

# 持久性有机污染物 (POPs) 的生物降解研究进展

詹旭, 吕锡武

(东南大学 环境工程系, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 介绍了国内外水体的 POPs 污染现状, 阐述了降解硝基苯、氯苯类和多环芳烃类有机污染物的微生物及其各自的降解机理。对利用强化生物技术降解持久性有机污染物的工程实践作了介绍, 并指出了今后生物降解研究的发展方向。

**关键词:** 持久性有机污染物; 生物降解; 硝基苯; 氯苯类; 多环芳烃类

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2006)22-0010-03

## Advances of Studies on Biodegradation of Persistent Organic Pollutants

ZHAN Xu LV Xiwu

(Department of Environmental Engineering Southeast University Nanjing 210096 China)

**Abstract** Based on serious state of persistent organic pollutants (POPs) pollution at home and abroad the paper describes the microorganisms degrading nitrobenzene chlorobenzene polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their functional mechanism it also discusses the engineering practices of degrading POPs by using enhanced biotechnology and gives a development direction of the research on biodegradation in the future

**Key words** persistent organic pollutants biodegradation nitrobenzene chlorobenzene polycyclic aromatic hydrocarbons

持久性有机污染物 (POPs) 是指具有长期残留物、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 能够在大气环境中长距离迁移并能沉积到地球上, 对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。在 2001 年 5 月 23 日, 114 个国家和地区在瑞士斯德哥尔摩签署了《有关持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称 POPs 公约), 宣布在全球范围内采取行动控制和削减 12 种主要 POPs 它们是: 艾氏剂 (aldrin)、氯丹 (dieldrin)、毒杀芬 (toxaphene)、狄氏剂 (dieldrin)、异狄氏剂 (endrin)、七氯 (heptachlor)、灭蚁灵 (mirex)、六氯苯 (HCB)、多氯联苯 (PCBs)、二噁英 (PCDDs)、呋喃 (PCDFs)、滴滴

涕 (DDT)。

### 1 国内外水体的 POPs 污染现状

#### 1.1 国外污染状况

20 世纪 60 年代国外发达国家对 POPs 的毒性和持久性就有了初步认识并采取了预防措施, 但一些农药或化学工业品已经应用于实际的既存事实造成了 POPs 污染。

Shunji Hashimoto 等研究发现, 在日本海岸海水中存在二噁英 (PCDDs), 主要来源于附近工业区。

五大湖是北美乃至全世界重要湖泊群之一, 对湖泊中的鱼类取样分析后发现, 已经禁止使用近 30 年的多氯联苯、滴滴涕、二噁英、狄氏剂等有毒 POPs

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601011)

仍存在于水体中。

Tsuda T 等发现马拉维湖水体中存在 DDT, 且在整个湖泊生态体系中的鱼类、底泥中都能监测出 DDT, DDT 的存在有进一步污染水体的可能性。

Anders O 等对 *Perca Fluvialis Lake* 的调查发现, 湖泊水体以及鱼类体内有机氯农药浓度超标。Alexand A M 等发现 Lake Baikal 中 PCDD/FS 和 PCBs 浓度超标, 并进一步研究了 POPs 的浓度随食物链放大倍数的规律。

## 1.2 国内污染状况

我国是一个农业大国, 由于氯丹、七氯、毒杀芬、滴滴涕和六氯苯等多种农药在短时间内对农作物有害寄生虫有明显的抑制作用, 故我国在 20 世纪 60 年代—80 年代曾生产和使用这类容易引起 POPs 污染的农药, 这些农药已不同程度地残留于大部分河流和湖泊水体中, 由于它的长距离迁移性, 也导致了地下水的污染。

对全国 7 大重点流域地表水和大部分城市水源水、地下水的调查表明, 地表水环境普遍受到持久性有机物的污染, 水源水、地下水水质也面临严峻的考验。珠江三角洲地区大多数城市河流都存在严重的持久性有机物污染现象<sup>[1]</sup>; 闽江口流域的多氯联苯含量超标, 浓度范围为 0.204~2.473  $\mu\text{g/L}$ , 污染较为严重<sup>[2]</sup>; 辽河中下游水体中多氯有机物浓度普遍偏高<sup>[3]</sup>; 在广东、河南、江苏等地的水源水中均监测出多种持久性有机污染物<sup>[4,5]</sup>; 在华北平原地区地下水中普遍检出有机氯类污染物<sup>[6,7]</sup>。

作为国家“十五”攻关项目, 笔者所在课题组对处长江三角洲的西南边缘的太湖作了前期调查研究, 当太湖水体处于污染高峰时, 可检测出 70 余种微量持久性有机污染物, 其中超标的主要有: 硝基苯、氯苯类和多环芳烃类有机污染物。

处理环境污染物的常规方法主要有物理法、化学法和生物法等。其中, 物理法和化学法对浓度小的污染物的去除效果不明显, 且普遍存在二次污染, 故一般不应用于难降解有机污染物的去除, 而生物降解技术则能有效地避免这些问题, 且其成本低、效果好、不破坏生态环境。迄今为止, 采用微生物来处理环境中的有机污染物已经取得了一定的成效。

## 2 POPs 降解研究进展

### 2.1 硝基苯的生物降解

硝基苯废水主要来源于制药、苯胺、杀虫剂、染

料等化工行业, 多属于含盐度高、成分复杂、毒性大的难降解有机废水。

对硝基苯有降解作用的微生物主要有短杆菌属 (*brevibacterium*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、假单胞菌 (*Pseudomonas*)、链球菌 (*Streptococcus*)、产气荚膜杆菌 (*C. perfringens*)、葡萄球菌 (*Staphylococcus*)。

Billy 等利用分离出来的三株菌种初步研究了硝基苯的降解途径, 但未对降解机理作进一步分析。Kwan 等研究了假单胞菌降解硝基苯的途径, 提出了假单胞菌对硝基苯的降解机理, 发现硝基苯在甲苯双氧化酶的作用下发生羟基化反应生成硝基邻苯二酚, 硝基邻苯二酚又在氧化型脱氢酶的作用下脱去硝基生成邻苯二酚, 邻苯二酚在双氧酶的作用下实现硝基苯的完全矿化。

周大石等<sup>[8]</sup>通过驯化、选择性培养, 从制药厂曝气池活性污泥中分离出一株能降解硝基苯的细菌, 经鉴定为短杆菌属 (*brevibacterium*), 该菌对硝基苯具有较高的降解能力, 最高可达到 50.1% 的降解率。侯轶等<sup>[9]</sup>通过对菌源进行筛选以及长期好氧驯化, 分离出一株能有效降解硝基苯的菌株——枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*), 并对其生长条件及降解硝基苯的特性进行了研究。

### 2.2 氯苯类的生物降解

氯苯类化合物属中度挥发的有机污染物, 难以被微生物降解。目前, 国内外对氯苯类化合物生物降解的研究还比较少。现已发现的对氯苯类化合物有降解特性的主要是假单胞菌属 (*Pseudomonas sp.*)、无色杆菌 (*Achromobacter*)。中国科学院生态环境研究中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室课题组对氯苯类化合物的可生物降解性进行了研究<sup>[10]</sup>, 他们提取了北京染料厂的二沉池回流污泥和清河毛纺厂的气浮池污泥并将两者混合, 曝气 24 h 后静置, 经过 2 个月的驯化, 从混合状的活性污泥环境中分离出能够生长于含有 1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和六氯苯水中的 4 种微生物。在好氧条件下, 用这些微生物的混合菌分别对三种氯苯类化合物进行了生物降解试验, 研究了微生物生长与体系中氯离子浓度的关系。

### 2.3 多环芳烃的生物降解

Heikamp M A 等从实验室中培养驯化出分枝杆菌属 (*Mycobacterium sp.*) 其对一类多环芳烃有很好

的降解作用,对不同苯环数的多环芳烃的降解试验结果表明:苯环数越多则降解性能越差。进一步分析得出的降解机理是,PAHs必须与另外的化合物同时存在,在提供碳源与能源时该类有机污染物才能被降解,即通过共代谢方式使之彻底降解。

#### 2.4 阿特拉津的生物降解

阿特拉津是一种广泛应用的化学除草剂,主要应用于旱田作物。

Panayotis R.发现了可降解阿特拉津的微生物:曲霉属(*Aspergillus*)、青霉属(*Penicillium*)、木霉属(*Trichoderma*)、镰刀菌属(*Fusarium*),并对降解阿特拉津的机理进行了研究。认为起作用的是酶促反应,通过不同降解酶的氧化、还原、水解、脱卤、缩合、脱羧、异构化等作用达到降解阿特拉津的目的。

胡宏韬等<sup>[11]</sup>从农药厂阿特拉津生产车间污泥中分离出 AT 菌并研究了降解菌的生长规律及降解特征,结果表明,AT 菌降解阿特拉津的反应符合一级动力学模式,属于米氏方程曲线的第一阶段情形。

蔡宝立等从农药厂废水中分离到几株能降解阿特拉津的微生物,即假单胞菌(*Pseudomonas sp.*)、土壤杆菌(*Agrobacterium sp.*)、黄单胞菌(*Xanthomonas sp.*)、欧文氏菌(*Erwinia sp.*),并对分离出来的几种菌属进行了鉴别。

#### 3 建议与展望

目前采用微生物降解技术处理持久性有机污染物的研究均停留在试验层面上,将此技术应用于实际工程中,尚存在一定的技术难度。笔者所在课题组紧紧围绕这个难点,提出了利用特殊的介质、应用生物强化技术来实现对环境污染物特别是 POPs 的降解。通过这种生物强化技术,有选择性、针对性地让不同种类的微生物在单位介质上充分生长,目前中试已经取得阶段性成果,可以实现生物技术对 POPs 的有效降解,课题组正将这项技术推广应用于太湖作规模性的工程研究,以探讨其可行性。

此外,课题组还就如何进一步提高生物技术的降解效果提出了今后的研究方向:对降解不同 POPs 的不同菌株进行微生物种群及其机理方面的详细研究,提取不同降解菌的基因,通过基因体外重组技术

将这些优势基因组建到同一个质粒或载体上,使这个质粒或载体具有降解多类 POPs 的特性,然后通过转化成优势菌株实现自然条件下的优势生长,提高降解效果,增强其净化能力,从而利用分子生物工程技术实现对 POPs 的生物降解。

总之,应用强化微生物技术提高微生物的降解效率将是治理 POPs 污染的有效途径。

#### 参考文献:

- [1] 麦碧娴,林峥,张干,等.珠江三角洲地区河流和珠江口的表层沉积物中有机污染物研究[J].环境科学学报,2000,20(2):192-197.
- [2] 张祖麟,洪华生,余刚.闽江口持久性有机污染物——多氯联苯的研究[J].环境科学学报,2002,22(6):788-791.
- [3] 张秀芬,全雯,陈景文,等.辽河中下游水体中多氯有机物的残留调查[J].中国环境科学,2000,20(1):31-35.
- [4] 刘晓茹,冯惠华,张燕.我国水环境有机污染现状与对策[J].水利技术监督,2002(5):58-60.
- [5] 焦飞,多克辛,王玲玲,等.河南省主要城市水源水中微量有毒有害有机污染现状调查与研究[J].中国环境监测,2004,20(2):5-9.
- [6] 宋秀杰,丁庭华.北京市地下水污染的现状与对策[J].环境保护,1999(11):44-47.
- [7] 郭永海,沈照理,刘淑芬.河北平原地下水有机氯污染及其与防污性能的关系[J].水文地质工程地质,1996(1):40-42.
- [8] 周大石,马汐平,田永静,等.细菌降解硝基苯的研究[J].卫生研究,1994,23(3):143-146.
- [9] 侯轶,任源,韦朝海.硝基苯好氧降解菌筛选及其降解特性[J].环境科学研究,1999,12(6):25-27.
- [10] 甘平,樊耀波,王敏健.氯苯类化合物的生物降解[J].环境科学,2001,22(3):93-96.
- [11] 胡宏韬,林学钰,刘娜.阿特拉津降解菌的生长规律及降解特征实验[J].城市环境与城市生态,2003,16(3):20-22.

电话:(0510)5555189

E-mail:zhanxu\_010@163.com

收稿日期:2006-04-15

珍惜水,保护水,实现人与自然和谐共处