

Al(III)和细菌引起的含水层化学-生物复合堵塞机理研究

张一诺, 阎妮

Mechanism of chemical-biological composite clogging of aquifer caused by Al(III) and bacteria

ZHANG Yinuo and YAN Ni

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202402012>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

法向应力下土工织物过滤黏土淤堵试验研究

An experimental study of clogging of the geotextile filter system under normal stress

彭善涛, 徐超, 杜春雪, 张鹏程 水文地质工程地质. 2022, 49(2): 71-76

地面沉降对含水层参数及给水能力的影响研究

A study of the influence of land subsidence on hydraulic parameters and water supply capacity

刘蓉, 曹国亮, 赵勇, 陆垂裕, 孙青言, 严聆嘉, 彭鹏 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 47-47

地下水井水位及化学组分的同震差异响应特征分析

An analysis of the coseismic differential response characteristics of well water levels and chemical components : A case study triggered by the Qingbaijiang earthquake

顾鸿宇, 王东辉, 李胜伟, 郑万模, 刘港, 向元英, 李丹, 陈能德 水文地质工程地质. 2021, 48(6): 44-53

可溶岩化学溶蚀试验方法研究综述

Advances in the chemical dissolution methods of soluble rocks

郭静芸, 毕鑫涛, 方然可, 李守定 水文地质工程地质. 2020, 47(4): 24-34

承德特色林果资源的生态地球化学过程及其品质提升意义

Eco-geochemical process of characteristic forest fruit resources and its significance of quality improvement in Chengde City

卫晓锋, 孙厚云, 张竞, 李霞, 樊刘洋, 何泽新 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 99-108

贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因

Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of the spring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou

任坤, 潘晓东, 焦友军, 黄宇, 曾洁, 彭聪, 梁嘉鹏 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 9-9



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202402012

张一诺, 阎妮. Al(III)和细菌引起的含水层化学-生物复合堵塞机理研究 [J]. 水文地质工程地质, 2025, 52(1): 76-84.
ZHANG Yinuo, YAN Ni. Mechanism of chemical-biological composite clogging of aquifer caused by Al(III) and bacteria[J].
Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(1): 76-84.

Al(III)和细菌引起的含水层化学-生物复合 堵塞机理研究

张一诺^{1,2}, 阎妮^{1,2}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院/海洋环境科学与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;
2. 中国海洋大学山东省海洋环境与地质工程重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 在采用人工回灌方法建设地下水库储存地下水的过程中, 回灌水中三价铝 [Al(III)] 和细菌共同作用下引发的化学-生物复合堵塞问题突出且复杂, 然而目前对其研究较少。本研究通过渗流试验模拟人工回灌过程, 探究了细菌与 0.05, 0.20, 0.60 mg/L Al(III) 共存条件下含水层的复合堵塞机制。研究表明, 回灌水中 Al(III) 可以改变石英砂的表面形态, 促使含铝化合物生成化学沉淀。Si—O—Al 键的生成证明 Al(III) 的加入可以引起含水层化学堵塞。回灌水中不同浓度 Al(III) 对堵塞的影响机制不同。0.05, 0.20 mg/L 较低浓度 Al(III) 对细菌活性有抑制作用, 减少细菌团聚, 整体上降低了对生物堵塞贡献大的菌属占比, 缓解了生物堵塞。0.60 mg/L 高浓度 Al(III) 会刺激细菌产生胞外聚合物, 将大部分分散的细菌桥联, 加剧生物堵塞。石英砂表面含铝化合物片状沉积物与细菌形态明显, 可见含水层发生了化学-生物复合堵塞。本研究通过深入探讨 Al(III) 和细菌与堵塞效应之间的关系, 可以为优化回灌过程的设计和管理提供理论基础, 进而保障地下水可持续利用。

关键词: Al(III); 细菌; 化学堵塞; 生物堵塞; 化学-生物复合堵塞; 影响机制

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2025)01-0076-09

Mechanism of chemical-biological composite clogging of aquifer caused by Al(III) and bacteria

ZHANG Yinuo^{1,2}, YAN Ni^{1,2}

(1. Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education/College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: This study investigated the chemical-biological clogging problem caused by the combined effect of aluminum trivalent [Al(III)] and bacteria during artificial recharge processes. Laboratory-scale percolation experiments were conducted to explore the composite clogging mechanism of aquifers under the coexistence of bacteria and Al(III) at the concentration of 0.05, 0.20, and 0.60 mg/L. The results indicate that Al(III) in the

收稿日期: 2024-02-19; 修订日期: 2024-04-15

投稿网址: www.swdgcgz.com

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42277052); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41907161)

第一作者: 张一诺(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水污染控制研究。E-mail: zhangyinuo2021zh@163.com

通讯作者: 阎妮(1987—), 女, 博士, 教授, 主要从事地下水系统中污染物的迁移转化规律及原位修复技术研究。E-mail: yanni@ouc.edu.cn

recharge water could modify the surface morphology of quartz sand and promote the chemical precipitation of aluminum-containing compounds. The formation of Si—O—Al bonds proves that the addition of Al(III) can cause chemical clogging of the aquifer. Different concentrations of Al(III) in the recharge water have different effects on clogging. Low Al(III) concentrations of 0.05 and 0.20 mg/L alleviate bioclogging by inhibiting effect on bacterial activity, reducing bacterial aggregation, and overall decreasing the proportion of bacterial genera that contribute significantly to bioclogging. In contrast, high Al(III) concentrations of 0.60 mg/L can stimulate bacteria to produce extracellular polymers (EPS), which bridge most dispersed bacteria and aggravate bioclogging. Flake deposits of aluminum-containing compounds and bacterial morphology were observed on quartz sand surface, further proving the role of Al(III) on chemical-biological complex clogging during the recharge processes. This study provides a theoretical basis for optimizing the design and management of the recharge process by improving our understanding of the relationship between Al(III), bacteria, and clogging effects, thus ensuring the sustainable utilization of groundwater.

Keywords: Al(III); bacteria; chemical clogging; biological clogging; chemical-biological composite clogging; influence mechanism

我国水资源短缺问题日益凸显, 不仅对日常生活产生深远影响, 也严重制约了国家经济发展。由于我国水资源分布不均衡, 部分地区用水需求量大, 工业发达地区水资源紧张, 水土资源配合不协调的问题亟待解决^[1-2]。因此, 水资源的保护和可持续发展已成为当前的重要课题。

我国通常采用的蓄水方式包括地表水库与地下水库两大类^[3]。这些水库的规模不尽相同, 其中一些大型地下水库的水量甚至可以与一些小型地表水库相媲美, 例如河北南宫地下水库, 储水量可达 $4.6 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

地下水库需要长期稳定地储存和释放地下水, 以实现水资源的合理调配和利用^[4]。然而, 含水层的堵塞会导致地下水流动受阻, 阻碍地下水库发挥调蓄水资源的功能^[5]。回灌水的水质变化引起的堵塞可以大致划分为物理堵塞、化学堵塞和生物堵塞 3 种类型^[6]。物理堵塞是指回灌水中的悬浮物、颗粒物等物质在含水层中沉积而引起的堵塞^[7]。化学堵塞是指回灌水中的化学物质与含水层中的矿物质发生化学反应形成的沉淀物引起的堵塞^[8]。生物堵塞是指回灌水中的微生物在含水层中繁殖引起的堵塞^[9]。

当前, 针对堵塞机制的研究主要集中于单一的堵塞过程或物理-生物复合堵塞过程, 化学堵塞的作用机制尚不十分明晰。化学堵塞的影响十分复杂, 例如回灌过程中地下水化学组成变化使含水介质表面发生沉淀或溶解等一系列化学反应, 影响细菌在含水介质上的生长和积累, 对生物堵塞造成影响^[10]。此外, 回灌水中某些金属元素可能会与细菌分泌物发生反应, 生成一些难溶物质, 逐渐积累在含水介质内部, 继而

形成化学-生物堵塞^[11]。因此, 为了更好地理解化学-生物堵塞的发生过程, 需要进一步分析化学因素在生物堵塞中的作用, 从而更好地解决地下水人工回灌过程中的堵塞问题, 提高地下水库的运行效率和使用寿命。

地下水库修建过程中多引用地表水源进行人工回灌, 回灌水体的水质会引起地下水化学性质变化, 从而影响含水层矿物溶解-沉淀平衡等过程^[12]。因此, 地表水源引用前需要进行预处理, 以防止污染地下水。处理过程中通常选择絮凝剂、混凝剂等含有三价铝 [Al(III)] 的化学药剂。Al(III) 在工业废水和农田排水中广泛存在, 在许多化学反应中扮演着关键角色, 可以影响地下水的酸碱度, 进而影响整个水文循环^[13]。一般情况下, 地下水中可溶性的 Al(III) 含量不高, 但添加的絮凝剂、混凝剂等会使水体中 Al(III) 的浓度明显增加^[14]。

Al(III) 可以与含水层中的有机物、黏土矿物或碳酸盐沉积物相互作用, 形成有机物-铝络合物、铝-黏土矿物复合物或铝-碳酸盐复合物, 这些物质沉积在含水层的孔隙中, 降低水的渗透性导致堵塞^[15]。同时, 回灌水与地下水的温度及 pH 值存在差异, 会导致 Al(III) 的氢氧化物过饱和, 形成沉淀造成堵塞^[16]。此外, Al(III) 可以与生物分子如蛋白质、核酸等相互作用, 影响其结构和功能, 进而影响细菌的生长和繁殖^[17]。例如, Jeong 等^[18]发现 Al(III) 可以抑制某些酶的活性, 从而影响细菌的新陈代谢和生长。Cui 等^[19]发现细菌在含水介质表面的聚集导致局部 pH 值增加, 促使可溶性二氧化硅释放到水溶液中。综上所述, 回灌水中 Al(III) 浓度变化对堵塞的影响涉及多个方面, 探究其对堵塞

的影响机制对堵塞的防治有重要意义。

本研究通过一维渗流试验模拟回灌过程,探讨了 Al(III) 和细菌共同作用下饱和多孔介质渗透性变化及砂柱中化学和生物沉积特征,进而探究化学-生物复合堵塞作用机制,旨在为解决实际工程中的堵塞问题提供理论依据和技术支持。

1 材料和方法

1.1 试验装置

渗流试验装置主要由渗流柱、供水箱、出水箱、蠕动泵、测压板 5 部分组成(图 1)。渗流柱由有机玻璃制成,长 16 cm,内径为 2.5 cm。玻璃柱右侧自上而下分布有 6 个测压孔,与测压板相连接。

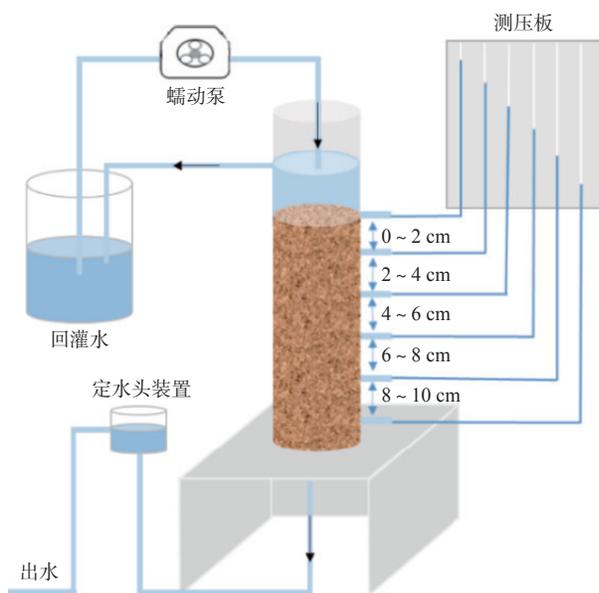


图 1 渗流试验装置图

Fig. 1 Column experimental apparatus

1.2 试验材料

(1) 含水介质

筛选 0.5 ~ 0.8 mm 粒径的标准石英砂。将砂样进行预处理:分别在 0.25 mmol/L 的 HCl、NaOH 溶液中浸泡持续 24 h,将砂样洗净烘干放入马弗炉中,550 °C 下灼烧 120 min(以避免砂样表面残留的有机质对试验产生影响)。

(2) 接种菌悬液的制备

本试验细菌取自青岛市大沽河。配制液体培养基(蛋白胨 1.00 g/L,牛肉膏 0.50 g/L,NaCl 0.50 g/L),调节 pH 值至 7.2 后进行灭菌处理。灭菌完成后每 1 L 液体培养基中加入 100 mL 菌样,于摇床中(37 °C、160 r/min)进行培养。培养完成后收集细胞体,悬浮于

无菌 NaCl 溶液中制备菌悬液。

(3) Al(III) 溶液配制

所需 Al(III) 由 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (天津光福精细化学研究所,中国)提供。Al(III) 浓度选取 0.05, 0.20, 0.60 mg/L, 分别是中国、美国国家饮用水质量标准中的最高限值,以及回灌水中典型的 Al(III) 浓度,本文采用 Al(0.05)、Al(0.20)、Al(0.60) 作为 0.05, 0.20, 0.60 mg/L 的 Al(III) 的简称。

(4) 回灌水的配制

具体成分质量浓度如下:葡萄糖为 50.00 mg/L, NH_4Cl 为 5.00 mg/L, K_2HPO_4 为 1.00 mg/L, NaCl 为 0.50 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 45.00 mg/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 20.00 mg/L, 以及 1 mL 微量元素溶液。微量元素溶液成分质量浓度如下: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 2.00 mg/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 0.40 mg/L, $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.04 mg/L, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.04 mg/L 以及 H_3BO_3 为 2.00 mg/L。

1.3 试验方案

试验组设计如表 1 所示。

表 1 试验组设计

Table 1 Design of the test group

试验组	$\rho(\text{Al}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	细菌(Bacteria, B)
对照组(control groundwater, CG)	0	No
Al(0.05)	0.05	No
Al(0.20)	0.20	No
Al(0.60)	0.60	No
B	0	Yes
Al(0.05)+B	0.05	Yes
Al(0.20)+B	0.20	Yes
Al(0.60)+B	0.60	Yes

注: ρ 表示质量浓度; Yes 表示试验组中添加细菌; No 表示试验组中未添加细菌。

称取预处理的砂样 110 g 填入渗流柱中。在渗流柱的底部,固定水头以缓慢的速度通入经过灭菌处理的水,持续 24 h。

计算含水介质的渗透系数 (K) 为:

$$K = \frac{QL}{A\Delta H} \quad (1)$$

式中: Q ——渗流量/($\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$);

A ——砂柱的横截面积/ cm^2 ;

ΔH ——含水介质的水头差/cm;

L ——含水介质的渗流距离/cm。

其中,将含水介质初始渗透系数记为 K_0 ,计算含水介质相对渗透系数(K')为:

$$K' = K/K_0 \quad (2)$$

待渗流柱的渗透系数稳定后,以固定水头流速从渗流柱底部连续 12 h 缓慢通入菌悬液后静置 12 h。采用蠕动泵固定水头,将配制的回灌水通入渗流柱,模拟人工回灌含水层的过程。每隔 1 h 读取出水口流量以及测压板数值,根据式(2)计算该时间点相对渗透系数,在 $K'=0.2$ 时结束试验。每个试验组至少进行 3 次平行试验,以确保试验结果可靠性。

1.4 分析方法

1.4.1 细菌数量和胞外聚合物的测定

(1) 细菌数量的测定

采用流式细胞仪(flow cytometry, FCM)测定细菌数量。将提取的细菌溶液(1 mL)用 SYBR Green I[10 μ L, 染料:二甲基亚砷(DMSO)为 1:100 V/V]染色,避光静置 15 min 后上机测样。

(2) 胞外聚合物含量的测定

采用甲醛-NaOH 方法提取砂样中胞外聚合物(extracellular polymers, EPS)。多糖和蛋白质分别根据苯酚-硫酸法^[20]和改良的 Lowry 法测定, EPS 含量由多糖和蛋白质含量相加所得。

1.4.2 堵塞物质含量测定

试验结束后收集砂样测定堵塞物质成分。先将砂样在烘箱 105 $^{\circ}$ C 下干燥,烘干水分。于马弗炉中 550 $^{\circ}$ C 下灼烧 120 min,重量减少的部分为细菌引起堵塞的生物成分含量。与初始砂样重量对比,变化的部分为 Al(III)水解生成的化学沉淀量。

1.4.3 扫描电镜

将砂样浸泡在质量浓度为 4% 的戊二醛固定液中,于 4 $^{\circ}$ C 冰箱静置 24 h;再将砂样取出并于 -40 $^{\circ}$ C 下真空冷冻干燥 2~3 d。将样品送至科学指南针检测机构进行检测。

1.4.4 Zeta 电位的测定

采用 Zeta 电位仪测定石英砂表面电荷变化。使

用研钵将石英砂研磨成细颗粒(<5 μ m),加入 Al(III)溶液,混合均匀后,静置储存。每个样品测量 3 次取平均值,并利用 IBM SPSS Statistics 25.0 软件对数据进行独立样本 t 检验以评估数据显著性差异。样品委托科学指南针检测机构进行检测。

1.4.5 XPS 光电子能谱分析

试验结束后收集 5 g 砂样依次加入 5 mL 的灭菌磷酸盐缓冲溶液(PB, 10 mmol/L, pH=7.2)和 1 g 玻璃珠(<2 mm),之后用涡旋振荡器振荡 1 min,在真空冷冻干燥机 -40 $^{\circ}$ C 条件下干燥 30~36 h。收集堵塞物质进行 XPS 光电子能谱分析。试验委托科学指南针检测机构完成。使用 Avantage 软件对测试数据进行校正。

1.4.6 细菌群落分析

采用高通量测序技术测定砂样中细菌的群落结构。收集细菌样品的 DNA,取 30 ng 用于聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)扩增,所得 PCR 扩增产物经 2% 琼脂糖凝胶电泳检测,使用目标区域扩增结合 Illumina MiSeq 测序仪对 DNA 插入片段进行双端测序。样品委托上海美吉生物医药科技有限公司检测。

2 结果

2.1 Al(III)投加量对含水层渗透性的影响

当回灌水中只含有 0.05, 0.20, 0.60 mg/L 不同浓度 Al(III)时,渗流柱整体相对渗透系数随时间的变化规律如图 2(a)所示。研究表明,随着回灌的进行,相对渗透系数呈现下降趋势,与未添加 Al(III)的对照组相比,回灌水中添加 Al(III)后含水层的渗透性明显降低,且 Al(III)浓度越高,相对渗透系数降低得越快。

当回灌进行到 36 h 时,CG、Al(0.05)、Al(0.20)和 Al(0.60)组的相对渗透系数分别为 0.99, 0.91, 0.75, 0.21。可知回灌水中的 Al(III)会造成含水层堵塞,且

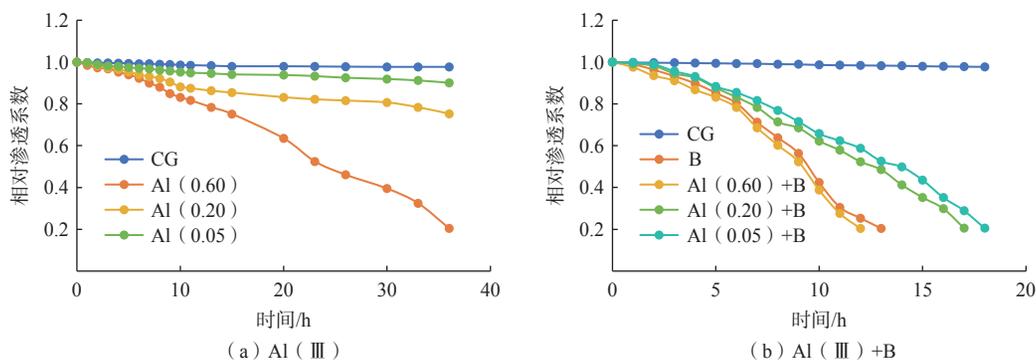


图 2 相对渗透系数随时间的变化

Fig. 2 Relative permeability coefficient K' over time

堵塞程度与 Al(Ⅲ)浓度呈正相关。

当 Al(Ⅲ)和细菌同时存在时,砂柱的渗透性变化更加显著(图 2b)。当回灌进行至 11 h 时,堵塞程度由高到低依次为 Al(0.60)+B 组、B 组, Al(0.20)+B 组和 Al(0.05)+B 组,相对渗透系数分别为 0.25, 0.31, 0.54, 0.63。同样,各试验组的相对渗透系数降低为 0.2 所用时间分别为 12, 13, 17, 18 h。Al(0.60)+B 组的相对渗透系数下降速度高于 B 组,说明高浓度的 Al(Ⅲ)和细菌具有协同作用,加速了堵塞的发生。而 Al(0.05)+B 组和 Al(0.20)+B 组相对渗透系数下降速度慢于 B 组,表明低浓度的 Al(Ⅲ)一定程度上缓解了细菌所造成的含水层生物堵塞。

2.2 砂柱中细菌数量变化

细菌引起生物堵塞的形式包括细菌繁殖分泌胞外聚合物或细菌吸附至含水介质表面等^[21]。各试验组相对渗透系数降为 0.2 时含水介质各层中的细菌数量如图 3 所示。

所有组别在砂柱表层(0~2 cm)的细菌数量都明显多于其他各层,这说明细菌主要在含水介质表层沉积,致使堵塞主要发生在表层,与 Li 等^[22]研究相符。

Al(0.60)+B 组各层的细菌数量明显高于 B 组,说明高浓度 Al(Ⅲ)可以促进细菌的团聚和在介质表面的沉积,加剧生物堵塞,进一步形成化学-生物复合堵塞。而 Al(0.05)+B 和 Al(0.20)+B 组不同层的细菌数量相当,且均低于 B 试验组,表明低浓度的 Al(Ⅲ)会

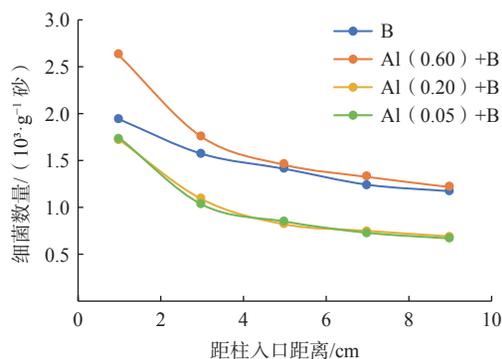


图 3 砂柱不同层的细菌数量

Fig. 3 Bacterial cell count in each layer of the sand column

减少细菌在含水介质上的沉积,使砂柱中细菌数量减少,从而缓解堵塞。

2.3 砂柱中 EPS 含量变化

EPS 是一种由细菌分泌的黏性物质,具有很强的黏附性,不仅自身能够黏附在含水介质上,还能促使细菌在含水介质中的黏附。有研究表明, EPS 在含水介质中的积累是生物堵塞的主要原因之一^[23]。

回灌结束后砂柱不同层 EPS 含量见图 4(a),取不同层 EPS 含量平均值得到整个砂柱 EPS 平均含量见图 4(b)。砂柱不同层 EPS 含量随着入渗深度的增加逐渐减少(图 4a),这与细菌数量的变化趋势相一致(图 3),但 Al(0.60)+B 组和 B 组之间不同层的 EPS 含量差异比细菌数量的差异更大,这是因为渗流过程中 EPS 和细菌的动态变化特征不同。

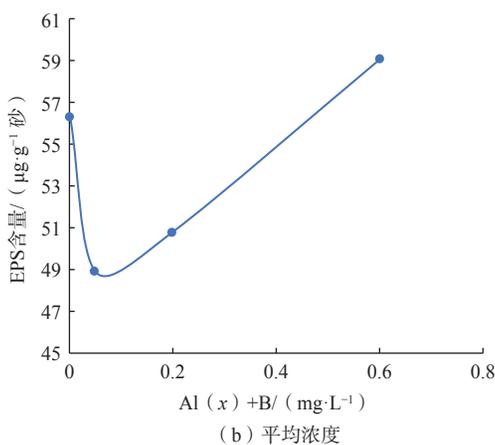
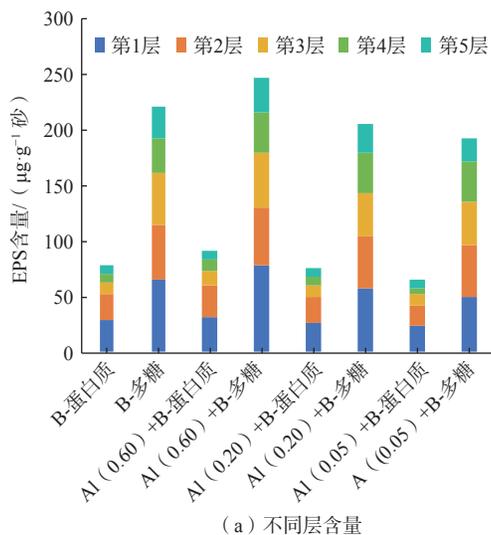


图 4 不同浓度 Al(Ⅲ)存在时砂柱中的 EPS 含量

Fig. 4 EPS content in the sand columns at different Al(Ⅲ) concentrations

EPS 是具有黏性的物质,可将细菌包裹在内形成生物膜,附着在含水介质表面造成生物堵塞^[24]。Al(Ⅲ)

质量浓度为 0, 0.05, 0.20, 0.60 mg/L 时,对应 EPS 平均含量分别为 56.5, 48.3, 50.9, 58.8 μg/g 砂(图 4b)。

Al(0.60)+B 组含水介质中的 EPS 含量明显多于其他各组, 这与堵塞程度高低的结论相呼应(图 2b), 可见砂柱中发生了严重的堵塞。

化学物质(某些金属元素)可能对细菌活性产生促进或抑制作用^[25]。即部分物质可能会促进细菌分泌物的生成, 而另一些可能会抑制细菌分泌物的分解^[26]。

结合各试验组堵塞程度的差异可以判断不同浓度 Al(III)对细菌活性存在不同程度的刺激作用, Al(0.20)和 Al(0.05)两组的细菌数量相当(图 3), 但 Al(III)浓度越低 EPS 的分泌量越少, 说明低浓度的 Al(III)(0.05 mg/L 及 0.20 mg/L)对细菌活性起抑制作用, 可以在一定程度上减少 EPS 的分泌, 从而缓解生物堵塞。而 Al(0.60)+B 组较多的 EPS 在含水介质中聚集会引起更为严重的生物堵塞, 即高浓度的 Al(III)(0.60 mg/L)会加剧生物堵塞。并且 Al(III)与细菌共同作用下可以进一步引起化学-生物复合堵塞。

3 讨论

3.1 Al(III)与石英砂之间的相互作用

Al(III)与石英砂之间的静电相互作用是影响 Al(III)在含水介质中行为特征的重要因素。为了探究 Al(III)与石英砂之间的相互作用, 测定了 Al(III)存在时石英砂的 Zeta 电位, 并对试验结束后砂样的堵塞物质进行 XPS 光电子能谱分析。

添加了 Al(III)的石英砂试验组 Zeta 电位变化显著($P < 0.05$), 由 -35.3 mV 增加为 23.7 mV。石英砂表面含有大量的亲水性羟基基团, 主要以带负电荷的 Si-O 为主^[16]。对回灌结束后的砂样进行 XPS 光谱分析后可知, 石英砂中添加 Al(III)后, Al(0.60)的含氧官能团羟基(287.48 eV 处新峰)和羧基(531.78 eV 处新峰)与石英砂的 Si/Al-OH 之间发生了化学吸附, 产生 Si-O-Al 新键, 继而形成硅铝酸盐 [$\text{Si-O-Al}(\text{OH})_n$], 可见 Si-O-Al 的生成是 Al(III)引起含水层化学堵塞的关键。并且 Al(III)使石英砂表面带正电荷, 有效地提高了石英砂对细菌的吸附能力, 增加化学-生物复合堵塞风险。

3.2 堵塞物质成分

由图 5 可知, 在仅有 Al(III)存在的试验组中, 造成砂柱堵塞的物质主要为 Al(III)水解生成铝的氢氧化物, 此过程主要发生化学堵塞且生成的堵塞物质含量与 Al(III)浓度成正比, 说明 Al(III)浓度越高化学堵塞越严重, 这与 Al(III)投加量对含水层渗透性影响的试验结果一致。

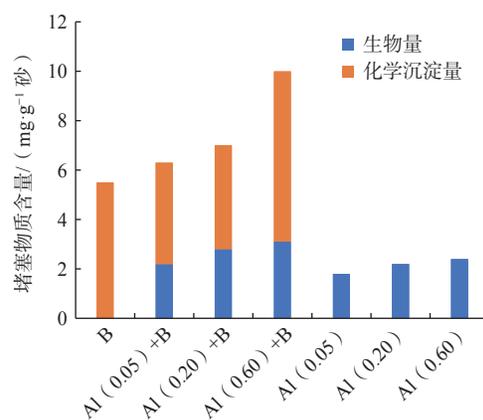


图 5 不同试验组砂柱中堵塞物质的含量
Fig. 5 Contents of blocked substances in sand columns of different experimental groups

在含有细菌的试验组中, 堵塞物质中生物成分含量较高, 引起生物堵塞的物质多为细菌与细菌繁殖分泌的 EPS^[9]。Al(0.60)+B 试验组的生物量最高, 上述研究也显示 Al(0.60)+B 组 EPS 含量最多(图 4), 表明 0.60 mg/L Al(III)会加剧生物堵塞, 形成化学-生物复合堵塞。相比之下, Al(0.20)和 Al(0.05)两组的生物量较 B 组有所减少, 说明较低浓度 Al(III)对细菌活性存在抑制作用, 并减少了细菌团聚和 EPS 的积累, 即缓解生物堵塞。

从堵塞物质成分的角度评估各试验组可知, 只添加 Al(III)的试验组造成堵塞的物质主要为含铝化合物沉淀, 即在砂柱中形成了化学堵塞。在同时添加了细菌和 Al(III)的试验组中, 一部分堵塞物质为 Al(III)水解生成的化学沉淀, 其余堵塞物质大都为生物成分, 砂柱中生物、化学堵塞都存在, 即形成了化学-生物复合堵塞。这与砂柱中 EPS 含量变化的试验结果一致。

3.3 含水介质表面形态变化

细菌及 Al(III)在含水介质中沉积, 可能导致介质表面形态变化, 通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)可直观观察含水介质的表面微观形态^[27]。回灌前后石英砂表面形态如图 6 所示。

回灌前, 石英砂表面光滑, 未覆盖任何物质(图 6a)。回灌后, 石英砂表面形态发生了明显变化。由 B 试验组的 SEM 图(图 6b)可以看出, 含水介质表面附有细菌, 细菌呈团聚状态, 且其分泌物形成致密的生物膜, 从图中可以明显看出黏结, 颗粒之间的桥接表明颗粒周围有某种 EPS/生物量/矿物的形成^[27]。由 Al(0.20)+B 组 SEM 图(图 6c)可以清晰看到石英砂表面细菌比较分散, 没有出现明显的团聚现象。从而可以得出

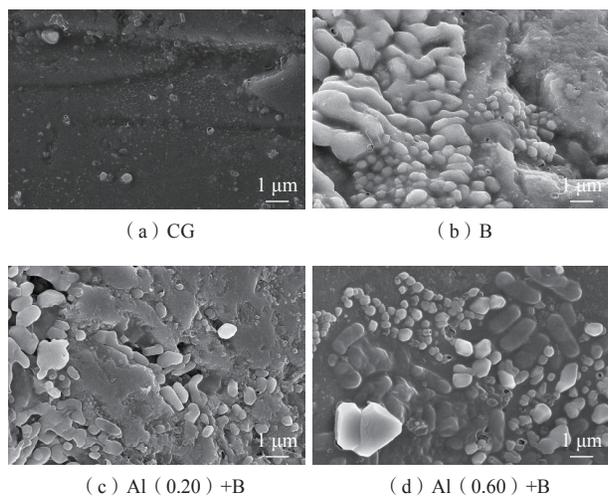


图 6 不同试验组的扫描电镜形态

Fig. 6 Different experimental groups of SEM morphology

0.20 mg/L Al(Ⅲ)具有抑制细菌繁殖和分泌 EPS 的能力,从而缓解生物堵塞。

Al(0.60)+B 试验组(图 6d)的含水介质表面形成了大量片状沉积物,少见颗粒态物质,证明含铝化合物水解生成化学沉淀附着在生物膜表面造成化学堵塞。同时,含水介质表面杆状菌形态突出,呈明显团聚状态,对照组 B 组的表面沉积物更加聚集,进一步证实 0.60 mg/L Al(Ⅲ)可以促进细菌活性,分泌更多的 EPS,加剧生物堵塞。

3.4 细菌群落结构

细菌群落结构的变化通常被认为是细菌对特定环境的反应。因此,表征细菌群落的多样性将有助于更好地了解人工回灌过程中细菌的行为,从而研究生物堵塞的发展过程。

(1) 细菌群落组成的空间差异

基于 4 个样本的主成分分析结果见图 7。Al(0.05)+B 和 Al(0.20)+B 组与 B 组的位置相距较远,说明添加低浓度的 Al(Ⅲ)(0.05 mg/L 及 0.20 mg/L)后,细菌的群落结构发生了显著变化。反之,Al(0.60)+B 组与 B 组的位置十分接近,说明 Al(0.60)+B 组与 B 组之间的细菌群落结构相似,反映了不同浓度的 Al(Ⅲ)对细菌群落结构影响的差异性。

(2) 细菌群落的 Alpha 多样性

细菌群落的丰富度和多样性如表 2 所示。堵塞会导致含水介质内的物理和化学特性变化,从而影响细菌群落的结构。

在本研究中,所有样本中的覆盖率(coverage)均超过 0.999,说明微生物群落结构的结果高效且准确。Chao 指数能够客观反映微生物群落结构的丰富程

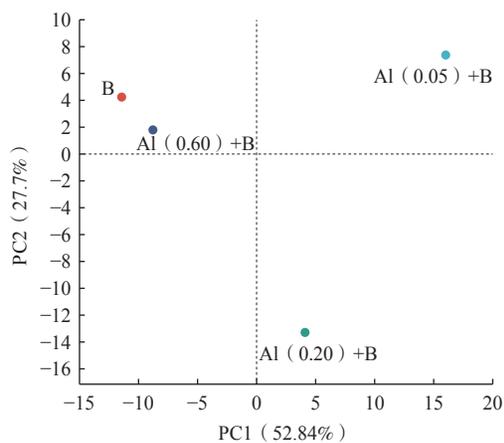


图 7 样本主成分分析图

Fig. 7 Principal component analysis of samples

表 2 Alpha 多样性指数

Table 2 Alpha diversity index

试验组	Chao	Shannon	Simpson
B	170.45	1.37	0.51
Al(0.05)+B	200.78	2.49	0.15
Al(0.20)+B	171.34	1.95	0.26
Al(0.60)+B	167.00	1.21	0.53

注: Chao、Shannon 和 Simpson 为不同的 Alpha 多样性指数。

度。Shannon 和 Simpson 指数用于表征细菌群落的复杂度和多样性^[28]。

对各试验组进行对比分析可知,相较于 B 组,Al(0.60)+B 组的 Chao 等指数明显偏低,而 Al(0.05)+B 和 Al(0.20)+B 组的 Chao 指数则更高。进一步观察 Shannon 和 Simpson 指数可知,Al(0.60)+B 组比 B 组低,Al(0.05)+B 和 Al(0.20)+B 组则比 B 组高。这表明,Al(0.60)的加入使细菌群落结构的丰富度和多样性降低;低浓度的 Al(Ⅲ)(0.05 mg/L 及 0.20 mg/L)一定程度上提高了细菌群落丰富度和多样性。

(3) 属水平细菌群落组成

属水平上主要细菌群落的组成如图 8 所示。各试验组细菌群落结构差异显著。B 组细菌群落中克雷伯氏菌占 70%、假单胞菌占 9.9%、芽孢杆菌占 6.1%、不动杆菌占 3.8%。Al(0.60)+B 组的优势菌为克雷伯氏菌(71.6%),但芽孢杆菌增加至 7.3%。芽孢杆菌对外界有害因子抵抗力强。

添加 0.60 mg/L Al(Ⅲ)后,芽孢杆菌的数量增多,以抵御 Al(Ⅲ)对细菌的毒害作用,维持细菌活性加剧生物堵塞,且以往的研究表明芽孢杆菌能产生大量 EPS^[15]。因此可将大部分分散细菌桥联,加剧生物堵塞。

添加 0.05, 0.20 mg/L Al(Ⅲ)后,细菌群落中不动杆菌的含量虽增多,但克雷伯氏菌的含量大幅度减少。

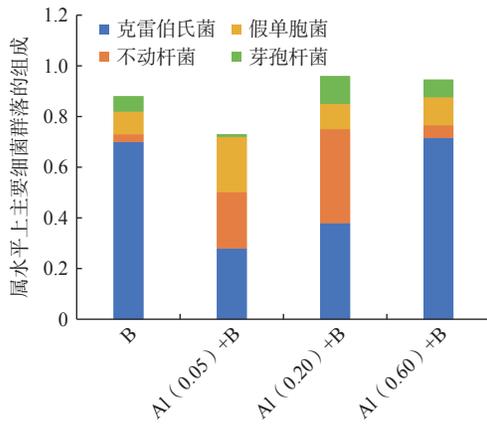


图 8 细菌群落在属水平上的组成

Fig. 8 Microbial community composition at the genus level

有研究表明不动杆菌具有较强的黏附性,在生长过程中会产生大量丝状体,占据空隙体积造成生物堵塞^[29];克雷伯氏菌在低营养条件下依旧能生长繁殖,且因运动能力差容易在介质上附着^[9]。两类细菌都能通过黏附在含水介质上,造成孔隙堵塞的方式加剧生物堵塞。但克雷伯氏菌的群落相对丰度下降的幅度更大,整体上降低了对生物堵塞贡献大的菌属的占比,进而缓解了生物堵塞。这与表 2 中 Alpha 多样性指数显示的结果相呼应。

4 结论与展望

(1) Al(III) 引起了含水层化学堵塞。随着回灌的进行含水层相对渗透系数呈现下降趋势,且 Al(III) 浓度越高渗透系数降低得越快。Al(III) 的加入改变了石英砂表面形态,促使含铝化合物水解生成化学沉淀, Si—O—Al 键的生成证明 Al(III) 可以引起含水层化学堵塞。

(2) 低浓度的 Al(III) (0.05 mg/L 及 0.20 mg/L) 可以引起化学堵塞,但对细菌活性有抑制作用,减少细菌在石英砂表面的团聚。且整体上降低了对生物堵塞贡献大的菌属(不动杆菌和克雷伯氏菌)的占比,一定程度上缓解了生物堵塞。

(3) 高浓度的 Al(III) (0.60 mg/L) 不仅可以造成更严重的化学堵塞,还会增加生物堵塞风险,试验得出细菌数量和 EPS 含量明显增加,直接影响生物膜的形成,继而加剧生物堵塞。

(4) 同时添加了 Al(III) 和细菌的试验组,石英砂表面形成片状沉积物和杆状菌聚集,除小部分堵塞物质为 Al(III) 水解生成的化学沉淀外,其余大部分为生物成分,砂柱中生物堵塞、化学堵塞都有发生,造成了

化学-生物复合堵塞。

在未来的地下水库建设中,应充分考虑 Al(III)、细菌之间的相互作用对地下水渗透过程的影响,适当采取相应措施控制 Al(III) 的浓度,降低人工回灌工程中化学-生物复合堵塞发生的风险。

参考文献 (References) :

- [1] HAO A B, ZHANG Y L, ZHANG E Y, et al. Review: Groundwater resources and related environmental issues in China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26(5): 1325 – 1337.
- [2] 严琼. 我国地下水污染现状、治理技术及防治建议 [J]. *山东化工*, 2021, 50(22): 225 – 227. [YAN Qiong. Pollution status, treatment technology and prevention suggestions of groundwater in China[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(22): 225 – 227. (in Chinese with English abstract)]
- [3] 王从荣, 尤爱菊, 束龙仓. 地下水库研究的现状及展望 [J]. *浙江水利科技*, 2018, 46(5): 68 – 71. [WANG Congrong, YOU Aiju, SHU Longcang. Current situation and prospect on groundwater reservoir research[J]. *Zhejiang Hydrotechnics*, 2018, 46(5): 68 – 71. (in Chinese with English abstract)]
- [4] JIANG B B, GAO J, DU K, et al. Insight into the water-rock interaction process and purification mechanism of mine water in underground reservoir of Daliuta coal mine in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(19): 28538 – 28551.
- [5] WANG H, XIN J, ZHENG X L, et al. Clogging evolution in porous media under the coexistence of suspended particles and bacteria: Insights into the mechanisms and implications for groundwater recharge[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 582: 124554.
- [6] 王茜丹, 路莹, 杨悦锁, 等. 微生物堵塞过程中生物膜生长特征对多孔介质渗流特征影响 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(6): 2771 – 2778. [WANG Qiandan, LU Ying, YANG Yuesuo, et al. A study of microbial clogging on the variation of seepage characteristics with biofilm growth in porous medium[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(6): 2771 – 2778. (in Chinese with English abstract)]
- [7] OKWORI E, VIKLANDER M, HEDSTRÖM A. Spatial heterogeneity assessment of factors affecting sewer pipe blockages and predictions[J]. *Water Research*, 2021, 194: 116934.
- [8] 王诏楷, 束龙仓, 刘波, 等. 孔隙结构对地下水回灌颗粒堵塞影响的试验研究 [J]. *水利学报*, 2021, 52(4): 498 – 506. [WANG Zhaokai, SHU Longcang, LIU Bo, et al. Experimental research on the effects of pore structure

- on particle clogging of groundwater recharge[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2021, 52(4): 498 – 506. (in Chinese with English abstract)
- [9] YANG Y S, WU Y H, LU Y, et al. Microorganisms and their metabolic activities affect seepage through porous media in groundwater artificial recharge systems: A review[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598: 126256.
- [10] BREHM U, GORBUSHINA A, MOTTERSHEAD D. The role of microorganisms and biofilms in the breakdown and dissolution of quartz and glass[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 219(1/2): 117 – 129.
- [11] 崔瑞娟, 杜新强, 冶雪艳. 地下水人工回灌水化学因素对生物堵塞的影响 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(10): 4658 – 4667. [CUI Ruijuan, DU Xinqiang, YE Xueyan. Effect of hydrochemical factors on bio-clogging during artificial recharge of groundwater[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(10): 4658 – 4667. (in Chinese with English abstract)]
- [12] SAJIL KUMAR P J, KOKKAT A, KURIAN P K, et al. Correction to: Nutrient chemistry and seasonal variation in the groundwater quality of a Riverine Island on the west coast of Kerala, India[J]. *Sustainable Water Resources Management*, 2021, 7(6): 105.
- [13] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100: 475 – 502.
- [14] TORASKAR A D, MANOHAR C S, FERNANDES C L, et al. Seasonal variations in the water quality and antibiotic resistance of microbial pollution indicators in the Mandovi and Zuari estuaries, Goa, India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194(2): 71.
- [15] JIAN J, SONG W, LI H, et al. Influence of the stress of Zn (II) and Cu (II) on component changes and sorption behavior of extracellular polymeric substances (EPS) from *Bacillus vallismortis*[J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae*, 2017, 37(6): 2099 – 2106.
- [16] CUI X C, CHEN C L, SUN S, et al. Acceleration of saturated porous media clogging and silicon dissolution due to low concentrations of Al(III) in the recharge of reclaimed water[J]. *Water Research*, 2018, 143: 136 – 145.
- [17] RAMAZANPOUR ESFAHANI A, BATELAAN O, HUTSON J L, et al. Combined physical, chemical and biological clogging of managed aquifer recharge and the effect of biofilm on virus transport behavior: A column study[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101115.
- [18] JEONG H Y, JUN S C, CHEON J Y, et al. A review on clogging mechanisms and managements in aquifer storage and recovery (ASR) applications[J]. *Geosciences Journal*, 2018, 22(4): 667 – 679.
- [19] CUI X C, ZHOU D D, FAN W, et al. The effectiveness of coagulation for water reclamation from a wastewater treatment plant that has a long hydraulic and sludge retention times: A case study[J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 224 – 231.
- [20] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350 – 356.
- [21] ZAIDI M, AHFIR N D, ALEM A, et al. Assessment of clogging of managed aquifer recharge in a semi-arid region[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 730: 139107.
- [22] LI X, YAN N, ZHENG X L, et al. Application of a novel process using biosurfactant rhamnolipid to reduce bioclogging in quartz sand during artificial recharge[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 595: 126033.
- [23] LIU G S, ZHONG H, JIANG Y B, et al. Effect of low-concentration rhamnolipid biosurfactant on *Pseudomonas aeruginosa* transport in natural porous media[J]. *Water Resources Research*, 2017, 53(1): 361 – 375.
- [24] CUI R J, PAGE D, DU X Q, et al. Effect of iron on biological clogging in porous media: Implications for managed aquifer recharge[J]. *Hydrological Processes*, 2023, 37(3): 14839.
- [25] XIA L, ZHENG X L, SHAO H B, et al. Influences of environmental factors on bacterial extracellular polymeric substances production in porous media[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 519: 3153 – 3162.
- [26] WU X H, GE X P, WANG D S, et al. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al13-PACl[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 305(1/2/3): 89 – 96.
- [27] MOSER B, BEKNAZAROVA M, WHILEY H, et al. Investigation into the cause of iron-related clogging of groundwater bores used for viticulture in the limestone coast, South Australia[J]. *Water*, 2021, 13(5): 683.
- [28] 高宗军, 徐海龙, 夏璐. 地下水人工回灌含水介质微生物堵塞试验研究 [J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(3): 8 – 16. [GAO Zongjun, XU Hailong, XIA Lu. An experimental study of bioclogging of aquifer media during artificial reinjection of groundwater[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(3): 8 – 16. (in Chinese with English abstract)]
- [29] XIA L, YOU H C, LIU J H, et al. Characteristics and origin of clogging-functional bacteria during managed aquifer recharge: A laboratory study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 312: 114880.