

知识介绍

重点有机污染物生物降解性能评介

钱 易

(清华大学环境工程系)

随着工业生产的快速发展,人工合成的有机物品种日益增多,为了控制这些有机物对环境的有害影响,美国 EPA 于 1977 年公布法令规定了 129 种重点污染物(Priority Pollutant,另译作优先污染物),其中 114 种为人工合成有机物,并对其生物降解性能进行了系统的研究。本文拟对近年来有关重点污染物生物降解性能的研究工作进行概括介绍,以期对我国有关领域的研究及立法工作有所促进。

一、研究方法及其试验程序

美国 EPA 对重点有机污染物进行生物降解性能研究时,采用的方法是 1967 年 Bunch 和 Chamber 提出的三角瓶静培养筛选技术。其基本原理是,在静止状态下,使有机物及微生物接种经七天的培养期,测定其好气条件下的降解效果,进行比较筛选。试验步骤为:

(一)采用含有 5ml 酵母抽提液的 BOD 稀释水作培养液,加入 10ml 沉淀后的生活污水作微生物接种,根据需要向培养液投加适量的试验化合物。

(二)在室温条件下对已投加试验化合物的培养液(一般采用 100ml)进行静培养。经过七天初始培养后,从瓶中取出 10ml 作为接种,加入盛有含试验化合物的新鲜培养液进行再培养,如此重复,一般进行三次再培

养,整个筛选试验历时 28 天。在每个培养期的开始及终了取样测定化合物的浓度,并取三个平行试样的平均值。

(三)试验时选用一种已知为容易被生物降解的有机物作为对照,以鉴定接种量是否足够,是否存在其他抑制物质等,对照化合物应与试验化合物属于相同类别。

EPA 在研究重点有机污染物的生物降解性能时,采用的试验化合物浓度是 5mg/l 和 10mg/l,进行静培养时不加光照。进行了平均接种量的对照试验,以确定气相色谱仪、总有机碳仪和溶解性有机碳测定仪的基准线。进行了平均基质量的对照试验,以确定可能发生的有机物自身氧化、光合作用以及挥发作用的影响。采用的对照性有机物是酚。还根据有机物不同的特性,采用不同的溶剂配制其贮备液,采用不同的抽提剂进行抽提。

二、试验结果及其评价

根据有机化合物的组成及分子结构特性,可将重点有机污染物分成十一类。以下是各类化合物生物降解性能的试验结果及其评价。

(一)酚类化合物: 筛选试验结果及生物降解性能的评价见表 1。

表 1 数据说明,除了 4,6-二硝基酚在本试验条件下不能被微生物所降解以外,其他

表 1 酚类化合物生物降解性能筛选试验结果及其评价

化 合 物 名 称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数(%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
酚, 2-氯酚, 2,4,6-三氯酚, 2,4-二甲酚, 对氯间甲酚, 2-硝基酚 4-硝基酚, 2,4-二硝基酚	5	60—100	100	100	100	能	极 易
	10	68—100	100	100	100	能	极 易
2,4-二氯酚	5	100	99	98	100	能	极 易
	10	99	99	100	99	能	极 易
五氯苯酚	5	19	68	100	100	能	较 慢
	10	16	0	0	99	能	较 慢
4,6-二硝基酚	5	52	58	56	51	不 能	难
	10	0	5	11	14	不 能	难

表 2 酞酸盐(酯)化合物生物降解性能筛选试验结果及其评价

化 合 物 名 称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数(%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
二甲基酞酸盐, 二乙基酞酸盐, 二酞酸正丁酯, 二苯基酞酸盐	5	100	100	100	100	能	极 易
	10	100	100	100	100	能	极 易
双(2-乙基己基)酞酸盐	5	0	43	80	95	能	较 慢
	10	0	47	89	93	能	较 慢
双辛基酞酸盐	5	0	29	89	94	能	较 慢
	10	0	42	93	92	能	较 慢

表 3 萘类化合物生物降解性能筛选试验结果及其评价

化 合 物 名 称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数(%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
萘, 2-氯萘, 蒽	5	95—100	100	100	100	能	极 易
	10	100	100	100	100	能	极 易
蒽 烯	5	100	97	96	98	能	极 易
	10	94	91	93	93	能	极 易

十种酚类化合物都能被微生物有效地降解,但其中五氯苯酚需要较长的微生物驯化过程。这表明氯酚对微生物的阻抗作用是随其氯化程度而加强的。

(二) 酞酸盐(酯)化合物: 结果见表 2。

表 2 数据说明, 酞酸盐(酯)化合物大多极易被生物降解, 唯有双(2-乙基己基)酞酸盐和双辛基酞酸盐需要三周以上的驯化时间才能达到 90% 以上的去除效果。

(三) 萘类化合物: 结果见表 3。

表 3 结果说明, 萘可能是最易被生物降解的一种多环芳香烃。其生物降解速度很快, 也很彻底, 可达 98—100% 的去除率。

(四) 单环芳香烃: 结果见表 4。

表 4 结果说明, 除六氯苯外, 大多数苯和

甲苯化合物能够被生物降解, 但驯化期不同。多氯苯和二硝基苯虽在开始时能被微生物降解, 但随着培养时间的延长降解率降低。说明这些化合物或其代谢产物的累积会对微生物产生毒性, 使微生物的代谢能力逐渐丧失。苯的卤化程度越高, 其对微生物降解作用的阻抗也越强, 因此六氯苯表现了很强的稳定性。

(五) 多环芳香烃: 结果如表 5。

表 5 结果说明, 多环芳香烃的生物降解性能各异, 决定于其性质及浓度。最易降解的是菲, 其次为芘, 但当芘的浓度提高至 10 mg/l 时, 其生物降解性能显著降低。蒽和枞虽能降解, 但需约四周的驯化期。萤蒽和蒽虽能为驯化后的微生物降解, 但浓度不得超

表 4 单环芳香烃生物降解性能筛选试验结果及其评价

化 合 物 名 称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数(%)				生物降解性能评价		
		初始培养	第一次 再培养	第二次 再培养	第三次 再培养	能否降解	驯化难易	注
苯	5	49	100	100	100	能	极易	
	10	37	95	100	95	能	极易	
氯苯	5	89	100	100	100	能	极易	
	10	30	77	100	100	能	极易	
1,2-二氯苯	5	45	66	48	29	能	较慢	有毒性
	10	20	59	32	18	能	较慢	有毒性
1,3-二氯苯	5	50	65	39	35	能	较慢	有毒性
	10	58	67	31	33	能	较慢	有毒性
1,4-二氯苯	5	55	61	34	16	能	较慢	有毒性
	10	37	54	29	0	能	较慢	有毒性
1,2,4-三氯苯	5	54	70	59	24	能	较慢	有毒性
	10	43	54	14	0	能	较慢	有毒性
六氯苯	5	56	30	8	5	不能	难	
	10	21	3	0	0	不能	难	
硝基苯	5	100	100	100	100	能	极易	
	10	87	97	100	100	能	极易	
乙苯	5	100	100	100	100	能	极易	
	10	69	78	87	100	能	较慢	
甲苯	5	100	100	100	100	能	极易	
	10	100	100	100	100	能	极易	
2,4-二硝基甲苯	5	77	61	50	27	能	较慢	有毒性
	10	50	49	41	23	能	较慢	有毒性
2,6-二硝基甲苯	5	82	55	47	19	能	较慢	有毒性
	10	57	49	35	13	能	较慢	有毒性

表 5 多环芳香烃生物降解性能筛选试验结果及其评价

化合物名称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期有机物的降解百分数 (%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
蒽	5	43	70	84	92	能	较慢
	10	26	30	40	51	能	较慢
菲	5	100	100	100	100	能	极易
	10	100	100	100	100	能	极易
蒎	5	82	53	67	77	能	较慢
	10	65	43	38	45	能	较慢
萤 蒽	5	0	47	100	100	能	较慢
	10	0	0	0	0	不能	难
苯并蒽	5	16	41	35	0	不能	难
	10	0	38	23	0	不能	难
蒽	5	71	100	100	100	能	极易
	10	11	2	0	0	不能	难
蒎	5	6	65	53	59	能	较慢
	10	0	30	34	38	不能	难

过 5 mg/l。苯并蒽则表现出极强的阻抗性，不能为生物降解。数据表明，随着苯环数的增加，多环芳香烃对生物降解作用的阻抗将加强。

(六) 多氯联苯：结果如表 6。

表 6 数据说明，只有 PCB-1221 (平均含氯量 21%，为单氯苯和二氯联苯及其异构

体)和 PCB-1232 (平均含氯量 32%，限于单氯苯、二氯、三氯、四氯联苯的异构体)生物降解性能良好，其他多氯联苯化合物都不能被生物降解，或虽能降解但极难使微生物驯化。可以认为，多氯联苯的生物降解性能主要决定于可用于碳氢化反应的碳氢键 (C—H) 的数目，氯原子的数目越少，相应的未氯化的

表 6 多氯联苯生物降解性能筛选试验结果及其评价

化合物名称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期有机物的降解百分数 (%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
PCB-1016	5	44	47	46	48	略能	难
	10	22	46	20	13	不能	难
PCB-1221	5	100	100	100	100	能	极易
	10	99	100	100	100	能	极易
PCB-1232	5	100	100	100	100	能	极易
	10	100	100	100	100	能	极易
PCB-1242	5	37	41	47	66	略能	难
	10	34	33	15	0	不能	难
PCB-1248	5	0	0	0	0	不能	难
	10	0	0	0	0	不能	难
PCB-1254	5	11	42	15	0	不能	难
	10	10	26	0	0	不能	难
PCB-1260	5	0	21	0	0	不能	难
	10	0	6	0	0	不能	难

碳原子越多,则其生物氧化活动越易进行。

(七) 卤代醚: 结果如表 7。

表 7 结果说明, 双 2-氯乙基醚, 2-氯乙基乙烯醚和双 2-氯异丙醚都极易被生物降解, 而其他三种卤代醚却不能降解, 且对微生物有毒性。

(八) 含氮有机物: 结果见表 8。

表 8 结果表明, 不饱和的酮、腈和醛如异佛尔酮、丙烯腈、丙烯醛都极容易被微生物降解。二苯基亚硝胺虽能降解, 但当浓度为 10

mg/l 时需一定驯化期。二苯胂在经过逐步驯化后能降解, 但对微生物表现出毒性。二正丙基亚硝胺则不能有效地被生物降解。

(九) 卤代脂肪烃: 结果见表 9。

表中数据说明, 氯乙烷化合物多数不易被微生物降解, 而且其阻抗作用随氯原子的增多而加强, 但六氯乙烷是例外, 它极易被微生物降解。各种卤代甲烷的生物降解性能不同, 二氯甲烷、溴氯甲烷和四氯化碳极易被微生物降解, 而氯仿则需较长的驯化时间。二

表 7 卤代醚生物降解性能筛选试验结果及其评价

化合物名称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数 (%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
双 2-氯乙基醚	5	100	100	100	100	能	极易
	10	100	100	100	100	能	极易
2-氯乙基乙烯醚	5	76	75	100	100	能	极易
	10	52	68	100	100	能	极易
4-氯二苯基醚	5	0	32	36	1	不能	难, 有毒
	10	0	28	5	0	不能	难, 有毒
4-溴代二苯基醚	5	0	19	36	0	不能	难, 有毒
	10	0	0	10	0	不能	难, 有毒
双-2 氯乙氧基甲烷	5	0	0	0	0	不能	难, 有毒
	10	0	0	0	0	不能	难, 有毒
双 2-氯异丙醚	5	85	100	100	100	能	极易
	10	63	100	100	100	能	极易

表 8 含氮有机物生物降解性能筛选试验结果及其评价

化合物名称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数 (%)				生物降解性能评价	
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易
二正丙基亚硝胺	5	27	37	47	50	不能	难
	10	0	8	40	40	不能	难
二苯基亚硝胺	5	87	100	92	100	能	极易
	10	47	63	95	98	能	尚可
异佛尔酮	5	100	100	100	100	能	极易
	10	100	100	100	100	能	极易
1,2-二苯胂	5	80	73	66	77	能	较慢, 有毒
	10	72	55	40	40	能	较慢, 有毒
丙烯腈	5	100	100	100	100	能	极易
	10	100	100	100	100	能	极易
丙烯醛	5	100	100	100	100	能	极易
	10	100	100	100	100	能	极易

表9 卤代脂肪烃生物降解筛选试验结果及其评价

化合物名称	化合物浓度 (mg/l)	经过下列培养时期后有机物的降解百分数(%)				生物降解性能评价		
		初始培养	第一次再培养	第二次再培养	第三次再培养	能否降解	驯化难易	注
1,1-二氯乙烷	5	50	78	85	91	能	较慢	挥发去除量大 挥发去除量大 挥发量大 挥发量大
	10	29	74	79	83	能	较慢	
1,2-二氯乙烷	5	26	41	54	63	中等程度	较慢	
	10	20	35	51	53	中等程度	较慢	
1,1,1-三氯乙烷	5	29	64	76	83	中等程度	较慢	挥发量大 挥发量大 挥发量大 挥发量大
	10	23	53	78	75	中等程度	较慢	
1,1,2-三氯乙烷	5	6	30	38	44	略能	极慢	
	10	0	27	30	39	略能	极慢	
1,1,2,2-四氯乙烷	5	0	12	27	29	不能	难	挥发去除量大 挥发去除量大 挥发量大 挥发量大
	10	0	11	20	23	不能	难	
六氯乙烷	5	100	100	100	100	能	极易	
	10	100	100	100	100	能	极易	
二氯甲烷	5	100	100	100	100	能	极易	挥发量大 挥发量大 挥发量大 挥发量大
	10	100	100	100	100	能	极易	
溴氯甲烷	5	100	100	100	100	能	极易	
	10	100	100	100	100	能	极易	
四氯化碳	5	87	100	100	100	能	极易	挥发量大 挥发量大 挥发量大 挥发量大
	10	80	100	100	100	能	极易	
氯仿	5	49	85	92	100	能	较慢	
	10	46	70	80	100	能	较慢	
二氯溴代甲烷	5	35	54	56	59	中等程度	较慢	挥发量大 挥发量大 挥发量大 挥发量大
	10	34	44	46	51	中等程度	较慢	
三氯氟甲烷	5	59	61	65	73	不能	难	
	10	38	40	43	45	不能	难	
溴仿	5	11	22	40	48	中等程度	较慢	挥发量大 挥发量大 挥发量大 挥发量大
	10	4	14	31	35	中等程度	较慢	
氯二溴甲烷	5	25	28	35	39	不能	难	
	10	10	12	21	25	不能	难	
1,1-二氯乙烯	5	78	100	100	100	能	较易	挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大
	10	45	100	100	100	能	较易	
1,2-顺式二氯乙烯	5	54	76	79	86	中等程度	较慢	
	10	43	75	78	84	中等程度	较慢	
1,2-反式二氯乙烯	5	67	79	88	95	中等程度	较慢	挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大
	10	40	76	81	93	中等程度	较慢	
三氯乙烯	5	64	73	82	87	能	较慢	
	10	58	56	76	84	能	较慢	
四氯乙烯	5	45	54	69	87	能	较慢	挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大
	10	30	41	67	84	能	较慢	
1,2-二氯丙烷	5	42	70	79	89	能	较慢	挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大
	10	36	61	69	81	能	较慢	
1,3-二氯丙烯	5	55	65	75	85	能	较慢	
	10	54	64	69	84	能	较慢	
六氯 1,3-丁二烯	5	100	100	100	100	能	极易	挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大 挥发量较大
	10	100	100	100	100	能	极易	
六氯环戊二烯	5	100	100	100	100	能	极易	
	10	100	100	100	100	能	极易	

氯溴代甲烷和溴仿在经过四周驯化后,也只能得到中等程度的降解。三氯氟甲烷的降解率虽较高,但挥发性对照试验说明,其挥发损失量很大,因此并不是生物降解的结果。氯二溴甲烷则基本上不能降解。氯乙烯类化合物的挥发性能都较好,因此生物降解作用只是它得到较高去除率的一部分原因。1,2-二氯丙烷和1,3-二氯丙烯基本上属于可生物降解的有机物,六氯1,3-丁二烯和六氯环戊二烯则是生物降解性能良好的化合物。

(十) 有机氯杀虫剂: EPA 列举的重点污染物中,包括了艾氏剂、狄氏剂、氯丹、DDT、DDE、DDD、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸盐、七氯、七氯环氧化物、 α 型六氯化苯、 β 型六氯化苯、 φ 型六氯化苯、 λ 型六氯化苯等十六种有机氯杀虫剂,筛选试验结果说明,所有这些化合物都对微生物有极强的阻抗性,在四个相继的培养期中,不论初始浓度是5mg/l或10 mg/l,这些化合物的降解率始终是0,微生物得不到驯化。

(十一) 致癌化合物: EPA 共对五类有潜在致癌危险的化合物进行了研究,试验时进行了十一次再培养,结果见表10。对于在静培养中表现出阻抗性的化合物,还进行了

连续的生物反应器实验,以给微生物更好的驯化条件和更长的驯化时间。

表10 数据说明,酞酸盐酯和1,1-二苯胂的生物降解性能均很好,在分别经过1周及3周驯化后,可以在7天内从2mg/l降至检不出水平。 β -酞酸盐很难降解,经过10周驯化只能降解40%。4,4-甲叉对氯苯胺在静培养中基本不能降解,二甲基亚硝胺则只能部分被降解。

为了进一步检查在静态试验中很难生物降解的三种化合物的生物降解性能,对它们进行了连续流生物反应器试验。其曝气部分容积为300 ml,澄清部分下沉的污泥自动回流至曝气部分。每天投加新的营养液,取进水及出水水样测定其中被测有机物的浓度。

试验结果示于表11。由表列结果可见,在连续流的生物反应器中,上述三种化合物的生物降解性能都有很大的提高。二甲基亚硝胺的降解率可达90—99.5%,在反应器中可见很大的污泥絮体。 β -酞酸盐的降解率在第二周后期即达90%。至第6周后期,由于生物体得到了进一步驯化,出水中已检不出 β -酞酸盐。4,4-甲叉对氯苯胺可以降解约96%,在系统中形成了白色小絮体。

表 10 致癌化合物生物降解性能筛选试验结果 (mg/l)

培 养 期 (周)	酞酸盐(酯)		二甲基亚硝胺		1,1-二苯胂		β -酞酸盐		4,4-甲叉对氯苯胺	
	初始浓度	终了浓度	初始浓度	终了浓度	初始浓度	终了浓度	初始浓度	终了浓度	初始浓度	终了浓度
初始培养	1.97	0.12	1.82	0.52	2.02	—	2.07	1.04	2.12	1.90
再培养 1	1.76	检不出	1.88	0.52	2.24	1.20	1.77	1.67	2.16	2.42
2	2.02	检不出	1.88	1.0	2.15	1.03	1.73	1.78	2.08	2.31
3	2.12	0.06	2.33	1.0	2.48	检不出	1.92	1.91	1.81	1.76
4	1.98	检不出	1.98	0.9	2.05	检不出	2.25	2.00	2.11	2.09
5	1.95	检不出	2.30	1.40	2.32	检不出	1.96	1.30	2.10	1.95
6	1.96	检不出	—	—	2.17	检不出	2.04	1.66	2.01	1.89
7	—	—	—	—	—	—	1.74	1.07	—	—
8	—	—	—	—	—	—	2.42	1.77	—	—
9	—	—	—	—	—	—	1.93	1.53	—	—
10	—	—	—	—	—	—	2.15	1.21	—	—
11	—	—	—	—	—	—	2.15	1.26	—	—

表 11 连续流生物反应器试验结果 (以 mg/l 计)

取样时间	二甲基亚硝胺		β -酞 酸 盐		4,4-甲叉对氯苯胺	
	进水浓度	出水浓度	进水浓度	出水浓度	进水浓度	出水浓度
第 6—7 天	1.78	0.42	2.11	0.28	2.02	0.09
第 13—14 天	1.86	0.27	2.03	0.25	2.00	0.09
第 20—21 天	2.29	0.08	1.79	0.32	2.19	检不出
第 27—28 天	2.29	0.10	1.80	—	2.33	0.13
第 34—35 天	1.93	<0.01	1.93	0.09	1.95	0.05
第 41—42 天	2.24	<0.1	2.20	检不出	1.79	检不出

三、讨 论

根据以上关于美国对重点有机污染物生物降解性能所进行的研究工作介绍,拟提出以下几点看法供讨论。

(一) 研究工作表明,在被试验的一百零三种有机污染物中,有 41 种是容易被生物降解的,采用生物处理方法能有效地消除其对环境的危害,比较物化法经济,应优先考虑采用。有 29 种是需要经过长时期驯化后才能被微生物降解的或是仅能部分降解的,对待这些有机物,应慎重选择处理方案或进行更深入的研究以提高其生物降解性能。还有 33 种是不能被生物所降解的,这些化合物如进入环境,会在水体、土壤中长期停留,并通过食物链不断累积、富集,对人体或动、植物产生危害。因此,应妥善考虑其处理方案,或是通过改革生产工艺改变其化学结构,或采用其他产品取而代之,以消除其对环境的隐患。

(二) 三角瓶静培养筛选技术试验方法

(上接第58页)

Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, (1979).

[2] 木村良平,纸パ技协志, 34(5), 9(1980).

[3] 下良健一, 纸パルフ技术タイムス, 23(2), 12 (1980).

[4] 刘长荣、李午曦等,建筑材料基本知识, p.35, 中国

简单,操作容易,可以同时得到有关有机物降解程度,微生物驯化难易及有无毒性等资料,因此是研究有机物生物降解性能的一种好方法。

(三) 对于在静培养筛选试验中观察到的较难降解的有机污染物,不要轻易认为它们是对生物活动完全阻抗的。因为静培养的很多条件与实际生产过程相差甚远。最好对这些化合物补充进行其他方法的试验,如摇瓶试验、土壤渗滤试验、间歇性曝气试验以及连续流生物反应器试验等,以确定该有机污染物的生物降解性能。

参 考 文 献

[1] Tabak, H. H. et al., *Journal Water Pollution Control Federation* 53(10), 1503(1981).

[2] Bunch, R. L. et al., *Journal Water Pollution Control Federation* 39(2), 181(1967).

[3] Municipal Environmental Research Laboratory U. S. EPA "Treatability of Carcinogenic and other Hazardous Organic Compounds" EPA-600/2-79-097 1979.

建筑工业出版社,北京,(1972).

[5] 王维邦,耐火材料工艺学, p.252, 中国建筑工业出版社,北京,(1984).

[6] 殷念祖等,烧结砖瓦工艺, p.25, 中国建筑工业出版社,北京,(1983).

[7] 上海科学技术情报所,国外剩余污泥的处理和利用, p.10, 上海,(1981).