

## 研究简报

# 金属离子对河水中生物氧化反应速度影响的研究\*

叶常明 杜秀英 穆环珍 蒋亭光 李国龙

(中国科学院环境化学研究所)

作为氧平衡数学模式研究工作的一个组成部分,进行了金属离子( $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$ )对河水中生物氧化反应速度影响的静态和动态实验研究.利用生物氧化反应动力学公式确定各种不同实验条件下的反应速度常数.结果表明:不同的金属离子以及同一金属离子在不同的浓度下对河水中生物氧化反应速度的影响是不同的.

### 一、基本理论

在生物氧化反应的质量守恒中,反应物,即作为基质的有机化合物的减少是由如下的两个过程引起的<sup>[1]</sup>,即能量反应和合成反应.对于培养细菌的过程来说,本质上是在特效催化剂——生物酶的作用下的一个化学反应.它的反应机制是符合过渡理论的.

线性方程为:

$$\ln [s] = \ln [s_0] - \tilde{K}t$$

式中,  $[s]$  为反应瞬时基质浓度;  $[s_0]$  为原始浓度;  $\tilde{K}$  为反应速度常数;  $t$  为反应时间.

通过回归分析可以求得反应速度常数  $\tilde{K}$ .

### 二、实验方法和结果

#### (一) 金属离子溶液

二价汞溶液( $\text{HgCl}_2$  溶液),  $\text{Hg}^{2+}$  浓度为 1.0000 克/升.

二价铜溶液( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液),  $\text{Cu}^{2+}$

浓度为 1.0000 克/升.

二价镉溶液(金属镉用盐酸溶解),  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为 1.0000 克/升.

六价铬( $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ) 溶液,  $\text{Cr}^{6+}$  浓度为 1.0000 克/升.

二价铅溶液(铅粉用硝酸溶解),  $\text{Pb}^{2+}$  浓度为 1.0000 克/升.

#### (二) 基质溶液的配制

分别称取 1 克  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 25 克  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , 50 克  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 50 克  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 37.5 克  $\text{NaCl}$ , 5 克  $\text{MgSO}_4$  和 0.5 克  $\text{FeSO}_4$ , 首先分别用少量蒸馏水溶解,然后混合在一起,定容至 1000 毫升.为防止沉淀出现,将氯化钙单独配制,即称取 12.5 克  $\text{CaCl}_2$  溶解于水,定容至 100 毫升.葡萄糖在实验时临时称取,直接加入河水中.上述所用各种试剂均为分析纯.

### 三、实验内容

#### 1. 静态实验

取河水(北京西郊通惠河白石桥上游 20 米处,以后实验中所用河水均为该处) 33 升,放到 50 升的玻璃缸内,分别加 30 毫升 27.5 克/升的  $\text{CaCl}_2$  溶液, pH 为 7.2 的缓冲溶液, 22.5 克/升的  $\text{MgSO}_4$  和 0.125 克/升的  $\text{FeCl}_3$  溶液,最后加入 9.9 毫升 10 毫克/毫升的葡萄糖溶液.培养温度是 25℃.实验结果见

\* 本文得到申葆诚教授审阅,特此谢意.

表 1 不同浓度金属离子对 BOD<sub>25</sub> 值的影响

金属名称	金属浓度 (毫克/升)	BOD <sub>25</sub> (毫克/升)
汞	0.01	4.17
	0.10	2.94
	1.00	1.35
	5.00	0.18
	10.00	0.024
铜	0.01	4.33
	0.10	3.61
	1.00	2.97
	5.00	2.56
	10.00	2.06
镉	0.01	3.98
	0.10	3.77
	1.00	3.29
	5.00	3.25
	10.00	3.25
六价铬	0.01	3.98
	0.10	4.07
	1.00	3.83
	5.00	3.26
	10.00	4.67
铅	0.01	4.39
	0.10	4.11
	1.00	4.23
	5.00	3.91
	10.00	2.97
空白	0	4.66

表 1、图 1 和图 2。

2. 动态实验

(1) 不同金属离子的影响

先在 50 升玻璃缸内加入约 10 升的河水，加 400 毫升配好的基质溶液，40 毫升 CaCl<sub>2</sub> 溶液及 20 克葡萄糖。然后再加河水，使总量为 20 升。将混合后的河水在机械搅拌曝气下进行驯化。驯化条件是：温度：20 ± 1°C，搅拌速度：217 转/分，时间：28—30 小时。

将驯化过的河水分装到六个 5 升的烧杯内，各装 3 升河水反应液，其中一个不加任何重金属，作为空白，其它五个分别加 Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup>，其含量均为 1.0 毫

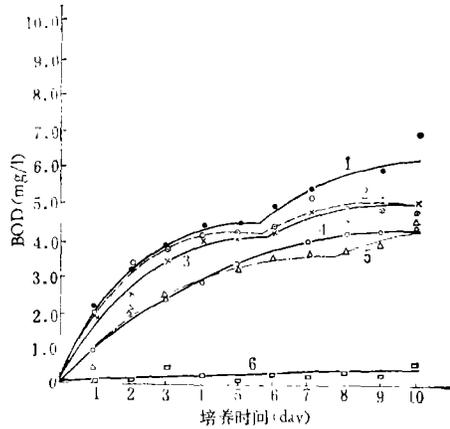


图 1 1.0mg/l 的不同金属离子对 BOD 反应的影响 (静态实验)

- 1——空白 K = 0.314 天<sup>-1</sup>
- 2——含 Pb<sup>2+</sup> K = 0.252 天<sup>-1</sup>
- 3——含 Cr<sup>6+</sup> K = 0.242 天<sup>-1</sup>
- 4——含 Cd<sup>2+</sup> K = 0.158 天<sup>-1</sup>
- 5——含 Cu<sup>2+</sup> K = 0.137 天<sup>-1</sup>
- 6——含 Hg<sup>2+</sup> K = 0.012 天<sup>-1</sup>

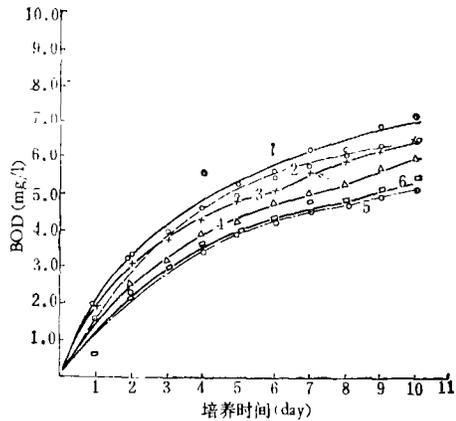


图 2 1.0mg/l 金属离子对 BOD 反应的影响 (静态实验, 加稀丙基硫脲)

- 1——空白 K = 0.317 天<sup>-1</sup>
- 2——含 Pb<sup>2+</sup> K = 2.46 天<sup>-1</sup>
- 3——含 Cr<sup>6+</sup> K = 0.246 天<sup>-1</sup>
- 4——含 Cd<sup>2+</sup> K = 0.199 天<sup>-1</sup>
- 5——含 Cu<sup>2+</sup> K = 0.163 天<sup>-1</sup>
- 6——含 Hg<sup>2+</sup> K = 0.156 天<sup>-1</sup>

克/升。每隔 3 小时取样一次，测定反应液的 COD 值。反应温度控制在 20 ± 1°C，pH 在 6.5—7.5 之间。实验结果见图 3。

(2) 不同浓度重金属离子的影响

为了研究同一金属离子在不同浓度下对

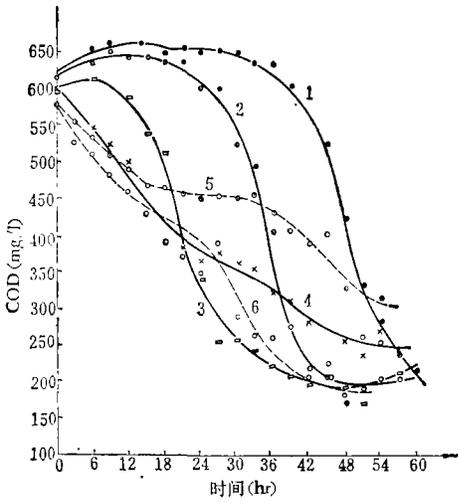


图 3 2.0mg/l 的不同金属离子对河水中有  
机物氧化反应的影响

- 1——含 Hg<sup>2+</sup>    2——含 Cu<sup>2+</sup>    3——含 Cr<sup>6+</sup>
- 4——含 Cd<sup>2+</sup>    5——含 Pb<sup>2+</sup>    6——空白

河水生物氧化反应速度的影响过程，我们做了 Hg<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 两种金属的影响实验。六个反应器中，有一个是空白，其余 5 个分别含金属离子为 0.01、0.1、1.0、5.0 和 10.0 毫克/升。不同浓度的 Cu<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 对水中生物氧化反应速度的影响是一致的，以 Cu<sup>2+</sup> 为例，见图 4。

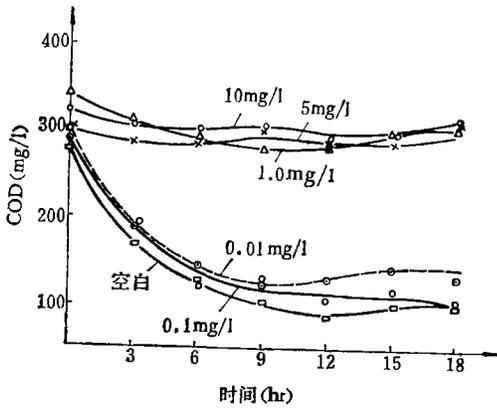


图 4 河水中不同浓度的 Cu<sup>2+</sup> 对氧化反应的影响

### 四、结果讨论

1. 表 1 的实验结果表明：同一金属离子由于浓度不同对 BOD 值的影响亦不同。影

响 BOD 反应的各个重金属的最低浓度极限值有如下的次序：

- Hg<sup>2+</sup>: 0.001mg/l,    Cu<sup>2+</sup>: 0.01mg/l,
- Cr<sup>6+</sup>: 0.1mg/l,    Cd<sup>2+</sup>: 0.5mg/l,
- Pb<sup>2+</sup>: 1.0mg/l.

我们所得的上述实验结果与仓太郎、福永<sup>[3]</sup>的结果基本相似，虽然浓度的绝对值不完全相同，但其顺序是完全一致的。

2. 从反应速度来看，几种不同重金属对 BOD 反应速度常数的影响有以下的次序

- Hg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Cr<sup>6+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > 空白
- 这样的次序与 Mowat<sup>[4]</sup> 的实验结果完全一致。

从图 1 发现：空白，Pb<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 三条曲线在反应进行了五天之后，都出现了第二个突起，第一个突起称为第一阶段 BOD，也称为含碳 BOD；第二个突起称为第二阶段 BOD，也称为含氮 BOD。另外，Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 三条曲线上没有明显的第二个突起。这是因为这三个金属离子本身对硝化过程有明显的抑制作用。为了消除硝化过程的影响，我们在实验中加了烯丙基硫脲作为硝化抑制剂。因此在图 2 上再未出现明显的第二个突起。从反应速度常数看，对于空白、铅和六价铬来说是易重复的。而对于镉、铜和汞来说，在有烯丙基硫脲时，其反应速度常数比没有烯丙基硫脲时大。

3. 比较动态实验与静态实验的结果发现，前者的规律性比后者差，这主要是因为动态反应体系比较复杂，条件不易控制。尽管如此，我们还是可以发现一定的规律性，在相同的浓度下，汞的影响最大，其顺序为

- Hg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Cr<sup>6+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > 空白

从反应所需的驯化期来说，也如上述顺序（见图 3）。这说明金属对生物活性的影响越大，所需的驯化期越长。

4. 本实验结果表明，在分析 BOD 时，稀释水的配制一定使重金属的含量不要超过它们对 BOD 反应产生影响的最低浓度限，否则

分析结果一定会偏低。

5. 实验结果还为用生物氧化法处理污水提供了基本数据, 即那些含有重金属的工业污水, 如果其含量大到足以影响生物氧化反应的过程时, 不能进入污水处理厂。

参 考 文 献

[1] Porges, N., L. Jasewicy and S. K. Hoover,

*Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes*, Eds. J. McCabe and W. W. Eckenfelder, p. 35, 1956.

[2] Ciaccio, L. L. Ed., *Water and Water Pollution Handbook*, Vol. 3, 1971.

[3] 芳仓太郎、福永勲, 水处理技术, 20(1), 3-21 (1979).

[4] Mowat, A., *JWPCF*, 48 (5), 853 (1976).

## 根据氧参数评价废水可生化性的浅见

孙 玉 修

(辽宁省环境保护科学研究所)

目前评价废水可生化性的方法概括起来主要有: 氧参数法、呼吸曲线测定法、摇床及模型试验法以及微生物培养法等, 其中氧参数法在实际应用时是最简便易行的方法。

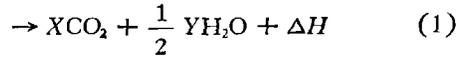
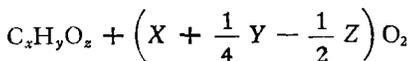
氧参数法的实质是测定废水的 BOD<sub>5</sub> 及 COD<sub>Cr</sub> (或 TOD), 并计算 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> (或 BOD<sub>5</sub>/TOD) 的比值, 根据此比值的大小来说明废水可生化的难易程度。据有关文献报道, BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 大于 0.6, 则可生化性好; 小于 0.3, 则难以生化。

然而在废水生物处理实践中, 其比值往往较低, 甚至在低于 0.3 的情况下, 废水生物处理过程仍能稳定运行, 且处理效果也较理想。为了探讨这个问题, 本文提出以下粗浅看法:

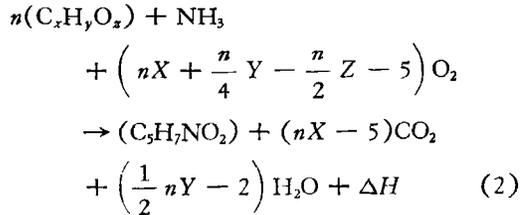
### 一、理论需氧量与有机物降解过程的耗氧

有机物的降解过程可分为以下三个步骤:

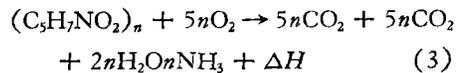
#### 1. 有机物的氧化分解



#### 2. 细胞物质的合成



#### 3. 细胞物质的氧化



式中, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 为有机物, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> 为微生物细胞。

实际微生物在代谢反应中, 被去除的基质中仅有 a' 部分用于产生能量, a 部分用于合成原生质, 其模式如图 1。

图中 a' 为基质氧化参数, a 为原生质合成参数, 它们之间的关系可用下式表示:

$$a + a' = 1 \quad (4)$$

从式 (1)、(2)、(3) 可以看出生化过程的耗氧基本包括三个部分, 即分解氧化耗氧、合成耗氧、内源呼吸耗氧。其中内源呼吸耗氧影响较小, 为了简化可以忽略。于是一克分子