

污染河流中苯系物对浅层地下水影响的室内模拟试验

李志萍¹, 陈肖刚¹, 郝仕龙¹, 沈照理²

(1. 华北水利水电学院 岩土工程系, 河南 郑州 450008; 2. 中国地质大学 水资源与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了研究污染河流中苯系物对浅层地下水的影响, 室内试验选用3种天然砂土作为渗透介质, 以生活污水模拟污染河流, 68 d以后发现, 苯、甲苯和苯系物总量的总去除率在粗砂中分别为32.06%、21.39%和27.13%。在两种中砂中总去除率2号柱为76.26%、81.40%和87.99%, 3号柱为68.94%、74.41%和81.69%, 粗砂小于中砂, 并且由于2号柱的粘粒物质含量大, 其总去除率大于3号柱和1号柱。苯系物各组分浓度随深度呈递减趋势, 苯系物的净化作用主要发生在地表以下0.4 m范围内。水动力特征的改变影响污染物的迁移和转化特征, 苯系物的去除机理为挥发、吸附和生物降解, 其中最主要的是厌氧条件下的微生物降解。

关键词: 污染; 河流; 苯系物; 地下水

中图分类号: P69 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)01-0070-05

Lab Scale Experiment of Influence on Shallow Groudwater by BTEX in Polluted River

LI Zhi ping¹, CHEN Xiao gang¹, HAO Shi long¹, SHEN Zhao li²

(1. Department of Geotechnical Engineering, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, Henan, China; 2. School of Water Resource and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract To research the influence of BTEX in polluted river on shallow groundwater, in the lab scale experiment, three kinds of natural sand were chosen as infiltration medium, and polluted rivers were simulated by domestic sewage. After 68 days, it was found that the removal ratios of benzene, toluene and total BTEX are 32.06%, 21.39% and 27.13% in coarse sand, and in two kinds of medium sand are 76.26%, 81.40% and 87.99% in column 2, 68.94%, 74.41% and 81.69% in column 3. The removal ratio of total BTEX in column 2 is the greatest due to the largest clay material content. The concentration of BTEX decreased with depth. The removal of BTEX mainly occurred in the 0.4 m under the ground. The changes of hydrodynamic characteristics influence the migration and transformation of pollutants. The removal mechanism of BTEX are volatilization, adsorption and biodegradation. Anaerobic microorganism degradation is dominant.

Key words: polluted; river; BTEX; groundwater

0 引言

近年来,随着工农业的发展,地下水有机污染日趋严重。美国地下水中的化合物约200多种,其

中有机污染物约占175种^[1]。以色列某深部含水层中苯和甲苯分别为 700×10^{-9} 和 400×10^{-9} 。在中国,河北平原、南阳油田、山东淄博大武水源地、京津唐地区等都出现了地下水有机污染^[3]。

收稿日期: 2006 04 10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999045706); 华北水电学院青年基金项目(HSQJ2006010)

作者简介: 李志萍(1971),女,河北邯郸人,副教授,博士研究生,从事水污染控制与环境评价研究。E-mail: lizhiping@ncwu.edu.cn

苯、甲苯、乙苯和间二甲苯(BTEX)是汽油、柴油和其他各种燃料中的主要溶解组分,在地下水中容易迁移。笔者通过室内模拟试验探讨污染河流中的苯系物在不同渗透介质中迁移转化的主要机理和规律,研究其对浅层地下水的影响。

1 试验概况

为了弄清苯系物的渗透机理,进行了室内模拟柱实验。试验配水主要模拟排污河水质,取中国地质大学(北京)生活污水预沉淀 1 d 后,加入硝酸铅、重铬酸钾和汽油,搅拌均匀,靠重力同时向 3 个土柱供水。为了使试验效果更加显著,试验配水中铅和铬的质量浓度均采用 10 mg/L,汽油用量筒量取 150 mL 加入 75 L 污水中,试验配水水质情况见表 1。试验装置主体为 3 根内径 0.15 m、高 1.5 m 的有机玻璃柱,柱内最下段装有 0.15 m 厚的粗粒石英砂作为承托层,上段填充 1.2 m 的砂土。选用的 3 种砂土均取自北京丰台区的天然砂土,分别装在 1~3 号柱内,其物理化学性质见表 2。据土壤颗粒级配分析(表 3),3 种砂土分别为粗砂、中砂和中砂。采用定水头连续供水,在水面下 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 m 处分别设置饱水取样孔。在土柱的 0.2、0.6、1.0 m 深度处分别设测压管,监测污水下

表 1 试验配水的水质

样品号	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					
	Pb ²⁺	Cr ⁶⁺	TP	NH ₄ ⁺ N	NO ₃ ⁻ N	COD
样 1	1.84	7.62	6.91	78.40	61.66	213.97
样 2	1.84	7.25	6.83	66.27	61.66	251.15

表 2 3 种砂土的物理化学性质指标

Tab. 2 Physico Chemical Parameters of Three Kinds of Sands				
土柱编号	土体密度/ (g · cm ⁻³)	土颗粒密度/ (g · cm ⁻³)	孔隙度	不均匀 系 数
1 号柱	1.628 2	2.691 1	0.395 0	1.728
2 号柱	1.525 4	2.679 8	0.430 8	3.462
3 号柱	1.598 6	2.700 2	0.408 0	2.483
土柱编号	渗透系数/ (cm · s ⁻¹)	阳离子交换容量/ 10 ⁻² (mol · kg ⁻¹)	土的有机质 质量分数/%	
1 号柱	0.023 0	1.775 5	0.249 0	
2 号柱	1.4 × 10 ⁻⁴	2.036 0	0.095 3	
3 号柱	1.6 × 10 ⁻⁴	2.651 7	0.155 3	

注: 阳离子交换容量由中国农业大学测试
?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

渗的水动力学特征,求取渗透系数 k 。土柱用箔纸遮盖,以起到避光作用。污水灌入土柱试验历时近 10 个月(2001 11 18~2002 09 02)。

表 3 砂土粒度分析

Tab. 3 Particle Analysis of Sands			
粒度/mm	1 号柱 (粗砂) /%	2 号柱 (中砂) /%	3 号柱 (中砂) /%
> 2.000	0.48	0.20	0.02
2.00~0.900	19.70	1.16	0.07
0.90~0.450	65.90	8.29	23.95
0.45~0.200	8.31	36.56	60.37
0.20~0.100	1.89	26.31	7.82
0.10~0.075	2.05	13.50	3.83
< 0.075	1.56	13.71	3.80

注: 采用地质矿产部土工试验规程(DT 92)分析

2 试验结果

2.1 水动力特征

从图 1 可以看出,1 号柱 70 d 以前流量远远大于 2 号柱和 3 号柱,如第 57 d 以前,1 号柱流量均大于 200 mL/h,而 2 号柱和 3 号柱最大为 130 mL/h。第 57~82 d,1 号柱流量为 38~133 mL/h,而 2 号柱和 3 号柱流量最大为 24 mL/h,80 d 之后,1 号柱流量迅速下降,这正反映了 1 号柱从饱水状态向非饱水状态的过渡和转变。在非饱水阶段,1 号柱流量基本上小于 2 号柱和 3 号柱,甚至出现了多次的断流现象。

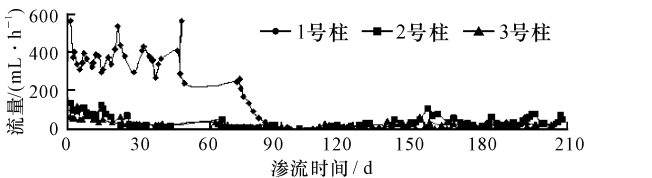


图 1 流量变化曲线

Fig. 1 Changes of Runoff in Three Columns

上述现象是由渗透介质的性质所决定的,1 号柱粗颗粒物含量远大于 2 号柱和 3 号柱(见表 3)。3 种砂土的不均匀系数见表 2,1 号柱的孔隙连通性最好,所以在实验初期饱水阶段 1 号柱的流量远远大于 2 号柱和 3 号柱。随着污染物随污水不断进入土柱,在相同的进水浓度情况下,1 号柱柱内截留的污染物总量比 2 号柱和 3 号柱大很多,污染物在柱体内的截留、吸附和沉淀等作用大大削弱了 1 号柱的渗透性能,所以在试验中后期非饱水时,1 号柱的流量急剧下降,小于 2 号柱和 3 号柱。

2.2 渗透介质性质的影响

在污染河流的开放环境下, 由于苯系物的挥发作用使得其进水浓度变化很大, 因此出水浓度随进水浓度、取样时间间隔和流速的变化而变化, 数据的波动性很大。为了解苯系物的整体变化特征, 采用去除率的概念, 计算方法为

$$A = \sum_{i=2}^N \frac{C_{0_i} + C_{0_{i-1}}}{2} \Delta t_i Q_i \tag{1}$$

$$B = \sum_{i=2}^N \frac{C_i + C_{i-1}}{2} \Delta t_i Q_i \tag{2}$$

$$C = \sum_{i=2}^N Q_i \Delta t_i \tag{3}$$

$$\eta = (A - B) / A \times 100 \tag{4}$$

式中: C_{0_i} 为进水质量浓度 (mg/L); N 为取样时段数; Q_i 为流量 (L/d); Δt_i 为取样时间间隔 (d); C_i 为出水质量浓度 (mg/L); A 表示进入土柱的苯系物总量 (mg); B 表示流出土柱的苯系物总量 (mg); C 表示流入土柱系统的水量 (L); η 表示总去除率。由

表 4 可以看出, 苯、甲苯和苯系物总量 TBTEX 在粗砂中的总去除率小于中砂。由于 2 号柱粘粒物质含量大于 3 号柱和 1 号柱 (见表 3), 因此, 2 号柱的苯、甲苯和 TBTEX 的总去除率大于 3 号柱和 1 号柱。

表 4 苯系物总去除率对比

Tab. 4 Total Removal Ratio of BTEX in Soils					
砂土类型	有机组分	A_{in}/mg	B_{ex}/mg	C_{in}/L	总去除率 /%
1 号柱 粗砂	苯	515.49	350.23	409.43	32.06
	甲苯	918.57	722.06	409.43	21.39
	TBTEX	2 846.29	2 074.16	409.43	27.13
2 号柱 中砂	苯	74.49	17.69	50.93	76.26
	甲苯	114.17	21.24	50.93	81.40
	TBTEX	396.76	47.64	50.93	87.99
3 号柱 中砂	苯	74.24	23.06	51.72	68.94
	甲苯	120.28	31.99	51.72	74.41
	TBTEX	393.64	72.06	51.72	81.69

2.3 渗透介质厚度的影响

苯系物各组分浓度随深度呈递减趋势 (图 2)。

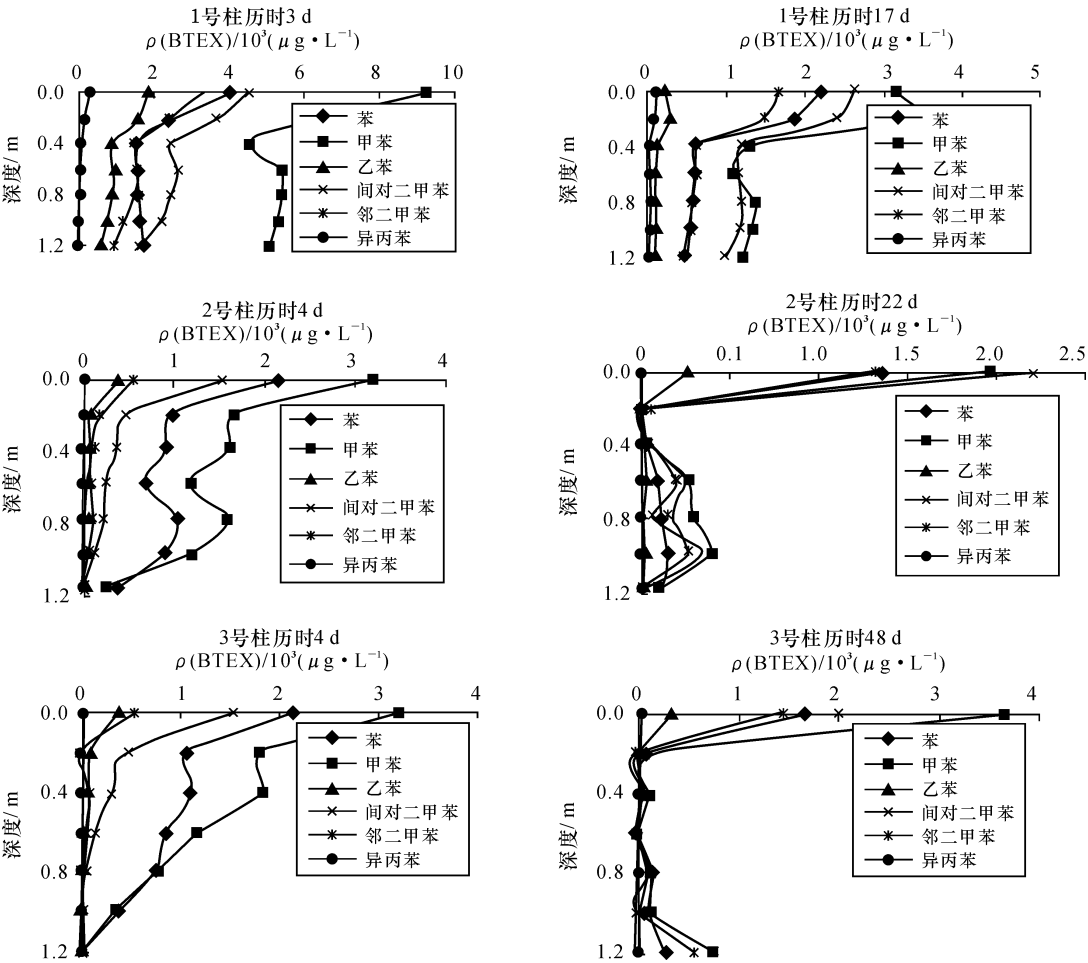


图 2 三柱苯系物浓度随深度变化曲线

Fig. 2 Profile of Concentration of BTEX in Soils

不论是粗砂还是中砂, 苯系物在地表以下 0.4 m 范围内浓度急剧下降, 随后降幅减小, 这说明苯系物的净化作用主要发生在地表以下 0.4 m 范围内。

3 讨论

3.1 河流中污染物迁移特征分析

污染物的迁移以水的运动为载体, 水动力特征的改变使得污染物的迁移特征也随之改变。在河底淤泥很薄时, 河流中污染物浓度越高, 则相应的河床下部土层和浅层地下水中污染物的浓度也越高。但当河底淤泥很厚时, 由于河流的渗入量急剧减少(见图 1), 污水在包气带中滞留的时间延长, 污染物与土壤充分接触, 各种物理、化学和生物作用能充分发挥作用, 因此, 污染物的浓度急剧降低, 这一点中砂表现的更为明显(见表 4、图 2)。随着时间的延长, 河底淤泥厚度不断增加, 由于淤泥层的渗透性远远小于砂层, 出现上细下粗的结构, 砂层中的水流处于非饱和状态。在饱水条件下, 导水性好的是粗孔多的土壤, 但在非饱和条件下, 细孔多的土壤反而比粗砂的导水性好, 因为在相同的土壤水吸力下, 细孔多的土壤其充水孔隙多, 土壤水的连续程度较好^[6], 这在实验中得到了证实。

3.2 苯系物去除机理探讨

试验中苯系物的去除是挥发、吸附和生物降解共同作用的结果。在土柱表层, 试验运行初期, 挥发对苯系物的去除曾起到一定的作用, 随着试验的进行, 土柱内部逐渐被堵塞, 挥发作用渐渐减小。土壤有机质含量及其成分是决定土壤对有机污染物吸附量大小的关键性因素。Lambert^[7]最先认为土壤有机质可能起有机萃取剂的作用, 非极性有机化合物在土壤有机质与水之间的分配作用相当于该化合物在水-水不相溶的有机溶剂之间的分配。Chiou 等^[8]应用高分子溶液化学理论, 认为土壤有机质对有机污染物是吸收, 不是吸附作用, 而是一种非竞争性的吸入作用, 即分配(partition)作用。3 个柱的有机质质量分数分别为: 1 号柱为 0.249 0; 2 号柱为 0.095 3; 3 号柱为 0.155 3, 其中 1 号柱的有机质含量最大, 而试验结果表明, 不管是饱水还是非饱水阶段, 2 号柱对苯系物的去除效果最好, 其次是 3 号柱, 1 号柱最差。由此可以推断, 吸附对本试验中苯系物的去除发挥了一定的作用。由于土体内的有机质含量有限, 吸附总有达到饱和的时候, 而生物降解才应该是更为重要的去除机理。

室内和野外试验都证明, 好氧条件下微生物可以降解 BTEX^[9]。由于氧易消耗, 不易补充, 地下水污染区多处于微氧或厌氧状态, 近年来的研究重点已转向厌氧条件下 BTEX 的研究。研究表明, 硝酸盐还原、铁还原^[10]、硫酸盐还原^[11]和产甲烷作用^[12]条件下 BTEX 都能被微生物降解, 但反硝化条件下苯是否被降解仍是一个有争议的问题。有的认为苯不降解, 而有的认为苯能降解^[13-15]。李东艳试验表明, 反硝化条件下苯和甲苯都能被微生物降解, 甲苯比苯更易降解, 甲苯的存在促使了苯的降解^[16]。因此在土柱内部即污染河流下部含水介质中, 苯系物的降解主要是厌氧条件下的微生物降解。

4 结语

(1) 含水介质的性质直接影响污染物的稀释、挥发、吸附和生物降解作用。一般含水介质的颗粒尺度越大, 则其渗透性越强, 对污染物的去除能力越低, 含水介质的防污性能就越差。苯、甲苯和 TBTEX 在粗砂中的总去除率小于中砂; 由于 2 号柱砂土粘粒物质含量大于 3 号柱和 1 号柱, 因此, 2 号柱的苯、甲苯和苯系物总量(TBTEX)的总去除率大于 3 号柱和 1 号柱。

(2) 苯系物各组分浓度随深度呈递减趋势。苯系物的去除主要发生在地表以下 0.4 m 范围内。

(3) 水动力特征对污染物的迁移影响很大, 水动力特征的改变使得污染物的迁移特征也随之改变。随着时间的延长, 河底淤泥厚度不断增加, 砂层中的水流处于非饱和状态, 粗砂介质的导水率降低, 污染物去除率升高。

(4) 苯系物的去除机理为挥发、吸附和生物降解共同作用, 其中, 挥发作用受介质内部堵塞影响, 吸附作用受介质有机质含量限制, 最主要的去除机理是厌氧条件下的微生物降解。

参考文献:

- [1] Chih Ming K, Robert C B. Site Specific Variability in BTEX Biodegradation under Denitrifying Conditions[J]. Groundwater, 1997, 35(2): 305-311.
- [2] Zoller U. Groundwater Contamination by Detergents and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons A Global Problem of Organic Contaminants; Is the Solution Locally Specific? [J]. Wat Sci Tech, 1993, 27(7/8): 187-194.
- [3] 郭永海, 沈照理, 钟佐葵, 等. 河北平原地下水有机氯污染及其防污性能的关系[J]. 水文地质工程地质, 1996, 23(1): 40-42.

[4]

郭华明, 王焰新. 地下水有机污染治理技术现状及发展前景[J]. 地质科技情报, 1999, 18(2): 69-72.

[5]

徐绍辉, 朱学愚. 地下水石油污染的水力截获技术及其数值模拟[J]. 水利学报, 1999, 1(1): 71-76.

[6]

刘兆昌, 聂永锋. 地下水系统的污染与控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.

[7]

Lambert S M. Functional Relationship between Sorption in Soil and Chemical Structure[J]. Agric Food Chem, 1987, 15: 572-576.

[8]

Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition Equilibrium of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water[J]. Environ Sci Technol, 1983, 17: 27-31.

[9]

Macintyre W G, Boggs M, Antworth C P, et al. Degradation Kinetics of Aromatic Organic Solutes Introduced into a Heterogeneous Aquifer[J]. Water Resour Res, 1990, 26(2): 207-222.

[10]

Anderson R T, Rooney Varga J N, Gaw C V, et al. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe(III) Reduction Zone of Petroleum Contaminated Aquifers[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 1222-1229.

[11]

Weiner J M, Lovley D R. Anaerobic Benzene Degradation in Petroleum Contaminated Aquifer Sediments After Inoculation With a Benzene Oxidizing Enrichment[J]. Appl Environ Microbiol, 1998, 64: 775-778.

[12]

Weiner J M, Lovley D R. Rapid Benzene Degradation in Methanogenic Sediments from a Petroleum Contaminated Aquifer[J]. Appl Environ Microbiol, 1998, 64: 1937-1939.

[13]

Major D W, Mayfield C L, Barker J F. Biotransformation of Benzene by Denitrification in Aquifer Sand[J]. Groundwater, 1988, 26: 8-14.

[14]

Burland S M, Edwards E A. Anaerobic Benzene Biodegradation Linked to Nitrate Reduction[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65: 529-533.

[15]

钱 会, 王晓娟, 李便琴. 地下水系统平衡化学模型的研究现状及发展方向[J]. 地球科学与环境学报, 2005, 27(1): 59-64.

[16]

李东艳. 砂土中柴油迁移土柱试验与反硝化条件下苯生物降解微环境试验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2000.

2007 年《长安大学学报》(自然科学版) 征 订 启 事

《长安大学学报》(自然科学版) 系 中华人民共和国教育部主管、长安大学主办的学术性双月刊, 她在中国乃至世界范围内的公路交通科技领域具有广泛的影响, 是中国期刊方阵“双效”期刊, 国务院学位委员会、国家教育部学位与研究生教育中文重要期刊, 《中文核心期刊要目总览》(第四版) 鉴定的中国公路运输类核心期刊, 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊), Ei 固定刊源, 国际道路科研信息(IRRD) 书目 文献数据库固定刊源, 中国道路文献服务中心(CRDS) 核心报道期刊, 自 1981 年创刊以来多次获国家交通部、教育部和陕西省奖励。

《长安大学学报》(自然科学版) 以繁荣公路交通科技为己任, 促进公路交通科技交流和转化。她主要刊载道路工程、桥梁工程、交通工程、隧道工程、汽车工程、筑路机械、交通控制、交通运输管理、基础学科等具有国内先进水平的论文, 同时刊载公路交通科技动态方面的简要评述和通讯。

《长安大学学报》(自然科学版) 的主要读者对象为大专院校师生、公路交通科研人员、公路交通管理决策人员、公路交通领域的勘测、设计和施工单位的技术人员。

《长安大学学报》(自然科学版) 全年 6 期, 大 16 开本, 112 页, 欢迎订阅, 各地读者可在当地邮局订阅, 每期定价 10.00 元, 全年定价 60.00 元。

地 址: 西安市南二环路中段, 《长安大学学报》(自然科学版) 编辑部

国内邮发代号: 52 137

国外发行代号: BM5720

电 话: (029) 82334383

邮政编码: 710064

E mail: xuebao@chd.edu.cn