

# 深度及含水率对包气带砂层中柴油降解作用的影响

王冰<sup>1</sup>, 赵勇胜<sup>1\*</sup>, 屈智慧<sup>1</sup>, 郑苇<sup>1</sup>, 朱巍<sup>1</sup>, 龙北生<sup>2</sup>, 焦立娜<sup>1</sup>, 许超<sup>1</sup>

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 长春工程学院水利与环境工程学院, 长春 130012)

**摘要:**通过模拟砂柱实验,研究了不同深度及含水率砂层(包括细砂、中砂和粗砂)中的柴油降解特性.结果表明,介质的深度及含水率是影响柴油降解效率的重要因素.相同介质条件下,介质的含水率越大,其生物活性越强,生物作用降解柴油的效率越高.介质性质影响柴油在包气带介质中的降解效率,介质的颗粒越细,其降解柴油的能力越高,即细砂 > 中砂 > 粗砂.挥发作用和生物作用是影响包气带中柴油自然衰减的重要作用.

**关键词:**柴油;包气带;深度;含水率;自然衰减

中图分类号:X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)02-0530-06

## Impact of Depth and Moisture to Diesel Degradation in Sand Layer of Vadose Zone

WANG Bing<sup>1</sup>, ZHAO Yong-sheng<sup>1</sup>, QU Zhi-hui<sup>1</sup>, ZHENG Wei<sup>1</sup>, ZHU Wei<sup>1</sup>, LONG Bei-sheng<sup>2</sup>, JIAO Li-na<sup>1</sup>, XU Chao<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Faculty of Water Conservancy and Environment Engineering, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Through the experiment simulated sand columns, the biodegradation characteristics of diesel in sand layers (including fine sand, medium sand and coarse sand) with different depths and moisture contents were studied. The results show that the depth and moisture content of medium are important factors in affecting the efficiency of diesel degradation. In the same medium conditions, the higher moisture content of the medium, the higher biological activity, and biological degradation efficiency of diesel are observed. The nature of medium affects the efficiency of diesel degradation in vadose zone. The finer particles of the medium, the higher ability of diesel degradation is. It is expressed as: fine sand > medium sand > coarse sand. Volatilization and biodegradation are important factors in affecting natural attenuation of diesel in vadose zone.

**Key words:** diesel; vadose zone; depth; moisture content; natural attenuation

石油和天然气为国民经济发展提供动力,是重要的工业原料,与人们的生活息息相关.石油在勘探、开采、运输与炼制过程中,由于操作不当或事故泄露等原因,常会有外泄或排放的现象,造成了严重的环境污染.在石油产品中,柴油是目前运输工具中使用比较广泛的燃料之一.柴油通常含有 15% ~ 30% 的芳香烃和 70% ~ 85% 的饱和烃及烯烃,还含有少量的有机硫、氮化合物等.柴油进入地下环境会降低土壤的通透性,改变土壤的成分和地表生态,污染地下水,严重污染环境<sup>[1-4]</sup>.目前,国外对于柴油在包气带中的自然衰减作用研究,主要集中于柴油在污染地下环境中的生物降解特性及实际场地中的自然衰减作用等领域<sup>[5-9]</sup>.国内主要集中于柴油在污染环境中的迁移转化特性及微生物强化原位修复技术等方面<sup>[10-14]</sup>.但是,对于柴油在不同含水率包气带介质中的自然衰减作用研究较少.为此,本实验通过模拟砂柱,研究了柴油在不同深度和不同含水率的砂层(包括细砂、中砂和粗砂)中的自然衰减

作用,以及自然衰减过程中的生物降解特性,以期为进一步研究柴油在包气带中乃至整个地下环境中的自然衰减规律及柴油污染场地的风险评价提供理论依据和技术支持.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验装置与材料

实验装置为有机玻璃柱,内径为 17 cm,高为 60 cm,装置如图 1 所示,取样孔间距为 12 cm.将整个实验装置置于黑暗环境中,以防止阳光对柴油组分的影响.实验所用柴油为 0 号柴油,采自吉林省长春市吉林省军区加油站.实验采用 3 种包气带介质,分别为细砂、中砂和粗砂,采自长春市伊通河畔.供试介质及其生物活性见表 1.其中供试介质分类参考

收稿日期:2010-01-30;修订日期:2010-04-14

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA063Z343)

作者简介:王冰(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为水土污染的防治与治理,E-mail: wangbing19851013@126.com

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

文献[15].

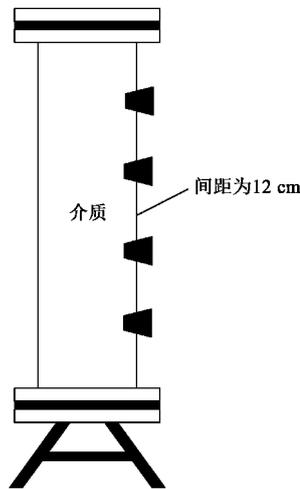


图1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental equipment

表1 供试介质初始参数

Table 1 Initial parameters of the medium

介质	粒径/mm	生物活性 ( $A_{490 \text{ nm}}$ )
细砂	0.1~0.25	0.044
中砂	0.25~0.5	0.059
粗砂	0.5~2	0.048

## 1.2 实验方法

将实验所用介质配置成含水率分别为1%、6%和10%的填装介质.将柴油与填装介质均匀混合,配置成10 g/kg的污染介质,迅速填装到有机玻璃柱中并压实,填装参数如表2所示.在室温下进行实验.在第1、3、5、7、9周从表面及各取样孔取样测定总石油烃(TPH)浓度,测定方法采用紫外分光光度法<sup>[16]</sup>,取样点按照从模拟柱土层表面至下的顺序布设.在第1、5、9周测定介质的生物活性,其中第1周各模拟柱的生物活性为供试介质的初始值.生物活性的测定方法如下:将1 g样品置于25 mL的

表2 实验模拟柱填装参数

Table 2 Parameters of experiment simulation columns

编号	填装介质	含水率/%	填装容重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	填装高度/cm
柱1	细砂	1	1.3122	60
柱2	细砂	6	1.4075	60
柱3	细砂	10	60	
柱4	中砂	1	1.4833	60
柱5	中砂	6	1.5885	60
柱6	中砂	10	1.6165	60
柱7	粗砂	1	1.5935	60
柱8	粗砂	6	1.7286	60
柱9	粗砂	10	1.7932	60

磷酸钠缓冲溶液(浓度为60 mmol/L)中,调节pH至7.6,充分振荡后放置2 h,过滤,滤液加入2 mg/mL的荧光素双乙酸盐的丙酮溶液(FDA),振荡后放置2 h,过滤,采用722型分光光度计比色,测定吸光度值.吸光度值大小反映生物活性高低.

## 2 结果与讨论

### 2.1 深度对砂层中TPH的影响

图2~4分别为细砂、中砂和粗砂中TPH的变化.由于取样点是按照从模拟柱土层表面至下的顺序布设,因而横坐标设在x轴的负半轴.由图2可以看出,实验初期,各细砂模拟柱中的TPH减少量不大,且柱1和柱2中的TPH有微量波动,柱3基本稳定在 $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,随着深度的增加,TPH略有增加,主要是由于实验初期,挥发作用是砂柱内TPH的自然衰减作用主要动力,挥发作用随深度增加而逐渐减小.随着实验时间的延长,各细砂柱中的TPH均呈现不同程度的降低趋势,表明微生物逐渐适应环境,能够在新环境下生存并以石油烃作为碳源的微生物逐渐占据上风,种群数量变大,微生物的降解作用不断增强,此时,生物作用成为TPH的自然衰减的主导作用.由图3可以看出,在第1周内,柱4~6的TPH降解速度缓慢,从第3周开始,由于生物作用不断加强,各中砂柱中的TPH浓度明显下降.

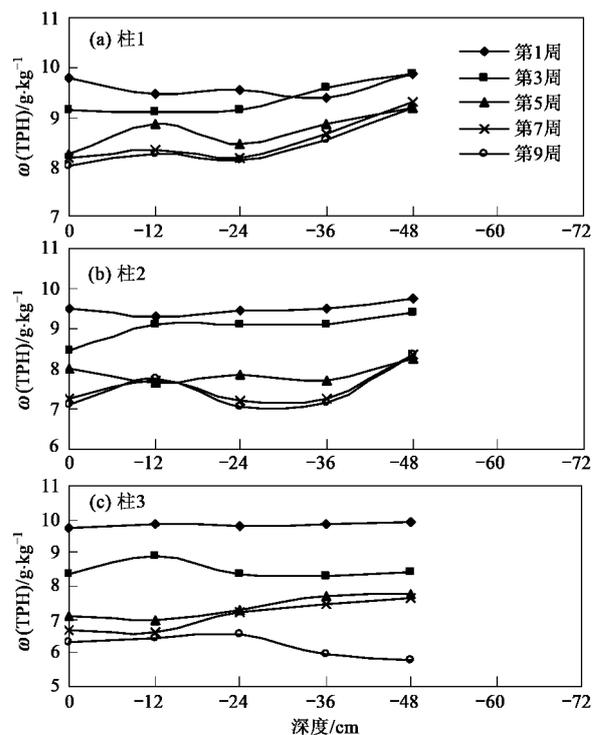


图2 细砂中TPH的变化

Fig. 2 Changes of TPH in fine sand

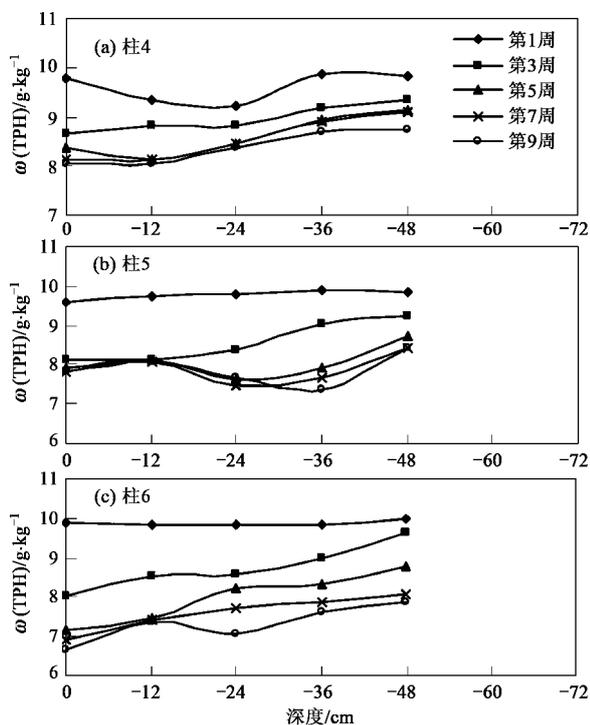


图3 中砂中 TPH 的变化

Fig. 3 Changes of TPH in medium sand

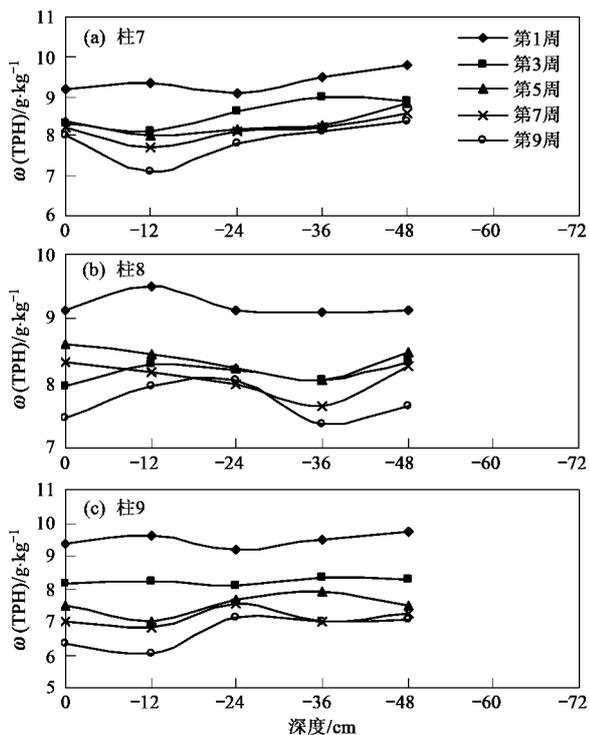


图4 粗砂中 TPH 的变化

Fig. 4 Changes of TPH in coarse sand

始阶段,柱7~9中TPH的降解量均不大,与柱1~6中TPH的变化趋势相似.但随着时间的延长,在挥发作用和生物作用下,各粗砂柱中的TPH都呈现下降趋势.其中柱9中的TPH降低速度最快,说明其TPH降解效率最高,自然衰减效率最高.

介质的深度是影响柴油降解效率的重要因素.在实验初期,挥发作用是有机物自然衰减的主要动力.由于挥发作用随着砂层深度的增加逐渐减弱,在同一取样时间内,各柱的TPH降解效率随着深度的增加而逐渐降低.但随时间延长,微生物逐渐适应环境,此时生物作用占主导作用.虽有研究表明:包气带厚度对地下环境中BETX挥发作用的影响最为显著<sup>[17]</sup>,但在此实验前期挥发作用的贡献率较大,随着时间的延长,自然衰减过程中起主要作用的仍是生物作用<sup>[18-20]</sup>.这也解释了在实验中后期,模拟柱中的TPH降解效率随深度增加而增大的现象.因而,挥发作用和生物作用是柴油在包气带砂层中自然衰减作用的重要机制.

## 2.2 含水率对砂层中TPH的影响

由图2~4可以看出,9个砂柱中取样点-24 cm处的TPH变化最具代表性,而且此点受挥发作用及重力等作用影响最小,介质基本能保持填充柱子时的含水率.因而选择此点为研究对象,进一步研究含水率对砂层中TPH的影响,以时间( $t$ )为横坐标,TPH浓度为纵坐标作图,如图5所示.由图5(a)可以看出,随着模拟柱中含水率依次增大,其TPH降解效率也依次增大,含水率为10%的细砂柱中TPH的降解速率最快,到第9周时,每个样品的TPH浓度均降到 $6.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,主要是由于环境介质含水率是影响石油烃类污染物主要因素<sup>[21]</sup>,含水率为10%的细砂柱,含水分较多,能使微生物快速生长繁殖,因而生物降解作用明显,自然衰减效率较高.

图5(b)和5(c)中TPH变化趋势与图5(a)基本一致.实验初期,各取样点的TPH降解效率并不高,但是随着反应时间的延长,各模拟砂柱中的TPH均呈现不同程度的降低趋势,表明微生物逐渐适应环境,降解效果越来越明显,开始以石油烃为碳源进行新陈代谢,微生物的降解作用不断增强,此时,生物作用对TPH的自然衰减占主导作用,而且在相同介质和砂层深度条件下,TPH的降解效率随着含水率的增加而增强,原因为含水率越大,越有利于介质中石油烃降解微生物的生长和繁殖,介质的生物活性越大,TPH的降解效率越高.因而,含水率是影响

在第9周时,柱6中的TPH降解效率最高.这与图2中的TPH变化趋势基本一致.由图4可以看出,初

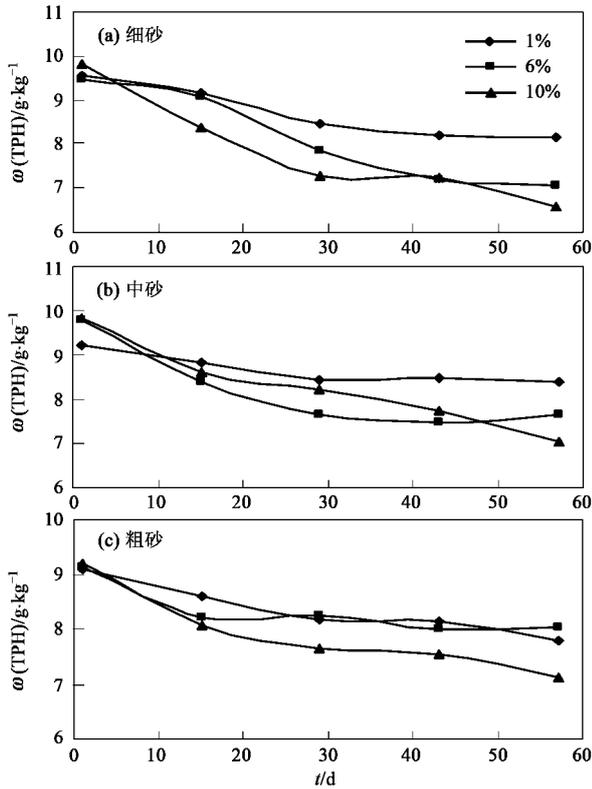


图5 砂层中深度为24 cm处的TPH变化

Fig. 5 Changes of TPH at depth of 24 cm in sand

包气带中柴油降解效率的重要因素。

### 2.3 砂层中生物活性的变化

图6为各模拟砂柱中生物活性的变化。可以看出,随着实验时间的延长,微生物逐渐适应环境,开

始大量繁殖,微生物的降解作用不断增强,因而各柱中的生物活性均呈现增加趋势,此趋势与图2~4中TPH的变化趋势相对应,说明微生物在逐渐适应环境的过程中体现出较强的石油烃降解能力。在相同条件下,各柱的生物活性在同一时间内随着深度的增加而增大。在9个模拟砂柱中,细砂3个柱子中的生物活性增长速度最快,在第5周时已明显高于粗砂和中砂,到第9周时,生物活性增加幅度减小,这是由于部分微生物进入衰亡期,而且介质中可利用的石油烃减少,影响了微生物的生长繁殖<sup>[22]</sup>。已有研究表明介质的含水率与性质是影响生物活性的重要因素<sup>[23,24]</sup>。在9个模拟砂柱中的生物活性随着介质含水率的增大而依次增大。图6(c)中柱3的生物活性升高幅度最大,其表面以下48 cm处的生物活性是初始值的近6倍,主要是由于其含水率较大,有利于微生物的生长。中砂柱和粗砂柱中的生物活性变化趋势与细砂柱中生物活性的变化趋势相似,但是降解效率均低于细砂各柱,原因为细砂的粒径较小,渗透系数较低,且有机质含量较多,有利于微生物的生长和繁殖<sup>[25]</sup>。此外,含水率会影响土壤中的氧气含量,含水率越大,越不利于石油烃在土壤中的好氧生物降解过程,越有利于石油烃在土壤中的厌氧生物降解过程<sup>[26]</sup>,说明厌氧生物作用在石油类污染物质的降解过程中起主导作用。

从各模拟砂柱的TPH和生物活性变化可以看出,细砂对柴油的自然衰减效率最高,主要是由于细

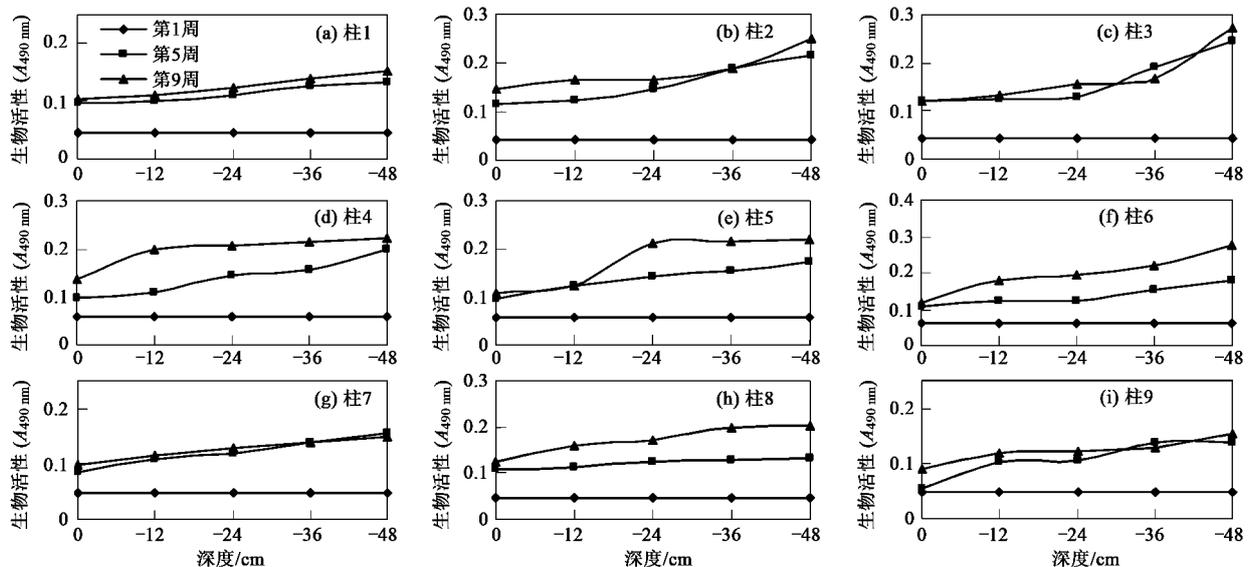


图6 砂层中生物活性的变化

Fig. 6 Changes of biological activity in sand

砂的有机质含量高于中砂和粗砂,渗透系数也低于中砂和粗砂,更有利于微生物的生长和繁殖,降解效果更明显,因此可以说明包气带介质性质是影响柴油降解效率的重要因素.在实验过程中,含水率一直是影响柴油在包气带砂层中降解效率的重要因素.在同种介质中,含水率越大,越有利于介质中石油烃降解微生物的生长繁殖,介质中的生物活性越大,柴油的降解效率越高.同时,包气带深度也是影响柴油降解效率的因素,包气带深度越深,有机污染物的挥发作用越低.在实验前期,挥发作用对柴油在包气带砂层中的自然衰减作用贡献较大,但随着实验时间的延长,石油类降解菌逐渐适应环境,利用柴油为碳源和能源大量生长和繁殖,在实验中后期,生物作用成为柴油自然衰减作用的主导因素,通过介质中的生物活性与 TPH 的一致变化趋势可以证明此点.在实验后期,某些模拟砂柱出现深度越大,TPH 的降解效率越高的现象,主要是由于此时挥发作用越来越不明显,而生物作用却越来越明显,占主导作用.因而,挥发作用和生物作用是柴油在包气带砂层中自然衰减作用的重要机制.

### 3 结论

(1)介质的深度及含水率是影响柴油降解效率的重要因素.在相同介质条件下,介质的含水率越大,其生物活性越强,生物作用降解柴油的效率越高.

(2)包气带介质性质影响柴油在包气带介质中的降解效率.介质的颗粒越细,其生物活性增长速度越快,降解柴油的能力越高.

(3)柴油污染包气带介质的自然衰减能力强弱顺序为:细砂 > 中砂 > 粗砂.

(4)挥发作用和生物作用是影响柴油包气带中自然衰减的重要作用,挥发作用随着包气带深度的加深而逐渐减弱,生物作用随着时间的延长而逐渐增强.

#### 参考文献:

[ 1 ] 陆光华,万蕾,苏瑞莲.石油烃类污染土壤的生物修复技术研究进展[J].生态环境,2003,12(2):220-223.  
 [ 2 ] 宁丽,曾澌辉,陈广.柴油在土壤中迁移的试验模拟研究[J].安全与环境学报,2008,8(3):1-5.  
 [ 3 ] 张勃,韩洁.石油烃类污染物在地下水中自然衰减特性[J].重庆环境科学,2002,24(5):35-37.  
 [ 4 ] 曹云者,施烈焰,李丽和,等.石油烃污染场地环境风险评价与风险管理[J].生态毒理学报,2007,2(3):265-271.

[ 5 ] Nijenhuis I, Nikolausz M, Koth A, *et al.* Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers [J]. Chemosphere, 2007, 67: 300-311.  
 [ 6 ] Sarkar D, Ferguson M, Datta R, *et al.* Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation [J]. Environmental Pollution, 2005, 136: 187-195.  
 [ 7 ] Bento F M, Camargo F A O, Okeke B C, *et al.* Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(9): 1049-1055.  
 [ 8 ] Osuji L C, Egbuson E J, Ojinnaka C M. Assessment and treatment of hydrocarbon inundated soils using inorganic nutrient (N-P-K) supplements: II. A case study of Eneka oil spillage in Niger delta, Nigeria [J]. Environmental Monitoring Assess, 2006, 115(1-3): 265-278.  
 [ 9 ] Abu G O, Dike P O. A study of natural attenuation processes involved in a microcosm model of a crude oil-impacted wetland sediment in the Niger Delta [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 4761-4767.  
 [ 10 ] 陆泗进.土壤柴油污染物微生物降解强化技术研究[D].北京:北京师范大学,2007.  
 [ 11 ] 王志强,武强,叶思源,等.地下水石油污染高效生物降解研究[J].环境科学,2005,26(6):61-64.  
 [ 12 ] 王业耀,孟凡生.石油烃污染地下水原位修复技术研究进展[J].化工环保,2005,25(2):117-120.  
 [ 13 ] 楚伟华.石油污染物在土壤中迁移及转化研究[D].大庆:大庆石油学院,2006.  
 [ 14 ] 王东海,李广贺,贾道昌.石油类污染物在砂砾石层中的迁移与分布[J].环境科学,1998,19(5):18-21.  
 [ 15 ] GB 50027-2001,供水水文地质勘察规范[S].  
 [ 16 ] 国家环境保护总局.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.  
 [ 17 ] 赵妍.地下环境中 BETX 的挥发特性及其对 AS 影响研究[D].长春:吉林大学,2009.  
 [ 18 ] Serrano A, Gallego M, Gonzalez J L, *et al.* Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil [J]. Environmental Pollution, 2008, 151: 494-502.  
 [ 19 ] Stelzer N, Buning C, Pfeifer F, *et al.* In situ microcosms to evaluate natural attenuation potentials in contaminated aquifers [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 1394-1410.  
 [ 20 ] 顾传辉,陈桂珠.石油污染土壤生物降解生态条件研究[J].生态科学,2000,19(4):67-71.  
 [ 21 ] Horel A, Schiewer S. Investigation of the physical and chemical parameters affecting biodegradation of diesel and synthetic diesel fuel contaminating Alaskan soils [J]. Cold Regions Science and Technology, 2009, 58: 113-119.  
 [ 22 ] 张锡辉.高等环境化学与微生物学原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2001.87-101.

- 
- [23] McVicker L, Duffy D, Stout V. Microbial growth in a steady-state model of ethylene glycol-contaminated soil [J]. *Current Microbiology*, 1998, **36**: 136-147.
- [24] 汪春香,孟凡生,王业耀. 石油烃污染地下水的修复[J]. *新疆环境保护*, 2005, **27**(2):25-28.
- [25] 李东艳. 砂土中柴油迁移土柱实验与反硝化条件下苯生物降解微环境实验研究[D]. 北京:中国地质大学, 2000.
- [26] 蒋亚萍,黄宗万,陈余道,等. 石油类污染含水砂柱中 BETX 的自然衰减与厌氧生物降解特征[J]. *桂林工学院学报*, 2005, **25**(2):229-233.