

有机酸对活化土壤中镉和小麦 吸收镉的影响*

张敬锁 李花粉 衣纯真

(中国农业大学生态与环境科学系, 北京 100094)

张福锁

(中国农业大学植物营养系, 北京 100094)

摘要 向土壤中加入外源有机酸, 研究有机酸对活化土壤中镉的作用和小麦吸收镉的影响。结果表明: 有机酸对土壤中镉有一定的活化能力, 对镉活化能力的强弱顺序为 EDTA > 缺铁小麦根分泌物 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 水。但 EDTA 却降低了小麦地上部镉的含量, 缺铁小麦根分泌物明显增加了小麦地上部镉含量; 与对照相比, 柠檬酸和苹果酸对小麦地上部的镉含量有一定的促进作用, 也增加了小麦地上部镉含量。

关键词 镉, 吸收, 活化, 小麦, 有机酸

中图分类号 Q945

镉、铅、铬等重金属元素不是植物生长所必需的元素, 人类的活动造成了这些元素不断地向环境中释放, 在土壤中积累, 并通过食物链而对人体产生危害^[1]。植物对土壤中重金属的吸收依赖于许多因素, 如土壤质地, pH, Eh, 有机质等土壤理化性状。土壤中含有许多种有机酸类物质, 它们的存在影响着土壤中各种矿物质元素的有效性。有机酸与镉形成螯合物可增加其在土壤中的可溶性^[2]。但高稳定金属复合物在溶液中抑制植物对金属复合物的吸收^[3-5]。在土壤中镉的有效性受多种因素的影响, 可溶性的镉复合物可使镉到达根际的机会增加而有可能提高植物对镉的吸收。但镉复合物在增加其有效性的同时, 由于植物根系对镉自由离子具有优先吸收, 而植物对重金属复合物(特别是高稳定性复合物)在吸收上表现为缓效性^[6], 所以有机酸对镉及微量元素吸收作用的复杂性有待于研究。本试验采用了加入外源有机酸法, 研究有机酸对活化土壤中镉的作用及对小麦吸收镉的影响。

1 材料与方 法

(1) 供试作物。小麦(*Triticum aestivum* L, 品种为中麦 86)。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号39600022)

收稿日期: 1997-08-12; 收到修改稿日期: 1998-04-13

(2) 供试土壤。取自沈阳张士灌区土壤,属草甸棕壤,其主要理化性状见表 1。

表1 供试土壤的化学性状

Table 1 Some chemical properties of soil used

有机质	碱解氮	有效钾	有效磷	pH	全量镉	DTPA-Cd
O. M.	Avail.-N	Avail.-K	Avail.-P		Total-Cd	
(g/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)		(mg/kg)	(mg/kg)
27.3	106.5	128	24.0	6.0	3.44	1.67

(3) 缺铁小麦根分泌物的收集。用于收集根分泌物(植物铁载体)的营养液盆钵体积为 3L,每盆移入 80 株小麦幼苗。收集植物铁载体用的小麦在完全营养液中培养三天后,进行缺铁培养,缺铁处理两周后,收集小麦根分泌物。收集过程如下:早晨光照两小时后将小麦从营养液中取出,用去离子水轻洗附着在根表的离子,再将根置于一定的去离子水中生长四小时后取出,去离子水中含有一定量的植物铁载体^[7],用于试验处理。

(4) 试验方案。称取 1 公斤过 2mm 筛的张士灌区镉污染土,装入 10×10cm 的小塑料盆中,肥料以基肥形式一次性施入。施入量为 N 0.15g/kg; P₂O₅ 0.1g/kg; K₂O 0.15g/kg 土,肥料以溶液的形式拌入。装盆一周后,播种小麦,当小麦播种三星期后,每天向土壤中浇 100mL 浓度为 0.5mmol/L 的有机酸,共浇 14 次,同时设置对照(水处理),有机酸为柠檬酸、苹果酸、EDTA、缺铁小麦根分泌物,浇有机酸之前用碱调节 pH 至 7.0。

(5) 有机酸对土壤中镉及微量元素的活化作用。称取 1.000 克张士灌区的镉污染土样,用 10ml 0.5mmol/L 的有机酸(柠檬酸、苹果酸、EDTA)及 11.4μmol/L 根分泌物(植物铁载体)、对照水浸提土壤,在恒温 25℃ 的水浴下,振荡一小时后,过滤,在日立 Z-8000 型原子吸收分光光度计测定滤液中镉的含量及铁、锰、锌。

(6) 样品的采集与制备。小麦分地上部和根,分别取样。根用自来水冲洗干净,再用蒸馏水冲洗,地上部用蒸馏水冲洗,植物样品在烘箱中 65℃ 下烘干,磨碎备用。

(7) 分析方法。用湿消煮(HNO₃-HClO₄)的方法,样品消煮完全后,定容,过滤,在 Z-8000 型原子吸收分光光度计上测定镉。

2 结果与分析

2.1 有机酸对土壤中镉及微量元素的活化作用

表 2 中数据显示,不同有机酸对土壤中镉及微量元素浸提量之间存在着一定的差异。EDTA 从土壤中浸提出来的镉量明显高于根分泌物、柠檬酸、苹果酸和对照,而且缺铁小麦根分泌物对土壤中镉的活化能力比柠檬酸和苹果酸强,柠檬酸浸提出来的镉也稍高于苹果酸、水浸提的。不同有机酸对镉污染土壤中镉活化能力大小为 EDTA > 缺铁小麦根分泌物 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 水。缺铁小麦根分泌物对土壤中的铁具有很强的活化能力,其活化能力比 EDTA 还强,表现出一定的专一性,而对锌、锰的活化却都低于 EDTA 处理。

表2 有机酸对土壤中镉及微量元素活化量($\mu\text{g/g}$ 土)的影响

Table 2 Effects of organic acids on the mobilization amount of soil Cd and microelements

处理 Treatment	元素活化量 Element amount mobilized			
	Cd	Zn	Fe	Mn
柠檬酸	0.028±0.012	0.211±0.142	1.223±0.268	0.785±0.159
苹果酸	0.008±0.003	0.192±0.050	1.050±0.095	0.364±0.085
EDTA	1.793±0.257	17.414±0.293	5.812±0.610	19.168±0.462
对照(水)	未检出	0.090±0.031	0.424±0.209	0.404±0.0461
根分泌物	0.051±0.009	14.433±0.208	31.061±0.161	0.365±0.082

注:表中数据为平均值±标准差($X\pm SD$),下同。

2.2 有机酸对小麦生物量的影响

从表3可知,向土壤中添加不同的有机酸,小麦地上部和根生物量之间没有明显差异性。说明有机酸的加入对小麦的生长没有产生影响。

表3 有机酸对小麦生物量及其地上部镉和根中镉比的影响

Table 3 Effects of organic acids on biomass of wheat and ratio of cadmium in shoot to that in root

处理 Treatment	地上部(克.干重) Shoot(g.DW)	根(克.干重) Root(g.DW)	地上部镉量/根镉量 Shoot Cd to root Cd ratio
对照	4.44±0.06	1.49±0.02	0.29±0.07
柠檬酸	4.54±0.12	1.47±0.04	0.33±0.12
苹果酸	4.36±0.18	1.52±0.22	0.62±0.06
EDTA	4.41±0.01	1.39±0.05	0.25±0.07
根分泌物	4.38±0.08	1.42±0.11	0.62±0.25

2.3 有机酸对小麦吸收镉的影响

从图1上可明显看出,不同的有机酸处理对小麦地上部镉含量产生显著的影响。添加缺铁根分泌物明显地增加了小麦地上部镉的含量,镉浓度为2.576mg/kg;而添加EDTA却显著降低了小麦地上部的镉含量,地上部的浓度为0.945mg/kg;柠檬酸、苹果酸处理对小麦吸收镉也起到一定的促进作用。小麦地上部的镉含量大小顺序为缺铁根分泌物>柠檬酸、苹果酸>对照、EDTA处理。

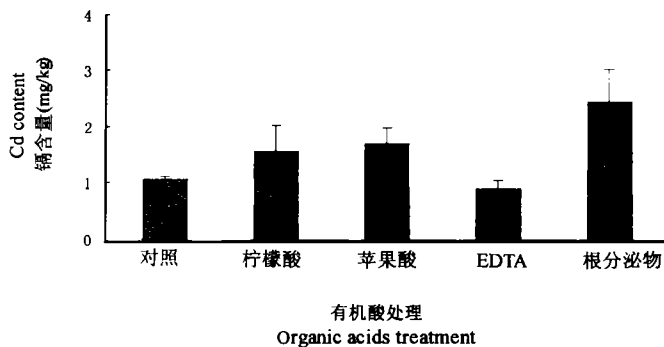


图1 有机酸对小麦地上部镉含量的影响

Fig.1 Effects of organic acids on cadmium content of wheat shoot

但根中镉含量表现出的趋势与地上部不太一致(图2)。与对照相比,柠檬酸处理根中累积了较多的镉,而苹果酸处理根中镉浓度最低;表现的大小顺序为柠檬酸 > 对照、根分泌物 > EDTA > 苹果酸。这可能是因为在土壤中,小麦根系所处环境的复杂性,间接或直接影响到根系中镉含量。如根表的镉吸附、微生物的活动、土壤对镉的吸附都可能受外源有机酸的影响,而最终影响到小麦对镉吸收,影响到镉在根中和地上部的含量。另外从表3中地上部镉与根中镉比值可看出,根分泌物和苹果酸相对促进了镉向地上部的运输。

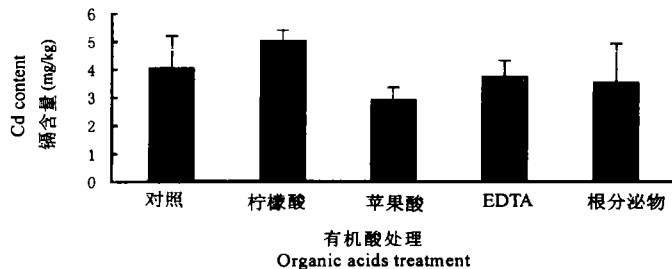


图2 有机酸对小麦根中镉含量的影响

Fig.2 Effects of organic acids on cadmium content of wheat root

3 讨 论

有机酸对土壤中镉及微量元素有明显的活化作用。其中 EDTA 的活化能力最强,其次为根分泌物、柠檬酸、苹果酸。对重金属镉及微量元素活化能力的强弱,主要是与有机酸和镉及微量元素形成络合物能力的大小有关^[8,9],而且有机酸的加入还可活化过氧化物(Fe, Al),使过氧化物固定的重金属释放出来,以及活化腐殖质结合的微量元素来提高它们在土壤溶液中的可溶性^[10,11]。

在土壤体系中,土壤溶液中的镉与固相结合镉之间存在着平衡,虽然可溶性有机酸的存在提高了镉在土壤溶液中可溶性部分的含量,增加了镉向植物根系的扩散,但复杂结合形态的镉对植物吸收的活性较差。从本试验可以看出,EDTA 虽然对土壤中的镉活化量很大,但却降低了小麦对镉的吸收,而柠檬酸、苹果酸、根分泌物处理土壤却相对增加了小麦地上部的镉含量(图1)。

柠檬酸、苹果酸和 EDTA 与镉的络合稳定常数分别为 $10^{3.15}$, $10^{1.34}$, $10^{16.6}$,从它们的络合稳定常数来看,Cd-EDTA 是高稳定的络合物,在土壤溶液中不易解离。虽然 EDTA 与 Cd 络合增加了土壤溶液中的可溶态镉量,但却因 Cd-EDTA 是高稳定的络合物,对植物吸收来说是低活性的^[12,13],故降低了小麦对镉的吸收。

而添加柠檬酸、苹果酸、根分泌物也可活化土壤中镉及微量元素(表2),增加了土壤溶液中镉的可溶性,但因它们与镉形成的有机复合物的稳定性低于 Cd-EDTA,在土壤溶液中容易解络。柠檬酸、苹果酸与镉的复合物对植物吸收不产生影响^[14],因而柠檬酸与苹果酸增加了有效镉在土壤溶液中的浓度,因而增加了小麦地上部的镉含量。而缺铁小麦根分泌物中起主要作用的是植物铁载体^[7],植物铁载体也可和重金属如锌、锰、镉、铜形成螯

和物^[11],由于其配合特性可以活化土壤中的重金属,从而使小麦吸收镉的能力增强,表现在地上部的镉含量的升高。

从本试验结果来看,有机物质对植物吸收镉存在着不同的作用。形成高稳定性的可溶性物质,虽然大大增加了土壤中镉的可溶性,但没有增加植物的吸收,而形成小分子可溶性络合物却提高了植物的镉吸收。表明利用有机物质作为镉污染土壤的改良剂,是很危险的。因为有机物质在刚施入土壤时可以增加对土壤中镉的固定和吸附,降低土壤中镉的有效性,减少植物的吸收;但有机物质在土壤中易矿化和分解成有机酸类物质而影响重金属的有效性,影响植物对其的吸收。已有研究报导,施用有机物质作为改良剂,在后茬作物中反而促进了镉的吸收^[15,16,17]。因而施用改良剂时,一定要考虑到各种因素,不能盲目地使用。

参 考 文 献

1. Jackson P J, Alloway B J. The transfer of cadmium from agriculture soils to the human food chain. In: Adriano D C ed. Biogeochemistry of Metals. Lewis publishers, 1992, 109—152
2. Uren N C, Reisenauer H M. The role of root exudates in nutrient acquisition. Adv. Plant Nutr., 1988, 3: 79—114
3. 刘继芳,蒋以超,王桔. 锌络合物的稳定性与其对植物有效性的关系. 土壤学报, 1993, 30(增刊): 146—152
4. Delhaize E, Ryan P R, Randall P J. Aluminium tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L) II Aluminiumstimulated excretion of malic acid from root apices. Plant Physiol., 1993, 103:695—702
5. Miyasaki S C, Bura J G, Howell R K, Foy C D. Mechanism of aluminum tolerance in soybeans root exudate of citric acid. Plant Physiol., 1991, 96:737—743
6. Checkai R T, Corey R B, Helmke P A. Effect of ionic and complexed metal concentrations on plant uptake of cadmium and micronutrient metals from solution. Plant and Soil, 1987, 99:335—345
7. Takagi S, Kamei S, Ming M Y. Efficiency of iron extraction from soil by mugineic acid family phytosiderophores. J. Plant Nutr., 1988, 11:643—651
8. 郑绍建,胡霭堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响. 环境科学学报, 1995, 15(2): 142—147
9. Wang J, Bill P E, Mark T N, George J W. Computer-simulated evaluation of possible mechanism for quenching heavy metal ion activity in plant vacuoles. Plant Physiol., 1991, 97:1154—1160
10. Jörg, Gerk. Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of three different soil in relation to varying concentration of citric acid. Z Pflanzenernahr. Bodenk., 1992, 155:339—343
11. Sugiura Y, Nomoto K. Phytosiderophores: Structure and properties of mugineic acids and their metal complexes. Structure and Bonding, 1984, 58:107—135
12. Singh S R, Takkar P N, Nayyar V K. Effect of cadmium on wheat as influenced by lime and manure and its toxic level in plant and soil. Intern. J. Environmental Studies, 1989, 33:59—66
13. Sposito G. The distribution of potentially hazardous trace metal. In: Siegel H ed. Concept in Toxicology: Metal Ions in Biological Systems. New York: Dekker, 1985
14. Senden M H M N, Van Der Meer A J G M, Verburg T G, Wolterbeek H Th. Citric acid in tomato plant roots and its effect on cadmium uptake and distribution. Plant and Soil, 1995, 171:333—339
15. 曹仁林. 镉、镉对作物品质的影响. 土壤, 1993, 25(6): 324—326
16. 邓波儿,刘同仇. 不同改良剂降低稻米镉含量的效果. 华中农业大学学报, 1993, 12(2): 117—121
17. 王新,吴燕玉,梁仁禄. 各种改良剂对重金属迁移和积累影响的研究. 应用生态学报, 1994, 5(1): 89—94

EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON MOBILIZATION OF CADMIUM IN SOIL AND CADMIUM UPTAKE BY WHEAT PLANT

Zhang Jing-suo Li Hua-fen Yi Chun-zhen

(Dept. of Agroecology and Environmental Science, China Agricultural University, Beijing 100094)

Zhang Fu-suo

(Dept. of Plant Nutrition, China Agricultural University, Beijing 100094)

Summary

Organic acids were added into soil, to study the effects of organic acids on mobilization of cadmium in soil and its uptake by wheat plant (*Triticum aestivum* L.).

It was shown that organic acids could mobilize soil Cd, the sequences of mobilizing ability of organic acids were followed EDTA > wheat root exudate > citric acid > malic acid > water. However, EDTA decreased Cd content in shoot, and wheat root exudate collected under Fe-deficient stress significantly increased Cd content in shoot. Compared to the control, citric acid and malic acid also increased Cd content in shoot.

Key words Cadmium, Uptake, Mobilization, Wheat, Organic acids