

杂色云芝生物滤塔净化甲苯废气效果

骆翼梦, 李顺义^{*}, 马宏业, 王 岩

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘要: 为研究生物滤塔中优势菌种杂色云芝净化甲苯的性能。选择松树皮和火山石为生物滤塔填料, 杂色云芝为功能微生物, 甲苯为目标污染物, 研究杂色云芝在生物滤塔中的生长情况及不同停留时间和进气载荷对去除率、去除负荷, 系统压降变化的影响等。结果表明: 采用强制循环挂膜法, 在 20 d 内即可完成微生物挂膜, 且在木质素氧化酶没有参与的情况下杂色云芝生物滤塔对甲苯表现出较好的去除效果。生物滤塔净化过程中气体停留时间 (Gas retention time, GRT) 为 148.3 s, 进口负荷为 7.28 g/(m³·h) 时, 生物滤塔的最大去除能力为 6.73 g/(m³·h), 该系统的最高去除率为 92.4%; GRT 为 37.1s, 进口负荷为 58.25 g/(m³·h) 时, 生物滤塔的最大去除能力为 47.07 g/(m³·h), 去除率在 80% 以上。试验条件下, 系统的压降均在 500 Pa 以下, 说明系统的经济性良好。

关键词: 净化; 甲苯; 微生物; VOCs; 杂色云芝; 生物滤塔

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.12.028

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2017)-12-0218-06

骆翼梦, 李顺义, 马宏业, 王 岩. 杂色云芝生物滤塔净化甲苯废气效果[J]. 农业工程学报, 2017, 33(12): 218-223.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.12.028 <http://www.tcsae.org>

Luo Yimeng, Li Shunyi, Ma Hongye, Wang Yan. Purification performance of regnant strains *Trametes versicolor* to toluene in biofilter[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(12): 218-223.

(in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.12.028 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

甲苯 (toluene) 是 VOCs 中典型的污染物之一, 是炼油、石化、染料、制浆造纸等工业所常用的有机溶剂^[1-2]。甲苯对人体危害极大, 即使是在很低的浓度时也是致癌的, 并会损伤肝、肾和麻痹中枢神经系统^[1]。目前, 甲苯废气的主要净化技术有化学氧化法、燃烧法、物理法、生物法等。与其他方法相比, 生物法处理低浓度 VOCs, 具有投资少、能耗小、无二次污染等优点, 是 VOCs 废气治理的研究热点。微生物是生物净化的核心, 大多生物滤塔接种活性污泥, 在运行中需经长期驯化, 且效率不高。生物滤塔添加功能微生物的菌种分为细菌和真菌, 细菌作为功能微生物的生物法净化甲苯的研究较多, 但细菌表面的水层会影响疏水性 VOCs 的传质速率, 对水溶性差的污染物降解效率较低。与细菌相比, 真菌降解有机污染物的能力较强, 并能耐受严酷的环境条件^[3], 且对于疏水性的有机污染物具有更强大的降解能力^[4-5]。

真菌的结构和菌丝体的生长能明显增加疏水性 VOCs 污染物 (如甲苯) 从气相到生物质之间的质量传递^[6-7], 且真菌的结构和气生菌丝有巨大的比表面积, 能吸附大量

的气相甲苯, 使处理效率提高。Vergara 等^[7]测得真菌菌丝的比表面积为 1.91×10⁵ m²/m³, 与细菌相比真菌固有的特性可以提高其对疏水性有机污染物的降解效率, 以真菌为优势微生物的生物滤塔对正己烷的最大去除速率为 248 g/(m³·h)。Aizpuru 等^[8]证明了在真菌-细菌共生的生物过滤塔中, 真菌起到主要作用, 对甲苯的去除贡献率达到 70%。

杂色云芝是白腐真菌的一种, 白腐真菌凭借分泌出的多种生物酶可以遵循不同的降解机制对多环芳烃、烷基苯类、氯代芳烃等化合物进行降解^[9]。正是由于白腐真菌主要降解酶的非专一性, 使得其对芳香族化合物的降解不局限于次生代谢阶段和细胞外。本研究以杂色云芝为功能微生物净化甲苯废气。研究了杂色云芝的生长情况, 降解甲苯产酶特点, 降解效率及压降变化, 为后续的工程应用提供理论指导。

1 材料与方 法

1.1 填 料

填料是生物滤塔的重要组成部分, 它不仅作为微生物生长的载体, 还为气、液、固三相提供充分的接触面。填料的性能会影响微生物的挂膜、生长和反应器运行时的压力损失, 从而直接影响生物滤塔的处理效率和运行费用^[10]。

松树皮和火山石作为填料已成功应用于生物滤塔系统中^[11-12], 由于松树皮具有高有机质含量、高孔隙率、总截流面广、良好的吸附效果、稳定的 pH 值、使用时间长等特点, 对于生物滤塔系统中的废气净化、水分截留及承载微生物族群具有良好的效果。火山石外观无尖粒状,

收稿日期: 2016-10-30 修订日期: 2017-05-15

基金项目: 国家自然科学基金-河南省人才培养联合资助项目 (U1304216); 河南省重点科技攻关项目 (142102310314)

作者简介: 骆翼梦, 女, 河南濮阳人, 主要从事大气污染控制研究。郑州 郑州大学化工与能源学院, 450001。Email: 19901117lym@163.com

*通信作者: 李顺义, 男, 河南洛阳人, 博士, 副教授, 主要从事大气污染控制研究。郑州 郑州大学化工与能源学院, 450001。

Email: lsy76@zzu.edu.cn

孔隙率高, 对水流阻力小, 不易堵塞, 布水布气均匀。表面粗糙多孔易被微生物附着生长, 挂膜速度快, 反复冲洗时微生物膜不易脱落, 机械强度高, 使用寿命长, 且还廉价易得。松树皮作为有机填料能给微生物提供营养成分, 但随着运行时间延长, 有机填料会出现压实, 导致系统压降升高; 火山石作为无机填料机械强度高, 表面粗糙, 比表面积大, 利于微生物附着生长, 但不能

给微生物提供营养, 因此将这 2 种填料混合装填, 既能给微生物提供充足养分, 又能很好地支撑, 降低压降的效果。因此, 本研究以长度为 30 mm 左右的块状松树皮和火山石作为生物滤塔的填料, 2 种填料按体积比为 2:1 的比例混合装填于滤塔中。2 种填料的理化特性见表 1。填料在装塔之前经过 121 °C, 30 min 的灭菌处理。

表 1 填料特性

Table 1 Characteristics of packing materials

填料 Packing material	堆积密度 Stacking density/(g·cm ⁻³)	孔隙率 Porosity/%	有机质 Organic matter/%	比表面积 Specific surface area (/m ² ·g ⁻¹)	密度 Density/ (kg·m ⁻³)	微孔直径 Conjugate diameter/μm	饱和持水能力 Moisture holding capacity/%	pH 值 pH value
松树皮 Pine bark	244.3±15.2	59.9±1.2	98.2	18.39±0.1	212.6	0.74	56.3±3.8	5.65
火山石 Lava rock	591.7±17.0	65.4±1.4	0.6	2.77±0.2	738.3	50.01	28.9±4.3	5.93

1.2 生物滤塔挂膜

该生物滤塔系统的微生物挂膜采用强制循环挂膜法。500 mL 的菌悬液在恒温振荡培养箱中 30 °C、150 r/min 条件下继续培养 3~4 d, 形成小型菌球, 通过蠕动泵循环喷淋。微生物在生物滤塔上的挂膜情况如图 1 所示, 从图 1 中可以看出在菌悬液的循环挂膜作用下杂色云芝在填料表面附着生长良好, 一周左右可清晰观察到杂色云芝的气生菌丝。

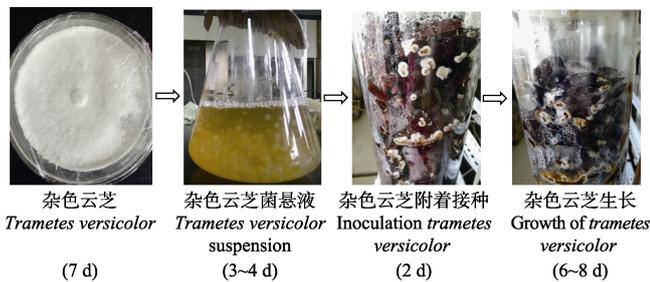


图 1 生物滤塔微生物接种挂膜情况

Fig.1 Microbial inoculation of biofilter

1.3 试验装置

生物滤塔材质为有机玻璃, 圆柱形, 内径 108 mm, 高 1 500 mm。为降低填料的压实程度, 降低系统压降以及使气体分布更加均匀, 将生物滤塔的填料分为 3 层装填^[13], 各填料层高度均为 300 mm, 总填料高度为 900 mm, 填料层间隔 200 mm, 床层总体积为 8.24 L。各层间由法兰连接, 并用密封胶加强装置的气密性, 每层均设有气体采样口。生物滤塔系统的装置示意图如图 2 所示。

生物滤塔采用逆流模式 (counter-current mode) 操作, 由配气系统、生物滤塔系统、循环液系统和 pH 调节系统 4 个部分组成。由空气压缩机提供空气来源, 然后分成 2 股, 一部分空气通入液态甲苯 (Kemel, 99.5% AR) 生成甲苯废气; 另一部分空气通过缓冲瓶和加湿瓶, 与气态甲苯在气体混合室混合均匀后进入生物滤塔。一定浓度的甲苯废气从生物滤塔底部通入, 经 3 层填料层净化后由顶部排出。为保证生物滤塔有适宜的水分和养分, 满足微生物生长的需要, 营养液以 54.45 mL/min 的速度通

过蠕动泵进行定期喷淋, 间隔 1 h 喷淋 1 次, 每次喷淋 1 h; 营养液总体积为 1 L, 系统运行过程中, 每天损耗量在 6%~10% 左右 (与进气流量有关), 因此需要 7~10 d 左右补充新的营养液, 保证系统的稳定运行。pH 调节系统适时调控喷淋循环液的 pH 值 (4.5 左右), 保证微生物的最适生长, 试验在室温 25~35 °C 的条件下进行。

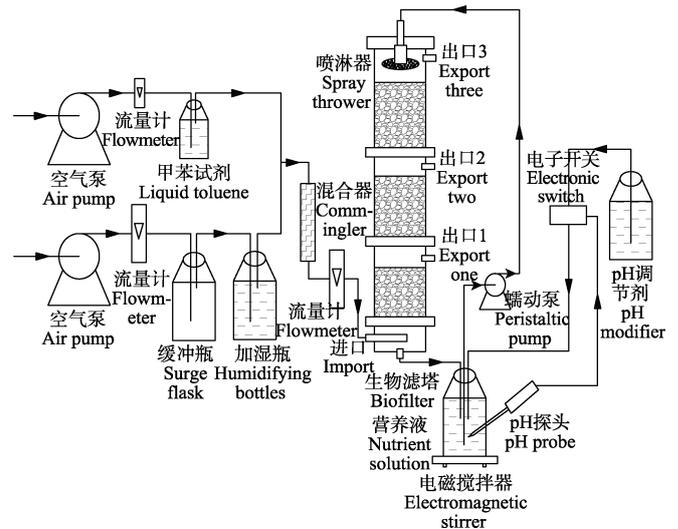


图 2 生物滤塔装置示意图

Fig.2 Device schematic of biofilter

无机盐循环液 (g/L): 1.3 KH₂PO₄, 18 NaNO₃, 0.38 MgSO₄·7H₂O, 0.25 CaSO₄·2H₂O, 0.055 CaCl₂, 0.015 FeSO₄·7H₂O, 0.012 MnSO₄·H₂O, 0.013 ZnSO₄·7H₂O, 0.002 3 CuSO₄·7H₂O, 0.001 5 CoCl₂·6H₂O, 0.001 5 H₃BO₃, 0.5 氯霉素 (抑制真菌塔中细菌的生长), pH 值为 4.5^[14-15]。

1.4 分析方法

1) 甲苯浓度采用气相色谱 (GC1120, 上海舜宇恒平) 并配有 N2000 色谱工作站进行测定^[16]。气相色谱仪参数设置为: FID (flame ionization detector) 检测器, FFAP 型气相毛细柱 (柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 柱内涂膜厚 0.25 μm), 氮气作为载气。色谱检测条件为: 柱温 60 °C, 进样器温度 150 °C, FID 检测器温度 250 °C。该方法的检出限为 1.5×10⁻³ mg/m³, 检测下限为 6.0×10⁻³ mg/m³。

2) 微生物计数方法: 从生物滤塔中取 1 g 填料, 与灭菌后的生理盐水 (0.9% NaCl) 在锥形瓶中进行混合, 在摇床上振荡 30 min^[17]。然后进行梯度稀释, 最后接种于琼脂培养基^[18], 在生化培养箱 30 °C 条件下培养 3 d。

3) 压降采用德图 testo510 便携式压差测定仪测定。

4) 微生物形态通过 CX40 电子显微镜观察。

5) 本生物滤塔系统中检测 3 种酶的原因, 3 种酶均为氧化酶, 底物利用的专一性弱, 因此考虑 3 种酶在甲苯的降解中有可能具有较大的作用。3 种酶酶活的检测方法如下:

木质素过氧化物酶 (Lip): 在小试管中加入 2 mL 50 mmol/L 酒石酸-酒石酸钠缓冲溶液 (pH 值 2.5), 1 mL 2 mmol/L 藜芦醇, 1 mL 粗酶液。然后将试管放入 30 °C 水浴中温热 5 min, 取出后用胶头滴管加入 1 mL 0.4 mmol/L 过氧化氢, 紫外分光光度计检测 310 nm 处 30 s/2.5 min 内吸光度值的变化。

锰过氧化物酶 (Mnp): 在小试管中加入 2 mL 100 mmol/L 酒石酸-酒石酸钠缓冲溶液 (pH 值 5.0), 1 mL 0.1 mmol/L 硫酸锰, 1 mL 粗酶液。然后将试管放入 30 °C 水浴中温热 5 min, 取出后用胶头滴管加入 1 mL 0.1 mmol/L 过氧化氢, 紫外分光光度计检测 238 nm 处 10 s 内吸光度值的变化。

漆酶 (Lac): 在小试管中加入 2 mL 0.1 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH 值 4.5), 1 mL 粗酶液, 然后将试管放入 25 °C 水浴中温热 5 min, 取出后加入 1 mL 0.5 mmol/L ABTS, 紫外分光光度计检测 420 nm 处 1 min 内吸光度值的变化。

1.5 生物滤塔运行条件控制

生物滤塔运行分为 3 个阶段, 每个阶段的试验运行条件见表 2, 考察了生物滤塔运行 90 d 内微生物的挂膜情况, 不同停留时间 (由气体流量计控制)、进气量、进口浓度对生物滤塔净化甲苯的性能研究。

表 2 生物滤塔运行条件设置
Table 2 Operating conditions of biofilter

阶段 Phase	运行天数 Running days/d	进气量 Inlet gas flow /(L·h ⁻¹)	气体停留时间 Gas retention time GRT/s	进口浓度 Inlet concentration /(mg·m ⁻³)	进气负荷 Inlet loading rate /(g·(m ³ ·h) ⁻¹)
阶段 1 Phase one	1~50	200	148.3	300	7.28
				600	14.56
阶段 2 Phase two	51~70	400	74.2	300	14.56
				600	29.13
阶段 3 Phase three	71~90	800	37.1	300	29.13
				600	58.25

2 结果与讨论

2.1 杂色云芝在滤塔中的生长

图 3 为循环挂膜 20 d 后, 杂色云芝的镜检情况。由 40 倍和 100 倍的镜检图片观察可知, 接种在生物滤塔上的杂色云芝生长是以顶端延长的方式进行, 在生长过程中不断产生繁茂的分枝, 形成网状菌丝体。菌丝体继续向气相空间生长, 从而形成具有一定特征的菌落。在菌

丝的生长过程中, 不同个体的菌丝之间相互接触, 在接触点相近的细胞壁局部降解而发生菌丝的网结现象, 因此使菌落形成一个完整的网状结构。这种特定的网状结构和菌丝体的生长使得其具有更大的表面积, 能吸附大量的气相甲苯, 显著增加疏水性的甲苯从气相到生物物质之间的传质效率, 从而增加生物滤塔对甲苯的降解性能和去除能力。从图 3 中 100 倍电子显微镜下可以清楚地看到杂色云芝的孢子与菌丝体间的形态特征。

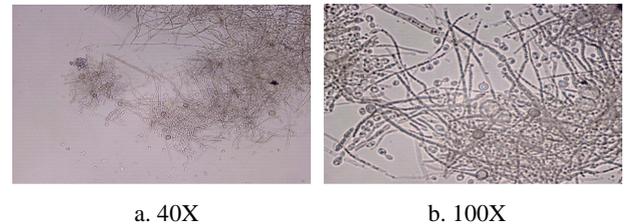


图 3 电子显微镜下杂色云芝的形态

Fig.3 Form of *trametes versicolor* under electronic microscope

2.2 杂色云芝降解甲苯产酶特点

杂色云芝对甲苯的降解依赖一些酶的产生和分泌, 降解过程中所产生的一切生物反应都是在生物催化剂酶的参与、催化和调控下进行的。挂膜第 5 天开始检测生物滤塔渗滤液中的木质素过氧化物酶 (Lip)、锰过氧化物酶 (Mnp) 和漆酶 (Lac) 的酶活。

由图 4 知渗滤液中仅测得少量的漆酶 (Lac) 酶活为 2 U/L 左右, 随生物滤塔的运行漆酶 (Lac) 酶活直线下降, 5 d 内漆酶酶活由 2 U/L 下降到 0.03 U/L 左右。锰过氧化物酶 (Mnp) 的酶活也较低, 在 0.02 U/L 左右。木质素过氧化物酶 (Lip) 的酶活基本为 0, 说明杂色云芝没有分泌木质素过氧化物酶 (Lip)。在该生物滤塔降解甲苯系统中杂色云芝没有同时分泌 Lip、Mnp 和 Lac 这 3 种酶, 只分泌了 Mnp 和 Lac 2 种酶, 这与有关文献中的阐述一致^[19]。

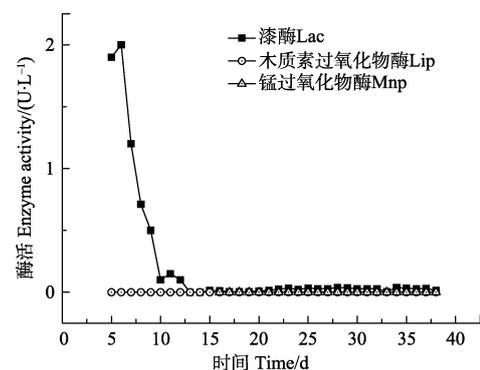


图 4 杂色云芝酶活随生物滤塔运行时间的变化
Fig.4 Enzyme activity of *trametes versicolor* varied with biofilter's running time

虽然在该系统中只检测到了 2 种酶, 并且在酶活很低的情况下杂色云芝对甲苯的降解率几乎没有受到影响, 说明杂色云芝在对甲苯的降解过程中这 2 种酶可能没有发挥作用, 而是有其他的酶的参与使甲苯得到降解。具体是哪种酶的作用, 有待后续试验深入研究。

木质素酶系统在白腐菌对污染物的降解中有非常重要的作用^[20]。然而, 木质素酶系统参与 BTEX (苯系物) 降解的研究还非常少。Yadav 等^[21]发现 *P. chrysosporium* 在降解 BTEX 的过程中没有木质素酶的参与, 而是通过 2,3-苯双加氧酶使单环芳烃开环。Weber 等^[22]指出 *C. sphaerospermum* 对甲苯的降解发生在木质素过氧化物酶或其他过氧化物酶没有参与的情况下, 而是检测到邻苯二酚双加氧酶。Elisabet 等^[23]的研究中首次发现 *T. versicolor* 中的漆酶等木质素酶通过产生·OH 参与了 BTEX 的降解, 但木质素酶系和·OH 在 BTEX 降解中的具体作用还有待进一步研究。

2.3 生物滤塔对甲苯净化性能的评价

由图 5 可以看出, 在阶段 1 进气量为 200 L/h, EBRT=148.3 s, 进口浓度为 300 mg/m³, 进气载荷为 7.28 g/(m³·h)时, 运行初期杂色云芝处于短暂的适应期, 前 5 d 生物滤塔对甲苯的去除率在 10% 以下。此时甲苯的去除可能是由于填料的微量吸附和循环液的淋洗作用, 且循环液的淋洗作用较大。因为甲苯在循环液中有一定的溶解度且循环液中有一定的微生物量。经过一周左右微生物逐渐适应了滤塔中的生长条件, 去除率明显提高, 生物滤塔出口甲苯浓度逐渐降低, 此时系统对甲苯去除以微生物的降解作用为主。在 20 d 左右时, 杂色云芝基本将填料表面覆盖, 生物滤塔挂膜完成, 此时甲苯的去除率达 60% 以上。

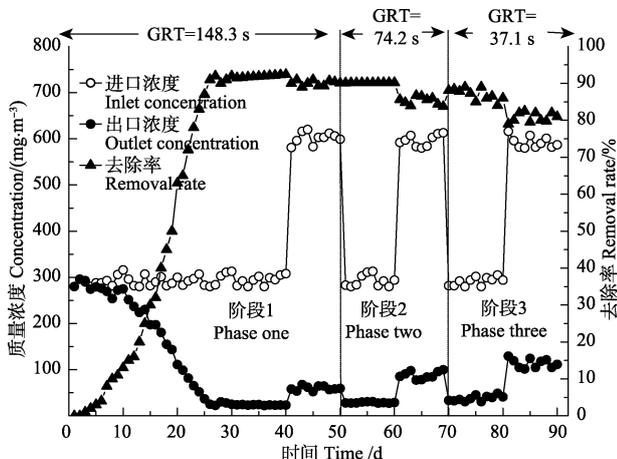


图 5 生物滤塔净化甲苯效果
Fig.5 Effect of biofilter purify toluene

随着填料表面微生物数量的增多, 甲苯的降解率不断提高, 在 25 d 时达到 90% 以上, 最高为 92.4%。在进气量为 200 L/h, EBRT=148.3 s, 进口质量浓度为 600 mg/m³, 进气载荷为 14.56 g/(m³·h)时, 甲苯的去除率也维持在 90% 左右。这源于真菌的结构和菌丝体的生长能明显增加疏水性的甲苯从气相到生物膜之间的质量传递, 而且真菌的结构和大量的气生菌丝有巨大的比表面积, 能捕获吸附大量的气相甲苯。在阶段 2 进气量为 400 L/h, EBRT=74.2 s, 进口质量浓度为 300 和 600 mg/m³, 进气载荷为 14.56 和 29.13 g/(m³·h)时, 由于进气量增大, 气体停留时间缩短, 甲苯的去除率降为 85% 左右。在阶段 3 进气量为 800 L/h, EBRT=37.1 s, 进口质量浓度为

300 和 600 mg/m³, 进气载荷为 29.13 和 58.25 g/(m³·h)时, 甲苯出口浓度较阶段 1 和阶段 2 都有所增加, 由于气体停留时间的进一步减小, 甲苯的去除率降低为 80.8%。

由此可知, 在该生物滤塔系统中随着进气浓度的增加, 甲苯出口浓度逐渐增加, 而气体停留时间对甲苯出口浓度和去除率影响较大。随着气体停留时间的减小, 相同浓度下的出口浓度变大, 去除率变小, 在浓度较高时, 对去除率影响更明显。且在该系统中最高进口质量浓度 600 mg/m³ 和最短的气体停留时间 37.1 s 时, 甲苯的去除率也在 80.8%, 该运行结果表明, 杂色云芝生物滤塔对甲苯的净化效果较好。

表 3 生物滤塔在不同 EBRT 下进气载荷对去除率和去除负荷的影响

Table 3 Effect of inlet loading rate on removal rate and removal loading of biofilter at different EBRT

运行时间 Running days/d	气体停留时间 Gas retention time/s	进气载荷 Inlet loading rate/(g·m ⁻³ ·h ⁻¹)	最大去除负荷 Maximal removal loading /(g·m ⁻³ ·h ⁻¹)	最高去除率 Maximal removal rate /%
30~40	148.3	7.28	6.73	92.4
41~50		14.56	13.25	91
51~60	74.2	14.56	13.13	90.2
61~70		29.13	25.26	86.7
71~80	37.1	29.13	24.82	85.2
81~90		58.25	47.07	80.8

不同气体停留时间下, 148.3、74.2 和 37.1 s, 气体进气载荷对去除率和去除负荷的影响见表 3。气体停留时间 148.3 s, 进气载荷较低为 7.28 g/(m³·h)的情况下, 去除负荷较接近进气载荷, 此时的去除率最高达 92.4%, 最大去除负荷为 6.73 g/(m³·h)。随着气体停留时间减小, 相同进气载荷下, 去除率和去除负荷逐渐降低。这可能是由于随着进气载荷的增加生物膜逐渐得到完全利用, 控制机制由质量传递控制转化为生物反应控制, 因此去除率会下降; 另外, 随甲苯进气载荷的增加, 基质抑制也会导致去除率和去除负荷下降^[24]。

2.4 生物滤塔压降变化

生物滤塔在运行过程中, 压降是生物滤塔的一项重要经济和技术指标^[25]。随着微生物数量的增加, 生物膜变厚, 生物量的不断积累会导致填料之间空隙变小, 填料的压实度增加和填料湿度的变化, 使生物滤塔整体压降不断增加^[26]。过大的运行压降将会导致动力消耗的大幅度上升, 从而影响生物滤塔的处理性能降低其经济性^[27]。由于真菌特殊的结构和菌丝体的生长真菌塔较细菌塔更容易出现堵塞的现象。

因此, 本研究考察了在 3 个阶段 3 个进气量分别为 200、400、800 L/h, 3 个不同截面气速为 0.36、0.73、1.46 m/s 条件下, 生物滤塔整体压降随运行时间的变化。

由图 6 可以看出生物滤塔在运行初期, 随着运行时间的增加, 压降呈不断上升的趋势。随着生物量的不断增加, 微生物累积与微生物残体未及时清出滤塔, 填料之间的空隙逐渐减小, 压实度增加, 压降不断升高。相

同浓度下,随着进气风速的不断增大,压降也不断增大,这与相关资料研究结果相似^[28-29]。在整个运行过程中该生物滤塔的整体压降在 500 Pa 以内,最高为 495 Pa,未存在堵塞问题,对甲苯的净化能力也未造成明显的影响。

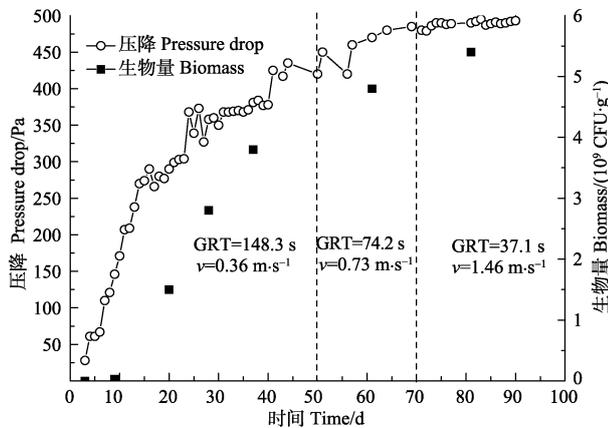


图6 生物滤塔整体压降变化

Fig.6 Variation of pressure drop of biofilter

引起压降的原因来自于微生物的生长,填料的特性,粒径大小以及进气风速。一般真菌塔中由于真菌的气生菌丝会占据大量的空间导致真菌塔的压降要高于细菌塔,粒径较小的微生物易于附着的有机填料生物滤塔的压降要明显高于粒径大的微生物不容易附着的无机填料生物滤塔。Doradoa 等^[28]的研究中以黏土颗粒和黏土颗粒外包裹一薄层堆肥(1:4)作为填充填料,填料粒径为 4~5 mm,活性污泥作为功能微生物,随着运行时间的增加,系统压降不断升高,当运行到第 21 天时,系统压降就高达 100 mm H₂O,即 980 Pa。侯晨涛^[30]的研究中选择粒径为 $\Phi 2.4 \text{ mm} \times (6 \sim 8) \text{ mm}$ 的柱状活性炭作为填充填料,在 60 d 时,生物滤塔压降为 2 400 Pa。与其他研究中的压降相比,该系统的总体压降值在 500 Pa 以内,且对甲苯的净化能力也没有造成显著的影响,由此可以判断该系统的经济性良好。

3 结论

1) 杂色云芝在松树皮和火山石填料上的附着生长良好,生物滤塔整体运行情况稳定,表现出较好的甲苯净化能力,去除率最高为 92.4%。

2) 本研究中杂色云芝对甲苯的降解发生在木质素过氧化物酶(Lip)、锰过氧化物酶(Mnp)和漆酶(Lac)这 3 种酶没有参与的情况下,可能存在其他的酶在发挥作用。杂色云芝对甲苯的降解机理和过程有待进一步研究。

3) 该系统的压降较低,总体压降值在 500 Pa 以内,经济性可观,杂色云芝作为功能微生物的生物滤塔降解甲苯系统可行且具有实际应用的潜力。

[参 考 文 献]

[1] Belpomme D, Irigaray P, Hardell L, et al. The multitude and diversity of environmental carcinogens[J]. *Environmental Research*, 2007, 105(3): 414-429.
 [2] Boeglin M L, Wessels D, Henshel D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties[J].

Environmental Research, 2006, 100(2): 242-254.
 [3] van Groenestijn J W, van Heininge W N, Kraakm N J R. Biofilter based on the action of fungi[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(9): 227-232.
 [4] Aizpuru A, Malhautier L, Roux Jean C, et al. Biofiltration of a mixture of volatile organic missions[J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2001, 51(12): 1662-1670.
 [5] van Groenestijn J W, Liu J X. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(35): 5501-5508.
 [6] Arriaga S, Revah S. Improving Hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 90(1): 107-115.
 [7] Vergara F A, Hernandez S, Revah S. Phenomenological model of fungal biofilters for the abatement of hydrophobic VOCs[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 101(6): 1182-1192.
 [8] Aizpuru A, Dunat B, Christen P, et al. Fungal biofiltration of toluene on ceramic rings [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(3): 396-402.
 [9] Zamir S M, Halladj R, Nasernejad B. Removal of toluene vapors using a fungal biofilter under intermittent loading[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, 89(1): 8-14.
 [10] Peters A. Particulate matter and heart disease: Evidence from epidemiological studies[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, 207(2): 477-482.
 [11] Neslihan A, Kevin J, Iiya S. Biofilter performance of pine nuggets and lava rock as media[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 4974-4980.
 [12] Kafle G K, Chen L, Neibling H, et al. Field evaluation of wood bark-based down-flow biofilters for mitigation of odor, ammonia, and hydrogen sulfide emissions from confined swine nursery barns[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 147: 164-174.
 [13] 李顺义, 张华新, 王岩, 等. 多层生物滤塔去除废气中硫化氢[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(6): 287-291.
 Li Shunyi, Zhang Huaxin, Wang Yan, et al. Treatment of odor gas containing hydrogen sulfide by multilayer biofilter[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2010, 26(6): 287-291. (in Chinese with English abstract)
 [14] Estrada J M, Hernandez S, Munoz R, et al. A comparative study of fungal and bacterial biofiltration treating a VOC mixture[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250(251): 190-197.
 [15] Rene E R, Kar S, Krishnan J, et al. Start-up, performance and optimization of a compost biofilter treating gas-phase mixture of benzene and toluene[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 190: 529-535.
 [16] 环境空气/苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法: HJ 583-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
 [17] Rene E R, Murthy D V S, Swaminathan T. Steady-and transient-state effects during the biological oxidation of gas-phase benzene in a continuously operated biofilter[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2009, 12(5): 525-535.
 [18] Saravana V, Rajamohan N. Treatment of xylene polluted air using press mud-based biofilter[J]. *Journal of Hazard Materials*, 2009, 162(2/3): 981-988.
 [19] 喻云梅, 刘赞, 翁思琪, 等. 白腐真菌木质素降解酶的产生及其调控机制研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(2): 82-86.
 Yu Yunmei, Liu Yun, Wong Siqi, et al. Review on the production and regulation mechanism of ligninolytic enzymes of the white

- rot fungi [J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(2): 82–86. (in Chinese with English abstract)
- [20] 王灿, 席劲璞, 胡洪营, 等. 白腐真菌生物过滤塔处理氯苯气体的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 500–505. Wang Can, Xi Jinying, Hu Hongying, et al. White rot fungi biofilter treating waste gas containing chlorobenzene[J]. Environmental Science, 2008, 29(2): 500–505. (in Chinese with English abstract)
- [21] Yadav J S, Reddy C A. Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) by the lignin-degrading basidiomycete *phanerochaete chrysosporium*[J]. American Society for Microbiology, 1993, 59(3): 756–762.
- [22] Weber F J, Hage K C, De Bont J A. Growth of the fungus *Cladosporium sphaerospermum* with toluene as the sole carbon and energy source[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61(10): 3562–3566.
- [23] Elisabet A, Ernest M U, Gloria C, et al. Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers(BTEX) by *Trametes versicolor*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 181–186.
- [24] Rene E R, Kar S, Krishnan J, et al. Start-up, performance and optimization of a compost biofilter treating gas-phase mixture of benzene and toluene[J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 529–535.
- [25] Kennes C, Rene E R, Veiga M C. Bioprocesses for air pollution control[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, 84(10): 1419–1436
- [26] Anet B, Couriol C, Lendormi T, et al. Characterization of gaseous effluent and packing material autopsy of a biofilter operating in the rendering industry[C]//Internationnal Conference on Control of Industrial Gaseous Emissions. 9–10th February 2012, Annamalai University, Chidambaram, India.
- [27] Dumont E, Ayala Guzman L M, Rodriguez Susa M S, et al. H₂S biofiltration using expanded schist as packing material: performance evaluation and packed-bed tortuosity assessment[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, 87(6): 725–731.
- [28] Doradoa A D, Baeza J, Lafuenteb J, et al. Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads-Part 1: Experimental performance from inoculation to clogging[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 661–669.
- [29] Doradoa A D, Lafuenteb J, Gabrielb D, et al. Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads-Part 2: Model development, calibration and validation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 670–676.
- [30] 侯晨涛. 真菌过滤法净化挥发性有机废气研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008. Hou Chentao. A Study on Treatment of Off-gases Containing BTX by Fungal biofilter[D]. Xian: Xian University of Architecture and Technology, 2008. (in Chinese with English abstract)

Purification performance of regnant strains *Trametes versicolor* to toluene in biofilter

Luo Yimeng, Li Shunyi^{*}, Ma Hongye, Wang Yan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aimed to study the purification performance of the regnant strain *Trametes versicolor* in biofilter on toluene, the biological filter system packed with pine bark and lava rock was utilized to remove the toluene which was taken as a target pollutant by *Trametes versicolor*. The pine bark had a higher organic matter content and the lava rock had a bigger mechanical strength. The higher organic matter content could offer more nutrition to microorganism and the bigger mechanical strength could slow down blocking of the biofilter. Toluene is one of the typical contaminants in volatile organic compounds (VOCs) and has a great harm to human health. Biological methods treating low inlet concentration of VOCs have many advantages, such as less investment, low energy consumption, and no secondary pollution. The *Trametes versicolor* is regnant strain to remove toluene and belongs to the white rot fungi. Relying on a variety of enzymes secreted, white rot fungi follow different degradation mechanisms to remove polycyclic aromatic hydrocarbons, alkyl benzene, chlorinated aromatic and other compounds. Experiments on the growth situation of *Trametes versicolor* in the biological filter were carried out. Meanwhile the effects of different GRT (Gas retention time) and ILR (inlet loading rate) on removal efficiency, elimination capacity and pressure drop were also studied. It was found that biofilm was formed on the surface of the packing material within 20 days by the compulsive circulation method. And the biological filter showed a high performance to remove toluene without lignin oxidase involved. The *Trametes versicolor* did not secrete lignin peroxidase (Lip), manganese peroxidase (Mnp) and laccase (Lac) at the same time in the biofilter system to purify toluene, and only secreted a small amount of Mnp and Lac enzymes. The full functioning enzymes and the degradable mechanism of *Trametes versicolor* purifying toluene needed be further studied. Under the optimal conditions, i.e. the GRT of 148.3 s and the ILR of 7.28 g/(m³·h), the maximum removal efficiency and the maximum elimination capacity of the system were found to be 92.4% and 6.73 g/(m³·h), respectively. For the EBRT of 37.1 s, the best performance was observed at the ILR of 58.25 g/(m³·h), while the maximum elimination capacity was 47.07 g/(m³·h) and the removal efficiency was above 80%. The desired result attributes to the fungal structure and the growth of mycelium. The fungal structure and aerial mycelium have huge specific surface area which there by can adsorb a mass of gaseous toluene to increase the mass transfer of hydrophobic VOCs from gaseous phase to bio-phase and improve the removal rate. In comparison, fungi have obvious advantages over bacteria in terms of removing hydrophobic volatile organic pollutants. Under test conditions, the biological filter system did not have obvious jam phenomenon and the pressure drop of biological filter system was less than 500 Pa, which indicated it also has a good economy. The results provide the basic data and the theoretical support for industrial application of biological filter method in VOCs treatment.

Keywords: purification; toluene; microorganism; VOCs; *Trametes versicolor*; biofilter