

环境科学与技术应用系列丛书

污染土壤生物修复 理论基础与技术

李法云 曲向荣 吴龙华 等编

X530.5



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

环境科学与技术应用系列丛书

污染土壤生物修复理论基础与技术

李法云 曲向荣 吴龙华 等编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

污染土壤生物修复理论基础与技术/李法云, 曲向荣,
吴龙华等编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 8
(环境科学与技术应用系列丛书)
ISBN 7-5025-7596-0

I. 污… II. ①李…②曲…③吴… III. 污染土壤-
生物防治(环境污染) IV. X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 101411 号

环境科学与技术应用系列丛书
污染土壤生物修复理论基础与技术

李法云 曲向荣 吴龙华 等编

责任编辑: 董 琳 徐 娟

文字编辑: 周 倜

责任校对: 宋 玮

封面设计: 关 飞

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

[http:// www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 296 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7596-0

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

总 序

随着社会经济的发展,各种环境问题层出不穷,环境污染和生态破坏已严重危及到人类自身的生存与发展。从全球范围来看,环境问题已成为影响国际关系的重要因素,引起了世界各国政府首脑的极大关注。环境科学是一门新兴的综合性学科,其特点体现在发展历史较短。在发达国家,它只有50余年的发展历史,在中国则只有近30年的发展历史。随着经济的发展,人们对环境问题的认识不断提高,环境科学学科体系也一直处于完善与发展之中。从环境科学的主要任务来看,环境科学应是探索全球范围内的环境演化规律,揭示人类活动同自然生态系统之间的关系,探索环境变化对人类生存的影响,研究区域环境污染综合防治技术和管理措施等。可以说,环境科学是自然科学、社会科学、人文科学、工程技术的交叉学科,综合性是它与其他学科相比的一个最基本的特点。

目前,环境科学与工程学科在中国的发展极为迅速,环境市场日益繁荣。为了满足从事环境生物学、环境化学、环境生态学、污染环境生物修复、水污染控制、环境经济与管理等方面的教学、科研、技术和管理人员的需要,由辽宁大学环境与生命科学学院和哈尔滨工业大学环境工程系牵头,组织中国科学院生态环境研究中心、中国科学院沈阳应用生态研究所、中国科学院南京土壤研究所、中国社会科学院城市发展与环境研究中心、湖南农业大学资源与环境学院和日本亚细亚大学经营学部等单位的中外专家编写了《环境科学与技术应用系列丛书》。

本套丛书的编写人员都是在各自研究领域具有较高声望和一定造诣的专家和学者,并有国外学者参与编写。中国工程院院士孙铁珩研究员、“长江学者”特聘教授任南琪先生担任本套丛书的主审。概括起来,本套丛书具有如下特点。

(1) 学科的交叉性:根据环境科学学科新兴、综合性的学科特点,突出学科之间的交叉与渗透。

(2) 内容的系统性:围绕当前环境科学与技术的主要研究方向,对相关学科的基本理论进行了系统的介绍。

(3) 技术的实用性:针对当前的热点环境问题,原理与实践相结合,突出环境科学原理在解决实际环境问题中的应用。

(4) 知识的前沿性:瞄准环境科学学科的研究前沿,突出环境科学领域的最新研究进展,力求知识的新颖性。

为了全面落实科学发展观,促进环境科学技术的发展,化学工业出版社一直将环境保护类图书的出版作为出书的主要方向之一。本套丛书在编写过程中,得到了化学工业出版社的大力支持,在此表示感谢。

《环境科学与技术应用系列丛书》编辑委员会

2005年2月

前 言

土壤是人类赖以生存的物质基础,是人类不可缺少、不可再生的自然资源,也是人类环境的重要组成部分。土壤污染对人类的危害极大,它不仅直接导致粮食减产,而且通过食物链影响人体健康。此外,土壤中的污染物通过地下水以及污染物的转移构成对人类生存环境多个层面上的不良胁迫和危害。

20 世纪 60 年代,自发达国家如荷兰、美国因为化学废弃物的倾倒导致严重的土壤污染开始至今,土壤污染问题已遍及世界五大洲,主要集中在欧洲,其次是亚洲和美洲。在我国,随着工农业生产和乡镇企业及农村城镇化的迅速发展,土壤环境污染问题已越来越严重。有关资料表明,全国受重金属污染的耕地多达 2000 万公顷,受各种有机污染物或化学品污染的农田总计 6000 多万公顷。土壤环境质量直接关系到农产品的安全。由于土壤大面积污染,我国每年出产重金属污染的粮食多达 1200 万吨;全国出产的主要农产品中,农药残留超标率高达 16%~20%,PAH 超标率高达 20% 以上。在许多重点地区,土壤及地下水污染已经导致癌症等疾病的发病率和死亡率明显高于没有被污染的对照区数倍到 10 多倍。我国加入 WTO 后,土壤污染已成为限制农产品国际贸易和经济社会可持续发展的重大障碍之一,污染土壤迫切需要修复与治理。

污染土壤的生物修复是当今环境保护技术领域的热点问题,也是最具挑战的研究方向之一。目前,我国的生物修复研究处于刚刚起步阶段。在过去的十几年中,研究主要是跟踪国际生物修复技术的发展。随着人们对土壤污染治理要求的提高,国家各项法律与制度的日臻完善,国家和企业对污染治理投入的增加,估计在今后的 10~30 年内,我国生物修复技术的研究水平将会有很大的提高,并能在实际生产中得到广泛的应用。

考虑到不同知识背景读者的需要,本书从土壤的性质、质量和典型土壤污染物的化学行为及生态效应的基本知识入手,介绍了污染土壤微生物修复、植物修复和动物修复的理论基础、生物修复工程技术、工程设计和项目管理以及生物修复技术工程应用实际案例,以使读者对污染土壤生物修复的原理、发展和技术应用有较为明晰和透彻的了解。本书是在国家自然科学基金项目(项目编号:30570342)、国家重点基础发展项目(项目编号:2004CB418506)、国家教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2005]383号)、国家自然科学基金项目(项目编号:29807002)、国家教育部骨干教师资助计划(教技司[2000]65号)、中国科学院陆地生态过程开放实验室基金项目、辽宁省教育厅基金项目(项目编号:20021019)、沈阳市科技局基金项目(项目编号:20010037)部分研究成果的基础上,参考了大量的国内外文献,并适当反映污染土壤生物修复的最新进

展。在写作过程中，引用的一些参考资料的部分图表和实例，可能未能在参考文献中一一列举。此外，引用的资料也可能未能在书中逐一标注。在此，对所有作者表示感谢。

本书第1章由李法云、王道涵编写；第2章、第3章、第4章由曲向荣编写；第5章由薛南冬、陈忠林、刘强、张蕾编写；第6章由吴龙华、孙小峰、王科、李法云编写；第7章由王道涵、李法云、陈忠林编写；第8章由吴龙华、丁克强、邢维芹、李宁、李法云编写；第9章由曾清如、沈德中、陈忠林、刘韬编写；第10章由铁柏清、吴龙华、孙小峰、胡正义、赵迪编写。全书由李法云、曲向荣统稿。书中部分图的绘制由刘巍、李法云完成。

本书在编写过程中，得到辽宁大学、哈尔滨工业大学、中国科学院南京土壤研究所、中国科学院生态环境研究中心、中国科学院微生物研究所、湖南农业大学、沈阳工业大学、沈阳市环境监测中心站等单位有关领导和专家的指导和帮助。哈尔滨工业大学环境科学与工程系马放教授、辽宁省环境科学研究院王延松研究员、湖南农业大学刘强教授、中国科学院微生物研究所张蕾博士、日本埼玉县环境保护国际中心王效举研究员提出了许多宝贵的建议。在出版过程中，得到了化学工业出版社的大力协作与支持，在此一并表示感谢。

限于编者水平和学识有限，书中难免有欠缺和不妥之处，我们殷切希望广大读者和有关专家对本书提出批评指正，在此表示诚挚的谢意。

编 者
2005年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 土壤污染的现状和修复的紧迫性	1
1.2 生物修复的概念	2
1.3 生物修复工程技术体系	3
1.3.1 微生物修复技术	3
1.3.2 植物修复技术	4
1.4 生物修复研究进展	5
 第一篇 土壤环境的性质、质量与典型污染物	
2 土壤的性质和环境容量	8
2.1 土壤环境的物质组成与结构	8
2.1.1 土壤环境的物质组成	8
2.1.2 土壤结构与土壤环境结构	10
2.2 土壤的性质	11
2.2.1 土壤的吸附性	11
2.2.2 土壤的酸碱性	12
2.2.3 络合-整合性	14
2.2.4 土壤环境中的氧化还原性	15
2.2.5 土壤微生物功能及其环境效应	16
2.2.6 土壤动物种类及其环境效应	17
2.3 土壤环境背景值	18
2.3.1 土壤环境背景值概述	18
2.3.2 土壤环境背景值的应用	20
2.4 土壤环境容量	23
2.4.1 土壤环境容量的概念	23
2.4.2 土壤环境容量的应用	26
2.5 环境污染对人体健康的危害	29
2.5.1 急性危害	29
2.5.2 慢性危害	30
2.5.3 远期危害	31
3 土壤环境质量和可持续利用	33
3.1 土壤污染的产生	33
3.1.1 土壤污染的途径	33

3.1.2	土壤污染物的种类	34
3.1.3	土壤污染的发生因素	35
3.1.4	土壤污染的影响和危害	37
3.2	土壤环境质量标准	38
3.2.1	土壤质量的定义与关键科学问题	38
3.2.2	土壤环境质量分类和标准分级	39
3.3	瑞典、日本等发达国家土壤污染防治与修复相关法规	40
3.3.1	瑞典污染土壤修复综合体系	40
3.3.2	新西兰污染土壤修复基准与标准	43
3.3.3	日本的土壤保护及其标准	45
3.4	土壤资源的可持续利用	46
3.4.1	土壤污染现状及引发的社会问题	47
3.4.2	土壤资源可持续利用的内涵	48
3.4.3	土壤资源可持续利用存在的障碍	50
3.4.4	实现土壤可持续利用的途径	52
3.4.5	加强土壤资源质量管理	53
4	土壤-植物系统污染物的化学行为及其生态效应	55
4.1	重金属在土壤中的化学行为及其生态效应	55
4.1.1	土壤理化性质与重金属的关系	55
4.1.2	重金属在土壤中的化学行为	57
4.1.3	土壤环境重金属污染的特征	58
4.1.4	土壤中重金属的生态效应	59
4.2	土壤-植物系统重金属复合污染	61
4.2.1	土壤-植物系统中重金属的种类和形态	61
4.2.2	重金属复合污染的生态效应	61
4.2.3	重金属之间的联合作用	63
4.2.4	交互作用的影响因素	65
4.3	重金属复合污染的特征	66
4.3.1	复合污染概念	66
4.3.2	复合污染的特征方法	66
4.4	重金属对土壤微生物的生态效应及其评价指标	69
4.4.1	重金属对微生物生物量和群落结构的影响	69
4.4.2	重金属对土壤微生物毒性的评价指标	72
4.5	根际环境重金属化学行为研究	74
4.6	土壤中有机污染物的化学行为及其生态效应	75
4.6.1	有机污染物在土壤中迁移转化实质	76
4.6.2	土壤中有机污染物的化学行为	77
4.7	农药的土壤化学行为及其生态效应	79

4.7.1 农药的土壤化学行为	79
4.7.2 农药对土壤产生的生态效应	82
4.8 除草剂的土壤化学行为及其生态效应	85
4.8.1 除草剂的土壤化学行为	85
4.8.2 除草剂对土壤产生的生态效应	90
4.8.3 部分除草剂种类及其污染实例	90
4.9 土壤中有机污染物-重金属的交互作用	92
4.9.1 有机污染物-重金属复合污染研究的重要性	92
4.9.2 有机污染物-重金属在土壤中交互作用的形式及其特点	92

第二篇 生物修复的理论基础

5 有机污染土壤微生物修复	96
5.1 有机污染物微生物降解概述	96
5.1.1 微生物摄取有机污染物的方式	96
5.1.2 微生物降解有机污染物的途径	97
5.1.3 共代谢	98
5.1.4 有机污染物的化学结构对微生物降解的影响	99
5.1.5 有机污染物微生物降解的条件	103
5.2 石油污染物的微生物降解	107
5.2.1 石油污染物	107
5.2.2 石油污染物的微生物降解	107
5.2.3 石油类物质在土壤中微生物降解的影响因素	109
5.2.4 微生物降解在修复石油污染土壤上的应用	110
5.3 农药的微生物降解	111
5.3.1 农药对土壤的污染及其在土壤中的行为	111
5.3.2 农药的微生物降解	112
5.3.3 农药污染土壤的微生物修复	113
5.4 多氯联苯的微生物降解	114
5.4.1 概述	114
5.4.2 多氯联苯的环境行为	115
5.4.3 多氯联苯的处理方法	117
5.4.4 多氯联苯的微生物降解	119
5.5 三氯乙烯的微生物降解	120
5.5.1 氯代烃污染与微生物降解	120
5.5.2 三氯乙烯的微生物降解作用	121
5.6 多环芳烃类化合物的微生物降解	123
5.6.1 多环芳烃的性质及其在环境中的分布	123
5.6.2 多环芳烃在环境中的微生物降解	124

5.6.3	多环芳烃污染土壤的微生物修复	126
5.7	五氯酚的微生物降解	128
5.7.1	五氯酚污染与降解	128
5.7.2	五氯酚微生物降解	128
6	植物修复理论基础	131
6.1	有机污染土壤植物修复理论基础	132
6.1.1	植物对有机物的吸收积累和代谢	132
6.1.2	根际对有机污染物降解的影响	132
6.2	重金属污染土壤植物修复理论基础	133
6.2.1	土壤重金属来源	133
6.2.2	土壤中重金属形态分类	133
6.2.3	重金属污染土壤植物修复	133
6.2.4	植物积累重金属的分子生物学机理	135
6.3	重金属超积累植物	136
6.3.1	超积累植物特征	136
6.3.2	超积累植物的来源和分布现状	136
6.3.3	超积累植物的局限性	139
6.3.4	超积累植物研究展望	139
6.4	环境条件对植物修复的影响	139
6.4.1	气候因子	139
6.4.2	土壤因子	140
7	动物修复理论基础	142
7.1	土壤动物的生物指示作用	142
7.1.1	土壤动物的类型及作用	142
7.1.2	土壤动物的生物指示作用	142
7.2	污染物对土壤动物的生态毒理作用	144
7.3	蚯蚓对污染土壤修复的理论基础	145
7.3.1	蚯蚓对土壤物理性质及过程的调节	145
7.3.2	蚯蚓对土壤化学性质及过程的调节	146
7.3.3	蚯蚓对土壤生物学性质及过程的调节	146

第三篇 生物修复工程技术、设计与应用

8	生物修复工程技术	150
8.1	原位生物修复	152
8.1.1	概述	152
8.1.2	原位生物修复的类型	153
8.1.3	原位生物修复的影响因子	153
8.2	异位生物修复	154

8.2.1	异位生物修复的主要类型	154
8.2.2	影响生物修复的因素	155
8.3	堆积法生物修复	156
8.3.1	堆积法的分类	157
8.3.2	针对有机污染的土壤堆积法应用	158
8.3.3	堆肥处理技术应用于有机污染土壤时的影响因素	160
8.3.4	堆肥法处理有机污染土壤展望	161
8.4	生物反应器	162
8.4.1	生物反应器概述	162
8.4.2	生物反应器工艺技术	162
8.5	根际修复	168
8.5.1	持久性有机污染物的根际修复	168
8.5.2	持久性有机污染物的根际研究方法	171
9	生物修复工程设计	173
9.1	场地特点	173
9.1.1	土壤中的污染物	173
9.1.2	土壤中的微生物	174
9.1.3	土壤特性	174
9.1.4	土壤的地理、水文、气象、空间等特征和条件	174
9.1.5	有关法律法规	174
9.2	选择修复技术路线	174
9.3	修复可行性研究	175
9.3.1	可行性研究的总体目标	175
9.3.2	试验设计	176
9.3.3	试验方法	179
9.4	设计的修改	180
9.5	工程设计	181
9.5.1	原位生物修复的工程设计	181
9.5.2	异位生物修复设计	185
9.6	生物修复项目的评价和综合管理	188
10	生物修复技术的应用	190
10.1	石油污染土壤和地下水的原位生物修复	190
10.1.1	石油污染物降解的影响因素	190
10.1.2	石油污染土壤和地下水原位生物修复方法及其应用	191
10.2	含氯有机溶剂的自然生物修复	193
10.2.1	含氯有机溶剂的危害	193
10.2.2	含氯有机溶剂自然生物修复应用实例	194
10.3	土壤中有机污染物的植物修复	195

10.3.1	有机污染物植物修复的定义及其类型	195
10.3.2	有机污染物植物修复应用实例	195
10.4	重金属污染土壤的植物修复	196
10.4.1	重金属污染土壤植物修复的定义及其类型	196
10.4.2	重金属污染土壤植物修复应用实例	196
参考文献		199

土壤是人类赖以生存的物质基础，是人类不可缺少、不可再生的自然资源，也是人类环境的重要组成部分。土壤污染对人类的危害极大，它不仅直接导致粮食减产，而且通过食物链影响人体健康。此外，土壤中的污染物通过地下水以及污染物的转移构成对人类生存环境多个层面上的不良胁迫和危害。正确认识土壤环境，有利于加强土壤肥力的培育，防治土壤污染，充分利用土壤的净化功能，实施污染土壤的清洁生产。

1.1 土壤污染的现状和修复的紧迫性

土壤与人类生产和生命活动联系紧密，其中的污染物多种多样，污染源的分布也相当广泛。在农业生产方面，人口的压力促使人们片面追求农业高产、稳产而越来越依赖于化肥和农药的使用，而化肥和农药的过量使用造成土壤中农药和无机盐的积累，并进一步污染地下水。同时，农业生产活动也可能导致土壤中微生物群落结构的失衡，一些不良微生物成为群落中的优势种群，形成地域性的生物污染。

工业生产所引起的环境污染则更为严重，人们一方面通过采矿、冶炼、化工提纯等技术使本来在环境中呈分散、低浓度存在的物质如重金属、放射性元素及天然的有机化学品得以浓缩和富集于局部陆地生态环境；另一方面还通过合成工业生产更多的对于自然界来说相对陌生的物质，如 DDT、狄氏剂、艾氏剂等，这些污染物大大超过了区域陆地生态系统原有的自净能力。

人类在日常生活中也向陆地生态系统中排放了大量的废弃物。携带大量的动植物油类、洗涤剂及 N、P 等营养物质的生活污水排放；堆放的垃圾将人们生活中产生的大量的合成塑料、建筑废料等排入土壤生态系统，其掩埋和焚烧等处理措施产生二次污染的可能性也令人担忧。

土壤作为自然体和环境介质，是陆地生态系统的重要组成部分，是进入生态系统的污染物质的主要载体，具有一定的环境容纳能力和净化功能。庞大的有害、有毒物质流入生态系统，势必会超出其缓冲容量，改变系统结构，导致系统失衡。特别是大量的工农业生产和生活产生的污染物质可以直接或间接通过土壤介质对陆地生态系统中的动植物造成短期或长期的毒害作用。

20 世纪 60 年代，从发达国家如荷兰、美国因为化学废弃物的倾倒导致严重的土壤污染开始至今，土壤污染问题已遍及世界五大洲，主要集中在欧洲，其次是亚洲和美洲。在我国，随着工农业生产的发展，土壤环境污染问题已经非常突出。有关资料表明，全国受重金属污染的耕地多达 2000 万公顷以上，每年生产重金属污染的粮食

多达 1200 万吨；多环芳烃（PAH）已成为我国土壤环境中较为常见的一类重要有机污染物，并且其污染程度仍处于加剧之中，由此导致全国生产的主要农产品中 PAH 超标率高达 20% 以上，问题相当严重。据农业部环保监测系统 2000 年对全国 24 个省、市，320 个严重污染区约 548 万公顷土壤调查发现，大田类农产品污染超标面积占污染区农田面积的 20%，其中重金属超标占污染土壤和农作物的 80%；2000 年对全国 22 万吨粮食调查发现，粮食中重金属 Pb、Cd、Hg、As 超标率占 10%。1999 年全国农药总施用量为 132.2 万吨，平均每公顷施用农药 13.9kg，单位面积农药施用量比发达国家高约 1 倍，利用率不足 30%，造成土壤的大面积污染。又据北京市 1999 年对部分蔬菜市场检测表明，蔬菜有机磷农药残留量高达 69%。此外，农田系统中输出的大量营养物质形成了对水域富营养化的严重威胁，仅化肥氮的淋洗和径流损失每年就约 174 万吨，长江、黄河和珠江每年输出的溶解态无机氮达 97.5 万吨，成为近海赤潮的主要污染源。土壤环境的污染还会形成对人体健康的直接威胁，在北京、沈阳、广州、天津、南京、兰州和上海等许多重点地区，土壤及地下水污染已经导致癌症等疾病的发病率和死亡率明显高于没有污染的对照区数倍到 10 多倍。由于污染，土壤的营养功能、净化功能、缓冲功能和有机体的支持功能正在丧失，作物的产量和品质也因此受到严重影响。据估计，土壤污染使全国农业粮食减产已超过 1300 万吨。

由此可见，无论从农业生产所面临的现实问题，还是从我国进入 WTO 后国际与国内市场需求的角度来看，土壤环境污染问题已成为限制我国国际贸易和经济社会可持续发展的重大障碍之一。因此，我国作为人均耕地小国和农业大国的国家，研究解决土壤和农产品污染问题势在必行，迫切需要进行土壤污染的防治工作以及对污染土壤进行修复，恢复其生产能力，改善其环境功能。修复污染土壤，对于阻断污染物进入食物链，防止对人体健康造成危害，促进土地资源的保护与可持续发展具有重要现实意义。

1.2 生物修复的概念

生物修复主要是指依靠生物（特别是微生物）的活动使土壤或地下水中的污染物得以降解或转化为无毒或低毒物质的过程。它主要是利用土壤中特定的微生物、根系分泌物、菌根和超富集植物等降解或吸收积累土壤污染物，实现污染土壤修复的目的。原来生物修复单指利用微生物降解与转化机制来治理有机污染物，植物修复技术的发展极大地丰富了生物修复的内涵。因此，广义的生物修复包括微生物修复和植物修复两部分，有时也包括土壤动物修复。

微生物修复技术也称之为环境生物技术，主要通过生物技术对人为造成的环境污染进行医治、恢复、纠正和修补，包括微生物的处理方法和过程。微生物能利用污染物作为碳源和能源，从而达到对污染物的分解和矿化的目的；遗传学和分子生物学的方法能改善微生物的降解能力；通过实验科学手段，创造微生物生长的良好环境条件，使生物修复技术能够通过一系列过程有效地消除污染，净化环境，将已被破坏的生态平衡重新加以恢复。

植物修复技术是通过自然生长的植物或遗传工程培育植物及其根际微生物群落来

吸收、挥发或稳定土壤环境的污染物质,从而修复污染土壤的技术。植物修复技术主要是利用植物本身特有的吸收能力富集污染物、转化固定污染物以及通过氧化-还原或水解反应等化学过程,使土壤环境中的有机污染物得以降解,使重金属等无机污染物被固定脱毒;与此同时,还利用植物根际特殊的生态条件加速土壤微生物生长,显著提高根际微环境中微生物的生物量和潜能,从而提高对土壤有机污染物的分解作用。此外,利用某些植物特殊的积累与固定能力可去除土壤中某些无机污染物。

1.3 生物修复工程技术体系

1.3.1 微生物修复技术

微生物修复技术主要包括异位生物修复和原位生物修复两大类型。

1.3.1.1 异位生物修复

异位生物修复是将土壤挖出,在场外或运至场外的专门场地处理的方法。主要有固相处理和生物反应器法。

(1) 固相处理 包括土壤耕作法、制备床法、堆腐法和土地填埋法。土壤耕作法是通过施肥、灌溉和耕作来增加土壤中的营养物质和氧气,提高微生物活性,加快其对有机污染物的降解。制备床法是将污染土壤移入特殊的制备床上,在人为控制条件下保持最佳的微生物降解状态,达到修复效果。堆腐法是制备床法的一种形式,它是利用好氧高温微生物处理高浓度的固体废物的一个特殊过程。土地填埋法是将污泥施入土壤中,通过施肥、灌溉等保持最佳营养和环境条件,使污染物在土壤表层得以好氧降解。

(2) 生物反应器法 是将污染土壤从污染地点挖出来放到一个特殊的反应器中处理的方法。土壤通常加水处理,生物修复条件在反应器中得到加强,整个处理过程中反应条件得到严格控制,处理效果十分理想。

1.3.1.2 原位生物修复

原位生物修复一般主要集中于对亚表层土壤生态条件进行优化,尤其是通过调节加入的无机营养或可能限制其反应速率的氧气的供给,促进土著微生物或外加特异微生物对污染物质进行最大程度的生物降解。主要有以下三种方式。

(1) 生物通风法 是在不饱和土壤中压入空气,以增强空气在土壤中及大气与土壤之间的流动,为微生物活动提供充足的氧气。同时,还通过注入井/地沟以提供营养液。与真空挥发和土壤通风不同,生物通风是向土壤注入空气,设计一定的流速以使生物降解速率达到最大并减少挥发有机物向大气的逸出。

(2) 生物搅拌法 是将土壤的饱和部分压入空气,同时从土壤的不饱和部分真空吸取空气,这样既向土壤提供了充足的氧气又加强了空气的流通。

(3) 泵出处理法 是将污染的地下水回收,进行地表处理后与营养液混合,由注入井/地沟回注入土壤,由于处理后水中包含有驯化的降解菌,因而对土壤有机污染物的生物降解有促进作用。

1.3.1.3 其他生物修复技术

(1) 遗传改性法 是通过结合、转导和转变等遗传改性方法加强微生物矿化污染

物的能力。除用于处理易降解的有机污染物外,还包括多环芳烃、多氯联苯等难降解物质的处理。

(2) 游离酶法 是利用微生物分离出来的游离酶将有害污染物转化为无害或更安全的化合物的方法。游离酶能够快速降低毒性,且能在不适合微生物的环境中保持活性,使该法在高 pH 值、高温、高盐或高溶剂含量土壤中的应用成为可能。

1.3.2 植物修复技术

植物对土壤中的无机和有机污染物有不同程度的吸收、挥发和降解等修复作用,用于修复污染土壤的修复植物不同于普通植物的特殊之处在于其在某一方面表现出超强的修复功能,根据修复植物的修复功能和特点可将植物修复分为以下五种基本类型(周启星,2004)。

1.3.2.1 植物提取修复

利用重金属超富集植物从污染土壤中超量吸收、积累一种或几种重金属元素,之后将植物整体或部分收获并集中处理,然后再继续种植超积累植物,使土壤中的重金属含量降到可接受的水平。植物提取修复是目前研究最多且最有发展前途的一种植物修复技术。

1.3.2.2 植物挥发修复

利用植物将土壤中的一些挥发性污染物吸收到植物体内,然后将其转化为气态物质释放到大气中,从而对污染土壤起到治理效果。目前研究主要集中在易挥发性的重金属如 Hg 等,对有机污染物治理也具有较好的应用前景。

1.3.2.3 植物稳定修复

通过耐性植物根系分泌物来积累和沉淀根际圈污染物质,使其失去生物有效性,以减少污染物质的毒害作用。但更重要的是利用耐性植物在污染土壤上生长来减少污染土壤的风蚀和水蚀,防止污染物质向下淋移而污染地下水或向四周扩散进一步污染周围环境,该技术偏重在重金属污染土壤的稳定修复方面。

1.3.2.4 植物降解修复

利用修复植物的转化和降解作用去除土壤中的有机污染物质,其修复途径包括污染物质在植物体内转化及分解和在根际圈内的直接降解。植物降解一般对某些结构比较简单的有机污染物去除效率很高,对结构复杂的污染物质则无能为力。

1.3.2.5 根际生物降解修复

利用植物根际菌根真菌、专性或非专性细菌等微生物的降解作用来转化有机污染物,降低或彻底消除其生物毒性,从而达到修复有机污染土壤的目的。这种修复方式实际是微生物和植物的联合作用过程,其中微生物在降解过程中起主导作用。实践上该方法降解效率明显高于单一利用微生物降解有机污染物的效率。

对污染土壤的修复,选择哪些方法最适宜,除了要考虑待处理污染物所在地点、污染物量的多少、处理效果的好坏、所需时间的长短、处理的难易程度等技术因素外,还要考虑处理费用因素。生物修复技术与传统的物理修复和化学修复方法相比,具有工程简单、费用低、修复效果彻底等优点,但也存在修复处理周期长、修复污染物种类有限等问题。

1.4 生物修复研究进展

目前对污染土壤的生物修复研究非常广泛，国际国内有大量的研究报告，比较一致的观点是：对重金属污染土壤以植物修复为主，对有机污染土壤通常采用微生物修复。

室内试验和田间试验均证明超富集植物在净化重金属污染土壤方面具有极大的潜力，超富集植物对重金属具有较高的耐性。Salt 等（1998）利用超富集植物来吸收土壤重金属并降低其含量的方法称为持续植物提取，而把利用螯合剂来促进普通植物吸收土壤重金属的方法称为诱导植物提取。有关持续植物提取的研究，目前已发现 400 种植物可以超富集重金属，超量积累的植物对重金属一般具有较高的耐性。其中，镍超富集植物较多（约 300 种），此外，研究发现的超富集植物为 Co 26 种、Cu 24 种、Se 19 种、Zn 16 种、Mn 11 种和 Cd 1 种。一些超富集植物能同时超量吸收、积累 2 种或 2 种以上重金属元素。有关诱导植物提取研究已发现具有高生物量的可用于诱导植物提取的植物有印度芥菜、玉米、向日葵等。印度芥菜可以积累中等含量的重金属，在水培条件下，植株地上部的 Zn 和 Cd 含量可分别达到 2000mg/kg 和 40mg/kg。植物挥发对 Hg、Se、As 具有转变形态的作用，如印度芥菜和一些农作物具有较高的吸收和挥发 Se 的能力。利用一些植物来促进重金属转变为低毒性形态的植物钝化过程，研究较多的是关于 Pb 和 Cr 的研究。此外，植物根际作用改变了土壤环境，使根际成为微生物作用的活跃区域，可使金属元素在根际得到富集，金属元素的赋存形态及其生物有效性增加，从而提高植物对元素的吸收、挥发和固定效率。

利用微生物修复的对象主要是一些有机污染物，目前研究较多的是对矿物油和多环芳烃的生物修复技术。研究表明，通过土壤表层和亚表层土壤微生物的生物降解是土壤多相系统中去除多环芳烃的主要过程。多环芳烃的微生物降解有两种途径：一个是作为微生物的碳源和能源；另一个是共代谢或共氧化作用，但该过程受土壤中的氧气、营养元素、湿度、pH 值以及其他土壤性质等生态因子的影响（孙铁珩，2004）。因此，应用微生物修复技术的过程往往与这些生态因子的调控密不可分。尽管在污染土壤的生物修复方面取得了相当的进展和成果，但也遇到了一些难以攻克的问题。例如，微生物修复对于 PAH、卤代化合物、硝基芳烃等难生物降解有机污染物通常耗时冗长或无能为力；在土壤微生物、营养条件不适合的情况下，需要添加营养物质，引入外源微生物。此外，由于土壤污染往往呈复合型，当前的修复技术可以解决其中某些单一污染物的问题，对复合型污染土壤的修复还存在着困难。因此，目前逐渐发展起来的化学-生物联合修复、光降解和表面活性剂等技术拥有较好的应用前景。