

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.07.015

生物酶对电厂循环冷却水生物黏泥的处理效果

陈传敏, 王 宇, 刘松涛, 乔钊熙, 谷兴家, 冯荣荣
(华北电力大学 环境科学与工程系, 河北 保定 071003)

摘 要: 针对电厂循环冷却水中生物黏泥滋生问题,研究了三种典型生物酶通过不同比例复配对生物黏泥的处理效果。结果表明, α -淀粉酶、胰蛋白酶和溶菌酶比例为 2:1:1 的复配酶对生物黏泥的去除率最高,达 $(30.49 \pm 1.46)\%$, α -淀粉酶在对生物黏泥的剥离中发挥主要作用。比例为 1:1:2 的复配酶对降低生物黏泥活性效果较好,减少率达 $(61.70 \pm 3.81)\%$,溶菌酶对生物黏泥活性减少更为关键。扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和 X 射线光谱(EDS)图像表明,生物酶是通过降解生物黏泥中的蛋白质和多糖而实现对其去除,而溶菌酶则通过灭杀细菌实现对生物黏泥活性的抑制。

关键词: 电厂循环冷却水; 生物黏泥; 生物酶; 作用机理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)07-0101-06

Treatment Performance of Biological Enzymes on Biological Slime in Circulating Cooling Water of Power Plants

CHEN Chuan-min, WANG Yu, LIU Song-tao, QIAO Chuan-xi, GU Xing-jia,
FENG Rong-rong

(College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University,
Baoding 071003, China)

Abstract: In order to solve the problem of biological slime growth in circulating cooling water of power plants, the treatment performance of three kinds of typical biological enzymes with different mass ratio on biological slime was investigated. The compound enzyme with α -amylase, trypsin and lysozyme ratio of 2:1:1 had the maximum removal efficiency of biological slime, which was $(30.49 \pm 1.46)\%$, and α -amylase played an important role in the removal of biological slime. The compound enzyme with α -amylase, trypsin and lysozyme ratio of 1:1:2 reduced the activity of biological slime by $(61.70 \pm 3.81)\%$, and lysozyme was important in the reduction of biological slime activity. Scanning electronic microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and energy dispersive spectroscopy (EDS) images showed that biological enzyme could degrade proteins and polysaccharides of biological slime so as to remove biological slime and lysozyme could inactivate bacteria so as to inhibit the activity of biological slime.

Key words: circulating cooling water of power plants; biological slime; biological enzyme; mechanism

在工业循环冷却水系统中,由于其 pH 值、温度和营养水平等水质条件均适合微生物生长,微生物

经大量繁殖后会产生一类具有黏性的物质,一般称之为胞外聚合物^[1]。胞外聚合物与循环冷却水中

各种颗粒物和溶解性有机物等相黏附,形成了生物黏泥,其具有的黏性使得它很容易附着在设备和管路表面,导致水流阻力和燃料消耗的增加,同时会造成一定的腐蚀。相关研究表明,蛋白质和糖类是生物黏泥中的主要成分,而 pH 值、化学需氧量(COD)和氧化还原电位(ORP)等水质条件与生物黏泥的形成密切相关^[2]。

目前对于生物黏泥的控制方法主要为化学药剂法和生物法两种。其中投加杀菌剂是最直接有效的方法,主要通过破坏微生物的生命过程和原生质来杀死菌体,防止生物黏泥的产生^[3]。但由于杀菌剂主要作用于悬浮态微生物,故其对黏泥内部附着的微生物效果不明显,而且杀菌剂中存在的难降解物质还容易对环境造成二次污染。生物法主要通过投加酶制剂和利用噬菌体去除生物黏泥。噬菌体通过注入遗传物质灭活细菌而防止生物黏泥的产生,但是噬菌体法成本较高,目前其在实际工程中的应用较少^[4]。

生物酶是一种具有催化作用的蛋白质,可以自然降解且不产生其他污染,研究表明生物酶制剂对生物黏泥有良好的去除效果。苏腾等^[5]研究了 α -淀粉酶、木瓜蛋白酶、果胶酶、枯草杆菌蛋白酶、胰蛋白酶、溶菌酶和纤维素酶等生物酶对工业循环冷却水生物黏泥的处理效果,结果表明 α -淀粉酶、胰蛋白酶和纤维素酶的处理效果明显优于其他生物酶。韩笑^[6]研究表明多种酶复配可以起到协同增效的作用,淀粉酶、纤维素酶、蛋白酶和溶菌酶以1:4:12:3的浓度比投加时对工业循环冷却水生物黏泥的剥落率可达24.30%。生物酶种类繁多,但其用于电厂循环冷却水处理方面的研究还较少,且生物酶对生物黏泥的去除机理未见报道。笔者主要研究典型生物酶对电厂循环冷却水生物黏泥的处理效果,并结合相关表征技术研究其对生物黏泥的作用机理。

1 试验方法

1.1 生物酶的选择及电厂循环冷却水水质

试验选取三种典型生物酶进行研究,其中 α -淀粉酶酶活力为20 000 U/g,胰蛋白酶酶活力为100 000 U/g,溶菌酶酶活力为18 000 U/g。试验选取保定市某电厂循环冷却水补水作生物黏泥接种液,水质受温度等因素影响而呈现波动,其指标如表1所示。

表1 循环冷却水水质

Tab.1 Water quality of circulating cooling water

项 目	数值
pH 值	6.49 ~ 7.79
电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.59 ~ 0.85
总悬浮物/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	9.33 ~ 12.77
浊度/NTU	4.39 ~ 5.80
色度/度	23.70 ~ 30.41
总硬度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.65 ~ 2.00
总碱度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.76 ~ 2.90
Ca^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	41.10 ~ 52.10
$\text{NH}_3 - \text{N}$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.02 ~ 8.24
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14.7 ~ 18.5
总磷/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.21 ~ 3.77
溶解氧/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.22 ~ 8.29
细菌菌落总数/($10^5 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$)	2.6 ~ 4.2
SO_4^{2-} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	61.44 ~ 72.36
Cl^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	75.10 ~ 86.12
Mg^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	8.77 ~ 15.41

1.2 生物黏泥培养

试验采用定时排水浓缩法^[7]对生物黏泥进行培养,为保证细菌充分摄取养分,需配制营养液以满足其生长需要。营养液用葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)作碳源,硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 作氮源,磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)作磷源,满足 $\text{BOD}_5: \text{N}: \text{P} = 50: 10: 1$ (碳源由葡萄糖: $\text{BOD}_5 = 1: 0.66$ 确定),配制 $\text{BOD}_5 = 50 \text{ mg/L}$ 的营养液。试验用自来水配制营养液以补充微量元素(如铁、锌、镁、钾等)。向烧杯中加入电厂循环冷却水补水接种液后,将烧杯放入RCC-Ⅱ型旋转腐蚀挂片试验仪中,烧杯中悬挂Q235碳钢挂片使生物黏泥附着,控制水温为 $(36 \pm 1)^\circ\text{C}$,转速为100 r/min。每隔24 h换水排掉悬浮态细菌(每次换掉烧杯中50%的水),再将营养液补至初始刻度,以保证挂片表面的黏附态微生物大量繁殖。

1.3 生物黏泥去除率测定

将烧杯接入自来水后放入恒温水浴锅中预热至 $(36 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。取出培养好的生物黏泥挂片在空气中停留5 min,待其基本不再滴水时记录其生物黏泥湿质量 W_1 (包括挂片上的生物黏泥)。将挂片放入烧杯,向其加入100 mg/L的生物酶处理剂,每组取三个平行样。试验进行7组平行试验:① α -淀粉酶;②胰蛋白酶;③溶菌酶;④ α -淀粉酶、胰蛋白酶和溶菌酶投加比例为2:1:1;⑤三种酶的比例为1:

2:1;⑥三种酶的比例为1:1:2;⑦空白试验,不加酶处理剂。每隔0.5 h测定一次生物黏泥湿质量 W_n ,操作同上述步骤。

生物酶对生物黏泥的去除率 η :

$$\eta = \frac{W_1 - W_n}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为反应前生物黏泥与挂片总质量; W_n 为反应 n 小时后生物黏泥与挂片总质量; W_0 为挂片初始质量。

1.4 生物黏泥活性减少率测定

生物黏泥中的好氧微生物新陈代谢需要消耗水中的溶解氧,其消耗速率反映了好氧微生物的活性强弱,即生物黏泥的活性强弱。如果生物黏泥的活性太高,即使暂时被剥落,黏泥也会在短时间内重新附着在管壁上,对设备仍会造成潜在的危害^[8]。试验将生物黏泥浸没在水中与空气隔离,通过测定水中溶解氧的减少速率来测定生物黏泥微生物活性的大小^[9]。

具体测定步骤:用烧杯量取自来水置于水浴锅中预热至 $(36 \pm 1)^\circ\text{C}$,将此自来水灌满溶解氧瓶,放入磁力转子和附有生物黏泥的待测挂片,用橡胶塞塞紧瓶口使溶解氧瓶中没有气泡,瓶口处装有溶解氧分析仪探头。将溶解氧瓶置于磁力搅拌器上开始搅拌,每隔1 min记录一次溶解氧数值,连续记录10 min得到溶解氧-时间关系曲线,其斜率的绝对值即为挂片生物黏泥的活性。试验对生物酶处理生物黏泥前的活性及处理后的活性进行分析,其活性减少率 R :

$$R = \frac{K_0 - K}{K_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: K 为生物酶处理后生物黏泥的活性; K_0 为生物酶处理前生物黏泥的活性。

1.5 表征分析

将生物酶处理后附着生物黏泥的挂片取出,用氯化钠溶液清洗两次后完全浸没在含2.5%戊二醛的磷酸盐缓冲溶液中,持续2 h使其固定。然后浸没在30%、50%、70%、90%和100%的乙醇溶液中依次脱水10 min,在室温下自然干燥。最后将充分干燥的挂片用无菌小刀将附着的生物黏泥刮下,利用扫描电子显微镜(SEM)观察生物黏泥表面形貌特征,并利用傅里叶红外光谱(FT-IR)和X射线光谱(EDS)对其进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 生物酶对生物黏泥的处理效果

2.1.1 生物酶对生物黏泥的去除率

不同生物酶制剂对生物黏泥的去除效果见图1。结果显示,随着时间延长,生物黏泥去除率升高。4 h时 α -淀粉酶、胰蛋白酶和溶菌酶比例为2:1:1的复配酶对生物黏泥的去除率最高,为 $(30.49 \pm 1.46)\%$ 。单一酶中 α -淀粉酶对生物黏泥去除率最高,为 $(26.33 \pm 1.34)\%$;其次为胰蛋白酶,去除率为 $(23.14 \pm 1.33)\%$ 。上述试验表明, α -淀粉酶无论是单一作用还是与其他酶复配作用,在对生物黏泥处理中均发挥主要作用。而溶菌酶无论在单一作用时还是复配时效果均不理想,溶菌酶单一作用生物黏泥时的去除率仅为 $(15.46 \pm 1.24)\%$ 。

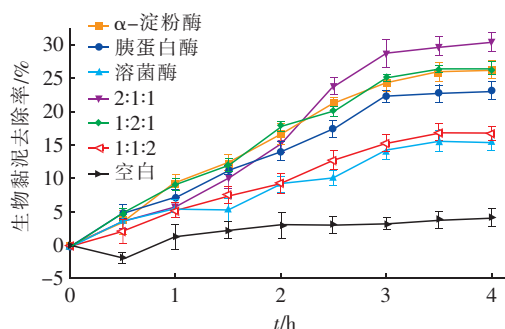


图1 生物酶对生物黏泥的去除效果

Fig.1 Removal effect of biological slime by biological enzyme

2.1.2 生物酶对生物黏泥活性减少率

各组生物酶制剂对生物黏泥活性减少的效果见图2。

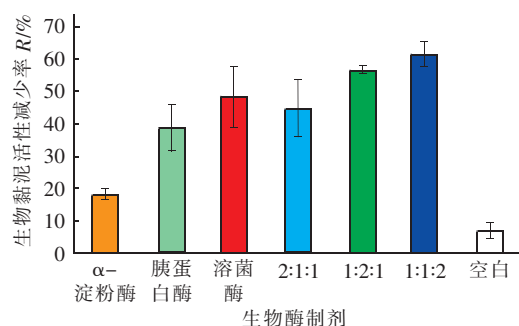


图2 生物酶对生物黏泥活性减少效果

Fig.2 Reduction effect of biological slime activity by biological enzyme

结果表明,单一酶中活性减少率最低的是 α -淀粉酶,减少率为 $(18.30 \pm 1.76)\%$,减少率最高的是溶菌酶,为 $(48.52 \pm 9.39)\%$ 。复配酶中活性减少率最高的是比例为1:1:2的复配酶,减少率为

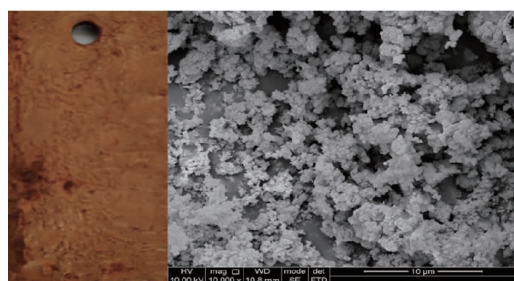
(61.70 ± 3.81)%, 减少率最低的是比例为 2:1:1 的复配酶, 为(44.74 ± 8.75)%。此外, 空白组的活性减少率为(7.11 ± 2.49)%, 这是由于试验前后水质环境有轻微的变化, 使生物黏泥活性略有不同。

2.2 生物黏泥表征分析

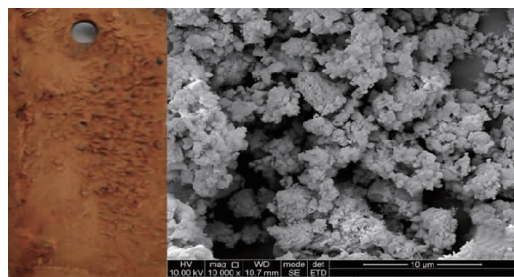
由上述试验可知, 复配酶中 α -淀粉酶、胰蛋白酶和溶菌酶比例为 2:1:1 的复配酶组对生物黏泥的去除率最高, 而比例为 1:1:2 的复配酶组对生物黏泥活性减少率最高, 故对这两组经生物酶处理后的生物黏泥及空白试验生物黏泥进行表征分析。

2.2.1 生物黏泥表面形貌和 SEM 图像

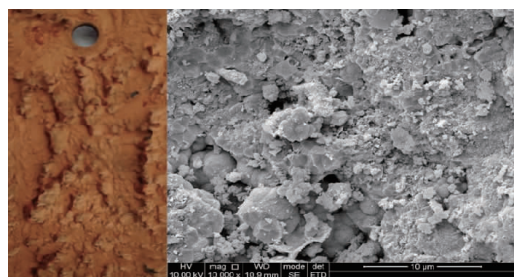
三组生物黏泥的表面形貌和 SEM 图像如图 3 所示。



a. 复配酶比例为 2:1:1 组



b. 复配酶比例为 1:1:2 组



c. 空白组

图3 生物黏泥形貌和 SEM 图像

Fig.3 Appearance and SEM images of biological slime

未经生物酶处理的生物黏泥呈现块状层状结构, 生长更为致密, 孔隙率较小; 而经过生物酶处理后的生物黏泥较为疏松, 孔隙率较大, 呈现出分散结构。这说明经生物酶处理后, 原生物黏泥的结构

被破坏, 而其中块状层状的大分子物质被分解成了多种分散的小分子物质。

2.2.2 生物黏泥 EDS 和 FT-IR 光谱

生物黏泥的 EDS 和 FT-IR 光谱图见图 4。

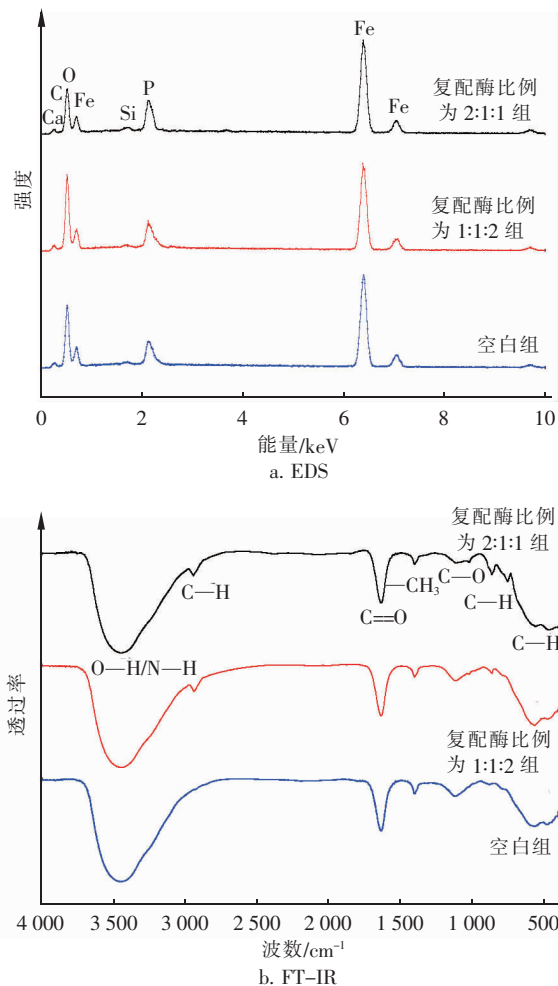


图4 生物黏泥 EDS 和 FT-IR 光谱图

Fig.4 EDS spectra and FT-IR spectra of biological slime

EDS 光谱图显示生物黏泥经生物酶处理前后的元素组成无显著差异。生物黏泥的主要特征元素为铁、磷、硅、氧、碳、钙等, 其中铁元素主要来源于 Q235 碳钢挂片。而 FT-IR 光谱表明 O—H/N—H 键和 C=O 键伸缩振动的特征吸收峰分别出现在 3447 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 的波数处。同时在 1400 cm^{-1} 和 1116 cm^{-1} 处分别检测出甲基和 C—O 键(酯基)的振动吸收峰, 而 564 cm^{-1} 处的峰值可能由 C—H 键的存在引起。这些官能团表明蛋白质和糖类是生物黏泥中的主要成分, 这与相关文献所述一致^[10]。此外, 复配酶比例为 2:1:1 组在 2942 、 863 和 752 cm^{-1} 处出现了额外的 C—H 吸收峰, 说

明经生物酶剥离后的生物黏泥有机物组分更加复杂,这是由生物黏泥降解成更多的小分子有机物所导致,与 SEM 表征结论相吻合。

2.3 生物酶对生物黏泥处理机理分析

2.3.1 生物酶对生物黏泥去除机理

生物酶对生物黏泥的去除机理如图5所示,其作为一种特殊的具有催化作用的蛋白质,可以作用于蛋白质和多糖中的复杂化学链,将其降解为小分子有机物或二氧化碳和水等无机物,从而达到对生物黏泥的去除效果。 α -淀粉酶和胰蛋白酶主要通过切割生物黏泥中的淀粉、糖原和多糖内部的 α -1,4糖苷键和水解蛋白质来实现对生物黏泥的分解。而溶菌酶通过破坏细胞壁导致细菌溶解,起到杀菌灭活作用而减少生物黏泥的产生^[11-13]。

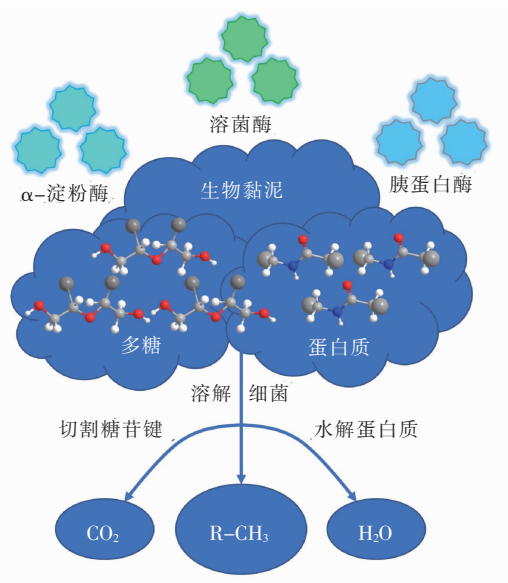


图5 生物酶去除生物黏泥机理示意

Fig. 5 Mechanism of biological slime removal by biological enzyme

试验结果表明,复配酶对生物黏泥的去除效果普遍优于单一酶,这是因为每一种生物酶都是针对生物黏泥中某一类特殊的蛋白质和多糖作用。当几种生物酶共同作用时,可分解多种不同结构的蛋白质和多糖,从而起到协同作用,使其对生物黏泥的去除率更高。 α -淀粉酶和胰蛋白酶对生物黏泥的处理效果优于溶菌酶,这是由于溶菌酶主要通过溶解细菌而使其不产生生物黏泥,而对已经产生的生物黏泥去除效果并不理想。

2.3.2 生物酶对生物黏泥活性减少机理

由试验可知生物黏泥的活性减少率与溶菌酶的

含量呈正相关,这是由于溶菌酶对微生物细胞有灭杀作用,可将生物黏泥中的好氧微生物杀死,从而抑制其活性。此外,复配酶对生物黏泥的去除效果普遍优于单一酶的处理效果,这是由于 α -淀粉酶和胰蛋白酶剥离生物黏泥时会将其内层的好氧微生物暴露出来,溶菌酶可作用于生物黏泥内部的好氧微生物从而杀死更多细菌,故其对生物黏泥的活性减少率更高。

3 结论

生物酶对电厂循环冷却水生物黏泥有明显的去除效果。 α -淀粉酶、胰蛋白酶和溶菌酶比例为2:1:1的复配酶对生物黏泥的去除率达 $(30.49 \pm 1.46)\%$,比例为1:1:2的复配酶对生物黏泥活性减少率达 $(61.70 \pm 3.81)\%$ 。

生物酶是一种有催化作用的蛋白质, α -淀粉酶和胰蛋白酶通过切割糖苷键和水解蛋白质使生物黏泥中大分子的蛋白质和多糖降解为小分子有机物或二氧化碳和水等无机物,达到对黏泥的剥离效果。而溶菌酶则通过溶解细菌降低生物黏泥的活性,从而防止生物黏泥的生成。

参考文献:

- [1] NEJATI S, MIRBAGHERI S A, WARSINGER D M, *et al.* Biofouling in seawater reverse osmosis (SWRO): impact of module geometry and mitigation with ultrafiltration [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 29: 100782.
- [2] GUAN X H, LIU Y, ZHANG Y H, *et al.* Dynamic simulation experimental study on biofouling formation of iron bacteria in heat transfer equipment [J]. Energy Procedia, 2012, 17: 1648 - 1654.
- [3] 夏璐,刘芳,薛松,等. 复合型杀菌剂对生物粘泥处理效果的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(10): 2215 - 2220.
XIA Lu, LIU Fang, XUE Song, *et al.* Research on compound type biocides in biofouling control [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(10): 2215 - 2220 (in Chinese).
- [4] MA W, PANECKA M, TUFENKJI N, *et al.* Bacteriophage-based strategies for biofouling control in ultrafiltration: in situ biofouling mitigation, biocidal additives and biofilm cleanser [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 523: 254 - 265.
- [5] 苏腾,陈中兴. 酶法处理工业循环水中生物粘泥的研

- 究[J]. 中国给水排水,2002,18(8):5-8.
- SU Teng, CHEN Zhongxing. Study on enzymatic treatment of biological slime in industrial circulating water[J]. China Water & Wastewater,2002,18(8):5-8(in Chinese).
- [6] 韩笑. 酶处理技术在循环冷却水系统生物粘泥控制中的应用[D]. 青岛:中国石油大学,2008.
- HAN Xiao. Application of Enzyme in the Inhibiting of Biological Slime in Circulating-Cooling-Water-System [D]. Qingdao:China University of Petroleum,2008(in Chinese).
- [7] 张桂芝,刘芳,赵朝成,等. 循环冷却水中营养物水平与生物黏泥生长特性的相关性[J]. 化工进展,2009,28(11):2052-2057.
- ZHANG Guizhi, LIU Fang, ZHAO Chaocheng, *et al.* Relationship between nutrition substance concentration and biofouling growth characteristics in recirculating cooling water system [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2009,28(11):2052-2057(in Chinese).
- [8] 马涛,赵朝成,刘芳,等. 循环冷却水水质对生物粘泥活性的影响研究[J]. 中国给水排水,2011,27(1):88-91.
- MA Tao, ZHAO Chaocheng, LIU Fang, *et al.* Effects of water quality on activity of biofouling in recirculating cooling water system [J]. China Water & Wastewater,2011,27(1):88-91(in Chinese).
- [9] 郝晓地,朱景义,曹秀芹,等. 高等微生物活性测定方法的实验研究[J]. 环境科学学报,2009,29(1):95-101.
- HAO Xiaodi, ZHU Jingyi, CAO Xiuqin, *et al.* Experimental evaluation of a method to determine the activity of higher microorganisms [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2009,29(1):95-101(in Chinese).
- [10] WANG Z W, WU Z C, YIN X, *et al.* Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation; membrane foulant and gel layer characterization [J]. Journal of Membrane Science,2008,325(1):238-244.
- [11] 王丽丹,钱秀珍,徐云龙. 壳聚糖与溶菌酶复配体系的杀菌性能研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2013,39(3):284-288,295.
- WANG Lidan, QIAN Xiuzhen, XU Yunlong. Bactericidal properties of chitosan and lysozyme composite system [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition),2013,39(3):284-288,295(in Chinese).
- [12] SANGRILA S, KANTI M T. Cellulase production by bacteria; a review [J]. British Microbiology Research Journal,2013,3(3):235-258.
- [13] 李文钊,臧传刚,李义,等. α -淀粉酶的研究与应用进展[J]. 当代化工,2017,46(11):2292-2296,2299.
- LI Wenzhao, ZANG Chuangang, LI Yi, *et al.* Research and application progress of α -amylase [J]. Contemporary Chemical Industry,2017,46(11):2292-2296,2299(in Chinese).
- 作者简介:陈传敏(1973-),男,河南民权人,工学博士,教授,博士生导师,研究方向为燃煤电厂末端废水处理技术,曾获河北省自然科学奖二等奖、山东省科技进步二等奖等。
- E-mail:hdccm@126.com
- 收稿日期:2019-09-19
- 修回日期:2020-11-19

(编辑:孔红春)

科学防御水旱灾害,有效促进人水和谐