

氯苯驯化污泥中氯苯类同系物共存对氯苯生物降解影响*

瞿福平 张晓健 何苗 顾夏声 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

文 摘 通过分析贡献因子的方法,对氯苯驯化污泥中氯苯类同系物共存时对氯苯生物降解性能的影响及作用机制进行了研究。结果表明:邻二氯苯、间二氯苯的共存有利于整个体系的降解,但氯苯的耗氧速率有所降低,竞争和共代谢作用是它们的作用机制;对二氯苯、1,2,4-三氯苯的共存会抑制整个体系及氯苯的降解,抑制作用是它们的作用机制。

关键词 氯苯驯化污泥 氯苯类同系物 作用机制

Effect of the coexistence of chlorobenzene homologue on the biodegradation of chlorobenzene for chlorobenzene acclimated sludge. Qu Fuping, Zhang Xiaojian, He Miao, Gu Xiasheng (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084). *China Environmental Science*. 1998, 18(3): 202 ~ 205

Abstract—By analyzing the contribution factor, a study on the effect of the coexistence of chlorobenzene homologue on the biodegradation of chlorinated benzene and action mechanism for the chlorinated benzene sludge was conducted. The experimental results show that the coexistence of *o*-dichlorobenzene and *m*-dichlorobenzene is favorable for the biodegradation of whole system. But the oxidation rate of chlorinated benzene decreases a lot, with competition and cometabolism being their action mechanism; while the coexistence of *p*-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene is not favorable for the biodegradation of whole system and chlorinated benzene, with inhibition being their action mechanism.

Key words chlorinated benzene acclimated sludge chlorinated benzene homologue action mechanism

氯苯类中的氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯,都是毒性很高的化合物,被美国 EPA 列为优先污染物。目前国内外对氯苯及其同系物在单基质条件下的生物降解性能进行了大量的研究工作^[1~4],而对多种基质共存条件下的相互作用研究较少,本文将在文献[5]和[6]研究的基础上,以氯苯驯化污泥为接种污泥,研究其余4种氯苯类同系物对氯苯生物降解的影响,以期研究同类有机物的相互作用奠定基础。

1 实验部分

污泥的驯化参见文献[5],实验方法参见文献[7]。实验配水浓度如表1所示,对于每两种物质共存时的实验均选取了两组浓度。根据所得相对累积耗氧量曲线,可求得两种物质共存时的实际耗氧速率。

表1 试验所用水样浓度

Table 1 Concentration of tested compounds

第1组(30+20mg/L)	第2组(20+30mg/L)
氯苯 + 邻二氯苯	氯苯 + 邻二氯苯
氯苯 + 间二氯苯	氯苯 + 间二氯苯
氯苯 + 对二氯苯	氯苯 + 对二氯苯
氯苯 + 1,2,4-三氯苯	氯苯 + 1,2,4-三氯苯*

注: * 1,2,4-三氯苯受到溶解度的限制,浓度为 26.67mg/L

2 有关概念

2.1 共基质理论耗氧速率

共基质理论耗氧速率指两种或两种以上基质共存时,没有考虑基质之间的竞争、抑制等相互作用时,按公式计算出的耗氧速率。

2.2 共基质实际耗氧速率

共基质实际耗氧速率指在共基质条件下实

收稿日期:1997-07-21

* 国家自然科学基金(59138080-2)及环境模拟与水污染控制国家联合重点实验室开放基金资助项目

际测得的耗氧速率。

2.3 贡献因子

由于基质之间存在着相互作用,实际耗氧速率与理论耗氧速率之间存在着差别。贡献因子则为共基质中某基质实际耗氧速率与理论耗氧速率的比值,以 C_i 表示,下标 i 表示第 i 种基质。

现以两组分共基质为例,说明 C_i 的计算方法。若物质 A 驯化污泥对 A 及 B 的降解速率常数分别为 K_1 和 K_2 ,在共基质中,A、B 的浓度分别为 S_1 、 S_2 ,则它们的理论耗氧速率分别为^[9]:

$$-\frac{(dO_2/dt)_1}{X} = K_1 \cdot S_1 \cdot \text{ThOD}_1 \quad (1)$$

$$-\frac{(dO_2/dt)_2}{X} = K_2 \cdot S_2 \cdot \text{ThOD}_2 \quad (2)$$

若在该浓度下实测共基质的实际耗氧速率为 R_1 ,则按贡献因子的定义有以下关系:

$$R_1 = C_1 \cdot K_1 \cdot S_1 \cdot \text{ThOD}_1 + C_2 \cdot K_2 \cdot S_2 \cdot \text{ThOD}_2 \quad (3)$$

同理,在 A 和 B 共基质的另一组浓度下,有:

$$R_2 = C_1 \cdot K_1 \cdot S_1 \cdot \text{ThOD}_1 + C_2 \cdot K_2 \cdot S_2 \cdot \text{ThOD}_2 \quad (4)$$

联立求解以上两式,可求得 C_1 和 C_2 。根据它们的大小,可判定它们相互作用情况。

3 结果与讨论

3.1 氯苯驯化污泥对氯苯类同系物的降解速率常数^[4]

氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯的降解速率常数分别为 0.0073、0.0048、0.0038、-0.0075、-0.0202L/gMLSS·h。

3.2 氯苯类同系物共存对氯苯的影响

3.2.1 邻二氯苯对氯苯的影响 表 2 列出了邻二氯苯与氯苯共存时的理论和实际耗氧速率。

图 1 为两组浓度条件下共存的理论耗氧速率与实际耗氧速率的比较图。

图 1 中 1、2 分别为第 1 组浓度和第 2 组浓度,在标有“理论”的柱形图中,表示出了两种基质在单基质时的耗氧速率(下部分为氯苯,上部分为邻二氯苯),总的高度为共存时的理论耗氧速率。在标有“实际”的柱形图中,则表示共存条

件下实际测得的耗氧速率。

表 2 邻二氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率
Table 2 The theoretical and practical oxygen consumption rate of *o*-dichlorobenzene

项 目	耗氧速率(mgO ₂ /g SS·h)	
	第 1 组	第 2 组
氯苯(单基质理论值)	0.436	0.291
邻二氯苯(单基质理论值)	0.136	0.204
二基质(共存时理论值)	0.572	0.495
二基质(共存时实测值)	0.583	0.531

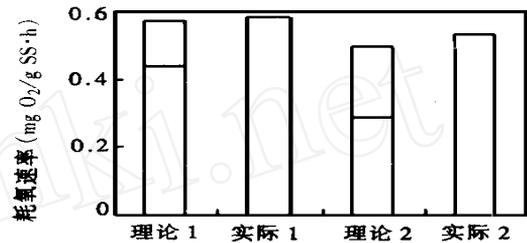


图 1 邻二氯苯与氯苯共存时理论耗氧速率与实际耗氧速率的比较

Fig. 1 Comparison between theoretical and practical oxygen consumption rate of *o*-dichlorobenzene

由前述求解贡献因子方法,列如下方程组:

$$0.436 C_1 + 0.136 C_2 = 0.583$$

$$0.291 C_1 + 0.204 C_2 = 0.531$$

联立解方程组得: $C_1 = 0.946$, $C_2 = 1.253$

根据上述图表及计算的 C_1 和 C_2 可知:

在试验浓度下,两组浓度的实际耗氧速率均大于理论耗氧速率,说明共存时有利于整个体系有机物的降解。但从解得的 C_1 和 C_2 可以看出, $C_1 < 1$,说明氯苯的耗氧速率低于单基质时的耗氧速率,因为氯苯驯化污泥对两种基质都能产生降解作用,因此,氯苯耗氧速率的降低主要由于邻二氯苯的竞争作用引起, $C_2 > 1$,说明邻二氯苯的实际耗氧速率较单一基质时的理论耗氧速率有所增加,氯苯的存在为邻二氯苯的降解提供了诱导酶,这实质上是氯苯诱导酶的共代谢作用加速了邻二氯苯的降解^[8]。因此对氯苯驯化污泥来说,氯苯的存在能够加速邻二氯苯的降解,但邻二氯苯对氯苯的降解有竞争抑制作用。

3.2.2 间二氯苯对氯苯的影响 表 3 列出了间二氯苯与氯苯共存时的理论和实际耗氧速率。

表3 间二氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率
Table 3 The theoretical and practical oxygen consumption rate of m-dichlorobenzene

项 目	耗氧速率(mgO ₂ /g SS·h)	
	第1组	第2组
氯苯(单基质理论值)	0.436	0.291
间二氯苯(单基质理论值)	0.108	0.161
二基质(共存时理论值)	0.544	0.452
二基质(共存时实测值)	0.520	0.445

同理,可求得 $C_1 = 0.922$, $C_2 = 1.097$

间二氯苯对氯苯的影响机制与邻二氯苯相似,即氯苯的存在能够加速间二氯苯的降解,间二氯苯的存在则会由于竞争作用而抑制氯苯的降解。所不同的是 C_1 和 C_2 值都更小,说明间二氯苯比邻二氯苯抑制作用更强,氯苯诱导的酶对邻二氯苯的作用强于对间二氯苯的作用。

3.2.3 对二氯苯对氯苯的影响 表4列出了对二氯苯与氯苯共存时的理论和实际耗氧速率。

表4 对二氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率
Table 4 The theoretical and practical oxygen consumption rate of p-dichlorobenzene

项 目	耗氧速率(mgO ₂ /g SS·h)	
	第1组	第2组
氯苯(单基质理论值)	0.436	0.291
对二氯苯(单基质理论值)	-0.212	-0.318
二基质(共存时理论值)	0.224	-0.027
二基质(共存时实测值)	0.277	0.121

图2为两组浓度条件下共存的理论耗氧速率与实际耗氧速率的比较图。

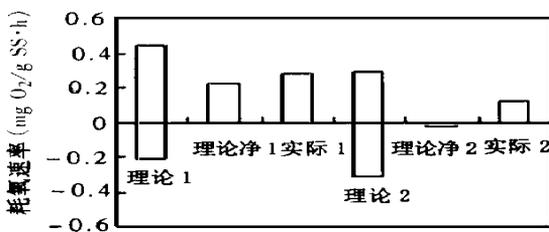


图2 对二氯苯与氯苯共存时理论耗氧速率与实际耗氧速率的比较

Fig. 2 Comparison between theoretical and practical oxygen consumption rate of p-dichlorobenzene

同理,可求得 $C_1 = 0.810$, $C_2 = 0.360$

在对二氯苯与氯苯共存时,对二氯苯对氯苯

驯化污泥有抑制作用,由表4中看出,对二氯苯的耗氧速率为负值,在此情况下,共存时的理论耗氧速率为它们的代数和,正负部分抵销后得到的理论耗氧速率可用“理论净”表示,如图2所示。

在试验浓度下,两种情况的实际耗氧速率均比理论耗氧速率大,在第一种情况下,氯苯的耗氧速率大于对二氯苯的抑制速率,其理论耗氧量为正值,在第二种情况下,从理论上讲,对二氯苯的抑制占主导地位,其理论耗氧量为负值,但实际耗氧量为正值,这说明二种基质存在时,耗氧速率并不是简单的加和。根据计算得出的 C_1 和 C_2 值, $C_1 < 1$,说明氯苯的实际耗氧速率比单一基质时小,且与前两种共存情况相比,其 C_1 值小很多,可见,对二氯苯的加入会严重抑制氯苯的降解。

与前两种共存情况相比,最显著的是对二氯苯不会被降解,它对耗氧速率的贡献为负值,因此解得的 C_2 值具有了新的含义,实际上它包含的是抑制作用信息, C_2 值越大,抑制作用越强。如 $C_2 = 1$,则对二氯苯的抑制作用完全表现出来;如 $C_2 = 0.5$,则对二氯苯的抑制作用发挥了一半;如 $C_2 = 0$,则对二氯苯没有发挥抑制作用。在试验中,对二氯苯的 C_2 值为 0.360,表明在氯苯驯化污泥中,对二氯苯的抑制作用发挥较小,反过来说,氯苯的存在削弱了对二氯苯的抑制作用。

3.2.4 1,2,4-三氯苯对氯苯的影响 表5列出了1,2,4-三氯苯与氯苯共存时的理论和实际耗氧速率。

同理,可求得 $C_1 = 0.777$, $C_2 = 0.477$

对于第一种情况,从理论上讲,氯苯的耗氧速率和1,2,4-三氯苯的抑制耗氧速率几乎相当,净耗氧速率接近于零,而实际耗氧速率为一不小的正值,但仍小于氯苯单基质存在时的耗氧速率;对于第二种情况,从理论上讲,1,2,4-三氯苯的抑制耗氧速率大于氯苯的耗氧速率,净耗氧速率为负值。实际上,两种基质共存时,抑制耗氧作用占了主导地位,其耗氧速率为负值,表示其对耗氧有抑制作用,但该种抑制作用较单一。

1,2,4-三氯苯在氯苯驯化污泥中的作用有所减小。根据计算得到的 C_1 和 C_2 值, $C_1 < 1$, 氯苯的实际耗氧速率较单基一质存在时小, 说明 1,2,4-三氯苯的存在抑制了氯苯的降解。与前面3种共存情况相比, 其 C_1 值最小, 可见 1,2,4-三氯苯的抑制作用最为强烈。对于 C_2 值, 同对二氯苯一样, 由于它对氯苯驯化污泥产生抑制作用, 其 C_2 值有所增大, 表明其抑制作用较对二氯苯有所增强。

表 5 1,2,4-三氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率

Table 5 The theoretical and practical oxygen consumption rate of 1,2,4-trichlorobenzene

项 目	耗氧速率(mgO ₂ /g SS·h)	
	第 1 组	第 2 组
氯苯(单基质理论值)	0.436	0.291
对二氯苯(单基质理论值)	-0.427	-0.570
二基质(共存时理论值)	0.007	-0.279
二基质(共存时实测值)	0.135	-0.046

4 结论

表 6 氯苯驯化污泥中氯苯类同系物与氯苯相互作用

Table 6 The summary of interaction between chlorobenzene and chlorobenzene homologue

项 目	C_1	耗氧速率	C_2	耗氧速率	作用机制
氯苯+邻二氯苯	0.946	减小	1.253	增加	竞争+共代谢
氯苯+间二氯苯	0.922	减小	1.097	增加	竞争+共代谢
氯苯+对二氯苯	0.810	减小	0.360	-	抑制作用
氯苯+1,2,4-三氯苯	0.777	减小	0.477	-	抑制作用

氯苯驯化污泥中氯苯类有机物共存对氯苯

生物降解影响作用不同,表 6 汇总了它们的作用机制。

由于氯苯类同系物间的作用机制不同,生产中处理含有这些物质的混合废水时应加以分析考虑,避免不利情况的发生。

参考文献

- Haigler B E, Nishino S F, Spain J C. Degradation of 1,2-dichlorobenzene by a pseudomonas Sp.. Appl. Environ. Microbiol., 1988, 54:294~301
- Spain J C, Nishino S F. Degradation of 1,4-Dichlorobenzene by a pseudomonas sp. Appl. Environ. Microbiol., 1987, 53:1010~1019
- Oltmanns R H, Rast H G, Reineke W, et al. Degradation of 1,4-dichlorobenzene by enriched and constructed bacteria. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1988, 28:609~616
- 瞿福平, 张晓健, 吕 昕等. 氯代芳香化合物生物降解性研究进展. 环境科学, 1997, 18(2):74~78
- 瞿福平, 张晓健, 何 苗等. 氯苯驯化活性污泥对同类有机物的好氧降解性能比较. 环境科学, 1997, 18(4):21~24
- 瞿福平, 张晓健, 何 苗等. 氯苯类有机物生物降解性及共代谢作用研究. 中国环境科学, 1997, 17(2):142~145
- 俞毓馨. 环境工程微生物手册. 北京:中国环境科学出版社, 1990. 166
- Dalton H, Stirling D T. Cometabolism, Phil. Trans. R. Soc. PART:B, 1982, 297:481~496
- 瞿福平. 氯代芳香化合物好氧生物降解性能及共基质条件下相互作用研究: [博士学位论文]. 北京:清华大学环境工程系, 1997

作者简介

瞿福平 男, 1966年1月生。1997年在清华大学环境工程系获博士学位。现为清华大学化学工程系博士后。主要从事国家“九五”环保攻关项目“络合萃取法处理难降解有机废水”的研究工作。发表论文 20 篇。