

高丙体六六六在辽河沉积物中的缺氧降解动力学*

贾青竹, 全燮* 陈硕, 陈景文, 薛大明, 赵雅芝 (大连理工大学环境科学与工程系染料与表面活性剂精细化工国家重点实验室, 大连 116012 E-mail: xiequan@mail.dlptt.ln.cn)

摘要: 测定了辽河沉积物中高丙体六六六(γ -666)在缺氧条件下的分解速率. 测定出高丙体六六六在无外加碳源, 外加葡萄糖, 外加乙酸钠和外加蛋白胨 4 种条件下的缺氧分解速率符合准一级动力学, 动力学常数分别为: 无外加碳源 0.0487d^{-1} , 加葡萄糖 0.136d^{-1} , 加乙酸钠 0.151d^{-1} , 加蛋白胨 0.136d^{-1} . 经 GC-MS 测定, 高丙体六六六的主要降解产物为二氯苯.

关键词: 高丙体六六六, 水沉积物, 缺氧降解.

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-

Kinetics of Anaerobic Degradation of Lindane in Liaohe River Sediment*

Jia Qingzhu, Quan Xie, Chen Shuo, Chen Jingwen, Xue Daming, Zhao Yazhi (State Key Laboratory of Dye and Surfactant Fine Chemicals, Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China E-mail: xiequan@mail.dlptt.ln.cn)

Abstract: The kinetics of anaerobic degradation of lindane in sediment from Liaohe River, Northeastern China, was investigated. Lindane displayed different anaerobic degradation characteristic under different organic nutrient conditions. The degradation rate was fitted for one-order kinetics. The constants of degradation rates were 0.136d^{-1} , 0.151d^{-1} and 0.136d^{-1} respectively when glucose, sodium acetate and albumen were used as carbon resources, while the constant was 0.0487d^{-1} if no extra carbon resource was added. The main degradation product was detected to be dichlorobenzene using GC-MS.

Keywords: lindane, sediment, anaerobic degradation.

六六六作为杀虫剂曾得到广泛的应用, 我国从 1983 年规定农业禁用六六六, 但由于六六六在环境中的残留量大, 生物降解性较差, 因而给人类生态环境造成持久性的影响和危害^[1]. 近几年的研究发现, 多氯有机物可被零价金属还原脱氯^[2,3], 随之又出现了厌氧生物脱氯技术^[4]. 而国内有关这方面的研究相对较少, 针对六六六在缺氧环境中的降解研究尚未见报道. 研究证明, 辽河下游沉积层均处于缺氧状态. 为了解 γ -666 在沉积物中的缺氧降解动力学特性, 正确评价 γ -666 在天然沉积物的转化, 本研究测定了 γ -666 在几个不同条件下缺氧降解动力学常数, 并初步测定了缺氧分解产物.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

沉积物样品采自辽河流域满都户段, 取表层沉积物. 该沉积物的组成见表 1.

接种污泥采自某一堆粪池, 污泥密封运回实验室后, 加入适量蒸馏水, 搅拌成糊状, 装瓶密封, 置于恒温培养箱中避光保存.

高丙体六六六分析纯(纯度 $\geq 99.99\%$, 由中国环境监测总站提供); 石油醚分析纯(沸程 $60\sim 90^\circ\text{C}$, 天津市化学一厂生产); 丙酮纯度 $\geq 99.5\%$, 沈阳市试剂三厂生产; 葡萄糖(分析纯, 东北制药总厂生产); 乙酸钠(分析纯, 华贸化工厂生产); 牛肉浸膏(分析纯, 成都市华西生化制品厂生产).

* 国家自然科学基金资助项目, 编号: 98229005 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China)

** 通讯联系人

作者简介: 贾青竹(1973~), 女, 硕士研究生.

收稿日期: 1999-10-15

表 1 沉积物组成

含水量	碳酸盐	有机质	锰	铁	总氮	凯氏氮	总磷	硫化物
/%	/%	/%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	/%
1.465	7.63	0.585	4.36	1.836	140	113	4.13	2.85

利用超声波发生仪(SB 2200 型,上海必能信超声有限公司)进行样品萃取处理,用旋转蒸发器(ZFA 型,上海玻璃仪器二厂)浓缩,采用 HP 6890 气相色谱仪(N^{63} 电子捕获检测器)分析,利用 GC-MS 联用仪(美国 HP 5890)定性测定.

1.2 实验方法

(1)实验样品的制备 分别加 10ml 蒸馏水、5ml 有机营养盐溶液、2ml 缓冲溶液于三角瓶(100ml)中,用微量注射器加入高丙体六六六的丙酮溶液(注射器针头插入液面以下),准确加入 10.0g 风干沉积物土样,再加入 3ml 接种污泥样品,置于恒温摇床上振荡 2h (300 r/m in),达到吸附均匀后,连续吹入氮气(5m in),加塞密封(用聚四氟乙烯生料带),置于恒温培养箱中培养($25\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).其中,灭菌对照样品在高压锅内连续灭菌 3d (121 $^{\circ}\text{C}$), 30m in/(次 $\cdot$ d),以后定期取样分析.

(2)分析方法 将待测样品中加入定量有机萃取剂(石油醚:丙酮= 1: 1),先振荡 2h (300r/m in),在超声波发生仪上萃取 0.5h,离心分离(6000r/m in)10m in,用蒸馏水洗去丙酮,经用无水硫酸钠脱水后浓缩定容,利用气相色谱分析.

HP-6890 系列气相色谱(ECD 检测器 Ni^{63}),HP-5 毛细管色谱柱(柱长 30m,内径 0.32mm,液膜厚度 0.25 μm);载气为高纯氮气;柱流量 3.0ml/m in;进样量为 2 μl ;程序升温.气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 320 $^{\circ}\text{C}$.

降解产物采用色谱-质谱联用仪(美国 HP-5890 系列)测定.

2 实验结果与讨论

2.1 分析方法的回收率考察

本实验利用超声波发生仪处理沉积物实验

样品,测定 γ -666 的回收率如表 2 所示.

从表 2 可见,利用超声波发生仪进行样品测定,既能收到较高的回收率效果,又能满足分析的精确度要求.

表 2 γ -666 回收率及偏差/%

实验序号					平均值	标准偏差	相对标准偏差
1	2	3	4	5			
95	85	84	87	92	89	4.72	4.23

2.2 有机碳源对 γ -666 的缺氧降解及其降解动力学的影响

在缺氧条件下,当不加有机碳源时, γ -666 的降解速度相对较慢(见图 1).培养 1 周后,降解速率不到 10%,1 个月以后, γ -666 的降解率只有 75%左右.从动力学曲线图(见图 2)可以看出, γ -666 的生物降解符合准一级动力学方程,其中,动力学常数 $k=0.0487\text{d}^{-1}$.

从图 1 可以看出,相对于无外加有机碳源体系,当在微生物降解体系中外加葡萄糖、乙酸钠或者蛋白胨时, γ -666 的生物降解速率都有显著提高.在 3 种有机碳源体系中,培养 2d 以后, γ -666 的降解率均达到了 20%左右,1 周后,降解率都超过 65%,与无碳源体系相比,降解率提高了将近 50 个百分点;培养 4 周后, γ -666 基本上可以完全降解.而且在 3 种条件下, γ -666 的生物降解符合准一级动力学方程.通过 F 检验,证明 3 个准一级线性回归方程在 $\alpha=0.01$ 水平上十分显著.

尽管不同的有机碳源都能提高 γ -666 的生物降解速率,它们 3 者的作用略有不同.其中不同体系中的动力学常数分别为: $k_{(\text{葡萄糖})}=0.1359\text{d}^{-1}$, $k_{(\text{乙酸钠})}=0.151\text{d}^{-1}$, $k_{(\text{蛋白胨})}=0.1356\text{d}^{-1}$;由此可见,3 种有机碳源的作用大小依次为乙酸钠、葡萄糖和蛋白胨.

由以上分析可知,当体系中不外加有机碳

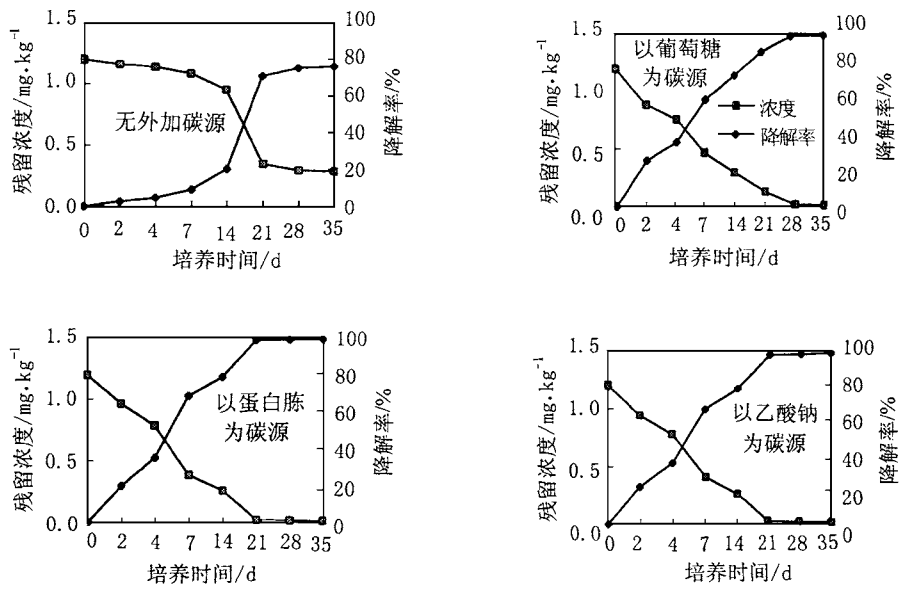


图1 γ -666 生物降解曲线

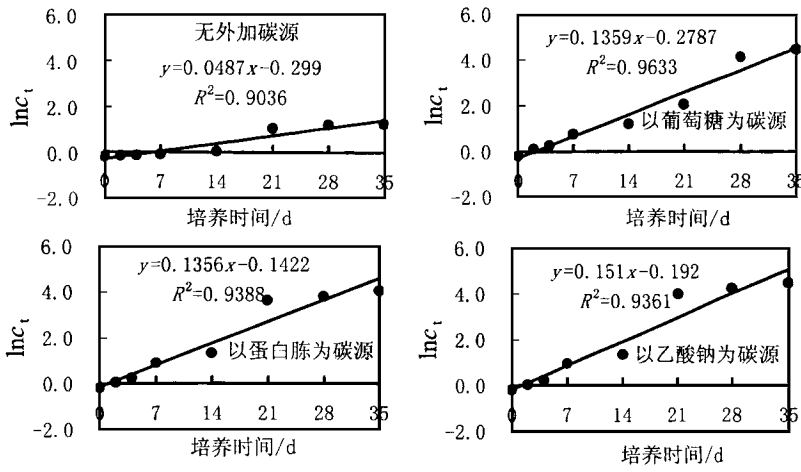


图2 生物降解 γ -666 一级动力学方程回归曲线

源时, 由于实验沉积物、接种污泥自身体系中已经含有一定的碳源, 尽管 γ -666 的生物降解速率相对较慢, 但至少有一部分微生物群体可以缓慢降解 γ -666, 只是不能说明微生物是否利用 γ -666 作为唯一的碳源和能源进行新陈代谢. 这可能是由于六六六等农药的长期使用, 会引起土壤、沉积物中原有微生物种系和数量的改变, 并诱导产生分解这类污染物的生物群体. 而本实验所采集的接种污泥中的生物群体正因

为受到长期的驯化, 所以部分微生物具有缓慢降解六六六的能力. 当在此基础上, 再加入有机碳源葡萄糖, 乙酸钠和蛋白胨时, 由于可降解六六六的微生物群体生长代谢和繁殖速度加快, 总体生物量大大增加, 因此表现出的直接结果是: 在这 3 种体系中, γ -666 的生物降解速率显著提高. 至于 γ -666 和 3 种有机碳源之间是一种生长代谢, 还是共代谢关系, 有待于进一步深入考察.

2.3 灭菌对照实验

为了考察纯粹微生物的作用,进行了灭菌对照实验(图3)。从图3可以看出,在灭菌对照实验中, γ -666 的浓度在整个实验时间段内略有降低,但降低量小于10%。因为整个实验过程是在无光照、密封培养条件下进行的,所以在此过程中不会发生光降解反应;而非灭菌实验相比,只有微生物这一个条件不同,因此, γ -666 的残留浓度的降低,确是因微生物的降解作用,而并非由于沉积物及厌氧污泥的吸附、分配作用,或者光解作用。

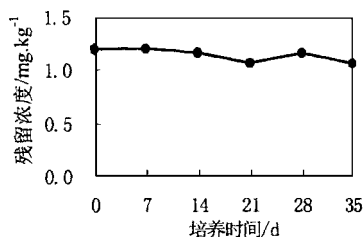


图3 灭菌对照 γ -666 浓度与时间的关系

2.4 γ -666 生物降解产物定性分析

γ -666 经过一段时间的培养,在色谱图中发现一些未知峰。另外,利用 GC-MS 定性鉴定降解中间产物,发现二氯苯是脱氯降解的主要产物,说明在 γ -666 的生物降解过程中的确发生了脱氯反应。

2.5 γ -666 生物降解过程讨论

从机理上讲,在缺氧环境中,微生物能够降解某些氯代有机物是由于有机氯首先得到电子,然后从苯环上脱下来,发生还原脱氯反应。而有机氯要得到电子,就得有电子给予体。因为还原体系中潜在电子接受体(O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-})相对较少,当在还原体系中外加有机质时,这些有机质,或者它们的中间代谢产物就可以作为电子给予体,通过微生物的新陈代谢作用,把电子直接从有机质转移给氯代有机物,氯

代有机物作为电子最终接受体而被降解脱氯。

从本实验的分析结果看, γ -666 的生物降解过程确实发生了脱氯反应,而这一过程对于氯代有机物的降解很关键。正是由于氯取代基的存在,才导致这类化合物的生物降解性降低,毒性增大,且在好氧条件下极难生物降解。在缺氧条件下,生物降解过程脱除了氯取代基,不仅使这类化合物的毒性大大降低,而且其脱氯中间产物可以从缺氧环境中释放出来,进入好氧环境中,更易于被微生物进一步好氧降解,直至完全矿化。

3 小结

在缺氧条件下, γ -666 可以被微生物缓慢降解,外加有机碳源葡萄糖,乙酸钠和蛋白胨可以显著提高 γ -666 的生物降解速率。其中在本实验各种条件下 γ -666 的生物降解符合准一级动力学方程,动力学常数分别为: $k_{(无外加有机碳源)} = 0.0487 d^{-1}$, $k_{(葡萄糖)} = 0.1359 d^{-1}$, $k_{(乙酸钠)} = 0.151 d^{-1}$, $k_{(蛋白胨)} = 0.1356 d^{-1}$;在99%的置信区间内显著相关;3种有机碳源的作用大小依次为乙酸钠、蛋白胨和葡萄糖。利用 GC-MS 定性分析降解产物,发现 γ -666 的脱氯降解产物为二氯苯,在 γ -666 的缺氧降解过程中的确发生了脱氯反应。

参考文献

- 1 林郁编. 农药应用大全. 北京: 农业出版社, 1986. 83~84.
- 2 Gillham R W and O Hannesin S F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. Ground Water, 1994, 36(6): 958~967.
- 3 全燮, 杨凤林等. 钯-铁催化还原法对水中三氯乙烯的快速脱氯研究. 大连理工大学学报, 1997, 37(1): 48~50.
- 4 Nies L et al. Effects of Organic Substrates on Dechlorination of Arochlor 1242 in Anaerobic Sediments. Appl. Environ. Microbiol., 1990, 56(9): 2612~2617.