

葡萄糖对油制气废水生物降解影响的初步研究^{*}

慎义勇¹, 张轶男², 刘祖发³, 程 鹏¹

- (1. 深圳市危险废物处理站, 广东 深圳 518049;
2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;
3. 中山大学地理科学与规划学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用 3 种驯化分离的菌种 S-2、Y-3、XH-3 及其混合菌 M-3, 以葡萄糖作为共代谢基质, 研究了葡萄糖对各菌降解油制气废水的影响。结果表明: 加入葡萄糖, 可使 COD、氨氮、可萃取有机物的去除率分别提高 16.9%~26.5%、17.5%~31.2%、15.2%~23.3%; 但在所采用的时间范围内, 酚类化合物的去除率降低。加入葡萄糖, 各菌对废水中芳烃类化合物的去除率提高 17.7%~21.7%。除了维持无营养物条件下对芳环数≤3 芳烃类化合物的良好降解能力外, 对芳环数为 4~6 芳烃类化合物的降解能力也有所提高。

关键词: 共代谢基质; 葡萄糖; 油制气废水; 芳烃化合物

中图分类号: Q939.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 06-0114-04

城市燃气是当今中国城市必不可少的能源, 其中人工制气在城市燃气供应中所占的比例相当大。我国的人工制气厂大都以煤、焦或重油作原料, 该过程所产生废水的主要污染物有氨、酚、氰、硫、油、多环芳烃及其它芳烃类污染物^[1,2]。姜斌等人的研究表明: 在其所研究的几种废水中, 毒性大小依次为油制气厂>炼焦煤气厂>医药>油漆厂>有机化工厂^[3]。

油制气废水属于典型的毒性难降解有机废水, 为了能有效地去除有机污染物, 强化传统生化处理过程是主要努力的方向。曾国驱^[4]、李秀怀^[5]分别从改善生物设施填料和人工选育微生物方面来提高油制气废水的生物处理效果, 使污染物的去除获得了一定程度的改善。对于难生物降解废水, 国内外也有一些研究者采用共代谢的方法来提高处理效果并获得令人满意的结果^[6-11]。本文除采用了经驯化筛选的菌种外, 同时采用葡萄糖作为菌种的共代谢基质对油制气废水的生物过程进行了强化。

1 材料与方法

菌种: 根据文献 [12] 试验结果, 编号为 S-2、Y-3、XH-3 的菌种对油制气废水的降解效果最好, 选用该 3 个菌种及其混合菌 M-3 为实验菌种。

葡萄糖计量: 如不作特别说明, 本文中葡萄糖的添加量都以 COD 计。

菌液 (2%) 制备: 将驯化筛选的各菌种分别

用液体培养基进行富集, 之后将菌种离心称各菌种湿重, 用无碳源培养基将各菌种稀释成为 2% (w_B) 的菌液, 放于 4℃ 的冰箱中保存, 供实验所用。

反应条件: 好氧培养温度 35℃, pH=7.0, 摇床转速 100 r/min。实验时, 每 100 mL 废水中加入 2% 菌悬液 5 mL 作为初始接种量。未加说明的培养时间为 120 h。

可萃取有机物及芳烃化合物的分析流程步骤见文献^[1]。

废水来源及特征: 研究用水为利用重油裂解制燃气过程所产生的实际废水, 原废水 COD=573.1 mg/L, 该废水的一般特征见表 1。

表 1 实验所采用油制气废水的一般特征描述
Tab 1 General characteristics of wastewater

废水指标	描 述
颜色	亮黄色
气味	刺鼻, 对工厂周围农作物有负面影响
生物降解性	在数月的时间跨度内, COD 不发生变化
pH	6.5~7.5, 较稳定
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	400~600
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	60~80, 废水异常时 BOD 仍然较稳定
氨氮/(mg·L ⁻¹)	80~100
酚/(mg·L ⁻¹)	20~30
可萃取有机物 ¹⁾	170~240
芳烃	含有较多的多环芳烃 (PAH)
烷烃	气相色谱分析未检出烷烃化合物

1) 单位为: mg·L⁻¹

^{*} 收稿日期: 2004-11-02
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49632060); 广东省自然科学基金资助项目 (963043)
作者简介: 慎义勇 (1969 年生), 男, 博士, 高级工程师; E-mail: shen_yiyong@126.com
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

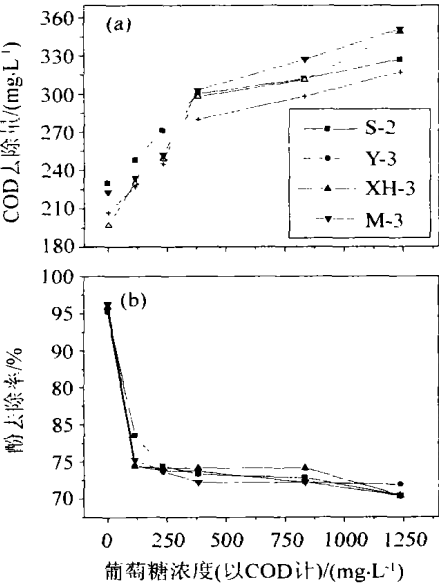
2 结果与讨论

2.1 葡萄糖对 COD 降解的影响

图 1a 为加入葡萄糖各菌降解 COD 的影响规律。随葡萄糖加入量的增加，各菌种对 COD 的去除量也随之增加。在 0~400 mg·L⁻¹ 的添加量范围内，COD 去除变化显著；在大于 400 mg·L⁻¹ 的添加量范围内，COD 去除量随葡萄糖增加量的变化变小。因此，一味地添加营养物质并不能无限制地增大废水 COD 的去除效果。加入营养基质葡萄糖为 1237 mg·L⁻¹ 时，各菌的 COD 去除率分别为比无葡萄糖时提高了 16.9%~26.5%。

2.2 葡萄糖对酚类降解的影响

由图 1b 可以看出，葡萄糖对酚类化合物的去除产生了负面影响，酚类化合物的去除率随葡萄糖加入量的增加而呈减小的趋势。在加入量大于 150 mg·L⁻¹ 的范围内，葡萄糖对酚类降解的负面影响变化开始变缓。



差。同无营养物的结果相比，葡萄糖加入量为 1237 mg·L⁻¹ 时，废水中可萃取有机物的去除率提高 15.2%~23.3%。

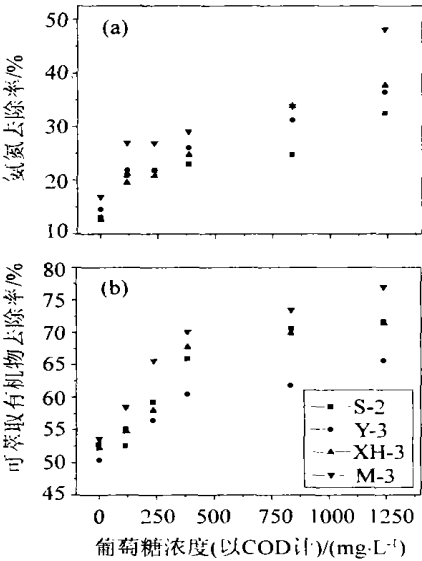


图 2 葡萄糖对氨氮和可萃取有机物降解的影响
Fig 2 Glucose's influence on NH₄⁺ and extracted organic removal

2.5 葡萄糖对芳烃类化合物降解的影响

该实验中，葡萄糖对废水中的 COD 贡献量为 1237 mg·L⁻¹，芳烃化合物经 GC/MS 定量分析而得，主要是揭示葡萄糖对各菌种降解废水中芳烃类各化合物的影响。实验结果见表 2，表中给出了有、无葡萄糖条件下，各菌种对芳烃化合物的去除量及去除率。

由表 2 可以看出，各菌种在加入葡萄糖之后，其对废水中化合物的降解能力明显提高，降解范围加宽。除了维持其在没有葡萄糖存在下对小于三环芳烃化合物的良好降解能力外，其对大于三环难降解化合物的降解能力有所提高。葡萄糖加入量为 1237 mg·L⁻¹ 时，菌种对废水中芳烃类化合物的总去除效果分别达到：S-2 为 72.1%、Y-3 为 65.7%、XH-3 为 68.8%、M-3 为 72.8%，总去除率比无葡萄糖条件下的去除率提高了 17%~22%。

2.6 葡萄糖对改善菌种降解废水能力的探讨

以上研究表明，葡萄糖可提高各菌对芳烃类化合物的降解能力是由以下几个方面造成的：

- (1) 各菌种可直接利用葡萄糖作为毒害有机物降解的共代谢基质，从而提高了废水中毒害有机物的去除效率；
- (2) 各菌种代谢葡萄糖所产生的中间产物可与废水中毒害有机物进行共代谢作用；
- (3) 葡萄糖的存在可以提高各菌种对毒害有机

图 1 葡萄糖对菌种降解 COD 和酚类化合物的影响
Fig 1 Glucose's influence on COD and phenol removal

2.3 对氨氮去除的影响

由图 2a 可知，废水中氨氮的去除率随葡萄糖加入量的增加而增大，且各菌种的变化趋势基本一致。同无营养物的结果相比，葡萄糖添加量为 1237 mg·L⁻¹ 时，废水中氨氮的去除率提高 17.5%~31.2%。

2.4 对可萃取有机物的影响

图 2b 表明，可萃取有机物的去除率随葡萄糖加入量的增加而升高，但各菌种间的差别较大。混合菌种的效果最好，S-2、XH-3 次之，Y-3 最

物的抵抗性，增加微生物的活性，从而提高对毒害有机废水的处理效果。

表 2 葡萄糖对废水中芳烃类化合物降解的影响¹⁾
Tab 2 Glucose's influence on aromatic compounds removal

化合物名称	S-2		Y-3		XH-3		M-3	
	NG	G	NG	G	NG	G	NG	G
乙基苯	9.54	11.26	11.52	10.62	6.94	10.75	11.52	11.52
二甲基苯	10.62	11.37	11	11.12	7.58	10.54	11.32	11.39
萘	9.86	9.83	9.65	9.32	9.34	9.85	9.86	9.85
甲基萘	3.40	3.45	3.39	3.31	3.22	3.45	3.38	3.45
乙基萘	0.18	0.33	0.22	0.33	0.24	0.34	0.19	0.34
二甲基萘	0.71	1.02	0.66	0.96	0.52	1.04	0.84	1.02
甲基-乙基萘	0.14	0.31	0.12	0.31	0.23	0.31	0.31	0.31
三甲基萘	0.19	0.55	0.34	0.48	0.10	0.55	0.36	0.55
联苯	2.02	2.02	2.02	1.94	2.02	2.02	2.02	2.02
甲基联苯	0.22	0.29	0.21	0.26	0.18	0.29	0.14	0.291
二甲基联苯	0.07	0.38	0.17	0.31	0.15	0.38	0.38	0.38
二苯呋喃	0.24	0.59	0.48	0.46	0.16	0.6	0.6	0.6
甲基-二苯呋喃	0.21	0.55	0.22	0.48	0.29	0.55	0.55	0.55
二氢茚	2.61	2.96	1.97	2.9	2.84	2.97	2.74	2.94
芴	0.01	0.29	-0.09	0.28	0.19	0.29	0.12	0.29
甲基芴	1.18	2.50	0.30	1.31	1.41	2.50	0.45	2.22
二甲基芴	0.92	2.16	0	1.5	0.79	2.16	0.2	1.81
菲	1.11	1.55	-0.01	0.08	0.03	1.65	0.05	1.55
蒽	2.57	2.46	2.74	3.02	3.01	2.46	2.23	1.5
甲基菲	0.54	1.74	0.97	1.56	1.25	1.24	0.28	1.83
二甲基菲	0.34	1.74	0.40	1.50	0.89	1.78	0.44	1.79
荧蒽	2.91	2.34	1.09	2.79	1.17	1.37	1.09	2.3
芘	0.51	2.27	0.19	1.85	1.19	1.28	1.19	2.45
甲基芘	0.16	1.11	0.53	0.43	0.58	1.05	0.48	0.24
苯并芴	0.26	1.09	0.17	1.16	0.29	1.10	0.62	1.04
二甲基芘	0.14	0.17	0.05	0.22	0.13	0.15	0.11	0.18
苯并[a]蒽	0.97	1.98	0.25	1.86	1.75	1.82	1.3	2
屈	0.76	1.56	0.58	1.99	1.04	1.48	0.93	1.65
苯并菲	0.39	0.77	0.25	1.51	0.52	1.05	0.4	1.54
苯并[b]荧蒽	0.52	1.61	0.29	2.03	0.30	2.34	0.76	1.95
苯并芘	0.21	2.02	0.14	0.61	0.25	2.23	0.67	3.32
二萘嵌苯	0.14	1.14	0.1	0.52	0.38	0.83	0.21	0.99
二苯呋喃[a,h]蒽	0.1	1.16	0.14	0.31	-0.01	0.91	0.26	1.3
总去除率	51.2	72.1	48.0	65.7	47.1	68.8	53.7	72.8

1) NG 表示无葡萄糖存在，G 表示有葡萄糖存在。

3 结 论

加入葡萄糖，可提高各菌种对 COD、氨氮、可萃取有机物的去除率，COD、氨氮、可萃取有机物的去除率分别提高 16.9%~26.5%、17.5%~31.2%、15.2%~23.3%；但葡萄糖的加入，降低了酚类化合物的去除率。

加入葡萄糖，各菌降解废水中芳烃类化合物的降解能力得到提高，除了对芳环数≤3 芳烃类化合物的良好降解能力外，对芳环数为 4~6 芳烃类化

合物的降解能力也有提高，3 种菌对芳烃类化合物的总去除率分别提高了 17.7%~21.7%。

该研究结果对提高难降解废水及含芳烃类化合物废水生物处理的效果有一定的现实意义。

致谢：中国科学院广州地球化学研究所傅家谟院士、盛国英研究员在本研究中给予了指导，特此表示感谢。

参考文献：

[1] 慎义勇, 傅家谟, 盛国英, 等. 油制气废水中毒害有机物分析及一般特征[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 109-113.
[2] 张宝隆, 应诗胜. 人工制气厂环保技术的现状及其发展

方向 J. 城市煤气, 1994, (10): 3—9, 27.

[3] 姜斌, 张涤非. 不同行业工业废水生物毒性强度研究 [J]. 环境保护科学, 2003, 29(6): 21—23.

[4] 曾国驱, 许玫英, 罗永华, 等. 生物滴滤池在处理重油裂解制气废水中的应用 [J]. 微生物学通报, 2002, 29(4): 52—54.

[5] 李秀怀. 典型油制气废水处理工艺改造过程分析 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(10): 81—83.

[6] LANDA A S. Cometabolic degradation of trichloroethylene by pseudomonas cepacia G4 in a chemostat with toluene as the primary substrate [J]. Appl Environ Microbiol, 1994, 60(9): 3368—3374.

[7] TRZESICKA MLYNARZ D. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by a mixed culture and its component pure cultures obtain from PAH—contaminated soil [J]. Can J Microbiol, 1995, 41(6): 470—476.

[8] BOUCHEZ M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by dedined strain association; inhibition phenomena and cometabolism [J]. Appl Environ Microbiol, 1995, 43(1): 156—164.

[9] BAUER J E. Effects of co-occurring aromatic hydrocarbons on degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment slurries [J]. Appl Environ Microbiol, 1988, 54(7): 1649—1655.

[10] WEIR S C. Nutrient-enhanced survival of and phenanthrene mineralization by alginate-encapsulated and free pseudomonas sp. UG14Lr cell in creosote-contaminated soil slurries [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, 43(5): 946—951.

[11] 沈东升, 徐向阳. 微生物易利用基质对五氯酚厌氧降解的影响 [J]. 环境化学, 1997, 16(2): 150—153.

[12] 慎义勇. 油制气废水毒害有机污染物控制技术初步研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2000: 37—54.

Preliminary Study on Biodegradation of MGP wastewater Influenced by Adding Glucose

SHEN Yi yong¹, ZHANG Yi nan², LIU Zu fa³, CHENG Peng¹

(1. Shenzhen Hazardous Waste Treatment Station, Shenzhen 518049;

2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275;

3. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University Guangzhou 510275)

Abstract: Glucose is used as co-metabolic substance to improve three kinds of bacteria strains S2, Y3, XH3 and their mixture M-3's ability of biodegrading wastewater produced in manufacturing gas process (MGP-wastewater). The results indicate that: by adding glucose, the removal rates of COD, NH₄⁺ and extracted organic compounds are improved 16.9% ~ 26.5%, 17.5% ~ 31.2%, 15.2% ~ 23.3%, respectively. However, the removal rate of phenolic compounds is decreased by adding glucose. The bacteria's ability of biodegrading aromatic compounds is improved 17.7% ~ 21.7%. Besides all bacteria strains maintaining good ability of biodegrading aromatic compounds that have less than 3 rings, the ability of biodegrading aromatic compounds with 4 ~ 6 rings is improved.

Key words: co-metabolic substance; glucose; MGP wastewater; aromatic compounds