

地下水污染生物处理方法研究综述

李家伦¹⁾ 孙菽芬²⁾ 洪钟祥¹⁾

1) 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029

2) 中国科学院大气物理研究所大气科学与地球流体力学数值模拟国家重点实验室, 北京 100080

摘要 全球一半以上的地下水资源受到污染。在各种地下水污染治理方法中, 生物处理方法因其具有许多优点而受到科学家的推崇。此文就生物治理方法的有关研究进展及存在的问题进行综述。

关键词 地下含水层 生化过程 生物治理 数学模型

1 引言

由于人类活动, 许多化学物质(甚至有毒、有害的化学物质)通过各种途径渗入到地下含水层中, 污染地下水环境。在第30届国际地质大会上, 科学家宣布, 全世界已有一半以上的地下水因受到了不同程度的污染而不能饮用^[1]。

地下水质量的恶化, 已给当地人民的生活、生产以及生态环境等带来不同程度的危害。为了人体健康, 经济可持续发展和地下水环境洁净, 已受污染的或正受污染的地下水的治理问题越来越重要。在各种地下水污染治理方法中, 生物处理方法受到科学家的重视^[2]。目前, 这一领域的研究状况, 国内很少报道。本文就生物治理方法中的一些问题(含水层中细菌的存在性, 污染物的可降解性, 细菌在含水层中的行为, 定量描述污染物, 细菌在含水层中的相互作用, 生物降解计算方法, 生物降解实验, 存在的问题)的研究进展进行简要综述。

2 地下水污染生物治理前提

2.1 含水层中存在细菌等微生物

以往人们认为, 在地表以下几米深的土壤中微生物难以生存, 而且随着土壤深度增加, 微生物的种类和数量都剧烈下降^[3]。随着识别技术的发展, 人们发现, 即使很深很恶劣的地下环境, 也存在着以细菌为主的微生物群^[4], 并且它们能降解很稳定的有机物^[5]。国内也有关于在深层含水层中发现细菌的报道^[6]。因此, 微生物在地下含水层中是可以生存的, 并且数量及种类都较多。

2.2 物质可降解性的研究

有关微生物降解含水层中化学物质的发现与含水层中有细菌存活的发现是同时的, 因为细菌的分裂生长必须从其存在的环境里提取所需成分。某些细菌还能够降解一些极

为稳定且毒性很大的污染物^[7]。不仅如此,微生物还可以处理高氮、高硫浓度的地下水,改良因酸雨而受损的土壤^[8],吸收和转化一些被认为是有毒的重金属如 Hg^{2+} , Cr^{6+} 等^[9]。国内也有关于物质可降解性研究的报道^[10]。随着科学技术的发展,将会有越来越多的被认为是“不可降解”的化学物质被驯化的微生物所降解或吸收。

含水层中存在细菌等微生物和各种化学物质能被细菌分解,使生物治理技术成为可能。要将生物治理技术用于实际,还需要解决若干难点,其中之一是定量描述含水层中污染物及微生物的迁移转化规律^[2]。目前,这方面的研究最为活跃。

3 含水层中污染物及细菌的物理化学过程的研究

3.1 细菌的附体(clogging)脱体(declogging)特征

细菌的附体过程包括吸附、过滤(straining)、沉积(sedimentation)和截获(interception)等过程。其反过程称为脱体过程。

吸附 各种运动携带溶液中的物质到达含水层介质颗粒表面附近。介质表面有几种过程可对物质产生吸附作用,其中生物过程(为不可逆吸附)和“双电荷层”过程(可逆吸附)产生的吸附过程是主要的吸附过程^[11]。还有水动力过程、物理过程、化学过程、物理化学过程等均可产生吸附现象。由于吸附作用,使各种物质在介质表面停留,从而影响物质在含水层介质中的迁移。

过滤过程 过滤指当细菌流经某一空隙时,由于菌体体积太大而不能穿过该空隙产生的滞留现象。许多人研究了过滤对细菌在含水层中的滞留问题^[12]。不论细菌及孔隙是什么样的形状,过滤过程总是要发生的,但随着细菌团粒对小孔隙的充填,细菌在该小孔隙的沉降速度变慢。这是由于水流切变和扩散作用又将沉降下来的细菌带回到水流中。过滤过程可能是产生较大细菌团粒滞留的主要原因^[7]。研究认为^[12],当细菌团粒直径同介质颗粒直径之比大于约 $1/15$,过滤过程就变得重要了。但这种实验性理论标准只能定性地给出过滤过程的重要性,要定量地描述过滤过程很困难^[11]。

沉积 沉积是由于重力作用引起的,当细菌团粒的密度大于水的密度时,该过程即会发生。重力沉降既可导致细菌的滞留,又可导致细菌在垂直方向的运动。细菌团粒的密度在 $1.0 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ 之间,因此,也有人认为沉降过程不重要^[11]。

截获 截获指悬浮于液相中的细菌团粒与土壤颗粒的碰撞。此过程对细菌在土壤中的滞留有一定的作用,但只有当细菌的直径大于 $5 \mu\text{m}$ 时,该过程才起作用^[13]。对于大多数细菌而言,其作用不大,而且截获过程很难与吸附、过滤过程分开。

研究细菌附体脱体过程的报道较多,但这一过程十分复杂,有些附体脱体机制尚不清楚,还没有一种关于附体脱体的定量描述方法得到普遍承认^[11]。

数值实验发现^[14],附体脱体对生物降解过程的影响非常复杂,是否有利于生物降解,与具体条件(如细菌的输运性,附体脱体过程谁占优势,细菌和底物的分布,定解条件等等)有关。

3.2 细菌的运动特征

细菌是活细胞、大团粒物质,有以下几点特征:

迁移扩散 细菌具有迁移扩散的能力,如 Panke 在 1986 年发现一种名为

Pseudomonads 的细菌在土壤中由于水流引起的快速运动能迁移较长的距离^[11]。还有人观测到细菌能作几百米甚至上千米的运动^[15]。

趋化运动 细菌要提取底物及营养物质才能生长代谢。生有鞭毛 (flagella) 和纤毛 (cilia) 的细菌具有自身运动的功能。实验表明, 这类细菌能以极高的速度, 甚至比一般情况下的地下水流速还高的速度运动^[15]。场地实验也发现, 细菌作为示踪剂时, 其锋面比化学物质溶质示踪剂先期到达观测点^[13]。

泳动 实验发现, 细菌的自身运动可以是有规律地趋向一个方向的运动 (chemotaxis), 这是受到营养物质或底物等浓度梯度的刺激的结果; 也可以是随机的^[11,12]。在无物质浓度梯度时, 随机运动更为明显, 这种“杂乱无章”的运动称为泳动 (tumbling)。

布朗运动 布朗运动是细菌团粒的扩散运动。

研究表明, 细菌的泳动、布朗运动及趋化运动对系统中污染物的降解作用很小, 而细菌的趋化运动对细菌在系统中的分布有影响^[14]。

4 生物降解数学模型研究进展

4.1 结构性模型

结构性模型注重描述机理, 把细菌生长引起的细胞内部生理过程及有关生理因子 (如酶, ATP, DNA 等) 和外部环境要素相联系。模型能研究细菌生物降解的细节, 但很复杂。随着多孔介质中细菌生化动力学知识的逐步加深, 结构模型可能会提供在地下水环境中描述细菌生化动力学的更好的方法。目前大多采用非结构模型。

4.2 生物降解非结构性模型

非结构模型不考虑细胞内的过程, 只将细菌生长死亡过程与外部环境因素相关。现已发展了较多的用于地下环境中底物与细菌等生物物质相互作用的动力学模型。下面介绍常用的 3 种模型。

(1) 零级提取率近似方法

此方法在早期研究时使用较多^[16], 即认为细菌所提取的底物的速率变化呈指数减少, 与其他条件无关。

(2) 一级提取近似方法

细菌所提取的底物速率变化与底物和细菌浓度的乘积呈线性关系^[17], 即

$$V = \mu U B. \quad (2)$$

(3) Monod 模型

实验结果表明, 对于单一底物的生物降解过程, 细菌生长的对数期、减速期、稳定期, 可用 Monod 模型来描述, 即

$$V = \frac{\mu_m U}{K_u + U} B, \quad (2)$$

其中, V 为细菌对底物的提取速率; U 为底物的浓度; K_u 为半饱和常数; B 为细菌浓

度; μ_m 为最大渐进提取率。

在一系统中, 细菌生长时, 要从环境中提取很多物质, 而且是根据其生长合成的需要按一定比例提取, 如果其中某一物质的数量相对于其它物质的数量很有限, 细菌提取物质的速率基本上受该物质数量的控制, 此物质被称为限制性物质。限制性物质可以是一个或多个, 式(2)的 U 实际上是指系统中一个限制性物质的浓度。上式很容易推广到多个限制性物质的情况。

细菌生长时, 细菌的死亡也同时存在。因此, 含水层介质中的细菌生长过程随时间的变化还应考虑细菌死亡衰减的影响。不同菌种的存活时间为几天、几周、几个月甚至更长^[12], 因此, 微生物的死亡系数可以有量级上的差异^[15]。在所报道的文献中, 绝大多数采用一级近似来描述细菌的死亡过程^[11,12]。

一般情况下, 细菌生长动力学模型为

$$\frac{dB}{dt} = Y\mu_m \frac{U}{K_u + U} B - K_d B, \quad (3)$$

(3) 式为细菌生长时, 其浓度随时间的变化, 是目前使用较普遍的表达式。 Y 为细菌的生长系数, K_d 为细菌的死亡系数。

(4) 关于 Monod 模型的修正

(3) 式只是在单一细菌、单一营养物质且细菌浓度不高时适用, 对于多种细菌、多种底物混合系统且细菌浓度很高时, 需要进行修正。如 Kindred 等^[18]对含水层细菌生长过程提出了 3 类抑制性因子作用。

对 Monod 模型的另一修正就是考虑滞后时间的影响^[19]。滞后时间指微生物成分的代谢状态改变相对于局部底物条件改变的滞后现象。滞后时间的长短及其对生物降解的作用, 因菌种、底物种类以及所处环境条件的不同而不同。观测表明, 滞后时间的尺度变化从“几乎觉察不到到接种后需要几天甚至几个星期”才开始有细胞分裂或底物变化的情况^[15,19]。参数试验发现, 不考虑滞后时间作用会高估污染物生物降解量^[14]。

根据前面所述的细菌生长动力学模型, 结合含水层污染物及细菌的迁移模型, 人们提出了许多含水层污染物生物降解数学模型。根据所建模型的条件及形式, 可将模型分为下列几种。

4.2.1 生物膜模型与非生物膜模型

Baveye 和 Valocchi^[20]根据底物 (即污染物等化学物质) 的输送方式将模型分为两类: 第一类模型为生物膜模型, 假定附着细菌 (即附着于固体表面的细菌) 形成了一层薄膜 (即含水层中的生物膜), 可溶底物通过对流扩散到达生物膜表面后, 再通过扩散作用穿过生物膜表面进入要提取该底物的细菌处, 为细菌所利用^[17]。其优点是能模拟出生物降解过程的稳定状态, 不足之处是由于这类模型对细菌在含水层中的形态作了假定, 当细菌浓度很稀少时, 其假设条件难以满足。第二类模型指对流扩散作用直接将溶解的底物送到要提取该底物的附着细菌处, 为细菌所利用, 本文称为非生物膜模型^[12]。其特点是对细菌在含水层中的行为不作任何假定, 可以用于细菌浓度很稀少的情况, 不足之处是不能模拟生物降解的稳定状态。对于这类模型, 通过适当修正也可以模拟出生物降解的稳态^[21]。

4.2.2 单相模型与多相模型

根据含水层中固相和液相之间物质或细菌交换情况, 可将动力学模型分为多相模型(各相的各种物理量均有相应的控制方程, 各相之间按一定规律进行交换)和单相模型(各相之间的物理量达到某一平衡)^[20,22]。研究多相模型的有 Kim 和 Corapcioglu^[23]等。多相模型要求解的物理量较多, 系统复杂, 计算量大, 但能了解固相和液相之间的交换过程细节。单相模型的研究者有 Kindred 等^[18]、Wood 等^[22]。单相模型所要求的控制变量较少, 系统相对简单, 但不能了解各相间的交换情况。Wood 等^[22]对单相模型和多相模型进行过较为详细的讨论, 认为在一般情况下, 模拟液相和固相之间的物质交换是没有必要的。

单相模型的另一不足之处是, 用单相模型描述细菌的输运扩散过程时, 不能描述细菌自身运动的过程。于是有人提出介于多相模型和单相模型之间的模型^[17,21], 这类模型将各种化学物质的输运转化过程看成是单相的, 而将细菌的输运转化处理成为多相的。

4.3 生物降解数值方法的研究

含水层污染物、细菌的输运扩散及生物降解数学模型是高度非线性体系, 因此也有人开展了如何求解这一非线性体系的研究。首先, 含水层污染物的输运过程中可能出现场变量陡变化(即大梯度)输运问题, 用一般的数值方法会有较大的数值弥散现象产生, 需要计算精度较高的数值方法。研究这一问题的报道很多^[24], 大多采用有限元方法, 这一方法存在质量是否守恒的问题^[25]。其次, 当细菌的生化过程耦合进去后又出现了时间尺度的较大差异问题, 一般情况下, 生化过程相对于输运扩散过程而言可看成是“瞬间”过程, 如何解决这类问题也有一些报道^[26]。较为方便的方法是采用 Splitting-Operator 方法, 但这需要确定两个时间步长的关系, 使计算过程既精确又省时。

5 生物处理含水层实验研究

5.1 实验研究

生物处理含水层实验研究能研究细菌生物降解的细节。早期的含水层介质污染物生物降解实验及应用试验研究主要是土柱实验, 其目的是检验数学模型和确定生物降解模型中的有关生化参数^[17,22]。随后就有关于生物方法处理含水层污染物的报道^[27]。Mayer 等^[28]对 1995、1996 年两年的实验研究进行了非常详细的综述。在国内, 清华大学环境工程系等 15 家单位在治理山东淄博市地下水水源的石油污染时, 也采用了微生物处理方法, 并进行了实验室和场地实验, 为我国地下水污染微生物处理的研究迈出了第一步。这类研究对数学模型的检验和模型有关参数的确定具有重要意义。

5.2 投资研究

将生物治理技术用于工程实际时, 需要对投资情况、治理效果进行评价。国内外已经有这方面的报道。Mayer 等^[28]给出有关投资问题及优化问题的报道。Quinton 等^[29]利用 DuPont 方法对各种地下水污染治理方法的费用进行了估算。该方法对 1000 英尺长、400 英尺宽的过氯乙烯(perchloroethylene)即 PCE 污染带, 通过耦合到不同厚度和深度的含水层中, 在评价参数为治理期限, 计算工程、流场和污染物输运模拟费用,

仪器设备费用, 操作、维持和管理费用下, 评价不同的治理方法的效果。结果表明, 土著生物治理 (intrinsic bioremediation) 方法费用最低。

6 存在的问题

目前, 对生物降解含水层污染物的研究不论在理论方法上还是在实验方法上都取得一些进展。但这是一门刚兴起的交叉学科, 还有许多需要解决的问题。

6.1 生物降解机理研究的问题

目前, 对细菌在含水层中的输运、生化过程、及污染物、细菌的输运及相互作用关系研究不够。因此, 在前面提及的各类模型中, 对某些过程的描述是否合理仍然需要研究。

6.2 模型存在的问题

含水层中微生物与污染物及介质结构组成复杂的生态系统, 其相互作用十分复杂。目前的数学模型大多是针对含水层中介质结构、菌种、污染物种类相对很简单的情况下建立的, 难以反映含水层系统的真实情况。

6.3 非均匀含水层污染物输运及生物降解研究的问题

目前, 有关的生物降解研究主要集中在均匀含水层介质方面, 而实际含水层大多是非均匀的。含水层介质和流场的差异, 必将给生物治理带来困难。因此, 非均匀介质中污染物、细菌的输运及相互作用关系的研究更为重要。

6.4 生物降解过程中的问题

生物降解过程中的问题, 如有毒物质对生物降解的影响, 营养物质投放的物理性障碍等等, 在具体治理过程中也需要解决。

参 考 文 献

- 1 严文斌等, 全球地下水过量开采和污染引起科学家关注, 中国科学报, 1996-08-23, 第3版。
- 2 Tursman, J. F. and D.J. Cord, 1992, Subsurface contaminant bioremediation engineering, *Critical Review in Environmental Control*, 22(1/2), 1~26.
- 3 Alexander, M., 1977, *Soil Microbiology*, John & Wiley, New York.
- 4 Ghiorse, W. C. and J. J. Wilson, 1988, Microbiology ecology of the terrestrial subsurface, *Adv. Appl. Microbiol.*, 33, 107~172.
- 5 Madsen, E. L. and W. C. Ghiorse, 1992, Ground water microbiology: subsurface ecosystem processes, In: *Aquatic Microbiology: an Ecological Approach*, edited by T. Ford, Blackwell Scientific, Boston, Mass., 42~51.
- 6 朱幼棣, 深层地下水中有微生物, 人民日报, 1996-08-15, 第5版。
- 7 Barker, J. F., et al., 1987, Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer, *Ground Water Monit. Rev.*, 7, 64~71.
- 8 Smith, R. L. and J. H. Duff, 1988, Denitrification in a sand and gravel aquifer, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54(5), 1071~1078.
- 9 Evans, M., et al., 1997, Hexavalent chromium reduction by bacillus SP. in a packed bioreactor, *Environ. Sci. Technol.*, 31(5), 1446~1451.
- 10 陈勇生, 1995, 有机物的生物降解性研究, 南开大学博士论文。
- 11 Tan, Y. and W. J. Bond, 1995, Modeling subsurface transport of microorganisms, In: *Environmental Hydrology*, edited by V.P. Singh, Kluwer Academic Publishers, 321~355.

- 12 Corapcioglu, M. Y. and A. Haridas, 1984, Transport and fate of microorganisms in porous media: A theoretical investigation, *J. of Hydrology*, **72**, 149~169.
- 13 Gannon, J. T., et al., 1991, Effect of sodium chloride on transport of bacteria in a saturated aquifer material, *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 2497~2501.
- 14 李家伦, 1997, 非均匀含水层污染物输送及生物降解数值研究, 中国科学院大气物理所博士论文.
- 15 Hurst, C. J., *Modeling the Environmental Fate Microorganisms*, American Society for Microbiology, Washington D.C.
- 16 魏开涓、吴维中, 1983, 石油烃在沈抚灌区土壤中的微生物降解模拟, *环境科学学报*, **3**(2): 156~162.
- 17 Zysset A., et al., 1994, Modeling of reactive groundwater transport governed by biodegradation, *Water Resour. Res.*, **30**(8), 2423~2434.
- 18 Kindred, et al., 1989, Contaminant transport and biodegradation, 2 conceptual model and test simulation, *Water Resour. Res.*, **25**(6), 1149~1159.
- 19 Wood, B. D., et al., 1995, Effects of microbial metabolic lag in contaminant transport and biodegradation modeling, *Water Resour. Res.*, **31**(3), 553~563.
- 20 Baveye, P., and A. J. Valocchi, 1989, An evaluation of mathematical models of the transport of biologically reacting solutes in saturated soils and aquifers, *Water Resour. Res.*, **25**, 1413~1421.
- 21 孙淑芬、洪钟祥、李家伦等, 1997, 地下含水层污染物生物降解机制数值模拟, *中国环境科学*, **13**(6), 540~544.
- 22 Wood, D. B., et al., 1994, Modeling contaminant transport and biodegradation in a layered porous media system, *Water Resour. Res.*, **30**(6), 1833~1845.
- 23 Kim, S. and M. Y. Corapcioglu, 1996, A kinetic approach to modeling mobile bacteria-facilitated ground water contaminant transport, *Water Resour. Res.*, **32**(2), 321~331.
- 24 Chiang, C. Y., et al., 1989, A modified method of characteristics technique and mixed finite elements method for simulation of ground water solute transport, *Water Resour. Res.*, **25**(7), 1541~1549.
- 25 薛禹群等, 1996, 地下水数值模拟和电模拟中存在的问题, *水文地质工程地质*, **23**(6): 49~51.
- 26 Celia, M. A., et al., 1989, Contaminant transport and biodegradation, 1 a numerical model for reactive transport in porous media, *Water Resour. Res.*, **25**(6), 1141~1148.
- 27 Flathman, P. E., et al., 1996, In-situ biological treatment of vinyl acetate-contaminated soil: an emergency response action, *Remediation*, **6**(2), 57~79.
- 28 Mayer, A. S., P.P.E. Garriere, C. Gallo, et al., 1997, Groundwater quality, *Water Environ. Res.*, **69**(4), 777~844.
- 29 Quinton, G. E., et al., 1997, A method to compare groundwater cleanup technologies, *Remediation*, **7**(4), 7~16.

Research Review of Bioremediation in Subsurface Contamination

Li Jialun¹⁾, Sun Shufen¹⁾ and Hong Zhongxiang¹⁾

1) State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

2) State Key Laboratory of Numerical Modeling for Atmospheric Sciences and Geophysical Fluid Dynamics,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Abstract More than half of the ground water has been contaminated in the world. In various remove methods of contaminants, bioremediation is the best way. In this paper, the research development and some problems of bioremediation have been reviewed.

Key words aquifer biochemical process bioremediation mathematical model