

土壤及场地持久性有机污染的生物修复技术发展及应用

滕应^{1,2}, 李秀芬^{1,2}, 潘澄^{1,2}, 马文亭¹, 宋静^{1,2}, 刘五星^{1,2}, 李振高¹, 吴龙华^{1,2}, 陈梦舫^{1,2}, 骆永明^{1,2,3*}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

2 中国科学院研究生院, 北京 100049, 3 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 以土壤及场地持久性有机污染物为对象, 较为系统地综合评述了国内外污染土壤及场地的生物修复技术发展与应用, 并结合当前土壤及场地污染的新特点, 提出了生物修复的发展趋势和研究方向。

关键词: 污染土壤; 持久性有机污染物; 生物修复; 技术发展

中图分类号: S154.36 X53

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2011)03-0043-04

Technology Development and Applications of Bioremediation for Persistent Organic Pollutants Contaminated Soil and Sites

TENG Ying^{1,2}, LI Xiufen^{1,2}, PAN Cheng^{1,2}, MA Wenting¹, SONG Jing^{1,2}, LIU Wuxing^{1,2},
LI Zhen-gao¹, WU Long-hua^{1,2}, CHEN Meng-fang^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,2,3*}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008 China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049 China; 3 Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003 China)

Abstract This paper reviewed current researches and development of bioremediation in soils polluted by persistent organic pollutants at home and abroad. Furthermore, in term of facing new characteristics of soil pollution in China, we have put forward some new development trends and research directions in order to enrich and develop the technique and application of bioremediation in polluted soil and sites.

Key words Polluted soils; Persistent organic pollutants; Bioremediation; Technology development

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是指人类合成的具有持久性、生物蓄积性、长距离迁移、高生物毒性等特点, 并对人类健康及环境造成严重危害的有机化合物^[1]。在环境系统中, 土壤及场地是 POPs 汇集的重要环境介质及场所。尤其是近 30 年来, 随着我国经济的高速发展, 土壤及场地 POPs 污染问题十分突出, 此类污染土壤和场地的治理与修复受到国家的高度关注^[2-3]。国家履行并落实了 POPs 公约国家实施计划, 科技部、环保部、中国科学院等部委相继启动国家“九七三”和“八六三”计划等重大项目, 在我国 POPs 污染特征、环境行为、风险评估、污染控制与削减、修复关键技术等方面取得了明显的研究进展, 尤其在生物修复原理与技术研发方面成果较为突出, 受到了国际上同行的广泛关注^[4-5]。土壤生

物修复技术, 包括植物修复、微生物修复、生物联合修复等技术, 已经成为绿色环境修复技术之一^[4]。现简述国内外土壤及场地持久性有机污染的生物修复技术发展及应用现状, 旨在进一步明确我国 POPs 污染土壤生物修复技术的研发方向与热点。

1 POPs 污染土壤的植物修复

植物修复 (Phytoremediation) 是利用植物或植

收稿日期: 2011-04-25

基金项目: “八六三”基金资助项目 (计划) (2009AA061304); 中国科学院知识创新工程项目 (KSCX2-YM-G071, KZCX2-YW-404); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2009016); 国家环境保护公益性基金资助项目 (2010467016)

作者简介: 滕应 (1975-), 男, 贵州江口人, 博士后, 主要从事土壤环境生物修复方面研究工作。

* 通讯作者: 骆永明 E-mail: ymluo@issas.ac.cn

物与微生物的共生体系, 清除环境中污染物的一种环境污染治理技术。植物修复有机污染土壤是近 20 年刚兴起的一种污染土壤修复技术, 由于其具有经济、实用、美观、操作简单、低成本、少土壤扰动等优点, 是一种很有潜力的绿色修复技术^[6-7]。POPs 污染土壤植物修复技术原理主要有 3 种: 植物对 POPs 的直接吸收与代谢作用; 植物分泌的生物化学反应酶类对 POPs 的降解作用; 植物与根际微生物群落对土壤中 POPs 的联合降解作用^[8]。

植物对有机污染物的吸收主要有两种途径: 一是植物根部吸收并通过植物蒸腾流沿木质部向地上部分迁移转运; 二是以气态扩散或者大气颗粒物沉降等方式被植物叶面吸收。研究表明, 对于低挥发性有机污染物, 植物对其吸收积累主要是通过根部吸收的方式, 而对于高挥发性有机污染物则主要是通过植物叶片的吸收富集^[9-10]。Aslund 等^[11]用南瓜、莎草、高羊茅来修复 PCBs 污染土壤, 研究结果表明, 3 种植物都表现出对 PCBs 的直接吸收作用, 且离根越远的枝叶中 PCBs 的浓度越低。同时, 植物酶对各种外来持久性有机污染物在植物细胞中的降解起到很重要的作用。植物对 POPs 的代谢作用主要通过植物体内的各种过氧化物酶、羟化酶、糖化酶、脱氢酶以及植物细胞色素酶 P450 等来实现^[12]。大量研究结果也证明了植物过氧化物酶参与植物对 PCBs 的生物代谢作用。Magee 等^[13]发现植物中提取得到的硝酸还原酶溶液和商用纯硝酸还原酶制剂也能促进 2, 2', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯的脱氯降解。除了植物体内酶对 POPs 的转化作用, 植物根系也能够释放一定数量的酶到土壤环境中, 直接降解土壤 POPs。Garrison 等^[14]发现, 植物分泌的酶主要有漆酶、脱卤酶、硝基还原酶、脲水解酶和过氧化物酶。美国佐治亚州 Athens 的 EPA 实验室从淡水的沉积物中鉴定出 5 种来自植物的酶: 脱卤酶、硝酸还原酶、过氧化物酶、漆酶和脲水解酶, 发现这些酶被释放进入土壤后, 可以保持一段时间的降解活性, 促进根际有机污染物的降解。目前, 国际上仅仅关注禾本科、豆科植物的少数植物种类, 应该进一步加大修复植物的筛选范围, 发现更多的 POPs 富集型和代谢型植物资源。

大部分 POPs 在土壤中消减行为发生在根际环境。植物根际是受植物根系活动影响的根-土界面的一个微区, 也是植物-土壤-微生物与其环

境条件相互作用的场所。植物每年可向土壤环境中释放大量的根际分泌物(糖类、醇类和酸类等)和脱落的死亡细胞, 其数量约占其年光合作用产量的 10% ~ 20%^[15]。植物根际分泌物可增加土壤有机质含量, 为根际微生物生长提供有机碳源和氮源, 从而增加根际微生物数量, 提高根际有机污染物的生物降解效率^[16]。

植物对 POPs 污染土壤的修复作用受污染物的理化性质及浓度、植物种类及外界环境条件如土壤理化性质、气象条件等因素的影响。土壤有机污染植物修复的效果直接决定于有机污染物的生物可利用性, 并与污染物的物理化学性质如 K_{ow} 、分子大小、分子结构、半衰期及离解常数等有关。植物容易吸收水溶性强(K_{ow} 越低)的有机污染物, 同时水溶性强的污染物也更易随植物体内的蒸腾流或汁液向上迁移, 但水溶性强的有机污染物通过根系凯氏带进入内皮层的能力也越小。低氯代的 PCBs 同系物更容易被植物吸收代谢, 且植物对 PCBs 的吸收、代谢还受氯原子的取代位置的影响。

2 POPs 污染土壤的微生物修复

是利用经筛选、驯化的专性微生物或基因工程菌降解或生物淋洗土壤中的毒害污染物^[17-18]。这种生物修复技术已在 POPs 污染土壤中得到应用。目前已分离到能直接降解多环芳烃、多氯联苯、有机氯农药的微生物有假单胞菌属、黄杆菌属、诺卡氏菌属、弧菌属、解环菌属等^[19-21]; 白腐真菌等则可以通过共代谢方式对高分子质量 POPs 加以降解。但是自然界中 POPs 总是以混合物的形式存在, 同时由于高分子质量 POPs 的降解多属于共代谢, 所以在 POPs 生物修复的实际处理中, 通常要接入经过驯化的高效混合菌或激发环境中的多种土著菌。有研究表明, 真菌和细菌混合培养更有利于苯并芘 B[a]P 的降解。同时, 在实验室及模拟自然条件下人们对多氯联苯 (PCBs) 的降解也进行了一系列研究, 至今已筛选到几百种多氯联苯的降解菌。绝大部分的好氧细菌都以共代谢过程降解 PCBs 而且只能将 5 个氯以下的低氯含量的 PCBs 氧化为氯代苯甲酸, 厌氧细菌则能将 6 个氯以上的 PCBs 转化为低氯代的 PCBs。除了细菌, 对各类真菌降解 PCBs 的能力也进行了大量的研究。真菌可比细菌降解更宽范围的 PCBs 同系物, 但其只能降解低浓度的 PCBs 且效率相对较低。相比较而

言, 农药污染土壤的微生物作用机理及修复技术方面取得的进展更为明显。在我国, 已构建了多氯联苯、多环芳烃、农药、石油高效降解菌筛选技术、微生物修复剂制备技术和农药残留微生物降解田间应用技术^[22-25]。大量的田间试验结果表明, 外源功能菌由于不适应场地条件和复杂的自然环境, 难以同土著菌竞争, 其数量或活性通常迅速衰减乃至消失; 菌体易流失; 有效菌浓度低; 生化反应启动速度慢; 环境耐性差。在大规模原位实施时, 不能确保持续较高的修复效率。因此, 选择最佳生态环境条件是决定污染土壤微生物修复技术效果的关键所在。当前, 正在发展微生物修复与其他现场修复工程的嫁接和移植技术, 以及针对性强、高效快捷、成本低廉的微生物修复设备, 以实现微生物修复技术的工程化应用。

3 POPs污染土壤的动物修复

土壤动物修复是指通过土壤动物群(蚯蚓、线虫类等)对污染物的直接吸收、转化、分解作用, 及其对土壤理化性质、土壤肥力、植物和微生物生长的间接促进作用, 从而实现污染土壤修复的过程。刘军等^[26]认为, 土壤动物在土壤中的活动、生长、繁殖等都会直接或间接地影响到土壤的物质组成和分布。土壤动物对土壤中的有机物污染物有机械破碎、分解作用, 与此同时, 它们还分泌许多酶等, 并通过肠道排除体外, 而大量的肠道微生物也会转移到土壤中来, 与土著微生物一起分解污染物, 使污染物浓度降低或消失。目前在有关有机污染土壤的动物修复中研究最多的是蚯蚓。大量研究表明, 蚯蚓可作为指示物监测、评价土壤污染, 在污染土壤生态系统修复方面也有很大发展潜力^[27]。Singer等^[28]研究表明, 污染土壤中加入蚯蚓可以改善土壤通气条件, 为 PCBs 的好氧降解提供分子氧作为末端电子受体, 从而促进土壤中 PCBs 的降解, 同时, 由于蚯蚓的生物扰动作用, 使得土壤中剩余 PCBs 分布均匀。Binet等^[29]通过蚯蚓对土壤中阿特拉津再分配的研究中也有类似发现。

4 POPs污染土壤的生物联合修复

由于土壤 POPs 污染的复合性和复杂性, 仅仅依靠某一单项生物修复技术难以达到彻底修复复合污染土壤之目的, 因此将各种生物修复技术联合

或集成, 开展 POPs 污染土壤的生物联合修复技术研究, 已成为目前污染土壤修复的热点课题和主攻方向。特别是植物-微生物的联合修复已经成为污染土壤生物修复技术发展的新方向。微生物-植物联合修复目前主要包括植物与功能降解菌的联合修复和植物与菌根真菌的联合修复两种方式, 这种联合技术起到了一定的强化修复效果。譬如, 微生物可以通过物理固定化技术创造良好的微环境, 有利于屏蔽土著菌对菌体的影响, 保证高效外源菌的稳定性和高活性, 可有效解决外源菌难以同土著微生物竞争的问题。

目前常用的固定化技术包括包埋、吸附固定等技术。中科院沈阳应用生态研究所从 20 世纪 90 年代末就开展了固定化微生物修复菲、芘污染土壤研究, 并在田间得到一定程度的推广和应用。又如, 通过构建植物-微生物-真菌等联合生物修复体系, 在此基础上引入蚯蚓等原生动物, 在生物修复系统中加入可降解的表面活性剂活化或诱导, 还有采用 FeO 作为电子供体以促进生物修复系统中降解微生物的富集等, 均取得了较好的效果。中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心选用紫花苜蓿作为宿主植物, 采用菌根菌剂和根瘤菌剂双接种方式, 首次应用于长期持久性有机污染物 (POPs) 复合污染土壤, 以改善植物根区微生态环境, 增强复合污染土壤中 POPs 的转化能力, 明显提高了土壤中 POPs 的降解或消减效果。它是一种通过菌根真菌/根瘤菌强化豆科牧草植物降解 POPs 复合污染物的联合生物学方法, 具有系统性强、高效、低成本、环保友好等优点^[30]。但是, 目前国内外相关研究多处于室内模拟阶段, 生物联合修复技术在田间的应用仍不多见。如土壤中毒害污染物的生物有效性及影响因素, 联合修复关键技术和工艺, 联合修复的生态调控途径等。

5 POPs污染土壤生物修复技术应用前景

从目前来看, 生物修复是 POPs 污染土壤及场地最具发展和应用前景的生物修复技术, 在生物材料、降解途径以及修复技术研发等方面取得了一定的研究进展, 并展示了一些成功的修复案例。但是随着生物修复范畴及内涵的不断拓展, 特别针对复杂的污染土壤及场地生态系统, 每种生物修复技术不仅要克服自身原有的不足, 而且还需进一步认识和解决在修复过程中出现的新现象和新问题, 如

新型污染物类型的发现、新微生物资源的评价、污染物的土壤修复过程与生态健康风险、修复技术的复合机制及高效应用等方面。因此, POPs 污染土壤及场地的生物修复仍面临着极大的挑战, 任务十分艰巨。今后急需在生物资源及其生物降解途径; 污染土壤及场地修复过程与生态风险评估; 高效稳定持续的生物联合修复技术研发; 生物修复技术的污染场地应用等几个方面展开深入研究。尤其是生物修复技术的场地应用是一项复杂的系统工程, 必须融合环境工程、地质水文学、环境化学及土壤学等多学科知识, 创造现场的修复条件, 如土地翻耕、农艺措施、添加物质、高效微生物、植物修复、季节更替等, 构建出因地因时的污染土壤及场地田间修复工程技术。

[参考文献]

- [1] 余刚, 黄俊, 张彭义. 持久性有机污染物: 倍受关注的全球性环境问题 [J]. 环境保护, 2001 (4): 37- 39.
- [2] 易爱华, 黄启飞, 张增强, 等. 我国杀虫剂类 POPs 污染场地的类型与污染控制对策分析 [J]. 环境保护科学, 2008, 34 (1): 57- 60.
- [3] 张祥志, 赵永刚, 章勇, 等. 江苏省不同典型生态示范区土壤中多环芳烃污染调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (1): 18- 21.
- [4] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势 [J]. 化学进展, 2009, 21 (2/3): 558- 565
- [5] 赵其国, 骆永明, 滕应. 中国土壤保护宏观战略思考 [J]. 土壤学报, 2009 (6): 1140- 1145
- [6] 殷培杰, 李培军. 生态修复过程中的若干问题—以 POPs 污染土壤为例 [J]. 生态学报, 2007, 27 (2): 784- 792
- [7] 彭胜巍, 周启星. 持久性有机污染土壤的植物修复及其机理研究进展 [J]. 生态学杂志, 2008, 27 (3): 469- 475.
- [8] AKEN B V, CORREA P A, SCHNOOR J L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: new trends and promises [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44: 2767- 2776.
- [9] 孙向辉, 滕应, 骆永明, 等. 多氯联苯复合污染农田土壤的植物协同修复效应研究 [J]. 中国环境科学, 2010, 30 (9): 1281- 1286.
- [10] 涂晨, 滕应, 骆永明, 等. 多氯联苯污染土壤的豆科/禾本科植物田间修复效应 [J]. 环境科学, 2010, 31 (12): 219- 223
- [11] ASIUND M L W, ZEEB B A, RUTTER A, et al. In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyl (PCB) contaminated soil [J]. Sci Total Environ, 2007, 374 (1): 1- 12
- [12] CHROMA L, MACKOVA M, KUCEROVA P, et al. Enzymes in plant metabolism of PCB and PAHs [J]. Acta Biotechnol, 2002, 22: 35- 41.
- [13] MAGEE K D, MICHAEL A, ULLAH H, et al. Dechlorination of PCB in the presence of plant nitrate reductase [J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2008, 25: 144- 147
- [14] GARRISON S, DAVIS L C, ERICKSON L E. Plant enhanced remediation of glycol-based aircraft deicing fluids [J]. Waste Manage, 2001, 5 (3): 141- 152
- [15] ALKORTA I, GARBISU C. Phytoremediation of organic contaminants in soils [J]. Bioresour Technol, 2001, 79 (3): 273- 276.
- [16] CHEKOL T, VOUGH L R, CHANEY R L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyl contaminated soils: The rhizosphere effect [J]. Environ Int, 2004, 30 (6): 799- 804
- [17] 黄栩, 骆苑蓉, 胡忠一, 等. 持久性有机污染物 (POPs) 生物修复研究进展 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (3): 253- 361.
- [18] 滕应, 骆永明, 李振高. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展 [J]. 土壤, 2007 (4): 497- 502
- [19] OHTSUBO Y, KUDO T, TSUDA M, et al. Strategies for bioremediation of polychlorinated biphenyl [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2004, 65: 250- 258.
- [20] 滕应, 骆永明, 李振高, 等. 多氯联苯复合污染土壤的土著微生物修复强化措施研究 [J]. 土壤, 2006, 38 (5): 645- 651.
- [21] 赵曦, 黄艺, 敖晓兰. 持久性有机污染物 (POPs) 的生物降解与外生菌根真菌对 POPs 的降解作用 [J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13 (1): 140- 144
- [22] 李顺鹏, 蒋建东. 农药污染土壤的微生物修复研究进展 [J]. 土壤, 2004, 36 (6): 577- 583.
- [23] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤的生态风险评价和生物修复 III. 石油污染土壤的植物-微生物联合修复 [J]. 土壤学报, 2008, 45 (5): 994- 999.
- [24] 徐莉, 滕应, 骆永明, 等. 首蓿根瘤菌对多氯联苯降解转化特性研究 [J]. 环境科学, 2010, 31 (1): 255- 259.
- [25] 刘增俊, 滕应, 骆永明, 等. 噬氢副球菌 HPD-2 固体发酵条件优化及其对 PAHs 污染土壤的修复效果 [J]. 土壤, 2010 (3): 404- 409.
- [26] 刘军, 刘春生, 纪洋, 等. 土壤动物修复技术作用的机理及展望 [J]. 山东农业大学学报 (自然科学版), 2009, 40 (2): 313- 316
- [27] 高岩, 骆永明. 蚯蚓对土壤污染的指示作用及其强化修复的潜力 [J]. 土壤学报, 2005, 42 (1): 140- 148.
- [28] SINGER A C, JURY W, LEUPROMCHAI E, et al. Contribution of earthworms to PCB bioremediation [J]. Soil Biol Biochem, 2001, 33: 765- 75.
- [29] BINET F, KERSANTE A, MUMIER-LAMY C. Lumbricid macrofauna alter atrazine mineralization and sorption in a silt loam soil [J]. Soil Biol Biochem, 2006, 38 (6): 1255- 1263.
- [30] 滕应, 骆永明, 高军, 等. 多氯联苯污染土壤根瘤菌-紫花苜蓿-根瘤菌联合修复效应 [J]. 环境科学, 2008, 29 (10): 2925- 2930.