

零价铁对 2,4-二氯酚生物还原脱氯的影响研究

程 婷* 戴友芝 刘智勇 张良长

(湘潭大学 环境工程系 湘潭 411105)

摘 要: 采用间歇试验, 接种驯化两月的厌氧混合微生物, 考察厌氧体系中添加零价铁(Fe^0)对 2,4-二氯酚(2,4-DCP)生物还原脱氯效果的影响, 并对影响“ Fe^0 +微生物”体系的一些因素进行了探索。结果显示: 与零价铁或微生物的单独作用相比, “ Fe^0 +微生物”体系能够有效促进 2,4-DCP 的脱氯反应, 最佳 Fe^0 投加量和微生物接种量分别为 0.5 g/L 和 376.2 mgVSS/L; 初始 pH = 8.0 对 2,4-DCP 的转化效果最好, 偏酸性环境不利于污染物转化; 微生物接种量与铁用量之间有一适宜比例, 一定范围内增加微生物接种量可催生出更多可降解污染物的酶或酶系, 提高 2,4-DCP 的降解效果。

关键词: 2,4-二氯酚, 零价铁, 生物还原脱氯

Study on the Effect of Biological Reductive Dechlorination of 2,4-Dichlorophenol by Zero-valent Iron

CHENG Ting DAI You-Zhi LIU Zhi-Yong ZHANG Liang-Chang

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

Abstract: A batch laboratory test was conducted to examine the effect of biological reductive dechlorination of 2,4-Dichlorophenol(2,4-DCP) by the addition of zero-valent iron(Fe^0) in the anaerobic system, through inoculating the anaerobic mixed microorganism acclimated for two months. Meanwhile, several factors that affected “ Fe^0 + microbe” system were also being discussed. The results showed that, “ Fe^0 + microbe” system accelerated the biological dechlorination of 2,4-DCP effectively compared to the individual use. The optimum quantity of added Fe^0 and inoculation was 0.5 g/L and 376.2 mgVSS/L in the combined system respectively. It showed the most effective transformation efficiency for 2,4-DCP when initial pH=8.0, whereas it become weaker when initial pH are keeping in acid condition. There existed a proportion between quantity of added Fe^0 and inoculation. It enhanced degradable effect of 2,4-dichlorophenol when increased the quantity of inoculation at suitable ranges, which generated more enzyme or enzymatic series degraded pollutant.

Keywords: 2,4-Dichlorophenol, Zero-valent Iron, Biological reductive dechlorination

2,4-DCP是重要的化工原料, 大量应用于农用除草剂 2,4-D、伊比磷和医药硫双二氯酚等产品的合成, 是具有环境毒性的难降解、持久性有机污染物。

零价铁还原脱氯法是近些年发展起来的治理氯代有机物废水的一种新技术^[1,2], 氯代有机物在金属铁表面可发生如下反应脱去分子结构中的氯原子: $\text{Fe}^0 +$

* 通讯作者: ✉: wnchengting@yahoo.com.cn

收稿日期: 2007-08-04; 接受日期: 2007-09-14

$R-Cl + H^+ = Fe^{2+} + R-H + Cl^-$ (1), 降低分子毒性, 提高废水可生化性。厌氧条件下, 铁在水中可发生腐蚀: $Fe^0 + 2H_2O = Fe^{2+} + 2OH^- + H_2$ (2)^[1], 释放到水溶液中的 H_2 可作为耗氢微生物如反硝化菌、产甲烷菌、硫酸盐还原菌等的能源^[3, 4]; H_2 也可作为还原脱氯菌的电子供体刺激氯代有机物的生物还原脱氯^[5, 6]。相关研究指出, 零价铁存在时可刺激厌氧微生物对直链氯代烃的脱氯反应^[7, 8], 然而到目前为止, 零价铁对带有芳环氯代有机物厌氧生物降解的影响却鲜见报道, 其脱氯特性也有待阐明。本研究试图以 2,4-DCP 为目标污染物, 探讨“ Fe^0 +微生物”体系对 2,4-DCP 生物还原脱氯的效果影响, 并考察其影响因素。

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, 以葡萄糖为共基质, 经 2,4-DCP 连续驯化两月后得到降解 2,4-DCP 的混合菌, 即为试验所用厌氧微生物(原污泥总悬浮物 TSS=5.280 g/L, 挥发性悬浮物 VSS=4.18 g/L)。

1.2 试验方法

本试验采用摇瓶试验, 反应在 250 mL 医用血清瓶中进行, 还原铁粉按其用量在反应初始与模拟废水一并加入。试验用水水质为 (mg/L): $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 610, KH_2PO_4 270, K_2HPO_4 350, NH_4Cl 530, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 75, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 100; 添加 1 mL 微量元素营养液, 其组成为 (g/L): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.5, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.05, Na_2SeO_3 0.05, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.03, $ZnCl_2$ 0.05, H_3BO_3 0.05, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.5, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O$ 0.01; $NaHCO_3$ 缓冲液 (g/L) 0.5; 2,4-DCP 按 30 mg/L 的浓度加入。pH 值采用 1:6 的 H_2SO_4 和 0.01 mol/L 的 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。定时取样分析 2,4-DCP 的浓度。

1.3 分析项目及方法

2,4-二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。TSS 与 VSS 采用滤纸快干标准称量法测定^[9]。

2 结果与讨论

2.1 几种体系对 2,4-DCP 脱氯效果比较

不同体系对 2,4-DCP 的脱氯效果如图 1 所示, 其中铁粉投加量 1.0 g/L, 接种微生物量 209.0 mgVSS/L, 空白体系中未添加 Fe^0 和微生物, 各体系初始 pH 均为 7.0。

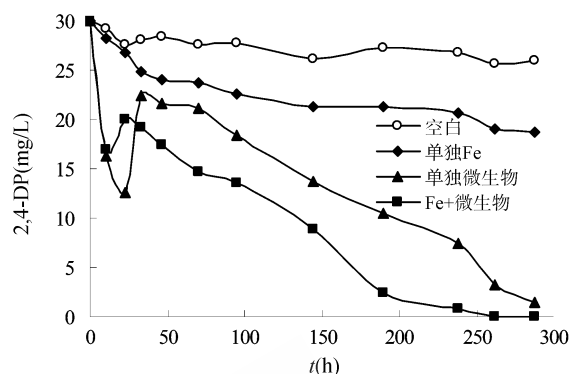


图 1 几种体系对 2,4-DCP 的脱氯效果

Fig. 1 Dechlorination effect of 2,4-DCP under several systems

由图 1 可知, 空白体系中, 2,4-DCP 浓度稍有下降, 说明反应过程中有少量挥发损失; 单独 Fe^0 对 2,4-DCP 仅有较小的还原作用, 288 h 达到 36.7%; “ Fe^0 +微生物”体系对 2,4-DCP 显示出较理想的脱氯效果, 190 h 时对初始浓度为 30 mg/L 2,4-DCP 的转化率达 90% 以上, 比同期单独微生物作用提高了 25%, 说明厌氧体系中 Fe^0 的加入可促进 2,4-DCP 的生物还原脱氯。Rysavy 等^[10]的研究指出, 以 Fe^0 作为厌氧体系中脱氯微生物的氢源, 可减少 PCB 去除的滞后期并刺激脱氯微生物的生长。此外, “ Fe^0 +微生物”体系降解 2,4-DCP 与单独微生物作用都经历了吸附、解析及生物降解 3 个过程, 反应初期厌氧微生物对目标污染物的作用主要以吸附为主, 较短的时间内 (分别为 33 h 和 23 h) 达到平衡并开始解析, 解析之后在较长的一段时间内完成对目标污染物的降解, 推测“ Fe^0 +微生物”体系对 2,4-DCP 的降解是以厌氧微生物为主导, Fe^0 起促进作用。

2.2 Fe^0 投加量的影响

在接种微生物量均为 209.0 mgVSS/L 的反应瓶中, 初始 pH=7.0, 铁粉投加量分别为 0.1 g/L、0.5 g/L、1.0 g/L、2.0 g/L 与 5.0 g/L。 Fe^0 投加量对 2,4-DCP 脱氯效果影响见图 2。

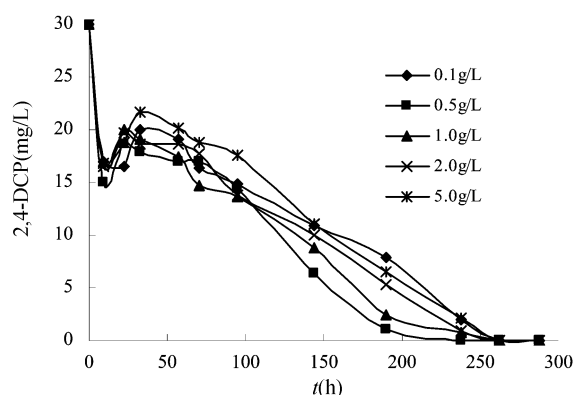


图2 Fe^0 投加量对2,4-DCP的脱氯效果影响

Fig. 2 Dechlorination effect of 2,4-DCP at different quantity of Fe^0

由图2可以看出,添加不同量的铁粉对厌氧微生物转化2,4-DCP均有不同程度的促进作用,238 h时均已将污染物完全转化; Fe^0 投加量为0.5 g/L的联合体系对2,4-DCP的转化速率最快,190 h时转化率达95%以上; Fe^0 投加量在0.1 g/L~0.5 g/L时,随铁量增加其促进作用明显增强,然而继续增加铁量至5.0 g/L时,促进作用反而有所降低,这表明厌氧条件下“ Fe^0 +微生物”体系有一最佳的铁粉投加量, Fernandez-Sanchez等^[11]在研究铁剂量对铁与微生物接触表面的影响时也得到了类似的结论。 Fe^0 在厌氧环境中的腐蚀会使体系pH值有所升高^[11,12],推测过多的铁粉投加量会使体系pH值过高,从而不利于脱氯微生物对目标污染物的生物脱氯反应。

2.3 反应初始pH值的影响

考虑到厌氧微生物对pH值的适应范围,试验选定初始pH分别为6.0、6.5、7.0、7.5和8.0,反应瓶中铁粉投加量均为1.0 g/L,接种微生物量209.0 mgVSS/L。反应初始pH值对2,4-DCP的脱氯效果影响如图3所示。

由图3可知,初始pH值在6.0~8.0时,在吸附阶段(22 h~46 h)厌氧微生物对2,4-DCP的吸附能力大体随初始pH值的升高而降低,这与Jianlong W在研究活性污泥对PCP的吸附能力时得到的结论一致^[13]。从图3整体的降解趋势来看,在试验选定的pH值范围内,“ Fe^0 +微生物”体系完全转化2,4-DCP所历经时间随初始pH值的升高而缩短;初始pH=8.0时,2,4-DCP转化效果最佳,166 h污染物转化率达90%,pH=7.5和pH=7.0体系达到相同转化率所需时间分别为214 h和238 h;初始pH=6.5和6.0的体

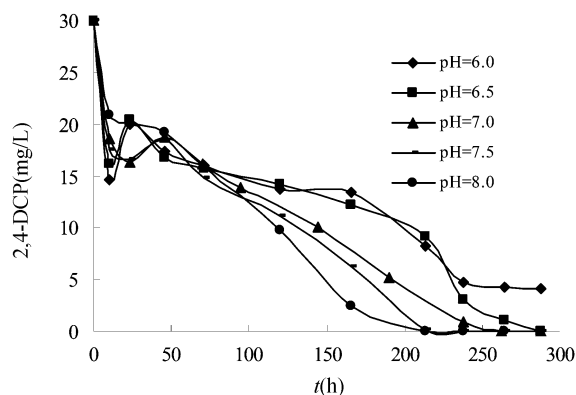


图3 初始pH值对2,4-DCP的脱氯效果影响

Fig. 3 Dechlorination effect of 2,4-DCP at different initial pH

系288 h内仍未将2,4-DCP完全转化。表明中性或偏碱性环境中“ Fe^0 +微生物”体系对目标污染物的转化优于偏酸性环境。然而, Fe^0 在酸性环境比中性或偏碱性环境下的腐蚀速度快,这可能是在酸性环境所形成的氢分压较高,而较低的氢分压有利于混合微生物体系中脱氯微生物对 H_2 的竞争^[14],从而促进2,4-DCP脱氯反应的进行。

2.4 接种微生物量的影响

接种微生物量分别为41.8 mgVSS/L、125.4 mgVSS/L、167.2 mgVSS/L、292.6 mgVSS/L和376.2 mgVSS/L,铁粉投加量均为1.0 g/L,初始pH=7.0。接种微生物量对2,4-DCP脱氯效果的影响如图4所示。

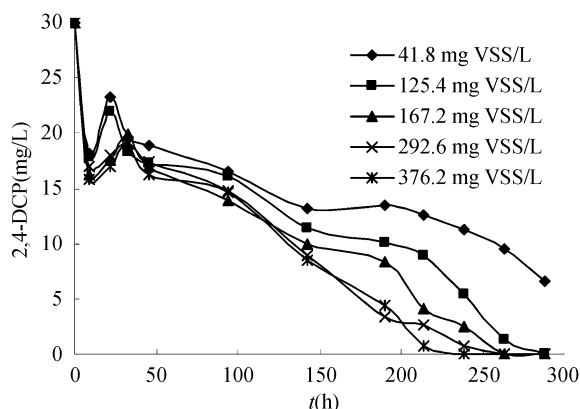


图4 接种微生物量对2,4-DCP的脱氯效果影响

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

由图4可知,增加微生物的接种量,“ Fe^0 +微生物”体系中2,4-DCP的转化效果会有所提高,接种量

为 376.2 mgVSS/L 时 2,4-DCP 的转化效果最优。这说明环境中微生物的量对 2,4-DCP 的降解效果有直接影响,有效菌的数量越多,所催生的可降解目标污染物的酶或酶系就越多,促使被降解物 2,4-DCP 的降解效果提高。然而,微生物接种量大于 292.6 mgVSS/L 时,继续增加接种量对 2,4-DCP 转化速率提高不大,表明接种微生物量与铁用量之间有一适宜比例,并非越多越好。

3 结论

(1) 与单独微生物或零价铁的作用相比,“ Fe^0 +微生物”体系对 2,4-DCP 的降解效果明显提高,且厌氧微生物起主导作用, Fe^0 起促进作用。

(2) “ Fe^0 +微生物”体系铁粉投加量有一最佳值(0.5 g/L),过多的铁量会使体系 pH 值过高,从而不利于脱氯微生物对目标污染物的生物脱氯反应。

(3) “ Fe^0 +微生物”体系在中性或偏碱性环境中对 2,4-DCP 的转化优于偏酸性环境,最佳初始 pH 为 8.0;

(4) “ Fe^0 +微生物”体系的接种微生物量与铁用量之间有一适宜比例,一定范围内增加微生物接种量可提高污染物的降解效果,其最佳微生物接种量为 376.2 mgVSS/L。

参 考 文 献

- [1] Matheson LJ, Tratnyek PG. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**: 2045–2053.
- [2] Orth WS, Gillham RW. Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe^0 . *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 66–71.
- [3] Till BA, Weathers LJ, Alvarez PJJ. $\text{Fe}(0)$ -Supported Autotrophic Denitrification. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 634–639.

- [4] 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.
- [5] Shelton DR, Tiedje JM. Isolation and partial characterization of bacteria in an anaerobic consortium that mineralizes 3-chlorobenzoic acid. *Appl Environ Microbiol*, 1984, **48**: 840–848.
- [6] Adrian L, Szewzyk U, Gorisch H, et al. Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes. *Nature*, 2000, **408**: 580–583.
- [7] Weathers LJ, Parkin GF, Alvarez PJ. Utilization of Cathodic Hydrogen as Electron Donor for Chloroform Cometabolism by a Mixed, Methanogenic Culture. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 880–885.
- [8] Rosenthal H, Adrian L, Steiof M. Dechlorination of PCE in the presence of Fe^0 enhanced by a mixed culture containing two Dehalococcoides strains. *Chemosphere*, 2004, **55**: 661–669.
- [9] 国家环境保护局. 水与废水监测分析方法. 第三版. 北京:中国环境科学出版社, 1997, pp. 233–237.
- [10] 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.
- [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**: 823–82.
- [12] Lee T, Tokunaga T, Suyama A, et al. Efficient dechlorination of Tetrachloro-ethylene in Soil Slurry by combined use of an Anaerobic *Desulfitobacterium* sp. Stain Y-51 and Zero-Valent Iron. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, **92**(5): 453–458.
- [13] Jianlong W, Yi Q, Horan N, et al. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresouce Technology*, 2000, **75**: 157–161.
- [14] Yang Y, Mccarty P. Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 3591–3597.

新辟栏目介绍

生物实验室

将原来“技术与方法”栏目改为“生物实验室”。刊发的文章主要侧重于从实验室科研人员的角度,深度报道使用某种仪器设备进行实验后所获得的最新结果,交流由此衍生出的新技术新方法。希望此栏目能够成为架起实验室与实验室,以及实验室与仪器生产商之间联系的桥梁。