

北天堂垃圾污染场地氧化还原分带及污染物自然衰减研究

董军¹, 赵勇胜^{1*}, 王翊虹², 陈忠荣², 洪梅¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 北京市地质工程勘察院, 北京 100037)

摘要:通过对北京市北天堂垃圾填埋场周围实际监测数据资料的分析,研究了垃圾填埋污染场地的氧化还原分带和污染物的自然衰减作用.结果表明,北天堂垃圾填埋污染场地存在氧化还原分带现象,依据各氧化还原带标志性物质浓度的分布规律和特点划分了 5 个氧化还原带,即产甲烷带、硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带.不同有机污染物在不同的氧化还原带中的衰减不同;挥发酚和氰化物在硫酸盐还原带中的含量相对较高,分别为 0.005 和 0.019 $\mu\text{g/L}$; Cr、Pb、Ni、As、Cu、Cd、Zn 和 Mn 等重金属在产甲烷带中的含量相对较高,分别为 25.11、33.82、29.93、3.18、2.3、0.1、283.1、1 220 $\mu\text{g/L}$.因此,氧化还原带对污染物的衰减起重要作用.

关键词:氧化还原带;污染场地;自然衰减;污染物

中图分类号: X53; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3265-05

Contaminants Natural Attenuation of Beitiantang Landfills Leachate Polluted Sites

DONG Jun¹, ZHAO Yong-sheng¹, WANG Yi-hong², CHEN Zhong-rong², HONG Mei¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Geotechnical Exploration Institute of Beijing Municipality, Beijing 100037, China)

Abstract: Redox zones and the natural attenuation of pollutants in landfill leachate polluted site through analyzing data monitored around the Beitiantang Landfills of Beijing City. The results indicated that redox zones existed in Beitiantang Landfill leachate polluted sites, and 5 redox zones were classified depended on distribution rules and characteristics of indicative substrates, namely methanogenic zone, sulfate reduction zone, iron reduction zone, nitrate reduction zone and oxygen reduction zone. Attenuation efficiencies of different organic contaminants in redox zones were different. Content of volatile hydroxybenzene and cyanide in sulfate reduction zone were relative high, and they were 0.005 and 0.019 $\mu\text{g/L}$, respectively. Heavy metal content, such as Cr, Pb, Ni, As, Cu, Cd, Zn and Mn were relative high in methanogenic zone, and they were 25.11, 33.82, 29.93, 3.18, 2.3, 0.1, 283.1, 1 220 $\mu\text{g/L}$, respectively. Therefore, redox zones played an important role on the attenuation of pollutants.

Key words: redox zone; pollution site; natural attenuation; contaminants

近些年来,垃圾填埋场地污染问题已经受到了人们的重视.依据生物地球化学和热力学相关原理,地下环境中的微生物利用地层中不同的最终电子受体,如 O_2 、 NO_3^- 、铁锰氧化物、 SO_4^{2-} 、 CO_2 等,通过好氧呼吸、硝酸盐还原、铁锰还原、硫酸盐还原和产甲烷等代谢途径对污染物进行降解.在这些代谢过程中最终电子受体利用最终电子的能力有一定的差异,而且各反应发生所需的能量也不同,这就导致在水流方向上形成了一系列顺序氧化还原带,从污染源向下游依次为产甲烷带、硫酸盐还原带、铁锰还原带、硝酸盐还原带和氧还原带^[1-5],这些氧化还原带控制着地下环境中有机物的降解和无机化学反应的进行.已有研究表明,垃圾渗滤液污染羽中存在氧化还原分带现象,污染物的衰减与其有密切的关系^[1,2,6-12].本试验以北京市北天堂垃圾填埋污染场地为例,对污染羽中的氧化还原分带和污染物的自

然衰减情况进行了研究.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

北天堂位于永定河以东 1 000 m 左右,该地区为永定河冲积沉积区,砂层直接在地表分布,地下水埋深 20 m 左右,含水层厚度 11 ~ 51 m,地下水的渗透系数为 200 ~ 300 m/d,给水度为 0.18 ~ 0.35,地下水流向自西北流向东南.其东部分布有多个城市垃圾填埋场,如图 1 所示.垃圾填埋场的防护情况除 6 号场地为新建的标准卫生填埋场,具有底部、顶部防护层系统外,其它场地均没有底部防渗层的设置,直接

收稿日期: 2007-11-09; 修订日期: 2008-01-08

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505)

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

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

在采砂坑中堆放,没有任何工程防护措施.填埋场的顶部只有个别场地进行了简单的覆盖,但防渗性能并未达到卫生填埋的标准.这些垃圾场填埋时间、占地面积、填埋量都有所不同.场地下覆地层岩性为砂砾石,为潜水含水层,接受大气降水的补给.由于垃圾填埋场没有严格的防护措施,导致了周围土壤和地下水的污染,特别是 1~4 号场地,由于填埋时间早,填埋量大,地下水污染十分严重.

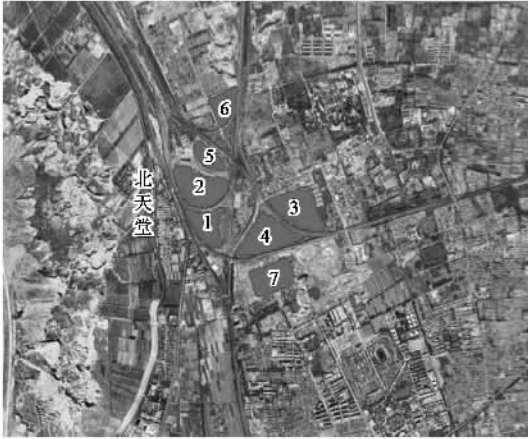


图 1 北天堂垃圾填埋场分布示意
Fig.1 Distribution of Bei-tiantang landfills

1.2 样品采集与分析

在北天堂周围选取了 14 个地下水监测井,并对地下水进行取样分析.其中 HCO_3^- 、硫化物、 Fe^{2+} 、 NO_2^- 、DO 等采用常规分析方法,重金属用 ICP-MS 分析,有机物用 GC-MS 分析.以研究区 1976 年的地下水水质(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、总硬度和 Cr 的浓度分别为 26.6、69.2、2.5、244.5 mg/L;而 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、酚、氰、Hg 和 As 等的浓度均为 0)为背景值进行比较研究.

2 结果与分析

2.1 北天堂垃圾污染场地氧化还原带分布

北天堂垃圾填埋场垃圾渗滤液污染羽中存在氧化还原分带现象,根据各氧化还原带的标志性物质浓度的分布规律和特点,划分出了 5 个氧化还原带,即产甲烷带、硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带.

产甲烷带:根据 HCO_3^- 的浓度分布特点进行划分,将 $\text{HCO}_3^- > 650 \text{ mg/L}$ 的区域定义为产甲烷带.图 2 表明,产甲烷带覆盖范围较大,主要集中在众多垃圾填埋场之间,包括 h7、h8、n2 等监测井覆盖的范

围,h7、h8 和 n2 HCO_3^- 的浓度分别为 878.69、655.35 和 1 025.14 mg/L,这说明北天堂及其周围地下水已被严重污染.

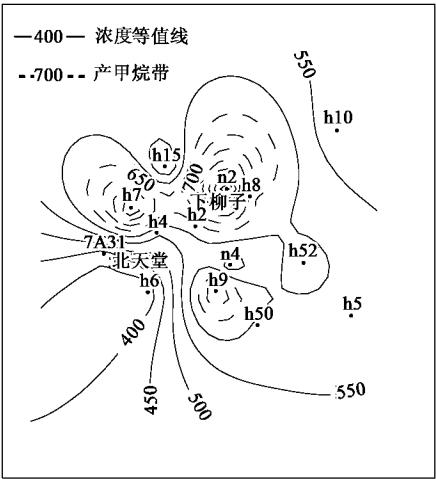


图 2 HCO_3^- 浓度分布
Fig.2 Distribution of HCO_3^- concentration

硫酸盐还原带:根据硫化物的浓度分布特点进行划分,将硫化物浓度大于 0.18 mg/L 的区域定义为硫酸盐还原带.图 3 表明硫酸盐还原带的范围较小,包括 n4、h50 和 h52 监测井,主要集中在垃圾填埋场的东南边缘地带.

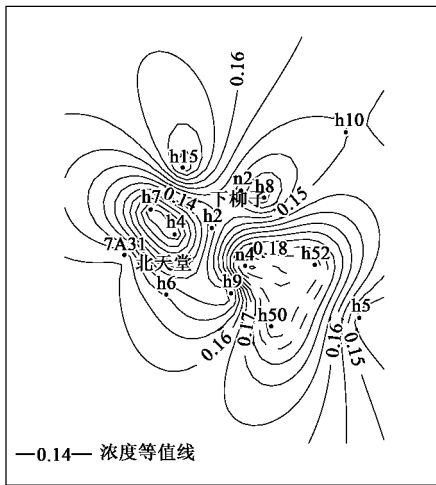


图 3 硫化物浓度分布
Fig.3 Distribution of sulfide concentration

铁还原带:根据 Fe^{2+} 的浓度分布特点进行划分,将 $\text{Fe}^{2+} > 0.03 \text{ mg/L}$ 的区域定义为铁还原带.图 4 表明铁还原带覆盖的范围较大,主要集中在填埋场南部区域,包括 h9、n4 和 h50 等监测井的范围.

硝酸盐还原带:根据 NO_2^- 的浓度分布特点进行

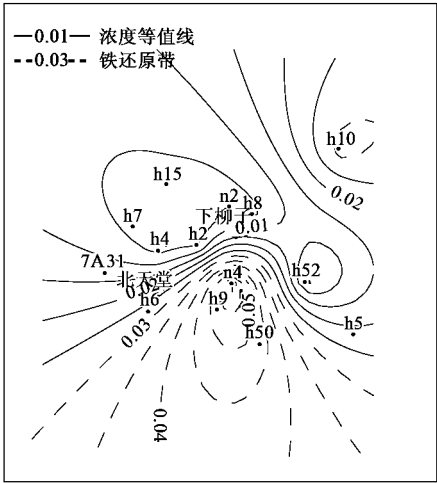


图 4 Fe²⁺ 浓度分布
Fig.4 Distribution of Fe²⁺ concentration

划分,将 $\text{NO}_2^- > 0.2 \text{ mg/L}$ 的区域定义为硝酸盐还原带.从图 5 看出,硝酸盐还原带覆盖的范围也比较大,主要集中在垃圾填埋场的西北部 and 南部 h7、h50 周围区域,其中南部 h50 周围区域和铁还原带重合.

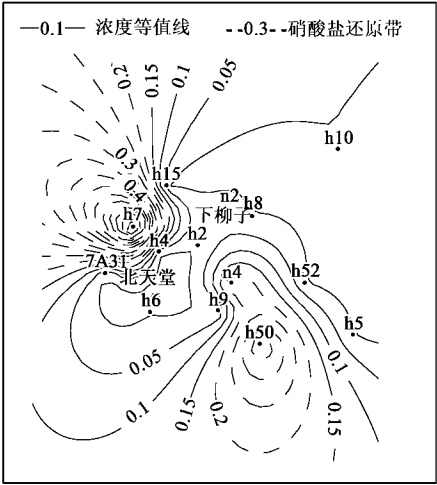


图 5 NO₂⁻ 浓度分布
Fig.5 Distribution of NO₂⁻ concentration

氧还原带:根据溶解氧(DO)的浓度分布特点进行划分,将 $\text{DO} > 7 \text{ mg/L}$ 的区域定义为氧还原带.从图 6 看出,氧还原带主要分布在 h5、h6、h15、h52 及离垃圾填埋场较远的外围区域,覆盖范围较大.

从各氧化还原带标志性物质的浓度分布规律和特点综合来看,氧化还原分带比较明显,但是,各带并不是截然分开的,相邻的氧化还原带之间存在着一定程度的重合或过渡区.另外,由于应用于氧化还原带划分的数据资料较少,氧化还原带的划分也会

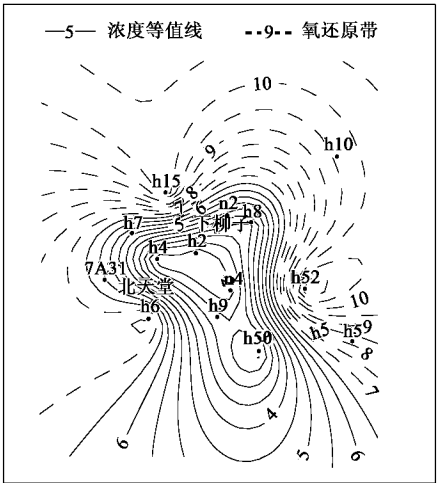


图 6 DO 浓度分布
Fig.6 Distribution of DO concentration

出现偏差,例如,在 h47 周围出现区域产甲烷带和氧还原带重合和在 h7 周围区域硝酸盐还原带和产甲烷带重合的现象,需要以后进一步开展工作.

2.2 污染物在氧化还原带中的衰减

根据上述划分的氧化还原带,在各带中分别选取具有代表性的监测井对各氧化还原带对不同污染物的衰减情况进行对比分析.选取 n2、n4、h50 和 h10 分别代表产甲烷带(MGZ)、硫酸盐还原带(SRZ)、铁还原带(IRZ)和氧还原带(ORZ).

2.2.1 各氧化还原带中挥发酚和氰化物的变化

从图 7 可以看出,挥发酚和氰化物在硫酸盐还原带中的含量相对较高,分别为 0.005 和 0.019 $\mu\text{g/L}$;在产甲烷带、铁还原带和氧还原带中挥发酚的含量基本相当,氰化物则没检出,这说明,挥发酚和氰化物在硫酸盐还原带的衰减效率不如其它 3 个带.

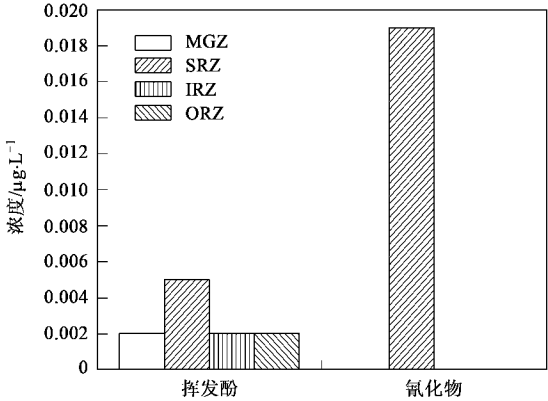


图 7 各氧化还原带中挥发酚和氰化物的变化
Fig.7 Variation of volatile hydroxybenzene and incyanide in redox zones

2.2.2 不同氧化还原带中有机物变化

通过对各带中有机物含量的检测,选取了部分具有代表性污染物进行分析.图 8 列出了部分有机物在各氧化还原带中的含量,可以看出,不同氧化还原带对不同污染物的衰减也不同,具体来看,二氯甲烷、三氯甲烷和三氯乙烯在产甲烷带中的含量相对较低或没有;1,2-二氯乙烯、四氯乙烯、邻苯二甲酸(2-乙基)己基酯、三氯乙烯等在硫酸盐还原带中的

含量相对较低或没有;苯、邻苯二甲酸丁酯在铁还原带中的含量相对较低;氧还原带对有机物的衰减相对于其它各带没有明显的优势.产甲烷带对 1,2-二氯乙烯、邻苯二甲酸丁酯和邻苯二甲酸(2-乙基)己基酯等污染物的衰减效果相对较差;氧还原带对三氯甲烷、四氯乙烯和三氯乙烯等污染物的衰减效率相对较低.

2.2.3 不同氧化还原带中重金属的变化

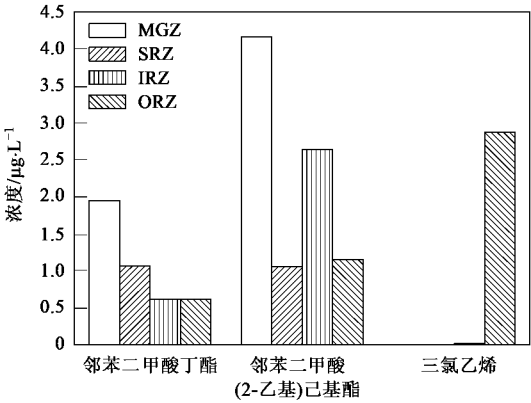
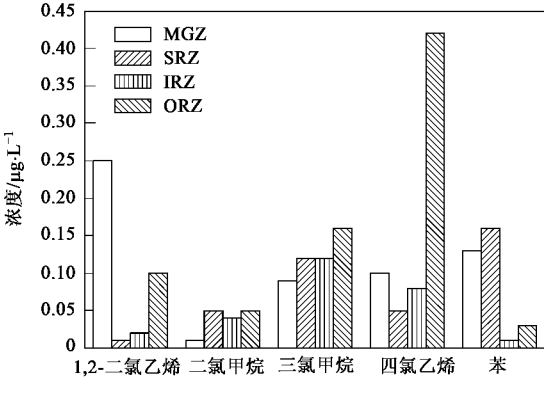


图 8 有机物在不同氧化还原带中的变化
Fig.8 Variation of organics in redox zones

从图 9 中可以看出,Cr、Pb、Ni、As、Cu、Cd、Zn 和 Mn 在产甲烷带均有相对较高的含量,分别为 25.11、33.82、29.93、3.18、2.3、0.1、283.1 和1 220 $\mu\text{g/L}$,这主要可能是由于靠近污染源,垃圾渗滤液中的重金属不断泄漏;在硫酸盐还原带中,除 Cu 和 Zn 外,各种重金属含量均有大幅下降,说明大多数重金属在厌氧的硫酸盐还原带中不易迁移,这主要是由于硫酸盐还原产物和重金属反应生成硫化物沉淀所致;在铁还原带中,除 Cr、Cu 和 Zn 外,其它金属含量也相对较低;在氧还原带中,除 Cr 和 Cu 外,其它

重金属的含量相对较低或没有.

总的来看,Cr、Cu 和 Zn 在氧化还原带中的迁移能力较强,在各个氧化还原带中的含量均相对较高,其余重金属的迁移能力受氧化还原带的影响比较明显,大多数在硫酸盐还原带中有大幅度降低.

综上所述,氧化还原带对有机物、重金属等各种污染物的衰减有不同程度的影响,由于数据资料有限,对其分析并不全面,今后需要增加数据资料对各种不同污染物在氧化还原带中的衰减机制和效率作全面分析,为提供合理有效的污染修复和治理措施

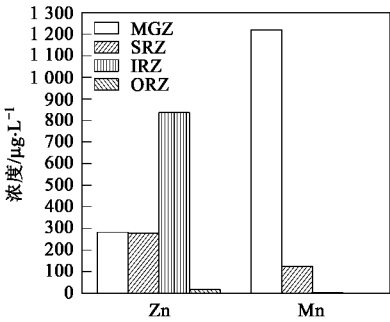
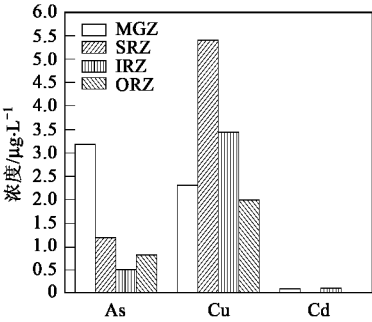
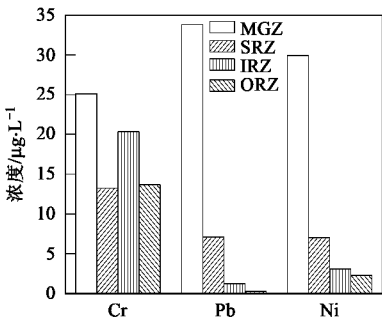


图 9 重金属在不同氧化还原带中的变化
Fig.9 Variation of heavy metals in redox zones

提供理论支持.

3 结论

(1)北天堂垃圾填埋场存在氧化还原分带现象,即产甲烷带、硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带.

(2)氧化还原对挥发酚和氰化物的衰减有重要影响,其在产甲烷带、铁还原带和氧还原带中的衰减效率较高,而在硫酸盐还原带中的衰减效率较低.

(3)氧化还原带对有机物、重金属等各种污染物的衰减有不同程度的影响,不同有机污染物在不同的氧化还原带中的衰减效率各不相同;大多数重金属在硫酸盐还原带中的衰减效率较高.

参考文献:

[1] 董军,赵勇胜,王翊虹,等.渗滤液污染羽中沉积物氧化还原缓冲能力研究[J].环境科学,2006,27(12):2558-2563.
[2] 董军,赵勇胜,韩融,等.垃圾渗滤液污染羽在地下环境中的分带现象研究[J].环境科学,2006,27(9):1901-1905.
[3] Christensen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L, *et al.* Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(6/7): 659-718.
[4] 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.
[5] Islam J, Singhal N. A laboratory study of landfill-leachate transport in soils [J]. Water Research, 2004, 38(8): 2035-2042.
[6] 董军,赵勇胜,张伟红,等.渗滤液中有机物在不同氧化还原带中的降解机理与效率研究[J].环境科学,2007,28(9): 2041-2045.
[7] Jensen D L, Ledin A, Chrestensen T H. Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater [J]. Wat Res, 1999, 33(11): 2642-2650.
[8] Bjerg P L, Rugge K, Pedersen J K, *et al.* Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark) [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(5): 1387-1394.
[9] Rugge K, Bjerg P L, Christensen T H. Distribution of organic compounds from municipal solid waste in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark) [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(5): 1395-1400.
[10] Baun A, Reitzel L A, Ledin A, *et al.* Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark) [J]. J Contam Hydrol, 2003, 65(3-4): 269-291.
[11] Ludvigsen L, Albrechtsen H J, Heron G, *et al.* Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark) [J]. J Contam Hydrol, 1998, 33(3-4): 273-291.
[12] Christensen T H, Kjeldsen P, Albrechtsen H J, *et al.* Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers [J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 1994, 24: 119-202.