

二步法腈纶废水有机污染物的理论生物降解性

张亚雷, 赵建夫, 顾国维

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 二步法腈纶废水中含有的有机污染物种类为腈类、酚类、烷烃类、酰胺类、表面活性剂及其它芳香族物质等. 运用相关学科知识研究了其中所含有的主要有机污染物的化学结构与其生物降解性能的关系, 深入分析了它们的理论生物降解性能, 并进行了分类.

关键词: 腈纶废水; 有机污染物; 生物降解性

中图分类号: X 131.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2001)06-0715-05

Theoretical Biodegradability of the Organic Pollutants in Acrylic Fiber Wastewater of Two-processes Technology

ZHANG Ya-lei, ZHAO Jian-fu, GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The main pollutants in the acrylic fiber wastewater of two-processes include: Butanedinitrile, Acetamide, N, N-dimethyl, Benzene, 1, 2-dimethyl, Propanenitrile, 3-methylthio, Benzenethiol, 2-amino, Ethanol, 2, 2'-dithiobis, Phenol, 2, 6-bis(1, 1-dimethylethyl), Pentanenitrile, Hexanenitrile, Benzyl benzoate, Alkane, Methyl, sodium sulfonate, acrylic, Acrylonitrile, Methyl acrylate, Thiol and so on. This paper studies the relationship between the chemical structure of the compounds and the biodegradability, deeply analyzes the theoretical biodegradability of the main pollutants in the wastewater.

Key words: acrylic fiber wastewater; organic pollutants; biodegradability

腈纶纤维二步法生产工艺具有产品质量好、原料单耗低和排放污染物少的明显优点, 但存在废水难以处理问题. 本文的思路基于通过对废水中的混合污染物质的理论生物降解性能进行研究, 并用以指导处理工艺方案的方向.

研究表明^[1], 二步法腈纶废水的可生化性极差, 其 $\rho(\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}})$ 值在 0.1 ~ 0.2 之间, 其中含有的有机污染物主要有: 芳香族及酚类、腈类、烷烃类及 N, N-二甲基乙酰胺、2, 2'-二巯基乙醇、硫醇(丙硫醇、乙硫醇)、丙烯酸甲酯、甲基丙烯磺酸钠等. 含量最大的几种化合物是: 丁二腈; 2, 6-二(1, 1-二甲基乙基)酚; 烷烃类; 己腈; 硫代邻氨基苯酚; 2, 2'-二巯基乙醇; N, N-二甲基乙酰胺.

1 有机化合物结构描述符计算及其理化性质

1.1 结构描述符计算

在有机化合物分子结构与理化性质或生物活性的相互关系研究中, 分子连接性方法是常用的方

收稿日期: 2000-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50008011)

作者简介: 张亚雷(1971-), 男, 江苏淮安人, 讲师, 工学博士.

法^[2~4]. 它是由 Kier 和 Hall 等人根据拓扑理论, 在 Randic 的分子分枝指数基础上提出和发展起来的一种新方法. 该方法完全以分子的拓扑结构为基础, 并以与原子数目、种类及周围环境有关的数值为参数(称之为分子连接性指数, molecular connectivity index, MCI), 即用数值指数为参数, 使之与分子的多种理化及生物学性质定量地联系起来.

迄今为止, 分子连接性指数可分为简单分子连接性指数(SMCI)和价分子连接性指数(VMCI)两类. 它反映了分子中原子的相应连接情况及分支的多少, 计算项目分为零阶项、一阶项、二阶项和三阶项以及更高的阶项. 其中简单分子连接性指数的求算方法为

$$^1X = \sum (\delta_i \delta_j)^{-1/2} \quad (1)$$

$$^1X^v = \sum (\delta_i^v \delta_j^v)^{-1/2} \quad \delta_i^v = \sigma + p + n - h \quad (2)$$

式中: 1X 为一阶项 SMCI; $^1X^v$ 为一阶项 VMCI; δ_i 为原子键合的非氢原子数目; δ_i^v 为原子 i 价层除与氢键合外的电子数目; σ , p , n 分别为原子 i 价层 σ 轨道、 p 轨道和孤对电子数目.

由方程(1)和(2)知, δ_i^v 和 δ_i 的区别在于: $\delta_i^v - \delta_i = (\sigma + p + n - h) - (\sigma - h) = p + n$. 而原子 i 的级价恰是价层 p 轨道和孤对电子数目的函数. 因此, $(\delta_i^v - \delta_i)$ 值实际上反映出原子的极性程度. 根据 MCI 定义式知, $a = f(\delta_i)$, $b = f(\delta_i^v)$ (其中 a 为 SMCI 值, b 为 VMCI 值). 所以, 综合上述结果得出: SMCI 仅能解译出分子的大小程度亦即几何信息, 而 VMCI 除具备 SMCI 功能外, 还可表达出分子的极性程度.

本文中涉及到的各杂原子的点价 δ^v 数值见表 1^[5].

表 1 一些杂原子的点价

Tab. 1 Valence of some heteroatoms

基团	- NH ₂	≡N	- N -	= NH	- O -	= O	- OH	- Cl	- S
δ^v	3	5	5	4	6	6	5	7	6

1.2 计算结果

1.2.1 分子连接性指数值

根据以上计算方法计算了腈纶废水中含量最大的几种化合物下列分子连接性指数: 零阶简单分子连接 0X , 零阶价分子连接 $^0X^v$, 一阶简单分子连接 1X , 一阶价分子连接 $^1X^v$, 二阶简单分子连接 2X , 二阶价分子连接 $^2X^v$, 三阶路径项 3X_p , $^3X_p^v$, 三阶簇项 3X_c , $^3X_c^v$, 四阶路径-簇项 $^4X_{pc}$, $^4X_{pc}^v$ 等, 其计算结果见表 2.

表 2 分子连接性指数计算表

Tab. 2 Molecular connectivity index of some compounds

化合物名称	0X	$^0X^v$	1X	$^1X^v$	2X	$^2X^v$	3X_p
2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚	11.850 0	10.640 0	6.590 0	5.448 0	8.440 0	6.488 0	4.990 0
硫代邻氨基苯酚	5.983 1	5.223 0	3.804 5	2.784 0	3.239 0	2.038 0	2.540 3
邻二甲苯	5.983 0	5.309 4	3.805 0	2.827 0	3.239 0	2.084 0	2.540 0
苯甲酸苄酯	11.217 3	8.797 0	7.860 1	5.122 0	6.456 7	3.427 8	5.209 5
化合物名称	$^3X_p^v$	3X_c	$^3X_c^v$	$^3X_p + ^3X_c$	$^3X_p^v + ^3X_c^v$	$^4X_{pc}$	$^4X_{pc}^v$
2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚	2.806 0	0.430 0	0.195 0	5.420 0	3.001 0	1.830 0	0.787 0
硫代邻氨基苯酚	1.341 6	0.471 4	0.288 6	3.011 7	1.630 2	1.138 1	0.542 0
邻二甲苯	1.425 6	0.471 4	0.288 6	3.011 4	1.714 2	1.138 1	0.622 0
苯甲酸苄酯	1.380 7	0.604 5	0.242 8	5.814 0	1.623 5	1.453 2	0.426 0

1.2.2 其它理化性质

(1) 溶解度

难溶于水的化合物要比易溶于水的化合物残留时间更长. 其原因主要在于, 有机物分子的溶解度是由亲水基和疏水基所决定的. 当亲水基比疏水基占优势时, 其溶解度就大. 不溶于水的有机物, 其疏水基比亲水基占优势, 代谢反应只限于微生物能接触的水和污染物的界面处. 微生物和不溶的有机物之间的有限接

触面妨碍了不溶解化合物的代谢.

(2) 正辛醇/水分配系数 K_{ow}

近年来,正辛醇/水分配系数已成为有机化合物对环境影响研究的一个关键参数.它表示了化合物分配在有机相和水相之间的倾向.如具有较低 K_{ow} 值的化合物(如小于 10),可认为是较亲水的,因此,它们具有较高水溶性,在土壤或沉积物中的吸附系数以及在水生生物中的富集因子相应较小.相反,如果化合物具有较大的 K_{ow} 值(如大于 10^4),那么,它就是非常憎水的了.

(3) 分配系数 P

在分子结构-生物活性定量关系的研究中,分配系数 P 是一个十分重要的理化性质参数.分配系数是一种平衡常数,与自由能成对数线性关系,因此,它通常以对数形式 $\log P$ 出现在 QSBR 关系式中.在水相和模拟脂相中分配系数 $\log P$ 定义为 $\log P = \log(c_{脂}/c_{水})$,其中 $c_{脂}$ 为模拟脂相如正辛醇中溶质的浓度, $c_{水}$ 为水相中溶质的浓度.

(4) 运用 SMILES 程序计算各相关理化参数

计算结果见表 3.由表 3 可见,腈类化合物中丙烯腈、丁二腈、戊腈、 β,β' -亚氨基二丙腈的溶解度较高,水溶性好,己腈的溶解度稍低,结合其分配系数值,可认为这几种化合物较易生物降解.

同样,2,2'-二巯基乙醇、丙硫醇、乙硫醇、丙烯酸甲酯、甲基丙烯磺酸钠、N,N-二甲基乙酰胺等化合物的溶解度亦较高,当属于易生物降解类.

芳香族化合物所占比例较大,下文将对硫代邻氨基苯酚、邻二甲苯、苯甲酸苄酯、2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚的生物降解性进行定量推断.

另外,虽然正十二烷、正十三烷、正十五烷、正十六烷的溶解度低、分配系数大、为憎水性,应属于难降解类,但据文献[6]报道它们在处理过程中往往表现出可降解性.侧链烷烃类:壬烷异构体、十二烷异构体、十三烷异构体、十五烷异构体,由其理化性质可认为属于难生物降解类.

2 腈纶废水有机化合物生物降解性定性定量分析

本课题研究的腈纶废水中以芳香化合物所占比例最大,且在环境中普遍存在.本文重点对此类化合物的好氧生物降解性与化学结构间的关系进行一些探讨.

文献[7]利用测定有机物生物降解产生的二氧化碳量,对芳香化合物的生物降解性与化学结构间的关系进行了研究.根据文献报导:有机物生物降解产生的 CO_2 量为理论量的 50%时,可认为该有机物易生物降解,并结合试验结果,按有机物生物降解产生的 CO_2 量划分有机物好氧生物降解的难易程度,即 CO_2 生成量 > 8 mmol,易生物降解; $0 < CO_2$ 生成量 ≤ 8 mmol,可生物降解; CO_2 生成量 ≤ 0 ,难生物降解.

文献[7]的研究结果:用芳香化合物生物降解产生的二氧化碳量对分子连接性指数进行了逐步回归,其回归方程式为:

$$n = 53.18 - 4.537(^3X_p) - 20.73(^3X_p^v) + 13.78(^4X_{pO}) \quad (R = 0.9306, Q = 140.3, U = 906.9, S_w = 2.52)$$

式中: n 是二氧化碳生成量(单位 mmol).2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚:其 n 值为 -16.79 mmol;硫代邻氨基苯酚:其 n 值为 21.31 mmol;邻二甲苯:其 n 值为 20.67 mmol;苯甲酸苄酯:其 n 值为 6.79 mmol.

由以上计算结果,可得如下结论:2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚属难生物降解类;硫代邻氨基苯酚、邻二甲苯属易生物降解类;苯甲酸苄酯属可生物降解类.

3 腈纶废水有机化合物生物降解性归类

3.1 生物降解性归类

根据以上分析,及一些相关研究资料^[6,8~11],可对腈纶废水有机化合物生物降解性进行定性分类.

(1) 易生物降解类: 腈类——丙烯腈、丁二腈、戊腈、己腈、 β,β' -亚氨基二丙腈; 芳香族——硫代邻氨基苯酚(邻氨基苯硫醇)、邻二甲苯; 2,2'-二巯基乙醇; 硫醇——丙硫醇、乙硫醇; 丙烯酸甲酯; 甲基丙烯磺酸钠; N,N-二甲基乙酰胺(乙酰二甲胺).

表 3 相关理化参数计算表
Tab.3 Correlative physical-chemical parameters of the compounds

序号	名称	log P	S _w / (mg L ⁻¹)	log K _{ow}	log S _w / (mol L ⁻¹)
1	丁二腈	- 0.700	1 ×10 ⁶	- 0.64	1.760
2	戊腈	1.490	6.88 ×10 ⁴	1.33	
3	丙烯腈	0.250	4.259 ×10 ⁴	0.25	- 0.669
4	己腈	1.660	2 475	1.66	- 1.594
5	β,β'-亚氨基二丙腈	- 0.916	1 ×10 ⁶	- 1.34	1.787
6	2,2-二硫基乙醇	0.340	5.57 ×10 ⁴	0.32	- 0.296
7	N,N-二甲基乙酰胺	- 0.770	5.75 ×10 ⁵	- 0.49	
8	硫代邻氨基苯酚	1.430	5 767	1.77	
9	2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚	4.920	22.960	4.48	- 3.954
10	苯甲酸苄酯	3.970	15.390	3.54	
11	邻二甲苯	3.210		3.15	- 2.720
12	丙硫醇	1.810	3 780	1.81	- 1.304
13	乙硫醇	1.175	1.134 ×10 ⁴	1.27	- 0.739
14	丙烯酸甲酯	0.800	2.636 ×10 ⁴	0.73	- 0.514
15	甲基丙烯磺酸钠	1.979	1 ×10 ⁶	- 3.27	2.438
16	2,4-二甲基庚烷	5.195	3.110	4.61	- 4.615
17	2,2,5-三甲基己烷	5.065	3.349	4.58	- 4.583
18	2,2,3,4-四甲基戊烷	4.935	3.869	4.50	- 4.520
19	正十二烷	6.100	0.109 9	6.23	- 6.190
20	4-甲基十一烷	6.912	0.097 42	6.16	- 6.243
21	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	6.392	0.150 8	5.94	- 6.053
22	正十三烷	7.571	0.027 46	6.73	- 6.877
23	2,5-二甲基十一烷	7.311	0.036 67	6.58	- 6.701
24	2,2,6-三甲基癸烷	7.181	0.039 48	6.54	- 6.669
25	2,2,8-三甲基癸烷	7.181	0.039 48	6.54	- 6.669
26	4-乙基-2,2,6,6-四甲基庚烷	6.921	0.049 12	6.43	- 6.574
27	正十五烷	8.629	0.002 866	7.71	- 7.870
28	2,6,10-三甲基十二烷	8.239	0.004 421	7.49	- 7.682
29	2,6,11-三甲基十二烷	8.239	0.004 421	7.49	- 7.682
30	2,7,10-三甲基十二烷	8.239	0.004 421	7.49	- 7.682
31	正十六烷	9.159	0.000 919 3	8.20	- 8.391

注：P分配系数，K_{ow}正辛醇-水分配系数，S_w(water solubility)水溶解度

(2)可生物降解类： 正十二烷、正十三烷、正十五烷、正十六烷； 芳香族 —— 苯甲酸苄酯。

(3)难生物降解类： 芳香族 —— 2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚； 烷烃类 —— 壬烷异构体、十二烷异构体、十三烷异构体、十五烷异构体。

3.2 各类有机物所占比例

由文献[1]中表 2-8、2-9 所列二步法腈纶废水的有机物中,上述三类有机物所占比例为:易生物降解类 52.28 %;可生物降解类 7.09 %;难生物降解类 40.63 %。其中,主要原料组分均为易降解类,质量浓度分别为丙烯腈 21.2 mg L⁻¹,丙硫醇 5.3 mg L⁻¹,乙硫醇 8.6 mg L⁻¹,丙烯酸甲酯 4.2 mg L⁻¹,甲基丙烯磺酸钠 1.7 mg L⁻¹。

4 结语

二步法腈纶废水中含有的有机污染物种类为腈类、酚类、烷烃类、酰胺类、表面活性剂及其它芳香族物质等. 本文运用相关学科知识研究了其中所含有的主要有机污染物的化学结构与其生物降解性能的关系, 深入分析研究了它们的理论生物降解性能. 研究表明, 在二步法腈纶废水中, 易生物降解类、可生物降解类、难生物降解类三类有机污染物所占质量分数分别为 52.28%、7.09%、40.63%. 难生物降解及较难生物降解有机污染物质占总有机物量的一半左右, 直接用生物法处理该废水至达标较为困难, 故此, 需辅之以适当的预处理措施, 以尽量降低难降解有机物含量、努力提高废水的可生化性.

参考文献:

- [1] 张亚雷. 难降解有机废水(腈纶废水)处理工艺及其污染物生物降解性能研究[D]. 上海: 同济大学环境科学与工程学院, 1999.
- [2] Nirmalakhandan N, Speece R E. Structure-activity relationships[J]. Environ Sci Tech, 1998, 22: 606 - 615.
- [3] 王连生, 韩朔睽, 赵元慧, 等. 有机物定量结构-活性相关[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [4] Dasai S M, Govind R. Development of quantitative structure-activity relationships for predicting biodegradation kinetics[J]. Environ Toxicol Chem, 1990, 9: 473 - 477.
- [5] 王连生, 支正良. 分子连接性与分子结构-活性[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [6] 金志刚, 张 彤, 朱怀兰. 污染物生物降解[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1997.
- [7] 陈勇生, 陈丽侠, 戴树桂, 等. 32 种芳香化合物的好氧生物降解性表征[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 43 - 48.
- [8] Verhaar H J M, VAN Leeuwen Cees J, Hermens Joop L M, et al. Classifying environmental pollutants. 1: Structure-activity relationships for prediction of aquatic toxicity[J]. Chemosphere, 1992, 25(4): 471.
- [9] Urano K, Kato Z. A method to classify biodegradabilities of organic compounds[J]. Hazard Mater, 1986, 13(2): 135 - 145.
- [10] Pitter P, Chudoba J. Biodegradability of organic substances in the aquatic environment[M]. Florida: CRC Press, 1990.
- [11] Young L Y, Cerniglia C E. Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals[M]. New York: Wiley-Liss, 1995.

·下期文章摘要预报·

基于奇异摄动的宏-微机器人控制方法研究

陈启军, 王月娟, 陈辉堂

物理上包含快过程和慢过程的系统可以用奇异摄动方法分析和控制. 通过集中微机械手的小参数, 提出了将宏-微机器人的动力学模型表示为标准的奇异摄动模型的方法, 这一方法对刚体连杆机械手具有一般性; 基于奇异摄动方法设计了宏-微机器人控制器, 宏机械手采用计算力矩控制, 微机械手采用非线性反馈控制; 四自由度宏-微机器人的仿真研究证明了本文方法的有效性.