

含氮农药的好氧生物降解性能及废水治理对策*

瞿福平 杨义燕 冯旭东 戴猷元

(清华大学化学工程系, 北京 100084 Email: fpqu@tsinghua.edu.cn)

摘要 从动力学角度出发, 利用长期驯化的菌种, 对乙草胺、阿特拉津、西草净、赛克津等 4 种含氮农药的好氧生物降解性能进行了研究, 并对含氮农药废水提出了治理对策。结果表明, 4 种含氮农药的好氧生物降解性能都很差, 均属于难生物降解有机物, 降解过程均符合一级降解动力学模式, 它们的生物降解速率常数分别为 $0.00353\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $0.00577\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $0.00160\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $0.00456\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。进一步的定量结构生物降解性能关系分析表明, 4 种农药的好氧生物降解速率常数与 1 阶修正分子连接性指数具有负线性相关关系。萃取置换法是处理含氮农药行之有效的方法之一。

关键词 含氮农药, 好氧生物降解性能, 定量结构生物降解性能关系, 萃取置换法。

Aerobic Biodegradability of Pesticides Containing Nitrogen and Counter Measure for the Treatment of Pesticide Wastewater*

Qu Fuping Yang Yiyan Feng Xudong Dai Youyuan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China Email: fpqu@tsinghua.edu.cn)

Abstract Included is a study on the aerobic biodegradability of four pesticides containing nitrogen (atrazine, metribuzin, acetochlor and simetryne) from the point of view of kinetics by using long term acclimated bacteria, and a counter measure for the treatment of the pesticide wastewater is suggested. The experimental results show that all four tested compounds are poor biodegradable organics, their biodegradations follow the first-order kinetics, and their biodegradation rate constants are $0.00353\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $0.00577\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $0.00160\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $0.00456\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ respectively. The study for quantitative structure biodegradability relationship (QSBR) shows that aerobic biodegradation constant has negative linear relation with the first corrected molecular index. Extract-replace is an effective process for the treatment of the pesticide wastewater.

Keywords pesticide containing nitrogen, aerobic biodegradability, QSBR, extract-replace process.

乙草胺、阿特拉津、西草净、赛克津是在我国广泛应用的含氮类农药, 在这类除草剂的生产过程中, 废水或残液直接排放, 对生态环境构成明显的危害^[1,2]。生物降解是物质在环境中发生的重要过程。生物降解动力学的研究有助于了解有机物在自然环境中的持久性及在人工生物系统中的可处理性^[3,4]。目前国内外有关该类物质生物降解性能方面的报道甚少, 本文拟从动力学角度出发对含氮农药的好氧生物降解性能进行研究, 为含氮有机物的控制及其废水治理的方法选择提供依据。

1 材料和方法

1.1 试验所用农药列于表 1 中。

1.2 菌种的驯化方法

将取自污水处理厂的活性污泥于 1000ml 烧杯中, 置于磁力搅拌器上, 启动搅拌器, 每天定时排出 200ml 混合液之后, 停止搅拌, 经过静置澄清, 排出约 600ml 上清液, 加入 600mg 葡萄糖、600mg 牛肉胨、25ml pH 为 7.2 的磷酸盐缓冲溶液、数滴受试物溶液, 然后用自来水补冲到 1000ml, 启动搅拌器。到第二天, 重复上述过程。整个驯化时间为 40d 以上。按此程序驯化

* 国家“九五”科技攻关课题(The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-year Plan Period): 96-909-05-01

瞿福平: 男, 32 岁, 博士后

收稿日期: 1998-10-27

所得菌种的泥龄为 5d,系统回流比为 0.25.

表 1 试验所用 4 种农药及结构

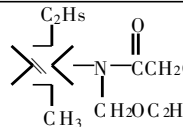
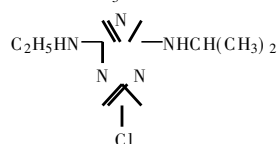
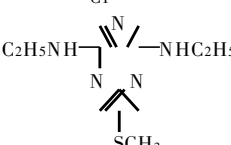
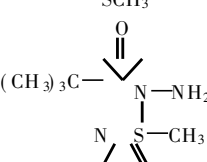
农药名称	分子结构	最大吸收 波长/nm	纯度 /%
乙草胺		266	83
阿特拉津		224	90
西草净		224	98
赛克津		294	93

表 2 受试物质初始配制浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

农药名称	乙草胺	阿特拉津	西草净	赛克津
配制浓度	50	20	50	50
初始浓度	49.5	19.5	49.6	49.4

1.3 试验方法

根据驯化菌种的浓度,取一定量混合液(使之在 1000ml 烧杯中浓度为 100mg/L),经 3 次离心、洗涤后置入 1000ml 烧杯中,然后加入待

试物质(配制浓度如表 2 所示)及培养基各组分(培养基在 1000ml 烧杯中的组成如表 3 所示),启动搅拌器,10min 后取样、过滤,将其浓度作为初始浓度.每次取样量约 80ml,取样后标记刻度,到下一次取样前用蒸馏水补充到刻度.试验持续时间为 18d.

表 3 培养基的组成

组 分	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
CaCl_2	27.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22.5
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50
KH_2PO_4	17
K_2HPO_4	43.6
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	89.4

1.4 分析方法

由于 4 种农药中含有苯环或杂环,具有紫外吸收特征峰(最大吸收波长见表 1).本试验采用 HP-8452 紫外分光光度计测定含氮有机物浓度.

2 结果和讨论

2.1 4 种农药的生物降解曲线

图 1~图 4 分别示出乙草胺、阿特拉津、西草净、赛克津等 4 种农药在 18d 降解试验过程中浓度随时间的变化关系.

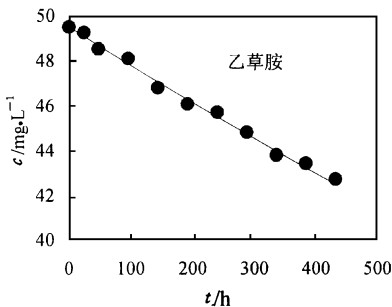


图 1 乙草胺浓度随时间的变化关系

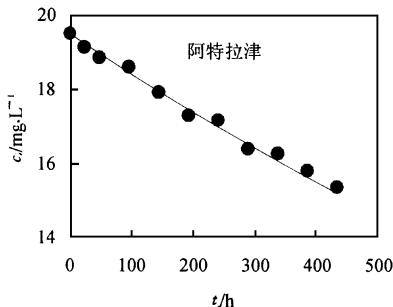


图 2 阿特拉津浓度随时间的变化关系

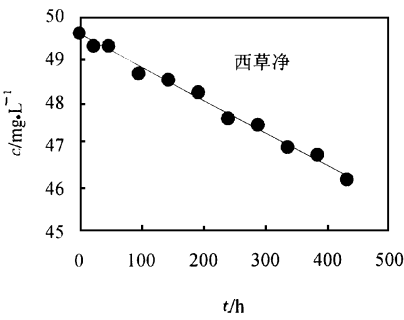


图 3 西草净浓度随时间的变化关系

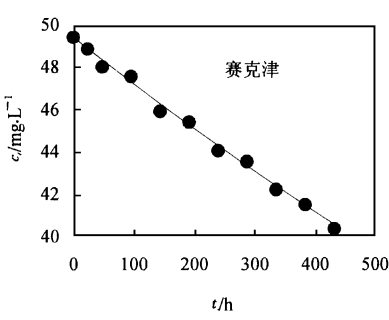


图 4 赛克津浓度随时间的变化关系

通过对 4 种农药浓度随时间变化数据点采用多种函数拟合(拟合曲线设定在 $t = 0$ 时必通过初始浓度点),结果表明,用指数函数拟合具有最大的相关系数且为高度显著,其拟合关系式如式(1)~式(4)所示.

乙草胺 $S = 49.5e^{-0.000353t} (R^2 = 0.9923)$ (1)

阿特拉津 $S = 19.5e^{-0.000577t} (R^2 = 0.9918)$ (2)

西草净 $S = 49.6e^{-0.000160t} (R^2 = 0.9947)$ (3)

赛克津 $S = 49.4e^{-0.000456t} (R^2 = 0.9906)$ (4)

从拟合关系式看出,4 种农药的降解均符合一级降解动力学模式,得出的一级降解动力学速率常数如表 4 所示,表 4 中也列出了相应的半衰期.

表 4 4 种农药的生物降解速率常数及半衰期

农药名称	生物降解速率常数 $K \times 10^{-3} / L \cdot (g \cdot h)^{-1}$	半衰期/d
乙草胺	3.53	8.18
阿特拉津	5.77	5.00
西草净	1.60	18.05
赛克津	4.56	6.33

从表 4 中可以看出,4 种农药的好氧生物降解速率常数都很小,它们的生物降解性能由好到差的顺序为:阿特拉津> 赛克津> 乙草胺> 西草净.从它们的半衰期值可以看出,即使生物降解性能最好的阿特拉津,浓度降低一半的时间也需 5d,很明显,4 种含氮农药均属于难好氧生物降解有机物.

2.2 4 种含氮农药结构与生物降解性能的关系

鉴于生物降解性能与结构的密切相关

性^[4,5],本文进一步对受试的 4 种含氮农药的结构与生物降解性能进行了探讨,期望能够建立定量结构与生物降解性能的关系,达到对该类有机物生物降解规律性的认识.

传统的定量结构与活性关系研究中,物质结构参数大多采用物质的理化参数,然而对于大多数农药而言,目前可获得的理化参数极少.可喜的是,近年来在结构与活性关系研究中用得较广的分子连接性指数也逐渐应用于定量结构生物降解性能关系的研究中^[6~8].该指数是依据拓扑理论,对分子空间结构差异实现量化的新方法,能够反映分子结构、描述分子局部特征及反映杂原子的影响,具有简单、方便、不依赖于实验条件、在计算中不需考虑复杂电效应等特点,其计算方法参见文献[9].本文计算了 4 种受试物的 0 阶及 1 阶分子连接性指数及修正分子连接性指数.计算结果列于表 5 中.

表 5 4 种农药的分子连接性指数

农药名称	0X	$^0X^V$	1X	$^1X^V$
乙草胺	13.5436	11.9581	8.6506	6.7120
阿特拉津	10.5520	9.3373	6.6134	5.0695
西草净	10.3889	9.4806	6.7956	5.8000
赛克津	10.2236	9.0520	5.8372	5.4297

根据表 5 中结构参数及表 4 中的生物降解速率常数,本文采用了逐步多元回归方法进行统计分析,结果表明,只有 1 阶修正的分子连接性指数是影响生物降解速率常数的最重要结构参数,它们的定量关系如式(5)所示.

$$K = 0.0024871^1 X^v + 0.018173$$

$$R^2 = 0.9876 \quad (5)$$

图5直观地示出了生物降解速率常数与1阶修正分子连接性指数的关系。

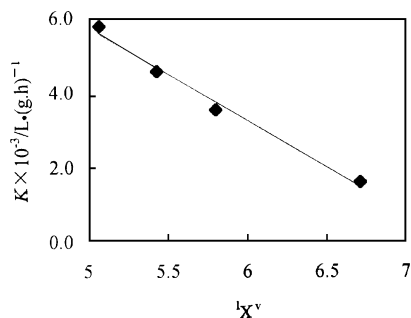


图5 生物降解速率常数与 X^v 之间的关系

式(5)及图5表明,4种受试农药的生物降解性能与1阶修正分子连接性指数呈负线性相关关系。根据分子连接性指数的拓扑信息^[9],1阶修正分子连接性指数综合反映了受试物的分支情况、分子大小、分子表面积、分子体积以及杂原子、不饱和键等方面的差异。

2.3 含氮农药废水的治理对策

以上结果表明,含氮农药的生物降解是一个十分缓慢的过程,因此仅依靠常规的好氧生物法来处理是行不通的,还需采取一定的预处理手段。比较而言,在众多的预处理方法中,萃取法具有效率高、操作简单、投资较少等特点。特别是基于可逆络合反应的萃取分离方法,对极性有机稀溶液的分离具有高效性和高选择性,在难降解有机废水的处理方面具有广阔的应用前景^[10]。基于萃取操作的特点,笔者提出了以萃取为基本方法的处理难降解有机物的一种新思路——萃取置换法^[11]。与一般萃取操作相比,萃取置换法不仅追求较高的分离效率,更重要的在于追求废水预处理后可生化性的提高。对4种含氮农药的萃取置换研究表明*,应用适当的萃取剂,经过2级错流萃取,可使含氮有机物去除达标,同时萃残液可生化性好,易于生物处理。因此,萃取置换法对含氮农药的处理是行之有效的。

3 结论

(1) 乙草胺、阿特拉津、西草净、赛克津等4种农药的好氧生物降解性能都较差,皆属于难好氧生物降解有机物。

(2) 4种农药在好氧生物降解过程中均符合一级降解动力学模式,它们的好氧生物降解速率常数分别为0.00353 L/(g·h),0.00577 L/(g·h),0.00160 L/(g·h),0.00456 L/(g·h)。

(3) 定量结构生物降解性能关系分析表明,4种农药的生物降解速率常数与1阶修正分子连接性指数具有负线性相关关系。

(4) 萃取置换法是处理含氮农药的行之有效的行之有效的方法之一。

参 考 文 献

- 1 化学工业出版社编. 中国化工产品大全. 北京: 化学工业出版社, 1998. 306~324
- 2 华小梅, 单正军. 我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析. 环境科学进展, 1996, 4(2): 33~45
- 3 Pitter P. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. USA: CRC Press, 1992. 65~83
- 4 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 北京: 清华大学出版社, 1997. 42~80
- 5 王飞越等. 有机物结构-活性定量关系及其在环境化学和环境毒理学中的应用. 环境科学进展, 1994, 2(1): 26~52
- 6 Okay R W et al. A QSBR-based Biodegradability Model—a QSBR. Water Research, 1996, 30(9): 2206~2214
- 7 瞿福平, 张晓健, 何苗等. 氯代芳香化合物好氧生物降解性能与其化学结构相关性研究. 环境科学, 1998, 19(6): 26~28
- 8 何苗, 张晓健, 瞿福平等. 杂环化合物好氧生物降解性能与其化学结构相关性的研究. 中国环境科学, 1997, 17(3): 199~202
- 9 王连生, 支正良编. 分子连接性与分子结构-活性. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 12~24
- 10 King C J. Handbook of separation process technology. New York: John Wiley & Sons, 1987. 760~774
- 11 戴猷元, 杨义燕, 瞿福平等. 难降解有机废水的萃取置换法预处理. 环境科学, 1998, 19(6): 52~55

* 冯旭东. 含磷含氮有机农药萃取分离的研究. 硕士学位论文文集. 北京: 清华大学化学工程系, 1998. 37~43