

有机物好氧生物降解性的综合测试评价方法*

蒋展鹏 杨宏伟^V 孙立新 师绍琪

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

摘要 综合考虑有机物好氧生物降解过程中的耗氧量, 最终产物量和微生物活性 3 个影响生物降解性的因素, 以 BOD_5/COD 作为耗氧指标, 以 CO_2 作为降解产物量指标, 以 ATP 作为微生物活性指标, 根据这 3 个指标提出模糊聚类综合评估和加权综合评估 2 种综合评价有机物生物降解性的方法, 综合评价了 22 种有机化合物和有机废水的生物降解性, 并比较了这 2 种综合评价方法的优劣, 同时也提出了采用这 2 种综合评价方法所需进行的具体测试步骤。

关键词 生物降解性, 综合评价法, 模糊聚类, 加权综合。

Comprehensive Assessment of Aerobic Biodegradability of Organic Substances *

Jiang Zhanpeng Yang Hongwei Sun Lixin Shi Shaoqi

(Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084, China E-mail: zwp-den@mail. tsinghua. edu. cn)

Abstract In this paper, the quantity of oxygen consumption, end product and the activity of microorganism were considered as three factors which affect the biodegradability of organic substances. According to the BOD_5/COD as the index of quantity of oxygen consumption, the amount of CO_2 as indicator of end product and the ATP content as the activity of microorganism, two comprehensive assessments of biodegradability of organic substances, fuzzy clustering comprehensive assessment and weighted comprehensive assessment, were developed. 22 kinds of organic compound and wastewater were assessed and compared by these two methods. Also, the procedure of assessment for an organic substance with these two comprehensive assessments were put forward.

Keywords biodegradability, comprehensive assessments, fuzzy clustering assessment, weighted comprehensive assessment.

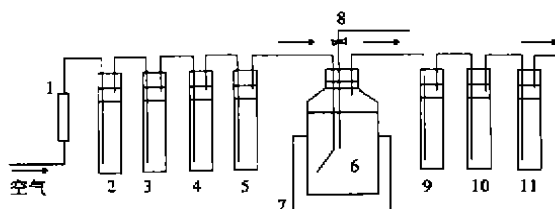
有机物的去除率, 耗氧量, 最终产物量和微生物及其活性, 都可反映有机物好氧生物降解的难易程度^[1], 迄今为止, 对有机物生物降解性鉴定的研究已提出许多方法^[2,3], 由于各种方法都只是通过上述 4 个方面中的一条鉴定途径来测试评估, 而且它们的测试条件又各不相同, 因此所得结果之间的可比性不强, 有时甚至会得到相反的结果。Gerike 和 Fischer 采用几种不同测试方法进行了比较研究^[4], 结果表明, 不同的测试方法所得到的评价结果存在着很大的差异。为了克服这种可能的不一致性, 笔者提出综合测试评估法, 试图考虑到各条鉴定途径的共同影响, 以便更加全面、准确地来评价有机物的生物降解性。

1 实验方法

综合测试评估法选择有机物的综合性水质指标 BOD_5/COD , 降解产物 CO_2 , 微生物生理生化指标 ATP 作为综合评估因子, 这是因为这 3 个指标分别从有机物生物降解的速度、深度、耗氧量、微生物活性和能量增长等多个方面反映了影响有机物生物降解性的主要因素, 而且它们都有量化的评价标准, 易于进行数学处理。

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China), 59778018
作者简介: 蒋展鹏 (1938~), 男, 教授, 主要研究方向为水处理工程
收稿日期: 1998-12-09

在上述 3 个指标中, BOD₅ 和 COD 采用的是标准测试法^[5], CO₂ 和 ATP^[6] 的测试方法可采用如图 1 所示的装置。



1. 气体流量计 2. NaOH 一级吸收瓶 3. NaOH 二级吸收瓶 4. Ba(OH)₂ 吸收瓶 5. 水洗瓶 6. 反应瓶 7. 恒温水浴 8. 取样与加样管
9. Ba(OH)₂ 一级吸收瓶 10. Ba(OH)₂ 二级吸收瓶
11. Ba(OH)₂ 三级吸收瓶

图 1 试验装置示意图

反应瓶中加入受试有机物溶液 2000ml, 初始浓度为 100mg/L (以 DOC 计), 再加入接种污泥和营养介质。接种污泥采用污水处理厂的活性污泥, 使用前空曝 12h, 以去除其中的残留有机物, 污泥的接种量为 500mg/L。表 1 是营养介质的成分。同时做一瓶空白实验 (不加受试有机物)。反应的温度为 20±1℃, 反应液的初始 pH 值调节为 7.5±0.1, 反应时间为 14d。

表 1 营养介质成分/g·L⁻¹

化合物	浓度	化合物	浓度
NH ₄ SO ₄	0.6	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	4.0
NH ₄ NO ₃	0.3	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.1
KH ₂ PO ₄	0.6	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1

用 HCl 标准溶液来滴定生化反应所产生的 CO₂, 隔天测定一次, 以 CO₂ 产量和反应时间为坐标, 绘成曲线 (图 2)。通过取样管隔天采样, 测定反应液中 ATP 的含量, 以 ATP 含量和反应时间为坐标, 绘成曲线 (图 3)。详细的测试方法可参考文献 [7]、[8]。

2 综合测试评估法

2.1 模糊聚类综合评估法

设评估的因素集合为 U , 评估的标准集合为 V :

$$U = \{U_1, U_2, \dots, U_m\} \quad V = \{V_1, V_2, \dots, V_n\}$$

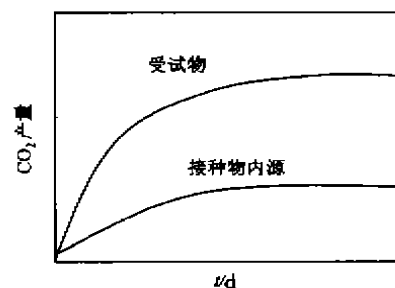


图 2 CO₂ 生成量曲线示意图

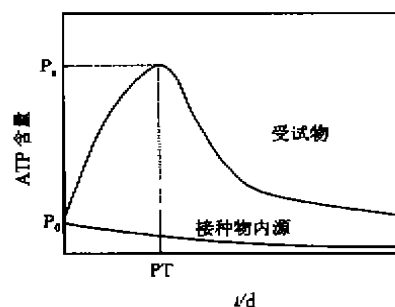


图 3 ATP 曲线示意图

其中, $U_1, U_2, \dots, U_m$ 为参与评估的 m 种方法的评估数值; $V_1, V_2, \dots, V_n$ 为与 U_i 相应的评估标准的集合。

U 一般为一个模糊向量, 而 V 则是一个矩阵。在 U, V 给定后, 因素论域 (各参与评估的因子) 与标准论域 (评估标准) 之间的模糊关系可以用模糊关系矩阵 R 来表达:

$$R = \begin{matrix} & \begin{matrix} V_1 & V_2 & \dots & V_n \end{matrix} \\ \begin{matrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \\ U_m \end{matrix} & \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{m1} & r_{m2} & \dots & r_{mn} \end{bmatrix} \end{matrix}$$

式中, r_{ij} 表示第 i 种参与评估的因子的数值, 可以被评第 j 类降解程度的可能性, 即 i 对 j 的隶属度。

如果因素论域 U 上的模糊子集为:

$$A = a_1/U_1 + a_2/U_2 + \dots + a_m/U_m$$

$$B = b_1/V_1 + b_2/V_2 + \dots + b_n/V_n$$

式中, a_i 可视为第 i 种因子在诸因子中的权重, b_j 表示 V_j 对综合模糊子集的隶属程度。

在 A 和 R 已知时, 综合评估模糊子集可以表达为: $B = A \cdot R$

根据模糊集的运算方法,得到模型 M :

$$\begin{aligned} M(\cap, U) \\ b_j = U(a, \cap r_{ij}) \\ = \max\{\min(a_1, r_{1j}), \\ \min(a_2, r_{2j}), \dots, \min(a_m, r_{mj})\} \\ j = 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

模糊聚类法评价的具体方法如下:

第 1 步:确定分级代表值(e_i)和基点值(S_i). 在确定分级代表值时,第一级的代表值 e_1 取为难降解与可降解的分界值,第三级的代表值 e_3 可取为可降解和易降解的分界值,第二级的代表值 e_2 可取为第一级和第三级的代表值的平均值, S_i 可取为某一级的标准值.

第 2 步:计算各因子对各类评价标准的隶属度,即计算关系矩阵 R . 计算隶属度时,采用线性隶属函数,即:

$$\mu_m(x) = \begin{cases} 1 - \mu_m - 1(x) & e(m-1) < x \leq e(m) \\ \frac{[e(m-1) - x]}{[e(m+1) - e(m)]} & e(m) < x \leq e(m+1) \\ 0 & x \geq e(m+1) \end{cases}$$

对于 $x \leq e(1)$ 者,取 $\mu_1(x) = 1$,其余 $\mu_i(x) = 0$; 对于 $x > e(3)$ 者,取 $\mu_3(x) = 1$,其余 $\mu_i(x) = 0$. 据此可以计算出各因子对评价标准的隶属度 r_{ij} .

第 3 步:计算 a_i 值, $a_i = C_i/S_i$ 可得到向量 A . C_i 为评价因子.

第 4 步:计算向量 B :

$$\begin{aligned} B = b(j) = \bigcup_{i=1}^{m+1} (a_i \cap r_{ij}) \\ = \max\{\min(a_1, r_{1j}), \dots, \\ \min(a_m, r_{mj})\} \quad j = 1, \dots, n \end{aligned}$$

第 5 步:确定向量 B 中最大值所处的位置,从而确定该有机物的好氧降解性的类别^[9].

从以上的计算步骤可以看出,模糊聚类综合评估法的关键是 3 个评价指标的计算方法和其评价标准的确定. 为了使 3 个评价指标处于同一数量级,便于综合比较,对它们的测试结果作如下处理:

令 IO 为 BOD_5/COD 评价指数,则 IO 的计算公式:

$$IO = (BOD_5/COD) \times 100$$

令 IB 为 CO_2 评价指数,则 IB 的计算公式:

$$IB = (A_i/A_0) \times 100$$

式中, A_i 表示受试有机物 CO_2 产量曲线与时间横坐标之间的面积;

A_0 表示接种物内源 CO_2 产量曲线与时间横坐标之间的面积.

令 IA 为 ATP 评价指数,其计算公式:

$$IA = (PI/PT) \times 100$$

$$PI = P_s/P_0$$

式中, PI 表示 ATP 曲线中的峰高指数,为无量纲数;

PT 表示 ATP 曲线中的峰值出现的时间,单位为 d;

P_s 表示受试有机物 ATP 曲线的峰高;

P_0 表示接种物内源 ATP 曲线的峰高.

各评价标准见表 2.

表 2 综合评价标准

评价指数	易降解	可降解	难降解
IO	>45	30~45	<30
IB	>200	100~200	<100
IA	>150	50~150	<50

笔者已编制有计算机程序,只要输入所要评估的 3 个指数,即可得到输出结果:

0 表示该有机物为难降解有机物;1 表示该有机物为可降解有机物;2 表示该有机物为易降解有机物.

2.2 加权综合评估法

模糊聚类综合评估法只能将有机物的生物降解性区分为易生物降解(2)、可生物降解(1)、难生物降解(0)3 个类别,不能得到衡量生物降解性大小的具体数值. 如果给上述 3 个评估因子(IO、IB、IA)以一定的权重,并设 IW 为表示有机物生物降解性能的综合评估指标,令

$$IW = IO \times W_o + IB \times W_b + IA \times W_s$$

式中, W_o , W_b 和 W_s 分别为 IO, IB 和 IA 的权重.

利用专家系统确定权重: $W_o = 0.3$; $W_b = 0.3$; $W_s = 0.4$, 并确定如表 3 所列的综合评估标准,就可计算出各有机物的综合评估指标

(IW)值,按 IW 值的大小衡量其生物降解性的难易。

表 3 加权的综合评估标准

易降解	可降解	难降解
IW>140	60<IW<140	IW<60

3 评价结果

表 4 为用此模糊聚类综合评估法和加权综合评估法从有机物生物降解的 3 个角度(耗氧, BOD₅/COD; 最终产物, CO₂; 微生物活性, ATP)对 22 种有机物或有机废水生物降解性的评价结果。

表 4 综合评估法的评价结果

有机物名称	IO	IB	IA	模糊聚	加权综
				类法	合法(IW)
葡萄糖	58(易)	231(易)	410(易)	2(易)	250(易)
正丁醇	46(易)	229(易)	203(易)	2(易)	163(易)
正丙醇	47(易)	237(易)	157(易)	2(易)	148(易)
异丙醇	31(可)	160(可)	123(可)	1(可)	106(可)
丙三醇	44(可)	226(易)	83(可)	2(易)	114(可)
乙酸	36(可)	233(易)	224(易)	2(易)	170(易)
草酸	89(易)	228(易)	410(易)	2(易)	258(易)
乙二醇	35(可)	114(可)	39(难)	0(难)	60(可)
苯酚	76(易)	219(易)	240(易)	2(易)	186(易)
对氯苯酚	46(易)	175(可)	149(可)	2(易)	125(可)
对溴苯酚	38(可)	162(可)	42(难)	1(可)	77(可)
对硝基苯酚	32(可)	140(可)	72(可)	1(可)	80(可)
邻硝基苯酚	13(难)	122(可)	25(难)	0(难)	51(难)
对氨基苯酚	33(可)	137(可)	72(可)	1(可)	80(可)
邻甲酚	44(可)	164(可)	54(可)	1(可)	84(可)
邻二酚	37(可)	175(可)	56(可)	1(可)	86(可)
苯胺	56(易)	115(可)	54(可)	1(可)	73(可)
间苯二胺	28(难)	124(可)	24(难)	0(难)	55(难)
邻苯二甲酸	47(易)	185(可)	18(难)	2(易)	77(可)
生活污水	71(易)	205(易)	82(可)	2(易)	116(可)
H 酸废母液	5(难)	129(可)	6(难)	0(难)	42(难)
吐氏酸					
废母液	4(难)	127(可)	6(难)	0(难)	41(难)

4 结论

对于生物降解性能完全未知的有机物或有机废水,可用如下步骤进行测试:①测定受试有机物或废水的 BOD₅ 和 COD 值,计算 IO 指数。②按图 1 装置同时测定 CO₂ 产量和 ATP 含量。③根据 ATP 和 CO₂ 的测定结果,计算 IA 指数和 IB 指数。④选择模糊聚类综合评估法和加权评估法进行受试物生物降解性的评估。这样,在同样的 14d 时间内,就可以得到有机物生

物降解性更全面、更准确的评估结果。

模糊聚类综合评估法以模糊数学的分类评价方法为依据,编制计算机程序上机运行,具有分类准确、计算简单快速的优点,且排除了人为确定权重等带来的误差,但该方法对同一分类的有机物的生物降解能力无法再加以区分,不能得到衡量生物降解性大小的具体数值。加权综合评估法能更定量、更准确地表征有机物生物降解性能的大小,对属于同类降解程度的有机物也可以区分其降解能力,使评价结果直观量化,但此法的权重确定还缺乏严格的理论依据,因而有可能给评价结果带来误差。由于这 2 种综合评价方法采用的分类标准不同,所以其评价结果可能会不一致,但这种不一致性并没有内在联系,因为二者的评价侧重点不同,模糊聚类法侧重于分类,而加权综合评估法则侧重于定量。因此,建议在同时采用这 2 种综合评价方法时,分类以模糊聚类评估法为准,而同一类生物降解性的有机物则用加权综合评估法来加以区分。

参 考 文 献

- 1 张自杰等.排水工程.北京:中国建筑工业出版社(第三版),1996.93
- 2 Gerike P. Biodegradability Determinations in Trickling Filter Unites Compared with the OECD Confirmatory Test. Water Research, 1980, 14(7): 753~758
- 3 Neans J L. Different Methods for Measuring Biodegradability in Aqueous Environment. Water, Air and Soil Pollution, 1981, 16(3): 301~305
- 4 Gerike P and Fischer W K. A Correlation Study of Biodegradability Determination with Various Chemicals in Various Tests. Ecotoxicol. Environ. Safety, 1981, 5: 45
- 5 国家环保局编.水和废水监测分析方法(第三版).北京:中国环境科学出版社,1989. 354~365
- 6 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. 178~182
- 7 蒋展鹏,买文宁等.有机物好氧生物降解性二氧化碳生成量测试法的研究.环境科学,1996, 17(3): 11
- 8 孙立新,蒋展鹏等.ATP 法测定有机物好氧生物降解性的研究.环境科学,1996, 17(1): 1
- 9 程声通等.环境系统分析.北京:高等教育出版社,1990. 189~196