

研究报告

铬对厌氧生物处理过程的抑制作用

王菊思 赵丽辉 贾智萍

(中国科学院生态环境研究中心)

王 正 兰 郭 珏

(北京市太阳能研究所)

摘要 本文研究了重金属铬离子(Cr^{3+} 和 Cr^{6+})对厌氧生物处理过程抑制作用的规律。结果表明, Cr^{3+} 日引入量分别在低于 20 mg/L, 36—109 mg/L 和高于 145 mg/L 时, 厌氧体系分别受到轻度、中度和重度抑制(即引起产气率下降分别为低于 20%、20—40% 和大于 40%);日引入 Cr^{6+} 浓度小于 14 mg/L, 无抑制作用;36 mg/L 或高于 70 mg/L 时, 厌氧体系分别受到中度或重度抑制。单位污泥干重所允许承受 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 日引入量分别为低于 0.1% (62.6 mg-N/kg) 和 0.04% (44.4 mg-N/kg)。在引入 Cr^{3+} 的情况下, 维持厌氧体系正常运行的溶解态铬离子浓度应小于 0.5 mg/L, 超过 2.5 mg/L 时, 体系受到重度抑制;在引入 Cr^{6+} 的情况下, 允许浓度为 0.4 mg/L, 超过 2.8 mg/L 为重度抑制。

关键词 厌氧生物处理;铬;抑制作用。

厌氧发酵既能有效地分解某些有机物, 又能回收可资利用的燃气, 受到广泛重视并逐步被开发利用, 特别是被应用于处理高浓度的有机废水。但是, 作为被处理对象的高浓度有机工业废水, 有时可能会混有不同浓度的重金属离子。如皮革废水中, 含有很高浓度的铬化合物, 这种重金属离子对厌氧发酵会产生一定的影响。搞清这类化合物对厌氧发酵的抑制规律及允许浓度, 对判断何种废水可否采用厌氧处理, 以及采用厌氧处理时需采取什么样的预处理手段等有重要意义。关于铬对厌氧体系的抑制作用, 已有的报道不多^[1-3], 而且所报道的铬的抑制浓度差异较大。本文以酒糟废液这种高浓度有机废水为处理对象, 进行了铬对厌氧生物处理过程抑制规律的研究, 分别进行了三价铬和六价铬的实验, 探讨了不同价态的铬离子对厌氧体系的作用。

一、实 验

铬对厌氧消化过程抑制的实验, 以半连续方式在混合式反应器中进行, 反应器由玻璃抽滤瓶(有效容积 550 ml), 连接玻璃集气瓶及回水瓶组成。反应器内装有 250 ml 的污泥(TS 6.71%, VS 4.62%)及 300 ml 酒糟消化液, 反应器温度维持在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

厌氧消化对象选用酒糟液(COD 15440 mg/L), 每 24 小时进、出料一次, 每次进、出料 80 ml, 驯化污泥至产气稳定, 开始投加铬的实验。

实验在四个反应器中进行, 其中 1、2、3 号反应器加入三价铬离子(以硝酸铬的形式加入), 4 号反应器加入六价铬离子(以重铬酸钾形式加入), 四个反应器每天加入不同量的铬离子(铬离子加入情况见表 1), 记录日产气量, 隔日测定出料中的有机酸含量、溶解

表 1 铬对厌氧反应过程抑制作用实验中的铬离子加入情况

编 号 实验 时间 (d)	加 铬 量	1			2			3			4		
		日 加 入 量 (mg)	累 积 量 (mg)	累 积 浓 度 (mg/L)	日 加 入 量 (mg)	累 积 量 (mg)	累 积 浓 度 (mg/L)	日 加 入 量 (mg)	累 积 量 (mg)	累 积 浓 度 (mg/L)	日 加 入 量 (mg)	累 积 量 (mg)	累 积 浓 度 (mg/L)
1—6		20	20— 120	36.4— 218.4	40	40— 200	72.8— 436.8	60	60— 360	109.1— 654.6	8—20	8—84	14.5— 152.7
7—10		20	140— 200	254.8— 364.0	40	280— 400	509.6— 728.0	80	440— 680	800.1— 1236.6	20—40	104— 204	189.1— 370.9
11—16		20	240— 340	400.4— 582.4	80	440— 800	900.8— 1455.6	100	780— 1280	1418.4— 2327.4	40—60	244— 484	443.6— 800.0
17—24		20	360— 500	618.8— 873.6	80— 120	880— 1640	1601.1— 2983.1	140	1420— 2700	2509.2— 4145.3	60	544— 964	989.1— 1752.7
25—27		20	520— 560	910.0— 982.8	120	1760— 2000	3201.3— 3637.7	140	2840— 3120	4399.8— 4908.8			
28—37		20	580— 760	1019.2— 1346.8	160— 200	2160— 3680	3928.7— 6692.9	180— 260	3300— 5040	5236.1— 8254.8			
38—44		40	800— 1040	1419.6— 1856.4	400	4080— 6400	7420.2— 11784	500	5540— 8540	8981.7— 12645			

态铬离子浓度及 COD。

铬离子浓度采用原子吸收分光光度法测定。

有机酸含量采用气相色谱法测定。

COD 采用 HH-1 型化学耗氧测定仪测定。

二、结果与讨论

1. 厌氧体系受抑制程度

受到抑制的厌氧体系,其产气量、有机酸组成和含量以及 COD 去除率等都会发生变化,但产气量的变化最为直观,也是反应最敏锐的指标。本研究中,以不加铬离子的对照组的产气为 100%,投加铬离子反应器的产气与对照组产气之比作为相对产气率。根据产气下降情况,将体系受抑制程度划为四个等级:

(1) 基本无抑制作用 在厌氧体系中投

加铬离子后,产气与对照组相比下降不超过 5%;

(2) 轻度抑制作用 产气下降在 5—20%之间,厌氧体系可以长期维持该运行状况,一旦停止加铬离子,体系能较快恢复到正常产气状况;

(3) 中度抑制 产气下降在 20—40%之间,停止向体系投加铬离子后,体系需较长时间才能好转,但不能恢复到正常产气状态;

(4) 重度抑制 产气下降 40% 以上,即使停加铬离子,厌氧体系也不能好转,甚至继续恶化。

2. 日引入铬离子浓度与厌氧体系受抑制的关系

三价铬离子对厌氧体系产气影响的实验结果见图 1。当日引入铬离子浓度低于 30 mg/L 时,随着引入铬离子量的增加,产气率下降较快,由 $95 \pm 5\%$ 降至 $67 \pm 5\%$,在此浓

表 2 铬对厌氧体系的抑制作用

铬的价态	反应器编号	污泥干重 (VS) (g)	日加入铬离子浓度 (mg/L)	日加入铬离子量与污泥干重之比			溶解态铬离子量平均值 (mg/L)	产气下降率 (%)	抑制作用情况
				(%)	(mg/kg)	(mg-N/kg)			
Cr	1	18.4	36.4	0.11	1083	62.6	0.81	5—20	轻度抑制
			72.7	0.22	2339	135.2	1.28	20—40	中度抑制
	2	19.1	72.7	0.22	2339.0	135.2	1.41	5—20	轻度抑制
			145	0.43	4677.9	207.4	1.70	20—40	中度抑制
			218	0.63	6266.3	362.2	2.65	20—40	中度抑制
			290	0.84	8355	482.9	2.44	20—40	中度抑制
			727	2.09	20887	1207.4	9.07	>40	重度抑制
(III)	3	20.6	109	0.29	2901.4	167.7	1.02	5—20	轻度抑制
			145	0.39	3868.5	223.6	1.27	20—40	中度抑制
			181	0.48	4835.6	279.5	1.34	20—40	中度抑制
			254	0.68	6769.8	391.3	1.87	20—40	中度抑制
			367	0.87	8704.1	503.1	2.59	20—40	中度抑制
			909	2.42	24177	1397.6	8.03	>40	重度抑制
Cr (VI)	4	20.7	14.5	0.04	385.4	44.3	0.41	<5	无抑制
			36.4	0.10	963.4	110.7	0.87	5—20	轻度抑制
			72.7	0.19	1926.8	221.5	1.84	20—40	中度抑制
			109	0.29	2890.2	332.2	19.5	>40	重度抑制

度范围 (A 段) 内, 日引入铬离子浓度每升高 10 mg/L, 产气率就下降 1.1%; 当日引入铬离子浓度在 300—900 mg/L 时, 随着引入铬离子量的增加, 产气率下降速度渐慢, 在此浓度范围 (B 段) 内, 每增加 10 mg/L 铬离子, 产气率下降 0.2%。

不同浓度的三价及六价铬对厌氧体系的抑制情况, 汇集在表 2 中。概括来说, 三价铬离子日引入浓度小于 20 mg/L 时, 基本无抑制作用。日引入量为 36—109 mg/L 时, 将引起轻度抑制, 这一数值与 Alexandra^[1] 报道的 Cr^{3+} 抑制浓度为 90 mg/L 相近, 而大大高于园田等^[3]报道的 13 mg/L 的水平。日入量高于 145 mg/L 时, 产生较严重的抑制

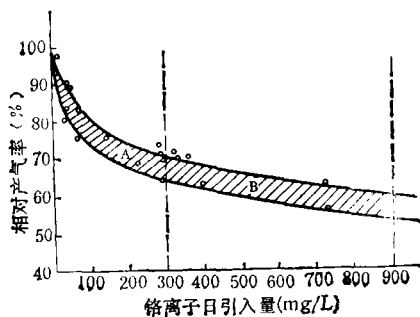


图 1 铬离子日引入量与产气率的关系

作用。六价铬离子的日引入浓度低于 14 mg/L 时, 无抑制作用, 达到 36 mg/L 时, 产气率下降超过 20%; 超过 70 mg/L 时, 引起较严重的抑制作用。说明六价铬离子对厌氧体系

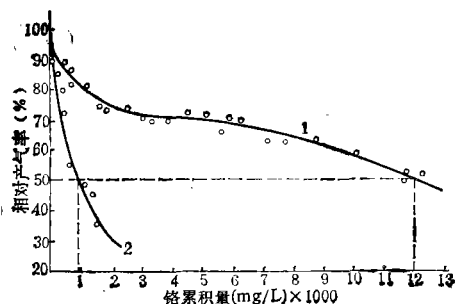


图2 铬累积量对产气率的影响
1. Cr^{3+} 2. Cr^{6+}

的毒性要比三价铬离子大。

3. 加铬累积浓度与厌氧体系受抑制程度的关系

各反应器加入铬累积量与厌氧体系相对产气量的变化见图2。从图中曲线可知,无论三价铬还是六价铬,在体系中累积量越高,产气下降越快,体系受到的抑制越严重。厌氧体系中三价铬离子加入累积浓度达到12000 mg/L时,产气下降50%,表明厌氧体系受到严重的抑制。而六价铬离子加入累积浓度仅为1100 mg/L时,产气就下降50%,由此可见,引起厌氧体系相同程度的抑制时,六价铬累积浓度要比三价铬低一个数量级,说明六价铬对厌氧体系的毒性远远大于三价铬。

4. 引入铬离子量与溶解态铬离子浓度的关系

图3描绘了加入铬的累积量与厌氧消化体系中溶解态铬离子浓度的相关性。1、2和3号反应器表现出相似的规律,即随着厌氧体系中铬的累积量的升高,体系中溶解态的铬离子浓度逐渐升高。在铬累积浓度低于7000 mg/L时,溶解态铬离子浓度增加缓慢,且浓度一直在3 mg/L以下,当累积铬离子浓度超过7000 mg/L时,溶解态铬离子浓度迅速增加。4号反应器则表现了不同的规律,厌氧体系中溶解态铬离子浓度增加速度比其它反应器快得多。当加入六价铬累积量500 mg/

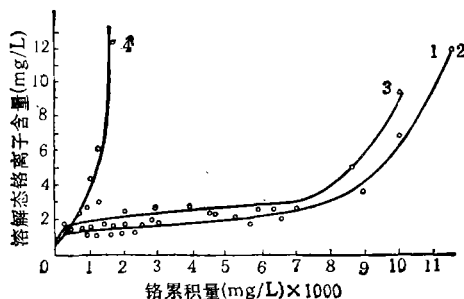


图3 铬累积量与溶解态铬离子浓度的关系

L时,溶解态铬离子浓度为2.0 mg/L,累积量1000 mg/L时,溶解态铬离子的浓度已接近4.0 mg/L,累积量为1500 mg/L时,溶解态铬离子已超过12 mg/L。加入六价铬的厌氧体系中,消化液中溶解态铬离子的浓度升高要比加入三价铬的厌氧体系快得多,这可能是相同加入累积量情况下,六价铬表现出比三价铬对厌氧生物过程有更大抑制作用的原因。

5. 溶解态铬离子与厌氧体系受抑制程度的关系

厌氧体系受抑制程度与消化液中溶解态铬离子浓度的关系见表2和图4。从图4中看到,1、2和3号反应器表现出相同的规律,即当消化液中溶解态铬离子浓度低于0.5 mg/L时,厌氧体系产气下降小于5%,表明体系基本没受到抑制。随着消化液中溶解态铬离子浓度的升高,产气率逐渐下降,当溶解态铬离子浓度达到12 mg/L时,厌氧体系产气率下降至52.8%,表明体系受到了重度抑制。

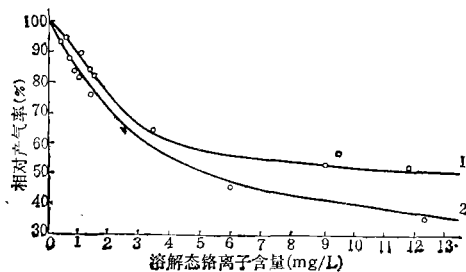


图4 溶解态铬离子与厌氧体系产气变化的关系
1. Cr^{3+} (1、2和3号反应器) 2. Cr^{6+}

从图4的曲线还看到,在含有相同量溶解态铬离子的情况下,引入六价铬的反应体系受抑制程度比引入三价铬的体系严重。这说明六价铬离子对厌氧微生物的毒性要比三价铬离子大。本实验中测的溶解态铬离子是三价铬与六价铬的总量,六价铬离子在厌氧体系中的还原情况,有多少被还原为三价铬离子,以及六价铬离子对厌氧微生物的毒性与这种还原作用有什么关系,还有待进一步研究。

6. 受抑制的厌氧体系与有机酸含量的关系

图5表示了引入六价铬和三价铬的厌氧体系中受抑制程度与有机酸含量的关系。比较图中两条曲线可看出,当厌氧体系中的有机酸含量相同时,引入六价铬离子的反应体系所受到的抑制比引入三价铬离子时要严重得多。例如,当两个体系中的有机酸含量均为1500 mg/L时,引入三价铬离子的体系中,产

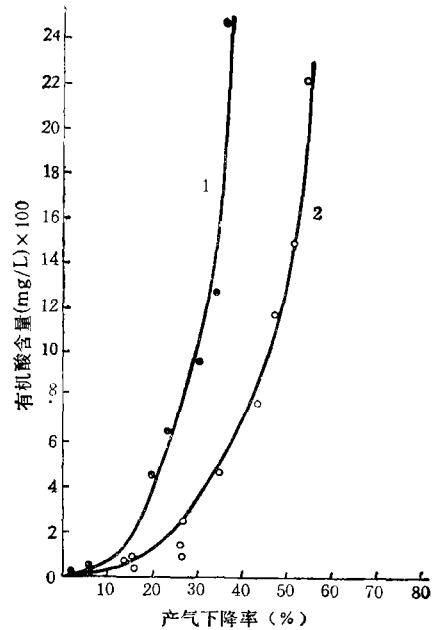


图5 体系受抑制程度与有机酸含量的关系
1. Cr^{6+} 2. Cr^{3+}

表3 各反应器中的有机酸随反应时间变化的情况

反应时间 (d)		1	6	12	18	24	30	36	40
反应器	有机酸 (mg/L)								
1	乙酸	12	13	43	41	122	284	129	264
	丙酸	2	2	3	18	36	153	63	256
	丁酸			2	6	4	13	4	10
	戊酸						20		2
2	乙酸	33	27	49	222	608	440	420	484
	丙酸	10	8	25	93	224	354	254	280
	丁酸				8	56	50	23	14
	戊酸						40	10	24
3	乙酸	15	20	71	118	300	600		525
	丙酸	2	4	28	4	139	308		295
	丁酸				2	18	16		20
	戊酸						40		60
4	乙酸	11	8	8	18		876		
	丙酸	8	2	2	26		488		
	丁酸				8		76		
	戊酸				10		40		

气率下降至 66%, 而引入六价的体系产气率下降至 48%。换言之, 当两个厌氧体系受到相同程度的抑制(产气下降率均为 35%)时, 引入三价铬离子的体系比引入六价铬体系中的有机酸含量要高得多(分别为 1600 mg/L 和 500 mg/L), 这说明虽然引入六价或三价铬都会对产甲烷菌产生抑制作用, 使体系中积累大量的有机酸, 但六价铬的引入不仅抑制了产甲烷菌, 而且还严重地抑制了产酸菌, 因而, 表现出厌氧体系中有有机酸浓度并不很高, 但受到的抑制比引入三价铬的体系更严重。从表 3 中还看到, 受抑制的厌氧体系不仅有有机酸总量增加, 而且出现了丁酸和戊酸, 随着抑制程度加重, 高碳酸的比例加大。

7. 厌氧消化污泥对铬承受情况

厌氧体系中污泥量(微生物数量)不同, 加入相同浓度的金属离子引起抑制的程度也不同, 以单位污泥干重对铬离子的承受情况来表示, 不同厌氧体系才有相对可比性。表 2 列出了四个反应器中污泥量及污泥对加入铬离子的负荷。日加入铬量与厌氧污泥干重的比例低于 0.1% (60mg-N/kgVS) 时, 无抑制作用; 0.2% (120 mg-N/kgVS) 时, 有明显抑制作用; 0.4% (240 mg-N/kgVS) 以上就产生较强的抑制作用。六价铬的毒性比三价铬大,

日加入量为污泥干重的 0.04% (45 mg-N/kgVS) 时, 无抑制作用; 达到 0.096% (111mg-N/kgVS) 时, 有轻微的抑制作用; 达到 0.2% 时有较强的抑制作用。

三、结 论

1. 三价铬加入浓度越高对厌氧体系产生的不良影响就越大。为维持厌氧体系正常运行, 三价铬的日加入浓度应低于 20 mg/L, 加入量为 36—72mg/L 时, 产生轻度抑制作用; 超过 140 mg/L, 就会产生严重的抑制作用。

2. 六价铬对厌氧体系的毒性比三价铬大, 维持厌氧体系正常运行允许的六价铬日加入浓度应低于 14.5 mg/L。

3. 保持厌氧消化液中溶解态铬离子浓度低于 1.0 mg/L 可维持厌氧体系正常运转。

4. 维持厌氧体系正常运行所允许的三价铬和六价铬的日加入量与污泥干重之比分别为低于 0.1% 和 0.04%。

参 考 文 献

- [1] Alexandra Kouzeli-Katsiri et al; *Environ. Technology Letters*, 9, 261(1988).
- [2] Thomas D. Hayes, Thomas L. Theis, *J. of Water Pollution Control Fed.*, 50, 61 (1978).
- [3] 園田、頼和等, 酸酵工学会誌(日), 55(1), 22(1977).

(收稿日期: 1991 年 4 月 5 日)

(上接第31页)

COD 同工酶的变化与作物镉害之间关系的报道。但在四种作物种子经不同浓度镉处理后在一些作物幼苗(沙窝青萝卜、西葫芦)胚根内 COD 的变化是明显可见的。因此, 似乎 COD 的变化与作物镉害之间也存在某些关系。

致谢 张玉荣绘图, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 陈铨荣等, 环境科学, (3), 4(1978).
- [2] 陈涛等, 环境科学, 1(5), 7(1980).

- [3] 辽宁林业土壤研究所, 环境污染与生物净化, 第 70—76 页, 科学出版社, 1976 年.
- [4] 董克虞等, 环境科学, 2(3), 6(1981).
- [5] 吕春元, 环境科学, 2(2), 57(1981).
- [6] 董克虞等, 环境科学, 3(4), 31(1982).
- [7] 沈其益等, 植物学报, 20(2), 108(1978).
- [8] 彭永康等, 植物学通报, 6(1), 33(1989).
- [9] 彭永康等, 华北农学报, 2(1), 13(1987).
- [10] 彭永康等, 环境科学学报, 10(4), 501(1990).
- [11] John, Matt K; *Emvironental Pollution*, 4(1), 7(1973).
- [12] Siciliano M.J.et al., In Smith I, ed. *Separation and visualization of enzymes on gels*, PP. 185, London, Heinemann Medical book, 1976

(收稿日期: 1991 年 1 月 30 日)

Inhibition of Chromium to the Anaerobic Digestion. Wang Jusi, Zhao Libui, Jia Zhiping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica), Wang Zhenglan, Guo Yue (Beijing Solar Energy Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 2—7

The inhibition of Chromium ion to anaerobic digestion process was studied. The major toxicity to the anaerobic system was caused by the dissolved Chromium ion in the digestion system. When the daily addition dosage of Cr^{+3} to the digestion system was less than 20mg/L, between 36-109mg/L and higher than 141mg/L, gas production would be reduced by less than 20%, 20—40% or higher than 40%, corresponding to light, significant, and serious inhibition effects, respectively. There was no inhibition observed when the daily addition dosage of Cr^{+6} was less than 14mg/L, while the daily addition of Cr^{+6} was reached to 36mg/L and more than 70mg/L, the inhibition effects were significant and serious, respectively. When the percentages of daily addition amount of Cr^{+3} and Cr^{+6} in active sludge (dry weight) were less than 0.1% and 0.04%, it did not show any effect on the digestion process. In order to keep good running of the anaerobic digestion system, the concentration of dissolved Cr^{+3} in digestion solution should be less than 0.5mg/L. When the concentration of Cr^{+3} was more than 2.5mg/L, the inhibition effect was serious, while for Cr^{+6} , the corresponding levels were 0.4mg/L and 2.8mg/L, respectively.

Key Words: anaerobic inhibition; chromium.

Prediction Model of Groundwater Pollution by Nitrogen. Liu Xiang, Liu Zhaochang, Zhu Kun (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing, P. R. C): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 8—11

In the paper, the transport and transformation of ammonia-N and nitrate-N and ways of ground water contamination by the nitrogens were studied through a method of simulation tests by dividing the soil into profiles. Based on the research results, prediction models of subsoil and ground water pollution by nitrogen were deduced and then verified and improved through field observations.

The modeling output indicates that the most effective means to protect soil and ground water from nitrogen pollution is to remove nitrate. It is necessary to keep an anaerobic soil zone with a certain thickness, for nitrate can be eliminated easily by denitrification reactions in the zone.

Key Words: nitrogen; groundwater pollution; modelling; denitrification.

Levels of Urinary 1-Hydroxypyrene of Road Cleaning Workers in Beijing. Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Dehai (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 12—15

Levels of 1-hydroxypyrene in urine were analysed by HPLC for 29 road cleaning workers in Beijing city and 21 herdsmen in Inner-Mongolian grassland where the atmosphere is not polluted by industry and coal burning. Mean urinary 1-hydroxypyrene of road cleaning workers was 0.97($\mu\text{mol/mol}$ creatinine) in winter and 0.14($\mu\text{mol/mol}$ creatinine) in summer. The levels of 1-hydroxypyrene in the urine of herdsmen were very similar as compared with those for workers in summer. Statistical treatment shows that there is a very significant difference between the samples collected in winter and in summer ($n=29$, $t=5.422$, $p<0.001$).

Key Words: 1-hydroxypyrene; polynuclear aromatic hydrocarbons.

Effect of Natural Aquatic Dissolved Organic Matter on Fen-valerate Toxicity. Han Shuokui (Dept. of Environmental Sciences, Nanjing University) G. T. Fan (Dept. of Environmental Biology, University of Guelph, Canada) B. K. Burnison (National Water Research Institute, Canada): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(6), 1991, pp. 16—17

Natural aquatic dissolved organic matter (DOM) was separated into four fractions on the basis of molecular size. The toxicity of insecticide fenvalerate to *Daphnia magna* was significantly increased by the addition of ten times the natural concentration of 1 μ —0.2 μ size fraction of DOM and, as a result, the EC_{50} of the insecticide reduced from 0.76 $\mu\text{g/L}$ to 0.29 $\mu\text{g/L}$. Other fractions (0.2—30k M. W., 30k—10k M. W.) of DOM did not affect or very slightly decreased the toxicity. The extent of adhesion to *Daphnia* was found to be proportional to the concentration of fenvalerate, but showed no correlation to the size fraction of DOM under consideration.

Key Words: natural dissolved organic matter; fenvalerate; *Daphnia magna*; toxicity.

Effects of Calcium and Aluminium Ions on Flocculating Process of Kaolin Using Polyacrylamide as Flocculant. Di Pingkuan, Shan Zhongjian (Beijing Graduate School, China Univ. of