

ATP法测定有机物好氧生物降解性的研究*

孙立新 蒋展鹏 师绍琪

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 通过测定有机物生物降解过程中微生物的能量变化——ATP含量的变化来表征有机物的好氧生物降解性。采用受试物的初始浓度为100 mg/L溶解性有机碳(DOC), 接种生物量为500 mg/L, 试验周期14 d, 取得了较好的试验结果。给出了测试程序, 采用峰值时间、峰高指数、IA指数作为定量评价指标, 从而建立了ATP评价方法, 并对46种有机物和7种废水的好氧生物降解性进行了评价。

关键词 生物降解性, ATP, IA指数, ATP试验。

ATP(Adenosine Triphosphate)是生物体内一种特定的高能磷酸化合物。正常生物体细胞内的ATP含量是相对稳定的。不同环境条件下, 如DO浓度、温度、pH、基质浓度、基质组成和不同的生长期, ATP的含量都会有所变化。但对一种微生物, 在一定环境条件下其ATP含量基本为常量, 它的含量与生物活性之比也相对为常数。因此, ATP作为活性生物量和微生物活性的一种指标, 能够表征生物降解过程中微生物数量的多少和新陈代谢速度的快慢。即可以通过检测生物降解过程中ATP含量的变化来评价有机物的生物降解性。本研究采用的ATP的检测方法是测磷比色法^[1]。

1 试验装置和试验方法

1.1 试验装置

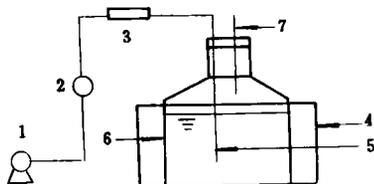


图1 试验装置示意图

1. 空气压缩机 2. 阀门 3. 气体流量计
4. 恒温水箱 5. 曝气管 6. 培养瓶(2L) 7. 排气管

1.2 试验方法

(1) 接种物来源与处理 接种物来自首都

机场二级污水处理厂的活性污泥。取来后空曝12 h, 去除其中剩余的有机物, 测定MLSS。然后按每个培养瓶中500 mg/L MLSS的生物量接种。

(2) 组成 培养液的组成见表1。

表1 培养液的成分

名称	含量(g/L)
硫酸铵 $[(NH_4)_2SO_4]$	0.600
硝酸铵 $[NH_4NO_3]$	0.300
磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)	0.600
磷酸氢二钠 $(Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O)$	4.000
硫酸镁 $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$	0.100
氯化钙 $(CaCl_2 \cdot 2H_2O)$	0.100
微量元素溶液	1(ml/L)

(3) 受试物的初始浓度 本试验选用的受试物的初始浓度为100 mg/L溶解性有机碳(DOC)。

(4) 其它控制条件 水浴温度20℃, 初始pH值 7.5 ± 0.1 , 充分均匀曝气, 试验周期14 d, 隔日取样检测ATP含量。

(5) ATP法测定的样品预处理见文献^[1]。

2 试验结果分析

对46种有机物和7种废水分别进行了生物

* 国家自然科学基金资助项目, 成军同学参加了部分实验工作
收稿日期: 1995-06-22

降解试验，每个试验周期为 14 d。每次试验都包括空白和内源试验，隔日测定受试液中 ATP 的含量，测定结果略。

2.1 受试有机物和废水的生物降解曲线

将试验结果绘成各有机物的生物降解曲线图。限于篇幅，取其中任意 4 幅，如图 2 至 5。

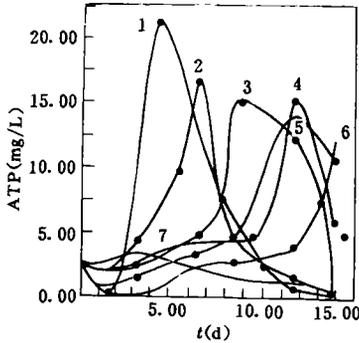


图 2 有机物生物降解曲线

- 1. 三乙醇胺 2. 丙胺 3. 苯胺 4. 乙二胺
- 5. 二甲胺 6. 三甲胺 7. 内源

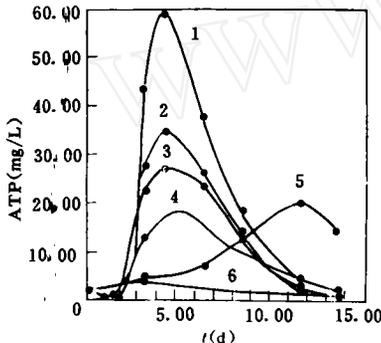


图 3 有机物生物降解曲线

- 1. 葡萄糖 2. 苯酚 3. 甲醛
- 4. 戊二醛 5. 吡啶 6. 内源

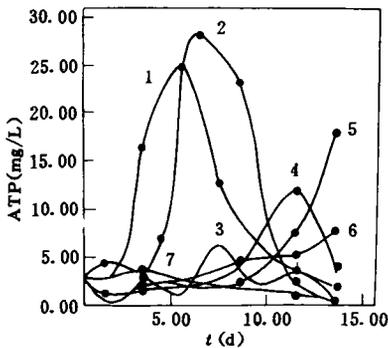


图 4 有机物生物降解曲线

- 1. 环氧氯丙烷 2. 丙酮 3. 邻氯苯酚
- 4. H 酸 5. 吐氏酸 6. J 酸 7. 内源

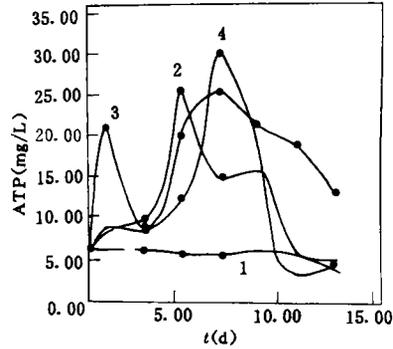


图 5 有机物生物降解曲线

- 1. 内源 2. 生活污水
- 3. 豆制品废水 4. 印染废水

2.2 定性评价结果

根据以上各有机物和废水的生物降解曲线，有机物的生物降解可以分为 5 种类型，每种降解类型有其典型的降解曲线，如图 6 所示。

(1) 对于 A 类型的生物降解，受试物的降解速度很快，在较短时间内 ATP 达到峰值，微生物降解这类受试物几乎没有遇到什么阻力，降解的程度也较为彻底，很少生成中间产物。这一类型的有机物和废水基本上属于易降解有机物。属于 A 类的有机物有：丁酸，丙酸，乙酸，丁醇，丙醇，乙二醇，葡萄糖，苯酚，甲醛，环氧氯丙烷，丙酮，对氯苯酚，苯，二甲苯，生活污水，4,4'-二羟基二苯基丙烷。

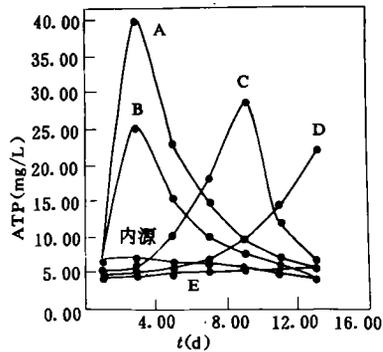


图 6 有机物的典型生物降解曲线

(2) 对于 B 类型的生物降解，ATP 在降解过程中也很快达到峰值，但因为该类有机物化学惰性较强，有一定的生物降解阻力，因此峰值比 A 类为低，降解程度不够彻底，生成了中间产物。B 类有机物和废水介于易降解与可降解之间。属于这一类型的有机物和废水有：异

丙醇, 丙三醇, 三乙醇胺, 丙胺, 甲醛, 戊二醇, 苯胺, 对硝基苯酚, 对硝基苯胺, 间苯二胺, 吡咯啉二硫氨基甲酸胺, 制药废水。

(3) 对 C 类型的生物降解由于受试物有一定毒性, 对微生物有抑制作用, 故在初期降解速度缓慢, ATP 曲线平缓。经一定时间驯化, 出现降解该类受试物的优势菌群后, 就可解除抑制, 迅速降解。C 类型有机物大部分为可降解物, 也有难降解的。属于这一类型的有机物和废水有: 乙醇, 叔丁醇, 乙二胺, 二甲胺, 吡啶, 对溴苯酚, 对氨基苯酚, 邻甲酚, 邻苯二酚, 邻硝基苯胺, 邻苯二甲酸, 对氨基苯磺酸, 甲苯, 吡啶, 4-氨基安替比林, 豆制品废水, 印染废水。

(4) 对于 D 类型的生物降解过程, 受试物本身结构较稳定, 生物降解阻力大, 或者具有很强的生物毒性, 微生物受到较强的抑制作用, 因此 ATP 曲线较平缓, 在受试期限内, 虽开始降解, 但速度缓慢, 没能达到峰值, D 类型有机物和废水基本是难降解的, 属于这一类型的有机物和废水有: 1-(2-吡啶偶氮)2-萘酚, 三甲胺, 邻硝基苯酚, 间苯二胺, 六氯代苯。

(5) 对于 E 类型的生物降解, 受试物毒性极强, 生物降解的阻力极大, 在受试期(14 d)内几乎没有降解发生。该类型有机物和废水是难降解或极难降解的, 属于这一类型的有机物和废水有: 邻氯苯酚, H 酸废母液, 吐氏酸废母液, J 酸废母液。

2.3 定量评价

2.3.1 定量评价指标的选择

(1) 峰值时间和峰值高度 峰值出现时间直接表征了有机物降解速率的大小。峰值出现时间越早, 有机物降解速率越大, 有机物也就越容易被生物降解; 另一方面, 即使峰值出现时间相同, 峰高不同, 有机物的生物降解性也不相同。峰值的高低反映了微生物代谢活性的强弱, 同样也反映了有机物对微生物的抑制作用。这种抑制作用来自于有机物结构本身的惰性或稳定性, 即有机物降解越彻底, 峰值越高, 而有机物降解程度低, 则表明有可能产生了大

量中间产物。

(2) 峰高指数 考虑到峰高是一个绝对量, 对于不同的微生物源, 同样的有机物的 ATP 曲线的峰高也不会相同, 为了保证 ATP 法的评价结果具有可比性, 因此采用一个相对量——峰高指数。即用有机物 ATP 曲线的峰高除以内源 ATP 曲线的峰高, 来表征有机物的降解深度。这样就可以用峰值时间和峰高指数 2 个指标来表征有机物的生物降解性能。根据实验结果和有关文献^[3, 4], 确定 ATP 法评价有机物生物降解性的判定标准如表 2。

表 2 ATP 法评价有机物生物降解性的标准

峰高指数	峰值出现时间(d)		
	1—5	7—11	>13
>8.0	易降解	可降解	
3.0—8.0	可降解	可降解	难降解
<3.0		难降解	难降解

(3) 生物降解性能综合指数 IA 从上面的分析可知, 有机物的生物降解性能与峰高指数成正比, 与峰值时间成反比, 即峰值时间越小, 降解性能越好, 而峰高指数越大, 降解性能越好。因此, 在 ATP 法中, 可以采用一个综合指标 IA 来表征有机物的生物降解性能。

$$IA = (\text{峰高指数} / \text{峰值时间}) \times 100$$

判别标准见表 3。

表 3 ATP 法综合判别标准

IA 指数	IA>150	50<IA<150	IA<50
生物降解性能	易降解	可降解	难降解

2.3.2 定量评价结果

评价结果见表 4、表 5。

3 结论

(1) ATP 法的实验程序的建立, 从微生物的角度为有机物生物降解性能的研究提供了新的途径。

(2) 在 ATP 法中, DOC 的初始浓度为 100 mg/L, 活性污泥接种量 500 mg/L, 反应温度 20℃, 反应时间 14 d, 测试结果较满意。

表 4 受试有机物生物降解性能 ATP 法评价结果

有机物名称	峰值时间	峰高指数	IA	评价结果
丁酸	4	16.4	410	易降解
丙酸	4	11.9	298	易降解
乙酸	5	11.2	224	易降解
丁醇	6	12.2	203	易降解
丙醇	6	9.4	157	易降解
乙醇	7	8.9	127	可降解
异丙醇	6	7.4	123	可降解
乙二醇	6	8.5	141	可降解
丙三醇	6	5.0	83	可降解
叔丁醇	11	4.3	39	难降解
丙胺	6	4.6	77	可降解
乙二醇	11	4.3	39	难降解
苯胺	8	4.3	54	可降解
三乙醇胺	6	3.5	58	可降解
三甲胺	11	3.9	35	难降解
葡萄糖	4	16.4	410	易降解
苯酚	4	9.6	240	易降解
戊二醛	5	5.1	102	可降解
甲醛	4	7.5	188	易降解
丙酮	6	7.8	130	可降解
环氧氯丙烷	5	6.9	138	可降解
吡啶	11	5.6	50	难降解
对氯苯酚	3	4.48	149	可降解
对溴苯酚	9	3.80	42	难降解
对氨基苯酚	9	6.51	72	可降解
邻硝基苯酚	13	3.25	25	难降解
对硝基苯酚	3	2.16	72	可降解
邻甲酚	5	2.70	54	可降解
邻苯二酚	7	3.92	56	可降解
对硝基苯胺	5	3.0	60	可降解
邻硝基苯胺	9	2.1	23	难降解
间苯二胺	13	3.1	24	难降解
邻氯苯酚	7	0.87	12	难降解
苯胺	5	2.11	42	难降解
邻苯二甲酸	11	2.01	18	难降解
对氨基苯磺酸	11	3.93	36	难降解
六氯代苯	13	5.17	40	难降解
苯	5	3.20	64	可降解
甲苯	9	2.48	28	难降解
二甲苯	5	2.57	51	可降解
吡啶	7	2.39	34	难降解
1-(2-吡啶偶氮)				
2-萘酚	7	1.86	27	难降解
吡咯啉二硫代				
氨基甲酸铵	13	1.75	13	难降解
4-氨基安				
替比林	7	3.41	49	难降解
4, 4'-二羟基				
二苯基丙烷	3	3.03	101	可降解

表 5 受试废水生物降解性 ATP 法评价结果

废水名称	峰值时间	峰高指数	IA	评价结果
生活污水	5	4.09	82	可降解
豆制品废水	7	4.10	59	可降解
印染废水	7	4.80	68	可降解
制药废水	7	2.77	40	难降解
H 酸废母液	13	0.86	6	难降解
吐氏酸废母液	13	0.85	6	难降解
J 酸废母液	13	0.83	6	难降解

(3) 峰值时间和峰高指数 2 个特性常数分别表达有机物生物降解的速度和深度, 能更全面地反映了生物降解的全过程。

(4) 综合指数 IA 将峰值时间和峰高指数综合为一, 使定量评价和比较有机物的生物降解性的大小更为方便和精确。

(5) 根据 IA 指数的大小, 可以把有机物按生物降解的难易程度分为 3 类: $IA > 150$ 为易降解的有机物, $150 \geq IA \geq 50$ 为可降解的有机物, $IA < 50$ 为难降解的有机物。

(6) ATP 测试法与其它测试方法相比, 更能反映有机物生物降解的本质, 且具有测试手段简单, 评价指标全面的优点。

(7) 由于选用的为开放式连续曝气的生物试验体系, 被试化合物中有一些化合物挥发性很强, 在曝气过程中挥发给试验结果带来一定的误差, 但因为实际的好氧生物处理工艺(如曝气池、生物滤池等)基本为开放的, 故所建立的评价方法仍大致与实际情况相符。

参 考 文 献

- 1 俞毓馨. 环境工程生物检验手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 178
- 2 吕林. 环境工程科研论文汇编. 北京: 清华大学出版社, 1984: 221
- 3 Pavel Pitter. Biodegradability of Organic Substances in the aquatic Environment. U. S. A. : CRC Press, 1990
- 4 王菊思. 环境化学, 1993, 12(3): 161

A Study on the Biodegradation of Organic Substances by ATP Test. Sun Lixin et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 1-4

In this paper, the aerobic biodegradation of organic substances is characterized by the determination of the energy change, ATP content in microbial cells during the biodegradation. A satisfactory result was obtained under the following conditions: the initial concentration of the tested substance is 100 mg/L (as DOC), the amount of the inoculum in the biological medium is 500 mg/L (as MLSS), and the duration of test time is 14 days. The evaluating system (peak time, peak height index and IA index) is proposed to assess the biodegradability of 40 organic substances and 7 wastewater.

Key words: biodegradation, ATP, ATP test, IA index.

Effect of Salinity and Water Pressure on Adsorption of Toxic Organic Chemicals on Separated Submarine Sediment. Quan Xie et al. (Dalian Univ. of Technology, Dalian 116012); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 5-9

The organic and inorganic components of the submarine sediment from Dalian Bay were separated with a sequential chemical separation procedure. The adsorption of several toxic organic chemicals (TOCs) on the separated sediment samples and the effect of salinity and water pressure on the adsorptions were investigated. The conclusions were made as follows: (1) The adsorption capacity of organic components on the sediment increased as the salinity of water increased, but reduced for inorganic components. The relationships could be described with linear equations. (2) The adsorption capacity of both organic and inorganic components increased as the water pressure increased. The relationships could be described with exponential equations.

Key words: salinity, water pressure, submarine sediment, toxic organic chemicals.

The Influence of Diffusive Processes on Overlying Waters at the Sediment-water Interface of Lake Lugu. Wu Fengchang and Wan Guojiang (State Key Lab. of Environ. Geochem., Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 10-12

Through the study on Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- and pH profiles of water column and porewater of Lake Lugu, Yunnan, a half-close and deep lake, it was found that Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and HCO_3^- in the sediments could diffuse to overlying water and their diffusive flux and their influence extent on overlying water could be quantitatively estimated. At also indicates that the interreactions between sediment and water play a significant role in controlling basic chemical composition of some lakes.

Key words: diffusive processes, sediment-water interface, Lake Lugu.

The Experimental Study on Decolorization of Dye Wastewater with Pulse Corona Discharge. Li Shengli et

al. (Environment Center of Science and Technology, HUST 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 13-15

A new method to decolor dye wastewater with pulse corona discharge has been developed. Nonequilibrium plasma produced by high voltage pulse discharge contacts with dye wastewater and decolorization of dye wastewater can be achieved quickly. The results showed that the decolorization rate can be reached more than 95% by treating wastewater for 40 s at pulse peak voltage of 38 kV and there is influence, of pH value on decolorization rate. When pulse peak voltage is lower, the influences of pH value on decolorization rate are appeared. The decolorization rate of neutral dye wastewater is only reached about 40%-50% after treating for 40 s. However, the decolorization rate can be reached more than 80% at $\text{pH} < 4$ or > 7 . The experimental results of adding NaCl or Na_2SO_4 into dye wastewater have showed that Cl^- is able to decrease decolorization and SO_4^{2-} just opposite.

Key words: dye wastewater, decolorization, pulse corona discharge, pulse peak voltage.

Study on the Leaching Experiments of Minor and Trace Elements in Coal and Its Burnt Products. Wang Yunqian et al. (Beijing Graduate School, China Univer. of Mining and Technology, Beijing 100083); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 16-18

The comparative leaching experiments of coal (C), ashing ash (AA), fly ash (FA) and bottom ash (BA) have been carried out under different pH conditions. The leaching behaviour of As, Zn, Pb, Ni and Sr have been investigated in detail. The results have shown that the pH values of solution, leaching time, and particularly, the properties and species of the elements existed have heavily influenced on the leaching behaviour of elements. Among the 5 elements analysed, the leaching ability of Sr is strong, Pb and As strong to middle, Ni middle and Zn weak.

Key words: coal and its burnt products, minor and trace elements, leaching experiments.

A Study on Adsorption, Desorption and Biodegradation of Pentachlorophenol by Anaerobic Granular Sludge. Shen Dongsheng et al. (Dept. of Environ. Science, Zhejiang Agricultural Univ., Hangzhou, 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 20-23

PCP degrading anaerobic sludge granules may be developed in upflow anaerobic digestion reactors (UAD) seeded with sludges acclimated to chlorophenols, the reactors are able to remove more than 99.5% of PCP in a synthetic wastewater at the concentration of 170 to 180 mg/L, volumetric loading rate up to 200 to 220 mg/(L·d), and hydraulic retention time of 20 to 22 hours. Biosorption and desorption isotherms of pentachlorophenol were determined, and the data were fitted to Freundlich equation. However, it was found that the biosorption of PCP was partly irreversible, and the Freundlich models with empirical constants determined from this study can quite well describe the partition behavior of pentachlorophenol in anaerobic upflow digestion reactor. It was demonstrated