

# 土壤环境污染化学与化学修复研究最新进展\*

周启星<sup>1, 2</sup>

(1 中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院陆地生态过程重点实验室, 沈阳, 110016)

(2 南开大学环境科学与工程学院, 天津, 370001)

**摘 要** 概述了不同历史时期重点涉及的土壤污染物以及近年来出现的 4 大类新型污染物, 论述了土壤环境中化学污染物的动态与趋稳以及相关科学问题及今后的研究重点, 介绍了在评价土壤环境中污染物 (特别是有机污染物) 生物有效性的方法体系方面取得的重要进展, 分析了污染土壤化学修复各种方法的化学原理以及为降低成本而实施的工艺强化和技术创新方面的最新突破。

**关键词** 土壤环境化学, 化学修复, 生物有效性。

随着环境问题在全球范围的不断变化, 土壤环境污染化学已成为环境化学不可缺少的重要组成部分<sup>[1]</sup>。在北美、西欧和澳洲等国家, 随着对各种点源污染的有效控制, 关注的焦点逐渐转移到多介质非点源污染, 土壤环境污染的研究因而受到日益关注, 并被提到重要的议事日程<sup>[2, 3]</sup>。

本文就土壤环境污染化学研究中的几个突出的问题, 以及在化学修复方面取得的一些突破与最新进展, 从理论上进行总结与探讨。

## 1 土壤污染物的发展和新型污染物的出现

比起大气环境和水环境来说, 土壤环境的污染源更为复杂。相应地, 土壤污染物的种类极为繁多。传统的土壤污染物分为 4 大类<sup>[4-6]</sup>: (1) 传统化学污染物, 又可分为无机污染物和有机污染物两大类, 其中传统无机污染物包括 Hg, Cd, Pb, As 和 Cr 等, 过量的 N 和 P 等植物营养元素以及氧化物和硫化物等, 传统有机污染物包括 DDT、六六六、狄氏剂、艾氏剂和氯丹等含氯化学农药以及 DDT 的代谢产物 DDE 和 DDD, 石油烃及其裂解产物, 以及其它各类有机合成产物等; (2) 物理性污染物, 指来自工厂、矿山的各种固体废弃物; (3) 生物性污染物, 指带有各种病菌的城市垃圾和由卫生设施 (包括医院、疗养院) 排出的废水和废物以及农业废弃物、厩肥等; (4) 放射性污染物, 主要存在于核原料开采、大气层核爆炸地区和核电站的运转, 以 Sr 和 Cs 等在土壤环境中半减期长的放射性元素为主。在这些众多的污染物种类中, 以土壤的化学污染物最为普遍、严重和复杂。

在土壤环境污染化学研究中, 最早受到关注的化学污染物有 Hg 和 Cd 等有毒重金属以及 DDT、六六六、氯丹和甲氧 DDT 等有机氯农药, 以及三氯乙醛等有机中间体, 有关研究可追溯到 20 世纪 60 年代、70 年代, 主要受到当时日本发生的骨痛病和水俣病等污染事件以及美国海洋生物学家 Rachel Carson 《寂静的春天》的影响。进入 80 年代以来, 有关土壤重金属的污染被进一步扩展到 Pb, Cu, Zn, Ni, Sn 和 Al 等其它重金属元素, As, Se 和 F 等非金属元素, 氰化物以及甲基汞、四乙基铅、丁基锡等有机金属化合物; 有机污染也进一步扩展到酚类化合物, 以及艾氏剂、狄氏剂、敌敌畏、硫丹、2,4-D 和五氯苯酚 (PCP) 等其它化学农药。80 年代末、90 年代初以来, 由于工农业生产的发展以及大气污染、水体富营养化的恶化, 关注的土壤无机污染物转到过量的 N 和 P 等植物营养元素, 以及氧化物和硫化物, 包括 SO<sub>2</sub> 和 NO 等有害气体经过反应形成的酸雨和金属氧化物粉尘等降水和降尘进入土壤; 特别是 90 年代以来, 由于大量塑料薄膜的农业应用, 堆积的塑料废品等长期受雨水浸淋, 以及工业烟尘的不断沉降, 酞酸二异辛酯 (二-乙-乙基酞酸酯) 和酞酸二丁酯等酞酸酯类 (PAEs) 对土壤的污染受到关注<sup>[1, 5]</sup>; 随着石化工业、电力工业和交通的发展以及人民生活方式的改变, 除对有机氯农药的污染扩展到马拉硫磷、对硫磷、甲胺磷、甘草磷和阿特拉津等有机磷类、氨基甲酸酯类和苯酰胺类杀虫剂或除草剂外, 关注的土壤有机污染物还转到多氯联苯 (PCBs)<sup>[7]</sup>、甲基叔

\* 国家杰出青年科学基金资助项目 (20225722)。

丁基醚 (MTBE)<sup>[8]</sup>、石油烃和多环芳烃 (PAHs)<sup>[9]</sup>以及氟化氯烃 (CFCs) 等方面<sup>[10]</sup>。

进入 21 世纪, 不仅土壤的 MTBE 和 PAHs 污染继续被关注, 土壤的环境激素污染更是受到高度重视<sup>[6]</sup>。它们通过土壤—植物系统以及食物链影响到动物和人体内分泌系统, 也称为内分泌干扰物, 如 2,3,7,8-四氯二噁英 (TCDD)、双酚 A 和对硝基甲苯等工业有机化合物, 更多的属于杀虫剂、除草剂、杀真菌剂和杀线虫剂等, 如西维因、毒杀酚、除草醚、杀草强、代森锰、代森锌和涕灭威等, 约有 40 余种。而且, 上述杀虫剂、除草剂、杀真菌剂和杀线虫剂等的氧化副产物, 苯、甲苯、乙基苯和二甲苯等芳香分子烃 BTEX 化合物<sup>[11]</sup>, 二硫化碳、四氯化碳、丙酮、氯乙烯、三氯乙烯、二氯甲烷和二氯乙烷等有机溶剂<sup>[12]</sup>, 爆炸性有机污染物<sup>[13]</sup>, 以及藻类毒素<sup>[14]</sup>等土壤污染物也日益受到各方面的重视。

近年来, 土壤新型污染物受到关注。这类污染物的特点是在土壤环境中的浓度一般较低, 但对生态系统的危害和对人体健康的影响较大。这些新型土壤污染物目前主要有 4 大类 (表 1):

(1) 各种兽药和抗生素对土壤环境的污染<sup>[6, 15]</sup>。目前, 污染可能较为严重的兽药主要包括促进动物生长、增重或用于疾病防治和同期发情的乙烯雌酚、睾丸酮、黄体酮和雌二醇等激素类药物, 用于动物运输中以及宰杀前短期使用的氮哌酮、丙酰丙嗪和氯丙嗪等镇静剂类药物, 阿曼菌素、丙硫咪唑、氯氰柳胺、左旋咪唑和苯硫咪唑等驱肠虫类药物, 磺胺类和硝基呋喃类等抗菌素类药物, 以及盐酸克伦特罗 (瘦肉精) 等兴奋剂类药物等。随着动物饲养业和畜牧业的发展, 畜禽养殖污染中一个重要的问题就是这些兽药通过动物的排泄以及其它方式导致对土壤环境的污染。与兽药污染相对应, 是各种抗生素的土壤污染。这些抗生素包括硫酶素类 (Thienamycins)、单内酰胺类 (Monobactams)、 $\beta$ -内酰胺酶抑制剂 ( $\beta$ -lactamase inhibitors)、甲氧青霉素类 (Methoxyphenicins) 等  $\beta$ -内酰胺类抗生素, 卡那霉素、妥布霉素、丁胺卡那霉素、新霉素、小诺霉素和阿斯霉素等氨基糖甙类抗生素, 四环素、金霉素和强力霉素等四环素类抗生素, 乙酰螺旋霉素、麦迪霉素和交沙霉素等大环内脂类抗生素, 氯林可霉素、万古霉素和杆菌肽等作用于 G<sup>+</sup> 细菌的其它抗生素, 磷霉素、环丝氨酸和利福平等作用于 G<sup>-</sup> 菌的抗生素等。随着医学事业的发展, 各种抗生素将得到日益广泛应用, 由此导致的土壤污染可能会更加复杂。例如, Vaclavik 等<sup>[16]</sup>利用压力呼吸法对土壤中兽医抗生素 (Veterinary Antibiotics) 的污染效应进行了评估, 就是这方面引起关注的一个实例。

(2) 大部分溴化阻燃剂在土壤环境中有很高的持久性, 能够通过食物链和其它途径非常容易累积在人体内; 长期接触会妨碍大脑和骨骼的发育, 并且可能致癌, 因此, 引起日益广泛的关注<sup>[17-19]</sup>。随着电子工业的不断发展以及各种电子产品的逐渐报废, 各种阻燃剂将以各种方式进入土壤环境中从而造成对土壤的污染。例如, 绿色和平组织在 2003 年 12 月的一项检测中发现, 惠普公司的型号为 HP Pavilion a250n 的电脑中, 溴化阻燃剂四溴双酚 A (TBBA) 含量竟达到该产品塑料组件重量的 20%。可以想象, 如此大量的 TBBA 最终会构成对土壤的污染。目前受到关注的溴化阻燃剂有十溴二苯醚 (DBDPO)、八溴二苯醚 (OBDPO) 和五溴二苯醚 (PBDPO) 等多溴二苯醚 (PBDEs) 以及 TBBA、四溴双酚 A-双 (2,3-二溴丙基醚)、六溴环十二烷和十溴二苯乙烷等<sup>[17, 19, 20]</sup>。可以预料, 随着其它卤系阻燃剂的研制和无卤系阻燃剂的开发, 丙烯酸五溴节醋、三溴苯基马来酞亚胺、三溴苯乙烯和溴化聚苯乙烯 (BPs) 等溴化阻燃剂, 以及其它非溴化阻燃剂, 如多聚磷酸铵、三异丙苯基磷酸酯和有机磷阻燃剂等, 也会构成对土壤环境的新型污染。

(3) “特富龙”不粘锅中使用的化学物质“全氟辛酸铵”<sup>[21]</sup>以及芳香族磺酸类污染物<sup>[22]</sup>对土壤的污染。其中, 全氟辛烷磺酸 (PFOS) 是纺织品和皮革制品等防污处理剂的主要活性成分, 在民用和工业化产品生产领域用途非常广泛。资料表明, 成人被调查者血中 PFOS 浓度在最近 15 年中增加了 600 多倍, 而且在环境中和生物体内不产生任何分解, 即使在浓硫酸或浓硝酸中煮沸也不能使其分解, 并且有很强的生物蓄积性。世界范围内被调查的地下水、地面水和海水, 以及包括北极野生动物所有被调查野生动物和人体内, 无一例外地都存在 PFOS 污染。尽管目前尚没有土壤环境中存在含量的数据, 但由于 PFOS 本身的难分解性、生物高蓄积性和污染的广泛性, 有关其土壤环境的污染问题势必不断被暴露出来, 并成为土壤环境污染化学面临的新课题。

表 1 不同历史时期所关注的土壤污染物情况

Table 1 The situation of soil pollutants concerned at various historical stages

阶段	污染物种类	受到最为关注的污染物	有关环境与健康问题
起始阶段 (1960年—1980年)	有毒重金属	Hg Cd	水俣病, 骨痛病等
	有机氯农药及其中间体	DDT, 六六六, 林丹, 甲氧 DDT, 三氯乙醛等	大量有益生物被杀死
识别阶段 (1981年—1990年)	金属元素	Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Hg, As 等	肺水肿, 神经错乱, 肾炎, 贫血, 癌症等
	金属有机污染物	甲基汞, 甲基砷, 四乙基铅, 一丁基锡化物, 二丁基锡化物, 三丁基锡化物, 三苯基锡化物等	心脏病, 高血压, 水俣病, 慢性支气管炎, 脑病, 急性乌米散中毒, 血钾降低等
	无机污染物	氰化物, 氟化物等	急/慢性毒性
	有机污染物	更多的有机氯农药, 酚类	破坏生态系统
发展阶段 (1985年—2000年)	金属/非金属元素	Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Hg, As, Se, Sn, Al, Ni, Ti, Ag, F 等	各种中毒症状
	营养元素	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$	水体富营养化, 赤潮
	环境激素和其它有毒有机污染物	PCBs, 石油烃, PAHs, PAEs, MTBE, CFCs, 有机染料等	不育, 致癌、致畸、致突变等
新型阶段(2001年—)	传统污染物	上述有关污染物	上述各种问题
	新型污染物	各种兽药和抗生素, PBDEs 等溴化阻燃剂, 全氟辛酸铵以及芳香族磺酸类污染物, 花粉等生化污染物	各种怪异症, 生态退化, 生态衰竭

(4) 在法国, 近年来发现一种或许起源于北美的豚草属植物 *Ambrosia artemisiifolia* 及其花粉, 特别是这种花粉由于含有多种潜在的过敏源, 能在夏天导致严重的干草热以及哮喘疾病<sup>[23]</sup>, 正成为一种引起各方面关注的新型土壤污染物。

## 2 化学污染物在土壤环境中的动态与归趋

土壤环境中化学污染物的迁移转化一直是土壤环境污染化学研究的重要内容之一<sup>[1, 6]</sup>, 反映了化学污染物在土壤环境中的动态与归趋。化学污染物进入土壤介质后, 在土壤环境中进行的第一个动态过程就是扩散迁移<sup>[24]</sup>。首先, 土壤中化学污染物的扩散推动力是由水流和土壤溶液引起的; 而且, 由于土壤是一个非均一的带电体系, 因此, 土壤中离子浓度梯度和电位梯度是离子扩散的主要推动力。进入土壤溶液中的化学污染物, 通过吸附-解吸过程进一步影响其在土壤环境中的动态与归趋。例如, 重金属元素在土壤环境中的动态与归趋, 在很大程度上取决于土壤的吸附-解吸过程。从其分布来看, 吸附-解吸作用可以决定污染物在固-液两相中的分布, 液相中游离态分子远远高于吸附态的分子。土壤中的粘粒和腐植酸对重金属有很强的吸附能力, 能够降低重金属的迁移活性。直接进入土壤环境的农药等有机污染物, 大部分可被土壤介质吸附, 尤其是质地粘重的土壤对农药等有机污染物的吸附能力很强。水分增加时, 土壤对农药等有机污染物的吸附过程减弱, 蒸发作用加强。随着土壤水分的蒸发, 农药等有机污染物从土壤中被解吸而逸出。当土壤有机质含量减少, 土壤的吸附能力也随之减弱。Boivin 等<sup>[25]</sup>研究了 2,4-D 在 3 种法国农业土壤中的吸附和降解动力学, 结果表明, 2,4-D 在土壤环境中的迁移与归趋受到其吸附和矿化过程的强烈影响, 而其吸附-解吸行为又受到土壤有机质和土壤 pH 值的制约。由此可见, 农药等有机污染物在土壤环境中的动态与归趋, 在很大程度上也取决于土壤的吸附-解吸过程。

沉淀-溶解过程也是影响污染物在土壤环境中动态与归趋的非常基本的污染过程<sup>[1, 6]</sup>。对于大部分污染元素来说, 水是污染物在土壤环境中迁移的媒介。土壤溶液中污染物的浓度和活度直接影响到其迁移性。例如, 土壤介质中汞化合物的沉淀或矿物可以部分溶解于水或土壤溶液中, 并转化为  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  而随水发生迁移; 相反, 土壤溶液中存在的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$ , 可与土壤介质中的其它各种化学成分 (如  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  等) 发生化学反应形成沉淀而被土壤固相固定。这样, 它们就构成了土壤 Hg 的溶解-沉淀的动态过程。土壤酸碱度、土壤有机质以及腐植

酸等通过影响土壤中重金属的沉淀-溶解过程而影响其在土壤环境中的动态与归趋。例如, Cd在酸性土壤中溶解度增大, 增加了随水发生迁移的能力; 而在碱性土壤中则溶解度减小, 迁移性也随之降低。A lvarezPuebla等<sup>[26]</sup>研究了腐植酸对  $\text{Cu}^{2+}$  沉淀过程的影响, 研究表明,  $\text{Cu}^{2+}$  作为  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  形态存在, 随着 pH 值的增加而增加: 从 pH4开始形成沉淀, 到 pH8作为其优先停留机制。在这个过程中, 腐植酸也起着重要的作用。还有一个在土壤环境中较为普遍发生的、影响其在土壤环境中动态与归趋的基本化学过程是络合-螯合-解离过程<sup>[24]</sup>。特别是当水溶液中存在过量的  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CN}^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  时, 络合/螯合作用更容易发生。例如, 当  $\text{Hg}^{2+}$  进入土壤介质后, 与土壤介质中的羟基发生配位反应, 以及与土壤其它化学成分发生配位过程。土壤中的金属离子很难在完全不受配位作用影响下发生吸附作用。络合/螯合-解离反应对土壤中污染元素的迁移与分布有着重要的作用。Clemente等<sup>[27]</sup>最近采用新鲜有机肥和有机堆肥的研究发现, 这些有机物质对土壤环境中金属 Pb 和 Zn 具有固定作用; 相反, 由于有机质的螯合作用, Cu 的溶解度反而增加, 并进而影响其在土壤环境中的迁移与归趋。

近年来, 老化作用过程受到土壤环境研究者的关注<sup>[28]</sup>。它是指土壤污染物随着接触时间增加, 其生物有效性和可浸提性下降的过程。通常, 老化过程与吸附-解吸、络合/螯合-解离、溶解-沉淀、共沉淀以及固化等过程密不可分, 经常伴随这些过程而发生。老化过程的重要性在于它可以显著影响化学污染物在土壤环境中的动态行为与归宿, 当结构相同的两个分子在被吸附于固体颗粒表面或深藏于颗粒内部时, 会表现出与被水和离子包围状态下完全不同的性质, 并因为经常伴随着老化现象的出现而随时间变化而变化。例如, Mustafa等<sup>[28]</sup>研究了在 20°C, 40°C 和 70°C 条件下, 通过 16h, 30d, 90d 和 180d 的老化,  $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  对 Cd 在针铁矿表面的解吸过程的影响进行了探讨。结果表明, 在所有实验的 Cd 负荷水平以及在 pH5.5 和 pH6.0 条件下, 随着老化时间从 30d 增加到 180d, Cd 的解吸量从 71% 降低到 17%。进一步采用 X 射线衍射分析 (XRD), 可观察到当温度升高时, 随着老化过程的进行, 有  $\text{CaCO}_3$  形成。因此, 推测这一机制的存在, 随着温度升高和老化过程的进行, 大量金属 Cd 陆续进入到针铁矿结构的裂隙中而被吸持。

多方面的资料表明, 各种生态因子或土壤条件的联合作用, 不同污染物与土壤条件之间的交互作用, 不同污染物之间的交互作用以及它们对土壤污染化学过程, 包括吸附-解吸过程、老化过程、络合/螯合-解离过程、溶解-沉淀/共沉淀过程、固定-释放过程、降解-合成过程、氧化-还原过程、酸-碱反应过程、稀释-浓集过程、挥发-凝结过程、溶解-结晶过程、扩散-沉淀过程、同化-消化过程、水解-水合过程、脱氯-加氢过程和共代谢过程等的影响, 也将是土壤环境污染化学今后研究的重点方向和主要研究内容之一。

### 3 土壤环境中污染物的生物有效性

采用化学方法, 一直是评价土壤环境中污染物生物有效性的重要方法之一<sup>[6, 24]</sup>。有关土壤环境中 Cd, Pb 和 Zn 等重金属以及 N 和 P 等植物营养性污染物的生物有效性已有相当的工作, 一般采用 Tessier 方法<sup>[30]</sup>进行形态分级, 其主要步骤为: 可交换态用  $\text{MgCl}_2$  ( $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 为 7.0) 提取; 碳酸盐结合态用  $\text{NaOAc}$  ( $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 为 5.0) 提取; 铁锰氧化物结合态用  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ( $0.04\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 和  $\text{HOAc}$  (25%, V/V) 提取; 有机结合态, 用  $\text{HNO}_3$  ( $0.04\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 和  $6\text{ml H}_2\text{O}_2$  (30%) 及  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ( $3.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 提取; 残渣态用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  消煮。例如, 郭观林和周启星<sup>[31]</sup>通过对污染和清洁黑土耕层、非耕层分层采样分析, 用上述序列提取的方法, 比较了 Cd, Pb, Cu 和 Zn 等 4 种重金属在同一土壤耕层和非耕层及不同采样点土壤间的形态分布和生物学活性的差异, 结果表明, 无污染黑土中这些重金属的形态分布一般为: 残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态, 外源污染则改变这种分布趋势, 使可交换态重金属含量增加。

近年来, 更多的土壤环境研究者对土壤环境中有机污染物的生物有效性产生了兴趣<sup>[32]</sup>, 其关键在于化学浸提剂 (Chemical extractants) 的选择和应用。早在 1992 年, 美国环保局规定采用强烈的化学浸提剂和强有力的浸提程序 (如 Soxhlet 浸提法), 以评价土壤有机污染物对地下水体的潜在污染以及污染土壤的修复效果<sup>[33, 34]</sup>。然而, 这些方法能够使土壤中过多的有机污染物得以浸提, 存在“极

限浸提 (Exhaustive Extraction)”现象, 并不能真实表示出生物能够利用的那部分有机污染物的数量, 因此, 并不能作为生物有效性预测的手段. 这些研究包括 PAHs对微生物体系的生物有效性<sup>[35, 36]</sup>, 蚯蚓对土壤有机氯杀虫剂 DDT, DDE, DDD和狄氏剂<sup>[37]</sup>以及 PAHs<sup>[38]</sup>的摄取和积累作用, DDT和狄氏剂对昆虫生物的毒性<sup>[39]</sup>. 大量研究已经表明<sup>[40-43]</sup>, 采用乙醇、乙醇-水混合物以及有机酸等温和的浸提剂和选择性浸提剂, 或许更为完整、真实地模拟土壤环境中有机污染物的生物有效性. Kelsey等<sup>[33]</sup>采用细菌和蚯蚓 *Eisenia foetida*等 2种实验生物就阿特拉津和菲等 2种有机污染物的相对生物有效性进行研究, 强烈的化学浸提剂和强有力的浸提程序并不与这 2种有机污染物的生物有效性相关; 相反, 甲醇-水混合液、*n*-丁醇、乙醇和正己烷等温和的浸提剂和选择性浸提剂能够预测其生物有效性. 而且, 不同的有机污染物需要有不同的浸提剂, 才能达到较好的生物有效性预测效果. 对于阿特拉津, 甲醇-水 (9:1)和甲醇-水 (1:1)分别是蚯蚓 (摄取阿特拉津)和细菌 (矿化阿特拉津)的最佳浸提剂; 而对于菲, *n*-丁醇是这 2种生物指示的生物有效性的最佳选择.

然而, 有研究发现上述这种可浸提性随着有机污染物在土壤中停留时间的增加而下降. Chung和 Alexander<sup>[44]</sup>曾采用温和的浸提剂和选择性浸提剂 (稀乙醇溶液, 分别为 71%和 95%, V/V), 研究了菲和阿特拉津在 16种具有不同物理化学特性的土壤中的生物有效性, 结果表明, 其生物有效性随着时间有很大的下降. 由于存在这些问题, 其它更为有效的方法, 如采用纯二氧化碳的超临界流体浸提法 (SFE), 在评估土壤有机污染物生物有效性方面得到了日益广泛的应用<sup>[45-48]</sup>. 这一方法的优点在于通过改变流体温度和密度, 进而改变从“快”到“慢”各解吸点位上通过序列浸提表征的解吸动力学, 从而使之更好地达到预测土壤有机污染物生物有效性的目的; 而且使用该方法, 不会或很少破坏土壤中原有有机质的组分和结构.

此外, 超声波浸提法和加速溶剂浸提法 (ASE)近来受到重视, 并被认为是有待研究和开发的预测生物有效性潜在的和有用的工具<sup>[49]</sup>. 还有一种最新的方法, 就是固相浸提法 (SPE), 近年来得到了研制和一定范围的应用. 例如, Tang等<sup>[41]</sup>采用  $C_{18}$ 膜法评价了历史污染点和新污染土壤 DDT, DDE和 DDD的生物有效性, 并用蚯蚓的吸收、积累量作为生物评价法与之相比较, 结果表明, 两者有很好的相关性, 尤其是  $C_{18}$ 膜法的相关系数高达 0.92以上. 在固相浸提法基础上, 有人还采用外涂有机薄膜 (如聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸脂)的含硅骨架的光纤, 开发了名为“忽略损耗固相微浸提法 (nd-SPME)”<sup>[50]</sup>. 采用这种方法时, 一旦与土壤介质相平衡, SPME光纤就可以直接插入气相色谱, 随着污染物的热解吸达到定量的目的.

#### 4 污染土壤的化学修复

化学修复方法包括各种中和或去除有毒物质的技术, 涉及土壤淋洗修复、溶剂浸提修复、化学氧化修复、化学还原修复、化学脱氯修复、电化学修复、真空浸提修复、沉淀修复和活性炭吸附修复等<sup>[51]</sup>.

化学淋洗技术既可以在原位进行修复, 也可进行异位修复. 在原位修复时, 该技术主要用于处理地下水水位线以上、饱和区的吸附态污染物, 其化学机制在于淋洗液或“化学助剂”与介质中的污染物结合, 并通过淋洗液的解吸、螯合、溶解或固定等化学作用, 达到修复污染土壤的目的. 影响原位化学淋洗工程是否有效、是否可实施, 以及处理费用的因素很多, 其中起决定作用的是土壤、沉积物或污泥等介质的渗透性. 异位化学淋洗技术始于 1980年, 由美国国家环保局和其它国家的环保机构开始研究. 与原位化学淋洗技术不同的是, 异位化学淋洗技术要把污染土壤挖掘出来, 用水或溶于水的化学试剂来清洗、去除污染物, 再处理含有污染物的废水或废液, 洁净的土壤然后可以回填或运到其它地点.

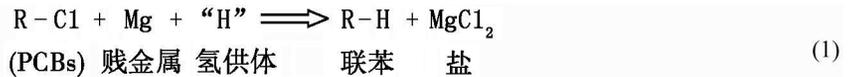
溶剂浸提修复技术是一种利用溶剂将有害化学物质从污染介质中提取出来或去除的修复方法, 包括原位和异位两种方式, 适用于修复 PCBs、石油烃、氯代烃类、PAHs和多氯二苯呋喃 (PCDF)等有机污染物污染的土壤.

化学氧化修复在多数情况下是指原位化学氧化修复, 它主要通过掺进土壤等污染介质中的化学氧化剂与污染物所产生的氧化反应, 达到使污染物降解或转化为低毒、低移动性产物的目标. 化学还原修复是指采用化学还原剂对污染土壤实施修复治理的过程.

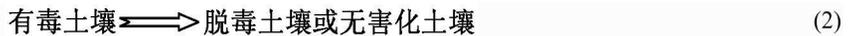
化学脱氯方法主要应用于挥发性含卤烃类、PCBs、二噁英和有机氯农药污染介质的修复，它主要是应用合成的化学反应物或还原剂把有害的含氯分子中氯原子的去除，并使之成为低毒或无毒的化合物，其反应是一个脱氯的亲核取代过程，包括中间配位机理和苯机理。

在污染土壤修复的4大类方法中，由于化学修复技术往往涉及到需要昂贵的经济投入，而在具体应用时受到了一定的局限<sup>[51, 52]</sup>。为克服这一问题，近年来，采用各种强化方法以促进化学修复技术的有效性，已成为污染土壤修复研究的发展方向。例如，Kim等<sup>[53]</sup>采用Fenton强化的电化学修复法(EK-Fenton)开展了菲污染土壤的修复，比较了2种土壤不同化学性质(如铁氧化物和酸性土壤缓冲容量)的影响。Am rate和Akretche<sup>[54]</sup>对EDTA强化的电动力学修复Pb污染土壤进行了研究，其中0.1 mol·L<sup>-1</sup> EDTA被注入阴极电解液，以促进Pb从污染土壤上解吸下来并形成新的可移动的形态。Conte等<sup>[55]</sup>在研究淋洗法修复严重污染土壤时，采用腐植酸作为天然表面活性剂进行强化。胶态气泡悬浮液清洗技术(CGAs)就是以表面活性剂为原料而发展起来的强化淋洗技术。美国学者在一些地区对此技术进行了实地研究和应用。通过比较发现处理如六氯代苯、六氯丁二烯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和四氯代烷等的效果远优于传统表面活性剂清洗效果。由于CGAs的气泡粒径尺寸很小，所以具有很高的比表面积，这样能大大降低有机污染物与水之间的表面张力，使憎水有机物颗粒更易于粘附在气泡表面上并向其内部的粘滞水中扩散；同时CGAs提供了有利于进行大面积土壤吹扫的粘滞力，使其清洗效果更佳。

最近以来，一种具有开发前景的化学修复新技术——机械化学修复受到关注。所谓机械化学修复技术(TRIBOCHEM)是指还原脱卤和球磨机中机械脱卤相结合，以彻底去除DDT、TCE、PCE、HCH、PCBs和二噁英等有毒有害污染物的方法，其中的球磨机有振动磨机和振荡磨机<sup>[56]</sup>。从化学原理来说，这一方法通过对污染土壤的球磨研磨，并且在金属(如Mg、Al、Fe和Na等)存在下或土壤介质中存在氢来源的条件下，卤化污染物被还原脱卤的过程，即：



在这一过程中，污染物可被彻底清除。因此，相应地有：



这一技术的最大优点是能耗低，且不产生次生有害物质，有毒物质可以转化为有用的产品。例如，Pizzigallo等(2004)<sup>[7]</sup>曾采用机械化学法修复不同数量氯取代的PCBs污染的土壤，并通过 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行催化强化。结果表明，氯取代数目越多，其去除率越低(表2)。当培养时间为10d时，2,2'-DCB的去除率就达到100%；而当培养时间达到90d，TCB和TeCB的去除率分别达到30%和20%。

表2 不同氯取代PCBs在不同培养时间条件下的机械化学去除率\* (%)

Table 2 Mechanochemical removal of differently chlorinated PCBs by bimessite at various incubation times

培养时间 (d)	去除率(变异系数 0.5% - 10%)			培养时间 (d)	去除率(变异系数 0.5% - 10%)		
	2,2'-DCB	2,3,4-TCB	3,3',4,4'-TCB		2,2'-DCB	2,3,4-TCB	3,3',4,4'-TCB
0	0	0	0	45		16	15.5
6	25.7	6	0	58		20	22.3
11	94.8	13	0	90		30	18.3
20	100	15	7.7				

\* 据 Pizzigallo 等 (2004)。

## 5 结语

(1) 在土壤环境研究的不同历史阶段，重点土壤污染物是不断变化的；新型土壤污染物的出现，进一步加剧了土壤污染的复杂性。

(2) 土壤环境中化学污染物的迁移转化仍然是土壤环境污染化学研究的重要内容之一，而老化作用过程以及各种交互作用是其中比较重要的科学问题。

(3) 土壤环境中有机污染物的生物有效性的评价基础, 在于浸提剂的选择和应用; 一些更为有效的方法, 如超临界流体浸提法、超声波浸提法和固相浸提法得到了研制和发展。

(4) 作为 21 世纪有害废物管理和污染土壤化学修复的技术创新, 机械化学修复技术为多卤污染物的安全处置和彻底降解解毒提供了一种新途径和新方法, 是污染土壤化学修复在方法上的重要突破。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 叶常明, 王春霞, 金龙珠, 21 世纪的环境化学. 北京: 科学出版社, 2004
- [ 2 ] Naylor R, Steinfeld H, Falcon W et al, Agriculture Losing the Links between Livestock and Land *Science* 2005, **310**: 1621—1622
- [ 3 ] Bent A, Reconnecting Farms and Ecosystems—If It Pays *Science* 2002, **298**: 1340—1341
- [ 4 ] 唐永鑫, 刘育民, 环境学导论. 北京: 高等教育出版社, 1987, 178—180
- [ 5 ] 何增耀, 叶兆杰, 吴方正等, 农业环境科学概论. 上海: 上海科学技术出版社, 1991
- [ 6 ] 周启星, 孔繁翔, 朱琳, 生态毒理学. 北京: 科学出版社, 2004
- [ 7 ] Pizzigallo M D R, Napoli A, Spagnuolo M et al, Mechanochemical Removal of Organic-Chlorinated Compounds by Inorganic Components of Soil *Chemosphere*, 2004 **55** (11): 1485—1492
- [ 8 ] Barceň D, Petrović M, Seeking Solutions to Problems Caused by MTBE Contamination *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005 **24** (4): 275—277
- [ 9 ] Grimalt J O, Van Drooge B L, Ribes A et al, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Composition in Soils and Sediments of High Altitude Lakes *Environmental Pollution*, 2004, **131** (1): 13—24
- [ 10 ] Tsai W T, An Overview of Environmental Hazards and Exposure Risk of Hydrofluorocarbons (HFCs). *Chemosphere* 2005 **61** (11): 1539—1547
- [ 11 ] Lee W, Batchelor B, Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Soil *Chemosphere*, 2004, **55** (5): 705—713
- [ 12 ] Lewis T A, Newcombe D A, Crawford R L, Bioremediation of Soils Contaminated with Explosives *Journal of Environmental Management* 2004 **70** (4): 291—307
- [ 13 ] Camean A, Moreno I, Verdejo T et al, Pyrolytic Behaviour of Microcystins and Microcystin-Specific Algal Biomass *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005 **74** (1—2): 19—25
- [ 14 ] Hendrickx B, Junca H, Vosahlova J et al, Alternative Primer Sets for PCR Detection of Genotypes Involved in Bacterial Aerobic BTEX Degradation: Distribution of the Genes in BTEX Degrading Isolates and in Subsurface Soils of a BTEX Contaminated Industrial Site *Journal of Microbiological Methods* 2006 **64** (2): 250—265
- [ 15 ] Kong W D, Zhu Y G, Fu B J et al, The Veterinary Antibiotic Oxytetracycline and Cu Influence Functional Diversity of the Soil Microbial Community. *Environmental Pollution*, In Press. Corrected Proof Available online 18 January 2006
- [ 16 ] Vaclavik E, Halling-Sorensen B, Ingerslev F, Evaluation of Monometric Respiration Tests to Assess the Effects of Veterinary Antibiotics in Soil *Chemosphere*, 2004, **56** (7): 667—676
- [ 17 ] Damend P O, Erksen G S, Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology *Environ. Health Persp.*, 2001, **109**: 49—68
- [ 18 ] Kalantzi O I, Martin F L, Different Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Chlorinated Compounds in Breast Milk from Two U.K. Regions *Environ. Health Persp.*, 2004 **112** (10): 1085—1091
- [ 19 ] 孙福红, 周启星, 多溴二苯醚的环境暴露与生态毒理研究进展. 应用生态学报, 2005 **16** (2): 379—384
- [ 20 ] Sjodin A, Jones R S, Focant J F et al, Retrospective Time-Trend Study of Polybrominated Diphenyl Ether and Polybrominated and Polychlorinated Biphenyl Levels in Human Serum from the United States *Environ Health Perspect.*, 2004 **112** (6): 654—658
- [ 21 ] Fuentes S, Colina M T, Rodriguez J et al, Interactions in Developmental Toxicology: Concurrent Exposure to Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Stress in Pregnant Mice *Toxicology Letters*. In Press. Corrected Proof Available online 27 December 2005
- [ 22 ] Caschili S, Delogu F, Concas A et al, Mechanically Induced Self-Propagating Reactions: Analysis of Reactive Substrates and Degradation of Aromatic Sulfonic Pollutants *Chemosphere*, In Press. Corrected Proof Available Online 28 November 2005
- [ 23 ] Bacsi A, Dharajya N, Choudhury B K et al, Effect of Pollen-Mediated Oxidative Stress on Immediate Hypersensitivity Reactions and Late-Phase Inflammation in Allergic Conjunctivitis *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2005 **116** (4): 836—843
- [ 24 ] 孙铁珩, 周启星, 李培军, 污染生态学. 北京: 科学出版社, 2001
- [ 25 ] Boivin A, Amellal S, Schiavon M et al, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Sorption and Degradation Dynamics in Three Agricultural Soils *Environmental Pollution*, 2005 **138** (1): 92—99
- [ 26 ] Alvarez-Puebla R A, Valenzuela-Calahorra C, Garrido J J, Modeling the Adsorption and Precipitation Processes of Cu(II) on Humic *Journal of Colloid and Interface Science* 2004 **277** (1): 55—61
- [ 27 ] Clemente R, Escolar, Bernal M P, Heavy Metals Fractionation and Organic Matter Mineralisation in Contaminated Calcareous Soil Amended with Organic Materials *Bioresour Technol*, In Press. Corrected Proof Available online 11 October 2005
- [ 28 ] Reid B J, Jones K C, Sample K T, Bioavailability of Persistent Organic Pollutants in Soils and Sediments—A Perspective on Mecha-

- nians Consequences and Assessment *Environmental Pollution*, 2000, **108** (1) : 103—112
- [29] Mustafa G, Kookana R S, Singh B. Desorption of Cadmium from Goethite: Effects of pH, Temperature and Aging. *Chemosphere*, In Press. Corrected Proof Available online 5 December 2005
- [30] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51** (7) : 844—851
- [31] 郭观林, 周启星. 污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究. *环境化学*, 2005, **24** (4) : 383—388
- [32] Ehlers G A C, Löbner. Linking Organic Pollutant (Bio) Availability with Geosorbent Properties and Biometric Methodology: A Review of Geosorbent Characterisation and (Bio) Availability Prediction. *Environmental Pollution*, in Press. Corrected Proof Available online 19 October 2005
- [33] Kelsey JW, Kottler B D, Alexander M. Selective Chemical Extract to Predict Bioavailability of Soil-Aged Organic Chemicals. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**: 214—217
- [34] US EPA. Framework for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R92/001: Risk Assessment Forum, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1992
- [35] Erickson D C, Loehr R C, Neuhauser E F. PAH Loss During Bioremediation of Manufactured Gas Plant Soils. *Water Research*, 1993, **27**: 911—919
- [36] Tang J, Carroquino M J, Robertson B K et al. Combined Effect of Sequestration and Bioremediation in Reducing the Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**: 2711—2714
- [37] Morrison D E, Robertson B K, Alexander M. Bioavailability to Earthworms of Aged DDT, DDE, DDD, and Dieldrin in Soil. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**: 709—713
- [38] Kelsey JW, Alexander M. Declining Bioavailability and Inappropriate Estimation of Risk of Persistent Compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, **16**: 582—585
- [39] Robertson B K, Alexander M. Sequestration of DDT and Dieldrin in Soil: Disappearance of Acute Toxicity but not the Compounds. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**: 1034—1038
- [40] Reid B J, Jones K C, Sample K T. Bioavailability of Persistent Organic Pollutants in Soils and Sediments: A Perspective on Mechanisms, Consequences and Assessment. *Environmental Pollution*, 2000, **108**: 103—112
- [41] Tang J, Robertson B K, Alexander M. Chemical-Extraction Methods to Estimate Bioavailability of DDT, DDE and DDD in Soil. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**: 4346—4351
- [42] Tang J, Alexander M. Mild Extractability and Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, **18**: 2711—2714
- [43] Wahle H, Kördel W. Development of Analytical Methods for the Assessment of Ecotoxicological Relevant Soil Contamination. Part A: Development and Improvement of Soil Extraction Methods for the Determination of the Bioavailable Parts of Contaminants. *Chemosphere*, 1997, **35**: 223—237
- [44] Chung N, Alexander M. Difference in Sequestration and Bioavailability of Organic Compounds Aged in Dissimilar Soils. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**: 855—860
- [45] Young T M, Weber W J. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 7. Enthalpy and Polarity Effects on Desorption under Supercritical Fluid Conditions. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**: 1692—1696
- [46] Nilsson T, Båwad S, Björk Lind E. Development of a Simple SFEM Method for the Determination of Desorption Behavior of PCBs in Two Swedish Sediments. *Chemosphere*, 2002, **46**: 469—476
- [47] Hawthorne S B, Miller D J. Evidence for Very Tight Sequestration of BTEX Compounds in Manufactured Gas Plant Soils Based on Selective Supercritical Fluid Extraction and Soil Water Partitioning. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 3587—3594
- [48] Szolar O H J, Rost H, Himann D et al. Sequential Supercritical Fluid Extraction (SFFE) for Estimating the Availability of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Historically Polluted Soil. *Journal of Environmental Quality*, 2004, **33**: 80—88
- [49] Tao S, Guo L Q, Wang W X et al. Use of Sequential ASE Extraction to Evaluate the Bioavailability of DDT and its Metabolites to Wheat Roots in Soils with Various Organic Carbon Contents. *Science of the Total Environment*, 2004, **320**: 1—9
- [50] Van der Wal L, Jäger T, Fleuren R H L J et al. Solid-Phase Microextraction to Predict Bioavailability and Accumulation of Organic Micropollutants in Terrestrial Organisms and Exposure to a Field-Contaminated Soil. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 4842—4848
- [51] 周启星, 宋玉芳等. 污染土壤修复原理与方法. 北京: 科学出版社, 2004: 688
- [52] Wu L H, Luo Y M, Xing X R et al. EDTA-Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil with Indian Mustard and Associated Potential Leaching Risk. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2004, **102** (3) : 307—318
- [53] Hong M, He L, Dale B et al. Genotoxicity Profiles and Reaction Characteristics of Potassium Polyethylene Glycol Dehalogenation of Wood Preserving Waste. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**: 702—708
- [54] Kim J H, Han S J, Kim S S et al. Effect of Soil Chemical Properties on the Remediation of Phenanthrene Contaminated Soil by Electrokinetic-Fenton Process. *Chemosphere*, In Press. Corrected Proof Available online 28 November 2005

- [ 55 ] Am rate S Akretche D E, Modeling EDTA Enhanced E lectrokinetic Remediation of Lead Contaminated Soils *Chemosphere*, 2005, **60** ( 10 ) : 1376— 1383
- [ 56 ] Conte P, Agretto A, Spaccini R et al, Soil Remediation: Humic Acids as Natural Surfactants in the Washings of Highly Contaminated Soils *Environmental Pollution*, 2005, **135** ( 3 ) : 515— 522
- [ 57 ] Caschili S, Debgu F, Concas A et al, Mechanically Induced SelfPropagating Reactions: Analysis of Reactive Substrates and Degradation of Aromatic Sulfonic Pollutants *Chemosphere*, In Press, Corrected Proof, Available online 28 November 2005

## NEW RESEARCHING PROGRESSES IN POLLUTION CHEMISTRY OF SOIL ENVIRONMENT AND CHEMICAL REMEDIATION

ZHOU Qixing<sup>1, 2</sup>

( 1 Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China  
2 College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

### ABSTRACT

Chemical pollutants which were mainly involved in soil environment at various historical stages of research on soil environmental chemistry and 4 varieties of new-type soil pollutants emerging in recent years were summarized. Dynamics and fate of chemical pollutants in soil environment and their relevant scientific problems concerned and focal points of future research were expounded. Some important advances in methodological systems to evaluate bioavailability of pollutants ( particularly organic pollutants) in soil environment were presented. Chemical principles of contaminated soil remediation techniques and their technical intensification aimed at cost reduction and new breakthrough in the technological innovation were assayed.

**Keywords** soil environmental chemistry, chemical remediation, bioavailability.