

土壤生态毒理学 和环境生物修复工程

闵九康 著

中国农业科学技术出版社

土壤生态毒理学 和环境生物修复工程

闵九康 著

中国农业科学技术出版社

福 建 图 书 印 刷 学 馆 大 社 记



T1097449

1097449

图书在版编目 (CIP) 数据

土壤生态毒理学和环境生物修复工程 / 闵九康著. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2012. 10

ISBN 978 - 7 - 5116 - 1044 - 7

I. ①土… II. ①闵… III. ①土壤生态学 - 毒理学②土壤生态学 - 环境生物学 IV. ①S154. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 185713 号

责任编辑 徐毅

责任校对 贾晓红 郭苗苗

出版者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电 话 (010)82106631(编辑室) (010)82109704(发行部)
(010)82109709(读者服务部)

传 真 (010)82106631

网 址 <http://www.castp.cn>

经 销 者 各地新华书店

印 刷 者 北京华正印刷有限公司

开 本 850mm × 1168mm 1/32

印 张 11.5

字 数 300 千字

版 次 2013 年 1 月第 1 版 2013 年 1 月第 1 次印刷

定 价 26.00 元

—♦— 版权所有 · 翻印必究 —♦—

2013.1

编委会

主 编 闵九康

副主编 王羲元 段一皋

编 委 王羲元 张志坚 沈育芝
闵九康 胡喜娜 陶天申
贺焕亮 魏 刚

内容简介

本书主要论述了土壤生态毒理学和生物修复工程在全球环境安全和人类健康发展中的战略地位。

全书共 14 章，主要论述了土壤生态毒理学及其研究进展，土壤化学污染物的起源和类型，土壤污染物的迁移和归宿，土壤重金属污染的生物修复，土壤有机污染物的生物修复及其生态毒理效应，土壤酶在环境生物修复中的应用，微生物（细菌、真菌和蓝细菌）在生物修复工程中的重要作用以及植物克生素——保护环境的生物武器。

本书可供有关领导、科技人员、企业家和大专院校师生阅读和参考。

前　　言

不久前，编者主编出版了《低碳农业—全球环境安全和人类健康必由之路》及其姊妹篇《棟树—全球环境安全和人类健康之保护神》。两书全面论述了环境安全与人类健康的密切关系。

最近，编者和同事们又编著了《土壤生态毒理学和环境生物修复工程》一书。该书取材广泛，内容新颖翔实，可为人类提供世界性的最新技术和信息。同时，该书还发表了许多鲜为人知和独家拥有的科学数据，以飨读者。

众所周知，土壤是最重要的自然资源。全球 90% 以上的粮食、纤维、糖料和建筑材料等都源自土壤。这充分印证了古希腊哲学家亚里士多德（Aristotle）的格言。他赋予了“土壤是无限生命之源”的美誉。勤劳和智慧的中国人民则给土壤以更高的评价，即“土壤是万物之母”（被国际上广泛引用的格言）。由于人类的生存和发展，土壤又成为我们抛弃大量废弃物的容库，从而掩盖了我们的一些错误和疏忽。因此，我们应当正确地管理土壤，以保护我们的生存环境。

土壤的所有实际用途，高度的可变性以及复杂性而言，特别是从化学和生物学观点出发，它也是不可更新的。因此，如果我们要最有效地利用它，为我们生产粮食和纤维，同时，也要为我们的子孙后代造福而保护它，那么我们就需要最大可能地了解土壤的本质和特性。这种了解在过去因使用新的和改进的分析方法而有了巨大的增长。以使用现代化技术和由过去的经验所获得的

见解为基础的新方法，正在不断涌现。据此，土壤生态毒理学和生态修复工程便成为一门新兴的土壤学分支学科，并得到了迅速的发展。

本书能及时出版，完全得益于中国农业科学技术出版社编辑及其领导的关心和支持，得益于中国农业科学院、北京林业大学、武汉大学、浙江大学的教授和专家、博士们的精心撰稿和审阅。在此，对他们的辛勤劳动表示衷心的谢意。

闵九康

2012年8月1日

序

闵九康教授一生勤奋好学，知识渊博，硕果累累，著述等身，其新作“土壤生态毒理学和生物修复工程”一书即将问世。为此，我欣然为其作序，并祝贺新书的出版。

随着生物技术的发展，越来越多的人开始关注生物领域，开始认识生物技术在保护生态环境及农业生产中的重要作用。生物技术不仅关系到农业的可持续发展，也关系到人类的生存环境和粮食安全。人类的长寿与环境的质量极为密切，无疑，为农业增产而使用肥料、农药和除草剂等化学品便会大大增长，而且随着工业的发展，有毒污染物不断扩散。因此，给土壤、水体和空气等环境造成了巨大的不良影响。

众所周知，土壤是人类生活和生存的重要资源，又是不可取代的环境。因此，保护土壤和环境，充分发挥对人类的有利影响，已成为社会、各级领导和科学家特别关注的首要任务。关于农药的使用与环境保护的关系，许多科学家都在激烈地辩论着关于现实和潜在的损害问题，但有一个事实是显而易见的，即使是指推荐使用量使用，有些农药（特别是杀虫剂）在使用后确实能存留相当长的时间而构成了对土壤和水体的污染。在某些实例中，虽然使用浓度不大，但也是一个严重的威胁。例如，鹌鹑每日定量的食物中有 1mg/kg 的艾氏剂也能导致100%的死亡。

最近国际公约禁用了12种有机污染物。其中8种为有机氯杀虫剂，即艾氏剂、氯丹、异狄氏剂、狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、DDT。还有两种化学品列入禁用范围：它们是六氯苯

(一种农药) 和多氯联苯。国际公约禁止的最后两种是由燃烧和工业加工带来的副产品，其多属二噁英类物质，即多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃。

上述几种有机污染物能够沿着食物链传播并在动物体内的脂肪中聚集。它们还会引起过敏，先天缺陷，癌症，免疫系统和生殖器官受损。这类有机污染物即使浓度极小，也会影响人类健康。同时这类有机污染物已经在土壤和水体中长期存在，它们不仅难以生物降解，而且流动性很强，能够传播至世界各地，包括南极和北极。

大范围和大面积的污染物还有不合理的施用磷肥和氮肥。同时重金属污染也受到人们的关注，它们主要是铅、铜、镉、锌、镍、铬、钴、汞和氯。

大气有机污染物的迁移给土壤造成全球性污染，这类污染物残留时间长，又是半挥发性的有机物，如多环芳香族化合物、林丹、氯丹和杂环染料等。化学武器如沙林、炸药（TNT）等也给土壤环境和水体造成了严重的污染。

许多生物（主要为微生物）具有分解环境中残留的有机污染物的能力，其中许多是有毒的有机化合物。研究证实，微生物具有利用这种污染物作为磷源（能源）和部分氮源的能力，同时具有共代谢作用的功能，从而快速将污染物分解而变为无毒。这类微生物包括藻类、真菌、线虫、病毒、细菌和其他某些微生物。

用一种或多种微生物来降解土壤中的磷、有机氯等，使这类物质变成无毒的或变成二氧化碳，这个过程国际上叫“生物修复工程”。

在美国及许多发达国家，生物修复技术已成为处理有机污染物强有力的标准程序。但仍然存在着一些技术难题。尽管如此，该技术及产品已受到了广泛的重视，市场前景十分乐观。由于土

壤中遭到各种各样污染物的侵入，不同污染物也会由不同微生物产生的酶进行降解。因此，当前研制的产品都从基因工程着手，将分解不同有毒污染物的微生物基因转入一种微生物中，这一构思甚佳，但终因困难和所消耗人力、物力过大，因此，产品尚未见诸于世。现有的产品大都包括3~4种细菌和2~3种真菌。最近有报道，现已分离出一种能降解约60种有机污染物的真菌，产品已应市。此外，还有一些产品，它们不是菌剂而是一些能促进土壤中有益微生物的生长和繁殖的物质，称为活性因子或活化剂。它们大都由天然有机物经发酵制成。据研究报道指出，这类产品的单独或配合菌剂使用，效果甚佳。最近，已将生物修复作用与生物肥料相结合，从而生产出多功能生物肥料，深受各界欢迎。

闵教授的新作“土壤生态毒理学和生物修复工程”一书，其内容新颖，取材广泛，理论联系实际，值得一读。我深信，该书的出版将会对土壤生态毒理学和生物修复工程的研究和发展起到积极的推动作用。

武汉大学教授 闵天申

2012年8月8日

目 录

第一章 土壤的化学污染物	(1)
1 引言	(1)
2 土壤污染物及其主要类型	(2)
3 土壤化学污染的起源和发展	(13)
4 微量污染物的土壤生态毒理学特性	(17)
第二章 土壤中有毒化合物的迁移和归宿	(18)
1 引言	(18)
2 污染物的分布	(19)
3 孔隙中污染物转移的基本概念	(23)
4 影响污染物转移的因子	(28)
5 结语	(36)
第三章 土壤的重金属污染及其向食物链的转化过程	(37)
1 引言	(37)
2 影响土壤中重金属元素植物有效性的因子	(39)
3 植物对重金属的吸收	(48)
4 植物中重金属的功能与作用	(56)
5 重金属元素的植物有效性检测	(63)
6 结论	(66)
第四章 土壤环境污染及其生物修复工程	(68)
1 引言	(68)
2 土壤污染物及其分解的微生物	(71)
3 主要有毒污染物降解过程及速度	(77)

4 土壤中重要污染物及其生物修复作用	(80)
5 生物修复作用及有关酶系统	(86)
6 生物修复技术和产品的应用前景	(95)
第五章 土壤有机污染物的生物修复和生态毒理效应	(96)
1 引言	(96)
2 生物修复和生态毒理效应	(96)
3 结构、毒性和生物降解能力之间的相互关系	(99)
4 环境效应	(103)
5 有机化合物的转化和反应条件	(105)
6 有机化合物的生物转化和毒性	(107)
7 结语	(108)
第六章 酶在环境生物修复中的理论和应用	(109)
1 导言	(109)
2 生物修复过程中有关的酶系统	(111)
3 活性酶修复原理和来源	(113)
4 活性酶的制备和技术	(120)
5 活性酶修复剂的生产工艺	(123)
第七章 水田环境中的蓝细菌及其重要作用	(135)
1 导言	(135)
2 健康食品和饲料	(136)
3 次生代谢物及其医学特性	(140)
4 基因控制和转基因蓝细菌	(156)
5 结语	(159)
第八章 农药等有机化合物的降解和生物修复	(160)
1 绿色农业与农药的关系	(160)
2 农药残留污染和农药中毒	(161)
3 农药在环境中的降解机理	(165)
4 与农药降解有关的酶系统（详见第六章）	(170)

目 录

5 农药降解的新理念及其特性	(176)
第九章 真菌在土壤生物修复工程中的应用	(189)
1 导言	(189)
2 真菌对有机污染物的降解作用	(192)
3 其他难分解有机物的转化作用	(213)
第十章 水体和陆地生态系统中重金属的生物修复	(221)
1 导言	(221)
2 微生物对环境中重金属污染的生物修复	(222)
3 微生物作用机理	(224)
4 土壤和固体废物的生物修复作用	(254)
5 结语和展望	(259)
第十一章 微生物表面活性剂及其在土壤生物修复中的应用	(261)
1 导言	(261)
2 生物表面活性剂	(262)
3 生物表面活性剂的生产	(265)
4 生物表面活性剂的大量生产（价格效应）	(266)
5 实验室和田间研究	(269)
6 摘要	(274)
第十二章 土壤中除莠剂分解的生物化学	(275)
1 引言	(275)
2 苯氧烷基羧酸类（phenoxyalkanoic acids）	(275)
3 苯基氨基甲酸酯类（phenoxyalkanoates）	(280)
4 苯基脲类（phenylureas）	(284)
5 氯代脂肪酸类（chlorinated aliphatic acids）	(288)
6 均三氮苯类（s-Triazinones）	(291)
7 杀草强（Amitrole）	(296)
8 二吡啶类（Dipyridyls）	(296)

9 除莠剂降解的生态学和微生物学	(297)
10 结论	(300)
第十三章 微生物对杀虫剂的代谢作用	(302)
1 引言	(302)
2 末端残留概念	(303)
3 杀虫剂在环境中的分布和移动	(305)
4 微生物对杀虫剂的代谢作用	(307)
5 土壤中微生物与杀虫剂的关系	(316)
6 结论	(318)
第十四章 植物克生素—保护环境的生物武器	(320)
1 导言	(320)
2 真实性	(325)
3 有限的资源与粮食生产	(327)
4 世界粮食消耗	(328)
5 展望	(329)
6 植物克生素的主要化合物	(330)
7 最终产品的类型	(340)
8 主要研究项目	(340)
参考文献	(352)

第一章 土壤的化学污染物

1 引言

土壤已不断成为人类活动而产生的许多有害化合物（污染物）的贮存库。同时现代农业实践亦会使用各种各样的农药（除草剂、杀虫剂和杀菌剂等），这些农药也能对非靶标土壤生物发生有害的作用。尽管土壤生物，特别是微生物群落会降解包括农药在内的有毒有机化合物，但其中一些难于分解的有害化合物则仍然能在土壤和亚表面环境中残留很长时间。有毒的或典型（基因型）有毒化合物及其一些代谢物会对土壤产生不利的影响，从而构成对人类健康的潜在威胁。有毒的有机化合物和有害的金属能明显地影响酶的活性、营养循环和有机质的微生物降解。

许多有毒化合物会转移或吸入植物体内，从而威胁到人类和动物的健康。现已发表了许多有关有毒化合物在水域环境中的毒理学检验和分析报告，但对土壤毒理学和相关报道甚少。

土壤毒理学是一门新兴的学科，但发展非常迅速，其主要论述土壤中有毒化合物的类型、迁移和归宿；农药对土壤的污染和残留；重金属的危害；土壤有害化合物对酶活性和影响以及防治土壤有毒物质的污染和生物修复工程技术等领域。

2 土壤污染物及其主要类型

土壤污染主要由物理和化学因子所诱发。物理污染主要是放射性物质，但其他因子如机械应力等则是由重型农业机械造成。机械破坏的土壤对水和风的侵蚀最敏感。许多国家报道，集约化耕作的土壤遭侵蚀的量为每年 $2 \sim 5\text{t}/\text{hm}^2$ 。

众所周知，土壤的化学污染是涉及土壤生态系统最为重要的环境问题。进入土壤的化学污染物可分为两大范畴：大量污染物和微量污染物。大量污染物是地区性或暂时性在环境中存留的天然分子化合物。但其浓度比正常的浓度差异要大。这些分子化合物的生物化学反应变化亦较小，但其反应动力学则有差异。微量污染物是天然的或人类起源时的分子化合物，其具有生物体内一些重要的生物化学反应的本质。微量污染物在极低浓度时仍有毒性，且常常发生着长期效应。

2.1 大量污染物

土壤大量污染物是由酸雨搬运的酸类，其能改变土壤 pH 值以及肥料组分和离子浓度。

2.1.1 磷肥

土壤中磷化合物的主要来源包括作为磷肥施用的污水污泥；聚磷酸钠——清洁剂的基本复合成分，化学肥料过磷酸钙 [$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaH}_4 (\text{PO}_4)_2$] 以及动物排泄物。在集约程度高的农业地区常常超量施用磷肥。显然，因过量施用磷肥会导致磷化合物由径流或排水而迁移至江河湖泊，从而造成大陆水域的富营养化。

2.1.2 氮肥

过量施用氮肥是一个普遍存在的问题，且与集约化农业有着

密切的关系。表 1-1 显示出过去几十年在耕地上施用氮肥数量的增加状况。

表 1-1 耕地施用氮肥概况

国家	耕地上氮肥的用量 (t/km^2)		
	1970 年	1980 年	1990 年
澳大利亚	0.4	0.6	0.8
加拿大	0.7	2.1	2.6
比利时	19.3	23.2	24.5
法国	7.9	11.4	13.3
西德 (原)	14.9	20.7	20.6
荷兰	46.1	56.2	46.7
西班牙	2.7	4.4	5.5
瑞士	9.6	16.1	17.4
英国	12.4	17.7	20.9
美国	3.9	5.7	5.1
欧盟	3.9	5.6	5.7
全世界	2.2	4.2	5.4

2.2 无机微量污染物

铅、铜、镉、锌、镍、铬、钴、汞等金属盐类和氟化物是与土壤有关的主要无机污染物。最为普遍污染土壤的是重金属铅和镉。农业土壤表层中铅的浓度范围为 $2 \sim 20 mg/kg$ ，虽然这些变化较大，但平均则约为 $16 mg/kg$ 。最近，一些改良过的含铅产品如汽油、汽油添加剂和焊接剂的使用，大有改善污染的程度，如发达国家最近使用的抗铅产品，其可大大减少铅对土壤的污染。因此，农业表层的含铅量从 1970 年的 $15.8 mg/kg$ ，降到 1987 年