

含沙水体污染物生物降解反应动力学研究

黄文典, 李 嘉, 邓 云

(四川大学水力学与山区河流开发保护国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 以含多组分的生活污水为模拟污染物, 通过实验方法对含沙水体中污染物生物降解规律进行了研究, 得出了污染物生物降解速率常数与含沙量的关系式。研究表明: (1) 低浓度污染物在含沙水体中的生物降解过程符合一级反应动力学过程; (2) 对同一粒径组泥沙而言, 含沙量越大, 污染物生物降解速度越快。即泥沙的存在促进了污染物的降解; (3) 污染物生物降解速率常数随着含沙量的增大而增大, 两者存在非线性的函数关系。含沙量增大到一定值时, 降解速率常数趋于最大值。

关 键 词: 含沙水体; 污染物; 生物降解; 反应动力学

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6791(2008)05-0635-05

中国河流的含沙量普遍较高, 全球多年平均输沙量超过 1 亿 t 的河流有 25 条, 中国就占 9 条, 多年平均输沙量超过 0.1 亿 t 的河流更是高达 115 条^[1]。由于河流泥沙特别是细颗粒的泥沙具有很大的比表面积, 与水体中污染物接触时, 二者在界面处会发生复杂的界面效应, 使得整个体系的物理、化学特性与不含沙水体相比有很大差异, 体系中污染物降解规律也有所不同。目前, 泥沙对环境的影响引起了相关人员的关注, 泥沙环境学也成为许多研究者关注的热点, 它是一门涉及泥沙运动力学、水力学、环境化学、物理化学、地球物理化学等多个学科和流域的交叉学科。有学者将泥沙研究与环境学科的交叉列为近期泥沙研究最为活跃的领域, 为泥沙研究的发展趋势之一^[2,3]。

目前, 泥沙对污染物降解影响的研究, 国内外研究者们已开展了一部分工作。Greer 等^[4]采用纯菌种在土壤中对 2、4 二氯苯氧乙酸降解研究表明, 土壤有机质含量高, 则降解速率低; 反之, 降解速率高。Yuan 等^[5]研究了在好氧条件下河流泥沙对壬基苯酚的生物降解作用的影响, 结果表明, 其完全降解所需时间比在不含沙水体中的完全降解时间要短得多。Hirano 等^[6]研究了杀虫剂和六氯苯在日本 Saitama 省采集的 3 个泥沙样品中的生物降解过程, 发现有机质含量高的泥样中污染物降解速率较大。另外, 王宏等^[7]还研究了颗粒物存在状态下邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的生物降解过程, 结果表明 DBP 的降解速率随着颗粒物浓度的增加而增加。夏星辉等^[8]采用实验方法, 研究了黄河水体颗粒物对石油类污染物的生物降解规律, 研究表明水体颗粒物的存在显著影响石油类污染物的生物降解过程, 在降解的不同阶段表现出不同的影响效果。

由于含沙水体中污染物的生物降解规律非常复杂, 已有成果的研究对象主要为水体中存在的部分人工合成有机物、石油类污染物或单一组分污染物, 而排入天然水体的污染物源中所含的污染物成分非常复杂。他们关心的是污染物本身的生物降解过程, 而对水体中泥沙特征 (如含沙量、泥沙粒径等) 等对污染物降解影响的定量研究还不多见。此外, 他们大多采用测定体系中液相和固相污染物的浓度变化来反映其降解。本研究选择利用体系中溶解氧 (DO) 的变化来反映污染物的降解过程, 以天然水体中普遍存在的含多组分的混合污染物为模拟污染物, 以在水体中空间分布广、与污染物接触面大的细颗粒泥沙为实验材料, 通过对含沙水体污染物降解过程的研究, 得出含沙水体污染物生物降解规律。研究成果有助于含沙水体污染物降解和输运数学模型参数的确定, 为水污染控制决策提供科学依据。

收稿日期: 2007-08-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 资助项目 (2003CB415204)

作者简介: 黄文典 (1977-), 男, 福建安溪人, 助理研究员, 博士, 主要从事环境水力学、泥沙环境学研究。

E-mail: ddhwd@163.com

1 实验材料与方法

1.1 模拟污染物

模拟污染物为生活污水, 取样地点为重庆市江北区渝澳大桥下嘉陵江上游 200 m 左右的董家溪生活污水排污口。污水经 8 μm 微孔滤膜过滤, 去除颗粒较大的悬浮物, 并保证大部分的微生物能通过滤膜。水样在冰箱中低温保存备用, 每组实验采用同批次的生活污水。

1.2 实验用沙制备

实验用沙取自长江上游朱沱、寸滩、清溪场和万州 4 个断面。将取回的泥沙充分混合, 用蒸馏水浸泡 30 d 以上, 浸泡期间经常换水并搅动, 尽量去除泥沙表面上的耗氧有机物, 减小它们对实验的影响。然后用湿分法分离出粒径小于 0.008 mm 和 0.02 mm 的两组泥沙, 在烘箱中 40 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 放在干燥器中低温保存备用。

1.3 实验方法

(1) 实验用水制备 在大多数天然水体中, 污染物浓度较低, 而生活污水中的污染物浓度一般较高, 二者差别很大, 因此对生活污水按一定稀释比进行稀释, 制备得到实验用水。稀释比根据国家标准《水质五日生化需氧量的测定稀释与接种法》(GB/T 7488-1987) 确定。实验水样放置一段时间进行驯化。两个粒径组泥沙的试验采用的试验用水分别为两个不同批次的生活污水制备得到。

(2) 含沙实验水样制备 准备 4 组带有磨口玻璃塞、且具有供水封用的钟形口的培养瓶。采用虹吸法将经驯化的实验用水充满每个培养瓶, 加入适量实验用沙, 配制成含沙量分别为 0、0.5、1.0 和 1.5 kg/m^3 的实验水样。

(3) 实验条件 将实验水样放入恒温振荡箱, 恒温箱设定温度 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$, 振荡速度 170 r/min。实验过程中注意观察实验水样培养瓶水封状况, 防止空气进入培养瓶, 影响实验结果。

(4) 水样分析 采用 BOD 衰减法, 它是利用 DO 的变化来反映污染物降解过程的方法。DO 测定采用国家标准《水质溶解氧(DO)的测定电化学探头法》(GB/T 11913-1989)。准备好实验水样后, 立即取 4 组水样各 1 个, 测定水样的 DO 浓度, 作为起始浓度。以后间隔一定时间取 1 次样, 测定相应时刻水样的 DO 浓度。

1.4 含沙清洁水体系 DO 变化过程实验

有研究认为, 造成含沙水体耗氧水质指标监测值比澄清水样高的原因之一, 是泥沙上吸附有机质^[9]。本研究实验用沙经长时间浸泡、清洗, 对实验结果的影响应该是很小的。另外, 本研究采用体系中 DO 的变化来反映污染物的降解过程, 为考察泥沙的吸附作用对水沙体系 DO 变化的影响, 本研究设计了含沙清洁水体系中 DO 变化过程实验。实验方法与含沙和污染物体系降解实验类似, 实验用沙采用同一批次。二者的主要区别在于本实验用蒸馏水作为实验用水。

1.5 结果分析方法

已有的研究成果表明^[10, 11]: 当水体中的污染物浓度较低时, 且微生物已适应体系条件下, 微生物的代谢动力学方程属于基质依赖模型, 可以把生物降解动力学反应过程看作是一级反应过程, 其反应动力学方程可以描述为

$$\frac{dL}{dt} = -k_1^{(1)}L \quad (1)$$

式中 L 为污染物浓度, mg/L ; t 为反应时间, d ; $k_1^{(1)}$ 为生物降解一级反应速率常数, d^{-1} 。

考虑泥沙影响, 假设由于泥沙引起的污染物降解速率也与水体中的污染物浓度成正比, 引入含沙水体污染物生物降解速率常数 k_1' , 则其生物降解动力学方程为

$$\frac{dL}{dt} = -k_1' L \quad (2)$$

假设体系中污染物的初始浓度为 L_0 , 则其解析解为

$$L = L_0 \exp(-k_1' t) \tag{3}$$

对不存在复氧的封闭体系，降解消耗的 DO 等于有机物污染物的降解量。假设体系中 DO 的初始浓度为 C_0 ， t 时刻的 DO 浓度为 C ，则 $\Delta L = \Delta C = C_0 - C = L_0 - L$ ，则式(3)可改写为

$$C = C_0 - L_0 \exp(-k_1' t) \tag{4}$$

上式即为不存在复氧的封闭体系中 DO 浓度随时间变化的表达式。

2 结果分析和讨论

2.1 清洁水体系实验结果分析

含沙清洁水体系 DO 变化实验进行了 4.5 d，实验结果如图 1 所示。

从结果看，对不同的含沙量，实验水样的 DO 值在整个测试过程的变化都很小。可以认为本研究的实验用沙在清洁水体系中几乎不会改变 DO 的浓度，泥沙上可能残留的有机质、泥沙的吸附作用等因素不会影响实验结果的精度。

2.2 结果分析

由于每组实验水样的配制采用同一批次的实验用水，因此每个实验水样初始时刻的污染物浓度 L_0 和 DO 浓度 C_0 相等。利用式(4)对实验结果进行拟合分析，得出各水样污染物生物降解速率常数，结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，利用一级反应动力学方程对实验数据进行拟合的 r^2 均达到 0.9 以上，说明含低浓度污染物的含沙水体污染物生物降解过程与不含沙水体污染物降解过程一样，可以看作是一级反应动力学过程。

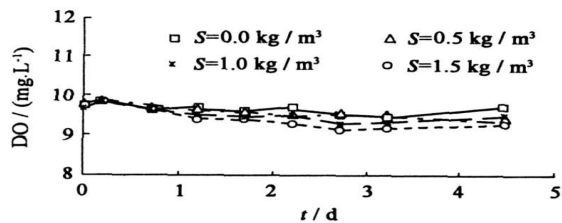


图 1 含沙清洁水体系 DO 变化过程

Fig 1 Variation process of DO in clean water with sediment

表 1 实验水样污染物生物降解速率常数分析结果

Table 1 Analyzed results of the biodegradation rate constants			
泥沙粒径/mm	含沙量 $S / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	k_1' / d^{-1}	r^2
$D \leq 0.008$	0	0.252	0.98
	0.5	0.265	0.99
	1.0	0.312	0.99
	1.5	0.375	0.99
$D \leq 0.020$	0	0.165	0.90
	0.5	0.194	0.96
	1.0	0.275	0.98
	1.5	0.343	0.97

图 2 和图 3 分别为含不同粒径组泥沙的实验水样 DO 变化过程图。从图 2、图 3 可以看出，对同一粒径组泥沙而言，水体中的含沙量越大，体系中 DO 消耗的速度越快，污染物生物降解速度越快，即泥沙对污染物的生物降解具有促进作用。

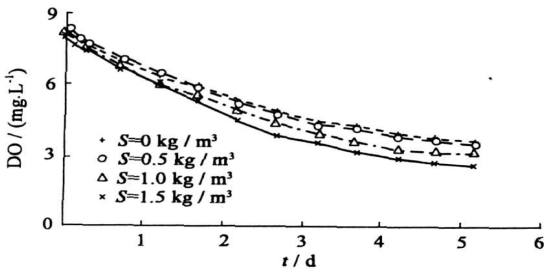


图 2 实验水样 DO 变化过程($D \leq 0.008 \text{ mm}$)

Fig.2 Variation of DO with time ($D \leq 0.008 \text{ mm}$)

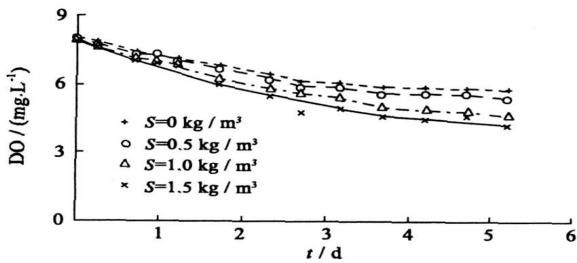


图 3 实验水样 DO 变化过程($D \leq 0.020 \text{ mm}$)

Fig 3 Variation of DO with time ($D \leq 0.020 \text{ mm}$)

将表 1 中的拟合结果点绘于同一坐标系, 建立水体污染物一级反应速率常数 k'_1 与含沙量 S 的关系曲线, 如图 4 所示。

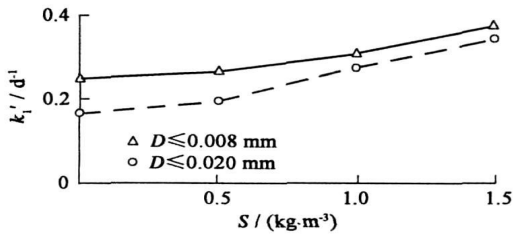


图 4 降解速率常数与含沙量关系

Fig. 4 Relationship between biodegradation rate constants and sediment concentration

由表 1 和图 4 可以看出, 水体污染物生物降解速率常数与含沙量存在非线性增长的函数关系, 水体中含沙量越大, 污染物生物降解速率常数也越大。当含沙量增大到一定值时, 降解速率常数也趋于一定值。此外, 泥沙的粒径越小, 其生物降解速率常数反而越大, 这是由于泥沙颗粒越小, 其比表面越大, 它能吸附更多的降解微生物量, 促进了降解微生物的活性。

由图 4 可以得出降解速率常数与含沙量的关系表达式如下:

对粒径小于 0.008 mm 泥沙

$$k'_1 = f(S) = 0.251 + 0.127S^{2.5} - 0.067S^3 \quad (5)$$

对粒径小于 0.02 mm 泥沙

$$k'_1 = f(S) = 0.165 + 0.311S^{2.5} - 0.201S^3 \quad (6)$$

可见, 含沙水体污染物生物降解速率常数与含沙量之间存在非线性的函数关系。二者关系的通用表达式为

$$k'_1 = f(S) = a + bS^{2.5} - cS^3 \quad (7)$$

式中 a 、 b 、 c 为参数。

由此, 含沙水体污染物生物降解反应动力学方程可写为

$$\frac{dL}{dt} = - (a + bS^{2.5} - cS^3) L \quad (8)$$

3 结 论

本研究以含多组分的生活污水为模拟污染物, 以在水体中垂向空间分布广、输送量较大、与污染物接触面大的细颗粒泥沙为实验材料, 研究了含沙水体污染物生物降解反应动力学规律, 得出了含沙水体污染物生物降解速率常数与含沙量的关系式。得出了一些基本结论:

- (1) 含沙水体污染物生物降解过程与不含沙水体污染物降解过程一样, 均可看作是一级反应动力学过程;
- (2) 对含相同粒径泥沙的水体, 含沙量越大, 污染物生物降解速率也越快, 即泥沙对污染物的生物降解具有促进作用;
- (3) 水体污染物降解速率常数与含沙量存在非线性的函数关系。当含沙量增大到一定数值时, 降解速率常数也趋于一最大值。

参考文献:

- [1] 刑大伟, 张玉芳, 栗晓玲, 等. 中国多沙性河流的洪水灾害及其防御对策[J]. 西北水资源与水工程, 1998, 9(2): 1-8. (XING Da wei, ZHANG Yufang, SU Xiaoling, et al. Flood disaster and prevention strategy of heavily silt carrying river in China[J]. Water Resource & Water Engineering, 1998, 9(2): 1-8. (in Chinese))
- [2] 王兆印. 泥沙研究的发展趋势和新课题[J]. 地理学报, 1998, 53(3): 245-255. (WANG Zhao yin. Outlook for sediment research[J]. Acta Geographica Sinica, 1998, 53(3): 245-255. (in Chinese))
- [3] 王光谦. 中国泥沙研究述评[J]. 水科学进展, 1999, 10(3): 227-233. (WANG Guangqian. A review of sediment research in China [J]. Advances in Water Science, 1999, 10(3): 227-233. (in Chinese))
- [4] GREER L E, SHELTON D R. Effect of inoculant strain and organic matter content on kinetics of 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid degradation in soil[J]. Appl and Environ Microbiol, 1992, 58(5): 1459-1465.
- [5] YUAN S Y, YU C H, CHANG B V. Biodegradation of nonylphenol in river sediment[J]. Environmental Pollution, 2004, 127(3): 425-430.

- [6] HIRANO T, ISHIDA T, OH K, *et al.* Biodegradation of chlordane and hexachlorobenzenes in river sediment[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 428– 434.
- [7] 王 宏, 叶常明. 邻苯二甲酸二丁酯在天然水中的生物降解及其颗粒物界面效应[J]. *环境科学学报*, 1995, 15(4): 393– 398. (WANG Hong, YE Chang ming Biodegradation and interfacial effects of dibutyl phthalate in natural water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15(4): 393– 398 (in Chinese))
- [8] 夏星辉, 周劲松, 余 晖, 等. 黄河水体颗粒物对石油类污染物生物降解模拟实验研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 103– 106. (XIA Xing hui, ZHOU Jir song, YU Hui, *et al.* Effect of particulates on the biodegradation of petroleum contaminants in natural waters of the Yellow River under laboratory conditions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 25(1): 103– 106 (in Chinese))
- [9] 陈静生, 何大伟, 张 宇. 黄河水的 COD 值能够真实反映其污染状况吗? [J]. *环境化学*, 2003, 22(6): 611– 614. (CHEN Jing sheng, HE Da wei, ZHANG Yu. Is COD a suitable parameter to evaluate the water pollution in the Yellow River? [J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(6): 611– 614. (in Chinese))
- [10] 金志刚, 张 彤, 朱怀兰. 污染物生物降解[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1997. (JIN Zhi gang, ZHANG Tong, ZHU Hua lan, *et al.* Biodegradation of pollutants[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 1997. (in Chinese))
- [11] 袁 星, 郎佩珍. 硝基苯在江水中生物降解动力学模拟研究[J]. *环境化学*, 1991, 10(6): 24– 30. (YUAN Xing, LANG Pei zhen. Simulation study on biodegradation kinetics of nitrobenzene in river water[J]. *Environmental Chemistry*, 1991, 10(6): 24– 30. (in Chinese))

Biodegradation reaction kinetics of pollutants in water body with sediment^{*}

HUANG Wen dian, LI Jia, DENG Yun

(State Key Lab. of Hydraulics and Mountain River Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this paper, the domestic wastewater, a multi-component mixture, is used as the simulated pollutants, and two groups of fine sediment with different size as the experiment materials. Some experiments are conducted to study the biodegradation reaction kinetics of pollutants in water with sediment. and the expression between the biodegradation rate constants and sediment concentration is established. The analysis of experiment results show that: ①the biodegradation process of low concentration pollutants in water with sediment can be expressed by one-order reaction kinetics, ②in the water with the same group sediment, the greater sediment concentration is, the faster the pollutants are biodegraded, which means that sediment accelerates the biodegradation of the pollutants, and ③the biodegradation rate constant increases and reaches the maximum with increasing sediment concentration, and there is a nonlinear function between them.

Key words: water body with sediment; pollutants; biodegradation; reaction kinetics

^{*} The study is financially supported by the National Basic Research Program of China (No. 2003CB415204).