

# 难降解有机物生物抑制特性的研究\*

何 苗 张晓健 瞿福平 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

**摘要** 对杂环化合物及多环芳烃的好氧生物降解抑制特性研究结果表明: 吡啶、联苯等5种物质具有类似的抑制特性, 表现在急性持久抑制及抑制强度大2方面, 其抑制机理为不可逆抑制; 喹啉、吲哚等5种物质在高浓度时对苯酚的降解产生明显的初期抑制, 历经诱导期、恢复期, 最后进入正常降解期, 其抑制机理为可逆抑制; 萘的抑制属于竞争性抑制范畴。

**关键词** 杂环化合物, 多环芳烃, 生物抑制特性, 共基质

杂环化合物及多环芳烃属于污染面广、毒性较大的一类难降解有机物, 它们广泛存在于许多工业废水中(如焦化、石油化工、农药等), 并且由于其难以降解及对微生物的抑制作用, 不仅其自身难以降解, 而且严重抑制微生物对其它易降解有机物的降解, 影响常规生物法处理系统的处理效果。本研究选取杂环化合物及多环芳烃作为研究对象, 以瓦呼仪为测试手段, 较为系统地研究了杂环化合物及多环芳烃的好氧生物降解抑制特性, 以期为难降解有机物的有效控制提供理论依据。

## 1 试验材料及方法

采用瓦呼仪测试, 不但可向人们提供有机物的生物降解性能曲线, 而且可显示出有机物在整个测试过程中对微生物的抑制特性, 较好地反映生物处理过程中有机物的抑制情况<sup>[1]</sup>。研究中选取具有代表性的11种杂环化合物和多环芳烃作为受试物。考虑到实际工程中含有难降解有机物的工业废水是多种成分共存的混合液, 研究中采用受试物与苯酚组成共基质的水质条件。试验所用受试物浓度是参考含有这些物质的工业废水的水质范围而确定的。表1为试验受试物及其测试初始浓度。

接种污泥取自某焦化厂活性污泥法曝气池

表1 受试有机物瓦呼仪测试初始浓度<sup>1)</sup>

物 质	瓦呼仪测试浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				
萘	10	20	30	40	
蒽	10	20	30	40	
联苯	10	15	20	30	
三联苯	10	15	20	30	
吡咯	20	40	60	80	
咪唑	20	40	60	80	
吡啶	10	20	30	40	50
喹啉	20	40	50	60	80 100
吲哚	10	20	30	40	
吡嗪	10	15	20	30	
吩噻嗪	10	15	20	30	

1) 在用苯酚做共基质试验时, 反应瓶内的苯酚初始浓度为 $50\text{mg/L}$

## 2 试验结果及讨论

在所研究的11种有机物中, 吩噻嗪、联苯、三联苯、吡啶、吡嗪表现出了类似的抑制特性。以吩噻嗪为例, 图1为不同浓度吩噻嗪与苯酚共基质的相对累积耗氧量曲线。

从图1可见, 在低浓度时( $10\text{mg/L}$ ), 吩噻嗪与苯酚共基质的曲线高于苯酚单基质曲线, 吩噻嗪依靠共代谢作用有微量降解(经计算,  $10\text{mg/L}$  吩噻嗪55h 生物氧化率为7.92%)。其

\* 国家自然科学基金重点资助课题和国家“八五”科技攻关课题  
收稿日期: 1996-09-16

余受试浓度共基质的瓦呼仪曲线始终低于单基质苯酚的曲线, 吩噻嗪对微生物降解苯酚产生抑制, 而且浓度愈高, 抑制程度愈大. 可见, 吩噻嗪是具有强烈抑制作用的物质, 这表现在急性持久抑制以及抑制强度大2方面. 它不仅自身难以降解, 而且严重抑制其它物质的降解. 在实际废水中应充分重视这类物质的存在, 尽量减少它们的含量.

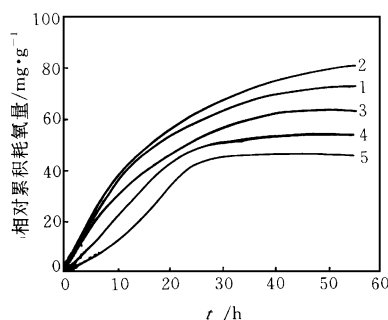


图1 不同浓度吩噻嗪与苯酚共基质相对累积耗氧量曲线

1. 苯酚单基质 (50mg/L) 2. 苯酚 (50mg/L) + 吩噻嗪 (10mg/L)
3. 苯酚 (50mg/L) + 吩噻嗪 (15mg/L) 4. 苯酚 (50mg/L)
- + 吩噻嗪 (20mg/L) 5. 苯酚 (50mg/L) + 吩噻嗪 (30mg/L)

吡啶的抑制特性与吩噻嗪稍有不同, 即吡啶对微生物的抑制存在一定的滞后期, 要在一段时间之后才表现出来. 所以, 单就吡啶这种有机物来说, 短期的冲击负荷对曝气池内污泥性能影响不大, 但长期连续的高浓度吡啶对微生物将有明显的抑制作用.

在所研究的11种有机物中, 喹啉、吲哚、吡咯、咪唑、葱的抑制特性类似. 下面以喹啉为例, 图2为高浓度喹啉与苯酚共基质相对累积耗氧量曲线.

从图2可见, 当喹啉的浓度 > 60mg/L 时, 对微生物降解苯酚产生了明显的初期抑制, 浓度愈高, 抑制期越长 (60mg/L, 6h; 80mg/L, 11h; 100mg/L, 16h). 但随着时间的延长, 抑制作用减弱, 进入诱导期, 降解性能出现了恢复期, 之后, 进入正常降解期. 图3概括了这类物质典型的降解曲线及抑制特点.

### 3 杂环化合物及多环芳烃抑制机理的探讨

#### 3.1 不可逆抑制物质

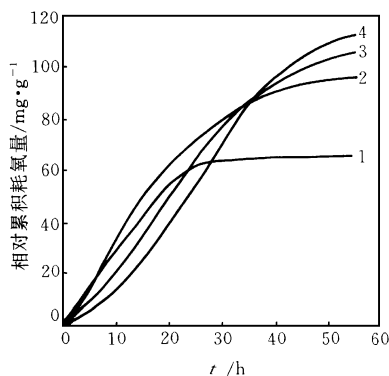


图2 不同浓度喹啉与苯酚共基质相对累积耗氧量曲线

1. 苯酚 (50mg/L) 2. 苯酚 (50mg/L) + 喹啉 (60mg/L) 3. 苯酚
- (50mg/L) + 喹啉 (80mg/L) 4. 苯酚 (50mg/L) + 喹啉 (100mg/L)

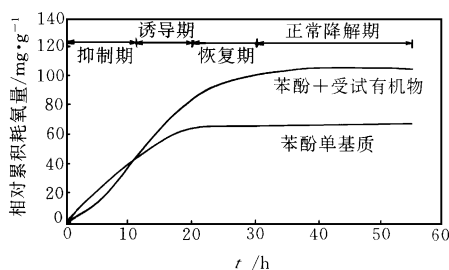


图3 可逆性抑制物质典型相对累积耗氧量曲线

通过以上分析可见, 吡啶、吩噻嗪、联苯、三联苯、吡啶表现出了类似的抑制特性. 其抑制特性主要表现为在很低浓度时即对苯酚降解产生持续强烈的抑制, 而且, 在整个测试时间内, 抑制始终没能解除.

有机物进入生物体后, 一方面在酶的催化作用下进行代谢转化; 另一方面, 有机物以其自身的特性, 通过与酶的相互作用导致酶活性的改变. 对上述物质的抑制机理可做如下推测: 这类物质进入生物体后, 与多功能氧化酶体系酶蛋白的活性中心功能基团进行共价结合 (不可逆结合), 从而改变了酶的化学结构和生物学功能, 引起了酶的化学损伤, 而且这种损伤很难得以再生和修复, 使得酶的催化功能严重受损, 表现出对有机物降解功能的严重抑制并难以恢复. 这样, 可以认为上述5种物质的抑制属于不可逆抑制范畴.

#### 3.2 可逆抑制作用物质

这类物质以喹啉、吲哚、吡咯、咪唑、葱为代

表,其典型的降解曲线如图3所示。

对这类物质的抑制机理可做如下推测:它们进入微生物体内后与细胞内酶的特异部位结合,引起酶构型的改变,从而使酶活性受到抑制。这种抑制的特点是对酶不发生持久性的化学损伤,有机物虽与酶分子相互作用使酶发生结构的变化,但有机物可以毫无变化地脱离酶分子,在酶分子上不遗留任何化学损伤,酶仍恢复原活性,因此这类物质的抑制属可逆抑制范畴。

研究表明<sup>[2]</sup>:多功能氧化酶的可逆抑制剂具有诱导作用,对酶先抑制,后诱导,诱导作用主要是增加酶的合成速度,或降低酶蛋白的分解,以此增加多功能氧化酶的总量。投加某一抑制剂后,由于抑制作用,酶活性迅速下降,接着出现一个诱导期,酶活性逐渐恢复,而且研究证明部分杂环化合物及多环芳烃就是具有诱导作用的可逆抑制剂。这类抑制剂常属于有机亲脂化合物,并且具有较长的生物降解半衰期,从上述物质的典型抑制曲线来看,可以认为上述物质正是由于具有诱导作用可逆性抑制机理,使得它们表现出了初期抑制,之后逐渐恢复,最后进入正常降解的生物降解特点。

### 3.3 竞争性抑制物质

萘表现了与以上物质不同的抑制特性。在单基质时没有对微生物产生抑制,而且具有较

高的降解程度。但与苯酚共基质时,萘与苯酚相互抑制对方的降解,而且随着萘浓度的增加,抑制作用减弱,这主要因为萘与苯酚的生物降解途径及化学结构类似,使得它们与酶活性结合部位相同,这样两者相互争夺与酶反应的机会,而使双方降解性能均有所下降。因此,萘的抑制属于竞争性抑制范畴<sup>[3]</sup>。

## 4 结论

(1) 吡啶、联苯等5种物质具有类似的抑制特性。在很低浓度时即对苯酚的降解产生持续的抑制作用,抑制特性表现在急性持久抑制以及抑制强度大2方面。它们的抑制机理为不可逆抑制。

(2) 喹啉、吲哚等5种物质具有类似的抑制特性。在高浓度时对苯酚的降解产生明显的初期抑制,但随着时间的延长,抑制作用减弱,历经诱导期、恢复期,最后进入正常降解期。它们的抑制机理为可逆抑制。

(3) 萘的抑制属于竞争性抑制范畴。

## 参 考 文 献

- 1 Pitter P et al. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, 1992
- 2 杜锦珠等译. 酶的结构和作用机制. 北京: 北京大学出版社, 1991
- 3 Satoshi Fukuzaki et al. Appl Environ Microbiol. 1990, 56(3): 719

(上接第20页)

(1) PVA 浓度、固定化时间、添加剂、温度、pH 值是影响固定化工艺的主要因素。

(2) 硝化菌经 PVA-硼酸法包埋后,测得残余活性在3%左右,经过30d左右的装柱驯养,细胞活性完全恢复,呼吸速率达 $40\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

(3) 污泥间歇实验表明,固定化硝化菌的氨氮去除能力明显高于悬浮活性污泥。进水COD负荷不影响固定化硝化菌对氨氮的去除;pH值和碱度是影响硝化反应的主要因素;温度是影响硝化反应的另一重要因素。

## 参 考 文 献

- 1 周定等. 环境科学, 1993, 14(5): 51

- 2 郑耀通等. 重庆环境科学, 1993, 15(3): 37
- 3 桥本奖. 下水道协会, 1986, 23(262): 41
- 4 兰淑澄等. 水污染防治及城市污水资源化技术论文集. 北京: 科学出版社, 1993: 637
- 5 Etsuo et al. Biotech and Bioeng, 1982, XXIV: 1591
- 6 Tramper J et al. Eur. J. Appl Microbial Biotech, 1983, 18
- 7 角野等. 下水道协会 论文集, 28(334): 44
- 8 角野等. 水质污浊研究, 1991, 14(10, 11): 755; 820
- 9 中野重和等. 水处理技术, 1990, 31(3): 139
- 10 邱文芳主编. 环境微生物学技术手册. 北京: 学苑出版社, 1989: 131

the effects on growth and genetic toxicity of plants; SR-bac enter the blood within 6 hours after oral intubation and are excreted from urine and dung after 24 hours, and finally are destroyed in the blood after 7-9 days. The SR-bac are safe in industry application of purifying heavy metals in the waste water.

**Key words:** SR-bacterium, safety, toxicity, toxigenicity, animal test

#### **Study on Removing Ammonium Nitrogen from Wastewater by Immobilized Nitrobacteria**

Wang Lei, Lan Shucheng (Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(2), 1997, pp. 18-22

This research aimed at the immobilization process of nitrobacteria and removing ammonium nitrogen from wastewater by immobilized nitrobacteria. An immobilization system was obtained with entrapping cultivated nitrifying activated sludge in mixed polyvinyl alcohol (PVA) gel beads and powdered activated carbon, treating composed wastewater mainly consisted of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and glucose. The influence factors of immobilized process and nitrification were studied. Some biological characteristics, such as oxygen using rate (OUR) and remaining activity (RA), were tested. Microbe kinds and distribution of immobilized microbial were observed and analyzed by electron microscope. The results showed that under the condition of 24-28 °C, pellets package percentage 7.5%, HRT 8h, influent  $\text{NH}_4\text{-N}$  loading rate increased from  $0.6\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  to  $3.49\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal efficiency reached 95.5% and COD kept more than 80%.

**Key words:** immobilization, nitrobacteria, wastewater, biological removal of ammonium.

#### **Study on Inhibitory Characteristics of Refractory Organisms**

He Miao, Zhang Xiaojian et al (Dept of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(2), 1997, pp. 21-23

A systematic study on inhibitory characteristics of heterocyclic and polycyclic aromatic compounds was conducted under the aerobic condition. The experimental results showed that five compounds such as carbazole and biphenyl have the similar inhibitory characteristics, which shows acute everlasting toxicity and strong strength of inhibition, belonging to the mechanism of irreversible inhibition, five compounds such as quinoline and indole incipi-

ently inhibit the degradation of phenol, which pass through induction period, recover period to normal degradation period, belonging to the mechanism of reversible inhibition; the inhibition of naphthalene is of competitive.

**Key words:** heterocyclic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, inhibitory characteristics, cosubstrate

#### **Analysis of Butyltin Compounds by Extraction/TLC Separation/Scinticounting**

Huang Guolan, Chen Chunjiang, Dai Shugui (Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin, 300071): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(2), 1997, pp. 24-27

In order to study the transport and transformation of tributyltin in the aquatic environment with  $^{14}\text{C}$  carbon isotope tracer technique, author developed an analytical method of Extraction/TLC Separation/Scinticounting for the determination of  $^{14}\text{C}$ -labelled-butyltin compounds. TLC separation conditions and influence factors were investigated. The recoveries of  $^{14}\text{C}$ -labelled-butyltin compounds in the environmental samples such as water, sediment and biota were determined for the first time. The experimental result showed that the  $R_f$  value of butyltin compounds increases with the increasing proportion of polar component (acetic acid) in the developer. When the ratio isopropyl ether to acetic acid is 97:1, optimum separation is achieved. The influence of temperature on  $R_f$  value is not significant. The  $R_f$  value of di- and monobutyltin is influenced by the extracting complex agent, tropolone. The recoveries of  $^{14}\text{C}$ -labeled tributyltin in water, water filtered with a  $0.45\mu\text{m}$  filter membrane, sediment and biota sample are 44.2%, 39.6%, 37.9%, and 40.5% respectively.

**Key words:** Extraction/TLC Separation/Scinticounting, butyltin compounds, aquatic environment, determination

#### **Effect of Cadmium on Sero-Proteins of Tilapia mossambica**

Shen Hong and Wang Guilan (East China Sea Monitoring Center, State Oceanic Administration 200137): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(2), 1997, pp. 28-30

The effect of cadmium on the *Tilapia mossambica* was studied by analysing the change of the contents of sero-proteins. The results showed that the cadmium pollution increases the contents of total protein and globulin, and decreases the ratio of albumin to globulin. The effect of cadmium on albumin is not statistically significant. The threshold of effect of