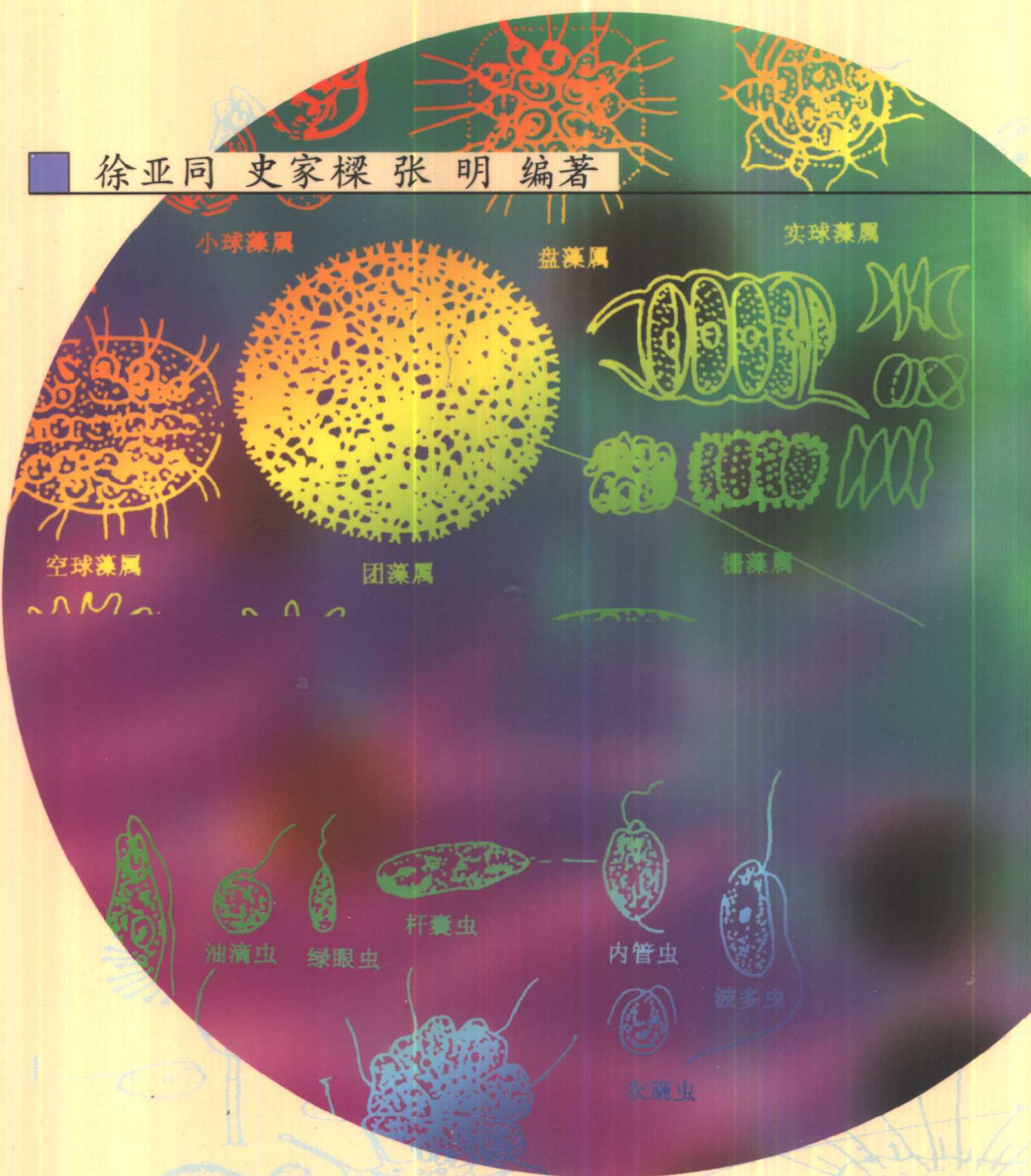


污染控制微生物工程

徐亚同 史家樑 张明 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心



污染控制微生物工程

徐亚同 史家樑 张 明 编著

化 学 工 业 出 版 社
环境科学与工程出版中心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

污染控制微生物工程/徐亚同, 史家樑, 张明编著
北京: 化学工业出版社, 2001.5
ISBN 7-5025-3118-1

I. 污… II. ①徐… ②史… ③张… III. 微生物
学-应用-环境污染-污染控制 IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 16812 号

污染控制微生物工程

徐亚同 史家樑 张明 编著

责任编辑: 夏叶清

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 394 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印数: 1—5000

ISBN 7-5025-3118-1/X·66

定价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着工农业生产的发展,人口的增长,人类生活及生产活动中产生的污水、生活垃圾及工农业废弃物等数量不断地增长,如不处理任其排放,则会污染环境,严重时即产生所谓的“环境危机”,影响到人类的健康和生存及社会的可持续发展。

微生物是自然界生态系统中的分解者,正是在微生物的作用下才能使这些人类活动中产生的污染物得以降解,并进入自然界的物质循环中去。污染控制微生物工程是人们根据自然界中微生物的这一特点和规律,运用环境工程的手段和方法来加速和强化自然界中污染物质的循环、转化和降解,充分发挥微生物降解、转化污染的巨大潜力,实现环境工程系统的高效、稳定和资源的再生利用,以消除人类活动对环境所造成污染的一门学科,它在改善人类的生存环境、消除环境污染中起到重要的作用。

本书共分五章,第一章绪论介绍污染控制微生物工程研究的对象、任务发展简史及学习方法;第二章微生物对污染物的降解和转化,扼要地介绍有机污染的生物降解性的关系及污染物生物降解的途径;第三章污染控制微生物工程中微生物的基本知识,论述了废水和有机垃圾生物处理中的主要微生物类群、影响微生物生长的主要环境条件及微生物生长曲线在污染控制工程中的应用;第四章是全书的核心,较全面系统地介绍了污水的好氧、厌氧处理和脱氮、除磷的方法、微污染源水和养殖水体的生物处理、有机垃圾、污泥、秸秆、禽畜粪便的微生物处理和资源化以及生物修复、固定化微生物技术在污染控制工程中的应用、废弃物资源化利用、绿色产品的开发等;第五章涉及污染控制工程中的微生物学方法,包括污水处理中的生物相的观察、污染物降解微生物活性的测定、高效降解微生物的分离及环境污染状况的微生物学检测方法、遗传工程技术等。

本书由徐亚同负责编写第一章、第三章、第四章的一、二、三、四、五、六、九、十一、十四、十五节及第五章的一、三、四、五、六、七、八节;史家樑负责编写第二章及第四章的七、八、十、十二、十三节及第五章的第二节;张明负责部分章节内容的补充、全部图表的制作和全书的输入编排,最后由作者共同修改后定稿。本书在编写过程中得到谢冰、路葵、吴淑杭的帮助和提供部分资料;还得到邱延梅、孟英枚、凌云、江皖霞、徐璋、孙建军、忻奕璐、陈鸣、张小莉、陈金霞、卢莉琼等同志的帮助,在此一并致谢。

污染控制微生物工程是环境微生物与环境工程及其相关学科相互渗透的一门边缘性学科,它在控制环境污染中正在发挥着巨大的作用,本书介绍这一领域的现状和发展趋势,为保护我们共同的家园——地球免受污染,使我们生活得更美好而作贡献。限于作者水平,书中错误在所难免,恳请有关专家及读者不吝指正。

编著者

2001年1月

内 容 提 要

微生物是自然界生态系统中的分解者，在环境污染物的降解、转化中起着极其重要的作用。污染控制微生物工程是环境微生物和环境工程技术相结合的一门新兴交叉学科，它力图利用环境工程的手段和方法来加速和强化微生物对污染物的降解和转化作用，同时利用并发挥微生物降解、转化污染物的巨大潜力，实现环境工程系统的高效、稳定和资源的再生利用，以达到控制和消除环境污染。全书由三部分内容组成。第一部分为污染物降解及有关微生物的基础知识，包括污染物的可生物降解性、主要降解途径及其规律；污染控制工程中的主要微生物类群及其生长规律和作用的环境条件。第二部分重点介绍水、气、固废污染控制微生物工程，包括废水的好氧及厌氧生物处理、脱氮除磷技术；微污染饮用水和水产养殖水体的生物处理；垃圾、禽畜粪便、污泥的微生物处置；微生物脱臭；绿色产品开发及废弃物的资源化利用等。第三部分介绍污染控制微生物工程中涉及的微生物学方法。

本书可用作高等院校环境科学与工程专业教材，也可供从事环境工程、生物工程及相关的科研、生产和设计院所技术人员以及有关院校的师生参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 污染控制微生物工程的由来.....	1
第二节 微生物的特点及其与污染控制工程的关系.....	2
第三节 污染控制微生物工程的进展.....	3
第四节 污染控制微生物工程的内容.....	4
第五节 污染控制微生物工程的学习方法.....	5
第二章 微生物对污染物的降解和转化	6
第一节 有机污染物的生物降解.....	6
第二节 微生物分解有机污染物的巨大潜力.....	7
第三节 有机污染物生物降解性的测定方法.....	10
第四节 污染物生物降解途径.....	12
第三章 污染控制工程中微生物学基本知识	27
第一节 废水好氧生物处理微生物.....	27
第二节 废水厌氧生物处理微生物.....	41
第三节 固体废弃物生物处理中的主要微生物.....	48
第四节 环境因子对微生物及处理效果的影响.....	55
第五节 微生物生长曲线及其在污染控制工程中的应用.....	63
第四章 微生物技术在污染控制工程中的应用	73
第一节 活性污泥法.....	73
第二节 生物膜法.....	81
第三节 厌氧生物处理.....	88
第四节 生物脱氮.....	93
第五节 生物除磷.....	101
第六节 微污染饮用源水的生物处理.....	109
第七节 水产养殖水体的生物处理.....	119
第八节 城市生活垃圾的微生物处理.....	127
第九节 污泥的微生物处理.....	134
第十节 禽畜粪便处理与资源化工程.....	142
第十一节 生物修复.....	146
第十二节 微生物脱臭.....	159
第十三节 废弃物的微生物资源化.....	165
第十四节 固定化微生物技术及其在污染控制中的应用.....	178
第十五节 绿色环保产品的开发和应用.....	182
第五章 污染控制工程微生物学方法	188
第一节 活性污泥及生物膜生物相的观察.....	188

第二节	污染物高效降解微生物的分离培养.....	194
第三节	活性污泥耗氧速率及脱氢酶活性的测定.....	211
第四节	厌氧污泥活性的测定.....	215
第五节	遗传工程技术.....	219
第六节	水质的细菌学检测.....	223
第七节	环境中毒物及致突变物的监测.....	227
第八节	废水生化处理的模型试验.....	233
参考文献		235

第一章 绪 论

第一节 污染控制微生物工程的由来

微生物个体虽小，却在自然界起着巨大的作用，因而促使人们去了解微生物在自然界所占的位置，而要了解这一点，就必须首先了解生态系统。所谓生态系统 (ecosystem) 是指生物群落与周围环境相互作用的功能系统，也就是地球表面的生物有机体和它所生活的非生物的物理、化学环境之间，以及与其他生物间都在相互作用、相互制约，并不断演变，处于一个具有一定的结构与功能的相对稳定的统一体中。所以在一定程度上，这个系统具有自我调节功能，并主要在生物的参与及作用下，完成了自然界中物质和能量的循环、迁移、转化。

生态系统中生物由下列 3 部分组成。

① 生产者 是指能利用光能及化学能等能源，将 CO_2 、无机盐和水等简单无机物制造成复杂有机物的自养生物。其中包括海水和淡水中的单细胞藻类、多细胞藻类、水生植物，陆地上的绿色植物、光合细菌和化能细菌等。

② 消费者 即指以自养生物 (生产者) 或其他生物有机体为食料的生物。生产者为消费者所食，较小的消费者又为较大的消费者所食，这样的每一步骤称为营养级。生产者位于营养级的最低层，人所占的营养级位于最高点。

③ 分解者 指具有分解动植物遗体、排泄物和大量来自人类活动产生的有机污染物能力的微生物。分解者主要是细菌、真菌等微生物，它们能把复杂的天然有机物 (动植物残体) 及大量的人工合成有机化合物分解为简单的有机物，最终分解为无机物，归还到环境中。所以分解者的功能是还原作用，故又称为还原者。分解者在地球的物质循环和能量流动中具有重要意义，所有生物的残体都要通过分解者的分解作用，最终形成无机物回归大地，再供绿色植物光合作用之用；进入环境的各类污染物也主要由分解者的作用使之降解转化，并使污染的环境得以净化。

随着工农业生产的发展、人口的增长，人类活动对环境的污染不断增长，尤其是现代大工业的出现，生产发展史上又经历了一次革命，人类物质生活条件大大丰富，人类活动领域空前扩展，与此同时，也带来了新的环境问题，过去长时期中农业生产排放的废料，已逐渐纳入物质生物小循环，而得以迅速净化，重复利用。如今大规模的工业生产，把大量埋于地下的矿藏开采出来投入环境，每年都推出成千上万种人工合成的化合物，工业生产和消费过程中排放的废料、农田中冲淋流失的农药等，大多是自然界的生物所不熟悉的。因此，难于为生物降解、同化或转化，并造成了所谓的环境危机，影响到人类子孙后代的健康，危及工农业生产本身的可持续发展，从而引起了人类的高度重视。科学的进步和发展为保护环境、控制并治理污染提供了技术保证。人们对污染物高效降解菌的筛选驯化、污染物降解途径的研究、基因工程菌技术的进展、污染物工业化处理中涉及的反应器、机械、电力、供气、监测和控制技术的完善、对污染物的物理、化学、生物监测技术的进步等都为环境污染控制打下了坚实的基础。人们设想模仿自然界的污染物 (包括生物自身的排泄物、遗体及其他外来污染物) 在生态系统中循环迁移转化的规律，通过工程学上的措施，为污染物的分解者——微

生物提供合适的环境条件（温度、pH 值、营养、溶解氧等），以强化微生物对环境污染物的降解和转化，达到消除环境污染的目的。污染控制微生物工程就是在这一需要下诞生并在近年来得到了迅速的发展。

第二节 微生物的特点及其与污染控制工程的关系

微生物是一类形体微小、结构简单、必须借助显微镜才能看清它们面目的生物。它既包括细菌、放线菌、立克次氏体、支原体、衣原体、蓝细菌等原核微生物，也包括酵母菌、霉菌、原生动物、微型藻类等真核微生物，还包括非细胞型的病毒和类病毒。因此，“微生物”不是分类学上的概念，而是一切微小生物的总称。

微生物具有哪些重要特点，值得我们如此重视它呢？它与污染控制微生物工程有什么关系呢？

一、种类多、分布广、代谢类型多样

目前已确定的微生物种数还只有 10 万种左右，其中细菌、放线菌约 1500 种。但近些年来由于分离培养方法的改进，微生物新种的发现正以很快的速度在增长。前苏联微生物学家伊姆舍涅茨基曾估计，“目前我们所了解的微生物总数，至多也不超过生活在自然界中的微生物总数的百分之十”。如果这一估计不错的话，将来的某一天，微生物的总数可能会超过目前动、植物种数之和。

在地球上，微生物的分布可说是无微不至，无孔不入，无远不达。微生物只怕“火”，地球上除了火山的中心区域外，从生物圈、土壤、水圈直至大气圈、岩石圈，到处都有微生物的踪迹。例如，在 20 世纪 70 年代，美国科学家发现了东太平洋深达 10000m 的海底温泉中有一个不依赖太阳能的独特生态系统。支持这一生态系统的生产者是一类硫细菌。它们以地壳中逸出的硫化氢气体为能源，以 CO_2 为碳源，在 100°C 高温、1140 个大气压和厌氧条件下进行自养生活。这类硫细菌的数量达每毫升海水 100 万~100 亿个。大量的硫细菌供养了海底特殊的蠕虫、蛤、贝和蟹等无脊椎动物。

微生物的代谢类型极其多样，“食谱”之广是任何生物都不能相比的。凡自然界存在的有机物，都能被微生物利用、分解。例如，假单胞菌属的某些种，甚至能分解 90 种以上的有机物，可利用其中的任何一种作为惟一的碳源和能源进行代谢。有些微生物还可利用有毒物质如酚、氰（腈）化物等作为营养。再如，汞是一种人所共知的环境毒物，有一类微生物能使汞甲基化，加大汞的毒性和危害；又有另一类抗汞微生物，可使甲基汞变为元素汞，从而可利用于回收汞、去除汞害。在污染物处理中，我们能很容易找到用于降解各种污染物质的微生物菌种。

二、繁殖快

在生物界中，微生物具有最高的繁殖速度。尤其是以二分裂方式繁殖的细菌，其速度更是惊人。例如，大肠杆菌和梭状芽孢杆菌在最合适的条件下，20min 可繁殖一代。如果它始终处在最适宜的条件，则一昼夜可由一个细菌产生 4.7×10^{21} 个后代，经 48h 后可产生 2.2×10^{43} 个后代。假如一个细菌重量为 10^{-12}g ，那么其总重量将达到 $2.2 \times 10^{25}\text{t}$ 。这个重量相当于 4000 个地球之重。当然，由于种种限制，这种几何级数增殖速度最多也只能维持几个小时。一般进行细菌的液体培养时，每毫升培养液内的细菌浓度通常不超过 $10^8 \sim 10^9$ 个。即使如此，微生物繁殖速度之快，也可由此而见一斑。污染控制工程中我们能很快将适合于处理各类污染物质的微生物加以繁殖（培菌），使之达到所需的数量。

三、代谢强度大

由于微生物形体微小，表面积大，有利于细胞吸收营养物质和加强新陈代谢。我们可用表面积和体积之比来表示生物的代谢活跃程度。例如：

乳酸杆菌	表面积/体积约为 120000
鸡蛋	表面积/体积约为 1.5
体重 200 磅的人	表面积/体积约为 0.3

有人计算，乳酸杆菌 1h 内生成的乳酸约为其体重的 1000~10000 倍，但一个人如要产生相当于其体重 1000 倍的代谢物则需 40 多年。利用这一特性，我们可使处理系统中污染物质迅速地降解。

四、数量多

由于微生物的营养谱极广，生长繁殖速度快，代谢强度大，因此，凡有微生物生存的地方，它们通常都拥有巨大的数量。以下一些数字可说明环境中微生物数量之多。

① 土壤是微生物的“大本营”，其中细菌数量达数亿/g，放线菌孢子达数千万/g，霉菌孢子达数百万/g，酵母菌达数十万/g。

② 全世界海洋中微生物的总重量约 280 亿吨。

③ 人体肠道内菌体总数达 100 万亿个左右。

④ 新鲜叶子表面微生物数量达 100 多万个/g。

⑤ 经人们长期使用的钞票，平均每张纸币上的细菌数可多达 900 万个，大肠杆菌检出率达 87.9%。

⑥ 人的一个喷嚏约含菌 4500~150000 个，感冒患者的一个喷嚏含细菌多达 8500 万个。

一系列的调查数据表明，我们是生活在一个被大量微生物包围着的环境中，只是因为肉眼不可见而常常“身在菌中不知菌”。

五、易变异

微生物的个体一般呈单细胞或接近于单细胞，它们通常都是单倍体，加之它们繁殖快、数量多，并与外界环境直接接触，因此，微生物具有易变异的特点，即使变异频率十分低（如 10^{-5} ~ 10^{-10} ），也可在短时间内出现大量变异的后代。当环境变化时，微生物会大批死亡，但存活下来的微生物往往会发生结构和生理特性等的变异以适应变化了的环境。

近 50 年来，由于工业化的发展出现了大量人工合成的有机化合物，如杀虫剂、除草剂、洗涤剂、增塑剂、塑料等等。这些有机物对地球来讲是新参加进来的成员。开始，微生物很难降解它们，但由于微生物具有很强的变异性，近些年来，许多难降解的化合物已陆续地找到了能分解它们的微生物种类。微生物易变异的特点固然会引起菌种的退化，会使致病菌对抗生素等药物产生抗药性而给人类带来许多不利；但人类也可利用微生物易变异的特点，在环境保护中生物处理时进行驯化。此外，选育特定的微生物，以分解难降解有机物等工作，也是这一特点的实际应用。

第三节 污染控制微生物工程的进展

3000~4000 年前我国及埃及等地的农民都已将人、畜粪尿排泄物施入耕地中作为肥料，可起到增加产量的作用，对粪尿污染物而言，它们在土壤中微生物的作用下被降解、转化成无机 N、P 等营养，然后被作物所吸收，从而得到净化。由于施用数量少、规模小，实际上与污染物在天然生态系统中的循环、迁移、转化相仿，因此不能称为污染治理的工程。至 18 世

纪,德国等地方出现了较大规模的农场,农场主将人类集居地的生活污水通过沟渠引入农田,进行污水灌溉,这实际上就是目前土地处理污水的雏形。19世纪末,人们将污水通过一个装有土壤或石块的柱,经过12个月后,发现原先存在于污水中的有机物污染得到了净化。原来在土粒或石块表面长出了生物膜,在生物膜中微生物的作用下,污水中有机物得以降解转化,并使污水变清,以后人们在此基础上又开发出了生物滤池、塔式生物滤池、生物转盘、接触氧化等多种污水处理的方法。1914年,英国率先推出活性污泥法工艺来处理城市生活污水,在此基础上又发展了渐减曝气法、吸附曝气法、多点进水法、完全混合活性污泥法、氧化沟法、SBR法、AB法等多种处理工艺。人们通过兴建大量污水处理厂,使水体污染等环境问题得到了根本的改观。目前废水生物处理已从最初的治理生活污水,拓展到用于处理各种高浓度、难降解,甚至是有毒的工业废水;从处理含C有机废水到同时能用于脱N与除P;使废水生物处理成为污染控制微生物工程中应用最广的一个领域。

废水及污泥的厌氧处理;有机生活垃圾、秸秆的堆肥等也早已应用于生产实践,但科学技术的发展及处理要求的提高又使他们有了许多新的内涵。采用新颖的三相分离器及培养颗粒污泥的上流式厌氧污泥床(UASB)工艺不仅大大提高了废水处理的负荷,而且可使传统的厌氧处理高浓度有机废水的范围扩展到常规浓度的各类废水。在采用投加各类高效降解菌及创造一个通气、搅拌、60℃高温的环境条件基础上,各种小型的“吃垃圾”(有机生活垃圾)机器应运而生,可以使发酵、堆肥的时间缩短至1~2天,垃圾减量95%以上并可杀灭病原菌达到无害化,产生的垃圾肥是家庭花卉及城市绿化的优质肥料,达到就地消化及资源化利用的目的,并由此节省了大量用于垃圾清运的费用。

近年来,由于饮用水源水的污染,影响到人民身体的健康,人们已成功地采用生物处理的方法和手段,用于处理这类微污染的源水。如我国南方某地已采用生物接触氧化技术,对 $4 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 受污染的源水作生物预处理,使水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及微量有毒有害有机污染物浓度下降到饮用水允许标准值以下。

近10年来开发并迅速推广的生物修复技术,采用人为的工程手段,如投加高效降解菌或基因工程菌,人工曝气复氧,投加生物必需的营养,添加微生物氧化有机物所需的电子受体等,使受污染的土壤或地表水、地下水就地得以净化。在上海苏州河的综合治理中,中外学者携手合作,在新泾港、上澳塘、真如港等中小河道中开展了多种方法的试验,均取得了较为满意的结果,体现了微生物在污染控制和治理中的作用。污染控制微生物工程将成为21世纪中控制环境污染、维持生态良性循环、使经济和环境保护协调发展,坚持走可持续发展道路的重要手段和致胜的法宝。

第四节 污染控制微生物工程的内容

污染控制微生物工程涉及到多个学科,它由基础研究和工程实施两部分组成。本书将阐述以下四部分内容。

(1) 微生物对污染物的降解和转化

包括微生物分解有机污染物的巨大潜力,有机污染物的生物降解性,污染物生物降解途径及污染物生物降解性测定方法等。

(2) 污染控制工程中的微生物学基本知识

包括废水好氧和厌氧生物处理的微生物、固体废弃物生物处理中的微生物,影响微生物生长的重要环境条件,微生物的生长曲线及其在污染控制工程中的应用等。

(3) 微生物技术在污染控制工程中的应用

本部分内容是污染控制微生物工程的核心,将详细介绍废水的厌氧和好氧生物处理;生物脱氮、生物除磷;微污染饮用水源水的生物处理;垃圾、秸秆、畜禽粪便的生物处理;污泥的生物处置;污染土壤及水体的生物修复等污染控制的微生物工程技术。

(4) 污染控制工程中的微生物学检测技术和研究方法

包括污染物高效降解微生物的分离与检测;活性污泥或生物膜生物相的观察及代谢活性的测定;污染环境及污染物毒性的检测;遗传工程技术和固定化技术在污染控制工程中的应用等。

污染控制微生物工程将涉及到环境科学、微生物学、环境工程等诸多学科,在有关基础理论的阐述及工程实施中还会涉及到生物化学、遗传学、环境地学、环境毒理学、环境监测与评价、生态学、水力学、气象学、土壤学等众多领域,由于本书篇幅所限,将不一一单独阐述,而是根据需要,结合以上四方面内容一并介绍。

第五节 污染控制微生物工程的学习方法

污染控制微生物工程涉及的学科广泛,相关的技术系统庞大,本书不能涵盖所有的内容,因此在学习本书时应注意以下几个方面。

① 污染控制微生物工程虽属工程类技术,但是其中的基础研究占有极为重要的位置。在污染控制中起主导作用的微生物是活的生物,污染物降解转化的程度和效果皆与微生物的种类及其活性有关,所以相关工程的设施及技术参数必须为发挥微生物最佳功能这个中心目标服务。如果仅靠成形的技术和工艺,忽视对微生物相关规律的研究,那么即使是最先进的技术和设施也难以使微生物发挥最佳的净化功能。这是污染控制微生物工程有别于机械工程、建筑工程和电子工程等其他工程的重要特征。

② 污染控制微生物工程需以扎实的基础研究为先导,全面打好有关学科的基础是必不可少的前提,尤其是生命科学的相关学科。

③ 污染控制微生物工程中除了生物技术工程外,还涉及其他大量的技术系统和工程工艺的具体内容。这就要求在学习本课程时具备必要的工程学基础,如工艺流程设计,设备安装工程制图和自控系统的应用等。

④ 污染控制微生物工程发展迅速,应注意阅读和收集国内外的最新资料,了解发展的前沿动态,开阔思路,勇于创新。

总之,污染控制微生物工程主要由基础理论与工程应用实践这两大部分组成。我们应发扬“摸着石头过河”的精神,勇于实践,勇于开拓和创新。在生产实践中,我们往往会遇到诸如处理效果不佳,微生物活性不高,在污水生物处理中常会遇到活性污泥膨胀,污泥解絮等问题,这就促使我们对这些异常现象出现的原因及污染物去除的机理等作深入的探索和研究。当我们在上述问题的理论研究方面取得突破后又可用之来指导污染控制的生产实践,开发出更适宜于微生物所需条件的新工艺和新技术,使之获得更佳的社会效益、环境效益和经济效益。使污染控制微生物工程在工程实践和基础研究之间往复循环,螺旋上升,达到一个又一个新的高度。

第二章 微生物对污染物的降解和转化

第一节 有机污染物的生物降解

一、有机污染物的降解

自然界中化学物质的降解一般可分为 3 种方式。

① 光降解 具有紫外线吸收峰的化合物,能吸收短波长的太阳光而被光分解。例如,DDT 可被光分解为 DDD 和 DDE。

② 化学降解 环境中污染物的分解除主要由于微生物的作用外,也可能因温度、氧、pH 值、金属离子等的作用而发生化学降解或转化。

③ 生物降解 动物、植物和微生物能分解各种有机物,特别是微生物能通过它的代谢活动,发生氧化还原、脱羧基、脱氨基、加水分解、脱水、酯化等种种反应。

因此,自然界化学物质的降解虽然常是上述 3 种方式交叉进行的,但其中与微生物降解作用的关系最大。

二、微生物的生物化学降解转化作用

生物降解 (biodegradation) 是指由生物对污染物进行的分解或降解,而生物中由微生物所起的降解作用最大,所以又可称为微生物降解。微生物通过它的代谢活动表现出在环境中的生物化学降解转化作用主要有以下几方面。

1. 氧化作用

(1) 醇的氧化 $\text{—CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{COOH}$

如乙醇 $\rightarrow$ 乙酸,可由 *Acetobacter aceti* (醋化醋杆菌) 进行此反应。丙二醇 $\rightarrow$ 乳酸,可由 *Arthrobacter oxydans* (氧化节杆菌) 进行这一氧化反应。

(2) 醛的氧化

如乙醛 $\rightarrow$ 乙酸,可由 *Pseudomonas aeruginosa* (铜绿假单胞菌) 进行。

(3) 甲基的氧化

如甲苯 $\rightarrow$ 安息香酸 (见于 *Pseudomonas aeruginosa*)。

(4) 氨的氧化

$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^-$, 由 *Nitrosomonas* (亚硝化单胞菌属) 等进行。

(5) 亚硝酸的氧化

$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$, 由 *Nitrobacter* (硝化杆菌属) 进行。

(6) 硫的氧化

$\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, 见于 *Thiobacillus thiooxidans* (氧化硫硫杆菌)。

(7) 铁的氧化

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 可由 *Thiobacillus ferrooxidans* (氧化亚铁硫杆菌) 进行。

2. 还原作用

(1) 乙烯基的还原 $\text{—CH=CH—} \longrightarrow \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

如延胡索酸 $\rightarrow$ 琥珀酸,可由 *Escherichia coli* (大肠杆菌) 进行。

(2) 醇的还原 $>\text{CH}-\text{OH} \longrightarrow >\text{CH}_2$

如乳酸 $\rightarrow$ 丙酸, 由 *Clostridium propionicum* (丙酸梭菌) 进行。

(3) 硝酸的还原

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$, 许多土壤微生物可进行该反应。

(4) 硫酸的还原

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$, 可由 *Desulfovibrio desulfuricans* (脱硫脱硫弧菌) 进行。

3. 脱羧作用

$-\text{CH}_2-\text{COOH} \longrightarrow -\text{CH}_3$ 如琥珀酸 $\rightarrow$ 丙酸等羧酸的脱羧。*Propionibacterium pentosaceum* (戊糖丙酸杆菌) 可进行琥珀酸的脱羧反应。

4. 脱氨基作用

$>\text{CH}-\text{NH}_2 \longrightarrow >\text{CH}_2 + \text{NH}_3$ 如丙氨酸可在 *Bacillus putrificus* (腐败芽孢杆菌) 作用下脱氨基而成丙酸。

5. 水解作用

如酯类的水解: $\text{R}-\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}'-\text{OH} + \text{R}-\text{COOH}$, 多种微生物可发生此反应。

6. 酯化作用

羧酸与醇发生酯化反应: $\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'-\text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$, 如 *Hansenula anomala* 可将乳酸转变为乳酸酯。

7. 脱水反应

$-\text{CH}_2-\text{CHOH} \longrightarrow -\text{CH}=\text{CH}- + \text{H}_2\text{O}$, 如甘油到丙烯醛, *Bacillus* (芽孢杆菌属) 可进行此反应。

8. 缩合反应

$-\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow -\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, 如乙醛可在某些酵母的作用下缩合而成 3-羟基丁酮。

9. 氨化反应

$>\text{C}=\text{O} \longrightarrow >\text{CH}-\text{NH}_2$, 如丙酮酸可在一些酵母菌的作用下发生氨化反应, 生成丙氨酸。

10. 乙酰化作用

$-\text{NH}_2 \longrightarrow -\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, 如 *Clostridium kluyveri* (克氏梭菌) 等可发生乙酰化作用。

以上各种微生物的化学作用, 都是在微生物代谢过程中表现出来的, 它们的实质都是酶反应。

第二节 微生物分解有机污染物的巨大潜力

一、极其多样的代谢类型, 使自然界存在的有机物几乎都能被微生物所分解

迄今为止已知的环境污染物达数十万种之多, 其中大量的有机物。所有的有机污染物, 可根据微生物对它们的降解性, 分成可生物降解、难生物降解和不可生物降解三大类。

由于微生物的代谢类型极其多样, 作为一个整体, 微生物分解有机物的能力是惊人的。可以说, 凡自然界存在的有机物, 几乎都能被微生物所分解。有些种, 如葱头假单胞菌 (*Pseudomonas cepacia*) 甚至能降解 90 种以上的有机物, 它能利用其中任何一种作为惟一的碳源和能源进行代谢。再如, 对生物毒性很大的甲基汞, 能被抗汞微生物如 *Pseudomonas K62* 菌株

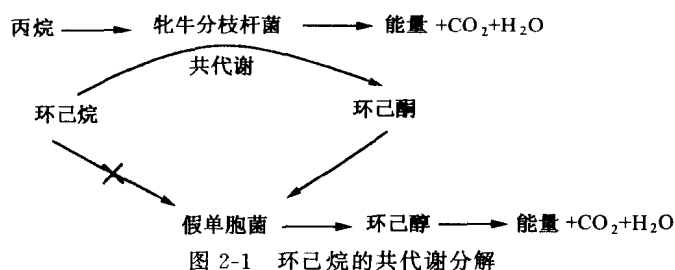
分解、转化为元素汞。有毒的氰（腈）化物、酚类化合物等也能被不少微生物作为营养物质利用、分解。

二、很强的变异性，使很多微生物获得了降解人工合成大分子有机物的能力

半个多世纪以来，人工合成的有机物大量问世，如杀虫剂、除草剂、洗涤剂、增塑剂等，它们都是地球化学物质家族中的新成员。尤其是不少合成有机物的研制开发时的目的之一，就是要求它们具有化学稳定性。因此，微生物一接触这些陌生的物质，开始时难以降解也是不足为怪的。但由于微生物具有极其多样的代谢类型和很强的变异性，近年来的研究，已发现许多微生物能降解人工合成的有机物，甚至原以为不可生物降解的合成有机物，也找到了能降解它们的微生物。研究表明，地球生态系统的分解者在环境污染的压力下，每时每刻都在发生变异。我们可从中筛选出一些污染物的高效降解菌，更可利用这一原理定向驯化、选育出污染物的高效降解菌，以使不可降解的或难降解的污染物，转变为能降解的，甚至能使它们迅速、高效地去除。

三、共代谢机制的存在，大大拓展了微生物对难降解有机污染物的作用范围

共代谢 (co-metabolism) 又称协同代谢。一些难降解的有机物，通过微生物的作用能被改变化学结构，但并不能被用作碳源和能源，它们必须从其他底物获取大部或全部的碳源和能源，这样的代谢过程谓之共代谢。也就是说，有些不能作为惟一碳源与能源被微生物降解的有机物，当提供其他有机物作为碳源或能源时，这一有机物就有可能因共代谢作用而被降解。例如，牦牛分枝杆菌 (*Mycobacterium vaccea*) 在丙烷上生长的同时，有能力共代谢环己烷，将环己烷氧化成能被假单胞菌种群利用的环己酮，而这些假单胞菌没有能力直接利用环己烷 (见图 2-1)。



微生物的共代谢作用可能存在以下几种情况：

- ① 靠降解其他有机物提供能源或碳源；
- ② 通过与其他微生物协同作用，发生共代谢，降解污染物；
- ③ 由其他物质的诱导产生相应的酶系，发生共代谢作用。

共代谢作用的存在，大大增加了一些难降解物质在环境中被生物降解的可能性。例如，有些不易降解的农药，它们并不能支持微生物的生长，但它们有可能通过几种微生物的共代谢作用而得到部分的或全部的降解。例如，通过产气气杆菌 (*Aerobacter aerogenes*) 和氢单胞菌 (*Hydrogenomonas sp.*) 的共代谢作用，可将 DDT 转变成对氯苯乙酸，后者可由其他微生物进一步分解。可见微生物的共代谢作用在自然界难降解物质的分解中具有极其重要的意义。

四、通过改变有机物的化学结构，提高生物降解性

研究表明，污染物的化学结构对其生物降解性有十分密切的联系，归结起来主要有以下几点：

1. 对于烃类化合物

一般是链烃比环烃易分解，直链烃比支链烃易分解，不饱和烃比饱和烃易分解。

2. 主要分子链上 C 被其他元素取代时，对生物氧化的阻抗就会增强

也就是说，主链上的其他原子常比碳原子的生物利用度低，其中氧的影响最显著（如醚类化合物较难生物降解），其次是 S 和 N。

3. 碳氢键

每个 C 原子上至少保持一个氢碳键的有机化合物，对生物氧化的阻抗较小；而当 C 原子上的 H 都被烷基或芳基所取代时，该碳原子被称为 4 级碳原子，会形成生物氧化的阻抗物质。

4. 官能团的性质及数量

官能团的性质及数量，对有机物的可生化性影响很大。例如，苯环上的氢被羟基或氨基取代，形成苯酚或苯胺时，它们的生物降解性将比原来的苯提高。卤代作用则使生物降解性降低，尤其是间位取代的苯环，抗生物降解更明显。

一级醇（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）、二级醇（ $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ ）易被生物降解，三级醇（ $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ ）却能抵抗生物降解。

5. 分子量大小对生物降解性的影响很大

高分子化合物，由于微生物及其酶难以扩散到化合物内部，袭击其中最敏感的反应键，因此使生物可降解性降低。

我们可利用有机物分子结构与生物降解相关性的原理，采用有效的物理、化学方法作为生物反应器前的预处理，破坏生物阻抗很强的结构部位，提高污染物的生物降解性。

也可从工业生产的源头抓起，通过改变合成有机物的分子结构，提高生物可降解性，减少对环境的污染。最典型的例子是人们在为消除表面活性剂的严重污染中所作的成功实践。

合成洗涤剂的生产开始于 1954 年，随着应用范围的扩大，不仅在日常家庭生活中，而且在许多工业生产如纤维、纺织、造纸、食品、皮革、金属洗涤等等部门也大量地使用洗涤剂。从 20 世纪 50 年代以来，全世界合成洗涤剂产量从年产 3.5 万吨增加到上千万吨，但在土壤、水体及动、植物体内，并未见到表面活性剂含量有明显增加，表明它能在环境中较快地被转化、去除，其主要原因应归功于微生物的降解作用，以及采用了适于为微生物分解的洗涤剂构型。

早期应用的表面活性剂多为支链型，即硬型的烷基苯磺酸钠，简称 ABS（见图 2-2）。它不易为微生物降解，一个月内仅能分解 20%~30%，常使河流、湖泊水面积聚大量泡沫而形成触目的污染景象。其难分解的原因主要是由于它的烷基上带有许多支链特别是在它的碳氢侧链中具有一个 4 级碳原子（即直接和 4 个碳原子相连的碳原子）。4 级碳原子的键十分稳定，对化学反应和生物反应都有很强的抵抗力。所以 ABS 生物降解速度慢，在环境中残留时间长。

后来，根据直链碳氢化合物比支链碳氢化合物易于为微生物降解的特点，改变了洗涤剂的结构，合成了不带支链或仅带一个支链的、不含有 4 级碳原子的软型烷基苯磺酸盐（LAS）（见图 2-2），使降解速率大大提高，在条件适宜的情况下，一周内可降解 90% 以上。

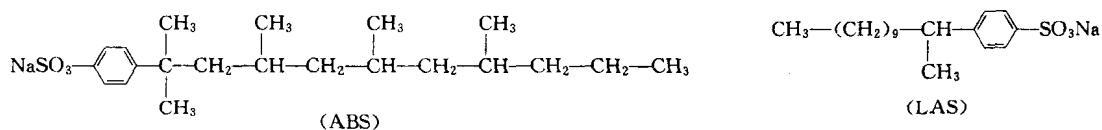


图 2-2 硬型与软型烷基苯磺酸钠（ABS 与 LAS）

第三节 有机污染物生物降解性的测定方法

一、测定生物氧化率

用活性污泥作为测定用微生物，单一的被测有机物作为底物，在瓦氏呼吸仪上检测其耗氧量，与该底物完全氧化的理论需氧量去比，即可求得被测化合物的生物氧化率。

例如，经测试得到下列有机物的生物氧化率(%)分别为：

甲苯	53	二甘醇	5
醋酸乙烯酯	34	二癸基苯二甲酸	1
苯	24	乙基-己基丙烯盐	0
乙二胺	24		

如果，除底物不同外其余测定条件完全相同，则测得的生物氧化率的大小，在一定程度上可反映这些化合物的生物降解性的差异。

二、测呼吸线

即测定基质的耗氧曲线，并把活性污泥微生物对基质的生化呼吸线与其内源呼吸线相比较而作为基质可生物降解性的评价。

当活性污泥微生物处于内源呼吸时，利用的基质是微生物自身的细胞物质，其呼吸速度是恒定的，耗氧量与时间的变化呈直线关系，这称为内呼吸线。当供给活性污泥微生物外源基质时，耗氧量随时间的变化是一条特征曲线，称为生化呼吸线。把各种有机物的生化呼吸线与内呼吸线加以比较时，可能出现如图 2-3 所示的三种情况。

① 生化呼吸线位于内呼吸线之上。说明该有机物或废水可被微生物氧化分解。两条呼吸线之间的距离越大，该有机物或废水的生物降解性越好。反之亦然，见图 2-3 (1)。

② 生化呼吸线与内呼吸线基本重合，表明该有机物不能被活性污泥微生物氧化分解，但对微生物的生命活动无抑制作用。如图 2-3 (2) 所示。

③ 生化呼吸线位于内呼吸线之下，说明该有机物对微生物产生了抑制作用，生化呼吸线越接近横坐标，则抑制作用越大，见图 2-3 (3)。

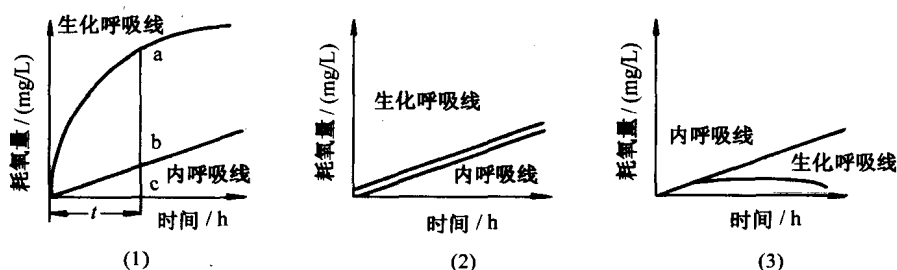


图 2-3 生物呼吸线与内呼吸线的比较

三、测定相对耗氧速率曲线

耗氧速率，就是单位生物量在单位时间内的耗氧量。生物量可用活性污泥的重量、浓度或含氮量来表示。如果测定时生物量不变，改变底物浓度，便可测得某种有机物在不同浓度下的耗氧速率，把它们与内呼吸耗氧速率去比，就得出相应浓度下的相对耗氧速率，据此可作出相对耗氧速率曲线。

以有机物或废水浓度为横坐标，以相对耗氧速率为纵坐标，所作的不同物质(或废水)的