

DOI: 10.6053/j.issn.1001-1412.2025.04.011

张翼飞,张月超,张建强,等.复杂地质条件下生物炭强化微生物降解氯代烃污染地下水研究及应用[J].地质找矿论丛,2025,40(4):542-549.  
ZHANG Yifei,ZHANG Yuechao,ZHANG Jianqiang, et al.Study and Application of Biochar-Enhanced Microbial Degradation of Chlorinated Hydrocarbon Contaminated Groundwater under Complex Geological Conditions[J].Contributions to Geology and Mineral Resources Research,2025,40(4):542-549.

## 复杂地质条件下生物炭强化微生物降解氯代烃 污染地下水研究及应用

张翼飞<sup>1</sup>,张月超<sup>2,\*</sup>,张建强<sup>3</sup>,王东<sup>1</sup>,王银平<sup>1</sup>,范中伟<sup>1</sup>,刘剑<sup>1</sup>

(1.天津轨道交通城市发展有限公司,天津 300102;2.天津市地质矿产勘查开发局,天津 300191;

3.天津华北地质勘查局,天津 300170)

**摘要:**随着工业化进程的加速,有机氯代烃污染已成为全球地下水环境面临的严峻挑战之一,尤其在水文地质条件复杂的京津冀区域,传统生物修复技术往往难以达到理想效果。针对复杂地质条件下地下水污染生物修复效率低的问题,本研究在典型氯代烃污染场地筛选到一株降解菌,该菌为 *Stutzerimonas kunmingensis* GF-1(简称GF-1降解菌),从GF-1降解菌的生长情况和对邻二氯苯的降解结果分析,该菌可以直接利用邻二氯苯,将其分解。本文同时研究以秸秆基生物炭作为载体,构造新型的生物炭复合菌剂材料,新型材料的降解实验结果表明,只有GF-1降解菌存在的实验中,当初始浓度为500 mg/L时,邻二氯苯的去除率为70.48%;在生物炭负载GF-1降解菌的体系中,初始浓度为800 mg/L时,邻二氯苯的降解率仍维持在75.36%。生物炭负载GF-1降解菌可以有效地强化生物降解效果。实际污染地块试验结果表明,经过强化生物修复33天后,氯苯、邻二氯苯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷和三氯乙烯均达到地下水质量标准IV类水平(GB/T14848-2017)。生物炭强化生物修复技术具有二次污染风险低,成本可控的优势,具有很好的工程应用前景。

**关键词:**复杂地质条件;氯代烃;生物降解;生物炭;地下水

中图分类号:X523;X172 文献标志码:A 文章编号:1001-1412(2025)04-542-8

### Study and Application of Biochar-Enhanced Microbial Degradation of Chlorinated Hydrocarbon Contaminated Groundwater under Complex Geological Conditions

ZHANG Yifei<sup>1</sup>, ZHANG Yuechao<sup>2,\*</sup>, ZHANG Jianqiang<sup>3</sup>, WANG Dong<sup>1</sup>, WANG Yinping<sup>1</sup>, FAN Zhongwei<sup>1</sup>, LIU Jian<sup>1</sup>

(1. Tianjin Rail Transit Urban Development Co., Ltd., Tianjin 300102, China; 2. Tianjin Bureau of Geology and Minerals Exploration, Tianjin 300191, China; 3. Tianjin North China Geological Exploration Bureau, Tianjin 300170, China)

**Abstract:** With the acceleration of the industrialization process, organic chlorinated hydrocarbon contamination has become one of the serious challenges facing the global groundwater environment, especially in the Beijing-Tianjin-Hebei region with complex hydrogeological conditions, where traditional bioremediation technologies often fail to achieve satisfactory results. This paper addresses the issue of low bioremediation efficiency of groundwater contamination under complex geological conditions. A degrading strain isolated from a typical chlorinated hydrocarbon-contaminated site was studied. The strain was identified as *Stutzerimonas kunmingensis* GF-1 (named GF-1). The strain's growth and dichlorobenzene degradation results indicate that the strain can directly utilize dichlorobenzene and decompose it. This paper also studied the construction of a new type

收稿日期:2025-11-26; 修回日期:2025-12-03

基金项目:天津市重点研发计划院市合作项目“基于高效生物菌群智能构建的有机污染土壤低碳修复关键技术研发及应用示范”(25YFYZH00050)资助。

作者简介:张翼飞(1979-),男,高级工程师,本科,主要研究方向为环境保护、建筑工程。E-mail:hello248@qq.com。

\*通讯作者:张月超(1988-),男,高级工程师,硕士研究生,在读博士,主要从事水文地质工程地质与地质安全研究。E-mail:whuyuechao@outlook.com。

of biochar composite microbial agent material using straw-based biochar as a carrier. The degradation experimental results for the new material show that, when the initial concentration was 500 mg/L, and only the degrading strain was present, the removal rate of dichlorobenzene was 70.48 %. In the system with biochar carrying the degrading strain, at an initial concentration of 800 mg/L, the dichlorobenzene degradation rate remained at 75.36 %. Biochar carrying the degrading strain can effectively enhance biodegradation. The pilot experiment conducted at the actual contaminated site showed that after 33 days of enhanced bioremediation, chlorobenzene, dichlorobenzene, 1,2-dichloroethane, trichloroethane, and trichloroethylene all met the Class IV groundwater quality standard (GB/T14848-2017). The biochar-enhanced bioremediation technology has low secondary pollution risk, controllable costs, and good engineering application prospects.

**Keywords:** complex geological conditions; chlorinated hydrocarbons; biodegradation; biochar; groundwater

全国136处有机污染场地的资料显示,有机污染场地主要集中在京津冀等地区(朱辉等,2021)。在京津冀地区,有机氯代烃污染场地的分布具有明显的规律性。这些场地的土层基本都含有黏土等低渗透介质,而且都具有非均质性,其中67%场地土层有强非均质性。京津冀地区场地调查深度总体大于其他地区,平均达20.3 m。该区域地下水中最常见的有机污染物种类为氯代溶剂,其次为氯代烷烃类(场地数量占比84%)、氯代苯类(场地数量占比46%)和氯代烯烃类(场地数量占比33%)。其中,1,2,3-三氯丙烷在土壤及地下水中浓度分别达到3 890 mg/kg和3.02 mg/L,形成了复杂的污染羽(王海平,2018)。氯苯(CB)及邻二氯苯(o-DCB)等含氯有机物已广泛应用于医药、农药、石油化工等行业,在这些行业中充当重要原料及中间体(Rivett et al., 2011; 王珍霞等, 2022)。随着上述行业的发展和应用市场的拓宽,氯苯类化合物的用量及需求日益增加,环境排放和暴露风险也日趋上升。中国北方地区,特别是京津冀地区复杂的地质条件对有机氯代烃污染修复提出了特殊挑战(张鹤缤等,2023;何文程等,2024)。这些区域高度非均质的水文地质特征、频繁的人类活动干扰(如地下水超采等)以及活跃的地质构造运动共同构成了一个动态变化的污染迁移转化环境(乔斐等,2022)。传统的单一修复技术在这种复杂条件下往往难以达到理想效果,迫切需要开发适应京津冀地区特定地质条件的创新修复策略(高存荣等,2012)。

地下水污染原位修复技术是一种在污染发生地直接处理污染的技术,具有无需挖掘或抽取地下水、成本较低、对环境影响小等优点(李学绅等,2023)。物理修复主要包括土壤气相抽提(SVE)和热脱附技术。SVE通过降低土壤孔隙中的气相氯代烃分压,促使其从土壤相转移到气相,再通过抽提处理,适合挥发性较强的氯代烃。热脱附则是利用加热使氯代烃挥发或分解,适用于污染浓度高、土壤质地较细的地块,但能耗较高(戚圣琦等,2021)。化学修复有化学氧化和化学还原两种方法。

化学氧化利用强氧化剂如过氧化氢、芬顿试剂等,将氯代烃氧化分解为无害物质,反应速度快,但可能产生二次污染。化学还原则通过添加还原剂,使氯代烃中的氯原子被还原,降低其毒性,适用于难降解的氯代烃,但成本较高(Boczka et al., 2017)。生物修复技术因其环境友好、成本较低且可实现原位降解等优势而受到广泛关注。生物修复主要包括两种实施路径:生物刺激与生物强化。生物刺激是通过向污染区域投加营养盐、电子供体(如乳酸、乳化植物油、氢气等)或其他限速因子,来激活和增强原位土著微生物的降解活性,这是目前应用最广泛的形式。生物强化则是在本地微生物群落降解能力不足时,引入外源的高效降解菌剂,以加速修复进程(Dolinova et al., 2017; 李翠, 2022)。但是,原位修复技术受地质结构的影响大、工期长,目前国内应用原位修复技术的案例较少,特别是原位生物修复技术的应用案例较为欠缺(Li et al., 2020; 牛建敏等, 2024)。

生物修复的核心在于利用天然或强化驯化的微生物代谢能力,将地下环境中有毒的氯代烃污染物降解转化为无毒的终产物。该技术主要依赖于两大类微生物过程:厌氧还原脱氯与好氧共代谢氧化。在厌氧条件下,特定的有机卤呼吸细菌,如脱卤拟球菌和脱卤单胞菌,能够以氯代烃作为呼吸作用的终端电子受体,通过酶促反应逐步脱去氯原子,并从中获取能量。这一过程对于高氯代烃(如四氯乙烯PCE、三氯乙烯TCE)的初始降解至关重要,其理想终产物是无害的乙烯。而在好氧或微好氧条件下,当存在初级基质(如甲烷、丙烷、甲苯)时,一些非特异性加氧酶能被激活,从而通过共代谢作用氧化降解中低氯代烃(如顺式-1,2-二氯乙烯cDCE、氯乙烯VC)(Olaniran et al., 2007; Jennings et al., 2009; Nishino et al., 2013)。

氯代烃生物修复技术的显著优势在于其能够实现污染物的彻底矿化,避免转移污染物。同时,修复成本远低于异位处理技术,尤其适用于大范围污染羽的管控与修复。然而,该技术也面临诸多挑战,如修复周期通常较长,难以快速削减高浓度污染源;其效果强烈依赖

于复杂的地下环境条件,如水文地质异质性、pH值、温度及竞争性电子受体的存在;降解中间产物可能发生积累,导致修复进程停滞;此外,在低渗透性土层中,修复药剂和微生物的传输与均匀分布是长期存在的技术瓶颈。

为了提高生物修复的效果,以生物炭作为载体强化生物活性的研究成为热点。以秸秆作为原料,采用水热法制备生物炭是一种新兴的绿色技术,通过高温高压水热条件下将秸秆转化为生物炭,可以用于污染场地治理。水热法方法具有显著优势,反应条件温和,秸秆无需复杂预处理,直接粉碎与水混合后即可反应;产物性质可通过调整反应参数调控,满足不同修复需求;环境友好,副产物可回收利用(吉昌铃,2019;李文章等,2024)。生物炭具有多孔结构、大比表面积和丰富表面官能团,能有效吸附固定土壤中的重金属,降低其生物毒性,减少在农作物中的积累,还可吸附有机污染物,降低其迁移和生物毒性。同时改善土壤结构,提高保水保肥能力,促进植物生长。然而,该项技术也面临诸多挑战,如工艺参数需进一步优化以提高生物炭稳定性和一致性,大规模应用需克服技术、经济和政策障碍,长期效果和潜在生态风险需深入研究评估。本研究旨在探讨复杂地质条件下有机氯代烃强化生物化修复的效能与机制,重点研究氯代烃降解菌的生理和降解特性,同时以秸秆基生物炭作为载体,构造新型的生物炭复合菌剂材料,并研究其降解效率。同时在实际污染地块中进行中试应用,研究其在真实地下水污染中的修复能力。

## 1 实验方法

### 1.1 生物炭制作过程

将玉米秸秆在45℃烘干后粉碎,过20目标准筛。取8g玉米秸秆粉末,加入100mL去离子水,搅拌充分后转入水热反应釜,反应温度为180℃、220℃、260℃和300℃,维持6h,静置至室温取出,去离子水洗至中性,并在60℃烘箱中干燥24h,以获得不同类型的生物炭。

### 1.2 菌剂制备过程

氯代烃降解菌取自天津市武清区某农药厂污染地块,采集长期被氯代烃污染的土壤。采样点6处,深度分别为6m、8m,每个深度设置3个采样处,样品采集后混合,取混合样品约100g,用口袋封装留存。称取土样10g放入90mL无菌水并装有玻璃珠的250mL三角烧瓶中,振摇约1h,使土样与水充分混合,将细胞分散,并形成均匀的菌悬液。实验以邻二氯苯为单一碳源,在无菌条件下,将10mL悬浊液加入100mL富集培养基中,在220r/min、30℃的摇床中培养7d。7d后,将10mL菌液

加入1000mL含有300mg/L氯苯的无机盐培养基中继续培养7d。重复3次后,取上清液稀释到不同的倍数( $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-6}$ ),分别吸取 $10^{-4}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-6}$ 浓度的稀释液200μL涂布到富集培养基上,每个浓度重复3次。倒置于30℃微生物恒温培养箱内培养至菌落形成。

提取目标菌株的基因组DNA(博迈德生物技术有限公司的细菌基因组DNA快速提取试剂盒),使用16S rDNA通用引物27F和1492R进行PCR扩增,并对琼脂糖电泳对PCR反应后的DNA片段进行检测。

### 1.3 邻二氯苯降解实验

在500mL三角瓶中装入400mL无机盐培养基,添加200mg/L的邻二氯苯,按质量比5%接种量接入降解菌悬液,30℃,220r/min下摇床培养。每隔12h测定 $OD_{600}$ 值,并用正己烷量提取,气相色谱法对邻二氯苯定量分析。

### 1.4 生物炭强化生物降解实验

将菌株接种至富集培养基培养24h后,离心去上清液,收集菌体,用无菌生理盐水将菌体制成菌悬液。称取0.5g生物炭,121℃灭菌20min。冷却后,加入菌悬液中,置于恒温摇床中培养24h后取出,即可得到生物炭耦合菌剂。按实验设计准确称取生物炭耦合菌剂,加入1000mL含有300mg/L氯苯的无机盐培养基中,置于恒温摇床中,48h后测定其中残余氯苯含量并计算降解率。采用单因素实验法,研究不同生物炭耦合菌剂投加量和高浓度氯苯下生物炭耦合菌剂的降解效果。

### 1.5 有机氯代烃污染场地中试示范

本研究工程示范依托天津市武清区某氯代烃污染地块,该地块为典型的氯代烃污染地块,主要污染物包括氯苯、邻二氯苯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烷和三氯乙烯。该地块1.10m~11.00m埋深范围内,依次揭露人工填土-素填土地层、全新统上组-陆相冲积层黏土地层、全新统上组-湖沼相沉积层黏土地层、全新统中组-海相沉积层粉土地层、粉质黏土地层。该埋深范围内各地层渗透性较差,可视为极微透水-微透水层,为潜水含水层。

### 1.6 药剂及仪器

实验涉及的仪器包括气相色谱仪(SP-3510,北京北分瑞利分析仪器有限公司生产)、生化培养箱(LRH-150,上海一恒科学仪器有限公司生产)、高速离心机(H1650-W,湘仪动力测试仪器有限公司生产)、凝胶自动成像仪(Tanon 1600,北京原平皓生物技术有限公司生产)、琼脂糖凝胶试剂盒(SH441-01,博迈德生物技术有限公司生产)、基因组提取试剂盒(DNA Polymerase,博迈德生物技术有限公司生产)、紫外分光光度计(UV-1200,上海美普达仪器有限公司生产)、电子显微镜(S-4800,日本日立公司生产)。

实验涉及的化学药剂包括琼脂、酵母粉、蛋白胨、牛肉膏、吐温80、麦芽糖、可溶性淀粉、葡萄糖、氯化钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、邻二氯苯等均为分析纯级,购自天津光复科技发展有限公司。

### 1.7 测试方法

有机物浓度测定通过气相色谱仪SP-3510定量分析各类有机物浓度。使用气相色谱仪测量气相中邻二氯苯浓度。该仪器配备了HP-5色谱柱(30 m×320 μm×0.5 μm),检测器为氢火焰离子化检测器(Fid),进样口和检测器温度分别为250 °C和300 °C。柱温程序:初始150 °C保持4 min,以10 °C/min升至220 °C保持5 min。空气流速为450 mL/min;氢气流速为40 mL/min。采用氮气作为载气,流速为45 mL/min,柱流速为1 mL/min,分流模式,分流比为5:1,进样体积为0.8 mL。

**细菌形态:**通过超高分辨率扫描电子显微镜观察。取筛选菌株的甘油管100 μL接种于5 mL相对应培养基上培养过夜。取过夜培养的菌1 mL于1.5 mL无菌的离心管中,12 000 r/min离心1 min,弃去上清的培养基;然后用PBS洗涤三次,加入2.5%戊二醛溶液,没过菌体即可,4 °C固定过夜。除去戊二醛固定液,用pH7.4的0.01 M PBS漂洗菌体,重复三次,每次15 min。用梯度浓度的乙醇50%、70%、80%、90%、95%的乙醇溶液依次对样品进行脱水处理,每次处理15 min,最后用无水乙醇处理两次,每次20 min。用乙醇与醋酸异戊酯的混合液(V=1:1)处理样品30 min,再用醋酸异戊酯处理样品1.5 h,最后将样品冷冻干燥。用镊子夹取少量冷冻干燥后的菌体放置于导电胶上,喷金,扫描电镜,观察菌体形态并拍照。

**细菌浓度:**通过UV-1100型紫外可见分光光度计测定其OD<sub>600</sub>。生长曲线的测定:使用1 000 μL移液器从培养瓶中吸取1 mL菌液,适量稀释后,以水为标样测吸光度OD<sub>600</sub>

值,控制OD值在0.1~0.8范围内,满足其与细胞含量成正比关系。采用科学稀释法,做N倍稀释时,取m μL菌液加(N-1)m μL水混匀,比色皿中加液总量在1.5 mL~3 mL之间适宜。

## 2 结果讨论

### 2.1 邻二氯苯降解菌特性

邻二氯苯降解菌形态如图1所示。在富集平板上,该菌落呈圆形,颜色为黄白色,质地隆起,表面光滑(图1a)。通过扫描电镜观察菌体为粗短杆状,无芽胞,无鞭毛(图1c)。将菌株进行革兰氏染色后呈红色,为革兰氏阴性菌(图1b)。

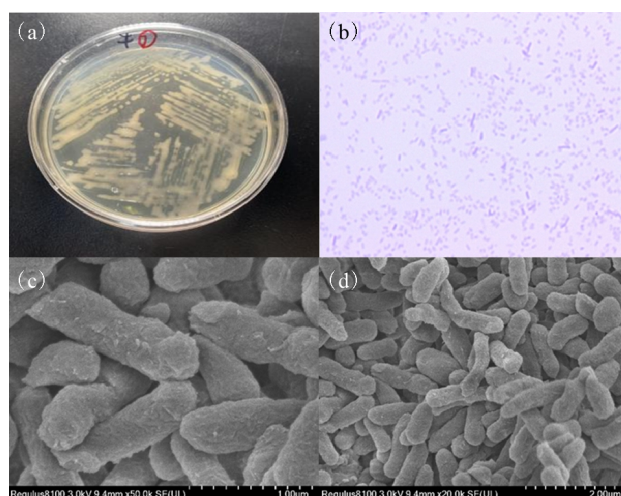


图1 GF-1降解菌形态

Fig.1 Morphology of GF-1 degrading bacterium  
(a)降解菌平板图;(b)降解菌染色图;(c,d)降解菌电镜图

邻二氯苯降解菌初步鉴定与昆明施氏菌(*Stutzerimonas kunmingensis*)的菌株序列相似性高达99.93%,将其命名为*Stutzerimonas kunmingensis* GF-1,简称GF-1降解菌(图2)。

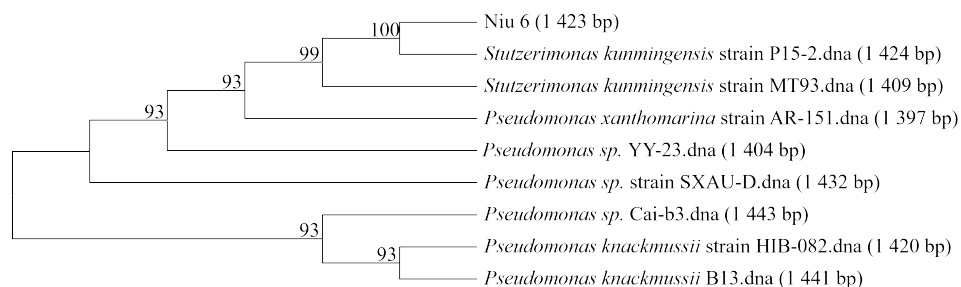


图2 *Stutzerimonas kunmingensis* GF-1发育树

Fig.2 Phylogenetic tree of *Stutzerimonas kunmingensis* GF-1

采用富集培养基对GF-1降解菌进行培养,研究其生长情况,结果见图3。GF-1降解菌在生长初期就显示出良好的生长能力,当生长时间达到60 h时,OD<sub>600</sub>达到

最大值。随着生长的进行,培养基中的营养物质无法满足GF-1降解菌的持续生长,从而OD<sub>600</sub>值趋于稳定,菌种生长达到平缓期,菌种生长变缓。

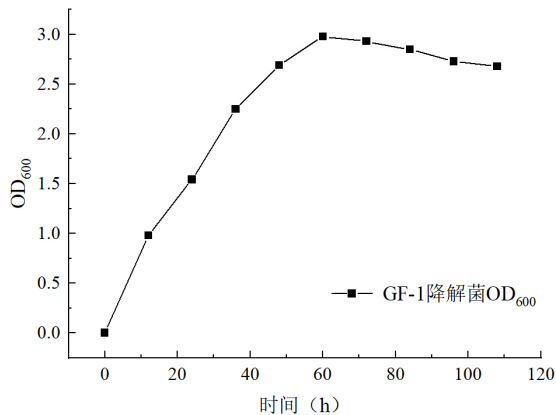


图3 GF-1降解菌生长曲线

Fig.3 Growth curve of the GF-1 degrading bacterium

## 2.2 邻二氯苯的降解

GF-1降解菌对污染物的降解过程如图4所示。随着反应的进行,GF-1菌株浓度逐渐增加,当反应时间达到96h时,菌种浓度达到最大值,OD<sub>600</sub>为2.6。降解实验前24h,GF-1降解菌与生长曲线实验对比生长迟缓,这是由于邻二氯苯的生物利用性差,DG-1菌需要一定时间适应。当反应时间到36h后,GF-1菌适应环境条件,快速生长。反应时间到96h后,随着邻二氯苯的浓度降低,GF-1菌株生长所需的底物减少,生长也受到影响,OD<sub>600</sub>略有下降,但下降趋势不明显。

邻二氯苯的浓度随着反应的进行逐步下降,经过144h的降解,邻二氯苯达到检测限值以下。反应时间在24h内,由于GF-1降解菌生长迟缓,所以对邻二氯苯的降解相对较迟缓。反应由36h到96h时,邻二氯苯的浓度降解比较迅速,这与GF-1降解菌的生长速度趋势相符,说明降解菌可以直接利用邻二氯苯将其分解。

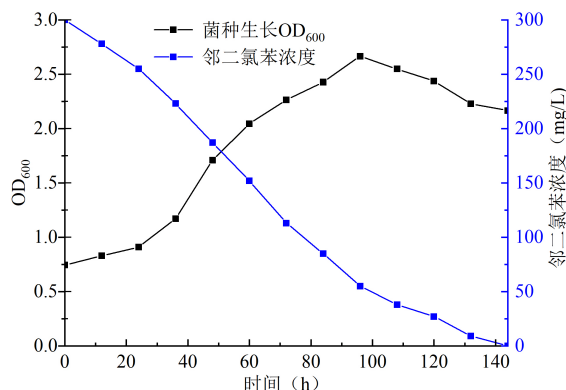


图4 GF-1降解菌对邻二氯苯的降解过程

Fig.4 Degradation process of polluted dichlorobenzene by the GF-1 degrading bacterium

## 2.3 邻二氯苯降解的影响因素

### 2.3.1 pH对降解效果的影响

将GF-1菌悬液分别接入培养基中,调节系统的pH

范围为3~9,考察不同pH下GF-1降解菌对邻二氯苯的降解效果,结果如图5a所示。随着pH的增加,邻二氯苯的降解率呈先上升后降低的趋势。当pH为7时,降解率达到最大值,为90.65%,相比于pH为3时的降解率(36.73%)提升了146.67%。当pH超过7后,降解率开始降低。pH是影响GF-1降解菌生长的重要因素,当pH为7时,GF-1降解菌的生长最为旺盛,其对邻二氯苯的降解能力也最强。随着pH的升高或者降低,对GF-1降解菌的生长产生了副作用,降解能力也随之下降。

### 2.3.2 不同菌剂浓度对降解效果的影响

将不同接种量的悬液分别接入培养基中,考察不同菌剂浓度下邻二氯苯的降解效果,结果如图5b所示。随着接种量的增加,邻二氯苯的降解率逐渐升高,当接种量为12%时,降解率达到最大值,为92.55%,相比于接种量为2%时的降解率(45.67%),增加了102.65%。接种量是影响GF-1降解菌生长的重要因素,初始接种量越大,GF-1降解菌对体系的适应性越强,生长得越快,降解能力越强。但是随着接种量的增加,降解效率没有呈现同比例的增加,在实际修复工程中,应考虑成本因素,需要控制初始接种量,从而达到效果和成本的最优化。

### 2.3.3 温度对降解效果的影响

调节反应系统所处的温度,考察温度对邻二氯苯降解的影响,结果见图5c所示。随着温度的升高,邻二氯苯的降解率呈现先升高后降低的趋势。当温度为35℃时,降解率达到最大值(90.66%),相比于20℃的降解率(70.55%)增加了28.49%。随着温度升高至40℃,邻二氯苯降解率略有下降,为89.37%。温度是影响微生物生长的重要因素。随着温度的增加,微生物体内各种酶的活性也随之增强,其生长和降解能力都逐渐增强。但是当温度过高时,降解菌的生长受到抑制,对邻二氯苯的降解能力也随之下降。在实际的修复工程中,需要充分考虑温度的影响。不同季节开展施工,会影响施工的工期及降解效果。

### 2.3.4 邻二氯苯浓度对降解效果的影响

将菌悬液分别接入培养基中,调节培养基中的邻二氯苯浓度,考察不同邻二氯苯初始浓度下降解菌对邻二氯苯的降解效果,结果如图5d所示。随着初始邻二氯苯浓度的增加,其降解率随之下降,当初始浓度达到500mg/L时,邻二氯苯的降解率达到70.48%,相比于初始浓度为100mg/L时(降解率为94.85%)降低了25.87%。当邻二氯苯初始浓度升高时,系统的生物毒性随之增加,同时底物抑制效应也增加,因此随着初始浓度的增加,邻二氯苯的降解效率降低。

刘慧慧在人工湿地获得1株邻二氯苯降解菌,该菌在

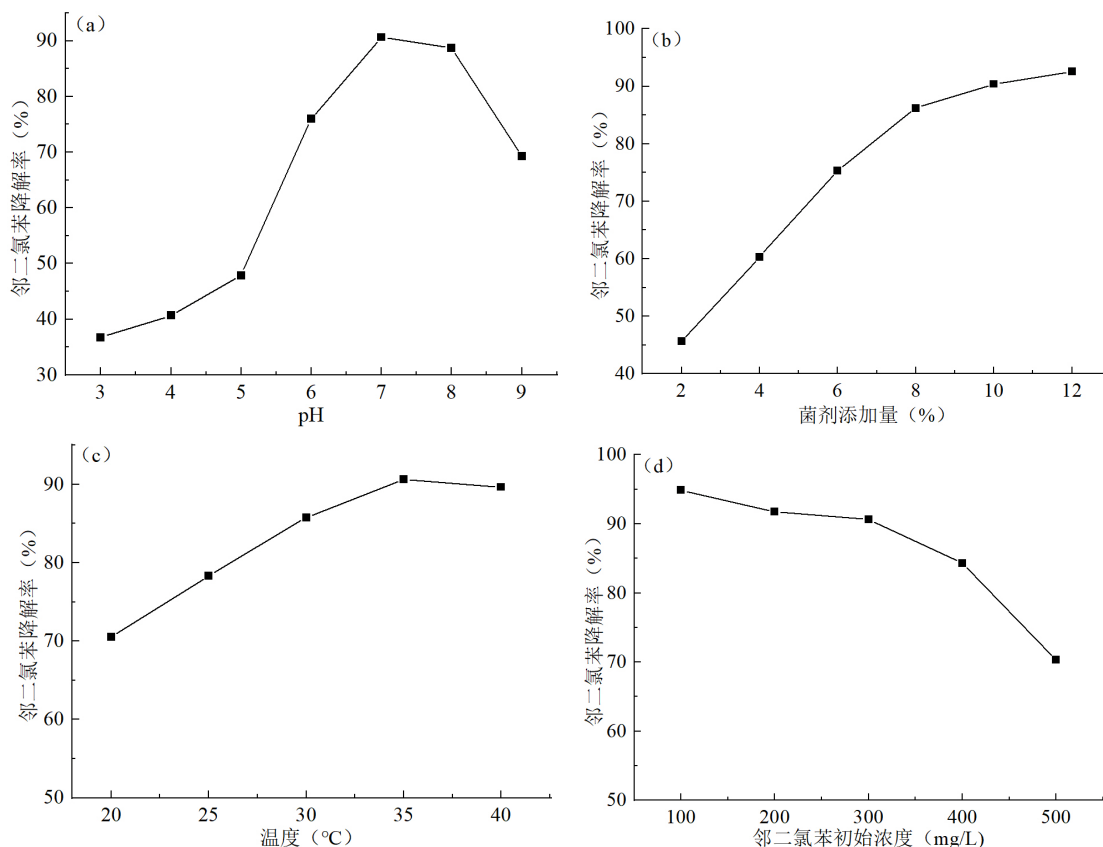


图5 不同降解因素对降解效果的影响

Fig.5 Effects of different degradation factors on degradation efficiency

(a)pH对降解效果的影响;(b)菌剂浓度对降解效果的影响;(c)温度对降解效果的影响;(d)邻二氯苯浓度对降解效果的影响

无机盐培养基上能够以邻二氯苯为唯一碳源进行生长,其耐受邻二氯苯最高浓度为200 mg/L。当邻二氯苯初始浓度为120 mg/L,温度为32 °C, pH值为7.0,接种量为10%,培养4 d后,菌株降解邻二氯苯的降解率达到85.52%(刘慧慧,2010)。与本研究相比,这株降解菌的降解能力较弱,因为该菌的生存环境为人工湿地,没有邻二氯苯等氯代烃污染物对其进行天然驯化。相比从污染场地获得的GF-1降解菌,其降解能力和环境适应性均比较弱。

#### 2.4 生物炭的吸附效果

采用不同处理温度获得的生物炭形貌如图6所示。当处理温度为180 °C时,生物炭纤维状结构的形貌没有发生明显变化。随着处理温度的升高,纤维状结构被破坏的程度增加,但处理温度达到300 °C时,生物炭中的纤维状结构变为颗粒状,同时颗粒比低温处理的样品更加均匀。这种颗粒状的形貌增加了生物炭的比表面积,提升了其对菌剂和污染物的吸附能力,有利于污染物的去除。

生物炭对邻二氯苯等有机污染物有吸附作用,这种吸附作用有利于促进污染物与生物炭负载降解菌的充分接触,从而提高降解率(李文章等,2024)。不同热解温度制成的生物炭对邻二氯苯的吸附结果见图7所示。随着吸附时间的增加,体系中的邻二氯苯浓度随之下降。当吸附时间到

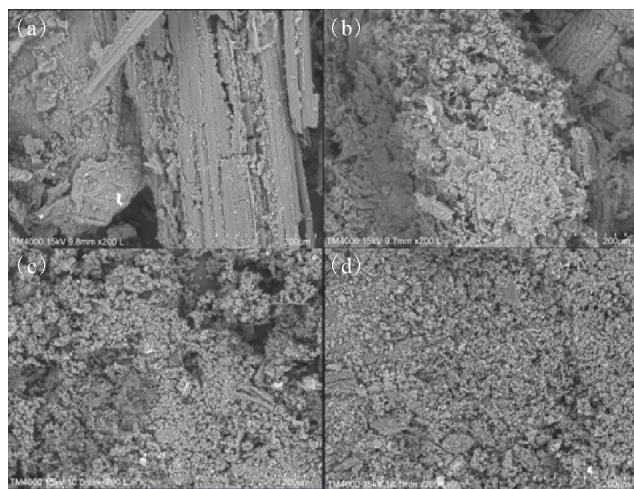


图6 不同处理温度的生物炭形貌

Fig.6 Morphology of biochar at different treatment temperatures

(a)处理温度180 °C的生物炭;(b)处理温度220 °C的生物炭;  
(c)处理温度260 °C的生物炭;(d)处理温度300 °C的生物炭

达24 h后,邻二氯苯的浓度趋于稳定,说明生物炭的吸附达到饱和。对比同一条件下的邻二氯苯浓度可知,处理温度为300 °C的生物炭对于邻二氯苯的吸附效果明显优于其他处理温度获得的生物炭的吸附效果。当吸附时间为8 h时,处理温度为300 °C的生物炭体系中邻二氯苯的残留浓度为

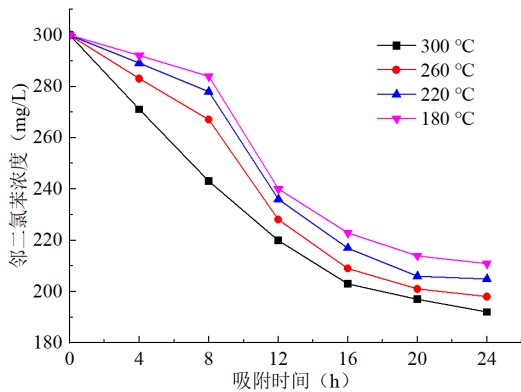


图7 不同生物炭对邻二氯苯的吸附

Fig.7 Adsorption of dichlorobenzene by different biochars

243 mg/L,而处理温度为180 °C的生物炭体系中邻二氯苯的残留浓度为284 mg/L,两者差距显著。出现这种差异的原因是高温制作的生物炭粒径更小,比表面积更大,同时颗粒也更加均匀,其吸附能力强于低温制作的生物炭。

### 2.5 生物炭强化菌剂对邻二氯苯的去除效果

为了考察不同添加量对邻二氯苯的去除效果,实验设计了0~1.0 g/L的生物炭负载GF-1菌剂,其中空白实验体系中添加了GF-1降解菌而未添加生物炭。添加量对去除率的影响结果见图8a。随着添加量的增加,邻二氯苯的去除效率逐渐增加,当添加量为0.8 g/L时,邻二氯苯的去除率接近100%,相比于空白实验(添加量为0 g/L),去除效率提高了33.31%,说明采用生物炭对GF-1降解菌进行负载,有效的提高了邻二氯苯的降解效率。这是由于生物炭将邻二氯苯吸附后,提高了GF-1菌剂与邻二氯苯的接触概率。同时,生物炭提供的微环境,有利于微生物的生长,同时对于外部环境的变化有缓冲作用,进而提高了邻二氯苯的去除效率。

为了考察初始浓度对生物炭负载GF-1菌剂去邻二氯苯去除效果的影响,实验设计了200 mg/L~1 000 mg/L的初始浓度,实验结果见图8b。随着邻二氯苯初始浓度的升高,其去除效率逐渐增加,当初始浓度为200 mg/L时,邻二氯苯的降解率为96.35%,初始浓度为1 200 mg/L时,邻二氯苯的降解率为60.35%。与单一GF-1降解菌相比,生物炭负载菌剂对于高浓度的邻二氯苯去除效果明显。当初始浓度为200 mg/L时,只有降解菌存在的体系中,邻二氯苯的去除率为91.75%,而生物炭负载GF-1降解菌的体系中,邻二氯苯的降解率为96.35%。这两者之间差距不明显,主要是因为初始浓度为200 mg/L时,邻二氯苯的毒性对降解菌的抑制效果还不明显。当初始浓度为400 mg/L时,只有降解菌存在的体系中,邻二氯苯的去除率为84.32%,而生物炭负载GF-1降解菌的体系中,邻二氯苯的降解率为92.43%。这两者之间差距明显,说明生物炭负载有利于提升降解菌的效率。

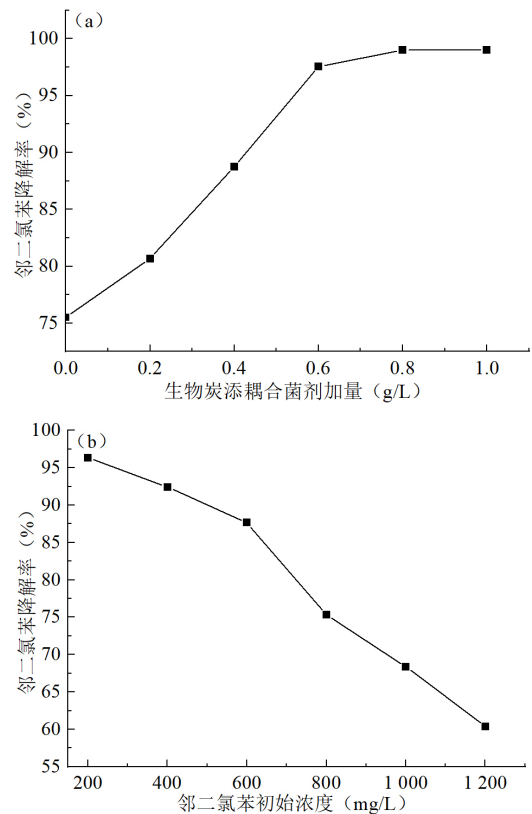


图8 生物炭负载菌剂对邻二氯苯的去除效果

Fig.8 Removal efficiency of dichlorobenzene by biochar-supported microbial agents

(a)生物炭负载菌剂浓度对去除效果的影响;(b)邻二氯苯浓度对去除效果的影响

### 2.6 中试结果

中试选择天津武清区某农药污染场地,该场土层整体多为粉质黏土、粉土等,这是我国华北地区特别是天津地区典型的地质条件,其不同层的渗透系数见表1。渗透系数是原位修复技术重要的影响因素,可以准确描述粉土的渗透特性,对原位修复工程具有重要意义。

在中试区域内建设修复井和监测井,其中修复井用于注射生物炭负GF-1载菌剂,监测井用于观测修复过程中地下水水质变化情况(图9)。在监测井中,氯苯、邻二氯苯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷和三氯乙烯的残留浓度在15天后分别为892μg/L、764μg/L、301μg/L、694μg/L和256 μg/L。经过强化生物修复33天后,氯苯、邻二氯苯、

表1 渗透系数结果

Tab.1 Permeability coefficient results

土质类别	K/(cm·s <sup>-1</sup> )	土质类别	K/(cm·s <sup>-1</sup> )
粗砾	0.5~1	砂质黄土	0.000 1~0.001
砂质砾	0.01~0.1	泥质黄土	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-5</sup>
粗砂	0.01~0.05	粉质黏土	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-4</sup>
细砂	0.001~0.005	淤泥土	10 <sup>-7</sup> ~10 <sup>-6</sup>
粉砂	0.000 1~0.002	粉质黏土	10 <sup>-8</sup> ~10 <sup>-6</sup>
沙壤土	0.000 1~0.001	肥黏土	10 <sup>-10</sup> ~10 <sup>-8</sup>

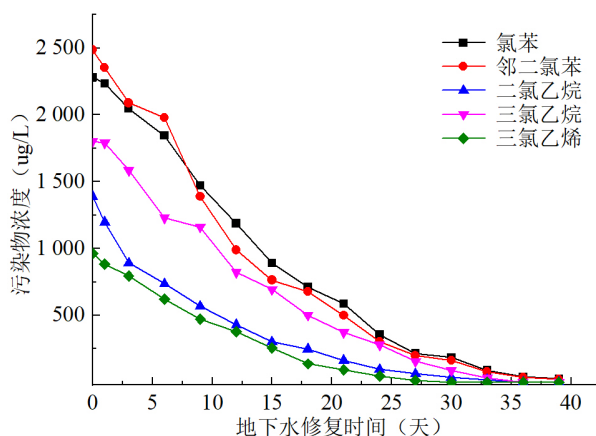


图9 中试试验中不同污染物的变化

Fig.9 Changes of different pollutants in the pilot-scale experiment

1,2-二氯乙烷、三氯乙烷和三氯乙烯的残留浓度分别为 $40\mu\text{g/L}$ 、 $35\mu\text{g/L}$ 、 $0\mu\text{g/L}$ 、 $0\mu\text{g/L}$ 和 $0\mu\text{g/L}$ ，均达到地下水质量标准IV类水平(GB/T14848-2017)。

### 3 结论与展望

针对京津冀地区复杂地质条件下地下水污染生物修复效率低的问题,本研究在典型氯代烃污染场地筛选得到了一株降解菌,该菌为 *Stutzerimonas kunmingensis* GF-1(简称GF-1降解菌),并对GF-1降解菌的生长进行了分析。GF-1降解菌对邻二氯苯的降解实验表明,该菌可以直接将邻二氯苯分解。本研究同时以秸秆作为原料,采用水热法制作生物炭,构造新型的生物炭复合菌剂材料。实验结果表明,当温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时制作的生物炭具有良好的吸附能力。新型材料的降解实验结果表明,当初始浓度为 $400\text{ mg/L}$ 时,只有降解菌存在的体系中,邻二氯苯的去除率为 $84.32\%$ ,而生物炭负载GF-1降解菌的体系中,邻二氯苯的降解率为 $92.43\%$ 。这两者之间差距明显,说明生物炭负载有利于提升降解菌的效率,生物炭负载GF-1降解菌可以有效地强化生物降解效果。在实际污染地块进行中试试验结果表明,经过强化生物修复33天后,氯苯、邻二氯苯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷和三氯乙烯均达到地下水质量标准IV类水平(GB/T14848-2017)。

新型修复材料取得了良好的修复效果,后续工作可从以下几个方面进一步探讨。在后续的研究中,需要明确各种不同降解菌的代谢途径,分析多种污染物代谢关系,理性构造降解菌群,提高菌群的降解效率和对环境的适应性;在工程施工方面,需要进一步与工程模拟技术和数字化技术相结合,提升修复工程技术的智能化水平。

### 参考文献 (References)

高存荣,王俊桃.中国69个城市地下水挥发性卤代烃污染检测与特征研

究[J].地球科学与环境学报,2012,34(1):66-71.

何文程,田德志,侯彪,等.阳泉市典型加油站地下水环境状况调查与污染评估[J].地质找矿论丛,2024,39(3):403-411.

吉昌铃.生物炭基复合材料协同微生物处理氯代烃污染地下水的机制[D].上海:华东理工大学,2019.

李翠.氢气-氧气共存对氯代烃污染地下水中微生物群落结构与功能的影响机制[D].武汉:中国地质大学(武汉),2022.

李文章,李法云,胡亚茹,等.生物炭基改性材料修复土壤氯代烃污染研究进展[J].应用化工,2024,53(5):1180-1185.

李学坤,赵婧,谢厦,等.原位化学氧化技术在某氯代烃污染场地地下水修复中的应用[J].化纤与纺织技术,2023,52(2):50-52.

刘慧慧.邻二氯苯优势降解菌的分离鉴定及降解特性研究[D].镇江:江苏大学,2010.

牛建敏,臧翀,周敏,等.某典型氯代烃污染场地地下水修复设计与工程应用[J].环境科技,2024,37(4):43-46.

戚圣琦,侯德义,王轶冬,等.VOCs相间非平衡态迁移对土壤修复效果的影响[J].环境科学研究,2021,34(6):1464-1472.

乔斐,王锦国,郑诗钰,等.重点区域建设用地污染地块特征分析[J].中国环境科学,2022,42(11):5265-5275.

王海平.氯代烃芳香烃复合场地调查与修复技术研究[J].中国资源综合利用,2018,36(1):141-143.

王珍霞,宋久浩,苑文仪,等.我国污染场地化学氧化修复技术应用特征及再利用潜在腐蚀风险分析[J].环境科学研究,2022,35(5):1140-1149.

张鹤缤,何文程,田德志,等.山西省阳泉经济技术开发区南区浅层地下水质量分布特征与污染评价[J].地质找矿论丛,2023,38(2):231-241.

朱辉,叶淑君,吴吉春,等.中国典型有机污染场地土层岩性和污染物特征分析[J].地学前缘,2021,28(5):26-34.

BOCZKAJ G, FERNANDES A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 608-633.

DOLINOVA I, ŠTROJSOVA M, ČERNÍK M, et al. Microbial degradation of chloroethenes: A review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(15): 13262-13283.

JENNINGS L K, CHARTRAND M M G, LACRAMPE-COULOUME G, et al. Proteomic and transcriptomic analyses reveal genes upregulated by cis-dichloroethene in *Polaromonas* sp. strain JS666 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2009, 75(11): 3733-3744.

LI T, LI H, LI C L. A review and perspective of recent research in biological treatment applied in removal of chlorinated volatile organic compounds from waste air [J]. Chemosphere, 2020, 250: 126338.

NISHINO S F, SHIN K A, GOSSETT J M, et al. Cytochrome P450 initiates degradation of cis-dichloroethene by *Polaromonas* sp. strain JS666 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(7): 2263-2272.

OLANIRAN A O, NAIDOO S, MASANGO M G, et al. Aerobic biodegradation of 1,2-dichloroethane and 1,3-dichloropropene by bacteria isolated from a pulp mill wastewater effluent in South Africa [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 12(3): 276-281.

RIVETT M O, WEALTHALL G P, DEARDEN R A, et al. Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2011, 123(3-4): 130-156.