

驯化活性污泥降解邻苯二甲酸酯类化合物的研究*

王建龙 吴立波 施汉昌 钱 易

(清华大学环境工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 研究利用驯化活性污泥生物降解 3 种邻苯二甲酸酯 (PAEs), 即邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、二丁酯 (DBP) 和二辛酯 (DOP). 结果表明: 侧链较短的 DMP 和 DBP 能被较快地降解, 分别在 3d 和 8d 内被降解 90%. 但 DOP 的降解速率较慢. 3 种 PAEs 的生物降解过程均可用一级反应动力学模型描述, 且实验测得的一级反应速率常数 (K_1) 能与相应酯类的二级水解常数 (K_{OH}) 较好地关联.

关键词 生物降解, 邻苯二甲酸酯, 活性污泥, 降解动力学, 优先控制污染物.

Biodegradation of Phthalic Acid Esters by Acclimated Activated Sludge

Wang Jianlong Wu Libo Shi Hanchang Qian Yi

(State Key Lab. of Environ. Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The microbial degradation of three phthalates, priority pollutants listed by both China National Environmental Monitoring Centre and U. S. EPA, i. e. dimethyl (DMP), di-*n*-butyl (DBP) and di-*n*-octyl (DOP) phthalate by acclimated activated sludge was investigated. The experimental results demonstrated that DMP and DBP with the shorter alkyl side chain PAEs can be rapidly degraded—nearly 90% within 3 days for DMP and 8 days for DBP. However, the degradation rate of DOP was very slow. The degradation of PAEs can be described by the first-order reaction model. The first-order rate constants (K_1) of three PAEs determined in this study can correlate with the corresponding second-order hydrolysis rate constants (K_{OH}).

Keywords biodegradation, phthalic acid esters, activated sludge, degradation kinetics, priority pollutant.

邻苯二甲酸酯类化合物 (phthalic acid esters, PAEs) 是世界上广泛使用的人工合成有机化合物, PAEs 对环境造成的危害已引起全球普遍关注^[1,2], 中国环境监测总站和美国 EPA 均将该类化合物列为优先控制污染物^[3].

已有研究表明, PAEs 的水解和光解速率都非常缓慢^[3,4]. 因此, 生物降解是这类物质在环境中分解的主要途径之一. 关于 PAEs 在土壤^[5,6]、天然水体^[7-10]和废水^[11,12]中的生物降解研究已有报道. 笔者曾从处理焦化废水的活性污泥中分离出几株降解邻苯二甲酸二丁酯 (我国最常用的增塑剂之一, 简称 DMP) 的微生物, 并对其降解 PAE 的特性进行过研究^[13,14].

本文研究了 3 种广泛应用的 PAEs, 即邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、二丁酯 (DBP) 和二辛酯 (DOP) 的生物降解特性及降解过程动力学.

1 材料与方法

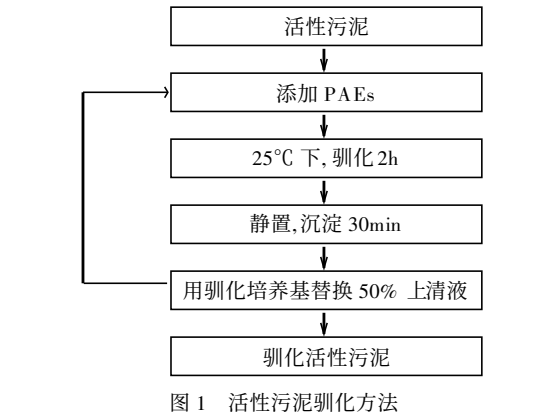
1.1 活性污泥及驯化方法

取处理焦化废水的活性污泥, 按图 1 所示的方法进行驯化培养, 驯化过程中, 3 种 PAEs 的浓度从 10mg/L 逐步提高到 100mg/L.

* 中国博士后科学基金和国家自然科学基金资助项目 (Project of Supported by National Natural Science Foundation of China) 批准号: 29637010

王建龙: 男, 30 岁, 工学博士, 副教授

收稿日期: 1997-01-15



1.2 驯化培养基组分

驯化培养基组分如表 1 所示。
表 1 驯化培养基组分

组 分	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
DMP	10—100
DBP	10—100
DOP	10—100
KH_2PO_4	1000
KNO_3	500
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
CaCl_2	100
FeCl_3	10
NaCl	1000

1.3 分析方法^[13, 14]

PAEs 浓度用气相色谱法测定(HP5890 II 型). 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 PAEs 生物降解试验

PAEs 的生物降解试验在 2L 反应器中进行, 并定时取样, 测定 PAEs 浓度和菌体浓度.

2 结果与讨论

2.1 PAEs 生物降解的时间进程

利用驯化成熟的活性污泥降解 3 种邻苯二甲酸酯, 即 DMP、DBP 和 DOP, 相应的降解过程如图 2 所示.

图 2 结果表明, DMP 能被迅速降解, 初始浓度为 100mg/L 时, 在 3d 内降解率为 90%, 在 5d 内被完全降解. DBP 也能被生物降解, 在 8d 内 DBP 的降解率超过 90%. 但 DOP 的降解速率较慢, 在 8d 内其降解率仅为 20% 左右. 可

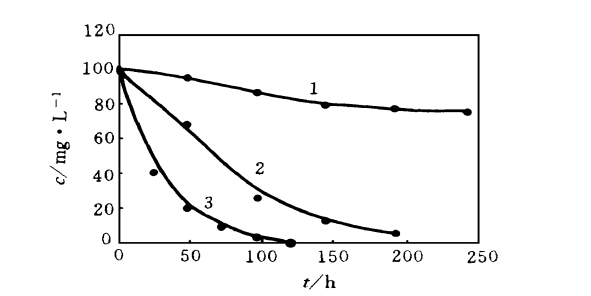


图 2 PAEs 生物降解进程
1. DOP 2. DBP 3. DMP

以看出, DMP 和 DBP 能被驯化的活性污泥降解, DOP 却难以降解.

3 种 PAEs 的降解速率似乎与其侧链烷基的链长有关(见表 2). 这可能是由于空间位阻效应引起的. 比较图 2 和表 2 可以看出, 较短侧链的 PAEs, 如 DMP 和 DBP, 其降解速率比较长侧链的 DOP 高. 驯化污性污泥可以较快的降解浓度高达 100mg/L 的 DMP 和 DBP, 但对 DOP 的降解速率则很慢.

表 2 3 种 PAEs 的结构		
化合物	分子量	酯 部 分
DMP	194	$\text{R} = -\text{CH}_3$
DBP	278	$\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
DOP	390	$\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

2.2 生物降解过程动力学分析

一般地, 生物反应速率可表示为:

$$r = \frac{r_m \cdot c}{K + c} \quad (1)$$

式中, r 为反应速率, r_m 为最大反应速率, c 为底物浓度, K 为半饱和速率常数.

当 $c \ll K$ 时, 方程(1) 可写为:

$$r = \frac{r_m \cdot c}{K} \quad (2)$$

此时, 降解过程遵循一级反应动力学规律, 反应速率常数为:

$$K_1 = \frac{r_m}{K} \quad (3)$$

当 $c \gg K$ 时, 方程(1) 可写为:

$$r = r_m \quad (4)$$

降解过程为零级反应, 其速率常数:

$$K_0 = r_m \tag{5}$$

根据方程式: $\ln c = a + K_1 t$ (6)

$$c = b + K_0 t \tag{7}$$

式中, K_1, K_0 分别为一级和零级反应速率常数.

对图 2 中的实验数据进行线性回归, 结果表明, 一级反应动力学模型能更好地描述 PAEs 的生物降解过程(见图 3).

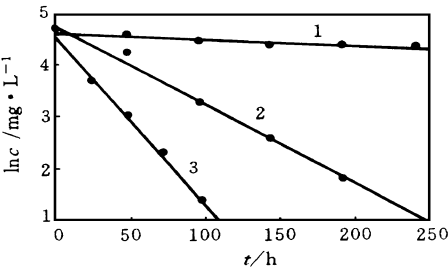


图 3 $\ln c$ 与 t 的关系图
1. DOP 2. DBP 3. DMP

一级反应的半衰期可按下式求出:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1} \tag{8}$$

3 种 PAEs 生物降解的一级反应速率系数 K_1 和半衰期 $t_{1/2}$ 如表 3 所示.

表 3 PAEs 的 K_1 和 $t_{1/2}$

化合物	K_1/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$
DMP	0.033	21.0
DBP	0.0152	45.6
DOP	0.00139	498.6

2.3 降解速率与化学结构的关系

对于特定的化学反应, 其反应速率常数与选定物质的物理或化学性质之间的关系式已经建立^[15]. 酶催化反应尽管很复杂, 其类似的关系式也有报道.

将表 3 中所示的 PAEs 降解的一级反应速率常数 K_1 与 Wolf 等人^[4] 报道的相应酯类的二级水解速率常数 K_{OH} 进行线性回归分析, 可以看出, 它们之间具有如下线性关系:

$$\lg K_1 = m \lg K_{OH} + n \tag{9}$$

结果如图 4 所示.

尽管微生物降解过程中有许多不甚明了的地方, 但通过这种关联分析所建立起来的关系

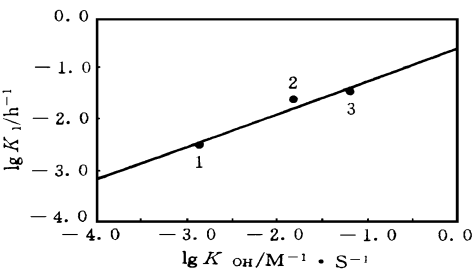


图 4 $\ln K_1$ 与 $\lg K_{OH}$ 之间的关系
1. DOP 2. DBP 3. DMP

式, 在预测化合物生物降解速率常数方面有很好的参考价值.

3 结论

(1) 驯化活性污泥可迅速降解 DMP 和 DBP, 但 DOP 难以降解.

(2) 3 种 PAEs 的生物降解可用一级反应动力学模型描述, 且实验测得的一级速率常数 K_1 与相应酯类的二级水解速率常数 K_{OH} 能较好地关联.

参 考 文 献

1 Takeshita R et al. · J. Chromatogr. , 1977, **133**(3): 303
2 叶常明. 环境科学进展, 1993, **1**(2): 36
3 Giam C S et al. , Hutzinger O eds. . In Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part C. New York: Springer, 1984: 67—140
4 Wolf N L et al. · Chemosphere, 1980, **9**(3): 393
5 Shanker R et al. · Environ. Pollut. Ser B. , 1985, **39**(1): 1
6 Inman I C et al. · J. Environ. Sci. Health Ser B. , 1984, **19**(2): 245
7 Johnson G et al. · J. Fish. Res. Board Can. , 1975, **32**(3): 333
8 Taylor B F et al. · Appl. Environ. Microbiol. , 1981, **42**(6): 590
9 Walker W W et al. · Chemosphere, 1984, **13**(12): 1283
10 Johnson B T et al. · Environ. Pollut. Ser B. , 1984, **38**(8): 101
11 Saeger V W et al. · Appl. Environ. Microbiol. , 1976, **31**(1): 29
12 叶常明等. 环境科学学报, 1989, **9**(1): 37
13 王建龙等. 邻苯二甲酸酯的生物降解研究. 环境科学, 1995, **16**(6): 26
14 Wang Jianlong et al. · Chemosphere, 1995, **31**(9): 4051
15 Shorter J. Correlation Analysis in Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford: 1973: 1—50