

文章编号:1000-582X(2011)05-099-06

新型生物反应墙原位修复石油烃污染地下水

马会强¹, 张兰英², 张洪林¹, 李爽¹

(1. 辽宁石油化工大学 环境与生物工程学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 吉林大学 环境与资源学院, 吉林 长春 130026)

摘要:以功能微生物、泥炭和粗砂为填充介质设计新型生物反应墙,研究了反应墙对地下水中石油烃污染物的修复效果与机理。结果表明:运行期内生物反应墙修复效果良好,苯系物、萘系物及菲去除率为83.6%~99.85%,其中71.23%~99.71%在墙体前半部分被去除。泥炭介质和功能微生物能够稳定发挥对污染物的吸附与降解功能,32.63%~77.98%的BTEX和97.14%~99.81%的目标PAHs被泥炭吸附去除;18.96%~50.98%的BTEX和已吸附于泥炭上的大部分石油烃污染物均显示被生物降解。微生物对污染物的降解可有效延长泥炭的吸附寿命,泥炭对功能微生物的营养供给可使反应墙内长期保持较高的功能微生物数量,每克干介质约含有 $3.46 \times 10^6 \sim 6.16 \times 10^9$ 个。因此新型生物反应墙原位修复石油烃污染地下水是可行的。

关键词:生物反应墙;功能微生物;泥炭;石油烃;地下水;生物修复

中图分类号:X172

文献标志码:A

In situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated groundwater using a novel biobarrier

MA Hui-qiang¹, ZHANG Lan-ying², ZHANG Hong-lin¹, LI Shuang¹

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113001, P. R. China; 2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun, Jilin 130026, P. R. China)

Abstract: A novel biobarrier, whose reaction media consist of functional microbes, peat and coarse sand, is tested in laboratory to study the effect and the related mechanism in remediation of petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. The results show that the removal efficiency for BTEX, naphthalene hydrocarbons and phenanthrene are 83.6%~99.85%, in which 71.23%~99.71% contaminants are removed at the first half part of biobarrier. The peat and functional microbes function steadily in contaminant sorption and biodegradation. 32.63%~77.98% BTEX and 97.14%~99.81% target PAHs are absorbed by peat and 18.96%~50.98% BTEX and almost all of the peat-absorbed petroleum hydrocarbon contaminants are degraded by microbes. Contaminant biodegradation can efficiently prolong the sorption life of peat barrier, and the efficient nutrients supply from peat to functional microbes can maintain the biomass at a relatively high level in the biobarrier, i. e. about $3.46 \times 10^6 \sim 6.16 \times 10^9$ per gram dry media. Therefore, the novel biobarrier technology can be efficiently used in in-situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated groundwater.

Key words: biobarrier; functional microbes; peat; petroleum hydrocarbon; groundwater; bioremediation

收稿日期:2011-01-14

基金项目:国家“863”计划项目(2007AA06Z343);国家自然科学基金项目(200950879029)

作者简介:马会强(1982-),男,辽宁石油化工大学讲师,博士,主要从事地下水污染控制与修复研究。

张兰英(联系人),女,吉林大学教授,博士生导师,(E-mail)zhangly@jlu.edu.cn.

随着石油及制品的广泛使用,因事故及地下存储罐、管线、工厂等泄露而造成的地下水石油烃污染日趋严重^[1-3],特别在中国的一些油田和石油化工地区,部分地下水源已受到污染^[4-6],因此对其进行有效控制与治理已迫在眉睫。生物反应墙技术因其具有修复绿色、费用节省、长期运行、对低浓度污染可有效去除等优点现已越来越受到重视,被认为是最有前景的地下水污染原位修复新技术^[7-10]。生物反应墙内的污染物降解菌可以通过添加电子受体、营养基质等手段刺激土著微生物的增值或者直接引入具有特殊代谢能力的外源微生物来实现^[11-12];但常常因地下水低温、污染物毒性及微生物数量较少等限制,使得土著微生物浓缩需要很长时间^[13-14];此外,外源微生物易受土著微生物竞争且易随地下水流失,使其难以在地下环境中长期稳定工作。活性炭常替代含水层介质用作墙体支撑载体,但因价格昂贵限制了其在工程中的应用^[15];而笔者前期试验表明廉价、容易获得、生态安全的土壤有机材料-泥炭能够有效吸附地下水中的石油烃污染物,还可向微生物生长供给营养物质,因此泥炭可作为生物反应墙的填充材料。

基于以上考虑,笔者设想能否将异位生物强化后的土著微生物(具有低温石油烃降解功能),以固定化方式用于原场地地下水的修复中。因此分别以功能微生物-泥炭-粗砂和泥炭-粗砂为填充介质设计了2种可渗透反应屏障,在室内渗流模拟系统中研究了新型生物反应墙对地下水中石油烃污染物的修复效果与机理。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

0#柴油:购于中国石油天然气公司。苯系物(BTEX)、萘系物(萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘)和非标准样品贮备液:购于中国国家标准物质研究中心。实验地下水:采自东北某地下含水层,pH为7.53,电导率为390 μ S/cm。

1.2 功能微生物

功能微生物源自吉林油田某长期受石油烃污染场地,经长期低温自然强化富集构建而成,包括耶氏酵母菌属(*Yarrowia* sp.)、红球菌属(*Rhodococcus* sp.)、不动杆菌属(*Acinetobacter* sp.)、假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.)、新鞘氨醇杆菌属(*Novosphingobium* sp.);具有低温(10 $^{\circ}$ C)石油烃降解能力。

1.3 反应墙填充介质

草本泥炭购于吉林省泥炭土地,经低温阴干后,140 $^{\circ}$ C热处理3 h;取粒径0.25~5 mm,超纯水浸泡24 h后制备成浆体。粗砂取自场地含水层,清洗后阴干;取粒径0.5~2 mm,超纯水冲洗、浸泡24 h,阴干备用。介质相关特性如表1所示。

表1 反应墙填充介质的理化性质

介质	比重/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH	含水/%	C/%	N/%	P/%
泥炭	1.12	5.74	35.24	52.3	2.28	0.21
粗砂	2.18	8.21	0.17	0.11*	ND	ND

说明:*为TOC

1.4 功能微生物固定

取泥炭浆1 000 g,置于5 L玻璃容器中,加入2.5 L功能微生物悬液(菌数约为 10^{10} 个/mL),10~12 $^{\circ}$ C培养2 d后,用滤网将泥炭过滤后,用无机盐溶液清洗,再过滤,摊开放置2 d备用。

1.5 反应墙构建

试验设计了长50 cm,高20 cm,内径10 cm的“L”型有机树脂渗流柱模拟系统,详见图1所示。系统分3部分,I区为布水系统,模拟柴油污染源;II区模拟反应墙,为34 cm厚填充介质;III区为承托和保护层,为6 cm厚石英砂;P.1、P.2、P.3为取样口,分别代表进水、反应墙中间和末端出水。

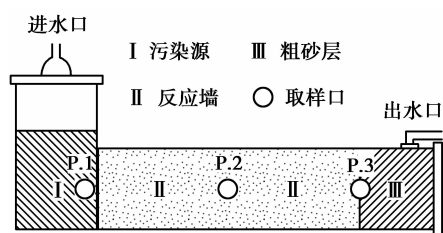


图1 生物反应墙示意图

试验共装填2根模拟柱(A、B)。A系生物反应墙,II区装填粗砂、泥炭及功能微生物(已固定化于泥炭上);B系非生物反应墙,II区装填已灭菌的粗砂和泥炭。II区容积密度 $1.36 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,总孔隙度37.1%;III区容积密度 $1.55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,总孔隙度40.2%。

1.6 反应墙启动与运行

用200 mL/h超纯水向系统饱水15 h,稳定24 h,然后注入地下水(B柱地下水加入1 g/L叠氮化钠作为抑菌剂,无菌运行)。I区注入30 mL柴油模拟污染源,控制进水流量380 mL/d。反应墙

水力坡度 5‰~6‰,水力停留时间 46~48 h,地下水流速 17.74 cm/d,渗透系数 9.68 m/d,运行温度 9~12 ℃(地下水修复模拟实验室控制),运行 80 d。定期取样测定污染物浓度及相关参数;模拟完毕后取反应墙内介质样品进行污染物和微生物分析。

1.7 分析方法

1) 污染物。地下水中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘测试参照 EPA 5035、8260B 方法,采用吹扫捕集浓缩仪-气相色谱质谱分析。

样品全扫描及菲测试参考 EPA 3550B、8270C 方法,采用超声萃取-气相色谱质谱(介质)、液-液萃取-气相色谱质谱(地下水)分析。

2) 微生物。微生物数量采用荧光素-最大或然数(MPN)微平板方法确定^[16]。总活的异养微生物是指好氧条件下在普通培养基中生长的微生物数量。总活的功能微生物是指好氧条件下在以柴油为唯一碳源的无机盐培养基中生长的微生物数量,以二乙酸钠荧光素(FDA)为显色剂,液体呈现绿色记录为阳性。

2 结果与讨论

2.1 目标污染物确定

模拟系统开始运行时,对反应墙进水(P.1)样品进行 GC-MS 全扫描分析。结果表明此处地下水中污染物较多,以单环、多环及杂环芳烃为主,其中萘、甲基萘的浓度最高。根据筛选标准确定苯、甲苯、乙苯、二甲苯(间、对、邻)、萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘及菲作为目标污染物。

2.2 反应墙修复效果与过程

表 2 为 80 d 运行期内系统进水(P.1)和生物与非生物反应墙出水(P.2、P.3)中各目标污染物浓度的平均值。

表 2 生物与非生物反应墙进、出水中污染物浓度均值 $\mu\text{g/L}$

污染物	进水	生物反应墙出水		非生物反应墙出水	
	P.1	P.2	P.3	P.2	P.3
苯	18.42	5.3	3.02	12.87	12.41
甲苯	245.29	37.67	14.97	160.14	79.91
乙苯	75.99	4.45	1.65	34.79	16.73
二甲苯	483.62	70.33	15.41	109.99	107.12
萘	551.52	1.62	0.85	1.72	1.07
α -甲基萘	159.48	1.64	1.31	1.78	1.28
β -甲基萘	310.81	1.39	1.27	1.59	1.23
菲	12.12	0.35	0.31	0.59	0.35

由上表计算出反应墙对各污染物的总体、分段去除率,以及总体去除过程中生物与非生物作用贡献率,如表 3 所示。其中分段去除率分为墙体前半和后半部分;非生物作用为非生物反应墙去除率,主要指泥炭吸附作用;生物作用为生物和非生物反应墙去除率的差值(数值为负或小于 0.5%,取 0),主要指功能微生物降解作用。

由表 2、3 可知:80 d 运行期内,生物反应墙对石油烃污染地下水的修复效果良好,目标污染物去除率为 83.6%~99.85%,其中 BTEX、萘系物、菲去除率分别为 83.6%~97.83%、99.18%~99.85%、97.48%,系统对 PAHs 修复效果尤为突出,墙体末端出水(P.3)浓度为 0.31~1.27 $\mu\text{g/L}$;被去除污染物中有 71.23%~99.71%在墙体前半部分去除。

非生物反应墙对 PAHs 修复效果较好,与生物反应墙基本一致,去除率为 97.14%~99.81%;但是对 BTEX 修复效果略差,去除率为 32.63%~77.98%,P.2、P.3 出水中苯、二甲苯浓度相近,这表明该类污染物在反应墙内已经完全穿透;除甲苯、乙苯外其他污染物大部分在墙体前半部分被去除。

表 3 生物与非生物反应墙修复效率

污染物	生物反应墙/%			非生物反应墙/%			去除作用贡献率/%	
	总体	前半部分	后半部分	总体	前半部分	后半部分	生物作用	非生物作用
苯	83.60	71.23	12.38	32.63	30.13	2.50	50.98	32.63
甲苯	93.90	84.64	9.25	67.42	34.71	32.71	26.47	67.42
乙苯	97.83	94.14	3.68	77.98	54.22	23.77	19.84	77.98
二甲苯	96.81	85.46	11.36	77.85	77.26	0.59	18.96	77.85
萘	99.85	99.71	0.14	99.81	99.69	0.12	0	99.81
α -甲基萘	99.18	98.97	0.21	99.20	98.88	0.31	0	99.20
β -甲基萘	99.59	99.55	0.04	99.60	99.49	0.12	0	99.60
菲	97.48	97.08	0.40	97.14	95.15	1.99	0	97.14

地下水中 BTEX 的非生物作用去除率为 32.63%~77.98%,说明泥炭对此类污染物具有一定的吸附性能;此外甲苯、乙苯去除率在非生物反应墙前后部分近似均衡的分布,以及苯、二甲苯在 P.3 处完全穿透均揭示墙体泥炭介质对苯系物已经或接近达到饱和吸附容量,达到了墙体吸附寿命。地下水中 BTEX 的生物作用去除率为 18.96%~50.98%,说明此类污染物在墙体中发生了生物降解,固定化的功能微生物已经稳定发挥了原位生物修复功能;而生物墙末端出水浓度较低且未发生穿透,表明生物降解可有效延长泥炭墙体的吸附寿命。

由于 2 种反应墙对萘、甲基萘和菲的去除效率均较高,导致此类物质的非生物作用去除率统计值为 97.14%~99.81%,而生物作用去除率几乎为零,因此去除作用贡献率未能真实反映此类物质在生物反应墙中的去除过程,只能说明此类 PAHs 在生物反应墙内的去除机理包括泥炭吸附,且泥炭对 PAHs 具有较强吸附能力和较大吸附容量。Rasmussen 等^[16]研究表明 PAHs 在生物反应墙中的去除过程为:PAHs 先被泥炭吸附,然后再被微生物降解;泥炭有机质在吸附非极性有机物时存在 2 个过程:1%~50%化合物能在很短时间内发生不稳定吸附,此时容易被微生物降解;其余化合物再缓慢的进行稳定吸附,此时不易被微生物利用;以下将从定性方式探究稳定吸附于生物反应墙内 PAHs 污染物的生物降解证据。

2.3 地下水中污染物定性分析

为验证生物反应墙对石油烃污染地下水的处理效果,系统运行 80 d 时,对进水(P.1)和生物与非生物反应墙出水(P.3)中的污染物进行 GC-MS 全扫描定性分析,结果如图 2 所示。

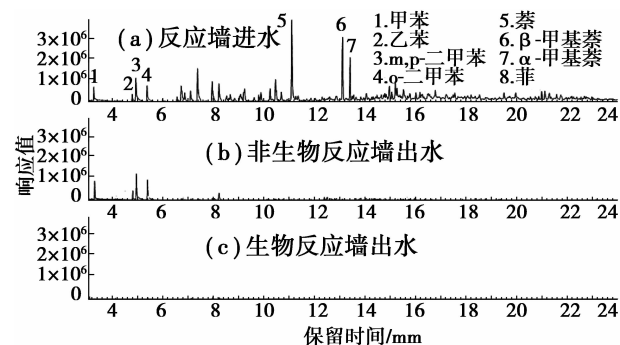


图 2 地下水中污染物的 GC-MS 全扫描定性分析

由上图可知:进水中(a)污染物种类较多,含量以萘、甲基萘为最高,与运行初期一致,说明经过

80 d 运行,污染源中污染物种类未发生较大变化。但非生物反应墙出水(b)中污染物的浓度和数量较进水均有较大程度降低和减少,只存在甲苯、乙苯、邻间对二甲苯;TEX 响应值均略大于进水,说明其在墙体中已完全穿透并发生了解吸,达到了介质吸附寿命;上述也表明泥炭对除 BTEX 外芳烃污染物具有较强的吸附能力。而生物反应墙出水(c)几乎没有污染物检出,说明生物反应墙对进水中各种污染物的去除效果明显;与非生物反应墙出水(b)对比,未发现苯系物检出,说明 TEX 发生了有效降解,功能微生物降解有效延长了泥炭墙体的吸附寿命。

2.4 反应墙介质中污染物定性分析

为探究反应墙体内泥炭介质对污染物的吸附情况,以及功能微生物对已吸附污染物的生物降解效果,系统运行结束后,对生物与非生物反应墙介质(左端 2 cm 处)中的污染物进行 GC-MS 全扫描定性分析,结果如图 3 所示。

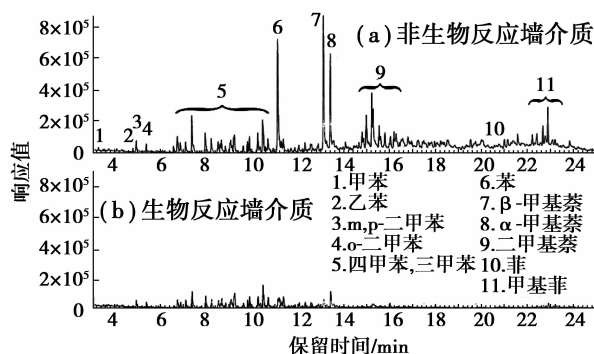


图 3 墙体介质中污染物的 GC-MS 全扫描定性分析

由上图可知:非生物反应墙介质(a)吸附了进水中几乎全部的石油烃污染物,除目标监测污染物外,还有三甲基苯类、四甲基苯类、二甲基萘类和甲基菲类等;结合图 2(b)可知介质对除 BTEX 外芳烃污染物进行了稳定吸附,未发生大量解吸现象;这表明运行期内泥炭介质稳定发挥了对石油烃污染物的吸附功能。而生物反应墙介质(b)吸附的污染物数量却很少,只存在少量二甲苯、三、四甲基苯类,且响应值相对较低;这说明泥炭已吸附的大部分石油烃污染物均被固定化于泥炭介质上的功能微生物降解,且微生物对萘系物等多环芳烃污染物具有较强的降解能力;以上表明运行期内功能微生物稳定发挥了生物降解功能。

2.5 电子受体氧供给

考虑到生物反应墙中功能微生物的电子受体供给,模拟系统设计了前置的地下水曝气充氧装置,为

检验电子受体氧的供给有效性及利用情况,运行期监测了各取样点地下水中的溶解氧浓度,结果如图4所示。

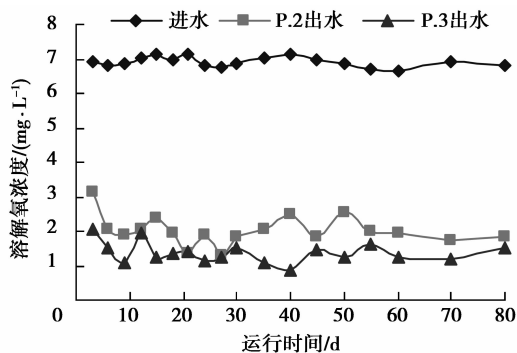


图4 生物反应墙进、出地下水溶解氧浓度

由上图可知:运行期进水中溶解氧浓度较高,一直保持6.64~7.16 mg/L,说明供氧系统能够持续有效地向生物反应墙内供给电子受体氧。反应墙中间(P.2)出水中溶解氧在第6 d降至2.06 mg/L,而后稳定于2 mg/L左右;反应墙末端(P.3)出水中溶解氧变化类似于P.2,但浓度值相对略低,说明沿地下水流向,溶解氧急剧降低;预示生物反应墙前半部分微生物数量与活性可能较高,消耗了大量电子受体氧,而墙体后半部分功能微生物可能因溶解氧过低,使其生长、繁殖和降解活性受到抑制;以上表明墙体前半部分是生物修复的主要场所,这与2.2中的结论一致。

2.6 功能微生物稳定性

为考察生物反应墙中功能微生物的数量及稳定性,运行期结束时,采用荧光素-最大或然数法(MPN)测定了生物反应墙内不同深度介质上总活的异养微生物和功能微生物数量,结果如图5所示。

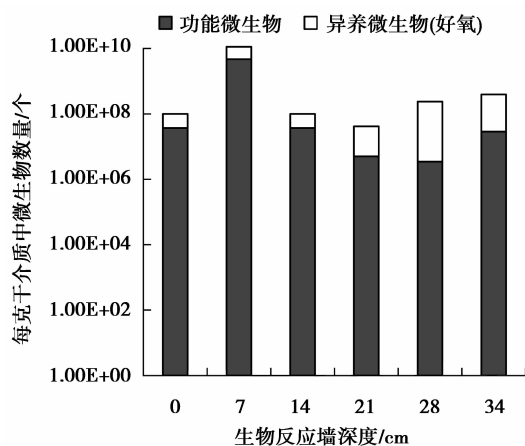


图5 生物反应墙内的微生物数量

由上图可知:生物反应墙内各处的功能微生物数量均较高,每克干介质有 $3.46 \times 10^6 \sim 6.16 \times 10^9$ 个,且在7 cm处最多,而后随着墙体深度增加,数量逐渐降低(34 cm除外)。此外,功能微生物占异养微生物的比例在墙体前半部分较高(小于14 cm时);而在墙体后半部分,随着深度增加,其所占比例逐渐降低。以上说明经过80 d的系统运行,固定化于泥炭上的功能微生物仍能保持较高的生物量,但随着反应墙深度增加,微生物数量和结构略微发生变化。0~7 cm处,由于污染物浓度负荷较高,且电子受体氧充足,使得该处存活的微生物以功能微生物为主,且数量很高;但随着反应墙深度增加,特别在反应墙后半部分,因溶解氧、目标污染物已被消耗、吸附或降解,使得功能微生物的目标碳源急剧减少,为代谢需要转而利用泥炭所提供的营养物质,最终使得功能微生物占异养微生物的比例虽然比14 cm前略低,但能保持相对较高的生物量;这显示运行期内生物反应墙中的泥炭能稳定发挥向微生物的供给营养功能。

3 结 语

1) 利用功能微生物、泥炭和粗砂设计了新型生物反应墙,室内模拟修复石油烃污染地下水时的效果良好,目标污染物去除率为83.6%~99.85%;污染物修复机理主要为泥炭吸附和功能微生物降解。

2) 泥炭对石油烃污染物的吸附效果明显,对除BTEX外芳烃类污染物具有较大的吸附容量;地下水中有32.63%~77.98% BTEX、97.14%~99.81%目标PAHs被其吸附去除;泥炭介质还可向微生物供给营养,使反应墙内长期保持较高的功能微生物数量,利于生物修复稳定进行。

3) 功能微生物的降解性能稳定,地下水中18.96%~50.98% BTEX以及泥炭已吸附的大部分石油烃污染物均显示被生物降解,污染物的生物降解可有效延长泥炭墙体的吸附寿命。

以上研究成果可为泥炭、土著功能微生物在地下水原位强化生物修复中的应用提供参考,对地下水中低浓度石油烃污染物的控制与修复具有重要借鉴意义。

参考文献:

- [1] GUERIN T F, HORNER S, GOVERN T M, et al. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater [J]. *Water Research*, 2002, 36(1):15-24.

- [2] HE L, HUANG G H, ZENG G M, et al. An integrated simulation, inference, and optimization method for identifying groundwater remediation strategies at petroleum contaminated aquifers in western Canada [J]. *Water Research*, 2008, 42(10/11):2629-2639.
- [3] TIEHM A, MULLER A, ALT S, et al. Development of a groundwater biobarrier for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, BTEX, and heterocyclic hydrocarbons [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(7):1349-1355.
- [4] 王玉梅, 党俊芳. 油气田地区的地下水污染分析[J]. *地质灾害与环境保护*, 2000, 11(3):271-273.
WANG YU-MEI, DANG JUN-FANG. Analysis on underground water pollution in oil and gas fields[J]. *Journal of Geological Hazards and Environment Preservation*, 2000, 11(3):271-273.
- [5] 李凌波, 林大泉, 籍伟, 等. 某石油化工厂区有机污染物的表征 II. 地下水[J]. *石油学报:石油化工*, 2001, 17(6): 84-88.
LI LING-BO, LIN DA-QUAN, JI WEI, et al. Characterization of organic contamination at a petrochemical site II. groundwater[J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section*, 2001, 17(6):84-88.
- [6] 罗兰. 中国地下水污染现状与防治对策研究[J]. *中国地质大学学报:社会科学版*, 2008, 8(2):72-75.
LUO LAN. Research on groundwater pollution and its prevention control policy in china [J]. *Journal of China University of Geosciences: Social Sciences Edition*, 2008, 8(2):72-75.
- [7] SEO Y, JANG A, BISHOP P L. Organic mulch biobarrier for PAH contaminated groundwater remediation[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2007, 43(5/6): 304-309.
- [8] SEO Y, BISHOP P L. The monitoring of biofilm formation in a mulch biowall barrier and its effect on performance [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(3): 480-488.
- [9] SEO Y, LEE W H, SORIAL G, et al. The application of a mulch biofilm barrier for surfactant enhanced polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1):95-101.
- [10] LESSER L E, JOHNSON P C, ARAVENA R, et al. An evaluation of compound-specific isotope analyses for assessing the biodegradation of MTBE at Port Hueneme, CA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6637-6643.
- [11] WILSON R D, YIP W C, NASS C N. Assessing performance of a permeable biobarrier[J]. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management*, 2008, 161(6): 375-379.
- [12] VESELA L, NEMECEK J, SIGLOVA M, et al. The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, 58(3/4): 224-230.
- [13] SAPONARO S, NEGRI M, SEZENNA E, et al. Groundwater remediation by an in situ biobarrier: A bench scale feasibility test for methyltertbutylether and other gasoline compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 545-552.
- [14] FANTROUSSI S E, AGATHOS S N. Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation? [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2005, 8(3): 268-275.
- [15] AYOTAMUNOA M J, KOGBARAA R B, OGAJIB S O T, et al. Petroleum contaminated groundwater: Remediation using activated carbon [J]. *Applied Energy*, 2006, 83(11): 1258-1264.
- [16] RASMUSSEN G, FREMMERSVIK G, OLSEN R A. Treatment of creosote contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier-a column study [J]. *Journal of Hazard Materials*, 2002, 93(3):285-306.

(编辑 郑洁)