

铬渣堆放场地土壤的污染过程、影响因素及植物修复*

荣伟英¹ 周启星^{1,2**}

(¹南开大学环境科学与工程学院环境污染过程与基准教育部重点实验室,天津 300071; ²中国科学院沈阳应用生态研究所中国科学院陆地生态过程重点实验室,沈阳 110016)

摘要 铬渣堆放场地的土壤污染已成为重要的环境问题之一,并引起广泛关注。为了对铬渣堆场铬污染情况有更加详细的了解,本文对铬渣污染土壤的2个基本过程(铬渣中铬的水平迁移过程与垂直运移过程)、土壤有机质、pH、Eh和含水量、土壤类型及其无机胶体组成以及地下水运动方向等影响其迁移的因素进行了分析。在此基础上,对铬超积累植物的筛选、铬超积累植物的富集机制、铬渣堆场周围污染土壤的植物修复及其机理进行了概述。虽然目前对铬污染土壤的植物修复还处于起步阶段,但利用超积累植物对铬渣污染场地进行修复前景广阔。

关键词 铬渣堆放场地;土壤污染;植物修复;铬超积累植物

中图分类号 X171.5 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2010)3-0598-07

Soil pollution processes, their affecting factors, and phytoremediation of chromium slag heads: A review. RONG Wei-ying¹, ZHOU Qi-xing^{1,2} (¹Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; ²Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China). *Chinese Journal of Ecology* 2010 29(3) 598-604.

Abstract: Soil pollution of chromium slag heads has become an important environmental issue, and more and more attention has paid to the topic. In order to have a more detailed understanding of this pollution, two basic soil pollution processes, *i. e.*, horizontal and vertical migration of chromium, as well the related affecting factors, including soil organic matter, pH, Eh, water capacity, soil type, composition of soil inorganic colloids, and flowing direction of groundwater, were analyzed. Meanwhile, the research progress on the identification and screening-out of chromium hyperaccumulators, accumulation mechanisms of chromium hyperaccumulators, and phytoremediation of contaminated soils around chromium slag heads and its mechanisms were summarized. It was considered that the use of chromium hyperaccumulators to remediate the contaminated sites of chromium slag heads would have a wide prospect, though the phytoremediation of chromium-contaminated soils is still at its initial stage.

Key words: chromium slag head; soil pollution; phytoremediation; chromium hyperaccumulator.

铬元素尤其是六价铬离子(Cr^{6+})是环境中极为重要的污染物,对动植物有很大的毒性(周启星, 1996; Quan *et al.* 2006; 裴廷权等 2008),并有可能

引起人体皮肤过敏、皮肤和粘膜溃疡(铬性皮炎、铬疮)、糜烂性鼻炎和鼻中隔穿孔,大量摄入不仅损伤口腔、食道和胃肠,且有部分经肠道吸收至血液中,引起肾损伤。因此,铬是一个对人体健康具有较强毒性效应的元素(Zhou, 1996)。近年来,铬渣堆场引起的环境污染问题已引起国内外的广泛关注,特别是铬渣所含的少量铬酸钙被国际癌症研究机构列

* 国家自然科学基金项目(20777040)和高等学校科技创新工程重大项目培育资金资助项目(707011)。

** 通讯作者 E-mail: Zhouqx@nankai.edu.cn

收稿日期:2009-08-10 接受日期:2009-11-19

为已充分证实对动物有致癌性的物质(何振立等, 1998; Pantsar-Kallio *et al.* 2001; 景学森等 2006)。

从我国铬盐行业的发展看,自1958年建成第一条铬盐生产线至今,先后有70余家企业生产过铬盐,遍布全国多个省份。在50多年的生产过程中,累计产生铬渣约逾600万t,并占据了大量的堆积场地(周启星和黄国宏 2001; 刘玉强等 2009)。这些铬渣的堆放和填埋大多不符合危险废物处置要求,部分甚至堆存于重要水源地和人口稠密地区。经过长期的雨水冲淋、渗透,铬渣及其下土壤均为污染扩散源,进而引起周边土壤和水环境的进一步污染。目前,铬渣长期堆放引起的环境污染特别是土壤污染,已成为我国环境保护工作中一个十分突出的问题(林爱军等 2007)。

以前,铬污染土壤的治理均采用化学和物理的方法进行。但近年来,随着铬渣污染问题的日益广泛,渣场底部及附近铬污染土壤的植物修复也逐渐受到重视(纪柱 2008)。植物修复方法在铬污染土壤修复方面表现出了很大的优势,是未来的一种发展趋势(Zayed & Terry 2003)。与传统的化学、物理修复技术相比,植物修复的成本较低,且不用向环境中投加化学物质,是一种合适的、不影响土壤肥力、不产生二次污染的比较经济的手段,是一种对铬污染土壤修复的可持续技术(Quan *et al.* 2006; Padmavathiamma & Loretta 2007)。

1 铬渣污染土壤的过程及其影响因素

1.1 铬渣中铬的水平迁移过程

铬渣对土壤产生污染,首先在于其中所含的铬离子能够发生水平迁移过程。许多研究证实了铬渣中的铬离子能够发生水平迁移(潘海峰和邵水松, 1994; 罗建峰和曲东 2006; 裴廷权等 2008; 肖小云和郭学谋 2008),且土壤铬含量的水平分布主要是铬渣里面细小颗粒物横向迁移的结果。引起铬渣中铬离子水平迁移的动力,主要是风力和水力共同作用的结果。刘玉强等(2009)对国内2处典型的化工厂的铬渣堆存场地进行了研究,结果表明2处铬渣堆存场地周围的土壤均受到不同程度铬等重金属的污染,造成污染状况有所不同的原因是土壤为多相体系,易受到降水、扬尘、大气以及地形地势的共同影响。1号场地的年均降水量明显大于2号场地,因此 Cr^{6+} 在土壤中表现出不同的迁移特性造成了污染差异。一般来说,在南方地区,由于降水量

大,降水作用的时间也长,铬渣中的铬离子因降水发生水平迁移的几率很大,而在北方地区,由于降水较少,铬渣中的铬离子发生水平迁移主要是风的作用。不过,随着水平距离的增加,土壤铬含量有所降低。在风向和风速一定的情况下,距离堆渣场愈近,堆渣场中细小颗粒物在随风迁移的过程中愈容易沉积在此部位,而渣里面的细小颗粒物铬含量较高,铬在此部位的富集就愈多,土壤铬含量也因此增加的愈多;距离堆渣场愈远,堆渣场里面的细小颗粒物沉积的就愈少,土壤铬含量增加的较少。不同的水文地质条件也会影响铬在水平方向的迁移。但这个因素不会从本质上影响铬在土壤中水平迁移的趋势,可能只是对具体位置的土壤中铬的含量有一定的影响。古昌红等(2005)对某铬渣堆放场周围土壤铬污染状况的研究结果与上述结论基本一致,处于堆场下风向、距离堆场较近的地方土壤中铬含量就较高,污染也就较严重,该地区各采样点总铬含量随距铬渣污染源距离的增大而减小,铬含量值基本在平均值附近波动,但也有偏离平均值较大的点。这是因为风向、雨水溶淋、地势高低等因素也会使总铬含量值发生较大的波动,使测定结果偏离距离影响的范围。

1.2 铬渣中铬的垂直运移过程

铬渣对土壤能够产生污染,还在于其中所含的铬离子能够发生垂直运移。不过,铬在土壤中的垂直运移要比水平迁移复杂的多。铬在土壤剖面中的分布是由土壤化学特性决定的。土壤介质对 Cr^{6+} 的吸附能力较小,所以 Cr^{6+} 易在土壤环境中迁移,因此在较深的土壤中仍然可以发现浓度较大的 Cr^{6+} (刘玉强等 2009)。任爱玲等(2000)的研究则发现,当含铬浓度较高的淋滤液坑贮或排放时, Cr^{6+} 会在土壤上层很快达到饱和,随后吸附带下移进入地下水,对地下水产生危害,而且污染物随地下水流动,会使污染扩散加快。

一般来说,在一定土壤垂直深度范围内,土壤铬含量随土层深度增加而增加,具体的土壤垂直深度范围与土壤类型和当地气候条件有关。杨志辉等(2008)对湖南某铬盐生产企业渣场的研究表明,在40 cm土层范围内,铬渣堆场下和铬渣堆场周围土壤中重金属铬随土壤深度的增加而增大,随后又减少,在深度为40~60 cm的时候达到最大值。罗建峰和曲东(2006)对青海海北化工厂铬矿堆渣场的研究表明,0~60 cm土层土壤铬含量较低,其含量范围为53~55 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,60~160 cm土层土壤铬

含量较高,含量范围为 $57 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤铬含量随土层深度增加而增加,在土壤剖面呈现上低下高的分布趋势。

在一定土壤垂直深度范围内,土壤铬含量随土层深度增加而增加的主要原因有:土壤表层氧化-还原电位较高,在雨水等的作用下,铬渣堆场中的铬以迁移性较强的 Cr^{6+} 进入土壤中,并随雨水一起向土壤深层迁移,在土壤一定深处,其氧化-还原电位较低, Cr^{6+} 被还原为迁移性较差的 Cr^{3+} 而被土壤吸附。因此,在垂直方向上,铬的含量应该是先增加后减少,并在某一深度其含量达到最大值。由于水文地质条件的差异,在不同的污染场地得到的铬含量最大时的土壤深度值也会有一定的差异。

1.3 铬在土壤中迁移的影响因素

不同的土壤条件会影响铬在土壤中的结合形态,从而引起其在土壤中的迁移能力有所变化。一般来说,土壤中铬分成7种不同的结合态,分别为水溶态铬、交换态铬、碳酸盐结合态铬、铁锰氧化物结合态铬、沉淀态铬、有机结合态铬和残渣态铬。其中,水溶态和交换态铬具有较高的活性,在土壤环境中的迁移能力较强;有机结合态包括与有机物螯合和硫化作用结合的铬,相对比较稳定;特别是残渣态,则极为稳定,在自然环境条件下很难引起迁移(吴敦敖和鲁文毓,1990;刘云惠等,2000;Zhou & Sun 2002)。

1.3.1 土壤有机质 土壤有机质可以改变铬的结合态和化合态,进而影响其在土壤中的迁移能力。 Cr^{6+} 进入土壤后,在土壤有机质的还原作用下,很容易被还原成 Cr^{3+} ,并转变为沉淀态和有机结合态固定下来,失去其活动性,从而使其迁移能力减小。土壤有机质含量越高,对 Cr^{6+} 还原能力就越强,并且对其还原产物 Cr^{3+} 的吸附能力也就越强(李晶晶和彭恩泽,2005;桂新安等,2007)。盛海彦(2005)研究了青海地区黄土母质发育的6类土壤对不同铬标准溶液的吸附特性,结果显示在同一 Cr^{3+} 浓度水平下随着土壤有机质含量的增高,土壤对 Cr^{3+} 离子的吸附率相应增高。有关研究还表明,在土壤吸附的铬中,79%是 Cr^{3+} ,也就是土壤有机质可以提高 Cr^{6+} 的还原作用(桂新安等,2007),这是由于土壤有机质可以提供 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 所需的电子。另外,有人还发现土壤颗粒越细,对 Cr^{6+} 的还原能力也就越强,其最终原因就是颗粒较细的土壤中有有机质含量较高(朱月珍,1985)。因此,土壤中有有机

质的存在能够降低铬的迁移能力。

1.3.2 土壤 pH 土壤中的铬主要以沉淀态、有机结合态和残渣态形式存在,其中残渣态铬占总铬量的50%(刘云惠等,2000)。在铬的土壤迁移过程中,pH值是重要的影响因素之一。当土壤pH值降低时,水溶态和交换态铬含量增加,沉淀态和残渣态铬含量降低,这就导致土壤中铬的迁移能力增强(陈英旭等,1994)。特别是土壤中碳酸盐结合态铬的含量受土壤pH的影响很大,在低pH条件下,土壤中的碳酸盐结合态铬很容易转化为水溶性铬,从而增加其在土壤环境中的迁移能力;但在碱性条件下,沉积物有机组分中的低分子腐殖质及其降解产物,由于形成的螯合物稳定性较差,因而可分解、释放到地下水中沉淀下来,从而减弱了它的迁移能力;另一部分溶解后,以比较稳定的螯合形式在地下水中迁移(吴敦敖和鲁文毓,1990;杨志辉等,2008)。

对于 Cr^{6+} 来说,在溶液中有Pb存在时,当pH值增加到4~5以上, Cr^{6+} 就开始沉淀析出;当pH值接近于6时, Cr^{6+} 化合物几乎完全不溶解,生成沉淀物而被土壤胶体或矿物质吸附,使其在土壤中的迁移能力大大下降。但是,当土壤pH值上升到8以上时, Cr^{6+} 的溶解度又开始有小幅度的增加,即它在土壤中的迁移能力增大(罗建峰和曲东,2006;桂新安等,2007),这可能与铬具有酸碱两性的特点有关。

Cr^{3+} 的吸附和沉淀随pH的升高而增大,即它的迁移能力随pH的升高而降低。对于 Cr^{3+} 来说,当土壤水溶液的pH值上升到4以上时, Cr^{3+} 的溶解度减小;当pH值达到5.5时, Cr^{3+} 几乎完全生成沉淀态铬,此时土壤对铬的吸附量加大,迁移能力开始不断降低(桂新安等,2007)。在pH>10.5的强碱性溶液中,由于 Cr^{3+} 的两性而发生水解作用,生成 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 离子,已沉淀的 Cr^{3+} 又部分转入溶液,此时土壤胶体也带有很强的负电荷, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 难以被土壤胶体吸附(李晶晶和彭恩泽,2005),其迁移能力又有所增大。

1.3.3 土壤 Eh 和含水量 在土壤环境中,氧化-还原反应对铬的转移能力尤为重要。 Cr^{6+} 在土壤中主要以水溶性阴离子 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在(Rai *et al.*,1987),由于它们是以负电荷的形式存在,很难吸附在粘土矿物表面,因此可以比较容易发生迁移作用。可见,土壤氧化-还原电位(Eh)的变化可以通过影响 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 之间的转换来控制

土壤中铬的迁移过程。

在土壤 pH (3 ~ 7) 和 Eh (200 ~ 500 mV) 条件下, Cr^{6+} 化合物容易还原为更加稳定的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr^{3+} 也容易被土壤粘土矿物吸附 (Stepniewska *et al.* 2004)。土壤 Eh 则与土壤的含水量密切相关。当土壤含水量较低时, 土壤 Eh 较高, Cr^{3+} 易于氧化为 Cr^{6+} , 还原形成的 Cr^{6+} 相对容易从土壤中解吸出来, 易于迁移; 当土壤含水量较高时, 其 Eh 较低, Cr^{6+} 易于还原为 Cr^{3+} (常文越等, 2002; 桂新安等, 2007)。通常, 外源铬进入土壤后首先在表层富集, 由于表层 Eh 较高, 表层土壤中的铬便主要以 Cr^{6+} 的形态存在。在经历多次降雨后, 雨水便向深层土壤运动, 表层土壤中 Cr^{6+} 便随水分运动向更深的土层迁移。深层土壤含水量较高, 土壤 Eh 低, 进入此层土壤的 Cr^{6+} 逐渐还原为 Cr^{3+} , 并为土壤胶体和其他土壤组分所吸附固定, 从而失去迁移能力而富集在此层土壤中 (罗建峰和曲东, 2006)。

1.3.4 土壤类型及其无机胶体组成 不同类型土壤对铬的迁移能力也各不一样。这种差异的原因主要是与土壤中无机胶体的组成有关。以蒙脱石和伊利石为主的土壤, 负电性强, Cr^{3+} 的吸附力较强, 而以高岭石为主的土壤, 负电性弱, 并含有大量带正电荷的铁、铝氧化物凝胶, 所以对 Cr^{6+} 的吸附能力较强。然而, 不论何种土壤类型, 其吸附 Cr^{3+} 的能力均大于吸附 Cr^{6+} 的能力 (朱月珍, 1985)。土壤物理粘粒与 Cr^{6+} 的表观吸附量呈极显著正相关关系, 这是由于土壤物理粘粒中含有大量的胶体物质, 这些胶体物质富含游离氧化铁铝等金属氧化物, 而有利于铬的吸附。一般说来, 粘粒含量越高, 吸附量越大 (闫峰等, 2008; 傅臣家等, 2008)。曹泉和王兴润 (2009) 对某化工厂铬渣堆放场地的污染状况进行了调查, 结果表明, 土壤中污染物的浓度与土壤特性关系较大, 由于表层土壤中以杂填土为主, 粘土含量较高, 故对 Cr^{6+} 的吸附能力较强, 土壤中 Cr^{6+} 的浓度较高。此外, 杂填土的孔隙率较大, 土壤渗透性强, 污染扩散严重, 导致污染深度较深。而下层土壤依次为粉土和粗砂, 其对 Cr^{6+} 的吸附能力较弱, 土壤中污染物的浓度就较小。因此, 对于不同地区, 其土壤类型及其无机胶体组成一般存在较大差异, 这就会导致土壤对铬的吸附量产生较大的差异, 从而进一步影响铬的迁移能力。

1.3.5 地下水运动方向 地下水运动方向对铬渣溶滤物在地下水中迁移扩散起控制作用, 在水平方

向呈条带状分布, 而且地下承受铬污染延伸方向与地下水流向一致。当含水层土质松散、渗透性强, 水量丰富, 径流好时, 有利于铬水平方向的扩散和迁移。铬污染物浓度与其流速呈负相关。随着地下水被大量开采, 水流积聚交替、流速增大, 从而使铬污染物迅速扩散和迁移 (赵万有等, 1994), 使得污染范围扩大, 增加了修复治理工作的难度。一般来说, 地下水运动方向对于铬水平方向的迁移扩散影响较大, 而对于垂直方向的迁移影响可能很小。

2 铬渣污染土壤的植物修复

铬渣污染土壤修复方法的选择, 与铬在土壤中的迁移能力及其影响因素密切相关。有研究表明, 植物修复方法对于铬渣污染土壤的修复比较合适, 是一种成本低、效率高的方法 (Zayed & Terry, 2003)。而且, 植物修复既可以改良土壤, 不破坏场地结构, 也可以长时间对重金属的无害化起作用, 不引起二次污染, 已成为一种可靠的、相对安全的环境友好修复技术。

2.1 铬超积累植物的筛选

铬超积累植物的成功筛选, 是实现铬渣污染土壤植物修复的关键。一般来说, 铬超积累植物应该是在其地上部分富集的铬含量 $> 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Diwan *et al.* 2008)。根据超积累植物这一评判标准, 虽然目前已经发现了许多重金属超积累植物 (Cherian & Oliveira, 2005), 但是其中能对铬进行超积累的植物却很少, 唐世荣 (2006) 总结了一些铬的超积累植物, 如: 扫帚叶澳洲茶 (*Leptospermum scoparium*)、*Berkheya coddii*、*Pimelea suteri*、甘巴草 (*Andropogon gayanus*) 等。除此之外, 在铬超积累植物的研究过程中, 还发现一些植物对铬有超积累效应 (表 1)。半卡马菊和铬线蓬是发现比较早的 2 种铬超积累植物, 它们的干植株含铬分别为 1500 和 2400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。张学洪等 (2007) 在对广西某电镀厂附近的植物和土壤进行野外调查时, 发现了湿生铬超积累植物——李氏禾 (*Leersia hexandra*), 通过在营养液中进行培养实验表明, 李氏禾对铬具有明显的超积累特性, 叶片内平均铬含量达 1786.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 变化范围为 1084.2 ~ 2977.7 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 叶片内铬含量与根部土壤中铬含量之比最高达 56.83, 叶片内铬含量与根茎中铬含量之比最高达 11.59, 叶片内铬含量与水中铬含量之比最高达 517.86。另外, 还发现即使在铬浓度很低时, 它依然有很强的

表1 铬超积累植物及其积累特征

Tab.1 Chromium hyperaccumulators and their accumulating characteristics

| 植物名称 | 科 | 植物中铬的含量(干质量) (mg · kg ⁻¹) | 参考文献 |
|------------------------------------|---------------------|--|-------------------------|
| 李氏禾(<i>Leersia hexandra</i>) | 禾本科(Gramineae) | 1786.9 | Zhang et al. 2007 |
| 铬线蓬(<i>Sutera fodina</i>) | 豆科(Leguminosae) | 2400 | Wei & Chen 2001 |
| 半卡马菊(<i>Dicoma niccolifera</i>) | | 1500 | Wei & Chen 2001 |
| 鸭跖草(<i>Commelina communis</i>) | 鸭跖草科(Commelinaceae) | 329 ~ 1880 | Tang et al. 2001 |
| 田旋花(<i>Convolvulus arvensis</i>) | 旋花科(Convulvaceae) | 2800 | Torresdey et al. 2004 |
| 芥菜(<i>Brassica juncea</i>) | 十字花科(Brassicaceae) | 1300 ~ 4100 | Diwan et al. 2008 |
| 空心菜(<i>Ipomoea aquatica</i>) | 旋花科(Convulvaceae) | - | Weerasinghe et al. 2008 |

积累能力。而且,李氏禾既是水生植物,又是陆生植物,对修复铬污染水体和土壤具有很好的发展前景(Zhang et al. 2007)。

由于目前发现的铬超积累植物还很少,通过对已发现的铬超积累植物进行研究,得出铬超积累植物超量吸收和积累铬的机理,将为以后寻找该类植物提供积极的帮助。

2.2 铬渣污染土壤的植物修复及其相关机理

相对于铬渣污染土壤的化学与物理修复,对铬渣污染土壤植物修复及其机理的研究目前还不是很多。这主要是因为有关铬超积累植物的筛选工作比较缓慢。

同样,对铬超积累植物超量吸收铬机理的研究也是近年来才刚刚开始。Li等(2009)研究了李氏禾植株经过预处理后过筛的颗粒对Cr³⁺和Cr⁶⁺的吸附机理,结果表明,在吸附过程中,铬离子与处理过的李氏禾颗粒细胞壁表面的功能团是相互协作的,这是它们能够大量吸附铬离子的主要原因,Cr³⁺主要与颗粒表面的羧基和酰胺功能团结合,而Cr⁶⁺则主要与氨基结合,这导致了它们的红外吸收峰的不同。实验还讨论了pH和铬离子的初始浓度对吸附的影响。这些工作,对于进一步研究李氏禾活植株对铬离子的吸收有一定的帮助和参考价值。Diwan等(2008)研究了不同基因型的印度芥菜对不同铬离子浓度的水溶液的解毒效应,以此了解它们对铬离子的忍耐能力和机理。在该实验过程中发现,当暴露于不同浓度铬溶液时,基因型为Pusa Jai Kisan的印度芥菜中超氧化物歧化酶(SOD)活性显著提高。Pusa Jai Kisan能够将抗坏血酸盐浓度和抗坏血酸盐超氧化物酶(APX)活性保持在最佳水平,从而最大限度地降低活性组分对植物体造成的伤害。从该实验结果中还可以看到,在不同铬浓度水平下,Pusa Jai Kisan中SOD和APX活性都是增强的。因此,对于Pusa Jai Kisan超积累铬的原因一

方面可能是植物体中SOD和APX浓度和活性的增加,降低了铬对植物体的伤害,使得大量的铬进入植物体而不造成明显的伤害;另一方面由于Pusa Jai Kisan有很强的金属铬迁移的能力,使得铬从根部到地上部分的迁移速度很快,从而可以通过收割地上部分而将土壤中的铬提取出来。

Pandey等(2005)提出金属铬对植物产生影响是由于自由基和活性组分的产生,对植物体内的蜂窝状结构产生持续性氧化破坏。一般脂质分子,尤其是不饱和脂质分子,很容易被活性组分氧化。因此,脂质过氧化反应的产物硫代巴比妥酸反应物可以作为植物体内氧化胁迫的指示。SOD和抗坏血酸盐-谷胱甘肽循环能够清除植物体内对植物生长不利的活性组分(抗坏血酸盐-谷胱甘肽循环包括由APX和谷胱甘肽还原酶(GR)催化的抗坏血酸盐、谷胱甘肽和NADPH的一系列氧化还原反应),SOD和APX的联合作用能够减缓氧化胁迫,这是因为SOD能够将超氧化物阴离子转化为另一个活性中间体H₂O₂,而APX则能够将H₂O₂转化为水和氧气。以上这些植物生理生化过程,减轻了重金属铬对植物体造成的伤害,从而使这些植物超量积累铬成为可能。Weerasinghe等(2008)对铬超积累植物修复机理进行了研究发现,Cr⁶⁺首先在根际圈中被还原为Cr³⁺,然后才能被植物吸收,吸收后的铬可能通过阻断羧基和巯基抑制酶的活性。

综上所述,铬超积累植物对铬的超积累机理可能与其他重金属超积累植物的作用机理有类似之处,即均是通过提高某些酶的数量或活性来降低由于吸收重金属而产生的活性组分对植物的毒性作用,从而使该植物可以容忍更多金属离子的存在而不表现出明显的受毒害症状。这是从植物的生理生化水平上对铬超积累植物的作用机理进行的解释。此外,植物体内重金属铬的迁移速度也是决定其能否成为铬超积累植物的关键因素之一。

3 展 望

重金属铬在土壤中不仅能够发生水平迁移,而且能够作垂直运移,从而导致铬渣堆场土壤的污染。有关这一过程和机理的研究,目前仍然停留在环境化学层面上,尚缺乏分子生物学方面的深入探索,更没有与铬渣污染土壤修复实践进行有机的结合来开展相应的研究。

特别是,国际上以往铬渣堆存场地污染土壤修复均集中在土壤固化/稳定化修复技术和土壤淋洗修复技术方面,对铬渣污染土壤的植物修复技术的研究还处于空白状况,相关研究基本没有。鉴于植物修复是一种节能、费用低以及利用太阳能作为动力的环境安全的处理技术(Yang *et al.* 2005),具有非常好的发展前景,对铬渣污染土壤实施植物修复是今后的发展方向。但是,现阶段对铬污染土壤的植物修复技术还处于起步阶段,基本都是对铬超积累植物的寻找和超积累机理的初步探索。到目前为止,不仅发现的铬超积累植物数量少,而且它们一般都生长缓慢、生物量小,这使得修复效果和具体应用到铬渣污染土壤受到很大的限制。另外,由于铬在土壤中的生物有效性很低,很难被植物吸收,也在一定程度上影响了植物修复的效果。因此,从近期看,提高铬污染土壤的植物修复效果最关键的就是选择更高效的植物种类和土壤改良剂以及优化植物栽培等农业措施;从长远看,铬污染土壤的植物修复技术要想取得突破,就必须鉴定和克隆新的可更好地抵抗重金属铬的基因,并通过转基因技术“创造”一些新的植物品种。在发掘和选育新的生物量高的超富集植物的同时,应用现代分子生物学与基因工程技术,进一步改善超积累植物的生物学性状,提高其修复能力(Salt *et al.* 1995;Kotas & Stasicka 2000)。现阶段,关于这方面的研究大部分还停留在实验室的理论探索阶段。因此,在以后的研究中应该更加注重实际的工程应用,使得这项技术能真正地运用到被铬渣污染的土壤中并取得较好的修复效果(金兰淑等 2008)。

鉴于我国科技部最近也发布了相关的项目指南,也是针对铬渣污染场地土壤固化/稳定化修复技术和土壤淋洗修复技术的研发,包括优化相关物化工艺,研制相应配套设备,集成典型铬渣污染场地土壤化学与物理修复技术集成体系,并进行相应的工程示范。实际上,鉴于铬渣污染土壤日益严重,为了

提升铬渣污染场地土壤修复的技术水平,有必要对铬超积累植物和铬渣污染土壤植物修复技术进行及其相关机理进行系统研究,包括对已经发现的其他铬超积累植物的作用机理和强化措施进行深入而全面的探讨。特别是,要针对铬渣堆存场地土壤污染问题,结合场地再利用功能和低成本修复目标,研发具有我国自主知识产权的铬渣堆存场地土壤植物修复的关键技术和强化措施,应尽快提到议事日程上来,铬渣堆放场地的污染问题才能得到有效地解决。

参考文献

- 曹 泉,王兴润. 2009. 铬渣污染场地污染状况研究与修复技术分析. 环境工程学报, 3(8):1493-1497.
- 常文越,陈晓东,冯晓斌,等. 2002. 含铬(VI)废物堆放场所土壤/地下水的污染特点及土著微生物的初步生物解毒实验研究. 环境保护科学, 28(6):31-33.
- 陈英旭,何增耀,吴建平. 1994. 土壤中铬的形态及其转化. 环境科学, 15(3):53-56.
- 傅臣家,刘洪禄,吴文勇,等. 2008. 六价铬在土壤中吸持和迁移的试验研究. 灌溉排水学报, 27(2):9-13.
- 古昌红,单振秀,王瑞琪. 2005. 铬渣对土壤污染的研究. 矿业安全与环保, 32(6):18-21.
- 桂新安,杨海真,王少平,等. 2007. 铬在土壤中的吸附解吸研究进展. 土壤通报, 38(5):1007-1012.
- 何振立,周启星,谢正苗. 1998. 污染及有益元素的土壤化学平衡. 北京:中国环境科学出版社.
- 纪 柱. 2008. 铬污染土壤的修复. 无机盐工业, 40(2):47-50.
- 金兰淑,林国林,许泳峰,等. 2008. 重金属污染土壤的植物修复最新研究动态. 世界农业, (8):47-51.
- 景学森,蔡木林,杨亚提. 2006. 铬渣处理处置技术研究进展. 环境技术, (3):33-36.
- 李晶晶,彭恩泽. 2005. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律. 工业安全与环保, 31(3):31-34.
- 林爱军,杨 岭,曾亚嫫. 2007. 铬渣堆放场地土壤铬污染调查采样原则以及分析方法. 铬盐工业, (2):73-80.
- 刘玉强,李 丽,王 琪,等. 2009. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策. 环境科学研究, 22(2):248-253.
- 刘云惠,魏显有,王秀敏,等. 2000. 土壤中铬的吸附与形态提取研究. 河北农业大学学报, 23(1):16-20.
- 罗建峰,曲 东. 2006. 青海海北化工厂铬渣堆积场土壤铬污染状况研究. 西北农业学报, 15(6):244-247.
- 潘海峰,邵水松. 1994. 铬渣堆存区土壤重金属污染评价. 环境与开发, 9(2):268-270.
- 裴廷权,王里奥,钟 山,等. 2008. 典型铬渣简易掩埋场铬渣及土壤铬污染特征和处置分析. 环境工程学报, 2(7):994-999.
- 任爱玲,郭 斌,刘三学,等. 2000. 含铬污水在土壤中迁移规律的研究. 城市环境与城市生态, 13(2):54-56.
- 盛海彦. 2005. 青海黄土母质发育的土壤对铬(III)吸附量

- 的初步研究. 青海大学学报(自然科学版), **23**(6): 35-38.
- 唐世荣. 2006. 污染环境植物修复的原理与方法. 北京: 科学出版社.
- 吴敦敦, 鲁文毓. 1990. 铬在沉积物中存在的形态研究. 上海环境科学, **9**(2): 13-18.
- 肖小云, 郭学谋. 2008. 铬渣堆场周围环境污染现状研究. 湖南农业科学, (3): 102-103, 107.
- 闫峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 2008. 不同土壤对 Cr 吸附的动力学特征. 农业工程学报, **24**(6): 21-25.
- 杨志辉, 王兵, 黄顺红, 等. 2008. 铬渣堆场污染土壤中重金属铬的存在形态. 中国有色金属学报, **18**(1): 372-376.
- 张学洪, 罗亚平, 黄海涛, 等. 2006. 一种新发现的湿生铬超积累植物——李氏禾 (*Leersia hexandra* Swartz). 生态学报, **26**(3): 950-953.
- 赵万有, 郑玉兰, 关连, 等. 1994. 铬渣对地下水、土壤、蔬菜污染机制的研究. 环境保护科学, **20**(1): 15-19.
- 周启星, 黄国宏. 2001. 环境生物地球化学及全球环境变化. 北京: 科学出版社.
- 周启星. 1996. 铬(VI)和酚对作物幼苗联合毒性的模拟研究. 浙江大学学报(自然科学版), **30**(增): 113-119.
- 朱月珍. 1985. 影响土壤中铬迁移转化的几个因素. 土壤学报, **22**(4): 390-393.
- Cherian S, Oliveira MM. 2005. Transgenic plants in phytoremediation: Recent advances and new possibilities. *Environmental Science & Technology*, **39**: 9377-9390.
- Diwan H, Ahmad A, Iqbal M. 2008. Genotypic variation in the phytoremediation potential of Indian mustard for chromium. *Environmental Management*, **41**: 734-741.
- Kotas J, Stasicka Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, **107**: 263-283.
- Li JP, Lin QY, Zhang XH, et al. 2009. Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**: 71-77.
- Padmavathiamma PK, Loretta YL. 2007. Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, **184**: 105-126.
- Pandey V, Dixit V, Shyam R. 2005. Antioxidative responses in relation to growth of mustard (*Brassica juncea* cv. Pusa Jai Kisan) plants exposed to hexavalent chromium. *Chemosphere*, **61**: 40-47.
- Pantsar-Kallio M, Reinikainen SP, Oksanen M. 2001. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta*, **439**: 9-17.
- Quan XJ, Tan HQ, Zhao YC. 2006. Detoxification of chromium slag by chromate resistant bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, **137**: 836-841.
- Rai D, Sass BM, Moore DA. 1987. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, **26**: 345-349.
- Salt DE, Blaylock M, Kumar NPBA, et al. 1995. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*, **13**: 468-474.
- Stepniowska Z, Bucior K, Bennicelli RP. 2004. The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. *Geoderma*, **122**: 291-296.
- Tang SR, Wilke BM, Brooks RR. 2001. Heavy-metal uptake by metal-tolerant *Elsholtzia haichowensis* and *Commelina communis* from China. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **32**: 895-905.
- Torresdey JL, Videia JR, Montes M, et al. Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: Impact on plant growth and uptake of nutritional elements. *Bioresource Technology*, **92**: 229-235.
- Weerasinghe A, Ariyawansa S, Weerasooriya R. 2008. Phytoremediation potential of *Ipomoea aquatica* for Cr(VI) mitigation. *Chemosphere*, **70**: 521-524.
- Wei CY, Chen TB. 2001. Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil: A review of studies in China and abroad. *Acta Ecologica Sinica*, **21**: 1196-1203.
- Yang X, Feng Y, He ZL, et al. 2005. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **18**: 339-353.
- Zayed A, Terry N. 2003. Chromium in the environment: Factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, **249**: 139-156.
- Zhang XH, Liu J, Huang HT, et al. 2007. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz. *Chemosphere*, **67**: 1138-1143.
- Zhou QX, Sun TH. 2002. Effects of chromium(VI) on extractability and plant uptake of fluorine in agricultural soils of Zhejiang Province, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, **133**: 145-160.
- Zhou QX. 1996. Soil-quality guidelines related to combined pollution of chromium and phenol in agricultural environments. *Human and Ecological Risk Assessment*, **2**: 591-607.

作者简介 荣伟英,女,1984年出生,硕士研究生。主要从事环境化学方面的研究。E-mail: rongweiying@126.com
责任编辑 魏中青
