DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.2005.03.021
广西科学 Guangxi Sciences 2005, 12(3):236~240

难降解有机污染物生物处理技术的研究进展*

Advances in the Biodegradation Technology of Refractory Organic Pollutants

李少婷[1], 张 宏[2], 余训民[1**], 汤亚飞[1]
Li Shaoting[1], Zhang Hong[2], Yu Xunmin[1], Tang Yafei[1]

(1.武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北武汉 430073; 2.宜昌市环境科学研究所, 湖北宜昌 443000)
(1. Environmental and Civil Engineering Departments, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, 430073, China; 2. Yichang Research Institute of Environmental Science, Yichang, Hubei, 443000, China)

摘要: 从共基质条件下的微生物降解处理、厌氧-好氧发酵工艺、固定化生物催化剂技术、膜生物反应器以及基因工程技术等方面综述处理难降解有机污染物的降解原理及研究进展。认为目前对难降解有机污染物的生物处理存在的关键问题是技术不够成熟, 降解效率还不高。提出今后应该在筛选高效降解菌及基因工程菌, 探明高效降解菌株的代谢动力学和代谢机理, 创建新的技术手段和多种技术的联合使用, 将现有的技术成果转化为实用技术等方面进行深入的研究。

关键词: 有机污染物 难降解 生物处理技术
中图法分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)03-0236-05

Abstract: Reviewing the usage of the biodegradation of refractory organic pollutants, including the biodegradation activities under co-substrates conditions, the application of anaerobic-aerobic treatment process, the usage of immobilized microbial cells technology, the appliance of membrane biological reactor and the usage of genetic engineering technology, the principles and advances of these technologies were discussed. Unripe technology and low degradation efficiency is the vital problem to deal with the refractory organic pollutant recently. It shows that we should make further researches of screening high efficiency degradation bacterium and gene engineering bacterium, exploring metabolism kinetic and mechanism of high efficiency degradation bacterium, establishing new means combined with the other technology to convert the existing technology into practice.

Key words: organic pollutant, refractory, biodegradation technology

难降解有机污染物是指几乎不能被微生物降解, 或降解所需时间非常长, 已不可能被利用来控制该有机物对环境的危害的那些有机化合物, 如卤代脂肪烃、卤代酯、单环芳香化合物、酚和甲酚类、邻苯二甲酸酯、多环芳香烃、氮代化合物、多氯联苯、有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯杀虫剂和除草剂等[1,2], 它们容易在水体、土壤等自然介质中积累, 然后通过食物链进入生物体并逐渐富集, 对生物体细胞产生不可逆的改变, 诱导致癌、致畸、致突变效应, 危害人体健康。因此, 这些化合物被国内外环境保护部门列入优先控制的黑名单中, 它们对环境的污染受到世界各国的普遍关注, 控制难降解有机污染物, 是水污染防治领域中面临的重要课题。

对于含有大量有机污染物的工业废水和城市废水, 生物处理是废水处理的主体, 它具有比化学处理方法廉价等优点。本文从共基质条件下的微生物降解处理、厌氧-好氧发酵工艺、固定化生物催化剂技术、膜生物反应器以及基因工程技术等方面综述难降

收稿日期: 2005-01-05
作者简介: 李少婷(1980-), 女, 湖北武汉人, 在读硕士研究生, 主要从事工业废水处理研究。
*湖北省教育厅自然科学基金重点项目(2003A1001)和武汉工程大学专项基金资助。
**通讯联系人, E-mail: xunminyu009@sohu.com。

解有机污染物的降解原理及其研究进展，为相关研究与应用提供参考。

1 共基质条件下生物降解方法

根据微生物共代谢理论，许多单独存在时难以被微生物降解的有机物，在与易降解有机物如葡萄糖、乙醇等共存时，通过微生物的共代谢作用，难降解有机物是可以被降解的。共降解的主要特点[3]可以概括为：(1)微生物利用一种易于摄取的基质作为碳和能量的来源，用于本身的生长和维护；(2)有机污染物作为第二基质被微生物降解；(3)作为第二基质的污染物与第一基质之间存在竞争性抑制现象；(4)污染物共降解的产物不能作为营养同化为细胞物质，有些共降解中间产物对细胞是有毒性抑制作用；(5)共降解是需能反应，能量来自第一营养基质的产能代谢。在某些条件下，能量可能成为共降解过程的控制性因素。

Hendriksen 等[4]证实，常规的颗粒污泥可以使水中的五氯酚脱氯，但五氯酚的去除率仅为 30% ~ 75%，当进水中补充葡萄糖后五氯酚的去除率可提高至99%。John 等[5]用葡萄糖、甲烷、酚和甲苯富集好氧培养物，并用 16 种氯代化合物对他们进行了驯化，经驯化后的微生物用于对几种氯酚的生物转化研究，结果表明用甲苯富集的培养物能够降解五氯酚和 2，4，6-三氯酚，用酚和甲苯混合物富集的培养物能迅速降解 2，4-二氯酚。

Grave 等[6]发现，漂白厂的废水对产甲烷菌有抑制作用，但当用甲醇或乙醇作一级基质时可以提高此废水中难生化有机氯化合物的去除率。

巩宗强等报道[7]，向土壤中加入多环芳烃的代谢中间产物——水杨酸、邻苯二甲酸、琥珀酸钠等有机物，能提高微生物酶的活性，促进芘共代谢降解过程的进行，处理 25d 后芘的降解率可达 80%，其中以琥珀酸钠作为共代谢的一级基质最好。

何苗等[8]研究发现，在与苯酚共基质的条件下，吡咯、咪唑、呋喃的生物氧化率显著提高，生物降解性能较单一基质条件下，有很大的改善，共代谢在此过程中起着重要的作用。

共代谢广泛存在于共基质的降解过程中，不仅要选择合适的一级基质，而且要求一级基质与难降解物质保持合适的浓度比。此外，营养物质的加入对提高共代谢率也是很重要的[9]。共代谢作为一种代谢机制，不仅有助于我们更加准确地认识环境中存在共代谢情况下物质的生物降解，而且为我们寻求难降解有机污染物的生物降解技术提供了新的思路。

2 厌氧-好氧发酵工艺

厌氧酸化预处理可以改变难降解有机物的化学结构，使其生物降解性能提高，为后续的好氧生物降解创造良好的条件。因此，采用厌氧-好氧发酵工艺处理难降解有机污染物，一般可以收到良好的效果。

钱易等[10]研究发现：厌氧微生物具有某些脱毒和利用难降解有机污染物的性能，而且还可进行某些在好氧条件下难以发生的生物化学反应，如多氯芳烃的还原脱氯，芳香烃及杂环化合物的开环裂解等。而对于杂环化合物及多环芳烃，在好氧条件下环的裂解是其整个生化反应的限速步骤。该项研究成果无疑给杂环化合物及多环芳烃的降解提供了可能性。已有许多研究证明厌氧酸化-好氧工艺在处理含难降解有机污染物废水方面的有效性，通过利用厌氧微生物和好氧微生物之间的互补作用，达到去除难降解有机污染物的目的[11]。

北京纺织科学院研究所等单位进行了厌氧生物滤池——接触氧化法处理印染废水的研究，脱色率达 70% ~80%[10]。另外，也有采用厌氧酸化-好氧-活性炭吸附等方法处理印染废水，获得较为满意的结果。纺织工业设计院用厌氧-接触氧化-生物炭工艺处理北京第二印染厂废水，小试、中试均达到出水 COD＜150mg/L，BOD_5＜50mg/L，色度＜80 倍的指标[10]。

侯红娟等[12]选择焦化废水中比较具有代表性的 3 种难降解物质——喹啉、吲哚和吡啶，再加上焦化废水中含量最高的酚（采用苯酚），构成试验模拟废水，运用酸化（水解）、好氧两段 SBR 工艺，研究 3 种难降解物质和苯酚的去除规律，结果喹啉、吲哚、吡啶和苯酚去除率分别达到：92.8%、92.3%、89.6%和 100%，水解（酸化）6h，好氧段入流期为 4h 时处理效果最佳。

3 固定化生物催化剂技术

固定化细胞技术在难降解有机污染物治理中的应用研究也很活跃，微生物经固定化后，对有毒物质的承受能力及降解能力都有明显提高。工艺特点[13]在于：(1)使生物反应器中维持高浓度的生物量，提高污染处理负荷，减少反应器容积；(2)减少剩余污泥量；(3)选择性地固定优势菌种，提高难降解有机污染物的降解效率；(4)提高抗毒物能力。主要作用机理[14]为：(1)固定化载体对细胞起一种保护作用，固定化载体对有机污染物的扩散会产生阻碍作用，使得细胞表面的实际污染物浓度降低，毒性减少。(2)细胞经固定化后，在载体与细胞之间建立了某种物理或

化学联系，增加了细胞膜的稳定性。(3)固定化细胞所处的微环境与游离细胞不同，这种微环境的变化可能会引起细胞的形态结构、生理特性及代谢活性的改变。

固定化细胞用于含酚废水、含芳香族类化合物废水的处理中效果明显。李香兰[15]采用固定化光合细菌及间歇式反应器工艺处理焦化废水21h，水中大部分有机污染物如喹啉类、吲哚类、吡啶类、萘类等被有效降解，使焦化废水中有机污染物成分的COD从1540mg/L降至200mg/L。

孙艳[16,17]从北京焦化厂排放的含酚废水中分离纯化一种降解苯酚的细菌，经驯化其苯酚耐受力达95mg/L，大大高于活性污泥中微生物的苯酚耐受极限。与游离菌相比，固定化细胞降解苯酚的速率大大提高，且固定化细胞生物产量低。

朱柱等[18]在固定化细胞技术处理含酚废水的研究中，通过同一菌种在固定状态和游离状态降解含酚废水的实验对比，证明红砖是一种优良的载体材料，并对两种状态下的细胞降解苯酚的过程进行了动力学分析。结果表明，在两种情况下，该菌种降解苯酚的过程均符合Monad模型。

黄霞等[19]采用性质稳定、具有多孔结构的聚丙烯无纺布与PVA的复合载体包埋固定化优势菌种，进行降解含有喹啉、异喹啉和吡啶的焦化废水难降解有机污染物，经处理8h后降解率均在80%以上。

杨意东等[20]用3种结合固定化材料活性炭、软性填料、大孔树脂和两种包埋剂琼脂及海藻酸钙对筛选出的3种混合优势菌属产碱杆菌、埃希氏杆菌和假单胞菌对制药行业的高浓度有机废水阿苯哒唑、扑尔敏和布洛芬的降解性能进行了研究，结果表明3种混合优势菌属均对有机物有降解特性，特别是假单胞菌属对大多数高浓度有机化合物更具有降解性；3种优势菌对阿苯哒唑、扑尔敏和布洛芬高浓度有机废水的降解具有针对性，固定化的优势菌比游离的优势菌负荷能力更高，处理效果更好；结合固定技术操作简单，去除效率高，降解过程中新的优势菌种不断生长，老化的菌体随出水不断排出，自然形成交替过程而保持良好的去除效果；包埋固定化小球可承担较高的有机负荷，琼脂固定化小球抗磨损性能较差，处理周期短，而海藻酸钙固定化小球强于琼脂小球。

固定化技术用于难降解有机污染物治理的研究大多是针对单一物质，且在实验室规模上进行的，要实用化，还有许多问题需要解决：(1)实际废水是一个十分复杂的混合体系，用单一菌种处理，一般很难达到要求，因此，对于复杂的废水体系，是采用混合菌，还是单一高效菌分级处理，有待进一步探索。(2)包埋载体对基质(特别是氧气)和产物存在扩散阻力，因此，需要高效曝气和混合设备才能使固定化细胞处于良好的微环境中，发挥其高效作用。随着固定化技术的不断深入研究和发展，固定化技术为充分发挥高效菌种或遗传工程菌在难降解有机污染物治理中的降解潜力提供了一个十分重要的手段。

4 膜生物反应器处理技术

膜生物反应器主要由膜组件和生物反应器两部分组成[10]。大量的微生物(活性污泥)在生物反应器内与基质(废水中的可降解有机污染物等)充分接触，通过氧化分解作用进行新陈代谢以维持自身生长、繁殖，同时使有机污染物降解。膜组件通过机械筛分、截留等作用对废水和污泥混合液进行固液分离，大分子物质等被浓缩后返回生物反应器，从而能避免微生物的流失。与传统的生化水处理技术相比，膜生物反应器具有以下主要特点[21]：固液分离率高、出水水质好、处理效率高、占地空间小、运行管理简单、应用范围广。现在膜生物反应器的处理对象也由原来的城市生活污水，逐渐扩大到各种工业废水，应用前景广阔[22]。

李春杰等[23,24]对一体化膜-序批式生物反应器处理焦化废水进行了研究，考察能否通过膜分离的强化作用提高生物处理系统对焦化废水的处理效果，使出水COD达到新的排放标准($<100mg \cdot L^{-1}$)，并提高脱氮效率。研究结果表明：在水停留时间为32.7h，平均COD容积负荷为$0.45kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$的条件下，出水COD可以稳定在$100mg \cdot L^{-1}$以下(平均为$86.4mg \cdot L^{-1}$)；要使COD达到新的排放标准，进水COD容积负荷低于$0.67kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$(该负荷下出水COD在$100mg \cdot L^{-1}$上下波动，平均为$106.3mg \cdot L^{-1}$；好氧段存在明显的反硝化现象，使COD的去除得到强化；在保证系统温度、碱度、溶解氧和不受进水COD负荷冲击的情况下，出水NH_3-N可低于$1mg \cdot L^{-1}$)。

膜生物反应器工艺虽然整体上比普通活性污泥法有很大进步，但也存在一些缺点，主要有：(1)经过一段时间的运行，操作压力会越来越高，膜通透能力也会下降，堵塞不可避免。因此，膜生物反应器工艺的操作周期不会很长，必须对被堵塞的膜进行清洗，以恢复其透水能力。(2)能耗偏高。膜生物反应器工艺往往需要较高的膜面流速来减轻因浓差极化而形成的凝胶层阻力的影响，因此能耗较高。

5 基因工程技术

生物技术治理难降解有机污染物多采用纯培养的微生物菌株，高效菌种的选育工作是其核心的技术之一。但从环境中分离筛选得到的菌株，降解污染物的酶活性往往有限，同时菌种选育工作耗时费力，虽然理论上微生物能适宜降解所有有机污染物，但面对今天层出不穷的新化合物的挑战，依靠土壤微生物自身的适应能力显然是滞后的。如果能对这些菌株进行遗传改造，提高微生物酶的活性，并可大量繁殖，就可以定向获得具有特殊降解性状的高效菌株，方便有效地应用于污染处理。因此，构建基因工程菌成为现代环境生物技术的一个重要发展方向[25]。

以降解有毒有机污染物为出发点的基因工程菌构建，可以通过质粒转移、质粒突变和降解基因克隆等3种途径实现[25]。近20年来，该领域的研究有了许多进展，已应用于卤代芳烃、烷基苯乙酸等的降解[26]。

黄建华等[27]研究报道，对分理出的株甲单胞菌（*Pseudomonoas* sp.），可以利用三硝基甲苯（TNT）作为唯一氮源，但形成的代谢产物甲苯、氨基甲苯和硝基甲苯不能被进一步降解。因为该微生物不能利用甲苯为碳源生长。将具有甲苯完整降解途径的TOL质粒pWWO-Km导入该微生物，可以扩展微生物的代谢能力，构建的微生物可以利用TNT为唯一碳源和氮源生长。尽管TNT能被这种复合降解途径所代谢，但由于硝基甲苯还原形成的氨基甲苯仍然难以被降解。通过对该微生物进一步修饰，构建新的微生物消除其硝酸盐还原反应，可以使TNT完全降解。

三氯乙烯（TCE）是一类存在广泛且难以被生物降解的有机污染物，某些氧合酶可以进攻该分子，尽管氧化速率通常很低。构建的包含甲苯双氧合酶大氧合酶亚单元的杂合联苯双氧合酶体系可以氧化TCE，并且其氧化速率为天然甲苯双氧合酶的3倍[25]。

王建龙等[25]研究表明，*Pseudomonas* sp. LB400中的联苯双氧合酶能氧化较广谱的多氯联苯（PCBs）同系物，包括一些六氯代联苯，但对一些对位取代的同系物，如4,4′-,2,4,4′-,2,4,3′,4′-氯代联苯的降解很慢。*P. pseudoalcaligenes* KF707中的联苯双氧合酶对PCBs的作用范围较窄，但能降解对位取代的同系物。

6 结束语

以生化处理为主体的高浓度难降解有机废水综合处理具有应用范围广、设备简单、处理能力高、比较经济等特点[28]。目前，对难降解有机污染物的生物处理存在的关键问题是技术不成熟，降解效率不高。随着人们对难降解有机污染物生物降解机理及其有效性认识的不断深入，特别是基因工程技术的发展，再加上多学科的交叉，有可能最终解决降解效率低等问题，并使生物修复成为真正有效的实用技术。基于难降解有机污染物生物处理技术的研究现状，作者认为今后要在以下几个方面作大量的工作：（1）筛选高效降解菌及基因工程菌的培养；（2）探明高效降解菌株的代谢动力学和代谢机理，包括阐明共代谢底物的反馈机制、传递效率、O_2供应等；（3）创建新的技术手段和多种技术的联合使用，优势互补；（4）将现有的技术成果转化为实用技术，解决其中一系列工程技术问题。

参考文献：

[1] 金相灿. 有机化合物污染化学[M]. 北京：清华大学出版社，1990.

[2] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京：南京大学出版社，1993.

[3] 张锡辉，白志俳. 难降解有机物污染物共降解机理解析[J]. 上海环境科学，2000，19(7)：297.

[4] Hendiriksen H V，Ahring B K. Anaerobic dechlorination of pentachlorophenol in fixed-film and upflow 5 anaerobic sludge blanket reactors using different inocular[J]. Biodegradation，1992，3：339.

[5] John M R，Puhakka J A，Strand S E，et al. Degradation of chlorinated phenols by a toluence enriched microbial culture[J]. Water Research，1994，28(9)：1897.

[6] Grave J W，Joyce T W. A critical review of the ability of biological treatment systems to remove chlorinated organics discharged by the paper industry[J]. Water SA，1994，20：155-160.

[7] 巩宗强，李培军，王　新. 芘在土壤中的共代谢降解研究[J]. 应用生态学报，2001，12(3)：447-450.

[8] 何　苗，张晓健，瞿福平，等. 混合基质条件下难降解有机物生物降解性能[J]. 环境科学，1997，18(3)：20-22.

[9] 董纯娟，吕炳南，陈志强，等. 处理生物难降解物质的有效方式—共代谢[J]. 化工环保，2003，23(2)：85.

[10] 钱　易，汤鸿霄，文湘华，等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M]. 北京：中国环境科学出版社，2000.

[11] 王凯军. 厌氧（水解）-好氧处理工艺的理论与实践[J]. 中国环境科学，1998，18(4)：337-340.

[12] 侯红娟，周　琪，杨云龙. 焦化废水中难降解有机物处理试验研究[J]. 工业用水与废水，2002，33(4)：39.

[13] 何忠效，静国忠，许佐良，等. 现代生物技术概论[M]. 北京：北京师范大学出版社，1999.

[14] 瞿礼嘉，顾红雅，陈章良，等. 现代生物技术导论[M]. 北

京:高等教育出版社, 1999.
[15] 李香兰. 固定化光合细菌处理焦化废水中难降解有机物成分的鉴定[J]. 光谱实验室, 2003, 20(3): 427.
[16] 孙 艳. 固定化细胞性能改进的研究[J]. 环境科学研究, 1998, 11(1): 59-62.
[17] 孙 艳. 一种耐酚菌种及其固定化细胞降解含酚废水性能的比较研究[J]. 环境科学研究, 1999, 12(1): 1-9.
[18] 朱 柱, 李和平, 郑泽根. 固定化细胞技术处理含酚废水的研究[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6): 64-67.
[19] 黄 霞. 固定化优势菌种处理焦化废水中几种难降解有机物的实验研究[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 1-4.
[20] 杨意东, 赵丽君. 高浓度有机废水固定化生物处理技术的研究[J]. 给水排水, 2000, 26(1): 43-48.
[21] 魏源送, 郑 祥, 刘俊新. 国外膜生物反应器在污水处理中的研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 1(1): 1~7.
[22] 王克科, 杨昌柱. 焦化废水生物处理技术[J]. 湖北化工, 2003, 2: 1-4.
[23] 李春杰, 耿 琰, 周 琪, 等. SMSBR 去除焦化废水中有机物及氮的特性[J]. 中国给水排水, 2001, 17(5): 6-10.
[24] 李春杰, 耿 琰, 周 琪, 等. SMSBR 处理焦化废水中的短程硝化反硝化[J]. 中国给水排水, 2001, 17(11): 8-12.
[25] 王建龙, 文湘华. 现代环境生物技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
[26] 胡国臣. 氯代有机物的生物处理前景[J]. 上海环境科学, 2000, 19(4): 180-184.
[27] 黄建华, 张 焱. 难降解有机污染物生物处理研究进展[J]. 河南职业技术师范学院学报, 2003, 31(2): 66-69.
[28] Hardik P. Biomethanation of low pH petrochemical wastewater using up-flow fixed film anaerobic bioreactors[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2000, 16: 69-75.

(责任编辑: 韦廷宗 邓大玉)

浙江省血液中心再发现 4 个人类新基因

浙江省血液中心严力行教授领导的输血医学研究室自去年9月发现2个HLA新等位因基以来, 最近又发现了4个新的HLA等位基因。这4个等位基因已被世界卫生组织HLA命名委员会正式命名为HLA-A*3308, B*1586, B*4061和DRB1*1212, 相关研究论文已发表于国际权威免疫遗传学杂志《组织抗原》上。

HLA(人类血细胞组织相容性抗原)是人类最复杂的遗传多态性系统, 医学科学家们发现HLA在医学临床治疗中的作用越来越大。HLA作为人类的主要组织相容性抗原, 在器官移植, 特别是骨髓移植、造血干细胞移植中发挥着重要作用。HLA是第一个被发现与疾病有明确联系的遗传系统, 新的HLA基因的发现, 不但可以在器官、骨髓移植方面帮助患者找到更适宜的供体, 减少发生排斥反应的危险, 提高移植的成功率, 而且还将有助于阐明某些疾病的发病机制, 并在此基础上制订全新的防治措施。同时, HLA已广泛用于法医学鉴定、人类种族迁移等相关研究。

目前, 全世界已经发现的HLA等位基因有2088个, 大部分是美国人发现的, 我国近年发现的HLA等位基因有20余个。为了提高HLA分型的准确性, 避免漏检尚未发现的HLA等位基因, 发现和鉴定特定人群中的HLA等位基因, 已经成为当前国际上HLA研究领域中的一个重要的课题和科技竞争的热点。

据《科学时报》