

ECOLOGICAL EFFECTS
OF HEAVY METALS CADMIUM
LEAD AND MERCURY
ON SOIL-CROP SYSTEM

重金属镉|铅|汞 对土壤作物系统的 生态效应

廖敏◇著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

X 53
20137

重金属镉、铅、汞对 土壤作物系统的生态效应

Ecological Effects of Heavy Metals Cadmium,
Lead and Mercury on Soil-Crop System

廖 敏 著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

重金属镉、铅、汞对土壤作物系统的生态效应 /
廖敏著. —杭州:浙江大学出版社,2013.3

ISBN 978-7-308-11044-0

I. ①重… II. ①廖… III. ①重金属污染—土壤污染—研究 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 014326 号

重金属镉、铅、汞对土壤作物系统的生态效应

廖 敏 著

责任编辑 杜玲玲

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州中大图文设计有限公司

印 刷 浙江良渚印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 11.75

字 数 286 千

版 印 次 2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-11044-0

定 价 38.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88925591

前言

土壤环境保护与农业可持续发展是当今世界两大重要的研究课题。健康的土壤生态环境是农业可持续发展的重要基础,农业可持续发展是土壤环境保护的目标之一。

重金属作为生物圈的重要组成部分,是土壤中固有的内在成分。其中一些元素如 Zn、Cu、Ni、Co 以及 Cr 等是植物、动物和微生物的生理必需元素,对人类健康和农业生产有直接的关系;而其他元素如 Cd、Pb 以及 Hg 等具有毒害作用。超出一定浓度的重金属对大部分生物有明显的毒害作用,影响自然和人为的生态系统。土壤重金属污染是指人类活动将重金属加入土壤中,致使土壤中重金属含量明显高于原有含量、并造成生态环境质量恶化的现象。它一方面对农作物、农产品和地下水等许多方面产生重大影响,并通过食物链危害人体健康;另一方面因大多数重金属在土壤中相对稳定且难以迁出土体,对土壤理化性质及土壤生物学特性(尤其是土壤微生物)和微生物群落结构产生明显不良影响,从而影响土壤生态结构和功能的稳定性。不同来源的金属最终都将进入土壤,而它们的寿命也就取决于土壤的理化性质。一旦金属进入土壤中,它们将会被土壤颗粒牢牢固定,而极少被植物吸收带走或者向土壤剖面迁移。因此,土壤中重金属的总量、化学类型、可移性以及生物有效性等生态效应特征均能为作物、动物和人类健康的一系列问题的风险评价提供依据。

随着工业的发展和农业的现代化进程,我国土壤重金属污染有逐年加剧的趋势,已经逐渐威胁到粮食安全和国民健康,必须引起高度关注。据报道,目前我国受 Cd、Cr、Pb 等重金属污染的耕地面积近 2000 万公顷,约占耕地面积的 1/5,其中以 Hg 和 Cd 的污染面积最大。土壤是自然界最大的环境净化系统,大量重金属进入土壤后,必将参与土壤生态系统的物质循环,影响到以土壤为媒介的土壤-植物-微生物生态系统,产生系列不良毒性生态效应,具体体现为:(1)影响土壤的生化特性,抑制土壤有机质的分解及矿化过程;(2)被农作物吸收富集,影响农作物的生长发育和农产品安全;(3)影响微生物种群结构及生物活性,从而影响有机质矿化过程,威胁农田生态系统的安全性。可见,揭示重金属在土壤-植物-微生物这一生物链中对各个环节的生态效应,有助于明晰土壤重金属污染的危害,以及对与土壤重金属污染的生态风险预警。

本课题组长期致力于重金属对土壤-植物生态系统的生态效应研究,本书是以本课题组十多年来的研究成果为基础,对重金属在土壤-植物生态系统中的生态效应进行一个系统的总结,编著过程中本课题组的陈承利、曾路生、于寿娜、陈雪芳、施海龙、姜春燕等参与了相关章节的撰写工作。期望本书的出版既能对土壤重金属的生态风险评估和生态风险预警研究提供借鉴,也能对广大从事农业和环境科学教学、科研和技术推广的工作者有所裨益。同时,更希望读者在阅读过程中提出宝贵意见。

本书受到国家自然科学基金“红壤农田重金属污染下的微生物学及生物化学特性研究”(40201026)、科技部“973”子项目“典型重金属在主要土壤中的形态分布、转化动力学、生物有效性及其影响因素”(2002CB410804)、农业部公益性行业科研专项“大宗农作物产地污染物阻控关键技术研究示范”(201203045)和“江南地区冷浸田治理技术研究示范”(201003059)以及浙江省亚热带土壤与植物营养重点实验室的资助,在此表示感谢。

作 者

2013年3月

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 重金属污染现状	1
1.2 重金属污染土壤对微生物生态特征的影响	2
1.3 重金属污染对作物一些生理指标的影响	3
1.3.1 叶绿素含量	3
1.3.2 脯氨酸含量	3
1.3.4 维生素 C 总量	4
1.3.5 作物酶活性	4
1.3.6 作物生物量	5
1.4 重金属污染土壤、作物、微生物的相互作用	5
1.4.1 重金属在土壤中的存在形态与生物有效性	5
1.4.2 重金属在土壤-作物系统中的迁移与转化	7
1.4.3 根系分泌物对重金属形态及有效性的影响	7
1.4.4 土壤微生物对重金属吸附溶解	8
1.4.5 重金属污染土壤中地上部作物生长与地下部土壤微生物的相互影响	8
1.5 土壤重金属污染生态效应研究中的不足	9
第二章 不种植物时镉、汞复合污染对土壤微生物生态特征的影响	10
2.1 材料与方法	10
2.1.1 供试土壤	10
2.1.2 试验设计及培养方法	11
2.1.3 分析方法	12
2.1.4 数据表达及统计分析	12
2.2 结果与讨论	13
2.2.1 镉、汞污染对土壤基础呼吸的影响	13
2.2.2 镉、汞污染对土壤微生物群落结构及其功能多样性的影响	16
2.3 结 论	22
第三章 不种植物时镉、汞污染对土壤酶活性的影响	23
3.1 材料和方法	23

3.1.1 供试土壤	23
3.1.2 试验设计及培养方法	24
3.1.3 分析方法	24
3.1.4 数据表达及统计分析	25
3.2 结果与分析	25
3.2.1 镉、汞污染对土壤脲酶活性的影响	25
3.2.2 镉、汞污染对土壤酸性磷酸酶活性的影响	27
3.2.3 镉、汞污染对土壤脱氢酶活性的影响	29
3.3 讨论	31
3.4 结论	32
第四章 土壤-蔬菜系统中镉、汞复合污染下的土壤重金属形态特征	33
4.1 材料和方法	34
4.1.1 供试土壤	34
4.1.2 盆栽试验	35
4.1.3 土壤重金属含量的测定	35
4.1.4 镉和汞形态测定	35
4.1.5 数据处理与统计分析	36
4.2 结果与分析	36
4.3 讨论	41
4.4 结论	42
第五章 土壤-蔬菜系统中镉、汞复合污染对土壤微生物活性及其多样性的影响	43
5.1 材料与方法	44
5.1.1 供试土壤及预处理	44
5.1.2 土壤微生物生态特征指标测定	44
5.2 结果与分析	45
5.2.1 镉、汞单一污染及复合污染对土壤微生物量碳的影响	45
5.2.2 镉、汞单一污染及复合污染对土壤微生物生理生态参数的影响	47
5.3 讨论	61
5.4 结论	62
第六章 土壤-蔬菜系统中镉、汞复合污染对土壤酶活性的影响	63
6.1 材料与方法	64
6.1.1 供试土壤	64
6.1.2 试验设计及培养方法	64
6.1.3 分析方法	65
6.1.4 数据表达及统计分析	65
6.2 结果与分析	65

6.2.1 种植青菜条件下镉、汞污染对土壤脲酶活性的影响	65
6.2.2 种植青菜条件下镉、汞污染对土壤酸性磷酸酶活性的影响	67
6.3 讨论	69
6.4 结论	70
第七章 土壤-植物系统中镉、铅的存在形态与生物有效性	71
7.1 材料与方法	71
7.1.1 供试土壤及预处理	71
7.1.2 水稻栽培及蔬菜种植	72
7.1.3 提取剂种类及提取条件	73
7.1.4 土壤中重金属形态的测定	73
7.1.5 数据处理与统计分析	74
7.2 结果与分析	74
7.2.1 土壤-水稻作物系统镉的形态及其变化	74
7.2.2 土壤-蔬菜作物系统镉的形态及其变化	75
7.2.3 土壤-水稻作物系统铅的形态及其变化	79
7.2.4 土壤-蔬菜作物系统中铅的形态及其变化	80
7.2.5 镉的生物有效性与提取剂的筛选	83
7.2.6 铅的生物有效性与提取剂的筛选	85
7.3 结论	89
第八章 土壤-水稻/蔬菜系统中镉、铅的迁移与分配	90
8.1 材料与方法	90
8.1.1 供试土壤及预处理	90
8.1.2 水稻栽培及蔬菜种植	91
8.1.3 水稻及蔬菜中重金属测定	91
8.2 结果与分析	92
8.2.1 土壤-水稻作物系统中镉的迁移与分配	92
8.2.2 土壤-水稻作物系统中铅的迁移与分配	94
8.2.3 土壤-蔬菜作物系统中镉的迁移与分配	95
8.2.4 土壤-蔬菜作物系统中铅的迁移与分配	96
8.2.5 种植水稻、蔬菜条件下镉迁移的比较	97
8.2.6 种植水稻、蔬菜条件下铅迁移的比较	98
8.3 结论	99
第九章 土壤-蔬菜系统中镉、铅对蔬菜生理和土壤微生物活性影响的时间效应	100
9.1 材料与方法	100
9.2 结果与分析	102
9.2.1 镉、铅对蔬菜生理指标的影响	102

9.2.2 镉、铅对土壤微生物量及活性的影响	104
9.2.3 镉、铅对土壤酶活性的影响	107
9.3 结论	111
第十章 土壤-蔬菜系统中镉、铅对土壤微生物及其活性的影响	112
10.1 材料和方法	113
10.1.1 供试土壤及预处理	113
10.1.2 青菜栽培及样品采集	113
10.1.3 分析方法	113
10.1.4 数据统计分析	114
10.2 结果与讨论	114
10.2.1 两种土壤中重金属镉和铅生物有效性(bioavailability)的变化	114
10.2.2 镉、铅对土壤微生物生物量碳(C_{min})及生理生态参数的影响	115
10.2.3 镉、铅污染对两种土壤微生物群落结构的影响	118
10.2.4 镉、铅污染下两种土壤微生物群落利用碳源多样性的主成分分析	120
10.2.5 镉、铅污染下两种土壤微生物群落结构多样性的变化	122
10.3 结论	128
第十一章 土壤-水稻系统中镉、铅的生态效应	129
11.1 材料与方法	130
11.1.1 土壤处理及水稻栽培	130
11.1.2 样品采集与测定	130
11.1.3 分析方法	131
11.1.4 数据处理与统计分析	131
11.2 结果与分析	131
11.2.1 镉、铅对水稻生理指标的影响	131
11.2.2 镉、铅对土壤微生物生态指标的影响	137
11.3 结论	148
第十二章 土壤-水稻及土壤-蔬菜系统中镉、铅微生物生态效应比较	150
12.1 材料与方法	150
12.2 结果与分析	150
12.2.1 镉的土壤微生物生态效应比较	150
12.2.2 铅的土壤微生物生态效应比较	153
12.3 结论	155
主要参考文献	157
索引	179

1.1 重金属污染现状

土壤中的重金属可分为两类:一类是动植物生长所必需的(如 Zn、Cu、Ni、Co 以及 Cr 等),它们在植物体内主要是作为酶催化剂,或促进机体对矿质元素的吸收,提高肥料的利用率,对农业生产和人体健康有利;另一类是环境激素(如 Cd、Pb 以及 Hg),对环境中推动物质和能量循环的微生物的生长和繁殖,以及人类健康具有毒害作用。

Cd、Hg 是两种常见的、广泛分布的重金属,由于其污染具有隐蔽性、不可恢复性、滞后性等特点,一直是环境科学研究中的一个热点。土壤中 Cd、Hg 超过一定浓度时不仅对自然和人为环境生态系统产生毒害作用(Giller et al., 1998),还会对土壤生物学过程产生负面影响(Lee et al., 2002)。

随着工业的发展和农业的现代化,土壤重金属污染有逐年加剧的趋势,已经威胁到粮食安全和国民健康,必须引起高度关注。据统计,1980 年、1988 年、1992 年我国工业“三废”污染耕地面积分别达到 266.7 万公顷、666.7 万公顷和 1000 万公顷(张从等,2000)。据报道,目前我国受 Cd、Cr、Pb 等重金属污染的耕地面积近 2000 万公顷,约占耕地面积的 1/5,其中以 Hg 和 Cd 的污染面积最大。全国目前受 Cd 污染的耕地面积约为 1.3 万公顷,受 Hg 污染的耕地面积约有 3.2 万公顷,均涉及多个省市和地区(陈怀满,1996)。部分地区的重金属污染已相当严重,如广州郊区的老污灌区,土壤中 Cd 的含量高达 228 mg/kg;沈阳张士灌区有 2533 公顷土地遭受 Cd 污染,其中严重污染面积占 13%(王凯荣,1997)。

我国土壤中 Hg 的含量范围为 0.001~45.9 mg/kg,高于世界土壤中 Hg 自然含量的平均值。Hg 的天然释放是土壤中 Hg 的重要来源,而人为污染主要来自工业和农业污染。其中,农业污染大部分是施用有机汞农药所致;工业污染则是来源于含 Hg 废水、废气、废渣的排放进而污染土壤所致。用含 Hg 废水灌溉农田,含 Hg 废气沉降到土壤,含 Hg 废渣淋溶,都会使土壤 Hg 含量增加而造成土壤的 Hg 污染(杨燕娜等,2006)。

近年来,由于公众对环境问题意识的提高,重金属污染受到越来越多的关注。有报道表明,上海市蔬菜重金属污染以 Cd 和 Pb 为甚,超标率分别为 13.13%和 12.10%;其次是 Cr 和 Hg,超标率分别为 41.6%和 11.5%(周根娣,1994)。天津市菜地土壤 8 种重金属(Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Cd、Hg 和 As)的含量均高于本市农业土壤背景值的 1 倍以上,其中以 Cd 和 Hg 的污染尤为明显,分别达到本市农业土壤背景值的 5 倍和 60 倍(周艺敏等,1990)。

随着我国经济的不断发展和生活水平的日益提高,人们越来越关心生活质量和健康状况。但长期以来在发展工农业生产、开采与冶炼有色金属矿产资源的同时,使我国不少农业土壤受到重金属的污染,对人们的身体健康构成潜在威胁(Li et al., 2000; Chen et al., 2005)。长江三角洲地区是我国重要的农业生产基地,为城市居民提供了大量的粮食、蔬菜、乳、肉、蛋等农副产品,现不少地方也受到重金属的污染。重金属在农田中的不断积累,不仅引起土壤质量的退化,造成农产品数量的减少和质量的下降,还会通过食物链进入人体,危害人类健康(Toth et al., 2005)。而 Cd、Hg 作为典型重金属,对人类健康威胁巨大。

1.2 重金属污染土壤对微生物生态特征的影响

土壤重金属污染主要由人类活动造成,如矿产开采、冶炼、工业“三废”、农药、污泥、垃圾、肥料施用等。众多大量的重金属因人类活动而释放出来,破坏或改变自然和人为生态系统并威胁人类健康。过量的土壤重金属对周围的生态环境能产生毒害作用,微生物对过高金属含量的表现主要体现在群落数量的减少、群落结构和生理活性的改变,被植物吸收到体内的重金属含量的增加也会恶化植物生长,为动物和人类消费产生不安全因素。在土壤—微生物—植物系统中,微生物如细菌、真菌、藻类、原生动物以及线虫类等,在维持土壤生产力方面发挥着极其重要的作用。因此,任何对土壤微生物及其活性的扰动都将产生影响土壤长期质量的严重后果。总之,无机或有机形式的重金属胁迫作用,均能影响土壤微生物的生长、形态和代谢。大量的文献已经描述了不同重金属对土壤微生物生物量和活性的不良影响(Doelman, 1985; Duxbury, 1985)。

重金属的影响以及可能的交互影响已经成为越来越重要的世界性环境问题。Cd、Pb 以及 Hg 是三种常见的广泛分布的重金属,并对环境有潜在的风险。土壤重金属的人为来源主要包括废水、污泥、尾矿、燃料、化肥等。三者之中,Cd 和 Pb 是被普遍认为对活的生物体的代谢具有毒害作用;而 Hg 的毒性更强,以甲基汞的形式积累在活的生物体中,并能破坏中枢神经系统(Cleary et al., 1994)。土壤中这些重金属的浓度不断提高对土壤—微生物—植物系统产生了一系列的毒性问题,而这些至今尚未被完全理解,需要进一步的研究。目前国内外的研究进展主要如下:

第一,Cd、Pb、Hg 以及其他重金属对植物、动物和人类的毒性已经被广泛报道,但极少涉及它们交互作用对土壤微生物参数的影响。

第二,Cd、Pb 或 Hg 对土壤微生物特征参数的影响测定往往产生不一致的结果,部分是由于这些结论是从短期实验室研究得出来的,而这些研究往往在控制条件下集中于单一土壤类型。而关于单一 Cd、Pb 或 Hg 生态效应的长期田间数据比较缺乏,绝大部分关于这些重金属的生态效应的田间信息是从使用含有多种金属的污泥实验中得出来的,而用污泥处理土壤的溶液特性与单一重金属新鲜加入土壤中的情况不相同。

第三,近十多年来,越来越多的研究人员关注环境胁迫下土壤微生物群落结构以及功能多样性的变化上。但是,极少研究报道 Hg 污染土壤的微生物多样性的变化情况。而对这方面的研究有助于提高我们对微生物群落功能和动力学的了解。

最后,在一个系统中,重金属污染不是单一发生的,而是多种重金属污染同时出现。此

外,多金属的复合效应包括协作、拮抗等,与单一效应完全不同(陈怀满,1996),有必要进一步研究这些交互作用对土壤微生物特征参数的影响。因此,复合污染已引起广泛的注意并成为环境科学一个重要的研究方向(郑振华等,2001)。

1.3 重金属污染对作物一些生理指标的影响

在土壤-作物系统中,重金属进入土壤后,直接影响作物的生长发育,引起一系列作物生理生态指标,如叶绿素含量、脯氨酸含量、维生素含量以及过氧化物酶活性等的变化。反过来,通过这些生化指标的变化可预测作物受环境胁迫的程度及土壤的污染状况。

1.3.1 叶绿素含量

高等植物的叶绿体中所含的光合作用色素主要包括叶绿素 a、叶绿素 b、胡萝卜素和叶黄素四种色素。当土壤受到重金属污染后,植物体中的叶绿素常常遭到破坏(秦天才等,2000)。以 Cd 为例,通常认为其破坏叶绿素的机制为:(1)Cd 干扰 Fe 代谢,降低植物体内 Fe 的有效性(Smith et al., 1985);(2)Cd 干扰有关叶绿素合成酶的活性,使叶绿素合成受阻;同时增加叶绿素酶的活性,使叶绿素分解;(3)Cd 在叶内局部积累过多,与酶蛋白的-SH 结合或取代 Fe、Zn、Mg 等,破坏叶绿体结构及功能特性;(4)Cd 通过拮抗作用干扰植物对 Mn、Zn、Mg 等元素的吸收、迁移,阻断营养元素向叶部输送,使叶绿素合成能力受到干扰。此外,也有报道指出,Cd 可引起植物体内防御系统的破坏,引起叶绿体内氧自由基增多,叶绿体膜系统受损,而致叶绿素降解。

通过电镜观察 Cd 对叶绿体的影响,发现用水培玉米时,培养液中 Cd 浓度为 25 mg/L 时,叶绿体内基粒片层大多消失,类囊体空泡,基粒垛叠混乱,已不见基质片层,叶绿体内出现许多大的脂类小球;而培养液中 Cd 浓度达到 50 mg/L 时,不仅基粒及基质系统很少,而且许多前质体破裂(彭鸣等,1991)。进入叶绿体内的 Cd 往往沉积在类囊体上,与膜上蛋白体结合,破坏叶绿体酶系统,因而阻碍叶绿体合成,使基粒垛叠减少,将使叶绿体捕获光能的能力大为降低,影响到光合作用等一系列功能。

1.3.2 脯氨酸含量

在干旱、盐渍、低温、大气污染等胁迫条件下,许多植物体内脯氨酸大量积累。植物脯氨酸含量的增加是植物对逆境胁迫的一种生理生化反应,可能具有双重意义:其一是细胞结构和功能遭受伤害的反应;其二是植物在逆境下的适应表现,系防护反应,可作为鉴定植物相对抗性的指标。这时脯氨酸具有多种生理功能,如作为细胞质渗透调节物质、稳定生物大分子结构、降低细胞酸度,以及作为能量库调节细胞氧化还原势等(任安芝等,2000)。Smirnoff(1993)提出,环境胁迫下植物内源脯氨酸可能具有清除活性氧的作用,这一生理功能已在铜和 Cd 等胁迫下的多种植物中得到间接证实。

低浓度的 Cd(≤ 20 mg/L)使小麦幼苗的脯氨酸含量有小幅度的增加,而高浓度的 Cd

(50 mg/L 或 100 mg/L)则使脯氨酸含量急剧增加(陈宏等,2000)。用小白菜做试验,也证实 Cd 可引起脯氨酸累积(秦天才等,1994)。脯氨酸作为重要的渗透调节物质,它的积累对逆境适应有重要意义,被认为是测定各种逆境胁迫的理想指标。

1.3.4 维生素 C 总量

维生素 C(简称 Vc),由抗坏血酸(AA)和脱氢抗坏血酸(DAA)组成,是维持机体生理机能的重要维生素之一,广泛存在于水果和蔬菜中。通常,蔬菜水果越新鲜,其抗坏血酸的含量也就越高。抗坏血酸含量的高低是判定蔬菜水果新鲜程度的指标之一(张丽萍等,2003)。此外,维生素 C 还常作为添加剂、营养强化剂、增味剂、防腐剂等用于食品工业。

Vc 是维持人体生理机能的重要营养成分,是人体需要量最大却无法自身合成而必须从外界摄取的一类维生素。据研究表明,Vc 还具有抗癌、抗氧化作用(钟礼杰等,1995;Block,1991)。蔬菜和水果是人体摄取 Vc 的重要来源。在中国,由于传统的膳食习惯,蔬菜的摄入量远大于水果。

当蔬菜受到重金属污染时,某些重金属离子在 Vc 被氧化反应中充当催化剂,从而加快了 Vc 被氧化的进程,而这些重金属离子催化性能的高低又与各自形成的配位体复合物有关。据报道, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 催化效率大,Vc 损耗率达 44.0% 和 37.0%; Cd^{2+} 、 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 不明显。在有氧条件下,Vc 首先降解成 HA^- 和 HO_2^- ,然后生成 A 和 H_2O_2 ;但若溶液中有金属离子 M^{n+} ,与 HA^- 阴离子形成复合物 $\text{MHA}^{(n-1)+}$,再与氧结合成 $\text{MHAO}_2^{(n-1)+}$,它具有双游离基共振结构,能迅速分解为 A^- , M^{n+} 和 HO_2^- 。

1.3.5 作物酶活性

土壤被重金属污染后,还会引起其上生长的作物体内一系列酶活性的改变。如,Cd 可破坏细胞内酶及代谢作用的原有区域性,直接取代某些酶中活性的微量元素或与酶中半胱氨酸残基键结合,而使其遭到破坏。超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)是植物适应多种逆境胁迫的重要酶类,被统称为植物保护酶系统。植物遭受 Cd 污染后,SOD、POD 和 CAT 发生相应变化,但依品种及抗性的不同而不同。用 Cd 处理小麦、玉米、黄瓜和大豆的试验中发现,耐性强的小麦,SOD、POD 和 CAT 活性升高;而耐性弱的大豆,3 种酶的活性则均降低(杨居荣等,1996)。这说明 SOD、POD 和 CAT 在植物抗 Cd 胁迫中起一定的作用。耐性植物在一定的 Cd 浓度范围内,3 种酶的活性得以维持或提高,超过这个范围,它们的活性则仍要下降,下降的幅度要比耐性弱的植物小,说明 SOD、POD 和 CAT 对膜系统的保护作用是有一定限度的。据报道,Cd 还对淀粉酶、脱氧核酸酶、核糖核酸酶、硝酸还原酶、蛋白酶等(在低浓度 Cd 时升高)也有抑制作用,说明了 Cd 对氮代谢、呼吸作用、碳水化合物代谢和核酸代谢等均有阻碍作用,但这些酶的受抑机理及相关因子仍有待研究。

植物受 Cd 污染后 MDA 高度积累。在正常的生长条件下,植物体内活性氧产生和清除处于平衡中,当处于各种逆境胁迫或衰老时,植物体内活性氧产生和清除的平衡受到破坏,而有利于体内活性氧的产生,所积累的活性氧引发了膜脂过氧化,使植物生长异常(张金彪

等,2000)。

1.3.6 作物生物量

Cd 浓度较低时,水稻在外部形态特征上并无明显症状,但通过食物链仍可危及人类健康。当土壤 Cd 浓度升高到一定水平时,水稻会出现受害症状,表现叶片失绿,出现褐色斑点与条纹。严重受害的,根系少而短,根毛发育不良。高浓度 Cd 处理可使水稻幼苗叶片可溶性糖和淀粉含量降低;低浓度则对它们稍有促进作用(周建华等,1999)。

低浓度的 Pb 对作物的生长不会造成危害(何振立,1998),但随着 Pb 浓度的升高而表现出对水稻秧苗素质、生长发育状况、生育期和产量的影响。据报道,盆栽试验中土壤含 Pb 量大于 400 mg/kg 时,水稻秧苗叶面出现条状褐斑,苗身矮小,根系短而少;达到 1000 mg/kg 时,秧苗的叶尖及叶缘均呈褐色斑块,最后枯萎致死。Pb 使水稻生长受阻的主要原因是:根系遭受毒害而丧失正常功能,能减少细胞的有丝分裂速度,抑制根系的生长,妨碍根系对养料的吸收;另外,Pb 能影响水稻的光合作用,延缓生长,推迟成熟而导致减产(谢正苗等,1994)。

据在草甸褐土上的试验,当土壤 Cd 浓度为 150 mg/kg 时引起水稻减产 10%~30%。在草甸棕壤的盆栽水稻研究中,土壤 Cd 浓度达 200 mg/kg 时,表现植株较矮,无效分蘖增多,地上干物重下降,减产 12.3%(夏增禄,1988)。红壤性水稻土的盆栽试验表明,无论是 Cd 的氯化盐还是硫酸盐形态处理,水稻株高均随土壤 Cd 浓度的增高而降低,土壤 Cd 浓度达 100 mg/kg 时减产 20%~50%;当达到 200 mg/kg 时,植株矮化,无效分蘖增多,穗实粒数减少。Pb 对水稻产量影响也因土壤而异,土壤草甸褐土中 Pb 含量为 345 mg/kg 使水稻减产 10%,同样使水稻减产 10%,红壤性水稻土 Pb 含量为 700 mg/kg。Cd、Pb、Cu、Zn、As 对水稻复合污染研究表明,复合污染使植物的光合作用和蒸腾作用降低,导致作物的生物量与产量下降(吴燕玉等,1998)。低剂量有增产的趋势,而高剂量出现减产的现象,减产幅度为 0.4%~4.8%,且株高有逐渐降低的趋势。复合污染可使 Cd、Pb 的临界含量大为降低,而其他元素降低不多。

1.4 重金属污染土壤、作物、微生物的相互作用

1.4.1 重金属在土壤中的存在形态与生物有效性

不同来源的重金属进入土壤后,将会与土壤相互作用,通过沉淀作用、离子交换、络合作用、氧化与还原等,最后与占优势的化学条件达到平衡,并以不同的化学形态存在于土壤中。通常把重金属的形态划分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态等五种形态,其稳定性逐渐增强,生物有效性逐渐降低(Tessier et al., 1979)。也有学者将其划为七种形态,即水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态或吸附态、硫化物沉淀态和残渣态(Cambrell, 1994)。还有学者将其划为

八种形态,即水溶态、交换态、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(Shuman,1985)。为融合各种不同的分类和操作方法,The Community Bureau of Reference(BCR)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(Fernández et al.,2000)。

在土壤科学和地球化学领域,以 Tessier 的划分方法应用最多(邵孝侯等,1994)。其中包括,(1)可交换态:主要是通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤和沉积物表面上的重金属元素。通过离子交换即可将它们从样品表面上迅速萃取出来。常用的萃取试剂:1 mol/L NH_4OAc 、 BaCl_2 、 CaCl_2 、 MgCl_2 (pH 7.0)、1 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (pH 7.0)、1 mol/L KNO_3 、0.43 mol/L HOAc 等。(2)碳酸盐结合态:这部分金属或被吸持于碳酸盐表面或以共沉淀存在。常用的提取剂有两种,一种是 0.1 mol/L EDTA (pH 6.5),另一种是 1 mol/L NaOAc-HOAc (pH 5.0)。(3)无定形氧化铁和锰结合态:指被吸持在无定形氧化铁锰上或与之形成共沉淀的金属。0.1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (pH 2)对锰氧化物、铁和镁的氢氧化物提取的专一性很强,而且不会破坏有机质和黏土成分。0.175 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 对提取无定形和结晶态铁氧化物的专一性较好。(4)有机态:指被土壤中有有机质络合或螯合的那部分金属。30%热 H_2O_2 (pH 3) + 0.02 mol/L HNO_3 可氧化有机物、溶解硫化物和其他氧化态物质,使被配位、吸附和螯合的金属从有机物中释放出来,而且硅酸盐不会被影响(若是在高温度的强酸作用下硅酸盐会被溶解)。(5)残渣态:指与原生或次生矿物牢固结合的金属。不能被以上浸提剂所提取的,是无效态。碱融法或 HF 同其他强酸(HNO_3 、 HClO_4 、 HCl)的混合液可作为残渣态和全量的提取剂。

重金属的生物有效性(Bioavailability)指重金属能被生物吸收或对生物产生毒性的性状,可由间接的毒性数据或生物体浓度数据评价(朱嬉婉等,1989),所用评价方法有生物试验法、指标评价法、化学形态分析法等。土壤-植物系统中影响重金属生物有效性的因素很多,主要有土壤性质(土壤 pH、土壤的有机质、阳离子交换量)、重金属的复合污染、根际环境和农艺措施(施肥、土壤改良剂、灌溉排水)等(王学锋等,2004)。

一般认为,水溶态重金属能被植物直接吸收利用,离子交换态重金属是最易被植物吸收的部分,该形态重金属通过离子交换和吸附而结合在颗粒表面,其浓度受控于重金属在水中的浓度和水-颗粒表面的分配常数。可交换态在总量中所占比例较少,对环境变化敏感,易于迁移转化。碳酸盐结合态重金属受土壤条件影响,对 pH 值敏感,pH 值升高会使游离态重金属形成碳酸盐共沉淀;相反地,当 pH 值下降时易重新释放出来而进入环境中。Tessier 等学者(1979)认为,铁锰氧化物具有巨大的比表面,其对于金属离子有很强的吸附能力,水环境一旦形成某种适于其絮凝沉淀的条件,其中的铁锰氧化物便载带金属离子一同沉淀下来,由于属于较强的离子键结合的化学形态,因此不易释放。土壤中 Cd、Pb、Zn 的铁锰氧化物占有效态比例较高,正常情况下可利用性不高。有机结合态是以重金属离子为中心离子,以有机质活性基团为配位体的结合,或是硫离子与重金属生成难溶于水的物质。这类金属在氧化条件下,部分有机物分子会发生降解作用,导致部分金属元素溶出,对环境造成一定的影响。由于不同元素与有机化合物的结合能力差异较大,导致土壤重金属有机态比例高低分化。残渣态重金属一般存在于硅酸盐、原生或次生矿物等土壤晶格中,它们来源于土壤矿物,性质稳定,在自然界正常情况下不易释放,能长期稳定在土壤中,不易为植物吸收。

据报道,蔬菜吸收的重金属含量与土壤中重金属全量及 DTPA 所提取的有效态含量有较好的相关性(Ortiz and Alcaniz,2006)。在土壤生态系统中,污染物浓度相对较高的土壤,其植物毒性或动物毒性也相对高(宋玉芳等,2005)。

1.4.2 重金属在土壤—作物系统中的迁移与转化

重金属元素主要积累在土壤耕作层,这是因为:(1)重金属元素的迁移能力较差。在污染的旱作农田中,重金属一般集中分布在耕作层,向下迁移的深度大约在 20~60 cm。(2)重金属在表层土壤富集与土壤的理化性质有关。在长期的地表物理、化学、生物作用下,化学元素经过活化转移、分散富集、吸附沉淀等作用,得到了再分配和分异。我国菜地土壤中某些重金属元素(Cu、Pb、Zn、Cd、Hg 等)在土壤剖面中的分布以表层含量最高,尤以 0~10 cm 的表层为最高,向下递减(张民等,2005)。若使土壤 pH 值降低,增强土壤中重金属的溶解度,加速迁移和转化,将有助于土壤吸附重金属的量减少。在偏碱性环境中,溶解度减小,重金属易在原地积淀。添加有机质使土壤中 Zn、Cd 的水溶态和交换态明显减少,有机结合态增加,而碳酸盐态、铁锰氧化结合态无明显变化,表明土壤有机质能减少重金属元素向植物中的迁移(华路等,1998)。施入氮肥后,土壤变酸,重金属的溶解度增大,土壤吸附重金属的量将减少,元素对植物的有效性则会提高。

在遭受重金属污染的同一土壤中,不同的作物类型对重金属的富集能力不一样。一般规律是:叶菜类>根茎类>瓜果类。用富集系数来评价蔬菜对重金属的吸收能力,可以把蔬菜划分为三类:第一类是低富集的蔬菜(富集系数<1.5%),包括黄瓜、豇豆、冬瓜等;第二类是中富集的蔬菜(富集系数<4.5%),包括茼蒿(茎)、萝卜、葱、番茄等;第三类是高富集的蔬菜(富集系数>4.5%),包括菠菜、芹菜、小白菜等。同一作物不同的部分,一般是:根>茎叶>籽粒。

1.4.3 根系分泌物对重金属形态及有效性的影响

作物在生长过程中,其根系分泌大量的物质,包括渗出物、分泌物、黏胶质、根细胞脱落物和分解物,还包括一定量的无机矿质营养。在分泌的有机物中有可溶性物质如糖、氨基酸、有机酸等,还有极少量的脂肪酸和甾类化合物,以及微量的生长物质和酶类等。根系分泌物是保持根际微生态系统中活力的关键因素,也是根际微生态系统中物质迁移和调节的重要组成部分。如根系分泌物或通过改变 pH 值和氧化还原条件,或通过螯合作用和还原作用来改变根际养分和有害物质的溶解度和移动性,进而调节植物对这些物质的吸收和利用,在克服和缓解逆境胁迫中具有十分重要的意义(郜红建等,2004)。

作物根系分泌物对重金属在土壤中的形态有一定影响(林琦等,2002)。例如,Pb 的存在形态在小麦、水稻土中没有明显不同,根际区域为(酸解态+碳酸盐态)>交换态>铁锰氧化物结合态;非根际区域为(酸解态+碳酸盐态)>铁锰氧化物结合态>交换态。其中,根际交换态 Pb 远大于非根际,即水耕和旱耕的根际交换态 Pb 的活化过程均较强烈。Pb 的生物可利用性增加,导致该区域毒性可能较大。Pb-Cd 交互作用对小麦、水稻根际 Pb 形态转化的影响明显,随 Cd 浓度增大,根际交换态、铁锰氧化物结合态 Pb 下降,Pb 得到活化。水

稻根际交换态 Pb 则与 Cd 复合处理浓度密切相关,当 Cd 的复合处理浓度为 5 mg Cd/kg 土,根际交换态 Pb 的含量较单一 Pb 污染时高;而 Cd 的复合处理浓度为 10 mg Cd/kg 土时,根际交换态 Pb 的活化较单元素强。即 Pb-Cd 交互作用对小麦、水稻根际 Pb 形态转化的影响明显,随 Cd 浓度增大,根际交换态、铁锰氧化物结合态 Pb 下降,Pb 得到活化。Romkens 等(1999)研究证实了植物生长能影响 Cu 污染土壤中 Cu 的形态和可溶性。

1.4.4 土壤微生物对重金属吸附溶解

土壤微生物虽不能降解土壤重金属,但其本身及其代谢产物都能吸附和转化重金属(孙铁珩等,2002)。通过胞外络合作用、胞外沉淀作用以及胞内积累进行生物积累。微生物可通过带电荷的细胞表面吸附重金属离子,或主动吸收重金属离子;将重金属离子富集在细胞表面或内部。微生物细胞壁和黏液层都能直接吸收或吸附重金属。大多数微生物所带的是阴离子基团,有利于对重金属的吸附。细菌细胞吸附重金属离子的组分主要是肽聚糖、脂多糖、磷壁酸和胞外多糖。革兰氏阴性细菌富集重金属离子的位点主要是指多糖分子中的核心低聚糖和氮乙酰葡萄糖残基上的磷酸基及 2-酮-3-脱氧辛酸残基上的羧基。

微生物对重金属积累和吸着的作用方式概括起来有以下几种(周启星,2004):(1)金属磷酸盐、金属硫化物沉淀;(2)细菌胞外多聚体;(3)金属硫蛋白、植物螯合肽和其他金属结合蛋白;(4)铁载体;(5)真菌来源物质对金属的去除;(6)衍生、诱导或分泌的微生物产物与金属去除。

土壤微生物还可通过氧化作用或还原作用,改变重金属的价态来影响到金属的溶解性、移动性以及生态毒性。如某些自养细菌如硫铁杆菌类(*Thiobacillus ferrobacillus*)能氧化 As^{3+} 、 Cu^{+} 、 Mo^{4+} 和 Fe^{2+} 等,假单胞杆菌(*Pseudomonas*)能使 As^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等发生氧化,使这些重金属元素的活性降低。硫还原细菌可通过呼吸过程中以硫酸盐作为电子受体被还原,另一方面可在同化过程中利用硫酸盐合成氨基酸,如胱氨酸和蛋氨酸,再通过脱硫作用使 S^{2-} 分泌于体外。 S^{2-} 可以和重金属 Cd^{2+} 形成沉淀,这一过程在重金属污染治理方面有重要的意义。可溶的 $\text{Hg}(\text{Hg}^{2+})$ 在环境中可以被好氧细菌还原为可挥发的 Hg 单质,并释放到空气中。

1.4.5 重金属污染土壤中地上部作物生长与地下部土壤微生物的相互影响

植物在其生长发育过程中,从土壤中吸收水分、养分的同时,也对土壤产生影响。除了根系穿插的物理效应外,更主要的是根系在其生育期间不断分泌根分泌物,释放到土壤中,影响土壤的物理、化学以及生物学性状,直接或间接地影响土壤的养分有效性、微生物活动、作物连作、有毒重金属和有机污染物在土壤中的生物化学行为等(周启星等,1995)。植物在其生长过程中对其根系土壤微环境产生了影响,如植物吸收硝酸根或钙离子导致根际土壤 pH 的变化,植物根系的生长增加了根际土壤中有机物质的含量和土壤阳离子交换量(Schulin et al., 1995),有机物质增加使一些重金属形成了稳定的重金属-有机复合物,从而影响其形态和生物有效性(Stevenson, 1994)。