

地下水石油污染高效生物降解研究

王志强^{1,2}, 武强¹, 叶思源¹, 李福勤^{1,2}, 谢海澜¹, 金晓丽¹

(1. 中国矿业大学资源与安全工程学院, 北京 100083; 2. 河北工程学院城建学院, 邯郸 056038)

摘要:考察了高效复合微生物对地下水石油污染物降解效果,并建立了地下水污染质生物降解迁移数学模型.从石油污染的土壤中分离筛选到能够高效降解石油的菌株,经鉴定为假单胞菌属、黄杆菌属和微球菌属,这 3 种菌属 24h 对石油降解率分别为 62%、56%和 52%,且 3 种菌属组成的复合菌较单一菌属对石油降解率都要高,达 85%.高效复合菌与石油配水一起进入模拟地下含水介质的反应器,在反应器前部均能形成一个稳定的生物带.石油配水流经该生物带,石油降解率可达 60%以上,反应器出水石油降解率平均可达 90%以上.建立的地下水污染质生物降解迁移数学模型对地下水有机污染质生物降解有良好的预测效果,计算值与实测值呈良好的相关性.

关键词:地下水;石油污染;高效复合微生物;生物降解;数学模型

中图分类号:X533; X741 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)06-0061-04

Study on the Groundwater Petroleum Contaminant Biodegradation by High Efficient Microorganism

WANG Zhi-qiang^{1,2}, WU Qiang¹, YE Si-yuan¹, LI Fu-qin^{1,2}, XIE Hai-lan¹, JIN Xiao-li¹

(1. School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The groundwater petroleum contaminant biodegradation effect by high efficient hybrid microorganism was investigated and the groundwater contaminant biodegradation transportation mathematical model was established in this study. The high efficient bacteria was separated and filtrated from the soil contaminated by petroleum hydrocarbon, and it was identified as *Pseudomonas*, *Flavobacterium* and *Micrococcus*. The petroleum degradation rates by these three kinds microorganism were 62%, 56% and 62% respectively in 24 h, and the high petroleum biodegradation rate 85% could be achieved by the hybrid microorganism constituted by these three kinds of microorganism, which was higher than that of any other each single bacteria community. The hybrid microorganism in-flowed into the reactor imitating the aquifer media with the petroleum wastewater, and it could form a steady microorganism zone in the foreside of the reactor. The petroleum biodegradation rate could achieve 60% when the petroleum wastewater flowed through this microorganism zone and the average petroleum biodegradation rate could reach up to 90% in the effluent. The groundwater contaminant biodegradation transportation mathematical model can predict the biodegradation of the wastewater through the microorganism zone effectively, of which the calculating values have good relativity with those of measurement.

Key words: groundwater; petroleum contamination; high efficient hybrid microorganism; biodegradation; mathematical model

我国 75%以上的人口把地下水作为生活饮用水水源,工农业生产用水的 80%以上直接取自地下水,可见地下水资源在人类生活和工农业生产中占据着十分重要的地位^[1].然而,在我国一些油田地区,石油开采、储存和运输等过程都不同程度地存在“跑、冒、滴、漏”等现象,由此造成了一些地区相当严重的地下水石油污染问题(如山东淄博大武水源地等),对当地居民的生活和生产构成了严重威胁.我国目前在地下水有机污染研究方面虽然做了一些工作,包括:曝气技术、臭氧氧化技术、水力截获技术、生物技术等^[2],但研究深度还远远不够.在这些方法中,由于生物法恢复地下水有机污染具有无二次污染、费用低、效果明显等优点而受到众多研究者的关注^[3].

地下水中石油污染物主要成分为烷烃、烯烃、芳香烃等,其 BOD_5/COD 比值较低,属于难生物降解有机物^[4].为了提高该有机污染物的生物降解效率,本研究从石油污染的土壤中分离筛选出能降解石油的高效微生物,通过培养并进一步驯化,考察该高效降油菌对石油污染物的降解效率并确定其菌种类型;通过模拟地下含水层岩性及水流特性,考察了复合高效降油菌对石油污染物的降解特性、降解效果,并建立地下水有机污染质生物降解迁移数学模型,为进一步研究奠定基础.

收稿日期:2004-09-27;修订日期:2004-11-07

基金项目:教育部科技重大项目基金(2004-295)

作者简介:王志强(1967-),男,博士研究生,主要从事水污染控制研究与教学.

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验装置为 $6.6 \text{ m} \times 0.5 \text{ m} \times 0.7 \text{ m}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高) 长方体聚乙烯材质封闭容器, 有效容积为 1.5 m^3 , 两端各有一段 0.3 m 的进水区和出水区, 进水区装有卵石, 平均粒径 30 mm ; 中间为 6.0 m 长的石油降解区, 该区装有模拟地下含水层的砂石介质, 该介质特性为: 平均粒径 0.5 mm , 密度 1.525 g/cm^3 , 有效孔隙度 0.62 , 透水率 0.0039 cm/s , 弥散系数 $0.0065 \text{ m}^2/\text{s}$; 反应区底部装有空气扩散管, 砂石介质上部 0.2 m 空间封有 N_2 , 保持其压力为 1.0 kg/cm^2 ; 进出水隔板均设置 1.5 mm 的穿孔, 过水面积 0.075 m^2 , 表面粘贴 0.3 mm 孔径的铜丝网; 在该反应区的侧面沿程布置 8 个测孔并配有测管以取样, 与进水隔板距离分别为: 0.2 m , 0.7 m , 1.2 m , 1.7 m , 2.7 m , 3.7 m , 4.7 m , 5.7 m (图 1)。

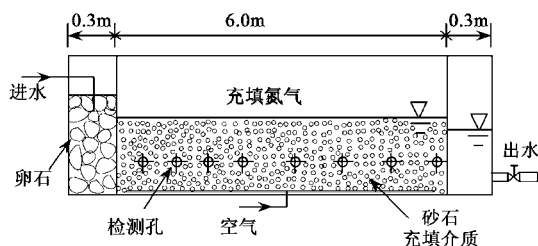


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

1.2 试验方法

1.2.1 高效降油菌的分离筛选

采用常规分离方法^[5], 从受石油污染的土壤中采集土样, 置于恒温 30°C 振荡培养箱中, 在以石油为唯一碳源(含营养成分)的培养基上好氧富集振荡培养 20 d 后, 采用平板划线法用分离培养基纯种分离出降油菌, 最后对分离得到的菌种进行石油降解率测试并鉴定其菌种类型。

富集培养基成分: $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g/L ; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g/L ; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g/L ; NH_4Cl , 0.5 g/L ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g/L ; 原油, 5.0 g/L ; pH 值 7.0。

分离培养基成分: 牛肉膏 5 g/L ; 蛋白胨 10 g/L ; NaCl , 5 g/L ; 琼脂 15 g/L ; pH 值 7.0。

1.2.2 高效降油菌对石油降解试验

根据地下水中石油污染物的检出情况, 选择华北某油田原油为石油模拟污染物, 其主要化学成分

是烷烃、烯烃、复杂芳香烃和苯等。为使油品与水混溶, 以石油醚($60 \sim 90^\circ\text{C}$ 沸程)为乳化剂, 与水混溶后通 N_2 吹脱石油醚, 再投加少量营养成分^[6]($\text{N}:\text{P} \approx 6:1$) 作为试验用水, 石油浓度为 1600 mg/L 。

经分离筛选后的高效复合菌经扩大培养后, 投入 150 L 水槽中, 逐渐投加石油配水并好氧曝气, 进行连续增殖培养。利用血球计数板计数, 当微生物浓度达 10^7 个/ mL 左右(混合液悬浮固体 MLSS 约为 3000 mg/L) 时, 即可随石油配水一起投入生物反应器, 进行除油试验。反应器中溶解氧浓度通过曝气维持在不低于 4 mg/L 。

2 地下水污染质生物降解迁移模型原理

污染质在地下水中迁移, 既有对流迁移, 又有分子扩散和渗透迁移, 同时还有生化反应作用。按质量守恒原理, 可建地下水污染质迁移转化数学模型^[7,8]如式(1):

$$\phi \cdot n \frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} + M \quad (1)$$

式中, n 为含水层介质有效孔隙度; c 为污染质浓度 (mg/L); D_x 为纵向弥散系数 (m^2/s); v_x 为纵向渗流速度 (m/s); t 为时间 (s); M 为生物降解项; ϕ 为模型修正系数。

假定地下水中所有消耗掉的有机底物完全转变成微生物的增长, 且处理系统处于稳定状态, 则有机底物比生物降解速率与有机底物浓度之间关系可由莫诺特 (Monod) 方程式^[9,10]描述。

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2)$$

式中, μ 为有机底物比降解速度 (h^{-1}); $\mu_{\max}$ 为有机底物最大比降解速度 (h^{-1}); S 为有机底物浓度 (mg/L); K_s 为饱和常数, 即 $\mu = \frac{1}{2} \mu_{\max}$ 时的底物浓度 (mg/L)。

由(2)式可得有机底物降解速率:

$$\frac{dS}{dt} = - \mu_{\max} \frac{XS}{K_s + S} \quad (3)$$

将(3)式代入(1)式中 M 项, 可得地下水污染质生物降解迁移数学模型:

$$\phi \cdot n \frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} - \mu_{\max} \frac{XS}{K_s + S} \quad (4)$$

式中, X 为微生物浓度 (mg/L), 其它符号意义同上。

3 结果与讨论

3.1 高效降油菌的筛选

根据 1.2.1 所述高效降油菌分离筛选方法,采用平板划线分离方法得到的 10 个菌株及其混合菌分别接种到 11 份含油(1 600 mg/L)培养基中,恒温(30 ℃)培养 24h 后测定其石油降解率,经筛选得到 3 株高效降油菌,经鉴定确定其菌属如表 1 所示.其中 4 号为混合菌,其 24h 石油降解率较单株菌属都要高,达 85 %,说明混合菌群中各菌株之间对石油有机物的降解有协同去除作用.

表 1 高效降油菌的筛选及鉴定

Table 1 Selection and identification of high efficient microorganism m				
序号	1	2	3	4
24h 除油率/ %	62	56	52	85
菌种	假单胞菌属	黄杆菌属	微球菌属	混合菌属

3.2 复合高效菌降油动力模型参数的确定

在一个完全混合连续流小试反应器中,投加经扩大培养后的混合菌,维持 MLSS 为 3 000 mg/L,在系统温度 20 ℃,pH 值 7.0 条件下,进行混合菌微生物生长试验(表 2).

表 2 Monod 模型参数试验数据

Table 2 Experimental data of Monod model parameters						
μ/h^{-1}	0.905	0.824	0.756	0.673	0.569	0.434
$S/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	15 000	1 200	1 000	800	600	400

将莫诺特(Monod) 方程式改变形式为:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max}} \left| \frac{1}{S} \right| + \frac{1}{\mu_{\max}} \tag{5}$$

利用表 2 试验数据,采用双倒数作图法,根据(5)式作 $\frac{1}{\mu} - \frac{1}{S}$ 关系图,可求 K_s 为 980 mg/L, $\mu_{\max}$ 为 1.50 h^{-1} .

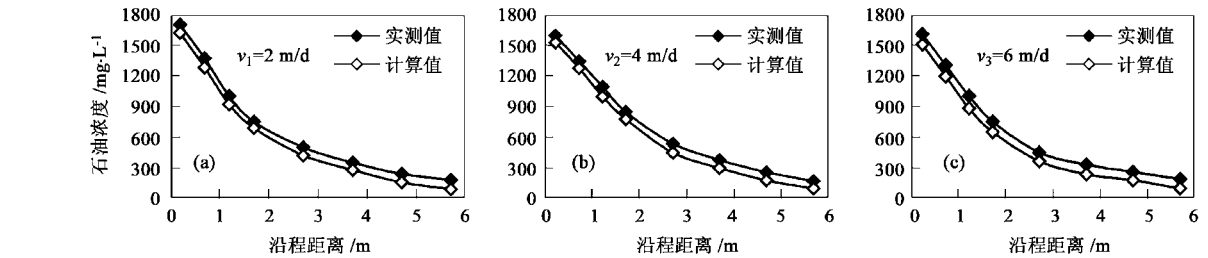


图 3 石油浓度沿程分布
Fig.3 Distribution of petroleum concentration along distance

图 2 表明,石油配水以不同的流速携带微生物进入反应器,由于砂石介质的截留与吸附作用,在反应器的前部均能形成一个稳定的生物带,只是该生

3.3 模型修正系数的确定

砂石介质表面对石油污染质不同成分吸附性能不同,石油污染质在砂石表面的吸附与解吸直接影响到微生物对石油污染质的降解^[11],为此需要对模型进行修正.在反应器中进行空白试验,得到石油污染质浓度观测数值与无生物降解项模型计算值的对比,根据其相关性可得模型修正系数 ϕ 为 0.92.

3.4 复合高效菌对地下水石油污染物的降解和模型的验证

采用如图 1 所示试验装置,调节进水流量,使系统按 3 个不同的工况运行,反应器内平均流速依次分别为 2 m/d、4 m/d 和 6 m/d,其它条件相同.经扩大培养后的混合菌液 150 L(微生物量约 10^7 个/mL, MLSS 约为 3 000 mg/L) 随石油配水(石油浓度 1 600 mg/L) 一次投入到生物反应器,底部均匀曝气,使反应器内溶解氧浓度大于 4 mg/L,系统运行 20 d 后,出水水质基本达到稳定状态,开始检测微生物量和石油浓度沿程分布以及石油浓度与模型计算值的对比.试验结果如图 2 和图 3 所示.

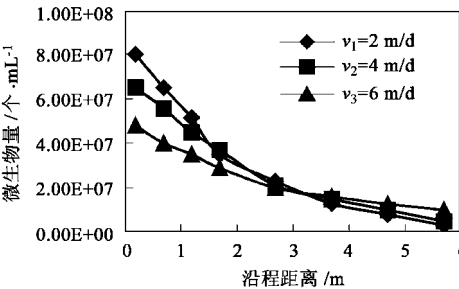


图 2 不同流速下微生物量的沿程分布
Fig.2 Microorganism mass distribution along distance with different influent velocities

物带长度依进水流速不同.在进水平均流速为 $v_1 = 2 \text{ m/d}$ 时,生物带形成集中在反应器前部 1.7 m,微生物含量比较高;而进水平均流速为 $v_2 = 4 \text{ m/d}$ 和

$v_3 = 6 \text{ m/d}$ 时,生物带的形成主要在反应器前部 $1/2$,微生物浓度较 $v_1 = 2 \text{ m/d}$ 时略低,但 2 种不同生物带所含生物总量大约相等,几乎均为反应器总生物量的 $2/3$ 左右.废水流过稳定的生物带,在微生物的作用下,石油污染物即可得到生物降解.

图 3 表明了在不同流速下石油污染物的生物降解效果及其与生物降解迁移数学模型计算值的对比.图 3 表明石油废水流经生物反应器,均能在生物带得到较大程度的降解.经过生物带后,石油浓度均能从 1600 mg/L 下降到 650 mg/L 左右,石油降解率约为 60% ;反应器出水石油浓度在流速 2 m/d 、 4 m/d 和 6 m/d 时分别为 120 mg/L 、 140 mg/L 和 170 mg/L ,反应器出水石油浓度随进水流速增大而增大,原因是石油与微生物接触时间随水流速度增大而减小,即水力停留时间(HRT)变短.但反应器出水平均除油率达 90% 以上,说明经筛选得到的高效复合微生物对石油有良好的降解去除作用.

图 3 还表明,经生物降解迁移数学模型计算得到的数值与实测值呈一定的相关性,其相关系数在生物带较大,约为 0.98 左右;但随着沿程距离的增加,其相关性逐渐减小,至反应器末段,相关系数在 $0.9 \sim 0.95$ 之间,即随沿程距离的增加,其误差越来越大.主要原因为:①高效复合菌动力模型参数的测定是在一个比较理想环境(营养充分,氧气充足,温度适宜等)条件下完成的,微生物处于最佳生长状态,而反应器中微生物所处的环境条件远不如模型参数的测定环境;②由于砂石介质的截留与吸附作用,微生物浓度在反应器前部比较大,明显存在一个生物带,以至石油废水在反应器前部生物带得到了较大程度的降解,该部分微生物营养比较充分(F/M 值高),使微生物增殖处于对数增长期,微生物活性较高,对石油污染质降解能力较强.而随着沿程距离的增加,虽然微生物数量和石油污染质浓度均逐渐减小,但石油污染质为前部微生物所不易降解的成分,其可生化性较低,以至该部分微生物营养匮乏(F/M 值低),微生物处于减速或内源呼吸增长期,使该部分微生物活性降低.但尽管如此,该模型计算值与实测值相关性平均在 0.93 以上,对地下水有机污染质生物降解仍有一定的预测作用.

4 结论

(1)从石油污染的土壤中分离筛选到对石油有较高降解效率的菌种经鉴定为假单胞菌属、黄杆菌属和微球菌属,并且这 3 种菌属组成的混合菌属较单株菌属对石油降解率都要高.

(2)与石油配水一起进入反应器的高效复合微生物在反应器前部均能形成一个稳定的生物带,该生物带长度随进水流速增大而增大.石油配水流经该生物带,石油降解率可达 60% 以上,反应器出水石油降解率可达 90% 以上,说明高效复合微生物对地下水石油污染质有较高的降解效率.

(3)建立的地下水污染质生物降解迁移数学模型对地下水有机污染质生物降解有较好的预测效果,计算值与实测值呈良好的相关性.

参考文献:

- [1] 钱家忠,吴剑锋,朱学愚.地下水资源评价与管理数学模型的研究进展[J].科学通报,2001,46(2):99~105.
- [2] 郭华明,王焰新.地下水有机污染治理技术现状及发展前景[J].地质科技情报,1999,18(2):69~72.
- [3] 赵荫薇,王世明,张建法.微生物处理地下水石油污染的应用研究[J].应用生态学报,1998,9(2):209~212.
- [4] 关卫省,雷自学,张志杰.石化废水生化处理特性研究[J].西安建筑科技大学学报,1999,31(1):99~102.
- [5] 任南琪,马放.污染控制微生物学[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.143~150.
- [6] 何良菊,李培杰,魏德州,等.石油烃微生物降解的营养平衡及降解机理[J].环境科学,2004,25(1):91~94.
- [7] 郑西来,刘孝义,杨喜成.地下水中石油污染物运移的耦合模型及其应用研究[J].工程勘察,1999,18(2):38~41.
- [8] 裴桂红,刘建军,王锦山.地下水石油类污染的数学模型及计算方法[J].辽宁工程技术大学学报,2001,20(2):240~243.
- [9] George Nakhla. Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds [J]. Water Research, 2003, 37: 1296~1307.
- [10] Barry D A, Prommer H, et al. Modeling the fate of organic contaminants in groundwater [J]. Advances in Water Resources, 2002, 25: 945~983.
- [11] Panday S, Wu Y S, Huyakon P S, et al. A composite numerical model for assessing subsurface transport of oily wastes and chemical constituents [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 25: 39~62.