

氯代芳香族化合物的厌氧生物降解研究进展

吴云普¹, 吴海珍¹, 赵继纶¹, 韦朝海²

(1. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 介绍了氯代芳香族化合物的还原脱氯机制, 对氯苯类、氯苯酚类、氯硝基苯类化合物厌氧降解的微生物及其作用机理进行了分析。并对氯代芳香族化合物的厌氧生物处理技术、厌氧-好氧生物处理技术、厌氧生物修复技术做了综述。

关键词: 氯代芳香族化合物; 厌氧降解; 还原脱氯机制

中图分类号: O625.2; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2007)06-0063-04

Advances in Research of Anaerobic Biodegradation of Chlorinated Aromatics in Environment

WU Yun-pu¹, WU Hai-zhen¹, ZHAO Ji-lun¹, WEI Chao-hai²

(1. School of Bioscience and Bioengineering, South China University Of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. College of Environmental Science and Engineering, South China University Of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The reductive-dechlorinating microorganism of chlorinated aromatic compounds and the biodegradation mechanisms of some chlorinated aromatics, such as chlorobenzenes, chlorophenols and chloronitrobenzenes anaerobic, by anaerobic microorganisms were introduced. Besides, the developments of anaerobic biotreatment, aerobic-anaerobic biotreatment and anaerobic bioremediation were reviewed.

Key words: chloronitrobenzenes; anaerobic biodegradation; reductive dechlorinating mechanisms

氯代芳香族化合物种类很多, 可分为氯酚类, 氯代苯类, 多氯联苯, 氯苯胺类, 氯代苯甲酸类化合物等。这类化合物广泛用于染料、农药、有机物合成及医药等行业, 是一类污染面积广、毒性较大、难降解的化合物, 且大多数有致畸、致癌、致突变效应。美国环保局(EPA)在1977年公布的129种优先污染物中, 氯代芳香族化合物就占25种^[1]。我国公布的68种水环境优先控制污染物“黑名单”中, 含氯芳香族有机化合物也占很大比重。因此, 研究氯代芳香烃化合物生物降解, 对环境保护和社会效益都具有重大意义。

厌氧微生物是微生物世界的一个重要组成部分, 在自然界中分布广泛, 可供在厌氧条件下降解氯代芳香族化合物微生物的接种物种类很多。厌氧生物处理应用于废水方面有投资少, 能耗低, 负荷高, 产泥少, 耐冲击负荷等诸多优点。国内外研究学者对氯代芳香

烃类化合物的厌氧生物降解做了很多工作, 发现和分离了一些在厌氧下降解此类化合物的微生物, 且对氯代芳香烃化合物的厌氧降解机制进行了研究。本文对厌氧降解氯代芳香族化合物的微生物、还原脱氯机理和工业应用方面的研究等进行了概述。

1 厌氧条件下用于还原脱氯的微生物

国内外研究学者在过去二十年里对氯代芳香族的还原脱氯进行了大量的研究, 其中还原脱氯接种物以厌氧污泥、混合微生物较多, 但也分离出多种厌氧条件下可以降解氯代芳香族化合物的微生物。厌氧条件下能降解氯代芳香族的纯培养微生物见表1。

2 氯代芳香烃类化合物的厌氧降解机理

厌氧降解主要以还原脱氯机制为主, 在厌氧或缺氧条件下, 氯代芳香化合物的还原脱氯过程为: 化合物得到电子的同时去掉一个氯取代基并且释放出一个氯阴离子的过程。如1,2,3-三氯苯, 它的还原脱氯过程如图1, 通过间位脱掉一个氯原子生成1,3-二氯苯。

氯代芳香烃化合物苯环上的高电负性的氯原子为

收稿日期: 2007-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50278036); 广东省自然科学基金重点项目(04105951)

作者简介: 吴云普(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为废水的生物降解

通讯作者: 吴海珍, 讲师, 研究方向为环境生物技术

吸电子基团, 氯原子强烈吸引电子云使苯环上电子云密度降低, 在好氧条件下氧化酶很难从苯环上获取电子而发生氧化反应; 相反, 在厌氧条件或缺氧条件下, 氧化还原电位较低, 电子云密度较低的苯环在酶作用下易受到还原剂的亲核攻击, 氯原子就很容易被亲核

取代, 许多在好氧条件下难于降解的化合物在厌氧条件下就容易很多。特别是氯硝基苯类化合物苯环上氯离子和硝基基团的同时吸电子性, 使得其在好氧条件下更难降解。因而厌氧降解是氯代芳香烃类化合物降解的一个重要途径。

表 1 厌氧条件下能降解氯代芳香族的纯培养微生物

序号	化合物	微生物	作者	
苯甲酸类	3-氯苯甲酸	<i>D. teidjei DCB-1</i>	Mohn(1992)	
苯胺类	2-CA	<i>Cystobacterincae</i>	James (1994)	
氯酚类	五氯酚 (PCP)	<i>D. teidjei DCB-1</i>	Mohn(1992)	
		<i>D. frappieri PCP-1</i>	Beaudet(1998)	
		<i>D. hafniense DCB-2</i>	Ahrin(1992)	
		<i>D. dehalogenans JW/IU-DC1</i>	Wiege(1994)	
		<i>D. chlororespirans. sp</i>	Sanford (1996)	
		<i>Anaeromyxo dehalogenans 2-CP</i>	Sanford(1996)	
氯苯类	(1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、四氯苯类)	<i>D. dehalogenans JW/IU-DC1</i>	Wiegel(1995)	
		<i>Desulfitobacterium sp.TCE-1</i>	Geerris(1996)	
		2-CP	2CP-1	Tiedje(1994)
		<i>D. dechloracetivorans sp.nov.</i>	Baolin Sun(2000)	
		<i>Dehalococcoides strain CBDB1</i>	Fachgebiet	
		<i>Staphylococcus species</i>	Adrian(2002)	
氯硝基苯类	对氯硝基苯 (五氯硝基苯、2,3,5,6 四氯硝基苯、2,3,5 三氯硝基苯)	<i>Pseudomonas. acidovorans</i>	Kuhlmann(1997)	
		<i>Comomonadaceae LW1</i>	Katsivela(1999)	
		<i>Paeruginosa 1-41</i>	Katsunori(1998)	

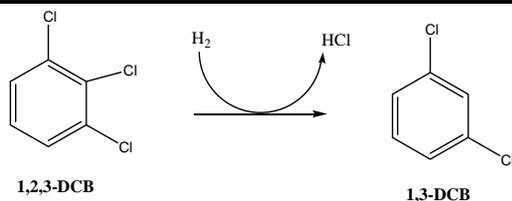


图 1 1, 2, 3-三氯苯还原脱氯过程

此外, 厌氧还原脱氯需要电子的来源, 由于氯代芳香化合物的苯环是一疏电子环, 微生物很难从环上取得电子, 研究表明: 电子来源一种可能是利用外源有机物, 如葡萄糖、甲醇、乙醇、甲酸、乙酸、丙酮酸、氢气、乳酸、丁酸等都可作为良好的电子供体; 另一种可能是在没有外源可利用的有机物存在时, 微生物利用自身内源呼吸产生的电子。但是, 并不是有了电子供体就可传递给氯代芳香族化合物, 还要看环境中是否有其它电子受体, 硫酸盐、硝酸盐、 O_2 、 CO_2 等电子受体的存在将造成与氯代芳香族化合物竞争电子的局面。不同微生物对芳香族化合物的降解机理不同, 下面按氯代芳香族的种类分别作一下介绍。

2.1 氯苯类化合物

氯苯类化合物作为溶剂、还原剂、氧化剂及一些

农药和化工生产中的中间体, 其主要来源于染料、制药、农药、油漆和有机合成等工业排放的废水中。

氯苯类化合物厌氧降解的过程中脱氯的方式有很多种, 目前发现的脱氯方式主要有两种: 邻位取代和间位取代。Dolfing等^[2]用Benson方法计算出了氯代芳香烃化合物形成的Gibbs自由能, 发现氯苯类化合物、氯酚等典型的氯代有机物从R-Cl脱氯反应至R-H的Gibbs自由能为-131.3 KJ/mol~-171.4 KJ/mol, 相应电极对R-X/R-H的还原电位在266~478 mV之间^[3]。因此, 在厌氧环境下微生物能以 H^+ 的形式传递电子至氯代芳香烃从而实现还原脱氯。

2.2 氯酚类化合物

氯酚类化合物被广泛使用于木材防腐剂、杀虫剂、除草剂和杀菌消毒剂。酚在饮用水的加氯消毒中可产生氯代酚及其衍生物, 在高浓度氯的存在下使酚发生氯代反应。氯酚分别被中国环境监测总站和美国环境保护局确定为优先污染物。

在厌氧降解氯酚类化合物方面, Bouchard等^[4]人分离出一株厌氧菌株 *Desulfitobacterium frappieri sp.*, 它以亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硝酸盐为电子受体, 可以

把五氯酚(PCP)降解为单氯酚。其降解途径为: 五氯酚→2,3,4,5-四氯酚→3,4,5-三氯酚→3,5-二氯酚→3-氯酚。该菌株未能把五氯酚完全矿化。我国徐向阳等^[5]人研究了厌氧颗粒污泥对五氯酚降解的过程特性, 结果发现 PCP 可序列还原脱氯至少存在一种途径, 该途径(如图 2)五氯酚脱氯后降解成单苯酚, 大大降低了五氯酚的毒性。

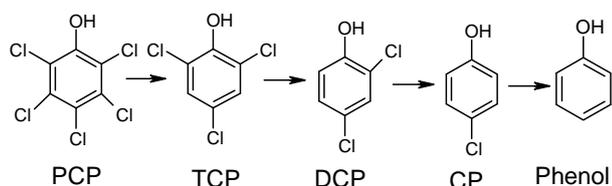


图 2 五氯酚还原脱氯过程

五氯酚的厌氧降解途径因接种物和降解环境不同而异。五氯酚的厌氧降解主要有两种方式: 邻位脱氯和间位脱氯。此外, Nishino 等^[6]研究经五氯酚驯化的产甲烷菌对氯酚类(CPs)还原脱氯时, 驯化 6 个月, 五氯苯酚可以在对位、邻位、间位同时脱氯。

2.3 含氯含硝基苯类化合物

含氯含硝基类芳香化合物包括氯代硝基苯、氯代硝基酚、氯代硝基苯胺等, 它们广泛用于染料、颜料、医药、农药、橡胶助剂及工程染料等行业。因其难降解、有毒, 且具“三致”效应而倍受关注。含氯含硝基苯类化合物苯环上同时具有硝基和氯原子, 使其较其他氯代硝基苯类化合物更难被降解。

在厌氧降解研究上, Katsunori 等^[7]从土壤中分离到一株假单胞菌 *Paeruginosa* 1-41, 该菌株在厌氧条件下对五氯硝基苯、2,3,5,6-四氯硝基苯和 2,4,5-三氯硝基苯的降解率分别达到了 100%, 34% 和 51%, 主要代谢产物分别为五氯苯胺, 2,3,5,6-四氯苯胺和 2,4,5-三氯苯胺, 其中, I-41 以五氯硝基苯为唯一目标污染物在厌氧条件下培养 7 d 后, 约有 70% 的五氯硝基苯转化为五氯苯胺。而 Katsivela 等^[8]从污染河流沉积物中分离得到一株能以对氯硝基苯为唯一碳源、氮源和能源的 *Comemonadaceae* LW1 菌株, 该菌株在厌氧条件下能将对氯硝基苯还原为 2-氨基-5-氯苯酚, 2-氨基-5-氯苯酚在有氧存在的条件下开环产生 2-氨基-5-氧粘康酸, 最后经 Krebs 循环矿化。

氯代硝基苯类化合物在厌氧条件下被纯种微生物、厌氧颗粒污泥、混合培养物等接种物降解及其降解机理方面研究相对薄弱, 有待于进一步的研究。

3 工业应用

3.1 厌氧生物处理技术

鉴于厌氧生物处理技术可以处理一些在好氧条件下难以降解的有毒物质, 且氯代芳香族化合物在厌氧条件下更易脱氯, 使有毒物质得到完全矿化, 为进一步好氧降解创造条件。在氯代芳香烃厌氧生物处理方面, 氯酚类化合物的厌氧生物处理技术较成熟。

国外方面, Shen DS 等^[9]研究了在厌氧上升式反应器中, 微生物易降解底物对五氯酚(PCP)厌氧降解的影响, 混合培养物中随着五氯苯酚浓度的增加, 葡萄糖利用活性降低。当反应器中微生物易降解底物浓度为 917~4580 mg/L (此浓度是维持反应器稳定性所必须的), PCP 浓度随之增加为 100~181 mg/L 时, PCP 和 COD 的去除率分别达到 99.5% 和 90%, 排出污水中 PCP 的含量少于 0.5 mg/L。实验得出适量微生物易降解底物的添加可以促进 PCP 脱氯及提高其降解活性。Wei Min Wu 等^[10]研究实验室 UASB 反应器中, 当以乙酸盐、丙酸、丁酸和甲醇为碳源时, 可以培养出 PCP 去除比活性高达 14.6 mg-VSS 的降解 PCP 厌氧颗粒污泥。当该反应器处理 40~60 mg/L 的 PCP 合成废水, 体积负荷率 90 mg/(L·d)、HRT=10.8~15 h 时 PCP 去除率 >99%。其研究结果表明, 降解 PCP 的厌氧颗粒污泥具有矿化 PCP 为 CH₄ 和 CO₂ 的能力。

近 20 年来的研究表明, 含氯酚类的废水经过以厌氧颗粒污泥或经驯化的厌氧微生物为接种物的反应器处理后, 都达到较高的去除率。有些处理使 PCP 最终矿化为 CH₄ 和 CO₂, 彻底消除了氯酚类的毒性。

3.2 厌氧—好氧交替条件下降解氯代芳香烃化合物

研究发现, 厌氧条件下有些化合物不能完全矿化, 造成中间产物的积累, 实际应用于废水处理工艺时, 很难达到国家排放标准。例如: 氯代硝基苯类有机物在厌氧条件下发生序列硝基基团还原和还原脱氯作用, 生成相应的氯苯胺和苯胺类物质, 有机物矿化程度较低, 降解产物氯苯胺和苯胺进一步降解较慢或不能被进一步降解。而在好氧条件下, 氯苯胺和苯胺类化合物才有可能被继续降解。项硕等^[11]将处理氯代硝基苯生产废水的厌氧—好氧系统控制在 COD<600 mg/L, HRT 44 h (A 段 20~24 h, O 段 22 h) 的条件下, COD、硝基苯类(NAC)、苯胺类(AAC)的平均去除率分别为 68%、97.4% 及 98.8%, 出水主要污染物指标可达 GB8978-1996 二级排放标准, 使氯硝基苯、邻氯硝基苯等在系统中得到有效转化或降解, 从而证明厌氧/好氧序列生物工艺处理氯代硝基苯类生产废水是有效的。

厌氧—好氧工艺集成偶合可除去氯代芳香族化合物, 并可消除单一好氧处理可能产生的二次污染, 同

时解决了厌氧处理的不彻底性,具有工程上的应用价值。

3.3 厌氧生物修复技术

生物修复(Bioremediation)是指利用微生物对有机污染物的生物降解,降低受污染环境残存有机物浓度,使之完全矿化的工艺技术。国外研究者对生物修复的可行性已有报道,并在降解性菌株分离、菌群培养及生物修复工艺等方面作了广泛的研究。

厌氧生物修复具有不需通气、费用低、受污染现场厌氧环境易于形成等优势,因而有进一步研究开发的价值。Mikesell等^[12]用城市污水消化污泥作为接种物,以此强化土壤五氯酚(PCP)的生物降解,证实未经驯化的消化污泥具有脱氯活性,在土壤PCP浓度在10~30 mg/kg时,其降解速率为0.35~0.75 mg/(kg·d),PCP经序列还原脱氯降解成为三氯酚(3-CP),修复后的土壤毒性降低。徐向阳等^[13]研究土壤泥浆反应器修复PCP污染土壤,研究表明,通过对土壤淹水处理,形成的厌氧还原状态,可实现PCP的厌氧脱氯降解。投加该颗粒污泥能明显提高PCP的转化速率或降解速率,其速率为0.875~1.92 mg/(kg·d),受试土壤中高含量有机质又可作为PCP还原脱氯降解过程的电子供体,使颗粒污泥脱氯活性得到维持(>35 d)。

4 结语

迄今为止,国内外在厌氧降解氯代芳香族污染物方面做了大量研究和探讨,微生物的还原脱氯作用为厌氧生物技术应用方面提供了理论依据。但厌氧条件下氯代芳香族的降解机理方面研究还不是很完善,有待于进一步的探索。厌氧生物降解、厌氧-好氧生物降解、厌氧生物修复应用于实际废水处理技术和工艺也有待于进一步的完善。

参考文献

- [1] 瞿福平,张晓健,等.氯代芳香化合物的生物降解研究进展[J].环境科学,1997,18(2):75-78
- [2] Dlofing J, Harrison B.K. Gibbs free energy of formation of halogenated aromatic compounds and their potential role as electron acceptors in anaerobic environments [J], Environ. Sci. Technol., 1992, 18:2213-2218
- [3] 左剑恶,肖晶华,陈莉莉.氯代有机污染物在厌氧条件下还原脱氯研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(6):43-48
- [4] B Bouchard, R Beaudet, R Villemur, G McSween, et al. Isolation and characterization of *Desulfitobacterium frappieri* sp. nov., an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates pentachlorophenol to 3-chlorophenol. International Journal of Systematic Bacteriology, 1996, 46: 1010-1015
- [5] 徐向阳,祁华宝,王其于.厌氧颗粒污泥还原脱氯与降解五氯酚(PCP)的研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2001,27(2):145-150
- [6] Nishino S F, Paoli G C, Spain J C. Aerobic degradation of dinitro-Trotoluenes and pathway for bacterial degradation of 2,6-dinitro-toluene[J]. Appl. Environ. Microbiol, 2000, 66: 213-2147
- [7] Katsunori T, Yuki H, Toshiaki K, Isamu Y. Isolation and characterization of pentachloronitrobenzene(PCNB) degrading bacterium, *Pseudomonas aeruginosa* Strain I-41[J]. Microbial Ecology and Community Structure. Japan, 1998, 113-120
- [8] Katsivela E, Wary V, Pieper D H, Witich R M. Initial reactions in the biodegradation of 1-chloro-4-Nitrobenzene by a newly isolated bacterium Strain LW1[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65(4):1405-1412
- [9] D S Shen, X W Liu, H J Feng. Effect of easily degradable substrate on anaerobic degradation of pentachlorophenol in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor [J]. J Hazard Mater, 2005, 119(1-3): 239-43
- [10] Wu Weimin, Larshmi Bhatnagar, Gregory Zeikus J. Performance of anaerobic granules for degradation of pentachloropheno[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1993, 59(2): 389-397
- [11] 项硕,叶敏,徐向阳.氯代硝基苯类生产废水厌氧-好氧序列生物处理研究 I.反应器启动过程的特性[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2003,29(2):195-200
- [12] Mikesell M D, Boyd S A. Enhancement of PCP degradation in soil through induced anaerobiosis and bioaugmentation with anaerobic sewage sludge[J]. Environ. Sci. Technol., 1988, 22(12):1411-1414
- [13] 徐向阳,冯孝善.五氯酚(PCP)污染土壤厌氧生物修复技术的初步研究[J].应用生态学报,2001,12(3):439-442