

通风方式对柴油污染土壤生物通风 修复效果的影响研究

刘沙沙^{1,2,3}, 徐玉新^{1,2}, 董家华³, 陈志良³, 彭晓春³

(1. 山东农业大学, 山东 泰安 271018; 2. 山东省高校农业环境重点实验室,
山东 泰安 271018; 3. 环境保护部 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要: 生物通风法被广泛应用于不饱和土壤中挥发性有机物的去除, 具有高效、费用低等优点。以黄壤为实验土样, 柴油为污染物, 采用室内一维土柱实验模拟生物通风过程, 研究了抽提和注入两种通风方式下柴油的去除效果及规律。结果表明, 两种通风方式的去除规律大致相同, 抽提方式的去除速度要比注入快, 但最终去除率仅比注入高 2.28%; 每日通风前后及通风过程中测定的土柱总出气口中总挥发性有机化合物(TVOC)值的变化规律也基本相同, 只是通风后 TVOC 值相对较高; 在一天 8 h 的通风过程中, 每隔 1, 2, 3 h 测定的 TVOC 值波动变化的程度为 $TVOC_{1h} > TVOC_{2h} > TVOC_{3h}$; 土壤中有有效磷和速效氮的含量与柴油生物降解效率密切相关。

关键词: 生物通风; 通风方式; 柴油污染; 土柱

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2013)05-0015-04

中图分类号: X53

Influences of Ventilation Method on Bioventing Effectiveness for a Diesel-contaminated Soil

LIU Sha-sha^{1,2,3}, XU Yu-xin^{1,2}, DONG Jia-hua³, CHEN Zhi-liang³, PENG Xiao-chun³

(1. Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Agricultural Environment, Taian, Shandong 271018,

China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou, Guangdong 510655, China)

Abstract: Bioventing has been effectively used for removal of volatile organic compounds from unsaturated soil due to its high efficiency and low treatment cost. An experiment was conducted in laboratory using diesel as a model contaminant and one dimensional porous column filled with yellowish soil. The removal effect and its process using the two ventilation methods of pumping and injecting were studied. Results showed that pumping and injecting had the same removal process. The removal rate by pumping was faster than injecting, but the remediation efficiency was only 2.28% higher than injecting. The total volatile organic compounds (TVOC) of tail gas before and after ventilation also had the same changing process, but the value after ventilation was relatively higher. The TVOC was determined every 1, 2 and 3 h one day in the 8 h ventilation, and the fluctuating degree of TVOC was showed as the order of $TVOC_{1h} > TVOC_{2h} > TVOC_{3h}$. Available phosphorus and effective nitrogen were highly related to the diesel biodegradation efficiency in the soil.

Keywords: bioventing; ventilation method; diesel contamination; soil column

近年来,石油工业得到了迅速的发展,石油产品的用量日趋增加。柴油是原油经过加工处理得到的石油产品,是目前使用最多的燃料之一。柴油在其

加工、储存、运输和使用过程中所发生的泄露事故及不合理的废物处置等导致的土壤污染问题越来越严重^[1]。柴油污染物进入土壤后会破坏土壤结构;不能

收稿日期:2012-09-25

修回日期:2012-11-27

资助项目:国家高技术研究发展计划项目“挥发性有机物污染场地土壤气提修复技术与设备研发与示范”(SQ2009AA06XK1482462); 环保公益型科研专项“区域物质流分析与在循环经济发展模式中的应用研究”(201009063); 环保公益项目“农村人居环境综合整治关键技术集成与配套政策研究”(201109024)

作者简介:刘沙沙(1986—),女(汉族),山东省潍坊市人,硕士研究生,研究方向为城市污染场地修复与生态学。E-mail:lss.1986.10@163.com。

通信作者:徐玉新(1967—),男(汉族),山东省泰安市人,副教授,主要从事环境管理与评价及生态学研究。E-mail:xyx999999999@163.com。

被土壤吸附的部分渗入到地下水,影响饮用水的水质,严重危害人们的身体健康。因此,如何合理有效地处置及修复柴油污染土壤已成为亟待解决的问题。

生物通风法(bioventing, BV)是气相抽提和生物降解结合起来的强迫氧化降解土壤不饱和层中污染物的一种修复技术,通过使用一定流速的空气或氧气输送到地下环境以增加气体在土壤中的停留时间从而促进生物的好氧降解作用^[2],其修复效果受到污染物性质、土壤理化性质及通风方式等多个因素的影响^[3]。因其具有处理效率高、费用低、无二次污染等优点,在柴油污染土壤的治理中得到了广泛的应用。国外在生物通风修复柴油污染土壤方面已有实验室研究和现场应用的实例^[4-6],但由于土壤污染本身复杂的客观原因,对影响生物通风效果的因素研究不够透彻,而国内的研究较少,仅有中国地质大学研究了影响强化生物通风效果的 5 个因素(初始污染物浓度、通风方式、通风孔隙体积数、C:N:P 及土壤含水率)的主次顺序^[7-8],目前还没有深入研究通风方式

对生物通风过程及修复效果的影响,因此有必要对其做进一步的研究。本文以 0# 柴油污染的黄壤装填实验土柱,采用室内一维土柱实验模拟生物通风过程,通过测定在抽提和注入 2 种通风方式下土壤柴油浓度及总挥发性有机化合物(total volatile organic compounds, TVOC)含量的变化,探讨柴油污染物的去除效果及规律,为柴油污染土壤的修复和现场治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 土壤样品的采集 土样为 2011 年 12 月 12 日取自广州市南沙区的实地黄壤,采样深度为 0—70 cm,将石砾、树叶等杂物弃掉,一部分装入 250 ml 广口螺纹玻璃瓶中,另一部分装入袋中,将玻璃瓶中土壤带回实验室冰箱 4 ℃ 保存,袋中土壤自然风干、磨碎、过筛备用。土样自然风干后过 2 mm 筛,其基本理化性质见表 1。

表 1 实验用土的基本理化性质

土样	密度/(g·cm ⁻³)	pH 值	含水率/%	有机质/%	速效氮/(mg·kg ⁻¹)	有效磷/(mg·kg ⁻¹)
黄壤	1.2	5.6	3.4	1.0	131.7	114.5

1.1.2 实验试剂与仪器 实验用油为市售 0# 柴油;试剂为二氯甲烷(色谱纯);仪器主要包括玻璃转子流量计(LZB-3WBF),无油真空泵(AP-9925),紫外可见分光光度计(UV759),超声波清洗器(KQ3200DE),水浴恒温振荡器,手持式挥发性有机物测定仪(PGM7320)。

1.2 实验装置

实验用土柱。土柱为内壁打毛的有机玻璃柱,高 0.5 m,内径 0.08 m。在距土柱顶部及底部 0.03 m 处设辐射板,侧壁设有 6 个取样口,距离柱底分别为 0.06, 0.13, 0.20, 0.27, 0.34, 0.41 m,直径均为 0.01 m,各取样口用橡胶塞密封。靠近柱体底部的侧壁设有进气孔,与转子流量计相连;土柱顶部设中央出气孔,与真空泵相连。

实验通风系统。空气在真空抽气泵或无油真空泵动力作用下经过装有 NaOH 溶液的去油瓶和装有蒸馏水的湿度调节瓶后,由土柱底部进气孔进入,通过底部辐射板向上流注入土柱。土柱土壤中柴油的挥发组分和产生的 CO₂ 在向上气流的携带或真空压力作用下,通过顶部辐射板和集气孔进入活性炭吸附柱和 CO₂ 收集,经活性炭吸附和 CO₂ 收集瓶的气体排放到空气中^[9-10]。

1.3 实验设计

将柴油与二氯甲烷按比例混合(每 100 g+25 ml 二氯甲烷的量比)后倒入实验需要的土壤中,搅拌使其混合均匀,待二氯甲烷挥发完毕,将营养物质溶于量好的蒸馏水中,加入到油污土中,使土壤的初始含水率控制在 20% 左右,静置 2 周。在柱底辐射板上铺 2~3 层不锈钢丝网(防止筛孔被堵塞及保证均匀布气),然后分层装入风干过筛的原始土壤 0.48 kg,油污土 1.9 kg,风干过筛的原始土壤 0.24 kg,油污土填充高度为 0.32 m。

实验设计两根土柱,采用抽提和注入两种通风方式,每天白天通风 8 h,通风速率为 10 ml/min,实验在室温下进行,每日监测实验室温度和相对湿度。每日通风前后和通风过程中利用手持式 TVOC 测定仪测定土柱总出气口处挥发性气体的含量。通风过程中,每隔一定时间从各取样点取样后测定土壤残余柴油浓度,并测定不同时期土壤的有效磷和速效氮含量,分析柴油在不同通风方式下的去除规律。

1.4 样品分析与测定方法

1.4.1 土壤柴油浓度的测定 取 0.5 g 土壤样品装入 40 ml 棕色样品瓶中,用移液管加入 10 ml 二氯甲烷,拧紧盖后放入恒温水浴振荡器中振荡 2 h(25 ℃,

160 rpm),然后将样品瓶放入离心机离心 10 min (3 000 rpm),直接移取上清液或部分上清液于 10 ml 比色管中定容至刻度,以紫外分光光度计在 229 nm 波长处测定其吸光度,根据标准曲线确定土样柴油浓度(mg/kg),上清液的取出量取决于土壤柴油的浓度,应使稀释后溶液的吸光度处于标准曲线范围内。

1.4.2 土柱尾气中 TVOC 值的测定 每日通风前后及通风过程中用手持式 TVOC 仪在土柱总出气口测定 TVOC 值,检测仪读数会发生由低到高再到低的变化,记录短期内最高值作为土壤气体 TVOC 的监测值。

1.4.3 其他指标的测定 利用烘干法测定土壤含水率,以碱解扩散法测定速效氮含量,有效磷用紫外可见分光光度计(UV759)按碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法测定。

2 结果与分析

2.1 温度和湿度的变化

实验在实验室自然条件下进行,所以有必要参考当时的温度和湿度,实验期间每日监测实时的温度和相对湿度。温度随着实验的进行呈现整体上升的趋势,虽然在个别的时间内出现较低值,但总体来说温度变化不大,日平均温度变化范围为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$;相对湿度基本保持在 $80\%\sim 90\%$,这与广州正值雨季相关,在个别时间也出现了相对湿度较低的现象。这些参数的测定有助于了解并控制微生物的存活条件^[11],以保证实验的顺利进行。

2.2 土壤柴油平均浓度及去除率的变化

对初始柴油浓度相同的土柱,在相同的通风速率下(10 ml/min)比较研究了抽提与注入两种通风方式下柴油污染物的去除效果,结果见图 1。经过 3 个多月的生物通风修复,两根土柱的柴油浓度均有所下降,抽提柱浓度降低到 $1.06\times 10^4\text{ mg/kg}$,最终去除率达 69.23%;注入柱浓度降低到 $1.18\times 10^4\text{ mg/kg}$,去除率为 65.92%。抽提比注入的降解速度要快很多,但两者的最终柴油浓度仅相差 $1.20\times 10^3\text{ mg/kg}$,抽提的去除率比注入高 3.31%。两者的去除规律也大致相同,在通风的前期(抽提前 8 d 内,注入前 15 d 内)柴油浓度迅速下降,而后降低比较缓慢。这可能是因为易被生物降解的柴油组分在前期已被快速降解,而剩余的则是较难生物降解的柴油组分^[12];也可能是因为土壤中的营养物质和水分逐渐被消耗,pH 值发生改变等因素造成的。由以上分析可知,虽然在实验前期

抽提通风方式的去除效率要比注入高,但是两者的最终去除率相差不大,能达到相近的修复效果。

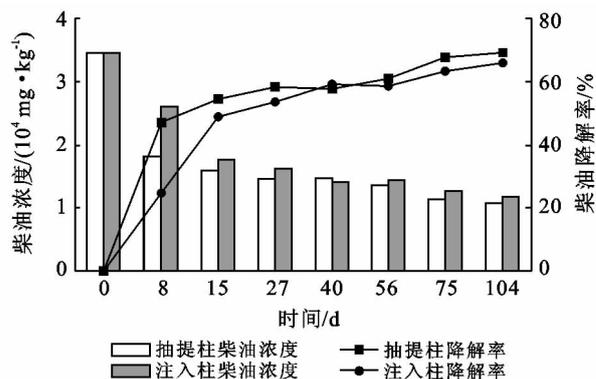


图 1 土壤柴油平均浓度及降解速率变化

2.3 土柱总出气口中 TVOC 值变化趋势分析

何炜^[13]通过研究指出,利用气相色谱监测尾气中的 TPH 值和利用 TVOC 检测仪测定的 TVOC 值之间存在显著的线性关系,因此可以用土柱尾气 TVOC 的测定值来反映尾气中 TPH 的变化,进而反映生物通风过程中通风作用去除柴油污染物的情况。

2.3.1 每日通风前后 TVOC 值变化分析 实验期间每日通风前后用手持式 TVOC 仪测定土柱总出气口中的 TVOC 值,其变化情况如图 2 所示。经过 2 个月的生物通风,通风前抽提和注入 2 种通风方式下尾气中的 TVOC 值变化趋势基本一致,呈现出浓度先升高再降低不断波动变化的规律。峰值出现的时间也基本相同,注入柱在实验的第 3,15,28,44 d 出现了 4 次较大的 TVOC 峰值,分别为 64.6,62.2,88.7,82 mg/kg;抽提柱出现的时间为实验的第 3,14,27,44 d,分别为 45.9,67.9,101.2,85.6 mg/kg。实验的 50 d 后也出现了一些峰值,但一般都在 $35\sim 60\text{ mg/kg}$,说明随着时间的推移实验逐步进入拖尾期。通风后抽提柱和注入柱的 TVOC 值变化趋势和通风前大致相同,只是通风后 TVOC 值相对较高,这与王春艳^[8]的实验结果相反,认为通风后 TVOC 值比通风前相对较低,究其原因可能与测定方法、实验条件、土壤性质等因素有关。

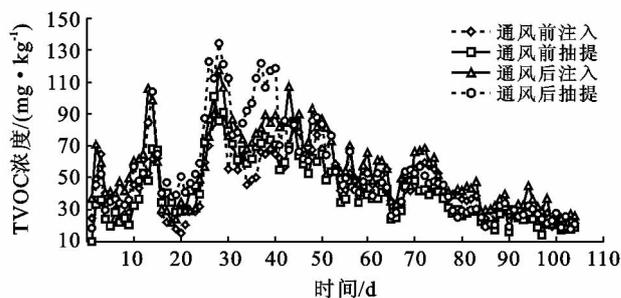


图 2 每日通风前后土柱 TVOC 值变化

2.3.2 每日通风过程中 TVOC 值变化分析 为了进一步了解每日通风过程土柱尾气中 TVOC 值随时间的变化趋势,分别在一天 8 h 的通风过程中每 1, 2, 3 h 测定其 TVOC 值,表 2 说明了其变化规律。从表 2 中可以看出,抽提柱和注入柱通风过程中 TVOC 随时间的变化趋势基本相同,而每 1 h 和每 2 h,每 3 h 测定的 TVOC 变化规律却有所差别,每 1 h 测定的 TVOC 值呈现出不断上升下降波动变化的规律,每 2 h 的波动变化次之,每 3 h 的波动变化最小,可能是由于 TVOC 检测仪内置泵的抽力对土柱内部系统的气流产生了影响,测定次数越多对内部气流的影响越大,通风过程中测定的次数 $TVOC_{1h} > TVOC_{2h} > TVOC_{3h}$,因此 TVOC 值的波动变化程度为 $TVOC_{1h} > TVOC_{2h} > TVOC_{3h}$ 。

表 2 每日通风过程中 TVOC 变化规律 mg/kg

时间/h	每 1 h 测定 TVOC 值		每 2 h 测定 TVOC 值		每 3 h 测定 TVOC 值	
	注入	抽提	注入	抽提	注入	抽提
0	84.5	101.2	45.2	59.1	48.4	61.6
1	100.0	127.6	—	—	—	—
2	87.6	112.6	77.1	97.0	—	—
3	88.8	106.9	—	—	63.6	92.7
4	88.3	106.9	83.8	108.5	—	—
5	86.6	91.8	—	—	—	—
6	93.9	105.3	75.6	109.1	75.6	98.7
7	83.7	104.3	—	—	—	—
8	90.3	112.6	78.3	112.4	71.7	97.1

2.4 土壤有效磷和速效氮的变化

氮和磷是土壤肥力的重要指标,是土壤微生物新陈代谢和繁殖所必需的营养物质,能够促进或抑制微生物的活性^[14],进而影响污染土壤中柴油的生物降解效率。微生物可直接利用的是有效磷和速效氮,其含量决定了可供给微生物生长增殖的养分水平^[15-16]。从图 3 中可以看出,随着实验的进行,抽提柱的有效磷含量是持续下降的,这说明在实验期间生物降解消耗了一定量的磷源,有效磷含量从 92.07 mg/kg 下降到 58.46 mg/kg,下降了 36.5%;注入柱的有效磷含量总体趋势是降低的,但在实验前期还略有上升的现象,可能是土壤中的其他形态的磷随着实验过程中环境条件的变化而转变成为可供微生物利用的有效磷的原因^[12]。

注入柱和抽提柱中的速效氮含量在实验的前期迅速下降,说明微生物在利用氮进行生物降解,抽提柱在实验进行 40 d 后,速效氮含量降低了 28.2%;注入柱在 27 d 后,降低了 14.3%。随后两根土柱的速效氮含量均有上升的趋势,可能是由于其他存在形态的氮随着实验过程中环境条件的改变转化为可生物

利用的速效氮的缘故。虽然 2 种通风方式下有效氮和速效磷的含量均有所下降,但是抽提通风方式的降低幅度要比注入通风方式大很多,说明抽提过程中的生物降解作用比注入过程中明显,这也是抽提的降解速度比注入通风方式快的原因之一。

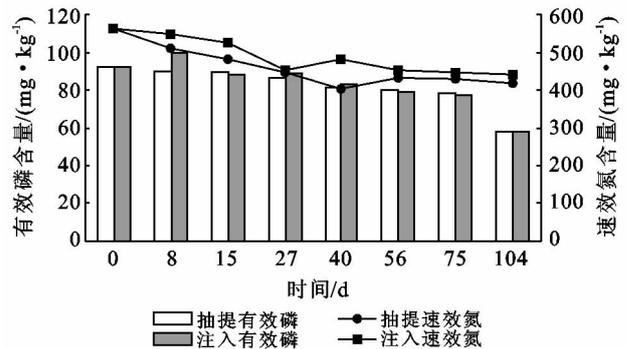


图 3 土壤中有有效磷和速效氮的变化

由图 3 可知,速效氮、有效磷含量是影响微生物活性的重要因素,如果根据实验过程中土壤中氮、磷含量的变化适当地添加外源营养物质,可能会提高柴油的降解效率,但是添加氮磷对土壤中污染物的微生物降解的影响是复杂的,需要进行更系统的研究,如确定所添加的营养盐的形式、浓度以及比例等。另外,其他一些大量元素(如铁、镁、钾、钠等)和一些微量元素对微生物的降解作用也会产生影响,但目前关于这方面的研究还很少,仍需进一步的探索。

3 结论

(1) 经过 3 个多月的生物通风修复发现,抽提和注入通风方式的去除规律大致相同,柴油浓度都是在通风的前期(抽提前 8 d 内,注入前 15 d 内)迅速下降,而后降低比较缓慢。抽提比注入的降解速度要快很多,但两者的最终去除率相差不大,抽提比注入仅高 2.28%。

(2) 实验期间每日通风前后测定土柱总出气口中的 TVOC 值,通风前后抽提和注入 2 种通风方式下尾气中的 TVOC 浓度均呈现出先升高再降低不断波动变化的规律,峰值出现的时间也基本相同。只是通风后 TVOC 的浓度值相对较高,而一天 8 h 的通风过程中每 1, 2, 3 h 测定的 TVOC 值也呈现出不断上升下降波动变化的规律,波动变化程度: $TVOC_{1h} > TVOC_{2h} > TVOC_{3h}$ 。

(3) 通过测定生物通风过程中有效磷和速效氮的变化了解不同通风方式下柴油的降解规律,虽然 2 种通风方式下有效磷和速效氮的含量均有所下降,但是抽提的降低幅度要比注入的大很多,说明抽提过程中的生物降解所起的作用要比注入过程中的大,这也是抽提的降解速度比注入通风方式快的重要原因。

(下转第 28 页)

- [4] Sojka R E, Lentz R D. Time for yet another look at soil conditioners. *Soil Science*, 1994, 158(4):233-234.
- [5] Lentz R D, Shainberg I, Sojka R E, et al. Preventing irrigation furrow erosion with small application polymers [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56(6):1926-1932.
- [6] Tang Zejun, Lei Tingwu, Yu Jian. Runoff and interrill erosion in sodic soil treated with dry PAM and phosphogypsum[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2006, 70(2): 679-690.
- [7] Shainberg I, Levy G J. Organic polymers and soil sealing in cultivated soils[J]. *Soil Sci.*, 1994, 158(2):267-273.
- [8] Sirjacobs D, Shainberg I, Rapp I, et al. Polyacrylamide, sediments, and interrupted flow effects on rill erosion and intake rate[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, 64(4): 1487-1495.
- [9] 雷廷武,唐泽军,张晴雯,等.聚丙烯酰胺增加土壤降雨入渗减少侵蚀的模拟试验研究(II):侵蚀[J].*土壤学报*, 2003, 40(3):401-406.
- [10] 陈渠昌,雷廷武,李瑞平. PAM 对坡地降雨径流入渗和水利侵蚀的影响[J].*水利学报*, 2006, 37(11): 1290-1296.
- [11] 王小彬,蔡典雄.土壤调理剂 PAM 的农用研究和应用[J].*植物营养与肥料学报*, 2000, 6(4):457-463.
- [12] Sojka R E, Entry J A. Influence of polyacrylamide application to soil on movement of microorganisms in runoff water[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(3):405-412.
- [13] Entry J A, Sojka R E, Watwood M, et al. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120(2):191-200.
- [14] Kay-Shoemaker J L, Watwood M E, Kilpatrick L, et al. Exchangeable ammonium and nitrate from different nitrogen fertilizer preparations in polyacrylamide-treated and untreated agricultural soils[J]. *Biol. Fertil. Soils*, 2000, 31(3/4):245-248.
- [15] Deng Y J, Dixon J B, White G N. Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite, and kaolinite[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2006, 70(1):297-304.
- [16] Levy G J, Miller W P. Polyacrylamide adsorption and aggregate stability [J]. *Soil and Tillage Research*, 1999, 51(1/2):121-128.

(上接第 18 页)

[参 考 文 献]

- [1] Gallego J R, Loredó J, Llamas J F, et al. Bioremediation of diesel-contaminated soils: Evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation [J]. *Biodegradation*, 2001, 12(5):325-335.
- [2] Dupont R R. Fundamentals of bioventing applied to fuel contaminated sites[J]. *Environmental Progress*, 1993, 12(1):45-53.
- [3] 吴丹. 碳氢化合物污染土壤的生物通风研究及微生物状况分析[D]. 天津:天津大学, 2007.
- [4] Lee M D, Swindoll C M. Bioventing for in situ remediation[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 1993, 38(4): 273-282.
- [5] Downey D C, Guest P R, Ratz J W. Results of a two-year in situ-bioventing demonstration[J]. *Environmental Progress*, 1995, 14(2):121.
- [6] Huesmann M H. Guidelines for land-treating petroleum hydrocarbon-contaminated soils[J]. *Journal of Soil Contamination*, 1994, 3(3):299-318.
- [7] 杨金凤,陈鸿汉,王春艳,等.强化生物通风修复过程中柴油衰减规律及其影响因素研究[J].*环境工程学报*, 2009, 3(8):1488-1492.
- [8] 王春艳. 强化生物通风修复柴油污染土壤的正交实验[D]. 北京:中国地质大学, 2009.
- [9] 杨金凤. 生物通风修复柴油污染土壤实验及柴油降解菌的降解性能研究[D]. 北京:中国地质大学, 2009.
- [10] 王春艳,陈鸿汉,杨金凤,等.强化生物通风修复柴油污染土壤影响因素的正交实验[J].*农业环境科学学报*, 2009, 28(7):1422-1426.
- [11] 王卓先. 降解石油污染的微生物分离、培养及其中试生物修复研究[D]. 天津:天津大学, 2007.
- [12] 毛丽华,刘菲,马振民,等.生物通风堆肥法修复原油污染土壤的实验研究[J].*环境科学学报*, 2009, 29(6): 1263-1272.
- [13] 何炜. 汽油和柴油污染土壤通风修复试验研究[D]. 北京:中国地质大学, 2007.
- [14] Ronald M A. Bioremediation of petroleum pollutants [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1995, 35(1/3):317-327.
- [15] 毛丽华. 石油污染土壤生物通风堆肥修复研究[D]. 北京:中国地质大学, 2006.
- [16] 曹冠楠. 油污土中降解柴油细菌的分离鉴定及降解能力的研究[D]. 北京:中国地质大学, 2010.