

农药污染土壤的生物修复技术介绍

宁春燕, 赵建夫

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092; E-mail: cherry_n@sohu.com)

摘要: 介绍了农药污染土壤的几种常用的生物修复技术, 如反应器处理、堆肥、土地耕作等, 并列出了各类技术的典型工艺及其运行的效果。

关键词: 土壤; 农药污染; 生物修复

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2001)06 - 0469 - 02

Bioremediation of Pesticide - contaminated Soil

NING Chun-yan, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji Uni, Shanghai 200092 China)

Abstract: Pesticide contamination of soil become a serious problem of the world, many countries have developed all kinds of remediation technologies. Several common bioremediation technologies of pesticide - contaminated soil are introduced, such as bioreactor, land farming, composting etc. Typical process and its effectiveness of every technology are also presented.

Keywords: soil; pesticide - contaminated; bioremediation

大多数农药在自然环境中降解速度缓慢, 会在土壤中沉积, 造成土壤物理结构和生态结构的破坏, 而且可能通过食物链富集, 威胁高营养级生物的生存和人类的健康。近年来的研究表明^[1], 很多种农药, 如有机氯、有机磷等具有很强的毒性, 分别对高等动物的神经系统、大脑、心脏、脂肪组织造成损伤, 有的农药有诱变性, 有的甚至是三致物。因此, 世界各国纷纷投入大量人力物力研究开发修复农药污染土壤的技术。

目前, 农药污染土壤的修复方法很多, 如低温热解吸、焚烧、溶剂洗脱等。生物修复是其中成本最低、对土壤原有结构破坏最小的一种。

1 农药污染土壤的生物修复技术

生物修复技术^[2], 是利用微生物及其它生物, 将土壤、地下水或海洋中的危险性污染物降解为 CO₂ 和水或转化成无害物质的一种工程技术。自然环境中也在进行着天然的微生物降解污染物的过程, 而生物修复则通过提供氧气、添加营养元素、接种有针对性的高效微生物等途径强化了这一过程。生物修复工程中大部分 (80% 左右) 是利用土著微生物降解污染物, 只有少数接种外来微生物到污染土壤中。

生物修复技术的研究开始于 20 世纪 80 年代中期, 到 20 世纪 90 年代已有了成功应用的实例。生物修复技术分为两大类^[3]: 异地 (ex - situ) 修复和原位 (in - situ) 修复。异地修复技术有生物修复反应器 (bioreactor)、生物修复滤塔 (biofilters)、土地

耕作 (land farming) 及一些堆肥技术 (composting); 原位修复包括生物通风 (bioventing)、生物喷淋 (biostimulation)、生物喷淋 (biostimulation)、液体输送 (liquid delivery) 及某些堆肥技术。应用在农药污染土壤的生物修复技术主要有: 生物修复反应器、堆肥、土地耕作及多种技术的复合应用等。

1.1 生物修复反应器处理

反应器处理是将被污染的土壤挖出置于反应器中, 加入水, 接种微生物进行处理, 土壤和水在反应器中呈高浓度的固体泥浆状, 其工艺和污水生物处理类似。处理后的土壤与水分离后再填回原地。反应器中多控制为厌氧条件, 有时也可用好氧降解。该方法反应速度快, 反应条件易于控制, 是一项比较成熟的处理技术。SABRE 工艺是一种典型的生物修复反应器处理工艺。

SABRE (Simplot Anaerobic Biological Remediation) 工艺^[4]是由美国爱达荷大学和 J. R. Simplot 公司联合开发的。该工艺用于生物降解有硝基的芳香族化合物, 如地乐酚 (硝基丁酚) 和 TNT 等。其工艺过程为: 挖掘出的污染土壤先经过振动筛, 将直径较大的岩石和碎片从土壤中分离出来, 用水洗涤出污染物后回填, 洗涤液进反应器处理; 筛分过的土壤经均匀化处理后也置于反应器中处理。反应器中投加磷酸盐作为缓冲溶液, 使泥浆 pH 始终保持中性。由于硝基酚类物质好氧分解的产物仍然有毒, 反应必须保持在绝对厌氧的条件下进行。Simplot 公司用淀粉作为培养基消耗光反应器中的氧气, 来创造绝对厌氧环境 (氧化还原电位为 -200 mV)。培养基中还添加氮素、一定数量的异养菌和分解淀粉的菌类。水、土壤和培养基混合后的体积占反应器容积的 75%, 反应器末端有搅拌器, 使混合的高浓度泥浆一直处于搅动状态。其工艺过程如图 1 所示。

收稿日期: 2001 - 06 - 13; 修订日期: 2001 - 07 - 23

作者简介: 宁春燕 (1977—), 女, 同济大学环境科学与工程学院硕士研究生。

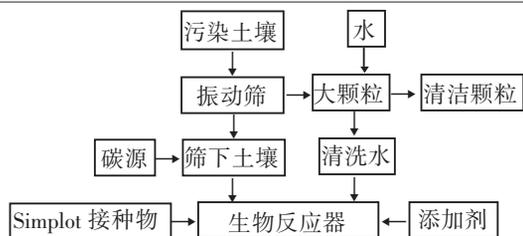


图1 SABRE的工艺流程

Figure 1 Technical processes of Simplot Anaerobic Biological Remediation (SABRE)

该工艺成功应用于^[1]美国Elensburg市一家国有机场Bowers field和格兰维市郊一块废弃农用场地的地乐酚污染土壤的修复。Bowers field小试结果表明:23 d后,地乐酚的浓度低于监测限($0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),去除率大于99.88%;硝基苯胺的浓度也低于监测限($0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),去除率大于88.6%。

1.2 堆肥处理

堆肥是农药污染土壤的一种常用的生物修复方法。和城市垃圾的堆肥过程相似,土壤堆肥也是利用腐熟的培养料中的微生物降解污染物。堆肥处理可以是原位修复,也可以是异地修复,以异地修复居多。

Daramend工艺^[6]是W. R. Grace公司开发的一种原位、异地均可的堆肥技术。它将堆料循环地进行好氧和厌氧堆肥过程。厌氧条件下,微生物进行还原脱氯反应,使污染物分子上的氯被氢代替。但是厌氧反应速度太慢,好氧条件下反应速度要快得多。然而好氧反应的不足之处在于无法催化系列反应的第一步——还原脱氯,所以有必要循环进行厌氧和好氧处理。添加Daramend调理剂、水和多种金属元素,利用土著的好氧和兼性微生物消耗氧气,可创造强还原性环境。土壤中水分蒸发以后,土壤饱和度下降,其中疏松的孔隙中有空气进入,又能恢复好氧环境。厌氧和好氧循环的周期可长可短,视污染物去除效果而定。Daramend工艺已被成功应用于加拿大安大略省一处有机氯农药污染土壤的修复,结果表明,该工艺对DDT、DDD、DDE、2,4-D、2,4,5-T的去除率均大于99.5%。Daramend工艺还成功地原位修复了美国南卡罗莱纳州港市查尔斯顿市一处被毒杀酚和DDT污染的土地。

Stauffer管理公司开发的^[1]Xenorem工艺是一种异地堆肥处理方法,已申请专利。该工艺将土壤挖出、过筛后,与各类调理剂混合制成长条形料堆。调理剂的主要成分是农业废物、城市垃圾或活性污泥,还有干草、锯末或泥煤等物质,通常还要加一些表面活性剂使微生物与污染物能充分接触。先用油布将料堆覆盖造成厌氧环境,氧化还原电位控制在 -200 mV 以下,待污染物去除率达到20%—50%后移去油布,向料堆中注入压缩空气变成好氧条件,电位控制为 100 mV 以上;该过程反复进行多次,每次均要投加不同体积和成分的调理剂。Xenorem工艺对DDT、DDD、毒杀酚、DDE、氯丹、狄氏剂等均有很高的去除率。

1.3 土地耕作

土地耕作,又叫土地散布(land spreading)、土地施用(land

application)、土地处理(land treatment)等,以异地处理为主。通常的做法是将受污染的土壤以一定比例散布在清洁土壤里,充分混合,然后在其中种植农作物。污染土壤的比例不宜过高,以混合后土壤、地下水和农作物中污染物浓度不超过该污染物的临界浓度为准。耕作场所和尺寸与污染物种类、混合比例有关。一般耕作场地为矩形或梯形,周边留有20—30 m宽空地不混合污染土壤,防止暴雨冲刷污染周围的土壤。在一侧预留地作仓储之用,预留地的一角设渗滤液收集池。对于易挥发的物质,要加盖收集挥发的有害气体。土壤中通常也要添加营养物质,为微生物提供碳源和电子供体、受体。所耕作的植物必须对该农药有足够的耐受性,否则植物不能正常生长。许多人做过这方面的试验,发现某些植物的根系对微生物的生长繁殖有积极的影响,可促进污染物的降解。

一般土地耕作的处理速度很慢,但是它的优点也是显而易见的,那就是费用极低:通常处理1 t污染土壤不超过30美元,是最低廉的处理方法。该方法正被用于修复一块被莠去津和氟乐灵(两种除草剂)污染的土地。污染土壤中莠去津的浓度是 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以玉米作为修复植物;氟乐灵的浓度是 $3.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,耕作的农作物是大豆。整个工程将在两年内完成,估计总耗资76 000美元,平均每吨22美元。

1.4 生物通风

用于农药污染土壤修复的生物通风技术不同于一般意义上的生物通风^[7]。它是利用以甲烷为碳源的细菌分解甲烷时的共代谢作用。首先,检测污染土壤中是否存在甲烷分解菌,若不存在,则在土壤中接种该菌类;然后,向污染土壤中通入含甲烷1%—8%(最佳比例是2%—5%)的空气。甲烷分解菌在有甲烷存在的条件下,会产生一种甲烷单加氧酶,能有效地对难降解有机氯化物进行脱氯作用。该反应在好氧环境下进行,以分子氧作为电子受体。研究证明,该工艺对毒杀酚、艾氏剂、林丹、氯丹、DDT、DDE、DDD、七氯等多种农药有很好的修复效果。

1.5 复合技术

复合技术是将两种或两种以上的修复技术组合起来,充分发挥各个修复技术的优势,以达到更好的处理效果和更高的处理效率。组合的方式有多种,如反应器处理+土地耕作,土地耕作+生物激励技术等。

N/A工艺就是一种复合修复技术。它可以是反应器修复复合土地耕作技术,也可以是堆肥处理复合土地耕作技术。典型的做法是将污染物挖掘出来放到有防漏衬底的矿坑中,混合以牛粪、农用石灰、淀粉和磷酸盐缓冲液,PVC盖顶,同时矿坑设有通风口释放发酵产生的气体。发酵一段时间后,待污染物浓度基本降到安全水平,在衬底上开孔并除去盖顶,将土壤晾干。然后在土壤上面覆上植被,植物具有吸收、蒸发作用,而且植物与微生物相互作用能使植物根系土壤中微生物的数量和种类都增加,彻底修复污染土壤。N/A工艺已经成功修复了多处农药污染的土壤,是一种很有前景的修复技术。

1.6 其它修复技术

(下转第474页)