

固定化微生物技术对养殖水体脱氮的研究进展

卢徐节, 周世力, 刘琼玉, 刘君侠

(江汉大学化学与环境工程学院 武汉 430056)

摘要:固定化微生物技术是一种有效去除养殖水体中氨氮等污染物质的生物处理新技术。对微生物固定化方法进行了分类,归纳了微生物固定化的主要特征以及反应器类型,讨论了影响微生物固定化的重要因素。综述了固定化微生物技术在养殖水体脱氮中国内外的研究现状,并针对相关问题提出了今后的研究和发展方向。

关键词:养殖废水;固定化微生物技术;脱氮

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1006-8719(2012)-04-0008-04

RESEARCH ADVANCES IN TECHNIQUES OF NITROGEN REMOVAL FROM AQUACULTURE WASTEWATER USING IMMOBILIZED MICROORGANISM TECHNOLOGY

LU Xujie, ZHOU Shili, LIU Qiongyu, Liu Junxia

(School of Chemical and Environmental engineering, Jianghan University Wuhan 430056)

Abstract: Immobilized microorganism technology was considered as one of the effective biotechnology for aquaculture wastewater. Classification of microorganism immobilization technology was introduced, the characteristics and the types of microorganism immobilization reactors were reviewed, and that the factors of the effects on microorganism immobilization was discussed. The recent researches on immobilized microorganism technology for aquaculture wastewater treatment were reviewed, and that the research orientation and the developmental trend were clarified.

Keywords: aquaculture wastewater; immobilized microorganism technology; denitrification

微生物固定化技术是从固定化酶技术发展起来的,主要用化学的或者物理的手段和方法将游离微生物限制或定位在某一特定空间范围内,保留其固有的催化活性,且能够被重复和连续使用的现代生物工程技术^[1-2]。利用固定化微生物技术,可将选择性地筛选出的优势菌种加以固定,构成一种高效、快速、耐受性强、能连续处理的废水处理系统,可以有效地减少二次污染。固定化微生物废水处理技术与传统的生物处理工艺相比,具有

处理效率高、运行稳定、可纯化和保持高效优势菌种、反应器生物量大、污泥产生量少以及固液分离效果好等一系列优点。此外,还可提高废水处理工艺中脱氮的处理能力^[3]。

然而在实际应用中,固定化技术又具有一定的局限性和缺点。选择何种固定化方法和运作工艺,使固定化微生物保持高稳定性和高活性、降低成本,且能延长固定微生物的使用寿命是该技术在养殖废水处理中能否广泛应用的关键。本文综述了国内外微生物固定化技术在废水处理中应用,并探讨了其发展方向。

1 固定化微生物技术分类

微生物的固定化方法很多,主要有载体结合法、交联法、包埋法[4]和自身固定化[5]等4种方法。

1.1 载体结合法

载体结合法是以共价结合、离子结合和物理吸附等方法将酶固定在非水溶性载体上的方法^[6]。用于此类固定方法的载体多是无机性的,且符合生物无毒性、性质稳定不易分解、机械强度高及价格便宜等要求,常用的一般有葡聚糖、活性炭、胶原、琼脂糖、多空玻璃珠、高岭土、硅胶、氧化铝等。该方法操作简单,微生物固定过程对细胞活性的影响小,但所固定的微生物数量受载体的种类及表面积的限制。

1.2 交联法

交联法是利用两个或两个以上的功能基团,使微生物菌体相互连接成网状结构,即使功能基团直接与微生物细胞表面的反应基团如氨基、羟基等进行交换,形成共价键而达到固定化的目的^[7]。由于在形成共价键的过程中,往往会对微生物细胞的活性造成较大的影响,而且适用于此类固定化的交联剂大多比较昂贵,因而其在应用中受到一定的限制。

1.3 包埋法

包埋法是使微生物细胞包埋在半透明的聚合物或膜内,或使微生物细胞扩散进入多孔性的载体内部,小分子底物及反应代谢产物可自由出入这些多孔性或凝胶膜,而微生物细胞却不能移动。这种固定方法操作简单,能保持多酶系统,且对微生物细胞的活性影响较小。常用的包埋材料有聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、琼脂、硅胶、乙基纤维素和硝酸纤维素等。

1.4 自身固定化

自身固定化过程是通过严格控制生物处理反应器的运转负荷、处理过程中的影响因素,在一定的水流条件下,依靠微生物自身的絮凝作用而形成的固定化微生物。此法一般不需使用人工载体或包埋剂,所需固定时间长且受环境的影响因素较大。

2 固定化微生物技术的主要特征

固定化微生物技术近几年发展迅速,在养殖

废水处理中的应用与日俱增,并受到越来越广泛的关注,该技术在废水处理中具有以下3个方面的主要特征。

2.1 集微生物,维持反应器中的生物量浓度

根据废水生物处理的原理,反应中微生物浓度越高,则所需的微生物的反应时间越短,所需的反应器容积越小,从而有利于降低处理设施的工程投资和造价^[8]。传统的活性污泥法处理工艺中,其曝气池的微生物浓度一般在1 500~3 000 mg/L,且处于完全混合的悬浮生长状态,因而当负荷提高或浓度过高后将造成生物量的流失问题或泥水分离困难而严重影响处理出水水质^[9]。而采用固定化微生物技术后,反应器中的微生物浓度可大大提高。

2.2 易于实现固液分离

固定化微生物由于生长在不溶性载体的表面,其密度远远比水大,且微生物处于高度的密集状态,因而易于水分离^[10],利于微生物的截留及重复利用,实现了水力停留时间和固体停留时间的分离^[11],为高效处理工艺的研究、开发和设计应用创造了非常有利的条件。此外,良好的固液分离,还可以简化传统工艺中所需污泥回流和沉淀分离设备,并大大减少处理出水中的SS的浓度,有利于提高出水的水质。

固定化微生物良好的固液分离性能在废水处理中的应用使反应器保持高浓度低生长速率的微生物成为可能。如硝化细菌属于增殖速度较低的微生物,达到较高的浓度不仅需要严格控制进水基质的营养比例,同时还要控制足够的污泥龄(SRT)。若采用固定化方法将其固定,则可大大降低其流失量,同时依靠载体表面提供的其足够的世代增长期,从而有利于其富集生长。

2.3 适用于含有有毒有害物的处理

通过不同方法固定的微生物,由于其高密度聚集或被作为载体和包埋材料的高分子物质所覆盖,因而当含有有毒有害的废水与之接触时,由于其高度密集的强大抵抗能力或覆盖物的阻挡作用,削弱了有毒有害物质对微生物的冲击作用^[12],使得反应器工艺的运行安全性能大大提高。

3 固定化微生物反应器

应用于养殖废水中的固定化微生物反应器主要为混合种群固定化反应器。

养殖废水成分复杂, 仅仅通过一种类型微生物很难达到理想效果。废水情况及多去除目标的情况, 就需要发挥不同种类微生物的协同代谢优势, 实现多种物质的同时降解, 或使某种难降解物质通过不同阶段相应类型的微生物持续代谢而得到去除。由此开发研究和应用了混合种群微生物固定化反应器工艺。

4 影响微生物固定化的重要因素

影响微生物固定化的因素主要有三大类: 微生物本身的性质(浓度、活度等)、所使用载体的性质(种类、表面特征、化学特性等)及环境特征(如表1所示)^[13]。

表1 影响微生物固定化的因素

微生物性质	载体性质	环境特征
(1)种类	(1)种类	(1)pH值
(2)培养条件	(2)表面电荷	(2)离子强度
(3)活性	(3)化学组成	(3)水流状态
(4)浓度	(4)表面亲水特性	(4)温度
	(5)表面粗糙度	(5)基质类型与浓度

5 载体的选择

理想的微生物固定化载体应具备的条件包

括: 固定化过程简单, 常温下易于成型; 固定化过程及固定化后对微生物无毒, 生物滞留量高; 基质通透性好, 传质性能优良; 物化稳定性好, 机械强度高, 抗微生物分解; 沉淀分离性能好; 价格低廉, 寿命长。

传统的载体主要可分为两大类: 一是天然高分子凝胶载体, 如琼脂、海藻酸钠、角叉菜胶等。另一类是有机合成高分子化合物, 如聚丙烯酰胺(ACAM)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)等。

新型固定化载体的开发研究主要是新型载体和多种传统载体的复合。王孔星等用多孔陶珠和多孔硅酸盐材料固定化细胞载体处理印染废水^[14]; Durham等用沸石为机体研制具有离子交换性能的新型微生物载体, 在此基础上将活性炭预知复合制备具有离子交换个吸附功能的CZ型微生物载体^[15-16]。杨云霞等采用人工合成多孔高分子载体, 运用包埋法微生物固定化技术处理低浓度废水去的显著成绩^[17]。Pai用含1%活性炭、4%海藻酸钙凝胶、1%湿菌体的海藻酸钙凝胶, 包埋微生物以降解苯酚废水, 效果比较理想^[18]。Lin利用海藻酸钙与吸附剂(粉末活性炭)联合包埋法固定Phanemchate chrysosporium菌, 用于降解五氯酚比单独固定化体系更有效^[19]。几种常用载体性能见表2。

表2 几种微生物固定化载体的性能

指标	琼脂	海藻酸钙	角叉菜胶	ACAM	PVA-硼酸
压缩强度/(kg/cm ³)	0.5	0.8	0.8	1.4	2.8
耐曝气强度	差	一般	一般	好	好
扩散系数/($\times 10^{-6}$ cm ² /g) ^①	-	6.8(30℃)	3.7(25℃)	5.4~6.7(60~70℃)	6.8(30℃)
有效系数 ^②	75	68	58	60	-
耐生物分解性	差	较差	较差	好	好
对生物毒性	无	无	无	好	好
固定技术难易程度	易	易	易	较难	较易
成本	一般	较低	较高	高	一般

①基质为葡萄糖。②有效系数:[固定化微生物氧利用速度(mgO₂/h)/破碎载体后微生物氧利用速度(mgO₂/h)] $\times 100$ 。

6 固定化微生物技术在养殖废水处理中的应用

近年来, 固定化微生物脱氮技术在养殖水质的

控制上应用广泛, 并且取得令人瞩目的成就。站荣培等用不同的固定化材料包埋光合细菌, 研究结果表明, PVA-沸石固定化光合细菌的水质净化效果较好。于沛芬等^[20]用PVA作为载体包埋光合细菌, 鱼池氨的去除率高达90%。黄正等^[21]富集培养硝化菌污泥, 选用PVA作为载体, 添加适量粉末活性炭包埋固定硝化细菌污泥, 处理养殖废水

(COD=243 mg/L, =45 mg/L)24 h 后 COD 去除率为 74.9%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达 82.5%。吴伟等^[22]采用 PVA 包埋固定的沼泽红假单胞菌、诺卡氏菌和假丝酵母菌 3 种菌株, 研究其对养殖废水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 NO_2^- 的转化作用明显优于其游离细胞。Hisashi 等^[23]比较 PVA 和海藻酸钙两种材料固定化光合细菌对鱼池水质净化和反硝化的效果, 结果表明, 固定化 PVA 球比海藻酸盐固定化球的水质净化能力强。Shan 等^[24]利用固定化的硝化细菌去除养殖池中的总氮, 也获得了较高的总氮去除率。

由于养殖废水成分复杂以及环境因素的影响, 目前固定化微生物技术在养殖水体中的应用主要还处在室内模拟阶段, 把固定化微生物技术应用于生物中还需做进一步的研究, 但固定化微生物技术能够高效地净化养殖水体。建立高效养殖水体的净化系统, 有利于减少或避免养殖废水的排出, 降低环境污染, 并有利于建立高效的循环式高密度养殖系统, 降低生产成本, 从而促进养殖业的发展。

7 结语

固定化微生物技术去除水体中氮, 具有效率高、稳定性强、生物浓度高、能保持高效菌种的优点, 在养殖废水脱氮中拥有广泛的应用前景; 但还有许多问题有需要进一步研究, 如选择性能优良的固定化载体; 最佳生物投加量的确定; 高效固定化反应器的开发, 相信通过不断的研究和改进, 固定化微生物技术必将成为一项高效而实用的养殖废水处理技术, 在养殖废水脱氮中获得广泛的应用。

参考文献

[1] Antonio T, Carlos M. Environmental impacts of intensive aquaculture in marine waters [J]. 2000, 34(1): 334-342
[2] 沈耀良, 黄勇. 固定化微生物污水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 1-200.
[3] 叶建锋编著. 废水生物脱氮处理新技术. 北京: 化学工业出版社 2006, 3.
[4] 杨麒了, 李小明, 曾光明, 谢珊, 刘精今, 固定化微生物脱氮技术, 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(10): 58-60.
[5] Geneviève Deviller, Catherine Aliaume, Miguel Angel Franco Na-

va, Claude Casellas, Jean Paul Blancheton. High-rate algal pond treatment for water reuse in an integrated marine fish recirculating system: effect on water quality and sea bass growth. *Aquaculture*, 2004, 235(4), 331-344.

[6] kuai L. Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification system. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(1): 4500-4506.

[7] 杨柳燕等. 环境微生物技术. 北京: 科学出版社, 2003, 8: 337.

[8] 戴昕. 微生物固定化技术的研究及其在生物脱氮方面的应用. 南京理工大学硕士学位论文, 2007, 17-25.

[9] 王家玲. 环境微生物学. 北京: 高等教育出版社, 1988.

[10] 马文漪, 杨柳燕. 环境微生物工程. 南京: 南京大学出版社, 1998.

[11] Tanaka K Sumina T Nakamura H et al. Application by cells immobilized in Polyethylene glycol. *Prog. Biotechnol*, 1996, 11 (immobilized cells): 622-632

[12] 须藤隆一. 水环境净化及废水处理微生物学. 俞辉群, 全浩, 编译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.

[13] 王家玲. 环境微生物学实验. 北京: 高等教育出版社, 1988.

[14] 王孔星, 谢裕敏. 用无机载体固定脱色混合菌处理印染废水的模拟试验. *环境科学与技术*, 1989, (4): 26-29.

[15] Durham Dr, IEDA C Marshall, et al. New composite biocarriers engineered to contain adsorptive and ion-exchange properties improve immobilized-cell bioreactor process dependability. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60: 4178-4181.

[16] Durham Dr, IEDA C Marshall, et al. Characterization of inorganic biocarriers that moderate system upsets during fixed-film biotreatment processes. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60: 3329-3335.

[17] 杨云霞, 方治华. 多孔高分子载体固定化微生物厌氧流化床处理低浓度废水的研究. *中国沼气*, 1998, 16(2): 3-7

[18] Pai S L. Continuous degradation of phenol by *R. hodococcus* sp. Immobilized on granular activated carbon and inactivated alginate. *Bioresource Technol*, 1995, 51: 37-42.

[19] Lin J, EWahg H Y, Hickey R F. Use of coimmobilized biological systems to degrade toxic organic compounds, *Biotechnol and Bioengin*, 1991, 38 273-279.

[20] 于沛芬, 王丽华, 站培荣. 光合细菌的分离、鉴定和固定化及其在净化鱼池水质中的应用研究, *生物技术*. 1995, 5(3): 35-36.

[21] 黄正, 范玮, 李谷. 固定化硝化细菌去除养殖废水中氮的研究. *华中科技大学学报*, 2002, 31(1), 18-20.

[22] 吴伟, 余晓莉. 固定化微生物对养殖废水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 NO_2^- 的转化作用. *应用与环境生物学报*, 2000, 7(2): 158-162

[23] Hisashi N, Tasako H, Kenji T, et al. Treatment of aquarium water by denitrifying photosynthetic bacteria using immobilized polyvinyl alcohol beads. *Journal of Bioscience and bioengineering*, 1999, 87(2): 189-193.

[24] Shan H, Obbard T P. Ammonia removal from prawn aquaculture water using immobilized nitrifying bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2001, 57: 791-798.