

不同价态铁元素对厌氧微生物降解 2,4,6-三氯酚的影响

汪桂芝 戴友芝* 龚敏 杨双 万丽

(湘潭大学 环境科学与工程系 湖南 湘潭 411105)

摘要: 【目的】考察初始 pH 值为 5.0–10.0 时, 不同价态铁元素(Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+})对厌氧微生物降解 2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)的影响。【方法】采用间歇试验, 接种驯化 3 个月的厌氧污泥, 向其中分别投加 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 测定体系中 2,4,6-TCP 浓度、pH 值、铁离子浓度和微生物脱氢酶活性。【结果】“ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -微生物”体系对 2,4,6-TCP 的降解效率, 在初始 pH 值为中性偏酸性时, “ Fe^{2+} -微生物”体系>“ Fe^0 -微生物”体系>“ Fe^{3+} -微生物”体系; 而当初始 pH 值为碱性时, “ Fe^0 -微生物”体系>“ Fe^{2+} -微生物”体系>“ Fe^{3+} -微生物”体系; “ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -微生物”三种体系均有调节 pH 值的能力, 其中“ Fe^0 -微生物”体系调节能力最强; 在不同初始 pH 值条件下不同价态铁元素对厌氧微生物活性的影响结果与其对 2,4,6-TCP 降解效果的影响规律基本相同。【结论】不同价态铁元素对厌氧微生物降解 2,4,6-TCP 的影响与初始 pH 值、体系实时 pH 值和铁元素价态及浓度等因素有关。

关键词: 不同价态铁元素, 2,4,6-三氯酚, 厌氧微生物, 废水处理

Effects of different valence forms of iron on 2,4,6-trichlorophenol degradation by anaerobic microorganism

WANG Gui-Zhi DAI You-Zhi* GONG Min YANG Shuang WAN Li

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

Abstract: [Objective] In the condition of initial pH ranging from 5.0–10.0, the influence of different valence forms of iron (Fe^0 , Fe^{2+} and Fe^{3+}) on 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) degradation by anaerobic microorganism was studied. [Methods] A batch test in the laboratory was conducted by the addition of Fe^0 , Fe^{2+} or Fe^{3+} in the anaerobic system, through inoculating the anaerobic mixed microorganism acclimated for three months. 2,4,6-TCP concentration, pH value, iron ion concentration and microbial dehydrogenase activity was measured. [Results] When the initial pH value is neutral or acidic, the Fe^{2+} -microorganism system could exert an accelerative effect on the 2,4,6-TCP degradation than the others, while the initial pH value is alkalic, the “ Fe^0 -microorganism” system has better performances on the 2,4,6-TCP degradation than the others; each of the “ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -microorganism” system has the ability to adjust pH, furthermore, the “ Fe^0 -microorganism” system performs better; in the condition of different initial pH values, the influence of different valence iron on anaerobic microbial activity and 2,4,6-TCP degradation are the same. [Conclusion] The influence of different valence forms of iron on 2,4,6-TCP degradation by anaerobic microorganism is related to the factors such as initial pH value, real-time pH value, iron valence and its concentration.

Keywords: Different valence forms of iron, 2,4,6-Trichlorophenol, Anaerobic microorganism, Wastewater treatment

近年来, 本课题组致力于零价铁(Fe^0)-厌氧微生物联合体系处理氯酚类废水的研究, 取得了较大进展。已有研究表明^[1-2], Fe^0 能较大程度提高厌氧微生物对氯酚类污染物的降解效率, 这不仅与 Fe^0 的直接作用有关还与反应过程生成的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 有关。但由于 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 三者 in 体系中的转化特性与体系 pH 值密切相关, 而转化过程又将直接影响体系 pH 值的变化, 相互影响较为复杂, 致使在 Fe^0 -厌氧生

物联合体系中, 很难清楚地认识不同价态铁元素对厌氧微生物降解氯酚类化合物的影响。因此, 本研究以 2,4,6-TCP 为目标污染物, 考察在不同初始 pH 值条件下不同价态铁元素(Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 分别对厌氧微生物降解 2,4,6-TCP 效果和微生物活性的影响, 分析反应过程体系 pH 值和铁离子浓度的变化情况, 试图揭示不同价态铁元素对厌氧微生物降解 2,4,6-TCP 的影响规律及其机理。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

厌氧污泥来自湖南岳阳造纸厂废水处理 IC 反应器,以葡萄糖为共基质,经 2,4,6-TCP 连续驯化 3 个月。

1.2 方法

本实验采用间歇摇瓶实验,反应在 500 mL 棕色瓶中进行。实验用水水质为 (g/L): $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 1.0, NH_4Cl 0.3, KH_2PO_4 0.2, $NaCl$ 1.0, KCl 0.3, $MgCl_2$ 0.5, $CaCl_2$ 0.015, 酵母膏 0.5, 微量元素营养液 1 mL; 微量元素营养液组成为 (g/L): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.5, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1.0, $ZnCl_2$ 0.1, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.05, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.5, H_3BO_3 0.1, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0.2; $NaHCO_3$ 缓冲溶液(g/L) 1.0; 2,4,6-TCP (mg/L) 30; 采用 1:3 HCl 和 10% NaOH 调节溶液 pH 分别至 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0, 反应瓶内空气经氮气吹脱后用橡胶塞密封,置于 35 °C±1 °C 的恒温气浴摇床中进行培养。定时取样分析体系中 2,4,6-TCP 残留浓度、pH 值、铁离子浓度和微生物脱氢酶活性。

1.3 分析项目及方法

2,4,6-TCP 采用日本 HITACHI 公司生产的 L-2100 型高效液相色谱仪进行分析,分离柱为 150 mm×4.6 mm Allsphere ODS-25U 反相柱,流动相: 2% $CH_3COOH:CH_3OH=30:70$ (V/V), 流速 1.0 mL/min, 检测器为可变紫外检测器,检测波长为 290 nm; pH 值测定采用 SUNTEX 公司生产的 PC3200 型 pH 测定仪; 铁离子浓度测定采用邻菲罗啉分光光度法; 脱氢酶活性测定采用氯化三苯基四氮唑(TTC)比色法^[3]。

2 结果与amp;讨论

2.1 不同初始 pH 值条件下铁元素对厌氧微生物降解 2,4,6-TCP 效果的影响

实验考察了初始 pH 值在 5.0–10.0 的情况下,

Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度分别为 5.0 g/L、100 mg/L 和 100 mg/L 时,不同价态铁元素对 2,4,6-TCP 厌氧降解效果的影响,结果如图 1 所示。在各体系中 2,4,6-三氯酚的降解速率几乎都是先迅速上升再下降然后再回升,表明各体系对 2,4,6-三氯酚的降解都经历了一个吸附转化→扩散→微生物降解的过程,在反应刚开始,吸附转化对目标物去除起主要作用,而后的整个过程微生物降解起主导作用。由图 1 可知,在初始 pH 值为中性偏酸性的条件下,处理效率大小为:“ Fe^{2+} -微生物”体系>“ Fe^0 -微生物”体系>“ Fe^{3+} -微生物”体系。这可能是由于在酸性条件下,“ Fe^0 -微生物”体系中 Fe^0 大量腐蚀会产生很高的氢分压抑制脱氯微生物的生长代谢^[4–5],阻碍 2,4,6-TCP 的生物降解;“ Fe^{2+} -微生物”体系中 Fe^{2+} 既可以作为电子供体为生物反应提供电子,还能形成胶体吸附部分有机物^[6–7];“ Fe^{3+} -微生物”体系中, Fe^{3+} 在 pH 为 3.7 时就能生成沉淀,其沉淀产物会覆盖在厌氧污泥表面阻止微生物对 2,4,6-TCP 的作用。而在初始 pH 值为碱性条件下,处理效率大小为:“ Fe^0 -微生物”体系>“ Fe^{2+} -微生物”体系>“ Fe^{3+} -微生物”体系,且碱性越强,“ Fe^0 -微生物”体系的优势越明显。这可能是由于在碱性条件下, Fe^0 腐蚀速度较慢,能够缓慢释放氢和电子, Fe^0 的电子催化和微生物作用协同提高 2,4,6-TCP 的降解速率^[8–9],而“ Fe^{2+} -微生物”体系和“ Fe^{3+} -微生物”体系中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在碱性条件下会生成沉淀,其沉淀产物覆盖在厌氧污泥表面阻止微生物对 2,4,6-TCP 的降解作用。

2.2 体系实时 pH 值的变化

不同初始 pH 值条件下,“ Fe^0 -微生物”、“ Fe^{2+} -微生物”和“ Fe^{3+} -微生物”体系实时 pH 值的变化如图 2 所示。由图 2 可知,各体系实时 pH 值的变化均有趋于中性的趋势,初始 pH

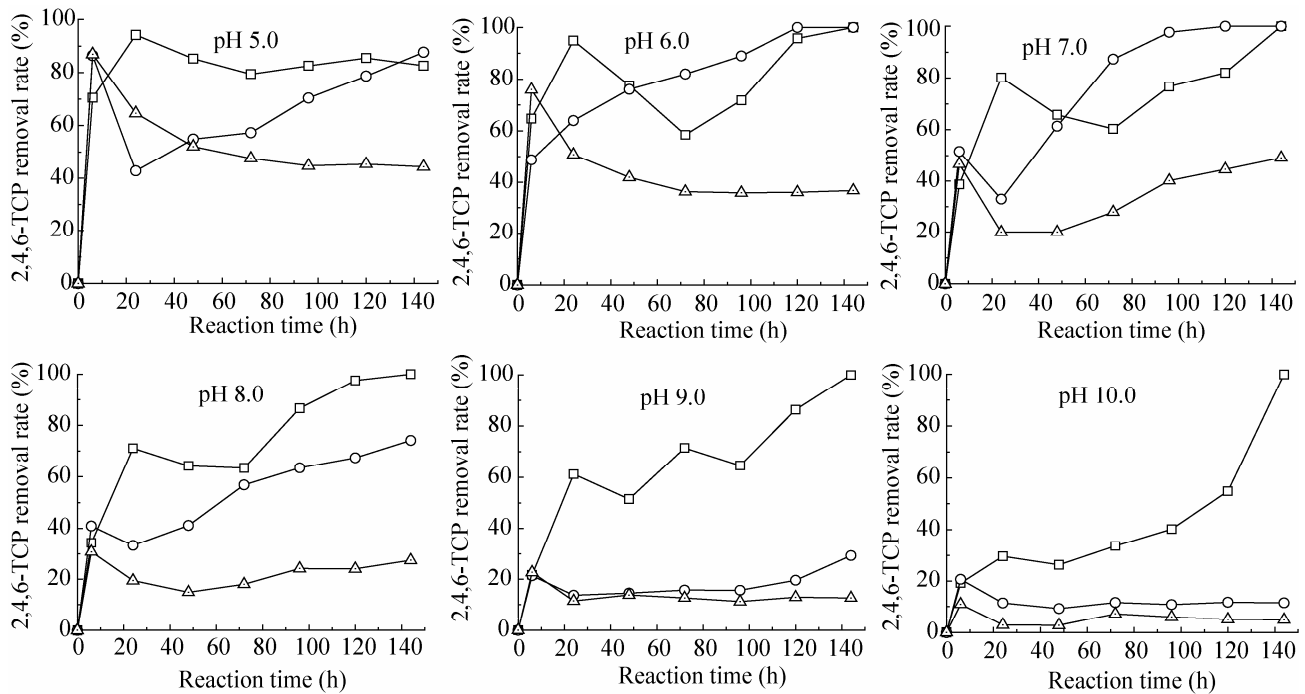


图 1 初始 pH 值对“ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -微生物”体系降解 2,4,6-TCP 的影响

Fig. 1 The influence of initial pH values on 2,4,6-TCP degradation by “ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -microorganism” system

Note: \square : “ Fe^0 -microorganism” system; \circ : “ Fe^{2+} -microorganism” system; \triangle : “ Fe^{3+} -microorganism” system.

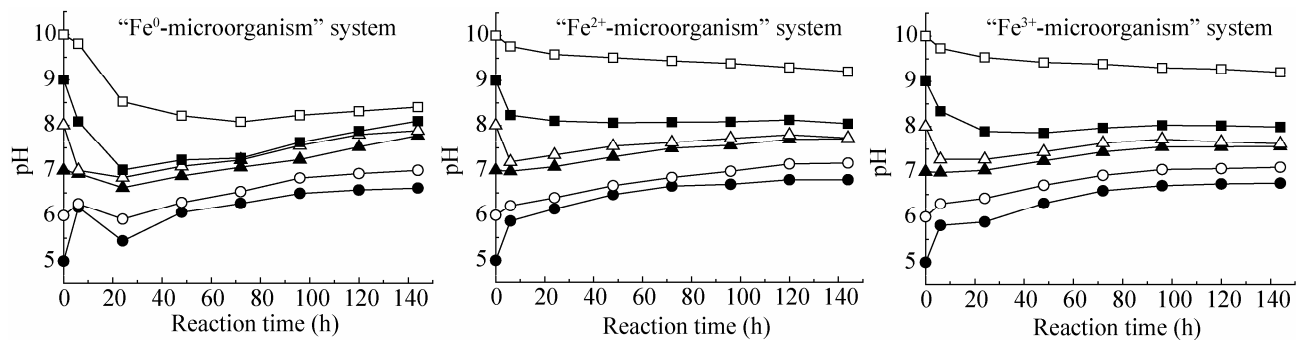


图 2 “ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -微生物”体系 pH 值变化

Fig. 2 The changes of pH values in “ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -microorganism” system

Note: \bullet : The initial pH value is 5.0; \circ : The initial pH value is 6.0; \blacktriangle : The initial pH value is 7.0; \triangle : The initial pH value is 8.0; \blacksquare : The initial pH value is 9.0; \square : The initial pH value is 10.0.

值 ≥ 7.0 时为先降低再趋于稳定, 初始 pH 值 < 7.0 时为先升高再趋于稳定, 进一步分析可知, “ Fe^0 -微生物”体系调节 pH 能力最强, 而“ Fe^{2+} -微生物”和“ Fe^{3+} -微生物”体系的调节能力相对较弱, 这主要是由于 Fe^0 腐蚀过程产生的碱度比 Fe^{2+} 氧化过程产生的碱度高, 因而体系

对有机酸的平衡调节能力更强。

2.3 体系铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})浓度的变化

不同初始 pH 值条件下, “ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -微生物”体系中铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})浓度的变化情况分别如图 3、图 4 和图 5 所示。

从图 3 可以看出, 在“ Fe^0 -微生物”体系降解

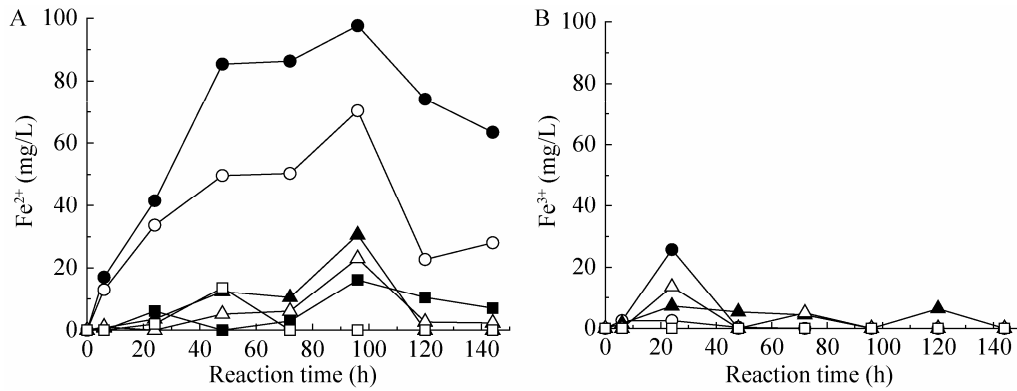


图 3 初始 pH 值对“Fe⁰-微生物”体系中铁离子(Fe²⁺、Fe³⁺)浓度的影响

Fig. 3 The influence of initial pH values on iron ion (Fe²⁺, Fe³⁺) concentration of the “Fe⁰-microorganism” system
 Note: ●: The initial pH value is 5.0; ○: The initial pH value is 6.0; ▲: The initial pH value is 7.0; ▴: The initial pH value is 8.0; ■: The initial pH value is 9.0; □: The initial pH value is 10.0.

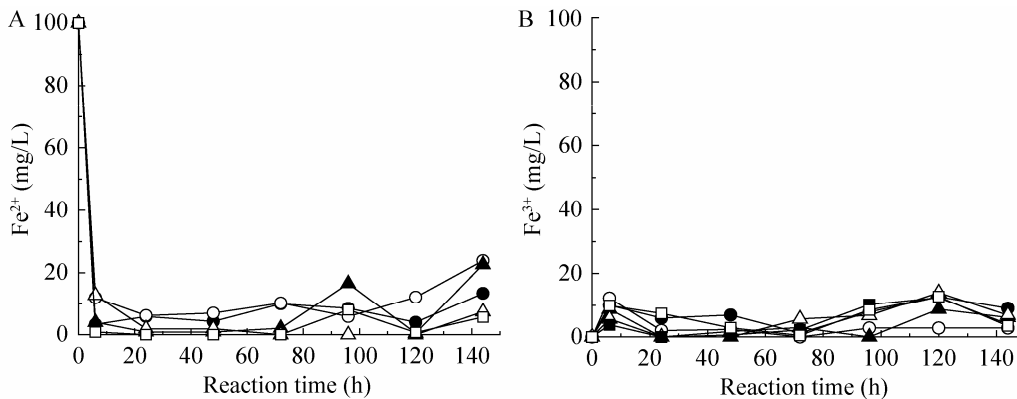


图 4 初始 pH 值对“Fe²⁺-微生物”体系中铁离子(Fe²⁺、Fe³⁺)浓度的影响

Fig. 4 The influence of initial pH values on iron ion (Fe²⁺, Fe³⁺) concentration of the “Fe²⁺-microorganism” system
 Note: ●: The initial pH value is 5.0; ○: The initial pH value is 6.0; ▲: The initial pH value is 7.0; ▴: The initial pH value is 8.0; ■: The initial pH value is 9.0; □: The initial pH value is 10.0.

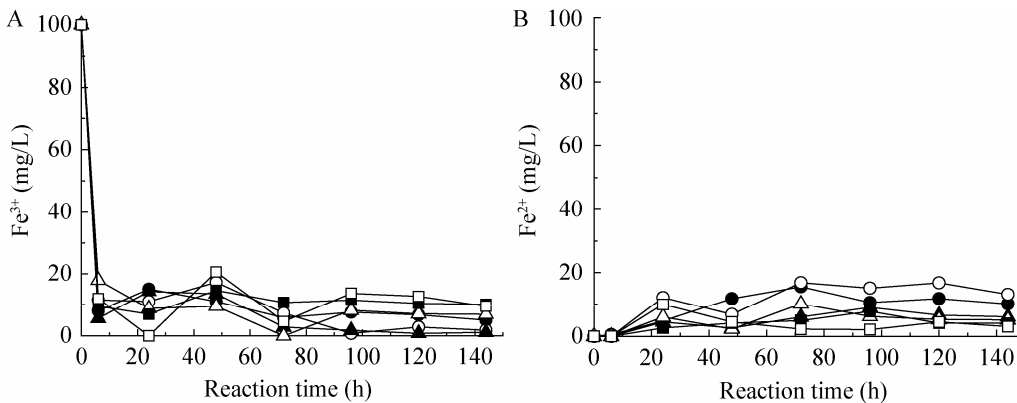


图 5 初始 pH 值对“Fe³⁺-微生物”体系中铁离子(Fe²⁺、Fe³⁺)浓度的影响

Fig. 5 The influence of initial pH values on iron ion (Fe²⁺, Fe³⁺) concentration of the “Fe³⁺-microorganism” system
 Note: ●: The initial pH value is 5.0; ○: The initial pH value is 6.0; ▲: The initial pH value is 7.0; ▴: The initial pH value is 8.0; ■: The initial pH value is 9.0; □: The initial pH value is 10.0.

2,4,6-TCP 过程中, Fe^0 腐蚀产物以 Fe^{2+} 为主, Fe^{3+} 很少。 Fe^0 的腐蚀程度与体系初始 pH 值密切相关, 当初始 pH 值为 5.0 时, Fe^{2+} 浓度最高可达 97 mg/L 左右, 初始 pH 值为 10.0 时, Fe^{2+} 浓度最高只有 13 mg/L 左右, 这是由于在偏酸性条件下, Fe^0 腐蚀速率较快, 且铁元素以可溶性离子态(Fe^{2+} , Fe^{3+})存在; 而在偏碱性时, Fe^0 的腐蚀速率和铁元素可溶性降低。从图 4 和图 5 可以看出, 在“ Fe^{2+} -微生物”体系和“ Fe^{3+} -微生物”体系降解 2,4,6-TCP 过程中, 体系中的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 浓度很快降低, 这可能是厌氧污泥对铁离子吸附的原因。进一步研究发现, 在“ $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -微生物”三种体系中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均存在一定程度的相互转化, 最后总体趋于稳定, 表明在各体系中, 铁元素价态及其浓度的变化可能存在一个化学和生物反应的平衡过程, 致使 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度趋于稳定。

2.4 不同初始 pH 值条件下铁元素对厌氧微生物活性的影响

初始 pH 值分别为 5.0–10.0 时, 反应 6 h 后 3 种体系中微生物脱氢酶活性的测定结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在初始 pH 值为中性偏酸性的条件下, 脱氢酶活性大小为: “ Fe^{2+} -微生物”体系 > “ Fe^0 -微生物”体系 > “ Fe^{3+} -微生物”体系, 且“ Fe^0 -微生物”体系与“ Fe^{2+} -微生物”体系差别不大, 约为“ Fe^{3+} -微生物”体系的 2 倍; 而在初始 pH 值为碱性条件下, 脱氢酶活性大小为: “ Fe^0 -微生物”体系 > “ Fe^{2+} -微生物”体系 > “ Fe^{3+} -微生物”体系, 且“ Fe^0 -微生物”体系是“ Fe^{2+} -微生物”体系的 3 倍左右, “ Fe^{2+} -微生物”体系与“ Fe^{3+} -微生物”体系差别不大。“ Fe^{3+} -微生物”体系微生物脱氢酶活性较低, 其原因可能为: Fe^{3+} 水解产生的沉淀会包裹微生物, 抑制其活性; 三价铁还原菌在代谢过程虽对还原脱氯菌有提供电子供体的协同作用, 但并不伴随对铁

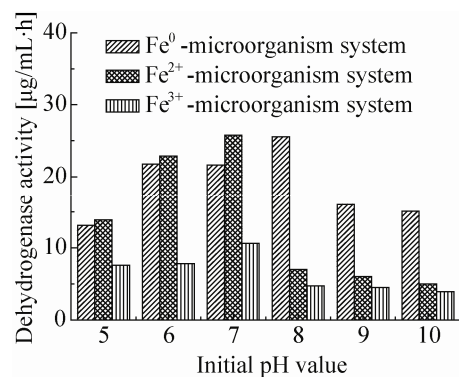


图 6 不同初始 pH 值条件下 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对厌氧微生物脱氢酶活性的影响

Fig. 6 The influence of $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ on anaerobic microorganisms dehydrogenase activity under the different initial pH values

元素的同化作用^[10]。

微生物脱氢酶活性与初始 pH 值、实时 pH 值和铁元素价态及浓度等有关。初始 pH 值较低(为 5.0 时)虽会促进零价铁腐蚀, 但产生较高的氢分压将抑制微生物活性; 实时 pH 值为中性范围(初始 pH 值为 6–8 时)更适宜还原脱氯微生物生长, 从而使微生物脱氢酶活性较高; 铁是微生物生长代谢的必需元素, 适宜浓度的铁对微生物活性有促进作用^[11–12]。

3 结论

(1) 不同价态铁元素对厌氧微生物降解 2,4,6-TCP 的影响表现为: 初始 pH 值为中性偏酸性时, 处理效率大小为: “ Fe^{2+} -微生物”体系 > “ Fe^0 -微生物”体系 > “ Fe^{3+} -微生物”体系; 而当初始 pH 值为碱性时, 处理效率大小为: “ Fe^0 -微生物”体系 > “ Fe^{2+} -微生物”体系 > “ Fe^{3+} -微生物”体系;

(2) 各体系对 2,4,6-三氯酚的降解都经历了一个吸附转化→扩散→微生物降解的过程, 在反应刚开始, 吸附转化对目标物去除起主要作用, 而后的整个过程微生物降解起主导作用;

(3) “Fe⁰/Fe²⁺/Fe³⁺-微生物”三种体系均有调节 pH 值的能力, 其中“Fe⁰-微生物”体系调节能力最强;

(4) “Fe⁰/Fe²⁺/Fe³⁺-微生物”体系中, 铁元素价态及其浓度的变化最后是一个化学和生物反应的平衡过程, 致使 Fe²⁺和 Fe³⁺浓度趋于稳定;

(5) 不同价态铁元素对厌氧微生物脱氢酶活性的影响与初始 pH 值、实时 pH 值和铁元素价态及浓度等有关。

参 考 文 献

- [1] 程婷, 戴友芝, 刘智勇, 等. 零价铁对2,4-二氯酚生物还原脱氯的影响研究[J]. 微生物学通报, 2008, 35(3): 332-335.
- [2] 史雷, 戴友芝, 罗春香, 等. Fe⁰/厌氧微生物体系降解2,4,6-三氯酚特性研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 813-816.
- [3] 解军, 祁峰, 裴海燕, 等. 脱氢酶活性检测方法及其在环境检测中的应用[J]. 中国环境检测, 2006, 22(5): 13-18.
- [4] Xin M, Paige JN, Lee WC, et al. Evaluation of polyethylene hollow-fiber membranes for hydrogen delivery to support reductive dechlorination in a soil column[J]. Water Research, 2003, 37(12): 2905-2918.
- [5] Ballapragada BS, Stensel HD, Puhakka JA, et al. Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(6): 1728-1734.
- [6] Krasner SW, Amy G. Jar-test evaluations of enhanced coagulation[J]. Journal of the American Water Works Association, 1995, 87(1): 93-107.
- [7] Zhang W, Chen L, Chen H, et al. The effect of Fe⁰/Fe²⁺/Fe³⁺ on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge[J]. Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 57-64.
- [8] 程婷, 戴友芝, 史雷, 等. pH 值对“Fe⁰-厌氧微生物”降解2,4-二氯酚的影响[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 716-720.
- [9] 董玲玲, 吴锦, 吴海珍, 等. 硝基苯厌氧降解过程中 Fe⁰的促进作用[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 643-646.
- [10] 王佳晨. *Desulfovibrio dechloracetivorans* strain SF3三价铁还原酶的定位和性质的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学硕士学位论文, 2008.
- [11] 王秀蘅, 任南琪, 王爱杰, 等. 铁锰离子对硝化反应的影响效应研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(1): 122-125.
- [12] 袁磊, 毕学军. 铁盐对活性污泥微生物 DHA 与 ETS 活性的影响研究[J]. 环境工程, 2010, 28(6): 97-99, 107.