

高等环境化学 与 微生物学原理及应用

张锡辉 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



高等环境化学与微生物学 原理及应用

张锡辉 编著

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高等环境化学与微生物学原理及应用/张锡辉编著.
北京: 化学工业出版社, 2001.2
ISBN 7-5025-3141-6

I . 高… II . 张… III . 环境科学-微生物学
IV . X172

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 86166 号

高等环境化学与微生物学原理及应用

张锡辉 编著

责任编辑: 管德存 董琳

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市东柳印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 300 千字

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-3141-6/X·68

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

没有任何一门学科像环境科学那样涉及如此多的学科专业，而且，这门学科现今日趋复杂化。解决实际的环境问题需要各学科知识的交叉和融合，然而，一个环境工作者无论是在校学习期间还是在工作中都难以尽学所有相关的知识。因此，对环境科学和工程所涉及的学科进行一定程度的综合十分必要。

本书上篇以污染物质的结构为基础对其环境行为进行了综合。这是因为，污染物的结构决定了其在环境中的行为，是各个环境学科综合的一个共同基础；从结构层次进行综合还有助于掌握污染物多种多样和千变万化的行为的本质。现代物质结构理论和信息处理技术能够将各个层次的结构所包含的信息定量化，并且与污染物质的各种行为进行定量关联，从而为学科综合提供了可能性。本书系统地介绍了各种现代结构理论，包括宏观结构、几何连接结构、轨道电子构型、综合光谱结构和量子化学结构等几个层次，详尽解释了各种理论的概念、主要内容、计算方法和应用范围。根据污染物结构理论，本书对有机和无机污染物的性质、迁移输送、化学降解、生物降解、环境毒理以及环境管理等几个领域进行了系统的综合，并在每一个领域都提供了代表性的定量方程、典型参数值和计算示例，以便利方法的实际应用。在各种具体方法基础上，作者还在书中特别介绍了各种综合性专家系统的原理和应用实例，书后附有相关的因特网资源，以方便环境工作者利用更广泛的资源和发展更综合性的系统。

本书下篇对环境微生物过程进行了综合。书中首先概括了环境微生物在不同领域应用的特点，指出了它们之间存在的共同基础，进一步分析了传统微生物动力学应用的限制性条件。在此基础上，本书系统地阐述了关键酶的反应机理、基因水平的诱导合成和调控机制；比较详细地分析了毒性抑制的种类、机制和相应的定量方程，以及微生

物的自我恢复过程和动力学方程；阐述了定量计算微生物各种过程的能量效率的方法，提供了一般过程的能量代谢效率系数。在实际过程中，微生物都是以一定的群体结构发挥作用，即微生物生态。下篇还介绍了活性污泥、生物膜、厌氧颗粒污泥，以及自然水体中存在的典型微生物生态结构和功能；结合复杂的环境介质，分析了适应不同情况的综合性模型、传统动力学系数的变化规律，以及在各个领域的应用包括污水生物处理、受污染饮用水的生物净化、土壤/地下水生物修复和废气生物净化等。

如果读者能够将本书的原理和方法与自身从事的环境专业紧密结合，在复杂的现象中发现本质，从而推动环境科学的研究，提高环境工程的效率和加强对环境的科学管理，作者将感到十分欣慰。

张锡辉

2000年秋于北京清华园

内 容 提 要

本书是为有一定实际工作基础的环境工作者而写的，分为上下两篇。上篇以污染物结构为基础将不同专业领域的环境化学综合成一个系统。其主要领域包括污染物的基本性质、传质输送、化学降解、生物降解、环境毒理、环境管理和智能专家系统方法。下篇针对传统环境微生物学的局限性，系统地从事基因转录、活性酶调控、毒性抑制、自我恢复、能量代谢、细胞系统功能、微生物生态和综合模型等不同层次进行了综合，介绍了其在废水处理、饮用水净化、环境修复和废气生物处理领域的工程应用，为满足读者的实际应用需要，在每一个章节，本书都特别提供了各种代表性的方程方法、典型图表数据和丰富的参考文献。

本书撰写角度新颖，兼具理论和应用两方面功能。章节段落层次分明，逻辑性强；叙述简练准确，明白易读。本书的出版，将有助于环境科学、工程和管理领域工作的环保工作者掌握日益复杂多样的环境化学和环境微生物领域的本质；同时，它也适合作为高等学校教师和研究生的教学参考书。

目 录

上篇 高等环境化学原理与应用

1 污染物结构与环境科学和工程的关系	1
参考文献	6
2 污染物结构	8
2.1 宏观结构参数——辛醇-水分配系数	8
2.2 官能团参数	10
2.2.1 Hammett 参数	10
2.2.2 Taft 参数	12
2.3 分子几何结构参数——分子连接指数	13
2.3.1 一级连接指数	14
2.3.2 二级连接指数	15
2.3.3 高级连接指数	15
2.3.4 价键连接指数	16
2.3.5 分子连接指数解析	18
2.4 量子化学参数	20
2.5 光谱参数	22
2.5.1 红外光谱	22
2.5.2 紫外光谱	24
2.6 其他结构参数	25
2.6.1 分子量	25
2.6.2 分子体积	25
2.6.3 表面积	25
2.6.4 范德华半径	25
2.6.5 分子折射率 MR	25
2.6.6 氢键	25
2.6.7 核磁共振跃迁	26
2.6.8 立体结构或者空间效应	26

2.6.9	信息指数	26
2.7	各种参数相互之间的关系	26
2.8	综合性方法——专家系统	27
	参考文献	31
3	污染物基本性质	32
3.1	沸点和熔点	32
3.2	密度	35
3.3	表面张力和等张比容	36
3.4	溶解度	38
3.4.1	官能团方法	39
3.4.2	分子连接指数模型	41
3.4.3	与 $\lg K_{OW}$ 定量关联模型	42
3.5	辛醇-水分配系数	42
3.5.1	分子片法	43
3.5.2	分子连接指数模型	47
3.6	蒸气压	48
3.6.1	非极性化合物的饱和蒸气压	48
3.6.2	极性化合物的蒸气压	49
3.7	亨利挥发系数	50
3.8	金属离子的性质	51
	参考文献	53
4	污染物传质迁移	55
4.1	扩散传质	55
4.1.1	污染物在空气中的扩散系数 D_A	56
4.1.2	污染物在水中的扩散传质系数 D_W	58
4.1.3	多孔介质扩散传质系数 D_S	59
4.2	吸附过程	60
4.2.1	活性炭吸附	60
4.2.2	土壤与沉积物吸附	62
	参考文献	68
5	污染物化学降解	71
5.1	水解反应	71
5.2	电离反应	72

5.3	光化学反应	76
5.3.1	卤代苯光解反应	77
5.3.2	稠环芳烃光解反应	78
5.4	高级氧化技术	78
5.4.1	羟基自由基氧化	79
5.4.2	臭氧氧化	80
5.5	大气自由基化学	81
5.6	还原反应	83
	参考文献	84
6	污染物生物降解	87
6.1	定性关系模型	89
6.2	定量关联模型	91
6.2.1	分子片结构模型	93
6.2.2	综合模型	93
6.3	芳香烃的生物降解	94
6.3.1	芳香烃的好氧生物降解	94
6.3.2	芳香烃的厌氧生物降解	96
6.4	厌氧生物降解	97
6.5	专家系统	99
	参考文献	101
7	污染物结构与环境毒理学	104
7.1	污染物质的富集和累积	105
7.1.1	鱼类生物富集因子	107
7.1.2	牛肉和奶制品的生物富集因子	109
7.1.3	植物和蔬菜生物富集因子	110
7.2	污染物质的毒性效应	110
7.2.1	“麻醉性”毒性	111
7.2.2	“反应性”毒性	111
7.2.3	单一酶的毒性	112
7.2.4	哺乳动物的综合毒性	113
7.2.5	遗传毒性——致突变	114
7.3	芳香烃的环境毒理效应	116
7.4	金属化合物的毒理学效应	118

7.4.1 金属离子的毒性	118
7.4.2 有机金属化合物毒理学	121
7.5 复合毒理学效应	122
7.6 综合专家系统——MULTICASE	123
参考文献	125
8 污染物结构与环境管理学	130
8.1 环境质量评价	130
8.1.1 淡水环境系统	132
8.1.2 陆地环境系统	134
8.1.3 大气环境系统	134
8.2 化学结构模型的应用	135
8.2.1 物质降解模型与毒理学模型结合用于现场的评价	136
8.2.2 美国有毒物质控制法实施中的环境风险评价	138
参考文献	142
9 附录	145
附录 I QSAR 模型研究方法	145
附录 II 中国优先控制的有机污染物	147
附录 III 美国环保局优先控制的有机污染物	149
附录 IV 网上资源	152

下篇 高等环境微生物原理与应用

10 环境微生物过程的复杂性及其简化	153
参考文献	156
11 传统微生物模型及其局限性	157
11.1 微生物生长特性	157
11.2 Monod 模型	158
参考文献	161
12 关键酶的诱导合成与调控	162
12.1 活性酶的功能	162
12.2 酶的基因诱导合成	163
12.3 活性酶诱导动力学模型	167
12.4 细胞对酶活性的综合调控机理	169
12.5 饥饿状态的影响	170

参考文献	172
13 微生物的毒性抑制和自我恢复	174
13.1 传统的毒性抑制模型	174
13.2 对活性酶的抑制	175
13.3 以细胞为基础的毒性抑制	176
13.3.1 竞争性抑制	176
13.3.2 选择性抑制	178
13.3.3 非选择性抑制	179
13.3.4 中间代谢产物抑制	181
13.3.5 最终代谢产物抑制	182
13.4 自我恢复	183
13.4.1 经验模型	186
13.4.2 酶恢复模型	186
13.4.3 “不完全恢复”理论及模型	187
参考文献	188
14 能量代谢动力学	192
14.1 能量代谢机理	192
14.2 能量代谢模型	194
14.2.1 物料衡算	194
14.2.2 能量的产生	195
14.2.3 能量的消耗	196
14.3 能量调控模型	197
14.4 好氧降解过程能量代谢	198
14.5 厌氧降解过程能量代谢	199
参考文献	201
15 污染物结构与微生物代谢	203
15.1 污染物分子结构参数	203
15.1.1 宏观结构参数——辛醇-水分配系数	203
15.1.2 官能团特征参数——Hammett 系数	204
15.1.3 分子几何结构参数——分子连接指数	206
15.1.4 量子化学参数	209
15.1.5 光谱参数	210
15.2 微生物降解过程参数	212

15.3	定性结构模型	214
15.4	定量结构模型	215
15.4.1	与关键酶的作用——以单氧酶为例	217
15.4.2	分子片结构模型	217
15.4.3	综合模型	218
15.5	芳香烃生物降解	219
15.5.1	芳香烃好氧生物降解	219
15.5.2	芳香烃厌氧生物降解	221
15.6	专家系统	223
	参考文献	223
16	微生物生态	227
16.1	活性污泥	228
16.2	生物膜	231
16.3	厌氧过程	233
16.4	自然水体中的微生物生态	235
	参考文献	238
17	综合模型	245
17.1	微生物同时利用数种基质	245
17.2	微生物分别利用数种基质	247
17.3	一种物质被同时用做多种用途	248
17.4	最大比生长速率 μ_{\max} 的变化	248
17.5	半饱和系数 K_S 的变化	249
17.6	穿越细胞膜的传质过程	251
17.7	好氧-缺氧过程转换	251
17.8	实际发生的过程	253
	参考文献	255
18	污染物共降解	257
18.1	好氧微生物共降解	259
18.1.1	链烃共降解	260
18.1.2	环烃共降解	260
18.1.3	芳香烃共降解	261
18.2	厌氧微生物共降解	262
18.3	化能自养微生物共降解	263

18.4 共降解复合模型	264
参考文献	269
19 污水处理毒性抑制及其控制模式	274
19.1 污水处理毒性抑制模型	274
19.2 控制模式	277
19.3 参数确定	278
参考文献	279
20 贫营养微生物及微污染饮用水净化	281
20.1 贫营养微生物特性	281
20.2 饮用水生物净化原理——有机物	283
20.3 饮用水生物净化原理——无机物	285
20.3.1 硝化	285
20.3.2 铁和锰的微生物氧化	286
20.3.3 反硝化	287
20.4 处理工艺	287
参考文献	290
21 受污染地下水和土壤的生物修复	293
21.1 土壤中的微生物	293
21.2 微生物的迁移	294
21.3 生物修复原理	295
参考文献	298
22 废气生物处理的复杂性	301
参考文献	303
23 附录	305
附录 I 国际水协城市污水生物处理 1 号模型	305
附录 II 国际水协城市污水生物处理 2 号模型	306
附录 III 常见污染物及其中间产物生物降解动力学参数	311
参考文献	326

上篇 高等环境化学原理与应用

1 污染物结构与环境科学和工程的关系

环境科学和工程的工作都是以污染物质为中心的。环境科学侧重于污染物质在环境中的各种迁移转化过程及其对环境系统产生的各种效应；而环境工程则侧重于各种技术降解处理污染物质的过程。两者都是以污染物质的性质为基础的。污染物质的性质是多种多样的。有的污染物质是容易降解的，例如食品和养殖行业的污染物；有的是难降解的，持久性的，例如稠环芳烃、染料、农药等。后者由于对环境的影响深远而受到广泛关注。各种污染物质在环境介质中往往是混合性的，在环境中的过程或行为也是各种各样的，包括污染物质本身的形态和性质，传质迁移过程，例如在各种介质和生物体内部的扩散和吸附，各种化学降解反应，各种生物降解过程，毒理学效应，以及对复杂的生态系统的影响等均各不相同。

尽管污染物质多样性的行为和过程分属于不同专业领域的研究范畴，但都是与分子结构密切相关的。因而在分子结构水平上有可能对其多样性的环境行为进行关联和统一，并进而促进环境科学和工程中各个专业的综合和交叉渗透。

污染物质在环境中的行为是由各种各样的参数和数据信息进行定量描述的。这些数据可以反映污染物的数量，污染物质的性质，污染物质在环境中产生的各种效应，以及各种技术对污染物质的降解过程等等。总结起来，环境科学与工程常用的参数或数据分为两大类：结构性参数或数据与动力学参数或数据。

所谓结构性参数或数据是指对状态的定量描述，例如，污染物数量、浓度、性质、剂量等。现在使用的各种参数例如 COD、BOD 和

TOC 等是表示混合性污染物质浓度的综合性参数，各自具有不同的含义，代表了污染物结构信息的不同侧面。但是，综合性参数有其局限性，即难以分析其含有的各种层次的结构信息和相互之间的影响。而单一物质参数，例如纯物质浓度，其局限性是仅仅限于某种物质，难以描述由各种各样的混合性的污染物质组成的系统。

动力学参数或数据是指对过程或行为动态变化的定量描述，例如，过程的平衡常数，传质系数，反应速率系数等。在实际过程中，由于环境介质和过程条件千变万化，测定各种动态系数困难重重。另外，由于污染物质成千上万，从经济上也无法测定每一种或者不同组合的污染物系统的动力学参数。

无论结构性参数还是动力学参数都与污染物质的结构密切相关，因此，利用污染物质的结构理论，借助已有的数据，对未知的参数直接进行计算，将能够节省大量的人力、物力和时间。

以水处理为例，废水处理、饮用水处理或者地下水处理，一般采用综合性指标表示水中有机的浓度或者数量。综合性参数以所有污染物含有的共同元素例如“碳”为计量基础，或者以所有污染物质能够换算的元素例如“氧”为计量基础。以“碳”表示的指标分为总有机碳（TOC）、溶解性有机碳（DOC）、可生物降解有机碳（BOC）等。以“氧”表示的指标有化学需氧量（COD）、生物化学需氧量（BOD）和总需氧量（TOD）。如果水中含有毒性的有机物例如农药，则以该有毒物质的浓度表示。

总有机碳是在高温条件下进行燃烧，使有机碳转化为 CO_2 ，通过测量所释放的 CO_2 ，得到总有机碳，以 TOC 表示，单位为 mg/L ，采用专用仪器完成测量。在描述有机污染物质的转化降解过程时，TOC 仅仅表示了有机污染物转化为最终产物二氧化碳的过程特征，不能够反映复杂的有机物转化为比较简单的有机性的中间产物的过程特征，因为在中间产物的转化过程中，没有二氧化碳释放。以苯甲酸的化学氧化过程为例，如图 1-1 所示。

在化学氧化过程中，苯甲酸被顺序分解为羟基苯甲酸、苯酚、丁烯二酸、丙二酸、草酸、乙酸、甲酸，以及最终产物二氧化碳等。在

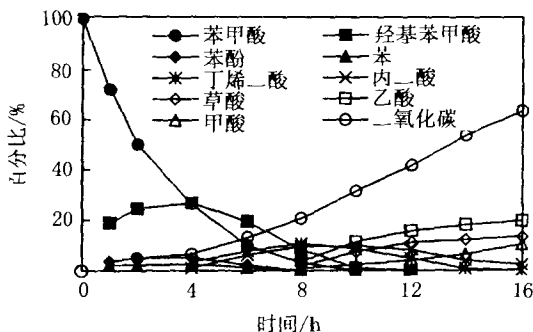
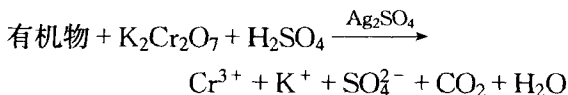


图 1-1 苯甲酸的化学氧化过程

氧化的开始阶段，大部分苯甲酸被转化为中间产物，只有少量二氧化碳产生。此时，过程的 TOC 变化很小，即 TOC 不能够反映过程中碳的化合价的变化。

采用以“氧”为计量基础的指标参数，例如 COD 或者 BOD，就能够反映过程有机物价键的变化特征。不同类型的有机物或其中间产物，由于价键不同，氧化状态不同，转化所需要的“氧”的数量也是不同的。

化学需氧量 COD 是在标准化的条件下，有机物被强氧化剂（重铬酸钾或高锰酸钾）氧化所需要消耗的氧的量。当采用重铬酸钾作为氧化剂时，水中 90%~95% 的有机物能够得到氧化，由此测得的需氧量称为重铬酸钾需氧量或者化学需氧量，以 COD 或者 COD_{Cr} 表示，单位为 mg/L 。



其中，硫酸银是催化剂，具有催化有机物脱羧基作用。

在有机物浓度比较低的情况下，例如对于饮用水和水源中的有机物，常常采用高锰酸钾作为氧化剂，由此测得的耗氧量称为高锰酸钾耗氧量，以 OC 或者 COD_{Mn} 表示，单位为 mg/L 。此方法的优点是比较快速。但是，由于高锰酸钾氧化能力比重铬酸钾弱，其所表示的仅

仅是一部分容易氧化的有机物质。

生物化学需氧量是在有氧的条件下，通过微生物的活动，将有机物降解所需要消耗的氧的量，以 BOD 表示，单位为 mg/L 。在微生物降解过程中，一部分有机物质被直接分解成为 CO_2 和 H_2O ，微生物从中获得相应的能量用于细胞质的合成和细胞的运动；另一部分有机物被转化为细胞质，其中一部分细胞质在新陈代谢过程中又被分解为 CO_2 和 H_2O 。生化需氧量是有机物质在这两个反应过程中所消耗的氧的量。由于这个阶段主要是含碳有机物的氧化分解，所以又称为碳氧化阶段，由此测得的生化需氧量称为碳化需氧量或者碳化 BOD，是一般意义上的 BOD。从生化需氧量的测定过程可以看出，生化需氧量与微生物的种类、数目、以及温度和时间等有很大的关系。生化需氧量的测定通常是在 20°C 条件下，恒温培养 5 天时间获得的，用 BOD_5 表示。在实际应用中，生化需氧量代表着有机物进入水体后，在一般条件下氧化分解所消耗的氧的量，从而帮助判断其对水体环境的影响，比较符合实际发生的过程。

另一方面，无论生化需氧量还是化学需氧量，都不能代表完全氧化有机物质，都只是代表了一部分有机物质的氧化。例如重铬酸钾不能使直链烃和芳香烃等完全氧化，催化剂硫酸银对芳香烃无效，所测定的 COD 一般为理论值的 $90\% \sim 95\%$ 。因此，对于难降解物质，经常采用总需氧量表示。总需氧量是在高温条件下，将水中有机物完全氧化，所需要消耗的氧的量，以 TOD 表示，单位为 $\text{O}_2 \text{ mg/L}$ 。总需氧量可用仪器测量，迅速，自动化。

有毒物质的浓度，可以表示目标物质在水体中，或者在各种迁移和反应过程中的浓度，一般以 C 表示，单位为 mg/L 。但是，由于在反应过程中，可能产生各种各样的过渡性的中间产物，某些中间产物的毒性甚至比母体化合物还严重，分析鉴定非常复杂和困难。

在自然环境中，有毒物质往往经历复杂的迁移转化过程。以农药阿特拉津为例。阿特拉津是一种三氮杂苯衍生物，其学名是 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三嗪。阿特拉津是应用最广的除草剂之一，量大面广。在自然环境中，例如土壤地下水或者地表水体中，阿特拉