

土壤生物修复工程

—— 粮食安全之保护伞

• 闵九康 主编

中国农业科学技术出版社

土壤生物修复工程 ——粮食安全之保护伞

• 闵九康 主编

中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

土壤生物修复工程: 粮食安全之保护伞/闵九康主编. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2015. 1

ISBN 978 - 7 - 5116 - 1909 - 9

I. ①土… II. ①闵… III. ①土壤污染-重金属污染-生物防治 (环境污染) IV. ①X53②X505

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 275211 号

责任编辑 徐毅 张志花

责任校对 贾晓红

出版者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电话 (010) 82106636 (编辑室) (010) 82109702 (发行部)

(010) 82109709 (读者服务部)

传真 (010) 82106631

网址 <http://www.castp.cn>

经销者 各地新华书店

印刷者 北京富泰印刷有限责任公司

开本 850 mm × 1 168 mm 1/32

印张 8

字数 215 千字

版次 2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

定价 48.00 元

编委会

主 编：闵九康

副主编：冉 峰 沈育芝

编 委：王羲元 冉 峰 任 明 闵九康
沈育芝 张 敏 妥国栋 胡喜娜
陶天申 贺焕亮 符国栋 游有林
魏 刚

序

闵九康教授一生勤奋好学，知识渊博，硕果累累，著述等身，其新作《土壤生物修复工程——粮食安全之保护伞》一书即将问世。为此，我欣然为其作序，并祝贺新书的出版。

随着生物技术的发展，越来越多的人开始关注生物领域，开始认识生物技术 in 保护生态环境及农业生产中的重要作用。生物技术不仅关系到农业的可持续发展，也关系到人类的生存环境和粮食安全。人类的长寿与环境的质量极为密切。无疑，为农业增产而使用肥料、农药和除草剂等化学品便会大大增长，而且随着工业的发展，有毒污染物不断扩散。因此，给土壤、水体和空气等环境造成了巨大的不良影响。

众所周知，土壤是人类生活和生存的重要资源，又是不可取代的环境。因此，保护土壤和环境，充分发挥对人类的有利影响，已成为社会、各级领导和科学家特别关注的首要任务。关于农药的使用与环境保护的关系，许多科学家都在激烈地辩论着关于现实和潜在的损害问题，但有一个事实是显而易见的，即使是按推荐使用量使用，有些农药（特别是杀虫剂）还是在使用后确实存留了相当长的时间而构成了对土壤和水体的污染。在某些实例中，虽然使用浓度不大，但也是一个严重的威胁。例如，鹌鹑每日定量的食物中有 $1\mu\text{g/g}$ 的艾氏剂也能导致 100% 的死亡。

最近国际公约禁用了 12 种有机污染物。其中 8 种为有机氯杀虫剂，即艾氏剂、氯丹、异狄氏剂、狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、DDT。还有两种化学品列入禁用范围：它们是六氯苯（一种农药）和多氯联苯。国际公约禁止的最后两种是由燃烧和工业加工带来的副产品，其多属二噁英类物质，即多氯二苯并二

噁英和多氯二苯并呋喃。

上述几种有机污染物能够沿着食物链传播并在动物体内的脂肪中聚集。它们还会引起过敏，先天缺陷，癌症，免疫系统和生殖器官受损。这类有机污染物即使浓度极小，也会影响人类健康。同时这类有机污染物已经在土壤和水体中长期存在，它们不仅难以生物降解，而且流动性很强，能够传播至世界各地，包括南极和北极。

大范围和大面积的污染物还有不合理的施用磷肥和氮肥。同时重金属污染也受到人们的关注，它们主要是铅、铜、镉、锌、镍、铬、钴、汞和锰。

大气有机污染物的迁移给土壤造成全球性污染，这类污染物残留时间长，又是半挥发性的有机物，如多环芳香族化合物、林丹、氯丹和杂环染料等。化学武器如沙林、炸药（TNT）等也给土壤环境和水体造成了严重的污染。

许多生物（主要为微生物）具有分解环境中残留的有机污染物的能力，其中许多是有毒的有机化合物。研究证实，微生物具有利用这种污染物作为磷源（能源）和部分氮源的能力，同时具有共代谢作用的功能，从而快速将污染物分解而变为无毒。这类微生物包括藻类、真菌、线虫、病毒、细菌和其他某些微生物。

用一种或多种微生物来降解土壤中的磷、有机氯等，使这类物质变成无毒的或变成二氧化碳，这个过程国际上叫“生物修复工程”。

在美国及许多发达国家，生物修复技术已成为处理有机污染物强有力的标准程序。但仍然存在一些技术难题。尽管如此，该技术及产品已受到了广泛的重视，市场前景十分乐观。由于土壤中遭到各种各样污染物的侵入，不同污染物也会由不同微生物产生的酶进行降解。因此，当前研制的产品都从基因工程着手，将分解不同有毒污染物的微生物基因转入一种微生物中，这一构

思甚佳，但终因困难和所消耗人力、物力过大，因此，产品尚未见诸于世。现有的产品大都包括3~4种细菌和2~3种真菌。最近有报道，现已分离出一种能降解约60种有机污染物的真菌，产品已应市。此外，还有一些产品，它们不是菌剂而是一些能促进土壤中有益微生物生长和繁殖的物质，称为活性因子或活化剂。它们大都由天然有机物经发酵制成。据研究报道指出，这类产品的单独或配合菌剂使用，效果甚佳。最近，已将生物修复作用与生物肥料相结合，从而生产出多功能生物肥料，深受各界欢迎。

闵教授的新作《土壤生物修复工程——粮食安全之保护伞》一书，其内容新颖，取材广泛，理论联系实际，值得一读。我深信，该书的出版将会对土壤污染及其生物修复工程的研究和发展起到积极的推动作用。

武汉大学教授



2014年10月30日

前 言

我和同事们编著的《土壤生物修复工程——粮食安全之保护伞》一书即将由中国农业科学技术出版社出版。其是《土壤生态毒理学和环境生物修复工程》一书的姊妹篇。本书内容丰富，取材广泛，科学数据翔实，理论联系实际。因此，其不失为当代土壤生物修复工程领域中的一部重要的科学著作。

全书共八章，全面论述了土壤污染物的生物修复作用；土壤重金属的生物修复工程；土壤重金属及其向食物链的转移过程；土壤生物分子对重金属活性的影响以及生物表面活性剂在生物修复中的应用。

本书能及时出版，完全得益于中国农业科学技术出版社编辑及其领导的关心和支持，得益于中国农业科学院、浙江大学、浙江科技学院、北京林业大学和阿拉莫斯（北京）土壤修复工程技术研究院的专家学者的精心撰稿及校阅。在此，我对他们的辛勤劳动表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，错误和不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 土壤污染及其生物修复工程	1
导言	1
一、土壤污染物及其主要类型	1
二、土壤化学污染的起源和发展	12
三、土壤污染物及其分解的微生物	15
四、主要有毒污染物降解过程及速度	20
五、土壤中重要污染物及其生物修复作用	23
六、生物修复作用及有关酶系统	29
七、生物修复技术和产品的应用前景	37
第二章 土壤中重金属的迁移和归宿	38
导言	38
一、土壤重金属的来源	39
二、土壤重金属的特性	42
三、土壤重金属的化学提取	47
四、植物对重金属的吸收	48
五、施用污水污泥的效益	49
六、最新研究进展	49
第三章 土壤重金属的生物学和生物化学	54
导言	54
一、土壤重金属的吸持作用 (sorption)	54
二、重金属的重要功能	58

三、重金属的毒性	62
四、小结	69
第四章 土壤重金属及其向食物链的转化过程	70
导言	70
一、影响土壤中重金属元素植物有效性的因子	72
二、植物对重金属的吸收	79
三、植物中重金属的功能与作用	87
四、重金属元素的植物有效性检测	93
五、结论	96
第五章 土壤生物分子和重金属的复合作用	97
导言	97
一、土壤环境中的有机化合物	98
二、生物化合物和黏土矿物之间的化学作用	102
三、生物分子对近程有序矿物和有机无机复合体的 形成和物理化学性质的影响	106
四、羟基 - Al (- Fe) - 有机层状硅酸复合体	116
五、低分子量有机酸对可变电荷矿物吸附营养物 的影响	120
六、有机矿物复合体上营养元素的吸附作用	128
七、水解 Al 或 Fe 化合物对蛋白质 - 黏土矿物复合体 形成的影响	133
八、低分子量有机配位体和营养元素对酶吸附作用 的影响	138
九、可变电荷矿物和有机矿物复合体上固定酶 的活性	140

第六章 土壤生物物质对重金属元素有效性的影响	152
导言	152
一、Fe、Mn、Zn 和 Cu 与腐殖质络合物对农作物的 重要意义	152
二、土壤中有机络合物的性质	159
三、有机化合物和有机无机络合物（土壤改良剂） 的应用	169
四、金属-腐殖酸和富啡酸络合物的稳定性常数	174
五、小结	186
第七章 土壤生态系统中重金属的生物修复工程	187
导言	187
一、微生物对环境中重金属的生物修复作用	188
二、微生物作用机理	190
三、土壤和固体废物的生物修复工程	221
四、结语和展望	225
第八章 微生物表面活性剂及其在土壤生物修复 中的应用	227
导言	227
一、生物表面活性剂	228
二、生物表面活性剂的生产	230
三、生物表面活性剂的大量生产（价格效应）	231
四、实验室和田间研究	234
五、摘要	239
参考文献	240

第一章 土壤污染及其 生物修复工程

导 言

土壤已成为人类不断活动而产生的许多有害化合物（污染物）的贮存库。同时现代农业实践亦会使用各种各样的农药（除草剂、杀虫剂和杀菌剂等），这些农药也会对非靶土壤生物发生有害的作用。尽管土壤生物，特别是微生物群落会降解包括农药在内的有毒有机化合物，但其中一些难于分解的有害化合物则仍然能在土壤和亚表面环境中残留很长时间。有毒的或典型的（基因型）有毒化合物及其一些代谢物会对土壤产生不利的影响，从而构成对人类健康的潜在威胁。有毒的有机化合物和有害的重金属能明显地影响酶的活性、营养循环和有机质的微生物降解。

许多有毒化合物会转移或吸入植物体内，从而威胁到人类和动物的健康。现已发表了许多有关有毒化合物在水域环境中的毒理学检验和分析报告，但对土壤毒理学和相关报道甚少。

土壤毒理学是一门新兴的学科，但发展非常迅速，其主要论述土壤中有毒化合物的类型、迁移和归宿；农药对土壤的污染和残留；重金属的危害；土壤有害化合物对酶活性的影响以及防治土壤有毒物质的污染和生物修复工程技术等领域。

一、土壤污染物及其主要类型

土壤污染主要由物理和化学因子所诱发。物理污染主要是放射性物质，但其他因子如机械应力等则是由重型农业机械造成。

机械破坏的土壤对水和风的侵蚀最敏感。许多国家报道，集约化耕作的土壤遭侵蚀的量为每年 $2 \sim 5\text{t}/\text{hm}^2$ 。

众所周知，土壤的化学污染是涉及土壤生态系统最为重要的环境问题。进入土壤的化学污染物可分为两大范畴：大量污染物和微量污染物。大量污染物是地区性或暂时性在环境中存留的天然分子化合物。但其浓度比正常的浓度差异要大。这些分子化合物的生物化学反应变化亦较小，但其反应动力学则有差异。微量污染物是天然的或人类起源时的分子化合物，其具有生物体内一些重要的生物化学反应的本质。微量污染物在极低浓度时仍有毒性，且常常发生着长期效应。

1. 大量污染物

土壤大量污染物是由酸雨搬运的酸类，其能改变土壤 pH 值以及肥料组分和离子浓度。

(1) 磷肥。土壤中磷化合物的主要来源包括了作为磷肥施用的污水污泥；聚磷酸钠——清洁剂的基本的复合成分，化学肥料过磷酸钙 $[2\text{CaSO}_4 - \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2]$ ，以及动物排泄物。在集约程度高的农业地区常常超量施用磷肥。显然，因过量施用磷肥会导致磷化合物由径流或排水而迁移至江河湖泊，从而造成大陆水域的富营养化。

(2) 氮肥。过量施用氮肥是一个普遍存在的问题，且与集约化农业有着密切的关系。表 1-1 显示出过去几十年在耕地上施用氮肥数量的增加状况。

表 1-1 耕地施用氮肥概况

国家	耕地上氮肥的用量 (T/km^2)		
	1970 年	1980 年	1990 年
澳大利亚	0.4	0.6	0.8
加拿大	0.7	2.1	2.6
比利时	19.3	23.2	24.5

续表

国家	耕地上氮肥的用量 (T/km ²)		
	1970 年	1980 年	1990 年
法国	7.9	11.4	13.3
西德 (原)	14.9	20.7	20.6
荷兰	46.1	56.2	46.7
西班牙	2.7	4.4	5.5
瑞士	9.6	16.1	17.4
英国	12.4	17.7	20.9
美国	3.9	5.7	5.1
欧盟	3.9	5.6	5.7
全世界	2.2	4.2	5.4

2. 无机微量污染物

铅、铜、镉、锌、镍、铬、钴、汞等金属盐类和氟化物是与土壤有关的主要无机污染物。最为普遍污染土壤的是重金属铅和镉。农业土壤表层中铅的浓度范围为 2 ~ 20mg/kg, 虽然这些变化较大, 但平均浓度则约为 16mg/kg。最近, 一些改良过的含铅产品如汽油、汽油添加剂和焊接剂的使用, 大有改善污染的程度, 如发达国家最近使用的抗铅产品, 其可大大减少铅对土壤的污染。因此, 农业土壤表层的含铅量从 1970 年的 15.8mg/kg 降到 1987 年的 15.2mg/kg。然而国际上铅的消费仍未降低, 因此, 铅污染土壤仍然是全球许多地方的严重隐患。

在西欧, 农业土壤表层镉的浓度范围为 0.1 ~ 0.5mg/kg, 镉是磷肥的通常组分。因此, 长期施用磷肥能诱发镉的土壤污染。所以, 在有些地区, 土壤镉的浓度成倍增加 (1970 年的 50g/hm² 增至 1990 年的 700g/hm²), 并引发严重的骨痛病 (Itai-Itai disease), 即一种污染的公害疾病。

有报告指出, 经常施用含重金属的肥料, 会导致不同土壤的重金属污染 (表 1-2)。

表 1-2 最经常含有的重金属和氯化物的浓度范围

元素	20cm 土壤中的浓度 (mg/kg)	普遍推荐的正常 浓度范围 (mg/kg)
Pb	16 - (24) - 38	50
Cu	6 - (18) - 35	50
Cd	0.11 - (0.23) - 0.49	0.8
Zn	35 - (53) - 89	200
Ni	6 - (22) - 40	50
Cr	13 - (25) - 38	75
CO	3 - (5.7) - 10	25
Hg	0.06 - (0.10) - 0.19	0.8
F	234 - (457) - 715	400

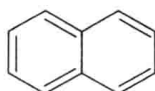
注：括号内的数字为平均值

此外由于各种突发事件，如战争等会造成土壤重金属严重污染，使人们发现了许多有毒的金属元素如钡、钛、钒和钨等元素。

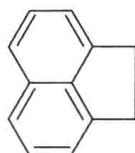
3. 非农药类的微量有机污染物

与农业化学品相反，非农药类微量有机污染物除废物堆积场外，其均属偶然自发性沉积所致。这类化合物通常由工业生产、运输、城市人类活动以及化学突发事件所造成，因此，它们进入土壤是人类原发性的结果。

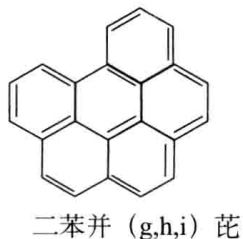
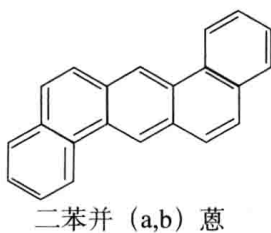
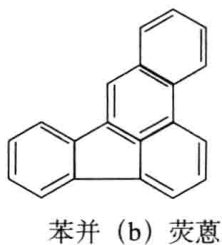
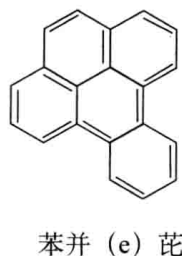
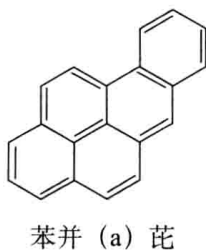
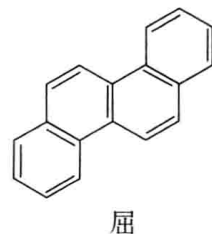
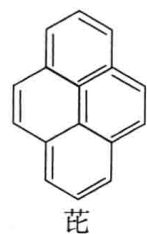
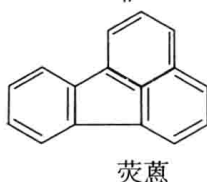
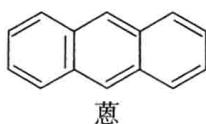
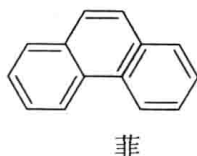
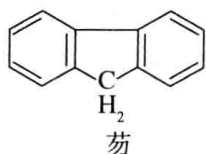
(1) 多环芳香族烃类化合物 (PAHs)。PAHs 是潜在的致癌分子化合物。它们系由有机原料不完全燃烧而得，而且主要是矿物燃料燃烧所产生，其主要 PAHs 及其化学结构式如下：



萘



二氢萘

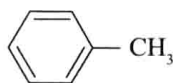


美国环保组织证实, 16 种未取代的 PAHs 是最初的污染物。苯并 (a) 芘 (BaP) 每年向大气发射量近 1300t, 其中 50% 是由燃烧矿物燃料的热动力厂和火力发电厂所产生。交通工具所发射的量则达 30%。工业化程度高的国家, 农业土壤中有微量的 PAHs, 但在 20 世纪末则有所增加。

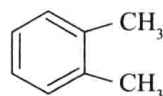
(2) 轻芳香族溶剂。轻芳香族溶剂的生产主要与化学和机械工业有关。这类溶剂有:



苯



甲苯



二甲苯

(3) 氯化石蜡。氯化石蜡的发射量系与化学和塑料工业以及清洁设备工厂有关。与环境有关主要的氯化石蜡有:

氯代甲烷: CH_3Cl

氯仿: CHCl_3

三氯乙烯: $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$

氯乙烯: $\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$

(4) 无氧氯化芳香族化合物。多氯联苯 (PCBs) 自 20 世纪 30 年代开始作为电器和机械加工的流体化合物以后, 其便得到广泛的应用。20 世纪 70 年代, PCBs 成为发达国家的进步标志。从理论上讲, PCBs 有 209 种不同的同系物, 但是, 商业产品 (氯化三联苯和一些化学纤维等) 仅有 130 种。在结构的邻位上无氯 PCBs, 即共面 (coplanar) PCBs, 其毒性最大, 这类共面 PCBs 显示出的毒性系数 (TEF) (Toxicity Equivalent Factor) 比 2,3,7,8-TCDD 低 300% ~ 10 000%。因此, 共面 PCBs 具有特殊的生态毒理学意义。

PCBs 的通式如下:

