

文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201803159

中图分类号 X523

文献标识码 A

杨润田, 李静文, 汪福旺, 等. 松树皮在厌氧渗透性反应墙中对地下水的脱氧效果的影响 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 79-87.

YANG Runtian, LI Jingwen, WANG Fuwang, et al. Effect of pine mulch on deoxygenate from groundwater in anaerobically permeable reactive barriers[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 79-87.

松树皮在厌氧渗透性反应墙中对地下水的脱氧效果的影响

杨润田, 李静文, 汪福旺, 张岳, 张杰西, 王继宇, 杨乐巍*

北京建工环境修复股份有限公司, 北京 100015

第一作者: 杨润田(1989—), 男, 硕士, 工程师。研究方向: 环境工程及修复技术。E-mail: yrt1017@hotmail.com

*通信作者: 杨乐巍(1972—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 原位化学氧化/还原等。E-mail: yangyuewei@bceer.com

摘要 四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)等氯化溶剂常被看作地下水中的主要污染物质, 针对该类典型污染物, 厌氧脱氯渗透性反应墙的应用引起了较多关注。在渗透性反应墙中, 微生物消耗地下水中的溶解氧, 为后续生物厌氧脱氯提供高还原性环境。树皮填料水解后, 同时为好氧微生物消气及降解氯化乙烯污染物提供电子, 而好氧微生物电子消耗量远高于生物脱氯。研究解释了不同环境下松树皮对好养微生物脱氧作用的维持能力, 得到松树皮的耗氧容量为 $31.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 并证明了不同环境条件会改变反应墙对地下水脱氧反应的速率。

关键词 氯化乙烯溶剂; 渗透性反应墙; 还原脱氯; 氧气消耗量; 电子供体; 松树皮

四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)等氯化乙烯溶剂常被广泛应用于商业和工业中, 包括用作除油剂、清洗剂、油漆涂层、杀虫剂、胶等^[1-2]。

在过去, 氯化溶剂往往被送入垃圾填埋场或存于地下储罐中, 意外溅洒或泄露现象时有发生^[3]。直接暴露于未经处理的氯化溶剂污染环境, 可能会引发一系列的症状, 如恶心、失去意识、甚至癌症, 由此催生出多种修复氯化溶剂的技术手段, 按空间修复方式分为原位和异位修复, 按修复原理分为热脱附、化学氧化、生物处理等^[3-4]。

为修复溶解性氯化溶剂污染场地, 渗透性反应墙(PRB)作为一种价格适中, 且具有持久效力的原位修复技术引起了人们关注。渗透性反应墙是以树皮等有机物质作为填料的孔隙性屏障, 通常设置于污染羽下游, 垂直于地下水流方向。墙内微生物为降解氯化溶剂的主要功能单元, 可利用墙内填充物的水解产物作为生物反应的电子供体。

如图1所示, 地下水由自然力或人为水力梯度作用穿过墙体时, 墙内生物降解反应可以降解污染羽中的氯化溶剂, 处理后的地下水由反应墙下游侧流出^[5-8]。氯化乙烯污染物的降解通常在高还原态下(氧化还原电位 -200 mV 以下), 由厌氧微生物群 *Dehalococcoides* 完成^[3,5-9]。PCE、TCE等氯化乙烯污染物于墙内逐级降解, 最终转化为乙烯等物质^[9]。

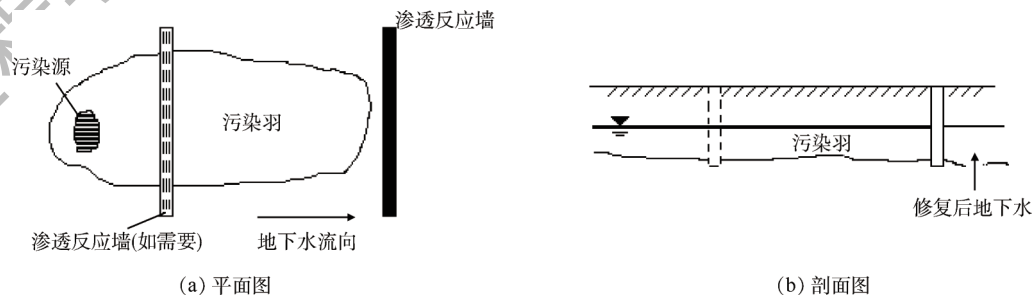
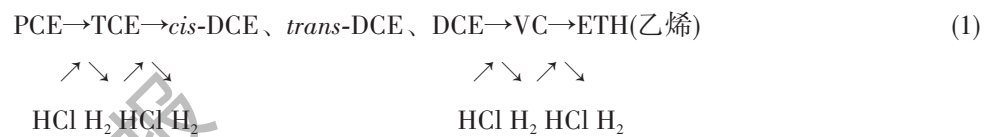


图1 渗透反应墙平面及剖面图

Fig. 1 Plan and cross-section view of a permeable reactive barrier



渗透性反应墙内填充物须含有足量电子供体,除用于生物脱氯外,同时为竞争性电子受体(如溶解氧及硝酸根)的氧化作用提供电子。因此,为在反应墙后段建立理想的厌氧环境,树皮须具有足够的电子容量,以消耗地下水中携带的溶解氧。

实例证明,地下水中溶解氧一般为 $5\sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氯化乙烯污染物浓度一般为 $10\sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,好氧微生物消耗氧气所需电子供体,远多于降解氯化乙烯污染物的电子量^[9]。由此填充物的脱氧能力决定了渗透性反应墙的生命周期,为生物修复的关键因素。本研究在108 d的实验周期中,探究了微生物接种、营养液添加、液体交换(模拟水流渗透产生的电子供体流失)等不同实验条件下,松树皮作为渗透墙填充物对地下水中溶解氧消耗的能力。

1 材料与方法

为探究松树皮为好氧微生物提供电子的能力,需处理如下问题:1)树皮单位耗氧能力;2)接种脱氯微生物对树皮中好氧微生物群有无影响;3)氮、磷(N、P)营养物质的补充是否改变耗氧累积量,或树皮中用于耗氧反应的营养物质是否足量;4)反应墙中水体流动是否造成电子供体大量流失,影响耗氧效果。

1.1 实验材料

松树皮由当地农产品店获得,保存在 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 室温环境中,其外观为深棕色,碎片直径约为 12 mm 。实验准备阶段测得该树皮含水率为 $35.98\% \pm 1.49\%$ 。树皮中含有丰富的碳水化合物(单糖、低聚糖、果胶等),碳含量约占 51.62% ,氮含量占 0.68% ,木质素等水解后产物可以满足微生物对碳源、氮源的需求^[10]。

相比纯净水,自来水的性质更贴近自然地下水,本实验采用自来水作为实验材料。使用前将自来水静止若干天,确保水中含氯物质挥发,由哈希氯检测试纸(HACH®)确认不含余氯后使用。

部分血清瓶中加入营养液作为实验对照组,该营养液由 K_2HPO_4 及 NH_4Cl 粉末配得,浓度分别为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ P}$ 、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ N}$ 。使用前稀释100倍,即 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ P}$ 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ N}$ 。

KB-1培养液(SiREM Guelph, Ontario, Canada)在接种对照实验中使用,该营养液包含厌氧脱氯菌群,在场地修复中常被用作生物修复药剂。使用时将对原浆液进行1 000倍稀释。

生物降解过程常产生有机酸等副产物,降低环境pH,限制血清瓶中微生物的正常生长,因此,在

血清瓶中加入少量大理石碎片(含碳酸钙), 保证pH 维持在可接受范围(约6.2~6.9)^[2]。

1.2 血清瓶操作

1.2.1 血清瓶准备

实验1分为4个对照组: 水+松树皮; 水+松树皮+KB1; 水+松树皮+N、P; 水+松树皮+N、P+KB1。各类型分别设3组平行样。10 g松树皮制成均匀尺寸, 置于160 mL玻璃血清瓶中, 加入2.5 g大理石碎片与足量脱氯自来水, 后用特氟龙胶塞及铝塞密封。

1) 160 mL血清瓶中加入10 g松树皮(湿重, 树皮不烘干, 烘干会降低树皮结构孔隙率, 影响自身水解能力); 通过测得的树皮含水率, 计算树皮含水量(m_w , g), 并加入2.5 g大理石碎片。

2) 取血清瓶+树皮+大理石碎片, 记为 m_1 , 单位为g。

3) 按4种实验条件分别选择加入N、P营养液或KB-1, 添加脱氯自来水至血清瓶满, 再次称重, 记为 m_2 , 单位为g。

4) 利用移液枪从每个血清瓶中移出50 mL液体, 即留出50 mL液表示空间 V_g , $V_g = 50$ mL。

5) 用特氟龙胶塞和铝盖密封血清瓶。

6) 血清瓶中总含水体积计算见式(2)。

$$V_w = (m_2 - m_1 + m_w) / 0.9977 - V_g \quad (2)$$

式中: V_w 为总含水体积, mL; 0.9977为22 °C下水的密度, $g \cdot mL^{-1}$; $V_g = 50$ mL。

7) 血清瓶倒置, 倾斜固定于轨道摇床, 在22 °C恒温暗室中保持120 $r \cdot min^{-1}$ 频率振荡。倒置处理以水封作用防止瓶内气体在封口处泄出。相关数值如表1所示。

表1 实验1中血清瓶中物质参数

Table 1 Parameters for materials in bottles in experiment 1

瓶内物质	序号	加水前称 重 m_1/g	加水后称 重 m_2/g	瓶内液表面 容积 V_g/mL	树皮中含 水量 m_w/g	瓶中液体总 体积 V_w/mL
水+松树皮	1	120	256	50	4.6	90.9
	2	120	256	50	4.6	90.9
	3	119	254	50	4.6	89.9
水+松树皮+N、P	1	122	257	50	4.6	89.9
	2	120	256	50	4.6	90.9
	3	121	257	50	4.6	90.9
水+松树皮+KB1	1	120	256	50	4.6	90.9
	2	121	256	50	4.6	89.9
	3	120	257	50	4.6	91.9
水+松树皮+N、P+KB1	1	120	254	50	4.6	88.9
	2	120	255	50	4.6	89.9
	3	119	255	50	4.6	90.9

实验2不接种微生物, 分为2组血清瓶, 一组添加N、P营养液, 一组不添加。2组血清瓶分别加入1、5、10 g松树皮, 各设置3组平行样。除树皮添加量不同外, 实验2准备步骤同实验1, 物质参数如表2、表3所示。

1.2.2 血清瓶运行与氧气含量监测

实验运行过程中, 每3 d左右取一次血清瓶中空气样品, 用自锁注射器(Pressure-Lok, Gas Syringe A-2)自液表面抽取空气样品, 用注射进气相色谱仪(HP 5890 Series II)分析氧气浓度, 步骤如下。

1) 自轨道摇床取下血清瓶, 静置10 min。

2) 以氮气预冲洗注射器, 确保针体内无残留空气, 迅速刺入密封特氟龙胶塞, 在血清瓶内液表面

表2 实验2中血清瓶中物质参数(无N、P营养液)

Table 2 Parameters for materials in bottles in experiment 2(without N,P)

瓶内物质	序号	加水前称 重 m_1/g	加水后称 重 m_2/g	瓶内液表面 容积 V_g/mL	树皮中含水 量 m_w/g	瓶中液体 总体积 V_w/mL
1 g 松树皮(无 N, P)	1	106	263	50	0.46	108
	2	104	261	50	0.46	108
	3	105	262	50	0.46	108
5 g 松树皮(无 N, P)	1	111	257	50	2.3	99
	2	112	258	50	2.3	99
	3	112	258	50	2.3	99
10 g 松树皮(无 N, P)	1	117	252	50	4.6	90
	2	118	253	50	4.6	90
	3	117	252	50	4.6	90

表3 实验2中血清瓶中物质参数(含N、P营养液)

Table 3 Parameters for materials in bottles in experiment 2(with N,P)

瓶内物质	序号	加水前称 重 m_1/g	加水后称 重 m_2/g	瓶内液表面 容积 V_g/mL	树皮中含水 量 m_w/g	瓶中液体 总体积 V_w/mL
1 g 松树皮(含 N, P)	1	106	263	50	0.46	108
	2	104	262	50	0.46	109
	3	105	262	50	0.46	108
5 g 松树皮(含 N, P)	1	111	258	50	2.3	100
	2	112	257	50	2.3	98
	3	112	257	50	2.3	98
10 g 松树皮(含 N, P)	1	117	256	50	4.6	94
	2	118	254	50	4.6	91
	3	117	253	50	4.6	91

抽取适量气体样本(0.1~0.25 mL), 立即注入气相色谱仪, 测得气态氧气浓度为 C_g 。特氟龙胶塞可保证外界空气不会从针孔处进入血清瓶。

3) 血清瓶中总氧量为液表面(50 mL)氧气与水中溶解氧之和, 结合亨利定律, 得式(4), 血清瓶内总氧气含量为 $m(O_2)$ 。

$$C_g = H_c C_w \quad (3)$$

$$m(O_2) = C_g V_g + C_w V_w = C_g (V_g + V_w/H_c) \quad (4)$$

式中: C_g 为氧气浓度, $mg \cdot L^{-1}$; $m(O_2)$ 为血清瓶内总氧气质量, mg ; C_w 为水中溶解氧浓度, $mg \cdot L^{-1}$; H_c 为亨利系数, 22 °C时取 31.676; V_g 和 V_w 数值见表1~表3。

4) 由于密封血清瓶内周期性采取空气样本, 没有空气补充, 当氧气总量过低($< 1 mg$)时, 打开血清瓶换气。同时, 多次抽样易造成瓶内负压, 需进行换气。另外, 实验1中的血清瓶每次开瓶, 将同时抽出 15 mL 液体和注入 15 mL 脱氯自来水(此操作意在模拟地下水穿透反应墙体时造成的电子供体流失情况), 更换新的特氟龙胶塞以及铝盖密封后重新置于摇床。实验2不进行液体置换。

2 结果与分析

2.1 累积氧气消耗量

实验中通过对血清瓶的抽样检测可得到 t 时刻瓶内的氧气总量。实验开始时间为 $t=0$, 可以将此关系转换为瓶内累积耗氧量 $m(O_2)$ 与 t 的关系图(图2~图4)。

反应运行期血清瓶中未添加化学耗氧物质,反应及取样均在22℃恒温暗室中进行,可以排除化学氧化及温度变化产生的溶解氧浮动。图2~图4的累积耗氧量 $m(\text{O}_2)$ - t 关系图符合微生物一级反应动力学方程曲线,可以判断真空瓶中存在好氧反应微生物,可能由树皮或自来水引入。

图2所示实验1中4组对照实验(“水+松树皮”、“水+松树皮+N、P”、“水+松树皮+KB1”、“水+松树皮+KB1+N、P”)在反应初期阶段(0~40 d)未出现明显累积耗氧差异;反应后期(40~108 d)各组曲线出现分散迹象,N、P营养物质的添加对微生物累积耗氧量影响不显著,准确结论需更长反应时间以及统计学分析加以证实。

图2分别对比“水+松树皮”与“水+松树皮+KB1”以及“水+松树皮+N、P”与“水+松树皮+N、P+KB1”2组曲线,未见明显差异。KB1培养液除含有厌氧脱氯菌外,同时包含兼性微生物菌群,具备一定的耗氧能力,然而几组反应初期累积耗氧曲线的斜率(反应速度)未见明显区别,这一情况可能说明环境中存在的好氧微生物在耗氧反应中占主导地位,KB1中兼性菌群的氧气消耗量相对较小,这一结论需要长期观测以及微生物定性定量检测。

图3、图4中10 g对照组曲线均可以观察到明显的“锯齿状”现象,这一现象可能是由于10 g树皮耗氧反应速率远高于1 g和5 g对照组,因此,更快受到“缺氧”情况影响,空气更新也更为频繁。然而这一类现象并未出现在所有平行样上,图4中“10 g松树皮2”的“锯齿”现象显著强于另外2组平行样“10 g松树皮1”及“10 g松树皮3”。一种可能的原因是相同质量树皮,相对尺寸较大颗粒内氧气传质速度较低(即较大半速反应常数)。如果其他血清瓶内树皮尺寸不均,很可能出现同样的情况。

2.2 非线性回归

对血清瓶内累积耗氧量与时间 t 进行数据拟合(累积消耗氧 $m(\text{O}_2)$ -时间 t)。拟合模型为一级动力学方程:

$$\frac{dL}{dt} = kL \quad (5)$$

式中: L 为瓶中有有机底物量 BOD_t ,即有机物耗氧能力,mg; k 为衰减系数, d^{-1} 。积分方程为:

$$y = L_0 [1 - \exp(-kt)] \quad (6)$$

式中: y 为 t 时累积消耗氧,也即底物消耗量,mg; L_0 为 $t=0$ 时瓶中树皮耗氧容量,mg,即树皮完全降解所需氧量,mg; t 为时间,d。

应用软件XLSTAT (Addinsoft SARL)进行数据分析,以各瓶实际数据拟合公式(6),得出 L_0 及 k 值;同时计算树皮完全降解所需氧量(L_0)与树皮干重(m_{mulch})比值 $R_{\text{BOD/mulch}}$,单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,即单位质量树皮(干重)耗氧能力,为松树皮固有属性,如表4所示。

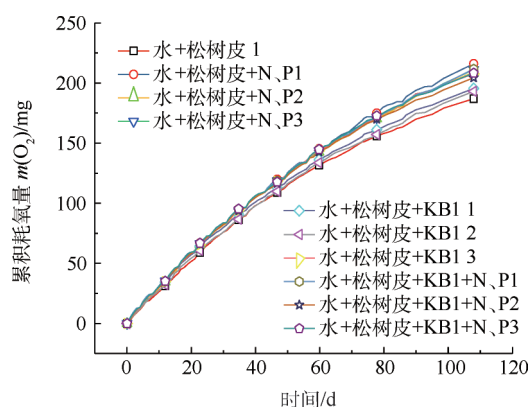


图2 实验1累积氧消耗量

Fig. 2 Cumulative O_2 consumption results for experiment 1

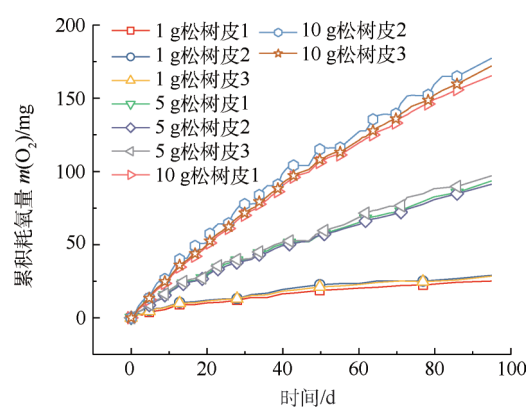


图3 实验2累积氧消耗量(不含N、P营养液)

Fig. 3 Cumulative O_2 consumption results for experiment 2 (without N,P)

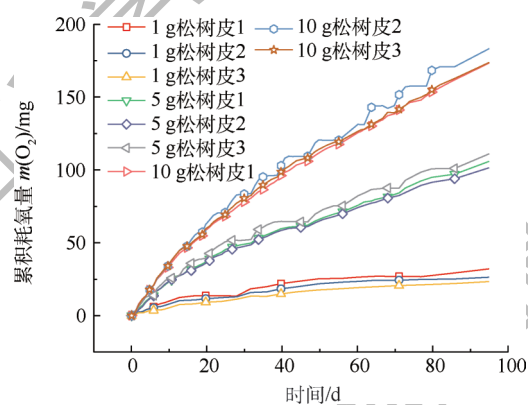


图4 实验2累积氧消耗量(含N、P营养液)

Fig. 4 Cumulative O_2 consumption results for experiment 2 (with N,P)

表4 各血清瓶中树皮 k 与 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 拟合值
Table 4 Fitting values of k and $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ for each bottle

类型	真空瓶内树皮干重 $m_{\text{mulch}}/\text{g}$	k/d^{-1}	L_0/mg	$R_{\text{BOD}/\text{mulch}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
实验1 水+松树皮 1	9.35	0.011 0	270.1	28.9
实验1 水+松树皮+N,P 1	9.35	0.009 3	339.5	36.3
实验1 水+松树皮+N,P 2	9.35	0.009 9	316.6	33.9
实验1 水+松树皮+N,P 3	9.35	0.010 2	313.8	33.6
实验1 水+松树皮+KB1 1	9.35	0.011 6	271.2	29.0
实验1 水+松树皮+KB1 2	9.35	0.010 7	280.4	30.0
实验1 水+松树皮+KB1 3	9.35	0.010 3	311.9	33.4
实验1 水+松树皮+KB1+N,P+1	9.35	0.010 2	313.7	33.6
实验1 水+松树皮+KB1+N,P+2	9.35	0.010 9	296.1	31.7
实验1 水+松树皮+KB1+N,P+3	9.35	0.010 5	307.2	32.9
实验2 松树皮(1 g 无N,P) 1	0.93	0.022 5	27.6	29.5
实验2 松树皮(1 g 无N,P) 2	0.93	0.025 4	30.2	32.4
实验2 松树皮(1 g 无N,P) 3	0.93	0.023 7	30.1	32.2
实验2 松树皮(5 g 无N,P) 1	4.67	0.013 3	121.8	26.1
实验2 松树皮(5 g 无N,P) 2	4.67	0.013 1	121.2	25.9
实验2 松树皮(5 g 无N,P) 3	4.67	0.012 0	136.9	29.3
实验2 松树皮(10 g 无N,P) 1	9.35	0.010 4	260.5	27.9
实验2 松树皮(10 g 无N,P) 2	9.35	0.011 7	257.1	27.5
实验2 松树皮(10 g 无N,P) 3	9.35	0.010 4	267.6	28.6
实验2 松树皮(1 g 含N,P) 1	0.93	0.028 0	31.9	34.1
实验2 松树皮(1 g 含N,P) 2	0.93	0.026 9	28.5	30.5
实验2 松树皮(1 g 含N,P) 3	0.93	0.021 4	26.4	28.3
实验2 松树皮(5 g 含N,P) 1	4.67	0.018 0	118.5	25.4
实验2 松树皮(5 g 含N,P) 2	4.67	0.018 7	113.2	24.2
实验2 松树皮(5 g 含N,P) 3	4.67	0.020 1	119.1	25.5
实验2 松树皮(10 g 含N,P) 1	9.35	0.014 6	220.7	23.6
实验2 松树皮(10 g 含N,P) 2	9.35	0.014 6	233.9	25.0
实验2 松树皮(10 g 含N,P) 3	9.35	0.015 7	213.7	22.9

根据表4, 对不同组平行样的 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 求平均值(95%置信区间), 计算结果如图5所示。图5中各组 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 置信区间(95%)互相重叠, 可知该数据具有相关性, 可用于统计学分析。

对 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 和 k 值做散点图, 可见两者存在较明显线性关系(图6), 但正负相关性不稳定, 不同树皮质量趋向性不同。10 g树皮 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 与 k 呈负相关, 1 g树皮呈正相关, 5 g树皮相关性不清晰。理论上, $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 和 k 均为树皮内在属性, 应存在稳定关系, 而这一不稳定现象可能出于2点原因。1) 理论上, 一阶衰减方程中反应时间越长, 曲线越平稳。当累积耗氧量未达到或接近 L_0 时, 曲线未趋于平稳。当瓶内树皮量较高时, L 接近 L_0 需要更长反应周期, 反应初

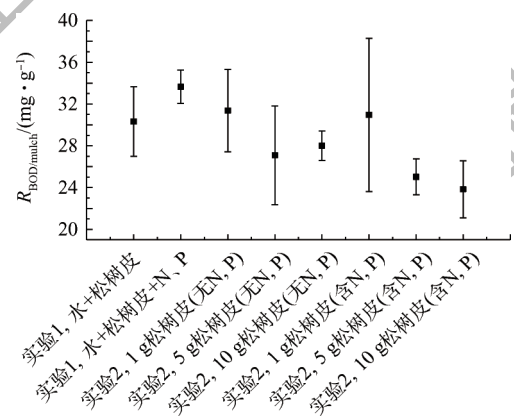


图5 不同条件下 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 值

Fig. 5 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ values under different conditions

期由于曲线较陡, 较难拟合出准确常数值。本实验(108 d)可能仍处于微生物对数增长期, 数据跳跃性较强, 造成拟合数据不够精准。2) 在实验2中, $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 值与瓶中树皮量呈负相关(图7), 而 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 应为内在固定属性, 不随质量变化, 因此, 目前实验数据模拟一阶衰减方程模型可能不够充分, 需要更多数据支持证明。

3 讨论

3.1 反应墙内渗透对耗氧的影响

对实验1中血清瓶定期进行液体置换, 实验2不进行置换。为验证液体置换(模拟反应墙内地下水渗透导致电子供体流失现象)对树皮耗氧作用的影响, 对实验1中10 g 树皮的 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 值与实验2中的10 g 树皮进行显著性 t 检验 ($\alpha=0.05$), $P=0.128$, 2组 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 无显著不同, 证明反应墙中地下水渗透造成的电子流失不会对耗氧反应产生明显影响。

3.2 最佳 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 估算值

由于 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 代表单位质量树皮的耗氧能力, 为固有属性值, 理论上不受瓶内树皮量的影响, 也不受瓶内 N、P 营养液的影响(可能会影响初期反应速度)。实验2中相比 5 g 和 10 g 树皮对照组, 1 g 血清瓶中树皮由于质量少, 水解程度更高, 反应相对趋于稳定, 可用于拟合出较精确的 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 值。

实验2中1 g 树皮对照组仍分为2种类型: 含 N、P 营养液和不含 N、P 营养液。营养液的添加不应影响树皮固有属性 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$, 经显著性 t 检验 ($\alpha = 0.05$), $P=0.844$, 2种类型 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 无显著统计学不同, 可以看作同类型数据, 可以合并后用于拟合 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$, 其结果为 $(31.2 \pm 2.2) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 树皮干重(95%置信区间)。

3.3 N、P 营养液对树皮消耗速度的影响

理论上, N、P 营养液的添加会对微生物耗氧速率产生影响, 但不改变树皮自身 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 值。为取得较为精准 k 值并进行比较, 将最佳 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 估算值(31.2)作为常量带入式(6), 重新对 k 值进行非线性拟合, 得到新的衰减常数 k 。结果见表5。

k 可用于表征反应速度, 对实验1中“水+松树皮(含 N、P)/水+松树皮(无 N、P)”、实验2中“松树皮(1 g 含 N、P)/松树皮(1 g 无 N、P)”、“松树皮(5 g 含 N、P)/松树皮(5 g 无 N、P)”、“松树皮(10 g 含 N、P)/松树皮(10 g 无 N、P)” 4组对照组 k 值进行 t 检验 ($\alpha = 0.05$), 仅实验1“水+松树皮(含 N、P)/水+松树皮(无 N、P)”与实验2“松树皮(5 g 含 N、P)/松树皮(5 g 无 N、P)” 2个对照组的 k 值存在显著性不同 (P 值分别为 0.008, 0.01), 另外2组对比无显著性不同, 因此, 无法确定 N、P 营养液对耗氧速度的影响。

3.4 工程指导作用

调查松树皮的耗氧能力可以为渗透反应墙的建设提供参考依据。假设反应墙为简单均匀多孔介质, 1 m 厚, 地下水流向 1 m^2 反应墙截面, 即 1 m^3 反应墙体。

单位厚度反应墙使用时间为:

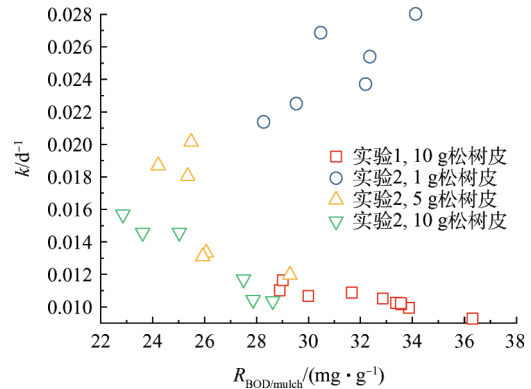


图6 非线性回归 k 和 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 关系

Fig. 6 Relationship between k and $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ based on two-parameter non-linear regression

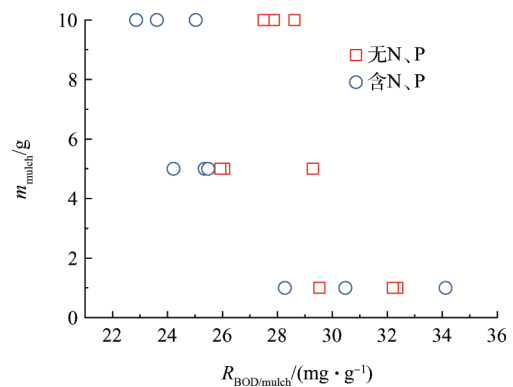


图7 $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ 与 m_{mulch} 关系

Fig. 7 Correlation between $R_{\text{BOD}/\text{mulch}}$ and m_{mulch}

表5 $R_{\text{BOD/mulch}}$ 值确定时 k 拟合值
Table 5 Fitting values of k with fixed $R_{\text{BOD/mulch}}$ value

类型	固有 $R_{\text{BOD/mulch}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	瓶内树皮干重 $m_{\text{mulch}}/\text{g}$	拟合 k/d^{-1}
实验1 水+松树皮	31.2	9.35	0.009 9
实验1 水+松树皮+N,P 1	31.2	9.35	0.011 5
实验1 水+松树皮+N,P 2	31.2	9.35	0.011 2
实验1 水+松树皮+N,P 3	31.2	9.35	0.011 3
实验1 水+松树皮+KB1 1	31.2	9.35	0.010 5
实验1 水+松树皮+KB1 2	31.2	9.35	0.010 1
实验1 水+松树皮+KB1 3	31.2	9.35	0.011 3
实验1 水+松树皮+KB1+N,P 1	31.2	9.35	0.011 4
实验1 水+松树皮+KB1+N,P 2	31.2	9.35	0.011 2
实验1 水+松树皮+KB1+N,P 3	31.2	9.35	0.011 4
实验2 (1 g 无 N,P) 1	31.2	0.93	0.020 4
实验2 (1 g 无 N,P) 2	31.2	0.93	0.027 4
实验2 (1 g 无 N,P) 3	31.2	0.93	0.025 3
实验2 (5 g 无 N,P) 1	31.2	4.67	0.010 4
实验2 (5 g 无 N,P) 2	31.2	4.67	0.010 1
实验2 (5 g 无 N,P) 3	31.2	4.67	0.011 0
实验2 (10 g 无 N,P) 1	31.2	9.35	0.009 0
实验2 (10 g 无 N,P) 2	31.2	9.35	0.009 9
实验2 (10 g 无 N,P) 3	31.2	9.35	0.010 0
实验2 (1 g 含 N,P) 1	31.2	0.93	0.033 9
实验2 (1 g 含 N,P) 2	31.2	0.93	0.025 7
实验2 (1 g 含 N,P) 3	31.2	0.93	0.018 0
实验2 (5 g 含 N,P) 1	31.2	4.67	0.013 1
实验2 (5 g 含 N,P) 2	31.2	4.67	0.012 7
实验2 (5 g 含 N,P) 3	31.2	4.67	0.014 6
实验2 (10 g 含 N,P) 1	31.2	9.35	0.009 8
实验2 (10 g 含 N,P) 2	31.2	9.35	0.010 6
实验2 (10 g 含 N,P) 3	31.2	9.35	0.010 0

$$D = \frac{31.2\rho_b}{365CV\varepsilon} \quad (7)$$

式中： D 为单位厚度容量， $\text{d} \cdot \text{m}^{-1}$ ；31.2为单位松树皮耗氧容量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； ρ_b 为反应墙内树皮填充密度（自然态，不经压缩）；365为1年的时间， d ； C 为地下水中溶解氧， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V 为渗透墙内地下水水平流速， $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$ ，可由土柱模拟实验测得； ε 为反应墙内孔隙率。式(7)可以应用在渗透反应墙设计中，具有实际指导意义。

4 结论

- 1) 单位质量松树皮耗氧能力 $R_{\text{BOD/mulch}}$ 的计算值为 $(31.2 \pm 2.2) \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 松树皮干重。
- 2) 液体置换情况经 t 检验分析， $R_{\text{BOD/mulch}}$ 值未表现出显著性不同，即数据分析得出的树皮耗氧容量未受电子流失影响，由此可以推测树皮水解速度很慢，地下水穿流所造成的电子供体损失可忽略不计。树皮水解作用为耗氧反应提供大量电子供体，其水解效率限制了耗氧反应速率，使渗透性反应墙成为一种具有长效性的修复手段具有潜在可行性。
- 3) N、P 营养液的添加对反应速度的影响效果不明显，需要更多反应时间及数据求证。

参 考 文 献

- [1] USEPA. In situ thermal treatment of chlorinated solvents: Fundamentals and field applications: 542-R-04-010 [Z]. EPA, 2004.
- [2] FREEDMAN D I, GOSSETT J M. Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions[J]. Applied Environment Microbiology, 1989, 55: 2144-2151.
- [3] MCCARTY P L. Breathing with chlorinated solvents[J]. Science, 1997, 276(5318): 1521-1522.
- [4] National Research Council. Alternatives for Ground Water Cleanup[M]. Washington D C: National Academies Press, 1994: 315.
- [5] GILLHAM R W, BURRIS D R. In situ treatment walls: Chemical dehalogenation, denitrification, and bioaugmentation[C]// Rice University. Proceedings of the Third International Subsurface Restoration Conference. Houston, TX, 1992: 66-68.
- [6] STARR R C, CHERRY J A. In situ remediation of contaminated groundwater: The funnel- and gate system[J]. Ground Water, 1994, 32: 465-467.
- [7] BURRIS D R. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29: 2850-2855.
- [8] KAO C M, BORDEN R C. Enhanced TEX biodegradation in nutrient briquet-peat barrier system[J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(1): 18-24.
- [9] MCCARTY P L. Groundwater contamination by chlorinated solvents: History, remediation technologies and strategies[M]// STROO H F, WARD C H. In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes. Strategic Environmental Research and Development Program and the Environmental Security Technology Certification Program, 2010: 1-28.
- [10] WEI Z, SEO Y. Trichloroethylene (TCE) adsorption using sustainable organic mulch[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181: 147-153.

(本文编辑:郑晓梅)

Effect of pine mulch on deoxygenate from groundwater in anaerobically permeable reactive barriers

YANG Runtian, LI Jingwen, WANG Fuwang, ZHANG Yue, ZHANG Jiexi, WANG Jiyu, YANG Yuewei*

Beijing Construction Engineering Group Environmental Remediation Co. Ltd., Beijing 100015, China

* Corresponding author, E-mail: yangyuewei@bceer.com

Abstract Chlorinated solvents, such as tetrachloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE), are regarded as major contaminants in groundwater. Among diverse of remediation technologies treating chlorinated solvent that are developed, bioremediation via anaerobic reductive dechlorination with permeable reactive barrier (PRB) has received lots of attentions. Strong reduction environment will occur due to oxygen uptake by aerobic microbes in PRB, which is in favor of anaerobic dechlorination. When pine mulch was filled in PRB, and its hydrolysis happened consequently, then the produced electrons participated in both oxygen consumptions by aerobic microbes and dechlorination reactions, while aerobic microbes consume far more electrons than dehalococoides. This study explained the capacity of mulch (pine bark) to serve as electron donor to sustain aerobic microbes to remove oxygen from groundwater that flowing towards a barrier under different conditions, and oxygen consumption capacity was determined as $31.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and proved that different environmental conditions will impact reaction rates of groundwater deoxidization.

Keywords chlorinated solvents; permeable reactive barrier (PRB); anaerobic reductive dechlorination; oxygen consumption; electron donor; pine mulch