

固定化蒽醌对偶氮染料生物降解促进作用研究

郭建博^{1,2}, 周集体^{1*}, 王栋¹, 田存萍¹, 王平¹, 王竞¹, Salah Uddin¹, 李丽华¹

(1. 大连理工大学环境与生命学院, 大连 116024; 2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要:采用非水溶性蒽醌固定化技术对偶氮染料生物降解促进作用进行了研究, 对比了海藻酸钙, 聚乙烯醇-硼酸, 聚乙烯醇-海藻酸钙和琼脂4种固定化技术, 探讨了溶解氧对脱色过程的影响和固定化蒽醌系统脱色广谱性。研究结果表明, 固定化蒽醌可提高多种偶氮染料生物厌氧脱色速度1.5~2倍和降低偶氮染料脱色过程氧化还原电位-10~-15 mV; 经4次循环使用后, 其加速作用仍保持在90%以上; 固定化蒽醌微生物系统具有很强抗氧冲击能力。

关键词:固定化蒽醌; 偶氮染料; 生物降解; 氧化还原电位

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2071-05

Accelerating Effects of Immobilized Anthraquinone on the Anaerobic Biodegradation

GUO Jianbo^{1,2}, ZHOU Jitai¹, WANG Dong¹, TIAN Cunping¹, WANG Ping¹, WANG Jing¹, Salah Uddin¹, LI Lihua¹

(1. School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The accelerating effect of anthraquinone as a redox mediator in the bio-decolorization was conducted. Decolorization of azo dyes was carried out experimentally using the salt-tolerant bacteria under immobilized anthraquinone and high salt conditions. Anthraquinone used as a redox mediator was able to increase the decolorization rate of wastewater containing azo dyes, and was immobilized by entrapment in calcium alginate (CA), polyvinyl alcohol (PVA)-H₃BO₃, polyvinyl alcohol (PVA)-calcium alginate (CA) and agar, respectively. The effects of various operating conditions such as anthraquinone bead number and dissolved oxygen on microbial decolorization were investigated experimentally. At the same time, immobilized anthraquinone was tested to assess the effects on the change of the oxidation-reduction potential (ORP) values during the decolorization processes. High decolorization rate was obtained in the presence of 200 anthraquinone immobilization beads at 30℃, which increased 1.5~2 fold, in comparison with the control of free anthraquinone. The oxidation-reduction potential (ORP) values stabilized around -260~-265 mV after 6 hours anoxic conditions, which lowered ORP values around -10~-15 mV by anthraquinone. The reusability of the anthraquinone immobilization beads was evaluated with repeated batch decolorization experiments. After four repeated experiments, the decolorization rate of calcium alginate (CA) immobilized anthraquinone retained over 90% of their original activity.

Key words: immobilized anthraquinone; azo dye; biodegradation; oxidation-reduction potential (ORP)

染料废水是较难处理的工业废水之一^[1,2]。目前, 国内外染料废水处理以生物法为主, 常用的生物处理方法有好氧处理, 厌氧处理和好氧-厌氧处理3种。其中厌氧-好氧处理应用较广^[3,4], 但由于染料分子较低的氧化还原电位, 复杂的结构和空间阻碍使得还原断键反应成为偶氮染料整个矿化过程的限速步骤^[5]。还原供体从最初电子供体(共代谢物)到最终电子受体的传递(偶氮染料)通常是厌氧偶氮染料还原的控制步骤, 使降解时间较长^[6]。而最近研究表明, 人工氧化还原介体(醌类化合物)的加入可加速偶氮染料厌氧生物的降解速度, 缩短降解时间。但这些研究集中在水溶性蒽醌, 在实际应用中会造成二次污染和连续投加蒽醌化合物成本增加问题, 限制了此技术在实际中的应用。本研究基于上述问题, 首次进行非水溶性蒽醌固定化技术的相关研究。

1 材料与方法

1.1 菌种来源与耐盐驯化

耐盐菌来自本实验室已驯化的大连湾海底污泥(简称DSAS)^[7]。

1.2 培养基

基础营养培养基: 蛋白胨10 000 mg·L⁻¹, (NH₄)₂SO₄1 000 mg·L⁻¹, K₂HPO₄1 400 mg·L⁻¹, KH₂PO₄600 mg·L⁻¹, MgSO₄100 mg·L⁻¹, CaCl₂100 mg·L⁻¹, FeCl₃·6H₂O 0.005 mg·L⁻¹,

收稿日期: 2005-09-15; 修订日期: 2005-10-28

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20032122); 国家自然科学基金项目(50578022)

作者简介: 郭建博(1971~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境微生物技术及工业和生活污水处理。

* 通讯联系人

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.0005 mg $\cdot\text{L}^{-1}$, H_3BO_4 1 mg $\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0005 mg $\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.001 mg $\cdot\text{L}^{-1}$, NiSO_4 0.0008 mg $\cdot\text{L}^{-1}$, NaCl 150 g $\cdot\text{L}^{-1}$,

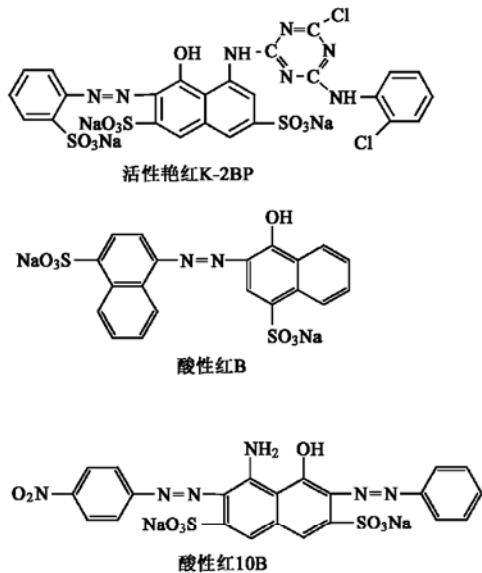


图 1 化合物的化学结构分子式
Fig. 1 Chemical structure of the dyes

1.3 葷醌固定化方法

琼脂包埋法, PVA- H_3BO_3 包埋法, PVA-海藻酸钙包埋法, 海藻酸钠包埋法^[8~11].

1.4 含盐染料废水脱色

取对数生长期 150 g $\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 生长条件下的耐盐菌 DSAS 分别接入到基础营养培养基中进行好氧培养, 接种量控制 OD₆₆₀ 初值为 0.28~0.30, 待耐盐菌群生长至 OD₆₆₀ 值在 1.0 以上后, 转入密封血清瓶, 加入染料, 浓度控制在 100 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 培养箱中进行厌氧培养, 培养温度 30 ℃, 静止无光照, pH 7.2~7.5. 同时以无菌染料废水作空白实验.

1.5 脱色过程中 ORP 的测定

以饱和甘汞电极作参比电极, 902 型铂电极作测量电极, 通过 MIA-3 型微机化多功能离子分析器(中科院南京土壤研究所, 江苏电分仪器厂) 测量模拟染料废水在厌氧过程中的氧化还原电位. 温度 30 ℃, 饱和甘汞电极的电极电位为 242.6 mV. 以无菌和高温杀菌含盐染料废水作空白实验, 曝气实现负氧化电位.

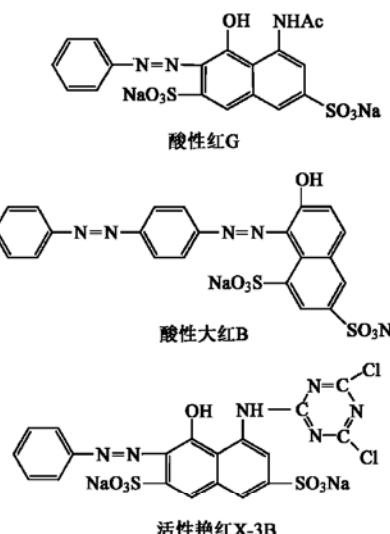
氧化还原电位测量方法见参考文献[12].

1.6 测定方法

菌体浓度测定: 660 nm 处测耐盐菌 OD 值 (JASCO, V-560, UV/VS 分光光度计). 染料浓度测

pH 7.0, 30 ℃.

染料废水: 基础营养培养基加染料(结构如图 1 所示), pH 7.2~7.5.



定: 540 nm (K-2BP 最大特征吸收峰) 处吸光度. 染料浓度在 0~75 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与最大吸光度线性相关性较好, 且线性关系在 pH 6~9 和盐度 0.5%~15% 范围内不受影响. 高浓度染料通过稀释测定 (JASCO, V-560, UV/VS 分光光度计).

2 结果与讨论

2.1 固定化技术的对比

4 种包埋法固定蒽醌的性能比较如表 1 所示, 可看出利用海藻酸钙包埋法是制备固定化蒽醌较理想的方法, 因此本研究选择海藻酸钙包埋法进行固定化蒽醌的制备.

表 1 4 种包埋固定化方法的比较

Table 1 Comparison of four entrapped immobilization methods

| 特性比较 | 琼脂 | PVA- H_3BO_3 | PVA-海藻酸钙 | 海藻酸钙 |
|--------|----|------------------------------|----------|------|
| 操作难易程度 | 易 | 难 | 难 | 易 |
| 小球形态 | 差 | 差 | 好 | 好 |
| 机械强度 | 差 | 差 | 好 | 好 |
| 粘连现象 | 有 | 有 | 有 | 无 |
| 蒽醌损失 | 多 | 多 | 少 | 少 |

2.2 溶解氧对偶氮染料降解的影响

溶解氧的量通过摇床转速控制, 由表 2 可看出, 含有无醌海藻酸钙球和蒽醌海藻酸钙球的体系抗氧冲击能力较强, 这是由于海藻酸钙球有 10~15 μm

空隙形成微厌氧环境(图2),达到偶氮染料生物降解所需的较低氧化还原电位。因此本研究选用厌氧静止培养方式。

表2 转速对K-2BP脱色的影响(脱色率)/%

Table 2 Effect of agitation rate on decolorization of K-2BP/%

| 转速/ $r \cdot min^{-1}$ | 0 | 50 | 100 |
|------------------------|-----|----|-----|
| 耐盐菌 | 100 | 18 | 4 |
| 耐盐菌+无醌海藻酸钙球 | 100 | 60 | 50 |
| 耐盐菌+蒽醌海藻酸钙球 | 100 | 75 | 65 |

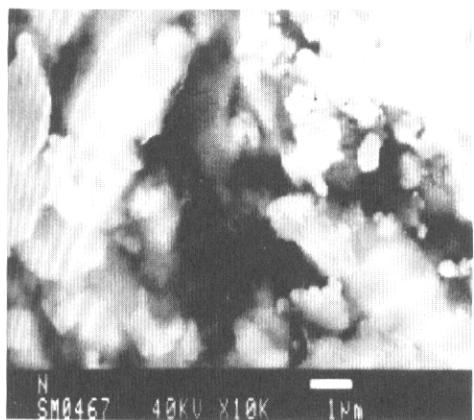


图2 固定化蒽醌内部形态

Fig. 2 Inner morphology of immobilized anthranquinone

2.3 固定化蒽醌对偶氮染料生物降解的影响

由图3看出,固定化蒽醌可加速偶氮染料的降解速度,增加1.5~2倍,且200粒固定化蒽醌球对偶氮染料脱色率增加作用大于100粒的作用。

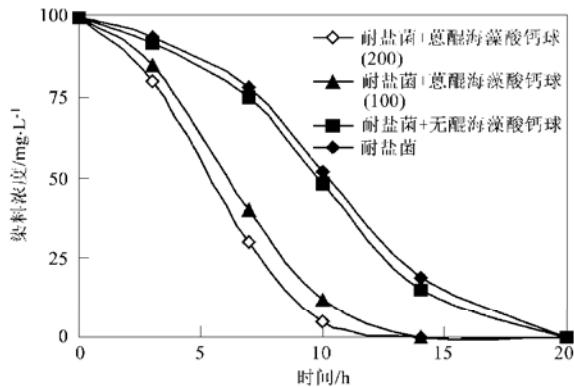


图3 不同条件下K-2BP的脱色

Fig. 3 Decolorization of K-2BP with different conditions

2.4 固定化蒽醌对脱色过程氧化还原电位的影响

如图4所示,固定化蒽醌对偶氮染料厌氧脱色具有促进作用,还造成染料厌氧降解过程中氧化还

原电位的变化。含固定化蒽醌的溶液氧化电位稳定在-260~-265 mV,较对比实验低-10~-15 mV。

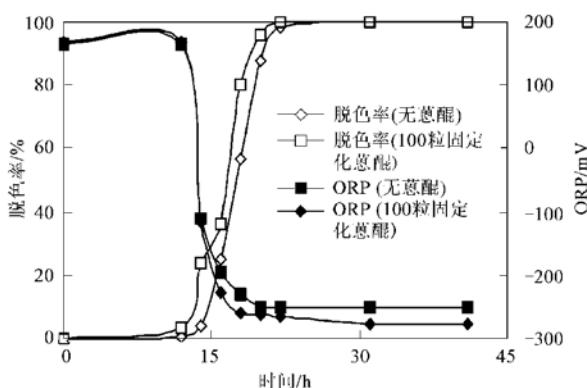


图4 耐盐菌的ORP和脱色率曲线($K-2BP$ 浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $150\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$)

Fig. 4 Course time of decolorization and ORP of salt-tolerant culture

上述现象和偶氮染料厌氧脱色过程有关。偶氮染料在脱色过程中,需要许多辅酶参加,而蒽醌具有辅酶所具有的结构特征,即醌结构和相近的化学还原特性。在脱色过程中起着类似辅酶的作用,促进染料脱色过程。蒽醌在此系统起着氧化还原介体作用。

氧化还原介体是能加速初级电子供体的电子向最终电子受体传递的化合物,可以使脱色速率提高1到几个数量级^[13]。氧化还原介体在酶的作用下会形成活性高且有一定稳定性的中间体,这些活性中间体能从底物中获得氢质子传递给偶氮染料,从而使偶氮染料降解。图5所示为偶氮染料介体系统生物催化的作用机理,第1步非专一性酶还原氧化态介体为还原态中间体,其活性高有一定的稳定性,第2步还原态中间体被偶氮染料再氧化,返回到它的最初状态^[14]。这说明氧化还原介体对染料的降解起到介导作用。

2.5 固定化蒽醌对5种偶氮染料的生物脱色加速作用

表3说明了固定化蒽醌对5种偶氮染料生物厌氧脱色都具有加速作用,表明固定化蒽醌技术在偶氮染料生物厌氧脱色中具有一定的普遍性。

2.6 固定化蒽醌的循环使用

如图6所示,固定化蒽醌循环使用4次后,加速作用降低较小,说明此技术中具有一定的应用基础。但随着使用次数增加,海藻酸钙球的强度会降低,有待将来研究解决。

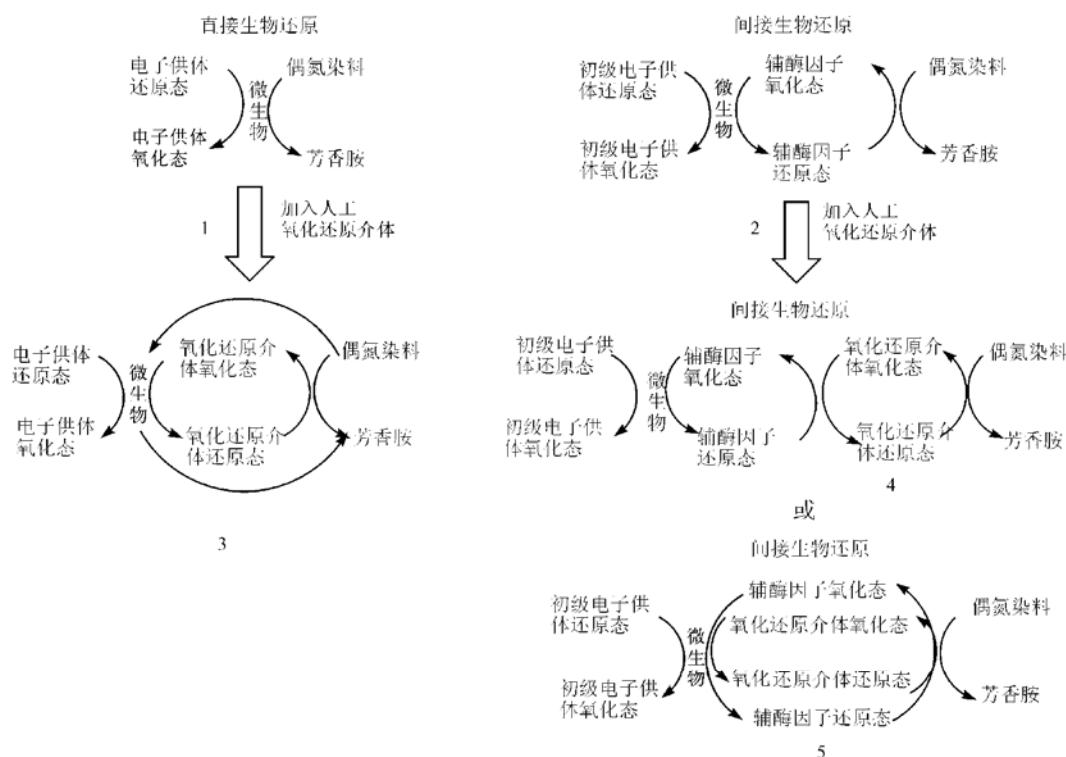


图5 氧化还原介体催化偶氮染料厌氧生物降解示意图

Fig. 5 Schematic representation of the different mechanisms of anaerobic azo dye reduction

表3 固定化蒽醌对不同偶氮染料脱色加速作用(脱色速率) $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ Table 3 Effect of anthraquinone immobilization beads on different dye decolorization/ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

| 染料 | 耐盐菌 | 耐盐菌+无醌海藻酸钙球 | 耐盐菌+蒽醌海藻酸钙球(100) | 耐盐菌+蒽醌海藻酸钙球(200) |
|-----------------|-----|-------------|------------------|------------------|
| 活性艳红 X-3B (538) | 2.6 | 2.7 | 3.5 | 4.1 |
| 酸性黑 10B (619) | 2.5 | 2.6 | 4.1 | 4.7 |
| 酸性大红 GR (518) | 2 | 2.2 | 3.8 | 4.2 |
| 酸性红 B (516) | 3.8 | 3.9 | 5.8 | 6.3 |
| 酸性红 G (531) | 3.5 | 3.5 | 4.7 | 5.2 |

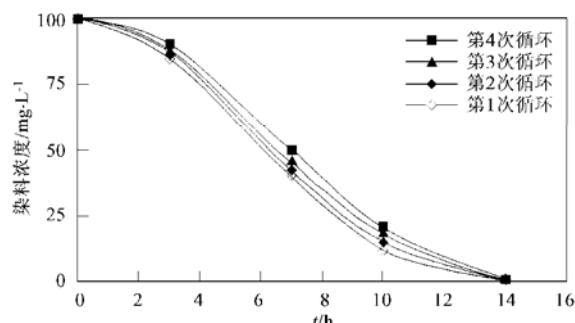


图6 固定化蒽醌驯化使用加速影响

Fig. 6 Decolorization of K-2BP with repeated batch cycles

3 结论

(1) 固定化蒽醌对偶氮染料具有加速作用,且加速作用具有一定的普遍性.

(2) 固定化蒽醌系统具有一定程度的抗氧冲击能力.

(3) 固定化蒽醌对染料脱色具有促进作用,使氧化还原电位降低 $-10\sim -15\text{ mV}$.

(4) 固定化蒽醌技术可作为偶氮染料厌氧脱色过程的调控手段,强化系统的脱色能力.

参考文献:

- [1] 李家珍. 染料染色工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 74~ 75.
- [2] 徐文东, 文湘华. 微生物在含染料废水处理中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(2): 9~ 16.
- [3] 李庄, 曾光明, 高兴斋. 偶氮染料生产废水的处理工艺技术研究[J]. 环境科学研究, 2001, 4(3): 29~ 32.
- [4] 竺建荣. 厌氧 UASB-好氧工艺处理染料废水的研究[J]. 环境科学, 1994, 15(4): 31~ 34.
- [5] Dos Santos A B, Bisschops I A E, Cervantes F J, et al. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30 °C) and thermophilic (55 °C) treatments for decolorisation of textile wastewaters[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1149~ 1157.
- [6] Van der Zee F P, Bisschops I A E, Lettinga G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 402~ 408.
- [7] Guo J B, Zhou J T, Wang D, et al. Decolorization of dye wastewater with high salt concentration by the Acclimatized salt-tolerant cultures[J]. Journal of Environmental Science, 2005, 17(6): 984~ 988.
- [8] 蒋宇红, 黄霞, 俞毓馨. 几种固定化细胞载体的比较[J]. 环境科学, 1993, 14(2): 11~ 15.
- [9] 黄霞, 刘建广. 固定化细胞处理难降解有机废水[J]. 城市环境与城市生态, 1993, 6(3): 1~ 4.
- [10] 全向春, 施汉昌, 王建龙, 等. 固定化氯酚降解菌强化 SBR 系统治理氯酚废水[J]. 中国环境科学, 2002, 22(2): 132~ 136.
- [11] 王兰, 廖丽华. 光合细菌固定化及对养殖水净化的研究[J]. 卫生学杂志, 2005, 25(3): 350~ 353.
- [12] Guo J B, Zhou J T, Wang D, et al. Correlation of anaerobic biodegradability and the electrochemical characteristic of azo dyes[J]. Biodegradation, 2006, 17(4): 341~ 346.
- [13] Cervantes F J. Quinones as electron acceptors and redox mediators for the anaerobic biotransformation of priority pollutants[D]. Netherlands: Wageningen University, 2002.
- [14] Keck A, Klein J, Kudlich M, et al. Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas* sp. strain BN6[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63: 3684~ 3690.