

垃圾渗滤液污染地下环境物质变化对污染缓冲的影响

董军, 赵勇胜, 周睿, 洪梅, 张伟红, 朱志国

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:通过砂柱模拟实验研究垃圾渗滤液污染地下环境中氧化还原环境和主要组成物质的变化对沉积物的 pH 缓冲能力和氧化还原能力的影响及其相互关系. 结果表明, 氧化还原环境的变化对地下环境沉积物的 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力有重要影响. 产甲烷带/硫酸盐还原带(MGZ/SRZ)、铁还原带(IRZ)、硝酸盐还原带(NRZ)和氧还原带(ORZ)沉积物的 pH 缓冲容量相对于本底值分别增加了 12.4%、10.8%、19.8%和 11.1%; pH 缓冲和氧化还原缓冲之间相互影响、相互促进, 它们直接影响着地下环境中污染物的自然衰减作用; 沉积物中的铁氧化物、有机质、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+-N 等的含量对 pH 缓冲能力和氧化还原缓冲能力均有不同的影响, 整个体系的污染缓冲能力是各组分的综合作用结果.

关键词:氧化还原缓冲; pH 缓冲; 垃圾渗滤液; 污染含水层; 沉积物

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3724-05

Influences of Matter Variations on Pollution Buffer Capacity of Landfill Leachate Polluted Subsurface Environment

DONG Jun, ZHAO Yong-sheng, ZHOU Rui, HONG Mei, ZHANG Wei-hong, ZHU Zhi-guo

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

Abstract: Columns filled with fine sand were constructed to investigate influences of subsurface environment and main constituent variations caused by landfill leachate pollution on pH buffer capacity and redox buffer capacity of sediments. Experimental results indicated that the subsurface environment had significant impacts on pH and redox buffer capacity. The pH buffer capacity increased 12.4%, 10.8%, 19.8% and 11.1% in MGZ/SRZ, IRZ, NRZ and ORZ compared with background value, respectively. pH buffer and redox buffer were interaction and inter-promotion, which influenced natural attenuation processes of pollutants in subsurface directly. Content of iron oxides, organic substrate, SO_4^{2-} and NH_4^+-N in sediments had different impacts on pH buffer and redox buffer capacity, and the overall pollution buffer capacity of system was comprehensive results of constituents.

Key words: redox buffer; pH buffer; landfill leachate; polluted aquifer; sediments

污染缓冲性是指环境介质抵御遭受污染的能力, 是评价环境介质对污染物自净能力的重要参数. 氧化还原缓冲和 pH 缓冲是地下环境沉积物的两大重要缓冲作用, 它们共存于地下环境之中, 对污染物的自然衰减起着重要作用. 由于垃圾渗滤液中含有高浓度的还原性污染物质, 其中主要是以挥发性脂肪酸(VFA)为主的溶解性有机物和氨氮, 其渗入地下环境后不仅改变了沉积物的组成, 也改变了地下环境的氧化还原环境, 在时空范围内出现了不同的氧化还原带^[1~3], 这些变化均对 pH 缓冲能力、氧化还原缓冲能力和污染物的衰减等产生了很大的影响^[4~6]. 国内外对 pH 缓冲的研究主要集中在土壤^[7~9], 而对氧化还原缓冲及其与沉积物的物质组成、氧化还原环境之间的关系研究则鲜见报道. 本研究以此为出发点, 对于地下环境中主要组成物质和氧化还原环境的变化对 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力的影响及其相互关系进行深入探讨, 以期对综合评估地下环境的污染缓冲能力提供一定的理论

依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置、材料

实验装置是一个长 90 cm、内径 7 cm 的有机玻璃柱, 实验用粉砂取自长春市伊通河畔 20 cm 以下(扰动样), 湿度为 15%, pH 为 7.62, 其初始理化性质见表 1. 实验用垃圾渗滤液取自长春市三道垃圾填埋场, 其初始基本理化性质见表 2.

1.2 实验方法

将粉砂用 2 mm 的筛子筛分, 然后分若干次填入柱内, 压实, 测得孔隙度约为 0.43; 总填充高度为 80 cm. 垂直自下而上将垃圾渗滤液注入模拟柱, 流速约为 7 cm/d; 然后在不同位置的取样口(间距为 12

收稿日期: 2009-04-18; 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40802055); 教育部新教师博士点基金项目(200801831034)

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

表 1 粉砂的基本性质
Table 1 Properties of sandy soil

指标	pH	含水率 /%	有机质 /g·kg ⁻¹	腐殖质 /g·kg ⁻¹	CEC /g·kg ⁻¹	BEC /g·kg ⁻¹	CaCO ₃ /g·kg ⁻¹	TFe /g·kg ⁻¹
含量	7.62	1.80	8.17	2.43	11.59	8.52	18.20	9.35

表 2 垃圾渗滤液的基本性质
Table 2 Properties of landfill leachate

指标	pH	El/mV	COD /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	TFe /mg·L ⁻¹
数值	6.79	-253.6	17200	1690.26	1.97	0.92	10170.3	242.056

cm) 取样分析, 当顺序氧化还原带明显出现时, 在不同的氧化还原带中同时取样 10 g, 并立即按相应的方法处理并检测, 以减小取样和放置对实验结果的影响。

1.3 样品分析方法

微生物活性的测定采用 FDA 荧光素染色法, 利用荧光素乙酰乙酸盐对活性细胞染色, 用吸光度值表征样品中的微生物活性^[17], pH 缓冲容量通过酸碱滴定法测得; 其它指标均采用常规方法测得^[18]。

2 结果与分析

2.1 pH 缓冲容量随氧化还原环境的变化

以下各图中的 BGV、MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 分别代表本底值、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。

图 1 表示的是沉积物 pH 缓冲容量随氧化还原环境的变化。可以看出, 各带的 pH 缓冲容量相对于本底值的 324.93·pH⁻¹mmol/kg, 都有不同程度的增加, MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中分别为 365.22·pH⁻¹、360.00·pH⁻¹、389.13·pH⁻¹和 360.95·pH⁻¹mmol/kg, 依次分别增加了 12.4%、10.8%、19.8%和 11.1%, 其主要原因是碳酸盐的不断生成^[5], 在从 ORZ 向 MGZ/SRZ 的发展过程中, 一方面, 垃圾渗滤液中有机物在不同氧化还原带降解的过程中生成或从上游迁移来的 CO₂ 与 Ca²⁺ 反应生成新的 CaCO₃ 沉淀, 增加了沉积物的碳酸盐 pH 缓冲容量; 另一方面, 沉积物颗粒表面上的其它钙盐矿物在垃圾渗滤液, 尤其是在有机酸的活化作用下被溶出与 CO₂ 反应生成新的 CaCO₃ 沉淀, 也增加了沉积物的碳酸盐 pH 缓冲容量; 再次, 有机物在氧化还原带中降解会不断产生解离度较小的有机酸, 其对酸、碱均有缓冲作用, 这也是各氧化还原带沉积物 pH 缓冲能力增加的另一个主要原因。

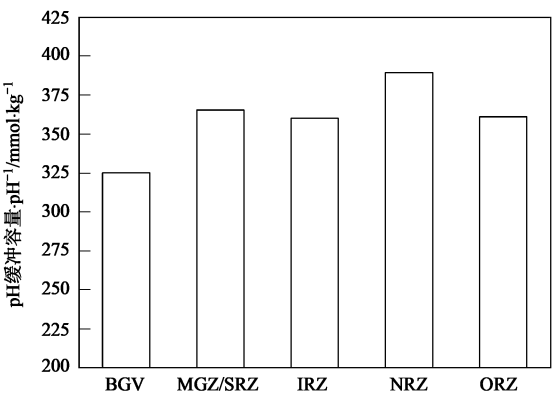


图 1 各氧化还原带沉积物中 pH 缓冲容量的变化

Fig. 1 Variations of pH buffer capacity of sediments in redox zones

2.2 主要沉积物组成对 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力的影响

地下环境沉积物中的铁氧化物、有机质、SO₄²⁻、NH₄⁺-N、微生物等的空间分布直接影响着垃圾渗滤液污染羽中各氧化还原带中 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力的大小。

在从 ORZ 向 MGZ/SRZ 的发展过程中, 沉积物的氧化容量逐渐减小, 还原容量逐渐增大^[4]。铁氧化物同时是 pH 缓冲体系和氧化还原缓冲体系的重要组成部分, 其变化对二者都有重要影响。一方面, 垃圾渗滤液中的有机酸促进了铁氧化物的溶解, 同时 H⁺ 被消耗, 减小了 pH 下降的速度; 另一方面, 铁氧化物的溶解也促进了微生物对 Fe³⁺ 的利用, 同时伴随着有机污染物被氧化, 减小了氧化还原电位的降低速度。地下环境介质中铁的含量比较丰富, 其中氧化态铁和碳酸盐结合态铁对沉积物 pH 缓冲能力的影响较大, 因为它们在缓冲 H⁺ 的同时释放 Fe³⁺, 而 Fe³⁺ 是地下环境中微生物降解污染物时所需的重要

电子受体之一,也是氧化还原缓冲容量的重要组成部分.

图2表明,各氧化还原带沉积物中有机质的含量相对于本底值均有不同程度的增加, MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 分别增加了 62.67%、54.10%、19.95%和 8.45%. 沉积物中的有机质可增加氧化还原缓冲作用. 首先,可生化有机物的含量越高,越有利于微生物生长繁殖,生物活性就越高,污染物的降解速度也就越快. 其次,部分有机物可作为电子受体,如发酵反应,它并不是依靠外部的电子受体,而是将有机物中一部分氧化,另一部分被还原,产生 H_2 和 CH_3COOH 等还原产物,还原产物又被其它的微生物所利用,生成 CO_2 和 CH_4 等最终产物. 另外,有机质含量的增加也会提高沉积物的 pH 缓冲能力. 研究表明,有机质含量每增加 $1g/kg$, 酸缓冲容量平均增加 $0.25 \cdot pH^{-1} \cdot cmol/kg^{[9]}$. 其主要原因是: 首先,有机物在地下环境降解的过程中会产生大量的有机酸,有机酸可以把沉积物颗粒表面的金属离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等溶出,然后被胶体吸附,从而增加了沉积物中交换性盐基的含量^[10]; 其次,降解产生的有机酸解离度较小,对酸、碱均具有缓冲作用.

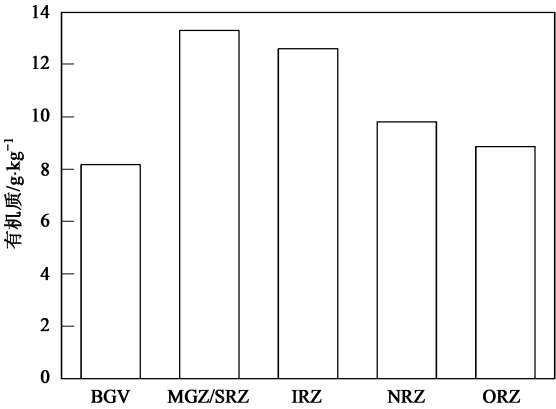


图 2 氧化还原带沉积物中有机质的变化

Fig.2 Variations of organic matter in sediments of redox zones

图3为各氧化还原带沉积物中 SO_4^{2-} 的变化. BGV、MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 沉积物中 SO_4^{2-} 的含量分别为 252.01、54.21、81.34、187.87 和 256.49 $mg \cdot kg^{-1}$. 由此可见,随着污染程度的加重,沉积物中 SO_4^{2-} 的含量减少. 研究表明,沉积物中 SO_4^{2-} 的含量直接响着 pH 缓冲能力^[11, 12] 和氧化还原缓冲能力,其含量越高,氧化还原缓冲能力就越强,但如果有大量 H^+ 存在时, pH 下降地较快,从而减小了沉积物的酸缓冲能力; 另外, SO_4^{2-} 是污染物生物地球化学降

解过程中的重要电子受体之一, 污染物降解的同时被还原为 S^{2-} , S^{2-} 与 H^+ 反应生成的弱酸 H_2S 可使沉积物由极端酸性转为中性^[11], 也就是 S^{2-} 的含量越高, 对酸的缓冲能力越强.

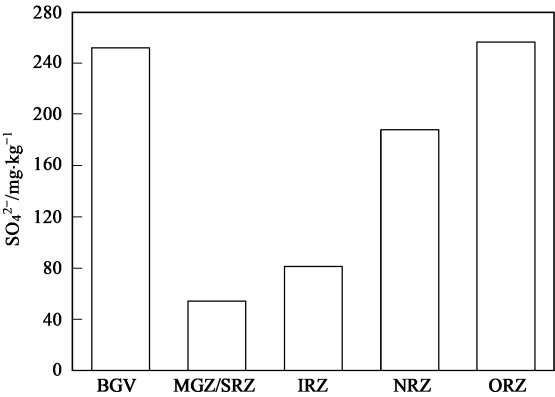


图 3 氧化还原带沉积物中 SO_4^{2-} 的变化

Fig.3 Variations of SO_4^{2-} in sediments of redox zones

在垃圾渗滤液污染地下环境中, 沉积物中氨氮的含量较高,是还原容量(RDC)的重要组成部分. 从图4可以看出各氧化还原带沉积物中 NH_4^+-N 的含量相对于本底值大幅增加, MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中分别增加了 53.83、46.87、20.44 和 1.84 倍. NH_4^+-N 对 pH 具有一定的缓冲能力, 但当 pH 降至 7.55 以下时, 即使氨氮的增加量很小, pH 也会直线下降^[13]. 另外, 当氨氮浓度 $> 200 mg/L$ 时, 部分转化为游离态, 其对微生物有一定的抑制作用, 从而影响了微生物参与的氧化还原缓冲作用的进行. NH_4^+-N 含量从 ORZ 到 MGZ/SRZ 逐渐增加, 也就是 pH 缓冲能力增加, 但氧化还原缓冲能力下降. 因此, 降低沉积物中 NH_4^+-N 含量有利于维持氧化还原缓冲能力和 pH 缓冲能力, 有利于污染物自然衰减作用的进行.

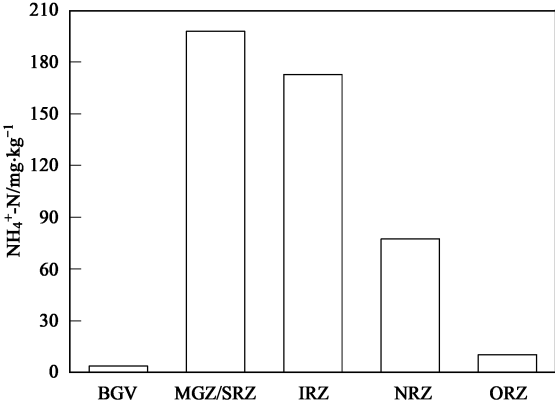


图 4 氧化还原带沉积物中 NH_4^+-N 的变化

Fig.4 Variations of NH_4^+-N in sediments of redox zones

2.3 微生物活性对 pH 缓冲和氧化还原缓冲的影响

微生物活性是表征微生物量的参数, 本试验中用吸光度值来表示微生物活性的相对大小. 从图 5 可以看出, 各氧化还原带沉积物中的微生物活性相对于本底值均有一定的升高, MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 分别增加了 167.57%、125.68%、77.03% 和 78.38%. 从生物地球化学角度来看, 不同氧化还原环境中优势菌种的数量及生存状态直接关系着氧化还原缓冲作用的进行和污染物的降解速度. 当微生物的活性降低时, 最终电子受体的利用速率降低, 致使有机质分解缓慢, 虽然保持了沉积物的氧化还原缓冲容量, 但养分和碱性阳离子返回胶体表面的速度减小, 酸缓冲能力降低^[14], 从而使整个系统的污染缓冲性能大大降低.

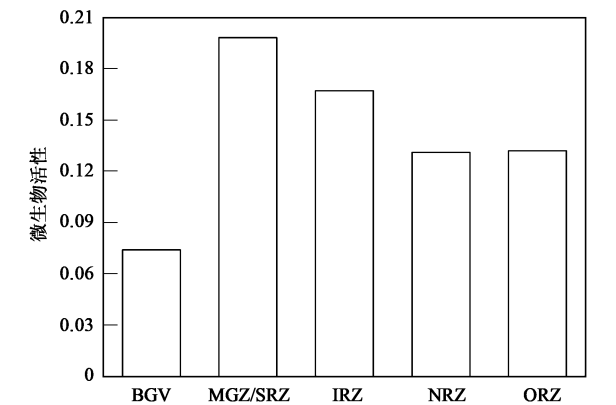


图 5 氧化还原带沉积物中微生物活性的变化
Fig. 5 Variations of bacterial activity in sediments of redox zone

2.4 氧化还原缓冲能力综合评估

地下环境氧化还原缓冲能力通常用氧化容量 (OXC) 和还原容量 (RDC) 来体现, OXC 主要由铁氧化物、NO₃⁻、SO₄²⁻、O₂、有机质等组成; RDC 主要由 Fe²⁺、有机质、NH₄⁺ 等组成^[15,16]. 沉积物整体的氧化还原缓冲能力用 OXC/RDC 来表示, 其值越大表明地下环境中氧化还原缓冲能力越强, 反之则越小. 由图 6 可知, 随着污染的加重, 从本底到硫酸盐还原带, OXC/RDC 比值逐渐减小, 沉积物的氧化还原缓冲能力急剧下降, MGZ/SRZ 仅为本底值的 1/11.

综上所述, 垃圾渗滤液污染引起的物质变化对地下环境的 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力有重要影响, 它们之间相互影响, 一方面, 氧化还原缓冲作用的进行可以增强系统的 pH 缓冲能力, 另一方面, pH 缓冲作用可缓解外来酸性物质对微生物的冲击, 有利于微生物的生长和繁殖, 维护了微生物参与的氧化还原缓冲作用的进行; 系统中每个组成部分在不

同的环境条件下对体系的 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力的影响都不同, 整个体系的污染缓冲能力也是各组分综合作用的结果.

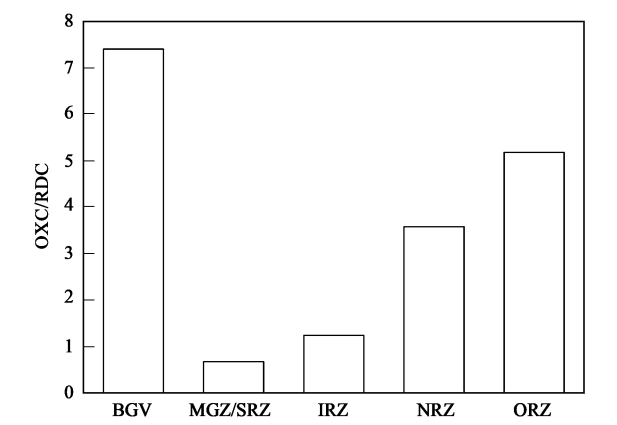


图 6 氧化还原带沉积物中 OXC/RDC 的变化
Fig. 6 Variations of OXC/RDC in sediments of redox zones

3 结论

(1) 氧化还原环境的变化对地下环境沉积物的 pH 缓冲和氧化还原缓冲能力有重要影响, MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 沉积物的 pH 缓冲容量相对于本底值分别增加了 12.4%、10.8%、19.8% 和 11.1%.

(2) 垃圾渗滤液污染羽中, 沉积物中的有机质、微生物、SO₄²⁻、NH₄⁺-N 等均对 pH 和氧化还原缓冲能力有重要影响.

(3) 有机质含量、微生物量的增大能够增大地层介质的 pH 缓冲能力; SO₄²⁻、NH₄⁺-N 含量的增大则会使地层介质的 pH 缓冲能力降低.

参考文献:

[1] 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): 1904-1905.
[2] Christensen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L, et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(6/7): 659-718.
[3] 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.
[4] 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.
[5] 董军, 赵勇胜, 刘莹莹. 含水层介质对垃圾渗滤液污染缓冲性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 484-487.
[6] 刘莹莹, 赵勇胜, 董军, 等. 地层介质对垃圾渗滤液的 pH 缓冲性能研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1948-1954.
[7] 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨[J]. 环境科学, 1989, 10(1): 30-34.

[8] 岑慧贤, 仇荣亮, 杨平. 土壤酸沉降缓冲机制的探讨[J]. 环境科学研究, 2000, **13**(2): 49-54.

[9] 刘伟, 尚庆昌. 长春地区不同类型土壤的缓冲性及其影响因素[J]. 吉林农业大学学报, 2001, **23**(3): 78-82.

[10] 温小乐, 夏立江, 徐亚萍, 等. 生活垃圾渗滤液对堆田区周边土壤铵态氮吸附能力的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, **23**(3): 503-507.

[11] 夏立江, 许文孝, 温小乐, 等. 城市垃圾渗滤液引起地下水氮污染的研究[J]. 农业环境保护, 2001, **20**(2): 108-110.

[12] 况琪军, 李建秋, 夏宜 . 不同类型土壤对 SO_4^{2-} 吸附特性的研究[J]. 环境科学, 1995, **16**(4): 13-15.

[13] 杨忠芳, 余涛, 唐金荣, 等. 湖南洞庭湖地区土壤酸化特征及机理研究[J]. 地学前缘, 2006, **13**(1): 105-112.

[14] 毛友发, 仇荣亮, 温志良. 陆地生态系统酸沉降缓冲能力影响因素[J]. 土壤与环境, 1999, **8**(2): 141-143.

[15] Heron G, Christensen T H, Tjell J C. Oxidation capacity of aquifer sediments [J]. Environment Science Technology, 1994, **28**(1): 153-158.

[16] Barcelona M J, Holm T R. Oxidation- reduction capacities of aquifer solids [J]. Environment Science Technology, 1991, **25**(9): 1565-1572.

[17] Swisher R, Carroll G C. Fluorescein diacetate hydrolysis as an estimator of microbial biomass on coniferous needle surfaces [J]. Microbial Ecology, 1980, **6**: 217-226.

[18] 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.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2008 年 12 月 9 日, 中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2007 年“百种中国杰出学术期刊”评选结果. 《环境科学》再次荣获“百种中国杰出学术期刊”的称号, 这也是《环境科学》连续 7 次获此殊荣.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.