

总有机碳与生化需氧量相互关系的实验研究

黄 昌 筑

(南京市环境保护科学研究所)

摘要 本文通过平行的生化培养试验证实,在“参与耗氧的含碳有机物”这一意义下,TOC 和 BOD 是等价的,两者均服从一阶动力学过程并具有相同的降解速率常数。两者之间通过 TOC 的耗氧系数 a 和不可生化量 b 而存在线性的一般关系: $BOD_t = a \cdot (TOC - b) \cdot \exp(-5k_1 t)$, 以往研究中关于 BOD_t 与 TOC 的比值关系只是这一线性关系的特例。

关键词 生化需氧量;总有机碳;耗氧系数。

生化需氧量(BOD)表示水样中微生物分解有机化合物过程中所耗水中溶解氧的量。它作为指示环境水体中有机物需氧负荷以及污水可生化性的一个重要水质参数被广泛应用。但是,BOD 参数的概念并不严格,尤其当用受控培养(好氧条件)时的 BOD 值来度量微生物环境条件截然不同(例如厌氧条件)的实际生化过程时,更是如此。影响 BOD 测试的因素既复杂又难以控制(如菌种驯化,毒性抑制等)。总有机碳(TOC)则有着严格的定义,并且无论在受控生化培养还是实际生化过程的始终,都可以在各种环境条件下取样直接测定,其测定值的可靠性和重现性都比较好。近代发展起来的 TOC 仪器测定技术又十分快捷方便,更显示了 TOC 参数较之于 BOD 参数的某些明显优越性。因此,探讨 TOC 与 BOD 的关系,以便于 TOC 参数在环境监测管理和环境工程中的应用,有着实践上的意义。

一、实验方法

实验水样分别取自江苏高淳县糖酒厂废水总排出口和离该排污口下游不同距离的纳污河道(官溪河)中。添加硝化抑制剂硫脲(浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$)的水样按 BOD 测试标准方法处理、接种后,在 20°C 下连续培

养约 20 日,逐日测定其 TOC 含量。其中,总排出口水样分装两瓶平行培养,分别测定其 TOC 和 DO 含量的逐日变化过程。

TOC 测定用日本岛津产 10B 型 TOC 仪,其最低检出限 0.1mg/L 。每次测定均采集平行双样,并以标样检验 TOC 仪器状态。BOD 测定用压差式生化测定仪。

二、实验结果

实验结果列于表 1 和表 2,其中的 TOC

表 1 官溪河水中 TOC 降解试验结果

日期 (月,日)	历时 (d)	1#点		2#点		3#点	
		TOC	TOC*	TOC	TOC*	TOC	TOC*
1,20	0	13.1	10.1	6.3	3.3	4.5	1.5
22	2	7.5	4.5	5.9	2.9	4.2	1.2
23	3	7.6	4.0	4.9	1.9	4.2	1.2
24	4	7.0	4.0	4.9	1.9	缺测	—
25	5	6.0	3.0	4.6	1.6	缺测	—
27	7	4.6	1.6	4.6	1.6	缺测	—
31	11	4.8	1.8	4.6	1.6	3.8	0.8
2,2	13	4.7	1.7	4.5	1.5	4.1	1.1
4	15	4.2	1.2	3.8	0.8	3.3	0.3
10	21	—	—	3.9	0.9	3.2	0.2

曲线拟合: 1#点 $TOC^* = 6.2 \exp(-0.12t)$, $n = 9$, $r = 0.909$ 2#点 $TOC^* = 2.7 \exp(-0.06t)$, $n = 10$, $r = 0.885$ 3#点 $TOC^* = 1.6 \exp(-0.09t)$, $n = 7$, $r = 0.875$

* 朱小曼,纪世福,陈雁参加了实验工作。

为实测值, TOC^* 为计算值。

试验结果表明, 经过约 20 天生化培养以后, 水样中尚有一部分 TOC 未参与氧化分解, 通常把这部分 TOC 视为难降解的或不可降解的有机碳。历时约 20 天(表 2 实验为 19 天)后的 TOC 测定值估计为水样中“未参与氧化分解”的有机碳量, 并记为 b 。由表 1 实验结果, 估计河水水样的 $b = 3 \text{ mg/L}$, 污水原水中的 $b = 62 \text{ mg/L}$ 。

表 2 糖酒污水 TOC 与 BOD 降解的平行试验

日期 (月, 日)	历时 (d)	剩余 TOC (mg/L)	剩余 TOC^* (mg/L)	剩余 BOD (mg/L)
1, 22	0	489	427	800
23	1	462	400	600
24	2	445	383	540
25	3	416	354	320
27	5	372	310	260
28	6	缺测	—	220
30	8	缺测	—	188
31	9	162	100	170
2, 2	11	126	64	—
4	13	98	36	40
10	19	62	0	0

曲线拟合: $\text{TOC}^* = 553 \exp(-0.20t)$, $n = 8, r = 0.977$ $L_t = 765 \exp(-0.20t)$, $n = 9, r = 0.974$

三、讨 论

1. 在生化培养实验过程中, 水样中其量为 b 的有机碳未参加生化反应。扣除这部分量, 即为水样所含的可降解有机碳, 记为 TOC^* , 或简记为 c^* , 于是有:

$$c^* = c - b \quad (1)$$

式中, c 为实测 TOC 浓度。由上式即可计算 TOC^* 浓度。

将表 1、表 2 中计算所得的 TOC^* 数据和实测的 BOD 数据以时间变化过程拟合, 很好地符合负指数型降解规律, 即有:

$$c_t^* = c_0^* \exp(-k_c t) \quad (2)$$

$$L_t = L_0 \exp(-k_1 t) \quad (3)$$

式中, L 为 BOD, t 为时间, 脚标 0 表示初始时刻。

这一实验结果表明, 实验系统内参与降解的含碳有机物浓度 TOC^* 和以需氧量表示的可生化有机物浓度 BOD 的变化过程都可以等价地用一阶动力学反应式近似地描述:

$$\frac{dc^*}{dt} = -k_c c^* \quad (4)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_1 L \quad (5)$$

由实验结果证实的式(2)和式(3)之间的一致性(表 2)说明, 可降解有机碳 TOC^* 的消减过程同 BOD 去除过程一样, 不但都近似地服从同一动力学原理, 而且有着相同的动力学速率常数。因此, 两者之间是本质上统一的。或者说, 两者作为对同一问题的不同表述, 具有等价性。在本实验中, 糖酒污水原水的 $k_1 = k_c = 0.20 (\text{d}^{-1})$ 。

2. 在“参与生化耗氧的含碳有机物”这一意义下, 只要满足有氧条件, 实验系统内剩余 BOD 和剩余 TOC^* 的减少都与溶解氧现存量的降低相联系。即有:

$$\begin{aligned} O_0 - O_t &= L_0(1 - e^{-k_1 t}) \\ &= a \cdot c_0^*(1 - e^{-k_c t}) \end{aligned} \quad (6)$$

其中, O 为溶解氧, a 表示有机碳在生化降解时伴随耗氧的当量系数。由上式有:

$$a = L_0(1 - e^{-k_1 t}) / c_0^*(1 - e^{-k_c t}) \quad (7)$$

注意到已由实验初步证实有 $k_1 = k_c$ (好氧条件下)的关系, 则(7)式成为:

$$a = L_0 / c_0^* = L_0 / (c - b) \quad (8)$$

式(8)中耗氧系数 a 所表达的 BOD 与 TOC 之间的关系, 具有普遍的意义。它既不同于以往研究中关于碳与氧的理论比值 ($O_2/C = 2.67$), 也不同于以往关于 BOD₅ 与 TOC 的简单比值关系^[1,2]。本实验中糖酒废水原水的耗氧系数 $a = 765/553 = 1.38$ 。

3. 从实用出发, 人们对五日生化需氧量 BOD₅ 与 TOC 之间的关系感兴趣。由式(8)

很容易推得:

$$(c_0 - b) \cdot a = L_0$$

而 $L_0 = L_s \cdot e^{5k_1}$

所以有: $(c_0 - b) \cdot a = L_s \cdot e^{5k_1}$

或 $BOB_s = (TOC_0 - b) \cdot a e^{-5k_1}$ (9)

式(9)就是 BOD_s 与 TOC 关系的一般表达式。不难看出,仅当 b 和 a 均为常数时,才存在两者之间的线性关系;特别是当 $b = 0$,或者 $b \ll TOC_0$ 时, $BOD_s/TOC = \text{Const.}$ 才成立。后者正是以往所致力于研究的比值关系。但是,不同类型的污水,由于所含有机物的性质和数量不同, a 和 b 值往往不同;同一类型的污水(例如处理前后的生活污水),即使 a 值可能相同, b 值仍未必相同。这些都是以往研究中造成不同水样 BOD_s/TOC 值差异很大的原因。对于某一特定的污水或环境水体,如本例中的糖酒污水,存在 $BOD_s = (TOC - 62) \times 1.38 \times \exp(-0.20 \times 5) = 0.51TOC - 31$,这和文献[3]由统计相关得到的关系具有相同的形式,其中截距为负,说明污水中含有难以或不可降解的有机碳。

4. BOD 参数由于生化培养时的菌种接种、pH 调节、稀释解毒和充分给氧等人为因素,可能造成对有机物在环境条件下实际生化过程描述时的严重“失真”。例如在废水的厌氧处理工艺中, BOD 培养时的好气条件与实际生化过程的厌氧条件截然不同,这使得用 BOD 作为处理工艺的过程控制参数时难以反映系统的实际状态。又如在厌氧河流的水质模拟中,以好氧条件下的生化耗氧机

制为理论基础的经典的 S-P 模型预测的 DO 值可能出现不合理的负值,其原因就是该模型应用时把厌氧条件下的有机碳降解错误地与耗氧相联系。 TOC 参数不仅以仪器测定的快速、重现性好和不受培养过程中多种因素的干扰而见长于 BOD 参数,而且以其理论上的明确概念和应用时的高度仿真而更具合理性。这使得 TOC 参数有着广泛的应用前景。例如在厌氧河流的水质模拟时,用 TOC 作为 BOD 的替代参数,可以大大改进河水中 DO 模拟时的合理性。有关这方面的内容将另文发表。

四、结 语

“参与生化耗氧的有机碳” TOC^* 与 BOD 参数具有等价性。本文所提出的确定 TOC^* 及其耗氧系数 a 的方法,为实现以 TOC 替代 BOD 参数提供了实际应用的基础。

实验得出糖酒废水原水的耗氧系数 $a = 1.38$, 参数替代关系为 $BOD_s = 0.51TOC - 31$ 。

参 考 文 献

- [1] Eckenfelder, W. W. and Ford, D. L. 著,同济大学给排水教研室译,水污染控制实验,7—16 页,上海科学技术出版社,上海,1981 年。
- [2] 卢广平等,环境科技,8(4),23(1988)。
- [3] 龚普林等,上海环境科学,5(5),32(1986)。

(收稿日期: 1990 年 5 月 4 日)

• 环境信息 •

气候变暖与粮食供应

据联合国环境规划署和国际应用系统分析研究所(设在奥地利拉森堡)发表的《气候变迁与世界农业》一份报告上称,如果全球气候变暖到某种可能达到的程度,世界粮食供应将明显减少。这份报告勾画出到 2030 年全球平均温度比现在高出 1.1°C ,到

2090 年高出 4°C 时的情景。由于出现干热的情况,在“粮仓”地区如美国中西部、苏联乌克兰、阿根廷南美大草原、澳大利亚小麦种植地带,农业减产可达 10—30%,这些损失难以在其他地区得到弥补。

仲民编译自 *ES & T*, 25(1), 11(1991)。

This paper introduces the purifying efficiency of separating surface-active wastewater by foam. In the experiments, sodium dodecylsulfate (SDS) was reduced from 31.5—183.0 mg/L to 3.4—45.7 mg/L by batch separation, and from 75—200 mg/L to 11.2—65.2 mg/L by continuous separation. Use of a four-stage separation could result in concentration of SDS from 100 mg/L in solution to 20 g in foam.

Key Words: foam, surfactant, purification efficiency.

Study on Biodegradability of Some Sorts of Azo-Dyestuffs. Quan Xie, Yang Feng-lin, Li He-ping (Research Institute of Environmental Engineering, Dalian University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 27—30

Biodegradability of five azo-dyestuffs was studied with the static bio-cultural procedure of Bunch and Chambers. The results showed that the dyestuffs were so easy to be degraded under anaerobic conditions that azo-group could cleave to be aniline sulfonic acid, but under aerobic conditions their decomposition was very slow. The magnitude of degradable rates depends on the dyestuff structure and substituent species and numbers.

Key Words: azo-dyestuff, biodegradation.

Preparation of Small-Porous Ultrafiltration Membrane with Cellulose Acetate. Wang Jing-rong, Liu Ting-hui (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 30—33

The paper deals with preparation of ultrafiltration membrane which intercepts the matter of molecular weight: 2000—10000 and by which interception rate of PEG is over 90%. The components of the membrane, processing conditions and its penetrative characteristics have been tested.

Key Words: cellulose acetate, ultrafiltration membrane.

Experimental Study of the Relationship between Total Organic Carbon (TOC) and Biochemical Oxygen Demand (BOD). Huang Chang-zhu (Nanjing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 34—36

TOC and BOD are the water-quality parameters for determining organism mass in water. There exists a certain relation between them. Reported in this paper is that by the parallel experiments of biochemical culture, TOC and BOD are equal valence under the meaning of "carbon-containing organisms taking part in oxygen consumption", and both obey one valence kinetic reaction and

have the same constant of degradation rate. There is a general linear relation between TOC and BOD by the coefficient a of oxygen consumption for TOC and indegradable mass b for BOD: $BOD = a(TOC - b) \cdot \exp(-5k_1 t)$

Key Words: total organic carbon (TOC), biochemical oxygen demand (BOD), relationship.

The Experimental Study of Decolorization of Dyeing Wastewater Treated with M-Ferrites as A Catalyst. Jie Wen, Xu Hui-ping, Liu Jian-rong (Department of Environmental Engineering, Taiyuan University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 37—41

Reported in this paper is an experimental study that M-ferrites were used as a catalyst to treat dyeing wastewater for decolorization by the catalysis of air oxidation. The catalysts were a series of M-ferrites which were composed of different components. It was found that Ni-ferrite had a good capacity for catalyst decolorization towards the wastewater containing insoluble reductive dyes, and its decolorized rate was over 90%. The results of infrared spectrum analysis indicated that the catalyst Ni-ferrite for decolorization reaction to the insoluble reductive dyeing wastewater was reacted with complete oxidation of the auxiliary, sodium hydrosulphite ($Na_2S_2O_4$) in the wastewater so as to convert the dye into insoluble sediment, which then was separated.

Key Words: dyeing wastewater, decolorization, M-ferrites, catalyst.

Photochemical Treatment of Wastewater Containing Dichromate and Cyanide. Xu Yi-ming, Chen Xiaoliang (Department of Chemistry, Yangzhou Teachers College, Jiangsu Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 41—45

The factors which influence on the photocatalytic reduction of dichromate and the photocatalytic oxidation of cyanide have been studied in this paper. In the process of photocatalytic reduction of dichromate, the catalytic activity of semiconductor (TiO_2 , WO_3 etc) is dependent not only on its nature, but also on the preparation method of semiconductor. Surface modification of catalysts by platinum can substantially increase their photocatalytic activity. The process of dichromate photoreduction is also influenced by acidity of solution and the presence of ferric ions and methanol. The process of photocatalytic oxidation of cyanide ions is more efficient if the cyanide solution contains H_2O_2 . From the viewpoint of practical application, a photochemical apparatus with TiO_2 -coated or TiO_2 -zeolite-coated photoreactor has been designed for treating wastewater continuously.

Key Words: dichromate, cyanide, semiconductor catalysis, photoreduction, photooxidation.