

施肥与土壤重金属污染修复

徐明岗 曾希柏 周世伟 等◎著



科学出版社

施肥与土壤重金属污染修复

徐明岗 曾希柏 周世伟 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

施肥作为农业增产的主要措施,也能显著影响土壤重金属的生物有效性。本书论述了通过合理施肥,在实现作物养分供应的同时,又实现土壤重金属钝化修复的原理与技术,包括不同形态化肥、有机肥和改良剂及其组合修复土壤重金属特别是铅、镉污染土壤的原理与技术。主要内容包括:铅、镉等典型重金属在土壤中的老化机制及其影响因素;不同磷肥、钾肥、有机肥和改良剂及其组合改变土壤中重金属的吸附特性、pH和重金属形态,以及改善作物生长和重金属吸收性,提出了调节土壤中铅、镉生物有效性的施肥与改良剂修复技术和途径;研制出钝化土壤重金属活性的专用肥料和改良剂产品,研发了重金属复合污染农田土壤的联合修复技术。本书是国内施肥修复重金属污染土壤研究领域的第一部专著,论述了该领域的最新研究成果。

本书可供农学、土壤学、生态学、环境科学等专业的科技工作者和大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

施肥与土壤重金属污染修复/徐明岗等著. —北京:科学出版社,2014.3
ISBN 978-7-03-039961-8

I. ①施… II. ①徐… III. ①合理施肥-土壤污染-重金属污染-污染防治 IV. ①S147.2 ②X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 040451 号

责任编辑:王海光 王 好/责任校对:张凤琴
责任印制:钱玉芬/封面设计:北京铭轩堂广告设计有限公司

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张:13 1/2

字数:268 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《施肥与土壤重金属污染修复》

著者名单

徐明岗	曾希柏	周世伟	刘 平	宋正国	张 青
武海雯	罗 涛	杨少海	周 卫	李菊梅	杨俊诚
陈世宝	孙 楠	艾绍英	张会民	王伯仁	包耀贤
王艳红	申华平	张 茜	王宝奇	纳明亮	宫春艳
陈苗苗	刘 景	吴 曼	邸佳颖		

序

我国存在较大面积的中、轻度重金属污染农田，有的危害土壤生物及生态系统，有的危及农业生产和食物安全，有的甚至威胁到人体健康。基于我国人多地少、粮食自给的基本国情，这些受污染的农田土壤不可能弃耕，或改变利用方式，或长期休闲，或大范围采用客土法等进行工程修复。事实上，我国在需要有效预防土壤污染的同时，更需要“边生产、边修复”的农田持续发展模式。

施用有机肥或化肥是一项传统的维持农田土壤肥力和农业增产的措施，施肥措施不仅可以提供作物必需的养分离子而促进作物生长，而且可以改变生物活性而影响土壤-根际过程，还可以改良土壤结构、性质从而调节土壤功能，这包括对农田土壤中重金属形态和生物有效性的调控。通过施肥来稳定土壤中重金属，降低其移动性和可利用性，从而减少其向作物地下部和地上部的转运与积累，不失为经济有效、切实可行的控制措施。施肥配合土壤改良剂则是一种符合国情的农田土壤重金属污染修复的新举措。这项举措对我国粮食安全生产和农业可持续发展具有重要的现实意义。

《施肥与土壤重金属污染修复》一书应运而生。该书以离子相互作用和有机配位作用为理论基础，结合氮肥、磷肥、钾肥、有机肥等实验研究及田间实践，阐述了重金属（铅和镉等）污染土壤的自然修复及施肥强化修复机制，提出了基于土壤重金属生物有效性调控的施肥与改良剂修复新途径，研制了适合重金属污染农田修复的专用肥料和改良剂。这是一本集创新思想和现实指导于一体的学术著作，具有重要的理论价值和巨大的应用价值。

该著作是在国家 973 计划、国家科技支撑计划等项目支持下，徐明岗研究员领衔的课题组十多年研究成果的系统总结，是我国在施肥与重金属污染土壤修复研究方面的首部专著。相信，该书的出版，将有益于从事土壤学、植物营养学、肥料学、生态学、环境科学等研究的科技工作者及研究生开展相关的研究工作，也将有助于促进我国修复专用肥料剂及调理剂的生产与应用，并将推动重金属污染农田土壤的防控和修复工作。

徐明岗

973 项目“长江、珠江三角洲地区土壤和大气环境质量变化规律与调控原理”首席科学家

中国科学院烟台海岸带研究所所长

2014 年 2 月 18 日

前 言

据估测,我国受重金属污染农田面积近 2000 万公顷,约占耕地总面积的 1/5,每年因重金属污染造成粮食的直接经济损失超过 200 亿元。这些大面积的重金属污染农田,大多是中轻度污染。国外流行的弃耕修复、生物提取修复等技术,不适合我国人多耕地少背景下的大面积中轻度重金属污染农田。研究与开发费用低、实施方便、能确保粮食安全的实用修复技术成为我国重金属污染农田修复的必然选择。

肥料和改良剂是农业生产中最常用的化学品,它们在有效供应养分、提高土壤肥力和改善土壤不良性状的同时,还能显著改变重金属的生物有效性和作物对重金属的吸收。因此,根据土壤与重金属离子的相互作用原理,选择不同的肥料、改良剂及其组合有效钝化污染土壤中的重金属,在不增加新的化学品投入的情况下,通过肥料和改良剂类型与组合的选择,实现污染农田的修复,不仅理论上可行,而且对确保粮食安全具有十分重要的实践意义。

施肥是农业生产中最普遍、最重要的增产措施。以往关于施肥的研究主要集中在增产效应和机制方面,而对其在重金属生物有效性方面缺乏系统的研究,特别是如何选择合理的肥料配比或组合,以保证高产的同时能有效钝化农田重金属方面研究得很少。因此,寻求既能有效钝化污染土壤中的重金属又能保证作物稳产的专用肥料是重金属污染农田修复技术研发的重要方向之一。

改良剂除可改良土壤不良特性外,还可降低重金属的生物有效性,但改良剂对重金属污染农田的修复研究在我国才刚刚开始。探索和开发具有修复和改良多功能的、价格低的土壤重金属复合改良剂,对我国重金属污染农田的修复和利用、促进农业生产可持续发展具有十分重要的理论意义和实践价值。

基于此,在国家 973 计划项目“高风险污染土壤环境的生物修复与风险评价”(2002CB410809)、国家“十五”重点科技攻关课题“东南丘陵区中部持续高效农业发展模式与技术研究”(2001BA508B14)、国家“十一五”重点科技支撑计划课题“中南贫瘠红壤与水稻土地力提升关键技术模式研究与示范”(2006BAD05B09)和北京市自然科学基金项目“磷酸盐诱导土壤镉离子吸附-解吸反应的机理研究”(6062026)等项目的支持下,本书主要在我国南方特别是重金属铅、镉污染农田的典型地区开展系统研究,阐明了不同形态的化肥、有机肥、改良剂及其组合钝化修复污染农田重金属的原理与技术,进行了产品开发与应用,取得了良好结果,其创新性主要体现在以下三个方面。

(1) 提出了农田土壤重金属自然修复的新概念。对于重金属污染的农田, 自然修复是指在开展正常农业生产活动条件下, 污染物在土壤中所发生的数量减少或活性降低等过程。此概念体现了污染农田修复与利用的结合, 具有中国特色。

研究了重金属铜的老化过程与机制, 暗示微孔扩散是外源铜老化的主要机理。重金属在土壤老化过程中毒性随时间而降低, 老化动力学可用二级动力学方程来模拟。水分、pH、施肥、改良剂和作物等环境因素对土壤重金属老化均有影响, 而 pH 是影响土壤中铜锌老化的关键因子。

(2) 以土壤中离子相互作用原理为核心, 系统研究了氮肥、磷肥、钾肥、有机肥和土壤改良剂对重金属污染土壤的修复效果及其机理, 提出了利用不同肥料及其不同用量, 调节污染土壤中重金属生物有效性的技术途径。

(3) 提出专用肥料和改良剂修复重金属污染土壤的联合修复技术, 即在研究肥料和改良剂修复重金属生物毒性效应与机制的基础上, 将降低作物重金属含量的改良剂和肥料相结合, 发展专用的重金属修复型多功能改良剂或专用肥料, 方便实用。

本书是以上最新成果的系统总结。

参加项目研究和本书编写的有徐明岗、曾希柏、周世伟、刘平、宋正国、张青、武海雯、罗涛、杨少海、周卫、李菊梅、杨俊诚、陈世宝、孙楠、艾绍英、张会民、王伯仁、包耀贤、王艳红、申华平、张茜、王宝奇、纳明亮、宫春艳、陈苗苗、刘景、吴曼、邸佳颖、宋静、吴龙华、黄东风、何盈等。全书由徐明岗研究员统稿、定稿。在本书出版过程中, 得到科学出版社王海光编辑的帮助, 谨表谢意! 十分感谢 973 计划项目首席科学家骆永明研究员对本书工作的长期支持和关注, 并为本书作序。由于著者水平有限, 加上时间仓促, 书中不足之处在所难免, 敬请各位同仁批评指正!

徐明岗

2013 年 11 月

目 录

序

前言

第一章 农田重金属污染修复研究进展与钝化修复新思路	1
1.1 农田重金属来源及其环境行为	1
1.1.1 我国农田重金属污染现状及来源	1
1.1.2 重金属对农田生态系统的危害	3
1.1.3 农田系统中重金属的形态、迁移转化和循环	4
1.2 农田土壤重金属有效性的影响因素	11
1.2.1 土壤重金属全量	11
1.2.2 重金属形态的转变	11
1.2.3 土壤性质的影响	11
1.2.4 存在时间	13
1.2.5 其他因素的影响	13
1.3 土壤重金属污染修复的方法	14
1.3.1 自然修复	14
1.3.2 物理工程修复	14
1.3.3 化学修复	15
1.3.4 生物修复	15
1.3.5 联合修复	16
1.4 农田土壤重金属污染修复的新思路	17
主要参考文献	19
第二章 施肥与重金属污染土壤的自然修复	25
2.1 土壤重金属的自然消减概述	25
2.1.1 自然消减概念及研究意义	25
2.1.2 土壤重金属形态的研究方法	26
2.1.3 自然消减机理	29
2.1.4 自然消减的影响因素	31
2.2 外源铜在黏土矿物中的自然消减过程与机制	35
2.2.1 外源铜的形态变化	35
2.2.2 外源铜动力学过程拟合	36

2.2.3 温度和 pH 的影响	39
2.2.4 外源铜自然消减机理	41
2.3 我国典型土壤中重金属的自然消减过程	43
2.3.1 金属有效态的变化	43
2.3.2 金属有效态自然消减动力学拟合	44
2.3.3 金属生物有效性/毒性的变化	47
2.3.4 土壤性质的影响	50
2.4 施肥强化土壤外源重金属的自然修复	51
2.4.1 肥料强化重金属自然修复机制	52
2.4.2 施肥强化重金属污染土壤自然修复的风险分析	54
2.5 自然修复的若干结论	55
主要参考文献	57
第三章 氮肥调控土壤重金属污染的机制与技术	64
3.1 氮肥对重金属修复的效果与技术	66
3.1.1 氮肥对铅污染土壤的修复效果	66
3.1.2 氮肥对镉污染土壤的修复效果	67
3.1.3 小结	69
3.2 氮肥修复土壤重金属污染的机理	69
3.2.1 氮肥改变土壤 pH	69
3.2.2 不同氮肥改变土壤中重金属赋存形态	70
3.2.3 不同氮肥对土壤重金属吸附-解吸的影响	72
3.3 存在的问题与展望	72
主要参考文献	73
第四章 磷肥施用与土壤重金属污染修复	74
4.1 磷肥修复土壤重金属的研究进展	74
4.1.1 我国磷肥资源概况	74
4.1.2 含磷化合物在修复土壤重金属污染方面的应用	75
4.1.3 含磷化合物修复土壤重金属污染的机理	76
4.2 施用磷肥修复土壤重金属污染的效果	77
4.2.1 含磷化合物改善重金属污染土壤中作物的生长和生物量	77
4.2.2 施用含磷化合物后重金属污染土壤上作物体内重金属含量的变化	80
4.2.3 施用含磷化合物后重金属污染土壤中重金属有效态含量的变化	83
4.3 含磷化合物修复重金属污染土壤的原理与影响因素	87
4.3.1 含磷化合物施用改变土壤的 pH	87
4.3.2 含磷化合物施用后污染土壤中重金属形态的变化	90

4.3.3 含磷化合物对污染土壤中重金属吸附-解析过程的影响	92
4.3.4 含磷化合物对重金属的生物沉淀作用	99
4.4 长期施用磷肥的环境风险	101
4.4.1 磷肥中重金属元素的二次污染	101
4.4.2 长期施用磷肥导致富营养化	103
4.5 结 论	104
主要参考文献	105
第五章 钾肥施用与土壤重金属污染修复	108
5.1 不同形态的钾对土壤重金属修复作用的研究进展	108
5.1.1 不同钾肥改变植物对土壤重金属离子的吸收	108
5.1.2 不同钾肥改变土壤重金属的有效性	109
5.1.3 钾肥影响重金属行为的机理	110
5.1.4 钾肥修复重金属污染土壤中存在的问题	112
5.2 钾肥对土壤重金属修复的效果	112
5.2.1 不同钾肥对铅污染土壤修复的生物效应	113
5.2.2 不同钾肥对镉污染土壤修复的生物效应	117
5.2.3 不同钾肥下土壤溶液中铅的变化	120
5.2.4 植株体内含铅浓度与土壤溶液铅浓度的关系	121
5.2.5 不同钾肥下土壤重金属的有效性	122
5.3 钾肥修复土壤重金属污染的机理	123
5.3.1 钾肥影响土壤 pH	123
5.3.2 不同钾肥改变土壤中重金属的赋存形态	125
5.3.3 不同钾肥下土壤重金属吸附-解吸特征	126
5.4 结 论	129
主要参考文献	130
第六章 有机肥和改良剂与土壤重金属污染修复	134
6.1 有机肥与改良剂修复土壤重金属污染的研究进展	134
6.1.1 有机肥改良重金属污染土壤的研究进展	134
6.1.2 其他改良剂修复土壤重金属污染的研究进展	135
6.1.3 多种改良剂配合施用修复土壤重金属污染的研究进展	137
6.1.4 应用改良剂修复土壤重金属污染存在的问题	137
6.2 有机肥和改良剂对土壤重金属污染的修复效果	137
6.2.1 有机肥、石灰及海泡石对重金属污染土壤的修复效果	138
6.2.2 重金属污染土壤中化肥与改良剂联合施用的修复效果	149
6.3 有机肥和改良剂修复土壤重金属污染的原理	157

6.3.1	有机肥和改良剂改变重金属污染土壤的 pH	157
6.3.2	不同改良剂改变土壤重金属的赋存形态	160
6.3.3	改良剂降低重金属危害的生理机理	162
6.4	主要结论和需要注意的问题	163
6.4.1	有机肥和改良剂修复重金属污染土壤的主要结论	163
6.4.2	有机肥和改良剂使用中应注意的问题	164
	主要参考文献	168
第七章	其他阳离子肥料与土壤重金属污染修复	172
7.1	共存阳离子对土壤重金属镉行为作用的研究进展	172
7.1.1	共存阳离子改变土壤对重金属镉的吸附	173
7.1.2	共存阳离子影响土壤重金属镉的有效性	173
7.2	共存阳离子对重金属土壤修复效果及机制	175
7.2.1	共存阳离子的修复效果	175
7.2.2	共存阳离子修复土壤重金属污染的原理	181
7.3	结论与展望	187
	主要参考文献	188
第八章	施肥修复土壤重金属污染的结论与展望	191
附录 1	研究团队发表的相关论文和论著	197
附录 2	研究团队培养的研究生及其论文	201
	作者简介	

第一章 农田重金属污染修复研究进展 与钝化修复新思路

土壤是生态环境的重要组成部分，是人类赖以生存的重要资源；但同时，在各类环境要素中，土壤也是污染物的最终受体。由于土壤处于大气圈、岩石圈、水圈和生物圈的中心，不仅在本系统内进行着能量和物质的循环，而且与水域、大气和生物之间也不断进行物质交换，所以一旦土壤被污染，就会向三者传递污染物质，从而对整个生态系统产生影响。

随着社会的不断进步和经济的不断发展，大量水体污染、气体污染、固体污染陆续转化为土壤污染，其中土壤重金属污染已经成为亟待解决的、严重的环境问题，直接影响到人们的食品安全和身体健康。重金属是土壤环境中一类具有潜在危害的污染物，一般是指铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、钼(Mo)、镍(Ni)、氟(F)、硒(Se)、砷(As)、铬(Cr)等生物毒性显著的微量元素。这些微量元素中的一部分(Cu、Zn、Fe、F、Mo、Ni、Se)是植物生长和人类营养的必要元素或有益元素；但在高浓度时也会对动物和人类造成危害；而另外一些微量元素(As、Cd、Hg、Pb)只要进入食物链就会对动物和人类造成毒害。由于土壤重金属污染具有隐蔽性、滞后性的特点，不易被察觉或注意，再加上污染范围广、持续时间长、无法被生物降解，生物体富集性、弱移动性等特点，很容易在土壤耕层中积累，且土壤一旦因重金属积累而遭受污染，就很难消除。因此，重金属污染土壤的修复已成为世界性的难题。农田土壤重金属污染的治理不但是环境问题，还直接关系到人类自身的食品安全和健康及可持续发展。如何有效地控制及治理农田土壤重金属的污染，改善土壤质量，已经成为农业可持续发展和生态环境保护中迫切需要解决的重要内容。

1.1 农田重金属来源及其环境行为

1.1.1 我国农田重金属污染现状及来源

随着我国社会经济的快速发展，废弃物排放量的增加和不合理的处置，农田土壤重金属的污染问题也日渐严重。目前，我国农田重金属污染相当普遍，已经造成了巨大的经济损失和生态环境破坏。国家环保总局 2006 年的报告指出，全国每年遭重金属污染的粮食达 1200 万吨，造成的直接经济损失超过 200 亿元。据国土资源部的数据统计，全国耕种土地面积的 10%以上已受重金属污染，约 1.5 亿

亩^①，其中污水灌溉污染耕地 3250 万亩，固体废弃物堆存占地和毁田 200 万亩，固体废弃物污染多数集中在经济较发达地区。农业部对约 140 万 hm^2 污水灌区的调查表明，遭受重金属污染的土地面积占污水灌区面积的 64.8%，其中轻度污染的为 46.7%，中度污染的为 9.7%，严重污染的为 8.4%。2000 年，农业部农业环境监测系统对沈阳、南昌、长沙、重庆、南宁、昆明等 16 个省会城市郊区的 430.7 万亩土壤监测调查发现，其中 44% 城市郊区的土壤中镉、汞、铜、锌、铬、镍、砷等超标面积达 20% 以上，农产品重金属含量超标的产量占监测产量 30% 以上的亦有 7 个城市；同时，对全国 450 万亩基本农田保护区的土壤和 2.2 亿 kg 粮食中 8 种有害重金属进行抽样监测，发现监测区域 54 万亩土壤的重金属污染超标，超标率达 12%；监测区域粮食的超标率也达 10% 以上(张茜, 2007)。国家环境监测总站在《2003 全国环境质量概要》中的数据显示，包括北京在内的 27 个省(市、自治区)的 52 个“菜篮子”基地有 23% 的土壤被污染，26.9% 的基地土壤镉含量超过国家二级标准。在东南地区，汞、砷、铜、锌等的超标面积占污染总面积的 45.5%，华南地区有的城市 50% 的农田遭受镉、汞等有毒重金属和石油类的污染。江苏某丘陵地区 14 000 km^2 范围内，铜、汞、锌、镉等的污染面积达 35.9%。广东省地质勘查部门土壤调查结果显示，西江流域的 10 000 hm^2 土地遭受重金属污染的面积达 5500 hm^2 ，污染率超过 50%，其中，汞的污染面积达 1257 hm^2 ，污染深度达地下 40 cm (何江华等, 2001)。

重金属污染的分布特征：农田土壤的重金属污染与工业区、矿业生产活动区、城市中心区等污染源地区分布相一致，污染程度随着与污染源距离的增加向外呈扇形递减(姜丽娜等, 2008)。公路边菜田土壤的铜、锌、铅和镉总量一般随距公路距离的增加呈降低趋势(黄绍文等, 2007)。对重金属在土壤剖面中的分布特征与迁移规律研究发现，重金属元素主要积累在土壤表层，尤其是耕作层，其含量随着土层加深快速减少，迁移量随土壤深度增加而降低(张民和龚子同, 1996；王国贤等, 2007；马智宏等, 2007)。

污染程度：农田土壤主要以中、轻度污染为主，重度污染所占比例较小。面对如此普遍的中、轻度污染土壤，我们不可能弃之不用，必须寻求适宜的土壤修复技术，使污染问题在严重之前得以有效的控制和解决。

重金属的主要来源是工业“三废”的排放(Cheng, 2003)。因此，工业发达地区，往往是重金属污染的重灾区。国家环境保护总局对全国 26 个省(市、自治区)进行的土地污染调查显示，重点区域是长三角地区、珠三角地区、环渤海地区、东北老工业基地、成渝平原、渭河平原和主要矿产资源型城市，调查发现，部分地区的土壤污染严重，污染类型多样，污染原因复杂，控制难度大，局部地区的

^① 1 亩 $\approx 666.67 \text{ m}^2$ ，下同。

土壤质量下降明显。

此外,污水灌溉、污泥还田、大气沉降、农药和肥料等的大量施用也是造成农田土壤重金属污染的重要原因(Cheng, 2003)。大气中的重金属主要来源于能源、运输、冶金和建筑材料生产产生的气体和粉尘。除汞以外,重金属基本上是以气溶胶的形态进入大气,经过自然沉降和降水进入到土壤中,与重工业发达程度、城市的人口密度、土地利用率、交通发达程度有直接关系(崔德杰和张玉龙, 2004)。农业生产中使用的农药和肥料也不容忽略。长期施用有机肥、磷肥而造成土壤中铜、锌、镉、铅的显著累积,甚至超标现象屡见报道,涉及潮土、棕壤、红壤等我国粮食主产区的典型土壤类型(刘树堂等, 2005; 任顺荣等, 2005; 陈芳等, 2005; 王颖等, 2008; 朱凤莲, 2008; 刘景等, 2009)。这主要是因为肥料中的重金属含量过高引起的,磷肥和复合肥中的重金属主要来源于磷矿石(高阳俊和张乃明, 2003)及肥料的加工过程;而有机肥中的重金属则多数来源于饲料添加剂(任顺荣等, 2005; 刘荣乐等, 2005)。另外,杀虫剂、杀菌剂、除草剂、抗生素等农药中因含有砷、铅等也成了农田重金属的重要来源。

1.1.2 重金属对农田生态系统的危害

重金属对农田生态系统的危害表现在对作物的危害、对土壤质量的危害和对生态功能的危害等方面。

1. 重金属对作物的危害

重金属污染物可对作物造成严重的直接危害,过量的重金属会引起植物生理功能紊乱、营养失调、发生病变,重度污染时会导致严重减产甚至绝收。大量的实验结果表明,土壤中过量的重金属会直接影响作物的生长发育和产量。在红壤、草甸棕壤、褐土和灰漠土中,镉、铅、铜、锌、砷复合污染对土壤-植物系统的生态效应研究表明(吴燕玉等, 1997),高剂量重金属可使农作物减产 10%,在酸性土壤中减产达 50%以上;碱性土壤中苜蓿减产 20%~40%,酸性土壤中甚至绝产。张建新等(2007)对黄泥土中不同浓度铜、锌和铅污染下,叶菜类蔬菜、根茎类蔬菜和茄果类蔬菜的根系发育研究表明,蔬菜的根长随 3 种重金属加入量的增加而迅速减小,在重金属过量情况下,根的发育完全受到抑制;且不同的蔬菜种类对不同的重金属的反应也不同,影响根长的关键因素是有效态重金属含量。杨正亮等(2007)对铬、镉和铅污染的黄土中小麦的研究也表明,过量的重金属,对小麦根的发育都表现出明显抑制作用,根重显著降低,且复合污染的抑制效果明显高于单一污染,但各重金属离子的作用大小不同。纳明亮等(2008)在铜、锌污染的黄泥土中发现,大量的铜、锌会导致小白菜的叶子发黄,长势变差;在 Cu^{2+} 浓度

为 400mg/kg 处理下,几乎不能出苗。周华等(2006)发现黄棕壤中施入大量镉和铅后,小白菜茎叶和根系生长受到明显抑制,小白菜明显减产,在低镉和低铅污染水平下,地上部和地下部分别减产 56%和 58%;高镉和高铅污染水平,地上部和地下部分别减产 62%和 71%。

重金属在作物体内尤其是可食用部位的残留,是造成土壤重金属危害粮食安全及人类健康的主要因素。研究表明,随着土壤中重金属含量的增加,作物体内的重金属含量也随之增加。但是,研究也发现,不同重金属对作物的影响各有不同。如铜、锌等重金属污染物在灌溉水或土壤中达到一定浓度后,就会抑制作物生长。这类重金属在农产品内的残留不是主要问题,因为污染物在作物的可食部位的残留在达到危害人体健康的规定标准之前,作物生长就已经受到严重危害,造成减产,甚至整株枯死。而镉、铅、汞等已在作物体内残留,污染农产品为主。土壤中镉、铅、汞等在一般含量水平下,不会直接危害作物的生长,但却很容易在作物体内及其可食部位残留,也就是说在作物生长尚未明显受害的时候,作物的可食部位残留的重金属就已超过了人、畜的食用卫生标准。

2. 对土壤质量和生态功能的危害

大多数重金属进入土壤后,在土壤中相对稳定,很难在生物质循环和能量交换过程中分解,更难以从土壤中迁出,因此逐渐对土壤的理化性质、生物特性和微生物群落结构产生明显的不良影响,进而影响到土壤生态结构和功能的稳定。

重金属的胁迫有时会引起大量营养元素的缺乏:一方面,介质中较高浓度的重金属能够引发植物对大量营养元素的吸收和转运能力的下降,导致体内缺乏,进而引起体内重金属参与物质和代谢的紊乱,外部呈现相应的缺素症状;重金属胁迫引起的膜内酶活性降低抑制了与酶相关矿质元素的吸收,导致植物根系营养吸收能力下降。另一方面,重金属的胁迫引起植物根膜脂过氧化作用,导致膜透性增加,小分子物质外泄增加(安志装等,2002)。

重金属在土壤中不断累积会破坏土壤固有的微生物群落结构及活性,减弱土壤微生物的作用,最终降低土壤肥力和质量。吴燕玉等(1997)的研究表明,低剂量的重金属即可抑制土壤微生物的活性。重金属(铜、锌、铅、镉)不同程度的复合污染明显改变了农田土壤的微生物群落遗传多样性,但与其的改变不是简单的负相关关系,最大的多样性指数出现在中等污染程度的土壤中(赵祥伟等,2005)。

1.1.3 农田系统中重金属的形态、迁移转化和循环

外源重金属以离子形态进入土壤溶液后,会与土壤中的阴阳离子、有机物质、土壤颗粒、土壤酶及土壤微生物等发生一系列化学、物理、生物反应,如溶解、

扩散、沉淀、氧化、还原、吸附、解吸、络合、螯合、物理包被、蔽蓄、吸收、释放等，同时，其赋存形态也在不断进行着动态变化。重金属的有效性则是重金属离子在经历各种动态平衡过程中形态不断变化的综合表现。

1. 重金属在土壤中的形态及其特点

重金属的生物毒性不仅与其总量有关，更大程度上是由其形态分布所决定。重金属形态是指重金属的价态、化合态、结合态和结构态 4 个方面，即某一重金属元素在环境中以某种离子或分子存在的实际形式(韩春梅等，2005)。形态中某一个或几个方面不同即可表现不同的环境效应，直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环。

对于重金属在土壤中的形态，目前还没有统一的定义及分类方法，目前应用最广泛的是化学形态分析法，即利用一种或多种化学试剂萃取土壤样品中的重金属元素。其中连续萃取法则是化学形态分析法中最常用的方法，该方法实际上是化学提取，通过不同试剂在体系反应中的行为、作用差异、控制相反反应条件与作用次序，将赋存于不同化学相中的重金属分离出来，进行定量分析。在诸多形态分析方法中，Tessier(1979)的五步连续提取过程中出现的是应用最广泛的方法，他将重金属赋存形态分为：可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态。随后，针对 Tessier 连续提取过程中出现的若干问题，许多研究者对其进行了进一步的修正(Maher, 1984; Irabien and Velasco, 1999)。国内外许多学者用这种方法研究重金属在土壤和沉积物中各种化学形态的含量和分布特征，该方法目前已经逐步趋于成熟和完善。另外，Forstner (1981)、Shuman(1985)、Cambrell(1994)等都提出过不同的连续提取方法及重金属形态。为融合各种不同的分类和操作方法，欧洲参考交流局(The Community Bureau of Reference)提出了较新的划分方法，将重金属的形态分为 4 种，即酸溶态(如碳酸盐结合态)、可还原态(如铁锰氧化物态)、可氧化态(如有机态)和残渣态，所用提取方法称为 BCR 提取法(Leleyter et al., 1999)，此种方法操作简单实用而被广泛接受。

虽然各种方法对重金属形态的理解和提取步骤不尽相同，但是它们对于重金属形态的定义都有相同之处(韩春梅等，2005)。

(1) 可交换态重金属是指吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的金属，对环境变化敏感，易于迁移转化，能被植物吸收。

(2) 碳酸盐结合态重金属是指土壤中重金属元素在碳酸盐矿物上形成的共沉淀结合态。对土壤环境条件特别是 pH 最敏感，pH 升高有利于碳酸盐形态的形成；相反，当 pH 下降时易重新释放出来而进入环境中。

(3) 铁锰氧化物结合态重金属一般是以矿物的外囊物和细粉散颗粒存在，由比表面积大的活性铁锰氧化物吸附或共沉淀阴离子而成。土壤中 pH 和氧化还原

条件变化对铁锰氧化物结合态有重要影响。pH 和氧化还原电位较高时,有利于铁锰氧化物的形成。

(4) 有机结合态重金属是土壤中各种有机物如动植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等与土壤中重金属整合而成。

(5) 残渣态重金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,是自然地质风化过程的结果,在自然界正常条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,不易为植物吸收。残渣态结合的重金属主要受矿物成分及岩石风化和土壤侵蚀的影响。

从上述分析可以看出,水溶态和可交换态的重金属易被植物吸收,具有很大的迁移性;铁锰氧化态和碳酸盐结合态这两组重金属与土壤结合较弱,最易被酸化环境分解释放,是重金属有效性的潜在来源;残渣态属于不溶态重金属,它只有通过化学反应转化成可溶态物质才对生物产生影响(吴新民和潘根兴, 2003)。

土壤中重金属的形态具有一定的空间、时间分布规律,受土壤类型、土壤组分与性质、污染状况与污染历程等因素影响,随着土壤环境条件的变化,各种形态之间可以相互转化,在一定条件下这种转化处于动态平衡之中。土壤重金属形态的变化影响到土壤溶液中重金属的溶解度和浓度,从而影响作物对重金属的吸收,导致重金属对作物伤害程度产生差别。从土壤物理化学性质来看,土壤中不同形态的重金属处于各自不同的能量状态,它们在土壤中的迁移性不同,迁移性大小又决定了重金属的生物有效性和对生态环境的危害程度。外源重金属进入土壤以后一直在不断变化,处于动态的形态转化过程中,各形态有不同的变化趋势。实验表明,可溶态重金属进入土壤后其浓度迅速下降;交换态重金属先弱上升,然后迅速下降;碳酸盐态重金属浓度变化情况与交换态重金属变化相似;铁锰氧化态重金属浓度先上升然后下降;有机态重金属不断上升;残渣态重金属变化不大(莫争等, 2002; 周世伟, 2007)。

另外,根据植物根系对土壤中重金属吸收的难易程度,可将土壤中重金属大致分为可吸收态、交换态和难吸收态 3 种状态(周启星和黄国宏, 2001)。可吸收态重金属易为植物根系所吸收,如土壤溶液中的金属离子、游离离子及络合离子等;难吸收态重金属难被植物吸收,如残渣态重金属离子等,而交换态重金属介于两者之间。可吸收态、交换态和难吸收态重金属之间经常处于动态平衡状态,可溶态部分的重金属一旦被植物吸收而减少时,便主要从交换态部分来补充,而当可吸收态部分重金属因外界输入而增多时,则促使交换态向难吸收态部分转化,这 3 种形态在某一时刻可达到平衡状态,但随着环境条件(如植物吸收、络合作用及温度、水分变化等)的改变而不断地发生变化,从而达到改变其生物活性、修复重金属污染的目的(韩春梅等, 2005)。虽然对于可吸收态、交换态和难吸收态重金属没有明确的界定,但是,根据大量研究结果,可以推断水溶态、部分可交