

## 专论与综述

## 恶臭的生物治理技术

蒋芝君<sup>1</sup> 王 鹏<sup>1</sup> 翟 杰<sup>2</sup> 钱 旻<sup>1\*</sup>(华东师范大学生命科学学院 上海 200062)<sup>1</sup>(复旦大学微生物系 上海 200034)<sup>2</sup>

**摘要:** 介绍恶臭的危害、种类和特性, 侧重论述生物治理的常规方法、微生物机理等方面的研究成果及其展望。

**关键词:** 恶臭, 生物脱臭, 微生物

**中图分类号:** X17      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-2654 (2003) 02-0070-04

恶臭是一种影响广泛的公害, 强烈刺激人的心理, 严重时引起中毒。它对人体的毒害是多方面的: 首先引起人体反射性地抑制吸气, 妨碍正常呼吸功能; 神经系统长期受到低浓度恶臭的刺激, 使嗅觉脱失, 继而使大脑皮层兴奋与抑制的调节功能失调, 恶臭成分如  $H_2S$  直接毒害神经系统; 氨等刺激性臭气, 使血压先降后升、脉搏先慢后快,  $H_2S$  影响氧的运输、造成体内缺氧, 干扰循环系统; 臭气使人食欲不振、恶心呕吐, 可能导致消化系统功能减退以及内分泌系统紊乱, 影响机体的代谢活动。此外, 氨和醛类对眼睛有较强的刺激作用<sup>[1]</sup>。

恶臭的脱除有别于一般大气污染的治理, 这是由恶臭的特性决定的。(1) 恶臭的污染源分布广泛, 分为工业、生活和体泌 3 大类; (2) 恶臭物质的浓度一般较低, 甚至低至  $10^{-9} \text{ mol/L}$ , 且处理后要求其浓度更低; (3) 臭气一般是多组分混和物, 产生恶臭的物质多达 1 万种以上, 气味强度与实际的分浓度不一定成线性关系<sup>[2]</sup>。恶臭物质按组成为 5 类: (1) 含硫化合物, 如  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、硫醇、硫醚; (2) 含氮化合物, 如氨、酰氨、吡啶; (3) 卤素及其衍生物, 如氯气、卤代烃; (4) 烃类, 如芳香烃; (5) 含氧的有机物, 如醇、酚、醛酮。经气相色谱检测显示, 绝大多数臭气包含 1、2 和 5 类, 其余种类的物质较少<sup>[3]</sup>。典型的有: 鱼腥臭的胺类, 刺激臭的氨, 腐肉臭的二胺, 臭鸡蛋臭的  $H_2S$ , 烂洋葱臭的硫醇, 粪便臭的粪臭素。

## 1 生物脱臭技术的发展概况

恶臭治理的研究以日本、荷兰、德国等国最为先进。从最初最简单的水洗法, 发展成活性炭吸附法、焚烧法、冷凝法、药液清洗法等使用时间较长的传统技术, 直到近年来突起的一系列新方法如生物法、光分解法、电晕法、臭氧氧化法、等离子体分解法等<sup>[4,5]</sup>。

生物法是利用微生物降解恶臭物质使之无臭化、无害化的一种处理技术, 国外已广泛用于低浓度恶臭源的治理。它拥有诸多不可比拟的优势: 集吸附、降解于一体

\* 联系人

收稿日期: 2002-04-08, 修回日期: 2002-06-14

(活性炭床、焚化器、湿洗器均是单功能), 脱臭效率高, 装置简单, 成本低廉, 运行维护方便, 故经济前景看好; 恶臭物质被生物降解为  $\text{CO}_2$ 、水、硝酸、硫酸盐、卤化物, 二次污染的可能性小, 污染物不会转移, 且微生物的生长温度接近常温, 条件温和, 能耗低, 生物反应器中的填料取自自然, 故这种清洁的技术深受环保人士欢迎。生物法在上世纪 50 年代土壤脱臭法的基础上, 在生物固着态 (生物过滤)、生物悬浮态 (活性污泥) 两个方向上并行发展。前者按滤料分为生物滤池和 20 世纪 80 年代末出现的介于两者之间的滴滤式, 后者按气液接触方式分为洗涤式和曝气式 (见表 1)。

表 1 几种主要的生物反应器的比较<sup>[2, 5, 6-9]</sup>

	优 点	缺 点	适用范围	效率 (%)
生物滤池 (单一反应器微生物固定液相固定)	投资运行费用极低 高效 气液接触面积大 运行启动容易 低压降	占地大 定期更换填料 (2~7 年) 操作条件不易控制 进气浓度变化后适应慢 颗粒物质会堵塞	介于 0.5~1.0 $\text{g}/\text{m}^3$ 的臭气	82%~99%
生物滴滤池 (单一反应器微生物固定液相流动)	微生物密度高 无须更换惰性滤料 操作条件易控 处理负荷大 缓冲能力强 臭气停留时间短 运行费用低 低压降	不断投加营养物 操作复杂 传质表面积低 剩余污泥有待处理 营养过剩时微生物繁殖引起堵塞	低于 0.5 $\text{g}/\text{m}^3$ 的臭气	85%~99%
洗涤式 (两个反应器微生物悬浮液相流动)	操作条件更易控制 占地小	投资运行费用高 不断投加营养物 操作复杂 大量供氧维持高降解率 传质表面积低 剩余污泥有待处理	适于负荷较高 水溶性大, 介于 1~5 $\text{g}/\text{m}^3$ 的臭气	效率悬殊
曝气式 (类似于污水处理)	经济、简单 无须新的除臭装置	受到曝气强度的限制 控制臭气与污水体积比 设备需防腐 单独用于除臭成本过高	适于臭气浓度低、氧浓度高的气体, 常与污水处理并行	>99.5%

滴滤池容易调整 pH, 处理生成酸性副产物 (如  $\text{H}_2\text{S}$ ) 的臭气时, 脱臭效果比滤池要好; 滴滤池中只有针对某些恶臭物质的微生物附着在填料上, 比滤池中混和微生物群共同消耗滤料的情况优越<sup>[2]</sup>。我国对生物法的研究主要集中在工艺、材料上, 而有关微生物方面较为薄弱。除了土壤和堆肥滤池利用其固有微生物外, 一般都须接种。根据恶臭成分及微环境条件, 微生物种群会有所区别。一般高湿度、 $\text{pH}7\sim8$  时, 适合细菌生长; 低湿度、 $\text{pH}$  降为 3~5 时, 真菌、嗜酸性细菌大量繁殖<sup>[5]</sup>。当生物滤池处理有机臭时, 其微生物种类多以异养型细菌为主, 真菌其次, 酵母菌极少。细菌大部分是杆菌和内生孢子菌, 假单胞菌也较常见; 放线菌多为链霉菌; 真菌包括毛霉、根霉、曲霉、青霉、交链胞霉等。当臭气仅含无机成分时, 微生物种群随之变为以  $\text{CO}_2$  为碳源的化能自养型菌<sup>[6]</sup>。有时发现细菌长出菌丝, 帮助结合填料表面, 加速菌膜的形成。

## 2 生物脱臭机理

恶臭物质的活性基团一旦氧化, 气味就消失。一般认为生物脱臭分 3 阶段: (1) 恶臭成分由气相溶解进入液相的传质过程; (2) 液相中被微生物吸收, 不溶于水的臭

气先附着于微生物外,由微生物分泌胞外酶分解成可溶性物质再被吸收;(3)在微生物体内通过新陈代谢被分解、利用和转化<sup>[5]</sup>。恶臭物质的生物降解是该过程的限速阶段,可见微生物处于生物脱臭的核心地位。微生物消化吸收恶臭物质后产生的代谢物再作为其他微生物的养料,继续吸收消化,如此循环使恶臭物质逐步降解<sup>[11]</sup>。真菌生长速度快,形成的菌丝网可有效增大与气体的接触面积,适用于难溶性臭气<sup>[5]</sup>。

**2.1 脱氮除臭** 生物除氮法的应用较广,处理底物的范围大,产物为氮气,无二次污染。包含硝化反应: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ ,  $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$ ;脱氮反应: $2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ 。硝化细菌是繁殖速度慢的独立营养细菌,在生物过滤反应器中以硝化反应为主,硝化细菌常是反应进行的瓶颈。异养型反硝化菌在厌氧条件下以  $\text{NO}_3^-$  为电子受体,将硝酸盐氮还原成氮气<sup>[11]</sup>。好氧反应与厌氧反应可以循环进行脱氮。试验好氧、缺氧和厌氧 3 种状态的土壤柱对氨氮和硝酸盐氮的去除率,其中好氧态去除 90% 以上的氨氮,氨氮转化为硝酸盐氮,故总氮浓度不变;缺氧态去除氨氮基本无效,但  $\text{NO}_3^-$  的去除率达 33%,使总氮浓度降低;厌氧态对  $\text{NO}_3^-$  的去除率更高,氨氮浓度增大,总氮浓度也不变,此外厌氧菌利用葡萄糖、谷氨酸为能源时对有机卤化物有分解吸附作用。3 者的差别较为明显<sup>[12]</sup>。有的处理厂发现一部分有效除氮的爬行纤毛虫占据优势地位。

**2.2 脱硫除臭** 据报道工业臭气的脱硫机理如下: $2\text{FeSO}_4 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ 。此过程中细菌氧化铁获能,同化  $\text{CO}_2$  合成自身物质<sup>[13]</sup>。光合细菌的脱硫反应为: $2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{h}\nu = 2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + [\text{CH}_2\text{O}]$ ,  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{h}\nu = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2[\text{CH}_2\text{O}]$ ;好气微生物的脱硫反应为: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ ,  $2\text{S} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。发现  $\text{H}_2\text{S}$  首先被转化为单质硫,再转化为硫酸且硫酸为主要产物<sup>[6]</sup>。硫氧化分中性、酸性和嗜酸性。氧化亚铁硫杆菌等化能自养菌是脱除无机硫的主力,但自然界中去除有机硫的菌株极少,多为经变异处理的异养菌,厌养脱硫菌的研究更少<sup>[13]</sup>。国外从不同生境中分离高效脱硫菌,如菌株 *Thiobacillus thioparus* 就有分离自泥浆脱臭器的 DW44、海洋生物絮体的 T5、污水污泥的 TK-m 和淡水湖底质的 E6<sup>[4]</sup>。在缺氧条件下,氮与硫的联合去除的反应如下: $2\text{H}_2\text{S} + 2\text{NO}_3^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{S} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,两者因为中和作用吸收会更快<sup>[14]</sup>。

### 3 生物除臭动向

生物法特别适用于水溶性的、可生物降解性的低浓度恶臭物质。生物都有一个承受范围,所以臭气温度不能超过  $50^\circ\text{C}$ ,有害物质不能过多,否则会抑制微生物的生长,如高浓度的  $\text{H}_2\text{S}$  对脱臭微生物有毒害作用<sup>[2]</sup>。人们不断对生物法加以改进,仅在微生物学方面就有如下许多有意义的工作。(1)化害为益:以前认为不能回收利用污染物,现城市污水厂的污泥经生物除臭制成肥料,如氨和硫酸化合成硫酸铵肥料,其中各种元素可被植物吸收;提高了污泥中有机碳的利用率;而且脱臭微生物大多是土壤中的有益菌群。(2)固定化微生物:实质是微生物连同酶一起固定,避免酶的分离提纯等步骤。如海藻酸钠包埋硝化污泥用于处理含氮臭气,海藻酸钠包埋的固定化微生物对甲硫醇的去除率高达 90%<sup>[2]</sup>。(3)与其他脱臭法联用、相互渗透:如国外直接利用微生物细胞作絮凝剂,或从酵母细菌、丝状真菌中提取絮凝剂,来代替无机盐或有机高

分子絮凝剂用于脱臭<sup>[11]</sup>。(4) 筛选具有特殊性能的菌株: 诱变出使脱臭效率提高、使生化性差的恶臭物质得以降解的高效广谱菌; 寻找菌株的最佳组合, 或存活容易、适应性强及遗传性稳定的优势菌株。如日本挑选的黄单胞菌 DY44 分解  $H_2S$  生成聚硫物, 不同于其他菌株生成硫酸抑制甲硫醇、甲硫醚的分解。菌种会逐渐适应臭气, 挑选工作要不断进行。(5) 通过基因工程改造菌株: 把许多降解特性组合在一起, 培育所谓的超级细菌。(6) 制剂化、商品化: 如美国厂商生产的投菌活性污泥 (LLMO), 菌液含芽孢杆菌属、假单胞菌属、硝酸菌属、亚硝酸菌属、纤维素分解菌属、好气性杆菌属和紫红色假单胞菌属 7 种组分, 脱氮效果显著, 也能用于氨、有机酸、 $H_2S$  等的去除<sup>[11]</sup>。日本利用枯草芽孢杆菌分解油脂臭味、泥炭承载的亚硝化胞菌属等微生物除  $H_2S$ 、氨的特性, 已经制成除臭剂产品<sup>[1]</sup>。中国把有效微生物群 (EM) 这一生物制剂, 用于消除鸡舍恶臭获得成功, EM 是由乳酸菌、酵母菌、放线菌和光合菌等 10 个菌属 80 多种微生物复合培养而成<sup>[15]</sup>。如果做好遗传学、酶学、分子生物学等多方面的基础研究工作, 必将更大地推动生物脱臭技术的进步。

#### 4 结语

由于经济的发展、人们对生活质量要求的提高、环保意识的增强, 恶臭问题越来越受到人们的重视, 治理恶臭的需求也越来越强烈。作为一种高效, 经济, 清洁的除臭方法, 生物脱臭的应用前景十分诱人。随着技术上的不断完善, 工业化装置将不断涌现, 生物脱臭必将成为一种重要的环保技术。

#### 参考文献

- [1] 彭清涛. 现代科学仪器, 2000, (5): 44~46.
- [2] 付 钟, 何晶晶, 李国建. 环境卫生工程, 1997, (1): 3~6.
- [3] 张兰英, 毛世忠, 郑松志, 等. 长春科技大学学报, 1998, 28 (4): 475~479.
- [4] 姜尔玺, 王晓辉, 杨义飞, 等. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34 (1): 45~48.
- [5] 李 琳, 刘俊新. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2 (5): 41~47.
- [6] 黄 兵, 李晓梅, 孙佩石, 等. 环境科学与技术, 1999 (4): 17~21.
- [7] Luo J, Agnew M P. Environ Technol, 2001, 22 (9): 1091~1103.
- [8] Burgess J E, Parsons S A, Stuetz R M. Biotechnology Advances, 2001, 19: 35~63.
- [9] Koe L C C, Yang F. Water Science and Technology, 2000, 41 (6): 141~145.
- [10] 周 琪. 城市环境与城市生态, 1998, 11 (1): 17~21.
- [11] 于忠民. 污染防治技术, 1998, 11 (4): 246~249.
- [12] 全贵婵, 叶裕才, 云桂春, 等. 环境科学, 2000, 21 (6): 73~76.
- [13] 邱建辉, 邸进申, 李英杰. 微生物学报, 2001, 41 (5): 650~653.
- [14] Einarsen A M, Aesoy A, Rasmussen A, et al. Water Science and Technology, 2000, 41 (6): 175~187.
- [15] 张永珍, 蔡 梅, 王 明, 等. 环境科学研究, 1999, 12 (1): 45~48.

·稿件规范化与标准化·

#### 统计学符号书写规则

统计学符号一般用斜体。本刊常用统计学符号介绍如下, 希作者参照执行。

样本的算术平均数用英文小写  $\bar{x}$ , 不用大写  $X$ , 也不用 *Mean*。标准差用英文小写  $s$ , 不用 *SD*。标准误差用英文小写  $s_x$ , 不用 *SE*。 $t$  检验用英文小写  $t$ 。 $F$  检验用英文大写  $F$ 。卡方检验用希文小写  $\chi^2$ 。相关系数用英文小写  $r$ 。样本数用英文小写  $n$ 。概率用英文大写  $P$ 。