

氯苯类有机物生物降解性及共代谢作用研究*

瞿福平 张晓健 何苗 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

文 摘 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, 4-三氯苯的生物降解性能进行测试, 比较了它们用不同的驯化污泥试验的生物降解性能差异。结果表明, 五种氯苯在各自驯化污泥作用下的降解性难易顺序为: 氯苯> 邻二氯苯> 间二氯苯> 对二氯苯> 1, 2, 4-三氯苯, 对于氯苯、邻二氯苯、间二氯苯分别驯化污泥, 它们能彼此降解, 但不能降解对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯, 对于对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯分别驯化污泥, 对5种受试有机物都能产生降解作用, 且能提高它们的生物降解速率。分析表明, 5种受试物诱导产生了两种不同类型的酶系统, 共代谢作用在它们的生物降解过程中发挥了重要作用。

关键词 氯苯类有机化合物, 生物降解性能, 共代谢。

氯苯类有机化合物广泛用于染料、医药、农药、有机合成工业中⁽¹⁾, 它们的广泛使用会导致水中该类有机物浓度的增高, 对人体健康可造成严重的影响和对生态系统构成严重的威胁^(2, 3)。氯苯类之中的氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1, 2, 4-三氯苯是毒性很高的化合物, 被美国EPA列为优先污染物, 受到人们议论与关注⁽⁴⁾。实践证明, 它们很容易穿透常规水污染控制工程屏障, 进入自然环境并长期存留和富集, 产生一系列环境问题⁽⁵⁾。目前, 国内外已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⁽⁶⁻¹⁰⁾, 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的研究较少。因此, 开展经济而有效的氯苯类难降解污染物控制技术的研究显得尤为迫切。本文试图就该5种有机物的生物降解性能及共代谢作用进行研究, 为有毒有害有机物的控制及在实践中指导生产提供依据。

1 实验部份

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, 用前述5种氯苯有机物通过实验室活性污泥法模拟装置分别驯化30d, 条件: 污泥浓度3g/L (以MLSS计, 下同), 溶解氧2.5mg/L。驯化开始时用葡萄糖作为碳源, 加入氮磷及微量元素, 驯化过程中逐日增加5种有机物浓度, 直至进水各自达到饱和, 取出驯化后的污泥混合液空曝24h, 使其中微生物处于内源代谢阶段, 经过离心(4000rpm)、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的污泥样, 置4冰箱中保存备用。

1.3 实验方法、测定参数

实验方法参见文献(11), 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 ± 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, 将内源呼吸量扣除后即为被测有机物的相对累积耗氧量, 相对累积耗氧量若为正值,

收稿日期: 1996-04-25

* 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水污染控制实验室开放基金资助项目

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(亦即有机物降解速率常数)。

2 结果与讨论

2.1 不同驯化污泥对5种受试有机物的好氧生物降解

本试验分别用氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1, 2, 4-三氯苯驯化的污泥对5种受试有机物在不同浓度下进行了研究。为了便于比较, 图1仅示出浓度均为20mg/L时各种有机物的相对累积耗氧量曲线, 根据曲线的位置可定性判定受试有机物的可生化性: 若曲线在横轴以上, 相对累积耗氧量为正, 说明受试有机物可被降解, 若曲线在横轴以下, 说明耗氧曲线低于内源呼吸

线, 该受试有机物抑制微生物的呼吸, 不能被降解。从图1-a可以看出, 氯苯驯化污泥除了对氯苯具有降解能力之外, 还对邻二氯苯、间二氯苯具有降解能力, 而对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯表现出抑制作用。从图1-b和图1-c可以看出, 邻二氯苯和间二氯苯驯化污泥与氯苯驯化污泥具有相似的情况, 即氯苯、邻二氯苯、间二氯苯可以被降解, 而对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯仍表现出抑制作用, 所不同的是, 邻二氯苯和间二氯苯驯化污泥降解氯苯、邻二氯苯和间二氯苯时的耗氧量有所增大, 对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯的抑制有所减小。从图1-d可以看出, 对二氯苯驯化的污泥除了能降解自身外, 还能降解前三种驯化污泥所不能降解的1, 2, 4-三氯苯。从图1-e可以看出, 1, 2, 4-三氯苯驯化的污泥对所有5种受试有机物都能降解, 各种有机物的耗氧量均有所增大。

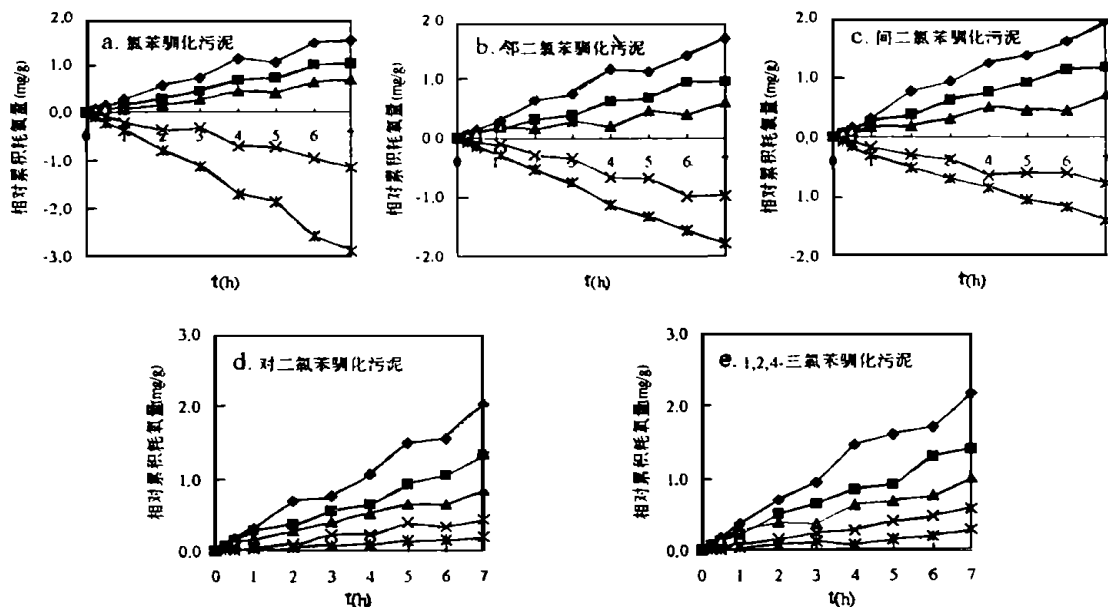


图1 不同驯化污泥对5种受试有机物的相对累积耗氧量曲线

- ○ - 氯苯 - ■ - 邻二氯苯 - ▲ - 间二氯苯 - △ - 对二氯苯 - * - 1, 2, 4-三氯苯

2.2 5种受试有机物的降解动力学

考察有机物的降解速率是定量掌握有机物生物降解性能的一个重要方面, 耗氧速率常数作为动力学的一个指标, 可以反映生物降解过程的快慢。为此, 对不同驯化污泥降解5种受试有机物

的耗氧速率常数进行了计算, 求解过程中用到5个浓度点的初始速率, 经直线拟合⁽¹²⁾, 其相关系数均在0.97~0.98之间, 说明其降解过程符合一级反应动力学关系。耗氧速率常数如表1所示, 其中为负数者表示为抑制作用。

表1 5种受试有机物在不同驯化污泥作用下的耗氧速率常数(L/g h)

受试有机物	氯苯	邻二氯苯	间二氯苯	对二氯苯	1, 2, 4三氯苯
氯苯驯化污泥	0.0070	0.0045	0.0035	- 0.0070	- 0.0180
邻二氯苯驯化污泥	0.0072	0.0057	0.0039	- 0.0065	- 0.0118
间二氯苯驯化污泥	0.0076	0.0060	0.0047	- 0.0060	- 0.0090
对二氯苯驯化污泥	0.0086	0.0069	0.0054	0.0028	0.0009
1, 2, 4三氯苯驯化污泥	0.0091	0.0072	0.0059	0.0034	0.0010

由表1可看出, 5种受试有机物中, 氯苯的耗氧速率常数最大, 1, 2, 4-三氯苯的耗氧速率常数最小, 对同一种受试有机物来说, 以1, 2, 4-三氯苯驯化污泥耗氧速率常数最大, 氯苯驯化污泥耗氧速率常数最小; 对同一种驯化污泥来说, 以氯苯的耗氧速率常数最大, 1, 2, 4-三氯苯耗氧速率常数最小, 其中, 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯驯化出的污泥对对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯的耗氧速率常数不为负值。另外, 由5种受试有机物分别驯化出的污泥对自身的耗氧速率常数大小顺序为: 氯苯> 邻二氯苯> 间二氯苯> 对二氯苯> 1, 2, 4-三氯苯。

2.3 有机物生物降解性能与其结构之间的关系及共代谢探讨

5种氯苯在好氧生物降解性方面表现出如此大的差异, 究其原因还是与其结构密切相关的, 它也反映出各自诱导酶系统的特点。氯代芳香化合物的好氧降解是在一系列酶的作用下, 通过进入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, 取代氯原子越多, 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。

2.3.1 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯驯化的污泥能相互降解, 却不能降解对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯, 说明这三类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”, 即底物苯环上存在连续三个空位, 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”), 为它们的相互降解提供了

必要的条件, 而且这样的“连续三空结构”越多, 反应机率越大, 这在氯苯、邻二氯苯和间二氯苯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。

2.3.2 对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯驯化产生的污泥却能对所有5种受试物都能降解, 说明该酶系统具有与上述酶系统不同的特点, 即要求底物苯环上具有至少一个连续两个空位即可, 无需上述的“连续三空结构”, 同样, 连续两空位越多, 反应机率越大, 这在5种受试有机物中得以充分体现。

2.3.3 共代谢可在氯代苯的降解过程中发挥重要的作用, 前述不同驯化污泥对5种受试有机物的相互降解, 属于共代谢中“生长基质不存在时, 休眠细胞(Resting Cell)对非生长基质的利用”概念范畴, 发生共代谢的主要原因在于5种受试有机物结构的相似性及诱导酶的非专一性。从它们的共代谢情况来看, 对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯驯化的污泥能够提高其它几种受试有机物的生物降解速率, 有利于它们的降解。

3 结论

3.1 5种受试有机物的可生物降解性的易难程度顺序为: 氯苯> 邻二氯苯> 间二氯苯> 对二氯苯> 1, 2, 4-三氯苯。

3.2 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯驯化的污泥能够有效地相互降解, 它们诱导的酶系统具有一个共同的特征, 即要求作用底物苯环上具有至少一个“连续三空结构”, 对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯缺乏这样的结构, 因而不被降解。

3.3 对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯驯化的污泥能够降解所有5种受试有机物, 二者诱导的酶系统作

用底物更宽, 要求底物苯环上至少具备一个“连续二空结构”即可。

3.4 共代谢作用在氯代苯的生物降解中能发挥重要作用, 因此, 生产中可考虑利用此技术来驯化和富集高效降解菌株。

参考文献

- 1 魏文德编 有机化工原料大全(第三卷). 北京: 化学工业出版社, 1990
- 2 李汉卿等编著 环境污染与生物 黑龙江: 黑龙江科学技术出版社, 1985
- 3 山根靖弘等编著 环境污染物质与毒性 成都 四川科学技术出版社, 1985
- 4 周文敏等 环境优先污染物 北京: 中国环境科学出版社,

1989

- 5 刘庆余等 环境化学, 1995, 14(1): 58
- 6 王菊思等 环境化学, 1993, 12(3): 161
- 7 瞿福平等 环境科学, 待发表
- 8 Pitter P. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment CRC Press, 1992
- 9 Chung J. K. et al. Journal WPCF. 1986, 58(2): 157
- 10 John M. R. et al. Water Research. 1994, 28(9): 1897
- 11 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
- 12 瞿福平等, 环境科学 待发表

作者简介

瞿福平 男, 1966年1月生, 清华大学环境工程系博士生。主要研究方向为废水生物处理理论与技术, 博士生期间发表论文9篇。

Study on the biodegradability and cometabolism of chlorobenzenes

Qu Fuping, Zhang Xiaojian, He Miao and Gu Xiasheng

Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 10084

Abstract- A study on the biodegradability of five priority pollutants, including chlorobenzene, o-, m- and p-dichlorobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene, was conducted by measuring the respiratory oxygen consumption, and the differences of the biodegradability resulting from different acclimated activated sludge were also discussed. The experimental results indicate that the rank of biodegradability from high to low is chlorobenzene, o-, m-, p-dichlorobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene. For the three activated sludges acclimated with chlorobenzene, o-dichlorobenzene and m-dichlorobenzene separately, they can biodegrade these three substrates each other, but not the p-dichlorobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene. For the two activated sludges acclimated with p-dichlorobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene, they can biodegrade all five tested organic compounds and improve the biodegradation rate. The analysis shows that these five tested organic compounds can induce to produce two kinds of enzyme system with different characteristics. Cometabolism plays a very important role in the biodegradation process of chlorobenzenes.

Key words: chlorobenzenes, biodegradation property, cometabolism.