



吊兰对土壤镉污染的 耐性与修复

王友保 著



科学出版社

吊兰对土壤镉污染的耐性与修复

王友保 著

科学出版社

内 容 简 介

本书在对土壤重金属污染现状、危害及其植物修复进行分析的基础上,从吊兰对镉的耐性与积累特性,外源调节剂作用下吊兰对镉的耐性与积累特性,吊兰对铜-镉、镉-锌-铅复合污染土壤的修复能力,以及栽培吊兰对土壤镉污染土壤微生物多样性的影响等方面系统介绍了观赏植物吊兰对土壤镉污染的耐性与修复能力,为将观赏植物应用于重金属污染土壤修复提供参考。

本书可作为土壤学、生态学、生物学、环境学、地学、林学、园艺学等专业科研人员的参考用书,也可供其他相关科技工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

吊兰对土壤镉污染的耐性与修复/王友保著. —北京:科学出版社, 2018.12

ISBN 978-7-03-060204-6

I. ①吊… II. ①王… III. 百合科-花卉-观赏园艺-镉-土壤污染-重金属污染-抗性-研究②百合科-花卉-观赏园艺-镉-土壤污染-重金属污染-修复-研究 IV. ①S682.1②X53

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第292038号

责任编辑:胡 凯 许 蕾/责任校对:杜子昂

责任印制:师艳茹/封面设计:许 瑞

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>

天津文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年12月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018年12月第一次印刷 印张:16 1/4

字数:328 000

定价:129.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

近年来,土壤污染问题日益突出,土壤重金属污染已经成为生态系统污染中的典型代表。土壤中重金属污染物的滞留时间长、移动性差、难以被微生物降解,容易在土壤耕层中积累,被生物富集,并能通过食物链对人类健康造成长期的潜在威胁。同时,土壤污染具有隐蔽性或潜伏性、不可逆性和长期性以及分布的不均匀性。一旦土壤被重金属污染,其自然净化和人工治理都非常困难。针对土壤重金属污染开展有效的监测和修复十分迫切。

从 2008 年开始,本实验室燕傲蕾、汪楠楠、吴丹、胡珊、李伟、韦晶晶、张晓玮、尚璐、唐莹莹、于培鑫等研究生先后从不同角度,研究了吊兰对土壤重金属污染的耐性、积累特性和修复效果等,积累了大量一手数据。在对我国土壤重金属污染现状、危害及其植物修复进行分析的基础上,我们综合整理了近十年来本实验室关于吊兰在重金属污染土壤修复研究中的相关成果,从耐镉观赏植物的筛选、吊兰对镉的耐性与积累、外源调节剂对吊兰镉耐性与积累特性的影响、吊兰对镉伴生金属复合污染土壤的修复能力,以及栽培吊兰对土壤镉污染土壤微生物多样性的影响等方面系统介绍了观赏植物吊兰对土壤镉污染的耐性与修复能力,为将观赏植物应用于重金属污染土壤修复提供参考。

由于我们的水平和能力有限,书中疏漏和不当之处在所难免,敬请广大同行专家和读者批评指正。

王友保

2018 年 8 月

目 录

前言	
1 绪论	1
1.1 我国土壤重金属污染现状与污染来源	1
1.1.1 我国土壤重金属污染现状	1
1.1.2 我国土壤重金属污染来源	2
1.2 重金属污染对土壤系统的影响	2
1.2.1 重金属污染对土壤微生物的影响	2
1.2.2 重金属污染对土壤动物的影响	4
1.2.3 重金属污染对土壤酶的影响	5
1.3 重金属污染物对植物的毒害作用	6
1.3.1 重金属污染物对植物的影响	6
1.3.2 重金属污染物对植物的毒害机理	7
1.4 植物对重金属污染物的耐受性	8
1.4.1 植物对重金属污染物的避性	9
1.4.2 植物对重金属污染物的排出与特异分布	9
1.4.3 植物对重金属污染物的结合、钝化作用	9
1.4.4 植物通过活性氧清除系统对重金属胁迫进行抗氧化防卫	10
1.4.5 植物通过诱导形成特异蛋白降低重金属污染危害	11
1.5 重金属污染土壤的植物修复	11
1.6 植物对镉胁迫的抗性及其修复土壤的植物修复	13
1.6.1 土壤 Cd 污染现状及其来源	13
1.6.2 Cd 污染的生态效应	16
1.6.3 Cd 污染土壤的植物修复	21
2 吊兰对镉的耐性与积累特性	23
2.1 耐 Cd 观赏植物的筛选	23
2.1.1 研究设计	23
2.1.2 四种观赏植物对重金属 Cd 的耐性与积累特性	25
2.1.3 四种观赏植物对 Cd 污染土壤酶修复效果的研究	32
2.2 吊兰对土壤 Cd 污染的耐性及其修复效果	36
2.2.1 研究设计	37

2.2.2	吊兰对 Cd 的耐性和累积特性研究	37
2.2.3	吊兰生长对土壤 Cd 形态分布与含量的影响	43
2.2.4	吊兰对 Cd 污染土壤修复效果的研究	46
2.3	吊兰对高浓度 Cd 污染的耐性与修复	52
2.3.1	研究设计	52
2.3.2	高浓度 Cd 污染对土壤酶活性的影响	52
2.3.3	高浓度 Cd 污染对吊兰生长的影响	53
2.3.4	高浓度 Cd 污染对土壤有效态 Cd 含量的影响	55
3	EDTA 与柠檬酸调节下吊兰对土壤镉污染的耐性与修复特性	57
3.1	螯合剂在植物修复中的应用	57
3.1.1	螯合剂的种类	57
3.1.2	螯合剂对土壤重金属的活化	58
3.1.3	螯合剂对植物吸收转运重金属的影响	58
3.2	研究设计	59
3.3	EDTA 与柠檬酸调节对 Cd 污染条件下吊兰生长和生理生化特性的影响	60
3.3.1	EDTA 和柠檬酸调节对 Cd 污染条件下吊兰生长指标的影响	60
3.3.2	EDTA 与柠檬酸对吊兰生理生化指标的影响	63
3.4	EDTA 与柠檬酸调节下吊兰对 Cd 污染土壤酶活性的影响	66
3.4.1	EDTA 单一调节对土壤酶活性的影响	66
3.4.2	柠檬酸单一调节对土壤酶活性的影响	68
3.4.3	EDTA 与柠檬酸混合调节对土壤酶活性的影响	69
3.4.4	EDTA 与柠檬酸调节下吊兰生物量与土壤酶活性的关系	70
3.5	EDTA 与柠檬酸调节对吊兰 Cd 富集特性的影响	71
3.5.1	EDTA 和柠檬酸对土壤中有效态 Cd 含量的影响	71
3.5.2	EDTA 和柠檬酸对吊兰吸收转移 Cd 的影响	72
4	外源磷调节下吊兰对镉的耐性与积累特性	73
4.1	施磷对重金属污染土壤植物修复的意义	73
4.1.1	施肥对于植物吸收重金属的影响	73
4.1.2	施磷对 Cd 污染土壤植物修复的影响	73
4.2	研究设计	74
4.3	施磷对 Cd 污染条件下吊兰生理生化指标的影响	75
4.3.1	施磷对 Cd 污染条件下吊兰叶绿素含量的影响	75
4.3.2	施磷对吊兰叶片细胞膜透性和膜脂过氧化的影响	76
4.3.3	施磷对吊兰叶片抗氧化酶活性的影响	78

4.4	施磷对吊兰吸收与富集 Cd 的影响	79
4.5	施磷对土壤 Cd 形态分布的影响	80
4.5.1	施磷对未种植吊兰的空白组土壤 Cd 形态分布的影响	80
4.5.2	施磷对种植吊兰的实验组土壤 Cd 形态分布的影响	81
4.6	施磷对土壤 Cd 含量的影响	82
4.7	施磷对吊兰修复 Cd 污染土壤酶的影响	83
4.7.1	种植吊兰对 Cd 污染土壤酶活性的影响	83
4.7.2	施磷对吊兰修复土壤酶活性的影响	84
4.7.3	土壤 Cd 形态分布对土壤酶活性的影响	85
4.7.4	四种土壤酶活性对施磷强化吊兰修复 Cd 污染土壤效果的评价	85
5	吊兰对土壤镉伴生金属铜、锌、铅污染的耐性与修复	87
5.1	吊兰对土壤 Cu 污染的耐性与修复特性	87
5.1.1	研究设计	88
5.1.2	吊兰对 Cu 污染土壤的修复特性	89
5.1.3	吊兰对土壤 Cu 的耐性与富集特性	92
5.2	EDTA 与柠檬酸调节下吊兰对土壤 Cu 污染的耐性与修复	95
5.2.1	研究设计	96
5.2.2	单施柠檬酸或 EDTA 对 Cu 污染土壤性质的影响	96
5.2.3	单施柠檬酸或 EDTA 对 Cu 污染土壤中吊兰生长的影响	100
5.2.4	混施柠檬酸和 EDTA 对 Cu 污染土壤中吊兰生长的影响	105
5.2.5	混施柠檬酸和 EDTA 条件下吊兰对土壤 Cu 污染的耐性与富集特性	107
5.3	吊兰对土壤 Zn 污染的耐性与修复特性	112
5.3.1	研究设计	113
5.3.2	吊兰对重金属 Zn 的耐性和积累特性的研究	113
5.3.3	吊兰生长对重金属 Zn 污染土壤修复的影响	116
5.4	吊兰对土壤 Pb 污染的耐性与修复特性	121
5.4.1	研究设计	121
5.4.2	吊兰对重金属 Pb 的耐性和积累特性的研究	121
5.4.3	吊兰生长对重金属 Pb 污染土壤修复的影响	124
5.5	吊兰对土壤 Cd、Zn、Pb 复合污染的耐性与修复	129
5.5.1	研究设计	129
5.5.2	Cd、Zn、Pb 复合污染对吊兰吸收和转运重金属的影响	130
5.5.3	Cd、Zn、Pb 复合污染对吊兰生长的影响	134

6 栽培吊兰对重金属污染土壤微生物数量和土壤酶活性的影响	139
6.1 研究设计	139
6.2 栽培吊兰对 Cu 污染土壤微生物数量和土壤酶活性的影响	141
6.2.1 栽培吊兰对 Cu 污染土壤中微生物数量的影响	141
6.2.2 吊兰对 Cu 污染土壤中酶活性的影响	145
6.2.3 吊兰对 Cu 污染土壤中全铜含量、土壤呼吸速率及有机质的影响	152
6.3 栽培吊兰对 Cd 污染土壤微生物数量和土壤酶活性的影响	154
6.3.1 栽培吊兰对 Cd 污染土壤中微生物的影响	154
6.3.2 栽培吊兰对 Cd 污染土壤中酶活性的影响	159
6.3.3 栽培吊兰对 Cd 污染土壤中全镉含量、土壤呼吸速率及有机质的影响	166
6.4 Pb 污染对吊兰根际土壤中微生物数量及土壤酶活性的影响	168
6.4.1 Pb 污染对吊兰根际与非根际土壤中微生物数量的影响	168
6.4.2 Pb 污染对吊兰根际与非根际土壤中土壤酶活性的影响	173
6.4.3 Pb 污染对吊兰根际与非根际土壤中呼吸作用强度、有机质及 Pb 总量的影响	180
6.5 Zn 污染对吊兰根际土壤中微生物数量及土壤酶活性的影响	183
6.5.1 Zn 污染对吊兰根际与非根际土壤中微生物数量的影响	183
6.5.2 Zn 污染对吊兰根际土壤酶活性的影响	188
6.5.3 Zn 污染对吊兰根际土壤呼吸作用强度、有机质及 Zn 总量的影响	195
7 栽培吊兰对土壤镉、铅污染土壤微生物特性的影响	199
7.1 研究设计	199
7.2 吊兰生长对土壤 Pb、Cd 形态与土壤酶活性的影响	200
7.2.1 吊兰对 Cd、Pb 污染中土壤酶活性的影响	200
7.2.2 吊兰对 Cd、Pb 污染下土壤中重金属形态的影响	202
7.2.3 土壤中两种重金属形态与土壤酶活性的关系	203
7.3 Pb、Cd 污染对吊兰根际土壤微生物数量的影响	205
7.3.1 Pb 污染对吊兰实验组与对照组微生物数量的影响	205
7.3.2 Cd 污染对吊兰实验组与对照组微生物数量的影响	206
7.4 Pb 与 Cd 胁迫下吊兰根际土壤微生物多样性分析	207
7.4.1 Pb 与 Cd 胁迫下吊兰根际土壤微生物细菌多样性分析	208
7.4.2 Pb 与 Cd 胁迫下吊兰根际土壤微生物真菌多样性分析	217

8 重金属污染土壤植物修复展望	227
8.1 修复物种的筛选	227
8.2 基因工程技术的应用	227
8.3 建立修复植物繁育体系	228
8.4 发展组合修复技术	228
8.5 植物修复技术的实施及有关技术的规范与示范	229
8.6 建立土壤修复安全评价标准	229
参考文献	230

1 绪 论

土壤中的微量重金属主要来源于原生岩石。自然成土过程中,原生岩石产生的各种微量重金属在次生层中的再分配,可能造成一些元素的部分损失或富集,致使自然成土土壤也会含有一定数量的重金属。但人为影响,通过水体、大气或直接向土壤中迁移(废水、废气、废渣),使重金属积累到一定数值,超过土壤自净能力,必然导致土壤的重金属污染。土壤重金属污染不但影响作物产量与品质,而且涉及大气和水环境质量,并可通过食物链危害人类的生命和健康,影响到整个人类生存环境的质量。因而土壤重金属污染的有效控制成为环境保护工作中十分重要的内容(Markus and Mcbrathey, 1996; Lottermoser, 1997; 阎伍玖, 1999; 胡正义等, 2000)。事实上,重金属污染并不是近代才发生的。早在数千年前,原始而高污染的铜冶炼技术已导致了古罗马和古代中国的许多铜冶炼基地出现了较为严重的大气和土壤的铜污染(刘诗中, 1995; Hong et al., 1996; 孙凤贤, 1998)。目前,重金属污染已成为影响生态系统的重要污染类型(吴燕玉等, 1998; 陈怀满等, 1999; Lee et al., 2001; 卢瑛等, 2002)。

重金属一般是指比重大于 5 的金属,包括 Fe、Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、Hg、Cr、Ni、Mo、Co 等; As 不是金属,但由于其化学性质和环境行为与重金属有相似之处,通常也归并于重金属的研究范畴(王焕校, 2002)。由于土壤中 Fe 和 Mn 含量较高,因而一般认为它们不是土壤污染元素,但在一定条件下(例如强还原条件),Fe 和 Mn 带来的毒害效应也应引起足够的重视。

1.1 我国土壤重金属污染现状与污染来源

1.1.1 我国土壤重金属污染现状

随着工业污染和城市污染的加剧以及农用化学物质种类、数量的增加,土壤重金属污染日益严重,污染程度在加剧,面积也在逐年扩大。重金属污染物在土壤中移动性差、滞留时间长、难以被微生物降解,并可经水、植物等介质最终影响人类健康。据统计,1980 年我国工业三废污染耕地面积 266.7 万 hm^2 ,1988 年增加到 666.7 万 hm^2 ,1992 年增加到 1000 万 hm^2 (张从,夏立江, 2000)。目前,全国遭受不同程度污染的耕地面积已接近 2000 万 hm^2 ,约占耕地面积的 1/5。我国每年因重金属污染导致的粮食减产超过 1000 万 t,被重金属污染的粮食多达

1200 万 t, 合计经济损失至少 200 亿元 (陈怀满, 1996; 韦朝阳, 陈同斌, 2001)。根据农业部环境监测系统近年的调查, 我国 24 个省 (市) 城郊、污水灌溉区、工矿等经济发展较快地区的 320 个重点污染区中, 污染超标的大田农作物种植面积为 60.6 万 hm^2 , 占调查总面积的 20%。其中重金属含量超标的农作物种植面积约占污染物超标农作物种植面积的 80% 以上, 尤其是 Pb、Cd、Hg 和 Cu 及其复合污染最为突出。从目前开展重金属污染调查的情况来看, 当前我国大多数城市近郊土壤都受到了不同程度的污染, 其中 Cd 污染较普遍, 污染面积近 1000 万 hm^2 , 其次是 Pb、Zn、Cu、Hg 等。

1.1.2 我国土壤重金属污染来源

环境中的重金属可以通过大气污染物沉降、污水灌溉、固体废弃物排放、农用物资施用等途径进入土壤 (崔德杰, 张玉龙, 2004)。大气中的重金属主要来源于能源、冶金和建筑材料生产等产生的气体和粉尘。除 Hg 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土壤。Lisk 报道, 煤中含有 Ce、Cr、Pb、Hg、Ti 等金属元素, 石油中含有相当量的 Hg。随石油和煤的燃烧, Hg 颗粒随烟尘进入大气; 而燃煤是大气中 As 的重要污染来源 (崔德杰, 张玉龙, 2004)。污水灌溉在我国已有悠久的历史, 特别是到 20 世纪 50 年代, 污水灌溉在我国北方地区得到大规模发展。然而污水灌溉在解决干旱地区作物需水问题的同时, 也带来了严重的土壤污染问题。据农业部进行的全国污灌区调查, 在约 140 万 hm^2 的污灌区中, 遭受重金属污染的土地面积占污灌区面积的 64.8%, 其中轻度污染的占 46.7%, 中度污染的占 9.7%, 严重污染的占 8.4% (马旭红等, 2006)。工矿区重金属污染主要由采矿和冶炼中的废水、废渣及降尘造成, 这在中国南方地区表现得尤为突出。此外, 农药、化肥和地膜是重要的农用物资, 但长期不合理使用, 也可以导致土壤重金属污染。某些农药中含有 Ni、As、Cu、Zn 等金属元素, 磷肥中含较多的重金属元素, 其中尤以 Cd、As 元素含量为高, 长期使用也可能造成土壤 Cd、As 的严重污染。

1.2 重金属污染对土壤系统的影响

1.2.1 重金属污染对土壤微生物的影响

微生物是生态系统的重要组成部分, 在物质循环和能量流动过程中起着重要作用, 微生物正常的生理活动也是维持生态系统功能的重要保障 (周宝利, 陈玉成, 2006)。微生物是土壤中数量最多的生物类群, 也是土壤形成的推动者。微生物是土壤基础呼吸的主要来源, 它在一定程度上决定着土壤的基本性质, 对土壤

的肥力、营养元素的迁移和转化等起着重要作用,而且对土壤污染物的结合、钝化、分解等起着重要作用。同时,土壤微生物的分布与活动,反映了环境、生物因子对微生物的分布习性、群落组成、种群演替及其功能的影响,因此土壤微生物的数量分布,可以敏感地反映土壤环境质量的变化(Bastida et al., 2008; 杨良静等, 2009)。重金属污染可严重影响土壤微生物的生物量、种类、种群结构以及生理生化性质,破坏土壤微生物的正常区系组成。这使得微生物成为表征土壤质量的敏感性指标之一(Kandeler et al., 1997; Shweta et al., 2001; 滕应等, 2004; 王嘉等, 2006)。随着环境污染的加剧,人们逐渐注意到重金属对微生物介导的生态过程的影响,如对土壤氮素循环的负面作用等。重金属对微生物的生态效应研究对于认识生态环境退化过程具有重要意义,据此可较早预测重金属毒害下土壤养分及环境质量的变化过程(Gross et al., 2000)。

1.2.1.1 重金属污染对土壤微生物生物量的影响

土壤的微生物生物量是指土壤中体积小于 $5000\mu\text{m}^3$ 的生物总量(不包括活的植物体),它能代表参与调控土壤中能量和养分循环以及有机质转化所对应生物量的数量。微生物生物量氮和碳转化迅速,是比较敏感的评价重金属污染程度的指标(蒋先军, 骆永明, 2000; 王嘉等, 2006)。

研究表明,长期受金属污泥污染的土壤,微生物生物量有下降的趋势。在污染矿区土壤中,靠近矿区土壤的微生物生物量明显低于远离矿区的土壤,并且距离矿区越近,生物量的下降幅度越明显(McGrath et al., 1995; Khan et al., 1998)。Shukurov (2005) 研究发现长期受工业废水污染的土壤,微生物生物量远低于正常土壤。低浓度的重金属能刺激微生物的生长,而高浓度则导致土壤微生物生物量碳的明显下降。在重金属复合污染的土壤中,当重金属总量达到 658mg/kg 时,生物量仅为对照的 32%,当重金属总量达 3446mg/kg 时,生物量为对照的 22%,生物量碳与土壤有机碳比值较对照下降 35%(Dai et al., 2004)。

1.2.1.2 重金属污染对土壤微生物群落结构的影响

土壤微生物种群结构是表征土壤生态系统群落结构及其稳定性的重要指标(王嘉等, 2006)。由于土壤微生物在生理、形态等方面差异较大,对其种群进行定量分析还存在较大困难。目前,常采用 Biolog 碳素法来检测土壤微生物的群落结构(钟鸣, 周启星, 2002)。研究显示,该方法对土壤微生物群落测定的重现性较好,能区分不同土壤类型的微生物群落结构,对于植物生长条件下土壤微生物群落结构的差别也具有较高的灵敏性(Knight et al., 1997; Kell and Tate, 1998; Moffett et al., 2003)。

各类菌对重金属的敏感程度不同,对污染的耐性也不同,一般表现为真菌>

细菌>放线菌 (Komarova and Sul'man, 2002)。一般认为重金属污染会减少微生物对单一碳底物的利用能力, 减少群落的多样性。重金属的胁迫, 可造成微生物细胞代谢及功能的改变, 引起微生物的生存力和竞争力发生变化, 导致种群大小的改变 (Roane and Pepper, 1999; Suhadolic et al., 2004; 段学军, 闵航, 2004; 段学军, 盛清涛, 2005)。但从微生物进化的角度来看, 适当浓度的重金属污染, 对微生物物种多样性的增加和抗性的提高, 都有着一定的积极作用。

1.2.1.3 重金属污染对土壤微生物代谢活动的影响

重金属污染会导致微生物呼吸强度的一系列改变, 引起微生物体内代谢过程的紊乱, 影响微生物的代谢功能, 而这种影响会进而影响到土壤的生化过程, 改变土壤的质量状况 (Brookes and McGrath, 1984; McGrath et al., 1995)。对于重金属污染对土壤微生物代谢活动的影响, 常采用代谢熵这一概念。一般认为代谢熵随污染程度的增加而上升, 可以作为微生物生理的一个敏感指标, 反映重金属的污染程度 (孙波等, 1997; 王嘉等, 2006)。此外, 重金属污染对微生物在土壤中有有机氮素的矿化作用、固氮作用、硝化及反硝化作用等均可产生显著影响。研究发现 As、Cd、Cr、Pb、Hg 和 Ni 等重金属在土壤氮素转化过程中, 均能够显著抑制氮的矿化作用 (Brookes and McGrath, 1984)。

1.2.2 重金属污染对土壤动物的影响

作为土壤生态系统中的重要组成部分, 土壤动物具有数量大、种类多、移动范围小和对重金属污染敏感等特点。目前国内外关于重金属污染对土壤动物的影响, 报道了较多研究成果 (van Straalen, 1998; Cortet et al., 1999; Frouz, 1999), 其中关于污染区多种重金属复合污染条件下的实地调查研究占有重要地位 (王宗英等, 2000; 查书平等, 2004)。为了明确单一元素对土壤动物的影响, 李忠武等 (2000)、张永志等 (2006) 进行了 Cd、Cu 等对土壤动物群落结构影响的室内模拟研究。现有研究显示, 重金属污染将导致土壤动物群落个体数和类群数减少, 并使群落类群发生改变, 群落多样性指数下降, 土壤动物种类与个体数量和重金属处理浓度的自然对数呈明显负相关 (李忠武等, 2000)。在多种重金属复合污染条件下, 土壤动物群落结构也有相似的变化 (王振中, 张友梅, 1990; 王振中等, 1994)。工业污染区土壤重金属的过量累积, 导致土壤动物的种类和数量减少, 主要表现是常见类群和稀有类群的减少或消失, 而优势类群中的种类也明显减少, 尤其是稀有种和常见种; 土壤动物的表聚性减弱, 垂直变化和缓, 甚至出现逆分布现象, 土壤动物的数量与重金属浓度呈极密切的负相关关系 (Migliorini et al., 2004)。

重金属污染对土壤动物的影响程度不仅与其含量有关, 而且与土壤的氧化还原特性 (如 Cd 和 Zn 在还原反应条件下毒性更大, 而 As 在氧化状态时毒性更强)、

pH (pH 越高, 重金属溶解度越低, 毒性越小)、胶体的吸附作用、重金属的络合和螯合作用等有关(朱永恒等, 2006)。所以需要考虑土壤的理化性质, 才能综合地判断重金属污染对土壤动物的负面影响。

1.2.3 重金属污染对土壤酶的影响

土壤酶是由土壤微生物、动植物活体分泌和动植物残体遗骸分解释放到土壤中, 具有一定催化能力的生物活性物质。自 1899 年 Woods 在美国俄亥俄州召开的美国科学进步学会年会上提出有关土壤酶的研究报告, 伴随着植物、动物、生物化学等方面研究的众多进步, 土壤酶学得到了快速发展和广泛应用。土壤酶是一种生物催化剂, 控制着土壤中一些重要的生物化学过程, 土壤酶活性能够直接反映土壤生物化学过程的强度和方向。土壤是一个复杂的多相体系, 土壤酶活性受到许多因素影响: 土壤 pH、有机质、土壤养分及微生物种类等(王垒九, 1993), 土壤重金属离子可以对土壤酶活性产生抑制或激活作用, 同时土壤酶活性变化影响土壤养分释放及从土壤中获取养分的作物生长, 因此测定土壤酶活性, 将对土壤污染程度及其对作物生长的影响有更深入的了解(和文祥等, 2000a, 2000b, 2004)。对土壤酶活性的研究, 过去多集中在土壤肥力方面, 随着环境问题日益严重, 土壤酶活性在土壤重金属污染研究中引起了越来越多的注意(周礼恺等, 1985)。到 20 世纪 70 年代, 国内外学者将土壤酶学应用到土壤重金属污染的研究领域中, 在应用土壤酶进行土壤肥力评价、土壤污染诊断、土壤污染修复及其修复效果的评价等方面取得了众多的研究成果(和文祥等, 2000a; 滕应等, 2002, 2003; Chen et al., 2005)。

土壤酶活性作为反映土壤生物性能最稳定、最敏感的指标之一, 也逐渐成为测定土壤污染和监测由污染所导致的土壤的各种变化的一种常用生物学指标(沈桂琴, 廖瑞章, 1987)。脲酶广泛存在于土壤中, 是目前研究得相对比较深入的一种土壤酶(和文祥, 朱铭莪, 1997)。脲酶专一性较强, 它能酶促尿素水解产生氨、二氧化碳和水, 其中氨是植物的氮源之一(关松荫, 1987; Perucci et al., 1982; Sakorn, 1987)。因此脲酶大量存在可为植物提供自身生长所需的氮。研究证明, 磷酸酶与土壤碳、氮含量呈正相关, 与土壤有效磷含量及 pH 也有关。磷酸酶活性是评价土壤磷素生物转化方向与强度的指标(赵兰波, 姜岩, 1986)。过氧化氢酶促进过氧化氢的分解, 有利于防止它对生物体的毒害作用, 其活性可以反映土壤呼吸强度, 并与有机质含量、微生物数量等有关(关松荫, 1987)。蔗糖酶对增加土壤中易溶性营养物质起重要作用, 与土壤有机质、氮、磷含量, 微生物数量及土壤呼吸强度等许多土壤因子有关(Lee et al., 2001)。因此很多研究中土壤酶活性都被作为检测重金属污染的指标。史长青(1995)的研究表明, 水稻土土壤脲酶活性与 Cd、Cu、Zn 呈显著负相关, 过氧化氢酶与 Pb 呈显著负相关; 认为脲

酶、过氧化氢酶可作为土壤污染指标。高扬等(2010)的研究表明,土壤中低浓度 Pb 可促进脱氢酶和脲酶活性,但对磷酸酶起抑制作用;种植玉米可减轻 Cd、Pb 对磷酸酶和脲酶的影响,促进土壤呼吸,但对提高脱氢酶活性作用不显著,同时,种植玉米有利于降低 Cd、Pb 对脲酶和脱氢酶的抑制作用。王涵等(2009)的研究表明,Cu、Cd、Pb、Zn 的总量和有效态含量与脲酶、纤维素酶、碱性磷酸酶和多酚氧化酶活性显著正相关,与过氧化氢酶活性则显著负相关。

概括起来,重金属对酶的作用,可能表现出三种类型:

(1) 酶作为蛋白质,需要一定量的重金属离子作为辅基,重金属的加入能促进酶活性中心与底物间的配位结合,使酶分子及其活性中心保持一定的专性结构,改变酶催化反应的平衡性质和酶蛋白的表面电荷,从而增强酶活性,即有激活作用(和文祥等,2000b)。胡荣桂等(1990)研究发现,低浓度 Cd 和 Pb 对红壤中脲酶具有激活作用。沈桂琴和廖瑞章(1987)的研究显示,Cr 对土壤脲酶、转化酶、碱性磷酸酶和蛋白酶活性具有激活作用,脲酶的反应最敏感。Todorov 等(1987)研究发现 Pb 对蛋白酶活性没有显著影响,但明显激活脲酶活性。此外,一些研究还发现了“抗性酶活性”现象,认为当重金属在土壤达到一定质量分数时,大部分微生物死亡,而一小部分微生物在有毒物质污染下能生存下来,自行繁殖,从而产生抗性酶活性,表观上酶活性值降低后又增大,有时还会出现多个抗性峰(沈桂琴,廖瑞章,1987)。吴家燕等(1990,1991)对水稻根系酶活性的研究也发现了类似现象。

(2) 重金属占据了酶的活性中心,或与酶分子的巯基、氨基和羧基结合,导致酶活性降低,即有抑制作用(Chen et al., 2005)。杨志新和刘树庆(2000, 2001)发现,Cd、Zn、Pb 对土壤酶活性的抑制效应顺序为 $Cd > Zn > Pb$; 在过氧化氢酶、脲酶、碱性磷酸酶、转化酶中,脲酶受重金属的抑制作用最为敏感。因此,人们提出了使用土壤脲酶、脱氢酶、转化酶、磷酸酶等作为土壤重金属污染监测指标。

(3) 重金属与土壤酶没有专一性对应关系,酶活性没有受到影响。

由于土壤的机械组成和有机质质量分数、土壤 pH、温度与水分含量、植物生长状况、重金属的种类和离子价等均可以显著影响土壤中酶活性的表现,现有的相关监测结果差异较大,这方面的研究仍然亟待加强(和文祥等,2000b)。

1.3 重金属污染物对植物的毒害作用

1.3.1 重金属污染物对植物的影响

重金属污染物可以通过影响种子的呼吸强度、影响种子内水解酶的活性等方式,对植物种子质量产生明显影响。植物在生长过程中,重金属污染物既可以通

过影响土壤微生物和土壤酶活性的变化,影响土壤中某些元素的释放和可给态量,影响植物对元素的吸收,也可以通过直接抑制植物根系的呼吸作用,影响根系的吸收能力。此外,重金属元素之间的相互作用,也能影响到植物对元素的吸收。如 Zn、Ni、Co 等元素能严重妨碍植物对 P 的吸收;Al 能使土壤中的 P 形成不溶性的铝磷酸盐,影响植物对 P 的吸收;As 能影响植物对 K 的吸收(王焕校,2002)。

植物在受到重金属污染物的影响尚未出现可见症状之时,在组织和细胞中可能已发生亚细胞显微结构等方面的变化,这些变化主要从细胞核、线粒体结构、叶绿体结构、核仁以及对根尖细胞分裂和染色体的影响等方面来表现。而在植物的生理生化方面,重金属可以通过诱导植物组织生物自由基大量形成,促进细胞膜系统脂质过氧化,导致细胞膜通透性增加,细胞内容物流失,造成植物生长发育不良。重金属对植物光合作用的影响也是比较广泛的。过量的 Cu、Cd 或 Pb 都可能通过直接抑制光合作用中电子的运输,间接改变光合作用活性,减少光合色素的含量,以及破坏叶绿体在其各个水平上的组织结构(Krupa and Baszyński, 1995; Molas et al., 2002)。如 Pb 能抑制菠菜叶绿素中光合电子传递,抑制光合作用中对 CO₂ 的固定;Cd 可以抑制光系统 II 的电子运转,影响光合磷酸化作用,并增加叶肉细胞对气体的阻力,从而使光合作用下降。Cd 对呼吸作用的影响与 Cd 对呼吸酶的干扰有关,低浓度 Cd 刺激酶活性和三羧酸循环以产生能量是呼吸增加的重要原因,但随着 Cd 浓度增加,酶活性受抑,呼吸作用下降。重金属污染物对蒸腾作用也有明显的影响。在低浓度重金属污染物刺激下,细胞膨胀、气孔阻力减少,蒸腾加速。当污染物浓度超过一定值后,可能诱发脱落酸(ABA)浓度增加,使得气孔蒸腾阻力增加或气孔关闭,蒸腾强度降低。如污染物浓度太高,叶片伤斑面积扩大,可导致蒸腾速度急剧下降。这种情况下随毒物浓度升高,蒸腾比率明显按比例降低。此外,重金属污染物对植物体内的化学成分也有明显影响。如 Cd 在蚕豆种子内的积累,能明显影响种子中氨基酸、蛋白质、糖、淀粉和脂肪的含量(Zhang and Yang, 1994; 段昌群,王焕校,1995;王焕校,2002;谢建治等,2005)。

1.3.2 重金属污染物对植物的毒害机理

重金属使生物中毒的分子机理,目前还不是很清楚,但是从大量的生物毒性试验结果可以推测,毒性是由于重金属与生物大分子作用造成的。在对重金属毒害机理进行深入研究后,郁建栓(1996)从生物活性点位、重金属对生物毒性效应的分子机理、金属离子对生物大分子活性点位的竞争及其与金属生物毒性的关系等方面进行了综述。

生物活性点位是生物大分子中具有生物活性的基因和物质。许多生物过程需要金属离子的参与,这些金属离子通常结合在生物大分子的活性点位上。外来的

重金属进入生物体后,可以和生物大分子上活性点位结合,也可以和其他非活性点位结合。当这些重金属和生物大分子上活性点位或非活性点位结合后,在一定的情况下对生物产生毒性。生物活性点位是重金属进攻的部位之一,结合在活性点位上的微量金属可被外来重金属所取代,由此可引起生物的各种病变,金属酶活性中心的金属被重金属置换,也能使酶失活。此外,某些元素离子的氧化还原作用也可使金属酶辅基的活性键受破坏,使酶失活。例如,含巯基的酶(如 NR 酶)对重金属非常敏感,如 Cd 和 NR 酶中的巯基有很高的亲和性,能破坏酶的活性;Hg 和 As 的有机化合物可与巯基结合,从而抑制巯基酶的作用。

当进入生物体内的金属不止一种时,引起的生物毒性效应除与金属离子的种类、浓度以及金属离子与生物大分子结合的部位有关外,还与这些金属在生物体内的相互作用有关。Se 被认为是竞争能力最强的金属之一,它几乎能对所有金属的毒性产生拮抗作用。这实质上是 Se 本身改变了金属对生物大分子活性位点的亲和力,而使这些金属转移到生物生理和代谢有利的位置上。类似的金属间的拮抗效应并不少见,研究显示, Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 对酶活性位点的竞争减小了 Pb^{2+} 产生毒性的可能, Zn^{2+} 对 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的毒性均具有拮抗作用(郁建栓, 1996; 王焕校, 2002)。

事实上,细胞内的重金属离子(如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+})不仅能与酶活性中心或蛋白质中的巯基结合,而且还能取代金属蛋白中的一些必需元素(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{2+}),导致生物大分子构象改变、酶活性丧失及必需元素缺乏,干扰细胞的正常代谢过程;重金属还能够干扰物质在细胞中的运输过程(如 Al^{3+} 能抑制植物对 Ca^{2+} 的吸收和运输,并能通过氧化还原反应产生自由基而导致细胞氧化损伤,造成植物受害)(Alscher, 1989; van Assche and Clijsters, 1990; Rengel and Elliott, 1992; Scandalios, 1993; Luna et al., 1994; Gallego et al., 1996; Schützendübel et al., 2002; 黄玉山等, 1997; 张玉秀等, 1999)。

1.4 植物对重金属污染物的耐受性

由于受到植物生态学、遗传学特性等因素的影响,不同植物对重金属污染的耐受性不同,同种植物的不同种群、同一种群内的不同个体对重金属污染的耐受性也可能存在较大的差异性。研究植物的耐重金属机理对于生产绿色食品、治理环境污染和保护生态环境都具有重要意义(江行玉, 赵可夫, 2001; 王焕校, 2002; 张玉秀等, 1999)。对于耐性(tolerance)和抗性(resistence)这两个概念,研究人员的认识和理解并不一致,有些研究人员甚至认为二者可以通用。Tomsett 和 Thurman (1988)指出,植物对重金属的抗性指植物能够在较高含量的重金属污染环境中生长,且不出现在生长率下降、死亡等毒害症状。而 Baker (1987)则认为植物的抗性是植物能够在重金属胁迫环境中存活、繁殖后代,并且这种能力可