

# 汞污染土壤植物修复技术研究进展\*

刘平<sup>1</sup> 仇广乐<sup>2\*</sup> 商立海<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>浙江省台州市黄岩区城建培训中心, 浙江台州 318020; <sup>2</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

**摘要** 汞是一种全球性污染物, 汞污染土壤的修复问题, 一直倍受各国科学工作者关注, 土壤汞污染的植物修复技术是近年来发展起来的高新技术。其中, 汞污染土壤的植物提取技术是最有发展前途的一种汞污染土壤植物修复技术。本文对国内外有关汞污染土壤的植物修复技术进行了系统分析, 对有关汞污染土壤的植物修复应用技术, 如植物挥发、固化及提取等修复方法进行了评述, 探讨了植物修复技术在汞污染土壤修复中的应用前景。加快对汞超积累植物的筛选和植物体对重金属耐性机制的研究, 对今后开展汞污染土壤的植物修复工作具有重要的现实意义。

**关键词** 土壤; 汞污染; 植物修复

**中图分类号** X131.3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2007)06-0933-05

**Phytoremediation of mercury contaminated soil: A review.** LIU Ping<sup>1</sup>, QIU Guang-le<sup>2</sup>, SHANG Li-hai<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Urban Construction Training Center of Huangyan District, Taizhou 318020, Zhejiang, China; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2007, 26(6): 933-937.

**Abstract:** Mercury (Hg) is considered as a global pollutant, and the remediation of Hg contaminated soil always poses worldwide concern. Phytoremediation is a new technology developed recently for the remediation of Hg contaminated soil, in which, phytoextraction is a kind of most favorable phytoremediation techniques. This paper introduced the phytoremediation techniques of Hg contaminated soil at home and abroad, including phytovolatilization, phytostabilization and phytoextraction, with their application prospects discussed. It was considered that the study of Hg-hyperaccumulation plants and their tolerance mechanisms is of significance for the phytoremediation of Hg contaminated soil.

**Key words:** soil; mercury contamination; phytoremediation.

## 1 引言

汞是一种对环境危害较大、人体非必需元素。自工业化以来的大规模人类活动, 导致了大量的汞被排放到环境中。例如, 许多发展中国家的金汞齐技术采金活动, 导致了周围土壤和水体的严重汞污染, 发达国家中也依然存在着严重的汞污染问题, 而且含汞废弃物仍在不断增加。在我国, 随着经济的高速增长和城市化的不断提高, 全国范围内汞污染土壤问题十分严峻(王起超, 2004), 典型地区的调

查结果表明, 汞污染土壤已经对水环境和农产品质量构成了显著威胁(Horvat *et al.*, 2003; Shi *et al.*, 2004; Qiu *et al.*, 2005)。由于进入土壤中的无机汞, 可以在硫酸盐还原菌或化学作用下, 转化为毒性更大、能通过食物链产生生物放大效应的甲基汞(Me-Hg), 进而可以导致汞的生物积累效应的发生(WHO, 1990; Barnett *et al.*, 1995; Ravichandran *et al.*, 1998)。因此, 土壤中的汞不仅会直接破坏土壤和水体的功能, 同时汞污染物尤其是甲基汞, 还将会通过食物链而影响植物、动物, 最终威胁人类的健康。目前, 如何解决汞污染土壤问题以及污染土壤的修复, 已成为世界各国一项十分紧迫的任务。

许多国家都投入大量的人力、物力研究清除土

\* 国家自然科学基金资助项目(40503009)。

\*\* 通讯作者 E-mail: qiuguangle@vip.skleg.cn

收稿日期: 2006-11-03 接受日期: 2007-04-06

壤汞污染的途径。传统修复方法有土壤挖掘、填埋,土壤清洗以及通过物理化学技术进行固化、提取等。这些方法效率低、成本高,同时还破坏了土壤原有的生物环境。自20世纪80年代以来,一种新的生物技术-植物修复(phytoremediation),即利用绿色植物来原位修复和清除由无机废弃物造成的土壤污染的技术日渐兴起(Anderson *et al.*, 1993; Sykes *et al.*, 1999; Krämer & Chardonens, 2001)。与传统的化学修复、物理和工程修复等技术手段相比,它具有投资低、操作简便、不造成二次污染以及具有潜在或显著经济效益等优点。植物修复更适应环境保护的要求,越来越受到各国政府、科技界和企业界的重视和青睐。因此,在我国,无论是从投资成本还是管理等多方面考虑,采用植物修复技术是一条非常适合国情的土壤污染治理途径。

近20年来,随着植物修复技术不断发展,植物修复技术已被广泛地应用于重金属污染土壤的修复。许多发达国家开展了大规模的试验,以美国为首的西方发达国家运用已发现的超积累植物,在铜、铅、锌、镍、镉以及金等污染土壤的植物修复方面,取得了较好的试验效果(Schnoor *et al.*, 1995; Huang *et al.*, 1997; Anderson *et al.*, 1998; Petkewich, 2004)。我国学者也开展了铜、铅、锌、镉和砷等污染土壤的植物修复方法的研究,并成功地利用超积累植物-蕨菜,开展了砷污染土壤的修复工作(骆永明等, 2000; 陈同斌等, 2002)。然而,目前尚未发现汞的超积累植物。

## 2 汞污染土壤的植物修复

植物从土壤中摄取汞的方式,主要是通过根部的吸收作用从土壤和土壤溶液中吸收和富集离子态、原子态和甲基汞(Cocking *et al.*, 1995; Bishop & Lee, 1998)。研究表明,植物根部和其它组织间存在很强的阻碍汞迁移的机理(Cavallini *et al.*, 1991; Patra & Sharma, 2000; Schwesig & Krebs, 2003),而且根部吸收的汞,很难迁移到植物的其它组织部分。尽管如此,植物根部和叶片之间亦存在一定的迁移,根部对叶片汞的贡献可达10%(Bishop & Lee, 1998),而且根部汞的迁移可以加大叶片对汞的释放(Leonard *et al.*, 1998)。另外,某些植物在吸收汞之后会在体内或通过向环境中分泌一些酶来促使其转化,从而使汞的形态发生改变。

基于以上机理,目前对汞污染土壤的植物修复

途径,主要包括:植物挥发、植物固化和植物提取等方法,采用转基因技术培育更经济、更有效的清除汞污染的绿色植物,是汞污染土壤的植物修复这一领域的主攻方向之一。

### 2.1 植物挥发修复

部分研究者根据单质汞( $Hg^0$ )的易挥发特性,运用转基因技术把植物从土壤中吸收的汞在体内转化为易挥发的 $Hg^0$ 后,通过叶片蒸腾作用将 $Hg^0$ 挥发到大气中,以达到对汞污染土壤修复的目的。

美国学者 Meagher (2000), 构建了汞还原酶(*merA*)和有机汞裂解酶(*merB*)的基因表达载体,试验获得了抗汞和使汞挥发的转基因植物-拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)。该转基因植物增强了对汞的吸收能力,将*merB*和*merA*同时转入拟南芥后,发现与非转基因型的拟南芥相比,转基因型拟南芥耐受有机汞的能力提高了50倍,并能有效的将甲基汞转化为无机汞,降低了汞毒性,耐甲基汞和其他有机汞化物的能力明显提高(Rugh *et al.*, 1996; Heaton *et al.*, 1998; Bizily *et al.*, 1999)。研究者将*merA*基因转入白杨(*Liriodendron tulipifera*)后,转基因植物能在Hg含量高达 $500 \mu g \cdot kg^{-1}$ 土壤中正常生长,与非转基因白杨相比,Hg的挥发能力提高了10倍(Rugh *et al.*, 1998)。除上述2种转基因植物外,*merA*和*merB*基因亦成功地被转入了芥菜(*Brassica*)和烟草(*Nicotiana tabacum*)等植物。目前该向转基因的研究工作,已集中于对香蒲、野生水稻、米草以及其它湿地植物等的研究。

尽管气态单质汞的毒性低于离子态汞和有机汞,但气态单质汞排放到大气中依然会产生新的问题(Moffat, 1995)。汞是唯一在大气中以气体形式存在,并通过大气环流进行跨越国界传输的全球性污染物,因此各国政府都在制定相应政策,控制人为活动向大气的排汞量,而利用转基因植物挥发污染土壤中的汞,虽然可以达到对污染土壤修复的目的,但它很可能导致新的汞污染问题(Raskin, 1996; Henry, 2000; Cummins, 2003; USEPA, 2005)。

### 2.2 植物固化修复

最近一些研究表明(Greger & Landberg, 1999; Robinson *et al.*, 2000),具有高生物量和发达根系的树木也可从土壤中提取重金属,如柳树(*Salix spp.*)和白杨可以作为非常好的廉价的重金属污染土壤植物修复的材料。部分学者开展了利用人工诱导植物提取法,进行修复汞污染土壤研究。

瑞典学者 Wang 和 Greger (2004) 研究发现,柳树的根部能积累大量的汞,而且和其它植物如豌豆 (*Pisum sativum*)、小麦 (*Triticum aestivum*)、苜蓿 (*Medicago sativa*) 以及油菜 (*Brassica campestris*) 等相比,其叶面未有向大气释汞的现象。研究表明,柳树体内绝大多数的汞是积聚在根部细胞壁中,只有 0.45% ~ 0.65% 的汞会转移到植物的地上部分 (Greger *et al.*, 2005)。当土壤中添加碘化物 (KI) 后,可以提高柳树对汞的吸收能力,其根部汞浓度是添加前汞浓度的 8 倍 (Wang & Greger, 2006)。因此,他们认为,柳树尽管不能作为理想的污染土壤中的汞提取植物,但由于其生物量大、且根系发达,可以被用于土壤中汞的固化。

### 2.3 植物提取修复

目前植物提取是应用前景最好的植物修复技术,而植物提取修复在较大程度上是依赖超积累植物来实现,迄今为止,尚未有汞的超积累植物的报道。因此,汞超积累植物的筛选和找寻,是该项技术发展的关键所在。

最近,新西兰学者 Moreno 等 (2004) 利用人工诱导技术,对豆类植物和芥菜等在加入诱导剂的条件下对汞的吸收能力进行了研究,发现羽扇豆 (*Lupinus sp.*) 和芥菜 (*B. juncea*) 在添加了人工诱导剂后,可以有效地吸收矿山尾渣中的汞。在人工诱导剂 - 硫代硫酸氨加入的条件下,其根部和地上部分汞的含量比对照植物对应部分汞的含量增加了 6 倍,同时硫代硫酸钠的加入,亦可以增加植物地上部分汞含量。研究发现,人工诱导剂 - 硫代硫酸盐可以使汞的活性增强,并形成汞 - 硫代硫酸盐络合物,该部分汞络合物可以被植物有效地吸收,并能迁移、高倍富集于其地上部分 (Moreno *et al.*, 2005a)。野外现场试验表明,当尾渣加入  $5 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$  硫代硫酸钠时,每茬  $\cdot \text{hm}^{-2}$  (3 ~ 4 个月) 植物便可以吸收 25 g 金属汞 (Moreno *et al.*, 2005b)。

该研究还发现,诱导植物在体内吸收汞的同时,其自身亦活化了大量的汞,该部分汞会通过土-气界面释放到大气中,研究表明,试验田可以向大气排放约  $500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$  的汞,该排放量占试验田中汞去除总量的 95% (Moreno *et al.*, 2005b)。由此可见,该种人工诱导条件下的植物提取修复,由于加入诱导剂后受植物活化作用的影响,土-气界面间的汞挥发成了去除汞的主要途径,植物自身提取的汞量,却只占总的汞去除量的 20%。该方法依然导

致了大量的单质汞被排放到大气中。

### 3 我国汞污染植物修复研究

早在 20 世纪 80、90 年代,我国学者曾在汞的植物修复方面做过研究。加拿大杨 (*Populus canadensis*) 和红树 (*Rhizophora apiculata*) 等树木对土壤汞的吸收及储存能力较强,在试验条件下,加拿大杨树生长期对高汞含量土壤中的汞吸收能力为对照树种的 130 倍 (林治庆和黄会一, 1989; 陈荣华和林鹏, 1989)。另外,据龙育堂等 (1994) 研究表明,苕麻 (*Boehmeria nivea*) 能有效吸收土壤中的汞,将水稻田改种苕麻后,土壤汞的年净化率高达 41%,总汞残留系数由 0.94 降为 0.56,使污染土壤修复到背景值水平的时间大大缩短。

He 等 (2001)、Tian 等 (2002) 利用转基因技术,将经人工改造的 *merA* 基因和 *merB* 基因序列转入烟草 (*Nicotiana tabacum*),使转基因烟草对二价汞转化为单质汞的能力提高了 5 ~ 8 倍,获得了能够将离子汞挥发和高抗有机汞的转基因烟草。最近研究表明 (田吉林等, 2004),当用含氯化甲基汞营养液处理后,大米草 (*Spartina anglica*) 植株体内有机汞总量在增加,营养液中有机汞总量在减少,而无机汞总量则明显增加;在实验条件下,大米草对营养液中氯化甲基汞 ( $\text{MeHgCl}$ ) 毒性的临界浓度为  $15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,是烟草的 3 倍。大米草对汞的积累作用和把有机汞转化为无机汞的转化作用,在环境污染的植物修复方面有重要的利用价值。

### 4 问题与展望

汞是一种全球性污染物,汞污染土壤的植物挥发技术的推广,无疑会使大量的气态汞进入大气,然后随着大气循环和干、湿沉降而导致更大面积的汞沉降现象。因此,汞污染土壤的植物挥发修复将会产生新的汞污染问题。目前,汞的植物提取技术是最有发展前途的一种汞污染土壤的植物修复技术。把具有抵抗汞毒性能力的天然植物应用于汞污染土壤的植物修复,既经济有效、又有利于保护生态环境。但是,目前还存在下列问题:1) 一般植物的耐汞能力较低,利用植物清除汞污染时会被其耐力所限制;2) 尽管世界各国已发现 400 余种不同重金属超积累植物,迄今尚未发现汞的超积累植物;3) 植物的叶面具有挥发气态单质汞的能力,单质汞进入大气参与全球循环,因而会导致新的汞污染问题;

4) 土壤溶液中汞的含量通常较低,而且多数为活性较弱的化合态。受上述诸多影响因素,使得人们必须去寻求提高和改进植物清除汞污染能力的新途径。因此,在某些具有独特地质背景和长期的汞矿山开发的汞污染区,加快对超积累植物的筛选和植物对重金属耐性机制的研究,开发和完善转基因植物对环境安全性评价的技术体系,加快汞污染土壤的植物提取技术的研发,是具有重要科学意义的探索性工作。

#### 参考文献

- 陈荣华, 林 鹏. 1989. 红树幼苗对汞的吸收和净化. 环境科学学报, **9**(2): 218 - 221.
- 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 2002. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征. 科学通报, **47**(3): 207 - 210.
- 林治庆, 黄会一. 1989. 木本植物对汞耐性的研究. 生态学报, **9**(4): 315 - 319.
- 龙育堂, 刘世凡, 熊建平, 等. 1994. 苧麻对稻田土壤汞精华效果研究. 农业环境保护, **13**(1): 30 - 33.
- 骆永明, 严蔚东, Christie P, 2000. 铜锌交互作用和土壤  $\gamma$ -辐射对大麦和黑麦草生长的影响. 土壤, **2**: 95 - 98.
- 田吉林, 诸海焘, 杨玉爱, 等. 2004. 大米草对有机汞的耐性、吸收及转化. 植物生理与分子生物学学报, **30**(5): 577 - 582.
- 王起超. 2004. 汞污染: 一条看不见的毒链 [EB/OL]. [2004-6-18]. [http://www.amitemp.cn/amitemp/amitemp\\_page\\_005.htm](http://www.amitemp.cn/amitemp/amitemp_page_005.htm).
- Anderson CWN, Brooks RR, Stewart RB, et al. 1998. Harvesting a crop of gold in plants. *Nature*, **395**: 553 - 554.
- Anderson TA, Guthrie EA, Walton BT. 1993. Bioremediation in the rhizosphere: Plant roots and associated microbes clean contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, **27**(13): 2630 - 2636.
- Barnett MO, Harris LA, Turner RR, et al. 1995. Characterization of mercury species in contaminated floodplain soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, **80**: 1105 - 1108.
- Bishop KH, Lee YH, Munthe J, et al. 1998. Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest. *Biogeochemistry*, **40**: 101 - 113.
- Bizily SP, Rugh CL, Summers AO, et al. 1999. Phytoremediation of methylmercury pollution: *merB* expression in *Arabidopsis thaliana* confers resistance to organomercurials. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **96**: 6808 - 6813.
- Cavallini A, Natali L, Durante M, et al. 1999. Mercury uptake, distribution and DNA affinity in Durum wheat (*Triticum durum* Desf.) plants. *Science of the Total Environment*, **243**: 119 - 127.
- Cocking D, Rohrer M, Thomas R, et al. 1995. Effects of root morphology and Hg concentration in the soil on uptake by terrestrial vascular plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, **80**: 1113 - 1116.
- Cummins J. 2003. Transgenic trees spread mercury poisoning [EB/OL]. [2003-09-18]. <http://www.organicconsumers.org/ge/mercury101303.cfm>.
- Greger M, Landberg T. 1999. Use of willow in phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, **1**(2): 115 - 123.
- Greger M, Wang Y, Neuschütz C. 2005. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. *Environmental Pollution*, **134**: 201 - 208.
- He YK, Sun JG, Feng XZ, et al. 2001. Differential mercury volatilization by tobacco organs expressing a modified bacterial *merA* gene. *Cell Research*, **11**(3): 231 - 236.
- Heaton ACP, Rugh CL, Wang NJ, et al. 1998. Phytoremediation of mercury- and methylmercury-polluted soils using genetically engineered plants. *Journal of Soil Contamination*, **7**(4): 497 - 509.
- Henry JR. 2000. An overview of the phytoremediation of lead and mercury. NNEMS Report. Washington DC: 1 - 51.
- Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. 2003. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, **304**: 231 - 256.
- Huang J, Chen J, Berti WR, et al. 1997. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science & Technology*, **31**(3): 800 - 805.
- Krämer U, Chardonens AN. 2001. The use of transgenic plants in the bioremediation of soils contaminated with trace elements. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **55**(6): 661 - 672.
- Leonard TL, Taylor GE, Gustin MS, et al. 1998. Mercury and plants in contaminated soils. 1. uptake, partitioning, and emission to the atmosphere. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: 2063 - 2071.
- Meagher R. 2000. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, **3**(2): 153 - 162.
- Moffat AS. 1995. Plants' proving their worth in toxic metal cleanup. *Science*, **269**: 302 - 303.
- Moreno FN, Anderson CWN, Stewart RB, et al. 2004. Phytoremediation of mercury-contaminated mine tailings by induced plant-mercury accumulation. *Environmental Practice*, **6**(2): 165 - 175.
- Moreno FN, Anderson CW, Stewart RB, et al. 2005a. Induced plant uptake and transport of mercury in the presence of sulphur-containing ligands and humic acid. *New Phytologist*, **166**(2): 445 - 454.
- Moreno FN, Anderson CW, Stewart RB, et al. 2005b. Mercury volatilization and phytoextraction from base-metal mine tailings. *Environmental Pollution*, **136**(2): 341 - 352.
- Patra M, Sharma A. 2000. Mercury toxicity in plants. *Botanical Review*, **66**(3): 379 - 422.

- Petkewich R. 2004. Bugs boost phytoremediation. *Environmental Science & Technology*, **38**(13): 240A.
- Qiu G, Feng X, Wang S, et al. 2005. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Applied Geochemistry*, **20**: 627 - 638.
- Raskin I. 1996. Plant genetic engineering may help with environmental cleanup. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **93**(8): 3164 - 3166.
- Ravichandran M, Aiken GR, Reddy MM, et al. 1998. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environmental Science & Technology*, **32**(21): 3305 - 3311.
- Robinson BH, Mills TM, Petit D, et al. 2000. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. *Plant and Soil*, **227**: 301 - 306.
- Rugh CL, Wilde HD, Stack NM, et al. 1996. Mercuric ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial *merA* gene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **93**(8): 3182 - 3187.
- Rugh CL, Senecoff JF, Meagher RB, et al. 1998. Development of transgenic yellow poplar for mercury phytoremediation. *Nature Biotechnology*, **16**: 925 - 928.
- Schnoor JL, Licht LA, McCutcheon SC, et al. 1995. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environmental Science & Technology*, **29**(7): 318 - 323.
- Schwesig D, Krebs O. 2003. The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil*, **253**(2): 445 - 455.
- Shi J, Liang L, He B, et al. 2004. Assessment the risk of mercury in rice and sediment by speciation approaches. Sino-Canada Workshop on Mercury Contamination in the Environment, 51 - 52.
- Sykes M, Yang V, Blankenburg J, et al. 1999. Biotechnology: Working with nature to improve forest resources and products. International Environmental Conference, 631 - 637.
- Tian J, Shen R, He Y. 2002. Sequence modification of *merB* gene and high organo-mercurial resistance of transgenic tobacco plants. *Chinese Science Bulletin*, **47**(24): 2084 - 2088.
- USEPA. 2005. Standards of performance for new and existing stationary sources: Electric utility steam generating units; Final rule. *Federal Register*, **70**: 95 - 95.
- Wang Y, Greger M. 2004. Clonal differences in mercury tolerance, accumulation, and distribution in willow. *Journal of Environmental Quality*, **33**: 1779 - 1785.
- Wang Y, Greger M. 2006. Use of iodide to enhance the phytoextraction of mercury-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, **368**: 30 - 39.
- WHO. 1990. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva.
- 
- 作者简介 刘平,女,1969年生,工程师。研究方向为应用分析化学,发表论文2篇。E-mail: yhgliuping@yahoo.com.cn
- 责任编辑 王伟
-