

不同电子供体对 2,4-二氯酚还原脱氯的影响

程 婷* 戴友芝 罗春香 李双双 汤文琪

(湘潭大学 环境工程系 湘潭 411105)

摘 要: 以葡萄糖、乙酸钠、 Fe^0 、 Fe^0 +葡萄糖、 Fe^0 +乙酸钠作为电子供体, 接种未驯化厌氧混合菌, 考察 2,4-二氯酚(2,4-DCP)的还原脱氯特性及 Fe^0 作为电子供体的最佳作用条件与持续性特征。结果表明: 与葡萄糖的作用相比, Fe^0 +葡萄糖可有效提高目标物脱氯效果; 乙酸钠、 Fe^0 及 Fe^0 +乙酸钠均为有效电子供体, 其中 Fe^0 作为电子供体时目标物脱氯效果最佳, 最佳作用条件为初始pH 8.0, Fe^0 投加量 2.0 g/L, 4-CP为其主要脱氯中间产物; Fe^0 可持续供给 2,4-DCP还原脱氯所需电子, 而乙酸钠不断消耗后其脱氯效果与 Fe^0 作为电子供体有明显差距。

关键词: 还原脱氯, 电子供体, 零价铁, 2,4-二氯酚

Effect of Different Electron Donors on Reductive Dechlorination of 2,4-Dichlorophenol

CHENG Ting* DAI You-Zhi LUO Chun-Xiang LI Shuang-Shuang TANG Wen-Qi

(Department of Environmental Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract: A test was conducted to examine the effect of several electron donors such as glucose, sodium acetate, Fe^0 , Fe^0 +glucose and Fe^0 +sodium acetate on reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) through inoculating the unacclimated anaerobic mixed bacteria. The optimum condition and sustainability of Fe^0 as electron donor was also been discussed. The results showed that, Fe^0 +glucose enhanced the dechlorination of contaminant effectively compared to glucose. Sodium acetate, Fe^0 and Fe^0 +sodium acetate were all effective electron donors and Fe^0 was the optimum, the optimum initial pH was 8.0 and quantity of added Fe^0 was 2.0 g/L. 4-CP was the mainly intermediate product for 2,4-DCP dechlorination. Fe^0 could support the electron for reductive dechlorination of 2,4-DCP continuously. In contrast, when sodium acetate as electron donor, the effect of dechlorination was inferior to Fe^0 with the consumption of sodium acetate.

Keywords: Reductive dechlorination, Electron donors, Zero-valent iron, 2,4-dichlorophenol

微生物在厌氧条件下可降解氯代有机物^[1,2], 还原脱氯是其关键步骤。还原脱氯是一个电子消耗过程, 不少研究者致力于电子供体的研究。多种有机基质如葡萄糖、乳酸盐、甲醇、醋酸盐等可作为还

原脱氯的电子供体^[3,4], 但利用有机基质消耗较多能源物质, 费用较高。 H_2 被认为是还原脱氯最有效的电子供体, 脱氯菌可利用 H_2 刺激污染物脱氯^[3,5]。然而 H_2 也是一种能源, 且 H_2 的易爆性增加了操作

过程的危险性。厌氧条件下零价铁(Fe^0)与水发生腐蚀可产 H_2 , $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2(1)$, 释放到水溶液中的 H_2 可作为电子供体提供硫酸盐还原、产甲烷、反硝化等过程的能源^[6,7]。Rysavy等^[8]的研究指出, 以 Fe^0 作为脱氯菌的氢源可减少PCB降解的滞后期。然而目前为止, Fe^0 作为电子供体时氯酚类物质的脱氯特性鲜见报道, 其在长效性方面的研究也不足。本研究以 2,4-DCP 为目标物, 考察 Fe^0 作为电子供体时 2,4-DCP 的脱氯效果及最佳脱氯条件, 并进一步研究 Fe^0 作为电子供体持续供给污染物脱氯的特征。

1 材料与方法

1.1 接种微生物

以湖南岳阳造纸厂废水处理 IC 反应器的厌氧污泥为接种微生物, 葡萄糖为共基质连续培养 2 个月, 得到未驯化的厌氧混合菌(原污泥总悬浮物 TSS=10.98 g/L, 挥发性悬浮物 VSS=8.08 g/L)。

1.2 实验方法

本实验采用摇瓶试验, 反应在 250 mL 医用血清瓶中进行。实验用水水质为 (mg/L): KH_2PO_4 16.2, K_2HPO_4 21.0, NH_4Cl 31.8, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.5, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.0; 添加 1 mL 微量元素营养液, 其组成为 (g/L): $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05, Na_2SeO_3 0.05, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.03, ZnCl_2 0.05, H_3BO_3 0.05, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01; NaHCO_3 缓冲液 (g/L) 1.0。pH 值采用 1:6 的 H_2SO_4 和 0.01 mol/L NaOH 调节, 反应瓶氮气吹脱后橡皮塞密封, 置于 37 ± 1 的恒温摇床中进行培养。用注射器从瓶塞处定时取样分析 2,4-DCP 浓度、4-CP 浓度和 pH 值。

1.3 分析项目及方法

2,4-二氯酚和 4-氯酚采用高效液相色谱分析, 色谱柱为 150 mm \times 4.6 mm Allsphere ODS-25U 反相柱, 流动相为 2% HAc/ CH_3OH 30/70, 流速 1.0 mL/min, 分析检测波长 280 nm; pH 值测定采用 520 A plus pH/ISE 测定仪; TSS 与 VSS 采用滤纸快干标准称量法测定。

2 结果与讨论

2.1 不同电子供体对 2,4-DCP 还原脱氯的效果比较

分别以葡萄糖(Glu)、 Fe^0 、乙酸钠(NaAc)、 Fe^0 +

葡萄糖(Fe^0 +Glu)、 Fe^0 +乙酸钠(Fe^0 +NaAc)作为电子供体, 考察其对 2,4-DCP 脱氯效果的影响(图 1), 其中葡萄糖与乙酸钠的投加量均为 795.6 mg/L, Fe^0 投加量为 2.0 g/L, 微生物接种量 323.2 mg VSS/L, 初始 pH 8.0。由图 1 可知, 以葡萄糖作为 2,4-DCP 还原脱氯的电子供体时, 目标物转化速率缓慢, 反应时间 288 h 时仍残余 46%, 而 Fe^0 +葡萄糖则可显著提高目标物的脱氯速率, 238 h 即可完全转化; 以 Fe^0 、乙酸钠、 Fe^0 +乙酸钠作为电子供体时 2,4-DCP 脱氯效果均较好, 仅 87 h 均可将其完全转化, 其中 Fe^0 作为唯一电子供体时效果最佳, 67 h 几乎可完全转化目标污染物; 而不添加任何电子供体的单独菌(Biotic Cell)对目标物仅有少量的转化。

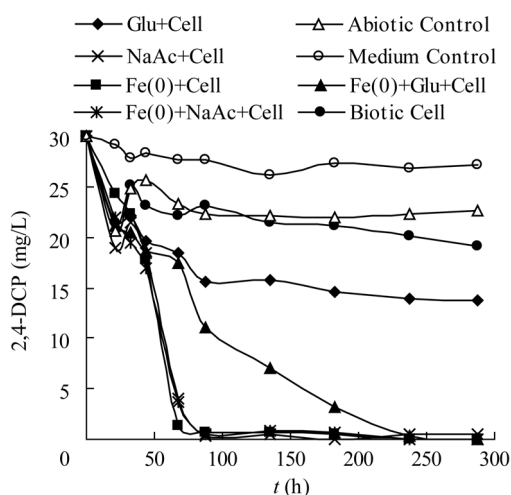


图 1 不同电子供体对 2,4-DCP 的脱氯效果

Fig. 1 Dechlorination effect of 2,4-DCP under different electron donors

高效液相色谱分析 2,4-DCP 脱氯产物中有 4-CP 存在, 其在脱氯过程中的浓度变化如图 2 所示。由图 2 可知, 4-CP 的生成浓度与 2,4-DCP 的转化有一定的相关性, 单独微生物体系几乎未检测到 4-CP, 葡萄糖作电子供体 4-CP 生成量也很少, 而 Fe^0 +葡萄糖作电子供体时 4-CP 生成量随目标物的转化不断增加; 其他 3 个体系中 4-CP 的生成特性差别不大, 均在 2,4-DCP 完全转化后大量生成, 但其进一步转化较难。此外, 从图 1 灭菌后微生物(Abiotic Control)的吸附曲线可知, 微生物对目标物有一定的吸附作用, 并有部分解析现象, 这在反应初始表现尤为明显; 空白体系污染物浓度也有稍微下降, 说明 2,4-DCP 有少量挥发损失。

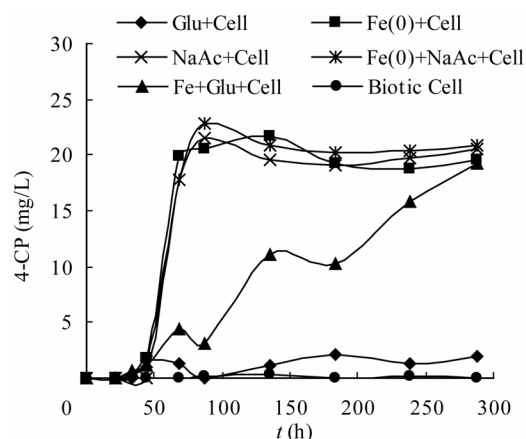


图 2 反应过程中 4-CP 的生成及其浓度变化
Fig. 2 The production of 4-CP and its Changes during the reactive process

葡萄糖在厌氧条件下发酵生成有机酸, 结合本实验添加不同电子供体时反应过程中的 pH 值变化 (图 3) 可知, 葡萄糖作电子供体的体系 pH 值处于 6.3~6.4 的较低水平, 说明此环境中产酸菌活性较好, 推测大量有机酸的生成不利于污染物转化; 而 Fe^0 +葡萄糖作电子供体时, Fe^0 腐蚀产生的 OH^- 可显著将体系 pH 提高至 6.8~6.9, 有效平衡葡萄糖发酵产酸所降低的 pH, 增强体系缓冲能力从而促进目标物转化。 Fe^0 、乙酸钠、 Fe^0 +乙酸钠作电子供体的体系 pH 维持在 7.0~7.4, 其中加 Fe^0 体系 pH 稍微高于未加铁体系; 由图 1 这 3 个体系污染物降解效果来看, 脱氯菌在该 pH 范围活性较好, 表明乙酸钠是有效的电子供体, Fe^0 腐蚀产 H_2 可供给混合菌中脱氯菌的生长。然而, 添加 Fe^0 到乙酸钠体系中时, 目标物转化速度没有明显提高, 可能是脱氯菌已处于较佳状态, 进一步提高其活性较难。

2.2 Fe^0 作为电子供体的作用条件

2.2.1 不同 pH 时的脱氯效果: Fe^0 作为电子供体不同 pH 时 2,4-DCP 的脱氯效果如图 4 所示, Fe^0 投加量 2.0 g/L, 微生物接种量 323.2 mg VSS/L。由图 4 可知, “ Fe^0 +菌” 在初始 pH 为 6.5~8.0 完全转化 2,4-DCP 所历经时间随初始 pH 值的升高而缩短, pH 8.0 转化效果最佳, 68 h 几乎可完全转化污染物, pH 7.5 和 7.0 时分别需 87 h 和 135 h, pH 6.5 时则需 288 h; 然而, 当 pH 继续上升至 8.5 时, 脱氯效率有所下降, 表明 “ Fe^0 +菌” 体系有其最佳的作用条件。铁腐蚀产物中 H_2 浓度是影响脱氯菌活性的一个重要

因素^[9,10], 推测 Fe^0 在中性和偏碱性环境腐蚀所形成的较低氢分压使脱氯菌对氢的竞争处于优势^[10], 有利于目标物转化。然而, 过高的 pH 值同时也会影响脱氯菌的活性^[11], 进而影响目标物转化。

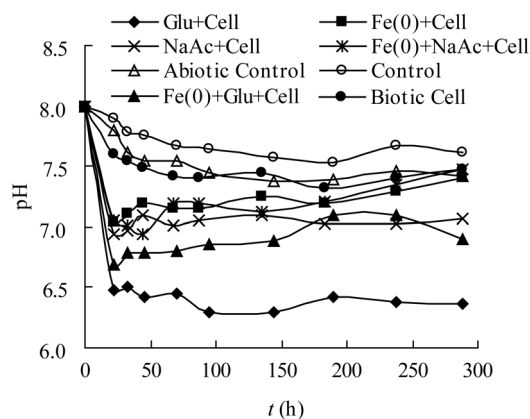


图 3 添加不同电子供体的体系反应过程中的 pH 变化
Fig. 3 Changes of pH during the reactive process in the system of different donors

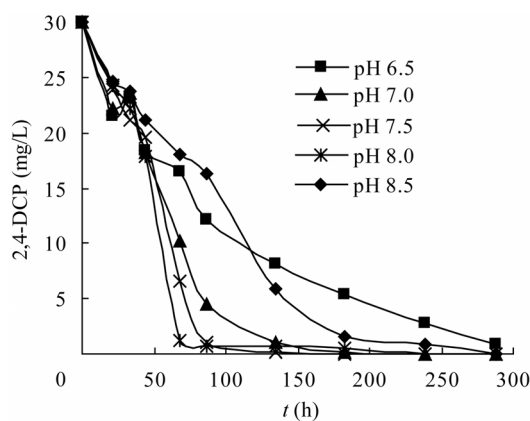


图 4 不同 pH 时 2,4-DCP 的脱氯效果
Fig. 4 Dechlorination effect of 2,4-DCP at different pH

2.2.2 不同 Fe^0 投加量时的脱氯效果: 不同 Fe^0 投加量时 2,4-DCP 的脱氯效果如图 5 所示, 微生物接种量 323.2 mg VSS/L, 初始 pH 为 8.0。如图 5 可得, Fe^0 投加量为 2.0 g/L 时, 2,4-DCP 转化效果最佳。当 Fe^0 投加量为 0.1 g/L~2.0 g/L 时, 污染物转化效果随 Fe^0 投加量的增加而大幅度提高, 从 288 h 对污染物转化还残余 13% 提高到 67 h 可完全转化; 而当 Fe^0 投加量提高至 5.0 g/L 时, 转化效果有少量的下降, 表明铁与厌氧微生物体系 Fe^0 投加量有一最佳值, 并非越多越好。添加少量的铁粉不足以供给脱氯菌所

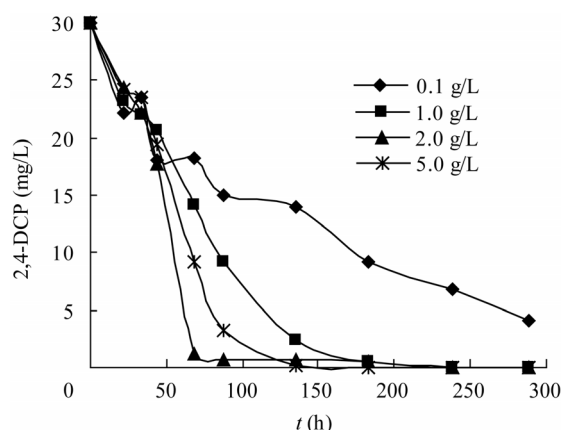
图5 不同Fe⁰投加量时 2,4-DCP的脱氯效果

Fig. 5 Dechlorination effect of 2,4-DCP at different quantity of Fe⁰

需电子供体,而过多的铁投加量在提供充足电子供体的同时又很有可能造成体系 pH 值的升高,当其超过脱氯菌适宜作用条件时随之影响目标物的转化^[11]。

2.3 半连续实验中 2,4-DCP 的脱氯特性

在Fe⁰及Fe⁰+乙酸钠作为电子供体的体系完全转化 2,4-DCP后继续添加污染物,进一步研究其脱氯特性,并以单独乙酸钠作为对比,脱氯效果见图6。由图6可知,以Fe⁰作为唯一电子供体的体系 2,4-DCP的脱氯速率始终最快,依次为Fe⁰+乙酸钠和乙酸钠,表明Fe⁰作为电子供体可持续供给 2,4-DCP还原脱氯所需电子,而随着乙酸钠在反应过程中的不断消耗,其脱氯速率与Fe⁰及Fe⁰+乙酸钠作为电子供体有明显差距。半连续实验中脱氯中间产物 4-CP 的浓度变化如图7所示。由图7可知,伴随 2,4-DCP脱氯过程的进行,体系中不断有 4-CP生成;通过质量衡算,生成 4-CP的浓度略小于被转化的 2,4-DCP浓度,说明 4-CP为 2,4-DCP还原脱氯的主要中间产物。

3 结论

(1) 葡萄糖作电子供体 2,4-DCP脱氯缓慢,而Fe⁰+葡萄糖可显著提高污染物的脱氯效果。

(2) Fe⁰、乙酸钠及Fe⁰+乙酸钠对目标物均有较好脱氯效果,且Fe⁰为唯一电子供体时 2,4-DCP转化效果最佳,4-CP为其主要脱氯产物。

(3) Fe⁰作为电子供体对目标污染物的最佳作用条件为初始pH 8.0, Fe⁰投加量为 2.0 g/L。

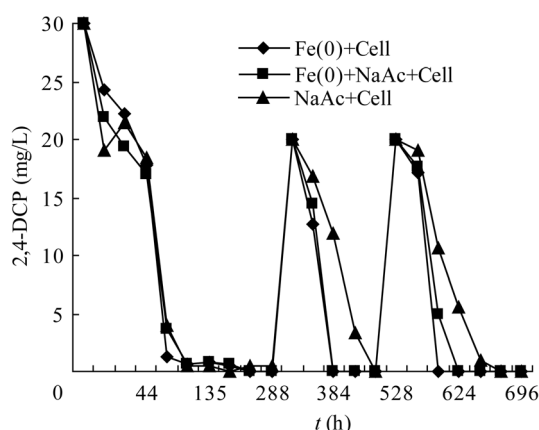


图6 半连续实验中 2,4-DCP 的脱氯效果

Fig. 6 Dechlorination effect of 2,4-DCP in semi-continuous tests

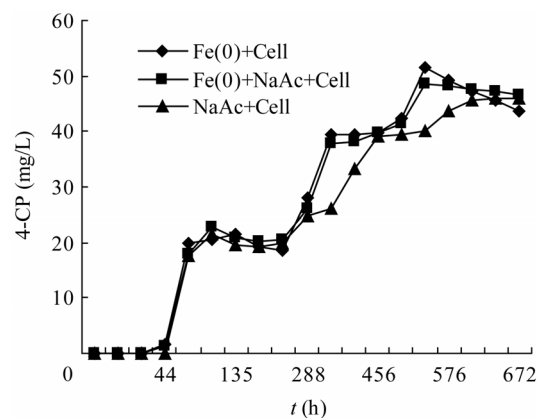


图7 半连续实验中 4-CP 的生成及其浓度变化

Fig. 7 The production of 2,4-DCP and its changes in semi-continuous tests

(4) Fe⁰可作为一种较为廉价、安全、有效的电子供体持续供给 2,4-DCP还原脱氯;乙酸钠在不断消耗中,其脱氯速率与Fe⁰作为电子供体差距明显。

参考文献

- [1] Fetzner S. Bacterial dehalogenation. *Appl Microbial Biotechnol*, 1998, **50**: 633-657.
- [2] 戴友芝, 施汉昌, 冀静平, 等. 含五氯酚废水的生物降解性和微生物毒性试验. *环境科学*, 2000, **21**: 40-45.
- [3] Gerritse J, Drzyzga O, Kloetstra G, *et al*. Influence of different electron donors and acceptors on dehalorespiration of tetrachloroethene by *Desulfotobacterium frap-pieri* TCE1. *Appl Environ Microbiol*. 1999, **65**(12): 5212-5221.

- [4] 史敬华, 刘 菲, 李 焯, 等. 不同基质共代谢降解地下水四氯乙烯的研究. 地学前缘(中国地质大学(北京); 北京大学), 2006, **13**(1): 145–149.
- [5] Distefano TD, Gossett JM, Zinder SH. Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture. *Appl Environ Microbiol*, 1992, **58**(11): 3622–3629.
- [6] Till BA, Weathers LJ, Alvarez PJJ. Fe(0)-Supported autotrophic denitrification. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 634–639.
- [7] Karri S, Sierra-Alvarez R, Field JA. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **92**(7): 810–819.
- [8] Rysavy JP, Yan T, Novak PJ. Enrichment of anaerobic polychlorinated biphenyl dechlorinators from sediment with iron as a hydrogen source. *Water Research*, 2005, **39**: 569–578.
- [9] Kassenga G, Pardue JH, Moe WM, *et al.* Hydrogen Thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 1024–1030.
- [10] Yang Y, Mccarty P. Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 3591–3597.
- [11] Fernandez-Sanche JM, Sawvel EJ, Alvarez PJJ. Effect of Fe^0 quantity on the efficiency of integrated microbial- Fe^0 treatment processes. *Chemosphere*, 2004, **54**: 823–829.

稿件书写规范

高等院校教学栏目简介及撰稿要求

“高等院校教学”是中国微生物学会主办的科技期刊中唯一的教学类栏目,也是中国自然科学核心期刊中为数不多的教学栏目。该栏目专为高等院校教师开辟,是生物学教学研究、交流、提高的园地。

本栏目的文章有别于其他实验类研究报告,特色非常鲜明。要求作者来自教学第一线,撰写的稿件内容必须要有新意、要实用,不是泛泛地叙述教学设计与过程,而是确实有感而发,是教学工作中的创新体会,或者在教学中碰到的值得商榷的、可以与同行讨论的有价值的论题。在内容选材上应该有鲜明的特点和针对性,做到主题明确、重点突出、层次分明、语言流畅。教师的教学思路应与时俱进,注意将国内外新的科技成果和教学理念贯穿到教学之中,只有这样才能真正起到教与学的互动,促进高校生物学教学的发展,更好地培养出国家需要的高科技创新人才。这也是本栏目的目的所在。

同时,为了给全国生物学领域的教学工作者提供一个更广阔更高层次的交流平台,本栏目还开辟了“名师讲堂”版块。旨在通过推广名家的教学经验,帮助青年教师尽快成长,进一步提高教学质量。欢迎获得国家级“名师奖”或教育部“精品课程”等奖项的专家教授们积极撰稿,将你们在教学领域获得的经验和成功体会通过这个栏目展示出来。对于入选“名师讲堂”版块的文章,本刊将开辟快速审稿通道,优先发表,并免收审理费和版面费,支付优厚的稿酬。刊发时还将在正文前附作者简介和大幅彩照,以鼓励和褒奖教学名家不吝赐稿,让所有的读者分享他们的经验和心得。

欢迎投稿! 欢迎对本栏目多提宝贵意见!