



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

东北森林土壤功能性有机碳组分及其生态效应

有机酸与落叶松对Pb、Cd 胁迫的响应与适应性

宋金凤 崔晓阳 著



科学出版社



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

东北森林土壤功能性有机碳组分及其生态效应

有机酸与落叶松对 Pb、Cd 胁迫的响应与适应性

宋金凤 崔晓阳 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书采用高效液相色谱-质谱法,系统研究了不同程度 Pb、Cd 等重金属胁迫下落叶松幼苗、野外重金属污染的落叶松人工林根系的有机酸分泌行为;研究了 Pb、Cd 单一及复合胁迫下,不同种类和浓度外源有机酸对落叶松幼苗多种生理生化特性、生长和重金属吸收积累的影响及作用程度。本研究能为东北地区矿山造林树种筛选及生态风险规避等提供可能的普适性指标,也能为重金属胁迫土壤的有效利用及修复开辟新思路。

本书可作为大中专院校土壤学、林学、森林培育学、生态学、环境学等专业的师生及科研院所研究人员的参考书,还可作为广大基层农林工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机酸与落叶松对 Pb、Cd 胁迫的响应与适应性/宋金凤,崔晓阳著.
—北京:科学出版社,2017.12

(东北森林土壤功能性有机碳组分及其生态效应.博士后文库)

ISBN 978-7-03-054689-0

I. ①有… II. ①宋… ②崔… III. ①落叶松-有机酸-分泌-生态-适应性-研究 IV. ①S791.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 243694 号

责任编辑:张会格 / 责任校对:郑金红

责任印制:肖 兴 / 封面设计:刘新新

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>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 12 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017 年 12 月第一次印刷 印张:12 3/4

字数:235 000

定价:92.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《博士后文库》编委会名单

主 任 陈宜瑜

副主任 詹文龙 李 扬

秘书长 邱春雷

编 委(按姓氏汉语拼音排序)

付小兵 傅伯杰 郭坤宇 胡 滨 贾国柱 刘 伟

卢秉恒 毛大立 权良柱 任南琪 万国华 王光谦

吴硕贤 杨宝峰 印遇龙 喻树迅 张文栋 赵 路

赵晓哲 钟登华 周宪梁

《博士后文库》序言

1985年，在李政道先生的倡议和邓小平同志的亲自关怀下，我国建立了博士后制度，同时设立了博士后科学基金。30多年来，在党和国家的高度重视下，在社会各方面的关心和支持下，博士后制度为我国培养了一大批青年高层次创新人才。在这一过程中，博士后科学基金发挥了不可替代的独特作用。

博士后科学基金是中国特色博士后制度的重要组成部分，专门用于资助博士后研究人员开展创新探索。博士后科学基金的资助，对正处于独立科研生涯起步阶段的博士后研究人员来说，适逢其时，有利于培养他们独立的科研人格、在选题方面的竞争意识以及负责的精神，是他们独立从事科研工作的“第一桶金”。尽管博士后科学基金资助金额不大，但对博士后青年创新人才的培养和激励作用不可估量。四两拨千斤，博士后科学基金有效地推动了博士后研究人员迅速成长为高水平的研究人才，“小基金发挥了大作用”。

在博士后科学基金的资助下，博士后研究人员的优秀学术成果不断涌现。2013年，为提高博士后科学基金的资助效益，中国博士后科学基金会联合科学出版社开展了博士后优秀学术专著出版资助工作，通过专家评审遴选出优秀的博士后学术著作，收入《博士后文库》，由博士后科学基金资助、科学出版社出版。我们希望，借此打造专属于博士后学术创新的旗舰图书品牌，激励博士后研究人员潜心科研，扎实治学，提升博士后优秀学术成果的社会影响力。

2015年，国务院办公厅印发了《关于改革完善博士后制度的意见》（国办发〔2015〕87号），将“实施自然科学、人文社会科学优秀博士后论著出版支持计划”作为“十三五”期间博士后工作的重要内容和提升博士后研究人员培养质量的重要手段，这更加凸显了出版资助工作的意义。我相信，我们提供的这个出版资助平台将对博士后研究人员激发创新智慧、凝聚创新力量发挥独特的作用，促使博士后研究人员的创新成果更好地服务于创新驱动发展战略和创新型国家的建设。

祝愿广大博士后研究人员在博士后科学基金的资助下早日成长为栋梁之才，为实现中华民族伟大复兴的中国梦做出更大的贡献。



中国博士后科学基金会理事长

前 言

随着工业化、城市化、农业现代化的发展，人类向土壤中排放的重金属逐年增加，重金属胁迫日益严重，特别是 Pb 和 Cd 胁迫。Pb 和 Cd 均是植物生长的非必需元素，土壤中过量的 Pb、Cd 能在植物体内残留，并对植物生长发育和生物量积累产生严重影响，降低植物产量和品质。因此，植物对重金属胁迫的响应规律和适应性一直是多学科关注的热点，如何修复 Pb、Cd 污染土壤和恢复土壤原有功能也成为近年来生态修复研究领域的重要内容之一。

有机酸是森林生态系统中普遍存在的一类功能性有机碳组分，也是土壤胁迫下植物根系分泌的一种高活性有机成分，在森林土壤中广泛分布。有机酸能通过调节林木的抗氧化酶活性、渗透调节物质含量等多种途径影响森林植物的生理生态功能，进而深刻影响林木的生长、发育、存活及生态适应能力。作为森林生态系统中有机酸的重要来源，除有机物分解释放和微生物分泌外，植物根系有机酸的分泌行为也不容忽视。在遭受土壤重金属逆境后，植物根系最先感受胁迫，并迅速做出反应，能通过根系生理上的一系列改变来适应胁迫环境。有研究证实，磷、铁等某些矿质元素胁迫可诱导植物根系特异性地分泌有机酸，以使植物适应养分环境胁迫，这是植物对养分胁迫产生的一种生理适应机制。水分胁迫条件下，植物根系也合成或分泌某些类型的有机酸，以改善干旱条件下植物的活性氧代谢、减轻膜脂过氧化作用，从而减轻水分胁迫对植物的伤害，提高植物对干旱胁迫的抗性。值得指出的是，重金属胁迫也诱导植物根系分泌物大量增加，特别是大量分泌有机酸，这是一种较为普遍的主动适应性反应。在重金属胁迫下，植物根系有机酸分泌种类和含量的变化具有胁迫因子与植物类型等因素间高度的特异性，在不同因子或不同浓度重金属胁迫下，植物根系有机酸的分泌量和种类都不同。

我国东北地区广大范围内有一定面积的矿山土壤亟须复垦，如黑龙江省境内的伊春市西林铅锌矿、鸡西煤矿机械有限公司（以下简称鸡西煤矿）等。这些特殊的土壤立地条件下，Pb、Cd 等重金属污染常普遍存在。落叶松（*Larix olgensis*）是我国东北山区的重要乡土树种，其对环境条件要求不严格，所以就成为该地区矿山土壤植被恢复与林业复垦的优选树种和先锋树种。但在较严重的重金属胁迫下，落叶松的成活与生长仍然受到很大限制。通过前人的研究可以假设，在 Pb、Cd 等重金属胁迫条件下，落叶松也能通过根系有机酸分泌的变化调节其自身功

能, 并适应环境胁迫, 但目前不同程度 Pb、Cd 胁迫下落叶松根系有机酸的分泌行为, 外源有机酸如何影响 Pb、Cd 胁迫下落叶松的生理生化特性和生长, 以及如何影响苗木吸收运输重金属元素等研究还未见报道。本书以我国东北林区先锋造林树种——落叶松为对象, 以重金属胁迫下林木根系分泌的有机酸为切入点, 通过在不同程度的 Pb、Cd 胁迫土壤中栽植落叶松苗木, 采用高效液相色谱-质谱法系统研究了不同程度 Pb、Cd 等重金属胁迫条件下落叶松根系分泌有机酸的种类和含量, 并对野外重金属污染条件下生长的落叶松人工林采集根际土壤进行了有机酸定性和定量分析, 从而探讨重金属污染下落叶松根系有机酸的分泌行为。并通过外源添加不同种类和浓度的有机酸溶液, 研究了 Pb、Cd 单一及复合胁迫下外源有机酸对落叶松幼苗多种生理生化特性、生长和重金属吸收积累的影响及作用程度。本书旨在研究不同土壤胁迫条件下落叶松根系分泌有机酸的生态适应意义, 对土壤逆境下落叶松根系有机酸的分泌行为及其生态意义做出科学评价, 从而提高落叶松对重金属的抗性、修复与治理重金属污染土壤提供理论参考和依据, 为东北地区矿山造林树种筛选及生态风险规避等提供可能的普适性指标, 同时也能为重金属胁迫土壤的有效利用及修复开辟新思路。

全书共由 6 章组成: 第 1 章为引言, 主要介绍土壤重金属胁迫, 特别是 Pb、Cd 胁迫对植物的危害, 重金属逆境下植物根系有机酸的分泌行为变化, 以及有机酸在植物对逆境土壤反应中的积极作用。第 2 章为土壤 Pb、Cd 胁迫下落叶松根系有机酸的分泌行为研究, 主要介绍不同程度 Pb、Cd 胁迫条件下, 落叶松幼苗在胁迫不同时间内根系分泌有机酸的种类和含量动态。第 3 章为外源有机酸对 Cd 胁迫下落叶松幼苗生态适应性的影响研究, 主要介绍土壤 Cd 胁迫条件下, 不同浓度外源草酸和柠檬酸处理不同时间后, 对落叶松幼苗叶片相对电导率, 丙二醛 (MDA)、脯氨酸 (Pro)、可溶性蛋白和色素含量, 以及超氧化物歧化酶 (SOD) 和过氧化物酶 (POD) 活性等多种生理生化特性的影响, 对苗木叶片和细根内 Cd 吸收积累、苗高和地径等生长指标的影响, 从而对有机酸的生态意义进行综合评价, 并构建有机酸分泌行为与苗木适应土壤 Cd 胁迫条件的关系模式。第 4 章为外源有机酸对 Pb 胁迫下落叶松幼苗生态适应性的影响研究, 主要介绍不同种类和浓度外源有机酸处理不同时间后, Pb 胁迫下落叶松幼苗多种生理生化特性、生长及元素吸收运输的变化, 对有机酸的生态意义进行综合分析, 并构建有机酸分泌行为与苗木适应 Pb 胁迫土壤条件的关系模式。具体包括叶片细胞膜透性和 MDA 含量, SOD 和 POD 活性, 脯氨酸、可溶性蛋白和叶绿素含量, 叶片叶绿素荧光参数 (F_v/F_m 和 F_v/F_0)、根系表面积、长度、体积和比根长等形态特性, 叶片和细根 Pb 及 Mg、K、Ca 和 Fe 等几种养分元素含量, 苗木苗高和地径生长率, 叶、茎和根等各部分生物量干重。第 5 章为 Pb、Cd 复合胁迫下外源有机酸对落叶松

幼苗抗逆性的影响研究, 主要介绍 Pb、Cd 复合胁迫下, 不同浓度外源草酸、柠檬酸、琥珀酸对落叶松幼苗生长及生理生化特性的影响及机制, 包括叶片细胞膜透性, SOD 和 POD 活性, MDA、脯氨酸、可溶性蛋白和叶绿素含量, 叶片和细根 Pb、Cd 积累预分配, 苗木死亡率、生长率和各部分生物量, 阐明这两种重金属在影响落叶松幼苗生长发育中的交互作用, 以及外源有机酸对缓解植物重金属胁迫毒害的积极效果。第 6 章为主要结论与研究展望。

本书根据中国博士后科学基金面上资助项目(一等)(20070420153)、中国博士后科学基金特别资助项目(200801277)和国家自然科学基金项目(31370613)的部分研究成果撰写而成。

各章节著作人员为: 宋金凤著第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章; 崔晓阳著第 2 章及第 6 章。

本书在编写过程中参考了国内外大量的相关文献, 在此一并致谢。由于著者水平有限, 书中难免有不足之处, 敬请广大读者批评指正。

著 者

2016 年 6 月

目 录

1 引言	1
1.1 土壤重金属污染	1
1.1.1 土壤重金属的来源与种类	1
1.1.2 土壤重金属污染现状	3
1.1.3 土壤中重金属的危害	7
1.1.4 重金属对植物的伤害机制	21
1.2 根系有机酸分泌——土壤逆境的适应机制	21
1.3 胁迫诱增性有机酸——植物对逆境的适应性反应	23
1.3.1 有机酸影响土壤中重金属的活性和植物对重金属的积累	23
1.3.2 有机酸影响植物的生理生化特性和生长发育	26
1.4 研究的主要内容	32
1.5 研究的创新性与目的意义	33
1.5.1 特色与创新性	33
1.5.2 目的与意义	34
参考文献	35
2 土壤 Pb、Cd 胁迫下落叶松根系有机酸的分泌行为研究	55
2.1 材料与方法	56
2.1.1 野外研究	56
2.1.2 室内实验研究	59
2.2 结果与分析	60
2.2.1 Pb 和 Cd 污染下落叶松人工林根系有机酸的分泌行为	60
2.2.2 Cd 胁迫下一年生落叶松苗根系有机酸的分泌行为	61
2.2.3 Pb 胁迫下一年生落叶松苗根系有机酸的分泌行为	67
2.2.4 Pb、Cd 胁迫下二年生落叶松根系有机酸的分泌行为	73
2.3 本章结论	75
参考文献	76
3 外源有机酸对 Cd 胁迫下落叶松幼苗生态适应性的影响研究	79
3.1 材料与方法	80

3.1.1	实验材料与处理	80
3.1.2	样品采集与测定	81
3.1.3	数据处理	82
3.2	结果与分析	82
3.2.1	有机酸对细胞膜系统的保护作用	82
3.2.2	有机酸对抗氧化酶活性的影响	84
3.2.3	有机酸对渗透调节物质含量的影响	84
3.2.4	有机酸对幼苗色素含量的影响	86
3.2.5	有机酸对幼苗积累 Cd 的影响	90
3.2.6	有机酸对幼苗生长的影响	91
3.2.7	Cd 胁迫下落叶松根系分泌的有机酸及其生态适应关系的模式构建	93
3.3	讨论	94
3.3.1	有机酸与 Cd 胁迫下苗木叶片细胞膜系统的保护作用	94
3.3.2	有机酸与 Cd 胁迫下苗木叶片的抗氧化酶活性变化	95
3.3.3	有机酸与 Cd 胁迫下苗木叶片的渗透调节物质含量变化	99
3.3.4	有机酸与 Cd 胁迫下苗木叶片的色素含量变化	101
3.3.5	有机酸与 Cd 胁迫下苗木体内 Cd 积累的变化	104
3.3.6	有机酸与 Cd 胁迫下苗木生长变化	106
3.4	本章结论	108
	参考文献	109
4	外源有机酸对 Pb 胁迫下落叶松幼苗生态适应性的影响研究	115
4.1	材料与方法	116
4.1.1	实验材料与处理	116
4.1.2	样品采集与测定	117
4.1.3	数据处理	118
4.2	结果与分析	119
4.2.1	有机酸对叶片细胞膜系统的保护作用	119
4.2.2	有机酸对叶片抗氧化酶活性的影响	119
4.2.3	有机酸对叶片渗透调节物质含量的影响	120
4.2.4	有机酸对幼苗色素含量的影响	123
4.2.5	有机酸处理后叶片的叶绿素荧光参数的变化	124
4.2.6	有机酸处理后根系形态特征的变化	125
4.2.7	有机酸处理后苗木体内 Pb 和几种营养元素含量的变化	126

4.2.8	有机酸对幼苗生长的影响	129
4.2.9	Pb 胁迫下落叶松根系分泌有机酸及其生态适应关系模式构建	129
4.3	讨论	132
4.3.1	有机酸对 Pb 胁迫下植物细胞膜系统的保护作用	132
4.3.2	有机酸与 Pb 胁迫下的抗氧化酶活性	133
4.3.3	有机酸与 Pb 胁迫下的渗透调节物质	135
4.3.4	有机酸与 Pb 胁迫下的色素合成与积累	136
4.3.5	叶绿素荧光对 Pb 胁迫和有机酸的响应	138
4.3.6	Pb 胁迫、有机酸与植物根系形态、营养元素和植物生长	140
4.4	本章结论	143
	参考文献	143
5	Pb、Cd 复合胁迫下外源有机酸对落叶松幼苗抗逆性的影响研究	149
5.1	材料与方法	151
5.1.1	实验材料与处理	151
5.1.2	样品采集与测定	152
5.1.3	数据处理	154
5.2	结果与分析	154
5.2.1	外源有机酸对落叶松幼苗积累 Pb、Cd 的影响	154
5.2.2	外源有机酸对落叶松幼苗生长的影响	156
5.2.3	外源有机酸对落叶松幼苗生理生化指标的影响	161
5.3	讨论	168
5.3.1	Pb、Cd 复合胁迫下有机酸与植物体内 Pb、Cd 积累	168
5.3.2	Pb、Cd 复合胁迫下有机酸与植物生长和生物量积累	169
5.3.3	Pb、Cd 复合胁迫下有机酸与叶片叶绿素含量	170
5.3.4	Pb、Cd 复合胁迫下有机酸与叶片 SOD 和 POD 活性	171
5.3.5	Pb、Cd 复合胁迫下有机酸与叶片膜质过氧化作用	173
5.3.6	Pb、Cd 复合胁迫下有机酸与脯氨酸和可溶性蛋白含量	174
5.4	本章结论	176
	参考文献	177
6	主要结论与研究展望	183
6.1	主要结论	183
6.2	研究展望	186
	编后记	187

1 引言

土壤在农林业生产和生态系统中都发挥着极其重要的作用，具体表现在：土壤是农林业最基本的生产资料、是陆地生态系统的重要组成部分、是最珍贵的自然资源，土壤资源是可持续农林业的基础。特别值得指出的是，在人类赖以生存的物质生活中，人类消耗的 80% 以上的热量、75% 以上的蛋白质和大部分的纤维都直接来源于土壤。特别是在植物生产中，土壤起着特殊作用，能对植物的生长、发育和繁殖等产生显著影响，具体表现在：营养库的作用、养分转化和循环作用、雨水涵养作用、生物的支撑作用、稳定和缓冲环境变化的作用。

在农林业生产中，植物常会遭受贫瘠、盐渍、污染等各种逆境条件（Wallin et al., 2002; Undeger and Basaran, 2005）。土壤是影响植物生长发育的主要因素之一，重金属污染等土壤逆境条件也受到更多关注。随着工业化、城市化、农业现代化的发展，人类向土壤中排放的重金属逐年增加，重金属胁迫日益严重，特别是铅（Pb）和镉（Cd）胁迫。Pb 和 Cd 均是植物生长的非必需元素，土壤中过量的 Pb、Cd 能在植物体内残留，并对植物生长发育和生物量积累产生严重影响，降低植物产量和品质。因此，植物对重金属胁迫的响应规律和适应性一直是多学科关注的热点，如何修复 Pb、Cd 污染土壤、恢复土壤原有功能也成为近年来生态修复研究领域的重要内容之一。

1.1 土壤重金属污染

由于人口的急剧增长和工业的迅速发展，我国农村、城市环境受到工业、交通等人类活动的严重影响，土壤污染问题仍在不断恶化，特别是重金属污染，其能对植物生长发育和生物量积累等产生严重影响，甚至影响人类的健康，所以重金属污染已引起人们的广泛关注。

1.1.1 土壤重金属的来源与种类

重金属，一般是指密度大于或等于 5.0g/cm^3 的一组金属元素，包括铁（Fe）、镉（Cd）、汞（Hg）、铅（Pb）、银（Ag）、锌（Zn）、铝（Al）、钼（Mo）、锰（Mn）等 40 多种（孙华，2008）。随着全球经济的迅猛发展，重金属污染已成为目前重要的环境问题之一。含有重金属的污染物以各种途径进入土壤后，可能造成

不同程度的土壤重金属污染。特别是由于人口的急剧增长和工业的迅猛发展，我国农村、城市等环境受工业、交通等人类活动的影响逐年加重，所以土壤污染问题仍在不断恶化。重金属污染已成为当今世界上备受重视的一类公害，属于无机污染物。

土壤是环境要素的重要组成部分，起着稳定和缓冲环境变化的重要作用，承担着环境中大约 90% 的来自各方面的污染物质（吴舜泽等，2000）。换言之，随着工业化、城市化、农林业现代化及经济的飞速发展，越来越多的污染物被释放到土壤中，环境污染特别是土壤重金属污染也越来越重，且受到了人们的广泛关注。对于当前的环境污染物质研究，重金属一般指镍（Ni）、汞（Hg）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn），类金属砷（As）^①也包含在其中。土壤重金属污染指由于人类的活动将重金属加入土壤中，土壤中重金属的含量显著高于其原有含量，并造成生态环境质量恶化的现象。一般认为，重金属主要通过冶炼、施肥、采矿、污泥、污灌、大气沉降等流失到环境中（表 1-1）（孙向阳，2005），也可以说，土壤重金属的来源主要包括大气沉降输入、污水灌溉、化肥和农药的施用、污泥和垃圾的堆入等（邹海明等，2006），工业生产的废渣、废气、废水等也能引起生态环境的破坏、植物或农作物的重金属污染。对于城市绿地土壤，重金属污染物可能主要来源于以下方面：工业飘尘、工业废渣、汽车尾气、污水灌溉、污水外溢、城市垃圾、污泥施用及农药和化肥等的施用（崔晓阳和方怀龙，2001）。在我国，不同地区重金属的来源也不同：在北方，我国土壤重金属污染的主要来源为污灌，在南方主要为淤泥施用、采矿和冶炼。据统计，45% 的污灌区已经遭受重金属污染，尤其以 Hg 和 Cd 的污染最为严重，受 As、Cd、Pb、Cr 等多种重金属污染的耕地面积已接近 $2 \times 10^7 \text{hm}^2$ ，约占总耕地面积的 1/5，其中受 Cd 污染的面积达 $1.3 \times 10^4 \text{hm}^2$ ，受 Hg 污染的面积达 $3.2 \times 10^4 \text{hm}^2$ （孙向阳，2005）。

表 1-1 土壤中的主要重金属污染物

重金属	主要来源
汞（Hg）	氯碱工业、含汞农药、汞化物生产、仪器仪表工业
镉（Cd）	电镀、冶炼、染料等工业，肥料杂质
铜（Cu）	冶炼、铜制品生产、含铜农药
锌（Zn）	冶炼、镀锌、纺织工业、人造纤维、含锌农药、磷肥
铬（Cr）	冶炼、电镀、制革、印染等工业
铅（Pb）	颜料、冶炼等工业，农药、汽车排气
镍（Ni）	冶炼、电镀、炼油、燃料等工业

重金属元素在地壳、岩石圈、土壤中的含量水平，在土壤中的存在形态，土壤环境背景值及其区域分异规律见表 1-2（孙向阳，2005）。

① 砷为非金属，但具有金属性和非金属性，此处作为金属讨论。

表 1-2 重金属元素的含量、形态、环境背景值及其区域分异规律

元素	含量/(mg/kg)			土壤中的 存在形态	中国土壤环境背景 值/(mg/kg)		背景值的 分异规律
	地壳丰度	岩石圈	世界土壤*		范围	中位值	
Hg	0.08	0.08	0.02~0.41	金属、无机化合态、 有机化合态	0.001~45.9	0.038	西/西北<东北<东南
Cd	0.2	0.1~0.2	0.06~1.1	可交换态、铁锰氧化物结 合态、碳酸盐态、有机态、 硫化物态、晶格态(残余 态)、可溶态	0.001~13.4	0.079	东<中<西; 南<北
Cu	100 (1955 年 前); 55 (1955 年后)	70	6~80	水溶态、交换态、专性吸 附态、有机态、碳酸盐结 合态、氧化物包蔽态、残 留态	0.33~272	20.7	中<南/北; 东<西
Zn	—	80	17~125	水溶态、交换态、有机态、 闭蓄态、残留态	2.6~593	68.0	东/华东/华北<西北 <长江中上游流域区
Cr	110	200	7~221	Cr^{3+} 、 CrO_2^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{3-}	2.20~1209	57.3	华南区<东北区<蒙 新区<华北区<青藏 高原区<西南区
Pb	12.5	—	10~84	无机化合物(以二价态存 在)、有机铅	0.68~1143	23.5	北<南; 西北<东南
Ni	80	—	4~55	铁锰氧化物结合态、碳酸 盐态、有机态、不稳定形 态、残留态	0.06~627	24.9	南<北; 东<西
As	1.7/1.8	1~13; 2~5	2.2~25	离子吸附或结合态、砷酸 盐或亚砷酸盐态、有机结 合态、气态	0.01~626	9.6	东/东南/东北<中< 西<西南/西北

*表示平均值范围

1.1.2 土壤重金属污染现状

1.1.2.1 我国农田重金属污染现状

土壤是一种极为重要、富有生命的有限资源，土壤质量的保护是社会经济持续发展和人类生存所面临的一项重要任务（陈怀满等，2002；孙华，2008）。土壤污染指人为因素有意或无意地将对人类本身和其他生命体有害的物质施加到土壤中，使其某种成分的含量明显高于原有含量，并引起土壤环境恶化的现象（陈怀满等，1996；孙华，2008）。在我国，保护土壤的任务显得尤为艰巨，因为我国人口众多，人均耕地面积仅为世界人均占有量的 47%，保护土壤环境、防治土壤污染已成为当代最重要的环境问题之一（陈怀满等，2002；孙华，2008）。

我国土壤污染已经非常严重。据欧洲共同市场（简称欧共体）1974 年统计，进入环境的镉 2%进入大气，4%进入水体，94%进入土壤（鲍士旦，2000），可见土壤是环境中镉的主要消纳场所。目前，我国受 Cd、As、Cr、Pb 等重金属污染

的耕地面积近 $2 \times 10^7 \text{hm}^2$ ，约占总耕地面积的 1/5；其中工业“三废”污染耕地 $1 \times 10^7 \text{hm}^2$ ，污水灌溉的农田面积已逾 $3.3 \times 10^6 \text{hm}^2$ （孙向阳，2005）。据统计，受重金属污染的土壤面积达到污染面积的 30%~40%。随着工业迅猛发展，大量的重金属严重污染了农田。我国大多数城市近郊土壤都受到了不同程度的重金属污染，有许多地方的粮食、蔬菜、水果等食物中 Cd、Cr、As、Pb 等重金属含量超标或接近临界值（Zhang et al., 2002）。

在所有的重金属污染元素中，Cd 是最为危险的元素之一，且容易在人体、动物和植物中积累（Simon, 1998）。镉是一种柔软、银白色的稀有分散金属。未污染土壤中的镉主要来源于成土母质。地壳中镉的平均含量为 0.5mg/kg ，土壤中含镉量为 $0.01 \sim 2 \text{mg/kg}$ ，平均值为 0.35mg/kg 。在农业土壤中，平均总镉含量变化范围在自然界很少以纯镉出现，总是伴生于其他金属矿中，如锌矿、铅锌矿、铅铜锌矿等。Cd 主要用于电镀、颜料、化学制品、塑料制品、合金及一些光敏元件的制备。由于 Cd 在环境中的重要位置，因而引起了土壤、环境、生态等方面科学家的极大关注。孙华（2008）指出，中国被 Cd 污染的耕地约为 $1.3 \times 10^4 \text{hm}^2$ ，涉及 11 个省市的 25 个地区，并且有着明显的发展趋势。2004 年，辽宁省环境保护厅对 6 个城市的 8 个主要污灌区土壤环境质量进行了调查监测，8 个污灌区土壤均受到了不同程度的污染，土地总污染面积达 6.46hm^2 ，主要污染物为镉，其次是镍。个别污染区域 70~100cm 深处土壤中镉含量仍然超标。2005 年，国家环境保护部对珠江三角洲、长江三角洲等经济发达地区的土壤污染程度进行了评估，结果显示，珠江三角洲部分城市采样点中有近 40% 的农田菜地土壤重金属超标，其中 10% 严重超标（孙华，2008）。在珠江河口周边约 $10\,000 \text{km}^2$ 范围内，高镉异常区超过 6000km^2 ，镉、汞、砷、铜、铅、镍、铬等 7 种元素的污染面积达 5500km^2 ，其中仅汞污染面积就达 1257km^2 。长江三角洲区域的土壤受到了镉、汞、砷的污染，1992 年全国有不少地区已经发展到生产“镉米”的程度，每年生产的“镉米”多达数亿千克。仅沈阳某污灌区被污染的耕地已多达 2500 多公顷，致使粮食遭受 Cd 的严重污染，稻米的 Cd 浓度高达 $0.4 \sim 1.0 \text{mg/kg}$ ，这个浓度已经达到或超过诱发“骨痛病”的平均含 Cd 浓度（孙华，2008）。

1.1.2.2 我国城市重金属污染现状

除农田、耕地外，我国的矿区和城市也普遍存在着土壤重金属污染问题。根据对我国大城市内公园、住宅小区内土壤重金属污染指标的调查，结果显示，我国城市绿地土壤受重金属污染情况十分普遍，部分区域达到中度甚至重度污染程度，而且污染状况具有逐渐加剧的趋势（韩东昱等，2005；符娟林等，2005；史贵涛等，2006a；卢瑛等，2004；李章平等，2006）。因此，防治土壤重金属污染，保护有限的土壤资源，从而实现农林业的可持续发展，已经成为全人类关注的突出问题（孙向阳，2005）。

我国城市环境由于受工业、交通等人类活动影响严重,表现出强度大、历史长的特点,致使城市内重金属的污染源具有数量多、种类繁多等特点(孙华,2008)。我国曾有许多学者对一些大城市的重金属污染指标进行了调查研究,包括大气总悬浮颗粒物、道路粉尘、公园和居民小区土壤中重金属的含量和分布特征等(陶俊等,2003;史贵涛等,2006a;卢瑛等,2004;李章平等,2006;张辉和马东升,2001),结果发现,城市上空的大气和绿地土壤受重金属污染的情况十分普遍,部分区域达到中度甚至重度污染水平,且污染状况逐渐加剧。

土壤重金属污染物的来源较多,包括诸如大气沉降输入、化肥和农药的施用、污水灌溉、污泥和垃圾的堆入等(Nriagu,1984;邹海明等,2006)。一般来说,城市大气中重金属的富集主要是由非点源污染造成的,工业废气、市政建设工程扬尘和汽车尾气中含有大量重金属,所以工业活动和交通是最主要的污染来源(管东生等,2001)。在工业发达地区,大气沉降对城市土壤重金属的累计贡献率在各种外源输入因子中排在首位(Orlova et al.,1995)。

作为城市环境的重要组成部分,城市土壤是城市污染物重要的源和汇,直接影响城市生态环境的质量和人体健康。随着我国工业化和城市化进程的加快,工业、交通、生活等所产生的大量污染物进入土壤,使得城市土壤的各种性质发生了变化(孙华,2008)。从空间上看,道路旁边土壤中的重金属元素含量明显比城市公园的含量高,但同时,公园土壤中的含量又高于远郊相同母质下农业土壤中的含量(史贵涛等,2006b;黄勇等,2005)。Chen等(2002)对北京30个城市公园的土壤重金属浓度进行调查发现,土壤中Cu和Pb的积累达到显著水平,对游客、居民等人群造成了威胁。

城市土壤受到高强度人类活动的影响,重金属污染分布也呈现出显著的人为特点。在城市不同的功能区,重金属分布呈现出一定的规律性(孙华,2008)。一般来说,工业区和商业区重金属污染最严重,其次为居民区、风景娱乐区和新开发区,重金属含量一般较低,污染也相对较轻。张金屯和Pouyat(1997)对纽约市“城—郊—乡”生态样带森林土壤重金属变化格局分析发现,重金属离子总量、重金属离子多样性等随着距市中心距离的增加而降低,重要污染重金属Pb、Cu、Ni、Cr的含量下降非常明显。

城市土壤重金属沿交通干道两侧呈现出较严重的带状污染,公路两侧一般为污染最严重的地带。距交通干道距离不同,重金属含量也存在差异。随着中国汽车数量的增加,其污染有增加的趋势。韩东昱等(2006)对北京市的12个公园进行表层、深层土壤样品的重金属Cu、Pb含量分析,研究表明,北京市部分公园的深层土壤在某种程度上已受到人为扰动,大多数公园表层土壤中存在一定的Cu、Pb积累现象,总体上市区公园比郊区公园明显。李纯等(2006)研究认为,北京市区大部分公园土壤存在铅污染问题,一些历史悠久、客流量大、位于市中心的公园土壤铅含量和污染指数均远远高于平均水平。杭州市城郊土壤也受重金

属污染明显,其中以 Pb 污染最为严重。污染程度:市郊工业区>市内商业区>风景旅游区>文教居民区>市郊农业区(王美青和章明奎,2002)。成都市、南京市城市土壤重金属 Cu、Zn、Pb 含量也均超过其城市土壤背景值(尚英男等,2005;王焕华,2000)。南旭阳和张碧双(2005)调查研究了浙江省温州市中山公园、马鞍池公园和温州师范学院(现温州大学)校园 3 个样点土壤及对应白兰花和雪松中重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量和累积性,结果表明,3 个取样点土壤中的 Cd、Zn 和 Pb 含量均超标;中山公园、温州师范学院(现温州大学)的 Cu 含量超标。通过对上海市区 44 个公园土壤重金属含量的测定发现,表层土壤 Pb、Zn、Cu、Cr 平均含量分别为 5.1mg/kg、198.5mg/kg、44.6mg/kg 和 77.0mg/kg,9 个公园达中度污染,7 个达重度污染,广州、长春和乌鲁木齐等地也进行了相似的研究(管东生等,2001;李章平等,2006;孙华,2008)。

重金属普遍存在于大气、土壤和水中,极低的浓度就能对生物体造成危害,而且重金属在食物链中的积累非常危险(Toppi and Gabbrielli,1999)。重金属能够对植物造成最为严重的环境胁迫,有时比农药的毒性还要高几倍,而且这种毒性会随着时间的推移而加剧。Pb、Cd 能够引起植物形态、生理生化及结构的改变(Shah and Dubey,1998)。Cd 极易被植物根系吸收并转运到其他部位,迁移性强,极低浓度下就会对生物体产生危害。许多情况下会损伤光合器官,降低净光合速率,加速叶片衰老,抑制植物生长(Krupa,1988),引起叶绿素含量下降(Larsson et al.,1998;Stobart et al.,1985),导致气孔关闭,影响水分代谢(Barceló and Poschenrieder,1990),引起营养元素不平衡。Cd 能改变多种酶的活性,如氮代谢(Boussama et al.,1999)、糖代谢(Verma and Dubey,2001)和硫代谢(Leita et al.,1991)相关的各种酶。Cd、Pb 能使植物组织细胞产生活性氧,从而引起膜脂过氧化,改变活性氧代谢相关酶的活性,如超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和过氧化物酶(POD)(Chaouia et al.,1997;Gallego et al.,1996;孙华,2008)。

目前,世界各国的土壤都存在着不同程度的重金属污染。由于重金属污染毒理机制和生物效应的复杂性,对重金属污染的研究一直是当前学术界的热点研究课题(孙华,2008)。镉、铅是环境中最普遍和危害性较强的重金属(陈怀满等,1996;周启星和宋玉芳,2004)。镉是一种不能进行降解的重金属,易在机体内蓄积,已被美国毒理管理委员会(The Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)列为第 6 位危及人体健康的有毒物质。有色金属矿山的开采和冶炼是环境镉污染的主要来源(吴思英等,2003),含镉烟尘沉降和含镉废水经灌溉进农田,造成土壤污染并富集到农作物中,最终在人体蓄积,造成慢性损害。镉进入人体后可蓄积于肾、肝等器官中,肾是镉中毒的靶器官,肾功能不全又会影 响维生素 D₃ 的活性,造成骨骼的生长代谢阻碍,从而导致骨骼疏松、软化、变形等,严重者引起自然骨折甚至死亡(吴思英等,2004;朱中平等,2006)。铅污染对儿童体格、智力发育及行为等方面产生的危害要比成人更严重,影响更深远。