

酚在土壤环境中的生态转移

杨国栋

(山西大学环境与资源学院, 山西 太原 030006)

摘要: 通过模拟试验研究了酚在土壤环境中的生态转移规律。静态试验结果表明, 酚在石灰质土壤中的吸附符合 Freundlich 吸附等温方程, $\log C_s = 6.54 + 0.2008 \log C_e$ 。本试验条件下, 土壤对酚的最大吸附量 $S_m = 471.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。动态吸附试验结果表明, 土壤最初表现对酚的强烈吸附, 随着吸附时间的增加, 土壤固相吸附位逐渐饱和, 对酚的吸附趋于下降。但滤液浓度有一个从小到大再变小的过程, 而动态解吸速率有一个先增加后逐渐降低的过程, 最大解吸速率与饱和土柱酚的处理浓度有关。

关键词: 酚; 吸附试验; 土壤环境; 生态转移

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2004)02 - 0372 - 05

Ecological Transfer of Phenol in Soil

YANG Guo-dong

(Environment and Resources College, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The ecological transfer regularity of phenol in soil was studied through a model experiment. Static sorption experiment results showed that phenol absorbed in lime soil was in line with Freundlich - isotherms sorption equilibrium, and the biggest sorption quantity (S_m) in the soil was $471.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ under this experiment condition. The results of dynamic sorption experiment showed that phenol was absorbed strongly at the beginning of the experiment, and the absorbed phenol in the soil dropped gradually with the treatment time. But phenol concentration in leaching liquid had a low quantity against in sorption process. Desorbed rate of phenol in the soil was from low to high gradually, and the biggest desorbed rate was in relation with the initial concentration of phenol in the solution.

Keywords: phenol; soil environment; sorption and adsorption experiment; ecological transfer

在工业生产活动过程中, 有毒有害物质可以经大气(干湿沉降)、灌溉和废弃物处置进入土壤环境, 由于进入土壤环境中的这些物质可能对土壤环境中的生物和人体健康产生不利影响, 所以必须了解它们在土壤环境中的归宿。土壤环境中酚的污染是指进入土壤环境中的酚超过了酚在土壤环境中的环境容量, 进一步影响土壤的正常功能或用途, 甚至会引起土壤生态变异或土壤生态系统的物质平衡, 可能最终影响人体健康。如酚类物质污染农田后会导致生长的农作物的可食部分产生异味。环境中的酚污染物主要来源于工业企业排放的含酚废水。焦化工业生产过程中排放的含酚废水是地表水体和土壤环境酚类污染物的主

要来源。一般焦化厂高浓度含酚废水来源主要有: 剩余氨水 $1\ 300 \sim 2\ 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 焦油蒸馏 $3\ 000 \sim 4\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 酚精制 $8\ 000 \sim 12\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经过一般生化处理, 总排水的酚污染物浓度依然很高, 表 1 给出了山西某焦化企业总排废水的监测结果。表中可以看出, 焦化废水中主要的污染物酚、氰、氨等都超过国家标准。焦化生产排放的含酚废水通过灌溉进入土壤环境后, 可与土壤环境中的固态、气态、液态物质发生一系列化学、物理和生物化学反应。土壤环境中的酚一般有以下 3 种归宿: ①土壤环境的吸附作用使酚残留于土壤环境中; ②酚在土壤环境中进行气迁移和水迁移, 或被作物吸收; ③酚在土壤环境中发生化学、光化学和生物化学降解作用, 使其在土壤环境中的残留量逐渐减少。土壤对酚的吸附是影响酚行为的重要物理化学过程。被土壤吸附后, 酚的移动性和生理毒性也

收稿日期: 2003 - 07 - 19

作者简介: 杨国栋(1959—), 男, 副教授。从事环境科学和管理方面的教学研究。E-mail: yanggd59@Sxu.edu.cn

表 1 某焦化厂总排水水质监测结果 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)Table 1 Monitoring results of discharged water from a coal gasification plant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

矿物油	COD _{Cr}	CN ⁻	挥发酚	NH ₃ -N	SS	pH
2.46	3 799	4.46	14.32	418.6	20	9.32

将随之发生改变。因此,从某种意义讲,土壤环境对酚的吸附作用就是土壤环境对酚的净化作用,但这种净化作用是不稳定的,也是有限度的。当吸附的酚被土壤溶液中的其他物质重新置换出来时,吸附的酚又会导致酚在土壤环境中的积累,造成程度不同的污染。国内外对重金属和有机农药在土壤环境中的生态转移(土壤-水,土壤-植物)研究较多,但对于酚在土壤环境中的迁移研究较少,关于酚对地下水的污染也未引起人们重视。因此,研究酚在植物-土壤环境、土壤-地下水中的生态转移规律,并对其进行预测,对于有效控制土壤生态系统中酚的污染具有重要意义。

1 材料和方法

试验用土样为土壤表层 20 cm 以下的未熟化土壤。土壤类型为石灰质土壤, pH 值为 7.8, 有机质含量为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.1 吸附试验

1.1.1 静态吸附试验

称取一定量的土样 4 份,置于锥形瓶中,分别注入一定体积浓度不同的苯酚溶液,盖紧瓶塞。在 25 °C 恒温条件下不断振荡,以不同的时间间隔取水样,测酚含量,以建立酚的土壤吸附等温方程^[1]。

1.1.2 无栽培盆吸附试验

分别向用水饱和的无栽培盆中加入酚浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的水样 10 mL, 20 mL, 40 mL, 45 mL, 并设对照。分别记作处理 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#]。用塑料袋包好盆,以避免酚的挥发。每隔一定的时间称取盆中一定量的土样用水提取法处理^[2],然后蒸馏,收集馏出液于锥形瓶中,供分析用。

1.1.3 动态吸附和解吸试验

取一定量土样,经过筛去除大颗粒杂质,混匀后装入两个内径为 9 cm, 高为 50 cm 的灰色硬质塑料管中,并压实至一定程度,其容重约为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右,编号分别为 1[#], 2[#], 先用自来水使土柱达到饱水条件,柱内土层孔隙结构和渗透率逐渐稳定下来,动态柱渗透率为 $0.0034 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。再分别加 2 种浓度的含

酚水进行处理。

(1) 动态吸附试验: 分别配制低浓度和高浓度 ($114.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $208.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 酚溶液,作为灌注液。水样用调节阀以恒定速率加入土柱中,土柱下滤出液收集于锥形瓶中,供分析。试验完成后将土柱倒出,从柱顶到柱底依次取 4 份 50 g 土样,用水提取法处理,然后测不同土层的酚含量。

(2) 动态解吸试验土柱分别用低浓度 ($204.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和高浓度 ($424.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 2 种酚溶液饱和,待收集滤液约 250 mL 后,开始向 2 个柱子中不断加入自来水,进行酚的脱洗,收集渗出液于锥形瓶中,供分析。

1.2 测定方法

水样和土样中的苯酚用 4-氨基安替比林直接比色法测定^[2]。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附结果

称取 20 g 土样 4 份,置于锥形瓶,分别注入 200 mL 浓度分别为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含酚溶液,在 25 °C 恒温条件下每隔 4 h 进行 1 次间歇振荡,经 24 h 取上清液,测酚含量,以建立酚的土壤吸附等温方程,静态吸附结果见表 2。

表 2 数据显示,在处理液的酚浓度较低时,相对于平衡液浓度,土壤固相中酚含量较高,即此时土壤

表 2 不同浓度处理的土壤静态吸附结果

Table 2 Static adsorption results in various treatment concentrations of phenol in the soil tested

初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10	30	50	200
平衡浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.030 6	0.038 2	3.207	152.9
固相浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	99.7	299.6	467.9	471.0

吸附为主要因素。当处理液酚浓度较大时 ($C_0 = 50 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 土壤固相中酚含量基本为一固定值,此时土壤对酚的吸附达到土壤的最大吸附量,由公式 (1) 可计算出此时的土壤最大吸附量 S_m 。计算得 $S_m = 471.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$C_s = (C_0 - C) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: C_s 为平衡时污染物的固相浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为处理液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C 为平衡时的液相浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为处理液体积, L; m 为土壤质量, kg。

在一定的液固比条件下,土壤对酚的吸附结果表明土壤对酚的吸附符合 Freundlich 吸附等温方程:

$$\log C_s = \log K + n \log C_e \quad (2)$$

式中: C_s 和 C_e 分别为平衡时固相和液相中酚的浓度; K 和 n 为常数。在本试验条件下求得: $n = 0.2008$, $\log K = 6.54$, 即

$$\log C_s = 6.54 + 0.2008 \log C_e \quad (3)$$

2.2 无栽培盆吸附试验结果

在消除了酚的挥发作用的条件下,研究了酚在试验条件下的静态转化。酚的转化包括土壤固相对酚的吸附、土壤生物对酚的降解、酚在土壤中的氧化还原反应以及其它方面的转化。

用水将盆试土壤进行饱和,静置两天后分别向4个盆中加入酚浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的水样 10 mL , 20 mL , 40 mL , 45 mL , 分别记作处理 1[#], 2[#], 3[#], 4[#]。酚的加入量分别为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 盆上用塑料袋包好。间隔 24 h 取盆中 5 g 土样用水提取法处理^[2], 然后蒸馏, 收集馏出液分析, 结果见表 3。

由表 3 可知, 不同浓度的酚处理中, 土壤固相中酚含量变化趋势基本一致, 随时间增加而降低。在不

Table 3 Phenol concentrations in the soil with no plants

时间	处理 1	处理 2	处理 3	处理 4
24h	181.8	375.7	788.3	892.2
48h	152.9	312.9	652.4	711.8
72h	98.5	287.1	533.5	659.2
风干后	0	62.9	96.8	163.1

表 3 无栽培盆试条件下土壤固相中酚的变化 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干土)

遮蔽条件下, 自然风干后土样中酚的含量变化在各个不同的浓度处理中也很明显, 如低浓度的处理 1 中, 风干后其酚含量接近 0; 高浓度的处理 3 中酚含量也由风干前的 $533.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降为风干后的 $96.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这说明在无遮蔽条件下酚的生态转移中, 挥发也是一个很重要的因素。开放体系中, 土壤环境能与空气中的氧充分接触, 所以土壤环境中的微生物可能对酚的好氧分解有重要作用。

由表 3 数据所得的不同时间间隔下土壤中酚含量的变化情况见表 4。

由表 4 可知, 酚浓度较高的不同处理中, 盆试土壤固相酚含量的变化趋势是相同的, 随时间的增加土壤的酚含量减少(以负值表示)。24 ~ 48 h 平均变化率处理 2 中为 $63.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 处理 3 中为 $135.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 48 ~ 72 h 平均变化率处理 2 中为 $25.5 \text{ mg} \cdot$

表 4 不同时间间隔下土壤中酚含量的变化情况 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 4 Phenol content changes in the soil tested at different durations ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

时间	处理 1	处理 2	处理 3	处理 4
24 ~ 48h	-28.9	-63.1	-135.9	-180.4
48 ~ 72h	-54.4	-25.5	-118.9	-52.6
风干后	-54.4	-224.2	-436.7	-496.1

kg^{-1} , 处理 3 中为 $118.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。高浓度的处理中 48 ~ 72 h 平均变化率比 24 ~ 48 h 的小, 其原因可能是高浓度对微生物产生了抑制。

2.3 动态吸附与解吸试验结果

2.3.1 动态吸附

采用不同浓度的酚液进行土柱动态模拟土壤吸附, 用以确定酚在土壤中的吸附行为。分别用浓度为 $114.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $208.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含酚溶液, 作为灌柱液以恒定速率加入土柱中, 收集滤出液分析, 结果见图 1。

由图 1 看出, 对于不同的处理, 土柱渗滤液浓度在最初的 31 h 以前很低, 从 31 h 开始, 渗出液浓度开

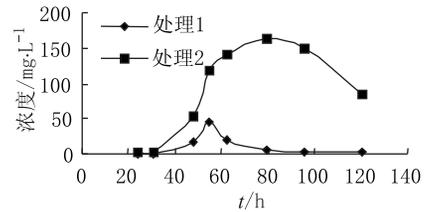


图 1 不同时间动态淋溶试验结果

Figure 1 Dynamic filtrate results at different times

始增加, 并且瞬时浓度变化比较大。55 h 后处理 2 渗出液浓度增加速度有所降低, 这表明水样中的酚在流经土柱过程中, 土壤最初表现对酚的强烈吸附, 随着吸附时间的增加, 土壤固相吸附位逐渐饱和, 对酚吸附趋于下降, 因而渗出液中酚的浓度逐渐增大。

浓度不同的吸附柱其滤出液浓度随时间变化的趋势大体相同, 滤出液浓度都有一个从小到大再变小的过程。如柱 1 滤出液浓度从 0.36 — 44.61 — $2.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 柱 2 滤出液浓度从 2.03 — 163.99 — $83.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。滤出液浓度变大说明土壤吸附位点被酚饱和, 对酚的吸附能力开始减弱, 但随后滤出液浓度变小, 很可能说明酚在土壤环境中除常见的被土壤胶体吸附外, 还参与土壤环境中的其它化学反应、生化反应或酚的物理化学吸附重新发生了变化, 这种现象有待于进一步研究。

由动态淋溶试验结果计算出不同时间段土柱滤

出液酚浓度变化速率,结果见表 5。

由表 5 看出,不同处理滤出液酚浓度变化速率在 31 ~ 48 h, 48 ~ 55 h, 55 ~ 62 h 最大,如处理 1 滤出液

表 5 不同时间间隔下吸附柱滤液酚浓度变化速率
($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Table 5 Phenol concentration change rates at different times in adsorption column filtrate ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

	24 ~ 31h	31 ~ 48h	48 ~ 55h	55 ~ 62h	62 ~ 79h	79 ~ 96h	96 ~ 120h
处理 1	0.027	0.916	4.006	-3.697	-0.697	-0.27	0
处理 2	0.068	2.920	9.28	3.31	1.394	-0.899	-2.724

酚浓度变化速率分别为 $0.916 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $4.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $-3.697 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。速率为负时,说明滤出液浓度又开始降低。

为了测定酚在不同土层的含量分布,对处理 1 的土柱进行分层采样,从柱顶到柱底分为 4 部分,每部分取 50 g,用水提取法进行浸提处理,测得不同土层的含酚量见表 6。

由表 6 看出,土壤含酚量随土层的加深而下降,距表层 11 cm 处的酚含量为 $4.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 22 cm 处

表 6 不同土层的含酚量

Table 6 Phenol contents at different soil layers

土层/cm	11	22	33	44
酚含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	4.2	2.4	2.2	1.9

为 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 44 cm 处降低为 $1.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,垂直递减非常明显,结果也说明长期的污灌很可能对污灌区的地下水环境造成污染。

2.3.2 动态解吸

对分别用浓度为 $204.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $424.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含酚溶液进行处理的土柱,加入水进行酚的脱附(解吸),收集滤出液分析,解吸结果见图 2。

由图 2 看出,对于不同的处理,溶液浓度不同的解吸柱其滤出液浓度变化趋势都是由大到小,72h 后淋出液浓度接近为 0。

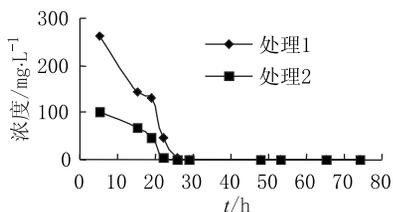


图 2 解吸附滤出液在不同时间的浓度变化

Figure 2 Phenol concentration changes in desorption filtrate at different times ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

对图 2 数据进行处理,求出不同时间间隔下酚的解吸速率,结果见图 3。

由图 3 可以看出,在不同时间间隔下的解吸速率,有 1 个最大解吸速率值,此后解吸速率开始变小,

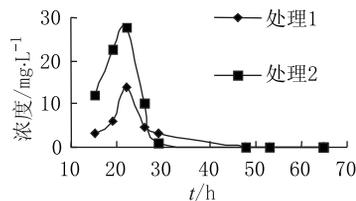


图 3 不同时间间隔下解吸附速率

Figure 3 Desorption rates at different times ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

直到成为 1 个比较恒定的数(含量趋于 0)。同时,解吸速率有 1 个先逐渐增加后逐渐降低的过程,最大解吸速率与饱和土柱处理的酚浓度有关。当解吸达到一定时间后(48 h),解吸速率就会达到 1 个比较稳定的数值。解吸的具体机理还不清楚,有待于今后继续研究。

2.4 讨论

(1) 通过模拟酚类物质在土壤中的生态转移,寻求土壤中酚的变化规律和在不同土层中的浓度分布特性,可以了解酚类物质在土壤剖面中的迁移特征。

(2) 试验室动态土柱模拟试验表明,当土层饱和后,入水速度和土壤含水率较低时,有助于土壤对酚的去除。

(3) 酚处理起始浓度对酚的吸附和降解速度的影响,可能有这种情况,在有利于微生物的条件下,在一定浓度范围内,自净速度有随浓度加大而加快的情况。但超过一定浓度后,过高的浓度可能直接抑制土壤环境中的微生物,另一方面其自身氧化过程消耗大量氧,从而显著地减缓酚及其化合物的分解转化过程。

(4) 酚对土壤环境的污染是解决焦化工业区环境问题中的一大难题,对生态环境的潜在威胁越来越大。酚在环境中的归宿很大程度上取决于它在土壤环境中的迁移与转化。

(5) 土壤对酚的吸附和降解能力很强,其中生物降解又明显强于化学分解,对于易降解的有机物,生物降解过程可用一级反应动力学方程描述。由于生物降解速率主要取决于生物量和土壤的复氧能力,因此,土壤环境中生物量丰富和复氧条件好的耕作层酚的降解速率要明显高于生物量较少、复氧条件差的犁底层和下包气带。可以认为,耕作层是土壤降解酚类

污染物的主要场所。

(6) 酚在土壤环境中的迁移与转化过程十分复杂, 可以采用试验与数值模拟相结合的方法进行研究。数学模拟模型建立在包气带和非包气带中水分及溶质运动的基本理论之上, 模型包括酚在土壤环境中迁移与转化的主要过程, 随土壤水分的质流、水动力弥散、土壤吸附以及生物化学降解等。由于影响因素较多, 在建立基本的质量方程后, 模型的求解仍然很困难。

3 结论

(1) 在试验条件下, 土壤对酚的最大吸附量为 $471.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附符合 Freundlich 吸附等温方程。

(2) 土壤对酚的降解是在多种因素同时作用下的综合降解过程, 其降解机理比较复杂。通过模拟酚的

迁移转化有助于建立酚在土壤环境中的生态转移数学模型, 为科学地对酚类物质在土壤环境中的迁移转化进行预测研究提供理论基础。

(3) 土壤生态系统是一个复杂的多介质环境。目前, 国内外对酚类物质在土壤环境中的生态转移规律的研究甚少, 对酚在土壤环境中吸附的机理和过程也不十分清楚, 这有待于进一步的研究。

参考文献:

- [1] 刘兆昌, 张兰生, 等. 地下水系统的污染与控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- [2] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.
- [3] 国家环保局. 水和废水监测方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.