

包气带土层中石油污染物生物降解的温度效应

张旭¹, 李广贺¹, 黄巍² (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: zhangxu@mail.tsinghua.edu.cn; 2. 谢菲尔德大学土木与结构工程系, 英国 谢菲尔德)

摘要: 温度是影响包气带土层中石油污染物自然衰减的重要因素。通过室内模拟实验对油污土层微生物降解的温度效应进行研究, 并预测不同温度下石油污染物的半衰期。结果表明, 温度对生物反应速率常数的影响符合关系式 $K = 3145 \exp(-5233/T)$ 。根据该式对石油污染物的半衰期进行预测, 得出 5℃、10℃、20℃和 30℃时包气带土层中石油污染物的半衰期分别为 1499 d、1075 d、572 d 和 317 d。

关键词: 石油污染; 包气带; 温度; 生物降解速率; 半衰期

中图分类号: X530.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)04-03-0108

Effect of Temperature on Biodegradation of the Petrochemicals in Contaminated Soil

Xu Zhang¹, Guanghe Li¹, Wei Huang² (1. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: zhangxu@mail.tsinghua.edu.cn; 2. Dept. of Civil and Structural Engineering, University of Sheffield, Mappin Street, Sheffield S1 3JD, UK)

Abstract: Temperature is a significant factor of the natural attenuation of the polluted soil. The effect of the temperature on the biodegradation rates and the half-life of the petrochemicals in contaminated soil were evaluated in this paper by the simulative experiments in laboratory. The results showed that the relationship between the temperature and the biodegradation rates was consistent with the exponential equation: $K = 3145 \exp(-5233/T)$. According to the prediction of half-life of the biodegradation rates by the equation, the half-life at 5℃, 10℃, 20℃ and 30℃ were 1499 days, 1075 days, 572 days and 317 days respectively.

Key words: petroleum pollution; aeration zone; temperature; biodegradation rates; half-life

随着石油工业的迅速发展,在石油开采区、石油化工生产厂区、加油站等地,由于落地油、含油生产污水排放、污水和输油管道渗漏等使大量的石油类污染物进入土层。这些污染物除部分直接进入含水层外,大部分长期残留在包气带土层中,由于地面水体及降水的不断淋滤与冲刷,造成油类污染物向地下水的长期释放,有些地区的地下水已经受到严重的污染^[1]。因此,石油污染包气带土层修复理论和技术的研究成为国内外环境领域的热点之一。国外有关研究表明,微生物治理有机污染土层费用低、降解彻底、不造成二次污染,是恢复污染土层功能的最有前途的方法^[2~4]。

本研究表明,淄河滩土壤中可降解残油的微生物是好氧异氧细菌,未发现可降解残油的

真菌和酵母菌^[5]。温度影响油的物理和化学特性以及微生物酶的活性,从而影响降解烃的速度。低温下,油的粘滞性增加,有毒的短链脂挥发性降低,表观降解速率下降,同时低温也使酶活力降低。提高温度,烃的降解加快并可以达到最大降解速率,一般其范围是 30℃~40℃;温度再高,烃的毒性增加,影响烃的降解和生物的活性。为了量化温度与土壤中石油烃降解速率的关系,笔者采集淄博市淄河滩包气带中的含油土壤开展室内模拟实验,以此建立微生物降解速率常数与温度之间的关系表达式。

基金项目:国家自然科学基金项目(49972082);清华大学基础研究基金(Jc1999010)

作者简介:张旭(1963~),女,博士,副教授,主要研究方向为地下水污染控制和污水处理。

收稿日期:2000-10-16

1 微生物降解石油污染物的温度效应

1.1 实验方法

试验油污土样取自淄博市大武水源地淄河滩.该区属暖温带大陆性季风气候,夏季炎热多雨,冬季寒冷干燥,多年平均气温为 12.2℃;1 月份平均气温最低,为 -3.6℃;7、8、9 月气温最高,月平均最高气温为 26.3℃.根据当地情况,研究中选用 3℃、9℃、20℃ 和 30℃ 作为典型温度,分别进行自然降解模拟实验.

样品土壤含油率为 119.854 mg·g⁻¹ 干土,含水率为 43.14%,好氧细菌的数量为 2.2×10⁷ 个·g⁻¹ 干土.采用碱吸收滴定分析法测定石油污染物的降解量.4 组实验中每组设对照样品,加入 1% 的 HgCl₂ 杀菌.每个样品都减去对照样品的结果,以扣除挥发等因素的影响.对每组实验,每隔一定时间测定土壤中石油烃的降解量,进而得出土壤中剩余石油污染物浓度随时间的变化.

1.2 实验数据分析

根据美国环境保护局以及其他研究者的报告^[6-8],一般土壤微生物对石油烃的降解遵循

一级反应,即: $\frac{dc}{dt} = -KXc$ (1)

式中, c 为土壤含油率(mg·g⁻¹ 干土); X 为土壤中可降解石油污染物的活性微生物数量(10⁶ 个·g⁻¹ 干土),本次研究为 22; t 为降解时间(d); K 为生物降解一级反应速率常数[g·(d·10⁶ 个)⁻¹].

由(1)式得: $\frac{c}{c_0} = \exp(-KXt)$ (2)

将公式变形为: $\ln c = \ln c_0 - KXt$ (3)

以时间为横坐标, $\ln c$ 为纵坐标,对实验点作线性回归,则直线的截距为 $\ln c_0$,斜率为 KX .

3℃、9℃、20℃ 和 30℃ 条件下样品组土壤含油率随时间的变化分别见图 1.由线性回归结果得生物降解一级反应速率常数 K 分别为 1.82×10⁻⁵、2.73×10⁻⁵、5.45×10⁻⁵ 和 1.0×10⁻⁴.

1.3 温度对微生物降解反应速率常数的影响

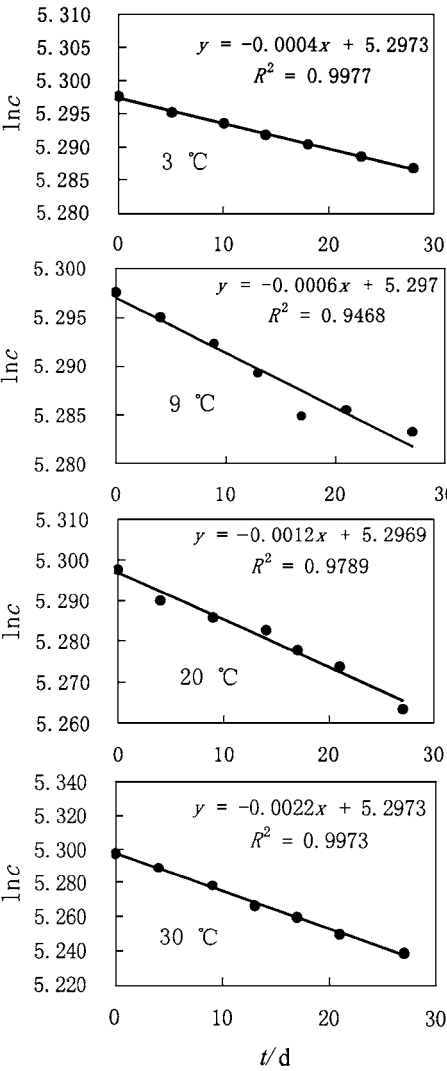


图 1 不同温度下油含量随时间变化
Fig.1 Variation of petrochemicals contents with time at different temperature

多数化学反应的速率都会随着温度的升高而加快,在同样的油浓度以及细菌含量下,一定温度范围内,微生物的降解反应也呈现类似的规律.生化反应主要取决于酶的催化活性,土壤中石油污染物的降解,可以视为微生物在固态介质上对底物的降解过程^[9-10].

温度对土壤中微生物降解石油污染物速率的影响可以用阿仑尼乌斯定律描述:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4}$$

式中, A 为前因子或频率因子; E_a 为微生物降

解的活化能($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数[$8.314\text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$]; T 为绝对温度(K); K 值意义同前.由(4)得:

$$-\ln K = \frac{E_a}{1000 R} \frac{1000}{T} - \ln A \tag{5}$$

将实验所得 K 值按照 $-\ln K$ 和 $(1000/T)$ 的关系作图,得到线性关系如图 2 所示.直线斜率 = $E_a/1000 R$,截距 = $-\ln A$.

由此可得土壤中石油污染物生物降解反应速率常数与温度的关系式为:

$$K = 3145\exp(-5233/T) \tag{6}$$

由式(6)可以求出 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 K 值分别为 1.83×10^{-5} 、 2.74×10^{-5} 、 5.51×10^{-5} 、 0.99×10^{-4} .可见,式(6)能较好地反映温度对生物降解反应速率常数的影响.

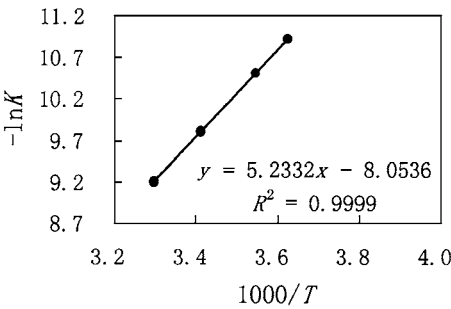


图 2 反应速率常数与温度的关系

Fig. 2 Dependence of biodegradation rates on temperature

2 土壤中石油污染物半衰期预测

由式(3)可得石油污染物的半衰期为:

$$t_{1/2} = \ln 2 / KX = \ln 2 / [3145\exp(-5233/T) X]$$

当土壤含水率为 43.14%,降解石油细菌数量为 2.2×10^7 个 $\cdot\text{g}^{-1}$ 干土时,对不同温度下石油污染物的半衰期进行预测,结果见表 1.

表 1 不同温度下淄河滩包气带土壤中石油污染物的半衰期

Table 1 Half-life of petrochemicals in aeration zone in Zihe beach

温度/ $^{\circ}\text{C}$	5	10	15	20	25	30
半衰期/d	1499	1075	800	572	424	317

3 结论

(1)温度影响包气带土壤中石油污染物的生物降解速率,其对反应速率常数的影响符合阿仑尼乌斯定律,关系式为 $K = 3145\exp(-5233/T)$.

(2)对不同温度下淄河滩包气带土壤中石油污染物的半衰期预测结果表明, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时半衰期分别为 1499 d、1075 d、572 d 和 317 d.

参考文献:

1 Guanghe Li, X Zhang, Z Liu. In-situ remediation technologies on polluted groundwater. Groundwater in the Urban Environment: Problems, Processes and Management, 1997, 411 ~ 416.

2 Trzesicka mlynarz D. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by a mixed culture and its component pure cultures, obtained from PAH-contaminated soil. Canadian Journal of Microbiology, 1995, 41(6):470 ~ 476.

3 Duncan K. Managed bioremediation of soil contaminated with crude oil-soil chemistry and microbial ecology three years later. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1997, 63(5): 879 ~ 889.

4 Davis G B. Estimation of biodegradation rates using respiration tests during in situ bioremediation of weathered diesel NAPL. Sping 1998, GWMR, 123 ~ 132.

5 李广贺,张旭,黄巍. 石油污染包气带中降解微生物的分布特征. 环境科学, 2000, 21(4):61 ~ 64.

6 K Y Li. Rate Controlling Model for Bioremediation of Oil Contaminated Soil. Environmental Progress, 1993, 12:257 ~ 261.

7 Michael Prince. Bioremediation of Petroleum Waste from the Refining of Lubricant Oils. Environ. Progress, 1993, 12(1):5 ~ 11.

8 Jonge H D. Relation between Bioavailability and Fuel Oil Hydrocarbon Composition in Contaminated Soils. Environ. Sci. Technol., 1997, 31:771 ~ 775.

9 G Li, D N Lerner, W Huang, X Zhang. Natural Attenuation and Enhanced Biodegradation of Organic Pollutants in Soil. Contaminated Site Remediation: Challenges Posed by Urban and Industrial Contaminants, C. D. Johnston, Astrualia:1999, 705 ~ 712.

10 G Li, X Zhang, W Huang. Enhanced biodegradation of petroleum hydrocarbons in polluted soil. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2000, 35(2):177 ~ 188.