

强化生物通风修复柴油污染土壤影响因素的正交实验

王春艳, 陈鸿汉, 杨金凤, 刘 菲

(中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要:生物通风是继 SVE 后又一主要的生物修复技术,在石油污染土壤修复中拥有广阔的前景。为寻求最佳修复效果的最优组合,采用生物通风修复柴油污染土壤的正交土柱实验,对影响生物通风修复效果的 5 个主要因素(污染强度、土壤含水率、C:N:P、通风的孔隙体积数、通风方式)进行了量化。结果表明,利用强化生物通风可以在柴油污染土壤的治理中取得较好的效果;方差分析各因素均无显著性影响;极差分析得到影响强化生物通风柴油去除效果的最主要因素为土壤含水率、污染强度,次主要因素为 C:N:P、通风的孔隙体积数,而通风方式对去除率的影响很小;在实验的不同阶段有些因素的最优水平有不同程度的改变,总体来说各因素的最佳水平分别为:土壤含水率为 4.88%,污染强度为 40 000 mg·kg⁻¹,C:N:P 为 100:20:1,通风的孔隙体积数为 4,而通风方式的两种水平对去除率的影响相差不大。

关键词:柴油;生物通风;影响因素;正交实验

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)07-1422-05

Orthogonal Analysis of the Influencing Factors During Remediating Diesel Contaminated Soil by Enhancing Bioventing

WANG Chun-yan, CHEN Hong-han, YANG Jin-feng, LIU Fei

(Beijing Key Laboratory of Water Resources & Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Bioventing, as another technology developed from Soil Vapor Extraction (SVE), is potential for remediating soil contaminated by petroleum. This paper presents results of bioventing experiment about influence factors such as contamination intensity, venting mode, pore volume number during soil venting, the ratio of carbon, nitrogen and phosphate, soil water content. These factors were analyzed orthogonally to seek the optimal combination that could achieve the maximum removal rate. Diesel contaminated soil could be effectively remediated by enhancing bioventing and the maximum removal rate could reach 63.89%. The range analysis and variance analysis were applied to the assessment of results. The result of range analysis showed the order of these effect factors were soil water content, contamination intensity, the ratio of carbon, nitrogen and phosphate, pore volume number during soil venting, and venting mode, but the result of variance analysis showed that all factors had no significant effect on removal. The optimal levels of some factors were changed at different stages, respectively. In general, the optimal levels of soil water content was 4.88%, contamination intensity was 40 000 mg oil·kg⁻¹ soil, the ratio of carbon, nitrogen and phosphate was 100:20:1, pore volume number was during soil venting But the two levels of venting mode had little effect on removal rate.

Keywords: diesel oil; bioventing; influencing factors; orthogonal test

随着石油运输不断发展及加油站的广泛设立,输油管线和储油罐的泄漏事故不断增加,使得我国土壤石油污染问题日益突显。土壤作为人类赖以生存的主要自然资源之一,其生态环境的保护与治理已引起人

们的普遍关注。近年来国内外在污染土壤的修复研究方面取得了一定进展,其中生物修复技术被认为是生态环境保护领域最有价值和最具生命力的污染修复技术。美国 EPA 的 Spill Prevention Control and Countermeasure (SPCC) 和 Oil Pollution Act 及其 2002 年修正的最终法案已将生物修复作为原油污染土壤修复的首选措施^[1]。我国国家环保总局也在“九五及 2010 年科技思路框架”中,明确提出重点研究微生物工程处理技术^[2-3]。

生物通风技术作为生物修复技术的一种,是把

收稿日期:2008-11-24

基金项目:科技部国际科技合作项目(2006DFA21180);教育部博士点基金资助

作者简介:王春艳(1981—),女,河北唐山人,在读硕士,主要从事石油污染土壤的修复研究。E-mail:paopaokuaipao@163.com

通讯作者:陈鸿汉 E-mail:chenhh@cugb.edu.cn

SVE 技术与生物降解结合起来的一种强迫氧化降解方法,适用于处理石油产品中轻组分和重组分对土壤的污染,而且高效、处理费用低,抽提过程中尾气的处理成本也可大大降低,具有广泛的应用前景^[4]。微生物在降解过程中,受环境因素(如温度、湿度等)、污染物的性质和浓度、土壤物理、化学条件等影响的程度较大^[5]。Xia Wen-xiang 等^[6]利用 NO_3^- 作 N 源,当 NO_3^- -N: PO_4^{3-} -P=10:1 时,降解速度是未加调理剂速度的 4 倍;沈铁孟^[7]提到采用间歇通气法,先通风 6 h,再停歇 18 h,可取得很好的生物通风效果;Lee T H^[8]提到初始油浓度为 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,以 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 通 6 h 停 6 h,通风 5 个月后,TPH 去除率达到了 80% 左右。因此需要对生物通风修复石油污染土壤的过程进行强化,从而缩短污染治理周期。为此,本文通过土柱正交实验对生物通风技术进行了强化应用研究,对石油污染土壤的生物通风研究有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验土样选自北京永乐镇水利科学研究所实地细砂(砂粒占 98.39%,粘粒占 1.61%),土壤密度为 $2.64\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,孔隙度是 0.47~0.5,土壤含水率为 0.305%,有机质含量 0.039%,有效 N 含量 0.062%,可溶 P 含量 0.059%。土样经除杂、过筛(2 mm),在干燥阴凉处风干备用,实验用油为市售 0# 柴油。

1.2 实验装置

土柱实验装置示意图见图 1。

1.3 实验方法

根据对国内外文献的分析^[8-10],本实验选取了 5 个影响柴油降解的主要因素:柴油污染强度、通风方式、通风的孔隙体积数、碳氮磷比(C:N:P)及土壤含水率,并将它们控制在不同的水平,考察不同因素影响下柴油污染土壤的生物降解效果,以及各因素间的相互影响和作用,以探求降解速率最大化的途径,所选取的正交实验表及各因素的控制水平分别见表 1、表 2。温度也是影响石油生物降解的重要因素,实验过程中温度保持在 $(25\pm 2.5)^\circ\text{C}$ 。实验中,分别在第 0、20、41、62、94、114、143 d 于各取样口处取土样 0.5 g,以紫外分光光度法测定土壤中的柴油浓度,分析柴油污染物在各因素水平组合下的去除情况。

表 1 正交实验表

Table 1 Orthogonal table

实验号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	因素 E	因素 F
1#	1	1	1	1	1	1
2#	1	1	1	2	2	2
3#	1	2	2	1	3	2
4#	2	1	2	3	4	3
5#	2	2	3	4	4	4
6#	2	2	4	2	3	1
7#	3	2	4	3	4	4
8#	3	2	3	2	1	3
9#	3	1	2	4	2	1
10#	4	2	1	1	2	3
11#	4	1	4	4	1	2
12#	4	1	3	3	3	4

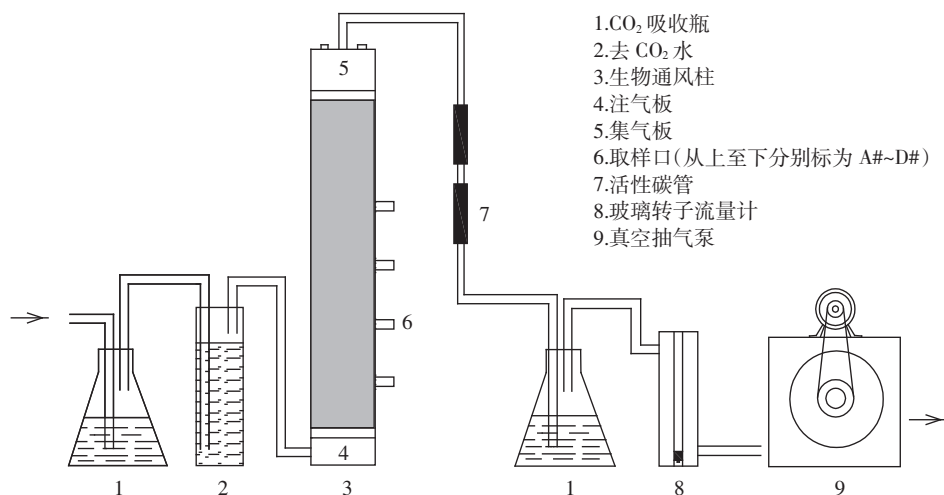


图 1 实验装置图

Figure 1 Experimental setup of soil column

表 2 各因素的水平分布					
Table 2 Different levels of each factor					
水平	污染强度 A	通风方式 B	通风的孔隙体积数 C	C:N:P D	土壤含水率 E
1	0.5%	注气	1	100:10:1	4.88%
2	1%	抽气	1.5	100:20:1	9.76%
3	2%		2	100:30:1	13.42%
4	4%		4	100:50:1	18.3%

注:表中各因素不同水平划分的标准为:A—加入的柴油占原土重的质量百分比;C—实验柱体的孔隙体积数, $V_k\cdot d^{-1}$;D—有机碳:有效 N:可溶 P。

2 实验结果与分析

2.1 实验过程中各柱去除率的变化

各柱在 5 个因素不同水平的影响下,去除方式存在一定的差异,去除率的变化也有很大不同。图 2 反映了各柱在实验期间去除率的变化情况。

从图 2 可以看出,在 143 d 的实验中,各柱柴油的去除模式各不相同,多数实验柱的柴油有较为明显的去除过程,如 2、3、8 和 11 号柱子,去除率最大可以达到 63.89%;有些柱子的去除率变化不大,如 4、5、7 号柱子,其去除率在整个实验期间均较小且变化不大,5 号柱子的去除率随时间还略有减小。

2.2 降解过程中各因素重要性及其最优水平

为深入探讨影响生物降解的各因素所占的权重以及水平最优配比,本文从以下角度对实验结果进行了正交实验分析。

(1)计算各因素每个水平的平均去除率:其中 i_1 行表示每个因素的 1 水平所对应去除率之和的平均值,同理 $i_{2,3,4}$ 行表示每个因素的 2、3、4 水平所对应去除率之和的平均值。

(2)分析各因素对去除率影响的大小:同一因

素的 i_1 、 i_2 、 i_3 、 i_4 中最大值减去最小值之差,称为极差 R 。直观而言,因素的极差越大,则该因素对实验指标的影响也就越显著,即为影响去除率的主要因素。

(3)取最优水平组合:利用正交表的综合可比性,比较每个因素在不同水平下实验指标的平均值 i_1 、 i_2 、 i_3 、 i_4 的大小,选择其中最大者,得最优水平组合,在该水平下柴油的去除率最大。

以 20 d 为代表,对其进行正交分析(见表 3)。

(1)由表中极差 R 可见,在实验前 20 d,因素 E (土壤含水率)为最主要的因素,其次为因素 A (污染强度),但两者的极差相差很小,说明两者在此阶段的

表 3 前 20 d 的去除率直观分析表							
Table 3 Visual analysis of removal rate before 20 days							
实验号	A	B	C	D	E	F	去除率/%
1#	1	1	1	1	1	1	0.61
2#	1	1	1	2	2	2	9.27
3#	1	2	2	1	3	2	12.06
4#	2	1	2	3	4	3	0.4
5#	2	2	3	4	4	4	0.4
6#	2	2	4	2	3	1	2.1
7#	3	2	4	3	4	4	0.5
8#	3	2	3	2	1	3	19.59
9#	3	1	2	4	2	1	1.8
10#	4	2	1	1	2	3	12.18
11#	4	1	4	4	1	2	26.11
12#	4	1	3	3	3	4	6.19
i_1	7.313	7.397	7.353	8.283	15.437	1.503	
i_2	0.967	7.805	4.753	10.320	7.750	15.813	
i_3	7.297		8.727	2.363	6.783	10.723	
i_4	14.827		9.570	9.437	0.433	2.363	
R	13.860	0.408	4.817	7.957	15.004	14.310	

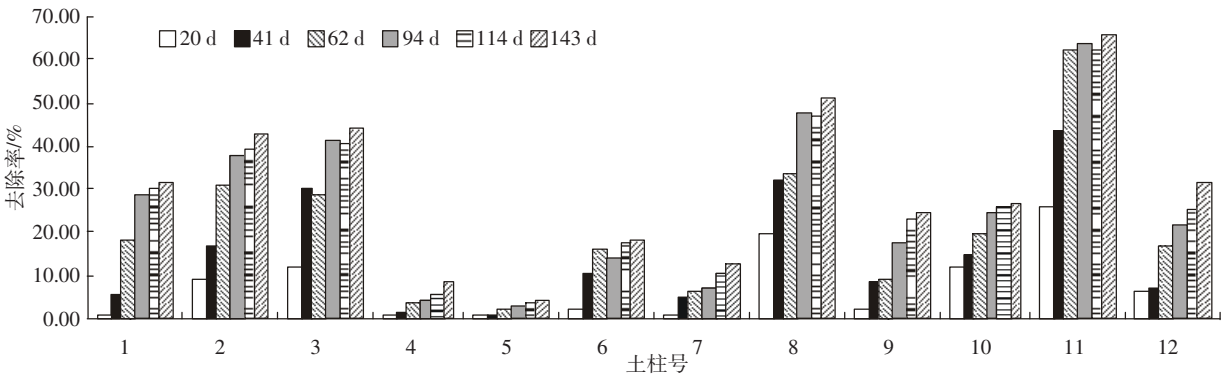


图 2 各柱柴油去除率变化
Figure 2 Changes of removal rate of diesel oil under different time

影响程度接近;再次为因素 D(C:N:P)、C(通风的孔隙体积数)、B(通风方式)。其中 C:N:P 与通风的孔隙体积数的极差大小接近,而通风方式的极差很小,说明这一阶段它的变化对去除率的影响很小。

(2)选取最优水平组合:通过比较每个因素在不同水平下实验指标的平均值 i_1 、 i_2 、 i_3 、 i_4 的大小,选择其中最大者,得最优水平组合为:A(4)B(2)C(4)D(2)E(1),在该水平组合下柴油的去除率最大。

同理可得,实验 41、62、94、114、143 d 时各因素的影响程度次序及最优水平,见表 4。

表 4 各实验阶段各因素影响程度次序及最优水平

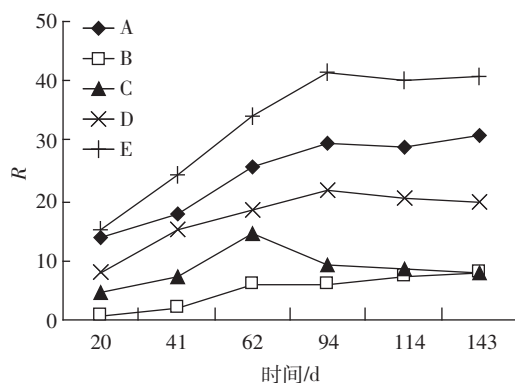
Table 4 The order of the factors and the optimal level at different stages

时间/d	因素				
	A	B	C	D	E
20	II (4)	V (2)	IV (4)	III (2)	I (1)
41	II (4)	V (2)	IV (4)	III (2)	I (1)
62	II (4)	V (1)	IV (4)	III (2)	I (1)
94	II (4/1)	V (1)	IV (1)	III (2/1)	I (1)
114	II (4/1)	V (1)	IV (1/4)	III (2/1)	I (1)
143	II (4/1)	IV (1)	V (1/4)	III (2)	I (1)

注:其中 A、B、C、D、E 分别代表所考虑的 5 个影响因素;I、II、III、IV、V 代表各因素的影响程度次序;1、2、3、4 代表各因素的 4 个水平,4/1 代表,其最优水平为 4,但是在水平 1 下的 R 与在水平 4 下的 R 很接近。

2.3 不同实验阶段各因素重要性及其最优水平分析

由表 4 可见,随着实验的进行,各因素对微生物降解影响程度的大小基本没有发生变化,各因素极差随时间的变化见图 3。



A: 土壤柴油污染强度; B: 通风方式;
C: 通风的孔隙体积数; D: C:N:P; E: 土壤含水率
图 3 各因素去除率的极差随时间的变化

Figure 3 Changes of degradation rate's range for each factor over time

由表 4 及图 3 可知,在整个实验期间影响去除率的第一位因素是土壤含水率,其极差在 20~94 d 有明显的增大,在 94~143 d 其极差基本上变化不大,有缓慢增大;其最优水平一直保持为 1。据 Miller 等^[10]的研究,土壤含水率的最佳值为其最大持水量的 40%~80%,而含水率太大或者太小都可能抑制微生物的活性,而本文中的土壤含水率的水平 1 为本实验用土的最大持水量的 20%,小于文献中所提到的最佳含水率,其原因可能为实验用土为砂土,其渗透性较好,因此所需土壤含水率较小。

整个实验期间影响去除率的第二位因素是柴油浓度,其极差在 0~94 d 有明显的增大,在 94~143 d 其极差基本上变化不大;最优水平一直为 4,但是在 94 d 以后,其 i_1 与 i_4 接近,这说明在此阶段柴油浓度在水平 1 与水平 4 下对去除率的影响基本相同,因此也可以说在 94 d 以后柴油浓度的最优水平也可以为 1。说明在实验初期,高浓度(柴油浓度的水平为 4)的柴油给微生物提供了大量的碳源,促进了微生物的降解能力;在实验进行到中后期,由于营养物质及其他条件的改变,高浓度的柴油反而慢慢开始抑制了微生物的降解,因此在实验的中后阶段柴油浓度的最优水平慢慢偏向 1。

C:N:P 的重要性在整个实验期间一直为 3,但是在实验进行的最初阶段其变化对实验影响不大,之后其重要性才表现的较为明显,说明在初期微生物活动不大,所需营养物质较少,而且初期以物理化学作用为主,而之后则主要是依靠消耗营养物质为主的生物降解活动,长期、缓慢、彻底的去除污染物。最优水平基本上保持在 2,但是在 94~114 d 这个阶段,其 i_1 与 i_2 接近,这说明在此阶段 C:N:P 在水平 1 与水平 2 下对去除率的影响基本相同,因此也可以说在 94~114 d, C:N:P 的最优水平也可以为 1,说明在初期微生物大量生长,需要大量的营养物质,而在中期,微生物已经适应环境,存活的微生物主要为降解柴油的微生物,因此所需营养物质较少。但是从整体来看,其最优水平为 2。

通风孔隙体积数的重要性一直位于 4,但是在 62 d 以后,其重要性越来越小,最后到实验结束时,与因素 B 的极差接近;其最优水平也从高变低(4 到 1)。实验进行的最初阶段需要较大的通风量,之后所需通风量逐渐减小。初期阶段所需的通风量包括柴油挥发所需的物理通风及微生物降解所需的氧气,而之后主要为生物降解活动,只需要提供微生物所需的氧。

通风方式的重要性一直位于第 5 位,随着实验的

进行,其重要性总体来说越来越大,并且在实验进行到 114 d 以后,其极差与因素 D 的接近,其最优水平在 20~41 d 间为 2,之后则一直保持在 1,但是总体来说,两个水平对柴油去除率的影响相差不大。

总体来看,最优组合为:A(4)C(4)D(2)E(1),而通风方式(B)的两个水平对柴油去除率的影响相差不大。

此外,本次实验中,因选取的正交表有空白列,所以还进行了方差分析,但是均没有得到各因素的显著性。这可能是由于选择的水平差异性太小或者是实验样本数少。

3 结论

(1)利用生物通风,在一定因素水平下,对柴油污染土壤的处理可以得到较好的效果,最大去除率可达 63.89%。

(2)整个实验期间,各影响因素的总体主次顺序为:土壤含水率、污染强度、C:N:P、通风的孔隙体积数、通风方式。

(3)实验的不同时期各影响因素的最优水平有不同程度的改变,但综合来说最优水平为 A(4)C(4)D(2)E(1),而通风方式(B)的两个水平对柴油去除率的影响相差不大。

参考文献:

- [1] 胡晓芳,夏福军,朱南文,等.原油污染土壤的生物法修复效果研究[J].环境化学,2006,25(5):24.
HU Xiao-fang, XIA Fu-jun, ZHU Nan-wen, et al. Study on bioremediation of oil-contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(5): 24.
- [2] 何 翊,吴 海,魏 薇.石油污染土壤菌剂修复技术研究[J].土壤,2005,37(3):338-340.
HE Yi, WU Hai, WEI Wei. Bacteria-based bioremediation technique for oil-polluted soil[J]. *Soils*, 2005, 37(3): 338-340.
- [3] 李法云,曲向荣,吴龙华,等.污染土壤生物修复理论基础与技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
LI Fa-yun, QU Xiang-rong, WU Long-hua, et al. *Bioremediation theoretical basis and technology for polluted soil*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [4] 沈铁孟,黄国强,李 凌,等.石油污染土壤生物通风修复及其强化技术[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(7):67-69.
SHEN Tie-meng, HUANG Guo-qiang, LI Ling, et al. Remediation and enhanced technology of bioventing in petroleum contaminated soils[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002, 3(7): 67-69.
- [5] 顾传辉,陈桂珠.石油污染土壤生物降解生态条件研究[J].生态科学,2000,19(4):67-72.
GU Chuan-hui, CHEN Gui-zhu. Research of bioremediation condition of petroleum contaminated soil[J]. *Ecologic Science*, 2000, 19(4): 67-72.
- [6] XIA Wen-xiang, ZHENG Xi-lai, LI Jin-chen, et al. Degradation of crude oil by indigenous microorganism supplemented with nutrients[J]. *Journal of Environmental Science*, 2005, 17(4): 659-661.
- [7] 沈铁孟,黄国强,李 凌,等.石油污染土壤的原位修复技术[J].环境科学动态,2002(3):13-15.
SHEN Meng-tie, HUANG Guo-qiang, LI Ling, et al. In-situ remediation technology for oil-polluted soil[J]. *Environmental Science Trends*, 2002(3): 13-15.
- [8] Lee T H, Byun I G. Monitoring biodegradation of diesel fuel in bioventing processes using in situ respiration rate[J]. *Water Science & Technology*, 2006, 53(4): 263-272.
- [9] 邵辉煌,李广贺,章卫华,等.包气带油污土层生物修复现场控制性因素的评价[J].中国环境科学,2001,21(6):519-522.
SHAO Hui-huang, LI Guang-he, ZHANG Wei-hua, et al. Evaluation of the in-situ limiting factors of the bioremediation of the oily soil in the vadose zone[J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(6): 519-522.
- [10] 朱春芳.汽油污染土壤的物理通风实验室模拟研究[D].北京:中国地质大学(北京),2007:8-15.
ZHU Chun-fang. A laboratory scale research for removing gasoline pollution from soil using soil vapor extraction technology[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2007: 8-15.
- [11] Miller R N, Downey D C, Carmen V A, et al. A summary of bioventing performance at multiple air force sites[M]//RE Hinchee, Eds. *Hydrocarbon bioremediation*. Lewis Pub, Boca Raton, 1994: 397-411.