

专 论 与 综 述

土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展*

钱 进 王子健 单孝全

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 评述土壤中微量金属元素(TMs)植物可给性研究进展, 讨论影响土壤中重金属植物可给性的主要因素, 如植物的类型、土壤的物理化学性质及 TMs 的种类和形态等的影响。同时对采用不同提取剂得到的可提取态金属含量和植物可给性之间的关系及污泥的施用等导致 TMs 的植物可给性的变化研究进行了综述和讨论。

关键词 微量金属元素, 植物可给性, 土壤。

土壤中含有多种微量金属元素(TMs), 一些是植物基本营养必需元素如 Fe、Mn、Cu 和 Zn, 另一些如 Cd, Cr, Ni 和 Pb 等至今为止被认为并非植物必需元素。由于植物吸收, 浸蚀等降低 TMs 的过程相当缓慢, 所以 TMs 易在土壤中长期积累, 如 Iimura 等^[1], 对一些 TMs 第一半衰期计算得到: Zn 70—510 a, Cd 13—1100 a, Cu 310—1500 a, Pb 740—5900 a。近年来由于固体废物废弃物的堆置, 矿山开发及冶金业的不断发展, 含 TMs 杀虫剂的长期应用, 城市和工业废水处理过程中的污泥的应用, 使土壤中 TMs 有所增加^[2-4]。污水灌溉是导致土壤 TMs 含量增加的另一重要原因。土壤系统 TMs 含

量的增加势必对植物产生一系列影响与危害, 并通过食物链过程直接或间接地危害人类健康。因此, 研究土壤中 TMs 的生物可给性对预测危害性和提出预防措施是十分必要的。

1 植物对 TMs 吸收的种属和部位差异

植物通过自身对于环境的较大适应能力不断地积累 TMs, 主要通过土壤根系吸收。由于根系主导的根际动态过程有明显的基因型差异, 不同种类的植物(甚至同一类植物的不同品种)从同一土壤环境中对不同金属元素吸收利用的差异很大, 如表 1 所示^[5]。该表同时反映出同一种植物对于不同元素的吸收也相差很大。

表 1 某森森生态系统同一地块不同植物中 TMs 的差异性比较(μg/g)

植物种类	B	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni
禾本科植物	3.4	0.6	4.2	80	740	1.2	59	1	1.8
苜蓿属植物	9	0.7	6	115	136	2.8	99	1	2.2
车前草属	7	1.9	9.8	135	100	2.4	97	1.4	3
苔藓	3.4	0.8	9.2	800	176	22.4	69	2	2
	3.2	0.7	10.3	425	180	13	77	2.8	1.6
地衣	2.4	0.4	5	1100	62	17	78	3.2	4.8
	2.4	0.5	7.5	1450	66	28	74	3.2	2.4
可食真菌	4	1	24.5	49	19	1.2	150	0.4	2.2
	0.8	2.7	18	44	6	0.1	125	0.4	1.8
不可食真菌	3.5	1.6	35	50	14	0.4	180	0.4	1.2
	6.4	1	32	28	18	1	175	0.4	1

Bowell 等^[6]研究证明, Cu、Co、Mn 易在草本科植物内积累而 Mo、Se 易在乔木和灌木的幼苗内积累。Sauerbeck 等^[7]研究了 13 种植物发现对 Ni 的吸收及敏感程度为: 春小麦, 春大麦, 油菜, 芥菜<菠菜, 莴苣, 胡萝卜, 球茎甘蓝, 燕麦<菜豆, 小萝卜, 野苣<黑麦草。不同牧草中各种元素的含量也不相同^[8]。因此不考虑植物和元素本身特性就很难对土壤中 TMs 的生物可给性给予准

确的描述。

一般而言, TMs 在植物各部分的含量为根>籽实>茎>叶。如 Sauerbeck^[7]报道植物不同部位中 Ni 的含量为: 植物根>果实, 种子>茎叶, 差异与金属在植物

* 国家自然科学基金项目
收稿日期 1995-04-03

体内迁移的过程有关^[5]，与植物生长周期有关^[7]。

2 土壤物理化学因素的影响

主要包括：pH，氧化还原电位，温度，土壤类型，粒度组成，有机物和各种矿物含量。

在土壤中加入石灰进行处理能够使 pH 值上升而 TMs 可给性降低，作用机制是 pH 升高和 Ca^{2+} 离子浓度增加二者之一或共同的影响^[9-14]，这种影响可以使生长出的卷心菜中 Cd 含量平均下降 43%，莴苣中 Cd 含量平均下降 41%^[18]。当 pH 降低时，观测到 0.01mol/L CaCl_2 提取液提取出的 TMs 量增加，影响阈值分别为：Zn 5.8—6.5，Ni 6.2—6.5，Cu 4.5—5.0，同时植物对于 TMs 的吸收量增加^[7-19]。因此 pH 值的影响应该主要体现在低 pH 下土壤水溶液中金属含量的增加。但也有些工作的结论与上述不同，如用石灰并未能升高土壤 pH 值或降低粉质或细砂质壤土上种植玉米中的 Cd 含量^[20]，在另一研究中施用石灰未能降低 Cd，Pb，Zn 等的吸收量^[12]。pH 与可给性的关系和 TMs 在土壤表面吸附特性有关，如 Mo 与其它 TMs 不同，在高 pH 下反而易被植物利用^[21]。此外应指出，大部分用石灰处理的土壤的实验结论都建立在短期实验（数月一至两年）的基础上，中长期研究不足^[12]。

土壤类型的影响体现为土壤组成和物理化学性质的不同。如比较 Berckland 砂土和砂壤，发现 Cd 和 Pb 的生物可给性与粘土和水合铁锰氧化物含量有关^[22]，如经常浸在水中的土壤比排水通畅的土壤水合铁锰氧化物含量低，因而有相对高的 Cd 生物可给性^[23]，加入

锰氧化物的土壤 Cd 和 Pb 的可给性显著降低^[24]。在某些情况下，土壤有机质的影响可以超过 pH 而成为控制污泥中 TMs 可给性的主要因素，因此有机质含量高的酸性土壤在 pH 为 6.5 时仍可以施用污泥^[25]。有机物对 TMs 可给性的影响应归于腐殖质结构中的酸性官能团，通过络合 TMs 改变其稳定性和可给性。

土壤中 TMs 可给性是土壤与土壤水溶液间形态转化与传质平衡的反映，土壤组成相如有机物、水合氧化物和硫化物的影响是其对 TMs 亲和能力强弱的反映，其他如 pH，氧化还原电位，温度，粒度等影响转化与平衡的因素则反映了形态转化和物理化学平衡动力学。例如土壤中 Mn 的形态依一定条件可以相互转化，酸性土 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 减少， Mn^{2+} 增加，可给锰含量多。但如果是淹水土壤，降低了土壤中的氧压，即使 pH 较高，也因低氧压和微生物活动所引起的生物还原作用，低价锰增加，锰可给性增加^[26]。在碱性土壤中如果 Na^+ 较多 Ca^{2+} 较少，锌以锌酸钠形式存在，pH 增加提高了可给性。钼的最大吸附发生在 pH 为 3—6 之间， $\text{pH} > 6$ 吸附迅速减弱，同时六价钼是植物主要利用形态，是酸性氧化物，pH 增加易生成可溶性钼酸盐，因此提高 pH 可以增加可给性^[26]。

通过以上分析可以看出，如果对土壤物理化学性质有较深入的研究，可以通过计算机模型模拟土壤 TMs 的可给性。但目前这方面的工作不多。

3 不同提取剂所得提取态与生物可给性之间的关系
用化学方法研究土壤中 TMs 生物可给性的途径之

表 2 与植物中 TMs 含量有较好相关性的提取剂种类及应用范围

提 取 剂	元 素	植 物	参考文献
H_2O , pH=4.8	Mn	小麦, 大豆	24
0.43 mol/L HAc	Ni	黑麦草, 丁香	31
0.5% HAc	Cd, Pb	小萝卜	12
0.01 mol/L CaCl_2	Cd	莴苣, 小萝卜, 胡萝卜, 卷心菜	23
0.01 mol/L CaCl_2	Mn	大麦, 苜蓿, 芜菁	14
0.05 mol/L CaCl_2	Ni	春小麦等 13 种	7
0.1 mol/L NaNO_3	Cd	莴苣, 小萝卜, 胡萝卜, 卷心菜	
1 mol/L NH_4NO_3	Zn	小萝卜	12
0.1 mol/L NH_4PO_4	Mn	燕麦, 黑麦草	13
0.005 mol/L DTPA	Zn, Cd, Cu, Mn	烟草	36
0.005 mol/L DTPA	Zn, Cu, Mn, Ni, Cd	烟草	37
0.005 mol/L DTPA	Ni	莴苣	38
0.005 mol/L DTPA	Cu	大豆	39
0.005 mol/L DTPA	Cd	小麦	40
0.005 mol/L DTPA+1 mol/L NH_4OAc	Mn	大豆	41
0.005 mol/L DTPA+0.1 mol/L TEA	Zn, Fe, Cu, Mn, Pb, Ni	牧草	8
DTPA+ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	瑞士的果园	42

一是采用某种化学试剂或某些化学试剂的组合提取土壤中对植物可给部分的 TMs。表 2 列出其中主要几种。

提取剂基本可归为 3 类: 1 类是以无机盐为主的提取剂如 NH_4OAc , CaCl_2 等, 使用浓度较大, 在性质上代表了阳离子可代换部分的 TMs; 第 2 类是弱酸如 CH_3COOH , H_3PO_4 等, 在性质上模拟了植物根系有机酸分泌所造成的微酸性环境; 第 3 类是有机络合物, 使用浓度较低, 在性质上模拟了土壤 TMs 中的不稳定(或可给态)部分及植物根系有机酸分泌物对 TMs 的络合吸附作用。由此可见, 采用化学提取法定义 TMs 可给性应该是全部的水溶性和可交换部分(水溶态和可交换态)及部分间接可给态(碳酸盐, 铁锰氧化物, 有机物结合态, 粘土矿物结合态), 前者以月或年为时间尺度, 后者以年为时间尺度。化学提取定义的晶格结合态在时间尺度上要长得得多, 因此是生物不可利用部分。另外, 植物根系一般仅为土壤空间的百分之一左右, 实际植物可利用土壤体积部分更小于该数值^[27], 化学提取和可给性之间的关系是不定量的。

4 TMs 结合态与生物可给性之间的关系

TMs 与土壤中的不同地球化学组分结合形成不同的结合态, 并表现出不同的化学或生物活性。根据化学提取剂的提取特点及不同操作程序可以将不同土壤组分结合态 TMs 分离。

研究结合态与可给性之间关系的方法之一是加入化学试剂改变 TMs 结合态分布, 进而考察可给性的变化。如加入小分子有机酸后有机结合态增加, 可交换态减少, Zn 的可给性降低^[28]。另一种方法是对不同土壤各提取态中 TMs 含量与植物中 TMs 含量进行一元或多元回归, 利用统计学方法研究各因素对可给性的贡献^[12, 19, 30]。大量研究工作表明, 用分级提取法划分 TMs 不同结合态可给性依次为水溶态 > 可交换态 > 有机络合态 > 残渣态。其中可交换态和有机络合态为主要的可给性形态。不同工作中由于所用提取剂不同研究结果不尽相同, 但除残渣态外各种结合态对植物都是可给态是共同的结论。

由于土壤 TMs 各结合态之间是可以相互转化的, 尤其在研究施用污泥或实验中加入金属的情况下, 外源 TMs 进入土壤后转化为平衡状态下的形态分布需要很长一段长时间, 与实际情况相差可以很大。

如大部分工作证明了污泥施用将在短期内增加 TMs 的可给性, 但关于污泥的长期施用或施用后相当长一段时间内对可给性的影响所得出的结果显然不一致^[31-33]。此外, 相关分析的前提为各影响因素之间独立或基本独立, 而实际上 TMs 一种形态与另一种形态之

间, 及其与土壤物理化学参数之间均有不同程度的相关关系^[2, 34, 35], 统计处理所得到的结果应做更全面的分析。

参 考 文 献

- 1 Iimura K et al. In Proc. Inst. Sem. SEFMIA. Tokyo. 1977; 357
- 2 Patterson J B E. In trace elements in soils and crops. MAFF Technical Bulletin. 1971 (21); 193
- 3 Frank R et al. Canadian Journal of Soil Science. 1976, 56: 181
- 4 Nriagu J O and Pacyna J M. Nature(London). 1988, 333: 134
- 5 Alina K P and Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants. 1984; 9
- 6 Bowell R J and Ansah R K. Biogeochemistry (dordrecht). 1993, 20(2); 103
- 7 Sauerbeck D R and Hein A. Water, Air and Soil Pollution. 1991, 57-58; 861-871
- 8 Taylor R W et al. Water, Air and Soil Pollution, 1993, 68: 363
- 9 John M K. Science of Total Environment. 1972, 1: 303
- 10 Singh B R and Narwal R P. Journal of Environment Quality. 1984, 13(3); 11
- 11 Eriksson J E. Water, air and Soil Pollution. 1989, 48: 317
- 12 Davies B E. Water, Air and Soil Pollution. 1992, 63: 331
- 13 Randall G W. Soil Science Society American Journal. 1976, 40: 282
- 14 Paul B H and Nyborg M. Soil Science Society American Process. 1971, 35: 241
- 15 Sims J T and Kline J S. J. Environ. Qual. 1991, 20: 387
- 16 Milner p and Barker A V. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1989, 20: 1
- 17 Mahler R J and Ryan J A. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1988, 19: 1771
- 18 Jackson and Alloway. Plant Soil. 1990
- 19 Dijkshoorn et al. Plant and Soil. 1981, 61: 271
- 20 Pepper I L et al. J. Environ. Qual. 1983; 12: 270
- 21 Pierzynski G M and Jacobs L W. J. Environ. Qual. 1986, 15: 323
- 22 Hooda P S and Alloway B J. Journal of Soil Science. 1993, 44: 97
- 23 Alloway et al. Trace Substances in Environmental Health. 1985, 18: 539
- 24 Mench M J et al. J. Environ. Qual. 1994, 23: 58
- 25 King and Dunlop. J. Environ. Qual. 1982, 11: 608
- 26 彭克明等主编. 农业化学. 北京: 农业出版社, 1980: 157

2.2.7 脱氮菌的固定化

文献[7]研究了固定化脱氮菌(*Alcalignes* sp.)的工艺和材料,经比较认为K-卡拉胶最适合脱氮菌的固定化。进而进行了固定化脱氮菌的活性比较,测定了硝酸还原活性和亚硝酸还原活性,考察了影响还原活性的环境因素;实验表明,对于pH的波动和温度的起伏(5—50℃),硝酸还原活性和亚硝酸还原活性均能保持稳定[3]。

2.2.8 污水脱氮的应用规模

近年来,固定化硝化菌脱氮技术已从实验室和小规模试验阶段进入大规模的生产性试验阶段。日本的森直等报道将常规活性污泥法改造成促进型循环脱氮法,标准处理量为2250 m³/d(最大3000 m³/d)。固定化颗粒填充率为7.5%,总停留时间8 h,较常规活性污泥循环脱氮法(A/O)缩短了一半,平均进水BOD为200 mg/L, T-N为39 mg/L。连续运行结果表明:年平均出水NH₄-N小于1 mg/L, T-N小于10 mg/L, BOD小于5 mg/L,获得了良好的处理效果。值得注意的是:在温度14.1—16.2℃,停留时间6—8 h的条件下, T-N出水也不高于7 mg/L, T-N去除率达71.5%—74.3%,系统除氮效果稳定。这说明固定化硝化菌脱氮技术是一种高效、稳定、易于由现有设施改造,且较为经济的脱氮方法,特别适合于水温低、停留时间短、进水水质水量变化幅度大的处理条件[8]。

2.2.9 国内研究情况

周定等人将PVA-硼酸法用于包埋固定化脱氮微生物,同时研究了硼酸对脱氮微生物的毒性。实验表明,利用固定化微生物可以在较低pH值、较低温度和较高溶解氧的条件下获得较好的处理效果[9]。王蕾等用PVA作包埋剂,包埋固定用四环素废水驯化成熟的厌氧和好氧污泥,采用厌氧-好氧工艺处理四环素结晶母液,不仅COD去除率达到96%; NH₄-N去除率也高达86.9%,较普通A/O系统高出25.9%^[10],上海环科院在“焦化废水氨氮脱除技术”的基础上,以固定硝化菌为目标,确定了丙烯酰胺包埋法的最佳工艺条件,经实验

室摇瓶试验和连续试验,取得了满意的结果。

3 发展预测

虽然固定化微生物脱氮技术具有诸多优点,但经过数十年的发展,至今仍基本停留在实验室或小规模试验阶段。若要实现大规模生产应用,还必须解决以下几个问题:

(1) 廉价及性能良好的固定化载体及适于工业化规模生产的固定化工艺和生产设备的开发。解决固定化微生物颗粒的工业规模生产问题,必须开发相应的工业生产装置。由于目前所使用的固定化载体多为有机高分子材料,价格较为昂贵,使废水处理成本提高。因此需要开发价廉而质优的载体并提高其使用寿命及重复使用能力。另可考虑将有机高分子材料与无机多孔材料结合,以提高颗粒性能和降低生产成本。

(2) 对于适用于固定化微生物脱氮的生物反应器、供氧方式及高效供氧设备、固液分离方法及设备结构、固定化微生物的寿命等进行深入研究。

(3) 细胞经固定化以后,载体对基质和产物的扩散阻力增大,如何减小扩散阻力,直接关系到合适载体的选择及高效生物反应器的设计。生物处理机理及相关动力学研究仍有待于进一步的探索,目的在于为工程设计提供相适应的参数。

参 考 文 献

- 1 兰淑澄等. 城市(镇)污水A²/O生物处理新工艺. 国家“七五”科技攻关环境保护项目论文集——水污染防治及城市水资源化技术. 1993
- 2 郑耀通等. 重庆环境科学. 1993, 15(3): 37
- 3 Kokufuta E et al. Biotechnol. Bioeng., 1982, X X N: 1591
- 4 岩堀ウ. 环境技术. 1991, 20(2): 27
- 5 角野立夫. 下水道协会誌论文集. 28(334): 44
- 6 角野立夫. 水质汚濁研究, 1991, 14(10): 755
- 7 设染ウ. 下水道协会誌. 1984, 21(236): 35
- 8 森直道ウ. 公害と対策. 特集/排水の高度処理と動き出した窒素・リン対策(I). 1991, 27(11): 1043
- 9 周 定等. 环境科学. 1993, 14(5): 51
- 10 王 蕾等. 环境科学. 1995, 16(1): 29
- 33 Bidwell and Dowdy. J. Environ. Qual. 1987, 16: 438
- 34 Jeng A S and Singh B R. Soil Sciences. 1993, 156: 240
- 35 Zhu B and Alva A K. Soil. Soc. Am. J. 1993, 57: 350
- 36 Adamu C A et al. Environ. Pollut. 1989, 56: 113
- 37 Mulchi C L et al. J. Plant Nutr. 1987, 10: 1149
- 38 Browne C L et al. J. Environ. Qual. 1984, 13: 184
- 39 Adams J F et al. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1989, 20: 139
- 40 Juwarkar A S et al. J Indian Soc. Soil Sci. 1986, 34: 539
- 41 Salcedo I H et al. Soil Sci. Soc. Am. J. 1979, 185
- 42 Barbarick et al. J. Environ. Qual. 1987, 16: 125
- 27 张福锁, 曹一平. 土壤学报. 1992, 29(3): 240
- 28 Andrew E. Journal of Plant Nutrition. 1991, 14(12): 1307
- 29 Soon Y K and Bates T E. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to of Soil Science. 1982, 33: 477
- 30 Iyengar et al. Soil Soc. Am. J. 45: 735
- 31 Burrigge J C and Berrow M L. CEP Consultants Edinburgh. 1984: 215—224
- 32 Heckman J R et al. J Environ. Qual. 1987, 16: 113

(上接第75页)

that in heavy loam, but the lead content of brown rice was more than that in heavy one. Correlation between the lead content of soil and that of brown rice had been shown in light loam. Based on it, the critical level of soil along road side had been discussed. The predicted value was 58 mg/kg, much less than that of pot experiments and the area irrigated with waste water.

Key words: soil, rice, lead, road, critical level.

A Study on the Exchange Process of Heavy Metals Species in the Changjiang River Estuary.

Shao Mihua (Institute of Marine Environment Protection, SOA, Dalian, 116023), Wang Zhengfang (The Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 69—72

The present paper deals with the exchange process and distribution of particulate species, soluble species, and various other species of suspended particles trace metals from waterbody across the main axis of the Changjiang river diluted water in flood season. The variation trend of its state shows that trace metals along horizontal profile tended to transfer from particulate forms into soluble form, and the translation priority of metals forms was $Ni > Fe > Co > Cu > Mn > Pb$. The vertical changes of their chemical forms in aqueous environment was adsorbed by Fe-Mn oxides and organic detritus; the metals bound Fe-Mn oxides combined species was the most important speciation; and the transferable order of metals forms is $Pb > Cu > Mn > Fe > Ni > Co$. Finally, the environmental status and pollution level in the water column of Changjiang estuary was discussed.

Key words: trace metals, soluble species, suspended particles, Changjiang river.

Progress in the Investigation on Plant Availability of Soil Trace Metals. Jin Qian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 73—75

A review was given on the progress in the research on plant availability of soil trace metals. major factors influencing bioavailability such as plant species, physico-chemical characteristics of soil, and the nature and speciation of trace metals

were discussed. The relationship between soil extractable values and plant uptake, and the change of bioavailability resulting from the application of sewage sludge were also included.

Key words: soil, trace metals, bioavailability.

Application and Development of Immobilized Microbial Cells Technology in the Biological Denitrification Process of Wastewater.

Wang Lei and Lan Shucheng (Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 76—78

A review was given on the application and development of immobilized microbial cells technology in the biological denitrification process of wastewater, including general conditions, peculiarities and existing problems of nitrification and denitrification of wastewater, technology and application of microbial cells immobilization in the denitrification process of wastewater; materials and process of immobilization, current situation of research and application practical application in large-scale wastewater treatment; the existing problems and solving ways, and the prospects and trend of this technology.

Key Words: microbial cells immobilization, wastewater, biological denitrification.

Identification of Bio-macromolecular (DNA and protein) Adducts by Mass Spectrometry.

Long Yaoting (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 79—82

Application of Mass Spectrometry in the study on biomacromolecular (DNA & Protein) adducts was described in the present paper. The recent results of alkyl adducts, aromatic amine adducts, and protein adducts studied by mass spectrometry were also discussed. The successful examples of applying the recently developed Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESIMS) to identification of protein Adducts was also reviewed. The experimental results show that ESIMS provided new evidence of bio-macromolecular adducts.

Key words: adducts, mass spectrometry bio-macromolecule.