

Fe⁰/厌氧微生物联合体系降解硝基苯的研究

罗春香* 戴友芝 史 雷 李双双

(湘潭大学 环境工程系 湖南 湘潭 411105)

摘要: 利用 Fe⁰/厌氧微生物联合体系降解硝基苯(NB), 结果显示, Fe⁰与厌氧微生物之间存在明显的协同效应, 硝基苯的降解效果随零价铁投加量的增加而提高; 最佳 pH 值为 5.0~6.0; 添加少量共代谢初级基质(葡萄糖), 可以大幅度提高硝基苯的降解; 较高浓度铁离子对硝基苯的降解表现出一定的抑制作用, 添加 0.5 mg/L 的 Fe³⁺或 Fe²⁺可以加快硝基苯的降解。硝基苯降解的主要产物为苯胺, 降解过程遵循一级动力学模型, 一级反应速率常数 *k* 值随硝基苯浓度的提高而降低。
关键词: 硝基苯, 生物降解, 零价铁, 厌氧微生物

Study on Degradation of Nitrobenzene by Integrated Microbial-Fe⁰ Treatment System

LUO Chun-Xiang* DAI You-Zhi SHI Lei LI Shuang-Shuang

(Department of Environmental Engineering, XiangTan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

Abstract: The degradation of nitrobenzene(NB) using a combination of Fe⁰ and anaerobic microorganism was studied. Nitrobenzene could be degraded effectively and the synergistic effect between Fe⁰ and anaerobic microorganism was apparent, and the nitrobenzene removal efficiency increased with the increasing of Fe⁰; the optimum pH was 5.0~6.0; as co-metabolizing substrate, glucose could promote the degradation of nitrobenzene; In case of high concentration of Fe²⁺ and Fe³⁺, the anaerobic biodegradation activity of nitrobenzene were inhibited in a certain degree; 0.5 mg/L Fe²⁺ and Fe³⁺ were the optimum to accelerate biodegradation rate of nitrobenzene; the degradation kinetics of nitrobenzene were followed by first-order reaction, reaction rate constant reduced along with the concentration of nitrobenzene increased.

Keywords: Nitrobenzene, Microdegradation, Zero-valent Iron, Anaerobic microbial

硝基苯是工业废水中典型的有机污染物, 主要用于制造苯胺、染料、肥皂、杀虫剂、除草剂、药品、香料、树脂和炸药等, 也可作为各种染料的溶剂^[1]。硝基苯和硝基苯类化合物由于其剧毒性和进入环境数量的逐年递增, 其治理研究引起国内外学者的广泛关注^[2], 目前开展较多的有化学法、物理法和生物法, 零价铁(Fe⁰)被应用于硝基苯污染土壤和

地下水的修复^[3], 但因铁表面易形成各种(氢)氧化物层, 致使长效性不足、效率较低。生物降解是处理硝基苯类废水既经济又有效的途径之一, 但降解速率缓慢^[4], 本文试图通过投加零价铁加速厌氧降解硝基苯速率, 并考察 Fe⁰投加量、初始 pH 值、葡萄糖量、硝基苯初始浓度、Fe²⁺和 Fe³⁺对硝基苯降解的影响, 以期能为 Fe⁰/厌氧微生物联合体系降解有

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(No. 08JJ6003)

* 通讯作者: ✉ luochunxiang319@yahoo.cn

收稿日期: 2008-06-29; 接受日期: 2008-10-22

毒难降解污染物特性的深入研究提供基础。

1 材料与方法

1.1 接种微生物

以湖南长沙酱油污水处理厂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。

1.2 试验方法

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):葡萄糖 1000,脲 108, KH₂PO₄ 44, CaCl₂ · 2H₂O 25, MgCl₂ · 6H₂O 100; 添加 1 mL 微量元素营养液,其组成为(g/L):CoCl₂ · 6H₂O 0.19, NiCl₂ · 6H₂O 0.024, CuCl₂ · 2H₂O 0.03, ZnCl₂ 0.05, H₃BO₃ 0.05, MnCl₂ · 4H₂O 0.5, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 2H₂O 0.09; NaHCO₃ 缓冲液(g/L) 0.5;硝基苯按 150 mg/L 的浓度加入。pH 值采用 1:3 的 HCl 和 10% 的 NaOH 调节,反应瓶氮气吹脱后橡皮塞密封,置于 30°C±1°C 的恒温摇床中进行培养。用注射器从瓶塞处定时取样分析硝基苯浓度。

1.3 分析项目及方法

硝基苯的取样及分析方法:每次取混合液 5.0 mL, 5000 r/min 离心分离,再经 0.45 μm 微滤膜过滤,采用高效液相色谱分析,色谱柱为 150 mm×4.6 mm Allsphere ODS-25U 反相柱,流动相为 2% HAC/CH₃OH 30/70,流速 1.0 mL/min,分析检测波长 275 nm。VSS 采用滤纸快干标准称量法测定。苯胺(AN)测定采用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 不同体系的比较

Fe⁰/微生物联合体系(Fe⁰+Cell)、单独 Fe⁰体系(Fe⁰)和单独微生物体系(Cell)对硝基苯的降解效果如图 1 所示,其中铁粉投加量为 120 mg/L,接种微生物量为 500 mg VSS/L,各体系初始 pH 值均为 7.0。

由图 1 可知,Fe⁰/微生物联合体系对硝基苯的降解效果明显高于单独 Fe⁰和单独微生物体系,80 h 时对硝基苯的去除率高达 99.56%,比同期单独微生物作用提高了 46.67%,表明 Fe⁰的加入可大大促进硝基苯的降解;单独 Fe⁰体系 24 h 对硝基苯去除率达

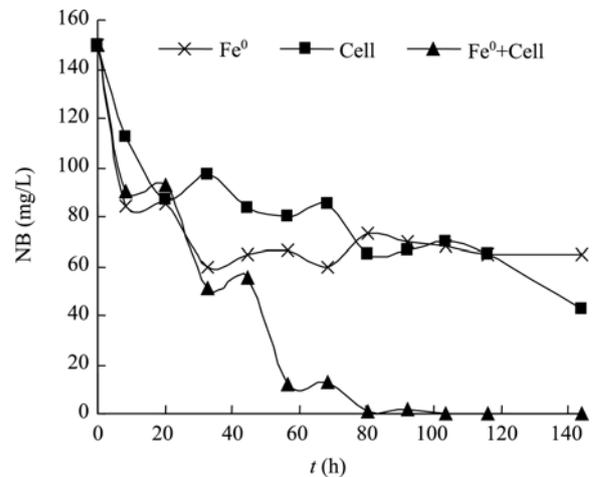


图 1 不同体系对硝基苯降解效果比较

Fig. 1 Comparison of NB degradation in different systems

到 51.33%,表现出 Fe⁰对硝基苯具有化学还原作用,但反应进行一定时期(24 h)后,硝基苯几乎不再降解。实验中观察到单独 Fe⁰体系瓶底有明显棕黄色沉淀生成,而 Fe⁰/微生物联合体系则无此现象,推测在单独 Fe⁰体系中,由于氢氧化物或氧化物钝化层覆盖了铁的反应活性位点,使铁的反应性降低,甚至停止反应,而在 Fe⁰/微生物联合体系中,厌氧生物降解过程产生的有机酸和生物气可能对零价铁表面起活化作用,从而使 Fe⁰具有长效性^[5]。

2.2 铁投加量的影响

在接种微生物量均为 214.50 mg VSS/L 的反应瓶中,初始 pH 6.0,分别选择 Fe⁰投加量为 0 mg/L、30 mg/L、63.2 mg/L、120 mg/L 与 200 mg/L,考察 Fe⁰投加量对硝基苯降解效果的影响。

硝基苯的降解效果(图 2)随 Fe⁰投加量的增加而

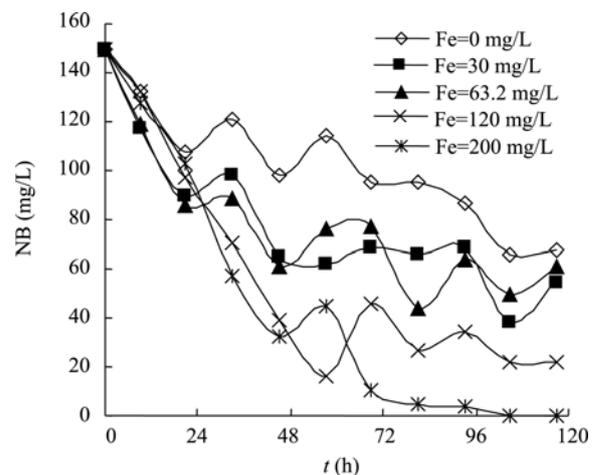


图 2 Fe⁰投加量对硝基苯的降解效果影响

Fig. 2 The effect of Fe⁰ quantity on NB degradation

<http://journals.im.ac.cn/wswxtbcn>

提高,当投加量达 200 mg/L 时,硝基苯被完全降解,去除率达 100%,是空白样的 1.77 倍。这一方面是由于硝基苯的易还原难氧化特性,可被 Fe^0 直接还原降解;另一方面可能是 Fe^0 对厌氧生物降解硝基苯起促进作用,致使铁粉投加量越多,硝基苯降解越快。

2.3 初始 pH 值的影响

在接种微生物量均为 214.50 mg VSS/L 的反应瓶中, Fe^0 投加量为 120 mg/L, 分别选定初始 pH 值为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0, 考察初始 pH 值对 Fe^0 /微生物联合体系降解硝基苯的影响。

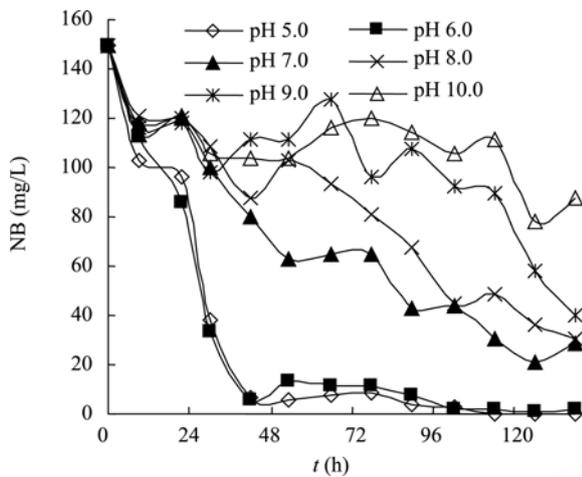


图 3 初始 pH 对硝基苯的降解效果影响

Fig. 3 The effect of initial pH on NB degradation

由图 3 可以看出, Fe^0 /微生物联合体系降解硝基苯的效果随初始 pH 值的升高而下降;初始 pH 值为 5.0 和 6.0 的酸性环境硝基苯降解率较高,经 138 h 分别达 100% 和 98.78%;而初始 pH 值为 7.0、8.0、9.0 和 10.0 的体系在相同时间内对硝基苯的降解率分别为 79.6%、67.93%、40% 和 25.69%, 表明酸性环境有利于 Fe^0 /微生物联合体系对硝基苯的降解。这可能是因为硝基苯的厌氧生物还原需要消耗氢原子,因此,在偏酸性条件下有利于硝基苯的降解;另一可能是酸性环境零价铁的腐蚀更快,加速了硝基苯的化学还原($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H}^+ + 3\text{Fe} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$)^[6];而在碱性条件下,零价铁腐蚀生成的铁离子转化为氢氧化铁沉淀附着在铁表面,减少了有效反应面积,抑制了还原反应的进行,导致硝基苯的还原率降低。

2.4 葡萄糖量的影响

在接种微生物量均为 214.50 mg VSS/L 的反应

瓶中,初始 pH 6.0, 分别选定初始葡萄糖(Glu)为 0 mg/L、480 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L 和 3000 mg/L, 考察葡萄糖投加量对硝基苯降解效果的影响, 结果如图 4 所示。

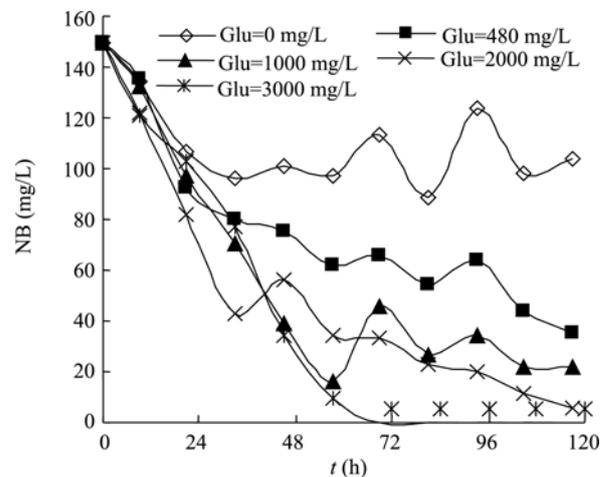


图 4 葡萄糖投加量对硝基苯的降解效果影响

Fig. 4 The effect of glucose quantity on NB degradation

从图 4 可知,当葡萄糖投加量为 480 mg/L 时,与空白样相比反应 117 h 后硝基苯的残余浓度低了 68.15 mg/L,而且随着葡萄糖浓度增加,硝基苯的残余浓度进一步降低,当葡萄糖浓度为 3000 mg/L 时,80 h 反应瓶上清液中已检测不到硝基苯。由此可以看出, Fe^0 /微生物联合体系降解硝基苯过程,加入葡萄糖形成共基质条件,能提高厌氧微生物对硝基苯的降解效果。这是因为厌氧微生物在分解葡萄糖类易降解有机物的同时,分解产生对难降解有机物降解的诱导酶^[7]。

2.5 硝基苯初始浓度的影响

在接种微生物量均为 214.50 mg VSS/L 的反应瓶中,初始 pH 6.0, 分别选定硝基苯初始浓度为 50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L 和 300 mg/L, 考察硝基苯初始浓度对硝基苯降解效果的影响, 结果如图 5 所示。

降解动力学试验(表 1)表明,在硝基苯初始浓度为 50 mg/L~300 mg/L 时拟合方程的相关系数在 0.861~0.9468 之间,这说明一级动力学方程能够较好地描述 Fe^0 /微生物联合体系对硝基苯的降解过程;一级反应速率常数 k 值随初始硝基苯浓度的提高而降低,如硝基苯初始浓度由 50 mg/L 增至 200 mg/L 时, k 值由 0.0664 h^{-1} 降至 0.0109 h^{-1} , 硝基苯初始浓度增至 300 mg/L 时, k 值降至 0.0069 h^{-1} ,

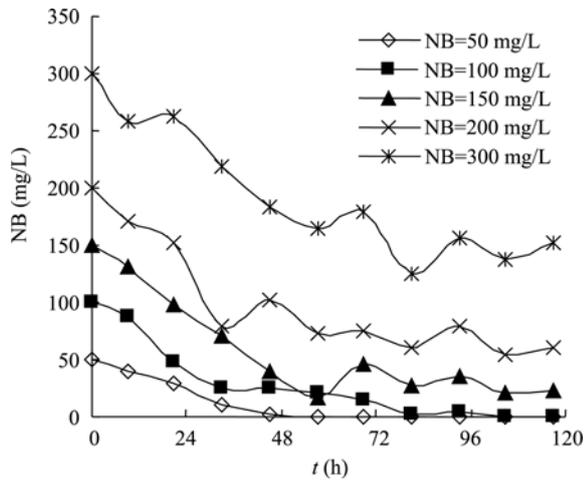


图5 硝基苯初始浓度对硝基苯的降解效果影响
Fig. 5 The effect of NB initial concentration on NB degradation

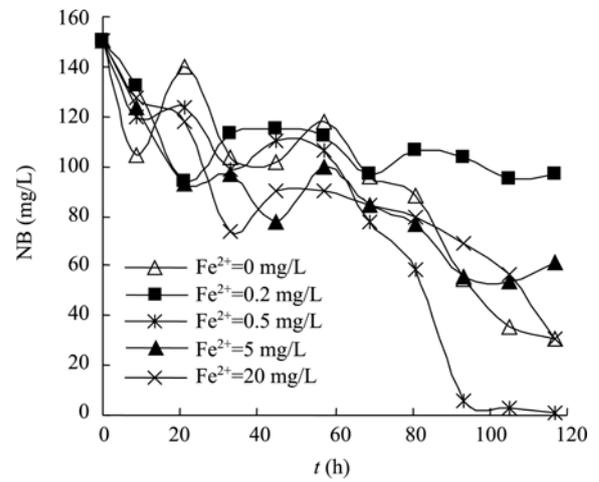


图6 Fe²⁺浓度对硝基苯的降解效果影响
Fig. 6 The effect of Fe²⁺ concentration on NB degradation

初始浓度 Initial concentration C ₀ (mg/L)	动力学方程 Kinetic equation	相关系数 Correlation coefficient R ²	速率常数 Rate constant k (h ⁻¹)
50	C=71.138e ^{-0.014x}	0.901	0.066
100	C=115.42e ^{-0.008x}	0.861	0.038
150	C=130.6e ^{-0.011x}	0.912	0.016
200	C=176.74e ^{-0.009x}	0.878	0.010
300	C=83.63e ^{-0.006x}	0.946	0.006

这些特征说明厌氧污泥活性受到高浓度硝基苯的抑制。

2.6 Fe²⁺、Fe³⁺的影响

在接种微生物量均为 438.0 mg VSS/L 的反应瓶中, 初始 pH 7.0, 分别考察不同浓度 Fe²⁺、Fe³⁺对硝基苯厌氧降解的影响。Fe²⁺、Fe³⁺分别以 FeSO₄、FeCl₃的形式引入, 浓度以 Fe²⁺、Fe³⁺计。

由图 6 可以看出, 0.5 mg/L 的 Fe²⁺对厌氧微生物降解硝基苯具有较好的促进效果; 低于或高于此值, 在反应后期反而有抑制作用。这可能是由于 Fe²⁺还原性较弱, 不能直接还原硝基苯, Fe²⁺的浓度较高则表现出重金属对厌氧降解过程的抑制。由图 7 可以看出, 0.5 mg/L 的 Fe³⁺对厌氧微生物降解硝基苯同样具有较好的促进效果; 低于或高于此浓度整个过程对硝基苯的降解均产生抑制, 说明 Fe²⁺(Fe³⁺)与微生物协同降解硝基苯存在一个最佳值。

2.7 硝基苯降解产物分析

大量研究表明, 硝基苯在厌氧降解过程中的主

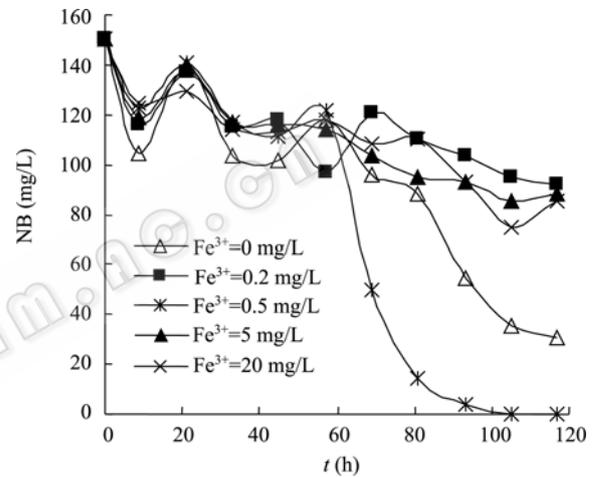


图7 Fe³⁺浓度对硝基苯的降解效果影响
Fig. 7 The effect of Fe³⁺ concentration on NB degradation

要生成物为苯胺, 苯胺较难进一步降解^[8,9]。在铁投加量影响(2.2)实验的同时测定了苯胺的浓度, 如图 8 所示。

由图 2 和图 8 可知, 117 h, 铁投加量为 120 mg/L、200 mg/L, 被降解的硝基苯转化为苯胺的转化率分别达 52%、61%, 证实了硝基苯在厌氧降解过程中主要的生成物为苯胺。关于硝基苯生物降解途径机理还有待进一步深入研究。

3 结论

1) 在厌氧生物降解硝基苯的过程中, 投加零价铁可以明显促进硝基苯的降解, 并且硝基苯的降解率随 Fe⁰投加量的增加而提高。

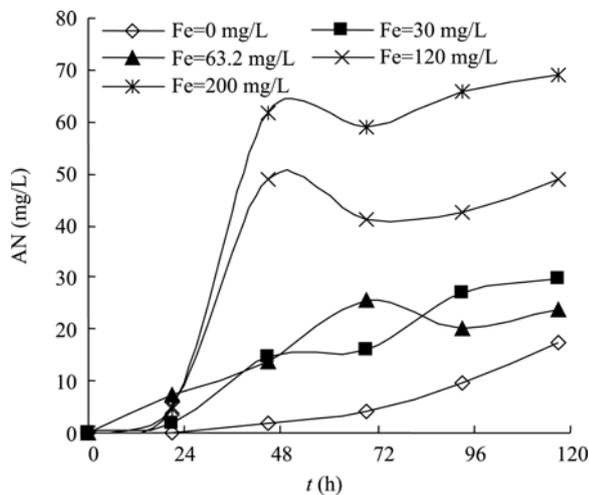


图 8 Fe^0 投加量对苯胺生成量的影响

Fig. 8 The effect of Fe^0 quantity on AN production

2) Fe^0 /厌氧微生物联合体系在偏酸性环境对硝基苯降解优于中性或碱性环境, 最佳初始 pH 值为 5.0~6.0。

3) 0.5 mg/L 的 Fe^{3+} (Fe^{2+}) 对厌氧微生物降解硝基苯具有较好的促进效果, 低于或高于此值, 反而有抑制作用。

4) Fe^0 /厌氧微生物联合体系降解硝基苯的主要生成物为苯胺, 降解过程遵循一级动力学, 一级反应速率常数 k 值随硝基苯浓度的提高而降低。

5) 葡萄糖作为一种共代谢初级基质, 对 Fe^0 /厌氧微生物联合体系降解硝基苯起促进作用。3000 mg/L 的葡萄糖也未对硝基苯的降解产生抑制作用, 有关

共代谢机制及其定量化有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 陈宜菲, 张二华. Fe^0 对土壤中硝基苯的还原作用. 环境保护科学, 2005, 31(6): 56-58.
- [2] 钱 易, 汤鸿霄, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(下卷). 北京: 中国环境科学出版社, 2000, p.63.
- [3] 陈宜菲, 陈少瑾. 利用零价铁还原土壤中硝基类化合物的研究. 环境科学学报, 2007, 27(2): 241-246.
- [4] Majumder PS, Gupta SK. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal. *Water Res*, 2003, 37: 4331-4336.
- [5] Gerlach R, Cunningham AB, Caccavo F. Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of carbon tetrachloride by iron metal. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2461-2464.
- [6] Agrawal A, Tratnyek PG. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1): 153-160.
- [7] 钱忠宁, 张腾江, 杨 赓. 难降解废水生物处理的共代谢作用. 福建环境, 2003, 20(5): 37-39.
- [8] 韦朝海, 任 源, 谢 波, 等. 硝基苯与苯胺类废水生物降解协同作用研究. 环境科学研究, 1999, 12(3): 10-13.
- [9] Zhang W, Chen L, Chen H, *et al.* The effect of $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge. *J Hazard Mater*, 2007, 143: 57-64.

稿件书写规范

论文中统计学符号书写规则

统计学符号一般用斜体。本刊常用统计学符号介绍如下, 希望作者参照执行。

样本的算术平均数用英文小写 \bar{x} , 不用大写 X , 也不用 *Mean*。标准差用英文小写 s , 不用 *SD*。标准误用英文小写 $s_{\bar{x}}$, 不用 *SE*。 t 检验用英文小写 t 。 F 检验用英文大写 F 。卡方检验用希文小写 χ^2 。相关系数用英文小写 r 。样本数用英文小写 n 。概率用英文大写 P 。