

利用食品工厂活性污泥发酵生产 PHB 的培养基配方研究(二)

陈 然¹, 杨幼慧², 余海虎³

(1. 华南农业大学高等教育研究室, 广东 广州 510642; 2. 华南农业大学食品科学系, 广东 广州 510642;
3. 香港理工大学应用生物与化学科技学系, 香港九龙)

摘要: 采用 $L_9(3^4)$ 正交表, 设定 C、N、P 三因素三水平的 9 种不同配方, 对广州四明燕塘乳业公司污水处理站的活性污泥进行发酵培养基筛选, 对抽提出的细胞内含物进行一系列理化测试。结果表明, 根据方差分析, 活性污泥的最佳发酵培养基是葡萄糖 $8 \text{ g} \cdot 1000\text{mL}^{-1}\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0.25 \text{ g} \cdot 1000\text{mL}^{-1}\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 $0.25 \text{ g} \cdot 1000\text{mL}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ 。抽提出的细胞内含物经 ^1H 核磁共振检测, 证明主要结构是聚羟基丁酸酯; 经气相色谱检测, 浓度在 70.61% 以上; 熔点在 $182.2 \text{ }^\circ\text{C}$ — $188.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 比 PHB 标样高。

关键词: 活性污泥; 发酵培养基; 配方筛选

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)06-0423-05

Production of Poly-3-Hydroxybutyrate (PHB) by Fermentation of Active Sludge from Food Plant (II)

CHEN Ran¹, YANG You-hui², Peter H. F. Yu³

(1. Higher Agri-Education Research Section, South China Agricultural University, Guangzhou 510642 China; 2. Department of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642 China; 3. Department of Applied Biology & Chemical Technology, Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

Abstract: A media for fermentation of active sludge in wastewater treatment plant of Guangzhou Siming Yantang Dairy Corporation were selected through $L_9(3^4)$ table of orthogonal arrays by designing nine different prescriptions for 3 elements, i. e. C, N and P, with 3 levels and the extracts from the cells of the sludge were tested through a series of physical and chemical examinations in present study. The results showed that the optimum culture medium for fermentation gained through various evaluations contained glucose of 8 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of 0.25 g, and 0.25 g of KH_2PO_4 /liter of water. The extracts from the cells were qualitatively identified to be mainly poly-3-hydroxybutyrate by ^1H NMR tests, while their concentration was quantitatively to be over 70.61% by GC test. It was also found that their melting points were between 182.2 — 188.9°C , higher than PHB standard.

Keywords: active sludge; culture of fermentation; optimization of preparation

一般说来,塑料是用化学方法合成的高分子烯烃类聚合物,其中含有抗氧化剂、抗紫外稳定剂、阻燃剂、增塑剂等多种助剂^[1]。它不吸收 300 nm 以上波长的光线,但经其照射后,某些含助剂的部位可以被激发活化,并与空气中的氧气作用生成过氧化物而发生自氧化,使聚合物缓慢裂化破解,该过程可长达数百年之久^[2],因此塑料难以光降解。塑料分子烷基长链末端缺少易受微生物攻击的官能团,塑料分子强烈的疏水性也不能满足微生物增殖和生化反应所需的供水条件^[1],因此塑料难以生物降解。

要从根本上解决塑料对环境造成的越来越严重的污染问题,就必须研究和开发利用可降解塑料,这其中尤为引人注目的是利用微生物发酵生产完全生物降解塑料。它取自天然,用后返回天然,是非常理想的塑料替代品,应用前景良好。目前研究较多的是聚羟基脂肪酸酯(Polyhydroxyalkanoates, PHAs),这是一种广泛存在于微生物细胞中并作为其营养和能量储存物质而参与细胞代谢的天然产物^[3],故可以被微生物消化利用,最后生成 CO_2 和 H_2O 。自然界中存在的 40 余种 PHA 中,以聚 3-羟基丁酸酯(Poly-3-hydroxybutyrate, PHB)和聚 3-羟基戊酸酯(Poly-3-hydroxyvalerate, PHV)最为常见。PHB 由法国的 M. Lemoigne 于 1925 年首次在 *Bocillus megatherium*

收稿日期: 2000-11-24

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目

作者简介: 陈 然(1973—),女,硕士,华南农业大学高教研究室工作。

中发现,并由英国帝国化学工业公司于 20 世纪 60 年代末通过 *Methylophilus methylotrophus* 发酵合成^[4]。它不但可以彻底被微生物降解,而且完全无毒,还具有生物相容性,用于医药时可被生物体充分吸收,更具有热塑加工性,可作为一般塑料使用,是理想的环保高分子材料。PHV 与 PHB 具有相仿的性质,常以共聚物的形式与 PHB 结合出现。

目前生产 PHB 的工艺有细菌发酵法、酶法和植物生产法三种,其中利用酶法转化有机物质生产的工艺还不够成熟,很少应用;利用植物生产则由于导入的细菌基因在植物体内的表达及功能实现仍有障碍,植物自身面临底物运输障碍,从植物细胞中提取 PHB 十分困难,以及由于植物种属不同带来的一系列问题等,尽管已在美国获得成功^[5],也很少应用。生产工艺较为成熟的是细菌发酵法,整个生产分为两个步骤,先在适当的全组分培养介质上培育菌种,使之大量生长繁殖;然后在富碳限氮条件下培育菌种,使之在体内积累 PHB^[6],它存在的最主要问题是成本过于昂贵。其实自然界中 90% 以上的细菌在特定的培养条件下都能生产 PHB,只是产量高低不同^[4]。本研究利用食品工厂污水处理站的活性污泥进行混合发酵,然后对抽提出的细胞内含物进行理化测试和鉴定,筛选出适于菌体繁殖生长和发酵的培养基,目的在于寻找一条成本较低的利用杂菌发酵生产 PHB 的方法。本文是研究的第二部分,筛选适合活性污泥发酵的培养基配方。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

活性污泥:取自广州四明燕塘乳业公司污水处理站;葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、氯仿($CHCl_3$)、甲醇(CH_3OH)、浓硫酸(H_2SO_4 , 98%):北京化工厂生产,分析纯。

次氯酸钠:德国 Riedel - de Haën 公司试剂,分析纯。

氯仿:德国 Riedel - de Haën 公司试剂,核磁共振专用。

1.2 实验设备

发酵设备:参见本研究第一部分《利用食品工厂活性污泥发酵生产 PHB 的培养基配方研究(一)》中相关内容。(见《农业环境保护》2001 年第 5 期 329 - 332 页)

电子天平:双圈牌 MA110 型电子天平。

低温冷冻离心机:德国 Beckman JS - M2 型离心机。

真空旋转蒸发器:瑞士 Büchi 公司 RE111 型真空旋转蒸发器。

熔点仪:英国 Electrothermal Eng. Ltd. 公司生产 Electrothermal 9100 型熔点仪。

毛细管:丹麦 Modulohm A/S 公司生产 VITREX 牌石英玻璃毛细管。

气相色谱仪:美国 Hewlett Packard 5980 Series II 型气相色谱仪。

微量注射器:澳大利亚 Supelco #2 - 1521 5A - FN - GP 型 5 μ L 注射器。

核磁共振仪:德国 Bruker 公司生产 Advance DPX - 400 型核磁共振仪。

1.3 实验方法

1.3.1 活性污泥的生长与发酵 具体步骤参见本研究第一部分《利用食品工厂活性污泥发酵生产 PHB 的培养基配方研究(一)》中相关内容^[7]。

1.3.2 干细胞的烘制 活性污泥生长和发酵 48 h 后停止充气,取出上清液,将沉降物于室温下 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 20 min,取沉淀于 80 $^{\circ}C$ 下烘制 36 h 后,得到干细胞,准确称量其重量为 M,然后用搅拌机将干细胞打碎成细微的颗粒或粉末。

1.3.3 细胞内含物的抽提 取 10 g 左右干细胞用搅拌机打碎成细微的颗粒或粉末,准确称取约 8 g 于三角瓶中,加入 100 mL 氯仿和 100 mL 30% 次氯酸钠(v/v)溶液,盖上木塞,于 30 $^{\circ}C$ 下水浴 200 $r \cdot min^{-1}$ 振摇 90 min 后,将溶液全部移入 200 mL 离心管中,于 8 $^{\circ}C$ 下 7 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 30 min 吸取最下层的氯仿于 80 $^{\circ}C$ 下 100 $r \cdot min^{-1}$ 旋转蒸发至剩余约 5 mL,加入 25 mL 甲醇,将溶液转移到三角瓶中,振荡 5 min,放置过夜。溶液经玻璃纤维滤纸抽滤后,沉淀置于培养皿中,在通风橱里放置过夜,然后收集干燥的沉淀即为细胞内含物,准确称量其重量为 Q。

1.3.4 1H 核磁共振 (1H Nuclear Magnetic Resonance, 1H NMR)分析

1.3.4.1 样品前处理 取适量细胞内含物样品装入直径 5 mm 的核磁共振专用玻璃管中,加入适量氯仿(核磁共振专用)振荡至样品溶解。

1.3.4.2 1H 核磁共振条件 使用直径 5 mm 的 QNP $^1H/^{15}N/^{13}C/^{35}P$ 探头, 1H 元素, 90 $^{\circ}C$ 脉冲释放时间 9.5 μ sec,能量强度 - 6dB,脉冲程式 zg30。

1.3.5 气相色谱 (Gas Chromatography, GC) 检测

1.3.5.1 样品前处理 准确称取约 10 mg 细胞内含物样品溶于 2 mL 酸化甲醇 (含体积比为 3% 的浓硫酸) 中, 加入 2 mL 氯仿, 置于 100 °C 烘箱中, 静置 3.5—4 h 酯化。然后冷却至室温, 加入 1 mL 去离子水, 3 500 r · min⁻¹ 离心 30 min, 取最下层的有机相 2 μL 进行气相色谱分析^[7]。重复以上步骤测定 PHB 和 PHBV (PHB: PHV = 9: 1) 标样。

1.3.5.2 气相色谱条件 使用 Hewlett Packard 公司 Ultra 2 毛细柱, 柱内涂布 5% Me Silicone, 柱长 25 m, 直径 0.2 mm, 薄膜厚度 0.33 μm。载气用纯化 N₂, 流量为 1 mL · min⁻¹, 然后以 10 °C · min⁻¹ 的速度升至 260 °C, 保持 10 min。采用火焰检测器, 进样口温度为 260 °C, 检测器温度为 300 °C。

1.3.6 发酵培养基的筛选 采用 L₉(3⁴) 正交表, 设定 C、N、P 三因素三水平的 9 个不同配方, 见表 1。其中碳源由葡萄糖提供, 氮源由 (NH₄)₂SO₄ 提供, 磷源由 KH₂PO₄ 提供, 每个配方做 4 次重复取平均。根据 PHB 总产率进行直观分析和方差分析, 得到适于细菌发酵积累 PHB 的配方。

1.3.7 熔点测试 将毛细管的一端于酒精灯焰上烧灼至其熔化, 使之封闭, 此为底端。用上端蘸取少量细胞内含物, 然后将毛细管置于竖直的玻璃管中, 让其自由落下, 重复数次, 使细胞内含物集中于毛细管底端。测定时第一次采用快速升温, 将毛细管置于熔

表 1 三种因素三种水平的设定

Table 1 Establishment of three factors at three levels

	C ₆ H ₁₂ O ₆	(NH ₄) ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄	误差
	A	B	C	D
水平 1	8 g · L ⁻¹ H ₂ O	0.75 g · L ⁻¹ H ₂ O	0.75 g · L ⁻¹ H ₂ O	—
水平 2	6 g · L ⁻¹ H ₂ O	0.50 g · L ⁻¹ H ₂ O	0.50 g · L ⁻¹ H ₂ O	—
水平 3	4 g · L ⁻¹ H ₂ O	0.25 g · L ⁻¹ H ₂ O	0.25 g · L ⁻¹ H ₂ O	—

点仪中, 调整温度上升速度为 10 °C · min⁻¹, 观察到细胞内含物开始熔化时, 纪录此温度为 T* ; 第二次采用精确升温, 先将熔点仪的温度设定为 (T* - 5) °C, 待温度达到以后, 将毛细管放入其中, 调整温度上升速度为 1 °C · min⁻¹, 观察到细胞内含物开始熔化后, 纪录此温度为 T, 重复 2 次, 取平均值为该样品的熔点。

2 结果与分析

2.1 ¹H 核磁共振检测

采用 ¹H 核磁共振检测抽提出的细胞内含物, 结果表明, 在 7.26 mg · L⁻¹ 处有一峰, 此为溶剂氯仿。

另外, 在 1.26 mg · L⁻¹ 处有一峰, 此为 -CH₃ 基团; 在 2.49 mg · L⁻¹ 处有一峰, 此为 -CH₂ 基团; 在 5.24 mg · L⁻¹ 处有一峰, 此为 -CH 基团; 由此结果, 结合预备试验中 GC 检测的结果, 可以证实, 被测物的结构是 PHB。

2.2 气相色谱检测

采用气相色谱检测抽提出的细胞内含物, 同时采用相同方法测定了 PHB 标样和 PHBV (PHB: PHV = 9: 1) 标样。标样的图谱表明, PHB 的保留时间为 3.209 min, PHV 的保留时间 4.987 min。从活性污泥中抽提出的细胞内含物在保留时间为 3.209 min 左右均有一明显峰形, 而在保留时间为 4.987 min 左右, 则没有明显峰形, 说明各样品的成分中以 PHB 为主, 基本没有 PHV, 这也与 ¹H 核磁共振检测的结果相符。通过计算峰高与进样量的比例关系, 得出各样品的浓度如下, 见表 2; 并由此计算出各配方的 PHB 总产率, 见表 3。

2.3 活性污泥发酵培养基的筛选

采用 L₉(3⁴) 正交表, 针对 C、N、P 三种因素的三种水平, 根据 PHB 的总产率进行直观分析和方差分析, 结果见表 4 和表 5。

通过对极值 R 进行直观分析可以看出, C、N、P

表 2 L₉(3⁴) 正交表中 9 种配方的细胞内含物里 PHB 的浓度
Table 2 Concentrations of PHB in cells from 9 preparations
in L₉(3⁴) of orthogonal arrays

样品	保留时间/min	峰面积	峰高	进样量/μL	称样量/g	浓度/%
PHB	3.209	66 695	7 488	1	0.010 0	100
1	3.206	43 753	5 337	1	0.008 8	80.99
2	3.196	57 528	4 716	1	0.008 5	74.10
3	3.218	22 520	3 284	0.5	0.009 8	89.50
4	3.200	25 697	6 663	1	0.009 6	92.69
5	3.208	38 726	4 795	1	0.008 4	76.23
6	3.207	27 746	3 218	0.5	0.009 5	90.47
7	3.213	23 197	4 904	1	0.008 5	77.05
8	3.208	31 591	7 775	1	0.010 9	95.26
9	3.242	31 507	4 653	1	0.008 8	70.61

三种因素均对活性污泥的发酵有影响, 影响程度的大小次序为 C > N > P。从结果分析可以得出, 采用 C 一水平、N 三水平和 P 三水平的组合, 即葡萄糖浓度为 8 g · L⁻¹H₂O, (NH₄)₂SO₄ 浓度为 0.25 g · L⁻¹H₂O, KH₂PO₄ 浓度为 0.25 g · L⁻¹H₂O 时, 活性污泥的发酵会取得最佳效果。实验中采用此配方时, PHB 的产率最高, 达到细胞干重的 4.86%。

对实验结果进行的方差分析证实了直观分析的

表 3 $L_9(3^4)$ 正交表中 9 种配方的细胞内含物里 PHB 的浓度及 PHB 的总产率Table 3 Concentrations and total production rates of PHB in cells from 9 preparations in $L_9(3^4)$ of orthogonal arrays

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PHB 的浓度 /%	80.99	74.10	89.50	92.69	76.23	90.47	77.05	95.26	70.61
细胞内含物的重量 Q/g	0.273 2	0.264 4	0.410 8	0.162 5	0.233 2	0.307 5	0.124 6	0.162 6	0.138 2
干细胞的重量 M/g	10.879 9	11.437 5	11.007 4	10.628 3	11.124 3	12.225 2	11.229 6	11.532 3	12.961 3
PHB 的总产率 $Y/\%$	3.10	3.12	4.17	1.65	2.75	2.78	1.44	1.48	1.51

表 4 利用 $L_9(3^4)$ 正交表筛选活性污泥发酵培养基配方Table 4 Preparation of fermentation culture for optimization of active sludge by $L_9(3^4)$ of orthogonal arrays

	A	B	C	D	Y				ΣY	$\Sigma Y/4$
1	1	1	1	1	1.91	4.01	3.26	3.23	12.41	3.10
2	1	2	2	2	2.68	2.55	2.91	4.33	12.47	3.12
3	1	3	3	3	4.65	4.86	2.81	4.36	16.68	4.17
4	2	1	2	3	1.58	2.41	1.85	0.77	6.61	1.65
5	2	2	3	1	2.98	3.26	2.66	2.09	10.99	2.75
6	2	3	1	2	3.39	2.97	2.52	2.24	11.12	2.78
7	3	1	3	2	0.72	2.10	1.74	1.20	5.76	1.44
8	3	2	1	3	1.75	1.56	1.13	1.49	5.93	1.48
9	3	3	2	1	1.43	1.32	1.64	1.64	6.03	1.51
I_1	*41.56	24.78	29.46	29.43	$G = \Sigma \Sigma Y = 88.00$					
I_2	28.72	29.39	25.11	29.35	$G^2 = 7744.00$					
I_3	17.72	*33.93	*33.43	29.22	$CT = G^2/9n = 7744.00/9 \times 4 = 215.11$					
$R = I_{\max} - I_{\min}$	23.84	9.05	8.32	0.21	$S_{\Sigma 1} = \Sigma (\Sigma Y)^2/4 - CT = 980.56/4 - 215.11 = 30.03$					
$R^2 = I_1^2 + I_2^2 + I_3^2$	2866.07	2622.29	2615.97	2581.36	$S_{\Sigma} = \Sigma Y^2 - CT = 256.35 - 215.11 = 41.24$					
$R^2/3n$	238.84	218.52	218.00	215.113	$S_{e^2} = S_{\Sigma} - S_{\Sigma 1} = 41.24 - 30.03 = 11.21$					
S_e^2	23.73	3.41	2.89	0.003	n ——重复实验次数					

表 5 利用 $L_9(3^4)$ 正交表筛选活性污泥发酵培养基配方的方差分析Table 5 Variance analysis of preparation of fermentation culture for optimization of active sludge by $L_9(3^4)$ of orthogonal arrays

方差来源	偏差平方和 s^2	自由度 f	平均偏差平方和 s^2/f	F 检验值
A	23.73	2	11.87	30.70**
B	3.41	2	1.71	4.42*
C	2.89	2	1.45	3.75*
e_1	0.003	2		
e_2	11.21	27		$F_{0.01}(2, 29) = 5.42$
e	11.213	29	0.39	$F_{0.05}(2, 29) = 3.33$

注:各因素的自由度 $f =$ 水平数 - 1;

重复实验误差的自由度 $f_{e2} =$ 配方数(重复实验次数 - 1)。

判断,从偏差平方和中可以看到,在 C、N、P 三种因素中, $s_p^2 > s_c^2 > s_n^2$,说明 C 对细胞发酵的影响最大,而 N 和 P 次之。 F 值检验表明, C 对细胞的发酵影响极显著,而 N 和 P 对细胞发酵有显著影响。

C、N、P 三种因素均对活性污泥的发酵有影响,在影响程度方面, C 的影响程度最大,这些都与文献上的报道相符^[6]。在过去的文章中一直强调细菌可以在富碳限氮限磷的条件下,于体内积累 PHB 作为储备碳源。因为在限氮限磷的逆境中,细菌生长受到限制,因而在碳相对富余的情况下,细菌就会将多余的

碳以合成 PHB 的形式积累在体内。

2.4 熔点测试

测定抽提出的细胞内含物的熔点,结果见表 6。同时测定了 PHB 标样和 PHBV(PHB: PHV = 9: 1) 标样的熔点进行比较,前者为 174.3,后者为 156.3。可以看出,样品的熔点均比标样高。PHBV 标样的熔点比 PHB 标样低,是因为混合有的 PHV 会使 PHB 的熔点降低,这与文献中的报道相符^[8]。一般说来,如果样品中混合有 PHB 和 PHV 的共聚物,则样品的熔点都会比 PHB 标样低,而且混有的 PHV 的量越多,熔点就降得越低。但是在本实验中,样品的熔点比 PHB 标样高,比较少见,估计这与样品中所含的不同杂质有关。

3 讨论与结论

目前生产 PHB 的主要方法是细菌发酵法,包括使用各种 PHB 高产菌种或是经过遗传修饰的菌种,由于工艺条件要求严格而且苛刻,生产成本大幅度提高。本研究利用食品工厂污水处理站的活性污泥生产 PHB,适于活性污泥中细菌发酵积累 PHB 的培养基为葡萄糖 $8 g \cdot L^{-1}$, $(NH_4)_2SO_4 0.25 g \cdot L^{-1} \cdot H_2O$, $KH_2PO_4 0.25 g \cdot L^{-1} \cdot H_2O$, PHB 的总产率达到细胞干重

表 6 $L_9(3^4)$ 正交表中 9 种配方的细胞内含物的熔点Table 6 Melting point of extracts from 9 preparations in $L_9(3^4)$ of orthogonal arrays

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
熔点/°C	188.6	182.2	184.6	187.8	184.0	188.9	188.9	186.1	185.3

的 4.86%，浓度在 70.61% 以上，简单方便，价格低廉，具有良好的应用前景。

在实践中，可以考虑将污水处理站的曝气池分为大小两个，一个作为正常处理污水用，另一个稍小作为发酵生产 PHB 用。当定期处理活性污泥时，将废弃的那一部分引入小池中。同时将污水的流向也分成两个，主要部分流到大池中进行一般性处理，然后按要求排放，另一部分则经调整成分和含量流入小池中，作为微生物生长和发酵的培养基。先将其调整至活性污泥最佳生长培养基配方水平，待活性污泥生长 12 h 后，再调整至活性污泥最佳发酵培养基配方水平，让其发酵 48 h，再行干燥抽提，取出其中内含的 PHB。由于抽提使用的氯仿、次氯酸钠、甲醇等试剂均可回收再利用，生产成本大为降低。这不但具有经济

上的价值，更重要的是符合当今世界的环保潮流，既处理了食品工厂的污水，又生产出生物降解塑料，解决了白色污染的问题，很有现实意义。

参考文献：

- [1] 吴杰民. 聚烯烃类农膜及酞酸酯 (PAEs) 在环境中的残留及生物降解前景[J]. 环境科学, 1994, 15(2): 77-80.
- [2] 丁利华. 可分解与环境无污染的新型塑料[J]. 塑料科技, 1991, 5: 59-61.
- [3] 许开天, 赵树杰. PHB 在生物医学中的应用研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 1995, 1(1): 85-91.
- [4] 郭丽华, 吴明. 生物降解性塑料生产工艺的发展[J]. 自然杂志, 1991, 14(3): 197-200.
- [5] Nawrath Christiane, Poirier Yoes, Someville Chris. Targeting of PHB biosynthetic Pathway to the plastics of *Arabidopsis thaliana* results in high levels of polymer accumulation[J]. *Proceedings of National Academic Science of USA*, 1994, 91(26): 12 670-12 674.
- [6] 李铁骑, 齐昆. 微生物聚酯的合成和应用研究进展[J]. 现代化工, 1994, 9: 14-17.
- [7] Yu P H, Chua H and Ho L Y. Microbial synthesis of biodegradable plastics. *Proceedings of the Asia Pacific Conference on sustainable energy and environmental technology*, 1996. 623-630.
- [8] 苏威. 降解塑料的开发[J]. 广东化工, 1994, 2: 18-20.

(上接第 422 页)

直达到一个平衡。

2.6 土壤中偏二甲胂的挥发

偏二甲胂是一个易挥发的有毒化学物质，在进入土壤环境后，其中有一部分通过挥发而进入大气环境中。土壤中的挥发过程是指一种物质从一定的环境蒸发到大气中的过程，它是化合物从土壤转移到大气中的一个重要途径。对于偏二甲胂而言，由于冲洗、废液处理或偶然泄漏等原因造成大量的偏二甲胂渗透到土壤中后，会有很大一部分挥发到空气中。因而研究土壤中偏二甲胂的挥发过程是非常必要的。

DOW 化学公司的科研人员成功地完成了蒸气压、水溶解度与土壤吸附系数相关性的实验，给出了估算分布在小范围土壤中的化学品土壤表层挥发速率的估算方法——DOW 法^[4]。它可以用来估算分布并非遍及整个土壤，而且只在土壤表面挥发的化学品的挥发速率。估算所需要的数据包括蒸气压 P_{VP} 、溶解度 S 及土壤吸附系数 K_{oc} ，即：

$$K_{VS} = 4.4 \times 10^7 \left(\frac{P_{VP}}{K_{oc}S} \right) (1/d)$$

对偏二甲胂在 25 °C 有： $K_{VS} = 3.8 \times 10^7 (1/d)$ 。

3 结论

(1) 通过对 UDMH 在两种土壤中吸附及降解的

研究，初步得出以下吸附规律：溶液土壤比为 5:1 的偏二甲胂在红壤土中为单分子吸附；而在黄棕壤土中为多分子吸附。这些是由土壤性质和 UDMH 含量决定的。

(2) 土壤对偏二甲胂的吸附一般都符合朗格缪尔吸附等温线，其吸附过程由快速反应 (0—2 h) 和慢速反应 (2—6 h) 两部分组成。通过研究得出其等温吸附线方程及相关系数。

(3) 偏二甲胂在土壤中降解所产生的甲醛在体系中存在气—液—固三相的平衡，其量的变化随着时间有一定的变化。

(4) 通过对 UDMH 在土壤中的吸附及降解研究，可以看出 UDMH 对土壤环境的危害。因此，如果对 UDMH 废水不经处理就排入土壤，就会进一步破坏土壤环境，降低土壤肥力，最终危害人类的生存。

参考文献：

- [1] 党志, 黄伟林, 肖保华. 环境有机地球化学. 有机污染物—土壤/沉积物吸附作用研究回顾[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(3).
- [2] 国防科工委后勤部. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 北京: 国防科技大学出版社, 1993.
- [3] Hoffman RW, et al. *Geochim Cosmochim Acta*, 1960, 20: 15-29.
- [4] 王连生. 有机污染物化学[M]. 北京: 北京科学出版社, 1990.