

厌氧条件下有机氯代烃污染物的氧化降解

卢晓霞,李广贺,张旭,章卫华(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要:根据土柱实验,对 3 种弱还原条件下氯乙烷和氯乙烯类化合物的氧化降解进行了研究.结果显示,在硝酸盐和氧化锰存在条件下,1,2-二氯乙烷(1,2-DCA)和一氯乙烯(VC)可发生氧化降解,其中,1,2-DCA 转化速率在反硝化和锰还原过程中分别为 1.18/h 和 0.54/h,VC 转化速率分别为 0.29/h 和 0.15/h.在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 存在条件下,VC 无明显降解,1,2-DCA 的降解亦受到抑制.其它有机氯代烃,如 1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯及二氯乙烯异构体等,在 3 种氧化还原条件下均未发生降解.氯苯尽管显示了较高的去除率,但由于其在土壤中的吸附潜力大,目前尚不能判断其是否可被微生物降解.

关键词:有机氯代烃;厌氧条件;氧化降解;电子受体;转化速率

中图分类号:X172 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)04-05-0037

Oxidative Degradation of Chlorinated Hydrocarbons under Anaerobic Conditions

Lu Xiaoxia, Li Guanghe, Zhang Xu, Zhang Weihua (Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: Luxx@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract:Based on column experiments, the oxidative degradations of some chlorinated hydrocarbons under three less-reduced redox conditions were investigated. The results showed that in the presence of nitrate and manganese oxide, 1,2-dichloroethane (1,2-DCA) and vinyl chloride (VC) could be oxidized. The transformation rates of 1,2-DCA under denitrification and manganese reduction were 1.18/h and 0.54/h, respectively, while those of VC were 0.29/h and 0.15/h, respectively. In the presence of iron, degradation of VC was not clear. In addition, the degradation of 1,2-DCA was inhibited. For other chlorinated hydrocarbons, such as 1,1,1-trichloroethane, trichloroethene, cis-dichloroethene and trans-dichloroethene, no degradation occurred under the three studied redox conditions. Monochlorobenzene exhibited relative high removal in the columns, however, due to its high soil adsorption potential, it was not known yet whether microbial activities were involved.

Key words:chlorinated hydrocarbon; anaerobic condition; oxidative degradation; electron acceptor; transformation rate

对于地下水系统中有机污染物,尤其是有机氯代烃类如三氯乙烯(trichloroethene, TCE)、二氯乙烯(dechloroethene, DCE)、三氯乙烷(trichloroethane, TCA)及二氯乙烷(dechloroethane, DCA)等的污染,用常规处理方法,如抽提处理方法,很难有效去除^[1].近年来国内外许多学者的研究表明,由当地微生物促进的微生物转化是治理地下水系统中有机污染物的一种安全有效的方法^[2~4].

在污染地下水系统中,环境通常为厌氧条件,污染物的微生物降解依赖于不需氧的过程.还原脱氯是一个众所周知的厌氧转化途径,尤其适合高氯取代烃如四氯乙烯(PCE)和六氯苯(HCB)的降解^[5,6],然而受环境中电子给体或受

体、氢分压、温度及 pH 等因素影响,还原脱氯过程通常进行不彻底,导致低氯取代烃(高氯取代烃的不完全脱氯产物,毒性可能比母体更大)的积累^[7].最近研究表明,1,2-DCA、cis-DCE 及一氯乙烯(vinyl chloride, VC)等在厌氧条件下亦可被氧化为 CO_2 和 H_2O 等无毒产物.例如,Bradley 和 Chapelle 报道 cis-DCE 和 VC 在铁还原和硫还原条件下矿化为 CO_2 ^[8].Dijk 及其合作者发现 1,2-DCA 在反硝化条件下被氧化为

基金项目:国家重点基础研究专项经费资助项目(G1999045711);国家自然科学基金资助项目(49972082);中国博士后基金项目(2000);回国留学人员启动基金项目(2001)

作者简介:卢晓霞(1972~),女,江西波阳人,博士后,主要研究方向为环境生物工程学.

收稿日期:2001-04-23;修订日期:2001-09-12

CO₂^[9]. 这些结果大多是根据摇瓶实验获得. 关于地下水系统中厌氧氧化对去除有机氯代烃的作用和潜力, 目前仍知之甚少.

本文在土柱实验基础上, 对不同电子受体(硝酸盐、氢氧化铁及氧化锰)存在条件下 1, 2-DCA、1, 1, 1-TCA、VC、cis-DCE、trans-DCE、TCE 及一氯苯(MCB)的氧化降解进行研究, 并揭示电子受体与有机氯代烃降解之间的关系.

1 材料和方法

1.1 化学试剂

TCE(≥99.5%)、cis-DCE(>98%)、trans-DCE(≥95%)、VC(>99.9%)、1, 2-DCA(98%)、1, 1, 1-TCA(≥98%)、MCB(>98%)及 NaNO₃ 和 NaNO₂ 均为分析纯, 其中前 4 种化合物从 Fluka chemika(德国)试剂公司购买, 后 5 种化合物从 Janssen chemical(比利时)试剂公司购买. 无定形 Fe(OH)₃ 由 0.5 mol/L FeCl₃ 溶液与 1 mol/L NaOH 混合并调至 pH 为 7 而成. 无定形 MnO₂ 由等量的 0.5 mol/L KMnO₄ 和 0.5 mol/L MnCl₂ 混合, 用 1 mol/L NaOH 调至 pH 为 10. 2 种水合金属氧化物悬浮液在使用之前均用蒸馏水清洗.

1.2 土柱装置

由 4 个相同的玻璃柱组成, 柱长 35 cm, 内径 3.6 cm, 柱面分布 7 个等间距的取样孔. 柱内填充混合的污染土样(来自荷兰 4 个不同有机氯污染场地), 进水为人工配制的培养液, 成分包括 NH₄Cl(0.01 g/L), MgSO₄·7H₂O(0.01 g/L), CaCl₂·2H₂O(0.005 g/L), 微量金属液(0.1 ml/L)及磷酸缓冲液(2 mmol/L, pH 7). 其中, 微量金属液组分为(括号内单位 mg/L): FeSO₄·7H₂O(2.0), MnCl₂·4H₂O(0.03), CaCl₂·6H₂O(0.2), NiCl₂·6H₂O(0.02), Na₂SeO₃·5H₂O(0.026), EDTA(1.0), ZnSO₄·7H₂O(0.1), H₃BO₃(0.3), CuCl₂·2H₂O(0.01), NaMoO₄·2H₂O(0.03), Na₂MoO₄·2H₂O(0.033) 和 CoCl₂·6H₂O(0.2). 培养液不断被搅拌并吹 N₂/CO₂(90/10, V/V)除 O₂, 通过蠕动泵以 5.8 mL/h 的速率流入土柱(由下向

上), 1, 2-DCA(10 mmol/L)、cis-DCE(10 mmol/L)、trans-DCE(10 mmol/L)、TCE(5 mmol/L)、1, 1, 1-TCA(1 mmol/L)、MCB(1 mmol/L)及 VC(1 mmol/L)混合基质通过注射泵以 58 μL/h 的速率入柱(柱内基质浓度稀释 100 倍). 1 个土柱为对照, 另外 3 个分别加入 NaNO₃、MnO₂ 和 Fe(OH)₃. 其中, Fe(OH)₃ 和 MnO₂ 均在装填土柱时混入土样, 初始量分别约 80 mmol 和 50 mmol; NaNO₃ 则通过注射泵连续加入, 进柱浓度为 5 mmol/L. 所有土柱置于控温室(20 ℃)内. 实验装置如图 1 所示.

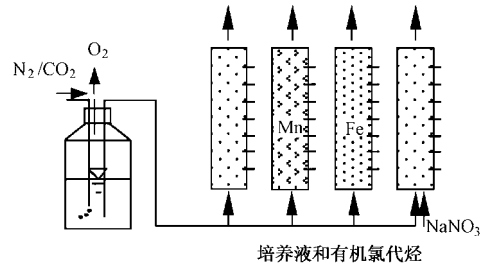


图 1 实验土柱装置

Fig. 1 Experimental column

1.3 化学分析

氯代烃及其降解产物用 Varian Genesis 气相色谱(顶空自动取样器型号为 Tekmar 7000)测定, 色谱柱类型为 Porapak Q(直径 0.32 mm, 长度 25 m, 膜厚 5 μm), 检测器为火焰离子检测器(FID), 检测温度为 300 ℃, 气相色谱柱炉温度程序如下: 35 ℃持续 3 min; 按 10 ℃/min 速度升温至 250 ℃; 在 250 ℃持续 5.5 min. 氦气作为载体, 流速 14 mL/min. 硝酸盐、亚硝酸盐、铁和锰分别根据相应的显色法用分光光度计测定. 氢气用 RGA3 还原气相分析仪测定(RGD; 检测温度 265 ℃; 柱温 105 ℃).

1.4 数据计算

假定土柱中有机氯代烃的降解遵循一级反应动力学, 其降解速率(k)和半衰期($t_{0.5}$)按如下公式计算:

$$k = \frac{\ln c_1 - \ln c_2}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

式中, t_1 和 t_2 分别指时间 1 和时间 2, c_1 和 c_2 分别为时间 1 和时间 2 的浓度. 时间间距 ($t_2 - t_1$) 可由水流速率和路径决定, 如下所示:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{l_2 - l_1}{k_f} = \frac{l_2 - l_1}{\frac{L}{T}}$$
$$= \frac{l_2 - l_1}{\frac{L}{(V\theta)/k_p}} = \frac{l_2 - l_1}{\frac{L}{\frac{\pi d^2 L \theta}{4}/k_p}}$$
$$= \frac{\pi d^2 \theta}{4 k_p} (l_2 - l_1) \tag{3}$$

式中, l_1 和 l_2 代表到土柱底端的距离, k_f 为水流速率, T 为水力滞留时间, L 和 V 分别指土

柱的总长度和体积, θ 表示有效空隙率, d 为土柱内径, k_p 为水流泵入速率.

2 结果和讨论

2.1 不同氧化还原条件下有机氯代烃的降解

试验期间, 定期取样分析各土柱中有机氯代烃的进出水浓度. 不同土柱中氯代烃穿透曲线如图 2 所示.

从图 2 可以看出, 试验开始的头 50 天内, 所有土柱出水中 1, 2- DCA 的检出率均很低 (< 10 %). 第 50 天之后, 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 存在条件下, 1, 2- DCA 逐渐穿透土柱, 至 250 天时基本与进水浓度持平, 但其它条件下 1, 2- DCA 的出水相对浓度一直较低. 在加有 MnO_2 和 NaNO_3 的土

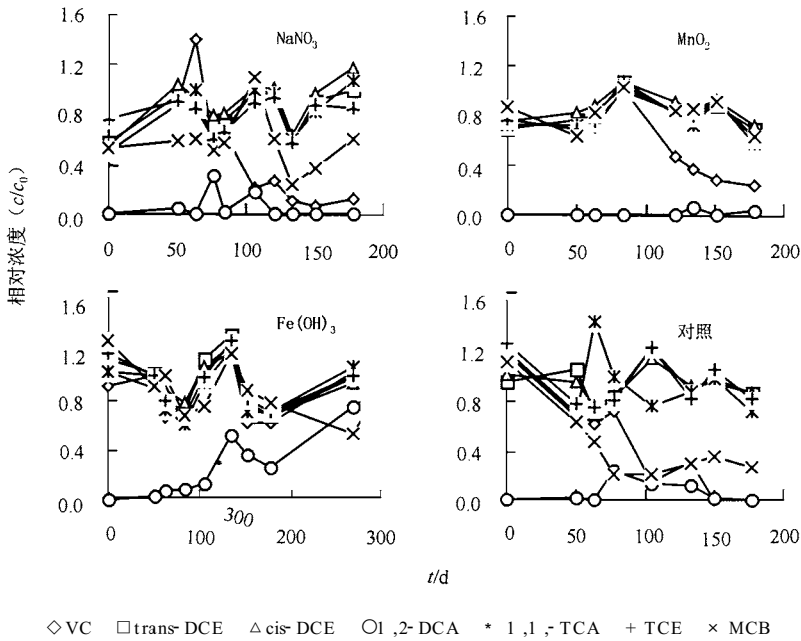


图 2 不同土柱中有机氯代烃随时间的穿透曲线
Fig. 2 Breakthrough of chlorinated hydrocarbons in various columns

柱中, 经过 3 个月的运行, VC 的出水相对浓度逐渐下降, 显然, VC 发生了转化. 有趣的是, 在未加入任何电子受体的对照土柱中, 不但 VC 而且 MCB 的出水相对浓度也逐渐下降, 这表明填柱所有土样(取自荷兰 4 个受有机氯污染的场地)中可能含有能降解 1, 2- DCA、VC 及 MCB 的微生物. 表 1 显示运行 6 个月时, 各土柱中不同有机氯代烃的去除率(%).

吸附和生物降解是去除土壤中有机化合物

表 1 不同土柱中有机氯代烃的去除率/ %
Table 1 Removal extents (%) of the studied chlorinated hydrocarbons in different columns

有机氯代烃	土 柱			
	NaNO ₃	MnO ₂	Fe(OH) ₃	对照
VC	89	76	< 40	100
cis- DCE	< 10	< 40	< 40	< 20
trans- DCE	< 10	< 40	< 40	< 20
1, 2- DCA	100	97	74	100
1, 1, 1- TCA	< 10	< 40	< 40	< 40
TCE	< 20	< 40	< 40	< 20
MCB	< 40	< 40	< 40	73

的 2 种作用机理^[9].从吸附看,已报道的 VC、1,2-DCA、cis-DCE、trans-DCE、TCE、1,1,1-TCA 及 MCB 的土壤吸附系数(K_{oc})分别为 23、33、59、59、126、151 及 245 L/kg^[10].根据测定的填土有机碳含量(0.5%)、比重(1.7 L/kg)和空隙度(0.3),可计算出 VC、1,2-DCA、cis-DCE、trans-DCE、TCE、1,1,1-TCA 及 MCB 的迟后系数分别为 2.3、5.5、7.8 及 10(迟后系数的计算方法见参考文献 11).显然,试验结果中 1,2-DCA 和 VC 去除率大于 70% 的现象不能用吸附来解释,微生物降解可能是其主要原因.对照柱中,MCB 的去除率为 73%,由于 MCB 被土壤吸附的潜力很大,因此目前还不能断定其去

除机理中是否包括了微生物的作用.出水中未检测到明显的还原性产物,如乙烯、乙烷等,这表明 1,2-DCA 和 VC 的微生物降解途径可能为氧化反应.

2.2 电子受体在有机氯代烃降解中的作用

为了进一步研究电子受体在有机卤代烃降解中的作用,对(运行 6 个月后)土柱中基质、电子受体及其还原物的剖面浓度进行了分析.此外,鉴于不同氧化还原过程具有特定的 H_2 浓度特征值^[12],试验中也测定了溶解氢的剖面浓度.图 3 显示 MnO_2 存在条件下,不同组分浓度随土柱深度的变化.

在土柱的前 4 cm 内,1,2-DCA 和 VC 的浓

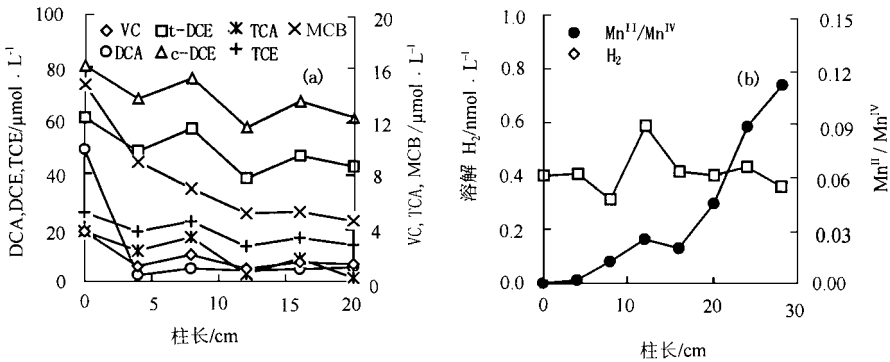


图 3 氧化锰土柱中有机氯代烃、相对二价锰及溶解氢的剖面浓度

Fig. 3 Profile concentrations of chlorinated hydrocarbons, relative Mn^{II} and dissolved H_2

度迅速从 50 $\mu\text{mol/L}$ 和 20 $\mu\text{mol/L}$ 下降到不足 4 $\mu\text{mol/L}$,而除 MCB 之外的其它有机氯代烃浓度随距离变化缓慢. MCB 尽管浓度下降较大,但由于其在所研究化合物中被土壤吸附的潜力最大(K_{oc} 值最大),因此很难判断是否微生物降解参与了作用.考虑到柱中 MnO_2 分布不均匀(装填土柱时与土样混合),用 Mn^{II} 与 Mn^{IV} 的比值来描述 Mn^{II} 的产生.可以看出, Mn^{II} 的相对浓度随距离增加而增大,表明锰还原过程已发生.柱中溶解氢的浓度在 0.4 nmol/L 左右,是锰还原条件的特征氢浓度^[12],进一步确认了锰还原的发生.

$NaNO_3$ 存在条件下,柱中各组分剖面浓度的变化情况与上述情况基本相似,亚硝酸根和

溶解氢的浓度均表明了反硝化过程的发生,且电子受体的还原很可能是伴随着有机氯代烃的氧化.在未来工作中,笔者将进一步对此进行研究.为了定量表示不同条件土柱中 1,2-DCA、VC 及 MCB 的变化,对 3 种化合物在浓度下降幅度较大区间内的转化速率按式(1)~式(3)进行计算,结果如表 2 所示.

3 结论

(1)在反硝化和锰还原条件下,1,2-DCA 和 VC 可能发生氧化降解.在铁还原条件下,1,2-DCA 的降解受到抑制,VC 无明显降解.所研究的其它有机氯代烃,如 1,1,1-TCA、cis-DCE、trans-DCE 及 TCE,在反硝化和铁锰还原条件下,均未发生降解.

(2)对于 1,2-DCA 和 VC 的氧化降解,硝酸盐和氧化锰起着电子受体的作用.不同条件下有机氯化物的转化速率不同,其中,1,2-DCA 在反硝化和锰还原过程中的转化速率分别为 1.18/h 和 0.54/h,而 VC 的转化速率分别为 0.29/h 和 0.15/h.

(3) MCB 尽管在实验中显示了较高的去除率,但由于其在土壤中具有较高的吸附潜力,目前尚不能判断 MCB 是否可被微生物降解.

表 2 不同土柱中有机氯代烃的转化速率

有机氯代烃	对照柱			MnO ₂ 柱			NaNO ₃ 柱		
	距离	k	t _{0.5}	距离	k	t _{0.5}	距离	k	t _{0.5}
	/cm	/h ⁻¹	/h	/cm	/h ⁻¹	/h	/cm	/h ⁻¹	/h
VC	0~16	0.16	4.2	0~8	0.15	4.7	0~8	0.29	2.4
1,2-DCA	0~8	0.55	1.3	0~8	0.54	1.3	0~8	1.18	0.6
MCB	0~24	0.13	5.2	0~16	0.12	5.7	0~20	0.14	4.9

参考文献:

1 McCarty P L. Breathing with chlorinated solvents. Science, 1997, **276**: 1521 ~ 1522.

2 Anderson R T, Lovley D R. Ecology and biogeochemistry of in situ groundwater bioremediation. Adv. Microbial. Ecol., 1997, **15**: 289 ~ 350.

3 Obuekwe C O, Al-Zarban S S. Bioremediation of crude oil pollution in the Kuwaiti desert: The role of adherent microorganisms. Environ. Intern., **24**: 823 ~ 834.

4 Lehmann V. Bioremediation: A solution for polluted soils in the South? Biotech. Develop. Mon., 1998, **34**: 12 ~ 17.

5 Vogel T M, Criddle C S, McCarty P L. Transformation of halogenated aliphatic compounds. Environ Sci Technol., 1987, **21**: 722 ~ 736.

6 Bruin W P, Kotterman M J, Posthumus M A et al. Complete Biological Reductive Transformation of Tetrachloroethene to Ethane. Appl. Environ. Microbiol., 1992, **58**: 1996 ~ 2000.

7 Rijnaarts H H M, Best J H, Liere H C et al. Intrinsic biodegradation of chlorinated solvents: from thermodynamics to field. TNO report. 1998, TNO-MEP-R 98/130

8 Bradley P M, Chapelle F H. Microbial mineralization of VC and DCE under different terminal electron accepting conditions. Anaerobe, 1998, **4**: 81 ~ 87.

9 Dijk J A, De Bont J A M, Lu X et al. Anaerobic oxidation of (chlorinated) hydrocarbons. In: Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Wickramanayake G B, Gavaskar A R, Alleman B A and Margat V S (eds.), Battelle Press, Columbus, USA, 2000.

10 Karel V. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold, 1996.

11 Charbeneau R J, Bedient P B, Loehr R C. Groundwater Remediation, Technomic Publishing Co., Inc, Pennsylvania, USA, 1992.

12 Chapelle F H, Haack K, Adriaens P, Henry M A, Bradley P M. Comparison of E_h and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 3565 ~ 3569.