


# 区域生态系统 土壤和作物中重金属的特征研究 ——以重庆为例

QYU SHENGTAI XITONG  
TURANG HE ZUOWU ZHONG  
ZHONGJINSHU DE TEZHENG YANJIU  
YI CHONGQING WEILI

李其林 著

中国环境科学出版社



# 区域生态基线 土壤和作物中重金属的溯源研究 ——以重庆为例

王 颖 王 颖 王 颖 王 颖 王 颖

重庆大学环境科学与工程学院  
重庆 400045

收稿日期: 2013-03-15

摘要

为了解重庆地区土壤和作物中重金属的分布特征及来源, 选取了重庆主城区及郊区的 10 个典型区域, 采集了 100 个土壤和 100 个作物样品, 测定了 Cu、Pb、Cd、Zn、Mn、Co、Cr、Ni、As、Hg 等 10 种重金属的含量。结果表明: 重庆地区土壤和作物中重金属含量普遍较低, 且分布不均。土壤重金属含量与作物重金属含量存在显著的正相关性。通过主成分分析和多元回归分析, 确定了重金属的主要来源为工业排放、交通尾气和农业投入品。此外, 还发现重庆地区土壤和作物中重金属含量与人口密度、工业产值和交通量之间存在显著的正相关性。因此, 应加强对重庆地区土壤和作物中重金属的监测, 并采取有效措施, 减少重金属的污染。

关键词: 重庆; 土壤; 作物; 重金属; 溯源

中图分类号: X513

文献标识码: A

文章编号: 1673-1025(2013)03-0000-00

# 区域生态系统土壤和作物中 重金属的特征研究 ——以重庆为例

李其林 著

中国环境科学出版社·北京

## 图书在版编目 (CIP) 数据

区域生态系统土壤和作物中重金属的特征研究: 以重庆为例/李其林著. —北京: 中国环境科学出版社, 2010

ISBN 978-7-5111-0220-1

I. 区… II. 李… III. 土壤污染: 重金属污染—污染防治—研究—重庆市 IV. X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 047846 号

责任编辑 刘 璐  
责任校对 尹 芳  
封面设计 中通世奥

---

出版发行 中国环境科学出版社  
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
联系电话: 010-67112765 (总编室)  
发行热线: 010-67125803

印 刷 北京市联华印刷厂  
经 销 各地新华书店  
版 次 2010 年 4 月第 1 版  
印 次 2010 年 4 月第 1 次印刷  
开 本 787×1092 1/16  
印 张 12.25  
字 数 240 千字  
定 价 40.00 元

---

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】  
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

# 前 言

随着现代工农业的快速发展,环境污染日益突出,地质灾害发生频繁,食品安全问题层出不穷,生态系统破坏严重,由此引起了人们对赖以生存的地球环境的思考。区域生态环境质量的优劣直接关系到地区经济的发展和居民的健康水平,有的放矢、因地制宜成为各级政府发展本地区经济的头等大事,而合理规划的前提条件是对区域生态环境质量的全面了解,区域生态系统中大气、水、土壤、植物中污染物的环境本底值的研究不仅能为当地政府科学决策提供依据,而且能为区域环境质量变化和物质能量循环研究提供参考。虽然国内外学者在区域生态环境质量方面进行了大量的研究,但由于其研究对象单一,采集的样本数量有限,研究结果不甚理想。本书通过多年来对重庆市农业生态系统中的土壤和作物中重金属的研究及大量数据的统计分析,以为当地政府合理规划农业生产布局提供依据,同时为研究环境重金属的学者们提供一些参考。

全书共分九章,第1章综述了重金属对人体健康的危害和土壤-植物系统中重金属的行为及特征;第2章简要介绍了研究区域概况和研究方案;第3章介绍了研究的材料和方法;第4章分析了重金属在土壤中的特征;第5章分析了重金属在作物中的特征;第6章研究了重金属在区域生态系统的空间分布;第7章研究了重金属在柑橘生态系统中的特征;第8章研究了蔬菜中重金属的污染特征;第9章对研究进行了总结和展望。

本书在编写过程中,自始至终得到了魏朝富研究员、刘光德教授的大力支持、关心和指导,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平和经验有限,不足之处在所难免,敬请读者和专家批评指正。

李其林

2010年3月于昆明

# 目 录

第 1 章 综述.....	1
1.1 重金属对人体健康的危害 .....	1
1.2 土壤中重金属的主要影响因素 .....	5
1.3 土壤中重金属的物化作用 .....	9
1.4 土壤中重金属间的作用 .....	13
1.5 土壤-植物系统中重金属的行为 .....	13
第 2 章 绪论.....	30
2.1 立项依据 .....	30
2.2 研究方案 .....	32
2.3 研究区域概况 .....	34
第 3 章 材料与方法.....	37
3.1 土壤样品采集与制备 .....	37
3.2 粮食作物（水稻、小麦、玉米）样品采集与制备 .....	38
3.3 蔬菜样品采集与制备 .....	39
3.4 柑橘样品采集与制备 .....	39
3.5 土壤重金属的测定 .....	39
3.6 作物重金属的测定 .....	40
3.7 质量保证 .....	40
3.8 数学分析方法及应用软件 .....	40
第 4 章 重金属在土壤中的特征.....	43
4.1 前言 .....	43
4.2 粮食作物地土壤中重金属的特征 .....	44
4.3 蔬菜地土壤中重金属的特征 .....	48
4.4 柑橘地土壤中重金属的特征 .....	56
4.5 柑橘地土壤中重金属的形态 .....	61
4.6 结论 .....	73
第 5 章 重金属在作物中的特征.....	76
5.1 前言 .....	76

5.2 粮食作物中重金属的特征 .....	77
5.3 蔬菜中重金属的特征 .....	88
5.4 柑橘中重金属的特征 .....	104
5.5 结论 .....	111
<b>第 6 章 重金属在区域生态系统的空间分布 .....</b>	<b>112</b>
6.1 前言 .....	112
6.2 区域蔬菜中重金属的空间分布 .....	112
6.3 区域蔬菜地土壤中重金属的空间分布 .....	119
6.4 区域蔬菜地土壤中重金属的地统计学分析 .....	127
6.5 城市周边菜地土壤和蔬菜中重金属的空间分布 .....	136
6.6 结论 .....	143
<b>第 7 章 重金属在柑橘生态系统中的特征 .....</b>	<b>145</b>
7.1 前言 .....	145
7.2 重金属在柑橘生态系统的特征 .....	145
7.3 不同微生态区柑橘中重金属的差异 .....	153
<b>第 8 章 蔬菜中重金属的污染特征 .....</b>	<b>162</b>
8.1 大田环境条件下蔬菜中 Pb 和 Cd 的污染途径 .....	162
8.2 汽车尾气对土壤和蔬菜中 Pb 的影响 .....	166
8.3 几种蔬菜中重金属的污染分析 .....	170
8.4 莴笋中重金属的特征分析 .....	174
<b>第 9 章 结论与展望 .....</b>	<b>180</b>
9.1 结论 .....	180
9.2 展望 .....	187
<b>致 谢 .....</b>	<b>189</b>

# 第1章 综述

随着现代经济的高速发展，环境污染物的排放量与日俱增，环境污染和生态破坏越来越严重，给人类赖以生存的土壤、水、空气带来了严重的污染。重金属在区域生态系统中的累积及其对人类健康的威胁引起了广泛的重视。重金属的定义目前还没有严格统一的提法，但一般是指密度在  $4.0 \text{ mg/m}^3$  以上的约 60 种元素或密度在  $5.0 \text{ mg/m}^3$  以上的约 45 种元素。在环境污染研究中的重金属主要指 Hg、Cd、Pb、Cr 以及类金属 As 等生物毒性显著的元素，还包括具有一定毒性的一般重金属 Zn、Cu、Co、Ni、Sn 等元素。重金属在环境中不会降解、消失，通过迁移、转化在农作物或其它植物中富集，产品中富集的重金属可通过食物链进入人体，进而对人类健康造成威胁。土壤中重金属污染主要来自于矿物母质的风化和人类生产活动中的废水、废气、废渣的直接排放，它具有普遍性、隐蔽性、表聚性、不可逆性等特点。作物的重金属污染在学术领域有两种主要观点，一种认为作物主要从土壤中富集重金属而造成污染；另一种认为作物不仅从土壤中富集，从大气中吸附也是重要因素。作物由于种类、品种及器官的外部形态及内部结构不同，吸收重金属的生理生化机制各异，重金属的累积量差异较大。人体可以通过饮水、食物及生产、生活活动等接触和摄入重金属元素。进入人体的重金属元素有些是人体代谢所必需的，在一般膳食情况下不易造成对机体的危害。但 Hg、Cd、Pb、As 等重金属元素对人体有明确的毒害作用，Cu、Zn、Cr 等重金属元素过量摄入也会对机体产生危害。有毒重金属进入人体内多以原来的形式存在，也能转变为毒性更强的化合物。多数有毒重金属在机体内蓄积，且半衰期长。长期少量摄入可以产生慢性毒性反应，也可能有致畸、致突变、致癌的潜在危害。一次大剂量给予也可以产生急性中毒。食品中重金属的来源一是天然本底，二是环境重金属对食品的污染。地壳的岩石中含有多种重金属，经自然风化后，重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Hg、As、Cr 等广泛存在于土壤、水和空气中，构成了环境中重金属的本底值。生活于自然界的动植物中亦有一定量的本底重金属值。各种矿的开采冶炼，有色金属的熔炼，化工生产、造纸业、烧碱业、煤的燃烧等废水、废气、废渣的排放以及各种重金属化合物在工农业生产中的应用均可能造成重金属对食品的污染。

## 1.1 重金属对人体健康的危害

### 1.1.1 Hg 的危害

Hg 污染的食品，无论采用什么加工和烹调方法，均不能将所含的 Hg 除净，故长期



食用被 Hg 污染的食品容易发生食物中毒。有机汞中的苯基汞、烷基汞均易降解为无机汞。甲基汞为低分子烷基汞的代表，具有更强的毒性（陈炳卿等，2001）。通过食品被吸收入体的甲基汞可以直接进入血液，与红细胞血红蛋白的巯基（-SH）结合，随血流分布于各组织部位，并可以透过血脑屏障侵入脑组织，严重损害小脑和大脑两半球，特别是枕叶、脊髓后束和末梢感觉神经。甲基汞在大脑的感觉区和运动区蓄积量较高，尤其大脑后叶蓄积量最高，致使中毒患者视觉、听觉严重障碍。甲基汞通过胎盘侵入胎儿脑组织，从而对胎儿脑细胞造成广泛的损害。甲基汞还可引起肝、肾损害和致畸效应。甲基汞在体内可以引起慢性 Hg 中毒，初始症状为疲乏、头晕、失眠，肢体末端、嘴唇、舌齿等麻木刺痛。随后发展为运动失调、语言不清、耳聋、视物模糊、记忆力衰退，严重者可出现精神错乱、痉挛死亡。甲基汞在脑组织中呈碳-汞（C-Hg）原形蓄积，能长期蓄积于脑细胞内，在脑细胞中半减期为 240 天，对脑细胞产生长期毒作用，使脑细胞出现退行性变。甲基汞属高神经毒物，成人引起急性、亚急性中毒的总剂量为 20 mg/（kg 体重）。引起胎儿急性、亚急性中毒剂量为 5 mg/（kg 体重）。

### 1.1.2 As 的危害

元素 As 基本无毒，As 的氧化物、盐类及有机化合物具有不同的毒性。毒性大小取决于 As 在体内蓄积的程度和化合物形态。砷化物的理化性质及机体状况可以影响 As 的毒性，砷化物的毒性大小顺序为  $AsH_3 > As^{3+} > As^{5+} > RAsX > As^0$ 。急性 As 中毒主要是由误食、误用砷化物而引起。一般 30 min 以后可以出现症状，主要表现为胃肠炎症状，恶心、呕吐、腹痛、腹泻，“米泔”样大便。患者极度虚弱、脱水、腓肠肌痉挛，虚脱。严重时出现中枢神经症状，兴奋、躁动、意识模糊、昏迷，因呼吸中枢麻痹死亡。长期摄入少量的砷化物可以导致慢性 As 中毒。除有性衰弱、食欲不振、恶心、呕吐等症状外，并同时出现皮肤色素沉着、角质增生、末梢神经炎等特有体征。患者出现末梢多发性神经炎，四肢感觉异常，麻木、疼痛、行走困难甚至肌肉萎缩。皮肤色素沉着呈弥漫性灰黑色或深褐色斑点，并伴有白色斑点，称为砷源性黑皮症。皮肤角化主要在手掌，脚跖皮肤高度角化，并有可能转为皮肤癌。无机砷可以诱发癌症。长期摄入无机砷可以引起肺癌及皮肤癌。无机砷化物不仅可以引起基因突变、染色体损伤和染色体畸变，还可以抑制酶和 DNA 修复。As 不仅具有致突变性，而且还是一种强诱变剂。三价 As 比五价 As 诱变作用更强，三价 As 对染色体的损伤作用比五价 As 强 5 倍。一般认为有机砷在体内需经转化为无机砷及其衍生物而起作用。

### 1.1.3 Cd 的危害

金属 Cd 一般不具毒性，其化合物毒性大小与其种类有关。动物实验说明硫化镉、硒镉酸镉的毒性较低，氧化镉、硫酸镉毒性较高。Cd 中毒最低剂量为 13 mg/（kg 体重），最高剂量达 530 mg/（kg 体重），平均为 100 mg/（kg 体重）。急性 Cd 中毒者 10 分钟到数小时可以发病，出现流涎、恶心、呕吐等消化道症状。通常约经 7 小时开始恢复，24 小时完全恢复。但严重者可致虚脱死亡。Cd 慢性中毒可引起肾功能障碍；Cd 可抑制机体免疫功能、干扰免疫球蛋白的生成与正常的排列结构。使红细胞脆性增加，大量破坏红细胞而引起贫血；钙代谢失调与骨软化症，如日本发生的痛痛病。

### 1.1.4 Pb 的危害

Pb 化合物的毒性有较大差异。如四乙基铅的毒性大于砷酸铅，醋酸铅的毒性更小。引起人的急性 Pb 中毒最低剂量为 5 mg/(kg 体重)。主要症状为口有金属味、流涎、呕吐、便秘或腹泻。阵发性腹绞痛，血压升高。严重时出现痉挛、抽搐、瘫痪、昏迷和循环衰竭。长期 Pb 接触慢性中毒，可以影响机体多种功能，比较重要的是损害造血系统、神经系统及肾脏。造血系统损害主要表现为红细胞、血红蛋白过少贫血及溶血性贫血。过量 Pb 可使中枢神经系统和周围神经系统受损。脑是 Pb 反应最敏感部位，Pb 中毒引起神经介质及神经传导有关的酶的化学变化。严重 Pb 中毒出现 Pb 中毒性脑瘤，患者视物模糊、意识模糊、肌肉痉挛、记忆力丧失、脑水肿。急性和慢性 Pb 中毒均可引起肾病。慢性 Pb 中毒可以引起渐进性肾小管萎缩、间质纤维化、肾功能障碍、肾小球过滤减少，最后导致肾衰竭。慢性 Pb 中毒还可以导致免疫功能低下。无机铅或有机铅均有致畸作用，胚胎发育差，并出现肢体畸形。早期文献中有报告接触高浓度 Pb 的女性，有不孕、易流产、胎儿异常等，男性则出现性功能减退、精子减少、精子异常。Pb 可通过胎盘进入胎儿体内产生危害。

### 1.1.5 Cr 的危害

Cr 在体内与蛋白质及各种低分子量的配体结合，参与机体的糖、脂肪、蛋白质代谢，促进人体正常代谢与生长发育。Cr 在体内主要是作为胰岛素促进剂而发挥作用。Cr 是葡萄糖耐量因子的主要成分，该因子由三价 Cr、尼克酸、甘氨酸、半胱氨酸、谷氨酸组成，作为胰岛素的辅助因子，以增强葡萄糖的利用，使葡萄糖向脂肪转变。Cr 和脂肪代谢关系密切，Cr 可以降低血清胆固醇，提高 HDLC 含量，减少胆固醇在动脉壁沉积。Cr 亦能增强 RNA 的合成。Cr 缺乏时葡萄糖耐量受损，血胰岛素水平升高，血胆固醇增加。动物缺 Cr 可见发育不良、寿命缩短及死亡率增加。Cr 的毒性与其存在的价态有关，六价 Cr 的毒性较强，为中等毒性物质，三价 Cr 属低毒物质。服铬化合物可以导致人急性中毒，刺激和腐蚀消化道，引起恶心、呕吐、腹痛、腹泻、脱水、血便，并伴有头痛、头晕、烦躁不安、呼吸急促、发绀、肌肉痉挛，肾功能衰竭，致昏迷、休克；人口服重铬酸钾的致死剂量为 3 g。Cr 有明显的致突变作用，六价 Cr 与三价 Cr 均有致癌作用。长期接触 Cr 的工人中肺癌发病率较未接触 Cr 作业者增高。

### 1.1.6 Cu 的危害

Cu 是人体健康不可缺少的微量营养素，对于血液、中枢神经和免疫系统，头发、皮肤和骨骼组织以及大脑和肝、心等内脏的发育和功能有重要影响。Cu 是血、肝、脑等 Cu 蛋白的组成部分，有 30 种以上的蛋白和酶中含有 Cu，Cu 是几种胺氧化酶的必需成分。Cu 还参与细胞色素酶中铁的吸收和转移。Cu 也是赖氨酸氧化酶的成分之一。人体缺 Cu 会引起 Cu 不足血症，婴儿缺 Cu 也会得营养病。在婴儿中 Cu 缺乏出现的症状是贫血、腹泻、Menks 卷发综合征。Cu 主要从日常饮食中摄入。世界卫生组织建议，为了维持健康，成人每千克体重每天应摄入 Cu 为 0.03 mg。孕妇和婴幼儿应加倍。缺 Cu 会引起各种疾病，可以服用含 Cu 补剂和药丸来加以补充（王夔，1991）。Cu 盐的毒性以醋酸铜、硫

酸铜毒性较大，特别是硫酸铜，经口服即使微量往往也引起急性中毒，大量食入可发生肝小叶中心区坏死。对于人体，即使内服硫酸铜 0.1~0.15 g，也可导致胃、肠等消化系统的各种症状。如果内服 0.7~1.0 g，便引起严重腹痛、呕吐、下痢、血尿、意识不清等症状，甚至有死亡的可能，有时还并发黄疸，当其他症状消失后，肝症状往往残留。人体中的 Cu 过量，肝内含 Cu 量会增加数倍。超过忍受限度时，红细胞不能摄取全部 Cu，Cu 突然释放到血清内，会发生溶血。此外，Cu 抑制谷胱甘肽还原酶，并使细胞内还原型谷胱甘肽减少，Cu 使血红蛋白变性，发生溶血性贫血。Cu 过量还表现为引起 Wilson 氏症，其主要症状是胆汁排泄 Cu 的功能紊乱，造成组织中 Cu 贮留，首先蓄积于肝脏内，引起肝脏损害，出现慢性、活动性肝炎症状。当 Cu 沉积于脑部引起神经组织病变时，则出现小脑运动失常和帕金森氏综合征。Cu 沉积在近侧肾小管，引起氨基酸尿、糖尿、蛋白尿和尿酸尿。在作业现场，曾发生急性 Cu 中毒，最明显的是黄 Cu 热（王夔，1991）。

### 1.1.7 Zn 的危害

Zn 是人体所必需的元素之一。成人体内含 Zn 为 2~3 g，存在于所有组织中，3%~5% 在白细胞中，其余在血浆中。Zn 参加人体内许多金属酶的组成，是人机体中 200 多种酶的组成部分，在按功能划分的六大酶类中，每一类中均含有 Zn 酶；Zn 促进机体的生长发育和组织再生，促进食欲，促进性部位和性功能的正常；Zn 参加免疫功能过程；在多核苷酸转录、翻译及遗传表达方面起重要作用；松散地与乳铁蛋白结合，促进铁蛋白的生成和运输，参与血糖控制（王夔，1991）。人体缺 Zn 会引起许多疾病。但摄入过量的 Zn 对人体亦有不利的影响和危害。据资料介绍，当饮用水中 Zn 浓度为 30.8 mg/L 时，曾发生恶心和昏迷的病例。另据报道，饮用水中 Zn 浓度达 10~20 mg/L 时，有致癌作用。摄入含有过量 Zn 的食物和饮料会引起 Zn 中毒。症状主要局限于胃肠道，有呕吐、肠功能失调和腹泻。食入氯化锌腐蚀剂的毒害更为严重。可出现胃痛、胸骨疼痛、流涎、唇肿胀、喉头水肿、呕吐、剧烈腹痛，血、脉率增快、血压下降，可导致肠道坏死和引起溃疡，严重者由于胃穿孔引起腹膜炎、休克而死亡。在工作岗位上直接接触 Zn 盐，会对皮肤有强烈的刺激作用。可引起皮炎、皮肤溃疡。接触铬酸锌可引起顽固的湿疹。吸入大量氧化锌烟尘后，可引起 Zn 中毒，产生金属烟雾热，还会引起严重的呼吸道疾病。

### 1.1.8 Ni 的危害

经口服摄入的金属 Ni 和镍盐，一般是低毒的。当人体摄入大量 Ni 时可引起急性中毒，出现恶心、眩晕、头痛、呼吸困难和胸痛，还可引起严重肺水肿、咳嗽，心动过速、发绀，严重者可死于间质性肺炎。长期少量接触可引起慢性中毒，产生远期危害，并可引起癌症发病率增加（王夔，1991）。Ni 对人体的影响主要是空气中的 Ni，经呼吸道吸入或通过皮肤吸收时发生。其影响程度受化学形态的支配。Ni 几乎没有急性毒性，但是羰基镍产生很强的毒性。羰基镍以蒸气形式迅速由呼吸道吸收，由皮肤也能少量吸收，前者是作业环境中毒物侵入人体的主要途径。人的 Ni 中毒特有症状是皮肤炎、呼吸部位障碍及呼吸道癌。

## 1.2 土壤中重金属的主要影响因素

最近在微环境中先进的研究技术如微量分析仪 XAFS、XANES、CNEXAFS、ICP-MS、核磁共振和电磁共振等的提高,在检测土壤重金属和分析重金属黏合物结构及其行为方面起到了非常好的效果。这些技术对重金属在生态区的环境影响和评价起到了重要作用 (Jerzy Weber 等, 2004)。重金属在土壤载体中的环境效应取决于重金属元素自身的物质特性和土壤的环境特征。内生的重金属通常存在于固相中 (Ramos L 等, 1994)。土壤中的重金属形态可划分为水溶态、交换态、专性吸附态、有机物质结合的不溶解态、碳酸盐态、铁和铝锰的氧化态、硅酸盐态等赋存形态 (Beckett P H T, 1989)。不同的土壤环境条件下,重金属的形态和功能差异巨大。长期的研究表明土壤中重金属主要受土壤质地、土壤 pH 值、土壤氧化还原电位 (Eh)、土壤胶体、土壤有机质、土壤微生物、土壤酶等的影响。土壤中重金属元素能否被植物吸收,主要取决于该元素矿物的有效态 (有效性),而元素的有效态则受多种因素影响。

### 1.2.1 重金属与土壤质地

土壤质地是土壤重要的物理性状。根据土壤中粒径的大小和性质将土壤分为黏土、壤土、沙土等类型。在不同的土壤质地条件下,重金属元素的存在形态有所不同,对重金属元素的迁移转化也不同。黏土吸附重金属能力较强,也是目前研究重金属吸附较多的方面。在一定范围内,黏土对重金属的吸附能力随重金属离子浓度升高而增强 (Zhou Dongmei 等, 2002)。黏土对重金属离子具有离子交换吸附和专性吸附,随溶液 pH 值升高而增强;当溶液中存在酸和重金属时,由于竞争吸附使得黏土对重金属的吸附能力普遍有较小幅度的下降;当溶液中存在腐植酸和重金属时,黏土对重金属的吸附能力增强 (白庆中等, 2000)。蒙脱石和蛭石由于高的膨胀性,吸附重金属 Zn、Cu、Pb 的能力较高 (Min Zhang 等, 2005)。黏盘土和淋溶土中重金属的含量同黏土有相关性 (Laura Hernandez 等, 2003)。沸石矿物质对重金属 Cd、Co、Cu、Ni、Zn 的吸附减少,伊利石对重金属的吸附导致重金属污染物质的固定 (Xavier Querol 等, 2005)。土壤中重金属形态同土壤类型有关。红壤中的 Pb 和 Cu 表现弱的吸附性,Fe 和 Mn 呈氧化物状态,Zn 除了有机态外存在所有结构中,Cd 主要呈水溶态;在褐色土壤中,Pb 和 Cu 除了有机态外存在所有结构中,75%的 Zn 和 90%的 Cd 呈溶解态 (Zhou Dongmei 等, 2002)。

### 1.2.2 重金属与土壤 pH

土壤 pH 是影响重金属行为的关键因子。土壤 pH 主要通过影响重金属化合物在土壤溶液中的溶解度来影响重金属的行为。通常,在碱性条件下,进入土壤环境中的重金属多呈难溶态的氢氧化物,也可能以碳酸盐和磷酸盐的形式存在。因此,通过向污染土壤投入改良剂等方法调节土壤 pH 值,促使重金属元素以沉淀物的形式存在,可降低土壤中重金属污染。在酸性条件下,土壤溶液中的金属离子存在高有效性和移动性 (Berggren D 等, 1990),并显著地增加重金属传输到植物中 (Speir T W 等, 2003);重金属主要以游离的离子态形式存在如  $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  形成  $ZnSO_4$ 、 $PbSO_4$  (Nair V D 等, 1978)。低的 pH

值导致  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  从化合物中置换出 (Carbonell A A 等, 1999), 降低 Cd、Cu、Zn、Ni 的吸附作用 (Arnesen A K M 等, 1999)。在污泥中溶解的 As 浓度在中性 pH 达到最大值, 在酸性和碱性条件下, 溶解度都将下降 (Carbonell-Barrachina A A 等, 2000)。在中性和碱性条件下, 水稻土水溶态 Cd 质量分数比值小于 3%, 但  $\text{pH} < 6.5$  时, 水溶态 Cd 含量随着 pH 减小迅速增加, pH 为 4.57 时, 水溶态 Cd 质量分数比值最高达 48.39%; 可交换态 Cd 含量在碱性条件下, 随着土壤 pH 值增大迅速下降; 可交换态 Cd 含量、碳酸盐态和铁锰氧化态 Cd 含量、有机结合态 Cd 含量在酸性条件下随土壤 pH 增加而增大 (杨忠芳等, 2005)。在酸性和中性 pH 条件下, 重金属离子  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的吸收随 pH 的增大而增加; 在碱性 pH 条件下, 重金属离子  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸收随 pH 增大而减少 (Jianmin Wang 等, 2003)。在沙土和斑脱土混合物的中性沥出液中, 重金属的迁移顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ; 在更多酸性的沥出液中, 迁移顺序为  $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ ; 沥出液 pH 值对重金属  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的迁移影响显著, 但对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的影响有限 (Guangxi Wu 等, 1998)。

### 1.2.3 重金属与土壤胶体

胶体通常是通过它们的大小来定义的, 典型的范围为  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。土壤中含有丰富的无机和有机胶体, 这些天然化合物对于某些不溶性盐类、金属阳离子和矿物颗粒具有延缓沉淀作用, 促使这些物质发生一定距离的迁移。土壤胶体对金属离子的吸附能力与金属离子的性质及胶体种类有关。同一类型的土壤胶体对阳离子的吸附与阳离子的价态有关。阳离子的价态越高, 电荷越多, 土壤胶体与阳离子之间的静电作用力就越强, 吸引力也越大, 结合强度也越大。具有相同价态的阳离子, 则主要取决于离子的水合半径, 即离子半径较大者, 其水合半径较小, 在胶体表面引力的作用下, 较易被土壤胶体表面吸附。此外土壤胶体的结构及其电荷密度分布也对阳离子吸附作用产生影响。

不同的土壤胶体对不同的重金属影响程度不一样。 $\text{Cd}^{2+}$  吸附量为黄棕壤胶体 > 红壤胶体 > 砖红壤胶体 (张桂银等, 2004)。土壤胶体对重金属离子的吸附也随表面电位而变。土壤胶体 (螻土、黄绵土、黑垆土、黄褐土) 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量随着离子强度的增加呈指数下降, 表面电位与吸附量之间呈指数增加关系, 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附强度为螻土 > 黄绵土、黑垆土 > 黄褐土 (杨亚提等, 2001)。Pb 主要以胶体的形式存在, 胶体和 Pb 的连接非常稳定, 胶体在传输 Pb 从土壤中到水体中扮演着重要的角色。Zn 和 Cd 大部分为溶解形态和自由的离子形式存在, 或者不稳定的化合物形式, Zn 和 Cd 更容易从土壤中移动到水体中 (Citeau L 等, 2003)。自然胶体同重金属的反应和稳定性需要根据土壤的属性量化, 进而提高预测土壤重金属传输带来的风险 (Citeau L 等, 2003)。

### 1.2.4 重金属与土壤有机质

土壤有机质是土壤的重要组成部分。土壤有机质由一系列存在于土壤中、组成和结构不均一、主要成分为 C 和 N 的有机化合物组成 (Kononova M M 等, 1964)。土壤有机质的成分中既有化学结构单一、存在时间只有几分钟的单糖或多糖, 也有结构复杂、存在时间可达几百年到几千年的腐殖质类物质, 既包括主要成分为纤维素、半纤维素的, 并正在腐解的植物残体, 也包括与土壤矿质颗粒和团聚体结合的植物残体的降解产物、

根系分泌物和菌丝体 (Christensen B T, 1992)。土壤有机质有一个高的特殊表面积, 达  $800\sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ , CEC 的范围在  $150\sim 300\text{ cmol/kg}$ 。在研究土壤吸附重金属方面引起人们特别兴趣的是土壤有机物质不仅显著影响阳离子交换量, 更重要的是它改变了重金属阳离子价态, 同有机配位体形成稳定的络合物 (Christensen B T, 1983)。在土壤中大量的有机物质影响土壤和土壤溶液中重金属的络合 (Lo K S L 等, 1992)。Cd 作为一种污染物, 在生物有机体中的结构造成潜在的毒性不是十分清楚, 但增加大量的有机物质能吸出土壤中大量的 Cd (Eriksson J E, 1988)。有机质对不同重金属的行为有较大差异。高浓度的有机物质能降低 Cd、Ni 的溶解浓度, 但增加 Zn 的溶解浓度 (McGrath S P 等, 1988; Arnesen A K M 等, 1999)。同时, 增加有机物质可能降低土壤 pH, 间接影响重金属的生物利用度。许多作者已经发现各种类型的有机废物增加土壤中 Zn 的吸出 (Saviozzi A 等, 1997; Mandal B 等, 1997; Arnesen A K M 等, 1999)。在中性微酸条件下, 有机质对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率远高于对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附率; 生物有机肥明显减轻 Cd、Cu 对土壤微生物的危害, 并且对 Cu 污染土壤的改善效果更好 (Baldrian P 等, 1997)。不同的有机分子结构在土壤重金属的行为特征方面起着不同的作用。低分子有机化合物在溶液中运送 Cd, 高分子有机化合物作为一种沉淀剂沉淀 Cd (Huang P M 等, 2002)。

腐殖质是土壤有机质的主体。腐殖质能与金属离子、氧化物、氢氧化物、矿物质和包括毒性污染物在内的有机物发生相互作用, 形成具有千差万别的化学和生物学稳定性的、溶于水和不溶于水的络合物。腐殖质对金属离子的迁移作用主要表现为有机胶体对金属离子强烈的表面吸附与离子交换吸附以及螯合作用。土壤腐殖质根据其在酸碱溶液中的溶解度分解成胡敏酸、富里酸和胡敏素三部分, 而主要成分是胡敏酸和富里酸。由于分子官能团的存在, 腐殖质在环境中对重金属的诱捕和传输方面起着重要作用 (Leenheer J A 等, 2003)。腐殖质同重金属强的结合影响金属离子的生物利用度, 减小其在环境中的毒害作用 (Boily J F 等, 2000; Gustafsson J P 等, 2000; Pandey A K 等, 2000; Halim M 等, 2003)。但是, 复杂的腐殖质同金属离子的交互作用的物理学方面还需进一步研究。在 Cu 污染的土壤中施用植物多酚后水溶性 Cu 显著下降, 钝化 Cu 的效果次序为 8-羟基喹啉 > 多酚 Y > 多酚 L; 随着植物多酚的降解, 土壤 Cu 被释出, 其水溶性 Cu 浓度与残留在土壤中多酚浓度呈负相关关系, 尤其在潮土上更为明显 (Yang Yuangen 等, 2004)。沉积物有机质对 Hg 在河流—土壤系统中的地球化学行为起决定性作用, 有机质控制 Hg 的结合态、形态转化、迁移过程, Hg 与水溶性胡敏酸结合是 Hg 在河流中迁移的重要形式 (Wallschlager D 等, 1998)。

### 1.2.5 重金属与土壤微生物

土壤微生物在土壤和动植物生态系统中经常被低估。大部分传统的研究聚焦在重金属微量元素同土壤化合物的物理化学作用上。最近仅仅由于环境卫生学和毒理学的发展, 微生物同微量重金属的相互作用才引起重视 (Alexander M, 1999; Boening D W, 2000)。微生物通过包括氧化、还原、甲基化、脱甲基化、复杂的生物吸收富集等作用控制微量重金属的传递。被重金属污染的土壤, 首先表现在土壤微生物的群落发生变化, 土壤微生物的生态功能下降, 甚至丧失。研究表明土壤中 Pb 和 Cu 的浓度与土壤微生物种群数量显著相关, 土壤重金属综合污染指数与真菌/细菌个数比例、真菌/放线菌个数比例、微

生物多样性指数均呈显著的指数相关,随着重金属综合污染指数的增加,微生物多样性指数呈指数式地迅速下降(杨济龙等,2003)。生物有机肥施用后,果园根区的土壤细菌、真菌和放线菌数量显著增加;土壤 Cd 浓度在 10~30 mg/kg 范围内,随 Cd 浓度的增加,细菌数量大幅度减少;Cu 对土壤微生物的危害情况与 Cd 相似,但程度比 Cd 轻(张连忠等,2005)。但 Raina (2003) 等人的研究表明在一定的浓度范围内,无论是微生物生长必需的重金属元素,还是非必需的重金属元素,对土壤微生物都有一定的促进作用(邓文靖等,2003)。在重金属污染的土壤中,微生物的结构不发生显著的变化(Yang Yuangen 等,2004)。土壤中各种因子对不同重金属的作用不同,不同微生物对不同重金属的敏感性不同,造成不同重金属元素最低作用浓度的差异。土壤中 Cd 的浓度达到 70 mg/kg 时不影响微生物的指数,其它的高浓度重金属 Cu、Ni、Pb、Zn 通常能使微生物数量减少,在大多数情况下,比较高的重金属浓度会增加微生物的呼吸作用和代谢份额;少量的 Cd 和大量的 Cu 能影响矿物氮的增加(Masil Khana 等,2002)。低浓度  $Zn^{2+}$  对土壤微生物碳、呼吸强度有刺激作用,高浓度  $Zn^{2+}$  则有明显的抑制作用并随浓度的升高而增强;添加 300 mg/kg 的  $Zn^{2+}$  时,土壤微生物碳、呼吸强度、群落结构、碳源消耗等均发生显著变化,它可以作为土壤受  $Zn^{2+}$  污染的临界值(陈浮等,2002)。弗兰克氏菌菌株均对  $Hg^+$  和  $Ag^+$  敏感,10 个弗兰克氏菌菌株中大部分菌株对 Pb (5~10 mmol/L)、 $Cr_2O_7^{2-}$  (5~10 mmol/L)、 $AsO_2^-$  (5~10 mmol/L) 不敏感,部分菌株对  $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  也不敏感(MICs  $\geq 0.5$  mmol/L,有的菌株达到 5 mmol/L);菌株之间对各种重金属的抗性存在较大差异,有些菌株能同时抗多种重金属;低浓度 Pb 能促进抗 Pb 菌株的生长,而高浓度 Pb 抑制抗 Pb 菌株生长(何新华等,2003)。Cd 和 Hg 通常被认为是对担子菌类最毒的重金属(Sanglimsuwan S 等,1993;Baldrian P 等,1997)。菌丝体的形态如密度和颜色也能受重金属影响(Gabriel J 等,1996;Mandal T K 等,1998;Baldrian P 等,1997)。硫杆菌和其它的嗜酸细菌滤去重金属的硫化物已经成功地运用到大规模的工业生产中(Bosecker K,1997;Rawlings D E 等,1995)。虽然硫杆菌的生长慢,但能去除 95% 的 Cd 和 69% 的 Pb (Mercier G 等,1999)。在土壤和沉积物中细菌氧化 As 成  $As^{5+}$ ,导致 As 的固定(Cullen W R 等,1989)。在农业耕种土壤低 Cd 浓度的水平下,相对于放线菌类和担子菌类,细菌更适合土壤的生物修复,但细菌吸收 Cd 仅仅在低 Cd 水平和高 pH 的条件下(Lebeau T 等,2002)。Krantz-Rulcker (1996) 等发现在自然土壤环境中 Cd 的浓度范围内 Cd 很少运动,但在重金属污染土壤中和低 pH 及中性 pH 条件下,真菌在控制土壤溶液中 Cd 浓度起重要作用(Krantz-Rulcker C 等,1996)。在高 Cd 浓度土壤中,相对于无生命的无机土壤要素,细菌和真菌能固定更多的重金属。真菌是土壤库中最大的微生物群体,它们的表面积达到  $0.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 。真菌的细胞壁由多糖、蛋白质、脂质组成,包含结合重金属的潜在官能团,能提高重金属的集合能力(Ewa Kurek 等,2004)。接种丛枝菌根真菌后,能显著地缓解 Cu 污染对宿主植物造成的危害,提高宿主植物对土壤 Cu 污染的抗(耐)性(申鸿等,2005)。真菌具有富集高浓度重金属的能力,这可能会通过食用蘑菇严重影响人类健康(Melgar M J 等,1998;Cihangir N 等,1999),特别是食用生长在重金属含量高的农业和工业废水中的蘑菇(Favero N 等,1990)。细丝状的真菌抵抗高浓度重金属的能力可用于生物吸收富集技术,从污染的流出物中移去有毒的重金属(Yetis U 等,2000)和回收贵重金属(Nakajima A 等,1993)。

## 1.2.6 重金属与土壤酶

土壤酶是土壤肥力的必需因素,对重金属污染物非常敏感,其活动可以用来监测评价土壤状态(Giller K E 等,1998)。土壤酶是代谢过程中的重要催化剂,包括有机物质的分解和共栖生物的解毒。土壤酶的行为常作为土壤污染的指示器,如检测土壤脱氢酶和脲酶评价不同污染物对土壤的影响(Margesin R 等,2000; Margesin R 等,2000)。重金属污染对土壤酶活性的影响多表现为抑制作用,抑制机理为酶分子中活性部位——巯基和含咪唑的配体等同重金属结合形成较稳定的络合物,产生竞争性抑制作用,或由于重金属抑制土壤微生物生长和繁殖,减少其体内酶的合成和分泌而导致土壤酶活性下降(杨志新等,2001)。在污染土壤中大部分酶的活性如脱氢酶、酸性磷酸酯酶、葡萄糖苷酶和三磷酸腺苷(微生物数量的测定)较低,特别是在重金属污染的裸露土壤中(In-Sook Lee 等,2002)。重金属污染程度不同,脲酶和 $\beta$ -葡萄糖苷酶表现不同(Belen M 等,2004)。在Cd毒害植物的过程中,过多的超氧自由基引起膜脂过氧化。超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)是植物适应多种逆境胁迫的重要酶类,统称为植物保护酶系统。当植物受Cd污染后,植物通过提高SOD、POD、CAT的活性增加其对Cd胁迫的适应性(李兆君等,2004)。Cd胁迫对土壤酶活性的影响中,显著地抑制土壤脲酶的活性,最大抑制率达到57.4%;而对过氧化氢酶、转化酶、磷酸酶等活性影响较小,最大抑制率均没超过25%(段学军等,2004)。不同浓度的细胞分裂素类物质6-BA(6-苄氨基嘌呤)对 $Hg^{2+}$ 毒害有缓解作用(周红卫等,2003)。不同浓度的Nd对菹草Cd胁迫的缓解效应表明单一Cd(10 mg/L)处理降低了菹草叶片抗氧化酶系SOD、CAT、POD活性,MDA(丙二醛)含量升高,可溶性蛋白和叶绿素含量下降;但用不同浓度的Nd处理后,明显减轻了这些症状,抗氧化酶活性均有所提高。Nd通过提高植物体的抗氧化酶活性,加强了植物清除体内自由基的能力,减缓了叶绿素和可溶性蛋白的降解,使MDA维持在较低水平,减轻了Cd对植物的毒害作用(王春涛等,2004)。磷酸酶活性的增加,一些衰老菌丝内的 $HPO_4^{2-}$ 得以释放而与金属离子以一定的比例沉淀下来,有利于解除重金属毒性(廖继佩等,2002)。 $\beta$ -牛乳糖酶和 $\alpha$ -淀粉酶暴露在不同浓度的重金属中, $\beta$ -牛乳糖酶对重金属更敏感,特别是Hg的敏感浓度仅在 $0.1 \times 10^{-6}$ (Kemal G 等,2003)。重金属如Cd、Zn、Pb和多环的芳烃如菲、荧蒽、苯系物和土壤中脲酶、脱氢酶的交互作用及行为表明脱氢酶比脲酶对复合污染更敏感,Zn和Cd对氢化酶的行为具有负相关作用,Zn(Cd)和菲间的交互作用对脱氢酶为正相关,对脲酶为负相关(Guoqing Shen 等,2005)。谷胱甘肽-硫的转移酶和Pb、Zn浓度具有显著的相关性,谷胱甘肽过氧化物酶和Cu浓度有显著的相关性(Grazyna W 等,2004)。

## 1.3 土壤中重金属的物化作用

微量重金属稳定地存在于土壤和沉积物相中,自然衰减需要相当长的时间(几十年甚至上百年)。在物理、化学、生物作用下,重金属元素经过吸附/解吸、溶解/沉淀、氧化/还原、络合(螯合)、质子化等生物地球化学行为,在土壤内部及其环境之间发生迁移、分散、聚集。土壤重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆转性,能通过食物链对



人体健康产生影响。土壤中的重金属可划分为水溶态、交换态、专性吸附态、有机物质结合的不溶解态、碳酸盐态、铁和铝锰的氧化态、硅酸盐态等赋存形态 (Beckett P H T 等, 1989), 其分布同重金属的数量、类型、来源有关 (Hertz J 等, 1990)。土壤 pH 值、黏粒和有机质含量是影响土壤微量重金属分布的重要因素 (魏朝富等, 2003)。在旱作农田中, 重金属向下迁移的深度在 20~60 cm (夏增禄等, 1985)。在成熟度高、分层性好、地表有机质与重金属含量相对丰富的土壤中, 重金属能迁移至地表下 60~100 cm 处 (周国华等, 2002)。重金属在土壤环境中的稳定性为长期研究其行为和特征提供了方便。特别是近年来, 核磁共振、等离子质谱等现代分析技术的运用, 土壤重金属的结构及行为研究得到了快速发展。土壤中重金属的物化行为主要有吸附/沉淀作用、氧化/还原作用、挥发 (氢化、甲基化等) 作用、络合 (螯合) 作用等。

### 1.3.1 吸附/沉淀作用

吸附是溶质在固体表面和溶液中进行物质交换的过程, 但不包括表面的沉淀和络合过程 (Stumm W, 1992)。无论是水和悬浮沉积物之间或者是底部沉积物和间隙水之间, 都涉及污染物在沉积颗粒物相和水相之间的平衡过程即吸附-解吸 (Vallee B L, 1972), 尤其在低浓度时, 吸附是重金属在固/液两相中交换的主要途径之一。重金属离子的吸附在一定 pH 条件下进行, 在窄的 pH 范围内吸附能增加到 100%, 即吸附边界。水溶态的重金属吸附到固体表面同固体表面的自然属性和溶液特性有关, 如背景电解液、离子强度、pH、重金属浓度 (Dzombak D A 等, 1990)。土壤中吸附重金属最重要的界面是无机胶体如黏土、金属氧化物和氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐。岩屑和活的有机体组成的有机胶体物质如藻类和细菌也为重金属的吸附提供界面。有机胶体和无机胶体物质的吸附控制了溶液中重金属的浓度。

### 1.3.2 氧化/还原作用

土壤中重金属的形态、化合价和离子浓度都会随土壤氧化还原状况的变化而变化。在还原条件下,  $S^{2-}$  可使重金属以难溶硫化物的形式沉积, 或者难溶的重金属氢氧化物转化为更难溶的硫化物; 在氧化条件下,  $Fe^{3+}$  和  $Mn^{2+}$  则以难溶氧化物的形式沉积 (李俊莉等, 2003)。当土壤风干 (通气状况良好), 氧化环境明显时, 难溶性的  $ZnS$ 、 $CdS$  会被氧化成可溶性的  $CdSO_4$  和  $ZnSO_4$  或  $S^{2-}$  被氧化成  $H_2SO_4$ 。在重金属污染土壤的生物修复中, 减少重金属的氧化状态, 能减少重金属的移动和毒性 (Lovley D R, 2001; Finneran K T 等, 2002)。 $Cr^{6+}$  在有足够电子存在的环境中能还原成  $Cr^{3+}$ , 在酸性土壤中  $Cr^{6+}$  还原性高于碱性土壤 (Bolan N S 等, 2003)。在黄铁矿酸性废水中, 氧化还原作用控制着 As、Fe 和 Zn 的溶解度及化学参与度; 在高的溶解氧条件下, As 的溶解度低, 主要被吸收或共沉淀到无定形的铁氧化物中; 在高的厌氧条件下, 硫化物将显著地减少由于 As 污染造成的潜在环境风险, 通过生物化学作用, As 变成不溶解的和固定的硫化物; Zn 的行为是一种完全不同 As 和 Fe 的物质, 它的溶解量的增加仅仅在有氧条件下 (Carbonell-Barrachina A A 等, 2004)。Mn 的氧化物在一定 pH 条件下带有大量的表面电荷、非常低的零电荷点、高的氧化能力, 可显著地影响土壤和沉积物的化学特征 (Gilkes R J 等, 1988)。氧化还原过程中也可能伴随着其它间接还原的金属的沉淀作用, 如在硫酸盐还原细菌系统