

蒽污染土壤的原位臭氧氧化法修复

张 晖, 纪 录, 吴 峰, 郑金秀, 李小波

(武汉大学环境科学与工程系, 湖北 武汉 430072)

摘 要:在气体流量为 $120\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、气相臭氧浓度为 $3.38\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,对蒽含量为 $100\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染土壤进行臭氧化处理。土柱实验表明,土壤中蒽的去除率随通气时间的增加而增加,且同一时间内蒽在土柱中的分布较为均匀。当通气时间达到 40 min 时,蒽的平均去除率可达到 80.4%。以呼吸强度为指标,用密闭滴定法研究了反应前后污染物及其降解产物对微生物的影响。与处理前相比,经臭氧氧化后,微生物的呼吸强度明显增强,表明土壤中的蒽经臭氧氧化后更易于生物降解。

关键词: 土壤修复; 原位; 臭氧; 蒽

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2003)05 – 0624 – 03

Remediation of Contaminated Soil with Anthracene by in – situ Ozonolysis Method

ZHANG Hui, JI Lu, WU Feng, ZHENG Jin-xiu, LI Xiao-bo

(Department of Environmental Science and Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In the present study, ozone was employed to remedy contaminated soil with anthracene at a flow rate of $120\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and gaseous ozone concentration of $3.38\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The column tests showed that anthracene removal efficiency increased with the remediation time, and the spatial distribution of anthracene in the column changed little at the same remediation time. The average removal efficiency of anthracene reached 80.4% after a 40 minute treatment. The effects of anthracene and its degradation products on soil microorganism were investigated using soil respiration method. The results showed that soil respiration was enhanced greatly after ozone treatment, indicating that the ozonolysis products of anthracene were easily biodegraded.

Keywords: soil remediation; in – situ; ozonolysis; anthracene

土壤的污染不仅会直接影响农业生产,还会给地下水造成次生污染。现行的土壤污染修复技术中,生物修复法较为普遍。但对于生物可利用性差的有毒有机污染物(如多环芳烃, PAHs),生物修复的速度缓慢,所需时间长,且修复效果并不理想。为此有人提出用化学氧化法来强化生物处理土壤中的难降解有机污染物^[1,2]。原位臭氧氧化法作为其中的一种,具有以下优点^[1~3]: 臭氧氧化性强,可与大多数有机物发生反应;臭氧能将难于或不可生物降解的有机物转化为可以或易于生物降解的有机物;臭氧氧化反应速度快,可在短时间内完成氧化,这样能够缩短修复时间;如果设计合理,臭氧气体很容易进入土壤,利于操作。

Nelson 和 Brown^[3]在实验室和现场分别进行了原位臭氧氧化修复土壤中 PAHs 的试验,小试结果显示经过 40 h 的处理,土壤中的 PAHs 降低了 90%;而经 3 个月的中试试验处理后 PAHs 减少了 86%。Masten 和 Davies^[4]用臭氧处理了受菲或芘污染的土壤,去除率分别达到了 95% 和 91%。Nam 和 Kukor^[5]则将臭氧氧化法与生物修复相结合处理土壤中的 PAHs,结果表明,臭氧能显著提高生物降解 PAHs 的能力。

本文以砂为模拟土壤,在一维土柱中进行受蒽污染土壤的原位臭氧氧化实验,同时以土壤呼吸强度为指标,考察反应前后污染物及其降解产物对微生物的影响。

1 实验材料与仪器

1.1 药品

蒽、丙酮、碘化钾、硫代硫酸钠、氯化钡、氢氧化钠等均为分析纯。

1.2 实验仪器

收稿日期: 2002 – 11 – 19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20107005)

作者简介: 张 晖(1968—),男,湖北武汉人,副教授,博士,主要从事化学氧化还原和传递过程的研究工作。

E – mail: eeng@whu.edu.cn

XFZ-5QI 型臭氧发生器、F-4500 型荧光分光光度计、UV-1601 型紫外分光光度计、HY-8 型调速振荡器等。

2 实验步骤

首先将砂用 2 mm 和 1 mm 的筛子筛选,并在 100℃下烘干。称取一定量的蒽并溶于丙酮,将溶液混入土中搅拌均匀,使蒽在土壤中的含量达到 100 mg·kg⁻¹。将土样置于通风橱中使丙酮完全挥发,然后加入一定量的水,使土样含水量达到 10%。

实验时,将土样装入土柱,土柱为有机玻璃柱,长 15 cm,内径 5 cm,底部为钻孔板,孔径为 1 mm,并垫有不锈钢筛网。实验流程如图 1 所示,首先打开臭氧发生器,将气体流量调节到 120 mL·min⁻¹,流量由皂膜流量计测量。用碘量法测定臭氧浓度为 3.38 mg·L⁻¹,然后将臭氧通入土柱中,待一段时间后停止通气。在土柱的不同位置处取一定量土样置于锥形瓶中,加入丙酮振荡 15 h,然后静置,取上清液稀释后用荧光分光光度计测蒽的含量。改变通气时间,重复上述实验。

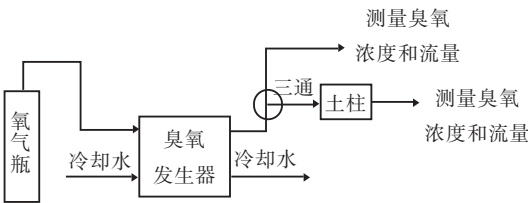


图 1 实验流程图
Figure 1 The flow diagram for the experimental

测臭氧穿透曲线时,在与上述实验相同的条件下,每隔一段时间测量土柱出口处的臭氧浓度,直到土柱进、出口浓度达到相同。

土壤中微生物的呼吸强度用密闭滴定法^[6]测量,取 4 g(或 6 g)反应前的土样及反应后混合均匀的土样分别加入到 20 g 新鲜土(取自武汉大学校园内)中,同时加入 0.1 g 葡萄糖,放入恒温箱中培养,温度为 28.7℃。每隔数天用碱吸收滴定法测定二氧化碳的释放量。

3 结果与讨论

3.1 不同通气时间的处理结果

图 2 表明,随着通气时间的增加,土样中蒽的残留浓度不断降低。通气时间达到 40 min 时,土样中有 80.4% 的蒽被去除。通气时间越长,累计进入土柱中

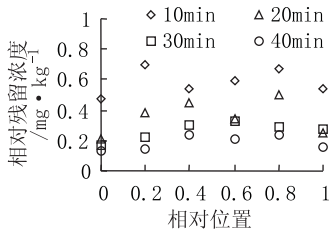


图 2 蒽在土柱中的时空分布

Figure 2 The temporal and spatial distribution of anthracene in the test soil column

的臭氧越多,则参与反应的臭氧量越大,被去除的蒽就越多。

从图 2 也可以看出,蒽降解的程度随着通气时间的增加而减缓,由计算知 10、20、30、40 min 时蒽的平均降解率依次为 39.0%、61.5%、72.9% 和 80.4%。蒽的臭氧氧化是一个复杂的反应,不仅有蒽与臭氧之间的反应,还包括蒽的降解产物与臭氧之间的反应,这些副反应影响臭氧去除蒽的利用率,而且随着反应的进行,中间产物不断增加,蒽不断减少,副反应的影响越来越大,导致蒽的降解程度减缓。定义臭氧的利用率为通气时间内土柱中被去除蒽的摩尔数与同一时间内累计进入土柱的臭氧摩尔数的比值,可得到图 3。由图 3 知,臭氧利用率随着通气时间的增加而降低。

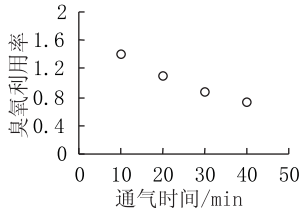


图 3 臭氧利用率随时间变化曲线

Figure 3 The variation of ozone utilization with time

图 2 还显示同一通气时间内,蒽在土柱中不同位置的残留浓度相差不大,即分布比较均匀。臭氧修复是一个多相反应过程^[7],气相臭氧经气液界面吸收进入液相(土壤水分),固相蒽则经固液界面脱附/溶解进入液相,两者在液相进行臭氧氧化反应。在这个多相反应过程中,传质速率和臭氧氧化反应速率都会影响臭氧去除土壤中蒽的速率。一般臭氧氧化速率很快,则臭氧的传质速率对土壤中蒽的去除速率影响较大。由双膜理论知臭氧的传质速率 N_{Aa} 可表示为

$$N_{Aa} = K_L a (C^* - C) \tag{1}$$

式中: $K_L a$ 为总传质系数; C^* 和 C 分别为液相臭氧的饱和浓度和液相臭氧浓度。

其中总传质系数 K_La 为传质系数 K_L 和传质面积 a 的乘积, 且传质面积对总传质系数的影响较传质系数更大。本实验中所用的砂粒径在 1~2 mm 之间, 其表面积较小, 导致 K_La 较小, 这样进入液相的臭氧较少, 使气相臭氧在土柱中的分布较均匀。相应地, 液相臭氧在土柱中的分布也比较均匀, 所以土柱不同位置蒽被去除的量相差不大, 残留浓度的分布也没有较大差异。这一点和我们在建模上的工作是一致的。傅青果^[8]对臭氧修复模型的计算结果表明, K_La 越大, 土柱中污染物的分布越不均匀, 越靠近土柱进口处, 残留浓度越小; 越靠近土柱出口处, 残留浓度越大; 反之, K_La 越小, 土柱中污染物的分布越均匀, 即污染物在土柱中的残留浓度相差不大。

3.2 臭氧穿透曲线

图 4 表明, 在开始的通气阶段, 出口臭氧浓度几乎为零。这是由于反应开始时, 土柱中的蒽含量很高, 通入的臭氧几乎全部传递到液相参与反应。随着通气时间的增加, 臭氧出口浓度开始升高, 接近 30 min 时穿透。由图 2 知, 污染物含量随着通气时间的增加而减少, 则需进入液相参与反应的臭氧量降低, 气相中臭氧的浓度提高, 导致出口浓度不断升高, 直至穿透。

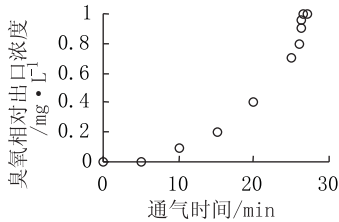


图 4 臭氧穿透曲线
Figure 4 The curve of ozone penetration

3.3 微生物呼吸强度

反应前后污染物对土壤呼吸强度的试验结果见表 1。

由表 1 知, 加入反应后的土样时, 微生物二氧化碳的呼出量不仅较加入反应前的土样呼出量高, 而且比 CK 值高, 表明蒽经臭氧氧化后生物可降解性提高。

当加入蒽的量较少时, 蒽对微生物的呼吸作用除了在 4~5 d 时受到抑制外, 其他时候都得到了有一定的促进作用 (见 Y1 试验); 当蒽的加入量提高时, 微生物的呼吸作用从第 2 d 到第 9 d 都受到了抑制 (见 Y3 试验), 这说明污染物对微生物的刺激作用受污染物浓度影响。

表 1 反应前后污染物对土壤呼吸强度的影响

Table 1 The effect of anthracene and its degradation products on soil respiration before and after reaction

编号	时间	1d	2~3d	4~5d	6~9d	10~11d	平均
Y0	CK	0.382 5	0.460 9	2.824 8	1.926 1	0.605 9	0.563 7
Y1	反应前	0.437 1	0.529 0	2.646 6	2.459 3	0.618 6	0.608 2
Y2	反应后	0.507 4	0.722 0	3.379 2	2.465	0.648 3	0.702 0
Y3	反应前	0.586 9	0.125 5	1.999 8	1.826 9	0.670 8	0.473 6
Y4	反应后	0.778 7	0.972 4	2.897 4	1.847 8	0.700 5	0.654 3

注: 二氧化碳的释放量以每千克土样中微生物所释放的二氧化碳的质量表示 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); Y1, Y2 - 取土样 4 g; Y3, Y4 - 取土样 6 g。

在培养后期, 二氧化碳呼出量趋于 CK 值, 这是由于随着微生物耐受性的增强, 一些抗性种群的增加^[9]使土壤呼吸强度逐渐恢复正常。

4 结论

土柱实验表明, 臭氧对土壤中的蒽有着较好的去除效果。蒽的残留浓度随通气时间的增加而降低, 当通气时间达到 40 min 时, 蒽的平均去除率可达到 80.4%。污染物经臭氧处理后, 能使土壤中微生物的呼吸强度明显增强, 表明土壤中蒽这类有毒、难生物降解的有机污染物, 经臭氧处理后, 可提高其生物可降解性。

参考文献:

[1] Kemenade IV, Anderson WA, Scharer JM, Moo - Young M. Chemical pre - oxidation for enhancing bioremediation of contaminated soils[J]. *Trans I ChemE*, 1996, 74B: 125 - 131.

[2] Amarante D. Applying in situ chemical oxidation several oxidizers provide an effective first step in groundwater and soil remediation[J]. *Pollution Engineering*, 2000, 32(2): 40 - 42.

[3] Nelson CH, Brown RA. Adapting ozonation for soil and groundwater cleanup[J]. *Chemical Engineering*, 1994, suppl., EE18 - EE25.

[4] Masten SJ, Davies SHR. Efficiency of in - situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, 28: 327 - 335.

[5] Nam K, Kukor JJ. Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of poly aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Biodegradation*, 2000, 11: 1 - 9.

[6] 许光辉, 郑洪元. 土壤微生物分析方法手册[M]. 北京: 农业出版社, 1986.

[7] 张 晖, 宋孟浩, Huang Chin - Pao. 菲污染土壤原位臭氧氧化修复的一维模型[J]. 高校化学工程学报(已接收).

[8] 傅青果. 原位臭氧修复污染土壤的一维模型[D]. 武汉大学学士学位论文, 2002.

[9] 林启美. 土壤微生物研究方法综述[J]. 中国农业大学学报(增刊), 1997, 2: 1 - 11.