

氯苯类同系物共基质条件下相互作用研究*

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 E-mail: fpqu @ hotmail.com)

摘要 通过分析贡献因子的方法, 研究氯苯类同系物在驯化污泥中同系物共基质条件下的耗氧速率. 结果表明, 氯苯类同系物共基质条件下存在的相互作用包括竞争、抑制、诱导及共代谢等, 有机物间的相互作用受驯化污泥的影响较大, 即使对于2种相同的有机物, 驯化污泥不同, 作用机制也不相同.

关键词 氯苯类同系物, 共基质, 相互作用, 贡献因子, 耗氧速率.

A Study on the Interaction of Chlorobenzene Homologue under the Condition of Cosubstrate

Qu Fuping Zhang Xiaojian He Miao Gu Xiasheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084 E-mail: fpqu @ hotmail.com)

Abstract By analyzing the contribution factor, a study on the oxygen consumption rate of chlorobenzene homologue under the condition of cosubstrate was conducted. The experimental results showed that the interaction of chlorobenzene homologue under the condition of cosubstrate includes such as competition, inhibition, induction, cometabolism etc., and the interaction between the tested compounds is greatly affected by acclimated sludge, the action mechanism may be different even for the same two compounds when different acclimated sludges are used.

Keywords chlorinated benzene homologue, cosubstrate, interaction, contribution factor, oxygen consumption rate.

已有研究表明^[1,2], 5种氯代苯的生物降解性顺序为氯苯 > 邻二氯苯 > 间二氯苯 > 对二氯苯 > 1, 2, 4-三氯苯. 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯驯化的污泥能够有效地相互降解, 却不能降解对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯; 而对二氯苯和1, 2, 4-三氯苯驯化的污泥能够降解所有5种受试物. 共代谢在氯苯类生物降解中发挥了重要作用. 这些结果是在驯化基质不存在时获得的. 在实际废水中, 由于多种基质共存、相互作用而彼此影响. 本文将在已往研究的基础上, 以氯苯类同系物分别驯化污泥为接种污泥, 对氯苯类同系物共基质条件下的相互作用进行研究, 为有毒有害有机物的控制及指导生产提供依据.

1 试验部分

污泥的驯化参见文献[1], 实验方法参见文献[3]. 实验方案为对每一种驯化污泥除了加入驯化基质外, 还分别加入其余4种基质, 对于每2种基质共存时的试验, 均选取了2组不同浓度, 如以氯苯驯化污泥为例, 其配水浓度如表1所示. 根据所得相对累积耗氧量曲线, 可求得2种物质共存时的实验耗氧速率.

2 几个概念

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China)
瞿福平: 男, 32岁, 博士后, 现在清华大学化工系
收稿日期: 1997-10-06

表1 试验所用水样浓度

| 第1组(30mg/L+ 20mg/L) | 第2组(20mg/L+ 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 ¹⁾ |

1) 1,2,4-三氯苯由于受到溶解度的限制,其浓度为26.67mg/L

(1) 共基质理论耗氧速率 指2种或2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) 共基质实际耗氧速率 指在共基质条件下实际测得的耗氧速率。

(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。贡献因子则指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2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

表2 氯苯类同系物在不同驯化污泥中的降解速率常数^[2]/L·(g·h)⁻¹

| 受试物 | 氯苯 驯化污泥 | 邻二氯苯 驯化污泥 | 间二氯苯 驯化污泥 | 对二氯苯 驯化污泥 | 1,2,4-三氯苯 驯化污泥 |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|-------------------|
| 氯苯 | 0.0073 | 0.0075 | 0.0079 | 0.0089 | 0.0094 |
| 邻二氯苯 | 0.0048 | 0.0061 | 0.0065 | 0.0074 | 0.0078 |
| 间二氯苯 | 0.0038 | 0.0042 | 0.0051 | 0.0058 | 0.0064 |
| 对二氯苯 | - 0.0075 ¹⁾ | - 0.0070 ¹⁾ | - 0.0065 ¹⁾ | 0.0030 | 0.0037 |
| 1,2,4-三氯苯 | - 0.0202 ¹⁾ | - 0.0133 ¹⁾ | - 0.0101 ¹⁾ | 0.0010 | 0.0011 |

1) 负号表示抑制速率常数

3.2 氯苯类同系物共基质条件下相互作用

以氯苯驯化污泥为例,说明贡献因子的计算方法及共基质间的相互作用。

(1) 邻二氯苯与氯苯共基质 表3列出了2者共存时的理论和实际耗氧速率。

根据前述求解贡献因子的方法,可列出如下方程组:

$$0.436 C_1 + 0.136 C_2 = 0.583$$

$$0.291 C_1 + 0.204 C_2 = 0.531$$

联立解方程组得: $C_1 = 0.946$, $C_2 = 1.253$

根据表3及计算的 C_1 和 C_2 可知,在2组浓度

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^[4]:

$$-\frac{dO_2}{dt} = K_1 \cdot S_1 \cdot \text{ThOD}_1$$

$$-\frac{dO_2}{dt} = K_2 \cdot S_2 \cdot \text{ThOD}_2$$

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

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

同理,在 A 和 B 共基质的另一组浓度下有:

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

联立求解以上2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 氯苯类同系物在不同驯化污泥中的降解速率

速率常数如表2所示。

表3 邻二氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率/ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

| 项 目 | 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 |

下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2种基质都能产生降解作用,因此,氯苯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。

(2) 间二氯苯与氯苯共基质 表4列出了间二氯苯与氯苯共存时的理论和实际耗氧速率。

表4 间二氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率/ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

| 项 目 | 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。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,氯苯诱导酶对邻二氯苯的作用强于对间二氯苯的作用。

(3) 对二氯苯与氯苯共基质 表5列出了对二氯苯与氯苯共存时的理论和实际耗氧速率。

表5 对二氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率/ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

| 项 目 | 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 |

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5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。

在试验浓度下,2种情况的实际耗氧速率均比理论耗氧速率大。在第1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2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2种基质存在时,耗氧速率并不是简单的相加。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2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2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。在该试验中,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。

(4) 1,2,4-三氯苯与氯苯共基质 表6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。

表6 1,2,4-三氯苯与氯苯共存时的理论与实际耗氧速率/ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

| 项 目 | 第1组 | 第2组 |
|-------------------|--------|--------|
| 氯苯(单基质理论值) | 0.436 | 0.291 |
| 1,2,4-三氯苯(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 |

同理,可求得 $C_1 = 0.777$, $C_2 = 0.477$

对于第1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0,而实际耗氧速率为正值,但仍小于氯苯单基质存在时的耗氧速率;对于第2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,2种基质共存时,抑制耗氧作用占了主导地位,其耗氧速率为一负值,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

耗氧速率较单一基质存在时小,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.

(5) 氯苯类同系物共基质 按照第3.2节相同的方法,可分别求出邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯及1, 2, 4-三氯苯驯化污泥作为接种污泥时,在氯苯类同系物共基质条件下各基质的贡献因子和相互作用,如表7所示.

表7 氯苯类同系物共基质条件下贡献因子及作用机制汇总

| 驯化污泥 | 共基质 | C_1 | 耗氧速率 | C_2 | 耗氧速率 | 作用机制 |
|-------------|-------------------|-------|------|-------|------|---------------|
| 氯苯 | 氯苯+ 邻二氯苯 | 0.946 | 减小 | 1.253 | 增加 | 竞争作用+ 共代谢作用 |
| | 氯苯+ 间二氯苯 | 0.922 | 减小 | 1.097 | 增加 | 竞争作用+ 共代谢作用 |
| | 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 |
| 邻二氯苯 | 邻二氯苯+ 氯苯 | 1.168 | 增加 | 1.197 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 邻二氯苯+ 间二氯苯 | 0.987 | 减小 | 1.232 | 增加 | 竞争作用+ 共代谢作用 |
| | 邻二氯苯+ 对二氯苯 | 0.864 | 减小 | 0.287 | | 抑制作用 |
| | 邻二氯苯+ 1, 2, 4-三氯苯 | 0.832 | 减小 | 0.311 | | 抑制作用 |
| 间二氯苯 | 间二氯苯+ 氯苯 | 1.092 | 增加 | 1.340 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 间二氯苯+ 邻二氯苯 | 1.139 | 增加 | 1.220 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 间二氯苯+ 对二氯苯 | 0.881 | 减小 | 0.244 | | 抑制作用 |
| | 间二氯苯+ 1, 2, 4-三氯苯 | 0.859 | 减小 | 0.281 | | 抑制作用 |
| 对二氯苯 | 对二氯苯+ 氯苯 | 1.107 | 增加 | 1.383 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 对二氯苯+ 邻二氯苯 | 1.183 | 增加 | 1.243 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 对二氯苯+ 间二氯苯 | 1.216 | 增加 | 1.201 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 对二氯苯+ 1, 2, 4-三氯苯 | 0.927 | 减小 | 0.898 | 减小 | 竞争+ 共代谢+ 抑制作用 |
| 1, 2, 4-三氯苯 | 1, 2, 4-三氯苯+ 氯苯 | 1.074 | 增加 | 1.407 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 1, 2, 4-三氯苯+ 邻二氯苯 | 1.052 | 增加 | 1.270 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 1, 2, 4-三氯苯+ 间二氯苯 | 1.160 | 增加 | 1.226 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |
| | 1, 2, 4-三氯苯+ 对二氯苯 | 1.203 | 增加 | 1.172 | 增加 | 相互诱导+ 相互共代谢 |

从表7可以看出,氯苯类同系物共基质条件下存在的相互作用包括竞争、抑制、诱导、及共代谢等.由于各种有机物间的相互作用是不同的,即使对于2种相同的有机物,若其驯化污泥不同,作用也是不同的.因此,对这类有机废水处理时,应分别加以综合考虑,以避免不利于有机物降解情况的出现.

参 考 文 献

- 瞿福平等. 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
- 瞿福平等. 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
- 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
- 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. 清华大学博士论文集. 1997: 55