

同试样的种种测试结果可初步认为,可溶性染料脱色的降解路线大致是相同的。由于 γ 射线与物质相互作用的特殊性质使试样分子的分解机制更为复杂了。可以假设,在处理中染料分子中的官能团或某些化学键一方面受到 γ 射线的直接作用;另一方面还要受到水分子辐解基团和引发剂的引发效应作用,故使体系中产生若干降解产物或中间产物,而且这些产物的生成或消失并不完全象普通化学反应所限制的那样。再者,辐照过程中降解是连续的,辐照处理初期和中期尽管有若干中间产物出现,然而在连续的辐照处理中必然会不断地降解。所以又可称这些中间产物为降解过程中的过渡产物。当然,若要进一步搞清这些过渡产物的生成条件、转化规律以及在连续辐照降解中的作用性质和降解最终产物的关系等问题,还需进行大量的试验工作和测试工作。

本工作承蒙中科院成都分院测试中心、华西医科大学环境卫生教研室、四川省工业卫生研究所、四川省环境保护科学研究所、四川省原子能农业应用研究所等单位的大力协助和支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Morris, R. D. and Craft, T. F., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **24**, 245(1973).
- [2] Nagai, T. and Suzuki, N., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **27**, 699 (1976).
- [3] Craft, T. F. and Eichholz, G. G., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **22**, 543 (1971).
- [4] Suzuki, N. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **26**, 726 (1975).
- [5] Suzuki, N. and Miyata, T. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29**, 103 (1978).
- [6] Mytelka, A. I. and Manganelli, R., *JWPCF*, **40**, 260 (1968).
- [7] Craft, T. F. and Eichholz, G. G., *Nucl. Technol.*, **18**, 46 (1973).
- [8] Gillom, A. E. & Stern, E. S., *Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edward Arnold Ltd., London (1960).
- [9] Dyer, J. R., *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice Hall, New Jersey (1965).
- [10] Suzuki, N. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**(7) 2158 (1975).
- [11] 高桥浩, *スベクトル有機化学*, 三共出版株式会社 (1978).
- [12] 洪山海, *光谱解析法在有机化学中的应用*, 科学出版社, 北京, 1980 年。
- [13] Inre Moinar, *Practical Aspects of Modern High Performance Liquid Chromatography*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1983).
- [14] Condrn, J. and Etzel, J. E., *Effluent and Water Treatment Journal*, **7**(10), 528 (1967).

应用光合细菌处理高浓度有机废水的新技术

——PSB法处理家畜排泄物的研究

俞吉安 李堃宝 张承康 俞佩金 杨宝康 朱章玉

(上海交通大学生物技术研究所)

光合细菌 (photosynthetic bacteria, PSB) 在自然光照,微好氧条件下,就能对多种高浓度有机废水进行高效率的处理,与传统的活性污泥法等相比,需较少的电气和机械设备,

因此,节约了能源、基建及运转费用,而所产生的菌体污泥是富含维生素的单细胞蛋白饲料。

关于光合细菌对污水的自然净化及用于

处理工业有[1]废水方面的研究国外已有报道^[1-8]。近年来,日本、南朝鲜等国已建立了日处理数百吨废水的 PSB 实用处理系统^[9]。1985年我们报道了光合细菌处理豆制品废水的成功经验^[10]。本文进一步试验了废水处理过程中保持 PSB 优势生长的关键因素及黑暗好氧处理工艺的可能性,提出了在处理槽中废液适宜的充氧范围及返送槽中光量与氧气量平衡。这大大提高了处理体系的稳定性及 BOD 单位容积负载量,对今后用 PSB 处理高浓度有机废水有一定理论与实践意义。

一、材料与 方法

1. 菌株

沼泽红假单胞菌 (*Rhodopseudomonas palustris*) 1 号菌株,由本实验室分离。荚膜红假单胞菌 (*Rp. capsulata*) N₃ 菌株,浑球红假单胞菌 (*Rp. shaeroides*) D 菌株,由中科院上海植生所提供。

2. 废水来源与性质

生牛粪尿加 2 倍稀释水, 35℃ 条件下,曝气 24 小时,沉降后取其上清液。

表 1 废水的性质

色泽	pH	固形物	COD _{Cr}	BOD ₅	TVA	TOC	T-N	BOD: N(mg)
褐	8.5	<10000 (ppm)	15900 (ppm)	10900 (ppm)	2800 (ppm)	5214 (ppm)	635 (ppm)	17.2:1

3. 微生物培养条件

(1) 种菌培养条件: 用乙酸盐培养基,每升培养液含 1.5 g 乙酸钠, 0.5 g 丙酸钠, KH₂PO₄ 0.5g, K₂HPO₄ 0.5g, NH₄Cl 0.8g, MgSO₄ · 7H₂O 0.2g, NaCl 0.1g, CaCl₂ · 12 H₂O 0.4g, 酵母膏 0.5g。在厌气,光照强度 3000lx, 温度 28—30℃ 条件下培养。

(2) 试验条件: 光照强度 300—5000lx, 溶解氧 0—2ppm 各种组合,每次试验控制在相同条件下,正常运转一星期后测定数据。

4. 分析方法

(1) 化学需氧量 (COD_{Cr}): 由 HH-1 化学需氧量测定仪测定(系重铬酸钾法)。

(2) 总有机碳 (TOC) 与总氮 (T-N): 根据《水和废水国际标准分析法》第 14 版(1975 年)中规定的方法测定。

(3) 生物需氧量 (BOD₅): 在 20℃ 条件下,培养五天后测定溶解氧消耗量做为标准方法。

(4) 溶解氧 (DO): 用 SJG-203 型溶解氧测定仪测定。

(5) 总挥发酸 (TVA): 水蒸汽蒸馏法

处理样品,用标准碱液滴定蒸馏液。

(6) 活菌数: 根据《水与废水国际标准分析法》第 14 版(1975 年)中最大可能数 (MPN) 的测定技术,用 RCVBN 培养液^[11],在光照厌氧条件下, 30℃ 培养三星期计数光合细菌。用 YP 培养基^[12], 28℃ 培养 3 天计数异养菌数。

(7) 细菌干重: 样品离心后所得沉淀物,烘干、称重。

二、工艺设计的依据

(一) 菌种的选择

光合细菌中红假单胞菌属的许多菌株能以小分子有机物作为供氧体和碳源,具有分解和去除有机物的能力。为了提高废水的处理效果,我们选择了几株菌种,观察对废水的降解效果。取各菌株处于对数生长期的细菌培养液与可溶化后的牛粪尿 1:4 混合,经过不同时间培养后,测定废液上清 COD 值,计算降解率。

表 2 表明: 经 72 小时培养后,混合菌株对废液有机物去除率高达 90% 以上,比单个

表 2 不同菌种对牛粪尿降解效果的比较

菌株 时间 (h) \ 去除率	<i>Rp. Capsulata</i> (N ₃ 株)		<i>Rp. Sphaeroides</i> (D 株)		<i>Rp. Palustris</i> (1 号株)		混合菌株*	
	COD _{Cr} (ppm)	去除率 (%)	COD _{Cr} (ppm)	去除率 (%)	COD _{Cr} (ppm)	去除率 (%)	COD _{Cr} (ppm)	去除率 (%)
0	15900		15900		15900		15900	
24	8425	47.0	10430	34.5	7855	50.6	6567	58.7
48	5025	68.4	5212	67.2	4738	70.2	3912	75.4
72	3689	76.8	4404	72.3	3052	80.8	1495	90.6

* 混合菌株是 N₃、D、1 号菌株细菌培养液各 1/3。试验培养条件为厌氧、光照强度 3000lx 温度 30℃

菌株作为处理菌种更有效。

(二) 废水处理效果的影响因素

1. 稀释率的影响

在一个连续培养的系统中,用上述的混合菌株的培养液作为处理菌液,在厌氧光照条件下(光照强度 3000lx, 温度 30℃),观察随稀释率的变化(废水在处理系统中滞留时间倒数),处理效果的变化。从表 3 可以看到当稀释率低于 0.0138h⁻¹,废液中可被光合细菌利用的基质已充分被利用,每升可得干菌体污泥约 2.3g/l 左右。而高于这个稀释率时,废液得不到充分处理,废液的化学需氧量(COD)显著上升。

2. 光照强度对废水处理效果的影响

在稀释率为 0.0138h⁻¹, 温度 30℃, 厌氧条件下,观察光照强度对废水处理效果影响。

表 4 表明:随光照强度增加,PSB 活性和处理效果会提高。当稀释率为 0.0138h⁻¹, 约 3000lx 的光照强度时,废液中有机物质才能充分降解。光照强度再大,基质的降解变化不大。

3. 溶解氧对废水处理效果的影响。

在光照较弱条件下,通过调节曝气量来增加废水中溶解氧的浓度,是否也能达到强光照厌氧条件下的处理效果。为此,我们取

表 3 不同稀释率对废水处理效果的影响

稀释率 (h ⁻¹)	0.0069	0.0083	0.0104	0.0138	0.0208	0.0416
废水滞留时间 (h)	144	120	96	72	48	24
COD(ppm)	1040	950	1110	1180	3323	5610
TVA(ppm)	125	134	155	165	540	1240
菌体得率 (g/l)	2.35	2.08	2.04	2.30	1.68	0.67

表 4 光照强度对废水处理效果的影响

光照强度 (lx)	300	500	1000	1500	2000	3000	4000	5000
COD (ppm)	2406	2050	1814	1566	1220	1032	994	950
TVA (ppm)	520	448	241	233	158	107	95	92

稀释率为 0.0138h⁻¹, 光照强度为 800lx 的条件来测定溶解氧变化对废水处理效果的影响。结果如表 5 所示。

从表 5 可知,溶解氧控制在 0.2ppm 左右

就能使在厌氧环境下不能利用的基质进一步降解,但溶解氧高于 1ppm 时,光合细菌的活性反而有所降低。

总之,在适当的稀释率 ($D = 0.0138h^{-1}$)

表 5 溶解氧变化对废水处理效果的影响

单位: ppm

溶解氧	0	0.1	0.2	0.4	1	2
COD	1540	1080	980	1200	1224	1788
TVA	242	140	82	144	224	275

条件下,厌氧环境需要有强光照(3000lx 以上),而弱光照需要微好氧环境(DO 为 0.1—0.4 ppm)是提高 PSB 法处理废水效率的关键因素。

(三) 黑暗好氧处理工艺的可能

目前,国外 PSB 实用处理槽一般利用自然光照,不设人工照明,槽深可达 4m 以上^[9]。再加上菌体本身遮光效应的影响^[6],废水内部实际上处于黑暗状态。所以考虑光合细菌在黑暗好氧条件下,对废水处理能力的试验更有意义和必要。

1. 以乙酸盐培养液为基质,接种混合菌株(接种量 20 ml 菌液/l),分别在厌气光照(光照强度 3000 lx, 温度 30℃)和好气黑暗(振荡培养,温度 30℃)条件下培养。其菌体得率和有机酸去除率见图 1。

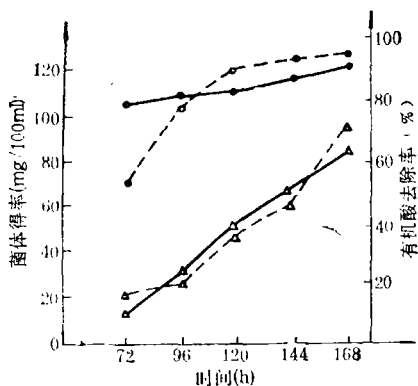


图 1 不同环境条件下光合细菌增殖和有机酸去除率比较

- 好气黑暗菌体得率
- △—△—△厌气光照菌体得率
- 好气黑暗有机酸去除率
- △---△---△厌气光照有机酸去除率

本试验选择的菌株均为兼性菌,它们能在厌气光照和好气黑暗条件下,分别以光能

异养和好气异养不同的代谢形式生活,从图 1 可看到光合细菌在好气黑暗条件下的生长速度和对有机酸的去除率比厌气光照条件下快和高。

2. 在上述厌气光照和好气黑暗不同环境下,以灭菌后废液为基质,接种混合菌株(接种量 20ml 菌液/l),测定 660nm 处的 OD 值来代表其生长速度(因 660nm 处受菌体色素本身吸收光谱干扰较小),如图 2。

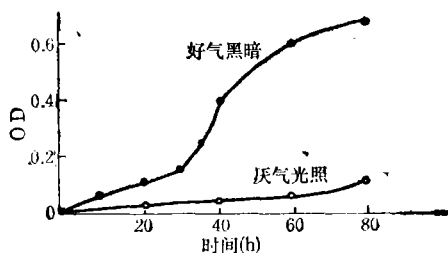


图 2 PBS 在不同环境条件下的生长速度

图 2 表明,从培养开始至培养后 60h,在黑暗好气条件下 PSB 生长速度远高于厌气光照条件下的生长速度。

三、处理工艺及流程

经粗滤,除去纤维等大部份固形物后的牛粪尿稀释废液曝气 24 小时,在异养菌作用下,废液中的大分子有机物降解为光合细菌可利用的氨基酸、挥发性有机酸等小分子化合物,可溶化的废液在厌气情况下自然沉降数小时后,其上清液依次流过 PSB No. 1、No. 2、No. 3 处理槽。各光合细菌通过曝气装置调节充气量,使 No. 1 槽溶解氧维持在 0.1ppm, No. 2 槽在 0.25 ppm, No. 3 槽在 0.4ppm 左右。从 No. 3 处理槽流出的 20% 废液在返送槽低溶氧(小于 0.05ppm)、强光照(3000lx 以上)环境中停留一天,作为返送液持续流入 No.1 处理槽。根据情况,种子槽可向返送槽补充少量新鲜菌液,使返送液注入 No. 1 处理槽时,含有高活性菌种 5×10^8 个/ml 以上,以确保 No. 1 处理槽中光合

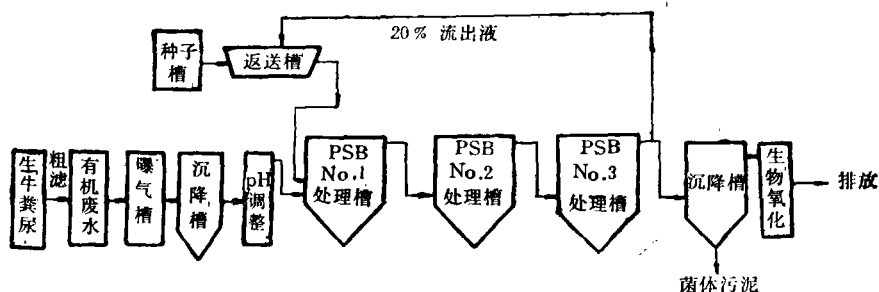


图3 PSB法工艺流程图

细菌为优势菌。

由 No.3 处理槽流出的其余废液，经沉淀后收获的菌体污泥可作饲料或有机肥料。上清液经生物氧化处理后排放。

四、处理结果

生牛粪尿中含有大量固形物，其蒸发残留量达 15—17 万 ppm，COD、BOD 也达数万 ppm。粗滤后的牛粪尿稀释液中含有大量有机物，经曝气消化后 COD 降至 16000

ppm 左右，BOD 约 11000 ppm 左右。其 BOD 的主要构成，是挥发性有机酸（其中乙酸占 75%，丙酸 15%，丁酸 5—10% 左右）。它们是光合细菌利用的极好基质，所以经光合细菌 72 小时处理后，BOD 迅速降至 700 ppm 左右，降解率达 93% 以上（见表 6）。

经 PSB 处理后的废液，再经生物氧化处理，BOD 可降至 30ppm 以下，达到排放要求。上述工艺每天处理废水量为 PSB 处理槽总容量的 1/3，BOD 单位容积负荷率达

表 6 PSB 法处理牛粪尿的结果

单位：ppm

处理条件	pH	COD _{Cr}	TOC	BOD ₅	J-N	JUA
消化后废液	8.5 → 7.0	15900	5100	10890	635	3150
PSB 处理 1 天后	8.0	8290	2711	5662	430	1347
PSB 处理 2 天后	8.4	3155	1201	2161	276	433
PSB 处理 3 天后	8.6	1050	644	719	148	105
生物氧化沉淀后	7.0	100	—	28	75	—

5kg/m³/d 左右。

五、讨 论

通过以下几方面工艺的改进，废水处理效率得到较大提高。

1. 菌种的选择：原工艺^[10]中主要是用 PSB 1 号菌株作为处理菌种，对于混合菌株是否能提高废水处理效率的问题未作探讨。由于废水成份极其复杂，单一菌株对某些成份的利用往往是不充分的，而混合菌株中各菌株的营养要求和代谢方式各有不同，对有

机物的利用也是多种多样的^[11]。因此，正如实验结果表明的那样，混合菌株对废水的降解效果比单一菌株要好。在实际废水处理系统中，对微生物菌群分析发现其中 PSB 也是有许多菌种组成的^[11]。目前日本所用的废水实际处理菌液由 15 种活性菌株混合而成，其中包括了具有高脱氮、脱磷活性的菌株。我们掌握的菌株还不多，现正致力分离和引进高活性菌种，来提高废水处理效率。

2. 本试验采用好气可溶化处理，可溶化 1 天废水中有机挥发酸可达 3000ppm 左右，

可溶化程度比较彻底,而原工艺所采用的厌氧消化,可溶化较彻底需一星期以上。消化 1 天时间,废水中有机挥发酸才 1000ppm 左右,这样很多大分子有机物未曾降解就进入 PSB 处理槽。这些物质 PSB 不能利用,而其他异养菌利用这些有机物大量增殖,影响了 PSB 的生长优势,造成处理系统运转不稳定的结果。

3. 对 PSB 来说,要保证其优势生长,溶解氧浓度是一个十分重要的环境因素。废水中溶氧量过小,不利于 PSB 的呼吸代谢,影响它们对有机物摄取速度,而且兼性厌氧菌过多繁殖。如废水中氧浓度过高对 PSB 活性有影响,好气性异养菌及原生动物大量繁殖,大大减少了 PSB 的活性和数量。原工艺^[10]虽然提出了好氧处理原则,但未明确溶解氧确切范围。本试验结果表明溶解氧在 0.1—0.4ppm 之间,较有利于 PSB 优势生长,一般在废水中以 1l 空气/1l 容积·h 曝气量即可。

4. 本试验提出低溶解氧、强光照、返送培养的活化环境。通过返送培养,抑制和减少了好气性杂菌的活性和数量,提高了光合细菌的活性,使光合细菌的绝对数量及在微生物总数中的相对比例大大提高,如表 7 所示。

表 7 各级 PSB 处理槽中光合细菌占有比例

各级 PSB 处理槽	PSB No. 1	PSB No. 2	PSB No. 3
总异养菌数(个/ml)	14.7×10^8	13.4×10^8	10.5×10^8
PSB 数(个/ml)	5.4×10^8	1.1×10^8	3.47×10^7
PSB 数 总异养菌数 (%)	37%	8.2%	3.3%

PSB No. 1 处理槽高活性菌种达 5×10^8 个/ml 以上,比原工艺 No.1 处理槽中 PSB 浓度 1×10^8 个/ml 要高得多。

由于上述几方面的改进,保证了光合细菌在处理槽中的优势生长,废水的水力滞留时间从原工艺^[10] 5 天减少到 3 天, BOD 单位容积负荷量从原工艺 $1.5—2\text{kg/m}^3/\text{d}$ 提高

到 $5\text{kg/m}^3/\text{d}$ 运转体系效果良好,结果十分稳定。

5. 关于 PSB 法和副产物菌体的利用

每一种废水处理法总有一定局限性。光合细菌处理法要处理 BOD 数万 ppm 以上的废水或者处理后的废水要达到国家排放标准是有困难的。因此在同样基建、运转费用及占地面积条件下,根据废水的性质,把 PSB 法用于厌氧消化后阶段或活性污泥法的前阶段,可以把仅用这些传统方法的处理能力增加 2 倍左右^[11]。

另外 PSB 法的副产物菌体污泥是极有开发价值的动物蛋白饲料及添加剂。日本已有光合细菌浓缩培养液称“PSBio”商品出售,这种产品添加于鱼饵料中可起到防止鱼病发生、促进鱼类生长的作用,有很大的经济效益。另外,作为鸡、猪的蛋白饲料,农业上用于改良土壤性质,提高农作物品质与产量也都有报道^[16]。我们把光合细菌干粉添加于蛋鸡饲料中(占 1%),已看到产蛋率、蛋黄色素明显增加。与有机肥混合后施于土壤,发现 PSB 与放线菌共生,对致病的丝状菌有抑制作用。这些工作刚开始,还有待深入研究。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, M. et al., *J. Sci. Soil Manure*, **37**, 477 (1966).
- [2] Pfennig, N., *Annual Rev. Microbiol.*, **21**, 285 (1967).
- [3] Siefert, E., *Applied and Environmental Microbiol.*, **35**, 38 (1978).
- [4] Kobayashi, M., *J. Fermentation Technol.*, **49**, 817 (1971).
- [5] 小林正泰, 发酵と工業, **36**(9), 753—766(1978).
- [6] 泽田晴男, 发酵と工業, **36**(9), 744—752(1978).
- [7] Kilamura, H., *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **30**, 197—210 (1984).
- [8] Kobayashi, H. A. and Mah, R. A., *Water Research*, **17**(5), 579—587 (1983).
- [9] 北村博等, 光合细菌, 112—120 页, 株式会社学会出版ヤンター, 東京, 1984 年。
- [10] 朱章玉等, 上海交通大学学报, **6**, 22—31(1985).
- [11] Weaver, P. F. et al., *Arch. Microbiol.*, **105**, 207—216 (1975).
- [12] 吴永强等, 微生物学通报, **11**(1), 17—21(1984).

- [13] Pfennig, N. and Truper, H. G., *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, Buchanan, R. E. and Gibbons, N. E. Eds, 8th ed., pp. 74—64, Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1974.
- [14] Hiraishi, A. and Kitamura, H., *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 50(11), 1929 (1984).
- [15] Kitamura, H. et al., *Animal Waste Treatment and Utilization*, p. 343, Council for Agricultural Planning and Development, Tokyo, 1980.
- [16] 小林达治、北村博, 光合细菌, 340—350 页, 日本微生物学会, 东京, 1984 年。

煤矸石-聚氯乙烯复合塑料研究初探

王 磊

(山东省分析测试中心)

煤矸石(以下简称为矸石)属于粘土类矿物质,它主要是由铝、铁、硅酸盐的酸性矿物质所组成。目前我国大约有 10 亿吨的积存,并且每年还将产出矸石 1 亿吨,不仅占用了大量农田,而且由于自燃严重地污染了环境。国内外主要采用的处理方法有回收煤炭、烧沸腾炉、制水泥、制砖、提取碱式氯化铝等,与聚氯乙烯混合炼制复合塑料属首次尝试。

一、矸石-聚氯乙烯塑料的制备过程

将矸石粉碎成小于 200 目的颗粒,然后与 PVC 树脂、增塑剂等其它原料按一定比例混合均匀,经捏合、造粒、挤压等几道工序即可生产出不同型号的塑料管和全塑鞋。

二、矸石-聚氯乙烯塑料制品的测试结果

以塑料管和全塑鞋的各项测试结果为例,见表 1、2。

三、矸石-聚氯乙烯复合材料抗老化特性

聚氯乙烯是不对称的链状线型大分子,由 C—C 键、C—H 键和 C—Cl 键组成。这些化学键键能的强弱直接影响着聚合物的稳定性。根据键参数计算 C—Cl 键最不稳定,当受热、光作用时, C—Cl 的氯受激发, C—Cl 键断裂生成 HCl 脱出,使聚合物分子键上生成不饱和二烯结构的共轭双键,发生裂

表 1 矸石-聚氯乙烯硬质塑料管性能

性 能		$\phi 3''$	$\phi 2''$
比重 (g/cm^3)		1.3	1.3
61°C 液压 (kg/cm^2)		131	133
19°C 液压 (kg/cm^2)		371	384
尺寸变化率 (%)	BD	0.5	2.2
	BL	-0.82	1.5
腐蚀度 (g/m^2)	HCl	-27.67	-13.47
	H ₂ SO ₄	-2.94	-0.61
	NaOH	+2.88	+0.58
	HNO ₃	-41.15	-16.42

表 2 矸石-聚氯乙烯全塑鞋性能

性 能	1	2
比重 (g/cm^3)	1.3	1.3
硬度(邵氏)	74	64
伸长率(%)	337.6	299.2
扯断力(kg/cm^2)	105.1	52.2
加热损失率(%)	8.0	8.73

解反应,从而加速聚氯乙烯的老化。

为提高聚氯乙烯中 C—Cl 键结构的稳定性,工艺上主要使用三盐基性硫酸铅、二盐基性亚磷酸铅和硅酸铅等稳定剂^[1]。

炼制矸石-聚氯乙烯复合塑料,不加或少