

有机污染物土地生物处理过程动态规律模拟研究

刘凌,崔广柏,夏自强(河海大学水资源开发利用国家专业实验室,南京 210098, E-mail: liliucha@public1.ptt.js.cn)

摘要:应用土壤颗粒内部有机污染物屏蔽理论,说明土地生物处理过程中残余有机污染物在土壤中的滞留现象,提出描述有机污染物在土壤及相连的水环境中生物降解过程的数学模型.其中,污染物的扩散过程用 Fick 第二扩散定律表示,可逆的吸附和解吸过程用线性吸附等温线表示,不可逆的土壤颗粒内部屏蔽过程用假一级反应动力学方程表示,生物降解过程用 Monod 动力学方程表示.模型计算结果与实验结果基本拟合,表示模型基本可靠.利用该数学模型,可以定量预测有机污染物进行土地生物处理所需的时间、处理的程度及动态规律.

关键词:土壤屏蔽;有机污染物;土地生物处理;模拟

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)02-05-0101

Modeling Research about Bioremediation of Organic Pollutants in Soil-Water-Microbes System

Liu Ling, Cui Guangbai, Xia Ziqiang (Water Resources Development and Utilization Laboratory, Hehai University, Nanjing 210098, China E-mail: liliucha@public1.ptt.js.cn)

Abstract: A new Theory, organic pollutant sequestration inside soil particles, was applied in the research in order to explain the persistence of residual chemicals in remediation sites. Based on this theory, a mathematical model which simulates organic pollutant bioremediation process in soil-water-microbes system was developed. In the model, diffusion is represented by Fick's second law, reversible sorption-desorption by a linear isotherm, irreversible sequestration by a pseudo-first order kinetics, and biodegradation by Monod kinetics. Model results match successfully with experimental data. Model simulations are performed in the study. It is noteworthy that the mathematical model will be useful in quantitatively predicting the time and degradation extend of organic pollutant in remediation sites.

Key words: sequestration; organic pollutants; bioremediation in soil-water-microbes system; modeling

土地生物处理能有效降解污染土壤中有机污染物^[1],但当处理一些吸附性较强、高滞留性污染物时,存在着残余污染物(5%~40%)滞留土壤,无法被彻底降解的现象^[2].近年来,为说明其原因,提出土壤屏蔽理论^[3,4]:土壤颗粒内部有机质与有机污染物之间存在着非可逆的结合(或吸附)现象,许多污染物质能与土壤有机质结合,其方式类似于自然的腐殖化,结合的结果是有机污染物被土壤屏蔽,固定于土壤固相而难以重返水相,无法被颗粒外部的微生物降解,在颗粒内部保持相对生物稳定,毒性和渗透性均大为降低,这就是土壤颗粒内部的屏蔽过程.因此,在土地生物处理过程中,当土壤中可逆吸附的有机污染物全部降解完毕,只剩下不可逆屏蔽的残余污染物时,土地生物处理就可以结束,这就是土地生物处理的终点.

为科学指导土地生物处理工程,必须有量化数学模型预测土地生物处理的规律.现有的模型是 Scow 提出的“两相模型”^[5],该模型的特点是简单、易用,但它将污染物的实际降解过程过于简化,许多模型参数物理意义不明确,并且模型不能说明残余污染物在土壤中的滞留作用,因而无法科学预测土地生物处理终点.本文研究的特点,在于综合、定量描述有机污染物土地生物处理过程的动态规律,建立相应数学模型,模型不仅考虑可逆的吸附/解吸过程及扩散过程对污染物生物降解可能性的影响,而且定量考虑土壤颗粒内

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59909003);教育部优秀年轻教师基金资助项目(教人司[2000]11号)

作者简介:刘凌(1964~),女,博士,副教授,主要研究方向为环境化学及环境水文.

收稿日期:2000-06-27

部屏蔽作用,为残余污染物的滞留性找到理论依据.利用模型可以预测有机污染物达到土地生物处理终点所需的时间及程度,为科学指导土地生物处理工程提供了可能.

1 数学模型

在土壤-水-微生物系统中,土壤颗粒被视为多孔型球形颗粒,具有内外孔隙,内外孔隙均含有水,称为颗粒内部水相和外部水溶液.初始状态下,有机污染物可存在于颗粒内部固相、内部水相或外部水溶液中,微生物则均匀分布于外部水溶液而不能进入颗粒内部^[6],有机污染物的生物降解只能发生于颗粒外部水溶液中.

有机污染物在上述土壤-水-微生物系统中进行生物降解过程的物料平衡方程如下:

$$(1 - \theta) \rho \frac{\partial S_R}{\partial t} + (1 - \theta) \rho \frac{\partial S_I}{\partial t} + \theta \frac{\partial c_P}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\theta D_P r^2 \frac{\partial c_P}{\partial r} \right] \quad (1)$$

式中, S_R 为污染物可逆吸附于土壤颗粒内部固相的浓度(M/ M), S_I 为污染物屏蔽于土壤颗粒内部固相的浓度(M/ M), c_P 为污染物在土壤颗粒内部水相的浓度(M/ L³), ρ 为土壤介质的密度(M/ L³), θ 为土壤颗粒内孔隙率, D_P 为污染物在土壤颗粒内部水相的扩散系数(L²/ T), t 为时间(T), r 为沿土壤颗粒半径方向的极距(L).

方程(1)的边界条件和初始条件为:

$$\left. \frac{\partial c_P}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t \geq 0 \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{dc}{dt} = - \varepsilon \frac{Kc}{K_S + c} - (1 - \varepsilon) \rho' A_S \left[\theta D_P \frac{\partial c_P}{\partial r} \right] \bigg|_{r=a} \quad t \geq 0 \quad (3)$$

$$c_P \bigg|_{t=0} = c_{t=0} = c_0 \quad 0 \leq r \leq a \quad (4)$$

$$S_R \bigg|_{t=0} = K_d c_0 = S_0 \quad 0 \leq r \leq a \quad (5)$$

式中: ε 为土壤介质的外孔隙率, c 为污染物在土壤颗粒外部水溶液的浓度(M/ L³), K_S 为污染物生物降解饱和常数(M/ L³), K 为污染物特殊生物降解速度常数[M/(L³ · T)], ρ' 为包括土壤颗粒内孔隙在内的密度(M/ L³), A_S 为土壤介质的表面积(L²/ M), a 为土壤颗粒的半径(L), c_0 为污染物在颗粒内外部水相的初始浓度(M/ L³), S_0 为污染物在固相的初始浓度(M/ M).

在方程(1)中,有机污染物可逆的吸附/解吸动力

学过程可用线性吸附等温线表示:

$$S_R = K_d c_P \quad (6)$$

式中, K_d 为有机污染物的土壤/水吸附分配系数(L³/ M)

对于有机污染物在土壤颗粒内部发生的屏蔽过程,考虑到类似于化学物质在催化剂表面进行的吸附-催化反应^[7],因此推导反应机理如下:土壤颗粒内部水相的有机污染物首先被吸附于颗粒内部固相表面的一个点位上,然后再与土壤有机质反应,反应的结果是污染物被屏蔽,反应过程不可逆,可用假一级反应动力学方程表示,反应速度常数为 $K_I(1/T)$,方程如下:

$$\frac{\partial S_I}{\partial t} = K_I S_R = K_I K_d c_P \quad (7)$$

将方程(6)、(7)代入(1),并考虑到有机污染物在土壤颗粒内部水相的扩散系数 D_P 对方程计算结果影响的灵敏度较小,可视为常数,因此改写方程(1)如下:

$$\left[1 + \frac{(1 - \theta)}{\theta} \rho K_d \right] \frac{\partial c_P}{\partial t} = \frac{D_P}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_P}{\partial r} \right] - \frac{(1 - \theta)}{\theta} \rho K_I K_d c_P \quad (8)$$

方程(8)即为系统中有机污染物土地生物处理过程的控制方程.

方程(8)的第一个边界条件,即方程(2),来自于球体颗粒的对称性,对称的球体颗粒将给出一个相对于球心对称的污染物浓度分布图.方程(8)的第二个边界条件,即方程(3),来自于球体颗粒表面与外部水溶液界面上的物料平衡方程,有机污染物的生物降解反应发生于外部水溶液中,反应机理可用 Monod 动力学方程表示.此边界条件说明,在所研究的系统中,外部水溶液中有有机污染物浓度的变化取决于从土壤颗粒表面扩散出来的污染物质与外部水溶液中污染物生物降解反应的净结果.方程(8)的两个初始条件,即方程(4)和(5)表示:所研究的系统在生物降解反应开始时,处于平衡状态.

上述方程可采用有限差分数值解法,使用 Crank-Nicolson 差分格式、结合预测-校正技术求解.由于 Crank-Nicolson 差分格式是无条件稳定格式,因此只需采用一般隐式差分法对变量步长的约束条件选择变量步长^[8],即可确保数值解法收敛.

利用数学模型,可以计算有机污染物土地生物降解过程的重要变量,其计算方法如下.

土壤颗粒内部水相有机污染物平均浓度 A_P 及平均浓度分数 A_P/c_0 :

$$\frac{AP}{c_0} = \frac{\int_0^a 4 \pi r^2 c_P dr}{\frac{4 \pi a^3}{3} c_0} \tag{9}$$

可逆吸附于土壤颗粒内部固相的有机污染物平均浓度 AR 及平均浓度分数 AR/S_0 :

$$\frac{AR}{S_0} = \frac{\int_0^a 4 \pi r^2 K_d c_P dr}{\frac{4 \pi a^3}{3} S_0} \tag{10}$$

t 时刻被土壤屏蔽的有机污染物平均浓度 AI 及平均浓度分数 AI/S_0 :

$$\frac{AI}{S_0} = \frac{\int_0^t \int_0^a 4 \pi r^2 K_I K_d c_P dr dt}{\frac{4 \pi a^3}{3} S_0} \tag{11}$$

t 时刻被土壤屏蔽的有机污染物在任意球半径距离上的浓度 SIM 及相对浓度 SIM/S_0 :

$$\frac{SIM}{S_0} = \frac{\int_0^t K_I K_d c_P dt}{S_0} \tag{12}$$

有机污染物在土壤颗粒内部固相的总浓度 TS 及总浓度分数 TS/S_0 :

$$\frac{TS}{S_0} = \frac{AR + AI}{S_0} \tag{13}$$

动力学因子 F_K 定义如下 :

$$F_K = \frac{\text{扩散所需的时间}}{\text{生物降解所需的时间}} = \frac{a^2 \left| 1 + \frac{(1-\theta)}{\theta} \rho K_d \right|}{\frac{D_P}{\frac{K_S}{K}}} = \frac{Ka^2 \left| 1 + \frac{(1-\theta)}{\theta} \rho K_d \right|}{K_S D_P} \tag{14}$$

F_K 是扩散速度相对于生物降解速度的一个量度,一个较小的 F_K ($<10^3$),意味着相对于生物降解过程来说,扩散阻力很小,可以忽略,这通常发生在生物降解反应速度慢(K 较小)、小颗粒(a 较小)和弱吸附(K_d 较小)的情况下;相反如果 F_K 的数值较大($>10^5$),则说明扩散阻力很大,不能忽略,这通常发生在生物降解反应速度较快(K 较大)、大颗粒(a 较大)和强吸附(K_d 较大)的情况下,在这种情况下,系统内有机污染物总的降解速度将受其解吸、扩散速度所控制。

2 模型的验证

有机污染物萘在土壤-水-微生物系统中生物降解实验过程如下: ①取砂壤土样品,风干后过尼龙筛,测其物理特性参数(密度、孔隙率、粒径等); ②取一组

50 ml 的玻璃管,在每根管中装入一定重量(1~5 g)的土壤; ③高压消毒土壤及玻璃管约 60 min; ④在消毒后的玻璃管中加入一定量萘溶液(包含无机营养物质),用 Teflon 膜密封玻璃管; ⑤振荡玻璃管 10 d,使管中萘溶液与土壤充分达到平衡; ⑥10 d 后,打开玻璃管的 Teflon 膜盖,加入 100 μ l 的细菌溶液,使每根管中初始细菌浓度达到 10^6 CFUs/ml,重新密封玻璃管; ⑦每隔一定时间离心取水样(离心速度为 6000 r/min,离心 30 min),用气相色谱仪分析水样中萘浓度。实验结果如图 1、2 所示,图中“ $\bullet$ ”代表实验点。模型输入参数数值如表 1 所示,参数的确定来自于直接测定和文献资料^[9]。数学模型模拟结果如图 1、2 中曲线所示。可以看出模拟结果与实验结果基本拟合,表明数学模型基本可靠。

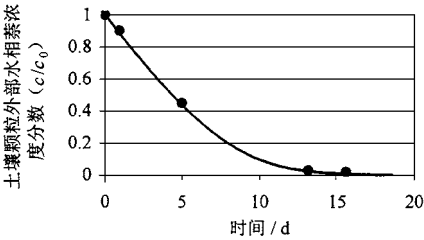


图 1 萘的生物降解实验 1 与数学模型的比较

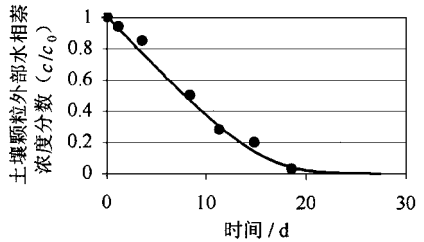


图 2 萘的生物降解实验 2 与数学模型的比较

表 1 模型参数取值

实验号	1	2
土壤质量/g	1.1104	2.0000
$\rho/\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.4	2.4
θ	0.1	0.1
ε	0.4	0.4
a/mm	0.08	0.08
$D_P/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	8.61×10^{-6}	8.61×10^{-6}
$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	6.71	6.71
K_I/h^{-1}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}
$K/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$	0.20	0.24
$K_S/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.0	3.3

改变数学模型参数值,分析其灵敏度,发现对模型计算结果影响最大的参数是 K_d 和 K (K_S 与 K 配套),其次为 a ,最后为 K_I 和 D_p ,因此对灵敏的模型参数应采用实测方法测出其参数值。

3 模型模拟预测

模型模拟预测工作应用于高分子量疏水性有机污染物——多环芳烃(4-环-PAHs)在土壤-水-微生物系统的生物处理过程,土壤物理特性参数选择实际土壤常见值,其它参数则代表高分子量多环芳烃,如表 2 所示。模型初始条件为:处理开始之前,整个系统处于平衡状态,即土壤颗粒内部水相和外部水溶液中污染物浓度均为 c_0 。选择这种初始条件主要考虑它与土地生物处理基地实际条件相似,即在处理前,污染物已存在于土壤中相当长的时间,整个系统达到平衡。

表 2 模型模拟计算的参数值

参数	数值	参数	数值
$\rho/\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.3	$D_p/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	5.97×10^{-6}
θ	0.1	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	7.12×10^3
ε	0.4	K_I/h^{-1}	5.0×10^{-6}
a/mm	0.01	$K/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$	0.5
$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.313	$K_S/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.1

模型计算结果如图 3~图 6 所示。

图 3 反映了有机污染物平均浓度分数随时间变化情况。可以看出,有机污染物平均浓度分数不论在内部水相(AP/c_0)还是在外部水溶液中(c/c_0)都随处理时间的增加而降低。在内部水相中污染物浓度的降低是因为污染物扩散到了颗粒外部,而在外部水溶液中污染物浓度的降低则来自于微生物降解作用;从图 3 可见,外部污染物浓度降低的速度比内部要快很多,这是因为污染物在土壤中吸附分配系数 K_d 较高($7.12\times10^3\text{L/kg}$),污染物受到因吸附作用控制的扩散阻力影响很大;动力学因子 F_k 高达 $3.75\times10^5(>10^5)$,表明污染物从土壤颗粒内部扩散到外部水溶液所需的时间比其在外部分水溶液中进行生物降解所需的时间长得多,因此高吸附性的有机污染物在土壤-水-微生物系统中总的降解速度受其解吸、扩散速度所控制。

图 3 还反映了被屏蔽在土壤颗粒内部固相的有机污染物的量(AI)在生物降解过程中随时间的增长情况。虽然有机污染物在颗粒内部屏蔽反应速度很慢(如本例中 K_I 为 $5\times10^{-6}\text{h}^{-1}$),但在土地生物处理基地,在历时几年至几十年的时间范围内,屏蔽效果却是一个不得不考虑的因素。被屏蔽的有机污染物的量(AI)

与污染物吸附分配系数 K_d 、特殊生物降解速度常数 K 等关系密切。从本例计算可见,3000d 以后,有 6.82% 的污染物被土壤屏蔽,成为残余有机污染物。

图 4 反映了生物降解过程中,土壤固相有机污染物浓度变化情况。由图 4 可见,土壤固相可逆吸附的污染物平均浓度分数(AR/S_0)随处理时间增长而降低,其降解速度在开始阶段较快,约 80% 在 1000d 内被降解,随后降解速度越来越慢,2000d 后,降解效率缓慢增加到 92%,3000d 后,降解效率达到最高值 93.2%,此时可逆吸附的污染物(AR/S_0)彻底降为 0,被土壤屏蔽的残余污染物(AI/S_0)达到最高值 6.82%,土壤固相污染物总浓度分数(TS/S_0)达到最低值 6.82%,即土壤中只含有被屏蔽的残余有机污染物,根据土壤屏蔽反应理论,这就是有机污染物土地生物处理的终点。

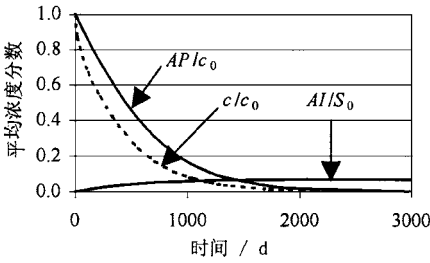


图 3 有机污染物平均浓度分数随时间的变化

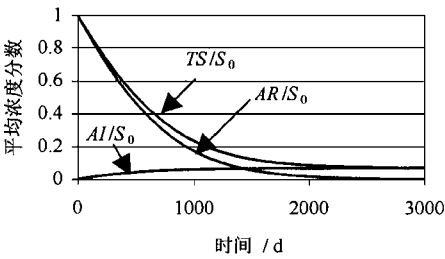


图 4 土壤固定相中有机污染物平均浓度分数随时间的变化

可逆吸附的有机污染物相对浓度(S_R/S_0)在土壤颗粒内部固相的剖面图如图 5 所示,可见 S_R/S_0 不仅随着处理时间增长而降低,而且随着颗粒球径距离增加而降低,最高的 S_R/S_0 值出现在球心位置,随着污染物向颗粒外部扩散,其数值沿球径逐渐降低。图 5 还显示处理时间从 126d 到 2084d 共 5 条时间序列曲线,曲线反映污染物浓度梯度变化情况:在开始的 1000d,污染物浓度梯度较大,因此能较快地从颗粒内部扩散到外部水溶液;1000d 以后,剖面曲线变得平坦,污染物

浓度梯度变小,降解速度也随之减慢.这也从另一角度说明,经过长时间的生物降解后,有机污染物降解速度越来越慢.

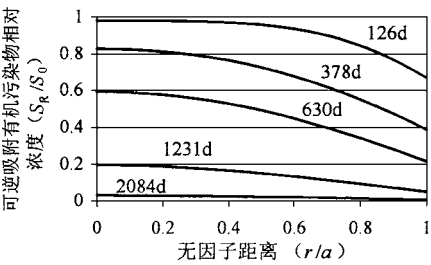


图 5 土壤颗粒可逆吸附有机污染物相对浓度剖面图

图 6 显示了被屏蔽的有机污染物在土壤颗粒内部固相相对浓度($SI M/ S_0$)剖面图,由图 6 可见,被屏蔽的有机污染物量从球心到球面逐渐降低,因为被屏蔽的有机污染物浓度与可逆吸附的有机污染物浓度成正比,所以这 2 者的剖面曲线形状相似;但不同的是,土壤颗粒内部屏蔽反应是不可逆过程,所以被屏蔽的有机污染物浓度($SI M$)是一个累积增加量.

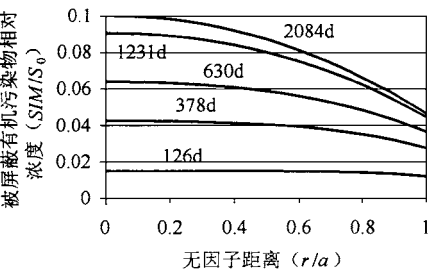


图 6 被土壤颗粒屏蔽的有机污染物相对浓度剖面图

4 结论

土地生物处理能有效降解污染土壤中有机污染物,但在应用过程中,存在滞留残余有机污染物(5 % ~

40 %)的问题,现有数学模型已无法说明这一现象,为了定量指导有机污染物的土地生物处理工程,本文应用了土壤颗粒内部屏蔽理论,并且将之量化,在全面考虑吸附、屏蔽、扩散、生物降解等分过程的基础上,建立了定量描述有机污染物在土壤-水-微生物系统中生物降解过程的综合数学模型.模型通过有机污染物萘的生物降解实验得到验证.利用数学模型,定量预测了有机污染物进行土地生物处理的动态规律,达到处理终点所需的时间及处理程度,可对土地生物处理工程提供参考和指导.

参考文献:

- 1 Alexander M. Biodegradation of chemicals of environmental concern. Science, 1981, **211**:132 ~ 138.
- 2 Mihelcic J R, Lueking D R, Mitzell R. Bioavailability of sorbed and separate-phase chemicals. Biodegradation, 1993, **4**(3): 141 ~ 154.
- 3 Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**:3341 ~ 3347.
- 4 Bollag J M, Loll M J. Incorporation of xenobiotics into soil humus. Experientia, 1983, **39**: 1221 ~ 1231.
- 5 Scow K M, Simkins S, Alexander M. Kinetics of mineralization of organic compounds at low concentrations in soil. Appl. Environ. Microbiol., 1986, **51**: 1028 ~ 1013.
- 6 Jones W L, Dockery J D, Vogel C R. Diffusion and reaction within porous packing media: A phenomenological model. Biotechnology and Bioengineering, 1993, **41**: 947 ~ 956.
- 7 Weber W J Jr, DiGiano F A. Process dynamics in environmental systems. New York: A wiley-interscience publication, John Wiley & Sons Inc, 1996. 320 ~ 335.
- 8 周雪漪. 计算水力学. 北京:清华大学出版社,1995.35 ~ 84.
- 9 Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume 2. Polynuclear aromatic hydrocarbons, Polychlorinated dioxins, and dibenzofurans. Chelsea, Michigan, U S A: Lewis Publishers, 1992.