

零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用

周庆^{1,2,3,4}, 陈杏娟^{2,3}, 郭俊^{2,3}, 孙国萍^{2,3}, 许玫英^{2,3*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东省微生物研究所广东省菌种保藏与应用重点实验室, 广州 510070; 3. 广东省华南应用微生物重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 广州 510070; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 以脱色希瓦氏菌(*Shewanella decolorationis*) S12 为实验菌株, 研究了零价铁(ZVI)存在条件下微生物的厌氧偶氮还原特性及其最佳反应条件。结果表明 ZVI 可显著促进菌株 S12 的厌氧偶氮还原速率。培养 30 h 后含有 20 mmol·L⁻¹ 微米级 ZVI 和 S12 菌的培养体系中, 菌株 S12 对 1 mmol·L⁻¹ 苋菜红的脱色率达 100%, 比不含 ZVI 的 S12 菌培养体系和只含 ZVI 的体系的偶氮还原率分别提高了 23.16% 和 94.66%; 在额外含 20 mmol·L⁻¹ 甲酸钠的培养体系中 ZVI 的存在也使 S12 菌对苋菜红的脱色率提高了 20.54%。此外 ZVI 的存在可显著提高培养体系对偶氮染料的耐受能力。在投加 ZVI 和菌株 S12 培养体系中, 连续批量投加浓度为 1 mmol·L⁻¹ 的苋菜红可在 276 h 内实现 11 次有效脱色, 而不含 ZVI 的 S12 菌培养体系中只能实现 3 次有效脱色。进一步的研究发现 ZVI 与菌株 S12 协同培养体系的最适反应 pH 为 9.0, 最适 ZVI 投加量为 60 mmol·L⁻¹。与毫米级和纳米级 ZVI 颗粒相比, 微米级 ZVI 颗粒具有更强的促进作用。本研究结果将为利用 ZVI 协同促进偶氮染料的生物治理效果提供科学参数。

关键词: 偶氮还原; 脱色希瓦氏菌 S12; 零价铁(ZVI); 苋菜红; 脱色率

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2855-07

Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the *Shewanella decolorationis* S12

ZHOU Qing^{1,2,3,4}, CHEN Xing-juan^{2,3}, GUO Jun^{2,3}, SUN Guo-ping^{2,3}, XU Mei-ying^{2,3}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China; 3. State Key Laboratory of Applied Microbiology Ministry-Guangdong Province Jointly Breeding Base, South China, Guangzhou 510070, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Characteristics and optimal reaction conditions of anaerobic azoreduction by the *Shewanella decolorationis* S12 in the presence of zero-valent iron (ZVI) were evaluated in this study. The results showed that the presence of ZVI significantly enhanced the decolorization rate of azo dye. In the presence of 20 mmol·L⁻¹ ZVI, the decolorization rate of 1 mmol·L⁻¹ amaranth reached up to 100% by the *Shewanella decolorationis* S12 after 30 h incubation, which was significantly higher than 23.16% and 94.66% in the pure strain S12 and pure ZVI treatment systems, respectively. When 20 mmol·L⁻¹ of sodium formate was added in the medium, ZVI still improved the decolorization rate of amaranth by 20.54%. In addition, the presence of ZVI significantly increased the azo dye treatment amount in the ZVI plus S12 system. In the system with ZVI, 1 mmol·L⁻¹ amaranth was completely reduced 11 times in fed-batch process within 276 h, while the dye could only be completely reduced 3 times in the system without ZVI. The optimal pH and the Fe⁰ dose for the ZVI plus S12 system was 9.0 and 60 mmol·L⁻¹, respectively. The microscale ZVI was more suitable for the decolorization than those with larger size and the nanoscale ZVI. This study may provide some useful information for improving the biodegradation of azo dye in the treatment system with ZVI.

Key words: azo reduction; *Shewanella decolorationis* S12; zero-valent iron; amaranth; decolorization rate

偶氮染料是一类含有偶氮基(—N=N—)的芳香烃化合物, 其中偶氮基常与一个或多个芳香环相连接构成一个共轭体系而作为染料的发色基团, 助色基团为氨基、羟基、甲基和磺酸基等。随着现代化学工业的发展, 染料广泛应用于多种行业的染色及印花过程^[1], 其中偶氮染料的使用量最大, 大约 70% 的合成染料是以偶氮化学为基础制成的^[2]。目前使用的偶氮染料多达 3 000 多种, 几乎全部为人工合成产品, 其化学稳定性高、较难生物降解, 而且多数偶氮染料及其代谢中间产物都具有强烈的致突变

性、致癌性、致畸性及其他毒性, 直接排放于水体中将对生态环境构成威胁、对人体健康造成危

收稿日期: 2012-10-15; 修订日期: 2013-01-11
基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2012CB22307); 国家自然科学基金项目(21207019); 广东省自然科学基金研究团队项目(9351007002000001); 广东省自然科学基金项目(S2011010004267, S2011040000770, 10451007002006300); 广东省国际合作项目(2011B050400005); 广东省科学院优秀青年科技人才基金项目(rcjj201103)
作者简介: 周庆(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境微生物学, E-mail: qing_zhou10@163.com
* 通讯联系人, E-mail: xumy@gdim.cn

害^[3]。因此,有关偶氮染料降解的研究引起了人们广泛的重视。

零价铁(ZVI)还原技术近20年来被广泛应用于污染控制与修复领域,可促进多种难降解污染物质的转化,如氯代烃、硝基芳烃、无机盐、重金属、偶氮染料等^[4-7]。当ZVI在适当的条件下与偶氮染料接触时,ZVI氧化反应产物中新生态的[H]和 Fe^{2+} ,能够直接将染料中的偶氮基还原成胺基,进而破坏染料的发色或助色基团,使之断链并失去发色能力^[8]。然而偶氮染料脱色以后产生的胺基化合物却不能被ZVI继续降解,因此很多学者开始研究ZVI与微生物协同处理偶氮染料。汤文琪等利用ZVI-厌氧污泥体系处理活性艳红X-3B,在相同实验条件下协同处理比单用ZVI或厌氧污泥体系达到相同脱色率所需时间分别缩短了约50%和70%^[9]。Liu等^[10]利用内置零价铁床-UASB工艺,实现了活性污泥对人工配水中染料X-3B的高效脱色。Zhang等^[11]同样利用内置ZVI-UASB工艺实现了厌氧污泥对染料废水的高效脱色。在厌氧条件下,ZVI可作为电子供体协同微生物促进污染物质的还原降解^[12,13]。ZVI在厌氧条件下腐蚀产氢,为微生物持续提供还原有机污染物所必需的电子供体,从而加速污染物的降解^[14,15]。目前关于ZVI与微生物协同处理偶氮染料废水的研究已经开展,但采用的微生物都是活性污泥而未涉及纯培养微生物,而对ZVI与脱色微生物协同作用偶氮还原的机制还了解甚少。

本研究以本实验室分离自印染废水处理系统的高效脱色微生物脱色希瓦氏菌S12为对象,开展了ZVI与脱色菌株协同作用偶氮染料脱色的特性研究,并考察了该反应的最适pH、ZVI投加量和ZVI粒径等关键影响因素。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 菌株

脱色希瓦氏菌(*Shewanella decolorationis*) S12是本实验室从广州某印染厂废水处理系统的活性污泥中分离纯化得到的希瓦氏菌新种^[16]。该菌株已保藏于中国典型培养物保藏中心(保藏号为CCTCC M203093)和日本东京大学应用微生物研究所(保藏号为IAM 15094T),并已授权了国家发明专利(专利号ZL20031011236117)。

1.1.2 培养基

好氧生长LB培养基:胰蛋白胨 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;酵母

抽提物 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; NaCl $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

厌氧还原培养基: $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $5.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{KH}_2\text{PO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $3.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; NH_4Cl $18.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 丁二酸钠 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 酵母提取物 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 甲酸钠或ZVI $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 苋菜红 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。培养基pH值采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH调节。

1.1.3 主要试剂和仪器

偶氮染料苋菜红(Amaranth: C. I. 16185,最大吸收峰为520 nm)购自Sigam公司,为分析纯; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$,广州化学试剂厂)、块状铁(纯度 $\geq 99.97\%$,A Johnson multhey Company)、微米级ZVI(纯度 $\geq 99.97\%$,广州化学试剂厂)。

DU640紫外分光光度计(Beckman公司)、Bugbox厌氧工作站(Ruskinn公司)。

1.2 方法

1.2.1 实验方法

将灭菌厌氧还原培养基30 mL分装于35 mL玻璃瓶中,放入Bugbox厌氧工作站中静置过夜,使溶液中的氧气通过平衡而排除。将在LB培养基中好氧培养12 h(30°C , $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)、处于对数后期的S12菌液于 $6000\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min收集菌体,用PBS缓冲液(pH 7.4)洗涤菌体2次,然后重悬于上述缓冲液中制成菌悬液,使菌体密度(D_{600})为1.0。菌悬液以2%(体积比)接种量接种于厌氧还原培养基中,在厌氧培养箱中 30°C 静置培养。以不接种菌体和不加电子供体的培养基为对照,按设计时间取样进行分析。当使用ZVI为电子供体时,ZVI经过紫外照射灭菌后添加于培养体系中。

每次实验按上述步骤进行,分别考察ZVI+S12体系中pH、ZVI投加量、ZVI粒径和连续投加染料对苋菜红脱色效果的影响。

1.2.2 分析方法

所取样品经过 $12000\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心1 min,取其上清液采用DU640紫外分光光度计在苋菜红最大吸收波长520 nm下测定其吸光值,按以下公式计算其脱色率:

$$\text{脱色率} = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中, A_0 、 A_1 分别为脱色前后样品的吸光度。

采用Sevnmulti型pH/电导率综合测试仪测定培养液的pH值。采用邻菲罗啉分光光度法测定样品中的 Fe^{2+} 浓度^[17]。

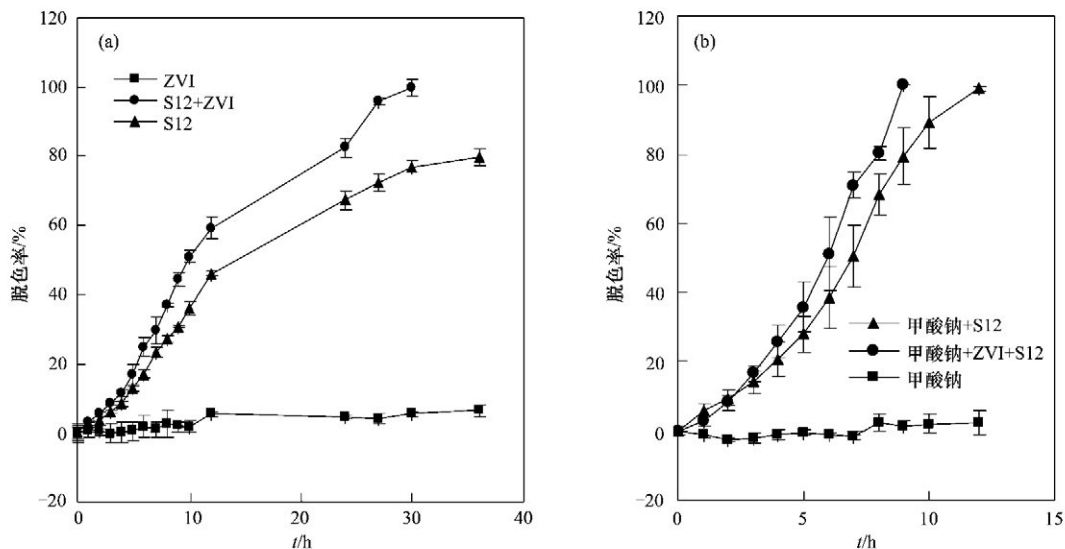
2 结果与讨论

2.1 ZVI 对 S12 菌还原苋菜红的影响

Hong 等^[18] 前期研究表明 S12 菌能以甲酸钠、乳酸钠、氢气等作为电子供体实现苋菜红的脱色, 但丁二酸钠不能作为电子供体, 只能作为碳源被利用. 酵母抽提物中因含有部分有机酸, 故同样可以充当电子供体作用. 但本实验反应液中酵母抽提物添加量非常少, 仅为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此不能满足苋菜红完全脱色的需要. 本实验采用甲酸钠添加与否的操作, 研究了在电子供体充足和不充足条件下 ZVI 投加对 S12 菌偶氮还原的影响(图 1) 以及对 S12 菌生物量的作用(图 2), 其中甲酸钠、微米级 ZVI 的投加量分别为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 各体系 pH 均为 7.0.

结果表明, ZVI 本身对苋菜红化学还原作用的能力很弱, 在 30 h 内苋菜红脱色率仅为 5.34%. 在没有添加电子供体甲酸钠即反应体系电子供体不足条件下, S12 菌本身对苋菜红具有一定的脱色作用, 在 30 h 其对苋菜红的脱色率达到 76.84%. 而 ZVI 的投加则使得 S12 菌对 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苋菜红在

30 h 脱色完全, 与只有 S12 菌的反应体系相比, 在相同反应时间内脱色率提高了 23.16%, 明显地促进了苋菜红的脱色[图 1(a)]. 另一方面, 当反应体系中添加甲酸钠使其处于电子供体充足的条件下, S12 菌对苋菜红的脱色率在 9 h 即达到 79.46%, 而额外投加 ZVI 的体系在相同时间内苋菜红的脱色率则达到 100%, 比前者提高了 20.54% [图 1(b)]. 这说明了在厌氧体系中 ZVI 的存在能够促进 S12 菌在不充足和充足电子供体下对苋菜红的脱色, 且 ZVI 对 S12 菌在不充足电子供体下偶氮还原的促进作用更为明显. 另外, 测定反应过程的菌体密度(D_{600}) 发现在 ZVI 存在条件下 48 h 时 S12 菌体密度(D_{600}) 从 0.008 增长到了 0.018, 而无 ZVI 存在条件下菌体密度(D_{600}) 从 0.008 仅增长到 0.010(图 2), 这说明了 ZVI 可以作为 S12 菌的又一电子供体实现偶氮染料的脱色以及菌体生物量的增加. 以上结果与程婷等^[19] 研究 ZVI 对 2,4-二氯酚的降解作用时获得的结果一致, 即 Fe^0 既可以作用电子供体被微生物利用, 也可促进微生物在其他有机基质作为电子供体条件下对污染物的去除.



(a) 没有添加甲酸钠, 电子供体不足条件; (b) 添加甲酸钠, 电子供体充足条件

图 1 ZVI 对 S12 菌还原苋菜红的影响

Fig. 1 Effects of ZVI on the amaranth reduction by the *Shewanella decolorationis* S12

2.2 连续投加苋菜红条件下 S12 菌的偶氮还原能力

产物的连续积累会对微生物的活性产生负面的影响, 通过连续投加苋菜红来研究微生物对染料的脱色效果, 可以反映不同体系对这种毒性作用的耐受能力. 因此, 本实验设计在电子供体不足条件下, 在 S12 和 S12 + ZVI 体系的一个营养过程中连续投加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苋菜红, 研究各阶段苋菜红的脱色情

况(图 3).

图 3(a) 表明了 S12 体系中连续投加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苋菜红能够实现 3 次有效脱色, 第一次脱色完全所需的时间为 56 h, 其后两次脱色时间延长至 72 h, 第 4 次投加苋菜红在 72 h 其脱色率只达到 80.38%. 这很可能是偶氮键断裂生成的苯胺类物质积累, 从而对微生物产生了毒害抑制作用^[20]. 然

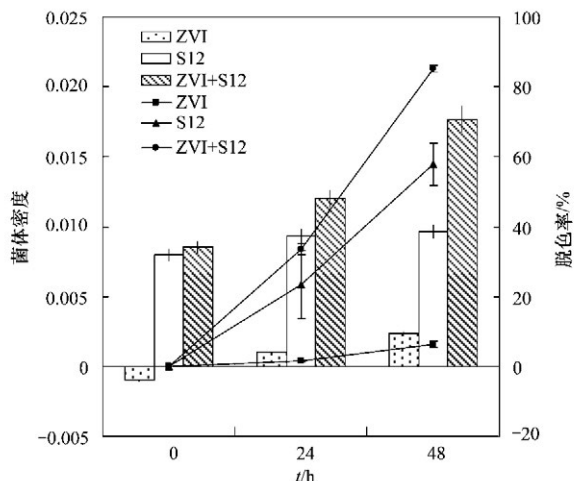


图 2 厌氧脱色过程中 S12 的生长情况

Fig. 2 Anaerobic growth of S12 in the reduction of amaranth

而在 S12 + ZVI 体系中连续投加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苋菜红却可以实现 11 次有效脱色; 第一次苋菜红在 36 h 脱色完全, 其后 10 次投加的苋菜红其脱色速率都

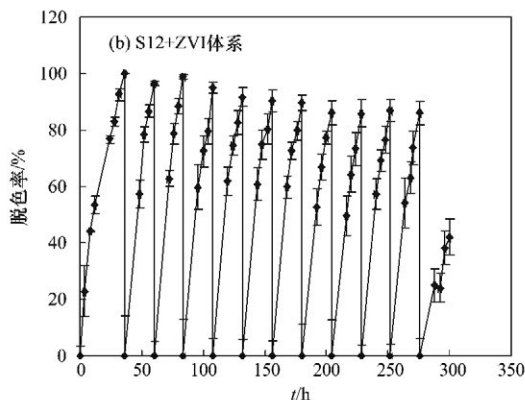
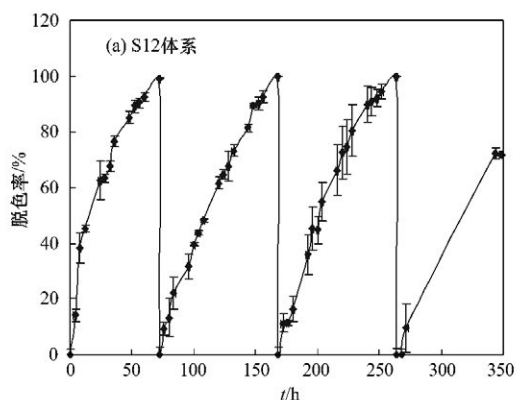


图 3 不同体系中连续投加苋菜红的脱色效果

Fig. 3 Decolorization of amaranth in fed-batch process in the S12 + ZVI and S12 systems

2.3 反应初始 pH 值对不同体系脱色效率的影响

考虑到菌株 S12 的生长以及实际印染废水的 pH 范围, 实验选定溶液初始 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0, 分别考察了单独的 S12、单独的 ZVI 以及 ZVI + S12 体系在不同 pH 条件下苋菜红的脱色效果 (图 4)。

由图 4(a) 可知, 菌株 S12 对苋菜红的脱色能力随着 pH 的升高而增强, pH 9.0 条件下在反应 36 h 后就实现了苋菜红的完全脱色, 而此时 pH 5.0、6.0、7.0、8.0 条件下的苋菜红脱色率分别为 3.19%、54.89%、78.47%、85.27%。测定脱色后溶液 pH 发现, 在碱性条件下脱色后的培养液 pH 都能变为中性, 说明 S12 在代谢过程中能够产生有机酸调节溶液的 pH; 但酸性条件下脱色后的培养液

较第一次要快, 在 24 h 内的脱色率维持在 98.85% ~ 85.97% 之间 [图 3(b)]。这可能是因为 ZVI 减弱了苋菜红厌氧脱色产物对 S12 菌的毒害作用, 而且额外添加的电子供体 ZVI 可以被 S12 菌利用进行偶氮呼吸生长从而获得生物量的增加, 其对染料的还原能力也不断增强。当第 12 次投加苋菜红时, 由于营养物质耗尽, 苋菜红无法实现完全脱色, 在 24 h 其脱色率仅达到 42%。这些结果说明了 ZVI 作为电子供体加快了 S12 菌对苋菜红的脱色, 也加强了 S12 菌对脱色产物积累产生的毒害作用的耐受能力。

在连续投加苋菜红过程中, 随着苋菜红的不断还原 ZVI 的消耗越来越大, 在实际应用中可能会导致 ZVI 的流失。但是体系氧化生成的 Fe^{2+} 可以通过合适的方法进行回收再利用。根据 Qiu 等^[21] 研究方法, 将反应后溶液中的 Fe^{2+} 进行回收, 生成的 ZVI 固定在 SiO_2 上, 形成 $\text{SiO}_2 @ \text{FeOOH} @ \text{Fe}$, 实现了 ZVI 的再生利用, 回收率可达 59.99%。

pH 均无明显变化。相反, 单独的 ZVI 体系中苋菜红的脱色效率却随着 pH 的升高而减弱, 36 h 在 pH 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 条件下的脱色率分别为 87.62%、27.56%、17.08%、15.63% 和 6.91% [图 4(c)]。ZVI 与苋菜红的直接还原脱色反应在酸性条件下更容易发生, 在碱性条件下几乎没有脱色作用。这是因为在酸性条件下 ZVI 产生自由电子的能力增强, 且不易生成铁矿物沉淀^[22]。在 ZVI + S12 体系中由于同时具有 S12 的生物还原作用和 ZVI 的化学作用, 其受 pH 的影响将更为复杂。但是实验结果表明 ZVI + S12 体系中同样是 pH 越高苋菜红的脱色效率越强, 24 h 在 pH 9.0 条件下已经完成了 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苋菜红的脱色 [图 4(b)], 而 pH 5.0、6.0、7.0、8.0 条件下其对苋菜红的脱色率分别为

32.85%、74.12%、82.97% 和 94.48%。另外, pH 8.0 和 9.0 条件下 ZVI + S12 体系脱色后其溶液的 pH 均变为 6.8 左右, 这说明 S12 在 ZVI + S12 中同样能够产酸并且调节溶液 pH, 使 ZVI 产生自由电子

的能力增强, 从而不易生成铁矿物沉淀, 有效减弱 ZVI 的钝化过程。

在 pH 5.0 ~ 9.0 条件下, ZVI 的投加不同程度都提高了苋菜红的还原脱色。在 24 h 时, pH 5.0 ~ 9.0 条件下 ZVI + S12 体系中的脱色率分别为 32.85%、74.12%、82.97%、94.48% 和 100%, 比单独的 S12 体系的脱色率分别提高了 29.66%、23.57%、16.07%、13.77% 和 19.29%, 比单独的 ZVI 体系的脱色率分别提高了 -36.20%、55.39%、69.91%、83.76% 和 88.29%。在酸性条件 pH 5.0 条件下 ZVI 体系的化学反应的脱色率反而比 ZVI + S12 体系的脱色率要高, 这可能是因为无活性的 S12 附着在 ZVI 表面, 阻碍了其与苋菜红的接触, 从而减低了其化学反应的速率。

2.4 ZVI 投加量对 ZVI + S12 体系脱色效率的影响

不同添加量的电子供体对染料的脱色效率可能产生不同的影响, 本实验在苋菜红浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 7.0 的反应体系中, 铁粉投加量分别为 0、20、60 和 100 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究不同 ZVI 投加量对苋菜红脱色效果的影响(图 5)。

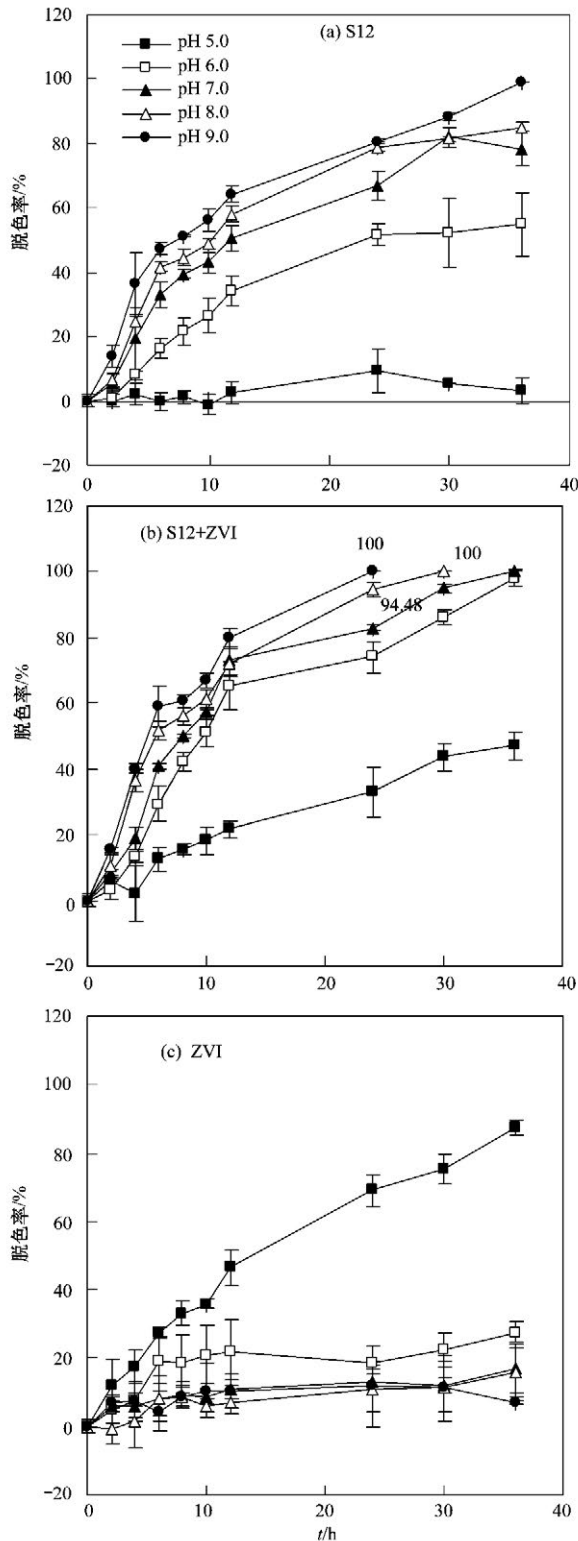


图 4 pH 对不同体系苋菜红脱色的影响
Fig. 4 Effects of pH on the decolorization of amaranth in the S12, S12 + ZVI and ZVI systems

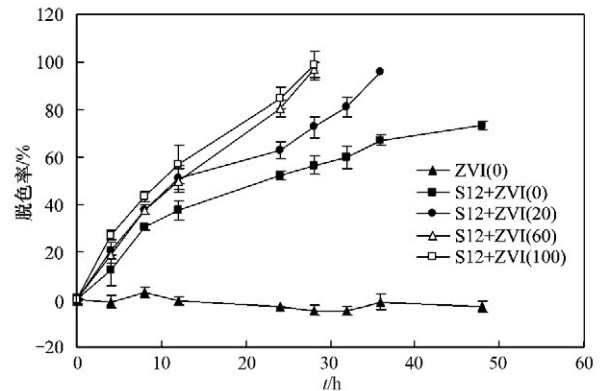


图 5 ZVI 投加量对苋菜红脱色效果的影响
Fig. 5 Effects of different ZVI doses on the decolorization of amaranth

由图 5 可以看出, 投加不同量的 ZVI 对菌株 S12 苋菜红脱色产生不同程度的促进作用。当 ZVI 投加量从 0 增加到 100 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 28 h 的脱色率从 56.7% 增加到 100%。而当其投加量从 60 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 100 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 苋菜红脱色率仅提高了 2%。说明了 ZVI 的投加量并非越多越好, 这与 Fernandez-Sanchez 等^[23] 在研究铁剂量对铁与微生物接触表面的影响结果类似。这主要是因为 ZVI 在水溶液中逐渐被腐蚀, 投加量低时 ZVI 腐蚀产生 H_2 的速率低, 难以满足 S12 菌对电子供体的需求, 从而导致脱色速率减慢; 而当 ZVI 投加量过高时, 会产生更多的 H_2 和 OH^- , 引起体系 pH 值上升, 使

得反应过程中产生的部分 Fe^{2+} 在 ZVI 表面生成铁矿物沉淀,影响了 ZVI 的持续氧化溶出^[24],或铁矿物沉积在微生物表面,降低了生物活性^[25]. 因此 ZVI 的投加量控制在 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右为宜.

同时测定溶液中脱色后生成 Fe^{2+} 的量可知,各体系溶液中的 Fe^{2+} 浓度在 $5 \sim 7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 本实验室前期研究发现低浓度的可溶性 Fe^{2+} 氧化和 Fe^{3+} 还原对偶氮还原都有一定的促进作用^[26]. 由此可知,在 ZVI + S12 体系中脱色后溶液生成的 $5 \sim 7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 不会对 S12 产生毒害作用. 相反,形成的低浓度的 Fe^{2+} 对 S12 脱色苋菜红还起到了促进作用.

2.5 ZVI 粒径对 ZVI + S12 体系脱色效率的影响

由于 ZVI 的粒径及其与细菌细胞的附着关系会对细菌降解污染物的活性产生很大影响,因此本节实验考察了在 ZVI + S12 体系中不同粒径 ZVI (粒径 $3 \sim 5 \text{ mm}$ 的块状铁、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的微米铁和纳米铁) 对菌株 S12 苋菜红脱色效果的影响. 实验根据 Hoag 等的方法运用茶多酚合成纳米铁^[27],反应液中 ZVI 投加量 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,初始 pH 为 7.0.

实验结果表明,不同粒径 ZVI 对菌株 S12 苋菜红脱色产生不同程度的影响. 在 28 h 时,块状铁、微米铁和纳米铁的投加使得苋菜红的脱色率分别达到 77.05%、100% 和 46.72%,而没有添加 ZVI 的体系中苋菜红的脱色率为 54.8% (图 6). 由此可见,块状铁和微米铁的投加明显促进了菌株 S12 对苋菜红的脱色能力,使脱色率分别提高了 22.25 和 45.20 个百分点. 相反,纳米铁的投加对菌株 S12 的脱色产生了抑制作用,脱色率降低了 8.08 个百分

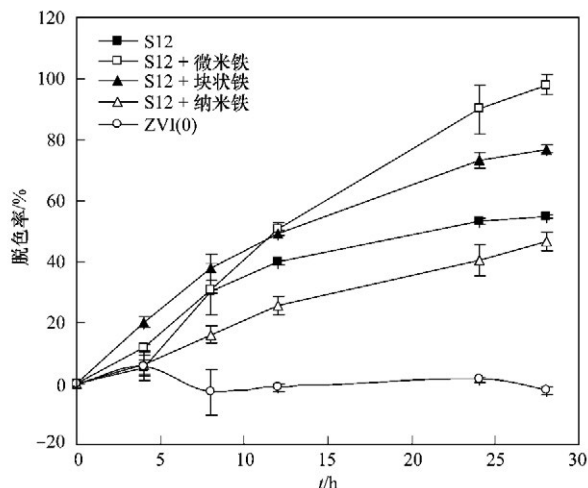


图 6 不同粒径 ZVI 对苋菜红脱色效果的影响

Fig. 6 Effects of different sizes of ZVI on the decolorization of amaranth in the S12 + ZVI system

点. 虽然理论上表明, ZVI 粒径越小其比表面积越大,表面与溶液中的溶质接触的活性质点就越多,越有利于反应的进行^[28]. 但是当 ZVI 粒径足够小时,它可以通过细胞膜进入细胞内部,对微生物造成一定的毒害作用^[29],从而造成细胞生物量的减少和活性的减弱. 由图 7 也可知,纳米铁的投加明显减少了溶液中菌株 S12 的数量. 由此可见,微米铁更适合与菌株 S12 协同作用实现偶氮染料的还原.

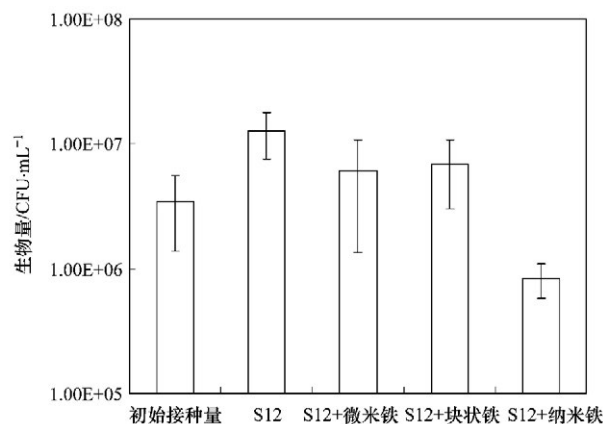


图 7 不同 ZVI 粒径下 28 h 时的生物量

Fig. 7 Biomass of S12 after 28 h reaction with difference sizes of ZVI

3 结论

(1) 厌氧条件下,无论反应体系中存在不存在甲酸钠等外加的电子供体, ZVI 均能够促进脱色希瓦氏菌 S12 对苋菜红的脱色. 在不存在外加电子供体的体系中, ZVI 对菌株 S12 脱色的促进作用更为明显. ZVI 主要是作为菌株 S12 还原偶氮染料的一种电子供体,使 S12 菌获取能量生长,而 ZVI 与偶氮染料的化学作用则非常微弱.

(2) 在连续投加苋菜红条件下, S12 + ZVI 体系能够实现苋菜红 11 次有效脱色,单独的菌株 S12 体系则仅能实现 3 次有效脱色. 可见 ZVI 可有效消除脱色产物积累对菌株 S12 所产生的毒害作用.

(3) 在 S12 + ZVI 体系中,苋菜红脱色的最适 pH 为 9.0、最适 ZVI 投加量为 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、最适 ZVI 粒径为、微米级颗粒. S12 + ZVI 体系比单独的 S12 体系能在更广范围内实现苋菜红的有效脱色.

(4) 在 S12 + ZVI 体系中,菌体能够产酸并且调节溶液 pH,从而有效减弱 ZVI 的钝化过程. 而 ZVI 氧化产生的一定浓度的 Fe^{2+} 不会对菌株 S12 产生毒害作用,并且生成的 Fe^{2+} 可以通过合适的方法回收再利用.

参考文献:

- [1] Jin X C, Liu G Q, Xu Z H, et al. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 74(1): 239-243.
- [2] Saratale R G, Saratale G D, Chang J S, et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(1): 138-157.
- [3] Zhao X H, Hardin I R. HPLC and spectrophotometric Analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus* [J]. Dyes and Pigments, 2007, 73(3): 322-325.
- [4] Chatterjee S, Lim S R, Woo S H. Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 27-32.
- [5] Farrell J, Kason M, Melitas N, et al. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(3): 514-521.
- [6] Keum Y S, Li Q X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2004, 54(3): 255-263.
- [7] Üzüm C, Shahwan T, Eroğlu A E, et al. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co^{2+} ions under various experimental conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 213-220.
- [8] Lin Y T, Weng C H, Chen F Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(1): 26-30.
- [9] 汤文琪, 肖利平, 戴友芝, 等. Fe^0 厌氧微生物体系处理活性艳红 X-3B 的试验研究 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(8): 1425-1428.
- [10] Liu Y W, Zhang Y B, Quan X, et al. Effects of an electric field and zero valent iron on anaerobic treatment of azo dye wastewater and microbial community structures [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2578-2584.
- [11] Zhang Y B, Jing Y W, Zhang J X, et al. Performance of a ZVI-UASB reactor for azo dye wastewater treatment [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(2): 199-204.
- [12] Scherer M M, Richter S, Valentine R L, et al. Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up [J]. Critical Reviews in Microbiology, 2000, 26(4): 221-264.
- [13] Karri S, Sierra-Alvarez R, Field J A. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 92(7): 810-819.
- [14] Shin K H, Cha D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2008, 72(2): 257-262.
- [15] Rosenthal H, Adrian L, Steiof M. Dechlorination of PCE in the presence of Fe^0 enhanced by a mixed culture containing two *Dehalococcoides* strains [J]. Chemosphere, 2004, 55(5): 661-669.
- [16] Xu M Y, Guo J, Cen Y H, et al. *Shewanella decolorationis* sp. nov., a dye-decolorizing bacterium isolated from activated sludge of a waste-water treatment plant [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2005, 55: 363-368.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 368-370.
- [18] Hong Y G, Chen X J, Guo J, et al. Effects of electron donors and acceptors on anaerobic reduction of azo dyes by *Shewanella decolorationis* S12 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 74(1): 230-238.
- [19] 程婷, 戴友芝, 罗春香, 等. 不同电子供体对 2,4-二氯酚还原脱氮的影响 [J]. 微生物学通报, 2008, 35(8): 1209-1213.
- [20] Jadhav U U, Dawkar V V, Ghodake G S, et al. Biodegradation of Direct Red 5B, a textile dye by newly isolated *Comamonas* sp. UVS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2-3): 507-516.
- [21] Qiu X H, Fang Z Q, Liang B, et al. Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 70-81.
- [22] Samarghandi M R, Zarrabi M, Amrane A, et al. Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder: determination of the optimal conditions [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 40(1-3): 137-143.
- [23] Fernandez-Sanche J M, Sawvel E J, Alvarez P J J. Effect of Fe^0 quantity on the efficiency of integrated microbial- Fe^0 treatment processes [J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 823-829.
- [24] Nam S, Tratnyek P G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron [J]. Water Research, 2000, 34(6): 1837-1845.
- [25] Gu B H, Waston D B, Wu L Y, et al. Microbiological characteristics in a zero-valent iron reactive barrier [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2002, 77(3): 293-309.
- [26] 陈杏娟, 许玫英, 孙国萍. 不同形态铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的影响 [J]. 环境科学, 2010, 31(1): 230-236.
- [27] Hoag G E, Collins J B, Holcomb J L, et al. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(45): 8671-8677.
- [28] 乔俊莲, 郑广宏, 闫丽, 等. 零价铁修复硝酸盐污染水体的研究进展 [J]. 水处理技术, 2007, 35(6): 6-10.
- [29] Thomas T P, Long T C, Lowry G V, et al. Partial oxidation ("Aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(1): 195-200.