

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

土壤环境中化学定时炸弹的研究现状与展望

陈明^{1,2)}, 曹晓娟¹⁾, 谭科艳¹⁾, 牟永明^{1,2)}, 曹淑萍³⁾, 冯鑫³⁾, 冯流²⁾

1) 国家地质实验测试中心, 北京, 100037; 2) 北京化工大学化学工程学院, 100029

3) 天津市地质调查研究院, 300191

内容摘要:土壤环境中的化学定时炸弹对生态环境乃至人类自身危害极大,国内外均有大规模发生化学定时炸弹的实例,但是,由于其不易发现而常常被忽略,这将造成更为严重的后果。化学定时炸弹的分类问题比较复杂,目前较为妥当的做法是对各种分类方案进行有益的探索。化学定时炸弹的触爆机制研究十分重要,是进行地球化学灾害评价、预测和防治的基础;地球化学工程技术是将来预防和治理化学定时炸弹最主要手段。从科学的严密性和严肃性考虑,化学定时炸弹的概念应该由具有更深刻内涵和更广泛外延的“缓变型地球化学灾害”来替代。

关键词:土壤,地球化学灾害,化学定时炸弹,缓变型地球化学灾害

1 化学定时炸弹:被忽略的巨大威胁

在地质灾害的研究中,我们往往着重研究那些由于地质体的物理变化引起的灾害,例如:地震、火山、崩塌、滑坡、泥石流、地面沉降、地面塌陷、地裂缝等,但较少关注由于地质体的异常化学组分及异常含量引起的灾害,即“地球化学灾害”。地球化学灾害的具体表现形式很多,例如大面积植被死亡、农作物大幅度减产、野生动物行为异常、大量水生动物死亡、人类的地方病或地球化学环境病等。隐藏在這些地球化学灾害后面的元凶,正是由于环境污染造成的、存在于土壤或沉积物中的“化学定时炸弹”(chemical time bomb, CTB, Stigliani, 1988; Stigliani, 1991; Stigliani et al., 1991; Schulin et al., 1993; Xie Xuejin, 1993; Geiger et al., 1994; Schulin et al., 1995; The UN GEO team, 1999; Yan Guangsheng et al., 2001)。

关于化学定时炸弹的定义将在后面详细讨论。化学定时炸弹的形成过程类似于醉汉醉酒。醉汉喝酒可以一杯不醉两杯不醉,但当他喝到第 n 杯的时候就达到他的酒量极限了;此时,若再喝第 $n+1$ 杯,他就可能呕吐了,而且不仅仅呕吐出第 $n+1$ 杯酒,还会把第 n 杯甚至第一杯都呕吐出来。土壤系统具有一定的环境容量,可以容纳少量的重金属或有机

污染物,把它们转化成活性较差的形态而不至造成生态危害;但环境容量是有限的,如若外部的污染物长期不断地加入进系统而使得土壤系统达到饱和状态,则此前积累的、相对稳定的污染物会重新被活化而容易被各种植物吸收,并进一步导致对生态系统乃至人体健康带来间接的、却是严重的和不可逆转的灾害性后果。

可形成化学定时炸弹的污染物很多,包括:持久性有机污染物、重金属、放射性物质、杀虫剂、化肥等。它们可缓慢地通过各种途径(呼吸、接触、饮水、摄食等)进入人体,导致癌症、畸形、基因突变、破坏或抑制神经系统与免疫系统,破坏与干扰人群的内分泌系统及影响生殖能力。人类“制造”化学定时炸弹的历史要追溯到青铜器时代。自从人类学会冶炼以后,各种人造的化学物质就不断的排放到水系和土壤系统中。在中国的古老炼丹术中,汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)和硫(S)等当今世界的主要环境污染物是主要炼丹原材料。大量的农药和杀虫剂的使用也是形成化学定时炸弹的原因之一。李清波等(2002)认为:残留在土壤中的阿特拉津可以与Cd、Zn、Cu等重金属形成复合物,或与土壤腐殖质相结合。这种结合残留对整个生态系统构成潜在威胁,好似一枚化学定时炸弹,在积累到一定程度后,可能对环境造成极大的破坏。

注:本文为重大国际合作项目(编号 2005DFA1140)、国家“973”规划项目(编号 G999024708)和国土资源部十五规划项目(编号20010301)资助的成果。

收稿日期:2006-06-10;改回日期:2006-08-10;责任编辑:郝梓国。

作者简介:陈明,男,研究员,博士研究生导师。从事环境地球化学、微量元素与人体健康和地球化学灾害等方面的研究。通讯地址:100037,北京市西城区百万庄大街26号,国家地质实验测试中心;Email: chenming@cags.net.cn。

工业革命以来,西方国家无不走了一条“先污染后治理”的曲折道路。以下是由于环境管理不善导致的典型化学定时炸弹三个实例(Stigliani, 1998; Stigliani, 1991; The UN GEO team, 1999)。

(1)第一个被观察到的在长期延缓后快速酸化的实例是美国 Adirondack 山脉中的 Big Moose 湖。在10年或更长的一段时间里,酸雨的下降也许不会使湖泊的 pH 值产生影响。但当湖泊的缓冲容量消耗殆尽后,湖水的 pH 值会陡然下降,并可以使得积累在沉积物中的重金属元素重新活化起来,由不活动的吸附状态转化成活动的溶解态,导致水体环境的剧烈变化。在这种情况下,水生生物系统因不能适应这种变化而遭到严重破坏。从18世纪到20世纪40年代初, Big Moose 湖水的 pH 值虽然总体上呈下降的趋势,但仍然维持在相对稳定的状态。自19世纪80年代开始,来自上游的 SO_2 部分进入 Big Moose 湖水中。 SO_2 经氧化后生成 H_2SO_4 , 可以使湖水的 pH 值继续下降,但在1920年左右稍有反弹。当湖水的 pH 值降低到5.0以下时,鳄鱼也开始死亡。到20世纪40年代中期,湖水的 pH 值突然迅速降低,到1980年 pH 值约等于4.5。期间,大量的鲈鱼、白鱼、鲤鱼死亡。

(2)酸雨也可以降低土壤的环境容量而导致化学定时炸弹。例如欧洲大面积森林死亡事件:工业革命200余年以来,位于波兰、捷克与前东德交界处的中欧地区长期接受酸雨沉降,土壤中中和酸性物质的碱性物质消耗殆尽。20世纪80年代初,该地区的 pH 值降至4.2以下,使得土壤中的铝大量活化,并导致大片森林中毒死亡。人体摄入过量的铝还能导致痴呆症等疾病。在波兰,主要工业区使用褐煤为能源,使 SO_2 及 NO_x 的排放量占全世界总排放量的10%及8%。此区及附近其他国家的 SO_2 及 NO_x 高排放导致1/3波兰国土位于酸雨最强的地区,工业排放的 Cd、Pb、Zn 被酸雨带入土壤。近年来由于采取措施,工业排放量已大大减少。尽管如此,上西里西亚农田土壤中 Pb 平均含量达到200mg/kg, Cd 达到8mg/kg, 超过未污染土壤背景的15及24倍。这导致食物中污染物极高,芹菜中的平均含量: Pb 9.5mg/kg 和 Cd 2.82mg/kg, 比人类食用允许浓度 $\text{Pb} < 1.0 \text{ mg/kg}$ 和 $\text{Cd} < 0.15 \text{ mg/kg}$ 高出9~20倍。

(3)正在变干的湿地是有毒物质的聚集之地,也容易成为化学定时炸弹爆发的源头。厌氧条件变成氧化条件,使得不活动的硫化物氧化成硫酸盐, pH 值下降,铁、铝等金属的活动性增加。这些物质可以

通过渗透进入地下水系统或随雨洪到达下游,破坏植被和工程结构(Creagh, 1993)。虽然这种现象首先在瑞典发现,但酸性硫酸盐土壤主要发生在热带海岸湿地,特别是在东南亚。我国南方某些地区也存在酸性土壤,需要引起高度重视。

在我国,工业化起步较晚,但发展速度飞快,在短短的20多年里走完了西方国家上百年的发展之路。工农业生产引起的污染强度大,特别是广泛分布的各乡镇企业生产技术和工艺落后,加上政府部门和企业环境保护意识薄弱,有关法律制度不完善,缺乏完备的污染控制措施和技术,普通民众的自我健康保护意识差,排放的各种污染物和造成的环境损害已经不可估量。在国内,比较典型的实例包括1994年的淮河流域污染事件、1998年的太湖污染事件、2002年的武汉东湖“死鱼”事件和2006年湘江镉污染事件等。这些恶性事件在一定程度上已对当地居民生活和健康构成威胁。

虽然环境污染问题已经成为本世纪人类共同关注的焦点,而且,无论是各国政府还是科学家或普通民众也已充分认识到了能否很好的解决这一问题将直接影响到人类自身的生存空间与质量,但是,当面对巨大的经济利益时,就往往掩耳盗铃式地只关注那些容易被觉察到的水体污染和空气污染,而以发展的名义忽略甚至漠视了这种存在于土壤或沉积物中的、肉眼无法看到、必须依赖仪器检测才能识别的化学定时炸弹。

这种忽略或漠视可能造成严重的后果:①如果发生短时期的大量污染物的输入事件,重金属不能及时转化成较稳定的矿物形态、有机污染物不能迅速降解,那么,当污染达到一定程度的时候,除了少量的耐毒或喜毒植物品种,大面积植被退化甚至衰亡,生态环境和地表景观遭受严重破坏。这种变化是人的肉眼可见的,虽不会对人体健康带来大规模的危害,但大面积的土地可能因化学定时炸弹的时空传播特性而永久性报废。长此以往,人类将失去赖以生存的土地。②如果污染物的输入是长期而缓慢的,可导致包括粮食作物和蔬菜在内的大量植物的基因发生变异而对污染物的抵抗力逐渐增强。这些变化是肉眼不可见的,如果不对此进行严格检测,很难被觉察和发现,有害物质亦就在人类毫无防备的条件下悄悄地逐步通过食物链转移到肉食动物和人体中,引发大范围的人体健康异常,表现为地方病、各种癌症和慢性疾病的高发,甚至出现前所未有的怪病。

表1 谢学锦(2000)对化学定时炸弹的分类与其他污染事件的对比

Table 1 Classification of CTB by Xie(2000), with comparison to common pollution

介质	时间	规模	成因	污染物	灾害表征
空气	速发的	局部的	原生的	有机物	浑天、浊水
水	周期的	区域性的	人为的	重金属	农作物质量恶化
土壤和沉积物	累积的 延缓的 突发的	全国性的 全球性的		核素、农药、化肥、 重金属、 POPs等	人类健康恶化 森林、农作物、植物 大批死亡……

在上述的两种后果中,前者可以被看作是一种警示,它可以引起从政府部门到普通民众对环境问题的重视,而后者则要严重得多。由于人们对造成危害的原因缺乏了解,对危害的结局缺乏预见,同时也缺乏预防和治理措施,一旦灾害发生则不知所措,容易造成百姓恐慌而危及社会稳定性。正因此,各国政府对此十分重视,纷纷立项进行研究。

2 化学定时炸弹的定义和分类

1978年,荷兰学者 Hann 在研究荷兰砂质土壤施肥状况时发现:土壤吸附的重金属会随着污染物的不断加入而达到饱和状态,并且会由于土壤条件的改变而重新活化(Stigliani, 1988; Stigliani, 1991; Stigliani 等, 1991; Schulin 等, 1993)。化学定时炸弹的称呼不仅仅是为了引起政府和科学家们的重视,主要还在于它的演化曲线与高阶爆炸方程有着很大的相似性。1988年,奥地利学者 Stigliani 在联合国环境规划署出版的《生物圈可持续发展:欧洲部分》中指出:“尽管目前我们减少了污染源释放有害物质的速度,但在土壤和沉积物中仍然存在大量的、过去遗留下的污染物。这些化学物质并非被永久地清除了,而在气候和土地利用发生变化时,能被重新活化”。

Stigliani(1990)给出了“化学定时炸弹”的定义:“化学定时炸弹的概念涉及一系列事件,其主要指随着环境(气候和土地利用)的缓慢变化,使存储土壤和沉积物中的化学物质活化,引致延缓而突然爆发的有害效应”。该定义有以下特点:①强调了化学定时炸弹不是一起孤立的事件,而是涉及到一系列事件:水土环境的变化、化学物质的活化和生态环境的负面变化等。②强调了化学定时炸弹形成与发生的介质是土壤和沉积物,并不涉及水和大气等。③强调了化学定时炸弹的延时效应和爆发的突然性。④污染物必然经过重新活化。

Elwin Evans(1998)认为:“环境对吸收有毒金

属和有毒有机物具有一个容量,其主要化学接收器为土壤和沉积物(包括河流、湖泊和海洋)。正是由于这些化学接收器维持着储存容量并使得有毒金属固定不动,污染物的效应大大降低。但是,如果污染物的输入数量超过储存容量或储存容量因环境变化(如微生物作用、酸雨或全球气候变化)而减小,那么就会发生严重的环境损害”。在此,也强调了化学定时炸弹形成与发生在土壤和沉积物中;同时也指出,化学定时炸弹的爆发原因可能有两个:一是“污染物的输入量”超过环境容量,二是“储存容量”因某些原

表2 杜佩轩等的城市化学定时炸弹的分类方案(根据文献整理)

Table 2 CTB classification by Du (recoordinated)

化学定时炸弹	城市大气污染	光化学反应化学定时炸弹		
		温室效应化学定时炸弹		
		光化学烟雾化学定时炸弹		
		酸雨化学定时炸弹		
		微量元素化学定时炸弹		
城市水体污染化学定时炸弹	地下水污染的化学定时炸弹	工业废液化学定时炸弹		
		矿业废液化学定时炸弹		
		生活污水化学定时炸弹		
		有机物污染化学定时炸弹		
		无机物污染化学定时炸弹		
		有毒物污染化学定时炸弹		
		富营养化污染化学定时炸弹		
		废油污染化学定时炸弹		
		热污染化学定时炸弹		
		色臭味废水污染化学定时炸弹		
		病原微生物污水污染化学定时炸弹		
		城市固体污染化学定时炸弹	定时炸弹	重金属元素污染化学定时炸弹
				有机物污染化学定时炸弹
无机盐污染化学定时炸弹				
粪便污染化学定时炸弹				
污灌污染化学定时炸弹				
炸弹	固体废料污染		工业固体废物污染化学定时炸弹	
			矿业固体废物污染化学定时炸弹	
			生活垃圾污染化学定时炸弹	
			废水处理渣污染化学定时炸弹	
			放射性污染化学定时炸弹	

表3 龚子同和黄标对化学定时炸弹的分类(根据文献整理)

Table 3 CTB classification by Gong and Huang (recoordinated)

大类	亚类
地带性	土壤盐渍化
	土壤酸化
泛地带性	施肥造成的
	工业污染造成的
	农化化学品对土壤的污染
特殊成因	以酸性硫酸盐土最为典型

因而减小。

在此,有必要重点讨论化学定时炸弹的分类问题。在中国科学院2000年院士大会上,谢学锦曾就此提出形如表1的对照表。由表1可见,谢学锦并没有把空气和水作为化学定时炸弹形成和爆发的场所,认为:空气和水在时间上的特征是“速发的”或“周期的”,而不是“累积的、延缓的”;化学定时炸弹可根据介质、时间、规模、成因和污染物等角度来分类。

杜佩轩等(2002)曾经提出城市环境灾害化学定时炸弹的分类方案,见表2。根据 Stigliani、Elwin Evans 和谢学锦等关于化学定时炸弹的定义和解释,该分类方案是值得商榷的:①由于大气和水介质的特殊性质,污染物一般很难在其中“长期积累”,更不存在“重新活化”的问题。②水体包括水及其下的沉积物。这是两个性质完全不同的子系统,尽管他们之间存在密切的物质交换关系,但考虑到它们的各自物理化学特点,宜分别定义。③在第三层次的分类中,存在相互交叉甚至包含的现象。例如有毒污染物可包含有机污染物和无机污染物;污灌污染可包含重金属污染、有机污染和无机盐污染;重金属污染又与无机盐污染交叉,因而不是不合理的。④热污染和病原微生物等与“化学”无关或关系甚疏的因素不宜列入。另外,本方案没有讨论到非城市地区的化学定时炸弹的分类。

龚子同等(1998)把土壤中的化学定时炸弹分成地带性、泛地带性和特殊成土作用导致的潜在化学定时炸弹三种,见表3。该分类方法强调了土壤中潜在的化学定时炸弹的空间分布、形成原因和污染物类型和性质,但没有涉及到沉积物介质。

作者认为,从整体上看,化学定时炸弹的研究尚处于起步阶段,积累的相关研究尚未涉及到所有类型的化学定时炸弹;欲对各种化学定时炸弹进行完整的定义和分类,其客观条件还不成熟。目前,可以先根据引起化学定时炸弹的化学物质和发生介质等作粗略的分类和命名,见表4。化学定时炸弹主要与重金属和持续性有机污染物有关,因为只有这些物质才可能被土壤和沉积物“长期积累”,可分别称之为“无机型化学定时炸弹”和“有机型化学定时炸弹”。由于化学定时炸弹主要涉及两类介质:土壤和沉积物,所以也可以“土壤中的化学定时炸弹”和“沉积物中的化学定时炸弹”称呼;当涉及到具体地点、介质、规模和污染物时,可按以下规则进行命名:“地点+介质+规模+污染指标名称化学定时炸弹”;若其中某项目不清楚或者无说明必要,该项目可省略,

如:“欧洲森林土壤中区域性铝元素化学定时炸弹”、“土壤中铅的化学定时炸弹”和“亚马逊河流域沉积物中 Hg 元素的化学定时炸弹”等。

3 灾害的形成机理和触爆因素

Schulin 等(1995)研究了环境变化条件下有机质对重金属的吸附作用。他们的研究成果表明,土壤有机质(soil organic matter, SOM)对重金属污染的环境效应具有特别重要的意义,原因是:SOM 具有特别大的储存容量、在地表直接接受污染物的输入、与重金属的结合形式高度依赖于土壤环境的 pH 值、与温度等环境因素的变化具有紧密的耦合动力学、及其在陆地营养循环中的关键作用。一般地,含有重金属的 SOM 不应构成化学定时炸弹,只有在正反馈机理作用下才能触发先前积累的污染物的突然释放;而负反馈机理将增加 SOM 对重金属的存储能力;如若外界不再有新的输入,则可起到阻止化学定时炸弹爆发的作用。另一方面,一些人为造成的土地利用方式等环境变化可造成 SOM 与重金属的结合力下降和容量减小,是造成重金属释放的关键因素;这种作用过程还包括土壤酸化和 SOM 分解的速度增加。

龚子同等(1998)从内因和外因两方面来讨论化学定时炸弹的触发。从内因看,化学物质进入土壤体系后经历吸附和解吸两个重要过程。当吸附和沉淀

表4 陈明等建议的化学定时炸弹命名方法
Table 4 Denominating methodology suggested by Chen et al.

命名依据	实例	
根据灾害发生的介质来命名	土壤中的化学定时炸弹	
	沉积物中的化学定时炸弹	河流沉积物中的化学定时炸弹 湖泊沉积物中的化学定时炸弹 海洋沉积物中的化学定时炸弹
根据引起灾害的污染物来命名	有机型化学定时炸弹	有机氯农药化学定时炸弹 多氯联苯化学定时炸弹
	无机型化学定时炸弹	Cd 污染化学定时炸弹 Pb 污染化学定时炸弹 Cr 污染化学定时炸弹
	酸雨造成的化学定时炸弹	
根据地点和事件等综合因素来命名	欧洲大规模森林死亡事件 xx 河流域 Cd 污染事件 xx 市 x 湖死鱼事件 xx 地区污灌引发的 Cd 的化学定时炸弹	

作用加强时,环境容量增大;当解吸和溶解作用增强时,则环境容量减小。而影响土壤中上述两个过程的因素有:有机质、土壤质地、土壤阳离子交换量、pH、Eh 和水盐运动等。有机质含量低、土壤细土物质流失、土壤阳离子交换量减小、土壤酸化、氧化还原条件的变化和不合理的灌溉都可造成化学定时炸弹的爆发。在外因方面,气候变化、土壤退化、采矿和冶炼等也可引发化学定时炸弹。

陈明等(2005)详细研究了 Cr、Pb 和 Cd 等重金属在土壤中的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残留态的相互关系,发现某些结合态之间存在“活动性污染物总量”和“污染物的可利用总量”的非线性涨落关系。上述现象可用一个高阶非线性多项式来表达。这种定量数学模型可较完整地概括出环境系统从干净-到污染-再到灾害爆发的整个过程,可以用于灾害的风险概率评估和预测,其中,灾害爆发轨迹的研究为土壤污染防治和灾害预警提供了定量研究工具和可供实际采用的基本手段,对当前国土资源调查中的生态环境地球化学评价具有重要的借鉴意义。

4 灾害的识别和预测

化学定时炸弹的形成与爆发过程都是非线性的,污染物的长期积累和非线性释放是化学定时炸弹区别于一般污染的特征。然而,识别化学定时炸弹并不是一件很容易的事情;很多作者在区分是“一般污染”还是“化学定时炸弹”上犯错误,把两者混为一谈。

陈明等(2003)在研究化学定时炸弹一般特征的基础上,提出从三个方面的标志来判定化学定时炸

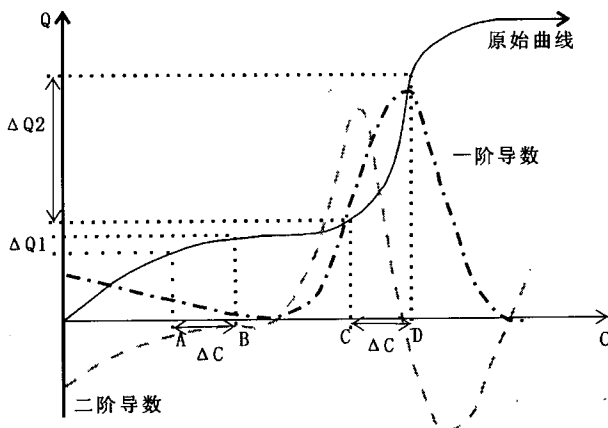


图1 化学定时炸弹的非线性发展过程

Fig. 1 The nonlinear developing process of CTB

弹是否存在。

(1)异常的生态效应特征。例如大面积的人类怪病和地方病、植物生长发育异常、水生动物畸形和雄性雌化、鸟类性行为异常等。

(2)某些标准值。目前国内外关于土壤、水和食物的质量标准中,某些指标(但不是全部)的容许值是根据毒理学试验结果来确定的,这些指标在一定程度上可以作为判定化学定时炸弹的临界值。

(3)污染物分布的数字特征。对于确定的土壤类型、土壤有机质、土壤质地、土壤阳离子交换量、pH 值和 Eh 值等,若土壤中活动态含量 Q 与污染物的可利用总量 C 之间存在非线性关系 $Q = \sum_i a_i C_i$, 说明存在化学定时炸弹,而且与 Q 的二阶导数为零处相对应为 C_0 , 化学定时炸弹爆发的临界值;当 $Q'' = \max$ 时,其对应的污染物可利用总量 C_B 为化学定时炸弹爆发最为剧烈处,见图1。在以上三个判别标志中,标志①和②是概略的,标志③则是定量的和精确较高的。标志③也为化学定时炸弹的定量预测提供了使用的工具。

如果当前土壤或沉积物中某污染物的浓度为 C ,若系统输入的速率为常数 V ,则可以获得关于化学定时炸弹形成和爆发的两个关键时间的预测值:到达化学定时炸弹爆发临界点所需的时间 $t_1 = (C - C_0)/V$ 和到达化学定时炸弹爆发最剧烈的点所需的时间 $t_2 = (C - C_B)/V$ 。

5 化学定时炸弹的预防和治理技术

针对化学定时炸弹的巨大危害和形成机理,科学家们提出了许多预防和治理的措施。最彻底的预防措施当然是控制和减少污染排放,但是,彻底地消除污染几乎是不可能的。因此,如何对已经污染的土壤和沉积物进行治理成为研究的焦点。在已有的治理技术中,地球化学工程学治理技术最为受人推崇,例如:生物地球化学工程技术、地球化学工程技术、电化学工程技术等。地球化学工程学(Geochemical Engineering)技术就是模拟自然界的各种地球化学过程,充分利用地球化学障可改变重金属的活动性的基本原理来沉淀、截留和固定有害污染物,其最大特点是所使用的原材料和生成物都是自然界固有的,因而不会造成二次污染,是一种绿色的环境修复技术。

5.1 地球化学工程技术

隋国舜等(2005)实验模拟用低聚合羟基铁-蛭石复合体应用于固定土壤中的 Cr 元素获得较好的

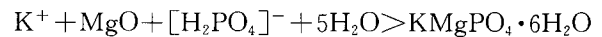
效果。实验条件:土壤酸度 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 、温度 $20 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。研究表明,在该条件下,低聚合羟基铁-蛭石复合体对铬具有明显的亲和力,其吸附过程可能是地表岩石和土壤中重要的地球化学过程,是影响铬在地表土壤中迁移、富集的重要因素。实验结果还表明,低聚合羟基铁-蛭石复合体有可能成为治理土壤 Cr 污染和预防 Cr 化学定时炸弹的手段。

Goulding 和 Blake(1998)讨论了用石灰来调整土壤的 pH 值以达到防治化学定时炸弹的目的。几千年来,人类一直用石灰来调节由于铵基肥料施用、酸性物质积储和营养阳离子流失造成的土壤酸化,而现在,由于土壤酸化的趋势越来越严重,石灰的施用量也需要增大。大规模的植树造林使得土壤中酸性物质增多,土壤酸化。实验证明,土壤酸化可使土地退化并释放出 Al,成为土壤-水-生物体系中的害群之马。而石灰的施用则可使得 Al 的释放及其活动性发生逆转。

1992年,澳大利亚的 D McConchie 教授与 M Clark 在昆士兰开始研究用矾土提炼厂的废弃物——红泥来净化海水和污水的技术。红泥的主要成分是铁、锰等金属氧化物,原是一种有毒环境污染物质,但却可被用来净化酸性矿井水或尾矿坝渗滤液的治理。在解决一种环境问题的同时还消耗另一种污染物,是“以毒攻毒,以害克害”的绿色技术。

于华通等(2006)研究了山东某铝厂的废弃红泥来治理安徽铜陵某地的酸性矿井水。研究了赤泥改性方法、改性温度、反应温度、赤泥与酸性矿井水的固液比、反应时间对降低 pH 值和去除 Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 的效率的影响。结果表明,当赤泥改性温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、赤泥和酸性矿井水的固液比为 30 g/L 、反应时间为 5 h 时,赤泥能够最有效地去除酸性矿井水中的重金属元素,处理后水样的 pH 值符合国家 I 类地表水水质标准,绝大部分重金属的去除率在 90% 以上。

在荷兰阿姆斯特丹一次考古行动中,新矿物鸟粪石(Struvite)的发现为治理土壤磷营养过剩提供了思路。鸟粪石的化学名字为磷酸铵镁,化学式为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,为无色或黄色玻璃光泽晶体,斜方晶系,通常呈柱状、楔状、短柱状或厚板状。鸟粪石的一个重要属性是:在水中的溶解度低,只有当植物把土壤中的磷吸收以后才会释放出来,因此不会造成磷肥的过量使用,也不会污染周围河流和水库。实际应用的是钾鸟粪石,其生产工艺很简单:在去氮后的富钾粪便中加入氧化镁即可。化学反应式如下:



使用钾鸟粪石的另一个好处是,为缺磷地区同时补充了钾和磷。以前,在美国和德国也研究使用鸟粪石达数十年,但由于原先的生产成本过高而一直未能推广。上述钾鸟粪石生产工艺的提出大大降低了生产成本,使得广泛使用该技术成为可能。

上述这些方法实际上包含着解决化学定时炸弹的若干基本技术路线:①从源头消除形成化学定时炸弹的条件,例如钾鸟粪石的使用。②废物利用,以毒攻毒,例如用赤泥治理酸性矿井水。③改变土壤的物理化学条件,如加石灰。④扩大土壤体系的环境容量,如加入蛭石等对重金属吸附能力较强的矿物。

5.2 生物地球化学工程技术

生物地球化学工程技术的最成功应用无疑当属植物治理技术。1583年,一个叫 Cesalpinpo 的意大利植物学家首次在黑色岩系的风化土壤中发现了富 Ni 植物。此后数个世纪以来,科学家们就超积累植物(Hyper-accumulator)的寻找、地理分布、生长条件和吸收重金属元素的机制等问题展开了持续的研究。至今为止,已发现可吸收 Ni、Co、Cu、Pb、Zn、Cd、As 和 Hg 等重金属的超积累植物 400 余种,其中 Ni 的超积累植物就有近 280 种。印度芥菜、向日葵则可大量积聚 Pb、As、Hg、Cr、U、Ce、Sr、Au、Zn、Se、Mn、Ca、Fe 和 Mg 等重金属。

以前,由于这些超积累植物与土壤中某些重金属的含量具有明显相关性,因而被用于找矿勘探。在中国,利用指示植物找矿的工作开展较早,如谢学锦早在 1952 年将发现的富铜海州香薷用于长江中下游铜矿床的找矿勘探工作中。上个世纪 80 年代以来,世界各国的环境问题日益突出,土壤的严重污染直接威胁到了人类的生存和社会的可持续发展。如何经济、有效地清除大面积土壤中的重金属污染物已成为环境治理的热点和难点。

原有的客土法、化学淋洗法及热解法等土壤污染治理技术在实际应用中受复杂技术条件和费用昂贵等的限制,难以推广到大面积污染土壤治理中去。植物治理则较好地解决了上述困难。Chaney(1983)首次提出利用超富集植物清除土壤重金属污染的思想。随着越来越多的超积累植物被发现,植物修复技术也逐渐被广泛接受。植物治理的好处很多:①植物修复的成本相当低,一般仅为其它技术的 $1/3$ 至 $1/10$,因而可应用于大面积土壤污染治理;②植物修复是一种原位性修复技术,除了保护地表土壤层、减少水土流失、增加土壤肥力和美化环境外,种植的作物

还可以用作燃料进行发电和取暖等;③植物修复过程对环境的负面影响极小,可同时治理多种重金属污染的治理而不产生二次污染,是一种绿色的污染治理技术;④超积累植物经收割和灰化处理后,其中的重金属可作回收利用,对土壤污染可以“去根”。其缺点主要是超积累植物通常是植株矮小、生物量低、生长缓慢且周期性长,因而修复过程效率较低、周期较长。

植物治理的手段包括植物提取(phytoextraction)、植物降解(phytodegradation)、根系微生物强化降解(enhanced rhizosphere bio-degradation)、植物固定(rhizofiltration)和泵吸作用(hydraulic pumping)。美国有一家叫做 Edenspace (<http://www.edenspace.com/>) 的专业从事 Pb、As、U 和其他金属植物提取的公司,治理对象是被化工和石化企业、汽车制造厂、矿业公司、运输公司和垃圾填埋场污染的水和土壤,主要业务包括使用有生命的植物从居民小区内的土壤中去掉铅、从军用或天然气设施附近的土壤中提取砷、从废矿井中进行钨的回收等。这些工作可以提高环境质量和居民身体健康,还具有美化环境的作用。该公司还在研究从水中去砷、水的脱盐、在水果和蔬菜中增加有益矿物元素和较少大气中的二氧化碳的地球化学工程技术。该公司还把一种螯合剂与植物提取一起使用,铅的去除率可以达到95%。某些向日葵的根系中对放射性 U 的浓集系数可以达到30000,Edenspace 公司成功地用该植物把美国某地的 U 含量从 $450\text{ppb} \times 10^{-9}$ 降到 5×10^{-9} 。该技术还用于乌克兰切尔诺贝利核污染的治理。在美国创新技术规划超级基金资助下,USEPA 与 Edenspace 公司合作进行生物过滤铀的技术的研究,在一个示范性系统中,平均 U 浓度为 200mg/L 的污染水经过8周的植物过滤后,U 浓度降低为 20mg/L ,达到了 EPA 颁布的水质标准。Edenspace 公司仅用了6天时间,就把由一座电厂产生的废水中的99%以上的 NH_4 和87%的 NO_3 去除掉,所使用的植物还是向日葵。

韦朝阳和陈同斌(2002)通过对国内两个典型的砷矿区——湖南省石门雄黄矿和郴州炼砷区土壤与植物的系统调查与采样分析,发现蜈蚣草、酸模、剑叶凤尾蕨、苎麻、蟋蟀草对砷具有极强的耐性和不同程度的富集能力。这几种植物对于砷污染土壤的植物修复研究与应用具有重要的意义。

由国家地质实验测试中心承担的973项目《首都北京及周边地区大气、水、土环境污染机理与调控原

理》的研究成果表明,芹菜和甘蓝菜可以大量吸收土壤中的 Cd、Pb 和 Hg 等重金属元素,重金属主要集中在植物的嫩芽和可食用部分中。但生物地球化学作用的应用不仅仅局限于植物治理,该973项目还发现一种特殊微生物可以在体内强烈富集 Cd,使 Cd 达到自身干重的20%~30%,可应用于含 Cd 污水的净化,也有望应用于 Cd 污染土壤修复。

5.3 电力工程技术

有学者试图利用“电流作用下金属离子定向迁移”来治理土壤重金属污染,例如 Lageman(2002)给被 Pb-Cu 污染泥炭土中每天通电10h,43天后 Pb 和 Cu 去除率分别达70%和80%。电力工程技术的基本工作原理是:在污染土壤的两端布置一个直流电场,重金属元素(包括部分有机污染物)在电解、电迁移扩散、电渗和电泳等的作用下作相对运动,阳离子流向阴极,阴离子流向阳极,然后再将电极收集起来进行处理。目前该类技术已经可以用于去除低渗透性土壤中的铅、砷、铬、镉、铜、铀、汞和锌(Lageman, 1993)。据佟洪金(2003)报道,电力技术辅助淋滤法可较快地去除土壤中的 Cr^{6+} 。罗启仕等(2004)则讨论了非均匀电动力学修复技术对土壤性质的影响。

6 未来研究展望

有关化学定时炸弹研究的一些基本概念需要重新命名和定义。经过10多年的研究和随着研究深度的不断深入,人们逐步意识到“化学定时炸弹”这种叫法的不科学性(陈明等,2005a),原因有三:①从科学研究的严肃性来看,“定时炸弹”通常与暴力、战争和恐怖活动等联系在一起,“化学定时炸弹”的称呼过于耸人听闻,普通民众的第一反应往往是“太吓人了”,容易引起误会乃至恐慌。②从科学概念的严密性来看,“化学定时炸弹”的称呼是不合适的。作为一种地球化学灾害,化学定时炸弹虽然可以进行预测,但并不能“定时爆发”。③“化学定时炸弹”的概念也是不完整的。灾害的爆发仅仅是整个灾变过程的一小部分,用它来概括“积累—爆发—弛豫”的整个过程是不完整的。化学定时炸弹的形成不仅仅与土壤或沉积物中的化学物质总量有关,而且与元素的形态或存在状态密切相关。考虑到“化学定时炸弹”的积累过程、形成机理、爆发过程及其严重后果,根据谢学锦院士等的建议,陈明等(2005)正式提出用“缓变型地球化学灾害(delayed geochemical hazard)”的概念来涵盖“化学定时炸弹”。缓变型地球化学灾害

被定义为:通过长期积累而存在于土壤或沉积物中的包括重金属和有机污染物在内的环境污染物,因环境物理化学条件(例如温度、pH值、Eh值、湿度、有机质含量等)的改变减小了环境容量,使得某种或某些形态的污染物大量地被重新活化和释放出来,并进一步造成污染物的可释放总量超过环境容量,从而造成严重生态和环境损害的地球化学灾害。

“缓变型地球化学灾害”不是用一个新名称来替代“化学定时炸弹”,而是在原有的“化学定时炸弹”概念的基础上,赋予了更为广阔的外延和更为深刻的内蕴。①缓变型地球化学灾害的概念可以比较完整地概括出土壤或沉积物系统的整个污染过程,包括从系统开始接受污染物、系统内污染物的迁移和演化、污染物对生态环境的危害等,更有利于刻画地球化学灾害的整个演化过程,而不仅仅局限于某种“爆发”。②缓变型地球化学灾害也区别于传统的“环境污染研究”。后者主要研究大气、水、土等介质中的污染问题,污染物是“外源性”的,也就是说污染物主要来源于大气、水和土壤介质的外部;而造成前者的污染物可能是外源的,也可能是内源的。当缓变型地球化学灾害发生时,污染物既可以正在从系统外部输入系统内部,也可能是在爆发之前就已经输入到系统内。

缓变型地球化学灾害的概念避免了“化学定时炸弹”的缺陷,其内涵和外延比“化学定时炸弹”有了新的扩展,更具完整性和科学性。研究表明,这种扩展使人们能够更方便地对这种地球化学灾害进行定量研究。其他亟待解决的重大问题包括:缓变型地球化学灾害的监控和预警预测、防治技术和灾害的风险评估技术等。陈明等(2003)在国土资源部十五规划项目“缓变型地质灾害的风险评估与防治”(合同号20010301)中针对这些问题做了有益的实验性探索研究。

参 考 文 献

- 陈明,张玲金,刘晓端,等. 2002. 地球化学工程学——为环境治理服务的地球化学新分支. 地质通报, 21(7): 441~449.
- 陈明,冯流, J Yvon. 2005. 缓变型地球化学灾害:概念、模型及案例研究. 中国科学(D辑), 35: 261~266.
- 陈明,冯流,周国华,等. 2005. 缓变型地球化学灾害:特征、模型和应用. 地质通报, 24(10): 916~921.
- 佟洪金,涂仕华,赵秀兰. 2003. 土壤重金属污染的治理措施. 西南农业学报, 16(S1): 33~37.
- 杜佩轩,田晖,刘健,等. 2002. 城市环境灾害化学定时炸弹的基本类型. 陕西地质, 20(1): 60~65.
- 龚子同,黄标. 1998. 关于土壤中“化学定时炸弹”及其触爆因素的探讨. 地球科学进展, 13(2): 184~191.
- 李清波,黄国宏,王颜红,等. 2002. 阿特拉津生态风险及其检测和修复技术研究进展. 应用生态学报, 13(5): 625~628.
- 罗启仕,张锡辉,王慧,等. 2004. 非均匀电动力学修复技术对土壤性质的影响. 环境污染治理技术与设备, 5(4): 40~45.
- 施俊法. 2001. 化学定时炸弹的克星:植物修复技术. 国土资源情报, (4): 39~41.
- 隋国舜,廖立兵,胡鸿佳. 2005. 低聚合羟基铁离子-蛭石复合体吸附络的实验研究. 岩石矿物, 25(3): 131~136.
- 韦朝阳,陈同斌. 2001. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展. 生态学报, 21(7): 1196~1203.
- 韦朝阳,陈同斌. 2002. 高神区植物的生态与化学特征. 植物生态学报, 26(6): 695~700.
- 于华通,陈明,谭科艳,等. 2006. 用赤泥去除酸性矿井水中重金属污染物的初步研究. 岩矿测试, 25(1): 45~48.
- Chaney R L. 1983. Plant uptake of inorganic waste constituents. In: Parr J F, eds. Land treatment of Hazardous wastes. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA. 50~76.
- Creagh C. 1993. Acid sulfate soils, *Ecos*, 77: 25~29.
- Geiger G, Schulin R, Furrer G. 1994. Effects of changing environmental conditions on the binding capacity of soil organic matter for heavy metals. Study for the “Chemical Time Bombs Project”, Foundation for Ecodevelopment “Mondiaal Alternatief”, Hoofddorp, The Netherlands. p46.
- Goulding K W T, Blake L. 1998. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 67(2): 135~144.
- Lacerda L D, Salomons W. 1991. Mercury in the Amazon. A chemical time bomb? Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment, the Hague, the Netherlands.
- Lageman R. 1993. Electroreclamation: Applications in the Netherlands. *Environmental Science and Technology*, 27(13): 2648~2650.
- Schulin R, Geiger G, Furrer G. 1993. Effects of Changing Soil and Sediment Environments on the Binding Capacity of Organic Matter for Contaminants. In: terMeulen G R B, Stigliani W M, Salomons W, et al., eds. Chemical Time Bombs, Proc. European State-of-the-art Conf. on Delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments 2~5 September 1992, Veldhoven, published by Foundation for Ecodevelopment “Stichting Mondiaal Alternatief”, Hoofddorp, The Netherlands. 53~60.
- Schulin R, Geiger G, Furrer G. 1995. Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: Salomons W, Stigliani W M, eds. Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments—Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses. Springer, Berlin, 53~85.
- Schulin R, Geiger G, Furrer G. 1995. Heavy metals retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: Salomons W, Stigliani W M, eds. Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments, 53~85.
- Sillanp M, Virkuty J. 2000. 用电动纠正法去除土壤中重金属研究. 中国水土保持, 7: 20.
- Stigliani W M, Doelman P, Salomons W, et al. 1991. Chemical time bombs: Predicting the un—predic—table. *Environment*, 33(4): 4~9 and 26~30.
- Stigliani W M. 1991. Chemical Time Bombs: Definitions, Concepts, and Examples. Executive Rep. 16 (CTB Document 1; Rep. of the 1st “Chemical Time Bomb” workshop, held at Borger, Netherlands, in August, 1990, Participants: Doelman P, Salomons W, Schulin R et al), Int. Inst Appl Syst Anal, A—2361 Laxenburg, Austria.
- Stigliani W M. 1998. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators and time delayed environmental effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10. 245~307.

The UN GEO team. 1999. Global Environment Outlook 2000.
UNEP, 1~20.
Xie Xuejin. 1993. Research of chemical time bomb. China Geological

Acta, 20(4): 18~19.
Yan Guangsheng, Xie Xuejin. 2001. Chemical time bomb and
sustainable development. China Geological Acta, 28(1): 13~18.

Present and Future of the Researches on Chemical Time Bomb in Soil

CHEN Ming^{1,2)}, CAO Xiaojuan¹⁾, TAN Keyan¹⁾, MU Yongming^{1,2)}, CAO Shuping³⁾,
FENG Xin³⁾, FENG Liu²⁾

1) National Research Center of Geoanalysis Beijing, 100037

2) Collage of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Industry, 100029

3) Institute of Geological Survey of Tianjin, 300191

Abstract

The chemical time bomb (CTB) in environmental soil is harshly harmful to ecosystem and human being ourselves. There are numerous bursts of CTB all over the world, but CTB as an environmental hazard is frequently ignored because of its natural of invisibility, which may cause more dangerous catastrophe. It is difficult to discuss the classification of CTB. More attention should be focused on the mechanism and process of CTB formation, which is the basis of assessment and prediction of CTB. It seems that the geochemical engineering technologies will be the most important means for prevention and remediation of CTB. A new concept, delayed geochemical hazard, with broader extension and more profound intension, is suggested to instead the concept of CTB.

Key words: soil; geochemical hazard; chemical time bomb; delayed geochemical hazard

~~~~~