

WURAN TURANG SHENGWU XIUFU JISHU



# 污染土壤 生物修复技术

张从 夏立江 编著

中国环境科学出版社

# 污染土壤生物修复技术

张 从 夏立江 编著

中国环境科学出版社

·北京·

**图书在版编目 (CIP) 数据**

污染土壤生物修复技术/张从, 夏立江编著. —北京:  
中国环境科学出版社, 2000.11

ISBN 7-80163-044-0

I. 污… II. ①张… ②夏… III. 污染土壤改良-生物防治  
(环境污染)-研究 IV. X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 57766 号

中国环境科学出版社出版发行  
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)  
北京市房山先锋印刷厂印刷  
各地新华书店经售

\*

2000 年 12 月 第 一 版 开本 850×1168 1/32  
2000 年 12 月 第一次印刷 印张 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub>  
印数 1—2 000 字数 282 千字

定价: 25.00 元

# 前 言

土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一，是人类生态环境的重要组成部分。随着工业、城市污染的加剧和农业生产中使用化学物质的增加，土壤污染状况日趋严重。土壤环境一旦受到污染，其治理和恢复比大气及水体困难得多。生物修复(Bioremediation)是利用生物技术治理污染土壤的一种新方法，有很强的生命力。近十余年来，国际上对生物修复的研究十分活跃，有些国家已将此技术用于污染土壤的实际修复，并取得了显著的成果。本书是作者多年来从事环境保护研究和近年来承担国家自然科学基金资助项目及其后续工作的研究成果，介绍了国内外土壤生物修复技术的新进展和作者研究工作的主要内容，重点放在生物修复方法和污染物的生物降解规律研究上，对一些典型的污染物，如多环芳烃、石油类、含氯有机化合物和重金属等的生物修复技术，作了专门论述；对近年来使用较多的堆肥法修复技术和一种特别有效的微生物——白腐真菌在生物修复中的作用作了详细的介绍。本书对从事环境保护与土壤学研究的科学工作者和实际工作者及大专院校相关专业的师生均有较高的参考价值。

本书由以下环境科学工作者共同编著：张从编写了第二章、

第三章、第四章、第六章，夏立江编写了第一章、第七章，陈光编写了第五章，温小乐、张春荣参加编写了第七章的部分内容，全书由张从统稿。近几年来，作者在研究工作中得到了沈德中、孟明宝、赵紫娟、刘英、陈京生等同志的支持与帮助，研究生张文娟、韩清鹏、陈光、温小乐和徐亚平同学等作了大量实验工作；本书在编写和出版过程中，得到了中国环境科学出版社杨吉林同志的热情帮助。在此向上述同志一并表示诚挚的感谢。

由于土壤生物修复方面的研究在我国开展时间不长，有关的专著很少，限于作者的知识范围和学术水平，本书中的疏漏和不当之处肯定不少，深盼同行专家和读者给予批评指正。此外，书中引用了许多国内外同行学者的学术观点和研究数据，在引述时对出处虽力求一一注明，但难免有遗漏之处，也请予以谅解。

作者

二〇〇〇年八月

# 目 录

---

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| <b>第一章 土壤环境污染概述</b> .....         | (1)  |
| <b>第一节 土壤环境污染的概念</b> .....        | (2)  |
| 一、土壤环境污染过程.....                   | (3)  |
| 二、土壤环境的自净作用.....                  | (4)  |
| <b>第二节 土壤主要污染源及污染物</b> .....      | (8)  |
| 一、土壤的主要污染源.....                   | (8)  |
| 二、土壤的主要污染物.....                   | (9)  |
| <b>第三节 土壤环境污染的危害</b> .....        | (11) |
| 一、土壤污染物对农作物的危害 .....              | (12) |
| 二、土壤污染物对人体的危害 .....               | (12) |
| 三、土壤典型污染物的危害 .....                | (15) |
| <b>第四节 土壤污染的治理途径</b> .....        | (25) |
| 一、土壤重金属污染的治理途径 .....              | (26) |
| 二、土壤有机物污染的治理途径 .....              | (41) |
| <b>第二章 土壤生物修复技术概述</b> .....       | (44) |
| <b>第一节 土壤生物修复技术的基本概念与原理</b> ..... | (44) |
| 一、土壤生物修复的基本概念 .....               | (44) |

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| 二、土壤生物修复技术的发展 .....         | (45)         |
| 三、土壤生物修复技术的原理 .....         | (51)         |
| 四、生物修复的影响因素 .....           | (65)         |
| <b>第二节 生物修复的主要工艺 .....</b>  | <b>(68)</b>  |
| 一、原位处理工艺 .....              | (69)         |
| 二、非原位生物修复工艺 .....           | (75)         |
| 三、反应器处理修复工艺 .....           | (77)         |
| 四、生物修复工艺的可处理性研究与实用研究 .....  | (80)         |
| <b>第三节 污染土壤的植物修复 .....</b>  | <b>(85)</b>  |
| 一、植物修复的概念与特点 .....          | (85)         |
| 二、重金属污染土壤的植物修复 .....        | (87)         |
| 三、有机污染物的植物修复 .....          | (91)         |
| 四、放射性核素的植物去除 .....          | (93)         |
| <b>第三章 堆肥法修复技术 .....</b>    | <b>(97)</b>  |
| <b>第一节 堆肥法概述 .....</b>      | <b>(97)</b>  |
| 一、堆肥法的基本概念 .....            | (97)         |
| 二、堆肥的过程与程序 .....            | (100)        |
| 三、堆肥法基本原理 .....             | (103)        |
| <b>第二节 堆肥系统 .....</b>       | <b>(112)</b> |
| 一、堆肥系统的分类 .....             | (112)        |
| 二、条垛系统 .....                | (113)        |
| 三、强制通风静态垛系统 .....           | (114)        |
| 四、堆肥发酵装置(堆肥反应器) .....       | (115)        |
| <b>第三节 堆肥微生物及影响因素 .....</b> | <b>(125)</b> |
| 一、堆肥微生物 .....               | (125)        |
| 二、影响堆肥的主要因素 .....           | (131)        |

|            |                                |       |
|------------|--------------------------------|-------|
| <b>第四节</b> | <b>堆肥法修复污染土壤</b> .....         | (136) |
| 一、         | 堆制方式及方法 .....                  | (136) |
| 二、         | 影响因素 .....                     | (138) |
| 三、         | 微生物的作用 .....                   | (141) |
| 四、         | 堆肥法修复污染土壤实例 .....              | (144) |
| 五、         | 堆肥法修复污染土壤的展望 .....             | (152) |
| <b>第四章</b> | <b>土壤中多环芳烃的生物降解与修复</b> .....   | (155) |
| <b>第一节</b> | <b>土壤中多环芳烃的来源及污染状况</b> .....   | (155) |
| 一、         | 多环芳烃的来源 .....                  | (155) |
| 二、         | 土壤中的多环芳烃 .....                 | (159) |
| <b>第二节</b> | <b>多环芳烃的性质与代谢</b> .....        | (164) |
| 一、         | 多环芳烃的物理性质 .....                | (164) |
| 二、         | 多环芳烃的化学性质 .....                | (165) |
| 三、         | 多环芳烃的致癌性 .....                 | (167) |
| 四、         | 多环芳烃的代谢 .....                  | (173) |
| <b>第三节</b> | <b>多环芳烃的降解菌与降解基因</b> .....     | (175) |
| 一、         | 多环芳烃降解菌及其富集分离 .....            | (175) |
| 二、         | 多环芳烃降解基因 .....                 | (178) |
| <b>第四节</b> | <b>堆制法处理土壤中多环芳烃的实验研究</b> ..... | (180) |
| 一、         | 研究内容与技术路线 .....                | (180) |
| 二、         | 材料与方法 .....                    | (181) |
| 三、         | 结果与讨论 .....                    | (187) |
| 四、         | 研究结论 .....                     | (206) |
| <b>第五章</b> | <b>土壤中含氯有机物的降解与修复</b> .....    | (211) |
| <b>第一节</b> | <b>含氯有机物对土壤的污染及危害</b> .....    | (211) |
| <b>第二节</b> | <b>含氯有机物生物降解研究进展</b> .....     | (213) |



|            |                               |       |
|------------|-------------------------------|-------|
| 一、         | 氯代有机化合物的氧化脱氯微生物降解机理·····      | (213) |
| 二、         | 氯代有机化合物的还原脱氯微生物降解机理·····      | (218) |
| 三、         | 氯代芳香化合物的共代谢微生物降解机理·····       | (225) |
| <b>第三节</b> | <b>氯酚类物质的生物降解研究</b> ·····     | (226) |
| 一、         | 氯代酚类化合物的来源·····               | (226) |
| 二、         | 土壤中氯酚类物质降解影响因素·····           | (227) |
| 三、         | 土壤中生物降解氯酚类化合物的研究进展·····       | (228) |
| 四、         | 五氯苯酚的生物修复·····                | (230) |
| <b>第四节</b> | <b>多氯联苯的生物降解研究</b> ·····      | (233) |
| 一、         | PCBs 对环境的污染·····              | (233) |
| 二、         | 土壤中 PCBs 的来源及分布·····          | (234) |
| 三、         | 土壤中 PCBs 的降解·····             | (235) |
| <b>第五节</b> | <b>二恶英的生物降解研究</b> ·····       | (236) |
| 一、         | 二恶英的生成与控制·····                | (239) |
| 二、         | 土壤中 PCDDs 的来源及分布·····         | (240) |
| 三、         | PCDDs 在土壤中的转移·····            | (241) |
| 四、         | 土壤中 PCDDs 的降解·····            | (241) |
| <b>第六章</b> | <b>石油污染土壤的生物修复</b> ·····      | (246) |
| <b>第一节</b> | <b>石油对土壤的污染与危害</b> ·····      | (246) |
| 一、         | 土壤中石油污染的来源和种类·····            | (246) |
| 二、         | 石油污染对土壤和作物的影响危害·····          | (249) |
| <b>第二节</b> | <b>微生物对石油的降解</b> ·····        | (256) |
| 一、         | 微生物对石油的降解能力·····              | (256) |
| 二、         | 降解石油的微生物·····                 | (263) |
| 三、         | 影响石油降解的因素·····                | (264) |
| <b>第三节</b> | <b>石油污染土壤的生物修复技术及应用</b> ····· | (269) |

|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| 一、石油污染土壤生物修复的研究和实用技术·····         | (269)        |
| 二、石油污染土壤生物修复应用实例·····             | (273)        |
| <b>第四节 白腐真菌及其在降解石油污染中的应用·····</b> | <b>(276)</b> |
| 一、白腐真菌及其降解能力·····                 | (276)        |
| 二、白腐真菌的降解机理·····                  | (278)        |
| 三、白腐真菌技术的优点·····                  | (284)        |
| 四、白腐真菌研究利用现状及发展趋势·····            | (286)        |
| 四、白腐真菌降解石油污染物实例·····              | (288)        |
| <b>第七章 土壤中重金属污染的生物修复·····</b>     | <b>(297)</b> |
| <b>第一节 重金属生物修复技术·····</b>         | <b>(297)</b> |
| 一、重金属生物修复技术原理·····                | (297)        |
| 二、重金属生物修复技术类型·····                | (298)        |
| <b>第二节 重金属污染生物修复技术研究·····</b>     | <b>(305)</b> |
| 一、植物修复重金属污染的研究·····               | (305)        |
| 二、微生物修复重金属污染的研究·····              | (310)        |
| <b>第三节 几种典型重金属污染的生物修复研究·····</b>  | <b>(311)</b> |
| 一、汞污染土壤的生物修复研究·····               | (311)        |
| 二、镉污染土壤的生物修复研究·····               | (315)        |
| 三、硒污染土壤的生物修复研究·····               | (319)        |

## 第一章 土壤环境污染概述

随着我国工业的迅速发展，工业“三废”排放量日益增多，“三废”中的污染物质直接或间接通过大气、水体和生物向土壤环境输入；在农业上，为了提高农产品的产量，过多地施用化肥、农药以及污水灌溉，施用污泥和垃圾等，都使土壤环境不同程度地遭受到了污染。据统计，1980年全国工业“三废”污染农田266.7万 $\text{hm}^2$ ，1988年增加到666.7万 $\text{hm}^2$ 。而1992年全国

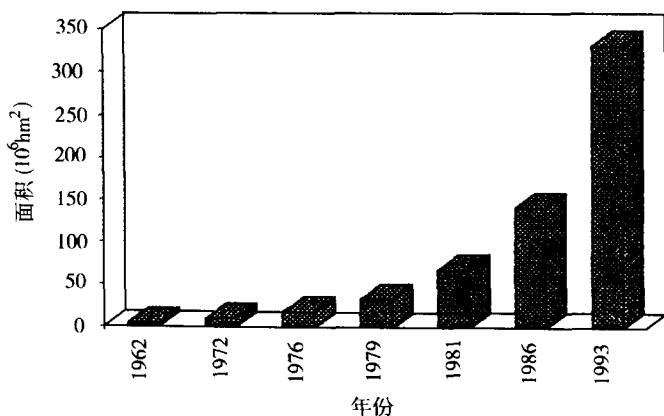


图 1-1 中国污灌面积随时间的变化

遭受不同程度污染的农田面积已达 1000 万  $\text{hm}^2$ ，每年损失粮食 120 亿 kg。其中污水灌溉污染农田 330 万  $\text{hm}^2$ ，大气污染农田约 530 万  $\text{hm}^2$ ，固体废弃物堆存侵占农田及垃圾、污泥农用不当污染农田 90 万  $\text{hm}^2$ 。中国污灌面积迅速扩大(图 1-1)，污灌总面积的 45% 土壤受到污染，特别是重金属汞和镉的污染。全国约有 1.3 万  $\text{hm}^2$  耕地受到镉的污染，涉及 11 个省市的 25 个地区，约有 3.2 万  $\text{hm}^2$  耕地受到汞的污染，涉及 15 个省市的 21 个地区。

值得注意的是，我国的乡镇工业发展迅速，其“三废”排放对土壤环境带来的污染问题相当严重，表 1-1 列出了乡镇企业污染或破坏的耕地面积。

表 1-1 中国乡镇企业污染或破坏的耕地面积

| 来源                  | 面积( $\text{hm}^2$ ) | 原因 |
|---------------------|---------------------|----|
| 废水                  | $5.67 \times 10^5$  | 污染 |
| 废气( $\text{SO}_2$ ) | $4.33 \times 10^5$  | 污染 |
| 氟化物                 | $1.0 \times 10^6$   | 污染 |
| 固体废弃物               | $1.6 \times 10^3$   | 占地 |
| 制砖                  | $3.3 \times 10^4$   | 破坏 |
| 总计                  | $20.35 \times 10^5$ |    |

还有一个令人忧虑的问题是，城市的工业污染还在不断地向农村转移，那些在大城市因污染严重无法存在下去的工厂，正在以多种渠道向农村迁移，这将使我国土壤环境的污染日趋严重。

## 第一节 土壤环境污染的概念

由于土壤环境的组成、结构、功能、特性以及在自然生态系统中的特殊地位和作用，使土壤环境污染比大气污染、水体污染

更为复杂。研究土壤环境污染及其防治的重要意义在于：土壤—植物系统具有转化、贮存太阳能为生物化学能的功能，但当它一旦通过不同途径被污染，它的生物生产量就会受到影响，严重时将丧失生产力，而且难于治理；再者，土壤环境中积累的污染物质可以向大气、水体、生物体内迁移，降低农副产品的生物学质量，直接或间接地危害人类的健康。因此，研究土壤环境污染的发生、土壤环境污染控制和污染土壤的生物修复具有十分重要的意义。

### 一、土壤环境污染过程

土壤是环境四大要素之一，又是连结自然环境中无机界和有机界、生物界和非生物界的中心环节。环境中的物质和能量，不断地输入土壤体系，并在土壤中转化、迁移和积累，从而影响土壤的组成、结构、性质和功能。同时，土壤也向环境输出物质和能量，不断影响环境的状态、性质和功能，在正常情况下，两者处于一定的动态平衡状态。在这种平衡状态下，土壤环境是不会发生污染的。但是，如果人类的各种活动产生的污染物质，通过各种途径输入土壤(包括施入土壤的肥料、农药)，其数量和速度超过了土壤环境的自净作用的速度，打破了污染物在土壤环境中的自然动态平衡，使污染物的积累过程占据优势，即可导致土壤环境正常功能的失调和土壤质量的下降；或者土壤生态发生明显变异，导致土壤微生物区系(种类、数量和活性)的变化，土壤酶活性减小；同时，由于土壤环境中污染物的迁移转化，从而引起大气、水体和生物的污染，并通过食物链，最终影响到人类的健康，这种现象属于土壤环境污染。因此，可以说，当土壤环境中所含污染物的数量超过土壤自净能力或当污染物在土壤环境中的积累量超过土壤环境基准或土壤环境标准时，即为土壤环境污

染。

## 二、土壤环境的自净作用

土壤环境的自净作用，即土壤环境的自然净化作用(或净化功能的作用过程)是指在自然因素的作用下，通过土壤自身的作用，使污染物在土壤环境中的数量、浓度或毒性、活性降低的过程。可见，土壤环境自净作用的含义所包括的范围很广。

土壤环境自净作用的机理既是土壤环境容量的理论依据，又是选择土壤环境污染调控与污染修复措施的理论基础。因此，有必要进一步研究自净过程。按其作用机理的不同，可划分为物理净化作用、物理化学净化作用、化学净化作用和生物净化作用等四个方面。

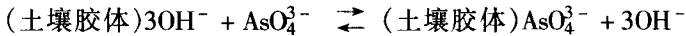
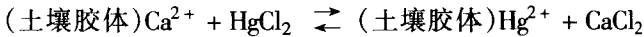
### (一) 物理净化作用

土壤是一个多相的疏松多孔体，犹如天然的大过滤器。固相中的各类胶态物质——土壤胶体又具有很强的表面吸附能力。因而，进入土壤中的难溶性固体污染物可被土壤机械阻留；可溶性污染物可被土壤水分稀释，减少毒性，或被土壤固相表面吸附(指物理吸附)，但也可能随水迁移至地表水或地下水层，特别是那些呈负吸附的污染物(如硝酸盐、亚硝酸盐)，以及呈中性分子态和阴离子形态存在的某些农药等，随水迁移的可能性更大；某些污染物可挥发或转化成气态物质在土壤孔隙中迁移、扩散，以至迁移入大气。这些净化作用都是一些物理过程，因此，统称为物理净化作用。但是，物理净化作用只能使污染物在土壤中的浓度降低，而不能从整个自然环境中消除，其实质只是污染物的迁移。土壤中的农药向大气的迁移，是大气中农药污染的重要来源。如果污染物大量迁移入地表水或地下水层，将造成水源的污染。同时，难溶性固体污染物在土壤中被机械阻留，是污染物在

土壤中的累积过程，产生潜在的威胁。

## (二) 物理化学净化作用

所谓土壤环境的物理化学净化作用，是指污染物的阳、阴离子与土壤胶体上原来吸附的阳、阴离子之间的离子交换吸附作用。例如：



此种净化作用为可逆的离子交换反应，且服从质量作用定律（同时，此种净化作用也是土壤环境缓冲作用的重要机制）。其净化能力的大小可用土壤阳离子交换量或阴离子交换量的大小来衡量。污染物的阳、阴离子被交换吸附到土壤胶体上，降低了土壤溶液中这些离子的浓（活）度，相对减轻了有害离子对植物生长的不利影响。由于一般土壤中带负电荷的胶体较多，因此，一般土壤对阳离子或带正电荷的污染物的净化能力较高。当污水中污染物离子溶度不大时，经过土壤的物理化学净化以后，就能得到很好的净化效果。增加土壤中胶体的含量，特别是有机胶体的含量，可以相应提高土壤的物理化学净化能力。此外，土壤 pH 值增大，有利于对污染物的阳离子进行净化；相反，则有利于对污染物阴离子进行净化。对于不同的阳、阴离子，其相对交换能力大的，被土壤物理化学净化的可能性也就较大。

但是，物理化学净化作用也只能使污染物在土壤溶液中的离子浓（活）度降低，相对地减轻危害，而并没有从根本上将污染物从土壤环境中消除。如果利用城市污水灌溉，只是污染物从水体迁移入土体，对水体起到了很好的净化作用。然而经交换吸附到土壤胶体上的污染物离子，还可以被其他相对交换能力更大的，

或浓度较大的其他离子交换下来，重新转移到土壤溶液中去，又恢复原来的毒性、活性。所以说物理化学净化作用只是暂时性的、不稳定的。同时，对土壤本身来说，则是污染物在土壤环境中的积累过程，将产生严重的潜在威胁。

### （三）化学净化作用

污染物进入土壤以后，可能发生一系列的化学反应。例如，凝聚与沉淀反应、氧化还原反应、络合—螯合反应、酸碱中和反应、同晶置换反应、水解、分解和化合反应，或者发生由太阳辐射能和紫外线等能流而引起的光化学降解作用等等。通过这些化学反应，或者使污染物转化成难溶性、难解离性物质，使危害程度和毒性减少；或者分解为无毒物或营养物质，这些净化作用统称为化学净化作用。

土壤环境的化学净化作用反应机理很复杂，影响因素也较多，不同的污染物有着不同的反应过程。那些性质稳定的化合物，如多氯联苯、多环芳烃、有机氯农药，以及塑料、橡胶等合成材料，则难以在土壤中被化学净化。重金属在土壤中只能发生凝聚沉淀反应、氧化还原反应、络合—螯合反应、同晶置换反应，而不能被降解。当然，发生上述反应后，重金属在土壤环境中的迁移方向可能发生改变。例如，富里酸与一般重金属形成可溶性的螯合物，则在土壤中随水迁移的可能性增大。

### （四）生物净化作用

土壤中存在着大量依靠有机物生活的微生物，如细菌、真菌、放线菌等，它们有氧化分解有机物的巨大能力。当污染物进入土体后，在这些微生物体内酶或分泌酶的催化作用下，发生各种各样的分解反应，统称为生物降解作用。这是土壤环境自净作用中最重要的净化途径之一。土壤中天然有机物的矿质化作用，



就是生物净化过程。例如，淀粉、纤维素等糖类物质最终转变为  $\text{CO}_2$  和水；蛋白质、多肽、氨基酸等含氮化合物转变为  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和水；有机磷化合物释放出无机磷酸等。这些降解作用是维持自然系统碳循环、氮循环、磷循环等所必经的途径之一。

由于土壤中的微生物种类繁多，各种有机污染物在不同条件下的分解形式是多种多样的。主要有氧化还原反应、水解、脱烃、脱卤、芳环羟基化和异构化、环破裂等过程，并最终转变为对生物无毒性的残留物和  $\text{CO}_2$ 。一些无机污染物也可在土壤微生物的参与下发生一系列化学变化，以降低活性和毒性。但是，微生物不能净化重金属，甚至能使重金属在土体中富集，这是重金属成为土壤环境的最危险污染物的根本原因。有些重金属可在微生物的作用下，改变价态或形态，从而影响其在土壤环境中的迁移性。

土壤的生物降解作用是土壤环境自净作用的主要途径，其净化能力的大小与土壤中微生物的种群、数量、活性，以及土壤水分、土壤温度、土壤通气性、pH 值、Eh 值、适宜的 C/N 比等因素有关。为了强化生物降解作用，常采用增加碳源，通气或引入优势微生物种群等措施。例如，土壤水分适宜、土壤温度在  $30^\circ\text{C}$  左右，土壤通气良好，Eh 值较高，土壤 pH 值偏中性到弱碱性，C/N 比在 20:1 左右，则有利于天然有机物的生物降解。

土壤环境中的污染物质，被生长在土壤中的植物所吸收、降解，并随茎叶、种子而离开土壤；或者为土壤中的蚯蚓等软体动物所食用；污水中的病原菌被某些微生物所吞食等，都属于土壤环境的生物净化作用。因此，选育栽培对某种污染物吸收、降解能力特别强的植物，特别是对重金属超积累吸收的植物是目前土壤生物修复的研究热点。