

有机化合物厌氧生物降解性的测定^{*}

蒋展鹏 杨宏伟 师绍琪

提要 有机化合物的厌氧生物降解性的测定方法可以从反应前后的基质的浓度变化、最终的产气量、微生物的活性这 3 个方面来考察,分析了各种有机物厌氧生物降解性的测定方法,并比较了各自的优缺点。

关键词 有机化合物 厌氧生物降解性 测定方法

近 30 年来,有机物和有机废水的厌氧生物处理技术以其运行费用低、处理过程中产生的剩余污泥少从而减少了污泥处置的设备与费用、以及还可回收燃气资源等优点而受到了人们的重视。但在工程实践中,并不是所有的有机物和有机废水都适宜于采用厌氧生物处理,因为有些有机物在厌氧条件下的降解程度很差。因此,在确定是否采用厌氧处理之前,了解该有机物和有机废水的厌氧生物降解性是十分必要的。

有机物的厌氧生物降解性是指在厌氧微生物的作用下使某一种有机物改变其原来的物理、化学性质,在结构上引起变化所能达到的程度。图 1 是有机化合物厌氧生物降解的示意图。

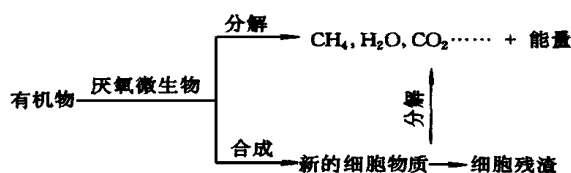


图 1 有机物厌氧分解示意图

分析图 1 中厌氧生物降解的过程,有机化合物的厌氧生物降解性可以从以下 3 个方面来考察:

- (1) 根据反应前后基质的浓度变化。
- (2) 根据微生物的活性。
- (3) 根据最终的产气量。

许多科学工作者对有机物的厌氧生物降解性进行了一些研究,并取得了一定的成绩。但与好氧生物降解性相比,目前所建立的有机物厌氧生物降解性的测定方法还不多。主要有以下几种。

^{*}国家自然科学基金资助项目(59778018)。

改良土壤用。

7 污泥消化试验结论

(1) 长春市伊通河截流污水一级处理的污泥可以消化处理。沉淀污泥有机物含量较高,VSS 含量达到 50 % 左右,单位污泥 VSS 可达到 20g/L 左右。

(2) 污泥的可消化率较高,可达到 48 % 以上(按 VSS 计)。

(3) 单位污泥的产气量较高,可达到每升湿污泥产气 20L 左右(投配率 4 % ~ 5 %)。

(4) 单位 VSS 的产气量较高,可达到 1L/g 左右。

(5) 试验 4 % 投配率污泥负荷为 0.79g/(L·d),5 % 投配率为 1.01g/(L·d),产气运行良好,可作为污泥消化设计的参考。

(6) 污泥采取中温消化 33 ± 0.5 是可行的,

可作为污泥消化设计的参考。

(7) pH 值和酸碱度是污泥消化的重要条件,实际生产应严格控制。试验中 pH 在 7.05 ~ 7.5 之间,碱度在 2 400mg/L ~ 2 700mg/L 之间污泥消化正常运行。

(8) 初沉池污泥消化产生的气体 CH₄ 含量较高,平均可达 75 % 左右。

(9) 消化后污泥中重金属和其它有害物质含量均不超过《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284 - 84),可作为肥料。

作者通讯处:130021 长春市工农大路 4 号

中国市政工程东北设计研究院

电话:(0431) 5653380

收稿日期:1998-12-2

1 利用有机物的去除率来判断有机物的厌氧生物降解性

有两类指标可以用于测定有机物的去除率。一类是特性指标,如被测有机物的浓度。另一类是综合性指标,如化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)等。

1.1 用特性指标来确定有机物的厌氧生物降解性

这种方法是测定基质(被测有机物)在厌氧反应前后的浓度,以它作为特性指标,然后用浓度的变化(去除率)来表示有机物的厌氧生物降解性:

$$= 1 - C_e / C_0 \quad (1)$$

式中 C_e ——反应后基质浓度,mg/L;

C_0 ——反应前基质浓度,mg/L。

这种方法需要用一系列分离、定性、定量分析技术来测定被测有机物的浓度,因此对分析样品的预处理要求比较高,操作很繁琐。其次若该有机物在降解过程中产生了有毒害或抑制作用的中间产物,而无法再进一步被厌氧微生物所分解。此时即使从表观上看该有机物的去除率很高,但实际上它也是一种难厌氧生物降解的有机化合物。因此用这种特性指标来描述有机物的厌氧生物降解性是不太实用和不太妥当的。当然有时在研究有机物的厌氧降解过程和降解机理时,这种指标还是必要的。

1.2 用综合性指标来确定有机物的厌氧降解性

常用的综合性指标有 COD、TOC 和溶解性有机碳(DOC)等。通过测定这些指标在厌氧反应前后的变化可表示有机物的厌氧生物降解性。在这几个指标中 COD 是用来表征水中有机物浓度的常规监测方法,但测定时间较长,当待测溶液的 COD 值较低时,测定的相对误差较大,而且一些不能与重铬酸钾反应的有机物无法用 COD 来表示,如苯、甲苯等苯的同系物。TOC 和 DOC 需要用较精密的仪器,测定的速度较快,数据也较准确,但是需要对水样进行适当的预处理。

美国试验与材料协会提出的 ASTM 测试法建议^[1~2]:在每升反应液中加入污水处理厂厌氧污泥的上清液 100mL,受试有机物的初始浓度相当于 50 mg/L(以有机碳计)。试验在 125mL 的血清瓶中进行,同时做一不加受试物的对照试验。反应温度 35℃,反应时间为 28d。计算生物降解百分率来评

价受试物的厌氧生物降解性。

1.3 用放射性同位素 ^{14}C 跟踪被测有机物的厌氧降解过程^[3]

这是测定有机物厌氧降解性最直接的方法。被测有机物用 ^{14}C 来合成。通过测定剩余基质、中间产物、气体产物、微生物细胞内的 ^{14}C ,来了解有机物厌氧降解的全过程和厌氧降解性。这种方法的优点是真实、准确,但检测 ^{14}C 需要用到特殊的仪器设备,这种仪器比较复杂,价格很昂贵,操作技术要求比较高,一般实验室中不配备这种仪器,而且当有机物很复杂或者组成不明确时,就很难用 ^{14}C 来合成。因此这种方法目前在常规的工作中尚不便采用。

2 用产气量来确定有机物的厌氧降解性

在厌氧反应过程中产生的气体量可以用气体的体积,也可以用气体中的碳的质量来描述,因此可用两种方法来测定。

2.1 利用实际产气量与理论产气量的比值来判断

理论产气量可通过巴斯韦尔方程计算得到^[4]:

$$C_n H_a O_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} \right) H_2O = \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} \right) CO_2 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} \right) CH_4 \quad (2)$$

当基质(被测有机物)组成、基质浓度与反应液体积已知时,可以通过这个方程来计算得到理论产气量,用 Q_T 表示。试验中测出 CH_4 与 CO_2 的总体积,用 Q_F 表示。则可用 Q_F / Q_T 的比值来表示有机物的厌氧生物降解性。实践表明,当 $Q_F / Q_T > 75\%$ 时,可以认为该有机物易被厌氧生物降解;当 $30\% < Q_F / Q_T < 75\%$ 时,可以认为该有机物可被厌氧生物降解;当 $Q_F / Q_T < 30\%$ 时,可以认为该有机物难以被厌氧生物降解。这种方法能较方便地反映有机物的厌氧生物降解性,但也存在着一定的问题,因为气体体积的测定不是太可靠: CO_2 较易溶于水,即使在 pH 值很低的情况下 CO_2 的溶解也不容忽视;而且反应器的密闭性也会影响气体的收集;再者温度和压力对气体体积的影响比较大,如果不进行校正,则会使评价结果的可信度降低。因此在采用这种测定方法来评价有机物的厌氧生物降解性时要尽可能减少气体体积测量的误差。

美国环保局(EPA)标准测试法^[1,5]就是这种测

定方法。

将一定量的市政污水处理厂厌氧污泥加到一个有盖的反应器中(容积为 500mL),加入受试有机物和营养盐溶液。受试有机物的初始浓度范围最高可到 200mg/L,相当于采用 50mgDOC/L。同时做一不加受试物的对照试验。反应温度 35 ~ 37 ,试验周期为 56d 或直至生物降解完全。计算实际气体产量(扣除对照试验的气体产量)占理论气体产量的百分率,以评价受试物的厌氧生物降解性。

2.2 ECETOC 标准测定方法^[1,6]

有一个叫 ECETOC 的工作小组提出的测试步骤为:取来污水处理厂厌氧污泥,先洗涤以减少无机碳的含量。将此污泥预消化 2d ~ 5d 后可进一步降低背景气体产量。最后将污泥放入有盖的玻璃瓶中(容积 0.1L ~ 1.0L),瓶中污泥干固体浓度为 100g/L,受试有机物的初始浓度相当于 20mg/L ~ 50mg/L(以有机碳计)。同时做一不加受试物的对照试验。反应温度 35 。试验周期为数星期。试验结束时,量测容器顶部气体的压力和总产量,并打开瓶盖立即测定溶液中溶解性无机碳的含量。按式(3)计算生物降解百分率 D :

$$D = [(C_T - C_C) / C] \times 100 \% \quad (3)$$

式中 C_T ——总矿化碳(容器顶部的 CH_4 和 CO_2 中的碳,以及溶液中的溶解性无机碳);

C_C ——对照试验中的总矿化碳;

C ——受试有机物的总有机碳。

总矿化碳 C_T 可分为两部分:一部分为容器顶部气体中的碳量 C_H (mg)。可用式(4)表示:

$$C_H = 12 \frac{PV}{RT} \times 10^3 \quad (4)$$

式中 P ——收集到的气体分压,atm;

V ——收集到的气体体积,L;

R ——气体常数,0.082 05L atm/(mol · K);

T ——开氏温度,K。

另一部分为溶液中的溶解性无机碳 C_L (mg),可用式(5)表示:

$$C_L = DIC \times V_L \quad (5)$$

式中 DIC——溶解性无机碳浓度,mg/L;

V_L ——反应液体积,L。

则总矿化碳 C_T (mg)可表示为:

$$C_T = C_H + C_L \quad (6)$$

受试有机物的总有机碳量 C (mg)可根据下式计算得到:

$$C = C_S \times V_L \quad (7)$$

式中 C_S ——受试有机物的初始浓度,以 DOC 来表示,mg/L;

V_L ——反应液体积,L。

这种方法比较准确,而且对所有的有机物都适用,能够较真实地反映出有机物的厌氧分解程度。

3 利用微生物的生理生化指标来判定有机物的厌氧降解性

在厌氧条件下,反应液中加入基质后,反应液内的厌氧微生物经历了延迟期、对数生长期、稳定期和衰亡期 4 个阶段。图 2 表示了厌氧微生物生长的这 4 个不同的阶段。不同的基质对微生物生长曲线的影响是不同的,因此对微生物活性的影响也不同。而微生物的生理生化指标是随着微生物的活性而变化的,所以通过测定厌氧微生物的生理生化指标便可以反映出厌氧微生物的活性,从而可以反映出相应有机物的厌氧生物降解性。

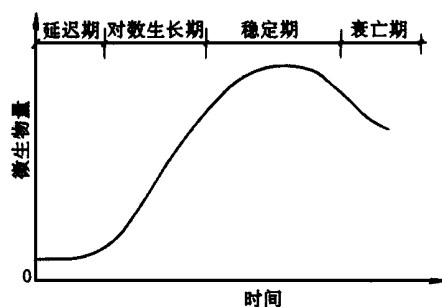


图 2 厌氧微生物的生长曲线

基于这一认识,笔者认为可以通过测定下列参数来表征微生物的生理生化指标。

3.1 直接测定微生物的数量^[7]

3.1.1 显微镜计数法

虽然这种测定方法操作很简单也很直接,但不能区分死菌和活菌,而且重现性亦较差,故不能真实反映厌氧微生物的活性。

3.1.2 活菌计数法

这种测定方法的优点是能测出活菌数目,但是操作时间太长,对厌氧微生物来说其培养也很不容易,测定的重现性也很不理想。

3.2 测量挥发性悬浮固体(VSS)

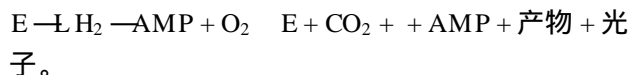
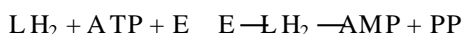
挥发性悬浮固体,即 VSS 包含了挥发性的有机物和细胞体,因此通过测定这个参数大致可反映出反应液中的厌氧微生物的量,尽管这个参数的测定原理和方法都很简单,但是这种方法不能区分死菌和活菌,也不能区分有机物和细胞体,故不能真正反映厌氧微生物的活性,尤其是在厌氧条件下,微生物的数量增加得很有限,有时在整个厌氧过程中基本上没有什么变化,这就难以根据这个参数来判断微生物的活性。

3.3 用微生物体内的特殊物质来判定^[7~10]

微生物体内特定酶的活性是最能反应微生物的活性的,例如脱氢酶(DHA)、三磷酸腺苷(ATP)等。在厌氧微生物体内也同样具有这些酶,其中 ATP 是基质在降解过程中所产生的能量载体,基质被分解得越多,ATP 产生得就越多,厌氧微生物的活性越高,说明该有机物容易被厌氧微生物所降解。ATP 所反映的是反应器中所有活的厌氧微生物的活性,同时 ATP 还和产气量等参数有很好的相关性,所以用 ATP 的含量来判定有机物的厌氧生物降解性在理论上是可行的。DHA 表示的是脱氢酶的活性,它与 ATP 不同的是,它只能反映特殊微生物种群的活性,而不是所有微生物的活性。

应该说利用这些厌氧微生物体内的活性酶的含量来判断厌氧微生物的活性的方法,提出的时间并不短。尽管在药用 ATP 生产中对于 ATP 的测定方法已经比较成熟,但是由于微生物体内的 ATP 的含量很低,尤其是厌氧微生物,据报道在厌氧微生物体内其 ATP 的含量一般在 0.24mgATP/gVSS ~ 2.4mgATP/gVSS 之间。如此低的含量,如果没有灵敏度很高的仪器和提取方法是很难得到理想的结果的,因此在厌氧微生物活性的判断上一直没有采用 ATP 法。

进入 80 年代后期,出现了一种测定 ATP 的新方法。这种方法主要是利用 ATP 能在反应基质与特定的酶的作用下,与荧光素 LH_2 、荧光素酶 E、氧气和镁离子发生反应,生成单磷酸腺苷(AMP),放出两个磷酸根(PP),并发出光子。这个反应的过程可简写如下:



可采用荧光计数器来记录光子的数量,因此这种测定方法是比较灵敏的。已经有人用这种方法测出了厌氧微生物体内的 ATP 含量。用 ATP 含量来判断厌氧微生物的活性,由此来推断出相应化合物的厌氧生物降解性是可行的,而且与其它方法相比,ATP 含量是最能反应出微生物的活性的指标,因此是一种最有效、最直接的判断厌氧微生物活性的方法。

从总体来说,有机化合物厌氧生物降解性的测定方法目前研究得还远远不够,一些传统的测定方法并不能有效地反映有机化合物的厌氧生物降解性,一些新兴的测定方法还很不完善,仍在研究之中,因此寻求一种有效的、准确的、易推广并标准化的测定有机物厌氧生物降解性的方法是今后研究工作的重点。

参考文献

- 1 Pitter P et al. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. CRC Press, 1990
- 2 Owen W F et al. Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. Water Res, 1979, 13: 485
- 3 韩朔睽,等. 有机化合物厌氧生物降解性的测定和预测. 环境化学, 1995, 14(3)
- 4 Buswell A M et al. Mechanism of Methane Fermentation. Ind Eng Chem, 1952, 44: 550
- 5 EPA. Toxic Substance Control Act Test Guidelines. Final Rules. Federal Register, 1985, 50: 39278
- 6 ECETOC. Anaerobic Biodegradation Task Group. Anaerobic Biodegradation: Screening Test for Assessment. 2nd Draft Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, 1987
- 7 俞毓馨,等. 环境工程微生物检验手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 8 Chung Y C et al. ATP as a Measurement of Anaerobic Sludge Digester Activity. J WPCF, 1988, 60(1)
- 9 连莉文,等. 厌氧消化微生物氢代谢活性的研究. 微生物学报, 1988, 28(1): 1~5
- 10 唐一,等. 辅酶 F420 作为厌氧污泥活性指标的研究. 中国沼气, 1989, 6(5)

作者通讯处: 100084 清华大学环境科学与工程系

电话: (010) 62784527(O)

收稿日期: 1999-2-9

CONTENTS

Enhancement of Conventional Coagulation - Sedimentation Process Wang Heli et al (1)

Abstract : The necessity to enhance the conventional coagulation - sedimentation process is declared on the basis of theoretical analysis and engineering practice and an unit operation called turbo-coagulation low - pulse sedimentation process for water treatment has been presented. The authors think that this might be a low investment , fast - realizable and profitable measure to solve the problems currently faced by the water treatment in this country.

Control and Treatment of Urban Refuse Landfilling Leaching Liquid Lu Xianfei (4)

Abstract : Leaching liquid (LL) treatment and control are key problems in design and management of urban refuse landfilling yard. The main factors to influence the production of LL are discussed and the technical measures to treat and control it are proposed for the practical engineering design on the basis of empirical summary of refuse yards design and operation .

Full Scale Research on Enhancement of Turbidity and Colority Removal with Composite Permanganate Agent Xu Guoren et al (7)

Abstract : Ideal result has been obtained in the full-scale research to enhance the turbidity and colority removals with composite permanganate agent. In case of light polluted raw water the improvement of the turbidity and colority removals by permanganate is better than that of pre-chlorination and Poly-Aluminum Chloride (PAC) or Poly-Ferric Sulfate dosage processes.

MSBR A New Process of Wastewater Treatment Li Tanwei et al (10)

Abstract : The application of MSBR in wastewater treatment including its principal base , operational instruction and technical feature are presented. As a newly developed modified SBR (Sequential Batch Reactor) MSBR has the advantages of both SBR and conventional activated sludge processes. Both the primary and secondary sedimentation tanks can be omitted and continuous operation with full filling tanks of constant liquid level will be completed. This is a quite new technology for wastewater treatment of high effective , economical , flexible and easy to computer aided automation .

Total Coliforms Rule of USA Luo Yueping (13)

Abstract : The principal contents of the Total Coliforms Rule issued by EPA are presented and some comments on the rationality and consequences of its part articles are given.

Experimental Research on Sludge Digestion Wang Chi et al (17)

Abstract : Sludge digestion experiment has been conducted on the primary sludge from the Changchun WTP which will be built with capacity of 390 thousand cubic meters per day to investigate the digestibility and to get information for design and operation of sludge digestion facility. The results is fair and approved that the contents of heavy metals and other hazard substances in the digested sludge is low to meet the requirement of the national standard of pollutants control of agricultural sludge (GB4284-84) . It will be best as fertilizer.

Anaerobic Degradability Testing of Organic Compounds Jiang Zhanpeng et al (20)

Abstract : The anaerobic degradability of organic compounds could be tested by ways to observe the substantial levels of substrate before and after reaction , the final gas production and the change of microbial activities. In this paper the methods to test the anaerobic degradability of organic compounds are discussed and compared from their advantages and disadvantages .

Design of WuJintang Raw Water Purification Plant in Jinxi Sun Junhe et al (24)

Abstract : The spot selection of raw water purification plant has to follow the guideline of the general urban plan. Furthermore , in the decision of a reasonable and economical scheme the design will be optimized according to the practice.