

地下水硝酸盐污染原位微生物修复技术研究进展

毕二平¹, 张翠云², 张 胜², 殷密英², 李政红², 马琳娜²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061)

摘要 对于地下水中硝酸盐污染, 原位微生物修复技术是一种有发展潜力、效率高且投资少的环境修复技术。但是这种技术也受一些因素的限制。对渗透反应墙技术进行了回顾, 讨论了该技术中的有机碳源、电子供体和反硝化细菌的固定等问题, 用实例说明应用该技术时需要注意的问题和监测参数, 对注射井技术修复地下水硝酸盐污染进行了简单讨论。最后指出, 应用微生物法修复地下水硝酸盐污染时要注意细菌污染和修复过程中含水层的渗透性降低或堵塞问题, 应加强对治理大面积地下水硝酸盐污染在经济和技术上的可行性论证和研究。

关键词 地下水污染; 硝酸盐; 原位微生物修复; 渗透反应墙; 注射井法

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2009)03-0001-05

The progress of in-situ microbial remediation for removal nitrate from groundwater

BI Er-ping¹, ZHANG Cui-yun², ZHANG Sheng², YIN Mi-ying², LI Zheng-hong², MA Lin-na²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: In-situ microbial remediation is a promising and economically effective technique for dealing with nitrate contamination of groundwater. However, this technique can also be limited by some factors. The technique of permeable reactive barrier (PRB) is reviewed especially in this paper, and the issues concerning organic carbon sources, electron donors and fixation of denitrifying bacteria in the application of PRB are also discussed. The noticeable problems and important parameters in PRB were demonstrated by real projects. The injection well technique for remediating nitrate contamination of groundwater is also briefly discussed. It is suggested that the consequent microbial contamination and decrease of permeability or clogging of aquifer media should be considered carefully when in-situ microbial remediation is used. The economical and technical feasibility of PRB should be validated and investigated on a regional scale to remedy nitrate contamination of groundwater.

Key words: groundwater contamination; nitrate; in-situ microbial remediation; permeable reactive barrier (PRB); injection well technique

地下水中硝酸盐污染日趋严重, 硝酸盐对人体健康有严重的危害。国内外关于水中硝酸盐的去除已有很多研究, 采用的方法也很多, 主要有物化(离子交换、电渗析、反渗透等)、生物反硝化、化学反硝化等方法。这些方法各有优缺点, 都可不同程度地去除地下水中的硝酸盐^[1-2]。国内外报道了很多除去地下水中硝酸盐的技术和方法, 如二氧化碳再生

离子交换树脂法(CARIX)、生物膜电解处理法、固定床自养反硝化法等, 但是原位处理地下水中硝酸盐的工程措施还很少^[3]。由于生物处理具有高效低耗的特点, 生物脱氮得到了广泛而深入的研究, 是一种很有发展潜力的脱氮技术^[2], 因此本文将主要讨论原位微生物修复受硝酸盐污染地下水的方法。

1 地下水硝酸盐污染原位微生物修复技术

1.1 原位微生物修复技术

原位微生物修复技术是一种有发展潜力、效率高且投资少的环境修复技术。研究原位微生物修复技术的过程、效果以及系统的利用率越来越成为人们关注的热点。原位微生物脱氮虽然运行费用低,操作简便,然而在不加电子供体情况下,自然微生物脱氮很慢,且难以使地下水蓄水层中的 NO_3^- 有效去除,一般只局限于某些地质条件良好的场地^[4]。

理论上,成功实施原位微生物修复技术的现场条件包括:①含水层的渗透性较好且岩土分布较均匀;②污染源只含单一污染物;③地下水水力梯度变化小;④无游离相的污染物存在;⑤土壤无污染;⑥污染物易降解。显然,能满足上述要求的场地非常少,但是,人们对理想含水层中特殊的地质、地理和微生物特性,对含水层中所存在的污染物潜在的化学、物理和生化特性研究所得出的成果,同样可以用于非理想含水层微生物修复技术的发展^[5]。

原位修复地下水硝酸盐污染的方法主要有:①在受污染的浅层含水层中建反应墙拦截并修复硝酸盐污染羽^[6-8],此方法适合于对局部地段小负荷量的除氮处理;②利用井流系统(双井或多井)将有机物注入地下含水介质以增大还原带,激活微生物产生反硝化作用去除硝基氮^[9]。该方法已经成功地在捷克、法国、美国得以应用。此法受局部地段各种环境影响,加上反硝化菌体的不均匀性和未经驯化,其除氮效率有时不能令人满意^[10]。

实施原位微生物修复需要进行以下几个方面的工作:①对污染场地的地质、水文地质的详细调查以及必要参数的监测;②技术可行性研究;③设计和实施原位微生物修复工艺;④通过监测项目来评价工艺的运行情况。查明污染源是修复工作的基本任务,要查明污染源的位置和污染的深度、污染地区污染物的种类、要处理的污染物数量以及采用合理的修复技术进行修复所需的费用和时间等。对现场污染物的可生化性进行深入细致的调查对于生物修复系统的成功实施是必要的。对污染物特征的评价将为确定原位生物修复技术是否可行提供依据。存在于特定区域的污染物的其他特性也应当被充分考虑,其中包括决定污染物反应及移动的物理和化学特性等。含水层的特征是判断该环境是否适合生物降解的必要条件,同时也为水力条件的设计和系统的运作提供依据^[5, 11-12]。

1.2 渗透反应墙技术修复局域地下水硝酸盐污染

1.2.1 渗透反应墙技术简介

渗透反应墙(permeable reactive barrier, PRB)是一种地下水污染原位修复技术,将混合介质(在反应墙中可以依据实际情况填加不同的材料)以一定深度和厚度填到地下水水位以下含水层,形成多孔墙体,该墙体与地下水水流垂直,污染物流经处理墙时经生物或化学作用而去除(图1)。

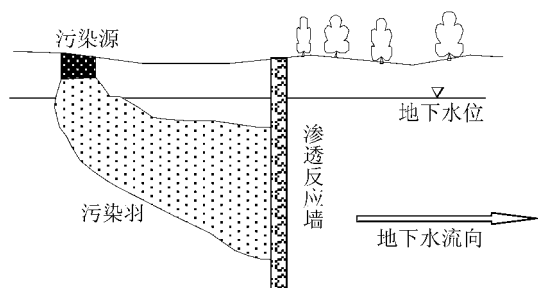


图1 渗透反应墙修复地下水硝酸盐污染示意图

很明显,反应墙建得越浅,费用越低,因此,要详细掌握污染场所的水文地质、水文地球化学等具体情况等,从而确定反应墙在含水层中的深度。一般来讲,原位生物渗透反应墙处理方法一般只限于某些地质条件较好、地下水污染面积不很大的地区^[13]。

在野外的实验中,反应墙一定要垂直于地下水的流向。在建墙过程中如果引起渗透性降低,地下水就会从墙下或墙边流走。因此,反应墙技术可能不适合用于由粗粒构成的含水层介质。

1.2.2 用于渗透反应墙中反硝化作用的有机碳源

用甲醇、乙醇、醋酸等作为微生物反硝化作用的有机碳源时,其优点是反硝化速度快,缺点是若投加的有机基质不足,则易导致出水中亚硝酸盐氮的积累问题,若投加的基质过量,则残留的有机基质有二次污染问题。在已有的研究中,用于渗透反应墙的有机碳源一般为固相介质,这样就避免了加入的有机质流失对含水层的污染。用做碳源的物质一般有锯屑^[14-15]、棉花副产物^[16]等。

有研究认为聚羟基丁酸是一种良好的生物脱氮物质,研究人员将其与脱氮菌一起包埋于生物聚合物(如藻酸盐)中,取得了好的脱氮效果^[17]。室内的生物反硝化反应器实验结果表明,以棉花和纸为碳源的效果要比稻草和木屑的效果好些,出水中没有检测到铵态氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$),但是,出水细菌较多,若作为饮用水,需要进一步处理^[18]。在另一个室内水平流过滤装置实验中,采用了辐射松的锯屑、锯屑和土混合、锯屑和砂混合、尺寸适中的木片和砂混合等几种炭源方式。运行166d的结果表明,尺寸适中的辐

射松木片和砂的混合物为处理 NO_3^- 的最佳碳源, NO_3^- -N 的去除率为 97%^[14]。

1.2.3 金属铁作为电子供体

在原位渗透性反应墙中用铁(包括纳米铁)作为电子供体来修复地下水硝酸盐的污染已有很多研究^[19-23]。在过去的十几年中,用纳米级零价铁(nanoscale zero-valent iron ZVI)治理地下水硝酸盐污染得到了人们的广泛关注。零价铁对硝酸盐的还原是由酸性条件驱使的表面作用过程^[22],酸度和金属的腐蚀是影响 NO_3^- 还原的主要因素,欲使反应能顺利进行,必须防止(或延缓)金属表面的钝化过程。铁还原 NO_3^- 的主要产物为 NH_3 ,通过铁和反硝化菌的联合作用去除地下水中 NO_3^- 具有良好的应用前景,但需设法降低产物中 NH_3 的含量^[24]。在土壤中, NH_3 比 NO_3^- 容易被吸附,因此尽管产物中仍含有相当数量的 NH_3 ,但 NO_3^- 还原成 NH_3 可降低氮素流动性,从而减少其对地下水的污染。

在铁粉去除硝酸盐氮的作用中,随着 NO_3^- 的去除, pH 值升高, DO 浓度降低,且会产生铁的沉淀,而后者常常引起堵塞问题^[25]。

1.2.4 对反硝化细菌在反应墙中的固定

对反应墙中细菌的固定,可以促进反应墙中反硝化作用的进行,且可以避免细菌对含水层的污染,因此许多研究者做了这方面的尝试,如将细胞固定于藻酸钙凝胶、聚乙烯醇硫酸盐和聚二丙烯基二甲氨盐组成的复合物——琼脂中^[26]。对反应墙中微生物的固定也可以通过在反应墙中加入载体来实现。已有研究中采用的载体物质有:粒状活性炭(GAC)、聚合物(三醋酸纤维素(一元载体)、聚丙烯酰胺、K-卡拉胶、三醋酸纤维素与海藻酸钙胶的合成(二元载体))。其中,粒状活性炭就像一个缓冲器或仓库,它保护着细菌且对细胞的毒害较小。与非吸附性物(如砂)相比,粒状活性炭可以吸附一些难降解的污染物。吸附使得污染物与细菌的接触时间加长,有利于细菌适应环境并最终降解污染物。在长期运行时,一般选用机械强度大的一元载体,二元载体的特点是孔隙度大且韧性强^[27-28]。

1.2.5 渗透反应墙实例简述

下面对已有的相关研究和工程实例进行评述。

安大略湖(Ontario)南部的一个砂砾石含水层中所建的一个由木屑组成的硝化作用反应墙(NO_3^- -N 的质量浓度由 1.3 ~ 14 mg/L 减小到小于 0.5 mg/L),由于它的高透水性(渗透系数 K 约 1 cm/s,是含水层的 5 倍),它下部的地下水也从反应墙通过,且通过的水量与墙的厚度成正比。在利用高透水性反应墙

的情况下,就可以不必使反应墙贯穿整个污染羽的厚度^[7]。此项工程表明,建反应墙时,在其具有相对高的渗透性条件下,可以把墙建得宽一些,浅一些,以降低工程成本。

在一个治理由化粪池引起地下水硝酸盐污染的实例中,渗透反应墙被安装在污染源下游 10 m 的地方。反应墙宽 1.2 m,厚 0.6 m,被安装到水面以下 0.8 m 处,填料为挖出砂与硬木屑的混合物(木屑体积比为 20%)。在运行中,对通过渗透反应墙的流量进行了监测。在水流流速为 6 cm/d 的时候,水在墙内的滞留时间为 10 d,去除率为 91%。同时监测结果表明硝酸盐的去除率和温度密切相关。运行情况表明反应墙可以在不重新加碳源的情况下可运行 10 a 或更长^[6]。

一个运行了 5 a 的反应墙(长 35 m、深 1.5 m、宽 1.5 m)的监测结果表明:它对 NO_3^- -N(质量浓度 5 ~ 15 mg/L)的去除率为 95%。反硝化细菌可利用的有机碳只在刚建成反应墙的头 200 d 里有所降低,之后则保持恒定。生物量范围为 350 ~ 550 g cell/g。运行结果显示限制反硝化作用起作用的是水中的硝酸盐含量,而不是有机碳的可获得性,反应墙中的有机碳(40 m³ 的辐射松锯屑与挖出砂土混合后回填,土木体积比约为 1:1)至少可使用 5 a^[8]。

NO_3^- 浓度对墙内的反硝化作用也有影响。对某一渗透反应墙的监测结果显示,在墙(长 40 m、宽 3 m、深 3 m,加木屑 80 m³,墙中的总碳约 0.86%,余土被堆在墙上)的中心部位反硝化作用较墙内向上游部分的低,这主要是由中心部位的低 NO_3^- 浓度引起的^[29]。

1.2.6 原位修复过程中需要监测的参数

原位反硝化修复地下水硝酸盐污染时,需要对以下参数进行监测和评估: NO_3^- 和 NO_2^- (消耗有机碳)、碱度(反硝化作用产生的 CO_2 会使碱度增加)、DO(在原位反硝化过程中 DO 必须小于 2 mg/L)、pH(由于反硝化作用,其变化范围为 6.0 ~ 8.5)、氧化还原电位(它反映哪种物质是电子受体,硝酸盐在 750 mV 时为电子受体)、溶解性的铁和锰(如果有锰存在,说明氧化还原电位太低,铁或锰是电子受体)、磷(微生物必需)、总有机碳(TOC 为碳源,即电子供体)^[30]。研究表明,水中氧的存在会抑制反硝化微生物膜的生长,影响反硝化作用的进行,并导致水中 NO_2^- 的存在^[31]。

有研究表明,水在反应墙中的径流途径会影响水中 NO_3^- 的去除效率^[32],因此也要对水流情况进行监测。

1.3 注射井技术修复地下水硝酸盐污染

如果受污染的地下水埋深较大,利用渗透反应墙就面临着经济方面的问题,此时可考虑采用注射井法修复地下水硝酸盐污染。最简单的注射井法——原位生物脱氮工艺,由一个加药井和一个取水井组成(如图2),优点是投资少,操作简便。此方法一般主要存在两方面的问题:①地下水中亚硝酸盐的浓度升高及反硝化菌数目的剧增;②注射井易出现堵塞的现象。后者尤为棘手。此技术应用中,必须考虑污染场地的具体条件,因为这会影响到脱氮基质的含水层中的分布^[12]。

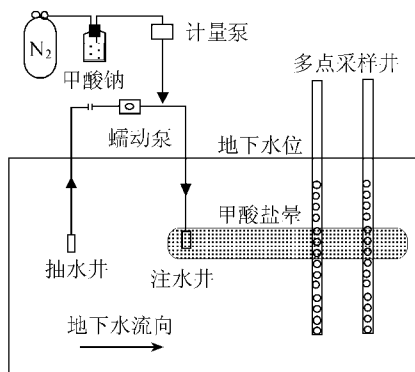


图2 向受硝酸盐污染含水层注入甲酸盐的设备及工艺示意图(据文献[9])

在马塞诸塞州(Cape Cod, MA)的一个砂砾石含水层硝酸盐污染($0.5 \sim 1.5 \text{ mmol/L}$)修复试验中,甲酸钠作为反硝化作用中的电子供体被注射到含水层。注射井下游15 m的多层采样井的监测结果表明,在持续10~16 d的试验中,硝酸盐和甲酸钠的浓度分别下降了80%~100%和60%~70%。实验中,用的示踪剂是溴化物。随着时间和距离的加长, NO_3^- 浓度有回升,因此需要长时间注入甲酸盐。研究表明亚硝酸盐的还原作用要比硝酸盐慢4倍左右。亚硝酸盐的积累可能是决定该工艺成败的因素^[9]。

一般的原位试验都是在点的尺度上做的。较大规模的是一个在占地 28.3 hm^2 的矿物处理厂中 19.4 hm^2 土地面积上进行的。初始 NO_3^- -N质量浓度为 $10 \sim 2200 \text{ mg/L}$ 。经过处理 NO_3^- -N浓度平均降低了41%。实验表明,加纯甲醇要比加用水稀释50%的甲醇的去除效果好。与糖水和植物油相比,甲醇具有高水溶性和低黏滞度,使得甲醇可以快速增强含水层中的微生物活性,从而缩短修复时间。 19.4 hm^2 的硝酸盐污染羽经过3 a的修复,取得了成功,说明工艺是有效的。试验结果显示当地的地质条件对修复效果有着较大的影响,因此要对污染地区地质和水文地质条件有详细的了解^[33]。

2 存在问题与展望

以往的室内和室外实验结果表明,采用微生物方法进行浅层地下水氮污染修复是可行的。特别是采用人工培养驯化的高效脱氮细菌,配以适当的碳源,在环境适宜的情况下,能达到较好的脱氮效果。但在实际应用中还可能存在的问题。

a. 细菌污染问题。今后若能加强多孔介质中的挂膜技术研究,使微生物反应层固定,必将更加有效地减少细菌污染。

b. 含水层的渗透性降低或堵塞,这是利用微生物进行地下环境净化中的突出问题。原因有生物膜的形成、铁等在氧化还原过程中的氧化物沉淀^[25]、 N_2 和 CO_2 气体的气泡生成^[10,34]。对于用铁做电子供体的系统,要对铁沉淀问题进行进一步的评价^[25]。

c. 受地质条件的影响,反硝化作用可能不完全,即 NO_3^- 没有全部转化为 N_2 。这样就会引起其他形式氮的存在,如 NO_2 和 NH_4^+ 。如果反应产物不能及时排出含水层,在条件适合时,又有可能重新生成 NO_3^- 。要充分考虑这些负面影响,以增强处理效果并增加处理装置的寿命。

d. 地下水硝酸盐污染是全球普遍存在的问题,以往的研究和应用,主要是对局域地下水硝酸盐污染的治理,大面积地下水中硝酸盐污染的修复,除了自然净化中的反硝化作用,还没有良方,应加强治理大面积地下水硝酸盐污染在经济和技术上的可行性的论证和研究。

参考文献:

- [1] 孟凡生,王业耀,薛咏海. 饮用水中硝酸盐的去除[J]. 净水技术, 2005, 24(3): 34-37.
- [2] 曹敬华,郑西来,潘明霞,等. 萃取膜生物反应器去除地下水硝酸盐[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2006, 38(4): 574-579.
- [3] 陈建耀,王亚,张洪波,等. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. 地理科学进展, 2006, 25(1): 34-44.
- [4] 白晓慧,王宝贞. 饮用水中硝酸盐污染及其去除技术[J]. 环境科学动态, 1998(3): 19-21.
- [5] 金朝晖,曹骥,戴树桂. 地下水原位生物修复技术[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15(1): 10-12.
- [6] ROBERTSON W D, BLOWES D W, PTACEK C J, et al. Long-term performance of in situ reactive barriers for nitrate remediation[J]. Ground Water, 2000, 38(5): 689-695.
- [7] ROBERTSON W D, YEUNG N, VANDRIEL P W, et al. High-permeability layers for remediation of ground water, Go Wide, Not Deep[J]. Ground Water, 2005, 43(4): 574-581.

- [8] SCHIPPER L A ,VOJVODIC-VUKOVIC M. Five years of nitrate removal ,denitrification and carbon dynamics in a denitrification wal[J]. Water Research 2001 35(14): 3473-3477.
- [9] SMITH R L ,MILLER D N ,BROOKS M H ,et al. In situ stimulation of groundwater denitrification with formate to remediate nitrate contamination[J]. Environ sci technol 2001 , 35(1): 196-203.
- [10] 赵林 ,闫博 ,谭欣. 硝酸盐污染含水层修复的微生物方法实验研究[J]. 环境科学学报 2004 24(3): 505-508.
- [11] LEGAULT T ,LEBEDIN J ,STEWART B. In-situ remediation of nitrate in groundwater-phase 1 : site characterization[R]. Regina S K :Agriculture and Agri-Food Canada 2002.
- [12] CUNNINGHAM J A ,RAHME H ,HOPKINS G D ,et al. Enhanced in situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate[J]. Environ Sci Technol 2001 35(8): 1663-1670.
- [13] 张燕 ,陈英旭 ,刘宏远. 地下水硝酸盐污染的控制对策及去除技术[J]. 农业环境保护 2002 21(2): 183-184.
- [14] HEALY M G ,RODGERS M ,MULQUEEN J. Denitrification of a nitrate-rich synthetic wastewater using various wood-based media materials[J]. Journal of Environmental Science and Health ,Part A : Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 2006 41(5): 779-788.
- [15] SCHIPPER ,L A ,VOJVODIC-VUKOVIC M. Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdus[J]. Ecological Engineering 2000 , 14(3): 269-278.
- [16] SU C ,PULS R W. Removal of added nitrate in cotton burr compost ,mulch compost ,and peat : mechanisms and potential use for groundwater nitrate remediation[J]. Chemosphere , 2007 66(1): 91-98.
- [17] FRY J C ,GADD G M ,HERBERT R A ,et al. Microbial control of pollution[R]. Cambridge : Cambridge University Press ,1992.
- [18] 金赞芳 ,李文腾 ,潘志彦 ,等. 地下水硝酸盐去除方法[J]. 水处理技术 2006 32(8): 34-37.
- [19] ALOWITZ M J ,SCHERER M M. Kinetics of nitrate ,nitrite , and c(vi) reduction by iron meta[J]. Environ Sci Technol , 2002 36(3): 299-306.
- [20] HUANG C P ,WANG H W ,CHIU P C. Nitrate reduction by metallic iron[J]. Water Research ,1998 32(8): 2257-2264.
- [21] SU C ,PULS R W. Nitrate reduction by zerovalent iron : effects of formate , oxalate , citrate , chloride , sulfate , borate , and phosphat[J]. Environ Sci Technol ,2004 ,38(9): 2715-2720.
- [22] YANG G C C ,LEE H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron : kinetics and pathways[J]. Water Research , 2005 39(5): 884-894.
- [23] SCHAEFER C E ,FULLER M E ,CONDEE C W ,et al. Comparison of biotic and abiotic treatment approaches for co-mingled perchlorate , nitrate , and nitramine explosives in groundwater[J]. Journal of Contaminant Hydrology ,2007 ,89 (3/4): 231-250.
- [24] 张少辉 ,郑平 ,陈健松. 地下水中硝酸盐去除的新工艺[J]. 中国沼气 2002 20(3): 13-17.
- [25] WESTERHOFF P ,JAMES J. Nitrate removal in zero-valent iron packed column[J]. Water Research 2003 37(8): 1818-1830.
- [26] 郑平 ,冯孝善. 饮用水的生物脱氮[J]. 环境污染与防治 ,1997 ,19(1): 32-35.
- [27] RAZAVI-SHIRAZI F. Development of biological permeable barriers for removal of chlorophenols (2 ,4 ,6-trichlorophenol) in contaminated groundwater[D]. Stillwater :OK Oklahoma State Univ ,1997.
- [28] RAZAVI-SHIRAZI F. Biological permeable barrier to treat contaminated groundwater using immobilized cells : U S , 60/ 10668[P]. 2002-01-08.
- [29] SCHIPPER L A ,BARKLE G F ,HADFIELD J C ,et al. Hydraulic constraints on the performance of a groundwater denitrification wall for nitrate removal from shallow groundwater[J]. Journal of Contaminant Hydrology ,2004 ,69 (3/4): 263-279.
- [30] Enhanced in Situ Bionitrification Work Team. Emerging technologies for enhanced in situ bionitrification (eisbd) of nitrate-contaminated ground water[R]. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group , New Mexico Environment Department Albuquerque , NM ,USA ,2000.
- [31] GOMEZ M A ,HONTORIA E ,GONZALEZ-LOPEZ J. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter[J]. Journal of Hazardous Materials 2002 90(3): 267-278.
- [32] MAITRE V ,COSANDEY A C ,DESAGHER E ,et al. Effectiveness of groundwater nitrate removal in a river riparian area : the importance of hydrogeological conditions[J]. Journal of Hydrology 2003 278(1-4): 76-93.
- [33] GARRETT K E ,HUDSON A L. Large-scale application of in situ remediation to remove nitrate from groundwater[J]. Federal Facilities Environmental Journal ,2005 ,16(1): 97-108.
- [34] SOARES M I M ,BRAESTER C ,BELKIN S ,et al. Denitrification in laboratory sand columns : carbon regime ,gas accumulation and hydraulic properties[J]. Water Research , 1991 25(3): 325-332.

(收稿日期 2007-12-29 编辑 徐娟)