

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铈在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解2,4,6-TCP特性及机制研究

戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗

(湘潭大学环境科学与工程系, 重金属污染控制湖南省高校重点实验室, 湘潭 411105)

摘要: 采用批处理实验方式, 对“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解2,4,6-TCP过程进行研究, 探讨了零价铁与微生物的协同作用及其机制。结果表明, Fe⁰对微生物具有促进生长和界面富集的作用, “Fe⁰/优势脱氯菌”体系菌浓度(D_{600} 表示)是单独优势脱氯菌体系的约1.7倍, 反应96 h铁表面有大量细菌附着生长, 其形态呈现短杆状或类球状; Fe⁰腐蚀产生的OH⁻对体系酸化起平衡调节作用, 在pH值7.0、Fe⁰浓度5 g·L⁻¹、2,4,6-TCP浓度30 mg·L⁻¹的初始条件下, 体系pH值稳定在7.8左右, 有利于2,4,6-TCP还原脱氯反应的进行和优势脱氯菌的生长; 2,4,6-TCP的主要降解路径为2,4,6-TCP → 2,4-DCP → 4-CP。

关键词: Fe⁰/优势脱氯菌; 2,4,6-TCP; 还原脱氯; 界面富集; 降解路径

中图分类号: X172; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2741-06

Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the “Fe⁰/Enriched-Bacteria” System

DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, LIU Zhi-yong, GAO Bao-chai

(Hunan Province Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The synergistic mechanism of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) degradation using a combination of Fe⁰ and anaerobic dechlorinating bacteria with batch processing was investigated. Experimental results showed that under the conditions of pH 7.0, Fe⁰ 5 g·L⁻¹ and 2,4,6-TCP 30 mg·L⁻¹, the growth and interface enrichment of enriched-bacteria could be promoted by Fe⁰, the cell mass (expressed by D_{600}) of Fe⁰/enriched-bacteria was about 1.7 times as high as that of the individual predominant groups of dechlorinating bacteria. After 96 h reaction, large amount of bacteria attached to the iron surface, with short rod or coccus-like morphology. The pH value of the system was maintained at 7.8, which could be beneficial to the reductive dechlorination reaction and the growth of the enriched-bacteria. The major pathway of 2,4,6-TCP degradation in the Fe⁰/enriched-bacteria system was 2,4,6-TCP to 2,4-DCP and then to 4-CP.

Key words: Fe⁰/enriched-bacteria; 2,4,6-trichlorophenol; reductive dechlorination; interface enrichment; degradation pathway

2,4,6-TCP被广泛应用于防腐剂和消毒剂的生产等行业,是一类毒性较大的持久性有机污染物。由于氯原子阻止了苯环裂解酶和氧化酶的攻击,导致2,4,6-TCP能对抗好氧微生物的降解代谢^[1]。虽然大量研究表明,在厌氧环境下,一些微生物可以将2,4,6-TCP还原脱氯为较易生物降解、毒性较低的单氯酚或者苯酚^[2~4],但传统厌氧生物法对其处理效果不甚理想^[5]。Fe⁰化学性质活泼,电负性较大,逐渐被应用于含氯、含氮有机污染物的修复研究^[6~8],但该方法一般要求反应pH值较低,而实际操作维持较低pH却不易控制^[9]。已有研究表明,在厌氧生物降解氯酚过程添加Fe⁰,可提高氯酚的降解速率^[10~12];然而,有关Fe⁰与微生物耦合体系降解氯酚的研究大多集中在处理效果和影响因素上,对反应过程协同作用机制的研究尚存在不足^[13~16]。因此本研究在课题组已有研究基础上^[15~17],采用

“Fe⁰/优势脱氯菌”体系对2,4,6-TCP进行降解实验,通过对降解过程体系pH值变化、菌浓度变化、铁形态和微生物形态变化等进行分析,并应用气相色谱-质谱联用仪测定中间产物变化,进一步探讨“Fe⁰/优势脱氯菌”降解2,4,6-TCP的协同作用机制,推测其可能的降解路径,旨在为该技术的深入研究和实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 优势脱氯菌

以湖南某造纸厂废水处理IC反应器的厌氧污泥为接种微生物,以葡萄糖为共基质,经2,4,6-TCP

收稿日期: 2011-10-31; 修订日期: 2011-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(20977072)

作者简介: 戴友芝(1956~),女,教授,博士生导师,主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: daiyouzhi202@163.com

连续驯化两个月后得到降解 2,4,6-TCP 的驯化污泥. 将液体培养基注入 200 mL 医用血清瓶中, 并投加 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的还原铁粉, 然后用橡胶塞密封; 取 10 mL 驯化污泥上清液接种至已灭菌的液体培养基中, 再加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4,6-TCP, 用 N_2 吹脱瓶中的空气后, 橡胶塞密封, 35°C 气浴摇床振荡培养 ($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$). 每周转移接种一次, 每次均以 5% 的接种量接入新鲜培养液中, 将移种 8 次的菌液作为实验种子菌液.

1.1.2 培养基

选择培养基: 甲酸钠 1 g, NH_4Cl 0.3 g, KH_2PO_4 0.2 g, NaCl 1 g, KCl 0.3 g, MgCl_2 0.5 g, CaCl_2 0.015 g, 2,4,6-TCP 0.05 g, 蒸馏水 1 L, 在 1 L 培养基中加入 1 mL 微量元素储备液, 调 pH 为 7.0 左右.

微量元素储备液: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 g, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g, ZnCl_2 0.1 g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, H_3BO_3 0.1 g, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g, Na_2SeO_3 1 g, 蒸馏水 1 L.

1.2 实验方法

取种子菌液按 5% 的接种量接种到 200 mL 含有还原铁粉 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 2,4,6-TCP 质量浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 值为 7.0 的液体培养基中, 充 N_2 除氧后密封, 于 35°C 摇床振荡培养 ($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$). 每隔一定时间取样测定残留的 2,4,6-

TCP 及其主要降解产物浓度、体系 pH 值、细胞 D_{600} 值, 并测定铁表面晶体及微生物的形态.

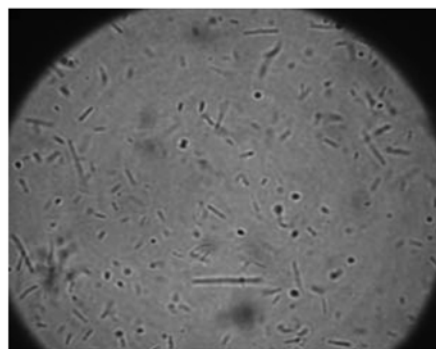
1.3 分析项目及方法

2,4,6-TCP 浓度采用高效液相色谱 (L-2100, 日本 HITACHI 公司) 分析; pH 值测定采用 Thermo Orion 4-Star 型 pH 测定仪; 微生物镜检采用扫描电镜 (JSM-5600LV); X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本理学 D/max- γ AX 射线衍射仪; 中间产物的鉴定采用 GC-MS (QP2010, 日本岛津公司); 细菌浓度用紫外可见分光光度计 (UV1100) 在吸收波长 600 nm 处测定细菌菌悬液浓度 (用 D_{600} 值表示).

2 结果与讨论

2.1 优势脱氯菌群的富集

通过生物显微镜观察优势脱氯菌富集前后微生物种群结构变化, 结果如图 1 所示. 从中可以看出, 富集前污泥上清液中可以分辨的细菌种类较多, 菌群结构复杂, 有球菌、链球菌、杆菌、螺菌等各种形态的菌种; 而经富集后的微生物种类和数量均明显减少, 细菌形态主要是短杆状或类球状. 这主要是驯化过程中, 脱氯菌群借助自身优势适应了其生长环境, 并通过自身生长代谢过程对 2,4,6-TCP 进行还原脱氯; 而其他不适应环境的细菌则逐渐失活以致死亡.



(a) 富集前



(b) 富集后 (移种8次)

图 1 优势脱氯菌富集前后菌液的镜检照片 ($\times 1000$)

Fig. 1 Microscopy images of the predominant dechlorinating bacteria before and after enrichment ($\times 1000$)

2.2 不同体系降解 2,4,6-TCP 效果的比较

在相同初始 pH 值 (7.0) 和 2,4,6-TCP 浓度 ($0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下, “ Fe^0 /优势脱氯菌”、优势脱氯菌和 Fe^0 这 3 种体系对 2,4,6-TCP 的降解效果如图 2 所示. 对比 3 种体系, “ Fe^0 /优势脱氯菌”体系对目标物的降解效果最佳, 在 72 h 时几乎可以全部降解完全; 优势脱氯菌体系效果次之, 在 104 h 几乎可以完全降解; 而 Fe^0 体系效果较差, 降解率约为 50%

左右. 结果表明, Fe^0 对优势脱氯菌降解 2,4,6-TCP 具有明显协同作用.

2.3 反应过程 pH 值及铁形态的变化

图 3 和图 4 分别是“ Fe^0 /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 反应过程中 pH 值变化和反应进行 102 h 还原铁粉的 XRD 谱图. 由图 3 可知, 初始 pH 值为 7.0 时, 加铁体系反应过程 pH 值是升高的, 从培养开始到 36 h, pH 值变化速度较快, 从 7.0 上升到

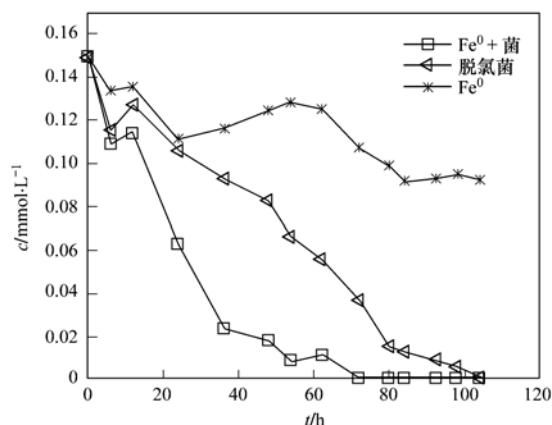


图2 相同 pH 值下不同体系降解 2,4,6-三氯酚的效果

Fig. 2 Effect of different systems on 2,4,6-TCP degradation at the same pH

7.5, 之后的 66 h 内, pH 变化幅度仅 0.3 左右, 即 pH 值基本稳定在 7.8 左右; 而未加铁的单独微生物体系 pH 值是降低的, 从培养开始到 36 h, pH 值从 7.0 下降到 6.0, 之后的 66 h 则基本稳定在 6.5 左右. 这是因为在未加铁的单独微生物体系中反应开始葡萄糖酸化产生有机酸(耐受氯酚毒性较强的酸化细菌竞相增长)^[19]和 2,4,6-TCP 的厌氧降解过程氯离子的释放(氯取代基的脱除)导致体系 pH 降低; 而在“Fe⁰/优势脱氯菌”体系中, Fe⁰ 腐蚀产生 OH⁻ 和 H₂, H₂ 可促进脱氯微生物生长, OH⁻ 不但可平衡厌氧酸化(产生有机酸)的影响, 还可平衡脱氯过程产生的无机酸, 自动调节体系 pH 值^[20].

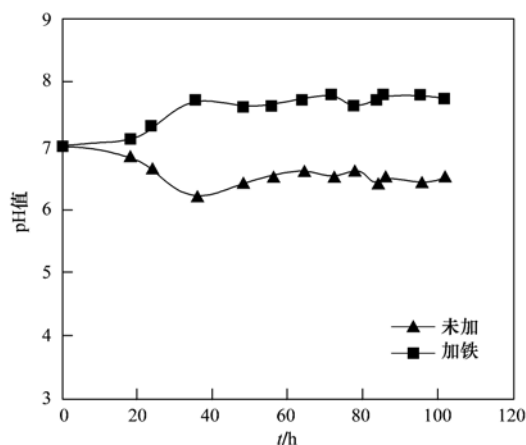


图3 反应过程中 pH 值变化

Fig. 3 Changes of pH value during the reaction

图4 分析结果表明: 在“Fe⁰/优势脱氯菌”体系(初始 pH 值为 7.0)降解 2,4,6-TCP 反应过程中, 铁粉 XRD 谱图没有发现明显铁的(氢)氧化物及其他固相晶型, 这可能是 Fe⁰ 在中性厌氧水溶液中腐蚀速率较慢. 尽管如此, 其腐蚀产生的电子量足以满足 2,4,6-TCP

的脱氯所需, 计算可知, Fe⁰ 腐蚀产生的电子量至少达到 0.50 mmol·L⁻¹, 而 0.15 mmol·L⁻¹ 的 2,4,6-TCP 全部转化为 4-CP 仅需 0.30 mmol·L⁻¹ 电子量.

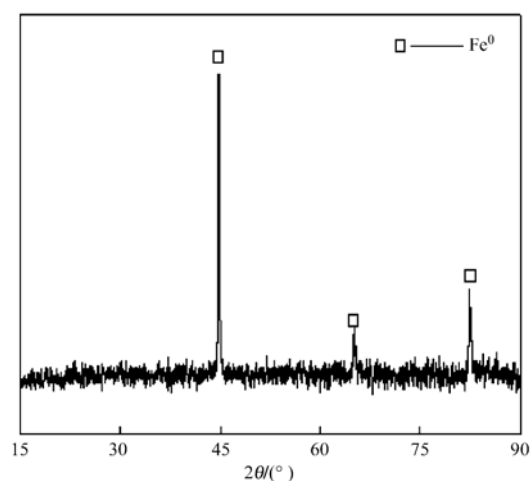


图4 反应 102 h 后铁粉的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectrum of iron powder after 102 h reaction

2.4 反应过程中间产物及其浓度变化

实验考察了“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 过程中间产物及其浓度的变化. 图 5 分别是 2,4,6-TCP 目标物、反应 70 h 和 120 h 的气相色谱

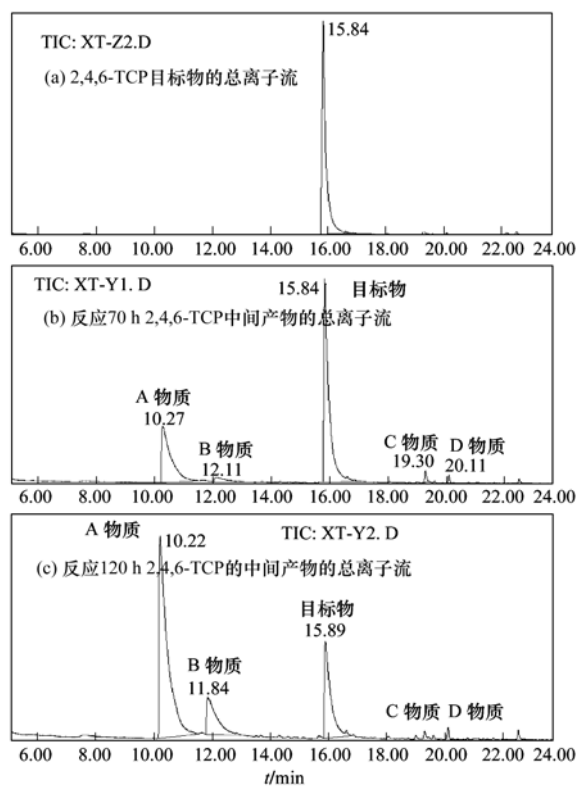


图5 “Fe⁰/优势脱氯菌”体系中 2,4,6-TCP 反应中间产物的总离子流

Fig. 5 Total ion chromatograms of the intermediate product of 2,4,6-TCP in the “Fe⁰/Enriched-Bacteria” system

谱-质谱(GC-MS)总离子流图.由图5(b)可知,反应70 h,检测到的中间产物除目标物2,4,6-TCP之外,还有A、B、C、D四种物质,其中保留时间为10.27 min的物质A是2,4-DCP,保留时间为12.11 min的物质B是4-CP,保留时间为19.38 min的物质C是Ethanone, 1-[1-(3,4-dichlorophenyl)-5-methyl-4-py],保留时间为20.11 min的物质D是丁羟基甲苯.由于物质C和D浓度始终非常小,有可能是微生物代谢产物,亦可能是污泥中引入的杂质.

比较图5(b)和图5(c)可以看出,经120 h的降解反应,体系中2,4,6-TCP的浓度明显下降,2,4-DCP与4-CP的浓度明显上升,大部分2,4,6-TCP被降解为2,4-DCP,且2,4-DCP被进一步降解为4-CP,可以认为2,4-DCP和4-CP是降解过程的主要中间产物.

图6是反应过程中2,4,6-TCP、2,4-DCP和4-CP的浓度变化.从中可以看出,2,4,6-TCP的降解存在回复期,其原因可能是在6 h之前有部分的2,4,6-TCP是被微生物所吸附,然后解吸被释放出来,因此反应12 h后培养液中才开始出现2,4-DCP.从4-CP的生成情况看来,2,4-DCP的降解存在约12 h的滞后期.在48 h左右时,2,4-DCP的生成速率与降解速率达到平衡,之后浓度开始下降.培养液中的4-CP浓度一直处于上升趋势,直到102 h 2,4-DCP降解完全才趋于平稳.在此过程,2,4,6-TCP降解的拟一级反应动力学拟合结果如图7所示,反应速率常数为 0.0439 h^{-1} ,相关系数0.9742.

此时的4-CP的浓度为 $0.145\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,比2,4,6-TCP初始浓度 $0.152\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 仅少 $0.007\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,可以认为体系中产生的4-CP在短期内基本上没有被降解.还原脱氯几乎是所有氯酚化合物厌氧生物降解

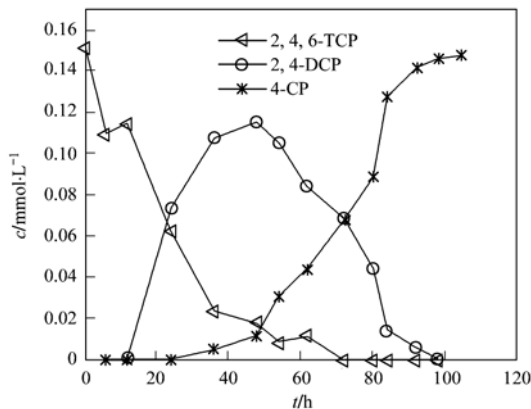


图6 反应过程中2,4,6-TCP及其主要产物的变化

Fig. 6 Changes of 2,4,6-TCP and its main products during the reaction

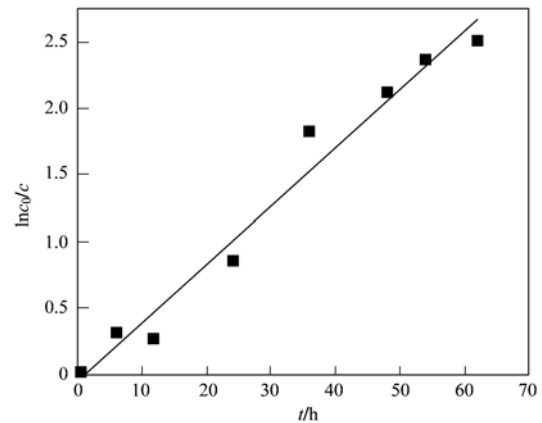


图7 2,4,6-TCP降解过程拟合动力学结果

Fig. 7 Kinetic fitting results of 2,4,6-TCP degradation process
的第一步,但4-CP不易被厌氧降解,而易被好氧微生物降解,最终矿化为 CO_2 和 CH_4 ^[6,21,22].因此,后续可采用好氧生物串级处理使4-CP彻底降解.

由以上结果推测:2,4,6-TCP是通过依次还原脱氯为2,4-DCP和4-CP而被去除,脱氯路径如图8,与其他学者^[23]在单独厌氧微生物体系中研究2,4,6-TCP降解路径的结论是一致的,从而说明“ Fe^0 /优势脱氯菌”体系对2,4,6-TCP的降解以优势脱氯菌占主导作用, Fe^0 起强化作用.

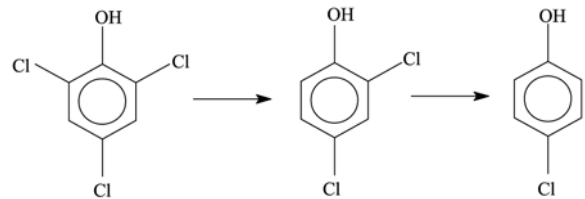


图8 Fe^0 /优势脱氯菌联合体系中2,4,6-TCP的脱氯路径

Fig. 8 Pathway of 2,4,6-TCP dechlorination in the Fe^0 /predominant dechlorinating bacteria system

2.5 反应过程菌浓度及其形态变化

图9是反应过程体系菌浓度(D_{600} 表示)的变化,从中可知,优势脱氯菌生长并没有出现明显滞后

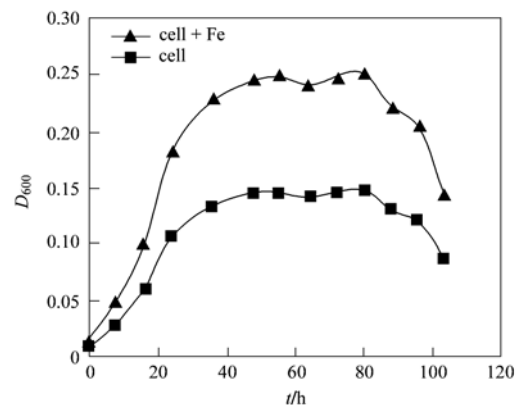


图9 反应过程中菌浓度(D_{600} 表示)的变化

Fig. 9 Changes of bacteria concentration(D_{600}) during the reaction

期,从培养开始到 48 h 左右,菌的生长均呈对数生长状态;48~78 h,生长趋于平稳;78 h 后,菌浓度开始下降.加铁体系的菌浓度比不加铁高,在生长稳定期,“Fe⁰/优势脱氯菌”体系菌浓度(D_{600} 表示)是单独优势脱氯菌体系的约 1.7 倍,表明 Fe⁰ 具有促进微生物生长的作用^[24,25].

图 10 分别是接种优势脱氯菌 2 h 和 96 h 后铁

表面微生物放大 5 000 倍的扫描电镜(SEM)图.从中可以明显看出,接种优势脱氯菌 2 h 时铁表面的细菌很少,且菌体分布高度分散;而 96 h 时铁表面有大量细菌附着生长,且细菌个体形态大都一致,呈现短杆状或类球状.由此可知 Fe⁰ 对优势脱氯菌具有界面富集作用,并且推测 2,4,6-TCP 主要是被附着在铁表面的微生物所降解^[3].

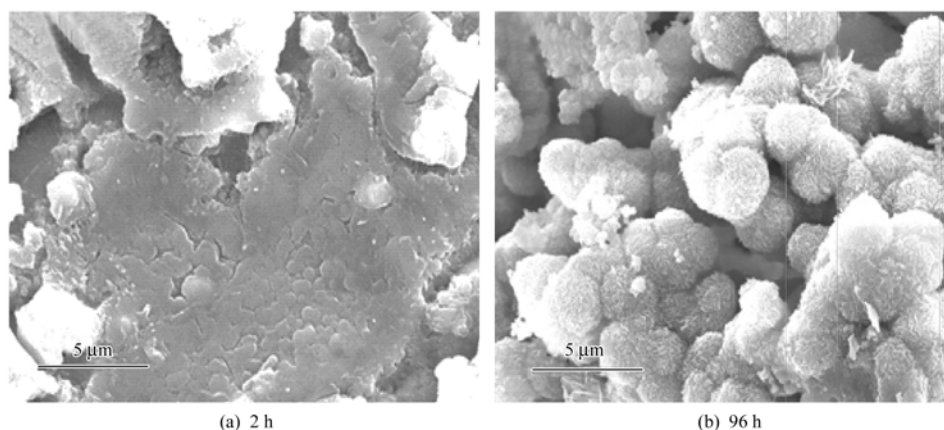


图 10 铁表面的微生物扫描电镜结果(×5 000)

Fig. 10 SEM results of the microorganisms on the iron surface(×5 000)

3 结论

(1)Fe⁰ 对优势脱氯菌具有促进生长和界面富集的作用,“Fe⁰/优势脱氯菌”体系菌浓度(D_{600} 表示)是单独优势脱氯菌体系的约 1.7 倍,反应 96 h 铁表面有大量细菌附着生长,其形态呈现短杆状或类球状.

(2)铁粉表面没有发现明显的铁(氢)氧化物及其它固相物晶型,Fe⁰ 在中性厌氧水溶液中腐蚀速率较低,但其腐蚀产生的电子量完全可以满足 2,4,6-TCP 厌氧生物脱氯所需.

(3)“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 过程,Fe⁰ 腐蚀产生的 OH⁻ 可平衡体系酸化的影响,使 pH 值稳定在偏碱性(7.8 左右),有利于还原脱氯反应的进行和脱氯微生物生长.

(4)“Fe⁰/优势脱氯菌”体系中 2,4,6-TCP 降解的主要路径为 2,4,6-TCP→2,4-DCP→4-CP.

参考文献:

[1] 据雄飞. 还原脱氯微生物的生物固氮研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007. 4-5.
[2] Rysavy J P, Yan T, Novak P J. Enrichment of anaerobic polychlorinated biphenyl dechlorinators from sediment with iron as a hydrogen source[J]. Water Research, 2005, 39(4): 569-578.
[3] Choi J H, Kim Y H, Choi S J. Reductive dechlorination and

biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies [J]. Chemosphere, 2007, 67(8): 1551-1557.
[4] 陈元彩, 蓝惠霞, 陈中豪. 固定化好氧菌和厌氧颗粒污泥在不同供氧条件下降解氯酚的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(2): 172-175.
[5] 王建龙, Hegemann W. 微生物群落对多氯酚的脱氯特性及机理研究[J]. 中国科学(B 辑), 2003, 33(1): 47-53
[6] Carucci A, Milia S, De Giannis G, et al. Acetate-fed aerobic granular sludge for the degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 483-490.
[7] 董玲玲, 吴锦华, 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.
[8] 罗春香, 戴友芝, 史雷, 等. Fe⁰/厌氧微生物联合体系降解硝基苯的研究[J]. 微生物学通报, 2009, 36(2): 160-164.
[9] 周涛. 氯酚类物质在零价铁强化还原/氧化体系中的降解研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008. 7-10.
[10] Cao J S, Wei L P, Huang Q G, et al. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution [J]. Chemosphere, 1999, 38(3): 565-571.
[11] 谢治民, 李建华, 王海洋, 等. Fe-厌氧微生物体系降解 2,4,6-三氯酚[J]. 化工环保, 2009, 29(2): 105-108.
[12] 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.
[13] 程婷, 戴友芝, 罗春香, 等. 不同电子供体对 2,4-二氯酚还原脱氯的影响[J]. 微生物学通报, 2008, 35(8): 1209-1213.
[14] Fernandez-Sanche J M, Sawvel E J, Alvarez P J J. Effect of Fe⁰

- quantity on the efficiency of integrated microbial-Fe⁰ treatment processes[J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(7): 823-829.
- [15] Lampron K J, Chiu P C, Cha D K. Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron; the role of microorganisms[J]. *Water Research*, 2001, **35**(13): 3077-3084.
- [16] 刘智勇, 戴友芝, 程婷. Fe⁰/厌氧微生物联合体系处理 2,4,6-三氯酚影响因素的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, **2**(3): 349-352.
- [17] 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.
- [18] 高宝钗, 戴友芝, 胡克伟, 等. 硝酸盐还原条件下 Fe⁰/厌氧微生物联合体系降解 2,4,6-三氯酚[J]. *微生物学通报*, 2010, **37**(1): 19-23.
- [19] 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[J]. *环境科学*, 2000, **21**(2): 40-45.
- [20] 王建龙, 赵璇, Hegemann W. 氯酚的生物降解特性及其微生物的 16S rRNA 基因序列分析[J]. *环境科学学报*, 2003, **23**(6): 813-817.
- [21] 孙纪全, 汤岳琴, 刘伟强, 等. 两株假单胞菌降解酚类化合物的特性[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(12): 1633-1638.
- [22] 李晓菊, 姚日生, 王淮, 等. 铜绿假单胞菌(TBPY)降解对氯苯酚的特性[J]. *环境化学*, 2010, **29**(5): 914-918.
- [23] Choi J H, Kim Y H, Choi S J. Reductive dechlorination and biodegradation of 2, 4, 6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers; laboratory studies [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(8): 1551-1557.
- [24] Rosenthal H, Adrian L, Steiof M. Dechlorination of PCE in the presence of Fe⁰ enhanced by a mixed culture containing two *Dehalococcoides* strains[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(5): 661-669.
- [25] Lamoron K J, Chiu P C, Cha D K. Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron; The role of microorganisms[J]. *Water Research*, 2001, **35**(13): 3077-3084.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行