

酸性媒介黑T与派拉丁兰RRN的厌氧生物降解性能

杨琦^{1*},尚海涛¹,王慧²,文湘华²,施汉昌²,钱易² (1.中国地质大学水资源与环境学院,北京 100083; 2.清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点实验室,北京 100084)

摘要: 研究在葡萄糖作为共代谢基质时酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的降解情况.结果表明,在厌氧微生物的作用下,酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN还原氮双键效果较好,酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的厌氧降解都符合零级动力学方程.其反应速率常数 K 分别为0.2238mg/(h·L)和0.2652mg/(h·L);半衰期分别为34h和35h,在同样条件下派拉丁兰RRN的厌氧降解比酸性媒介黑T降解快.

关键词: 共代谢基质; 派拉丁兰RRN; 酸性媒介黑T; 厌氧降解

中图分类号: X103 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2005)S0-0065-04

Anaerobic biodegradation properties of Acid Complex Black T and Mordant Blue RRN. YANG Qi^{1*}, SHANG Hai-tao, WANG Hui², WEN Xiang-ha², SHI Han-chang², QIAN Yi² (1.School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2.State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2005,25(Suppl.): 65~68

Abstract: The degradation states of Acid Complex Black T and Mordant Blue RRN were studied in this paper with glucose as cometabolism substrate. Under the anaerobic microbe action, the effects of deazo reduction of Acid Complex Black T and Mordant Blue RRN were better; their anaerobic degradations all coincided on zero order kinetics equation. Their reaction rate constants K was 0.2238mg/(h·L) and 0.2652mg/(h·L) respectively; half-life was 34h and 35h respectively. The anaerobic degradation rate of Mordant Blue RRN quicker than that of Acid Complex Black T under same conditions.

Key words: cometabolism substrate; Mordant Blue RRN; Acid Complex Black T; anaerobic degradation

由于染料结构复杂,完全矿化比较困难.安虎仁等^[1,2]曾经对染料在好氧条件下的降解性能作了比较系统的研究,结果表明,多数染料在好氧条件下难以生物降解.运用厌氧-好氧联合处理技术对印染废水进行治理,可使 BOD/COD 值由进水的 0.2 上升到出水时的 0.3 以上,提高了废水的可生化性.

酸性媒介黑 T、派拉丁兰 RRN 是目前印染厂和染料厂较常用的单偶氮染料.在好氧条件下该类染料降解性能较差,国内外专家学者^[3-5]研究染料主要是进行好氧厌氧生物降解.

作者通过试验分别研究了以葡萄糖为共代谢基质厌氧条件下降解酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的生物降解试验以及酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN浓度对产甲烷活性影响,并在此基础上比

较了厌氧条件下以葡萄糖为共代谢基质对酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN降解能力的差别,为最终找到处理含酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN废水的适宜处理方法奠定基础.

1 方法与材料

1.1 材料与仪器

1.1.1 染料 酸性媒介黑T储备液、派拉丁兰RRN储备液(固体酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN来自于北京某地毛纺厂).其它药品为化学纯.

1.1.2 培养基 无机盐培养基组成(g/L): NH₄Cl

收稿日期: 2004-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59878025,40102027);北京市自然科学基金项目(8052017);博士后基金资助项目

* 责任作者, 副教授, yq@cugb.edu.cn

0.32; KH_2PO_4 0.063; CaCl_2 0.063; 硫脲 0.667; Na_2CO_3 0.1316; 微量元素培养基组成 (mg/L): $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5000; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 6000; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1036.88; H_3BO_3 100; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 879.47; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5000; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 640; 染料 20, 50, 100 mg/L.

1.1.3 测试项目与方法 用紫外-可见分光光度计测定水样的吸光度.通过紫外-可见光扫描,发现酸性媒介黑T在波长559.9nm,派拉丁兰RRN在波长为597.3nm处有特征吸收峰.配制酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN标准溶液系列,分别在59.9,597.3nm处测定吸光度,得到标准曲线.

测定水样的吸光度值,先由标准曲线转换成酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN浓度,然后计算酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN去除率.

1.2 实验方法

1.2.1 厌氧污泥的驯化 试验进水基质采用工业葡萄糖配水.配水中各主要营养元素的比例为 $\text{COD:N:P}=200:5:1$,另外还加入不同浓度的含偶氮基的染料,从20~100mg/L不等.所有配水均用自来水配制.自来水碱度约为250mg/L(以 CaCO_3 计).厌氧工艺的碱度要求一般在1500mg/L,因此,配水中加入 Na_2CO_3 以提高碱度,以保证试验顺利进行.每g Na_2CO_3 碱度相当于0.943g CaCO_3 .基质中的N元素由尿素供给,P元素由 KH_2PO_4 供给.此外,根据试验进行情况,不定时添加各种微量元素和各种维生素以及各种氨基酸.

用葡萄糖营养液培养好的厌氧污泥最初并不能降解酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN或不能以较高速率降解酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN,在这种情况下就要对培养好的厌氧污泥进行驯化,使其酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN污染物具有较高降解速率.

厌氧污泥的驯化采用间歇方式进行.取400mL培养好的厌氧污泥于700mL的抽滤瓶中,然后加入250mL的上述无机盐培养液,同时按每升无机盐中0.5mL的量加入微量元素,然后将酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN溶液加入培养瓶中,迅速盖好塞子进行驯化,实验装置如图1所示.经

3个月驯化完成,当酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的去除率大于80%即认为驯化结束.

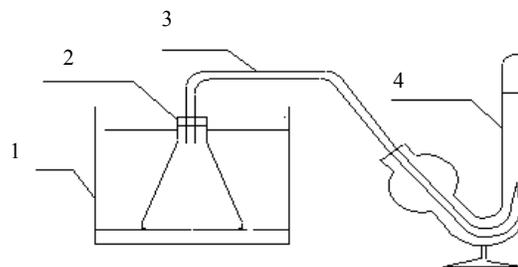


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram for testing

1.恒温水槽 2.反应瓶 3.集气管 4.史氏发酵管

1.2.2 酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的降解 先加入无机盐培养液,然后加入一定量的酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN储备液.让其稳定20min后测量上清液中的酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN含量.然后每隔一定时间测量上清液中的酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN.

每次取样时从培养瓶侧面的旁通管中取液相样6mL,然后加入到试验瓶中,迅速用聚四氟乙烯膜封盖,然后用紫外-可见分光光度计测量酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN.

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖做共代谢基质厌氧条件下酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的降解

考察了以葡萄糖做共代谢基质,在厌氧条件下降解酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的效果,葡萄糖浓度为2g/L.

2.1.1 酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN降解曲线 酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN降解实验结果见图2,图3.由图2可见,加入派拉丁兰RRN后取样进行测量时,派拉丁兰RRN即开始降解,派拉丁兰RRN的降解随时间变化成直线关系,降解70h后,派拉丁兰RRN的去除率已达95%.从图3可见,酸性媒介黑T在前20h降解较快,此后降解较慢,主要是厌氧污泥吸附所致,然后又出现解吸,最后经过厌氧微生物降解,降解速度相对较慢.

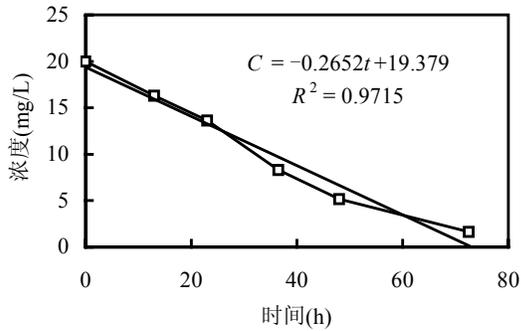


图 2 派拉丁兰浓度随时间变化曲线

Fig.2 The changes of Acid Complex Blue RRN degradation by anaerobic bacterial with exposure time

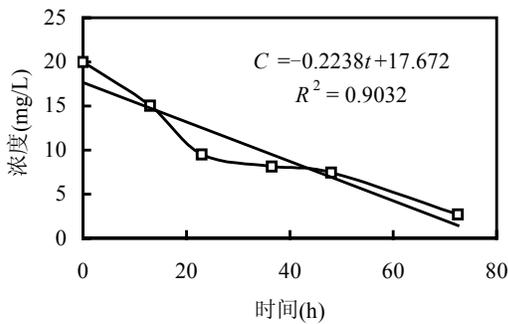


图 3 酸性媒介黑T浓度随时间变化曲线

Fig.3 The changes of Mordant Black 2B degradation by anaerobic bacterial with exposure time

2.1.2 酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的浓度对产甲烷菌的抑制 由于酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的降解是以葡萄糖为共代谢基质,因此在酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的降解过程中要消耗共代谢基质(葡萄糖),此外在消耗葡萄糖的同时还要产生甲烷气体,在整个酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的降解过程中,液相中酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN的量与甲烷产气量之间的关系见图4,图5.由图4,图5可见,当酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN染料浓度为20mg/L时,对产甲烷活性基本没有影响.当染料浓度达到50mg/L时,酸性媒介黑T对产甲烷活性有影响,派拉丁兰RRN对产甲烷活性没有影响.

2.1.3 酸性媒介黑 T、派拉丁兰 RRN 浓度对厌氧降解效率影响 由图 6 可见,染料浓度对去除率是有影响,染料浓度越高,去除率越低.相同条

件下派拉丁兰 RRN 去除率要好于酸性媒介黑 T,主要是由于酸性媒介黑对产甲烷有一定的抑制作用,当染料浓度较低时,染料降解速率较高.

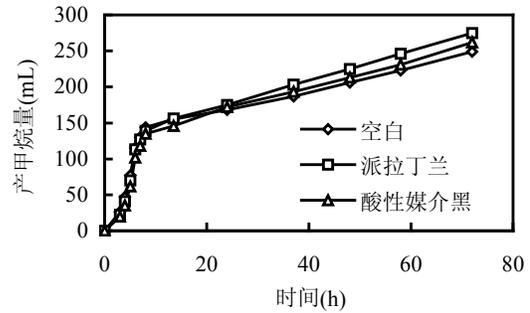


图 4 厌氧降解20mg/L染料累积产甲烷量随时间变化关系

Fig.4 The changes of dye degradation by methanogenic consortium at azo dye concentration 20mg/L with exposure time

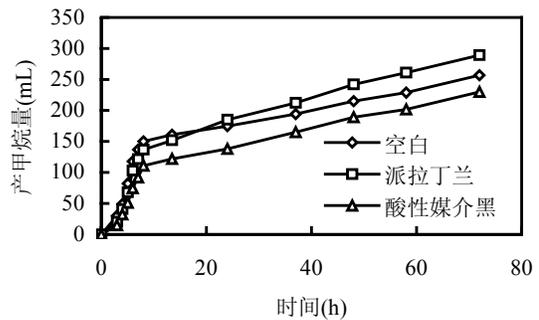


图 5 厌氧降解50mg/L染料累积产甲烷量随时间变化关系

Fig.5 The changes of dye degradation bymethanogenic consortium at azo dye concentration 50mg/L with exposure time

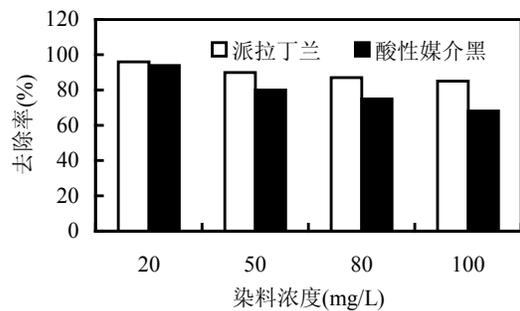


图 6 染料浓度对去除率影响

Fig.6 Relative dye removal efficiency in different concentration of dye

2.2 酸性媒介黑 T、派拉丁兰 RRN 作唯一碳源时产甲烷规律

从图7可见,浓度较高时酸性媒介黑T对产甲烷活性有抑制作用,但厌氧微生物还可以利用酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN染料作为唯一碳源和能源进行生物降解,只是降解时间长,产生的甲烷量较少.

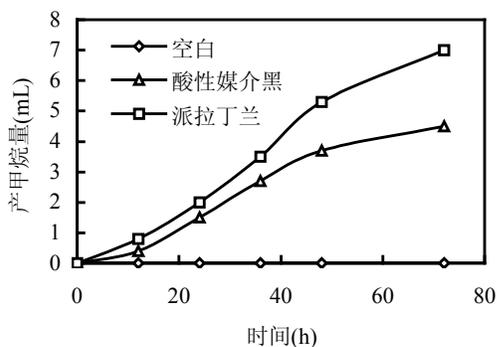


图7 厌氧降解100mg/L染料产甲烷量随时间变化关系

Fig.7 The changes of dye degradation bymethanogenic consortium at azo dye concentration 100mg/L with exposure time

2.3 降解动力学

根据所测得的液相酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN做C-t图(图2,图3).派拉丁兰RRN的回归方程为 $C=-0.2652t+19.379(n=6, R^2=0.9715)$.反应速率常数K为0.2652mg/(h·L),半衰期 $t_{1/2}=35h$,整个实验过程中派拉丁兰RRN的平均去除速率约为0.55mg/(g·d).酸性媒介黑T的回归方程为 $C=-0.2238t+17.672(n=6, R^2=0.9032)$,K=0.2238mg/(h·L), $t_{1/2}=34h$.酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN降解都符合零级动力学方程,而派拉丁兰RRN比酸性媒介黑T的反应速率常数大,这主要与2种染料的化学结构有关,酸性媒介黑T结构复杂,达到微生物降解酶活性位点机会减少,造成处理效率较低.

3 结论

3.1 厌氧污泥能很快适应酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN并使其发生降解.

3.2 酸性媒介黑T在低浓度时,对产甲烷活性没有抑制作用,其浓度大于50mg/L时,对产甲烷菌产生抑制作用,而派拉丁兰在选择浓度范围内对产甲烷菌没有产生抑制作用.

3.3 染料浓度对其去除效果产生明显影响,浓度越高,去除效率越低.

3.4 以葡萄糖为共代谢基质降解酸性媒介黑T、派拉丁兰RRN时,其降解速率方程都符合零级动力学方程,速率常数分别为为0.2238mg/(h·L)和0.2652mg/(h·L),半衰期分别为34h和35h.

参考文献:

- [1] 安虎仁,钱 易.染料在好氧条件下的生物降解性能 [J]. 环境科学,1994,15(6):16-19.
- [2] 安虎仁,钱 易.厌氧过程在厌氧-好氧工艺处理染料废水中的作用 [J]. 中国环境科学,1994,7(3):36-39.
- [3] Wang Yuxin, Yu Jian. Adsorption and degradation of synthetic dyes on the mycelium of trametes versicolor [J]. Wat. Sci. Tech., 1998,38(4-5):233-238.
- [4] 吴唯民,Hickey J, Nye R F, 等.利用厌氧颗粒污泥处理氯代有毒有机物 [J]. 应用与环境生物学报,1995,1(1):50-60.
- [5] Haug W, Notemann B, Schmidt A, et al. Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-Aminonaphalene-2-sulfonate- degrading bacterial consortium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991,57(11):3144-3149.

作者简介: 杨 琦(1969-),男,山东日照人,副教授,博士,主要从事水处理技术开发研究.发表论文 40 篇.