



华夏英才基金学术文库

陈英旭 等著

土壤重金属的 植物污染化学



科学出版社

www.sciencep.com



华夏英才基金学术文库

土壤重金属的植物污染化学

陈英旭 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

植物污染化学研究目前已成为农业环境保护领域的研究热点之一。本书是在作者多年进行土壤重金属植物污染化学研究的基础上撰写而成的,以理论研究为主,与实践相结合。内容包括土壤重金属及其生物可给性,土壤重金属的植物根际化学行为,土壤重金属的植物吸收与累积,植物对重金属的耐性和解毒机制,重金属污染的土壤-植物-微生物交互作用,重金属污染土壤的植物修复技术等。

本书适合环境科学与工程研究、环保管理与服务等领域的从业人员参考,也可作为大专院校环境科学、环境工程、生态学、土地管理、土壤学、植物学和农学等专业师生的教材与参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

土壤重金属的植物污染化学 / 陈英旭等著. —北京: 科学出版社, 2008
(华夏英才基金学术文库)

ISBN 978-7-03-022910-6

I. 土… II. 陈… III. 土壤污染: 重金属污染-污染防治 IV. X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 135983 号

责任编辑: 朱 丽/责任校对: 钟 洋

责任印制: 钱玉芬/封面设计: 陈 敏

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2008 年 9 月第一次印刷 印张: 16 插页: 2

印数: 1-2 500 字数: 308 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

植物污染化学是研究环境污染与植物相互作用的化学反应和效应的科学,是随着环境污染加剧,农业生产环境日益恶化的状况逐渐发展起来的,是农业环境保护的基础性、支柱性分支学科,由环境化学、土壤化学、植物学、植物生理学、生物化学、污染生态学等学科交叉综合形成的边缘学科分支。

土壤重金属以其特殊化学性质,对环境污染的持久性以及强烈的生物毒性,一直被世界各国环境科学工作者作为研究的重点。近几十年来,由于农药和化肥的大量使用、废水或污水灌溉、工业废渣与垃圾填埋渗漏和大气沉降等,造成土壤重金属污染日趋严重。土壤重金属污染,改变土壤化学组成,直接或间接地破坏土壤的生态结构,通过土壤-作物系统迁移累积,进而影响农产品安全乃至人体健康,如 1955 年至 1977 年发生在日本的“痛痛病”公害事件导致 207 人死亡。据估算,我国重金属污染的土壤约 3 亿亩,占耕地总面积的 1/6 左右,每年因重金属污染的粮食高达数百万吨。土壤重金属污染问题以及农产品安全问题已对我国环境安全和农业可持续发展构成严重威胁,亟须解决。

土壤重金属的植物污染化学是探讨土壤-植物系统中重金属的分布、存在形态、迁移转化、累积以及生物学效应和控制规律的科学。在土壤生态系统中,土壤中重金属以不同的形式存在,不同的化学形态具有不同的理化及生物效应,植物是其直接的作用对象之一,而重金属在植物体内的分子形态,吸收、迁移、转化、积累过程及其生物学效应等十分复杂。目前,土壤重金属的植物污染化学研究主要集中在以下几个方面:①土壤重金属的化学行为;②土壤重金属的植物根际化学行为;③土壤重金属的植物吸收、累积、耐性和解毒机制;④重金属污染土壤与植物、微生物的交互作用;⑤重金属污染土壤的植物修复技术等。

土壤重金属的化学行为:土壤重金属的化学行为是探究土壤重金属环境行为、生物可给性及污染危害性的重要切入点,是土壤重金属的植物污染化学研究的主要内容之一。土壤重金属的化学行为不仅与重金属元素自身的性质有关,而且与重金属在土壤环境中的化学形态有关。土壤环境中重金属的化学形态研究一直受到广泛关注。常用的连续萃取方法将土壤中的重金属按照活性高低和生物可给性大小分为不同化学形态:可溶态、交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态等。这些形态与土壤质地等物理化学特性有关,而不同形态重金属的环境危害性和生物毒性不同。因此,研究土壤中重金属化学形态含量及其变化情况,可为评价重金属的环境效应和治理、改善环境质量,提供重要参考和依据。

土壤重金属的植物根际化学行为:根际不仅是物质和能量交换的场所,也是

一个重要的环境界面，是土壤圈物质循环的重要环节。根际环境中 pH、Eh、根系分泌物、微生物、酶活性等因子一直处于动态变化之中。由于根系的吸收和分泌这两个动态过程的存在，根际环境特别是重金属胁迫下的根际环境与非根际环境相比存在显著差别，而这种物理、化学和生物学特性的动态变化直接影响了重金属在根际环境中的存在形态和生物有效性，进而影响其在土壤-植物系统中的迁移转化行为。本书重点围绕课题组已取得的研究成果，结合当前国内外相关研究进展，阐述了土壤重金属的植物根际化学行为相关机制。

土壤重金属的植物吸收、累积、耐性与解毒机制：该部分内容是土壤重金属的植物污染化学研究的关键内容。植物对土壤重金属的吸收是重金属对植物产生生物学效应的先决条件，而对土壤重金属的植物吸收、累积、耐性与解毒机制研究不仅是深入认识重金属对植物污染行为的基础，相关研究在植物化学、植物学、植物分子生物学、植物生理学、农业化学等众多领域 also 具有重要意义。书中重点阐述 Cu、Zn、Mn 等重金属的植物吸收与累积机制，同时结合课题组对 Cu、Zn、Mn 等的植物重金属的耐性与解毒机制研究成果，从化学水平、细胞与分子水平详细阐述植物重金属的耐性与解毒机制。

重金属污染土壤与植物、微生物的交互作用：土壤是植物、微生物生长的重要环境，为植物、微生物提供营养元素与栖息地。不同性质的土壤生活着不同的植物和微生物群落。土壤一旦污染，其物理化学性质就会发生改变，进而影响植物与微生物的生长，改变土壤生态结构。反之，植物与微生物通过自身生命活动，如物质代谢、生物应激等，一方面通过向土壤环境释放大量活性物质，如有机酸、氨基酸等，改变生长环境以利生存；另一方面，植物与微生物通过建立生物耐性与解毒机制对土壤环境改变做出响应。书中重点论述重金属污染土壤与植物、微生物的交互作用机制以及相关研究。

重金属污染土壤的植物修复技术：土壤重金属污染和防治一直是国际上的难点和热点研究课题。当前，主要的土壤修复技术包括工程治理、化学治理、农业治理和生物治理等四种措施，其中植物修复技术，因其具有效果好、投资省、费用低、二次污染小等优点，被誉为绿色修复技术，日益受到人们的重视，成为污染土壤修复研究的热点。植物修复技术是土壤重金属的植物污染化学研究的重要组成部分，而土壤重金属的植物污染化学基础性研究也促进了植物修复技术的发展。书中重点介绍课题组在提高植物修复效率方面开展的研究工作。

随着国家对土壤污染和农产品安全问题的关注，以及当前我国土壤重金属污染加剧趋势，植物污染化学既面临着重大挑战，同时也迎来了前所未有的发展机遇。一方面，我们必须结合当前实际，着眼国际理论研究前沿，加强土壤重金属的植物污染化学的理论研究；另一方面，加强学科之间的交叉，特别是现代生物学与信息学，采用其他学科的各种先进技术手段，积极研究和开发新的检测、分析、评价以及污染控制技术。

土壤重金属的植物污染化学理论研究重点与前沿：①土壤重金属的化学行为与生物可给性；②土壤重金属污染的分子生态毒性；③土壤重金属污染与农产品安全；④土壤重金属的植物根-土-微生物界面反应；⑤植物对土壤重金属的吸收与累积分子机理；⑥植物对土壤重金属的耐受分子机制。

土壤重金属的植物污染化学技术与开发：①土壤重金属快速检测技术，包括样品前处理的新方法和新技术，原位检测技术，新的高灵敏度、高通量、高选择性、高特异性、高准确性和高精密度的分析方法；②土壤重金属在植物体内化学形态分析技术，包括各种分级分离提取物理化学方法以及最受关注的原位检测技术；③土壤重金属的生态毒性综合评价。寻找植物污染的早期预报生物标志物，发现和研究新的环境生物标志物，建立生态风险评价模型，借鉴毒理学高通量分析方法，开发相关毒性评价的芯片技术，构建重金属组相关毒性数据库等；④土壤重金属污染的植物修复技术，包括植物与物理方法、化学方法、生物方法等强化、联合修复技术，重点开发高效绿色的污染场地修复技术。

本书是在作者带领的课题组 20 多年来从事这方面研究成果基础上撰写完成的。课题组已毕业的林琦博士、施积炎博士、陈新才博士、王远鹏博士、薛生国博士、倪才英博士、徐向华博士、杨晔博士，在读博士生武贝、胡少平、于明革、豆长明、徐劼、李锋、傅晓萍、杨建军、林惠荣、陈光村和硕士生曹媛媛、陈立涛、王兆炜等同学，他(她)们为课题组在该领域研究取得进展做出了贡献，为本书的完成付出了最大努力。回顾 20 多年来的研究历程，课题组的老师和同学们在这个奋进和欢乐的集体中团结努力、和谐向上、追求理想、忘我工作，经历了奋斗的艰辛，品尝过成功的喜悦。在此，感谢课题组每位老师和研究生所付出的努力。本书的完成仅仅是植物污染化学研究的开端，今后，路还很长，需要做出更大努力，取得更大突破，为我国环境保护和农业可持续发展的科学技术研究做出贡献。本书的出版，旨在为推动农业环境保护学科发展贡献自己一份绵薄的力量。

本书主要章节由陈英旭、武贝、于明革撰写；林琦、施积炎、陈新才、豆长明、胡少平、李锋、傅晓萍、杨建军、林惠荣参与部分内容的写作和修改；武贝、于明革在本书统一编排、文字校对、图表设计、内容增删等方面做了大量工作；全书最后由陈英旭定稿。

在本课题组从事该领域研究过程中，得到国家自然科学基金重点项目“重金属在土壤-微生物-根系微界面迁移转化的分子机制”(编号 40432004)，国家自然科学基金面上项目“根际土壤生态系统重金属富集和解毒生态化学机制的研究(编号 29777020)”“超积累植物根-土中铜分子形态及诱导活化作用研究(编号 40271060)”“土壤重金属在植物亚细胞累积和毒性效应的分子机制(编号 20677050)”支持。本书出版得到中央统战部设立的“华夏英才基金”资助。在此，我们表示衷心感谢。还要特别感谢骆永明研究员、陶澍教授、王子健研究员、彭

平安研究员、朱永官研究员、陈同斌研究员、宋长青研究员、郑绍健教授、王晓蓉教授、黄昌勇教授、李顺鹏教授、吴启堂教授、陈怀满研究员、周东美研究员、周启星教授、杨肖娥教授、徐建明教授、谢正苗教授、王光火教授、唐世荣教授等长期以来对课题组研究工作的关心和支持。感谢浙江大学党委副书记王玉芝教授、统战部孙旭东部长和傅彪老师的关心和帮助，为本书出版提供支持。

在撰写过程中，笔者虽勉力而为，但限于知识水平，以及学科交叉综合复杂性的特点，故书中错误与缺点在所难免，敬请读者批评指正。

陈英旭

2008年4月于浙江大学华家池

目 录

前言

第 1 章 植物根际土壤重金属的界面过程	1
1.1 土壤重金属的生物可给性及其评价方法	1
1.1.1 土壤重金属的生物可给性	2
1.1.2 土壤重金属生物可给性的评价方法	3
1.2 土壤重金属的形态及分析技术	4
1.2.1 土壤重金属形态的化学提取分析	4
1.2.2 土壤重金属形态的光谱分析	6
1.3 重金属在土壤—植物—微生物系统的界面行为特征	8
1.3.1 土壤固—液界面重金属行为特征	8
1.3.2 土壤—微生物界面的重金属行为特征	10
1.3.3 土壤—植物根系界面重金属行为特征	11
1.4 土壤重金属的植物根际化学行为	12
1.4.1 重金属胁迫的植物根际效应	13
1.4.2 根际环境重金属的化学行为	19
1.4.3 典型重金属的根际化学行为	25
主要参考文献	37
第 2 章 植物对土壤重金属的吸收与积累	41
2.1 植物的重金属耐性与超积累	41
2.1.1 植物对重金属的适应性和耐性	42
2.1.2 重金属耐性植物和超积累植物的概念	43
2.1.3 超积累植物的种质资源	43
2.2 植物体内重金属的积累与影响因素	55
2.2.1 植物体内重金属的含量	55
2.2.2 影响重金属在植物体内积累的因素	63
2.3 植物对土壤重金属吸收与积累机理	71
2.3.1 植物对根际土壤重金属的活化	71
2.3.2 植物对重金属的吸收	72
2.3.3 重金属的木质部运输	72
2.3.4 分布和贮存	73
2.4 细胞内重金属的转运机制	74

2.4.1	重金属 ATP 酶(HMAs): CPx 型 ATP 酶	75
2.4.2	ABC 转运家族	76
2.4.3	Nramps 家族	77
2.4.4	CDF 家族	78
2.4.5	ZIP 家族	79
2.4.6	阳离子/H ⁺ 反向运载器	81
2.4.7	Cu 转运蛋白家族	81
2.4.8	其他重金属转运蛋白	82
	主要参考文献	84
第 3 章	植物对重金属的耐性与解毒	89
3.1	土壤重金属的植物效应	89
3.1.1	重金属对植物的毒害症状	90
3.1.2	重金属对植物生理生化反应的影响	90
3.1.3	重金属对植物结构的损伤	91
3.2	重金属在植物体内的分布定位	106
3.2.1	重金属在植物细胞水平的分布定位	106
3.2.2	重金属在植物组织水平的微区分布特征	112
3.2.3	Mn 在商陆器官水平的分布定位	120
3.3	植物体内重金属形态	122
3.3.1	植物体内重金属的化学结合形态	123
3.3.2	基于同步辐射 X 射线吸收光谱的重金属分子形态分析	130
3.4	植物对重金属的耐性和解毒机制	140
3.4.1	植物对重金属的排斥机制	141
3.4.2	植物对重金属的耐受机制	146
	主要参考文献	148
第 4 章	根际微生物生态效应及其对重金属行为的影响	154
4.1	重金属污染土壤的微生物分子生态效应	154
4.1.1	重金属污染对土壤微生物活性的影响	155
4.1.2	重金属污染对土壤酶活性的影响	156
4.1.3	重金属污染对土壤微生物群落组成的影响	157
4.1.4	重金属耐性植物根际效应与微生物群落结构	161
4.2	根际耐性微生物对重金属的吸附行为	169
4.2.1	根际微生物对重金属的耐性与富集	169
4.2.2	耐性微生物对重金属的吸附	173
4.2.3	重金属的微生物吸附机理	188
4.3	根际耐性或功能微生物对土壤重金属形态的影响	199

4.3.1	铜锌耐性微生物对土壤重金属形态的影响	199
4.3.2	硫循环相关功能微生物对土壤重金属形态和植物吸收的影响	202
	主要参考文献	206
第5章	重金属污染土壤的植物修复技术	210
5.1	重金属污染土壤植物修复技术概述	210
5.1.1	植物修复技术的概念	210
5.1.2	植物修复技术的含义	211
5.1.3	重金属污染土壤的植物修复机理	212
5.1.4	植物修复技术的调控	214
5.2	重金属污染土壤物理化学调控的植物修复	214
5.2.1	磁处理-植物联合修复系统	215
5.2.2	化学处理-植物联合修复系统	218
5.3	重金属污染土壤植物-微生物联合修复	230
5.3.1	菌根对重金属污染土壤的生物修复	230
5.3.2	“植物-微生物-菌根”载体对重金属污染土壤的生物修复	233
5.3.3	“铜耐性植物-微生物”载体对重金属污染土壤的生物修复	238
5.3.4	植物-微生物联合生物修复技术的环境风险评估	240
5.4	重金属污染土壤植物修复技术研究展望	242
	主要参考文献	243

彩图

第1章 植物根际土壤重金属的界面过程

重金属是土壤环境的重要污染物，主要随工农业生产中产生的废水、废渣和废气进入土壤。土壤重金属污染引发的土壤生态功能破坏和农产品安全等问题日益受到各界的高度关注。重金属不仅直接毒害土壤生物和植物，破坏土壤生态结构，还可以通过食物链迁移转化，危害人体健康。所以，如何修复重金属污染土壤和保障农产品安全是当前的重要环境问题。

根际是重金属进入植物体内的主要通道和屏障，有效调控重金属在土壤—植物系统中的迁移对于提高重金属污染土壤植物的修复效率和保障农产品安全具有重要意义。Stumm 等(1987)指出对几乎所有环境组分的过程控制问题的理解都应该考虑界面过程。这些界面过程直接影响重金属的生物可给性、重金属形态和迁移转化规律。除了土壤本身物理化学特性直接影响重金属的迁移转化外，微生物和植物根系也对土壤重金属迁移转化有着深远的影响。根际土壤环境是土壤、植物根系和微生物的复合体系，重金属在植物根际土壤中的传输受该系统中多层次微界面的控制，主要包括土壤固—液界面(土壤固相—土壤水相界面)，土壤—微生物界面以及土壤—植物根系界面等。由于界面反应的复杂性，无论在理论上还是在方法学上都有许多问题值得深入探索。

结合我们的相关研究成果，本章主要从土壤重金属的生物可给性及其评价方法、土壤重金属的形态、重金属在土壤—植物—微生物界面的环境行为特征以及土壤重金属的植物根际化学行为四个方面对植物根际土壤重金属的界面过程进行论述。

1.1 土壤重金属的生物可给性及其评价方法

土壤重金属的生物可给性与土壤重金属的毒性、环境风险以及重金属在土壤—植物系统中的迁移密切相关。土壤重金属的生物可给性部分直接决定了土壤重金属的毒性、环境风险大小以及重金属在土壤—植物系统中的迁移量。总量预测法、化学浸提法和植物培养法等是评价土壤重金属生物可给性的常用方法，在重金属污染土壤管理及其防治中得到广泛应用。土壤重金属的生物可给性与其生物可给性过程密切相关。所以，深入理解土壤重金属的生物可给性及其过程，完善土壤重金属的生物可给性评价方法，对于重金属植物污染化学的研究，具有重要理论价值和现实意义。

1.1.1 土壤重金属的生物可给性

长久以来，“生物可给性”，即“生物可利用性”(Bioavailability)这一概念在毒理学、农业科学等领域得到广泛应用。随着环境科学的发展，“生物可给性”也日益受到环境科学家的重视，尤其是在农产品安全保障、污染物的生态风险和健康风险评价以及污染场地修复方面具有重要作用(Ehlers、Luthy，2003)。不同学科对生物可给性的定义和理解存在一定差异。欧洲化学毒理及生态毒物学中心和美国国家研究委员会对生物可给性定义均提出了不同看法：有害物质被生物体吸收的速率和程度；有害物质对生物体的潜在危害效应；有害物质完全被生物吸收的部分。环境学者往往关注土壤吸附的污染物质被生物吸收利用或产生毒害效应的可给性。毒理学家侧重于污染物对生物体内在循环系统产生的影响。Reeder 和 Schoonen(2006)认为污染物的生物可给性的界定，还应考虑时间效应。一般而言，生物可给性是指土壤中重金属和疏水性有机污染物被生物体吸收的部分，其中两个主要因素决定生物可给性的量：①化学物质从土壤向活体细胞转移的速率(传质过程)；②吸收和代谢的速率(细胞的本质特征)(单孝泉、张淑贞，2005)。

鉴于“生物可给性”在环境管理中的重要作用以及为进一步从经济和技术的可行性上完善“生物可给性”在环境管理中的指导作用，美国研究顾问委员会(US National Research Council，USNRC)于2003年在关于“土壤和沉积物中污染物的生物可给性：过程、工具和应用”报告中对“生物可给性过程”进行了界定。该报告中指出污染物对生物体的作用过程可概括为：①土壤或沉积物固相结合态污染物的释放；②溶解态污染物向生物体的迁移；③颗粒态污染物向生物体的迁移；④污染物在生物膜表面的跨膜过程；⑤污染物在生物体内对靶器官的致毒过程。其中“生物可给性过程”由A、B、C、D 4个过程组成，由于过程E基本上与土壤和沉积物无关，所以被排除在生物可给性过程之外(见图1-1)。

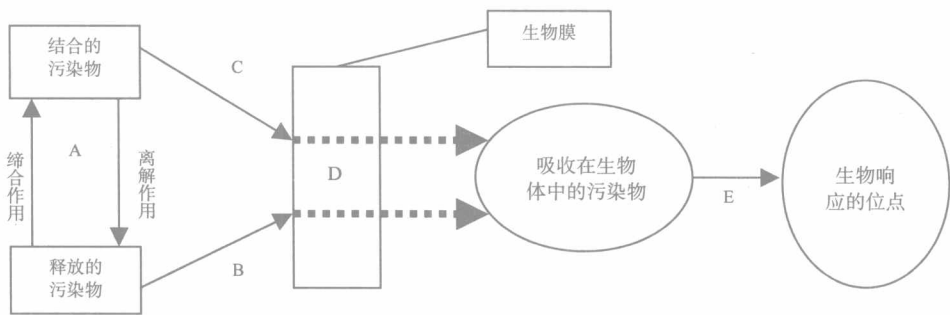


图 1-1 生物可给性过程(戴树桂，2005)

重金属的生物可给性一般是指环境中重金属元素在生物体内的吸收、积累或毒性程度(Reeder、Schoonen, 2006), Nelson(1993)将重金属的生物可给性定义为“重金属能对生物体产生毒性效应或被生物吸收的性质, 包括毒性和生物可利用性, 由间接的毒性数据或生物体浓度数据来评价”。McCarthy 和 Mackay(1993)强调生物可给性是一个动态的过程, 包括两个截然不同的阶段: 以物理化学作用为驱动机制的解吸过程和以生理学作用为驱动机制的吸收过程。由此可见, 重金属生物可给性部分是在特定的环境中, 一定时间范围内, 可被生物直接或间接吸收的重金属某类形态的总量。

总之, 土壤重金属生物可给性及其过程是土壤环境化学的重要研究内容, 对于调控重金属在土壤—植物系统的迁移转化和保障农产品安全、完善污染土壤的生态风险和健康风险评价, 污染场地修复以及重金属有毒废物的管理均具有重要的理论指导价值。

1.1.2 土壤重金属生物可给性的评价方法

关于生物可给性评价的报道很多, 研究内容涉及物理、化学和生物等各个领域。土壤中重金属生物可给性评价的关键是方法问题。目前常用的评价方法主要包括总量预测法、化学浸提法和植物培养法等。

(1) 总量预测法即通过测定土壤中某种重金属的总量, 利用建立的合理数学模型来间接评价该地区土壤中该类重金属的生物可给性。该法操作简单, 周期短, 费用较低。

(2) 化学浸提法是指采用一种适当组成与组成比例的试剂溶液(一种或几种试剂混合), 或者几种不同的试剂溶液(浸提能力依次加强, 以一定的顺序依次浸提), 按照一定的土液比与浸提工艺方法浸提, 最后测定浸提液中重金属的含量, 利用该有效态含量来评估土壤中重金属的可给性, 从提取试剂的使用方式上可分为一次浸提法和连续浸提法。

(3) 植物培养法是采用人工控制和人工模拟相结合的方式通过植物栽培试验, 在植物生长全过程或某一生长阶段结束后以受试植物全株或不同部位的重金属含量、植物生长发育的各种形态、产量、品质等指标来评价土壤重金属的生物可给性。依照评价目的的不同, 可选用粮食作物、蔬菜、花卉、草类或苗木, 该方法实质上是一种生物浸提法, 目前采用较多的是幼苗密集培养法、盆钵试验法和田间试验法。

近年来, 一些物理方法在土壤重金属生物可给性评价中也逐渐得以应用, 如扫描电镜(SEM)、能谱(EDX)、红外光谱、核磁共振、X 射线吸收光谱等。这些高精度仪器的使用, 使得人们在污染物与生物相互作用的研究方法上取得了较大突破。

总而言之, 在评价重金属生物可给性的方法中, 传统的评价方法和借助先进

分析技术的现代评价方法都有其适用范围和局限性。因此,在选择评价方法时要考虑具体评价要求的精确度、评价时间的限定、评价条件的限制等各方面的因素来加以选择,由于目前还没有更为理想的评价方法,可以将上述评价方法联合使用,以提高评价结果的准确性。

1.2 土壤重金属的形态及分析技术

土壤重金属的生物可给性与重金属在土壤中的赋存形态密切相关,有效表征土壤重金属的赋存形态是准确评价土壤重金属生物可给性的重要环节。重金属形态是指重金属元素在环境中存在的某种具体形式,这种形式体现出重金属的价态、化合态、结合态和结构态四个方面的差异(韩春梅等, 2005)。因此,重金属可以因其形态中的某一个或某几个方面不同而表现出不同的毒性和环境行为。

表征与测定重金属元素在环境中存在的各种物理和化学形态的过程叫做重金属形态分析(单孝泉、张淑贞, 2005)。随着形态分析方法学的长足进步,土壤重金属形态分析也取得了明显的进展。不但分级提取(或萃取)法广泛应用于土壤和沉积物中重金属物理形态分析,而且基于同步辐射技术的发展,土壤固相中重金属分子形态分析及其原位表征也成为重要的研究领域。但其对同步辐射装置的依赖等缺点又在一定程度上束缚了形态分析的发展,所以土壤重金属的化学形态的原位表征和未知形态表征仍然是形态分析和生物可给性研究富有挑战的研究领域。

1.2.1 土壤重金属形态的化学提取分析

土壤和沉积层介质物理化学性质非常复杂,可以和重金属发生多种反应,因此土壤和沉积层中重金属的形态分析成为环境土壤学中的一个重要内容。2000 年国际纯粹应用化学联合会(IUPAC)规定了痕量元素形态分析的定义(Templeton et al., 2000),统一了有关形态分析的术语。化学形态(Chemical species):一种元素的特有形式如同位素组成、电子或氧化状态、化合物或分子结构等。形态(Speciation):一种元素的形态即该元素在一个体系中特定化学形式的分布。

由于土壤环境成分不均一,化学反应机理复杂,研究者在进行土壤重金属形态分析时大多采用逐级提取法分离各种形态的重金属,即模拟各种自然的以及人为环境条件的可能变化,选用一系列的化学选择性试剂,按照由弱到强的原则对土壤进行分步连续提取。在每一步的提取过程中,利用不同的化学试剂溶解获得土壤中不同的金属矿物相(Gleyzes et al., 2002)。

在众多提取方法中最为经典的方法为 Tessier 等(1979)连续提取法,该方法中将土壤环境中的重金属赋存形态分为水溶态、可交换态或吸附交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态(见表 1-1)。Shuman(1985)在此基

础上对土壤中的金属赋存形态又进行了进一步的细化,将其分为交换态、水溶态、碳酸盐结合态、松结合有机态、氧化锰结合态、紧结合有机态、无定形氧化铁结合态和硅酸盐矿物态 8 种形态。目前关于土壤重金属提取形态的研究多以这两种提取方法为基础,通过更换提取化学试剂种类、改变试剂浓度、提取时间形成了不同的提取方法。为解决化学提取流程各异,标准物质缺乏和实验数据可比性差等问题,欧洲联盟标准局(Davidson et al., 1998)提出了 BCR 提取法(三步萃取法)。该方法将土壤或沉积物中的重金属形态按实验操作定义分为水溶态、可交换态与碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物-硫化物结合态(见表 1-2)。

表 1-1 Tessier 等建议的重金属分级萃取方法

步骤	形态分级	萃取方法
1	可交换态	8 mL 1 mol · L ⁻¹ MgCl ₂ (pH7.0)或 NaAc/HAc (pH8.2), 室温连续振荡
2	碳酸盐结合态	8 mL 1 mol · L ⁻¹ NaAc (pH5.0), 室温连续振荡
3	铁-锰氧化物结合态	20 mL 0.3 mol · L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.175 mol · L ⁻¹ 柠檬酸钠 + 0.025 mol · L ⁻¹ 柠檬酸, 室温连续振荡; 或者 20 mL 0.01 mol · L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl, 25% HAc, 96 ± 3℃, 间歇性振荡
4	有机结合态	3 mL 0.02 mol · L ⁻¹ HNO ₃ + 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH 2.0), HNO ₃ , 85 ± 2℃, 间歇性振荡 2 h, 3 mL 30% H ₂ O ₂ (pH2.0), HNO ₃ , 85 ± 2℃, 间歇性振荡 3 h, 冷却后, 5 mL 3.2 mol · L ⁻¹ NH ₄ Ac, 20% HNO ₃ , 连续振荡 30 min
5	残渣态	HF-HClO ₄ 分解样品

资料来源: Tessier et al., 1979

表 1-2 重金属 BCR 提取法

步骤	形态分级	萃取方法
1	B1: 水溶态、可交换态与碳酸盐结合态	20 mL 0.1 mol · L ⁻¹ CH ₃ COOH, 室温振荡 16 h
2	B2: 铁-锰氧化物结合态	20 mL 0.1 mol · L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (pH2.0, HNO ₃), 室温振荡 16 h
3	B3: 有机物-硫化物结合态	5 mL 30% H ₂ O ₂ , 室温振荡 1 h, 85℃振荡 1 h; 25 mL 1 mol · L ⁻¹ NH ₄ Ac (pH2.0, HNO ₃), 室温振荡 16 h

资料来源: Davidson et al., 1998

目前大量的研究工作表明,在土壤重金属的诸多形态中,水溶态和可交换态易被植物吸收,具有很大的迁移性;其次是碳酸盐结合态,该组分重金属与土壤结合较弱,有较大的可移动性;有机结合态重金属在氧化环境下易分解释放;残渣态属于不溶态重金属,一般不容易被植物吸收,只有通过化学反应转化成可溶态物质后才可以被植物吸收利用。

1.2.2 土壤重金属形态的光谱分析

土壤是一个多介质的开放体系,金属元素以固相、液相和气相三种形态存在于土壤环境中。以液相和气相形态存在的金属在土壤环境中往往起着输送作用,但其在土壤重金属总量中所占的比例较小。土壤中绝大部分重金属以固相形态存在,所以土壤重金属的固相形态及其形态转化对土壤重金属的迁移和潜在生物毒性影响较大(Manceau et al., 2002; Peacock et al., 2004)。土壤固相包括重金属与矿物、有机小分子、土壤生物活动产生的有机高聚物等结合的各种复合物(Manceau et al., 2002)。其中,与重金属结合的矿物除了一些原生矿物外,还包括一些次生矿物[如层状硅酸盐、铁/铝/锰(氢)氧化物等]、工业活动产生的矿物(如锌和镍的氧化物、硅锌矿、锌铁矿等),以及一些碳酸盐类。有机部分包括一些活体的土壤动物和微生物、植物残体以及由此产生的一些颗粒态腐殖质等。由这些土壤矿物、有机物包裹着重金属往往以颗粒态存在,粒度越细,其生物可给性越强。土壤胶体颗粒是土壤中最活跃的固相组分,土壤无机胶体主要是页硅酸盐和铁锰等氧化物,有机胶体颗粒主要是腐殖质。一些纳米尺度的胶体颗粒比表面积大,受表面基团的影响往往带有一定量的电荷,从而对重金属具有强烈的吸附作用。

随着现代分析技术的发展,一些结构和形态的光谱分析技术逐渐应用于土壤固相重金属的形态分析领域。如电子探针技术,较早应用于鉴定一些金属尾矿(Ag、Au、Cu、Zn、Pb 等)沉积物中重金属的形态,通过该技术可表征出一些固体态的重金属,如针尖晶石(ZnAl_2O_4)、水锌锰矿($\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、含铅黄钾铁矾 $[\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 、闪锌矿(ZnS)、磷氯铅矿等(Hochella et al., 1999; Martine et al., 2001)。研究发现这些结晶态的矿物,大多数都以纳米级的颗粒形式存在,并且非均一地分布在微米级的团聚体颗粒中。此外,通过应用能量弥散 X 射线(EDX)和微区 X 射线衍射(μXRD)技术,研究者发现铁氧化物和页硅酸盐与重金属分布存在密切的相关性。以上这些方法虽然为土壤重金属形态的研究提供了必要的依据,但由于土壤页硅酸盐往往被铁锰氧化物包被,仅仅通过元素分布的相关性分析,难以确定土壤重金属与各种矿物体结合的分子结构信息。此外,电子探针技术还存在检测限和其他元素干扰等问题。近年来,运用同步辐射 X 射线吸收光谱(EXAFS)技术探索重金属在土壤中的分子结构(Ehlers、Luthy, 2003; Manceau et al., 2002; Peacock、Sherman, 2004),原位表征重金属在土壤中的形态转化过程的研究已有报道,如 Cu^{2+} 在针铁矿、赤铁矿和纤铁矿表面的吸附反应过程(见表 1-3)。

同步辐射 X 射线荧光光谱(SXRFS)是基于同步辐射光源的又一个元素分析技术,其所具有的高灵敏性和高分辨率,能够为研究微尺度元素分布特征、XRD 和 XAFS 分析提供重要依据。如图 1-2 所示是基于 SXRFS 分析的沉积物铁锰结核表面 Ca、Ni、Fe、Mn、Zn 等元素的分布成像模式图。它采用负反差成像模式,图中黑色部分显示目标元素相对集中区域,颜色越深表明浓度越高,在这种模式下

表 1-3 EXAFS 谱拟合 Cu(II) 在针铁矿、赤铁矿、纤铁矿中相邻原子结合键长(Å)

	pH	Cu-O ₁	Cu-O ₂	Cu-O ₃	Cu-O ₄	Cu-O ₅	Cu-Cu	Cu-Fe ₁	Cu-Fe ₂
针铁矿	4.7	1.86	1.98	2.00	2.11	2.29	2.97	3.14	3.33
	6.3	1.87	1.98	2.00	2.09	2.29	2.99	3.21	3.41
赤铁矿	5.3	1.89	1.96	2.00	2.10	2.31	2.93	3.14	3.41
	4.6	1.86	1.95	1.99	2.06	2.29	3.02	3.09	3.24
纤铁矿	5.0	1.84	1.95	1.98	2.05	2.28	3.01	3.09	3.25
	6.4	1.86	1.94	2.01	2.02	2.26	3.07	3.03	3.24

资料来源: Peacock, Sherman, 2004

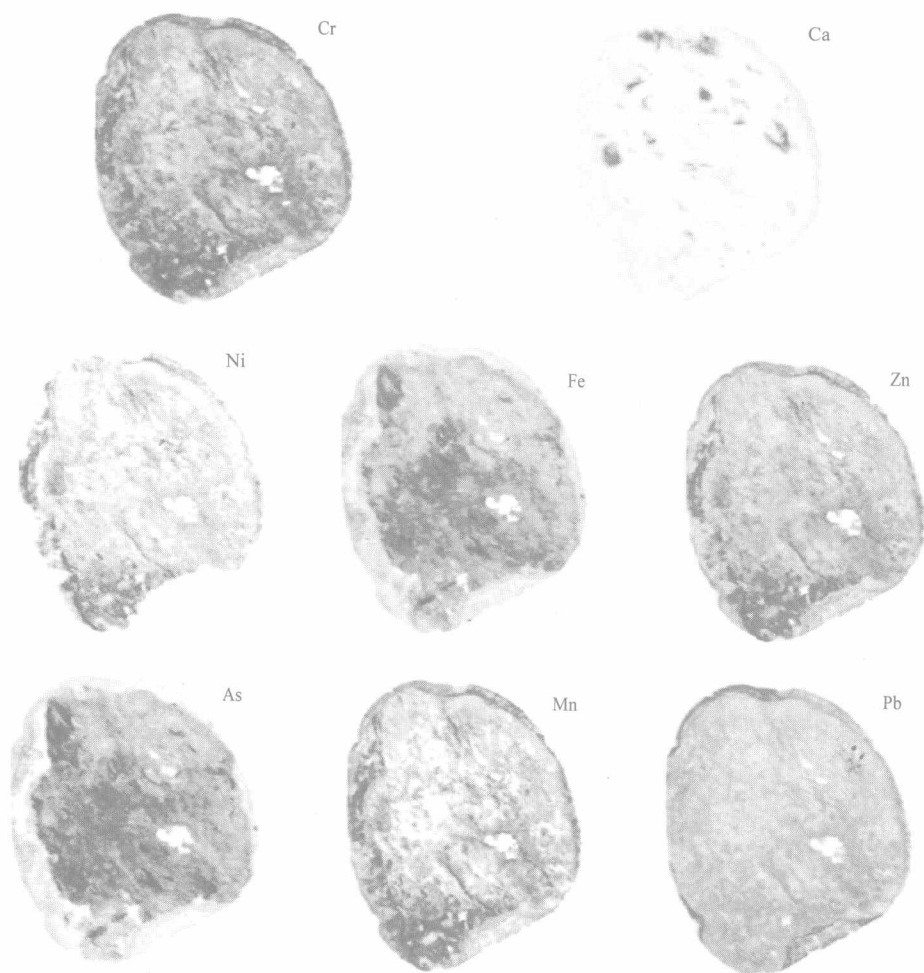


图 1-2 SXRFS 分析沉积物铁锰结核表面各元素浓度的负反差成像(Manceau et al., 2002)