

·污染防治技术·

厌氧填充柱降解四氯化碳实验研究

刘敬武,单爱琴,揣小明,周海霞,韩宝平

(中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221008)

摘要:研究了不同填料的厌氧填充柱中微生物去除四氯化碳的特点、效率以及规律。厌氧填充柱完成填料挂膜后,定期测定不同高度处四氯化碳质量浓度及细菌的数量,结果表明,在 25℃条件下,不同的填充柱中,发酵性细菌在数量上均比硫酸盐还原菌占较大优势;混合厌氧菌对四氯化碳有较好的降解作用,对四氯化碳的降解率最高可以达到 99.1%;以活性炭作为填料的填充柱对四氯化碳的降解效率高于其他填料的填充柱。

关键词:填充柱;厌氧细菌;降解;四氯化碳

中图分类号:X820.6

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2008)01-0039-03

四氯化碳是土壤和地下水中常见的有机污染物^[1],具有较高的生物难降解性^[2],为可疑致癌物,可损害人的肝脏^[3-4]。我国山东小清河沿岸^[5-6]的土壤和浅层地下水已受到四氯化碳污染,北方某城市地下岩溶水源地 17.5 km²范围内的 53 口水井中,四氯化碳的最高质量浓度已达到 3 909.2 µg/L^[7-8]。

地下水中四氯化碳污染的治理技术主要有两大分支^[9],一类是非生物治理,为零价铁渗透反应格栅处理、抽出-处理、空气吹脱、电动力学修复技术等;另一类是生物修复,为生物活化和生物扩增技术。目前这些技术大多处于试验研究阶段,很少有成功运用的实例。研究表明,原位生物修复技术被认为是处理地下水特别是土壤四氯化碳等氯代烃污染最有前途的方法。现以填充柱作为实验装置,通过厌氧菌群挂膜来降解四氯化碳,对菌群的生长特点及其降解四氯化碳的规律作初步研究。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验用混合厌氧菌为实验室培养,培养基成分为:K₂HPO₄ · 3H₂O 0.4 g, CaCl₂ · 2H₂O 0.2 g, MgSO₄ · 7H₂O 1.0 g, MgCl₂ · 6H₂O 4.0 g, NH₄Cl 0.25 g, NaCl 1.0 g, KCl 0.3 g, Na₂S · 9H₂O 0.5 g, CH₃COONa 2.0 g, NaHCO₃ 2.0 g, 硫酸亚铁铵 0.0028 g, KH₂PO₄ 0.14 g, 酵母粉 1.0 g, 刃天青 0.0002 g, 半胱氨酸 0.5 g, 去离子水 1 L, pH 值 7.2~7.5。

1.2 填充柱装置

实验填充柱装置见图 1。

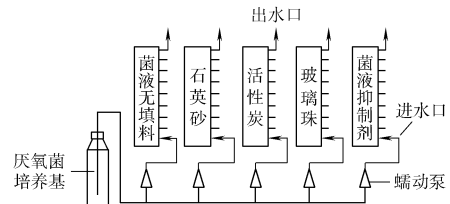


图 1 实验填充柱装置

实验装置由 5 个相同的有机玻璃柱构成,柱长 40 cm,内径 4 cm,柱面分布 9 个等间距的侧管,由下至上分别标记为 1#—9#,其中 1#侧管为进水口,9#侧管为出水口。柱子上口用橡胶塞密封保证厌氧环境。一个柱子中单独盛放菌液无填料,其他 4 个柱子中 3 个分别填充石英砂、玻璃珠和活性炭,其中石英砂和活性炭粒径为 14 目—20 目,玻璃珠粒径为 3 mm。

放置填料时,将填充柱倾斜约 30°,将填料从顶部倾倒入,填充柱竖直后,使填料自由填充,高度皆为 38 cm,最后一个柱子中盛放菌液但加入了青霉素做微生物抑制剂。

实验开始前 10 d 为培养阶段,填充柱内分别盛装含菌液的培养基,液面高度皆为 8#侧管上

收稿日期:2007-10-20;修订日期:2007-12-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40373044);江苏省高等学校研究生创新计划基金资助项目(2005-70);中国矿业大学科技基金资助项目(2006B021)

作者简介:刘敬武(1983—),男,山东莱州人,硕士研究生,研究方向为环境毒理学。

2 cm。第 11 d 开始连续进水,进水为经过灭菌的含四氯化碳的厌氧菌培养基,培养基中四氯化碳的体积分数为 0.000 5%。所有填充柱置于控温室内(25)。培养基通过蠕动泵以 5 mL/h 的流量流入填充柱。

1.3 最大或然数法 (MPN)^[10] 计算填充柱中细菌数

采用 8 倍稀释 3 管 MPN 法,分别记录填充柱中不同高度上的发酵性细菌和硫酸盐还原菌数量。

2 结果分析

2.1 填充柱中细菌生长特点

碳酸盐还原菌和发酵性细菌生长状况见表 1。

表 1 硫酸盐还原菌和发酵性细菌生长状况

样本	实验时间 t/d				
	1	2	6	10	14
硫酸盐还原菌	14	17	140	2	6
发酵性细菌	140	20	250	1 400	1 100

由表 1 可见,硫酸盐还原菌在数量上比发酵性细菌低 1~2 个数量级,在四氯化碳体积分数为 0.000 5% 的厌氧填充柱中,发酵性细菌更占优势。

2.2 不同填充柱中四氯化碳变化规律

填充柱分别用 K(无填料)、S(石英砂)、C(活

性炭)、B(玻璃珠)、Y(抑制剂)表示,所用取样口分别为各填充柱的 2#、5#和 8#侧管,自连续进水的第 2d 开始,经过 14 d 间隔取样,K 中四氯化碳样本质量浓度见表 2, Y 中四氯化碳样本质量浓度见表 3。

表 2 K 中四氯化碳样本质量浓度 mg/L

取样口	实验时间 t/d				
	1	2	6	10	14
2#	0.622	3.42	3.06	2.76	2.52
5#	0.715	3.31	2.65	2.18	1.86
8#	1.32	2.80	2.22	1.75	1.58

表 3 Y 中四氯化碳的样本浓度 mg/L

取样口	实验时间 t/d				
	1	2	6	10	14
2#	0.846	3.92	4.22	4.53	5.07
5#	1.24	4.04	4.16	4.64	4.66
8#	1.58	3.86	4.22	4.49	4.52

由表 2 和表 3 可见,和加入生物抑制剂的填充柱相比,未加抑制剂的填充柱中四氯化碳的质量浓度发生了较大的变化。在实验末期其质量浓度降到了很低水平,由于其中没有添加填料,排除了填料吸附的作用,可认为混合厌氧菌对于四氯化碳的降解具有一定的效果。不同填充柱中各取样口四氯化碳样本浓度变化情况见表 4。

表 4 不同填充柱中各取样口四氯化碳样本质量浓度变化

填充柱	取样口	实验时间 t/d									
		1	2	3	4	6	8	10	12	14	
C	2#	0.822	1.95	1.88	1.81	1.78	1.77	1.61	1.58	1.52	
	5#	0.759	1.68	1.65	1.55	1.52	1.45	1.39	1.11	1.03	
	8#	0.831	1.33	1.32	1.17	1.07	0.881	0.729	0.443	0.413	
B	2#	1.25	3.05	2.94	2.95	2.84	2.68	2.61	2.52	2.38	
	5#	1.04	2.80	2.64	2.54	2.49	2.33	2.19	1.74	1.70	
	8#	1.03	2.33	2.27	2.17	2.08	1.86	1.63	1.23	1.23	
S	2#	1.42	2.33	2.28	2.17	1.94	1.86	1.80	1.68	1.61	
	5#	1.50	2.28	2.17	1.86	1.77	1.63	1.46	1.30	1.26	
	8#	1.01	2.24	2.19	1.89	1.45	1.31	1.10	0.710	0.688	

由表 4 中 3 种填充柱的 8# 取样口的出水四氯化碳质量浓度可见,第 1 d 的四氯化碳的检出值较低,可能是由于柱中培养液的稀释作用,从第 1 d 到第 2 d,四氯化碳逐渐穿透填充柱,其质量浓度达

到最高值;第 2 d 到第 6 d,四氯化碳质量浓度降低的较为缓慢,表明生物对其降解正处于一个适应的过程;从第 6 d 开始,四氯化碳质量浓度下降变快,到 12 d 基本达到一个稳定值,可以认为生物驯化

阶段已经结束,该厌氧降解系统可以正常运行。考虑到填料本身会有一定的吸附作用,但其吸附会有一个限值,一定时间后会达到吸附与解吸平衡,故可认为附着于填料的厌氧菌对于四氯化碳的降解确实有一定效果。14 d 时,3 个取样口四氯化碳质量浓度都降到了最低值。

2.3 四氯化碳污染水进水水力停留时间的比较

在厌氧填充柱中,进水为含四氯化碳的培养基,故微生物在降解四氯化碳的过程中其营养也会得到一定的补给,对于不易生物降解的四氯化碳而言,降解系统存在一个最佳的水力停留时间。由于进水较慢,污染水穿透整个降解系统大概需要 40 h,即每两个取样口之间的时间差约 5 h。不同填料柱中四氯化碳的降解效率与水力停留时间的关系见表 5。

表 5 不同填料柱中四氯化碳的降解效率与水力停留时间的关系 %

填料柱	停留时间 <i>t</i> /h						
	5	10	15	20	25	30	35
C	45.6	71.6	85.4	94.6	95.8	96.7	99.1
B	34.2	48.5	57.2	64.1	77.1	87.2	88.7
S	43.5	58.7	64.9	80.6	89.7	91.6	93.4

由表 5 可见,开始阶段四氯化碳处理速率较高,表明厌氧菌群的生长处在较优阶段,其处理四氯化碳的能力较强,随着进水时间的增长,微生物降解四氯化碳的能力降低,四氯化碳降解效率的增幅减小,并逐渐稳定在一个相对的数值上。在填料分别为活性炭、石英砂、玻璃珠的厌氧系统中,污染水的最佳水力停留时间分别为 20 h、25 h 和 30 h。

3 结论

(1)在混合厌氧填充柱中,厌氧菌的生长都因四氯化碳的加入存在一个被抑制的过程,发酵性细菌的生长状况相对更好,在数量上比硫酸盐还原菌要多 1~2 个数量级。

(2)在各填充柱中,生物驯化结束的时间基本一致,在连续进水后的 12 d 左右,厌氧降解系统达到稳定,即可正常进行四氯化碳的生物降解。

(3)不同填充物质对四氯化碳的吸附能力不同,在不同的填充物上微生物生长的状况也有所不同,从不同填料的作用效果来看,以活性炭作为附着载体的厌氧菌降解四氯化碳的效果最好。

(4)在不同的填充柱中,四氯化碳在不同高度处的处理效率也有所不同,和水力停留时间有一定的关系。填料分别为活性炭、石英砂、玻璃珠的填充柱中,最佳的水力停留时间分别为 20 h、25 h 和 30 h。

(5)混合厌氧细菌能够降解四氯化碳,从实验过程看,在合适的生长条件下,对于低质量浓度的四氯化碳,厌氧菌在短时间内对四氯化碳可以取得较好的处理效果。

[参考文献]

- [1] 朱雪强,韩宝平,周东来. 某农药厂周围土壤四氯化碳污染特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2): 393 - 397.
- [2] 曾爱斌,汪丽娟,沈卓贤,等. 废水中四氯化碳的碱性水解脱氯研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2006, 37(4): 635 - 638.
- [3] HELLAND B R, ALVAREZ P J J, SCHNOOR J L, et al. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with iron[J]. Hazardous Materials, 1995, 4(2 - 3): 205 - 236.
- [4] MARX J. Drinking water: getting rid of the carbon tetrachloride[J]. Science, 1996, 196(4290): 632 - 636.
- [5] 田家怡. 小清河污灌水质有机化合物污染及对地下水影响的研究[J]. 山东环境, 1995, 64(1): 15 - 18.
- [6] 田家怡. 小清河沿岸地下水污染强度及发展速度预测的研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(2): 160 - 167.
- [7] 韩宝平,王小英,朱雪强,等. 某市岩溶地下水四氯化碳污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 983 - 988.
- [8] 朱雪强,韩宝平,刘喜坤. 某市 X 供水井群四氯化碳污染特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1188 - 1191.
- [9] 吴玉成. 治理地下水有机污染抽出处理技术影响因素分析[J]. 水文地质工程地质, 1998(1): 27 - 29.
- [10] 陈捷音. 水中亚硝化细菌和硝化细菌检测方法的探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 49 - 51.

本栏目责任编辑 李文峻

· 简讯 ·

《环境监测管理与技术》获编校质量奖

由江苏省新闻出版局、江苏省科技厅举办的第六届(2005年—2007年)江苏省期刊质量评估分级活动揭晓。评审委员会按照《期刊出版管理规定》和评刊工作方案的要求,通过严格的评审程序,对参评的全省 430 家期刊进行了认真评估分级,本刊被评定为江苏省一级期刊,通过专业评委的评选,获编校质量奖。

李文峻