

氟苯胺同系物降解性能对比实验研究

余慧, 张超杰*, 周琪

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 利用驯化污泥研究了邻氟苯胺、对氟苯胺、2,4-二氟苯胺的好氧生物降解性能。结果表明, 3 种氟苯胺的好氧生物降解性能从高到低依次为, 对氟苯胺、邻氟苯胺和 2,4-二氟苯胺。降解动力学分析表明, 在初始浓度在 $8 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 除 2,4-二氟苯胺在实验浓度 8.56 mg/L 时为一级反应, 其他为零级反应。且它们的降解规律都符合 Monod 方程。污染物化学结构特性与其生物降解性能相关性研究表明, 热力学参数与氟苯胺好氧生物降解性能相关性最好, 空间参数次之, 而电性参数最差。并研究了共代谢条件下葡萄糖和苯胺对 2,4-二氟苯胺的好氧降解的影响, 葡萄糖的引入有促进作用, 而苯胺只在一定浓度范围内有促进作用。因而, 氟苯胺的生产废水与生活污水合并处理以及多种组分混合废水处理是可行的。

关键词: 氟苯胺; 好氧降解; 降解动力学; 共基质降解

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0204-05

Aerobic Biodegradation Performance of Fluoroaniline

YU Hui, ZHANG Chao-jie, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Aerobic biodegradation of 2-fluoroaniline, 4-fluoroaniline, and 2,4-difluoroaniline by the acclimated activated sludge was studied. The biogradability of 4-fluoroaniline is the best among the three kinds of fluoroanilines, and 2,4-difluoroaniline is the worst. The dynamic analysis shows that, the biodegradation of fluoroanilines is in accordance with zero order law except the 2,4-difluoroaniline on 8.56 mg/L , and their degradation all fit the Monod model. Thermodynamic coefficient (heat of formation) is found to be the most relative parameter with the maximum specific substrate degradation rate. Glucose, as catabolism substrate could accelerate the biodegradation of 2,4-difluoroaniline. Aniline under certain concentration also accelerate the biodegradation of 2,4-difluoroaniline, which indicates that there are both competition and cometabolism between aniline and 2,4-difluoroaniline. So, fluoroanilines containing wastewater and domestic sewage could be treated together in practice.

Key words: fluoroanilines; aerobic biodegradation; biodegradation dynamics; co-substrate biodegradation

氟苯胺类物质为有机氟精细化学品中新兴的畅销产品。由于其在物理和化学性能上独特的优越性, 它作为重要中间体在合成医药、农药和染料方面应用广泛。因而它的国内外市场前景良好, 生产规模也较大^[1~5]。但它的广泛应用也使得相关的工业生产过程中产生了大量含有毒物质的废水, 这些有毒物质如随废水进入生态环境, 必然造成严重的环境污染和危害人体健康^[1,6~9]。

目前含氟废水大多采用物理化学方法处理, 费用高且会带来二次污染, 关于生物处理法的报道却较少, 其中针对氟苯胺类物质的研究鲜见报道^[10~13]。由于毒性强, 生物降解性差, 一般生物处理系统的污泥很难短期内适应其毒性。为获得有效处理氟苯胺类废水的生物处理方法, 本文选取邻氟苯胺(2-FA)、对氟苯胺(4-FA)、2,4-二氟苯胺(2,4-DFA)3 种物质, 对其在驯化污泥中的好氧生物降解性能进行了实验研究。

1 材料与方法

1.1 活性污泥的驯化

活性污泥种泥为上海长桥污水厂二沉池回流污泥。采用 3 套 SBR 装置分别进行 3 种氟苯胺降解污泥的驯化, 有效容积 5 L, 污泥浓度 4 g/L 左右, 水力停留时间为 24 h, 采用微孔曝气机, DO 控制在 3 mg/L 左右, 室温控制在 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 。在驯化初期阶段(为期 3 个月), 采用生活污水为辅助碳源, 随着污泥对氟苯胺的降解能力的提高, 在进水中不断提高氟苯胺的浓度。当降解能力提高到一定程度后, 进入驯化后期阶段(为期 1 个月), 以氟苯胺为单一碳源

收稿日期: 2005-12-18; 修订日期: 2006-06-25

基金项目: 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室开放基金项目(PCRRF05007)

作者简介: 余慧(1981~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yu_h_zynf@126.com

* 通讯联系人, E-mail: myrazh@mail.tongji.edu.cn

和氮源。

1.2 实验方法

生物降解实验采用摇瓶法, 将不同实验浓度的邻氟苯胺、对氟苯胺、2,4-二氟苯胺加入锥形瓶中, 然后加入经过空曝的驯化污泥, 同时加入微量元素和磷源, 最后稀释到一定体积(500 mL), 立即放入摇床中振荡反应, 每单位时间(1 h)取样测定。

1.3 分析指标与方法

每次取样经 0.45 μm 的滤膜过滤后上清液用于分析测定。

1.3.1 氟苯胺浓度

采用高效液相色谱法(HPLC)测定氟苯胺的浓度, 使用美国 VARIAN 公司的 Prostar 型高效液相色谱仪: Model230 泵组, 色谱柱为 ChromSpher C18 反向柱(150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm 粒径), UV 检测器为二级阵列管检测器(HP1040MDAD), 进样体积 20 μL , 流动相: 乙腈: 水 = 60:40, 流速为 1 mL/min。经全波长扫描后确定检测中选用的邻氟苯胺的特征波长为 280 nm, 对氟苯胺特征波长为 230 nm, 2,4-二氟苯胺特征波长为 227 nm。

1.3.2 氟离子浓度

采用离子色谱法(ICS)测定氟离子浓度, 使用美国 DIONEX 公司的 ICS -1000 型离子色谱仪, IonPac AS11-HC(4 mm $\times$ 250 mm, 9 μm 粒径)分析柱, IonPac AG11-HC(4 mm $\times$ 50 mm)保护柱, AS40 自动进样器, 流动相为纯水, 流速 1.1 mL/min, 电导检测器内池温 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样体积 25 μL , 抑制器为 ASBS-4 mm, 洗脱液为 30 mmol/L 的 KOH。

2 结果与讨论

2.1 降解过程

从图 1 中 3 种氟苯胺的降解曲线可以看出, 0.96 mmol/L 的邻氟苯胺, 1.20 mmol/L 的对氟苯胺, 以及 0.16 mmol/L 的 2,4-二氟苯胺在 6 h 内基本可以降解完全。随着氟苯胺的浓度不断降低, 氟离子不断被释放, 说明随着 C—F 键的断裂, 发生了有机氟不断转化为无机氟的矿化过程。在初期氟苯胺降解速率比较大的时候, 有机氟转化率(生成氟离子浓度占氟苯胺中氟原子总量的比例)的增长速率也比较大, 到后期, 氟苯胺的降解速率降低, 有机氟转化率的增长速率也减小。但在邻氟苯胺和 2,4-二氟苯胺降解完的时候, 氟离子没有完全脱除, 也就是有机氟并没有完全转化为氟离子, 这说明氟离子的脱除是滞后于氟苯胺的降解的, 一部分氟离子可能还存在于降

解的中间产物中没有进一步被脱除。对氟苯胺的降解也有类似现象, 但不是很明显。

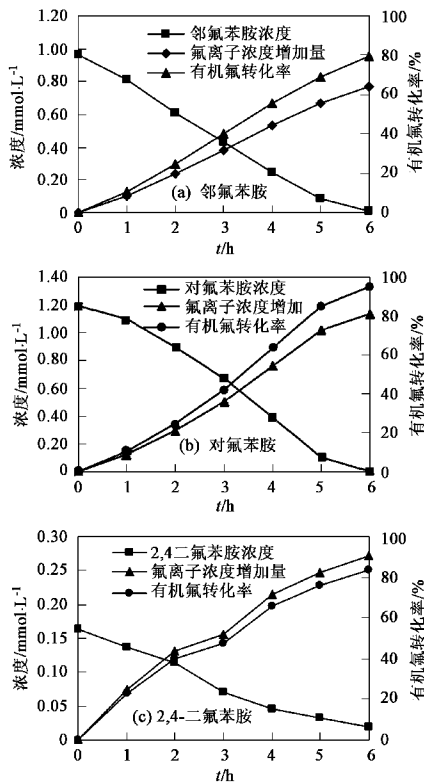


图 1 氟苯胺的降解曲线

Fig.1 Degradation of 2-FA, 4-FA and 2,4-DFA

2.2 降解动力学

图 2 为不同初始浓度下的邻氟苯胺、对氟苯胺、2,4-二氟苯胺分别在浓度 3.0、2.4 和 3.0 g/L 驯化污泥中降解曲线。

根据图 1 降解曲线拟合它们的降解动力学方程(如表 1 所示), 可看出邻氟苯胺、对氟苯胺在试验浓度范围(8 ~ 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)内都为零级反应, 只有 2,4-二氟苯胺在起始浓度最低时为一级反应。

由表 1 可见, 它们的初始反应速率都随初始底物浓度的增大而增大, 但增大的速度都是越来越慢, 并出现接近极值的趋势。由此推断, 它们的降解规律符合 Monod 方程^[14,15], 由 $1/q-1/c$ 曲线(见图 3)可求出它们的基本动力学常数(见表 2)^[16]。

从所求得的最大比基质降解速率来看, 对氟苯胺 > 邻氟苯胺 > 2,4-二氟苯胺。相对于环境外部因素, 有机污染物的化学结构特性是决定其生物降解的难易程度的重要内因。它通过决定污染物的化学惰性、空间结构、分子给(或接受)电子的能力来影响污染物的化学稳定性, 在微生物细胞上的吸附速率, 在细胞内的迁移速率, 以及与酶的结合速率等。本研

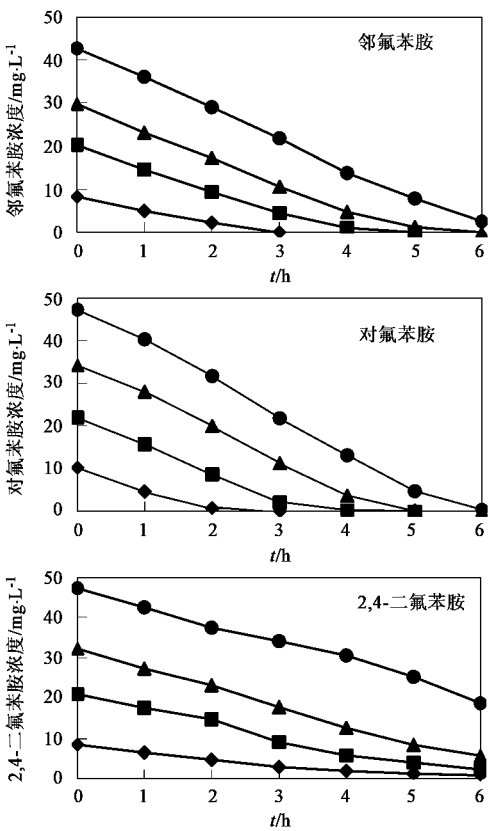


图 2 不同浓度氟苯胺的降解曲线

Fig.2 Biodegradation of fluoroaniline at different initial concentration

表 1 不同初始浓度氟苯胺的降解动力学方程

Table 1 Degradation kinetics of fluoroaniline at different initial concentration

氟苯胺	初始浓度 $c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合动力学方程	R^2	初始反应速率 $v/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$	底物比降解速率 q/h^{-1}
邻氟苯胺	8.4	$c = -2.779\,4t + 10.878$	0.993\,2	2.779\,4	0.926\,5
	20.3	$c = -5.250\,4t + 25.329$	0.998\,6	5.250\,4	1.750\,1
	29.8	$c = -6.247\,8t + 35.872$	0.999\,4	6.247\,8	2.082\,6
	42.6	$c = -6.840\,6t + 49.317$	0.997\,3	6.840\,6	2.280\,2
对氟苯胺	10.3	$c = -4.783\,0t + 10.045$	0.990\,2	4.783\,0	1.992\,9
	22.0	$c = -6.653\,9t + 22.129$	0.999\,5	6.653\,9	2.772\,5
	34.2	$c = -7.760\,5t + 34.984$	0.997\,2	7.760\,5	3.233\,5
	47.1	$c = -8.198\,0t + 47.331$	0.993\,5	8.198\,0	3.415\,8
2,4-二氟苯胺	8.6	$c = 13.631\text{e}^{-0.379\,2t}$	0.995\,4	1.869\,3	0.623\,1
	21.0	$c = -3.880\,0t + 25.326$	0.987\,6	3.880\,0	0.970\,0
	32.3	$c = -4.557\,7t + 36.448$	0.994\,0	4.557\,7	1.139\,4
	47.2	$c = -4.515\,1t + 51.729$	0.991\,1	4.515\,1	1.128\,8

在共代谢研究一级基质的选择中,葡萄糖是一种最常见的易降解物质,并且可以为微生物提供碳源.张晓建等^[20]在易降解有机物对氯代芳香族化合物的好氧生物降解性能的影响研究表明,葡萄糖的存在对受试物的好氧生物降解性能有不同程度的提高,并且单基质时的有机物生物降解性能越差,投入易降解物质影响越大.本实验中采用葡萄糖配

究选择代表有机物化学结构特性的空间参数(分子拓扑指数,分子面积),电性参数(偶极矩,前线最高占据轨道能 E_{HOMO})和热力学参数(生成热),运用 ChemOffice2005 软件中的 Chem3D Ultra(Vision 9.0) 计算其参数值,考察它们与 3 种氟苯胺生物降解性能之间的相关性^[17-19].从表 3 中各参数及其相关性系数比较结果可知:热力学参数与氟苯胺好氧生物降解性能相关性最好,空间参数次之,电性参数最差.而热力学参数生成热表征化合物化学性质的稳定性,空间和电性参数则影响到化合物与酶的活性点的结合以及转化速率.由此说明了首先是氟苯胺化学惰性的高低决定了它们降解的难易程度,空间结构和电性特征的影响相对较小.

2.3 共基质条件下二氟苯胺的降解性能

易降解有机物为微生物的生长繁殖提供了碳源和能源,也可以为水中难降解有机物的降解创造条件^[20].本实验中选择投加葡萄糖,和 2,4-二氟苯胺的同系物苯胺^[21]作为 2,4-二氟苯胺的共代谢基质,考察它们是否可以作为 2,4-二氟苯胺的共代谢基质,以及达到最大共代谢率时与目标污染物的最佳浓度比.以提供生产废水与生活污水合并处理的可能性以及多种组分混合废水处理的可能性.

2.3.1 葡萄糖对二氟苯胺的降解性能的影响

水模拟生活污水作为共基质,按照一般生物处理构筑物出水 BOD 一般不超过 30 mg/L,选择葡萄糖配水浓度为 0~40 mg/L.

图 4 为在 60 mg/L 2,4-二氟苯胺中添加不同浓度葡萄糖后的降解率比较.从图 4 可以看出,葡萄糖的引入使得 3 种氟苯胺降解去除率都有不同程度的提高,说明葡萄糖是氟苯胺好氧生物降解适合的共

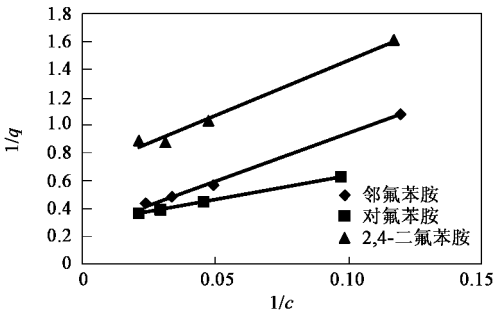


图 3 氟苯胺的初始反应速率与初始浓度的倒数关系曲线
Fig.3 Reciprocal relationship between the initial biodegradation rate and initial concentration of fluoroaniline

代谢一级基质.对于邻氟苯胺和对氟苯胺来说,葡萄糖的浓度在 20 ~ 80 mg/L 间对氟苯胺的去除率影响几乎相同,并不是葡萄糖浓度越高,去除率越高.当葡萄糖与邻氟苯胺浓度比为 1:5 时,去除率相对不添加可提高 10% 左右,而葡萄糖与对氟苯胺浓度比为 1:5 时,去除率相对不添加可提高 20% 左右.对于 2,4-二氟苯胺,随着添加葡萄糖浓度的提高,去除率逐渐提高,在添加葡萄糖浓度为 40 mg/L 时即葡萄糖与 2,4-二氟苯胺浓度比为 2:3 时,去除率相对不添加提高了约 30% .

2.3.2 苯胺对二氟苯胺的降解性能的影响

表 2 氟苯胺的 Monod 方程拟合及基本动力学常数¹⁾

Table 2 Monod equation and basic kinetic constants of fluoroaniline

氟苯胺	拟合 Monod 方程	R^2	$\frac{K_S}{q_{\max}}$	$\frac{1}{q_{\max}}$	$q_{\max}$	K_S
邻氟苯胺	$\frac{1}{q} = 6.829\,0 \frac{1}{c} + 0.257\,0$	0.996\,2	6.829\,0	0.257\,0	3.89	26.57
对氟苯胺	$\frac{1}{q} = 2.791\,8 \frac{1}{c} + 0.231\,5$	0.999\,1	2.791\,8	0.231\,5	4.32	15.07
2,4-二氟苯胺	$\frac{1}{q} = 7.920\,4 \frac{1}{c} + 0.671$	0.988\,5	7.920\,4	0.671\,0	1.49	5.20

1) K_S 为半速度常数, $q_{\max}$ 为最大比基质降解速率

表 3 3 种氟苯胺的结构特性参数及其与最大比基质降解速率之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients of structure characteristics parameter with the maximum specific substrate degradation rate.

参数类型	参数名称	邻氟苯胺	对氟苯胺	2,4-二氟苯胺	相关系数
空间参数	分子拓扑指数	468	476	576	0.957\,4
	Connolly 分子面积	116.522	117.099	120.21	0.919\,7
电性参数	偶极矩	1.627\,24	3.157\,21	2.829\,22	0.031
	E_{HOMO}	- 8.328\,05	- 8.252\,23	- 8.391\,29	0.822\,9
热力学参数	生成热	- 104.43	- 104.43	- 312.01	0.980\,1
好氧生物降解性	最大比基质降解速率	3.89	4.32	1.49	—

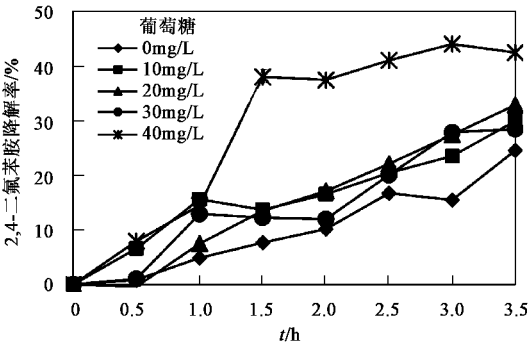


图 4 不同浓度的葡萄糖对 2,4-二氟苯胺降解率影响
Fig.4 Influence of glucose in different concentration on the biodegradation rate of 2,4-DFA

诱导性提出加入诱导底物的方法.诱导底物可以是在结构或化学性质上与目标污染物类似的化合物,也可以是它的中间代谢产物.本实验中就是选择与 2,4-二氟苯胺在结构和化学性质上类似的苯胺作为它的共代谢基质.

图 5 为在 60 mg/L 2,4-二氟苯胺中添加 0 ~ 40 mg/L 的苯胺后的降解率比较.从图 5 可以看出,当添加苯胺浓度在 30 mg/L 以下时,对 2,4-二氟苯胺降解有促进作用,并在 20 mg/L 时最为明显.但当苯胺浓度达到 40 mg/L 时,却表现出抑制作用.可见,苯胺可以作为 2,4-二氟苯胺的共代谢基质,最佳浓度比为 1:3.苯胺的存在为 2,4-二氟苯胺提供了诱导酶,诱导酶的共代谢作用加速了 2,4-二氟苯胺的降解,但由于关键酶为苯胺和 2,4-二氟苯胺共用,存在

在共代谢基质的选择中,还有针对关键酶的可

竞争性抑制^[22],当苯胺的浓度过高时,2,4-二氟苯胺的去除率反而降低。

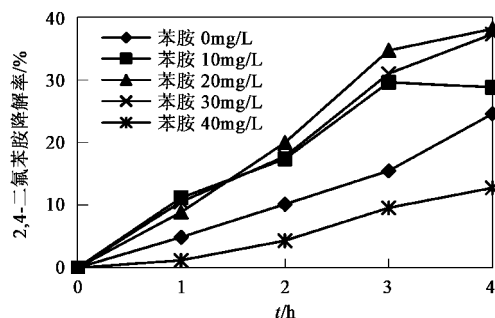


图5 不同浓度的苯胺对2,4-二氟苯胺降解率影响

Fig.5 Influence of aniline in different concentration on the biodegradation rate of 2,4-DFA

3 结论

(1)3种氟苯胺的好氧生物降解性能比较为:对氟苯胺>邻氟苯胺>2,4-二氟苯胺。

(2)在初始浓度 $8 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,除2,4-二氟苯胺在 8.56 mg/L 时为一级反应,其它均符合零级反应动力学。通过拟合 Monod 方程求出了它们的基本动力学常数。

(3)热力学参数与氟苯胺好氧生物降解性能相关性最好,空间参数次之,而电性参数最差。化学惰性的高低是氟苯胺降解难易程度的决定性因素。

(4)在共代谢条件下,加入葡萄糖对于2,4-二氟苯胺的降解有促进作用,葡萄糖可以作为2,4-二氟苯胺的共代谢一级基质。而苯胺只在一定浓度范围内对2,4-二氟苯胺的降解有促进作用。

参考文献:

[1] Key B D, Howell R D. Fluorinated organics in the biosphere[J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(9):2445 ~ 2454.

[2] 吕咏梅.含氟中间体及其精细化学品现状和展望[J].有机氟工业,2003, **18**(2):44 ~ 56.

[3] 张松涛.我国有机氟工业现状综述[J].上海化工,2002, **49**(24):25 ~ 29.

[4] 宋春玉.氟化物:应用领域日益扩展[J].中国石油和化工,2003, **35**(2):55 ~ 57.

[5] 汪汝洋.有机氟化物的毒性[J].有机氟工业,1990, **12**(2):18 ~ 26.

[6] Ekici P, Leupold G, Parlar H. Degradability of selected azo dye metabolites in activated sludge systems[J]. Chemosphere, 2001, **44**(4):721 ~ 728.

[7] Dejonghe W, Goris J, Dierickx A. Diversity of 3-chloroaniline and 3,4-dichloroaniline degrading bacteria isolated from three different soils and involvement of their plasmids in chloroaniline degradation [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2002, **42**(2):315 ~ 325.

[8] Fetzner S. Bacterial dehalogenation [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1998, **50**(9): 633 ~ 657.

[9] Smart B E. Organofluorine Chemistry: Principles and commercial application[M]. New York: Plenum Press, 1994. 57 ~ 88.

[10] Boon N, Gelder L D. Bioaugmenting bioreactors for the continuous removal of 3-chloroaniline by a slow release approach [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(11): 4698 ~ 4704.

[11] Armenante P M, Kafkewitz D. Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds[J]. Water Research, 1999, **33**(3): 681 ~ 692.

[12] Farrell A, Quilty B. Degradation of mono-chlorophenols by a mixed microbial community via a meta-cleavage pathway [J]. Biodegradation, 1999, **10**(5): 353 ~ 362.

[13] 聂永平,邓正栋,袁进.苯胺废水处理技术研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003, **4**(3):77 ~ 81.

[14] 高廷耀,顾国维.水污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1999. 72 ~ 75.

[15] Nyholm N, Ingerslev F, Berg U T, et al. Estimation of kinetic rate constants for biodegradation of chemicals in activated sludge wastewater treatment plants using short term batch experiments and $\mu\text{g/L}$ range spiked concentrations[J]. Chemosphere, 1996, **33**(5): 851 ~ 864.

[16] 张鹤清,胡洪营,席劲琰.6种挥发性有机物在甲苯驯化微生物中的好氧生物降解性能[J].环境科学,2003, **24**(6): 83 ~ 89.

[17] 杨绍贵,陆光华,赵元慧,等.取代苯胺及苯酚类化合物定量结构-生物降解相关性(QSBR)研究[J].化学通报,2001, (9):586 ~ 589.

[18] 赵元慧,杨绍贵.松花江中取代苯酚和苯胺类的生物降解性及 QSBR 研究[J].环境科学学报,2002, **22**(1):45 ~ 50.

[19] 陆光华,王超,包国章.芳香族化合物生物降解性的 QSBR 研究[J].化学通报,2003, (6):413 ~ 417.

[20] 张晓建,瞿福平,何苗,等.易降解有机物对氯代芳香族化合物的好氧生物降解性能的影响[J].环境科学,1998, **19**(5): 25 ~ 28.

[21] 冯旭东,戴猷元.取代苯胺的生物降解性研究[J].水处理技术,2002, **28**(5):266 ~ 268.

[22] 瞿福平,张晓建,何苗,等.氯苯类同系物共基质条件下相互作用研究[J].环境科学,1998, **19**(4): 52 ~ 55.