

土壤重金属污染的生物修复

吴瑞娟, 金卫根, 邱峰芳 (东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西抚州 344000)

摘要 阐述了土壤重金属污染的来源及危害, 综述了生物修复土壤重金属污染的机理及技术。

关键词 土壤; 重金属; 污染; 生物修复

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)07-02916-03

The Bioremediation of Soil Contaminated by Heavy Metals

WU Rui-juan et al (College of Chemical Biology and Material Science, Donghua Technology Institute of, Fuzhou, Jiangxi 344000)

Abstract The source of pollution and harm of the soil heavy metal were expatiated, the mechanism and technology of bioremediation of soil contaminated by heavy metals were summarized.

Key words Soil; Heavy metal; Pollution; Bioremediation

土壤重金属污染是指土壤中较高含量的重金属对生物产生毒害作用, 并造成生态环境质量恶化的现象^[1]。国内外专家曾采用非毒性改良剂法、深耕法、排土法和客土法以及化学冲洗等方法来解决土壤重金属污染问题。但由于上述方法自身的局限性, 都未能成为较为理想的土壤重金属污染治理措施^[2-6]。近年来, 重金属污染的生物修复技术正在兴起。生物修复是指利用特定的生物(植物、微生物或原生动物)吸收、转化、清除或降解环境污染物, 实现环境净化、生态效应恢复的生物措施^[7]。

1 污染来源

土壤是一个开放体系, 时刻与其他环境要素间进行着物质和能量的交换, 重金属汞、镉、铜、砷、铬、铅、锌、镍、硒等可以通过大气沉降、污水灌溉、固体废弃物排放以及农药和化肥的施用等途径进入土壤, 因此人类的生产和生活是造成土壤污染的主要原因。

1.1 工业污染源 是指在采矿、选矿、冶炼、锻造、加工、运输等工业生产过程中, 排放的废气、废水、废渣, 使环境中的重金属浓度数千甚至数万倍于本底值。工业污染是土壤中汞、铅、镉、铬、砷等重金属污染的主要来源。据统计, 目前全世界平均每年排放的汞、铅、镉、镍分别约为1.5万t、500万t、1500万t和100万t。

1.2 农业污染源 在农业生产中, 重金属可通过污水灌溉、污泥利用以及化肥、有机肥和农药的不合理施用等途径进入土壤。其中, 污水灌溉会导致土壤重金属Hg、Cd、As、Cu等含量的增加。据不完全统计, 污水灌溉引起的土壤重金属污染面积达66.7万hm²。同时, 有许多研究指出, 污泥的施用可使土壤重金属含量有不同程度的增加; 长期大量施用品位较差的化肥如过磷酸钙和磷矿粉等会引起土壤中As、Cd及氟含量超标。于是, 随着“绿色食品”、“有机食品”的兴起, 有机肥被人们广为推崇, 大量应用于生产中。但当前有机肥肥源大多来源于集约化的养殖场, 这些地方大都使用饲料添加剂, 而目前饲料添加剂中常有含量较高的Cu和Zn, 这使得有机肥料中的Cu、Zn含量也明显增加, 并随着肥料施入农田而在土壤中积累。此外, 有报道指出, 施在作物上的杀虫剂约有一半流入土壤, 且含铅、砷、铜、汞等重金属的农药在土壤

中的半衰期为10~30年, 短期内含量很难下降。

1.3 生物污染源 人粪尿是农业生产重要的肥料来源, 但生活污水和被污染的河水均含有各种致病的病原菌和寄生虫等, 会因污水灌溉以及使用垃圾作厩肥, 使土壤遭受生物污染, 还会造成疾病蔓延。

2 土壤重金属污染的危害

土壤中重金属污染具有难于生物降解、毒性大和相对稳定的特点, 是影响生态系统安全的一类重要污染物质。其中尤以Pb、Cd、Cu、Hg、Zn及其复合污染为突出。

2.1 对土壤的危害 大多数重金属在土壤中相对稳定且难以迁出土体, 对土壤理化性质及土壤生物学特性(尤其是土壤微生物和微生物群落结构产生不良影响, 从而影响土壤生态结构和功能的稳定性。通常情况下, 重金属污染对微生物有2种明显效应: 一是不适应生长的微生物, 数量减少或绝灭; 二是适应生长的微生物, 数量增大与积累。不同类群微生物对重金属污染的耐性也不同, 通常为真菌>细菌>放线菌^[8]。Duxbury等研究了自然土壤与重金属污染土壤中的细菌种群, 发现重污染土壤比轻污染土壤中耐性细菌的数量多15倍。Yamanoto等发现对照土壤中(Cu<100 ng/kg)有35种真菌, 中等污染土壤中(Cu 1 000 ng/kg)有25种真菌, 高度污染土壤中(Cu 10 000 ng/kg)只有13种真菌。可见, 重金属胁迫对土壤微生物种群结构会产生一定的影响。

2.2 对作物的危害 土壤重金属污染对作物产量及品质有一定的不利影响。如, 土壤中镉含量过高, 会破坏植物叶片的叶绿素结构, 减少根系对水分和养分的吸收, 抑制根系生长, 造成植物生理障碍而降低产量; 有些地区污灌已经使蔬菜风味变劣、易腐烂, 甚至出现难闻的异味。同时, 被植物体吸收的重金属能诱导植物体内产生某些对酶和代谢具有毒害作用和不利影响的物质, 间接引起植物伤害, 如重金属胁迫下植物体内产生过氧化氢、乙烯等类物质对体内代谢和酶活性的负效应。刘云国等研究表明, 镉污染对土壤脲酶活性的影响很大, 随土壤镉浓度的增加, 脲酶活性下降趋势明显。此外, 重金属还会给植物带来直接伤害, 如镉与巯基氨基酸和蛋白质的结合引起氨基酸蛋白质失活, 甚至导致植物死亡^[9]。宋玉芳等报道, 土壤中铜、锌含量超过一定限度时, 作物根部会受到严重损害, 使植物对水分和养分的吸收受到影响, 从而生长不良甚至死亡^[10]。

2.3 对人和动物的危害 土壤被重金属污染后, 重金属在

作者简介 吴瑞娟(1964-), 女, 广东蕉岭人, 副教授, 从事环境生物学的研究。

收稿日期 2007-08-23

土壤中累积,达到一定程度后便会对作物产生不良影响,不仅影响作物的产量和品质,而且通过食物链最终影响动物及人类健康。重金属在动物体内能与生物大分子结合,也能诱导金属硫蛋白的合成,结合牢固的金属离子,不易通过细胞膜向外输出,而在动物体内积累。例如汞不仅与中枢神经系统某些酶类结合趋性强烈,而且与遗传物质 DNA 一起发生作用的蛋白质发生专一性结合,使机体产生特殊病状,并且一旦发生,便无法医治;铅能伤害人的神经系统,特别对幼儿的智力发育有极其不良的影响;镉在人体内蓄积,会引起泌尿系统功能变化,还会影响骨骼发育。

3 土壤重金属污染的生物修复

重金属污染土壤生物修复技术,是利用生物作用,削减、净化土壤中重金属或降低重金属毒性。该技术主要通过2种途径来达到净化作用^[11]: 通过生物作用改变重金属在土壤中的化学形态,使重金属固定或解毒,降低其在土壤环境中的移动性和生物可利用性; 通过生物吸收、代谢达到对重金属的削减、净化与固定作用。生物修复技术主要包括微生物修复和植物修复2种类型。

3.1 微生物修复

3.1.1 机理。受到重金属污染的土壤,往往富集多种耐重金属的真菌和细菌,微生物可通过多种作用方式影响土壤重金属的毒性。微生物对土壤中重金属活性的影响主要体现在以下两个方面:一是生物吸附;二是生物转化。

微生物对重金属的生物吸附机理主要表现在胞外络合作用(一些微生物能够产生胞外聚合物如多糖、糖蛋白、脂多糖等,具有大量的阴离子基团,与金属离子结合;某些微生物产生的代谢产物,如柠檬酸是一种有效的金属螯合剂,草酸则与金属形成不溶性草酸盐沉淀)、胞外沉淀作用(在厌氧条件下,硫酸盐还原菌及其他微生物产生的硫化氢与金属离子作用,形成不溶性的硫化物沉淀)以及胞内积累3种作用方式。由于微生物对重金属具有很强的亲合吸附性能,有毒金属离子可以沉积在细胞的不同部位或结合到胞外基质上,或被轻度螯合在可溶性或不溶性生物多聚物上。一些微生物如动胶菌、蓝细菌、硫酸还原菌以及某些藻类,能够产生胞外聚合物如多糖、糖蛋白等具有大量阴离子的基团,与重金属离子形成络合物^[4-5]。Urutia MM 等发现 Cu、Cd 和 Pb 能以硅酸盐或氢氧化物形式结合在芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)细胞的表面^[12]。

一些微生物可对重金属进行生物转化,其主要作用机理是微生物能够通过氧化、还原、甲基化和脱甲基化作用转化重金属,改变其毒性,从而形成了某些微生物对重金属的解毒机制^[4-5]。如假单胞杆菌(*Pseudomonas*)能使 As^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等发生氧化;在含高浓度重金属的污泥中,加入适量的硫,微生物即把硫氧化成硫酸盐,降低污泥的 pH 值,提高重金属的移动性;褐色小球菌(*Micrococcus lacticus*)能还原 As^{5+} 、 Se^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} ;铁还原细菌如 *Geobacter metallireducens* 和 *Shewanella putrefaciens* 可把高度水溶性的 Tc^{7+} 还原成难溶性的形态;硒能被微生物甲基化,从而使其毒性降低。

3.1.2 微生物修复技术。目前微生物修复技术主要有2种:原位修复技术和异位修复技术。

原位修复技术是在不破坏土壤基本结构的情况下的微生物修复技术,有投菌法、生物培养法和生物通气法等。投菌法是指直接向污染土壤中接入高效降解菌,同时提供给这些微生物生长所需营养的过程。Hwang 等使用3种补充的营养液与分枝杆菌属(*Mycobacterium* sp.)一起注入土壤中,已经取得了良好的效果。李顺鹏等在农药(如有机磷类等)污染土壤的微生物修复方面做了系列工作,也取得了明显进展。生物培养法是定期向受污染土壤中加入营养和氧或 H_2O_2 作为微生物氧化的电子受体,以满足污染环境已经存在的降解菌的需要,提高土著微生物的代谢活性,将污染物彻底地矿化为 CO_2 和 H_2O 。生物通气法采用真空梯度井等方法把空气注入污染土壤以达到氧气的再补给,可溶性营养物质和水则经垂直井或表面渗入的方法予以补充。丁克强等研究了通气对石油污染土壤生物修复的影响,结果表明,通气可为石油烃污染土壤中的微生物提供充足的电子受体,可保持土壤 pH 稳定,从而促进微生物的生物活性,强化了对石油污染物的氧化降解作用^[13]。

异位修复处理污染土壤时,需要对污染的土壤进行大范围的扰动,主要技术包括预制床技术、生物反应器技术、厌氧处理和常规的堆肥法等。

生物泥浆反应器(bioslurry reactor)是一种典型的生物反应器,其主要技术环节是把预处理的土壤(去除粒径 $> 4 \sim 5$ mm 的大颗粒)用水调和至泥浆状后放入一带有机械搅动装置的目标反应器,然后对该反应器内的温度和 pH 值进行调控并补充必要的营养和氧气,使污染物达到最大程度降解。Robert 等在生物反应器中使用白腐真菌(*Phanerochaete chrysosporium*)处理多环芳烃污染土壤36 d 后,土壤中低分子量多环芳烃的降解率为 70%~100%,高分子量多环芳烃的降解率为 50%~60%^[14]。预制床修复可以使污染物的迁移量减至最低。其简要操作规程为:在不泄露的平台上铺上沙和石子,将污染土壤平铺(15~30 cm 厚度)于平台上,并加入营养液和水,必要时加入表面活性剂,定期翻动供氧,以满足土壤微生物的生长需要,处理过程中流出的渗滤液,及时回灌于土层,以彻底清除污染物。Ellis 等用具有滤液收集和水循环系统的预制床对斯德哥尔摩中部防腐油生产区的土壤进行治理,使土壤中的 PAHs 浓度从 1 024.4 ng/kg 降至 324.1 ng/kg^[15]。厌氧处理又称生物还原法,是指在无游离氧存在的条件下,兼性细菌与厌氧细菌降解和稳定有机物的生物处理方法。常规堆肥法将污染土壤与有机废弃物(如木屑、秸秆、树叶等)、粪便等混合起来,使用机械或压气系统充氧,同时加入石灰调节 pH 值,依靠堆肥过程中的微生物作用来降解土壤中的有机污染物。近年来,国内外学者均在积极研究堆制修复的原理、工艺、条件、影响因素、降解效果等,并已将该工艺应用到污染土壤的修复中。

3.2 植物修复 植物修复技术是利用植物对某种污染物具有特殊的吸收富集能力,将环境中的污染物转移到植物体内或将污染物降解利用,对植物进行回收处理,达到去除污染与修复生态的目的。植物修复的机理通常包括植物固定、植物挥发和植物吸收3种方式,具有成本低、可提高土壤肥力、避免二次污染以及对环境扰动小等优点,被广泛应用于土壤

重金属污染治理中。其中,应用最多的是植物吸收。

3.2.1 植物固定。是指植物通过某种生化过程使污染基质中金属的流动性降低,生物可利用性下降,从而减轻有毒金属对植物的毒性。适用于固化污染土壤的理想植物应是一种能忍耐高含量污染物、根系发达的多年生常绿植物。这类植物主要通过保护土壤不受侵蚀,减少土壤渗漏来防止污染物的流失,并通过在根部累积和沉淀,或通过根系吸收重金属来增加对污染物的固定。其根系分泌的粘胶状物质可与 Pb、Cu 和 Cd 等金属离子竞争性结合,使其在植物根外沉淀,同时也影响其在土壤中的迁移性。如植物可通过分泌磷酸盐与铅结合成难溶的磷酸铅,使铅固化而降低铅的毒性;植物能使毒性较高的 Cr^{6+} 转变为基本没有毒性的 Cr^{3+} ,使其固化。但是,植物固定可能是植物对重金属毒害抗性的一种表现,并未使土壤中的重金属去除,环境条件的改变仍可使重金属的生物有效性发生变化。

3.2.2 植物挥发。是利用植物去除环境中部分挥发污染物的方法,即植物将污染物吸收于体内后又将其转化为气态物质而释放到大气中。植物挥发要求被转化后的物质毒性要小于转化前的污染物质,以减轻环境危害。研究发现,一些植物能将体内 Se、As、Hg 等甲基化而形成可挥发性的分子,释放到大气中去。Rugh 等研究表明,将来源于细菌中的汞抗性基因转入到植物,可以使其具有在通常生物中毒的汞浓度条件下生长的能力,而且还能将土壤中吸取的汞还原成挥发性的单质汞^[16];Meagher R B 研究发现,烟草能使毒性大的二价汞转化为气态汞^[17]。印度芥菜有较高的吸收和积累硒的能力,在种植该植物的第1年即可使土壤中的全硒含量减少 48%^[18];Banuelos GS 等报道指出,洋麻可以使土壤中 47% 的三价硒转化为甲基硒挥发去除^[19]。植物挥发只适用于具有挥发性的金属污染物,应用范围较小。同时该方法只是将污染物从土壤转移到大气,对环境仍有一定影响。

3.2.3 植物吸收。又称植物提取、植物萃取,是利用耐受并能积累重金属的植物吸收土壤环境中的金属离子,将它们输送并贮存在植物体的地上部分,通过种植和收割植物而去除土壤中的重金属。这些能够大量吸收并累积重金属的植物称为超富集植物,其对某种重金属的累积量是普通植物的 10~500 倍以上。通常超富集植物被要求具有生物量大、生长快和抗病虫害能力强等特点,以及具备对多种重金属较强的富集能力。现已发现 Cd、Co、Cu、Pb、Ni、Se、Mn、Zn 超积累植物 400 余种^[20],它们中部分已被广泛用于土壤重金属污染治理中。如,1991 年,纽约的一位艺术家在环境科学家 Chaney 等的协助下,利用曼陀罗属植物为工具,进行了为期 3 年的“雕刻”大作^[21]。即在明尼苏达州圣堡罗遭受 Cd 污染的土地上,种植曼陀罗属植物,最终将一片光秃的死地转变成生机盎然的活土。Lasat M M 等报道,红根苋(*Amaranthus retroflexus* L.) 可富集较高浓度¹³⁷Cs,利用其对切尔诺贝利核电站 1986 年泄漏后大面积土壤的放射性核污染进行植物修复有较大的潜力^[22-23]。植物吸收技术是目前应用最多、最有发展前景的土壤重金属污染植物修复技术。

4 结语

生物修复技术是指综合运用现代生物技术,使土壤的有害污染物得以去除,土壤质量得以提高或改善,包括微生物修复、植物修复等方法。与其他治理重金属污染的技术相比,生物修复具有成本低、无二次污染及处理效果好等优点。同时,生物修复还不止一个功能基团起作用,能够结合生物代谢活性系统,达到对污染土壤永久修复的目的。生物修复被认为是替代物理化学修复的一种极具优势的方法。近年来,随着生物修复中生物工程技术如基因工程、酶工程、细胞工程等的广泛运用,生物修复的处理效率得到很大提高,可行性与有效性逐渐增强,处理成本进一步降低,被广泛接受和采纳。可以预见,生物修复技术在防治和治理土壤重金属污染与环境修复中的作用将日益重要,其前景十分广阔。

参考文献

- [1] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 唐世荣, 黄昌勇, 朱祖祥. 污染土壤的植物修复及其研究进展[J]. 上海环境科学, 1996, 15(12): 37-39.
- [3] 龚平, 孙铁珩, 李培军. 重金属对土壤微生物的生态效应[J]. 应用生态学报, 1997, 8(2): 218-224.
- [4] 夏立江, 华璐, 李向东. 重金属污染生物修复机制及研究进展[J]. 核农学报, 1998, 12(1): 59-64.
- [5] 王保军. 微生物与重金属的相互作用[J]. 重庆环境科学, 1996, 18(1): 35-38.
- [6] 李志超. 微生物对甲基汞的降解作用[J]. 环境科学, 1984, 5(3): 61-64.
- [7] 张从, 夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000: 1-4.
- [8] HROKH M. Effects of heavy metal contamination on soil microbial population[J]. Soil Sci Hart Nr, 1992, 38: 141-147.
- [9] 安志装, 王校常, 施卫明, 等. 重金属与营养元素交互作用的植物生理效应[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 392-396.
- [10] 宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 土壤重金属对白菜种子发芽与根伸长抑制的生态毒性效应[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 103-107.
- [11] 温志良, 毛友发, 陈桂林. 重金属污染生物恢复技术研究[J]. 环境科学动态, 1999(3): 15-17.
- [12] URRUIA M M, BEVERIDGE J. Remediation of heavy metals retained as oxyhydroxides or silicates by *Bacillus subtilis* cells[J]. Appl Environ Microbiol., 1993, 59: 4323-4329.
- [13] 丁克强, 孙铁珩. 通气对石油污染土壤生物修复的影响[J]. 土壤, 2001, 33(4): 185-188.
- [14] ROBERT M, PEIER S, HEINRICH S J. Ex-situ process for treating PAH contaminated soil with *Phanerochaete chrysosporium*[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 2626-2633.
- [15] ELLIIS B, HAROLD P, KRONBERG H. Bioremediation of a creosote-contaminated site[J]. Environmental Technology, 1991, 12: 447-459.
- [16] RUGH C L, WILDE H D, STACK N M, et al. Mercury ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial mer gene[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1996, 93: 3182-3187.
- [17] MEAGHER R B. Phytoremediation of toxic inorganic and organic pollutants[J]. Current Opinions in Plant Biology, 2000, 3(2): 153-162.
- [18] BANUELOS G S, CARDONG, MACKKEY B, et al. Bromine and selenium removal in brominated soils by four sprinkler irrigated plant species[J]. Journal of Environmental Quality, 1993, 22: 786-79.
- [19] BANUELOS G S, AJWA H A, MACKKEY B, et al. Evaluation of different plant species used for phytoremediation of high soil selenium[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(3): 639-646.
- [20] 张太平, 潘伟斌. 根际环境与土壤污染的植物修复研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 76.
- [21] CHANEY R L, MALIK M, II Y M, et al. Phytoremediation of soil metals[J]. Current Opinions in Biotechnology, 1997, 8: 279-284.
- [22] LASAT M M, FUHRMAN M, EBES S D, et al. Phytoextraction of radiocesium contaminated soil: Evaluation of cesium bioaccumulation in the shoots of three plant species[J]. J of Environmental Quality, 1988, 27: 165-169.
- [23] DUSHENKOV S, MKHEEV A, PROKHNEVSKY A, et al. Phytoremediation of radiocesium contaminated soil in the vicinity of Chernobyl[J]. Ukraine Environ Sci Technol, 1999, 33(3): 469-475.