

研究报告

直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 的可生物处理性及其对大型蚤毒性的试验研究

范凤申 张忠祥

(北京市环境保护科学研究所)

孙孝然

(天津市环境保护科学研究所)

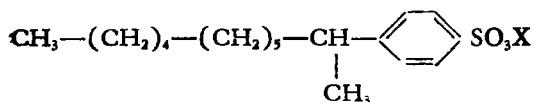
合成洗涤剂是现代化学工业发展的重要产物之一,它广泛应用于家庭和工业部门。近年来我国合成洗涤剂工业迅猛发展,1986年总产量已达115万吨,居世界第二位。我国目前生产的洗涤剂中LAS占有较大比重。从世界发展趋势看,在今后相当的一段时期内,LAS仍是使用 and 发展的重点。因此,必须对LAS给水环境带来的污染及其潜在危害要有高度的重视,并采取相应的有效措施,以控制其危害作用。本研究试图研究LAS对污水处理厂和渔业水体中生物的影响,以提出进入污水处理厂和渔业水体的容许浓度,以便为科学合理地制订污水排放标准和水环境质量标准提供科学依据。

一、LAS 的可生物处理性及其对有机污染物去除影响的试验研究

(一) 试验材料和方法

1. 活性污泥对 LAS 吸附试验

表面活性剂 12—LAS 的分子式:



试验采用 LAS 环境标准样品(中国科学院上海有机化学研究所生产)。活性污泥采取天津纪庄子污水处理厂活性污泥洗涤后使用。

2. 半连续活性污泥试验法试验

在 $\phi 150 \times 150\text{mm}$ 的标本瓶内置入含

一定量 LAS 的纪庄子污水处理厂进水 1500 ml,并加入该厂活性污泥,MLSS 为 3g/L,通入压缩空气曝气,每天停曝 30min,使活性污泥沉淀,弃去上清液 500ml,再加入同等体积污水继续曝气。将取出的上清液经离心分离(3000rpm, 5min)后测定 TOC。

3. LAS 对活性污泥呼吸影响的试验

在容积为 145ml 置于恒温水浴的可密闭瓶内加入活性污泥 40ml (污泥洗涤后用 pH 7.0 的 1/15mol 磷酸盐缓冲液调配 MLSS 为 3g/L),并根据测定项目加入下列三种物质:(1) 基质(含葡萄糖和蛋白胨各 3000mg/L) 25ml, (2) LAS 溶液 25 ml, (3) 蒸馏水。装入磁性搅拌子和溶解氧电极,用橡皮塞堵住瓶口,使不含有气泡,测定呼吸速率。

活性污泥呼吸降低率 $S(\%)$ 由下式计算:

$$S = \left[1 - \left(\frac{A' - B'}{A - B} \right) \right] \times 100$$

式中, A 为活性污泥和基质的相对耗氧速率(即耗氧速率和活性污泥内源呼吸耗氧速率之比); B 为活性污泥的相对耗氧速率, $B = 100\%$; A' 为活性污泥、基质和 LAS 的相对耗氧速率; B' 为活性污泥和 LAS 的相对耗氧速率。

(二) 实验结果和分析

1. LAS 的生物降解途径

LAS 在好氧条件下的降解途径如图 1 所示。LAS 首先被吸附在活性污泥表面上,然

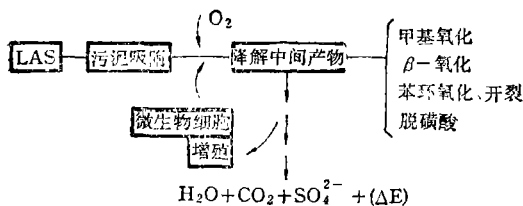


图1 LAS 好氧生物降解概念图

后进入微生物细胞内部而被降解。降解过程中产生几种中间产物，最终降解成 CO_2 和 H_2O ，并有少量硫酸盐生成。

2. 沉淀污泥与活性污泥对 LAS 的吸附

LAS 极易吸附到别的物质表面。因此，LAS 在污泥溶液中会在污泥和水中间形成一个界面，即 LAS 被大量地吸附到污泥表面上。活性污泥对 LAS 的吸附随着 LAS 疏水性的提高而增加。而且，烷基链越长，苯环越接近烷基链的末端，LAS 疏水性也越大。因此，通常都认为活性污泥对 LAS 的吸附主要依赖于 LAS 的疏水性结构^[1]。吉田孝一等通过半连续活性污泥处理试验，结果表明：含 LAS 的污水与活性污泥混合后，约 60—80% LAS 被吸附到活性污泥表面上^[2]。纪庄子污水处理厂初次沉淀池污泥和曝气池活性污泥对 LAS 的吸附试验的结果示于图 2。从试验结果可以看出 LAS 在污泥上的吸附服从 Freundlich 等温吸附公式：

$$Y = KX^{\frac{1}{n}}$$

式中，Y 为 1g 干污泥的 MBAS (亚甲基兰活性物质) 的吸附量；X 为平衡后 MBAS 浓度 (mg/L)。

初次沉淀池污泥对 LAS 的吸附服从以下公式(或数学关系)： $Y = 1.50X^{1.07}$ ；

曝气池活性污泥对 LAS 的吸附服从以下公式(或数学关系)： $Y = 3.21X^{0.89}$ 。

3. LAS 的可生物处理性及其对 TOC、TN 去除的影响

通过半连续活性污泥法实验对 LAS 的可生物处理性进行了测定，结果如图 3 所示。从图可以看出，当以 MBAS 为指标时，LAS

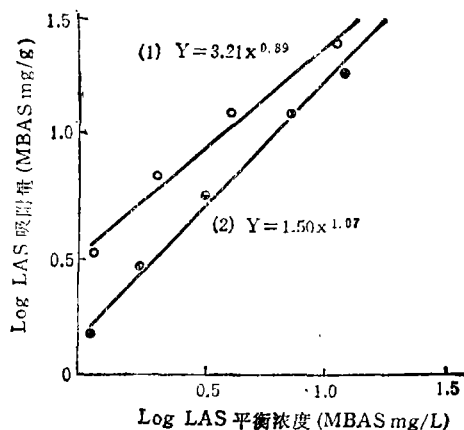


图2 纪庄子污水处理厂初次沉淀池污泥和曝气池污泥对 LAS 的吸附(20℃, pH7.7)

(1) 曝气池污泥 (2) 初沉池污泥

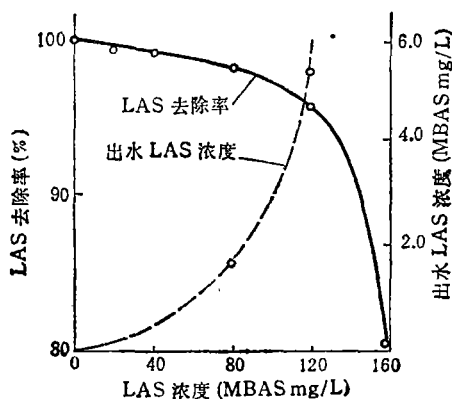


图3 LAS 去除率和浓度的关系曲线

显示出十分容易降解。当采用 JISK₃₃₆₃ 法测定 LAS 的生物降解性^[3]并以 TOC 为指标时，LAS 显得难以降解。这表明，LAS (其烷基碳数一般为 C_{10} — C_{15}) 在其失去表面活性以前，甲基氧化和 β -氧化容易进行，但当烷基链缩短到一定程度后，微生物继续进行同化和异化，就显得较困难。

LAS 浓度与 TOC 去除的关系曲线如图 5 所示。试验表明，当 LAS 浓度小于 40mg/L 时，出水澄清；当 LAS 浓度大于 80mg/L 时，出水乃显得浑浊。为了不对 TOC 的去除产生大的影响，LAS 浓度不应超过 20—40 mg/L。LAS 影响 TOC 去除率，其原因可

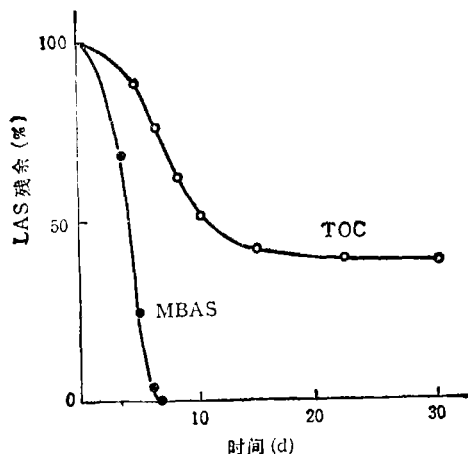
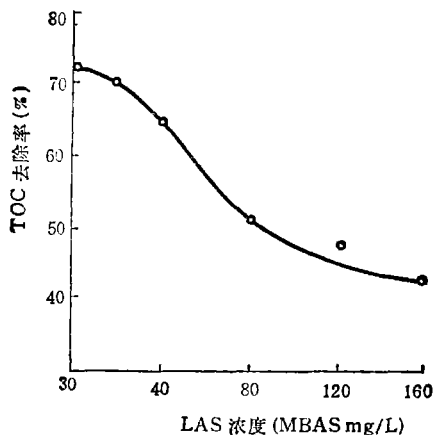
图 4 LAS 生物降解曲线^[3]

图 5 LAS 浓度与 TOC 去除的关系曲线

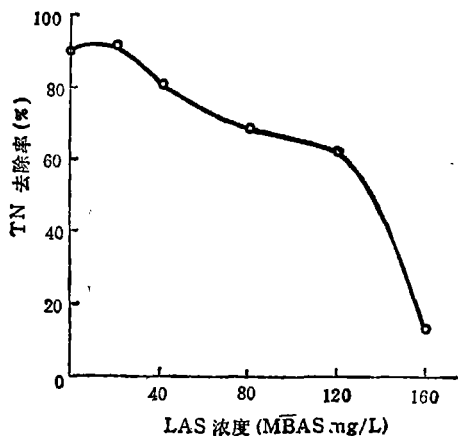


图 6 LAS 浓度和 TN 去除的关系曲线

性,阻碍生物活性;(2) LAS 大量地吸附在污泥表面上,微生物细胞和污水之间形成一个界面,阻碍其它易降解物质向微生物细胞内部的传递。

LAS 浓度和水中 TN 去除的关系曲线如图 6 所示。当 LAS 大于 40mg/L 时,TN 去除率急剧下降。结果表明,为了不影响污水的生物处理,即要维持微生物细胞的正常合成机能,污水中 LAS 的浓度不应超过 20—40mg/L。

4. LAS 对活性污泥呼吸的影响

LAS 对活性污泥呼吸的影响试验结果列于图 7。由图可知,LAS 在较低浓度时对活性污泥不显示毒性,故不影响其呼吸,但当浓度超过某一数值,就对活性污泥的呼吸产生阻碍。而且,经过驯化的活性污泥比未驯化活性污泥对 LAS 的忍受大为增强。

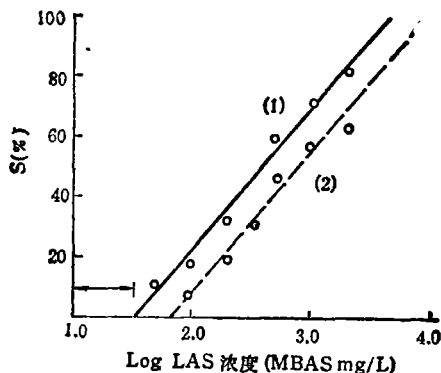


图 7 LAS 对活性污泥呼吸的影响

(1) 未驯化活性污泥 (2) LAS 100mg/L 驯化 14 天的活性污泥

由试验结果可得出活性污泥呼吸降低率 $S(\%)$ 和 LAS 浓度 c (以 MBAS 表示,mg/L) 之间具有以下关系: $s = k_1 \lg c + k_2$ (式中 k_1, k_2 为常数)。以上关系式说明 $s(\%)$ 与 LAS 浓度的对数成直线关系。从上式可求出 LAS 使活性污泥呼吸开始降低时的初始浓度 $c_0 = 10^{-k_2/k_1}$ 。

对 $s = k_1 \lg c + k_2$ 两边微分可得:

$$ds = \frac{k_1}{c \ln 10} dc, k_1 = \ln 10 \frac{ds}{dc/c}$$

能是:(1) LAS 具有强浸透性和吸附性,这使 LAS 对活性污泥微生物表现出一定的毒

k_1 意味着 LAS 每提高一个浓度单位所引起的活性污泥呼吸降低率。 k_1 值大小反映了 LAS 毒性的强弱。表 1 列出了 LAS 对活性污泥呼吸的阻碍性。由表 1 可以看出,对驯化与未驯化的活性污泥来说, k_1 值相差不大。LAS 对活性污泥呼吸起阻碍作用的起始浓度由未驯化污泥的 34.28 mg/L 增加到驯化污泥的 66.45mg/L。 k_2 值可用来表示活性污泥微生物被 LAS 驯化的程度, k_2 绝对值的大小意味着污泥驯化的程度。

表 1 LAS 对活性污泥呼吸的阻碍性

	未驯化活性污泥	驯化活性污泥 (驯化 14 天, 100 mg/L)
k_1	47.53	46.14
k_2	-72.96	-84.09
c_0 (mg/L)	34.28	66.45
相关系数 R	0.992	0.986

二、LAS 对大型溞 (*D. magna*) 毒性的试验研究

(一) 试验材料和方法

大型溞属甲壳类水生生物是水体中最普通的微型动物,长 1mm 左右,春夏季繁殖最盛。大型溞作为鱼的饵料在素食物链系统中有着重要作用。为了保护水生生物的生态系统,为此以大型溞为对象研究 LAS 对其毒性影响。

采用粪土培养液(manure-soil medium),在 20℃ 条件下进行大型溞的培养。

1. 急性毒性试验

采用上海有机化学研究所纯化的 LAS 环境标准样品,其化学组成如表 2 所示。稀

表 2 LAS 环境标准品的化学组成

烷基碳数	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
组成百分率(%)	6.19	32.34	39.38	22.06

释水的组成列于表 3。

在稀释水中加入一定量 LAS 溶液配成培养液 100ml,投入容积为 125ml 的广口玻璃瓶中。将刚从大型溞母体培育室释放出来的幼虫在 24 小时内分离出来,采集到一个瓶中,用稀释水换洗三次,以减少不必要的物质传递。每个试验瓶与对照瓶中分别放入 10 只新生幼虫。由于 LAS 在试验期间会降解而降低浓度,因此溶液需每天换新。试验进行三个重复。

2. 长期毒性试验

稀释水采用未受污染的养鱼塘水。试验用培养液由 1 份粪土滤过液与 8 份稀释水混合配制而成。每一试验浓度组采用 30 只 125 ml 的广口玻璃瓶,每一瓶中放入 100ml 试验溶液和一只新生大型溞,次日并在此后每隔 1 天向每瓶中投入 1 ml 含 1 mg 酵母浸膏悬浮液,逐日更新溶液以维持 LAS 浓度。

3. LAS 和农药对大型溞综合毒性影响的试验

为考察 LAS 和农药对大型溞的综合毒性影响,用稀释水配制 LAS 为 2mg/L 的试验溶液,装入 125ml 广口玻璃瓶,每瓶 100 ml。每瓶放入 4 只新生幼虫溞,20℃ 培养 6 天(其它操作同 1, 2)。每天观察并移出溞长大后生产的幼虫。将第 6 天的新生幼虫放入含有机磷内吸农药浓度为 0.4mg/L 溶液中进行

表 3 稀释水的组成

盐类含量 (mg/L)				水 质		
NaHCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	MgSO ₄	KCl	pH	硬 度 (CaCO ₃ mg/L)	碱 度 (CaCO ₃ mg/L)
48	30	30	2.0	7.2~7.6	40~48	30~35

表 4 LAS 对大型溞的急性毒性

LAS 浓度 (mg/L)	受试大型溞数 (个)	在下列各段时间 (h) 内死亡的大型溞数					
		8	16	24	48	72	96
8	10	0	1	6	10	10	10
7	10	0	0	5	8	8	8
6	10	0	0	1	1	4	4
5	10	0	0	0	0	1	1
0	10	0	0	0	0	0	0
96h-LC ₅₀ (mg/L)		6.2					

表 5 LAS 对大型溞的长期毒性

LAS 浓度 (mg/L)	试验批次	1	2	3	4	5	6	试验期内孵化的 幼虫总数
	试验天数	第 4 天	第 6 天	第 8 天	第 10 天	第 12 天	第 14 天	
0	孵化幼虫数	540	990	872	971	860	774	5007
	死亡数	0	0	1	3	3	6	
0.5	孵化幼虫数	572	974	913	940	837	750	4986
	死亡数	0	1	2	3	3	5	
1.0	孵化幼虫数	570	1001	950	998	810	716	5045
	死亡数	0	0	0	1	3	7	
1.5	孵化幼虫数	560	973	972	716	720	401	4342
	死亡数	0	0	2	6	9	15	
2.0	孵化幼虫数	587	957	913	702	472	290	3921
	死亡数	0	0	3	6	14	20	

行急性毒性试验。为保持 LAS 的浓度，隔天补加 LAS 一次。

4. 生物处理对 LAS 毒性影响试验

用大型溞对生物处理的进水和出水毒性进行了测定，以探讨 LAS 经生物处理后的毒性变化。试验对象为我国生产的几种 LAS，方法为半连续标准法^[4]。

(二) 结果与分析

1. 急性毒性试验

试验结果认为，LAS 对大型溞的 96 h-LC₅₀ 值为 6.2mg/L。试验结果列于表 4。

2. 长期毒性试验

试验结果列于表 5。当 LAS 浓度大于

1.5mg/L 时，大型溞的死亡数与产生的幼虫数明显不同于对照组。LAS 1.0mg/L 时，大型溞死亡数、幼虫产生数及批次和对照组没有什么差别。因此，可以认为 LAS 在渔业淡水环境中对大型溞的容许浓度是 1mg/L。但在实际应用时要考虑安全因素。

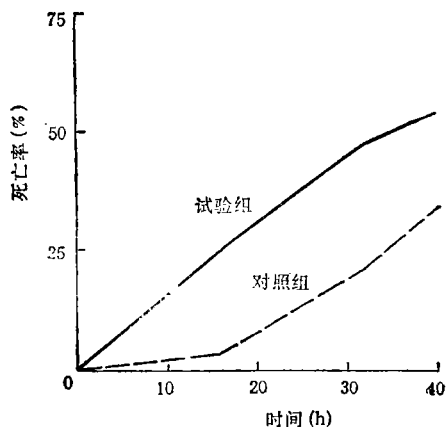
3. LAS 和农药对大型溞的综合毒性影响

从图 8 可以看出，试验 32 小时后，对照组死亡率为 22%，而试验组达 47.5%。大型溞在含 2mg/L 的水溶液中生活，使其对有机磷内吸农药毒性的忍受性比无 LAS 时弱得多。

4. 生物处理对 LAS 毒性的影响

表 6 LAS 在生物处理前后毒性的变化

样品名称	天津合成洗涤剂厂用 LAS		南京烷基苯厂产 LAS		上海合成洗涤剂厂用 LAS		LAS 环境标准样品		空 白	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
LAS 浓度 (mg/L)	24.57	0.25	10.4	0.1	3.66	0.13	14.1	0.145	0	0
去除率(%)	98.9		99.0		96.4		99.0			
受试大型蚤数	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
4 小时后死亡数	9	2	10	0	4	0	8	2	0	0
24 小时后死亡数	10	2	10	0	8	0	10	2	0	0
72 小时后死亡数	10	2	10	1	10	1	10	2	0	0
120 小时后死亡数	10	2	10	4	10	2	10	3	0	0

图 8 大型蚤幼虫的死亡率
(大型蚤总数 80 个)

试验结果列于表 6。进水在 24 小时内大型蚤几乎全部死亡。在出水中饲养的大型蚤虽经历 120 小时，其最大死亡率才 40%，其余仅 20—30%。说明 LAS 经生物处理后毒性大大降低，其中间产物和最终产物的毒性比 LAS 本身要低得多。

三、结 论

对 LAS 可生物处理性及其对大型蚤毒性试验研究表明：

1. 城市污水厂沉淀污泥和活性污泥能大量地吸附 LAS，LAS 被污泥吸附的量与残留于污水中的量是遵循 Freundlich 关系公式的。

对于天津市纪庄子污水处理厂初次沉淀池污泥对 LAS 的吸附遵循 $Y = 1.50X^{1.09}$ 数学关系；曝气池活性污泥对 LAS 的吸附遵循 $Y = 3.21X^{0.89}$ 数学关系。LAS 被污泥吸附后经生物降解而逐渐消失。

2. LAS 的生物降解分为初级生物降解和最终生物降解，前者极易进行，后者进行较困难。但经初级生物降解的 LAS，从其对大型蚤的毒性来说，对水环境的危害影响比 LAS 本身小得多。

3. 对于城市污水生物处理，LAS 浓度在 20—40mg/L 以下时，不会对活性污泥的呼吸及 TOC 和 TN 的去除产生大的影响。

4. LAS 对大型蚤的 96h-LC₅₀ 值是 6.2 mg/L。考虑到安全因素，可以认为在渔业水体中，LAS 的浓度在 1.0mg/L 以下时，对大型蚤是安全的。

5. 上述若干结论对制定我国《水环境质量标准》与《污水综合排放标准》有参考作用。

致谢 天津市环保所张琳琳、孙铁夫、李江华等同志参加了部分试验工作,特致谢忱。

参 考 文 献

[1] 吉村孝一,水質汚濁研究,5(1),19—25(1982).

[2] 吉村孝一,水質汚濁研究,5(2),63—72(1982).

[3] Sekiguchi et al.,油化学,24(3),145—148(1975).

[4] The Subcommittee on Biodegradation Test Methods of The Soap and Detergent Association, *Journal of The American Oil Chemists Society*, 42(11), 986—993 (1965).

(收稿日期: 1987 年 10 月 10 日)

鱼 (*Tilapia nilotica*)、蚌 (*Anodonta woodiana*) 对水中呋喃丹的吸收和排除

陈 健 陈鹤鑫 樊德方

(浙江农业大学植物保护系)

农药呋喃丹,其化学名称为 7-(N-甲基-氨甲酰氧基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃。呋喃丹防治水稻害虫非常有效,但由于呋喃丹的高毒及高水溶性使人们不得不考虑稻田使用呋喃丹对周围水体的污染情况。Koeppel^[1]、吴加伦^[2]和作者前期的工作证实了这种情况的存在。农药对水中各级生物的影响及相互作用是现行水质标准建立的重要依据。本文着重研究了鱼、蚌对水中呋喃丹的吸收和排除,目的在于为评价自然水体中鱼、蚌对呋喃丹蓄积的可能性及呋喃丹对鱼、蚌影响的持久性提供依据。

一、材 料 和 方 法

(一) 试剂

二氯甲烷 (AR), 乙酸乙酯 (AR), 正己烷 (AR)。以上试剂经全玻璃重蒸。丙酮 (AR), 无水乙醇 (AR), 弗罗里硅土 (80—100 目) Fluka 进口分装。呋喃丹纯品 (99.5%), 3-酮基呋喃丹 (98%), 3-羟基呋喃丹 (99.5%)。

(二) 仪器

带有氮-磷检测器的 SIGMA-2000 气相

色谱仪, 氢气发生器, 六孔电热恒温水浴锅, KD 浓缩器, 玻璃层析柱。

(三) 试验材料

1. 鱼购自杭州水产研究所, 尼罗丽鲷 (*Tilapia nilotica*) 是中上层鱼类, 本试验选用活泼健康、体重均匀的当年生幼鱼, 体长 $6 \pm 0.4\text{cm}$ 。所有供试鱼在试验前驯养一星期。

2. 蚌 (*Anodonta woodiana*) 是常见的淡水瓣鳃类, 取自浙江萧山。

(四) 试验设计

1. 鱼对呋喃丹的吸收和排除

本试验在浙江农业大学农药残留研究室中进行, 自制恒温装置, 使温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 1$ 。用一个高 80cm, 直径 50cm 的瓷桶, 取经过驯化的尼罗丽鲷幼鱼 30 尾放入桶中, 水量为 20kg 其中呋喃丹的浓度为 0.1mg/kg 。整个试验过程基本隔绝光线, 每 12h 换水使呋喃丹含量保持一致, 换水时除去桶底的污物。连续用充氧机进行充氧。分时段检测鱼中呋喃丹及代谢物 3-羟基呋喃丹和 3-酮基呋喃丹。在鱼体中呋喃丹浓度达到平衡后把鱼转入同体积的清水中分时段检测鱼中呋喃

Studies on the Bio-treatment Possibility of LAS and the Toxicity of LAS toward *Daphnia magna*

Fan Fengshen and Zhang Zhongxiang (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection); Sun Xiaoran (Tianjin Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tianjin)

The results of this work indicate that the removal of LAS (linear alkyl benzene sulfonate) in the municipal sewage plant is due to absorption of activated sludge and biodegradation. LAS in the wastewater will not have great effect on respiration of activated sludge and TOC as well as total nitrogen removal when its below 20 to 40 mg/L. The toxicity of wastewater containing LAS toward *Daphnia magna* will decrease greatly after the biological treatment. The 96h-LC₅₀ of LAS to *D. magna* is 6.2mg/L. Thus, when LAS concentration in fishery water is below 1.0mg/L, it may be considered safety. (See pp. 2—8)

Uptake and Depuration of Carbofuran by the Fish and Clam in Water

Chen Jian, Chen Hixin and Fan Defang (Department of Plant Protection, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)

There was no significant accumulation of carbofuran in the fish *Tilapia nilotica*, but a slight accumulation occurred in the clam *Anodonta woodiana*. Depuration of carbofuran in the fish and clam after being transferred to carbofuran-free water was rapid. Depuration of carbofuran from dead clam was much slower than living ones. This indicated that physiological and biochemical processes had a significant effect on the depuration of carbofuran from the clams. It was shown that clams could reduce the pH value in water. Because of biodegradation by the clams, the degradation of carbofuran in water was enhanced. In a simulation experiment, it was shown that absorption of carbofuran by bottom mud was not significant. (See pp. 8—12)

Heavy Metals in the Beijing Atmosphere

Wang Anpu, Huang Yanchu and Yan Shulan (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Variations in concentrations of some heavy metals have been observed in different seasons for four years in Beijing area. The results showed that in general the concentrations of heavy metals in particulates were higher in winter than in summer and autumn. The heavy metals Pb, Zn and Cr in fine particles (<2.3 μ m) were found to be high at all sampling sites. The enrichment factor (EF) of some heavy metals were calculated. The EF values of metal Fe and Mn at the district of steel industry were higher than those of other sites, but metals Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co and Mo had high EF values in all sites. This

might be due to pollution of anthropogenic sources. The increasing coal combustion in winter and automobile exhaust would be one of important anthropogenic sources of air pollution in Beijing. (See pp. 12—17).

Hazardous Characteristics and Leaching Behaviour of Waste Lead and Zinc Slags

Yang Jinglian, Su Xinjie, Wu Tsingfen and Yun Guichun (Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing)

Basic emphasis of this work is to analyse and to measure the main physical, chemical and mechanical properties of waste slags from lead and zinc refining processes. Their hazardous characteristics are searched according to "The Pollution Control Standard of Solid Waste in Non-ferrous Metals Industry". The results show that both waste slags are harmless.

The factors affecting water-leachable behaviour of both slags are temperature, pH and precipitation strength. Leaching concentration and amount of most toxic pollutants in the waste slags are increasing as temperature is getting high. So temperature is a significant factor. Leaching of the heavy metals in the waste slags is negatively relative to pH of leach liquor, but positively relative to the anions of fluorine and arsenic. In addition, leaching amount of all pollutants in the waste slags is decreased as rainfall strength increased. In each case arsenic is one of the most hazardous element that pollutes the environment, the next is fluorine. The maximal leaching concentrations of arsenic and fluorine are 1075 μ g/L and 8.48 mg/L respectively in the experiment. (See pp. 17—22)

A Method for Establishing Urban Ecosystem Information Data Base

Wu Shishan, Li Da and Yu Renyuan (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing)

In this paper, how to establish and use environmental information data base has been discussed. There has been a large number of precious data which were accumulated in the research of environmental problems in Beijing for past years. It is necessary for us to manage them scientifically with advanced techniques. We have established environmental information data base in microcomputer by applying DBASE-II data arrangement system for research of Beijing urban ecosystem and of Beijing district planning evaluation (DONGCHENG). The effect is satisfactory. The method is appropriate to DBASE-III too. (See pp. 27—29)

Background Values of Zinc in the Waters of Xiangjiang River and of the Rivers in Beijing-Tianjin Area

Chen Xibao and Zhang Shen (Institute of Geography,