

邻苯二甲酸酯的生物降解研究*

王建龙 钱 易

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 从处理焦化废水的活性污泥中, 通过富集驯化培养, 平板划线纯化, 分离出了 5 株能有效降解邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的菌株。利用摇瓶实验, 对各菌株的降解能力进行了比较, 研究了菌株的生长特性和降解过程动力学。结果表明, 邻苯二甲酸二丁酯的生物降解过程可用 Monod 方程描述, 其动力学参数 μ_m 和 K_s 分别为 0.4 h^{-1} 和 28 mg/L 。

关键词 邻苯二甲酸酯, 生物降解, 焦化废水。

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是世界上广泛使用的人工合成的难降解有机化合物, 主要用作塑料增塑剂、涂料、油漆等化工生产中。PAEs 引起的环境污染已受到全球性关注, 美国 EPA 和中国环境监测总站均将该类化合物列为优先控制污染物^[1, 2]。

笔者从处理焦化废水的活性污泥中分离筛选出几株能有效地降解邻苯二甲酸二丁酯(我国最常用的增塑剂之一)的菌种, 对其生物降解特性及降解过程动力学进行了研究。

1 材料与方法

1.1 微生物

取处理焦化废水的活性污泥, 通过富集, 驯化培养, 分离出 5 株对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)降解能力较强的菌种, 它们均能在以 DBP 为唯一碳源的培养基上生长。通过反复划线纯化后保藏在斜面培养基上(目前尚未对其进行分类学鉴定)。

1.2 培养基

实验所用培养基的基本组成如表 1 所示。

1.3 分析方法

DBP 浓度用气相色谱法测定(HP 5890 I 型, ECD 检测器)。

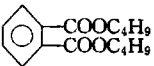
菌体浓度用比浊法测定, 在 660nm 波长下测定其光密度, 然后换算。

1.4 DBP 降解试验

DBP 降解试验在摇瓶中进行。250 ml 锥形

瓶装入 50 ml 培养基, 接种微生物后, 于 25°C 、 120 r/min 下恒温振荡培养, 定时取样分析。

表 1 培养基的成分

| 成分 | 分子式 | 浓度(g/L) |
|-------|--|----------|
| DBP |  | 0.05—0.5 |
| 磷酸氢二钾 | K_2HPO_4 | 1.0 |
| 硝酸钾 | KNO_3 | 0.5 |
| 硫酸镁 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.1 |
| 氯化钙 | CaCl_2 | 0.1 |
| 三氯化铁 | FeCl_3 | 0.01 |
| 氯化钠 | NaCl | 1.0 |

2 结果与讨论

2.1 不同菌株降解 DBP 能力的比较

从处理焦化废水的活性污泥中分离出 5 株能有效降解 DBP 的菌株, 命名为菌株 A、B、C、D、E。分别以这 5 株不同的菌株为接种物, 用于降解 DBP, 对其降解能力进行了比较, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 当 DBP 浓度为 100 mg/L 时, 所有菌株均能使之有效地降解, 但达到完全降解($<1 \text{ mg/L}$)所需要的时间不同, 其中菌株 A 降解速率最快, 使 100 mg/L DBP 完全降解仅需 40 h。因此, 菌株 A 是降解 DBP 最有效的菌株, 以下实验均选用菌株 A 为接种物。

* 博士后基金课题

收稿日期: 1995-05-31

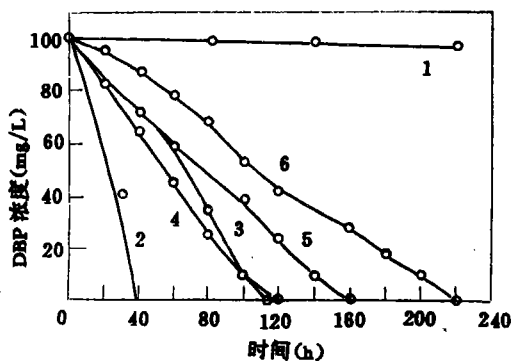


图 1 不同菌株降解 DBP 能力的比较

1. 对照 2. 菌株 A 3. 菌株 B
4. 菌株 C 5. 菌株 D 6. 菌株 E

2.2 DBP 初始浓度的影响

选用 DBP 初始浓度为 100—400 mg/L, 研

究了初始 DBP 浓度对菌体生长和降解速率的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 随着 DBP 浓度的升高, 微生物生长和 DBP 降解的迟缓期相应延长。然而, 即使 DBP 浓度高达 400 mg/L 也能被微生物完全降解, 但降解所需时间长达约 100 h, 其迟缓期长达 40 h。当迟缓期过后, DBP 降解速率迅速增大。图 2 的结果还表明: 反应器中菌体浓度随初始 DBP 浓度的升高而增加。此外, 值得注意的是: 当 DBP 浓度降至 1 mg/L 以下后, 微生物还能在一定时间内持续增长。这说明微生物可以利用 DBP 降解的中间产物继续维持生长, 并使之进一步降解。据文献报导, DBP 的生物降解途径为^[3]:

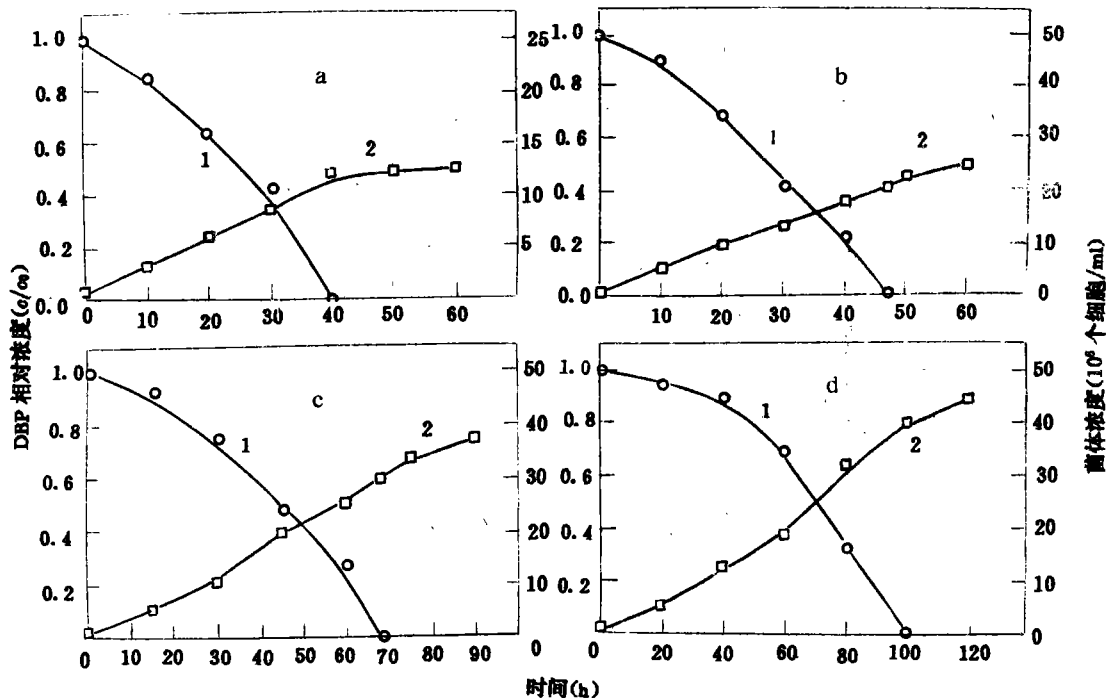
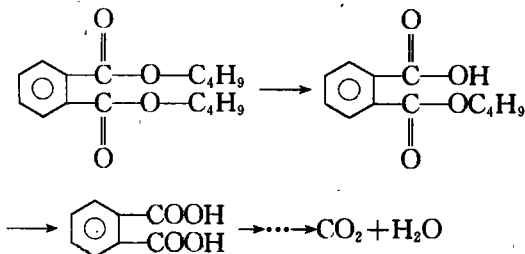


图 2 DBP 初始浓度对菌体生长和降解速率的影响

a、b、c、d 分别表示 DBP 初始浓度为 100、200、300、400 mg/L 1. DBP 浓度 2. 菌体浓度



DBP 首先由微生物的酯酶作用水解成单酯, 然后变成邻苯二甲酸及相应的醇。随后的代谢途径为: 邻苯二甲酸在加氧酶作用下生成原儿茶酸等双酚化合物。原儿茶酸可按邻位或间位裂解途径进行分解, 使芳香环开裂, 生成相应的酸, 然后进入 TCA 循环, 最终氧化成 CO_2 和 H_2O 。

2.3 DBP 降解过程动力学分析

通过对图 2 的数据进行分析、处理,可以看出,菌株 A 的生长可用 Monod 方程描述。

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (1)$$

式中, μ 为微生物比生长速率(h^{-1}), μ_m 为微生物最大比生长速率(h^{-1}), K_s 为饱和常数, 其值为 $\mu = \frac{1}{2} \mu_m$ 时的底物浓度(mg/L)。

微生物产率系数定义为:

$$Y_{x/s} = -\frac{dx}{dS} = -\frac{dx/dt}{dS/dt} \quad (2)$$

$$\therefore \frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{x/s}} \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

$$\text{由} \quad \frac{dx}{dt} = \mu x \quad (4)$$

$$\text{得} \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{x/s}} \mu x \quad (5)$$

$$\therefore \frac{1}{x} \frac{dS}{dt} = \frac{\mu}{Y_{x/s}} = \frac{\mu_m}{Y_{x/s}} \frac{S}{K_s + S} \quad (6)$$

$$\text{或写成} \quad \nu = \nu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (7)$$

式中: ν 为 DBP 的比降解速率(h^{-1}), ν_m 为 DBP 的最大比降解速率(h^{-1}), K_s 为饱和常数, S 为 DBP 浓度(mg/L)。

根据实验结果,可以分别求出 K_s 和 μ_m 的值分别为 28 mg/L 和 0.4 h^{-1} 。

3 结 论

(1) 从处理焦化废水的活性污泥中分离出 5 株能有效降解 DBP 的菌种, 其中菌种 A 的降解速率最快, 当 DBP 浓度为 100 mg/L 时, 使之完全降解的时间为 40 h , DBP 浓度高达 400 mg/L 时也能被完全降解, 但所需时间相应延长, 约 100 h 。

(2) 菌株 A 的生长和对 DBP 的降解可用 Monod 方程描述。其最大比生长速率 μ_m 和饱和常数 K_s 分别为 0.4 h^{-1} 和 28 mg/L 。

参 考 文 献

- 1 金相灿等. 有机化合物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990; 266-275
- 2 叶常明. 环境科学进展. 1993, 11(2): 36
- 3 Kurane R et al.. Agr. Biol. Chem.. 1980, 44: 523

(上接第 25 页)

行了测试。图 5 是 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与烟灰的干混试样在氮气中的 TG-DTA 图谱, 在惰性气氛中, 由于没有 O_2 存在, 所以不能发生氧化反应。因此在 TG 线上应该没有氧化的失重过程。

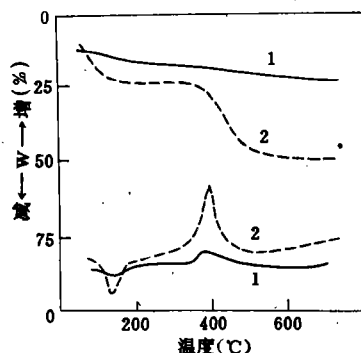


图 5 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与烟灰干混试样的 DTA、TG 曲线

1. 氮气 2. 空气

但是在 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 400°C 左右仍有一很小的放热峰。笔者认为这个放热峰是氧化物催化剂上脱出的氧与部分烟灰发生了氧化反应:



从而引起放热反应。但由于其晶格氧数量有限, 故 N_2 气中的放热峰明显小于空气中的放热峰。

其余催化剂在氮气中的情况类似于 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 它们在 DTA 曲线上显示的放热峰均明显小于空气中。

参 考 文 献

- 1 王其武等. 科学通报. 1980, 11: 495
- 2 许开立, 王秉权. 环境科学. 1991, 12(5): 38
- 3 Morooka Y, Ozak A. J. Catal.. 1966, 5: 116
- 4 Imamura S et al.. J. Catal.. 1988, 109: 198
- 5 王金安, 汪仁. 环境科学. 1994, 15(2): 45

exhaust pipe was mixed with different catalysts to form dry samples. TG-DTA method was applied to investigate the combustion-supporting performance of different catalysts. It has been found that the dust combustion temperature T_{\max} was greatly lowered when catalysts were used. The combustion-supporting performance of catalysts was ordered as following: $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and had a certain correlation to the $-\Delta H$ of metal oxide. With the increasing of $-\Delta H$, a minimum T_{\max} can be observed.

Key words: soot combustion, catalysts, TG-DTA method.

Microbial Degradation of Phthalic Acid Esters (PAEs). Wang Jianlong and Qian Yi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 26–28

Microorganisms capable of degrading di-n-butyl phthalate (DBP) were isolated from coke-plant wastewater treatment plant sludge by enrichment and acclimation shaking culture, and purified by successive streak transfer on agar-plate medium. The time course of DBP degradation by different strains was investigated and compared. The growth characteristics and the kinetics of DBP biodegradation were studied by shaking flask test. The experimental results show that the DBP degradation can be described by Monod equation with μ_m and K_s being 0.4 h^{-1} and 28 mg/L , respectively.

Key words: dibutyl phthalate (DBP), microbial degradation, coke-plant, wastewater.

Study on the Metal Pollutant in Fly Ash from Coal Combustion of Power Plant. Yan Rong et al. (State Key Lab on Coal Comb. HUST, Wuhan 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 29–32

The contents of 8 metals in fly ashes with different sizes from coal combustion in 5# boiler of Qinshan Power Plant have been determined, the pore and surface properties of the fly ashes have also been studied. It was found that the smaller the particle is, the bigger the surface of pores and the contents of metal compounds become. Both high temperature and reducing atmosphere accelerate the enrichment of heavy metals in fine particles. The different rules in metal compounds

distribution of the ability of absorption and the condensation of vapor have been discussed.

Key words: fly ash, metal compounds, pollution, fine particle.

Experimental Study on the Collection of High Specific Resistivity Dusts by V-shaped Collecting Electrodes. Li jie and Liu Linmao (Dept. of Environ. Sci., Northeast Normal University, Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 33–35

The use of 45 to 90 degree angled V-shaped collecting electrodes in a transverse arrangement to change the configuration of collecting electrodes in an electrostatic precipitator was found to effectively separate free ions in space from charged dust particles and to reduce the current density on dust layers so that the high specific resistivity dusts with a resistivity of 10^{11} to $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ could be collected. By carrying out simulated experimental study, the distribution of current density on electrodes was given for clean electrodes covered with dielectric materials of different resistivities, which were V-shaped at an angle changing between 45 and 90 degree.

Key words: electrostatic precipitator, high specific resistivity dust, current density.

Environmental Conflict Analysis and Its Application in Environmental Planning and Management: Siting of Public Facilities. Lin Wei et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 36–39

Siting of hazardous waste treatment facilities was exemplified to make an in-depth discussion on how to deal with the environmental conflicts occurred in siting public facilities (or those not in my backyard), to identify the possible solutions to this problem, and to discuss the existence, solitariness, Pareto optimality and fairness of a solution, as well as the validity of preventing false information from being reported. On this basis, two kinds of more complicated conflicts in siting were discussed and the basic considerations that should be taken to develop a solution were suggested.

Key words: conflict analysis, environmental planning and management, public facilities siting, environmental conflict.

Theory on the Functional Values of Natural Resources. Yu Liansheng et al. (Dept. of Environ.