

48-52

太湖梅梁湾南部水体  
有机污染物降解表观动力学初步分析<sup>\*</sup>

范成新 陈宇炜 杨龙元 孙越

(中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

**提 要** 有机污染是太湖水质恶化的重要原因之一. 本文在 20℃ 和 30℃ 恒温振荡条件下, 应用化学反应动力学原理定量模拟和研究了太湖梅梁湾南部附近水体中, 有机污染指标 COD<sub>Mn</sub> 降解的一级反应过程. 应用 Arrhenius 系列公式, 分别得到 20℃ 和 30℃ 下的降解速率常数 ( $k_{20} = 0.01856\text{d}^{-1}$ ,  $k_{30} = 0.0364\text{d}^{-1}$ )、表观活化能 ( $E_a = 4.9 \times 10^4\text{J}$ ) 及指前因子  $A$ . 提出太湖梅梁湾南部水体 COD 衰减表达式为:  $C_t = C_0 \cdot \exp[-1.49 \times 10^5 e^{-4.9 \times 10^4 / RT} t]$ .

关键词 太湖梅梁湾 COD 降解 表观动力学 速率常数

分类号 P342 X524

有机污染物

太湖是一个大型浅水湖泊, 有机污染较为严重. “七五”以来的研究均表明<sup>[1]</sup>, 以表征有机污染物的 COD<sub>Mn</sub> 是太湖 3 个主要污染项目 (总磷、总氮和 COD<sub>Mn</sub>) 之一. COD<sub>Mn</sub> (高锰酸盐指数, 以下简称 COD) 年净入湖量 10887t, 几乎相当于湖体原有量. 随着地区性工农业迅速发展, COD 入湖量逐年上升. 1994 年太湖 COD 入湖量已是 1980 年的 2.04 倍. 由于近年来太湖夏季局部水华暴发, 使人们较多注重对湖体氮磷污染的关注, 而忽视了湖体有机污染问题. 1992—1996 年太湖综合调查研究结果反映<sup>①</sup>, 湖体 COD 平均含量整体仍呈上升趋势 (图 1), 近期增加明显, 其中夏秋季局部湖区的有机污染已超过氮磷污染. 因此有机污染也应被视为太湖水体环境恶化的重要原因之一. 对太湖有机污染评价及影响因子的研究已有开展<sup>[2,3]</sup>, 但对湖体有机污染物衰变规律则未见文献报道. 根据太湖目前有机污染发展态势及水污染治理方案的实施, 对该湖有机污染变化规律进行理论性研究, 以及用所获结果进行湖体有机污染预测, 将具有重要的现实意义.

水体中有机物自然衰减或降解通常与水体中有机物组分及各组分分子结构、水温、光强、水体中微生物的种类与数量等多种因素有关. 研究有机物的降解实际上就是研究动力学参数. Streeter 和 Phelps 于 1925 年首先提出生化需氧量 (BOD) 变化遵循一级反应动力学模式<sup>[4]</sup>, 此后也发现化学需氧量 (COD) 亦多符合一级反应动力学过程, 并且发现, 它们的反应速率常数  $k$  在常温范围内与温度有关. 为获得不同温度下的  $k$  值, 人们对不同水体进行衰减研究, 提出了许多经验公式, 其中以  $k_T = k_{20} \times \theta^{T-20}$  ( $\theta = 1.01-1.15$ ) 表达式最为常见. 对于年内温度在 20℃ 上下波动, 且温差较小的水体, 一般估算误差较小, 基本可满足应用; 而对四季温差较大的水体, 特别是单位体积水体与外界能量交换的比表面较大的浅水湖泊, 应用经验式易产生较大

\* 中国科学院“九五”重点项目 (KZ952-S1-220), (KZ951-B1-205-02) 和 (KZ952-J1-212) 联合资助项目.

收稿日期: 1998-08-15. 范成新, 男, 1954 年生, 研究员.

① 中国科学院南京地理与湖泊研究所、太湖流域水资源保护局, 太湖水环境生态及富营养化研究, 1997.

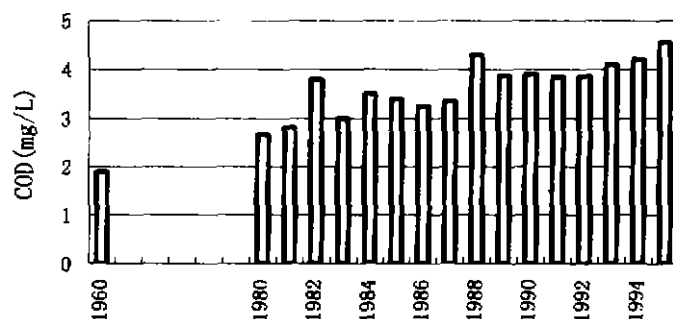


图1 太湖 COD 历年变化

Fig. 1 The year-to-year changes of COD in Taihu Lake

估算误差. 因此如何较精确地获得不同温度下的  $k$  值是研究和模拟此类水体有机污染自净过程的关键问题之一. 本文从化学的表观动力学概念出发, 从定量角度探讨太湖水体有机物自然衰减规律, 以获取常温下的表观速率及主要动力学参数.

## 1 原理和方法

### 1.1 基本原理

湖泊可被抽象为一个大型的容有无数种化学组分的流动式反应器, 在这样一个多相体系中, 有机物质除主要以溶解态存在于水体中外还附着在悬浮颗粒物表面, 甚至储存于微小生物体内. 用分离方法来研究湖体内各种有机物的自然衰减的动力学, 不仅极为困难而且没有实际意义. 化学需氧量(COD)是指用化学氧化剂氧化水中需氧物质时所消耗的氧气量, 是评定水质污染程度的重要综合指标之一. 由于水体中需氧物质主要为有机物及部分还原性物质, 因此 COD 通常亦被象征意义上视作水体中有机物含量综合指标<sup>[5]</sup>. 在地表水分析中, 为尽可能避免将污染性低的保守性有机物(如有机质)和还原性物质转化, 通常采用高锰酸钾法来测试, 从而使分析结果(COD<sub>Mn</sub>)大致反映有机物在水中的相对含量. 太湖是一大型水生态系统, 其内部必然不断发生物理、化学和生物降解作用. 若不考虑大气沉降、陆源及内源补充, 水体中有机物量应呈绝对衰减. 一般对环境条件较稳定的湖体, 某一易降解或非保守性有机物的衰减可近似用化学反应中的一级反应式表示<sup>[6]</sup>.

据 1988—1989 年间用色质(G/M)联用分析, 太湖仅人工合成的可检出有机物就有 500 多种<sup>[7]</sup>, 实际湖体中可能有成千上万种天然和人工合成的有机物( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ). 在这些有机物中, 绝大多数为非保守性物质, 它们在水体中可发生自然净化. 对每一种有机物衰减反应而言, 都有各自的反应动力学参数. 由于 COD 大致可反映有机物在水中的相对含量, 因此以 COD 表征的总有机物在水体中的降解亦可以一级反应式表达:

$$-dC/dt = kt \quad (1)$$

$$\text{积分后得} \quad C_t = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

式中,  $C_t$  为湖体  $t$  时刻 COD 含量(mg/L);  $C_0$  为湖体初始 COD 含量(mg/L);  $k$  为指定温度下的 COD 降解速率常数( $d^{-1}$ );  $t$  为时间(d). 由(2)式可得

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (3)$$

Arrhenius 证明, 反应速率常数与温度之间具有如下关系<sup>[8]</sup>

$$\ln k = -E/(RT) + B \quad (4)$$

其中

$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (5)$$

上两式中,  $E_a$  为降解反应的表观活化能(J);  $R$  为气体常数(8.314J/K);  $T$  为绝对温度(K);  $B$  为常数;  $A$  为分子碰撞的频率因子, 对式(5)微分, 经移项积分后变换得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (6)$$

式(4)、(5)和(6)均为 Arrenius 公式<sup>[9]</sup>.

因此, 对某一级反应的恒温变化过程, 线性回归  $-\ln(C_t/C_0) \sim t$ , 可得指定温度下的速率常数  $k$  值; 当改变实验温度( $T_1 \rightarrow T_2$ ), 则有  $k_1 \rightarrow k_2$ , 由计算得表观活化能  $E_a$  和频率因子  $A$  等动力学参数. 将式(5)代入式(2), 得一级反应综合表达式

$$C_t = C_0 \cdot \exp[-Ae^{-E_a/(RT)}t] \quad (7)$$

## 1.2 实验方法

1997 年 4 月 18 日在梅梁湾南部及与其相连的贡湖西部湖区, 在 GPS 定位下分别于拖山(31°24'18"N, 120°10'23"E), 3 号灯标(31°26'45"N, 120°11'20"E)及乌龟山(31°21'09"N, 120°14'13"E)3 个样品采集点采集水样, 每一采样点取表层 0.5m 水样 3L, 三样品混合, 低温 4℃ 冷藏. 在 12 只 100mL 具棉塞的灭菌锥形瓶中, 于无菌下分别加入 50mL 上述混合水样. 将锥形瓶置入恒温振荡器(THS-82 型, 精度  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ )中, 设置并恒温于指定温度和振荡转速, 蔽光. 每隔 24h 取样. 取出的样品(包括初始样)即刻酸化至 pH<2, 培养时间共 12d. 用酸性高锰酸钾法测定样品 COD<sub>Mn</sub>. 实验中恒温温度取 20℃ 和 30℃, 振荡器转速为 100 转/min.

## 2 结果和讨论

### 2.1 温度对自然降解过程的影响

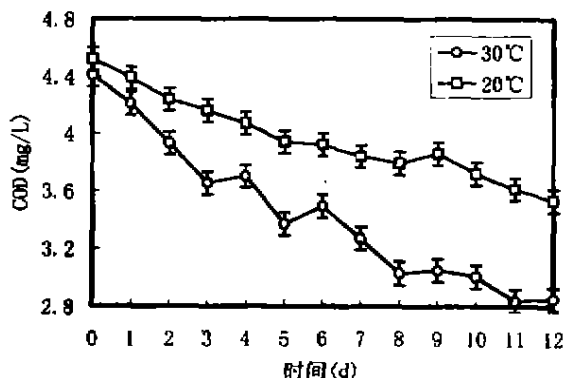


图 2 太湖北部水样 COD 自然衰减曲线

Fig. 2 The natural declining of COD  
in water samples from northern Taihu Lake

图 2 可见, 在实验条件下, 太湖水体有机物含量有明显的下降趋势, 自净作用显著. 温度的适当提高, 有利于净化过程的进行. 虽然由于实验误差而使下降曲线产生较大波动, 但含量衰减趋势总体符合一级反应特征. 比较 20℃ 和 30℃ 下的水样 COD 衰减曲线, 后者培养 3d 的净化效果大致相当于 20℃ 时培养 10d.

### 2.2 表观动力学参数计算

2.2.1 温度与降解速率  $k$  的关系 根据自然衰减中 COD 含量变化结果进行  $-\ln(C_t/C_0)$  计算, 结果列入表 1, 并按式(3)对  $t$  进行线性回归分析(图 3). 相关分析显示, 20℃ 和 30℃ 下,

自由度  $n=10$  的  $R^2$  分别达到 0.9604 和 0.9566, 均呈极显著相关. 比较式(3)表达式可得, 20℃ 和 30℃ 下, 太湖有机污染指标 COD 的表观降解速率分别为:  $k_{20} = 0.01856\text{d}^{-1}$ ,  $k_{30} = 0.0364\text{d}^{-1}$ , 即大致为温度增加 10℃, 降解速率约提高 1 倍.

2.2.2 动力学参数  $E_a$  和  $A$  估算及降解反应表达 根据 Arrhenius 公式(6)变换为

$$\log \frac{k_{30}}{k_{20}} = \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{T_{30} - T_{20}}{T_{20}T_{30}} \quad (8)$$

并将摄氏温度换算成绝对温度(K)并代入  $k_{20}$  和  $k_{30}$ , 计算得太湖梅梁湾南部水体 COD 降解的表现活化能为:  $E_a = 4.9 \times 10^4 \text{ J}$ . 再将有关结果代入式(5), 得指前因子:  $A = 1.49 \times 10^7$ . 根据范德哈普定律: 体系温度每升高  $10^\circ\text{C}$ , 反应速率将增大 2—4 倍<sup>[8]</sup>. 若设某反应在常温下从  $15 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ , 即  $T_1 = 288.15 \text{ K}$ ,  $T_2 = 298.15 \text{ K}$ ,  $k_2/k_1$  取值 3, 则应用式(6)

计算得:  $E_a = 7.84 \times 10^4 \text{ J}$ . 将本研究成果的结果( $E_a = 4.9 \times 10^4 \text{ J}$ )与之对照可以看出: 太湖梅梁湾南部 COD 降解反应的表现活化能  $E_a$  与大多数化学反应的  $E_a$  在同一数量级. 这也许因为, 太湖地区工农业发达, 有机污染来源广泛, 水体中几乎包括所有天然和人工合成的有机污染物, 并且以常见种类为主<sup>[7]</sup>, 所以它们的  $E_a$  与常见化学反应的应较接近.

指前因子  $A$  一般认为与体系内分子碰撞有关. 通常, 各有机化学基元反应速率表达式的  $A$  在  $10^3 - 10^{23}$  之间<sup>[9]</sup>, 对数平均值约在  $\log A = 13$ , 即  $A = 10^{13}$ . 而本研究的频率因子  $A$  为  $1.49 \times 10^7$ , 仅为通常有机反应平均值的  $1.49 \times 10^{-6}$ . 太湖湖体中虽然污染物含量较高, 但多处于  $10 \text{ mg/L}$  含量以下, 在化学反应概念中属极稀溶液, 分子间的平均自由程大, 相遇机率小, 故频率因子  $A$  较小. 但实际湖泊水体是水溶液、悬浮固体和微小生物体等混杂的多相体系, 与真溶液相去甚远, 所得的  $A$  仅为理论值, 而无实际意义上的物理参数.

将本研究成果的  $A$  及  $E_a$  代入式(7), 则得太湖梅梁湾南部附近水体 COD 降解表达式:  $C_t = C_0 \cdot \exp[-1.49 \times 10^7 e^{-4.9 \times 10^4 / RT} t]$ . 根据研究要求, 对该式进行适当转换, 即可对水体中 COD 含量变化进行预测.

2.2.3 实验误差分析 本研究的化学动力学参数, 是假定梅梁湖水体中有机污染物数量相对较为恒定下获得的, 实际水体中各类有机物有上千种, 而每一个母体化合物在转化为它的子体时都有各自的  $A$  和  $E_a$ , 另外不同时期有机化合物的数量和各自间的浓度比例不尽相同, 因此所得的  $A$  和  $E_a$ , 仅能反映所采集的样品中, 能被 COD 表征的那部分物质的自然衰减动力学中的表现值.

用一级反应虽可以代替水体有机污染降解反应, 但大多数降解作用涉及生物, 特别是微生物过程, 此间难免与酶反应相联系. 当反应物(或底物)含量较小时, 反应速度  $k$  与底物浓度成线性关系, 反应大致符合一级机理; 当底物浓度很大时,  $k$  与底物无关, 只与酶的总浓度成正比, 其过程难以用一级反应描述, 因此模拟结果将会引进负误差.

### 3 结语

用 COD 来表征水体中总有机污染物, 研究其在控制条件下的自然降解过程, 并用一级化学反应的动力学表达式来计算, 可以获得与温度有关的反应速率常数  $k$ , 和与温度无关的表现

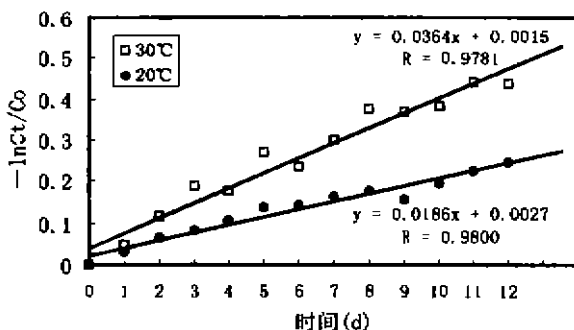


图3 20°C和30°C下COD降解速率线性回归曲线

Fig. 3 The linear regressions of natural declining of COD in 20°C and 30°C

活化能  $E_a$  等动力学参数,使指定水体中的有机物(COD)衰减变化可以近似用化学反应中的一级反应式定量表达.对太湖梅梁湾南部水体进行温度控制下的自然衰减模拟,所得的降解速率大致为:温度每升高  $10^\circ\text{C}$ ,速率约提高一倍;COD 衰减反应的表现活化能  $E_a$  与大多数化学反应的  $E_a$  在同一数量级,而频率因子  $A$  则仅为通常有机反应的  $1.49 \times 10^{-6}$ .

### 参 考 文 献

- 1 孙顺才,黄漪平主编.太湖,北京:海洋出版社,1993.259—260
- 2 诸 敏.太湖水质变化趋势及其保护对策.湖泊科学,1996,8(2):133—138
- 3 范成新,袁静秀,叶祖德.太湖水体有机污染与主要环境因子的响应.海洋与湖泊,1995,26(1):13—20
- 4 周 密,王华东,张玉生编著.环境容量.沈阳:东北师范大学出版社,1987.89—90
- 5 袁宝珊主编.简明环境科学词典.兰州:甘肃人民出版社,1980.66
- 6 陈静生主编.水环境化学.北京:高等教育出版社,1987.278—285
- 7 Zou Huixian, *et al.* Distribution of organic contaminants in Lake Taihu. *Water Res.* 1996,30(9):2003—2008
- 8 傅献彩,陈瑞华.物理化学(下册).北京:人民教育出版社,1979.304—207, 248—252
- 9 罗孝良等编译.化学反应速率常数手册(第二分册).成都:四川科学技术出版社,1985.17—41

## Preliminary Analysis on Apparent Dynamics of Organic Pollutants on the Decline in the South of Meiliang Bay, Taihu Lake

Fan Chengxin Chen Yuwei Yang Longyuan Sun Yue

(Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, 210008)

### Abstract

The organic pollution is one of the important questions of the water quality deterioration in Taihu Lake. The natural degradation of COD, approximately representing the total organic pollutants, in the south of Meiliang Bay of the lake was mechanically studied and quantitatively simulated by means of the mechanism of chemical reactions. Under the conditions of constant temperature ( $20^\circ\text{C}$  and  $30^\circ\text{C}$ ) and uniform shaking, the one-order reaction process of COD degradation was quantitatively analyzed and simulated on the basis of Arrhenius' equations. The rate constants of degradation ( $k_{20} = 0.01856\text{d}^{-1}$ ,  $k_{30} = 0.0364\text{d}^{-1}$ ) were calculated in  $20^\circ\text{C}$  and  $30^\circ\text{C}$ . The constants may increase by two times when the temperature increased  $10^\circ\text{C}$ . As a result, the apparent active energy ( $E_a$ ) and the factor before index ( $A$ ) were estimated to be about  $4.9 \times 10^4\text{J}$  and  $1.49 \times 10^7\text{J}$ , respectively. The formula of COD declining of the Meiliang Bay, Taihu Lake was made out:

$$C_t = C_0 \cdot \exp[-1.49 \times 10^7 e^{-4.9 \times 10^4 / RT} t]$$

**Key words** Taihu Lake, COD degradation, apparent mechanism, rate constants