

土壤-植物系统中铬的环境行为及其毒性评价

戴宇^{1,2}, 杨重法², 郑袁明^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2. 海南大学农学院, 儋州 571737)

摘要: 由于铬及其化合物的使用和含铬废弃物的大量排放, 空气、土壤、水和食品都不同程度地受到了铬污染. 对于铬污染, 尤其是与人体健康密切相关的土壤系统铬污染的研究, 已成为国内外相关领域的热点. 其中铬在土壤-植物系统中的迁移转化规律备受关注. 本文详细介绍了铬的基础化学、土壤-植物系统中铬迁移转化的影响因素(土壤理化性质、铬的供给形态、浓度、植物种类等)以及该系统中铬的生态毒性, 总结了通过综合分析土壤-植物系统中植物、土壤微生物、土壤动物的生态毒理数据来评估土壤-植物系统中铬生态风险的方法, 并指出了这一领域研究工作的不足之处, 对今后的研究重点进行了展望.

关键词: 铬; 土壤-植物系统; 迁移转化; 毒性; 生态风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3432-09

A Review on the Environmental Behaviors and Toxicity Assessment of Chromium in Soil-plant Systems

DAI Yu^{1,2}, YANG Zhong-fa¹, ZHENG Yuan-ming²

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Hainan University of Agriculture, Danzhou 571737, China)

Abstract: As a result of the wide use of chromium (Cr) and its compounds as well as the exposure of the Cr-containing wastes, air, soil, water and food could be polluted by Cr in varying degrees. Cr is a toxic element that occurs in highly variable oxidation states. Accordingly, environmental chromium pollution, especially the soil contamination with Cr, has become one of the focuses of environmental science. In this review, the factors influencing the transport, transformation and the ecotoxicity of chromium were summarized, for example, soil properties (pH, Eh, organic matter, clay minerals), species and concentrations of Cr and the plant species. Based on this, the evaluation methods of chromium ecological risk in the soil-plant systems were covered by taking the comprehensive analysis of eco-toxicological data of plants, soil microorganisms and soil animals in the soil-plant systems. Finally, the possible shortages and prospects of chromium research in this field were discussed.

Key words: chromium; soil-plant system; transport and transformation; toxicity; ecological risk

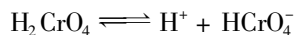
铬是一种被广泛应用在冶金、电镀、制革、木材保存、铬化学品生产、油漆和颜料的生产、纸浆和纸张的生产等工业领域的元素. 全球工业化时期所积累的铬产品大约已经有 1.054 亿 t, 尤其在 20 世纪 50 年代后有飞速增长^[1]. 由于对含铬废水、废渣的不合理处置^[2], 导致铬污染已经在全球范围内日益严重^[3]. Cr(VI) 具有极高的致毒性、致突变性和致癌性^[4], 因而其引发的污染尤为突出, 包括土壤、地下水等. 早在 1987 年, 美国就在针对 27 个超级基金污染场地所做的决策报告中提出铬具有的潜在危险性^[5]. 有鉴于此, 前人已经进行了大量的研究探索铬的环境化学行为及其影响. 本文将结合前人的研究成果, 对土壤-植物系统中铬的环境行为进行详细的阐述, 并在此基础上对该系统中铬污染生态风险评估的方法做探索性展望.

1 铬的基础化学及其健康效应

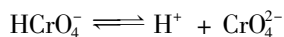
1.1 铬的基础化学

铬的原子序数为 24, 属过渡元素, 有多个可以互相转化的价态. 其中, 溶液中 Cr(III) 是热力学最稳定的价态, 与其它金属离子相比, 其配体置换也非常缓慢^[6].

Cr(VI) 作为一种强氧化剂, 通常以 pH 依赖型的可溶性氧化态出现, 并遵循以下平衡^[7]:



$$\lg(K_{a1}) = 0.6$$



$$\lg(K_{a2}) = -5.9$$

由于环境介质的 pH 通常在 3~10 之间, 所以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 是自然系统中 Cr(VI) 的主要存在

收稿日期: 2008-12-19; 修订日期: 2009-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40671172); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-YW-06-03)

作者简介: 戴宇(1984~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤重金属的迁移转化, E-mail: setwei07162002@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhengym@cees.ac.cn

形态.环境中铬的不同化学形态及其在自然界中的赋存状态总结于表 1.

1.2 铬的健康效应

铬的生物学效应取决于其价态:Cr(VI)对于大部分生物都有很高的毒性,而 Cr(III)相对而言几乎没有毒性^[8,11].事实上对于人和哺乳动物,Cr(III)是一种重要的微量元素,能够防止由糖和脂肪代谢引起的副作用(例如,糖耐性受损、空腹胰岛素升高等)^[12,13],是糖耐受因子(GTF)的分子活性成分^[10,14];但大量吸收时也会导致健康问题,比如肺癌^[15,16].

通常认为,Cr(VI)的毒性与其还原到低价态(三价或其他价态)的过程相关^[17].该过程在大多数生物系统中均可发生^[17]:当 Cr(VI)被一些生理还原剂还原时,譬如 NaD(P)H、FADH₂、五碳糖或谷胱甘肽还原酶等,会短暂生成 Cr(V)化合物^[18,19],进而通过与 H₂O₂ 反应生成大量·OH^[20],引发 DNA 氧化性损伤和其它一些毒性效果^[21~23].另外,这些化合物还能与细胞内的另外一些铬酸盐还原剂,如维生素 C、B₁₂,细胞色素 P-450 和线粒体呼吸链等发生反应,引发毒性效应^[24].

表 1 环境中铬的化学形态^[8~10]
Table 1 Chemical species of Cr in the environment

化学形态	价态	实例	备注
元素铬	Cr(0)		自然界中不存在
二价铬	Cr(II)	CrBr ₂ , CrCl ₂ , CrF ₂ , CrSe, Cr ₂ Si	相对不稳定;很容易被氧化为三价
三价铬	Cr(III)	CrB, CrB ₂ , CrBr ₃ , CrCl ₃ ·6H ₂ O, CrCl ₃ , CrF ₃ , CrN, KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	稳定化合物;在自然界中存在于矿石中,例如铬铁矿(FeCr ₂ O ₄)
四价铬	Cr(IV)	铬的二氧化物 CrO ₂ 铬的四氟化物 CrF ₄	自然界中不存在;作为一个重要的中间态能影响五价铬被还原的速率;半衰期很短,作为五价铬和三价铬之间转化的中间产物很难被检测到
五价铬	Cr(V)	四氧铬酸盐 CrO ₄ ³⁻ , 过铬酸钾	自然界中不存在;作为一个重要的中间态能影响六价铬被还原的速率;以阴离子 CrO ₄ ³⁻ 的形态存在,可被直接检测到;在相对较少的稳定化合物中含有五价铬
六价铬	Cr(VI)	(NH ₄) ₂ CrO ₄ , BaCrO ₄ , CaCrO ₄ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	第二稳定的铬存在形态;很少自然形成,主要由人工合成;自然存在于稀有的铬铅矿(PbCrO ₄)中

2 铬在土壤-植物中的迁移转化

土壤中铬的 2 种主要赋存形态是 Cr(III)和 Cr(VI).其中,Cr(VI)由于易溶而有很强的移动性,因而容易污染地下水和土壤,并且易于进入植物体内;相反,Cr(III)极难溶于水,移动性很低,因此在环境中相对稳定,并且会在一段时间后因形成沉淀而失去活性^[25].影响铬在土壤-植物系统中迁移转化的因素主要有土壤理化性质(pH 值、Eh 值、有机质、粘土矿物)、微生物活性、植物生理机制和植物种类等,这些因素能够决定土壤-植物系统中铬的赋存形态和迁移能力,是阐明铬在土壤-植物系统中迁移转化规律的重要依据.

2.1 pH、Eh 对铬在土壤-植物系统中迁移转化的影响

土壤 pH 值决定着土壤中铬的主要赋存形态^[26],因而在控制铬氧化还原反应动力学过程中起着重要的作用^[27, 28].低 pH 值条件有利于 Cr(VI)还原至稳定态 Cr(III),降低铬在环境中的迁移能力和毒性.该过程是通过 Cr(VI)与水溶性无机物的氧化还原反应、矿物表面的电子转移、与一些非腐殖酸有机物质(如碳水化合物和蛋白质)反应或者由土壤腐殖质直接还原而完成的^[29,30].另外,酸性条件还能够

加强二价铁离子从土壤矿物中释放的速率,从而加速 Cr(VI)被有机质还原的速率^[31~33],使得 Cr(VI)在酸性土中能够更有效地还原至低价态.此时,Cr(III)可与土壤中的一些基团(如羟基、腐殖酸或者磷酸盐等)紧密结合或者发生沉淀反应而降低生物有效性.高 pH 值则相对有利于阴离子 Cr(VI)的形成,尤其是在碱性土壤中.虽然 Cr³⁺ 易与 OH⁻ 结合形成沉淀,但新沉淀的 Cr(III)相对于沉淀很久的 Cr(III)高度可溶,因而仍可以被氧化.总体而言,Cr(III)氧化至 Cr(VI)是一个很缓慢的过程,并且必须在 pH 值 5 以上才能发生^[34].虽然一般情况下,亚表层土(20 ~ 40 cm)中的有机质含量低于表层土(0 ~ 20 cm),基本不会影响铬酸盐的移动性.但由于土壤 pH 值是影响 Cr(VI)在亚层土壤中还原反应速率和强度的主要因素,所以 Cr(VI)仍有可能在酸性亚层土中得到高效的还原^[33].

土壤的 Eh 值在很大程度上调节着重金属元素在体系中的反应,例如,硫化物形成沉淀、与有机质络合、被铁锰氧化物吸附等.铬在氧化条件下(Eh 值高)比在还原条件下(Eh 值低)更容易由无效态转化为水溶态和交换态.在 pH > 5 时,高 Eh 值能够有效促进 Cr(III)向 Cr(VI)转化,从而增加铬的移动

性^[34].

在还原条件(低 Eh 值)下,Cr(Ⅲ)是土壤中铬最稳定的形态,并且在 pH 值 4 ~ 8 之间主要以 Cr(OH)²⁺ 或 Cr(OH)²⁺ 的阳离子形态出现;在氧化条件下(高 Eh 值),Cr(Ⅵ)在 pH 值 2 ~ 14 之间是最稳定的热力学形态.然而,由于此时土壤的 Eh 值高达 1.33 ~ 1.38 V,当有还原剂存在时,Cr(Ⅵ)将会很容易被还原成 Cr(Ⅲ),之后,Cr(Ⅲ)能够在酸性条件下形成溶解度很高的有机复合物^[35].

总之,土壤的 pH 和 Eh 值共同作用于土壤中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)之间的转化和平衡,并且很大程度上决定着土壤中铬最稳定的热力学形态.

2.2 有机质对铬在土壤-植物系统中迁移转化的影响

土壤有机质在铬的形态转化过程中起着重要的作用.一方面,有机质在被氧化的过程中会还原 Cr(Ⅵ),从而降低其生物有效性和毒性^[30].在有氧环境下,甚至一些偏碱性的土壤中,只要该土壤包含合适的有机能源,Cr(Ⅵ)就有可能还原至 Cr(Ⅲ)^[29,30];另一方面,土壤腐殖质中的柠檬酸、黄腐酸以及一些水溶性有机物又能够与 Cr(Ⅲ)形成可溶性复合物,在 Cr³⁺ 离子被快速吸附或者沉淀时保持可溶.不同形态铬的还原能力顺序如下:新沉淀 Cr(OH)₃ > 柠檬酸铬 > 柠檬酸结合态沉淀已久的 Cr(OH)₃ > 沉淀已久的 Cr(OH)₃^[36].这些铬的不同形态决定着它们进入微生物体的难易程度和被氧化的程度,也直接决定了其生物毒性.

此外,植物根系分泌物(比如有机酸)能够在土壤溶液和固相中与金属离子发生强烈反应^[37].例如,土壤中的低分子量有机酸(羧酸或氨基酸)能够促进番茄植株的生长并显著增加植株体内的 Cr(Ⅲ)含量,这说明 Cr(Ⅲ)和有机配体之间存在一个相互作用,从而诱发了移动性较强的有机结合态 Cr(Ⅲ)的生成^[38].

2.3 土壤矿物对铬在土壤-植物系统中迁移转化的影响

土壤矿物对于铬在土壤-植物系统中的迁移转化起着重要的作用,它们能够通过氧化/还原、吸附/解吸等生物化学过程来控制铬的移动性.

土壤中的含 Fe 矿物具有很强的 Cr(Ⅵ)还原能力.例如无定形硫铁矿(四方硫铁矿,FeS_{1-x})能够还原大部分的 Cr(Ⅵ)(85% ~ 100%)形成稳定的 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃ 固体(0 < x < 1)^[39].低 pH 值下,土壤中 Fe(Ⅱ)的存在会增加铬的还原速率^[40],并且 Fe(Ⅱ)的氧化量与 Cr(Ⅵ)的还原量成正比(接近

1.0)^[41].

土壤中的锰氧化物是一种公认的 Cr(Ⅲ)氧化剂^[42].Bartlett 等^[43]最先报道了 pH > 5 时潮湿的鲜土中由锰介导的铬氧化过程.该过程中铬被氧化的量与锰被还原的量(可交换态)成正比,并且当锰氧化物的表面相对容易地专性吸附 Mn(Ⅱ)和重金属离子时,氧化效果更好.此时,Cr(Ⅲ)被氧化的速率和含量依赖于土壤类型、pH 值、土壤中 Cr(Ⅲ)的性质和可被还原的锰氧化物的矿物学特征及含量.

其他土壤矿物,例如铁铝氧化物、高岭石和蒙脱石等能够吸附 Cr(Ⅵ)降低其移动性,其吸附能力随着 pH 值的下降而增强^[26].铁氧化物是酸性至中性氧化型土壤和地下水中铬酸根的主要吸附剂,其中带有 Al—OH 基团的铁氧化物起主要作用^[44].此外,氧化物和粘土矿物对 Cr(Ⅵ)的吸附要比它们对其它阴离子如氯离子、硝酸根离子或者硫酸根离子的吸附更紧密.但是当过量磷酸根离子存在时 Cr(Ⅵ)能够被解析出来,这是因为磷酸根和铬酸根竞争着相同的吸附位点^[29,30].土壤粘土矿物吸附 Cr(Ⅲ)的强度要比 Cr(Ⅵ)高 30 ~ 300 倍^[45].当土壤 pH 值增加时,土壤粘土矿物吸附 Cr(Ⅲ)的量会增加,吸附 Cr(Ⅵ)的量则会下降,并且当 pH 值高于 8.5 时,Cr(Ⅵ)将不再被吸附.高 pH 值下 Cr(Ⅲ)吸附量的增加与水解态 Cr(Ⅲ)的阳离子交换吸附过程相关^[45].

2.4 影响植物体内铬转运的因素及其机制

以上部分着重阐述了铬在土壤迁移的影响因素,这些因素也在很大程度上决定着铬被植物吸收和转运的能力.但是,对于铬究竟是以何形态被植物吸收和富集尚存在很多争议,不同研究之间的差别较大;而且由于在土壤和水中铬的不同形态经常互相转化,更增加了分析的难度.铬在植物体内的转运和积累取决于介质中铬的供给形态^[46]、铬的浓度^[47]以及植物的种类和器官等.

铬的有机结合态能够促进铬对植物的有效性^[38].例如,小麦(*Triticum vulgare*)植株在含有 CrCl₃ 和草酸、苹果酸或者甘氨酸的混合液体培养基中培养时,要比它们在仅含有铬的培养基中培养时在它们的根系富集更多的铬.

不同植物种类对不同形态铬的吸收转运有着不同的响应.Huffman 等^[48]通过添加不同浓度的 ⁵¹Cr(Ⅲ)和 ⁵¹Cr(Ⅵ)对菜豆(*Phaseolus vulgaris* L.)和小麦(*Triticum aestivum* L.)进行研究后发现,这 2 种作物既能够吸收 Cr(Ⅲ)又能够吸收 Cr(Ⅵ),对 2 种

形态铬的吸收并没有差异.然而,该实验没有对介质中 ^{51}Cr 化合物的不同形态含量进行测定,因此对于铬形态之间相互转化的信息无法获得.而 Zayed 等^[49]研究发现,相对于用 $\text{Cr}(\text{III})$ 培养,在用 $\text{Cr}(\text{VI})$ 培养后供试 10 种作物中有 7 种都能富集更多的铬[根中含量为 $160 \sim 350 \text{ mg/kg}$ (DW),茎中含量为 $1.6 \sim 2.0 \text{ mg/kg}$ (DW)].例如,花椰菜、羽衣甘蓝、白菜以及一些喜硫植物;但是在豌豆、草莓以及生菜中没有发现类似的现象.研究表明,芸苔属植物之所以表现出相对于其它种类植物较强的铬积累能力可能与硫酸盐跨膜转运机制有关^[50].

植物的不同部位对铬的吸收转运能力也有所差别.用 $^{51}\text{Cr}^{3+}$ 或者 $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ 培养大麦幼苗发现,当用 CrO_4^{2-} 培养时大麦茎秆中出现了较高的 ^{51}Cr 浓度,这表明大部分铬都是通过木质部转运的^[51]. CrO_4^{2-} 在木质部中运输得比 Cr^{3+} 快,这大概是因为后者容易与导管壁发生静电作用而被阻拦^[51].但是另外的实验表明,当 9 种植物与 $\text{Cr}(\text{III})$ 或者 $\text{Cr}(\text{VI})$ 培养后,在它们的组织中只发现了 $\text{Cr}(\text{III})$ ^[49].因而可能是 $\text{Cr}(\text{VI})$ 在根细胞中被转化成了 $\text{Cr}(\text{III})$,在植株的地上部分这种转化也有发生.

大多数情况下,铬在植物根的积累量是茎和其他组织的 $10 \sim 100$ 倍^[48-50,52].对于超富集植物则有所不同.例如,张学洪等^[53,54]发现的一种湿生铬超积累植物——李氏禾 (*Leersia hexandra* Swartz),其叶片平均铬含量可高达 2978 mg/kg ,且在 60 mg/L CrCl_3 溶液处理下仍具有较高的生物量,与没有添加铬的处理相比其生物量无显著差异.但是随着铬浓度的增加,李氏禾叶片与根中铬的浓度之比逐渐降低.这说明,随着铬浓度的增加,李氏禾根会大量富集铬并限制铬向茎秆和叶片中转运,而且李氏禾根部所富集的铬大部分是以残留态的形式出现,这可能是为了防止其茎秆和叶片受到高浓度铬的毒害,也说明其根部所富集的铬生物活性非常低,不容易向地上部分转运^[55].超富集植物对 Cr 的吸收转运仍有待进一步研究.

植物单独吸收 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的机制较为复杂,可能与铬跨膜运输的方式有关.研究表明,使用代谢抑制剂后大麦幼苗对 CrO_4^{2-} 的吸收量显著降低,但是不影响对 Cr^{3+} 的吸收.因此大麦吸收 $\text{Cr}(\text{VI})$ 时需要依靠代谢产生的能量,是被动运输过程^[51].此外,植物吸收 CrO_4^{2-} 的离子通道可能与 SO_4^{2-} 的跨膜转运相同^[56,57],因为喜硫植物富集铬的能力很强^[49],

而且硫酸盐会竞争性抑制大麦幼苗吸收 CrO_4^{2-} .

综上所述,土壤-植物系统是一个十分复杂的混合物,铬在其中的迁移转化等环境行为是在土壤 pH、有机质、土壤矿物、植物种类等因素综合作用下的一种表现.例如,土壤中腐殖质将 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$,然后 $\text{Fe}(\text{II})$ 再将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原;而当 pH 值在 4.2 左右时, $\text{Fe}(\text{II})$ 和有机质的结合能够有效还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ ^[58].因此,土壤-植物系统中的各种因素之间交互作用,相互影响,共同决定着铬的环境行为.

3 土壤-植物系统中铬的生态毒性及其生态风险评估方法的探索

我国现行土壤环境质量标准《GB 15618-1995》是通过测定土壤中重金属的全量来衡量土壤是否被污染,并没有考虑该重金属对土壤-植物系统中生物(植物、土壤动物、土壤微生物)个体、种群、群落甚至生态系统产生的危害效应.而生态毒理学测试是污染土壤生态风险评估的重要组成部分,污染土壤生态风险评估在指导原则上应以土壤污染物在迁移过程中引起的暴露和效应作为风险评估的核心内容^[59].

鉴于铬污染的严重性,对土壤-植物系统中铬的生态风险进行准确有效的评估和预测显得越来越重要.污染土壤生态风险评估的基础是生态毒理数据.为了评估和预警某一特定污染区中铬的生态风险,人们可以将铬对该地区土壤-植物系统中植物、土壤微生物和土壤动物的生态毒理数据综合起来,通过统计概率分析,得出可靠的评估模型.现阶段关于土壤-植物系统中铬生态毒性的报道主要集中在铬对植物的毒性效应上,尚缺乏对土壤微生物和土壤动物的毒性研究.

3.1 铬对植物的生态毒性及其应用

正常条件下,铬很少对植物造成毒害,只是在一些由超基性或者蛇纹岩发育而来的土壤上铬才会产生毒性^[29].然而人为条件下铬毒性能够通过土壤中铬的加入而诱发.其可见症状通常为,发育不良、根系发育低、叶片卷曲和褪色^[60]、叶片萎黄小^[61]、谷物带状萎黄^[62]、产量下降^[63],出现带有坏死区的棕红色叶片或者变紫的基部组织^[29,61],严重者可能造成植物的快速萎蔫和死亡^[63].

铬对植物的毒害浓度与多个因素相关,如实验条件、植物部位和种类等.在室内模拟条件下,土壤中铬浓度较低时 (10 mg/kg),与对照相比矮菜豆植株所有部位的铬浓度都有所增加,但是转运到叶片

中的铬总量非常少,大部分铬残留在根部^[63].Shewry等^[64]认为,Cr(VI)最早的毒效应是抑制根生长,茎生长只有在较高的铬浓度下才会被影响.Hauschild^[65]总结植物对铬毒性发生反应的先后顺序为:应激化合物(例如:丁二胺,几丁质酶)的诱导生成>根生长受抑制>明显的损害症状>叶生长受抑制、叶含水量降低.因此,虽然表现上根系的受损并不易于观察,但茎生长受铬抑制的可见症状很可能实际上起源于铬对根系的损害^[66].

土壤性质及铬形态也会对铬的植物毒性效应产生影响.当土壤中总铬的浓度在 75~100 mg/kg以上时,铬才可能对植物造成毒害;而当土壤中铬的有效态浓度仅为 1~5 mg/kg时,不管其是以 Cr(III)还是以 Cr(VI)的形态出现,该浓度就已经达到了多种植物的铬临界浓度^[29].此外,铬对生长在沙土中植物的毒性要比生长在泥炭土中植物的毒性高,这是因为沙土的还原和吸附能力都要低于泥炭土^[46].因此,土壤中铬的生物活性通过吸附、还原和沉淀过程变低,导致其毒性也相应降低.

表 2 列出了土壤中铬对一些特定植物造成毒害的浓度.一般说来,一些欧洲国家规定的可接受农田土壤铬浓度在 50~200 mg/kg之间^[67].表 3 列出了由不同研究者报道的,限制不同植物生长和产量的叶片中铬的临界浓度.大部分植物叶片铬临界浓度介于 1~10 mg/kg(DW)之间.

表 2 土壤试验中报道过的对植物具有毒性的土壤铬浓度			
Table 2 Soil Cr concentrations reported to be toxic to plants in soil experiments			
植物种类	对植物具有毒性的土壤总铬浓度/mg•kg ⁻¹	添加的 Cr 形态	文献
豌豆	30	K ₂ Cr ₂ O ₇	[63]
小麦	350	CrCl ₃	[68]
	250	CrCl ₃	[69]
	< 25	K ₂ Cr ₂ O ₇	[69]
大麦	61.8	K ₂ Cr ₂ O ₇	[70]
燕麦	500	CrCl ₃	[69]
	50	K ₂ Cr ₂ O ₇	[69]
高粱	100	CrCl ₃	[69]
	50	K ₂ Cr ₂ O ₇	[69]
向日葵	40	CrSO ₄	[71]

总之,铬对土壤-植物系统中植物的毒害效应和毒害浓度的相关研究已经比较广泛.利用这些数据,结合根抑制伸长试验、种子萌芽试验和植物早期生长试验等方法,人们可以有效地对铬污染农田土壤进行一定的生态风险评估.

3.2 铬对土壤微生物的毒性及其在铬污染生态风

表 3 文献中报道过的对植物有毒害作用的叶组织铬浓度		
Table 3 Leaf tissue chromium concentration that is phytotoxic to plants as reported in literature		
植物种类	植物组织中铬的浓度/mg•kg ⁻¹	文献
玉米	5.9	[72]
	4~8	[62]
西红柿	18~24	[62]
大麦	10	[62]
水稻	10~100	[62]
小麦	97.6~126	[68]
高粱	4.1~7.9	[73]
印度芥菜	6.2	[74]
向日葵	3.73~6.03	[71]

险评估中的应用前景

铬对微生物的毒害作用已经有较多报道,但几乎所有的研究都局限在铬对某种土壤或者固体废弃物中分离出的微生物的直接毒害效应上,而对土壤-植物系统中土壤微生物的相关毒性研究还很缺乏,使得通过土壤微生物来进行农田土壤铬污染生态风险评估难以得到有效开展.

例如,Ross等^[75]发现 10~12 mg/L的 Cr(VI)在液体介质中对大部分土壤细菌都有抑制作用,然而该浓度下的 Cr(III)没有这种毒性.通过使用发光菌测试发现在 pH 值 6.5 时,Cr(VI)对发光菌的毒性大约是 Cr(III)的 2 倍^[76].另外,Megharaj等^[77]从阿德莱德制革废弃物污染的土壤中分离出的芽孢杆菌在 Cr(VI)浓度为 10 mg/L时就已经受到了毒害,而分离出的节杆菌在 Cr(VI)浓度为 50 mg/L的环境下生长仍不受影响.

可见,不同的土壤微生物对铬的毒性反应是不一样的.人们可以结合污染地的实际情况,选用一些适宜的微生物类群作为土壤-植物系统中铬生态风险评估的指标.目前利用土壤微生物进行生态风险评估的标准化方法主要有测定土壤呼吸强度、土壤氨转化和硝化作用强度以及土壤脱氢酶活性;除此之外,发光菌、Biolog、磷脂脂肪酸(PLFA)、丛枝菌根(AMF)和污染诱导群落耐受性(PICT)等均可作为毒理评价的标志物^[78].由于土壤-植物系统中铬对土壤微生物毒理学研究的报道基本没有,因而与土壤微生物相关的毒性数据十分缺乏.为了更好地对土壤-植物系统中铬污染进行生态风险评估,今后与土壤微生物相关的研究数据亟待补充.

3.3 铬对土壤动物的毒性及其在铬污染生态风险评估中的应用前景

陆生无脊椎动物是土壤生态系统的重要组成部分,它们通常个体小,与土壤颗粒和孔隙水直接接

触,将它们暴露在污染土壤中产生的毒害效应要比其他动物更容易被观测到,其生命活动和生理代谢状况在一定程度上与土壤生态功能密切相关.因此,通常将它们作为土壤生态毒理测试的首选目标生物.目前研究的陆生无脊椎动物主要包括蚯蚓(其中以 *E. fetida* 研究最多)、跳虫(*F. candida*)、幼蛇(*Helicidae*)、线虫(*Caenorhabditis elegans*)和蜜蜂(*Apis mellifera* L.)等^[59].相关的研究结果为土壤铬污染的生态风险评价提供了良好借鉴.

近几年,关于铬对土壤动物毒性的研究越来越成为热点. Sivakumar 等^[79]检测了铬对蚯蚓(*E. fetida*)的毒性,发现在暴露 14 d 后,10 种不同的土壤中 Cr(Ⅲ)对蚯蚓的 LC_{50} 值为 1 656 ~ 1 902 mg/kg,而 Cr(Ⅵ)的 LC_{50} 值为 222 ~ 257 mg/kg. Cr(Ⅲ)的毒性明显低于 Cr(Ⅵ).此外, Lock 等^[80]研究了 Cr(Ⅲ)对蚯蚓(*E. fetida*)、白线虫(*E. albidus*)和跳虫(*F. candida*)的生态毒性,发现蚯蚓(*E. fetida*)的产茧量在 679 ~ 1 110 mg/kg 浓度水平下减少了 50%,暴露 21 d 的 EC_{50} 值为 892 mg/kg;由于二代繁殖,在 355 ~ 791 mg/kg 浓度水平下, Cr(Ⅲ)对白线虫(*E. albidus*)暴露 42 d 的 EC_{50} 值为 637 mg/kg,而在 254 ~ 3 380 mg/kg Cr(Ⅲ)的暴露下, Cr(Ⅲ)对跳虫(*F. candida*)暴露 28 d 的 EC_{50} 值为 604 mg/kg.

以上研究均集中在对土壤动物个体水平的毒理研究上.由于实验受体个体水平的毒性效应不可避免地受到动物本身基因调控的影响,在某种程度上可以说是基因调控在个体水平上的反应.因此,开展分子水平(例如:土壤动物的功能基因)上土壤动物对污染物铬毒性效应的响应变化的研究也殊为必要.

相对于某些植物和土壤微生物而言,土壤中的这些无脊椎动物对铬毒性的耐受性似乎要强一些.但作为土壤-植物系统中的一分子,对这些模式动物的毒理研究能够为铬污染场所生态风险评估提供更多直观有效的生态毒理数据.只有将该系统中 3 个重要成员彼此联系起来考虑,综合分析植物、土壤微生物、土壤动物的生态毒理数据,才能够为受铬污染的土壤-植物系统提供最准确的生态风险评估模型,让评估更具有说服力.

4 总结与展望

铬在土壤-植物系统中的环境化学行为是非常复杂的,它既与土壤的性质和状态密切相关,又会随着植物的种类和结构的变化而发生变化,同时还受

土壤微生物的影响.为了进一步探明铬在土壤-植物系统中的迁移转化规律,更合理评估铬污染土壤的生态风险以及更有效地解决铬污染难题,以下的 3 个问题值得进一步探索.

(1)关于铬对土壤微生物影响的相关毒理学研究,尤其是对土壤功能微生物或者通过分子生物学方法来分析铬对土壤-植物系统中微生物群落结构和组成的影响.土壤微生物在土壤植物系统中起着非常重要的作用,能够直接影响植物的生长,参与土壤生态系统中元素的生物地球化学循环并发挥重要作用.实际上,土壤的大多数生态过程是与土壤微生物密切耦合的.因而,今后应该加强土壤-植物系统中铬污染对土壤微生物影响的相关研究,以便寻找出更好地反映土壤铬污染程度以及解决土壤铬污染问题的办法.

(2)随着铬污染的日益严重,很多地方尤其是一些制革厂面临着处理含铬废弃物对周边土壤所造成的污染的难题,可是能够经济、有效地处理这些污染的方法还非常少.目前的很多研究都是在实验条件下人为向土壤中添加铬盐并短期培养后进行的,很少有直接针对长期铬污染点进行的形态研究.而实际情况下,长期铬污染的野外土壤中铬的环境行为会与实验中进行模拟研究而得到的结论大不相同,所以今后应该开展更多针对野外长期铬污染土壤的实验,这样才能更好地解决实际的污染问题.

(3)虽然大家现在都能够普遍接受铬的毒性与其主要形态[Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)]密切相关这一结论,但大量研究仅测定土壤或者植物中的总铬浓度,而很少有研究分别分析 2 种铬形态的浓度,然而对它们在环境中分布情况的了解对于制定相关的安全政策并指导建立可靠的健康标准和环境标准意义重大.与之相关的,关于污染土壤中有效态和可交换态 Cr(Ⅵ)的报道也非常缺乏,而了解 Cr(Ⅵ)解析的化学过程对于研发合适的铬污染土壤修复策略是非常重要的,尤其是在开展对高铬污染土壤的研究中.

参考文献:

- [1] Han F, Sridhar B B M, Monts D L, et al. Phytoavailability and toxicity of trivalent and hexavalent chromium to *Brassica juncea* [J]. New Phytol, 2004, **162**: 489-499.
- [2] Salunkhe P B, Dhakephalkar P K, Paknikar K M. Bioremediation of hexavalent Cr in soil microcosms [J]. Biotechnol Lett, 1998, **20**: 749-751.
- [3] Darrie R G. Commercial extraction technology and process waste disposal in the manufacture of chromium chemicals from ore [J]. Environ Geochem Health, 2001, **23**: 187-193.

- [4] Yu X Z, Gu J D, Xing L Q. Differences in uptake and translocation of hexavalent and trivalent chromium by two species of willows [J]. *Ecotoxicol*, 2008, **17**: 747-755.
- [5] Krishnamurthy S, Wilkens M M. Environmental chemistry of Cr [J]. *Northeastern Geology*, 1994, **16**(1): 14-17.
- [6] Cotton F A, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry* [M]. New York: Wiley, 1988.
- [7] Nieboer E, Jusys A A. Chromium in Natural and Human Environments [M]. New York: Wiley, 1988. 81-105.
- [8] Nieboer E, Jusys A A. Chromium in Natural and Human Environments [M]. New York: Wiley, 1988. 305-315.
- [9] Wilbur C G, Sharon B. Syracuse Research Corporation. Toxicological profile for chromium [C]. Atlanta: U.S. Dept. Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1993.
- [10] Katz S A, Salem H. The Biological and Environmental Chemistry of Chromium [M]. New York: VCH Publishers Inc, 1994.
- [11] Katz S A, Salem H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review [J]. *J Appl Toxicol*, 1993, **13**(3): 217-224.
- [12] Anderson R A. Essentiality of Cr in humans [J]. *Sci Total Environ*, 1989, **86**: 75-81.
- [13] Anderson R A. Chromium as an essential nutrient for humans [J]. *Regulatory Toxicol Pharmacol*, 1997, **26**(1): S35-S41.
- [14] Schwartz K, Mertz W. Chromium(III) and the glucose tolerant factor [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1959, **85**: 292-295.
- [15] Costa M. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans [J]. *Critical Rev Toxicol*, 1997, **27**(5): 431-442.
- [16] Zhitkovich A, Voitekun V, Costa M. Formation of the amino acid-DNA complexes by hexavalent and trivalent chromium *in vitro*: Importance of trivalent chromium and the phosphate group [J]. *Biochem*, 1996, **35**: 7275-7282.
- [17] Kawanishi S, Inoue S, Sano S. Mechanism of DNA cleavage induced by sodium chromate(VI) in the presence of hydrogen peroxide [J]. *J Biol Chem*, 1986, **261**: 5952-5958.
- [18] Shi X, Dalal N S. On the hydroxyl radical formation in the reaction between hydrogen peroxide and biologically generated chromium(V) species [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1990, **277**: 342-350.
- [19] Shi X, Dalal N S. NADPH-dependent flavoenzymes catalyze one electron reduction of metal ions and molecular oxygen and generate hydroxyl radicals [J]. *FEBS Lett*, 1990, **276**: 189-191.
- [20] Kadiiska M B, Xiang Q H, Mason R P. In vivo free radical generation by chromium(VI): an electron resonance spintrapping investigation [J]. *Chem Res Toxicol*, 1994, **7**: 800-805.
- [21] Aiyar J, Berkovits H J, Floyd R A, *et al.* Reaction of chromium(VI) with glutathione or with hydrogen peroxide: Identification of reactive intermediates and their role in chromium(VI)-induced DNA damage [J]. *Environ Health Perspect*, 1991, **92**: 53-62.
- [22] Itoh M, Nakamura M, Suzuki T, *et al.* Mechanism of chromium(VI) toxicity in *Escherichia coli*: is hydrogen peroxide essential in Cr(VI) toxicity? [J]. *J Biochem*, 1995, **117**: 780-786.
- [23] Luo H, Lu Y, Shi X, *et al.* Chromium(IV)-mediated Fenton-like reaction causes DNA damage: implication to genotoxicity of chromate [J]. *Ann Clin Lab Sci*, 1996, **26**: 185-191.
- [24] Alcedo J, Wetterhahn K E. Chromium toxicity and carcinogenesis [J]. *Int Rev Exp Path*, 1990, **31**: 85-107.
- [25] McGrath S P, Cegarra J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil [J]. *J Soil Sci*, 1992, **43**: 313-321.
- [26] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium [J]. *Sci Total Environ*, 1989, **86**: 15-23.
- [27] Bartlett R J, James B R. Mobility and bioavailability of chromium in soils [J]. *Adv Environ Sci Technol*, 1988, **20**: 267-304.
- [28] Losi M E, Amrhein C, Frankenberger W T. Environmental biochemistry of chromium [J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 1994, **136**: 92-121.
- [29] Adriano D C. *Trace Elements in the Environment* [M]. New York: Springer-Verlag, 1986.
- [30] Bartlett R J, Kimble J M. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms [J]. *J Environ Qual*, 1976, **5**: 379-383.
- [31] Amfalk P, Wasay A, Tokunaga S. A comparative study of Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, and Pb uptake by minerals and soil materials [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1996, **87**: 131-148.
- [32] Eary L E, Rai D. Kinetics of chromate reduction [J]. *Am J Sci*, 1989, **289**: 180-213.
- [33] Eary L E, Rai D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1991, **55**: 676-683.
- [34] Eary L E, Rai D. Kinetics of Cr(III) oxidation by manganese dioxide [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, **21**: 1187-1193.
- [35] Avudainayagam S, Megharaj M, Owens G, *et al.* Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites [J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2003, **178**: 53-91.
- [36] James B R, Bartlett R J. Behavior of chromium in soils: VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation [J]. *J Environ Qual*, 1983, **12**: 173-176.
- [37] Jones D L, Darrah P R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere [J]. *Plant Soil*, 1994, **166**: 247-257.
- [38] Srivastava S, Prakash S, Srivastava M M. Chromium mobilization and plant availability - the impact of organic complexing agents [J]. *Plant Soil*, 1999, **212**: 203-208.
- [39] Patterson R R, Fendorf S, Fendorf M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 2039-2044.
- [40] Palmer C D, Wittbrodt P R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites [J]. *Environ Health Perspect*, 1991, **92**: 25-40.
- [41] Weng C H, Huang C P, Allen H E, *et al.* Chemical interactions between Cr(VI) and hydrous concrete particles [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 371-376.
- [42] Kim J G, Dixon J B, Chusuei C C, *et al.* Oxidation of chromium(III) to Cr(VI) by manganese oxides [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, **66**: 306-315.
- [43] Bartlett R J, James B R. Behavior of chromium in soils: III.

- Oxidation [J]. J Environ Qual, 1979, **8**(1): 31-34.
- [44] Rai D, Zachara J M, Eary L E, *et al.* Chromium reactions in geologic materials [M]. Palo Alto, California: Electric Power Research Institute (EPRI), 1988.
- [45] Griffin R A, Au A K, Frost R R. Effect of pH [hydrogen-ion concentration] on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals [J]. J Environ Sci Health, Part A Environ Sci Eng, 1977, **12**(8): 431-449.
- [46] Mishra S, Singh V, Srivastava S, *et al.* Studies on uptake of trivalent and hexavalent chromium by maize (*Zea mays*) [J]. Food Chem Toxicol, 1995, **33**: 393-397.
- [47] Kleiman I D, Cogliatti D H. Chromium removal from aqueous solutions by different plant species [J]. Environ Technol, 1998, **19**: 1127-1132.
- [48] Huffman Jr E W D, Allaway W H. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf Cr to animals [J]. J Agric Food Chem, 1973, **21**: 982-986.
- [49] Zayed A, Lytle C M, Qian J H, *et al.* Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops [J]. Planta, 1998, **206**: 293-299.
- [50] Kumar P, Dushenkov V, Motto H, *et al.* Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 1232-1238.
- [51] Skeffington R A, Shewry P R, Peterson P J. Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.) [J]. Planta, 1976, **132**: 209-214.
- [52] Srivastava S, Shanker K, Srivastava S, *et al.* Effect of selenium supplementation on the uptake and translocation of chromium by spinach (*Spinacea oleracea*) [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1998, **60**: 750-758.
- [53] 张学洪, 罗亚平, 黄海涛, 等. 一种新发现的湿生铬超积累植物——李氏禾(*Leersia hexandra* Swartz) [J]. 生态学报, 2006, **26**(3): 950-953.
- [54] Zhang X H, Liu J, Huang H T, *et al.* Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz [J]. Chemosphere, 2007, **67**(7): 1138-1143.
- [55] Zhang X H, Liu J, Wang D Q, *et al.* Bioaccumulation and Chemical Form of Chromium in *Leersia hexandra* Swartz [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, **82**: 358-362.
- [56] Michela S, Elizabeth A H, Markus W, *et al.* Interactions between Chromium and Sulfur Metabolism in *Brassica juncea* [J]. J Environ Qual, 2008, **37**: 1536-1545.
- [57] Hsia K H, Kao P H, Hseu Z Y. Effects of chelators on chromium and nickel uptake by *Brassica juncea* on serpentine-mine tailings for phytoextraction [J]. J Hazard Mater, 2007, **148**(1-2): 366-376.
- [58] Powell R M, Puls R W, Hightower S K, *et al.* Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 1913-1922.
- [59] 章海波, 骆永明, 李志博, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 III. 污染土壤的生态风险评估 [J]. 土壤学报, 2007, **44** (2): 338-349
- [60] Chapman H D. Diagnostic Criteria for Plants and Soils [M]. Berkeley: University of California, 1973. 136-141.
- [61] Hunter J G, Vergnano O. Trace-element toxicities in oat plants [J]. The Annals of Applied Biology, 1953, **40**(4): 761-776.
- [62] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants [M]. London: CRC Press, 1992. 227-233.
- [63] Parr P D, Taylor F G Jr. Germination and growth effects of hexavalent chromium in Orocol TL (a corrosion inhibitor) on *Phaseolus vulgaris* [J]. Environ Int, 1982, **7**(3): 197-202.
- [64] Shewry P R, Peterson P J. The uptake and transport of chromium by barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.) [J]. J Exp Bot, 1974, **25**: 785-797.
- [65] Hauschild M Z. Putrescine (1,4-diaminobutane) as an indicator of pollution-induced stress in higher plants: barley and rape stressed with Cr(III) or Cr(VI) [J]. Ecotoxicol Environ Saftey, 1993, **26**: 228-247.
- [66] Terry N. An analysis of the growth responses of *Beta vulgaris* L. to phytotoxic trace elements. II. Chromium [A]. In: Albert L P. Fate and Effects of Trace Elements Deposited on Soils (Final report to the Kearney Foundation of Soil Science. July, 1975 - June, 1980) [C]. Oakland, California: Division of Agriculture and Natural Resources, University of California, 1981.
- [67] Reheigl J E. Soil Amendments and Environmental Quality [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. 139-168.
- [68] Chen C P, Lee D Y, Juang K W, *et al.* Phytotoxicity of soil trivalent chromium to wheat seedlings evaluated by chelating resin extraction [J]. Soil Sci, 2008, **173**(9): 638-648.
- [69] López-Luna J, González-Chávez M C, Esparza-García F J, *et al.* Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants [J]. J Hazard Mater, 2009, **163**(2-3): 829-834.
- [70] Ali N A, Ater M, Sunahara G I, *et al.* Phytotoxicity and bioaccumulation of copper and chromium using barley (*Hordeum vulgare* L.) in spiked artificial and natural forest soils [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2004, **57**(3): 363-374.
- [71] Fozia A, Muhammad A Z, Muhammad A, *et al.* Effect of chromium on growth attributes in sunflower (*Helianthus annuus* L.) [J]. J Environ Sci, 2008, **20**: 1475-1480.
- [72] Chang A C, Granato T C, Page A L. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges [J]. J Environ Qual, 1992, **21**: 521-536.
- [73] Shank A K, Pathmanabhan G. Speciation dependant antioxidative response in roots and leaves of sorghum (*Sorghum bicolor* L.) Moench cv CO 27) under Cr(III) and Cr(VI) stress [J]. Plant and Soil, 2004, **265**: 141-151.
- [74] Bolan N S, Adriano D C, Natesan R, *et al.* Effects of Organic Amendments on the Reduction and Phytoavailability of Chromate in Mineral Soil [J]. J Environ Qual, 2003, **32**: 120-128.
- [75] Ross D S, Sjogren R E, Bartlett R J. Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity to microorganisms [J]. J Environ Qual, 1981, **10** : 145-148.
- [76] Liu D, Duka B J. Toxicity Screening Systems Procedures Using

- Bacterial Systems [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1984. 1-22.
- [77] Megharaj M, Avudainayagam S, Naidu R. Hexavalent chromium reduction by bacteria isolated from a tannery contaminated soil [A]. In: Wenzel W W, Adriano D C, Alloway B, *et al.* Proceedings, 5th International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements [C]. Vienna: University of agricultural sciences Vienna(Austria), 1999. 760-761.
- [78] Chapman S J, Campbell C D, Edwards A C, *et al.* Assessment of the potential of new biotechnology environmental monitoring techniques [A]. In: Report SR(99) 10F to Scottish and Northern Ireland Forum for Environmental Research [C]. Stirling, Scotland: Scottish and Northern Ireland Forum for Environmental Research, 2000.
- [79] Sivakumar S, Subbhuraam C V. Toxicity of chromium (Ⅲ) and chromium (Ⅵ) to the earthworm *Eisenia fetida* [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2005, **62**(1): 93-98.
- [80] Lock K, Janssen C R. Ecotoxicity of chromium (Ⅲ) to *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus*, and *Folsomia candida* [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2002, **51**(3): 203-205.