



# 植物内生菌 修复重金属污染 理论与方法

罗胜联 刘承斌 罗旭彪◎编著



科学出版社

# 植物内生菌修复重金属污染理论与方法

罗胜联 刘承斌 罗旭彪 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书从生物修复重金属污染的角度,深入浅出地总结了植物内生菌修复重金属污染的理论与方法,并以此为基础,阐述了植物内生菌修复重金属污染的行为,拓展了重金属污染生物修复的内涵。全书共分6章,探讨了超累积植物内生菌重金属污染修复理论与方法,阐述了植物-重金属-内生菌三者之间的生态学相互作用关系、内生菌解毒重金属机制、植物-内生菌协同修复土壤重金属污染的机理、内生菌生物吸附剂处理重金属废水机制、基因工程内生菌的构建及其环境应用潜能。

本书适合大专院校环境科学与工程、微生物学、植物学、土壤学等专业师生阅读和作为参考用书,同时也为从事环境重金属污染修复的研究人员和工程技术人员提供有益借鉴。

### 图书在版编目(CIP)数据

植物内生菌修复重金属污染理论与方法 / 罗胜联, 刘承斌, 罗旭彪编著. —北京: 科学出版社, 2013

ISBN 978-7-03-035960-5

I. ①植… II. ①罗…②刘…③罗… III. ①重金属污染-微生物防治  
IV. ①X505

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 261962 号

责任编辑: 张 析 / 责任校对: 包志虹

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 东方人华

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 1 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2013 年 1 月第一次印刷 印张: 15 1/2 插页: 2

字数: 296 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 序

环境生物技术用于治理与修复环境污染是环境保护中应用最广、最为重要的技术之一。随着基因工程、细胞融合、分子生物等技术的发展,环境生物技术得到了进一步的开发,研究领域不断扩大。在这种科学探究和技术更新的趋动下,基于植物内生菌的重金属污染修复理论与方法研究已经成为环境领域的研究热点之一,带动着环境生物技术相关理论和方法的不断创新和进步。

尽管国内已有不少关于重金属污染生物修复方面的著作,但作为极具应用潜力的植物内生菌这一特殊微生物用于重金属污染修复目前还没有相关专著。尤其这方面的研究日益成为环境领域的研究热点与前沿。利用绿色植物及其微生物对重金属进行修复的方法因其环保、经济、高效而备受关注,并逐渐成为一种经济效益和环境效益俱佳的解决环境污染问题的有效手段之一。本书作者敏锐地洞察到这种新型环境资源研究的重要学术和应用价值,历时数年深究其理,在该领域做了大量卓有成效的科学研究,取得了一些重要的研究成果。他们建立了植物体内微生物快速分离的新方法;开发出低廉、吸附容量大的新生物吸附剂;构建了超累积植物-内生菌相互作用协同修复重金属污染土壤的新技术;创建了促生内生菌协同能源作物修复重金属污染边际土壤的新思路;推出了内生菌与超累积植物共存体系深度净化饮用水新方法;提出了活菌吸附解毒重金属的输入与输出平衡新机制。研究工作具有系统性、实践性、前沿性和创新性。

本专著不但总结了罗胜联教授研究小组多年来针对植物内生菌在重金属污染修复领域所取得的研究成果,而且全面分析和系统归纳了国内外在植物内生菌重金属污染修复理论与方法的研究进展与展望,并对一些重要科学问题进行了深入思考。本书的适时出版将填补国内有关植物内生菌的重金属污染修复理论与方法方面专著的空白,可为从事相关研究探索和应用尝试的同行们提供有益借鉴。



2012年10月15日

## 前 言

重金属污染对人类的生命和安全造成的危害日益凸显。因此,环境重金属污染修复已迫在眉睫,并成为了当今环境科学领域的研究热点和前沿。生物修复被认为是一种成本低、效益高、无二次污染的新兴重金属污染治理技术。20 世纪 80 年代,Chaney 等首次提出超累积植物修复土壤重金属污染,此后,重金属污染的植物修复技术取得了较大进展。然而,植物修复技术存在植物生长周期长、生物量低、修复时间长等局限性,因此该技术的应用受到极大制约。重金属污染微生物修复具有微生物生长快、吸附重金属速度快、吸附容量大、费用低等优点,但也面临微生物筛选针对性差、重金属生物可利用性低、高效菌种构建难度大等问题。为攻克上述生物修复技术的瓶颈问题,本课题组多年来在该领域进行了大量的理论与应用研究。

在重金属压力环境下,植物会选择性地吸收一些具有特定功能的内生菌,这些功能内生菌在耐受、吸附、解毒重金属等方面通常表现优良,它们与植物间的相互作用异常丰富,对植物的生理生长以及重金属吸收转运等产生重大影响。因此,研究植物内生菌修复环境重金属污染的理论与方法将为植物内生菌成功应用于环境重金属污染修复奠定基础,对切实解决环境重金属污染具有重要的科学意义和实际应用价值。

本书主要介绍植物内生菌修复水体、土壤环境重金属污染的理论与方法,并与实践应用相结合。全书共分 6 章,首先综述环境重金属污染现状、来源、迁移转化规律、危害以及目前各种修复方法,然后围绕超累积植物内生菌重金属污染修复理论与方法,重点阐述植物-重金属-内生菌三者之间的生态学相互作用关系、内生菌在协同植物解毒重金属机制、植物-内生菌复合载体协同修复土壤重金属污染的机理、内生菌生物吸附剂处理重金属废水机制以及基因工程内生菌的构建及其环境应用潜能。系统总结了本课题组在植物内生菌环境重金属污染修复理论与方法方面多年研究的工作,也对一些重要科学问题进行了深入思考。本书全面分析了国内外在植物内生菌重金属污染修复理论与方法的研究进展与展望,具有重要理论指导意义和实际应用价值。

本书中介绍的主要工作得到国家杰出青年科学基金项目“环境工程”(编号:50725825)、国家自然科学基金重点项目“有色重金属废水生物法深度处理的基础研究”(编号:50830301)、国家自然科学基金项目“植物修复重金属污染的内生菌作

用机制与相关动力学研究”(编号:50978132)以及湖南省重大科技专项“重金属冶炼节能减排关键技术与工程示范”(编号:2008SK1002)等的资助,同时本书得到了中国科学院科学出版基金和南昌航空大学出版基金的资助,在此表示衷心感谢。在本书撰写的过程中,课题组的同事和同学做了大量工作,在此一并表示诚挚的谢意。

本书的撰写力图体现系统性、实践性和前沿性,但由于该领域涉及学科较多,新成果、新应用层出不穷,限于笔者知识水平,书中难免有错误和不妥之处,敬请专家、同行以及广大读者批评指正。



2012年8月

# 目 录

## 序

## 前言

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| <b>第 1 章 重金属污染与植物内生菌环境应用概述</b> ..... | 1  |
| 1.1 水体重金属污染及其修复技术 .....              | 1  |
| 1.1.1 水体重金属污染现状及危害 .....             | 2  |
| 1.1.2 水体重金属的迁移转化 .....               | 3  |
| 1.1.3 水体重金属污染修复技术 .....              | 4  |
| 1.2 土壤重金属污染及其修复技术 .....              | 9  |
| 1.2.1 土壤重金属污染现状及危害 .....             | 10 |
| 1.2.2 土壤重金属的迁移转化 .....               | 11 |
| 1.2.3 土壤重金属污染修复技术 .....              | 12 |
| 1.3 环境污染修复微生物新资源:植物内生菌 .....         | 14 |
| 1.3.1 植物内生菌在环境污染生物修复中的应用 .....       | 15 |
| 1.3.2 超累积植物内生菌的优越性 .....             | 17 |
| 1.4 展望 .....                         | 20 |
| 参考文献 .....                           | 20 |
| <b>第 2 章 植物内生菌污染生态学</b> .....        | 25 |
| 2.1 微生物生态学 .....                     | 25 |
| 2.1.1 微生物种群的生态学关系 .....              | 26 |
| 2.1.2 微生物与环境污染物之间的相互作用 .....         | 29 |
| 2.2 植物内生菌生态 .....                    | 29 |
| 2.2.1 植物内生菌的生态学定义 .....              | 29 |
| 2.2.2 植物内生菌群落的形成 .....               | 30 |
| 2.2.3 环境污染对内生菌群落的影响 .....            | 35 |
| 2.3 植物内生菌群落多样性研究方法 .....             | 36 |
| 2.3.1 16S rRNA 基因/rDNA 序列分析 .....    | 36 |
| 2.3.2 基于可分离培养方法 .....                | 38 |
| 2.3.3 基于 PCR 的分子生物学方法 .....          | 46 |
| 2.3.4 基于分子杂交技术的分子标记 .....            | 61 |
| 2.4 展望 .....                         | 63 |

|                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| 参考文献 .....                             | 63         |
| <b>第3章 重金属胁迫下植物及其内生菌的解毒机制 .....</b>    | <b>69</b>  |
| 3.1 重金属的植物毒性效应 .....                   | 70         |
| 3.1.1 重金属对植物的毒害症状 .....                | 70         |
| 3.1.2 重金属对植物的毒害效应 .....                | 70         |
| 3.1.3 重金属对植物的毒害机理 .....                | 73         |
| 3.2 植物对重金属的耐受与解毒机理 .....               | 78         |
| 3.2.1 植物对重金属的耐受表现 .....                | 78         |
| 3.2.2 植物对重金属的解毒机理 .....                | 78         |
| 3.3 内生菌侵染对重金属植物毒性的影响 .....             | 85         |
| 3.3.1 协同提高植物抗重金属的方案 .....              | 85         |
| 3.3.2 与植物附生菌的比较 .....                  | 86         |
| 3.3.3 内生菌侵染对植物耐受重金属的影响 .....           | 86         |
| 3.3.4 内生菌协同植物修复的机制 .....               | 92         |
| 3.4 展望 .....                           | 99         |
| 参考文献 .....                             | 100        |
| <b>第4章 植物-内生菌联合修复土壤重金属污染 .....</b>     | <b>105</b> |
| 4.1 土壤重金属污染的植物修复技术 .....               | 106        |
| 4.1.1 超累积植物 .....                      | 106        |
| 4.1.2 超累积植物修复土壤重金属污染机理 .....           | 107        |
| 4.1.3 植物修复技术的瓶颈问题 .....                | 110        |
| 4.2 植物修复技术的强化措施 .....                  | 111        |
| 4.2.1 基因工程技术优化植物修复 .....               | 112        |
| 4.2.2 化学螯合剂诱导植物修复 .....                | 113        |
| 4.2.3 微生物强化植物修复 .....                  | 114        |
| 4.3 促生内生菌(PGPE)强化超累积植物修复土壤重金属污染 .....  | 117        |
| 4.3.1 PGPE 的促生作用机制 .....               | 118        |
| 4.3.2 PGPE 的重金属抗性及其接种对重金属活性的影响 .....   | 124        |
| 4.3.3 PGPE 的定殖及接种方式选择 .....            | 126        |
| 4.3.4 PGPE 接种后对超累积植物生物量及重金属累积的影响 ..... | 127        |
| 4.4 能源作物-超累积植物内生菌互作修复重金属污染边际土壤 .....   | 130        |
| 4.4.1 能源作物在修复重金属污染土壤中的应用 .....         | 131        |
| 4.4.2 促生内生菌-甜高粱互作修复重金属污染土壤 .....       | 132        |
| 4.4.3 实际推广意义 .....                     | 137        |
| 4.5 植物-微生物联合修复技术研究建议与展望 .....          | 137        |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| 参考文献                                          | 139 |
| 第 5 章 基于超累积植物内生菌的重金属废水处理                      | 148 |
| 5.1 重金属废水处理的微生物吸附法                            | 149 |
| 5.1.1 微生物吸附剂的吸附机理                             | 149 |
| 5.1.2 微生物吸附水体中重金属离子的主要影响因素                    | 152 |
| 5.1.3 微生物吸附剂的制备及应用                            | 153 |
| 5.2 死体内生真菌 LSE10 与细菌 LK9 的重金属吸附行为             | 155 |
| 5.2.1 pH 的影响                                  | 155 |
| 5.2.2 生物吸附动力学                                 | 157 |
| 5.2.3 使用剂量和重复利用                               | 160 |
| 5.2.4 吸附等温模型                                  | 162 |
| 5.2.5 内生菌吸附剂吸附机理探讨                            | 165 |
| 5.3 活体内生细菌 EB L14 多重金属累积机理                    | 169 |
| 5.3.1 EB L14 的生理生化以及分子生物学鉴定                   | 170 |
| 5.3.2 EB L14 对重金属抗性                           | 170 |
| 5.3.3 重金属 Cd、Pb、Cu 和 Cr 对菌种 EB L14 生长的影响      | 170 |
| 5.3.4 在 Cd 和 Pb 存在条件下的 ATP 酶活性                | 173 |
| 5.3.5 活体 EB L14 对 Cd、Pb、Cu、Cr 的生物累积           | 174 |
| 5.3.6 无能量供给条件下,对 Cd、Pb、Cu 和 Cr 的生物累积          | 175 |
| 5.3.7 EB L14 中 Cd 和 Pb 的分布和吸收                 | 176 |
| 5.4 工业代谢抑制剂存在条件下 EB L14 对镉的生物修复               | 177 |
| 5.4.1 DCC 和 DNP 对 EB L14 生长的影响                | 178 |
| 5.4.2 DCC 和 DNP 对 EB L14 的重金属 Cd 生物修复效率影响     | 179 |
| 5.4.3 DCC 和 DNP 对 EB L14 总 Cd 去除和细胞内 Cd 吸收的影响 | 180 |
| 5.4.4 DCC 和 DNP 存在情况下 EB L14 对重金属 Cd 的去除机制    | 181 |
| 5.5 植物材料-活体内生菌联合净化镉污染水体                       | 184 |
| 5.5.1 油菜秸秆-内生菌吸附处理重金属 Cd 废水                   | 185 |
| 5.5.2 龙葵-内生菌协同净化 Cd 污染饮用水                     | 196 |
| 5.6 总结与展望                                     | 201 |
| 参考文献                                          | 202 |
| 第 6 章 基因工程内生菌的构建及其环境应用潜能                      | 207 |
| 6.1 基因工程技术的发展过程                               | 207 |
| 6.2 基因工程技术的关键要素                               | 208 |
| 6.2.1 限制性内切酶                                  | 208 |
| 6.2.2 DNA 连接酶                                 | 210 |

---

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 6.2.3 | 质粒载体 .....                 | 212 |
| 6.2.4 | 转化细胞的筛选和鉴定 .....           | 217 |
| 6.3   | 外源基因在原核宿主细胞内表达 .....       | 218 |
| 6.3.1 | 大肠杆菌中的蛋白表达 .....           | 218 |
| 6.3.2 | 其他革兰氏阴性菌中外源基因的表达 .....     | 221 |
| 6.3.3 | 革兰氏阳性菌中外源基因的表达 .....       | 222 |
| 6.4   | 转基因细菌在环境污染治理中的应用 .....     | 226 |
| 6.4.1 | 基因工程菌与重金属污染修复 .....        | 227 |
| 6.4.2 | 基因工程菌与有机污染物的降解 .....       | 230 |
| 6.4.3 | 基因工程内生菌与植物协同作用提高修复效率 ..... | 231 |
| 6.5   | 展望 .....                   | 232 |
|       | 参考文献 .....                 | 233 |

## 彩图

## 第1章 重金属污染与植物内生菌环境应用概述

重金属污染一般是指密度大于  $5\text{g/cm}^3$  的金属或其化合物所造成的环境污染,可由自然因素(如岩石风化、火山爆发等)引起,但主要是采矿、制造、污水灌溉和使用重金属制品或含重金属污染物等人为因素所致。近年来,随着工业的大力发展,环境中的重金属含量急速增加,大大超出了正常范围,尤其是一些生物毒性显著的重金属如汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)及类金属砷(As)等排入土壤及河流、湖泊和海洋等水体,造成了严重的土壤、水生态环境的重金属污染,使得环境质量严重恶化。

重金属不能像有机污染物那样被生物降解,而且具有生物累积性,能在食物链的生物放大作用下成千万倍地富集,最后进入人体。重金属还具有隐蔽性和持久性,容易被人们忽视,一旦造成污染,危害很大。2008年以来,中国相继发生贵州独山县、湖南辰溪县、广西河池、云南阳宗海、河南大沙河、山东临沂等砷污染事件。2009年,重金属污染事件致使4035人血铅超标、182人镉超标,引发32起群体性事件。这些数字让我们不得不对重金属污染引起特别地重视,寻找重金属污染治理和修复的方法迫在眉睫。

本章主要对环境重金属污染及其现有的修复技术作概述,介绍水体、土壤重金属污染的现状、危害、迁移特点及其修复技术,其中重点介绍重金属污染生物修复技术。最后,介绍植物内生菌在环境污染修复方面的应用,并引出本书主体即将超累积植物内生菌这一微生物资源用于环境重金属污染修复的研究内容概况。

### 1.1 水体重金属污染及其修复技术

水是地球上一切生命赖以生存的物质基础。近年来,各种工业(如采矿、电镀、冶炼等)废水和固体废弃物的渗出液直接排入水体,致使水体有较高含量的重金属。由于重金属具有较高的移动性和较低的中毒浓度,如毒性较强的Hg、Cd产生毒害的浓度仅为 $0.01\sim 0.001\text{mg/L}$ (何孟常,1998),使得水体重金属污染具有一定的隐蔽性和延后性。当重金属在水体中积累到一定的限度就会对水体-水生植物-水生动物系统产生严重的危害,并可能通过食物链直接或间接地影响到人类的自身健康,例如日本由于汞污染引发的“水俣病”就是典型例证。当前,水体重金属污染已经成为世界上最为严重的环境问题之一,而如何科学有效地解决重金属水体污染已经成为世界各国政府以及广大环保工作者研究的热点。

1.1.1 水体重金属污染现状及危害

据国家环境保护部调查显示,我国水体重金属污染问题已十分突出,各大江河湖库普遍受到不同程度的重金属污染,而且已经开始影响到水体的质量(周怀东等,2005)。2003 年黄河、淮河、松花江、辽河等十大流域的流域片重金属超标断面的污染程度均超Ⅴ类。2004 年,太湖底泥中总 Pb、总 Cd 含量均处于轻度污染水平;黄浦江干流表层沉积物中,Cd 超背景值 2 倍、Pb 超 1 倍;苏州河中,Pb 全部超标、Cd 为 75%超标、Hg 为 62.5%超标。城市河流有 35.11%的河段出现总 Hg 超过地表水Ⅲ类水体标准(参见表 1-1),18.46%的河段面总 Cd 超过Ⅲ类水体标准,25%的河段有总 Pb 的超标样本出现。调查显示,由长江、珠江、黄河等河流携带入海的重金属污染物总量为 3.4 万吨,对海洋水体的污染危害巨大。全国近岸海域海水采样品 Pb 的超标率达 62.9%,最大值超一类海水标准 49.0 倍;Hg 和 Cd 的含量也有超标现象(成新,2002;顾征帆等,2005)。

表 1-1 地表水环境重金属质量标准限值(GB 3838—2002) 单位:mg/L

| 序号 | 项目    |   | 分类(标准值) |         |        |       |       |
|----|-------|---|---------|---------|--------|-------|-------|
|    |       |   | I       | II      | III    | IV    | V     |
| 1  | 汞     | ≤ | 0.00005 | 0.00005 | 0.0001 | 0.001 | 0.001 |
| 2  | 镉     | ≤ | 0.001   | 0.005   | 0.005  | 0.005 | 0.01  |
| 3  | 铬(六价) | ≤ | 0.01    | 0.05    | 0.05   | 0.05  | 0.1   |
| 4  | 铅     | ≤ | 0.01    | 0.01    | 0.05   | 0.05  | 0.1   |
| 5  | 砷     | ≤ | 0.05    | 0.05    | 0.05   | 0.1   | 0.1   |
| 6  | 铜     | ≤ | 0.01    | 1.0     | 1.0    | 1.0   | 1.0   |
| 7  | 锌     | ≤ | 0.05    | 1.0     | 1.0    | 2.0   | 2.0   |

重金属进入水生生态系统后,分布于水生生态系统中的各个组分,对生态系统各组分会产生不同程度的生态效应。当生物体内重金属累积到一定数量后,就会出现受害症状,生理受阻、发育停滞,甚至死亡,并使整个水生生态系统的结构和功能受损、崩溃。对水生植物的毒害作用主要表现在影响细胞膜透性、物质代谢、光合呼吸作用,改变运动器的细微结构,降低光合速率和酶的活性,使核酸组成发生变化,细胞体积缩小和生长受到抑制等(常晋娜等,2005)。藻类是水体的初级生产者,在生态系统的食物链中起着十分重要的作用,重金属的污染会引起藻类的生长代谢和生理功能紊乱,导致其中毒死亡,从而改变天然水体中藻类的种类组成。例如,杨红玉等(1990)研究报道了 Cd 能破坏某些绿藻的叶绿素,引起光合作用下降,并对斜生栅藻和蛋白核小球藻呼吸作用产生影响,抑制苹果酸脱氢酶活性。在

相同处理条件下,谷巍等(2001)发现, $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 对轮叶狐尾藻的致死质量浓度分别为 $1\sim 2\text{mg/L}$ 和 $3\sim 5\text{mg/L}$ 。阎海等(2001)证明,水体中低毒性的重金属如锌(Zn)、铜(Cu)和锰(Mn),若过量则会抑制月形藻的生长。重金属进入水体后,对水生动物的主要影响表现在抑制其生长发育及代谢过程。如吴贤汉等(1999)研究表明,海水重金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 含量超过一定浓度会引起文昌鱼中毒,使其身体渐成弯曲状而死亡。重金属对人的危害主要通过直接饮用被重金属污染的水或间接食用被重金属污染的农产品或水产品,通过食物链威胁人身健康。毒害主要表现在影响胚胎发育、造成生殖障碍、威胁儿童健康、降低人体素质等。杨宵霖等(1998)认为长期生活在铅污染区的孕妇体内血Pb、红细胞Zn明显偏高,胎儿成活率明显低于非污染区。秦俊法等(2004)报道过量Cd暴露可引起肾、肺、肝、骨和生殖效应及癌症。蒋绍阶等(1999)研究发现净水中过量的残余Pb对人体健康的危害极大,主要症状有抑制胚胎神经的正常发育、导致痴呆、骨萎缩等。

### 1.1.2 水体重金属的迁移转化

重金属在水体中的迁移转化过程是一个复杂的物理、化学及生物过程,其进入水体后主要通过溶解-沉淀、氧化-还原、配合络合、胶体形成、吸附-解吸等一系列化学作用发生迁移转化,参与和干扰各种环境化学过程和物质循环,最终以一种或多种形态长期存留在环境中,造成永久性的潜在危害(戴树桂,1996)。

水体中重金属的存在形态直接影响它的迁移转化(李然等,1997)。天然水体中重金属的形态按照能否通过 $0.45\mu\text{m}$ 孔径滤膜为标准可分为溶解态和颗粒态,而这又取决于其来源和进入水环境后与其他物质发生的相互作用,不同形态其生物毒性和环境行为不同(王霞等,1998)。吸附和解吸是重金属在水体中迁移转化的重要过程。重金属在水体中吸附和悬浮物沉降是其达到自净的过程。吸附过程基本符合亨利、朗缪尔和弗罗因德利希吸附模式。对重金属吸附有较大影响的因素主要有:水体泥沙含量和粒度、温度和水相离子初始含量以及pH等。吸附量的影响是一条下凹上升逐渐平缓的曲线,吸附容量随泥沙含量增加而增加,因泥沙吸附量达到饱和而逐渐平缓,并随初始污染物含量增大而增大(黄岁梁等,1995)。解吸可以看作是吸附的逆过程,对解吸有较大影响的因素主要有:泥沙浓度、颗粒粒径和沉积物厚度以及沉积物污染浓度和有机质等;此外,温度升高,重金属解吸量也大,pH越小,重金属释放得也越多。解吸过程对湖泊和淤积的河床水体污染影响尤其重要,解吸过程实为二次污染源。溶解和沉淀是污染物在水环境中迁移的重要途径。一般可以用重金属化合物的溶解度来直观地衡量其在水中的迁移能力,溶解度小(大)则迁移力小(大)。氧化和还原平衡对水环境中重金属污染物的迁移转化具有重要意义,氧化还原的类型、速率和平衡,在很大程度上决定了水中

重金属的形态。金属污染物很多都是以配合物的形态存在于水体,其迁移、转化及毒性等均与配合作用有密切关系。例如,在迁移过程中,大部分重金属在水体中可溶态是配合形态,随环境条件改变而运动和变化;自由铜离子的毒性大于配合态铜,甲基汞的毒性大于无机汞(戴树桂,1996)。

### 1.1.3 水体重金属污染修复技术

水体重金属污染的日趋严重已引起了全社会的广泛关注,除了严格控制各种重金属超标的污水或废水的排放外,另一项重要工作就是采取有效措施治理、净化或修复被污染的水体,并实现废水的再生回用。总的来说,水体重金属污染的修复治理主要有两条基本途径,一是降低重金属在水体中的迁移能力和生物可利用性;另一个则是将重金属从被污染的水体中彻底地清除。

#### 1. 物理方法

主要有蒸发法、换水法和稀释法。蒸发法是通过使水蒸发而浓缩重金属,实现水的回用和有用重金属的回收,工艺成熟简单但耗能大。换水法是将被重金属污染的水体移走,换新鲜水,应用局限性大且治标不治本。稀释法是把重金属污染的水混入未污染的水体中,从而降低重金属污染浓度,此法只适于轻度污染水体的治理。

#### 2. 化学方法

近几十年来,许多传统的化学或物理化学手段一直成功地被应用于重金属污染废水的处理。其中代表性的传统方法主要有:

(1) 化学沉淀法。重金属离子能够通过氧化还原、离子置换、络合反应等化学反应被转化成难以溶解的金属化合物沉淀,再通过过滤和分离的方法达到从重金属废水中去除重金属的目的。根据加入沉淀剂的不同又可以将化学沉淀法分为以下三类:

① 中和沉淀法:直接将各种碱投加到含重金属的废水中进行中和反应,使重金属离子与氢氧根离子相结合生成不溶于水的重金属氢氧化物沉淀从废水中去除(王绍文,1993)。此种方法具有操作简单特点,是最常用的重金属废水处理方法之一。在利用中和沉淀法处理实际重金属废水前必须要先对废水的成分有一定的了解,如果废水中有 Zn、Pb、Sn、Al 等两性金属离子存在时,若中和后的 pH 偏高,则有可能导致碱中和后的沉淀再次溶解的问题;此外,如果废水中含有如卤素、氰根、腐殖质等有可能与重金属形成络合物的物质时,需要先将这类物质从废水中去除,再进行中和沉淀操作;为了增强中和沉淀的处理效果,可以在加入碱的同时也投加一定的絮凝剂辅助沉淀的生成;最后,在中和沉淀处理完全之后,需要

检测废水的 pH, 如果废水 pH 偏高, 就需要做中和处理后方能排放(张志等, 2002)。

② 硫化物沉淀法: 将可溶性硫化物作为沉淀剂投加到含重金属的废水中, 使重金属离子与硫离子结合形成溶解度比重金属氢氧化物更小的重金属硫化物, 从而达到从废水中去除重金属的目的(雷鸣等, 2008)。由于此种化学沉淀法的反应 pH 在 7~9, 因此一般处理后的废水不用中和, 只要重金属经处理含量达标, 可以直接排放。但是, 此种方法也有以下缺点: 由于硫化物沉淀物颗粒小, 沉淀后易形成胶体, 而不易被分离去除; 当废水中残留有硫化物沉淀剂时, 在酸性条件下会发生化学反应生成硫化氢气体, 造成二次污染(王辛龙等, 2001)。

③ 铁氧体共沉淀法: 铁氧体共沉淀法就是采用很多重金属离子能够与铁盐生成稳定的铁氧体共沉淀的原理, 向含有重金属的废水中投加各种铁盐, 使得废水中的重金属离子与铁盐反应生成沉淀, 从而达到从废水中去除重金属的目的(李东伟等, 2007)。氯化铁和硫酸亚铁是该方法最常用的沉淀剂(李娜等, 2008)。

(2) 电化学还原法。根据电化学反应的原理, 在电解质溶液中, 插入电极并且通电会在电极的正负两极分别发生氧化反应和还原反应(陈海燕, 2004)。因此, 在含有重金属离子的废水中插入电极并电解时, 废水中的重金属离子将会在阴极得到电子被还原成单质从而沉淀在电极表面或沉淀在溶液底部, 最终达到降低废水中重金属含量的目的。很明显, 这种方法能耗高, 因此, 电化学还原法仅仅适用于重金属浓度含量较高的工业废水(林海波等, 2008; 马前等, 2007)。

(3) 氧化还原法。氧化还原法是指向废水中投加氧化剂或还原剂, 使得其中的有毒、有害类污染物质被氧化或被还原成无毒或者是毒性相对较低的物质(胡海祥, 2008; 林海波等, 2008)。一般常用的氧化剂有氯气、氧气和臭氧等, 它们常被用于处理废水中的  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$  等离子; 而常用的还原剂主要有硫代硫酸钠、硫酸亚铁、金属 Fe、Zn、Cu 等。例如可以在含铬废水中投加硫酸亚铁、亚硫酸、硫化物或者水合肼等还原剂, 将生物毒性相对较大的  $\text{Cr}^{6+}$  还原成生物毒性相对较小的  $\text{Cr}^{3+}$ 。在实际应用该方法处理废水时必须先了解废水的主要污染物组成成分, 以便选择恰当的氧化剂或者还原剂, 使得在处理后能够形成无毒或者是低毒的生成物以避免二次污染; 同时在选择投加试剂时要选取那些价格更便宜、来源更广泛、获得更容易的试剂以降低处理经济成本。目前化学氧化还原法多用于废水处理的预处理阶段(胡海祥, 2008)。

(4) 离子交换法。研究发现如树脂、纤维素、葡聚糖、醇脂糖等化合物中含有大量可解离的基团, 这些基团在一定条件下于水溶液环境中可以与溶液中其他的阳离子或阴离子发生交换作用。因此, 离子交换法就是: 合成含有大量此类可解离的基团的化合物与废水中的重金属离子做离子交换, 以去除废水中重金属离子的方法。由于离子交换反应是一种平衡反应, 因此在实际应用时必须连续添加新的

交换液,以推动平衡不断地向正反应方向进行,直至完全。推动离子交换的动力是离子浓度差和交换剂上的功能基团对离子的亲和能力。一般情况下被交换的离子会先被吸附到交换剂的表面然后才与交换剂的可解离基团发生交换反应。因此,离子交换法具有物理吸附和交换双重作用。由于该方法具有交换剂无毒性、可以反复再生使用、成本低、设备简单、操作方便等特点,目前离子交换技术已经广泛应用于各种废水处理、重金属、贵金属和稀有金属的回收以及净化有毒物质等方面(李春华,1992;刘冰扬等,1995;武贵桃等,2000;王瑞祥,2002)。

(5) 化学吸附法。吸附法主要是利用各种不同吸附材料的高比表面积、疏松多孔的结构或者是材料表面存在的特殊功能基团与废水中的重金属离子进行物理吸附或者化学吸附从而降低废水中重金属的一种方法(黄君涛等,2006;李江等,2005)。目前,常用的吸附剂主要有活性炭、硅藻土、膨润土、腐殖质树脂、麦饭石、沸石、蛇纹石等。活性炭具有比表面积大、微孔孔径小、孔径分布窄、吸附能力强、吸附速度快、去除率高、可以再生重复使用等优点,因而活性炭是最常用到的吸附剂,近年来它被广泛地应用于废水中重金属和染料的去和回收(Rahman et al., 2005; Crini, 2006)。然而由于活性炭本身价格较高、不易获得且再生成本也一直居高不下,因此活性炭应用在重金属废水的处理方面受到了很大的限制。

此外,应用于重金属污染水体治理与修复的化学方法还包括溶剂萃取法、膜分离技术、电动力学修复技术等。

### 3. 生物修复法

生物修复法具有成本低、效益高、无二次污染、有利于生态环境的改善等优点,成为一种潜在的、有可能替代传统的物理化学手段处理重金属污染水体的首选方法。目前国内外利用生物修复水体重金属污染的研究也越来越多,根据所用的生物对象不同,可分为以下三种。

(1) 植物修复法。重金属污染水体的植物修复是指通过植物系统及其根系移去、挥发来稳定水体环境中的重金属污染物,或降低环境中的重金属毒性,以达到清除污染、修复或治理水体为目的的一种技术。陈俊等(2008)研究指出,李氏禾适宜于湿生环境中生长,且能对多种重金属产生较强的富集作用,在 Cr、Cu、Ni 等重金属污染水体的修复中表现出广阔的应用前景。凤眼莲、水芹能很好地去除污水中的 Cd、Cr 和 Cu 等重金属(达良俊等,2003)。我们所熟知的人工湿地法和生物氧化塘法来去除水体中重金属污染就是通过种植或投加此类对重金属具有富集吸收等作用的植物来达到净化水质的效果。

(2) 动物修复法。水体底栖动物中的贝类、甲壳类、环节动物以及一些经过优选的鱼类对重金属具有一定的富集作用。如三角帆蚌、河蚌对重金属  $Pb^{2+}$ 、 $Cr^{6+}$ 、 $Cu^{2+}$  具有明显的自然净化能力(孟多等,2006)。但该法局限性大,需要驯化特定

的水生动物,处理周期长,费用高,推广困难。

(3) 微生物修复法。微生物可以说是地球上最早出现的、基因组成分简单的低级生命形式,因而微生物具有易变异的这一特点。正是因为易变异的这一特点,微生物被公认为是地球上适应能力最佳的生命形式(Strobel, 2006)。整个地球上生存着种类繁多,数量近乎无限的微生物,这些微生物的生存环境也令人叹为观止。从酷热无比的撒哈拉沙漠到严寒难捱的地球南极冰川,从太平洋深海的火山烟囱到青藏高原的永冻土层,地球上几乎每个角落都有微生物的存在。这些微生物凭借其易变异的这一特点,当其生存环境发生改变时就能够通过变异,进化出一系列有助于它们继续生存和繁衍下去的能力。因此,毫无疑问生存在重金属污染地区的微生物们必定能够进化出一系列的生存手段来应对重金属的环境压力。这些生存手段主要有:将环境中存在的重金属通过微生物自身表面的化学功能基团或者蛋白吸附到其细胞壁上(Yin et al., 1999; Chang et al., 1997; Yan et al., 2003),从而减轻重金属对微生物的毒害;将透过细胞膜扩散到微生物细胞内部的重金属包埋到细胞包囊中或者通过细胞内的一系列结合蛋白沉淀或者螯合这些重金属,甚至可能通过细胞内部的氧化还原作用来减轻重金属对其毒害(Gadd, 2000; Dönmez et al., 2001; Guo et al., 2010)。

微生物对抗重金属环境压力的某些生存手段能用于设计更具经济性的生物修复方法来原位或者异地处理重金属污染(Malik, 2004; Xiao et al., 2010)。如表1-2所示,世界上多个研究小组在不同重金属污染地区分离获得了众多的具有良好重金属抗性的微生物,并且评估了这些微生物用于生物修复重金属污染的潜力。如印度德里大学的Anand等(2006)从印度新德里市工业区附近的重金属污染土壤中分离得到了一种绿色木霉(*Trichoderma viride*),将该菌种培养于含有100mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ 的培养基中,72h内能够去除81%的 $\text{Cu}^{2+}$ ; Choudhary和Sar(2009)从铀矿中分离得到了一株具有多金属抗性的假单胞菌(*Pseudomonas* sp.),实验发现该菌具有良好的多种重金属去除能力。阿根廷萨米恩托将军国立大学的Vullo等(2008)从布宜诺斯艾利斯省受污染最严重之一的河流莱孔圭斯塔河流域分离得到了另一种多重金属抗性菌株假单胞菌属(*Pseudomonas veronii* 2E),研究发现该菌种具有优良的生物吸附能力。

为了更好地应用生物修复技术对重金属污染特别是水体环境中的重金属污染进行更好的修复。许多科学家们开始了对特殊微生物应对重金属的环境压力的各种生存手段展开了深入而细致的研究。目前发现的微生物对抗重金属污染的主要机制可分为以下三种:①金属形态的转化(metal transformation)作用。微生物自身许多的生命活动可以使得有生物学作用的那些金属发生生物转化。如微生物可以通过无氧呼吸把重金属离子还原成生物毒性更小或是溶解度更低的沉淀从而降低重金属对环境的污染(Gadd, 2000)。然而对于Hg这样无生物学作用的重金属