

饮用水中 BDOC 测定动力学研究^{*}

刘文君 吴红伟 王占生

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 E-mail: wjl@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

张 弥 樊康平 徐 欣

(北京自来水公司水质科, 100027)

摘要 采用悬浮培养测定法, 讨论了 BDOC 测定中动力学特性, 得出在 28d 测定中 BDOC 的降解动力学满足一级反应, 动力学方程为 $BDOC_t = BDOC_0(1 - 10^{-0.077t})$, 降解常数 $k = 0.077d^{-1}$ 。通过比较实测的 $BDOC_3$ 和据公式计算出的 $BDOC_3$, 证明这种动力学关系基本正确。研究还证明 $BDOC_3$ 约占 $BDOC_{28}$ 总量的 40% 左右。为了缩短培养时间, 使该测定方法实用, 以测定 $BDOC_3$ 代替测定 $BDOC_{28}$ 是可行的。

关键词 BDOC, 动力学, 饮用水, 悬浮培养测定法

Kinetic Characteristic of Measurement for Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Drinking Water^{*}

Liu Wenjun Wu Hongwei Wang Zhansheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

E-mail: Wjl@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

Zhang Mi Fan Kangping Xu Xin

(Water Quality Division, Beijing Municipal Waterworks Company, Beijing 100027, China)

Abstract Kinetic characteristic of measurement for Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) in the incubation period was studied by determined the DOC every two days in 28 days. The kinetic equation is showed as $BDOC_t = BDOC_0(1 - 10^{-0.077t})$, $k = 0.077d^{-1}$ which is lower compared to the $k = 0.1d^{-1}$ in BOD determination. The result was confirmed by comparing the BDOC calculated through kinetic equation and determined in experiment respectively. Furthermore, $BDOC_3$ (incubation period is 3 days) is about 40% of $BDOC_{28}$ (incubation period is 28 days). Based on the study, it is suggested that $BDOC_3$ should be tested to substituted for $BDOC_{28}$, which will make the BDOC measurement more feasible and sensitive.

Keywords BDOC, degradation dynamics, drinking water, incubation

饮用水中微量有机物对饮用水水质的影响是大家关注的热点, 其中可生物降解有机物容易引起细菌等微生物在给水处理构筑物 and 给水管网中生长, 加剧管网腐蚀, 使用户水质浊度、色度等感官指标上升, 严重时会增加病原菌, 同时也是导致生成氯化消毒副产物的因素之一^[1~4]。目前国外通行的表示饮用水中可生物降解有机物的指标主要是生物可同化有机碳 (Assimilable Organic Carbon, AOC) 和生物可

降解溶解性有机碳 (Biodegradable Dissolved Organic Carbon, BDOC)。BDOC 是指存在于饮用水中的有机物里可被细菌分解成 CO_2 或合成细胞体的部分, 是细菌生长的物质和能量的来源, 同时一般认为 BDOC 的含量与产生的氯

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China) 和重点实验室基金资助

刘文君: 男, 30 岁, 博士研究生, 讲师

收稿日期: 1998-10-23

化消毒副产物量呈正相关。在饮用水处理中主要通过生物处理工艺来去除 BDOC。测定方法目前国外正处于研究中,通常有悬浮培养测定法^[4~7]和循环培养测定法^[8],本文研究了悬浮培养测定法和 BDOC 被降解的动力学特性,同时提出以测定 3d 的 BDOC 代替测定 28d 的 BDOC。

1 测定原理

BDOC 的悬浮生长法测定是先将待测水样经膜过滤去除微生物,然后接种一定量的同源细菌,同源细菌也可称为土著细菌 (Indigenous Bacteria),即在与待测水样相同水源环境中生长的细菌。在恒温条件下 (一般为 20℃) 培养 28d,测定培养前后溶解性有机碳 (DOC) 的差值即为 BDOC。由于 28d 的测定时间过长,为了探索缩短培养时间的可行性,本文研究了培养 28d 的反应动力学,在培养过程中,每隔 1d 测定 DOC 值,以确定 BDOC 的变化规律。

2 BDOC 测定

2.1 器皿与材料

500ml 带盖磨口三角瓶 (用于水样培养)、1000ml 磨口玻璃瓶 (用于水样取样)、5ml 移液管、50ml 玻璃注射器。用前先用重铬酸钾洗液浸泡 4h,用自来水冲干净,然后用蒸馏水冲洗 3 遍,再用纯水冲洗 1 遍。

20ml 具塞玻璃瓶 (用于取水样测定 TOC)。用前先用洗液泡洗,然后用蒸馏水冲洗 3 遍,再用纯水冲洗 1 遍,然后在 550℃ 温度下干燥 1h。

2μm 和 0.45μm 超滤膜,用前先用纯水煮 3 遍,每遍 30min。真空超过滤装置一套。用前用纯水冲洗干净。TOC 仪:岛津 TOC5000 型。

2.2 方法

(1) 在取样点将待测水样取入 1000ml 玻璃瓶中,尽快将水样送到实验室,放入冰箱中保存。

(2) 在与待测水样同源且细菌含量较多的水域 (一般在水源处) 取水样 1L,尽快将水样送

到实验室,放入冰箱保存。

(3) 将待测水样用 0.45μm 超滤膜进行过滤。过滤方法为:先用纯水过 500ml 左右,弃之。然后过滤水样,前 150~200ml 滤液弃之不用,接着过滤 600ml 左右,取 500ml 滤液装入 500ml 磨口玻璃瓶中。并同时取水样测 TOC,此值为 DOC_0 (即初始 DOC 值),如水样中有余氯,在过滤前加入适量硫代硫酸钠中和 (一般为余氯当量的 1.2 倍)。

(4) 将接种液通过 2μm 膜过滤,分别取滤液 5ml 加入 500ml 待测水样中,盖好盖后摇晃均匀。

(5) 将加好接种液的水样放入恒温箱中,在 20℃ 培养 28d。常规测定时在第 28d 取样,先经过 0.45μm 超滤膜过滤然后测定 TOC (过滤程序与前面相同),此值即为 DOC_{28} , $BDOC = DOC_{28} - DOC_0$ 。

(6) 对测定 28d 反应动力学的水样,在恒温培养过程中每隔 1d 用 50ml 注射器取样,经 0.45μm 超滤膜过滤后分析 DOC,即 DOC_t , DOC_t 与 DOC_0 之差即为 $BDOC_t$ (第 t d 的 BDOC 值)。每个水样做 3 个平行样。

3 测定结果及分析讨论

3.1 动力学试验结果分析

测定 28d 反应动力学的水样为北方某大型水厂的水源水 (水库水)、进厂水、出厂水、管网水、管网末梢水。该水源水质较好,处理工艺由常规的混凝、沉淀、过滤和活性炭滤池组成。取样时间为 1997-07。测定结果如表 1, BDOC 大致在 13~15d 达最大值。

根据在低基质浓度下细菌对基质的利用为一级反应的原理^[9],可以认为 BDOC 的变化应遵循下列模式:

$$\frac{dBDOC}{dt} = k \times BDOC$$

式中, BDOC 为在任何时刻的生物可降解溶解性有机碳; k 为反应常数; t 为反应时间或称培养时间。

积分得: $BDOC/BDOC_0 = 10^{-kt}$

表 1 28d 培养测定 BDOC_t 值变化/mg · L⁻¹

水样	BDOC _{1.5}	BDOC ₃	BDOC ₅	BDOC ₇	BDOC ₉	BDOC ₁₃	BDOC ₁₅	BDOC ₁₇	BDOC ₁₉	BDOC ₂₄	BDOC ₂₈	RV ¹⁾ /%
水源	0.09	0.28	0.40	0.46	0.52	0.43	0.48	0.54	0.50	0.45	0.47	0.7~14.4
进厂	0.22	0.40	0.52	0.69	0.73	0.68	0.67	0.67	0.70	0.71	0.69	1.7~12.1
出厂	0.13	0.20	0.35	0.44	0.46	0.55	0.47	0.46	0.44	0.46	0.50	0.9~8.8
管网	0.12	0.21	0.34	0.43	0.45	0.52	0.49	0.43	0.47	0.49	0.53	2.1~9.0
末梢	0.08	0.13	0.19	0.25	0.29	0.33	0.33	0.31	0.27	0.32	0.34	1.4~13.3

1)RV 为 3 个平行样相对偏差

式中,BDOC_u 为水样中生物可降解溶解性有机碳总量

因此,第 t d 内的 BDOC 降解量应为 BDOC_t=BDOC_u(1-10^{-kt}). 对此公式进行处

理,并用图解法求出对应于表 1 中试验结果的 BDOC_u 和 k 值,列于表 2 内 求出的 k 值平均为 0.077d⁻¹,比 BOD 培养中的耗氧常数常取的值0.1d⁻¹要小,原因可能与饮用水中有机营

表 2 反应动力学参数

参 数	水源水	进厂水	出厂水	管网水	末梢水	平均	RV ¹⁾ /%
BDOC _u /mg · L ⁻¹	0.57	0.84	0.56	0.57	0.37		
k/d ⁻¹	0.079	0.089	0.077	0.071	0.067	0.077	7.89

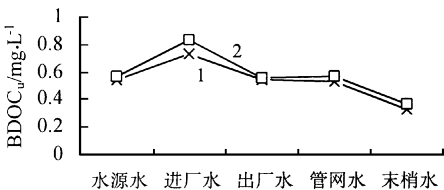
1)相对偏差

养物贫乏有关,因为BOD 培养测定中生物处理的出水通常也比进水小! 根据上述结果,在 20℃恒温培养中BDOC 的降解可用下列公式表示:

$$BDOC_t = BDOC_u (1 - 10^{-0.077t})$$

3.2 实测值与计算值的比较

为了验证上述BDOC 反应动力学的可靠性,试验将实测的数据和相应的计算值进行了比较 首先将计算出的BDOC_u 与实测值进行比较,结果如图 1 所示 由图 1 可以看出,计算值与实测值基本相符



1. 测定值 2. 计算值

图 1 BDOC_u 实测值与计算值比较

BDOC₃ 和 BDOC₂₈, 以 BDOC₂₈ 近似代替 BDOC_u, 根据上述计算公式计算出BDOC₃, 然后与实测的BDOC₃ 进行比较,结果如图 2 所示

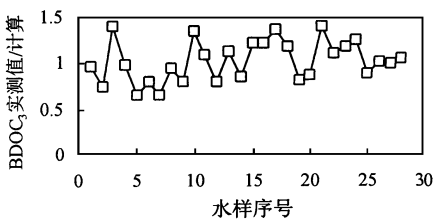


图 2 水样中 BDOC₃ 的实测值与计算值比较

理论上如果BDOC₃ 实测值与计算值符合较好,二者的比例应接近于 1 从图 2 上看,所有比值均在 0.6~1.5 之间,大多数在 0.8~1.2 之间,说明上述关于BDOC 降解动力学推断基本正确

3.3 以BDOC₃ 为实际应用中的测定指标的可行性

同时在试验中对一批水样专门测定了

BDOC 悬浮培养 28d 测定时间太长,不能及时反应水中BDOC 含量的变化,在水厂的实际应用受到限制,且培养时间太长由于有机营养物的耗竭会发生细菌内源代谢的问题,影响测定准确性,同时考虑到给水管网中水力最大停留时间不超过 3d,作者研究了以培养 3d 的 BDOC 测定值即 BDOC₃ 代替 28d 培养测定 BDOC 的结果,即 BDOC₃ 的可行性问题 从理论上分析,以 $t=3d$ 代入公式:

$$BDOC_t = BDOC_u (1 - 10^{-0.077t})$$

$$\text{得: } BDOC_3 / BDOC_u \cong BDOC_{28}$$

$$= 1 - 10^{-0.077 \times 3} = 41.25\%$$

即 3d 的 BDOC₃ 占整个 BDOC 值的 40% 左右,基本能代表 BDOC₂₈ 的值

据此分析,试验中测定了 BDOC₃ 和 BDOC₂₈ 的值,并进行了比较,结果如图 3 所示 BDOC₃/BDOC₂₈ 值绝大多数在 20%~60% 之间,沿 40% 水平线均匀分布 说明实测值基本也在 40% 左右,故以测定 BDOC₃ 代替测定 BDOC₂₈ 的值是可行的,而且能更及时地反应水中生物可降解溶解性有机碳的含量

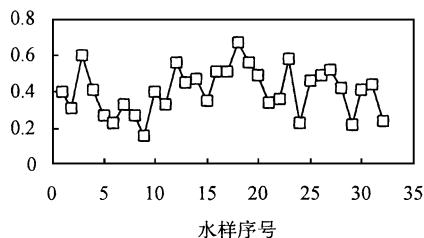


图3 BDOC₃ 与 BDOC₂₈ 比较

4 结论

如何测定饮用水中的 BDOC 是目前正在研究的热点 本研究采用接种同源细菌于待测水样中恒温培养 28d, 测定 BDOC 随培养时间

的变化,得出 BDOC 的降解动力学满足一级反应,动力学方程为 $BDOC_t = BDOC_u (1 - 10^{-0.077t})$, 降解常数 $k = 0.077d^{-1}$, 低于有机废水中 BOD 测定中的碳化耗氧常数 $0.1d^{-1}$ 通过比较实测的 BDOC₃ 和据公式计算出的 BDOC₃, 证明这种动力学关系基本是正确的 研究还证明 BDOC₃ 约占 BDOC₂₈ 总量的 40% 左右 为了缩短培养时间,增强该测定方法的实用性,以测定 BDOC₃ 代替测定 BDOC₂₈ 是可行的

参 考 文 献

- 1 LeChevallier M W. Coliform Regrowth in Drinking Water: A Review. J. AWWA, 1990, 82(11): 74~86
- 2 Huck P M. Measurement of Biodegradable Organic Matter and Bacterial Growth Potential in Drinking Water. J. AWWA, 1990, 82(7): 78~86
- 3 Servais P et al. Development of a Model of BDOC and Bacterial Biomass Fluctuation in Distribution System. J. of Water Sci, 1995, 8(4): 427~462
- 4 Joret J C et al. Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) Content of Drinking Water and Potential Regrowth of Bacteria. Wat Sci Tech, 1991, 24(2): 95~101
- 5 Servais P et al. Detemination of The Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Waters. Wat Res, 1987, 21: 445~450
- 6 Block J C et al. Indigenous bacterial inoculation for measuring the biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) in waters. Wat Res, 1992, 26(4): 481~486
- 7 Servais P et al. Simple Method for Detemination of Biodegradable Dissolved Carbon in Water. Appl Envir. Microbiol, 1989, 55(10): 2732~2734
- 8 Frias J et al. A Method for the Mesurement of Biodegradable Organic Carbon in Waters. Wat Res, 1992, 26(2): 255~258
- 9 顾夏声. 废水生物处理数学模式(第二版). 北京: 清华大学出版社, 1993 10~13