

杂环化合物好氧生物降解性能的研究*

何苗 张晓健 顾夏声 瞿福平

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

文 摘 对一类典型的难降解有机物—杂环化合物的好氧生物降解性能进行了较为系统的研究。研究表明,受试物大部分在单一基质条件下不能作为唯一碳源,有的甚至对微生物有严重地抑制作用,但与苯酚共基质后其好氧降解性能均有改善,共代谢作用在它们的降解过程中起着重要的作用。吡咯、咪唑、呋喃为可降解有机物,吡啶为难降解有机物。吡啶不能作为微生物生长的碳源,即使有易降解有机物作为碳源,其生物降解性能改善不大。

关键词 生物降解性能,杂环化合物,共基质共代谢。

杂环化合物属于污染面广、毒性较大的一类难降解有机物,广泛存在于许多工业废水中(如焦化、石油化工、农药、染料等),并且由于其难以生物降解,常常导致常规的生物处理系统处理效果不够理想。对杂环化合物生物降解性能的研究是解决这类废水污染问题的一个重要方面⁽¹⁾。基于此,本研究在单基质、共基质及接近实际废水处理运行的条件下,以瓦呼仪为测试手段,对杂环化合物的好氧生物降解性能进行较系统的研究,以期为该难降解有机物的有效控制奠定一定的理论基础。

1 试验材料及方法

1.1 试验设备

采用瓦勃氏呼吸仪测试方法评价受试有机物的生物降解性能。该方法不但可以向人们提供有机物的生物氧化分解曲线,而且可以反映出有机物在整个测试过程中对微生物的抑制特性,从而综合分析评价有机物的生物降解性能。

1.2 试验用水及接种污泥

采用人工配水,分以下两类:

单一基质水样。只含受试物质,目的在于研究单项污染物可否作为唯一碳源和能源供微生物生长与代谢以及对微生物生理活动的作用情况;与苯酚共基质水样。苯酚是含杂环化合物废水中比较常见的主要成分,其生物降解性能较

好,是较易降解的有机物。因此,选取苯酚与受试物组成共基质水样,研究受试物在共基质条件下的降解性能、代谢机制以及对易降解性能的影响,并与单一基质的降解性能进行比较。

接种污泥取自首钢焦化厂活性污泥法曝气池。

2 试验结果和讨论

2.1 吡咯、咪唑、呋喃

吡咯、咪唑、呋喃表现出类似的生物降解性能。以吡咯为例,图1、2为不同浓度吡咯分别在单一基质及与苯酚共基质条件下的瓦呼仪曲线,表1为按式(1)核算的55h生物氧化率⁽²⁾。

生物氧化率 = $\frac{\text{有机物相对累积耗氧量}}{\text{有机物理论需氧量(ThOD)} \times 100\%}$ (1)
式中:相对累积耗氧量 = 样品绝对累积耗氧量 - 活性污泥内源呼吸耗氧量。

表1 不同浓度吡咯单基质及与苯酚共基质条件下的生物氧化率

浓度 (mg/L)	55h生物氧化率(%)	
	单基质	与苯酚共基质
20	9.78	20.5
40	8.92	21.2
60	3.25	19.9
80	1.04	14.1

收稿日期:1996-12-25

*国家自然科学基金重点资助项目,国家“八五”攻关课题

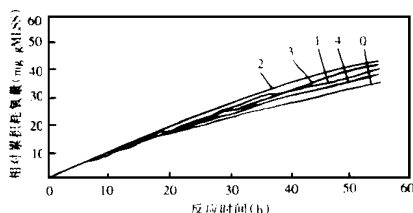


图1 不同浓度吡咯单基质绝对累积耗氧量曲线

0 内源呼吸线 1 20mg/L 2 40mg/L 3 60mg/L 4 80mg/L

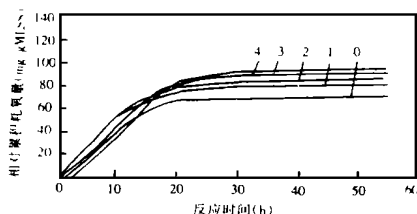


图2 不同浓度吡咯与苯酚共基质相对累积耗氧量曲线

0 苯酚单基质(50mg/L) 1 苯酚(50mg/L) + 吡咯(20mg/L)

2 苯酚(40mg/L) + 吡咯(40mg/L)

3 苯酚(50mg/L) + 吡咯(60mg/L)

4 苯酚(80mg/L) + 吡咯(80mg/L)

由图1、2,表1可见:

2.1.1 吡咯在单一基质条件下有一定程度的降解,但其生物氧化率远小于苯酚,而且当吡咯浓度 $> 40\text{mg/L}$ 时,其生物氧化率急剧下降,因此可以认为吡咯在低浓度时 ($< 40\text{mg/L}$) 可以作为微生物生长的唯一碳源和能源物质,但其氧化率极低,不能得到有效地降解,相应微生物的代谢活性也不高,按以下准则对有机物可否作为唯一碳源进行判断⁽³⁾:当生物氧化率 $> 15\%$ 时,是可作为唯一碳源的物质;当生物氧化率 $< 5\%$ 时,该物质很难被微生物利用,是不可作为唯一碳源的物质;当生物氧化率在 $5\% \sim 15\%$ 时,微生物对其降解情况界于上述两种情况之间,可以认为是准唯一碳源物质。

由此可以认为吡咯是准唯一碳源物质,吡咯在单一基质条件下抑制浓度约大于 40mg/L 。

2.1.2 在与苯酚共基质条件下,吡咯的生物氧化率显著提高 (40mg/L 浓度吡咯,由单一基质的 8.92% 提高至共基质条件下的 21.2%),生物降解性能较单一基质条件下有很大的改善(但仍远低于苯酚的降解性能)。吡咯生物降解性能提

高可能基于以下原因⁽⁴⁾: (1) 苯酚的降解为代谢吡咯的相关微生物提供了较充足的碳源和能源,使其得以大量增殖,并保持很高的活性; (2) 苯酚的降解为吡咯的代谢提供还原力及各种辅基辅酶; (3) 由于苯酚物质的诱导作用,诱导出降解吡咯的酶体系。在这些因素的综合作用下,吡咯生物氧化率大大提高,这正是共代谢作用的结果⁽⁵⁾。所谓共代谢作用(又称协同代谢)是不能或较差地作为微生物生长的唯一碳源与能源的有机物,在有其它化合物存在提供碳源与能源时可被有效降解的现象。共代谢作用在难降解有机物的代谢过程中起着重要作用,它展示了下列可能性,即通过共代谢作用使某些难以降解的有机物得以有效地去除,同时也启发人们,在研究难降解有机物的降解试验中,不能以单一物质作为碳源和能源,应与其它物质一起创造共代谢的环境条件,这符合废水处理工程的实际,也符合难降解有机物的代谢机理。这正是采用共基质条件研究在有机物生物降解性能的原因所在。

2.1.3 在共基质条件下,当吡咯浓度大于 40mg/L 时,瓦呼仪试验初期共基质的相对累积耗氧量曲线明显低于同条件下对照瓶中单一基质苯酚的相对累积耗氧量曲线。浓度越高,抑制期越长 (60mg/L 时为 10h ; 80mg/L 时为 15h)。因此,尽管吡咯在共基质条件下可能部分降解,但当浓度 $> 40\text{mg/L}$ 时,会对微生物降解苯酚产生明显的初期抑制,抑制浓度大于 40mg/L 。

2.2 吡啶

图3、4分别为不同浓度吡啶在单基质及共基质条件下的瓦呼仪测试曲线,从图中可以看出:

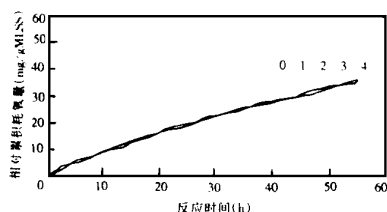


图3 不同浓度吡啶单基质绝对累积耗氧量曲线

0 内源呼吸线 1、2、3、4 吡啶浓度

为 10mg/L 、 20mg/L 、 30mg/L 、 40mg/L

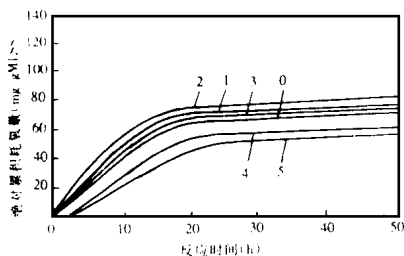


图4 不同浓度吡啶与苯酚共基质相对累积耗氧量曲线

- 0 苯酚单基质(50mg/L) 1 苯酚(50mg/L) + 吡咯(10mg/L)
 2 苯酚(50mg/L) + 吡啶(20mg/L)
 3 苯酚(50mg/L) + 吡啶(30mg/L)
 4 苯酚(50mg/L) + 吡啶(40mg/L)
 5 苯酚(50mg/L) + 吡啶(50mg/L)

2.2.1 在单一基质条件下,不同浓度的吡啶耗氧量曲线始终与内源呼吸线重合,这说明尽管测试所用活性污泥取自实际废水处理装置,并已经过了长期的驯化,但是在以吡啶作为单一基质的营养条件下,活性污泥仍不能以吡啶作为唯一的碳源和能源物质。

2.2.2 在与苯酚共基质条件下,当吡啶浓度小于 30mg/L 时,共基质的相对累积耗氧量曲线始终高于同条件下对照瓶中单一基质苯酚的相对累积耗氧量曲线,即吡啶有一定程度的降解,这主要是依靠共代谢作用引起的降解。但其生物氧化率远远小于苯酚,吡啶降解程度很低。当吡啶浓度 > 30mg/L 以后,从测定初期开始,吡啶与苯酚共基质的相对累积耗氧量曲线就始终片于苯酚单基质相对累积耗氧量曲线之下,在试验全过程中,吡啶对微生物降解苯酚产生严重的抑制作用。如果认为在此条件下相对累积耗氧量是由微生物降解苯酚产生的,吡啶不降解,则可以定义 $\eta_{\text{抑}}$ 为吡啶对微生物降解苯酚的抑制率⁽⁶⁾。

$$\eta_{\text{抑}} = \frac{E_{\text{单}} - E_{\text{共}}}{E_{\text{单}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $E_{\text{单}}$ 为苯酚单基质生物氧化率(%) ; $E_{\text{共}}$ 为

吡啶与苯酚共基质的生物氧化率(%)。

根据式(2) 计算不同浓度吡啶的抑制率。分别为 40mg/L 时,9.74%;50mg/L 时,12.2%。如果在此条件下,相对耗氧量 $E_{\text{共}}$ 也有部分是由吡啶降解产生,则实际抑制率要大于上述数值。

3 杂环化合物生物降解性能总结

3.1 吡咯、咪唑、呋喃具有类似的生物降解性能。在单一基质条件下,由其生物氧化率判断,它们属于准唯一碳源物质,为可生物降解物质。

3.2 在与苯酚共基质条件下,吡咯、咪唑、呋喃的生物氧化率显著提高,生物降解性能较单一基质条件下有很大地改善,共代谢作用在它们的降解过程中起着重要的作用。

3.3 吡啶在单一基质条件下不能作为微生物生长的唯一碳源和能源物质,为难降解物质。

3.4 在与苯酚共基质条件下,吡啶有一定程度的降解,这主要由共代谢作用引起,但其生物氧化率远远小于苯酚,吡啶的降解程度很低。

参考文献

- 何 苗. 杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究: 博士学位论文. 北京: 清华大学, 1995
- Dolfing J, et al. Water Research, 1995, 29(7): 1811
- Pitter P, et al. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. New York: CRC Press, 1992
- 花文廷. 杂环化学. 北京: 北京大学出版社, 1990
- 沈东升等. 环境科学, 1994, 15(4): 84
- Satoshi Fukuzaki, et al. Appl. Environ. Microbiol. 1990, 56(3): 119~123

作者简介

何 苗 女, 1967 年 1 月生。1995 年毕业于清华大学环境工程系, 获博士学位。现在中国建筑工业出版社工作。主要从事水污染控制技术的研究工作, 先后承担国家“七五”攻关课题“城市污水稳定塘处理技术”、“八五”攻关课题“焦化废水综合治理技术”和自然科学基金重点基金“水体颗粒物和难降解有机物的有效控制技术原理”等研究工作。公开发表论文 15 篇。

Study on aerobic biodegradability of heterocyclic compounds

He Miao ,Zhang Xiaojian ,Gu Xiasheng and Qu Fuping

Department of Environmental Engineering ,Tsinghua University ,Beijing ,100084

Abstract—A systematic study ,based on the practical wastewater treatment ,was conducted on the biodegradability of heterocyclic compounds —a typical kind of refractory organics. The experimental results show that :most of the tested compounds can't be served as the sole carbon source in the presence of single substrate ,on the contrary ,some of them severely inhibit the microorganism ,but the aerobic biodegradability of these compounds are improved when phenol is introduced as the cosubstrate ,the cometabolism plays a very important role in the biodegradation. Pyrrole ,imidazole and furan are biodegradable organics ,and pyridine are poor biodegradable organics. Pyridine can not serve as the sole carbon source for the growth of microorganisms ,and its improvement of biodegradability is not obvious even if there exists biodegradable organics serving as carbon source.

Key words :biodegradability ,heterocyclic compounds ,co-substrate ,co-metabolism.

全球珊瑚礁处于“危机”状态

1996 年 11 月在华盛顿召开了一次珊瑚论坛 ,世界野生生物基金会的科学家 M. Tundi Agardy 说 ,全世界主要珊瑚礁都不同程度受到影响 ,其中 30 %处在“可能是不可逆转的伤害”的边缘 ,10 %已被人类亲手破坏。Agardy 说 :“过去 10 年的活动有些失控 ,不仅是慢慢地、不知不觉地影响珊瑚礁 ,有时是急剧地影响。我敢肯定由于珊瑚礁对人类极具价值 ,它们实际上处在危机中。”

珊瑚礁是地球上最具生物多样性的生态系统。它们被称作 :“海洋中的雨林”。珊瑚礁只占不到 1 %的地球面积 ,但是 25 %所有鱼类的栖息地。

根据科学报告 ,特别是靠近大陆架和密集人口的珊瑚礁 ,近几十年已由于过度捕鱼、海岸带开发、地表径流污染、不合格水排放和大量旅游活动而遭到不同程度的破坏。Agardy 说 :海岸带开发是对珊瑚礁和其它海洋生态系统的最大威胁之一。任意排放未经很好处理的污水使水域富营养化 ,刺激藻类生长 ,使珊瑚窒息。

该论坛由设在马里兰州巴尔的摩尔的国家水族馆发起。

江 年 摘自《WE & T》,February ,34 (1997)