

乙二胺四乙酸(EDTA)生物降解特性

杨晓奕¹, 蒋展鹏¹, 师绍琪¹, 管运涛¹, 邓建利², 路明义² (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: zwp-den@mail. tsinghua. edu. cn; 2. 齐鲁石化公司研究院, 山东淄博 255400)

摘要: 研究 EDTA 作为单一碳源以及在乙酸钠、葡萄糖共基质条件下 EDTA 的厌氧、好氧生物降解特性。静态试验厌氧采用厌氧间歇试验法, 好氧采用瓦呼仪测试法。单基质条件时, 好氧、厌氧情况下 EDTA 均难以生物降解; 而共基质可促进 EDTA 降解。动态试验采用活性污泥法, 结果表明: 污泥经过 30d 的驯化, EDTA 去除率可达到 50% 左右, 加入 10mg/L 乙酸钠, HRT = 160, EDTA 去除率可达到 80%; 当 HRT = 20h, EDTA 去除率可达到 92.5% ~ 95.1%。污泥龄是影响 EDTA 降解的主要因素。乙酸钠本身易生物降解, 同时它与 EDTA 具有相似结构, 这种官能团共享促进了 EDTA 的生物降解。乙酸钠的加入还改善了污泥性能。

关键词: EDTA; 共基质; 厌氧间歇试验; 瓦呼仪; 活性污泥法

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-05-0041

Biodegradation Behavior of Ethylenediaminetetraethylene Acid

Yang Xiaoyi¹, Jiang Zhanpeng¹, Shi Shaoqi¹, Guan Yuantao¹, Deng Jianli², Lu Mingyi² (1. Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: zwp-den@mail. tsinghua. edu. cn; 2. Research Institute of QiLu Petrochemical Co., Zibo 255400, China)

Abstract: Aerobic and anaerobic degradability of Ethylenediaminetetraethylene acid(EDTA) were measured on Warburg respirometer and anaerobic batch reactors. Biodegradation of EDTA as a single substance was poor, but biodegradation of EDTA with co-substrate could be improved. The wastewater containing EDTA can be treated by activated sludge process. The EDTA removal efficiency was 80% under the circumstance HRT 16h and EDTA removal efficiency reached to 92.5% ~ 95.1% when HRT was 20h. The main factor affecting the biodegradability of EDTA is sludge remained time.

Keywords: EDTA; co-substrate; anaerobic batch reactor; Warburg respirometer; activated sludge

乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraethylene acid, EDTA)是一种氨基络合剂,在化学工业、造纸工业、纺织工业中得到广泛应用。虽然 EDTA 本身对生物无毒性,但若排入水体,EDTA 可溶解已沉积的有毒重金属,给环境带来危害。Madsem 和 Alexander^[1]用处理生活污水的活性污泥接种,在长达 72d 的驯化过程中未发现 EDTA 降解。买文宁^[2]亦提出 EDTA 在好氧条件下是难以生物降解的。Belly^[3]等在实验室中观察到,Fe-EDTA 在好氧条件下水力停留时间为 5d 时,有 89% 降解。Kaluz^[4]发现在水力停留时间为 1d 的工业废

水处理厂中 EDTA 有 68% ~ 80% 的去除,但 EDTA 的浓度仅为 18mg/L ~ 28mg/L。由此可见,现有 EDTA 生物处理法的主要缺点是水力停留时间长,EDTA 负荷低,工业应用困难。EDTA 分子中有 4 个 $-CH_2COOH$,为此本文选择乙酸钠(CH_3COONa)作为共基质,同时也选择葡萄糖作为参照共基质,来研究和比较它们对 EDTA 降解的作用。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59778018)

作者简介:杨晓奕(1968~),女,博士生,主要从事水处理理论与技术研究。

收稿日期:2000-07-16

1 试验部分

1.1 试验方法

EDTA 厌氧生物降解特性采用厌氧间歇试验法,接种污泥为北京啤酒厂污水站处理生活污水的二沉池厌氧颗粒污泥;EDTA 的好氧生物降解特性采用瓦呼仪测试法和活性污泥法。

1.2 水样

静态试验水样浓度和成分见表 1、2。另各有一反应瓶中只加入接种污泥(不加 EDTA、葡萄糖、乙酸钠),作为内源呼吸试样。

表 1 厌氧间歇试验水样的成分和浓度/ mg L^{-1}

Table 1 Component and concentration of the sample in anaerobic batch reactor

反应瓶号	1	2	3	4	5	6	7	8
EDTA	274.5	274.5				274.5	274.5	274.5
葡萄糖			280			280		
乙酸钠				340	340		340	340
pH	7.2	8.2	7.2	7.2	8.2	7.2	7.2	8.2

表 2 瓦呼仪试验水样的成分和浓度/ mg L^{-1}

Table 2 Component and concentration of the sample in Warburg respirometer

反应瓶号	1	2	3	4	5
EDTA	100			100	100
葡萄糖		100		100	
乙酸钠			100		100

活性污泥法采用经絮凝、两相厌氧处理后的腈纶废水为试验用水,其中 EDTA 浓度为 $100 \sim 150 \text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ $80 \sim 120 \text{mg/L}$, TP $4 \sim 10 \text{mg/L}$ 。

1.3 试验条件及分析方法

活性污泥法试验条件见表 3。EDTA 采用硝酸铋滴定法。

1.4 研究参数

$$24\text{h 氧化百分数} = \frac{24\text{h 累积耗氧量}}{\text{理论耗氧量}} \times 100\%$$

$$25\text{d COD 降解百分数} = \frac{\text{COD}_{\text{初始}} - \text{COD}_{25\text{d}}}{\text{理论耗氧量}} \times 100\%$$

表 3 EDTA 活性污泥法降解试验条件

Table 3 EDTA degradation test conditions in activated sludge process

项目	pH	温度/ mg L^{-1}	DO/ mg L^{-1}	MLSS/ mg L^{-1}	HRT/ h	SRT/ d
指标范围	7.8 ~ 8.3	20 ~ 30	2.0	4 ~ 6	16 ~ 20	5 ~ 15

2 结果与讨论

2.1 厌氧间歇试验结果与讨论

试验结果以净累积产气量及净 COD_{EDTA} 表示。即:

$$\text{净累积产气量} = \text{测试水样累积产气量} - \text{内源累积产气量}$$

在单基质条件下

$$\text{净 COD}_{\text{EDTA}} = \text{水样的 COD} - \text{内源 COD}$$

在共基质条件下

$$\text{净 COD}_{\text{EDTA}} = \text{水样的 COD} - \text{共基质的 COD}$$

EDTA 在单基质条件下,试验初期净产气量出现负值,对微生物有抑制,此后缓慢产气,至 25d 净累积产气量为 15.2ml (见图 1),说明厌氧污泥经驯化后对 EDTA 有一定降解能力。但是,25d COD 降解百分数(见图 4)仅为 25.7%,表明 EDTA 作为厌氧微生物生长的唯一碳源,其代谢甚不完全。

葡萄糖作为共基质时,25d 净累积产气量为 34.6ml,EDTA 25d COD 降解百分数为 29.4%。EDTA + 葡萄糖的净产气量在试验初期低于葡萄糖的净产气量,直到 10d 后才有所超过。同时,试验过程中,COD 降解百分数也仅比 EDTA 单基质时略高,说明 EDTA 在厌氧条件下对微生物产生抑制作用,葡萄糖的加入促进了 EDTA 降解,但效果不明显(见图 1 和图 4)。

从图 2 ~ 图 4 中可以看出,乙酸钠作为共基质,当 pH = 7.2 时,25d 累积产气量为 44.3ml,EDTA 25d COD 降解百分数为 39.2%;当 pH = 8.2 时,25d 累积产气量为 47.9ml,EDTA 25d COD 降解百分数为 56.6%。可见,在乙酸钠共基质条件下,EDTA

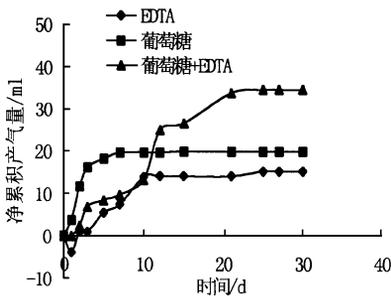


图 1 葡萄糖共基质厌氧净累积产气曲线

Fig. 1 Net accumulative biogas production curves of anaerobic test with co-substrate glucose

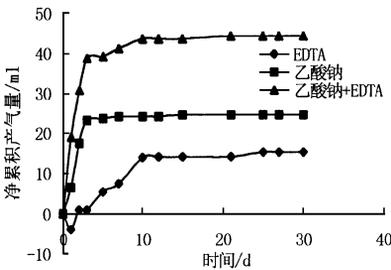


图 2 pH=7.2 乙酸钠共基质下厌氧净累积产气曲线

Fig. 2 Net accumulative biogas production curves of anaerobic test with co-substrate sodium acetate at pH = 7.2

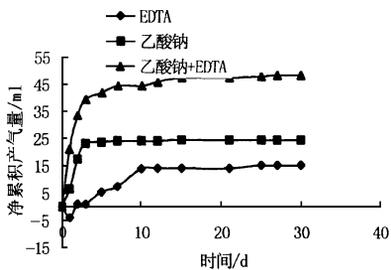


图 3 pH=8.2 乙酸钠共基质下厌氧净累积产气曲线

Fig. 3 Net accumulative biogas production curves of anaerobic test with co-substrate sodium acetate at pH = 8.2

降解较完全, EDTA 和乙酸钠都未出现降解迟滞现象, 试验结果还表明, 碱性条件下效果好,

EDTA 代谢更完全.

2.2 瓦呼仪试验结果与讨论

为了清楚地表示出 EDTA 在单基质和共基质条件下好氧呼吸的情况, 采用相对累积耗氧量来进行数据处理, 即: EDTA 相对累积耗氧量 = EDTA 累积耗氧量 - 内源呼吸累积耗氧量; 葡萄糖共基质条件下 EDTA 相对累积耗氧量 = (葡萄糖 + EDTA) 累积耗氧量 - 葡萄糖累积耗氧量; 乙酸钠共基质条件下 EDTA 相对累积耗氧量 = (乙酸钠 + EDTA) 累积耗氧量 - 乙酸钠累积耗氧量. EDTA 在以上 3 种情况下的相对累积耗氧量曲线见图 5.

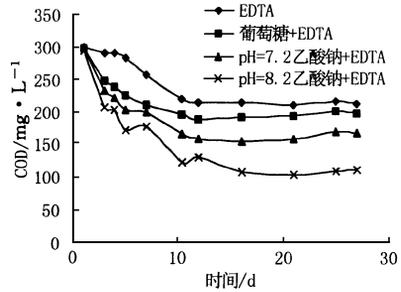


图 4 共基质和单基质厌氧条件下 COD 降解曲线

Fig. 4 COD degradation curves of anaerobic test with/ without co-substrate

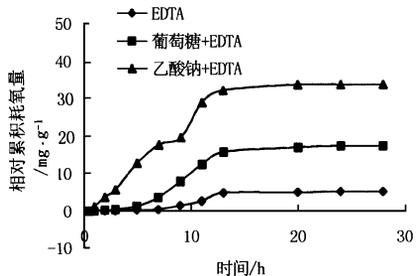


图 5 单基质和共基质条件下 EDTA 相对累积耗氧量曲线

Fig. 5 Relative accumulative oxygen consumption curves of EDTA with/ without co-substrate

在单一基质条件下, 由于 EDTA 的相对累积耗氧量始终为 0, 表明 EDTA 在好氧条件下

有微弱的呼吸,但 24h 氧化百分数仅为 4.3%,迟滞时间为 9h. 说明 EDTA 虽然难以生物降解,但对生物无毒性.

在葡萄糖共基质条件下 EDTA 的呼吸线比单基质条件下的高,24h 氧化百分数为 14.5%,表明 EDTA 在葡萄糖共基质条件下生物降解性有所改善,但仍存在迟滞现象,时间约为 5h.

在乙酸钠共基质条件下,EDTA 的 24h 氧化百分数为 28.2%,并且未出现迟滞现象,显然乙酸钠有效地促进了 EDTA 的降解.

瓦呼仪测试结果表明,在共基质条件下 EDTA 比较容易生物降解,且乙酸钠比葡萄糖效果好. 生物降解性与起始步骤密切相关,有机物的生物降解速率及其它化学性质通常受初级降解的制约,乙酸钠的加入,有助于分解乙酸分子的微生物生长,促使 EDTA 分解生成乙酸,加速了其初级生物降解速率,最终使 EDTA 得到了降解.

2.3 活性污泥法试验结果和讨论

活性污泥法 EDTA 生化降解试验可分为 3 个阶段:启动阶段、稳定运行阶段和特性参数研究阶段.

在启动阶段,进水 EDTA 浓度从 50mg/L 逐渐增加到 100mg/L,并调整水力停留时间为 16h,逐步驯化培养可降解 EDTA 的优势好氧菌种. 在稳定运行一段时间后,已建立稳定的微生物与基质的代谢平衡关系,进入特性参数研究阶段,在此阶段内考察乙酸钠共基质、污泥龄、水力停留时间对 EDTA 去除率的影响.

2.3.1 启动阶段及稳定运行阶段 EDTA 的去除

试验开始 EDTA 去除率为 12.5%,但这主要是由污泥吸附造成的,并非氧化分解. 随着吸附逐渐饱和,去除率逐渐降低,并在 5%左右持续了 25d,污泥得到逐步驯化. 试验进行到第 30d,EDTA 去除率开始明显上升,第 32d 去除率很快达到 56.5%,此后相对稳定(见图 6). 说明在好氧条件下,当水力停留时间为 16h,污泥龄为 10d,pH 在弱碱性条件下,EDTA 是可生

物降解的,但所需驯化时间较长.

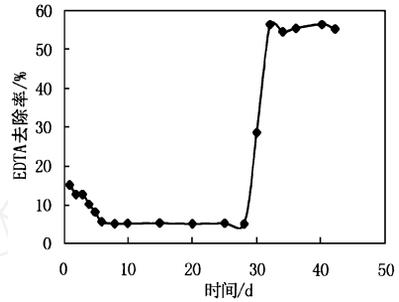


图 6 活性污泥法 EDTA 驯化曲线

Fig. 6 EDTA acclimation curve in activated sludge process

2.3.2 污泥龄对 EDTA 去除率的影响

当污泥龄为 5d 时,EDTA 的去除率为 15%,而污泥龄为 10d,EDTA 去除率达 55%. 由图 7 可知,污泥龄是影响 EDTA 去除的一个重要因素.

可见去除 EDTA 需要较长的污泥停留时间,去除 EDTA 的细菌世代期较长,增长缓慢,这也是需要较长污泥驯化时间的原因.

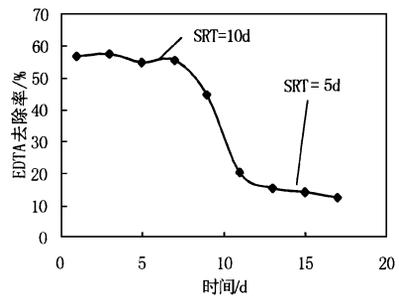


图 7 污泥龄对 EDTA 去除率的影响曲线

Fig. 7 Effect curve of sludge age on EDTA removal efficiency

2.3.3 乙酸钠对 EDTA 去除率的影响

好氧、厌氧静态试验表明乙酸钠可促进 EDTA 的降解. 在好氧动态试验进水中加入乙酸钠,浓度分别为 10mg/L 和 20mg/L. 从图 8 可以看出,乙酸钠的加入可使 EDTA 的去除率升高到 80%,并且这 2 种乙酸钠的浓度,对其去除率无影响. 但当乙酸钠停止加入时,其去除

率又降为 55%。动态和静态试验结果都表明乙酸钠可促进 EDTA 的降解。

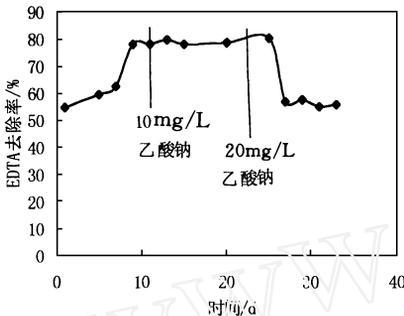


图 8 乙酸钠对 EDTA 去除率影响曲线

Fig. 8 Effect curve of sodium acetate on EDTA removal efficiency

乙酸钠本身易生物降解,是微生物生长的良好碳源,同时它与 EDTA 具有相似结构.这种官能团的相似使 EDTA 得到了生物降解.在未加入乙酸钠时,污泥沉淀性能较差,在显微镜下观察,主要为钟虫、轮虫,说明微生物生长已进入内源代谢时期,水中已无可降解 COD.加入乙酸钠后,污泥沉淀性能得到明显改善,显微镜下可观察到菌胶团的存在,VSS/SS 为 0.65,30min 沉降比 25%.正是这种良好的活性污泥性能,保证了 EDTA 的降解.

2.3.4 水力停留时间对 EDTA 去除率的影响

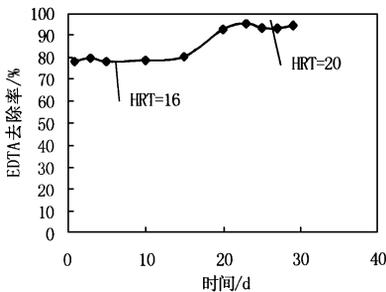


图 9 水力停留时间对 EDTA 去除率影响曲线

Fig. 9 Effect curve of hydraulic retention time on EDTA removal efficiency

从图 9 可以看出,水力停留时间由 16h 延长到 20h,在投加共基质 10mg/L 乙酸钠的条件下,EDTA 去除率可达到 92.5%~95.1%。这进一步表明 EDTA 的生物降解速度慢,通过延长水力停留时间可提高 EDTA 的去除率。

3 结论

(1)好氧或厌氧的静态试验表明 EDTA 在单基质条件下均难以生物降解.葡萄糖和乙酸钠可促进 EDTA 降解,并且乙酸钠比葡萄糖效果好.乙酸钠本身易生物降解,是微生物生长的良好碳源,同时它与 EDTA 具有结构相似的官能团,促进了 EDTA 的生物降解.乙酸钠作为共基质在 pH8.2 的弱碱性厌氧条件下更有利于 EDTA 的降解.

(2)在活性污泥法试验中,当 pH = 7.8 ~ 8.3, HRT = 16h, SRT = 10d, MLSS 4 ~ 6g/L, DO 大于 2.0mg/L 情况下,污泥经过 30d 的驯化,EDTA 去除率在 45%~55%之间,加入 10mg/L 乙酸钠,EDTA 去除率可达到 80%; HRT = 20h, EDTA 去除率可达到 92.5%~95.1%。试验结果表明污泥龄是影响 EDTA 降解的主要因素.乙酸钠的加入一方面促进 EDTA 降解,另一方面改善了污泥性能。

参考文献:

- 1 Madsebn E L, Alexander M. Effect of chemical speciation on the mineralization of organic compounds by microorganisms. *Appl. Envir. Microbiol.*, 1985, **50**, 342 ~ 349.
- 2 Mai W N, Jiang Z P, Gu X S. A test method for determining biodegradability of organic substances. *Environ. Sci.*, 1995, **7** (2), 146 ~ 150.
- 3 Belly R T, Lauff J J, Goodhue C T. Degradation of ethylenediaminetetraacetic acid by microbial populations from an aerated lagoon. *Appl. Microbiol.*, 1975, **29**, 787 ~ 794.
- 4 Kaluza U et al. Microbiol degradation of EDTA in an industrial wastewater treatment plant. *Wat. Res.*, 1998, **32** (9), 2843 ~ 2845.