

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

董军, 赵勇胜*, 张伟红, 赵晓波, 刘莹莹, 韩融

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:通过土柱模拟实验研究了垃圾渗滤液中的有机污染物在地下环境中的降解机理和效率. 结果表明, 铁还原带对有机污染物的降解起重要作用, 平均降解效率达 86.24%, 其次是氧还原带、硝酸盐还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带, 分别平均达到 75.93%、79.81%、74.02% 和 65.09%; 厌氧还原环境可能对苯并噻唑、安替吡啉、茚等物质的降解起重要作用; 萘、环己酮、部分环烷烃等不易被微生物降解; 不同污染物在不同氧化还原带中的最大降解效率也不同, 如 1, 1, 1-三氯乙烷和邻二甲苯在硫酸盐还原带中的降解效率最高, 分别为 80% 和 71.43%; 三氯乙烯和 MTBE 则在硝酸盐还原带中的降解效率最高, 分别为 81.25% 和 92.58%; 而苯在硫酸盐还原带和铁还原带中均被全部降解.

关键词:垃圾渗滤液; 氧化还原带; 污染羽; 有机污染物; 降解效率

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2041-05

Degradation Mechanism and Efficiency of Organic Pollutants of Landfill Leachate in Different Redox Zones

DONG Jun, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Wei-hong, ZHAO Xiao-bo, LIU Ying-ying, HAN Rong

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

Abstract: A soil column filled with sandy soil was constructed to investigate degradation mechanism and efficiency of organic landfill leachate pollutants in subsurface environment. Experimental results indicated that iron reduction zone may play an important role on degradation of organics, and its efficiency was up to 86.24% averagely, reduction zone for nitrate, sulfate and methanogenic followed, and that was 75.93%, 79.81%, 74.02% and 65.09% averaged, respectively. Anaerobic reducing environment could have played an important role on degradation of benzoxazole, antipyrine, indene, etc. naphthalene, cyclohexanone and part of cyclo-alkyl hydrocarbon, etc. Which were difficult to biodegrade. Maximum degradation efficiency of pollutants was different in different redox zones. For instance, in sulfate reduction zone, the highest degradation efficiency of 1, 1, 1-trichloroethane and 1, 2-dimethylbenzene was 80% and 71.43%, respectively. The highest degradation efficiencies of TCE and MTBE were in nitrate reduction zone, and reached 81.25% and 92.58%, respectively; Benzene was degraded completely in sulfate reduction zone and iron reduction zone.

Key words: landfill leachate; redox zones; pollution plume; organic pollutants; degradation efficiency

垃圾渗滤液中的有机污染物种类繁多, 而且浓度高, 其中有致癌物、促癌物、辅致癌物和致突变物; 另外, 还有多种有机污染物被列入我国环境优先控制污染物“黑名单”^[1,2]. 近些年来, 垃圾污染场地问题已经受到了人们的重视. 研究垃圾渗滤液中的有机污染物在地下环境中的迁移转化规律和降解机理对垃圾污染场地的控制和修复具有重要意义. 已有的研究表明, 垃圾渗滤液污染晕在地下环境中存在着氧化还原分带现象, 而且污染物在地下环境中的生物地球化学作用与这些氧化还原带有着密切的关系^[3].

自然界中的氧化还原带是连续的, 各带之间并没有明显的界限, 而且还有一定程度的重合. 本实验采取了分解强化的方法, 把自然界中存在的连续的、不可分割的顺序氧化还原带人为分解成独立的单个

氧化还原带, 并针对各自的特点分别进行强化, 研究污染物在不同顺序氧化还原带中的迁移转化规律、降解机理和效率.

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

实验装置为 5 个内径为 5 cm, 长为 40 cm 的有机玻璃柱(图 1), 配置详见表 1. 实验用垃圾渗滤液取自长春市裴家垃圾填埋场, 其初始性质详见表 2. 图 1 和表 1 中的 MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 分别代

收稿日期: 2006-09-26; 修订日期: 2006-11-22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505); 国家自然科学基金项目(50478006); 吉林大学“985 工程”项目

作者简介: 董军(1976~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水土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

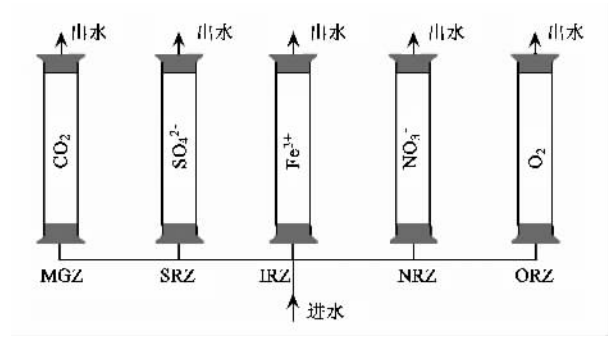


图 1 实验装置及运行示意

Fig.1 Schematic diagram of experiment equipment and operation

表产甲烷带、硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带。

1.2 实验方法

在各模拟柱内自下而上稳定注入相同的垃圾渗滤液，水流速度控制在约 5 cm/d.待实验运行稳定后取样分析。

2 结果与分析

2.1 垃圾渗滤液中有机物的测定

GC-MS 分析结果表明，垃圾渗滤液中挥发性有

表 1 各实验柱配置

Table 1 Configuration of different columns

柱内物质	MGZ	SRZ	IRZ	NRZ	ORZ
土样/g	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000
添加物	—	SO ₄ ²⁻ 400 mg/L	Fe(OH) ₃ 20 g	NO ₃ ⁻ 300 mg/L	MgO ₂ 15 g

表 2 渗滤液的基本性质/mg·L⁻¹

Table 2 Properties of landfill leachate/mg·L⁻¹

pH	Eh/mV	电导率/mS·m ⁻¹	TOC	COD	HCO ₃ ⁻	Fe ³⁺	总 Fe	NH ₄ ⁺ -N
7.86	- 267.7	257.6	1 863.87	7 891.23	12 954.4	23.42	28.63	1 014.56

机物(VOC)和半挥发性有机物(SVOC)组分共有 100 多种,其中烷烃 29 种、酚类 12 种、醇类 10 种、酮类物质 10 种、苯系物 7 种、氯代烃 7 种、吡啶 5 种、硫醇 4 种、酸类 4 种、酯类 3 种、烯烃类 3 种、硫醚类 2 种.另外,醛类物质、醚类、胺类、噻唑、噻吩、樟脑、炔烃、芳香类氧化物、硫化物、苯巴比妥、安替吡啉和氨基吡啉、吡啶、呋喃等物质均有检出.从种类上看,烷烃的种类最多,其次依次分别为酚类、醇类、酮类、苯系物等;从含量看,烷烃占 16.45%(其中链烃占 42%,环烃占 58%),醇类占 4.5%,酚类占 9.6%,酸类 19.8%,苯系物占 3.4%,吡啶 5.977%,萘 1.102%,氨基吡啉 1.08%,苯并噻唑 1.106%,嘧啶 2.338%,酮 2.688%等.由此可见,酸类含量最多,其次分别为烷烃、酚类、吡啶、醇类苯系物、酮类、嘧啶、苯并噻唑、萘、氨基吡啉等。

2.2 有机物在不同氧化还原带中的分布

表 3 列出了主要有机污染物在不同顺序氧化还原带中的相对质量分数.从种类看,氧还原带和硝酸盐还原带中检出的物质种类比其它带少得多,这说明厌氧环境可能对有机污染物的转化和降解起着重要作用.具体来看,在氧还原带中检出的都是不可或难被生物降解的物质,如氯代烃、萘、酮、噻唑、安替

吡啉和部分环烷烃等,而酚类、苯系物、呋喃和链烃等未检出;在硝酸盐还原带中检出的也是难被生物降解的物质,主要有氯代烃、酚类、醇类、部分环烷烃、萘、酮、噻唑、安替吡啉和茛等,而苯系物和部分烷烃未检出;在铁还原带和硫酸盐还原带中除噻唑、安替吡啉和茛等,其它各类物质均有检出;在产甲烷带中,除酚类和苯系物外,其它各类物质均有检出.从相对含量来看,不同种类的有机物质在不同顺序氧化还原带中的相对含量有所不同,检出的大部分有机物质在铁还原带中的相对含量略低于产甲烷带和硫酸盐还原带中的相对含量,如苯类、醇类和部分烷烃;硫酸盐还原带中的大部分物质的相对含量低于产甲烷带中的含量.由此可以简单推测,在厌氧环境中(如产甲烷带、硫酸盐还原带和铁还原带等),铁还原带对有机污染物的降解能力略强于产甲烷带和硫酸盐还原带,国外也有学者作了类似的推测^[4~7].另外,从表 3 可以看出,产甲烷带可能对酚类和苯系物的降解起重要作用.整体来看,萘、环己酮、部分环烷烃等在 5 个氧化还原带中均有检出,而且含量相对较高,这说明这些物质不易被微生物所降解,而苯并噻唑、安替吡啉、茛等物质在硫酸盐还原带和铁还原带未检出,而在氧还原带和硝酸盐还原带中有检

出,这说明厌氧环境对这些物质降解起重要作用.对于具体的有机物质在不同氧化还原带中的降解优劣情况还需作进一步地研究.

表3 各顺序氧化还原带中不同有机污染物的相对含量(质量分数)/%

Table 3	Relative content of different organic pollutants in redox zones/%				
污染物	MCZ	SRZ	IRZ	NRZ	ORZ
二氯乙烷	1.868	0.72	0.548	0.397	0.309
苯酚	—	0.404	0.208	0.142	—
3-甲基苯酚	—	0.168	—	0.326	—
苯	—	0.529	0.437	—	—
甲苯	—	0.327	0.247	—	—
苯甲醇	0.818	—	0.463	1.575	—
苯乙醇	—	—	—	1.261	—
环己醇	5.95	4.802	3.886	—	2.676
环己烷	0.696	—	—	—	—
2,4-二甲基己烷	—	—	—	—	—
2-甲基庚烷	0.596	0.23	0.198	—	—
3-甲基庚烷	0.608	0.252	—	—	—
2,4-二甲基庚烷	0.225	0.107	—	—	—
2,3-二甲基庚烷	—	—	—	0.219	—
2,6-二甲基庚烷	0.561	0.263	—	—	—
2-甲基辛烷	0.596	—	1.024	—	—
3-甲基辛烷	0.608	—	0.748	—	—
2,5-二甲基辛烷	0.37	0.222	—	—	—
壬烷	1.172	0.583	0.494	—	—
1,2,3-三甲基环戊烷	—	0.07	0.059	—	—
1-乙基-2-甲基环戊烷	0.18	0.084	—	—	—
1-乙基-3-甲基环戊烷	1.308	0.302	0.259	—	—
甲基环己烷	0.558	0.199	0.158	—	—
1,2-二甲基环己烷	3.212	1.35	0.782	—	—
1,4-二甲基环己烷	1.991	0.828	0.133	0.384	0.675
1,3-二甲基环己烷	3.987	1.578	1.297	—	—
1,2,3-三甲基环己烷	0.266	0.07	0.059	—	—
1,2,4-三甲基环己烷	0.313	0.551	0.716	0.181	0.112
1,1,3-三甲基环己烷	0.758	0.26	0.157	—	—
1,3,5-三甲基环己烷	0.711	0.381	—	—	—
乙基环己烷	3.614	1.591	0.056	—	—
1-乙基-3-甲基环己烷	0.755	0.229	—	0.181	0.103
1-乙基-4-甲基环己烷	2.635	1.277	1.049	—	—
萘	4.35	2.67	1.26	1.502	0.968
吡啶	—	—	—	—	—
环己酮	23.704	1.447	10.223	2.5	5.51
苯并噻唑	—	—	—	2.002	1.458
安替吡琳	0.458	—	—	1.504	1.061
茚	0.468	—	—	0.302	—
呋喃	—	—	—	—	—

2.3 有机物在不同氧化还原带中的降解效率

表4列出了各种有机物在不同氧化还原带中的

浓度变化情况.从表4可以看出,1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、甲苯和溴仿等在原样中的含量分别为0.05、0.12、0.45和0.02 μg/L,而在各氧化还原带中未检出,说明这些污染物在地下环境中容易被降解.除此之外,其余的污染物在各氧化还原带均有检出.图2表明了不同有机物在各氧化还原带中的降解效率.

表4 各氧化还原带中有机物的浓度变化/μg•L⁻¹

Table 4	Variation of organic pollutants in redox zones/μg•L ⁻¹					
有机物名称	原样	MCZ	SRZ	IRZ	NRZ	ORZ
1,1-二氯乙烯	0.05	0	0	0	0	0
二氯甲烷	6.01	2.52	2.61	1.21	1.79	1.67
MTBE	2.56	1.08	0.66	0.26	0.19	0.35
1,2-二氯乙烯	0.12	0	0	0	0	0
三氯甲烷	6.07	1.84	1.61	0.7	1.12	0.95
1,1,1-三氯乙烷	0.15	0.05	0.03	0.04	0.05	0.07
1,2-二氯乙烷	12.45	7.21	6.77	2.78	3.35	4.02
苯	0.11	0.08	0	0	0.01	0.03
三氯乙烯	0.08	0.025	0.03	0.02	0.015	0.02
甲苯	0.45	0	0	0	0	0
1,1,2-三氯乙烷	0.11	0.04	0.05	0.02	0.03	0.03
四氯乙烯	0.06	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03
乙苯	0.14	0.07	0.06	0.02	0.04	0.03
间,对二甲苯	0.08	0.03	0.035	0.01	0.03	0.02
溴仿	0.02	0	0	0	0	0
邻二甲苯	0.07	0.035	0.02	0.025	0.03	0.04
异丙苯	0.05	0.03	0.02	0.01	0.015	0.02

从图2可以看出,在相同的条件下,大多数有机物在铁还原带中的降解效率最高,平均达到86.24%以上,这再一次说明铁还原带对有机物的降解起重要作用.其次,在氧还原带、硝酸盐还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带的降解效率分别平均达到75.93%、79.81%、74.02%和65.09%,这一方面说明产甲烷带对有机物的降解所起的作用相对较小,另一方面也说明添加最终电子受体有利于有机污染物的降解.具体来看,不同污染物在不同氧化还原带中的最大降解效率也不同,如1,1,1-三氯乙烷和邻二甲苯在硫酸盐还原带中的降解效率最高,分别为80%和71.43%;三氯乙烯和MTBE则在硝酸盐还原带中的降解效率最高,分别为81.25%和92.58%;而苯在硫酸盐还原带和铁还原带中均被全部降解. Rugge 等人^[8]1995年的现场研究结果则表明苯和乙苯存在于整个产甲烷带,在铁还原带中则有大幅度地降低;二甲苯在产甲烷带/硫酸盐还原带中有小幅

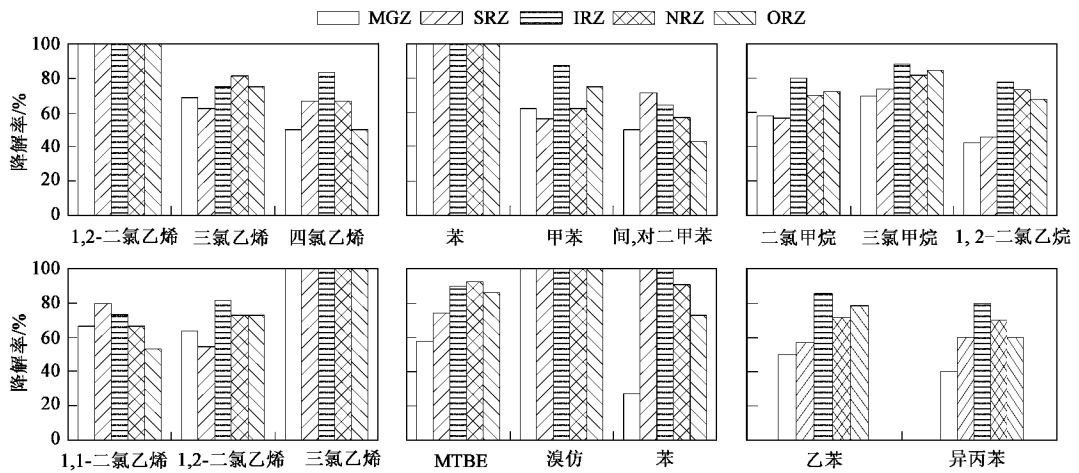


图 2 有机物在氧化还原带中的降解效率

Fig.2 Degradation efficiency of organic pollutants in redox zones

降低,在产甲烷带和铁还原的过渡区有较大地降低,而且乙苯和二甲苯两者的比值随着距离的增加而增加,这充分说明后者容易被微生物降解.因此,厌氧转化对二甲苯的衰减起重要作用,而对乙苯的降解影响则比较小.和二甲苯一样,少部分双环化合物在产甲烷带降解,而在硫酸盐还原带和铁还原带的过渡带有很大降低,杀虫剂也容易在厌氧产甲烷带中脱氯降解^[8~13].

由此可见,厌氧还原环境对有机物的转化和降解起着重要作用,尤其是铁还原带.添加最终电子受体能够增强微生物的活性,促进污染物的降解作用,因此,在垃圾渗滤液污染场地污染的原位修复中,通过添加最终电子受体,刺激土著微生物的快速生长繁殖来完成对污染物的降解是一种可选的有效方法.

3 结论

(1)萘、环己酮、部分环烷烃等不易被微生物所降解,在 5 个氧化还原带中均有检出,而且含量相对较高;厌氧还原环境可能对苯并噻唑、安替吡啉、茛等物质的降解起重要作用,它们在硫酸盐还原带和铁还原带未检出,而在氧还原带和硝酸盐还原带中有检出.

(2)铁还原带对有机污染物的降解起着重要作用,对有机物的平均降解效率达 86.24%,其次是氧还原带、硝酸盐还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带,分别平均达到 75.93%、79.81%、74.02% 和 65.09%.

(3)不同污染物在不同氧化还原带中的最大降

解效率也不同,如 1,1,1-三氯乙烷和邻二甲苯在硫酸盐还原带中的降解效率最高,分别为 80% 和 71.43%;三氯乙烯和 MTBE 则在硝酸盐还原带中的降解效率最高,分别为 81.25% 和 92.58%;而苯在硫酸盐还原带和铁还原带中均被全部降解.

(4)添加最终电子受体能够增强微生物的活性,促进污染物的降解,对垃圾污染场地进行原位修复,是一种可选的有效方法.

参考文献:

- [1] 郑曼英,李丽桃. 垃圾渗液中有有机污染物初探[J]. 重庆环境科学,1996,18(4): 41~43.
- [2] 刘军,鲍林发,汪苹. 运用 GC-MS 联用技术对垃圾渗滤液中有有机污染物成分的分析[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(8): 31~33.
- [3] 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.
- [4] Nielsen P H, Bjarnadottir H, Winter P L, et al. In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate plume, 2. Fate of aromatic and chlorinated aliphatic compounds [J]. J Contam Hydrol, 1995, 20 (1-2): 51~66.
- [5] Glntautas P A, Danel S R, Macalady D L. Phenoxyalkanoic Acid herbicides in Municipal Landfill Leachates [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(3): 517~521.
- [6] Rügge K, Hofstetter T B, Haderlein S B, et al. Characterization of predominant reductants in an anaerobic leachate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(1): 23~31.
- [7] Bjerg P L, Rügge K, Cortsen J, et al. Degradation of aromatic and chlorinated aliphatic hydrocarbons in the anaerobic part of the Grindsted landfill leachate plume: In situ microcosm and laboratory batch experiments [J]. Ground Water, 1999, 37(1): 113~121.

[8] Ruge 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.

[9] Vogel T M, Criddle C S, McCarty P L. Transformations of halogenated aliphatic compounds [J]. Environ Sci Techol, 1987, 21(8): 722 ~ 736.

[10] Chapelle F H, Bradley P M. Selecting remediation goals by assessing the natural attenuation capacity of groundwater systems [J]. Bioremediation J, 1998, 2(3):227 ~ 238.

[11] Ravi V, Chen J S, Wilson J T, et al. Evaluation of natural attenuation of benzene and dichloroethane at the KL Landfill [J]. Bioremediation J, 1998, 2(3):239 ~ 258.

[12] Acton D W, Barker J F. In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic-groundwater[J]. J Contam Hydrol, 1992, 9(4): 325 ~ 352.

[13] Johnsen J J, Borden R C, Barlaz M A. Anaerobic biodegradation of alkylbenzene and trichloroethylene in aquifer sediment downgradient of a sanitary landfill [J]. J Contam Hydrol, 1996, 23(4):263 ~ 283.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性, 论点明确, 文字精炼, 数据可靠. 全文不超过 8000 字(含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示). 作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjkx.ac.cn)进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面给出的提示信息投稿即可.
2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为: 题目; 作者姓名; 作者工作单位、地址、邮政编码; 中文摘要; 关键词; 中图分类号; 英文题目; 作者姓名及单位的英译名; 英文摘要; 关键词; 正文; 致谢; 参考文献.
3. 论文题目应简练并准确反映论文内容, 一般不超过 20 字, 少用副标题.
4. 中文摘要不少于 300 字, 以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论, 重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应, 注意人称、时态和语言习惯, 以便准确表达内容.
5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.
6. 文中图表应力求精简, 同一内容不得用图表重复表达, 要有中英文对照题目. 图应大小一致, 曲线粗于图框, 图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.
7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示, 如 mg(毫克), m(米), h(小时)等. 科技名词术语用国内通用写法, 作者译的新名词术语, 文中第一次出现时需注明原文.
8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式, 左起顶格书写, 3 级以下标题可用(1), (2)……表示, 后缩 2 格书写.
9. 文中外文字母、符号应标明其大小写, 正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称, 括号内给出英文全称和缩略语.
10. 未公开发表资料不列入参考文献, 可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:
期刊: 作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名, 年, 卷(期): 起页 ~ 止页.
图书: 作者. 书名[M]. 出版地: 出版社, 年. 起页 ~ 止页.
会议文集: 作者. 论文名[A]. 见(In): 编者. 文集名[C]. 出版地: 出版社(单位), 年. 起页 ~ 止页.
学位论文: 作者. 论文名[D]. 保存地: 保存单位, 年份.
报告: 作者. 论文名[R]. 出版地. 出版单位, 出版年.
专利: 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别: 专利号, 出版日期.
11. 来稿文责自负, 切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问. 对未刊稿件一般不退, 请作者自留底稿.
12. 投稿请附作者单位详细地址, 邮编, 电话号码, 电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102, 010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn