

# 固定化微生物对水胺硫磷降解活性评价指标的研究\*

张小荷 罗启芳 邹俊宁

(同济医科大学环境医学研究所, 武汉 430030)

**摘要** 对水胺硫磷水样在生物降解前后的性能评价指标进行了研究。结果表明, 有机磷、农药含量及降解率与  $COD_{Cr}$  及其去除率分别呈高度正相关。因此, 选用  $COD_{Cr}$  去除率作为固定化微生物对农药降解活性的常用评价指标是适宜的。文中还给出了由试验数据建立的回归方程及其显著性检验结果。

**关键词** 水胺硫磷, 固定化微生物, 生物降解, 活性评价指标。

确定固定化微生物对农药降解活性的常用评价指标有  $COD_{Cr}$ 、TOC、有机磷及农药去除率等。但 TOC 测试仪目前售价较高, 有机磷及农药含量的测定颇为复杂。本文企图找出水胺硫磷在生物降解前后  $COD_{Cr}$ 、有机磷及农药含量之间以及它们的去除率与降解率之间的相关关系, 提出简便易行的常用评价指标和方法, 以便在实际中推广应用。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 材料

以云南维尼龙厂工业用聚乙烯醇(PVA)作包埋剂, 北京红星化工厂分析纯硼酸作交联剂, 上海活性炭厂粉末活性炭作添加剂, 其余分析试剂均为 AR 级。

### 1.2 试验方法

(1) 固定化微生物小球的制备 称取一定量 PVA 水浴溶解, 然后与粉末活性炭及活性污泥按一定比例混合, 在饱和硼酸水溶液中成球, 室温固定后再用水冲洗备用。

(2)  $COD_{Cr}$  测定 采用 GB7488-87 规定的重铬酸钾法<sup>[1]</sup>。

(3) 有机磷含量测定 加 NaCl 破乳, 用苯对水样连续萃取 3 次, 萃取液经浓缩后用浓硫酸和过氧化氢消解。以钼酸铵与偏钒酸铵混合液作为显色剂, 在波长 420nm 的条件下用分光光度计测吸光度, 并从事先绘制的校准曲线上查得相应的含磷量。

(4) 水胺硫磷含量测定 破乳后用苯对水样连续萃取 3 次, 萃取液经浓缩后用浓硫酸和过氧

化氢消解。冷却至室温, 加氢氧化钠, 并立即用水蒸气蒸馏, 以硼酸水溶液作吸收液, 甲基红-溴甲酚绿作指示剂。待蒸馏彻底完成, 再用盐酸标准溶液滴定。

本试验水样可由固体或液体水胺硫磷配制。如采用固体, 则需先用少量乙醇溶解。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机磷与水胺硫磷分析质量控制

#### 2.1.1 有机磷分析质量控制

(1) 校准曲线检验 校准曲线的回归方程为  $y = 0.0113 + 0.05518x$ , 相关系数  $r$  为 0.9996, 即  $r > 0.9990$ , 可见曲线的精密度符合要求。

将回归方程截距 0.0113 与 0 作  $t$  检验求出截距的  $t$  值为 0.096, 与临界值 ( $t_{0.05}(8) = 2.306$ ) 比较无显性差异, 故分析结果的准确度亦符合要求。

(2) 精密度 对同一水样重复测定 6 次, 求得均值  $\bar{x}$  为 5.07mg/L, 相对标准偏差为 4.3%。用钼锑抗分光光度法<sup>[1]</sup>测工业废水中(P 0.06—6.17mg/L)的磷, 单个实验室相对标准偏差为 0.18%—13.7%。

(3) 准确度 当加标后水样浓度为 10.11 mg/L 时, 测得加标回收率为 92.3%, 与钼锑抗分光光度法比较尚满意。

#### 2.1.2 水胺硫磷分析质量控制

(1) 精密度 对同一水样重复测定 6 次, 求

\* 国家自然科学基金资助项目

1993 年 10 月 9 日收到修改稿

得均值  $\bar{x}$  为 94.59mg/L, 相对标准偏差为 5.8%。采用气相色谱法<sup>[1]</sup>测有机磷农药乐果, 在 0.12—1.2mg/L 范围内, 单个实验室的相对标准偏差不超过 6.0%。

(2) 准确度 当加标后水样浓度为 201.1 mg/L 时, 加标回收率为 94.0%。

表 1 未降解水样有机磷、农药含量和 COD<sub>Cr</sub>测定值

试验号	1	2	3	4	5	6
COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	4670	11225	13565	20200	30772	39879
有机磷(mg/L)	1.93	5.04	10.58	20.56	28.88	40.08
农药含量(mg/L)	18.61	38.55	82.42	164.84	247.26	327.03

假定 COD<sub>Cr</sub>(mg/L) 为  $x$ , 有机磷含量(mg/L) 为  $y_1$ , 农药含量(mg/L) 为  $y_2$ , 由于  $x$  与  $y_1, y_2$  都是随机变量, 因此由  $x$  推  $y_1, y_2$  或由  $y_1, y_2$  推  $x$  所用的回归方程不同<sup>[2]</sup>。

由  $x$  推  $y$  有:

$$y_1 = -4.513 + 1.115 \times 10^{-3}x \quad (1)$$

$$y_2 = -39.027 + 9.250 \times 10^{-3}x \quad (2)$$

由  $y$  推  $x$  有:

$$x = 4312.85 + 881.98y_1 \quad (3)$$

$$x = 4474.80 + 106.36y_2 \quad (4)$$

(1) 相关系数及其显著性检验 计算表明, 以上 4 式的相关系数  $r$  均为 0.992, 而相关系数界值  $r_{0.01}(4)$  为 0.917, 即相关系数均大于  $r_{0.01}(4)$ , 概率  $P < 0.01$ , 说明有机磷含量与 COD<sub>Cr</sub>, 农药含量与 COD<sub>Cr</sub> 之间的相关系数有极显著意义。

(2) 回归系数的显著性检验 采用  $t$  检验方

表 2 生物降解过程水样有机磷、农药含量和 COD<sub>Cr</sub>测定值

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	284	307	332	430	579	705	798	1244
有机磷(mg/L)	6.94	8.88	13.07	11.40	16.59	15.28	27.46	32.11
农药含量(mg/L)	42.74	56.57	67.89	71.66	88.10	85.49	147.00	176.01

假定 COD<sub>Cr</sub>(mg/L) 为  $X$ , 有机磷含量(mg/L) 为  $Y_1$ , 农药含量(mg/L) 为  $Y_2$ , 由于  $X$  与  $Y_1, Y_2$  都是随机变量, 如 2.2 一样, 可得 4 个回归方程。

$$Y_1 = 1.552 + 0.0255X \quad (5)$$

$$Y_2 = 13.7581 + 0.134X \quad (6)$$

$$X = 14.794 + 34.621Y_1 \quad (7)$$

## 2.2 未降解水样有机磷、农药含量与 COD<sub>Cr</sub> 的关系

称取一定量的固体水胺硫磷经乙醇溶解后配制成试验水样, 在不同浓度下分别测同一水样的有机磷、水胺硫磷含量和 COD<sub>Cr</sub>, 所得结果如表 1 所示。

求得回归系数  $t$  的计算值为 15.620; 查  $t$  值表, 知临界值  $t_{0.001}(4)$  为 8.610, 概率  $P < 0.001$ , 故认为样本回归系数与总体回归系数为零的差别有极显著意义, 说明  $y_1, y_2$  与  $x$  之间的直线回归关系有极显著意义。

(3) 常数项的显著性检验 由于抽样的关系, 常数项数值也有波动, 因此要进行差别显著性检验。常数项  $t$  的计算值  $t_0$ 、概率  $P$  值范围和差异的显著性如表 4 所示。显然, 该组回归方程仅适用于表 1 所列的测定数据范围, 不宜外推。

## 2.3 生物降解过程水样有机磷、农药含量与 COD<sub>Cr</sub> 的关系

将市售水胺硫磷稀释, 在装有固定化微生物小球的塔式反应器中降解, 并在降解过程中取样, 测 COD<sub>Cr</sub>、有机磷及农药含量, 所得结果如表 2 所示。

$$X = -37.122 + 6.766Y_2 \quad (8)$$

(1) 相关系数及其显著性检验 计算结果表明, 式(5)与式(7)的相关系数为 0.940, 式(6)与式(8)的相关系数为 0.951, 相关系数界值  $r_{0.01}(6)$  为 0.834, 概率  $P < 0.01$ , 说明降解过程水样有机磷含量与 COD<sub>Cr</sub>, 农药含量与 COD<sub>Cr</sub> 均呈高

度正相关。

(2)回归系数的显著性检验 式(5)与式(7)回归系数  $t$  的计算值为 6.730,式(6)与式(8)为 7.534,查  $t$  值表,知临界值  $t_{0.001}(6) = 5.959$ ,概率  $P < 0.001$ ,故样本回归系数与总体回归系数为零的差别有极显著意义,说明  $Y_1, Y_2$  与  $X$  之间的直线回归关系有极显著意义。

(3)常数项的显著性检验 常数项  $t$  的计算值  $t_0$ ,概率  $P$  值范围和差异的显著性如表 4 所示。4 个方程的常数项  $A$  与  $A$  等于零的差别无显著性意义。

经过以上的显著性检验,可以认为回归方程

(5)–(7)是稳定的,即通过测定  $COD_{Cr}$ ,可据方程(5)、(6)算出有机磷与水胺硫磷的含量;反之测得有机磷或水胺硫磷的含量,亦可据式(7)或式(8)算出  $COD_{Cr}$ 。

### 2.4 有机磷、农药降解率与 $COD_{Cr}$ 去除率的关系

降解率或去除率是水样生物降解前后相应指标的综合反映,是降解活性的直接评价指标。因此,有必要研究有机磷和农药降解率与  $COD_{Cr}$  去除率的关系。表 3 给出不同水样的实际测定数据。

假定  $COD_{Cr}$  去除率(%)为  $u$ ,有机磷和农药

表 3 有机磷、农药降解率与  $COD_{Cr}$  去除率

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
$COD_{Cr}$ 去除率(%)	12.6	37.5	42.3	49.3	65.8	67.5	74.0	76.4
有机磷降解率(%)	27.2	43.3	55.7	64.5	68.2	69.6	78.4	81.6
农药降解率(%)	27.8	43.0	56.9	63.9	69.3	69.9	78.4	82.0

降解率(%)为  $v_1, v_2$ ,则有:

$$v_1 = 17.613 + 0.817u \quad (9)$$

$$v_2 = 17.999 + 0.816u \quad (10)$$

$$u = -18.256 + 1.170v_1 \quad (11)$$

$$u = -18.786 + 1.172v_2 \quad (12)$$

(1)相关系数及其显著性检验 计算表明,式(9)–(12)的相关系数均为 0.978,相关系数

表 4 回归方程常项的显著性检验

回归方程	计算值 $t_0$	概率 $P$	差异的显著性
(1)	2.666	$0.05 < P < 0.10$	当 $x=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别无显著意义
(2)	2.819	$0.02 < P < 0.05$	当 $x=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有显著意义
(3)	3.410	$0.02 < P < 0.05$	当 $y_1=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有显著意义
(4)	3.560	$0.02 < P < 0.05$	当 $y_2=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有显著意义
(5)	0.620	$0.50 < P$	当 $x=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别无显著意义
(6)	1.176	$0.20 < P < 0.50$	当 $x=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别无显著意义
(7)	0.156	$0.50 < P$	当 $Y_1=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别无显著意义
(8)	0.407	$0.50 < P$	当 $Y_2=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别无显著意义
(9)	4.311	$0.005 < P < 0.01$	当 $u=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有极显著意义
(10)	4.451	$0.002 < P < 0.005$	当 $u=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有极显著意义
(11)	2.804	$0.02 < P < 0.05$	当 $v_1=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有显著意义
(12)	2.892	$0.02 < P < 0.05$	当 $v_2=0$ 时,常数项与常数项为 0 的差别有显著意义

界值  $t_{0.01}(6)$  为 0.834,概率  $P < 0.01$ ,说明有机磷或农药降解率与  $COD_{Cr}$  去除率呈高度正相关,反之亦然。

(2)回归系数的显著性检验 式(9)–(12)回归系数  $t$  计算值均为 11.484,临界值  $t_{0.001}(6)$

$= 5.959$ ,概率  $P < 0.001$ ,故直线回归关系均有极显著意义。

(3)常数项的显著性检验 如表 4 所示,式(9)–(12)的常数项与常数项为零的差别有极显著意义或显著意义,因此,该(下转第 58 页)

解度较小的化合物<sup>[2]</sup>,致使腐殖质与硒结合量减少。而在黄棕壤中不含 CaCO<sub>3</sub> 成分,就不会出现上述现象,所以,结果反而使黄棕壤的 F<sub>3</sub> 含量较高。实验表明,用 0.05mol/L 的 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 浸提潮盐土、灰潮土所得的离心清液较清且透明,而黄棕壤的离心清液呈褐色,加酸后出现絮状褐色沉淀。笔者在对黄棕壤外加硒形态分布影响因素试验中也发现,经添加 CaCO<sub>3</sub> 后,黄棕壤外加硒 F<sub>3</sub> 的百分含量较对照(未施添加剂)下降了约 10%之多。这些亦可证明潮盐土、灰潮土由于 CaCO<sub>3</sub> 的影响,使硒与腐殖质结合量相对较少,而黄棕壤中与腐殖质结合硒量相对较多。

图 4 为 3 种土壤在 2 种处理下的盐酸浸提液中硒的百分含量。由图 4 可见,与前 3 种形态分布一样,该形态也出现外加硒的百分含量高于原土硒,但提高幅度很小。

图 5 列出了 3 种土壤原土硒和外加硒的残渣态百分含量。由图 5 可见,2 种处理下 F<sub>5</sub> 的百分含量均以黄棕壤最高,潮盐土次之,灰潮土最低。2 种处理下的 F<sub>5</sub> 百分含量变化与前 4 种形态相反,出现原土硒百分含量远大于外加硒的,成为外加硒处理中的一个明显特征。

通过上述结果分析表明,不管是原土硒还是外加硒,它们在 3 种土壤中诸形态分布具有相似的规律。这表明原土硒和外加硒都同样受到不同土壤性质的影响。结合表 1 土壤性质分析可知,土壤为碱性,pH 值高,土壤硒溶解度就大,土壤硒易被植物吸收利用。反之,若土壤为酸性,pH 值低,土壤硒不易为植物吸收利用。说明土壤 pH 对硒形态分布影响较大。Gissel-Nielsen<sup>[3]</sup>1973 年

的研究取得了与本文相一致的结果。笔者对黄棕壤外加硒在伴施 0.5%CaCO<sub>3</sub> 下的培养试验也发现,加入 CaCO<sub>3</sub> 后,引起土壤 pH 的提高,有利于黄棕壤中硒的溶解度增加,F<sub>1</sub> 和 F<sub>2</sub> 百分含量提高。此外,土壤粘粒及游离氧化铁含量对硒诸形态分布也有一定影响。如潮盐土、灰潮土 2 种土壤,它们的 pH 值分别为 7.80 和 7.75,几乎相同,但外加硒 F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub> 的百分含量为灰潮土>潮盐土,这一次序与 2 种土壤粘粒及游离氧化铁含量次序相反。另一方面,F<sub>3</sub>、F<sub>5</sub> 百分含量为潮盐土>灰潮土,这一次序却与 2 种土壤的粘粒含量及游离氧化铁含量一致。若考虑 3 种土壤外加硒诸形态与粘粒和游离氧化铁含量的关系,亦可得到同样的结果。这可能是由于土壤粘粒及游离氧化铁含量高,对土壤硒的吸持能力增强,致使硒的溶解度、有效性降低。

灰潮土、潮盐土的原土硒诸形态分布与粘粒、游离氧化铁的关系不如外加硒的明显,可能是由于原土硒浓度太低,测试上有一定误差之故。

比较 2 种处理下诸形态百分含量的变化,外加硒 F<sub>1</sub>(黄棕壤例外),F<sub>2</sub>、F<sub>3</sub> 形态硒含量提高较多,F<sub>4</sub> 变化小,而 F<sub>5</sub> 反而大大降低。说明外加硒在一定时期内(如 4 个月)的有效性较高,也表明外加硒是解决低硒地区土壤缺硒的一种措施。

参考文献

- 1 Hamdy A A and G Gissel-Nielsen Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 1976, 6: 697
- 2 朱祖祥主编. 土壤学(上册). 北京: 农业出版社, 1985: 46
- 3 Gissel-Nielsen G. J. Sci. . Fd. Agric. . 1973, 24: 649

(上接第 55 页)组回归方程仅适用于表 3 所列的测定数据范围。为便于实际应用,可据测定数据分段进行直线回归分析,亦可采用曲线回归配合法。

3 结论

水胺硫磷水样在生物降解前后,有机磷、农药含量及降解率与 COD<sub>Cr</sub> 及其去除率分别呈高度正相关,测定 COD<sub>Cr</sub> 或 COD<sub>Cr</sub> 去除率,便可借助

由试验数据建立的回归方程直接导出有机磷与农药的含量或有机磷与农药的降解率。因此,选用 COD<sub>Cr</sub> 去除率作为固定化微生物对农药降解活性的常用评价指标是适宜的。

参考文献

- 1 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 354—366; 284, 401.
- 2 林琼芳等. 环境医学统计学. 北京: 人民卫生出版社, 1989: 210-211.

than 0.5 mg/L, i. e., the national standard for its discharge.

**Key words:** acidic wastewater, pollution control, arsenic (As), iron salts neutralization.

**Study on the Manufacture of Activated Carbon from the Carbon in Coal Ash from a Power Station.** Wu Xinhua and Yu Wei (Fujian College of Forestry, Nanping 353001); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 47—49

A production process of activated carbon in which the carbon in a coal ash from a power station was used as a starting material has been developed. The optimized conditions for this process to produce a granular activated carbon were using charcoal, white charcoal or coal as an auxiliary raw material, together with which the starting material was undergoing a treatment in a preactivation process, then was washed with acid and water, and finally was activated or even further reactivated if required. The activated carbon product thus produced had an iodine value of 600—700 mg/g. The activated carbon from a pilot industrial production had an iodine value of 630—800 mg/g with a wearability of over 95%. This process provides a new way for coal ash to be utilized comprehensively.

**Key words:** coal ash, activated carbon, comprehensive utilization.

**Comparative Study on the Capacities of Aerobic and Anaerobic Immobilized Microbes to Treat Organics.** Wu Xiaolei et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 50—52

Activated and anaerobic sludges were respectively immobilized with polyvinyl alcohol (PVA) used as an entrapping agent, and then the immobilized sludges were separately used to degrade the organics in wastewater under the aerobic and anaerobic conditions, respectively. Comparisons in the capacity of treating organics were also made between the immobilized and free sludges and between the immobilized activated sludge and the immobilized anaerobic sludge. The results show that the volumetric loading was 1.3 to 2.1 times that of free sludge, meant by that the immobilized sludges had a higher capacity of treating organics than a free sludge. Under the conditions studied, the volumetric loading ratio of the immobilized anaerobic sludge to the free anaerobic sludge (2.13) was much higher than that of the immobilized activated sludge to the free activated sludge (1.30—1.54). Considering the sludge loading and gas yield per unit of sludge by weight, it was concluded that the capacity of microbe treating organics could be further developed in the immobilized anaerobic sludge so that the immobilized microbes entrapped in a gel would be more suitable for the anaerobic treatment of a high strength organic wastewater.

**Key words:** immobilized microbes, immobilized

activated sludge, immobilized anaerobic sludge, treating capacity.

**Study on the Indicators for Evaluating the Activity of Immobilized Microorganism in the Degradation of Isocarbophos.** Zhang Xiaohe et al. (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical University, Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 53—55

The indicators for evaluating the performance of immobilized microorganism before and after the biodegradation of isocarbophos in water samples have been studied. It has been found that the levels and degradation rates of the organophosphorus pesticide in water were in highly positive correlation to  $COD_{Cr}$  and  $COD_{Cr}$  removal, respectively, so that it would be proper to choose  $COD_{Cr}$  removal as a routine indicator for evaluating the activity of immobilized microorganism in the degradation of this pesticide. What was given in this article also included the regression equations established on the basis of experimental data, and the results from their significance tests, wherein the correlative coefficients of Eqs. 1—4, Eqs. 5 and 7, Eqs. 6 and 8, and Eqs. 9—12 were 0.992, 0.940, 0.951 and 0.978, respectively.

**Key words:** Isocarbophos, immobilized microorganism, biodegradation, indicators for evaluating activity.

**Speciation of Selenium in Soils.** Lan Yeqing et al. (Dept. of Basic Courses, Nanjing University of Agriculture, Nanjing 210014); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 56—58

The distribution of natural and applied selenium (Se) species in three kinds of soil, i. e., tide-saline soil (C), gray tide-soil (G) and yellow brown soil (Y), in Jiangsu province was studied. The results show that the naturally occurred Se species were mainly distributed as residual species ( $F_5$ ), and  $F_5$  in each of the three kinds of soil accounted for about 80% of total Se species. After an incubation for 4 months, the applied Se species were relatively homogeneous to be distributed as soluble species ( $F_1$ ) (except in Y), exchangeable species ( $F_2$ ), aqueous ammonia extractable species ( $F_3$ ) and residual species ( $F_5$ ). With two different treatments, the distribution of Se species was found to be in some relation to soil pH value, glutinous grains and free iron oxide levels. The soil pH value was in such an order as  $C \cong G > Y$ ; the levels of glutinous grain and free iron oxides;  $Y > C > G$ ; the percentage levels of  $F_1$  and  $F_2$ ;  $C \cong G > Y$ ; and the percentage levels of  $F_3$  and  $F_5$ ;  $Y > C > G$ .

**Key words:** selenium (Se), soil, species.

**Preliminary Analysis of Design Flow for Allowable Discharge Capacity of Rivers.** Zheng Yingming (Institute of Environ. and Water Conservancy, Hehai University, Nanjing 210024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 59—61