

生物通风技术中微生物对污染物甲苯二种形式降解的对比研究

段云霞¹, 韩振为^{1,2}, 隋红¹, 李鑫钢^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要:在实验室,用一维土柱模拟地下土壤环境,对不饱和区甲苯的2种污染形式的去除进行了研究。通过试验结果计算表明,土壤中污染物甲苯的总修复效率达到95.1%~98%,甲苯在土壤中以水相和非水相液体(NAPL)存在时,修复时间分别是220 h和500 h。约有42%和20.6%的甲苯是被微生物降解。由于NAPL试验初始阶段较高浓度甲苯对微生物有毒性或抑制作用,在试验初期主要是通风修复,试验后期生物降解作用才更加明显。

关键词:生物降解; 土壤修复; 甲苯; 生物通风

中图分类号:X172 **文献标识码:**A **文章编号:**1672–2043(2004)03–0475–04

Biodegradation of Two – Types for Toluene Under Bio – Ventilation

DUAN Yun-xia¹, HAN Zhen-wei^{1,2}, SUI Hong¹, LI Xin-gang^{1,2}

(1. Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: We used one dimension soil column simulating underground soil environment in laboratory to study removal two sorts of toluene in unsaturated zone. It has been found that the total toluene remediation efficiency in a range of 95.1% ~ 98% was obtained if the times of soil bioremediation lasted 220h and 500h. Among the total removal of toluene, approximately 42% and 20.6% of toluene were biodegraded when toluene was existed in aqueous phase and non – aqueous phase (NAPL), respectively. This may be due to the fact that the higher concentration of toluene in initial in NAPL was toxic or restraining to microorganisms. It may be concluded that in initial stages. Bio – ventilation was essential and later biodegradation could occur.

Keywords: biodegradation; soil bioremediation; toluene; bio – ventilation

由于输油管道、储油罐泄露,落地油、含油污水排放等原因,大量石油类污染物进入土壤,不仅破坏了土壤本身的生态系统,甚至对地下水资源也构成威胁。国外在近20 a实施了土壤修复计划,土壤气相抽提法(soil vapor extraction, SVE)应运而生。随后其衍生技术——生物通风(bioventing)即BV法,结合了土壤通风的物理过程和增强的生物降解过程,而成为一种应用广泛的革新性修复技术(Hoeppel等, 1991)^[1]。生物通风技术是依靠生物的好氧代谢从而提高或是加强了污染物的降解速率。利用生物修复技术来治理污

染不仅费用低,而且效果好,没有或很少有二次污染的特点,是目前国外极为流行的修复方法^[3]。近几年来,几乎所有的试验室和现场研究都是针对废气和污水或是地下水饱和体系去除甲苯的,但却忽略了对不饱和体系的研究。本文将气相抽提和生物通风结合,用一维土柱模拟地下土壤环境,对去除不饱和区甲苯的2种污染形式进行了研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

微生物来自大港油田的被石油污染的土壤中,试验之前,对微生物进行了培养和驯化。培养和驯化的结果使得微生物适应含污染物甲苯的环境,同时可以增加降解菌的数量。培养和驯化的培养基见培养基1、

收稿日期: 2003–07–25

基金项目: 国家自然科学基金资助(20276048)

作者简介: 段云霞(1965—), 内蒙古人, 在职硕士, 研究方向为环境工程。

2. 培养和驯化时间各 2 周,中间有 1 周的过渡期(即葡萄糖量递减,甲苯量递增,最终微生物是以甲苯为单一碳原)。

培养基 1:

5 g · L⁻¹ 葡萄糖,0.5 g · L⁻¹ K₂HPO₄,0.5 g · L⁻¹ KH₂PO₄, 2 g · L⁻¹ (NH₄)₂SO₄, 0.2 g · L⁻¹ MnSO₄ · H₂O、ZnSO₄、FeCl₂ MgSO₄ · 7H₂O 痕量,0.1 g · L⁻¹ Ca-Cl₂,pH = 7。

培养基 2:

0.5 g · L⁻¹ K₂HPO₄, 0.5 g · L⁻¹ KH₂PO₄, 2 g · L⁻¹ (NH₄)₂SO₄, 0.2 g · L⁻¹ MnSO₄ · H₂O、ZnSO₄、FeCl₂ MgSO₄ · 7H₂O 痕量,0.1 g · L⁻¹ CaCl₂,pH = 7,碳原是 10 mL · L⁻¹ 的甲苯。

1.2 试验装置及试验方法

试验装置见图 1,装置中的土柱用不锈钢制作而成,有 13 个侧取样口,用硅胶垫密封。土柱内部的下端有不锈钢丝网,装入 1 600 g 石英砂(50 ~ 80 目)之前,先用高压蒸气灭菌锅灭菌,然后用烘箱在 160 ℃ 下烘烤 2 h,装入石英砂的高度为 0.56 m,土柱直径为 0.05 m。第 1 次试验甲苯是以水相的形式被加入的。用注射器将甲苯营养物 140 mL(营养成分见培养基 2),+ 微生物菌悬液 100 mL 由侧口均匀加入到土柱 1 中。第 2 次试验甲苯是以非水相(NAPL)的形式被加入的。土柱 1 先加入 240 mL 营养液(营养液浓度加倍)及菌悬液,甲苯是用注射器由侧口单独加入。为了说明生物降解作用的大小,还增加了对比柱,对比柱中加入 240 mL 灭菌的、不加微生物的去离子水;分别

加入水相和非水相的甲苯。装好后,静置过夜,气液达到平衡后测出起始浓度。土柱 1 由底部通入空气,对比柱通入氮气,气体流量开始均设为 20 mL · min⁻¹。温度为室温。土壤参数见表 1。

1.3 分析检测方法

1.3.1 检测原理

本次试验中水相形式持续 220 h,非水相(NAPL)形式试验时间持续较长达到 500 h。试验采取每隔一定时间用针管分别抽取尾气和从侧样口抽取土壤中的气相物质 0.2 mL 注入气相色谱中分析,测出不同时间污染物在尾气和土壤中的峰高,换算出各个时间甲苯的浓度。分别做出时间和甲苯浓度的变化图。

1.3.2 气相色谱分析方法

美国 PE 公司 AutoSystem XL 型,有 Turbochrom 4.1 工作站、六通定量阀、填充柱和 PE - WAX 型标准毛细柱:30 m × 0.53 mm(i. d) × 1 μm(膜厚)。甲苯浓度用 FID 检测器分析,用高纯氮作载气。色谱条件设定为:汽化室温度 250 ℃,柱温为 150 ℃ 恒定,检测器温度为 300 ℃,空气流量 300 mL · min⁻¹,氢气流量是 15 mL · min⁻¹,载气(N₂)流量为 1 mL · min⁻¹,分流比设为 100:1。如果甲苯浓度低,则分流比变为 10:1 或不设分流比。用外标法峰高定量。

试验完毕后,还需要取一定量的土壤用 CS₂ 萃取法萃取^[4],通过色谱测出残留于土壤中甲苯的量。

2 试验结果与讨论

图 2、图 3 是甲苯在水相中尾气和土壤气相浓度(中间取样口)随时间的变化图。图 4、图 5 是甲苯非水相中尾气和土壤气相浓度(中间取样口)变化图。甲苯油相情况与石油泄漏源附近的现场类似。试验初始阶段,设置进入土柱的气体流量为 20 mL · min⁻¹,增加通风力,提高挥发率,土壤气相中甲苯含量减小到 40 mg · L⁻¹ 时,气体流量调整为 10 mL · min⁻¹,目的是减少挥发,增加生物降解量。4 个图的总体趋势是土柱 1 中污染物浓度小于对比柱污染物浓度,其差值就是微生物对甲苯的降解量,差值越大显示生物降解量越大。图 2 中土柱 1 和对比柱在 60 h、图 4 中土柱 1 和对比柱在 250 h 前,柱 1 和对比柱数据点相近,这说明生物通风修复土壤污染物时,前期污染物浓度降低主要是通过通风挥发的;随着时间的推移,2 个图中曲线显示 60 h、250 h 后浓度差别逐渐增加,可见污染物在后期特别是拖尾期,微生物降解的作用较明显,其主要原因是,甲苯以 NAPL 加入到土壤中时,其一

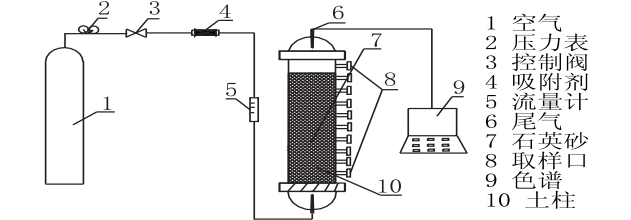


图 1 生物通风实验装置

Figure 1 The diagram of apparatus for the bio - ventilation

表 1 土壤物理参数

Table 1 Soil physics parameters used in the present study

物理参数	数值
石英砂直径/目	50 ~ 80
渗透率/m ²	1.526E - 12
孔隙率	0.386
砂土表观密度/kg · cm ⁻³	1.528E + 3
砂土真密度/kg · m ⁻³	2.4E + 3
含水率/体积	22%

甲苯浓度太大对微生物有毒害和抑制作用,其二说明微生物对水相的甲苯比对油相的甲苯更易于降解。

生物通风中生物降解去除甲苯的量可以根据下面总质量衡算式得到:

$$m_0 = m_v + m_{deg} + m_{ad}$$

式中: m_0 为污染物起始量; m_v 为气相抽提去除量; m_{deg} 为微生物降解量; m_{ad} 为土壤吸附量。通过土柱

尾气甲苯浓度对时间积分,再乘以流量,可以得到整个生物通风去除的甲苯的量。试验完毕,用 CS₂ 萃取得到土壤中甲苯的残余量,利用上面公式计算,可以得到生物降解量。结果见表 2。

图 6、图 7 是 2 次试验尾气中 CO₂ 随时间变化图。因为甲苯被微生物降解的最终产物是 CO₂, 因此土柱尾气中 CO₂ 浓度能够反映生物降解情况,假设生物降解由 CO₂ 总量即可估算出生物降解所去除的甲苯量,从而获得总的生物降解贡献率。通过二次试验尾气中的 CO₂ 随时间变化曲线对间积分,再乘以流量,用下面反应式计算。此数值基本与质量衡算方法所得总生物降解量相一致。



表 2 计算结果

Table 2 The results after calculation

项目	水相甲苯	非水相甲苯
初始量/mg	123.6	480
挥发/mg	69	352.8
降解/mg	52	73.92
挥发率/%	56.1	74.5
降解率/%	42	20.6

图 2 甲苯尾气浓度的变化(水相甲苯)
Figure 2 Change of toluene concentration in headspace(toluene in aqueous phase)

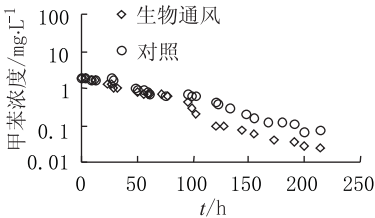


图 3 甲苯在土壤中浓度的变化(水相甲苯)
Figure 3 Change of toluene concentration in soil phase (toluene in aqueous phase)

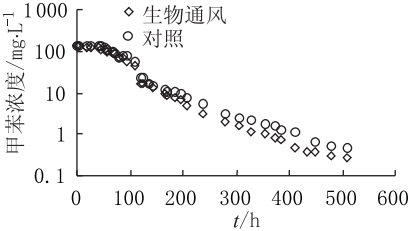


图 4 甲苯尾气浓度的变化(NAPL 相)
Figure 4 Change of concentration in headspace (toluene in NAPL phase)

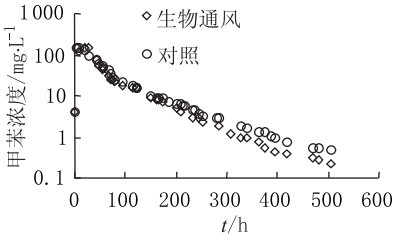


图 5 甲苯在土壤中浓度的变化(NAPL 相)
Figure 5 Change of concentration in soil phase (toluene in NAPL phase)

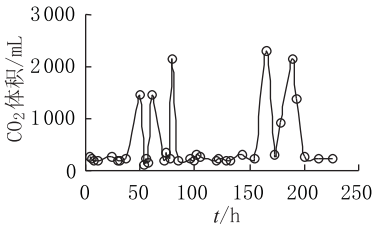


图 6 尾气中 CO₂ 量(水相甲苯)
Figure 6 Amount of CO₂ produced from tailing gas (toluene in aqueous phase)

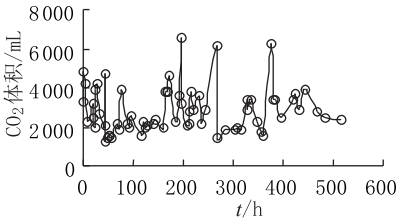


图 7 尾气中 CO₂ 量(NAPL 甲苯)
Figure 7 Amount of CO₂ produced from tailing gas (toluene in NAPL phase)

3 结论

(1)通过试验可知,在生物通风修复土壤时,修复前期污染物浓度主要是靠挥发作用来完成;生物通风

后期尤其是拖尾期,污染物的去除主要由微生物的降解来完成的。

(2)当甲苯为 NAPL 形式时,土壤修复所需时间比甲苯为溶解态时长,,说明甲苯为溶解态时,更容易被微生物降解。

(3)通过计算可知,在生物通风中,微生物对甲苯的降解率可以达到 42% 和 20.6%。微生物的作用可以对气相抽提技术起到辅助作用,特别是修复后期的拖尾期,说明生物通风修复土壤有其可行性。

参考文献:

[1] Chen Y M, Abriola L M, et al. Modeling transport and biodegradation of

benzene and toluene in sandy aquifer material: Comparison with experimental measurements[J]. *Water Resour Res*, 1992, 28(7): 1833 – 1847.

[2] Der Y M, Scow K M. Effect of trichloroethylene (TCE) and toluene concentration on TCE and toluene biodegradation and population density of trichloroethylene and toluene degraders in soil[J]. *Water Resour Res*, 1994, 60, 2661 – 2665.

[3] Hoeppel R E, Hincsee R E, Arthur M F. Bioventing soils contaminate with petroleum hydrocarbons[J]. *J Ind Microbiol*, 1991, 8(3): 141 – 146.

[4] 《环境污染分析方法》编辑组. 环境污染分析[M]. 北京:科学出版社,1980.