

氯代苯及氯代酚类优先污染物好氧生物降解动力学的研究¹⁾

瞿福平 张晓健 何 苗 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京, 100084)

摘 要

利用测定微生物呼吸耗氧量的方法, 对氯代苯及氯代酚类中的 7 种优先污染物(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), 用经它们分别驯化的活性污泥对其好氧生物降解动力学进行了研究. 结果表明: 7 种受试物在活性污泥中的降解符合一级动力学关系, 其降解速率常数由大到小具有如下顺序: 邻氯酚、2,4-二氯酚、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯. 在温度 15—30℃ 范围内, 7 种受试物的降解速率常数随着温度的升高而增大, 其变化关系符合阿伦尼乌斯公式.

关键词: 优先污染物, 氯代苯及氯代酚类, 好氧降解动力学.

氯代苯类中的氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯, 以及氯代酚类中的邻氯酚、2,4-二氯酚, 都是毒性很高的化合物, 被美国 EPA 列为优先污染物. 已往对于这些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^[1-3]. 本文试图从动力学角度出发, 对它们在活性污泥法中的好氧生物降解性能进行研究, 为有毒有害有机物的控制及指导生产提供依据.

1 实验部分

1.1 活性污泥的驯化及制备

参见文献 [4].

1.2 实验参数的测定及计算方法

实验方法参见文献 [5]. 对于每一种受试物分别在 15℃, 20℃, 25℃, 30℃ 四个温度下进行实验. 对于每一个温度条件, 每次实验做 5 个浓度平行样. 若假设受试物的降解符合一级动力学关系, 可推导出反应瓶中受试物的耗氧速率与浓度的关系如下:

$$dO_2/dt = KXS \cdot ThOD$$

式中, dO_2/dt 为受试物的耗氧速率, K 为受试物的降解速率常数, X 为活性污泥浓度, S

1) 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所属水污染控制实验室开放基金资助项目.

为受试物浓度, ThOD 为受试物的理论需氧量. 上述假设是否成立, 还有待以下试验结果检验.

若要从上式求得降解速率常数, 可根据微分法、积分法或孤立法, 而呼吸测定仪试验中能够提供累积耗氧量数据信息, 给微分法计算速率常数奠定了基础. 从上式可以看出, 在活性污泥浓度 X 为一定的情况下, 其比耗氧速率 dO_2/dtX 与受试物浓度 S 成正比, 若假设成立, 则以 dO_2/dtX 对 S 作图, 应得一直线, 其斜率即为 $K \times \text{ThOD}$. 将该斜率除以受试物的理论需氧量, 可得到受试物的降解速率常数.

2 结果与讨论

2.1 浓度对耗氧速率的影响及降解速率常数的计算

根据上述实验方案, 得到了 7 种受试物在 4 个温度条件下共 28 组受试物相对累积耗氧量随时间的变化关系曲线. 实验所得所有曲线的相对累积耗氧量均大于零, 表明所有受试物均能被降解, 对微生物不存在抑制作用. 由于所得曲线形状具有相似性, 在此仅以氯苯为例加以说明.

图 1 示出了 25℃ 时不同浓度条件下氯苯的相对累积耗氧量随时间的变化关系, 从曲线可以看出, 对于经 30d 氯苯驯化的污泥来说, 随着氯苯浓度的增加, 耗氧量增大.

本文采用了多种函数对相对累积耗氧量曲线进行拟合, 结果表明, 用幂函数拟合具有最大的相关系数且为高度显著, 具体拟合曲线可参见文献 [6]. 根据所得拟合曲线, 以 $t=0\text{h}$ 到 $t=0.5\text{h}$ 曲线的割线斜率近似 $t=0$ 时的切线斜率, 即得初始耗氧速率. 图 2 示出了初始耗氧速率与浓度的关系. 通过对图 2 中数据点过原点的直线拟合, 得到初始耗氧速率与浓度的回归方程及相关系数如下:

$$dO_2/Xdt = 0.0145 \cdot S \quad R^2 = 0.988$$

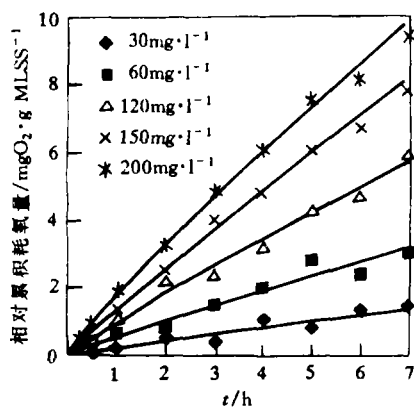


图 1 25℃ 不同氯苯浓度下的相对累积耗氧量曲线

Fig. 1 The relative accumulated oxygen consumption of different chlorobenzene concentration at 25℃

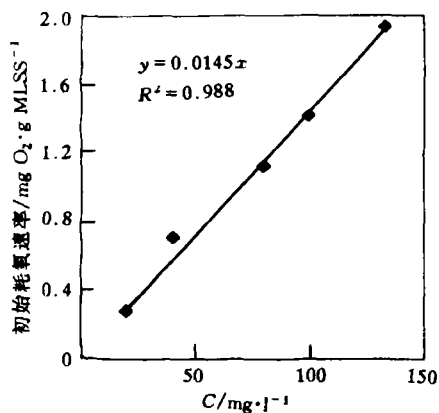


图 2 氯苯初始耗氧速率随浓度的变化关系

Fig. 2 The relationship between the initial oxygen consumption rate and concentration

由此可知, 氯苯的初始耗氧速率与浓度具有线性关系, 可见假设氯苯在试验浓度范围内的降解符合一级动力学关系是成立的. 将直线的斜率除以受试物理论需氧量后得降解速率常数, 即: $K_{\text{氯苯}} = 0.0145/1.991 = 0.0073 \text{ L} \cdot (\text{gMLSS} \cdot \text{h})^{-1}$, 其中, 1.991 为氯苯的理论需氧量.

2.2 25℃时 7 种受试物降解速率常数比较

表 1 列出了按照上述相同的方法计算出的 7 种受试物在 25℃时的降解速率常数.

表 1 25℃时 7 种受试物的降解速率常数

Table 1 The biodegradation rate constant of seven tested compound at 25℃

受试物	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
$K/[\text{l} \cdot (\text{gMLSS} \cdot \text{h})^{-1}]$	0.0073	0.0061	0.0051	0.0030	0.0011	0.0127	0.0091
80%降解约需时间/h	73	88	105	179	488	42	59

从表 1 可以看出, 7 种受试物的降解速率常数是不同的. 降解速率常数作为一个不受运行工况等外界条件影响的动力学常数, 其值可用于反映受试物的生物降解性能, 若降解速率常数愈大, 则其生物降解性能愈好. 7 种受试物降解速率常数由大到小的顺序为: 邻氯酚、2,4-二氯酚、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯, 这一顺序也即为它们的生物降解性能由好到差的顺序, 之所以它们在生物降解方面表现出如此大的差异, 其根本原因还在于其结构的不同, 有关这几种受试物结构与生物降解性能之间的关系将在另文中论述.

根据受试物降解速率常数, 表 1 还计算出了各受试物 80%降解所需的时间, 其值均在 40h 以上, 因此这些污染物均能大部分穿透常规污水处理系统屏障, 对于这类污染物的处理需采取特殊的处理工艺, 如延时曝气、增加其它促降解物质等.

2.3 温度对 7 种受试物降解速率常数的影响

表 2 列出了根据试验得到的不同温度条件下 7 种受试物的降解速率常数. 从表中数据可知, 在 15—30℃的范围内, 随着温度的升高, 各种受试物的降解速率常数均随之增大, 表明在此温度范围内, 升高温度有利于受试物的降解.

表 2 7 种受试物降解速率常数

Table 2 The biodegradation rate constant of seven tested compounds

	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
15℃	0.0056	0.0044	0.0033	0.0018	0.0007	0.0106	0.0071
20℃	0.0061	0.0050	0.0044	0.0022	0.0009	0.0113	0.0082
25℃	0.0073	0.0061	0.0051	0.0030	0.0011	0.0127	0.0091
30℃	0.0082	0.0075	0.0067	0.0037	0.0018	0.0139	0.0100

通过对各受试物 $-\ln K$ 对 $1000/T$ 作图,发现它们均具有良好的线性关系.以受试物氯苯为例,其 $-\ln K$ - $1000/T$ 关系如图3所示.根据拟合直线,存在以下关系式:

$$-\ln K = 2.3079 (1000/T) - 2.8108$$

$$K = 16.62 \exp (-19.187 \times 10^3 / RT)$$

由此可见,温度对氯苯好氧生物降解反应速率的影响符合阿伦尼乌斯公式.其指前因子 $A = 16.62$,实验活化能 $E_a = 19.187 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 19.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.各受试物的指前因子及实验活化能如表3所示.

从表3可以看出,7种受试物的实验活化能由小到大的顺序为邻氯酚、2,4-二氯酚、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯.根据阿伦尼乌斯提出的概念,活化能作为描述活化分子对普通分子的能量超出值,其值愈大,活化分子在总分子数中所占比例愈小,因而降解速率常数 K 愈小,生物降解性能愈差.可见,根据活化能值的大小,亦可得到与用降解速率常数反映生物降解性能相一致的结论.

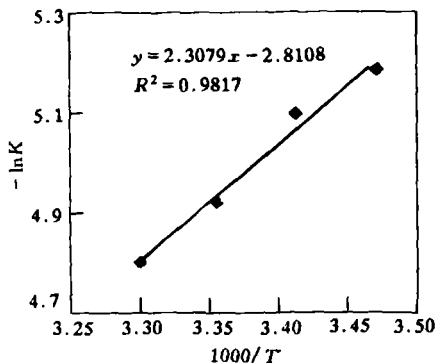


图3 $-\ln K$ - $1000/T$ 关系

Fig. 3 The relationship between $-\ln K$ and $1000/T$

表3 7种受试物指前因子 A 及实验活化能 E_a

Table 3 Factor A and experimental active energy E_a

	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
A	16.62	228.93	3200.62	5628.5	6.21×10^4	2.84	6.80
$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	19.19	26.06	32.98	35.85	43.93	13.41	16.41

3 结论

(1) 7种受试物在好氧生物降解过程中均符合一级降解动力学模式.

(2) 7种受试物降解速率常数由大到小的顺序为邻氯酚、2,4-二氯酚、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯.这一顺序亦为它们的生物降解性能由好到差的顺序.

(3) 7种受试物的降解速率常数都较小.通过计算80%降解所需时间表明,即使对于最易降解的邻氯酚来说,也需42h,而对于最难降解的1,2,4-三氯苯,则长达488h.可见这类污染物可绝大部份穿过常规二级处理系统构成的屏障.

(4) 在15—30℃范围内,提高温度有利于受试物的降解,降解速率常数与温度之间关系符合阿伦尼乌斯公式.

(5) 7 种受试物的实验活化能与降解速率常数数值大小具有相反的顺序, 亦可用于评价有机物的生物降解性能。

参 考 文 献

- [1] Gibson D T, Microbial Degradation of Organic Compounds. Marcel Dekker, 1984
- [2] Pitter P, Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. CRC Press, 1992
- [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
- [6] 瞿福平, 氯代芳香化合物生物降解性能及其基质条件下相互作用研究. 清华大学博士论文, 1997

1997 年 3 月 3 日收到.

STUDY ON THE AEROBIC BIODEGRADATION KINETICS OF CHLOROBENZENES AND CHLOROPHENOLS

Qu Fuping Zhang Xiaojian He Miao Gu Xiasheng

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

ABSTRACT

By measuring the respiratory oxygen consumption, a study on the aerobic biodegradation kinetics of seven priority pollutants (chlorobenzene, *o*-, *m*- and *p*-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, *o*-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol) was conducted using activated sludge acclimated by themselves respectively. The experimental results show that the aerobic biodegradation of tested compounds follows the first-order kinetics and the rank of biodegradation rate constant from great to small is *o*-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, chlorobenzene, *o*-, *m*- and *p*-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene. When the temperature is 15—30℃, the increase of temperature stimulates the biodegradation and the relation between the biodegradation rate constant and temperature is complied with Arrhenius equation.

Keywords: priority pollutant, chlorobenzenes and chlorophenols, aerobic biodegradation kinetics.