

垃圾渗滤液污染羽在地下环境中的分带现象研究

董军, 赵勇胜*, 韩融, 刘莹莹, 李志斌, 宗芳

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要: 通过土柱实验研究垃圾渗滤液污染物在地下环境中降解的生物地球化学作用和分带现象, 并对污染前后土壤中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、氧化容量 (OXC) 和还原容量 (RDC) 等的变化进行分析。结果表明, 垃圾渗滤液污染羽中出现了 4 个顺序氧化还原带, 微生物在每个带所利用的最终电子受体是不同的, 分别为 CO_2 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 和 O_2 , 相应地依次称为产甲烷带、铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带; 各带的标志性物质 HCO_3^- 、 Fe^{2+} 、 NO_2^- 和 DO 的最高值分别为 10 353 mg/L、13.61 mg/L、0.097 mg/L 和 5.8 mg/L; 土壤的 OXC 依次不断增大, 产甲烷带最小为 14.18 $\mu\text{mol/g}$, 氧还原带最大为 24.45 $\mu\text{mol/g}$; RDC 则依次不断减小, 产甲烷带最大为 224.84 $\mu\text{mol/g}$, 氧还原带最小为 140.22 $\mu\text{mol/g}$ 。随着污染的不断加剧, 土壤矿物中的 Fe^{3+} 在生物地球化学作用下被还原为可溶的 Fe^{2+} , 部分进入水体, 另一部分则沉积下来。因此氧化还原带的作用机理研究对垃圾污染场地的原位修复和风险评价具有重要意义。

关键词: 氧化还原带; 生物地球化学; 最终电子受体; 氧化容量; 还原容量

中图分类号: X523; X141 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)09-1901-05

Study on Redox Zones of Landfill Leachate Plume in Subsurface Environment

DONG Jun, ZHAO Yong-sheng, HAN Rong, LIU Ying-ying, LI Zhi-bin, ZONG Fang

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: A soil column filled with sandy soil was constructed to investigate biogeochemical process of leachate pollutants degradation and redox zones in subsurface environment, and variation of Fe^{3+} , Fe^{2+} , oxidation capacity (OXC) and reduction capacity (RDC) of fresh and contaminated soil were analyzed. Experimental results indicated that four sequent redox zones are appear in pollution plume, and different terminal electron acceptors (they are CO_2 , Fe^{3+} , NO_3^- and O_2) were used by microbes in different zones; Zones can be named methanogenic zone, iron reduction zone, nitrate reduction zone and oxygen reduction zone correspondingly; the indicator of the different zone is HCO_3^- , Fe^{2+} , NO_2^- and DO, and its highest concentration is 10 353 mg/L, 13.61 mg/L, 0.097 mg/L and 5.8 mg/L respectively. OXC of the soil is increased sequentially, its lowest value is 14.18 $\mu\text{mol/g}$ in methanogenic zone and highest value is 24.45 $\mu\text{mol/g}$ in oxygen reduction zone; RDC of the soil is reduced sequentially, its highest value is 14.18 $\mu\text{mol/g}$ in methanogenic zone and lowest value is 24.45 $\mu\text{mol/g}$ in oxygen reduction zone. With the more serious contamination, Fe^{3+} minerals of the soil are reduced by biogeochemical process, and dissolved Fe^{2+} is produced. Some of the Fe^{2+} is released to water and the other is precipitated as sediments. Therefore, it is significant for the *in situ* remediation and risk assessment of the landfill contaminated site to investigate of the redox zones.

Key words: redox zones; biogeochemistry; terminal electron acceptor; oxidation capacity; reduction capacity

近些年来, 由于垃圾填埋场渗滤液的泄漏造成的土壤和地下水环境的污染已经成为主要的环境问题之一。垃圾渗滤液污染物在地下环境中的迁移转化是当前研究的重点和热点。国内外已对垃圾渗滤液污染物在地下环境中的物理化学和生物降解作用有一定的研究, 但对生物地球化学作用的研究在国内尚不多见。

地下环境中的微生物活动对地下水的化学组成、岩石表面特征和化学物质的迁移等有很大的影响; 同时, 地层中存在多种最终电子受体 (主要有 O_2 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 和 SO_4^{2-} 等), 它们直接影响着微生物种群的分布和微生物活动^[1~3]。从生物地球化学角度讲, 多数反应是把最终电子传递给外部最终电子受体的过程, 微生物利用这些最终电子受体

通过好氧呼吸、脱氮、锰还原、铁还原、硫酸盐还原和产甲烷等 6 个途径对有机污染物进行降解^[4,5]。根据热力学原理, 微生物利用这些最终电子受体的顺序为 $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Mn}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$ ^[6,7]。理论上, 微生物在降解有机污染物的过程中, 首先利用 O_2 作为最终电子受体, 当 O_2 消耗殆尽时依次利用 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 CO_2 等作为最终电子受体, 因此在垃圾渗滤液污染源的下流将会依次出现如图 1 所示的顺序氧化还原带, 即产甲烷带、

收稿日期: 2005-07-22; 修订日期: 2005-10-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2004CB418505); 国家自然科学基金项目 (50478006); 吉林大学“985 工程”项目; 吉林大学研究生创新中心项目

作者简介: 董军 (1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水土环境污染控制与治理研究, E-mail: dongjun@jlu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

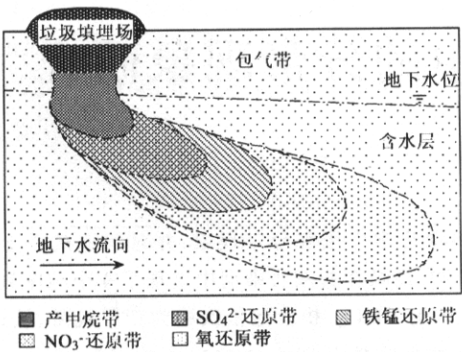


图 1 渗滤液污染羽及氧化还原带
Fig. 1 Scheme of leachate plume and redox zones

SO₄²⁻ 还原带、铁锰还原带、NO₃⁻ 还原带和氧还原带。如果证实渗滤液污染物在地下环境中确实存在

表 1 渗滤液的基本性质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 Properties of landfill leachate/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

pH	Eh/ $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	TOC	COD	HCO ₃ ⁻	Fe ³⁺	T-Fe	NH ₄ ⁺ -N
7.86	-267.7	1863.87	7891.23	12954.4	23.424	28.627	1014.564

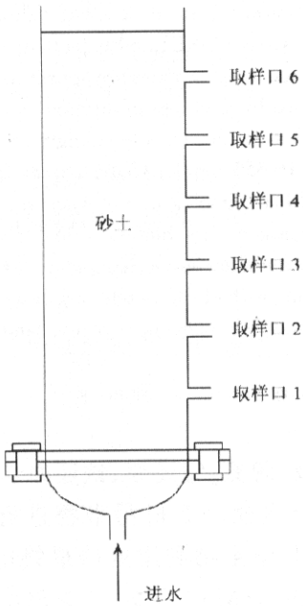


图 2 实验装置示意
Fig. 2 Schematic diagram of experiment equipment

1.2 实验方法

将土样用 2mm 的筛子筛分,然后分若干次填入柱内,压实使其密度为 1.53 g/cm^3 ,测得孔隙度为 0.43;总填充高度为 80cm.垂直自下而上将垃圾渗滤液注入实验模拟柱,流速为 7 cm/d ,当取样口 6 出水时,在不同距离的取样口(间距为 12cm)同时取样,对水中的硫化物、Fe²⁺、溶解氧(DO)、HCO₃⁻和

分带现象,那么对研究不同污染物在各带中的降解机理和垃圾渗滤液污染原位修复具有重要意义.本文通过土柱模拟实验主要对如下 2 个问题进行研究:一是垃圾渗滤液中的污染物在地下环境中的迁移转化是否存在分带现象;其次是污染前后土壤中的铁系物、氧化容量和还原容量等发生了怎样的变化.

1 材料与方法

1.1 实验装置和材料

实验装置是 1 个长为 90cm、内径为 7cm 的有机玻璃柱(如图 2),实验土样为取自长春市伊通河畔 20cm 以下的砂土(扰动样),湿度为 15%,pH 为 7.37.实验用渗滤液取自长春市裴家垃圾填埋场,其初始基本性质详见表 1.

总有机碳(TOC)等主要指标进行监测^[8];并对相应位置砂土中的 Fe³⁺、Fe²⁺、有机质、氧化容量(OXC)和还原容量(RDC)等指标进行分析.砂土中的 Fe³⁺和 Fe²⁺采用 6 mol/L HCl 提取 21d 得到^[9];有机质采用重铬酸钾容量法测得;OXC 和 RDC 通过计算得到^[13].

2 结果与分析

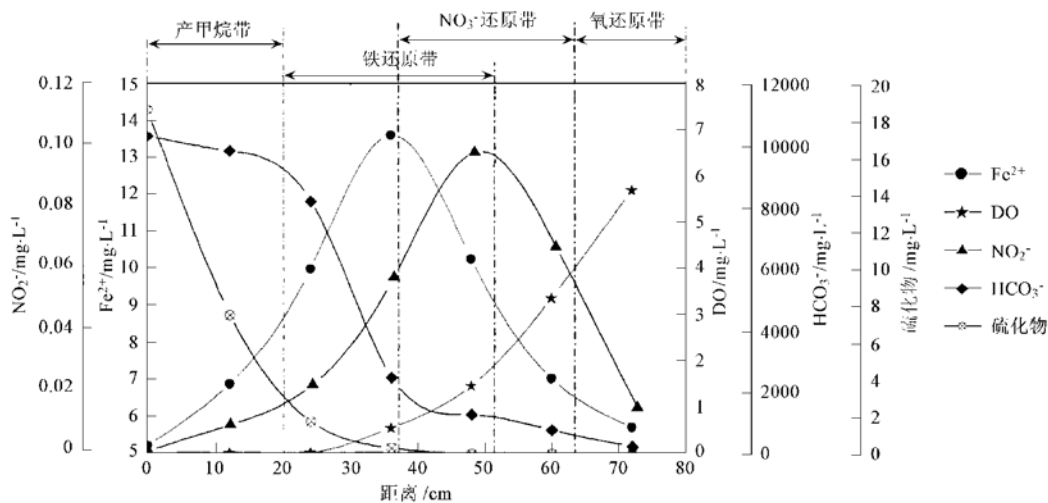
2.1 最终电子受体及其还原产物的分布及氧化还原带

2.1.1 分布规律

从图 3 可以看出 HCO₃⁻、硫化物、Fe²⁺、NO₂⁻ 和溶解氧在不同位置的浓度分布规律. HCO₃⁻ 的初始浓度为 $10\,353\text{ mg/L}$,在 20cm 处开始急剧下降;硫化物在初始阶段就开始下降,在 20cm 处由初始的 18.68 mg/L 降至 2.5 mg/L 左右; Fe²⁺ 和 NO₂⁻ 分别是 Fe³⁺ 和 NO₃⁻ 的还原产物,其浓度均呈先升高后降低的变化趋势,在 36cm 和 48cm 处分别达到峰值 13.61 mg/L 和 0.097 mg/L ; DO 从 24cm 开始随距离的增大而逐渐增大,最大达到 5.68 mg/L .

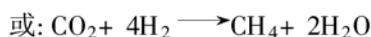
2.1.2 污染羽中的氧化还原带

根据图 3 的不同最终电子受体及其还原产物的分布特点和浓度的变化规律,将整个过程划分为 4 个顺序氧化还原带,即产甲烷带、铁还原带、NO₃⁻ 还原带和氧还原带.现以 CH₃COOH 代表有机物对各

图3 Fe^{2+} , DO, NO_2^- , HCO_3^- 和硫化物的分布及氧化还原带Fig. 3 Distribution of Fe^{2+} , DO, NO_2^- , HCO_3^- and sulfide and redox zones

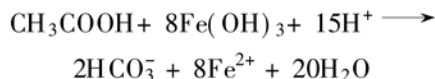
带的作用进行分析.

(1) 产甲烷带 在 0~20cm 之间, HCO_3^- 浓度急剧下降, 由 10 353 mg/L 下降到 1 000 mg/L 左右. 据这一变化特点, 将该区间划为产甲烷带. 在该区间微生物主要利用 CO_2 作为最终电子受体对污染物进行降解. 主要反应过程如下:



产甲烷带和硫酸盐还原带密切相关, 因为他们有相似的氧化还原电位, 想严格区分二者较难. 因此, 在本次实验中并没有监测到明显的硫酸盐还原带, 它可能与产甲烷带重合.

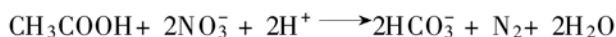
(2) 铁还原带 在 26~52cm 内, Fe^{2+} 最高浓度达到 13.61 mg/L, 比其它区间平均高出 66%, Fe^{2+} 浓度的突增指示着铁还原带的出现. 因此, 微生物在这一区间主要利用沉积物中的 Fe^{3+} 为最终电子受体对污染物进行降解, 同时生成 Fe^{2+} , 反应式如下:



由于氧化态的 Fe 和 Mn 在 pH 为 5~7 时几乎不溶于水, 所以铁还原带和锰还原带是通过溶解性的还原态 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 体现的. 根据热力学原理, 锰还原带应出现在铁还原带和 NO_3^- 还原带中间, 但是本次实验也没有监测到连续的锰还原带.

(3) NO_3^- 还原带 在 30.7~62cm 内, NO_2^- 浓度急剧升高, 最高浓度达到 0.097 mg/L, 比其它区间平均高出 42%. 在该区间, 微生物主要是利用 NO_3^- 作为最终电子受体对有机污染物进行降解.

NO_2^- 是 NO_3^- 的主要还原产物, 其浓度的增加也就指示着硝酸盐还原带的出现. 总的反应方程如下:



(4) 氧还原带 在 64cm 以外的区间, DO 浓度为 3.5~6 mg/L, 在该区间好氧微生物利用 O_2 为电子受体, 对污染物进行降解, 把它划为氧还原带, 反应式如下:



正是由于微生物对碳的不同代谢途径造成了不同的微生物种类的出现, 而且这些代谢过程释放出能量也不同, 所以在一定的时空范围内就出现了顺序氧化还原带, 它随着时间的推移和污染的加重而不断向前推移. 因此, 顺序氧化还原带出现的实质是由微生物对最终电子受体利用的先后顺序决定的, 或者说是由最终电子受体争夺最终电子能力的大小决定的. 图 3 表明, 相邻的带之间还存在一定程度的重合. 本次实验证实了污染物在地下环境中的降解存在分带现象这一理论推断, 而且微生物是按照 $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{CO}_2$ 顺序利用这些最终电子受体.

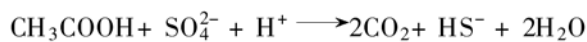
2.2 各带沉积物中铁的变化

从图 4(a) 可以看出, 原样(未被污染的新鲜土样)中的总铁(Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之和)为 7 690.57g/kg, 和原样相比, 各氧化还原带沉积物中的总铁含量都有不同程度地减少, 产甲烷带、铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带中分别为 6 610.8g/kg、7 070.33g/kg、7 277.04g/kg、7 443.58g/kg. 图 4(b) 表明原样中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量分别为 89.82% 和 10.18%, 随着

氧化还原环境的变化, 沉积物 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量也随着发生变化, 产甲烷带、铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量分别为 69.59%、84.68%、88.28%、91.93% 和 30.41%、15.32%、11.72%、8.07%。因此, 在氧化环境向还原环境发展的过程中, 沉积物中 Fe^{3+} 含量不断减少, 而 Fe^{2+} 的含量不断增加。发生上述变化的主要原因包括以下几点。

①在产甲烷带, 由于已经经历了铁还原过程, 沉积物中的部分 Fe^{3+} , 如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeOOH 和 Fe_2O_3 等被还原为可溶的 Fe^{2+} 进入水中, 使得沉积物中的总铁含量减少, 其中部分 Fe^{2+} 随水流而迁移, 同时又有少部分 Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 被还原产生的 S^{2-} 生成硫

化物沉淀, 因此在产甲烷带的沉积物中 Fe^{2+} 含量最多。具体相关反应如下^[10, 11]:



②在铁还原带, 从产甲烷带迁移到铁还原带的 Fe^{2+} 和 S^{2-} 继续沉淀, 另外铁还原带产生的 Fe^{2+} 同样会发生沉淀和迁移并存的现象。总铁的减少说明迁移 Fe^{2+} 的总量大于沉积的总量。

③在硝酸盐还原带和氧还原带中, 总铁含量的增加主要来源于铁还原带 Fe^{2+} 的迁移, 而且随着氧化环境的增强, Fe^{2+} 的含量减少。

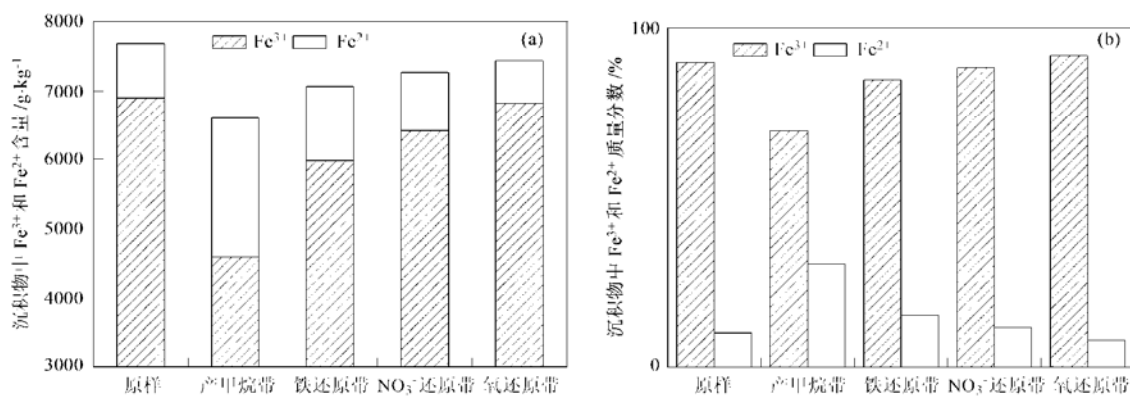


图 4 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在氧化还原带中的分布

Fig. 4 Distribution of Fe^{3+} and Fe^{2+} in redox zones

2.3 OXC 和 RDC 的变化

氧化容量是评价地下环境氧化能力的指标, 其大小主要取决于地层中最终电子受体的多少和有效性。低氧化容量的环境, 容易形成低氧化还原水平的带(如产甲烷带), 而高氧化容量的环境则会限制产甲烷带的形成。因此, 氧化容量是评价地下环境中生物地球化学作用及污染物衰减的重要参数。OXC 和 RDC 的测定方法有多种^[12, 13], 本研究采用 Barcelona 提出的估算法^[13]。由于在沉积物中, 决定氧化容量大小的主要物质为 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 和 TOC, 所以土壤的 OXC 可用以下公式计算:

$$\text{OXC} = [\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Mn}^{4+}] + [\text{TOC}]/72$$

同样, 还原容量是评价地下环境还原能力的指标, 其大小主要取决于还原性物质或电子供体的多少。土壤的 RDC 可用以下公式计算:

$$\text{RDC} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{TOC}]/3$$

从图 5(a) 可以看出, 原样、产甲烷带、铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带沉积物的 OXC 分别为

27.92 $\mu\text{mol/g}$ 、14.18 $\mu\text{mol/g}$ 、18.29 $\mu\text{mol/g}$ 、20.06 $\mu\text{mol/g}$ 和 24.45 $\mu\text{mol/g}$, OXC 依次升高, 但都小于原样 27.92 $\mu\text{mol/g}$, 这说明整个土柱在不同的位置均有不同程度的污染, OXC 越小, 污染越严重。如果继续污染, 各氧化还原带将前移, 原产甲烷带的活性大大降低, 失去了氧化能力。图 5(b) 表明产甲烷带、铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带沉积物的 RDC 分别为 224.84 $\mu\text{mol/g}$ 、197.6 $\mu\text{mol/g}$ 、147.67 $\mu\text{mol/g}$ 和 140.22 $\mu\text{mol/g}$, 与 OXC 的变化正好相反, 依次减小, 均大于原样。

3 结论

(1) 最终电子受体及其还原产物的分布特点说明垃圾渗滤液污染物在地下环境中的迁移转化存在分带现象。产甲烷中 HCO_3^- 浓度从 10 353 mg/L 急剧下降到 1 000 mg/L 左右; 铁还原带中 Fe^{2+} 浓度比其它区间平均高出 66%; NO_3^- 还原带中 NO_2^- 浓度比其它区间平均高出 42%; 氧还原带中 DO 浓度为

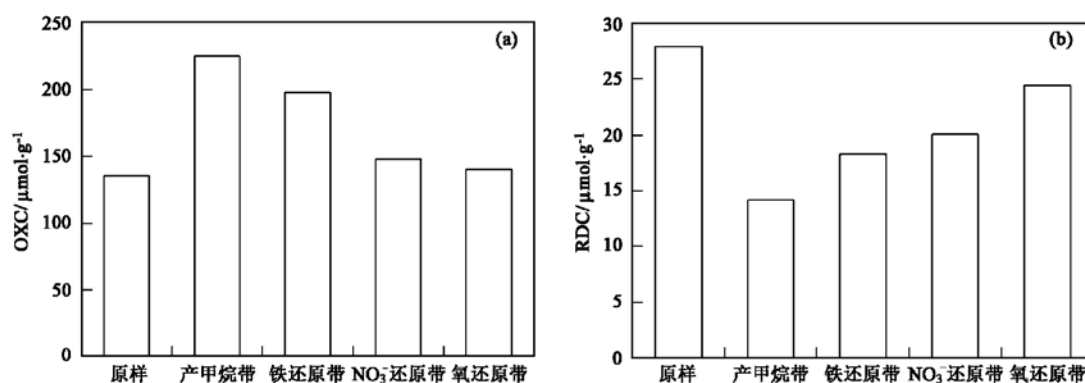


图 5 各氧化还原带沉积物的 OXC 和 RDC 变化

Fig. 5 Changes of OXC and RDC in different redox zones

3.5~ 6 mg/L.

(2) 各氧化还原带之间并不是截然分开的, 而是有一定程度的重合.

(3) 不同氧化还原带沉积物中总铁、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量各不相同, 在产甲烷带总铁明显少于未污染的土壤, 但 Fe^{2+} 含量明显高于未污染和其它带的含量; 在铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带总铁含量均略小于未污染土壤的含量, 而且 Fe^{3+} 含量依次增大, Fe^{2+} 含量依次减小.

(4) 在产甲烷带、铁还原带、 NO_3^- 还原带和氧还原带中, 其氧化容量依次升高, 而还原容量则依次减小.

参考文献:

- [1] Christensen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L, *et al.* Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(6~7): 659~718.
- [2] Christensen T H, Bjerg P L, Banwart S A, *et al.* Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, **45**(3~4): 165~241.
- [3] Brun A, Engesgaard P. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development [J]. *Journal of Hydrology*, 2002, **256**(3~4): 211~227.
- [4] Islam J, Singhal N. A laboratory study of landfill-leachate transport in soils [J]. *Water Research*, 2004, **38**(8): 2035~2042.
- [5] Basberg L, Banks D, Saether O M. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, **4**(2): 253~272.
- [6] Nay M, Snozzi M, Zehnder A J B. Fate and behavior of organic compounds in an artificial saturated subsoil under controlled redox conditions: the sequential soil column system [J]. *Biodegradation*, 1999, **10**(1): 75~82.
- [7] Lyngkilde J, Christensen T H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1992, **10**(4): 273~289.
- [8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] Heron G, Crouzet C, Bourg A C M, *et al.* Speciation of Fe (II) and Fe (III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques [J]. *Environment Science Technology*, 1994, **28**(9): 1698~1705.
- [10] Cozzarelli I M, Suflita J M, Ulrich G A, *et al.* Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic process in an aquifer contaminated by landfill leachate [J]. *Environment Science Technology*, 2000, **34**(18): 4025~4033.
- [11] Kennedy L G, Everett J W. Microbial degradation of simulated landfill leachate: solid iron/sulfur interactions [J]. *Advances in Environmental Research*, 2001, **5**(2): 103~116.
- [12] Heron G, Christensen T H, Tjell J C. Oxidation capacity of aquifer sediments [J]. *Environment Science Technology*, 1994, **28**(1): 153~158.
- [13] Barcelona M J, Holm T R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids [J]. *Environment Science Technology*, 1991, **25**(9): 1565~1572.