



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 21829—2008

## 化学品 污水好氧处理模拟试验： 活性污泥单元法

Chemicals—Simulation test—  
Aerobic sewage treatment: Activated sludge units

2008-05-12 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 术语和定义 .....	1
3 受试物信息 .....	1
4 方法概述 .....	2
5 仪器和设备 .....	2
6 试验准备 .....	3
7 试验程序 .....	4
8 质量控制 .....	5
9 数据与报告 .....	5
附录 A (资料性附录) 生物降解性评价试验装置 .....	8
附录 B (资料性附录) 降解曲线实例 .....	10
附录 C (资料性附录) 偶联试验装置 .....	11
附录 D (资料性附录) 受试物对活性污泥的抑制作用 .....	12
附录 E (资料性附录) 弱水溶性和挥发性物质的处理 .....	13
附录 F (资料性附录) 低浓度( $\mu\text{g}/\text{L}$ )水平下的试验 .....	15
参考文献 .....	16

## 前　　言

本标准等同采用经济合作与发展组织(OECD)化学品测试导则 No. 303(2001 年)《模拟试验 污水好氧处理:活性污泥单元法》。

本标准做了下列编辑性修改:

——增加了范围、术语与定义、质量控制;

——将计量单位改为我国法定计量单位。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 为资料性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准负责起草单位:环境保护部南京环境科学研究所。

本标准参加起草单位:环境保护部化学品登记中心、中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人:单正军、石利利、刘济宁、杨力、陈琳、陈会明。

# 化学品 污水好氧处理模拟试验： 活性污泥单元法

## 1 范围

本标准规定了化学品污水好氧处理模拟试验：活性污泥单元试验的方法概述、仪器和设备、试验准备、试验程序、质量控制、数据与报告。

本标准适用于测试与评价可溶于水的、非挥发性的化学品的最大生物降解能力。

## 2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 2.1

**生物降解性 biodegradability**

受试物与接种物接触表现出的生物降解潜力。

### 2.2

**初级生物降解 primary biodegradation**

受试物在微生物作用下化学结构发生变化致使特性丧失的过程。

### 2.3

**化学需氧量 chemical oxygen demand, COD**

在强酸性溶液中,一定量的重铬酸盐氧化水样中还原性物质所消耗氧化剂的量,也可表示为每毫克受试物消耗的氧气量(mg/mg)。

### 2.4

**溶解性有机碳 dissolved organic carbon, DOC**

溶液中有机碳的含量,或通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后试液中有机碳的含量,或经 $4\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 转速离心 $15\ \text{min}$ 后上清液中有机碳的含量。

### 2.5

**停滞期 lag phase**

试验开始到降解率达到 $10\%$ 的时期,即微生物的适应期。

### 2.6

**稳定期 plateau phase**

连续试验中,降解率达到最大时的持续时间。通常,至少应持续3周,测试15个有效数据。

## 3 受试物信息

- a) 结构式;
- b) 纯度;
- c) 水溶性;
- d) 挥发性;
- e) 吸附性;
- f) 微生物毒性。

## 4 方法概述

### 4.1 方法原理

本方法将易生物降解的有机培养基和受试化学品作为微生物的碳源和能源,通过活性污泥模拟试验系统中好氧微生物的连续作用,以确定水溶性有机物的去除率、初级和(或)最终生物降解性。

试验中,两个连续运作的试验单元在相同的条件下同时运行。正常情况下,入水平均停留6 h,活性污泥平均停留6 d~10 d,受试物浓度10 mg/L~20 mg/L为宜(以DOC计)。其中的一个试验单元加入有机培养基与受试物,另一个试验单元用于对照处理有机培养基生物降解性的测定。定期采样测定出水中的DOC或COD浓度(必要时,测定受试物浓度)。假设两个试验单元出水中DOC或COD之差,是由于受试物及其有机代谢物所引起,那么将该差值与入水的DOC或COD进行比较,即可确定受试物的去除率。

当生物降解率达80%~90%时,可判定化学品具有显著生物降解能力。

### 4.2 结果重现性

通常情况下,受试物的生物降解率为80%以上时,重复试验结果的差值小于15%。少数情况下,在9周的试验过程中,重复试验结果可能存在很大的差异(如10%、90%)。

两种试验装置所获得的试验结果差异很小。

### 4.3 参比物

本标准推荐脂肪酸、2-苯基苯酚、1-萘酚、联苯甲酸和1-萘甲酸作为参比物。

## 5 仪器和设备

### 5.1 试验装置

活性污泥模拟试验装置大小为300 mL~2 000 mL。一些接近实际的模拟装置,包括污泥沉淀池,用以贮存循环使用的活性污泥。装置的大小以确保机械设备的良好运转和容纳不影响试验运行的足量试验溶液为宜,即试验装置不应过大,以免浪费过多的空间与材料。

常用的装置有哈斯曼试验单元(见图A.1)和多孔渗水罐试验单元(见图A.2)。两种装置均应配备足够容积的入水储液罐与出水收集罐,包括用于受试物溶液混合与分离的输液泵等。

#### a) 哈斯曼试验装置

每个试验单元由一个容积为3 L的曝气罐和一个容积为1.5 L的分离器组成。在一定范围内,可以通过调节分离器的高度控制曝气罐中试验溶液的体积。导管的尺寸根据进出水量的大小确定。如果室温不能满足试验要求,导管应外加恒温水套以控制试验温度。通过调节抽气泵或加料泵,可确保活性污泥连续地或定期间歇地从分离器和曝气池中循环。

#### b) 多孔渗水罐试验装置

多孔渗水罐试验装置中,曝气罐内部为底部锥形的圆形多孔管,外部为直径稍大的、相同形状的密封塑料套。多孔管的合适材料是孔径最大为90 μm、厚度2 mm的多孔聚乙烯,孔径的大小影响试验溶液中污泥的分离效果。出水经曝气罐环形套溢出流入收集罐。整个系统可安装在恒温水浴中,以控制试验温度。

当多孔管壁被堵塞时,首先用虹吸管将污泥吸入干净的贮液桶中,拆除受堵的多孔管,将粘附在密封套上的污泥小心地刮下一并移入贮液桶中。然后洗净多孔管外部密封套,重新装入一个干净的多孔管并将污泥装回曝气罐中。清洁密封套时,首先喷水以去除残留的污泥,然后用漂白液浸泡,最后用清水冲洗干净。

### 5.2 过滤设备或离心机

#### a) 膜过滤器

滤膜孔径为0.45 μm的膜过滤器。如果过滤器可能释放溶解性有机碳,应用热水仔细冲洗过滤器

以去除溶解性有机碳。

b) 离心机

也可使用转速 40 000 m/s<sup>2</sup> 的离心机离心分离。

### 5.3 分析仪器

- a) DOC 和 TOC 或 COD 测定仪；
- b) 特定的分析仪器(必要时)；
- c) 水中悬浮物、pH 值、溶解氧测定仪；
- d) 温度、酸度与碱度测定仪；
- e) 氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐测定仪(试验是在硝化条件下进行时)。

## 6 试验准备

### 6.1 活性污泥试验单元

试验时,可采用图 A.1 或图 A.2 活性污泥单元试验装置。一般地,设置受试物处理和空白对照处理两个活性污泥试验单元。如果采用分析受试物浓度的方法,用以确定初级生物降解性,仅需一个试验单元。相同或不同受试物的多个试验可以使用同一个对照试验单元做空白对照。若采用偶联试验法,应分别设置对照试验。

试验期间采用分散器(如沸石)与洁净压缩空气使曝气罐中接种物保持有氧与悬浮状态。

### 6.2 试验用水

自来水,DOC 小于 3 mg/L。或去离子水,DOC 小于 2 mg/L。

### 6.3 有机培养基

合成污水、生活污水或者两者的混合物都可以用做有机培养基。有资料显示,如果只使用生活污水,可提高 DOC 的去除率,甚至某些在合成污水中无法进行生物降解的化学品也表现出生物降解特性。同时连续或间歇地加入生活污水可以稳定污泥的活性,取得很好的处理效果。因此,本标准推荐使用生活污水。

应测定每一批有机培养基的 DOC(或 COD)、pH 值。试验过程中,如果曝气池中的试验溶液酸度或碱度偏低,应加入一定量的缓冲剂(碳酸氢钠或者磷酸二氢钾),使其 pH 值保持在 7.5±0.5。当连续或间断地使用混合液时,均应保持混合液中的 DOC 或 COD 基本恒定(如:采用加水稀释等措施)。

### 6.4 合成污水

在每升自来水中溶解:蛋白胨 160 mg、牛肉膏 110 mg、尿素 30 mg、磷酸氢二钾 28 mg、氯化钠 7 mg、二水氯化钙 4 mg;七水硫酸镁 2 mg。上述合成污水的 DOC 质量浓度大约为 100 mg/L,与实际污水接近。在保持 DOC 浓度不变的情况下,也可用其他化合物合成人造污水。

如果需要配制低浓度合成污水,可用自来水稀释得到。如,用自来水以 1:1 的比例稀释,可得 DOC 浓度在 50 mg/L 的合成污水。稀释后的污水有助于硝化细菌的生长,适用于污水处理硝化作用的模拟研究。

浓缩合成污水也可用蒸馏水配置,在 1℃下可保存一周。需要时,用自来水稀释后使用。

### 6.5 生活污水

试验时,应每天从污水处理厂采集新鲜的生活污水。在确保 DOC 或 COD 浓度没有明显下降(小于 20%)的情况下,生活污水可在 4℃左右保存几天(一般不超过 7 d)。为了减少对系统的干扰,使用前,每一批污水的 DOC 或 COD 浓度应调整到一个合适的值(如用自来水稀释),并保持恒定。

### 6.6 活性污泥

从城市生活污水处理厂或中试规模的污水处理厂曝气池中采集活性污泥。

## 7 试验程序

本程序适用于哈斯曼单元试验,也基本适用于多孔渗水罐试验。

### 7.1 受试物贮备液的配制

- a) 取一定量的水溶性受试物溶于去离子水或者合成污水中,得一定浓度(如 $1\text{ g/L}\sim 5\text{ g/L}$ )的受试物贮备液(难溶解的和易挥发的物质的处理,见附录E)。分别测定每一批新配制贮备液的DOC和TOC浓度。如果DOC和TOC的差别超过20%,则应检查受试物的水溶性。比较贮备液的DOC测定值(或受试物测定浓度)与理论值,回收率应大于90%。

对于分散体系,应分析DOC作为测量参数是否合适,或采用特定的分析技术测定受试物浓度。每一批分散体系的贮备液都要进行离心处理,然后用于测定。

- b) 测定贮备液的pH值,分析受试物是否会影响试验系统中活性污泥的pH值。必要时,可加少量的无机酸或碱调节贮备液,以确保试验溶液pH值为 $7\pm 0.5$ ,避免受试物沉淀。
- c) 若受试物对活性污泥有抑制作用或受试物在低质量浓度( $\text{mg/L}$ )水平下的试验时,受试物处理可分别按附录D、附录F进行试验。

### 7.2 接种物的制备

试验开始前24 h内,试验溶液中接种活性污泥或含少量微生物的接种物,接种物初始质量浓度为 $2.5\text{ g/L}$ (以干重计),接种液室温曝气培养直至使用。也可以采用污水处理厂的出水(浓度以 $2\text{ mL/L}\sim 10\text{ mL/L}$ 为宜)、地表水或其他来源的接种物。

### 7.3 培养基与受试物的加入量

组配活性污泥试验单元,确保试验系统清洁、无其他微生物。将试验系统安装在恒温室内,以保持试验温度 $20^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ (或用水套控制温度)。

曝气罐和分离器中加入有机培养基与接种物(活性污泥作为接种物时,接种浓度约为 $2.5\text{ g/L}$ ,以干重计),通气使活性污泥保持悬浮和有氧状态。贮液罐中加入受试物溶液,浓度以 $10\text{ mg/L}\sim 20\text{ mg/L}$ 为宜,不应超过 $50\text{ mg/L}$ (以DOC计);若受试物水中溶解度较低或对接种物有毒性,浓度可降低至 $5\text{ mg/L}$ (以DOC计)。开启抽气泵,使活性污泥从分离器中循环至曝气罐中,试验溶液以 $0.5\text{ L/h}$ 流速进入曝气罐中,平均滞留时间为6 h。空白对照中不加入受试物只加有机培养基或合成(或生活)污水。

定期测定贮存罐中有机培养基的体积,及时调整受试物在曝气罐中的停留时间。当试验系统运行至有机培养基DOC去除约80%时,试验系统达到稳定状态。否则重新调整系统,直至试验系统达到稳定运行。

### 7.4 活性污泥的处置

试验系统运行中,活性污泥浓度应稳定在 $1\text{ g/L}\sim 3\text{ g/L}$ (以干重计),或控制污泥的平均泥龄为 $6\text{ d}\sim 10\text{ d}$ 。例如,若活性污泥的保留时间为8 d,那么曝气罐中每天将有 $1/8$ 被去除。每天及时清除曝气罐壁粘附的污泥,使其重新处于悬浮状态。保持所有管路清洁,防止生物膜形成。多孔罐试验单元中没有活性污泥循环使用,但曝气罐中液面显著升高时应及时更换多孔渗水罐内套。

采用哈斯曼试验单元时,可以采用以下措施避免污泥难以沉降或污泥的损失等问题:

- a) 定期(如每周)加入新鲜污泥或凝聚剂(如每罐中加 $2\text{ mL }50\text{ g/L FeCl}_3$ ),但是要确保受试物不因 $\text{FeCl}_3$ 而发生反应或者出现沉淀;
- b) 采用蠕动泵代替空气泵,使污泥稳速循环;
- c) 污泥间歇地从分离器泵入曝气罐中(如每 $2.5\text{ h}$ 泵 $5\text{ min}$ ,可以重复利用 $1\text{ L/h}\sim 1.5\text{ L/h}$ );
- d) 使用的最低浓度的无毒除泡剂(如硅酮油)防止由于泡沫而产生的损失;
- e) 空气短暂冲击分离器中的污泥(如 $10\text{ s/h}$ );
- f) 有机培养基间歇地持续加入曝气罐中(如 $3\text{ min/h}\sim 10\text{ min/h}$ )。

## 7.5 采样与分析

定期测定曝气罐中活性污泥的溶解氧浓度、温度和 pH 值,确保溶解氧浓度不低于 2 mg/L、温度保持在 20℃~25℃。当发生硝化作用时,可产生酸,其中氧化 1 mg 氮相当于产生约 7 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。通过在曝气罐或入水中加入适量的无机酸或无机碱,或者在有机培养基中加入缓冲液(碳酸氢钠或者磷酸氢钾),调节 pH 值为 7.5±0.5,以保持试验系统的稳定。

测定试验处理单元和对照试验单元中入水的 DOC 或 COD 浓度,通过特定分析方法分析或以受试物贮备液浓度估算入水中受试物浓度。

从出水中取样后,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤或经离心机以 $40\,000\text{ m/s}^2$ 转速离心 $15\text{ min}$ 。当样品难以过滤时,应使用离心处理样品。测定最终生物降解性时,每个样品至少平行测定两次COD或DOC;必要时,采用特定分析技术测定受试物浓度以确定初级生物降解性。

受试物浓度较低时,COD分析灵敏度较低,试验时应加入较高的COD浓度(如30 mg/L)。对于强吸附性受试物,应采用特定分析技术分析污泥中受试物的含量。

依据试验预期的持续时间确定取样次数,推荐采样频率为每周3次。为获得理想的试验结果,从系统开始稳定运行至受试物降解率大于90%时,持续三周采样测定15个有效数据。通常,加入受试物后,试验持续时间最长不超过12周。

若受试物发生硝化作用，则每周采样测定一次铵、硝酸盐或亚硝酸盐浓度。

样品采样后应尽快分析，尤其氮的分析。否则样品在黑暗与4℃条件下密闭保存。若样品保存超过48 h，在确保不影响测定结果时，采用低温(0℃以下)、加入酸液(如每升溶液中加入400 g/L硫酸溶液10 mL)或添加适当的有毒物质(如每升溶液中加入10 g/L氯化汞溶液20 mL)保存样品。

## 7.6 试验单元偶联

如果试验中采用偶联单元(见附录 C)时,试验单元和空白单元每天交换相同量的活性污泥(如 150 mL~1 500 mL)。若受试物在活性污泥中吸附性较强时,只需交换分离器中的上清液。采用 9.1 中 d)方法校正试验结果。

8 质量控制

- a) 试验两周后,对照组中 DOC 或 COD 的去除率大于 80%;且未观察到异常现象;
  - b) 如果参比物具有快速生物降解性,降解率应大于 90%;
  - c) 如试验在消化条件下进行,则出水中氨-氮浓度应小于 1 mg/L、亚硝酸盐-氮浓度小于 2 mg/L。

## 9 数据与报告

## 9.1 数据处理

- a)  $t$  时刻受试物 DOC 或 COD 去除率按式(1)计算。

式中：

$D_t$ —— $t$ 时刻 DOC 或 COD 的去除率,以%表示;

$C_s$ ——入水中受试物 DOC 或 COD 浓度,最好由受试物贮备液浓度估算得到,单位为毫克每升 ( $\text{mg/L}$ );

$E$ — $t$ 时刻试验组出水中 DOC 或 COD 浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

$E_0$ —— $t$ 时刻对照组出水中 DOC 或 COD 浓度, 单位为毫克每升(mg/L)。

- b) 对照处理中,有机培养基 DOC 或 COD 的去除率( $D_B$ ,%)有助于评价活性污泥的生物活性,可用式(2)计算:



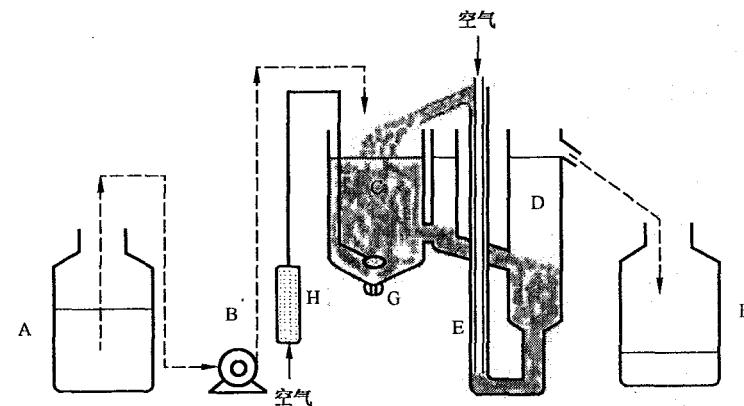
——试验温度；  
——污泥性质、污泥容量指数、混合液悬浮物等；  
——程序偏离及解释说明。

c) 结果

——所有测定数据(如 DOC、COD、受试物浓度、pH 值、温度、溶解氧等)；  
——所有计算得到的数据  $D_t$ (或  $D_{tc}$ )， $D_B$ ， $D_{ST}$ ；  
——停滞期和稳定期的信息，试验持续时间，受试物与对照试验中培养基的去除率，生物降解能力和试验有效性声明等；  
——结果讨论。

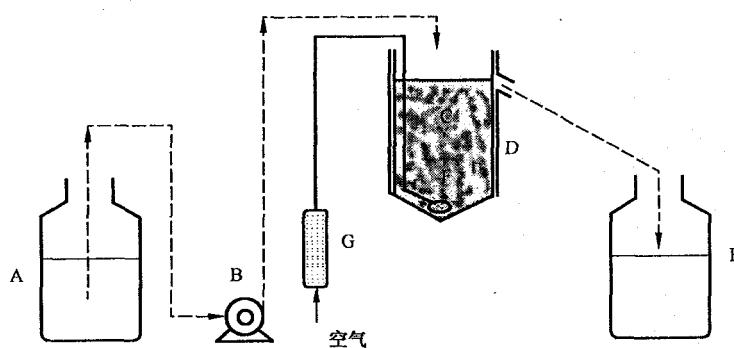
**附录 A**  
**(资料性附录)**  
**生物降解性评价试验装置**

生物降解性评价试验装置常用哈斯曼试验单元与多孔渗水罐试验单元,其中哈斯曼试验单元示意  
图见图 A. 1,多孔渗水罐试验单元示意图见图 A. 2。图 A. 3 为多孔渗水曝气罐(3 L)尺寸详图。



- A——贮液罐；
- B——加料泵；
- C——曝气罐(3 L 容量)；
- D——分离器；
- E——抽气泵；
- F——收集罐；
- G——通气器；
- H——空气流量计。

图 A. 1 哈斯曼试验单元示意图



- A——贮液罐；
- B——加料泵；
- C——曝气罐(3 L 容量)；
- D——防渗外套；
- E——收集罐；
- F——分散器；
- G——空气流量计。

图 A. 2 多孔渗水罐试验单元示意图

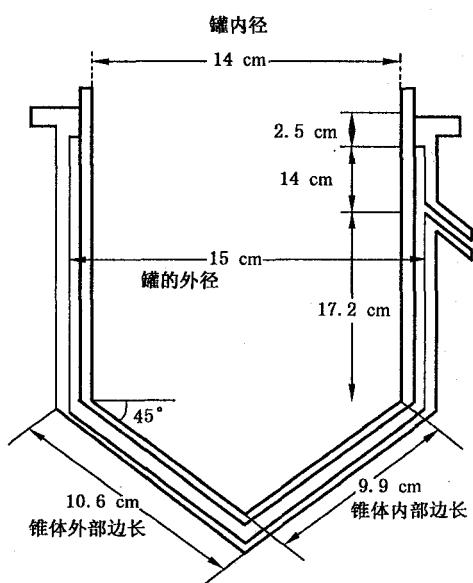


图 A.3 多孔渗水曝气罐(3 L)尺寸详图

附录 B  
(资料性附录)  
降解曲线实例

聚乙二醇 400 的生物降解曲线见图 B.1, 其中, 试验浓度为 20 mg/L(以 DOC 计)。

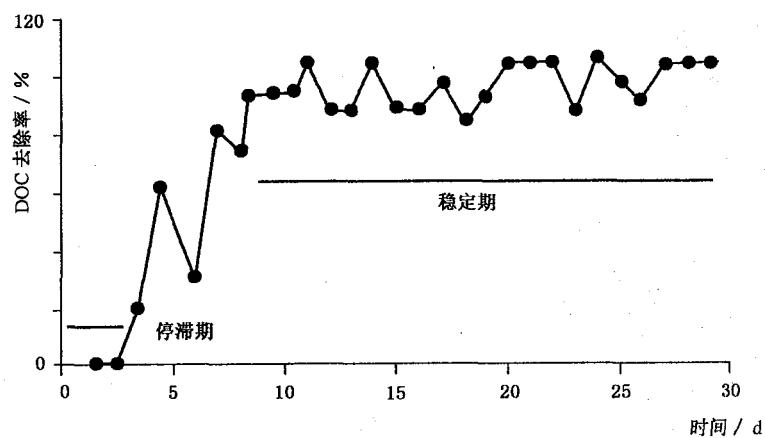


图 B.1 聚乙二醇 400 的生物降解曲线

## 附录 C (资料性附录) 偶联试验装置

为了使试验单元中的微生物均匀分布,可以在污水中添加受试物,而对照试验中则只加污水,并且每天互换一定量的污泥,该程序就叫偶联,该试验方法也称为偶联试验系统。偶联可用于哈斯曼活性污泥试验系统,也可用于多孔渗水罐试验系统。

污泥互换可以提高去除效果,根据试验的改变内容与入水平均保留时间,降解率的计算应进行必要的修正,计算公式见式(C. 1)。

$$D_{tc} = \frac{(D_t - 100 \times a \times r \div 12)}{(1 - a \times r \div 12)} \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (C.1)$$

式中：

$D_{tc}$ ——修正后  $t$  时刻的 DOC 或 COD 去除率,以%表示;

$D_t$ —— $t$ 时刻 DOC 或 COD 的去除率,以%表示;

*a*——互换污泥的体积,单位为毫升(mL);

$r$ ——入水平均保留时间,单位为小时(h)。

例如,如果曝气罐内一半的污泥被互换( $\alpha=0.5$ ),入水平均保留时间为6 h,那么修正公式见式(C.2)。

式中：

$D_t$ —— $t$ 时刻 DOC 或 COD 的去除率,以%表示;

$D_{tc}$ ——修正后  $t$  时刻 DOC 或 COD 的去除率,以%表示。

**附录 D**  
**(资料性附录)**  
**受试物对活性污泥的抑制作用**

模拟试验中,一些化学品可能并不能被降解或去除,甚至可能对污泥中的微生物产生抑制作用。有些化学品在低浓度时能降解,但在较高浓度时就会产生抑制作用(毒物兴奋效应)。抑制效应可能在试验初期就会显现,或者也可以使用类似的或相同的接种物,通过毒性试验来确定。试验方法有活性污泥呼吸抑制试验或活性污泥微生物生长抑制试验。

模拟试验中抑制效应可以通过受试物处理与对照处理出水中 DOC 或 COD 的差异来证明,当对照处理出水中 DOC 或 COD 反而大于受试物处理出水 DOC 或 COD 时,表明受试物对微生物具有抑制作用。换言之,试验系统中有机培养基的 DOC[包括 BOD、COD 和(或)氨氮]的去除率会因受试物的存在而下降。如果出现抑制现象,应降低受试物浓度至无抑制水平重新试验;或减少受试物浓度至受试物能生物降解。若任何浓度下均产生抑制作用,表明受试物难生物降解。可采用不同来源的活性污泥或将污泥进一步驯化重新试验。

相反,如果模拟试验中首次试验受试物就被生物降解,当要求了解受试物是否具有抑制作用时,应增加受试物浓度进一步试验。

测定抑制率与活性污泥微生物种群变化的相关性,可确定受试物的容许量。

受试物处理和对照处理 BOD、DOC、COD 等的去除率,可由式(D.1)计算得到。

$$R_o = \frac{(C_I - C_E)}{C_I} \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (D.1)$$

式中:

$R_o$ ——BOD、DOC、COD 等的去除百分率,以%表示;

$C_I$ ——入水 BOD、DOC、COD 等的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$C_E$ ——出水 BOD、DOC、COD 等的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

对于 DOC,  $C_I$  和  $C_E$  应进行修正,否则抑制率的计算就会不准确。

根据受试物处理与对照处理 BOD、DOC、COD 等的去除率,按式(D.2)可计算求得受试物对微生物的抑制率。

$$I_n = \frac{(R_c - R_t)}{R_c} \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (D.2)$$

式中:

$I_n$ ——受试物对微生物的抑制率,以%表示;

$R_c$ ——对照处理 BOD、DOC、COD 等的去除率,以%表示;

$R_t$ ——受试物处理 BOD、DOC、COD 等的去除率,以%表示。

## 附录 E (资料性附录)

## E. 1 弱水溶性物质

关于弱水溶性和难溶于水物质的模拟试验报道较少。目前,没有一种单一的溶解方法可适用于所有不溶物质。ISO 10634:1995 的 4 种方法中,有两种方法可能适用于模拟试验中弱水溶性受试物的溶解。使用乳化剂或超声的方法,可以确保受试物至少在 24 h 内是稳定分散的。稳定的受试物溶液应存储于持续搅拌的容器中,并与生活(或合成)污水分别加入到曝气罐中。

如果溶液稳定,应研究确定如何检测分散状态下的受试物。在这种情况下,测定 DOC 可能并不适合。必须建立受试物的特定分析方法用于测定流出液、固体流出物和活性污泥中受试物的浓度。活性污泥模拟试验中受试物的归趋,可以通过分析受试物在溶解态和固态中的含量来获得。根据“质量守恒”原理,可以判断受试物是否被生物降解。但是,这种方法只能表征初级生物降解。最终生物降解必须通过呼吸试验来表征。

## E.2 挥发性物质

挥发性物质的模拟试验是存在问题、有争议的。与弱水溶性受试物相比,关于挥发性物质的模拟试验的报道非常少。可采用完全混合装置,该装置由密封通气管和沉淀池组成,由流量计来测量并控制空气流量,排出气体通过收集装置收集挥发性有机物。有时,使用真空泵,使出气通过冷阱或装有硅胶等吸附剂的捕集阱,可用气相色谱法分析冷阱或捕集阱中的受试物。

试验分为两部分。首先将合成污水和一定量的受试物加入到曝气罐中,不加污泥。连续几天收集并测试入水、出水及排出气体中受试物的浓度。通过测得的数据,可计算受试物由于挥发作用而导致的去除率( $R_{VP}$ )。

然后,开始生物试验(加入污泥),试验条件应与非生物试验(不加污泥)相同。可通过分析 DOC 和 COD 含量确认试验是否正常运行。试验的第一阶段(停滞期)可偶尔测试入水、出水和排出气体中受试物的浓度,停滞期过后要经常测试受试物的浓度。通过分析稳定期受试物的浓度,可以计算出所有作用(包括物理和生物作用)下,受试物的去除百分率( $R_T$ )。同样可计算试验系统中受试物由于挥发作用而导致的去除百分率( $R_V$ )。

a) 在非生物降解试验中,受试物的去除率( $R_{VP}$ )可按式(E.1)计算。

式中：

$R_{VP}$ ——由于挥发产生的受试物去除率,以百分数表示;

$S_{VP}$ ——收集装置中受试物的浓度,换算为出水中的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$S_{IP}$ ——入水中受试物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

b) 生物降解试验中,受试物的去除率( $R_V$ )可按式(E.2)计算。

式中：

$R_v$ ——由于挥发导致的受试物去除率,以%表示;

$S_y$ ——收集装置中受试物的浓度,换算为出水中的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$S_t$ ——入水中受试物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

c) 生物降解试验中,受试物总去除率( $R_T$ )按式(E.3)计算。

式中：

$R_T$ ——受试物总去除率,以%表示;

$S_E$ ——出水中受试物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$S_I$ ——入水中受试物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

d) 当活性污泥对受试物有较强吸附作用时,由于生物降解作用和吸附作用产生的受试物去除率( $R_{BA}$ )按式(E. 4)计算。

式中：

$R_{BA}$ ——由于生物降解作用和吸附作用产生的受试物总去除率,以%表示;

$R_T$ —受试物总去除率,以%表示;

$R_v$ ——由于挥发作用导致的受试物去除率,以%表示。

e) 通过对生物降解试验与非生物降解试验系统中受试物去除率的比较,可以看出受试物挥发性对去除率的影响。

例如：受试物 苯

条件:污泥停留时间 4 d, 合成污水停留时间 8 h

$$S_{IP} = S_I = 150 \text{ mg/L}, S_{VP} = 150 \text{ mg/L} (S_{EP} = 0)$$

$$S_V = 22.5 \text{ mg/L}, S_E = 50 \mu\text{g/L}$$

假设：苯不被污泥吸附

那么： $R_{VP} = 100\%$ ,  $R_V = 15\%$ ,  $R_T = 100\%$ ,  $R_{BA} = 85\%$ 。

## 附录 F (资料性附录)

F. 1 前言

许多化学品在水环境(包括污水)中浓度( $\mu\text{g/L}$ )很低。在这样的浓度水平下,它们就不可能作为微生物生长的主要碳源。但是,与各种自然的含碳化合物同时存在时,又可能作为第二碳源被降解。

低浓度条件下,可采用本标准正文介绍的试验程序,但该标准仅适合于相对低浓度( $<100 \mu\text{g/L}$ )和使用特定分析方法的初级生物降解试验。如果考虑非生物降解作用(吸附、挥发等),按本标准正文中式(4)可计算生物降解率。Nyholm 等使用一个 4 h 循环系统进行过相似的研究。他们通过在合成污水中加入 5 种浓度为  $5 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$  的受试物,得到了一级降解常数。对于最终降解性的测定可以使用 $^{14}\text{C}$  标记受试物。但 $^{14}\text{C}$  标记受试物试验超出了本方法范围,它们还不是既定的程序,尽管 ISO 14592:1998 提到了使用 $^{14}\text{C}$  标记受试物。

目前，低浓度受试物的试验采用比较简单的两阶段试验：半连续活性污泥法(SCAS)、短期试验。

## F.2 半连续活性污泥法

应首先已知活性污泥损耗率，并采用改进的合成污水或生活污水。合成污水的改进通过加入磷酸缓冲溶液、酵母膏、氯化铁和微量元素(盐)进行，增加蛋白胨和牛肉膏的浓度，使 COD 增加至大约 750 mg/L。该系统 24 h 循环工作，即加入含有受试物(100 μg/L，相当于短期试验浓度)的合成污水后，通气 23 h，待污泥沉降后，除去悬浮物。每周用新鲜污泥更换一次 10% 的污泥，以维持微生物种群的稳定。试验开始与结束时，采样测定受试物浓度。直至受试物去除率稳定时停止试验。

### F. 3 短期试验

短期试验用来测定初级动力学速率常数,以确定受试物在活性污泥中的消减。其中,污泥样品取自SCAS反应系统-低浓度有机物试验曝气结束阶段(即微生物适应期)。考虑对比性,也可以从一个平行的没有加受试物的SCAS系统中取样。在 $1\text{ }\mu\text{g/L}\sim 50\text{ }\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内,加入两个或多个浓度的受试物和污泥混合物,曝气时不加合成污水或其他有机物质。定期测定溶液中的受试物残留浓度,如在不超过24 h的情况下,根据受试物的降解性每小时测定一次。分析前样品要经离心处理。

F. 4 结论

受试物去除率的计算方法见本标准式(4),平均速率常数( $K_1$ )由式(F.1)计算得到。

式中：

$K_1$ ——平均速率常数,单位为升每小时克(L/(h·g));

$t$ —曝气时间,以 23 h 计;

$c_e$ ——曝气结束时受试物浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );

$c_i$ ——曝气开始时受试物浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );

$c_{ss}$ ——活性污泥浓度,单位为克每升(以干重计,g/L)。

### 参 考 文 献

- [1] Swisher RD "Surfactant Biodegradation", 2nd Edn. Marcel Dekker Inc. New York, 1085 pp (1987).
- [2] German Government(1962). Ordinance of the degradability of detergents in washing and cleaning agents. Bundesgesetzblatt, Pt. 1 No. 49:698-706.
- [3] Painter H A and King E F(1978,a). WRc porous-pot method for assessing biodegradability. Technical Report No. 70, Water Research Centre, Medmenham, UK.
- [4] Painter H A and King E F(1978,b). The effect of phosphate and temperature on growth of activated sludge and on biodegradation of surfactants. Wat. Res. ,12,909-915.
- [5] Eckenfelder, W. W(19) [to come from USEPA].
- [6] Gerike, P and Fischer, W K(1979). A correlation study of biodegradability determinations with various chemicals in various tests. Ecotox. Env. Saf. ,3,157-173.
- [7] Gerike, P and Fischer, W K(1981), as(6). II Additional results and conclusions. Ecotox. Env. Saf. ,5,45-55.
- [8] Painter, H A and Bealing, D(1989). Experience and data from the OECD activated sludge simulation test. pp 113-138, In: Laboratory tests for simulation of water treatment processes. CEC Water Pollution Report 18. Eds. Jacobsen BN, Muntau, H, Angeletti, G.
- [9] OECD Test Guideline 303A. Paris(1981).
- [10] International Organization for Standardization, ISO Standard 11,733. Evaluation of the elimination and biodegradability of organic compounds in an aqueous medium-activated sludge simulation test(1995).
- [11] Birch, R R(1982). The biodegradability of alcohol ethoxylates. XIII Jornado Com. Espanol. Deterg. ,33-48.
- [12] Birch, R R(1984). Biodegradation of nonionic surfactants. J. A. O. C. S. ,61(2)340-343.
- [13] Gerike P, Fischer W K and Holtmann W(1980). Biodegradability determinations in trickling filter units compared with the OECD confirmatory test. Wat. Res. ,14,753-758.
- [14] Baumann U, Kuhn G and Benz M. (1998). Einfache Versuchsanordnung zur Gewinnung gewisser kologisch relevanter Daten, UWSF-Z. Umweltchem. kotox. ,10,214-220.
- [15] Her Majesty's Stationery Office(1982). Assessment of biodegradability. Methods for the examination of waters and associated materials. pp. 91-98 ISBN 011 751661 9.
- [16] ISO 14,593 (1998). Water Quality-Evaluation in an aqueous medium of the ultimate biodegradability of organic compounds. Method by the analysis of inorganic carbon in sealed vessels.