



# Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

Bởi:

Ngô Tự Thành

## Mở đầu

Một số chất đặc biệt có khả năng bị phân hủy sinh học được đề cập trong chương này là: các hydrocacbon của dầu mỏ, các dung môi (metyetylketon, axeton, các alcohol, metylen, clorit), các chất thơm (benzen, toluen, xylen, các chất thơm đa vòng, clorobenzen), nitro và các clorophenol, các este phtalat, các chất diệt hại sinh học (pesticides), và các chất béo clo hoá. Các hợp chất này có thể được sơ bộ xếp nhóm thành những hydrocacbon của dầu mỏ và các sản phẩm oxy hoá của chúng, các chất béo halogen hoá, và các chất thomhalogen hoá. Chỉ một số trong các hợp chất kể trên đó được nghiên cứu kỹ về khả năng bị phân hủy nhờ vi sinh vật, ở quy mô phòng thí nghiệm, cũn việc nghiên cứu chýng ở ngoài thiên nhiên thờ cũn ốt hơn thế. Các tốc độ phân hủy sinh học và các con đường phân hủy những chất này được xác định được trên cốc chýng ở phòng thí nghiệm khụng phản ảnh hết những gỡ xảy ra trong nước thải, trong đất hoặc trong các hệ sinh thái nước. Ngoài ra, việc nghiên cứu các con đường trao đổi chất thường chỉ cho phép nhận dạng những chất nào được tiết ra bên ngoài tế bào và tích tụ trong thời gian đủ dài để có thể phát hiện bằng một kỹ thuật phân tích nào đó.

Ngay cả những chất bền vững về mặt hoá học như parafin, dầu mỏ và cao su cũng bị vi sinh vật phân hủy. Chỉ khi vắng mặt oxy như trong các mỏ dầu hoặc trong những điều kiện đặc biệt ở các vỉa than đá thì mới không diễn ra sự phân hủy nhận thấy được. Những câu hỏi sau đây là có ý nghĩa thực tiễn to lớn:

- Liệu dầu thô xâm nhập vào đất hoặc vào nước có bị oxy hoá sinh học hay không?
- Liệu có một khu hệ vi sinh vật chuyên hoá sử dụng hydrocacbon hay không?, và
- Liệu có thể căn cứ vào số lượng vi sinh vật oxy hoá hydrocacbon mà suy ra lượng dầu mỏ hoặc khí mỏ tương ứng được không?

Vi sinh vật sử dụng dầu mỏ là rất phổ biến. Chúng có thể được phân lập từ tất cả đất ruộng, đất rừng, và đất đồng cỏ. Ngoài ra, khả năng sử dụng dầu mỏ làm nguồn năng

lượng không chỉ có ở một số vi sinh vật đặc biệt, mà có ở rất nhiều nấm và vi khuẩn. Phát hiện này phù hợp với những số liệu phân tích mới về thành phần hoá học của vi sinh vật, thực vật và động vật: hydrocacbon có mặt trong nhiều cơ thể và được tổng hợp không ngừng bởi vi sinh vật và thực vật; có lẽ chúng thuộc về các chất kiểu sáp bao phủ các lá cây. Như vậy hydrocacbon không chỉ được coi là những phần còn lại nằm dưới lòng đất do sự sản sinh sơ cấp của thực vật của thời đại xa xưa, mà được coi là các chất trao đổi thứ cấp ngày nay vẫn còn đang được sản sinh với một lượng đáng kể nhờ cây xanh.

## Phân huỷ các hydrocacbon

Mỗi năm trên toàn thế giới người ta sản xuất trên hai tỷ tấn dầu mỏ, và một lượng lớn các sản phẩm dầu mỏ làm ô nhiễm cả môi trường biển cũng như môi trường đất liền. Sự thải bỏ thường nhật (rác thải đô thị, chất thải lỏng, sự rửa đường giao thông, vv..) chiếm khoảng 90% tổng lượng hydrocacbon của dầu mỏ thải vào môi trường. Các sự cố như sự cố tàu chở dầu, sự vỡ đường ống dẫn dầu, sự cố phun từ giếng dầu chiếm dưới 10% trong tổng lượng thải nói trên. Nói chung các hydrocacbon của dầu mỏ nằm ở mức trung gian giữa một bên là các chất dễ phân huỷ sinh học và bên kia là các chất khó phân huỷ. Các hợp chất của dầu mỏ đã xâm nhập vào sinh quyển do sự dò rỉ qua hàng triệu năm và các con đường trao đổi chất của sự phân huỷ chúng cũng đã tiến hoá.

Các hydrocacbon của dầu thô được phân loại thành: các alkan (bình thường và iso), các xycloalkan, các chất thơm, các chất thơm đa vòng, các nhựa đường và các nhựa. Các alkan nói chung không có mặt trong dầu thô nhưng có thể có với lượng nhỏ trong các sản phẩm dầu tinh chế, do quá trình “cracking” dầu thô. Những khác biệt về chiều dài chuỗi, về sự phân nhánh của chuỗi, về sự ngưng tụ thành vòng, về sự liên kết giữa các lớp, cũng như sự có mặt của oxy, nitơ và các chất chứa lưu huỳnh đã tạo nên sự đa dạng của các hydrocacbon của dầu mỏ. Sự phân huỷ sinh học các hợp chất này phụ thuộc đáng kể vào trạng thái vật lý và tính độc hại của chúng. Vì dầu mỏ là một hỗn hợp phức tạp như vậy nên sự phân huỷ nó là do một quần thể hỗn hợp các vi sinh vật có các enzym khác nhau thực hiện. Ngoài ra, sự phân huỷ mở đầu các hydrocacbon của dầu mỏ thường do các enzym oxygenaz xúc tác và do vậy mà cần đến oxy phân tử. Vì thế các điều kiện hiếu khí là cần thiết cho sự phân huỷ mở đầu các hydrocacbon của dầu mỏ. Trong các bước tiếp theo thì nitrat hoặc sulfat có thể được dùng làm chất nhận điện tử cuối cùng, nhưng oxy vẫn thường được dùng hơn cả.

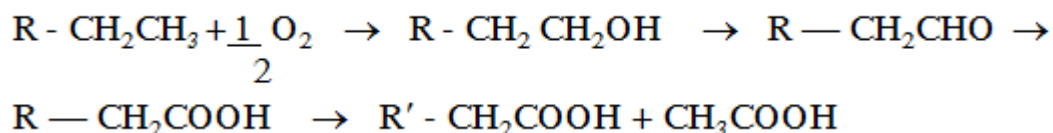
### Các alkan

Các  $n$  – alkan thường dễ bị phân huỷ nhất trong số các hydrocacbon của dầu mỏ. Tuy nhiên, các alkan bình thường có độ dài từ  $C_5$  đến  $C_{10}$  ở các nồng độ cao lại có tính ức chế đối với nhiều cơ thể phân huỷ hydrocacbon, bởi vì giống như các dung môi, chúng phá huỷ các màng có chứa lipit. Các alkan trong khoảng  $C_{20}$  đến  $C_{40}$  (được coi như “xốp”) là những chất rắn kỵ nước; độ tan thấp của chúng khiến cho chúng khó bị phân huỷ sinh

## Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

học. Trong sự phân hủy các alkan, enzym monooxygenaz tấn công nhóm methyl tận cùng để tạo thành một alcohol, như được nêu trên hình 6.1 Alcohol này bị oxy hoá tiếp thành một aldehyt và sau đó thành một axit béo. Axit béo này lại bị phân hủy tiếp theo kiểu  $\beta$ -oxy hoá đối với chuỗi béo.

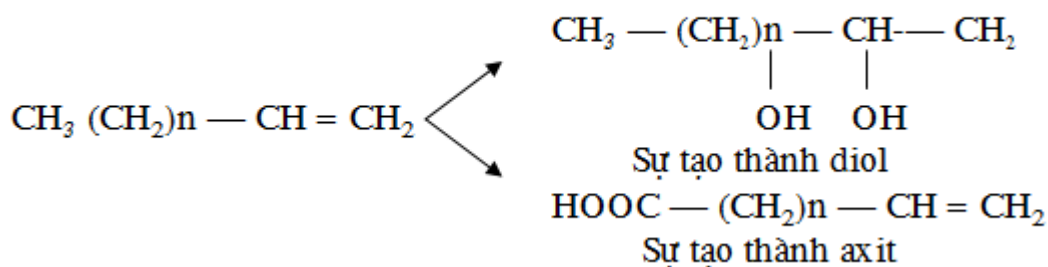
Nói chung, sự phân hủy các alkan làm sinh ra các sản phẩm có tính oxy hoá và ít làm bay hơi hơn chúng. Tuy nhiên, các alkan ban đầu là bay hơi mạnh, và có thể được loại khỏi đất là chủ yếu nhờ sự giải hấp trong điều kiện thoáng khí.



Hình 6.1 Sự oxy hoá mở đầu đối với các alkan

### Các alken

So với các alken thì sự phân hủy các alken còn ít được biết đến. Vị trí của liên kết không bão hoà có ảnh hưởng đến sự phân hủy này. Ví dụ, các 1- alken, tức các alken có nối đôi ở cacbon số một, bị phân hủy dễ hơn nhiều so với các alken có nối đôi ở bên trong chuỗi. Có hai con đường chuyển hoá các 1- alken: một là nối đôi bị oxy hoá, dẫn đến sự tạo thành một diol; và hai là đầu tận cùng của chuỗi bão hoà bị oxy hoá, để tạo thành một axit. Hình 6.2 minh hoạ hai con đường chuyển hoá các 1- alken này.



Hình 6.2. Sự phân hủy các 1- alken.

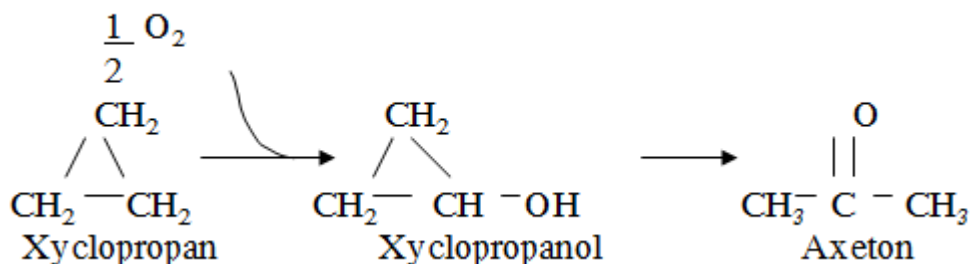
### Các cycloalkan (các alkan vòng béo)

Các alkan vòng béo khó bị phân hủy hơn so với các alkan mạch thẳng nhưng dễ hơn so với các chất thơm đa vòng (PAHs). Các alkan vòng béo có càng nhiều cấu trúc vòng thì càng khó bị phân hủy sinh học, giống như đối với các PAH. Sự giảm khả năng bị phân hủy sinh học này có liên quan một phần đến sự giảm tính hoà tan. Các alkan vòng béo

## Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

có nhóm thay thế là alkyl thì dễ bị phân huỷ hơn nhiều so với các hydrocacbon không được thay thế, còn các alkan vòng béo có các nhóm bên chuỗi dài thì dễ bị phân huỷ hơn nhiều so với các alkan vòng béo có nhóm methyl hoặc etyl. Không nên nhầm lẫn sự phân huỷ với sự khoáng hoá: thông thường thì một phân tử phức tạp sẽ bị phân huỷ một phần nhưng phần còn lại có thể không bị phân huỷ. Trái lại, sự thay thế bằng nhóm alkyl có thể làm tăng tính tan và do đó làm cho các cấu trúc alkan vòng béo dễ bị phân huỷ hơn bởi các vi khuẩn.

Các xycloalkan thường bị phân huỷ nhờ các oxidaz để sinh ra một alcohol vòng, chất này sau đó bị *tách* hydro để trở thành một keton, như mô tả ở hình 6.3. Các alkylcycloalkan chịu sự phân huỷ mở đầu tại vị trí nhóm alkyl, làm sinh ra một axit béo. Vì thế các xycloketon và các axit xycloalkan-cacboxylic là những sản phẩm sơ cấp của sự chuyển hoá các xycloalkan.



Hình 6.3. Sự phân huỷ các xycloalkan.

## Các hydrocacbon thơm

Các chất thơm đều có cấu trúc dựa trên phân tử benzen (hình 6.4). Một vài chất thơm có mặt trong dầu mỏ, trong đó có các chất 1,2,3,4,và5 vòng, và các chất thơm *có nhóm được thay thế bằng alkyl*. Các chất thơm có tính bền vững hơn so với các chất chứa vòng khác là do có chung các điện tử tự do nhờ các liên kết pi. Hợp chất thơm đơn giản nhất là benzen. Benzen, toluen, etylbenzen, và ba loại xylen (hình 6.4) được gọi chung là các BTEX, là những hợp phần dễ tan nhất trong nước và linh động nhất của xăng thông thường. Những chất hữu cơ bay hơi này cũng thuộc về những chất độc hại nhất, đặc biệt là benzen có tính gây ung thư. Bởi vậy các BTEX thường được dùng làm chất chỉ thị cho sự ô nhiễm đất và nước ngầm, nhất là sự ô nhiễm do rò rỉ các bể chứa ngầm. Như sẽ đề cập trong một phần dưới đây, các chất phụ gia chứa oxy hiện nay được dùng để tăng cường khả năng cháy của xăng. Chúng chiếm tỷ lệ đáng kể trong xăng, tan hoàn toàn trong nước, và rất linh động trong nước ngầm.

Hình 6.4. Cấu trúc phân tử của BTEX.

Sự phân huỷ sinh học một số chất đặc biệt

Sự phân huỷ sinh học các chất thơm bao gồm hai bước: sự hoạt hoá vòng, và sự phá vỡ vòng.

Sự hoạt hoá vòng:

Sự hoạt hoá vòng là sự thu nhận oxy phân tử vào vòng, tức là sự dihydroxyl hoá nhân thơm. Bước này được thực hiện nhờ các oxygenaz. Về sự hoạt hoá có tính tiền đề cho sự phân huỷ này của các chất thơm, liên quan đến các oxygenaz, các nhóm vi sinh vật có các tiềm năng khác nhau:

- Nấm và các eucaryot khác chứa các monooxygenaz xúc tác cho sự thu nạp một nguyên tử oxy riêng lẻ vào vòng của chất thơm, để tạo thành một epoxit bị hydrat hoá về sau mà sinh ra transdihydrodiol.
- Còn vi khuẩn thì chứa các dioxygenaz xúc tác sự thu nạp cùng lúc hai nguyên tử của oxy phân tử để tạo thành một dihydrodiol. Những phản ứng của các dioxygenaz này được biết là hay xảy ra đối với benzen, các benzen halogen hoá, toluen, *p*-chlorotoluen, các xylen, biphenyl, naphtalen, antraxen, phenantren, benzo[*a*] – pyren, và 3- methylcolantren.

Sự phá vỡ vòng:

Các dihydrodiol (hình 6.5) bị oxy hoá tiếp với các dẫn xuất dihydroxyl hoá, như các catechol chẳng hạn, đó là những chất trực tiếp chịu sự phá vỡ vòng.

Catechol có thể bị oxy hoá qua một trong hai con đường sau đây:

- *Con đường orto*: sự phá vỡ vòng xảy ra tại cầu nối giữa các nguyên tử cacbon của hai nhóm hydroxyl và do đó sinh ra axit muconic.
- *Con đường meta*: vòng bị phá vỡ tại cầu nối giữa một nguyên tử cacbon có nhóm hydroxyl và một nguyên tử cacbon liền kề, do vậy tạo thành 2-hydroxymoconic semialdelhyt.

Cả hai sản phẩm của hai kiểu phân huỷ này bị các vi sinh vật phân huỷ tiếp sau đó để tạo thành các axit lại được chính chúng và cả các vi sinh vật khác dùng làm nguồn năng lượng.

Hình 6.5. Sự phân huỷ các hydrocacbon thơm.

Các hydrocacbon thơm đa vòng

Các hydrocacbon thơm đa vòng (PAHS) có chứa từ hai vòng benzen trở lên, có công thức chung mang tính thực nghiệm là  $C_{4n+2}H_{2n+4}$  trong đó  $n$  = số lượng các vòng thơm. Ví dụ, các PHA thuộc loại chứa ba vòng như antraxen và phenantren có công thức

Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

chung là  $C_{14}H_{10}$  và công thức cấu tạo được nêu trên hình 6.6. Trong số các PHA có cả 16 chất gây ô nhiễm đặc biệt nguy hiểm, ví dụ như một số chất đáng ngờ về khả năng gây ung thư.

Hình 6.6. Hai PHA thuộc loại chứa ba vòng, anthraxen và phenanthren.

Nhìn chung, các PAH có trọng lượng phân tử và số lượng cấu trúc vòng càng lớn thì độ hoà tan và tính bay hơi càng thấp (bảng 6.1), và khả năng hấp phụ càng cao.

Các hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) hay còn gọi là đa nhân (PNAs) được hình thành trong quá trình của các hoạt động công nghiệp ở nhiệt độ cao như sự tinh chế dầu mỏ, luyện than cốc, và bảo quản gỗ. Chính vì vậy chúng là những chất gây ô nhiễm phổ biến tại những nơi có các hoạt động này mà chất thải không được kiểm soát. Các hydrocacbon thơm đa nhân là những hợp phần chủ yếu của creosot, chất chủ yếu được dùng để bảo quản gỗ.

Sự phân huỷ các PAH chính là sự phân huỷ lần lượt từng vòng, theo những cơ chế giống như đối với các hydrocacbon thơm. Khả năng bị phân huỷ sinh học của các PAH thường giảm dần theo sự tăng số lượng vòng và số lượng các nhóm thế alkyl. Ở các procaryot có khả năng phân huỷ PAH, các enzym tham gia phân huỷ có thể được cảm ứng bởi sự có mặt của các hydrocacbon thơm có phân tử nhỏ, như naphtalen chẳng hạn. Do vậy, cần lưu ý rằng các PAH phân tử lớn có thể không bị vi sinh vật phân huỷ nếu các PAH phân tử nhỏ hơn không có mặt. Sự phân huỷ các PAH nhờ nấm cần phải được quan tâm về mặt môi trường, vì một số sản phẩm phân huỷ bị coi là những chất độc đối với các cơ thể bậc cao. Một số tác giả cho biết rằng sự tăng tính bay hơi của một số PAH (naphtalen, và 1- methylnaphtalen) là kết quả của sự phân huỷ sinh học chúng thành các chất có phân tử nhỏ hơn.

Bảng 6.1. Các tính chất của một số PAH

Chất	Công thức phân tử (Trọng lượng phân tử)	Cấu trúc phân tử	Độ tan mg/l ở 25 ° C	Áp suất hơi, mgHg(° C)

Nguồn : Eweis J.B và cộng sự, 1994.

Các asphaltin và các nhựa

Đó là các chất thơm đa vòng có phân tử lớn và có chứa thêm nitơ, lưu huỳnh và oxy. Các asphaltin và hầu hết nhựa gồm các chuỗi hydrocacbon và các nguyên tử nitơ, lưu huỳnh và oxy liên kết các chuỗi thơm đa vòng chứa nikel và vanadi.

Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

Các asphaltin và các nhựa rất khó bị phân hủy sinh học do tính không hoà tan của chúng và do sự có mặt của các nhóm chức mà được các cấu trúc vòng thơm to lớn bảo vệ khỏi sự tấn công của vi sinh vật.

Trong quá trình phân hủy sinh học các hydrocacbon của dầu mỏ, số lượng tương đối và đôi khi cả số lượng tuyệt đối của các asphaltin có xu thế tăng lên do sự khó phân huỷ và do sự hình thành mới nhờ các phản ứng ngưng tụ.

Theo một số nghiên cứu (Leahy và Colwell, 1990) thì có thể loại bỏ các asphaltin nhờ sự đồng trao đổi chất với sự có mặt của các *n*-alkan từ C<sub>12</sub> đến C<sub>18</sub>

Các chất phụ gia chứa oxy cho nhiên liệu

Các chất phụ gia chứa oxy cho nhiên liệu được dùng để bổ sung vào xăng nhằm tăng tính cháy hoàn toàn của nó, do đó giảm lượng cacbonmonoxit (CO) trong khí thải. Chúng làm tăng hàm lượng oxy cho nhiên liệu, cải thiện chỉ số octane và tăng tính chống nổ.

Có hai loại chất phụ gia chứa oxy chính: các alcohol béo (metanol và etanol), và các ete.

Người ta bắt đầu sử dụng các chất phụ gia này theo các điều khoản của Clean Air Act Amendments (CAAA) năm 1990, bắt đầu từ mùa đông năm 1992, tại những vùng nào mà lượng CO trong không khí vượt quá mức cho phép. Tại chín vùng đô thị chịu tác hại nặng nề của sự ô nhiễm tầng ozone, người ta bị bắt buộc phải dùng “xăng được chế biến lại” bắt đầu từ năm 1995. Nhiều vùng đô thị khác ở Mỹ đã tham gia vào chương trình dùng xăng chế biến lại.

Xăng có trộn thêm phụ gia chứa oxy và xăng chế biến lại phải chứa ít nhất 2,7 và 2,0% oxy, theo thứ tự. Đối với xăng thêm phụ gia, để đạt mức oxy nói trên người ta dùng những chất được nêu trong bảng .... dưới đây

Bảng.... Các chất phụ gia được dùng hiện nay

	Tỷ lệ trong xăng % khối lượng
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	5,4
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	7,8
Metyl <i>tert</i> - butyl eter [MTBE, CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	14,9
Etyl <i>tert</i> - butyl eter [ETBE, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	17,3
<i>tert</i> - amyl metyl eter [TAME, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ]	17,3

## Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

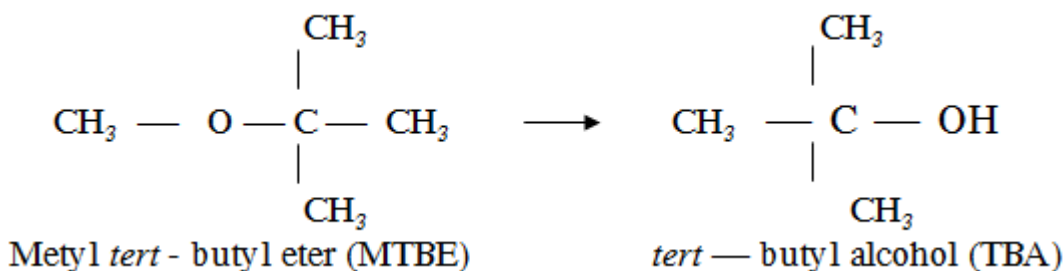
Chất phụ gia được dùng phổ biến nhất hiện nay là MTBE. Chất này tương đối rẻ, dễ sản xuất và hoà trộn tốt với xăng – không phân lớp. Việc sản xuất MTBE đã tăng đáng kể trong những năm gần đây. Năm 1995 nó là chất hữu cơ được sản xuất nhiều thứ ba tại Mỹ, và đạt mức khoảng 8 tỷ tấn (Kirschner, 1996)

Tuy vậy MTBE cũng là một chất gây quan ngại về mặt môi trường do có độ tan, tính linh động và tính bay hơi mang nhiều nguy cơ cho nước ngầm. Nó tan mạnh hơn so với BTEX, và có độ hấp phụ thấp hơn đáng kể, thể hiện ở chỉ số *KSD* thấp hơn. Theo các nghiên cứu thực địa, MTBE di chuyển trong nước ngầm với tốc độ gần như của một chất phóng xạ. Đồng thời, MTBE dường như bền vững trong nước ngầm, cả trong điều kiện hiếu khí cũng như kỵ khí. Do vậy nó có thể tích tụ trong nước ngầm và là mối nguy cơ chưa rõ ràng cho sức khoẻ.

-- Một số ít nghiên cứu cho biết MTBE gây ung thư trên động vật, vì vậy tại Mỹ, cơ quan hữu trách đã dè dặt xếp nó vào nhóm những chất gây ung thư cho người.

Về sự phân hủy sinh học MTBE, vẫn còn rất ít công trình nghiên cứu. Các vấn đề được đề cập gồm:

-- Có lẽ cầu nối eter trong MTBE (hình 6.7) cũng như các nhóm methyl trong phân tử là nguyên nhân của tính ổn định sinh học của nó. Để có thể bắt đầu phân hủy được nó, các vi sinh vật trong đất cần có một giai đoạn thích ứng khá lâu.



Hình 6.7. MTBE và sự phân huỷ nó tới sản phẩm trung gian (TBA).

-- Ở các điều kiện kỵ khí nhân tạo được bắt chước giống như trong nước ngầm, người ta thấy không xảy ra sự phân hủy sinh học trong điều kiện của sự khử nitrat, ngay cả sau một giai đoạn thích ứng quá 180 ngày. Tuy nhiên, MTBE bị phân hủy sinh học trong điều kiện của sự sinh metan. Khi ấy có một sản phẩm trung gian được tạo thành, đó là *tert* – butyl alcohol (TBA), chất này dường như bền vững, không bị phân hủy sinh học nữa.

-- Trong điều kiện hiếu khí, MTBE bị phân hủy sinh học sau một giai đoạn thích ứng dài hai tháng. Bằng cách dùng MTBE đánh dấu phóng xạ bằng  $^{14}\text{C}$ , người ta đã ghi nhận



sự phân huỷ triệt để chất này đến CO<sub>2</sub> và một phần đi vào sinh khối. Trong quá trình phân huỷ hiếu khí cũng vẫn phát hiện được sản phẩm trung gian TBA. Nó dường như tích tụ một thời gian ngắn, sau đó phân huỷ sinh học ở một tốc độ thấp hơn tốc độ phân huỷ MTBE. TBA đôi khi cũng được dùng làm chất phụ gia cho nhiên liệu.

Sự phân huỷ sinh học hiếu khí MTBE trong các điều kiện nghiêm ngặt của phòng thí nghiệm cũng được ghi nhận. Tại một trạm kiểm soát sự ô nhiễm nước ở California, Mỹ, người ta tiến hành loại bỏ MTBE trong một màng sinh học hình thành theo nguyên tắc ủ đống, tiến hành trên thực địa. Kết quả cho thấy cần một giai đoạn thích ứng khoảng 1 năm để loại bỏ hơn 95% MTBE (nếu nồng độ trung bình ở dòng vào là 200 ppb<sub>v</sub>). Giai đoạn thích ứng này có thể được giảm xuống còn 3 tuần lễ, nếu một chủng phân lập từ màng sinh học của trạm đó được nuôi tích lũy bằng MTBE rồi được cấy vào màng sinh học ở quy mô pilot chứa các môi trường nhân tạo. Các thực nghiệm ở cả hai qui mô phòng thí nghiệm và pilot đều cho thấy rằng MTBE có thể được chủng nuôi tích lũy dùng làm nguồn cacbon và năng lượng duy nhất, rằng nồng độ MTBE 150ppm<sub>v</sub> không ức chế sinh trưởng, và rằng sự phân huỷ sinh học đồng thời đối với MTBE và những cơ chất dễ chuyển hoá hơn (như toluen chẳng hạn) là điều có thể.

#### 143. Phân huỷ các chất béo halogen hoá

Nhiều chất gây ô nhiễm trong nước ngầm và tại các nơi thải rác độc hại là những chất béo halogen hoá.

Các chất béo halogen hoá quan trọng trong công nghiệp bao gồm các alkan và các alken từ C<sub>1</sub> đến C<sub>3</sub> được clo hoá và brom hoá:

- Các etan và eten clo hoá được dùng phổ biến làm dung môi tẩy rửa cũng như dùng trong các quá trình giặt khô và trong ngành chế tạo chất bán dẫn.
- Các chất brom hoá được dùng làm chất diệt hại sinh học (pesticides), ví dụ etylen dibromit (EDB) và dibromocloropropan (DBCP).
- Các metan halogen hoá được hình thành trong quá trình *sát khuẩn* nước, như CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>, và CHBr<sub>3</sub>.

Các chất béo halogen hoá thường khó bị vi sinh vật phân huỷ hơn và do vậy tồn tại dai dẳng trong môi trường. Các nguyên tử halogen trong phân tử làm tăng trạng thái oxy hóa của nguyên tử cacbon, và các quá trình phân huỷ hiếu khí là kém thuận lợi về mặt năng lượng so với sự phân huỷ kỵ khí. Các quá trình lý hoá như giải hấp và hấp phụ do có tốc độ phân huỷ chậm nên thường hiệu quả và có kết quả chắc chắn hơn.

Một số chất béo halogen hoá khác, trái lại, tương đối dễ bị phân huỷ, như:

Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

- Metylen clorit (diclorometan)
- Clorophenol
- Orto-, meta-, và para- clorobenzoat.

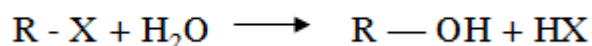
Như đã biết, các chất hữu cơ thường được vi sinh vật sử dụng làm chất cho điện tử. Tuy nhiên, do các nhóm thế là halogen có điện tích âm của điện tử, nên các chất béo halogen hoá nhiều lần có thể phản ứng như những chất *nhận* điện tử trong các môi trường có tính khử. Vì thế, số lượng nguyên tử halogen trong phân tử càng lớn thì khả năng bị phân hủy sinh học của nó trong các hệ thống hiếu khí càng nhỏ và khả năng này trong các hệ thống kỵ khí càng lớn. Như vậy tốc độ phân hủy sinh học cũng phụ thuộc vào loại halogen trong hợp chất. Các halogen có thể được sắp xếp theo sự giảm điện tích âm của điện tử như sau: F, Cl, Br, I. Bởi vậy, brom vốn là chất có điện tích âm ít hơn so với clo nên dễ bị thay thế hơn.

Để có thể phân hủy sinh học dễ dàng hơn đối với các chất béo halogen cũng rất nên vận dụng sự đồng trao đổi chất. Các chất như trichloroeten (TCE), tetrachloroeten (PCE), và trichlorometan (cloroform) được phân hủy theo cơ chế này nhờ các enzym cảm ứng. Cụ thể hơn, với TCE, nó được đồng trao đổi chất nhờ một trong ba nhóm vi sinh vật sau đây:

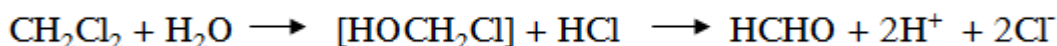
- Vi khuẩn dinh dưỡng metan
- Vi sinh vật phân hủy hydrocacbon thơm, và
- Vi sinh vật oxy hoá amôn.

Ở cả ba nhóm trên, các enzym của đồng trao đổi chất là monooxygenaz hoặc dioxygenaz.

Vi sinh vật gây ra sự phân hủy chất béo halogen hoá là nhờ các phản ứng thế, phản ứng oxy hoá, và phản ứng khử. Sự tách halogen ra khỏi phân tử thường là bước đầu tiên đối với các chất có chuỗi alkyl ngắn. Còn đối với các chuỗi alkyl dài, halogen không có ảnh hưởng nữa tới sự oxy hoá nguyên tử cacbon tận cùng. Khi ấy sự oxy hoá nhóm metyl tận cùng là bước đầu tiên và do vậy tạo thành một alcohol béo halogen hoá. Trong các phản ứng thế, halogen được thay thế bằng một nhóm hydroxyl:



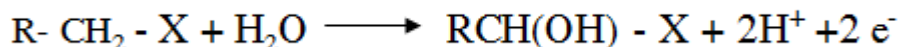
Cụ thể hơn, sự tách halogen ra khỏi diclorometan xảy ra như sau:



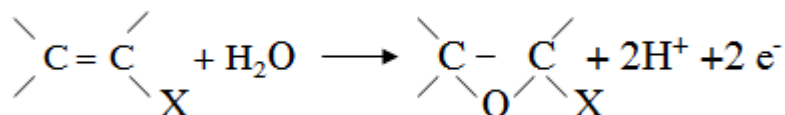
Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

Trong sự thủy phân diclorometan và 1,2 – dicloroetan, các sản phẩm trung gian là formaldehyt, 2- cloroetanol, và 1,2 – etandiol. Các sản phẩm trung gian này được phân huỷ tiếp tục đến các khí cacbonic nhờ các tập hợp vi sinh vật khác nhau.

Sự oxy hoá theo kiểu alpha- hydroxyl hoá cũng có thể xảy ra nhưng ít phổ biến hơn:

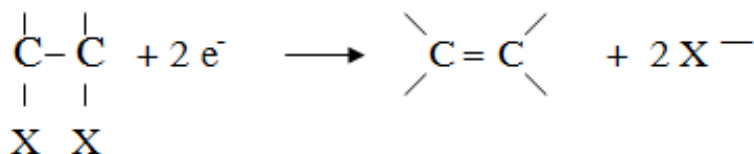
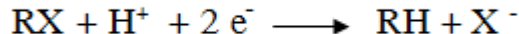


Sự phân huỷ hiếu khí các eten clo hoá có lẽ xảy ra theo kiểu epoxi hoá:



Sản phẩm epoxit sau đó dễ dàng thành cacbondioxit và clohydric.

Sự tách halogen theo kiểu phản ứng khử là kiểu phản ứng thứ ba, xảy ra trong các môi trường kỵ khí. Theo kiểu này, một halogen bị thay thế bằng một nguyên tử hydro, hoặc hai halogen bị loại bỏ để hình thành một nối đôi (sự loại bỏ dihalo):



Sự loại bỏ dihalo không những có thể xảy ra trong điều kiện kỵ khí mà còn trong điều kiện hiếu khí. Sự loại bỏ dihalo khử đối với PCE và TCE dẫn đến sự hình thành vinyliden và vinyl clorit, đây là những chất gây ung thư và bay hơi mạnh hơn các chất tiền thân của chúng.

#### 14.4. Phân huỷ các chất thơm halogen hoá

Giống như những hydrocarbon béo halogen hoá, các chất thơm halogen hoá cũng là những chất gây ô nhiễm phổ biến đối với đất, nước ngầm, và những nơi chứa rác thải độc hại.

Các chất thơm halogen hoá quan trọng về công nghiệp bao gồm:

- Các dung môi,

## Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

- Các chất bôi trơn,
- Các chất diệt hại sinh học (ví dụ DDT, 2,4-D, 2,4,5-T),
- Các chất dẻo hoá,
- Các biphenyl polyclo hoá (PCBs) vẫn được dùng rộng rãi làm vật liệu cách điện trong việc truyền điện và trong các tụ điện,
- Pentaclorophenol, một chất bảo quản gỗ.

Giống như mọi alkyl halogen hoá, cả vị trí của halogen và số lượng của chúng trong phân tử đều ảnh hưởng tới khả năng bị phân hủy sinh học của các chất thơm. Và giống như các alkyl halogen hoá, các gốc thế halogen càng nhiều thì chất thơm càng dễ bị tách halogen khử trong các môi trường có tính khử. Về cơ chế hoá học, sự phân hủy sinh học hydrocarbon thơm halogen hoá cũng có thể là một sự oxy hoá, sự khử hay sự thay thế, giống như đối với các chất béo halogen hoá.

Cơ chế hoá học của sự phân hủy sinh học một số chất thơm halogen hoá cụ thể như sau:

- Các aryl halogen hoá có thể bị phân hủy bằng cách tách halogen đối với cấu trúc vòng thông qua sự oxy hoá, sự khử, hoặc sự thay thế; cách thứ hai là sự cắt đứt vòng xảy ra trước sự tách halogen, do đó tạo thành các chất béo halogen hoá.

- Các chất diệt cỏ thuộc nhóm clorophenoxy và các clorobenzen rất hay bị oxy hoá thành các halocatechol thông qua clorophenol để sau đó xảy ra sự cắt đứt vòng. Sự cắt đứt vòng theo kiểu orto ở đây dẫn đến sự tạo thành axit cloromuconic (hình 6.8).

Hình 6.8. Sự mở vòng đối với clorobenzen.

Ngoài ra, sự mở vòng tại cầu nối meta cũng có thể xảy ra và do đó tạo thành clorohydroxymuconic semialdehyt. Sự tách halogen có thể xảy ra ngẫu nhiên sau khi vòng thơm được mở.

- Các benzoat clo hoá, các PCB, 2,4,5-T, các clorophenol, và 1,2,4-triclorobenzen thì bị tách halogen theo kiểu khử trong các điều kiện sinh metan. Các sản phẩm của những chuyển hoá này chứa ít clo hơn các chất khởi nguồn. Các sản phẩm này chưa chắc bị phân hủy về sau trong các điều kiện kỵ khí nhưng có thể bị oxy hoá trong điều kiện hiếu khí. Ví dụ, tất cả các monoclorobenzoat đều bị phân hủy sinh học hiếu khí tới CO<sub>2</sub>.

Đặc biệt, 3-clorobenzoat có thể bị phân hủy sinh học trong mối quan hệ tương hỗ giữa ba loại vi sinh vật, như được nêu trên hình ..... . Nếu một trong số chúng không có mặt hoặc không hoạt động thì chất này không bị phân hủy.

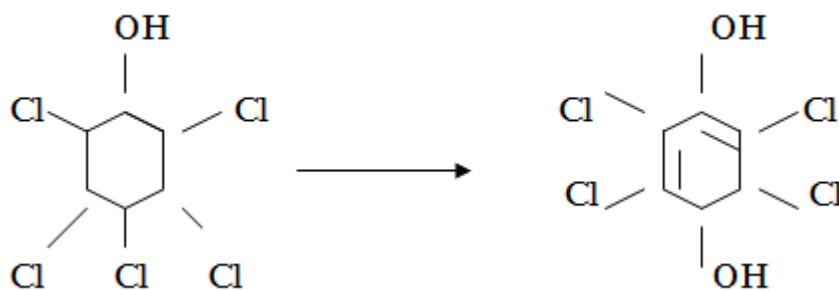
**Hình..... Quan hệ hội sinh giữa ba vi sinh vật trong sự phân hủy sinh học 3-clorobenzoat.** Nếu thiếu một trong ba cơ thể thì sự phân hủy này không xảy ra.

Các mũi tên liền biểu thị các dòng dinh dưỡng đã biết rõ, còn các mũi tên gián đoạn biểu thị các dòng dinh dưỡng giả thiết.

Sự tách clo theo kiểu khử đối với pentachlorophenol được nêu trên hình 6.9. Các sản phẩm là 3,4,5 - trichlorophenol, 3,5 - dichlorophenol, và 3 - chlorophenol.

Hình 6.9. Sự tách halogen theo kiểu khử đối với pentachlorophenol.

- Các benzoat monohalogen hoá và thế ở vị trí para, và PCP thì bị thay thế nhóm halogen bằng nhóm hydroxyl (hình 6.10). Sản phẩm của sự phân huỷ PCP là tetracloro- *p* - hydroquinon thì chỉ có thể bị phân huỷ trong các điều kiện kị khí.



Hình 6.10. Sự phân huỷ pentachlorophenol

Tóm lại, sự phân huỷ sinh học các hydrocacbon, các chất béo halogen hoá, và các chất thơm halogen hoá có những đặc điểm sau đây:

- Trong hoặc sau quá trình phân huỷ sinh học, cả tính độc và tính bay hơi của chúng có thể thay đổi.

- Sự phân huỷ sinh học và sự bay hơi là hai quá trình có tính cạnh tranh: một chất càng dễ bị phân huỷ thì càng có khả năng bị phân huỷ trước khi bay hơi. Tuy nhiên, các chất khởi nguồn có tính dễ bay hơi, như những hydrocacbon của xăng chẳng hạn, lại thường bị bay hơi khỏi đất trong những điều kiện nào đó, mặc dù chúng rất dễ bị phân huỷ. Một số hoá chất bị phân huỷ thành những sản phẩm dễ bị phân huỷ hơn so với các chất khởi nguồn, và do vậy rất nhanh chóng biến mất khỏi môi trường. Một số khác thì lại bị phân huỷ thành những chất bền vững hơn so với các chất khởi nguồn.

- Trong các quá trình phân huỷ hiếu khí, như sự phân huỷ một alkan thành axit béo, hay sự phân huỷ một chất thơm thành catechol, đã có sự thêm oxy vào các chất bị phân huỷ, do đó làm cho chúng bay hơi kém hơn, tan nhiều hơn và bị phân huỷ dễ hơn. Tuy vậy, các hydrocacbon đa vòng có thể bị phân huỷ thành những sản phẩm bay hơi nhiều hơn; đó là do việc mở các vòng thơm và sự tạo thành các chất có phân tử nhỏ hơn. Điều này

Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

đặc biệt quan trọng trong sự phân huỷ các PAH nhờ nấm, trong đó enzym ngoại bào được tiết ra để mở các vòng thơm.

Những quá trình phân huỷ nào làm cho các chất bị phân huỷ trở nên dễ hoà tan hơn thì có thể làm cho chúng khó bị hấp phụ hơn lên các bề mặt và do vậy làm dễ dàng cho việc tách chúng ra khỏi pha lỏng.

- Một số quá trình phân huỷ kỵ khí các hydrocacbon halogen hoá tạo thành những chất dễ bay hơi hơn ví dụ:

- Sự tách clo kiểu khử đối với TCE, tạo thành tricloeten và vinyl,
- Các phản ứng loại bỏ dihalo đối với 1,2-dicloroetan, tạo thành eten.

Nếu các sản phẩm hình thành này được giữ trong đất trong các điều kiện kỵ khí, chúng có thể khuếch tán chậm tới những vùng hiếu khí hoặc tới tận khí quyển.

Người ta đã đưa ra một số hệ thống phân huỷ sinh học đối với các chất này, nhưng đều dựa trên sự phân huỷ kỵ khí và hiếu khí xen kẽ nhau. Trong các hệ thống xử lý này người ta tách halogen theo kiểu khử, sau đó thông khí và đảo trộn, như vậy có thể làm tăng sự bay hơi của các chất được tạo thành trong giai đoạn trước.

### **Câu hỏi**

1. Một hàm lượng cao của chất hữu cơ ảnh hưởng đến sự phân huỷ sinh học các chất gây ô nhiễm nguy hiểm như thế nào?
2. Giải thích hiện tượng sau: sự phân huỷ sinh học một số chất gây ô nhiễm trong đất bị chậm lại, nếu không phải là ngừng hẳn, khi nồng độ chất gây ô nhiễm bắt đầu giảm xuống dưới một ngưỡng nào đó? Hãy lấy các PAH có các phân tử lớn trong một hỗn hợp cresol để làm ví dụ.
3. Có một hiện tượng như sau: Trong những đất bị ướt và khô theo chu kỳ thì một số hydrocacbon clo hoá ở mức độ cao, ví dụ tetracloroetan, hoặc DDT, bị phân huỷ sinh học nhanh hơn so với trong những đất luôn luôn ẩm ướt hoặc luôn luôn khô.

- Tại sao?

- Có những cơ chế lý hoá nào có thể xảy ra đối với sự loại bỏ những chất loại này?

- Các hoá chất nêu trong bảng dưới đây là những chất hợp phần của các chất thải nguy hiểm.
- Hãy bình luận về khả năng phân huỷ sinh học của mỗi chất.
- Những tính chất hoá học nào có thể làm giảm hoặc tăng cường sự phân huỷ sinh học trong mỗi trường hợp? Những tính chất hoá học đã cho là những tính chất hoá học của những chất có thể là có lợi.

## Sự phân hủy sinh học một số chất đặc biệt

- Các váng nổi của hydrocacbon trong dầu mỏ thường gặp trên đại dương và trên bề mặt nước ngầm. Hãy so sánh và thảo luận ngắn gọn các nhân tố ảnh hưởng đến sự loại bỏ và sự phân hủy tự nhiên các chất gây ô nhiễm trong môi trường hợp.