

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 結合微生物脫氯作用與化學氧化反應進行含氯芳香族化合物之降解研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2313-B-041-010-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：陳意銘

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 10 月 29 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

結合微生物脫氯作用與化學氧化反應進行含氯芳香族化合物之降解研究(一)

The Degradation of Chlorinated Aromatics by Microbial Dechlorination

Coupling with Chemical Oxidation Procedures (I)

計畫編號：NSC-91-2313-B-041-010

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：陳意銘 嘉南藥理科技大學環境資源管理系

## 一、中英文摘要

利用厭氧微生物對五氯酚(pentachloro-phenol, PCP)與六氯苯(Hexachlorobenzene, HCB)進行還原性脫氯作用,可成功降低這些化合物之含氯數,但其最終產物仍為氯苯與氯酚化合物,無法達成完全降解的成果。而化學氧化法之Fenton反應具有強氧化力,能對難分解有機物進行氧化作用,但若要對PCP與HCB這類含氯量甚高之芳香族化合物達成完全礦化分解,則需要添加大量試劑,因此所費不貲,且於污染場址現地施行時,其過程對環境衝擊太大。因此結合化學氧化與生物分解程序進行有機毒性物質之排除,為近來頗受重視之研究方向。本計畫擬利用兩年之研究時程,結合脫氯與氧化反應,對於PCP與HCB採取連續進行生物性脫氯作用與化學性氧化分解兩種降解程序,以期獲致一穩定、經濟且高效率之降解機制。第一年之研究成果顯示,在化學氧化降解方面,高含氯量之芳香族化合物確實具有抵抗化學氧化之特性,因此Fenton系統針對這類化合物並無明顯降解效果,反之,微生物脫氯降解方面,脫氯作用之難易進行與否與含氯量多寡並無明顯關係,以氯苯化合物而言,高含氯量之六氯苯、五氯苯反較二氯苯更易進行脫氯。

關鍵詞：五氯酚、六氯苯、化學氧化、脫氯作用

## Abstract

Pentachlorophenol (PCP) and hexachlorobenzene (HCB) could be dechlorinated by anaerobic microorganisms. And the dechlorination products were less chlorinated chlorophenols and chlorobenzenes. By using chemical oxidation, ex. Fenton system, can produce hydroxyl radicals with powerful oxidizing ability to degrade toxic contaminants. But for PCP and HCB degradations, it is necessarily to add over-dosage of oxidation reagent to mineralize PCP completely. Recently, a combined method of chemical oxidation treatment and biological degradation treatment to deplete the PCP and HCB pollutions were discussed. In this two years study, the degradations of PCP and HCB were made by microbial dechlorination coupling with chemical oxidation procedures. The results in the first year suggested that the highly chlorinated aromatics were more resistant to Fenton oxidation than less chlorinated ones. On the other hand, highly chlorinated aromatics were strongly dechlorinated by acclimated microorganisms but less chlorinated ones were not. And in the second year, these compounds will first be dechlorinated by acclimated anaerobic microorganisms for removal of chlorines and then introduced to a Fenton system for following oxidation and ring cleavage.

Keywords : Pentachlorophenol,

## 二、緣由與目的

含氯芳香族化合物中氯酚類化合物(chlorinated phenols, CPs)與氯苯類化合物(chlorinated benzenes, CBs)廣泛而大量地利用於農、工業上，如農業用之殺蟲劑、殺菌劑與殺草劑，工業上之木材防腐劑與工業原料等。長期以降，氯酚類、氯苯類化合物在壤、水體及生物體的嚴重污染<sup>(1,2)</sup>。這些含氯芳香族化合物對多種生物均具毒性<sup>(3)</sup>，對微生物具抑制性，對人類亦有致突變性與致癌性<sup>(4)</sup>，其中尤以高含氯量之五氯酚(pentachlorophenol, PCP) 六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)的危害最受重視，因此我國環保署明定多種氯酚類化合物與氯苯類化合物為重要列管毒性物質。

近來台灣地區一連串水產魚貝類之含毒性物質事件，顯示環境有機毒性物質之處置迫在眉睫，在在引起環境與衛生學界的注意，亟欲達成氯酚類化合物(CPs)與氯苯類化合物(CBs)等污染的防治及排除。在處理受污染的土壤與地下水之方法上，雖然採用生物處理法將有機污染物加以好氧礦化分解之研究已漸成熟，其費用與其他處理方法相較之下較為經濟，然而CPs與CBs均為有毒性物質，若利用傳統的生物處理法(如活性污泥法、旋轉生物法、生物濾床等)處理，則會因此類化合物對微生物的抑制作用，容易造成整個生物處理系統的操作不良，而無法有效達到處理目的。因此化學處理法成為重要的處理方式，相關研究指出<sup>(5,6)</sup>，若於受污染土壤中注入適量過氧化氫，能有效去除難分解之有機物質，且過氧化氫分解後之產物可作為氧源供微生物利用，故此種兼具生物及化學反應之處理方式格外受到重視。

因此，本計畫擬結合生物性脫氯作用與化學性氧化反應兩個步驟，首先利用馴化厭氧菌進行還原性脫氯作用，先脫去PCP與HCB分子上部份氯基<sup>(7,8,9)</sup>，這些含氯量較少之脫氯產物應可容易地經由Fenton法加以氧化降解與裂環，研究過程中並進而針對各脫氯產物測試出一個“溫和”的Fenton反應條件來進行後續氧化分解，此氧化降解裂環後之產物將可再經由好氧微生物進行礦化分解。此外不同微生物來源或馴化方式，會導致不同脫氯形態之發生，進而產生不同之脫氯產物，本研究亦將針對各形態之脫氯產物中找出其中易進行後續氧化降解者，預期將可有效提升整體分解效果。

本研究擬利用兩年之研究時間，結合脫氯與氧化反應，對於PCP與HCB採取連續進行生物性脫氯作用與化學性氧化分解兩種降解程序，以期獲致一穩定、經濟且高效率之降解機制，達成將PCP、HCB裂環分解之目標，兩年之研究內容包括：

1. 氯酚類化合物與氯苯類化合物之Fenton反應研究。
2. PCP與HCB脫氯微生物之馴化培養。
3. PCP與HCB之脫氯形態與脫氯途徑探討。
4. PCP與HCB脫氯產物之Fenton氧化分解。

## 三、結果與討論

本計畫『結合微生物脫氯作用與化學氧化反應進行含氯芳香族化合物之降解研究』為兩年期之研究計畫(計畫編號：NSC 91-2313-B-041-010、NSC 92-2313-B-041-009)，第一年度之工作重點分為三方面，第一在化學氧化降解方面則著重於各含氯芳香族化合物進行Fenton反應之分解率測試，第二在於氯酚化合物與氯苯化合物之溫

和的 (mild) Fenton 反應條件之測試，第三為微生物降解方面，目標在於脫氯微生物之馴化培養。

### 1. 氯酚化合物與氯苯化合物之 Fenton 降解效能比較

對各種化合物進行 Fenton 反應，比較固定條件下氧化降解效果，以作為馴化特定脫氯形態微生物之參考。降解結果如表一所示，不同含氯量之氯酚化合物與氯苯化合物進行 Fenton 反應後之降解情形。

表一 氯酚與氯苯化合物之 Fenton 降解率

氯酚化合物	降解率(%)	反應時間(Min)
一氯酚	71~80	30
二氯酚	65~82	30
三氯酚	35~52	30
四氯酚	36~43	60
五氯酚	25	60
氯苯化合物	降解率(%)	反應時間(Min)
一氯苯	78	30
二氯苯	52~68	30
三氯苯	37~62	30
四氯苯	31~39	60
五氯苯	33	60
六氯苯	21	60

結果顯示，高含氯量之氧化分解效果甚差，然而低含氯量者之分解則可高達 80%，顯見 Fenton 系統對於五氯酚等高氯化合物非屬有效之方法。

### 2. 氯酚化合物與氯苯化合物之溫和的 (mild) Fenton 反應條件之測試

本步驟在測試出一個合適的 Fenton 氧化條件，能將大部分的氯酚氯苯氧化成

其他化合物，但不須達到完全礦化的程度，且該條件須符合下列目標：

- (1) 反應時間不須求快。
- (2) 過氧化氫與硫酸亞鐵的添加量盡量降低。
- (3) 酸鹼度不宜過低。

因此在 Fenton 反應之操作中固定亞鐵溶液為 0.01 M，改變過氧化氫之量與 pH 值，並分別測各氯酚、氯苯化合物之濃度 (by GC)、UV 254 nm 吸收度 (代表芳香族化合物濃度) 等做為評估指標，實驗結果如表二所示。

表二 氯酚與氯苯化合物之 mild Fenton 降解條件

氯酚化合物	平均降解率(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	pH	反應時間 (Min)
一氯酚	63	0.2	4	30
二氯酚	57	0.2	3.5	45
三氯酚	45	0.5	3.5	45
四氯酚	33	0.5	3.5	45
五氯酚	16	0.5	3	45
氯苯化合物	平均降解率(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	pH	反應時間 (Min)
一氯苯	61	0.2	4	30
二氯苯	53	0.5	4	30
三氯苯	42	0.2	3.5	45
四氯苯	26	0.5	3	45
五氯苯	21	0.5	3	45
六氯苯	12	0.5	3	45

第二年研究工作中，將利用表二之條件作為對 PCP 與 HCB 脫氯產物進行氧化反應之參考。

### 3. 脫氯微生物之馴化培養

馴化培養至三個月時,各馴化組別之菌液分別被取出進行初步脫氯測試,在一至三個月之脫氯培養期間,部份馴化微生物已可對五氯酚、五氯酚與六氯苯行脫氯作用,且有明顯之脫氯產物生成,但部份組別之脫氯程度均未達 60%,顯示馴化微生物雖具有脫氯活性,然其脫氯能力仍有待持續馴化培養加以強化。至於低含氯量之化合物,在三個月之測試期間,均無明顯脫氯作用產生。

此外,實驗中並測試河川中原始菌液之脫氯能力,結果證實多處底泥與水體微生物均可對六氯苯產生脫氯作用<sup>(10,11)</sup>。

根據以上結果,將於第二年計畫(92 年度)中進一步結合兩系統之優勢,微生物脫氯系統之優勢--針對高含氯量化合物具高脫氯降解能力,以及 Fenton 系統氧化作用之優勢--針對低含氯量化合物具強化學分解能力,以期達成去除環境中含氯芳香族化合物污染之目標。

### 四、計畫成果自評

1. 完整進行各氯苯與氯酚化合物之 Fenton 反應研究,並據以建立各化合物最適之 Fenton 反應條件。
2. 經由馴化方式,已成功培養出對五氯酚、六氯苯具脫氯活性之微生物。

### 五、參考文獻

1. Kawamoto, K., and K. Urano. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (I) octanol-water and air-water partition coefficients. *Chemosphere*. 1989. 18:1987-1996.
2. Humppi, T. Observation of polychlorinated phenoxyanisoles in technical chlorophenol formulation and in sawmill environment. *Chemosphere*. 1985. 14:523-528.

3. van Gestel, C.A.M., W.C. Ma, and C.E. Smit. 1991. Development of QSARs in terrestrial ecotoxicology: Earthworm toxicity and soil sorption of chlorophenols. Chlorobenzenes and dichloroaniline. *Sci. Total Environ.* 109-110:589-604.
4. Gobas, F.A.P.C., E. J. McNeil, L. Lovett-Doust, and G. D. Franks. Migration of wood-preserving chemicals in contaminated ground water in sand aquifer at Pensacola, Florida. *Environ. Sci. Technol.* 1985. 19:955-961.
5. Valo, R., J. Apajalahti, and M. Salkinoja-Salonen. Studies on the physiology of microbial degradation of pentachlorophenol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1985. 21:313-319.
6. Walling, C. Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*. 1975. 8:125-131.
7. Mohn, W.W., and J.M. Tiedje. 1992. Microbial reductive Dehalogenation. *Microbiol. Rev.* 56:482-507.
8. Chen, I.M., F. C. Chang, B. V. Chang, and Y. S. Wang. 2000. Specificity of the microbial activities in the reductive dechlorination of chlorinated benzenes. *Water Environ. Res.* 72(6):675-679.
9. Chen, I.M., B. V. Chang, S. Y. Yuan, and Y. S. Wang. 2002. Reductive dechlorination of hexachlorobenzene under various additions. *Water, Air, and Soil Poll.* 139:61-74
10. Chen, I. M., Y. F. Chang, and H. Lin. 2003. Microbial Dechlorination of hexachlorobenzene by untamed sediment microorganisms in Taiwan. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, ASCE.* (Accepted, Control No: HZ/2003/030301)
11. Chen, I Ming, Y. F. Chang, Y. F. Chen, C. C. Su and J. M. Chyan. 2003. Dechlorination of hexachlorobenzene by untamed aquatic microorganisms in Taiwan. *ASIAN WATERQUAL2003-IWA Asia-Pacific Regional Conference.* October 20, 2003. Bangkok, Thailand.