

# 七种萘有机化合物对活性污泥的抑制作用

许昭怡 张全兴 陈金龙 王连生 杨 共<sup>1)</sup>

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境科学与工程系, 南京, 210093)

## 摘 要

本文依据呼吸法测定的微生物耗氧速率, 研究了七种萘有机化合物对活性污泥的抑制作用, 建立了微生物相对呼吸速率与抑制物浓度之间的定量方程, 据此方程计算了七种化合物在废水生物处理系统中的建议最高可容许浓度以及对微生物呼吸的半抑制浓度  $EC_{50}$ , 并得到了  $EC_{50}$  与正辛醇-水分配系数  $\lg K_{ow}$  之间的线性回归方程.

关键词: 萘系列有机化合物, 活性污泥, 抑制, 呼吸法.

呼吸法是研究污泥抑制的一种快速有效的方法<sup>[1-3]</sup>, 其原理是活性污泥中的微生物在氧化降解废水中的有机物时, 需要消耗氧气同时放出二氧化碳, 亦即微生物的“呼吸”. 通过测定微生物的耗氧速率, 可以考察污泥的活性. 如果体系中加入被测试化合物后耗氧速率降低, 则表明微生物的活性降低; 如果耗氧速率降低至零, 则微生物的呼吸完全被抑制, 不能对废水起到氧化分解作用.

本文用 Rank Cell 呼吸仪研究了 1-萘胺、2-萘酚、2-萘磺酸、吐氏酸 (2-氨基-1-萘磺酸)、5-氨基-1-萘酚、1-氨基-4-氯萘和 7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸等对于处理城市污水的污泥活性的抑制作用, 测定了不同浓度的萘有机化合物溶液对于微生物呼吸的抑制数据. 将呼吸曲线分别以指数关系和线性关系拟合, 建立了微生物相对呼吸速率与抑制物浓度之间的定量方程, 并据此方程计算了抑制物的建议最高可容许浓度. 为比较和阐明不同化合物的抑制能力, 根据拟合得到的方程分别计算了七种萘有机化合物对微生物呼吸的半抑制浓度  $EC_{50}$ , 并将此浓度与  $\lg K_{ow}$  进行拟合, 得到了较好的线性关系.

## 1 实验部分

### 1.1 试验材料与仪器

实验所用试剂的纯度分别为 1-萘胺 99%, 2-萘酚 99%, 2-萘磺酸钠 90%, 2-氨基-1-萘磺酸 98%, 5-氨基-1-萘酚 97%, 1-氨基-4-氯萘 98% 和 7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸 97%.

Rank Cell 呼吸仪由 Rank Brothers 公司制造.

活性污泥取自英国水研究中心中试厂, 固体悬浮物 (SS) 的浓度约 1500—2000  $mg \cdot l^{-1}$ . 将污泥静置, 沉降, 倾去部分上清液, 使其 SS 增加到 4000  $mg \cdot l^{-1}$ , 曝气备用.

1) 现在英国水研究中心.

## 1.2 模拟城市污水和萘系列有机化合物储备液的配制

将 16g 胨、11g 肉类提取物、3g 尿素、0.7g 氯化钠、0.4g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.2g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 2.8g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  溶解于 1L 水中，即得到 100 倍的模拟污水储备液。保存在冰箱中，用时稀释。

七种萘有机化合物配置成  $1000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  的储备液。溶解度低的化合物可滴加稀硫酸或氢氧化钠溶液助溶。

## 1.3 呼吸法测定活性污泥中微生物的耗氧速率<sup>[4]</sup>

取 100ml 固体悬浮物浓度约为  $4000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  的活性污泥，2ml 模拟污水储备液，一定体积的萘有机化合物储备液，置于 400ml 烧杯中，加入蒸馏水使混合物总体积为 200ml。调节 pH 至 7.0 到 8.0 之间，曝气 10mins，使体系中有足够的溶解氧。取 5ml 混合物置于 Rank Cell 呼吸仪的样品池中，加塞以隔绝空气，测定其耗氧速率。

体系中不加入萘系列有机化合物储备液，作为对照样，按上述步骤测定污泥耗氧速率。

## 1.4 $\lg K_{ow}$ 值的计算

$\lg K_{ow}$  值由 SRC-WSKOW 程序计算。

# 2 结果与讨论

## 2.1 抑制物存在下微生物的呼吸曲线

由于不同批次的活性污泥自身的耗氧速率会有不同，因此，始终以控制样（体系中仅有活性污泥和模拟城市污水）的耗氧速率  $R_0$  为 100%，分别计算体系中引入不同浓度的萘系列有机化合物后微生物的相对耗氧速率  $r$  ( $r = R/R_0 \times 100\%$ )，并对化合物浓度作图，得到图 1 所示的曲线。

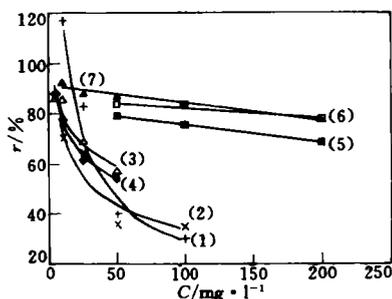


图 1 萘系列有机化合物存在时微生物的呼吸曲线  
(1) 2-萘酚, (2) 1-萘胺, (3) 5-氨基-1-萘酚,  
(4) 1-氨基-4-氯萘, (5) 2-萘磺酸, (6) 2-氨基-1-萘磺酸,  
(7) 7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸

Fig. 1 Respiration curves of microorganisms in the existence of naphthalene derivatives

将相对耗氧速率  $r$  与化合物浓度  $C$  进行拟合，得到的相关关系见表 1。

由表 1 中的回归方程可见，对于 2-萘酚、1-萘胺、5-氨基-1-萘酚和 1-氨基-4-氯萘，相对耗氧速率  $r$  与浓度  $C$  之间是指数关系；而对于 2-萘磺酸、2-氨基-1-萘磺酸和 7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸， $r$  与  $C$  之间是线性关系。由于萘环上取代基的不同导致了这些化合物在理化性能上的差别，如  $K_{ow}$  等。因此，它们对微生物的抑制机理可能会有差异，由此导致了相关方程类型的不同。

表1 微生物的相对耗氧速率( $r$ )与体系中抑制物浓度( $C$ )的相关关系

Table 1 Correlation between relative oxygen uptake rates and concentrations of inhibitor

化合物	回归方程	$R^2$
2-萘酚	$\lg r = -0.628 \lg C + 2.72$	0.958
1-萘胺	$\lg r = -0.315 \lg C + 2.19$	0.919
5-氨基-1-萘酚	$\lg r = -0.191 \lg C + 2.09$	0.920
1-氨基-4-氯萘	$\lg r = -0.220 \lg C + 2.10$	0.996
2-萘磺酸	$r = -0.070 C + 82.0$	0.999
2-氨基-1-萘磺酸	$r = -0.044 C + 86.3$	0.965
7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸	$r = -0.072 C + 91.1$	0.930

## 2.2 $EC_{50}$ 与 $\lg K_{ow}$ 的关系

从图1的曲线定性来看,七种萘有机化合物对活性污泥中微生物呼吸的抑制趋势为2-萘酚 > 1-萘胺 > 1-氨基-4-氯萘 > 5-氨基-1-萘酚 > 2-萘磺酸 > 2-氨基-1-萘磺酸 > 7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸. 由 WSKOW 程序计算得到, 这些化合物的  $\lg K_{ow}$  值分别为 2.69, 2.25, 2.90, 1.77, 0.01, -0.91 和 -1.39. 不难发现, 除 1-氨基-4-氯萘以外, 其余六种化合物的抑制能力与  $\lg K_{ow}$  之间呈现正相关, 即  $\lg K_{ow}$  值越大, 对微生物的抑制程度越高. 为了进一步定量地比较并解释萘有机化合物的抑制作用, 根据表1中的回归方程分别计算了微生物相对呼吸速率  $r = 50$  时七种萘有机化合物的半抑制浓度  $EC_{50}$ , 将其与  $\lg K_{ow}$  进行回归分析, 结果示于图2.

结果表明, 半抑制浓度  $EC_{50}$  与  $\lg K_{ow}$  成线性关系, 即萘系列有机化合物的脂溶性及其在微生物体内的富集是导致对污泥活性抑制的主要原因.

## 2.3 抑制物的最高可容许浓度

由图1的数据可以看出, 所有的萘系列有机化合物对活性污泥中的微生物均有抑制作用, 区别只是程度不同而已, 因而至少对本文所研究的体系, 已很难确定其最高无抑制浓度. 考虑到含萘系列有机化合物的废水必须经生物处理达标后才能排放, 而在污水处理厂的设计和运行中, 生物处理系统具有一定的耐冲击能力, 因此, 作者认为使微生物相对呼吸速率保持在 80 以上的抑制物浓度是可以容许和接受的. 根据表1中的回归方程分别计算出的七种萘有机化合物的最高可容许浓度见表2.

萘环上不带有磺酸基的化合物, 除 2-萘酚外, 其最高可容许浓度均低于  $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 而具有磺酸基的化合物, 最高可容许浓度基本都在  $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  以上. 另一方面, 随着  $\lg K_{ow}$  值减小, 最高可容许浓度升高, 即化合物的抑制作用减弱, 这也正是图2中的回归方程所预期的. 2-萘酚仍然是个例外, 其最高可容许浓度比脂溶性小的 1-萘胺和 5-氨基-1-萘酚高出一倍.

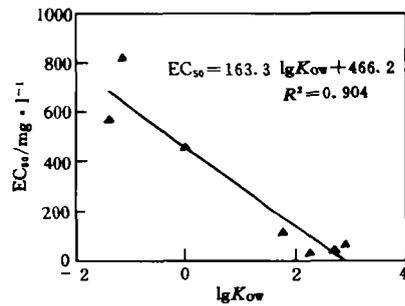
图2  $EC_{50}$ 与 $\lg K_{ow}$ 的相关关系Fig. 2 Correlation between  $EC_{50}$  and  $\lg K_{ow}$

表 2 七种萘有机化合物的最高可容许浓度

Table 2 The highest tolerable concentrations of seven naphthalene derivatives to biomass

化合物	最高可容许浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$\lg K_{ow}$	化合物	最高可容许浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$\lg K_{ow}$
1-氨基-4-氯萘	7.9	2.90	2-萘磺酸	28.6	0.01
2-萘酚	20.0	2.69	2-氨基-1-萘磺酸	143.2	-0.91
1-萘胺	8.1	2.25	7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸	154.2	-1.39
5-氨基-1-萘酚	9.5	1.77			

据文献报道, 绝大多数萘系列化合物较难用生物方法氧化, 而萘酚则不然, 在低浓度条件下是可以部分甚至全部被氧化的<sup>[5-7]</sup>. 因此, 在活性污泥-城市污水-低浓度萘酚溶液体系中, 萘酚一方面在一定程度上抑制了微生物对污水的降解导致其耗氧速率降低, 另一方面自身又能作为微生物的碳源从而使其耗氧速率增加. 用呼吸法实测的表观耗氧速率应该是这两种效应共同作用的结果, 所以在图 1 所示 2-萘酚的抑制曲线中, 体系中存在  $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  萘酚时的相对耗氧速率高达 117% 也就不难理解了. 随着萘酚浓度升高, 其生物降解的可能性也逐渐降低至零, 这时它对微生物呼吸就只有抑制而再无促进作用, 相对耗氧速率也急剧降低.

### 3 结论

(1) 用呼吸法研究确定了七种萘有机化合物对活性污泥中微生物的呼吸均有抑制作用. 萘环上不带有磺酸基的抑制物, 微生物的相对耗氧速率与其浓度成指数关系; 萘环上含有磺酸基的抑制物, 微生物的相对耗氧速率与其浓度成线性关系.

(2) 对微生物呼吸的半抑制浓度  $EC_{50}$  与  $\lg K_{ow}$  线性相关.

(3) 不带磺酸基的萘有机化合物, 除 2-萘酚外, 其可被生物处理系统接受的最高可容许浓度均低于  $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 而具有磺酸基的化合物, 最高可容许浓度基本都在  $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  以上.

致谢: 作者感谢英国政府国际发展部对本文研究工作的资助, 以及南京大学环境科学与工程系郑寿荣、于红霞和丁言斌等同志的帮助.

### 参 考 文 献

- [1] Arthur R M, Twenty Years of Respirometry. In: Proceedings 39th Purdue Industrial Waste Conference. Chelsea, Michigan: Lewis Publisher, 1984, 861—874
- [2] Constable S W C et al., Respirometric Investigation of Activated Sludge Bioinhibition by Cobalt/Manganese Catalyst. In: Proceedings 46th Purdue Industrial Waste Conference. Chelsea, Michigan: Lewis Publisher, 1992, 659—670
- [3] Umbreit W W et al., Manometric Techniques, 4<sup>th</sup> Ed. Minneapolis: Burgess Publishing Company, 1964
- [4] Young P B et al., Evaluation of Procedures to Assess Nitrification Inhibition by Trade Waste. Draft Report, WRc plc, UK, 1997
- [5] Gajghate D G, Rao M V, Treatment and Disposal of Wastewaters from Naphthol Manufacturing Process — A Review. *Indian J. Environ. Prot.*, 1989, 9 (7) :521—524

- [ 6 ] Pitter P., Chudoba J. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. Boca Raton: CRC Press, 1990
- [ 7 ] Urano K., Kato Z. Evaluation of Biodegradation Ranks of Priority Organic Compounds. *J. Hazard. Mater.*, 1986, 13 (2) : 147—159

1999年3月15日收到.

## INHIBITION TO ACTIVATED SLUDGE BY NAPHTHALENE DERIVATIVES

*Xu Zhaoyi Zhang Quanxing Chen Jinlong Wang Liansheng Yang Gong\**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Department  
of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093)

### ABSTRACT

Inhibition to activated sludge by seven naphthalene derivatives was investigated by measuring the oxygen uptake rate of the microorganisms with respirometry. Correlation equations between the relative respiration rate and concentrations of inhibitors were established. The highest tolerable concentrations of the seven compounds in wastewater treatment plant were suggested and the half inhibition concentrations  $EC_{50}$  to microorganisms' respiration were calculated. Linear correlation equation between  $EC_{50}$  and  $\lg K_{ow}$  was established.

**Keywords:** naphthalene derivatives, activated sludge, inhibition, respirometry.

---

\* WRe ple, UK.