



高浓度有机废水处理过程中 单宁、木质素的降解机理

张朝升 张可方 迟 军
(广州大学土木工程学院, 广州 510405)

摘 要 采用 UASB-接触氧化工艺对亚麻沤制废水进行了试验研究, 结果表明: COD 去除率可达 95% ~ 97%, BOD₅ 去除率为 96% ~ 99%。生物难降解的单宁、木素类物质去除率为 75% ~ 86%。对单宁、木素类物质的生物化学特性和降解机理进行了系统的分析和阐述。

关键词 单宁、木质素 亚麻沤制废水 微生物

The degrading mechanism of lignin in the treating process of high concentrated wastewater

Zhang Chaosheng Zhang Kefang Chi Jun
(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405)

Abstract The experimental study on treatment of retting-flax wastewater by UASB-contact-oxidation had been conducted. The result proved that the removal rates of COD and BOD₅ were up to 95% ~ 97% and 96% ~ 99% respectively. The removal rate of lignin which were hard to be degraded by microorganism was 75% ~ 86%. The biochemical special properties and degrading mechanism of lignin were systemally analyzed and explicated.

Key words lignin; retting-flax wastewater; microorganism

1 引 言

在废水处理过程中,单宁、木质素的降解一直是一个难题,很多处理方法对单宁、木质素的降解都不理想。在一般植物组织当中,木质素的含量仅次于纤维素、半纤维素,并且随着植物的成熟其含量趋于增加。通常木本植物的木质素含量较高,约为 15% ~ 35% 之间。而草本植物含量较少,在 3% ~ 6% 之间。研究表明,单宁、木素类物质对微生物具有抗性,并且对甲烷菌有抑制作用^[1]。

亚麻沤制废水属于高浓度有机废水,废水中单宁、木素类物质的含量较高,对于成熟的亚麻木素物质的含量为 7% ~ 50%。另外,在麻茎纤维的外部还含有一部分单宁物质(又称鞣质)。本试验采用厌氧-好氧工艺流程处理沤麻废水,有机物和单宁、木素类物质都得到了很好的降解。

2 试验装置与方法

2.1 试验装置及水质

试验装置由钢板制成。厌氧装置采用 UASB,

总容积 6 m³。好氧装置采用接触氧化,总容积 3 m³。试验工艺流程见图 1。

试验污水采用亚麻厂沤麻池排出的沤麻废水。污水水质见表 1。

表 1 试验污水水质

Table 1 Quality of pilot wastewater

项 目	数 值
COD(mg/L)	4166~ 10 914
BOD ₅ (mg/L)	1543~ 7903
pH	4.5~ 5.6
单宁、木素类物质(mg/L)	137.8~ 262.9

2.2 试验运行方式及参数

沤麻废水由水泵从沤麻池抽到高位水箱,然后以一定的上升流速通过厌氧装置,停留时间 24 h,出水到接触氧化池,停留时间 10 h,好氧处理后出水经二沉池沉淀后排出。

收稿日期: 2003- 07- 11; 修订日期: 2003- 09- 01

作者简介: 张朝升(1953~),男,教授,研究方向: 水处理技术。

E-mail: gzdxzxf@ 163.com

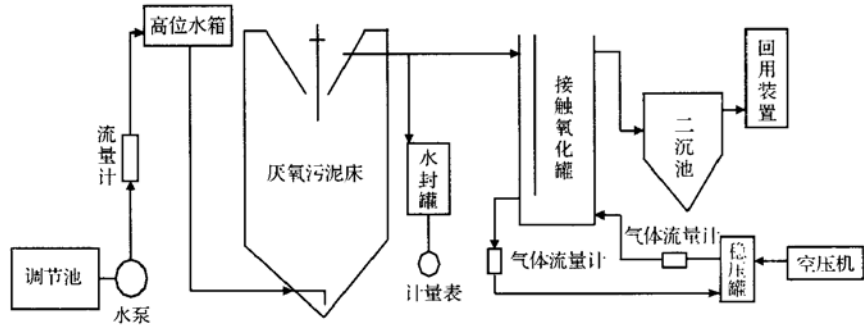


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram and reactors

3 试验结果及讨论

3.1 污染物的去除效果

各种污染物的去除效果见表 2。

表 2 污染物的去除效果

Table 2 Removal effects of pollutants

项 目	COD(mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH	单宁、木素类物质(mg/L)
进水	4166~ 10 914	1543~ 7903	4. 5~ 5. 6	137. 8~ 262. 9
UASB 出水	432. 96~ 992. 00	106. 92~ 440. 20	7. 12~ 7. 42	93~ 188. 5
二沉池出水	154. 75~ 291. 72	17. 01~ 56. 6	7. 0~ 7. 3	18. 78~ 63. 47
去除率(%)	95~ 97	96~ 99		75~ 86

3.2 单宁、木素类物质降解的微生物学及生物化学特性

由于单宁、木质素结构的复杂性及其对微生物的抗性,早期人们曾对其降解问题有过争议,但现在已经清楚这类物质是能被微生物所降解的。我们应注意到自然界大量含单宁、木质素的皮屑等进入土壤后,最终并未积累,而是缓慢又不易察觉地消失了。这一自然现象足以说明单宁、木素类物质在土壤内经混合的微生物类群(包括好氧菌、兼氧菌和厌氧菌)作用而被降解,只不过速度很慢而已。

许多学者通过研究发现,真菌担子菌纲的木腐真菌具有较强的降解木素的能力,其中白腐真菌降解能力最强。此外,棕腐真菌和磨茹菌等都有较强的分解木素的能力。

至于微生物降解单宁类物质方面,尽管单宁及其单体衍生物对甲烷菌系具有一定的抑制性,但甲烷菌仍能降解单宁类物质^[2]。

根据国外专家的研究结果表明,现已基本弄清楚木质素微生物降解机理主要有以下 4 种:

(1) 木质素的降解在 100% 氧气条件下最为旺

在试验中有机物去除效率非常高,这和木质素的去除效果好有很大关系,因为沤麻废水中的有机物成分木质素占了较大的比重。

盛,根据研究结果表明,木质素中芳香核的 10% 被氧化成香草醛型,26% 被氧化成粘康酸型,15% 被氧化成 α -羟基型结构;

(2) 木质素分子末端的苯基香豆满型及愈疮木基甘油- β -松柏基醚型结构中松柏醇基和松柏全基(木质素中含 7%) 可被氧化成阿魏酸基。然后在侧链全型 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 间被切断而生成香草酸基。苯基香豆满型结构的香豆满核,其 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 间键在下一阶段可被氧酶切断,而生成 5-乙酰香甲醛基和香草酸基。另外, β -芳香醚型结构的醚键可被加单氧酶开裂或被加双氧酶开裂,在加双氧酶作用下 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 间键被切断。

(3) 几乎所有自腐菌都含有漆酶,它可以氧化分型木质素结构单元(木质素中含 20%) 为本氧游离基。接着氧化侧链 α 位羟基使之成为羰基。 α -基经过烯醇型结构在加氧酶作用下发生 $\beta-O-4$ 键的开裂或双氧酶的作用下发生 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键的开裂反应。

(4) 现已证实在漆酶作用下可发生脱甲基反应,所以借脱甲基作用而生成的邻醌可在纤维二糖、醌氧化还原酶的作用下被还原成儿茶酚核,然后在双



氧酶作用下进行环开裂反应。由于木质素是含有 C—O、C—C 键的复杂高分子化合物,所以它的微生物降解可能由上述的木质素末端分子的侧链处被切断,在漆酶及其他酶的作用下,脱甲基后芳香核开裂;以 α 基为突破点而同时发生 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键和 $\beta-O-4$ 或 C_{α} -芳香核之间的键开裂反应。尽管单宁、木素结构及分子量等各有差别,但其分解途径大同小异,都汇集在一个方面,产生一些共同的关键的中间代谢物,这些代谢物在厌氧和好氧的条件下被已驯化的微生物所降解,发生芳环环裂,结果生成简单的有机脂肪酸或醇类。

3.3 单宁、木素类物质降解分析

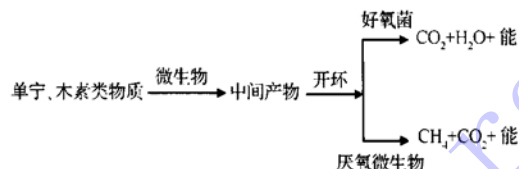
通过对试验数据的整理分析,结果表明,运行稳定期间,厌氧部分单宁、木素类物质的平均去除率达 30% 以上,然后经过好氧处理去除率可达 67% ~ 87%,总的去除率达 76% ~ 89%。稳定运行时间 180 d,单宁、木素类物质保持如此高的去除率,仅靠微生物絮体的吸附是不可能的。我们认为主要原因有以下几个方面:

(1) 单宁、木素类物质在厌氧降解过程中,同其他有机物一样,也要经过水解发酵产酸和产甲烷阶段。对于易降解的有机物来说,产甲烷阶段是整个厌氧代谢过程的限制阶段。而对于像单宁、木素这类组成复杂、结构稳定的高分子有机物来说,很难在水解性细菌的作用下分解成比较简单的有机物,所以单宁、木素类物质的水解反应就成为整个厌氧代谢过程中的限制阶段,但在本试验中厌氧段单宁、木素类物质也有一定的降解,主要是沤麻过程中由于麻茎本身及其根部所带泥土中含有数量和种类众多的微生物,加之沤麻工艺本身对时间要求较长,温度较高,易分解的有机物含量也较高。这样在种群繁多的微生物长时间的协同代谢作用下,使此类物质水解过程有条件得以实现。在厌氧过程中,单宁、木素类物质就出现了一定程度的降解^[3];

(2) 大量资料表明,单宁、木质素的中间产物是微生物活性的抑制剂,从而需要微生物经过驯化(酶适应或变异)才能对中间产物进行降解。一旦微生物对此中间产物适应后,便可对该类物质具有较高的去除率^[3];

(3) 在生物处理中,单宁、木质素及其中间产物的降解速度与去除效果明显受到中间产物物质浓度的影响。而且存在一个极限降解浓度(700 mg/L 左右)。当高于这一浓度时,去除率迅速减小,并且对

其他有机物的降解也产生不良影响(抑制作用),所以在进行生物处理时,必须采用其他预处理手段使废水中单宁、木素类物质低于极限降解浓度。而沤麻废水中,单宁、木素类物质低于此极限浓度,故去除率较高。根据试验结果和单宁、木素类物质的微生物学和生物化学特性及降解机理,单宁、木素类物质的降解途径可表示如下^[4]:



4 结论

(1) 采用 UASB-接触氧化工艺处理亚麻沤制废水, COD 去除率可达 95% ~ 97%, BOD₅ 去除率为 96% ~ 99%。

(2) 生物难降解的单宁、木素类物质去除率为 75% ~ 86%。

(3) 单宁、木质素的降解在 100% 氧气条件下最为旺盛,在本试验中厌氧段单宁、木素类物质也有一定的降解,主要是沤麻过程中由于麻茎本身及其根部所带泥土中含有数量和种类众多的微生物,时间、温度适宜,在种群繁多的微生物长时间的协同代谢作用下,使此类物质水解过程有条件得以实现。

(4) 单宁、木素的中间产物是微生物活性的抑制剂,从而需要微生物经过驯化(酶适应或变异)才能对中间产物进行降解。一旦微生物对此中间产物适应后,便可对该类物质具有较高的去除率。

(5) 在生物处理过程中,单宁、木素及其中间产物的降解速度受到物质浓度的影响,当低于极限降解浓度时,去除效果明显。

参考文献

- [1] 吴淑芳, 尤纪雪. 碱法麦草浆木聚糖酶处理后木质素及碳水化合物化合物的变化. 纤维素科学与技术, 2002, 6(2): 43 ~ 46
- [2] Li Yu ping, Gorenflo A., Frimmel F. H. Ozonation and biodegradability of lignin in water. Journal of Beijing Institute of Technology, 2002, (3): 290~ 294
- [3] 张朝升. 亚麻沤制废水处理过程中单宁、木质素类物质的降解规律及分析. 辽宁化工, 1996, 2(1): 30~ 33
- [4] 于德爽, 彭永臻, 凌云, 等. 水解酸化-气浮-SBR 工艺处理亚麻废水. 给水排水, 2002, 4(4): 32~ 33