

微生物治理环境污染物技术评述

罗明典

(中国科学院微生物研究所, 北京 100080)

摘要:介绍了国内外采用微生物-生物技术治理废水的研究现状和进展,重点介绍 10 个方面:①活性污泥法治理有机废水获取氢能源;②生物膜法治理废水获取凝集剂产品;③用细菌方法治理废水中高毒性致癌物;④微生物方法治理水域漏油污染物;⑤微生物治理水域放射性污染物;⑥清除废弃食用油污染物,研制生物柴油;⑦微生物治理甲基叔丁基醚致癌污染物;⑧用光合细菌净化水质,索取有价值的产品;⑨生物酶制剂用于治理有机废水、污水;⑩微生物治理矿山金属物废水。

关键词:生物技术;微生物;污染物治理;产业

中图分类号: X172

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2004)10-0005-05

Comments on technology of treating pollutants by microbes

LUO Ming-dian

(Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The current situation and progress of research of pollutant treatment by microbial and biological technology at home and abroad were introduced, with the following 10 aspects: ① treating organic wastewater by activated sludge to get hydrogen energy sources; ② treating wastewater by bio-membrane to get coagulants; ③ getting rid of high-toxic and cancerogenic components in wastewater by bacilli; ④ treating leak-oil in water area by microbes; ⑤ treating radioactive pollutants in water area by microbes; ⑥ cleaning out cooking oil waste and developing biodiesel; ⑦ treating cancerogenic methyl t-butyl ether pollutant by microbes; ⑧ purifying water by photosynthetic bacilli and obtaining valuable product from them; ⑨ treating organic wastewater and sewerage by using enzymes; ⑩ treating metallic wastewater from mines by microbes.

Key words: biotechnology; microbe; pollutant treatment; industry

近年来,不论城市,农村还是工矿企业,各个生产系统都面临废弃物排放的问题,排放的废水、污水常常造成环境污染;局部地区造成的环境(水域、土壤、空气)污染更为严重;化学农药的施用是农村的重要污染源,它会造成土壤、水域的污染,致使饮用水、食物链受到污染,严重威胁人民健康和生命安全,这是摆在世界各国政府面前亟待解决的一个世界性重大课题。联合国环境规划署(UNEP)制订全球性有关治污公约,全球将投入超过 5 亿美元用于治理持久性有机污染物(POPs)。这些有害有毒化合物的污染不仅具致癌性,而且破坏神经、生殖和免疫系统,致使人和动物患病甚至死亡。

近年来,生命科学工作者、环境科学工作者等针对不同的有机废水或污水、污染物采取不同的治理方法,其中生物治理方法特别是微生物方法在治理污染水域或污染土壤等方面占有重要地位。国内外采用微生物、生物技术治理城市和工矿企业排放的废水、污水等方面的研究取得了重要进展,这里着重

介绍 10 个方面。

1 活性污泥法治理有机废水获取氢能源

20 世纪 20 年代就已采用活性污泥法治理废水。哈尔滨工业大学曾用此方法处理废水有机物制取氢气取得成功,经多年的研究现已完成中试,研究人员用 50 m³ 反应罐装有含糖、植物纤维等有机废水,用活性污泥(含不同微生物)作为“接种剂”进行发酵之后,每天可生产 280 m³ 左右的氢气,其纯度达到 99%。该研究完成中试之后,具备了工业生产的条件,有望进入氢能产业化生产,这项技术不仅有效地处理了有机废水的污染,保护了生态环境,而且获得了洁净氢能源,为我国发展洁净新能源(替代能源)开辟了新途径。但对活性污泥作为发酵制氢的“接种剂”,其中包含哪些微生物群落及其各自的功能如何、它们的生态关系如何、其中菌群种类以何种为优以及它们产氢的持续性、稳定性如何,所有这些问题仍值得深入研究。

2 生物膜法治理废水获取凝集剂产品

该方法实际上也是利用微生物菌群治理废水污水的一种方法,即指接种挂膜或投加构筑物的生物处理方法。中国科学院有关研究单位利用这项技术处理炸药废水、印染废水取得较好效果。研究人员以这类工业废水为原料,培养红球菌(*Rhodococcus* sp.)生产凝集剂,替代用化学合成的聚丙烯酰胺(微生物也可生产此化合物),用它处理废水也是行之有效的,通常凝集剂的功能作用是凝集废水污水中的有机物或无机物的悬浮物,从而达到净化废水污水的目的。

试验证明,用这种微生物凝集剂处理某种工业废水取得较好效果,扩大这种微生物凝集剂或絮凝剂的产品生产,实现产品商业化是完全可能的。这类产品不仅可充分利用某些细菌如红平红球菌(*Rhodococcus erythropolis*)或其他未定名的红球菌、胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*)、巨大芽孢杆菌(*Bac. megaterium*)及硅酸盐杆菌(*Silicate bacteria*)等;还有放线菌类的诺卡氏菌(*Nocardia* sp.),以及真菌中杂色曲霉(*Aspergillus versicolor*)、烟曲霉(*Asp. fumigatus*)和产紫青霉(*Penicillium purpurogenum*)、圆弧青霉(*Pen. cyclopium*)均具有以不同有机废水、污水为原料生产絮凝剂的能力,这些产品的生产实现产业化,无疑为处理各类废水污水的行业展现其应用前景。

3 细菌方法治理废水中高毒性致癌物

具有致癌性的高氯酸盐(一种固体火箭燃料的组分)和三氯乙烯(TCE)以及持久性有机污染物如多氯联苯、杀虫剂、二■英等,它们的排放会污染和破坏地下水,如渗漏到地下水或土壤中的三氯乙烯不仅给水域或土壤及其生存物带来危害,而且会给人体健康带来直接或间接的危害。因此,有效治理这些有害致癌物是当务之急,微生物技术展现了其应用潜力。

已发现一种能分解三氯乙烯的假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)将其与营养物质一起泵入 36.58 m 深的含有 TCE 的污染层,通过细菌降解作用可使 TCE 浓度大大降低,从万分之几降到 10 亿分之几。在美国,研究人员开发一种细菌叫 G4 菌株,对高浓度的 TCE(比原浓度提高 10 倍)仍具分解活力。康奈尔大学研究人员获得一种抗氨苄霉素、万古霉素的拟球菌,代号为 195,能专一性地以氯离子为食,有效

脱除地下水中的氯离子,使高氯乙烯(PCE)如四氯乙烯完全转化为无害的乙烯。

另一家的微生物研究者用了 4 年时间从密执安州的地下土壤样本中找到一种脱卤球菌(*Dehalococcoides* sp.)BAVI 菌株能专门降解三氯乙烯,目前这种脱卤球菌的发现尚属首次,它之所以具有吞食三氯乙烯的本领是由于该菌具有产生脱氯酶作用的结果。如果能从菌体培养物中提取这种酶,则有可能利用这种酶制成酶制剂直接用于高氯乙烯污染物的降解,以净化污染的水域;若找到这种酶基因,则可能借基因工程技术建构“脱卤工程菌”,以能在有氧条件下提高生存能力或降解三氯乙烯的速率,最终达到清洁地下水的目的。

在日本,研究人员找到了一种叫“M”的细菌对三氯乙烯(比原有浓度提高 30 倍)亦有良好的分解效力;也有利用降解三氯乙烯的细菌制成“生物珠”(biobead)的活细胞体,它们的存活时间长,可达 10~30 年。让“生物珠”处理 2,4,6-三氯苯酚的污水取得很好效果,该“生物珠”在此污水中停留 24.5 min 时能将三氯苯酚(TCP)的清除率达 100%。该方法的一个重要特点是:耐受剂量含 TCP 质量浓度为 550 mg/L,用后在几天内仍能 100% 地脱除 TCP 质量浓度为 40 mg/L 的废水,而游离细胞体系仅能耐受质量浓度为 20 mg/L 的 TCP。由此看来,这些高氯乙烯、高氯苯酚尽管有较广泛的实用性,用量大,但它们因某种原因污染水域而带来严重的后果不可小视。然而微生物治理排放于环境中的致病、致癌的化学污染物已成为可能,将这些有效治污细菌制成菌剂或其载体物实现商品化、产业化,可以有效清除这些高危化学污染物,为保护环境、确保人们生命安全提供保障。

4 微生物方法治理水域漏油污染物

石油是含有碳氢化合物及其他化合物的常规能源,一般难溶于水,据报道,世界上每制造 6 500 桶石油,至少有 2 桶因种种原因流向大海,因此污染海域而给海洋生物带来危害。微生物能降解石油烃化合物的关键在于 2 个方面:①石油污染物与水或与空气相接触时容易受到微生物降解,为微生物破解石油提供良机;②选育高效降解石油污染物的菌种,它们所含特定的酶系是降解石油污染物有利的

基础。
美国研究人员曾获得一种叫 GS-15 的细菌,能用于清除水面浮油或芳香烃化合物。也有通过基因

工程技术改性假单胞菌,并组成复合菌,用于清除水域浮油取得较好效果。

一些嗜烃细菌与某些生长因子组成“复合细菌制剂”用于处理水面石油污染物(指浮油),试验结果表明,1 800加仑(1加仑=3.785 L)的浮油经此菌剂处理24 h后,80%的浮油被降解了。法国研究人员研制一种含有某些假单胞菌、酵母和适量营养物质共同组成“微生物解烃剂”,用于治理泄漏的海面浮油也取得了类似结果,在一个月內能将60%~80%石油烃(浮油)降解,2~9个月后,浮油完全被清除;美国研究人员建构的解脂烃工程假单胞菌被称之为“超级细菌”,它能在几小时内把原油中60%的烃消耗掉,而野生菌株对同样的浮油量清除要用1年以上时间才能完成。

哈尔滨工业大学研究人员建构一种工程菌,它与细菌固定化技术结合处理石化产业排放的石油废水取得突破,该菌以石油为养料能完全将石油分解为二氧化碳和水,并连续去除废水中的石油污染物,最终达到去油污的目的,净化了水质,保护了环境。这项去除废水中油污工艺的特点是:能连续除油污,效率高,运行稳定,可节省投资36%。

除了某些细菌具有降解石油污染物的能力之外,某些真菌如芽枝霉、美小克银汉霉、杂色曲霉以及毕赤酵母及圆酵母等均有“吃石油”的本领,其中美小克银汉霉能使0.2%海水浮油于5天内降解93%。

日本研究人员研制一种含有各种营养素的浮子(含降解石油的酵母等),在10~15℃气温下1 g重的浮子于3天后将浮油全部吸附,2周后60%浮油被分解。试验证明,海水表面的浮油,只撒上1 t的“浮子”(含微生物)于1周内可将35 t水面浮油膜全部溶化,取得较好的“清扫”浮油的效果。由此可见,选育高效降解石油污染物的微生物种子及其有效载体的最优化将为治理水域石油污染物开辟新的生物途径,很有开发前景。

5 微生物治理水域放射性污染物

核废料所含的铀及贫铀弹使用后散发在大气的放射性物质会污染水域,通过污染食物或饮用水进入人体后必然造成灾难性的后果,使人致癌、致残、致畸等,威胁生命。美国研究人员发现的细菌GS-15,具有某些特定功能,它不仅能消除水域中的油污(指石油),而且对那些放射性核物质如铀、钚和镅具有吸附作用,用它处理核武器工厂排放的混合垃圾

成为可能。试验研究结果表明,这类细菌对那些放射性物质的吸附率达99%。

美国田纳西州橡树岭国家实验室用一种小球菌治理核电站排放的含铀裂变产物——锶(会致癌、破坏骨骼钙质)的废水取得良好效果;印度等国家用一种氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)能从含铀量仅0.05%~0.08%的微量铀吸附而得到回收;我国研究人员也找到一种代号为GF-1的细菌,在处理核工业含铀废水时,具有快速净化能力,同时也为铀的回收提供新途径。

还有一些微生物如假单胞菌、节杆菌、链霉菌对铀具有选择性吸附力,似乎这些菌对核放射性物质有特定嗜好。

除此以外,发现某些真菌如青霉、枝顶孢霉等可使毒性强的硒转化,以减轻对水系污染;而值得注意的另一种真菌,如小根根霉(*Rhizopus arrhizus*)吸收铀的有效率达100%;某些放线菌和藻类生物不论是自由体或是固定化细胞均具有吸附铀的能力,吸附量可达317 μg/g,而固定化细胞技术的应用会更显示出它的优越性,将这些真菌研制成生物吸附剂用于吸附铀也是可能的。美国研究人员用海藻为原料制成一种叫“SORB制剂”,用于治理污水中的铀和汞的污染物取得很好效果。实验结果证明,此制剂可使污水中铀的浓度大大降低,达到10亿分之一以下,已是微乎其微了。这样基本上使含铀污水得到了净化。因此,生物吸附剂的研制为减少污染、回收铀将展现其潜在的商机。

6 从废弃食用油废物中研制生物柴油燃料

所谓生物柴油是指食用油包括植物油或动物油与甲醇或乙醇在酸或碱催化剂高温下进行酯化反应生成的脂肪酸甲酯(或乙酯)统称生物柴油(biodiesel oil),也包括用废弃食用油或排放的废油水制成的生物柴油,是一种洁净的生物燃料,也称为再生燃油。欧美等国家推广生物柴油,目前主要用植物油如过剩的菜籽油、豆油通过酯化反应而制取,它的好处在于可替代石油、减少进口;同时它本身属于洁净再生能源,因此,在国际上发展生物柴油的形势看好。

就发展中国家而言,对那些废食用油更应多加关注,其意义在于:①将其用作生产生物柴油的原料,可使废弃物得到充分利用;②可利于改善和保护环境,同时将更好推动循环经济的发展。

在日本,每年的食用油消费量为200万t,产生的废食用油达40万t。他们以此为原料借助酶法即

脂肪酶进行酯交换反应而获生物柴油,而混在反应物中的游离脂肪酸和水对酶的催化效应无影响,可获取较为纯净的柴油。但有几点值得注意:①不使用有机溶剂就达不到高酯交换率;②反应系统中的甲醇达到一定量时,脂肪酶就失活;③反应时间比较长;④一般说来,酶的价格较高。

为了提高生物柴油的生产效率,采用酶(脂肪酶)固定化技术,在反应过程中分阶段添加甲醇,更有利于提高柴油的产率。这种固定化酶是来自一种假丝酵母(*Candida antarctica*),由它与载体一起制成反应柱用于柴油生产,控制温度为 30℃,转化率达 95%,这种脂肪酶连续使用 100 天仍不失活。

日本京都大学同样采用废油、脂肪酸与超临界甲醇反应生产脂肪酸甲酯(生物柴油)的新工艺,无须采用酸碱催化剂,其优点是:①排除了生成皂化副产物;②无需采用碱催化剂,大大降低生产费用;③提高了产品质量,这是非生物途径处理废油的一条可取途径。不论何种途径获取生物柴油均可作车用柴油燃料,也可作为表面活性剂用于高级醇中间体。预计 2006 年日本将建设年产 1 万 t 生物柴油的工业化装置,并投入生产。

7 微生物治理甲基叔丁基醚(MTBE)致癌污染物

MTBE 是含铅石油或柴油广泛使用的增氧剂,目的是提高燃油的“能值”(效力),用量非常大。在美国,其用量就占全球的 65%。近年发现这种燃油经使用后排放于环境、渗透于地下水,有很强的致癌性,是引发癌症的根源之一。美国等国家开始禁用,用乙醇替代用作燃油增氧剂。

为了确保人类的安全,除了禁止使用 MTBE 和开发新的增氧剂如乙醇等之外,微生物技术应用于降解 MTBE 的研究取得进展。美国研究人员从美国菌保藏机构找到一种编号为 ATCC202057 的杆状细菌,再经进一步纯化筛选之后,获得高纯度的有效培养物,菌体杆状,其大小为 0.5 ~ 1.5 μm,它能将 MTBE 代谢分解为叔丁基醇,最后将其完全降解成二氧化碳和水,也就是说,MTBE 完全被分解了,结果令人满意。该细菌要求的生长繁殖温度为 25℃,在此温度下处理 MTBE 3 天,其降解率达 100%;处理时间为 27 h,其降解率只有 95%。该菌还对其他醚类物质如乙基叔丁基醚等也具有降解能力。由此可见,该菌降解 MTBE 的活性保持稳定,并具有良好的生态适应性。

8 光合细菌用于净化水质,索取有价值的产品

食品工业、造纸工业,还有酒厂、柠檬酸厂等排放的有机废水是巨大的污染源,上海交通大学,山西大学等研究人员曾在这方面做了大量试验研究,并取得可喜成果。通过光合细菌处理上述有机废水,不仅使废水得到净化,保护了生态环境,而且从收获的菌体生物量中提取系列有价值产品,如菌体蛋白质、医药产品(氨基酸, B 族维生素、辅酶 Q₁₀ 等);用有机废水发酵还可生产沼气以及光合细菌肥料等。还有利用光合细菌及其细胞固定化技术用于处理豆腐制造业排放的废水能获得氢气,而且可持续产氢,平均每天产气 121 ~ 140 mg/L,气体中氢的含量达 75%。这些光合细菌包括具有固氮作用的荚膜红假单胞菌(*Rhodospseudomonas capsulate*),它能以 45 mL/(L·h)持续产氢 10 天以上,而其中有的光合细菌产氢量为 260 mL/(g·h),达到较高的产氢效率。光合细菌不仅用于处理有机废水获取各种有价值产品,而且光合细菌本身制成菌剂有更广泛的应用前景。沈阳农业大学研究人员获得一种光合细菌叫沼泽红假单胞菌(*Rhodospseud rutila*) B9 菌株,将其制成菌剂应用于河蟹养殖业取得成功。可使河蟹产量增加 29.6%;净化的水质一次可维持 20 天,减少换水次数,有利于节水。因此,这项研究成果充分表明,光合细菌用于改善环境水质、发展水产养殖业及环保产业方面展现其潜在的应用前景。

9 生物酶制剂对治理有机废水、污水是行之有效的途径

在欧洲研制的一种复合酶制剂叫“酶可邦”,用于治理废水污水颇见成效。这种复合酶制剂实际上是含有多种有效微生物组成的,可在有氧或缺氧条件下发挥它们各自的特定功能。这种复合酶制剂产品已实现商品化,用于处理各种废水污水,特别是对虾养殖的污水很有成效,如养虾受病原微生物感染而死亡的污水,经此酶制剂处理数周后,水清无臭气;特别对富营养化水体的治理有特效;同样对那些动物园、养鸡场等地的污水治理均有效。这种源于各种不同微生物研制的复合制剂在治理各种污水中显示出它的优越性:①快速降解污水中各种有机物,与传统处理方法相比,降解速度提高了几倍,甚至十几倍;②能去臭、清洁水体,使其净化;③抑制污水中有害病菌的生长;④该制剂产品无毒、无害、无腐蚀、

无二次污染、无特殊要求;⑤经济、实用、有效(清理100 t污水需150元);⑥为污染水域环境的洁净化,确保其安全性创造了良好条件,很有开发价值。

10 微生物用于治理矿山金属物废水有巨大潜力

矿山某些金属被开采之后排放大量矿山水,进入农田成为很大的污染源,不仅对农田,而且对水域或人体健康带来不安全因素。俄罗斯科学院一家生化和微生物研究所研究人员从土壤中分离出一株假单胞菌(*Pseudomonas* sp.),在有锌、镍、镉和钴存在的条件下生存繁殖,并能产生抗生素。该细菌尽管不具备稳定的基因,但在细胞染色体外能自我复制环状DNA分子(或称质粒),它的功能在于有效阻止重金属离子进入细胞,实验证明,这种假单胞菌不怕重金属污染,表明其对重金属污染物有抗性,同时还可能通过基因工程技术建构“工程假单胞菌”,既保护自己免受重金属侵害,又能保护植物在污染重金属的土壤中正常生长,而植物根际自身存在着包括假单胞菌在内的有益细菌,它们能刺激植物健康成长。

英国纽卡斯尔大学研究人员在处理工矿排放的废水另有新招:通过对南美玻利维亚首都进行工业水源净化试验,发现用美洲驼鸟粪便中的细菌制成净化剂,对源于玻利维亚安第斯山脉大规模采矿造

成水源污染(铁元素及含有诸如镉等多种有毒金属),具有净化作用。该细菌净化剂另一个神奇的用途在于,它能把酸性很强的水改造为饮用水;或者当某种酸性水流经存有天然美洲驼鸟粪、由石灰岩构成的过滤池时,水的酸性就会与普通雨水不相上下。

11 小结与展望

环境污染物不论是无机的还是有机的,甚至是有毒生命的污染物,都会对生态环境或人类健康构成威胁,特别是那些高毒性化学物质,它们与常规污染物有所不同,一旦污染水域或食物链,进入人体后不易遭到破坏,并且仍保持它的持久性、累积性、迁移性和高毒性时,必然危及机体,表现出致癌性、致变性和致畸性,严重威胁人类生命,这是一个世界性的重大课题。有关国际组织为保护全球环境而采取具有强制性国际环保公约,作为共同遵守的一项重要措施,各个国家要有落实于行动切实可行的措施。研究者们应采取具体有力技术措施,强化对那些有害有毒的危险污染物及其治理的研究、开发,变有害为无害,变废为宝,形成环保产业,生物技术-微生物技术的有效应用具有重要意义,特别是那些有效微生物及其酶,制成生物制剂产品,实现产业化、商品化,实现治污环保产业化必将创造可观的经济效益,有利于循环经济的发展,有广阔的开发前景。■

德固赛中国汽车工业日活动在上海举办

日前,德固赛在上海举办了名为“德固赛中国汽车工业日”的活动,揭示了德固赛及特种化工与汽车工业之间的紧密联系。以“助力中国汽车发展,带来汽车行业创新原动力”为主题,“特种化工为汽车工业带来了什么”为切入点,本次活动展示了德固赛特种化工技术与创新产品如何使汽车更美观、更环保、更高效和更安全。

德固赛生产的炭黑在车胎的生产之中是不可或缺的,不论是F1赛车还是普通轿车,都会应用到这种细小的黑色颗粒。炭黑在帮助附着力(抓地力)、抗磨损能力和滚动阻力之间的微调,并辅助提高轮胎性能,实现更有效和更短的刹车距离方面发挥着重要的作用。作为全球第二大炭黑生产商,德固赛的高级填充料与颜料业务部门在全球生产的炭黑85%用于橡胶行业。年产量超过16万t的德国Hürth-Kalscheuren工厂是欧洲最重要的工业炭黑生产厂家,也是全球唯一一家使用3种不同生产工艺,生产专业炭黑的工厂。在中国,青岛德固赛化学有限公司的炭黑年产量超过5万t,并正在逐步提高工厂的年产量,并于2004年底实现2万t的增长。

据介绍,被称为“气黑”的德固赛炭黑颜料,可实现非常时尚的深黑色,与高雅的蓝色相结合,使汽车具有非常流行的外观,使汽车变得更美观;通过在电池涂层中使用一种氧化物粉末可以大幅度降低电池密度,同时,降低其

工作温度,使汽车变得更环保;SIVO® Clear涂料能够彻底清除汽车挡风玻璃上的水,可以使雨中驾驶保持最佳的能见度,使汽车变得更安全;采用德固赛的SEPARION陶瓷隔板,电动汽车和混合动力汽车可使用充电锂电池作为动力源,使汽车变得更高效率;德固赛化学建材企业部门所提供的Rheobuild 1100和Pozzolith 621产品完全符合平滑赛道的严格要求,为上海国际赛道的建设作出了十分重要的贡献,提高了赛道的安全性和速度。

据悉,德固赛的21个业务部门中9个业务部门的产品都在汽车行业中得到应用。德固赛的化工产品可以令汽车变得更美观、更环保、更安全,并使其性能更出色。该公司2003财年在全球汽车行业的销售额达到了13亿欧元,占其全球114亿销售总收入的11%以上。汽车产品已经成为德固赛的第三大终端消费市场,仅次于化学建材和家居市场以及生活和个人护理用品市场。

德固赛(中国)投资有限公司总裁林德恩(Eric Baden)先生表示:“德固赛在中国的目标是成为中国特种化工领域最坚定的合作伙伴,并把这一合作关系牢固地建立在研发的基础上。德固赛非常荣幸地为中国汽车行业的高速发展贡献出了自己的一份力量,并且希望能够在不久的将来利用自身在新技术和新材料的应用方面的创新和研发实力,帮助中国汽车行业取得更大的成绩。”