

TCE 的物理化学特性及其生物降解作用

——某碳酸盐岩含水层中地下水有机物污染及其去除研究之一

宋汉周¹, Allan D. Woodbury²

(1. 河海大学土木工程学院, 江苏南京 210098 2. 曼尼托巴大学工程学院, 加拿大 R3T 2N2)

摘要:以加拿大一厂址区碳酸盐岩含水层中地下水受到三氯乙烯(TCE)化合物的污染作为实例,对TCE的物理化学特性及其生物降解作用进行论述,指出TCE污染物的生物降解作用是存在的,但是不完全,因此,当TCE污染物浓度明显超标时,仍应考虑采取去除污染措施。

关键词:碳酸盐岩含水层;TCE污染物;理化特性;生物降解作用

中图分类号: P64;X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1980(2000)01-0052-05

人类在生产实践中对有机物的不合理排放及不适当处理,导致其进入环境而使地下水资源遭受污染的现象普遍存在。例如,在美国各个州均有地下水被有机物污染的报道。根据统计资料,在183个废物处理场址区,使地下水受到污染的有机化合物中,比较常见的达20多种^[1],其中最普遍的是三氯乙烯(trichloroethene,简称TCE)。

由于TCE化合物具有特殊的物理化学性质,因而广泛地被使用于工业(如清洗金属表面)及食品加工(如致冷剂)等方面。然而,这种化合物却有一定的毒性,如具有紊乱动物(包括人类)的神经系统、诱发癌症的因子等^[1]。因此,引起了政府环保部门的高度重视。如美国环境保护局(USEPA)早在80年代就规定了饮用水中TCE浓度的最大允许值,对于超标的污染含水层应采取治理措施。其中,应用得最为普遍的是抽出处理(pump-and-treat,简称PAT)措施^[2]。然而,这种去污措施并非总是有效的^[3],它受到多种因素的影响,故仍有许多方面值得探讨。

本文以加拿大Manitoba省一火箭制造厂址区碳酸盐岩含水层中地下水受到TCE污染作为实例,对其污染机理及去污措施展开较为系统的研究。该场址区含水层中的污染羽状体(plume)在采取去污措施之前,其平面分布面积超过10 km²,因而被认为是世界上最大的地下水有机污染羽状体之一,已引起了Manitoba省环保部门的高度重视。自1994年11月始,对场址区污染含水层采取了多井抽出处理措施,与此同时亦进行了地下水动态的监测工作,并积累了大量的资料,从而使本课题的研究成为可能。(a)TCE化合物的物理化学特性如何?在一定的地质环境条件下是否存在生物降解作用?(b)此种化合物在含水层介质中是如何运移的?如何建立数值模型加以模拟?(c)采用抽出处理方法去除此种污染物的措施是否有效?若有效,其去污效率(remediation efficiency)又是如何?本文主要论述上述第一个问题,后两个问题将在后续的两篇文章中分别展开论述。总的目的是,通过本实例的比较系统的研究,加深对地下水中诸如TCE一类有机物污染机理的认识,进而为选择经济有效的去污措施提供依据。

1 场址区地质及水文地质特征

场址区地层主要为上部及下部Fort Garry地层。钻孔资料揭示出,在这两套地层之间存在一约为0.5 m厚的页岩层。上部Fort Garry地层主要为白云质灰岩,厚约10 m,断裂构造发育。由于喀斯特作用,在该地层单元

中发育了大小及形态各异的溶孔、溶隙乃至溶洞^①。下部 Fort Garry 地层则为相对致密的白云岩,由于其本身的岩性以及上复页岩层的存在,喀斯特作用及其现象不发育。上述地层倾向南西,倾角较缓,在 2~7 m/km 之间。此外,上部 Fort Garry 地层被厚在 5~10 m 之间的弱透水性冰碛层覆盖。

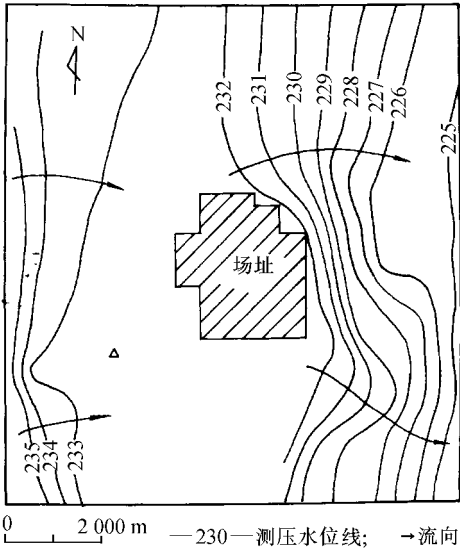


图 1 区域地下水流系统 (1994 年 10 月)

Fig.1 Groundwater flow system in the region(1994-10)

区域地下水流基本上是由西向东运动,见图 1。上部 Fort Garry 含水层于天然条件下的测压水头在 232.628~233.191 m 之间(1994-10-13),高出含水层顶板高程 4 m 左右,水力梯度约为 7×10^{-5} ,表明该含水层介质具有较强的水力传导性。钻孔岩心资料反映出含水介质中主要发育两组结构面:水平及接近水平向;垂向及接近垂向。水质分析资料表明,下部 Fort Garry 地层中地下水的矿化度远大于上部 Fort Garry 地层的,可见这两套地层单元之间的水力联系较弱。因而,认为上部 Fort Garry 地层是场址区主要含水层。

为了获得可用于去污方案设计的有关含水层参数,如导水系数(T)及储水系数(S)等,进行了变流量变降深抽水试验。所设计的两个抽水井(E1 和 E2)分别位于两个污染物羽状体中心位置。与此同时,在场址区布置了近 30 口观测井,以监测抽水含水层的水力反应及去污措施条件下的水质变化。采用 Theis 及 Jacob 等方法求得该承压含水层的导水系数在 $11\,980 \sim 18\,860 \text{ m}^2/\text{d}$ 之间,而储水系数则在 $1.25 \times 10^{-7} \sim 6.74 \times 10^{-5}$ 之间。不同的抽水试验时段求得不同的参数值,反映出该含水层介质的水力传导性具有趋势性的非均质性变化^[4],此外亦与水井损失有关。

2 TCE 污染历史

场址区为加拿大一火箭制造厂基地,已有 30 多年的生产历史。长期以来,诸如 TCE(包括 TCA-三氯甲烷)一类的氯化物用作金属表面清洗剂,由于不合理的排放使下伏碳酸盐岩含水层受到污染,但只是在 1991 年秋季这种有机物才被检出。之后,生产厂家采取了一系列的环境保护及监测措施,其中之一就是委托 Manitoba 省水资源处设计了场址区(包括外围区)地下水监测网,定期地进行地下水动态监测以及取样分析工作,迄今已积累了大量的资料,从而使判定这种有机物于含水层中的分布成为可能。

已有的监测资料表明,场址区含水层中存在两个 TCE 污染物羽状体,其中之一位于燃烧区,称为东部羽状体(图 2)。在该污染源区有 12 口监测井,含水层中 TCE 达最大浓度的位置恰位于该燃烧区,因而认为该燃烧区是点状污染源之一。东部 TCE 污染物羽状体于不同时期的浓度具有明显的变化,见表 1。由该表知,尽

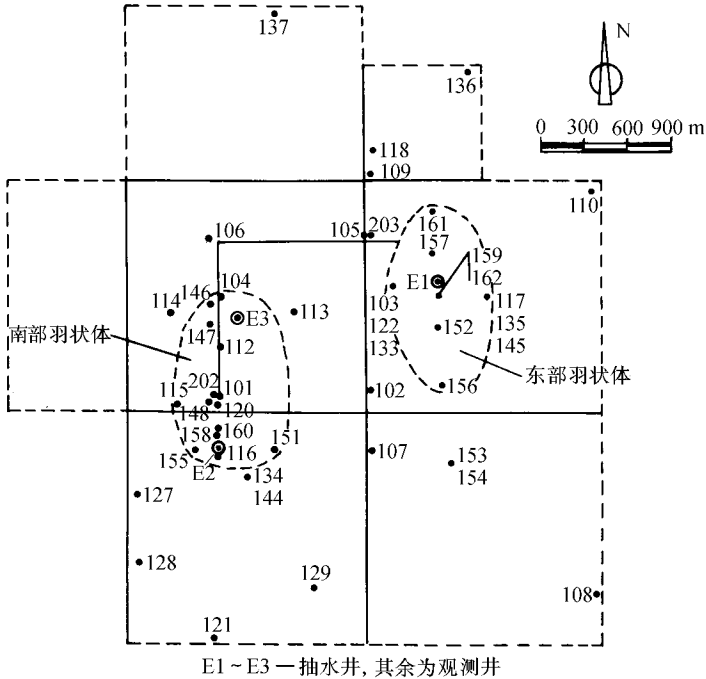


图 2 场址区 TCE 污染羽状体的平面分布

Fig.2 Location of east and south plume in site

① Baracos A , Shields D H. Geological engineering report for urban development of Winnipeg. University of Manitoba , 1993.

管不同监测点之间 TCE 的浓度变化较大,但仍反映出随时间的推移,TCE 浓度具有增加的趋势.如 1993 年以前,不同点处 TCE 浓度在 38~13 200 $\mu\text{g/L}$ 之间,其均值为 1 397.4 $\mu\text{g/L}$,而在 1994 年 9 月,该污染羽状体浓度均值升至 1 961 $\mu\text{g/L}$,明显高于 1993 年之前.

表 1 场址东部羽状体于不同时间的 TCE 浓度统计

Table 1 Concentrations of TCE in east plume in different periods $\mu\text{g/L}$					
监测井	1993 年之前	1994 年 9 月	监测井	1993 年之前	1994 年 9 月
103	113.2	750	162		520
122	13 200	9 500	117	12 703	245
133	38	10 000	135	190	139
152	540	296	145	63.4	111
157	561	1 150	156	400	190
159	97.7	52	161	42	460

另一 TCE 污染物羽状体位于建筑物 101,102,114 及 120 部位,称为南部羽状体(图 2).在该污染源区,有 17 口监测井.水质监测表明,位于上述建筑物内 TCE 污染浓度普遍较高,最大者超过 10 000 $\mu\text{g/L}$,而位于该建筑物区外,TCE 浓度呈明显的减小.与东部污染羽状体相似,南部污染羽状体的时空变化亦很大,如表 2 所示.实际上,这两个污染羽状体在去污方案实施(1994 年 11 月)之前已归并为一个具有较大范围($>10\text{ km}^2$)的污染羽状体.

表 2 场址南部羽状体于不同时间的 TCE 浓度统计

Table 2 Concentrations of TCE in south plume in different periods $\mu\text{g/L}$					
监测井	1993 年之前	1994 年 9 月	监测井	1993 年之前	1994 年 9 月
104	<1.1	317	120	410	958
146	8 058	32 000	158	191	84
147	1 725	2 400	155	514	190
173		1 630	160	248	52
174		1 840	151	130	212
112	9.3	8.8	116	560	224
113	<1.1	8.7	134	440	325
148	765	281	144	671	310
101	255.7	687			

此外,为判定场址区含水介质中 TCE 浓度的垂向分布,分别布置了两口深井(即其底部位于下部 Fort Garry 地层中).其中之一(C1 孔)位于东部羽状体内,另一(C2 孔)则位于南部羽状体内.不同深处的取样及样品分析结果表明,上部 Fort Garry 地层是受到 TCE 污染的主要含水层.

3 TCE 的物理化学特性

TCE 是一种具有挥发性、厌水性的氯化碳氢化合物,具有一定的毒性.美国环境保护局规定,饮用水中此种化合物的最大浓度不能超过 5 mg/L ,其主要的物理化学性质如表 3 所示.

表 3 TCE 的理化特征统计

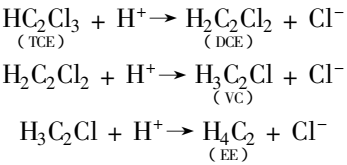
Table 3 Physico-chemical parameters of TCE							
参数	分子量	粘滞度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	溶解度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	压缩系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{N}^{-1}$)	分布系数	扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
数值	131.39	5.8×10^{-3}	1.465 7	1 100	0.0	1.509×10^{-4}	8.434×10^{-6}
参数	Henry 常数 ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	分压 /Pa	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	溶点 / $^{\circ}\text{C}$	K_{ow}^{**} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_{oc}^{**} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附系数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
数值	1 013.25	8 480.90	86.7	-73	240	152	18.2

——辛醇-水分配系数; *——有机碳-水分配系数.

由表 3 知,TCE 的密度大于 1.0,即大于水的密度,因而此种化合物在纯相状态下于饱和带中具有垂向运移的趋势,即受到重力作用的影响.另由该表知,TCE 的溶解度为 1 100 mg/L ,并且考虑其 K_{ow} 值(有 $10<K_{\text{ow}}<10^4$),故其溶解程度应属中等^[5].可见,该化合物中的相当部分以溶解相出现于水溶液中,因而其运移受到地下水动态的影响.此外,TCE 化合物的 Henry 常数比较大,因而可以用曝气法(air-stripping)作为去污措施.

4 TCE 的生物降解作用

生物降解作用(biodegradation)是污染物于含水层中发生的天然稀释作用(natural attenuation)之一.不同于一般的化学反应,只有生物降解作用能够引起有机物结构的显著变化,并在一定的条件下使之得以矿化^[6],其理想的最终产物应是无机盐、水及 CO₂ 等.含水层中有机物的生物降解速率除与其本身的性质有关外,主要还与环境特征(如 Redox 条件)以及环境中的微生物有关.研究表明,在一定的环境条件下氯化有机物能够发生去氯化作用,如在还原环境下 TCE 可发生如下生物降解反应.



式中 :DCE——二氯乙烯(包括 1,1-DCE ,Cis- & trans-1,2-DCE);VC——氯乙烯 ;EE——乙烯.

由上述反应知,在由 TCE→EE 的转化过程中,形成了若干过渡型化合物.其共同的特征是:化合物中氯元素组分含量减少了,与之相伴的是水溶液中 Cl⁻ 含量增加了,仍具有一定的毒性.这些

表 4 若干过渡型化合物的半衰期

Table 4 Half-life range of some intermediate products

转化	半衰期范围	转化	半衰期范围
TCE→DCE	24 d ~ 0.9 a	1,1-DCE→VC	53 d ~ 132 d
Cis-1,2-DCE→VC	7.2 d ~ 140 d	VC→EE	56 d ~ 7.92 a
trans-1,2-DCE→VC	5.2 d ~ 244 d	EE→...	10 a

过渡型化合物在一定的地质环境下存在的时间长短不一,见表 4.在还原环境下,TCE 化合物及由生物降解反应形成的 DCE 及 VC 等过渡型化合物的分布如图 3 所示.

场址区地下水水质分析资料表明,含水层中 TCE 污染物确实发生了一定程度的生物降解反应.作为证据:一是地下水溶液中出现了由 TCE 向 EE 转化过程中的中间型化合物,如 DCE(表 5);二是同区域性的水质资料相比较,场地地下水中的 Cl⁻ 含量明显地增加了(表 6).然而,地下水水质分析资料亦反映出:场址区含水层中 TCE 的生物降解反应是不完全的,或者说是很不完全的,如水溶液中未发现除 DCE 之外的其他过渡型化合物,而 DCE 则只是 TCE 发生生物降解反应过程中的第一级产物.由此表明,场址区含水层中 TCE 的生物降解作用虽然是存在的,但是不彻底.

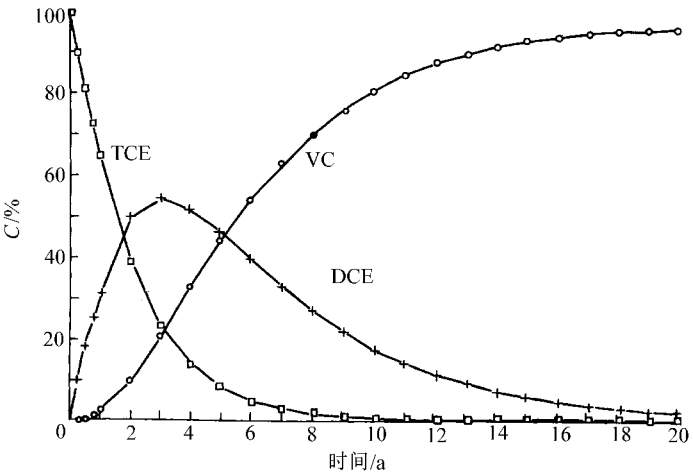


图 3 还原环境下 TCE、DCE 及 VC 等化合物浓度的理论分布^[7]

Fig.3 Theoretical distribution of TCE, DCE and VC concentration under reduced condition^[7]

表 5 场址区观测井中被检测的过渡型化合物及其含量统计

Table 5 Some intermediate products in wells

				μg/L			
观测井	1,1-DCE	Trans-1,2-DCE	Cis-1,2-DCE	观测井	1,1-DCE	Trans-1,2-DCE	Cis-1,2-DCE
101	24.30	0.500	14.80	119	0.92	<0.05	<1.00
102	1.99	<0.050	3.05	122	40.10	<0.05	10.00
104	3.82	0.320	15.50	127	7.93	<0.05	1.36
105	0.57	0.060	2.48	132	2.81	<0.05	3.07
116	87.00	0.093	30.30	141	2.80	0.10	16.90
117	93.00	0.240	3.01				

5 结 语

a. 本文实例研究表明 ,含水层中 TCE 污染物的生物降解作用是存在的 ,但是不彻底 .此标志着在相当长的时间内 ,其污染物浓度仍可能保持在相当的水平上 .生物降解反应过程中形成的一系列过渡型化合物具有一定的毒性以及长短不一的半衰期 .因此 ,当地下水中 TCE 污染物的被检测浓度超标时 ,仍应考虑采取其它的去除污染措施 ,如抽出处理措施等 .

b. 诸如 TCE 一类有机物的生物降解反应是否完全 ,除了与化合物本身的性质有关外 ,主要还与环境条件(如氧化还原特征)以及微生物的性质有关 .因此 ,应加强不同环境条件下 TCE 生物降解路径及其过程中可能具有的链式反应机理的研究 .

参考文献：

[1] Domenico P A , Schwartz F W. Physical and chemical hydrogeology[M]. New York : John Wiley & Sons , 1990. 150 ~ 165 .

[2] Mackay D M , Cherry T A. Groundwater contamination : pump-and-treat remediation[J]. Environment Science and Technology , 1989 , 23(6) : 630 ~ 636 .

[3] Macdonald J A. Restoring contaminated groundwater : an achievable goal[J]? Environment Science and Technology , 1994 , 28(80) : 362A ~ 368A .

[4] Freeze R A , Cherry T A. Groundwater[M]. Englewood Cliffs N J : Prentice Hall , 1979. 32 ~ 35 .

[5] Fetter C W. Contaminant hydrogeology[M]. Oshkoshi : Macmillan Publishing Company , 1993. 98 ~ 105 .

[6] Henry S M , Grbic-Galic D. Influence of endogenous and exogenous electron donors on TCE oxidation by methanotrophic cultures from a groundwater aquife[J]. Applied Environment Microbiology , 1991 , 57(1) : 236 ~ 244 .

[7] Norris , Hinchee. Handbook of Bioremediation[M]. New York : Lewis Publishers , 1994. 242 ~ 285 .

Study of Groundwater Contamination in a Carbonate Aquifer and Remediation
1. Physico-Chemical Behavior of TCE and Biodegradation

SONG Han-zhou¹ , Allan D. Woodbury²

(1. College of Civil Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;
2. Faculty of Engineering , University of Manitoba , R3T 2N2 , Canada)

Abstract :Groundwater contamination by organic compounds is a common phenomenon. The physico-chemical behavior of trichloroethene(TCE) and its biodegradation in a carbonate aquifer are studied , taking a case history as an example. It appears that the biodegradation of TCE contaminant exists , but it is incomplete. Therefore , remediation measures need to be taken if the concentration measured exceeds the maximum admissible concentration.

Key words : carbonate aquifer ; TCE contaminant ; physico-chemical behavior ; biodegradation

表 6 地下水无机化学统计			
Table 6 Geochemistry of groundwater			
变量	区域地下水	场地地下水	
		E1	E2
Cl ⁻	46.4	88.2	106
TDS	553	614	944
pH 值	7.71	7.9	7.6