

# 玉米根际土壤中不同重金属的形态变化\*

陈有 黄艺 曹军 陶澍<sup>†</sup>

(北京大学城市与环境学系, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要** 采用根垫法研究了不同生长时期的玉米根际土壤中铜、镉、铅、锌和铬的形态变化。结果表明, 玉米生长 100 d 内不同重金属的形态变化有显著差别。交换态铜, 碳酸盐态铜和锌, 铁锰态铜、铅和铬, 有机态铜、铅和铬都有明显变化。在 100 d 生长期间, 不同重金属在根际土壤中的相对变化有较大幅度的波动。植物吸收主要影响根际土壤交换态铜和碳酸盐态铜和锌的变化, 对镉和铅形态变化影响不大。

**关键词** 重金属, 根际土壤, 形态, 玉米

**中图分类号** S152

根际是重要的环境界面, 由于植物吸收、根系分泌物和根际土壤微生物活动等的影响, 根际土壤性质与非根际截然不同, 这种差异直接影响根际土壤重金属化学过程<sup>[1]</sup>。因此, 研究根际土壤重金属的形态及其动态变化对了解土壤-植物系统中重金属的环境行为有重要意义。近年来有关根际环境对土壤重金属形态变化的研究已有大量报道。例如, Linehan<sup>[2]</sup>等在研究根际土壤铜和锌形态变化与植物有效性时发现根际土壤溶液铜和锌含量远高于非根际土壤。Kirk 与 Bajita<sup>[3]</sup>和 Shuman 与 Wang<sup>[4]</sup>也报道了相似的结果, 并认为氧化还原电位和 pH 降低是导致根际土壤锌形态变化的直接原因。McGrath 等<sup>[5]</sup>和 Knight 等<sup>[6]</sup>研究锌超富集植物吸收过程时也报道了类似结果。陈有<sup>[7]</sup>与陶澍<sup>[7,8]</sup>和黄艺等<sup>[9]</sup>研究还发现根际土壤固相重金属形态的变化。

事实上, 根际土壤重金属形态变化是植物与重金属本身共同作用的结果, 一方面植物种类千差万别, 不同植物种类根际环境也不一样, 从而其主导下的根际重金属形态变化也不相同<sup>[2,3]</sup>; 另一方面, 重金属本身属性的差异使其对根际环境变化的响应也不相同, 例如, 铜和锌是植物微量营养元素, 根际环境变化往往增加铜和锌的植物有效性, 铅与镉是植物非必须营养元素, 植物通过菌根吸收作用减少植物对铅和镉的吸收<sup>[8,9]</sup>。

综观前人研究, 更多的工作集中在根际土壤溶液重金属含量变化和植物有效态的变化, 土壤固相重金属形态变化的研究相对较少。但是, 重金属的植物有效态占其总量的比例很小, 而且植物有效态的变化与其它固相形态的转化密切相关<sup>[10]</sup>, 因此根际土壤固相重金属形态转化的研究也有同样重要意义。另外, 植物生长和根系代谢是不间断的过程, 其根际环境变化也处于动态变化之中, 因此必须以动态的观点研究根际土壤重金属形态转化过程。

本文用根垫装置和重金属逐级提取法(Tessier 连续浸提法)研究根际土壤重金属形态转化<sup>[8,11]</sup>, 不同金属形态包括交换态、碳酸盐态、铁锰态、有机态和残渣态, 重金属种类包括铜、镉、铅、锌和铬。为研究根际重金属形态变化动态, 在植物生长不同时期分别取样分析重金属形态, 同时研究植物吸收对重金属形态变化的影响。

## 1 材料与与方法

土壤样品采自天津徐庄子东 250 m 左右菜地 0~20 cm 表土。该地区常年引灌南排污河工业和生活等污水, 采样地块至少有 30 年污灌历史。区域土壤类型为潮土, 耕层已熟化为厚熟土。土样风干后, 过

\* 国家自然科学基金项目(40101025, 40024101)资助

<sup>†</sup> 通讯作者

收稿日期: 2001-08-21; 收到修改稿日期: 2002-07-18

1 mm 尼龙筛备用。供试土壤有机质含量为  $37.4 \text{ g kg}^{-1}$ , pH 8.12, CEC  $32.2 \text{ cmol kg}^{-1}$ 。土壤 Cu、Cd、Pb、Zn 和 Cr 等重金属含量分别为 125.8、22.139.7、727.1 和  $544.4 \text{ mg kg}^{-1}$ , 该地区的相应背景含量分别是 28.8、0.07、21.0、79.3 和  $84.2 \text{ mg kg}^{-1}$ 。供试玉米品种为北京大唐 5 号。种子发芽前用 0.3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和饱和  $\text{CaSO}_4$  溶液浸泡 30 min, 再将种子置于覆有湿润纱布的培养皿中发芽。根垫装置由上下两部分组成。上盒(70 mm × 70 mm × 35 mm)用 500 目孔径尼龙纱网封底与下盒(74 mm × 74 mm × 50 mm)分隔<sup>[8]</sup>。上下盒各盛 150 g 土样。先在上盒移栽已发芽露白玉米 8 颗, 每天补充去离子水使土壤含水量保持在饱和含水量 45% 左右。为形成根垫, 在下盒表面加一层尼龙纱网, 称取过 1 mm 筛并充分混匀的土样 20.0 g 平铺在纱网上(厚约 2 mm), 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。处理后加水 25 ml 并称重记录作为其后补充水分的参照, 每天补充去离子水使土壤含水量保持在饱和含水量 45% 左右。将装置置于强光照培养箱(HPG-280B, 9000 lx)内。光照和非光照时间分别为 14 h 和 10 h, 对应温度 30 °C 和 26 °C。同时设置 9 组实验, 根据玉米生长不同时期, 在第 15 d, 24 d, 30 d, 36 d, 42 d, 53 d, 57 d 和 100 d 分批取样。取样前 12 h 停止加水。每个处理安排 3 至 6 个重复, 每个独立处理取两份样品, 立即放于离心管后及时加入提取液进行重金属形态分析, 同时取两份 5 g 左右的新鲜根际土壤测定含水量以计算分析土壤样品烘干重量。对照处理(非根际)除上盒不种植植物外, 其余步骤相同。

植物样品冲洗干净后沿根轴处将根和茎叶剪开, 在 60 °C 下烘干, 用玛瑙研钵研碎备用。土壤重金属形态分析采用 Tessier 连续浸提法<sup>[11]</sup>。土壤重金属形态含量( $\text{mg kg}^{-1}$ ) = 提取液浓度 × (提取液体积 + 土壤水体积) / 土样风干重, 土壤含水量(约 0.1 ml) 仅占提取液总体积 1% 左右, 不同样品间的含水量差异更小, 因此土壤含水量差异计算结果的影响忽略不计。总量测定用  $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$  体系消解, 残渣态差减获得。植物样用微波炉(CEM-MDS2000)消解: 0.2 g 样品、10 ml 70%  $\text{HNO}_3$ 、PSI= 120、50% 能量(630W)、消解 60 min。重金属含量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, 所有玻璃器皿用 10% 硝酸浸泡 24 h。

统计分析方法包括数据独立性检验、异常值检验、正态分布检验、独立总体均值 *t* 检验、模型 II 非线性回归等<sup>[12]</sup>, 数理统计软件运用 STATISTIC 5.0。

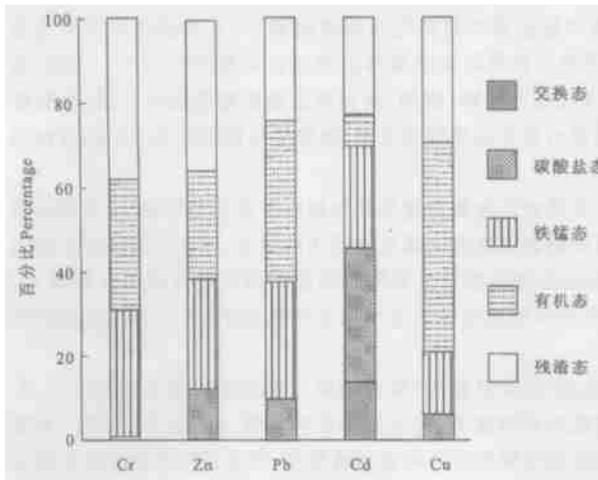


图 1 污染土壤中重金属的形态分布

Fig. 1 Fractions and distribution of Cu, Cd, Pb, Zn and Cr in the soil

## 2 结果与讨论

### 2.1 非根际土壤重金属形态

供试土壤铜、镉、铅、锌和铬各形态(交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机结合态和残渣态)占重金属总含量(各形态总和)的百分比如图 1 所示。

图 1 结果显示, 土壤铜以有机态为主(占总铜量的 47.5%)。镉形态组成中有机态所占比例最少(仅 5.6%), 而交换态比例(13.7%) 远高于铜(0.4%)。其余重金属交换态均低于检测下限。碳酸盐态铬比例很低(0.7%), 其余形态所占比例均衡。铅和锌相似, 碳酸盐态在 10% 左右, 铁锰态、有机态和残渣态比例各占 30% 上下。这些与 Hickey 与 Kittrick<sup>[13]</sup> 和 Lena 等人<sup>[14]</sup> 研究结果基本一致。

### 2.2 根际土壤中不同重金属的形态变化

由于植物吸收和分泌使根际土壤物理、化学和生物学性质与非根际土壤有显著差异<sup>[15]</sup>。根际土壤性质变化可以引起重金属形态变化<sup>[4, 16]</sup>。用相同土壤进行的有关研究表明, 铜的形态在根际土壤中发生显著变化, 并改变其生物有效性<sup>[6, 8, 19]</sup>。但是不同重金属由于各自性质不同, 其对根际环境变化的响应显然也是不一样的, 为判断各种重金属在根际土壤中形态变化的程度, 以重复数最多(6 组)的处理

(玉米生长 7 周) 为例, 分别计算玉米根际不同重金属各形态相对变化量(根际-非根际), 并以此计算  $t$  检验的相伴概率。结果列于表 1。

表 1 玉米生长 7 周根际与非根际重金属形态变化及其显著性检验( $t$  检验的相伴概率)

Table 1 Heavy metal fractions change and results ( $p$ ) of  $t$ -tests in maize rhizosphere and non-rhizosphere soils seven weeks after transplanting

根际与非根际土壤重金属形态变化 Metal fractions change and results of $t$ -test		铜 Copper	镉 Cadmium	铅 Lead	锌 Zinc	铬 Chromium
交换态	非根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0.68	0.36	nd	nd	nd
	根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0.47	0.34	nd	nd	nd
	相伴概率( $p$ )	0	0.03			
碳酸盐态	非根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	6.75	0.67	12.47	104.56	2.16
	根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	7.14	0.70	11.32	115.12	2.00
	相伴概率( $p$ )	0.03	0.01	0.19	0.11	0.4
铁锰氧化物态	非根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	20.01	0.52	43.36	198.17	167.27
	根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	21.21	0.54	46.87	191.43	173.96
	相伴概率( $p$ )	0	0.03	0	0.33	0.06
有机态	非根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	59.58	0.12	53.32	175.00	168.63
	根际( $\text{mg kg}^{-1}$ )	58.17	0.09	52.04	169.75	164.08
	相伴概率( $p$ )	0.04	0.02	0.37	0.04	0.05

注: nd 为未检出

在 5% 显著性水平上, 多数重金属形态发生了显著变化, 其中 Cu 和 Cd 的变化尤为显著。但对所研究的不同重金属而言, 变化程度显然不同。考虑到不同重金属的含量及其形态分布有很大差异, 为比较根际土壤性质对不同重金属各形态变化差别, 在以上分析基础上, 以不同重金属形态相对变化率(%) (相对变化率 = (根际 - 非根际) / 非根际  $\times$  100) 来衡量根际环境对不同重金属各形态变化的影响(图 2)。

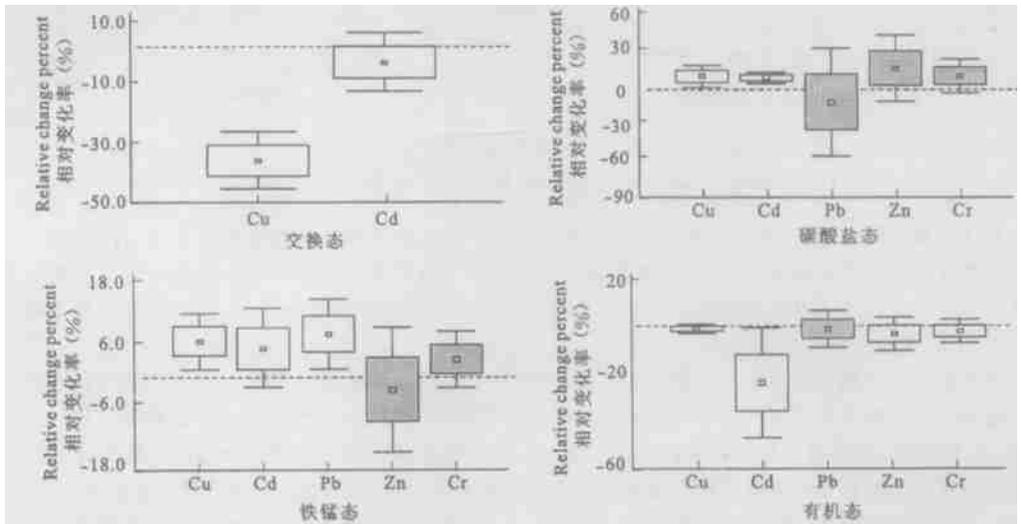


图 2 根际与非根际土壤中不同重金属形态的相对变化(有阴影者表示在 5% 水平不显著, 虚线表示非根际)

Fig 2 Relative variation in heavy metal fractions between the rhizosphere and non-rhizosphere soils

图2结果显示,经7周培养后,玉米根际土壤重金属形态变化一般表现为交换态和有机态减少和碳酸盐态和铁锰氧化物态增加,但不同重金属的不同形态变化程度不同。与非根际比较,交换态和有机态铜含量分别减少了 $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $1.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ,碳酸盐结合态与铁锰氧化物态铜则分别增加了 $0.4 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $1.2 \text{ mg kg}^{-1}$ 。铜的四种形态相对变化率依次达到30.9%、5.8%、6.0%和2.4%;交换态与有机态镉分别减少0.02和 $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ ,碳酸盐结合态与铁锰氧化物态则分别增加 $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ 。镉的四种形态相对变化幅度依次为5.6%、4.5%、3.8%和25.0%。虽然铅的其它形态变化不显著,但铁锰氧化物态的增加程度却高于其它重金属,达7.6%。就根际与非根际相对变化率而言,根际环境对土壤不同重金属形态变化的影响次序为 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr}$ 。

### 2.3 根际土壤中不同重金属形态变化的动态差异

植物生长和根系代谢是一个不间断过程,其作用下的根际环境也处于不断变化中<sup>[15, 17, 18]</sup>。为研究植物生长不同时期根际土壤中不同重金属形态的变化动态,分别计算玉米生长不同时期根际土壤不同重金属形态相对变化率,再根据散点图数据点分布形式确定拟合曲线以表示根际土壤重金属形态变化的动态趋势,不同重金属形态变化的动态变化趋势线如图3所示。

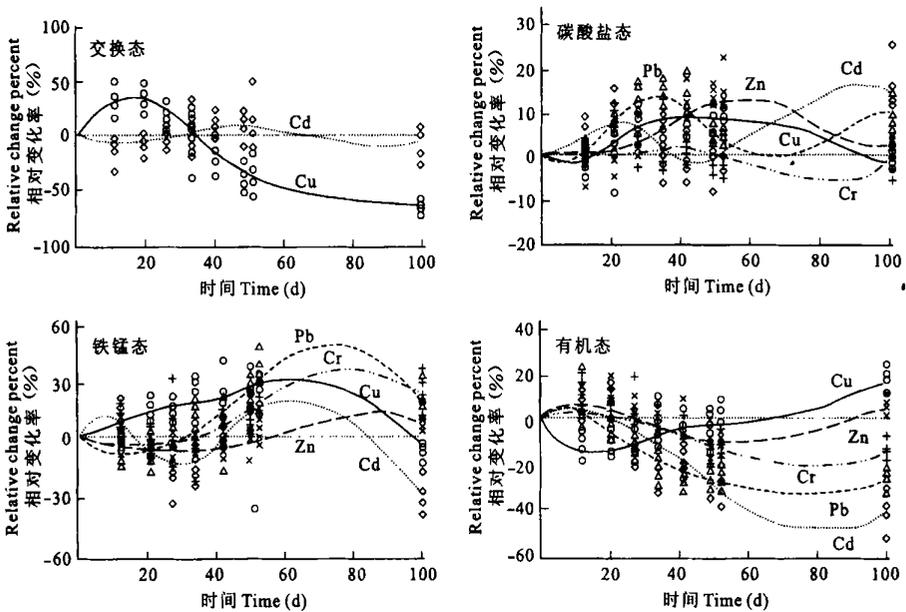


图3 玉米生长不同时期根际土壤重金属形态变化

Fig. 3 Relative changes in heavy metal fractions in the maize rhizosphere soil

图3结果显示,根际土壤不同重金属在玉米生长不同时期形态变化的差别相当显著。其中交换态铜在玉米生长前3周逐渐增加,随后增加量减少。14周后根际交换态铜仅相当于非根际的1/3,相对变化率达40%以上。玉米生长前期和后期根际土壤交换态镉含量均低于非根际,4~8周根际交换态镉含量变化不大,相对变化率小于10%。

碳酸盐结合态铜在玉米生长前期变化不大,随着植物生长逐渐增加,5周后根际较非根际增加量近 $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 。植物生长后期增加量逐渐减少。虽然在特定时间观察不到根际土壤中碳酸盐态铅的显著变化(表1),但在20~40 d期间有显著增加。就总体趋势而言,锌的变化与铜相似,而铅的变化与镉一致。各种重金属的铁锰态含量在根际土壤中的变化趋势大体一致,植物生长前期铁锰态逐渐增加,大约在60~80 d达到极大值,随后增加量变小。相比之下,玉米根际土壤中有机态金属的变化与铁锰态相反,在不同时期降至最低,其后逐渐恢复。

## 2.4 植物吸收对根际土壤重金属的植物有效态变化的影响

水溶态和交换态是植物可以直接吸收的土壤重金属形态,因此植物吸收将直接导致根际土壤重金属的植物有效态含量减少,进而影响根际土壤重金属形态转化。为比较植物吸收的影响,计算了玉米生长不同时期植物吸收重金属总量(即植物生物量乘于植物体内重金属浓度),计算列于表 2。

表 2 玉米生长不同时期植物生物量(g)与重金属吸收总量( $\mu\text{g}$ )

Table 2 Biomass and heavy metal uptake in the maize plants during the experiment

时间 Time (d)	生物量 Biomass (g)	重金属吸收总量 Plant uptake( $\mu\text{g}$ )			
		铜 Copper	镉 Cadmium	铅 Lead	锌 Zinc
15	0.7	9.6	0.06	0.7	29.8
24	1.4	19	0.13	2	58.8
30	1.5	20.3	0.13	2.1	62.9
42	5.2	70.9	0.47	7.3	220.1
53	5.6	76.5	0.51	7.9	237.5
100	21.8	296.8	0.96	30.6	921

表 2 结果表明,玉米生长对土壤不同重金属的吸收随植物生物量的增加而增加,但与其在土壤中的含量不成比例。与根际土壤重金属可提取态总量比较,玉米生长后期对铜和锌的吸收总量相当于根际土壤可提取态总量的 10%,但是对镉和铅的吸收仅占总量的 1% 左右,这一结果证实植物对土壤重金属的吸收是有选择性的<sup>[4,8,20]</sup>。

据实测结果,根际土壤中交换态铜和镉总量在  $100\mu\text{g}$  和  $50\mu\text{g}$  左右。由于玉米生长不同时期对镉的吸收总量( $< 1\mu\text{g}$ )仅占土壤交换态总量的极小部分,植物吸收不足以影响根际土壤镉形态变化。玉米生长前期( $< 30\text{d}$ )对铜的吸收量大大低于土壤有效态铜总量。但随植物生物量增加,玉米对土壤铜的吸收也不断增加,从而显著地影响了根际土壤中有效态铜含量。

由于土壤铅和锌交换态总量远远低于植物吸收量,植物对其吸收可能与碳酸盐态的形态转化有关。根际土壤碳酸盐态铅、锌总量分别为  $1\text{mg}$  和  $10\text{mg}$  左右,而玉米 100 d 内对铅的吸收总量仅占碳酸盐态总量的 3%。与根际土壤铁锰态或有机态铅变化总量(约  $50\mu\text{g}$ )大体相当。铁锰态和有机态铅向有效态的转化是整个转化过程中的关键环节。就锌而言,玉米生长前期(30 d)锌吸收总量也低于根际土壤锌碳酸盐态变化量( $200\mu\text{g}$ ),但是玉米生长 6 周以后,植物吸收量与根际碳酸盐态锌变化量相当,9 周后根际碳酸盐态锌含量明显减少,玉米生长后期(100 d)植物吸收量远远超过根际锌碳酸盐态变化总量。由此可以推断,玉米生长后期(9 周后)植物吸收对根际土壤锌碳酸盐态也有重要影响。

## 3 结 论

玉米生长期间根际土壤重金属形态发生显著变化。就根际与非根际差别的显著性而言,根际环境对土壤重金属形态变化的影响次序为  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr}$ 。玉米生长期间根际土壤不同重金属的不同形态变化有显著差别。交换态铜,碳酸盐态铜和锌,铁锰态铜、铅和铬,有机态铜、锌、铅和铬都有明显变化。植物吸收对根际土壤中交换态铜、碳酸盐态铜和锌的变化都有重要影响。玉米生长 3 周后根际铜交换态含量的显著下降很可能与植物吸收有关。玉米生长后期植物吸收对根际碳酸盐态铜和锌的变化也有重要影响。植物吸收对根际土壤镉和铅形态变化影响不大。

## 参考文献

1. 陈能场,陈怀满. 重金属元素的根际化学. 见:陈怀满等. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京:科学出版社, 1996. 309~333
2. Linehan D J, Sinclair A H, Mitchell M C. Mobilization of Cu, Mn and Zn in the soil solution of barley rhizosphere. Plant and

- Soil, 1986, 86(2): 147~ 149
3. Kirk G D, Bajita J B. Root- induced iron oxidation, pH changes and zinc solubilization in the rhizosphere of lowland rice. *New Phytologist*, 1995, 131(1): 129~ 137
  4. Shuman L M, Wang J. Effect of rice variety on zinc, cadmium, iron, and manganese content in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997, 28(1/2): 23~ 36
  5. McGrath S P, Shen Z G, Zhao F J. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucom* grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, 1997, 188(2): 153~ 159
  6. Knight B, Zhao F J, McGrath S P, *et al.* Zinc and cadmium uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution. *Plant and Soil*, 1997, 197(1): 71~ 81
  7. 陈有 , 陶澍, 邓宝山, 等. 小麦根际环境中铜和铅形态的变化. *环境科学学报*, 2000, 20(3): 365~ 369
  8. 陈有 , 陶澍, 邓宝山, 等. 不同作物根际环境对土壤重金属形态的影响. *土壤学报*, 2001, 38(1): 54~ 59
  9. 黄艺, 陈有 , 陶澍. 污染条件下 VA 菌根植物生长、元素积累和分布和根际铜、锌、铅、镉形态变化的关系. *应用生态学报*, 2000, 11(3): 431~ 434
  10. Xian X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*, 1989, 113(3): 257~ 264
  11. Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844~ 851
  12. 陶澍编著. *应用数理统计方法*. 北京: 中国环境科学出版社, 1994
  13. Hickey M G, Kittrick J A. Chemical partitioning of Cd, Cu, Ni, and Zn in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal Environmental Quality*, 1984, 13(2): 372~ 376
  14. Lena Q Ma, Fang T, Willie G H. Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *Journal Environmental Quality*, 1997, 26(4): 769~ 775
  15. Curk E A, Truøbbe B. *The Rhizosphere*. Berlin Heidelberg, Gemmany: Springer-Verlag, 1986
  16. Lorenz S E, Hamon R E, McGrath S P. Differences between soil solutions obtained from rhizosphere and non-rhizosphere soils by water displacement and soil centrifugation. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(3): 431~ 438
  17. Vancura V, Stanek M. Root exudates of plants. V. Kinetics of exudates from bean roots as related to the presence of reserve compounds in cotyledons. *Plant and Soil*, 1975, 43(4): 547~ 559
  18. Awad F, Romheld V, Marschner H. Effect of root exudates on mobilization in the rhizosphere and uptake of iron by wheat plant. *Plant and Soil*, 1994, 165(2): 213~ 218
  19. Youssef R A, Abd E F A, Hilal M H. Studies on the movement on Ni in wheat rhizosphere using rhizobox technique. *Egyptian Journal of Soil Science*, 1997, 37(2): 175~ 187
  20. Luo Y M, Christie P. Alkaline sewage sludge solids affect the chemical speciation and bioavailability of Cu and Zn in the rhizosphere soil solution. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1997, 43 (special issue): 1 041~ 1 046

## CHANGES IN FRACTIONS OF HEAVY METALS IN MAIZE RHIZOSPHERE SOIL

Chen You-jian Huang Yi Cao Jun Tao Shu

*(Department of Urban and Environmental Sciences, Laboratory for Earth Surface Processes,  
Peking University, Beijing 100871, China)*

### Summary

Changes in fractionation of copper, cadmium, lead, zinc and chromium in the rhizosphere of maize during a period of 100 days were investigated using rootmat box. It was shown that there were significant changes in all forms of copper and cadmium and some forms of zinc and lead. The changes varied in direction and magnitude during the experimental period. Uptake of plant remarkably influenced exchangeable copper and carbonate bound copper and zinc.

**Key words** Heavy metal, Rhizosphere, Fractionation, Maize