 可以采用不溶于水的可生物降解聚合物(BDPs)材料作为反硝化的碳源, 并且同时作为生物膜载体. 有人采用聚己酸内酯(PCL)、聚羟基丁酸脂(PHB)等材料作为固体碳源进行试验, 证实了这种工艺的可行性^[3]. 周海红等^[4,5]采用一种新型的淀粉基可生物降解多聚物(PBS)材料作为固体碳源去除地下水中硝酸盐. 目前, 阻碍 BDPs 材料在地下水反硝化脱氮处理中广泛应用的一个主要原因就是价格较高^[6]. 而自然界中存在大量的天然可生物降解聚合物如纤维素等. 这其中, 以麦秆作为反硝化碳源和生物膜载体进行反硝化实验取得了良好的效果^[7,8]. Ovez 等^[9]以甘草和芦竹作为反硝化碳源同样取得了成功, 证实了天然作物是反硝化碳源的一个良好选择. 1995年, 中国农作物秸秆的产量为 6.04 亿 t, 其中小麦秆 1.40 亿 t^[10], 生产量极其丰富. 有实验证明, 稻秆经辐照预处理之后, 用酶水解产生葡萄糖的得率会

提高^[11].

本试验采用麦秆作为反硝化碳源和生物膜载体进行试验, 进一步研究麦秆作为固体碳源反硝化的性能. 主要研究了辐照预处理对麦秆作为固体碳源反硝化性能的影响, 麦秆作为反硝化碳源的接种和微生物挂膜生长情况, 并且对麦秆被微生物利用前后的结构进行红外光谱和扫描电镜分析.

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验采用小麦秸秆作为生物膜载体和反硝化碳源. 使用前将小麦秸秆用清水冲洗, 洗去表面的泥土, 在烘箱中烘干(60℃, 3 d), 原料含水率为 8.7%. 用剪刀剪成 1~2 cm 长的短棒.

辐照预处理采用钴-60 辐射源, 源强 3×10^4 Ci, 剂量率 $D = 244.53$ Gy/min, 钴-60 射线平均能量 1.25 MeV. 秸秆以聚乙烯塑料密封进行辐照. 本试验采用辐照剂量为 300 kGy 的秸秆, 并用未经辐照的

收稿日期: 2008-05-09; 修订日期: 2008-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(59978020, 50508018)

作者简介: 范振兴(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水生物处理技术, E-mail: dr.fanzx@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

秸秆作为对照.

试验接种期间采用的配水是在自来水中加入 NaNO_3 和 KH_2PO_4 , 保持 $\text{N}:\text{P} = 5:1$, 并且加入微量元素溶液配制而成的, 配制完成之后实测硝酸氮浓度为 65.3 mg/L , pH 为 7.38 . 接种完成之后使用的配水采用相同的配法, 但是不再加入微量元素溶液. 微量元素溶液的组成为: 每 L 蒸馏水中加入 2.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.55 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.134 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.085 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $6.2 \times 10^{-4} \text{ g}$ H_3BO_3 , $2.4 \times 10^{-3} \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

本试验接种所用污泥取自于北京市高碑店污水处理厂曝气池.

1.2 试验装置

静态试验采用 250 mL 的磨口锥形瓶作为反应器, 瓶口用橡胶塞密封, 上有排气管通过橡胶管导入水中, 排除氮气的同时保持反应器内缺氧环境.

1.3 试验方法

在 2 个锥形瓶中分别加入辐照剂量为 300 kGy 和未经辐照的麦秆各 15 g . 每个瓶中加入 100 mL 污泥和 100 mL 接种配水; 第 2 d 换水时加入 50 mL 污泥和 100 mL 接种配水; 以后每天换水, 不再加入污泥. 每天换水前对配水进行氮气吹脱 $12 \sim 13 \text{ min}$, 使得溶解氧 $\text{DO} < 4 \text{ mg/L}$. 将试验装置放入恒温振荡器进行搅拌. 恒温振荡器转速控制在 70 r/min , 温度控制在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. 每天换水, 监测反应器中硝酸氮的浓度, 培养 15 d 左右, 反硝化效果稳定, 挂膜结束. 挂膜结束后采用没有加入微量元素溶液的配水对麦秆进行反硝化性能的测试, 保持恒温振荡器的条件不变.

1.4 分析方法与仪器

硝酸盐氮的测定^[12]: 取经过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤的水样 1 mL 放入 10 mL 比色管稀释至标线, 混合均匀后在 220 nm 处测定吸光度. 比色使用 Shimadzu UV-3100 紫外分光光度计.

表面黏附着生物膜的秸秆在进行红外分析前采用超声振荡去除. 首先用去离子水冲洗 $2 \sim 3$ 次, 洗去表面的悬浮物, 然后将秸秆移至 20 mL 的比色管中, 加入去离子水将秸秆淹没, 盖上盖子放入超声振荡器中振荡 30 min , 然后用去离子水冲洗干净, 60°C 下烘干后进行红外分析. 超声振荡器使用 SY 1200.

麦秆表面结构的红外分析采用的是衰减全反射

方法, 将麦秆直接压在晶体上, 红外光经过多次反射来读取麦秆表面的信息. 红外光谱仪使用的是 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX FTIR system.

溶解氧测定使用 WTW CXI320, pH 测定使用 WTW pH526, 扫描电镜观察使用 JSM-6460LV.

2 结果与讨论

2.1 麦秆接种初期硝酸盐的去除

未经辐照麦秆和辐照剂量为 300 kGy 的麦秆接种期间每天换水, 硝酸氮浓度如图 1 所示. 可以看出在接种的初期, 1 d 中硝酸氮的浓度就可以降到 20 mg/L 以下, 这是因为刚接种时, 麦秆中的可溶性部分溶解, 使得溶液中的溶解性有机碳 DOC 含量很高, 被接种污泥中悬浮的微生物利用, 使得接种初期硝酸氮的去除率就比较高. Ines 等^[7]和 Aslan 等^[8]分别用麦秆作为反应器填料, 同时作为反硝化的碳源和生物膜载体进行反硝化脱氮, 在反应器运行初期都观察到了出水中 DOC 浓度很高, 生物膜的快速生长和硝酸氮的高去除率, 与本试验接种开始几天观察的情况类似.

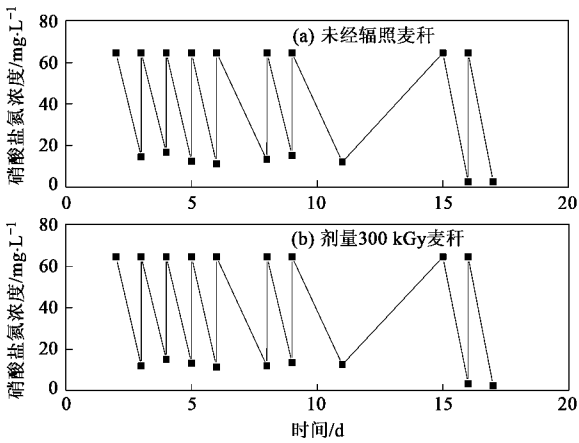


图 1 麦秆接种初期硝酸盐的去除情况
Fig.1 Nitrate removal at the initial phase of inoculation

接种 15 d 后, 2 种麦秆 1 d 的时间, 硝酸氮浓度均可以降到 5 mg/L 以下, 这时悬浮在水中的微生物和麦秆中的溶解性部分已经被每天换水给冲洗干净, 硝酸氮基本上是被附着在麦秆表面的生物膜去除掉的, 说明接种已经完成. 15 d 的接种时间与人工合成的可生物降解聚合物的接种时间大致相同, 如一种淀粉基的商用可生物降解颗粒是 15 d ^[4], PCL 和 bionolle 是 16 d ^[3].

2.2 接种完成后反硝化性能

图2是接种完成后,未经辐照和辐照剂量300 kGy 秸秆的反硝化性能.从中可以看出,未经辐照和辐照剂量300 kGy 麦秆的硝酸氮去除率均在90%以上,但是计算未经辐照和辐照剂量300 kGy 麦秆的平均反硝化速率分别为0.074和0.087 mg/(g·h),也即经过辐照剂量300 kGy 的麦秆反硝化速率比未经辐照麦秆高出约20%. Lu等^[11]用辐照预处理酶解稻秆,发现一定范围内葡萄糖的产率会随着辐照剂量的增加而提高,分析其原因是辐照使得纤维素与半纤维素链因辐照后断裂,使得酶更容易进入纤维素内部.因为辐照预处理会使得麦秆的纤维素和半纤维素断裂,使得微生物分泌的胞外酶更容易进入纤维素内部,也就使得纤维素半纤维素更容易降解从而被微生物利用,也就使得经过辐照预处理的麦秆反硝化速率提高.但是因为即使没有经过辐照预处理,纤维素半纤维素也是可以微生物降解作为碳源的,所以未经辐照预处理的麦秆的硝酸氮去除率同样可以达到90%以上,只是需要的时间比经过

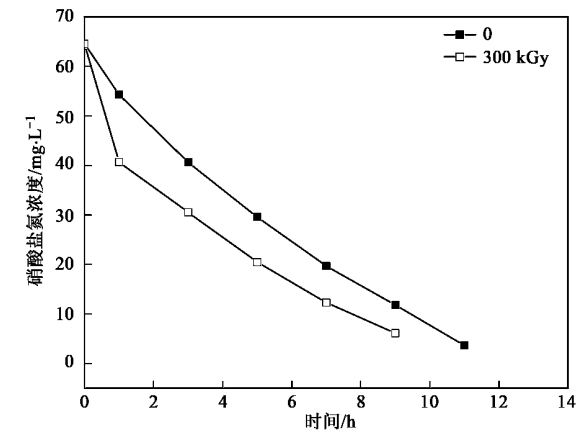
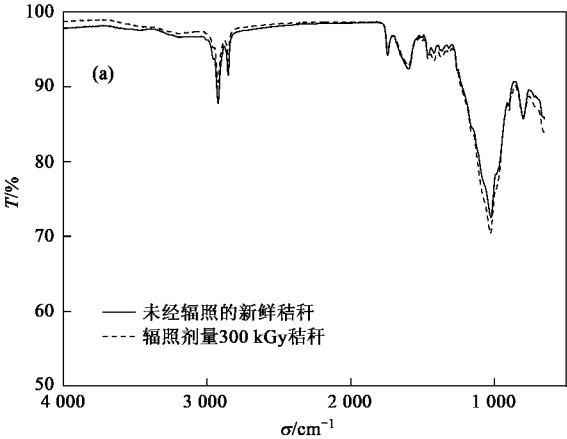


图2 接种完反硝化性能比较

Fig.2 Denitrification performance after inoculation



辐照预处理的麦秆要长. Aslan等^[8]采用麦秆作为反硝化碳源和生物膜载体去除硝酸盐的同时去除农药硫丹,即使有硫丹毒性的影响,在硝酸氮初始浓度为32.9和49.4 mg/L的时候,硝酸氮均得到几乎完全的去除,与本试验中硝酸氮初始浓度65.3 mg/L,去除率>90%相仿. Ines等^[7]采用麦秆作为填充床的填料进行连续的反硝化脱氮试验,其进水硝酸氮浓度为22.6 mg/L,反硝化速率最高为0.054 mg/(g·h),最低为0.033 mg/(g·h),本试验未经辐照预处理的秸秆的反硝化速率比这个最高值高出37%,产生这么大差别的原因主要是因为反应器的类型不同.填充床连续试验因为水流经过反应器不停的冲刷,悬浮的微生物都随着出水流出反应器,麦秆表面的生物膜很薄,反应器内的生物量受到限制,而本静态试验反应瓶中每次换水到反硝化脱氮结束的过程中并没有水的流出,期间生物量得到大量的积累,每次换水倒出反应瓶中出水的时候可以看到大量的悬浮的微生物膜碎片,因此反硝化速率较填充床反应器高出很多.

2.3 麦秆表面结构红外分析

图3是麦秆表面的红外分析结果.从图3(a)可以看出,未经辐照的秸秆和辐照剂量300 kGy 的秸秆表面结构红外分析曲线几乎重合,仅在波数2923和1023 cm⁻¹两处稍微有些变化,辐照剂量300 kGy 的秸秆在波数2923 cm⁻¹处的吸收峰比未经辐照的略低,而在波数1023 cm⁻¹处的吸收峰则略高.其中波数2923 cm⁻¹处属于—CH和CH₂的伸缩振动,而波数1023 cm⁻¹处属于碳水化合物C=O的伸缩振动,这两处吸收峰的变化证实了前面提到的辐照预处理使得纤维素链断裂,C=O双键增加,正是这种细微的结构变化使得麦秆更容易被微生物利用,所

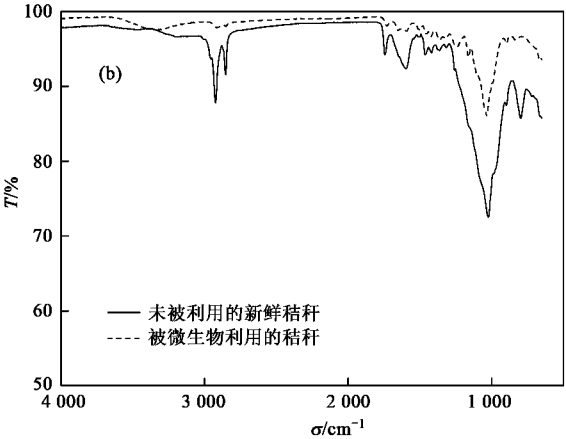


图3 秸秆红外扫描结果

Fig.3 IR analysis of wheat straw

以辐照预处理可以促使麦秆作为反硝化固体碳源和生物膜载体的反硝化速率提高接近 20%。

图 3 (b)是未被微生物利用的新鲜秸秆和未经辐照的秸秆被微生物利用之后的红外分析曲线,可以看出,在波数 $4\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的整个范围,被微生物利用的秸秆的所有吸收峰均比未经辐照的秸秆有明显的降低,有些甚至消失。 $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失;波数 $1\,800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围里面的峰群要么消失要么明显降低,这部分吸收峰代表的基团包括吸附水的一OH,纤维素和碳水化合物的 CH_2 ;波数 $1\,023\text{ cm}^{-1}$ 处的大吸收峰是碳水化合物的 $\text{C}=\text{O}$ 双键,也明显的降低。波数 897 cm^{-1} 处是糖苷键的振动,该峰也几乎消失。以上这些峰的消失或者明显降低均说明了麦秆表面的纤维素等有机物质被反硝化微生物分解利用,证明了麦秆作为反硝化固体碳源的可行性。

3 扫描电镜观察结果

图 4 是麦秆表面的扫描电镜照片,图 4 (a)和 4 (b)是未被微生物利用的新鲜麦秆内部表面的扫描电镜照片,分别放大 500 倍和1 500倍;图 4(c)和 4 (d)则是新鲜麦秆经微生物利用之后的内部表面,同样分别放大 500 倍和1 500倍。从图 4(a)和 4(b)中能看到大量的纤维素结构,成条状整齐的排列,表面粗糙,适宜于微生物附着;而从图 4(c)和 4(d)中则已经看不到长条的纤维束纹理,大量的纤维素已经断裂或者被消耗,剩下大量的片状结构和空隙,片状结构应该是断裂的纤维素和木质素等,大量的空隙则是因为微生物被利用之后腐蚀出来的空洞。这些结果也证实了麦秆中的纤维素等有机物作为反硝化碳源被微生物利用,而且适宜作为反硝化微生物的生物膜载体和固体碳源。

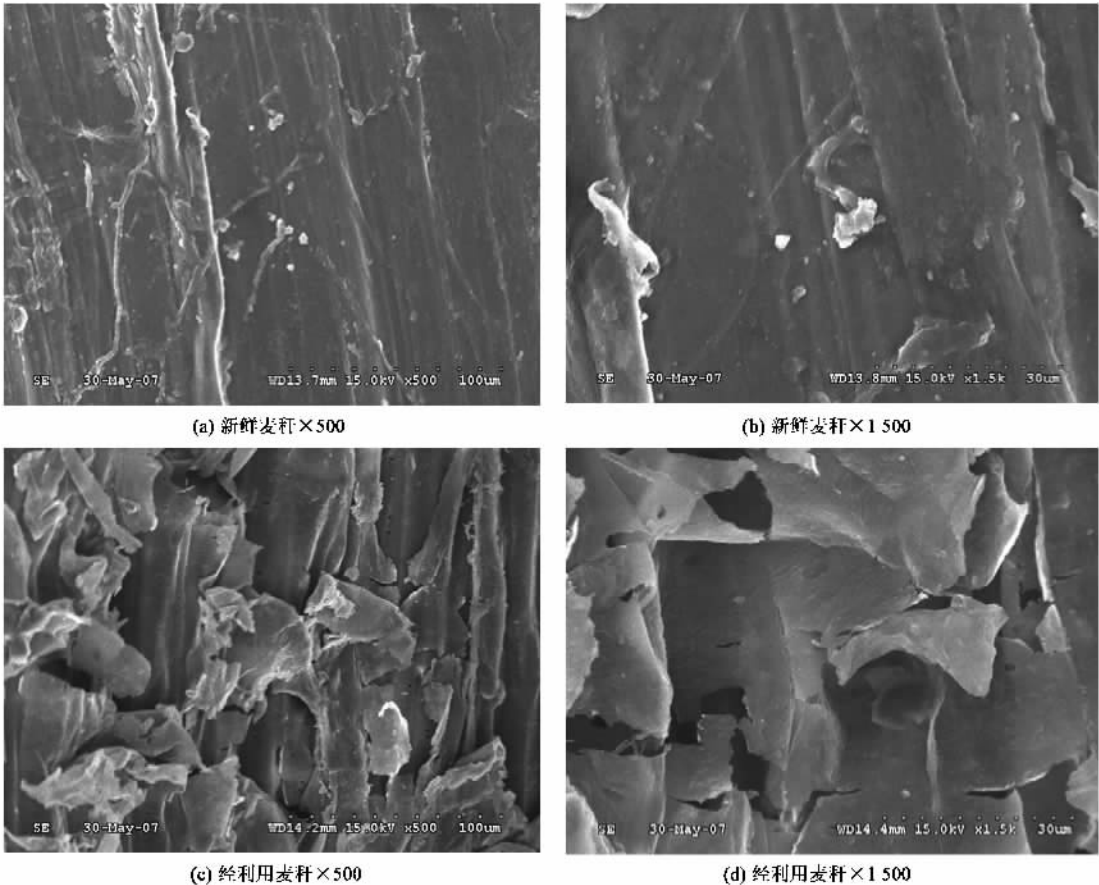


图 4 麦秆被微生物利用前后的扫描电镜照片

Fig.4 SEM photos of wheat straw before and after inoculation

4 结论

(1) 辐照预处理可以促进麦秆作为反硝化碳源

和生物膜载体的性能,经辐照预处理的麦秆反硝化速率可以提高约 20%。

(2) 硝酸氮初始浓度 65.3 mg/L时,辐照剂量

300 kGy 的麦秆,反硝化速率可以达到 0.087 mg/(g•h),硝酸氮去除率在 90%以上.

(3) 麦秆表面结构红外分析和扫描电镜观察证实了麦秆中的纤维素等有机物质可以被反硝化微生物利用,作为反硝化碳源,并且红外分析证实了辐照预处理可以促进麦秆作为反硝化碳源的性能.

参考文献:

[1] 王海燕,曲久辉,雷鹏举. 电化学氢自养与硫自养集成去除饮用水中的硝酸盐[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(6): 711-715.

[2] 朱南文,高廷耀,周增炎. 饮用水生物脱氮技术现状[J]. 水处理技术, 1999, **25**(4): 214-219.

[3] Boley A, Müller W R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems [J]. Aquacultural Engineering, 2000, **22**: 75-85.

[4] 周海红,王建龙,赵璇. pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 290-293.

[5] 周海红,赵璇,王建龙. 利用可生物降解聚合物去除饮用水源水中硝酸盐[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, **46**(3): 32-35.

[6] 周海红,王建龙. 利用可生物降解聚合物同时作为反硝化微生物的碳源和附着载体研究[J]. 中国生物工程杂志, 2006, **26**(2): 95-98.

[7] Ines M, Soares M, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification[J]. Water Research, 1998, **32**(12): 3790-3794.

[8] Aslan S, Turkman A. Simultaneous biological removal of endosulfan (alpha plus beta) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate[J]. Environment International, 2004, **30**(4): 449-455.

[9] Ovez B, Ozgen S, Yuksel M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arundo donax* as the carbon source [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**(7): 1539-1544.

[10] 胡代泽.我国农作物秸秆资源的利用现状与前景[J]. 资源开发与市场, 2000, **16**(1): 19-20.

[11] Lu Z X, Minoru K. Effect of radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of rice straw with low concentrations of alkali solution[J]. Bioresource Technology, 1993, **43**(1): 13-17.

[12] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 260-263.