

# 土地生物处理过程中多环芳烃 降解模型及应用\*

刘 凌 崔广柏

(河海大学水资源开发利用国家专业实验室, 南京 210098)

**摘 要** 土地生物处理能有效降解土壤中有有机污染物多环芳烃(PAHs), 构建的基于土壤屏蔽反应机理的数学模型能较好的描述该降解过程, 从而可以预测降解土壤生态系统中 PAHs 所需的时间、降解程度以及降解结束后被土壤所屏蔽的 PAHs 的量, 数学模型在美国 Alcoa 公司 LTU 基地的大型土地生物处理工程中得到了验证。利用该数学模型, 预测了 3, 4, 5 和 6- 环- PAHs 的土地生物处理过程及规律。

**关键词** 多环芳烃, 土地生物处理过程, 屏蔽, 模型

**中图分类号** X7

多环芳烃(简称 PAHs) 是一类非极性的有毒有机污染物质, 由于多种工农业生产活动的影响, 易于进入土壤水环境中, 造成严重污染。PAHs 是致癌性污染物质, 因此世界上许多国家都把它列入必须优先处理的有毒有机污染物名单之中。对于土壤水环境中的 PAHs, 目前较好的处理措施是采用土地生物处理的方法降解其浓度, 这种方法相比于其他处理措施, 如: 废物填埋、焚烧或土壤洗涤等来说, 对环境破坏性小, 所需费用低, 因而更加经济有效。

PAHs 的结构式中通常包括两个或以上的苯环, 根据其分子中所含苯环数目的不同, 可把 PAHs 分类为 2、3、4、5 或 6 环- PAHs 等。在自然界中, 通常 2- 环- PAHs 降解很快, 而高于 6 环的 PAHs 并不多见, 因此本文将研究的重点放在 3、4、5 和 6 环- PAHs 的土地生物处理过程之上。

土地生物处理能够有效地降解 PAHs 到环境可以接受的物质: 如 CO<sub>2</sub> 和水等。但是人们在长期的研究实践中发现<sup>[1]</sup>, 当处理高分子量的 PAHs 时, 在开始阶段, 降解速度较高, 随着时间的增加, 降解速度越来越慢, 最后, 降解几乎停止, 即使继续采用最佳处理条件, 继续延长处理时间, 也无法将残留在土壤中的 PAHs(5% ~ 40%) 彻底降解掉。为说明残余有机污染物在土壤中的滞留现象, 近年来, 提出一种新的理论—土壤颗粒内部屏蔽理论: Luthy<sup>[2]</sup> 在大量实验研究的基础上指出, 土壤颗粒内部固体物质(如有机质) 与有机污染物之间存在着非可逆的结合(或吸附) 现象; Ballag<sup>[3]</sup> 认为, 许多工业和农业化学污染物

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59909003), 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(批准号: 97029401) 和教育部优秀青年教师基金项目。

收稿日期: 1999- 12- 15; 收到修改稿日期: 2000- 04- 20

质,如氯苯酚、苯和苯胺等,能与土壤有机质之间通过氧化—还原作用力结合,其方式类似于自然的腐殖化;氧化—还原作用的结果是将有机污染物屏蔽,即产生一种高分子量的聚合物,该聚合物(通常称为被屏蔽的有机物)有相当高的稳定性,它固定于土壤的固定相而很难再重返流动相中,失去原有的化学和生物特性,毒性、活动性和渗透性大为降低,这种过程就称为土壤颗粒内部的屏蔽过程。此屏蔽过程通常是不可逆的。因此,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有机污染物(即残余有机污染物)时,土地生物处理工作就可以结束,这就是土地生物处理的终点。

有机污染物的土地生物处理工程,急需量化模型去指出土地生物处理的终点,可是目前常用的数学模型<sup>[4]</sup>多是经验模型,对土地生物处理的各分过程了解不够,更没有考虑到残余有机污染物的土壤屏蔽反应过程,因而无法真正掌握有机污染物土地生物处理过程的规律。

本文的研究,将在综合考虑土壤颗粒内部可逆的吸附/解吸过程、扩散过程、不可逆的土壤屏蔽反应过程,以及土壤颗粒外部生物降解过程的基础上,建立综合数学模型,以定量描述有机污染物在土壤生态系统中生物降解的规律;并将数学模型应用于有机污染物 PAHs,结合理论分析,研究其土地生物降解的过程与规律,为科学指导土地生物处理工程提供决策依据。

## 1 数学模型

对于土壤生态系统中的有机污染物,其可能存在的状态有三种:(1) 吸附于土壤颗粒内部的固定相(以  $TS$  表示其总浓度);(2) 存在于土壤颗粒内部水相(以  $CP$  表示其平均浓度);(3) 存在于土壤颗粒外部水相(以  $C$  表示其平均浓度)。对于吸附于土壤颗粒内部固定相的有机污染物( $TS$ ),又可以分为两部分:一部分是被土壤有机质不可逆屏蔽的有

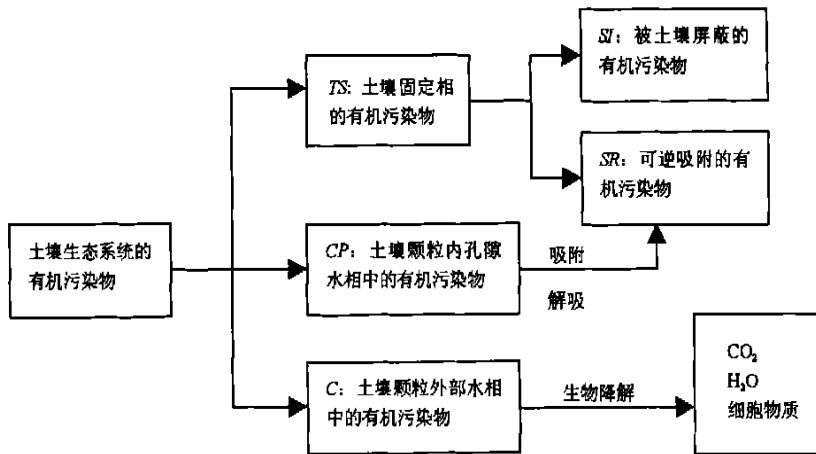


图 1 有机污染物在土壤水环境中生物降解过程模型示意图

Fig. 1 Schematic map of biodegradation of organic pollutants in a soil-water system

机污染物(以  $S_I$  表示其平均浓度);另一部分是可逆吸附于土壤固定相的有机污染物(以  $S_R$  表示其平均浓度);其中,可逆吸附的有机污染物( $S_R$ ),可以通过解吸过程重返土壤颗粒内部水相,再通过扩散进入外部水环境,并在外部水环境中被微生物降解到最终产物  $CO_2$  和水,降解过程伴随着新的细胞物质的增长;不可逆屏蔽的有机污染物( $S_I$ ),成为土壤中的残余有机污染物。有机污染物在土壤水环境中生物降解过程数学模型结构如图 1 所示。

有机污染物在土壤生态系统中降解过程的物料平衡方程及初始边界条件如表 1 所示,数学模型的特点说明:(a)在物料平衡方程(1)中,应用了极坐标球体扩散模型。(b)可

表 1 土壤生态系统生物降解数学模型

Table 1 Mathematical model of biodegradation of organic pollutants in soil-water-microbes system

土壤颗粒内部物料平衡方程:	$(1-\theta)\rho\frac{\partial S_R}{\partial t} + (1-\theta)\rho\frac{\partial S_I}{\partial t} + \theta\frac{\partial C_P}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\theta D_P r^2\frac{\partial C_P}{\partial r}\right)$	(1)
可逆吸附动力学方程:	$S_R = K_d C_P$	(2)
土壤屏蔽动力学方程:	$\frac{\partial S_I}{\partial t} = K_f S_R = K K_d C_P$	(3)
边界条件:		
(a) 在土壤颗粒中心	$\left.\frac{\partial C_P}{\partial r}\right _{r=0} = 0$	(4)
(b) 在土壤颗粒表面与外面水环境接触面上	$\varepsilon\frac{dC}{dt} = -\varepsilon\frac{KC}{K_S + C} - (1-\varepsilon)\rho A_S\left(\theta D_P\frac{\partial C_P}{\partial r}\right)\Bigg _{r=a}$	(5)
初始条件:	$C_P _{t=0} = C _{t=0} = C_0, 0 \leq r \leq a$	(6)
	$S_R _{t=0} = K_d^* C_0 = S_0, 0 \leq r \leq a$	(7)
模型参数的定义:		
<p><math>C_P(r, t)</math> = 有机污染物在土壤颗粒内孔隙水相中的浓度(<math>M L^{-3}</math>); <math>S_R(r, t)</math> = 有机污染物可逆吸附于土壤颗粒内部固定相的浓度(<math>M M^{-1}</math>); <math>S_I(r, t)</math> = 有机污染物屏蔽于土壤颗粒内部固定相的浓度(<math>M/M</math>); <math>\rho</math> = 土壤介质的密度(<math>M L^{-3}</math>); <math>\theta</math> = 土壤颗粒内部的孔隙率(-); <math>D_P</math> = 有机污染物在土壤颗粒内部孔隙水相中的扩散系数(<math>L^2 T^{-1}</math>); <math>K_d</math> = 有机污染物的吸附分配系数(<math>L^3 M^{-1}</math>); <math>K_f</math> = 土壤屏蔽反应速度常数(<math>T^{-1}</math>); <math>C(t)</math> = 土壤颗粒外部水相中有机污染物浓度(<math>M L^{-3}</math>); <math>\varepsilon</math> = 土壤介质的外孔隙率(指土壤颗粒外部)(-); <math>K_S</math> = 生物降解半速常数(<math>M L^{-3}</math>); <math>K</math> = 特殊生物降解速度常数(<math>M L^{-3} T^{-1}</math>); <math>\rho</math> = 包括土壤颗粒内部孔隙在内的密度(<math>M L^{-3}</math>); <math>A_S</math> = 土壤介质的表面积(<math>L^2 M^{-1}</math>); <math>a</math> = 土壤颗粒半径(<math>L</math>); <math>r</math> = 距离土壤颗粒中心的极距(<math>L</math>); <math>t</math> = 时间(<math>T</math>)。</p>		

1) 括号内为量纲形式

逆的吸附、解吸过程使用线性吸附等温式。(c)从定量的角度描述土壤颗粒内部不可逆的屏蔽过程,提出屏蔽过程的机理如下:土壤颗粒内孔隙水相的有机污染物首先吸附于土壤固定相表面的一个点位上,然后再与土壤有机质进行不可逆的氧化-还原反应,反应的结果是有机污染物被屏蔽,反应过程可用假一级反应动力学方程来描述,反应的速度与有

机污染物在土壤固相中的可逆吸附的浓度  $SR$  成正比。(d) 边界条件 1 来自于球形颗粒的对称性, 有机污染物浓度相对于球心对称。(e) 边界条件 2 是有机污染物在外部水环境中的物料平衡方程。在外部水环境中, 有机污染物浓度随时间的变化速率取决于两种过程的净结果: 一是有机污染物从土壤颗粒内部扩散到外部水环境中; 二是有机污染物在外部水环境中被微生物降解, 此降解过程以 *Monod* 动力学方程来描述。(f) 初始条件表示: 在处理开始之前, 整个土壤生态系统处于平衡状态, 这与土地生物处理基地的实际情况类似。(g) 数学模型采用有限差分数值解法求解。

## 2 实验基地概述

美国铝制品公司(简称 Alcoa) 是美国最大的生产铝化学药品的公司, 由于长年工业生产的影响, 在它的工业废物堆放场地的土壤中富含有机污染物 PAHs, 为满足美国环境保护署(EPA) 的有关规定, Alcoa 公司采用土地生物处理的方法来处理土壤中的 PAHs, LTU(Land Treatment Unit) 实验基地的生物处理工作于 1995 年开始, 分为活性期和惰性期两阶段, 活性期持续约 10 周时间, 在活性期中, 为土壤中有有机污染物 PAHs 的生物降解提供最佳降解条件如下: (1) 每天翻土以保证土壤中含有足够的氧气; (2) 维持土壤含水量为 20% ~ 35%; (3) 维持土壤 pH 值在 6.5 ~ 7.5 之间; (4) 维持土壤温度在 15℃ ~ 20℃ 之间; (5) 维持土壤足够的养分<sup>[5]</sup>, 其中 N 含量为  $\text{NH}_4^+$  10 ~ 25  $\text{mg kg}^{-1}$ (干土), P 含量为  $\text{PO}_4^{3-}$  5 ~ 10  $\text{mg kg}^{-1}$ (干土); 对于土壤中铵态氮的补充, 采用市售硫酸铵化肥, 对于土壤中 P 含量的补充, 采用市售磷酸盐化肥。10 周的活性期结束后, 立即开始惰性期的自然生物降解处理, 在惰性期内, 不提供进一步的土壤混合(翻土)、土壤含水量控制、营养元素控制和温度控制等措施, 但提供工程上的保护措施, 以保证含有 PAHs 的土壤不被人畜接触。活性期和惰性期的生物降解处理过程及取样时间见表 2 所示。

表 2 LTU (Land Treatment Unit) 实验基地生物处理过程及取样时间

Table 2 Bioremediation and timing of samples in LTU sites		
处理阶段	采样日期	处理时间(天)
Treatment periods	Sampling date	Treatment time
活性期	1995 年 8 月 24 日	0
	1995 年 9 月 26 日	33
	1995 年 11 月 3 日	71
惰性期	1995 年 11 月 29 日	98
	1996 年 10 月 29 日	335

## 3 模型参数的估值

数学模型中输入的参数如表 3 所示。各参数数值的选择取决于土壤及有机污染物 PAHs 的物理、化学和生物学性质, 其估值方法如下:

(1) 有机物在土壤颗粒内部孔隙水相中的扩散系数  $D_p$

根据定义:

$$D_p = K_r \frac{D_w}{\alpha} \quad (8)$$

公式(8)中,  $K_r$  是位阻力因子,  $\alpha$  是弯曲度因子,  $D_w (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$  是有机物分子在水溶液

中的扩散系数,  $D_w$  计算公式<sup>[6]</sup>如下:

$$D_w = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{U^{1.14} \times V^{0.589}} \quad (9)$$

公式中,  $U$  是给定温度下溶液的粘滞度 ( $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $V$  是有机物的摩尔体积 ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )。

对于 PAHs 来说, 由于其吸附性强, 所以在颗粒内部的阻滞系数 ( $R$ ) 很高, 高的阻滞系数 ( $R$ ) 造成了 PAHs 在土壤颗粒内孔隙水相中的表观扩散系数  $D_a (= D_p/R)$  很小, 这是限制  $D_a$  的主要因素, 因此相比于 PAHs 在土壤颗粒内孔隙水相中很慢的扩散来说,  $D_p$  与  $D_w$  之间的差异已变的很不重要, 可以忽略不计。本文的模型计算中, 认为  $D_p$  等于  $D_w$ 。

#### (2) 有机物的土壤-水吸附分配系数 $K_d$

$K_d$  与土壤介质、溶液介质及溶质(有机物)的性质有关, 可表示如下:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (10)$$

上式中,  $f_{oc}$  为土壤介质中有机碳的重量百分比(%),  $K_{oc}$  为标准有机碳的分配系数 ( $\text{L kg}^{-1}$ ), 它是溶质(即有机物)性质的函数, 不同的溶质具有不同的  $K_{oc}$ , 近年来, 人们发现  $K_{oc}$  与有机污染物的辛醇/水分配系数  $K_{ow}$  直接相关, 它们之间的关系可以用经验公式表示如下:

$$\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21, \quad [7]$$

$$\log K_{oc} = 0.96 \log K_{ow} - 0.53, \quad [8]$$

考虑到以上两个经验公式的建立, 基本覆盖了有机污染物 PAHs 的辛醇/水分配系数  $K_{ow}$  的数值范围, 因此本文中  $K_{oc}$  的计算采用以上结果的综合平均值。

土壤介质的有机碳重量百分比  $f_{oc}$  取 LTU 基地土壤的代表值 0.03%。

#### (3) 内孔隙率 $\theta$ 、外孔隙率 $\varepsilon$ 、土壤介质的密度 $\rho$ 以及土壤颗粒半径 $a$

模型中所用的内孔隙率  $\theta$ 、外孔隙率  $\varepsilon$  及土壤介质的密度  $\rho$  均采用土地生物处理基地的实测平均值。

土壤颗粒半径  $a$  取为 0.01cm, 因为据实测资料显示, 土地生物处理基地大多数土壤颗粒半径均不超过 0.01cm, 据对模型参数灵敏度的分析结果显示: 当土壤颗粒半径小于 0.01cm 时, 其半径大小的不同对有机污染物总的生物降解速率影响很小。因此, 本文的计算中, 土壤颗粒半径取 0.01cm, 作为代表数值。

#### (4) Monod 方程中有机污染物生物降解半速常数 $K_S$ 和特殊生物降解速度常数 $K$

有机污染物 PAHs 在水溶液中进行生物降解的半速常数  $K_S$  及特殊生物降解速度常数  $K$  通过室内模拟实验的方法测定。所测出的 3, 4, 5 和 6- 环- PAHs 的  $K_S$  和  $K$  的平均值如表 3 所示。

(5) 土壤屏蔽反应速度常数  $K_I$  由本文首次提出, 被土壤屏蔽的有机污染物的量主要与该有机污染物的吸附分配系数  $K_d$  密切相关。因为土壤屏蔽反应的结果只有通过长期的土地生物处理过程才能观测到(通常 5~10 年以上), 所以  $K_I$  的数值只有通过长期实验资料进行估算。根据 Alcoa 公司在基地于 1986 年开始至今的另一组实验资料结果进行估算<sup>[9]</sup>, 得出 PAHs 的土壤屏蔽反应速度常数  $K_I$  在  $5 \sim 9 \times 10^{-6} \text{h}^{-1}$  范围之间, 如表 3 所示。

表 3 PAHs 生物处理过程的数学模型输入参数

Table 3 Model parameters for PAHs on remediation sites

参数 Parameter	多环芳烃(PAHs)			
	3-环-PAHs	4-环-PAHs	5-环-PAHs	6-环-PAHs
$\theta(-)$	0.1	0.1	0.1	0.1
$\varepsilon(-)$	0.35	0.35	0.35	0.35
$\rho(\text{kg L}^{-1})$	2.5	2.5	2.5	2.5
$a(\text{cm})$	0.01	0.01	0.01	0.01
$K_s(\text{mg L}^{-1})$	0.94	$1.3 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-5}$
$K(\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1})$ (活性期)	0.48	0.93	0.031	0.023
$K(\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1})$ (惰性期)	0.023	0.016	0.014	0.0028
$K_d(\text{h}^{-1})$	$5.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$7.0 \times 10^{-6}$	$9.0 \times 10^{-6}$
$K_d(\text{L kg}^{-1})$	42.8	$7.12 \times 10^2$	$5.12 \times 10^3$	$5.83 \times 10^4$
$D_p(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$7.19 \times 10^{-6}$	$5.97 \times 10^{-6}$	$5.23 \times 10^{-6}$	$4.99 \times 10^{-6}$

## 4 数学模型的验证

数学模型应用于 PAHs 在 LTU 基地的生物处理过程, 模型拟合结果与实验数据的比较如图 2 所示, 在图中,  $S_0$  表示土壤颗粒固定相上有机污染物的初始浓度,  $TS/S_0$  表

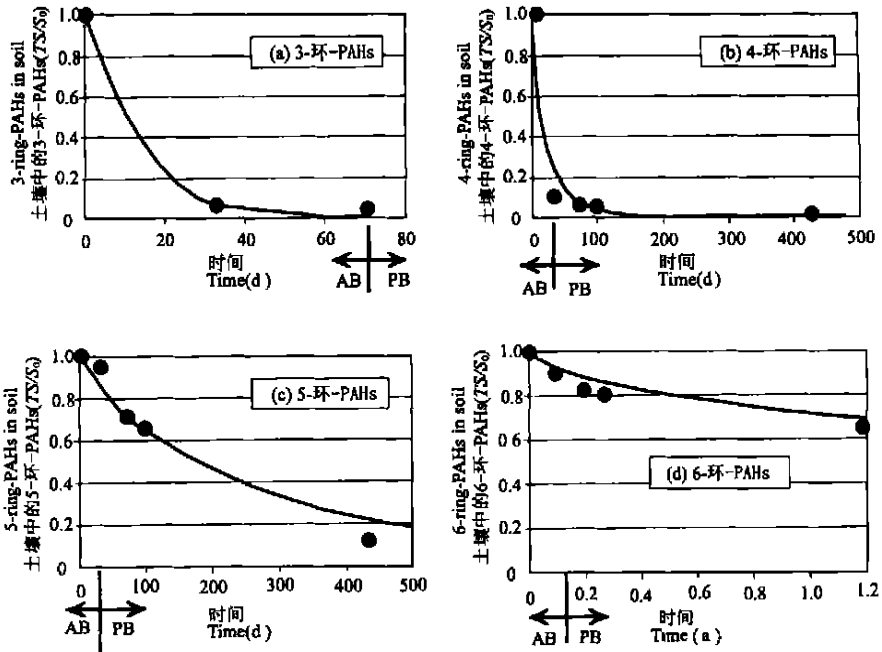


图 2 PAHs 土地生物降解实测过程与数学模型比较(AB 表示活性期, PB 表示惰性期)

Fig. 2 Comparison of experimental data with model response of PAHs degradation in soil

(AB and PB stand for active and passive biodegradation periods respectively)

示土壤颗粒固定相上有机污染物的总浓度分数, 实线表示数学模型计算结果, “ $\circ$ ”表示在 LTU 基地的实测结果<sup>[5]</sup>。由图可见, 3-环-PAHs、4-环-PAHs、5-环-PAHs 和 6-环-PAHs 在 LTU 基地的模型拟合结果和实验结果基本一致, 两者之间的误差仅在 10% 以

内,分析图中误差的来源,主要有两方面:(1) 取样误差:野外实验时,在采取土壤样品进行分析的过程中,存在着取样误差;(2) 分析误差:PAHs 是大分子化合物,溶解性很低,检测较困难,因此在进行气相色谱分析时,存在着分析误差。因此,模型计算结果与实测数据之间的误差完全在允许范围内,符合实验的要求。这表明,所使用的土壤生态系统中有机污染物生物降解过程综合数学模型是正确可靠的,可以定量预测目前正在 LTU 基地进行的有机污染物 PAHs 的生物处理工作。

## 5 PAHs 处理过程的预测

利用本文提出的数学模型,可以定量预测 LTU 基地正在进行的土地生物处理过程的终点及规律性,这样既可以避免因无限制地长时间处理而造成财力上的浪费,又可以保证不再对环境产生污染。

3、4、5 和 6- 环- PAHs 在 LTU 基地的生物处理过程预测结果如图 3、图 4、图 5 和图 6 所示。图 3 是土壤中 PAHs 相对浓度流程曲线,其中  $SR/S_0$  表示土壤颗粒中可逆吸附部分的 PAHs 的平均浓度分数, $SI/S_0$  表示土壤颗粒中不可逆屏蔽部分的 PAHs 的平均浓度分数, $TS/S_0$  是土壤颗粒中总的 PAHs 的相对浓度。

由图 3a 可见,在活性期内,土壤中所含的 3- 环- PAHs 全部降解完毕,这主要是因为,3- 环- PAHs 的吸附分配系数  $K_d$  较小,使得它解吸速度较快,土壤屏蔽反应量也极少,几乎等于零( $SI/S_0 \approx 0$ ),所以土壤颗粒内部的 3- 环- PAHs 能够迅速扩散到外部水相中,从而被外部水相中的微生物降解,反映在图 3 中可以看出,两条曲线( $TS/S_0 \sim$  时间,  $SR/S_0 \sim$  时间)几乎重合。同理可以推测,对于 2- 环- PAHs,由于它的  $K_d$  值比 3- 环- PAHs 更小,所以它的降解速度更快。因此,在 71 天的活性处理期中,低分子量的 PAHs 污染物(即 2- 环- PAHs 和 3- 环- PAHs)全部被降解。

由图 3b 可以看出,对于 4- 环- PAHs,经过 71 天的活性期处理后,约 93% 被降解,剩下的部分经过 250 天的惰性期处理后,也全部降解完毕。由于 4- 环- PAHs 的吸附分配系数  $K_d$  相对来说也不大,因此它所需的处理时间也不长,在此期间内,只有极少量(约 0.3%)的 4- 环- PAHs 被土壤屏蔽,两条曲线( $TS/S_0 \sim$  时间,  $SR/S_0 \sim$  时间)也几乎重合。

在图 3c 中,由于 5- 环- PAHs 的吸附分配系数  $K_d$  相对较大,因此只有 31% 在活性期降解。在惰性期内,受生物降解环境条件的限制,其降解速度大为减慢,需经过 4 年时间,其可逆吸附部分( $SR/S_0$ )才能全部降解完毕,留下 4% 的 5- 环- PAHs 被土壤屏蔽,成为残余有机污染物。

由图 3d 可见,6- 环- PAHs 的两条曲线( $TS/S_0 \sim$  时间,  $SR/S_0 \sim$  时间)存在着较大的差异,这是因为 6- 环- PAHs 的吸附性很强,不易从土壤颗粒内部扩散出来,所以在活性期中,只有 14% 被降解;在随后的惰性期处理中,其可逆吸附部分( $SR/S_0$ )需经 18 年才能全部降解完毕;28% 的 6- 环- PAHs 将被土壤屏蔽,成为残余有机污染物。这一预测结果,也正好说明了前人的实验观测现象<sup>[10]</sup>,即:高分子量的 PAHs 在经过 10 年~ 20 年时间的处理后,仍然在土壤中残留 20%~ 40% 的组分。

土壤颗粒外部水相(即渗透液)中 PAHs 相对浓度流程曲线如图 4 所示,图中,  $C_0$  为渗

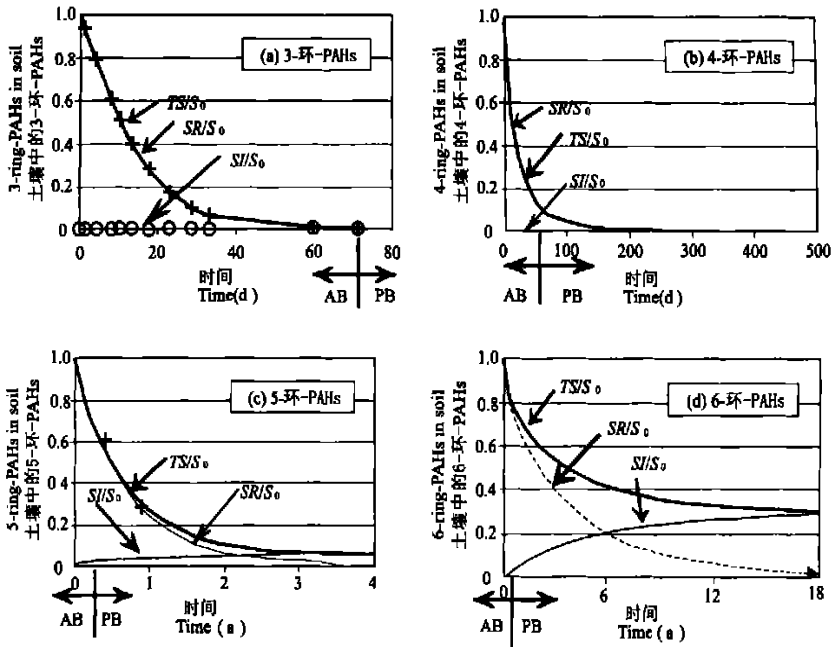


图 3 土壤中 PAHs 平均浓度分数降解过程曲线(AB 表示活性期, PB 表示惰性期)

Fig. 3 Degradation of PAHs in average concentration fraction in soil  
(AB and PB stand for active and passive biodegradation periods respectively)

透液中 PAHs 的原始浓度,  $C$  为  $t$  时刻渗透液中 PAHs 的浓度,  $C/C_0$  为  $t$  时刻渗透液中 PAHs 的相对浓度。由图 4a 可见, 对于 3- 环- PAHs, 其快速的解吸而导致快速的扩散和降解, 整个降解过程在活性期内全部完成。由图 4b、4c 和 4d 可以看出, 对 4、5 和 6- 环- PAHs 来说, 在活性期内, 它们在渗透液中浓度随时间增加而下降, 但在活性期结束、惰性期开始时, 渗透液中 PAHs 的浓度呈现一个微小的上升趋势, 出现一个峰值, 然后再随着时间的增加而下降。之所以出现上升趋势, 是因为渗透液中 PAHs 在活性期和惰性期降解速度不同的缘故。在活性期结束, 惰性期开始时, PAHs 在渗透液中生物降解速度下降, 而 PAHs 从孔隙水相扩散出来的速度, 受活性期较快扩散趋势的影响, 并没有立即下降, 这使得 PAHs 在渗透液中的降解速度小于扩散速度, 所以浓度开始逐渐上升, 出现一个峰值; 随后, 由于土壤颗粒内外部 PAHs 浓度梯度逐渐减小, 使得 PAHs 的扩散速度也逐渐减少, 外部水相中的 PAHs 的扩散速度逐渐小于降解速度, 使得其浓度又随着时间的增加逐渐下降。

图 4 还比较了 PAHs 在土壤颗粒内外部相对浓度流程曲线的差异, 图中,  $SR/S_0$  为  $t$  时刻土壤颗粒内部固定相上可逆吸附的 PAHs 的平均浓度分数, 它等于土壤颗粒内孔隙水相中 PAHs 的平均浓度分数, 所以  $SR/S_0$  与外部水相的相对浓度  $C/C_0$  之间的差异正是土壤颗粒内外水相中 PAHs 的浓度梯度, 它决定了土壤颗粒内外水相中 PAHs 的扩散方向以及扩散速度。由图 4a 可见, 两条曲线非常接近, 差异很小, 这说明, 3- 环- PAHs 是一个典型的快速吸附/解吸的例子, 解吸、扩散的阻力小, 几乎可以忽略不计, 3- 环-



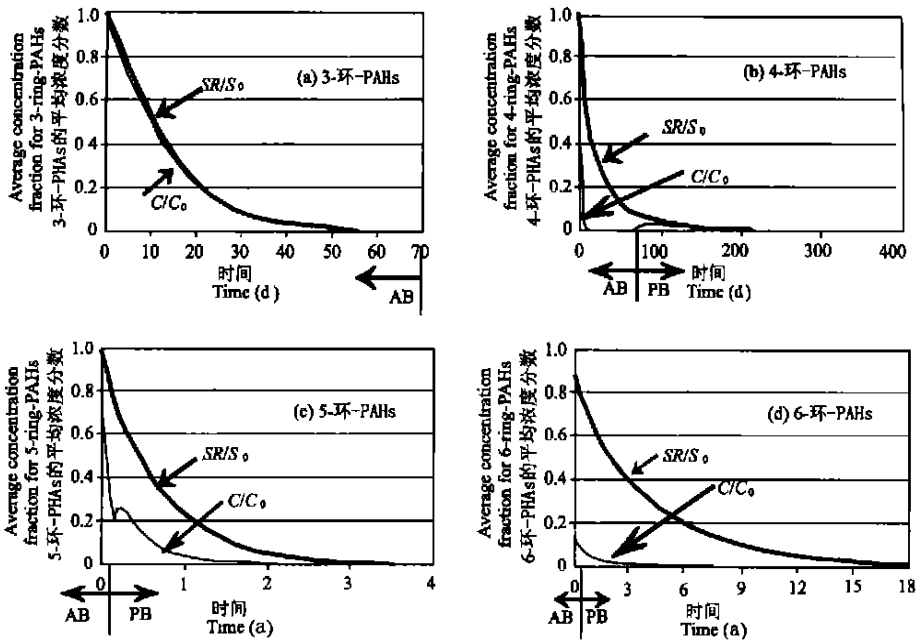


图 4 PAHs 在土壤颗粒内外部平均浓度分数降解过程曲线的比较

Fig. 4 Comparison between PAHs degradation curves inside and outside soil particle

PAHs 在系统中总的降解速度主要受 3- 环- PAHs 在外部水相中被微生物降解的速度所控制, 土壤颗粒内部水相中 3- 环- PAHs 的平均浓度  $CP$  近似等于外部水溶液的浓度  $C$ ,  $SR = K_d \times CP \cong K_d \times C$ , 这相当于系统中可逆吸附的 3- 环- PAHs 与外部水溶液中的浓度近似达到平衡。这种近似的平衡情况, 仅仅适用于 3- 环- PAHs 和 2- 环- PAHs 的系统。

图 4b、4c、4d 代表的是 4、5 和 6- 环- PAHs 的情况, 从这些图中, 可以发现两条曲线之间皆存在着很大的差异, 这说明, 对于 4、5 和 6- 环- PAHs 来说, 有机污染物在外部水相中生物降解的速度远比其解吸、扩散的速度快, 外部水相中的微生物基本处于等候状态, 只要有有机污染物扩散进入外部水相, 就能立即被微生物降解。因此, 4、5 和 6- 环- PAHs 是典型的慢速吸附/解吸的例子, 系统中 PAHs 总的降解的速度主要受 PAHs 解吸速度所控制, 很显然, 土壤颗粒内部可逆吸附的 PAHs 的平均浓度  $SR$  不可能与外部水相中的浓度  $C$  达到平衡。

6- 环- PAHs 由于其吸附分配系数  $K_d$  最大, 因而是所研究的 PAHs 中最难降解的一类有机物。图 5 则是利用数学模型预测 6- 环- PAHs 在不同生物处理条件下降解的情况, 所采用的生物处理条件分为四种: (a) 全部是惰性期; (b) 两个月的活性期, 随后为惰性期; (c) 一年的活性期, 随后为惰性期; (d) 全部是活性期。图 5 表示的是土壤颗粒固定相中总的 PAHs 平均浓度分数  $TS/S_0$  随时间变化的过程曲线在四种不同处理条件下的差异。从图中可见, 这四条曲线之间并无明显的差异, 此结论也从图 6 中得到证实, 图 6 表示在两种极端的生物处理条件下,  $TS/S_0$  随时间变化的情况, “ $C = 0$ ” 代表的是最快的外部水相中的生物降解条件, “全部是惰性期” 代表的是最慢的外部水相中的生物降解条件,

由图 6 可以看出, 这两条曲线之间也只存在着微小的差异。由此可以说明, 对于 6- 环- PAHs 在土壤生态系统中的生物降解来说, 增加 6- 环- PAHs 在外部水相中的生物降解速度对于提高系统中总的 6- 环- PAHs 的降解速度作用不大, 6- 环- PAHs 在系统中总的降解速度只受其解吸速度所控制, LTU 基地所采用的“两个月活性期, 随后为惰性期”的生物处理条件基本合理, 既可以有效地降解土壤中的 PAHs, 又不致于花费太多的经费。

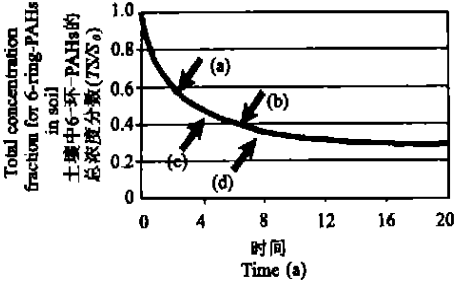


图 5 土壤中 6- 环- PAHs 的降解过程曲线

Fig. 5 6- ring- PAHs degradation curves in soil

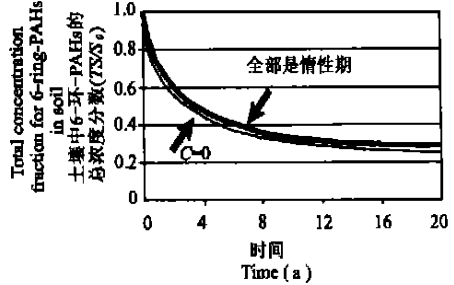


图 6 两种极端情况下土壤中 6- 环- PAHs 的降解过程曲线

Fig. 6 6- ring- PAHs degradation curves in soil in two extreme cases

## 6 结 论

土地生物处理是降解土壤中有机污染物多环芳烃(PAHs)的有效方法, 利用本文建立的数学模型可以预测土地生物处理过程中多环芳烃的降解规律, 数学模型通过美国 Alcoa 公司正在 LTU 基地进行的大型土地生物处理工程得到了验证。利用数学模型并结合理论分析, 预测了多环芳烃在土壤生态系统中生物降解的过程、程度与达到处理终点所需的时间等规律, 这可为有机污染物多环芳烃的土地生物处理工程提供指导。

致 谢 本文的部分工作在美国 Lehigh 大学完成, 感谢 Lehigh 大学环境工程系 Weixian Zhang 教授和 Gerry Lemmon 教授的指导。

## 参 考 文 献

1. Wang X, Yu X, Bartha R. Effect of bioremediation on polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 1 086~ 1 089
2. Luthy R G, Aiken G R, Buseau M L. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 3 341~ 3 347
3. Bollag J M, Loll, M J. Incorporation of xenobiotics into soil humus. Experientia, 1983, 39: 1 221~ 1 231
4. Scow K M, Simkins S, Alexander M. Kinetics of mineralization of organic compounds at low concentrations in soil. Appl. Environ. Microbiol, 1986, 51: 1 028~ 1 035
5. U. S. Environmental Protection Agency. Methods for chemical analysis of water and wastes. U. S. EPA, Environmental monitoring and support laboratory, U. S. EPA Rep. EPA-600/4 79-020. U. S. Gov. Print. Office, Washington, DC. 1983
6. Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for non-electrolytes in dilute aqueous solutions. AIChE J., 1974,

20: 611~ 615

7. Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 1979, 13: 241~ 248
8. Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partitioning equilibrium of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17: 227~ 231
9. Smith J R, Richard M T, Peter V S. Definition of biodegradation endpoints for PAH contaminated soils using a risk-based approach. Presented at the Ninth Annual Conference on Contaminated Soils, University of Massachusetts at Amherst, 1994, October. 18~ 20
10. Heitkamp M A, Cemiglia C E. Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by a mycobacterium in microcosms containing sediment and water from a pristine ecosystem. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55(8): 1968~ 1973

## BIODEGRADATION OF PAHs IN SOIL-WATER-MICROBES SYSTEM

Liu Ling Cui Guang-bai

(*Water Resources Development and Utilization Laboratory, Hohai University, Nanjing 210098*)

### Summary

Biodegradation is an effective way to degrade organic chemicals in a soil-water-microbes system. In order to account for the recalcitrance of residual chemicals in soil, a new theory—organic chemical sequestration inside soil particles has been applied in this paper. A mathematical model, which is developed based on this theory, can predict the time and extent of PAHs biodegradation. The model simulation results match successfully with the field data of a bioremediation process in LTU site on Alcoa's Massena, New York. By using mathematical model, 3, 4, 5 and 6 ring-PAHs biodegradation processes and regularities in remediation sites have been predicted in this paper.

**Key words** PAHs, Biodegradation in soil-water-microbes system, Sequestration, Model