



YOUJI WURAN TURANG
ZHIWUSHENGTAI XIUFU YANJIU

有机污染土壤

植物生态修复研究

刁春燕 著



西南大学出版社

贵州民族大学学术文库

有机污染土壤 植物生态修复研究

刁春燕 ◎ 著



西南交通大学出版社
• 成 都 •

图书在版编目 (C I P) 数据

有机污染土壤植物生态修复研究 / 刁春燕著. —成都: 西南交通大学出版社, 2018.5

ISBN 978-7-5643-5922-5

I. ①有… II. ①刁… III. ①植物—应用—有机污染
物—土壤污染—修复—研究 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 292612 号

有机污染土壤植物生态修复研究

刁春燕 著

责任编辑	牛 君
特邀编辑	张秋霞
封面设计	墨创文化
出版发行	西南交通大学出版社 (四川省成都市二环路北一段 111 号 西南交通大学创新大厦 21 楼)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮政编码	610031
网 址	http://www.xnjdcbs.com
印 刷	四川森林印务有限责任公司
成品尺寸	170 mm × 230 mm
印 张	12
字 数	214 千
版 次	2018 年 5 月第 1 版
印 次	2018 年 5 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-5922-5
定 价	49.00 元

课件咨询电话: 028-87600533

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前言

土壤中有有机污染物 (POPs) 的持久性污染是一个全球性的环境问题。它不仅对土壤和地下水水质有的持久性危害, 对人体健康也构成长期影响。本书研究了受多环芳烃 (PAHs) 和硝基苯 (NB) 污染的土壤对不同种类植物生态效应的关系, 考察了不同植物在被硝基苯或多环芳烃污染的土壤上的生长状况及各种生态因子的关系, 比较各种植物的修复效率, 并探讨修复效果可能产生的原因, 同时开展了利用营养元素强化植物修复 PAHs 和 NB 污染土壤的研究。通过上述研究, 主要结论如下。

1 硝基苯污染土壤中不同植物的生态效应

1.1 一定浓度硝基苯污染促进芹菜的发芽, 且发芽率不受初始土壤中菌类多少的影响。不同浓度硝基苯污染对芹菜根的长度和胚茎影响较小, 但是对初生种子根影响较大。低浓度硝基苯对植株的光合作用率略有刺激作用, 而高浓度污染则相反。这可能与土壤中的菌类可以利用或降解硝基苯, 促进植物光合作用和生长有关。硝基苯污染促进根部和茎叶对钾元素的吸收, 导致植株茎叶和根部的水分流失严重。除 1.0 mg/kg 和 0.1 mg/kg 处土壤有机质含量较高, 其他浓度的土壤有机质含量相似, 灭菌的土壤有机质含量较低。

1.2 较低浓度硝基苯污染浓度土壤有利于紫茉莉种子的发芽, 灭菌的初始土壤对种子发芽有利。不同浓度的硝基苯污染对紫茉莉根总长度、胚茎和初生种子根有影响。植物株高随污染物浓度升高而降低, 而低浓度硝基苯对紫茉莉的根长有促进作用, 高污染浓度对根长则呈现抑制作用。投加硝基苯对植株的光合作用率影响较小, 硝基苯污染有利于植株茎叶对钾元素的吸收。紫茉莉根的鲜重和总干重受污染浓度的影响较小。各硝基苯污染浓度对土壤有机质含量的影响相似。营养元素的强化应用影响了紫茉莉茎叶、根和土壤的含水率, 增加了土壤有机质含量。

1.3 低浓度硝基苯污染有利于玉米种子的发芽, 不同浓度的硝基苯污染对玉米初生根、胚轴和胚芽鞘的影响较小。不同硝基苯浓度下玉米株高相差不大。硝基苯污染对玉米光合作用率的影响较小; 通过营养元素强化修复后, 硝基苯污染对植株光合作用率逐渐呈现出抑制作用。硝基苯污染促进植株茎

叶对钾元素的吸收,而对根部钾元素含量影响较小。硝基苯污染降低了根部的水分吸收能力,但硝基苯污染对土壤的有机质含量影响不大。

1.4 观赏性辣椒。硝基苯的存在不利于观赏性辣椒的发芽。不同浓度的硝基苯污染对观赏性辣椒的根总长度、胚茎和初生种子根没有明显的影响。

2 不同植物对硝基苯污染土壤的修复效果

2.1 芹菜对污染土壤中硝基苯的相对去除率达到了 100%,去除效果良好;但是芹菜对土壤中硝基苯的相对吸收率小于 44%,个别可以达到 100%,浓度越大吸收量越小。种植紫茉莉土壤中硝基苯的相对去除率随着浓度的增大而增大,可达 99%甚至以上,营养元素强化技术的应用略微增加了硝基苯的相对去除率。但是紫茉莉对硝基苯的相对吸收率小于 11%,随着浓度增大,吸收量逐渐降低。玉米对硝基苯的相对吸收率可以达到 90%,土壤中硝基苯的相对去除率随着浓度的增大而增大,0.1 mg/kg 以上污染浓度的硝基苯相对去除率均达到 98%以上。

2.2 三种修复植物中,芹菜的修复效果最好,土壤中硝基苯的相对去除率最大。

2.3 未种植植物,土壤内的菌类也可以降解硝基苯,或者是因为蒸发或植物挥发作用使得土壤内的硝基苯进入了大气中。

3 多环芳烃污染条件下不同植物的生态效应与修复效果

3.1 投加不同浓度的多环芳烃降低了紫茉莉的发芽率,但对紫茉莉株高和根长的影响较小。多环芳烃污染会降低紫茉莉光合作用率。除 10.0 mg/kg 外,多环芳烃污染均有利于紫茉莉茎叶对钾元素的吸收,而抑制根系对钾元素的吸收。紫茉莉植株茎叶和根部的鲜重及干重受多环芳烃污染的影响较小。多环芳烃污染促进紫茉莉茎叶、根部和土壤含水率增加。多环芳烃污染对土壤有机质含量影响较小。

3.2 不同浓度污染条件下,玉米的发芽率为 80%~100%。未灭菌的初始土壤有利于玉米的发芽。不同多环芳烃污染浓度对玉米株高的影响不大,玉米光合作用率为 0~5。低污染浓度有利于玉米茎叶对钾元素的吸收,低污染浓度和过高的污染浓度有利于玉米根对钾元素的吸收。未灭菌的初始土壤有利于玉米茎叶和根系对水分的吸收,灭菌的初始土壤有利于保持土壤水分。多环芳烃污染对土壤有机质含量影响较大,灭菌的初始土壤有利于土壤有机质含量增加。

3.3 紫茉莉地上部对 BaP(苯并芘)和 Pyrene(芘)的吸收量为零,根部对 BaP 的相对吸收率小于 11%,对 Pyrene 的相对吸收率小于 11%,土壤中

BaP 的相对去除率为 83%~99%。灭菌的初始土壤有利于紫茉莉根部对 BaP 的吸收,但是降低了土壤中 BaP 的相对去除率,土壤中 Pyrene 的相对去除率为 5%~98%,低浓度时灭菌的初始土壤有利于土壤中 Pyrene 的去除,高浓度时则是未灭菌的初始土壤有利于土壤中 Pyrene 的去除。

3.4 玉米对 BaP 的相对吸收率先上升后下降,当 BaP 浓度为 0.1 mg/kg 时达到最大,为 100%,未灭菌的初始土壤有利于玉米对 BaP 的吸收,也有利于土壤中 BaP 的去除,土壤中 BaP 的相对去除率为 76%~90%,在某些浓度处出现土壤中 BaP 的含量不减少反而增加的反常现象;玉米地上部和根部对 Pyrene 的总相对吸收率呈下降趋势,相对吸收率可高达 100%,土壤中 Pyrene 的相对去除率为 34%~100%,在某些浓度处出现土壤中 Pyrene 的含量不减少反而增加的反常现象。

3.5 未种植植物,土壤本身也会降解 BaP 和 Pyrene 等多环芳烃。BaP 的相对去除率为 5.6%~99.99%,Pyrene 的相对去除率为 21%~99.89%。

3.6 紫茉莉对土壤中 BaP 和 Pyrene 的去除效果较好,比较稳定。

目 录

1	绪 论	1
1.1	研究背景	1
1.2	课题来源	4
1.3	研究现状	4
1.4	研究目的和意义	12
1.5	主要研究内容和研究方案	12
2	环境样品中硝基苯和多环芳烃提取、净化与测定方法的选择	14
2.1	环境样品中硝基苯和多环芳烃的提取、净化与测定方法简介	14
2.2	环境样品中硝基苯和多环芳烃的提取、净化与测定方法筛选	24
3	几种典型植物在硝基苯污染土壤中的植物生态效应探析	28
3.1	实验设计及样品预处理和测定	28
3.2	结果与讨论	33
3.3	小 结	100
4	几种典型植物在硝基苯污染土壤中的植物修复效应探析	107
4.1	实验设计及样品的预处理和测定	108
4.2	结果与讨论	110
4.3	无植物生长的污染土壤污染物的变化分析	120
4.4	小 结	121
5	几种典型植物在多环芳烃污染土壤中的植物生态效应探析	122
5.1	实验设计及样品预处理和测定	122
5.2	结果与讨论	125
5.3	小 结	143
6	几种典型植物在多环芳烃污染土壤中的植物修复效应探析	146
6.1	实验设计及样品的预处理和测定	146

6.2	结果与讨论	148
6.3	无植物生长的污染土壤污染物的变化分析	156
6.4	小 结	157
7	结论与建议	159
7.1	结 论	159
7.2	建 议	164
	参考文献	166

1 绪 论

1.1 研究背景

持久性有毒化学污染物 (Persistent Toxic Substances, PTS) 与臭氧层破坏和温室效应一起并称为 21 世纪影响人类生存与健康的三大环境问题。无论是斯德哥尔摩公约中确定的 12 类 POPs (persistent Organic Pollutants), 还是美国 EPA 确定的 12 类 PBT (Persistent Bioaccumulative & Toxic Chemicals), 以及环境内分泌干扰物 EEDs (Environmental Endocrine Disruptors) 的研究都与持久性有毒化学污染物有关。

土壤的持久性有机污染物 (POPs) 污染是一个全球性的严重环境问题, 对土壤和地下水资源构成持久性的危害。我国石油开采、炼制、储存的产量和数量逐年增加, 不可避免地在生产、运输及储存中产生大量的油品泄漏现象, 油泥的数量也在逐渐增加, 不同化工厂在不同程度上排放 POPs, 使得 POPs 进入环境, 严重威胁了生态安全。

由于过去数十年间我国生产工艺相对落后、密闭性不佳, 加之环境保护措施和影响评价体系相对落后, 污染控制和修复技术缺乏, 我国土壤 POPs 类污染程度远高于发达国家, POPs 污染呈逐年累积加重态势, 部分区域土壤和地下水生态环境恶化至不可恢复的边缘。据中国社会科学院调查分析, 我国每年由于环境污染和生态破坏造成的经济损失超过 2000 亿元人民币, 其中 POPs 类污染是我国土壤资源破坏的主要形式之一。因此, 开发适合我国国情的土壤 POPs 污染控制与修复技术已刻不容缓。

硝基苯类化合物被广泛应用于染料、医药、农药及有机合成材料中, 是生产苯胺的主要原料, 是多种产品生产的中间体, 也是石油冶炼过程中的溶剂, 硝基苯容易进入大气、水体和土壤, 进入食物链, 通过呼吸系统进入人体, 危害人体健康, 可以导致贫血、中毒性肝炎和癌症等疾病。由于其毒性强、分布范围广泛, 已经被美国国家环境保护总局和我国国家环境保护总局列入优先污染物名单。

硝基苯 (nitrobenzene, NB) 是有刺鼻气味的灰黄色液体, 分子式为

C₆H₅NO₂，摩尔质量为 123.11 g/mol，CASRN 98~95~3，硝基苯的结构见图 1.1，物理化学特性见表 1.1^[1-4]。

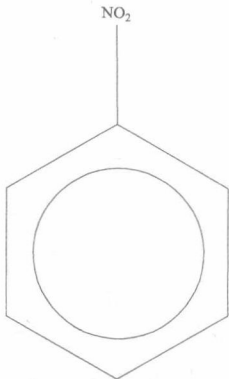


图 1.1 硝基苯的结构图

表 1.1 硝基苯的物理化学特性

Property	Information	Reference
Molecular weight	123.11	Chemfinder, Budavari
Color	Colourless to pale yellow	Chemfinder, Budavari
Odor	Bitter almonds or black paster shoe polish	Adkins
Physical state	Oily liquild	Chemfinder, Budavari
Melting point/°C	5.85	Adkins
Boiling point/°C	210.9	Adkins, Budavari
Flash point/°C closed cup	88	Adkins, Budavari
Density/ (g/cm ³) at 25 °C	1.199	Adkins
Vapor density (air=1)	4.1	Adkins
Vapor pressure	1 mm Hg at 44 °C	NTP
Refractive index at 20 °C	1.552 96	Adkins
Water	Slightly Soluble in ~ 500 parts water	Budavari
Alcohol	Soluble	Budavari
Benzene	Soluble	Budavari
Dimethylsulfoxide	Soluble≥ 10 mg/mL	NTP
95% ethanol	Soluble≥ 10 mg/mL	NTP
Ether	Soluble	Budavari
oils	soluble	Budavari

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 具有稳定的苯环结构, 一般在温度高于 400 °C 时, 经热解环化、聚合作用生成, 最适宜的生成温度为 600~900 °C。因此, 煤炭、木材、石油、气体燃料、纸张和烟草等有机物在一定条件下燃烧均可产生多环芳烃。多环芳烃多为无色或淡黄色的结晶, 蒸汽压较低 ($0.0015 \times 10^{-9} \sim 0.0051 \text{ mm Hg}$, 25 °C), 熔点及沸点均较高。多环芳烃大多数为非极性化合物, 在有机溶剂中具有较大的溶解度, 在水中溶解度很小, 为 $0.00014 \sim 2.1 \text{ mg/l}$ (25 °C) [5]。进入环境以后, 多环芳烃难以通过生物降解消除而长期积累, 可以通过食物链富集浓缩, 在浮游生物体内可富集数千倍。其在环境中虽含量不高, 但分布很广, 水体、土壤、沉积物等是其主要归宿。多环芳烃类化合物中含有很多致癌和致突变的组分, 还含有多种促进致癌的物质, 它能够通过大气、饮水、饮食及吸烟等进入人体, 危害人体健康。

多环芳烃 (PAHs) 是指分子中包括两个或两个以上苯环结构的碳氢化合物, 已被列入联合国环境规划署 (UNEP) 制定的持久性有毒化学污染物 (Persistent Toxic Substances) 名单, 其中 16 种组分已被美国环保局 (USEPA) 列入优先控制污染物名单 (Priority Pollutant List), 名称和结构如图 1.2 所示 [6]。

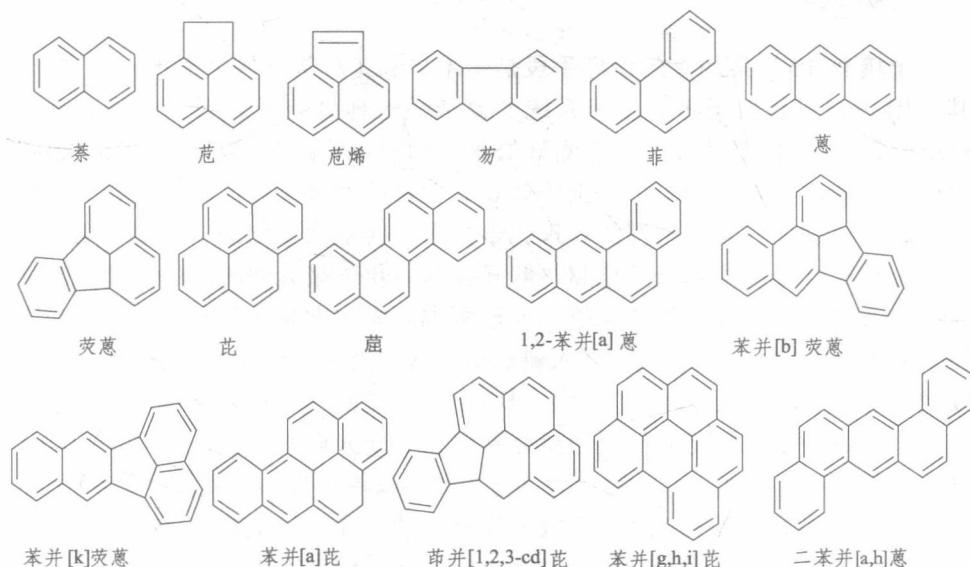


图 1.2 列入优先控制污染物名单中的 16 种多环芳烃物质

多环芳烃的种类很多, 目前已经发现的致癌性多环芳烃及其衍生物就有 400 多种, 多环芳烃主要存在于石油和煤焦油中, 而且植物、微生物、藻类也能合成多环芳烃。

多环芳烃的自然来源主要是森林、草原的天然火灾以及火山爆发等,环境中积存的大量多环芳烃大多是人类活动释放的结果,如由煤焦化和石油热裂过程中产生及汽油和柴油燃烧产生的。一般来说,煤燃烧时生成的苯并芘含量最多,石油次之。在众多的多环芳烃中,苯并芘致癌性最强,分布最广,与其他的多环芳烃有一定的相关性,因此,常常作为研究多环芳烃的首选污染物。

对于土壤污染来说,多环芳烃的主要来源途径是大气沉降,但污灌区土壤中多环芳烃的污染则主要是由含多环芳烃工业废水的灌溉引起的。

由于硝基苯和多环芳烃的污染物毒性很强,所以开展一系列的技术研究从环境中去除它们是很有必要的。

1.2 课题来源

本书所研究课题来源于国家高技术研究发展计划(863计划,2009AA06Z316)重点项目、国家自然科学基金(40930739)和国家公派出国学者基金。

1.3 研究现状

土壤 POPs 污染的有效治理手段是学术界和工程界共同面对的一大难点,其原因一方面是由于土壤生态系统的复杂性与地域差异,另一方面是由于 POPs 污染本身的复杂性及取样测试的繁杂和困难等因素,限制了研究的进展速度。目前,用于 POPs 污染土壤修复的主要技术手段可大致分为物理化学方法和微生物法。目前常用的物理化学技术包括浓缩干化法、固液分离法、萃取分离法、冲洗法、热处理和热解吸技术、化学破乳回收法等。微生物修复技术大致可分为异位处理和原位处理两类。原位微生物修复主要包括投菌法、生物培养法、生物通气法、农耕法等,异位处理技术主要包括预制床法、堆肥式处理、生物反应器等。作为国内土壤修复的一项重要技术,植物修复在 POPs 污染土壤修复中的应用研究越来越引起人们的注意,因为该技术修复效率低,且受各种条件的限制较明显(如生长周期慢、气候条件要求严格、区域性分布等),所以研究高去除效率的植物种类和如何提高植株与土壤总体联合处理效率则有可能对总体修复有一定的促进作用^[7-26]。

1.3.1 物理化学技术

物理化学处理技术是指利用物理化学的原理对高浓度的 POPs 进行处理

和再利用的方法。目前对于高浓度 POPs 污染土壤的治理技术主要得益于美国、日本、德国等发达国家从 20 世纪 80 年代中期开始的对于高效低耗处理的方法和工艺的研究。到目前为止,国内对高浓度 POPs 污染土壤的处理和再利用虽然也开展了一定的研究,但尚不具有廉价高效的技术工艺和稳定运行的设备,也还没有建立有推广意义的示范工程。

浓缩干化法是一种传统的污泥处理工艺,主要是通过自然沉降去除污泥颗粒间隙中的水(一般占污泥含水量的 70%左右),然后将浓缩后的污泥自然风干、填埋。该工艺的优点是基建投资和运行费用少、操作简单,因此国内前些年大多数油田采用该工艺处理含油污泥。其主要缺点是需要占用大面积的土地、受区域气候的影响明显,另外当污泥的颗粒细小、黏度大、沉降和过滤性能较差时,很难使其干化。固液分离法也是一种较为简单的物理方法,即通过向含 POPs 污泥中掺入一定比例的水和无机混凝剂(PAC, PAF, PAM 等)或有机高分子絮凝剂(FA, FC 等),在一定增温措施下进行 POPs 回收的方法。该工艺中机械脱水是关键技术,主要缺点是后续处理的费用高,总成本也较高。

萃取分离法是已成功得到应用的一种 POPs 污泥处理方法。该工艺通过浮选处理,将来自 POPs 污水处理系统的含 POPs 污泥分为三部分:回收水、尾泥、浮渣。其中回收水可进入污水处理系统进行重新利用;尾泥主要由大颗粒的无机物质组成,其中有机物含量很低,可以压滤成饼后做填埋处理;分离出来的浮渣则集中了绝大部分的 POPs 及大部分的轻质悬浮物,通过萃取可分离出 POPs。这种分离处理工艺存在的主要问题是流程长、工艺复杂、处理费用高。

热水洗涤法是美国环保局处理含 POPs 土壤经常采用的方法。其方法是通过热碱水溶液反复洗涤含 POPs 土壤,再通过气浮实施固液分离。混合碱可采用廉价的无机碱和无机盐,也可选用廉价的洗衣粉等。该方法能量消耗低、费用不高,但处理效果不一,特别是对于重分子组分洗脱效果差。与此相比,利用化学破乳-热洗-机械三相离心分离技术进行含 POPs 土壤的处理能够达到更高的回收率。机械三相分离出的水回用于含 POPs 土壤处理中,可降低提取剂和破乳剂的用量,减少排污量,固相达标后可进行填埋处理。该技术无需加热,直接脱水回收燃料油,也可加工轻质油,但工艺尚不成熟。热处理和热解吸技术是 20 世纪 90 年代初国外迅速发展并获得应用的工艺,主要有包含低温(107~204℃)—高温(357~510℃)、加热蒸发—冷凝步骤的含 POPs 土壤处理工艺,目前已在欧洲多个国家申请专利。热处理和热解吸技术的主要缺点是能耗非常高。

1.3.2 生物技术

生物修复主要是指微生物修复,是因为人类最早利用生物来修复污染环境的生命形式主要是微生物,而且对于污水处理来说其应用技术比较成熟,影响也极其广泛。但生物包括微生物、植物、动物等生命形式,特别是近年来,植物修复已成为环境科学的热点,同时也为公众所接受,因而,广义的生物修复既包括微生物修复、植物修复,也包括植物与微生物的联合修复,甚至还涉及土壤动物修复和细胞游离酶修复等有生命活动参与的修复方式^[27-58]。

与物理化学土壤污染修复技术相比,微生物修复具有成本低,不破坏植物生长所需要的土壤环境,无二次污染,操作简单等优势。但由于石油污染浓度高、对微生物毒性作用大,单纯的微生物降解技术并不适用于高浓度石油污染土壤,所以微生物修复技术一般用于中低浓度有机物污染土壤的修复。迄今为止,已知能降解有机物污染的微生物共 100 余属、200 多种,它们分属于细菌、放线菌、霉菌和藻类。酵母菌中常以假丝酵母分解石油而产生酵母蛋白质。近年来又发现蓝细菌与绿藻可降解芳烃,尤其是蓝细菌似乎具有氧化多种芳烃的能力。PAHs 和 NB 污染土壤的微生物修复技术可按原位技术和异位技术进行分类。异位微生物修复处理过程更易于控制,技术难度较低,但投资成本较大。预制床法是一种常见的异位修复技术,即在平台上铺以石子、沙子,将受污染土壤以 15~30 cm 的厚度平铺其上,加入营养液和水分,定期翻动充氧以满足微生物生长需要。该技术的主要缺点是在挖土和运输方面的费用显著高于原位修复,另外在运输过程中可能会造成二次污染,还可能由于挖掘而破坏原地的土壤生态结构。堆肥式异位处理是在土壤中直接掺入了能提高处理效果的支撑材料,如树枝、稻草、粪肥、泥碳等易堆腐物质,使用机械或空气系统充氧,同时加石灰调节 pH。堆肥处理效率受很多因素的影响,如温度、水分、原料配比、堆肥时间等,还会导致致病菌的产生。生物反应器法是在反应器中加入 3~9 倍的水混合使其呈泥浆状,同时加入必要的营养物质和表面活性剂,鼓气充氧,剧烈搅拌使微生物与底物充分接触完成代谢过程。其缺点是工程复杂、要求有严格的前后处理工序、处理费用较高。

植物修复是指利用植物对污染物的积累、植物代谢过程对污染物的转化和矿化、植物根圈与根菌的共生关系增加微生物活性等机制修复污染土壤的手段,具有应用成本低、生态风险小等特点。该技术对于浅层轻度污染的区域非常有效,特别适用于大面积、污染不十分严重的区域,如使用得当,还

可带来一定的经济效益。植物修复的缺点是修复周期长、效率低,对土壤肥力、气候、水分、盐度、酸碱度、排水与灌溉系统等自然和人为条件要求也较高。此外,植物修复受污染物浓度的限制,只有在植物能承受的浓度范围内才能进行^[59-68]。

目前已发现包括农药、石油、多环芳烃、TNT 和垃圾填埋场地的渗出物等在内的部分有机污染物可以通过植物进行修复,尤其是对土壤有机污染物的植物修复。植物修复有机污染物的途径主要有如下几种:① 将有机物吸收到植物体内,再将其降解;② 通过根分泌物中的一些物质直接或间接地在根部将其降解;③ 利用根际圈微生物将其降解,如菌根、根际圈细菌等。有机污染物能否被植物吸收,并被转移到植物体内,完全取决于其亲水性、可溶性、极性和分子量大小。一般情况下,对于易溶于水的有机物,植物有较好的吸收能力;但对于憎水性很强的有机物,植物吸收的程度就差。预测植物根对根际圈有机物的吸收能力,最常用的参数是辛醇-水分配系数(K_{ow}),具有中等 $\lg K_{ow}$ 值 ($0.5 \leq \lg K_{ow} \leq 3.0$) 的污染物,易被植物根系吸收;憎水性很强的有机物 ($\lg K_{ow} > 3.0$),由于和植物根表面结合得很紧密,就很难从根部转移到植物体内。研究表明,植物根对中等憎水有机污染物有很高的去除效率,植物将有机污染物吸入体内后,可以通过木质化作用将它们及其残片储藏在新的组织结构中,也可以代谢或矿化为 CO_2 和 H_2O ,还可以将其挥发掉。

根系对有机污染物的吸收程度取决于有机污染物在土壤水溶液中的浓度和植物的吸收率、蒸腾速度。植物的吸收率取决于污染物的种类、理化性质及植物本身的特性。筛选高效修复植物的原则首先是植物吸水和蒸发能力要强,其次是容易存活且生长速度快,有较大的生物量及发达的根系(比如杨树、湿地植物香蒲、草本植物紫花苜蓿等)。此外研究植物释放酶的种类也是筛选修复用植物时需要注意的一个重要方面。植物分泌的酶包括漆酶、去卤酶、硝基还原酶、腈水解酶和过氧化物酶。研究发现植物分泌的酶可对有机污染物起降解作用。现在国内外已经发现多种可用于修复 PAHs 和 NB 污染的植物,如草本植物牛毛草、黑麦草、毛蔓豆、苜蓿、杂交杨树和松树等,以及田间作物玉米、大豆和大麦等。高效植物可以从土生植物中筛选,这些植物更适合污染区的环境条件,对污染物也有更大的耐性。植物修复后收获的植物材料含有一定的污染物质,但到现在为止还没有一个好的处理方式。因此在高效植物的筛选过程中还应考虑这一层因素,选择容易处理的植物为对象如园林草本植物,可以避免修复后植物材料的处理这一环节。例如,Liste 等就针对 8 种植物对芘的降解能力进行了筛选,这 8 种植物分别是燕麦、羽扁豆、芸苔、莴苣、胡椒、红萝卜、短叶松和白松,发现这些植物对芘均有

较强的降解能力,对芘的去除率达30%以上,芸苔的降解力最强^[69]。

1.3.3 超积累植物修复污染土壤

Brooks 首先提出了超积累植物的概念^[70],超积累植物必须是能够吸收污染物并将其转运到地上部的植物,一般认为超积累植物富集污染物含量超过一般植物100倍。超积累植物应该具有的基本特征:临界含量特征、转移特征、耐性特征和富集系数特征等^[71]。耐性特征是指与对照相比,植物地上部生物量(茎、叶、籽实部分的干重之和)没有下降;富集系数特征是指植物地上部富集系数大于1。也有人认为通过人工驯化栽培和配合添加土壤改良剂等措施,显著提高对污染物的吸收富集能力的普通植物品种也可以成为超富集植物^[72]。还有人提出植物生物富集量系数和转运量系数的概念,作为反映植物对污染元素富集能力的评价指标^[73]。目前世界上已经发现的超积累植物达500多种,广泛分布在植物界的许多科中。

超积累植物吸收富集污染物的生理生化及分子机理还不是很清楚,有必要加强该方面的研究。现有的研究分析认为机理包括几个方面:根际分泌物活化土壤中的污染物,污染物跨根细胞膜运输,有机酸和氨基酸参与污染物在木质部的运输,区域化作用等。而影响超积累植物吸收富集污染物的因素主要包括物理化学因素、营养元素的影响、污染物形态的影响等。

土壤中有有机污染物的生物有效性及超积累植物生物量调控也是制约植物修复效率的关键问题,学术界广泛探讨了施加各种添加剂对修复效果及其对环境的影响,如EDTA、EDDS、有机酸等。此外,生物量较大、对有机污染物积累量较高(尽管不符合超积累植物基本特征)的植物对污染土壤的修复潜力也值得关注,植物与微生物联合修复,尤其是菌根在植物修复中的应用也正成为国际热点问题。

1.3.4 复合土壤污染

Bliss 提出研究两种毒物联合作用的毒性并首次提出了拮抗作用、加和作用 and 协同作用的划分。1982年,任继凯最早使用了“复合污染”一词。1985年 Macnical 使用了“联合毒性效应”和“复合毒性效应”的概念和术语^[74]。复合污染在概念上,并不等同于“污染物+污染物”,复合污染应该同时具有以下基本条件:①一种以上的化学污染物同时或先后进入同一环境介质或生态系统同一分室;②化学污染物之间、化学污染物与生物体之间发生交互作用(经历化学和物理化学的过程、生理生化过程,生物体发生中毒过程或解

毒适应过程等三个阶段)。何勇田等认为所谓复合污染是指两种或两种以上不同性质不同种类的污染物,或者多种污染物的不同来源,或者两种及两种以上不同类型的污染物在同一环境中同时存在所形成的环境污染现象^[75]。陈怀满等认为复合污染就是指多元素或多种化学品,即多种污染物对同一环境介质的同时污染^[76]。土壤复合污染也可以定义为:两种或两种以上的污染物在土壤中同时同在,并且每种污染物的浓度超过国家土壤环境质量标准或已经达到影响土壤环境质量水平的土壤污染。

复合污染的分类是根据不同的标准划分的。按污染物来源分:① 同源复合污染,指由处于同一环境介质中的多种污染物所形成的复合污染,因此可以分为大气复合污染、水体复合污染和土壤复合污染等,同源复合污染类型目前研究最多;② 异源复合污染,由不同环境介质的同一污染物或不同污染物所形成的复合污染,可以分为大气—土壤复合污染、大气—水体复合污染、土壤—水体复合污染和土壤—大气—水体复合污染。按污染物类型分:① 有机复合污染,由两种或两种以上的有机污染物共存所形成;② 无机复合污染,两种或两种以上无机污染物同时作用所形成的环境污染现象,其中重金属复合污染是目前研究的重点;③ 有机—无机复合污染,有机污染物和无机污染物在同一环境中同时存在所形成的环境污染现象。

复合污染的相互作用机理非常复杂,目前包括以下几个方面。① 竞争结合位点。物化性质相近的各种污染物由于作用方式和途径相似,而在生态介质(土壤、水体)、代谢系统及细胞表面结合位点的竞争,影响这些污染物共存时的相互作用。一般来说,周期系同族元素之间以及理化性质相似的元素之间因互相竞争结合部位而容易出现拮抗作用,通常情况下,对吸附位点的竞争会导致一种污染物从结合位点上取代另一种处于竞争弱势的污染物。这种竞争的结果在很大程度上取决于参与竞争的各污染物的种类、浓度比和吸附特性。② 影响酶的活性。通过改变与代谢污染物有关的酶(系)的活性,影响污染物在生物体内的扩散、转化和代谢方式,从而可以影响污染物在生物体内的行为和毒性。酶活性的改变对复合污染物的代谢影响是直接而重要的。特定酶(系)在某种污染物作用下的诱导表达会改变生物体对另外一类化合物的代谢行为也是复合污染的机理之一^[77-79]。③ 干扰正常生理过程。复合污染通过干扰生物体的正常生理活动和改变有关生理生化过程而发生相互作用。污染物之间的相互作用还会影响生物体对特定化合物的转移、转化、代谢等生理过程^[80]。④ 改变细胞结构与功能。复合污染可以引起各种将生物体或有关内含物与外界环境隔离开的生物学屏障在结构和功能上的扰动,从而改变其诱性及主动、被动转运能力。⑤ 螯合作用及沉淀作用。螯合作用