

文章编号: 1001-6791(2000)04-0401-07

# 吸附对土壤水环境中有机污染物 生物降解过程的影响研究<sup>\*</sup>

刘 凌, 崔广柏

(河海大学水资源开发利用国家专业实验室, 江苏 南京 210098)

**摘要:** 在土壤水环境系统中, 吸附作用是影响有机污染物生物降解过程的主要制约因素。污染物的吸附性越强, 则其存在于土壤水溶液的重量百分比就越小, 生物降解可能性也就越低。本文建立了定量描述吸附作用对有机污染物在土壤颗粒内部传输过程影响的数学模型。通过模型计算发现, 有机污染物的土壤-水吸附分配系数  $K_d$  越大, 则其从土壤颗粒内部传输到外部水溶液的速率就越小, 总的降解速率也就越低。

**关键词:** 有机污染物; 吸附; 生物降解; 土壤水环境

**中图分类号:** X 131      **文献标识码:** A

土壤与其相连的水环境称为土壤水环境系统, 其中存在着大量的土壤固有微生物<sup>[1]</sup>, 实验研究<sup>[2]</sup>发现, 土壤固有微生物能够有效地降解系统中的有机污染物, 并最终将其转化成环境可以接受的物质, 如  $\text{CO}_2$  和水等, 降解过程伴随着新的细胞物质的生长, 这就是土地生物处理过程, 近年来它已成为降解土壤水环境中有机污染物的重要手段。但是, 有机污染物在土壤水环境中生物降解过程非常复杂, 影响因素很多, 要想科学利用这一处理手段, 就必须研究影响有机污染物在土壤水环境中生物降解的主要制约因素。

在土壤水环境中, 有机污染物要发生生物降解反应, 必须暴露给微生物, 也就是说, 污染物只有接触到微生物, 才可能被其用作碳源, 发生降解反应, 有机污染物与微生物之间的物理性分隔是影响其生物降解性能的主要制约因素。Lehninger<sup>[3]</sup>指出, 微生物的新陈代谢作用发生于细胞质中, 而细胞质与外部环境之间通过细胞膜相隔, 对大多数污染物来说, 这些细胞膜是不可渗透的, 因此要传递污染物通过细胞膜, 必须利用特殊的蛋白质载体, 由于这些蛋白质载体只有在水溶液中才能有效地工作, 因此微生物也只能有效地降解能够溶解于水相的有机污染物。Schwarzenbach<sup>[4]</sup>指出, 在土壤水环境系统中, 污染物的存在方式并不仅仅是土壤颗粒外部水相这一种状态, 它还可能存在于土壤颗粒内部之中, 自然形成的土壤颗粒包含了大小不同的

\* 收稿日期: 2000-02-01; 修订日期: 2000-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (59909003) 和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (97029401)。

作者简介: 刘 凌 (1964- ), 女, 安徽合肥人, 河海大学水文水资源及环境学院副教授, 主要从事环境化学及环境水文方向的研究。

内孔隙。Ball<sup>[5]</sup>通过对美国波顿流域土壤的颗粒分析发现, 大约有大于 50% 的土壤颗粒的内孔隙直径小于  $0.1 \mu\text{m}$ , 有约 12% 的土壤颗粒的内孔隙直径大于  $1 \mu\text{m}$ , 只有 5% 的土壤颗粒的内孔隙直径大于  $2 \mu\text{m}$ 。由于大多数土壤固有微生物的体积长度约在  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  之间<sup>[6]</sup>, 且能够进入微生物的土壤颗粒内孔隙平均直径必须大于  $2 \mu\text{m}$ <sup>[7]</sup>, 因此大多数土壤固有微生物将被阻挡在土壤颗粒内孔隙以外, 只能存在于颗粒外部水溶液中。那些吸附在土壤颗粒内部的有机污染物, 将不能直接接触到微生物, 因而也不能直接发生生物降解反应, 污染物必须首先从颗粒内部固定相解吸下来, 进入内孔隙水相, 再通过扩散作用, 扩散到外部的水溶液, 然后才能够被外部水溶液中的微生物降解。Smith<sup>[8]</sup>通过实验研究发现, 被土壤吸附的喹啉, 其生物降解速度比纯水相中喹啉的生物降解速度慢 30 倍, 因此吸附作用是影响有机污染物在土壤水环境系统中生物降解性能的制约因素。

以上研究成果已系统全面地从定性方面指出了吸附的重要影响作用, 但是要具体了解其影响程度的大小, 还必须通过进一步的定量研究才能发现。因此从定量的角度讨论吸附对有机污染物生物降解性能的影响, 为土地生物处理工程提供参考和指导。

## 1 吸附过程

在土壤水环境系统中, 吸附过程发生于土壤介质的各个表面与有机污染物质之间, 在一定的温度与压力条件下, 吸附过程是一个动态的可逆平衡过程, 有机污染物在土壤中的浓度  $S$  与在水相中的浓度  $C$  之间成线性关系, 其比例系数用  $K_d$  表示, 称为有机污染物的土壤-水吸附分配系数 ( $\text{L}/\text{kg}$ )。

吸附达平衡时, 有机污染物在土壤水溶液中所占的重量百分比可用  $f_w$  表示:

$$f_w = \frac{C \cdot V_w}{C \cdot V_w + S \cdot M_s} = \frac{V_w}{V_w + K_d M_s} \quad (1)$$

式中  $V_w$  是土壤水溶液的体积 ( $\text{L}$ );  $M_s$  是土壤固体的重量 ( $\text{kg}$ )。

土壤水环境系统的土水比  $r_{sw}$  表示土壤固体重量  $M_s$  与土壤水溶液体积  $V_w$  之比, 其在饱和土壤水环境中的计算为

$$r_{sw} = \frac{\rho_s}{\epsilon} \quad (2)$$

式中  $\rho_s$  表示土壤的容重 ( $\text{kg}/\text{L}$ );  $\epsilon$  表示土壤的总孔隙率。将式 (2) 代入 (1) 得

$$f_w = \frac{1}{1 + r_{sw} \cdot K_d} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_s}{\epsilon} K_d} \quad (3)$$

以  $f_w$  对  $r_{sw}$  作图, 如图 1 所示。由图 1 可见, 如果有机污染物对土壤的吸附性越强, 即它的土壤-水吸附分配系数  $K_d$  越大, 则污染物存在于土壤水溶液比的重量百分比就越小, 发生生物降解反应的可能性就越低; 另一方面, 如果土壤水环境系统的土水越高, 则污染物存在于土

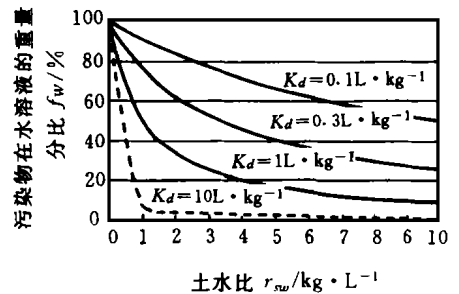


图 1 吸附平衡时土壤水溶液中污染物重量百分比  $f_w$  与吸附分配系数  $K_d$  和土水比  $r_{sw}$  之间的关系

Fig. 1. Relationship between  $f_w$ ,  $K_d$  and  $r_{sw}$

壤水溶液中的重量百分比也就越小, 发生生物降解的可能性也就越低。

因此, 对于吸附性较强的有机污染物 (如高分子量有机污染物多环芳烃 PAHs 和多氯联苯 PCBs 等, 其  $K_d \gg 1 \text{ L/kg}$ ), 在达到吸附平衡时, 大部分污染物将被吸附在土壤颗粒内部, 不能直接接触到微生物, 因而不能直接发生生物降解反应。

## 2 吸附作用对有机污染物传输速率的影响模型

在土壤水环境系统中, 被吸附在土壤颗粒内部的有机污染物, 必须通过解吸和扩散过程, 传输到颗粒外部的水溶液中, 然后才能被微生物降解。传输过程所包括的动力学步骤如下: (1) 污染物在土壤颗粒内部固定相的吸附/解吸反应; (2) 污染物在土壤颗粒内孔隙水相的扩散过程。为定量描述此传输过程, 可将土壤颗粒概化为球型, 得出有机污染物在土壤颗粒内部的物料平衡方程

$$\theta \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \theta) \rho \frac{\partial S_R}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \theta \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \quad (4)$$

式中  $C_p$  为土壤颗粒内孔隙水相有机污染物浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $S_R$  为土壤颗粒内部固定相吸附的有机污染物浓度 ( $\text{mg/kg}$ );  $\rho$  为土壤介质的比重 ( $\text{kg/L}$ );  $D$  为有机污染物在土壤颗粒内孔隙水相的扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $\theta$  为土壤颗粒的内孔隙率;  $r$  为沿土壤颗粒半径方向的极距 ( $\text{mm}$ );  $t$  表示时间 ( $\text{d}$ )。

在土壤球体颗粒内部, 有可逆的吸附/解吸平衡存在, 即

$$S_R = K_d C_p \quad (5)$$

将式(5)代入(4), 并化简, 得系统的物料平衡方程为

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \quad (6)$$

式中  $D_a$  为有机污染物在土壤颗粒内孔隙水相的表现扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), 其定义为

$$D_a = \frac{D}{F_R} = \frac{D}{1 + \frac{(1 - \theta) \rho K_d}{\theta}} \quad (7)$$

式中  $F_R$  为反映有机污染物吸附性能的阻滞因子, 它是污染物由于吸附作用而阻滞在土壤颗粒内部的一个量度,  $F_R$  越大, 表示污染物在土壤颗粒内部的吸附作用越强, 阻滞作用也越强。

物料平衡方程(6)的始和边界条件为

$$S_R(r, t) \Big|_{r=0, t=0} = S_0 \quad (8)$$

$$C_p(r, t) \Big|_{r=0, t=0} = \frac{S_0}{K_d} = C_0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0, t=0} = 0 \quad (10)$$

$$\epsilon \frac{dC}{dt} = - \epsilon \frac{KC}{K_s + C} - (1 - \epsilon) \rho A_s \left[ \theta \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \Big|_{r=a} \quad t = 0 \quad (11)$$

式中  $S_0$  为土壤固定相有机污染物的初始浓度 ( $\text{mg/kg}$ );  $C$  为土壤内孔隙水相有机污染物的初始浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $a$  为球型土壤颗粒的半径 ( $\text{mm}$ );  $\epsilon$  为土壤介质的外孔隙率;  $C$  为污染物

在土壤颗粒外部水溶液的浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $K_s$  为污染物生物降解饱和常数 ( $\text{mg/L}$ );  $K$  为污染物的特殊生物降解速度常数 ( $\text{mg/L}) \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $\rho$  为包括土壤颗粒内孔隙在内的密度 ( $\text{mg/L}$ );  $A_s$  为土壤介质的表面积 ( $\text{cm}^2/\text{kg}$ )。初始条件式 (8) 和式 (9) 表示: 所研究的系统在生物降解反应开始时, 在土壤颗粒内部处于平衡状态, 球型颗粒固定相各点位处的有机污染物初始浓度均为  $S_0$ , 内孔隙水相各点位处的有机污染物初始浓度均为  $C_0$ ; 边界条件式 (10) 来自于球体颗粒的对称性, 对称的球体颗粒将给出一个相对于球心对称的有机污染物浓度分布图; 边界条件式 (11) 来自于球体颗粒表面与外部水溶液界面上的物料平衡方程, 有机污染物的生物降解反应发生于外部水溶液中, 反应机理可用 Monod 动力学方程来表示。此边界条件说明, 在研究的系统中, 外部水溶液中有有机污染物浓度的变化取决于从土壤颗粒表面扩散出来的有机污染物质与外部水溶液中有有机污染物降解反应的净结果。

表 1 验证模型时参数取值

Table 1. Parameters for the model verification	
参 数	数 值
$\rho/\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	24
$\theta$	0.1
$\epsilon$	0.45
$a/\text{mm}$	0.1
$C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.28
$D_p/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8.61 \times 10^{-5}$
$K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	6.71
$K/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$	0.19
$K_s/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.98

以上方程的求解, 可采用有限差分的数值解法, 利用 Crank-Nicolson 差分格式进行。

为了验证数学模型的可靠性, 在实验室条件下, 进行了有机污染物萘在土壤/水系统中生物降解实验, 测得的模型参数如表 1 所示, 模型计算结果与实测结果的比较如图 2 所示, 在图中, “·” 表示实验数据点, 实线表示数学模型计算结果, 由图可见, 两者基本一致, 表明数学模型基本可靠。

### 3 吸附作用对有机污染物生物降解性能的影响

为定量研究吸附作用对有机污染物在土壤水环境中生物降解性能的影响, 需要利用上述数学模型进行模拟计算。在计算中, 为突出显示吸附作用的影响, 选择污染物在外部水相中最快的生物降解条件, 即将模型中边界条件式 (11) 改写为

$$C_p(r, t) \Big|_{r=a, t=0} = 0 \quad (12)$$

此边界条件表明, 在土壤颗粒外部水溶液中, 有机污染物的浓度保持为零, 这是最快的生物降解条件, 它表示, 只要有有机污染物一旦从土壤颗粒内部扩散出来, 就能立即被外部水溶液中的微生物降解掉, 有机污染物在系统中总的降解速度仅仅取决于污染物从土壤颗粒内部传输出来的速度, 即取决于吸附作用对有机污染物生物降解的影响。

模型输入参数如表 2 所示。在计算中, 为讨论吸附作用的影响, 使用三种不同大小的  $K_d$  值:  $5.8 \times 10^4 \text{ L/kg}$ 、 $5.8 \times 10^3 \text{ L/kg}$  和  $5.8 \times 10^2 \text{ L/kg}$ 。模型计算结果如图 3、4、5 和 6 所示。

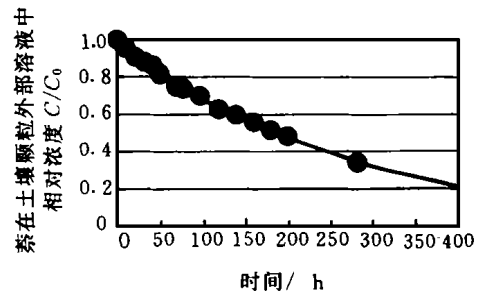


图 2 萘在土壤系统中生物降解实验数据与数学模型比较

Fig. 2. Comparison of the mathematical model with the naphthalene biodegradation measurements in soil system

表 2 模型预测时参数取值表

Table 2. Parameters for the model simulation

参 数	数 值
$\rho$ (kg/L)	2.4
$\theta$	0.1
$a$ (mm)	0.1
$S_0$ (mg/kg)	20.0
$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$5.0 \times 10^{-5}$

点位处被吸附的污染物的相对浓度  $S_R/S_0$  不仅随着处理时间的增长而降低, 而且随着颗粒球径距离的增加而降低, 最高的  $S_R/S_0$  值出现在球心位置, 随着污染物向颗粒外部的扩散, 其数值逐渐降低。由图 4 可见, 当  $K_d = 5.8 \times 10^4$  L/kg, 即  $K_d$  增加 10 倍时, 土壤颗粒内部污染物扩散的时间大大增长, 污染物需要扩散 9 000 d 才能全部从颗粒内部扩散出去。由如图 5 可见, 而当  $K_d = 5.8 \times 10^2$  L/kg, 即  $K_d$  减少 10 倍时, 颗粒内部污染物扩散出去的时间大大减少了, 污染物只需扩散 120 d, 就能全部从土壤颗粒内部扩散出去, 从而被外部水溶液中的微生物降解。

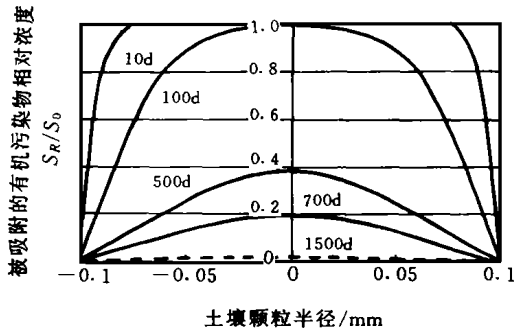


图 3 当  $K_d = 5.8 \times 10^3$  L/kg 时, 被吸附的有机污染物在土壤颗粒内部相对浓度剖面图

Fig. 3. Relative concentration profile of sorbed organic contaminant inside soil particle with  $K_d = 5.8 \times 10^3$  L/kg

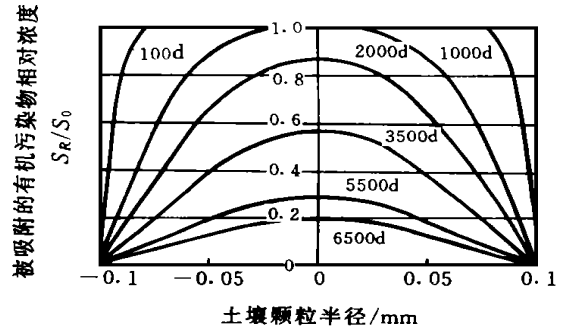


图 4 当  $K_d = 5.8 \times 10^4$  L/kg 时, 被吸附的有机污染物在土壤颗粒内部相对浓度剖面图

Fig. 4. Relative concentration profile of sorbed organic contaminant inside soil particle with  $K_d = 5.8 \times 10^4$  L/kg

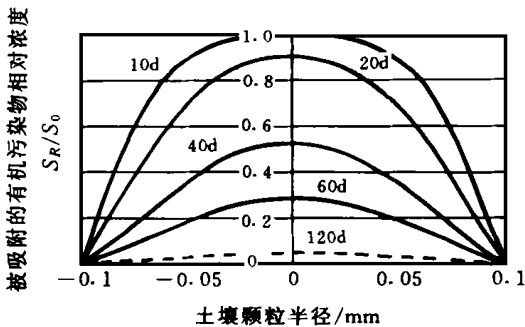


图 5 当  $K_d = 5.8 \times 10^2$  L/kg 时, 被吸附的有机污染物在土壤颗粒内部相对浓度剖面图

Fig. 5. Relative concentration profile of sorbed organic contaminant inside soil particle with  $K_d = 5.8 \times 10^2$  L/kg

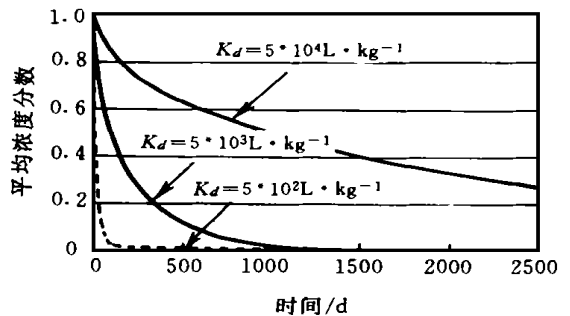


图 6  $K_d$  对土壤颗粒内部有机物浓度降低过程的影响

Fig. 6. Effect of  $K_d$  on the degradation of organic contaminant concentration inside soil particle

由此可以看出, 有机污染物从土壤颗粒内部传输出去的速率与其吸附性能的大小, 即污染物的土壤-水吸附分配系数  $K_d$  密切相关,  $K_d$  越大, 污染物在土壤颗粒内部传输的速率就越低, 两者之间的关系可由图 6 进一步反应, 图 6 表示在不同的  $K_d$  下, 土壤颗粒内部被吸附的污染物平均浓度分数随处理时间的变化情况, 其中, 平均浓度分数表示土壤颗粒内部被吸附的污染物的平均浓度与污染物初始浓度  $S_0$  之比, 由图 6 可见: 大的  $K_d$  意味着一个慢速的污染物传输过程, 也就意味着一个慢速的污染物浓度降解过程; 相反, 小的  $K_d$  意味着一个快速的污染传输过程, 也就意味着一个快速的污染物浓度降解过程。因此, 可以看出, 土壤颗粒内部发生的有机物吸附反应, 使其能够发生生物降解反应的时间大大的推迟, 推迟的程度取决于该污染物的土壤-水吸附分配系数  $K_d$  的大小。

## 4 结 论

在土壤水环境系统中, 吸附作用对有机污染物的生物降解过程产生重要影响: 有机污染物的土壤-水吸附分配系数  $K_d$  越大, 则它存在于土壤水溶液的重量百分比就越小, 发生生物降解反应的可能性就越小; 如果土壤水环境系统的土水比越高, 则污染物存在于土壤水溶液的重量百分比就越低, 发生生物降解反应的可能性也就越低。

吸附在土壤颗粒内部的有机污染物, 必须通过解吸和扩散过程传输到土壤颗粒外部的水溶液中, 然后才能被微生物降解。吸附作用对有机污染物在土壤颗粒内部传输过程的影响可用本文建立的数学模型来定量描述。利用该数学模型可以定量计算土壤颗粒内部污染物的降解程度与降解时间之间的关系: 有机污染物的吸附性越强, 它的土壤-水吸附分配系数  $K_d$  就越大, 则污染物从土壤颗粒内部传输出去的速率就越慢, 总的降解速率也就越低。

## 参考文献:

- [1] Abdou H, Dissolution M. Bioavailability & Bioequivalence[M]. Mack Publishing Co, Easton, PA, 1989, 30- 75
- [2] Flathman P E, Jerger D E, Exner J H. Bioremediation: Field Experience[M]. Lewis Publishers, 1994
- [3] Lehninger A L. Biochemistry[M]. Second Edition. Worth Publishers, Inc, New York, 1975
- [4] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry[M]. John Wiley & Sons, 1992
- [5] Ball W P, Roberts P V. Diffusion rate limitations in the sorption of organic chemicals[M]. Organic Substances and Sediments in Water. R A Baker(Ed) Lewis Publishers, 1991, 273- 310
- [6] Alexander M. Introduction to Soil Microbiology[M]. Second Edition. John Wiley & Sons, 1977, 4- 35
- [7] Jones W L, Dockery J D, Vogrl C R, et al. Diffusion and reaction within porous packing media: A phenomenological model[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1993, 41: 947- 956
- [8] Smith S C, Ainsworth C C, Traina S J. Effect of sorption on biodegradation of quinoline[J]. Soil Sci Soc Am. J., 1992, 65: 737- 746

# Effect of Sorption on Organic Biodegradation in Soil/Water System<sup>\*</sup>

L U L ing, C U I Guang-bai

(Water Resources Development and Utilization Laboratory, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** The sorption has major influence on organic pollutant biodegradation in soil/water system. It is found that the bioavailability of organic pollutant, as well as the fraction of organic pollutant exists in the aqueous phase at sorption equilibrium, decreases along with the increase of soil-water partition coefficient  $K_d$ , or the increase of soil-water ratio in the system. A spherical model has been developed in this paper in order to describe quantitatively the effect of sorption on the transport of organic pollutant inside the soil particle. It is noteworthy that the overall organic biodegradation rate in the system is controlled by its sorption capacity. Chemical with a large  $K_d$  value with chemical will have low transport rate and low biodegradation rate in soil/water system.

**Key words:** organic pollutant; sorption; biodegradation; soil/water system

## 河海大学特聘教授招聘启事

国家教育部正在实施“长江学者奖励计划”,建立特聘教授岗位制度,已批准在我校五个重点建设学科:水文学及水资源、岩土工程、水力学及河流动力学、水工结构工程和港口、海岸及近海工程设立特聘教授岗位,其中水文学及水资源和岩土工程为国家重点建设学科,其它学科均为省(部)级重点建设学科,并且都是“211工程”重点建设学科。现特向国内外公开招聘,欢迎国内外专家学者应聘。

**招聘岗位:** 水文学及水资源特聘教授; 岩土工程特聘教授; 水力学及河流动力学特聘教授; 水工结构工程特聘教授; 港口、海岸及近海工程特聘教授

**岗位职责:** 讲授本学科核心课程; 主持国家重大科研项目研究; 领导本学科学术梯队建设; 带领本学科在其前沿领域赶超或保持国际先进水平。

**工作条件:** 提供专用办公室及现代化办公设备; 配备青年教师、博士生和硕士生梯队; 提供实验设备和场地,包括现有的水资源国家专业实验室、岩土工程实验室、水工水力学实验中心、水工结构实验室、港口航道实验室、河口海岸实验室等部省重点实验室; 保证必要的科研条件,提供科研启动经费50万元; 享受特聘教授岗位津贴10万元/年; 提供三室一厅住房和安家费,解决家属工作和小孩入学。

**应聘条件:** 能从事科研教学第一线工作,年龄一般在45岁以下(最多不超过55岁); 一般应具有博士学位; 在本学科领域内有一定的科研教学工作经历,并取得国内外同行公认的重要成就; 对本学科建设和发展有创造性构想。

**应聘材料:** 基本情况和简历; 主要教学及科研业绩,含著作、论文、获奖和科研项目清单。

**应聘时间:** 请尽可能于2001年1月底之前联系,并在2001年2月底之前提交材料。

**联系信息:** 河海大学研究生部联系人及电话 任青文 电话: 025-3789354 张玮 025-3780914 赵玉英、吴立平 025-3789154 传真: 025-3739219 e-mail: qingwenren@yeah.net or wlpwlping@sina.com

水文学及水资源学科: 河海大学水资源学院 董增川, 电话: 025-3713777-50621, e-mail: shxy@mailsvr.hhu.edu.cn;

岩土工程学科: 河海大学岩土工程研究所 刘汉龙, 电话: 025-3713777-51918, e-mail: geotech@mailsvr.hhu.edu.cn

水力学及河流动力学: 河海大学水电学院 严忠民, 电话: 025-3713777-50511, e-mail: zhom@mailsvr.hhu.edu.cn;

水工结构工程学科: 河海大学 姜弘道, 电话: 025-3713777-50283; e-mail: hdjiang@mailsvr.hhu.edu.cn

河海大学水电学院 朱岳明, 电话: 025-3713777-50533。

港口、海岸及近海工程学科: 河海大学港口航道及海岸工程学院 严以新, 电话: 025-3713777-51611; e-mail: ghxy@mailsvr.hhu.edu.cn 或 hhghxy@hotmail.com

注: 应聘者须填写《高等学校特聘教授候选人推荐表》,表格可与我校联系,也可在网上下载,网址: www.cksp.edu.cn

河海大学

2000/10/18

\* The project is supported by National Natural Science Fund of China (No. 59909003) and Doctor Fund of China (No. 97029401).