

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.2017.02.20

地下水苯系物微生物降解及其碳同位素标记

张敏¹, 王森杰², 陈素云³, 李喜青⁴, 李元杰⁵, 陈宗宇¹

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 2. 北京市市政四建设工程有限责任公司, 北京 100176; 3. 北京市勘察设计研究院有限公司, 北京 100038; 4. 北京大学城市与环境学院, 北京 100871; 5. 中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 微生物降解是地下水中有有机物自然衰减评估的关键, 单体稳定同位素是一种有效的评估方法。在对某油罐泄露场地地下水场流识别的基础上, 刻画不同地下水中污染物、微生物及电子受体特征, 发现随着与污染源水力联系的减弱, 污染物浓度明显减小, 微生物群落结构和电子受体氧化还原作用类型与源相似的程度也逐渐减弱, 呈现出“污染源-下游源区-下游污染羽-上游源区-侧翼污染羽”的空间变化规律。甲苯、间/对二甲苯碳的同位素标记结果发现, 降解程度“侧翼污染羽 > 下游污染羽 > 下游源区”, 与电子受体表征降解量的排序相反; 该场地微生物降解符合一般化学反应“勒沙特列原理”: 污染物浓度越高, 降解量越大, 但降解程度相对减小。

关键词: 单体稳定同位素分析; 苯系物; 自然衰减; 微生物降解

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2017)02-0129-08

Biodegradation of BTEX in groundwater and its carbon isotope identification

ZHANG Min¹, WANG Senjie², CHEN Suyun³, LI Xiqing⁴, LI Yuanjie⁵, CHEN Zongyu¹

(1. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang, Hebei 050061, China*; 2. *Beijing No. 4 Municipal Construction Engineering Co. Ltd, Beijing 100176, China*; 3. *BGI Engineering Consultants LTD, Beijing 100038, China*; 4. *College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China*; 5. *School of Environment & Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

Abstract: Compound Specific Isotope Analysis is an effective method to identify biodegradation of contaminants, which is the key for Monitored Natural Attenuation (MNA) of contaminated sites. In this work, the groundwater flow at a site contaminated by oil tank leakage was determined. Contaminants, microbial community structure, and electron acceptors in various zones at the site were characterized to elucidate biodegradation of benzene, toluene, ethyl benzene, xylene (BTEX). It was found that contaminant concentrations decreased in the following order: source zone, downstream source zone, plume downstream of the source zone, zone upstream of the source, and side plume. Similarities in the microbial community structure and in electron donors decreased in the same order. These observations can be explained by the decreasing hydraulic connection between different zones. Compound specific isotope analysis of toluene, xylene indicated that the extent of biodegradation decreased in the order of side plume, plume downstream of

收稿日期: 2016-10-08; 修订日期: 2017-01-12

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费专项经费资助 (SK201604, YYWF201519, SK201614); 河北省自然科学基金资助项目 (D2016504021)

第一作者: 张敏 (1981-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事单体稳定同位素自然衰减监测研究。E-mail: minzhang205@live.cn

通讯作者: 陈宗宇 (1963-), 男, 博士, 研究员, 主要从事同位素水文地质学研究。E-mail: chenzy88@hotmail.com

the source zone and downstream source zone. This order in extent of degradation in different zones was opposite to the order of degradation capacity derived based on consumption of electron acceptors, indicating that biodegradation at the site followed the Le Chatelier's principle in accordance with general law of chemical reaction. This principle is that the higher the concentration of pollutants, the greater the amount of degradation, but the extent of degradation is relatively reduced.

Keywords: compound specific isotope analysis; BTEX; natural attenuation; biodegradation

石油开采、运输、加工、存储等环节泄露引起污染问题普遍存在,苯系物(BTEX)是石油类污染物的重要组成部分和主要危害物质。其一旦进入地下水,主动修复难^[1],对人体健康危害大^[2]。

自然衰减是国内外较为推崇的 BTEX 修复方法^[3-6],其核心任务是识别含水层中污染物在对流-弥散、吸附、挥发、降解等作用下的衰减。其中,对流-弥散、吸附、挥发为非降解作用,在该作用下,污染物结构不发生变化,污染物相态分配、分布范围等物理性质发生改变;降解作用主要指微生物利用污染物作为代谢物质,使污染物结构、含量等化学性质发生改变,该作用是彻底去除污染物,决定自然衰减修复成功与否的关键^[7-8]。

以往自然衰减中常用的监测微生物降解作用的方法有污染物浓度、电子受体和微生物分析^[3-8]。近些年,单体稳定同位素分析(CSIA, Compound Specific Isotope Analysis)已成为自然衰减微生物降解监测,特别是有机物微生物降解监测的另一重要方法^[9]。其应用的理论基础是稳定同位素瑞利分馏模型,在地下水中有有机物生物降解伴随轻重同位素分馏,符合稳定同位素动力学分馏瑞利方程,其他非生物降解作用往往可忽略同位素分馏,则通过测试每种有机物同位素值变化,即可识别单个物质的微生物降解。目前,该技术被认为是提供地下水有机物降解直接证据的唯一方法^[10]。

本文以华北平原某石油泄露场地为研究对象,在地下水流场和典型苯系物(BTEX)(甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯)分布特征识别基础上,划分了不同污染区域;以微生物和电子受体分析,划分了微生物降解类型;二者结合,揭示了场地地下水有机物微生物降解机理;最后,以甲苯、间/对二甲苯碳稳定同位素分析,对降解机理进行了标记,该研究可为有机污染场地修复提供技术支持和理论科学依据。

1 场地概况

场地为某化工厂搬迁遗留,污染历史 40 多年。

场地污染来源于厂区内油罐泄露,污染物主要为石油类。目前,油罐泄露区地表污染源已移除,为进一步调查、监测、修复场地污染,厂区内目前布设了各类地下水井数十口,2016 年间断开展了抽出-处理地下水修复工作。厂区所在地区地层岩性以砂砾石和砂层为主,颗粒较粗,包气带无明显黏土层,含水层补给径流条件较好,该区地下水天然流向由西北向东南;针对厂区调查研究显示,污染目标含水层为潜水含水层,地下水埋深在 25 m 左右,地下水近期主流向为自西向东。为详细研究主要污染区苯系物微生物降解机理,以泄露区及其周边约 0.16 km² 为研究区(图 1)。

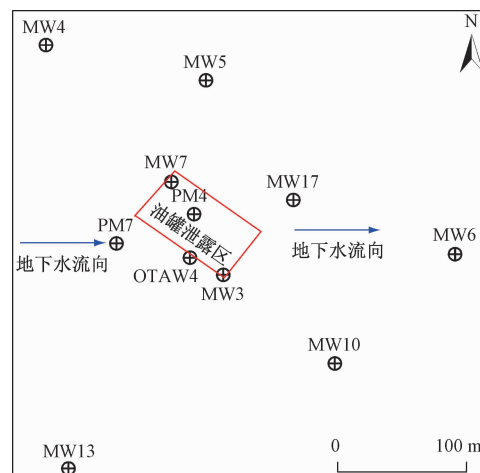


图 1 泄露区、监测井位置及流场示意图

Fig. 1 Schematics of leakage area and monitoring well location and flow field

抽出-处理前,测定场地 20 口井的石油类代表污染物单环芳烃类(包括:苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、正丙苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、萘)显示:以毒性较大的苯为代表,其最大超标倍数达 2 110 倍(标准 1 μg/L),污染严重;污染物主要集中在 MW7 为代表的泄露区,污染由西向东展布,与近期地下水流场方向吻合(图 2);上游,污染边缘离泄露区边缘距离约在 500 m 以内,下游和侧翼边缘未查明。

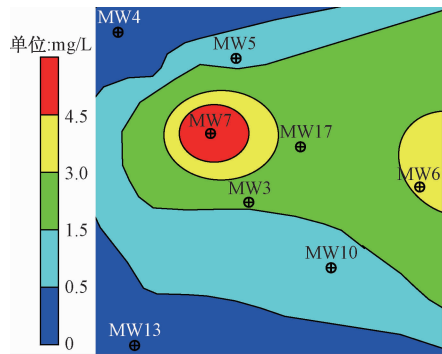


图 2 抽水-处理前研究区污染物分布(以单环芳烃总量计)
Fig. 2 Distribution of contamination in study area before pump-and-treat (monocyclic aromatic hydrocarbons)

2 采样井布置、样品采集测试与结果

根据监测井污染物浓度及其与污染源位置(上游、下游、侧翼,距离)的关系,布置 11 个涵盖各类型污染区域的采样井。其中,MW7、PM4、MW3 位于油罐区,视为污染源;MW17 位于紧邻油罐区的下游,视为下游源区;MW6、MW10 位于油罐区较远的下游流场,视为下游污

染羽;PM7、OTAW4 紧邻油罐区的上游,视为上游源区;MW5、MW4、MW13 为侧翼污染羽。研究采样时间为 2016 年 8 月(抽水-处理后),贝勒管提取水样,为保障所采集水样为新鲜地下水代表样品,采样前使用便携式水质仪测定水温(T)、pH、电导率($SpCond$)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP);直至该系列指标连续三次测试结果的变化在如下范围: T : $\pm 1\text{ }^{\circ}C$, pH : ± 0.2 , $SpCond$: $\pm 3\%$, DO : $\pm 10\%$ 或 $\pm 0.2\text{ mg/L}$, ORP : $\pm 20\text{ mV}$ 。样品采集后置于 $4^{\circ}C$ 便携式冰箱保存,送至实验室测试。典型单环芳烃类甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯,依据美国环保署 Method 8260 标准测定;单体碳同位素,由于测试技术限制,仅列出了检出率较高的甲苯、间/对二甲苯的 ^{13}C 同位素,其他污染物检出率较低,未能覆盖研究区范围,测试方法见参考文献^[11];电子受体硝酸盐(NO_3^-)、硫酸盐(SO_4^{2-})、二价铁(Fe^{2+})、二价锰(Mn^{2+})、重碳酸(HCO_3^-),测试方法为中国 GB/T 5750.6.2.1-2006。样品测试结果见表 1。微生物高通量测序及本研究涉及的聚类分析结果委托派森诺生物公司测试完成。

表 1 样品测试结果

Table 1 Test results of samples

位置	井编号	污染物/($\mu g \cdot L^{-1}$)				$\delta^{13}C/\text{‰}$		电子受体/($mg \cdot L^{-1}$)					
		甲苯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯	甲苯	间/对二甲苯	DO	NO_3^-	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	HCO_3^-
污染源	MW7	11 211.00	4 316.00	3 001.00	3 001.00	-33.0	-40.0	1.29	1.75	83.79	0.489	2.356	648.5
	PM4	20 610.00	583.00	3 678.00	3 680.00	-33.1	-38.2	0.84	1.76	66.70	0.806	2.500	715.5
	MW3	722.82	832.89	579.17	320.20	-30.0	—	1.30	1.76	21.54	0.587	1.473	712.5
下游源区	MW17	11 680.00	2 078.00	1 636.50	1 636.50	-31.8	-36.0	0.85	1.75	16.68	4.643	2.589	831.8
下游污染羽	MW6	7 689.00	668.00	1 115.00	225.00	-29.2	-32.2	1.97	11.50	163.3	2.305	3.518	822.1
	MW10	287.20	971.50	759.80	89.45	-27.8	-30.4	1.67	7.73	98.70	1.586	2.862	767.3
	PM7	315.00	51.67	58.30	56.67	—	—	0.87	1.78	38.15	0.127	0.755	316.7
上游源区	OTAW4	108.00	20.00	25.00	8.30	—	—	0.76	<0.20	69.22	0.061	0.781	494.5
侧翼污染羽	MW5	96.92	11.06	22.21	22.22	-26.5	-29.0	2.38	16.77	107.20	0.049	6.480	791.6
	MW4	3.57	6.92	4.81	2.13	-	-28.5	2.19	68.96	277.60	0.018	0.625	780.1
	MW13	6.35	0.07	1.24	0.66	-27.8	-30.2	1.95	4.60	39.67	0.372	1.953	889.1

3 结果分析

3.1 污染物分布规律

甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯均显示(图 3),污染分布形状与抽水-处理前单环芳烃相似,污染物浓度相当(数量级均在 $10^5\text{ }\mu g/L$),可代表场地污染现状和历史。

从具体井来看(表 1),甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯均在 PM4 浓度最高,MW7 次之;乙苯在 MW7 浓度最高;总体看,MW7($21\,529.00\text{ }\mu g/L$)和 PM4($28\,551.00\text{ }\mu g/L$)总浓度(甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯加

和,下同)基本相当,同视为污染源的 MW3 污染物总浓度($2\,455.08\text{ }\mu g/L$)明显低于 MW7 和 PM4,但由于其历史位于油罐泄露区,并且微生物降解是长期历史作用结果,因此,本次研究仍将其视为地下水污染源。下游污染源区 MW17,紧邻污染源(50 m 以内),总浓度($17\,031.00\text{ }\mu g/L$)几乎与污染源井相当;下游污染羽 MW6、MW10,距离污染源较远(100 m 以上),总浓度($9\,697.00,2\,107.95\text{ }\mu g/L$)与污染源及下游源区井浓度已不在一个数量级,其中,MW10 稍偏侧翼,污染物浓度相对 MW6 偏低;上游源区 PM7、OTAW4,虽紧邻污染源(50 m 以内),但总浓度($481.64,161.3\text{ }\mu g/L$)相对于距

离较远下游污染羽,又降低了一个数量级;侧翼污染羽 MW5、MW4 和 MW13,距离较远(100 m 以上),总浓度更低(152.41,17.43,8.32 $\mu\text{g/L}$),依 MW5、MW4、MW13 数量级递减,更具体细化位置关系,相对 MW4 和 MW13,

MW5 偏属下游,相对 MW13、MW4 更接近污染源。即“污染源-下游源区-下游污染羽-上游源区-侧翼污染羽”浓度明显减小。距离相当,污染物浓度“下游 > 侧翼 > 上游”,水力作用主导污染物分布。

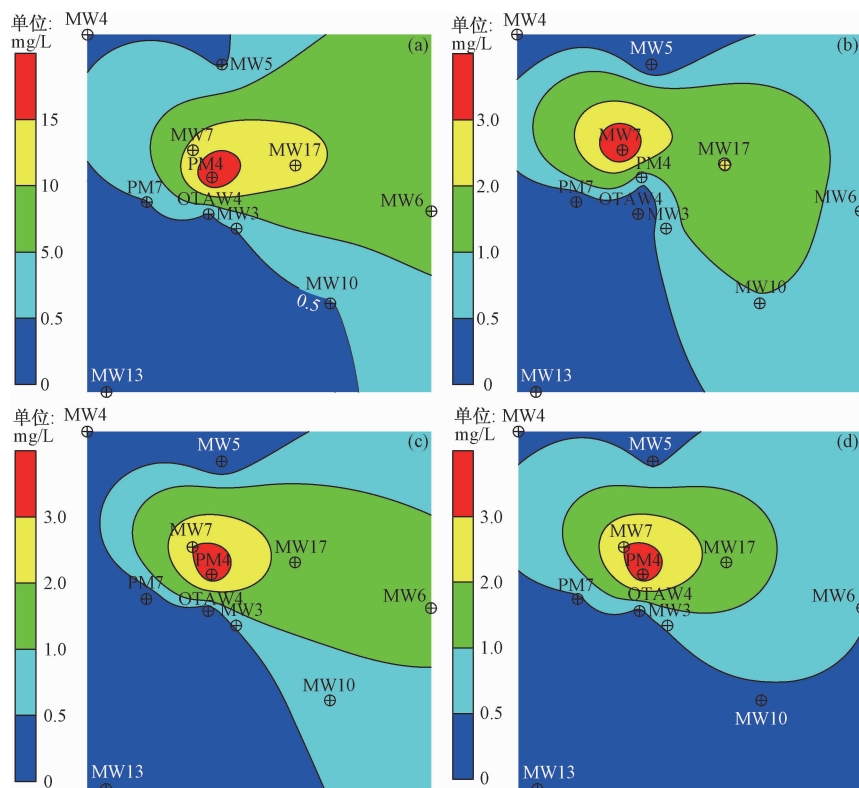


图 3 典型污染物分布图

Fig. 3 Distribution of typical pollutants

(a)一甲苯; (b)一乙苯; (c)间/对二甲苯; (d)一邻二甲苯

3.2 微生物群落结构特征

微生物代谢时,一些有机污染物作为食物源提供能量和提供细胞生长所需的碳源^[12],微生物群落结构与有机污染物浓度、组成密切相关^[13-16]。聚类分析发现(图 4),微生物形成了以地下水污染源 MW7、PM4 为中心辐射的微生物群落结构。

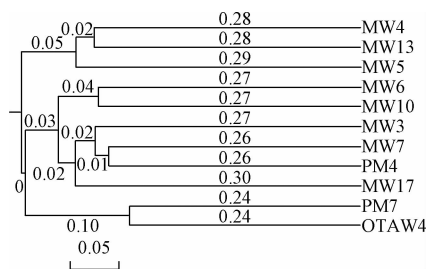


图 4 微生物群落结构聚类分析

Fig. 4 Cluster analysis of microbial community

MW3 与 MW7、PM4 微生物最相似,三井同属泄露

区。其它井,相似程度依次为:下游源区(MW17),下游污染羽(MW6、MW10),上游源区(PM7、OTAW4),侧翼(MW5),侧翼(MW4、MW13,相对于 MW5 更处于上游),即“污染源-下游源区-下游污染羽-上游源区-侧翼污染羽”微生物群落结构相似性依次减弱。

该微生物相似关系与污染物分布规律一致,含水层已形成以污染源为中心,体系化降解有机污染物的微生物群落。

3.3 电子受体氧化还原作用分区

微生物降解有机污染物氧化分解的最终电子受体的种类和浓度极大地影响着降解速率及产物,苯系物微生物降解的主要最终电子受体有 O_2 、 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 ^[17-18],其与苯系物发生的微生物降解为:好氧呼吸、反硝化、锰还原、铁还原、硫酸盐和甲烷化作用。本研究测试了 O_2 、 NO_3^- 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 O_2 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 为反应物指标, Mn^{2+} 、

Fe^{2+} 为产物指标,反应物减小、产物增大,表明发生了对应电子受体类型的微生物降解;其中, HCO_3^- (CO_2) 也是苯系物降解产物,其浓度越大表征有机物降解量越大,其与产甲烷作用消耗 CO_2 相互影响, HCO_3^- 是二者共同作用结果的指示。一般而言,当无明显微生物降解作用时,研究区地下水电子受体/产物呈现正态或近似正态分布^[19-20]。对场地 11 个井电子受体/产物累积概率线性回归分析发现^[21-24],数据明显分为三段,说明地下水发生了微生物降解。

电子受体/产物的消耗/产出量侧面反应污染物降解量^[17-18],以图 5 直线拐点为区间端点,将场地按降解量划分为对应电子受体类型的已强降解(Ⅰ)、正降解(Ⅱ)和潜力降解(Ⅲ)区,其中,叉、菱形、圆圈图符,在 DO 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 图中代表 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区; Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、

HCO_3^- 图中表示 Ⅲ、Ⅱ、Ⅰ区(表 2)。以 O_2 、 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 为其对应氧化还原作用类型指标^[25-26]。污染源监测井 MW7、PM4,除 DO 分属 Ⅱ、Ⅰ区,其它 4 个指标均属同一区;MW3、MW7,除 SO_4^{2-} 分属 Ⅰ、Ⅱ区,其它均 4 个指标均属同一区;下游源区, MW17 与污染源 MW3,除 DO 、 Fe^{2+} 分属 Ⅱ和 Ⅰ区,其它 3 个指标均属同一区;上游源区, PM7、OTAW4,除 SO_4^{2-} 分属 Ⅰ、Ⅱ区,其它 5 个指标均属同一区。 HCO_3^- 既是上述电子受体降解的产物(CO_2) 指标,同时又是甲烷化作用的反应物(CO_2) 指标。以其为产物指标,污染羽属 Ⅰ区,污染源、下游源区均属 Ⅱ区,上游源区属 Ⅲ区。一般认为,有机物浓度较高的污染源,降解产生 HCO_3^- (CO_2) 量往往大于其它区^[27],但本研究结果却相反,这说明有机物高浓度区(污染源、下游源区)可

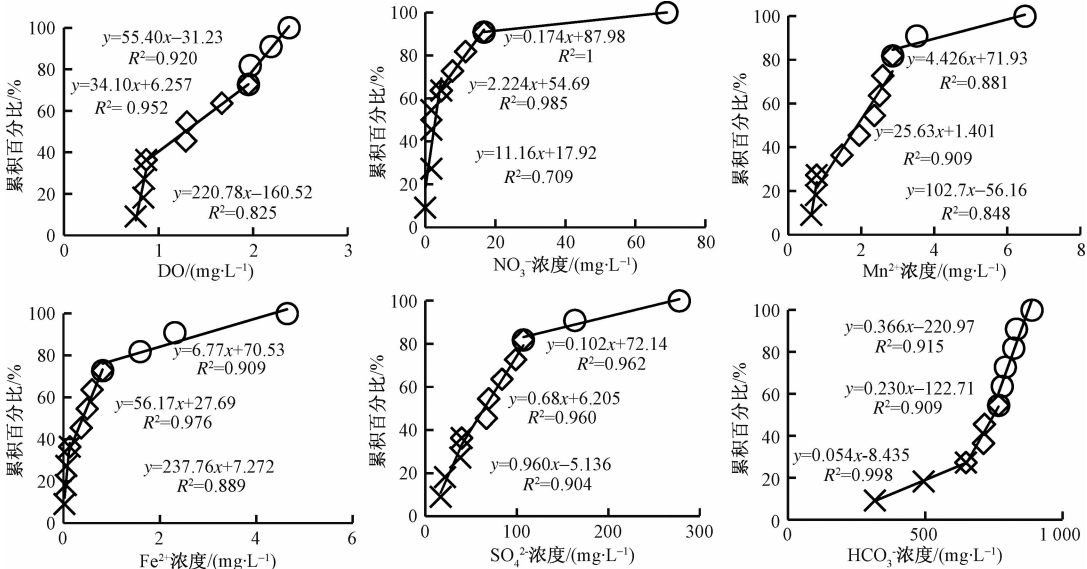


图 5 不同电子受体降解分区

Fig. 5 Degradation division base on different electron acceptors

表 2 不同电子受体降解区

Fig. 2 Degradation zones base on different electron acceptors

位置	井	DO	NO ₃ ⁻	Mn ²⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
污染源	MW7	Ⅱ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ
	PM4	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ
	MW3	Ⅱ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅱ
下游源区	MW17	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ
	MW6	Ⅲ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅰ
下游污染羽	MW10	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅰ
	PM7	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅲ
	OTAW4	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅲ
上游源区	MW5	Ⅲ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅱ	Ⅰ
	MW4	Ⅲ	Ⅲ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅰ
	MW13	Ⅲ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅰ

能发生了极强的产甲烷作用, HCO_3^- 浓度相对低浓度区(污染羽、上游源区)较低。该氧化还原作用类型分区与微生物群落结构相似性基本一致。

3.4 微生物降解机理

以上现象是地下水流场作用下,有机污染物、微生物、电子受体三方面共同作用结果。地下水流动是微生物降解分区的原因,水动力使污染物在各方向分布不均,微生物生境(碳源)在不同区域出现差异,形成了以污染源为中心辐射的微生物生态系统,不同区域消耗电子受体的能力不同,从而产生了不同区域的氧化还原作用类型。

根据电子受体消耗量可估算污染物降解量(苯系物

利用因子: O_2 , 3.14; NO_3^- , 4.9; Mn^{4+} , 4.7; Fe^{3+} , 21.8; SO_4^{2-} , 10.7)^[17-18], 主要以表 2 电子受体分区为依据, 以上述模式讨论如下: 污染源、下游源区, 有机污染物最高, 电子受体 DO 、 NO_3^- 基本消耗完毕; 其它电子受体, Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 也明显消耗, 出现了明显的甲烷化作用(HCO_3^- 消耗), 定为各类电子受体大量消耗的微生物降解量最大区。上游源区, 为污染源电子受体补给来源区, NO_3^- 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 等电子受体/产物迁移性较强, 其电子受体/产物特征与污染源可产生水力混合, 因此, 电子受体浓度与污染源相似, 但有机污染物迁移性相对较差, 上游有机污染物相对较小, 微生物生境差别较大, 上游源区与污染源微生物差异明显。下游污染羽, 有机污染物相对减少, DO 、 NO_3^- 尚有较大降解潜力, Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 等降解明显, 但其反应的有机物量相对于 NO_3^- 相差几个数量级, 因此, 该区降解作用量较小, 但由于下游污染羽来自于污染源, 其微生物与污染源更相似。侧翼污染羽, 有机污染物量更小, 且其与污染源没有直接水力联系, 降解作用量小, 微生物及氧化还原作用类型与污染源均最不相似。

3.5 降解机理的碳同位素标记

场地地下水样品中 $\delta^{13}C$ 最小值的采样点(降解程度最小)可视为污染源井, 甲苯和间/对二甲苯在 MW7、PM4 的 $\delta^{13}C$ 值分别为 $-33.0‰$ 、 $-33.1‰$ 和 $-40.0‰$ 、 $-38.1‰$ (表 1)。根据美国 EPA 的 $2‰$ 为降解显著标准^[9], 该两井的 $\delta^{13}C$ 值差异极小(甲苯: $0.1‰$ 、间/对二甲苯: $1.9‰$), 均可视为地下水 $\delta^{13}C$ 最

小值, 则 MW7、PM4 均可视为污染源, 这印证了浓度分析结果, MW7、PM4 为污染源中心。其他井与污染源井甲苯和间/对二甲苯的最大差异达 $6.6‰$ 、 $11.5‰$, 明显大于降解显著标准 $2‰$, 该直接证据说明至少甲苯和间/对二甲苯发生了显著的降解。

以同位素比值 $\delta^{13}C$ 为降解指标, ^{13}C 越贫(偏负), 说明污染物浓度变化受对流-弥散、吸附等非生物降解作用影响越大, 越富集(偏正), 则受生物降解作用影响越大。此处降解表征的并非微生物降解量, 而是微生物降解量与污染物总量之比, 表征的是微生物降解程度^[9]。

如图 6 所示, 以污染源为起点, 典型污染物甲苯、间/对二甲苯的 $\delta^{13}C$ 均值由小到大排序为: 污染源($-32.0‰$ 、 $-39.1‰$)、下游源区($-31.8‰$ 、 $-36.0‰$)、下游污染羽($-28.5‰$ 、 $-31.3‰$)、侧翼污染羽($-27.2‰$ 、 $-29.3‰$) (上游源区 PM7、OTAW4 数据未能检出)。污染源由于没有时间尺度的对照数据, 无法以同位素比值衡量污染源降解作用。其它区域降解程度: “侧翼污染羽 > 下游污染羽 > 下游源区”, 原因为: 下游污染羽 > 下游源区, 显而易见, 沿着地下水流动路径污染物逐渐降解, ^{13}C 富集; “侧翼污染羽 > 下游污染羽”则是因为侧翼污染羽与污染源无明显水力联系, 污染物主要是在极其缓慢的弥散作用下迁移至侧翼污染羽, 历时较长, 微生物降解作用充分, 而下游受对流作用影响, 污染物迁移较快, 微生物降解作用相对较短, 侧翼 ^{13}C 富集大于下游。可见, 微生物降解作用分区与地下水流场密切相关。

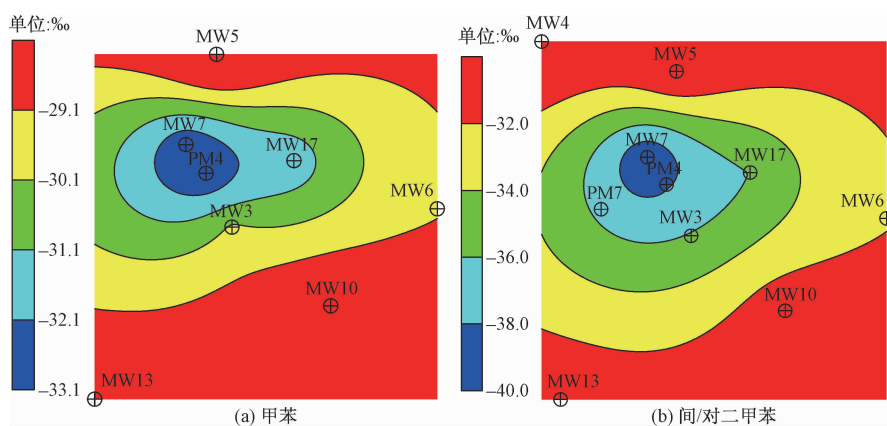


图 6 典型污染物碳同位素 $\delta^{13}C$ 分布图

Fig. 6 Distribution of typical pollutants of carbon-isotope $\delta^{13}C$

4 讨论

以电子受体和单体碳同位素分析结果看似矛盾, 甲苯、间/对二甲苯碳同位素显示, 降解程度“侧翼污

染羽 > 下游污染羽 > 下游源区”, 但以电子受体分析发现降解量却恰好相反。原因为: 微生物降解作用本质上为与一般化学反应相同^[28], 符合化学反应“勒沙特列原理”^[29], 地下水微生物降解可视为相对封闭的

化学反应平衡系统,污染物高浓度区相对低浓度区,可视为向反应体系添加了反应物,平衡向正反应方向移动,平衡的移动使得增加的反应物浓度又会逐步减少,即微生物降解量增大;但这种减弱无法消除增加反应物浓度对这种反应物本身影响,与低浓度区域平衡体系中污染物浓度比仍增加,即高浓度区降解程度小于低浓度区。

5 结论

在识别地下水污染源和流场前提下,以各井与污染源位置关系,研究区分为污染源、下游源区、下游污染羽、上游源区、侧翼污染羽,地下水典型苯系物(甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯)、微生物、电子受体在各区均呈现统一变化规律,提供了场地发生微生物降解的间接证据;污染物甲苯、间/对二甲苯同位素提供的降解直接证据,则标记了显著微生物降解作用的发生。以上结合,揭示了地下水中污染物在微生物降解和对流-弥散非生物作用下迁移转化的机制。具体如下:

(1)在流场作用下,地下水中形成了以油罐泄露区为污染源中心,沿流场方向自西向东展布的BTEX污染羽,污染物浓度“污染源-下游源区-下游污染羽-上游源区-侧翼污染羽”明显减小。

(2)地下水中已形成趋向于污染物分布的“污染源-下游源区-下游污染羽-上游源区-侧翼污染羽”微生物群落结构。

(3)地下水电子受体在微生物和污染物影响下消耗明显。污染源、下游源区已降解至产甲烷阶段的强降解阶段, HCO_3^- 明显降低;污染羽亦处于各类电子受体正在消耗的显著微生物降解阶段。“污染源-下游源区-下游污染羽-上游源区-侧翼污染羽”其电子受体氧化还原作用类型与源相似的程度逐渐减弱。

(4)甲苯、间对二甲苯碳同位素提供降解直接证据显示,降解程度“侧翼污染羽>下游污染羽>下游源区”,地下水流场是场地地下水微生物降解分区的动力成因。

致谢:感谢北京市勘察设计研究院有限公司王峰高级工程师(教授级)、陈素云高级工程师在场地调查和资料搜集方面给予的帮助!

参考文献:

[1] Beck P, Mann B. Use of monitored natural attenuation in management of risk from petroleum

hydrocarbons to human and environmental receptors [J]. *Pedologist*, 2010, 54(3): 257–277.

[2] López E, Schuhmacher M, Domingo J L. Human health risks of petroleum-contaminated groundwater [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2008, 15(3): 278–88.

[3] Suthersan S S. Natural and enhanced remediation systems [M]. Boca Reton, FL: CRC Press, 2010.

[4] 赵勇胜. 地下水污染场地风险管理与修复技术筛选 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2012, 42(5): 1426–1433. [ZHAO Y S. Risk management and screening of remediation technologies for contaminated groundwater site [J]. *Journal of Jilin University*, 2012, 42(5): 1426–1433. (in Chinese)]

[5] 李玮, 王明玉, 刘丽雅, 等. 地下水污染控制修复技术研究趋势及热点分析 [J]. 水文地质工程地质, 2015, 42(2): 120–125. [LI W, WANG M Y, LIU L Y, *et al.* Development and hotspots on technologies for groundwater pollution control and remediation [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2015, 42(2): 120–125. (in Chinese)]

[6] 李玮, 王明玉, 韩占涛, 等. 棕地地下水污染修复技术筛选方法研究——以某废弃化工厂污染场地为例 [J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(3): 131–140. [LI W, WANG M Y, HAN Z T, *et al.* Screening process of brownfield site groundwater remedial technologies: a case study of an abandoned chemical factory contaminated site [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2016, 43(3): 131–140. (in Chinese)]

[7] Scow K M, Hicks K A. Natural attenuation and enhanced bioremediation of organic contaminants in groundwater [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2005, 16(3): 246–253.

[8] Remediation N C C O I. Natural attenuation for groundwater remediation [M]. Washington D C: National Academy Press, 2000.

[9] A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA) [M]. Washington D C: US Environmental Protection Agency, 2008.

[10] Thullner M, Centler F, Richnow H H, *et al.* Quantification of organic pollutant degradation in contaminated aquifers using compound specific stable isotope analysis-Review of recent developments [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 42(12): 1440–1460.

- [11] 左海英. 地下水中典型挥发性有机污染物单体碳氢同位素方法研究及应用[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2015. [ZUO H Y. Analytical method development and application of carbon and hydrogen isotope for typical volatile organic compounds in groundwater [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015. (in Chinese)]
- [12] 戴树桂. 环境化学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社, 2006: 232. [DAI S G. Environmental Chemistry [M]. 2nd Ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 232. (in Chinese)]
- [13] Frew E, Elliot T, Ferguson A, *et al.* Assessing the microbial potential for biodegradation by ultramicro-sized bacteria in contaminated groundwater [C]// International in Situ & On-Site Bioremediation Symposium. 2004.
- [14] Rooneyvarga J N, Anderson R T, Fraga J L, *et al.* Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer. [J]. Applied & Environmental Microbiology, 1999, 65(7):3056-63.
- [15] Fahy A, Lethbridge G, Earle R, *et al.* Effects of long-term benzene pollution on bacterial diversity and community structure in groundwater [J]. Environmental Microbiology, 2005, 7(8):1192-9.
- [16] 王丽华, 吕铮, 郝春博, 等. 某石油污染场地地下水中降解菌群落结构研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7):1-8. [WANG L H, LV Z, HAO C B, *et al.* Degrading bacteria community structure in groundwater of a petroleum-contaminated site [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(7): 1-8. (in Chinese)]
- [17] Borden R C, Gomez C A, Becker M T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation [J]. Ground Water, 1995, 33(2):180-189.
- [18] Newell C J, Mcleod R K, Gonzales J R. BIOSCREEN: Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual Version 1.3 [M]. Houston: Groundwater Services INC, 1996:10-12.
- [19] 林健, 赵微, 陈瑾. 北京平原区第四系地下水水化学特征研究[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(增刊1):120-123. [LIN J, ZHAO W, CHEN J. Beijing plain area of quaternary groundwater chemical characteristics of water [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2008, 35 (Sup1): 120-123. (in Chinese)]
- [20] 郭高轩, 辛宝东, 刘文臣, 等. 我国地下水环境背景值研究综述[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(2):95-98. [GUO G X, XIN B D, LIU W C, *et al.* Review on the study of the environment background values of groundwater in China [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2010, 37(2): 95-98. (in Chinese)]
- [21] Theocharis T, Larroque S, Bernard L. Compositions and methods for treating growth hormone deficiency: US, US8965709[P]. 2015.
- [22] Singh K P, Gupta S, Mohan D. Evaluating influences of seasonal variations and anthropogenic activities on alluvial groundwater hydrochemistry using ensemble learning approaches[J]. Journal of Hydrology, 2014, 511(4):254-266.
- [23] Sonneveld M P W, Brus D J, Roelsma J. Validation of regression models for nitrate concentrations in the upper groundwater in sandy soils[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(1):92-97.
- [24] 郑昭贤, 苏小四, 王威. 东北某油田污染场地土壤总石油烃背景值的确定及污染特征[J]. 水文地质工程地质, 2011, 38(6):118-124. [ZHENG Z X, SU X S, WANG W. Discussion on the linear project geological security risk assessment[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2011, 38(6):118-124. (in Chinese)]
- [25] Röling W F, van Breukelen B M, Braster M, *et al.* Relationships between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer. [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2001, 67(67):4619-4629.
- [26] Kleikemper J, Schroth M H, Sigler W V, *et al.* Activity and diversity of sulfate-reducing bacteria in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2002, 68(4):1516-23.
- [27] Adamson D, Newell C. Frequently asked questions about monitored natural Attenuation in Groundwater [R]. Arlington, Virginia: ESTCP Project ER-201211. Environmental Security and Technology Certification Program, 2014: 40-42.
- [28] Takuma Y, Ueda M, Kasuga Y. ChemInform Abstract: Development of Organic Fine Chemicals by Combining Microbial and Chemical Reactions [J]. ChemInform, 1999, 30(47):466-471.
- [29] Jenkins, Brooke H D. Le Chatelier's Principle[M]// Chemical Thermodynamics at a Glance. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008:160-163.