



2-巯基苯并噻唑的生物降解性评价

许婷婷, 林伟雄, 孙水裕, 任 杰, 戴永康, 李海宇, 徐启智, 庄圣炜

(广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘 要: 为了探讨 2-巯基苯并噻唑(MBT)的生物降解性, 借鉴浮选捕收剂等有机物的生物降解性评价体系, 分别采用静置烧瓶筛选试验法、震荡培养法(GB/T 15818—2006)、改良斯特姆法(OECD—301B)3 种评价方法首次对 MBT 的生物降解性进行探讨。结果表明: 在静置烧瓶筛选试验法中, MBT 在第 4 周期的生物降解度为 4.68%; 在震荡培养法中, MBT 的 8 d 生物降解度为 28.9%; 在改良斯特姆法中, MBT 的生物降解性指数 I_B 为 77.07, 相对降解度(D_{RBD})为 35.49%。这 3 种评价方法得出的结论一致表明 MBT 属于难生物降解有机物, 对微生物有一定毒害作用, 抑制微生物的生长。本研究可为 MBT 的环境行为以及含 MBT 废水的生物处理技术提供基础资料。

关键词: 2-巯基苯并噻唑; 生物降解性; 评价; 动力学

中图分类号: X171.5

文献标志码: A

2-巯基苯并噻唑(2-Mercaptobenzothiazole, MBT)为硫醇基化合物, 属于苯并噻唑类有机物, 是一类高生产量的化学品, 被应用在许多不同的工业过程中。MBT 常用于预富集和分离贵金属和过度金属元素, 是硫化矿、黄铁矿、贵金属矿的浮选捕收剂^[1-2]; 也用于铜及其合金的金属表层, 是有效的铜腐蚀抑制剂^[3-4]; 同时也用于橡胶行业的硫化促进剂, 结合不饱和的硫化聚合物形成弹性交联材料, 简称硫化促进剂 M^[5-6]。由于广泛的工业生产应用和相应产品的使用, 使得大量的 MBT 进入环境当中。根据美国环境保护局(EUSEPA)的数据显示, 每年释放到环境中的 MBT 估计要超过百万磅, 其中大部分进入到水体环境中^[7]。研究表明, MBT 具有致癌性^[8], 致突变性^[9], 并且会对废水处理过程产生影响, 能抑制易降解的有机物的降解, 以及阻碍废水中的硝化作用^[10], 因此使得 MBT 在环境中的存在及处理引起广泛的社会关注。研究 MBT 的生物降解性能对了解 MBT 在环境中的环境行为具有重要意义。

目前国内外针对含 MBT 废水的处理研究, 主要采用化学氧化法^[11]、光催化氧化法^[12]以及吸附去除法^[13]等, 然而这些方法对药剂的消耗量大、能耗大、容易产生二次污染。生物法^[14]由于其能耗低, 二次污染少等优点, 引起了社会的广泛关注。近年来, 生物

法被广泛用于难降解有机废水的应用中, 并取得了不错的效果。因此, 生物法为 MBT 的处理提供了一个新的途径和思路。污染物的生物降解性是生物法处理的理论依据, 但是, 关于 MBT 的生物降解性的研究至今鲜有报道。针对这一现状, 本文作者借鉴浮选捕收剂^[15]、表面活性剂^[16]等有机物的生物降解性评价体系, 分别采用静置烧瓶筛选试验法、震荡培养法以及改良斯特姆法 3 种方法对 MBT 的生物降解性进行评价, 了解其生物降解的难易程度, 研究其生物降解规律, 为揭示 MBT 在自然环境中的自净能力及含 MBT 废水的生物处理技术提供基础资料。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 2-巯基苯并噻唑(MBT)为优级纯, 油酸钠及其它化学试剂均为分析纯。

接种的活性污泥: 取自广州市沥滘污水处理厂二沉池的活性污泥, 污泥含水率为 99%, pH 为 6.9~7.2, 污泥浓度(MLSS)为 9.5~11 g/L, 活性污泥浓度(MLVSS)为 5~6 g/L, 取回后曝气以去除活性污泥中残留的有机物。通过大量文献表明, 城市污水处理厂二沉池的活

基金项目: 广东省自然科学基金(2015A030308008); 广东省教育厅高等院校学科建设项目(2014KTSP022); 广东工业大学团队平台重大成果培育基金(201206)

收稿日期: 2015-09-28; **修订日期:** 2016-02-06

通信作者: 孙水裕, 教授, 博士; 电话: 020-39322037; E-mail: sysun@gdut.edu.cn

性污泥含水率高, 泥量大, 有数量繁多种类广泛的微生物种群^[17-19], 适合用于生物降解研究。用于生物降解实验的活性污泥曝气时间为 5 d, 使用前测定活性污泥浓度(MLSS), 将其制成 15 g/L 的活性污泥储备液备用。

实验仪器: 恒温振荡器、中速离心机、空气泵、TOC 分析仪、高效液相色谱仪等。

1.2 实验方法

1.2.1 静置烧瓶筛选试验法

静置烧瓶筛选试验法, 是一种最接近自然状态下的降解方式, 是参考陈绍华等^[15]、吴杰等^[20]的方法来评价 MBT 的生物降解性。

在蒸馏水中加入适量的尿素和三磷酸五钠, 使得尿素和三磷酸五钠的浓度分别为 5.0 mg/L 和 1.6 mg/L, 搅拌均匀后置于通风处 3 d 后, 作为稀释水使用。取 10 mL 经沉淀后的生活污水上清液作为接种物, 90 mL 上述稀释水为基质, 加入 0.003 g MBT, 使溶液中 MBT 的药剂浓度为 30 mg/L。然后置于 250 mL 锥形瓶中, 在室温下静置培养。经 7 d 后取该培养液 10 mL 作为下一周期的接种物, 再另取新鲜的培养液进行再培养, 如此重复, 连续 4 个周期。在每个周期的开始及终了取样, 在 4500 r/min 的条件下离心分离 15 min, 取上清液过 0.45 μm 微孔过滤器, 用高效液相色谱仪测定样品中 MBT 的药剂浓度。同时进行 3 组平行实验, 结果以平均值表示, 其最终的生物降解度以第 4 周期的生物降解度为依据。由式(1)计算其生物降解度:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为生物降解度; C_0 、 C_t 分别为降解初始和降解后 MBT 的药剂浓度, mg/L。

1.2.2 震荡培养法

震荡培养法是参考“表面活性剂生物降解度试验方法国家标准”^[21](GB/T15818—2006)来进行评价的。

用于试验的培养基溶液组成如下: NH_4Cl 3.0 g, K_2HPO_4 1.0 g, MgSO_4 0.25 g, KCl 0.25 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002 g 和酵母浸膏 0.3 g, 溶于 1 L 蒸馏水中。将培养基在 121 $^\circ\text{C}$ 下高压灭菌 20 min, 再该加入 0.03 g MBT, 使得培养基中 MBT 的药剂浓度为 30 mg/L。

首先, 取 250 mL 培养基于锥形瓶中, 接种 2.5 mL 的活性污泥储备液, 加盖摇匀后置于 25 $^\circ\text{C}$ 的恒温摇床中, 以 150 r/min 的振荡速度培养 72 h。再按 1%(体积分数)培养液加入到另一含有 250 mL 培养基的锥形瓶中, 以相同条件驯化 72 h, 最后按 1%驯化液加入到另一含有 250 mL 培养基的锥形瓶中, 再以相同条件

驯化 72 h, 同时进行 3 组平行实验, 其结果以平均值表示。

在研究 MBT 的生物降解性的同时做空白对照和吸附实验, 其中空白实验是在仅含有上述 250 mL 培养基的锥形瓶中进行的。吸附试验是在含有 250 mL 培养基和 2.5 mL 灭菌活性污泥的锥形瓶中进行的。空白对照和吸附实验每 24 h 进行取样, 生物降解实验每 12 h 进行取样, 测定样品中 MBT 的药剂浓度, 并计算初级生物降解度 P_{BD} 、半衰期 $t_{1/2}$ 和消失时间 t_{D90} (生物降解度达到 90%时所消耗的时间)。

1.2.3 改良斯特姆法

改良斯特姆法(PCD 法)通过改进欧洲经济合作与发展组织(OECD)化学品测试标准试验方法“301B CO_2 Evaluation”^[22]来评价 MBT 的生物降解性。

用于试验的培养基溶液组成如下: 磷酸盐缓冲溶液(8.50 g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.40 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.50 g NH_4Cl 溶于 1 L 蒸馏水中, 溶液 pH 为 7.4), 氯化钙溶液(36.40 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 蒸馏水中), 硫酸镁溶液(22.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 蒸馏水中), 氯化铁溶液(0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 蒸馏水中)。营养液的含量: 磷酸盐溶液含量为 1%, 氯化钙溶液、硫酸镁溶液、氯化铁溶液含量各为 0.1%。

实验装置流程图如图 1 所示, 装置包括以下几部分: 1) 除气装置 A; 2) CO_2 检验装置 D; 3) 洗气装置 W; 4) 缓冲装置 E; 5) 生化反应瓶和磁力搅拌装置; 6) 后置 CO_2 吸收装置 B。

空气泵将压缩空气压入 4 个 1 L 的吸收瓶中, 串联组成生化反应的前置装置, 前 3 个吸收瓶中装 1 L 的 10 mol/L NaOH 溶液, 用于去除压缩空气中的 CO_2 , 第 4 个吸收瓶中装 1 L 的 0.05 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 用于检验 CO_2 是否去除完全。随后, 将已去除 CO_2 的压缩空气通入洗气瓶中, 去除进气中的碱液。再经过缓冲瓶, 最后进入生化反应瓶中。反应过程中体系温度保持 25 $^\circ\text{C}$, 气体流量控制在每秒 1~2 个气泡, MBT 初始药剂浓度为 60 mg/L, 活性污泥浓度为 150 mg/L, 测试时间为 28 d, 生化反应瓶中装液量为 1 L, 反应瓶用黑色塑料袋包扎, 以防止光合细菌吸收二氧化碳。

整个装置并联 6 个生化反应瓶, 其中 3 个瓶子(T)被用于生物降解性评价, 其他 3 个瓶子分别被用于标准比较测试(S), 空白对照试验(N)和内源呼吸试验(C)。T 瓶加入 MBT, S 瓶加入油酸钠, 除了 N 瓶, 其它瓶均加入活性污泥。生物降解产生的 CO_2 由 3 个串联的 250 mL 锥形瓶来吸收, 分别盛有 100 mL 0.025 mol/L NaOH 溶液。每隔一段时间取样一次, 每次取样时, 先取离反应瓶最近的吸收瓶, 再在末端添加一个新的

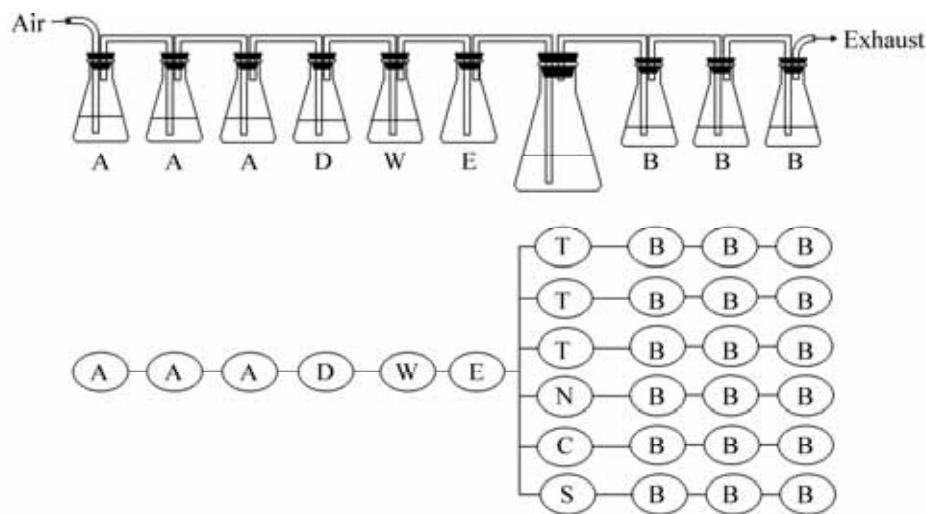


图 1 改良斯特姆法的生物降解性试验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experimental apparatus of modified sturm test: A—NaOH solution; B,D—Ba(OH)₂ solution; W—Distilled water; E—Buffer bottle; T—Test sample bottle; N—Endogenous respiration bottle; C—Blank test bottle; S—Standard test bottle

吸收瓶，前面吸收瓶依次向前推进，通过 TOC 分析仪测定所取吸收瓶的 CO₂ 的浓度，最后一次取样时，将 3 个吸收瓶的吸收液混合后，测定先测定 CO₂ 的量。

所以 MBT 的药剂浓度 y 与吸收面积 x 之间的关系可以用式(2)表示：

$$y = 47385x + 882.18 \tag{2}$$

2 结果与讨论

2.1 静置烧瓶筛选试验法

2.1.1 MBT 药剂浓度标准曲线

通过高效液相色谱法测定 MBT 的药剂浓度，其色谱条件为：Inertsil C18 色谱柱(150 mm×4.6 mm，5 μm；GL Sciences Inc.)；采用二元高压梯度模式冲洗，其流动相的时间参数如表 1 所示；流速为 0.8 mL/min；进样量为 5 μL；柱温为 30 ℃。根据标准样品在 200~500 nm 波长扫描紫外光谱图，确定 MBT 的最大检测波长为 320 nm。

配制不同药剂浓度的 MBT 溶液，通过高效液相测定其药剂浓度与吸收面积之间的标准工作曲线。MBT 标准曲线如图 2 所示，由图 2 可以看出，MBT 标准曲线的 R^2 达到 0.999 以上，有良好的线性相关性，

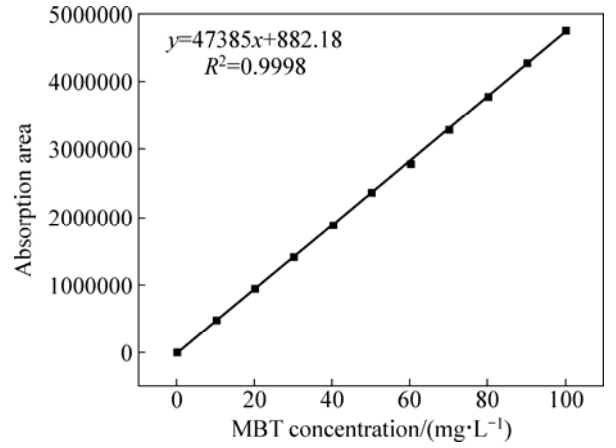


图 2 MBT 的药剂浓度标准曲线

Fig. 2 Standard curve of concentration of MBT

2.1.2 生物降解性评价

静置烧瓶筛选试验法根据测定的有机物的生物降解度来评价该物质的降解性能，其具体评价标准^[23]如表 2 所列。MBT 的生物降解性评价结果如表 3 所列。

从表 3 可以看出，第 4 周期的生物降解度为 4.68%，远小于 20%，是难生物降解有机物。第 2 周期降解度比第 1 周期大，可能是微生物对 MBT 逐渐适应，微生物的耐受性提高所导致的结果。WEVER 等^[6]发现微生物的毒性积累会导致微生物的活性降

表 1 流动相时间程序

Table 1 Time program of mobile phase	
Time/min	$V_{\text{methanol}}:V_{\text{water}}$
0	60:40
10	65:35
30	60:40

低,从本次实验结果可以看出,第 3、4 周期的降解度越来越低,这可能就是 MBT 对微生物有毒害作用。

表 2 静置烧瓶筛选试验法评价标准

Table 2 Biodegradability evaluation criteria of static-flasks test

Readily biodegradable	Biodegradable	Poor degradability	Biodegradation
>70%	40%~70%	20%~40%	<20%

表 3 MBT 的生物降解性评价结果

Table 3 Biodegradation extent and evaluation results of MBT

Biodegradation (D)				Degradation
First cycle	Second cycle	Third cycle	Fourth period	
5.16%	5.30%	4.96%	4.68%	Biodegradation

2.2 震荡培养法

2.2.1 MBT 的生物降解、生物吸附及空白对照实验结果

MBT 在生物降解、吸附及空白对照的变化过程如图 3 所示。由图 3 可以看出,只加入培养基的空白实验中 MBT 的药剂浓度基本不变。反应 12 h 后,灭活的污泥对 MBT 的吸附基本饱和,随着时间的延长,其吸附量变化不明显,MBT 的药剂浓度只减少了 2 mg/L;而加了活性污泥的生物降解实验,MBT 的药剂浓度减少趋势比加了灭活的污泥更加明显,从开始的 30 mg/L 到实验结束时减少到 20 mg/L。由此可见,活性污泥对 MBT 的吸附作用很小,相对于生物降解作用基本可以忽略不计。因此,震荡培养实验法的结

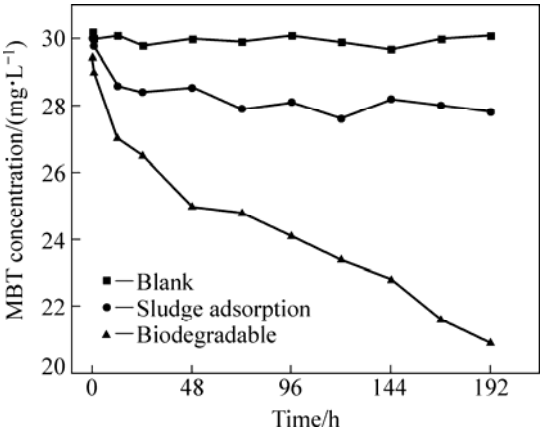


图 3 MBT 的生物降解、生物吸附及空白对照图
Fig. 3 Changes in MBT concentration in blank and absorption tests as control group of biodegradation

果能客观证明 MBT 的生物降解性。

2.2.2 MBT 的生物降解性评价

MBT 的生物降解曲线如图 4 所示。由图 4 可看出,反应开始的前 12 h, MBT 的去除率迅速增加,但虽然经过 12 h 后 MBT 的生物降解度达到 10%,但随着时间的延长,其降解速率缓慢,到第 8 d 的生物降解度也只有 28.9%,这是由于反应开始的前 12 h, MBT 首先被污泥吸附至饱和,随后微生物开始缓慢降解 MBT,由此可以看出 MBT 的生物降解效果并不理想,在实验期间无法测出其消失时间 t_{D90} 和半衰期 $t_{1/2}$ 。

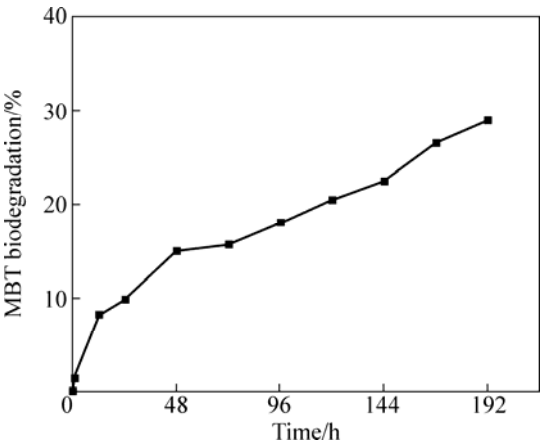


图 4 MBT 的生物降解度随时间的变化
Fig. 4 Biodegradation extent of MBT with time

由实验结果发现, $\ln[c]$ 与时间的线性关系如图 5 所示。根据线性拟合结果, MBT 的生物降解过程符合一级动力学方程:

$$\ln[c_t] = \ln[c_0] - kt \tag{3}$$

式中: c_0 、 c_t 分别为降解初始和 t 时刻时的 MBT 药剂浓度; t 为降解时间; k 为速率常数。结合图 5 和式(3)可知, MBT 的生物降解动力学方程为 $c_t = e^{-0.0335t} + 30.3380$ 。

2.3 改良斯特姆法

一般来说,有机物生物降解产生的 CO_2 浓度与时间的关系,可用如图 6 所示的 3 种典型 CO_2 浓度曲线(PCD 曲线)来描述^[15, 24]。

不同有机物的 PCD 曲线各不同,其中曲线 A 代表该有机物能够快速且完全降解,不需要驯化过程,属于易生物降解有机物。曲线 B 代表可生物降解有机物,但是该有机物对微生物有一定的抑制作用,需要一个驯化过程。曲线 C 始终位于内源呼吸线之下,代表该有机物难以生物降解,且对微生物具有毒害作用。因此,有机物最终生物降解能力的大小可以用 PCD 曲

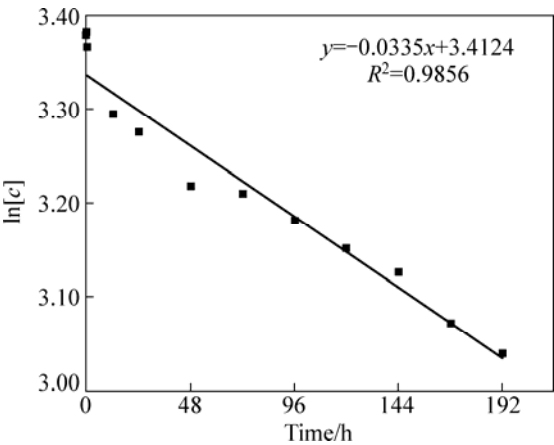


图 5 $\ln[c]$ 与时间的线性关系曲线

Fig. 5 Relationship between $\ln[c]$ and time

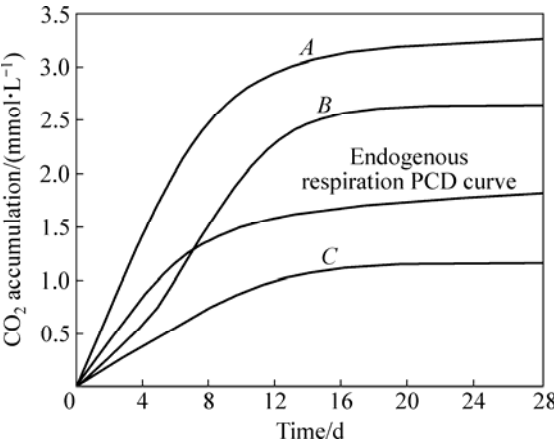


图 6 有机物的生物降解过程中典型的 PCD 曲线

Fig. 6 Typical PCD curves of biodegradation of organic compounds

线与时间之间的面积来表征。根据 OECD-301B, 采用积分面积比值法来计算生物降解指数(I_B), 并定义相对降解度(D_{RBD}), 公式如下:

$$I_B = (A_S / A_0) \times 100 \tag{4}$$

$$D_{RBD} = (I_{Bt} / I_{Bs}) \times 100 \tag{5}$$

式中: I_B 为生物降解性指数, %; A_S 为有机物 PCD 曲线与时间之间的面积; A_0 为内源反应 PCD 曲线与时间之间的面积。 D_{RBD} 为相对降解度, %; I_{Bt} 为有机物的生物降解指数; I_{Bs} 为油酸钠的生物降解指数。 D_{RBD} 越大, 说明有机物的生物降解能力越强, 反之则越弱。 PCD 法的生物降解性评价标准如表 4 所列^[19]。

实验进行 28 d 后, MBT、标准物质油酸钠和内源呼吸的 PCD 曲线如图 7 所示, 其生物降解性评价结果见表 5。由图 7 和表 5 可知, 标准物质油酸钠在实验

表 4 PCD 法的生物降解性评价标准

Table 4 Biodegradability evaluation criteria of modified sturm test

Readily biodegradable	Biodegradable	Biodegradation
>200	100–200	<100

过程中快速降解, 其 I_B 为 217.16, 大于 200, 说明油酸钠是一种易生物降解的有机物, 这说明了活性污泥具有很好的生物活性, 验证了实验设计的有效性。而 MBT 的 PCD 曲线一直位于内源呼吸线之下, 直到周期最后才略微超过内源呼吸线, 其 I_B 为 77.07, 小于 100, 第 28 d MBT 的相对降解度(D_{RBD})为 35.49%。根据 OECD 标准可以判断 MBT 属于难生物降解有机物。由于该方法通过评价 MBT 最终降解产生的 CO_2 量来评价其生物降解性能, 所评价的结果可以视为 MBT 及其中间产物的生物降解性能, 所以可以看出 MBT 不仅对微生物有一定的毒害作用, 其降解的中间产物也对微生物具有一定毒性, 严重抑制了微生物的生长活性。

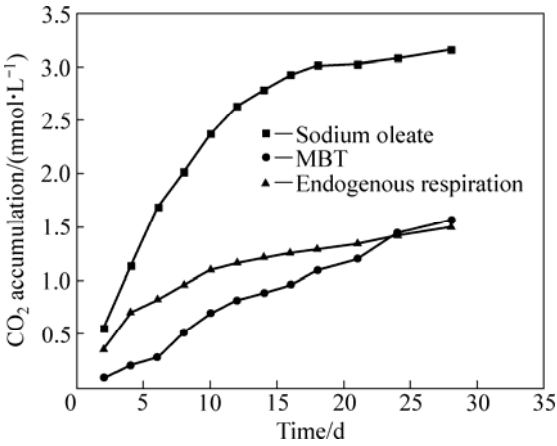


图 7 MBT 产生的 CO_2 累积量与时间的关系

Fig. 7 Relationship between mass time and production of CO_2 of MBT

表 5 MBT 的生物降解性评价结果

Table 5 Results for biodegradability assessment of MBT

Matter	A_S	$I_B/\%$	$D_{RBD}/\%$	Result
Endogenous respiration	28.746	—	—	—
Sodium oleate	62.425	217.16	100	Readily biodegradable
MBT	22.156	77.07	35.49	Biodegradation

2.4 3 种评价方法的分析和比较

RAYMONG 等^[24]根据有机物生物降解的程度将有机物生物降解分为 3 个阶段, 即: 1) 初级生物降解 (Primary biodegradation): 指有机物在微生物作用下, 母体的结构发生了变化, 改变了原有的分子完整性。2) 环境容许的生物降解 (Environmentally acceptable biodegradation): 指可除去有机物的毒性或者人们所不希望的特性。3) 最终生物降解 (Ultimate biodegradation): 指有机物通过生物降解, 实现了从有机向无机的转化, 被彻底降解为 CO_2 、水和其他无机物, 并作为能源被微生物吸收。

为了全面评价 MBT 的生物降解性, 本试验选用了 3 种方法来评价 MBT 不同阶段的生物降解性。静置烧瓶筛选试验法, 实验操作简单, 模拟最接近自然状态的降解环境, 通过活性污泥的作用考察体系中 MBT 药剂浓度的降解度, 比较直观地体现出 MBT 的初级生物降解效果。震荡培养法, 是国内外广泛应用的有机物生物降解性评价方法, 测定的也是 MBT 的初级生物降解度。与静置烧瓶筛选试验法不同的是, 震荡培养法是在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 150 r/min 震荡条件下进行的, 保证了适合微生物生长的温度和足够的需氧量, 为微生物生长提供了较为有利的条件, 因此震荡培养法测出的 MBT 生物降解度比静置烧瓶筛选试验法好。改良斯特姆法是通过体系产生的 CO_2 浓度作为衡量有机物生物降解性的指标, 评价的是 MBT 的最终生物降解性。其反映的是 MBT 被彻底降解为无机小分子的程度, 从对环境污染和治理的角度看, 也是最有意义的。

3 结论

1) 由静置烧瓶筛选试验法可知, MBT 的第四周期生物降解度为 4.68%, 远小于 20%, 属于难生物降解有机物。

2) 由震荡培养法试验可知, MBT 的初级生物降解效果并不理想, 到第 8 天的初级生物降解度也只有 28.9%, 在实验期间不能测出其消失时间 t_{D90} 和半衰期 $t_{1/2}$ 。MBT 的生物降解动力学方程为 $c_t = c_0 e^{-0.0335t} + 30.3380$ 。

3) 由改良斯特姆法试验可知, MBT 的生物降解性指数 I_B 为 77.07, 相对降解度 (D_{RBD}) 为 35.49%, 根据 OCED 标准可以说明, MBT 属于难生物降解有机物。

4) 本试验通过 3 种生物降解性评价方法对 MBT

的生物降解性进行评价, 3 种评价方法得出的结论是一致的, 都表明了 MBT 是难生物降解有机物, 对微生物由一定的毒性, 抑制微生物的生长活性。

REFERENCES

- [1] WOODS R, HOPE G A, WATLING K. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole with copper, silver and gold surfaces[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(11): 1209–1222.
- [2] REZA K S, MOHSEN K B. Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 7051–7060.
- [3] ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing by mercapto group[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 3031–3040.
- [4] REFAEY S A M, TAHA F, EI-MALAK A M A. Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole[J]. Applied Surface Science, 2004, 236(1/4): 175–185.
- [5] 尹志刚, 陈培同, 钱恒玉. 促进剂 M 的合成及其应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(5): 398–402.
YIN Zhi-gang, CHEN Pei-tong, QIAN Heng-yu. Progress in synthesis and application of accelerator M[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2007, 30(5): 398–402.
- [6] WEVER H D, VERACHTERT H. Biodegradation and toxicity of benzothiazoles[J]. Water Research, 1997, 31(11): 2673–2684.
- [7] VOGT S F. 2-Mercaptobenzothiazole; Final test rule[R]. USA: Office of the Federal Register, 1988, 53: 34514–34521.
- [8] GOLD L S, SLONE T H, STERN B R, BERNSTEIN L. Comparison of target organs of carcinogenicity for mutagenic and non-mutagenic chemical[J]. Mutation Research/ Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1993, 296: 75–100.
- [9] JUNG J H, MCLAUGHLIN J L, STANNARD J, GUIN J D. Isolation, via activity- directed fraction, of mercaptobenzothiazole and dibenzothiazyl disulfide as 2 allergens responsible for tennis shoe dermatitis[J]. Contact Dermatitis, 1988, 134: 262–269.
- [10] REEMTSMA T, FIEHN O, KALNOWSKI G. Microbial transformation and biological effects of fungicide-derived benzothiazoles determined in industrial wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(2): 478–485.
- [11] FIEHN O, WEGENER G, JOCHIMSEN J. Analysis of the ozonation of 2-mercaptobenzothiazole in water and tannery wastewater using sum parameters, liquid and gas chromatography and capillary electrophoresis[J]. Water Research,

- 1998, 32(4): 1075–1084.
- [12] HABIBI M H, SHEIBANI R. Removal of 2-mercaptobenzoxazole from water as model of odorous mercaptan compounds by a heterogenous photocatalytic process using Ag-ZnO nanocomposite coated thin film on glass plate[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 85(6): 589–592.
- [13] PARHAM H, KHOSHNAME F. Highly efficient and simultaneous removal of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole from water samples by copper oxide nanoparticles[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, 88(9): 1736–1743.
- [14] SINGH D K. Biodegradation and bioremediation of pesticide in soil: Concept, method and recent developments[J]. *Indian Journal of Microbiology*, 2008, 48: 35–40.
- [15] 陈绍华, 龚文琪, 梅光军, 陈晓东, 鄢恒珍. 烷基黄药捕收剂的生物降解性评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(2): 546–554.
- CHEN Shao-hua, GONG Wen-qi, MEI Dong-jun, CHEN Xiao-dong, YAN Heng-zhen. Evaluation of biodegradability of alkyl xanthates flotation collectors[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(2): 546–554.
- [16] 曹素珍, 李正, 任海静, 王艳平. 表面活性剂生物降解性的研究进展[J]. *日用化学工业*, 2011, 41(2): 127–130.
- CAO Su-zhen, LI Zheng, REN Hai-jing, WANG Yan-ping. Progress of research work on biodegradation of surfactants[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2011, 41(2): 127–130.
- [17] 刘建伟, 张俊超, 马文林, 刘宾, 赵玉柱. 城市污水处理厂微生物气溶胶污染和粒径分布特征[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(4): 657–661.
- LIU Jian-wei, ZHANG Jun-chao, MA Wen-lin, LIU Bin, ZHAO Yu-zhu. Pollution and distribution characteristics of bioaerosol in municipal wastewater treatment plant[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(4): 657–661.
- [18] 金浩, 李柏林, 欧杰, 陈兰明. 污水处理活性污泥微生物群落多样性研究[J]. *微生物学杂志*, 2012, 32(4): 1–5.
- JIN Hao, LI Bo-lin, OU Jie, CHEN Lan-ming. Microbial population diversity of activated sludge for wastewater treatment[J]. *Journal of Microbiology*, 2012, 32(4): 1–5.
- [19] 杨倩, 蒋阳月, 王小军, 陈英文, 沈树宝, 石利利, 刘济宁. 不同区域污水处理厂活性污泥中微生物菌落结构分析[J]. *化工进展*, 2014, 33(12): 3329–3336.
- YANG Qian, JIANG Yang-yue, WANG Xiao-jun, CHEN Ying-wen, SHEN Shu-bao, SHI Li-li, LIU Ji-ning. Diversity of bacterial groups in activated sludge samples from different areas of China[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(12): 3329–3336.
- [20] 吴杰, 刘正芹, 奚旦立. 两种基本方法测定阳离子染料可生化性[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2003, 31(1): 74–75.
- WU Jie, LIU Zheng-qin, XI Dan-li. Two basic methods to gauge the biodegradability of anionic dyes[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science)*, 2003, 31(1): 74–75.
- [21] GB/T 15818—2006. 表面活性剂的生物降解度试验方法[S].
- GB/T 15818 — 2006. Test method for biodegradation of surfactants[S].
- [22] OECD 301B. OECD guidelines for the testing of chemicals 301 B: CO₂ evolution (Modified Sturm test)[S].
- [23] 鄢恒珍, 龚文琪, 梅光军, 刘晓烨, 陈绍华. 胺类捕收剂的好氧生物降解性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2011, 11(4): 76–81.
- YAN Heng-zhen, GONG Wen-qi, MEI Guang-jun, LIU Xiao-hua, CHEN Shao-hua. Evaluation of aerobic biodegradability of amine collectors[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(4): 76–81.
- [24] RAYMONG J W, ROGERS T N, SHONNARD D R, KLINE A A. A review of structure-based biodegradation estimation methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 84(2/3): 189–215.

Evaluating biodegradability of 2-mercaptobenzothiazole

XU Ping-ting, LIN Wei-xiong, SUN Shui-yu, REN Jie, DAI Yong-kang, LI Hai-yu, XU Qi-zhi, ZHUANG Sheng-wei

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The biodegradability of 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) was evaluated by the methods of static flask screening tests, oscillating culture method(GB/T 15818—2006) and modified Sturm test (OECD—301B) according to the testing standard for biodegradability of flotation reagents and other organic compounds. The results show that the removal rate of MBT is 4.68% in the forth cycle in the static flask screening tests. In oscillating culture method, the removal rate of MBT is 28.9% in 8 days. The biodegradability index (IB) of MBT is 77.07 and the relative degradation degree (D_{RBD}) is 35.49% in the modified Sturm test. All the results indicate that MBT is a refractory biodegradable organic matter, which has certain toxicity to microorganisms and can inhibit the growth of microorganisms. The results of this study can provide a basis for the environmental behavior and the biological treatment technology of wastewater which contains MBT.

Key words: 2-Mercaptobenzothiazole; biodegradability; evaluating; kinetics

Foundation item: Project(2015A030308008) supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China; Project(2014 KTSP022) supported by Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Resources and Cleaner Production, Special Fund Project for Disciplinary University, Department of Education of Guangdong Province, China; Project(201206) supported by Guangdong University of Technology Foundation for Fostering Major Achievements in Research Team, China

Received date: 2015-09-28; **Accepted date:** 2016-02-06

Corresponding author: SUN Shui-yu; Tel: +86-20-02039322037; E-mail: sysun@gdut.edu.cn

(编辑 王 超)