

土壤中多氯联苯 (PCBs)

的检测与被 PCBs 污染土壤的修复技术

姚清涛 刘雪珂 杜丽丽 王银芳 (山东龙信监测科技有限公司, 山东 烟台 265700)

摘要: 多氯联苯 (PCBs) 系一组化学性质极其稳定的氯代芳烃类化合物, 也是重要的内分泌干扰物, 已成为全球性的重要污染物之一。而土壤是多氯联苯的最主要的归趋之一, 土壤中的多氯联苯会通过植物富集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, 所以对土壤中 PCBs 的含量有效实用的测定方法以及被污染土壤的修复的研究就变得非常重要。本文主要介绍了几种 PCBs 的实用检测技术与土壤修复技术。本文主要从三个部分进行介绍: 第一部分介绍了多氯联苯 (PCBs) 的危害和污染现状; 第二部分主要讲了目前常用的土壤中 PCBs 的检测技术; 第三部分介绍了多种被 PCBs 污染的土壤的修复技术。

关键词: 多氯联苯 (PCBs) 土壤; 检测修复

多氯联苯是十九世纪八十年代首先从煤焦油萃取物中分离出的, 并于二十世纪二十年代开始商业合成。这种化合物在二十世纪被广泛运用于工业变压器和电容器。然而, 早在 1933 年人们就发现了多氯联苯具有毒性。多氯联苯是德国 H. 施米特和 G. 舒尔茨于 1881 年首先合成的。美国于 1929 年最先开始生产, 60 年代中期, 全世界多氯联苯的产量达到高峰, 年产约为 10 万 t。据估计, 全世界已生产的和应用中的 PCB 远超过 100 万 t, 其中已有 1/4 至 1/3 进入人类环境, 造成危害。多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂, 并且极难分解, 因而能够在生物体脂肪中大量富集。1968 年日本曾发生因 PCB 污染米糠油而造成的有名的公害病: “油症”。1973 年以后各国陆续开始减少或停止生产。PCB 的基本结构为: 联苯苯环上有 10 个氢原子, 按氢原子被氯原子取代的数目不同, 形成一氯化物、二氯化物……十氯化物, 它们各有若干个异构体。理论上一氯化物有 3 个异构物, 二氯化物有 12 个, 三氯化物有 21 个。PCB 的全部异构物总共有 210 种, 已确定结构的有 102 种。工业用 PCB 的商品名称: 日本称为 Kanechlor (KC), 美国称为 Aroclor (AR), 德意志联邦共和国称为 Clophen, 法国称为 Phenochlor, 苏联称为 Sovols 等等。各种产品又按所含氯原子数分别加以标号: 中国习惯称为三氯联苯的产品, 日本标为 KC-300, 美国标为 AR-1242; 中国称为五氯联苯的产品, 日本标为 KC-500, 美国标为 AR-1254。这些产品均为混合物, 如四氯联苯中夹杂有相当数量的三氯化物和五氯化物, 以及少量六氯化物。

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、其他缺乏或增生反应、内分泌紊乱、肝中毒、生殖系统中毒以及致癌作用。最典型的 PCBs 公害事件就是 19 世纪六七十年代发

生在日本九州、四国等地区的“米糠油事件”, 总计患病者 5000 多人, 其中死亡人数达百余人, 很多人患上不同程度的恶性肿瘤, 实际受害者超过 1 万人。

PCBs 可以通过工业废物排放、密封存放点渗漏、垃圾堆放场沥滤液渗漏、含 PCBs 的城市垃圾焚烧和工业焚烧及大气的干湿沉降等途径, 进入土壤沉积物环境, 约占环境 PCBs 总量的 97%。PCBs 越来越多的进入土壤, 土壤中的多氯联苯通过植物富集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, 具有潜在的致癌生物效应。所以监测土壤中 PCBs 的含量、研究土壤中 PCBs 的去除方法使被污染土壤得以修复成为摆在科学工作者面前的一大课题。

1 多氯联苯的检测技术

多氯联苯的检测技术主要有化学方法和生物方法。其中常用的化学分析方法有气相色谱 (GC) 法和气相色谱/质谱 (GC/MS) 法等。生物分析技术则是利用生物对 PCBs 的某些特征反应以实现对环境中 PCBs 的检测, 主要包括生物传感器检测法、表面胞质团共振 (SPR) 检测、以 Ah 受体为基础的生物分析法和酶联免疫检测法。

1.1 生物修复

PCBs 污染土壤的生物修复类型有多种划分标准, 根据修复所用的主体可分为微生物修复、植物修复和植物—微生物联合修复等。

1.1.1 微生物修复

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。但在优势菌种和其他环境适宜条件下, PCBs 的生物降解不但可以发生而且速率也会大幅度提高。美国对多氯联苯在土壤水环境中的生物降解过程研究较成熟。目前的研究主要集中探索微生物降解方法和光催化氧化方法等方面。光降解、羟自由基氧化脱氯得到低氯代 PCBs, 然后经过缓慢的好氧、厌氧生物降解被认为是环境中 PCBs 消除的主要途径。还

有文献表明加入假单胞菌菌株和联苯可以使土壤中的PCBS消失,接种不动杆菌可以促进PCBS的矿化速率,并有利于含高氯的PCBS分解。

1.1.2 植物修复

①植物吸取/积累(Phyto extraction/Phyto accumulation):将PCBs吸收到植物体内,可能直接积累于植物体内,在短期内不会改变;②植物转化/降解(Phyto transformation/Phyto degradation):PCBs吸收到植物体内被植物体内的酶催化分解,形成其他物质被植物利用或释放到环境中,或者植物将酶分泌到体外(主要是根际土壤),在体外将PCBs转化,从而达到修复污染土壤的目的;③植物固定(Phyto stabilization):利用植物根系改变土壤环境,如调节pH和土壤水分,从而降低PCBs的生物可利用性,或者根的某些分泌物直接和土壤中PCBs作用,降低了其生物可降解性。在这个过程中也可能利用植物的蒸腾作用,将PCBs固定于根表面;④植物蒸发(Phyto volatilization):就是利用植物的蒸腾作用,将土壤中的PCBs通过植物体释放到大气中。当然,在具体的修复过程中,这几种机制可能同时由其中的一种或几种共同发挥作用。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。

1.1.3 微生物-植物联合修复

植物-微生物联合修复可能的机制主要有:①植物根系的渗透作用,改善了土壤的通气状况,有利于好氧微生物对PCBs的降解,同时根系的渗透作用有助于微生物在土壤中的扩散;②植物根的分泌物和脱落物等为根系微生物提供营养,增强了微生物的活性;③有些植物分泌物或腐烂物可以作为微生物共代谢底物,如植物体内石碳酸等物质,可能刺激PCBs降解菌的生长;④微生物的活动改善了植物的生长状态,促进了植物对土壤中PCBs的吸收和降解。土地生物处理的方法相比于其他处理方法,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。

1.2 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,热解法处理PCBs的降解破坏率基本可达99%以上,但热解法处理费用普遍较高;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。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。

1.3 辐射修复

有学者研究发现用洗提-浮选的方法处理污染土壤后,多氯联苯的辐射降解脱氯速率是直接辐射土壤时的

40倍,这说明在除去土壤基质后,多氯联苯的辐射降解效率大大提高。因此,在修复被多氯联苯和其他化合物污染的土壤时,应考虑进行诸如洗提-浮选等的前处理过程,这样可以降低经济成本。

1.4 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。

2 结语

PCBs能在环境中持久地存在,能蓄积在食物链中,极大地影响和危害人类的生存,所以应及时快速的检测出土壤中PCBs的含量,准确决策,避免严重污染事件的发生。目前,中国现有的PCBs检测体系还较落后,不能完全满足PCBs污染控制的需求,应开发针对环境中痕量PCBs的先进采样和预处理技术与设备,逐渐建立环境微量或痕量PCBs检测技术,提高中国PCBs环境检测的技术水平。被PCBs污染的土壤面积一直呈上升趋势,人类面临着PCBs在食物链中富集并产生致癌危险的威胁,所以应该加快土壤修复技术的研究,并尽快投入实际应用,另外还应加强公众的环保意识,避免PCBs对土壤的继续污染。

参考文献:

- [1] 杜瑞雪,范仲学,蔡利娟等.环境样品中多氯联苯的分析技术[J].环境科学与管理,2008,33(4):149-152,160.
- [2] 安琼,董元华,王辉等.长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况[J].环境科学,2006,27(3):528-532.
- [3] 吴瞻英,饶竹,李夏等.微波萃取\气相色谱-质谱测定土壤中的多氯联苯[J].分析实验室,2008,27(6):61-63.
- [4] 范答,朱仁康.土壤中多氯联苯的快速测定[J].福建分析测试研究报告,1998,7(2):846-848.
- [5] 韩刚,王静.多氯联苯在多介质环境中的污染状况[J].能源环境保护(Energy Environmental Protection),2005,19(3):11.
- [6] 刘静,崔兆杰,许宏宇.土壤和沉积物中多氯联苯(PCBs)的环境行为研究进展[J].山东大学学报(工学版),2006,36(5):94-98.
- [7] 沈德中.污染环境的生物修复[M].北京:化学工业出版社,2002(3):171.
- [8] ZHANG Wei-xia. Nanoscale iron particle for environmental remediation[J].Journal of Nanoparticle Research, 2003,5(324):323-332.
- [9] 高军等.多氯联苯(PCBs)污染土壤生物修复的研究进展[J],合肥:安徽农业科学,2005,33(11):2119-2121.
- [10] 郑海龙等.土壤环境中的多氯联苯(PCBs)及其修复技术[J],土壤,2004,36(1):16-20.
- [11] 秦海丰,包华影,等.辐射法处理多氯联苯的研究进展[J],辐射研究与辐射工艺学报,2004,22(5):261-265.