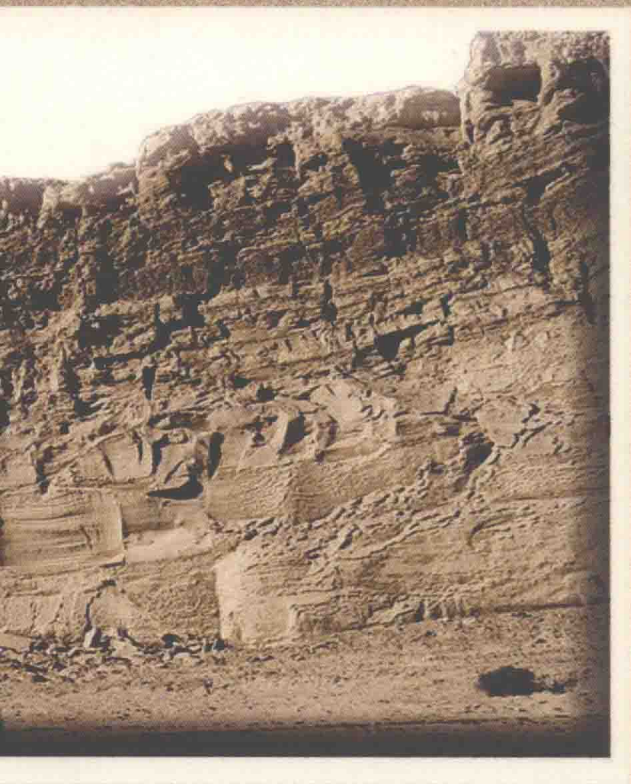




黄土中典型 有机污染物的吸附行为

蒋煜峰 吴应琴 展惠英◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

1. 国家自然科学基金项目：天然有机质及生物碳对寒旱区石油污染黄土中典型有机污染物环境行为的影响的研究 (No. 41363008)
2. 国家自然科学基金项目：西部地区石油污染物的土-水-气界面迁移转化及风险评价 (No. 21067005)
3. 国家自然科学基金面上项目：严重生物降解稠油油源关系精细对比新方法研究 (No. 41772147)
4. 甘肃省“飞天学者”特聘计划
5. 兰州交通大学百名青年优秀人才培养计划基金

黄土中典型有机污染物的吸附行为

蒋煜峰 吴应琴 展惠英◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

黄土覆盖了我国国土面积的 6.6%,是我国广泛分布的土壤之一。本书以甘肃省的黄土环境为切入点,概括地介绍了研究的背景及意义,而后又详细讨论了土壤的吸附行为、吸附机理等,最后对研究结果进行了总结,并对未来的研究方向进行了展望性的表述。

本书适合土壤学相关人员阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

黄土中典型有机污染物的吸附行为 / 蒋煜峰, 吴应琴, 展惠英著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2018.7
ISBN 978-7-5170-6574-6

I. ①黄… II. ①蒋… ②吴… ③展… III. ①有机污染物—吸附—应用—污染土壤—污染防治—研究 IV. ①X53

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第140565号

责任编辑:陈 洁 封面设计:王 伟

书 名	黄土中典型有机污染物的吸附行为 HUANGTU ZHONG DIANXING YOUJI WURANWU DE XIFU XINGWEI
作 者	蒋煜峰 吴应琴 展惠英 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)、82562819(万水)
经 售	全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	三河市同力彩印有限公司
规 格	185mm×260mm 16开本 13印张 326千字
版 次	2018年9月第1版 2018年9月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	52.00元



凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

土壤处于大气圈、岩石圈、水圈和生物圈的交叉部位,是固-液-气-生物构成的多介质复杂体系,是人类赖以生存的主要自然资源,也是生态环境的重要组成部分。近年来,人类活动及对资源的不合理利用已经加速了土壤的退化,从而导致土壤肥力和土地生产力下降,反过来又进一步引发土地的沙漠化、盐渍化等环境生态问题。土壤环境化学是以化学理论为基础,阐明土壤环境的性质、环境功能、基本特点及其中所发生的化学过程。土壤环境化学考察土壤环境质量及演变规律、土壤污染物的迁移转化与生物及人类健康的关系;探索不同污染物在土壤中的吸附、解吸、化学降解及残留等问题;并寻求土壤环境保护与修复的科学原理及技术途径,为环境保护及治理服务提供技术支持。此外,污染物在土壤中的迁移和归属直接影响农业生产的质量和陆地生态系统的健康。黄土覆盖了我国国土面积的 6.6%,是我国广泛分布的土壤之一。我国黄土多分于北纬 30° 以北,而这些地区又大多属于干旱、半干旱的季节性冻土区。我国西部地区的经济发展相对滞后,生态系统也较为脆弱,寒旱区黄土结构疏松,孔隙度大,透水性强,团聚能力差,有机质含量普遍低。因而造成污染物较易通过外界进入黄土中,使得土壤正常的生产功能和生态功能失调,导致耕地减少,粮食减产,降低了耕地的生产力,制约着土壤资源的可持续利用。

生物炭(Biochar)是生物质(如秸秆、草、木屑、畜禽粪便等农林废弃物)的不完全燃烧或在缺氧条件下热解所产生的富含碳的颗粒。生物炭在减少温室气体排放、土壤改良等应用中潜力巨大,已引起国际环境界和土壤界的极大关注。近期,Nature等刊物先后发表文章指出,生物质转化为生物炭不仅可生产再生能源(合成气和生物油),同时能够有效降低大气中的 CO_2 ,可望成为人类应对气候变化的一条重要途径,呼吁加强生物炭人为输入土壤后的环境行为和环境效应研究,关于生物炭对污染物质在土壤环境中的迁移、归趋以及生物有效性影响的研究一直都是热点。但由于碳质本身的异质性导致获得的生物炭在吸附过程、效果和机理上都存在差异,因此还有很大的深入研究的潜力。研究发现,生物炭具有吸附有机微污染物,改变其在土壤中的迁移性、毒性及生物有效性的性能。向土壤中添加生物炭可减弱有机污染物的迁移性,降低有机污染物在植物体内的累积水平,有望成为土壤有机物污染的固定化修复途径之一。同时,一些农业行为如施加天然有机肥、秸秆焚烧等都会改变污染物在黄土中的环境行为,因此,对西北黄土中有机污染物的环境行为及外源性物质的影响研究对于控制和修复此类污染物有着重要的科学意义和社会价值。

本书共分8章。第1章介绍本研究的背景及意义;第2章介绍土壤对有机污染物吸附的基本理论及机制;第3章介绍西北黄土,特别是甘肃省广泛分布的灰钙土对典型有机污染物的吸附行为及影响因素;第4章介绍天然腐植酸对黄土吸附典型污染物的影响机制及因素;第5章对不同来源生物炭的制备及表征,以及不同来源生物炭对黄土吸附典型污染物的影响机制及因素进行了分析;第6章秸秆焚烧物对黄土吸附典型污染物的影响机制及因素进行了分析;第7章介绍石油污染黄土对其他有机污染物吸附行为的影响;第8章对研究结果进行了总结,并对未来的研究方向进行了总结阐述。

本书是在国家自然科学基金(No. 21067005, No. 41363008 和 No. 41772147)研究项目、甘肃省高校“飞天学者”特聘计划及兰州交通大学“百名青年优秀人才培养计划”资助下编写完成的。写作过程中,得到了兰州交通大学朱琨教授和兰州文理学院化工学院展惠英教授的悉心指导;兰州文理学院化工学院展惠英教授、中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心吴应琴高级工程师参与了本书的撰写,刘兰兰、原陇苗、胡雪菲、孙航、王树伦及张彩霞等研究生为本书编写及基础实验工作提供了大量的支持和帮助。兰州交通大学环境与市政工程学院环境工程系的老师对本书的出版也给予了大力支持,在此谨向他们表示衷心的感谢!

在本书中,蒋煜峰(兰州交通大学)负责第三章、第四章、第五章、第七章的撰写工作;吴应琴(中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心)负责第六章、第八章的撰写工作;展慧英(兰州文理学院化工学院)负责第一章、第二章的撰写工作。

由于本人知识面和能力有限,书中疏漏在所难免,恳请各位读者和专家指正、批评。

作 者

2018年3月于兰州

目 录

前言

第 1 章 绪论	(1)
1.1 土壤污染概述	(1)
1.2 土壤中石油污染物的来源、危害及环境行为	(2)
1.3 土壤中农药的危害及环境行为	(5)
1.4 土壤中兽药抗生素的危害及环境行为	(8)
1.5 土壤中环境激素的危害及环境行为	(10)
1.6 生物炭	(12)
1.7 研究的目的及意义	(16)
参考文献	(17)
第 2 章 有机污染物在土壤中的吸附及迁移转化的基本理论	(20)
2.1 对土壤的结构和理化性质的研究	(20)
2.2 黄土概述	(22)
2.3 有机污染物吸附理论与模型	(29)
参考文献	(38)
第 3 章 黄土对典型有机污染物的吸附行为及机理	(41)
3.1 西北黄土中萘吸附行为的研究	(41)
3.2 西北黄土对阿特拉津的吸附行为及影响因素	(47)
3.3 黄土对五氯酚钠和克百威的吸附行为及影响因素	(51)
3.4 有机污染物在寒旱区黄土中吸附行为的影响研究	(56)
3.5 汽油在西北黄土中吸附行为的研究	(62)
3.6 磺胺类兽药抗生素在西北黄土上的吸附行为	(67)
参考文献	(73)
第 4 章 天然有机质(腐植酸)对黄土吸附石油污染物的影响	(76)
4.1 腐植酸的提取及其表征	(76)
4.2 腐植酸对汽油在黄土上吸附特性影响的研究	(78)

4.3 腐植酸对柴油在黄土上吸附特性的研究	(84)
4.4 天然腐植酸对黄土中典型有机农药吸附行为及机理	(89)
参考文献	(99)
第5章 生物炭对黄土吸附典型污染物的影响研究	(102)
5.1 生物炭的制备及其结构表征	(102)
5.2 生物炭对西北黄土吸附有机污染物的吸附及其影响因素研究	(112)
5.3 生物炭对黄土吸附五氯酚钠和克百威的影响	(127)
5.4 添加小麦秸秆生物炭对黄土吸附苯甲腈的影响	(132)
5.5 生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响	(137)
5.6 添加小麦秸秆生物炭对萘在黄土中吸附行为的影响	(143)
参考文献	(152)
第6章 秸秆焚烧物对黄土中典型有机污染物吸附行为的影响	(156)
6.1 秸秆焚烧物对黄土中萘吸附行为影响的研究	(156)
6.2 秸秆焚烧物对黄土中五氯酚的吸附影响	(160)
参考文献	(169)
第7章 石油污染黄土中的其他污染物吸附行为	(171)
7.1 萘在石油污染黄土上的吸附行为及添加外源性物质的影响	(171)
7.2 柴油污染黄土对敌草隆和西维因的吸附行为	(180)
参考文献	(192)
第8章 展望	(193)
8.1 研究结论	(193)
8.2 未来的研究方向	(196)
8.3 重点关注领域	(198)
参考文献	(199)
附录	(200)

第1章 绪论

污染物在土壤中的迁移和归属直接影响农业生产的质量和陆地生态系统的健康。而我国西部寒旱地区的经济发展相对滞后,生态系统也较为脆弱,寒旱地区黄土结构疏松,孔隙度大,透水性强,团聚能力差,有机质含量普遍低。因而造成污染物较易通过外界进入黄土中,使得土壤正常的生产功能和生态功能失调,导致耕地减少,粮食减产,降低了耕地的生产力,制约着土壤资源的可持续利用。因此,对寒旱地区黄土中有机污染物的环境行为影响研究对于修复和控制此类污染物有着重要的科学意义和社会价值。本章主要对当前的土壤污染及相关研究进展、本书的内容及意义作一概述。

1.1 土壤污染概述

通常所说的土壤主要是指陆地上面那层比较疏松的、具有营养价值且作为植物生长场所的物质,厚度大约为2m。土壤可以说是植物得以正常生长的能量来源,几乎包含着植物所需的所有营养成分。只不过近些年来土壤也在承受着巨大的考验,人口增长、工业发展都使对土壤的各种污染接踵而来。这些污染包括:被随意倾倒在土壤表面的固体废弃物、未经处理便任意排放的污水、随雨水降落渗入土壤中的污染气体等。

1.1.1 土壤污染概念

关于土壤污染的定义有很多,容易被大家理解和普遍接受的是如下定义。所谓土壤污染就是指人为将生活或劳动过程中产生的污染物投入到土壤中,当土壤可以承受的能力达到顶值时就发生了质变,从而形成了污染。关于土壤污染还有一个重要的概念,那就是土壤污染物。到底什么样的物质可以称为土壤污染物呢?影响植物产量、妨碍土壤正常功能以及通过食物间接对人体造成伤害的物质都属于污染物的范畴。还有就是污染物进入土壤的途径也会因自身的性质而呈现出各种各样的方式:随工业废水排入的会慢慢渗透进土壤、大气废物会在重力的作用下降入土壤、固体废物甚至可以直接进入土壤进行污染。另外,在现代化农业生产过程中农药和化肥的使用也对土壤质量造成了一定的影响,成为污染的又一重要来源。

污染物对土壤造成的伤害远比我们想到的要严重得多,轻者使作物产量下降,重者会由于具有富集作用的污染物的存在而使作物果实遭受侵害,人类或动物食用后可能会引发中毒等严重后果。其中具有代表性的就是在我国的辽宁省沈阳市张士灌区,曾因在很长的一段时间内用工业废水灌溉土壤,导致土壤和生产出的稻米中重金属镉含量严重超标。于是就导致了米不能吃、地不能种的后果,只能改作其他用途。

1.1.2 土壤污染的危害

土壤在陆地生态系统中扮演着非常重要的角色,可以说是处于无机界和生物界的

中心位置。当有毒污染物进入土壤使土壤变质甚至影响到植物的正常生长时,不仅会阻碍本系统内的能量和物质的循环,而且与之有密切关系的水源和空气都会受到牵连。也就是说,三者之间只要有一方遭受污染物侵害,污染就会开始传递,其他两个方面将无一幸免。而处于食物链顶端的人类也会因为食用了遭受污染的食物而使身体造成伤害。

1.1.3 土壤污染物分类

土壤污染物可分为4类:

(1)化学污染物。包括无机污染物和有机污染物。无机污染物通常指的是一些重金属元素,包括汞、镉、铅、砷和过量的氮、磷植物营养元素以及氧化物和硫化物等。有机污染物则指的是含有化学成分的农药、石油及其裂解产物和其他各类有机合成产物等。

(2)物理污染物。指来自工厂、矿山的固体废弃物,如尾矿、废石、粉煤灰和工业垃圾等。

(3)生物污染物。指带有各种病菌的城市垃圾和由卫生设施(包括医院)排出的废水、废物以及厩肥等。

(4)放射性污染物。主要存在于核原料开采和大气层核爆炸地区,以铯和钡等在土壤中存留期长的放射性元素为主。

1.2 土壤中石油污染物的来源、危害及环境行为

1.2.1 土壤中石油污染物的来源

土壤资源作为环境体系的一个重要组成部分,是在固-液-气-生物的共同作用下发挥功能。土壤资源虽然很重要但却是不可再生的,这也确立了它在自然界的重要地位,充当着连接有机界和无机界的桥梁,同时也是生物和农作物赖以生存的基础场所。

土壤中的石油类污染物主要包括原油、原油的初加工产品(包括汽油、柴油、煤油、润滑油等)及其各类油的分解产物,主要来源于以下几个方面^[1,2]:

(1)落地原油的污染。落地原油是对土壤造成污染的重要来源,有数据显示,一口油井每年就可生产高达2t的落地原油。由于原油具有黏度大、黏滞性强的特性,所以即使是在很短的时间内也会对附近的土壤造成很严重的污染。原油从被发现到最后运输的整个过程中,操作失误、事故等原因,均可能会使石油类物质进入土壤并造成污染。

(2)含油固体废弃物的污染。含油固体废弃物包含的范围很广,主要有废弃钻井泥浆、含油岩屑、油泥以及含油残渣等。如果将这些废弃物堆放在没有经过特殊处理的地面,就会由于雨水的冲刷等作用使油逐渐向土壤中渗透并进行结合,最后使土壤遭受严重污染。

(3)含油污水灌溉。含油污水灌溉可以说是对农田土壤造成污染的又一重要来源。含油污水中以乳化形态分散的原油浓度可高达7000 mg/L。如果将这些处理不完全的高含量含油污水直接排入水源中或地面,就会快速的发生下渗现象,再加上水的流动

性,污染程度一般较深。另外,如果水源已经被石油类污染物所污染,然后再对农田进行灌溉会使大面积土壤受到侵害。

(4)大气中石油类物质的沉降。石油在开采和加工等一系列过程中,会由于各种各样的原因一不小心就会使部分石油污染物进入大气。还有就是油田、工厂或车船等排放的气体也会随挥发作用进入大气中,而这些污染物在重力作用、吸附或降雨的促使下落入土壤,从而形成污染。

1.2.2 土壤中石油污染物的危害

石油类物质是一种特殊的污染物,因其固有的理化性质,一旦进入土壤,所造成的污染就会持续很长的时间。石油污染物的含碳量很高,进入土壤后的直接影响就是打破了原有环境内的 C/N 平衡,使土壤结构遭到破坏,酸碱度不再适合作物生长。这一系列的影响都给被污染区带来了严重的损失。其具体危害主要体现在以下几个方面^[3]:

(1)对土壤的破坏作用。石油污染物给土壤生态系统造成的破坏不仅影响了其结构,也使其功能遭受了重创。其造成污染的影响机理是由于自身的密度很小且乳化能力低,但是却有着很强的黏着力,所以很容易和土粒进行融合,这就影响了土壤的呼吸能力,导致了物理性质的改变,从而使土壤肥力严重下降。另外,由于石油类物质中存在的许多基团可以和土壤中的无机氮、磷等进行结合,使这些营养物质减少,这在一定程度上阻碍了硝化作用和脱磷酸作用的进行,减弱了土壤肥力。

(2)对人体和动物的危害。石油污染物中含有三环和多环的芳香烃类物质,这些物质有很强的毒性,如果进入人或动物体内伤害是非常大的。多环芳烃类物质进入人或动物体内的方式有饮食、皮肤接触、呼吸等,进入体内主要影响的是肝、肾等器官,严重的还会有癌变的危险。另外,如果经常接触到含有苯、甲苯、酚类的石油物质,也会给身体带来某些不适。

(3)对植物的危害。石油污染物给土壤带来的危害主要体现在它可以影响植物正常的生理机能,而这一过程是通过穿透到植物组织内部来实现的。但是有些烃类物质分子比较大,不容易穿透到植物内部,所以就大量聚集在植物表面形成一层膜状物,这就使植物的气孔受到阻塞,最终影响蒸腾作用和呼吸作用的正常进行。然而不同的植物在经过石油污染的土壤上的反应也是有所差异的,一般,水稻对石油类物质的污染具有较强的忍受力,但是地衣、苔藓类植物就相对敏感一些,耐受力不强。

(4)对地下水的影响。土壤经过石油污染后,可以通过地下水补给过程达到浅层地下水的位置,从而造成地下水环境污染。

1.2.3 石油类污染物在土壤中的迁移转化

石油类物质组分和性质十分复杂,而且土壤也是一个多相体系,这就决定了其物理、化学性质以及其在土壤环境中迁移转化规律是复杂多变的。表 1.1 是一些石油组分的物理、化学性质。

表 1.1 一些石油组分的物理、化学性质

化学物质	分子量 g/mol	熔点 ℃	沸点 ℃	密度 g/cm ³	溶解度 g/m ³	蒸气压 Pa	LogK _{ow}
正戊烷	72.15	-129.7	36.1	0.614	38.5	68400	3.62
正辛烷	114.2	-56.2	125.7	0.700	0.66	1880	5.18
环戊烷	70.14	-93.9	49.3	0.799	156	42400	3.00
甲基环己烷	98.19	-126.6	100.9	0.770	14	6180	2.82
苯	78.1	5.53	80.0	0.879	1780	12700	2.13
甲苯	92.1	-95.0	111.0	0.867	515	3800	2.69
三甲基苯	120.2	-44.7	164.7	0.865	48	325	3.58
萘	128.2	80.2	218.0	1.025	31.7	10.4	3.35
蒽	178.2	216.2	340.0	1.283	0.041	0.0008	4.63
菲	178.2	101.0	339.0	0.980	1.29	0.0161	4.57
苯并[a]芘	252.3	175.0	496.0	1.35	0.0038	7.3×10 ⁻⁷	6.04

石油类污染物进入土壤后,在土壤中存在的有机胶体、微生物和土壤动物的帮助下经过物理、化学和生物等过程而发生吸附、分解、迁移和转化作用。石油类污染物在土壤中的迁移转化,主要有以下几个方面:

(1)吸附与解吸。吸附与解吸对石油类污染物在土壤环境中的迁移与归趋过程起着十分重要的作用,同时石油类污染物在土壤上吸附和解吸能力的大小直接影响到其在环境中的移动性、挥发性、生物降解和对生物的毒性效应。因为石油类物质的疏水性比较高,所以土壤中的大部分石油类物质都是吸附在固体表面的,且其在土壤环境条件下的吸附是干态或亚饱和态的吸附^[4]。通常在这种情况下,土壤的湿度会严重影响石油类污染物的平衡吸附量,而且湿度越大吸附量也就越大。另外,有机污染物的溶解度、辛醇-水分配系数 K_{ow} 以及环境温度、pH 值、土壤粒径等都是对吸附与解吸能力产生重要影响的因素。李文森等^[5]研究了海水中矿物颗粒对石油烃吸附过程中的影响因素,认为水温是影响石油烃的吸附量的最重要因素,其次才是盐度和 pH 值。

(2)渗滤作用。由于土壤中向着四面八方的空隙的存在,使得石油污染物可以随着空隙进行扩散和迁移。但是由于受到重力作用的影响比较明显,这就使得污染物在土壤中呈现出沉降的状态。黄廷林等^[6]也对黄土地区石油污染物在土壤中的竖向迁移进行了研究,结果显示黄土可在一定程度上对石油类物质实施有效拦截,这就使得可检测到的石油类污染物在土壤中的最大迁移深度为 30cm。不过随着土壤受石油污染程度的加深,污染物的渗滤也在增加。另外,石油类污染物在土壤中存留时间的长短对其迁移的影响也很大,新受到污染的土壤中石油类污染物的迁移程度最大,而且还会随着周围环境温度的升高而使迁移程度逐渐加强。

(3)挥发作用。挥发是石油类污染物的一个重要性质,因此在原油的开采、炼制到

储运等各个环节中都会通过挥发作用向空气中迁移转化,而且轻质烃的挥发性是最强的。研究显示,影响石油类污染物在环境中挥发迁移的最重要因素分别是温度和风速。而且这两个因素是与挥发性成正相关的,温度的升高和风速的增大可以促使石油类污染物的挥发性提高0.5~5倍。这一过程可以借助一级反应动力学方程进行很好的描述。

(4)微生物降解。微生物降解是去除土壤中石油类污染物最主要的途径,石油污染物在微生物的综合作用下借助新陈代谢的过程得到相对彻底的转化和降解。石油类物质的主要成分是碳氢化合物,人们已经普遍开始重视可以降解碳氢化合物的微生物研究。但是,温度、土壤含水量、pH值等环境因素等都可以影响石油类污染物的降解速率。且不同的原油由于其组成和炼制产品不同,微生物对它的降解效率也会有所差异。Jobson等^[7]通过比较两种原油、两种燃料油被海港混合菌降解的情况发现,微生物降解低硫、高饱和烃的速率最快,而降解高硫、高芳香烃的燃料油则是最慢的。

(5)非生物降解。非生物降解主要有两种途径,分别是化学降解和光化学降解。

1)化学降解。化学降解是指自然界产生的各种氧化剂和还原剂以及其他一些官能团破坏或取代有机化合物上的分子键或基团,主要取决于可能反应位的类型和数量,取代官能团的存在及其数量、酸碱性以及加入催化剂的条件,溶液的离子强度等影响反应活性的因素。

2)光化学降解。光化学降解是指土壤表面接受太阳辐射能和紫外线等而引起的有机污染物直接或间接的分解作用。石油类污染物进入土壤后,在土壤-气相界面富集,为石油类污染物的光化学降解途径提供了有利的条件。

1.3 土壤中农药的危害及环境行为

1.3.1 农药危害

农药的使用大大提高了农产品的产量,在市场需求和经济利益的驱使下,农药的种类和使用量越来越多。目前,人工合成的化学农药500余种,这些农药的广泛使用,不仅对环境造成了严重污染,同时对人体健康造成了危害。农药主要通过误食、接触和食物残留三种途径对人体造成伤害。

绝大多数人食用被污染蔬菜后并不马上表现出症状,毒物在人体中富集,时间长了便会酿成严重后果。农药慢性危害虽不能直接危及人体生命,但可降低人体免疫力,从而影响人体健康,致使各类疾病的患病率及死亡率上升^[14]。

西维因是一种氨基甲酸酯类杀虫剂,在碱性条件下不稳定,容易水解,理化性质见表1.1。但是这类农药年产量在万吨以上,容易在土壤中累积,且水溶性较高,是污染地下水的潜在污染物。探索能够经济、有效地改善土壤环境质量的途径已经成为保障农产品质量与安全的必然选择。

1.3.2 农药在环境中的环境行为研究

由于土壤圈处于大气圈、水圈、岩石圈和生物圈五大圈的交换地带,起着连接无机界和有机界的枢纽作用。有机农药进入环境后将在水、土壤和大气中分配,并且进入生

物体中。农药在这些介质中分配能力的大小,决定了其在环境中的最终归宿^[15]。

一般情况下,有机污染物进入土壤中,主要经历吸附、淋溶、径流、生物降解、非生物降解、挥发蒸散和植物吸收等过程,其中吸收和淋溶是两个非常重要的迁移转化过程。农药进入土壤后,可在物理、化学、生物等综合作用下进行降解,或通过淋滤、扩散、蒸发、动植物吸收富集等进一步迁移污染水体、大气和农产品,成为新的污染源(见图 1.1),在这一过程中土壤吸附便成为锁定农药污染物,控制其迁移的关键步骤^[18]。

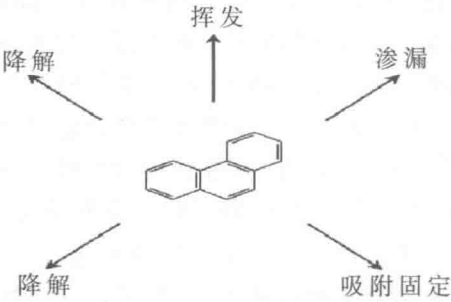


图 1.1 农药在土壤环境中的转归

1.3.3 影响农药在土壤中吸附解吸的主要因素

(1)农药自身的结构和理化性质。1997 年,Gonzalez 等^[20]研究发现,农药的化学特性、形状和构造、分子的酸度(pKa)或碱度(pKb)、水溶性、阳离子上的电荷分布、极性、分子大小等均能影响其在土壤中的迁移性。大多数有机农药呈弱酸性,在土壤中能以阴离子形式存在。1994 年,Gopal 等^[21]以实验证明了质子化的亚氨基和腐植酸的羧基和酚羟基之间可以形成离子键,并提出离子交换在腐植酸吸附阳离子除草剂百草枯和敌草隆中起了主要作用。1979 年,Chiou 等^[22]研究发现有机质含量对非离子型除草剂的吸附起决定作用,而矿物组分影响不大,离子型除草剂则反之。

(2)土壤的组成和理化性质。土壤是由地球表面的岩石经过长期的分化作用而逐渐形成的,其主要由固体、液体和气体三类物质组成。土壤中这三类物质构成了一个矛盾体系,为作物提供必需的生活条件,是土壤肥力的物质基础。一般可大致将土壤分为三层:腐殖质层(地表最上端)、淀积层和母质层(最底部)。表 1.2 为表层土壤的主要化学组成。

表 1.2 表层土壤的主要化学组成

化合物	质量分数 %	中国八种土壤平均值 %	化合物	质量分数 %	中国八种土壤平均值 %
SiO ₂	35~90	64.17	Na ₂ O	0.15~2.15	0.58
Al ₂ O ₃	5~30	12.86	P ₂ O ₅	0.02~0.40	0.11
Fe ₂ O ₃	1~20	6.58	SO ₃	0.02~0.50	
CaO	0.10~5.00	1.17	TiO ₂	0.02~2.00	0.25
MgO	0.20~2.50	0.91	N	0.02~0.80	
K ₂ O	0.20~4.00	0.95	微量元素	痕量	<0.005(B、Cu、Zn 等)

农药在土壤中的吸附过程主要是在土壤有机质、表面矿物及土壤溶液等介质中的分配过程(见图 1.2)。农药可以通过疏水性分配作用与土壤有机质结合,通过共价键作用与土壤表面活性基团结合,通过氢键、配体交换以及螯合作用等与表面矿物结合^[22]。研究发现用黏土矿物和活性炭等固体吸附阿特拉津等除草剂时,与土壤有机质相比,沉积物中的矿物组分对有机污染物的吸附是次要的,是因为土壤有机质不仅对有机农药有增溶作用,而且土壤有机质的腐植酸结构中具有能够与除草剂结合的特殊位点,其对除草剂还具有表面吸附作用^[23]。但是不同土壤中有机质含量组成不同,对有机污染物的吸附行为是不同的。

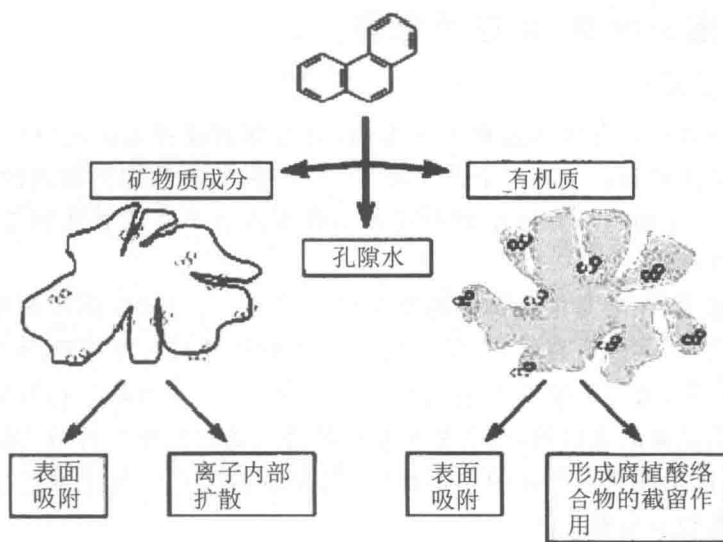


图 1.2 土壤对农药等有机污染物的吸附作用

(3)其他影响因素。有机农药在吸附剂上的吸附行为不仅会受到农药自身结构、性质以及土壤理化性质的影响,同时也会受外在环境因素,如 pH 值、离子强度、环境温度、共存物质、时间等的影响^[16]。

1)土壤环境的 pH 值。pH 值对除草剂在土壤中的吸附作用的影响是很明显的,大部分除草剂在强酸、强碱的条件下都不是很稳定。一般来说,pH 值和农药的 pKa 值很接近时,吸附能力是最强的。而对于那些非离子型农药,其氢键吸附机理使其与 pH 值的联系也非常密切^[24]。Chiou 等^[26]曾指出 pH 值均对有些三类除草剂在蒙脱土表面上的吸附作用有较大的影响。

此外,可离子化的农药分子通过土壤溶液中的酸碱平衡而带有电荷,与土壤表面通过静电吸引或交换结合。目前,已发现的土壤对农药的吸附机理主要包括离子交换、氢键、电荷转移、共价键、范德华力、配体交换、疏水吸附和螯合作用等机理^[16, 22]。

2)表面活性剂。表面活性剂主要包括生活中使用的洗涤剂等,这些物质进入农田的水—土壤体系,在浓度较低时,表面活性剂可以在一定程度上对土壤的物理和化学性质进行改变,从而进一步影响有机农药在土壤中的吸附行为^[24]。有研究发现,十二烷基苯磺酸钠能够促进乙草胺和丁草胺在土壤中进行移动,而十六烷基三甲基溴化铵能

够促进乙草胺和丁草胺在土壤中的吸附能力,从而阻止农药在土壤中的迁移转化行为^[27]。

3)离子强度。离子强度也会对有机污染物在土壤/沉积物上的吸附产生一定的影响。在土壤吸附体系中,土壤矿物质会吸附离子型物质,因此土壤表面作用力减弱。这个时候如果相应提高离子强度,则会使吸附量得到明显增加。

1.4 土壤中兽药抗生素的危害及环境行为

1.4.1 抗生素的种类、用途及危害

(1) 抗生素的种类。

抗生素是由微生物在生活过程中产生的,具有抑制或者杀灭病原微生物作用的一类化学物质。抗生素目前主要有十四大类,几千个种类,在临床上应用的也至少有几百种,其主要是从微生物的培养液中提取或者用合成或者半合成方法制造。青霉素的分类主要有以下几种:

1) β -内酰胺类:主要是通过抑制胞壁粘肽合成酶,从而可以阻碍细胞壁粘肽合成,使得细胞壁残损,菌体膨胀裂解,常见的包括 β -内酰胺类药有青霉素,阿莫西林。

2) 氨基糖苷类:通过影响细菌蛋白质合成的全过程,从而妨碍初始复合物的合成,诱导细菌合成不正确的蛋白质,或者是抑制已经合成的蛋白质的释放,从而导致细菌的死亡,对于革兰氏阴性菌有很好的抑制作用,但是容易与其他抗生素产生交叉抗性,常见的有庆大霉素和卡那霉素等。

3) 酰胺醇类:包括氯霉素等。

4) 大环内酯类:医学上常用的有红霉素和白霉素、泰乐菌素等。

5) 作用于 G-菌的其他抗生素:包括多粘菌素、磷霉素等。

6) 抗真菌抗生素:包括多烯类、嘧啶类等。

7) 抗结核菌类:利福平、异烟肼。

8) 多肽类抗生素:包括万古霉素和去甲万古霉素。

9) 具有免疫抑制作用的抗生素:如环孢霉素等。

10) 四环素类:常见的四环素类抗生素有金霉素、土霉素。

(2) 抗生素的用途。

抗生素通过干扰病原微生物的代谢过程的途径,起到抑菌或杀菌的作用。抗生素的用途大致分为以下四种:①治疗细菌感染。②治疗真菌感染。③是抗肿瘤。④是抗免疫。

(3) 抗生素的危害。

首先,抗生素的大量使用会带来较强毒副作用,可能会直接伤害身体,尤其是儿童听力。抗生素最严重的毒副作用是过敏反应,经常使用抗生素有可能产生耐药性,会导致抗生素效果变差或者无效。另外抗生素在作用时不仅杀死病菌,也会杀死正常的细菌,有可能会为致病菌乘虚而入提供机会,最严重的情况是可能导致人体死亡。

1.4.2 磺胺类兽药抗生素的性质

(1) 磺胺类兽药抗生素的来源及制备。

磺酰胺是人类和动物用的抗生素中较常见的,主要用于预防和治疗细菌感染性疾病。磺酰胺在过去15~20年比任何其他兽药残留更严重^[31],磺酰胺的残留物目前存在于城市废水、土壤、动物粪便和植物污水中。

(2) 磺胺类兽药抗生素的性质。

磺胺类兽药一般为黄色或微黄色结晶性粉末,遇光颜色会逐渐变深,可溶解于酸性和碱性溶液中,因而呈现酸碱两性,因为其中含有芳伯氨基和磺胺氨基导致其有酸碱两性的特点^[32]。大多数的磺胺类兽药在水中的溶解度极低,而磺酰胺是一类水溶性强,挥发性差的化合物。磺酰胺主要通过范德华力,氢键,疏水键力,配体交换等被黄土表面的有机物或有机物吸收,而后被黄土吸附,这种吸附行为分为物理吸附和化学吸附两种。磺胺类药物对黄土中的细菌有一定的激活作用。

(3) 磺胺类兽药抗生素的应用及对环境的影响。

磺胺类药物性质稳定、使用简单并且便宜,也可以长期保存,所以被广泛运用于兽医临床以及动物饲料添加剂等研究领域。磺胺类兽药抗生素不能被动物全部吸收,以动物代谢产物形式排出体外的高达50%~90%,后随着动物排出的粪便排到土壤中而造成环境的污染。磺胺类药物脱离机体后会和黄土中的有机质和矿物质以及黄土中的微生物共同作用产生物化变化,从而影响黄土吸附的环境行为,磺酰胺的分析和降解。土壤中抗生素的吸附直接影响其迁移、消化和生物利用度。土壤对兽药抗生素的吸附与土壤有机质,pH值和阳离子交换能力有关。抗生素不同于其他农药等有机污染物,环境浓度低,但是它对环境土壤以及人类的身体健康的危害是很大的。近年来,我国对该类抗生素药物的研究较少,结果导致对于此类药物的控制力以及运用力度不够,甚至是处于空白状态。由此可以看出,此类抗生素污染黄土的问题亟待研究。

1.4.3 抗生素在土壤中的环境行为

(1) 抗生素在土壤中的吸附与解吸。

对于一定的吸附介质来说,抗生素本身的极性、憎水性和空间构型与抗生素的吸附有关,而这些性质是建立在其结构基础之上的^[28]。几种常用的抗生素的结构不同导致它们吸附能力存在很大的差异,抗生素在土壤中的吸附能力一般用土壤水分配系数 K_d 值表示, K_d 值是用吸附平衡时间固相与液相中抗生素的浓度的比值表示,有研究表明,四环素类、喹诺酮类、黄胺类和大环内酯类抗生素的值分别为290~1620、310~631、0.6~4.9L/kg和8~128L/kg。有研究表明,土壤对氯霉素类抗生素金霉素有强烈的吸附作用^[30],如果土壤中较低含量的金霉素被吸附在固体颗粒上,就不容易发生解吸和迁移现象,但是却能在一定程度上刺激微生物活性,增加土壤有机碳的矿化^[31,32]。

磺胺类药物兽药进入环境后主要吸收在土壤和沉积物中,一般来说包括物理吸附和化学吸附两种,主要通过范德华力、分散力、诱导力和氢键等分子间力和土壤有机物或颗粒物吸附点吸附,或官能团如羧酸、醛、胺和化学物质在环境或有机物中发生化学反应形成复合物或螯合物^[33]。磺胺类抗生素比其他抗生素更易吸附较弱,影响其吸附

性能的因素包括土壤物理和化学性质、吸附系数与有机质含量、pH 值以及土壤阳离子强度成反比^[34]。结果表明,磺胺类药物在土壤中的吸附和解吸受物理和化学因素的影响相互作用使土壤吸附较少,它还表明,磺胺类兽药可能对流动性水甚至地下水构成威胁^[35]。

(2) 抗生素在土壤中的降解。

抗生素在土壤中的半衰期时间不会持续太久,一般在几天到几十天之间,且大部分抗生素在遇到强光刺激后会发生分解。同时,抗生素的降解还与温度关系密切。一般说来,在一定的温度范围内,温度越高,微生物的活性越高,这时的抗生素的降解速率也是最快的。

1.5 土壤中环境激素的危害及环境行为

1.5.1 环境内分泌干扰物质的来源及危害

环境内分泌干扰物(Environmental Endocrine Disruptors, EEDs)又称环境激素或环境荷尔蒙,是一种外源化合物或混合物,它一般是由人类生活或生产活动而被释放到环境中,并且会对生物体的正常分泌产生影响。其中农药(杀虫剂、除草剂)化学物品和塑料制品(合成洗涤剂、消毒剂、防腐剂、涂料、塑料制品等)、工农业产品及排放的废弃物(溶剂、增塑剂、稀释剂)和某些药物(类固醇类、乙烯雌酚、避孕药)等是 EEDs 的主要来源^[36]。

根据目前的研究报道,环境激素对人及动物体的作用机理如下:

当环境激素进入人体或动物体后,由于其生理特征相似于生物体内的正常生理激素,因此它会对靶细胞识别产生一种误导,靶细胞上的受体对其进行识别,进而与雌激素受体结合。当环境激素与某些重要雌激素受体结合时,雌激素的作用功能会受到影响,并且还会阻碍雌激素的分泌。其机理主要是影响信号传导途经来影响内分泌系统与其他系统互动作用,从而造成不良影响。

环境激素形象地说就是从环境中进入生物体内与生物体自然生理产生的激素具有相似的特征和功能,由于某些受体识别的缺陷,导致了环境激素的冒名顶替,进而会使自然生理激素的分泌量下降,对人体正常生理系统产生影响,进而影响人体的正常生理生活。

相比于其他化学毒物,环境激素与其最大的不同就是量小而毒害作用大,也就是说,微量的环境激素就可以引起巨大的毒害作用。化学毒物则是量越大毒性越强。所以,对环境激素的防治和研究变得尤为重要,环境激素的危害不容忽视。

1.5.2 双酚 A 的性质及危害

双酚 A(BPA,结构式见图 1.3)相对分子质量是 228.29,常温下呈白色针状晶体,溶于多种有机溶剂,微溶于四氯化碳,难溶于水。由于 BPA 广泛应用于人们生活当中,一般包括皮肤、呼吸、消化道等途径,它可导致人类内分泌失调,甚至可引发癌症和肥胖等疾病。Fromme 等对德国 116 个地表水样品中双酚 A 的调查显示,双酚 A 的浓度在 0.5