

土壤复合污染的联合修复技术研究进展

庄绪亮

(中国科学院资源环境科学与技术局 ,北京 100864)

摘要 复合污染是土壤污染的主要存在形式 ,其中重金属、有机污染物等是主要的污染源。例如 ,共存于土壤中铅和镉会发生交互作用 ,从而增强了镉的迁移能力。此前单一的物理、化学、生物等修复手段对复合污染的修复效果并不明显。联合修复技术的使用可以在一定程度上克服使用单一的修复手段存在的缺点 ,提高修复效率、降低修复成本。最近有研究表明 ,综合利用化学氧化和超声波方法可以在很短的时间内将土壤中的甲苯和二甲苯完全氧化为 CO 和 CO₂。介绍了综合利用物理、化学、生物等方法对土壤复合污染修复的进展 ,并对研究中需要注意的问题及未来的发展趋势说明。

关键词 土壤 ;复合污染 ;联合修复

文章编号 :1000-0933 (2007)11-4871-06 中图分类号 :Q146 文献标识码 :A

New approaches for remediation of soils with multiple pollutants

ZHUANG Xu-Liang

Bureau of Science and Technology for Resources and Environment , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100864 , China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (11) 4871 ~ 4876.

Abstract : Combined pollution is the main form of soil contamination , i. e. including heavy metals and organic pollutants , constitute the main form of soil contamination. For example , the coexistence of lead and cadmium in soils can interact with each other and consequently increases cadmium mobility. The application of simple physical , chemical and biological remediation methods in combined pollution sites is not satisfactory to mitigate the pollution. Therefore , a combination of different techniques is required to remediate these sites with multiple pollutants to enhance the remediation efficiency and at reasonable cost. Recent example indicates that the combination of chemical oxidation and ultrasonic techniques can transform toluene and xylene in soil into CO and CO₂ in very short time. Progress to-date on the effective combination of different techniques to mitigate the soils with multiple pollutants has been discussed in the paper.

Key Words : soil ; combined pollution ; co-remediation

近些年来 ,由于矿产资源的过度开发、生活污水的大量排放以及各种各样难降解污染物的出现 ,土壤受到了极为严重的污染 ,其通过与人类的直接接触、与水、大气的交换以及通过粮食等直接或间接地对人类的健康产生了极大的威胁 ,也引起了各方面的广泛关注。从污染物的种类来看 ,土壤污染物主要包括重金属、非重金属无机污染物、有机污染物、放射性物质等 ,但在土壤中这些污染物的污染效应往往是以复合污染的形式表现出来的^[1]。随着研究工作的开展 ,对复合污染的效应和机理也有了越来越深刻的认识。由于土壤环境的复杂性 ,用原有的物理、化学、植物及微生物等单一的方法对复合污染进行修复 ,都很难达到较好的效果 ,因此如

基金项目 :国家自然科学基金资助项目 (30600082)
收稿日期 :2006-12-27 ;修订日期 :2007-05-09
作者简介 :庄绪亮 (1970 ~) 男 ,山东人 ,博士 ,主要从事微生物生态研究。E-mail :xlzhuang@cashq. ac. cn
Foundation item :The project was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 30600082)
Received date 2006-12-27 ; **Accepted date** 2007-05-09
Biography ZHUANG Xu-Liang , Ph. D. , mainly engaged in microbial ecology. E-mail :xlzhuang@cashq. ac. cn

何将各种修复技术进行合理的结合,真正在土壤污染修复方面取得突破性进展,成为现阶段的研究热点之一。其中,特别是生物修复中的植物-微生物联合修复,已成为土壤污染修复的新方向。

1 土壤的复合污染

目前,对复合污染有多种定义^[2-4],其核心内容都是指2种或2种以上的污染物在同一个时空内产生作用。由于土壤污染物的多样性,复合污染也有多种类型。其中,研究较多的有重金属复合污染、重金属-有机物复合污染以及有机物复合污染等。周东美等^[1]讨论了不同重金属及有机物的复合污染效应。1939年,Bliss将复合污染的交互作用分为加和作用、协同作用和拮抗作用^[2],此后,不少研究者都对复合污染的效应进行了研究,对Bliss的分类进行了完善,但大都没有改变Bliss的分类,因此该分类方法沿用至今。多种污染物的交互作用,使得复合污染的机理更加复杂,大大增加了研究的难度。随着新研究手段的出现,对效应背后的机理的认识有了很大程度的提高。郑振华等^[5]将机理分为竞争结合位点、对酶活性的影响、干扰正常生理过程、改变细胞结构与功能、螯合(或络合)作用及沉淀作用干扰生物大分子的结构与功能等6类进行了讨论。

2 联合修复技术

尽管复合污染是土壤污染的主要存在形式,但目前的研究仍然主要集中在对单一污染物或同类污染物(如多种重金属或多种有机污染物等)上,而且研究主要以在实验室和温室进行异位修复的方法为主,较少见原位修复的报道。

从修复技术来看,多种修复技术共用,或者以一种修复技术为主,辅以其他手段来共同恢复土壤健康得到了越来越多的重视。用于土壤污染治理的方法主要有物理修复、化学修复和生物修复。生物修复以其成本低、应用方法简便、无二次污染等优点而深得人们的青睐。在生物修复中,植物与微生物的联合修复展现出了良好的发展前景,在此将单独进行讨论。

2.1 物理与化学联合修复

物理和化学修复是利用污染物的物理、化学特性,通过分离、固定以及改变存在状态等方式,将污染物从土壤中去^[6]。这两种方法具有周期短、操作简单、适用范围广等优点。但传统的物理、化学修复也存在着修复费用高昂、易产生二次污染、破坏土壤及微生物结构等缺点,制约了此方法从实验室向大规模应用的转化。近年来,研究者们通过对一些物理和化学修复方法的组合,有效地克服了某些修复方法存在的问题,在提高修复的效率,降低修复成本方面,取得了一定的进展,也为今后物理和化学修复的发展提供了新的思路。

Dadkhah等^[7]先用亚临界的热^水作为介质,将PAHs从土壤中提取出来,然后用氧气、过氧化氢来处理含有污染物的水。通常状况下,由于极性较强,水对很多有机物的溶解度不高,但随着温度的升高,其极性降低,在亚临界状态已经成为PAHs的良好溶剂。用这种方法,土壤中99.1%~99.9%的PAHs都被提取到水中,而经过氧化在水中残留的不超过10%。此方法用水作为溶剂,具有成本低、对环境友好等优点。

Flores等^[8]报道了一种化学氧化与超声波联合修复甲苯和二甲苯污染土壤的技术。使用Fenton型催化剂和H₂O₂,可以将有机物完全氧化成CO和CO₂,整个反应过程在室温下进行,而且实施时间短。许多研究发现,氧化过程发生在有机物溶解在溶剂以后,而有机物的溶解是整个修复过程的限速步骤^[9,10],使用超声波一方面可以显著加快这一过程,另一方面对氧化过程中的OH·的形成起着重要的作用。

2.2 物理、化学与生物联合修复

生物修复,就是利用微生物、植物和动物将土壤中的污染物转化、吸附或富集的生物工程技术系统。生物修复具有成本低、不破坏土壤环境、污染物降解效率高、不产生二次污染、可原地处理、操作简单等优点,随着对土壤修复的要求的提高,生物修复越来越引起人们的重视。但生物修复也有其短期内难以克服的缺点:如生物修复周期长,往往需要几个月甚至几年的时间才能完成;用微生物进行原位修复,其结果可能会与实验室模拟有很大的差别;非土著微生物对生物多样性会产生威胁等等。

目前,物理、化学与生物的联合修复的研究很少,且方法主要集中在以一种修复技术为主,其他的作为辅

助来进一步完善修复过程上,如用微生物降解物理修复中的污染物或者用某些化学物质加快生物降解过程等。

石油中含有多种有机物质,如何治理石油污染也是一个世界性的难题。Goi 等^[11]最近报道了用化学氧化剂和微生物共同降解土壤中石油污染的方法。用化学氧化剂预处理过的土壤再用微生物降解,其降解效率明显比单独使用其中任何一种高。同时作者还指出,在联合修复过程中,控制氧化剂在合适的范围之内,才能保证较高的降解效率;另外,土壤的结构及其他理化性质对于降解的效果也有影响。

Schippers 等^[12]通过向 *Sphingomonas yanoikuyae* 中加入来源于 *Candida bombicola* ATCC 22 214 的生物脂类表面活性剂,促进菲由晶体状态向溶解状态转化。荧光光谱检测发现,整个修复过程的限速步骤是菲的溶解过程而不是 *S. yanoikuyae* 对溶液中菲的吸收。因此,表面活性剂能够加速 *S. yanoikuyae* 的生物修复。

另外一个有价值的方向是研究不同的物理、化学修复手段对土壤中土著微生物的影响。外部环境的变化会引起土壤中微生物的群落结构、代谢等一系列的变化,掌握了它的变化规律,一方面可以针对不同的土壤特征选择行之有效的修复手段,另一方面也为将来在更复杂的情况下进行多种手段的联合修复打下基础。

动电技术是通过插入土壤的两个电极之间加入低压直流电场,使带有不同电荷的污染物向不同电极方向移动,进而将溶解于土壤溶液的污染物吸附去除的方法^[13],此方法具有低能耗、易于控制等优点^[14]。经研究证明,此方法对铬、镉、铜、锌、汞等金属以及 PCB、TCE、苯酚、甲苯等有机物有比较好的去除效果^[15]。然而,动电修复对土壤微生物的影响却知之甚少。Lear 等^[16,17]在研究不同土壤在动电修复时微生物群落变化的时候,得出了相似的结论。动电修复对微生物的呼吸、对碳源的利用、可培养细菌和真菌和数量以及土壤的理化性质上都有显著影响,但所有的变化都是在电场和污染物共同作用的情况下产生的,还无法辨别出动电修复对微生物的影响。

2.3 植物与微生物联合修复

生物技术应用到土壤修复中,大大地提高了修复过程的安全性,降低了成本。目前,用于修复的生物主要是植物和微生物,另外还有少量的原生动物。植物作用于污染物主要有吸收、降解、转化以及挥发等几种方法。据报道,已经发现了超过 400 种的超富集植物,主要集中在对 Cu、Pb、Zn 等金属的治理上。微生物修复的机理包括细胞代谢、表面生物大分子吸收转运、生物吸附(利用活细胞、无生命的生物量、多肽或生物多聚体作为生物吸附剂)、空泡吞饮、沉淀和氧化还原反应等。土壤微生物是土壤中的活性胶体,它们比表面大、带电荷、代谢活动旺盛。受污染的土壤中,往往富集多种具有高耐受性的真菌和细菌,这些微生物可通过多种作用方式影响土壤污染物的毒性。然而,植物和微生物修复也都存在不足,比如植物修复缓慢、对高浓度污染的耐受性低,微生物的修复易受到土著微生物的干扰等。而植物与微生物的联合修复,特别是植物根系与根际微生物的联合作用,已经在实验室和小规模的修复中取得了良好的效果^[18~21]。根际是受植物根系影响的根-土界面的一个微区,一方面,植物根部的表皮细胞脱落、酶和营养物质的释放,为微生物提供了更好的生长环境,增加了微生物的活动和生物量。另一方面,根际微生物群落能够增强植物对营养物质的吸收,提高植物对病原的抵抗能力,合成生长因子以及降解腐败物质等^[22],这些对维持土壤肥力和植物的生长都是必不可少的。这样一个修复体系的作用主要表现在以下几个方面:

2.3.1 与植物共生去除土壤中的污染物

某些根际微生物在土壤中独立生长的速度很慢,但是与植物共生后则快速生长。并且一个单个微生物个体侵染植物后,可以迅速形成一个可以固定氮的结节,每个结节大约含有 108 个细菌^[23]。在重金属胁迫下,不同生物体都会产生金属硫蛋白——这是一类富含半胱氨酸、低分子量的蛋白,并可结合 Cd、Zn、Hg、Cu 和 Ag 等重金属。Sriprang 等^[24]报道了将金属硫蛋白四聚体基因导入细菌 *Mesorhizobium huakuii* subsp. *rengei* B3 中,并与植物 *Astragalus sinicus* 共生后,使植物对土壤中 Cd²⁺ 的吸收量增加 1.7~2.0 倍。

2.3.2 改变污染物的性质

通过释放螯合剂、酸类物质和氧化还原作用,根际微生物不仅会影响土壤中重金属的流动性,还可以增加

植物的利用度^[25-26]。Abou-Shanab 等^[27]报道了从被 Ni 污染的土壤中分离到 9 株根际微生物,其中 *Rhizobium galegae* AY509213、*Microbacterium oxydans* AY509219、*Clavibacter xyli* AY509236、*Acidovorax avenae* AY512827、*Microbacterium arabinogalactanolyticum* AY509225、*M. oxydans* AY509222、*M. arabinogalactanolyticum* AY509226 和 *M. oxydans* AY509221 可以增强植物 *Alyssum murale* 在低浓度和高浓度污染的土壤中的 Ni 的吸收,而 *Microbacterium oxydans* AY509223 只能增加低浓度 Ni 污染土壤的植物修复效果。微生物的氧化作用能使重金属元素的活性降低,进而增加植物对重金属的吸收作用。一种荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescen* LB300)能在含有高达 270 mg/L Cr^{3+} 的介质中生长,原因是它能还原 Cr^{6+} ,在降低 Cr^{6+} 毒性的同时,也增加了植物对重金属的吸收能力。

2.3.3 微生物促进植物生长 维持土壤肥力

土壤微生物几乎参与土壤中一切生物及生物化学反应,在土壤功能及土壤过程中直接或间接地起重要作用,包括对动植物残体的分解、养分的储存转化及污染物的降解等。因此,土壤微生物尤其是根际微生物的结构和功能,对维持超积累植物的生长、保持其吸附活力是必需的。微生物通过固氮和和对元素的矿化,既增加了土壤的肥力,也促进了植物的生长。如硅酸盐细菌可以将土壤中云母、长石、磷灰石等含钾、磷的矿物转化为有效钾,提高土壤中有效元素的水平^[28]。根际促生细菌和共生菌产生的植物激素类物质具有促进植物生长的作用,如某些根际促生细菌 (Plant growth-promoting rhizobacteria PGPR)能产生吲哚-3-乙酸 (IAA)^[29],而 IAA 通过与植物质膜上的质子泵结合使之活化,改变细胞内环境,导致细胞壁糖溶解和可塑性增加来增大细胞体积和促进 RNA、蛋白质合成、增加细胞体积和质量以达到促生作用^[30]。此外,许多细菌都可以产生细胞分裂素^[31,32]、乙烯^[31,33]、维生素类等物质^[34],对植物的生长具有不同程度的促进作用。因此平衡植物根际微生物的微生态系统是保证土壤生物修复正常进行的重要环节。

3 研究动态与展望

随着对土壤污染认识的深入以及对环境保护和人类健康要求的提高,对土壤修复也就提出了更高的要求。而在土壤这样不均一的复杂体系中,想要通过单一的方法达到这样的目的面临着很大的困难,物理、化学、生物等多种技术的综合利用将会成为未来的发展趋势,近来发展起来的化学生物联合修复以及植物微生物联合修复就是典型的代表。就现有的技术来看,还存在着以下几方面的问题:(1)研究主要集中在实验室或小规模的模拟试验上,在复杂条件下的大规模实际应用的效果还需要进一步验证,另外,如何加快科学研究向应用甚至商业化的转化也是亟待解决的难题;(2)较少见各种修复手段对土壤中土著微生物的影响以及修复生物对生物多样性带来的威胁方面的研究,修复风险是现实存在的,对风险进行评估并将其控制在一定的范围之内,也是未来修复必须要考虑的问题;(3)不同的修复手段在修复周期、成本及副作用等方面存在着差异,需要将现有的技术进行有效的整合或者发展出新的更为有效的修复手段。

References :

[1] Zhou D M , Wang Y J , Cang L , *et al.* Advances in the research of combined pollution in soil and soil-plant systems. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* ,2004 5 (10) :1-8.

[2] He Y T , Xiong X Z. Advances in research of combined pollution. *Chinese Journal of Environmental Science* ,1994 ,15 (6) :79-83.

[3] Chen H M , Zheng C R. Research on combined pollution and interaction : hotspots and difficulties in agricultural environmental protection. *Agro-Environmental Protection* ,2002 21 (2) :192.

[4] Meng Z F , Xue C Z , Zhang Z Q , *et al.* Expression of heavy metal combined pollution in soil. *Agro-Environmental Protection* ,1999 ,18 (2) :87-91.

[5] Zheng Z H , Zhou P J , Wu. New advances in research of combined pollution. *Chinese Journal of Applied Ecology* ,2001 12 (3) :469-473.

[6] Jiang X H , Yu W X , Jiang J H , *et al.* Physical/chemical remediation of contaminated soil. *Environmental Pollution and Control* ,2006 28 (3) :210-214.

[7] Dadkhah D A , Akgerman A. Hot water extraction with in situ wet oxidation : PAHs removal from soil. *Journal of Hazardous Materials* ,2002 ,B93 :

307—320.

[8] Flores R , Blass G , Dominguez V. Soil remediation by an advanced oxidative method assisted with ultrasonic energy. *Journal of Hazardous Materials* ,2006 , doi :10.1016/j.jhazmat.2006.09.044.

[9] Kawahara F K , Davila B , Al-Abed S R , *et al.* Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton’s reagent , *Chemosphere* ,1995 ,31 :4131—4142.

[10] Millioli V S , Freire D D C , Cammarota M C. Petroleum oxidation using Fenton’s reagent over beach sand following a spill. *Journal of Hazardous Materials* ,2003 ,103 :79—91.

[11] Goi A , Kulik N , Trapido M. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere* ,2006 ,63 :1754—1763.

[12] Schippers C , Geßner K , Mueller T , *et al.* Microbial degradation of phenanthrene by addition of a sphorolipid mixture. *Journal of Biotechnology* ,2000 ,83 :189—198.

[13] Huang J , Qiu S P , Wei R , *et al.* The application of electrokinetic technology on the remediation of soil contaminated by chromium and the research status. *Industry Safety and Environmental Protection* ,2006 ,32 (8) 6—9.

[14] Pazos M , Sanroman M A , Cameselle C. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique. *Chemosphere* ,2006 ,62 :817—822.

[15] Virkutytea J , Sillanpaa M , Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical overview. *The Science of Total Environment* ,2002 ,289 :97—121.

[16] Lear G , Harbottle M J , van der Gast C J , *et al.* The effect of electrokinetics on soil microbial communities. *Soil Biology and Biochemistry* ,2004 ,36 :1751—1760.

[17] Lear G , Harbottle M J , Sills G , *et al.* Impact of electrokinetic remediation on microbial communities within PCP contaminated soil. *Environmental Pollution* ,2006 , doi :10.1016/j.envpol.2006.06.037.

[18] Wu S C , Cheung K C , Luo Y M , *et al.* Effects of inoculation of plant growth-promoting rhizobacteria on metal uptake by *Brassica juncea*. *Environmental Pollution* ,2006 ,140 :124—135.

[19] Zaidi S , Usmani S , Singh B R , *et al.* Significance of *Bacillus subtilis* strain SJ-101 as a bioinoculant for concurrent plant growth promotion and nickel accumulation in *Brassica juncea*. *Chemosphere* ,2006 ,64 :991—997.

[20] Huang X D , El-Alawi Y , Penrose D M , *et al.* A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Pollution* ,2004 ,130 :465—476.

[21] Narasimhan K , Basheer C , Bajic V B , *et al.* Enhancement of plant-microbe interactions using a rhizosphere metabolomics-driven approach and its application in the removal of polychlorinated biphenyls. *Plant Physiology* ,2003 ,132 :146—153.

[22] Walton B T , Anderson T A. Microbial degradation of trichloroethylene in the rhizosphere : potential application to biological remediation of waste sites. *Applied and Environmental Microbiology* ,1990 ,56 :1012—1016.

[23] Downie A. Fixing a symbiotic circle. *Nature* ,1997 ,387 :352—353.

[24] Sriprang R , Hayashi M , Yamashita M , *et al.* A novel bioremediation system for heavy metals using the symbiosis between leguminous plant and genetically engineered rhizobia. *Journal of Biotechnology* ,2002 ,99 :279—293.

[25] Black R C , Choate D M , Bardhan S , *et al.* Chemical transformation of toxic metals by a *Pseudomonas* strain from a toxic waste site. *Environmental Toxicology and Chemistry* ,1993 ,12 :1365—1376.

[26] De-Souza M P , Huang C P A , Chee N , *et al.* Rhizosphere bacteria enhance that accumulation of selenium and mercury in wetland plants. *Planata* ,1999 ,209 :259—263.

[27] Abou-Shanab R A I , Angle J S , Chaney R L. Bacterial inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from low , moderate and high Ni soils. *Soil Biology and Biochemistry* ,2006 ,38 :2882—2889.

[28] Niu , X G , Hua X Y , He S C. Studies on the potassium-dissolving ability of silicate bacteria. *Chinese Journal of Soil Science* ,2005 ,36 (6) 950—953.

[29] Lucas Garcia J A , Domenech J , Santamaria C , *et al.* Growth of forest plants (pine and holm-oak) inoculated with rhizobacteria :relationship with microbial community structure and biological activity of its rhizosphere. *Environmental and Experimental Botany* ,2004 ,52 :239—251.

[30] Frandberg E , Schnurer J. Chitinolytic properties of *Bacillus pabuli* K1. *Journal of Applied Bacteriology* ,1994 ,76 :361 — 367.

[31] Ping L , Boland W. Signals from the underground :bacterial volatiles promote growth in *Arabidopsis*. *Trends in Plant Science* ,2004 ,9 :263 — 266.

[32] Timmusk S , Nicander B , Granhall U , *et al.* Cytokinin production by *Paenibacillus polymyxa*. *Soil Biology and Biochemistry* ,1999 ,31 :1847 — 1852.

[33] Glick B R , Penrose D M , Li J. A model for the lowering of plant ethylene concentrations by plant growth-promoting bacteria. *Journal of Theoretical Biology* ,1998 ,190 :63 — 68.

[34] Hill G T , Mitkowski N A , Aldrich-Wolfe L , *et al.* Methods for assessing the composition and diversity of soil microbial communities. *Applied Soil Ecology* ,2000 ,15 :25 — 36.

参考文献：

[1] 周东美 ,王玉军 ,仓龙 ,等. 土壤及土壤-植物系统中复合污染的研究进展. *环境污染治理技术与设备* 2004 5 (10) :1 ~ 8.

[2] 何勇田 ,熊先哲. 复合污染研究进展. *环境科学* ,1994 ,15 (6) :79 ~ 83.

[3] 陈怀满 ,郑春荣. 复合污染与交互作用研究-农业环境保护中研究的热点和难点. *农业环境保护* 2002 21 (2) :192.

[4] 孟昭福 ,薛澄泽 ,张增强 ,等. 土壤中重金属复合污染的表征. *农业环境保护* ,1999 ,18 (2) :87 ~ 91.

[5] 郑振华 ,周培疆 ,吴振斌. 复合污染研究的新进展. *应用生态学报* 2001 ,12 (3) :469 ~ 473.

[6] 蒋小红 ,喻文熙 ,江家华 ,等. 污染土壤的物理/化学修复. *环境污染与防治* 2006 28 (3) :210 ~ 214.

[13] 黄健 ,邱胜鹏 ,魏榕 ,等. 动电技术在铬污染土壤修复中的应用及研究现状. *工业安全与环保* 2006 32 (8) :6 ~ 9.

[26] 钮旭光 ,华秀英 ,何随成. 硅酸盐细菌解钾活性的研究. *土壤通报* 2005 36 (6) :950 ~ 953.