

几种氯代苯甲酸的生物可降解性及其动力学

王世明, 施汉昌, 钱易 (清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

E-mail: wangshiming@263.net

摘要: 2, 4-二氯苯甲酸、4-氯苯甲酸、3-氯苯甲酸、2-氯苯甲酸经过污泥的驯化作用可以达到降解, 但是不同的接种污泥对相同的底物达到同样的降解效果所需的驯化时间不同, 经 9d 驯化的膜生物反应器中的污泥即具有经 28d 驯化的一般活性污泥相当的降解活性, 但 4 种氯代苯甲酸的生物可降解性次序是一定的: 2, 4-二氯苯甲酸 > 4-氯苯甲酸 > 3-氯苯甲酸 > 2-氯苯甲酸, 不随污泥的驯化期及接种污泥而改变. 降解动力学研究表明, 这 4 种氯代苯甲酸在不同的污泥驯化期其降解动力学模式不同, 在驯化初期底物的降解符合零级反应, 在驯化后期符合一级反应.

关键词: 氯代苯甲酸; 生物可降解性; 污泥驯化; 降解动力学

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0086-04

The Biodegradability of Chlorobenzoic Acids and Their Degrading Kinetics

Wang Shiming, Shi Hanchang, Qian Yi (State Key Joint Laboratory of Environmental simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: wangshiming@263.net)

Abstract: 2, 4-dichlorobenzoic acid (2, 4-DBA), 4-chlorobenzoic acid (4-CBA), 3-chlorobenzoic acid (3-CBA) and 2-chlorobenzoic acid (2-CBA) can be degraded by acclimated sludge. The acclimation time to reach the same degradation level is quite different between the sludge from the ordinary activated sludge reactor and that from the membrane bioreactor, the sludge from the membrane bioreactor is much easier to be acclimated. The four substances biodegradability follows the order: 2, 4-DBA > 4-CBA > 3-CBA > 2-CBA, irrespective of the different inoculated sludge and their acclimation time. The studies of degradation kinetics showed that at the beginning of the sludge acclimation the four substances were degraded according to zero order reaction, whereas at the end of the sludge acclimation they were degraded according to first order reaction.

Keywords: chlorobenzoic acids; biodegradability; sludge acclimation; degradation kinetics

氯代苯甲酸是一种重要的有机化合物, 广泛用于有机合成的中间体、农药、医药、防腐剂、及染料、涂料工业^[1], 在氯代苯甲酸的生产和使用过程中, 土壤和地下水均遭受不同程度的污染, 同时环境中许多氯代有机污染物在降解过程中产生氯代苯甲酸的积累, 以及氯代苯甲酸较易溶解, 故易造成地下水的污染. 典型的例子为环境中多氯联苯^[2-4]和很多氯代除草剂^[5]的降解, 有研究表明在好氧条件下, 氯代苯甲酸的降解是多氯联苯降解的限速步骤^[6]. 本文对 2, 4-二氯苯甲酸 (2, 4-DBA)、4-氯苯甲酸 (4-CBA)、3-氯苯甲酸 (3-CBA)、2-氯苯甲酸 (2-

CBA) 在好氧条件下的生物可降解性及其动力学进行了对比研究.

1 实验与分析方法

试验采用摇瓶静态试验, 污泥来源及浓度:

(1) 处理生活污水的一般活性污泥, TSS = 5.0g/L, VSS = 3.5g/L, VSS 含量: 70%.

(2) 处理生活污水的膜生物反应器中的污

基金项目: 国家自然科学基金项目 (2963010)

作者简介: 王世明 (1970~), 男, 博士研究生. 主要从事难降解废水的厌氧生物处理研究.

收稿日期: 1999-08-16

泥, TSS = 3.7g/L, VSS = 3.3g/L. VSS 含量: 89%. 氯代苯甲酸分析样经 10000r/min 的速度离心, 取上清液用于 HPLC 分析, 所用仪器型号为 Hewlett Packard 1050, 固定相为 HP-8 柱; 流动相为: 水 50%、甲醇/水(50/50) 46%、乙酸 4%, 进样量为 20 μ l, 流速为 1.0ml/min. 2-CBA、3-CBA、4-CBA、2, 4-DBA 的检测波长分别为: 265nm、277nm、235nm、273nm.

2 结果与讨论

2.1 2 种不同活性污泥对几种氯代苯甲酸降解能力的对比

2 种不同污泥在不同驯化时间对 4 种氯代苯甲酸的降解情况分别见图 1、图 2. 可以看出: 随着驯化时间的延长, 这 2 种污泥对 4 种氯代苯甲酸的降解能力呈逐渐增强的趋势, 说明通过驯化作用可以达到对这几种氯代苯甲酸的降

解; 无论是一般活性污泥还是膜生物反应器中的污泥在不同的驯化时间对这 4 种氯代苯甲酸的降解大小次序皆为: 2, 4-DBA、4-CBA、3-CBA、2-CBA, 也就是说这 4 种氯代苯甲酸的可生物降解性的相对大小是固定不变的. 但对于不同的接种污泥, 对受试底物达到相同的降解程度所需的驯化时间不同, 且相差很大. 如未经驯化的处理生活污水的普通活性污泥在 72h 内对 2, 4-DBA 去除率只有 10%, 经过 2 周的驯化, 在 72h 内去除率达 80%, 而经过 4 周的驯化在 15h 内去除率达 86%; 而对于膜生物反应器中的污泥, 在开始未驯化阶段就表现出对 2, 4-DBA 较好的降解效果: 72h 内去除率即达 80%, 而经 9d 的驯化, 在 24h 内就可去除 95% 的 2, 4-DBA. 这 2 种污泥对其它氯代苯甲酸的降解也表现出同样的趋势, 即膜生物反应器中的污泥比一般活性污泥易于驯化. 研究表明, 膜

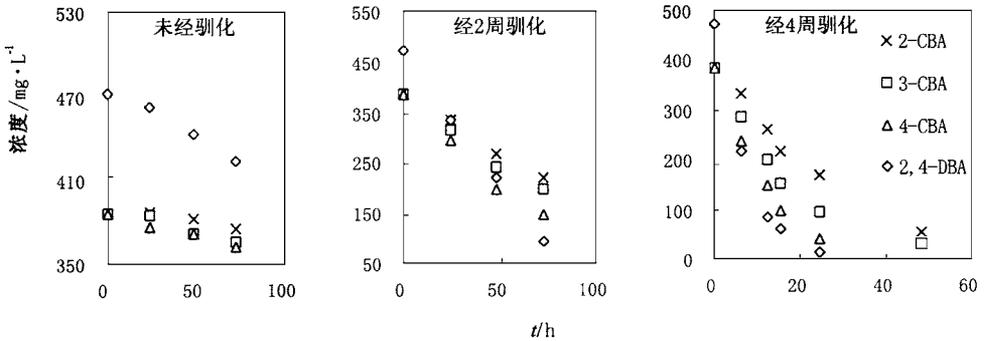


图 1 一般活性污泥在不同驯化时间对 4 种氯代苯甲酸的降解

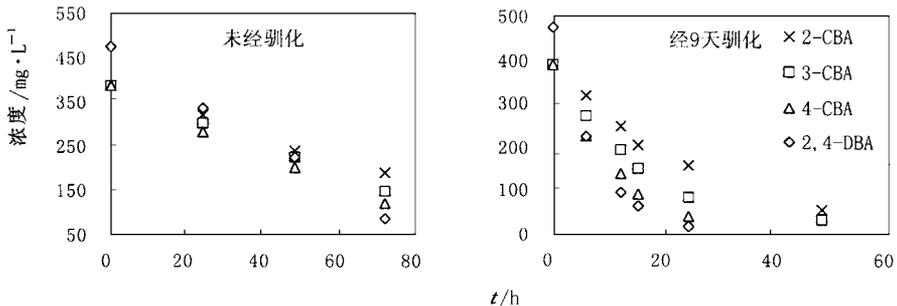


图 2 膜生物反应器中的污泥在不同驯化时间对 4 种氯代苯甲酸的降解

生物反应器中的污泥及上清液中的酶活性均高于一般活性污泥中的酶活性, 以及膜生物反应器中的污泥具有能降解更广泛的有机化合物的能力^{*}. 这解释了为什么膜生物反应器中的污泥比一般活性污泥易于驯化.

2.2 几种氯代苯甲酸降解动力学分析

从图 1、图 2 看出, 未经驯化、经 2 周驯化的一般活性污泥以及未经驯化的膜生物反应器中的污泥对 4 种氯代苯甲酸的降解曲线接近线性关系, 这是因为在未驯化及驯化初期的污泥中, 能代谢特定底物的微生物数量很少, 即食料与微生物之比(F/M)很大, 这时底物的比降解速率应属于零级反应:

$$\frac{dS}{X dt} = K \quad (1)$$

其拟合参数见表 1, 从表 1 看出, 来自膜生物反应器中的污泥的反应速率常数明显高于一般活性污泥的反应速率常数. 但经 4 周驯化的一般活性污泥和经 9d 驯化的膜生物反应器中的污泥对 4 种氯代苯甲酸的降解符合指数关系即一级反应. 因为污泥经过驯化, 降解特定底物的微

生物得到富集, F/M 较小(假定污泥中的微生物都能降解底物, 用 V_{SS} 代表微生物的量, 则 $F/M = 0.386/3.5 = 0.11$), 微生物处于生长率下降阶段, 降解速率受基质浓度制约, 这时有有机物的去除应符合一级动力学模式:

$$\frac{dS}{X dt} = K \cdot S \quad (2)$$

其拟合参数见表 2, 从表 2 看出, 来自膜生物反应器中污泥的反应速率常数略高于一般活性污泥. 考虑到测定的实验数据误差, 因此考察测量误差对动力学参数的影响很必要, 如果由于测量数据的微小误差导致参数的很大变异, 这将限制模型的实际应用和参数的可靠性. 对于本文中一级动力学模型参数灵敏度分析如下: 假设测量误差为 5% (一般仪器分析可接受的范围), 且正负误差的概率各为 50%, 即对每次测量的数据随机加上或减去原来数值的 5%, 用所得的数据重新拟合公式(2), 所得参数见表 2, 从中可以看出, 此模型在本实验数据范围内具有稳定性.

从本实验结果可以看出, 同一底物的降解

表 1 零级动力学反应参数

底物	2, 4-DBA		4-CBA		3-CBA		2-CBA	
	G	M	G	M	G	M	G	M
污泥来源 ¹⁾								
驯化时间/d	14	0	14	0	14	0	14	0
$K/mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$	- 1.46	- 1.6	- 0.98	- 1.2	- 0.77	- 1.0	- 0.65	- 0.86
R^2	0.998	0.998	0.983	0.994	0.986	0.994	0.996	0.994

1) G: 处理生活污水的一般活性污泥 M: 处理生活污水的膜生物反应器中的污泥

表 2 一级动力学反应参数及灵敏度分析

底物	2, 4-DBA		4-CBA		3-CBA		2-CBA	
	G	M	G	M	G	M	G	M
污泥来源 ¹⁾								
驯化时间/d	28	9	28	9	28	9	28	9
$K/L \cdot (gVSS \cdot h)^{-1}$	- 0.039	- 0.042	- 0.025	- 0.029	- 0.015	- 0.017	- 0.011	- 0.012
$K'/L \cdot (gVSS \cdot h)^{-1}$	- 0.039	- 0.041	- 0.025	- 0.030	- 0.016	- 0.016	- 0.011	- 0.012
R^2	0.998	0.996	0.988	0.997	0.994	0.981	0.986	0.997
R'^2	0.996	0.996	0.984	0.989	0.999	0.976	0.987	0.992

1) G、M 同表 1 注 K' 、 R' : 分别为随机改变测量数据后拟合公式(2)所得的比降解速率常数和相关系数

在不同的驯化阶段其降解动力学模型不同, 这意味着不同的实验室对于同一有机物的可生物降解性得出的数据可能无法进行比较. 但从本实验还可以看出, 这几种氯代苯甲酸的可生物

* Cicek N et al. long term performance and characterization of a membrane bioreactor in the treatment of municipal wastewater. In: Wastewater Treatment & Reuse. International Workshop on Membrane Applications for Water & Wastewater Treatment. Beijing: Tsinghua University, 1999.

降解性的相对大小是一致的,不随驯化时间及接种污泥改变;同时基于获得精确数据的困难性和不一致性以及在实际应用过程中往往只需要这些参数的大致范围就足够了,因此在建立描述有机化合物生物可降解的指标时,如考虑以不同的标准有机化合物进行比较实验,得出的结果可能会更好。

3 结论

(1) 2, 4-DBA、4-CBA、3-CBA、2-CBA 经过污泥的驯化作用可以达到降解,但是不同的接种污泥对相同的底物达到同样的降解效果所需的驯化时间不同,膜生物反应器中的污泥比一般活性污泥易驯化。

(2) 同一底物在不同的污泥驯化期其降解动力学模式不同,在驯化初期底物的降解符合零级反应,在驯化后期符合一级反应。

(3) 4 种氯代苯甲酸的生物可降解性次序是一定的: 2, 4-DBA > 4-CBA > 3-CBA > 2-CBA, 不随污泥的驯化期及接种污泥而改变。

参考文献:

- 1 章思规主编. 实用精细化工手册(有机卷). 北京: 化学工业出版社, 1996. 616~ 617.
- 2 Brunner W, F H Sutherland, D D Focht. Enhanced biodegradation of polychlorinated biphenyls in soil by analog enrichment and bacterial inoculation. *J. Environ. Qual.*, 1985, **14**(2): 324~ 328.
- 3 Furudawa K N Tom ikuza, A Kam ibayashi Effect of chlorine substitution on the bacterial metabolism of various polychlorinated biphenyls. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1979, **38**(2): 301~ 310.
- 4 Kohler H P E, D Kohe r-Staub, D D Focht. Cometabolism of PCBs: enhanced transformation of Arochlor 1254 by growing bacterial cells. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, **54**(8): 1940~ 1945.
- 5 British Crop Protection Council. *The Pesticide manual*, 10th edition. Bath: Bath Press, 1994. 21~ 28.
- 6 Andriaens P, Focht D D. Continuous coculture degradation of selected polychlorinated biphenyl congeners by acinetobacterium spp. in an aerobic reactor system. *Environ Sci Technology*, 1990, **24**(7): 1042~ 1049.

中国建筑工业出版社新版精品水处理技术图书书讯

《污水生物与化学处理技术》一书系国际著名污水处理专家 Mogens Henze 教授等人的力作。该书内容丰富,覆盖了 10 年来世界范围内充分发展的污水水质特性刻画、工艺过程描述及数学模型模拟的最新理论,详细表述了现代污水处理工艺的理论基础,书中提供了大量的数据、图表和计算实例。该书英文版得到了国际污水处理界的好评,一直被用作研究生的高级教程及专业技术人员的技术手册,其售价为 96 美元。通过国际交流与合作,本书中文版已经由中国建筑工业出版社出版;定价 69 元/册,另加邮寄费 9 元/册。

《生物膜法污水处理技术》是“九五”国家重点科技攻关成果“给水和废水处理新技术丛书”的第三册,由

中国建筑工业出版社出版发行。该书充分反映了生物膜反应器技术在污水处理领域的国内外最新研究进展和应用,系统、深入地阐述了有关生物膜反应器的原理、研究方法与实际应用。定价 42 元,另加邮寄费 6 元/册。

《污水除磷脱氮技术》是“给水和废水处理新技术丛书”的第一册;定价 32 元,另加邮寄费 5 元/册。

需要以上书籍的单位和个人请通过邮局汇款邮购。联系人:田青,地址:天津市河西区气象台路 99 号国家城市给水排水工程技术研究中心,邮编 300074,电话 022-23516086。