

土壤中氯代有机化合物的环境行为

赵志强 赵慧敏 全夔

(大连理工大学环境科学与工程系 大连 116012)

摘要 氯代有机化合物是一类重要的环境污染物质,由于其大多数具有较高的沉积物-水分配系数,故一旦进入环境系统,可迅速被土壤、水体和沉积物吸附,并且易通过食物链在动物和人体中富集,对生态系统造成巨大的危害。因此,土壤中氯代有机化合物的环境行为是当今世界环境科学界的研究热点,本文系统总结了有关这方面的研究成果和进展。

关键词 氯代有机化合物; 难降解有机物; 环境行为

氯代有机化合物是指脂肪烃、芳香烃及其衍生物中的一个或几个氢原子被氯原子取代之后的产物,其不仅难降解,而且具有极大的危害性。几乎所有的氯代有机化合物都有毒性,其中许多化合物还具有“三致”效应。由于其种类繁多,又是重要的化工原料、中间体和有机溶剂,因而被广泛地应用于化工、医药、农药、制革等行业。氯代有机化合物通过挥发、容器泄漏、废水排放、农药使用及含氯有机物成品的燃烧等途径进入环境,严重污染了大气、土壤、地下水和地表水。因此,关于氯代有机化合物的环境行为以及修复技术成为广大环境工作者的研究热点。有关水体中氯代有机化合物的报道颇多,其迁移转化机理逐渐明了,相关的污染控制技术也日臻成熟。而土壤的组成及机理复杂,故研究氯代有机化合物在土壤中的环境行为的报道相对较少,但由于其可能造成食物链、地下水和地表水污染,氯代有机化合物的土壤污染引起各国政府及环境界的广泛重视。

土壤既是污染物的载体,又是污染物的自然净化场所。进入土壤的氯代有机化合物同土壤物质和土壤生物发生各种反应,进而产生降解作用。氯代有机化合物进入土壤后,可能经历以下几个过程:(1)与土壤颗粒的吸附及解吸;(2)挥发和随土壤颗粒进入大气;(3)渗滤至地下水或随地表径流迁移至地表水中;(4)通过食物链在生物体内富集或被降解;(5)由生物和非生物降解。本文从以上5个方面概述氯代有机化合物在土壤中的迁移、转化等环境行为。

1 吸附与解吸

氯代有机化合物的吸附与解吸主要取决于其物理和化学性质。对于氯代芳香族化合物来说,由于其通常具有较低的水溶解性和高的正辛醇-水分配系数,所以环境中的氯代芳香族化合物绝大部分被分配到沉积物有机质中或土壤有机质中。例如:在1989年关于第二松花江水质的调查中发现:多氯联苯(PCB)在水中和沉积物中的浓度分别为0.013微克/升水和0.62微克/千克沉积物;六六六(HCH)在水中和沉积物中的浓度分别为0.124微克/升水和52.3微克/千克沉积物^[1]。Ontarior湖中Haron湖中的六氯苯(HCB)含量如下:其在Ontarior湖的水中和沉积物中的浓度分别为0.06纳克/升水和97.0微克/千克沉积物,在Haron湖的水中和沉积物中的浓度分别为0.04纳克/升水和0.2微克/千克沉积物^[2]。此

外,土壤有机质的组成^[3]、矿物质近表的特征^[4]、土壤的温度等因素也影响氯代有机化合物在土壤中的吸附与解吸过程。有人曾对三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷等挥发性有机物在土壤上的吸附行为进行了研究,发现在相对饱和湿度为0~10%的范围内,有机物在土壤上的吸附量随湿度的增大而降低的幅度最为显著,这可能是土壤颗粒内孔充水导致吸附表面积减少的缘故^[5]。

2 挥发

土壤中氯代有机化合物的挥发主要发生在地表,决定挥发行为的主要因素是其物化性质。Burhard 等曾检验了六氯苯、滴滴涕等一系列农药从土壤表面的挥发,证明挥发速率随化合物浓度、空气流速、温度和化合物的蒸气压的增加而增加^[6]。对随污泥进入土壤中的氯苯类的行为的研究结果表明:挥发是其消失的主要过程。另外,氯苯的散失过程存在两步一级动力学,其解释为:随污泥施入土壤中的氯苯被土壤吸附需要一段时间,开始时存在着大量游离的氯苯,因而挥发速率较快,随后氯苯逐渐由游离态变为吸附态,挥发速率趋于平衡^[7]。氯代有机化合物的挥发作用和气体沉降作用在其环境迁移行为中非常重要,比如说,在新英格兰的6个边远湖泊中发现也存在一系列的有机氯农药。由于这些湖泊的周围是森林土壤,所以从未被农药直接污染过。于是,可得出结论:挥发作用、气体沉降作用是这些未受点源直接污染地区的污染物的主要来源^[8]。由此看来,地球上的各个地方都发现氯代有机化合物这一现象可以用挥发作用、气体传输和沉降作用来解释^[9]。

3 渗滤

影响土壤中氯代有机化合物向地下水渗滤的因素很多,主要有土壤有机质含量、Kow(正辛醇-水分配系数)、其在土壤中的初始浓度、半衰期以及降雨量。这些因素既影响渗滤时间,又影响渗滤量。在采用流通柱实验来测定3种氯代有机挥发性化合物(三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯)在两种土壤中浓度变化的实验中发现:出水的浓度取决于单个化合物、土壤中碳的含量和腐殖酸的存在。在腐殖酸不存在的条件下,三氯甲烷的出水浓度达到最高,也就是说吸附程度最小。当将腐殖酸加入供给溶液中时,出水中的氯代有机挥发性化合物浓度提高。供给溶液中腐殖酸的浓度越高,在土壤床出水中每一种氯代有机挥发性化合物物质的浓度就越高,迁移率的提高归于氯代有机化合物与腐殖酸分子的键影响了它们在土壤液相中的溶解^[10]。此外,Custanadu 等人研究了毒死蜥等6种常用农药对地下水的污染,结果发现在稻米栽培情况下,灌溉环境、松土结构以及潮湿季节使地下水中含有较高浓度的农药,并且随机井深度增加,其农药浓度呈递减趋势^[11]。

4 生物富集

由于氯代有机化合物在土壤中的存在,致使土壤作物在新陈代谢中吸收、储存或降解这些化合物,进一步通过食物链在土壤动物和人体中富集。戴树桂等曾用GC/ECD法测定土壤-小麦模拟生态系统中,2,4,6-三氯酚(TCP)浓度随时间的变化值,显示出TCP在土壤中的半衰期为3天,在小麦中的半衰期为8天^[12]。1990~1991年,在一项对加拿大中部Okanagan河谷果树生长区和非果园区域收集鸟蛋以测定滴滴涕、滴滴异和其它有机氯含量的调查中发现,果园的鸫(*Turdus migratorius*)蛋中含有大量滴滴异(高达103mg/kg)和

滴滴涕(高达 26 mg/kg)。果园的鸥鸽、树燕(*Tachycineta bicolor*)和家鹩鹑(*Troglodytes aedon*)蛋中的滴滴涕和滴滴异含量大大高于非果园区的鸟类。这些数据表明, Okanagan 河谷的鸟类对滴滴涕和滴滴异的积累是局部的^[13]。

由于有机氯化物具有较高的正辛醇-水分配系数, 所以该类有机化合物在生物体脂肪内的浓度可以是其土壤本底值中的几十至几千倍。此外, 随着生物在食物链中所处等级的不同, 其体内该有机物的浓度也不同。例如: 在测定持久有机氯在野生动物中的残余含量的调查中发现, 印度南部 Parangipettai 农业排水区域和它的周围陆栖和水栖地铺获的鸟中的有机氯的残余含量根据它们的喂养习惯而变化, 并且显示下列排列形式: 内陆食鱼动物和食腐肉动物 > 沿海岸的食鱼动物 > 食虫动物 > 杂食动物 > 食种子动物^[14]。

5 非生物与生物降解

一般来说, 土壤中氯代有机化合物要进行自然的非生物和生物降解。非生物降解主要有光解、水解和一些氧化-还原反应。因反应类型不同, 对其产生影响的条件亦不相同。

5.1 非生物降解

5.1.1 氧化还原反应 一些氯代有机化合物, 尤其是一些有机氯农药, 很容易在有氧或无氧的条件下进行氧化或还原反应。此类反应与土壤的氧化还原电位密切相关。当土壤透气性好时, 其中氧化还原电位高, 利于氧化反应的进行; 反之, 土壤透气性差(如在水淹的情况下), 其中的氧气浓度低, 还原性物质增多, 如 H_2S 等就会有利于还原反应。林丹在水淹的土壤中, 一月之内发生显著的降解, 这可能是由于有机质含量高的土壤能够更快地引发土壤的还原条件^[15]。在水淹农田里, 滴滴涕能很快通过脱氯反应转化为滴滴滴, 反应速率也与土壤的有机质含量呈正相关^[16]。

5.1.2 光降解 许多证据表明, 光诱导转化对一些有机污染物从土壤中的消失起到了显著作用。由于这些有机污染物对 290~400nm 波长范围内的光波的吸收很低, 所以它们不能被太阳光辐射直接转化, 但土壤中存在的一些物质可作为光敏剂^[16]。当土壤暴露于太阳光下时, 会有光诱导生成的氧化非生物物质(如氧原子, 过氧化物等), 这可能是由于土壤中的有机质成份充当光敏性物质所致^[16]。据报道, 暴晒可增强土壤中滴滴涕的降解(主要转化为滴滴异 DDE)。暴晒 90 天后, 滴滴涕残留量为 65%, 而对照组的滴滴涕残留量为 91%^[17]。在影响光降解的诸因素中, 辐射强度、光谱分布、土壤水分含量及土壤深度都比較重要。如: 张志军等对干燥土壤表面上的 2,3-二氯代二恶英(DCDD)、2,3,7,8-四氯代二恶英(TCDD)、1,2,3,7,8-五氯代二恶英(PeCDD)和八氯代二恶英(OCDD)的光解研究中发现二恶英在紫外灯照射下, 降解很快, 反应在 2 小时内基本完成, 降解深度为 0.027nm; 对 PeCDD 光解产物的分析结果显示, 二恶英在土壤表面紫外光降解的主要途径为脱氯, 而且脱氯优先发生在邻位上^[18]。此外, 还有人研究了土壤添加剂对土壤中氯代有机化合物光降解的影响。例如, 向土壤中加入有机溶剂后, 光降解速率大大加快, 并且土壤中 86% 的 TCDD 被降解^[19]。

5.1.3 水解 土壤中氯代有机化合物的水解主要有两种类型, 一是在土壤孔隙水中发生的反应(即酸催化或碱催化的水解), 二是发生在粘土矿物质表面的反应(即非均相的表面催化作用)。pH 值对于第一类反应有较大影响, 其效果取决于反应是酸催化还是碱催化。如阿特拉津在 pH 值较低时降解速率较快^[20]。而对第二类反应, 土壤中矿物质的类型则起着

较大的作用。

5.2 生物降解

土壤中的微生物在许多氯代有机化合物的中间和最终降解过程中起着很大作用,影响氯代有机化合物生物降解的因素主要有化学结构和环境条件两方面。氯代有机化合物由于氯原子的引进,使其生物降解性大大降低^[21]。一般来说,氯代有机化合物的生物降解性随着分子氯代程度的增加而降低,其生物转化随着可被微生物羟基化的 C—H 键数目的增加而升高。对于不同的氯代有机化合物来说,具有不同的空间结构和氧化还原电势(由于氯取代基的位置不同,取代基的氧化还原电势也不同)。而生物降解多氯代有机化合物的过程,对化合物本身来说,就是一个氧化还原过程。因此,氧化还原电势的大小对反应进行的方式和程度都有影响。此外,分子空间结构的复杂程度也影响脱氯反应的进行。在对 Silver 河和 HR 河沉积物中的多氯联苯的厌氧脱氯研究中发现如下的规律:(1)邻位、间位和对位取代的多氯联苯,在 Silver 河沉积物中的降解脱氯方式主要取决于分子本身氧化还原电势的大小;(2)在 HR 河沉积物中的间位、对位取代的多氯联苯,其脱氯方式主要取决于分子空间结构的复杂程度^[22]。

土壤中的氧气含量、温度、pH 值等对生物降解都有影响。土壤表层的氯代有机化合物主要进行好氧氧化降解,而好氧氧化对氯原子少的氯代有机化合物的降解效果较好,但对于多氯代有机化合物的脱氯反应(还原反应),在无氧条件下(如水淹农田和稻田中)进行得较快^[23]。虽然厌氧降解能使多氯代有机化合物还原脱氯,却不能使其彻底矿化。如果土壤周期性处于水淹或干旱两条件之下,伴之而来的土壤的氧化和还原条件的周期循环将比单一的氧化或还原环境更有利于氯代有机化合物的彻底降解。

微生物对温度变化反应敏感,只能在一定的温度范围内生存。在适宜的温度范围内,温度每升高 10 度,酶促反应速率将提高 1~2 倍。超出此区间,微生物的生物活性将大大降低。由于微生物的物质代谢与 pH 值有密切关系,因此,降解多氯代有机化合物的各种微生物群体就要求有不同的 pH 值环境。此外,土壤中的含水率、有机质含量等因素也影响氯代有机化合物的生物降解过程。

氯代有机化合物不仅种类多,分布广,有很多出现在美国和欧共体公布的“黑名单”中,并且可通过饮用水或土壤—植物系统经由食物链进入人体,直接危害人类健康。因此,对环境中氯代有机化合物的环境行为的研究得到了世界各国的广泛重视。我国对土壤中氯代有机化合物的迁移转化规律也进行了一些研究,但研究的广度和深度还相对不足,以后仍需加强这方面的工作。

参 考 文 献

- 1 李学敏,岳贵春等.第二松花江中 PCBs 与有机氯农药的迁移与分布.环境化学.1989,8(2):51~54
- 2 Barry, G., Oliver, and Karen, D. Nicol., Environ. Sci. Technol., 1982, 16: 532~536
- 3 Goss, K. U., Environ. Sci. & Pollut. Res., 1994, 1: 34~37
- 4 Chiou, C. T. et al., Environ. Sci. Technol., 1985, 19(12): 1196~1200
- 5 Unger, D. R. et al., Environ. Sci. Technol., 1996, 30(4): 1081~1091
- 6 Burhard, N. et al., Pestic. Sci., 1981, 12: 37~44

- 7 Wang, M. J. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 1843~1852
- 8 Raldua D. Ferrando, P., Purañ C. and Pedrocchi C., *Chemosphere*, 1997, 35(10): 2245~2254
- 9 孙维相等. 中国西藏和西德巴伐利亚鱼体内有机氯化合物残留量. *环境科学* 1984, 5(3): 1~4
- 10 Diamadopoulos E. et al., *Water Res.*, 1998, 32(11): 3325~3330
- 11 Custanedu, A.R. et al., *J. Environ. Sci. Health. A.*, 1996, 31(1), 83~99
- 12 戴树桂等. 2, 4, 6-三氯酚在土壤-小麦模拟生态系统中的迁移、降解. *中国环境科学*. 1995, 15(3): 204~207
- 13 Elliott, J.E. et al. *Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, 26(4): 435~443
- 14 Kamesh, A. *Environ. Contam. Toxicol.*, 1992, 23(1), 26~36
- 15 Yoshida, T. et al., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, 34: 440~442
- 16 Gohre, K., *J. Agric. Food. Chem.*, 1983, 31: 1104~1108
- 17 Zeyed, S.M.A.D. et al., *J. Agric. Food Chem.*, 1980, 28: 366~371
- 18 张志军, 包志成等. 多氯代二恶英在土壤表面的紫外光解研究. *环境化学*. 1996, 15(6): 541~545
- 19 Zhong, Y. et al., *Chemosphere* 1988, 26(7): 1263~1273
- 20 Korpraditskul R. et al., *Pestic. Sci.*, 1993, 18: 77~83
- 21 Kim Broholm, *Water Research*, 1993, 27: 215~244
- 22 Brown, J.F. et al., *Science*, 1987, 236: 709~712

《PEDOSPHERE》(《土壤圈》)

2001 年起改为邮局发行

《PEDOSPHERE》(《土壤圈》)英文季刊: ISSN 1002-0160; CN 32-1315/P; 无中文版)——中国迄今唯一正式出版的土壤学领域国际性外文版高级学术期刊, 自 2001 年起国内改为邮局发行, 邮发代号 2-576。该刊为 16 开, 每期 96 页, 印装精美, 国内每册定价 18.00 元, 全年定价 72.00 元。订户在全国各地邮局订阅均可享受到更加方便快捷的服务。漏订者可向该刊编辑部补订。

《PEDOSPHERE》经国家科委批准于 1991 年创刊, 中国科学院主管并基金资助, 中科院南京土壤研究所和中科院土壤圈物质循环开放研究室主办, 《PEDOSPHERE》编委会编辑, 科学出版社出版, 国内外公开发行。

该刊以国内外从事环境、生态、农学、林学、生物学、地学等研究的科技人员以及有关大专院校师生为主要读者对象。主要刊登土壤化学、土壤物理学、土壤生物与生物化学、土壤肥力与植物营养、土壤环境和生态、土壤地理、水土保持、土壤信息与遥感技术、土壤质量与土壤修复等土壤学领域具有坚实科学理论和实验基础与创新的基础研究和应用研究最新高水平的学术论文、重大专题综述、阶段性研究简报等。该刊编委会由 50 多位国内外知名专家构成, 其中有多位中国科学院和中国工程院院士和近 30 位世界著名外国专家。学术和编辑质量把关严格, 论文发表快, 国外专家学者的投稿越来越多, 深受国内外专家学者一致好评, 在中科院、江苏省和华东地区科技期刊评比中屡获优秀期刊奖等殊荣, 是《Chemical Abstracts》、《CAB Abstracts》、《中国科技论文统计用数据库》、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊(光盘版)数据库》等十多种国内外著名检索期刊和数据库连续收录的源刊。

编辑部地址: 中国南京 北京东路 71 号中科院南京土壤研究所内。邮编: 210008。电话: (025)3353934; E-mail: rmdu@mail.issas.ac.cn。