

# 合成有机化合物的生物降解性研究

王菊思 赵丽辉 匡欣

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

## 摘 要

合成有机化合物的生物降解性研究, 为预测各类化合物在环境中的滞留与影响, 为某些化合物的生产、实用及向环境中排放提供立法的依据, 以及对开发更有效的生物处理技术均有重要意义。本文从合成有机化合物生物降解性研究的意义、研究方法、化合物化学组成和结构与生物降解性的关系等方面, 介绍了国内外研究工作的进展情况, 并对苯及烷基苯类、芳香酸及其脂类、酚类、含氮有机物和含氮芳香化合物的生物降解规律和降解途径进行了综述。

**关键词:** 合成, 有机化合物, 生物降解性。

随着化学工业的发展和化学品的广泛使用, 大量的化工合成有机化合物通过各种途径进入环境。这些化合物中有一部分是能够被水或土壤中的微生物迅速降解的。然而也有很多化合物, 由于其化学结构和特性与天然有机物不同, 目前还没有发现能够有效分解这类化合物的微生物体系, 因而使这类化合物表现出难于被微生物降解的特性。由此造成了这些化合物在环境中长期滞留, 其中, 有些毒性大, 可能有致癌、致突变、致畸变等作用, 形成了对人类健康的威胁。围绕着这一环境问题进行的各种研究工作中, 难降解有机化合物的可生物降解性研究是重要的一个方面。这一研究的目的: (1) 评价各类化合物的可生物降解性, 预测化合物在环境中的滞留情况, 为某些化合物的生产和使用以及向环境中排放的立法提供依据, 例如对美国EPA规定的114种有机优先污染物的生物降解性研究<sup>[1]</sup>就是一个例子; (2) 开发更有效的生物降解技术, 把这类化合物在环境中的滞留减到最小。

所谓难于生物降解, 是相对于易生物降解而言的, 如果一种化合物在自然环境中在任意长的时间内保持它固有的性质和状态, 则认为它是难于生物降解。在一个不太明确滞留时间的系统中, 如果一种化合物滞留可达几个月或几年之久, 也认为是难于生物降解的。对于人工生物处理系统, 例如在活性污泥或厌氧反应器中, 如果一种化合物通过一定的处理过程, 在几天之内还未能被分解或消除, 则同样被认为是难于生物降解的。

形成化合物难于生物降解的原因有内因外因两方面。内因为化合物本身的化学组成和结构, 使其具有抗降解性; 外因是指存在阻止降解的环境因素, 包括物理条件(如温度、化合物的可接近性等)、化学条件(如pH、氧化还原电位、化合物浓度, 其它化合物分子的协同或拮抗效应等)、生物条件(如适合微生物存在的条件, 适合的微生物及与遗传信息的结合, 足够的适应时间等)。从环境因素的角度看, 难降解性并不是化合

物的固有特性,而是环境状态表现的结果,改变了环境状态,本来难降解的化合物可能变得易于降解了。因此,围绕合成有机化合物的生物降解性研究主要集中在两个方面:一方面是开发能够改善化合物降解的生物技术,如选择适合的生物降解环境(需氧降解或厌氧降解),选择和驯化特异性菌种和适宜的生物酶。另一方面是研究化合物化学组成和结构与其降解难易的关系,包括分析鉴定化合物生物降解的中间产物,研究化合物降解的途径和不同类型化合物的生物降解规律。本文仅就当前国内外在后一方面的研究工作做一些简要介绍。

### 1. 化合物生物降解性的研究方法

生物降解试验是研究化合物生物降解性的基本方法。生物降解试验包括几个要素,即被试验的化合物及选定适合的浓度范围作为微生物生长代谢所需的唯一或主要碳源和能源;选择能分解化合物的微生物;创造适合微生物生长的环境和条件,包括好氧生物试验中保证有足够的氧量;厌氧生物试验中保证隔绝氧,适宜的温度条件和微生物需要的无机盐介质等。

化合物的降解性可通过测定非特性参数或特性参数的改变来表征,前者包括测量生化耗氧量(BOD)、化学耗氧量(COD)、溶解性有机碳(DOC)等,后者是测定被试验的化合物浓度的减少或降解产物的增加。为了能准确地测量生化过程中消耗的氧量,许多研究者设计了一些专用的实验装置<sup>[2-5]</sup>,或是测定反应过程体系中氧量的减少,或是测定为维持一个系统中恒定氧量所需补充的氧量。此外测定生物降解过程中生成的CO<sub>2</sub>量也是一种表征化合物可降解的方法<sup>[6,7]</sup>。这些非特性参数的测定受很多因素的影响,所得结果难于做相互比较,例如Gerike和Fisher<sup>[8]</sup>比较了八种非特性参数测定的方法,对42种化合物的测量结果表明,由于检测条件的不同,明显影响对许多化合物降解程度的判断。尽管力求将测定条件一致化(例如接种条件、菌种的驯化、营养介质等),但不同检验方法对同一化合物的降解试验结果仍有很大差异。因而这种对非特性参数测定的方法,没有哪一种单一的检验方法所得的结果可以对化合物是否降解给出肯定的判断。一般都把这种非特性参数检验作为初步实验,进一步再进行特性参数测定的检验方法。测定被试验化合物和代谢产物浓度的变化需要分离和定性、定量分析技术。常用的分析、分离技术有薄层色谱法(TLC)、气相色谱法(GC)、高压液相色谱法(HPLC)和凝胶渗透色谱法(GPC)等。结构分析的方法有紫外可见分光光度法(UV-VIS)、荧光光谱法(FS)、红外光谱法(IR)和色谱-质谱(GC/MS)等。有时也用到氢或<sup>13</sup>C核磁共振谱(NMR)。为了测定化合物降解途径和研究反应机理,还用到放射性标记化合物和用液体闪烁计数器测量追踪标记的原子或基团的归宿,这对准确判断化合物的降解途径很有意义。

生物降解试验很重要的一个因素是采用的微生物。归纳为以下几种情况:

(1) 采用自然环境中的微生物,例如取自河水、湖水、海水、沼泥和土壤等。采用这些环境样品做菌种源进行生物降解试验是为了评价有机化合物在自然环境中可否被降解。这类试验中,一般选用化合物浓度比较低,通常为5—10mg/l。

(2) 选自污水处理场的活性污泥(作为好氧实验的菌种源)、或生物池底泥、或污水场厌氧消化池的污泥(作为厌氧实验的菌种源)。这类试验是为了评价在人工生物

处理条件下有机化合物可否被降解。这类试验中选用的菌种浓度比前一种高,通常细菌浓度可达到 $10^5$ — $10^6$ 个/ml,被试验的化合物浓度也可从数mg/l至数百mg/l。

(3) 经过筛选驯化的专性菌种,这类试验是为了研究以不同化合物为基质培养驯化的细菌对特定化合物的降解作用,以及对同系物和相似化合物的降解能力,研究有机化合物的降解途径和各种特定酶在每一个环节中的作用,目前这是最为活跃的一个领域。能够降解合成的有机化合物如苯及烷基苯系物、酚及各种取代酚(氯酚、硝基酚)、硝基芳香化合物、苯胺及氯苯胺类、卤代烃、卤代苯和多氯联苯、苯甲酚及其酯类等专性菌种都已培养驯化和鉴定出来。这类研究表明,在特定条件下对微生物的培养驯化,使其发生演化变异,是可以产生出适应于降解原来被认为是难于生物降解的化合物的菌种的。从而使难生物降解的化合物成为可以降解、甚至容易降解的。这类研究为未来开发处理难降解有机化合物的新的生物技术奠定了基础。

## 2. 各类化合物的生物降解性研究

通过各种途径进入环境的有机化合物目前已有数十万种,在生物降解研究方面,较集中于芳香化合物,因为苯及其衍生物是有机化合物中被认为是稳定、难于生物降解的一类化合物,又是污染面广、毒性较大的一类化合物。本文就芳香族化合物生物降解性研究的情况分以下几类进行概述。

### 2.1 苯及烷基苯类

虽然大多数芳香族碳氢化合物在自然界并无生物合成的来源,但是由于这类化合物已经在自然界存在了相当长的时间,并且与有生命的有机生物长时间接触使之演化,因而确实已经发现有一些芳香化合物可以被微生物降解。早在本世纪初期就陆续发现和分离出一些能够降解苯、甲苯、二甲苯的微生物,二十世纪五十年代以后,苯系物生物降解性研究进入到研究降解途径和机理的阶段。

在好氧条件下,分子氧是芳香化合物代谢必要的因素,同时需要单氧化或双氧化酶的作用使苯环羟基化,并进一步使环开裂。对于苯的降解途径,一些作者认为是首先氧化生成邻-苯二酚<sup>(10)</sup>,也有的研究者认为在氧化成邻-苯二酚之前先经过苯酚阶段<sup>(11)</sup>,还有一些研究者不同意苯酚是苯代谢的中间产物的判断,而认为顺式3,5-环己二烯二酚是邻苯二酚之前的中间产物<sup>(12)</sup>。他们给出的苯的生物降解途径如图1所示:

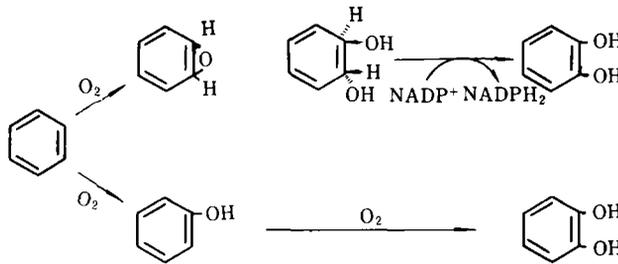


图1 苯在好氧条件下的生物降解途径

Fig.1 Pathways proposed for the bacterial oxidation of benzene

芳香环上有烷基取代的烷基苯类化合物在好氧条件下的生物降解可能有两途径：

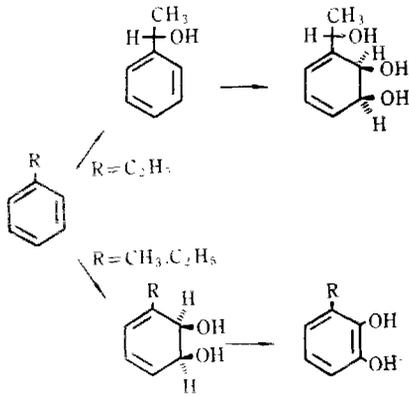


图 2 甲苯和乙基苯的生物降解

Fig.2 Biodegradation of toluene and ethylbenzene

一种是苯环氧化形成烷基-邻苯二酚，然后再环开裂；另一种是氧化发生在取代的烷基上形成芳香醇类，再进一步氧化至环开裂之前的先导物——二羟基芳香醇类化合物<sup>[13]</sup>（如图2所示）。例如 Gibson<sup>[14]</sup>发现甲苯氧化的中间产物首先是顺式2,3-二羟基-1-甲基环己二烯-4,6，进一步生成3-甲基邻苯二酚，侧链氧化的比例比较小。二甲苯的生物氧化过程也有两种情况发生，例如对二甲苯或邻二甲苯分别降解生成3,6-二甲基邻苯二酚和3,4-二甲基邻苯二酚<sup>[15]</sup>。另有一条降解途径是对二甲苯和间二甲苯分别生成对甲基苯甲醇和间甲基苯甲醇<sup>[16,17]</sup>。乙基苯的代谢物是1-苯基乙醇<sup>[18]</sup>，另有试验证明乙基苯的氧化

产物是4-羟基乙基苯<sup>[19]</sup>，或苯乙酸<sup>[20]</sup>，苯乙酸的进一步降解是很缓慢的，二乙基苯代谢物是对-乙基苯乙酸，用氘标记的化合物证明，氧化是以侧链烷基的氧化为终止的，而不是环上脱氢或羟基化<sup>[21]</sup>。综合多数研究结果，苯和烷基取代苯的生物代谢过程是以其邻苯二酚的衍生物为开环前的中间代谢物。邻苯二酚的进一步降解将在后面酚类一节进行讨论。

由于苯及低碳烷基苯在水中有较大的溶解性，汽油或有机溶剂泄漏等会造成这类化合物在水中有10—100mg/l的溶解量，这些量的化合物若为好氧条件下分解，大约需20—200mg/l的O<sub>2</sub>才能将碳氢化合物全部氧化到CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。然而一般地下水中通常只有5mg/l左右的溶解氧，因而一旦地下水被污染，要去除上述数量的碳氢化合物，至少需要大约40倍于被污染水的体积才能提供这些化合物降解所需的氧量。事实上，地下水中的氧量是不够的，因而这些化合物的生物降解过程势必处在厌氧状态下，这样芳香碳氢化合物在缺氧或厌氧条件下的生物降解也成为许多人感兴趣的研究课题。

芳香碳氢化合物在厌氧条件下的生物降解是极为缓慢的。在试验过程的苯、甲苯、乙基苯、二甲苯几种化合物中，除了甲苯以外，生物降解都需要很长的启动时间。例如，在40个星期的反应时间内，几种化合物仅能分别降解到原始浓度的28%，26%和22%，甲苯在6个星期内可降解到原始浓度的13%，120个星期中才能降解到原始浓度的1%<sup>[22]</sup>。相比于在好氧条件下的研究，苯系碳氢化合物在厌氧条件下的生物降解途径的报导目前还很少，这可能与其降解速度太慢，难于收集到足够量的代谢中间物进行分析鉴定有关。

## 2.2 芳香酸及其酯类化合物

苯二甲酸及其酯类化合物的大量生产和使用，使其成为几乎无处不在的环境污染物。虽然一些研究证明，苯甲酸酯类化合物并无致癌作用，毒性也较低，但许多研究也发现，苯二甲酸酯类和它们的代谢物对水中微生物的再生有抑制作用，因此苯二甲酸酯

类仍被列入美国EPA的优先污染物中。

苯二甲酸及其酯类在芳香化合物中是属于较容易生物降解的一类。人工培养的专业性细菌中已分离出即能降解苯二甲酸酯,又能降解邻-,间-,对-苯二甲酸的菌种<sup>[25-29]</sup>。同时,在土壤、河水以及活性污泥中都存在有分解苯二甲酸及其酯类的细菌。

邻苯二甲酸酯类的生物降解首先是在脱酯化酶作用下转化成苯二甲酸,再降解为4,5-二羟基邻苯二甲酸,图3是Eaton<sup>[27]</sup>推荐的降解途径,并得到了其他研究者的认可。4,5-二羟基邻苯二甲酸被认为是邻苯二甲酸酯降解过程中环开裂的先导中间产物。关于环裂的机理研究,Keyser<sup>[23]</sup>等给出了图4所示的降解途径。

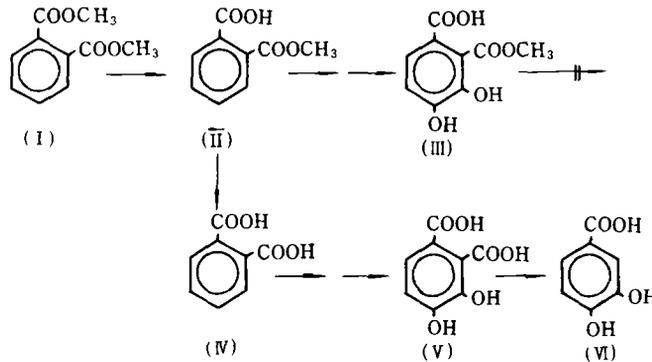


图3 邻苯二甲酸酯的好氧生物降解途径

Fig.3 Pathway of aerobic degradation of dimethyl-o-phthalate

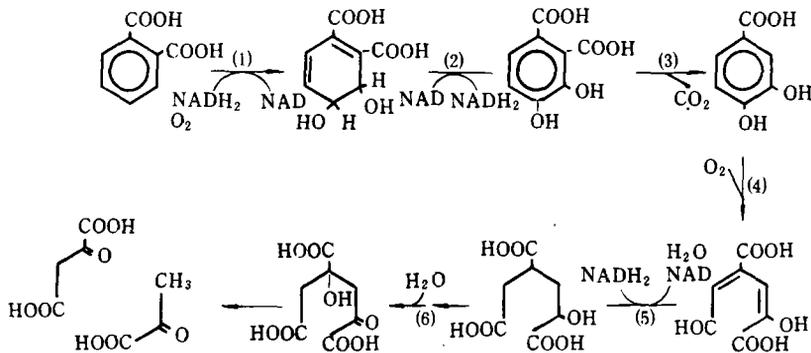


图4 邻苯二甲酸的生物降解

Fig.4 The catabolism of phthalate

苯甲酸与苯二甲酸的好氧降解途径是相似的,4,5-二羟基苯甲酸是环开裂前的中间产物,继续降解将与图4中所示的后几步相同。

苯甲酸类化合物在厌氧条件下的降解。首先是苯环被还原成环己烯,再进一步降解开环。降解的典型途径如图5所示<sup>[29]</sup>。在厌氧产甲烷条件下,中间产物己二酸可被继续分解为乙酸和其它短链脂肪酸,产甲烷菌进一步将乙酸分解为 $\text{CH}_4$ 和 $\text{O}_2$ 。苯甲酸厌氧降解也可在硝酸盐还原条件下进行,其最终产物是 $\text{CO}_2$ ,在这一反应中,硝酸盐是电子受体。

一些带有其它取代基的苯甲酸类化合物,例如羟基苯甲酸、硝基苯甲酸、氯代苯甲酸等,其生物降解过程首先是脱去硝基或氯取代基,其后的降解过程与苯甲酸相同。

### 2.3 酚类化合物

酚类是工业(如煤化工、石油化工)排放的重要污染物,而且在水中的溶解度大,因此是极被重视的一类环境污染物。但是酚类也是芳香族化合物中较为容易生物降解的一类,用生物技术处理废水中的酚类污染物已有实际应用。因此对酚类化合物的生物降解研究不是研究其可否被降解,而是着重研究适宜生物处理的浓度范围,不同取代基的多种酚类同时存在时,在生物处理过程中协同或拮抗作用,以及高浓度含酚废水对微生物的毒性和抑制作用。可见酚类的生物降解性研究已走入实用阶段。当然降解机理的研究仍然是感兴趣的内容。

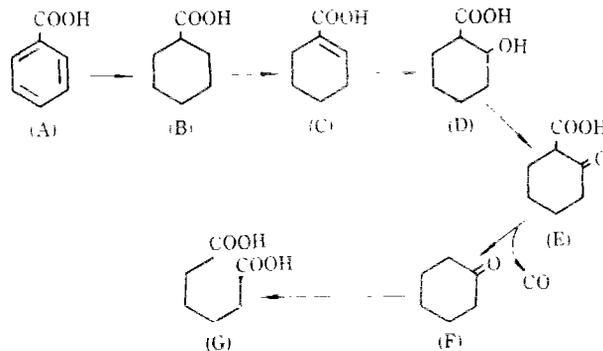


图5 苯甲酸在厌氧条件下的生物降解

Fig.5 Reductive pathway for the degradation of benzoate under anaerobic condition

苯酚和甲酚在好氧条件下的生物降解途径如图6所示<sup>[30]</sup>,邻苯二酚是环开裂前的中间产物。

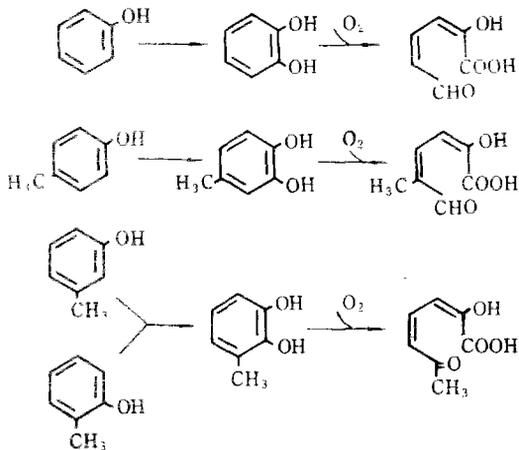


图6 苯酚和甲酚的好氧生物降解途径

Fig.6 The metabolic pathway of phenol and cresols under aerobic condition

邻苯二酚是环开裂前的中间产物。

在二元酚中,由于邻苯二酚是大多数芳香化合物生物代谢过程中的中间产物,又是环开裂前的共同性的先导中间物,因此突出了其在研究降解机理中的重要位置。相比之下,其它两种二元酚的异构体则研究较少。许多研究表明,邻苯二酚在氧作用下倾向于间位开环,Dagley和Gibson<sup>[31]</sup>推荐的降解途径是开环生成带羟基或羧基的醛,再进一步氧化失去醛基成为酮酸,进一步氧化生成乙醛和丙酮酸,最终氧化成 $\text{CO}_2$ 。图7给出了这一降解过程。

Sala-Trepat, Jose 等<sup>[40]</sup>的研究证明,存在一组使邻苯二甲酚环开裂后继续降解的微生物种群,从母体化合物羟基化得到的中间产物无论是邻苯二酚还是4-甲基邻苯二酚都同时被两种不同的酶催化降解,一种

是依赖于NAD<sup>+</sup>的脱氢酶,另一种是水解酶.从苯酚和三种甲酚异构体得到的环裂产物的代谢产物是没有区别的.说明不管从什么样母体化合物驯化得到的微生物,对邻苯二酚开环后的代谢活动都是由相同的酶来完成的.

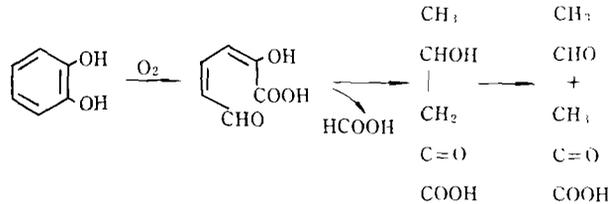


图7 邻苯二酚好氧生物降解途径

Fig.7 The pathway of aerobic metabolism of catechol

在产甲烷厌氧条件下,酚类化合物的生物降解可以最终生成CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub><sup>[32]</sup>.苯酚、甲酚、乙基酚相比较,无取代基的比有取代基的容易降解.甲酚中邻-,间-,对-,甲基取代位置不同降解难易也有差别,对位取代较容易,例如在相同的生物条件下,对甲酚可在8d之内完全消失,产沼气量可达到理论量的90%.而间甲酚的完全消失需要58d,邻甲酚在五个月内尚不能完全消失.化合物结构不同表现出可生物降解性有很大差异.

在氯取代的苯酚中,邻-,间-,对-,三种氯酚相比,邻位取代的容易降解;间位取代的在初期有一定抑制作用,经过适当时间适应后可以被降解直至完全矿化;而对-氯酚在相同条件下,不仅不被降解,反而有较强的抑制作用<sup>[33]</sup>.

在二氯酚的降解研究中发现,2,3-,2,4-,2,5-,和2,6-二氯酚较易降解,其过程是首先脱去羟基邻位的一个氯原子,分别形成了3-,4-,5-,和2-氯酚;而3,4-和3,5-二氯酚在同样的时间内基本上不降解,因而氯取代基不在邻位上.当然,这种不同取代基位置的异构体在生物降解性上表现的差异与菌种培养驯化的条件有很大关系.例如,用2-氯酚培养驯化的污泥对几种氯酚降解的易难顺序为:2-氯酚>4-氯酚>2,4-二氯酚>3-氯酚>2,5-二氯酚>2,6-二氯酚>2,3-二氯酚;而用3-氯酚做基质培养驯化的污泥,对上述各类酚降解的易难顺序为:3-氯酚>2,5-二氯酚>4-氯酚>3,4-二氯酚>2-氯酚>2,3-二氯酚>2,5-二氯酚;在4-氯酚为基质情况下驯化的活性污泥,降解情况又是另一种顺序:4-氯酚>3-氯酚>3,4-二氯酚>2-氯酚>2,4-二氯酚<sup>[34]</sup>.

对于硝基酚类化合物,目前报道的研究比较多的是在厌氧条件下的生物降解,一硝基取代的三种酚异构体中,降解易难顺序为:邻->间->对-硝基酚.例如,邻-硝基酚在几周内产气即可达到理论量的90%.对-硝基酚的代谢过程是很不同的,用<sup>14</sup>C标记化合物进行的实验表明,在8周内虽然发现母体化合物浓度降低了,然而却未发现有<sup>14</sup>CH<sub>4</sub>生成,直到10周后才观察到有<sup>14</sup>CH<sub>4</sub>出现,说明微生物对对-硝基酚的代谢中间产物要有一个相当长的适应时间才可以进一步降解.

2,4-和2,5-二硝基酚在厌氧条件下表现出严重的抑制作用.

总之,有其它取代基的酚类较苯酚难生物降解,取代基数量越多,降解难度越大.

#### 2.4含氯有机化合物

含氯有机化合物被大量地用于各种工业和农业,例如做为溶剂、润滑剂、导热和绝缘介质、农药、杀虫剂、除草剂以及塑料等。加之废物的处理如掩埋或焚烧等也使一些氯代烃在环境中有着广泛的散布。此外近年来更使人们关注的是饮用水氯化消毒中产生的一些氯代烃,其中一些化合物的致癌、致突变作用一直是人们忧虑的问题。在寻求消除这些化合物的影响的努力中,生物降解性研究是很重要的一个方面。

与碳氢化合物相比,氯原子的引入使其生物降解性大大降低。例如,短链烃是易于生物降解的,而氯代烷烃是耐生物降解的,一般需要较长的启动时间才能开始降解。三氯乙烯、1,2-二氯乙烯和反式1,2-二氯乙烯至少需16个星期的驯化才能观察到明显的降解,10个星期后,才能分别降解至原始浓度的2%和20%<sup>[35]</sup>。

在多氯取代的芳香化合物中,随着氯原子取代基数量的增加,其生物降解性降低。例如,多氯联苯中含有超过4个氯原子时几乎不能生物降解。此外还发现,两个氯取代基若处于同一个苯环上的邻位(也就是2,6-)或是两个苯环的同一位置上(也就是2,2'-)也是难于降解的。氯取代基在同一个苯环上要比在两个苯环上容易降解。

氯代有机化合物的降解过程是先脱氯,例如,发现氯乙烯是1,1-二氯乙烯、反式1,2-二氯乙烯和三氯乙烯的生物降解中间产物<sup>[35]</sup>;氯代芳烃化合物在脱氯时同时羟基化,再继续按羟基化合物的降解途径降解。如图8给出的对-氯苯甲酸的生物降解途径是这一过程的典型代表<sup>[36]</sup>。

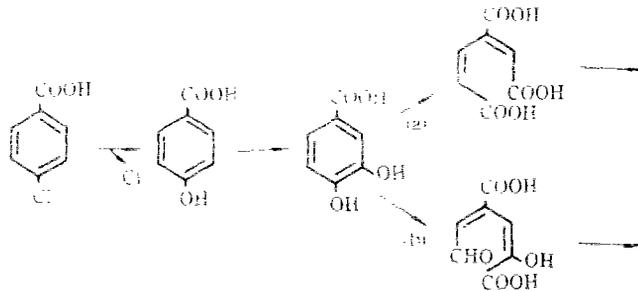


图8 对-氯苯甲酸的生物降解

Fig.8 Proposed pathway for the bacterial degradation of 1-chlorobenzoate

双苯环上含有氯取代基的化合物,降解则是首先发生在不含氯取代基的苯环上,如图9所示1-氯萘的降解途径<sup>[37]</sup>。

在对多氯联苯的生物降解研究中发现,确能培养驯化出能够降解含氯较少的多氯联苯化合物的菌种,其代谢过程是首先被氧化酶作用,再经过脱氢酶作用还原成邻二羟基化合物,再环开裂<sup>[38]</sup>,如图10所示。这种研究预示有可能通过基因工程培育出可以降解多氯联苯的微生物,这对从环境中清除PCB的污染预示着福音。

### 2.5 含氮芳香化合物

苯胺和硝基苯类化合物是染料、炸药、医药、农药、杀虫剂等重要原料,这是一类毒性大和威胁人类身体健康的化学物质。

苯胺和氯苯胺的生物降解可在好氧或厌氧条件下进行,苯胺和一氯苯胺在厌氧条件

下难于降解,可在好氧条件下被分解,其生物代谢过程是先脱掉胺基,经过邻苯二酚或氯代邻苯二酚的中间产物,再开环直到完全矿化<sup>[39]</sup>,但含氯多的二氯、三氯、四氯苯胺在好氧条件下降解困难,在厌氧条件下较为有利。其降解过程是首先脱氯,如2,3,4,5-四氯苯胺,在厌氧条件下先进行对位或邻位脱氯形成三氯苯胺,进一步脱氯生成二氯苯胺<sup>[40]</sup>,二氯苯胺在厌氧条件下先进行邻位或对位脱氯生成一氯苯胺,进一步矿化则很困难<sup>[41]</sup>。

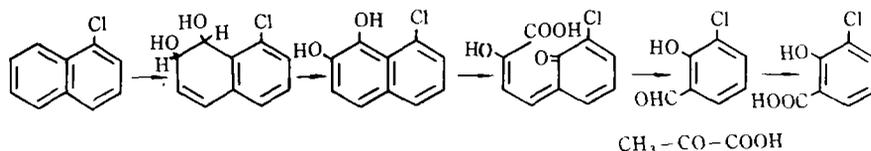


图 9 1-氯萘的生物降解

Fig.9 Proposed pathway for the bacterial degradation of 1-chloronaphthalene

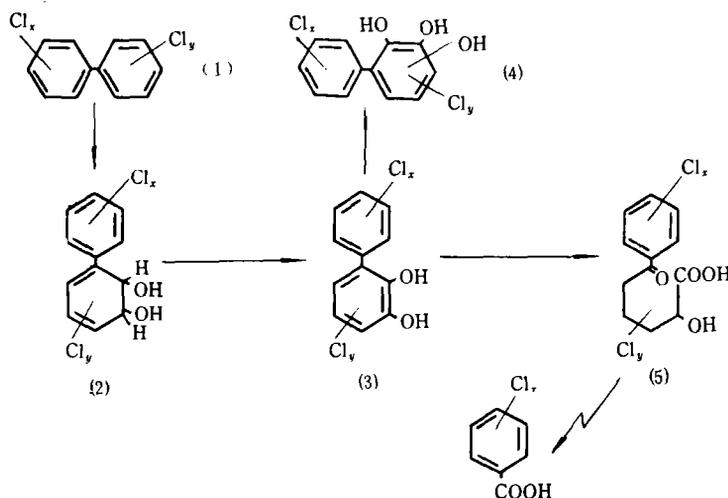


图 10 多氯联苯的好氧生物降解

Fig.10 The microbial breakdown pathways of PCBs

通常认为含硝基芳香化合物是属于难生物降解的,并且是抗菌性的,其原因是由于 $-NO_2$ 的吸电子性,使得苯环上电子云密度下降,从而使氧化酶的亲电子攻击受阻。最近的一些研究表明,硝基芳香化合物在过氧化酶或二氯化酶作用下是可以降解的,经过硝基邻苯二酚中间物,或多元酚,再开环降解至完全矿化。硝基化合物中研究较多的是2,4-二硝基甲苯<sup>[43,44]</sup>、硝基苯<sup>[39,42]</sup>、2,4,6-三硝基甲苯<sup>[45]</sup>和1,3-二硝基苯<sup>[46]</sup>。图11表明,不同菌种降解硝基的中间步骤可能不同,但至开环前的中间产物是一样的,都是3-硝基邻苯二酚。2,4-二硝基甲苯在好氧条件下的生物代谢则是首先由氧化酶或过氧化酶攻击苯环上的 $-NO_2$ 基团,以 $-OH$ 取而代之。Spanggord等<sup>[43]</sup>分离、鉴定出在降解过程中4-甲基-5-硝基邻苯二酚的存在,而且证明当继续使之与降解二硝基甲苯的细菌作用时,能够被迅速降解,而且释放出化学计量的亚硝酸根(如图12所示)。研究中发现,用2,4-二硝基甲苯演化的酶也可以降解2,3-二硝基甲苯,2,4-二硝基甲苯和2,4,

6-三硝基甲苯。这一研究结果对考虑从土壤或工业排放废水中硝基苯类化合物的处理是有用的。在这一降解过程中,不仅有机物达到完全矿化,而且硝基转化为亚硝酸根形式,避免了有毒的胺类化合物的累积。

### 3. 小结

人类对已经进入和继续进入环境中的化学物质的忧虑在增加,并为消除这些化合物造成的环境问题进行着不懈的努力。有机化合物的生物降解性研究是其中重要的一个方面。这些研究集中在三个方面:(1)从化合物本身的化学组成和结构上研究其影响生物降解性的内在原因,总结不同类型化合物生物降解难易的规律性。(2)研究各种化合物在各

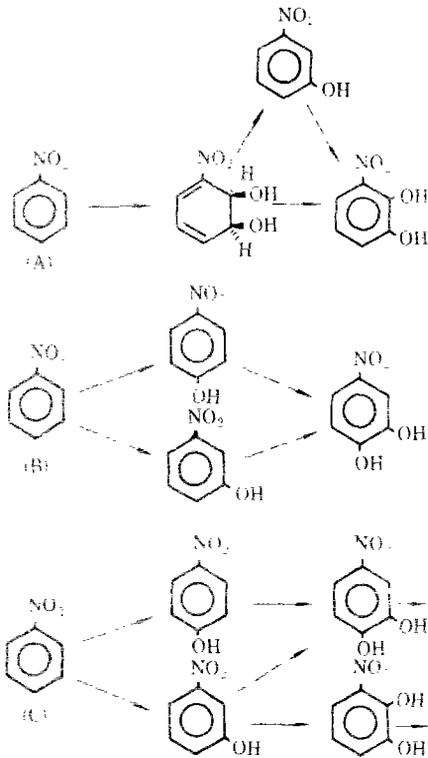


图 11 硝基苯的好氧生物降解

Fig.11 Nitrobenzene degradation by aerobic bacterial

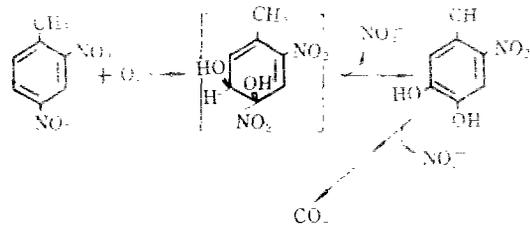


图 12 2,4-二硝基甲苯的好氧生物降解

Fig.12 The aerobic metabolism of 2,4-dinitrotoluene

种微生物作用下的降解机理和途径,探讨各种生物酶分解这些化合物的特点、条件和规律。(3)培养、驯化、分离和鉴定对不同化合物有降解作用的特性菌种,以开发出更有效的生物处理技术。本文仅就上述(1),(2)两方面的部分研究情况做些介绍。有机化合物生物降解性研究是涉及到生物化学、微生物学、有机化学、分析化学、环境化学和环境工程等多学科基础性研究工作,表明是人类向消除环境污染斗争中的一个进步、一个推动。

### 参 考 文 献

- [1] Tabak H, Stephen A Queve, 1981. Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds, *Journal of WPCF*, 53(10): 1503—1518
- [2] Fischer W K, Gerike P, Holtmann W, 1975. Biodegradability Determination via Unspecific Analyses(COD, DOC)in Coupled Units of the OECD Confirmatory Test, *Water Research*, 9: 1131—1141
- [3] Biok J, 1979, A Repetitive Die-Away(RDA) Test, Combining Several Biodegradability Test Procedures, *Int. Biodeterioration Bull.*, 15(2): 57—63
- [4] Japanese Industrial Standards, 1973. Decomposition of Chemicals by Micro-Organism, Ministry of International Trade and Industry Approval According to Chem. Subst. Law.
- [5] Eden G A, Truesdale G A, Stennett G V, 1968. Assessment of Biodegradability, *Water*

- Pollution Control*, 87:107—116
- [6] Larson R J, 1979. Estimation of Biodegradation Potential of Xenobiotic Organic Chemicals *Appl. Env. Microbiol.*, 33:1153—1161
- [7] Sturm R N, 1973. Biodegradability of Nonionic-Surfactants: Screening Test for Predicting Rate of Ultimate Biodegradation. *J. Am. Oilchem. Soc.*, 50:159—167
- [8] Gerike P, Fisher W K, 1973. A Correlation Study of Biodegradability Determinations with Various Chemicals in Various Tests. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 3(2):159
- [9] Zitk V, 1984. Methods for Chemical Characterization of Biodegradation. Microbial Degradation of Organic Compounds. Edited by David T Gibson, Marcel Dekker, Inc, New York
- [10] Wieland T et al., 1958. *Arch. Microbiol.*, 28:383
- [11] O'Connor R J et al., 1964. *Bacterial Proc.*, 104:97
- [12] Gibson D T et al., 1968. Oxidative Degradation of Aromatic Hydrocarbons by Microorganism. I. Enzymic Formation of Catechol from Benzene. *Biochemistry*, 7:2653
- [13] Gibson D T, Subramanian V, 1984. Microbiol Degradation of Organic Compounds. Edited by Gibson D T, Marcel Dekker, Inc. New York, 181—312
- [14] Yeh W K, Gibson D T, Liu T N, 1977. Toluene Dioxygenase: a Multicomponent Enzyme System. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 78: 401
- [15] Gibson D T et al., 1974. Bacterial Metabolism of Para- and Meta- Xylene. Oxidation of the Aromatic Ring. *J. Bacteriol.*, 119:930
- [16] Raymond R L, Jamison W V, Hudson J V, 1967. Microbial Hydrocarbon Cooxidation. I. Oxidation of Mono- and Diyclic Hydrocarbons by Soil Isolates of the Genus *Nocardia*. *Appl. Microbiol.*, 15(4):857
- [17] Davey J F, Gibson D T, 1974. Bacterial Metabolism of Para- and Meta- Xylene. Oxidation of a Methyl Substituent. *J. Bacteriol.*, 119(3):923
- [18] Smith J N, Smithies R H, Williams R T, 1954. *J. Biochem.*, 56:317
- [19] Bakke O M, Scheline R R, 1970. Hydroxylation of Aromatic Hydrocarbons in Rat. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 16(3):691—700
- [20] Davis J B, Raymond R L, 1961. *Appl. Microbiol.*, 9:383
- [21] Tanabe M, Dehn R I., Kuo M H, 1971. Microbial Oxidation of *p*-Diethylbenzene. *Biochemistry* 10:1087
- [22] Wilson B H, Smith G B, Ress J F, 1986. Biotransformation of Selected Alkyl-Benzenes and Halogenated Aliphatic Hydrocarbons in Methanogenic Aquifer Material; A Microcosm Study. *Environ. Sci. Technol.* 20(10):997—1001
- [23] Ribbons D W, Evans W C, 1960. *J. Biochem.*, 76:310
- [24] Kurane R, Suzuki T, Takahara Y, Komagata K, 1977. Microbial Degradation of Phthalate Esters. Part II. Identification of Phthalate Ester-Assimilating Bacteria. *Agricul. Biol. Chem.*, 41:1031
- [25] Engelhardt G, Wallnofer P R, 1978. Metabolism of Di- and Mono- *n*-Butyl Phthalate by Soil Bacteria. *Appl. Env. Microbiol.*, 35(2):243
- [26] Kurane R, Suzuki T, Takahara Y, 1987. Microbial Degradation of Phthalate Esters. Part III. Removal of Phthalate Esters in Soil Column Inoculated with Microorganisms. *Agric. Biol. Chem.*, 42:1469
- [27] Eaton R W, Ribbons D W, 1982. Metabolism of Dimethylphthalate by *Micrococcus* sp strain 12B. *J. Bacteriol.*, 151(1):465
- [28] Keyser P, Puiar B G, Eaton K W, 1976. *Environ. Health Perspect.* 18:159
- [29] Young L Y, 1984. Anaerobic Degradation of Aromatic Compounds. In: Microbial Degradation of Organic Compounds, Gibson D T Ed., Marcel Dekker, New York, 498
- [30] Sala-Trepat Jose M et al., 1965. The Metabolic Divergence in the Meta Cleavage of Catechols by *Pseudomonas Putida* NCIB10015. *Eur. J. Biochem.*, 28:347—356
- [31] Dagley S, Gibson D T, 1965. The Bacterial Degradation of Catechol. *J. Biochem.*, 95:466
- [32] Young L Y, Rivera M D, 1985. Methanogenic Degradation of Four Phenolic Compounds. *Water Research.* 19(10):1325—1332
- [33] Boyd S A, 1984. Anaerobic Biodegradation of Chlorophenols in Fresh and Acclimated Sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 47(2):272—277
- [34] Boyd S A, 1983. Anaerobic Biodegradation of Phenolic Compounds in Digested Sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 46(1):50—54

- [35] Reineke W, 1984. Microbial Degradation of Halogenated Aromatic Compounds. Microbial Degradation of Organic Compounds. Edited by Gibson D T, Marcel Dekker, Inc, New York
- [36] Sparrins V I, Chapman P J, 1976. Catabolism of L-tyrosine by the Homoprotocatechuate Pathway in Gram-Positive Bacteria. *J. Bacteriol.*, 127:362
- [37] Connors M A, Barnsley E A, 1980. Metabolism of Naphthalene by Pseudomonads; Salicylaldehyde as the First Possible Inducer in the Metabolic Pathway. *J. Bacteriol.* 141:1052
- [38] Safe S H, 1984. Microbial Degradation of Polychlorinated Biphenyls. In: Microbiol Degradation of Organic Compounds, Edited by Gibson D T, Marcel Dekker, Inc, New York
- [39] Patil S S, Shinde V M, 1988. Biodegradation Studies of Anilines and Nitrobenzene in Aniline Plant Wastewater by Gas Chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 22(10):1160—1165
- [40] Kuhn E P, Todel G et al., 1990 Effect of Sulfate and Organic Carbon Supplements on Reductive Dehalogenation of Chloroanilines in Anaerobic Aquifer Slimes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56(9):2630
- [41] Jacobus Struijs, 1989. Reductive Dechlorination of Dichloroanilines by Anaerobic Microorganisms in Fresh and Dechlorophenol-Acclimated Pond Sediment. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55(10):2527
- [42] Haigler B E, Spain I C, 1991. Biotransformation of Nitrobenzene by Bacteria Containing Toluene Degradation Pathways. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(11):3156—3162
- [43] Spanggord R T et al., 1991. Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by a Pseudomonas sp. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(11):3200—3205
- [44] McCormick N G, Cornell I H, Kaplan A M, 1987. Identification of Biotransformation Products from 2,4-Dinitrotoluene. *Appl. Environ. Microbiol.*, 35(5):945—948
- [45] McCormick N G, Feeheeny F E, Levinson H S, 1976. Microbial Transformation of 2,4,6-Trinitrotoluene and other Nitroaromatic Compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, 31(6):949—958
- [46] Mitchell W R, Dennis J W H, 1982. Biodegradation of 1,3-Dinitrobenzene. *J. Env. Sci. Health*, A17(6):837—853

1992年12月2日收到。

## A SURVEY ON THE MICROBIAL DEGRADATION OF SYNTHETIC ORGANIC COMPOUNDS

Wang Jusi Zhao Lihui Kuang Xin

(Research Center For Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

### ABSTRACT

The microbial degradation of organic compounds is a very important subject in predicting their performances in environments and developing efficient biotreatment technologies.

In this article, a brief introduction was given on the methods in studying the biodegradation of organic compounds, as well as relation between molecular structures and biodegradabilities, and the proposed degradative pathways. The biodegradabilities and metabolic pathways of benzene and alkylbenzene, aromatics acids and their esters, phenols, chlorinated aromatic compounds, and nitrogen aromatic compounds were also summarized.

**Keywords:** microbial degradation, synthety, organic compounds.