

白腐真菌生物过滤塔处理氯苯气体的研究

王灿, 席劲瑛, 胡洪营*, 于茵, 文湘华

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:以竹子为填料, 构建新型的白腐真菌 *Phanerochaete chrysosporium* 生物过滤塔, 考察该过滤塔在不同操作条件下对氯苯的去除性能. 结果表明, 白腐真菌生物过滤塔对氯苯表现出较好的去除效果, 在进口浓度 $200 \sim 1\,500\text{ mg/m}^3$, 空塔停留时间 122 s 的条件下, 最大去除率接近 80%, 平均去除率约 50%. 过滤塔的去除速率与进口负荷和去除率有关, 在进口浓度 $500 \sim 1\,500\text{ mg/m}^3$, 流量 $0.5\text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下, 最大去除速率可达 $94\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 平均去除速率为 $60\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. 过滤塔去除速率对进口负荷变化的响应幅度与流量有关, 在低流量条件下随进口负荷的变化率较大. 过滤塔中氯苯浓度的沿程分布呈现出非线性下降的特征, 造成这一现象的原因可能与过滤塔内生物量的分布情况有关.

关键词:白腐真菌; 黄孢原毛平革菌; 生物过滤塔; 氯苯

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0500-06

White Rot Fungi Biofilter Treating Waste Gas Containing Chlorobenzene

WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, YU Yin, WEN Xiang-hua

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A novel gas-solid phase bioreactor, using bamboo as support material, inoculated with white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* was established to treat waste gas containing chlorobenzene. The performance of *P. chrysosporium* bioreactor was examined under different conditions. Results showed that the maximum removal efficiency of nearly 80% (average removal efficiency of 50%) could be reached under the condition of chlorobenzene inlet concentration of $200 \sim 1\,500\text{ mg/m}^3$ and the empty bed retention time (EBRT) of 122 s. While the maximum chlorobenzene removal rate of $94\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ [average removal efficiency of $60\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$] had been achieved within chlorobenzene inlet concentration of $500 \sim 1\,500\text{ mg/m}^3$ and at the flow rate of $0.5\text{ m}^3/\text{h}$. Furthermore, the removal rates of the bioreactor at different flow rates were also examined, suggesting that the response of removal rate to the change of inlet loading was dependent on the flow rate. Lower flow rate could promote the extent of removal rate enhancement compared to the higher flow rate. Moreover, the profile of chlorobenzene concentration along the height of the biofilter showed a nonlinear decrease trend.

Key words: white rot fungus; *Phanerochaete chrysosporium*; gas-solid phase bioreactor; chlorobenzene

随着工农业的发展和人民生活水平的提高, 人类活动引起的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 排放量不断增加, 所造成的人体健康损害和城市环境污染等问题也日益严重. 在众多的 VOCs 中, 卤代 VOCs 代表着一类非常重要的挥发性有机物. 相对于其它 VOCs, 卤代 VOCs 很难被普通微生物有效降解. 同时, 它还具有更大的生物积累性和生物毒性, 大部分卤代 VOCs 对人体还有致癌作用. 因此, 卤代 VOCs 的污染控制问题已经成为当前环境领域的研究热点之一^[1].

近年来, 为了控制 VOCs 的排放量及其污染, 针对 VOCs 的各种处理技术应运而生. 其中, 生物处理技术尤其是生物过滤技术由于具有成本经济、操作简单、技术清洁等特点而受到广泛的关注和研究^[2]. 在生物过滤工艺中, VOCs 气体直接与附着在固体填料表面的生物膜接触, 形成了没有连续液相存在的气固相反应体系. 以细菌为基础的生物过滤塔是当前 VOCs 生物处理技术的主流, 但这类过滤塔对卤

代 VOCs 往往不能表现出很高的去除能力. 这一方面是由于卤代 VOCs 生物降解性低, 另一方面是由于细菌难以适应生物过滤塔中的干燥条件和因卤代 VOCs 代谢而产生的低 pH 环境. 而真菌在类似环境中比细菌具有明显的优势, 多数真菌是气生型微生物, 对于干燥环境或强酸性环境具有较强的耐受能力^[3]. 此外, 部分真菌能够分泌胞外酶, 对难降解有机物具有较强的分解能力. 因此, 开发基于真菌类微生物的生物过滤塔对于提高卤代 VOCs 生物处理效果具有重要的实际意义.

在庞大的真菌体系中, 白腐真菌因其对各种不同结构的天然及合成化学物质具有强大降解功能而备受关注. 1985 年, Bumpus 等^[4]报道了白腐真菌对氯代联苯、DDT、二噁英等多种有毒有害物质的降解

收稿日期: 2007-03-18; 修订日期: 2007-07-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA601061)

作者简介: 王灿(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为 VOCs 污染控制, E-mail: wangcan04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

特性.此后,相继有文献报道白腐真菌对染料、农药、多环芳香烃、联苯等难降解有机物均具有较强的降解能力^[5-8].1993 年,Yadav 等^[9]证明了白腐真菌对挥发性苯系物有降解作用,但该研究及其后续其他学者的研究都只是考察了白腐真菌在液相体系中对 VOCs 的降解情况^[10-12],而白腐真菌在固相载体表面对气态 VOCs 的降解特性还鲜见报道.

本研究选取适合白腐真菌 *Phanerochaete chrysosporium* 附着和生长的竹子作为填料^[13],构建了白腐真菌新型气固相生物过滤塔,在此基础上,考察并评价了该过滤塔在不同操作条件下对氯苯的去除性能.

1 材料与方法

1.1 试验装置及菌种

1.1.1 生物过滤塔的构建

本研究的试验装置如图 1 所示.其中,过滤塔由有机玻璃制成,圆柱形,内径 12 cm,高度 50 cm,填料层高度 30 cm,填料层的空隙率 0.54.竹子载体以竹片(长度:0.5~5 cm,宽度:0.5~1.5 cm)和竹筒(高度:2~3 cm,直径:0.8~1.6 cm)2 种形式混合填充于生物过滤塔中.两者的填充比例约为 2:1(质量比).

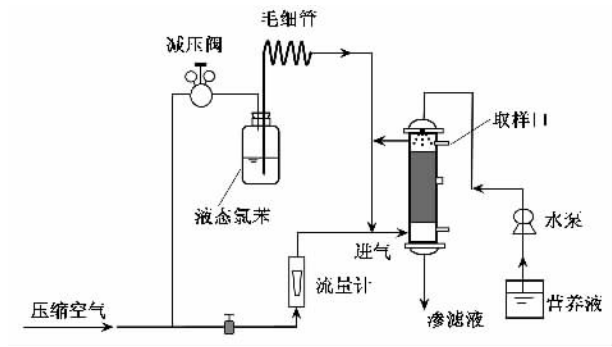


图 1 白腐真菌生物过滤塔示意

Fig.1 Schematic diagram of the white-rot fungi bioreactor

1.1.2 菌种

本研究中采用的白腐真菌 *Phanerochaete chrysosporium* BMK-F-1767 来源于中国科学院广州化学研究所.

1.1.3 培养基

白腐真菌生物过滤塔的营养喷淋主要成分:土豆浸出液 200 g/L,无水葡萄糖 20 g/L.为防止细菌的干染,向液体培养基中加入广谱抗生素:氨基青霉素(60 μg/L)和链霉素(160 μg/L)^[14].

1.2 生物过滤塔的启动与操作条件

在过滤塔的接种阶段,将白腐真菌菌丝球过滤收集(湿重约 100 g)后加入到 500 mL 新鲜营养液,用均质器(SQ2119C, Xibeile, Inc.)充分打碎形成悬浊液,将该悬浊液接种于过滤塔中.在过滤塔的挂膜阶段,以循环喷淋的方式使白腐真菌菌体附着在载体表面生长.挂膜结束后,向过滤塔内通入氯苯气体.在过滤塔的运行阶段,流量泵以每隔 6 h 喷淋 2 min 的频率向过滤塔中补充营养液(50 mL/min).氯苯气体采用毛细管配气法^[15].

1.3 分析方法

气相中氯苯浓度采用 FID 检测器的气相色谱(Shimadzu, GC-14B, Japan)测定.分析条件如下:毛细管柱 10.25 mm×30 m (ULBON HR),柱温 100℃,进口温度 150℃,检测器温度 150℃,气体进样量 50 μL (250 μL 气体进样针 Hamilton Corp., USA).

2 结果与分析

2.1 白腐真菌生物过滤塔对氯苯的去除性能

图 2 是白腐真菌生物过滤塔在运行过程中进口与出口氯苯浓度的变化情况.图 3 显示了白腐真菌生物过滤塔在运行期间去除率与去除速率的变化情况.

在运行初期,白腐真菌生物过滤塔在相对较高的进气流量(0.8 m³/h,对应的空塔停留时间 15 s)下运行.在经历短暂的适应期后(前 5 d),过滤塔对氯苯的去除率和去除速率分别达到 31% 和 39 g/(m³·h)(图 3).在随后 7 d 的运行过程中,氯苯进口浓度降低至 500~1 000 mg/m³,过滤塔去除率增加到 42%,而去除速率达到 87 g/(m³·h).为了进一步提高过滤塔的去除率,进气流量从第 13 d 开始减小至 0.5 m³/h(空塔停留时间 24 s).此时,过滤塔的去除率在 40% 的水平上下浮动,而去除速率最大可以达到 54 g/(m³·h).在过滤塔运行至第 33 d,进气流量进一步降低至 0.1 m³/h(空塔停留时间 122 s).在该流量条件下,分别考察了白腐真菌生物过滤塔在不同浓度区间内对氯苯的去除情况.从第 37~42 d,过滤塔在高进口浓度条件下(500~3 200 mg/m³)运行,而在其它的时间内,过滤塔则在低进口浓度条件下(200~1 500 mg/m³)运行.由于进气流量的降低,导致污染物在过滤塔内的停留时间延长.因此,该流量条件下的去除率得到了明显提高,在多数情况下,去除率保持在 40%~80%,而去除速率则由于进口负荷的降低而减少至 10 g/(m³·h)以下.

上述的运行结果表明,白腐真菌 *P. chrysosporium*

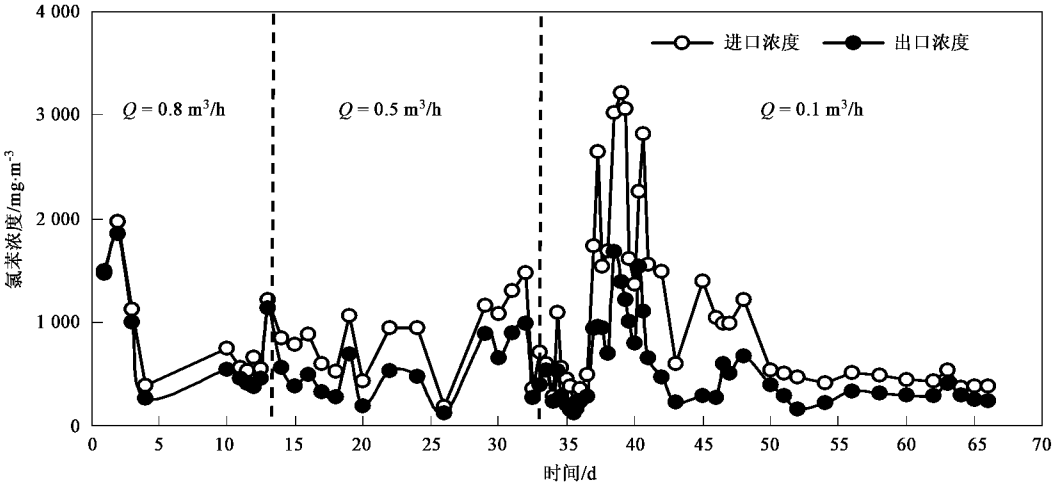


图 2 白腐真菌生物过滤塔进出口氯苯浓度的变化

Fig.2 Inlet and outlet concentration of chlorobenzene in white rot fungal bioreactor

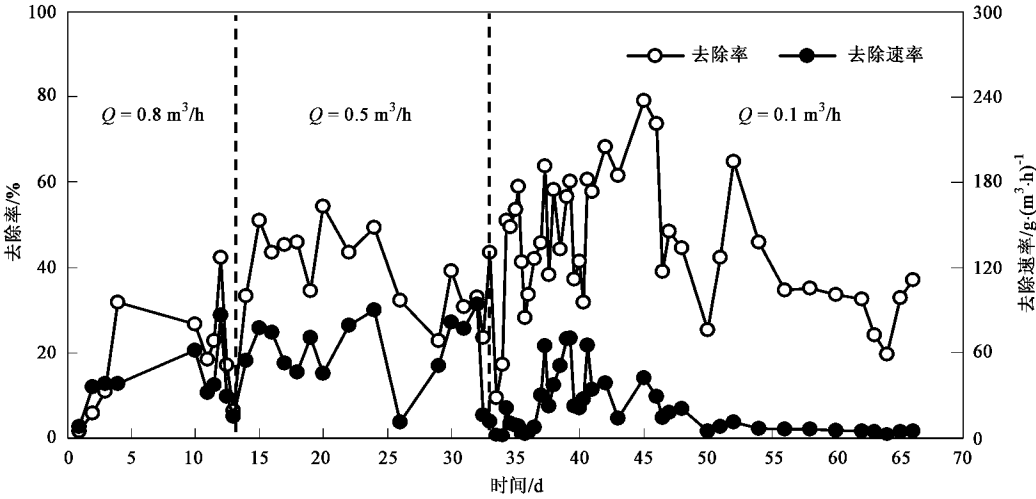


图 3 白腐真菌生物过滤塔对氯苯的去除率与去除速率

Fig.3 Performance of white rot fungal bioreactor to treat chlorobenzene

生物过滤塔对氯苯表现出了较好的去除效果,在氯苯进口浓度 200 ~ 1 500 mg/m³,空塔停留时间 122 s 的条件下,过滤塔最大去除率可达到约 80%,平均去除率约 50%。在氯苯进口浓度 500 ~ 1 500 mg/m³,流量 0.5 m³/h 的条件下,过滤塔的最大去除速率可以达到 94 g/(m³·h),平均去除速率约为 60 g/(m³·h)。

2.2 操作条件对白腐真菌生物过滤塔去除性能的影响

在整个运行期间,分别考察了白腐真菌生物过滤塔(生物过滤塔)在不同流量条件下(0.1、0.5、0.8 m³/h)对氯苯的去除性能。在同一流量下,进一步比较了不同浓度区间对白腐真菌生物过滤塔去除性能

的影响。表 1 总结了白腐真菌生物过滤塔在不同操作条件下的运行情况。

表 1 的数据表明,过滤塔的去除速率取决于进口负荷和去除率。在高流量条件下(Run 1 和 Run 2),虽然氯苯的进口负荷降低,但由于去除率提高,所以过滤塔的去除速率表现出增加的趋势。而在低流量条件下(Run 4 和 Run 5),在不同进口负荷条件下,过滤塔的去除率相差不大。因此,去除速率主要取决于进口负荷,随进口负荷的降低而下降。当保持进口浓度基本不变时,流量从 0.8 m³/h 减少至 0.5 m³/h 进而至 0.1 m³/h (Run 2、Run 3 和 Run 5),过滤塔的平均去除率从 27% 增加至 37% 和 42%。这表明适当延长气体在过滤塔内的停留时间,可以有效地

表 1 白腐真菌生物过滤塔在不同操作条件下的去除性能

Table 1 Summary of performance of white rot fungal bioreactor under different operational conditions

工况	流量 /m ³ ·h ⁻¹	空塔停留 时间/s	进口浓度 /mg·m ⁻³	进口负荷 /g·(m ³ ·h) ⁻¹	去除速率(平均) /g·(m ³ ·h) ⁻¹	去除率(平均) /%
Run 1	0.8	15	1 500 ~ 2 200	350 ~ 520	8 ~ 36(22)	2 ~ 31(13)
Run 2	0.8	15	500 ~ 1 200	120 ~ 280	29 ~ 87(46)	17 ~ 42(27)
Run 3	0.5	24	500 ~ 1 500	73 ~ 220	23 ~ 94(59)	23 ~ 51(37)
Run 4	0.1	122	1 500 ~ 3 200	44 ~ 94	22 ~ 71(43)	32 ~ 64(51)
Run 5	0.1	122	200 ~ 1 500	6 ~ 44	2 ~ 17(10)	20 ~ 80(42)

提高过滤塔对氯苯的去除效率.这一结论也验证了前人的研究结果^[16].

图 4 显示了白腐真菌生物过滤塔去除速率在不同流量下随进口负荷的变化.比较不同流量下拟合直线的斜率可以看到,过滤塔对氯苯的去除速率对进口负荷变化的响应幅度与流量有关,过滤塔去除速率在低流量条件下随进口负荷的变化率较大(在过滤塔运行期间,过滤塔内生物量未发生明显的变化).

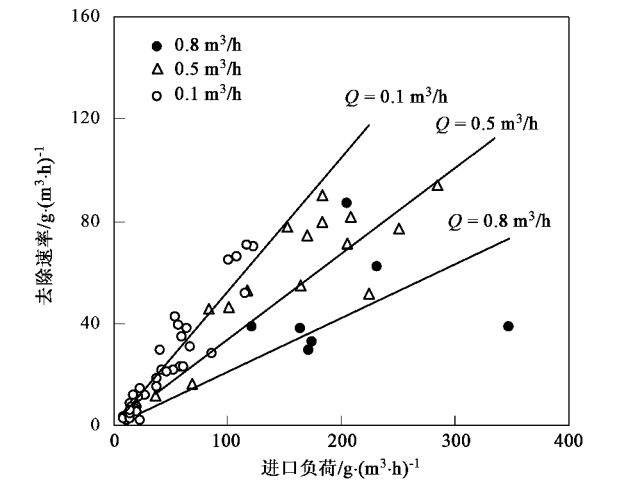


图 4 白腐真菌生物过滤塔去除速率随进口负荷的变化
Fig.4 Relationship between removal rate and organic loading in white rot fungal bioreactor

2.3 白腐真菌生物过滤塔氯苯浓度的沿塔分布

本研究中白腐真菌生物过滤塔采用升流式,在过滤塔运行的第 34 d 和第 54 d 分别在过滤塔的进出口和填料层中部取样测定氯苯浓度,结果如图 5 所示.可以看出,沿着过滤塔高度方向,气体中氯苯浓度呈现出非线性降低的特征.不同时刻的取样结果差异不大,过滤塔中部和出口处的氯苯浓度都分别约为进口处氯苯浓度的 90% 和 50%.其中,氯苯在过滤塔中间至出口段的浓度下降幅度要明显大于过滤塔进口至中间段,造成这一现象的原因可能与白腐真菌过滤塔内微生物量的分布有关.在过滤塔挂膜阶段,由于采用的是从上而下循环喷淋的方式,

所以在过滤塔上部所附着的白腐真菌菌体较多,较高的生物量带来了氯苯浓度的大幅下降.这一结果表明,过滤塔中氯苯浓度并非在高度方向上沿程直线下降.氯苯浓度沿塔的分布情况与过滤塔内生物量的分布有关.

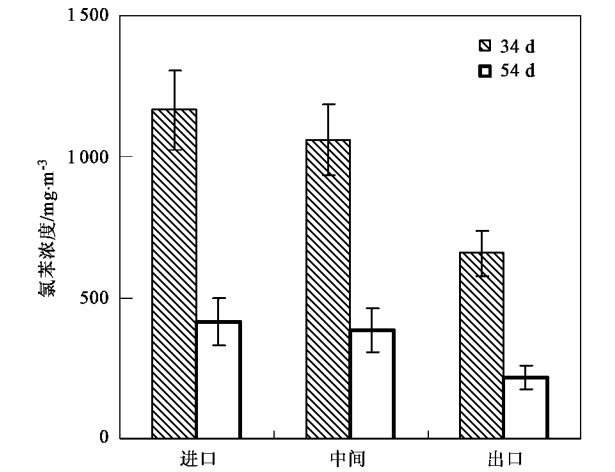


图 5 白腐真菌生物过滤塔沿程氯苯浓度分布
Fig.5 Profile of chlorobenzene concentration along the height of white rot fungal bioreactor

3 讨论

3.1 白腐真菌过滤塔的去氯苯性能评价

在前人的研究中,细菌是用来处理挥发性有机物的主要微生物.其中,不少研究者^[17,18]在生物过滤塔等形式的过滤塔中接种细菌微生物来处理氯苯.已有的研究表明,某些特定种类的细菌微生物对氯苯表现出了较强的去除性能.然而,需要指出的是,上述的大部分研究都要求过滤塔在接近中性的环境中运行.而在本研究中,白腐真菌过滤塔在渗滤液 pH 降至 3.0(本研究中 pH 变化范围 pH 3 ~ 6)的条件下仍能保持相当的去除率(约 50%),这意味着白腐真菌 *P. chrysosporium* 对低 pH 的耐受能力强,适合在低 pH 条件下处理卤代挥发性有机物.

除了细菌之外,真菌也常常被用于挥发性有机

物的处理.近年来,真菌微生物在生物过滤塔系统中的应用引起了越来越多学者的关注^[19-23].而针对白腐真菌在生物过滤塔中处理挥发性有机物的相关研究鲜见报道. Oh 等^[24]曾将白腐真菌分别接种在以玻璃珠和水疔球(hydroballs)为载体的过滤塔中处理含苯、甲苯、和二甲苯(BTX)的废气.其中,以水疔球为载体的过滤塔在流量为 0.026 L/h(空塔停留时间 32.6 h)的条件下运行 40 d,总的去除速率达到 0.9 ~ 1.2 g/(m³·h).以玻璃珠为载体的过滤塔在不同的流量和不同的进口浓度下运行,结果表明,该白腐真菌生物过滤塔最大的去除速率达到 10 g/(m³·h). BTX 总的去除率处于 40% ~ 90% 之间,该研究证明了白腐真菌过滤塔对 BTX 有较好的去除效果.在本研究当中,白腐真菌过滤塔对氯苯也表现出了较好的去除能力,拓展了白腐真菌过滤塔可处理的污染物范围.

3.2 进口负荷对白腐真菌过滤塔去除速率的影响分析

一般而言,生物过滤塔中污染物的去除速率主要取决于污染物的传质速率和生物膜中微生物的生物降解速率^[25].在某一特定的流量下,增加进气污染物浓度(浓度水平未对微生物产生明显的抑制作用),可以提高气固相边界层内部的浓度梯度,进而提高污染物的传质速率.在本研究中,增加相同幅度的进口负荷,低流量条件下所增加的浓度幅度较大,因此该条件下边界层的浓度梯度较大,污染物传质速率增加幅度相对于高浓度条件要大,所以表现出去除速率上升幅度较大.另外,在低流量条件下,较长的空塔停留时间为过滤塔内的物质传递和微生物的生物反应提供了充足的时间,使污染物得到最大程度的去除.这也是过滤塔去除速率在低流量条件下随进口负荷增加较快的原因之一.

4 结论

(1)白腐真菌 *P. chrysosporium* 过滤塔对氯苯表现出较好的去除效果,在进口浓度 200 ~ 1 500 mg/m³,空塔停留时间 122 s 时,最大去除率接近 80%,平均去除率约 50%.过滤塔的去除速率与进口负荷与氯苯去除率有关,当进口浓度 500 ~ 1 500 mg/m³,流量 0.5 m³/h 时,最大去除速率达到 94 g/(m³·h),平均去除速率约为 60 g/(m³·h).

(2)适当延长氯苯气体的空塔停留时间,可以有效地提高过滤塔的去除率.过滤塔对氯苯的去除速率对进口负荷变化的响应幅度与流量有关,去除速

率在低流量条件下随进口负荷的变化率较大.

(3)氯苯浓度沿过滤塔高度方向非线性下降,该规律与过滤塔操作方式有关.

参考文献:

- [1] Spigo G, Pagella C, Fumi M D, *et al.* VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger* [J]. Chemical Engineering Science, 2003, **58**: 739-746.
- [2] Sunday A A, Flynn W P, Matthew O I, *et al.* Aerobic degradation of di- and trichlorobenzenes by two bacteria isolated from polluted tropical soils [J]. Chemosphere, 2007, **6**(10): 1939-1946.
- [3] Kennes C, Veiga M C. Fungal biocatalysts in the biofiltration of VOC-polluted air [J]. Journal of Biotechnology, 2004, **113**: 305-319.
- [4] Bumpus J A, Tien M, Wright D, *et al.* Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus [J]. Science, 1985, **28**: 1434-1436.
- [5] David P B, Steven D A. Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28** (2): 79A-87A.
- [6] Zhang F M, Knapp J S, Tapley K N. Development of bioreactor systems for decolorization of orange II using white rot fungus [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1999, **24**(1-2): 48-53.
- [7] Pointing S B. Feasibility of bioremediation by white-rot fungi [J]. Applied Microbiol Biotechnology, 2001, **57**: 20-33.
- [8] 林刚, 文湘华, 钱易. 应用白腐真菌技术处理难降解有机物的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, **2**(4): 1-8.
- [9] Yadav J S, Reddy C A. Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, **59**(3): 756-762.
- [10] Asitya K, Thomas A G, Steven D A. Reductive dehalogenation of aliphatic halocarbons by lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**: 719-725.
- [11] Yadav J S, Bethea C, Reddy C A. Mineralization of trichloroethylene (TCE) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Bulletin Environ Contaminant Toxicology, 2000, **65**: 28-34.
- [12] Yadav J S, Lawrence D L, Nuck B A, *et al.* Biotransformation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by *Phanerochaete chrysosporium*: oxidation of alkyl side-chain [J]. Biodegradation, 2001, **12**(6): 443-453.
- [13] 王灿, 席劲瑛, 胡洪营, 等. 气液环境下白腐真菌 *Phanerochaete chrysosporium* 在载体表面的附着性能研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(1): 53-58.
- [14] 王灿, 席劲瑛, 胡洪营, 等. 培养基种类和培养条件对白腐真菌生长和产酶特性的影响[J]. 环境科学研究, 2007, **20** (2): 9-13.
- [15] Xi J Y, Hu H Y, Qian Y. Effect of operating conditions on long-term performance of a biofilter treating gaseous toluene: biomass accumulation and stable-run time estimation [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **31**: 165-172.

[16] 王宝庆, 马广大, 王莉, 等. 生物过滤塔降解 BTEX 行为的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**: 273-276.

[17] Seignez C, Atti A, Adler N, *et al.* Effect of biotrickling filter operating parameters on chlorobenzenes degradation [J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, **128**: 360-366.

[18] Delhoménie M C, Heitz M. Elimination of chlorobenzene vapors from air in a compost-based biofilter [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, **78**: 588-595.

[19] Maestre J P, Gamisans X, Gabriel D, *et al.* Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions [J]. Chemosphere, 2007, **67**(4): 684-692.

[20] Jang J H, Hirai M, Shoda M. Styrene degradation by *Pseudomonas* sp. SR-5 in biofilters with organic and inorganic packing materials [J]. Applied Microbiol Biotechnology, 2004, **65**: 349-355.

[21] Estévez E, Veiga M C, Kennes C. Biofiltration of waste gases with the fungi *Exophiala oligosperma* and *Paecilmyces variotii* [J]. Applied Microbiol Biotechnology, 2005, **67**: 562-568.

[22] Aitor A, Bertrand D, Pierre C, *et al.* Fungal biofiltration of toluene on ceramic rings [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, **131**(3): 396-402.

[23] 李琳, 刘俊新. 细菌与真菌复合作用处理臭味气体的试验研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 22-26.

[24] Oh Y S, Choi S C, Kim Y K. Degradation of gases of BTX by biofiltration *Phanerochaete chrysosporium* [J]. The Journal of Microbiology, 1998, **36**(1): 34-38.

[25] Li G W, Hu H Y, Hao J M, *et al.* Biological treatment characteristics of benzene and toluene in a biofilter packed with cylindrical activated carbon [J]. Water Science and Technology, 2002, **46**(11/12): 51-56.