

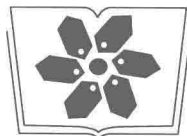


土壤有机污染物界面行为 与调控原理

朱利中 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

土壤有机污染物界面行为 与调控原理

朱利中 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

土壤污染日益受到人们重视,而其中有机污染物的界面行为及其调控原理是目前国内外土壤科学研究的前沿和热点之一。本书共5章,第1章介绍了有机污染物环境界面行为与调控技术原理及其研究进展,后续4章依次详细阐述了典型区域环境有机污染物的浓度水平及源汇机制、有机污染物在土壤微界面的吸附行为及机理、土壤-植物系统有机污染阻控原理与缓解技术、有机污染场地/土壤修复技术等内容。

本书可供环境、土壤、资源、农业、生态等领域相关科技工作者、管理人员及研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

土壤有机污染物界面行为与调控原理/朱利中著. —北京:科学出版社,2015.4

ISBN 978-7-03-044161-4

I. ①土… IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 082018 号

责任编辑:朱 丽 杨新改 / 责任校对:赵桂芬
责任印制:肖 兴 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年4月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年4月第一次印刷 印张:18 1/4 插页:1

字数:350 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

目前,我国约有五分之一农田土壤受到不同程度的污染,影响农产品安全乃至土壤本身的生产功能。与此同时,随着我国城市化进程的加速和产业结构的调整,大量污染企业关停或外迁,留下许多高风险工业污染场地/土壤急需修复。环境界面行为始终贯穿于污染物迁移转化及生物生态效应的整个生命周期,多介质界面行为研究是人类认知污染物环境过程、发展污染控制与修复新技术的重要基础。由于土壤介质的复杂性和非均一性,有机污染物的界面行为通常呈非线性,导致人们不能准确预测并有效调控其环境过程,难以为土壤污染控制与修复提供理论依据。因此,有机污染物的非线性界面行为、分子机理及调控原理是国内外环境/土壤科学研究的前沿和热点之一。

十多年来,本课题组在国家自然科学基金(20125719、20737002、21137003)和国家重点基础研究发展计划(2014CB441100)等项目的资助下,紧密结合我国土壤污染防治的重大需求,以有机污染物界面行为及生物有效性调控原理为核心,深入研究了有机污染物多介质界面行为及分子机理、生物有效性调控方法、有机污染场地/土壤增效修复新技术原理等,取得了一系列成果:揭示了有机污染物非线性界面行为的分子机理,加深了对有机污染物非线性界面行为本质的认识;提出了土壤有机质是非线性吸附行为的主导源,发现土壤中纳米颗粒团聚重组及其选择性结合有机质可影响有机污染物的非线性界面行为;证实了有机质吸附相变-锁定作用及导致有机污染物脱附滞后性的微观机制。基于土壤沉积物有机质(SOM)含量和有机污染物溶解度参数,建立了定量预测实际环境中低浓度有机污染物非线性吸附行为的数学模型,为准确预测有机污染物环境界面行为、发展污染控制与修复新技术提供了科学依据。发展了基于多介质微界面行为的有机污染物生物有效性调控的系列方法,提出用生物炭/表面活性剂增强土壤吸附固定-阻控植物吸收积累有机污染物;阐明了表面活性剂强化植物-微生物原位修复有机污染农田土壤的调控原理,以改善土壤环境质量;为土地资源持续利用和安全农产品生产提供了新途径。阐明了混合表面活性剂调控有机污染物固-液界面行为、增效修复有机污染场地/土壤的基本原理,攻克了传统表面活性剂增效修复技术洗脱效率低、成本高等关键难题;部分成果已成功用于有机污染场地/土壤的修复工程。

本书是在总结课题组“典型有机污染物多介质界面行为与调控原理”相关成果基础上撰写的,介绍了有机污染物环境界面行为与调控技术原理及其研究进展,详细阐述了典型区域环境有机污染物的浓度水平及源汇机制、有机污染物在土壤微

界面的吸附行为及机理、土壤-植物系统有机污染阻控原理与缓解技术、有机污染场地/土壤修复技术等。在此特向先后参加课题研究的陈宝梁、刘勇建、杨坤、林道辉、高彦征、赵保卫、王静、周文军、杨振亚、冯少良、余海粟、周溶冰、陈宇云、张明、徐远远、阮秀秀、张栋、吕黎、李峰、钟宇驰等表示衷心感谢。

本书由朱利中组织撰写,并撰写整理第1、5章,林道辉为主撰写整理第2、4章,杨坤为主撰写整理第3章;陈宝梁、周文军参加了书稿的撰写整理工作。

由于作者水平有限,书中不足和错误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

作 者

2015年1月12日

目 录

前言

第 1 章 有机污染物环境界面行为与调控技术原理	1
1.1 环境有机污染	1
1.2 环境中有机污染物的源汇机制	3
1.3 有机污染物多介质界面行为	6
1.4 有机污染物多介质界面行为的调控原理	8
参考文献	14
第 2 章 典型区域环境有机污染物的浓度水平及源汇机制	19
2.1 钱塘江流域有机污染物的浓度水平及分布特征	19
2.1.1 钱塘江水体 OCPs 污染特征	19
2.1.2 钱塘江水体 PAHs 污染特征	27
2.2 钱塘江流域有机污染物源解析	31
2.2.1 钱塘江水体 OCPs 污染源解析	31
2.2.2 钱塘江和运河水体 PAHs 污染源解析	33
2.3 PAHs 重要污染源的成分谱图和排放系数	36
2.3.1 秸秆燃烧烟气 PAHs 的成分谱图和影响因素	36
2.3.2 汽车尾气 PAHs 成分谱图和影响因素	40
2.3.3 焦化厂空气中 PAHs 污染特征和成分谱图	43
2.4 杭州市大气 PAHs 干湿沉降	45
2.4.1 大气 PAHs 干沉降	45
2.4.2 大气 PAHs 湿沉降	45
2.4.3 大气 PAHs 干湿沉降通量	51
参考文献	52
第 3 章 有机污染物在土壤微界面的吸附行为及机理	56
3.1 黏土矿物硅氧烷表面对有机污染物的吸附机理	57
3.1.1 黏土层间硅氧烷表面的结构特征	58
3.1.2 硅氧烷表面吸附特征及机理	63
3.1.3 溶剂极性效应	68
3.2 有机质对有机污染物的非线性吸附行为及其预测模型	70
3.2.1 有机质对有机污染物非线性吸附的主导作用	72

3.2.2	有机污染物性质对非线性吸附的影响	80
3.2.3	有机污染物非线性吸附的预测模型	89
3.3	生物质(植物角质和蜡质)对有机污染物的吸附作用及机制	90
3.3.1	植物角质对有机污染物的吸附作用及机制	90
3.3.2	植物蜡质对有机污染物的吸附作用及脱附滞后性机制	93
3.4	生物炭对有机污染物的吸附作用及机理	98
3.4.1	生物炭对有机污染物的吸附性能	98
3.4.2	生物炭吸附有机污染物的构-效关系	101
3.5	纳米颗粒对有机污染物的吸附作用及机理	107
3.5.1	有机污染物在碳纳米颗粒上吸附-脱附行为及机理	107
3.5.2	腐殖酸对纳米颗粒吸附有机污染物的影响及机理	124
3.5.3	阳离子表面活性剂对纳米颗粒吸附有机污染物的影响及机理	136
3.6	表面活性剂对有机污染物土壤界面行为的影响及机理	139
3.6.1	土壤对表面活性剂的吸附作用及机理	139
3.6.2	表面活性剂对有机污染物土壤固-液界面行为的影响及机理	144
	参考文献	149
第4章	土壤-植物系统有机污染阻控原理与缓解技术	155
4.1	植物脂肪和碳水化合物对 PAHs 的吸附作用及影响因素	155
4.1.1	黑麦草根系脂肪和碳水化合物吸附 PAHs	156
4.1.2	可提取态脂肪和聚合脂肪在植物吸附有机污染物中的作用	167
4.2	土壤-植物系统中有机污染物的迁移积累	170
4.2.1	荧光显微技术观察植物体内 PAHs 的迁移与积累	170
4.2.2	植物根对土壤中菲和芘的吸收积累作用	172
4.2.3	植物茎叶对菲和芘的吸收积累作用	174
4.2.4	植物对菲和芘的传输作用	176
4.3	植物吸收积累有机污染物的预测模型	177
4.3.1	限制-分配模型	178
4.3.2	耦合植物叶面吸收因子的修正模型	181
4.4	表面活性剂对土壤有机污染的缓解阻控作用	184
4.4.1	土壤有机污染物的赋存形态与影响因素	185
4.4.2	阳离子表面活性剂增强土壤吸附固定有机污染物及其机理	188
4.4.3	表面活性剂对植物吸收积累土壤有机污染物的阻控作用	191
4.5	生物炭对 PAHs 的吸附固定-缓解阻控作用	197
	参考文献	199

第 5 章 有机污染场地/土壤修复技术	202
5.1 有机污染场地/土壤修复技术概述	202
5.2 有机污染场地/土壤的物理修复	205
5.2.1 气相抽提技术	205
5.2.2 热脱附修复技术	208
5.3 表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤	212
5.3.1 表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物及影响因素	213
5.3.2 表面活性剂增效修复有机污染土壤效率的预测模型	220
5.3.3 混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤	222
5.4 表面活性剂强化植物修复有机污染土壤及调控原理	237
5.4.1 非离子表面活性剂增强植物吸收 PAHs 的作用及机制	237
5.4.2 生物表面活性剂增强黑麦草吸收 PAHs 的作用及机制	246
5.4.3 混合表面活性剂增强黑麦草吸收 PAHs 及影响因素	250
5.4.4 表面活性剂强化植物修复 PAHs 污染土壤	257
5.5 表面活性剂增强微生物降解有机污染物及其作用机制	261
5.5.1 非离子表面活性剂对微生物降解有机污染物的作用	261
5.5.2 阴-非离子混合表面活性剂对微生物降解有机污染物的作用	262
5.5.3 表面活性剂增强微生物降解 PAHs 的微观机制	269
5.6 表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染农田土壤	275
5.7 表面活性剂增强吸附-阻控植物吸收-强化微生物修复一体化技术	276
参考文献	278

第 1 章 有机污染物环境界面行为与调控技术原理

1.1 环境有机污染

有机污染物,特别是持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)已严重威胁生态环境安全和人类健康。POPs 是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能通过各种环境介质(大气、水、生物体等)长距离迁移,并长期存在于环境,进而对人类健康和环境产生严重危害的天然或人工合成的有机污染物。这些有机污染物不仅具有较高的致癌、致畸、致突变效应,而且能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调以及其他器官的病变,导致皮肤出现表皮角化、色素沉着或引起心理疾患症状等。更为严重的是,一些 POPs 可通过其生殖遗传毒性影响后代,导致婴儿先天性畸形、新生儿免疫力下降,以及儿童性早熟等。POPs 污染已成为影响人类生存与健康的重大环境问题,愈来愈受到国际社会的广泛关注。

2001 年 92 个国家和地区签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,开始全球协作解决 POPs 问题。首批进入 POPs 名单的有 12 类物质,分别是艾氏剂、氯丹、滴滴涕(DDT)、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀酚、六氯苯、多氯联苯、二噁英、呋喃。2009 年 5 月又新增了 9 类 POPs 物质: α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、六溴二苯醚和七溴二苯醚、四溴二苯醚和五溴二苯醚、十氯酮、六溴联苯、林丹、五氯苯、全氟辛烷磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟。除这些确定的 POPs 外,环境中还有很多具有 POPs 特征的有毒有害有机污染物,如量大面广的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs),也需加强研究、控制与管理。为切实解决 POPs 污染,保障公共健康,树立负责任大国的形象,2007 年 4 月 16 日国务院正式批准了《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》。

作为经济快速增长的发展中国家,我国正面临着比工业发达国家更加复杂的环境问题。一方面随着工业的快速发展,污染物排放压力不断加大;另一方面由于污染物源汇机制不清,难以有效控制环境污染。与重金属污染相比,环境有机污染更广泛、更复杂。近三十年来,我国环境 POPs 污染及其影响逐渐显现,局部地区已比较严重。一些区域的可食用淡水鱼中已检测到较高含量的二噁英、有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)

和多环芳烃(PAHs)等;在一些电子垃圾拆解地,由于变压器油泄漏和焚烧聚氯乙烯(polyvinyl chloride,PVC)电线等造成严重的 PCBs 和二噁英类污染,已严重威胁生态环境安全及当地居民的健康。

土壤是由固-液-气-生物构成的多介质复杂体系,是人类赖以生存的最重要的自然资源之一。由于大气的干湿沉降、污水灌溉、化肥农药施用等,导致土壤污染日趋严重。已从局部蔓延到区域,从城市、城郊延伸到乡村,从单一污染扩展到复合污染,呈现出点源与面源污染共存,生活污染、农业污染和工业排放叠加,各种新旧污染与二次污染、母体化合物与降解中间产物混合或相互复合的态势。目前,我国约有 1/5 耕地受到不同程度的污染,主要污染物包括重金属、OCPs、PAHs、PCBs 等,并呈现复合污染趋势。1983 年前,我国曾广泛使用 OCPs,六六六(HCH)、DDT、五氯酚、六氯苯等的用量居世界前列,导致约 1.4 亿亩^①土壤被有机农药污染。例如,江苏省苏南地区土壤中 DDT 浓度为 100~1200 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苏北棉区土壤 DDT 浓度最高达 1500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。DDT 仍然是长江三角洲地区污染较重的持久性有机污染物^[1]。

由于我国煤和石油等能源消耗不断增长,大量农田秸秆等生物质燃烧,向环境排放大量 PAHs。排放到大气中的 PAHs 90%以上将通过干湿沉降进入土壤/沉积物,使土壤/沉积物成为环境中 PAHs 的主要储存库^[2]。我国土壤 PAHs 污染范围大、涉及面广,并呈现加重的趋势^[3],其浓度已从 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 上升到 mg/kg 量级,检出率从不到 20%上升到 80%以上,主要农产品 PAHs 超标率达 20%左右。例如,长江三角洲地区土壤已普遍受到 PAHs 污染,苏州农田土壤中 15 种 PAHs 总量平均达 312.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最高达 3703 $\mu\text{g}/\text{kg}$,50%以上土壤受到 PAHs 污染($>200 \mu\text{g}/\text{kg}$)^[4],其对人群健康的影响已经或正在显露出来。

在浙江台州、广东贵屿等电子废物拆解地,厦门海域等区域环境中多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers,PBDEs)含量已达中度污染水平^[5,6]。一些工业集聚地,土壤复合有机污染问题突出。如在浙江台州废旧电器拆解地,土壤环境 PCBs 浓度较高,并与 PAHs、OCPs 等多种有机污染物共存,形成了区域性土壤复合有机污染^[7]。

土壤复合有机污染已威胁农产品安全和人群健康。我国主要茶叶品种中 16 种 PAHs 总浓度达 323~8800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[8]。天津污灌菜地生产的蔬菜中 PAHs 高达 1690 $\mu\text{g}/\text{kg}$,白菜和西红柿中苯并芘(BaP)分别高达 12.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 4.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[9]。海产品、蛋类、干果以及蔬菜中均能检测出 DDT。这些持久性有机污染物可通过食物链传递在人体内富集。调查发现,香港地区母乳中 OCPs 含量高于其他地区^[10]。据世界卫生组织报道,我国成年男子 HCH 摄入量是日本的 15 倍,美国的

① 1 亩 $\approx 666.7 \text{ m}^2$ 。

84 倍;DDT 摄入量是澳大利亚的 16 倍,日本和美国的 24 倍,存在较大的健康风险。

有机污染不仅危害生态环境和人体健康,还会引起食品进出口贸易的国际争端。欧盟已经制定了食品和饲料中二噁英限量标准,2002 年 7 月开始实施,并于 2005 年修订了饲料中二噁英残留限量标准。美国、日本等国家,也以食品安全为由增加或修改了法规标准,提高了限制进口措施。我国相关出口企业必须采取降低或根除措施以防治二噁英等 POPs 污染。

综上所述,我国土壤有机污染已从局部蔓延到区域,从单一污染演变为复合污染,并通过土壤-植物系统迁移积累,影响农产品安全和人群健康。其中涉及一系列的污染物多介质界面行为。在实际环境中,界面行为决定了污染物的赋存形态,影响其源汇机制和迁移转化等环境过程;也决定了污染物的生物有效性,并影响其生物效应和环境风险。界面行为研究是环境污染控制与修复的重要基础,也是环境科学研究的前沿基础领域。因此,急需探明土壤有机污染的特征、源汇机制,开发基于多介质界面行为调控的土壤有机污染缓解与修复的实用技术,以保障土壤-植物系统安全,实现土地资源的持续利用。

开展有机污染物多介质界面行为与调控技术研究是保障环境安全和履行斯德哥尔摩公约的客观要求。针对全球范围内环境有机污染日趋严重的现实,许多国家和国际环保组织启动了不少重大研究计划,涉及有机污染物的分析方法、多介质界面行为、生态毒理、健康风险和控制技术,取得了许多重要进展。我国环境有机污染研究起步较晚,但进展非常迅速,在有机污染物分析方法、源汇机制、多介质非线性界面行为、迁移转化过程、生物生态效应和控制技术等方面取得显著的成果。

1.2 环境中有机污染物的源汇机制

环境有机污染物主要来自两个方面:①天然源:生物合成,森林、草原火灾,火山爆发等均可产生有机化合物,浓度超过一定限度时,就形成有机污染;②人为源:工业、农业和生活活动中都可能产生并向环境排放有机污染物,如石油、煤炭等化石燃料不完全燃烧会产生多种 PAHs。环境有机污染是各种源综合作用的结果,不同源排放的有机污染物的种类和浓度各不相同,贡献率也不一样。因此,源解析是有效控制环境有机污染的重要前提之一。

环境中有机污染物的源解析方法研究仍处于探索和发展阶段,主要源解析方法见图 1-1。定性和半定量源解析方法主要有比值法、轮廓图法和特征化合物法。以 PAHs 为例,不同污染源会产生不同种类和相对含量的 PAHs,因此,可根据性质较接近的 PAHs 的浓度比值来判断污染来源。该方法简单,应用相对较多,因各种 PAHs 性质不同,从污染源排放的 PAHs 迁移转化行为会有差异,使其相对

含量发生变化,因此,比值法只能用作定性和半定量的源解析方法。通常高分子量(4环以上)的PAHs主要源于石化燃料高温燃烧,而低分子量(2环和3环)则主要源于石油类污染。轮廓图法是根据环境样品中主要PAHs的含量图与污染源特征PAHs含量图的符合程度来判断污染源。该方法直观明了,但需事先知道特征污染源的PAHs图谱。环境中PAHs污染源繁多,且同类污染源在不同条件下的PAHs图谱也有差异,因此,轮廓图法只能作为一种定性分析手段。目前许多学者致力于不同污染源标志物的研究,但该方法只能粗略识别污染源,一般不单独使用。

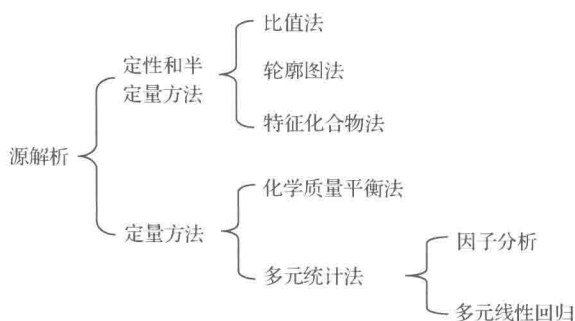


图 1-1 环境中 PAHs 源解析方法

PAHs 的定量源解析方法主要有化学质量平衡(CMB)法和多元统计法。CMB法需要准确了解污染源的PAHs成分图谱,所以应用较少。多元统计法包括因子分析/线性回归(FA/MR)、目标转化因子法(TTFA)。此法需要大量数据,但不需对源排放数据进行定量计算。Simcik等^[11]用FA/MR定量分析了芝加哥和密歇根湖地区PAHs污染源,认为煤燃烧贡献率约48%,天然气燃烧贡献率约26%,焦炭炉的贡献率约14%,车辆排放贡献率约9%。笔者等^[12]研究了钱塘江水和沉积物中PAHs的浓度水平,并通过计算蒽/(蒽+菲)[An/(An+Phen)]和荧蒽/(荧蒽+芘)[Fla/(Fla+Py)]的比值,分析评价了水和沉积物中PAHs的污染来源,如沉积物中PAHs主要来自石油污染,其次来自化石燃料的不完全燃烧。因PAHs可能参与各种化学及生物转化,环境中PAHs的源解析研究有待深入,各种源解析方法的准确性有待验证。

环境介质中有机污染物的汇机制主要包括:化学转化、降解(如光化学降解、生物降解等)、富集锁定、迁移到其他环境介质等。有机污染物的多介质环境过程,特别是污染物在大气-土壤、土壤/沉积物-水、土壤-植物间的迁移转化,决定其污染范围及影响,受到广泛的关注与研究。有机污染物进入大气后,可通过“全球蒸馏”和“蚱蜢效应”等在全球范围内重新分配。一般来说,温度较高的低纬度地区会成为POPs的源,高纬度地区则会成为POPs的汇。干、湿沉降是空气中有机污染物的

主要去除机制,也是土壤/沉积物有机污染物的重要源。有关大气中有机污染物干、湿沉降通量已有较多报道。如研究表明,瑞士西海岸13种PAHs干、湿沉降通量为 $0.3\sim 2.0\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;Manchester和Cardiff地区13种PAHs干、湿沉降通量分别为 $1.0\sim 24.2\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、 $0.8\sim 19.6\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;希腊北部13种PAHs沉降通量为 $0.21\sim 1.1\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ^[13];Massachusetts海湾PAHs沉降通量分别为茈蒽 $130\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$ 、菲 $110\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$ 、芘 $98\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$ ^[14]。

有机污染物在土-水-气-生物界面的环境行为是决定其最终归趋(土壤中还是大气-水中)的重要因素,包括污染物的吸附和脱附。例如,在土-水体系中,当吸附作用占主导时,有机污染物从水相转移到土壤/沉积物中;反之土壤/沉积物则成了水中污染物的源。在实际情况下,判别土壤是大气/水中污染物的源还是汇,主要依据有机污染物的相对平衡浓度。当土壤中浓度高于平衡浓度时,土壤就成为大气/水中有机污染物的源,土壤中浓度就会不断减少。反之,土壤是有机污染物的汇,其浓度增加。为此,Duarte-Davidson等^[15]引入丰度系数来表述有机污染物在气-土界面的转移趋势。当丰度系数接近1,有机污染物在气-土间达到平衡;大于1,有机污染物从土壤中挥发;小于1,有机污染物吸附至土壤介质。Cousins和Jones^[16]曾计算英国一些半挥发有机污染物的丰度系数。丰度系数能比较准确地预测有机污染物在大气-土壤环境中的归趋,但存在一定的局限性,如未考虑各种物理、化学生物降解,所以,该丰度系数一般用于持久性有机污染物界面行为的预测。

目前,土壤中有机污染物的有关多介质模型和归趋模型主要基于逸度算法或矩阵算法。基于逸度算法的多介质模型主要针对污染物在多介质环境中长时间和大范围的环境行为,需要大范围测定土壤中有机污染物的含量。笔者等^[17]曾利用逸度模型探讨了杭州半山钢铁工业区PAHs的土-气界面交换过程及源汇机制,发现与2008年相比,2009年16种PAHs的挥发与沉降比值均有增加,其中蔡、二氢茈、茈、芴、蒽和芘等6种PAHs以挥发为主,芘由以沉降为主变为以挥发为主(图1-2)。可见,由于功能区调整,工业区内部分企业外迁,PAHs的人为源通量逐渐减少,该地区农田土壤正发生由PAHs汇向源转变。

基于矩阵算法的多介质模型可用于评估污染物及其降解产物的环境归趋。环境归趋模型可以描述多种形态污染物的环境归趋,高分辨率的环境归趋模型还包括与土壤关系十分密切的植被层,可更精确地描述污染物多个可相互转化化学形态的环境归趋,但这种模型需要输入较多的数据,且不能提供清晰的地理空间分布结果。根据区域土壤有机污染特征及源汇解析,采用相应的归趋模型可更好地揭示土壤中有机污染物的源汇关系。

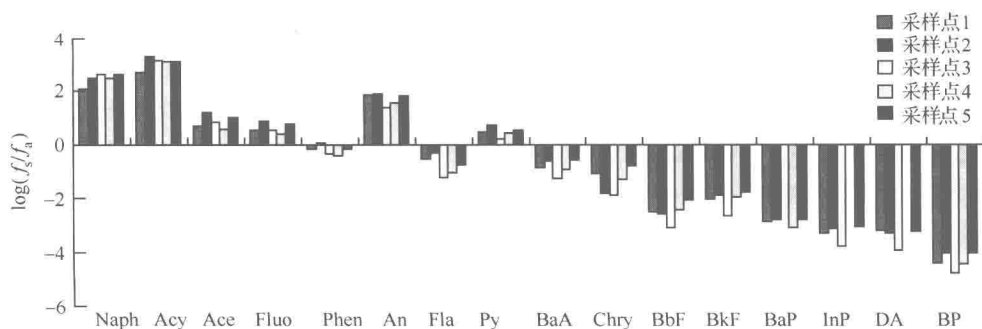
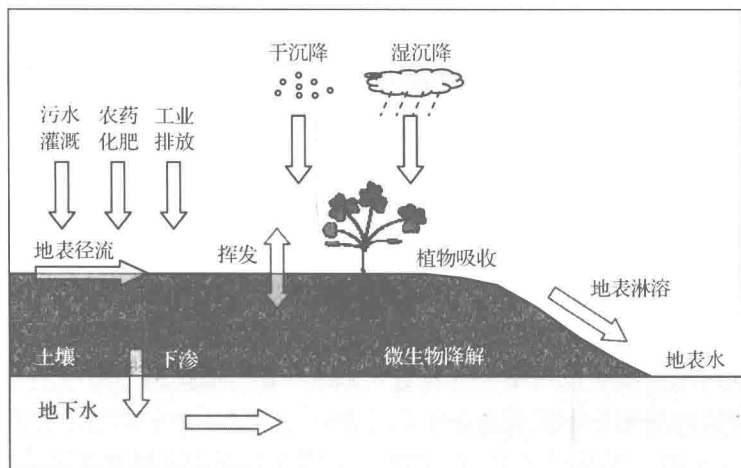


图 1-2 杭钢工业区 PAHs 挥发/沉降趋势

图中纵坐标为 2009 年的挥发/沉降比值,横坐标为 16 种 PAHs,即萘(Naph)、二氢萘(Acy)、萘(Ace)、芴(Fluo)、菲(Phen)、蒽(An)、荧蒽(Fla)、苈(Py)、苯并(a)蒽(BaA)、蒾(Chry)、苯并(b)蒽(BbF)、苯并(k)蒽(BkF)、苯并(a)苈(BaP)、苈并(1,2,3-c,d)苈(InP)、二苯并(a,h)蒽(DA)、苯并(g,h,i)苈(BP)

1.3 有机污染物多介质界面行为

有机污染物进入环境后,可在大气-土壤-水体-生物系统中发生一系列的迁移、积累及转化等多介质界面行为。有机污染物多介质环境界面行为包括发生在固/液/气界面的吸附-脱附、挥发等物理过程,沉淀-溶解、氧化还原、络合、水解等化学过程,还包括发生在固/液/气-生物界面的吸附富集、跨膜/转运、转化/降解等生物过程。进入环境的有机污染物可在土壤/沉积物-水-空气-生物介质间发生迁移转化过程(图 1-3)^[18]。例如,大气中有机污染物可通过干、湿沉降进入土壤/水体,有机污染物也可通过污水灌溉、农药化肥施用、地表径流等途径进入土壤;土壤中有

图 1-3 有机污染物在土壤-水-空气-生物介质间的迁移转化^[18]

机污染物可经挥发作用进入大气;通过淋溶、解吸作用等,随地表径流进入地表水,或下渗进入地下水;有机污染物也可在土壤中发生化学降解和生物降解,其中微生物降解对有机污染物的转化起重要作用;有机污染物还可被植物吸收迁出土体,通过土壤-植物系统,经由食物链最后进入人体。土壤有机质及矿物质对污染物的吸附作用,可降低其生物有效性,并对污染物的迁移转化及区域环境过程产生重要影响。

大气中有机污染物可以气态和颗粒态形式存在,一定条件下会发生光化学降解,也会通过干、湿沉降进入土壤和水体或吸附在植物叶、茎表面^[19]。国内外对大气中有机污染物的源汇机制及长距离传输过程已有较多研究。但对有机污染物多介质微界面过程研究有待深入,如有机污染物在气/水界面的环境行为会受水中溶解有机质和共存污染物影响,也会受温度、水力学条件等影响。

水中有机污染物的迁移转化行为非常复杂,可以溶解在水中或与悬浮胶体结合随水迁移、挥发进入大气、沉积到底泥、被微生物降解或光化学降解,也可以吸附在水生生物表面或进入其体内随食物链迁移^[20]。国内外对有机污染物的水环境行为开展了大量研究,取得了较丰富的研究成果,但许多问题仍需深入研究,如有机污染物在水体中的赋存状态(吸附态与溶解态)及影响因素,以及吸附态与溶解态之间的转换机制等;水中溶解有机质对有机污染物在底泥、悬浮颗粒及水生生物上的吸附/解吸行为和毒性效应的影响机制等。

土壤是有机污染物重要的源和汇。大气干、湿沉降是土壤有机污染物的主要来源,如过去 100 多年中因大气沉降造成英国南部土壤 PAHs 残留量增加了 4~5 倍^[21]。近几年,国内外学者较深入地研究了土壤中有有机污染物的来源^[22],特别是大气沉降的输入通量^[23-26],但有关生物质燃烧等对土壤有机污染贡献率的研究相对较少。土壤中 PAHs 等有机污染物的赋存形态、释放行为、生物有效性(可直接利用、潜在可利用、不可利用等)等信息比较少,导致难以科学制定合理的土壤环境质量和污染土壤修复的技术标准。土壤中有有机污染物的汇机制涉及多介质环境过程,包括通过土-气交换作用或扬尘重新进入大气;经地表淋溶、径流进入地表水或地下水;经根系摄取或叶面吸收进入农作物;通过与土壤各组分(有机质、矿物质、微生物等)的相互作用、微界面行为,形成状态各异的赋存结合物,但有关这方面的研究有待深入。

土壤对有机污染物的吸附-脱附行为是影响其迁移转化、归趋及生物有效性的重要因素^[27],特别对其挥发、光解、水解和生物降解等环境化学行为有重要影响。因此,有机污染物在土壤上的吸附-脱附行为及其机理是土壤和环境科学界长期关注的重要问题。大量研究表明,土壤有机质(SOM)是主要吸附介质。1979 年,Chiou 等^[28]提出非离子有机污染物在土壤/沉积物-水间的分配系数与其有机质或有机碳含量呈正相关,与土壤与沉积物的类型无关。20 世纪 80 年代,人们发现了低浓度有机污染物的非线性吸附现象,并开展了深入的研究。Chiou^[29]认为有机

污染物在土壤上的吸附主要由 SOM 的分配(partition)作用所决定,也存在其他特殊作用(specific interaction)。Pignatello 和 Xing^[30]将 SOM 区分为玻璃态和橡胶态,认为橡胶态 SOM 对有机污染物产生分配作用,玻璃态产生表面吸附和孔填充(hole-filling)作用。Weber 等^[31]则提出“软碳”和“硬碳”概念,认为“软碳”部分对有机污染物产生分配作用,而“硬碳”部分和黏土矿物则产生表面吸附作用。进入土壤的有机污染物可通过不同吸附机制与土壤各组分发生相互作用,形成不同的赋存状态,显著改变其生物有效性和脱附动力学行为,进而影响土壤污染控制和修复方法的有效性。笔者等发现土壤黏土矿物、有机质、黑炭、纳米颗粒是有机污染物非线性吸附的贡献源,其中有机质是非线性吸附的主导源^[32],土壤/沉积物中纳米颗粒的团聚重组及其选择性结合有机质,可导致有机污染物脱附的滞后性,从而影响有机污染物的非线性界面行为^[33-34]。

有机污染物与土壤有机质、矿物等组分发生作用的时间越长,有机污染物越不容易脱附,其生物可利用性越低,逐渐出现“老化”(aging)现象^[35]。土壤中有有机污染物的老化是由土壤介质的锁定(sequestration)作用引起的^[36]。影响老化作用的因素有 SOM 的含量、土壤组成和性质、土壤孔隙结构和大小、污染物性质和浓度、共存有机物的组成和性质、土壤湿-干循环过程等环境条件,不可逆吸附及介质的反应性等。土壤中各种污染物之间也可通过交互作用形成复合污染,如进入土壤的各种表面活性剂、纳米颗粒物可影响共存有机污染物的多介质界面行为及生物有效性,由此对土壤中有有机污染物的老化锁定产生重要影响。老化作用导致难以准确预测或评价土壤有机污染物的迁移转化行为和生态风险,同时使有机污染土壤修复的效率降低、所需时间延长、成本增高,乃至造成修复失败。因此,研究土壤有机污染物的锁定作用机理、影响因素及调控机制,对制定科学合理的土壤环境质量和污染土壤修复技术标准有重要意义。

因此,为高效实施环境有机污染控制与修复,需从分子水平深入研究环境中有机污染物的赋存状态、复合污染过程、老化锁定机制、多介质非线性界面行为与调控技术原理等,以解决有机污染控制与修复中的关键科学技术问题,为制定科学合理的有机污染物环境质量标准、拟订绿色经济高效的有机污染控制与修复技术提供理论依据。

1.4 有机污染物多介质界面行为的调控原理

界面行为决定了环境中污染物的赋存形态、迁移转化、生物有效性及生物生态效应。因此,界面行为分子机制及调控技术原理研究,是发展污染控制修复新材料与新技术的重要基础。例如,通过表面活性剂调控有机污染物的固-液界面分配行为及生物有效性,可实现土壤有机污染缓解阻控与修复的目的;既可利用表面活性

剂增强吸附固定土壤有机污染物,阻控植物吸收积累有机污染物,生产安全农产品;也可利用表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物,修复有机污染场地/土壤;或用表面活性剂将吸附在土壤固相上的有机污染物增溶-洗脱到土壤溶液中,并促进微生物降解和植物吸收有机污染物,实现表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染农田土壤^[37-38]。

环境中有机污染物的控制方法主要包括物理法、化学法、焚烧法和生物法等。物理法操作相对简便,较适用于含高浓度有机污染物的工业废水、废液及事故性污染的处理,通常包括吸附、萃取、蒸馏等。常用的化学法包括湿式氧化法、超声波氧化法、超临界水氧化法、光催化法等。焚烧法最简便,适合处理高浓度的有机废水/污染土壤,但如果管理、控制不好,可能会产生毒性更大的二次污染。生物法是治理低浓度有机污染物的一种较为理想的方法,主要是利用微生物的代谢作用、植物吸收降解。

土壤多相系统中 PAHs 等有机污染物的降解主要通过土壤表面和亚表面的微生物代谢来实现。土壤微生物主要分布在 $0.8\sim 3\ \mu\text{m}$ 孔隙中,而有机污染物的吸附大多发生在小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微孔内,所以微生物无法直接利用大多数吸附态污染物^[39-40]。此外,土壤微生物也可能无法直接利用 SOM 内的污染物。尽管有些微生物(尤其是真菌)可以通过分泌胞外酶降解有机污染物,但酶分子比有机污染物分子大许多倍,在土壤中扩散相当慢或者根本不扩散^[41-42]。一般情况下,土壤微生物主要降解水相有机污染物,不易降解吸附态有机污染物。所以,PAHs 等有机污染物的生物降解取决于它们从固相向液相的迁移率;另一方面,PAHs 等持久性有机污染物难以被土壤土著微生物有效降解,导致在土壤中停留时间较长。当外源输入强度超过其降解等迁移转化程度时,有机污染物在土壤中积聚,严重时会影响土壤的生态功能,乃至生产功能。因此,缓解和修复土壤污染已成为国内外土壤和环境科学界共同关注的热点问题之一^[43]。

有机污染物的生物可利用性是决定其生物修复的关键,也是决定采用缓解阻控或修复技术的依据。我国人多地少,仍需要在土壤污染地区生产安全农产品,实现边生产、边修复;在高污染地区则需要通过提高有机污染物的生物可利用性,强化生物修复的效果。城市化进程中留下的许多高风险工业污染场地/土壤急需修复,以实现土地资源的持续利用。为此,人们试图通过物理、化学的方法调控有机污染物的界面行为及生物有效性。例如,应用阳离子表面活性剂调控有机污染物的固-液/气/生物界面行为,从而降低有机污染物的生物有效性,实现土壤污染缓解阻控,并生产安全农产品;利用表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物,显著增强微生物降解、促进植物的吸收积累,实现有机污染场地/土壤的修复。又如,应用热脱附方法,将吸附在土壤固相的挥发性/半挥发性有机污染物以气相方式脱附出来。此外,几乎所有的环境功能材料,如活性炭、混凝剂、催化剂等均基于污染物的