

环保与安全

含氟有机废水的生物技术处理

周钰明 徐飞高 吴 敏

(东南大学化学化工系, 江苏 南京 210096)

摘要:综述了生物技术处理含氟有机废水的研究进展,涉及微生物源、降解机理和降解途径(好氧、厌氧)、微生物反应器。指出要使微生物技术处理含氟有机废水走向工业应用规模必须解决的一些理论和实际问题,主要包括筛选出一些高效杂交体和诱变菌株,采取固定化技术和开发适合于微生物生长、处理的高效生物反应器,进一步探索微生物处理的机理和动力学。

关键词:含氟有机化合物;脱氟;废水处理;生物技术

中图分类号: X172

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)06-0048-03

Treatment of organofluorine-containing wastewater by biological technology

ZHOU Yu-ming, XU Fei-gao, WU Min

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The treatment of organofluorine-included wastewater by the biotreatment technology including microbial origins, degradation mechanism and pathway (under both aerobic and anaerobic conditions), microbial reactor is reviewed. The biotreatment technology for organofluorine-included wastewater treatment up to an industrial scale must solve some theoretical and practical problems. These problems include: screening hybrids and mutants of high performance, using immobilized technology and developing bioreactors of high performance fitting for growth and treatment of microorganism, studying biotreatment reaction mechanisms and kinetics.

Key words: organofluorine compounds; defluorinate; wastewater treatment; biological technology

对高浓度含氟有机废水的处理,一般是先采用化学处理、焚烧处理等方法^[1],待其浓度降低后再进行后续处理,但这些方法不能从根本上解决问题,而且处理成本较高。目前,应用生物技术来治理有毒难降解有机废水所具有的潜在优势得到了广泛认可,它不仅经济、安全,而且所能处理的污染物阈值低、残留少,其应用前景看好。笔者就微生物源、降解机理、降解途径和微生物反应器等几个方面,对含氟有机化合物的生物技术处理进行综述,并对该技术存在的问题及应用前景作评述。

1 微生物源

由于氟化物的高稳定性,自然界的微生物一般不具有降解含氟有机化合物的能力,因此,首先要选择合适的、对含氟有机化合物具有高效降解作用的

微生物作为微生物种源,只有经驯化筛选后的微生物才能够对其降解。各类含氟有机化合物的降解情况如表 1 所示。

表 1 各类含氟有机化合物降解菌情况

基质	微生物或酶	研究者
单氟苯酚	<i>Rhodococcus opacus</i> 1cp	Z. I. Finkelstein 等 ^[2]
2-氟苯酚	fungus <i>Exophiala . jeanselmei</i>	M. G. Boersma 等 ^[3]
氟化腐植酸	fungi	U. Wunderwald 等 ^[4]
2-氟苯甲酸	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	C. Vargas 等 ^[5]
二氯二氟甲烷	Dioxygebase	L. P. Wackeet 等 ^[6]
4-氟苯甲酸	<i>Aureobacterium</i> sp	R. H. Oltmanns 等 ^[7]
氟化喹啉酮	<i>Brown rot fungus</i>	H. G. Wetzstein 等 ^[8]
一氟三氯甲烷	<i>Methanosarcina barkeri</i>	U. E. Krone 等 ^[9]
单氟乙酸钠	<i>Bacillus</i> 、 <i>Pseudomonas</i> 、 <i>Streptomyces</i> 、 <i>Aspergillus</i> 、 <i>Penicillium</i>	L. E. Twigg 等 ^[10]
氟乙酸盐	<i>Pseudomonas</i> sp、 <i>Fusarium solani</i>	D. O' Hagan 等 ^[11]

收稿日期: 2003-02-13; 修回日期: 2003-04-15

基金项目: 江苏省环保厅(20010403)、江苏省科技厅(BS2000011)和江苏省环境工程重点实验室开放基金(KF-2003-05)资助课题

作者简介: 周钰明(1964-),男,博士,教授,主要从事含氟材料研究,025-3791274, ymzhou@jlonline.com。

由表1可知,假单胞菌属、杜鹃花球菌属、甲烷八叠球菌属、芽孢杆菌属等的某些菌种在特定条件下可以降解含氟有机化合物。

2 降解机理和降解途径

含氟有机化合物的降解取决于含氟有机化合物的结构,如三氟、二氟和单氟乙酸的还原脱卤,单氟化合物的水解脱卤,C—F键很难被直接攻击而断裂^[7,12],攻击与氟邻近的官能团可能是亲核氧化,或者还原,从而引起脱羧,去磺化,去氨基和氟的消除^[13]。因此,还原脱卤似乎要非常严格的还原条件,至今仅在产生甲烷的条件下才能被还原。

2.1 好氧生物降解

微生物在降解有机氟化合物时,可以利用环境中的氧或人工氧进行好氧降解。氧作为最终电子受体,一方面可以接受被氧化的底物在氧化过程中所释放的电子,另一方面可以像被氧化的底物一样参与生物化学反应,最终被化合到反应生成物中,但只有激活态的氧才能参与反应,因此,氧需要在加氧酶的激活下,成为激活态氧。研究发现,各种生物所持有的加氧酶有100多种,如单加氧酶、双加氧酶。

含氟芳香族化合物生物降解的关键是脱氟。在好氧条件下进行水解或氧化分解是脱氟的途径之一,开环以后所形成的非芳香族化合物的氟主要是通过水解的途径脱氟。含氟芳香族化合物的C—F键非常稳定,很难发生亲核取代,因此,C—F键的激活需要很高的活化能以及很强的亲核催化剂,一般微生物很难直接破坏C—F键,氧、pH值、水和一些微生物的体外酶的协同作用可以使特定条件下的C—F键变得不稳定或者出现断键。如:含氟苯甲酸衍生物的降解是通过在邻位或者对位引入2个羟基^[7],产生的二醇氧化裂开生成顺,顺己二烯二酸或者顺,顺己二烯二酸盐半醛衍生物作为中间体。如4-氟苯甲酸在细菌作用下降解,在1,2双加氧酶攻击下,脱羧产生4-氟苯二酚^[14]。

U. W. Wunderwald等^[15]以苯酚作为惟一的碳源和能源,研究了二氟苯酚在青霉菌作用下的水解脱氟,发现2,3-二氟苯酚、2,4-二氟苯酚、2,5-二氟苯酚和3,4-二氟苯酚能很快被转变,6h内青霉菌能把起始浓度为0.05 mmol/L的二氟苯酚完全转变,最终二氟苯酚有50%~70%脱氟。而R. H. Oltmanns等^[7]发现4-氟苯甲酸在生金丝菌RHO25作用下也能直接脱氟。同时假单胞菌代谢氟代苯甲酸的机理^[16]表明:微生物是通过非选择性的苯甲酸

-1,2-双加氧酶催化2-氟-1,2-二氢-1,2-二羟基苯甲酸反应,在该反应中,85%以上的2-氟苯甲酸自发脱氟生成邻苯二酚,并通过3-氧己二酸途径进一步降解。因此,这种消除氟的途径可能是加氧酶脱氟催化,并将氧引入苯甲酸。

有关氟代脂肪烃的降解,研究者发现菌种*Pseudomonas sp.*、*Fusarium solani*及*Moraxella sp.*能脱氟降解氟乙酸盐,其中*Moraxella sp.*脱氟降解效果最好。在酶的活性部位,天冬氨酸-105羧酸盐部位充当亲核菌种攻击氟乙酸盐,取代氟并产生固定酶酯中间体。后组氨酸-272充当底物,从水分子中脱去质子,产生氢氧根离子,断开酯中间体,释放出乙醇酸盐,如图1所示。

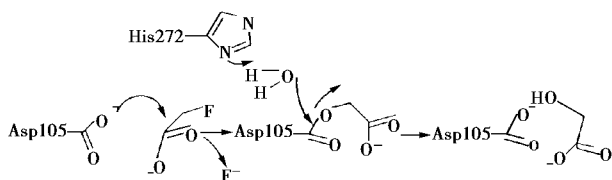


图1 氟乙酸盐在微生物*Moraxella sp.*作用下可能的降解途径^[11]

L. E. Twigg等^[10]研究单氟己酸钠(1080)发现,13种细菌和11种霉菌能从1080中脱氟,其中霉菌*Fusarium oxysporum*的脱氟能力最大,12天脱氟率达到45%。加入土壤中的1080在pH值为5.6的降解率大于在pH值为6.8的降解率,显示了霉菌在脱氟中扮演了重要的角色。

2.2 厌氧生物降解

厌氧生物处理技术已问世100多年,近30年有了较快的发展,有机废水的厌氧处理技术是环境工程与能源工程的一项重要技术。还原脱卤是卤代有机化合物厌氧降解的最重要步骤,另一种方式是邻位脱卤。目前,卤素化合物的厌氧脱卤主要集中在含氯芳香族化合物,这些化合物能在不同还原条件下被降解^[17-22],在脱硝条件下,3-氯苯甲酸和4-氯苯甲酸能被降解,然而3-氯苯甲酸在铁还原和产甲烷条件下也能被降解^[18-19]。在厌氧环境下,单氟芳香族化合物在脱硝条件下也能被降解^[23,26-27],但含氟芳香族化合物对生物降解有强烈的抑制作用^[20,22-25]。

Vargas等^[5]研究发现,在脱硝条件下,2-氟苯甲酸和4-氟苯甲酸各自在84天和24天能降解,而3-氟苯甲酸未被降解。在硫酸还原、铁还原、产甲烷条件下,3种氟苯甲酸异构体不能被降解。研究还发

现,能降解 2-氟苯甲酸的培养菌并不能降解 4-氟苯甲酸,而降解 4-氟苯甲酸的培养菌能降解 2-氟苯甲酸,显示出 2 种氟苯甲酸培养菌是不同的。

P. T. Visscher 等^[12]也报道了单氟乙酸盐在产甲烷条件下还原脱氟,三氟乙酸在产甲烷和硫酸还原条件下脱氟成为二氟乙酸、单氟乙酸和乙酸,这些产物断键产生甲烷,但这些实验结果不能重复,因此普遍认为三氟乙酸难于生物降解。部分含氟有机物的降解机理如表 2 所示。

表 2 含氟有机物生物转变可能的降解机理

降解机理	反应式	脱氟环境或培养菌
直接还原脱氟	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CHF}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{F}^-$	厌氧沉积物
还原,但不脱氟	$\text{CFCl}_3 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CFHCl}_2 + \text{Cl}^-$	硫酸还原
间接氧化脱氟	$\text{CCl}_2\text{CF}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 8\text{H}^+ + 2\text{F}^- + 2\text{Cl}^-$	加双氧酶
亲核直接水解脱氟	$\text{CFH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{F}^- + \text{H}^+$	假单胞杆菌
	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H} + \text{F}^- + \text{H}^+$	生金丝菌 (有氧)
亲核脱羧非直接脱氟、水解	$\text{CFH}_2\text{COCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{F}^- + \text{H}^+ + \text{CO}_2$	丙酮酸盐脱氢酶

3 微生物反应器

在生物膜反应器中采用厌氧和好氧联合处理技术可以完全去除氟氯烃。氟氯烃在以乙酸盐为初级产物的厌氧生物膜反应器中被还原转化,而该厌氧生物膜反应器出水通过好氧生物膜反应器,最后的出水表明:存在于厌氧反应器中的转变产物被有效去除了。¹⁴C 标记表明,经过上述 2 个阶段处理后,转变成非挥发性中间产物和 CO_2 的量是 83%^[28]。由此可见,含氟有机化合物的生物降解可以采用生物膜反应器。

为了确保微生物反应器处于良好的微环境中,膜内各种微生物的存在可为降解有机化合物提供更好的生物体和微环境,而且反应器中的微生物具有保护敏感细胞的能力,这些都有利于含氟有机物的降解。反应器中,可以通过载体附着微生物,使细胞浓度提高来增大有毒物质的降解率,同时便于菌体与废水的分离。

4 展望

目前生物技术处理含氟有机化合物的研究尚处于实验阶段,要走向工业化还有一些理论及实际问题需要解决:①含氟有机废水是一种十分复杂的废水体系,要应用生物催化剂降解众多的含氟有机物以及提高降解效率,就必须筛选出一些高效杂交体和诱变菌株,并要研究一些可以使这些微生物群体在较短时间内获得降解该类型物质能力的方法;②微生物是游离态的,其机械强度和抗毒能力差,有必要采取固定化技术增强其稳定性和抗毒性;③开发适合于微生物生长、处理的高效生物反应器,使生物相、废水和空气充分接触,确保传质和生化反应始终处在最佳状态;④要进一步探索生物处理机理及相应的动力学,为工程设计提供相应的参数。

生物技术可以充分发挥高效生物菌种或遗传工程菌种在含氟有机物中的降解潜力,为防止其污染而引起生态问题提供了一个十分重要的手段。可以预见,随着生物技术的不断发展,工程技术的进步,新的和改良的生物处理工艺不断涌现,该技术在处理含氟有机废水方面必将迈向实用化。

参考文献

- [1] 朱顺根. [J]. 有机氟工业, 1996, (3): 7-10.
- [2] Finkelstein Z I, Baskunov B P. [J]. Appl Environ Microbi, 2000, 66 (5): 2148-2153.
- [3] Boersma M G, Tatiana Y. [J]. Appl Environ Microbi, 1998, 64 (4): 1256-1263.
- [4] Wunderwald U, Kreisel G. [J]. Appl Microbi Biotechnol, 2000, 53: 441-446.
- [5] Vargas C, Song B. [J]. Appl Microbi Biotechnol, 2000, 53: 342-347.
- [6] Wackett I. P, Sadowsky M J, Newman I. M, et al. [J]. Nature, 1994, 368: 627.
- [7] Oltmanns R H, Lingens F. [J]. Appl Environ Microbi, 1989, 55 (10): 2499-2504.
- [8] Wetzstein H G, Schmeer N. [J]. Appl Environ Microbi, 1997, 63 (11): 4272-4281.
- [9] Krone U E, Thauer R K. [J]. FEMS Microbiol Lett, 1992, 90: 201-204.
- [10] Twigg L E, Socha L V. [J]. Soil Biology Biochemistry, 2001, 33: 227-234.
- [11] O'Hagan D, Harper D B. [J]. Fluorine Chemistry, 1999, 100: 127-133.
- [12] Visscher P T, Cubertson C W, Oremland R S. [J]. Nature, 1994, 369: 729.
- [13] Key B D, Howell R D, Criddle C S. [J]. Environ. Sci Technol, 1997, 31 (9): 2445-2453.

(下转第 52 页)

格略高于国际市场价格。以大庆原油为例,2002 年全年平均价为 24.51 美元/桶(折合人民币 1 481 元/t),比同期米纳斯现货价高 0.3 美元/桶左右。

根据原国家经贸委统计,2002 年原油加工量约 2.059 亿 t,同比增长 4.0%。其中中国石化集团加工量(占全国的 53.5%)上升 410 万 t,同比增加 3.9%;中国石油集团加工量(占全国的 40.0%)上升 368 万 t,同比增加 4.4%;地方炼厂的加工量仅有少量增加。

2002 年全国原油产量 1.675 亿 t,表观消费量 2.30 亿 t。2002 年进口量变化较大,较上年同期增加 15.2%,达 6 941 万 t,其中从伊朗、沙特及阿曼进口量最大,分别为 1 063 万、1 139 万和 804 万 t,由中东地区进口的原油占 50%。

1.2 国内三大类成品油消费增幅较大,炼油毛利继续下降

2002 年汽车和民航用油增长较快,柴油消费增幅减小,其他行业消费增长相对乏力。按照原国家经贸委全行业统计数据,截至 2002 年底全国汽油、煤油、柴油三大类成品油产量共 12 560 万 t,同比增长 4.3%,净出口 256 万 t,国内表观消费量约为 12 204 万 t,同比增长 6.5%,弹性系数为 0.81,分品种情况见表 1。2002 年上半年炼油企业汽、柴油与原油价差变化较为平稳,但汽、柴油与原油价差相比上年略有下滑,说明炼油毛利继续下降。

表 1 2002 年成品油消费量

	消费量/万 t	增长量/万 t	较上年增长率/%
汽油	3719	265	7.7
煤油	851	55	6.9
柴油	7634	421	5.8

(上接第 50 页)

- [14] Ivoilov V S, Karasevich Y N, Surovtseva E G. [J]. *Microbiologiya*, 1987, 56:199 - 204.
- [15] Wunderwald U W, Hofrichter M. [J]. *Biodegradation*, 1998, 8: 379 - 385.
- [16] 王建龙,文湘华.现代环境生物技术[M].北京:清华大学出版社,2000.291 - 292.
- [17] Deweerdt K A, Mandelco L, Tanner R S, et al. [J]. *Arch Microbiol*, 1990, 154:23 - 30.
- [18] Kazumi J, Häggblom M M, Yong L Y. [J]. *Appl Microbi Biotechnol*, 1995, 43:929 - 936.
- [19] Kazumi J, Häggblom M M, Yong L Y. [J]. *Appl Environ Microbi*, 1995, 61:4069 - 4073.
- [20] Linkfield T G, Sufflita J M, Tiedje J M. [J]. *Appl Environ Microbi*,

1.3 主要石化产品产量继续增长,产品结构更趋合理

2002 年乙烯产量 542 万 t,比 2001 年增长 12.5%,大于 GDP 增长速度。以乙烯为龙头的石化产品增长情况分别为:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 树脂)五大合成树脂产量约 1 289 万 t,增长 15.8%;合成橡胶产量为 116 万 t,增长 12%;合成纤维产量为 915 万 t,增长 18%。各装置开工率基本上都在 90%以上,说明需求比较旺盛。

2002 年各企业仍很重视产品结构调整。如合成树脂专用料比例进一步提高,其中中石化集团公司聚烯烃专用料生产比例达 43.8%,比上年提高 1.8 个百分点;合成纤维的差别化率达 32.6%,比上年提高近 3 个百分点;合成橡胶新产品比例也增加不少。企业不断开发新产品与国外产品抗衡,如扬州石化公司的特种纤维、北京燕山石化公司的功能性棚膜专用料、仪征化纤公司的 FDY 吸湿排汗长丝产品等。

1.4 国民经济持续稳定增长,石化产品消费大幅增加,国产品市场占有率进一步下降

2002 年 GDP 增长速度为 8%,代表着石化行业的乙烯的当量消费增长了 11.5%,为 1 450 万 t,弹性系数为 1.6,体现出我国石化市场仍处于发展时期。2002 年国内五大合成树脂消费约 2 528 万 t,比 2001 年增长 11%;合成橡胶约 200 万 t,增长 19%;合成纤维约 1 068 万 t,增长 17%。国内需求非常旺盛,而国内产量不足,因此大量进口乙烯下游产品,如五大合成树脂进口 1 252 万 t,合成橡胶进口 92 万 t,合成纤维进口 171 万 t,致使国产乙烯市场占有率仅为 37%,比上年降低 2 个百分点。五大合成树

1989,55:2773 - 2778.

- [21] Sharak G, Enthner B R, Price W A. [J]. *Appl Environ Microbi*, 1989, 55:1466 - 1471.
- [22] Sufflita J, Horowitz A. [J]. *Science*, 1982, 218:1115 - 1116.
- [23] Londry K L, Fedorak P M. [J]. *Arch Microbiol*, 1993, 160:137 - 143.
- [24] Häggblom M M, Rivera M D, Yong L Y. [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 1996, 144:213 - 219.
- [25] Häggblom M M, Yong L Y. [J]. *Appl Environ Microbi*, 1995, 61:1546 - 1550.
- [26] Drzyzga O, Janssen S, Blotvogel K H. [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 1994, 116:215 - 220.
- [27] Schennen U, Braun K, Knackmuss H J. [J]. *Bacteriol*, 1985, 161:321 - 325.
- [28] 沈东升,徐向阳,冯孝善. [J]. *中国给水排水*, 1996, 12(3):26 - 29. ■