

焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理

李咏梅, 顾国维, 赵建夫

(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: 对焦化废水中几种主要的含氮杂环有机物(吡啶、吲哚、喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉)在缺氧条件下的降解试验研究表明, 几种受试物质在缺氧条件下均可降解, 其中吡啶的降解速度远大于其余四种物质. 有机物定量结构-生物降解性关系(QSBR)研究表明缺氧条件下上述物质的反硝化速率常数与分子连接性指数 $^1X^v$ 之间有较好的相关性.

关键词: 含氮杂环有机物; 缺氧; 有机物定量结构-生物降解性关系; 分子连接性指数 $^1X^v$

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2001)06-0720-04

Study on Anoxic Biodegradation Mechanism of Several Nitrogen Heterocyclic Compounds in Coal Coking Wastewater

LI Yongmei, GU Guowei, ZHAO Jianfu

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

Abstract: Anoxic biodegradation batch experiments were conducted to investigate the biodegradation properties of several typical nitrogen heterocyclic compounds (pyridine, indole, quinoline, isoquinoline, 2-methyl quinoline) in coal coking wastewater. The results showed that all these compounds can be degraded in anoxic condition, and degradation rate of pyridine is far faster than others. QSBR studies of the above five nitrogen heterocyclic compounds in anoxic condition show that denitrification rate is correlated well with molecular connectivity indices $^1X^v$.

Key words: nitrogen heterocyclic compounds; anoxic; quantitative structure-biodegradability relationships; molecular connectivity indices $^1X^v$

焦化废水中含有大量有毒难降解的有机物, 如酚类、杂环芳烃、多环芳烃等^[1~3]. 目前, 在焦化废水的生物处理中, 缺氧是必不可少的一个环节^[4,5]. 在缺氧条件下, 反硝化菌可以利用有机碳源作为反硝化过程的电子供体, 而以硝酸氮(NO_3^- -N)或亚硝酸氮(NO_2^- -N)作为电子受体进行厌氧呼吸, 因此, 反硝化过程可同时达到去碳和脱氮的目的. 本文选取焦化废水中几种典型的含氮杂环有机物: 吡啶、吲哚、喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉, 对其进行缺氧条件下的间歇试验, 并对缺氧条件下的反硝化反应进行了有机物定量结构-生物降解性关系(quantitative structure-biodegradability relationships, QSBR)研究和机理探讨.

1 材料与方法

配制一定质量浓度的含氮杂环化合物水溶液, 在配制水溶液时加入 NaNO_3 , 其质量浓度是根据作者用厌氧酸化-缺氧-好氧(A_1 - A_2 -O)生化系统处理上海焦化厂废水时缺氧段进水中 m (COD) 与硝态氮 m (NO_x^- -N) 的比例(约为 3:1)来配制的^[4]. 由于用于试验的五种杂环化合物每 100 mg L^{-1} 所相当的 ρ (COD) 几乎都为

收稿日期: 2000-07-04

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金资助项目

作者简介: 李咏梅(1968-), 女, 河北张家口人, 讲师, 工学博士.

300 mg L⁻¹左右,因此在配制溶液时,都以杂环化合物质量浓度比 NO₃⁻-N 质量浓度为 1:1 的标准来进行。

试验用污泥取自 A₁-A₂-O 连续流生化系统的缺氧段。污泥经自来水清洗、离心去除上清液后,重新置于营养储备液中,混匀作为备用。该备用液的挥发性悬浮污泥(MLVSS)的质量浓度为 20 g L⁻¹。在 500 ml 锥形瓶中,加入上述备用污泥 150 ml,含氮杂环化合物的配水溶液 350 ml,锥形瓶中混合液的 MLVSS 质量浓度控制在 6 g L⁻¹左右。将锥形瓶加塞置于恒温振荡器内,温度控制在 25~30℃。测定方法采用气相色谱法,五种含氮杂环化合物的初始质量浓度均为 80 mg L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 含氮杂环有机物的降解情况

在缺氧状态下五种含氮杂环化合物的降解情况如图 1 所示。从图 1 中可以看到,在缺氧状态下,除了吡啶外,其余四种受试含氮杂环化合物在反应 2 h 时都有一个质量浓度迅速降低的过程,这可认为是一个大量吸附过程。随后,是一个缓慢降解或驯化过程。在反应到某一时间时,质量浓度又开始迅速降低,直至不能检出,这可认为微生物已适应该物质,从而对该物质开始大量降解。吡啶在反应开始时没有质量浓度迅速降低的现象,而是在 12 h 前缓慢降解,12 h 后迅速降解。这说明在缺氧状态下,微生物对吡啶这种物质适应很快,在较短时间内即可有效地将吡啶完全降解。

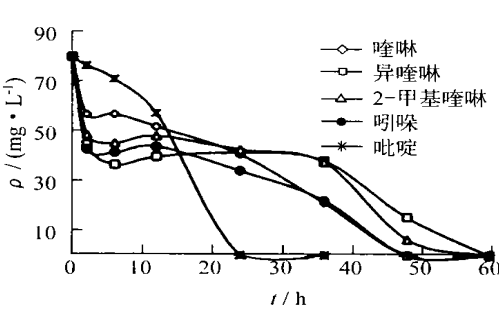


图 1 五种受试杂环化合物的缺氧降解曲线
Fig. 1 Anoxic degradation curves of the five tested nitrogen heterocyclic compounds

2.2 缺氧试验中硝态氮的变化

图 2 和图 3 分别为上述五种含氮杂环化合物为有机碳源时,相应硝酸氮的去除和亚硝酸氮的转化情况。对比图 1 和图 2,可以看出,在有机物未得到完全降解时,NO₃⁻-N 的去除与时间基本上呈线性关系,在有机物消耗殆尽后,NO₃⁻-N 的质量浓度基本上不再变化。从图 1 和图 3 中可以看出,在有机物未得到完全降解时,NO₂⁻-N 的质量浓度是随着时间的增加逐渐增大的,但在有机物质量浓度不再能够检出时,NO₂⁻-N 的质量浓度开始下降,当反应到足够长时间时,NO₂⁻-N 可得到很好的去除,这可能是反硝化菌利用附着在污泥上的少量碳源对少量的 NO₂⁻-N 进行反硝化的结果(如吡啶为基质的情况)。在整个反应时间内,NO₂⁻-N 的质量浓度不大于 4 mg L⁻¹,说明受试的五种含氮杂环化合物基本不会造成亚硝酸盐氮的积累,NO₃⁻-N 可以得到较完全的转化。

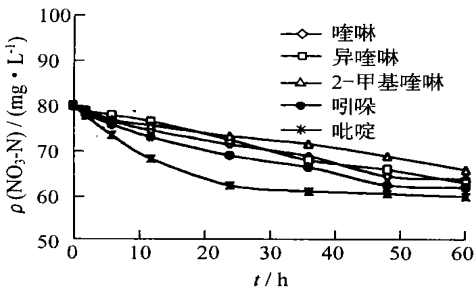


图 2 以不同含氮杂环化合物为碳源时 NO₃⁻-N 的去除情况
Fig. 2 Removal of nitrate when nitrogen heterocyclic compound was the denitrification carbon source

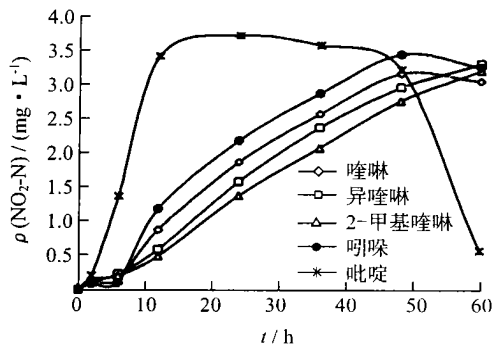


图 3 以不同含氮杂环化合物为反硝化碳源时 NO₂⁻-N 的转化情况
Fig. 3 Chronicle curve of nitrite when nitrogen heterocyclic compound was the denitrification carbon source

将图 2 中 NO₃⁻-N 线性去除的部分进行回归,所得方程列于表 1。从表 1 中可以看出,所得各方程的相关性很好,这说明在以杂环化合物为基质时,ρ(NO₃⁻-N)的降解呈零级反应。这与 Wen K. shieh 等^[6]的研究结果是一致的。

表 1 以五种含氮杂环化合物为基质时 NO₃⁻-N 的去速方程

Tab. 1 Removal rate equation of nitrate when nitrogen heterocyclic compound was the denitrification carbon source

物 质	NO ₃ ⁻ -N 去除速率方程	相关系数 R	速率常数 K
吡啶	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = - 0.733 t + 78.7$	0.982 8	0.733
吡啶	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = - 0.344 t + 78.4$	0.986 9	0.344
喹啉	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = - 0.301 t + 79.0$	0.992 0	0.301
异喹啉	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = - 0.287 t + 79.6$	0.995 9	0.287
2-甲基喹啉	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = - 0.215 t + 79.0$	0.991 2	0.215

2.3 含氮杂环化合物在缺氧生物降解状态下的 QSBR 研究

在 QSBR 的几种研究方法中,分子连接性指数可以把分子中原子数目的加和性和构成性(原子在分子中的排列)的结构信息译制出来.分子连接性指数是一种拓扑学参数,是经计算而得的非经验值,不是实验值,因而比较客观、简便.分子连接性指数尤其可以较好地反映杂环化合物的特点,因此选择它来建立 QSBR.表 2 为受试的几种含氮杂环化合物的分子连接性指数¹X^v(参照文献[7]中的方法进行计算,并与有关资料^[8]进行核对).

表 2 几种受试含氮杂环化合物的分子连接性指数¹X^v

Tab. 2 Molecular connection index (¹X^v) of the five tested nitrogen heterocyclic compounds

物质	吡啶	吡啶	喹啉	异喹啉	2-甲基喹啉
¹ X ^v	1.850	2.988	3.264	3.256	3.685

将表 1 的反硝化速率常数 K 与其对应基质的¹X^v进行回归,回归方程见式(1),其相关系数 R² = 0.980,可见方程(1)可以较好地反映含氮杂环化合物的结构与以其为碳源时的反硝化速率的关系.

$$K = - 0.292 2^1 X^v + 1.255 2 \tag{1}$$

由式(1)可以看出,含氮杂环化合物的分子连接性指数¹X^v越小,K 值越大,即以该种含氮杂环化合物为碳源时的反硝化速率越大,在本试验的五种含氮杂环化合物中,吡啶的¹X^v较其它四种化合物小得多,因而以它为碳源的反硝化速率比以其它四种化合物为碳源时的反硝化速率大得多.

根据上面的分析,可以得出以含氮杂环化合物为碳源时,NO₃⁻-N 的质量浓度与反应时间的关系为

$$\rho = - Kt + \rho_0 \tag{2}$$

式中:ρ₀ 为 NO₃⁻-N 的起始质量浓度,mg L⁻¹;ρ 为 NO₃⁻-N 在时间为 t 时的质量浓度,mg L⁻¹;K 为反硝化速率常数,mg L⁻¹ h⁻¹,且可以用式(1)求得.

根据式(1)和式(2)可以求得以含氮杂环化合物为碳源时,在一定的起始质量浓度下,达到一定的反硝化率所需的时间.

由于杂原子的分子连接性指数和分子体积及电子性质有关^[9],所以可以认为以含氮杂环化合物作碳源时,其反硝化速率与基质碳源分子的大小和电子性质有关.由于 QSBR 只局限于结构相似的物质,所以式(1)和式(2)适用于结构类似的含氮杂环化合物在缺氧条件下作为碳源时的反硝化速率的求定.

2.4 含氮杂环化合物在缺氧状态下生物降解的机理探讨

废水的生物处理实质是在高效催化剂——生物酶的催化下,发生氧化降解反应的.在对含芳环化合物的降解中,氧由于具有很强的电负性,它直接向芳环上电子云密度最大的某一碳原子进攻,当发生有效碰撞以后,可以引起芳环破裂,因此生物氧化的主导方式以亲电反应为主^[10],所以如果芳环上电子云密度升高则有利于它的降解.在缺氧状态下,反硝化菌将利用有机物作为电子供体,硝态氮中的氧作为电子受体来进行代谢活动.因此缺氧状态下有机物的降解既不同于好氧状态,也不同于完全厌氧状态.

根据前面的 QSBR,含氮杂环化合物作碳源时,其反硝化速率与基质碳源分子的大小和电子性质有关.而量子生物学的研究也认为,物质的三维空间结构、电荷特性和疏水特性是生物氧化难易的控制因素.从理论上分析,在受试的五种物质中,吡啶是唯一的单环物质,较易接近酶的活性中心,因此吸附到污泥上后,生物体对它的降解速度也就较快.其它四种受试物质均为含氮杂环物质与苯环的稠和体,苯环的增加使分子的空间体积增大,分子难于接近酶的活性中心,因此它们的反应速度远小于吡啶.但同样为与苯环

稠和的氮杂环化合物,吲哚的降解速度又比喹啉大.图4是根据分子轨道法计算的吲哚、喹啉和异喹啉的 π 电荷分布图^[11],从图4中可以看出,吲哚环上的电荷密度明显高于喹啉环,因此吲哚更易发生亲电反应.虽然异喹啉与喹啉是同分异构体,但从图4中可以看出,异喹啉分子中环上的电荷密度低于喹啉环上的电荷密度,喹啉环上接受亲电进攻的反应点比异喹啉多,因此,喹啉比异喹啉更容易受到氧化酶的亲电子攻击而被降解.对于2-甲基喹啉来说,由于甲基的增加,使环上电子云密度进一步降低,并且增加了其空间位阻效应,因此2-甲基喹啉的生物降解性比喹啉低.

从疏水特性方面来看,上面几种物质的疏水性随着分子量的增加而增加,而且异喹啉的溶解度也小于喹啉,疏水性的增加不利于物质接近亲水性的酶分子表面,因此,上面五种杂环化合物的降解速度随分子量的增加而减弱,异喹啉的降解速度小于喹啉.

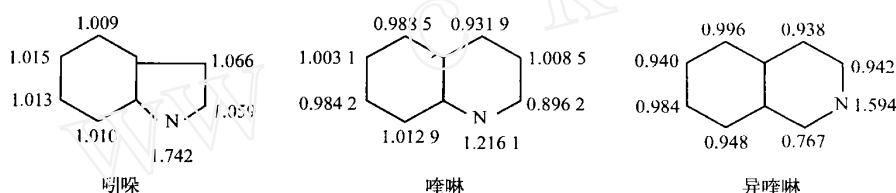


图4 吲哚、喹啉与异喹啉分子的 π 电荷分布

Fig. 4 π charge distribution of quinoline, isoquinoline and indole

3 结论

(1) 吡啶、吲哚、喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉在缺氧状态下可以降解,其中吡啶的缺氧生物降解速率远大于其余四种物质.

(2) 以上述五种杂环有机物作为单一基质时,反硝化速率与进水硝态氮的质量浓度无关,反硝化反应为零级反应.

(3) 反硝化速率常数与分子连接性指数 $^1X^v$ 之间具有较好的相关性.以含氮杂环化合物为碳源时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度与时间有关,可用式(1)求得,其中 $K = -0.2922^1X^v + 1.2552$.

(4) 含氮杂环化合物在缺氧条件下的生物降解速率与物质分子的空间结构、电荷特性和疏水特性有关.分子空间位阻效应的增大、环上电荷密度的降低及疏水性的增加都不利于有机物的缺氧降解.

参考文献:

- [1] Luthy R G, Stamoudis V C, Campbell J R, et al. Removal of organic contaminants from coal conversion process condensates[J]. J Wat Pollut Control Fed, 1983, 55: 196 - 207.
- [2] Qian Y, Wen Y, Zhang H. Efficiency of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater[J]. Wat Res, 1994, 28: 701 - 710.
- [3] Stamoudis V C, Luthy R G. Determination of biological removal of organic constituents in quench waters from high-BTU coal gasification pilot plants[J]. Wat Res, 1980, 14: 1143 - 1156.
- [4] 李咏梅, 顾国维, 赵建夫. 厌氧酸化-缺氧-好氧生物膜法处理焦化废水的研究[J]. 上海环境科学, 2000, 19(增刊): 63 - 66.
- [5] Zhang M, Tay J H, Qian Y, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and $\text{HN}_3\text{-N}$ removal[J]. Wat Res, 1998, 32: 519 - 527.
- [6] Shieh W K, Richard D J. Anoxic/Oxic activated sludge treatment kinetics of cyanides and phenols[J]. J of Environ Eng, 1988, 114: 639 - 654.
- [7] 戴树桂, 黄国兰, 孙红文, 等. QSAR 计算中的分子连接性指数法[J]. 环境化学, 1994, 13(3): 242 - 245.
- [8] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [9] 王连生. 环境化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [10] 王连生. 有机物污染化学: 上册[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [11] 赵雁来, 何森泉, 徐长德. 杂环化学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.