

垃圾渗滤液污染羽中的最终电子受体作用研究

董军, 赵勇胜*, 张伟红, 洪梅, 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最终电子受体和 TOC 在垃圾渗滤液污染羽各氧化还原带中的变化规律, 并建立了相应的模型. 结果表明, 各种还原产物出现峰值的时间和相应的最终电子受体利用最终电子的能力有一定的关系, 利用电子能力强的最终电子受体其还原产物出现急剧升高的时间较早, 如 NO_2^- 出现峰值的时间比 Fe^{2+} 早; TOC 的浓度在产甲烷带、硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带中不断增加, 增加速率分别为 8.27、8.56、8.85、9.06 和 9.11 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$. 不同种类的微生物降解污染物的速度受最终电子受体的多少和有效性的限制, 其反应速度和最终电子受体利用最终电子的能力大小相一致, 也就是说, 利用最终电子能力越强的最终电子受体越容易被微生物利用、消耗, 对污染的反应也就越灵敏.

关键词:垃圾渗滤液; 最终电子受体作用; 污染羽; 污染物降解模型

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0745-06

Terminal Electron Acceptor Process in Landfill Leachate Pollution Plume

DONG Jun, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Wei-hong, HONG Mei, 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 changes of terminal electron acceptors (TEA) and TOC in redox zones of landfill leachate pollution plume, and their models were established, respectively. Results indicated that the time of peak-concentration appearance of different reducing products was related to the ability of terminal electron acceptors to compete for terminal electrons. The most competitive ones showed sharp concentration increased earlier. For example, the peak concentration of NO_2^- appeared earlier than that of Fe^{2+} . The concentration of TOC increased in methanogenic zone, iron reduction zone, nitrate reduction zone and oxygen reduction zone, and its rate was 8.27, 8.56, 8.85, 9.06 and 9.11 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, respectively. Degradation rate of contaminants by different microbes mainly depended on the amount and availability of terminal electron acceptors. The reaction rate was related to ability of terminal electron acceptors to compete for terminal electron, that is the stronger the ability of terminal electron acceptors to compete for terminal electrons, the easier could be used and consumed by microorganisms and the more sensitive to reflect on environmental pollution.

Key words: landfill leachate; terminal electron acceptor; pollution plume; pollutants degradation model

在垃圾渗滤液污染的地下环境中, 微生物利用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实现对有机污染物的降解. 在污染物代谢过程中伴随着一系列生物地球化学(氧化还原)反应发生, 由于这些最终电子受体利用最终电子的能力存在着一定的差异, 而且这些氧化还原反应发生所需的能量也不同, 从而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. 国内外已就污染物在地下环境中的迁移转化规律和机理、污染模拟和控制等方面有一定的研究^[6~16], 并建立了相应模型, 但对不同氧化还原带中污染物的生物地球化学作用过程、机理和模拟模型等的研究鲜见报道. 本实验以此为出发点, 对各氧化还原带中污染物的降解机理和降解过程进行研

究, 并分别建立不同氧化还原带中污染物降解和最终电子受体作用模型, 以期对垃圾污染场地的控制、修复治理提供重要的理论依据.

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. 表 2 中的 MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 分别代表产甲烷带、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

收稿日期: 2007-03-27; 修订日期: 2007-07-06

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, 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

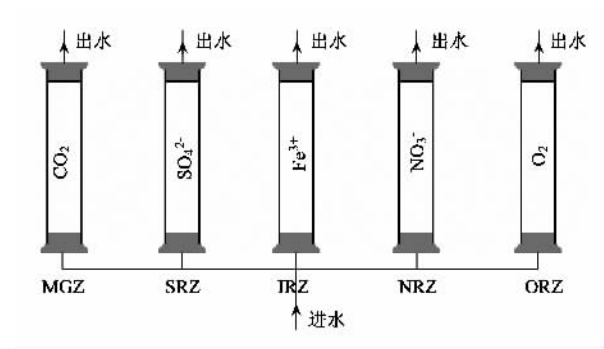


图 1 实验装置及运行示意

Fig.1 Schematic diagram of experiment equipment and operation

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

2 结果与分析

2.1 最终电子受体作用模型

图 2 是模拟 MGZ 中 CO₂ 和 HCO₃⁻ 的浓度变化拟合曲线.从图 2 可以看出,在 24 ~ 48 h 之间,CO₂ 的产量出现了峰值,之后则不断下降.在 MGZ 中,有机污染物的降解需要经过一系列复杂化学、生物和

表 1 各实验柱配置情况

Table 1 Configuration of different columns

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

表 2 渗滤液的基本性质

Table 2 Properties of landfill leachate

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

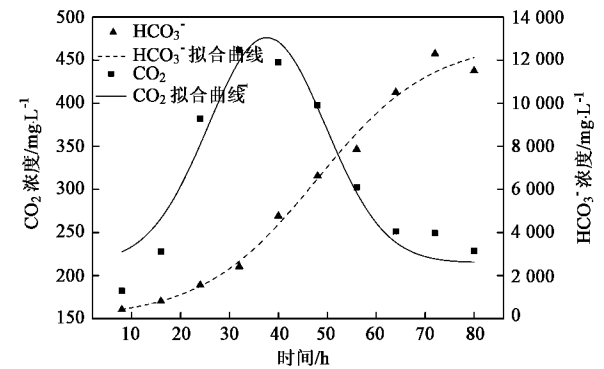
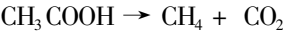


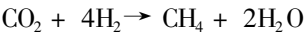
图 2 CO₂ 和 HCO₃⁻ 浓度变化

Fig.2 Variations of CO₂ and HCO₃⁻ concentration

生物地球化学等作用,主要包括厌氧发酵作用和最终电子受体作用(生物地球化学作用).首先,系统中的大分子有机物通过发酵作用转化为小分子物质,如 CH₃COOH 和 H₂ 等,随着 CH₃COOH 的累积,在这一阶段,可能主要以发生下面的作用,使 CO₂ 含量逐渐增加:



其次是最终电子受体作用,微生物将发酵作用产生的小分子有机物和 H₂ 等作为电子供体,将 CO₂ 作为最终电子受体,发生如下反应:

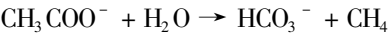


使得 CO₂ 的含量不断减少.在理论上,发酵作用和最终电子受体作用是 2 个相对独立的过程,而发酵作用通常是整个反应速度的限制性因素,它们之间在一定的时间范围内应该存在动态平衡.从图 2 可以看出,CO₂ 的变化过程符合 Gaussia 方程,曲线拟合方程见式(1):

$$c_{\text{CO}_2} = 215.1 + 261.9e^{-\left(\frac{t-37.6}{6}\right)^2} \quad (1)$$

$$(R^2 = 0.929\,71)$$

在整个产甲烷过程中,由于 CH₃COOH 和 CO₂ 的产生和累积,使水溶液中 HCO₃⁻ 的浓度随时间的推移在不断升高,这个现象可用下列方程来解释:



HCO₃⁻ 的变化呈“S”形,曲线拟合方程见式(2):

$$c_{\text{HCO}_3^-} = 12\,889.6 - \frac{12\,867.3}{1 + e^{(0.085t-4.09)}} \quad (2)$$

$$(R^2 = 0.989\,61)$$

图 3 是模拟 SRZ 中的 SO₄²⁻ 和硫化物的浓度变化及其拟合曲线.从图 3 可以看出,随着时间的推移和系统环境还原性的增强,SO₄²⁻ 不断被还原,因此 SO₄²⁻ 的浓度在 8 h 后开始急剧下降,到 48 h 时降至 0,变化趋势呈反“S”形,曲线拟合方程见式(3):

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = -2.5 + \frac{485.97}{1 + e^{(0.17t - 4.57)}} \quad (3)$$
$$(R^2 = 0.994\,59)$$

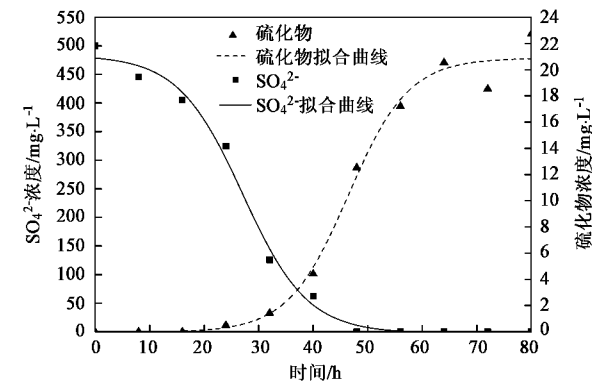


图 3 SO₄²⁻ 和硫化物浓度变化

Fig.3 Variations of SO₄²⁻ and sulfide concentration

与之相反,SO₄²⁻ 的还原产物(硫化物)的浓度则在 SO₄²⁻ 浓度降低的同时不断升高,其变化趋势呈“S”形,曲线拟合方程见式(4):

$$c_{\text{硫化物}} = 20.87 - \frac{20.9}{1 + e^{(0.18t - 8.45)}} \quad (4)$$
$$(R^2 = 0.989\,34)$$

式(1)~(4)中 c_{CO_2} 、 $c_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $c_{\text{硫化物}}$ 、 $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 、 $c_{\text{NO}_3^-}$ 、 $c_{\text{NO}_2^-}$ 、 c_{DO} 和 c_{TOC} 分别表示水中 CO₂、HCO₃⁻、SO₄²⁻、硫化物、Fe²⁺、NO₃⁻、NO₂⁻、DO 和 TOC 的浓度, t 表示时间.

图 4 是模拟 IRZ 中 Fe²⁺ 的浓度变化及其拟合曲线.从图 4 可以看出,在 0~16 h 时 Fe²⁺ 浓度升高缓慢,在这一阶段,一方面,微生物可能利用未消耗尽的 O₂ 和 NO₃⁻ 等最终电子受体对污染物降解,另一方面,铁还原菌还处于适应环境阶段;在 16~32 h 时 Fe²⁺ 浓度开始急剧上升,说明此时铁还原菌处于对数增长期,铁还原菌相对比较活跃,繁殖速度较快,开始利用铁作为最终电子受体对污染物进行降解;在 32 h 后,Fe²⁺ 的浓度变化趋于稳定,铁还原菌进入稳定生长期.由于铁还原菌的生物地球化学作用对周围环境的改变,逐步不适宜于其生长,导致微生物的生长速率降低.

Fe²⁺ 的变化过程可以用拟合方程(5)表示:

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = 1.91 - \frac{1.81}{1 + e^{(0.199t - 5.57)}} \quad (5)$$
$$(R^2 = 0.987\,15)$$

图 5 是模拟 NRZ 中 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的浓度变化和拟合曲线图.从图 5 可以看出,由于 NO₃⁻ 被还原,其

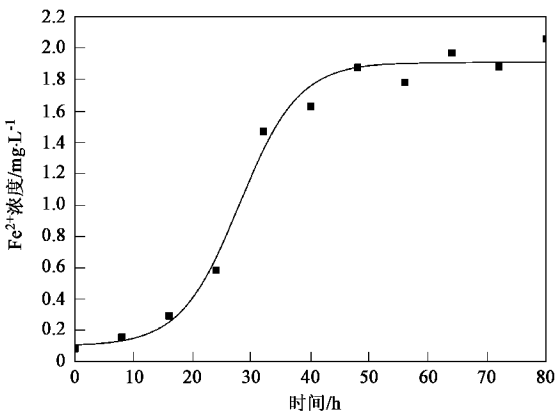


图 4 Fe²⁺ 浓度变化

Fig.4 Variations of Fe²⁺ concentration

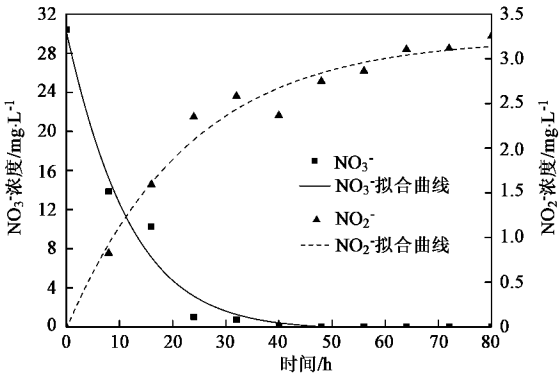


图 5 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 浓度变化

Fig.5 Variations of NO₃⁻ and NO₂⁻ concentration

浓度从开始就急剧下降,在 40 h 时就趋近于 0,其变化拟合曲线方程见式(6):

$$c_{\text{NO}_3^-} = -0.33 + \frac{161.53}{1 + e^{(0.098t + 1.45)}} \quad (6)$$
$$(R^2 = 0.981\,84)$$

与此同时 NO₂⁻ 的浓度则随着时间的推移而上升,其变化拟合曲线方程见式(7):

$$c_{\text{NO}_2^-} = 3.23 - \frac{65.97}{1 + e^{(0.045t + 2.96)}} \quad (7)$$
$$(R^2 = 0.978\,66)$$

图 6 是模拟 ORZ 中溶解氧(DO)的浓度变化及其拟合曲线图.从图 6 可以看出,DO 浓度随着时间的推移从开始就逐渐减小,其浓度变化曲线拟合方程见式(8):

$$c_{\text{DO}} = 0.41 + \frac{13.45}{1 + e^{(0.104t - 3.77)}} \quad (8)$$
$$(R^2 = 0.991\,18)$$

总的来看,各种还原菌在各自所处的氧化还原

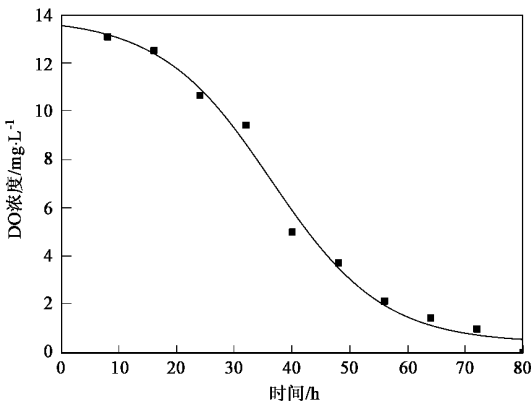


图 6 DO 浓度变化
Fig.6 Variations of DO concentration

带中的生长都会经过适应期、对数增长期、稳定增长期和衰亡期 4 个阶段，只是由于受最终电子受体和电子供体的多少及其有效性的限制，各自在环境中的生长速度和存在时间的长短有所不同，因此，这就决定了在自然状态下，地下环境中的不同氧化还原带对污染物的自然衰减（自然修复）能力和对污染物降解所做的贡献大小也不同。前文的研究已经表明，各种还原产物出现峰值的时间和相应的最终电子受体利用最终电子的能力有一定的关系，利用最终电子能力越强的最终电子受体其还原产物出现急剧升高的时间就越早，也就是最终电子受体越容易被微生物所利用，如 NO_3^- 、 Fe^{2+} 和硫化物出现急剧升高的时间分别为 8、24 和 40h，这和相应的最终电子受体利用最终电子能力大小的顺序是一致的，即 $\text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-}$ 。

2.2 污染物在各顺序氧化还原带中的降解模型

2.2.1 TOC 在氧化还原带中衰减的曲线模型

从图 7 ~ 图 11 可以看出，TOC 在 MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中的变化趋势均呈“S”形，曲线的非线性拟合方程分别为式(9) ~ (13)：

MGZ:
$$c_{\text{TOC}} = 821.82 - \frac{1\,378.5}{1 + e^{(0.003t - 0.39)}} \quad (9)$$

($R^2 = 0.965\,43$)

SRZ:
$$c_{\text{TOC}} = 675.45 - \frac{764.5}{1 + e^{(0.064t - 1.87)}} \quad (10)$$

($R^2 = 0.970\,25$)

IRZ:
$$c_{\text{TOC}} = 593.98 - \frac{580.13}{1 + e^{(0.12t - 3.96)}} \quad (11)$$

($R^2 = 0.990\,27$)

NRZ:
$$c_{\text{TOC}} = 717.47 - \frac{860.43}{1 + e^{(0.057t - 1.68)}} \quad (12)$$

($R^2 = 0.990\,27$)

ORZ:
$$c_{\text{TOC}} = 697.7 - \frac{778.2}{1 + e^{(0.066t - 2.08)}} \quad (13)$$

($R^2 = 0.987\,54$)

2.2.2 TOC 在氧化还原带中衰减的直线模型

TOC 在 MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中的线性拟合方程分别为式(14) ~ (18)：

MGZ:
$$c_{\text{TOC}} = 51.1 + 8.27t \quad (14)$$

($R^2 = 0.975\,2$)

SRZ:
$$c_{\text{TOC}} = 34.35 + 8.56t \quad (15)$$

($R^2 = 0.968\,48$)

IRZ:
$$c_{\text{TOC}} = -14.96 + 8.85t \quad (16)$$

($R^2 = 0.963\,2$)

NRZ:
$$c_{\text{TOC}} = 11.48 + 9.06t \quad (17)$$

($R^2 = 0.977\,96$)

ORZ:
$$c_{\text{TOC}} = 10.83 + 9.11t \quad (18)$$

($R^2 = 0.979\,25$)

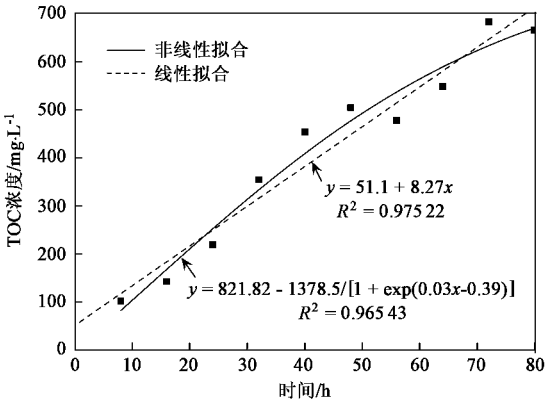


图 7 产甲烷带 TOC 拟合
Fig.7 Fit curves of TOC in methanogenic zone

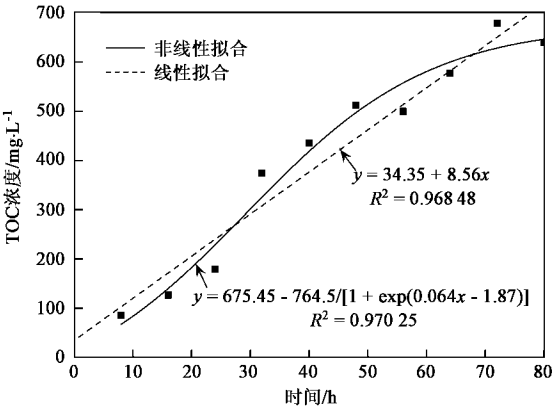


图 8 硫酸盐还原带 TOC 拟合
Fig.8 Fit curves of TOC in sulphate reduction zone

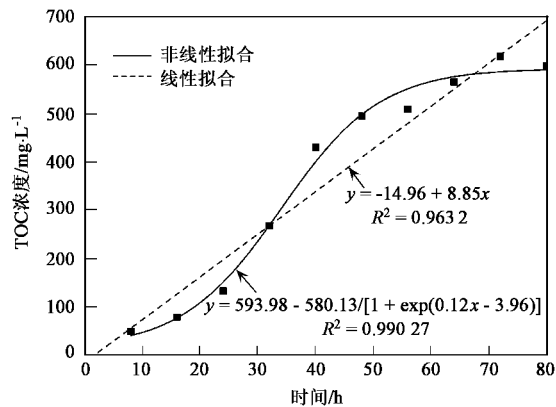


图 9 铁还原带 TOC 拟合

Fig.9 Fit curves of TOC in iron reduction zone

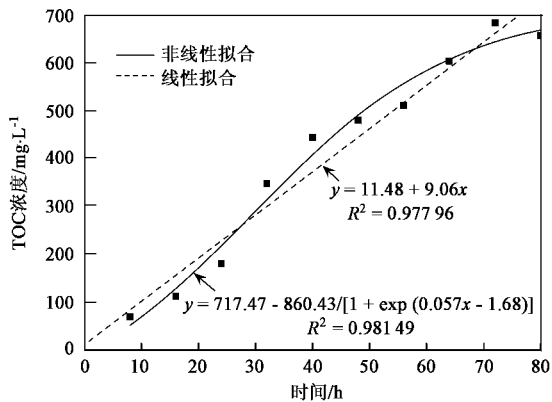


图 10 硝酸盐还原带 TOC 拟合

Fig.10 Fit curves of TOC in nitrate reduction zone

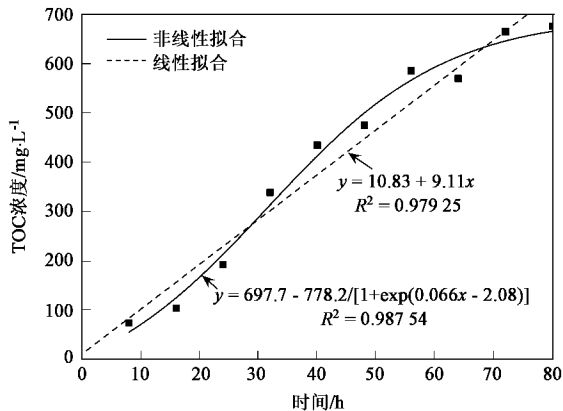


图 11 氧还原带 TOC 拟合

Fig.11 Fit curves of TOC in oxygen reduction zone

TOC 的浓度在 MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中均随时间不断增加,由线性拟合方程可知,增加的速率分别为 8.27、8.56、8.85、9.06 和 9.11 mg/(L·h)。这

说明利用最终电子能力越强的最终电子受体越容易被消耗,具体地说,就是氧化性越强的环境,如 ORZ 和 NRZ,越容易被污染而转化为厌氧还原性环境。因此,在相同的自然条件下,相对于 MGZ、SRZ 和 IRZ,ORZ 和 NRZ 在污染羽中的范围相对较小,存在的时间也相对较短。

从 TOC 在不同氧化还原带中变化的曲线拟合结果和直线拟合结果可以看出,在短时间范围内曲线方程和直线方程都能较好地反映 TOC 的变化情况,但相比之下,曲线方程的精度更高一些。在应用中,可以根据实际需要来选择曲线方程和直线方程。另外,在较长的时间范围内,二者是否还能较好地反映 TOC 的变化还需进一步的研究。

3 结论

(1)各种还原产物浓度出现峰值的时间和相应的最终电子受体利用最终电子的能力有一定的关系,利用电子能力强的最终电子受体其还原产物浓度出现急剧升高的时间较早,如 NO₂⁻ 浓度出现峰值的时间比 Fe²⁺ 早。

(2)不同种类的微生物降解污染物的速度受最终电子受体的多少和有效性的限制,其反应速度和最终电子受体利用最终电子的能力大小相一致。

(3)在相同的自然条件下,氧化性越强的环境,如 ORZ 和 NRZ,越容易被污染而转化为厌氧还原性环境。相对于 MGZ、SRZ 和 IRZ,ORZ 和 NRZ 在污染羽中的范围相对较小,存在的时间也相对较短。

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] 刘长礼,张云,张凤娥,等. 北京某垃圾处置场对地下水的污染 [J]. 地质通报,2003,22(7):521-535.

[7] 李建萍,李绪谦,王存政,等. 垃圾渗滤液有机污染组分在包气带中衰减规律的模拟研究 [J]. 吉林大学学报(地球科学版),2004,34(4):607-611.

[8] 余开彪,胡斌,张挺. 垃圾渗滤液在土体中扩散规律的模拟

- 计算[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, **23**(11): 1944-1948.
- [9] Amirbahman A, Schonenberger R, Furrer G, *et al.* Experimental study and steady-state simulation of biogeochemical processes in laboratory columns with aquifer material [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **64**(3-4): 169-190.
- [10] Kimberley S H, Wang Y, Van Cappellen P. Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: coupling transport, microbial metabolism and geochemistry [J]. Journal of Hydrology, 1998, **209**(1-4): 53-80.
- [11] Thornton S F, Tellam J H, Lerner D N. Attenuation of landfill leachate by UK Triassic sandstone aquifer materials 1. Fate of inorganic pollutants in laboratory columns [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, **43**(3-4): 327-354.
- [12] Thornton S F, Tellam J H, Lerner D N. Attenuation of landfill leachate by UK Triassic sandstone aquifer materials 2. Sorption and degradation of organic pollutants in laboratory columns [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, **43**(3-4): 355-383.
- [13] Kjeldsen P, Bjerg, P L, Ruge K, *et al.* Characterization of an old municipal landfill (Grindsted, Denmark) as a groundwater pollution source: landfill hydrology and leachate migration [J]. Waste Management Research, 1998, **16**(1): 14-22.
- [14] Baun A, Reitzel L A, Ledin A, *et al.* Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark) [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **65**(3-4): 269-291.
- [15] 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.
- [16] 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.