

# 2017年土壤重金属污染与修复研究热点回眸

李柱, 周嘉文, 吴龙华

中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008

**摘要** 土壤污染关系着生态环境质量、农产品安全及人体健康, 土壤重金属污染与修复是社会发

**关键词** 土壤重金属污染; 源解析; 植物修复; 稳定修复

土壤是人类赖以生存的重要资源, 与人类面临的粮食、资源和环境等问题息息相关。土壤重金属污染是世界各国面临的最为棘手问题之一, 在中国形势尤为严峻。污染土壤的重金属主要来源于人类工农业生产过程, 包括工业废渣、废气排放, 污水灌溉以及农药和磷肥等大量施用。重金属元素在土壤中富集到一定程度致使土壤污染, 影响土壤的生态环境和农业生产功能, 危害人体健康。明确土壤重金属来源、掌握土壤重金属污染和风险特征、探究重金属在土壤环境中迁移转化过程、建立高效的土壤重金属污染修复技术和安全利用重金属污染土壤等方面的研究内容, 一直是近年来土壤重金属污染相关学者所关注的焦点和热点, 在这些方面, 2017年涌现了丰硕研究成果。本文对上述方面的研究内容, 展示2017年度土壤重金属污染与修复领域取得的重要研究进展。

## 1 土壤重金属污染特征和风险

### 1.1 土壤重金属污染来源的时空解析研究

土壤重金属污染是长时间积累的过程, 其来源途径可能是多样的, 且同一来源对不同区位的贡献亦有明显差异。因此, 明确重金属污染来源, 有助于准确地指导土壤重金属污染的源头管控。华中农业大学 Yang 等<sup>[1]</sup>对2010—2014年武汉青山区东部区域土壤重金属污染变化趋势进行研究, 通过基于非分离变量函数模型的时空克里格技术, 发现研究区土壤镉(Cd)、铜(Cu)和锌(Zn)从西南至中心区具有明显的增加趋势, 而铅(Pb)由研究区北至中心具有增加趋势; 同时利用时空叠加技术得出自2010—2014年研究区域土壤重金属增加显著, 结合主成分分析和多元回归模型对区域重金属污染来源进行定量, 认为2010—2014年间土壤

收稿日期: 2017-12-28; 修回日期: 2018-01-03

作者简介: 李柱, 助理研究员, 研究方向为土壤重金属污染与植物修复, 电子信箱: lizhu@issas.ac.cn; 吴龙华(通信作者), 教授, 研究方向为土壤污染与修复, 电子信箱: lhwu@issas.ac.cn

引用格式: 李柱, 周嘉文, 吴龙华. 2017年土壤重金属污染与修复研究热点回眸[J]. 科技导报, 2018, 36(1): 189-198; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.01.019

重金属的82.5%的增量为工业和农业源,17.5%为交通源。

由于稳定同位素的指纹效应,稳定同位素技术在重金属污染源解析方面得到了广泛应用,尤其是铅。但环境中各种生物地球化学过程会引起稳定同位素的分馏,从而导致稳定同位素技术在某些元素源解析方面受到限制,如Cd、Cu和镍(Ni)等。在新西兰Winchmore的长期试验发现,Cd的积累在2000年之后出现平台,磷肥Cd输入小于土壤Cd输出<sup>[2]</sup>,该变化是历史磷肥施用或近期磷肥施用所致,有待证实。新西兰怀卡托大学环境研究所Salmanzadeh等<sup>[3]</sup>通过不同时期施用磷肥和表层土壤Cd同位素组成分析,构建了1959—2015年土壤Cd的输入输出质量平衡,发现1998年产磷肥矿物变化导致土壤体系Cd同位素变化;从时间跨度上平均计算土壤原有Cd贡献约占10%,2000年前磷肥源约占80%,2000年后只有约占17%;同位素质量平衡模型表明2000—2015年间Cd的生物富集和淋溶导致土壤Cd输出过程很可能产生数量级上的增加,该研究为利用自然丰度的稳定同位素技术探究Cd在农田土壤上归趋提供了较好的研究方法。捷克布拉格大学Šillerová等<sup>[4]</sup>利用Ni和Cu的稳定同位素技术追溯其污染源,在整个研究区域由于受到冶炼活动影响,Ni和Cu的稳定同位素组份较重,所检测环境样品中稳定同位素分馏范围较广,超过污染源样品相应值,并发现在富含有机质的表土以及苔藓等样品中重组分同位素增加最为明显。该研究结果表明,在环境中微生物、植物吸收、有机络合等生物与化学作用导致Ni和Cu产生了明显的同位素分馏,因此在利用稳定同位素对Ni和Cu进行源解析时需考虑上述过程对同位素分馏的影响。

## 1.2 土壤重金属污染的检测和监测研究

土壤重金属污染状况是重金属污染防治必需的基础信息,对污染土壤重金属测定,需要先通过高密度样品采集、实验室前处理,再通过化学方法进行样品消解、仪器测定。因整个过程成本高、效率低以及工作量大,在大面积区域很难实现快速检测并掌握重金属污染状况的目的。浙江大学Hu等<sup>[5]</sup>利用便携式X射线荧光光谱和可见近红外光谱分别对土壤重金属和土壤pH值进行快速分析测定,获悉了土壤污染状况。结果表明X射线荧光光谱能有效、快速地分析土壤重金属污染程度,土壤Zn、Cu和Pb能较为准确地被预测,土壤pH也能较好地被便携式可见近红外光谱所分析,两种技

术联用可以为大面积的污染检测提供有效途径。但该技术能否取代传统检测途径,尚待进一步研究。如便携式X射线荧光光谱仪受检测限的影响,难以测定土壤中较低浓度的污染元素,如Cd、As及Ni等;此外,测定还受土壤含水量、颗粒大小、土壤类型等因素影响。

土壤重金属污染是动态变化的,重金属浓度随污染源的输入和植物吸收、流水等作用输出的变化而变化。如何在时间和空间上监测土壤重金属污染状况的变化特征亦是一个不可忽视的重要问题。通过对前一次样点的定位,再次采集、分析,比较同一样点前后两次土壤重金属浓度的变化,是最为有效的监测土壤重金属变化的方式。但因土壤的空间异质性、采样方法和统计误差等影响,土壤重金属浓度变异度的数值大小可以通过再次采样而被检测是需要考虑的问题。同时,多次大量的样品采集虽然能够提高监测精度,但成本也相应升高,在操作上不现实。监测精度和成本的平衡,监测区域样品数量和监测时间间隔的确定是至关重要的问题。中国地质大学Xia等<sup>[5]</sup>在全国土壤调查的基础上,以主要行政区域和主要重金属污染元素为对象,研究土壤重金属污染变化监测的样品采集数量和采集时间间隔,发现由于研究区域大的空间变异,很难确定土壤重金属浓度最小可监测的变异;根据成本、可实践性和检测的精度,考虑重金属元素的变异性和设定变异程度,针对不同区域推荐了一系列合适采样数量,不同区域检测的时间间隔为3.3~13.3年(图1)<sup>[5]</sup>。该研究为区域性土壤重金属污染变化监测提供较好的研究思路和方法。

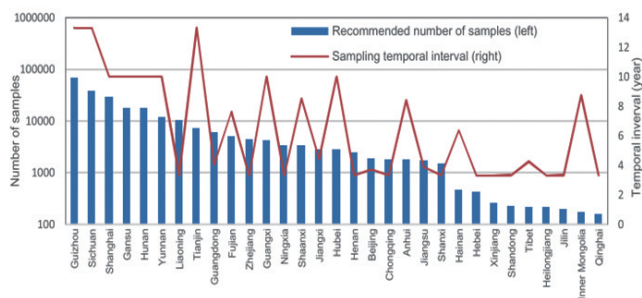


图1 研究区土壤重金属监测的时间间隔和推荐样品采集数量

## 1.3 土壤重金属污染风险研究

土壤重金属污染对生态和人体健康的危害,因污染程度、污染元素种类以及暴露途径的不同而不同。目前相关的环境风险评估和环境质量标准的主要以单

一污染物为基础,这与土壤重金属污染常为多元素的复合型污染不尽一致。由于金属间的相互作用,以及金属与生物体作用可能表现为协同、拮抗或无相互作用等,导致多种金属元素混合比单一元素具有不同的环境效应。在复合污染生物毒性研究中,常用两种模型,独立作用(independent action)和浓度加和(concentration addition)参考模型,前者认为金属元素毒性作用不同,后者则认为具有相似的作用效果;但是两个模型均认为污染物在目标点位上没有相互作用,该假设与实际情况不尽相符。比利时根特大学 Nys 等<sup>[6]</sup>通过设定多种金属复合,开展了30多组大型蚤、模糊网纹蚤和大麦毒性试验,检验在低浓度下独立作用和浓度加和参考模型适用性。部分重金属单独存在对测试生物影响效应在10%以下,而经复合后可产生高达66%的抑制作用(图2)<sup>[6]</sup>;整体上独立作用参考模型对混合毒性预测精度更高,浓度加和参考模型则更为保守;在风险评估中更为重要的低剂量水平上,用浓度加和参考模型预测的重金属复合对模糊网纹蚤和大麦毒性比观测值高1.4~3.6倍。该研究结果表明,目前所应用的单一重金属的风险评价,对于重金属复合情况可能不够保守。

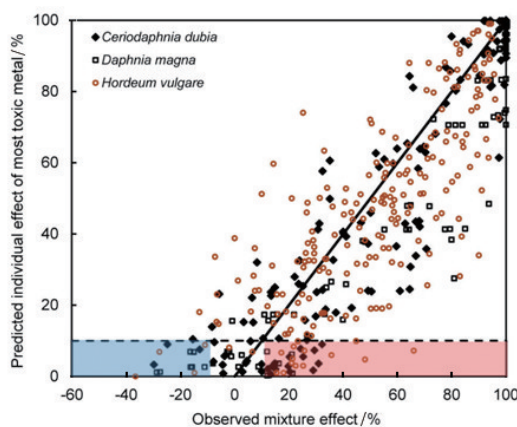


图2 重金属复合污染条件下模型预测和观测的毒性对比

抗生素对细菌感染、致病微生物感染类疾病的防治具有重要作用,但由此而来的抗性基因的快速增加和传播也威胁着人体健康。抗性基因的研究越发受到学者关注,成为研究热点。除抗生素选择产生抗性基因外,环境中重金属对抗生素抗性的选择和传播扩散具有重要作用。中国科学院生态环境研究中心 Hu 等<sup>[7]</sup>通过对 Ni 长期污染土壤诱导的抗性基因进行研究,发现在长期不同程度 Ni 污染下,共检测到 149 种抗性基因,以多药和  $\beta$ -内酰胺类抗生素抗性为主,抗性基因

的频率和丰度随 Ni 污染程度的增加而升高(图3)<sup>[7]</sup>;抗性基因与可移动抗性原件具有显著相关性,表明 Ni 污染增加了抗性基因的水平转移,该水平转移与 int11 整合子有关。区别于以往重金属的直接毒性风险,该研究阐述了重金属在土壤环境中的间接风险—增加抗性基因产生和传播风险。

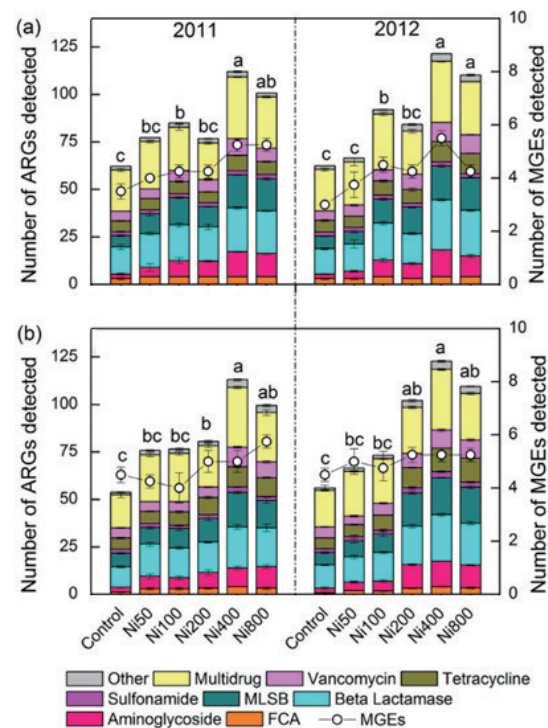


图3 不同程度镍长期污染土壤抗性基因丰度变化

## 2 土壤重金属的形态转化

因土壤组份和性质、重金属元素种类和污染时间不同,重金属在土壤中的存在形态和活性具有明显差异,准确明晰土壤重金属形态及转化是污染土壤进行风险评估、管控及修复的重要基础。重金属进入土壤后随时间延长活性逐渐降低的过程,为重金属的“老化”过程。澳大利亚南十字星大学 Rahman 等<sup>[8]</sup>利用同位素稀释法和 X 射线吸收光谱技术对长期历史老化和新近的污染土壤 As 活性和形态进行研究,探讨老化过程对 As 活性降低的机制。对比研究发现,历史老化土壤 90% 以上 As 为不可逆结合,主要形成了类似钙、铝和铁结合的矿物沉淀,而新污染土壤 As 主要受控于表面吸附作用,如水合铁铝氧化物和高岭石等表面吸附。该研究证实,老化可将表面吸附的 As 通过矿物的重结晶而降低其移动性和可利用性(accessibility)。除老化

作用,土壤性质也影响重金属的结合形态。Ren等<sup>[9]</sup>选取了9种Pb、Zn污染土壤,结合化学提取、多元素稳定同位素稀释法及多表面模型,研究何种土壤性质或成分控制Pb和Zn的地球化学过程。同位素稀释法结果表明,有0.1%~38%的Pb为同位素可交换形态,而Zn为3%~45%;连续提取和模型结果表明,锰氧化物是土壤Pb的主要吸附物质,而在低pH土壤Zn活性主要受有机质的影响,在高pH土壤受控于铁锰氧化物。该结果表明模型能预测土壤重金属活性控制因子,但需进一步将锰氧化物作用整合到模型中。

重金属进入土壤后,经长期老化作用而处于相对稳定的平衡状态,但植物根系、微生物等作用使土壤性质发生变化时,其形态和有效性将可能随之改变。法国国家科学研究院Aucour等<sup>[10]</sup>针对土壤环境普遍存在的Zn,利用X射线吸收精细结构谱、微X射线荧光技术以及稳定同位素技术,研究Zn在水生植物*Typha latifolia*-淹水土壤体系的形态和转化,发现在淹水土壤中Zn主要以层状双氢氧化物、四面体和八面体吸附态以及

ZnS存在;在植物体内Zn以有机酸结合和细胞壁络合的八面体和四面体形态以及硫基结合态Zn存在;ZnS富集相对较轻的同位素Zn,而根铁膜中Zn的组份相对于土壤中Zn较轻(-0.3‰~0.1‰),表明ZnS在植物根际有氧环境下氧化溶解从而被铁膜吸附,同时发现相对于叶、茎富集的Zn同位素较轻,表明叶Zn再分配通过韧皮部回到茎中。该研究揭示了硫元素在湿地土壤-植物中Zn形态、转运和储存的作用机制。在淹水的水稻土中,土壤As还原成As(III),增加其移动性和水稻砷的有效性,其中微生物调节的氧化还原过程起着重要作用。南京农业大学Zhang等<sup>[11]</sup>研究发现,添加硝酸盐强烈刺激了As(III)被无氧氧化成As(V),降低了稻田土壤可溶性总As的浓度(图4)<sup>[11]</sup>,显著增加了aioA基因丰度,以及食酸菌属和偶氮菌属的OTUs丰度。进一步从添加硝酸盐处理的水稻土中分离出一株属于食酸菌属的细菌ST3,该细菌能在厌氧条件下将硝酸根作为电子受体而氧化As(III)和Fe(II),该研究为降低污染土壤中As移动性提供了新的技术方法。

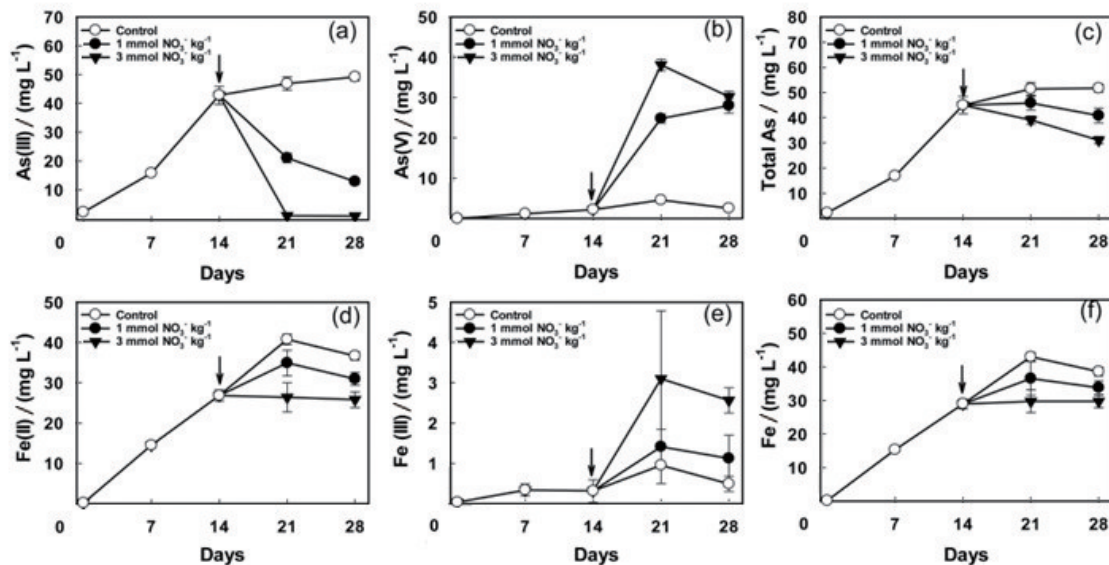


图4 硝酸盐加入后土壤溶液As和Fe形态变化

### 3 土壤重金属污染的植物修复研究

重金属污染关系着生态安全和人体健康,重金属污染土壤修复是目前所面临的紧急任务。在众多重金属污染土壤修复修复技术中,绿色、环境友好、可原位实施的植物修复技术是研究最多的修复技术之一,也是2017年度的研究热点。

#### 3.1 植物耐受与超积累重金属的机制研究

利用超积累植物修复重金属污染土壤一直是研究学者们关注的焦点。区别于普通植物,超积累植物地上部可富集高浓度的重金属。其可能作用机制为:超积累植物的根际对土壤重金属活化效应;超积累植物对重金属具有快速的吸收转运体系;超积累植物对重金属具有强的解毒储存能力。浙江大学Hou等<sup>[12]</sup>对比

研究重金属超积累型和非超积累型植物的根际特征,发现与非超积累型植物相比,超积累型植物根际具有更为庞大的根系,土壤pH值较低,重金属有效性高;根际土壤重金属有效性与超积累植物特异的细菌群落具有显著相关性,微生物群落功能分析(PICRUSt)超积累植物根际细菌丰度相对较高,其相应的功能与膜运输和氨基酸代谢相关<sup>[12]</sup>。该研究揭示了超积累植物根际特征,尤其是特异的根际细菌群落组成对超积累植物吸收重金属的作用。除超积累植物特殊的根际效应外,其植物本身对重金属吸收和存储能力亦是超积累重金属主要机制。浙江大学Tian等<sup>[13]</sup>对超积累型和非积累型东南景天对Cd吸收、分布以及细胞水平上耐性进行研究。Cd在非积累型植物叶和茎中维管束中有少量分布,而超积累植物Cd含量高,且不同组织和时间上差异较大;两种植物在Cd向叶原生质运输的动力学上没有较大差异,但超积累型在Cd的液泡存储上更为高效。该研究结果表明相对于快速运输至薄壁细胞,Cd的液泡高效存贮是东南景天茎中积累Cd的更为重要的机制。超积累植物对重金属的积累和解毒机制受控于体内特有基因表达。中国科学院植物研究所Liu等<sup>[14]</sup>对镉超积累植物伴矿景天Cd耐性基因进行研究,发现伴矿景天体内的ATP酶3基因(*SpHMA3*)对其Cd在体内解毒具有重要作用,酵母中外源*SpHMA3*表达试验表明其具有Cd专一运输活性,对Cd敏感而对Zn不敏感,*SpHMA3*基因在非超积累型景天中超量表达可增加其对Cd的耐性和积累性,但对Zn无效应。该研究结果证实位于液泡膜上的*SpHMA3*基因对植物Cd解毒机制起着重要作用,能保持伴矿景天在Cd污染土壤上正常生长(图5)<sup>[14]</sup>。

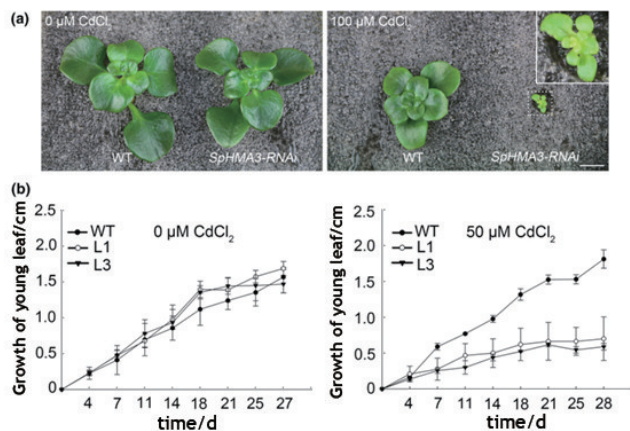


图5 Cd处理下*SpHMA3*对超积累植物生长的影响

### 3.2 植物修复的强化调控原理研究

受限于土壤重金属有效性和多数修复植物较小的生物量,尽管超积累植物能在体内吸收富集较高浓度的重金属,但在实际应用时超积累植物对土壤重金属去除较慢。通过化学、生物以及农艺措施可进行强化植物修复,提高植物修复效率。

化学强化修复是向污染土壤中添加化学试剂增加土壤重金属有效性和移动性,是强化植物修复效率的常用调控措施。但是外加化学试剂所引起的二次污染以及重金属大量溶出导致的环境风险问题,限制了化学强化修复的实际应用。选择可降解的重金属络合试剂是化学强化修复重要方向研究。美国蒙特克莱尔州立大学Attinti等<sup>[15]</sup>研究了可降解试剂乙二酰二琥珀酸(ethylenediamine disuccinic acid,EDDS)对不同性质土壤上香根草修复土壤Pb的强化作用。EDDS的施用显著增加土壤Pb的移动性以及Pb从根向地上部转运能力,使香根草地上部Pb含量增加53%~203%,且EDDS的强化作用不受土壤pH和黏粒含量限制。除单一活化试剂应用外,两种作用不同的试剂联用可进一步强化修复效果。氨三乙酸(Nitrilotriacetic acid,NTA)是一种对多种重金属具有络合能力,且对可降解的环境友好的络合试剂,烷基糖苷(alkyl polyglucoside,APG)亦是良好的表面活性剂。上海大学Hu等<sup>[16]</sup>研究NTA和APG联用对蕹草修复Cd和Pb污染土壤的强化效应。在单一污染条件下,两种试剂联用增加Cd在根表吸附,增加根对Pb吸收;在两者复合污染条件下,NTA使根吸收Pb增加了9.7倍,而吸收的Cd增加了1.0倍,在NTA存在下APG使更多重金属富集在根表,而增加植物对重金属吸收(图6)<sup>[16]</sup>。

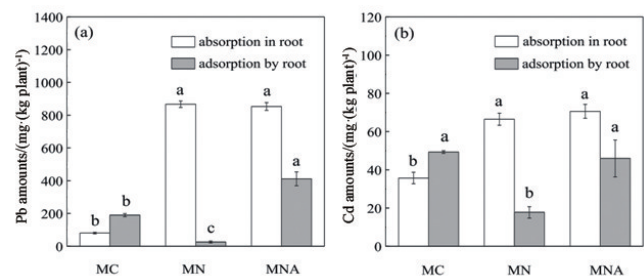


图6 不同化学试剂对植物根吸附和吸收Pb和Cd的影响

微生物对植物修复强化功能主要表现在以下几个方面:通过转化重金属形态优化植物根际环境,改善植物生存条件来促进植物生长,提高植物的生物量;以菌

根和内生菌等方式与植物根系形成联合体,提高植物抗重金属毒性的能力;促进根系发展,增大植物根部吸收量和增强植物向其地上部分转运重金属的能力。在重金属污染土壤上,耐性植物或超积累植物在长期选择下形成特异的微生物群落,研究土著微生物及其与植物间的相互作用,可强化植物修复。西班牙奥维耶多大学 Mesa 等<sup>[17]</sup>通过对砷耐性的本土植物(*Betula celtiberica*)根际和内生细菌群落进行研究,发现总计 54 个可培养根际细菌和 41 个根内生菌以黄杆菌、伯克霍尔德氏菌及假单胞杆菌为主,该组菌对植物吸收积累重金属作用包括促进植物生长、络合重金属或缓解重金属胁迫作用。分离获得的产铁载体和生长素的植物根内生菌增强了植物根和叶对 As 的积累,而根际分离的 *Ensifer adhaeren* 91R 菌可促进植物生长。除了细菌外,与宿主植物相关联的真菌亦可通过促进植物生长和对重金属耐性而强化植物修复。突尼斯生物技术研究中心 Mnasri 等<sup>[18]</sup>探讨了 AM 真菌影响宿主植物和非宿主植物对重金属 Cd 和 Ni 的耐性和吸收性。结果表明 AM 真菌能显著促进宿主植物生长和重金属吸收,而 AM 真菌的菌丝和囊泡能够在非宿主植物上定殖,同时提高非宿主植物对重金属吸收,但该强化作用与宿主植物不同且强化效应也弱于对宿主植物效应,从宿主植物辐射出来的菌丝刺激非宿主植物对 Ni 和 Cd 的吸收和转运。内生菌在植物根内定殖,可克服被污染土壤土著微生物竞争失活的缺陷,内生微生物强化植物修复具有较强的应用潜力。韩国庆北国立大学 Khan 等<sup>[19]</sup>首次对 Cd 积累植物龙葵根内生真菌以及对宿主植物耐 Cd 性和生长影响进行研究,从龙葵根内分离出 42 中可培养的内生真菌,主要为刺盘孢属(*Colletotrichum*)、链格孢属(*Alternaria*)和镰孢霉属(*Fusarium*),分离出的多数真菌对 Cd 敏感,其中 PDL-1 和 PDL-10 对不同梯度的 Cd 表现为耐性;接种 PDL-1 和 PDL-10 均显著增加了根和茎的长度和生物量,而对植物体内 Cd 浓度强化作用 PDL-10 优于 PDL-1。

农艺措施强化修复是除化学和生物强化措施外,通过施肥、水分调控、收获方式等农艺途径,调节植物生长亦能强化植物修复的方法,这些方面的研究在 2017 年度亦有新颖的成果。去除顶端优势是常用的调控植物生长的农艺措施,通过去除修复植物顶端,增加了植物枝条数目,提高了植物生物量,进而提高修复效率。桂林理工大学 Liu 等<sup>[20]</sup>针对 Cd 超积累植物 *Celosia*

*argentea* Linn 开展了去顶和不去顶在不同程度污染土壤上对植物生长和 Cd 积累性影响的相关研究。相对不去顶处理,去顶处理使该植物的根生物量增加了 75%~105%,茎增加 108%~152%,叶增加 80%~107%,但叶片的蒸腾和光合速率没有显著差异,在不同土壤中,去顶处理植物地上部 Cd 浓度为未去顶处理的 2.5~2.8 倍(图 7)<sup>[20]</sup>,该研究结果表明对于 *C. argentea*,去顶处理是一种有效的强化修复效率措施。对于重金属污染土壤,植物修复需要长时间的多次种植修复,重复种植-收取需要较大的人力成本,应用多年生的修复植物可以减少该繁琐过程,例如, *Alyssum lesbiacum* 是一种多年生的 Ni 超积累植物,希腊爱琴大学 Adamidis 等<sup>[21]</sup>研究该植物在不同时期生物量、Ni 浓度和 Ni 累积量,发现植物生物量和 Ni 浓度分别于种植后第 3 和第 4 年达到最大,最大的 Ni 吸收量为第 3 年,该结果表明对于类似的多年生修复植物可以考虑种植数年后再进行收获。

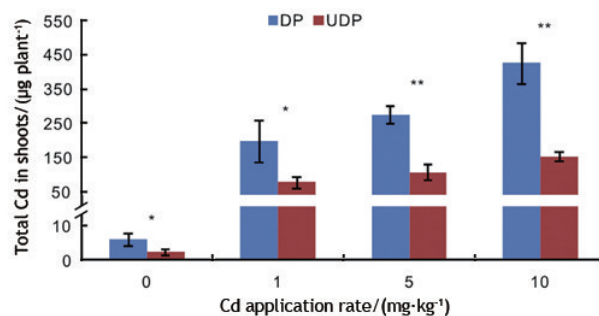


图7 去顶(DP)和不去顶(UDP)处理植物对Cd吸收

## 4 重金属污染土壤的稳定化修复

### 4.1 生物炭对土壤重金属稳定作用

生物炭是由生物质在完全或部分缺氧的情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化、难熔性的固态物质,因其难分解、具固碳作用,被应用于改良土壤性质和提高土壤肥力;同时,由于其具有大比表面积和表面官能团等可固定重金属,生物炭也成为重金属污染土壤修复研究热点材料。生物炭施入重金属污染的土壤后,因其具有较强的吸附能力,能吸附周围土壤中解吸的重金属,也即生物炭可改变其附近土壤重金属迁移和转化行为。浙江大学 Wang 等<sup>[22]</sup>利用不同温度所制成的生物炭对这一过程进行了研究,发现生物炭周围土壤总 Cd 浓度和 Cd 有效性均降低,生物炭中 Cd 浓度增加,表明土壤中 Cd 被生物炭所吸附(图 8)<sup>[22]</sup>;生物炭使土壤

重金属的酸可溶态降低 25%~40%、残渣态比例升高,土壤 Cd 趋向于以更稳定的形态存在。土壤重金属污染多为几种污染物的复合污染,生物炭对某些污染物表现为固定或是增加其移动性,通过添加修饰物可调整对不同污染物的作用效应。南京大学 Yin 等<sup>[23]</sup>研究水稻秸秆制成的生物炭和负载 Fe 的生物炭对水稻土壤中 Cd 和 As 的固定和吸收的影响,发现添加 1%~3% 未修饰生物炭降低了水稻根际溶液 Cd 浓度,但增加了可溶 As 浓度,同时使水稻籽粒 Cd 浓度降低 26%~49%,提高水稻根中 As 浓度;而施用 0.5% Fe 改性生物炭则降低了水稻根 As 浓度,增加了 Cd 浓度。同样,农业部环境保护科研监测所 Yu 等<sup>[24]</sup>对生物炭进行锰氧化物修饰,发现修饰后生物炭降低了水稻不同部位 As 浓度,该作用与锰氧化物氧化 As(III)为 As(V),并对 As(V)强吸附作用有关。

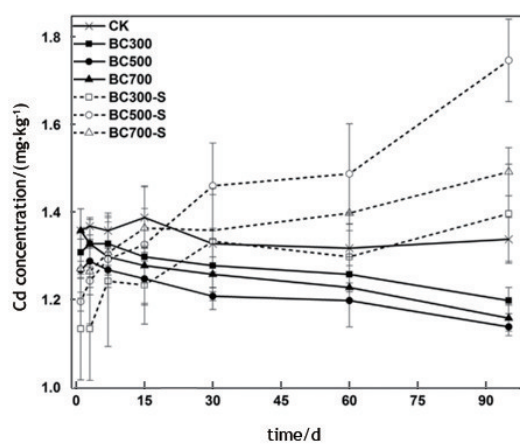


图8 不同培养时间下生物炭(BC300, BC500, BC700)和改性生物炭(BC300-S, BC500-S, BC700-S)对土壤全量 Cd 浓度变化的影响

#### 4.2 其他修复材料对土壤重金属稳定作用

除生物炭外,环境中存在的黏土矿物和有机材料均对重金属具有吸附固定效果,这些材料一直是污染土壤修复研究者的关注焦点。黏土矿物材料,如海泡石可通过提高土壤 pH 值和吸附作用,降低重金属在土壤中的移动性和有效性,起到稳定修复效果,但往往施用量较大,实际操作较难,同时对土壤性质改变也较大。通过对黏土矿物材料进行修饰,引入对重金属固定作用较强的基团,可进一步提高重金属稳定效果降低施用量。农业部环境保护科研监测所 Liang 等<sup>[25]</sup>对海泡石进行改性,引入硫基制成含硫基的海泡石,研究其对污染土壤 Cd 的修复效果,改性后的海泡石增强了对 Cd 的固定或吸附能力;在 0.1%~0.3% 添加量下水稻糙

米中 Cd 浓度降低 65.4%~77.9%,且对土壤 pH、有效养分影响较小。这表明硫基改性海泡石是一种环境友好且高效的重金属稳定材料,但其实际应用成本、效果持续性和风险等有待深入研究。

有机物料(如秸秆)因其对重金属具有吸附能力,一方面能吸附固定土壤重金属,但另一方面秸秆分解却又能增加可溶性重金属浓度。秸秆还田是目前较为倡导的农作物秸秆处置办法,研究秸秆对污染土壤重金属固定和有效性影响具有实际和现实意义。南京大学 Tang 等<sup>[26]</sup>通过 81 天的室内培养试验研究了添加水稻残体对土壤 Cd 的形态转化和有效性影响,结果显示在培养过程中,添加秸秆处理使土壤 Cd 的植物有效性降低了 17%~92%,但氯化钙提取态 Cd 浓度有所增加。其主要原因是固态有机质固定土壤 Cd,可溶态有机质与 Cd 络合增加溶液 Cd 浓度,但可溶性有机质络合的 Cd 植物有效性也降低,因而降低了水稻 Cd 吸收。与 Cd 等阳离子相比,有机质对以阴离子氧化物形态存在的 Sb 等影响显著不同。日本东京农业大学 Nakamaru 等<sup>[27]</sup>对长期和短期作用下有机质对 Sb 形态转化影响研究表明,在长期添加有机质生态修复的污染土壤总 Sb 低于未修复土壤,但其 Sb 水溶态、交换态等均远高于未修复土壤;进一步添加有机质堆肥发现,土壤中可溶态、交换态和 EDTA 提取态增加 2~4 倍,该形态提高分别是由土壤 pH 升高、有机质结合和有机质-Fe 所固定的 Sb 所致。对 As 和 Sb 这类土壤污染物,铁基材料具有较好的固定效果。澳大利亚新英格兰大学 Doherty 等<sup>[28]</sup>通过淋洗试验发现 3% 的零价铁粉末和水铁矿处理 48 h 后,As 和 Sb 的淋溶量降低 80% 以上,适度调节 pH 值使 FeCl<sub>3</sub> 对 As 和 Sb 也具有较弱的固定作用,7 天后土壤溶液中 As 和 Sb 可降低 79% 以上。

## 5 土壤修复对土壤生物化学性质影响

对于污染土壤修复效果,大多数研究更为关注的是土壤重金属的化学效应,如重金属总量去除率、有效性的降低、植物对重金属吸收性等。土壤生物,尤其是土壤微生物是土壤各种物理化学过程的调控者,被作为土壤生态功能和肥力指示者。土壤微生物将随着土壤性质的变化而改变,综合考虑修复措施对土壤生物化学影响,将是该领域的研究热点。

重金属污染土壤上生物炭的施用,将增加土壤养

分和有效性,同时生物炭的表面空隙可为微生物提供栖息场所而有利于土壤微生物生长;然而由于生物炭存在吸附作用和改变土壤C/N比从而不利于微生物生存。生物炭对土壤微生物影响需考虑生物炭种类和土壤性质,进行更为细致研究。四川农业大学 Xu 等<sup>[29]</sup>对水稻田重金属复合污染土壤应用酒糟生物炭,研究其对土壤生物化学性质影响。生物炭增加了土壤有效养分,降低了土壤重金属毒性,促进植物生长;随生物炭施用量增加,土壤酶活性表现为先升高后降低;高通量测序结果表明,生物炭增加了土壤细菌多样性,但降低了其丰度,改变了微生物群落特征,随生物炭的增加。在门水平上放线菌(*Actinobacteria*)、厚壁菌(*Firmicutes*)、变形菌(*Proteobacteria*)、浮霉菌(*Planctomyces*)和蓝细菌(*Cyanobacteria*)的相对丰度增加,表明生物炭施用改变了重金属污染土壤微生物群落,促进了氮固定和碳循环。与生物炭相似,城市生活废弃物也可用于污染土壤重金属稳定修复。意大利萨萨里大学 Garau 等<sup>[30]</sup>对城市生活废弃物对重金属污染土壤化学和生物学性质变化进行研究,发现在处理土壤中有效态金属显著降低,可培养异养细菌、放线菌以及真菌丰度增加,修复后土壤微生物群落具有更高的代谢潜力和分解代谢的多样性。

在重金属污染土壤植物修复过程中,修复植物根系分泌物可直接改变根系影响区域的微生物群落结构,同时由于根系对重金属吸收作用,或改变土壤理化性质而间接影响土壤微生物特征。南阳师范学院 Chen 等<sup>[31]</sup>研究能源作物修复 Cd 污染土壤对土壤细菌群落组成的影响,发现修复植物根际细菌在门水平上可分为 33 种,主要包括变形菌(*Proteobacteria*)、酸杆菌(*Acidobacteria*)、放线菌(*Actinobacteria*)、芽孢菌(*Gemmatimonadetes*)和拟杆菌(*Bacteroidetes*);细菌群落主要受 Cd 污染和能源作物影响,能源植物种植使细菌群落网络结构节点数、平均测地距离等增加,使土壤微生物生态网络变得更为复杂(图 9)<sup>[31]</sup>,该研究结果表明能源植物种植改变了微生物群落结构中重要种群的拓扑关系。

## 6 重金属污染土壤的安全利用

由于耕地资源有限,对于农田重金属污染土壤,除去除土壤重金属或降低土壤重金属有效性的修复治理外,如何降低植物对重金属吸收性或阻控重金属在食

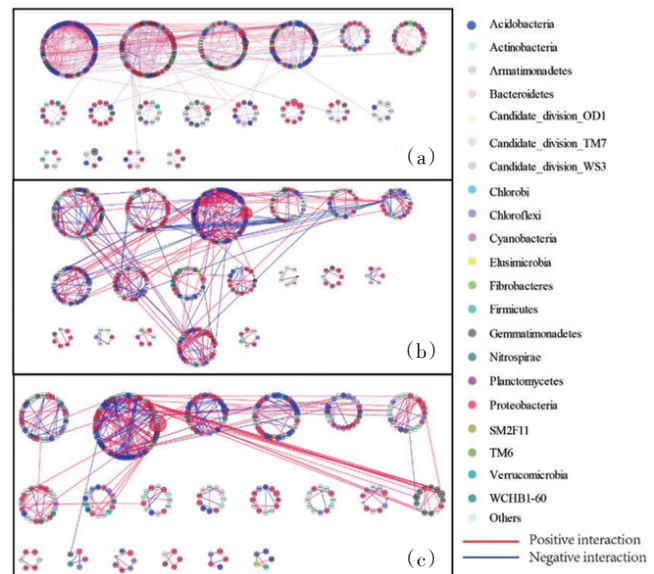


图9 不种植物(a)和种植大豆(b)与玉米(c)对镉污染土壤细菌网络关系的影响

物链中传递,实现重金属污染土壤的安全利用,亦是学者所研究重点。对于水稻而言,调控子 IRT1 控制 Fe 吸收,同时有研究也表明 IRT1 影响 Cd 的吸收,水合二价 Fe 与 Cd 离子半径相似,那么水稻对 Fe 和 Cd 吸收间可能存在拮抗作用,通过添加 Fe 降低 Cd 的吸收。浙江大学 He 等<sup>[32]</sup>通过研究野生型拟南芥和 IRT1 功能丢失的杂交型拟南芥对 Fe 和 Cd 吸收影响发现杂交型拟南芥吸收的 Cd 比野生型低,增加 Fe 供应,野生型根中 IRT1 表达降低,对 Cd 吸收降低,表明抑制 IRT1 表达和 Fe-Cd 间拮抗作用可抑制植物对 Cd 吸收。

除降低可食作物对重金属吸收外,在重金属污染土壤上种植经济作物,阻控重金属在食物链中的传递风险,也是污染农田安全利用的措施之一。湖南农业大学 Yang 等<sup>[32]</sup>针对重金属污染土壤研究重金属耐性经济作物 3 种植模式(油菜-向日葵、油菜-花生、油菜-芝麻),对土壤重金属去除效应和农作物中重金属浓度的影响进行了研究。结果表明,油菜-向日葵种植模式去除 Cd 最高,可达  $459 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$ ,去除率为 1.98%;利用正己烷提取后作物油符合相应标准,去油后种子残渣再经酒石酸钾提取后,其重金属浓度低于饲料标准。经济作物与超积累植物间作,在安全生产的同时也能去除土壤污染物,实现修复目的。但是在超积累植物和其他植物间作体系下,超积累植物对重金属活化和吸收机制还不清楚,超积累植物是否活化重金属,增加非超积累植物对重金属吸收。中国科学院地理科学与资

源研究所 Wan 等<sup>[33]</sup>开展了 As 超积累植物蜈蚣草和桑树间作的研究,探讨了边生产边修复机制。与单作相比,间作处理条件下蜈蚣草中 As 浓度显著增加、桑树 As 则显著降低;对不同处理下土壤 As 的空间分布分析发现,不论单作或间作处理蜈蚣草根周围土壤 As 浓度较低,没有活化土壤 As(图 10)<sup>[33]</sup>,且在间作处理下桑树叶中 As 浓度符合国家饲料标准。

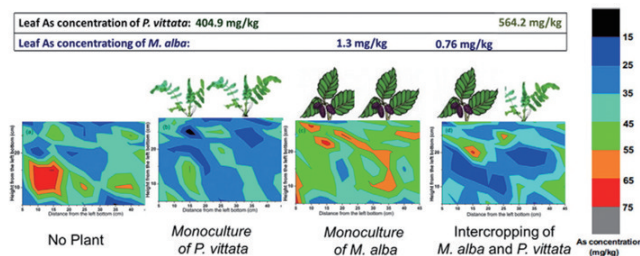


图 10 不同种植处理下,植物和土壤 As 浓度的变化

## 7 结论

土壤是一个极其复杂的研究体系,土壤重金属污染与修复研究具有不断发展的特点。科研工作者从多角度层层深入探讨重金属在土壤体系中归趋行为与污染修复,2017年度土壤重金属污染与修复研究进展主要表现在新稳定同位素技术应用于铜镍镉等的源解析、便携式 X 射线荧光光谱仪和模型对污染和风险快速识别和检测、锌和砷等重(类)金属在土壤环境体系的迁移转化控制机制、土壤重金属污染植物修复的根际微生物作用效应与植物体内重金属储存解毒累积分子和基因控制机制、植物修复效率强化的生物化学和农艺调控原理以及针对土壤污染类型进行的生物炭与其他稳定修复材料研发和应用等方面。在 2017 年研究基础上,相信在 2018 年还会有更为新颖的研究成果呈现。

### 参考文献(References)

- [1] Yang Y, Christakos G, Guo M W, et al. Space-time quantitative source apportionment of soil heavy metal concentration increments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 560–566.
- [2] Salmanzadeh M, Hartland A, Stirling C H, et al. Isotope tracing of long-term cadmium fluxes in an agricultural soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(13): 7369–7377.
- [3] Sillerova H, Chrastny V, Vitkova M, et al. Stable isotope tracing of Ni and Cu pollution in North-East Norway: Potentials and drawbacks[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228: 149–157.
- [4] Hu B F, Chen S C, Hu J, et al. Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution[J]. *Plos One*, 2017, 12(2), doi: 10.1371/journal.pone.0172438.
- [5] Xia X Q, Yang Z F, Li G C, et al. Practicability of monitoring soil Cd, Hg, and Pb pollution based on a geochemical survey in China[J]. *Chemosphere*, 2017, 172: 217–224.
- [6] Nys C, Versieren L, Cordery K I, et al. Systematic evaluation of chronic metal-mixture toxicity to three species and implications for risk assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4615–4623.
- [7] Hu H W, Wang J T, Li J, et al. Long-term nickel contamination increases the occurrence of antibiotic resistance genes in agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(2): 790–800.
- [8] Rahman M S, Clark M W, Yee L H, et al. Arsenic solid-phase speciation and reversible binding in long-term contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1324–1336.
- [9] Ren Z L, Sivry Y, Tharaud M, et al. Speciation and reactivity of lead and zinc in heavily and poorly contaminated soils: Stable isotope dilution, chemical extraction and model views[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 654–662.
- [10] Aucour A M, Bedell J P, Queyron M, et al. Zn speciation and stable isotope fractionation in a contaminated urban wetland soil-*Typha latifolia* system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8350–8358.
- [11] Zhang J, Zhao S C, Xu Y, et al. Nitrate stimulates anaerobic microbial arsenite oxidation in paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4377–4386.
- [12] Hou D D, Wang K, Liu T, et al. Unique rhizosphere micro-characteristics facilitate phytoextraction of multiple metals in soil by the hyperaccumulating plant *Sedum alfredii*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5675–5684.
- [13] Tian S K, Xie R H, Wang H X, et al. Uptake, sequestration and tolerance of cadmium at cellular levels in the hyperaccumulator plant species *Sedum alfredii*[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2017, 68(9): 2387–2398.
- [14] Liu H, Zhao H X, Wu L H, et al. Heavy metal ATPase 3 (HMA3) confers cadmium hypertolerance on the cadmium/zinc hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola*[J]. *New Phytologist*, 2017, 215(2): 687–698.
- [15] Attinti R, Barrett K R, Datta R, et al. Ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) enhances phytoextraction of lead by vetiver grass from contaminated residential soils in a panel study in the field[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 524–533.
- [16] Hu X X, Liu X Y, Zhang X Y, et al. Increased accumulation of Pb and Cd from contaminated soil with *Scirpus triquetus* by the combined application of NTA and APG[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 397–402.
- [17] Mesa V, Navazas A, Gonzalez-Gil R, et al. Use of endophytic and rhizosphere bacteria to improve phytoremediation of arsenic-contaminated industrial soils by autochthonous *Betula celtiberica*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2017, 83

- (8). doi: 10.1128/AEM.03411-16.
- [18] Mnasri M, Janouskova M, Rydlova J, et al. Comparison of arbuscular mycorrhizal fungal effects on the heavy metal uptake of a host and a non-host plant species in contact with extraradical mycelial network[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 476-484.
- [19] Khan A R, Waqas M, Ullah I, et al. Culturable endophytic fungal diversity in the cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and their role in enhancing phytoremediation[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2017, 135: 126-135.
- [20] Liu J, Zhang X H, Mo LY, et al. Decapitation improves the efficiency of Cd phytoextraction by *Celosia argentea* Linn[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 382-389.
- [21] Adamidis G C, Aloupi M, Mastoras P, et al. Is annual or perennial harvesting more efficient in Ni phytoextraction[J]. *Plant and Soil*, 2017, 418(1-2): 205-218.
- [22] Wang L, Meng J, Li Z, et al. First "charosphere" view towards the transport and transformation of Cd with addition of manure derived biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 175-182.
- [23] Yin D X, Wang X, Peng B, et al. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 928-937.
- [24] Yu Z H, Qiu W W, Wang F, et al. Effects of manganese oxide-modified biochar composites on arsenic speciation and accumulation in an indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 341-349.
- [25] Liang X F, Qin X, Huang Q Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: A novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(63): 39955-39961.
- [26] Tang W L, Zhong H, Xiao L, et al. Inhibitory effects of rice residues amendment on Cd phytoavailability: A matter of Cd-organic matter interactions?[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 227-234.
- [27] Nakamaru Y M, Martin Peinado F J. Effect of soil organic matter on antimony bioavailability after the remediation process[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228: 425-432.
- [28] Doherty S J, Tighe M K, Wilson S C. Evaluation of amendments to reduce arsenic and antimony leaching from co-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 208-217.
- [29] Xu M, Xia H X, Wu J, et al. Shifts in the relative abundance of bacteria after wine-lees-derived biochar intervention in multi metal-contaminated paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599: 1297-1307.
- [30] Garau G, Silveti M, Vasileiadis S, et al. Use of municipal solid wastes for chemical and microbiological recovery of soils contaminated with metal(loid)s[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2017, 111: 25-35.
- [31] Chen Z J, Zheng Y, Ding C Y, et al. Integrated metagenomics and molecular ecological network analysis of bacterial community composition during the phytoremediation of cadmium-contaminated soils by bioenergy crops[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 111-118.
- [32] Yang Y, Zhou X H, Tie B Q, et al. Comparison of three types of oil crop rotation systems for effective use and remediation of heavy metal contaminated agricultural soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 148-156.
- [33] Wan X M, Lei M, Chen T B, et al. Intercropped *Pteris vittata* L. and *Morus alba* L. presents a safe utilization mode for arsenic-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1467-1475.

## Hot spots of soil heavy metal pollution and remediation research in 2017

LI Zhu, ZHOU Jiawen, WU Longhua

Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

**Abstract** Soil pollution may directly affect natural environment, agricultural production, and human health via the food chain. Therefore soil heavy metal pollution and remediation is one of the key research subjects for social development. A great number of research achievements were made in this field in 2017. This paper selects some of the important outputs from the publications to describe the typical progress in the year. The selected cases include research progress on spatial and temporal analysis on sources, tracing and identifying, monitoring and risk assessment, pollution process and transformation, mechanisms and enhancement of phytoremediation, stabilization of soil heavy metals, effects of remediation on soil biochemical properties, and safe utilization of contaminated soils.

**Keywords** soil metals pollution; source tracing; phytoremediation; stabilization ●



(责任编辑 祝叶华)