

混合有机污染物在松花江水体中生物降解模拟研究

袁 星 丁蕴铮 郎佩珍

(东北师范大学环境科学系, 长春 130024)

摘要 以松花江不同地点的江水和沉积物为微生物源, 对江中检出的 21 种有机污染物混合体系的生物降解过程进行模拟研究。结果表明, 化合物结构、微生物源和驯化期是影响生物降解的主要因素, 在驯化条件下, 低浓度混合有机污染物的生物降解速率符合一级动力学方程。

关键词 混合有机污染物, 生物降解, 松花江水体。

目前研究低浓度有机污染物在天然水体中的生物降解规律, 多以单个化合物为基础^[1-4], 而对受化工废水污染的水体中混合有机污染物的生物降解规律的研究未见报道。本文以松花江吉林江段的哨口和松花江村两个断面的江水和沉积物为微生物源, 研究了 21 种有机污染物混合体系的生物降解规律, 为预测有机污染物在环境水体中的归宿提供依据。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集

从松花江吉林江段的哨口断面和松花江村断面分别取江水和沉积物, 保存在冰箱内(4℃)待用。

1.2 培养液

NaCl 0.5g; 蛋白胨 1g; 牛肉浸膏 0.5g; 自来水 800ml; 调 pH7.0—7.2; 120℃ 灭菌 0.5h。

1.3 标准溶液

准确称取实验用 21 种有机物(分析纯或色谱纯)溶于 100ml 容量瓶中, 用丙酮定容, 制成贮备液, 稀释 10 倍作为实验用混合标样溶液。标样及降解实验培养液中各有机物浓度列于表 1。

表 1 标样及培养液中有机物浓度

| 化合物 | 标样浓度 (mg/L) | 培养液浓度 (mg/L) | 化合物 | 标样浓度 (mg/L) | 培养液浓度 (μg/L) |
|--------------|----------------|-----------------|-------------|-----------------------|-----------------|
| 氯苯 | 185 | 1.85 | 六氯乙烷 | 6.50×10^{-1} | 6.50 |
| 乙苯 | 153 | 1.53 | 六氯丁二烯 | 9.90×10^{-1} | 9.90 |
| 对-二甲苯 | 152 | 1.52 | 1,2,3-三氯苯 | 14.8 | 148 |
| 邻-二甲苯 | 159 | 1.59 | 1,2,4,5-四氯苯 | 31.2 | 312 |
| 异丙苯 | 153 | 1.53 | 六氯苯 | 3.32 | 33.2 |
| 1,2,4-三甲苯 | 162 | 1.62 | 硝基苯 | 5.75 | 57.5 |
| 萘 | 180 | 1.80 | 对-硝基甲苯 | 11.7 | 117 |
| β -甲基萘 | 117 | 1.17 | 对-硝基氯苯 | 4.58 | 45.8 |
| 十四烷 | 126 | 1.26 | 间-硝基苯甲醚 | 9.67 | 96.7 |
| 十六烷 | 146 | 1.46 | 2,6-二硝基甲苯 | 4.97 | 49.7 |
| 酞酸二丁酯 | 431 | 4.31 | | | |

1.4 驯化

向 2 个盛 40ml 培养液的锥形瓶中分别加入 10ml 哨口、松花江村水样及 0.5ml 混合标样, 放入恒温摇瓶机内(避光, 23℃)振荡培养, 驯化

3d, 作为 1[#] 接种液。

向 2 个盛 100ml 培养液的锥形瓶中分别加

入 5g 哨口、松花江村沉积物(含水量分别为 40%,28%)及 0.5ml 混合标样,培养条件同上,驯化 7d,作为 2# 接种液。

1.5 江水接种的生物降解实验

取 250ml 容量瓶(已灭菌)分成 2 组,分别加入 90ml 哨口、松花江村水样,10ml 1# 接种液及 1ml 混合标样,以相应的灭菌江水加标为对照,培养条件同 1.4。

定期取样品及对照,石油醚萃取,离心分离,浓缩,气相色谱测定有机物浓度。

1.6 沉积物接种的生物降解实验

将盛 90ml 哨口和松花江村水样的容量瓶灭菌,然后分别加入 2# 接种液 10ml 及混合标样 1ml,其它条件同 1.5。

2 结果和讨论

2.1 有机物的挥发作用

在本试验条件下,乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯、1,2,4-三甲苯、氯苯、六氯乙烷、六氯丁二烯这 8 种化合物具有较强的挥发性。对照组中这些化合物的浓度明显随时间而减少,培养 7d 后,上述化合物在对照组中的浓度已降低至 10% 以下,而其它化合物的对照浓度基本不变。因此,挥发是这些化合物的主要过程,生物降解作用仅是其环境去除率的一部分,这与 Wakeham^[5]等人的研究结果相一致。

2.2 混合体系中有有机物的生物降解

不同接种条件下,各有机物的生物降解曲线见图 1 和图 2。结果表明:

(1)在同一条件下,有机物结构不同,生物降解的难易程度也不同。

萘、β-甲基萘、十四烷和十六烷的降解率明显随时间而增加,7d 后降解率一般都在 80% 以上。萘的降解最快,96h 内降解率超过 97%。美国 EPA 对重点有机污染物进行生物降解性能研究时也得出相同的结论^[6]。

酞酸二丁酯具有较好的生物降解性能^[7]。本试验中,江水接种培养 7d 后,酞酸二丁酯的降解率为 65%—72%;沉积物接种培养 7d 其降解率达 90% 以上。

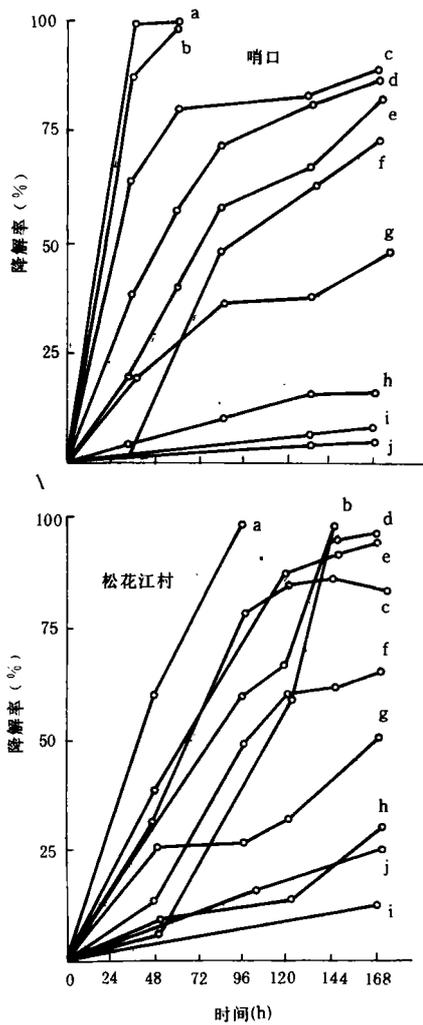


图 1 江水接种的有机物生物降解曲线
a. 萘 b. 硝基苯 c. 十四烷 d. β-甲基萘
e. 十六烷 f. 酞酸二丁酯 g. 2,6-二硝基甲苯
h. 对-硝基氯苯 i. 对-硝基甲苯 j. 间-硝基苯甲醚

与上述化合物比较,2,6-二硝基甲苯具有中等程度的降解。

(2)接种源及驯化时间对有机物的生物降解具有明显的影响,特别是对硝基芳烃的影响尤为突出。

已有实验表明,单一硝基苯在未经驯化的哨口水样中(浓度为 53.5μg/L)24h 内生物降解率达 99% 以上^[8]。在本试验中,用江水(驯化 3d)接种时,硝基苯在哨口水样中 60h 内降解率达 97.3%;在松花江村水样中的降解相对较慢且有一滞后期,144h 降解率达 97.1%。用沉积物(驯

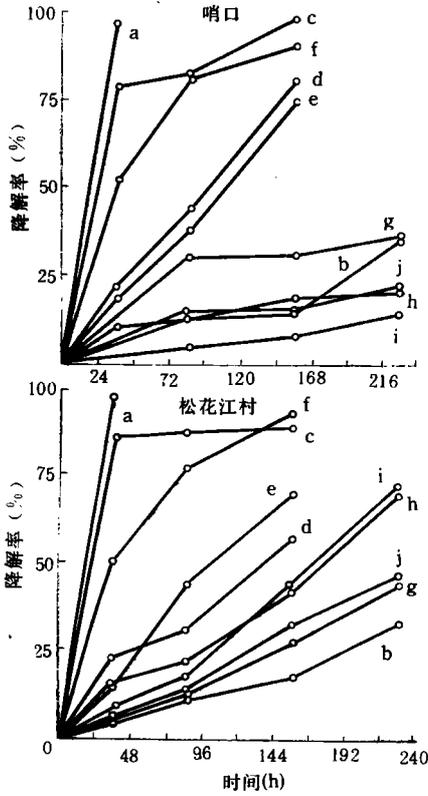


图 2 沉积物接种的有机物生物降解曲线
a、b、c、d、e、f、g、h、i 和 j 意义同图 1

化 7d) 作为微生物源时, 硝基苯的降解率明显降低, 228h 仅降解 35% 左右。可能由于沉积物接种液的驯化时间较长, 其它化合物或代谢产物对能降解硝基苯的细菌产生毒性或其它种群微生物的生长抑制了这类细菌的生长, 使其代谢能力逐渐丧失。

在江水及哨口沉积物接种的实验中, 对-硝基甲苯, 对-硝基氯苯和间-硝基苯甲醚的生物降解率较低, 228h 仅降解 20% 左右, 接种松花江村沉积物后, 降解率达 46.7%—72.5%。说明在此条件下, 松花江村沉积物中的微生物较易被这 3 种有机物驯化, 从而加速了这些化合物的降解。

2.3 速率常数及降解规律

将不同时刻有机物的浓度变化进行回归分析, 结果表明: 各有机物的生物降解规律符合一级动力学方程, 即 $\ln \frac{C}{C_0} = -Kt$ 。由此得到相应的生物降解速率常数 K 及半衰期 $t_{1/2}$ ($t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$) 列于表 2。

由表 2 可知, 在多组分有机物的混合体系

表 2 有机物生物降解速率常数及半衰期

| 化合物 | 地点 | 江水接种 | | 沉积物接种 | |
|-----------|------|---------------|--------------|-----------------|--------------|
| | | $K(h^{-1})$ | $t_{1/2}(h)$ | $K(h^{-1})$ | $t_{1/2}(h)$ |
| 萘 | 哨口 | 0.1120±0.0000 | 6.2 | 0.0960±0.0000 | 7.2 |
| | 松花江村 | 0.0302±0.0011 | 22.9 | 0.1010±0.0000 | 6.9 |
| β-甲基萘 | 哨口 | 0.0135±0.0012 | 51.3 | 0.0081±0.0017 | 85.6 |
| | 松花江村 | 0.0131±0.0055 | 52.9 | 0.0057±0.0012 | 121.6 |
| 十四烷 | 哨口 | 0.0201±0.0066 | 34.5 | 0.0303±0.0093 | 22.9 |
| | 松花江村 | 0.0129±0.0031 | 53.7 | 0.0548±0.0037 | 12.6 |
| 十六烷 | 哨口 | 0.0092±0.0008 | 74.9 | 0.0068±0.0015 | 101.9 |
| | 松花江村 | 0.0153±0.0029 | 45.3 | 0.0064±0.0014 | 108.3 |
| 酞酸二丁酯 | 哨口 | 0.0083±0.0011 | 83.5 | 0.0186±0.0023 | 37.2 |
| | 松花江村 | 0.0069±0.0005 | 100.1 | 0.0179±0.0013 | 38.7 |
| 硝基苯 | 哨口 | 0.0592±0.0020 | 11.7 | | |
| | 松花江村 | 0.0161±0.0009 | 43.3 | | |
| 对-硝基甲苯 | 哨口 | | | 0.00062±0.00006 | 1117.7 |
| | 松花江村 | | | 0.00292±0.00064 | 237.3 |
| 对-硝基氯苯 | 哨口 | 0.0013±0.0002 | 533.1 | 0.00131±0.00023 | 529.0 |
| | 松花江村 | 0.0018±0.0003 | 385.0 | 0.00373±0.00071 | 185.8 |
| 间-硝基苯甲醚 | 哨口 | | | 0.00137±0.00087 | 505.8 |
| | 松花江村 | | | 0.00220±0.00046 | 315.0 |
| 2,6-二硝基甲苯 | 哨口 | 0.0043±0.0007 | 161.2 | 0.00222±0.00016 | 312.2 |
| | 松花江村 | 0.0034±0.0005 | 203.8 | 0.00234±0.00023 | 296.2 |

中,不同接种条件下各有机物的生物降解规律略有不同,总的规律为:

萘>硝基苯>十四烷> β -甲基萘>十六烷>酞酸二丁酯>2,6-二硝基甲苯>对-硝基氯苯>间-硝基苯甲醚>对-硝基甲苯。

2.4 难降解有机物

1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯和六氯苯对生物降解作用有较强的阻抗性,实验期间(7—10d)最高降解率为20%—30%。可以推测,这些有机物在环境水体中的生物降解过程很难进行。

3 结论

(1)在多组分混合体系中,化合物结构、微生物源及驯化时间是影响有机物生物降解的主要因素。

(2)在本试验条件下,烷基苯、卤代烃、氯苯

的降解以挥发为主;萘、 β -甲基萘、烷烃、酞酸二丁酯以生物降解为主;硝基芳烃的降解受接种源及驯化期的影响较大;三氯苯、四氯苯和六氯苯的生物降解很难进行。

(3)经过驯化,低浓度多组分混合有机物的生物降解速率可由一级动力学方程描述。

参考文献

- 1 Rubin H E et al. . Appl. Environ. Microbiol. . 1982,43(4):1133
- 2 Bailey R E et al. . Environ. Sci. Technol. . 1983,17(10):617
- 3 John W D et al. . Appl. Environ. Microbiol. . 1990,56(12):3878
- 4 Xiaoming Zhang et al. . Appl. Environ. Microbiol. . 1990,56(4):1119
- 5 Wakeham S G et al. . Environ. Sci. Technol. . 1983,17(10):611
- 6 钱易. 环境科学. 1986,7(2):86
- 7 程桂荪等. 环境科学. 1986,7(6):25
- 8 袁星等. 环境化学. 1991,10(6):24

(上接第70页)馏出组分的测定。

本法由于使用的柱温较低,故在被测组分馏出后,迅速将柱温升至200℃或更高,以吹出可能残留于柱内的水分及其它有机组分,以保证随后的测定不受影响。

对于被测4组分的工业废水,由于含量较高,应用纯水稀释后测定。

考虑到国内外在NPD上用直接进水样法测定有机氮污染物的报道很少^[6],笔者在使用中注意观察了NPD在相同条件下(氮、氢及空气的流量相同,活性元件的功率相同)的本底信号水平及检测灵敏度,发现直接进水样技术对NPD的性能不产生影响。

参考文献

- 1 王箴. 化工辞典(第二版). 北京:化学工业出版社,1979:4, 108,320,574
- 2 化学工业部科学技术情报研究所. 化工产品手册(有机化工原料,上下册). 北京:化学工业出版社,1985:567,569,235, 259
- 3 詹姆斯E·郎博顿,詹姆斯J·利希腾伯格编,王克欧等编译. 城市和工业废水中的有机物分析方法. 北京:学术期刊出版社,1989:22—29,81—88
- 4 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京:中国环境科学出版社,1989:421—428
- 5 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测方法. 北京:化学工业出版社,1984:511—519
- 6 Giabbai M F et al. . Int. J. Environ. Anal. Chem. . 1985,20(1+4):113

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on a Dose - Response Relationship of *Tradescantia* Micronucleus to Atmospheric SO₂ and NO_x. Luo Buyun, Liu Wenxia et al. (Baoji Station of Environmental Protection and Monitoring, Baoji 721006); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 62-64

A study has been carried out on monitoring atmospheric SO₂ and NO_x by using *Tradescantia* micronucleus technique. The results showed that *Tradescantia* was sensitive to a variation in the atmospheric concentration of SO₂ and NO_x. A *Tradescantia* micronucleus response (frequency) was closely related to the domain doses (concentrations) of SO₂ and NO_x in the air. A linear regression equation of the *Tradescantia* micronucleus frequency as a function of SO₂ and NO_x doses had been deduced. It was found that the response to SO₂ was inferior and opposite to a response to NO_x. This can be used to properly estimate the concentrations of SO₂ and NO_x in the air and to assess the level of air pollution.

Key words: *tradescantia* micronucleus frequency, dose-response relationship, sulfur dioxide, nitrogen oxides.

Study on an Express Determination method of Lead in Stream Sediment by Spectrofluorimetry. Huang Chengzhi, Chi Xizeng (Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 65-68

A simple and express determination method of lead was established by spectrofluorimetry. The complex of Pb²⁺ with Cl⁻¹, at a concentration ranging from 1.4 to 2.0 mol/L, fluoresced at 485.0nm, which could be applied to the determination of trace Pb²⁺ when the pH was lower than 6.8 and the complex was excited by 262.5 nm ultraviolet light. Under the conditions of excitation bandpass 10.0nm, emission bandpass 20.0 nm and at the temperature of 23 ± 3°C, the equation of $\Delta F = 1.01 \times 10^5 c + 0.020$ ($n = 13$, $r = 0.9998$) was followed for 1.0×10^{-7} — 1.0×10^{-5} mol/L Pb²⁺, the determination limit was 5.3×10^{-8} mol/L ($K = 3$). The analytical results of lead in reference stream sediment were compatible with the reference values with the recovery ratios going from 95.9 to 104.9% ($n = 10$), RSD=2.1%.

Key words: stream sediment, spectrofluorimetry, lead.

Determination of Acetonitrile, Acrylonitrile, Aniline and Nitrobenzene in Water and Discharged Industrial Water by Direct Aqueous Injection Gas Chromatography. Hou Ding' yuan, Tang Jianfei

(Institute of Suzhou Environmental Science, Suzhou 215004); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 69-70

Direct aqueous injection (DAI) gas chromatography is a rapid, simple and accurate method for the determination of nitrogenous organic pollutant at µg/L levels in water and discharged industrial water. In this method a 0.53 mm id. fused silica capillary column was used in order to enhance resolution. Because of the high sensitivity of nitrogen phosphorous detector a 1µl sample injection is enough for the determination with satisfactory accuracy, precision and sensitivity.

Key words: direct aqueous injection gas chromatography, nitrogenous organic pollutant, nitrogen phosphorous detector.

Study on Simulating the Biodegradation of Mixed Organic Pollutants in Songhuajing River. Yuan Xing, Ding Yunzheng et al. (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 71-74

A study was made to simulate the biodegradation process of a mixed system of 21 organic pollutants which were detectable in the songhuajiang River, by using the water samples and sediments collected from different sites of the River as the sources of microorganism. The results showed that the main factors affecting the biodegradation included the structures of compounds, the sources of microorganism, and the period of acclimation. Under the conditions of acclimation, the rate of the biodegradation of mixed organic pollutants at a low concentration was found to fit the equation of first order reaction kinetics.

Key words: mixed organic pollutants, biodegradation, simulation.

Method for Preparing a Standard Sulfide Solution and Its Stability. Wen Zhiming, Qi Min et al. (Dept. of Environmental Protection, Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 75-76

A method for preparing a standard sulfide solution has been established by examining the following variables: form of sulfide precipitation, effects of trace heavy metals, dissolved oxygen level in water, acidity of solution, purity of zinc acetate-sodium acetate, and effect of irradiation. The stability of such a standard sulfide solution was also discussed. A standard sulfide solution prepared by this method can be kept stable for at least 2 months in the range of