



# 地下水高浓度三氯乙烯厌氧生物降解的进展

胡海珠, 毛晓敏

中国农业大学水利与土木工程学院中国农业水问题研究中心, 北京 100083

**摘要** 三氯乙烯是工业中普遍使用的有机溶剂, 是土壤和地下水中普遍存在的污染物, 而高浓度三氯乙烯污染更具有持久性。本文从高浓度三氯乙烯脱氯降解的可行性入手, 分析其厌氧还原脱氯的降解途径和降解机制的重要要素: 电子供体和微生物。同时, 讨论了 pH 值及各种抑制因素对脱氯程度和速率的影响, 着重综合比较了常用的还原降解动力学模型, 并对今后的研究发展趋势进行了展望。在试验方面, 耐高浓度氯代乙烯的脱氯菌株的筛选和培养, 以及电子供体基质的效果需要进一步研究; 在数值模拟方面, 生物反应、水文地球化学反应和地下水物理流动、多组分溶质运移相耦合的模型仍较缺乏, 此外模型中的诸多反应类参数仍缺少系统的实验验证, 这些都需要进一步研究。

**关键词** 高浓度; 三氯乙烯; 厌氧生物降解; 还原脱氯; 地下水

**中图分类号** X523

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)21-0112-06

## Review of Anaerobic Dechlorination of High Concentrated Trichloroethylene in Groundwater

HU Haizhu, MAO Xiaomin

Center for Agricultural Water Research in China, College of Water Conservancy & Civil Engineering, China Agriculture University, Beijing 100083, China

**Abstract** Trichloroethylene (TCE) is an organic solvent widely used in industry and commonly exists in soil and groundwater, while high concentrated TCE may lead to persistent pollution. Based on the feasibility of the degradation of high concentrated TCE, the pathway of anaerobic reductive dechlorination and the main factors influencing degradation, i.e., electron donor and microorganism, were reviewed in this paper. Meanwhile, we discussed the impact of pH and various restricting factors on the degree and the rate of reductive dechlorination. Commonly used kinetic models for the reductive degradation kinetics were listed and compared. The trend of future research was discussed. In experiment, selecting and cultivating of dechlorination bacterium which can survive in source zones with high concentrated chlorinated ethene and the effect of electron donor substrates need further study. In numerical simulation, models are required for comprehensive simulation of biological reaction, hydrogeochemical reaction, as well as physical flow and multi-species transport in groundwater. Moreover, parameters in these models lack verification, which need further study.

**Keywords** high concentration; trichloroethylene; anaerobic biodegradation; reductive dechlorination; groundwater

### 0 引言

三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)作为一种重要的化工原料和有机溶剂, 被广泛应用于现代工业中。因储存及处置不当等原因, 致使其通过挥发、泄露、废水排放等途径进入土壤及地下水环境中, 对人类的健康和环境造成威胁。TCE 在土壤和地下水中常以重非水相液体 (Dense Non-Aqueous

Phase Liquid, DNAPL) 的形态存在, 并在水流作用下不断溶解释放 TCE 形成的大面积持久性的污染羽。所以去除 DNAPL 源区高浓度 TCE 对控制和治理污染具有重要意义。厌氧生物降解是去除高浓度 TCE 的一种有效途径, 研究其机制及影响因素有助于指导原位生物修复技术的实施, 为地下水污染防治提供科学依据。

收稿日期: 2010-07-05; 修回时间: 2010-10-14

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金项目(200802210910814); 北京市科技计划课题(D090409004009004)

作者简介: 胡海珠(中国科协所属全国学会个人会员登记号: E04000298A), 博士研究生, 研究方向为水资源与水环境, 电子信箱: haizhu@163.com; 毛晓敏(通信作者), 副教授, 研究方向为水文水资源及水环境, 电子信箱: maoxiaomin@tsinghua.org.cn

目前,国内相关研究多针对被污染地下水中的较低浓度 TCE(0.13~130 $\mu\text{mol/L}$ ),较少涉及高浓度 TCE 的降解<sup>[1-5]</sup>。研究以室内静态试验、土柱试验为主,模拟考虑了吸附、生物降解,但一般仅涉及阻滞因子、一级反应速率常数的影响;所得到的结论主要集中于氯代乙烯的相关共代谢基质及脱氯产物、降解速率、半衰期等方面<sup>[1-5]</sup>。相比之下,国外对 TCE 等氯代乙烯的降解研究比较深入,试验和模拟考虑的因素比较全面、细致,而且已经着手实施大尺度的原位生物修复技术。

近年来研究发现高浓度 TCE 可以还原脱氯降解<sup>[6-7]</sup>,国际上掀起高浓度氯代乙烯降解研究的热潮,从室内试验、土柱试验、原位强化修复到模型模拟方面正在开展一系列研究。本文主要总结了近年来高浓度 TCE 厌氧生物降解的研究现状,并对其发展趋势进行了展望。

## 1 高浓度 TCE 厌氧生物降解机制

### 1.1 高浓度 TCE 脱氯降解的可行性

早期研究质疑高浓度氯代溶剂厌氧生物降解的可行性,而近 10 年的研究发现无论是静态试验、土柱试验还是区域尺度的现场试验,都实现了 DNAPL 态 TCE 源区附近高浓度

TCE 的完全脱氯降解,降解速率甚至未受到明显的抑制<sup>[7-9]</sup>。高浓度 TCE 脱氯降解的优势在于:生物降解反应降低了源区附近 TCE 浓度,从而促进 DNAPL 溶解,加速污染物的清除;同时高浓度 TCE 及其降解产物抑制了与脱氯菌竞争电子供体的产甲烷菌和同性产乙酸菌等菌类的生长,因此有利于脱氯降解反应<sup>[8,10]</sup>。

### 1.2 降解途径

TCE 既可以通过好氧共代谢途径降解,又可以在适宜条件下被厌氧生物降解。由于土壤和地下水环境通常是厌氧条件<sup>[11-12]</sup>,研究表明厌氧还原脱氯对于高氯代溶剂(如四氯乙烯(Perchloroethylene, PCE)、TCE)是主导的生物化学过程<sup>[7,13-14]</sup>,特别是有望应用于 DNAPL 源区附近高浓度 PCE 和 TCE 的修复治理<sup>[10]</sup>,厌氧还原脱氯已成为研究热点。通常该过程涉及产氢和还原脱氯两个过程(图 1),虽然存在多种形式的电子供体,但 H<sub>2</sub> 是主要的电子供体(表 1),所以本文着重关注产氢过程。环境中的电子供体基质在发酵微生物作用下生成 H<sub>2</sub>,作为实际有效的电子供体提供还原脱氯所需电子,作为电子受体的 PCE 接受电子并在脱氯微生物作用下逐级还原脱氯为 TCE、二氯乙烯(Dichloroethylene, DCE)、氯乙烯(Vinyl Chloride, VC)直至完全脱氯生成乙烯(Ethylene, ETH)。

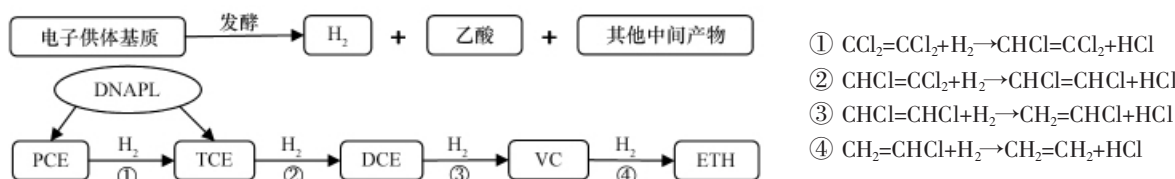


图 1 氯代乙烯的厌氧还原脱氯过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic reductive dechlorination of chlorinated ethylene

表 1 还原脱氯中菌种的利用方式

Table 1 Utilization mode of bacteria in reductive dehalogenation

| 菌种                                 | 电子供体   | 电子受体                                       | 参考文献 |
|------------------------------------|--|--|------|
| <i>Dehalospirillum multivorans</i> | H <sub>2</sub> , formate, lactate, pyruvate, ethanol, glycerol | PCE, TCE                                   | [15] |
| <i>Dehalobacter restrictus</i>     | H <sub>2</sub>   | PCE, TCE                                   | [16] |
| DHC <i>ethenogenes</i> strain 195  | H <sub>2</sub>   | PCE, TCE, DCE, VC*                         | [17] |
| DHC sp. strain FL2                 | H <sub>2</sub>   | PCE*, TCE, <i>c</i> DCE, <i>t</i> DCE, VC* | [18] |
| DHC sp. strain VS                  | H <sub>2</sub>   | TCE, <i>c</i> DCE, VC                      | [19] |
| DHC isolate BAV1                   | H <sub>2</sub>   | PCE*, TCE*, VC, DCE(所有同分异构体)               | [20] |

注:\*表示通过共代谢方式降解。

Note: \* means degradation by cometabolism.

### 1.3 电子供体

氯代有机物的厌氧分解需要较强的还原性条件<sup>[11,21]</sup>,电子供体在还原脱氯过程中被氧化释放电子。如前所述,H<sub>2</sub> 是主要的电子供体,但直接向污染源区导入 H<sub>2</sub> 比较困难,而且生成大量的盐酸可能降低环境 pH 值<sup>[13]</sup>。所以,通常使用有机化

合物作为电子供体基质,在发酵微生物作用下生成 H<sub>2</sub>。常用的有机化合物有甲醇、乙醇、葡萄糖、戊酸盐、乳酸、苯甲酸盐等,还有释氢化合物(Hydrogen Release Compounds, HRCs),一般认为乙酸盐和甲酸盐是比较有效的电子供体<sup>[10,13-14,22-23]</sup>。近期也有研究表明,利用缓释基质如植物油、四丁氧基硅烷

(Tetrabutoxysilane, TBOS) 作为电子供体对 DNAPL 源区的强化厌氧生物降解是一种有前景的方法;缓释基质只需加入一次,减少了周期性加入基质造成的工程投资,而且缓释基质与氯代溶剂具有互溶作用,减少了高浓度氯代乙烯的抑制作用和毒性,提高了还原脱氯的速率<sup>[24-25]</sup>。

实际的脱氯过程中存在诸如产甲烷菌、产乙酸菌、硫酸盐还原菌之类的微生物与脱氯微生物竞争利用电子供体,所以即使对于有效的电子供体,所需数量也远大于由还原脱氯化学计量数得到的理论值<sup>[26]</sup>。不同的脱氯阶段对电子供体的需求是有选择性的。目前的报道中都是以 H<sub>2</sub> 做电子供体将顺二氯乙烯 (*cis*-dichloroethylene, *c*DCE) 和 VC 脱氯为 ETH, 而 PCE 和 TCE 脱氯为 *c*DCE 则既可以用 H<sub>2</sub> 也可以用乙酸、甲醇等有机化合物<sup>[10,21]</sup>。基于此,为了达到电子供体高效利用的目的,近年来提出了适用于现场脱氯降解的两步循环法<sup>[10,13]</sup>:在污染源下游加入电子供体基质,发酵生成的 H<sub>2</sub> 用于脱氯降解至最终产物 ETH,同时将生成的乙酸提取出来再注入污染源上游用于降解 PCE 和 TCE。

#### 1.4 微生物

研究证明,在土壤和水中,生物作用是物质降解的主要机制,而微生物又在生物降解中占首要地位<sup>[27]</sup>。厌氧脱氯细菌是厌氧生物降解过程中重要的细菌。表 1 列出了还原脱氯中菌种的利用方式。目前报道的细菌主要有两类:一是能将 PCE 和 TCE 转化为 DCE 的菌种,如 *dehalobacter restrictus*、*dehalospirillum multivorans* 等<sup>[20]</sup>;二是能将 DCE、VC 继续转化为 ETH 的菌属——*dehalococcoides* (DHC)。DHC 菌属在完全脱氯中具有重要作用<sup>[28]</sup>,其中每一个菌种在利用氯代乙烯作电子受体供其生长时会表现出不同的能力,例如迄今报道的第一个也是唯一被发现能完全脱氯的菌种 *dehalococcoides ethenogenes* strain 195,它不能单独将 VC 作为电子受体获取能量,只能通过共代谢的方式将 VC 降解为 ETH<sup>[17]</sup>,还有其他一些 *dehalococcoides*-like 微生物,如 *dehalococcoides species* strain FL2 可以从 TCE、*c*DCE 和逆式二氯乙烯 (*trans*-dichloroethylene, *t*DCE) 还原脱氯中获得能量,并且 PCE 和 VC 可以支持该菌种生长进行缓慢脱氯,但是脱氯程度不完全<sup>[18]</sup>; *dehalococcoides species* strain VS 可以从 TCE 脱氯为 ETH 的每一步转化中获得能量<sup>[29]</sup>; *dehalococcoides isolate* BAV1 是首个被分离的可以将所有 DCE 的同分异构体脱氯的菌种,并且以共代谢方式降解 TCE 和 PCE<sup>[20,29]</sup>。以上提到的这些菌种都是严格的厌氧还原脱氯菌,并且根据目前报道除了 *Dehalospirillum multivorans*,都只能以 H<sub>2</sub> 作为电子供体<sup>[15,17-18,20,29]</sup>。

通常,污染现场不会存在单一的脱氯微生物,而是包含这些脱氯微生物的混合菌种,例如 Pinellas 混合培养基、Victoria 混合培养基、KB-1 混合培养基<sup>[19]</sup>。研究表明,由两种培养基混合而成的培养基会表现出两种纯培养基分别具有的转化能力,因而包含多种菌种的培养基能提高脱氯效率、扩大脱氯范围<sup>[6,13,25,29,31]</sup>。

## 2 制约因素和关键问题

### 2.1 pH 值的影响

还原脱氯是一个产酸过程;脱氯微生物在利用电子供体基质逐级将 PCE 降解为 ETH 的过程中生成盐酸和有机酸,而且酸的生成量很可观,1mol 氯代乙烯脱氯生成 1mol 盐酸。大部分脱氯菌都适合在 pH 值接近 7.0 的中性条件下生长,较低的 pH 值可能抑制微生物活性,不仅会降低脱氯速率还会影响脱氯程度<sup>[13,32-33]</sup>。而脱氯程度越完全,生成的盐酸越多,环境中的 pH 值降低得越明显,甚至低到 4.9<sup>[29,33]</sup>,远超出环境自身的缓冲能力,所以需要通过添加足够的碱度维持接近中性的 pH 值。常用的方法是添加重碳酸盐,但是通常地下水环境比较复杂, CaCO<sub>3</sub> 的沉淀溶解、硫酸盐和 Fe(III) 的还原等反应都可能形成一定碱度从而对 pH 值的变化产生缓冲作用,所以添加碱度是一个复杂的问题<sup>[13,32]</sup>。为此,Robinson 等<sup>[34-35]</sup>开发了 BUCHLORAC 软件,专门用于模拟预测在各种有机基质、氯代溶剂数量、矿物质和水化学条件等情况下,维持污染源区氯代溶剂还原脱氯最佳 pH 所需缓冲量。结果表明,重碳酸盐的需求量很大程度上取决于所用的电子供体和竞争电子供体,例如硫酸盐或 Fe(III) 的可用性<sup>[34]</sup>。

### 2.2 抑制作用

抑制作用是影响脱氯速率和程度的重要因素。菌种之间竞争产生的抑制,主要是由于土壤和地下水环境中通常存在多种微生物,为争夺有效电子供体——H<sub>2</sub>,而利用 H<sub>2</sub> 对脱氯菌产生抑制。竞争力较强的是产甲烷菌和产乙酸菌,还有硫酸盐还原菌、反硝化细菌、铁还原菌也可能会在不同条件下形成不同程度的竞争抑制。关于各菌种利用氢的临界浓度研究表明,脱氯菌在 2~11nmol/L 的 H<sub>2</sub> 浓度范围内可以与产甲烷菌和产乙酸菌的竞争中取胜<sup>[26,36]</sup>,而该范围低于两者利用 H<sub>2</sub> 的临界浓度,所以维持较低 H<sub>2</sub> 浓度水平有利于保持脱氯菌的竞争优势。维持较低 H<sub>2</sub> 浓度的方法有:采用缓释 H<sub>2</sub> 的电子供体如丙酸盐;对于非缓释氢电子供体如苯甲酸盐可以采用连续搅拌反应器 (Continuously Stirred Tank Reactor, CSTR) 控制其产氢的速率<sup>[27,31]</sup>。

除了以上提到的不同菌种间竞争产生的抑制作用,在脱氯动力学模型中还常考虑两种抑制作用:竞争抑制和自我抑制(也称 Haldane 抑制)<sup>[21,22,31,37,39-41,42-45]</sup>。竞争抑制主要是指高氯代乙烯会抑制低氯代乙烯的还原脱氯,如 TCE 抑制 DCE 脱氯,而反之则不然,但也存在特例:如 PCE 不会抑制 *c*DCE 脱氯<sup>[37-38]</sup>。自我抑制主要是指高浓度的氯代乙烯会对一些脱氯菌产生毒性,通过抑制这些微生物的活性来抑制还原脱氯<sup>[31,39]</sup>。近期的研究表明,自我抑制是降解动力学和脱氯种群初始浓度的复杂函数,不宜用单一的浓度限值来预测, EC<sub>50</sub> 可以较 Haldane 抑制模型更好地描述自我抑制<sup>[39]</sup>。

还有其他形式的抑制,由于许多污染源都是氯代溶剂的混合物,可能会存在像 1,1,1-三氯甲烷 (1,1,1-trichloroethane, 1,1,1-TCA) 和氯仿 (Chloroform, CF) 这样的有



机物氯代溶剂,它们也会不同程度地抑制还原脱氯<sup>[38,46]</sup>。

### 2.3 脱氯程度和速率

目前,室内试验和现场试验都观察到 PCE 和 TCE 能完全还原脱氯生成 ETH。但是更多不完全脱氯的实例表明,脱氯过程中总有 DCE 和 VC 的积累,而 VC 是毒性远大于 PCE 的致癌物质,所以脱氯程度也是近年来研究的焦点<sup>[9,38,40,47-48]</sup>。研究表明,造成不完全脱氯的环境因素主要在于 DHC 菌种不是普遍存在,即使存在,初始脱氯菌群的相对大小、产甲烷菌的数量、配送碳氢化合物的反应器类型、其他菌种的生长和衰减对脱氯程度也都有一定影响<sup>[7,22,40]</sup>,另外内在因素即 DCE 和 VC 本身较低的最大转化速率和较高的半速率常数 (half-velocity constant; 也有采用半饱和常数, half-saturation constant) 也是造成 DCE 和 VC 积累的原因<sup>[47]</sup>。因此,完全脱氯在自然条件下不易发生,在利用原位生物修复技术时要根据现场条件创造适宜的环境。

脱氯速率是一个复杂的问题,涉及很多因素。一般认为,从 PCE 转化为 DCE 的速率较快,由 DCE 脱氯为 VC、ETH 的速率较慢,且 VC 转化为 ETH 是降解过程的瓶颈<sup>[46,48]</sup>。电子供体、电子受体、微生物的种类数量,pH 值、温度等各种环境因素都会不同程度地影响脱氯速率。

### 3 脱氯动力学模型

定量研究微生物在一定条件下对氯代有机污染物的降解效率,可以确定各种因素对反应速率影响的最佳值,使去除效率达到最佳效果<sup>[27]</sup>。因此,关于脱氯动力学的研究也是热门问题,目前国内在这方面的研究尚处于起步阶段,在实验的基础上采用形式简单的一级反应动力学方程拟合;国外研究采用的脱氯动力学模型较复杂,考虑的因素也较全面,以

上讨论的厌氧脱氯过程中涉及的因素,大都可以用适当的脱氯动力学模型进行定量描述。表 2 列出了常用模型的经典形式,在实际应用时可以根据考虑的因素进一步完善模型。一级反应动力学模型中降解速率与污染物浓度呈简单的线性关系,忽略了生物量变化产生的影响,因其形式简单常用来近似氯代烃的降解过程<sup>[2-4,49]</sup>;Michaelis-Menton 模型对降解速率与污染物浓度关系的表达更为合理,却忽略了生物量变化影响;Monod 模型是应用最广泛的动力学模型,较合理地描述了降解速率和污染物浓度的关系、生物量的变化及其对降解速率的影响。这些模型还常用来进一步描述多因素影响下的降解过程,诸如 DNAPL 溶解、电子供体基质发酵、各种抑制和 pH 值等因素影响下的脱氯过程,甚至结合其他模型综合描述所引起的水文地球化学反应以及溶质的多组分反应-运移过程<sup>[11,19,37,40,47]</sup>(表 3)。

表 2 中, $r$  为反应速率, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ;  $C$  为氯代乙烯的水溶液浓度, $C_d$  为电子供体基质浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $t$  为时间,d; $K$  为一级反应速率常数, $\text{d}^{-1}$ ;  $K_{\text{ml}}$  为某种电子供体情况下的 Michaelis-Menton 最大反应速率系数, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ;  $K_s$  为 Michaelis-Menton 半速率常数,或称米氏常数, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $K_d$  为

表 2 常用动力学模型

Table 2 Commonly used kinetic models

| 动力学模型            | 一般形式   |
|------------------|--|
| 一级动力学            | $r = \frac{dC}{dt} = -KC$  |
| Michaelis-Menton | $r = \frac{dC_d}{dt} = -K_{\text{ml}} \frac{C_d}{K_s + C_d}$   |
| Monod            | $r = \frac{dC_d}{dt} = -\frac{q_{\text{ml}} C_d}{K_d + C_d} X$ $\frac{dX}{dt} = Y \frac{dC}{dt} - k_d X$ |

表 3 文献中氯代乙烯降解模型及其功能

Table 3 Models of degradation of chlorinated ethylene and their functions in literatures

| 文献来源      | 脱氯降解模型           | 模型功能     |       |       |            |               |                         |       |
|-----------|------------------|----------|-------|-------|------------|---------------|-------------------------|-------|
|           |                  | DNAPL 溶解 | 发酵 反应 | 产烷 反应 | 氯代乙烯的 抑制作用 | 无机物的水文地 球化学反应 | 水文地球化学反应引起 的 pH 值变化及其影响 | 溶质的运移 |
| [42]      | 一级动力学            | √        | —     | —     | —          | —             | —                       | —     |
| [30],[37] | Michaelis-Menton | —        | —     | —     | √          | —             | —                       | —     |
| [40],[50] | Michaelis-Menton | —        | —     | —     | √          | —             | —                       | √     |
| [44]      | Michaelis-Menton | √        | —     | —     | √          | —             | —                       | —     |
| [22]      | Monod            | √        | √     | —     | √          | —             | —                       | —     |
| [41]      | Monod            | —        | —     | √     | √          | —             | —                       | √     |
| [19],[39] | Monod            | —        | —     | —     | √          | —             | —                       | —     |
| [43]      | Monod            | √        | √     | —     | √          | —             | —                       | √     |
| [45]      | Monod            | √        | —     | —     | √          | √             | —                       | √     |
| [51]      | Monod            | —        | √     | —     | √          | —             | —                       | —     |
| [52]      | Monod            | √        | √     | √     | √          | —             | —                       | √     |
| [53]      | Monod            | —        | √     | √     | √          | √             | √                       | —     |

注:√表示模型中考虑的因素;—表示模型中未考虑的因素。

Notes: √ means considered factors in models; — means not considered factors in models.



Monod 半速率常数,  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_{\text{ml}}$  为脱氯菌对某种电子供体的最大利用速率系数,  $\mu\text{mol}\cdot\text{cell}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ;  $X$  为供体基质降解引起的脱氯菌浓度,  $\text{cells}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $Y$  为生物产量系数,  $\text{cells}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ ,  $k_d$  为衰减常数,  $\text{d}^{-1}$ 。

#### 4 展望

高浓度 TCE 厌氧生物降解是非常复杂的过程,但是许多有关微生物、脱氯化学和反应计量学等方面的研究都加快了该过程的研究进展。对脱氯产物的分析及 pH 值变化、微生物的种类和数量等佐证都说明在适当的条件下高浓度 TCE 厌氧生物降解的可能性是毋庸置疑的,关键是脱氯的程度和速率,即实现 TCE 较快脱氯生成无毒的乙烯,并将其应用于原位生物修复系统的设计和和实施。

在实际应用中,高浓度 TCE 污染区的微生物和电子供体条件是制约原位修复技术实施的重要因素。因此,结合室内外试验,对耐高浓度氯代乙烯的脱氯菌株的筛选和培养,以及对电子供体基质效果的比较评价是非常必要的,可能成为研究的热点。

目前,越来越多的研究将试验、脱氯动力学模型和溶质运移模型结合,利用模型可以详细刻画复杂地下水流动过程中 DNAPL 态 TCE 的溶解、降解和运移,为工程设计提供依据。虽然模型设计综合考虑了降解过程的诸多因素,并取得了相当丰富的研究成果,但目前的模型在生物反应、水文地球化学反应和地下水物理流动的耦合作用的描述方面仍较缺乏。此外,模型中的诸多反应类参数仍缺少系统的实验验证。因此,如何建立全面的多组分反应-运移模型,并通过精心设计的试验,对模型参数进行调试验证也是下一步需要进行的工作。

#### 参考文献 (References)

- [1] 刘明柱, 陈鸿汉, 胡丽琴, 等. 生物降解作用下地下水中 TCE、PCE 迁移转化的数值模拟研究[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 155-159.  
Liu Mingzhu, Chen Honghan, Hu Liqin, *et al.* *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 155-159.
- [2] 李惠娣, 杨琦, 尚海涛. 甲醇为共代谢基质时四氯乙烯的厌氧生物降解[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 84-88.  
Li Huidi, Yang Qi, Shang Haitao. *Environmental Science*, 2004, 25(3): 84-88.
- [3] 李焯, 刘菲, 史敬华, 等. 以醋酸为共代谢基质时四氯乙烯的生物降解初步研究[J]. 水文地质工程地质, 2006, 33(3): 7-10.  
Li Ye, Liu Fei, Shi Jinghua, *et al.* *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2006, 33(3): 7-10.
- [4] 卢晓霞, 李广贺, 张旭, 等. 厌氧条件下有机氯代烃污染物的氧化降解[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 37-41.  
Lu Xiaoxia, Li Guanghe, Zhang Xu, *et al.* *Environmental Science*, 2002, 23(4): 37-41.
- [5] Chen H, Liu M, Li H, *et al.* Column experiments of TCE and PCE transport and transformation in groundwater [C]// Wang Y. Proceeding of International Symposium on Water Resources and the Urban Environment. Beijing: China Environmental Science Press, 2003: 155-158.
- [6] Yu S, Semprini L. Kinetics and modeling of reductive dechlorination at high PCE and TCE concentration[J]. *Biotech Bioeng*, 2004, 88(4): 451-464.
- [7] Hood E D, Major D W, Quinn J W, *et al.* Demonstration of enhanced bioremediation in a TCE source area at launch complex 34, cape canaveral air force station [J]. *Ground Water Monit Remed*, 2008, 28(2): 98-107.
- [8] Yanru Y, McCarty P L. Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL[J]. *Env Sci Tech*, 2000, 34(14): 2979-2984.
- [9] Isalou M, Sleep B, Liss S N. Biodegradation of high concentrations of tetrachloroethene in a continuous flow column system [J]. *Env Sci Tech*, 1998, 32(22): 3579-3585.
- [10] Lee I, Bae J, McCarty P L. Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for the reductive dehalogenation of PCE and TCE[J]. *J Contam Hydrol*, 2007, 94(1-2): 76-85.
- [11] Rittmann B E, McCarty P L, 文湘华. 环境生物技术原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 551-596.  
Rittmann B E, McCarty P L, Wen Xianghua. *Environmental biotechnology: Principles and applications* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 551-596.
- [12] 左剑恶, 肖晶华, 陈莉莉. 氯代有机污染物在厌氧条件下还原脱氯的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 43-48.  
Zuo Jian'e, Xiao Jinghua, Chen Lili. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(6): 43-48.
- [13] McCarty P L, Chu M Y, Kitanidis P K. Electron donor and pH relationships for biologically enhanced dissolution of chlorinated solvent DNAPL in groundwater[J]. *Eur J Soil Biol*, 2007, 43(5-6): 276-282.
- [14] Yang Y, McCarty P L. Comparison between donor substrates for biologically enhanced tetrachloroethene DNAPL dissolution [J]. *Env Sci Tech*, 2002, 36(15): 3400-3404.
- [15] Scholz-Muramatsu H, Neumann A, Mebmer M, *et al.* Isolation and characterization of *Dehalospirillum multivorans* gen. nov., sp. nov., a tetrachloroethene-utilizing, strictly anaerobic bacterium[J]. *Arch Microbiol*, 1995, 163(1): 48-56.
- [16] Holliger C, Hahn D, Harmsen H, *et al.* *Dehalobacter restrictus* gen. nov. and sp. nov., a strictly anaerobic bacterium that reductively dechlorinates tetra- and trichloroethene in an anaerobic respiration[J]. *Arch Microbiol*, 1998, 169(4): 313-321.
- [17] Maymó-Gatell X, Chien Y T, Gossett J M, *et al.* Isolation of bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethane [J]. *Science*, 1997, 276(5318): 1568-1571.
- [18] He J, Sung Y, Krajmalnik-Brown R, *et al.* Isolation and characterization of *dehalococcoides* sp. strain FL2, a trichloroethene (TCE)- and 1,2-dichloroethene-respiring anaerobe[J]. *Env Microbiol*, 2005, 7(9): 1442-1450.
- [19] Cupples A M, Spormann A M, McCarty P L. Comparative evaluation of chloroethene dechlorination to ethene by *dehalococcoides*-like microorganisms[J]. *Env Sci Tech*, 2004, 38(18): 4768-4774.
- [20] He J, Ritalahti K M, Yang K, *et al.* Detoxification of vinyl chloride to ethene coupled to growth of an anaerobic bacterium [J]. *Nature*, 2003, 424(6944): 62-65.
- [21] 何江涛, 史敬华, 崔卫华, 等. 浅层地下水氯代烃污染天然生物降解的判别依据[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2004, 29(3): 357-362.  
He Jiangtao, Shi Jinghua, Cui Weihua, *et al.* *Earth Science-Journal of*

- China University of Geosciences*, 2004, 29(3): 357–362.
- [22] Lee I, Bae J, Yang Y, *et al.* Simulated and experimental evaluation of factors affecting the rate and extent of reductive dehalogenation of chloroethenes with glucose [J]. *J Contam Hydrol*, 2004, 74 (1–4): 313–331.
- [23] Yang Y, McCarty P L. Comparison between donor substrates for biologically enhanced tetrachloroethene DNAPL dissolution [J]. *Env Sci Tech*, 2002, 36(15): 3400–3404.
- [24] Yu S, Semprini L. Comparison of trichloroethylene reductive dehalogenation by microbial communities stimulated on silicon-based organic compounds as slow-release anaerobic substrates [J]. *Water Res*, 2002, 36(20): 4985–4996.
- [25] Yu S, Semprini L. Enhanced reductive dechlorination of PCE DNAPL with TBOS as a slow-released electron donor [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 167(1–3): 97–104.
- [26] Yang Y, McCarty P L. Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture[J]. *Env Sci Tech*, 1998, 32(32): 3591–3597.
- [27] 孔繁翔, 尹大强, 严国安. 环境生物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 209–210.  
Kong Fanxiang, Yin Daqiang, Yan Guoan. Environmental biology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004: 209–210.
- [28] Lu X, Wilson J T, Kampbell D H. Comparison of assay for *Dehalococcoides* DNA and a microcosm study in predicting reductive dechlorination of chlorinated ethenes in field [J]. *Env Pollut*, 2009, 157 (3): 809–815.
- [29] Cupples A M, Spormann A M, McCarty P L. Growth of a *dehalococcoides*-like microorganism on vinyl chloride and *cis*-dichloroethene as electron acceptors as determined by competitive PCR [J]. *Appl Env Microbiol*, 2003, 69(2): 953–959.
- [30] Amos B K, Suchomel E J, Pennell K D, *et al.* Microbial activity and distribution during enhanced contaminant dissolution from a NAPL source zone[J]. *Water Res*, 2008, 42(12): 2963–2974.
- [31] Becker J G. A modeling study and implications of competition between *dehalococcoides* ethenogenes and other Tetrachloroethene-respiring bacteria[J]. *Env Sci Tech*, 2006, 40(14): 4473–4480.
- [32] Amos B K, Suchomel E J, Pennell K D, *et al.* Spatial and temporal distributions of *Geobacter lovleyi* and *dehalococcoides* spp. during bioenhanced PCE-NAPL dissolution [J]. *Env Sci Tech*, 2009, 43 (6): 1977–1985.
- [33] Adamson D T, Lyon D Y, Hughes J B. Flux and product distribution during biological treatment of tetrachloroethene dense non-aqueous-phase liquid[J]. *Env Sci Tech*, 2004, 38(7): 2021–2028.
- [34] Robinson C, Barry D A, McCarty P L, *et al.* pH control for enhanced reductive bioremediation of chlorinated solvent source zones[J]. *Sci Total Env*, 2009, 407(17): 4560–4573.
- [35] Robinson C, Barry D A. Design tool for estimation of buffer requirement for enhanced reductive dechlorination of chlorinated solvents in groundwater[J]. *Env Model Softw*. 2009, 24(11): 1332–1338.
- [36] Ballapragada B S, Stensel H D, Puhakka J A, *et al.* Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes [J]. *Env Sci Tech*, 1997, 31(6): 1728–1734.
- [37] Yu S, Dolan M E, Semprini L. Kinetic and inhibition of reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by two different mixed cultures [J]. *Env Sci Tech*, 2005, 39(1): 195–205.
- [38] Maymó-Gatell X, Nijenhuis I, Zinder S H. Reductive dechlorination of *cis*-1,2-dichloroethane and vinyl chloride by "*dehalococcoides ethenogenes*" [J]. *Env Sci Tech*, 2001, 35(3): 516–521.
- [39] Haest P J, Springael D, Smolder E. Dechlorination kinetics of TCE at toxic TCE concentration: Assessment of different models [J]. *Water Res*, 2010, 44(1): 331–339.
- [40] Schaefer C E, Condee C W, Vainberg S, *et al.* Bioaugmentation for chlorinated ethenes using *dehalococcoides* sp.: Comparison between batch and column experiments[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(2): 141–148.
- [41] Clapp L W, Semmens M J, Novak P J, *et al.* Model for in situ perchloroethene dechlorination via membrane-delivered hydrogen [J]. *J Env Eng*, 2004, 130(11): 1367–1381.
- [42] Carr C S, Garg S, Hughes J B. Effect of dechlorinating bacteria on the longevity and composition of PCE-Containing Nonaqueous phase liquids under equilibrium dissolution conditions [J]. *Env Sci Tech*, 2000, 34(6): 1088–1094.
- [43] Christ J A, Abriola L M. Modeling metabolic reductive dechlorination in dense non-aqueous phase liquid source-zones [J]. *Adv Water Resour*, 2007(6–7), 30: 1547–1561.
- [44] Amos B K, Christ J A, Abriola L M, *et al.* Experimental evaluation and mathematical modeling of microbially enhanced tetrachloroethene (PCE) dissolution[J]. *Env Sci Tech*, 2007, 41(3): 963–970.
- [45] Widdowson M A. Modeling natural attenuation of chlorinated ethenes under spatially varying redox conditions[J]. *Biodegradation*, 2004, 15(6): 435–451.
- [46] Duhamel M, Wehr S D, Yu L, *et al.* Comparison of anaerobic dechlorinating enrichment cultures maintained on tetrachloroethene, trichloroethene, *cis*-dichloroethene and vinyl chloride [J]. *Water Res*, 2002, 36(17): 4193–4202.
- [47] Haston Z C, McCarty P L. Chlorinated ethene half-velocity coefficients ( $K_s$ ) for reductive dehalogenation [J]. *Env Sci Tech*, 1999, 33 (2): 223–226.
- [48] Aulenta F, Majone M, Verbo P, *et al.* Complete dechlorination of tetrachloroethene to ethene in presence of methanogenesis and acetogenesis by an anaerobic sediment microcosm [J]. *Biodegradation*, 2002, 13(6): 411–424.
- [49] Long C M. Enhanced reductive dechlorination in edible oil barriers – Experimental and modeling results [D]. Raleigh: North Carolina State University, 2004.
- [50] Chu M, Kitanidis P K, McCarty P L. Possible factors controlling the effectiveness of bioenhanced dissolution of non-aqueous phase tetrachloroethene[J]. *Adv Water Res*, 2004, 27(6): 601–615.
- [51] Mao X, Gerhard J I, Barry D A. Modeling the performance of electron donors on high concentration TCE dechlorination [C]//The Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Columbus: Battelle Press, 2007.
- [52] Mao X, Gerhard J I, Barry D A. Modelling of process interaction in enhanced DNAPL bioremediation column studies [C]//The Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Columbus: Battelle Press, 2007.
- [53] Kouznetsova I, Mao X, Robinson C, *et al.* Biological reduction of chlorinated solvents: Batch-scale geochemical modeling [J]. *Adv Water Res*, 2010, in press.

(责任编辑 吴晓丽)