

# 氯苯驯化活性污泥对同类有机物的 好氧降解性比较研究\*

瞿福平 张晓健 何 苗 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

**摘要** 利用测定微生物呼吸耗氧量的方法, 对氯苯类中的 5 种优先污染物: 氯苯, 邻、间、对-二氯苯, 1, 2, 4-三氯苯, 用接种活性污泥和经氯苯驯化的污泥对它们的生物降解性能进行了测试。实验结果表明: 用未经驯化的污泥, 5 种氯苯皆存在抑制作用, 抑制作用的大小和抑制时间的长短受氯代程度和浓度的影响, 用氯苯将此污泥驯化后, 该污泥不仅表现出对氯苯具有降解能力, 而且也表现出对邻二氯苯、间二氯苯等同类有机物的共代谢降解能力。经分析表明, 氯苯驯化产生的酶系统对氯苯类有机物的降解要求底物苯环上至少有一个“连续三空结构”。本文还给出了 5 种氯苯的耗氧速率常数/抑制速率常数。

**关键词** 氯苯类有机物, 优先污染物, 好氧生物降解性, 活性污泥, 驯化

目前, 国内外就氯酚类有机物对微生物的驯化影响、第二基质存在时的诱导、对同类有机物的共代谢等生物降解性能进行了大量的研究<sup>[1-5]</sup>, 而对氯苯类有机物对微生物的抑制、活性污泥的驯化、诱导酶系统的特性、对同类有机物的共代谢降解等方面研究极少。为此, 本试验系统研究了氯苯类生物降解性能, 物质结构与其降解性的关系等。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器设备

实验室活性污泥法模拟装置(自制), SKW-3 型呼吸测定仪(上海科技大学), 离心机(北京医用离心机厂), 电磁搅拌器

### 1.2 活性污泥的驯化及制备

活性污泥种泥取自北京高碑店污水处理厂, 一部分种泥空曝 24h, 使其中微生物处于内源代谢阶段, 经过离心(4000r/min)、电磁搅拌洗涤、浓缩, 用 pH=7 的磷酸盐缓冲溶液配成浓度为 9g/L (以 MLSS 计, 下同) 的污泥样, 置 4℃ 冰箱中保存备用, 另一部分种泥用氯苯通过实验室活性污泥法模拟装置驯化 30d, 驯化条件: 污泥浓度 3g/L, 溶解氧 2.5mg/L, 停留时间 3h, 驯化开始时用葡萄糖作为碳源, COD =

300mg/L, 加入氮磷及微量元素, 使 COD/N/P=100/5/1, 驯化过程中逐日增加氯苯浓度, 直至进水达到饱和, 取出驯化后的污泥混合液空曝 24h, 用上述同样方法制取 9g/L 污泥样品, 置 4℃ 冰箱中保存备用。

### 1.3 实验方法、测定参数及计算

实验方法参见文献[6], 每次实验做 5 个浓度平行样, 反应瓶中活性污泥浓度为 3g/L, 实验温度为  $25 \pm 1$ ℃ 恒温, 振荡频率为 85 次/min, 测试时间 7h, 根据测压管的变化计算出相应的累积耗氧量, 将内源呼吸量扣出后即为被测有机物的相对累积耗氧量, 若为正值, 说明有机物被降解, 若为负值, 说明有机物抑制微生物的呼吸。过相对累积耗氧量曲线的起点作切线, 可得该有机物浓度的初始耗氧速率, 与浓度关联, 可求得该有机物的浓度反应级数和耗氧速率常数/抑制速率常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯苯类有机物对活性污泥种泥的抑制

为了解种泥对氯苯类有机物的降解能力,

\* 国家自然科学基金及环境模拟与污染控制国家重点联合实验室所属水污染控制实验室开放基金资助项目  
收稿日期: 1996-07-11

以便与驯化污泥作比较,用污泥种泥对 5 种氯苯有机物在不同浓度下进行了实验,图 1 选取了 5 种有机物在相同浓度(20mg/L)时的相对累积耗氧量曲线,其它浓度下也具有相似的曲线

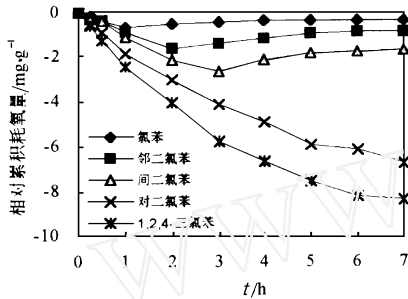


图 1 氯苯类有机物对未驯化污泥的抑制曲线

由图 1 可看出, 5 种氯苯对活性污泥都有抑制作用, 氯代程度增加, 抑制作用增强, 在 3 种二氯苯中, 抑制作用顺序为对二氯苯> 间二氯苯> 邻二氯苯; 动力学方面, 各种有机物对污泥的抑制作用皆服从一级抑制动力学模式, 表 1 计算出了它们对污泥呼吸的抑制速率常数。从图 1 还可看出, 在实验测试时间之内, 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯的抑制作用都经历了一个先增强后减弱的过程, 表明微生物对这 3 种有机物是比较容易适应的, 而对二氯苯和 1, 2, 4-三氯苯在实验测试时间内抑制作用没有减小, 表明它们具有较难驯化的性质。

表 1 氯苯类有机物对活性污泥的抑制速率常数

有机物	抑制速率常数/L · (g · h)⁻¹
氯苯	- 0.0120 <sup>1)</sup>
邻二氯苯	- 0.0200
间二氯苯	- 0.0260
对二氯苯	- 0.0720
1, 2, 4-三氯苯	- 0.0840

1) “-”号表示为抑制作用, 下同

## 2.2 氯苯驯化活性污泥对氯苯类有机物的降解

图 2 分别为氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯以及 1, 2, 4-三氯苯在不同浓度下的相

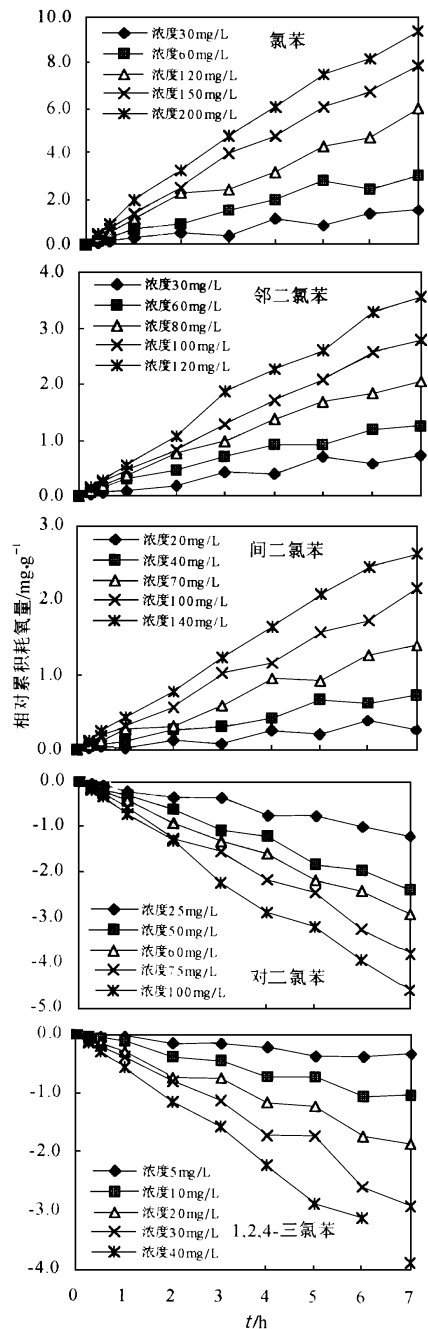


图 2 氯苯驯化污泥对 5 种氯苯的相对累积耗氧量曲线

对累积耗氧量与时间的变化关系曲线, 图 3 为其初始耗氧速率与浓度之间的关系

由图 2 可以看出: 氯苯驯化污泥不仅具有

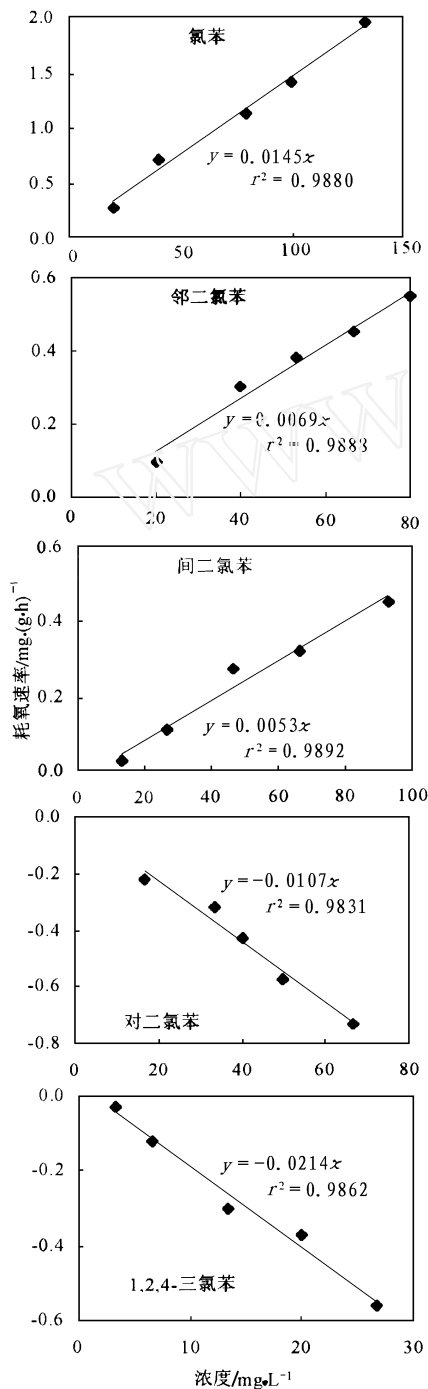


图3 5种有机物耗氧速率与浓度的关系

降解氯苯,而且也具有降解邻二氯苯、间二氯苯的能力,对二氯苯和1,2,4-三氯苯虽然仍然不能降解,但与种泥相比其抑制作用有所减少。

从图3可以看出,对于氯苯、邻二氯苯、间二氯苯,随着浓度的增高,耗氧速率逐渐增大,它们的降解可用一级降解动力学描述,将图3中拟合直线的斜率除以各自的理论需氧量,即可得速率常数,而对二氯苯、1,2,4-三氯苯在实验测试时间之内,仍表现出抑制作用,随着浓度的增加,抑制作用加强,其抑制作用亦可用一级抑制动力学描述,表2列出了5种有机物的耗氧速率常数/抑制速率常数,并计算出了降解30%所需时间。

表2 5种氯苯有机物的耗氧速率常数

有机物	氯苯	邻二氯苯	间二氯苯	对二氯苯	1,2,4-三氯苯
耗氧速率常数 $\mu_L \cdot (g \cdot h)^{-1}$	0.0070	0.0045	0.0035	-0.007	-0.018
降解30%所需 时间/h	17	26	34		

从表2可以看出,氯苯、邻二氯苯、间二氯苯的耗氧速率常数很小,降解30%所需时间很长,因此在一般的活性污泥法运行体系中,它们绝大部分都能完全穿透整个二级处理系统。

2.3 有机物生物降解性能与其结构间的关系

用氯苯驯化的污泥作用不同的有机物,尽管在相同的实验条件下具有相同的酶体系,但5种氯代苯在好氧生物降解性方面表现出较大的差异,其原因是与其结构密切相关的,它也反映出氯苯诱导酶系统的特点。氯代芳香化合物的好氧降解是在一系列酶的作用下,通过电子呼吸链来进行的,它的开环裂解需要通过氧从苯环分子中获得电子来完成,由于氯原子电负性很大,氯原子的引入使苯环上电子云密度大大降低,氧化过程难度增加,若取代氯原子个数越多,环上的电子云密度就越低,生物降解性能就越差;另一方面,氯原子的取代部位对底物能否被该酶系统所降解起着决定作用。从实验结果可以看出,氯苯驯化的污泥能降解邻二氯苯和间二氯苯,却不能降解对二氯苯和1,2,4-三氯苯,说明该酶系统对苯环的裂解需要被取代苯环的剩余空间至少存在一个“连续三空结构”,即有连续三个未被取代部位,氯苯、邻二氯

苯、间二氯苯在结构上的相似性(都具有至少一个“连续三空结构”),使氯苯诱导产生的酶系统也能共代谢降解邻二氯苯和间二氯苯,而且这样的“连续三空结构”越多,反应机率越大,这在氯苯(存在 3 个)、邻二氯苯(存在 2 个)和间二氯苯(只有 1 个)的耗氧速率方面有所体现,而对二氯苯和 1,2,4-三氯苯缺乏这种“连续三空结构”,因此很难被该类酶系统所降解

### 3 结论

(1) 5 种氯苯类有机物对活性污泥种泥都有抑制作用,氯代程度越高,抑制作用越大,尤其是对二氯苯和 1,2,4-三氯苯

(2) 由于氯苯、邻二氯苯、间二氯苯的降解速率常数极低[都小于  $7.0 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ],在正常的活性污泥法的运行中,绝大部分可完全穿透整个二级处理系统;对二氯苯和 1,2,4-三氯苯由于其抑制作用,可对活性污泥法产生不利影响

(3) 经氯苯驯化污泥产生的酶系统具有这

样一个特征:对氯苯类有机物的降解要求底物苯环上至少具有一个“连续三空结构”,该结构个数越多,反应速率越快

(4) 由于氯苯、邻二氯苯、间二氯苯结构的相似性,它们都具有至少一个“连续三空结构”,因此经氯苯驯化污泥不仅可用于降解氯苯,也可用于共代谢降解邻二氯苯和间二氯苯

(5) 由于对二氯苯和 1,2,4-三氯苯缺乏这样的“连续三空结构”,表现出对氯苯诱导酶系统的抑制性

### 参 考 文 献

- 1 王菊思等.环境化学,1993,12(3):161
- 2 沈东升等.微生物共代谢在氯代有机物生物降解中的作用.环境科学,1994,15(4):84
- 3 Pitter P. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. CRC Press, 1992: 131
- 4 Chung J. K. et al. Journal WPCF, 1986, 58(2): 157
- 5 John M. R. et al. Water Research, 1994, 28(9): 1897
- 6 俞毓馨.环境工程微生物检验手册.北京:中国环境科学出版社,1990:166

## · 环境信息 ·

### 欢迎购阅《环境影响评价专辑》

由国家环保局环境工程评估中心组编的《环境影响评价专辑》已经以《环境科学》1996 年增刊出版.该专辑共 128 页 20 万字,内容包括可持续发展的战略性环评、环评有效性探讨、区域环评、建设项目环评、生态环评、风险评估、费用效益分析以及完善环评制度的科学探讨和国内外经验介绍等.本专辑从即日起在评估中心发售,欢迎环保界同仁和对环境影响评价感

兴趣的读者购阅本专辑,并欢迎提出您宝贵的意见以利于改进工作

购书办法:邮购或到单位购买

定价:15 元/册(包括邮费)

购书地址与联系人:北京市安外大羊坊 8 号国家环保局环境工程评估中心 路振山

邮政编码:100012

电 话:64232255-268 或 278

*Photobacterium phosphoreum* was used as the indicator bacteria. The techniques of cell immobilization, luminous bacteria toxicity test and biosensor were combined to develop a bacterial luminescent biosensor. The luminescent intensity of immobilized bacteria film and its stable time were determined. The acute toxicity of 3 metallic ions and 3 organic compounds was detected by this system (based on the  $EC_{50}$  value 50% inhibition rate of luminescent intensity of immobilized bacteria film). The kinetic process of toxicants on bacterial luminescence was analyzed. The results showed that the luminescent intensity could reach  $250-300 \times 10^{-7}$  mW when the immobilized bacteria film was measured in 3.0% NaCl of pH 7.0 at 20 °C. The stable time could reach 60-80 min. The toxicity and  $EC_{50}$  (mg/L) sequence of toxicants were:  $Hg^{2+}$  (0.15) >  $Cu^{2+}$  (14) >  $Zn^{2+}$  (130), phenol (35) > acetaldehyde (210) > ethyl ester (1200). The  $EC_{50}$  sequence was coincident with the  $LD_{50}$  of mammal toxicity test and this system had good sensitivity and stability. There was difference among toxicants in the inhibition rate of bacterial luminescence.

**Key words:** bacterial luminescence, biosensor, acute toxicity, luminescent intensity, stability, sensitivity.

#### **Biodegradation of Poly- $\beta$ -Hydroxyalkanoates Membrane in Aerobic and Anaerobic Sludge**

Gao Haijun, Chen Jian et al (Environ Biotechnol Lab, Sch Biotechnol, Wuxi Univ Light Industry, Wuxi 214036): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 17—20

Biodegradation process and mechanism of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) and poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate) (PHBV) were studied in aerobic and anaerobic sludge. Microorganisms in sludge can grow using PHB (V) as sole carbon source. Biodegradation rate of PHB is faster than that of PHBV. Different conditions, such as pH and temperatures, have different influence on microbial degradation a-

bilities of PHB (V) in sludge. Product configuration, especially specific surface area, has close correlation with the rate, and the larger specific surface area is, the faster biodegradation rate is.

**Key words** poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB), poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate) (PHBV), sludge, biodegradation.

#### **Comparative Study on the Biodegradability of Chlorobenzenes by Chlorobenzene Acclimated Sludge**

Qu Fuping, Zhang Xiaojian, He Miao, Gu Xiasheng (Dept of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 21—24

A study on the biodegradability of five priority pollutants, which include chlorobenzene, o-, m-, p-dichlorobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene, was conducted by measuring the respiratory consumption. Seed sludge and chlorobenzene acclimated sludge were used in the test. The experimental observations indicated the respiratory of seed sludge was completely inhibited by the five organic compounds, the degree of inhibitory is linked with the degree of chlorination, the site of chlorine atom substitution and the substrate concentration. The chlorobenzene acclimated sludge not only shows the biodegradable ability for the chlorobenzene, but the cometabolic ability for the o-, and m-dichlorobenzene, while the p-dichlorobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene presents the strong inhibition, this shows the characteristic of the enzymes induced by chlorobenzene, i.e. they require the substrate must have at least one "continuous three vacant site structure" in the benzene ring. The kinetic biodegradable/inhibitory constants are also presented in this paper.

**Key words:** chlorobenzenes, priority pollutant, aerobic biodegradability, active sludge, acclimation.

#### **The Study on the Relationship between the Activation of Al in Soil and Decline of Fir Forest**