

土壤中氯苯类化合物的迁移行为

胡泉, 胡永梅, 樊耀波, 王敏健* (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为了污染土壤的恢复, 应用土壤污染实时模拟系统, 研究土壤中氯苯类化合物的迁移行为. 结果表明, 氯苯类化合物主要滞留在土壤相中, 在气、液 2 相中的含量随着其蒸汽压和水溶性的增大而增大; 15 cm 以上土壤中的氯苯类化合物由最初的均匀分布, 变为从上至下浓度逐渐增大的分布. 渗滤液中的氯苯类化合物随渗滤水量变化为 2 个阶段, 渗滤水量 < 1000 ml 时, 浓度随水量逐渐下降; 而渗滤水量 > 1000 ml 后, 浓度变化不大, 趋于某一稳定的浓度值. 氯苯类化合物在土壤层和渗滤水中浓度的变化可较好地用吸附模型来解释. 不同氯苯类化合物的挥发速率随时间延长而降低, 挥发速率与氯苯施加量的对数和蒸汽压呈良好线性关系.

关键词: 土壤污染; 氯苯类化合物; 迁移行为; 实时模拟

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-05-0032

Fate and Behavior of Chlorobenzenes in the Soil

Xiao Hu, Yongmei Hu, Yaobo Fan, Minjian Wang (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy for Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: In this paper, the fate and behavior of chlorobenzenes (CBs) in the soil was studied by using a real-time simulator. The results showed that the CBs mainly retain in the soil phase. The concentration of CBs in the gas and liquid phase increased with the value of vapor pressure and water solubility. The concentration of CBs in the soil profile increased with the depth after leaching process. When the amount of leachate was less than 1000 ml, the concentration of CBs in leachate increased significantly. When the amount of leachate was large than 1000 ml, the concentration of CBs in leachate was stable. The behavior of the CBs in the soil and the leachate can be described by a adsorption model, in which the vapor pressure, soil-water partitioning coefficient (K_{oc}) and its solubility in the water can be related to the volatilization. A good correlation between the logarithm concentration of the applied CBs and vapor pressure of the compound was found.

Keywords: chlorobenzenes; soil pollution; fate and behavior; real-time simulator

氯苯类化合物 (Chlorobenzenes, CBs) 是一类在农药、染料、化工生产广泛应用的原料, 在环境中普遍存在. 在污染的土壤、废水、湖水、污泥、饮用水、蔬菜、沉积物、鱼类、甚至在人类的脂肪组织和乳液中, 都已检出 CBs^[1-10]. CBs 中的一氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1, 2, 4-三氯苯和六氯苯都是毒性很高的化合物, 被美国环保局列为优先控制污染物. 对于 CBs 在土壤中迁移的综合过程, 如向地下水中的渗滤、向空气中的挥发和在土壤中的滞留, 及各过程同时或相互作用的研究较少. 本文利用自行研制的土壤污染实时模拟系统对进入土壤中的 CBs 的迁移行为进行模拟研究, 测定目标化合物的挥发量、渗滤量及在土壤中的残留分布, 探讨 CBs 在土壤中迁移行为, 为土壤中 CBs 污染防治提

供科学依据.

1 材料与方法

1.1 模拟系统

使用的模拟系统为自行研制的土壤污染实时模拟系统, 由土壤柱、温度控制、水流控制、渗滤液采样器、气流控制、气体采样器等单元组成 (图 1). 系统有良好的密闭性, 可防止目标污染物的吸附和外源污染, 可精确控制系统的温度、气和水流量, 可实现气、水样品的自动连续采集. 整个系统分为气路、水路和循环水路. 空气

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29677027)

作者简介: 胡泉 (1974~), 女, 硕士, 主要研究方向为土壤污染及恢复研究.

收稿日期: 1999-12-29

* 通讯联系人

从空气钢瓶中流经净化器、流量计、循环水浴, 由空气进口进入土壤柱. 从空气出口流出的空气尾气由气体采样器进行连续采集. 降水水路为: 蠕动泵将原水由水槽泵出, 经循环水浴预热或预冷后, 由土壤柱上方注入土壤柱. 循环水水路: 循环水引自循环水浴流经土壤柱加套, 再回到循环水浴中.

土壤装填在一个内径 100mm, 外径 150mm, 高度为 370mm 的玻璃柱中, 上方有布木板, 下部有渗滤液取样口, 侧面有空气出入口. 恒温循环水在土壤柱的加套中流动, 以保证设定的土壤温度. 在土壤柱中, 实验土壤的高度约为 200mm.

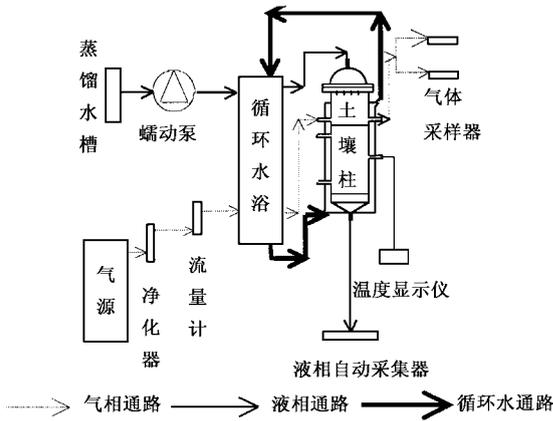


图 1 实验系统流程示意图

1.2 模拟污染土壤制备

15m l 含 CBs 的正己烷储备液加入 15m l 丙酮, 再进一步用蒸馏水稀释到 200m l. 将此水样分多次加入 2kg 已经风干并经 2mm 筛筛分过的土壤中, 使土壤的含水量饱和并充分混匀装柱, 并留样测定土壤水分、有机质含量和氯苯含量. 实验用土壤的有关性质见表 1.

表 1 实验土壤性质/%

砂粒	粉粒	粘粒	有机质	土质
77.3	14.1	6.6	1.30	砂土

1.3 实验条件

系统温度控制在 12.7℃, 气流选择 90m l/min, 选择总加水量为 2.5L. 整个实验周期安排为 15d, 划分成 5 个时段, 即每 3d 为一个时段. 将加水量平分在 5 个小周期进行, 每个小周期

加水 500m l, 使土壤中的 CBs 在各个小周期内, 都能受到相同的加水量影响. 加水速率控制在 0.5m l/min.

1.4 样品采集、处理与分析

气样采集时间为第 0.5、1.0、3.0、7.0、15.0d. 用 GDX-502 树脂富集气相中的氯苯, 然后用 20~40m l 正己烷/丙酮 ($V/V=3/2$) 混合溶剂洗脱, 旋转蒸发到 2m l, 再用高纯氮气吹脱浓缩到 1m l 后, 加内标物进行气相色谱分析.

按照实验时段每 3d 收集渗滤液样品 1 个, 共取 5 个水样, 每个 500m l, 总体积 2.5L. 水样以 30m l/min 流速经 GDX-502 富集柱, 再用 20~40m l 正己烷/丙酮 ($V/V=3/2$) 混合溶剂洗脱, 常压旋转蒸发致约 2m l 后, 过净化柱, 5~10m l 正己烷溶液淋洗, 氮气吹脱浓缩致 1m l 后, 加内标物进行气相色谱分析.

第 15d 后实验结束, 将土壤柱分成 4 层, 每层采集 3 个平行样, 监测不同深度土壤中的氯苯分布. 样品处理和分析方法参见文献[5].

采用配有电子捕获检测器 (ECD) 的惠普 HP4890D 型气相色谱仪, DB5 熔融石英毛细管柱 (30m × 0.32mm) 分析氯苯. 色谱分离条件为进样口温度为 250℃, 检测器温度为 300℃, 载气流量 2.4m l/min, 尾吹流量 54.38m l/min, 无分流进样; 柱初温 80℃, 保持 8min 后, 以 10℃/min 升温至 180℃, 保持 10min.

2 结果与讨论

2.1 CBs 在各相中的分布

表 2 给出了实验 15d 后, CBs 在土壤、气和渗滤液中的分布. 可以看出, 土壤相中的各 CBs 的百分含量均大于 96%, 说明施入土壤中的 CBs 主要滞留在土壤相中. 在液相 (渗滤液) 和气相中, 2 个氯原子取代的 1,3-DCB 和 1,2-DCB 含量及百分比明显高于多个氯原子取代的 CBs, 与二者的蒸汽压相对较高 (均比其余 CBs 高 5 倍以上) 和水溶性较强 (为其余 CBs 3~200 倍) 一致. 说明 CBs 氯原子取代基越多、蒸汽压及水溶性越小, 在土壤中滞留的相对越多. 相对而言, 低氯原子取代的氯苯要比其高氯

表 2 CBs 在土壤、流出气和渗滤液中的分布

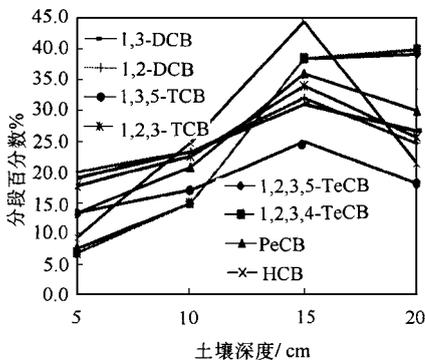
化合物	施加量 / μg	土壤		渗滤液		流出气		收率 / $\%$
		总量 / μg	占回收总量的比 / $\%$	总量 / μg	占回收总量的比 / $\%$	总量 / μg	占回收总量的比 / $\%$	
1,3-DCB	1256.72	847.01	97.18	16.75	1.92	7.84	0.90	69.4
1,2-DCB	2068.13	1471.2	96.78	38.81	2.55	10.14	0.67	73.5
1,3,5-TCB	205.33	159.17	99.33	0.54	0.34	0.54	0.34	78.0
1,2,3-TCB	449.34	361.75	99.69	0.71	0.20	0.41	0.11	80.8
1,2,3,5-TeCB	346.40	329.83	99.61	0.6	0.18	0.68	0.21	95.6
1,2,3,4-TeCB	429.81	379.96	99.60	0.85	0.22	0.66	0.17	88.8
PeCB	306.15	283.65	99.69	0.21	0.07	0.66	0.23	92.9
HCB	295.62	224.0	99.72	0.37	0.16	0.27	0.12	76.0

原子取代物更容易进入渗透水和大气。

如表 2, 由于在施入氯苯、装柱及最后取样测量时氯苯的挥发, 造成回收率达不到 100%。一般表现为挥发性越强收率越低。

2.2 土壤中 CBs 的纵向迁移

图 2 给出了实验 15d 后, CBs 在土柱剖面分布。在 15cm 以上, CBs 含量随深度增加而增加; 在 15~20cm 之间除 1,2,3-TCB 外, 其他氯苯浓度降低; 在 5 和 10cm 处, 百分含量最低的是 1,2-DCB 和 1,3-DCB, 而 PeCB 和 HCB 则较多。土柱中氯苯浓度随深度的减少一方面是由于氯苯的不断挥发, 另一方面是由于淋溶。PeCB 和 HCB 具有较大的土壤-水分配系数 (K_{oc}), 挥发和渗滤作用相对较弱, 二氯苯的 K_{oc} 较低, 蒸汽压与溶解度都较其他氯苯要高, 利于挥发和渗滤。



分段百分率为 CBs 在各分段土层中含量占总量的百分比

图 2 土壤中 CBs 的纵向迁移

图 2 中 CBs 在不同层深的浓度分布趋势有一致性, 说明氯苯挥发和渗滤的阻力主要来

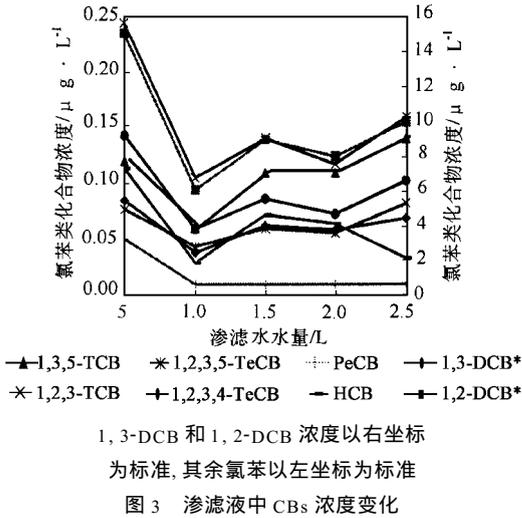
自土壤的吸附。但图 2 中 CBs 在土壤表层未产生蓄积。Jury 等曾用亨利常数 H_c 来判别化合物的挥发性, 认为化合物当其 $H_c \gg 61.8 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在挥发时, 无论有无水分的蒸发都不会在土壤表层堆积。这种化合物被称为“I 类”化合物^[11]。由此判断标准来看, 本研究所有氯苯的 H_c 都大于 $61.8 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以在土壤表层不会产生蓄积。

在不断淋洗作用下, 氯苯处于吸附和解吸的动态过程中不断下移, 在 15cm 深处出现了峰值。各 CBs 在土壤层中向下迁移的实验证据表明: 进入土壤中的 CBs 由于降水的淋洗可能对地下水造成污染。

2.3 渗滤液中 CBs 浓度的变化

渗滤液中 CBs 的浓度变化见图 3。1,3-DCB 和 1,2-DCB 浓度明显高于其它 CBs, CBs 在渗滤液中的浓度基本随蒸汽压和水溶性的增大而增大。渗滤液中 CBs 浓度的变化可分为 2 个阶段: 第 1 阶段为渗滤水量 $< 1000 \text{ ml}$, 浓度随水量增加明显下降; 第 2 阶段为渗滤水 $> 1000 \text{ ml}$, 氯苯浓度变化不大。非离子化合物在土壤中的吸附作用可描述为一个持续的相互作用过程^[12,13], 初始时的吸附为在固定吸附位上的主动吸附, 可因其它因素影响脱附, 由于加入土壤中有有机化合物在初期有一个部分未被土壤吸附^[14,15], 较易被渗滤液带出, 因此开始时渗滤液中氯苯含量较高。经过一定时间降水之后, 因游离氯苯大量流失, 而被吸附的部分很难流失^[16], 因此, 最后在吸附-解吸的亚稳态中, 只有少量化合物因脱附随渗滤液流失, 表现在渗

滤水中的浓度变化较小。



有学者提出了吸附作用的分布活性模型 (Distributed Reactivity Model for Sorption by Soil and Sediments)^[17]来解释吸附机理。根据这一模型, 土壤和沉积物具有不均一性, 吸附活性位点分布于矿物质、高度松散无定形有机质和致密的有机质 3 个域。有机污染物首先吸附和分配在暴露的矿物质表面和无定形有机质中, 这个过程比较快地达到平衡, 在这 2 个域达到表观分配平衡后, 污染物开始向第 3 个域缓慢扩散, 分配于致密有机质的污染物不易解吸, 表现为解吸过程的滞后现象和老化过程 (Aging)^[18]。本实验渗滤液中氯苯浓度的变化可以较好地用这一理论来解释。最初时氯苯吸附虽然很快, 但是吸附容量很小, 因而有大量“游离态”的氯苯。随着氯苯向致密有机质中的扩散和“游离态”氯苯浓度迅速降低至最初的 50%, 之后经历缓慢变化。对于长周期的迁移行为还需要延长实验时间来验证。

过去的工作认为氯苯不会渗滤到地下水中^[19-22]。但是在本实验中发现渗滤液中有氯苯存在, 不同的结论可能与施用量和实验使用的土壤有关。本实验采用的是砂质土壤, 有机质含量为 1.3%, 对氯苯的吸附作用较弱, 因此不排除下渗的可能。

2.4 气相中 CBs 浓度的变化

从图 4 中可以看到二氯苯的挥发行为与其

他各氯苯显著不同, 试验开始后, 它们的挥发迅速达到峰值。这显然与二氯苯具有较高蒸汽压有关。一定时间后, 气相二氯苯的浓度越来越低。其它多取代氯苯在初始时, 因土壤的湿度较大而不易挥发, 所以挥发速率比较低; 随后, 随着水的下渗, 土壤湿度减小, 氯苯挥发量逐渐加大达到一个峰值。如前所述, 进入土壤的氯苯逐渐与致密有机物结合, 同时由于挥发和渗滤损失, 导致挥发速率逐渐降低。

表 3 给出了 CBs 实验中的平均挥发速率 (F) 与其理化参数之间的线性关系, 表示为:

$$F = aX + b$$

式中, a : 斜率; b : 截距; X 为各种氯苯的理化参数或其对数值。

从表 3 可以看到影响挥发速率的某些因子。与挥发速率相关性最好的是施加量的对数值, 其次是化合物的蒸汽压, 与辛醇-水分配系数的对数值也有较好的相关性。

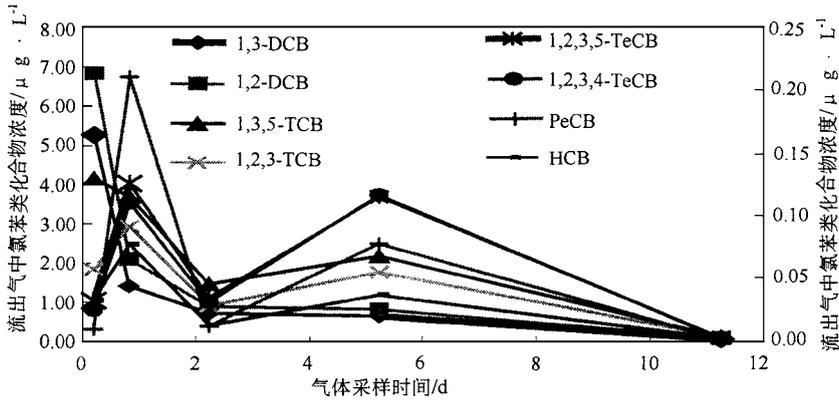
表 3 CBs 实验挥发速率 (F) 与各理化参数的线性回归常数¹⁾

参数	F		
	a	b	r^2
施入量/ μg	1.25	2.47	0.91
V_p	0.0039	0.0001	0.82
$\lg K_{ow}$	-2.12	4.73	0.62
$\lg S$	3.91	-5.35	0.48
$\lg K_{oc}$	-1.03	3.71	0.38

1) V_p 为蒸汽压 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$; K_{ow} 为辛醇-水分配系数; S 为溶解度 (水中) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_{oc} 为土壤-水吸附系数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 小 结

以模拟方式研究 CBs 在土壤、渗滤液和气相中的分布, 发现 CBs 主要滞留在土壤相中 ($> 96\%$)。在相同加入量条件下, 氯苯气、液 2 相中的含量与它们的蒸汽压和水溶性有关, 随着蒸汽压和水溶性的增大而增大。CBs 最初在土壤柱中均匀分布, 随着淋溶量的增加, 在 15cm 以上土柱中从上至下浓度呈现逐渐增大的分布趋势; 渗滤水量 $< 1000 \text{ mL}$ 时, 渗滤液中的 CBs 浓度随水量增加急剧下降; 而渗滤水量 $> 1000 \text{ mL}$ 后, 渗滤液中的 CBs 浓度变化趋缓。CBs 浓度在土壤层和渗滤水中的行为均可用吸



1, 3-DCB 和 1, 2-DCB 浓度以右坐标轴为标准, 其余氯苯以左坐标轴为标准

图 4 各 CBs 挥发速率的变化

附-解吸模型来解释, 在气相中氯苯挥发速率可以描述为加入量和蒸气压的函数。

参考文献:

- Shafer K H, Hayes T L et al. Analysis of hazardous waste by fused silica capillary gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1984, **56**: 237~ 240.
- Gaffney P E. Carpet and rug industry case study I: water and wastewater treatment plant operation. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1976, **48**: 2590~ 2598.
- Oliver B G, K D Nicol. Chlorobenzenes in sediments, water and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie and Ontario. *Environ. Sci Technol.*, 1982, **16**: 532~ 536.
- Wang M J, Jones K C. The chlorobenzene content of contemporary U. K. Sewage Sludges. *Chemosphere*, 1994, **28**: 1201~ 1210.
- Wang M J, McGrath S P, Jones K C, The chlorobenzene content of archived sewage soldges. *The Science of the Total Environment*, 1992, **121**: 159~ 175.
- Wang M J, Jones K C. Occurrence of Chlorobenzenes in Nine United Kingdom Retail Vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**: 2322~ 2328.
- Oliver B G, Nim i A J. Bioconcentration of chlorobenzenes from water by rainbow trout: Correlations with partition coefficients and environmental residues. *Environ. Sci Technol.*, 1983, **17**: 287~ 291.
- Lebel G L, William s D T. Determination of halogenated contaminants in human adipose tissue. *J. Assoc. Off Anal. Chem.*, 1986, **69**: 451~ 458.
- William s D T, Lebel G L, Junkins E. Organohalogen residues in human adipose autopsy samples from six Ontario municipalities. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1988, **71**: 410~ 414.
- Jan J. Chlorobenzene residues in human fat and milk. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1983, **30**: 595~ 599.
- Jury W A, W F Spencer, W J Farmer. Behaviour assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.*, 1983(b), **12**: 558~ 564.
- Mingelgrin U, Gerstl Z. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in sils. *J. Environ. Qual.* 1983, **12**: 1~ 11.
- Paya-Perez A B, M Riaz, B R Larsen. Soil sorption of 20 PCB congeners and six chlorobenzenes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1991, **21**: 1~ 17.
- Pignatello J J. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils: 1. Formation of Residual fractions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1990, **9**: 1107~ 1115.
- Pignatello J J. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils: 2. Mechanistic aspects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1990, **9**: 1117~ 1126.
- Weber J B, H D Colble. Microbial decomposition of diquat adsorbed on montmorillonite and kaolinite clays. *J. Agric. Food Chem.*, 1968, **16**: 468~ 475.
- Chang A C, A L Page. Fate of wastewater constituents in soil and ground water: Trace organics. In: P G Stuart, T Asano (Eds.). *Irrigation with Reclaimed Municipal Wastewater. A Guidance Manual.* Lewis Publishers Inc., 1985, 15~ 20.
- Nicholls H. Organic contaminants in soils and ground waters. In K C Jones (Ed.), *Organic Contaminants in the Environment.* London: Elsevier Applied Science, 1991, 87~ 132.
- Asher S C, K M Floyd, D Madkay et al. A critical examination of environmental modelling-modelling the environmental fate of chlorobenzenes using the persistence and fugacity models. National Research Council Canada. 1985.
- Jury W A, Winer A M et al. Transport and transformations of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1987b, **99**: 119~ 164.
- Jury W A, Focht D D, W J Farmer, Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from Standard indices of Soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 1987a, **16**: 422~ 428.
- Woodrow J E, J N Seiber. Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations. *Environ. Sci Tech.*, 1997, **31**: 523~ 529.