

不同作物根际环境对土壤重金属形态的影响*

陈有鑑 陶澍[†] 邓宝山 张学青 黄艺

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

摘要 采用根垫法研究了玉米、大豆和小麦根际环境对污灌土壤中铜、镉、铅、锌形态的影响。研究表明: 根际土壤中交换态铜含量呈现增加趋势, 碳酸盐态和铁锰氧化物态金属则表现为减少趋势, 有机态几无变化。形态变化的幅度与植物种类有关, 其中大豆根际土壤中金属形态的变化比小麦和玉米显著。

关键词 重金属, 形态, 根际土壤

中图分类号 S152

由于污水灌溉、污泥施用和施肥等原因, 我国北方农田普遍遭受重金属污染^[1], 深入研究污灌土壤重金属在农田生态系统中的迁移和形态转化具有重要意义。关于不同形态金属的行为及生物有效性的差异已有大量研究^[2], 但关于作物对土壤中金属形态的影响的了解相对较少。由于植物吸收、根系活动和微生物降解等作用, 根-土界面的物理、化学和生物学性质与一般土体有明显差别。这些差异可能改变重金属在土壤-植物系统中的形态进而影响其迁移活性和生物有效性。Youssef等采用根箱法研究了土壤中镍的迁移并发现小麦根际土壤中镍的有效性高于非根际土壤^[3]。Mench等发现燕麦根系分泌物可以溶解铁氧化物从而增加锌、镉和镍的植物有效性^[4]。陈有鑑等也曾发现小麦根际土壤中铜形态的变化^[5]。Shuman等在研究水稻对重金属形态影响时发现抗重金属水稻可以通过改变重金属形态而降低其毒性, 根际土壤交换态镉与有机态镉含量增加, 而交换态锌含量由于向氧化物结合态转化而减少^[6]。林琦等报道了相似的结果^[7]。

上述研究一般采用人工加入重金属的处理土壤。考虑到形态分布变化的动力学过程, 用这样的土壤获得的结果不能简单地推广到实际污染土壤。本研究的目的在于运用根垫法及 Tessier 的形态分析技术研究生长在严重污染土壤中玉米、大豆和小麦根际环境中重金属形态的变化, 以揭示根际土壤中重金属形态转化规律。

* 国家杰出青年基金(49525102)资助

[†] 通讯联系人

收稿日期: 1999-09-03; 收到修改稿日期: 1999-11-10

1 研究方法

1.1 土壤与作物

土壤样品采自天津市北郊徐庄子东 250 米左右菜地表土。区域土壤类型为潮土,耕层已熟化为厚熟土。采样区距天津市北排污河约 150m,地势低洼,自 1958 年开始用污水灌溉并施用污泥,常年作物为蔬菜。部分地块于 80 年代末停止污灌,所有地块至少有 30 年以上污灌历史,是天津市重金属污染最严重地区之一。采回土样风干后,过 1mm 尼龙筛备用。土样 pH 为 8.06,有机质、铜、镉、铅、锌含量分别为 37.4g/kg、166.0、2.59、132.7 和 332.6mg/kg(干重)。

1.2 栽培装置与栽培实验

模拟实验采用根垫法,装置(图 1)由上下两部分方盒组成。上盒用 500 目孔径尼龙纱网封底与下盒分隔。上下盒各盛 150g 纯石英砂(粒径 > 0.1mm)。在上盒移栽已发芽露白玉米种子 12 颗,或小麦种子 21 颗,或大豆种子 7 颗。每天补充水分两次,保持培养砂基含水量 25% 左右(饱和含水量为 34%),直至植物根系在盒底形成根垫。然后移开上盒,在下盒石英砂表面加一层尼龙纱网,称取污染土壤 20.0g,平铺在纱网上(土层厚度约 2mm),将已经形成根垫的上盒放置其上并用细绳固定,使根垫与土壤紧密接触。对照处理(非根际)除上盒不种植植物外,其余步骤相同。处理后每个装置加水 25ml 并称重记录作为其后补充水分的参照。将装置置于强光照培养箱(HPG-280B, 9000LX)内。

光照和非光照时间分别为 14 和 10 小时,对应温度为 30℃ 和 26℃。培养 21 天后取样,取样前 12 小时停止加水。每个处理安排 2~3 个重复,每个独立培养取两个混合土样。土样采集时,在避免石英砂混入的条件下将装置中的全部土样充分混合,取 0.6000g 左右作形态分析,同时称取 5.0g 土壤测定含水量。采集植物样品时,取出根垫,冲洗干净后沿根轴处把根系和茎叶部分剪开。植物样品在 60℃ 下烘干,用玛瑙研钵研碎备用。

1.3 样品测定

重金属形态分析采用 Tessier 连续浸提法^[8]。测定形态包括:交换态、碳酸态、铁锰态、有机结合态和残渣态。与原方法相比,提取液体积和土壤样重均减半。重金属总量测定用 HF-HClO₄-HNO₃ 体系消解,残渣态含量差减获得。植物样用微波消解炉(CEM-MDS2000)消解。消解过程为:称取约 0.2000 克样品于聚四氟乙烯管中,加 10ml 70% HNO₃,在 PSI = 120 条件下,用 50% 能量(630W)消解 60 分钟。消解液定容至 50ml。待测。所有制备液重金属含量均用原子吸收分光光度计(日立 180-80)测定。分析过程使用去离子水,所有玻璃器皿使用前用 10% 硝酸浸泡 24 小时。

2 结果讨论

2.1 根际与非根际土壤中不同形态金属含量分析

根际与非根际土壤中不同形态金属含量测定结果如表 1 所示。表中结果为 4 个重复

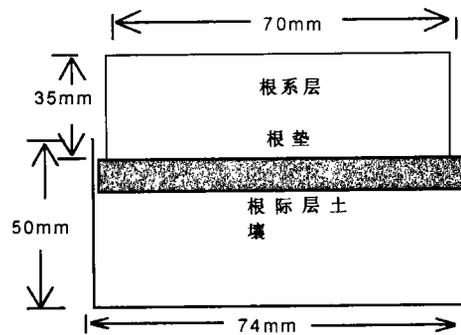


图1 根垫法装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental arrangement

测定值的算术均值。铜、镉、铅、锌的检出下限以土壤干重计分别为 Cu 0.3mg / kg、Cd 0.07mg / kg、Pb 1.0mg/ kg 和 Zn 0.2mg/ kg。

表1 根际与非根际土壤中铜、镉、铅、锌的形态分布 (mg/kg)

Table 1 The contents of metal fractions in rhizosphere and non-rhizosphere

	铜 Copper				镉 Cadmium			
	交换态 Exchangeable	碳酸态 Carbonate	铁锰态 Fe-Mn oxides	有机态 Organic- bound	交换态 Exchangeable	碳酸态 Carbonate	铁锰态 Fe-Mn oxides	有机态 Organic- bound
玉米	0.73±0.05	6.99±0.34	15.75±0.67	32.07±0.89	0.34±0.04	0.61±0.02	0.43±0.03	未检出
大豆	0.90±0.05	6.07±0.06	13.48±0.23	31.85±0.28	0.27±0.04	0.56±0.04	0.45±0.06	未检出
小麦	0.75±0.08	7.60±0.38	17.43±0.66	32.12±0.93	0.37±0.04	0.74±0.01	0.48±0.06	未检出
对照	0.47±0.04	7.38±0.17	15.9±0.44	31.42±0.39	0.38±0.04	0.74±0.02	0.57±0.07	未检出

	铅 Lead				锌 Zinc			
	交换态 Exchangeable	碳酸态 Carbonate	铁锰态 Fe-Mn oxides	有机态 Organic- bound	交换态 Exchangeable	碳酸态 Carbonate	铁锰态 Fe-Mn oxides	有机态 Organic- bound
玉米	未检出	14.27±0.65	35.38±0.34	25.06±0.62	未检出	29.80±0.90	101.7±1.73	23.81±0.95
大豆	未检出	11.95±0.20	30.52±0.79	26.62±0.73	未检出	25.85±0.55	91.93±1.96	23.47±0.69
小麦	未检出	13.99±0.53	38.94±1.21	27.71±1.00	未检出	24.54±1.98	99.59±1.93	23.50±0.40
对照	未检出	12.84±0.46	33.8±1.12	26.24±0.96	未检出	24.62±1.09	98.28±1.47	23.10±0.64

未栽种作物的对照污染土壤(非根际)中 4 种金属的相对形态分布 (图 2) 与有关报道

一致^[9], 污灌土壤中铜、镉、铅、锌形态分布差别很大。土壤铜的不同形态随着提取顺序含量增加, 主要以残渣态形式存在, 有机态也占较高的比例, 但交换态含量很低, 仅占 0.3%; 镉形态分布正好相反, 与土壤弱结合的形态占有较大的比例, 前三种形态占总量的 65.4%, 其中交换态含量占总量 14.8%, 但是有机态含量低于检测下限; 土壤铅和锌形态分布相似, 以残渣态为主, 铁锰态含量较高, 两者分别占总量的 25.5% 和 29.5%, 交换态含量则低于检测下限。

2.2 根际与非根际土壤中不同形态重金属含量差别

从表 1 中可以看出, 一些金属的特定形态在根际与非根际土壤中不同。为定量确定具体金属与形态的差异, 分别用 t-检验比较根际与非根际土壤中含量的差别, 结果如表 2 所示。

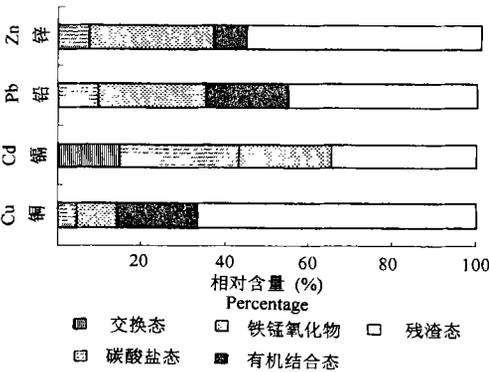


图2 不同形态重金属相对比例

Fig.2 Percentage of various fractions of metals in the soil

从表 2 可见,根际环境中的交换态重金属,特别是铜有显著增加趋势,镉呈减少趋势,铅、锌均低于检测下限。这与利用人工投加金属进行的类似实验的结果基本一致^[3,4]。这

表2 根际与非根际土壤中四种金属不同形态差异的显著性

Table 2 The significance of changes in chemical fraction of metals in rhizosphere and non-rhizosphere

	小麦				大豆				玉米			
	Wheat				Soybean				Corn			
	铜	镉	铅	锌	铜	镉	铅	锌	铜	镉	铅	锌
	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn
交换态	++	ns	nd	nd	++	--	nd	nd	++	ns	nd	nd
碳酸盐态	ns	ns	ns	ns	--	--	-	ns	ns	--	+	ns
铁锰氧化物态	ns	ns	ns	ns	--	-	-	--	ns	--	ns	ns
有机结合态	ns	nd	ns	ns	ns	nd	ns	ns	ns	nd	ns	ns

注: ++在0.01水平正显著, +在0.05水平正显著, --在0.01水平负显著, -在0.05水平负显著, ns: 在0.05水平不显著, nd: 浓度低于检出下限

种变化可能与根际环境 pH 值改变有关^[3,13,17],王孝堂研究结果表明,交换态重金属(除 Cd 外)含量随 pH 升高有最大值出现(pH = 6),当 pH 升至 6 以上,交换态 Cu 含量随 pH 升高而下降,Cd 比较特殊,一般随着 pH 升高交换态 Cd 的含量增加^[17];有关根际碳酸盐态、铁锰氧化物态和有机态变化的文献报道仍较少。Shuman 等^[6]报道了水稻根际铁锰氧化物态 Zn 和有机态 Cd 含量相对增加的趋势,林琦等^[7]也报道了类似的结果,发现水稻根际铁锰氧化物态和有机态 Cd 较非根际均有增加。但是,这些结果由于实验材料、形态分析方法和实验条件与本文有较大差别,因此很难进行相互比较。本文实验结果表明根际碳酸盐态、铁锰氧化物态含量较非根际土壤有下降趋势,而有机态金属基本没有发生变化,即根际环境促进重金属形态由紧结合态向松结合态转化。这种形态变化的可能原因包括根际土壤 pH 的变化^[10]、根系分泌物的直接影响和微生物活动的影响等^[5]。但是,不同根际环境因素对重金属形态的影响还有待进一步研究。

2.3 不同作物根际土壤重金属形态变化的差别

为进一步比较不同作物根际环境的差别,分别计算了不同金属的各种形态在根际与非根际土壤中含量差(根际土壤中含量减去非根际对照土壤含量)。并以三种作物为三个水平,对每种金属的每一形态含量差数据进行单因子方差分析及多重比较。方差分析与 LSD 多重比较的结果列在表 3 中。

表 3 第一行给出的方差分析结果与表 2 的 t-检验结果基本相同。根际与非根际土壤中金属形态的差别以前三种形态为主。表中后三行的多重比较结果则说明,在出现差别的金属形态中,这样的差别大多数反映在禾本(小麦和玉米)和豆科作物之间,而玉米和小麦的差别就很小。这是因为豆科与禾本科植物属于两个完全不同的基因型植物,它们在营养元素和重金属吸收方面存在很大的差异,即“生物反馈调节”能力不同,例如 Romheld 等在总结自己和其他人工作的基础上,对 120 种不同基因型植物的缺铁反应机理进行分类,发现了两种完全不同的反应机理,即机理 I 和机理 II。有机理 I 反应的植物包括禾本科植物以外的所有植物种类,而机理 II 却只在禾本科植物中发现。这些结果表明,禾本科植

表3 不同作物根际土壤重金属形态改变量检验与比较(阴影部分表示在0.05水平有显著差别)

Table 3 Variation in form of heavy metals in rhizospheres of different crops (shadow shows the significance of changes by 0.05 level)

	交换态				碳酸盐态				铁锰氧化物态				有机结合态			
	Exchangeable				Carbonate				Fe-Mn Oxides				Organics			
	铜	镉	铅	锌	铜	镉	铅	锌	铜	镉	铅	锌	铜	镉	铅	锌
	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn
方差分析	■				■				■				■			
多重比较玉米/小麦	■				■				■				■			
大豆/玉米	■				■				■				■			
大豆/小麦	■				■				■				■			

物与大豆(双子叶植物)在植物营养的生态生理和遗传特性上有着根本的区别^[11]。

众所周知,根际环境是土壤与植物相互作用的结果,它与植物生长有着十分密切的关系,不同植物的根际环境有着很大的差别,这种差别必然影响重金属在根际的形态和生物有效性,因为在评价土壤重金属生物有效性时不仅要了解原土的理化特性,还要注意植物因素和根际环境的特殊性;另一方面,可以通过了解不同植物的根际环境特征来筛选抗性品种从而可减少作物对重金属的吸收,或培养出耐性品种并通过“生物抽提”来消除土壤重金属污染。

3 结 论

植物生长导致根际土壤重金属形态变化。变化最显著的是交换态铜,其含量在小麦、大豆和玉米根际土壤中显著增加。其他形态的变化主要发生在大豆根际土壤中,这里的碳酸盐态和铁锰氧化物态铜、镉、铅、锌的含量均有不同程度的下降。显然,大豆(豆科)根际土壤中的金属形态变化较小麦和玉米(禾本科)明显。

参 考 文 献

1. 高拯民. 土壤-植物系统污染生态研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1986
2. 陈能场, 陈怀满. 重金属元素的根际化学. 见: 陈怀满等著. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996. 309~333
3. Youssef R A, Fattah A E A, Hilal M H. Studies on the movement of Ni in wheat rhizosphere using rhizobox technique. *Egyptian J. Soil Sci.*, 1997, 37(2): 175~187
4. Mench M. J. Fargues S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats. *Plant Soil*, 1994, 165: 227~233
5. 陈有镗, 陶澍, 邓宝山等. 小麦根际土壤中铜和铅形态的变化. *环境科学学报* (待发表)
6. Shuman L M, Wang J. Effect of rice variety on zinc, cadmium, iron and manganese contents in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 1997, 28:23~36
7. 林琦, 郑春荣, 陈怀满. 根际环境中镉的形态转化. *土壤学报*, 1998, 35(4): 461~467
8. Tessier A, Campbell P G C and Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844~851.
9. Hickey M G, Kittrick J A. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soil and sediments

- containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 1984, 13:372~376
10. Nye P H. Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant Soil*, 1981, 61, 7~26
 11. 张福锁主编. 植物营养的生态学和遗传学. 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 36~52
 12. Vose P B. *In: Saric M S and Longman B C eds. Genetic Aspects of Plant Nutri.* Martigns Nijhoff Publisher, 1983, 402~409
 13. Marschner H, Romheld V. In-vivo measurement of root-induced pH changes at the soy-root interface: Effect of plant species and nitrogen source. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* 1983, 149: 445~456
 14. 刘芷宇. 土壤-根系微区养分研究概览. *土壤学进展*, 1980, 8(3), 1~11
 15. Hoffland E. Mobilization of rock phosphate by rape (*brassica napus L.*). Ph. D. Thesis, Wageningen Agriculture University, Wageningen, The Netherland, 1991. 1~93
 16. McNeilly T. Metal toxicity, *In: Yeo A R and Flowers T J eds. Soil mineral stress—approaches to crop improvement.* Springer-Verlag, 1994, 154~174
 17. 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分配的影响. *土壤学报*, 1991, 28: 103~107
 18. Romheld V, Marschner H. Evidence for a specific uptake system for iron phytosideriophores in roots grasses. *Plant Physiol.*, 1986, 80: 175~180

EFFECT OF ROOT SYSTEM ON METAL FRACTIONATION IN RHIZOSPHERE OF CONTAMINATED SOIL

Chen You-jian Tao Shu Deng Bao-shan Zhang Xue-qing Huang Yi

(*Dept. of Urban and Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871*)

Summary

The effects of root system of corn, bean and wheat on the fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in rhizosphere in farmland soil irrigated with wastewater were studied. It was revealed that the levels of exchangeable copper increased significantly in rhizosphere soil under influence of wheat, corn, or bean. For bean, metals bound to carbonate and Fe-Mn oxide decreased. No change in level of organic bound metals was detected. It is believed that the dominant transformation processes occurred in the rhizosphere were the transformation of carbonate and Fe-Mn bound metal to exchangeable fraction. The effect of root system of bean was much more notable than that of wheat and corn.

Key words Heavy metal, Fractionation, Rhizosphere