

土壤环境中的多氯联苯(PCBs)及其修复技术^①

郑海龙¹ 陈 杰^{1*} 邓文靖²

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 中山大学环境科学与工程学院 广州 510275)

摘 要 本文着重介绍了土壤中 PCBs 污染的现状及其产生的危害,总结了土壤中持久性污染物 PCBs 的迁移转化规律,回顾并比较了近年来国内外 PCBs 污染土壤的修复技术,最后对多氯联苯污染土壤的修复技术的发展趋势进行了预测和展望。

关键词 土壤; PCBs; 研究进展

中图分类号 X53

世界各国真正对多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, 简称 PCBs) 进行大量研究始于 60 年代末,即在 1968 年日本发生了举世震惊的“米糠油中毒事件”后人们才对其造成的环境污染的严重性给予高度的重视。由于多氯联苯残留的持久性,较强富积能力以及污染的广泛性,近 20 年来 PCBs 得到越来越多的关注。它们的合成、分析、特性和生物降解等很多方面都有不同程度的报道^[1]。从 20 世纪 20 年代初开始合成 PCBs,到 20 世纪 70 年代末许多国家停止生产,PCBs 合成了近 60 年。它们用途各有不同,有的用于封闭系统中,如:电容器和变压器,有的用于开放系统中,如:粘合剂,织物和印刷品。显然,如此过多的使用 PCBs,促使它普遍存在于环境中,并且混合到复杂的商品中。美国,欧洲和日本不同的制造商利用 150 °C 的无水 Cl 直接氯化联苯得到 PCBs 的混合物。其中最著名的是 Monsanto 公司生产的 Aroclor (氯化三联苯)。它们的命名是基于它们所含的 C 原子的数目和 Cl 所占的百分比,例如:Aroclor1242 指的是它含有 12 个 C 原子和 42 %的 Cl。估计整个生物圈中仍然残留 10×10^7 kg 的 PCBs^[1]。通过地表径流、大气尘降和含 PCBs 固体废弃物的弃置,PCBs 越来越多的进入土壤,使土壤成了 PCBs 等环境激素类物质的汇。土壤中的多氯联苯通过植物富积和生物放大作用进入食物链,更大程度的影响到人类的健康。另一方面,土壤含有巨大的微生物群体,世界科研工作者都在关注利用土壤的生物降解功能,研究 PCBs 等污染物的降解方法。

1 土壤环境中的 PCBs 的环境行为及其迁移转化

1.1 PCBs 的性状,分布及其危害

多氯联苯(PCBs)作为典型的环境雌激素,是由 209 种同类物组成的一组氯代芳烃化合物,具有潜在的致癌生物效应。它的毒性主要取决于 Cl 的数量和 Cl 在苯环上的位置。Cl 原子的取代数越少毒性就越小,而且易挥发,水溶性也会增加。PCBs 是一种典型的持久性有机污染物(POPs),通过生物链富积、浓缩和放大进入动物体和人体造成巨大的危害。动物实验表明,PCBs 对皮肤,肝脏,胃肠系统,神经系统,生殖系统,免疫系统的病变甚至癌变都有诱导效应。PCBs 的急性毒性很低,但是人类如果长时间暴露在低剂量环境中就可能引起氯痤疮、其它缺乏或增生反应、内分泌紊乱、肝中毒、生殖系统中毒以及致癌作用^[2]。在工业发达国家已经形成社会公害,如:1968 年日本北部九州县的米糠油事件最为严重,1600 人因误食 PCBs 污染的米糠油中毒,22 人死亡;1979 年台湾也重演了类似的悲剧。PCBs 分布极为广泛,国内外有关 PCBs 在土壤及底泥的污染情况报道较多,在未直接受污染的土壤中一般在几个毫克/千克至几十个微克/千克。在工业污染区可高达十几个毫克/千克,在日本生产电器元件的工厂附近土壤中甚至高达 510 mg/kg,在我国西藏,未受直接污染的土壤中 PCBs 含量在 0.625 ~ 3.501 g/kg,在沈阳市检出其含量在 6 ~ 15 g/kg^[3],更有研究表明:在极地的动物,如:北极熊,韦德尔海

中国科学院知识创新工程重要方向项目 KZCX3-SW-427。

* 通讯作者

豹的肝脏中以及南极贼鸥和企鹅的蛋中都可以检测到一定量的多氯联苯^[4]。PCBs 在环境中的普遍存在正好也可以解释它们的化学和生物稳定性。多氯联苯雌激素生物活性方面的研究主要集中在结构效应关系,对受体结合、MCF-7 细胞增殖、特异蛋白和酶活性的诱导以及小鼠促子宫效应等方面。但有关其雌激素活性作用机制,低剂量下的生物效应以及对人类自身的反应等方面研究尚缺乏充分的证据^[5]。

PCBs 污染物进入土壤环境后,受到自然环境的影响,其组成会发生明显的变化。首先是 PCBs 中不同的化合物在常温下具有不同的挥发性。从 1 Cl 到 10 Cl 取代 PCBs,其挥发性相差 6 个数量级^[6],因此这些化合物存在于空气中,具有较高挥发性的 PCBs 容易随气流转移。其次,不同 PCBs 具有不同的水溶性。各 PCBs 同族物在土壤中的吸附能力也由于其 Cl 取代位置的不同而有可能相差很大。因而,进入土壤中的 PCBs 将按其在水中溶解性的不同和吸附性能的不同而以不同的速率随降雨、灌溉等过程随水流流失,造成其组成和污染源的明显不同。进入环境中的 PCBs 还受到自然环境中其它因素的影响,虽然 PCBs 的光解作用很小,但自然界中的各种微生物对 PCBs 的降解有一定的影响。各种生物体对 PCBs 迁移也具有不同的作用^[3]。

1.2 PCBs 在土壤中的迁移转化

世界上的 PCBs 自生产以来估计有一半以上已进入垃圾堆放场或填埋场,它们相当稳定,而且释放很慢,其余的大部分则通过下列途径进入环境:随工业废水进入河流和沿岸水体;从密封系统渗漏或在垃圾场堆放;由于焚化含 PCBs 的物质而释放到大气中。进入环境中的 PCBs 由于受气候、生物、水文、地质等因素的影响,在不同的环境介质间发生一系列的迁移转化,最终的储存场所主要是土壤,河流和河岸水体的底泥。

土壤象一个大的仓库,不断地接纳由各种途径输入的 PCBs。土壤中的 PCBs 主要来源于颗粒沉降,有少量来源于作肥料用的污泥、填埋场的渗漏以及在农药配方中使用的 PCBs 等。自然土壤环境中,PCBs 的损失机制包括:生物降解,挥发和土地的深层填埋^[7]。据报道,土壤中的 PCBs 含量一般比它上面的空气中含量高出 10 倍以上。若按只存在挥发损失计,Harner 等人测得土壤中 PCBs 的半衰期可达 10 ~ 20 年^[8]。但在加拿大的北极地区,尽管温度很低,实验田中 PCBs-Aroclor(1254 和 1260)的半衰期

也只有 1.1 年。因而,土壤中 PCBs 的挥发除与温度有关外,其它环境因素也有一定的影响。Haque 等人的实验结果表明,PCBs 的挥发速率随着温度的升高而升高,但随着土壤中粘土含量和联苯氯化程度的增加而降低。通过对经污泥改良后的实验田中 PCBs 的持久性和最终归趋进行的研究表明,生物降解和可逆吸附都不能造成 PCBs 的明显减少,只有挥发过程最有可能是引起 PCBs 损失的主要途径,尤其对高 Cl 取代的联苯更是如此^[9]。

在实验室条件下,Tucker 等人通过 4 个月的观察,发现 Aroclor1061 很难随滤过的水从土壤中渗漏出来,特别是含粘土高的土壤。PCBs 在不同的土壤中的渗漏序列为:砂壤土>粉砂壤土>粉砂粘壤土。对 PCBs 在土壤中的微观移动起作用的主要是对流,其有效扩散速率 $D=10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,这表明 PCBs 在土壤中的迁移性很弱。毕新慧等人测量了水稻土中不同深度 PCBs 含量,结果表明土壤中以 4 ~ 6 Cl 取代的同类物为主,其总量占 PCBs 总量的 85 % 以上。PCBs 在土壤中的横向和纵向迁移行为都很弱,而且同类物之间表现出不同的迁移特性。低 Cl 取代的同类物由于溶解度高可随孔隙水向下迁移至相对较深土层,而高 Cl 取代的同类物仅仅出现在表层土中^[10],也有力证实了这一结论。

2 PCBs 污染土壤的修复技术及其国内外进展

由于 PCBs 的巨大的潜在危害性,PCBs 污染土壤的修复技术越来越引起全球范围内的高度重视。目前的研究方法大致可分为:生物修复,化学修复及物理工程措施。PCBs 具有很强的疏水性,这大大影响了它的生物可利用性,同时也影响了生物降解效率。因此,必须首先通过使用表面活性剂来增加疏水环境中 PCBs 的溶解度。表面活性剂的增溶效果提高了 PCBs 的土壤洗脱率,从而改善整治效果。同时,表面活性剂可促进 PCBs 的光解作用,它能为光解反应提供 H 原子,并促进 PCBs 的脱 Cl 反应,同时减少副反应。所以,使用表面活性剂可以用来作为修复 PCBs 污染土壤的预处理。Fabio Fava, Alessandro Piccolo 等人研究表明:在实验室条件下腐殖质可以提高土壤 PCBs 的生物有效性,有助于 PCBs 的生物降解^[11]。Singer AC 等人在超过 18 周时间内重复运用 PCBs 降解菌和表面活性剂(sorbitan trioleate) 34 次,最终部分降解了 PCBs 污染的土壤^[12]。

2.1 生物修复

PCBs 是一类稳定化合物,一般不易被生物降解,尤其是高 Cl 取代的异构体。但在优势菌种和其它环境适宜条件下,PCBs 的生物降解不但可以发生而且速率也会大幅度提高。有关 PCBs 的生物降解在实验室进行得较多,它也是近几年的研究热点。Cl 原子数 <5 的 PCBs 在实验室条件下,已经证明可以被几种微生物氧化成无机物,高 Cl 取代($\text{Cl}>4$)的 PCBs 在有氧条件下则一般被认为是持久性的。Cl 取代数越多,氯苯类化合物越难被好氧降解。但也有例外, *Alcaligenes* Y42, *Pseudomonad* SP. LB400 和 *Alcaligenes eutrophus* H850, *Alcaligenes* SP. JB1 经证明都可以将 4~6 Cl 取代物降解^[13]。PCBs 的生物降解过程最开始也是最重要的一步是厌氧还原脱 Cl。Cl 的 3 种取代形式 o-, m-, p-在一定条件下均可脱去, Rhee 等人认为还原性脱 Cl 反应主要取决于 Cl 的取代形式而不是取代位置^[14]。但也有报道说,还原性脱 Cl 只发生在某些取代位置处,这或许与各自的优势菌、反应条件等有关。厌氧条件下的脱 Cl 反应时间一般都比较长,而且 PCBs 浓度、营养物质浓度以及其它物质如表面活性剂的存在等对 PCBs 的脱 Cl 速率也都有影响^[15]。温度不但可以缩短还原时间,而且对脱 Cl 方式和脱 Cl 程度也有一定影响。理论上 PCBs 通过无氧-有氧联合处理有可能完全降解成 CO_2 、 H_2O 和氯化物等。Fish 等人首次在实验室将无氧-有氧两个阶段串联运行,两天后 Aroclor1242 即降解 81%, Aroclor 1254 降解 35%^[16]。实际环境则是一个开放的复杂环境,PCBs 的生物转化由于受光、温度、菌种、酸碱度、化学物质及其它物理过程的影响,速度很缓慢,相对其它转化过程几乎可以忽略不计,因此 PCBs 的污染难以从根本上消除,它的污染会给整个生态环境带来长期影响。

自然环境中的 PCBs,目前可以采用的最适宜的处理方法是土地生物处理。因为土壤号称“微生物的天然培养基”。它具有微生物生活最适宜的环境,它能够将多氯联苯降解为环境可以接受的物质,如 CO_2 和 H_2O 等。土地生物处理的方法相比于其它处理方法,如废物填埋、焚烧或土壤洗涤等来说,具有环境破坏小、经济有效等特点,因此是一种广泛使用的处理方法。目前,美国对多氯联苯在土壤水环境中生物降解过程研究较多。Brown^[17]、Bedard^[18]

等学者均通过大量的实验和理论研究,报道了生物降解情况,指出:土壤水环境中 PCBs 可以被土壤固有微生物降解到一个浓度不能再降低的程度为止,其后,即使维持最佳生物降解条件,但多氯联苯在土壤中的降解速度变得非常缓慢,降解几乎停止,这时残留在土壤中的多氯联苯,其渗透性、扩散性均大为降低,再扩散到土壤颗粒外部的可能性很小,几乎不可能接触到外部水环境中的微生物,因此,对地下水环境和人类健康产生的危害风险也大大降低。目前,国内外已有预测生物降解过程规律的模型,如:Scow 提出的“两相模型”^[19] 和刘凌等人在综合考虑土壤颗粒内部可逆的吸附/解吸过程、扩散过程、不可逆的土壤屏蔽反应过程以及土壤颗粒外部的生物降解过程的基础上所建立的数学模型。通过这些模型可以定量的指出土地生物处理的终点,预测其降解过程的规律^[20]。

植物修复已经被认为是去除或降解土壤中不同污染物较为有效的技术,但是,对于疏水性有机分子 PCBs 却存在一定的局限,主要由于此类物质难溶于水并且生物活性低。Campanella BF 等人研究表明植物可以用来增加土壤中细菌的活性,植物修复为减少 PCBs 的风险提供了新的可能性。但是同时他们也指出植物修复技术对去除土壤中 PCBs 存在局限性^[21]。

2.2 化学修复

由于 PCBs 的生物不可利用性,化学修复在 PCBs 污染土壤的治理中有着不可替代的地位,主要集中在热处理和光降解上。

热解法即高温破坏法,根据 PCBs 废物的特性及 PCBs 浓度处理工艺各有不同,主要分为:焚烧热解法,电弧热解法,超声波辐射法,等离子体电弧法,熔融铅法和熔融铝法等。综合各法,热解法处理 PCBs 的降解破坏率基本可达 99% 以上,其中焚烧法处理范围很广,特别对高浓度可燃性污染物,其他各法基本都适用于低浓度污染物的处理。但是,热解法处理费用普遍较高,只有超声波法费用较低,比较适于民用。污染土壤中的 PCBs 由于其量少,经济性则较差,所以国内外几乎很少有关于用热解法直接处理土壤中 PCBs 的报道。

光解主要是紫外光降解。虽然 PCBs 的理化性质稳定,抗生物降解,但在一定条件下却对紫外光敏感。Hutzinger O 等人指出,影响联苯及其卤代

物的紫外光谱吸收波段的因数如下：取代基的性质；取代基在苯环上的取代位置；取代基的数量；

苯环上邻位被取代的程度。Bunce、Ruzo 等的研究发现, 联苯的苯环上邻位被 Cl 原子取代比间位和对位被 Cl 原子取代生成的 PCBs 更具光敏感性, 而且 PCBs 被光解时, 其苯环上邻位将优先发生脱 Cl 反应^[22, 23]。Sawhney 等进一步观察到, 在 PCBs 光解脱 Cl 反应中 Cl 含量高的比含量低的 PCBs 更易发生光解反应且反应速度更快^[24]。此后, 利用表面活性剂洗脱受污染的土壤中的 PCBs, 再对洗脱液中的 PCB 污染物进行光解是一种治理受 PCB 污染土壤的新方法。1992 年, Hawarl 报道, 在加入吩噻嗪(一种光敏剂)的碱性 2-丙醇中对被污染土壤中的 Aroclor1254 进行光降解可以导致有效的脱 Cl 作用^[25]。从社会经济学的角度看, 利用一个 100kw 的光降解系统以 1m³/d 的处理效率来治理土壤, 费用约为 120 ~ 250 美元/m³^[26], 较之其他方法有更大的发展前景。由此可见, 国外的光降解技术已日趋成熟, 而我国在 1996 年才开始对 PCBs 在正己烷中的降解机理进行研究^[27], 总体水平较弱, 该领域研究有待加强。

2.3 物理工程措施

物理工程措施主要是通过土地填埋, 去表层土, 客土等工程方法转移污染物。该法不能从根本上解决 PCBs 在环境中的污染问题, 只是根据土地的不同作用而进行的暂缓措施。

3 结 论

PCBs 属于典型的持久性有机污染物, 而且分布极广, 对环境存在巨大的潜在危害。PCBs 毒性机理、结构活性关系以及其污染的治理技术已日趋成为国内外的研究焦点。土壤已成为多氯联苯重要的汇, PCBs 在土壤中的迁移能力很小且很难在自然状态下被生物利用并降解。借助于在 PCBs 污染地区驯化的 PCB 降解菌和表面活性剂的作用, 通过好氧和厌氧机制, 可对其污染土壤进行生物修复。高 Cl 取代的 PCBs 生物降解还存在一定的困难。而利用紫外光光解土壤中 PCBs 的技术降解效果好, 有一定的社会和经济价值, 因此它有一定的发展潜力。我国在这方面研究较为薄弱, 土壤中 PCBs 的污染危害还未引起足够的重视, 应该加强 PCBs 污染修

复技术的研究, 将更多的科技成果用于探索新的治理途径上。

参考文献

- 1 Robinson GK. (Bio)remediation of polychlorinated biphenyls(PCBs): problems, perspectives and solutions. Biochemical Society Transactions, 1998, 26: 686 ~ 690
- 2 Starek A. Polychlorinated biphenyls—toxicology and health risk. Roczn. Panstw. Zakł. Hig., 2001, 52 (3): 187 ~ 201
- 3 储少岗, 杨春, 徐晓白. 典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯 (PCBs) 的情况调查. 中国环境科学, 1995, (6): 199 ~ 203
- 4 Kurunthachalam Senthil Kumar, Kurunthachalam Kannan, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in polar bear, penguin and south polar skua. Environmental pollution, 2002, (119): 151 ~ 161
- 5 杜克久, 徐晓白. 环境雌激素研究进展. 科学通报, 2000, (11): 2241 ~ 2251
- 6 Crine JP. Hazards decontamination and replacement of PCBs. A Comprehensive Guide. New York and London Plenum Press, 1986, 12
- 7 Meijer SN, Steinnes E. Influence of Environmental Variables on the Spatial Distribution of PCBs in Norwegian and N.K. Soil: Implications for Global Cycling. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 2146 ~ 2153
- 8 Harner T, Machay D, Jones KC. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and atmosphere in the Southern UK. Environ. Sci. Technol., 1995, 25: 1200 ~ 1209
- 9 Alock RE, Bacon J, Bardgel RD, et al. Persistence and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sewage sludge-amended agriculture soils. Environ. Pollut., 1996, 93: 83 ~ 92
- 10 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为. 环境科学学报, 2001, 21(4): 454 ~ 458
- 11 Fava F, Piccolo A. Effects of humic substances on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in a model soil. Biotechnol. Bioeng., 2000, 77(2): 204 ~ 211
- 12 Singer AC, Gilbert ES, Luepromchai E, Crowley DE. Bioremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil using carvone and surfactant-grown bacteria. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2000, 54(6): 838 ~ 843

- 13 Bedard DL, Wagner RE, Brennan MJ, Haberl ML, Brown JF Jr. Extensive Degradation of Aroclors and Environmentally transformed Polychlorinated Biphenyls by *Alcaligenes eutrophus* H850. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1987, 5: 1094 ~ 1102
- 14 Sokol RC, Kwon O-S, Bethoney CM, Rhee G-Y, Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in St. Lawrence River Sediments and Variations in Dechlorination Characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2054 ~ 2064
- 15 Abramowicz DA, Brennan MJ, VanDort HM, Galiagher EL. Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyls dechlorination in Hudson River sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 1125 ~ 1131
- 16 Fish KM, Principe JM. Biotransformations of Aroclor 1242 in Hudson River test tube Microcosm. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1994, 60: 4289 ~ 4296
- 17 Brown JF, Bedard DL, Brennan MJ, Carnakan JC, Feng H, Wagner RE. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments. *Science*, 1987a, (236): 709 ~ 712
- 18 Bedard DL, Quensen JR. Microbial reduction dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals*. Wiley-Liss, Inc. 1995, 127 ~ 216
- 19 Scow KM, Simkins S, Alexander M. Kinetics of mineralization of compounds at low concentrations in soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1986, (51): 1028 ~ 1035
- 20 刘凌, 崔广柏, 郝振纯. 多氯联苯在土壤环境中生物降解过程规律研究. *水利学报*, 2000, (6): 6 ~ 8
- 21 Campanella BF, Bock C, Schroder P. Phytoremediation to increase the degradation of PCBs and PCDD/Fs. *Potential and Limitations. Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2002, 9 (1): 73 ~ 85
- 22 Bunce NJ. Phytodechlorination of PCBs: current status. *Chemosphere*, 1982, 11: 701 ~ 714;
- 23 Ruza LO., Zabik MJ., Schutz RD. Phytochemistry of bioactive compounds: phyto-products and kinetics of polychlorinated biphenyls. *J. Agr. Food Chem.*, 1974, 22: 199 ~ 202
- 24 Sawhney BL. Chemistry and properties of PCBs in relation to environmental effects. *PCBs and environment*. CRC press, 1986, 47 ~ 64
- 25 Hawarl J, Demeter A, Samson R. Sensitized photolysis of polychlorobiphenyls in alkaline 2-propanol: dechlorination of Aroclor 1254 in soil samples by solar radiation. *Environ. Sci. & Technol.*, 1992, 26: 2022 ~ 2027
- 26 Wekhof A. Treatment of contaminated water, air, and soil with UV flashlamps. *Environ. Progr.*, 1991, 10: 241 ~ 246
- 27 Miao XS, Chu SG, Xu XB. Photodegradation of 2, 2, 5, 5-tetrachlorobiphenyl in hexane. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1996, 56: 571 ~ 574

POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SOIL ENVIRONMENT AND REMEDIATION OF PCBS-CONTAMINATED SOIL

ZHENG Hai-long¹ CHEN Jie¹ DENG Wen-jing²

(¹ Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

² School of Environmental Sciences & Engineering Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract This paper emphatically described behaviors of PCBs in soil environment and their hazards to mankind, and revealed laws of the movement and transformation of PCBs in soil. As a review, it has summarized and compared technologies for remediation of PCBs-contaminated soil inside and outside China recent years. In the end the paper presented the prospect for the research on soil PCBs pollution.

Key words Soil, PCBs, Progress