doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.007

煤气废水有机污染物缺氧生物降解性能及机理

韩洪军,徐 鹏,贾胜勇,庄海峰,侯保林,王德欣,李 琨,赵 茜, 马文成

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,150090 哈尔滨)

摘 要: 为考察煤制气废水3种典型有机污染物(喹啉、吡啶、邻苯二酚)的缺氧生物降解性能及降解途径,利用缺氧驯化污泥作为接种污泥,以硝态氮为电子受体,考察了3种有机物的缺氧降解过程,并利用UV-Vis和GC/MS分析3种物质缺氧降解机理.结果表明:3种污染物对缺氧微生物抑制与毒害作用随初始质量浓度增加而增强;缺氧降解48 h后,剩余底物质量浓度随初始质量浓度增加而增大;3种污染物缺氧生物降解速率常数大小顺序为吡啶 > 邻苯二酚 > 喹啉.缺氧降解中污染物未被完全氧化成CO_2和H_2O,部分生成了较底物自身降解性更差的中间产物.葡萄糖共基质可以提高难降解污染物缺氧降解性能,且共代谢作用对自身生物降解性差的污染物降解性能的提高更显著.利用UV-Vis和GC/MS分析了污染物缺氧生物降解途径,结果表明,喹啉和吡啶的降解均始于分子羟基化反应.污染物定量结构-生物降解性关系(QSBR)研究表明,3种物质的缺氧降解速率常数K_s与分子连接性指数$^1X^v$和前线最高占据轨道能E_{HOMO}有很好的相关性.

关键词: 缺氧降解;定量结构-生物降解性关系;共代谢;生物降解性能;降解途径

中图分类号: X703 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2015)08-0030-08

Treatment of typical organic pollutants by acclimated activated sludge under anoxic conditions

HAN Hongjun, XU Peng, JIA Shengyong, ZHUANG Haifeng, HOU Baolin, WANG Dexin, LI Kun, ZHAO Qian, MA Wencheng

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: In order to investigate the anoxic biodegradability and degradation pathway of three typical organic pollutants (quinoline, pyridine and catechol) in coal gasification wastewater, the acclimated anoxic activated sludge used as seeded sludge with NO_3^--N as electron acceptor, and the anoxic degradation intermediates of the three pollutants were determined by UV-Vis and GC/MS analysis. Results showed that the inhibitory and toxic effects of the three compounds strengthened with the increase of the initial concentration. The residual concentration with the of its initial concentration 48 h anoxic treatment. The anoxic degradation rate constants of the three pollutants in descending order were pyridine, catechol and quinoline. The pollutants were partly converted into intermediates which were more refractory than the original compounds, instead of being mineralized to CO_2 and H_2O. The anoxic biodegradability of these pollutants enhanced with the addition of glucose as co-substrate. The co-metabolism effects were more significant when the pollutants were more refractory. The degradation of quinoline and pyridine initiated with the hydroxylation reaction. The possible degradation pathways were proposed based on the intermediates analysis. QSBR studies of the above three compounds showed that biodegradation rate constant (K_s) was significantly correlated with molecular connectivity indices $^1X^v$ as well as highest occupied molecular orbital E_{HOMO}.

Keywords: anoxic degradation; QSBR; co-metabolism; biodegradability; pathway

煤制气废水主要来自煤气发生炉的煤气洗涤、冷凝以及净化等过程,是一种典型的高质量浓度难生物降解工业废水[1].目前,国内外煤制气废水生物处理技术主要采用缺氧-好氧(A/O)工艺和厌氧-缺氧-好氧(A^2/O)工艺,因此,缺氧处理成为煤制气废水生物处理中必不可少的一个环节[2-3].在缺氧生物降解过程中,反硝化菌可以利用有机碳源作为反

收稿日期: 2014-09-15.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51308149);国家水专项经费资助项目(2008ZX07207);哈尔滨工业大学自主课题(2013DX10).

作者简介: 韩洪军(1956—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 韩洪军,han13946003379@163.com.

硝化过程的电子供体，以亚硝酸盐和硝酸盐作为电子受体同时完成有机物和总氮的去除[4]．多种好氧难降解或厌氧降解性能差的有机物可以在缺氧条件下被反硝化菌利用而降解．廖丽莎[5]在缺氧条件下以异喹啉和2-甲基喹啉为单一底物培养分离得到二者的高效降解菌，并考察其缺氧降解性能．Kaiser等[6-7]以反硝化菌为接种物，以吡啶和3-羟基吡啶为底物进行了实验，但以上报道多限于采用纯种微生物作为接种微生物和单一碳源下．喹啉、吡啶、邻苯二酚是煤制气废水中的3种典型有机污染物，其质量浓度分别为20～50，15～45和30～60 mg/L[8-9]．本实验以煤制气废水缺氧反应器污泥作为接种污泥，考察3种典型污染物的缺氧降解性能，并以葡萄糖为共代谢底物考察简单共基质对典型污染物缺氧降解性能的影响．在考察缺氧生物降解规律的同时，分析污染物缺氧降解中间产物，推测降解途径．针对此类芳香族污染物进行了生物降解性能与化学结构相关性研究，有助于深入认识有机物生物降解规律，进一步揭示有机物的生物降解机理．

1　实　验

1.1　接种污泥

实验接种污泥取自哈尔滨某煤化工有限公司污水 A^2/O 生物处理工艺缺氧反应池，其悬浮污泥质量浓度（MLSS）和挥发性悬浮污泥质量浓度（MLVSS）分别为4 200和2 950 mg/L．污泥首先经24 h空曝后，经自来水清洗、离心去除上清液，重新置于矿物质营养液中制备成MLVSS约10.0 g/L的污泥贮备液．营养液组成为[10]：K_2HPO_4（20 mg/L），KH_2PO_4（10 mg/L），$CaCl_2 \cdot 2H_2O$（20 mg/L），$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（15 mg/L），$MgSO_4 \cdot 7H_2O$（50 mg/L），$FeCl_3 \cdot 3H_2O$（1 mg/L），$MnCl_2 \cdot 4H_2O$（0.5 mg/L），$ZnCl_2$（0.5 mg/L），$CuCl_2$（0.5 mg/L），$(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$（0.5 mg/L），$AlCl_3$（0.5 mg/L），$CoCl_2 \cdot 2H_2O$（0.5 mg/L），$NaBO_2 \cdot 10H_2O$（0.3 mg/L），$NiCl_2 \cdot 2H_2O$（0.5 mg/L）．

1.2　实验方法

污染物缺氧降解性实验在容积1 L的锥形瓶内进行．15个锥形瓶分3组（A、B、C组），编号A1～A5，B1～B5和C1～C5，分别用于喹啉、吡啶和邻苯二酚的降解研究．每个锥形瓶内接种80 mL污泥贮备液，使瓶内MLVSS约为800 mg/L．1～5号锥形瓶内污染物（单基质）初始质量浓度分别为10，20，30，40和50 mg/L．瓶内加硝酸钠溶液使 $\rho(COD):\rho(NO_3^-\text{-}N)=8:1$，并调节pH至7.0后置于80 r/min恒温振荡箱（（25±1）℃）．瓶内溶解氧质量浓度DO为0～0.2 mg/L．溶液中COD物质仅有机污染物本身．结合实际构筑物缺氧段水力停留时间，确定降解监测时间为48 h．结果取3次实验平均值．

为考察简单基质共存对喹啉、吡啶、邻苯二酚缺氧降解性的影响，选葡萄糖为共代谢碳源，研究不同葡萄糖质量浓度对COD去除率的影响．以喹啉为例，实验安排如下：15个锥形瓶分3组（D、E、F组），分别编号D1～D5，E1～E5，F1～F5；D、E和F组锥形瓶中喹啉初始质量浓度分别为10，30和50 mg/L；其中D1、E1、F1中只加喹啉，每组编号2、3、4、5的锥形瓶中分别另加葡萄糖50，100，200和500 mg/L．其他实验条件同上．为了研究污染物缺氧代谢途径，接种80 mL污泥贮备液于容积1 L的锥形瓶，使污染物初始质量浓度为50 mg/L，同时以未接种污泥的相同培养基作为空白对照．降解过程中，定时取水样经0.45 μm滤膜过滤后，按水样与二氯甲烷比为1∶1分别在pH 2，7和12时对滤液进行萃取，利用GC-MS和UV-Vis分析降解中间产物．

1.3　动力学理论方程

生化反应速率通常可表示为[11]

$$\gamma = (\gamma_m \cdot \rho)/(k + \rho)\ . \tag{1}$$

式中：γ 为反应速率（mg/（L·h））；γ_m 为最大反应速率（mg/（L·h））；ρ 为底物质量浓度（mg/L）；k 为半饱和速率常数（mg/L）．

当 $\rho \ll k$ 时，式（1）可写成

$$\gamma = \gamma_m \cdot \rho / k. \tag{2}$$

降解过程遵循一级反应动力学，反应速率常数 $k_1 = \gamma_m/k$．此时，根据式（2）求得底物与时间关系式为 $\ln \rho = a + k_1 t$．

当 $\rho \gg k$ 时，式（1）可写成

$$\gamma = \gamma_m. \tag{3}$$

降解过程为零级反应，其降解速率常数 $k_0 = \gamma_m$．

由式（3）求得底物与时间关系式为

$$\rho = b + k t\ . \tag{4}$$

1.4　分析方法

喹啉、吡啶、邻苯二酚质量浓度测定采用分光光度法，紫外特征吸收波长分别为294，275和365 nm[12]．COD、MLSS、MLVSS、NO_3^--N的测定按照文献[13]进行．水样pH采用雷磁（pHS-3C）pH计测定．DO质量浓度采用HACH 30d溶解氧仪测定．GC/MS分析采用Agilent 6890N/5975 MSD和HP-35柱（30 m×250 μm×0.25 μm）．操作条件为：GC-MS色谱仪的气化室温度为280 ℃，柱温控制的初始温度为70 ℃，保留3 min，然后以3 ℃/min升温至280 ℃，质谱仪离子源温度为200 ℃，电离能量为70 eV．前线最高占据轨道能 E_{HOMO} 和分子连接性指数 $^1X^v$ 采用软件Chems3D中MOPAC-AMI量子化学法计算[14]．

2　结果与讨论

2.1　典型污染物缺氧生物降解过程

图 1 为喹啉、吡啶、邻苯二酚缺氧降解过程曲线.由图 1(a)可见,喹啉初始质量浓度低于40 mg/L时,未对反硝化菌产生明显抑制和毒害作用,接种污泥后污染物可立即降解.当初始质量浓度增至50 mg/L时,高喹啉质量浓度对微生物的毒害和抑制十分明显,出现约 20 h 停滞期,且反应后剩余喹啉质量浓度随初始质量浓度增加而增大.吡啶缺氧降解过程与喹啉类似(见图 1(b)),不同的是吡啶对反硝化菌的毒性较低且更易被反硝化菌摄取利用.初始质量浓度为 50 mg/L 时仍然被立即降解而无明显停滞期.在相同初始质量浓度下,缺氧降解后吡啶剩余质量浓度低于喹啉.邻苯二酚的缺氧降解过程介于喹啉与吡啶之间(见图 1(c)).Bai 等[15]从冶炼厂土壤中分离得一株喹啉降解菌 *Paracoccus* sp. BW001, 在降解喹啉初始质量浓度为 100 mg/L 时无明显停滞期出现,但是当初始质量浓度大于150 mg/L时,停滞期达 10 h.Li 等[16]分别研究了缺氧条件下,驯化污泥对 60 mg/L 吡啶和邻苯二酚的降解情况,发现 80 h 缺氧降解后,吡啶的去除率明显大于邻苯二酚,分别为 75.4%和 63.6%.并且发现吡啶和邻苯二酚对驯化污泥的抑制阈值分别为 90 和 75 mg/L,即超过以上质量浓度时,生物降解过程停滞期会显著增加,而去除率明显降低.这是因为,有毒有机物进入生物体后,一方面在酶的催化作用下进行代谢转化;另一方面,有机物以其自身的特性,与多功能氧化酶体系酶蛋白的活性中心进行共价键结合,引起酶构型的改变,从而使酶的催化活性受到严重损害.根据底物与微生物的不同,这种抑制可能是可逆的,也可能是不可逆的.本实验在经过停滞期后,污染物即进入正常的降解期而得以去除,表明发生的是可逆性抑制,有机物可以毫无变化地脱离酶分子而使酶恢复催化活性.

有机污染物生物降解过程是一个复杂的多级生物转变过程,部分污染物在生物降解过程中转化生成降解性更差的中间产物而使 COD 无法进一步降低.行业及综合污染控制标准均对出水 COD 有明确限定.因此,考察了典型污染物在缺氧降解中底物去除率与溶液 COD 去除率之间的不同(见图 2).

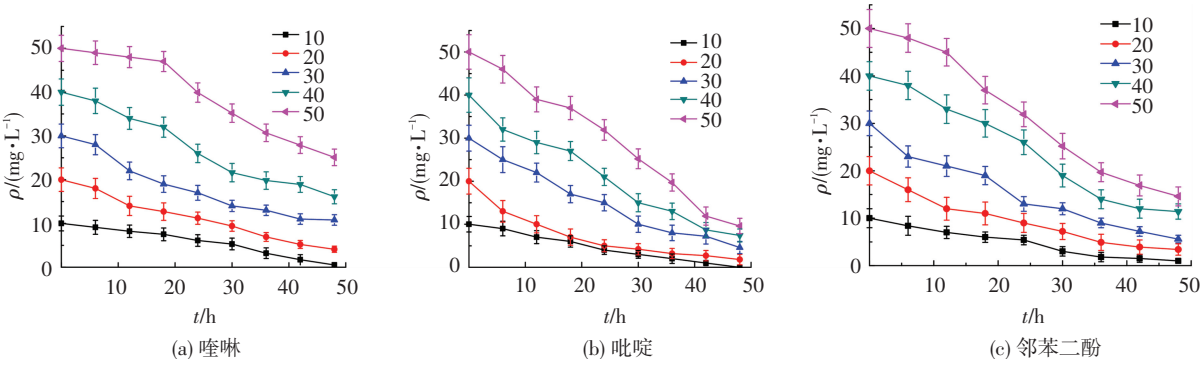


图 1　不同初始质量浓度下典型污染物缺氧降解过程曲线

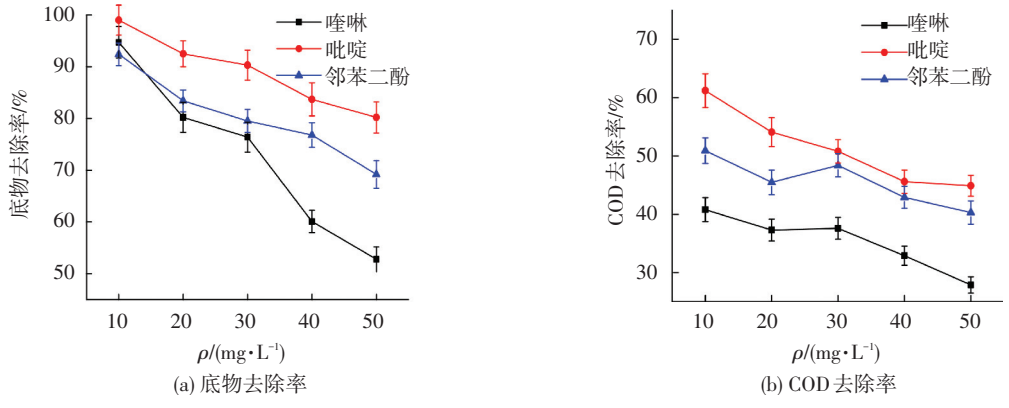


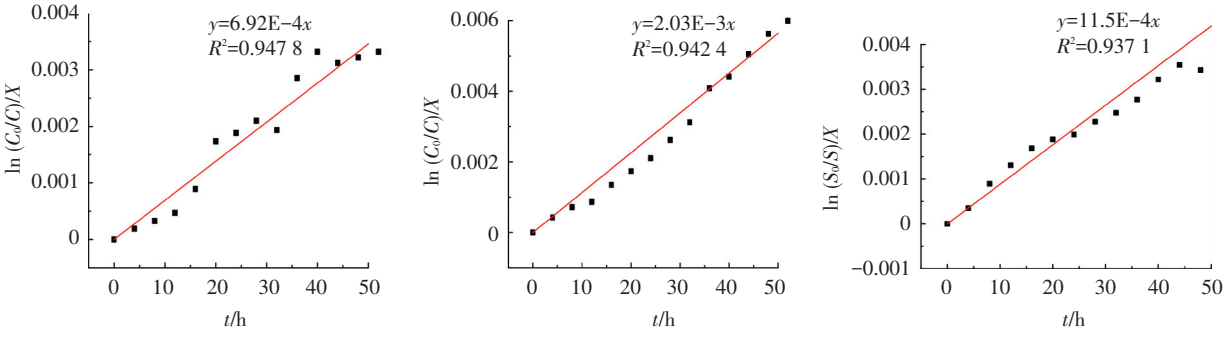
图 2　典型污染物缺氧降解底物与 COD 去除率

由图 2(a)可见,喹啉、吡啶、邻苯二酚的底物去除率均随初始质量浓度的升高而下降.对比 3 种污染物初始质量浓度与去除率的关系发现,喹啉缺氧降解性受初始质量浓度影响最显著.喹啉初始质量浓度为 10 mg/L 时,缺氧降解 48 h 后喹啉去除率达到94.7%,当初始质量浓度增至50 mg/L时,喹啉的去除率降至52.8%.对比吡啶与邻苯二酚,其底物去除率仍然有80.2%和72.4%.此外,缺氧降解 48 h 后,3 种污染物的

底物去除率均大于 50%，表明这 3 种污染物自身均易被缺氧菌摄取利用而发生转换.对比图 2(a) 和2(b)可见，溶液 COD 去除率与污染物自身去除率明显不同，初始底物质量浓度大于 40 mg/L 时，喹啉、吡啶及邻苯二酚的 COD 去除率均小于 50%.这表明在降解过程中污染物并未被完全氧化为 CO_2 和 H_2O，而是生成了一些较底物自身更难以降解的中间有机物，致使溶液的 COD 去除率显著低于底物自身的去除率(转化率).Schukla[17] 通过大量实验得出，喹啉在缺氧条件下可被生物降解，且其中间产物为 2-羟基喹啉和4-羟基喹啉，其中后者在缺氧条件下难于进一步降解而使 TOC 去除率小于底物去除率.Fetzner[18] 发现吡啶在缺氧降解过程中 COD 的去除率小于吡啶的转化率，这主要是由于缺氧过程中生成了降解性更低的 2(1H)吡啶酮.本实验在后期研究了污染物缺氧降解路径，证明了中间产物的存在.

2.2　缺氧生物降解动力学

为进一步考察喹啉、吡啶、邻苯二酚缺氧生物降解性能，对 3 种污染物初始质量浓度为50 mg/L的缺氧降解过程进行动力学分析，结果如图 3 所示.



(a) 喹啉　　(b) 吡啶　　(c) 邻苯二酚

图 3　典型污染物缺氧降解动力学分析

由图 3 可见，喹啉、吡啶、邻苯二酚的缺氧降解过程均符合一级动力学方程式(R^2>0.90)，其缺氧降解速率常数分别为 6.92，20.3 和11.5 L/(h·kg)，与污染物 COD 去除率关系一致(见图 2)，即吡啶> 邻苯二酚> 喹啉.李咏梅等[19] 对缺氧条件下吡啶、吲哚、喹啉、2-甲基喹啉、异喹啉 5 种有机物分别进行了单基质研究，发现其缺氧降解速率从快到慢的顺序为：吡啶>吲哚>喹啉>2-甲基喹啉>异喹啉.其中 2-甲基喹啉和异喹啉的降解速率相差不大，而吡啶的降解速率显著大于其他 4 种.申海虹[20] 对吡啶和喹啉单基质缺氧降解研究亦发现喹啉在缺氧条件下的降解速率远小于吡啶.牛苏莲等[21] 对吡啶、邻苯二酚缺氧降解中的硝酸盐还原酶活性进行了研究，结果表明缺氧条件下吡啶较邻苯二酚更易降解，其中吡啶的降解过程符合零级动力学，邻苯二酚的降解过程符合一级降解动力学.原因可能与污染物分子结构大小及组成有关.本研究中吡啶和喹啉分别为单环和双环杂环类化合物，而邻苯二酚为双环酚类有机物.吡啶作为唯一的单环有机物，分子较小，易进入微生物体内与其中的活性酶结合而迅速被降解去除.而邻苯二酚和喹啉较大的分子结构增加了生物降解反应的空间位阻效应，使进入微生物体内的速度变慢.喹啉的降解性能低于邻苯二酚则可能是由于喹啉分子中 N 杂原子的存在改变了原有苯环的电子分布.喹啉分子 C—N 键中，N 原子的电负性大于 C 原子，因而吸引环上电子，致使环上电子云密度下降，带上部分正电荷，属“缺 π 电子结构”物质，从而使生物降解反应的氧化酶亲电子攻击受到阻碍，导致其生物降解性能降低[22].而邻苯二酚由于分子中—OH 的存在使得苯环中原有大 π 键中电子云重新分布，—OH 起到“先在基团”的作用，此基团具有推电子效应，该效应与单环芳烃上带有—COOH取代基从而增加了苯环上电子云密度情况类似，使苯环分子极性变强，属具有“超 π 电子结构”物质而更易发生亲电取代反应，因此，其生物降解性能增加[23].何苗等[24] 在对 5 种杂环化合物好氧生物降解性能研究时发现，具有“缺 π 电子结构”的物质好氧生物降解性能显著低于具有“超 π 电子结构”的物质.从污染物疏水特性方面看，上面几种物质的疏水性随相对分子质量的增加而增加，疏水性的增加不利于物质接近亲水性的酶分子表面，且喹啉的溶解度也小于邻苯二酚，因此，上述 3 种污染物的缺氧生物降解速度随相对分子质量的增加而减小，而喹啉的降解性能低于邻苯二酚.

此外，很多研究结果表明，难降解有毒有机污染物生物降解动力学一般符合抑制性降解动力学方程，即 Andrews 动力学方程[23].而本研究中，一级降解动力学很好地拟合了喹啉、吡啶及邻苯二酚的缺氧降解过程.原因可能是本实验中污染物质量浓度较低(50 mg/L)，污染物对微生物有一定的抑制作用，但这种抑制是微弱且可逆的，因此，在停滞期结束后，微生物一旦适应环境，底物可以被及时降解利

用.同时,由图 1 可以看出,如果初始底物质量浓度进一步增加,其对微生物的抑制作用将更加明显,抑制时间增长,其降解动力学也将发生改变.

2.3 葡萄糖共基质对污染物缺氧降解性的影响

实际废水是难、易降解污染物共存混合污水,简单基质存在会对难降解底物的生物降解产生影响,即共代谢作用[24].实验考察了不同葡萄糖共基质质量浓度(50,100,200 和 500 mg/L)对喹啉、吡啶、邻苯二酚缺氧降解性能的影响,结果见表 1.葡萄糖是一种极易被完全氧化的有机物,计算共代谢条件下污染物 COD 去除率时,假定共基质葡萄糖产生的 COD 在降解结束时已被完全去除.

表 1 葡萄糖共基质对污染物缺氧降解性能的影响 %

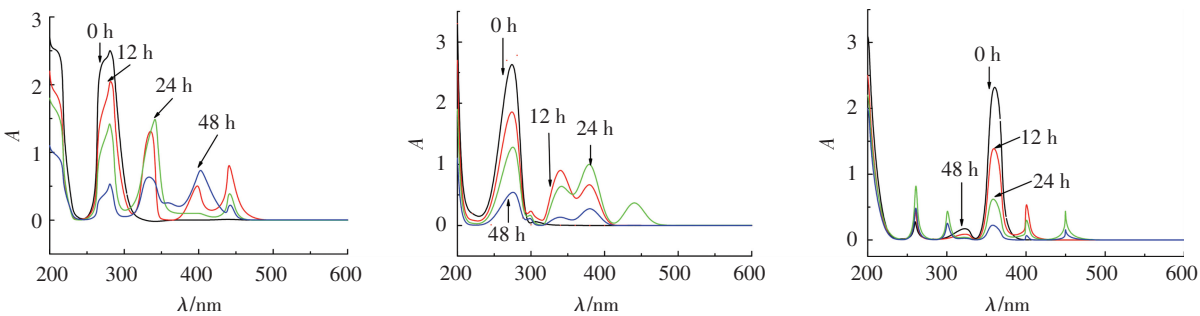
ρ(葡萄糖)/(mg·L^{-1})	共基质下污染物缺氧降解 COD 去除率的增加								
	ρ(喹啉)/(mg·L^{-1})			ρ(吡啶)/(mg·L^{-1})			ρ(邻苯二酚)/(mg·L^{-1})		
	10	30	50	10	30	50	10	30	50
50	N[a]	N	N	N	N	N	N	N	N
100	N	+7.1[b]	+8.3	N	N	N	N	N	+5.9
200	N	+12.2	+10.5	N	N	+6.6	N	+9.4	+8.2
500	N	+8.3	+9.4	N	+3.9	+5.2	N	+6.5	+7.6

注:N 表示 COD 去除率的变化在±3%以内,表明变化不明显.

由表 1 可见,当污染物质量浓度很低时(如 10 mg/L),葡萄糖共基质并未对 3 种污染物 COD 去除率产生明显影响.这是因为较低底物质量浓度时,污染物对微生物没有抑制和毒害作用,其缺氧降解 COD 去除率本身已较高,因此,共代谢作用并不显著.随着污染物初始质量浓度的增加,共基质显著提高了污染物的生物降解性.但是共代谢作用并不完全随葡萄糖质量浓度的增大而增强,而是存在一个适宜的共基质与难降解底物质量浓度比例.这是因为共代谢过程中的关键酶在生长基质诱导下产生,缺乏专一性,为生长基质和目标污染物所共有,会相互竞争.当生长基质过多时,难降解污染物对关键酶的争夺处于劣势.当生长基质过少时,又满足不了大量微生物生长的需要,诱导不出大量有活性的关键酶.李剑等[25]研究了好氧条件下喹啉在单基质和与葡萄糖共基质条件下的降解性能,结果表明共代谢明显增加了喹啉的去除率,最佳的喹啉与葡萄糖质量浓度比为 1∶5.7.孙雪景等[26]研究了在不同吡啶和葡萄糖质量浓度比下,吡啶和葡萄糖的共代谢降解规律,结果表明:吡啶与葡萄糖初始质量浓度比为 1∶3,1∶5 和 1∶7 时,最终分别有 42.7%,63.9% 和 49.2%的吡啶被完全降解.表 1 还表明,共代谢作用对自身生物降解性差的污染物降解性能的提高更显著,200 mg/L 葡萄糖共基质对喹啉、吡啶、邻苯二酚(均为 50 mg/L)的 COD 去除率提高分别为 +10.5%,+6.6% 和+8.2%.姚君[27]对共代谢条件下多种难降解有机污染物的生物降解性进行了研究,发现在共代谢情况下受试有机物的生物降解性能均有改善,但共代谢作用对不同种类的难降解有机物生物降解性能所起的作用是不等的.吡咯、吡啶、吲哚 3 种有机物由于微生物的共代谢作用,生物降解性能有较大改善,呋喃有一定程度的改善,喹啉和三联苯在较低质量浓度时,生物降解性能有所改善,但是当受试物质量浓度大于 50 mg/L 时,微生物对其不能降解,且对微生物降解葡萄糖产生抑制作用.

2.4 难降解有机物缺氧生物降解机理

由 2.1 中污染物 COD 去除率和底物去除率的差异可知,3 种物质在缺氧降解中并没有全部矿化为 CO_2 和 H_2O,而是部分生成了可溶性中间有机物.为此,在其缺氧降解过程中定时采集水样进行了 UV-Vis(图 4)和 GC-MS 分析(表 2~4).本文以活性污泥为接种物,微生物种类丰富,其降解途径的研究对实际废水治理中生物降解途径的选择和污染控制有重要意义.



(a) 喹啉 (b) 吡啶 (c) 邻苯二酚

图 4 缺氧降解 0, 12, 24, 48 h 时水样的 UV-Vis 扫描结果

由图 4 可见，刚接种时，水样只在污染物特征波长处有吸收峰出现.随着反应的进行，特征波长处的吸光度逐渐降低，并且有新的吸收峰出现，表明在降解过程中有中间产物生成.以喹啉降解为例(图 4(a))，水样在波长 441，402 和 335 nm 处有新吸收峰出现，并且分别在 12，24 和 48 h 时吸光度达到最大值.结合 GC/MS 分析(表 2)可知，主要有 4 种中间产物生成，分别为羟基喹啉、对苯二酚、苯醌和反丁烯二酸.降解至 12 h，含量最高的中间产物是羟基喹啉，约占总峰面积的40.93%；随着反应进行，羟基喹啉质量浓度下降，至 24 h 时，羟基喹啉的峰面积降至22.5%，而对苯二酚的比例增至25.27%.这是由于羟基喹啉进一步转化生成了对苯二酚.当反应至48 h 时，水样中反丁烯二酸所占比例由 24 h 的 9.55%增至20.28%.由图 4(a)可见，此时水样在 402 nm处的吸光度显著增大.综上，推测喹啉可能的缺氧降解路径见图 5(a).同样，结合图 4(b)和 4(c)及表 3 和 4，可得吡啶和邻苯二酚的降解途径，见图 5(b)、5(c).由图 5(a)、5(b)可知，喹啉和吡啶在缺氧降解过程中，均首先发生了羟基化反应.杂环化合物易于发生羟基化初始反应，这是因为 N 杂原子的存在使环变得不稳定，从而易从水分子羟基中引入氧.Tobaja 等[28]在硝酸盐还原和硫酸盐还原条件下吡啶降解中均观测到了中间产物 3-羟基吡啶.而 Ziagova 等[29]用^{18}O 水证明喹啉初始氧化中氧是由水提供的.羟基化产物被进一步氧化成酮类物质并随后裂解生成低分子酸，最终被氧化成 CO_2和 H_2O.对比图 5(c)邻苯二酚的降解路径可知，喹啉由于本身已是二羟基化合物，在缺氧降解过程中首先被氧化成 2，4-环已二烯酮，并最终被氧化成 CO_2和 H_2O.

目前已知的喹啉降解途径有 4 种，分别称为 5，6-Dihydroxy-2(1H) quinolinone 途径、7，8-Dihydroxy-2(1H) quinolinone 途径、Anthranilate 途径和 8-Hydroxycoumarin 途径[21].本文观察到喹啉首先在 C-3上被氧化成 3-羟基喹啉，进一步被氧化成苯醌和发丁烯二酸，与文献[15]报道的8-Hydroxycoumarin 途径相似.关于吡啶生物降解途径的研究目前还集中在好氧降解方面，其缺氧降解机理研究尚少.文献[18]提出吡啶在缺氧降解时首先发生羟基化反应，随后通过还原作用进一步降解.而本实验发现，吡啶在羟基化反应的基础上被进一步氧化裂解生成了低分子酸，并最终矿化.邻苯二酚的降解路径与已有的研究报道基本一致，首先氧化成酮，进一步氧化裂解生成丁醇，并最终彻底矿化成 CO_2和 H_2O.

表 2　喹啉缺氧降解中水样的 GC-MS 分析

化合物	保留时间/min	主要离子碎片	化合物峰面积所占比例/%		
			12 h	24 h	48 h
羟基喹啉	7.2	145(M^+)，129 (M^+-16)，107(M^+-38)	40.93	22.5	7.28
对苯二酚	9.4	110(M^+)，91 (M^+-19)，84(M^+-26)	16.54	25.27	19.27
苯醌	10.5	108(M^+)，86 (M^+-22)，74(M^+-34)	12.14	14.09	18.19
反丁烯二酸	12.3	106(M^+)，92 (M^+-14)，76(M^+-28)	3.98	9.55	20.28

表 3　吡啶缺氧降解中水样的 GC-MS 分析

化合物	保留时间/min	主要离子碎片	化合物峰面积所占比例/%		
			12 h	24 h	48 h
2，3-二羟基吡啶	5.2	111(M^+)，89(M^+-22)，65(M^+-46)	30.28	12.32	7.54
甲酰氨酸	7.6	105(M^+)，79 (M^+-26)，64(M^+-41)	19.91	41.06	24.74
DL-苹果酸	10.1	114(M^+)，82(M^+-32)	10.85	20.39	30.28

表 4　邻苯二酚缺氧降解中水样的 GC-MS 分析

化合物	保留时间/min	主要离子碎片	化合物峰面积所占比例/%		
			12 h	24 h	48 h
2，4-环已二烯酮	6.9	80(M^+)，62(M^+-18)，48(M^+-32)	39.47	20.13	9.24
吡喃	8.1	82(M^+)，50 (M^+-32)	10.21	34.96	13.63
丁醇	9.4	74(M^+)，58(M^+-16)，44(M^+-30)	9.64	19.31	41.72

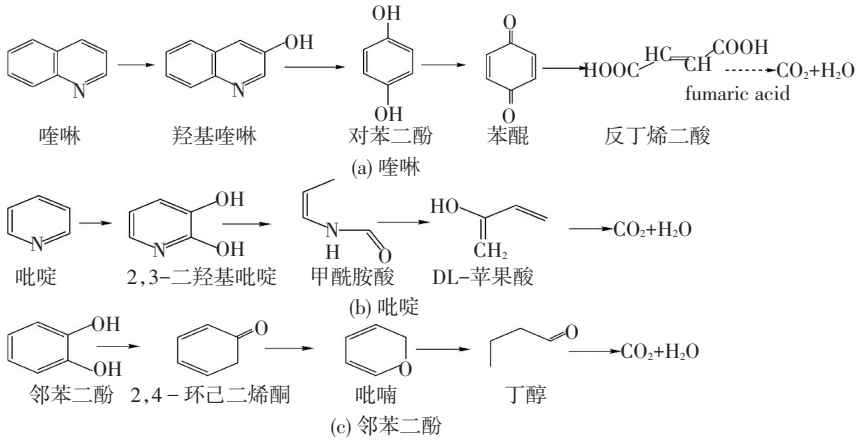


图 5 典型污染物缺氧降解可能代谢途径

2.5 难降解有机物缺氧生物降解 QSBR 研究

生物降解是有机污染物从环境中去除的主要途径,通过建立污染物定量结构-生物降解性关系(QSBR)模型,可根据化合物的结构推测其生物降解性能.对于溶于水的有机物,涉及到其在微生物表面的吸附、通过细胞膜磷脂双分子层、与酶反应中心结合及其分子结构改变等过程.对于微溶于水的有机物,还涉及到有机物溶解、水相扩散等过程.因此,从物质本身结构出发,影响生物降解性的因素有溶解性、分子大小、疏水性能、电荷分布、空间排列等参数.其中最重要的影响因素是物质的电荷特性及空间结构.电性量子化学参数可以从微观角度更深刻、细致地揭示分子中的电性作用,目前已成为物质电性参数的优先选择.根据分子轨道理论可知,前线最高占据轨道能 E_{HOMO} 和最低空轨道能 E_{LUMO} 用来衡量分子给予电子和接受电子的能力[30].在有机物缺氧生物降解中,受试有机物要给出电子于硝酸盐,可以选用 E_{HOMO} 来表达其给出电子的能力.分子连接性指数 ${}^1X^v$ 是一种拓扑学参数,可以将分子中原子数目的加和性和构成性的结构信息译制出来,较好地反映污染物分子的空间结构特性,广泛用于物质反应活性的研究[31].3 种污染物的分子连接性指数 ${}^1X^v$、前线最高占据轨道能 E_{HOMO} 和缺氧降解速率常数 K_s 见表 5.

表 5 3 种污染物的 ${}^1X^v$、E_{HOMO} 和 K_s

物质	${}^1X^v$	E_{HOMO}/ eV	K_s/(L·h^{-1}·kg^{-1})
喹啉	3.26	-9.93	6.92
吡啶	1.85	-6.02	20.3
邻苯二酚	2.42	-8.15	11.5

对表 5 中数据进行多元线性回归,得

$$K_s = -2.18\ {}^1X^v + 5.06\ E_{HOMO} + 56.85. \quad (5)$$

其相关系数 $R^2 = 0.979$,表明式(5)可较好地反映 ${}^1X^v$、E_{HOMO} 和 K_s 之间的关系.同时也说明 ${}^1X^v$、E_{HOMO} 是与生物降解速率常数 K_s 密切相关的自变量.

何菲等[32]研究了 5 种酚类化合物好氧生物降解的 QSBR 模型,认为 E_{HOMO} 是决定酚类化合物生物降解性的主要因素.李咏梅等[19]对焦化废水中 4 种杂环化合物的缺氧降解机理研究时发现,缺氧条件下反硝化速率常数 K_s 与分子连接性指数 ${}^1X^v$ 关系密切,并建立了污染物降解性 K_s 与 ${}^1X^v$ 之间的 QSBR 模型.戴树桂等[33]以 ${}^1X^v$ 和 E_{HOMO} 作为结构参数和电性参数,采用逐步回归的方法建立了 9 种酚类和含氮杂环类污染物的 QSBR 模型并进行了检验,结果表明模型预测结果与实验结果能较好地吻合.从回归方程式(5)可以看出,有机物的空间参数 ${}^1X^v$ 和电性参数 E_{HOMO} 为影响 3 种污染物缺氧生物降解性能的重要参数.其中 ${}^1X^v$ 反映了分子中原子间的相互连接情况、分支分布,以及分子的形状和体积.${}^1X^v$ 越小,分子体积越小,愈容易透过细胞膜进入微生物中与细胞酶发生氧化作用,其生物降解性愈好.江敏[34]研究了吡啶、喹啉、吲哚和临甲酚的缺氧生物降解性,${}^1X^v$ 越大,降解速率常数越小,辛醇/水分配系数越大,降解速率常数越小.另外,污染物酶的催化转化是通过与酶的活性点形成氢键或共价键而进行的,污染物的缺氧生物降解属亲电反应,受污染物化学结构及分子电性的影响.E_{HOMO} 与分子电离势相关,可以作为分子给出电子能力的量度,其值为负值,值越大,表明该分子轨道中的电子越不稳定,给电子的能力越大.回归方程式中,E_{HOMO} 与生物降解性能之间存在着正向相关性,即随着分子最高占据轨道能量水平的升高,化合物给出电子的能力越强,生物降解性能越强,越容易发生生物代谢.反之,生物降解性能越差[30].

3 结 论

1)喹啉、吡啶、邻苯二酚 3 种煤制气废水典型有机污染物均可在缺氧条件下被反硝化菌利用而降解,其缺氧生物降解速率常数大小顺序为:吡啶>邻苯二酚>喹啉.

2)适当比例下,简单基质葡萄糖的共存可以提高难降解污染物缺氧降解性能.过高比例的生长基质或目标污染物均会影响共代谢的效果.

3)共代谢作用对自身生物降解性差的污染物

降解性能的提高更为显著.

4)典型污染物缺氧代谢中间产物的 UV-Vis 和 GC/MS 分析结果表明，喹啉和吡啶的降解均始于分子羟基化反应，随后进一步氧化开环裂解.

5)3 种典型污染物的缺氧生物降解速率常数 K_s 与分子连接性指数 $^1X^v$ 和前线最高占据轨道能 E_{HOMO} 有很好的相关性，其多元回归方程为 $K_s = -2.18\ ^1X^v + 5.06\ E_{HOMO} + 56.85$.

参考文献

[1] 盖恒军，江燕斌，钱宇. 煤气化废水处理过程瓶颈及改进措施分析[J]. 化学工程，2007，35(8)：57-60.

[2] 管凤伟，高戈，赵庆良. A/O 生物膜工艺处理煤气废水的试验研究[J]. 中国给水排水，2009，13：74-76.

[3] LI H Q，HAN H J，DU M A. Inhibition and recovery of nitrification in treating real coal gasification wastewater with moving bed biofilm reactor[J]. Journal of Environmental Science，2011，23(4)：568-574.

[4] LI H Q，HAN H J，DU M A. Effect of nitrate concentration on performance of pre-denitrification moving bed biofilm reactor system in treating coal gasification wastewater[J]. Desalination and Water Treatment，2013，51(31/32/33)：5996-6002.

[5] 廖丽莎. 异喹啉和 2-甲基喹啉生物降解性能研究[D]. 上海：同济大学，2006.

[6] KAISER J P，BOLLAG J M. Metabolism of pyridine and 3-hydroxypyridine under aembic denitrifying and sulfate-reducing conditions[J]. Experientia，1991，47(3)：292-296.

[7] RONEN Z，BOLLAG J M. Pyridine metabolism by a denitrifying bacterium [J]. Canadian Journal of Microbiology，1991，37(10)：725-729.

[8] JIA S Y，HAN H J，HOU B L，et al. Treatment of coal gasification wastewater by membrane bioreactor hybrid powdered activated carbon (MBR-PAC) system [J]. Chemosphere，2014，117(16)：753-759.

[9] ZHUANG H F，HAN H J，JIA S Y，et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)-biological aerated filter (BAF) system[J]. Bioresource Technology，2014，157(9)：223-230.

[10] XU P，MA W C，HAN H J，et al. Characterization of naphthalene degradation by *Streptomyces* sp. QWE - 5 isolated from active sludge [J]. Water Science and Technology，2014，70(6)：1129-1134.

[11] UCUN H，YILDIZ E，NUHOGLU A. Phenol biodegradation in a batch jet loop bioreactor (JLB)：kinetics study and pH variation[J]. Bioresource Technology，2010，101(9)：2965-2971.

[12] ANDREOZZI R，CESARO R，MAROTTA R，et al. Evaluation of biodegradation kinetic constants for aromatic compounds by means of aerobic batch experiments[J]. Chemosphere，2006，62(9)：1431-1436.

[13] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版.北京：中国环境科学出版社，2002.

[14] FERREIRA M. Polycyclic aromatic hydrocarbons：a QSPR study[J]. Chemosphere，2001，44(5)：125-146.

[15] BAI Y H，SUN Q H，ZHAO C，et al. Microbial degradation and metabolic pathway of pyridine by a *Paracoccus* sp strain BW001[J]. Biodegradation，2008，19(3)：915-926.

[16] LI Y M，GU G W，ZHAO J F. Anoxic degradation of nitrogenous heterocyclic compounds by acclimated activated sludge[J]. Process Biochemistry，2001，31(7)：81-86.

[17] SCHUKLA O P. Microbiological degradation of quinoline by Pseudomonas stutzeri：the coumarin pathway of quinoline catabolism[J]. Microbios，1989，59(11)：47-63.

[18] FETZNER S. Bacterial degradation of pyridine，indole，quinoline and their derivatives under different redox conditions [J]. Apply Microbiology Biotechnology，1998，49(7)：237-250.

[19] 李咏梅，顾国维，赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理[J]. 同济大学学报，2001，29 (6)：720-723.

[20] 申海虹. 含氮杂环化合物的缺氧生物降解研究[D]. 上海：同济大学，2002.

[21] 牛苏莲，李咏梅，周琪. 含氮杂环化合物吡啶缺氧降解过程中硝酸还原酶活性研究[J]. 上海环境科学，2003，22 (12)：898-902.

[22] PADOLEY K V，MUDLIAR S N，PANDEY R A. Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options-an overview [J]. Bioresource Technology，2008，99(10)：4029-4043.

[23] BORGHEI S M，HOSSEINI S H. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor[J]. Process Biochemistry，2004，39 (10)：1177-1181.

[24] 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[J]. 中国环境科学，2007，17(3)：199-202.

[25] 李剑，谢春娟. 废水中苯胺的好氧共代谢降解实验研究[J]. 环境工程学报，2007，1(6)：51-55.

[26] 孙雪景，王静，焦岩，等. 微生物共代谢作用的研究与应用[J]. 农业与技术，2010，30(4)：57-60.

[27] 姚君. 共代谢对难降解有机物生物降解性能的影响[D]. 郑州：郑州大学，2006.

[28] TOBAJAS M，MONSALVO V M，MOHEDANO A F，et al. Enhancement of cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol induced with phenol and glucose as carbon sources by *Comamonas testosteroni* [J]. Journal of Environment Manage，2012，95(9)：116-121.

[29] ZIAGOVA M，KYRIAKOU G，LIAKOPOULOU M. Co-metabolism of 2，4-dichlorophenol and 4-Cl-m-cresol in the presence of glucose as an easily assimilated carbon source by *Staphylococcus xylosus*[J]. Journal of Hazard Mater，2013，163(12)：383-390.

[30] YANG H W，JIANG Z P，SHI S Q. Aromatic compounds biodegradation under anaerobic conditions and their QSBR models[J]. Science of the Total Environment，2006，358 (1/2/3)：265-276.

[31] DEVILLERS J，PANDARD P，RICHARD B. External validation of regulatory QSBR models for predicting the biodegradability of xenobiotics[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society，2013，246(9)：76-92.

[32] 何菲，袁星，程香菊，等. 酚类化合物好氧生物降解的 QSBR 研究[J]. 中国环境科学，2001，21(2)：152-155.

[33] 戴树桂，宋文华，庄源益，等. 生物降解途径的理论预测与 QSBR 研究[J]. 环境化学，1997，16(5)：405-412.

[34] 江敏. 含氮杂环化合物及其缺氧降解过程的毒性研究[D]. 上海：同济大学，2008.

(编辑　刘　彤)