

外循环气升式反应器中光合细菌处理 味精废水的研究*

程树培 崔益斌 申为民 丁树荣

(南京大学环境科学与工程系, 南京 210008)

摘要 外循环气升式反应器(EALR)中球形红假单胞菌处理味精废水,能生产单细胞蛋白。在连续供气、 K_L 为 242 h^{-1} , HRT 为 12h, 活性炭载体浓度为 10 g/L , 进水 BOD_5 为 2750 mg/L 条件下, 废水 BOD_5 的去除率达到 92%。载体增加反应器内生物量 28%, SCP 产率系数 $Y = 0.59 \text{ kg}(\text{cell})/(\text{kg } \text{BOD}_5 \cdot \text{d})$, 是无载体组的 2 倍。EALR 的生物负荷为 $1.68 \text{ kg } \text{BOD}_5/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, 高于常规活性污泥法和四级槽光合细菌(PSB)法, 分别为它们的 5.25 倍和 1.58 倍。菌体蛋白含量高达 67.2%。结果表明, EALR 处理效率高, 便于操作管理, 设施结构简单。在实现废水资源化处理, 生产单细胞蛋白应用领域内, 具有开发前景。

关键词 外循环气升式反应器, 球形红假单胞菌, 味精废水, 生物负荷, 氧转移总系数, 单细胞蛋白。

外循环气升式反应器(External Air Lift Reactor, 简称 EALR), 是近 20 多年来发展起来的一种新型生物反应器。发酵液的搅拌、混合与溶氧过程, 在喷射动能和流体重度差作用下, 实现循环运动, 达到理想效果。EALR 工艺与常规搅拌方式相比, 节约能量 70%^[1], 在单细胞蛋白(SCP)的生产过程中, 有着机械搅拌方式反应器不可比拟的优点。

球形红假单胞菌是光合细菌(PSB)中用于废水处理最主要的一类细菌, 对已有的 PSB 法, 存在着简化工艺、提高效率、降低费用的问题。本项目将 EALR 技术与 PSB 技术相结合, 并在反应器内增加载体, 强化球形红假单胞菌的生长与反应条件和对废水的净化功能。本文将 EALR 法的实验结果与活性污泥法和四级槽 PSB 法相比较, 说明 EALR 能提供球形红假单胞菌优越的生长繁殖和高效净化利用味精废水的反应条件。

1 实验材料及方法

1.1 菌种

球形红假单胞菌(*Rhodospseudomonas sphaer-*
oids)中国科学院上海植物生理研究所提供。

1.2 废水

取自镇江味精厂, 经高温灭菌、去沉淀物、稀释、调节 pH 和磷的水平后, 用作试液。灭菌后味精废水的水质特征见表 1。在生产操作过程中, 可以避免杂菌污染, 废水无需灭菌, 可直接进入处理系统, 以节约处理费用。

表 1 高温灭菌后原味精废水水质特征(mg/L)

分析项目	测定值	分析项目	测定值
COD_{Cr}	20000—25000	Cr	0.13
BOD_5	10000—14000	Cu	0.06
$\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$	0.50—0.56	Fe	52.00
TN	4280	K	166.50
TP	40	Pb	<0.01
TSS	270	Mg	38.00
pH	3.50	Mn	0.68
Al	5.32	Na	178.50
Zn	20.10	Ni	0.80
Ba	0.33	P	43.00
Ca	111.50	Sr	0.41
Cd	0.01	Ti	0.13
Co	0.02	V	0.01
		Mo	<0.03

* 国家自然科学基金资助项目
1993 年 8 月 4 日收到修改稿

1.3 载体

采用 2 种规格的载体。①50—80 目颗粒活性炭(C. P), 其中 $d < 1\text{mm}$ 占 89%, $1\text{mm} < d < 3\text{mm}$ 的为 11%; ② $d = 6\text{mm}$ 的木炭。

1.4 测试方法

COD_{Cr} 、 BOD_5 采用标准方法测定; 总氮(TN)、总磷(TP)测定采用过硫酸钾氧化测定法; 菌体密度采用血球计数法和光密度法($\lambda = 660\text{nm}$, 比色皿厚 1cm); 蛋白质含量测定采用 Folin 法; 氧在废水混合液中转移总系数 K_L 测定采用亚硫酸盐法; 总悬浮固体(TSS)和菌体干重采用烘干至恒重称量法; 重金属元素浓度测定采用 ICP 等离子光谱法。

1.5 外循环气升式反应器模型(见图 1)

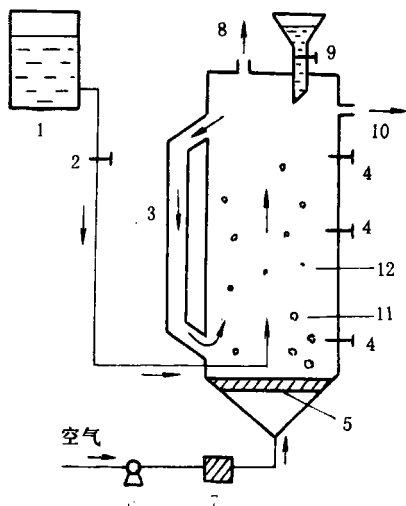


图 1 外循环气升式反应器模型及流程

1. 废水试样贮瓶 2. 流量控制器 3. 外循环管 4. 取样口
5. 空气扩散器 6. 进气泵 7. 空气净化装置 8. 排气口
9. 消毒剂入口 10. 出水口 11. 气泡 12. 载体

图 1 中, EALR 主体有效高度 $H = 27\text{cm}$, 直径 $D = 10\text{cm}$, 外循环管直径 $D' = 1.5\text{cm}$, 循环管长 $L = 28\text{cm}$, 为透明塑料制作。EALR 有效容积 $V = 2.2\text{L}$ 。

1.6 实验步骤

(1) 摇床反应 用于确定球形红假单胞菌比增长率 $\mu(\text{h}^{-1})$, 动态试验的进水有机物 COD_{Cr} 的浓度 $[S](\text{mg/L})$ 和废水在反应器内的停留时间

HRT(h)。试验条件: 反应温度 $24 \pm 1^\circ\text{C}$, 摇床转速 100r/min , 振幅 2cm , 废水 $\text{pH} 7.0$, 起始菌浓度为 250mg/L , 各设 6 个试验组。确定有机物 COD_{Cr} 浓度 $[S]$ 的试验废水 COD_{Cr} 起始浓度为 $2000\text{—}16000\text{mg/L}$, 反应时间 24h 。

(2) EALR 中有无载体的动态试验 用以观察在同等供气率的间歇供气条件下, 载体对净化效率和 SCP 产率的影响。载体浓度为 10g/L , 供气率 1L/min , 每日供气 $8\text{—}12\text{h}$ 。根据摇床反应测定结果, 确定进水 COD_{Cr} 为 5000mg/L ($S > K_s$), BOD_5 为 2750mg/L , TN 为 856mg/L , 调整后 TP 为 54mg/L , 废水 $\text{pH} 7.0$, $\text{COD}_{\text{Cr}} : \text{TN} : \text{TP} = 100 : 17 : 1$, 废水在 EALR 中的 $\text{HRT} = 12\text{h}$ 。

(3) EALR 连续供气动态试验 观察在有载体连续供气条件下, 不同供气率对净化效率和 SCP 产率的影响。2 试验组供气率分别为 1L/min 和 1.6L/min 。其他条件同于 2 的间歇供气试验。步骤(2)和(3)均需将菌种引入 EALR 中驯化 3d 后, 开始测试指标, 连续运行 10d 。

2 实验结果与讨论

2.1 摇床试验结果

测定球形红假单胞菌在味精废水中的比增长率和底物浓度之间的关系。根据莫诺特方程: $\mu = \mu_{\text{max}} \frac{S}{K_s + S}$, 其中 μ 为微生物比增长率 (h^{-1}), 即单位生物量的增长速度 $\frac{dx/dt}{x}$, x 为微生

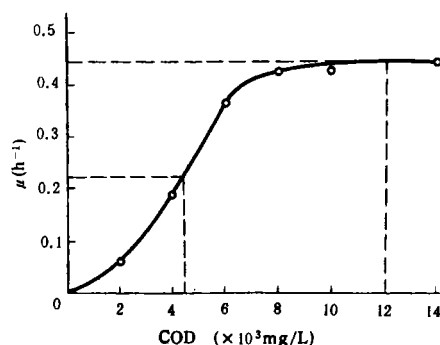


图 2 球形红假单胞菌比增长率 μ 与废水中底物 COD_{Cr} 浓度关系曲线

物浓度; μ_{max} 为微生物最大比增长率 (h^{-1}); K_s 为

饱和常数; S 为底物浓度。本项研究中, S 为废水 COD_{Cr} 的起始浓度 (mg/L), 反应时间 t 为 24h; x 为 250mg/L。结果见图 2。

从图 2 中看出, 当微生物最大比增长率 $\mu_{\max}=0.44\text{h}^{-1}$ 时, $S_{\max}=12000\text{mg/L}$, $\mu_{\max/2}=0.22\text{h}^{-1}$ 时, $K_s=4400\text{mg/L}$ 。在高负荷废水处理中, 一

般进水中有机物浓度取值范围在 K_s 和 $S_{\max}$ 之间。由此确定 COD_{Cr} (即 $[S]$) 浓度为 5000mg/L 的废水作为 EALR 的进水, 以利于球形红假单胞菌生长繁殖并有较高的去除 COD_{Cr} 能力。该项测定结果与周晓云^[2]报道相近。

2.2 EALR 中载体对净化功能和 SCP 产率影响

表 2 EALR 中载体对净化效率和 SCP 产率影响¹⁾

测定项目	去除率(%)均值 $\bar{x} \pm S/[\sqrt{n} \cdot t_{(n-1), 0.05}]$		差异显著性统计学检验 $t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n}}$	
	有载体组	无载体组	t 测定值	检验结果
COD _{Cr}	57.9±5.94	50.1±5.82	2.103	$t > t_{18, 0.05}$ 显著
BOD ₅	69.5±5.17	62.4±4.80	2.270	$t > t_{18, 0.05}$ 显著
TN	27.8±0.87	23.1±1.25	7.021	$t > t_{18, 0.05}$ 极显著
TP	78.9±0.92	77.7±1.00	1.980	$t < t_{18, 0.05}$ 不显著
SCP ²⁾	1.36±0.02	1.06±0.02	12.190	$t > t_{18, 0.05}$ 极显著

1)表中数据为连续反应 10d 测定值 2)SCP 为产率(g/L·d)

从表 2 中看出, 有载体组的 COD_{Cr}、BOD₅、TN 和 TP 的去除率及 SCP 产率均高于无载体组。经统计学差异性检验, 除了 TP 去除率未达到显著性水平之外, 其他各组间的差异均呈显著或极显著。说明载体确实起到了强化 EALR 处理功能的作用。在反应器中, 增加的载体为微生物附着生长提供条件, 从而提高生物量的有关技术已被公认是强化废水处理系统的一项重要措施^[3]。本项研究中, 有载体的 EALR 中菌体浓度比无载体高出 28%, 其中的 17% 吸附生长在载

体上。说明有载体组可以增加反应器内生物量, 提高 SCP 的产量。无载体组的细胞产率系数 Y 为 0.28kg (cell)/(kg BOD₅·d), 有载体组的 Y 为 0.32kg (cell)/(kg BOD₅·d), 说明每去除 1kg BOD₅, 有载体组的 SCP 产量高出无载体组 0.04kg。

2.3 EALR 不同供气率对净化功能和 SCP 产率影响(表 3)

从表 3 中看出, 当 EALR 进气率由 1.0L/min 提高到 1.6L/min, 即氧转移总系数 K_{La} 由

表 3 EALR 中不同供气率对净化功能和 SCP 产率影响¹⁾

测定项目	去除率(%)均值 $\bar{x} \pm S/[\sqrt{n} \cdot t_{(n-1), 0.05}]$		差异显著性统计学检验 $t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n}}$	
	K_{La_1} ²⁾	K_{La_2} ³⁾	t 测定值	检验结果
COD _{Cr}	85.5±0.51	89.1±0.29	13.99	$t > t_{18, 0.05}$ 极显著
BOD ₅	92.3±0.48	93.0±0.32	2.55	$t > t_{18, 0.05}$ 显著
TN	31.3±0.59	34.8±0.38	11.33	$t > t_{18, 0.05}$ 极显著
TP	81.9±0.39	82.4±0.55	1.61	$t < t_{18, 0.05}$ 不显著
SCP ⁴⁾	1.51±0.02	1.74±0.03	14.96	$t > t_{18, 0.05}$ 极显著

1)表中数据为连续反应 10d 测定值 2) K_{La_1} 为进气率 1.0L/min 时的氧转移总系数 3) K_{La_2} 为进气率 1.6L/min 时的氧转移总系数 4)SCP 为产率, 单位 g/(L·d)

123h⁻¹提高到 186h⁻¹时, COD_{Cr}、BOD₅、TN、TP 的去除率和 SCP 产率均有所提高。 K_{La} 为 123h⁻¹组

的 SCP 产率系数 $Y=0.27\text{kg (cell)/(kg BOD}_5 \cdot \text{d)}$, K_{La} 为 186h⁻¹组的 SCP 产率系数 $Y=0.31\text{kg}$

(cell)/(kg BOD₅ · d),说明 K_L 数值随着供气量增大而上升,同时增加了 SCP 的产率,每去除 1kg BOD₅,增加 SCP 数量为 0.04kg。检验结果中除了 TP 去除率之外,其他各组之间经统计学检验,差异显著或极显著。说明提高供气率可以升高 K_L ,从而满足球形红假单胞菌生长繁殖与净化废水的需要。测量废水反应器 K_L 用于控制微生物在处理过程中发挥最佳水平,已成为废水处理生物技术深入发展中一个重要问题^[4]。 K_L 反映在废水混合液中,氧穿过气膜和液膜,进入混合液的水平,是氧转移总阻力的倒数。 K_L 的数值高,氧的转移率也高。它的计算式是: $R_0 = K_L P / [(1 - \varepsilon_G) \cdot H]$ 。式中 R_0 是氧的转移率 (mmol/(L · h)), ε_G 是流体中的空气率, P/H 是气-液膜间氧气的摩尔浓度 (mmol/(L · h))。本实验采用亚硫酸盐法测定 2 种供气率的 K_L ^[5],分别为 123h⁻¹和 186h⁻¹。在气升式反应器中,载

体粒子的存在对 K_L 数值有影响^[6]。当载体粒子直径 $d=1\text{mm}$ 时, K_L 为无粒子状态的 1/5,当 $d=6\text{mm}$ 时, K_L 升高 3 倍。本试验中活性炭颗粒为 50—80 目,其中 89% 的颗粒 $d \leq 1\text{mm}$,而 $1\text{mm} < d < 3\text{mm}$ 的仅占 11%,这就影响到 EALR 对氧利用率的提高。在 EALR 中采用了 $d=6\text{mm}$ 的木炭载体后,在同等供气率 1.0L/min 条件下,提高 K_L 近 2 倍,即 $K_L=242\text{h}^{-1}$ 。其细胞产率系数 $Y=0.59\text{kg}(\text{cell})/(\text{kg BOD}_5 \cdot \text{d})$,是无载体组 Y 值的 2 倍。从而节约供气量,达到降低能耗的目的。

2.4 EALR 法与活性污泥法、四级反应槽法比较

表 4 列举了本试验进气率为 1.0L/min,载体粒径 6mm, K_L 为 242h⁻¹ 时,连续供气 EALR 试验结果及有关参数和常规活性污泥法处理生活污水或工业废水,以及周晓云等 PSB 四级槽法处理合脂酸废水的运行条件及有关参数。

表 4 EALR 与活性污泥法、四级槽 PSB 的比较

处理方法	EALR 法	活性污泥法	四级槽法
反应器	EALR	曝气池	反应槽+强化槽
工艺特点	载体、光照、微好氧	表曝好氧	光照、厌氧、微好氧
菌种	球形红假单胞菌	混合菌胶团	PSB 混合菌
废水	味精废水	生活污水或工业废水	合脂酸废水
进水 BOD ₅ (mg/L)	2750	≤500	5000—5500
HRT(h)	12	4—8	11
DO(mg/L)	≤0.1	2	0.28—0.6
pH	7.0—8.3	6.7—7.5	6.0—9.0
温度(℃)	25—30	20—45	25—35
BOD ₅ /COD _{Cr}	0.50—0.56	0.40—0.44	0.50—0.55
MLSS(mg/L)	1510	1500—3000	5000
BOD ₅ 去除率(%)	92	85—95	91—96
容积负荷(kgBOD ₅ /m ³ · d)	5.50	0.3—0.6	10.9—12.0
生物负荷(kgBOD ₅ /kgMLSS · d)	1.68	0.16—0.32	0.91—1.06
污泥产率(kgMLSS/m ³ · d)	3.0	4.5—9.0	10.9
空气需求量(m ³ /kgBOD ₅)	65	45—60	272—375

EALR 法与活性污泥法相比,其优点如下:
①EALR 进水 BOD₅ 浓度可高达 2750mg/L,可用于高浓度有机废水处理,而活性污泥法一般小于或等于 500mg/L,不可能用于高浓度有机废水的处理;
②EALR 的生物负荷高,即每 kg MLSS 每日去除的 BOD₅ 是活性污泥法的 5—11 倍,而在

反应器内的污泥(MLSS)浓度相近,说明污泥的降解利用有机物性能高于活性污泥法中的菌胶团。从表 4 中看出,EALR 的空气需求量接近于活性污泥法的高限,由于在 EALR 中采用了 $d=6\text{mm}$ 的载体,提高了 K_L 值。即提高了氧转移的效率,从而为净化有机废物增添了重要的有利因

素。

将 EALR 与四级槽 PSB 法相比,其优势也十分明显。① EALR 生物负荷高,是四级槽法的 1.6—1.8 倍;② EALR 空气需求量低,为四级槽法的 1/6—1/4;③ EALR 只有一个密封循环的主体结构,而四级槽由 4 个好气槽加 1 个厌气光照强化槽组成,环节多,不易管理。

按公式 $\tau = V_1 / (\frac{1}{4} \pi d^2 \omega \cdot 60)$ 计算废水经 EALR 外循环管的循环周期^[7]。公式中 V_1 为反应器内混合液量(m^3), d 为循环管内径(m), ω 为混合液在循环管内的线速度(m/s)。计算结果循环周期 $\tau = 5h$ 。废水在 EALR 中的停留时间 HRT 为 12h,其间废水可循环 2.4 个周期。这种循环的实现是在供气的喷射动能和废水重度差作用下完成的。它为废水和菌种之间的充分混合、氧的转移提供了充分的机遇,节约了能耗,提高了生物负荷率。加之反应器内载体增加了 28% 的生物量,强化了 EALR 净化功能的生物量基础。这正是 EALR 优于其他 2 种方法的根据所在。

许多高浓度有机废水中 BOD 物质在生物降解的第一阶段常产生大量低脂肪酸,而球形红假单胞菌能在有机废物处于高浓度阶段时达到最大的增殖速率^[8]。味精废水中富含残糖、有机酸、氨基酸及无机营养盐等,不含重金属等有毒物质。由于上述原因,球形红假单胞菌在 EALR 的低压供气条件下得以迅速繁殖生长,出现高效净化废水的结果。

3 结 论

(1) EALR 有载体组,每日供气 12h,其 COD_{Cr} 、 BOD_5 、TN、TP 的去除率均高于无载体组。TP 的去除率没有达到统计学差异显著水平。

(2) EALR 间歇供气试验中,有载体组的生物量高出无载体组 28%。

(3) EALR 方法的生物负荷高于活性污泥法和四级槽 PSB 法,分别为它们的 5—11 倍和 1.6—1.8 倍。EALR 的处理设施结构简单,密封性能好,操作管理方便,投资和运行费用低,处理效果高。其 SCP 产率系数为 $0.59kg(\text{cell})/(kg BOD_5 \cdot d)$,可作为有用的蛋白资源。

(4) PSB 的球形红假单胞菌能在 EALR 中以味精废水为营养源迅速繁殖生长,同时发挥独特的净化功能。如将 EALR 与 PSB 相结合引入味精废水实际处理系统,有利于实现净化与资源化的双重目标。

参考文献

- 1 Chen N Y et al. . *Biotechnology and Bioengineering*. 1987, XXIX, 414—420
- 2 周晓云. 中国环境科学. 1986, 6(5), 59
- 3 Godbole A et al. . *Water Res.* 1991, 25(9), 1113
- 4 Sollfrank U et al. . *Water Res.* 1990, 24(6), 726
- 5 Cooper C M et al. . *Ind. Eng. Chem.* 1944, 36, 504
- 6 刘科. 工业微生物. 1988, 18(5), 20
- 7 高孔荣. 发酵设备. 北京: 中国轻工业出版社, 1991, 127, 148
- 8 小林正泰. 发酵と工业. 1978, 36(9), 753

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Analysis of the Effects of Biofilm Thickness on Fluidised Bed Bio-Reactor (FBBR) Performance.

Zhou Ping et al. (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 1—5

A mathematical model of fluidised bed bio-reactor has been established and a large amount of experiment has been carried out to verify the validity of the model. The analysis of organic matter concentration profile in biofilm and the effects of biofilm thickness ($\delta = 30\text{—}400\mu\text{m}$) on biomass concentration, effectiveness factor, effluent quality and the degradation rate of organic matter have been conducted in detail. The results show that the maximum organic degradation rate per unit volume of biofilm is $0.52\text{kg COD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ when influent COD is 530mg/L and the optimal biofilm thickness is about $180\mu\text{m}$ in the experiment.

Key words: fluidised bed bio-reactor, effectiveness factor, biomass concentration, biofilm thickness.

Study on the Treatment of Monosodium Glutamate Processing Wastewater in an External Air Lift Reactor. Cheng Shupe, Cui Yibing et al. (Dept. of Environmental Science & Engineering, Nanjing University, Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 6—10

The biotechnique of external air lift reactor (EALR) was used for the treatment of monosodium glutamate processing wastewater to produce a single cell protein (SCP) with *Rhodospseudomonas sphaeroides*. The removal of BOD_5 was 92% under the following conditions: BOD_5 , 2750mg/L in the influent; K_{La} , 242h^{-1} ; HRT, 12h ; and the concentration of charcoal particle as a carrier, 10g/L . The species of microorganism, *R. sphaeroides*, has a protein content of up to 67.2% and a coefficient of SCP yield of $0.59\text{kg}(\text{cell})/(\text{kgBOD}_5 \cdot \text{d})$. The process has a biological load of $1.68\text{kg BOD}_5/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, which is higher than that either in an activated sludge process or in a PSB 4-stage system.

Key words: external air lift reactor, *Rhodospseudomonas sphaeroides*, monosodium glutamate processing wastewater, BOD_5 , biological load, oxygen transfer coefficient, single cell protein.

Reclamation Treatment of Chrome Leather Scraps IX. The Molecular Weight and molecular Weight Distribution of Collagen Protein. Jiang Tingda et al. (Research Center For Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 11—14

The molecular weight and its distribution of the

collagen protein were determined with a water-phase gel chromatography (WPGC). The collagen protein was separated from chrome leather scraps under different reaction conditions. In WPGC, distilled water was used as solvent, containing $0.02\%\text{NaN}_2$, and dextran with a broad molecular weight distribution as standard. In the designed reaction time and pH value range, the number average molecular weight (M_n) of collagen protein was below 4000, and the molecular weight distribution proves to be wide ($d = \overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.19\text{—}8.35$).

Key words: chrome leather scrap, molecular weight, gel chromatography.

Assessment on the Biodegradability of Organics in Municipal Wastewater and the Measures for Controlling Its Refractory Organics. Huang Xia, Zhang Xiaojian et al. (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 15—19

The organic compounds in a municipal wastewater were analysed by using GC-MS method and the biodegradability of the organics was discussed by calculating the first order reaction rate constant K_b (20°C) for each of the organic compounds present in an aerobic biological treatment process. The results showed that 38 and 16 kinds of main organics existed in the influent and in the effluent, respectively, of the aeration tank in a municipal sewage treatment plant. The main refractory organics were found to be dibutyl phthalate and diisooctyl phthalate. Their effective control should be made by strengthening the pollution management at source or carrying out a pretreatment of wastewater before discharge into the public sewerage system.

Key words: GC-MS, biodegradability, municipal wastewater, refractory organics.

Inhibitory Effect of Zinc on Anaerobic System and a Comparison with Other Four Heavy Metal Ions. Wang Jusi, Zhao Lihui et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 20—23

The inhibition of zinc on an anaerobic biological system was studied. The results indicated that no effect was observed when a daily addition of zinc was less than 40mg/L , and a significant or serious inhibition was found when a daily addition of zinc was 70mg/L and over 109mg/L , respectively. In a comparison, the inhibition of five heavy metals to an anaerobic digestion can be ranked in a decreasing order of $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr(VI)} > \text{Cr(III)} > \text{Zn}$, in