

城市废水有机物生物降解性评价 及难降解有机物治理对策*

黄 霞 张晓健 付 强**

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 采用 GC-MS 法对某城市废水中的有机物组分进行了分析, 利用好氧生物降解一级动力学模型, 计算了各单项有机物的一级反应速率常数 K_1 (20℃), 在此基础上, 讨论了各单项有机物的生物降解特性。结果表明, 某城市废水处理厂曝气池进水中主要有有机物有 38 种, 出水中主要有有机物有 16 种; 废水中的主要难降解有机物为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯。应通过污染源控制或适当的预处理, 加强其治理。

关键词 GC-MS, 生物降解性, 城市废水, 难降解有机物。

在我国, 大量的工业废水常直接排入城市下水道, 造成城市废水中含有大量的合成有机污染物。城市废水的处理一般采用生物法, 因此有必要对各有机物的生物降解性进行研究。目前, 对废水中有机物生物降解性的评价一般是基于综合水质指标, 如 BOD_5 、COD 去除率等。虽可反映生物处理工艺对废水中有机物总的降解程度, 但反映不出构成废水 COD 的单项有机物的降解效果。应对废水中单项有机物的组成及其生物降解性进行分析, 才能找出废水中的主要难降解有机物, 有的放矢地加以控制。

本文采用色谱-质谱联用技术 (GC/MS) 分析某城市废水处理厂曝气池进出水中各单项有机物的组成, 在此基础上, 以单项有机物的一级降解速率常数为指标, 对各有机物的生物降解性进行评价, 找出其主要难降解有机物。

1 废水中有机物组分分析方法

1.1 水样采集

某城市废水处理厂采用二级处理工艺, 曝气池为传统的活性污泥法推流式鼓风曝气。进水中工业废水占 60%, 主要来自化工、食品、造纸等行业。分别采集该废水处理厂曝气池的进水与出水水样, 在 4℃ 冰箱保存。取样当日及前日该废水处理厂运行正常。曝气池进水溶解性 COD 为 263mg/L, 出水 COD 为 46mg/L, 去除率为 82.

5%。曝气池污泥浓度为 1.3g/L, 实际水力停留时间为 8h, 污泥回流比为 50%, 水温为 22℃。

1.2 样品制备

气相色谱-质谱分析样品制备步骤见图 1^[1,2]。

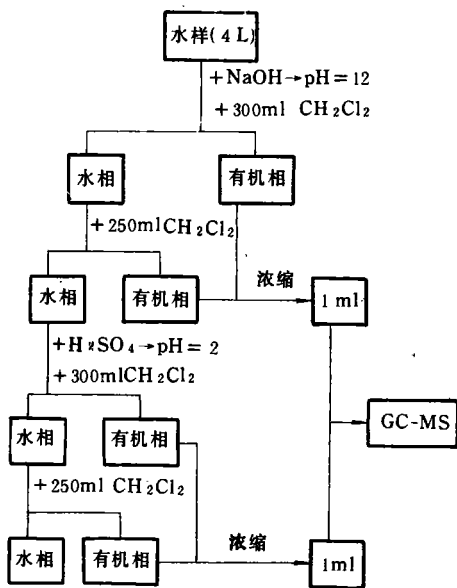


图 1 GC-MS 分析样品制备步骤

取经过过滤的曝气池进水 4L, 置入 5L 的广

* 本研究获国家教委留学回国人员基金及国家自然科学基金的资助

** 现在中国环境科学研究院

1993 年 6 月 12 日收到修改稿

口瓶中,先进行碱性条件萃取。用 NaOH 溶液将水样调至 pH=12,加入 300ml 的 CH_2Cl_2 ,搅拌 1h,静沉 10min 后分离水相和有机相。水相则再置入广口瓶,加 250ml 的 CH_2Cl_2 进行第二级萃取,分离两相。将分离出的水相再进行酸性条件萃取。用 H_2SO_4 溶液将其 pH 调至 2,按碱性萃取同步骤萃取两次,完成萃取过程。

然后,将酸性两次萃取的有机相混合,加少许无水 Na_2SO_4 吸去水分,过滤后,置入 K-D 浓缩器中,以 60℃ 水浴恒温加热浓缩至 1ml 左右。碱性萃取有机相的浓缩方法相同。

曝气池出水中有机物浓度较低,因此取 8L 水样进行萃取。每次萃取 4L,操作步骤与曝气池进水水样相同。

在碱性萃取中曾出现乳化现象,使用离心法进行了破乳。

在进行色谱-质谱分析前,将浓缩的酸性和碱性有机相混合,作为进样。

1.3 色谱-质谱测试条件

(1)仪器型号 Finnigan Mat 4510(made in U. S. A.)。

(2)色谱条件 采用 30m×0.25mm SE-54 柱。FID 检测器。柱温从 50℃(恒温 3min)以 8℃/min 升至 270℃(恒温 30min)。气化温度 270℃。进样量为 1μl。

(3)质谱条件 使用电子轰击源(EI)。扫描范围 35—450amu/s,倍增电压 1.1kV,捕获电流 250μA,电离能量 70eV。

2 色谱-质谱分析结果

曝气池进水和出水有机物组分分析结果均列入表 1(作为参考,有机物 COD 浓度近似按质量百分比×总 COD 浓度计算)。

分析结果表明,进水中检出主要有有机物 38 种,出水中检出 16 种。进水中检出的 38 种有机物中,27 种在出水中的含量小于最低检出限(1.17%),未能检出。出水中含有 5 种物质,2-甲基-1,3-二氧杂环己烷、2-甲基-3-丙基-环氧乙烷等(表 1 中序号 39—43),在进水中未检出。这些生物可能是某些大分子物质的中间降解产物,有待

于今后进一步研究。

进水中质量百分比>4%的有机物有 4 种,2-乙基-1-己醇,1,9-壬二醇、乙酸癸酯和邻苯二甲酸二丁酯,共占进水 COD 的 60.2%。

出水中质量百分比>4%的有机物有 6 种,乙酸癸酯、邻苯二甲酸丁异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、十九醇,4,8-二甲苯-1,7-壬二烯,共占出水 COD 的 76.44%。

3 废水中有机物生物降解性评价

3.1 有机物生物降解的动力学模型

在废水好氧生物处理中,微生物对基质的降解速率与基质浓度的关系在基质浓度高时为零级反应,在基质浓度低时为一级反应。在一般的活性污泥曝气池中,微生物处于生长率下降阶段,其对总的基质的降解速率与基质浓度呈一级反应^[3]。假设混合基质中各单项基质的降解反应互不干扰,平行进行,则每个单项基质的降解速率也可用一级动力学模型来表示:

$$dS/dt = -K_b SX \quad (1)$$

式中, S :单项基质浓度(mg/L); X :微生物浓度,用曝气池混合液污泥浓度 MLSS 来代替(g/L); K_b :单项基质的一级降解反应速率常数(L/g(MLSS)·h); t :时间(h)

曝气池为推流系统时:

$$K_b = -\ln(1 - E_a)/(X t_e) \quad (2)$$

其中, $E_a = E/(1 + r(1 - E))$, r 为污泥回流比, E 为单项基质去除率(%), t_e 为实际水力停留时间(h)。

K_b 与温度 T 的关系为:

$$K_b = K_b(20^\circ\text{C})\theta^{(T-20)} \quad (3)$$

式中, θ 为常数,采用活性污泥法时,一般为 1.01—1.04,本文取 1.04。

3.2 评价标准的建立

有机物的生物降解性能随处理条件不同而异,其评价标准应建立在相同处理条件基础上。

城市废水的处理一般采用常规生物处理工艺,因此对进入城市废水处理厂的有机物的生物降解性的评价可建立在常规生物处理工艺的基础上。

表 1 曝气池进水和出水有机物组分及其生物降解性能

序号	有机物名称	曝气池进水		曝气池出水		COD 去除率 (%)	$K_b(20^{\circ}\text{C})$ ($\times 10^{-2}\text{L}$ /g(MLSS) · h)	评价等级
		质量百 分比(%)	COD 浓度 (mg/L)	质量百 分比(%)	COD 浓度 (mg/L)			
1	甲苯	0.65	1.71	未检出 ¹⁾	<0.54	>68.4	>7.8	A
2	3-甲基丁酸	2.76	7.26	未检出	<0.54	>92.6	>19.5	A
3	2-甲基丁酸	1.36	3.58	未检出	<0.54	>84.9	>13.6	A
4	二甲苯	1.60	4.21	未检出	<0.54	>87.2	>15.0	A
5	2-甲基己酸	0.56	1.47	未检出	<0.54	>63.3	>6.7	A
6	苯酚	2.75	7.23	未检出	<0.54	>92.5	>19.4	A
7	2-乙基-1-己醇	42.95	112.96	未检出	<0.54	>99.5	>42.7	A
8	2-甲基丙酸	1.02	2.68	未检出	<0.54	>79.9	>11.3	A
9	丁酸	1.98	5.21	未检出	<0.54	>89.6	>16.7	A
10	异辛醇	0.77	2.03	未检出	<0.54	>73.4	>9.1	A
11	戊酸	0.84	2.21	未检出	<0.54	>75.6	>9.8	A
12	邻苯二甲酸	0.65	1.71	未检出	<0.54	>68.4	>7.8	A
13	己酸	1.95	5.13	未检出	<0.54	>89.5	>16.6	A
14	2,2,3,4-四甲基戊烷	0.67	1.76	1.17	0.54	69.3	8.0	A
15	2-甲基壬烷	1.10	2.89	2.29	1.04	64.0	6.8	A
16	亚硝酸-3-甲基丁酯	0.53	1.39	未检出	<0.54	>61.2	>6.3	A
17	1-苯基苯酚	1.35	3.55	未检出	<0.54	>84.8	>13.5	A
18	壬酸	2.47	6.50	未检出	<0.54	>91.7	>18.5	A
19	癸酸	0.52	1.37	未检出	<0.54	>60.6	>6.2	A
20	硫	0.65	1.71	未检出	<0.54	>68.4	>7.8	A
21	1,9-壬二醇	4.03	10.60	未检出	<0.54	>94.9	>22.7	A
22	1-丙氧基辛烷	1.68	4.42	未检出	<0.54	>87.8	>15.3	A
23	2-甲基-2-丙醇	0.69	1.81	未检出	<0.54	>70.2	>8.2	A
24	乙酸十六酯	2.89	7.60	未检出	<0.54	>92.9	>19.9	A
25	4,8,12-三甲基 3,7,11-十三三烯醇	0.64	1.68	未检出	<0.54	>67.9	>7.7	A
26	1-氯十四烷	1.55	4.08	未检出	<0.54	>86.8	>14.7	A
27	乙酸癸酯	6.70	17.62	14.10	6.49	63.2	6.7	A
28	1,1'-磺酰基联苯	0.35	0.92	未检出	<0.54	>41.3	>3.4	>B
28	邻苯二甲酸丁异丁酯	2.03	5.34	4.70	2.16	59.6	6.0	B
30	2,2-二甲基丁烷	1.16	3.05	3.29	1.51	50.5	4.5	B
31	2,4,6-三甲基辛烷	0.62	1.63	2.36	1.09	33.1	2.5	B
32	辛基环丙烷	0.28	0.74	未检出	<0.54	>27	>1.9	>C
33	2,4-二甲基己烷	0.25	0.66	未检出	<0.54	>18.2	>1.2	>C
34	邻苯二甲酸二丁酯	6.52	17.15	32.23	14.90	13.1	0.8	D
35	邻苯二甲酸二异辛酯	2.42	6.36	13.69	6.3	0.94	0.06	D
36	辛烷	0.36	0.95	3.06	1.5			
37	2,7-二甲基辛烷	0.50	1.32	3.62	1.67			
38	0-癸基羟胺	0.33	0.87	2.02	0.93			
39	2-甲基-1,3-二氧杂环己烷	未检出		2.12	0.97			
40	2-甲基-3-丙基-环氧乙烷	未检出		1.43	0.66			
41	2,4-二甲基戊烷	未检出		2.27	1.04			
42	十九醇	未检出		5.04	2.32			
43	4,8-二甲基-1,7-壬二烯	未检出		6.68	3.07			
	合 计	100.13	263.36	100.07	46.19			

1) 出水中未检出的有机物含量小于最低检出限 1.17%，其 COD 浓度按 <0.54mg/L 计(出水 COD=46mg/L)

常规生物处理工艺中的活性污泥法,曝气池内 MLSS 一般为 2—3g/L,水力停留时间 t_h 为 4—8h,污泥回流比 r 为 0.2—0.5。废水中的各单项有机物在曝气池中的生物降解效率可用其去除率来表示。根据其去除率的大小,将有机物的生物降解性分为易降解(A),可降解(B),较难降解(C)和难降解(D)4类(见表2)。通过式(2)、(3)将去除率进一步对应转化为一级生物降解速率常数 $K_b(20^\circ\text{C})$,以排除工艺条件如微生物浓度、停留时间、温度对有机物生物降解性的影响。以 $K_b(20^\circ\text{C})$ 为指标时,有机物生物降解性评价等级见表2。

表2 $K_b(20^\circ\text{C})$ 值与有机物生物降解性评价等级 ¹⁾				
有机物去除率 E	>70%	40%—70%	20%—40%	<20%
$K_b(20^\circ\text{C})(\times 10^{-2})$				
L/g(MLSS)·h	>6.26	2.45—6.26	1.03—2.45	<1.03
生物降解性	易降解	可降解	较难降解	难降解
评价等级	A	B	C	D

1)计算 $K_b(20^\circ\text{C})$ 时, r 取 0.5, X 和 t_h 均取平均值,分别为 2.5g/L 和 6h

3.3 单项有机物的 $K_b(20^\circ\text{C})$ 及其生物降解性

由于各单项有机物在曝气池进出水中的含量测定困难,不能直接计算出其去除率。本文以各单项有机物相应的 COD 去除率来代替。各单项有机物的 COD 浓度近似按其质量百分比×总 COD 浓度来计算。由式(2)和(3)及某城市废水处理厂曝气池的运行参数,可进一步计算出各单项有机物在曝气池中的一级生物降解速率常数 $K_b(20^\circ\text{C})$ 。

由单项有机物的 $K_b(20^\circ\text{C})$ 值,并对照表2,对各单项有机物的生物降解性的评价结果见表1。

3.4 评价结果与讨论

3.4.1 曝气池进水中各有机物生物降解性

曝气池进水中的 38 种有机物中,易降解(A类)的有机物有 27 种,占废水中有机物种类的 71%,曝气池进水 COD 含量的 85.31%。

可降解(B类)或在此以上的有机物有 4 种,占曝气池进水 COD 的 4.16%。

较难降解(C类)以上的有机物有 2 种,占曝

气池进水 COD 的 0.53%。由于这 2 种物质在出水中的含量小于最低检出限,其生物降解性尚需作进一步研究。

难降解(D类)的有机物有 2 种,为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯。分别占进水 COD 的 6.25%和 2.42%。

辛烷、2,7-二甲基辛烷、0-癸基羟胺在出水中的 COD 高于进水中的 COD,这可能是由于分析误差或这些物质同时是某些有机物的中间产物,对它们的生物降解性也需今后结合有机物降解途径研究进一步讨论。

3.4.2 曝气池进水中主要有机物的生物降解性

曝气池进水中,百分含量超过 4%的有机物有 4 种。其中,只有邻苯二甲酸二丁酯难以生物降解,其它 3 种有机物的生物降解性均良好。

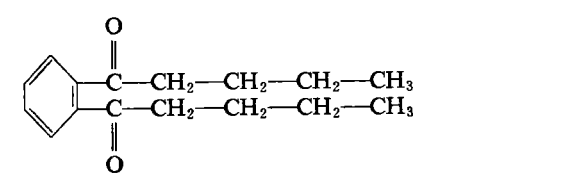
3.4.3 曝气池出水中主要有机物的生物降解性

在曝气池出水中,百分含量超过 4%的有机物有 6 种。其中,十九醇和 4,8-二甲基-1,7-壬二烯进水中未检出,为中间产物。其余 4 种在进水中同样存在,2 种(邻苯二甲酸丁异丁酯和乙酸癸酯)易生物降解,难以生物降解的为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯。这 2 种邻苯二甲酸酯的 COD 去除率很低,几乎全部穿透了二级生物处理系统,占出水 COD 的近一半。因此可以初步得出结论:某城市废水厂生物处理工艺中的主要难降解有机物为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯。经污染源调查和分析,这 2 种邻苯二甲酸酯主要来源于塑料制品厂和溶剂厂,被广泛用作塑料添加剂。

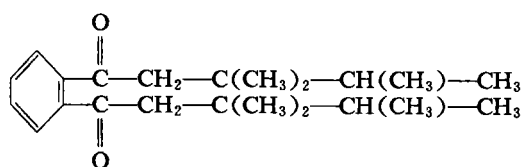
4 难降解有机物的阻障原因及治理对策

4.1 阻障原因

2 种邻苯二甲酸酯的结构如下:



邻苯二甲酸二丁酯



邻苯二甲酸二异辛酯

由于这 2 种物质分子大,在与微生物反应中微生物胞内酶可能难以接触到分子中心易降解部分,从而不易起到降解作用。另外 2 个相邻的被氧基取代的碳原子可能会阻碍苯环的分步降解。这 2 种物质由于其难以生物降解的稳定结构,已被美国环保局列入 129 种优先污染物中^[4]。

4.2 治理对策

从上述分析可知,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯由于其难生物降解,在常规城市废水处理工艺中处理效率低,易穿透。因此,必须在其排入城市污水处理厂之前,从预处理等方面加强其治理。

(1)加强污染源管理,对 2 种物质的使用或生产工厂,首先应从工艺入手,尽量采用密闭、循环使用工艺,加强管理,减少泄漏量或排放量。

(2)根据工厂条件,在厂内进行适当的预处理如焚烧、化学氧化等,以减少工厂排放废水中难降解有机物含量或提高其生物降解性后再排入城市污水处理厂。

5 结论

(1)单项有机物的一级好氧生物反应动力学模型中的一级降解反应速率常数 $K_1(20^\circ\text{C})$ 可用来评价单项有机物在废水生物处理工艺中的生物降解性。

(2)某城市废水厂活性污泥法曝气池进出水的色谱-质谱分析结果表明,进水中有机物主要有 38 种,出水中主要有 16 种。

(3)根据 $K_1(20^\circ\text{C})$ 为指标对单项有机物的生物降解性评价和分类的结果,废水厂废水中主要难降解有机物为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯,其难以生物降解的原因是结构稳定。

(4)应通过加强厂内污染源控制减少难降解物质的排放,或采用适当的预处理手段,去除或削减这类物质或提高其生物降解性。

参考文献

- 1 戴树桂等. 中国环境监测. 1986, 2(4): 44
- 2 王克欧等编译. 城市和工业废水中的有机物分析方法. 北京: 学术期刊出版社, 1989: 132—154
- 3 顾夏声. 废水生物处理数学模型. 北京: 清华大学出版社, 1986: 42—45
- 4 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 11—13

• 书讯 •

《资源环境常用数据手册》

——资源环境科研和管理者的必备工具书

由中国科学技术出版社出版的《资源环境常用数据手册》是集大气、水、土地、自然保护、海洋、城市环境、能源、经济与社会、环境政策与管理以及全球环境问题的常用数据于一体的参考

性工具书,可收到“一册在手,全局在胸”之效。全书 35 万字,定价 10 元(包括邮费)。欲购者请邮局汇款至北京市 2871 信箱《环境科学》编辑部万维纲(邮编:100085),款到发书。

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