

Remediation of Contaminated Environment



第七章 受污染环境修复

修复 (remediation) 是指采取人为或自然过程，使环境介质中的污染物去除或无害化，使受污染场址恢复原有功能的技术

重金属污染修复

有机污染物修复

第一部分

重金属污染修复

土壤中重金属污染修复的原理

- **稀释**:降低土壤中重金属的浓度;
- **固定化**: 改变重金属在土壤中存在的形态, 使其固定, 降低其在环境中的迁移性和生物可利用性;
- **去除**: 从土壤中移走重金属。

土壤中重金属污染修复方法

客土法、换土法

稀释法

水洗法

热解吸法

淋溶法

微生物修复

植物修复

生物方法

物理方法

化学方法

改良剂法

氧化还原法

电动力学修复法

一 物理方法

客土法、换土法

稀释法

水洗法

热解吸法

淋溶法

1 客土法、换土法

物理方法

- **客土法**：在被污染的土壤上覆盖上非污染土壤；
- **换土法**：部分或全部挖除污染土壤而换上非污染土壤。

换土的厚度愈大，降低作物中重金属含量的效果愈明显。

- **注意事项：**

- ①主客土的pH要尽量接近，避免由于客土酸性增加，引起污染土壤中重金属的活性增大，一般换土的厚度大于耕作层的厚度。
- ②妥善处理被挖污染土壤，避免引起次生污染。

- **适用性**：客土法或换土法花费的人力和财力巨大，只适用于小面积严重污染土壤的治理。

2 稀释法

物理方法

● 原理

稀释法即为**上下层土壤混合**。此法仅适于污染浓度较低之土壤。

● 实例

台湾地区近年连续发生镉米污染事件，曾采用不同方法减低危害，本案例将表层30公分受污染土壤与下层土30-150公分加以混合，即以5倍土壤稀释，对桃园县芦竹乡中福镉和铅污染地区进行了修复，通过稀释，原来中低污染浓度的镉（ 1mg/kg - 5mg/Kg ）和铅（ 40mg/kg - 200mg/kg ），可稀释至标准以下，镉（ $<1\text{mg/kg}$ ）和铅（ $<40\text{mg/kg}$ ）。并连续四期水稻试种，米中镉的含量均符合卫生安全标准，可恢复为农地使用。

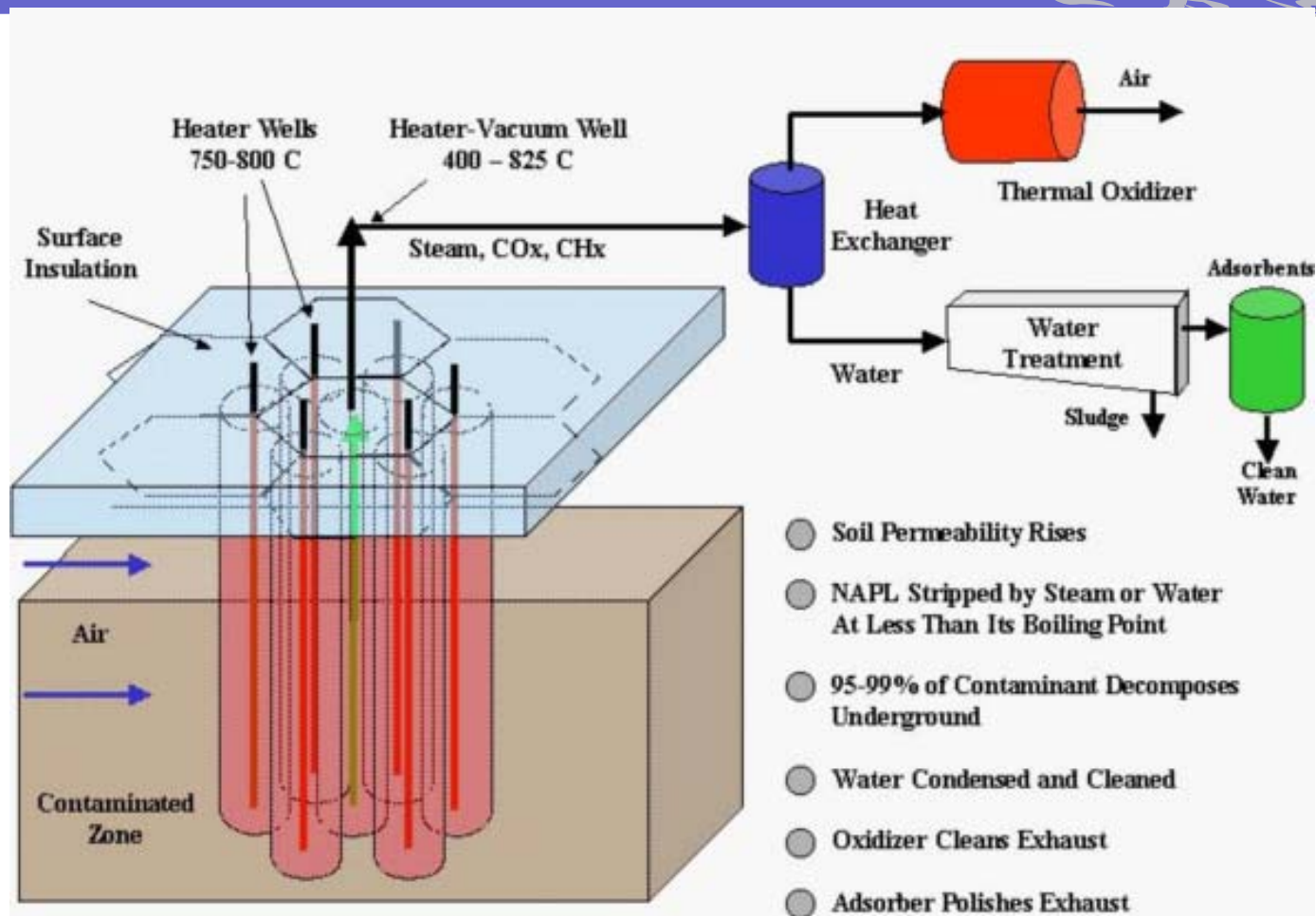
原理

采用清水灌溉稀释或洗去重金属离子，使重金属离子迁移至较深土层中，以减少表土中重金属离子的浓度；或者将含重金属离子的水排出田外。

注意事项

- 采用此法也应遵守防止次生污染的原则，要将毒水排入一定的储水池或特制的净化装置中，进行净化处理，切忌直接排入江河或鱼塘中。
- 只适用于小面积严重污染土壤的治理。

4 热解吸法



热解析示意图

图片来源：MK Tech Solutions, Inc.

热解吸法

物理方法

● 原理

此法主要适用于挥发性重金属，如汞，往往需要将污染土壤加热到 $500-600^{\circ}\text{C}$ ，并收集挥发的汞。

● 实例

美国一家汞回收服务公司对汞的回收利用进行了实验室和中型模拟实验研究，成功地将此方法应用于现场治理，并且开始了商业化服务。到目前为止，此项技术已成功地治理了2300t以上被汞污染的土壤，治理后，土壤中汞的浓度达到了背景值($<1\text{mg/kg}$)。

● 缺点

回收不良时易造成大气汞污染。

5 淋溶法

物理方法

原理

运用试剂与土壤中金属的作用，加强金属的溶出，最后从提取液中回收金属。

常用的试剂

常用的试剂有各种类型的表面活性剂、EDTA、环糊精等。

实例

- 利用EDTA去除土壤中的Cu、Ni、Cd、Zn，0.01mol/L的EDTA能去除初始浓度为100-300mg/kg重金属的80%。
- 利用季胺盐型表面活性剂对土壤中微量金属阳离子的解吸作用，当表面活性剂的吸附等于或超过土壤阳离子交换量时，表面活性剂能显著促进微量金属阳离子的解吸作用。注意应用毒性低易降解的表面活性剂，避免引起二次污染。

二 生物方法

微生物修复

植物修复

1 微生物作用

- 微生物对重金属的吸附积累
- 改变金属的价态，使其固定于土壤
- 甲基化和脱甲基化

(1) 微生物对重金属的吸附积累

- 微生物细胞内及细胞壁上很多成分(如多聚磷酸盐、含硫蛋白质等)与金属有很强的亲和力;
- 微生物还可释放一些基质到胞外与金属结合,降低金属的流动性;
- 另外一些微生物的分泌物,可使金属生成沉淀,如产生 H_2S 的细菌可使很多重金属发生沉淀。

微生物作用

(2) 改变金属的价态，使其固定于土壤

- 土壤中还原态砷(III)比氧化态砷(V)易溶4~10倍，毒性也强。通过微生物作用将砷(III)氧化，整个生态风险将降低。

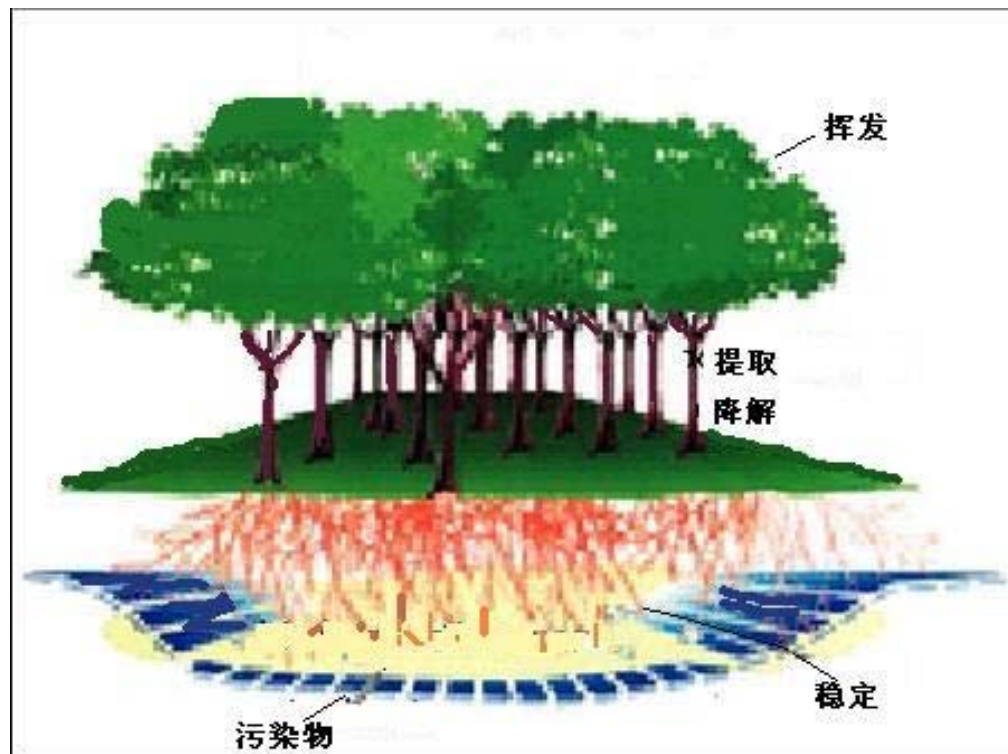
微生物作用

(3) 甲基化和脱甲基化

- 硒 (Se) 通过甲基化作用可降低毒性。
- 汞 (Hg) 通过脱甲基化，形成毒性较低的无机汞，在经进一步还原形成元素汞，脱离土壤体系。

微生物作用

植物修复技术(phytoremediation)



植物修复 (phytoremediation) 去除污染物的方式示意图

- 植物修复成本低，对环境扰动少，美化环境，易为社会接受。
- 植物去除金属主要通过植物萃取技术(**phytoextraction**)和植物固定化技术(**phytostabilization**)。
- 对植物修复技术研究中，对根际的研究必不可少。由植物根、土壤微生物以及土壤所构成的根际环境，其pH、Eh、根系分泌物及微生物、酶活性、养分状况等，均与周围土体不同。

1 植物修复去除污染物的方式

Phytovolatilization

植物挥发是与植物吸收相连的，它是利用植物的吸取、积累、挥发而减少土壤挥发性污染物。

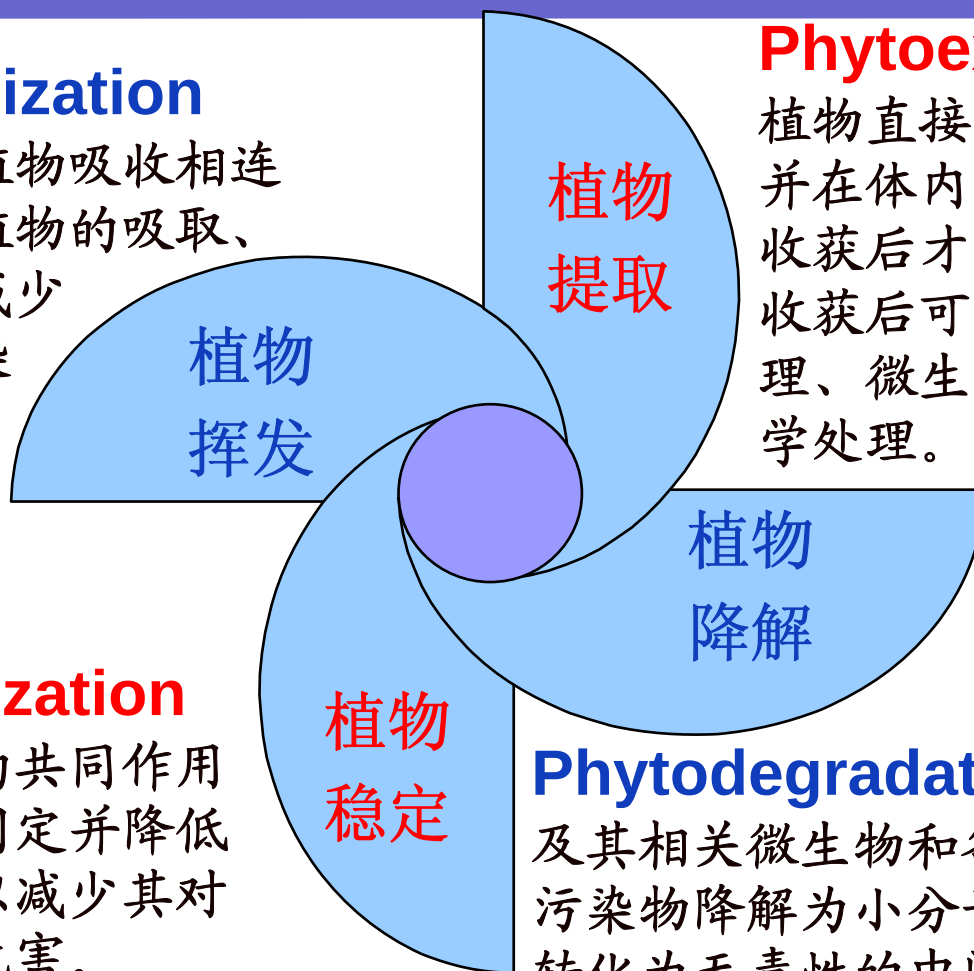
Phytoextraction

植物直接吸收污染物并在体内蓄积，植物收获后才进行处理。收获后可以进行处理、微生物处理和化学处理。

Phytostabilization

植物在与土壤的共同作用下，将污染物固定并降低其生物活性，以减少其对生物与环境的危害。

Phytodegradation 植物本身及其相关微生物和各种酶系将有机污染物降解为小分子的 CO_2 和 H_2O 或转化为无毒性的中间产物。

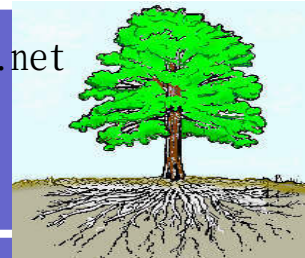


(1)植物提取(phytoextraction)

- **原理：**植物提取是利用重金属超积累植物从土壤中吸取一种或几种重金属，并将其转移、储存到地上部分，随后收割地上部分并集中处理，连续种植这种植物，即可使土壤中重金属含量降低到可接受的水平。



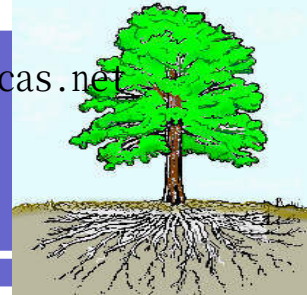
超积累植物吸收重金属的环节和调控位点



- ① 跨根细胞质膜运输；
- ② 根皮层细胞中横向运输；
- ③ 从根系的中柱薄壁细胞装载到木质部导管；
- ④ 木质部中长途运输；
- ⑤ 从木质部卸载到叶细胞(跨叶细胞膜运输)；
- ⑥ 跨叶细胞的液泡膜运输。

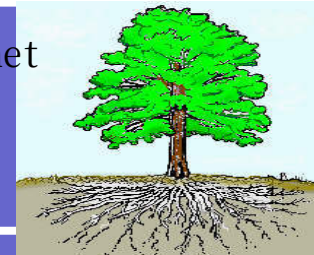
在组织水平上，重金属主要分布在表皮细胞、亚表皮细胞和表皮毛中；在细胞水平，重金属主要分布在质外体和液泡。

植物提取的两种方式



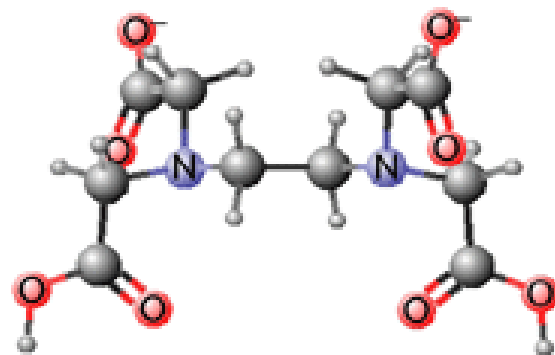
- 连续植物提取 (continuous phytoextraction)
- 螯合剂辅助的植物提取 (chelate-assisted phytoextraction) 或称为诱导性植物提取 (induced phytoextraction)

植物提取的实例



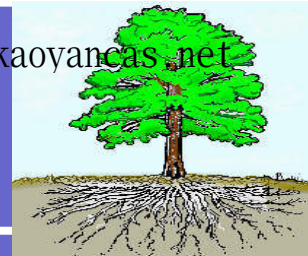
一些研究报告指出适当的螯合剂可增加植物地上部分Pb含量。如施加 $0.2\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的EDTA后，土壤溶液中Pb含量由4增加到 $4000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，玉米和豌豆地上部分Pb含量由500增加到 $10000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；而且加入EDTA不仅促进印度芥菜对Pb的吸收，且同时促进Cb、Cu、Ni、Zn的吸收。

植物提取----螯合剂



- 螯合剂主要起两个作用
 - 增加土壤溶液中金属含量，
 - 促进金属在植物体内运输。
- 植物的金属积累效率与螯合剂与金属的亲合力直接相关：不同螯合剂对土壤Pb解吸效率不同： $EDTA > HEDTA > DTPA > EGTA > EDDHA$ ；Pb的最佳螯合剂为EDTA，而Cd的最佳螯合剂为EGTA。
- 螯合剂的效果与植物品种有关：EDTA能促进印度芥菜对Zn吸收，但对燕麦和大麦无效果。

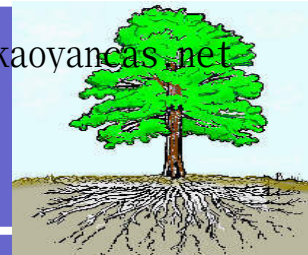
(2)植物稳定(phytostabilization)



● 原理：

植物稳定(phytostabilization)是利用耐重金属植物根际的一些分泌物，增加土壤中有毒金属的稳定性，从而减少金属向作物的迁移，以及被淋滤到地下水或通过空气扩散进一步污染环境的可能性。其中包括沉淀、螯合、氧化还原等多种过程。

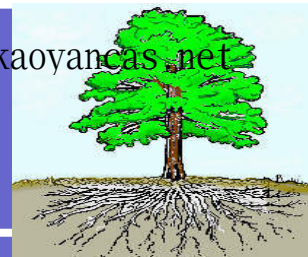
(2)植物稳定



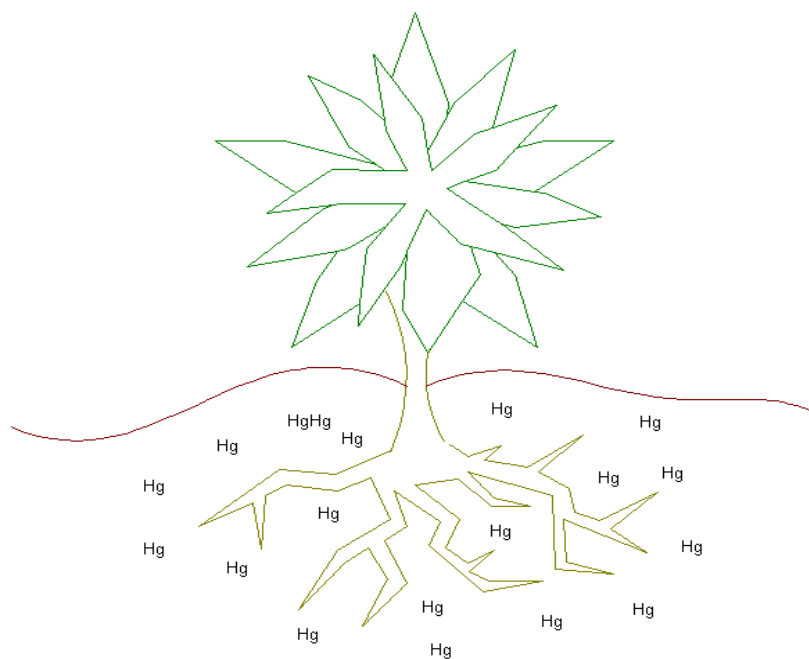
植物稳定中植物的主要功能

- 保护污染土壤不受侵蚀，减少土壤渗漏，防止金属污染物的淋移。
- 植物还可以通过改变根际环境（pH和Eh值）来改变污染物的形态。
- 通过金属在根部积累与沉淀及根表吸收来加强土壤中污染物的固定。

(3)植物挥发



目前这方面研究最多的是非金属元素**硒**和类金属元素**汞**。



Kelly E. BelzFall, 1997



(3)植物挥发

- 汞在环境中以多种状态存在，包括元素汞、无机汞、离子汞（ HgCl 、 HgO 、 HgCl_2 等）、有机汞化合物（ $\text{Hg}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 等）。其中以甲基汞对环境危害最大，且易被植物吸收。
- 一些耐汞毒的细菌体内含有一种Hg的还原酶，催化甲基汞和离子态汞转化为毒性小的多、可挥发的单质汞。因而可运用分子生物学技术将细菌的汞还原酶基因转导到植物中，再利用转基因植物修复汞污染土壤。

2 植物耐受重金属毒害的机制

植物耐金属毒害的机制

●包括：细胞壁钝化、跨膜运输减少、主动外排、区域化分布、螯合、合成逆境蛋白。

其中最主要、最普遍的机制是通过诱导金属配位体的合成。

■植物体内存在多种金属配位体，主要包括有机酸、氨基酸、植物螯合肽（PCs）和植物金属硫蛋白（MTs）。

■金属配位体与金属离子配位结合后，细胞内的金属即以非活性态存在；或形成金属配位复合体转运到叶泡中，降低原生质体中游离态金属的浓度。

3 植物修复案例

- 沈阳张士灌区，由于常年污水灌溉，致使土壤镉污染严重，采取农作物、能源高粱、经济作物和乔木、灌木、草本植物相结合的复合生态结构，逐步使土壤得到净化。
- 目前发现很多Ni的超积累植物，干叶中Ni含量达1%，叶灰分中Ni含量达23%以上。正常植物忍受Ni的含量范围为5-300mg/kg，而Ni超积累植物的叶面镍含量高达19000mg/kg。

4 植物修复研究的发展趋势

- 寻找更多的野生超积累植物，建立超积累植物的数据库。
- 建立示范性基地，提高综合效益，获得经验加以推广。
- 在应用研究同时，深化应用基础理论研究，包括植物中金属存在形式、植物超累积机理、土壤学和土壤化学因子对增加金属植物可利用性控制机理的研究。
- 植物与其根际微生物共存体系的研究。
- 分子生物学和基因工程技术的应用，培育生物量大，生长速率快，生长周期短的基因传导的超累积植物。

三化学方法

改良剂法

氧化还原法

电动力学修复法

1 改良剂法

加入石灰



加入有机肥料



离子拮抗作用

化学
沉淀和吸附

(1)加入石灰

石灰的作用

- 可提高土壤pH，使金属形成氢氧化物沉淀；
- 酸性土壤的改良剂。
- 增加土壤的团聚性，降低重金属的移动性；
- 施用石灰还可使土壤富集钙，钙可促进土壤胶体的凝聚，引起金属的共沉淀；钙的增加还可对一些金属的生物吸收产生拮抗作用。
- 还可间接影响氧化还原电位Eh，加速氧化过程；

(1)加入石灰

注意事项

- 石灰的组成、成矿的地质年龄、结晶程度、分散程度（比表面积）以及土壤的性质等多种因素影响对重金属的控制效果。
- 施用石灰并不适用于所有的金属，如，研究表明，Cu在pH为5~7时，活性最小，当pH>7.5时，Cu的溶出量反而增大；而使Cr以氢氧化物的形式沉淀，必须pH达10以上，这显然是不可能的。

(2)加入有机肥料

- 有机肥料上含有多种**有机官能团**，是重金属的有效吸附剂，适当施用可提高土壤的缓冲能力，降低金属的毒性；
- 有机肥料被氧化的过程中，可使某些重金属形成硫化物沉淀，使Cr(VI)转化为Cr(III)；
- 另外，有机质中含有很多**有机酸**，如褐藻酸根、油酸根等都可与金属形成难溶性盐，降低金属的生物可利用性。

(2)加入有机肥料

土壤中六价铬的还原速率与时间的关系

有机质含量 (%)	还原率(%)					
	3天	6天	9天	12天	15天	18天
0.961	60.60	63.14	65.29	67.00	68.10	68.43
1.515	63.33	69.89	74.88	77.68	79.22	80.64

(3)化学沉淀和吸附

- 施用磷酸盐可使某些金属，如Fe、Mn、Cr、Zn、Cd形成难溶性磷酸盐。
- 吸附剂包括黏土矿物等，矿物的种类决定对不同金属的吸附效果不同。如不同吸附剂对铜镉铅呈现基本相同的降毒顺序，即炉烟灰>活性炭>泥炭>干活性污泥。

(4)离子拮抗作用

- 往往利用轻金属与重金属的拮抗作用，降低重金属的植物吸收，如加入钙抑制某些重金属的吸收，加入钾或提高钾的活性，降低放射性铯的吸收；
- 重金属之间也存在拮抗作用，如研究表明， 锌镉比大于100，每公顷施入镉的含量不宜超过6-7公斤，锌镉比小于100，每公顷施入镉的含量不宜超过3-4公斤。

2 氧化还原法

- 土壤的Eh，与土壤的水份成密切相关关系，可以通过调节土壤水份来控制土壤中重金属行为。
- 也有直接建立Eh与稻米含镉量之间的数据。当Eh为416mV时，糙米含镉量为168mV时的12.5倍。这是因为，土壤处于还原状态下时， Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ； MnO_2 还原为 Mn^{2+} ； SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} ，因此可生成FeS，MnS，CdS共沉淀。当土壤中含硫较少时，适当加入含硫试剂。

2 氧化还原法

- 在砷污染的土壤中，**氧化还原条件的影响正相反**，在氧化条件下，砷酸根是稳定态，在还原条件下，亚砷酸根是主要形态，而亚砷酸根对植物的毒性要比砷酸根大的多。所以当出现砷与其它金属复合污染时，采取调节土壤氧化还原电位的方法是不可取的。

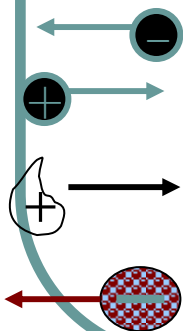
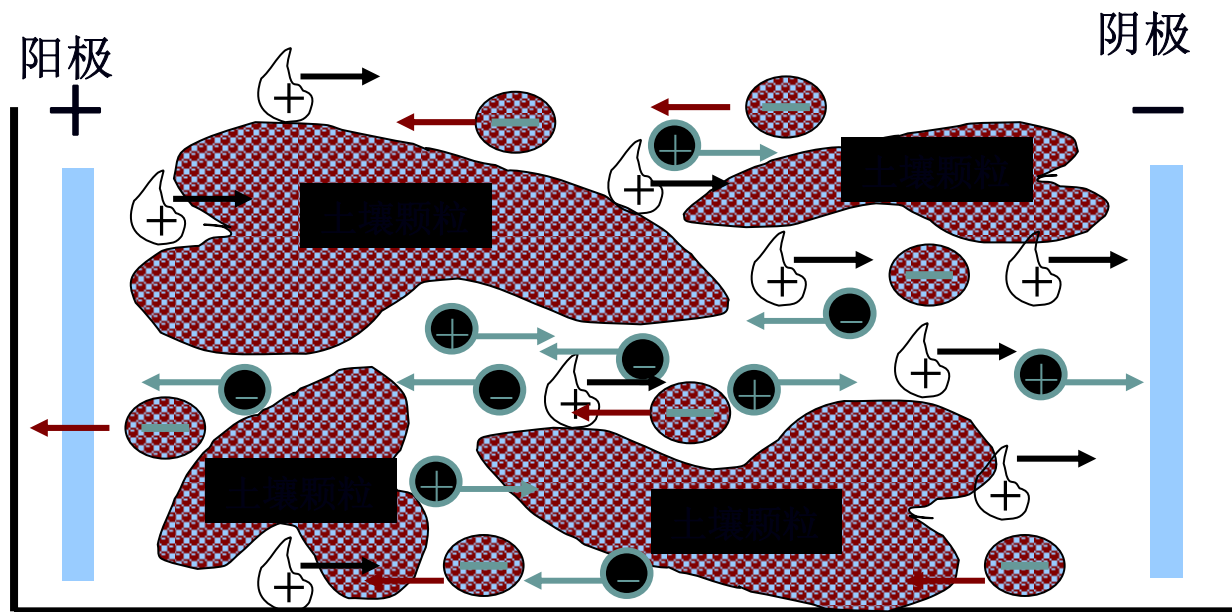
3 电动力学修复法

污染土壤的**电动修复**是一门综合土壤化学、环境化学、电化学和分析化学等学科的交叉研究领域，它主要是通过通过在污染土壤两侧施加直流电压形成电场梯度，土壤中的污染物质在电场作用下被带到电极两端从而清洁污染土壤。

(1)原理

电动力学修复技术

electrodynamics remediation technologies



电迁移指带电离子在土壤溶液中朝向带相反电荷电极向的运动;

电渗析流指土壤微孔中的液体(一般带正电)在电场作用下的移动;

电泳指土壤中带电胶体粒子的迁移运动相对于稳定液体的运动。



电解反应导致阳极附近的pH呈酸性，而阴极附近呈碱性。

为了控制电极区的pH，可采取下列措施：

- 通过添加酸来消除电极反应产生的 OH^- ；
- 在土柱与阴极池之间使用阳离子交换膜；同样为了防止阳极池中的 H^+ 向土柱移动，引起土柱内pH降低，影响其电渗析作用，也可在阳极池与土柱间使用阴离子交换膜；
- 采用钢材料的牺牲电极。使用这种电极时，铁会比水更优先氧化从而减少氢离子的产生；
- 定期交换两极溶液。

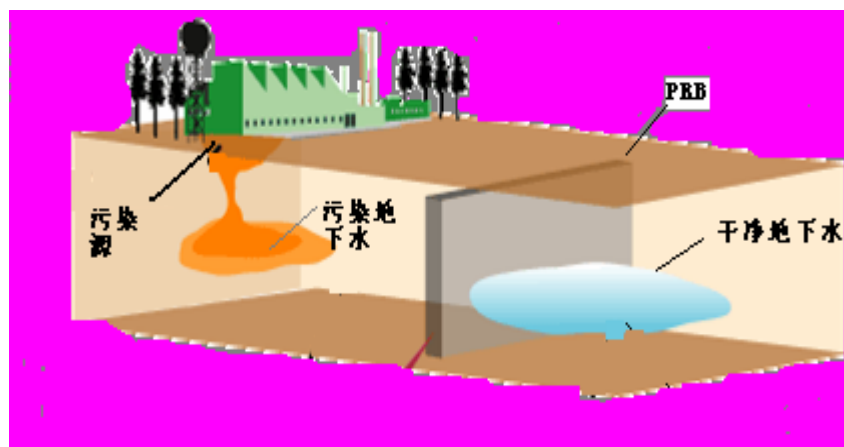
(2)电动力学修复的联用技术

- ① 电动力学-PRB的联用技术
- ② 电动力学-微生物法联用技术
- ③ 电动力学-离子交换联用技术
- ④ 电动力学-电动吸附联用技术

①电动力学-PRB的联用技术

可透过反应格栅技术

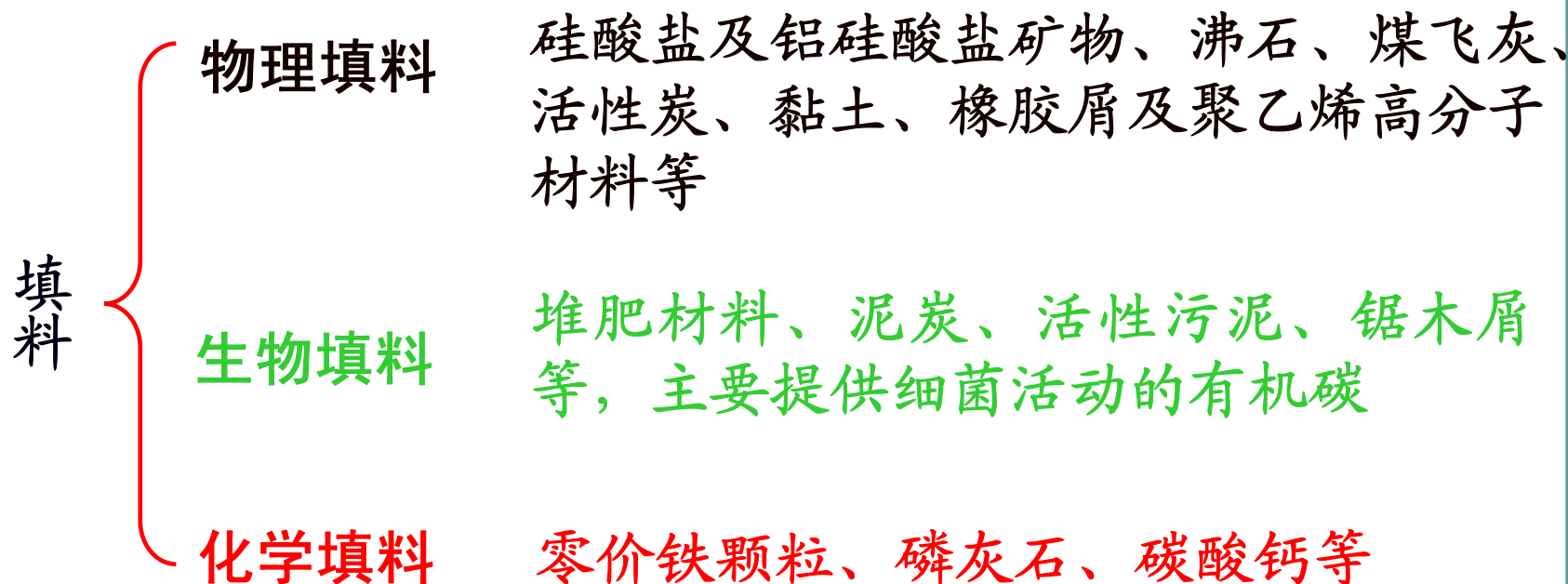
(permeable reactive barrier)
是以活性填料组成的构筑物，
垂直立于地下水水流方向，污
水流经过反应格栅，通过物理
的、化学的以及生物的反应，
使污染物得以有效去除的地下
水净化的技术。



PRB (permeable reactive barrier)示意图

①电动力学-PRB的联用技术

PRB的使用方法



作用过程包括沉淀、吸附、氧化、还原、固定、降解等过程。很多场合，多种过程同时起作用。

①电动力学-PRB的联用技术

PRB的优点： 不阻断水流，对环境的影响小，省去泵提、挖掘及异地处理的费用。因而在经济上和工程应用上均显示出优势，在功能丧失后可直接取出处理维护容易。

零价铁 (Fe^0) 技术去除水中重金属的机理

着重介绍----零价铁 (Fe^0) 技术占整个PRB技术70%

零价铁 (Fe^0)
去除水中污染物
的机理

还原降解

还原沉淀 (沉积)

吸附

共沉淀

表面络合

零价铁技术去除水中重金属的机理

I. 还原沉淀

- 应用于Cr、U、和Tc的去除，有较多实际应用的工程实例。

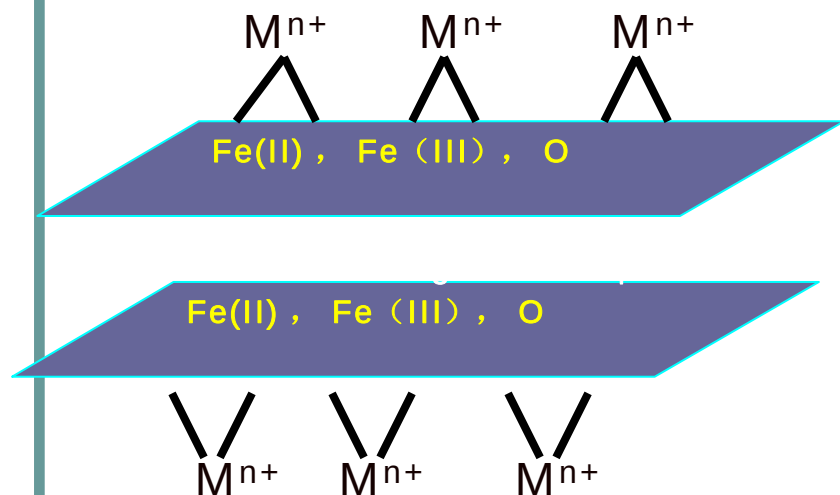
以Cr为例：



零价铁技术去除水中重金属的机理

II. 吸附和共沉淀

- Fe(II)和Fe(III)混合(氢)氧化物的阳离子形成片层结构，阴离子在内部，主要有 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 。形成 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，及 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



其它沉淀，如针铁矿、赤铁矿、纤铁矿等，还可进一步与地下水中的其它成份形成共沉淀，如硅和钙等，等形成文石，方解石、四方硫铁矿等，成为新的吸附或共沉淀活性点位。

零价铁技术去除水中重金属的机理

III. 还原沉积

- $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$
- $\text{Hg} \gg \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$

$$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe} = -0.440$$

$$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0.337$$

$$\text{Cu}^+ / \text{Cu} = 0.521$$

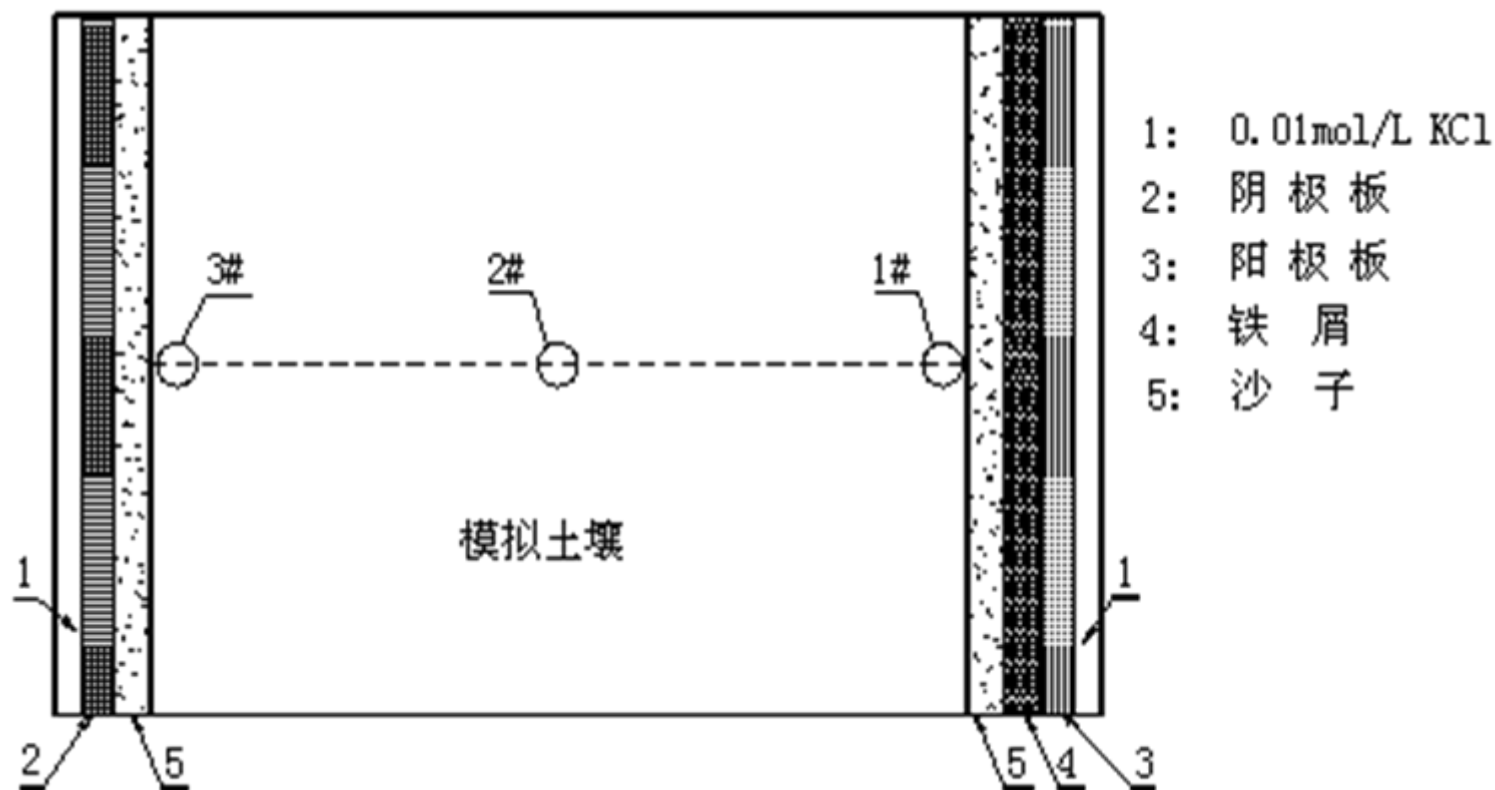
$$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd} = -0.403$$

$$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni} = -0.250$$

$$\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg} = 0.789$$

$$2\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+} = 0.920$$

电动力学-PRB联用技术修复Cr污染土壤的实例



土壤电动修复装置示意图

电动修复Cr污染土壤始末状况

电动力学修复 Cr 污染土壤始末状况对比

铬渣山下土		染毒土 (加入 3000 mg 铬 (VI) /kg)	
初 始	总 Cr	5.60×10^4	3100
浓 度	Cr(III)	1.60×10^4	100
(mg/kg)	Cr(VI)	4.00×10^4	3000
总运行时间 (h)		325	218
<3 / >13 (1~2 h)		2~4/10~11	
电解液平均 Cr(VI)浓 度		7000	2000
阳极室/阴极室(mg/kg)		/900 (0~200h)	/100 (0~100h)
阳极室温度变化		最高升 10℃	最高升 1℃
电流强度 (A)		0~2.4	0
总铬	1#位	75	80
去除率	2#位	77	96
(%)	3#位	77	96

②电动力学-微生物法的联用技术

- **适用对象：**从土壤中抽提重金属离子、卤化物以及部分有机污染物。
- **原理：**在电极周围通入电解液以抽提自土壤中迁移而来的污染物，经离子交换，去除污染物后，电解液可再次通入地下循环利用。
- **缺点：**该技术的不足在于需要专用的离子交换设备，因而在应用时可能受到一定限制。此外，当污染物含量较低时，修复成本也相应升高。

③电动力学-离子交换联用技术

- **应用模式：**电动力学强化生物修复技术一般有两种
 - 在土壤中设立生物降解区以去除清洗液中的污染物；
 - 利用电场向土壤中扩散营养物质和降解性微生物。
- **优点：**利用电修复技术可以有效地辅助微生物及营养物质在土壤中的输送和扩散，并且有高度定向性，因此可显著节约营养物质的用量以降低成本。

④电动力学-电动吸附技术

- **适用对象：**用于去除土壤中的无机污染物
- **原理：**利用表面包覆有特殊高分子材料的电极捕捉迁移至电极区的污染物离子。
- **注意事项：**为防止电极反应影响污染物富集能力，包覆电极所用的高分子材料中预先浸滞有酸碱缓冲试剂。此外，高分子包覆层中还可以加入离子交换树脂对污染物进行原位固定。

(3)电动力学修复重金属举例:

- Marceau等开展了小规模Cd污染土壤的电动修复研究。土柱中包含325t的Cd污染土壤，电极之间距离为1m，电流控制在 $0.3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，加入硫酸控制阴极酸度。Cd的起始浓度为 $882\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。经过3259h的电动修复后，98.5%的Cd被清除，电能消耗为 $159\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ 。
- Lagemam对Pb、Cu污染土壤进行了现场修复研究，其中Pb的浓度为 $300\text{--}1000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，Cu的浓度为 $500\text{--}1000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，测试区的面积为70m长，3m宽。经过43d，每天施加10h的电压，结果Pb的去除率达70%，Cu去除率达80%，能量消耗为 $65\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

第二部分

有机污染物的修复

有机污染物修复方法

微生物修复

植物修复

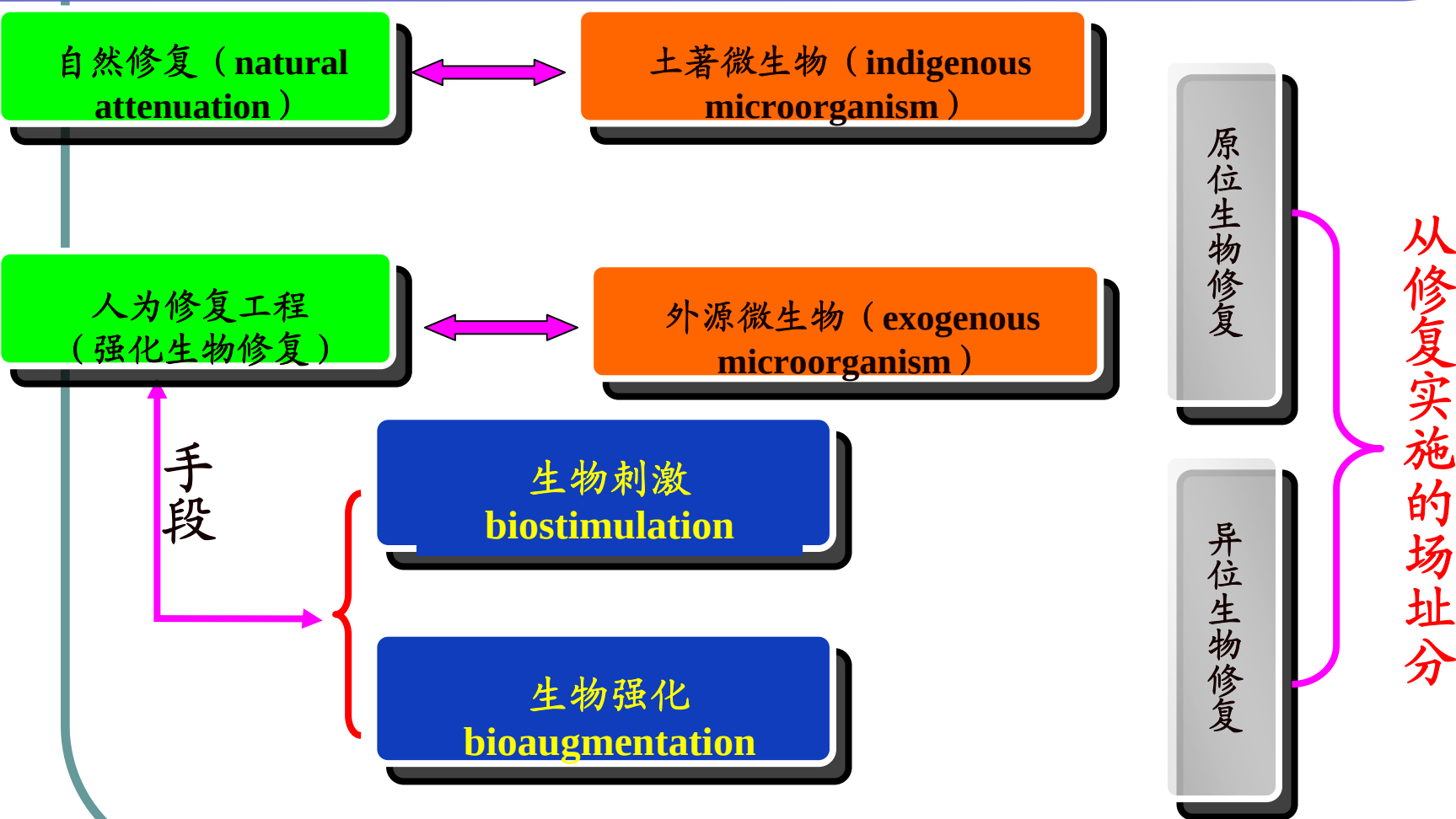
化学氧化法

微生物修复

一 微生物修复概述

1. 微生物修复基本概念
2. 工程化生物修复加强修复速度的手段
3. 自然修复过程的环境条件

1 微生物修复



2 工程化生物修复加强修复速度的手段

- **生物刺激 (biostimulation)**：满足土著微生物生长所必需的环境条件，诸如提供电子受体、供体、氧以及营养物等；
- **生物强化 (bioaugmentation)**：需要不断地向污染环境投入外源微生物、酶、其他生长基质或氮、磷无机盐。
- **共代谢 (co-metabolism)**：微生物虽然可以降解它们，但却不能利用该污染物作为碳源合成自身生长需要的有机质，因此需要另外的生长基质维持自身的生长。

3 自然修复过程的环境条件

自然修复过程中需要有以下环境条件

- 有充分稳定的地下水流；
- 有微生物可利用的营养物；
- 有pH缓冲能力；
- 有使代谢能够进行的电子受体。

二 影响微生物修复效率的因素

营养物质

电子受体

污染物的性质

环境条件

微生物的协同作用

1 营养物质

- 典型的细菌细胞组成为50 % C、14 % N、3 % P、2 % K、1 % S、0.2 % Fe、0.5 % Ca、Mg和Cl。
- 土壤和地下水中，N、P往往是限制微生物活动的重要因素。
- 为达到良好的降解效果，必须在添加营养盐之前确定营养盐的形式、合适的浓度以及适当的比例。

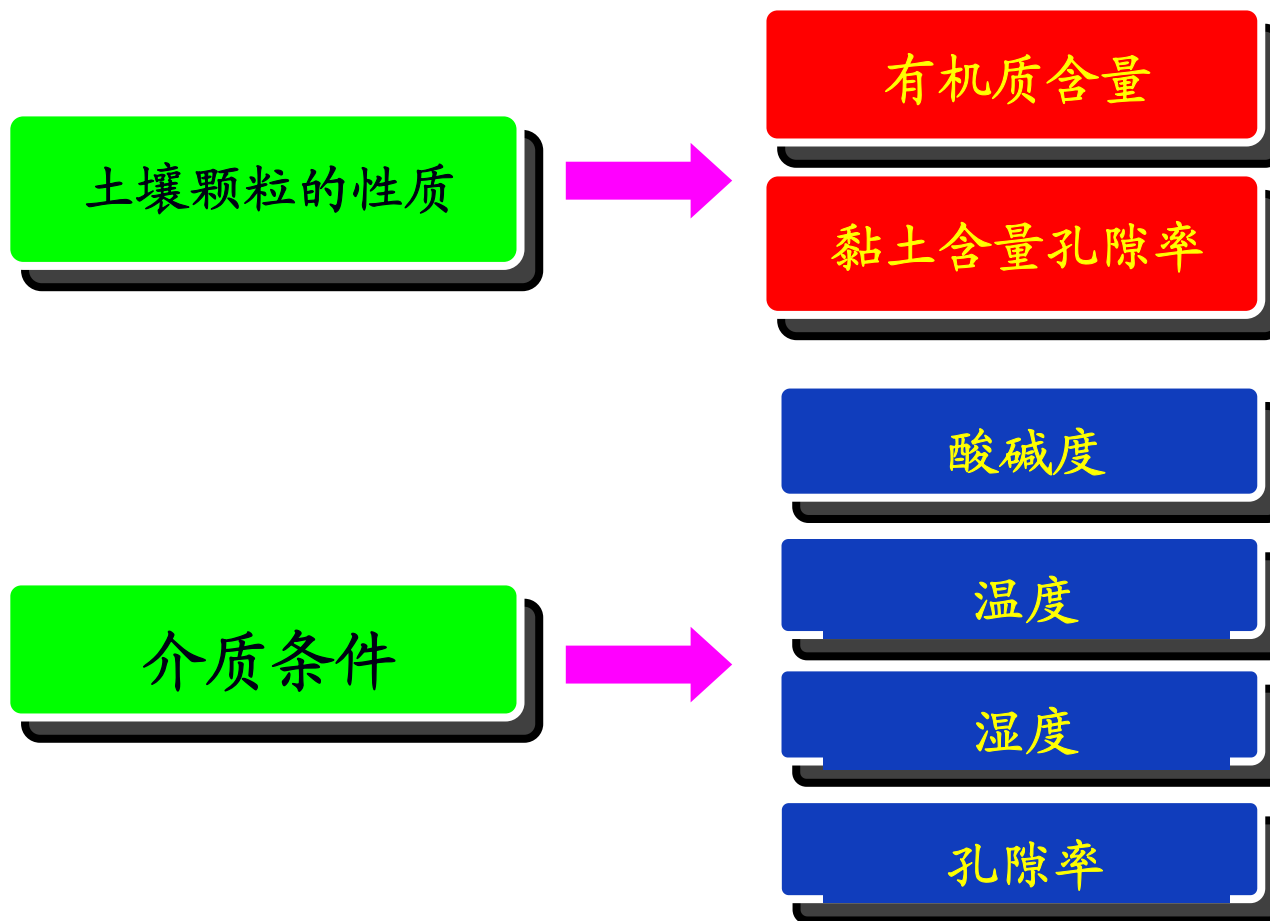
2 电子受体

- 微生物氧化还原反应的最终电子受体分为三大类，包括溶解氧、有机物分解的中间产物和无机酸根（如硝酸根、硫酸根和碳酸根等），第一种为有氧过程，而后两种为无氧过程。
- 可以将压缩空气送入土壤，添加过氧化物及其它产氧剂等。厌氧环境中 CH_4 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 等都可以作为有机物降解的电子受体。
- 当所加 H_2O_2 的量适当时，土壤样品中烃类污染物的生物降解速率较加入前增加3倍。这是因为 H_2O_2 不仅能直接降解部分有机污染物，还能为生物降解提供所需的电子受体。

3 污染物的性质

- 对于微生物修复技术，污染物的**可降解性**是关键。
- 污染物**对生物的毒性**以及其降解中间产物的**毒性**，也是决定微生物修复技术是否适用的关键。
- 污染物的其它性质，也很重要。如污染物的**挥发性**，如果一个化学物质挥发性太高，往往挥发部分就大于降解部分，造成污染从土壤迁移到大气中，而并非降解。
- 另外，微生物往往只能利用土壤溶液**溶解态**的污染物

4 环境条件



5 微生物的协同作用

微生物之间的的**协同作用**主要体现在：

- 一种或多种微生物为其他微生物提供B族维生素、氨基酸及其它生长因素。
- 一种微生物将目标化合物分解成一种或几种中间有机物，第二种微生物继续分解中间产物。
- 一种微生物通过共代谢作用对目标化合物进行转化，形成中间产物不能被其进一步降解，只有在其他微生物的作用下才能得到彻底分解。
- 一种微生物分解目标化合物形成有毒中间产物，使分解率下降，其他微生物则可能以这种有毒中间产物作为碳源加以利用。

植物修复

一 植物修复有机污染物的过程和机理

1. 直接吸收
2. 植物分泌物的降解作用
3. 增强根际微生物降解

1 直接吸收

- 有机污染物被植物吸收后，可直接以母体化合物或以不具有植物毒性的代谢产物的形态，通过木质化作用在植物组织中贮藏，也可矿化，或随植物的蒸腾（呼吸）作用排出植物体。
- 化合物的物化性质是控制吸收的重要因素，如辛醇—水分配系数（ $\lg K_{ow}$ ）、酸度常数、浓度等。

1 直接吸收

- 外来物质被植物吸收到体内后，通常代谢过程经历以下三个阶段——转化（transformation）、结合（conjugation）和隔离（compartmentation）
- 这些阶段参与酶与哺乳动物肝脏的酶具有很多共性，因此植物被当作“绿色肝脏”。

2 植物分泌物的降解作用

- 植物的根系可以向土壤环境释放大量分泌物，其数量约占植物年光合作用的10%~20%。
 - 这些根系分泌物中，**酶**对污染物的降解起到关键作用。
 - 另外植物还可以分泌**共代谢的底物**，使难降解污染物发生共代谢作用。

3 增强根际微生物降解



Sampling maize mycorrhizosphere

- **根际 (rhizosphere)** 是指受植物根系活动的影响，在物理、化学和生物学性质上不同于土体的那部分微域土区。根际的范围很小，一般指离跟轴表面数毫米之内。
- 植物对根际的影响不仅存在于根系表面到土体土壤的径向方向上，而且也存在于根基部到根尖的纵向方向上。其范围因植物种类和土壤性质不同而有差异。根际的许多化学条件和生物化学过程不同于土体土壤。

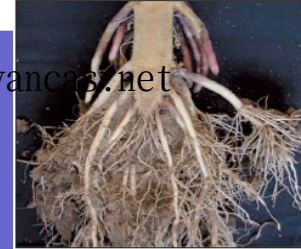
根际（rhizosphere）的作用



Sampling maize mycorrhizosphere

- 植物根系分泌的一些物质及**酶**进入土壤，可以降解有机污染物。这些分泌物还向生活在根际的微生物提供营养和能量。
- 植物根系的**腐解作用**向土壤中补充有机碳，可加速有机污染物在根区的降解速度。
- 根系的**穿插作用**还能疏松土壤。
- 反过来，根际环境中微生物的作用也可促进植物的生长，从而加速对降解产物的吸收。这一共存体系的共同作用，将在很大程度上加速污染土壤的修复速度。

根际微生物降解实例



Sampling maize mycorrhizosphere



凤眼莲及其根部图片

郑师章和乐毅全研究了凤眼莲对酚的降解，发现无菌凤眼莲10小时只降解了1.9%，有假单胞菌时，酚也只降解了37.9%，但是凤眼莲-假单胞菌复合体系却能降解97.5%的酚。这表明凤眼莲的根系不能降解酚，是根系分泌物促进了假单胞菌等酚降解菌的生长，加速了酚的去除。

化学气相法

— 化学氧化法概述

化学氧化修复技术是利用氧化剂的氧化性能，使污染物氧化分解，转变成无毒或毒性较小的物质，从而消除土壤和水体环境的污染。

- 氧化剂能使污染物转化或分解成毒性、迁移性、或环境有效性较低的形态。
- 常用于修复的化学氧化剂包括高锰酸钾、臭氧、过氧化氢和Fenton试剂等。

二 深度氧化技术

深度氧化技术（advanced oxidation process, AOP），是指在体系中能产生具有高度反应活性的自由基（如羟基自由基， $\cdot\text{OH}$ ），充分利用自由基的活性，快速彻底地氧化有机污染物。**该方法具有良好的应用前景。**

三 化学氧化法分类

- 高锰酸钾氧化法
- 臭氧氧化技术
- 过氧化氢及Fenton/氧化技术

1 高锰酸钾氧化法的基本原理

- 高锰酸钾在**酸性**溶液中具有很强的氧化性，反应式为：

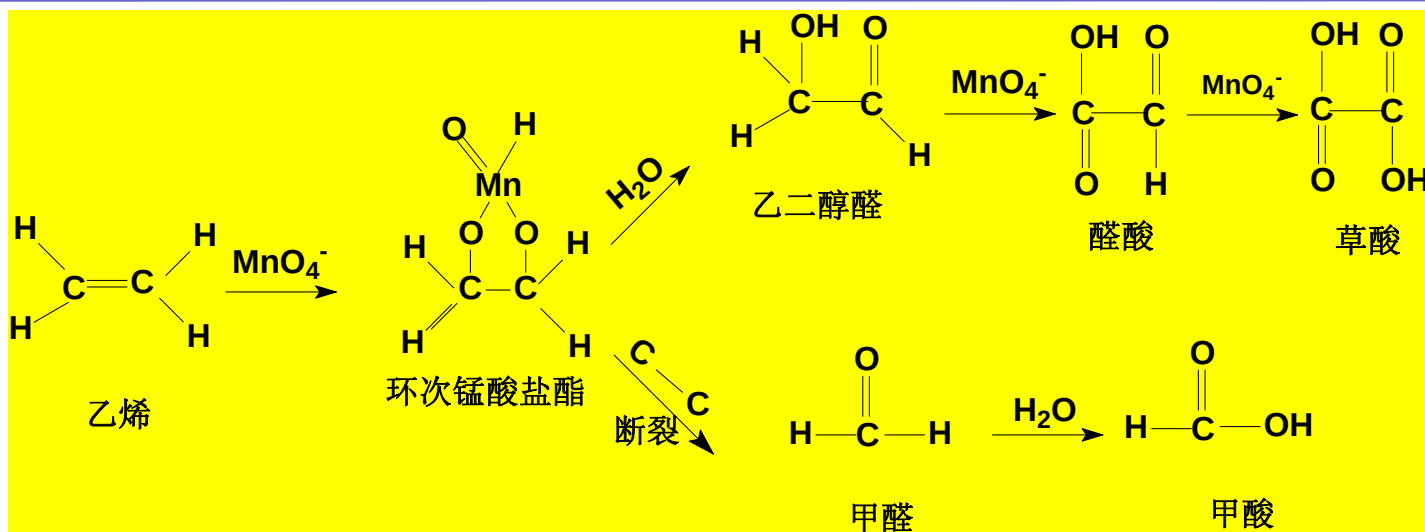


其 $E^\ominus = 1.51\text{V}$ 。

- 高锰酸钾在**中性**溶液中的氧化性要比在酸性溶液中低得多，反应式为：



其 $E^\ominus = 0.588\text{V}$



- 在弱酸性的条件下，高锰酸钾和稀烃氧化形成环次锰酸盐酯，然后环酯在弱酸或中性条件下，锰氧键断裂，通过水解形成乙二醇醛。乙二醇醛能进一步发生氧化转变成醛酸和酢浆草酸。
- 另一条可能的反应途径是烯烃和高锰酸钾反应形成环次锰酸盐酯，然后高锰酸钾打开环酯键，形成两个蚁酸，在一定的条件下，所有的羧酸都可被进一步氧化成二氧化碳。

2 臭氧氧化技术的基本原理

- 臭氧分子的直接氧化反应
- 自由基的反应

(1) 臭氧分子的直接氧化反应

- 臭氧的分子结构呈三角形，中心氧原子与其它两个氧原子间的距离相等，在分子中有一个离域 π 键，臭氧分子的特殊结构使得它可以作为偶极试剂、亲电试剂和亲核试剂。
- 在直接氧化过程中，臭氧分子直接加成到反应物分子上，形成过渡型中间产物，然后再转化成最终产物。

(1) 臭氧分子的直接氧化反应

- 臭氧能与许多有机物或官能团发生反应。
- 臭氧与有机物的反应是选择性的，而且不能将有机物彻底分解为 CO_2 和 H_2O ，臭氧化产物常常为羧酸类有机物。
- 臭氧与芳烃类化合物发生反应，生成不稳定的中间产物，这些中间产物很快地分解形成儿茶酚、苯酚和羧酸衍生物。苯酚能被臭氧进一步氧化为有机酸和醛。

臭氧与有机物的直接反应机理可以分为三类：

加成反应

亲电反应

亲核反应

①加成反应

由于臭氧具有一种偶极结构，因此可以同有机物的不饱和键发生1, 3偶极环加成反应，形成臭氧化的中间产物，并进一步分解形成醛、酮等羰基化合物和水。

例如：
$$R_1C=CR_2 + O_3 \rightarrow R_1C(-OOH, G) + R_2C=O$$
式中的G代表OH, OCH_3 , $OC(O)CH_3$ 基

②亲电反应

- 亲电反应发生在分子中电子云密度高的点。
- 对于芳香族化合物，
当取代基为给电子基团（ $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ 等）时，它与邻位或对位碳具有高的电子云密度，臭氧化反应发生在这些位置上；

当取代基是吸电子基团（如 $-\text{COOH}$ ， $-\text{NO}_2$ 等）时，臭氧化反应比较弱，反应发生在这类取代基的间位碳原子上，进一步与臭氧反应则形成醌打开芳环，形成带有羰基的脂肪族化合物。

③亲核反应

亲核反应只发生在带有吸电子基团的碳原子上。分子臭氧的反应具有极强的选择性，仅限于同不饱和芳香族或脂肪族化合物或某些特殊基团发生反应。

(2) 自由基的反应



- 臭氧在碱性环境等因素作用下，产生活泼的自由基，主要是羟基自由基 ($\bullet\text{OH}$)，与污染物反应。
- 臭氧在催化条件下易于分解形成 $\bullet\text{OH}$ ，土壤中天然存在的金属氧化物 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、 MnO_2 、 Al_2O_3 通常可以作为这种催化反应的活性位点。

(2) 自由基的反应



● 臭氧作用机理

- 臭氧气体能直接或通过土壤中形成 $\bullet\text{OH}$ 迅速氧化土壤中的许多有害污染物，使它们变得易于生物降解或者变成亲水性的无害化合物。
- 进一步的研究发现，臭氧的氧化作用可以增大土壤中的小分子酸的比例和有机质的亲水性，并通过改变土壤颗粒的结构，促进有机污染物从土壤的脱附，从而提高有机物被生物降解的可能性。

● 臭氧作用的限制因素

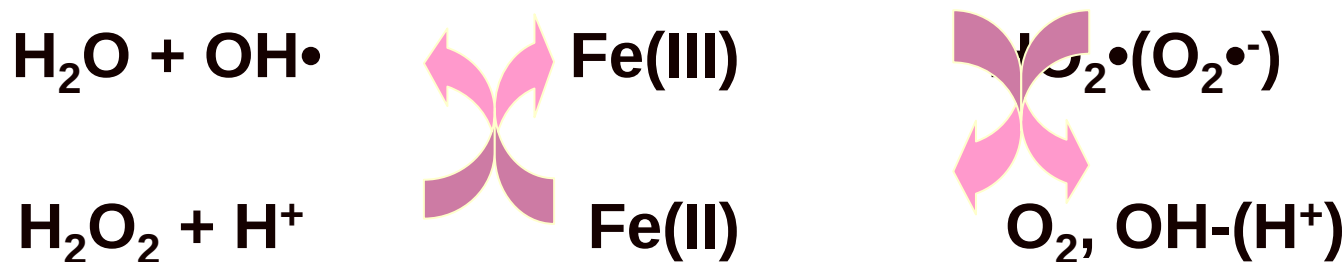
- 土壤有机质的竞争反应、土壤湿度、渗透性和pH值等。
- 要提高臭氧的氧化速率和效率，必须采取其它措施促进臭氧的分解而产生活泼的羟基自由基。

3 过氧化氢及Fenton氧化技术基本原理

- 过氧化氢溶液中存在的微量杂质，如金属离子(Fe^{3+} , Cu^{2+})、非金属、金属氧化物等都能催化过氧化氢的均相和非均相分解。
- Fenton试剂是指在天然或人为添加的亚铁离子(Fe^{2+})，与过氧化氢发生作用，能够产生高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的试剂。
- 过氧化氢还可以在其它催化剂（如 Fe ，UV254等）以及其它氧化剂（ O_3 ）的作用下，产生氧化性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，使水中有机物得以氧化而降解。

Fenton反应路径及影响因素

- Fenton反应体系中，过氧化氢产生羟基自由基的路径可由下图表示：



总方程式为： $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2 + \cdot\text{OH}$

- 在水溶液中的**主要反应路径**是生成具有高度氧化性和反应活性的 $\cdot\text{OH}$ ；但在过氧化氢过量情况下，还可生成 $\text{H}_2\text{O}_2\cdot(\text{O}_2\cdot^-)$ 等具有还原活性的自由基；另外过氧化氢还可自行分解或直接发生氧化作用，哪种路径占主导**取决于环境条件**。

影响Fenton反应主要条件：

pH值的影响

H_2O_2 浓度的影响

催化剂(Fe^{2+})浓度的影响

反应温度的影响

① pH值的影响

- Fenton试剂是在酸性条件下发生作用的，在中性和碱性的环境中， Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。
- 按照经典的Fenton试剂反应理论，pH升高不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生，而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力。

当pH值低于3时，溶液中的 H^+ 浓度过高， Fe^{3+} 不能顺利地被还原为 Fe^{2+} ，催化反应受阻

② H_2O_2 浓度的影响

- 随着 H_2O_2 用量的增加，COD 的去除首先增大，而后出现下降。
- 这种现象被理解为在 H_2O_2 的浓度较低时， H_2O_2 的浓度增加，产生的 $\cdot\text{OH}$ 量增加；当 H_2O_2 的浓度过高时，过量的 H_2O_2 不但不能通过分解产生更多的自由基，反而在反应一开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ，并且过量的 H_2O_2 自身会分解。

③ 催化剂(Fe^{2+})浓度的影响

- Fe^{2+} 是催化产生自由基的必要条件。
- 在无 Fe^{2+} 条件下， H_2O_2 难以分解产生自由基，当 Fe^{2+} 的浓度过低时，自由基的产生量和产生速度都很小，降解过程受到抑制。
- 当 Fe^{2+} 过量时，它还原 H_2O_2 且自身氧化为 Fe^{3+} ，消耗药剂的同时增加出水色度。此时随着 Fe^{2+} 的浓度增加，COD去除率不再增加反而有减小的趋势。

④反应温度的影响

对Fenton试剂反应体系，适当的温度激活了自由基，而过高温度的会使 H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O 。