

生物曝气技术修复地下水中的苯和二甲苯实验研究

张凤君¹, 贾 晗¹, 李晨阳¹, 孟庆玲², 赵 静¹, 吕 聪¹

1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130021
2. 吉林建筑工程学院松辽流域水环境教育部重点实验室, 长春 130118

摘要 结合东北某石油污染场地的水文地质特征, 通过影响因素试验探讨了不同环境因子对微生物生长及降解地下水中苯和二甲苯效果的影响作用。同时, 通过土柱实验, 分析了微生物在不同砂土介质中的迁移规律和降解地下水中苯和二甲苯的效果。结果表明, 微生物降解苯和二甲苯的最佳条件为, 培养基温度 20℃、pH 值 7.0、添加氮磷和溶解氧(DO)5.21mg/L。微生物在砾砂、粗砂和中砂中的迁移速度随着介质平均粒径和孔隙度的增大而加快。在同一种介质中, 微生物穿透前 20cm 所需时间大于穿透后 20cm 所需时间, 在不同介质间, 微生物穿透 40cm 所需时间均为: 砾砂<粗砂<中砂。总的来说, 随着介质平均粒径的变小, 苯和二甲苯的去除率增加。在中砂介质中, 苯和二甲苯的去除率达到 40%以上。

关键词 地下水; 石油污染; 生物曝气技术; 微生物迁移

中图分类号 X172

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.19.008

Experimental Study on the Removal of Benzene and Xylene Contained in Groundwater by Biosparging Technology

ZHANG Fengjun¹, JIA Han¹, LI Chenyang¹, MENG Qingling², ZHAO Jing¹, LÜ Cong¹

1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China
2. Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130118, China

Abstract Based on the hydrogeological characteristics of field site contaminated by the petroleum in the Northeast of China, the effects of environmental factors on the growth of microorganisms and the biodegradation of benzene and xylene are investigated by batch experiment. Also, the migration rules for microorganisms in different sandy media and the biodegradation of benzene and xylene using biosparging are carried out by column experiment. The results indicate that the optimal condition for the biodegradation of benzene and xylene is as follows: the temperature is 20℃, pH value is 7.0, nitrogen and phosphorus added and DO is 5.21mg/L. The migration velocity of microorganisms increases with the diameter and porosity of the media increasing. For one kind of medium, the time for microorganism penetrating first medium of 20cm is longer than last medium of 20cm. For different media, the time taken by microorganisms to penetrate the medium of 40cm is in an ascendant order, namely, gravely sand<coarse sand<medium sand. Generally speaking, with the diameter of the media decreasing, the removal rate of benzene and xylene increases and in the medium of medium sandy, the removal rate reaches at above 40% by biosparging.

Keywords groundwater; petroleum pollution; biosparging technology; microbial migration

收稿日期: 2013-03-10; 修回日期: 2013-04-27

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B10)

作者简介: 张凤君, 教授, 研究方向为水处理技术, 电子邮箱: zhangfengjun@jlu.edu.cn; 吕聪(通信作者), 讲师, 研究方向为地下水污染防治与修复, 电子邮箱: lvcong@jlu.edu.cn

0 引言

生物曝气技术 (Biosparging, BS) 是在地下水曝气技术 (Airsparging, AS) 基础上衍生而来的新兴的地下水有机污染修复技术^[1], 最初主要用于去除地下水中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX), 具有成本低、效率高和原位操作等特点^[2]。与 AS 相比, BS 技术在降解有机污染物的过程中更多的考虑了微生物对有机污染物的降解作用^[3]。BS 技术通过在原位通入压缩空气流来提供氧气, 并注入营养物质, 增强微生物的活性, 从而促进了微生物对有机污染物降解, 以此对地下水的有机污染进行修复。20 世纪 70 年代, 开始对应用微生物原位处理污染含水层进行研究, 目前在发达国家这一方法的应用已较普遍, 在中国, 关于 BS 技术应用也取得了一定进展。Kao^[4]研究了污染场地中 BS 技术对于 BTEX 的修复效果; 郑艳梅^[5]以 MTBE 为目标污染物研究了微生物降解动力学以及土柱实验中微生物的修复效果; 王春艳^[6]对微生物降解柴油的过程进行了影响因素的研究。但国内文献中针对东北高寒地带的研究较少, 本文将以东某石油污染场地的污染状况为背景, 研究 BS 技术修复地下水中苯和二甲苯。

在 BS 应用过程中, 曾发现 BS 技术的处理效果受微生物生长状况的影响, 而微生物的生长状况则受到很多环境因素的影响^[7], 因此在实践中需要了解污染场地的水文地质条件, 降解菌在修复过程中的迁移规律以及微生物作用的最佳条件, 这也是原位生物修复能否取得成功的关键^[8]。掌握微生物在地下水含水层中的迁移规律对于选择指定地下水的生物治理工程尤为必要, 本文将结合污染场地的水文地质条件, 对微生物在介质中的迁移过程以及 BS 技术处理有机污染地下水过程进行模拟, 以期总结出微生物在相应条件下的迁移规律, 并探究 BS 技术去除有机污染物的效果。同时为 BS 技术应用于地下水有机污染物的修复提供可靠的理论基础。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 试剂

目标污染物为苯和二甲苯 (分析纯), 以下培养基配制所需试剂均为分析纯。实验中牛肉膏、蛋白胨、琼脂粉购于北京奥博星生物技术有限公司, 其他试剂购于国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 培养基

(1) 牛肉膏蛋白胨固体培养基 (1000mL): 牛肉膏 5.00g, 蛋白胨 10.00g, 琼脂 15.00g, NaCl 5.00g, 蒸馏水 1000mL, 加热至牛肉膏、蛋白胨、琼脂和 NaCl 充分溶解, 121℃ 灭菌 15~20min 后, 倒入培养皿中制成平板, 冷却备用。

(2) 无机盐培养基 (1000mL): NaCl 10.00g, NH₄Cl 0.50g, KH₂PO₄ 0.50g, K₂HPO₄ 1.00g, MgSO₄ 0.50g, CaCl₂ 0.02g, KCl 0.10g, FeCl₂·4H₂O 0.02g, 微量元素溶液 1.00mL, 蒸馏水 1000mL, 121℃ 灭菌 15~20min 后, 冷却备用。

(3) 无氮磷培养基 (1000mL): NaCl 10.00g, MgSO₄ 0.50g,

CaCl₂ 0.02g, KCl 0.10g, FeCl₂·4H₂O 0.02g, 微量元素溶液 1.00mL, 蒸馏水 1000mL, 121℃ 灭菌 15~20min 后, 冷却备用。

1.1.3 土柱填料

采用砾砂、粗砂、中砂和粉砂 4 种介质。4 种介质的粒径级配参照某中试场地地质条件配比, 粒径级配和物性参数见表 1 和表 2。

表 1 砂土的粒径级配

Table 1 Particle size distribution of sand soil

砂土类型	粒径级配/%				
	>2mm	0.5~2mm	0.25~0.5mm	0.1~0.25mm	<0.1mm
砾砂	67.75	24.98	6.27	0.79	0.20
粗砂	35.26	21.25	32.63	9.26	1.60
中砂	17.08	28.08	24.89	18.57	11.38
粉砂	0.00	0.43	7.47	37.66	54.45

表 2 砂土的物性参数

Table 2 Physical parameters of sand soil

砂土类型	表观密度/ (g·cm ⁻³)	水力传导 系数/(m·s ⁻¹)	孔隙度/%	总有机碳 含量/%
砾砂	1.75	7.49×10 ⁻⁴	42	0.03
粗砂	1.86	2.28×10 ⁻⁴	30.5	0.26
中砂	1.91	1.05×10 ⁻⁴	27.5	0.08
粉砂	1.95	0.57×10 ⁻⁵	33	0.14

1.1.4 实验仪器

实验中使用的主要仪器及生产厂家见表 3。微生物迁移实验和 BS 土柱实验所用的主要实验装置均为有机玻璃柱, 尺寸分别为 φ 30mm×500mm 和 φ 80mm×1000mm, 实验装置见图 1 和图 2。

表 3 实验所用主要仪器设备

Table 3 Main instruments and equipments using by experiment

仪器名称	生产厂家
电子天平	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
压力蒸汽灭菌锅	上海东亚压力容器制造有限公司
全温震荡培养箱	哈尔滨市东联电子技术开发有限公司
单人净化工作台	苏州市汉达工业自动化有限公司
高速离心机	上海安亭科学仪器厂
溶解氧测定仪	上海精密科学仪器有限公司
气相色谱仪	美国安捷伦公司
空气压缩机	广东海利集团有限公司

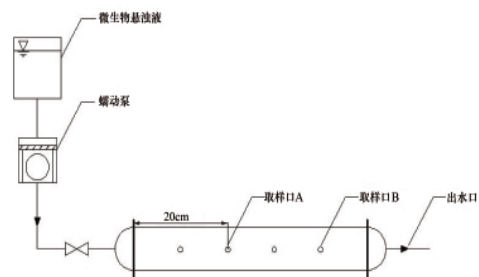


图 1 微生物迁移实验装置

Fig. 1 Setup of microbial migration experiment

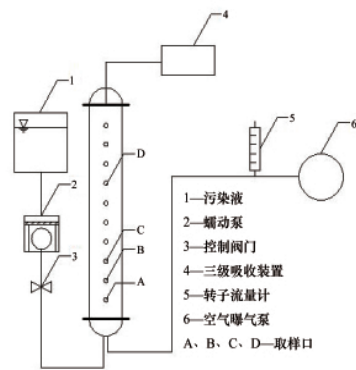


图2 BS土柱实验装置
Fig. 2 Setup of BS column experiment

1.2 实验方法

1.2.1 微生物培养、驯化及筛选

取 100g 东北某石油污染场地的土壤置于装有 500mL 无机盐培养基的锥形瓶中, 25℃下恒温震荡培养 72h, 使菌种复苏。待浑浊液沉淀后, 将三角瓶中上清液移到装有 1000mL 新鲜无机盐培养基的微生物驯化装置中, 并向培养液中添加苯、二甲苯作为目标碳源。将以上装置置于 20℃的恒温培养箱中进行微生物驯化, 每 2d 关闭曝气装置静止 1h, 待微生物絮体充分沉淀后, 更换一次培养基上清液, 驯化周期为 30d。本课题组孟庆玲^[9]对驯化后的微生物进行了筛选, 获得 5 株高效降解菌, 分别命名为菌 A、B、C、D 和 F。

1.2.2 微生物降解过程的影响因素试验

pH 影响因素实验: 用稀盐酸和 NaOH 溶液将无机盐培养基的 pH 值分别调为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0, 向不同 pH 值的无机盐培养基中各投加质量比为 2:1 的苯、二甲苯混合母液 20 μ L, 等量接种筛选出的 5 种高效降解菌于恒温震荡培养箱中 20℃恒温震荡培养, 转速为 110r/min。

氮磷影响因素实验: 分别配制无机盐培养基和无氮磷培养基, 按上述投加污染物和接种混合菌的方法进行实验, 于恒温震荡培养箱内 20℃恒温震荡培养, 转速为 110r/min。

DO 影响因素实验: 实验中不同的溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 值用摇床转速控制实现, 即 90、110、130r/min, 溶解氧测定仪测得在上述转速下培养基中 DO 值分别为 4.12、5.21 和 6.33mg/L, 摇床温度为 20℃。

上述试验各条件下自试验开始连续取样 6d, 每天取样 1 次, 每次取样 5.00mL, 利用 CS₂ 萃取, 并以气相色谱仪分析苯系物含量。

萃取样品采用美国安捷伦公司的 6890 型气相色谱仪分析。GB-1 毛细管柱: 30m \times 0.53mm \times 0.26 μ m (膜厚); 苯和二甲苯浓度用 FID 检测器分析。实验色谱条件为: 柱温 220℃恒定, FID 检测器温度 250℃, 空气流量 350mL/min, H₂ 流量 35mL/min, 载气 (N₂) 流量 30mL/min, 分流比 20:1。实验采用程序升温, 100℃停留 3min, 30℃/min 升温到 180℃, 然后 180℃停留 6min。色谱用外标法峰面积定量。

1.2.3 土柱试验

1.2.3.1 微生物迁移规律

为了更好地在实际工程中应用 BS 技术, 本文研究了混合菌 (菌 A、B、C、D 和 F) 在不同介质中的迁移规律, 供实际应用和研究参考。

实验所用装置如图 1, 有机玻璃柱中分别装填砾砂、粗砂和中砂, 介质的粒径级配和物性参数见表 1 和表 2。装填过程中每装填 0.1m 夯实一次。在 A 点和 B 点设两个取样口。

混合菌液从进水口通过蠕动泵以 4mL/min 的速度均匀打到有机玻璃柱中。在出水口 A 和出水口 B 每隔 2h 取水样 1.00mL, 连续取样 2d, 水样用倍比稀释法稀释 10⁹ 倍, 并以平板计数法测定微生物数量^[10], 微生物数量达到峰值所需时间即为本实验混合菌穿透该点所需时间。

1.2.3.2 BS 土柱实验

污染场地地下水为第四系松散岩类空隙微承压水, 含水层介质由上至下从粉砂、中砂、粗砂逐渐过渡到砾砂, 介质平均粒径和孔隙度逐渐变大。如图 2 所示, 在实验室内利用有机玻璃柱对该环境进行模拟, 从下往上依次填入与微生物悬浊液充分混合的填充介质, 分别为 135mm 砾砂、135mm 粗砂、315mm 中砂和 162mm 粉砂^[11]。装填过程中, 每装 50mm 夯实一次。4 种不同介质分别对应 A、B、C、D 4 个取样口, 取样口的安装在介质装填过程中完成。

土柱填装完成后, 将污染物溶液从土柱底部进样口用蠕动泵以 75mL/min 的速度均匀打入, 直至土柱饱和, 上部留出高 10cm 左右的污染液供取样。将土柱密封, 静置 48h 后分别从 4 个取样口取样, 测得污染物含量记为初始浓度, 而后利用空气压缩泵从装置底部进行曝气。由于在 BS 过程中, 污染物的去除是由挥发和生物降解两部分共同作用完成, 为了明确去除途径和去除量, 尾气由柱顶排出后用 CS₂、NaOH 溶液、活性炭 3 级吸收。用 CS₂ 溶液吸收挥发作用去除的污染物, 用 2mol/L NaOH 溶液吸收生物作用产生的 CO₂^[12]。

2 结果与讨论

2.1 微生物驯化、培养及筛选

经过驯化、培养、筛选及纯化, 得到目标污染物的 5 株高效降解菌, 分别命名为 A、B、C、D 和 F, 其形态及菌落特征见文献^[9]。

2.2 微生物生长曲线的测定

A、B、C、D、F 5 种降解菌的生长曲线如图 3 所示。

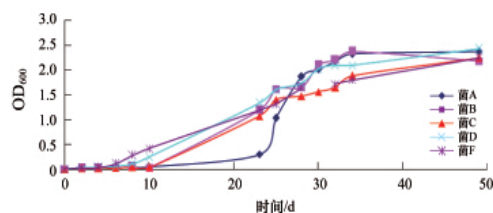


图3 菌 A、B、C、D、F 生长曲线
Fig. 3 Microbial growth curves

由图3可知,5株菌对数生长期都在10~30h,在此期间微生物活性最强,对有机污染物的去除效率最高,故在实际应用中,要采取适当方法延长微生物的对数生长期达到去除更多污染物的目的。

2.3 影响因素分析

2.3.1 pH对混合菌降解污染物效果的影响

图4为混合菌在不同pH值下对两种污染物降解5d的结果。由图可以看出,混合菌在pH值7.0时对有机污染物的去除效果最好,对苯和二甲苯的去除率分别达到54.0%和45.1%。pH值小于6或大于8时,去除率都会有不同程度的降低。说明在中性条件下混合菌细胞膜选择透过性最好,胞内酶活性最强^[13]。

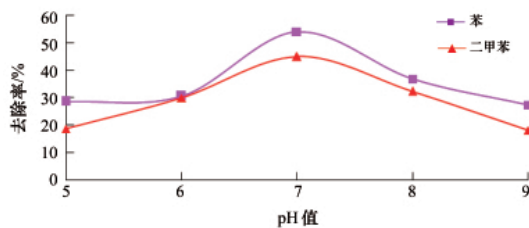


图4 pH对混合菌降解污染物效果的影响

Fig. 4 Effect of pH values on the pollutant degradation of mixed bacteria

2.3.2 氮磷营养源对混合菌降解污染物效果的影响

图5为添加和不添加氮磷情况下混合菌对有机污染物的降解效果。由图可知,在添加氮磷的培养基中生长的混合菌对污染物的降解能力高于无氮磷时的,这是因为适量地添加氮磷元素能够满足混合菌生长需求,提高活性,增强呼吸作用,促进其对碳源的利用,即适当的添加外源营养物可以有效增强本实验混合菌对有机物的降解作用^[14]。

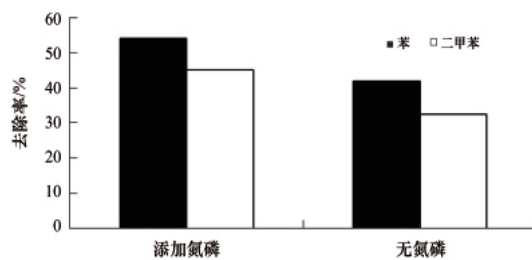


图5 氮磷对混合菌降解污染物效果的影响

Fig. 5 Effect of nitrogen and phosphorus on the pollutant degradation of mixed bacteria

2.3.3 DO对混合菌降解污染物效果的影响

有机污染物降解菌主要是好氧菌,但地下水环境多数为缺氧条件,这也正是好氧菌发挥作用的制约因素^[15]。图6为不同DO下混合菌对污染物的降解情况。由图可知,DO为5.21mg/L时混合菌对污染物的去除率高于其他两种DO条件下的去除率。从经济和对污染物降解效果两方面综合分析,确定DO=5.21mg/L是混合菌发挥降解效果的最佳条件。

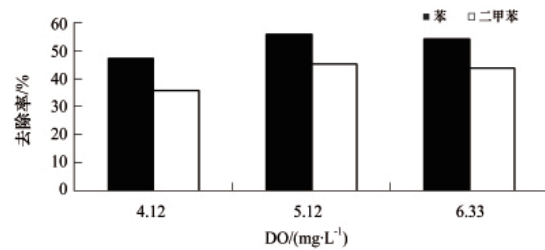


图6 DO对混合菌降解污染物效果的影响

Fig. 6 Effect of DO on the pollutant degradation of mixed bacteria

综合以上试验结果,确定温度20℃,培养基pH值为7.0,DO=5.21mg/L并且投加氮磷时,混合菌对有机污染物的去除率最高。

2.4 三维土柱模拟实验

2.4.1 微生物迁移规律

图1所示有机玻璃柱中投入混合菌悬浊液后,介质中的微生物量随时间逐渐增加,由图7可知,混合菌穿透砾砂前

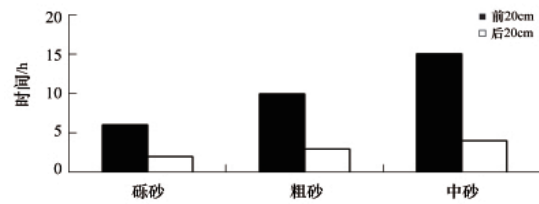


图7 不同介质中混合降解菌的迁移规律

Fig. 7 Migration laws for the mixed bacteria in different media

20cm所需时间为6h,穿透砾砂40cm所需时间为8h;混合菌穿透粗砂前20cm所需时间为10h,穿透粗砂40cm所需时间为13h;混合菌穿透中砂前20cm所需时间为15h,穿透中砂40cm所需时间为19h。分析前后两段迁移情况,混合菌穿透介质的速度为砾砂>粗砂>中砂,即混合菌在介质中的迁移速度随着介质平均粒径的减小而降低,介质颗粒大小和孔径大小是影响混合菌迁移能力的重要因子^[16]。

2.4.2 BS土柱降解实验

为避免介质吸附作用和介质中污染溶液DO对实验结果的影响,在土柱BS实验正式开始前用pH值为7的污染溶液饱和介质,静止48h,然后用空压机通过流量计曝气,使土柱介质中DO达到5.21mg/L。实验主要考察不同介质中混合菌对污染物的降解能力,不同玻璃柱中不同介质的BS实验结果见图8和图9。

由图8、图9可以看出,粉砂、中砂和粗砂出水中污染物含量总体趋势为随时间延长呈现降低趋势,而砾砂的出水污染物含量波动较大,可能是砾砂比表面积小,吸附混合菌量少的缘故。其中中砂去除污染物稳定性最好,去除率均达到40%以上,可能是由于中砂的粒径和孔隙度能够更好地吸附混合菌并为其提供适宜的生长环境。对于本文模拟的地下含水层,BS技术对污染物的去除有较好效果,出水污染物含量在10~12d达到稳定,去除率随介质平均粒径的变小而有所提高。

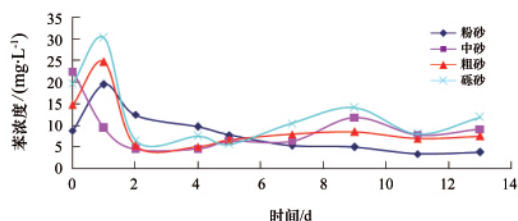


图 8 BS 土柱实验降解苯效果

Fig. 8 Degradation effect of benzene in the BS column experiments

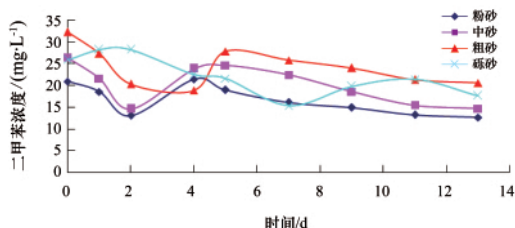


图 9 BS 土柱实验降解二甲苯效果

Fig. 9 Degradation effect of dimethyl benzene in the BS column experiments

2.4.3 不同介质对混合菌迁移及降解污染物效果的影响

通过以上试验可以看出,介质条件对混合菌的迁移过程和对有机物的降解均有一定程度的影响。本文混合菌在同一种介质中,穿透前 20cm 所需时间大于穿透后 20cm 所需的时间;不同介质间,穿透前后 20cm 所需时间均为:砾砂<粗砂<中砂。在 BS 土柱实验中,中砂的粒径和孔隙度更适合本试验混合菌的生长,所以 BS 技术在中砂中对污染物的去除效果最好。

3 结论

(1) 在培养基温度为 20℃,pH 值 7.0,DO=5.21mg/L 并且投加氮磷的情况下,BS 技术对苯、二甲苯的去除率最高,分别达到 54.0%和 45.1%。

(2) 在 4mL/min 流速下,混合菌在砾砂、粗砂和中砂中的迁移速度随着介质平均粒径和孔隙度的增大而加快。混合菌迁移过程中,在同一种介质中,穿透前 20cm 所需时间大于穿透后 20cm 所需的时间;不同介质间,穿透前后 20cm 所需时间均为:砾砂<粗砂<中砂。

(3) 在 BS 土柱降解实验中,随着介质平均粒径的变小,苯和二甲苯的去除率增加,在中砂介质中,苯和二甲苯的去除效果和稳定性最好,去除率达到 40%以上。

参考文献 (References)

[1] Leahy M C, Fiorentine A M, Schmitz R J. Biosparging for in-situ treatment of manufactured gas plant residuals [C]. IGT International Symposium on Environmental Biotechnologies and Site Remediation Technologies, Orlando, Florida, USA, December 7-9, 1998.
[2] Hall B L, Lachmar T E, Dupont R R. Field monitoring and performance evaluation of a field-scale in-wall aeration system at a gasoline-contaminated site[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82(2): 197-212.

[3] 王战强,张英,姜斌,等.地下水有机污染的原位修复技术[J].环境保护科学,2004,30(5):10-12.

Wang Zhanqiang, Zhang Ying, Jiang Bin, et al. Environmental Protection Science, 2004, 30(5): 10-12.

[4] Kao C M, Chen C Y, Chen S C, et al. Application of in situ biosparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation[J]. Chemosphere, 2008, 70(8): 1492-1499.

[5] 郑艳梅,李鑫钢,韩玉峰,等.生物曝气去除 MTBE 的实验 [J]. 天津大学学报,2007(12): 1495-1499.

Zheng Yanmei, Li Xingang, Han Yufeng, et al. Journal of Tianjin University, 2007(12): 1495-1499.

[6] 王春艳,陈鸿汉,杨金凤,等.强化生物通风修复柴油污染土壤影响因素的正交实验[J].农业环境科学学报,2009,28(7): 1422-1426.

Wang Chunyan, Chen Honghan, Yang Jinfeng, et al. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(7): 1422-1426.

[7] Österreicher-Cunha P, Vargas E A Jr, Guimaraes J R D, et al. Evaluation of bioventing on a gasoline-ethanol contaminated undisturbed residual soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 110(1-3): 63-76.

[8] Jansen S, Vereecken H, Klumpp E. On the role of metabolic activity on the transport and deposition of pseudomonas fluorescens in saturated porous media[J]. Water Research, 2010, 44(4): 1288-1296.

[9] 孟庆玲.空气曝气和生物曝气技术修复石油类污染地下水的研究[D].吉林:吉林大学,2012.

Meng Qingling. Study on remediation of petroleum contaminated groundwater using air-sparging and bio-sparging [D]. Jilin: Jinlin University, 2012.

[10] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:694-697.

State Environmental Protection Administration of China. Monitoring and analytic methods of water and wastewater [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 694-697.

[11] 白静,张凤君,王天野,等.空气曝气法去除地下水中石油类污染物的室内模拟[J].土木建筑与环境工程,2012,34(1):91-95.

Bai Jing, Zhang Fengjun, Wang Tianye, et al. Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering, 2012, 34(1): 91-95.

[12] 毛丽华.石油污染土壤生物通风堆肥修复研究[D].北京:中国地质大学,2006.

Mao Lihua. Research on remediation of petroleum-contaminated soil by bioventing and composting technology [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.

[13] 赵勇胜,董军,洪梅.固体废物处理及污染的控制与治理 [M].北京:化学工业出版社,2009.

Zhao Yongsheng, Dong Jun, Hong Mei. Solid waste treatment and pollution control and management[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

[14] 陈芳艳,唐玉赋.污染水体的生物修复技术进展[J].环境科学与技术,2004,27(5):133-136.

Chen Fangyan, Tang Yufu. Environmental Science and Technology, 2004, 27(5): 133-136.

[15] Bekhit H M, El-Kordy M A, Hassan A E. Contaminant transport in groundwater in the presence of colloids and bacteria: Model development and verification [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, 108 (3-4): 152-167.

[16] 张瑞玲.甲基叔丁基醚的生物降解机理与微生物在地下水中的迁移 [D].天津:天津大学,2007.

Zhang Ruiling. MTBE mechanism of degradation and microorganisms transport in ground water[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.

(责任编辑 王媛媛)