

土壤重金属镉污染的生物修复技术研究进展

徐良将, 张明礼, 杨 浩

(南京师范大学地理科学学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 随着工农业的发展, 重金属 Cd 污染也日益严重, 为了减轻 Cd 污染带来的危害, 众多研究人员进行了镉污染土壤的植物修复研究, 并提出工程修复措施、化学治理措施、农业生态修复措施和生物修复措施等技术, 本文比较了各种修复方法的优势和局限, 发现生物修复中的植物修复技术因其环保、经济等特点备受推崇, 并重点阐述了 Cd 污染土壤植物修复的概念、类型和研究现状, 进而对 Cd 污染土壤的植物修复技术进行了展望。

[关键词] 土壤, Cd 重金属, 污染, 治理, 植物修复

[中图分类号] Q952 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2011)01-0102-05

Research Progress of Bioremediation Technology of Cadmium Polluted Soil

Xu Liangjiang Zhang Mingli Yang Hao

(School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract With the development of agriculture and industry, the heavy metal cadmium pollution is becoming increasingly severe. In order to alleviate the effect of cadmium pollution, many researchers have engaged in phytoremediation research of soil polluted by cadmium and have proposed restoration measures, chemical treatment measures, agroecology restoration measures and phytoremediation technology etc. In this paper, comparing the merit and demerit of various ways of restoration, it is found that the phytoremediation technology is more preferred for it is more environment friendly and economical. This paper focuses on the concept, types and research status of phytoremediation of cadmium polluted soil and the perspectives of phytoremediation of cadmium polluted soil is also discussed.

Key words soil, cadmium, heavy metal pollution, treatment, phytoremediation

自 20 世纪初发现镉 (Cadmium, 以下简称 Cd) 以来, Cd 被广泛应用于电镀工业、化工业、电子业和核工业等领域, 需求量也越来越大, 相当数量的 Cd 通过废气、废水、废渣排入环境, 造成污染. 土壤中 Cd 超标一方面会对植物造成毒害并使经济作物减产, 另外也会被植物吸收并富集在籽实内进入食物链. Cd 一旦通过各种方式进入人体, 就会在人体内蓄积起来, 其生物学半衰期长达 10 至 30 年. 有关土壤环境中 Cd 通过食物链对人类造成的危害在上世纪就开始有报道^[1, 2]. 人体摄入过量的 Cd 易引起前列腺癌、肾癌和痛痛病等疾病^[3].

随着工农业生产中大量 Cd 的使用, 农业生产过程中污灌、施肥等行为的加剧, 受污染环境中的 Cd 含量也逐年上升, 据统计, 每年在世界范围内进入土壤的 Cd 总量为 2.2 万 t^[4]. 目前, 我国受 Cd、As、Cr、Pb 等重金属污染的耕地面积近 2000 万 hm², 约占总耕地面积的 1/5. 其中工业“三废”污染耕地面积 1000 万 hm², 污水灌溉的农田面积已达 330 多万 hm²^[5]. 在土壤重金属污染中, Cd 污染非常严重. 20 世纪 90 年代初, 我国污灌农田为 1.4 × 10⁶ hm², 由于污灌不当对 6.3 × 10⁵ hm² 农田造成不同程度的污染, 其中 Cd 污染耕地 1.3 × 10⁴ hm², 涉及 11 个省市的 25 个地区, 每年生产 Cd 米 (Cd 含量 ≥ 1.0 mg/kg 的糙米) 5.0 × 10⁷ kg. 如沈阳市张士灌区因污染可能会生产 Cd 米的面积约为 329 hm², 土壤中的作物受 Cd 污染导致“Cd 米”的地区还有: 上海的沙川灌区、江西大余县灌区、广东的广州和韶关地区、广西的阳朔和湖南的衡阳等

收稿日期: 2010-10-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41030751)、国家自然科学基金面上项目 (40873071)、江苏省教育厅重大项目 (09KJA170002).

通讯联系人: 杨浩, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 土壤侵蚀与环境效应. Email: yanghao@njnu.edu.cn

地, 近几年, Cd污染的状况有日益严重之势, 这严重影响到粮食产量和粮食安全问题.

1 土壤中的 Cd及其来源

1.1 土壤中的 Cd及其存在形态

Cd在地壳中的含量较少, 世界上多数土壤 Cd含量为 $0.01 \sim 2.0 \text{ mg/L}$, 平均值为 0.35 mg/L . 在我国, 据中国环境监测总站 (1990年) 报告, 全国 41个土类 Cd的背景值差异明显, Cd含量变化范围在 $0.017 \sim 0.332 \text{ mg/kg}$ 之间^[6]. 由于土壤腐殖质对 Cd有富集作用, 有的土壤 Cd含量可高达 4.5 mg/kg . 随水流迁移到土壤中的 Cd可被土壤吸附, 吸附的 Cd一般在 $0 \sim 15 \text{ cm}$ 的土壤表层累积, 15 cm 以下含量显著减少.

重金属 Cd在土壤中以水溶态和难溶态的形式存在. 水溶性 Cd主要以离子态或络合态存在, 如 Cd^{2+} 、 CdCl^+ 、 CdSO_4 等; 难溶性 Cd以交换态 (粘土交换及腐殖质交换)、化学沉淀态及难溶性螯合态存在于土壤颗粒中, 如 CdS 、 CdCO_3 等.

1.2 Cd的来源

土壤中 Cd的来源方式主要是自然过程、采矿、冶炼、污灌、施肥、大气沉降等, 自然过程对土壤中 Cd的输入主要通过岩石风化和火山活动等地质和环境地球化学过程. 鲁如坤等 (1992年) 根据欧共体国家 1975年的统计数字推算, 土壤外源 Cd有 6% 来自生产 Cd的工业, 57% 来自使用 Cd为原料的工业, 37% 来自其他工业来源^[7]. 其中, 每年来自农业和动物废物 Cd的含量为 0.22 万 t 城市污水和废水等 0.438 万 t 矿物灰 0.72 万 t 肥料和杀虫剂 0.02 万 t 工厂废弃物 0.12 万 t 大气沉降物 0.5 万 t 等^[8].

2 修复技术

目前, 对于重金属污染土壤的治理主要包括工程措施、化学治理措施、农业生态修复措施和生物修复措施等方面, 对于 Cd污染土壤的治理也是使用这些方法, 在实际应用中, 一般会根据土壤中 Cd污染浓度、存在形态以及土壤特性等情况选择合适的方法进行修复, 以达到较高的修复效率.

2.1 工程措施

工程措施包括客土法、换土法、深耕翻土法、固化、稳定化方法、电力修复法等, 工程措施具有稳定、见效快的优点, 但存在工程量大、投资费用高、二次污染隐患等缺点, 不适宜大面积污染土壤的治理, 因此, 其不是一种理想修复土壤 Cd污染的方法.

2.2 化学治理措施

化学治理措施包括淋溶法、施用改良剂等方法, 这些方法能够在短期内降低土壤中重金属的毒性和生物有效性, 但此方法因人为向土壤中施加化学药剂, 易造成二次污染, 且该方法是一种原位修复方法, 重金属 Cd仍存留在土壤中, 容易再度活化危害植物, 其潜在威胁并未消除. 此外, 就修复后土壤的长期有效性和生态系统的长期稳定性来说, 还缺乏深入细致的研究.

2.3 农业生态修复措施

近年来, 一系列农业生态修复措施被逐渐应用于受重金属污染土壤的修复, 农业生态修复措施是通过调节诸如土壤水分、土壤 pH 值、土壤阳离子代换量 (CEC)、 CaCO_3 和土壤氧化还原状况及气温、湿度等因素, 改变土壤中 Cd的活性, 降低其生物有效性, 以减弱重金属对植物的毒害作用. 农业生态修复方面我国研究的较多, 取得了一定的成就, 该方法实施过程中, 要系统考虑土壤物理、化学特性的相互影响和作用, 目前仍缺少对此方面的系统研究. 另外, 该方法也是一种原位修复技术, Cd形态发生了改变, 但仍存在土壤中, 容易再度活化, 对生物产生危害.

2.4 生物修复措施

2.4.1 微生物修复

土壤微生物包括与植物根部相关的自由微生物、共生根际细菌、菌根真菌, 它们是根际生态区的完整组成部分^[9]. 微生物在修复被重金属污染的土壤方面具有独特的作用, 其抗重金属机制包括生物吸附、胞外沉淀、生物转化、生物累积和外排作用^[10]. 通过这些作用, 微生物一方面可以降低土壤中重金属的毒性, 并可以吸附积累重金属; 另一方面可以改变根系微环境, 从而提高植物对重金属的吸收、挥发或固定效率.

目前, 大部分微生物修复技术还局限在科研和实验室水平, 实例研究还不多, 无法大面积推广, 对于微

生物修复技术还需做更深入探索.

2.4.2 动物修复

利用土壤中的某些低等动物如蚯蚓能吸收重金属的特性,在一定程度上降低了污染土壤中重金属比例,达到了动物修复重金属污染土壤的目的.目前利用低等生物进行重金属Cd污染修复的研究仍局限在实验室阶段,且因受低等动物生长环境等因素制约,其修复效率一般,并不是一种理想的修复技术.

3 植物修复

3.1 植物修复的概念和类型

植物修复是指利用植物转移、容纳或转化环境介质中有毒有害污染物,使其对环境无害,使污染环境得到修复与治理.它是一项新兴的污染环境治理技术,属于生物修复的范畴.广义上的植物修复技术是指利用植物吸收、提取、分解、转化或固定土壤、沉积物、污泥或地表、地下水中有毒有害污染物的技术的总称.而狭义上的植物修复技术是指将某种特定的植物种植在重金属污染的土壤上,该种植物对土壤中的污染元素具有特殊的吸收富集能力,将植物收获并进行妥善处理(如灰化回收)后即可将该种重金属移出主体,达到污染治理与生态修复的目的.与传统的修复方法相比,植物修复具有绿色、环保、经济等优势.

植物去除土壤中重金属的机理主要依靠植物萃取作用、根系过滤作用、植物挥发作用和植物固定化作用^[11].根据修复植物在某一方面的修复功能和特点,可将植物修复分为植物提取、植物挥发和植物稳定3种类型.

植物提取法是利用一些植物对某种重金属的吸收和在地上部的蓄积,并通过收获地上部达到减少土壤重金属含量的目的.当地上部对某种重金属的蓄积达到一定量可称之为超积累或超富集植物,规定植物积累的Cd含量一般在100mg/kg以上.

植物挥发是指植物吸收土壤中的重金属,将体内重金属转化为可挥发的状态,并通过植物的叶片等部位挥发出去,从而降低土壤中重金属含量.这种修复方法应用范围较小,更多的用于一些挥发性的重金属,比如Hg、Se等.并且,通过植物挥发虽然减少了土壤中重金属含量,但挥发出的重金属进入大气,会造成大气的重金属污染.笔者认为,从整体环境考虑,修复土壤中的重金属污染不能以对其他环境造成污染为代价.

植物稳定是通过吸收、分解、氧化、固定等过程,降低重金属的流动性和生物可利用性,防止重金属的渗漏和转移,减少重金属对植物的危害.在这一过程中,土壤中重金属含量并不减少,只是存在形态发生了变化.通过大面积种植此类作物,可有效降低废弃矿场和重金属污染严重地区重金属的危害^[12].

3.2 Cd污染土壤植物修复研究现状

1977年Brooks等首次提出了超积累植物的概念,1983年,美国科学家Chaney等首次提出运用超积累植物去除土壤中重金属污染物的设想.目前,国内外已发现的各类超积累植物有700多种,大部分都在国外.Cd的超积累植物近年来也陆续被发现,如王松良等研究了芸苔属蔬菜对Cd的富集特性并发现这类植物对修复土壤Cd污染有一定的潜力^[13];刘威发现宝山莙菜可以富集Cd在自然条件下,其地上部Cd平均含量为1168mg/kg^[14];魏树和通过盆栽模拟实验发现龙葵(*Solanum nigrum*)满足Cd超积累植物的衡量标准^[15];王激清通过水培与土培实验筛选出了芥菜型油菜川油II-10为理想的高积累Cd油菜^[16];熊愈辉通过大量实验研究发现矿山型东南景天是一种Cd超积累植物^[17];彭克俭等研究的结果表明龙须眼子菜能有效转移水中的Cd、Pb,可以作为吸附剂用于含Cd、含Pb废水的处理^[18];聂发辉发现株洲冶炼厂生产区实验范围内的商陆是一种Cd的超积累植物^[19];潘志明等采用正交试验法对肾蕨进行实验发现肾蕨对Cd、Hg有较好的富集作用^[20].国外发现的Cd超积累植物还有Baker 1989年在欧洲中西部发现的能富集Cd高达2130mg/kg的十字花科植物天蓝褐蓝菜^[21]、*Thlaspi caerulescens* J& C Presl和*Arabidopsis halleri* (L.) O. Kane & Al-Shehbaz^[22]等等.我国植物种类繁多,资源丰富,在寻找Cd的超积累植物方面仍有很大空间.

目前,利用植物修复Cd污染土壤的做法正在被越来越多的研究人员所推崇,此做法也得到社会的认可和强烈关注,是一个前景广阔的研究领域.此方法的关键是通过多种方法找寻更多超积累植物或修复效率高的植物.有部分研究人员还提出可以用大生物量的植物进行替代,虽然有些植物不是超积累植物,但

因其生物量大和对重金属有耐性等特征, 仍能应用于重金属污染土壤的植物修复. 比如有研究人员用烟草、美人蕉等作物进行 Cd 污染土壤的植物修复研究^[23], 也取得了很好的效果. 这也为其他研究人员提供了一种思路.

3.3 Cd 污染土壤植物修复技术的优点与不足

与传统的化学修复、物理和工程修复相比, 植物修复技术有一些显著的优点: 植物修复技术是一种原位修复技术, 对土壤扰动小, 可永久解决土壤污染问题, 并可大面积修复受污染土壤. 另外, 在污染土壤上种植植物对环境有绿化和美化作用, 并利于生态系统的保持, 易于被人们接受, 目前已有学者开始研究用观赏性植物进行修复. 此外, 与其他修复技术相比, 植物修复技术成本较低.

植物修复技术目前仍处在实验阶段, 对于污染环境治理的具体应用而言, 还存在一些局限性, 目前发现的可用于植物修复的超积累植物一般都存在地上部作物量小、生长缓慢和季节性较强的限制, 耗时较长, 修复效率不高. 另外, 不同的植物仅对某一种污染有较好的修复效果, 对于复合型污染的修复则收效甚微. 此外, 在植物修复过程中, 还应防止植物的籽实可能被误食导致食物链污染.

植物修复技术目前受其局限性制约, 无法大面积应用于实地修复, 面对日益严重的重金属污染, 当务之急是需要完善植物修复技术, 提高植物修复效率.

4 Cd 污染土壤生物修复技术研究展望

目前, 因工业三废、污灌等原因导致的土壤 Cd 污染越来越严重, 众多研究人员对污染土壤的修复技术进行了大量卓有成效的研究, 生物修复尤其是植物修复技术因其经济、环保等优点而备受推崇, 并不断有新突破. 在以后的生物修复技术研究过程中, 以下几方面将会是重点和难点:

4.1 重金属污染土壤修复植物的选育

目前, 全世界已经筛选出数量众多的 Cd 的超积累植物, 但这些超积累植物普遍存在生物量小、修复效率不高的缺陷, 找寻生物量大、易于收割、气候适应性强的超积累植物仍是当前的重点工作之一. 除草本植物外, 也可对木本植物进行选育, 有研究人员用杨树和柳树做了实验, 发现它们对重金属 Cd 污染土壤的修复具有良好的效果和作用. 此外, 可通过选育多种超积累植物, 用这些植物在重金属污染土壤区域构建立体生物群落, 在不同季节, 进行不同组合, 实现生物多样性并提高修复效率.

4.2 植物根际圈内环境研究

菌根真菌对根际圈内的重金属具有吸收、屏障及螯合作用, 能影响菌根植物对重金属的积累和分配, 使菌根植物体内重金属积累量增加, 提高植物提取的效果. 此外, 根际圈内细菌也能吸附和固定重金属, 说明细菌对重金属也有修复作用^[24]. 怎样使菌根—植物—微生物修复体系达到最佳组合, 将成为一个新的研究方向.

4.3 生物工程技术和基因工程技术的应用

建立 Cd 的超积累植物基因库, 资源共享, 加快研究步伐. 通过应用生物工程技术和基因工程技术, 将 Cd 超积累植物的基因导入到生物量大、生长迅速、季节适应性强的植物体内, 可以培育出较理想的超积累植物. 此技术的不断成熟和应用, 将会突破目前超积累植物选育的瓶颈, 并将因其绿色环保、经济高效而在以后的重金属污染土壤修复方面发挥不可替代的作用.

[参考文献]

- [1] Yan agatan Shigematsu I Cd pollution in perspective[J]. Bull Inst Public Health, 1970, 19: 1-27.
- [2] Doyle J J Effect of low levels of dietary Cd in animals areview[J]. J Environ Qual, 1977, 6: 111-116.
- [3] 范迪富, 吴新民, 陈宝, 等. 土壤有毒元素镉污染修复方法探讨[J]. 江苏地质, 2005, 29(1): 32-36.
- [4] 高粱. 土壤污染及其防治措施[J]. 农业环境保护, 1992, 11(6): 272-276.
- [5] 董林林. 镉污染土壤的超积累植物筛选[D]. 西安: 陕西师范大学旅游与环境学院, 2008.
- [6] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [7] 鲁如坤, 熊礼明, 时正元. 关于土壤-作物系统中镉的研究[J]. 土壤, 1992, 24(3): 129-132.
- [8] Mahatre G N, Pankhurst C E. Bioindicators to detect contamination of soils with special reference to heavy metals[M] // Par-

- khurst C E, Dube B M, Gupta V V S R. Biological Indicators of Soil Health and Sustainable Productivity. New York: CAB International, 1997: 349-369.
- [9] 王海鸥, 徐海洋, 钟广蓉, 等. 根际微生物对植物修复重金属污染土壤作用的研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(30): 14832-14834.
- [10] 陈亚刚, 陈雪梅, 张玉刚, 等. 微生物抗重金属的生理机制 [J]. 生物技术通报, 2009, 10: 60-65.
- [11] 陈武. 环境中重金属污染土壤的植物修复研究进展 [J]. 化学工程与装备, 2009, 8(8): 191-192.
- [12] 刘小宁, 马剑英, 张慧文, 等. 植物修复技术在土壤重金属污染中应用的研究进展 [J]. 中国沙漠, 2009, 29(5): 859-865.
- [13] 王松良, 郑金贵. 芸苔属蔬菜的 Cd 富集特性及其修复土壤 Cd 污染的潜力 [J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2004, 33(1): 94-99.
- [14] 刘威, 束文圣, 蓝崇钰. 宝山堇菜 (*Viola baoshanensis*) 一种新的镉超富集植物 [J]. 科学通报, 2003, 48(19): 2046-2049.
- [15] 魏树和, 周启星, 王新, 等. 一种新发现的镉超积累植物龙葵 (*Solanum nigrum*) [J]. 科学通报, 2004, 49(23): 2568-2573.
- [16] 王激清. 高积累镉油菜品种的筛选及其吸收累积镉特征研究 [D]. 北京: 中国农业大学资源与环境学院, 2003.
- [17] 熊愈辉. 东南景天对镉的耐性生理机制及其对土壤镉的提取与修复作用的研究 [D]. 杭州: 浙江大学资源科学系, 2005.
- [18] 彭克俭, 秦春, 游武欣, 等. 沉水植物龙须眼子菜 (*Potamogeton pectinatus*) 对镉、铅的吸附特性 [J]. 生态环境, 2007, 16(6): 1654-1659.
- [19] 聂发辉. 镉超富集植物商陆及其富集效应生态环境 [J]. 生态环境, 2006, 15(2): 303-306.
- [20] 潘志明. 砷汞铅镉复合污染土壤的肾蕨植物修复技术研究 [D]. 成都: 成都理工大学材料与生物工程学院, 2006.
- [21] Baker A J M, Brooks R R. Terrestrial higher plants which accumulate metallic elements: a review of their distribution, ecology and phytochemistry [J]. Biorecovery, 1989(1): 81-126.
- [22] McGrath S P, Zhao F J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils [J]. Current Opin Biotechnol, 2003, 14: 277-282.
- [23] 周振民, 朱彦云. 土壤重金属污染大生物量植物修复技术研究进展 [J]. 灌溉排水报, 2009, 12, 28(6): 26-29.
- [24] 魏树和, 周启星, 张凯松, 等. 根际圈在污染土壤修复中的作用与机理分析 [J]. 应用生态学报, 2003, 14(1): 143-147.

[责任编辑: 丁 蓉]