

治理技术

海藻酸钠和聚乙烯醇作为固定化微生物包埋剂的研究*

吴晓磊 刘建广** 黄霞 俞毓馨

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 分别以海藻酸钠和聚乙烯醇为包埋剂,包埋固定微生物,采用正交试验法,以固定化微生物对 TOC 的去除率为主要指标,强度为辅助指标,确定包埋条件,并对其性能进行比较。研究表明,用聚乙烯醇为包埋剂的固定化小球强度及稳定性比用海藻酸钠的高,较适用于废水处理,但其传质性能有待进一步改善。

关键词 固定化微生物,包埋剂,海藻酸钠,聚乙烯醇。

应用固定化微生物处理废水是近年来发展的废水处理技术。大量的研究表明这种新技术与传统生物处理法相比,具有生物量高、优势菌种明显、处理效率高、处理装置占地少,产泥量少等优点^[1]。在各种微生物的固定化方法中,尤其以利用高聚物在形成凝胶的过程中,将微生物包埋在其内部的包埋法,以上优点更为突出^[2]。在包埋法固定化微生物(简称固定化微生物)技术中,首先是选择合适的包埋剂及包埋条件。适用于废水处理的包埋剂应满足:在固定化过程中,微生物活性丧失少;固定成球后,机械强度高,传质性能好,性质稳定等^[3]。据报道^[4-6],所用的包埋剂主要有:琼脂,丙烯酰胺,海藻酸钠,明胶,几丁质及聚乙烯醇(简称 PVA)等^[5]。针对废水处理的实际情况,一般认为海藻酸钠及 PVA 是比较合适的包埋剂。但用这两种物质作为包埋剂形成的固定化微生物的性质及适宜包埋条件的研究还不够细致深入。

针对上述情况,本文分别以海藻酸钠和 PVA 为包埋剂,采用正交试验法,以固定化微生物的 TOC 去除效率为主要指标,强度为辅助指标,确定其适宜的包埋条件。并对形成的这两种固定化微生物小球的性质差异进行了比较。

1. 实验材料和方法

1.1 材料

(1) 包埋剂 PVA(工业用,1799 F 型,北京有机化工厂);海藻酸钠(工业用,上海化学试剂站分装厂)。

(2) 交联剂 硼酸(分析纯,北京红星化工厂); CaCl_2 (分析纯,北京市新光化学试剂厂)。

1.2 试验方法

(1) 固定化微生物小球的制备 固定化微生物小球制备流程见图 1。

海藻酸钠在 CaCl_2 溶液中形成海藻酸钙凝胶小球(简称 CA 球);PVA 在硼酸溶液中形成 PVA 凝胶小球(简称 PVA 球)。活性污泥经 3000rpm 离心 15min 浓缩。

(2) TOC 去除效率的测定 将按图 1 中 A、B、C、D 值一定的组合所得到的固定化微生物小球,依其与废水体积比为 1:20 加入到体积为 200ml, TOC 分别为 130mg/L 和 290mg/L^[6] 的自配葡萄糖废水中,作用一定时间后,取少量

* 本研究属自然科学基金项目

** 现在山东建筑工程学院

1992 年 8 月 24 日收到修改稿

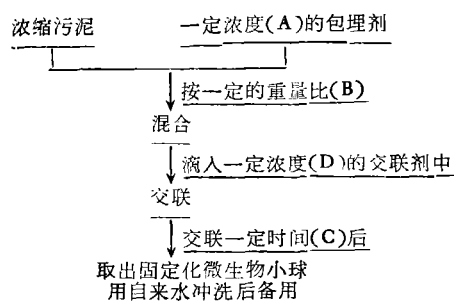


图 1 固定化微生物制备流程

溶液,用 TOC 分析仪测定 TOC 值。

(3) 固定化球的强度试验 将按图 1 制备好的固定化微生物小球放入充足的营养液中,在恒温振荡器中,以较高的速度振荡,观察球的破损情况。同时还将固定化微生物小球放入 100 ml 大注射器中,加一定的压力,观察球的破损情况,来判断固定化小球的相对强度。

(4) 固定化球传质性能的测定 选择数量相同,粒径大小相同的 CA 球和 PVA 球两种,分别放入等量的惰性红墨水中,定时观察红墨水进入各种粒径小球的情况,以此为指标定性判断固定化微生物小球的传质性能。

(5) 正交试验 试验条件有:包埋剂浓度

(A),浓缩污泥与包埋剂溶液的重量比(简称包泥量 B),交联时间(C)及交联剂浓度(D)。在预备实验时,确定了能够形成一定强度的固定化微生物小球的各因素的取值范围如表 1。

由于所涉及的因素较多,为了能更科学地考察各因素之间的相互影响及各因素变化对固定化微生物性能综合影响,在错综复杂的影响因素中抓住主要矛盾,本研究采用了正交试验法^[7]。

根据表 1,选用了 4 因子 3 水平正交试验。各因子水平如表 2。

4 因子 3 水平正交试验各因子水平组合设计如表 3。

2 实验结果与讨论

2.1 CA 球的适宜包埋条件

(1) TOC 降解效率 按表 3 所示各正交试验条件制备的各种固定化微生物小球对葡萄糖废水(自配)的 TOC 降解率,绘制 TOC 降解曲线,利用正交试验的直观分析法,对其结果进行解析,得出 4 个因子对 TOC 去除的影响大小顺序是:海藻酸钠浓度,包泥量,交联时间及

表 1 各因素的取值范围

包埋剂		包泥量 B	交联剂		交联时间(h) C
种 类	浓度(%) A		种 类	浓度(%) D	
海藻酸钠	1—4	1:2—2:1	CaCl ₂	1—3	>10
PVA	7.5—25	1:2—2:1	硼酸	饱和	>16

表 2 正交试验各因子水平

包埋剂	因子水平	因 子			
		A	B	C	D
海藻酸钠	1	1	1:1	10	1
	2	2	2:1	18	2
	3	3	1:2	24	4
PVA	1	10	1:1	16	饱和
	2	15	2:1	24	饱和
	3	20	1:2	32	饱和

注:表中 A、B、C、D 所表示的各因子名称及单位同表 1(下同)。

表 3 正交试验条件设计(因子水平)

因子代号	试 验 组 号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	1	1	1	2	2	2	3	3	3
B	1	2	3	1	2	3	1	2	3
C	1	2	3	2	3	1	3	1	2
D	1	2	3	2	1	2	2	3	1

CaCl₂ 浓度。

各因子的不同水平取值对 TOC 去除率影响如图 2。

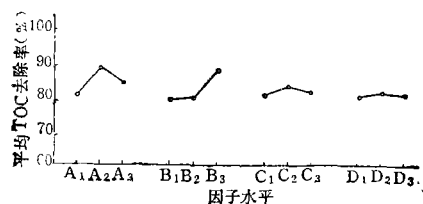


图 2 各因子水平对 TOC 去除率的影响

图 2 中, A₁, A₂, A₃ 分别代表了因子 A 的 3 个水平(B、C、D 情况与此相同,下同)。

从图 2 可以看出,除了包泥量外,其他 3 个因子的 2、3 水平值对 TOC 降解率影响不大,表现为具有一个适宜的范围。

以此为指标时,确定的以海藻酸钠为包埋剂的适宜包埋条件如表 4。

表 4 CA 球的适宜包埋条件

项 目	以 TOC 去除率为指标	以强度为指标	综合考虑
海藻酸钠浓度(A)	2%—3%	A、C、D 越大	3%
包泥量(B)	1:2	越有利	1:2
交联时间(C)	18—24h	B 越小越	24h
CaCl ₂ 浓度(D)	2%—4%	有利	4%

2) CA 球强度 CA 球强度实验结果表明,海藻酸钠及 CaCl₂ 浓度在成球范围内越大,球机械强度越高;包泥量越小,交联时间越长,球强度越高。

综合(1),(2)两种情况,最终确定的 CA 球的适宜条件如表 4。

2.2 PVA 球的适宜包埋条件

(1) TOC 降解率 与 CA 球处理方法相

同,得出 PVA 球中影响 TOC 去除率的因子(因硼酸饱和,故不考虑)顺序为: PVA 浓度,包泥量,交联时间。图 3 表明了各因子水平对 TOC 去除率的影响。

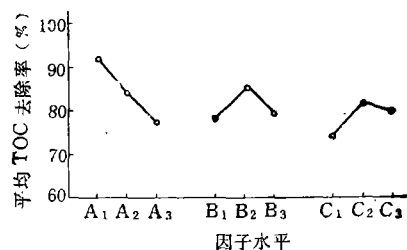


图 3 PVA 球中各因子水平对 TOC 去除率的影响

从图 3 中可以看出, PVA 浓度越大,越不利于 TOC 去除,而包泥量及交联时间的最优取值分别为 1:1 及 24h。

以此为指标时,确定的 PVA 球适宜的包埋条件如表 5。

表 5 PVA 球的适宜包埋条件

项 目	以 TOC 去除率为指标	以强度为指标	综合考虑
PVA 浓度(A)	10%	各因子影响	10%
包泥量(B)	1:1		1:1
交联时间(C)	24h	不大	24h

(2) PVA 球强度指标 PVA 球的强度实验表明: 在成球范围内, PVA 浓度等 3 因子水平变化对强度影响不大。但 PVA 浓度大,球弹性好,反之则球易变形,但均不破碎。

综合(1),(2),最终确定的 PVA 球适宜包埋条件如表 5。

2.3 两种固定化微生物小球的性能比较

(1) TOC 去除效率比较 以最适包埋条

件制备的 CA 球及 PVA 球进行 TOC 降解实验,在进水 TOC 分别为 130 mg/L 和 290 mg/L 的情况下,从图 4 和图 5 可见:固定化微生物对水中 TOC 处理效率均优于未包埋的活性污泥。在高负荷的情况下,这种优势更为明显。在低负荷情况下,CA 球的 TOC 去除率优于 PVA 球,而在高负荷情况下,则正好相反。这种现象可在传质实验中得到较好的解释。

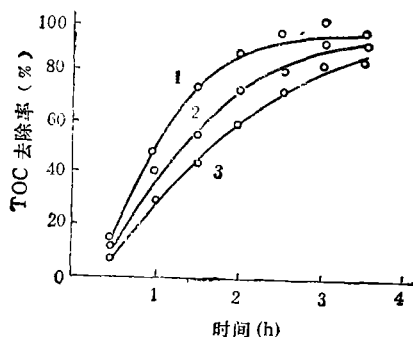


图 4 TOC 降解曲线(进水 TOC 130mg/L)
1. CA 球 2. PVA 球 3. 未包埋的活性污泥

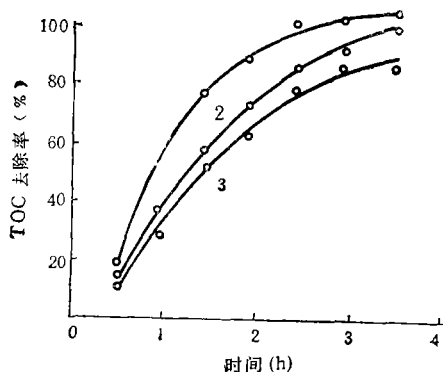


图 5 TOC 降解曲线(进水 TOC 290mg/L)
1. PVA 球 2. CA 球 3. 未包埋的活性污泥

(2) 强度及稳定性比较 强度试验结果表明, PVA 球的强度明显高于 CA 球, 这是因为 PVA 分子链较长, 并且其与硼酸交联后形成的凝胶稳定。而海藻酸钠制剂一般不很纯, 其与 CaCl_2 交联形成的海藻酸钙凝胶很容易受溶液中争夺钙的阴离子(例如 PO_4^{3-})的影响而使凝胶不稳定。改变溶液的 pH 值, 观察 CA 球变化情况, 当 $\text{pH} \leq 7$ 时, CA 球可稳定 1 个

月左右, 当 $\text{pH} > 10$ 时, CA 球立刻破碎溶解。而这些因素对 PVA 球影响甚微。

由于废水成分的复杂、多样性及水质的不稳定性, 保持 CA 球的稳定及强度成了 CA 球用于废水处理的关键。

(3) 传质性能比较 在相同时间内, 用肉眼观察红墨水传入相同粒径的两种固定化微生物小球的深度及颜色深浅, 在放入红墨水 30 min 后, 各种 CA 球中心几乎全部变红; 而 PVA 球只有部分变红, 直到 120 min 后才全部变红, 而且有的球中心颜色很浅。说明 CA 球传质性能优于 PVA 球。根据以前的研究, CA 球和 PVA 球均具有多孔微细结构, 但 PVA 球球壳比 CA 球厚, 致使传质性能欠佳。

对不同包埋条件的 CA 球来说, 各种因素(包括球粒径的大小)的变化对传质影响不大, 只是相对来说, 海藻酸钠浓度越大, 吸附性能越好。对 PVA 球来说, PVA 浓度越大, 交联时间越长, 凝胶越紧密, 孔径越小, 越不利于传质。这种情况可解释图 3 中 PVA 浓度越大, TOC 降解率越低的现象。因而, 球粒径越大, 传质到球中心越不容易。

从图 4 和图 5 结果可认为, 由于 CA 球表层有一定的杂质离子, 其表层亲水性较 PVA 球表层的疏水性不利于吸附水中的有机物。当废水中有机物浓度较低时, 传质对有机物的去除起主要作用, 表现出图 4 的现象。当废水中有机物浓度较高时, 吸附对有机物去除的作用加大, 而在这种情况下, 由于溶液中 PO_4^{3-} 的增多, CA 球不稳定性加大。此时 PVA 球对 TOC 的降解优于 CA 球(见图 5)。

3 结论

(1) 采用正交试验法, 以固定化微生物的 TOC 去除效率为主要指标, 参考强度指标, 确定 CA 球和 PVA 球的适宜包埋条件, 见表 6。

(2) CA 球的传质性能优于 PVA 球, 但吸附性能不及 PVA 球。在低负荷下, CA 球
(下转第 77 页)

有机氯样品氢化后的体积。

有机氯样品氢化后的气体体积被吸收液吸收后,对吸收液体积增减无影响,所以 E_2 可用下式表示:

$$\begin{aligned} E_2 &= K - S \log \frac{a_s V_s + a_x}{V_s} \\ &= K - S \log \left(a_s + \frac{a_x}{V_s} \right) \quad (3) \end{aligned}$$

氯化氢吸收前后的电位差为:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_1 - E_2) \\ &= -S \log a_s + S \log \left(a_s + \frac{a_x}{V_s} \right) \\ &= S \log \left(1 + \frac{a_x}{a_s V_s} \right) \end{aligned}$$

样品中氯离子活度与氯电极电位 ΔE 和吸收液中的氯离子活度、体积关系为:

$$a_x = a_s V_s [\text{Antilog}(\Delta E/S) - 1]$$

在实验中控制溶液的离子强度,可用浓度 mol 代替活度 a 。

被测氯离子浓度与 $\Delta E/S$ 的反对数成线性关系,应用反对数转换器可以方便地得出氯离子的浓度值。

使用目前市售的氯离子选择电极, $1 \times 10^{-5} \text{mol}$ 的氯化钠吸收液虽然检出下限低,但测定的稳定性较 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的氯化钠吸收液差,所以实验选用 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的氯化钠作为吸收液。

(上接第 31 页)

表 6 CA 球和 PVA 球的适宜包埋条件

包埋剂	包埋剂浓度 A(%)	包泥量 B	交联时间 C(h)	交联剂浓度 D(%)
海藻酸钠	3	1:2	24	4
PVA	10	1:1	24	饱和

的 TOC 去除效率高于 PVA 球,但在高负荷下, PVA 球的 TOC 去除效率高于 CA 球。

(3) PVA 球的强度及稳定性高于 CA 球。

综上所述,考虑到固定化小球应能在废水处理中长期连续使用,以使整个废水处理系统经济、实用, PVA 是较合适的固定化微生物包

3.6 检出下限、精密度和线性范围的测定

以 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 氯化钠作为吸收液,流速 $0.6 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 氢气流速 $40 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 汽化室、色谱柱、氢化管温度分别升到 200°C 、 185°C 和 900°C , 测定了 γ -六六六、三氯甲烷和四氯化碳。检出下限分别为 $2.6 \times 10^{-10} \text{mol}$; $1.8 \times 10^{-10} \text{mol}$; $1.0 \times 10^{-10} \text{mol}$ 。在同一条件下多次测量同一浓度的 γ -六六六,其峰面积 (mm^2) 测定值为 43.5, 45.0 ($\times 2$)、45.0、42.0、46.0, 平均值为 44.5, 标准偏差为 1.50, 相对标准偏差为 3.4%。 γ -六六六的线性范围为 2.6×10^{-10} — $9.8 \times 10^{-10} \text{mol}$ 。

4 结论

氯离子选择电极作为气相色谱的检测器测定有机氯,具有设备简单,运行稳定性好,灵敏度和精密度较高,线性范围较宽,不受微量水分干扰等优点。并且能够通过很方便地更换不同种类的离子选择电极,测定含有相应元素的有机化合物,为扩大气相色谱的应用范围提供了一条价廉和简便的途径。

参 考 文 献

- 1 陈小明、孔振芳、刘均凯. 理化检验. 1990, 26(5): 264
- 2 T Kojima et al. Anal. Chim. Acta. 1978, 101(2): 273
- 3 T Kojima et al. Talanta. 1972, 19(4): 539
- 4 濑尾義光, 分析化学(日). 1988, 37(1): 5

埋剂。但其传质性能欠佳,需进一步改善。CA 球的主要缺点是强度及稳定性不够,必须改善加强后,才能长期应用于废水处理中。

参 考 文 献

- 1 Steven F Karel et al. Chem. Eng. Sci. 1985, 40(8) 1321
- 2 陈驹声等. 固定化酶理论和应用. 北京: 轻工业出版社, 1987: 150
- 3 郭杰炎等. 微生物酶. 北京: 科学出版社, 1986: 181
- 4 Martinse A et al. Biotechnol. Bioeng. 1989. 30: 79.
- 5 Lim F et al. Sci. 1980, 210: 908
- 6 北京市政设计院主编. 给水排水手册——第 5 册(城市排水). 北京: 建筑工业出版社, 1985: 208
- 7 林德光. 生物统计的数学原理. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1982: 335

Chin. J. Environ. Sci., **14**(2), 1993, pp 16—19

Because of too many unknown factors in the propagation of noise, the prediction of noise distribution by using conventional physical model is not very accurate at distant observation-points from sound source. A gray system model for the prediction of noise propagation given in this paper was proposed. At first the general GM(1,1) model describing one-dimensional distribution of physical parameters in non-intrinsic grey system is given, then the initial data are produced by computer simulation in the effective scope of the model, finally, the prediction data of gray model are obtained. The predicted results of GM(1,1) method at distant observation points are more accordant with measured data than those obtained with by computer simulation.

Key words: traffic noise, noise distribution, gray system model.

Oxidation of SO_2 on the Surface of Particles in the Atmosphere. Zhu Lianxi, Jiang Wenju et al. (Dep. of Environ. Sci. and Eng. Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 20—24

The oxidation of SO_2 on the surface of seven kinds of single particles, four kinds of fly ashes from different sources and six air particle samples from different cities were studied. The ability of the oxidants to accelerate the oxidation of SO_2 is in the following order: $\text{MnO}_2 > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2$. The oxidation ability of fly ashes is closely related to the content of strong oxidants and alkaline compounds in the particles. The order of the sources of particles in their ability to accelerate the oxidation of SO_2 is metallurgical fly ash > civilian use coal fly ash > building material fly ash > industry use coal fly ash. For air particle samples at different cities in Sichuan, the order is: Yibin > Zigong > Chongqing > Emeshan > Leshan > Chengdu. This results provide scientific basis for understanding the causes of Sichuan acid rain and countermeasure for acid rain control.

Key words: SO_2 , acid rain, surface oxidation,

SO_2 .

Study on Combined Effects of High Dosages of Selenium and Cadmium Fed to Rats on GSH-px Activities in Blood and Tissues. Lu Wenqing, Yang Chengfeng et al. (Dept. of Environ. Health, Tongji Medical University, Wuhan 430030): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 25—27

The artificial synthesis diets were fed to SD rats for 12 weeks to examine the combined effects of high dosages of selenium (5.5mg/kg) and cadmium (20.4 mg/kg) on GSH-px activities in blood and tissues (heart, liver, kidney, lung, brain and spleen). The results showed that the blood GSH-px activities of rats fed orally with high dosages of selenium and cadmium together increased significantly, and the decrease in blood GSH-px activities in rats fed orally with a high dosage of selenium or cadmium alone was antagonized. The decreases in GSH-px activities of liver, kidney, lung and spleen due to feeding orally with a high dosage of selenium or cadmium alone were antagonized by feeding orally with high dosages of selenium and cadmium simultaneously. But the administering orally with high dosages of selenium and cadmium led to a significant decrease in GSH-px activities in rats brain.

Key words: selenium, cadmium, GSH-px activity, rat toxicological experiment.

Study on Sodium Alginate and Polyvinyl Alcohol as Entrapping Agents. Wu Xiaolei, Liu Jianguang et al. (Dept. of Environ. Eng. Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 28—31

In this study, two materials, namely, sodium alginate and polyvinyl alcohol (PVA) were used as entrapping agents to produce immobilized microbial beads. Through orthogonal test, the optimal conditions of entrapping were determined for the two agents by using TOC removal efficiency as the primary criterion and bead strength as the auxiliary criterion. Comparisons were also made between

ween the properties of the two kinds of immobilized microbial beads. It was observed that the beads made from PVA have higher stability and strength than those made from sodium alginate, and are more suitable for wastewater treatment. However, their mass diffusivity should be improved.

Key words: entrapping agent, immobilized microbe beads sodium alginate, PVA.

Studies on Treatment Techniques of Wastewater from Organo-phosphorus Pesticide Production. Luo Qifang, Zhang Xiaohu et al. (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical University, Wuhan 430030): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 32—34

Treatment techniques of wastewater from production of organo-phosphorus pesticides with cyclic structure such as Methyl-ISP etc. were studied. Results show that removal rates of COD_{cr} and organo-phosphorus were 59.6% and 91.3%, respectively, and the ratio of $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ could be increased from 0.12 to 0.46 by wet oxidation method when operating pressure was 0.5—0.6 MPa (150—160°C), PH value was 2, and HRT is 1h. Removal rate of respective COD_{cr} was 76.0% and 82.1% for activated sludge aeration and biological activated carbon process when the diluted mixing wastewater is disposed directly under selected conditions. If the diluted mixing wastewater is disposed by biological processes after wet oxidation, removal rate of COD_{cr} could be increased by about 10% under the same conditions.

Key words: wastewater, organo-phosphorus pesticides, wet oxidation, biological treatment.

Drawing Water to Control Ground Water Pollution from Cr^{6+} . Fu Jinsheng et al. (Anyang Environment Protection Monitoring Station, Anyang 455000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 35—38

Taking the environmental hydrological and geological conditions of an Cr^{6+} polluted urban industrial area into account, A countermeasure, i.e. drawing water from underground in the center of

the area to cut off underground streams, was taken to reduce the level of pollution of ground water from Cr^{6+} . After 6 years practice, the polluted area was reduced from 0.321km² to 0.032km² and the drinking water supply was back to normal.

Key words: ground water pollution, chromium pollution.

Design Methods for Constructed Wetlands—A New Wastewater Treatment Process. Zhu Huichang et al. (Shanghai Light Industry Design Institute, Shanghai 200031) *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 39—43

The constructed wetland is a new wastewater treatment process. Based on the flow status, the constructed wetlands can be divided into surface flow system and subsurface flow system. Basically, the wetlands are plug flow reactor using common reeds or other plant for oxygen transfer. The BOD and SS removal rates can be as high as 85%—95% and about 90%, respectively. The $\text{NH}_3\text{-N}$ and P removal rates can reach about 40%—50%. However, the costs for the construction and operation of the constructed wetlands are 0.1—0.5 of the conventional secondary wastewater treatment processes. The design methods for constructed wetlands are introduced in this paper.

Key words: constructed wetland, surface, flow, subsurface flow.

A Unified Hypothesis for Filamentous Bulking in Activated Sludge Processes. Wang Kaijun (Beijing municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 44—48

Based on the analysis and synthesis of various existing theory and hypothesis for activated sludge bulking, a unified theory for the phenomena was proposed. The theory can satisfactorily explain most of the common bulking phenomena, and hence can be utilized in the control and prevention of sludge bulking. Experiment results show that under the guidance of the theory the SVI of slud-