

# 易降解有机物对氯代芳香化合物好氧生物降解性能的影响\*

张晓健 龚福平 何苗 顾夏声

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要** 利用测定微生物呼吸耗氧量的方法, 从生物氧化程度出发, 研究易降解有机物对氯代芳香化合物生物降解性能的影响。结果表明, 易降解有机物的存在有利于受试物的降解, 生物氧化率的增加值与所投易降解 BOD<sub>5</sub> 浓度的关系具有类似米-门公式的形式。易降解有机物的存在对于受试物的影响可通过最大生物氧化率增加值( $\Delta E_{\max}$ )和达到最大生物氧化率一半时的 BOD<sub>5</sub>/浓度( $K_{ch}$ )值的不同来反映。最大可能生物氧化率随受试物含氯量的增高而降低。

**关键词** 氯代芳香化合物, 易降解有机物, 好氧生物降解性能, 生物氧化率。

## Effect of Easily Biodegradable Organics on the Aerobic Biodegradation of Chlorinated Aromatic Compounds

Zhang Xiaojian Qu Fuping He Miao Gu Xiasheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** By measuring the respiratory oxygen consumption, a study on the effect of easily biodegradable organics on the aerobic biodegradation of chlorinated aromatic compounds was conducted. The experimental results show that the coexist of easily biodegradable organics is favorable for the biodegradation of the tested compounds and the increase of ratio of bio-oxidation (RBO) with the concentration of non-biodegradable BOD<sub>5</sub> added nearly follows the Michaelis-Menten equation, the effect of easily biodegradable organics on the biodegradation of the tested compounds can be described through the increased value of maximum bio-oxidation ratio ( $\Delta E_{\max}$ ) and the concentration of BOD<sub>5</sub> at which half of increase value of maximum bio-oxidation ratio ( $K_{ch}$ ) was obtained. The value of maximum RBO decreases with the increase of chlorine-contained percentage.

**Keywords** chlorinated aromatic compounds, easily biodegradable organics, aerobic biodegradation, bio-oxidation ratio.

已往对氯代芳香化合物的研究多侧重于降解机理, 而且多是模拟自然环境条件<sup>[1-3]</sup>。本文试图从有机物生物氧化程度出发, 以几种典型的氯代芳香化合物作为研究对象, 评价其在活性污泥法中的好氧生物降解性能, 为有毒有害有机物的控制提供依据。其研究意义一是认识客观存在条件下受试物的生物降解性能, 二是考察投加易降解有机物对受试物生物降解性能的改善情况, 以便考虑单一生产废水与生活污水合并生物处理的可行性。

### 1 试验部份

#### 1.1 试验有机物

氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯、邻氯酚、2,4-二氯酚等7种, 它们均为美国EPA所列优先处理污染物。

\* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China) 及环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助项目  
张晓健: 男, 44岁, 博士, 教授, 博士生导师  
收稿日期: 1997-09-24

## 1.2 活性污泥的驯化及制备

参见文献[4].

## 1.3 实验参数的测定及计算方法

为了进行比较,本试验对每种受试物单基质条件下的5个浓度样进行了实验,实验方法参见文献[5].反应瓶中活性污泥浓度为3g/L,实验温度为25℃恒温,振荡频率为85次/min,测试时间为38h.根据所得曲线,可求得描述受试物生物氧化程度的参数——生物氧化率.

$$E = \frac{(O_{\text{生化}} - O_{\text{内源}}) \times SS}{ThOD} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $E$ 为生物氧化率, $O_{\text{生化}}$ 为生化呼吸耗氧量, $O_{\text{内源}}$ 为内源呼吸耗氧量,SS为接种污泥(活性污泥)浓度,ThOD为反应瓶内受试物的理论需氧量.

为了考察易降解有机物对受试物好氧生物

降解性能的影响,本试验以模拟生活污水(葡萄糖配水)作为受试物共基质的背景,其浓度参照一般生物处理构筑物出水BOD<sub>5</sub>30mg/L,因此共基质浓度以BOD<sub>5</sub>=30mg/L为基准,考虑到其浓度的波动,选取了30±30mg/L作为共基质浓度范围.对于受试物,由于生物氧化率与浓度无关<sup>[6]</sup>,故选取了20mg/L作为试验浓度.将共基质中模拟生活污水的生物氧化率扣除后,即可得到受试物的生物氧化率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单基质条件下的生物氧化率及生物降解性能情况

已有研究表明<sup>[6]</sup>,7种受试物在浓度为20mg/L时单基质条件下的生物氧化率及生物降解性能评价如表1.

表1 7种受试物的生物氧化率及生物降解性能评价

项 目	氯苯	邻二氯苯	间二氯苯	对二氯苯	1, 2, 4-三氯苯	邻氯酚	2, 4-二氯酚
生物氧化率 $E / \%$	35.34	22.60	13.37	8.73	4.48	40.93	29.84
生物降解性能评价 <sup>1)</sup>	易降解	可降解	难降解	难降解	难降解	易降解	可降解

1) 评价划分标准参见文献[7]

## 2.2 共基质条件下的生物氧化率

图1为共基质条件下氯苯生物氧化率随所投易降解有机物BOD<sub>5</sub>的变化关系图.

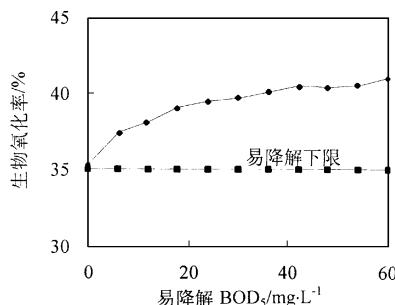


图1 氯苯生物氧化率随易降解BOD<sub>5</sub>的变化关系曲线

从图1可以看出,随着所投加易降解BOD<sub>5</sub>的增加,氯苯的生物氧化率逐渐增大.已有研究表明<sup>[6]</sup>,上述曲线遵循下述双曲线关系:

$$E - E_0 = \frac{\Delta E_{\max} BOD_5}{BOD_5 + K_{cb}} \quad (2)$$

式中, $E_0$ 为单基质条件下受试物的生物氧化率; $E - E_0$ 为投入易降解BOD<sub>5</sub>后生物氧化率的增加值;式(2)由于具有类似米-门氏公式的形式,所示 $\Delta E_{\max}$ 的含义为最大生物氧化率增加值; $K_{cb}$ 的含义为达到最大生物氧化率增加值一半时的易降解BOD<sub>5</sub>浓度值,可称为半最大增加常数.经拟合得:

$$E = \frac{0.0650 BOD_5}{13.45 + BOD_5} + 0.3534 \quad (3)$$

图2为共基质条件下其余6种受试物的生物氧化率随所投易降解有机物BOD<sub>5</sub>的变化关系图.

从图2可看出,随着所投加易降解BOD<sub>5</sub>的增加,受试物的生物氧化率都有不同程度的提高.图2还示出了它们生物降解性能的改善情况,如有些受试物从可降解范围跃入易降解范围,有些从难降解范围跃入可降解范围.按照

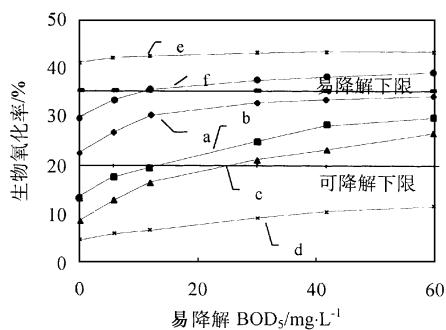


图 2 受试物生物氧化率随易降解  $BOD_5$  的变化关系曲线  
a. 邻二氯苯 b. 间二氯苯 c. 对二氯苯 d. 1, 2, 4-三氯苯  
e. 邻氯酚 f. 2, 4-二氯酚

计算氯苯  $\Delta E_{max}$  和  $K_{cb}$  值的方法, 发现其余 6 种受试物的生物氧化率的增加值与所投易降解  $BOD_5$  的关系仍然符合双曲函数关系, 对应的  $\Delta E_{max}$  和  $K_{ab}$  如表 2 所示, 表 2 还计算出了其它一些相关参数.

从表 2 可知, 在 7 种受试物中,  $\Delta E_{max}$  的顺序为对二氯苯> 间二氯苯> 邻二氯苯> 1, 2, 4-三氯苯> 2, 4-二氯酚> 氯苯> 邻氯酚, 可见易降解  $BOD_5$  的存在最有利于对二氯苯生物降解性能的改善, 对邻氯酚的影响最小. 而除 1, 2, 4-三氯苯外, 单基质时有机物的生物降解性能越差, 所投入的易降解  $BOD_5$  之影响越大. 1, 2,

表 2 7 种受试物的  $\Delta E_{max}$ 、 $K_{cb}$  及其它相关参数

受试物	单基质生物氧化率 / %	$\Delta E_{max}$ / %	$K_{cb}$ / mg · L⁻¹	BOD <sub>5</sub> = 30mg/L			共基质时最大值	
				生物氧化率 / %	增值百分率 / %	生物氧化率 / %	增值百分率 / %	
氯苯	35.34	6.50	13.4500	39.83	4.49	13	41.84	18
邻二氯苯	22.60	15.60	15.9061	32.79	10.19	45	38.20	69
间二氯苯	13.37	22.39	27.6408	25.02	11.65	87	35.76	167
对二氯苯	8.73	27.67	34.2437	21.65	12.92	148	36.40	317
1, 2, 4-三氯苯	4.48	12.62	52.6951	9.06	4.58	102	17.10	282
邻氯酚	40.93	2.74	8.7530	43.05	2.12	5	43.67	7
2, 4-二氯酚	29.84	11.03	12.4963	37.63	7.79	26	40.87	37

4-三氯苯出现例外的情况可能是由于含氯量较大, 分解过程中形成较复杂的难降解的含氯中间产物.

在 7 种受试物中,  $K_{cb}$  值的顺序为 1, 2, 4-三氯苯> 对二氯苯> 间二氯苯> 邻二氯苯> 氯苯> 2, 4-二氯酚> 邻氯酚, 可见对于降解性能差的有机物来说, 其达到最大生物氧化率增加值一半时所需的易降解  $BOD_5$  值就越大.

为了对易降解  $BOD_5$  对生物降解性能的影响有直观的了解, 根据表 2 中单基质时生物氧化率值、共基质中易降解  $BOD_5= 30mg/L$  时及共基质可能达到的生物氧化率值, 作出比较如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 在易降解  $BOD_5= 30mg/L$  及最大可能生物氧化率时, 其生物降解性能的变化如表 3 所示.

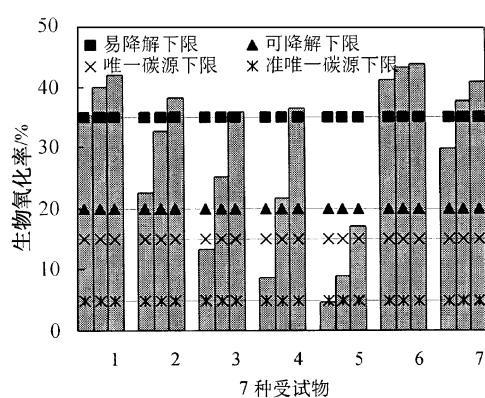


图 3 受试物生物氧化率受易降解  $BOD_5$  影响的比较

1. 氯苯 2. 邻二氯苯 3. 间二氯苯 4. 对二氯苯

5. 1, 2, 4-三氯苯 6. 邻氯酚 7. 2, 4-二氯酚

(对于每一种受试物的 3 个柱状分别表示单基质, 投加易降解  $BOD_5$  为 30mg/L 和最大可能达到的生物氧化率)

根据最大可能达到的生物氧化率数值, 7种受试物的顺序为邻氯酚> 氯苯> 2, 4-二氯酚> 二氯苯(邻、间、对)> 1, 2, 4-三氯苯, 而在3种二氯苯中, 其生物氧化率较为接近, 可见, 最大可能生物氧化率与受试物的含氯量具有很大的关系, 含氯量越高, 其最终生物氧化程度越低。在易降解  $BOD_5 = 30mg/L$  及最大可能生物氧化率时的生物氧化增值率的比较见图4。

表3 7种受试物生物降解性能变化比较

受试物	投入 $BOD_5 = 30mg/L$ 前后	最大可能生物氧化率时
氯苯	均为易降解	仍为易降解
邻二氯苯	均为可降解	由可降解变为易降解
间二氯苯	由难降解变为可降解	由难降解变为易降解
对二氯苯	由难降解变为可降解	由难降解变为易降解
1, 2, 4-三氯苯	均为难降解	仍为难降解
邻氯酚	均为易降解	仍为易降解
2, 4-二氯酚	由可降解变为易降解	由可降解变为易降解

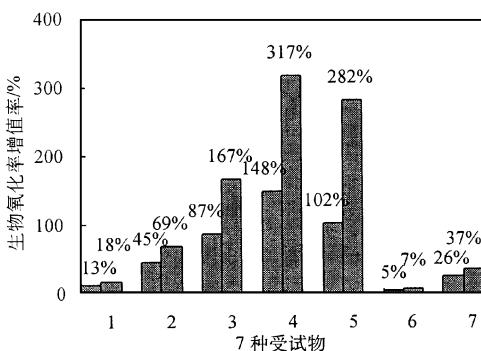


图4 各种受试物生物氧化率比较图

1. 氯苯
2. 邻二氯苯
3. 间二氯苯
4. 对二氯苯
5. 1, 2, 4-三氯苯
6. 邻氯酚
7. 2, 4-二氯酚

(对于每一种受试物的2个柱状分别表示投加易降解  $BOD_5 = 30mg/L$  和最大可能达到的生物氧化率增值率)

从图4可看出, 易降解  $BOD_5$  对对二氯苯的影响最大, 可将其生物氧化率从单一基质时

提高317%, 而邻氯酚最小, 仅可提高7%, 其它5种受试有机物则介于它们之间。

### 3 结论

(1) 当受试物与易降解有机物共存时, 在一定浓度范围内, 受试物的生物氧化率随所投易降解  $BOD_5$  浓度的增大而提高。变化具有双曲函数的形式。

(2) 易降解有机物的存在对于受试物的影响是不同的。这种差别可根据式(4)中的  $\Delta E_{max}$  和  $K_d$  值的不同来描述。

(3) 7种受试物中,  $\Delta E_{max}$  的顺序为对氯苯> 间二氯苯> 邻二氯苯> 1, 2, 4-三氯苯> 2, 4-二氯酚> 氯苯> 邻氯酚。

(4) 7种受试物中,  $K_d$  值的大小顺序为1, 2, 4-三氯苯> 对二氯苯> 间二氯苯> 邻二氯苯> 氯苯> 2, 4-二氯酚> 邻氯酚。

(5) 根据最大可能达到的生物氧化率数值, 7种受试物的顺序为邻氯酚> 氯苯> 2, 4-二氯酚> 二氯苯> 1, 2, 4-三氯苯, 而在3种二氯苯中, 其生物氧化率较为接近。

### 参 考 文 献

- 1 Gibson D T. Microbial Degradation of Organic Compounds. Marcel Dekker, 1984, (3): 319—353
- 2 Pitter P. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. CRC Press, 1992: 131
- 3 瞿福平等. 氯代芳香化合物生物降解性研究进展. 环境科学, 1997, 18(2): 74
- 4 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
- 5 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
- 6 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. 清华大学博士学位论文, 1997: 26—40
- 7 何苗, 张晓健, 瞿福平, 顾夏声. 混合基质条件下难降解有机物生物降解性能. 环境科学, 1997, 18(3): 20—22