

# 土壤中的钼及其植物效应的研究进展

刘 鹏<sup>1</sup>, 杨玉爱<sup>2</sup>

(1. 浙江师范大学生命与环境科学学院, 浙江 金华 321004; 2. 浙江大学资源科学系, 浙江 杭州 310029)

**摘要:** 从土壤中钼的含量和分布、土壤钼的存在形态、有效钼和钼的有效性、钼的吸附和解吸、土壤中钼的迁移和淋洗、植物中的钼及对钼的吸收、钼在植物体内的移动、钼在植物体内的生理功能及植物中钼缺乏和中毒等方面综述了土壤中的钼及其植物效应的研究进展。

**关键词:** 钼; 土壤; 植物钼营养

**中图分类号:** X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2001)04 - 0280 - 03

## Research Development of Molybdenum in Soil and Its Effects on Vegetation

LIU Peng<sup>1</sup>, YANG Yu-ai<sup>2</sup>

(1. College of Life and Environment Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004 China;

2. Department of Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029 China)

**Abstract:** Research works on chemical behaviors of molybdenum (Mo) and its effects on vegetation in terms of content and distribution in soil was reviewed in the present paper. In addition, effectiveness, availability, adsorption and desorption, movement and leaching of Mo in soil, uptake by plants, physiological function and deficiency as well as toxicity of Mo on plants have also been evaluated in the paper.

**Keywords:** molybdenum (Mo); soil; molybdenum nutrition of plant

钼是较晚被证实的植物必需元素。1939年 Arnon 和 Stout 在试验中证实番茄的一些病症是由缺钼所引起, 由此证明钼是高等植物所必需的。目前已在 40 多种植物中证明了钼的必需性。同时, 钼也被认为是动物生长所必需的微量元素, 1953 年 Richert 证实钼在哺乳类动物体内代谢中具有重要作用, 后来又进一步证实钼也是人类必需的微量元素。现将有关土壤和植物中钼研究及钼的植物效应研究的进展作一综合论述。

## 1 土壤中的钼

### 1.1 土壤中钼的含量和分布

钼在土壤中的总含量很少, 一般范围为 0.5—5 mg · kg<sup>-1</sup>, 平均含量约为 2.3 mg · kg<sup>-1</sup>。我国土壤的全钼主要范围为 0.1—6 mg · kg<sup>-1</sup>, 平均含量为 1.7 mg · kg<sup>-1</sup>。土壤的全钼量主要与成土母质及土壤类型有关, 不同的成土母质, 不同的土壤类型含钼量有较大的差异, 如我国东北地区土壤母质以玄武岩风化的土壤含钼量最多, 其次是安山岩和贡岩, 而以砂土及黄土性物质的含钼最少<sup>[1]</sup>。此外, 土壤中钼的含量还与土壤的形成过程、土壤的风化程度、土壤有机质的丰度及地理区域相关。

收稿日期: 2000 - 07 - 25

基金项目: 浙江省自然科学基金和浙江省分析测试基金资助项目

作者简介: 刘 鹏(1965—), 男, 湖南冷水江市人, 浙江师范大学生命与环境科学学院副教授, 博士, 从事植物营养学、植物生态学、植物区系和植物地理研究。

### 1.2 土壤钼的存在形态

Mo 是一个活跃元素, 通常处于氧化 (Mo<sup>6+</sup> 占优) 或还原 (Mo<sup>4+</sup> 占优) 状态<sup>[2]</sup>, 钼在土壤中大多数以无机或有机形态存在于土壤中。目前, 大多数人<sup>[3,4]</sup>将土壤中的钼分为: 水溶钼(可溶解于水中)、有机态钼(存在于有机物质中)、难溶态钼(为原生矿物和铁铝氧化物所固定的钼)、代换态钼(以 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式被土壤胶体所吸附) 4 种类型。上述 4 类型在一定条件下可相互转化, 且彼此间的转化较为迅速。土壤溶液中所存在的钼的形式, 往往随着 pH 值的变化而变化, 当 pH > 4 时, 主要以 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为主, pH 2.5—4, 主要形式为 HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Mo(OH)<sub>6</sub>、HM<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> <sup>[5]</sup>, pH < 2.5, 主要以非离子化的 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 出现<sup>[5]</sup>。

### 1.3 有效钼和钼的有效性

在实际生产中, 土壤有效钼的形态难以肯定, 主要由于植物利用土壤中钼的生理过程及土壤中钼的固定和释放的化学进程仍不清楚, 从有效钼的范围来看包括水溶液态钼, 代换态钼及其它能被整合剂提取的钼。在进行土壤有效钼的诊断中, 一般采用化学方法浸提, 浸提试剂较多, 有水、强酸(如 10 mol · L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>)、强碱(如 10 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH)、稀酸(如 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>、0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl)、稀碱(0.1 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH、0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH)、盐类(1 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Ac、0.03 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F、Tamm 氏溶液)、螯合浸提剂(0.05 mol · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>-EDTA)及阴离子交换树脂<sup>[4]</sup>等。目前较为普遍应用的是 Tamm 氏液, 为 pH 3.3 的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液。此外, 还

有微生物测定法和利用测定植物中钼的水平测定等<sup>[10]</sup>来估测土壤中有有效钼的方法。

钼在土壤中的有效性主要取决于有效钼的供应量,影响有效供应量的因素很多,主要有土壤中全钼含量、质地、酸度、有机质丰度、湿度、Eh、有效钼被吸附的程度及土壤中其它养料(如 N、P、S、Fe、Mn、Cu、Zn、Mg)与 Mo 之间的相互作用等。其中土壤中全钼含量是有效钼的基础,它与有效钼在多数情况下存在较好的相关性。酸度是影响有效钼的最重要的因子,pH 值越低,土壤中有有效钼含量越少,每当土壤 pH 值提高一个单位时, $\text{MoO}_4^{2-}$  的浓度往往增大 100 倍,不同的酸度下,同一有效钼数值所产生的效果不相同。Davis(1956)<sup>[13]</sup>提出以“钼值”来评价土壤有效的供应情况,钼值 = pH + 有效钼含量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) × 10,当钼值 < 6.5 时,土壤钼供应不足,钼值为 6.3—8.2,供应中等,钼值 > 8.2 时,钼供应充足。如果单纯以有效钼的供应量来判断土壤钼的供应情况,一般认为,0.15—0.20  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  可作为钼供应的临界值。

#### 1.4 钼的吸附和解吸

土壤、土壤中的铁铝化合物、粘土矿物如高岭土、针形矿、偏埃洛石、绿脱石、蒙脱石和伊利石等及腐殖质都可吸附和固定钼。不同化合物吸附钼的能力有较大的差异,其吸附能力顺序为:铁氧化物 > 铝氧化物 > 偏埃洛石 > 蒙脱石 > 高岭土 > 伊利石。土壤中钼的吸附可归为 3 种形式:(1)阴离子代换吸附;(2)形成难溶性的钼的盐;(3)固定在铁铝锰等氧化矿物的晶格内。目前,一般认为土壤中钼的吸附是通过 Mo 阴离子与胶体表面的  $\text{OH}^-$  或其它阴离子进行配位交换(Ligand exchange)而被吸附<sup>[7]</sup>,往往在钼离子与吸附体之间形成一个球形的内表面化合物<sup>[6]</sup>或吸附包裹<sup>[7]</sup>。3 种吸附形式中第一种形式为  $\text{MoO}_4^{2-}$  及  $\text{HMoO}_4^-$  胶体表面上的阴离子如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  等,进行代换而被胶体上所带的正电荷所吸附,这种吸附易于解吸,也有人提出了钼的聚合吸附<sup>[8]</sup>,尤其在钼浓度时。关于土壤中钼的吸附已建立了不少的化学模型进行描述,主要有 Langmuir 等温吸附方程<sup>[8]</sup>、Freundlich 等温吸附方程<sup>[9]</sup>及 Temkin 等温吸附方程<sup>[10]</sup>。此外,Motta 和 Miranda(1989)成功地建立了高岭土、蒙脱石和伊利石对钼吸附的恒定容量模型(Constant Capacitance Model)。有关土壤中钼的解吸研究甚少,Sheppard 和 Thibaut(1992)<sup>[11]</sup>通过试验证实,Mo 在土壤中(尤其砂质中)易于解吸,可用水、EDTA 等解吸剂解吸。Zhang 和 Sparks(1989)<sup>[12]</sup>利用 Rjump 松弛技术进行了针形矿中钼吸附—解吸的动力学研究,并建立了相关的动力学方程。影响土壤中钼吸附和解吸的因素很多,最主要的有土壤的 pH 值、温度、土壤溶液中的 Mo 离子浓度、微粒浓度和竞争离子浓度、湿度等,其中 pH 值影响最大。一般来说,pH 值越低,胶体吸附钼就越多,解吸就越少。温度也是一个重要因子<sup>[17,8]</sup>,随着温度的升高,将增加胶体对钼的紧密吸附程度,使吸附量更多。

#### 1.5 土壤中钼的迁移和淋洗

钼是较易迁移的元素,在土壤中有较大的移动性<sup>[11]</sup>。虽然钼在酸性土壤中的迁移率很小,但还是显著大于磷的迁移率。钼一般只有溶解在水溶液中才能进行迁移,故土壤中代换态钼、

有机态钼和难溶态钼只有转变为水溶态钼后才会 在土壤中进行迁移。通常钼在土壤中迁移并无规律,而当植物根系吸收钼时,钼大多通过质流迁移至根系附近,当然根系也可通过截取获得。钼有时也可以通过扩散方式进行迁移。钼的淋洗较少发生,只有当雨量较大,或在盐碱干旱地区进行灌溉时,土壤中钼盐易通过淋洗而损失。

## 2 植物中的钼及对钼的吸收

植物对钼的需求量是必需营养元素中最低的一种,植物中钼的含量也很低,为 0.1—0.5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通常植物叶片中含钼量(干物重)为 0.10  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。不同的植物种类,钼的需求量也不一样,缺钼的临界值也不相同。通常豆科和十字花科植物需钼量较多,缺钼临界值较高,而谷类作物需钼较低<sup>[4]</sup>。此外,同一植株,不同部位钼的含量也不相同,如豆科植物,各部位钼含量的顺序为:根瘤 > 种子 > 叶 > 茎 > 根。植物根系从土壤中吸收钼的主要形态为  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,但其吸收的方式一直存在着争论。一部分人认为植物吸收钼是被动吸收,如有人发现植物根系钼的吸收量与外界溶液浓度呈正比例,降低温度和加入抑制剂对植物根系吸收钼几乎无影响,而大多数人认为植物吸收钼可能是一个主动吸收的过程。Stout(1951)<sup>[13]</sup>发现  $\text{PO}_4^{3-}$  促进植物对钼的吸收而运至顶部,认为这种离子间的相互作用暗示了钼的主动吸收;Kannan and Rammui(1978)<sup>[15]</sup>的研究表明植物根系对钼酸盐的吸收速率与代谢活动相关。

## 3 钼在植物体内的移动

对于大多数难以移动的微量元素来说,其植物缺乏症往往呈现在嫩叶上,而钼的缺乏症表现在整个植株上,因而可以认为钼在植物体内可进行移动,多数研究也认为钼在植物体内易于移动。Kannan and Ranani(1978)<sup>[14]</sup>发现当给豌豆(*Phaseolus vulgaris* L.) 幼叶喂  $\text{MoO}_4^{2-}$  后,它们大多数可转移至茎和根。Hewitt and Agarwala(1952)<sup>[15]</sup>的研究结果显示钼在植物中主要存在于韧皮部和维管束的薄壁组织中。也有一些研究认为钼在植物体内主要以  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、Mo-S 氨基酸络合物或与糖或其他多羟基化合物结合的钼酸盐络合物在木质部移动。

## 4 钼在植物体内的生理功能

### 4.1 直接作用

钼作为酶的重要组成成分而参加生理作用。在这些酶中,钼本身并没有生物活力,只有组成辅酶或酶才能具有生理作用。钼酶可分为 2 类,一类是催化  $\text{N}_2$  为  $\text{NH}_3$  含有 Fe、Mo-Co 的固氮酶,一类是通过钼中心催化底物( $\text{S}^-$ ) 2 个电子的氧化(水解)—还原(脱氧)反应的含 Mo-Co 因子的氧转移酶和脱氢酶。目前已知存在于植物体内的钼酶有 5 个,其中固氮酶为第 1 类,硝酸还原酶(NR)、亚硫酸还原酶(AO)、醛氧化酶(AO)和黄嘌呤氧化酶(XD)为第 2 类。目前,固氮酶已从多种固氮生物中分离和纯化,包括从严格厌氧的固氮微生物到能放氧的固氮蓝藻,共生和自生种都有<sup>[15]</sup>。引人注意的是,目前已发现了两类不含钼的固氮酶,它们是:第二套固氮酶系统和第三套固

氮酶系统, 它们与含钼固氮酶结构类似, 前者由 V-Fe 蛋白取代 Mo-Fe 蛋白, 后者由 Fe-Fe 蛋白取代 Mo-Fe 蛋白。非钼固氮酶的发现, 表明尽管自然界绝大多数固氮酶都含钼, 但钼并不是固氮所必需的元素。硝酸还原酶(NR)是高等植物硝态氮还原的重要钼酶, NR 活力除受  $\text{NO}_3^-$  诱导外, 还受到 NADH 供给的限制, NR 还存在着基因型差异。黄嘌呤脱氢酶(XD)在高等植物中的氮和嘌呤同化中起着关键作用, 如番茄和烟草植株中缺失 XD 将导致 ABA 合成受阻。醛氧化酶(XO)是植物激素生物合成有关的酶, 与 IAA、ABA 的生物合成相关。亚硫酸盐氧化酶(SO)在植物中能催化  $\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  反应, 因而在硫代谢中有较重要的作用。

#### 4.2 间接作用

钼不作为酶的成分直接参加, 主要通过引起酶的相关重要参与物质的变化而使其生理生化发生改变。研究报道较多的有: 钼影响植物体内磷代谢, 如抑制磷酸酶的活性、增加植物对磷的吸收、促进无机磷转化为有机态磷等; 参加蛋白质合成的生理作用, 植物缺钼将使核糖核酸酶活性升高, 降低转氨酶的活性, 膜的稳定性下降; 影响光合作用和呼吸作用, 缺钼将使叶绿素含量减少, 光合强度降低<sup>[4、17]</sup>, 使呼吸强度有一定变化<sup>[16、17]</sup>; 促进繁殖器官的建立, 缺钼使花粉形成受损害, 降低花粉中钼的浓度和花粉生产力和生活力<sup>[16]</sup>; 增加植物对逆境的抗性, 如供给处于低温胁迫的植物施钼, 使其光化学和光合能力增加、Mo-Co 因子增加、NR 活力免于降低、植物抗害性和抗病力增加等。

### 5 植物中钼缺乏和中毒

#### 5.1 植物对低钼的反应

从形态学和解剖学的特征来看<sup>[4、17]</sup>, 低钼胁迫下植物的共同特征是植株矮小、生长缓慢、叶片脉间失绿, 且有大小不一的黄色或橙黄色斑点, 严重时叶缘萎蔫, 叶片扭曲呈杯状, 老叶变厚、焦枯, 以致死亡。缺钼症状一般开始出现在中间和较老的叶子, 以后向幼叶发展。豆科植物的症状与缺氮症状相似, 且根瘤发育不良, 形状很小; 十字花科芥菜属植物, 叶肉坏死、脱落, 只余下主脉或靠近主脉处有少量叶肉, 呈不规则的畸形叶或形成鞭尾状叶, 俗称“鞭尾病”或“鞭尾现象”(Whiptail)。低钼胁迫下植物坏死区的叶绿体变成鳞茎状并增大, 基粒片层减少, 类囊体膨胀且不规则, 叶绿体表面膜发展成圆形状突起, 最终可能破裂。Agarwala 报道<sup>[16]</sup>, 缺钼时玉米植株抽雄延迟, 花的数目减少, 大部分花不能开放, 花粉生产力降低, 花粉活力显著受到抑制, 花粉中蔗糖酶活性很低, 萌发能力差。Gubler(1982)的研究结果表明, 缺钼使西瓜类不结果, 可能由于花粉形成受到损害。Tanner(1978)指出, 当玉米籽粒含钼量低于  $0.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (干物重), 穗轴上籽粒提早萌芽的危险性就大大增加。低钼胁迫对植物生理生化过程影响的研究报道较多, 如缺钼时, NR 的钼酶不能形成, 硝酸盐的还原受阻, 氮的同化力下降, 植物体内硝酸盐的积累导致大部分氨基酸和蛋白质的数量明显减少。缺钼使植物叶绿素含量显著减少, 叶绿体结构受到破坏, 光合作用强度大大降低, 还原糖的含量减少等。

#### 5.2 植物对高钼的反应

植物忍耐高钼的能力很强, 大多数植物在钼的浓度大于  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的条件下并无不良反应, Adriano(1986)报道<sup>[18]</sup>, 当大豆、棉花和萝卜叶片钼含量分别达  $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1585 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $1800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 生长仍未见异常。有人在极端条件下观察到<sup>[17]</sup>, 植物 Mo 中毒时将产生褪绿和黄化现象, 可能与 Fe 代谢受阻有关。Hecht-Buchholz(1973)的报道指出, 植物钼中毒时, 叶片畸形, 茎组织变色呈金黄色, 可能是液泡中形成了钼儿茶酚复合体。植物在大田条件下产生钼中毒的情况极少, 但对于饲用植物来说, 植物中钼含量超过  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  将对动物, 尤其是反刍动物产生毒害(常见的腹泻病即为钼中毒)。动物不同种类, 忍耐 Mo 的能力也有差异, 牛最不稳定, 羊次之, 而马和猪忍耐能力最大。一般要求饲料中含钼量不超过  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 以防止动物中毒。当饲料含 Mo 大于  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, Mo 和 Cu 的平衡失调, 将导致动物生长受阻和畸形。

#### 参考文献:

- [1] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[C]. 北京: 科学出版社, 1983. 545-577.
- [2] Bibak A and Borggaard O K. Molybdenum adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid[J]. *Soil Sci*, 1994, 158: 323-328.
- [3] Davies E B. Factors affecting molybdenum availability in soils[J]. *Soil Sci*, 1956, 81: 209-221.
- [4] Gupta U C and Lipsett J. Molybdenum in soils, plants, and animals[J]. *Advances in Agronomy*, 1981, 34: 73-115.
- [5] Cruywagen J J and De wet H F. Equilibrium studies of the adsorption of molybdenum (VI) on the cultivated carbon[J]. *Polyhedron*, 1988, 7: 547-556.
- [6] Ferreiro E A, Helmy A K and de Bussetti S G. Molybdate sorption by oxides of aluminium and iron[J]. *Z Pflanzernachr Bodenkd*, 1985, 148: 556-559.
- [7] Goldberg S and Forster H S. Factors affecting molybdenum adsorption by soil and minerals[J]. *Soil Sci*, 1992, 163: 109-114.
- [8] Reyes E D and Jurinak J J. A mechanism molybdenum adsorption on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1967, 31: 637-641.
- [9] Reisenauer H M, Tabikh A A Stout P R. Molybdenum reactions with soils and the hydrous oxides of iron, aluminum, and titanium[J]. *Soil Sci Soc Proceedings*, 1962, 23-27.
- [10] Xia M Z and Xiong F Q. Interaction of molybdenum, phosphorus and potassium on yield in Vicia faba[J]. *J Agr Sci*, 1991, 117: 85-89.
- [11] Sheppard M I and Thibault D H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils[J]. *Soil Sci Soc AM J*, 1992, 56: 415-423.
- [12] Zhang P C and Sparks D L. Kinetics and mechanisms of molybdenum adsorption / Desorption at gothite / Water interface using pressure - Jump relation[J]. *Soil Sci Soc AM J*, 1989, 53: 1028-1034.
- [13] Stout P R et al. Molybdenum nutrition of crop plants[J]. *Plant and Soil*, 1951, 3: 51-87.
- [14] Kannan S and Ramani S. *Plant Physiol*, 1978, 62: 179-181.
- [15] Yates M G. In: Stacy et al. Eds: Biological Nitrogen Fixation[C]. Chapman and Hall. New York, 1992, 685-735.
- [16] Agarwala S C and Sharm C P. Recognizing Micronutrient Disorder of Crop Plant on the Basis of Visible Symptoms and Plant Analysis[C]. Lucknow: Prem, India. 1979, 72.
- [17] 刘 鹏. 钼、硼对大豆产量和品质影响的营养生理机制[D]. 浙江大学博士学位论文, 2000.
- [18] Adriana. Trace elements in the terrestrial environment[C]. New York: Springer-Verlag Inc. 1986, 329.