

饱和带有机污染物的厌氧反硝化微生物降解*

徐卫东

钟佐

(中国海洋石油南海东部公司, 深圳 518067)

(中国地质大学环境科学系, 北京 100083)

摘要 以卤代烃和芳香烃为代表, 通过室内实验模拟饱和带厌氧反硝化环境, 对地下饱和带中有机污染物的厌氧反硝化可生物降解性、降解机理、降解动力学方程等进行了研究. 实验结果表明, 芳香烃较卤代烃易被微生物降解, 在有低浓度的葡萄糖存在时有机物的最大生物降解速率 $C_6H_6: L_{\max} = 17\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $C_7H_8: L_{\max} = 46\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $\text{CCl}_4: L_{\max} = 7\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $\text{CHCl}_3: L_{\max} = 6\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 均高于无葡萄糖的试验组. 同时利用推导的生物降解速率方程对结果进行了生物降解探讨.

关键词 生物降解, 降解动力学, 厌氧反硝化, 有机物污染, 饱和带, 地下水, 芳香烃, 卤代烃.

Anaerobic Biodegradation of Organic Contaminants under Denitrifying Conditions in Groundwater Zones

Xu Weidong

(Environmental Department, China Offshore Oil Nanhai East Corporation, Shenzhen 518067)

Zhong Zuosheng

(Environmental Sciences Department, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract A series of laboratory experiments were conducted to study anaerobic biodegradation of organic contaminants under denitrifying conditions in aquifer columns simulating saturated-flow typical for a groundwater infiltration system. This study focused on the anaerobic biodegradation mechanism and biodegradation rates equation. The experiment's data suggested that both aromatic hydrocarbons and halogenated hydrocarbons were degraded under anaerobic denitrifying conditions, but aromatic hydrocarbons were degraded more rapidly than halogenated hydrocarbons. The biodegradation rates equation was established and solved using Monod kinetics. Based on the solved results of equation, the maximum biodegradation rates ($L_{\max}$) of all hydrocarbons under anaerobic denitrifying conditions with low concentration of $C_6H_{12}O_6$ are as following: $C_6H_6: L_{\max} = 17\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $C_7H_8: L_{\max} = 46\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $\text{CCl}_4: L_{\max} = 7\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $\text{CHCl}_3: L_{\max} = 6\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, which were higher than those without $C_6H_{12}O_6$.

Keywords biodegradation, biodegradation rate equation, anaerobic denitrification, organic contaminants, groundwater zones, aromatic hydrocarbon, halogenated hydrocarbon.

目前对于难溶有机物在饱和带厌氧反硝化条件下的可降解性一般认为, 在绝对厌氧的产甲烷状态下, 大多数卤代烃可以降解, 芳香烃则不一定能降解^[1]. 在厌氧反硝化条件下, 卤代烃可以降解, 芳香烃则存在相互矛盾的报道^[2,3]. 本研究选取具有代表意义的卤代烃和芳香烃作为研究对象, 进行了持续约 1 年的室内模拟实验, 通过生化理论分析, 探讨卤代烃和芳香烃的生物降解性, 推导和求解饱和带中厌氧反硝化

微生物降解动力学方程.

1 实验方案

1.1 实验装置

实验装置组成: 氮气瓶、供水瓶、蠕动泵、土柱、储气室和缓冲瓶. 氮气瓶: 含氮纯度 97% ;

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 49472155
徐卫东: 男, 30 岁, 硕士, 工程师
收稿日期: 1998-03-12

供水瓶: 容量 10L, 最小刻度 0.2L; 土柱: 柱管为有机玻璃管, 外径 8cm, 内径 7cm, 长 50cm, 自上而下分别在 5、10、20、30、40cm 处设置取样孔, 柱内填充长期污灌的细砂, 砂比重 $2.60\text{g}/\text{cm}^3$, 粒径 0.074—0.25mm, 土柱上下 2 端设置滤网及 3cm 厚、粒径为 1—1.5mm 的石英砂; 储气室: 可塑性的储气室内充满氮气, 与供水瓶相连通, 维持供水瓶内的压力平衡, 实验原水取自浅层承压水。

1.2 实验步骤

(1) 实验 1 研究芳香烃和卤代烃在有 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 存在时的降解情况。分别在 2 个单独的土柱内进行。第 1 阶段(1 个月)为微生物培养期。首先在实验原水中补充无机营养成分: $\text{K}_2\text{HPO}_4 10\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{NaNO}_3 60\text{mg}/\text{L}$, 使其维持在反硝化条件。pH7.0 左右, 再向水溶液充氮, 当 $\text{DO} < 1\text{mg}/\text{L}$, $\text{Eh} < +100\text{mV}$ 时, 关闭氮气瓶, 使供水瓶与氮气储气室相连, 经供水瓶橡皮塞向水中注入有机营养物(污染物), 均匀混合后, 经蠕动泵将流速控制在 $3\text{cm}/\text{h}$, 使之自下而上流经土柱。供水时, 将 4 种有机污染物浓度都控制在 $10\text{mg}/\text{L}$ 左右, 并在入口取样测试。第 2 阶段为正式实验期, 供水过程和条件控制同上, 分为 3 个周期, 依次在 2 个柱内将各种有机污染物的浓度控制在 $10\text{mg}/\text{L}$, $5\text{mg}/\text{L}$, $2.5\text{mg}/\text{L}$ 左右。分别在入口处和出口处每隔 24h 取样测试 1 次, 监测有机物和硝酸盐的浓度变化。

(2) 实验 2 为期 2 个月。研究卤代烃和芳香烃在没有 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 存在时的降解情况。第 1 阶段为期 1 个月, 为微生物培养期。柱体分配和有机物投放与第 1 次相同, 但溶液中未加葡萄糖。在第 2 阶段正式实验期, 将有机物的浓度在供水瓶内分别调配为 $10\text{mg}/\text{L}$, 再在土柱入口处取样测试, 但不调节控制。另外, 在入口、5cm、20cm、40cm 和出口处同时取样进行测试。取样时设计为每隔 2 周取样 1 次, 主要监测有机物的浓度变化(实验结果表略)。

2 厌氧生物降解动力学方程的推导

2.1 假设条件

为了对实验结果进行分析, 结合饱和带中水力学的一般特性, 对其作如下假设: ①该区域为一个独立连续均质完全混合型的厌氧反硝化反应器; ②在砂土颗粒上生长的生物膜为均质增长, 其密度 ρ_a 不变; ③砂土颗粒为均质球体, 直径为 d , 自然堆积空隙率为 m ; ④进入含水层的微生物浓度为 0, 进入含水层的有机污染物浓度稳定。

2.2 方程推导

列出该区域内的物料衡算方程^[4]:

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)V = Qc_i - \left[\left(-\frac{dM}{dt}\right)_a X_a V + \left(-\frac{dM}{dt}\right)_s X_s V + Qc_e\right] \quad (1)$$

式中, $(-dc/dt)$ 为 COD 的浓度变化速率 ($\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$); V 为该区的容积 (m^3); Q 为进入、流出该区域的流量 (m^3/d); c_i, c_e 分别为进、出水 COD 浓度 (mg/m^3); $(-dM/dt)_a$ 为单位质量的生物膜对 COD 的降解速率 ($\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$); X_a 为生物膜浓度 (mg/m^3); X_s 为悬浮微生物生长浓度 (mg/m^3); $(-dM/dt)_s$ 为单位质量的悬浮生长微生物对 COD 的质量降解速率 ($\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$)。据细菌的增值理论, 忽略悬浮微生物则有:

$$\left(-\frac{dM}{dt}\right)_a = \frac{(dX_a/dt)/X_a}{Y_a} = \frac{\mu_a}{Y_a} \quad (2)$$

式中, Y_a 为生物膜的表现产率平均数; μ_a 为生物膜的比增殖率。将(2)式代入(1)式, 根据 Monod 方程, 在稳态条件即 $(-dc/dt) = 0$ 时有:

$$Q(c_i - c_e) = \frac{(\mu_{\max})_a \rho_a}{Y_a} \cdot \frac{X_a V}{\rho_a} \cdot \frac{c_e}{K_a + c_e} \quad (3)$$

式中, K_a 为生物膜饱和常数, ρ_a 为生物膜密度, $\frac{X_a V}{\rho_a}$ 表示反应区域内生物膜的总体积 V_a 。在生物膜厚度 D 不大的条件下, V_a 可表示为生物膜总表面面积 W 和 D 的乘积, 并对等式两边同除以 W 得:

$$L = \frac{Q(c_i - c_e)}{W} = \frac{(\mu_{\max})_a}{Y_a} \cdot \frac{\rho_a W D}{W} \cdot \frac{c_e}{K_a + c_e} \quad (4)$$

(4) 式的 L ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 即表示反应区域中生物膜单位表面面积的 COD 降解速率; $\frac{(\mu_{\max})_a}{Y_a} \cdot \frac{\rho_a W D}{W}$ 即表示生物膜单位表面面积的最大 COD 降解速率 $L_{\max}$ ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$). 在地下饱和带中, 因为 D 值小, 可以用砂土颗粒表面面积 W_m 代替生物膜的表面面积 W . 根据假设条件①, 式中以 c 代表 c_e (表示出水浓度等于区域内有机物浓度); 相应地将 K_a 改用 K 表示. 这样(4)式可写成厌氧反硝化条件下生物膜表面面积有机物生物降解动力学关系式:

$$L = L_{\max} \frac{c}{K + c}$$

或
$$\frac{1}{L} = \frac{K}{L_{\max}} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{L_{\max}}$$

(5)

(5) 式说明 $1/L$ 与 $1/c$ 成直线关系, Q, c_i, c_e 均为已知量, a 取细砂土的经验值 $300\text{m}^2/\text{m}^3$, 根据(4)、(5)式以 $1/L-1/c$ 作图, 则为一直线, 且截距为 $1/L_{\max}$, 斜率为 $K/L_{\max}$, 从 $1/L_{\max}$ 与 $K/L_{\max}$ 的乘积可求出 K . 将此 2 个参数再代回方程, 即根据不同的出水浓度 $c(c_e)$, 求出微生物膜单位表面面积的有机物降解速率 L , 从而为生产实际提供理论依据.

3 结果与讨论

依据(4)、(5)式, 将各阶段实验结果及数据作 $1/L-1/c$ 图(见图 1—图 4), 可求出 $L_{\max}$ 、 K .

一般认为芳香烃类有机污染物在好氧条件下可以被降解, 在厌氧条件下不一定能完全降解. 新的研究显示, 在垃圾淋滤液污染的地下水中, 芳香烃都可以降解. Grbie-Galic 等人研究了不同时期含水层中的芳香烃和酚的转化, 发现在厌氧条件下, 许多芳香烃可以被生物降解. 虽然如此, 但对厌氧环境中的降解条件仍有较大的争议. 通过实验, 利用推导的动力学方程, 对这次实验数据进行分析得出:

(1) 无论是芳香烃还是卤代烃, 在厌氧反硝化条件下都发生了明显的微生物降解, 这说明这 2 类物质在厌氧反硝化条件下是可以被降解的. 但是在不同条件下, 即使同一种物质的最大

降解速率都有差异.

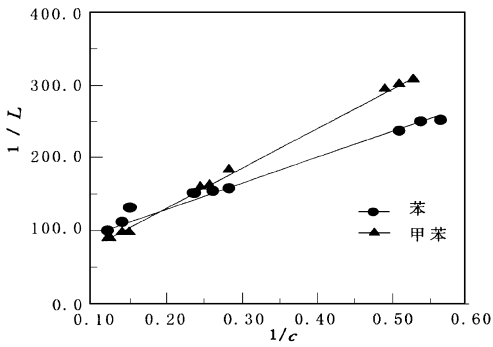


图 1 芳香烃实验结果(1)

C_6H_6 : $L_{\max} = 17\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ $K = 6.151\text{mg}/\text{L}$
 C_7H_8 : $L_{\max} = 46\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ $K = 25.264\text{mg}/\text{L}$

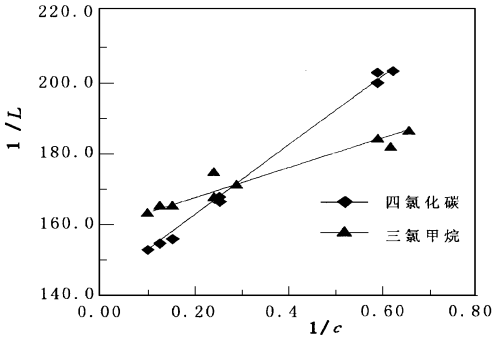


图 2 卤代烃实验结果(1)

CCl_4 : $L_{\max} = 7\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ $K = 0.692\text{mg}/\text{L}$
 CHCl_3 : $L_{\max} = 6\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ $K = 0.266\text{mg}/\text{L}$

(2) 在饱和带厌氧反硝化条件下, 假定污染区域为一个独立的、连续均质的厌氧反硝化反应器, 生物膜均匀附着在砂土颗粒表面上, 进水微生物为零, 进入含水层的有机污染物浓度保持稳定, 则有下列动力学关系:

$$L = L_{\max} \cdot \frac{c}{K + c}$$

此式表明, 当 $c \gg K$ 时, 生物降解速度不受有机物浓度的影响, 只受自身生理机能的制约; 当 $c \ll K$ 时, 生物降解速率 L 与有机物浓度成正比. 利用上式, 可以 $1/L-1/c$ 作图, 求出一定条件下 $L_{\max}$ 和 K 生物降解参数.

(3) 在有葡萄糖($20\text{mg}/\text{L}$)的试验组中,

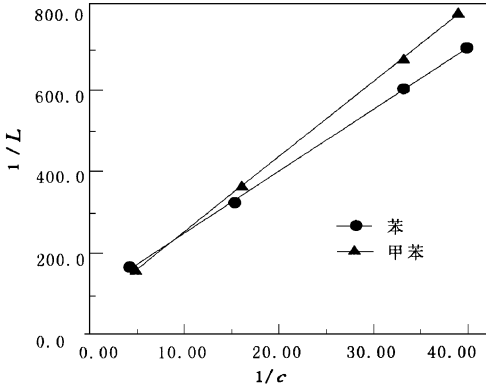


图 3 芳香烃实验结果(2)

C_6H_6 : $L_{max} = 10mg/(m^2 \cdot d)$ $K = 0.154mg/L$
 C_7H_8 : $L_{max} = 14mg/(m^2 \cdot d)$ $K = 0.260mg/L$

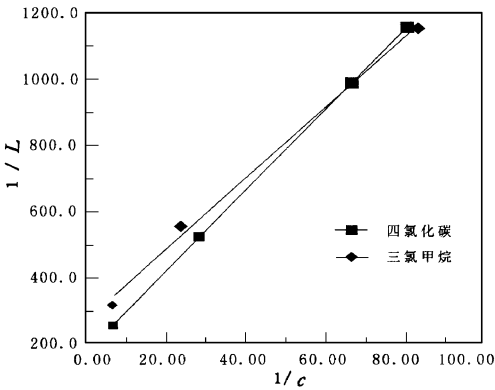


图 4 卤代烃实验结果(2)

CCl_4 : $L_{max} = 5.7mg/(m^2 \cdot d)$ $K = 0.069mg/L$
 $CHCl_3$: $L_{max} = 3.7mg/(m^2 \cdot d)$ $K = 0.039mg/L$

C_6H_6 : $L_{max} = 17mg/(m^2 \cdot d)$, C_7H_8 : $L_{max} = 46mg/(m^2 \cdot d)$; 在卤代烃柱中, CCl_4 : $L_{max} = 7mg/(m^2 \cdot d)$, $CHCl_3$: $L_{max} = 6mg/(m^2 \cdot d)$. 在无葡萄糖的试验组中, C_6H_6 : $L_{max} = 10mg/(m^2 \cdot d)$, C_7H_8 : $L_{max} = 14mg/(m^2 \cdot d)$, CCl_4 : $L_{max} = 5.7mg/(m^2 \cdot d)$, $CHCl_3$: $L_{max} = 3.7mg/(m^2 \cdot d)$. 可见, C_7H_8 较 C_6H_6 、 CCl_4 较 $CHCl_3$ 的最大生物降解速率要大, 饱和常数 K 值也有同样的趋势; 芳香烃比卤代烃表现出更容易被微生物降解, 同时, 各有机污染物在有葡萄糖存

在时的最大生物降解速率均高于无葡萄糖的试验组, 其原因可能是当环境中存在低浓度溶解的有机物时, 它们为反硝化提供了初始碳源和能源, 使反硝化菌在其它营养源(难溶的)存在的环境中大量繁殖, 当大量的反硝化菌生长繁殖时, 低浓度的初始碳源和能源不足以维持细菌的生长发育, 这些驯化后的细菌就开始利用体内产生的适应酶来分解其它难溶的有机污染物, 从而最终使这些有机污染物得以降解.

4 结论

(1) 芳香烃和卤代烃在饱和带中厌氧反硝化条件下可以被微生物降解. 降解作用主要依靠厌氧反硝化作用完成.

(2) 在饱和带厌氧反硝化条件下, 假定污染区域为一个独立的、连续均质的厌氧反硝化反应器, 生物膜均匀附着于砂土颗粒表面上, 进水微生物为零, 进入含水层的有机污染物浓度保持稳定, 则有式(5)的动力学关系.

(3) 芳香烃和卤代烃在厌氧反硝化条件下的降解性和降解速率还受到环境中其它有机物存在的影响. 当环境中有低浓度的、简单的、易被微生物利用的有机物存在时, 有利于芳香烃的厌氧反硝化作用. 有机物浓度、DO、pH 值、Eh、温度等也影响着厌氧反硝化作用.

参 考 文 献

- 1 Elmar P Kuhn. Anaerobic Degradation of Alkylated Benzenes in Denitrifying Laboratory Aquifer Columns. Applied and Environmental Microbiology, 1994, 78(5): 86
- 2 Ehrlich G G. Degradation of Phenolic Contaminants in Ground Water by Anaerobic Bacteria. Ground Water, 1982, 20(6): 79
- 3 Edward J Bouwer et al. Transformations of Halogenated Organic Compounds Under Denitrification Conditions. Applied Environmental Microbiology, 1983, 45(4): 66
- 4 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 北京: 清华大学出版社, 1993. 68