

自来水厂细菌固定化除锰及其水质条件的研究*

朴真三 李晓鄂 陈亚光 周桐 徐爱军 杨宏
(吉林大学分子生物学系, 长春 130023) (中国市政工程东北设计院, 长春 130021)

摘要 对自来水厂除锰细菌的3种固定化途径进行了实验分析,表明生态平衡的自然固定化能够在短期内高效、稳定地除锰,通过控制运行参数和水质,把滤柱的除锰成熟期缩短为50d。单一菌种的戊二醛交联法固定效果快(2—7d),但除锰时间短;用人工培养基固定混合菌种时发现了“漏锰”现象,探讨了它的机理。对影响细菌除锰和固定化的水质因素,如pH、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 O_2 、 CO_2 、滤速、反冲洗强度、过滤周期等因素进行了实验测试并得到合适的指标,为生产上的应用提供了重要的实验依据。

关键词 细菌,固定化,除锰,水质。

Study on the Mn^{2+} Removal by Immobilized Bacteria and Environmental Factors

Piao Zhensan Li Xiaoe Chen Yaguang
(Department of Molecular Biology, Jilin University, Changchun 130023)

Zhou Tong Xu Aijun Yang Hong
(China North Eastern Municipal Engineering Design Institute, Changchun 130021)

Abstract The three methods of immobilized Mn^{2+} removal bacteria from groundwater were analyzed in this paper. It was showed that bacteria in the water immobilized on the sand themselves by eluting the sand column with groundwater. After mature immobilization for 50 days the sand column could remove Mn^{2+} effectively and stably. A strain of bacteria, which is isolated from the mature sand, is crosslinked by glutaraldehyde for 2—7 days. The sand with the immobilized a strain of bacteria could remove Mn^{2+} from water over two weeks. It was found that the sand column is leaked manganese in the immobilization of the mixed bacteria enriched from the mature sand in different mediums. Dissolved O_2 and CO_2 in the water, pH, Fe^{2+} , Mn^{2+} , filtering velocity and period, the strength of back-wash are critical to the immobilization, and thus, the Mn^{2+} removal of the filters.

Keywords bacteria, immobilization, Mn^{2+} removal, water quality.

目前地下水除锰普遍使用快过滤法(rapid sand filtration)^[1-2]。该法生产成本低,滤池成熟期长。

笔者的工作已经证实,催化 Mn^{2+} 氧化细菌是滤池除锰活性的主要来源,除锰细菌决定滤池的成熟,只有细菌牢固地吸附在滤砂表面时,滤池才能承受较高的滤速而有效地除锰^[3-4]。除锰菌的固定化及其材料的选择(如用廉价的石英砂等)十分重要,它可以缩短滤池的成熟期和大大降低滤料的生产成本。

本工作以石英砂为载体,比较系统地研究对固锰能力很强的单一菌株、混合菌及天然水中多种菌的固定化,并就这些细菌的除锰和固定化所需要的水质条件进行了实验分析,为深入探讨地下水细菌除锰的机理及其应用提供基础资料。

* 国家建设部“八五”科技攻关项目(编号:85-05-02),参加工作的还有吉林大学分子生物学系的李惟和中国市政工程设计院的张杰
朴真三:男,53岁,硕士,教授
收稿日期:1997-08-13

1 材料和方法

1.1 菌种

(1) 从沈阳石佛寺水厂除锰滤砂分离得到的 1 株鞘铁菌 (*Siderocapsa* sp.), 下称单一菌种, 该菌的分离及发酵法见文献 [5].

(2) 以成熟锰砂直接作为细菌来源, 下称混合菌种.

1.2 单一菌种的固定化

(1) 石英砂的处理 将石英砂用自来水冲洗干净, 然后用 0.5g/L FeCl₃ 溶液浸泡至砂表面呈棕黄色.

(2) 混合培养法 在 250ml 三角瓶中加入适量的培养基和石英砂, 接入菌种, 25℃, 摇床培养 (100r/min) 或静置培养 15—30d. 将石英砂取出, 用去离子水小心清洗后填装成滤柱 (内径 2.5cm, 高 60cm, 以下除特别指出外均为此尺寸), 用含锰 1.5mg/L 的地下水淋洗. 测定滤后水含锰量 (过硫酸法).

(3) 饥饿吸附法 用摇床培养 3—5d 的发酵液浸泡石英砂, 静置 15—30d. 石英砂的处理和活性测定见 (2).

(4) 淋洗法 将石英砂填装成滤柱, 用 1/10 浓度的 JFM 培养基淋洗. 平衡 24h 后, 在培养基中接入菌种, 继续淋洗 15d. 测定滤出液中的含锰量 (原子吸收法).

(5) 化学交联法 发酵液离心 (4℃, 3000 × g, 10min), 菌种用 0.5% NaCl 溶液悬浮, 分成 3 份, 分别加入戊二醛至质量分数为 2×10^{-3} , 4×10^{-5} 和 4×10^{-6} , 并迅速与适量石英砂混合, 并不时轻摇反应器. 4h 后, 小心清洗石英砂并装成滤柱. 测定其除锰能力.

1.3 混合菌种的固定化

将石英砂与成熟锰砂混合填装成滤柱, 用培养基淋洗, 使成熟锰砂表面的多种除锰细菌固定在石英砂上. 笔者已经从成熟锰砂表面分离出 7 株除锰菌^[6], 因此把成熟锰砂作为固锰菌的直接来源. 淋洗培养基仍是上面提到的 10% 浓度的 JFM 培养基, 稀释培养基用人工模拟地下水 (见讨论 2.2), 它是用二次去离子无

菌水配制的.

1.4 细菌的自然固定化

将粒径 0.5—1.6mm 的石英砂填装成直径 135mm, 厚 1.2m 的滤柱. 水源水经跌水曝气后流入柱中, 使天然水中大量的、多种除锰细菌自然固定在石英砂表面. 由于水源水经过跌水曝气, 使水温升为 11℃, 溶解 O₂ 增至 4—5mg/L, 还有 CO₂ 20—30mg/L、铁 1—1.5mg/L、Mn²⁺ 0.8—1.2mg/L 和 NH₄⁺、PO₄³⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 等. 除了这些物质外, 水中还生长、繁殖大量的固锰细菌和其它微生物种群. 这样, 在上述天然水的有机和无机环境下, 调整滤速、过滤周期和反冲洗强度等运行参数, 使水中的除锰细菌固定在滤柱的石英砂表面.

1.5 细菌除锰和固定化的水环境分析

对细菌除锰和固定化的水质因素, 如 pH、Fe²⁺、Mn²⁺、DO、CO₂、滤速、反冲洗强度、过滤周期等因素进行了分析测试, 方法见文献 [5].

2 结果与讨论

2.1 单一菌种的人工固定化

(1) 经混合培养法和饥饿吸附法处理后, 石英砂均无除锰能力. 说明这 2 种方法不能将细菌固定在石英砂表面.

(2) 淋洗法 淋洗 7d 后, 滤柱开始出现除锰能力, 但经轻微反冲洗后除锰能力消失. 说明细菌并未有效地固定在石英砂表面, 而是吸附在铁泥 (Fe(OH)₃ 絮状沉淀) 上. 该沉淀被反冲洗掉以后, 细菌同时被冲出滤柱.

(3) 化学交联法 以石英砂为载体, 用低浓度戊二醛交联高浓度鞘铁菌, 使菌体相互联成网状包住石英砂表面. 这种滤柱运行 48h 后, 石英砂表面出现黑褐色沉淀物并具有除锰能力, 在戊二醛浓度为 2.0×10^{-3} 时最为明显. 但是, 化学交联影响了细菌的生理代谢, 使之不能正常增殖, 因此, 其活性只维持 2 周左右.

2.2 混合菌种的人工固定化

为摸索最佳条件, 进行了正交设计实验, 因素与水平见表 1. 人工配制的模拟地下水的成分和含量见表 2.

表 1 正交设计实验

水平	蛋白胨浓度 /g · L ⁻¹	柠檬酸盐浓 度/g · L ⁻¹	[MnSO ₄] /mg · L ⁻¹	生砂	熟砂
1	0	0	1.35	1	20
2	0.005	0.005	2.70	1	10
3	0.05	0.05	4.05	1	5
4	0.50	0.50	5.40	1	3

表 2 人工地下水组成成分/mg · L⁻¹

项目	含量
总铁	1.5
Mn ²⁺	0.9
pH	6.8
DO	1.0—2.0
NaHCO ₃	176.93
NH ₄ Cl	0.124
KNO ₃	0.117
钙	49.70
镁	10.21
磷	0.24

在最初的3—5d,各滤柱均无除锰能力.随后,各滤柱逐渐出现“漏锰”的现象,即流出液中的锰含量高于流入液的锰含量.“漏锰”现象出现的快慢与淋洗培养基中的有机物含量有关.有机物浓度越高,“漏锰”出现得越早.“漏锰”持续10d.

“漏锰”现象应当归因为锰砂表面的锰脱落进入淋洗液.可能是由于某些适于在淋洗培养液中繁殖的微生物迅速增长,破坏了锰砂原有的表面结构,才导致锰的脱落.这一现象反应了滤砂表面微生物群落的复杂性.在“漏锰”以后的15d内滤柱仍不能除锰.

2.3 细菌的自然固定化

运行参数见表3.运行过程中对石英砂上的铁细菌进行计数.开始运行时,即培养初期的石英砂无明显变化.运行50d后,石英砂表面变黑,每g滤砂表面可计到 4.5×10^5 个铁细菌.反冲洗前后滤砂上的细菌数没有明显差别.可见,细菌已稳定地存在于石英砂表面.该滤柱可承受的最大滤速为15—16m/h.

表 3 试验柱运行参数

t/d	滤速 /m · h ⁻¹	过滤周期 /h	反冲洗	
			强度 /L · s ⁻¹ · m ⁻²	t /min
0—30	2.5—3	72—120	10	3
30—50	由4逐渐升至8	48—24	14	4
50—90	由10逐渐升至15	24	16	5

2.4 3种固定化效果的比较分析

单一菌种固定化的优点是固定所需要时间短(2—7d),但不能经受反冲洗强度和保持长久的除锰活性.如果进一步改善菌种的培养和固定化条件,能够延长细菌的除锰活性,戊二醛交联法的改进效果更为明显.

混合菌种固定化的意图在于把成熟锰砂表面的除锰细菌用人工培养基进行繁殖并转移固定在石英砂上,实验证明这种固定难度较大,用人工培养基很难做到这一点.笔者发现的重要漏锰现象,说明了在细菌固定化除锰时必须重视细菌原有的生态环境,否则难以实现预期的固锰效果.

与上述二种固定化相比,细菌自然固定化的效果最为显著.通过调控有关运行参数可大大促进滤砂的成熟.本次实验中石英砂滤柱成熟只需50d,而为本实验提供水样和除锰滤料的沈阳石佛寺水厂的锰砂滤池的成熟则需要6个月以上,且大量使用价格昂贵的锰砂.由此可见,缩短成熟期和改用石英砂滤料的意义很大.从微生物生态学角度分析,自然固定化方法的优越性在于它较好地保证了至今还难以把握的天然水中包括固锰菌在内的所有微生物种群的平衡关系,并通过调控运行参数为这些微生物提供了良好的代谢环境,所以实验取得了较为满意的结果.

2.5 细菌除锰和固定化的水质条件

为了提高天然水细菌除锰和固定化的效果必须研究其水质条件,表4列出了本实验结果.所列的pH、Fe²⁺、Mn²⁺、DO和CO₂都是固锰菌生理代谢所必需的因素.细菌除锰的pH范围较广,在pH4—8时有90%以上的除锰率(图1),而pH6.8时除锰率为100%.细菌在Fe²⁺

存在时才能固锰,图 2 表示 Fe^{2+} 浓度为 0—1.2mg/L 时的除锰率,当 Fe^{2+} 浓度大于 0.4mg/L 时除锰率在 99% 以上. Mn^{2+} 可诱导细菌的催化活性,使水中的 Mn^{2+} 氧化成高价锰,表 5 的结果说明了这一点. 实验表明,DO 和 CO_2 分别控制在 4—5mg/L 和 20—30mg/L 为好. 过多的 DO 将降低水中 Fe^{2+} , 从而减少化能自养菌的能量来源,细菌除锰和固定化的

效果随之下降. 影响细菌固定化的其它因素还有滤速,在培养阶段应低滤速下运行,随着运转时间的延长和出水水质的改善而逐渐增大,严禁突然增大流速,平均滤速每次提升不宜超过 1m/h. 在培养初期细菌数量较少,冲洗强度太大,会把截留在滤池中的铁细菌冲掉,使滤料成熟期延长. 过滤周期太短、冲洗频繁,不利于细菌的截留;过滤周期太长,滤池表面截留的铁泥

表 4 细菌除锰和固定化的水质分析/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

水质因素	pH	Fe^{2+} 含量	Mn^{2+} 含量	DO	CO_2 含量	滤速 $/\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	反冲洗强度 $/\text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	过滤周期 $/\text{h}$
适应范围	4—8	0.4—1.2	0.5—1.2	4—5	20—30	2.5—15	10—16	24—120

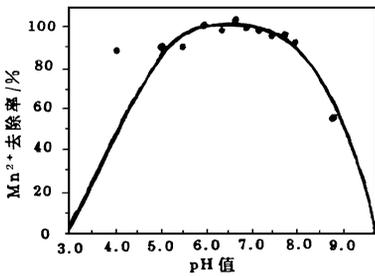


图 1 细菌除锰与 pH 值的关系

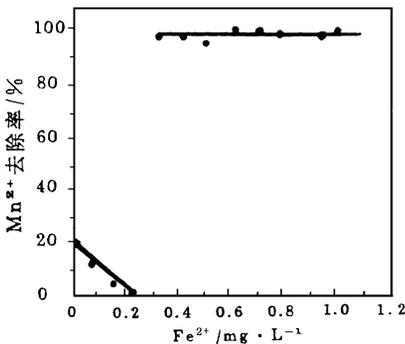


图 2 细菌除锰与 Fe^{2+} 的关系

太多,影响滤池出水水质的过滤速度. 所以在培养阶段,过滤周期不能超过 5d,而且采用长短周期交替运行的办法.

表 5 水中 Mn^{2+} 诱导固锰菌催化活性/ $\text{nmol} \cdot 24\text{h}^{-1}$

培养基	细菌样品		
	1	2	3
含 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$	120	140	110
不含 Mn^{2+}	未检出	未检出	未检出

参 考 文 献

- 1 李圭白,刘超. 地下水除铁除锰(第二版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1989: 79—92
- 2 Vandenaebale JD, De Beer et al. . Manganese Oxidation by Microbial Consortia from Sand Filters. *Micro. Ecol.*, 1993, **24**: 91—108
- 3 鲍志戎,李惟等. 自来水厂锰滤料的催化活性分析. *环境科学*, 1997, **18**(1): 38—41
- 4 朴真三,鲍志戎等. 自来水厂除锰滤池的成熟与微生物群落的研究. *环境科学*, 1998, **19**(1): 50—53
- 5 朴真三,李惟等. 鞘铁菌固锰的生化分析. *吉林大学自然科学学报*, 1991, **3**: 107—110
- 6 朴真三,鲍志戎等. 自来水厂除锰滤池 Mn^{2+} 氧化细菌的分离及其活性的研究. *吉林大学自然科学学报*, 1997, **4**: 87—90
- 7 APHA, AWWA & APCF 合编, 宋仁元, 张亚杰等译. 水和废水标准检验法(第 15 版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 194—195