

污染土壤中重金属生物有效性的植物指示法研究*

刘玉荣^{1,2} 党志³ 尚爱安⁴

(1. 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;

2. 山东理工大学资源与环境工程学院, 淄博 255000;

3. 华南理工大学应用化学系, 广州 510640; 4. 华东理工大学环境工程系, 上海)

摘要 污染土壤中重金属生物活性的判断是污染土壤修复的关键所在。植物指示法是近年来发展起来的判断污染土壤中重金属生物可利用性的一种经济简便且可靠的方法。综述了近年来国内外科研工作者在重金属污染程度的植物指示方面所做的工作, 重点阐述了用指示植物监测环境污染以及指示植物的选择问题。

关键词 重金属 污染土壤 植物指示

Study on bioavailability of heavy metals in polluted soil using phytoindicating Liu Yurong, et al. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

Abstract: Bioavailability evaluating of heavy metals in polluted soil is the key for later remediation. phytoindicating that has been used in recent years is an economic and credible method in judging bioactivity of heavy metals. In this paper, the Phytoindicating work on polluting degree of heavy metals was summarized, and how to inspect the environment and select the indicators were discussed in detailed.

Keywords: Heavy metals Polluted soil Phytoindicating

如何确定环境中重金属元素的生物有效性是环境科学领域里的热点问题。人们做了大量工作以期能够找到一种可以准确估计重金属的生物可利用性的方法, 从而进一步估测重金属对人类健康的危害以及对生态系统造成的影响, 同时为重金属污染土壤的修复研究提供科学依据。有关土壤中重金属元素生物可利用性的研究方法很多^[1], 植物指示法是其中正在迅速发展的, 也是前景最为看好的一种方法。该法利用植物吸收重金属的量来判断重金属污染程度或评价重金属的生物可利用性。与其他评估方法相比, 具有成本低、效果好、无二次污染等优点。

1 土壤重金属污染的指示植物监测

土壤重金属污染程度的监测方法很多, 不同方法适用的对象和范围有一定差异。目前常用的检测方法主要有物理化学检测法和生物检测法两种。生物检测法又包括生物指数(BI)法、微生物测试法、指示植物检测法、植物微核法、土壤指示动物检测法等。其中指示植物检测法由于其不可比拟的优越性而备受科研工作者的青睐。利用指示植物研究土壤重金属污染程度, 常从以下几个方面考虑。

1.1 植物的受害症状

主要是通过肉眼观察植物体受污染影响后发生的形态变化。生长在污染土壤中的敏感植物受污染物的影响, 会引起根、茎、叶在色泽、形状等方面的症状。锰过剩引起植株中毒, 会使老叶边缘和叶尖出现许多焦枯褐色的小斑并逐渐扩大^[2]。铜、铅、锌复合污染使水稻的植株高度减小、分蘖数减少、茎叶及稻谷产量降低^[3]。锌使印度芥菜(*Brassia juncea*)的根量随处理浓度的升高而显著减少; 铜、铅、镉、锌的单一及复合污染均使其叶片失绿^[4]。镉进入植物体内并积累到一定程度, 会出现生长迟缓、植株矮小、退绿、产量下降等现象。如大麦受镉污染后, 种子的萌发率、根生长速率降低^[5]。

1.2 植物体内污染物含量

生活在重金属污染土壤中的植物都能够不同程度地吸收一些重金属。通过分析这些植物体内重金属的含量, 可以判断污染土壤中重金属的生物可利用性, 从而判断土壤受重金属污染的程度。目前最常用的分析方法是: 分析植物种植前后土壤中重金属含量的变化与植物吸收重金属的量的相关性, 寻找相关性较好的植物作为指示植物。用黑麦幼苗法指

第一作者: 刘玉荣, 女, 1976年出生, 中国科学院地球化学研究所硕士研究生, 山东理工大学资源与环境工程学院教师。

* 国家自然科学基金(no. 49873033)和广东省环保局科技研究开发(2001-27)项目共同资助

示重金属污染程度是在 Neubauer 等^[6]首先提出用黑麦幼苗法测定土壤中营养元素的有效性后发展起来的,由于该法是一种十分有效、简便而且快速的生物实验技术,近十年来已经广泛应用到环境科学实验中来研究一些痕量元素的生物有效性^[7],并通过试验找到了可以替代黑麦的最佳植物——小麦^[8,9]。用可食用植物如萝卜的含量和生理生化反应指示土壤中镉、铅的浓度^[10,11]、胡萝卜吸收镉的量表征土壤受重金属镉的污染程度^[12]以及各种豆科植物的变色病监测除草剂的大气沉降量^[13]等等也已经被广泛应用于重金属污染评价。

1.3 植物根际微生物数量的变化

土壤中微生物种类繁多、数量庞大,有的微生物不仅参与土壤中污染物的循环过程,还可以作为环境载体吸收重金属等污染物,因而对污染土壤中重金属的迁移和释放产生影响,从而左右重金属的生物有效性。蒋先军^[14]等综述了用微生物学评价土壤重金属污染的指标主要有:对重金属敏感细菌与耐性细菌之比,脱氢酶活性与土壤有机碳之比,代谢商、微生物生物量碳与土壤有机碳之比,异养固氮菌的固氮作用等。吴胜春^[15]等研究了金属富集植物 *Brassia juncea* 根际土壤中微生物(包括细菌、放线菌、真菌数量)的变化,探讨了这 3 种微生物对重金属的敏感度。

2 指示植物的选择

植物指示法的首要问题是指示植物的选择问题。要求用于污染指示的植物既具有一定的吸收重金属的能力,又对重金属有一定的忍耐能力,同时,指示植物吸收的重金属的量与环境中的重金属浓度之间还应有一定的可比性。指示植物对重金属的吸收是随土壤/沉积物中重金属可利用性部分的增多而增加,一般要求对单一重金属离子的吸收,或吸收多种互不干扰吸收量的重金属离子,这样才能通过分析植物体内的重金属的浓度来衡量土壤被污染的程度。选择方法主要有以下 3 种。

2.1 直接实验法

即在不添加任何化学试剂的情况下,将受试植物直接种植在污染土壤中,用植物吸收的重金属的量表征土壤的污染程度。对于土壤污染程度的植物指示,从目前所做的工作来看,还只是处于实验模拟阶段而没有考虑植物在生长过程中所受外界因素以及土壤中各种生理生化条件的影响。如 Punsiiion Tracy^[16]曾在控制温度的条件下试验了蔬菜及谷类

植物吸收积累镉的特性,实验结果表明大多数谷类植物如 *Wheat, Barley, Radish, Oil Seed Rape, Lettuce, Red cabbage 'autoro', Brussel Sprouts, Carrot* 都可用做土壤中镉的生物可利用性的指示植物。杨林书等^[17]用盆栽小麦幼苗地上部分的含镉量、生物减产和幼苗过氧化物酶 POD 活性突变点所对应的土壤含镉量标征土壤镉污染,发现麦苗在三叶期、返青期和拔节期三段苗期,其地上部分的含镉量都比抽穗期、成熟期的茎、叶、籽粒高,且与籽粒含镉量、土壤投镉量呈极显著的正相关,苗含镉量与 POD 活性变化呈显著正相关,表明用小麦幼苗标征土壤镉污染是可行的。

2.2 外加化学试剂法

外加试剂法是在原来的土壤的理化性质基础上,用试剂处理土壤,其基本原理是运用试剂和土壤中的重金属作用,形成溶解性的重金属离子或金属一试剂络合物,进入到土壤溶液中为植物所吸收。这种方法考虑到了土壤的潜在的污染因素,为重金属污染土壤的修复治理打下了良好的基础。

试剂对土壤中重金属生物可利用性的影响,首先表现在土壤酸性变化产生的影响上。土壤 pH 的变化显著影响土壤中重金属的存在形态和土壤对重金属的吸附性。一般来说,土壤 pH 越低,以阳离子形式存在的重金属被解吸的就越多,其活动性也就越强,从土壤中向植物体内迁移的重金属的数量就越多。大量实验证明,土壤 pH 升高,土壤对重金属的吸附量增加。Cordovll 等^[18]的实验表明,在酸性淤泥肥土中加入石灰后,土壤 pH 增加,植物对铅、镉的吸收降低,这两种重金属在植物体内的迁移能力也降低。

在重金属污染的土壤中加入有机溶剂可促进土壤中重金属的溶解,增加植物对重金属的吸收。吴龙华等^[19]研究发现在铜污染的红壤中加入 EDTA 后,可明显降低红壤对铜的吸附率和解吸率,且与加入的 EDTA 含碳量的对数呈极显著的负相关。王果等^[20]的研究表明,添加外源镉的条件下,有机物料猪粪和泥炭显著地降低了水溶性镉、易解离态镉和可解离态镉的含量,降低了水稻对镉的吸收。

2.3 无土栽培法

污染土壤中存在的重金属元素往往不止一种,而且各种元素之间往往存在着加和、拮抗、协同等作用,影响受试植物对单一重金属元素的吸收量。为研究单一重金属污染及多种重金属复合污染对植物的生理生化作用产生的影响,常采用无土栽培试验法

又称水栽法。即根据实验需要,用不同浓度、不同重金属元素处理营养液,然后将植物种植在这种处理过的营养液里,定期收获植物的各个部分,分析重金属元素的含量;或者用不同浓度的重金属溶液,处理植物的种子,观测种子的发芽率。采用这种方法时,没有考虑土壤中各种物理化学条件及生理生化作用对作物生长的影响。

Schat 等^[21]曾经用水栽法研究重金属镍、锌在植物 *Thlaspi Caerulescens* 体内的积累情况; Smith^[22]、Kochina leon^[23]也用这种方法试验超积累植物吸收、迁移重金属的机制。李锋民等^[24]通过种子萌发和砂培实验用不同浓度的含铅营养液处理 7 种高等植物的种子:通心菜、小白菜(上海青)、雪里红、大白菜(华阳白、夏阳白)、萝卜(春红 1 号、春萝 1 号),对其种子萌发率、幼苗含铅量进行分析发现,在种子萌发阶段通心菜与雪里红的种子在各处理浓度下都保持了较高的萌发率。萝卜(春萝 1 号、春红 1 号)在幼苗生长阶段具有较高的耐性指数,在 7 种植物中含铅量最高,主要蓄积在根部。

与无土栽培法原理类似的另外一种实验方法是,根据试验所需,采用不同浓度的重金属元素处理无污染的土壤。

3 影响指示植物正确反映环境污染程度的因素

重金属在环境中的赋存状态受各种条件的影响很大。土壤 pH、有机物、化学溶剂、粘土含量或其他重金属离子的存在,都会影响重金属的溶出量,进而影响植物对重金属的可吸收利用性。这一点尚爱安^[25]曾作过详细描述,这里不再详述。另外,指示植物的种类对实验结果也有很大影响。

4 植物指示法的应用前景及研究方向

植物指示法作为一种新兴的研究方法,目前已经成为一种理想的判断环境中重金属生物可利用性的方法,为土壤重金属污染的修复打下了良好基础。这种方法最显著的优点是可以透过指示植物的行为及其体内重金属浓度的分析直接给出土壤重金属污染程度,节约了能源,降低了研究成本,适用于各种污染土质的监测。

今后研究的重点应该放在指示植物的选择和栽培上,寻找更多指示重金属有效性的野生或栽培植物,收集土壤中有效态重金属与植物各个组成部分吸收关系的各种资料,建立指示植物的种子资源和相关资料库,以便为环境污染提供经济、简单、高效

的监测方法,也为其治理提供可靠的依据。

参考文献

- 1 党志,刘丛强,尚爱安. 矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展. 地球科学进展, 2001, 16(1): 86~92
- 2 刘芷宇. 主要作物营养调整图谱. 北京: 农业出版社, 1982
- 3 张纪伍, 梁伟, 李德波等. 土壤铜、锌、铅复合污染对水稻的生态效应. 农村生态环境, 1997, 13(1): 16~20
- 4 蒋先军, 骆永明, 赵其国等. 重金属污染土壤的植物修复研究 I. 金属富集植物 *Brassia juncea* 对铜、锌、镉、铅污染的响应. 土壤, 2000, (2): 71~74
- 5 张义贤. 重金属对大麦 (*Hordeum vulgare*) 毒性的研究. 环境科学学报, 1997, 17(2): 199~204
- 6 Neubauer H, Schneider W. Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehaltes des Boden. Z pflanzene, Dung u Boden. Az, 1923. 329~362
- 7 薛澄泽, 刘俊华, 李宗利等. 用黑麦幼苗法测定土壤中污染元素的生物有效性. 环境化学, 1995, 14(1): 32~37
- 8 杨林书, 吴娅, 王宏康. 用小麦幼苗毒性指标标征土壤 Cd 污染的研究. 农业环境保护, 1996, 15(2): 81~85
- 9 孟昭福, 张增强, 薛澄泽等. 用幼苗法指示污泥和土壤中重金属的植物有效性. 环境化学, 2001, 20(3): 129~136
- 10 Han D H, Lee J H. Effects of liming on uptake of lead and cadmium by *Raphanus sativa*. Arch Environ Contam Toxicol, 1996, 31: 488~493
- 11 Zaman M S, Zereen F. Growth responses of radish plants to soil cadmium and lead contamination. Bull Environ Contam Toxicol, 1998, 61: 44~50
- 12 Lee Y Z, Suzuki S, Kawada T, et al. Content of cadmium in carrots compared with rice in Japan, Bull Environ Contam Toxicol, 1998, 63: 711~719
- 13 Felsot A S, Bhatti M A, Mink G I, et al. Biomonitoring with sentinel plants to assess exposure of nontarget crops to atmospheric deposition of herbicide residues. Environ Toxicol Chem, 1996, 15: 452~459
- 14 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 重金属污染土壤的微生物学评价. 土壤, 2000, (3): 130~134
- 15 吴胜春, 骆永明, 蒋先军等. 重金属污染土壤的植物修复研究 II. 金属富集植物 *Brassia juncea* 根际土壤中微生物数量的变化. 土壤, 2000, (2): 75~78
- 16 Punsion Tracy, Leep Nicholas W, Alloway Brian J. Cadmium upake and accumulation characteristics in a range of vegetable crops. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, July 11~15, 1999, Vienna, Austria. Volume I: 578~579
- 17 杨林书, 吴娅, 王宏康. 用小麦幼苗毒性指标标征土壤 Cd 污染的研究. 农业环境保护, 1996, 15(2): 81~85
- 18 Rdovil C M d S, Coutinho J F, Neto M M P M. Effect of lime on Cd and Pb uptake by Sudangrass. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace elements, July 11~15, 1999, Vienna, Austria. Volume I: 548~549
- 19 吴龙华, 骆永明, 黄焕忠. 铜污染土壤修复的有机调控研究 I. 可溶性有机物和 EDTA 对污染红壤铜的释放作用. 土壤, 2000, (2): 62~66

(下转第 242 页)

Cr(Ⅲ)=7.81 mg/L, Cr(VI)=8.9 mg/L。尽管 Cr(VI)的变化很小,但 Cr(Ⅲ)含量已大幅度降低。

鉴于实际工作中 pH 回调的复杂性及根据图 2 提供的信息,并兼顾 pH 对 Cr(VI)、Cr(Ⅲ)的去除效果和特点,pH=4.0~5.5 是利用粉煤灰同时治理 Cr(VI)和 Cr(Ⅲ)的最简单、也是最佳酸度环境。

2.3 振荡时间及温度对除铬效果的影响

以上实验均是在常温、振荡时间为 40 min 的条件下进行的。当选取 1:650 的粉煤灰掺入比率,pH=4.5 时(均属上述实验得出的最佳条件),在常温条件下改变振荡时间,则相同浓度的废水,时间越长,铬的去除效率越高。当振荡时间 ≥ 30 min 时,Cr(Ⅲ)的去除率均在 98%以上;Cr(VI)在 30 min 时的去除率为 82%,40~60 min 时,去除率为 86%~91%。考虑到本方法需同时治理 Cr(VI)和 Cr(Ⅲ),在它们的去除效果不受影响,且又节省成本的前提下,选取 40 min 为最佳振荡时间。

另外,在最佳粉煤灰掺入比率(1:650)、最佳酸度(pH=4.5)和最佳振荡时间(40 min)等条件下,改变实验温度(用水浴控制),发现 Cr(Ⅲ)在 15~65℃温度下,其处理效果均很好(去除率为 96%~99%);Cr(VI)在常温下(15~35℃)的去除率较高(82%~91%),但较高温度下(45~65℃)去除率明显降低(<36%~60%),这主要是因为较高的温度条件下,更有利于 Cr(Ⅲ)氧化形成 Cr(VI)所致。由此可以看出,常温(15~35℃)是运用粉煤灰治理含铬废水比较适宜的温度条件。

2.4 废水处理效果实验

运用以上实验确定的最佳条件,对两个电镀含铬废水样品进行了扩大实验。含铬废水样品分别为山东省某电镀厂的电镀槽液(属高含铬废水)和镀铬清洗废水(属低含铬废水)。经分析,槽液中 Cr(VI)、Cr(Ⅲ)浓度分别为 98.8、11.6 g/L,pH=3.5;镀铬清洗废水中的 Cr(VI)、Cr(Ⅲ)浓度分为 89.6、67.2

mg/L,pH=3.0。然后按前述方法进行实验,条件为:常温(实测温度为 19℃)、粉煤灰的掺入比例为 1:650、用 NaOH 调节溶液 pH 为 4.5、接触震荡时间为 40 min。然后重新分析溶液中的铬含量,结果表明,高含铬电镀槽液中 Cr(VI)浓度降低到 9.7 g/L,去除率为 90.18%;Cr(Ⅲ)降低到 27.68 mg/L,去除率为 99.76%;处理后溶液 pH 为 7.4。低含铬镀铬清洗废液中 Cr(VI)降低到 9.8 mg/L,去除率为 89.06%;Cr(Ⅲ)降低到 0.16 mg/L,去除率为 99.06%,处理后溶液 pH 为 7.1。实验结果显示,本方法对实际含铬废水的处理效果优良。

3 结论

含铬废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)均可通过粉煤灰的强吸附特性达到去除效果。在粉煤灰治理含铬废水过程中,粉煤灰用量、废液酸度、振荡时间和温度等均对铬的去除效果存在一定影响。实验研究表明,在常温下(15~35℃),当粉煤灰的掺入比例为 1:650、含铬废液 pH=4~5.5、接触时间为 40 min 时,粉煤灰可同时治理含铬废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI),其中 Cr(VI)的去除率在 88%左右,Cr(Ⅲ)的去除率可达 99%以上。该方法工艺简单,成本低廉,效果优良,而且是以废治废,因此,具有较好的应用前景。

(在铬渣、粉煤灰样品采集、处理和含铬废水的制备、测定过程中,李超同志给予很大帮助,谨致谢忱!)

参考文献

- 1 刘稀波. 粉煤灰在废水处理中的应用. 环境工程,1993,11(6):37~39
- 2 Henry A Foner, Thomas L Robl. Coal use and fly ash disposal in israel. *Energeia*, 1997, 8(5):1~4
- 3 詹国平,杨卫平. 增敏碘量法同时测定含铬废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI). 电镀与环保,2000,20(4):33~35

责任编辑:闵 怀 (收到修改稿日期:2002-10-22)

(上接第 217 页)

- 20 王 果,李建超,杨佩玉等. 有机物料影响下土壤溶液中镉形态及其有效性研究. 环境科学学报,2000,20(5):621~626
- 21 Schat H, Llugany M, Bernhard R, et al. Accumulation and tolerance of Zinc and Nickle in *Thlaspi Caerulescens* from serpentine calamine, and normal soil. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, July 11-15, 1999, Vienna, Austria. Volume I: 18~19
- 22 Smith J A C, Harper F A, Leighton R S, et al. Comparative analysis of metal uptake, transport and sequestration in hyperaccumulation plants. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, July 11-15, 1999, Vienna,

- Austria. Volume I: 22~23
- 23 Kochina Leon, A molecular physiological heavy metal transport in a hyperaccumulating plant species. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, July 11-15, 1999, Vienna, Austria. Volume I: 28~29
- 24 李锋民,熊治廷,郑振华等. 7 种高等植物对铅的耐性及其生物蓄积研究. 农业环境保护,1999,18(6):246~250
- 25 尚爱安,刘玉荣,梁重山等. 土壤中微量重金属元素的生物可利用性研究进展. 土壤,2000,(6):294~300,314

责任编辑:陈泽军 (收到修改稿日期:2002-09-07)