

杨 健 章非娟 余志荣 编著

有机工业废水处理 理论与技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

有机工业废水处理理论与技术

杨 健 章非娟 余志荣 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

有机工业废水处理理论与技术/杨健, 章非娟, 余志荣编著.
北京: 化学工业出版社, 2004.10
ISBN 7-5025-6216-8

I. 有… II. ①杨…②章…③余… III. 工业废水-废水处理
IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 109462 号

有机工业废水处理理论与技术

杨 健 章非娟 余志荣 编著

责任编辑: 董 琳 徐 娟

责任校对: 吴桂萍

封面设计: 蒋艳君

*

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) 64982530

[http //www cip.com cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印刷

北京市兴顺印刷厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 518 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6216-8/X · 548

定 价: 48.00 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

工业废水是我国水环境污染的主要来源，工业废水污染防治是影响国民经济持续发展、自然资源持续保存和可持续利用的一个重要因素。因此，我国一直把工业污染防治作为环境保护的重点，采取了许多行之有效的对策和策略，以缓解工业废水对环境的污染。但由于我国经济的发展十分迅猛，加之工业生产长期以来高投入、高消耗、低效率、低产出，资源浪费十分严重，污染物与废水排放量很大，导致了我国水环境污染依然很严重，生态环境日益恶化。

为了人民的身心健康，为了社会和经济的可持续发展以及子孙后代的可持续生存，必须严格控制工业废水污染，积极开展工业废水污染防治和水资源保护工作。在解决工业废水污染问题中，利用微生物对物质的代谢活动消除废水污染的方法，或废水生物处理工艺，由于其具有去除有机污染物效率高、工艺操作管理方便可靠和运行维护费用低的优点，已被人们广泛采用，并作为消除工业废水有机污染的主要工艺。近年来，通过人们的不断实践和改进，废水生物处理工艺较之过去已有了很大的改进。对废水生物处理过程和机理的认识更加深入，设计计算亦有了新的发展。

本书以可持续发展理论为指导思想，拟就工业废水生物处理的基本概念、工艺机理与设计计算、生化反应动力学及其应用、典型处理工艺与流程以及废水处理工艺的生命周期评价等方面，做较系统、全面的阐述，以供广大读者学习应用。

本书各章的编写人员为：章非娟（第一、二、五、九章），余志荣（第三、四、七、九章），黄翔峰（第一、八章），杨健（第一、四、六、十章）。翟永彬参加了本书部分内容的编写工作。

由于编写人员水平有限，书中不当之处在所难免，热忱欢迎广大读者批评指正。

编著者

2004年9月

内 容 提 要

本书以可持续发展理论为指导思想,介绍了有机工业废水处理的基本理论与实用技术。全书共分十章。第一章介绍了有机污染物的类型、危害、生物降解性、指标标准与检测,以及有机工业废水的分类和基本处理方法。第二章介绍了废水生物处理工艺学和微生物学知识。第三章、第四章分别介绍了低浓度和高浓度易生物降解有机工业废水的处理。第五章介绍了难降解有机工业废水的生物处理。第六章、第七章、第八章分别介绍了含氮、磷、高硫酸盐与氮的有机工业废水的处理。第九章介绍了废水中有机污染物的资源化。第十章介绍了废水处理工艺的生命周期评价。书中还穿插了部分工程实例和计算例题。

本书内容全面系统,对环境工程专业的科研、设计与技术人员有较大参考价值,也可供高等院校师生学习参考。

目 录

第一章 总论	1
第一节 有机污染物的类型与危害	1
一、易生物降解有机物	3
二、难生物降解有机物	3
三、有毒有害有机物	4
四、油类	4
第二节 有机物的生物降解性	5
一、有机物的生物降解	5
二、微生物分解有机物的特点	7
三、评价有机化合物可生物降解性的基本方法	8
第三节 有机污染指标、标准与检测	13
一、有机污染指标与标准	13
二、有机污染指标的检测	18
第四节 有机工业废水的分类与基本处理方法	23
一、有机工业废水的分类	23
二、有机工业废水生物处理中的几个问题	25
三、有机工业废水污染防治技术措施和末端处理技术	27
四、有机工业废水治理的基本技术途径	36
第二章 废水生物处理工艺学与微生物学	41
第一节 微生物的营养类型、呼吸类型与处理工艺	41
一、微生物的营养类型	41
二、微生物呼吸作用的类型与基本特性	43
三、微生物的营养类型、呼吸类型与生物处理工艺的变革	44
第二节 废水生物处理的强化技术	46
一、革新生物处理构筑物，提高微生物浓度和物质传递速率	46
二、微生物共代谢作用与协同作用在污水处理中的应用	48
三、固定化微生物处理技术	51
四、投菌法	54
第三节 基因工程技术处理难生物降解有机污染物	56
一、多质粒遗传工程菌	56
二、基因工程菌	57
三、原生质体融合工程菌	58
第三章 低浓度易生物降解有机工业废水的处理	60
第一节 好氧生物处理的基本概念	60
一、活性污泥法的基本概念、流程和工艺	60

二、生物膜法的基本概念和工艺	68
第二节 SBR 工艺	75
一、SBR 工艺的基本概念	75
二、SBR 工艺的变形	79
三、典型好氧 SBR 工艺的设计计算	88
第三节 曝气生物滤池	89
一、曝气生物滤池的工作原理	90
二、曝气生物滤池的基本类型	92
三、曝气生物滤池的组合工艺	94
四、曝气生物滤池的设计与计算	95
第四章 高浓度易生物降解有机工业废水的处理	97
第一节 厌氧生物处理基本概念	97
一、厌氧生物处理微生物学	97
二、有机污染物的厌氧生物转化	102
第二节 厌氧生物处理工艺	104
一、厌氧生物处理工艺的主要类型	104
二、厌氧生物处理工艺的控制条件	106
第三节 上流式厌氧污泥床	114
一、UASB 反应器的构造	114
二、各功能区的构造与工况	114
三、UASB 反应器的设计计算	122
四、新型 UASB 反应器	131
第四节 工程应用实例	132
一、沂水玉米制品有限公司淀粉厂废水处理工程	132
二、连云港市发酵厂废水处理工程	134
第五节 膜生物反应器	136
一、膜生物反应器的一般特性	136
二、浸没式中空纤维膜生物反应器	138
三、膜生物反应器工艺	140
四、膜生物反应器的设计计算	142
第五章 难降解有机工业废水的生物处理	144
第一节 难降解有机污染物的分类及其危害性	144
第二节 影响有机物生物降解的因素	147
一、有机物化学组分与结构对其生物降解性的影响	147
二、微生物种群对有机物生物降解性的影响	150
三、环境因素对有机物生物降解性的影响	150
第三节 难降解有机废水的处理技术	151
一、生物法处理难降解有机废水的基本途径	151
二、难降解有机废水的预处理技术	151
三、生物活性炭法处理难降解有机废水的后处理技术	162

第六章 含无机氮有机工业废水的处理	168
第一节 含氮有机工业废水的分类与基本处理方法	168
一、含氮有机工业废水的分类和危害	168
二、废水脱氮处理途径与技术	169
第二节 生物脱氮工艺	172
一、传统生物脱氮工艺基本概念	172
二、影响生物脱氮效果的因素	175
三、传统生物脱氮工艺流程	178
四、生物脱氮工艺的设计计算	182
五、同时硝化与反硝化	186
第三节 空气吹脱法	189
一、基本原理	189
二、工艺设计	191
三、应用实例	193
第七章 含磷有机工业废水的处理	194
第一节 含磷有机废水的性质与危害	194
一、含磷有机废水的来源与性质	194
二、含磷有机废水的危害	196
第二节 磷肥工业废水治理技术	197
一、清洁生产与治理技术	197
二、工程应用实例	197
第三节 有机磷农药废水治理技术	198
一、预处理工艺	198
二、生物处理法	200
三、焚烧法	200
第四节 物理化学法除磷	200
一、基本方法及原理	200
二、化学除磷工艺及设计要点	203
三、化学除磷工艺运行管理	205
第五节 生物法除磷	207
一、生物除磷机理	207
二、生物脱氮除磷工艺和基本运行操作	207
三、生物除磷工艺的设计要点	211
第八章 含高硫酸盐与氮的有机工业废水处理	214
第一节 概述	214
第二节 厌氧生物法中的硫酸盐还原作用	215
一、硫酸盐还原菌	215
二、硫酸盐还原菌的生长条件	216
三、硫酸盐还原反应	217
四、硫酸盐还原菌的代谢作用	218

五、硫酸盐还原作用对厌氧消化的影响	219
第三节 厌氧法处理含高硫酸盐与氮的有机工业废水现状	223
一、控制硫化物浓度,降低硫化物的毒性抑制作用	223
二、添加硫酸盐还原菌抑制剂	225
第四节 光合细菌法处理糖蜜酒精废水	225
一、概述	225
二、光合细菌	227
三、光合细菌法的基本概况	229
四、光合细菌法处理糖蜜酒精废水	233
第九章 废水中有机污染物的资源化	241
第一节 概述	241
第二节 有机污染物生产单细胞蛋白	242
一、基本概念	242
二、单细胞蛋白生产的基本工艺与菌种筛选	243
三、有机工业废水生产单细胞蛋白实例	244
第三节 有机污染物能源化	245
一、厌氧发酵产甲烷	245
二、光合细菌产氢	247
第四节 膜分离技术回收资源	248
一、膜分离技术的基本概念	248
二、膜分离单元技术	252
三、膜分离技术的应用	257
第十章 废水处理工艺的生命周期评价	260
第一节 生命周期评价的基本概念	260
一、产品的生命周期	260
二、产品的生命周期评价	261
三、生命周期评价的技术框架	262
四、生命周期评价的意义	263
第二节 研究目的与范围的确定	265
一、研究目的与期望成果	265
二、研究范围	265
第三节 生命周期清单分析	270
一、确定和描述产品系统和单元过程	271
二、初步收集各单元过程的能耗、物料以及污染物排放数据	272
三、初步估计能流与物流	278
四、数据资料的分析取舍	278
五、确定每个单元过程的输入输出量和系统边界	280
六、物流、能流和排放的分配	280
七、分析和产生综合清单	281
八、对生命周期清单分析结果做出解释和结论	281

第四节 生命周期影响评价	282
一、清单分析结果的分类	283
二、特征化	284
三、归一化处理	289
四、重要性评估	290
第五节 生命周期评价结果解释	292
一、重大问题的识别	292
二、核查与评估	296
三、结论与建议	297
第六节 废水处理技术的生命周期评价	298
一、废水处理技术的可持续性	298
二、废水处理技术生命周期评价的基本概念和方法	300
第七节 废水处理技术生命周期评价案例分析	307
一、案例背景	307
二、废水处理工艺的比选方案	308
三、功能单位的确定	308
四、边界条件的确定	309
五、工艺参数与工艺流程的识别	309
六、清单分析	310
七、结果解释	313
主要参考文献	321

第一章 总 论

第一节 有机污染物的类型与危害

工业生产中有许多生产环节，如原料生产、加工过程、燃烧过程、加热和冷却过程、成品整理过程等，需要大量用水。水是工艺过程中传递热量的介质，又是溶剂、洗涤剂、吸收剂，也是生产的原料或反应物的反应介质。工业生产中用过的水中除含有不能被利用的废弃物外，还常夹带流失的原材料、中间产品、最终产品和副产品等污染物，成为工业废水。工业废水一般可分为工艺废水、设备冷却水、原料或成品洗涤水、设备场地冲洗水以及由于跑冒滴漏产生的废水等。这些废水排入江河、湖泊、海湾和近海海域，恶化水体水质，污染饮用水源，危及人群健康，成为污染环境水体的主要污染源。

工业生产过程产生的废水因工业部门、生产工艺、设备条件与管理水平等不同，在水质、水量与排放规律等方面的差异很大。即使生产同一产品的同类工厂所排放的废水，其水质、水量与排放规律也有所不同。城市和工业部门排放的主要水污染物见表 1-1。

表 1-1 城市和工业部门排放的主要水污染物

序号	分 类	排放的主要水污染物(水质参数)
1	生产、生活设施	BOD ₅ 、COD、pH 值、悬浮物、氨氮、磷酸盐、表面活性剂、水温、溶解氧
2	城市及城市扩建	BOD ₅ 、COD、溶解氧、pH 值、悬浮物、氨氮、磷酸盐、表面活性剂、水温、油、重金属
3	黑色金属矿山	pH 值、悬浮物、硫化物、铜、铅、锌、镉、汞、六价铬
4	黑色金属冶炼、有色、黑色金属矿山及冶炼	pH 值、悬浮物、COD、硫化物、氟化物、挥发性酚、氰化物、石油类、铜、锌、铅、砷、镉、汞
5	火力发电、热电联供	pH 值、悬浮物、硫化物、挥发性酚、砷、水温、铅、镉、铜、石油类、氟化物
6	焦化及煤制气	COD、BOD ₅ 、水温、悬浮物、硫化物、挥发性酚、氰化物、石油类、氨氮、苯类、多环芳烃、砷、溶解氧、BaP(苯并[a]芘)
7	煤矿	pH 值、COD、BOD ₅ 、溶解氧、水温、砷、悬浮物、硫化物
8	石油开发与炼制	pH 值、COD、BOD ₅ 、溶解氧、悬浮物、硫化物、水温、挥发性酚、氰化物、石油类、苯类、多环芳烃
9	化学矿开采	硫铁矿
		pH 值、悬浮物、硫化物、铜、铅、锌、镉、汞、砷、六价铬
		磷矿
		pH 值、悬浮物、氟化物、硫化物、砷、铅、磷
		萤石矿
10	无机原料	汞矿
		pH 值、悬浮物、硫化物、砷、汞
		雄黄矿
		pH 值、悬浮物、硫化物、砷
11	化肥、农药	硫酸
		pH 值(或酸度)、悬浮物、硫化物、氟化物、铜、铅、锌、砷
		氯碱
12		铬盐
		pH 值(或酸度)、总铬、六价铬
13	化肥、农药	pH 值、COD、BOD ₅ 、水温、悬浮物、氟化物、挥发性酚、氰化物、砷、氨氮、磷酸盐、有机氯、有机磷

续表

序号	分 类	排放的主要水污染物(水质参数)
12	食品工业	COD、BOD ₅ 、悬浮物、pH 值、溶解氧、挥发性酚、大肠杆菌数
13	染料、颜料及油漆	pH 值(或酸碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、挥发性酚、硫化物、氰化物、砷、铅、镉、锌、汞、六价铬、石油类、苯胺类、苯类、硝基苯类、水温
14	制药	pH 值(或酸碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、石油类、硝基苯类、硝基酚类、水温
15	橡胶、塑料及化纤	pH 值(或酸碱度)、COD、BOD ₅ 、水温、石油类、硫化物、氰化物、砷、铜、铅、锌、汞、六价铬、悬浮物、苯类、有机氯、多环芳烃、BaP
16	有机原料、合成脂肪酸及其他有机化工	pH 值(或酸碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、挥发性酚、氰化物、苯类、硝基苯类、有机氯、石油类、锰、油脂类、硫化物
17	机械制造及电镀	pH 值(或酸碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、挥发性酚、石油类、氰化物、六价铬、铅、铁、铜、锌、镍、镉、锡、汞
18	水泥	pH 值、悬浮物
19	纺织、印染	pH 值、COD、BOD ₅ 、悬浮物、水温、挥发性酚、硫化物、苯胺类、色度、六价铬
20	造纸	pH 值(或碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、水温、挥发性酚、硫化物、铅、汞、木质素、色度
21	玻璃、玻璃纤维及陶瓷制品	pH 值、COD、悬浮物、水温、挥发性酚、氰化物、砷、铅、镉
22	电子、仪器、仪表	pH 值(或酸度)、COD、水温、苯类、氰化物、六价铬、铜、锌、镍、镉、铅、汞
23	人造板、木材加工	pH 值(或酸碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、挥发性酚、木质素
24	皮革及皮革加工	pH 值、COD、BOD ₅ 、水温、悬浮物、硫化物、氯化物、总铬、六价铬、色度
25	肉食加工、发酵、酿造、味精	pH 值、BOD ₅ 、COD、悬浮物、水温、氨氮、磷酸盐、大肠杆菌数、含盐量
26	制糖	pH 值(或碱度)、COD、BOD ₅ 、悬浮物、水温、硫化物、大肠杆菌数
27	合成洗涤剂	pH 值、COD、BOD ₅ 、油、苯类、表面活性剂、悬浮物、水温、溶解氧

研究讨论工业废水的治理技术时，常按照废水中所含污染物的性质，将其分为有机废水、无机废水、重金属废水、放射性废水和受热污染废水等。工业废水中主要含有有机污染物（常用 BOD₅、COD 等指标表示）的废水称为有机工业废水。从表 1-1 中可以看出，很多工业部门，如焦化及煤制气、煤矿、石油开发与炼制、化肥、农药、食品、染料、颜料及油漆、制药、橡胶、塑料及化纤、有机原料、合成脂肪酸及其他有机化工、机械制造及电镀、纺织印染、造纸、木材加工、制糖等均不同程度地排放有机工业废水。

工业废水中的有机污染物主要可分为易生物降解有机物（耗氧有机物）、难生物降解有机物、有毒有害有机物和油类等类型。各类有机物在废水中以各种状态呈现，如悬浮状态、溶解状态，或是介于两者之间的胶体状态。不同的有机工业废水所含上述有机污染物的类型亦有所不同，见表 1-2。

表 1-2 部分有机工业废水所含主要有机污染物类型

有机污染物类型	有 机 工 业 废 水											
	食品	纺织	印染	造纸	制革	炼油	有色冶金	煤矿	油矿	金属矿	非金属矿	油轮
易生物降解有机物	++	++	++	++	++	++			++			++
难生物降解有机物					++	++						++
有毒有害有机物				++	++	++		++				+
油类					++	++	+	++				++

注：+ 存在危害；++ 严重危害。

一、易生物降解有机物

易生物降解有机物又称耗氧有机物。造纸、制革、印染、酿造、食品、石油加工和焦化等工业废水中常含有碳水化合物、糖、蛋白质、氨基酸、木质素、酯类、醛类等有机物质，这些物质以悬浮或溶解状态存在于水体中，在微生物作用下容易分解为简单的无机物、 CO_2 等。这些有机物在分解过程中消耗氧气，因而也被称之为耗氧有机物。

据估计，我国造纸行业排放的耗氧有机物占工业废水排放的耗氧有机物总量的四分之一。城市生活污水的耗氧有机物浓度虽不高，但因排水量大，排放有机物总量亦较大。畜禽养殖业排出的粪尿及其冲洗水中通常耗氧有机物含量较高，有时比一般工业废水和生活污水的含量高得多。

由于废水中有机污染物组成通常比较复杂，分别测出其中各种有机物的含量相当困难，实际工作中通常采用单位体积水中有机物好氧生物分解所消耗的氧量，即生化需氧量(BOD)表示。也可用化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)、总需氧量(TOD)作为指标。环境水体中水的生化需氧量愈高，溶解氧消耗愈多，水质愈差。一般情况下，当BOD低于 3mg/L 时，水体水质较好；达 7.5mg/L 时，水质已较差； 10mg/L 以下则表明水质很差，其中溶解氧浓度已极低，甚至已为零。

废水中耗氧有机物对水体的污染和危害是通过降低水中的溶解氧来实现的。耗氧有机物排入水体后，一方面在其生化分解过程中消耗了水中的溶解氧；另一方面，由于这些有机物的排入，为水体中的微生物提供了充足的养分，促进了微生物的生长繁殖，而这些微生物大多是好氧微生物，它们的呼吸过程也消耗水中的溶解氧。水中的溶解氧下降，直接影响到水体的利用。在通常情况下，天然水体的溶解氧在 $5\sim 10\text{mg/L}$ 之间。当耗氧有机物污染水体使水中的溶解氧降至 5mg/L 以下，这就使水体丧失饮用价值；溶解氧降至 4mg/L 以下，将影响到水体中鱼类的生存，这种水体不能作为渔业用水水源，当水中的溶解氧降低到 1mg/L 时，水中的鱼类就要窒息死亡。水中的溶解氧耗尽后，水中厌氧菌就发展，有机物将进行厌氧分解，产生甲烷、硫化氢、氨和硫醇等难闻气体，使水质进一步恶化，呈现发黑发臭的性状。

二、难生物降解有机物

难生物降解有机物也称持久性有机物。近四十年来，人工合成的化学品大量生产和使用，造成大量危害性很大的难生物降解的化学品以废水形式排入环境。难生物降解有机污染物主要来自农药、染料、塑料、合成橡胶、化纤等工业废水及农田废水排放，如有机氯化物、多氯联苯、部分染料、高分子聚合物以及多环有机化合物等。这些难生物降解有机污染物进入水体后，能长时间残留在水体中，且大多具有较强的毒性和致癌、致畸、致突变作用，并通过食物链不断积累、富集，最终进入动物或人体内产生毒性或其他危害。

农药废水中常含有有机重金属化合物、有机氯化物和有机磷化物。有机重金属化合物污染状况与重金属相似。有机氯化物性质非常稳定，在环境中毒性减低一半需要十几年，甚至几十年，由于其难溶于水而易溶于脂肪中，水生生物对它有极高的富集能力，它们将水中的微量的有机氯农药蓄积于体内，其含量可比水中含量高几千倍到几百万倍，这样通过食物链逐级富集，进入人体。进入动物体和人体中的有机氯化物大都累积于脂肪含量高的组织中。例如有机氯化物在人体脂肪中的含量比肌肉中的含量要高得多。由于有机氯农药具有上述特点，它们对环境的污染是全球性的，非洲施用的农药可以在美洲出现，甚至在荒无人烟的南极也能找到。无论从水中的浮游生物到鱼类、贝类，还是从家禽、家畜到野生动物，几乎在

所有生物体内都可以找到有机氯农药。可见，有机氯农药对生态环境的影响和破坏是极其严重的。目前，世界上许多国家（包括我国）已停止生产和施用有机氯农药，但由于过去长期施用，故其残存毒害作用仍然存在。

另外，某些有机磷农药及一些工业废水中的萘胺、联苯胺等芳香胺类化合物都具有很强的毒性和致癌、致畸、致突变作用，它们像有机氯化物一样，排入水体后通过食物链进入人体，对人类的健康构成很大的威胁。

三、有毒有害有机物

工业废水中的有毒有害有机物主要有酚类、多氯联苯（PCBs）、多环芳烃（PAHs）、高分子聚合物（如塑料、合成橡胶、人造纤维等）、染料、阴离子表面活性剂、石油类、有机氯农药和有机磷农药等类有机物。部分有毒有害有机物的主要来源及其毒害影响见表 1-3，酚及其衍生物对鱼的毒性及嗅味影响见表 1-4。

表 1-3 部分有毒有害有机物的主要来源及其毒害影响

污染物名称	主要来源	有毒有害影响
酚类	焦化、煤气和化学工业	对鱼类、农作物和饮用水源具有毒害作用
农药	农业杀虫、农药制造厂	主要从食物中摄取，一年为 10~20mg/kg
多氯联苯	电力工业、塑料工业、润滑剂、含有多氯联苯的工业废水、未加控制的多氯联苯	目前存在环境中的多氯联苯浓度对人的影响还不了解；职业性长期工作在高多氯联苯浓度环境中可使皮肤损伤及肝破坏；日本的米糠油事件是由多氯联苯引起的
多环芳香烃	煤气工业、冶炼与化学工业	长期接触苯并[a]芘有致癌作用

表 1-4 酚及其衍生物对鱼类的毒性及嗅味影响

酚及衍生物	鱼类致死浓度/(mg/L)	嗅味感觉浓度/(mg/L)	酚及衍生物	鱼类致死浓度/(mg/L)	嗅味感觉浓度/(mg/L)
酚	8~20	15~25	α -萘酚	0.2	0
甲酚	10~15	10	氯苯酚	10~20	0.1
苯二甲酚	5~10	1~5	对苯二甲酚	35	0
邻苯二甲酚	35	25			

酚类化合物种类繁多，且酚的许多衍生物的嗅味阈值浓度很低。当饮用水源中的酚含量超过 0.01mg/L 时，用氯消毒水中会带有令人厌恶的异味。当水体酚含量达 0.1~0.2mg/L 时，鱼肉即出现异味，易被人们察觉和厌弃。废水中高浓度酚对农作物亦具有危害作用，抑制光合作用和酶的活动，妨碍细胞功能，破坏植物生长，并使生物体内的酚量增加，影响产品质量。因此，我国饮用水标准规定挥发酚含量不得超过 0.002mg/L，渔业水质标准不超过 0.005mg/L，农灌用水标准不超过 1.0mg/L。

多氯联苯（PCBs）是一种全球性污染物，广泛用作防燃添加剂、介电液体和液压流体等。PCBs 为难降解污染物，可以在水体中长期保留，在水生物体内积蓄并通过食物链浓缩放大。PCBs 在人体脂肪内积蓄，会引起肝功能受损、肌肉疼痛等疾病。

四、油类

工业废水的油类污染主要指石油类污染。环境水体中的石油主要来自炼油厂、石油化工厂的废水，沿海、河口和海底石油开采及事故泄漏，油船事故和各种机动船的压舱水、洗船水等含油废水。当前，石油对海洋的污染已成为世界性的严重问题。据估计，因人类活动每年排入海洋的石油及其制品达 1000 万吨以上，其中通过江河入海的油类在 500 万吨以上。

被污染水体中的石油主要靠自然降解和微生物分解，少部分挥发到大气中，微量的黏附于泥沙表面沉积于底泥中。石油比水轻，且不溶于水，因此进入水体后漂浮于水面，并迅速

扩散,形成一层极薄的油膜,阻止大气中的氧进入水中,妨碍水浮游生物的光合作用。石油在自然降解及微生物分解过程中要消耗水中大量的溶解氧,造成严重缺氧,使水体变黑发臭。

石油污染对鱼类和鸟类的危害最大。油膜堵塞鱼鳃,使其呼吸困难直至死亡。水中含油 $0.01\sim 0.1\text{mg/L}$ 对鱼类及水生生物即可产生有害影响。石油污染可使水产品带油臭味,失去食用价值。石油及其制品中含有多种有致癌作用的多环芳烃,可通过水生生物的食物链而富集,最后进入人体诱发癌症,这是石油污染对人体健康的主要威胁。

第二节 有机物的生物降解性

一、有机物的生物降解

自然界中化学物质的降解一般可分为三种方式:①光降解,具有紫外线吸收峰的化合物,能吸收短波长的太阳光而被光分解,例如 DDT 可被光分解为 DDD 和 DDE;②化学降解,环境中污染物的分解除主要由于微生物的作用外,也可能因温度、氧、pH 值、金属离子等作用而发生化学降解或转化;③生物降解,动物、植物和微生物能分解各种有机物,特别是微生物能通过它的代谢活动,发生氧化还原、脱羧基、脱氨基、加水分解、脱水、酯化等种种反应。

自然界化学物质的降解通常是上述三种方式交叉进行的,但其中与微生物降解的作用关系最大。微生物在环境中的生物化学降解转化作用主要有以下几方面。

(1) 氧化作用

① 醇的氧化 如乙醇 $\rightarrow$ 乙酸,可由 *Acetobacter aceti* (醋化醋杆菌) 进行反应。丙二醇 $\rightarrow$ 乳酸,可由 *Arthrobacter oxydans* (氧化节杆菌) 进行反应。

② 醛的氧化 如乙醛 $\rightarrow$ 乙酸,可由 *Pseudomonas aeruginosa* (铜绿假单胞菌) 进行。

(2) 还原作用

① 乙烯基的还原 如延胡索酸 $\rightarrow$ 琥珀酸,可由 *Escherichiacoli* (大肠杆菌) 进行。

② 醇的还原 如乳酸 $\rightarrow$ 丙酸,可由 *Clostridium propionicum* (丙酸梭菌) 进行。

(3) 脱羧作用

如琥珀酸 $\rightarrow$ 丙酸等羧酸的脱羧,由 *Propionibacterium pentosaceum* (戊糖丙酸杆菌) 进行。

(4) 脱氨基作用

如丙氨酸可在 *Bacillus putrificus* (腐败芽孢杆菌) 作用下脱氨基而成丙酸。

(5) 水解作用

如酯类的水解,多种微生物可发生此反应。

(6) 酯化作用

羧基与醇发生酯化反应,如 *Hansenula anomola* 可将乳酸转变为乳酸酯。

(7) 脱水反应

如甘油到丙烯醛, *Bacillus* (芽孢杆菌属) 可进行此反应。

(8) 缩合反应

如乙醛可在某些酵母的作用下缩合而成 3-羟基丁酮。

(9) 氨化反应

如丙酮酸可在一些酵母菌的作用下发生氨化反应，生成丙氨酸。

(10) 乙酰化作用

如 *Clostridium kluyveri* (克氏梭菌) 等可发生乙酰化作用。

以上各种微生物的化学作用，都是在微生物代谢过程中表现出来的，它们的实质都是酶反应。

在水污染控制工程中，有机物的生物降解是指有机物通过微生物的作用分解为小分子化合物的过程。在这个过程中，微生物使有机物的化学结构和理化特性发生变化，根据有机物分解程度，Mausnet 等将有机物的生物降解程度分为三种类型。

(1) 初级生物降解 (Primary biodegradation)

指有机污染物经微生物作用后，其化学结构发生变化，原有分子的完整性已改变，但对环境的危害尚未去除，其进一步降解的产物对环境仍有不良影响。

(2) 环境可接受的生物降解 (Environmentally acceptable biodegradation)

指有机污染物经微生物作用后，虽然没有被彻底降解，但已降解到对环境不构成危害的程度，即达到环境可接受的程度。

(3) 最终生物降解 (Ultimate biodegradation)

指有机污染物经过微生物降解，已完全无机化，即彻底氧化分解为水、二氧化碳、氨等无机物，对环境不再有危害作用。

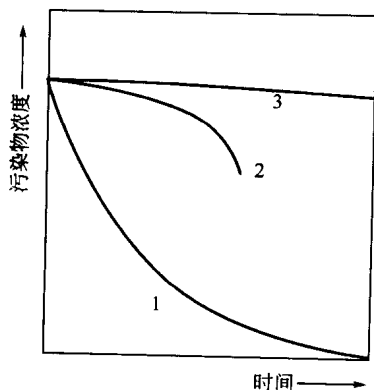


图 1-1 三类有机物的生物降解过程示意

1—可立即被微生物作为碳源和能源利用的有机物；2—可逐步被微生物分解利用的有机物；3—生物降解速度十分缓慢或基本不被降解的有机物

关于有机物的生物降解特性，除用上述的有机物可被降解的程度来表述外，有机物被微生物降解的速度，即达到降解程度所需的时间，是表征有机物生物降解特性的另一个要素。根据生物降解难易程度和降解速度，可将有机物分为三类（见图 1-1）。

(1) 可立即被微生物作为碳源和能源利用的有机物

这类有机物无生物毒性，如简单的糖、氨基酸、脂肪酸等，通常称为易降解有机物。

(2) 可逐步被微生物分解利用的有机物

如对二苯甲酸、聚乙烯醇、烷基苯磺酸钠等。这类有机物的生物降解需要有驯化期，驯化期间基本不发生生物降解，微生物与有机物接触的初期，不能利用其作为碳源和能源进行增殖。驯化完成后，有机物可作为唯一的碳源和能源而被降解。驯化期长短（几天至几十天）与有机物的性质、浓度有关，它反映了有机物生物降解

的难易程度。例如，邻二甲苯、对二甲苯和三甲苯的初始浓度为 11mg/L 左右时，其驯化期分别为 303h、15h 和 159h。当初始浓度为 40mg/L 左右时，其中邻二甲苯和三甲苯经 543h 驯化仍然处于驯化期，对二甲苯的驯化时间仅为 39h。而甲苯在这两个浓度时均不存在驯化期，当浓度为 124mg/L 时出现驯化期，驯化期为 15h（见表 1-5）。

(3) 生物降解速度十分缓慢或基本不被降解的有机物

这类有机物包括一些天然的高分子有机物如木质素、纤维素等和人工合成有机物如有机氯化物（如六六六）、多氯联苯、喹啉等。如前所述，关于如何提高这类有机物的可降解性或降解速度，国内外已进行大量研究，如应用微生物共代谢机制处理非生物性有机物、基因

工程等生物技术处理难降解有机物的研究、提高难降解有机物可生物降解性的预处理技术的研究等。

表 1-5 几种可被微生物降解有机化合物的驯化期与降解速率

化合物	初始浓度 /(mg/L)	驯化期/h	完全降解所需 时间/h	驯化期结束时的 降解速率/[mg/(L·h)]	平均降解速率 /[mg/(L·h)]
邻二甲苯	11.4	303	327	0.04	0.04
	37.9	>543	—	—	—
对二甲苯	10.5	15	63	0.21	0.17
	44.7	39	87	0.65	0.51
三甲苯	10.8	159	183	0.32	0.06
	41.8	>543	—	—	—
甲苯	10.6	0	39	0.27	0.27
	35.7	0	39	0.92	0.92
	124.0	15	39	3.18	3.18

注：1. 平均降解速率表示有机化合物全部降解周期内（包括驯化期所需的时间）平均单位时间可降解的化合物量。

2. 驯化期结束时的降解速率表示在驯化期结束时单位时间可降解的化合物量。

二、微生物分解有机物的特点

1. 多样化的代谢类型

迄今为止已知的环境污染物达数十万种之多，其中很大部分是有机物。由于微生物的代谢类型极其多样，作为一个整体，微生物分解有机物的能力是惊人的。凡自然界存在的有机物，几乎都能被微生物所分解。有些种，如葱头假单孢菌（*Pseudomonas cepacia*）甚至能降解 90 种以上的有机物，它能利用其中任何一种作为惟一的碳源和能源进行代谢。再如，对生物毒性很大的甲基汞，能被抗汞微生物如 *Pseudomonas* K62 菌株分解转化为元素汞。有毒的氰（腈）化物、酚类化合物等也能被不少微生物作为营养物利用和分解。

2. 很强的变异性

近年来人工合成的有机物大量问世，如杀虫剂、除草剂、洗涤剂、增塑剂等，它们都是地球化学物质家族中的新成员。因此，当微生物刚接触这些陌生物质时对其难以进行降解。但由于很多微生物具有极其多样的代谢类型和很强的变异性，使其获得了降解人工合成大分子有机物的能力。目前已发现许多微生物能降解人工合成的有机物，甚至那些原以为不可生物降解的合成有机物。研究表明，微生物作为地球生态系统的分解者在环境污染的压力下，每时每刻都在发生变异。因此可从中筛选出一些污染物的高效降解菌，还可利用这一原理定向驯化、选育出污染物的高效降解菌。

3. 共代谢机制

共代谢（co-metabolism）又称协同代谢。一些难降解的有机物，通过微生物的作用能被改变化学结构，但并不能被用作碳源和能源，它们必须从其他底物获取大部分或全部的碳源和能源，这样的代谢过程谓之共代谢。也就是说，有些不能作为惟一碳源与能源被微生物降解的有机物，当提供其他有机物作为碳源或能源时，这一有机物就有可能因共代谢作用而被降解。例如分枝杆菌（*Mycobacterium vaccea*）在丙烷上生长的同时，有能力共代谢环己烷，将其氧化成能被假单孢菌种群利用的环己酮。

微生物的共代谢作用可能存在以下几种情况：①靠降解其他有机物提供能源或碳源；②通过与其他微生物的协同作用，发生共代谢，降解污染物；③由其他物质的诱导产生相应的酶系，发生共代谢作用。共代谢作用的存在，大大增加了一些难降解物质在环境中被生物降解的可能性。例如，有些不易降解的农药，它们并不能支持微生物的生长，但它们有可能几