

李国文, 赵琛, 崔江龙, 等. 生物泥浆反应器生物修复难降解有机物污染土壤的研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(5): 1694-1700.

LI G W, ZHAO C, CUI J L, et al. Research progress of slurry bioreactor bioremediation of refractory organic matter contaminated soil [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(5): 1694-1700.

生物泥浆反应器生物修复难降解有机物污染土壤的研究进展

李国文¹, 赵琛^{1*}, 崔江龙^{1*}, 刘操¹, 白妙馨², 张列宇¹

1. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 中国环境科学研究院

2. 内蒙古自治区受损环境鉴定评估与修复企业重点实验室

摘要 生物泥浆反应器因其传质快、条件可控、修复效率高而在生物修复难降解有机物污染土壤中得到广泛应用。综述了生物泥浆反应器生物修复土壤中难降解有机物所涉及的固液传质、气液传质和生物降解等主要去除机制, 总结了3种去除机制的重要性; 概括了国内外对生物反应器建模的研究进展, 凝练了固液传质、气液传质和生物降解过程的基础模型; 确定了生物泥浆反应器的重要参数, 包括物理参数、生物参数和操作参数, 并概括了各种参数的影响机理及其适宜范围。最后展望了生物泥浆反应器去除难降解有机物未来的研究方向, 包括机制研究、微生物菌剂以及应用装备的智能化等。

关键词 生物泥浆反应器; 难降解有机物; 去除机制; 机制建模; 影响因素

中图分类号: X53 文章编号: 1674-991X(2023)05-1694-07 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20230161

Research progress of slurry bioreactor bioremediation of refractory organic matter contaminated soil

LI Guowen¹, ZHAO Chen^{1*}, CUI Jianglong^{1*}, LIU Cao¹, BAI Miaoxin², ZHANG Lieyu¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Damaged Environment Appraisal, Evaluation and Restoration

Abstract Slurry bioreactors are widely used in bioremediation of soils polluted by refractory organic matter because of their fast mass transfer, controllable conditions and high remediation efficiency. The main removal mechanisms of solid-liquid mass transfer, gas-liquid mass transfer and biodegradation involved in the bioremediation of refractory organic matter in slurry bioreactor were reviewed, and the importance of three removal mechanisms, namely solid-liquid mass transfer, gas-liquid mass transfer and biodegradation, was summarized. The research progress of bioreactor modeling at home and abroad was summarized, and the basic models of solid-liquid mass transfer, gas-liquid mass transfer and biodegradation processes were formed. The important parameters of the slurry bioreactor were determined, including physical parameters, biological parameters and operating parameters, and the influence mechanism of various parameters and their suitable range were summarized. Finally, the future research directions of slurry bioreactor to remove refractory organic matter were prospected, including mechanism research, microbial agents, and intelligent application equipment.

Key words slurry bioreactors; refractory organic matter; removal mechanism; mechanism modeling; influencing factor

2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国土壤环境存在有机污染、重金属污染和有机-重金属复合污染等问题^[1]。结合现状调查结果, 有机污染主要以双对氯苯基三氯乙烷(DDT)和多环

芳烃(PAHs)等难降解有机物为主^[2-4], 具有疏水性及低水溶性特点, 易吸附于固体颗粒, 能长期存在于土壤环境中, 具有“三致”作用, 给人类健康带来了严重影响^[5]。

收稿日期: 2023-02-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1807904)

作者简介: 李国文(1985—), 男, 高级工程师, 主要从事生态修复研究, iliguowen@163.com

* 通信作者: 1. 赵琛(1990—), 女, 工程师, 主要从事生态修复研究, zhaochen1030@sina.cn

2. 崔江龙(1990—), 男, 助理研究员, 主要从事人工智能方向研究, cuijianglong1990@sina.com

生物泥浆反应器作为一种异位生物修复技术,是清除包括杀虫剂、除草剂、碳氢化合物、氯化物等有机污染物最有效的技术方法之一^[6-9]。生物泥浆反应器是将污染土壤与水按一定比例充分搅拌混合成泥浆,接种适宜浓度的特定微生物,并提供溶解氧和 C、N、P 营养物质等,进而提高有机污染物的矿化程度和降解速率,显著缩短了修复时间^[6,10-12]。生物泥浆反应器降解速率快、修复时间短的主要原因如下:1)通过持续搅拌增加了土壤污染物与接种微生物的接触面积,增强了污染物在气液和固液界面的传质,从而提高了污染物的生物利用度;2)通过加水稀释效应降低了有机污染物的毒性;3)pH、温度和氧化还原条件等参数容易控制和优化;4)可以使用不同的电子受体和溶剂/表面活性剂来提高污染物的生物利用度。此外,与原位处理相比,异位处理既可以使用具有更强代谢能力的外源性降解微生物,同时也可以避免原位技术造成的生态胁迫问题^[13-15]。

异位生物修复技术也存在一些缺点,如需要挖掘土壤、建造和运行生物反应器,与简单的原位生物修复技术相比产生额外的成本。但是生物泥浆修复通常比土壤焚烧、土壤洗涤或热解吸等具有更好的成本效益和环境友好性^[11,16]。

笔者综述了生物泥浆反应器去除难降解有机物的机制、过程建模进展以及影响因素,并对该技术的未来研究方向提出了展望,以期推动生物泥浆反应器在我国污染土壤、沉积物等生物修复中的产业化应用,为我国场地污染管控和修复提供一体化的技术和装备支持。

1 生物泥浆反应器去除机制

生物泥浆反应器生物修复难降解有机物污染土壤或沉积物主要的机制简化模型^[6]如图 1 所示,分为固液传质、气液传质和生物降解 3 个过程。

1.1 固液传质

固液传质过程主要包括吸附-解析、生物吸附 2 个过程。

1.1.1 吸附-解吸

吸附是一种表面现象,处于气相、液相或稀释相的物质分子由于表面力而黏附在一个界面上,增加其浓度。解吸则是相反的机制,吸附的分子从界面释放。在生物泥浆反应器中,这些过程发生在土壤组分和水之间的固液界面上。

为了研究吸附-解吸现象,首先要研究与土壤/水界面有关的特征,比如表面积(SSA)、可吸附的活性位点的性质(与吸附剂的类型有关)、污染物的性质

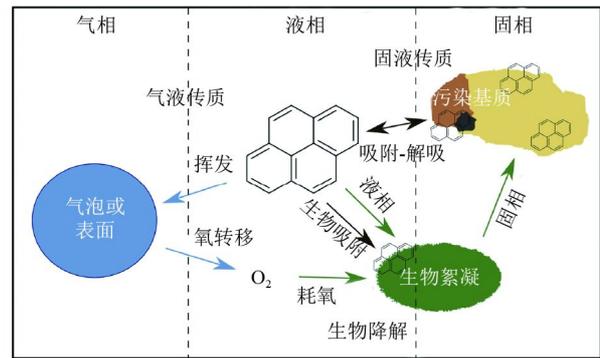


图 1 生物泥浆反应器处理污染土壤中难降解有机物去除机制的简化模型^[6]

Fig.1 A simplified model of the removal mechanism of refractory organic matter in contaminated soil treated by slurry bioreactor

(离子、极性、非极性、两亲性)等。此外,土壤粒子相关的特征(如粒子内部和粒子间的孔隙度、粒子大小和弯曲度)也会影响吸附-解吸。最后,温度、pH、土壤含量和混合条件是影响吸附-解吸过程的重要参数。

土壤和沉积物由很多种类的物质组成,按照其组分的粒径可以分成 3 类:沙(63~2 000 μm)、淤泥(2~63 μm)和黏土(<2 μm)^[17]。每类组分都可能被不同类型的难降解有机物污染。因而分别观察难降解有机物与各类组分的亲和力,对了解它们在吸附和解吸机制中的作用非常重要。图 2 显示了不同土壤组分可以吸附难降解有机物分子(以多环芳烃为例)的不同位置,以及土壤组分之间可能的相互作用^[6]。

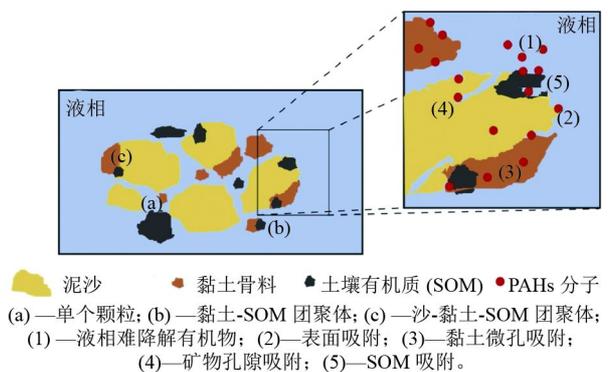


图 2 土壤不同组分与土壤中吸附的难降解有机物之间的相互作用^[6]

Fig.2 Interaction between different soil components and the adsorption mechanism of refractory organic matter in soil

对于难降解有机物-土壤颗粒相互作用,可以确定 2 种不同类型的吸附:有机物-矿物表面和有机物-土壤有机质。有机物由于可能与铁氧化物和其他矿物成分相互作用而被吸附到矿物表面[图 2 中机理(2)和(3)]。Lützow 等^[18]认为这些相互作用包括配体交换、多价阳离子桥、弱相互作用(如范德华力和

氢键)和络合作用。然而,不同土壤组分与难降解有机物的相互作用可能不同,这取决于它们的颗粒特征。例如,黏土是一组 SSA 较高的矿物(高岭石为 $10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$, 蒙脱石为 $10^8 \text{ cm}^2/\text{g}$)^[19];另一方面,砂质材料的 SSA(约 $10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$)通常远低于黏土。这种差异是由颗粒大小和黏土片之间的空隙造成的,黏土片构成了微孔,在微孔中吸附剂可以通过毛细管凝结扩散和固定^[20]。Müller 等^[21]通过比较不同土壤组分混合物对所选多环芳烃的吸附能力,强调了土壤特征(如 SSA)差异的影响,发现黏土的存在使平衡状态下的多环芳烃浓度比单独的砂质材料增加了约 10 倍。此外,在难降解有机物污染的土壤中,可吸附和可生物利用的污染物大多集中在淤泥和黏土中(也称为土壤细粒)^[20]。综上所述,生物泥浆反应器主要用于处理被难降解污染物污染的淤泥和黏土。

土壤或沉积物中的有机质(SOM)对吸附-解吸机理有很大影响。研究表明,不同类型沉积物中各组分的多环芳烃含量与总有机碳(TOC)之间存在相关性^[22-24], TOC 控制着多环芳烃在沉积物中的分布。有机质(SOM)泛指土壤和沉积物中来源于生命的物质,包括微生物和动物及其分泌物以及土体中植物残体和植物分泌物,如各类蛋白质、脂类、腐殖质类等^[25],因而 SOM 作为吸附剂具有广泛的特性,每类 SOM 的特性不同,对污染物的影响也不同,应考虑每种土壤的类型。例如,在液相中,腐殖质类物质能够形成类似膜或胶束的结构,其内部是疏水的,有机物可以被保留在其中。受污染土壤中人为改变的有机质影响,如干酪根、煤或黑炭,可能因为疏水相互作用而导致高浓度有机污染物的积累^[26]。因此,微孔和介孔土壤有机质的表现扩散是研究吸附和解吸的一个重要方面。此外,难降解有机物与不同的土壤组分可形成矿物-聚合物(图 2),其中难降解有机物通过扩散和吸附降低其生物利用度;同样与单独的土壤成分相比,这些相互作用减少了难降解有机物吸附的有效活性位点的数量。

1.1.2 生物吸附

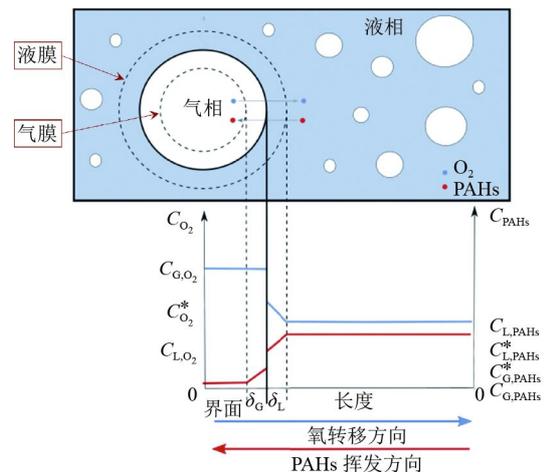
另一种固液传质现象是难降解有机物在生物质上的生物吸附。由于在土壤浆液系统中生物质通常通过生物降解作用去除有机物,因而难降解有机物可以被非降解剂隔离从而降低了污染物降解率。由于疏水表面的存在,生物絮团或生物膜结构中存在的其他物质(例如细胞外聚合物)也可以充当难降解有机物的吸附剂^[24-29]。虽然这种机制在土壤-泥浆系统中尚未被研究透彻,但在废水处理中,生物吸附降解重金属和有机污染物已被广泛研究,并可作为

单独的处理工艺去除污染物^[30]。

一般来说,由于难降解有机物对细胞壁的亲和力,生物吸附被认为是一个快速吸附的过程,并且与其他机制(如吸附-解析)相比,几乎瞬间(2~3 h)达到平衡^[31]。此外,特定细菌物种或菌株的生物吸附能力与其对特定污染物的降解能力无关。如果考虑不当,生物吸附的难降解有机物及其副产品可能会对估算生物反应器质量平衡和总降解率造成误差。

1.2 气液传质

气相在好氧生物降解过程中起着重要作用。好氧生物泥浆反应器通常提供足够的空气流量以维持好氧条件,避免氧气成为限制因素。当体系中存在挥发性或半挥发性有机物时,挥发成为一种重要的去除机制,而这在大多数情况下被忽视。图 3 显示了用双膜理论解释的氧传递和挥发过程,由于其计算简单且对反应器中这种传递现象拟合良好,双膜理论是最常用的模型^[32]。该理论提出在气液界面附近形成薄膜,液膜和气膜的长度分别为 δ_L 和 δ_G ,其中转移的化合物存在浓度梯度。



注: C_{O_2} 为 O_2 总浓度; C_{G,O_2} 为气相中 O_2 浓度; $C_{O_2}^*$ 为气液界面处的平衡 O_2 浓度; C_{L,O_2} 为液相中 O_2 浓度; C_{PAHs} 为 PAHs 总浓度; $C_{L,PAHs}$ 为液相中的 PAHs 浓度; $C_{L,PAHs}^*$ 为液膜处平衡 PAHs 浓度; $C_{G,PAHs}^*$ 为气膜处平衡 PAHs 浓度; $C_{G,PAHs}$ 为气相中的 PAHs 浓度。

图 3 双膜理论解释的氧转移和挥发过程^[32]

Fig. 3 Oxygen transfer and volatilization processes explained by double membrane theory

1.2.1 氧转移

在土壤浆液系统中实现污染物生物降解所需的溶解氧(DO)浓度通常是通过曝气实现的。根据反应器的类型,空气可以通过简单的机械混合或通过位于反应器底部的喷雾器或扩散器表面引入。如果没有以足够的速率提供氧气,DO 浓度就会成为一个限制因素,影响生物降解过程。Garcia-Ochoa 等^[32]

认为,氧传递速率(OTR)取决于介质的物理性质(黏度、密度和表面张力)、几何参数、操作条件(空气表面速度、搅拌速率)、物理化学性质(pH、电导率等)以及固体和胶体化合物的存在。

1.2.2 污染物挥发

在生物泥浆反应器中,挥发引起的难降解有机物质量损失特别重要,这一过程甚至被认为是一些轻化合物(如分子量较小的萘、苊、芴、蒽、菲等)的主要非生物去除机制^[33]。此外,挥发性和半挥发性物质在水溶液中挥发和生物降解之间的竞争同样非常重要。然而,目前国内外研究较少充分考虑生物泥浆反应器中污染物的挥发,忽视这一过程很可能导致在计算系统总体质量平衡时产生误差,以及过高估计了生物降解对污染物的去除作用。难降解有机物可以通过表面的气泡和喷淋器产生的气泡转移到气相中^[34],因而为了控制生物泥浆反应器中污染物的挥发,需要调整曝气和搅拌的参数等^[35]。

1.3 生物降解

目前国内外已广泛研究了了几种类型的微生物(细菌、真菌和藻类)降解及矿化不同类型有机化合物的能力。可生物降解的污染物包括多环芳烃^[36]、石油烃类^[37]、硝基芳烃化合物^[38]、农药和除草剂^[39]等。

一般解释有机化合物生物降解最常用的模型是 Monod 模型,该模型将微生物的生长(一般在水相)与限制性营养物质的浓度联系起来。此外,当底物对微生物生长有抑制作用时,可使用 Andrews 模型。考虑到在难降解有机物的好氧生物降解过程中,很可能产生衍生物或代谢物,极性代谢物更易溶于水,其毒性可能比其先驱体更大,并且在固相(通过吸附)或液相中积累,在某些情况下产生抑制作用^[40]。

2 反应器的机制建模

对生物泥浆反应器生物修复过程建模有助于设计和确定修复的效率,并可用于确定所需微生物输入的生物量、实现修复目标所需的时间以及土壤性质对修复效率的影响。

对生物泥浆反应器建模,该系统是一个完全搅拌的生物反应器,其中包含有机物污染土壤的泥浆和水营养介质(1:4, w/w)以及接种降解有机物的菌株。在该系统中确定了4相^[41]:1)有机物污染的固相(土壤);2)非水相液体(NAPL),难降解有机物吸附和/或保留在土壤孔隙中,并在水中解吸(但不溶解);3)水相,对应于水,即营养介质;4)气相,系统开

放,与外部的大气相通(图4)。该系统中的4相是完全混合的,料浆中发生的几个传质和降解过程:1)难降解有机物从固相到液相的溶解和解吸,力求达到平衡;2)难降解有机物从水相挥发到大气环境;3)难降解有机物的生物降解(固相和水相),这将降低碳氢化合物浓度,并改变土壤-水平衡分布(图4)。

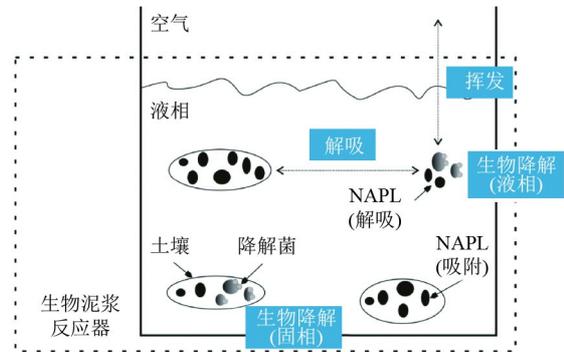


图4 反应系统中涉及的主要过程^[41]

Fig.4 Main processes involved in the reaction system

在建模过程中,作出以下几项假设。

(1)微生物均匀地分布在整个系统中,在泥浆的固相和水相中都可以接触到难降解有机物。降解不会发生在空气中。

(2)根据 Verhulst 逻辑方程对泥浆中的微生物生长或细菌密度(BD)进行建模^[42],并假设达到渐近生长后为常数,计算公式如下:

$$\frac{dBD}{dt} = BD_0 + k_1 \times BD \times \left(1 - \frac{BD}{BD_{\max}}\right) \quad (1)$$

式中:BD为系统中的细菌密度,CFU/kg(以干土质量计); BD_0 为接种时的初始细菌密度,CFU/kg; BD_{\max} 为给定系统条件下达到的最大细菌密度,CFU/kg; k_1 为logistic函数(h^{-1})的常数。

(3)根据底物吸收的 Monod 动力学[式(2)]对难降解有机物的固相和液相生物降解进行建模:

$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{\mu_{\max} \times C}{K_s + C} \times \frac{BD}{\gamma}\right) \quad (2)$$

式中: C 为基质(即难降解有机物)在土壤或水中的浓度,以下分别用 C_s 或 C_w 表示,mg/kg或mg/L; μ_{\max} 为最大比生长速率, h^{-1} ; K_s 为饱和或半速率常数,mg/kg或mg/L; γ 为基质的生长产量系数,CFU/mg。

(4)难降解有机物从土壤到水相的解吸随时间呈S形分布,其中难降解有机物在水中的浓度服从 Weibull 函数^[43],计算公式如下:

$$C_w = C_{w\max} \times \left[1 - e^{-(k_{wb} \times t)^n}\right] \quad (3)$$

式中: $C_{w\max}$ 为难降解有机物在水相中的最大浓度,mg/L; k_{wb} 和 n 为 Weibull 拟合得到的动力学参数。

(5)挥发只发生在水相中(即从解吸或溶解的难降解有机物中),因为从土壤中挥发受到吸附力和水溶剂化的阻碍。挥发服从一级动力学,公式如下:

$$\frac{dC_v}{dt} = -k_{vol} \times C_w \times f \quad (4)$$

式中: C_v 为挥发难降解有机物的浓度, mg/kg; k_{vol} 为难降解有机物从水相挥发的一级动力学常数, h^{-1} ; f 为水与干土的质量比, L/kg, 其值恒定。

因而,在系统中难降解有机物浓度的总变化量可表示为所考虑的各相难降解有机物浓度变化量之和,计算公式^[41]如下:

$$\frac{dC_{total}}{dt} = f \frac{dC_w}{dt} + \frac{dC_s}{dt} + \frac{dC_v}{dt} \quad (5)$$

式中 C_{total} 为系统中难降解有机物的总浓度, mg/kg。

3 反应器的影响因素

Pino-Herrera 等^[6]和曹斐妹等^[44]分别对生物泥浆反应器的影响因素进行了综述,结合国内外文献报道,列举了生物泥浆反应器涉及的主要物理参数、生物参数和操作参数,并阐述了各参数对生物泥浆反应器中难降解有机物去除机制的主要影响,详见表 1。已知一些物理参数,如温度和 pH 对生物降解具有重要影响。然而,对于生物泥浆反应器中使用的大多数微生物来说,最佳温度为 20~30 °C、最适宜的 pH 为 6.75~7.25^[45]。因此,这些参数通常被忽略,但其可能会对其他的机制(解吸、扩散、微生物动力学、挥发等)产生重要影响,而且还会影响实际规模的处理成本(如调节 pH 或控制温度)。

表 1 生物泥浆反应器主要参数、影响机理及其适宜范围^[6,44]

Table 1 Main parameters, influence mechanism and suitable range of biological slurry reactor

参数	对去除效果的影响	适宜范围	
温度	通过影响微生物和降解酶活性,以及有机物的生物有效性,直接影响污染物的挥发、解吸率和生物降解率;低温下微生物活性、降解酶活性受到抑制,有机物降解率下降;高温下,微生物活性降低,降解酶结构受到破坏,导致降解率偏低	20~30 °C	
pH	不仅影响微生物活性、降解酶活性、污染物结构和代谢中间产物的稳定性,还会影响反应体系中的离子强度和电子传递	5.7~8.4	
土壤中污染物浓度	浓度较高时,溶解氧和底物的传质作用受到影响,降解菌与污染物不能充分接触,限制了污染物的降解速率;浓度较低时,可降低污染物对微生物的毒性,但是会导致细菌生长率低,同时用水量过大也会导致处理成本升高。因而处理过程中,应从传质作用、微生物耐受性、经济成本等方面综合考虑适宜的污染物浓度	取决于污染物种类	
物理和生物参数	溶解氧(DO)	加入的氧气对土壤中的烃类污染物有直接氧化作用,促进土壤中具有降解作用的微生物进行繁殖,并且提供微生物降解过程需要的电子受体	2 mg/L至饱和
	生物质浓度	控制生物降解速率和对有机物的降解率;控制有机物的生物降解过程;影响对流变学和反应器中的流体动力学	10 ⁴ ~10 ⁹ CFU/mL
	污染土壤成分	黏土含量高会降低氧传递并改变流变性质;有机物含量高与污染物解吸速度慢有关	自然条件
污染物特性	污染物特性包括其生物可降解性、生物有效性和降解代谢方式等,污染物分子结构和自身的理化性质是关键因素。比如随着环数的增加,多环芳烃的疏水性增加、挥发性减小。低环多环芳烃(<3环)容易被降解,高环多环芳烃(>4环)水溶性更低,与土壤黏粒和有机质的吸附更牢固,生物可利用性偏低		
微生物菌剂	土著菌的降解能力较弱,通常会加入具有较强降解能力的复合菌群,以提高污染物降解率,保证污染物彻底矿化		
操作参数	混合(搅拌速度)	改善系统的均匀性和非曝气系统的充氧性。高混合速度导致较高的解吸速率,但也导致气泡聚结(和较低的氧转移速率);搅拌速度低可能导致均匀性差	20~500 r/min(取决于反应器体积)
	曝气(表观气体速度)	控制溶解氧浓度和提高摄氧率。过高的曝气速度会导致气泡聚结、污染物挥发增加和生物降解率降低	10 ⁻⁴ ~10 ⁻¹ m/s
	土壤含量	控制反应器中污染物的浓度(底物装载)。高土壤含量可改变流变性质并影响氧转移	4%~50%(w/v)
	底物装载率(SLR)、水力停留时间(HRT)和污泥停留时间(SRT)	参数调节以优化SBR和连续运行模式	SLR为10 ⁻¹ ~10 ⁴ mg/(kg·d); HRT=SRT, 为1~70 d
	表面活性剂浓度	对污染物溶解度和生物有效性产生影响;对微生物可能有毒性作用;对氧转移有负面影响	取决于表面活性剂的浓度
	营养物质浓度	影响细菌的生长,并可能提高生物降解速率	取决于微生物的需求和系统的供应
	生物强化剂量	提高污染物的生物降解速率和降解率	取决于微生物的类型及其生物降解能力

4 展望

生物泥浆反应器是非常复杂的系统,结合了几

个相互作用的阶段。本文描述的大多数机制都是被独立研究的,并与其他作用相隔离。此外,该领域的

大多数研究都是针对生物降解过程并使用“黑匣子”方法,其中污染物降解率与特定参数相关,但没有涉及系统中可能产生的副作用或连锁效应。国内外学者很少开发去除机制的模型,针对固液传质、气液传质和生物降解等机制建立的组合模型研究更少。结合目前国内外的研究可以确定,生物修复难降解有机物污染土壤主要受到物理、化学及其与生物的相互作用,操作条件,土壤及污染物特征的影响。但是关于不同参数对生物反应器中受污染土壤或沉积物中难降解有机物去除机制的影响,仍有几方面值得深入探讨。

(1)应进一步研究土壤有机物在不同机制中的作用。溶解的有机物可以充当表面活性化合物并增强其溶解性,或者可以吸附在矿物颗粒表面并保留有机物。此外,不溶性有机物与不同的矿物颗粒相互作用形成聚集体,这些聚集体捕获有机物分子,但也会减少进一步吸附难降解有机物的活性位点。

(2)需要更深入地探索、开发微生物作用,才能进一步提升生物反应器的修复效率。例如如何研发高疏水、高矿化性能的微生物菌群,研究其对难降解有机物的代谢机制及强化手段。

(3)尚未研究混合矿物-微生物生物絮团的特性及其对生物泥浆反应器中存在的不同机制的影响。矿物或有机物颗粒表面上直接的微生物附着或形成的生物膜可导致有机物的直接消耗,从而避免解吸步骤。但这仅适用于微生物可接触的吸附在表面上的有机物。这个方向仍需要更深入地研究。

(4)在应用装备方面,自主研发核心分析算法以及综合运用网络传输、云计算、大数据分析、精准预警模型等多方面技术,实现实时在线监测和智能预警、智能机器人协同调度与精准控制、一体化装备集成制造等,完成装备的智能化。

参考文献

- [1] 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [2014-04-17]. http://www.gov.cn/xinwen/2014-04/17/content_2661765.htm.
- [2] 夏超波.土壤污染现状调查与环境保护[J]. *皮革制作与环保科技*, 2022(21): 29-31.
XIA C B. Soil pollution investigation and environmental protection[J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2022(21): 29-31.
- [3] 王庆宏,郑逸,李倩玮,等.污染土壤生物联合修复机制研究进展[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 246-256.
WANG Q H, ZHENG Y, LI Q W, et al. Overview of combined bioremediation mechanism of contaminated soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 246-256.
- [4] 孙兴凯,黄海,王海东,等.大型污染场地修复过程中的问题探讨与工程实践[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(5): 883-890.
SUN X K, HUANG H, WANG H D, et al. Discussion of problems in the process of large-scale contaminate sites remediation and project practice[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(5): 883-890.
- [5] 杨勇,张蒋维,陈恺,等.化学氧化法治理焦化厂PAHs污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 427-431.
YANG Y, ZHANG J W, CHEN K, et al. Chemical oxidation of coking plant soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(1): 427-431.
- [6] PINO-HERRERA D O, PECHAUD Y, HUGUENOT D, et al. Removal mechanisms in aerobic slurry bioreactors for remediation of soils and sediments polluted with hydrophobic organic compounds: an overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 427-449.
- [7] PLANGKLANG P, REUNGSANG A. Bioaugmentation of carbofuran by *Burkholderia cepacia* PCL3 in a bioslurry phase sequencing batch reactor[J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(2): 230-238.
- [8] QUINTERO J C, MOREIRA M T, LEMA J M, et al. An anaerobic bioreactor allows the efficient degradation of HCH isomers in soil slurry[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(6): 1005-1013.
- [9] 吴蔓莉,李可欣,侯爽爽,等.贫养分低有机质黄绵土中石油烃的生物去除特性及菌群结构变化[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(8): 1961-1970.
WU M L, LI K X, HOU S S, et al. Petroleum hydrocarbon degradation characteristics and microbial community shift by bioremediation in oligotrophic and low organic matter soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(8): 1961-1970.
- [10] NANO G, BORRONI A, ROTA R. Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 100(1/2/3): 79-94.
- [11] ROBLES-GONZÁLEZ I V, FAVA F, POGGI-VARALDO H. A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments[J]. *Microbial Cell Factories*, 2008, 7: 5.
- [12] VENKATA MOHAN S, PURUSHOTHAM REDDY B, SARMA P N. *Ex situ* slurry phase bioremediation of chrysene contaminated soil with the function of metabolic function: process evaluation by data enveloping analysis (DEA) and Taguchi design of experimental methodology (DOE)[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 164-172.
- [13] MOSCA ANGELUCCI D, TOMEI M C. *Ex situ* bioremediation of chlorophenol contaminated soil: comparison of slurry and solid-phase bioreactors with the two-step polymer extraction-bioregeneration process[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(6): 1577-1584.
- [14] TYAGI M, Da FONSECA M M R, de CARVALHO C C C R. Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes[J]. *Biodegradation*, 2011, 22(2): 231-241.
- [15] WANG S Y, KUO Y C, HONG A, et al. Bioremediation of diesel and lubricant oil-contaminated soils using enhanced landfarming system[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 558-567.
- [16] CASTALDI F J. Tank-based bioremediation of petroleum waste sludges[J]. *Environmental Progress*, 2003, 22(1): 25-36.

- [17] ANTHES C, SCHUTTER O D. The Food and Agriculture Organization of the United Nations[R]. New York: United Nations, 2018.
- [18] LÜTZOW M V, KÖGEL-KNABNER I, EKSCHMITT K, et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions: a review[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(4): 426-445.
- [19] RAE J, PARKER A. Environmental interactions of clays[M]//Environmental Interactions of Clays. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998: 1-6.
- [20] AYLMOORE L A G, QUIRK J P. The micropore size distributions of clay mineral systems[J]. *Journal of Soil Science*, 1967, 18(1): 1-17.
- [21] MÜLLER S, TOTSCH K U, KÖGEL-KNABNER I. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(4): 918-931.
- [22] CUI X Y, HUNTER W, YANG Y, et al. Biodegradation of pyrene in sand, silt and clay fractions of sediment[J]. *Biodegradation*, 2011, 22(2): 297-307.
- [23] OEN A M P, CORNELISSEN G, BREEDVELD G D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian Harbor sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2): 370-380.
- [24] 蔡远才, 周翠, 何欣芮, 等. 两种外源有机酸对土壤Cd形态及秋华柳Cd积累的影响[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2220-2227.
- QI Y C, ZHOU C, HE X R, et al. Effects of exogenous organic acids on Cd forms in soil and Cd accumulation in *Salix variegata* Franch.[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(9): 2220-2227.
- [25] WERSHAW R L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1986, 1(1/2): 29-45.
- [26] TRELLU C, MILTNER A, GALLO R, et al. Characteristics of PAH tar oil contaminated soils: black particles, resins and implications for treatment strategies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327: 206-215.
- [27] CAO F S, BOURVEN I, LENS P N L, et al. Hydrophobic features of EPS extracted from anaerobic granular sludge: an investigation based on DAX-8 resin fractionation and size exclusion chromatography[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(8): 3427-3438.
- [28] ADAV S S, LEE D J. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 1120-1126.
- [29] 展海银, 周启星. 环境中四环素类抗生素污染处理技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(3): 571-581.
- ZHAN H Y, ZHOU Q X. Research progress on treatment technology of tetracycline antibiotics pollution in the environment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(3): 571-581.
- [30] AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(3/4): 997-1026.
- [31] VIJAYARAGHAVAN K, YUN Y S. Bacterial biosorbents and biosorption[J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(3): 266-291.
- [32] GARCIA-OCHOA F, GOMEZ E. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: an overview[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 153-176.
- [33] SAPONARO S, BONOMO L, PETRUZZELLI G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (MGP) site aged soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 135(1): 219-236.
- [34] MOZO I, LESAGE G, YIN J, et al. Dynamic modeling of biodegradation and volatilization of hazardous aromatic substances in aerobic bioreactor[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5327-5342.
- [35] COLLINA E, BESTETTI G, Di GENNARO P, et al. Naphthalene biodegradation kinetics in an aerobic slurry-phase bioreactor[J]. *Environment International*, 2005, 31(2): 167-171.
- [36] HARITASH A K, KAUSHIK C P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 1-15.
- [37] McGENITY T J. Hydrocarbon biodegradation in intertidal wetland sediments[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2014, 27: 46-54.
- [38] SPAIN J. Biodegradation of nitroaromatic compounds[R]. Cham: Springer, 2013.
- [39] HUSSAIN S, ARSHAD M, SPRINGAEL D, et al. Abiotic and biotic processes governing the fate of phenylurea herbicides in soils: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(18): 1947-1998.
- [40] TIWARI M K, GUHA S. Kinetics of biotransformation of chlorpyrifos in aqueous and soil slurry environments[J]. *Water Research*, 2014, 51: 73-85.
- [41] BALSEIRO-ROMERO M, MONTERROSO C, KIDD P S, et al. Modelling the *ex situ* bioremediation of diesel-contaminated soil in a slurry bioreactor using a hydrocarbon-degrading inoculant[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 840-848.
- [42] KARGI F. Re-interpretation of the logistic equation for batch microbial growth in relation to Monod kinetics[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2009, 48(4): 398-401.
- [43] SKRDLA P J. A simple model for complex dissolution kinetics: a case study of norfloxacin[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 45(2): 251-256.
- [44] 曹斐姝, 陈建平, 谢冬燕, 等. 泥浆生物反应器在土壤修复中的应用[J]. *环境工程*, 2022, 40(4): 174-181.
- CAO F S, CHEN J P, XIE D Y, et al. Application of slurry bioreactor in soil remediation[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(4): 174-181.
- [45] ROBLES-GONZÁLEZ I, RÍOS-LEAL E, FERRERA-CERRATO R, et al. Bioremediation of a mineral soil with high contents of clay and organic matter contaminated with herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using slurry bioreactors: effect of electron acceptor and supplementation with an organic carbon source[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(9): 1951-1960. □