

生物滴滤塔处理甲醛和三苯混合气体的实验研究

吕 阳, 刘 京, 吕炳南, 姜安玺
(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 对生物滴滤塔处理甲醛和三苯混合气体的影响因素及性能进行了研究. 在室温、pH 值为 6~7 的条件下, 当进气流量为 600 L/h, 表面液体速度为 3.14~3.93 m/h 时, 生物滴滤塔对低浓度甲醛、苯、甲苯和二甲苯的混合气体有很好的去除效果, 其相应的去除率分别在 99%、73%、91%、88% 以上. 生物滴滤塔中的微生物对去除甲醛起到了重要作用. 通过富集实验, 经单菌对比验证, 有 4 株菌降解效果显著. 经 16SrDNA 测序和生理生化鉴定, 可基本确定菌株 J1 和 B4 为 *Pseudomonas sp.*, 菌株 JB2 为 *Bacillus sp.*, 菌株 E5 为 *Arthrobacter sp.*

关键词: 生物滴滤塔; 甲醛; 三苯; 细菌鉴定

中图分类号: X701 文献标志码: A 文章编号: 0493-2137 (2007) 10-1215-06

Experiment of Removing Formaldehyde, Benzene, Toluene and Xylene Mixed Gas by Biotrickling Filter

LÜ Yang, LIU Jing, LÜ Bing-nan, JIANG An-xi
(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The factors influencing the performance of biotrickling filter were studied in removing formaldehyde, benzene, toluene and xylene mixed gas. At room temperature and in the pH range from 6 to 7, when the inlet gas flow was 600 L/h and the apparent liquid velocity was 3.14—3.93 m/h, the biotrickling filter had a good removal effect on formaldehyde, benzene, toluene and xylene mixed gas with the low concentration. The removal rates were over 99%, 73%, 91% and 88%, respectively. The microorganism in the biotrickling filter played an important role in removing formaldehyde. Enrichment tests and the single bacterium contrast show that four of strains have a notable degradation effect. By 16SrDNA sequencing, and physiological and biochemical characteristic identification, it can be confirmed that strain J1 and B4 are *Pseudomonas sp.*, strain JB2 is *Bacillus sp.*, strain E5 is *Arthrobacter sp.*

Keywords: biotrickling filter; formaldehyde; benzene, toluene and xylene; identification of bacteria

近年来, 装饰装修所造成的室内空气污染愈发严重, 特别是新装修的住宅和人群密度高、空气流通性差的公共场所更为明显. 研究表明, 68% 的人体疾病与室内空气污染有关^[1], 其中多数是由甲醛和三苯(苯、甲苯、二甲苯)气体所引起的^[2-3].

生物法处理挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的报告最早出现在美国^[4], 20 世纪 80 年代后期, 德国应用这一技术处理 VOCs 取得

了成功, 随后该工艺在荷兰、日本、瑞士、澳大利亚等国都得到广泛的应用^[5]. 20 多年来, 国内外学者在生物法处理挥发性有机废气方面进行了许多有意义的探索和研究^[6-8], 但仍有两大问题尚未得到很好的解决, 一是高浓度大气量的有机废气处理效果不理想, 二是石化和污水处理厂等露天场所有害气体的收集问题. 室内装修所形成的挥发性有机气体浓度相对较低, 且可利用空调系统对其进行集中收集, 故本

收稿日期: 2006-11-30; 修回日期: 2007-09-03.

基金项目: 国家十一五项目(2006BAJ27B03); 北京市重点实验室开放研究资助项目(KF200505).

作者简介: 吕 阳(1980—), 男, 博士研究生, lvyang20022002@yahoo.com.cn.

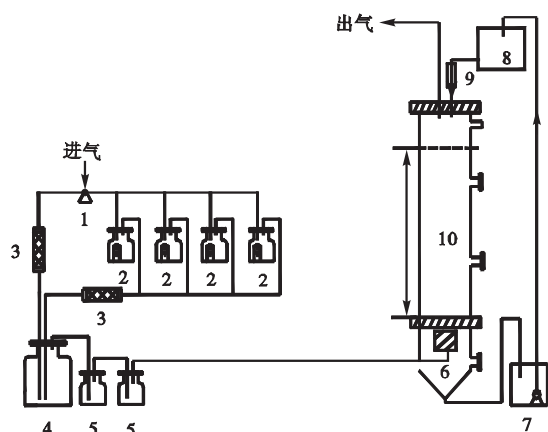
通讯作者: 刘 京, liujinghito@163.com.

文应用生物滴滤塔对室内装修形成的主要污染物甲醛和三苯气体进行处理,旨在为解决日益严重的室内空气污染问题,特别是为幼儿园、学校、电影院、地下商场等大空间的环境质量保障技术提供支持。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示.生物滴滤塔由内径 90 mm、高 1 000 mm 的有机玻璃构成,其中填料层高 800 mm.实验采用逆流操作.循环液的营养物质 $m(C):m(N):m(P)=100:10:1$,填料由陶粒组成.含有甲醛和三苯的气体采用动态配气法配制,从气泵出来的气流分成 2 股,辅气流经甲醛和三苯液体储瓶,将液体污染物鼓泡挥发,含有污染物质气体的辅气流进入气体混合瓶与主气流充分混合,形成废气.废气的浓度通过改变辅气流的流量来控制,实际浓度通过检测来确定,废气的流量通过气体流量计来控制.



1—空气泵；2—动态配气瓶；3—气体流量计；4—混合气瓶；5—缓冲瓶；6—扩散器；7—潜水泵；8—高位水箱；9—液体流量计；10—反应器

图 1 实验装置示意

Fig.1 Sketch of experimental device

1.2 实验对象及条件

实验处理的对象为甲醛、苯、甲苯和二甲苯混合废气.反应器在室温下运行, pH 值为 6~7.填料的湿度始终保持在 40%~60% 范围内,入口气体流量为 200~800 L/h,表面液体速度为 1.57~4.72 m/h,气体在反应器中的停留时间为 22.9~91.6 s.

1.3 培养基的配制

1) 斜面保藏培养基的配制 (1 000 mL)

KH_2PO_4 1.0 g, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.34 g, 蛋白胨 1 g,

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g, 葡萄糖 6.0 g, 琼脂 12.0 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0 g, 调节 pH 值至 7.0.

2) 普通培养基的配制 (1000 mL)

牛肉膏 5.0 g, 蛋白胨 10.0 g, NaCl 5.0 g, 琼脂 18.0 g, 调节 pH 值至 7.0.

3) 选择性无机盐培养基的配制 (1 000 mL)

NaCl 1.0 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.7 g, KCl 0.7 g, NH_4Cl 1.0 g, KH_2PO_4 2.0 g, Na_2HPO_4 3.0 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.012 g, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.003 g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.003 g, CaCl_2 0.001 g, 调节 pH 值至 7.0, 高压灭菌后补加污染物质 (甲醛或三苯), 以其作为唯一碳源, 终浓度为 0.1% (体积分数). 甲醛或三苯加入前经 0.22 μm 孔径的滤膜过滤除菌.

1.4 菌种的富集和分离纯化

菌株的富集在含有 50 mL 选择性无机盐培养基的 250 mL 三角瓶中进行, 甲醛或三苯的含量为 0.1% (体积分数). 用硅胶塞外加 3 层塑料薄膜密封瓶口, 以防甲醛或三苯大量挥发. 培养条件为 28 $^{\circ}\text{C}$, 200 r/min. 在培养过程中每 4~5 d 从培养液中取出 0.5 mL 转入 50 mL 新鲜的同种培养基中. 富集实验共转移了 6 次. 将最终的富集物梯度稀释、涂平板, 28 $^{\circ}\text{C}$ 温箱培养 48 h 后, 分离含有不同污染物的选择性无机盐培养基中的单菌.

1.5 菌株对甲醛及三苯降解率的测定

采用好氧振荡试管培养法 (试管口径要小, 以减少甲醛及三苯的挥发), 定时采样测定甲醛及三苯的浓度, 得到降解率为

$$\text{降解率} = \frac{(\text{污染物减少量} - \text{污染物挥发量})}{(\text{污染物总量} - \text{污染物挥发量})} \times 100\%$$

在 18 cm×180 cm 的试管中, 10 mL 选择性无机盐培养基经高压灭菌后, 加入 10 μL 过滤除菌的甲醛或三苯, 平行做 2 组. 同时将降解菌株的活化菌种用无菌选择性无机盐培养基洗涤 2 次, 按 1% (体积分数) 接种量分别接入选择性无机盐培养基中, 以不接种的试管作为自然挥发的对照, 用硅胶塞并覆以塑料薄膜封口, 在 200 r/min, 28 $^{\circ}\text{C}$ 条件下培养. 在 0 h 和 72 h 分别测定甲醛或三苯的浓度. 取样时, 每支试管分别取 2 mL 液体于离心管中, 13 400 r/min 离心 2 min, 上清液进行定量测定污染物浓度.

1.6 鉴定和检测方法

生理生化鉴定^[9]包括氧化酶实验、接触酶实验、葡萄糖氧化发酵实验、淀粉水解实验、甲基红实验 (M.R 实验)、乙酰甲基醇实验 (V.P 实验) 和硝酸盐还原实验.

采用 16SrDNA 基因的通用引物 BSF8/20 和 BSR1451/20^[10] 扩增菌株基因组 DNA, 取 3 μL 产物以 1% 琼脂糖凝胶电泳检测. 产物回收后, 克隆进 T-载体 (大连宝生物公司提供), 采用 M13 正反向通用引物进行测序. 将测序结果用 Blast 软件与 GenBank 中已登录的 16SrDNA 序列进行同源性比较.

甲醛采用乙酰丙酮分光光度法分析 (752 型紫外分光光度计, $\lambda=413\text{ nm}$), 三苯采用气相色谱法分析.

2 结果和讨论

2.1 容积负荷对反应器生化去除量的影响

采取恒定进气流量, 考虑烘烤法形成的“富集”污染物浓度, 通过逐渐加大进气浓度提高容积负荷来考察其对生化去除量的影响. 实验中 4 种污染物质的容积负荷与反应器生化去除量的关系如图 2 所示.

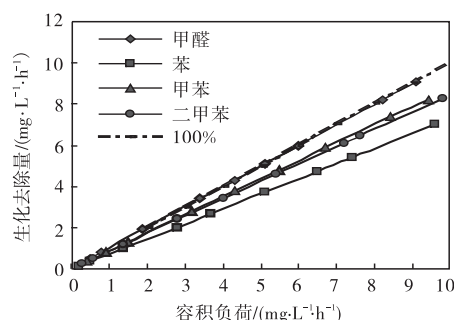


图 2 容积负荷对生化去除量的影响
Fig.2 Effect of cubage load on the removal ability

从图 2 可以看出, 随着甲醛容积负荷的增加, 反应器的生化去除量也相应线性增加, 在实验负荷范围内, 甲醛的生化去除量几乎达到 100%. 对于三苯污染物, 其去除能力也表现出随容积负荷的增加而线性上升, 但生化去除量与 100% 偏离渐远. 同时, 也可以看出, 虽然各污染物的去除量都在线性增加, 但在混合气中, 甲醛的去除效果比三苯类有机物去除效果好. 分析原因主要有: ①甲醛的溶解度很高, 水溶液浓度最高可达 55%^[11]; ②甲醛生化降解性比三苯好, 在好氧条件下, 甲醛经过氧化作用生成甲酸, 并完全氧化生成 CO_2 和 H_2O , 而芳香族化合物通常需要断链开环, 生成中间产物后, 进入三羧酸循环.

2.2 进气流量和表面液体速度对反应器处理效果的影响

入口气体流量为 200~800 L/h 时, 进气流量对反应器处理效果的影响如图 3 所示.

由图 3 可见, 当进气流量由 200 L/h 增大到 600 L/h 时, 反应器的处理效果达到最佳, 这是因为气体

流量增加, 塔内的气体流速相应增大, 有利于气体从气相进入液相的传质过程. 当气体流量继续增大到 800 L/h 后, 生物滴滤塔的去除率有所下降. 分析原因主要是: ①气体流量的增加使挥发性有机气体在塔内的停留时间减少, 不能满足生物膜中微生物菌种对废气中污染物质的捕捉、吸附和生化降解的时间要求; ②随着气体流量的增加, 气相主体对生物膜的切线冲刷力也相应增加, 部分已被生物膜吸附但结合力并不很牢的有机物重新从生物膜上脱附, 进入气相主体; ③在进气浓度不变、进气流量增大的条件下, 单位体积的生物膜填料所承受的污染物负荷量随之增大.

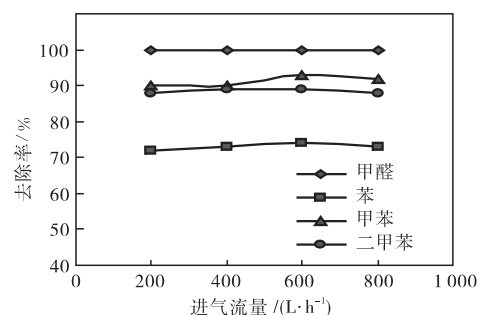


图 3 进气流量对去除率的影响
Fig.3 Effect of inlet gas flow on removal rate

在实际应用中, 气体流量是相对的, 随着反应器大小、长度等因素的不同, 最佳进气流量也不相同. 而气体停留时间却较为固定, 它能更好地表现出反应器的容积负荷、微生物的耐受性. 笔者考察了气体停留时间对苯去除率的影响, 结果如图 4 所示.

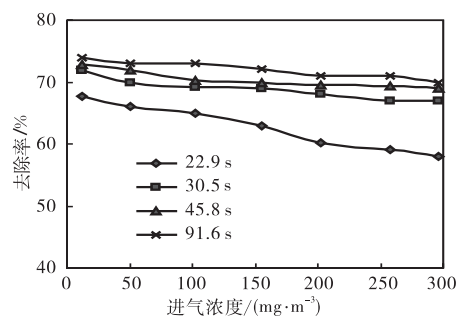


图 4 停留时间对苯去除率的影响
Fig.4 Effect of retention time on removal rate of benzene

由图 4 可见, 停留时间对去除率影响很大. 停留时间大于 30.5 s 时, 反应器对苯的去除率差别不是很大, 并且随着苯浓度的增加去除率仍能保持恒定. 但当停留时间缩短为 22.9 s 时, 随着苯进气浓度的增加, 去除率明显下降, 严重影响了反应器的去除能力. 另一方面, 如果停留时间过长, 进气量将变小, 进

气总量也相应减少, 这样则不经济; 并且随着入口进气量的减少, 会造成进入反应器中的氧气量减少, 而挥发性有机化合物的生化降解需要大量的氧气, 进气量过小会造成反应器中部位缺氧甚至厌氧, 不利于生物膜上微生物的生长. 故选择停留时间为 30.5 s (即进气流量为 600 L/h).

在进气流量 600 L/h 的条件下, 考察了表面液体速度对反应器去除率的影响, 如图 5 所示. 在实验范围内, 当表面液体速度低于 3.14 m/h 时, 去除率较低. 这主要是因为表面液体速度过小, 填料上的水分蒸发过快使得填料干燥, 微生物生长的液体环境受到破坏, 细胞与环境渗透压差急剧增加, 细胞失水死亡, 从而影响净化效果. 当表面液体速度增大后, 填料表面生物膜的水力冲刷增强, 生物膜更新加快, 使老生物膜及时被新生物膜所取代, 同时还充分地提供了微生物生长和代谢所必需的氮和磷, 故净化效果不断提高. 但当表面液体速度大于 3.93 m/h 时, 由于填料的持水量增多, 使填料的配气不均匀, 从而导致降解效果下降. 因此实验表面液体速度在 3.14~3.93 m/h 比较适宜.

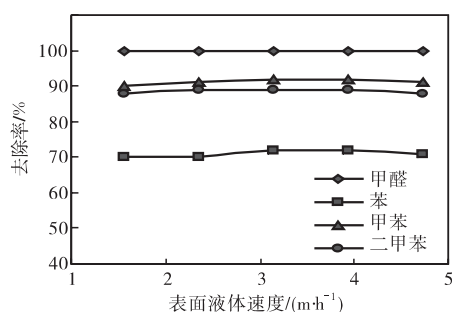


图 5 表面液体速度对去除率的影响

Fig.5 Effect of the apparent liquid velocity on removal rate

2.3 进气浓度对反应器去除率的影响

当进气流量为 600 L/h, 表面液体速度在 3.14~3.93 m/h 时, 进气浓度对生物滴滤塔去除效率的影响见图 6.

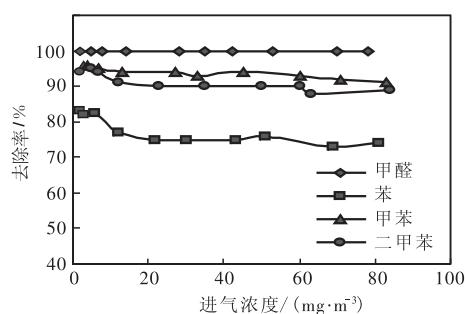


图 6 进气浓度对去除率的影响

Fig.6 Effect of inlet gas concentration on removal rate

由图 6 可见, 反应器对甲醛的去除效果很好, 在 99% 以上. 对于三苯气体, 随着进气浓度的增加, 去除率有所下降, 但在实验浓度范围内, 变化不大. 反应器对苯、甲苯和二甲苯的去除率分别在 73%、91% 和 88% 以上. 相对甲醛来说, 由于芳香族化合物结构复杂, 使三苯的降解机理变得较为复杂.

2.4 微生物相对甲醛的作用分析

甲醛极易溶于水, 水溶液浓度最高可达 55%. 笔者对实验所用生物滴滤塔中微生物对甲醛的作用效果进行了初步探讨. 在空白反应器中放入没有挂膜的填料, 其他条件与生物滴滤塔相同, 向 2 个反应器中通入同样浓度的甲醛气体, 每隔一段时间测定不同反应器循环液中甲醛的浓度, 通过对比考察微生物相的作用效果. 对比实验结果如图 7 所示.

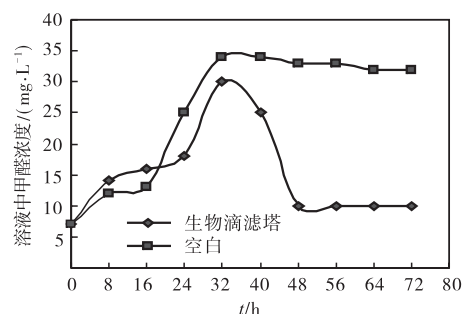


图 7 不同反应器中甲醛降解对比实验

Fig.7 Contrast of formaldehyde degradation experiments in different reactors

在实验开始阶段, 生物滴滤塔同空白反应器一样, 循环液中甲醛浓度都随时间变化而增加, 32 h 后, 2 个反应器中的甲醛浓度均达到最大值. 随后, 生物滴滤塔中循环液甲醛浓度开始快速降低, 其降低速率比空白反应器快很多, 48 h 后生物滴滤塔中循环液的甲醛浓度基本达到稳定, 而空白反应器中循环液甲醛浓度基本没有变化. 由此可知, 生物滴滤塔对甲醛的净化效果主要是填料表面微生物的作用结果, 下述高效甲醛降解菌的获得也证明了这一结论.

2.5 高效降解菌的分离鉴定

将富集实验的最终富集物梯度稀释、涂平板, 经 28 °C 温箱培养 48 h 后分离单菌. 从甲醛富集物中获得了 2 株菌, 从苯富集物中获得了 6 株菌, 从甲苯富集物中获得了 5 株菌, 从二甲苯富集物中获得了 7 株菌. 经过单菌验证, 显示有 4 株菌降解效果显著, 其中 J1 菌降解甲醛, B4 菌降解苯, JB2 菌降解甲苯, E5 菌降解二甲苯.

2.5.1 菌株对污染物降解率的测定

分别在含甲醛、苯、甲苯和二甲苯 0.1% (体积分

数)的培养液中于 0 h 和 72 h 取样,测定甲醛、苯、甲苯和二甲苯浓度.在 0 h 时,甲醛、苯、甲苯和二甲苯的浓度分别为 26.2、32.6、18.5 和 22.4 mg/L (对照组相同).培养 72 h 后,对照管中甲醛、苯、甲苯和二甲苯的残余质量浓度分别为 15.6、30.4、14.1 和 18.4 mg/L. J1 培养液中甲醛残余质量浓度为 2.5 mg/L, B4 培养液中苯残余质量浓度为 3.4 mg/L, JB2 培养液中甲苯残余质量浓度为 1.1 mg/L, E5 培养液中二甲苯残余质量浓度为 2.9 mg/L. J1 菌、B4 菌、JB2 菌和 E5 菌降解率分别达到 84%、88.8%、92.2%和 84.2%.

2.5.2 菌株的形态特征

对分离出的 4 株高效菌进行菌落与个体形态的

观察,结果如表 1 所示.

表 1 菌种的形态特征

Tab.1 Morphology and characteristics of strains

菌种编号	菌落特征	革兰氏染色	菌种形态
J1	橙色,光滑	阴性	杆状
B4	黄色,光滑	阴性	杆状
JB2	乳白,光滑	阳性	杆状
E5	乳白,光滑	阳性	球状

2.5.3 菌株的生理生化特征

不同菌株具有不同的代谢类型,导致其对某些含碳化合物和含氮化合物的分解利用情况不同.高效降解菌的生理生化实验结果如表 2 所示.

表 2 菌株生理生化特征

Tab.2 Main physiological and biochemical characteristics of strains

生理生化实验	J1	B4	JB2	E5
氧化酶实验	+	+	+	-
接触酶实验	+	+	+	+
葡萄糖氧化发酵实验	氧化+,发酵-	氧化+,发酵-	氧化+,发酵+	氧化+,发酵+
淀粉水解实验	-	-	-	-
甲基红实验	-	-	-	+
乙酰甲基醇实验	-	-	-	-
硝酸盐还原实验	+	-	+	-

2.5.4 菌株的系统发育分析

对菌 J1、B4、JB2 和 E5 进行 16SrDNA 分子生物学鉴定.扩增菌株的 16SrDNA 全序列后进行克隆测序,通过 NCBI 的 blastN 序列比对进行同源性分析得出:菌 J1 和 B4 与多株 *Pseudomonas sp.* 16SrDNA 的相似性水平达 99%;菌 JB2 与多株 *Bacillus sp.* 16SrDNA 的相似性水平达 100%;菌 E5 与多株 *Arthrobacter sp.* 16SrDNA 的相似性水平达 98%.结合菌株的形态学和生理生化特性,可基本确定菌株 J1 和 B4 为 *Pseudomonas sp.*,菌株 JB2 为 *Bacillus sp.*,菌株 E5 为 *Arthrobacter sp.*

3 结 论

(1) 改变气体流量和表面液体速度会对生物滴滤塔的处理效果产生影响,当进气流量为 600 L/h,表面液体速度为 3.14~3.93 m/h 时,反应器的去除效果良好.其中甲醛去除率在 99%以上,苯去除率在 73%以上,甲苯去除率在 91%以上,二甲苯去除率达到 88%以上.实验证明,生物反应器对甲醛的净化作用不仅是水的物理吸收,填料表面的微生物相也起到重要的作用.

(2) 通过富集实验,从甲醛富集物中获得了 2 株菌,从苯富集物中获得了 6 株菌,从甲苯富集物中获得了 5 株菌,从二甲苯富集物中获得了 7 株菌.经过单菌验证,显示有 4 株菌降解效果显著,其中 J1 菌甲醛降解率为 84%,B4 菌苯降解率为 88.8%,JB2 菌甲苯降解率为 92.2%,E5 菌二甲苯降解率为 84.2%.经 16SrDNA 测序及同源性比较,结合菌株的生理生化特性,可基本确定菌株 J1 和 B4 为 *Pseudomonas.sp.*,菌株 JB2 为 *Bacillus.sp.*,菌株 E5 为 *Arthrobacter.sp.*

参考文献:

- [1] 刘海英. 室内装修污染与防治对策 [J]. 福建环境, 2003, 20 (2): 38-40.
Liu Haiying. The indoors fitment pollution and prevention and control countermeasure [J]. *Fujian Environment*, 2003, 20 (2): 38-40 (in Chinese).
- [2] 张新志, 沈艳平, 王爱琴. 警惕室内空气污染造成的危害 [J]. 黑龙江环境通报, 2002, 26 (3): 54-57, 96.
Zhang Xinzhi, Shen Yanping, Wang Aiqin. Damage of indoor air pollution [J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2002, 26 (3): 54-57, 96 (in Chinese).
- [3] 宋广生. 室内环境污染防治指南 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.

- Song Guangsheng. *Indoor Pollution Prevention Guide* [M]. Beijing :China Machine Press, 2003 (in Chinese).
- [4] 王丽燕,王爱杰,任南琪,等. 有机废气(VOC)生物处理研究现状与发展趋势 [J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36 (6): 732-735.
- Wang Liyan, Wang Aijie, Ren Nanqi, et al. Present status and trend of bio-treatment of volatile organic compound [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2004, 36 (6): 732-735 (in Chinese).
- [5] Leson G, Winer A, Hodge D. Application of biofiltration to the control of air toxics and other VOC emission [C] //The 84th Annual Meeting of AWMA. Vancouver, Canada, 1991, 6: 16-21.
- [6] Liu Y H, Xie Q. Removal of ternary VOCs in air streams at high loads using a compost-based biofilter [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 23: 85-95.
- [7] 李国文,胡洪营,郝吉明,等. 生物过滤塔甲苯降解性能研究 [J]. 环境科学,2001,22 (2): 31-35.
- Li Guowen, Hu Hongying, Hao Jiming, et al. Biological removal of VOCs emissions [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2001, 22 (2): 31-35 (in Chinese).
- [8] 王丽萍,华素兰,赵跃民,等. 生物法净化苯、甲苯、二甲苯废气菌种驯化 [J]. 中国矿业大学学报,2006,35 (5): 633-636, 641.
- Wang Liping, Hua Sulan, Zhao Yuemin, et al. Acclimation of high biodegradability consortium of benzene toluene and xylene in a biotrickling filter [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2006, 35 (5): 633-636, 641 (in Chinese).
- [9] 马放,任南琪,杨基先. 污染控制微生物学试验 [M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.
- Ma Fang, Ren Nanqi, Yang Jixian. *Pollution Control Microbiological Tests* [M]. Harbin :Harbin Polytechnical University Press, 2002 (in Chinese).
- [10] Anderson I C, Pot H M, Homstead J, et al. A comparison of NO and N₂O production by the autotrophic nitrifier *Nitrosomonas europaea* and the heterotrophic nitrifier *Alcaligenes faecalis* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1993, 59 (11): 3525-3533.
- [11] 吴忠标,赵伟荣. 室内空气污染及净化技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- Wu Zhongbiao, Zhao Weirong. *Indoor Air Pollution and Purification Technology* [M]. Beijing : Chemical Industry Press, 2005 (in Chinese).