

缺氧条件下含氮杂环化合物吡啶毒性削减研究

李咏梅, 黄明祝, 周 琪, 顾国维

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 运用摇瓶试验研究了吡啶废水的降解及其毒性削减规律. 结果表明, 废水中主要的致毒物质为吡啶和亚硝酸盐, 二者的联合作用为相加作用, 且亚硝酸盐对发光细菌的毒性比吡啶的大; 吡啶降解过程中废水毒性削减的最佳碳氮质量比为 8.0 左右; 在吡啶降解的初始阶段, 亚硝酸盐的生成使得废水毒性略有提高, 在降解的后阶段, 吡啶和亚硝酸盐质量浓度持续降低, 废水毒性不断下降直至基本无毒, 说明缺氧反硝化是处理吡啶废水, 同时降低其毒性的一种有效方法.

关键词: 杂环化合物; 吡啶; 缺氧; 发光细菌; 毒性削减

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2005)01-0068-04

Study on Toxicity Reduction of Nitrogen-heterocyclic Compound-pyridine under Anoxic Conditions

LI Yong-mei, HUANG Ming-zhu, ZHOU Qi, GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The anoxic degradation and toxicity reduction of pyridine, one of the important nitrogen-heterocyclic compounds, were studied by flask-shaking tests. The results indicate that the major toxicants in the wastewater were pyridine and nitrite, and the latter was more virulent than the former. The joint toxicity effect of pyridine and nitrite was additive. The optimal C/N ratio was about 8 for toxicity reduction during anoxic degradation of pyridine. At the beginning of the degradation, the toxicity rose slightly for the yield of nitrite, then declined continuously and finally reached the level of no virulence. It can be concluded that denitrification is a suitable way to degrade pyridine and reduce the toxicity of wastewater containing pyridine.

Key words: heterocyclic compound; pyridine; anoxic; luminescent bacteria; toxicity reduction

吡啶是具有代表性的 6 元含氮杂环化合物, 广泛存在于焦化和制药废水中, 且易溶于水, 在水中具有较好的化学稳定性, 通过扩散极易进入地下水系统^[1,2]. 吡啶呈中度急性毒性, 有明显的致畸变性, 对人类的健康构成潜在的威胁^[2]. 因此, 探明吡啶

在废水生物处理过程中的毒性变化规律具有重要意义.

笔者运用摇瓶试验法详细研究了含吡啶废水缺氧反硝化条件下的毒性削减规律, 并对毒性削减的原因进行了分析.

收稿日期: 2003-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50108009); 上海市重点学科建设资助项目

作者简介: 李咏梅(1968—), 女, 河北张家口人, 副教授, 工学博士. E-mail: Rosyli@online.sh.cn

1 试验材料与试验方法

1.1 试验装置

试验装置由两部分组成,即污泥培养器和恒温摇床.污泥培养器呈圆柱形,高 100 cm,直径 14 cm,使用的有效容积为 6 L,置于 22~25 的恒温室

1.2 废水水质和污泥驯化

采用人工配水,以吡啶为碳源,投加 NaNO₃ 作为氮源,可根据不同的碳氮质量比改变氮素的投加量.磷素营养为 KH₂PO₄,按 m(P):m(COD)为 0.01 的比例投加,同时加入必要的 Ca,Mg 等微量元素,并用自来水稀释至目标质量浓度.

接种污泥取自上海曲阳污水处理厂曝气池回流污泥,接种后污泥的质量浓度 ρ_s 约为 6 g L⁻¹,经过 3 个月左右的驯化,达到较稳定的污泥性能和去除效率,ρ_s 稳定在 3.1~3.4 g L⁻¹.

1.3 试验方法和分析方法

采用摇瓶试验作为主要的研究方法.为了保证相对严格的缺氧条件,采取了以下两条措施,一是试验过程中摇瓶加塞密封,二是每个摇瓶只作为 1 个取样点,即启动瓶塞 1 次只取 1 个水样.经测定,溶解氧的质量浓度在 0.1 mg L⁻¹ 以下,满足缺氧的要求.同时,保证环境条件始终一致,控温 25,控制摇速为 180 r·min⁻¹.试验过程中,摇瓶中配水的 ρ_s 与污泥培养装置中的相同.

废水毒性采用发光细菌法^[3]测定,菌种为明亮

发光杆菌冻干粉,以 HgCl₂ 为参比毒物;吡啶质量浓度 ρ_p 采用紫外分光光度法^[4]测定;其他指标 NO₃⁻-N,NO₂⁻-N,pH,SS,VSS 等的测定均采用标准方法^[5].

2 结果与讨论

2.1 纯物质毒性及其联合作用

用发光细菌法测得的废水毒性是其中各种有毒物质综合影响的结果^[6].本研究在缺氧降解吡啶废水过程中,废水的主要成分为吡啶、硝酸根和亚硝酸根,且经气相色谱分析未检出吡啶缺氧降解的中间产物.因此,本试验首先对吡啶、硝酸根和亚硝酸根的纯物质毒性进行了研究,结果见表 1.

表 1 吡啶、NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的纯物质毒性试验结果

物质名称	相对抑制率(I)-质量浓度(ρ)拟合方程		ρ _{EC50} /(mg L ⁻¹)
	表达式	相关系数 R ²	
吡啶	I=0.068 1ρ+5.907 7	0.985 2	647
NO ₃ ⁻	I=0.024 1ρ-8.140 5	0.968 5	2 412
NO ₂ ⁻	I=0.095 4ρ+6.501 9	0.886 8	456

由表 1 可知,在本试验中硝酸根质量浓度低于 100 mg L⁻¹(以 NO₃⁻-N 计,下同),对发光细菌几乎没有毒性,因此试验中只对吡啶和 NO₂⁻ 的联合毒性进行了研究.试验方法参照国家标准《急性毒性试验》^[7],按各受试物的半抑制质量浓度 ρ_{EC50} 值的等毒性配比配制混合受试物,求得联合半抑制质量浓度 ρ'_{EC50},结果见表 2.其中,ρ,I 的意义同表 1;ρ_{EC50,预期}=0.5 ρ_{EC50,吡啶}+0.5 ρ_{EC50,亚硝酸根}.

表 2 吡啶和 NO₂⁻ 的联合毒性结果

Tab. 2 Results of joint toxicity test for pyridine and nitrite						
物质	拟合方程	R ²	ρ' _{EC50} /(mg L ⁻¹)	ρ _{EC50,预期} /(mg L ⁻¹)	ρ _{EC50,预期} /ρ' _{EC50}	联合作用类型
吡啶	ρ=12.158 I+249.21	0.995 2	857	552	0.64	相加作用

根据 Smith. H. F 判别标准^[7],ρ_{EC50,预期}与 ρ'_{EC50} 比值小于 0.4 为拮抗作用,0.4~2.7 为相加作用,大于 2.7 为协同作用.由表 2 知,ρ_{EC50,预期}与 ρ'_{EC50} 比值在 0.4~2.7 之间,故 NO₂⁻ 及吡啶对发光菌的联合毒性作用为相加作用,试验中废水的毒性主要是由 NO₂⁻ 及吡啶造成的,且 NO₂⁻ 的贡献比吡啶大.

2.2 适宜的碳氮质量比试验

碳氮质量比是缺氧反硝化降解吡啶的一个重要工艺参数,存在着适宜的取值范围.本试验通过摇床

试验探求吡啶废水缺氧反硝化毒性削减的适宜 m(C):m(N).图 1 为不同初始吡啶质量浓度 ρ_{p0} 下 m(C):m(N) 与出水毒性的关系.

由图 1 可知,在试验质量浓度下,m(C):m(N)=8.0 左右时吡啶出水对发光菌毒性最低.因此在以下的试验中取 m(C):m(N) 为 8.0 进行配水.

2.3 pH 值的变化情况

理论上,反硝化过程中每转化 1 g 硝酸氮产生 3.57 g 碱度,其结果是体系的 pH 值逐渐升高.对发光细菌来说,pH 值是影响其生命活动的重要的环境

因素,并且 pH 值影响着废水中物质的化学状态及其对生物的毒性作用^[6]. 本试验以进水 $\rho_{P0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ 为例,研究了其缺氧降解过程中 pH 值变化情况,如图 2 所示.

结果表明, $\rho_{P0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ 的吡啶在降解过程中 pH 值逐渐升高. 反应开始时 pH 为 7.3,在反应终点时 pH 值达 8.2 左右,该 pH 值在发光细菌生长适宜的 pH 值范围内^[8].

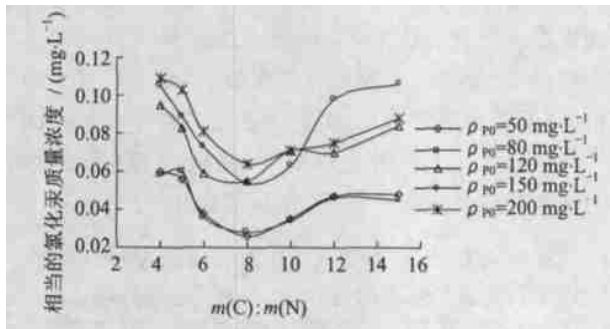


图 1 $m(C) : m(N)$ 与出水毒性的关系

Fig. 1 Relationship between outlet wastewater toxicity and $m(C) : m(N)$

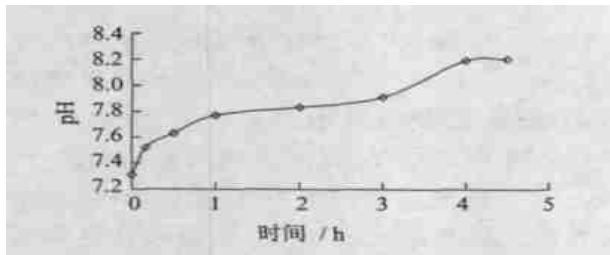


图 2 吡啶反硝化过程中 pH 的变化情况

Fig. 2 pH variation during anoxic degradation of pyridine

2.4 吡啶的降解情况

本试验研究了 $\rho_{P0} = 50, 80, 120, 150, 200 \text{ mg L}^{-1}$ 下吡啶废水的降解情况,结果见图 3. 从图中可以看出,在试验质量浓度下,吡啶的降解基本呈直线下降趋势,其生物降解速率可用零级动力学模型近似表示为

$$- \frac{d\rho_P}{dt} = K\rho_P \tag{1}$$

式中: ρ_P 为吡啶质量浓度, mg L^{-1} ; t 为时间, h ; K 为降解速率常数, h^{-1} ; ρ_P 取 3.2 g L^{-1} .

表 3 为各质量浓度下吡啶降解曲线方程的拟合结果. 从表中可知,在试验质量浓度下吡啶降解的零级速率常数比较接近,为 $0.0101 \sim 0.0143 \text{ h}^{-1}$, 可以认为与质量浓度的大小无关.

表 3 吡啶缺氧降解拟合曲线

$\rho_{P0}/(\text{mg L}^{-1})$	拟合方程	K/h^{-1}	R^2
50	$\rho_P = -36.48 t + 46.48$	0.011 4	0.994 4
80	$\rho_P = -32.32 t + 61.12$	0.010 1	0.925 6
120	$\rho_P = -45.72 t + 113.08$	0.014 3	0.982 9
150	$\rho_P = -36.18 t + 141.14$	0.011 3	0.979 4
200	$\rho_P = -37.52 t + 206.69$	0.011 7	0.986 0

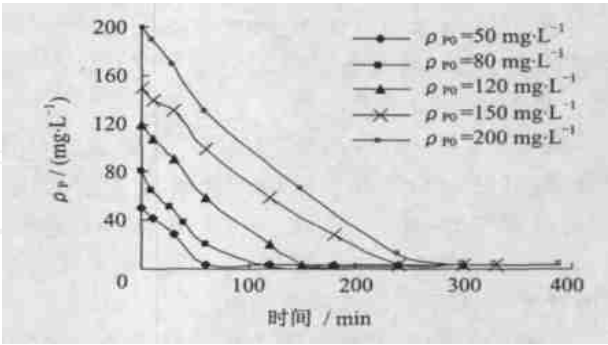


图 3 不同 ρ_{P0} 下吡啶的降解曲线

Fig. 3 Anoxic degradation of pyridine in different initial concentrations

2.5 硝态氮的变化情况

图 4,5 分别为吡啶缺氧降解过程中 $\rho_{\text{NO}_3-\text{N}}$, $\rho_{\text{NO}_2-\text{N}}$ 的变化情况. 比较图 4 和图 3 可知,在吡啶降解的过程中, $\rho_{\text{NO}_3-\text{N}}$ 降解规律与吡啶的降解规律基本相同. 在 $\rho_{\text{NO}_3-\text{N}}$ 基本降为零时, $\rho_{\text{NO}_2-\text{N}}$ 接近于最大;吡啶的进一步降解是通过以 NO_2-N 作为电子受体来完成的.

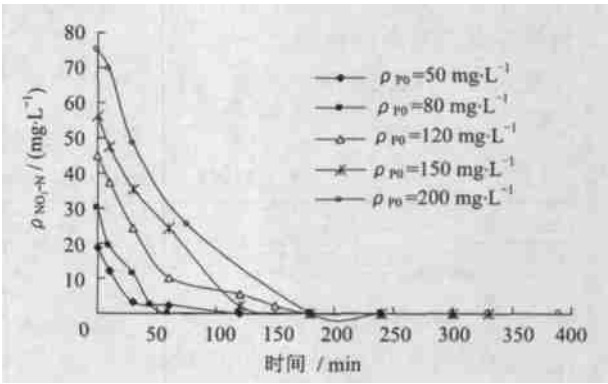


图 4 吡啶降解过程中 $\rho_{\text{NO}_3-\text{N}}$ 的变化情况

Fig. 4 $\rho_{\text{NO}_3-\text{N}}$ variation in anoxic degradation of pyridine

2.6 吡啶废水毒性的变化研究

图 6 为 $m(C) : m(N)$ 适宜条件下, $\rho_{P0} = 50, 80, 120, 150, 200 \text{ mg L}^{-1}$ 时吡啶废水毒性的变化情况. 从图中可以看出,进水的毒性随着 ρ_{P0} 的提高而增大,根据有关工业废水毒性划分标准,在 $\rho_{P0} = 200$

mg L⁻¹时进水毒性为重毒或高毒,在 ρ_{p0} = 50 mg · L⁻¹时进水为低毒。随着反应的进行,在吡啶降解的初始阶段,废水毒性略有上升,可能是由亚硝酸盐的生成造成的;随后毒性持续降低,在吡啶降解完全时(此时溶液中 ρ_{NO₂⁻} 已为零或接近于零),废水毒性降到最低,且不同 ρ_{p0} 下,其最终出水的毒性也基本相同,属基本无毒。从图中还可以看出,不同 ρ_{p0} 的废水,其毒性削减的快慢也不同,ρ_{p0} = 50 mg · L⁻¹时,在 1 h 左右,废水毒性降到基本无毒;ρ_{p0} = 200 mg · L⁻¹时,则要在 5.5 h 左右,废水毒性才能降到基本无毒。

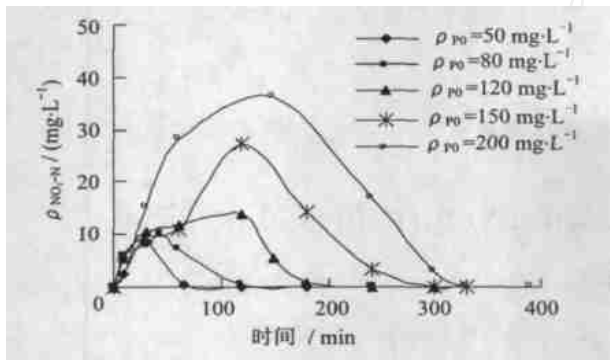


图 5 吡啶降解过程中 ρ_{NO₂-N} 的变化情况

Fig. 5 ρ_{NO₂-N} variation during anoxic degradation of pyridine

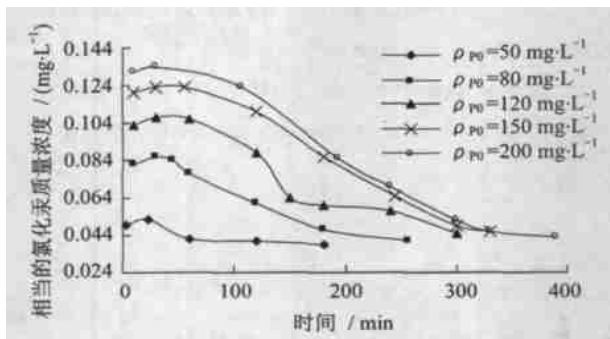


图 6 吡啶降解过程中毒性的变化情况

Fig. 6 Toxicity variation during anoxic degradation of pyridine

3 结论

(1) 在以吡啶为碳源,NaNO₃ 为氮源进行缺氧反硝化降解吡啶的过程中,废水中主要的致毒物质为吡啶和亚硝酸盐,二者的联合作用为相加作用,并且亚硝酸盐对发光细菌的毒性比吡啶的大。

- (2) 在试验质量浓度下吡啶废水对发光细菌毒性削减的最佳 m(C) m(N) 为 8.0 左右。
- (3) 在吡啶降解的初始阶段,亚硝酸盐产生并累积达到极大值,使得废水毒性略有提高;在降解的后阶段,吡啶和亚硝酸盐质量浓度持续降低,废水毒性不断下降直至基本无毒。
- (4) 缺氧反硝化是处理吡啶废水,同时降低其毒性的一种有效方法,吡啶的缺氧降解符合零级动力学规律。

参考文献:

[1] LIU Shui-mei, KUO Cheng-lung. Anaerobic biotransformation of pyridine in estuarine sediments [J]. Chemosphere, 1997, 35 (10): 2255 - 2268.

[2] Jori A, Calamari D, Cataleni F. Ecotoxicological profile of pyridine [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 1983, 7: 251 - 275.

[3] 李咏梅,顾国维,仇雁翎,等. 厌氧酸化在焦化废水脱氮和毒性削减中的作用[J]. 环境科学, 2001, 22(4): 86 - 90.

LI Yong-mei, GU Guo-wei, QIU Yan-ling, et al. Effect of anaerobic acidification treatment on nitrogen removal and toxicity reduction of coke plant wastewater [J]. Environmental Science, 2001, 22(4): 86 - 90.

[4] 李亚新,赵晨红. 紫外分光光度法测定焦化废水的主要污染物[J]. 中国给水排水, 2001, 17(1): 54 - 56.

LI Ya-xin, ZHAO Chen-hong. Ultraviolet spectrophotometric analysis of main pollutants in coke plant wastewater [J]. China Water and Wastewater, 2001, 17(1): 54 - 56.

[5] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

《Water and Wastewater Monitoring and Analysis Method》Edit Committee of Chinese EPA. Water and wastewater monitoring and analysis method[M]. 3rd Edition. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1989.

[6] 顾宗濂,谢思琴,吴留松,等. 用生物发光计测定污染水体生物毒性[J]. 环境科学, 1983, 4(5): 30 - 33.

GU Zong-lian, XIE Si-qin, WU Liu-song, et al. Bioassay of the polluted water body by biophotometric analysis[J]. Environmental Science, 1983, 4(5): 30 - 33.

[7] GB 15193. 3 —1994, 急性毒性试验[S].

GB15193. 3 —1994, Acute toxicity test[S].

[8] 袁东星,邓智毅,樊 敏. 发光菌的流动注射分析体系及其应用[J]. 环境化学, 1997, 16(5): 463 - 469.

YUAN Dong-xing, DENG Yong-zhi, FAN Min. Photobacterium phosphoreum flow injection analysis system and its applications [J]. Environmental Chemistry, 1997, 16(5): 463 - 469.

(编辑:张 弘)