

有机污染物在大连近海海水中生物降解速度的研究*

童智尤** 周集体 陈毓琛

(大连理工大学环境工程研究所, 大连 116012)

摘要 研究了4种特征有机污染物在大连近海海水中生物降解的动力学; 通过在天然海水中分别加入有机物苯、硝基苯、苯胺和苯酚, 实验测定了它们在0.1mg/L、0.3mg/L、0.5mg/L及1mg/L等几组不同浓度下的BOD及其历时曲线。根据实验结果, 经数据处理, 得到各有机物的生物降解动力学参数 K 和 L_0 。应用一级反应动力学表示的BOD数学模式 $Y = L_0(1 - 10^{-Kt})$ 较好表达了BOD随时间的变化规律, 计算结果与实测值拟合较好。文中还分析了有机物化学结构、浓度、溶解度等对生物降解速率的影响, 认为化学结构是影响生物降解的主要因素。

关键词 生物降解, 苯, 硝基苯, 苯胺, 苯酚, 近海海水, 大连。

天然海水中的微生物是一个生态系统, 各种微生物依靠共生、互生、拮抗、寄生关系组成整体, 并与其生长过程中的物理、化学诸多条件相适应。本文通过特征有机物在天然海水中的生物降解实验, 测定有机物在真实海水环境中的降解速度, 以区别于纯种分离降解实验, 为最终建立完整的海洋水质模型提供准确的动力学参数。实验中所选择的特征有机物均是大连湾海域中主要的污染物, 同时又是按可生物降解的难易程度所选定的, 有机物的浓度也是按其实际在海水中迁移转化时的浓度变化所确定的。

1 实验材料与方法

1.1 材料

(1) 海水 取自大连付家庄北大桥下, 该处海水清澈见底, 受污染较轻, 所取水样距水面0.5m处。

(2) 特征有机物 苯、硝基苯、苯胺、苯酚均为分析纯。

(3) 试剂 所用其它试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

研究天然海水中的微生物对特征有机污染物的生物降解过程, 采用BOD测试法。从指定地点取回新鲜海水后, 分别加入苯、硝基苯、苯胺和苯酚4种不同的特征有机物, 每种特征有机物在海水中的浓度均定为10mg/L、1mg/L、

0.5mg/L、0.3mg/L及0.1mg/L5组。每次都在20℃的恒温培养箱中培养1组浓度的4种不同溶液, 测定各有机物初始浓度对微生物降解性能的影响, 同时测试天然海水的其它理化性质。每隔1、3、5、10、20d后, 自培养箱中取样, 以空白海水样作对照, 测定DO, 求出BOD。

2 结果与分析

实验过程中, 配制的特征有机物海水溶液的浓度由大至小, 分为5组, 主要测定并考察浓度在1mg/L以下的有机物的生物降解情况。

测定各有机物浓度在10mg/L时的BOD, 根据 $Y = L_0(1 - 10^{-Kt})$, 求出 $K_{\text{苯}} = 0.068d^{-1}$ 。而硝基苯数次测定的 BOD_5 及 BOD_{20} 均为负值, 这是由于试样消耗的DO小于空白海水样的耗氧量, 也就是说, 硝基苯抑制了海水中原有有机物的降解, 而本身又不降解或降解极微弱, $K_{\text{硝基苯}} = 0$ 。同样, 浓度在1mg/L时, 通过测定BOD, 得 $K_{\text{苯}} = 0.059d^{-1}$ 、 $K_{\text{硝基苯}} = 0.019d^{-1}$ 、 $K_{\text{苯胺}} = 0.106d^{-1}$ 、 $K_{\text{苯酚}} = 0.144d^{-1}$ 。

在前面2组不同浓度有机物生物降解速率常数 K 的求算过程中, 都是用 BOD_{20} 代替 BOD_{∞} 。尽管不少实验证明多数有机物的 BOD_{20} 大约等于(0.95—0.99) BOD_{∞} , 但用 BOD_{20} 代替

* 国家自然科学基金资助项目
** 现在大连市环境保护局
收稿日期: 1997-02-22

BOD_u 并非十分可靠. 于是, 利用一组不同时日测定的 BOD 值, 通过 Thomas^[1] 法来确定 K 和 BOD_u 的最佳值. 这是一种近似的方法, 但因为实验结果的精确度是有限的, 所以有理由认为它是一种可行的方法. 式 $Y = L_0(1 - 10^{-Kt})$ 中, $(1 - 10^{-Kt})$ 与函数 $2.3Kt[1 + (2.3/6)Kt]^{-3}$ 通过各自的幂级数展开式可看出是近似相等的. 故 $Y = L_0(1 - 10^{-Kt})$ 可用式 $Y = L_0(2.3Kt)[1 + (2.3/6)Kt]^{-3}$ 代替. 整理后, 得:

$$\left(\frac{t}{Y}\right)^{1/3} = \frac{1}{(2.3KL_0)^{1/3}} + \frac{(2.3K)^{2/3}}{6L_0^{1/3}}t \quad (1)$$

由(1)式绘制 $(t/Y)^{1/3}$ 对应 t 的图形, 得一直线. 通过斜率、截距求出 K 及 L_0 即 BOD_u.

将浓度为 0.5mg/L 的各有机物在不同日时的 BOD 值列入表 1.

表 1 0.5mg/L 有机物的 BOD 测定值

t/d	$Y(\text{BOD})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
	苯	硝基苯	苯胺	苯酚
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.11	0.00	0.48	0.57
5	0.17	0.00	0.72	0.79
13	0.33	0.07	1.06	1.06

分别将各特征有机物在不同 t 时所对应的 $(t/Y)^{1/3}$ 值在坐标上标出并作图, 从而求出:

$$K_{\text{苯}} = 0.035\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{苯}} = 0.51\text{mg/L}$$

$$K_{\text{硝基苯}} = 0.022\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{硝基苯}} = 0.33\text{mg/L}$$

$$K_{\text{苯胺}} = 0.072\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{苯胺}} = 1.25\text{mg/L}$$

$$K_{\text{苯酚}} = 0.095\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{苯酚}} = 1.18\text{mg/L}$$

将浓度为 0.3mg/L 的各有机物按上述同样的方法处理(表 2). 得到:

$$K_{\text{苯}} = 0.031\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{苯}} = 0.33\text{mg/L}$$

$$K_{\text{硝基苯}} = 0.023\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{硝基苯}} = 0.17\text{mg/L}$$

$$K_{\text{苯胺}} = 0.099\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{苯胺}} = 1.01\text{mg/L}$$

$$K_{\text{苯酚}} = 0.134\text{d}^{-1} \quad L_{0,\text{苯酚}} = 1.18\text{mg/L}$$

所测 0.1mg/L 有机物的 K 值及分别为 $K_{\text{苯}} = 0.021\text{d}^{-1}$, $K_{\text{硝基苯}} = 0.085\text{d}^{-1}$, $K_{\text{苯胺}} = 0.241\text{d}^{-1}$, $K_{\text{苯酚}} = 0.146\text{d}^{-1}$.

表 2 0.3mg/L 有机物的 BOD 测定值

t/d	$Y(\text{BOD})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
	苯	硝基苯	苯胺	苯酚
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.20	0.35
3	0.064	0.00	0.52	0.72
5	0.10	0.05	0.67	0.84
10	0.17	0.13	0.87	1.06

将 5 组各特征有机物的 K 值列于表 3 中.

表 3 4 种特征有机物的 K 值

浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	苯	硝基苯	苯胺	苯酚
10	0.068	0		
1	0.059	0.019	0.106	0.144
0.5	0.035	0.022	0.072	0.095
0.3	0.031	0.023	0.099	0.134
0.1	0.021	0.085	0.241	0.146
平均	0.043	0.030	0.129	0.130

2.1 特征有机物在海水中 BOD 变化的历时曲线

将表 3 中不同浓度特征有机物的 K 值及 L_0 值通过式 $Y = L_0(1 - 10^{-Kt})$, 以计算机模拟各有机物在海水中 BOD 随时间的变化关系, 如图 1 所示. 同时用各 K 值、初浓度(通过比重换算, 以 mg/L 表示)和式 $c = c_0 \cdot 10^{-Kt}$, 以计算机模拟各有机物在海水中的浓度随时间的变化关系, 即每日的生物降解量, 如图 2 所示. 各浓度下的 2 图为一对照组. 从图 1 可见, 计算值和实测值相近.

将拟合值 $Y(\text{BOD}) = L_0(1 - 10^{-Kt})$ 与实测数据值列表 4 比较, 以判断拟合的效果, 并计算偏差平方和. 以 0.3mg/L 的有机物为例.

表 4 实测数据及拟合值

t/d	0	1	3	5	10
实测值 _苯	0.00	0.00	0.064	0.10	0.17
$Y_{\text{苯}}$	0.00	0.02	0.064	0.10	0.17
实测值 _{硝基苯}	0.00	0.00	0.00	0.05	0.13
$Y_{\text{硝基苯}}$	0.00	0.01	0.02	0.04	0.07
实测值 _{苯胺}	0.00	0.20	0.52	0.67	0.87
$Y_{\text{苯胺}}$	0.00	0.21	0.50	0.69	0.91
实测值 _{苯酚}	0.00	0.35	0.72	0.84	1.06
$Y_{\text{苯酚}}$	0.00	0.31	0.71	0.93	1.13

表 4 中, $\delta_{\text{苯}}^2 = 0.0004$, $\delta_{\text{硝基苯}}^2 =$

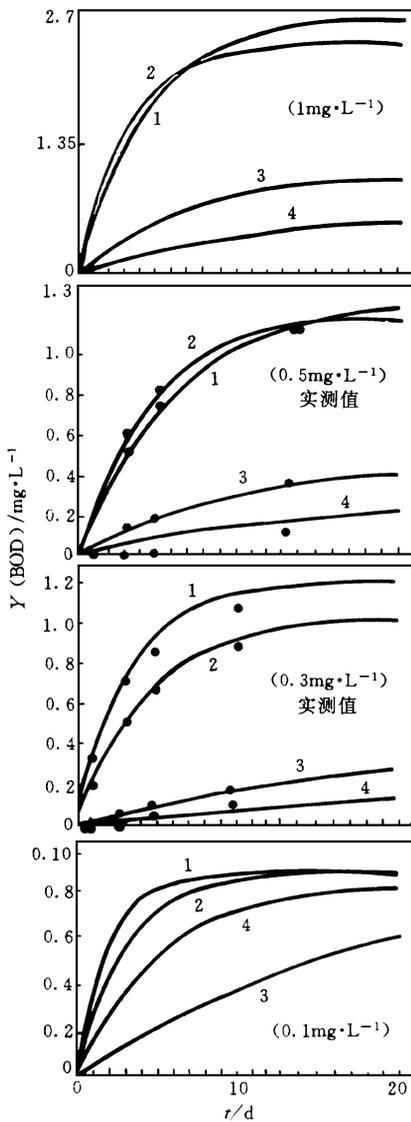


图1 有机物 BOD 变化的历时曲线

1. 苯酚 2. 苯胺 3. 苯 4. 硝基苯

0.0042, $\delta_{\text{苯胺}} = 0.0025$, $\delta_{\text{苯酚}} = 0.0147$. 由此可见, 曲线拟合的较好.

2.2 化学结构对生物降解速率的影响

有机物的化学结构直接决定了该种有机物的生物降解性. 本实验选用4种特征有机物均为芳香族化合物, 其生物降解性取决于取代基的种类. 由表3可看出, 4种有机物生物降解速率常数的平均值其大小依次为苯酚>苯胺>苯>硝基苯, 除了0.1mg/L这组外, 其它各组的K值亦都具有这种大小顺序, 规律明显. 这说

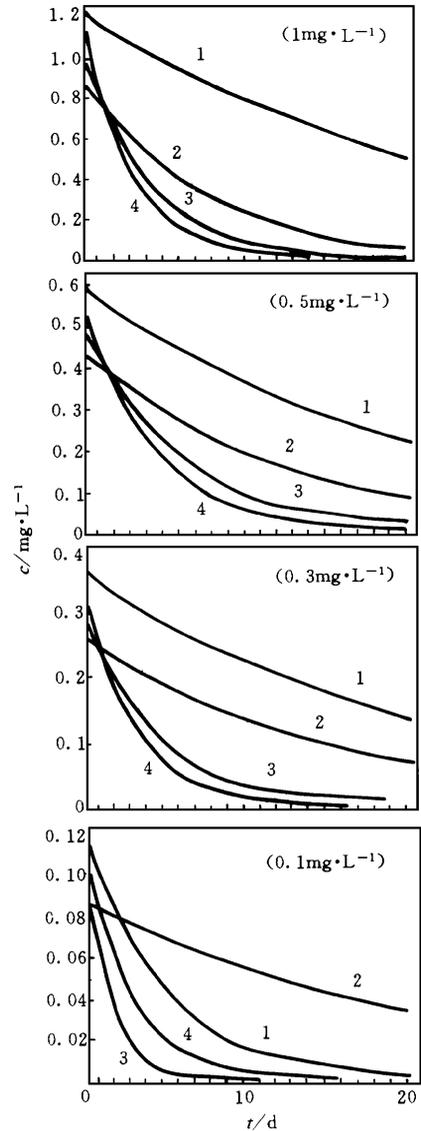


图2 有机物浓度变化的历时曲线

1. 硝基苯 2. 苯 3. 苯胺 4. 苯酚

明确基取代基的存在会减小降解速率, 而羟基取代基的存在则有利于降解. 各基团按反应活性降低排序, 依次为 $\text{OH} > \text{NH}_2 > \text{NO}_2$. 硝基苯之所以难以降解, 可能是因为在生态学方面它有毒性, 在化学结构方面, 由于硝基的存在, 抑制了酶的分解作用, 这可从各组实验结果中看出. Lyman^[2] 根据 BOD_5/COD 对许多化合物的生物降解能力作了分类, 比值越大, 可降解性越大, 如表5所示. 其降解能力的顺序与本实验的结果相吻合.

表 5 化合物的 BOD₅/COD 比值

化合物	BOD ₅ /COD 比值
硝基苯	~ 0
苯	< 0.39
苯 胺	0.56
苯 酚	0.84

2.3 基质浓度对生物降解速率的影响

有机物的浓度对降解速率也有影响. 实验结果表明, 难降解的有机物硝基苯只有在保持很低的浓度下才能被降解, 且浓度越大, 越难降解. 从表 3 中可看出, 浓度从 0.1mg/L 逐渐增大到 10mg/L, 而 K 值则从 $0.085d^{-1}$ 逐渐减少到 0. 这恰好可用化学结构的影响来说明, 由于硝基苯生态学方面的毒性及硝基的存在对细菌酶的抑制, 使得浓度越大, 其毒性及抑制作用越强. 而苯的生物降解速率随浓度的变化关系则与硝基苯刚好相反, 浓度从 0.1mg/L 逐步增大到 10mg/L, K 值亦由 $0.021d^{-1}$ 逐步增大到 $0.068d^{-1}$. 苯胺、苯酚在浓度为 1mg/L 以下时, 符合硝基苯的变化规律.

2.4 溶解度对生物降解速率的影响

苯酚、苯胺的溶解度要大于苯和硝基苯的溶解度^[3], 而实验得到的降解速率结果亦是前者大于后者. 说明溶解度小, 生物降解速率也小, 难溶化合物一般要比易溶化合物保留的时

间长. 这可能是因为化合物很难进入微生物细胞, 增加了在惰性物质中的吸附或夹带, 使其难以进行反应.

3 结论

(1) 应用方程 $Y(\text{BOD}) = L_0(1 - 10^{-Kt})$ 及其相应的参数 K 和 L_0 模拟计算在天然海水中有有机污染物 BOD 值随时间变化的规律, 所得计算结果与实测值较好地吻合.

(2) 生物降解速率 $K_{\text{苯酚}} > K_{\text{苯胺}} > K_{\text{苯}} > K_{\text{硝基苯}}$. 难降解的有机物硝基苯只有在很低的浓度下才能被降解, 浓度越大, 越难降解. 苯胺、苯酚在浓度低于 1mg/L 时, 符合硝基苯的变化规律. 而苯则随浓度增大, 降解速率亦增大.

(3) 有机污染物溶解度小, 则在海水中生物降解速率也小.

参 考 文 献

- 1 R·S·拉马尔奥著, 严忠琪, 王凤石译. 废水处理概论. 中国建筑工业出版社, 1986: 56
- 2 美 JW·J·莱曼等著, 许志宏等译. 化学性质估算方法手册. 北京: 化学工业出版社, 1991: 354—357
- 3 金相灿等编. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990: 36

(上接第 40 页)

(2) 由于 PPR 能较好地利用信息, 它无论对高维或低维数据, 正态或非正态, 线性或非线性, 独立或非独立分布数据都能有效处理. 因此它适用于分析和处理环境污染中高维非正态非线性的有关问题.

(3) PPR 分析还同时给出以相对权值表示的因子对预测量的贡献大小. 因此这种方法还可用于优选环境因子, 为环境管理和污染防治决策提供依据.

(4) 由于 PPR 采用审视数据-模拟-预测这样一条探索性数据分析新途径, 建立的模型稳健性和抗干扰性好, 因而预测结果具有较高的精度.

(5) 直接使用已编辑好的 PPR 计算软件

SMART 预测污染物浓度时, 只有 S 、 M 和 M_u 很少几个参数需要指定和反复调试, 因此使用方便.

参 考 文 献

- 1 吴聿明编著. 环境统计学. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 287—373
- 2 王煜. 系统工程. 1996, 14(1): 60
- 3 Friedman J H & Tukey J W. IEEE Trans. Computers C-23, 1974: 881
- 4 郑祖国. 八一农学院学报. 1993, 16(2): 1
- 5 刘大秀等. 数理统计与管理. 1995, 14(1): 47
- 6 徐伟, 朱燕堂. 数理统计与管理. 1994, 13(2): 24
- 7 Friedman J H & Stuetzle W. J. Amer. Statist. Assoc., 1981, 76: 817
- 8 Huber P J. Ann. Statistics, 1985, 13: 435
- 9 卢崇飞等编著. 环境数理统计学应用及程序. 北京: 高等教育出版社, 1990: 75—77

respectively. The COD_{Cr} removal efficiency is more than 80% and COD_{Cr} of the final effluent is decreased to less than 200mg/L which meet the requirement of the National Standard.

Key words: dye intermediate; J-acid waste liquor, Tobias acid waste liquor, chemical oxidation; Fenton reagent.

Projection Pursuit Regressive Model on Concentration Forecast of Pollutant. Li Zuoyong (Dept. of Atmospheric Electronics Eng., Chengdu Institute of Meteorology, Chengdu 610041): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 38—40

A projection pursuit regressive model on concentration forecast of pollutant was investigated by analysing environmental monitoring data. Use is being made of the new idea of examination of data-simulation-forecast of projection pursuit regressive techniques. Concentration forecast of water pollutants BOD and DO were carried out, respectively, using this model. The results of the forecasts showed that the qualified rates of fitting and forecasting of the model acquire 100% and 83.3%, respectively.

Key words: environmental pollution, pollutant, forecast, projection pursuit regressive model.

Kinetic Study on the Biodegradation of Organic Pollutants in Coastal Seawater of Dalian.

Tong Zhiyou, Zhou Jiti, Chen Yuchen (Dept. of Environ. Eng., Dalian University of Technology, 116012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 41—44

In this paper, studies were carried out to determine the biological degradation kinetic characteristics of four kinds of organic pollutants in coastal seawater of Dalian. By adding benzene, nitro-benzene, phenol and aniline to natural sea water, respectively, the biochemical oxygen demand (BOD) of the organic compound was tested under different concentration groups of 0.1mg/L, 0.3mg/L, 0.5mg/L, 1mg/L etc. Through data analysis, the kinetic

parameters K and L_0 of the compound were obtained (K represents first-order biodegradation rate constant, L_0 represents ultimate BOD). The mathematic model $y = L_0(1 - 10^{-Kt})$ of the BOD, which was expressed by first-order reaction kinetics, well demonstrated the variation of BOD with time. The results calculated according to the model were similar to the experiment values. Some influence factors on the biodegradation rate of the compound were also analyzed and discussed in this paper. The conclusion was that biodegradation was mainly affected by molecular structure.

Key words biodegradation, benzene, nitro-benzene, aniline, phenol, coastal seawater, biochemical oxygen demand.

Study on Additional Experiment of Chemisorption Catalytic Oxidation for SO₂ from the Smelting Waste Gas. Ning Ping, Sun Peishi, Song Wenbiao (Dept. of Environ. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 45—48

Additional experiments of catalytic oxidation of SO₂ in aqueous solution have been carried out at a smelting plant in a foam tower containing one serve-plate, 16% (wt) H₂SO₄ has been obtained while the absorption efficiency of SO₂ is above 50%. Producing rate of H₂SO₄ is about 1.8% (wt) / h. The best ratio of solution and gases is 5L/Nm³. Addition of Al₂(SO₄)₃ and O₂ in the solution improves the absorption process. The change of SO₂ concentration has small effect on the absorption efficiency.

Key words: sulful dioxide, catalytic oxidation, foam tower, smelting waste gas.

Global Reaction Rate of NO Formation from Fuel Nitrogen. Fan Yaoguo, Xu Minghou et al. (National Laboratory of Coal Combustion, HUST, Wuhan 430074): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 49—52

Based on the detailed mechanism of nitrogen chemistry, the reaction characteristics of fuel