

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 04 - 0257 - 07

根际环境锌镉镍的形态变化与植物有效性

孙丽娜¹, 李玉双¹, 李昕馨¹, 孙铁珩^{1 2}

(1. 沈阳大学环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110044 ;

2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 :以抚顺西露天采场 60 平盘 5 种修复植物根际与非根际土为研究对象,运用顺序提取实验和数理统计分析方法研究了根际与非根际土中 Zn、Cd、Ni 的形态分布与植物有效性。结果表明 Zn、Ni 在根际与非根际土中主要以硫化物态存在,而 Cd 在非根际土中以硫化物态为主,在根际土中以可交换态和松、紧有机态为主。与 Ni 相比,非根际土中 Zn 的紧有机态、氧化物态和 Cd 的紧有机态、氧化物态、可交换态比例明显偏大;与非根际土相比,根际土中 Zn 的铁锰氧化物态和硫化物态含量增加,碳酸盐态含量降低,松有机态、紧有机态和可交换态 Zn 在不同植物根际变化不同。Cd 的硫化物态降低,可交换态、松有机态、碳酸盐态、氧化物态和紧有机态含量在不同植物根际变化不同。Ni 的紧有机态显著增加,可交换态、碳酸盐态和硫化物态明显降低,松有机态在不同植物根际变化不同;根际 Cd 的碳酸盐态增加和氧化物态降低有利于植物 Cd 的吸收,碳酸盐态 Zn 的减少可促进植物 Zn 的增高。

关键词 : 锌 ; 镉 ; 镍 ; 根际与非根际土 ; 形态变化 ; 植物有效性 ; 植物修复

中图分类号 : P595 ; O655.6 **文献标识码 :** A

Speciation Variation and Phyto-availability of Zinc , Cadmium , Nickel in Rhizosphere Soils

SUN Li-na¹, LI Yu-shuang¹, LI Xin-xin¹, SUN Tie-heng^{1 2}

(1. Key Laboratory of Environmental Engineering , Shenyang University , Shenyang 110044 , China ;

2. Institute of Applied Ecology , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China)

Abstract : The speciation variation and phytoavailability of Zn , Cd , Ni in rhizosphere and non-rhizosphere soils for 5 kinds of remediation plants were studied using sequence extraction test and mathematical statistic method in the phytoremediation site of west colliery in Fushun. The results indicate that Zn and Ni exist mainly as sulfides both in rhizosphere and in non-rhizosphere soils. Moreover , Cd is mainly bound to sulfides in non-rhizosphere soil and exists as loose and tight organic-bound and exchangeable species. The tight organic-bound and Fe(Mn)-oxide species of Zn and the exchangeable , tight organic-bound and Fe(Mn)-oxide species of Cd are higher in contents than the contents of the relevant species of Ni in non-rhizosphere soils. Compared with non-rhizosphere soils , Fe(Mn)-oxides-bound and sulfides-bound species of Zn increase , while carbonates-bound species decrease in rhizosphere soils. And exchangeable , tight and loose organic-bound species of Zn vary with different remediation plants in rhizosphere soils. Sulfides-bound Cd decrease , and exchangeable , tight and loose organic-bound , carbonates-

收稿日期 : 2007-01-19 ; 修订日期 : 2007-03-30

基金项目 : 国家自然科学基金项目(20477029) ; 国家重点基础研究发展规划(973)项目专题(2004CB418506 - 3) ;

辽宁省教育厅攻关项目(05L262) 联合资助

作者简介 : 孙丽娜(1960 -) 女, 辽宁沈阳市人, 教授, 硕士生导师, 主要从事资源与环境地球化学研究和退化生态系统的修复技术研究。E-mail : sln629@ 163. com.

bound, and Fe(Mn)-oxides-bound species varied with different remediation plants in rhizosphere soils. Tight organic-bound Ni increased, the species of exchangeable, carbonates and sulfides of Ni decrease, loose organic-bound Ni vary with different remediation plants in rhizosphere soils. The increase of carbonates-bound Cd and the decrease of Fe(Mn)-oxides-bound Cd evidently promote the adsorption of Cd by plants in rhizosphere soils. The decrease of carbonates-bound species of Zn markedly promote the absorption of Zn by plants in rhizosphere soils. The decrease of exchangeable and tight organic-bound Ni and the increase of Fe(Mn) oxides-bound and carbonates-bound Ni may be propitious to Ni adsorption by plants in rhizosphere soils.

Key words : zinc ; cadmium ; nickel ; rhizosphere and non-rhizosphere soils ; speciation variation ; phytoavailability ; phytoremediation

工业发展、矿业开发、污水灌溉和污泥的使用导致土壤重金属污染日趋严重,已成为全球性的环境问题^[1]。植物修复作为一种新兴的原位修复技术,以其成本有效,美化环境,应用范围广,长、短期适宜,稳定地表、减少水土流失和污染物淋滤等特点成为污染生态学和环 境生态学研究的热点^[2],并已被应用于矿山复垦和污染土壤的修复^[3-5],显示出越来越大的国内外市场需求^[6-7]。重金属污染土壤的植物修复就是利用植物覆盖地表,钝化废物,防止水土流失,通过植物根系吸附/吸收累积作用去除重金属,通过根系分泌物和微生物作用转化重金属的形态而钝化、锁定重金属,降低重金属的活动性和植物有效性。成功的植物修复取决于较大的植物生物量和较高的吸收、累积重金属的能力,而根际环境下重金属的形态分布与转化过程决定了修复植物的金属净化能力和土壤金属的次生活活性^[8]。

植物根际是由矿物、水、氧、有机质和微生物共同组成的非平衡毫米级空间,由于植物根系的不断吸收与分泌作用,根际土壤的酸碱度(pH)、氧化还原电位(Eh)、分泌物、土壤微生物特征和土壤酶活性处于动态变化之中。这种物理化学和生物学的动态变化直接影响着根际土壤中重金属与土壤组成之间吸附/解吸、沉淀/溶解、氧化/还原和共沉淀等化学活动过程,进而影响着重金属的形态转化、迁移和生态有效性^[9-14]。但是,不同的植物根际分泌物与微生物特征不同,根际环境存在差异,因而对根际重金属形态变化的影响也不同^[15]。目前,有关植物根际土壤重金属形态的研究已有许多报道,土壤重金属的形态转化与植物有效性的关系也有一定的研究^[16],但大都建立在人工模拟合成的污染土壤和实验室规模的盆栽实验上,与实际污染土壤环境条件下生长的植物根际土壤的地球化学条件有明显差异,有关根际研究的植物多为草本植物,对多年生的木本植物研究较少。抚顺西露天采场是亚洲第一大采坑,多年的煤炭开采破坏了

地表生态系统,使该区产生了严重的环境问题。由于采坑深度很大,不宜用回填方式平整土地。2003年建设部投资,根据采场立地条件,采取现状高程、因地制宜的客土栽培,于采场的60平盘建立了植物修复的示范工程。本研究通过对比分析矿山污染环境下不同修复植物根际与非根际土壤重金属的形态分布,揭示现场地球化学条件下不同植物根际土壤重金属的形态转化规律。

1 地质背景与样品采集和分析

1.1 地质背景与样品的采集

抚顺市是一个历史悠久的矿业城市,年产煤量最高达1830万吨。抚顺煤矿西露天采场位于抚顺市望花区和新抚两大行政区交界处,东西长6.6 km,南北宽2 km,占地13.2 km²,采坑深为-276 m水平,最大垂直深度480 m。采坑周围平地海拔高度70~80 m,南侧千台山海拔高度214 m。采场平盘高度12 m,宽度30~50 m,坡度550~600°。采场平盘和帮坡表面出露的岩石类型为绿色泥岩、褐色泥岩、油母页岩、煤、软质凝灰岩、硬质凝灰岩、玄武岩和第四系,以绿页岩为主。由于绿页岩、油母页岩和软质凝灰岩的长期裸露,具有不同程度风化,有的已风化成为所谓的“矸石土壤”。植物修复示范工程建立于西露天采场的60平盘,植物类型13种。

针对60平盘植被修复示范工程的实地情况与特点,分别选取研究区内红瑞木、四季锦带、火炬树、小桃红、草5种植物根际土壤和非根际土壤作为研究对象。样品的采集方法为:仔细挖出上述植物根系分布土层内的细根,用抖落法采集距根表0~1 cm的土壤,视为根际土壤^[17]。相同植物下的表层土壤(0~15 cm)视为非根际土壤。同时,根据对偶采样原则,分别采集不同植物的根、茎、叶作为植物样品。为使所取样品具有代表性,每种植物相对应的土壤和植物样品分别采集3个,然后对应等量混合为一个综合的根际土壤样品、非根际土壤样品和植物样

品。样品的地理坐标为红瑞木下土壤样品 N41°51'03" ,E123°53'28" ,四季锦带下土壤样品 N41°51'02" ,E123°53'27" ,火炬树土壤样品 N41°51'04" ,E123°53'30" ,小桃红下土壤样品 N41°51'03" ,E123°53'28" ,草下土壤样品 N41°51'03" ,E123°53'30"。所采集的土壤样品和植物样品用聚乙烯袋包装封闭至实验室。其中土壤样品于室内风干 过 0.833 mm 筛 ,备用 植物样品用清水冲洗干净后 用去离子水再清洗三次 ,于实验室自然风干 粉碎后烘干至恒重备用。

1.2 样品分析

1.2.1 土壤理化性质与锌镉镍含量分析

实验所用的玻璃器皿使用前均用 $\varphi = 10\%$ (体积分数,下同)的 HNO_3 浸泡 24 h ,所用化学试剂均为分析纯或光谱纯。

不同植被下土壤的 pH 和 Eh 采用电位法(水土质量比 2.5 : 1)测定 ,土壤中 Zn、Cd、Ni 的总量采用 $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$ 体系消解 ,制备液用 Varian AA - 220 火焰原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司)测定 ,分析质量用国家 I 级标准土监控。

植物样品采用 DB 21 - 598 ~ 620—91《土壤植株测定标准》中湿法消解方法处理 ,其过程为 称取适量

样品于聚四氟乙烯坩埚中 ,依次加入适当浓度的 HNO_3 、 HClO_4 、 HF ,消解 2 h ,消解液用稀酸液定容至 50 mL ,用 Varian AA - 220 火焰原子吸收光谱仪测定 ,其结果经过加和平均 求得植物样品的平均浓度。

1.2.2 土壤锌镉镍的形态测定

土壤中重金属的形态是指重金属的价态、化合态、结合态和结构态。土壤中重金属的形态不同 ,其活动性不同、毒性不同、环境效应也不同。目前 ,土壤重金属的形态分析多采用适当的化学试剂和实验条件将不同形态的重金属选择性地提取到特定的溶液中 ,通过测定溶液中含量确定土壤中重金属的不同形态。常见的方法有 Tessier 等的 5 步提取法、Carlbrell 的 7 步提取法、Shuman 的 8 步提取法和欧洲参考交流局的 BCR 提取法等。但是 ,不同提取方法的有效性受提取剂的化学性质和选择性、实验条件参数(提取时间、提取剂与土壤的体积比率等)、特定的基体效应等因素影响。在分析不同提取方法的理论基础和不同形态重金属的环境效应基础上 ,通过加标对比不同提取方法的回收率后 ,确定不同植被下根际与非根际土壤 Zn、Cd、Ni 的形态分析方法见表 1^[18]。

表 1 土壤中 Zn、Cd、Ni 的顺序提取方法
Table 1 The sequential extraction processes of Zn , Cd , Ni in soils

步骤	形态	提取条件
第 1 步	可交换态	称取 4 g 土壤样品于 80 mL 离心管中 ,加入 40 mL 1 mol/L MgCl_2 (HCl 调 pH 至 7) 25℃ 振荡 2 h 后 4000 r/min 离心 20 min ,取出上清液 移入 50 mL 容量瓶 加水定容至刻度 提取液加一滴浓 HNO_3 用于测定 Zn、Cd、Ni。随样品提取一个空白
第 2 步	松有机结合态	加入 40 mL 0.1 mol/L Na_3PO_4 和 1 mol/L Na_2SO_4 的混合溶液 pH 控制在 9.5 左右) 25℃ 振荡 2 h 后 4000 r/min 离心 20 min ,以下步骤同步步骤 1
第 3 步	碳酸盐结合态	加入 40 mL 1 mol/L NaAc 溶液(HAc 调 pH 至 5) 20℃ 振荡 2 h 4000 r/min 离心 20 min ,以下步骤同步步骤 1
第 4 步	铁锰氧化物结合态	加入 40 mL 0.04 mol/L 盐酸羟胺 $\varphi = 25\%$ 的 HAc 溶液 pH = 2) 96℃ 水浴加热 4 h 后 4000 r/min 离心 20 min ,以下步骤同步步骤 1
第 5 步	紧有机结合态	加入 20 mL $\varphi = 30\%$ 的 H_2O_2 浓 HNO_3 调 pH 至 2.0) 85℃ 加热 1.5 h 近干后 冷却 再加入 20 mL $\varphi = 30\%$ 的 H_2O_2 浓 HNO_3 调 pH 至 2.0) 加热 1 h 加入 40 mL 1 mol/L NaAc (pH = 8.2) 不断振荡 2 h 4000 r/min 离心 20 min ,以下步骤同步步骤 1
第 6 步	硫化物结合态	加入 24 mL 浓 HNO_3 和 16 mL 浓 HCl ,100℃ 提取 30 min 4000 r/min 离心 20 min ,以下步骤同步步骤 1

2 结果与讨论

2.1 土壤的理化性质与土壤、植物中锌镉镍含量

不同植物的根际与非根际土壤的物理化学性质和土壤、植物中 Zn、Cd、Ni 的含量见表 2。从表 2 可以看出 ,不同植物的根际土或非根际土的 pH、Eh 存在一定差异 ,但同一植物的根际土与非根际土壤的 pH、Eh 差异较小。不同植物根际土或非根际土的 pH 排序为草 > 火炬树 \approx 红瑞木 > 小桃红 \approx 四季锦带 ,Eh 为四季锦带 > 小桃红 > 火炬树 > 红瑞木 > 草 ;不同植物的

根际土或非根际土中的 Zn、Cd、Ni 含量不同 ,不同植物富集 Zn、Cd、Ni 的能力亦不同。非根际土中 Zn 的含量 $u(\text{Zn})$ 为小桃红 > 火炬树 > 红瑞木 \approx 四季锦带 > 草 ,Cd 的含量 $u(\text{Cd})$ 为四季锦带 > 红瑞木 > 火炬树 > 小桃红 > 草 ,Ni 的含量 $u(\text{Ni})$ 为火炬树 > 草 > 小桃红 > 四季锦带 > 红瑞木 根际土壤中 Zn 的含量为四季锦带 > 小桃红 > 草 > 火炬树 > 红瑞木 ,Cd 的含量为草 > 火炬树 > 小桃红 > 四季锦带 > 红瑞木 ,Ni 的含量为火炬树 > 草 > 四季锦带 > 小桃红 > 红瑞木 ;

不同植物 Zn 富集量为草 > 四季锦带 > 小桃红 > 红瑞木 > 火炬树, Cd 的富集量为草 > 小桃红 > 四季锦带 > 火炬树 > 红瑞木, Ni 的富集量为四季锦带 > 草 > 小桃红 > 红瑞木 > 火炬树。

2.2 根际与非根际环境中锌镉镍形态分布及其变化

表 3 为不同植物的根际与非根际土壤中 Zn、Cd、Ni 形态分布。从表中数据可以看出, 在不同植物的非根际土壤中, Ni 主要以硫化物态形式存在, 其次以氧化物态形式存在, 紧有机态、碳酸盐态、可交换态和松有机态 Ni 微量; Cd 主要以硫化物态形式存在, 其次以氧化物态、可交换态和紧有机态形式存在, 碳酸盐态和松有机态少量; Zn 主要以紧有机态和硫化物态为主。与 Ni 相比, Zn、Cd 紧有机态、氧化物态、碳酸盐态及 Cd 的可交换态比例明显偏大。

表 2 根际与非根际土壤的物理化学性质
Table 2 Physical and chemical properties of the rhizosphere and non-rhizosphere soils

参数	项目	红瑞木	四季锦带	火炬树	小桃红	草
pH	非根际土壤	7.96	7.52	7.96	7.82	8.22
	根际土壤	7.93	7.56	8.02	7.49	8.20
Eh/mV	非根际土壤	116	195	136	163	100
	根际土壤	108	188	142	166	109
u(Zn)/(mg/kg)	非根际土壤	135.5	134.9	145.3	263.8	67.28
	根际土壤	203.6	435.4	219	432.3	366.1
	植物平均含量	46.0	82.8	38.9	82.4	100.3
u(Cd)/(mg/kg)	非根际土壤	3.198	3.274	2.548	2.500	2.396
	根际土壤	1.500	1.500	2.490	1.148	2.939
	植物平均含量	0.36	0.45	0.42	0.63	0.85
u(Ni)/(mg/kg)	非根际土壤	141.7	150.7	191.1	173.2	177.9
	根际土壤	56.20	69.10	93.33	67.17	70.95
	植物平均含量	259.4	1127	108.5	393.2	905.6

表 3 根际与非根际土壤中 Zn、Cd、Ni 的形态分布
Table 3 Zn, Cd, Ni speciations in rhizosphere and non-rhizosphere soils

元素形态	土壤	项目	红瑞木			四季锦带			火炬树			小桃红			草		
			Zn	Cd	Ni	Zn	Cd	Ni	Zn	Cd	Ni	Zn	Cd	Ni	Zn	Cd	Ni
可交换态	根际土壤	含量(mg/kg)	0.523	0.424	0.249	1.995	0.125	0.473	0.523	0.498	0.423	1.366	0.423	0.498	0.000	0.775	0.425
		w/%	0.26	28.3	0.44	0.46	8.33	0.68	0.24	20.0	0.45	0.32	36.9	0.74	0.00	26.4	0.59
非根际土壤	含量(mg/kg)	0.000	0.137	0.487	0.000	0.187	0.625	0.000	0.175	0.725	1.382	0.200	0.837	1.035	0.262	0.788	
	w/%	0.00	4.28	0.34	0.00	5.71	0.42	0.00	6.87	0.38	0.52	8.00	0.48	1.54	10.93	0.44	
松有机态	根际土壤	含量(mg/kg)	0.369	0.174	0.075	0.000	0.199	0.125	0.105	0.050	0.174	0.259	0.100	0.348	0.000	0.200	0.125
		w/%	0.18	11.5	0.13	0.00	13.3	0.18	0.05	2.01	0.19	0.06	8.77	0.52	0.00	6.81	0.18
非根际土壤	含量(mg/kg)	0.024	0.050	0.075	0.026	0.037	0.000	0.000	0.050	0.000	0.036	0.050	0.000	0.499	0.037	0.200	
	w/%	0.02	1.56	0.05	0.02	1.13	0.00	0.00	1.96	0.00	0.01	2.00	0.00	0.74	1.54	0.11	
碳酸盐态	根际土壤	含量(mg/kg)	3.246	0.025	0.349	7.004	0.075	0.423	1.417	0.075	0.448	3.611	0.149	0.423	0.963	0.250	0.275
		w/%	1.59	1.66	0.62	1.61	5.00	0.61	0.65	3.01	0.48	0.84	13.1	0.63	0.26	8.51	0.39
非根际土壤	含量(mg/kg)	4.479	0.062	1.312	8.705	0.100	1.087	2.570	0.075	1.912	11.12	0.112	0.887	9.365	0.162	0.888	
	w/%	3.31	1.94	0.93	6.45	3.05	0.72	1.77	2.94	1.00	4.21	4.48	0.51	13.92	6.76	0.50	
氧化物态	根际土壤	含量(mg/kg)	84.05	0.174	2.691	119.4	0.174	3.611	63.13	0.299	8.441	63.74	0.000	1.468	19.18	0.000	1.750
		w/%	41.3	11.6	4.79	27.4	1.66	5.29	28.8	12.0	9.05	14.8	0.00	2.19	5.24	0.00	2.47
非根际土壤	含量(mg/kg)	7.834	0.100	6.573	13.69	0.275	3.024	8.468	0.162	17.08	18.61	0.225	3.687	17.60	0.275	3.350	
	w/%	5.78	3.13	4.64	10.15	8.40	2.01	5.83	6.36	8.94	7.05	9.00	2.13	26.16	11.48	1.88	
紧有机态	根际土壤	含量(mg/kg)	9.405	0.747	11.39	0.000	0.100	4.233	24.24	0.249	24.23	37.59	0.274	7.666	0.875	0.250	3.675
		w/%	4.62	49.8	20.3	0.00	6.66	6.13	11.1	10.0	25.9	8.70	24.4	11.4	0.24	8.51	5.18
非根际土壤	含量(mg/kg)	19.31	0.100	1.550	20.92	0.237	1.050	17.22	0.212	4.611	37.79	0.250	1.175	30.94	0.225	0.188	
	w/%	14.3	3.13	1.09	15.50	7.24	0.70	11.85	8.32	2.41	14.33	10.00	0.68	45.98	9.39	0.11	
硫化物态	根际土壤	含量(mg/kg)	76.51	0.025	18.76	147.0	0.075	18.70	81.44	0.050	28.88	156.3	0.100	18.26	83.95	0.050	35.65
		w/%	37.6	1.66	33.4	33.8	5.00	27.0	37.2	2.01	30.9	36.2	8.77	27.2	22.9	1.70	50.28
非根际土壤	含量(mg/kg)	33.66	0.450	40.62	24.85	1.996	57.86	16.67	0.775	65.10	28.67	1.175	57.73	20.01	0.525	57.24	
	w/%	24.9	14.07	28.66	18.42	60.97	38.39	11.47	30.42	34.07	10.87	47.00	33.33	29.74	21.91	32.17	

在相应植物的根际土壤中, Ni 主要以硫化物态为主, 其次为紧有机态, 氧化物态比例较少, 碳酸盐态、松有机态和可交换态微量; Zn 主要以硫化物态

为主, 其次为氧化物态, 紧有机态相对较少, 碳酸盐态、松有机态和可交换态微量; Cd 则以可交换态和松、紧有机态为主, 硫化物态相对较少, 氧化物态在

四季锦带、小桃红和草的根际分布很低(0.0% ~ 1.66%) ,在红瑞木、火炬树根际分布较高(11.6% ~ 12.0%) ,而碳酸盐态在红瑞木、火炬树根际分布比例较低(1.66% ~ 3.01%) ,在四季锦带、小桃红和草的根际分布比例相对较大(5.0% ~ 13.1%) 。

与非根际土壤相比 ,根际土中 Zn、Cd、Ni 的形态均有不同程度的变化。根际土与非根际土中 Zn、Cd、Ni 的相对变化率(R)计算表明(图1) :

(1) 在不同植物的根际土中 ,Zn 的碳酸盐态有所降低($R = -19.5\% \sim -89.7\%$) ,氧化物态和硫化物态增加(R 为 8.9% ~ 972.9% 和 14.4% ~ 491.6%) ,可交换态在红瑞木、四季锦带、火炬树根际土中显著增加($R > 2000\%$) ,在草的根际土中明显降低($R = -100\%$) ,在小桃红的根际土中变化不大 ;松有机态 Zn 在红瑞木、火炬树和小桃红的根际土中增加较多(R 为 1438%、2000% 和 619%) ,在四季锦带和草的根际土中有所降低($R = -100\%$) ;紧有机态 Zn 在火炬树的根际土中增加($R = 40.8\%$) ,在红瑞木、四季锦带和草的根际土中降低(R 为 -51.3%、-100% 和 -99%) ,在小桃红根际土中基本无变化。

(2) Cd 的硫化物态在不同植物根际土中降低(R 为 -90.5% ~ -96.2%) ;可交换态和松有机态增大(R 为 112% ~ 209.5% 和 100% ~ 829% ,除四季锦带和火炬树外) ;碳酸盐态在红瑞木、四季锦带的根际土中下降(R 为 -59.7% 和 -25%) ,而在小桃红和草的根际土中则增加(R 为 33% 和 54.3%) ,在火炬树根际土中无变化 ;氧化物态在红瑞木和火炬树的根际土中增加(R 为 74% 和 84.6%) ,在四季锦带、小桃红和草的根际土中有所降低(R 为 -36.7%、-100% 和 -100%) ;紧有机态在红瑞木、火炬树和草的根际土中增加(R 为 637%、17.5% 和 11.1%) ,而在四季锦带和小桃红的根际土中下降(R 为 -57.8% 和 -9.6%) 。

(3) 在不同植物根际土中 ,Ni 的紧有机态含量显著增加(R 为 303.1% ~ 1854.8%) ;可交换态、碳酸盐态、硫化物态降低(R 为 -24.3% ~ -48.9%、-52.3% ~ -76.6%、-37.7% ~ 68.3%) ;氧化物态除四季锦带根际土外 ,其余植物根际土均降低(R 为 -47.8% ~ -60.2%) ;松有机态在草的根际土中降低($R = -37.5\%$) ,而在四季锦带、火炬树和小桃红的根际土中显著增加($R > 2000\%$) ,在红瑞木的根际土中无变化。

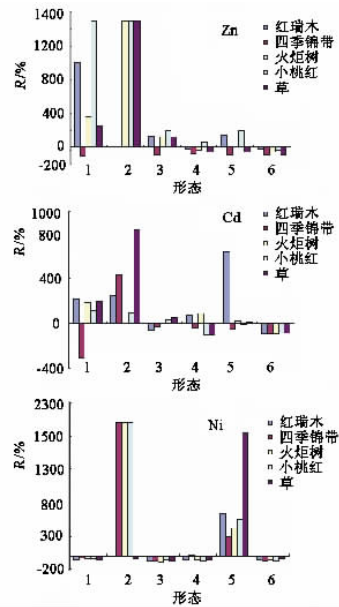


图1 根际与非根际土壤各种形态 Zn、Cd、Ni 的相对变化

Fig. 1 Relative variation of different Zn, Cd, Ni species in rhizosphere and non-rhizosphere soils
1—可交换态 ; 2—松有机态 ; 3—碳酸盐态 ;
4—氧化物态 ; 5—紧有机态 ; 6—硫化物态。

土壤中 Zn、Cd、Ni 的形态分布主要与土壤的 pH、Eh 和土壤有机质密切相关。一般情况下 ,可交换态含量随土壤 pH、Eh 和土壤黏土含量的降低而增大 ,铁锰氧化物态含量在较高的 pH、Eh 条件下与游离的 Fe、Mn 含量呈正相关关系 ,有机态含量与土壤有机质含量呈正相关关系。植物根系通过不均衡地吸收土壤溶液中的阴、阳离子而引起的根际 pH 的改变和植物根系分泌的有机酸可以促进根际土中硅酸盐、碳酸盐、硫化物、氧化物的溶解 ,由此可引起以不同形态存在的金属释放 ,并与各种根系有机分泌物发生络合/螯合作用 ,进而改变根际土中重金属的存在形式^[18-22]。研究区根际土壤中 Zn、Cd 的可交换态和松有机态增高 ,表明根际环境对土壤 Zn、Cd 有一定的活化作用 ,促进了 Zn、Cd 向易于植物吸收的形态转化。不同植物根际土中 Zn、Cd、Ni 的松有机态增加和 Cd、Ni 的硫化物态与氧化物态降低以及 Zn、Ni 的碳酸盐态降低 ,可能与植物根系不均衡吸收阴阳离子引起的根际 pH 变化和根际有机酸分泌引起的土壤硅酸盐、硫化物、氧化物和碳酸盐的溶解与金属离子的释放以及与有机物的络合/螯合作用有关^[23-28] ;不同植物根际与非根际土壤的 pH 和 Eh 变化很小 ,除小桃红根际土壤 pH 降低 0.33 外 ,

Eh 分别为 0.02 ~ 0.06 mV 和 3 ~ 9 mV) , 这可能与土壤矿物的缓冲与中和作用有关。自然界中 , Ca、Mg 的碳酸盐 , Ca、Mg、Al 的氢氧化物和氧化物及易风化的硅酸盐与磷酸盐矿物都具有缓冲与中和酸碱度的能力^[17]。不同植物根际 Zn 的硫化物态和氧化物态增高可能与不同植物根际土壤的中偏碱性的弱氧化环境 (pH 分别为 7.56 ~ 8.20 , Eh 分别为 108 ~ 188 mV) 和 Zn 的地球化学性质有关。Zn 是典型的亲硫元素 , Zn 硫化物溶度积很低。中性环境下常见硫化物的 Eh 多在 170 ~ 370 mV , 而不同植物根际的 Eh 偏低 (108 ~ 188 mV) 。因此 , 根际环境可引起土壤硫酸盐的还原 , 引起土壤 Zn 的硫化物态增高^[29] ; 土壤中 Zn 与土壤氧化物表面羟基形成专性吸附 , 其吸附量大小取决于氧化物表面羟基的数量。研究区不同植物根际土偏碱性的弱氧化环境和根系分泌有机酸引起的氧化物的风化作用 , 促进了氧化物表面的羟基化和氧化物的微晶化 , 从而增加了根际土壤中 Zn 的铁锰氧化物态的增加^[30-33]。

2.3 根际土壤中锌镉镍形态变化与植物有效性

植物吸收重金属元素有随土壤中重金属浓度增加的趋势 , 但植物根系对重金属的吸收主要与重金属的形态有关 , 除残渣态外 , 其余形态的重金属都可被直接或间接的吸收。为调查根际环境下土壤中 Zn、Cd、Ni 的形态转化与植物吸收的关系 , 对不同形态 Zn、Cd、Ni 在根际土壤中的含量变化值与在植物中的平均含量进行了相关分析和显著性检验。结果表明 , 在置信水平 $\alpha = 0.05$ 条件下 , 植物 Zn 含量与根际土中 Zn 的碳酸盐态变化呈显著的负相关关系 ($r = -0.900$) , 与其他形态的含量变化相关性不显著 , 说明根际土中 Zn 的碳酸盐态减少有利于植物对 Zn 的吸收 , 其他形态的变化对植物 Zn 的影响不明显。植物 Cd 的平均含量与碳酸盐态的含量变化呈显著正相关关系 ($r = 0.900$) , 与氧化物态含量变化呈显著的负相关关系 ($r = -0.900$) , 与其他形态的含量变化相关性不显著 , 这在一定程度上说明植物根际 Cd 的碳酸盐态增加有利于植物对 Cd 吸收 , 而 Cd 的氧化物态含量增加限制了植物对 Cd 的吸收。植物 Ni 含量与根际土中 Ni 的碳酸盐态和氧化物态含量呈正相关关系 , 与可交换态及紧有机态含量变化呈负相关关系 , 但相关性不显著 , 说明根际碳酸盐态和氧化物态 Ni 含量增加和可交换态 Ni 含量的降低一定程度上有利于植物对 Ni 的吸收。植物对重金属的吸

收受到重金属形态影响 , 植物根际环境中发生的物理、化学和生物过程及其相互作用同样也直接影响着重金属在各地球化学相中的分配 , 是一种复杂的过程 , 其机理还有待进一步探讨。

3 结语

(1) 根际与非根际土壤中 Zn、Cd、Ni 主要存在形式相似 , 但不同形态的含量不同 , 在同一植物根际土中不同元素的形态变化程度不同 , 而同一元素在不同植物根际的形态变化不同 , 主要与不同元素的地球化学性质和不同植物类型有关。

(2) 与非根际土相比 , 根际土中 Zn 的碳酸盐态降低 , 氧化物态和硫化物态增加 , 松有机态、紧有机态和可交换态在不同植物根际土中变化不同。Cd 硫化物态降低 , 可交换态和松有机态增大 , 碳酸盐态氧化物态和紧有机态在不同植物根际土中变化不同。Ni 紧有机态含量显著增加 , 可交换态、碳酸盐态和硫化物态的含量均有所降低 , 松有机态和氧化物态在不同植物根际土中变化不同。

(3) 植物根际土中碳酸盐态 Cd 含量的增大对植物中 Cd 含量增加的贡献明显 , 氧化物态 Cd 的含量增加限制了植物中 Cd 含量的增加 ; 根际土中碳酸盐态 Zn 含量的减少有利于植物中 Zn 的增高 , 根际土中可交换态和紧有机态 Ni 含量的降低和碳酸盐态和氧化物态含量增加有利于植物中 Ni 的增加。

4 参考文献

- [1] Nedunuri K V , Erickson L E , Govindaraju R S. Modeling the Role of Active Biomass on Fate and Transport of a Heavy Metal in the Presence of Root Exudates [J]. *Journal of Hazardous Substance Research* , 1998 , 1(9) : 1 - 23.
- [2] 旷之文 , 温达志 , 仲传文 , 等. 根系分泌物及其在植物修复中的作用 [J]. *植物生态学报* , 2003 , 27(5) : 709 - 717.
- [3] Member Agencies of the Federal Remediation Technologies Roundtable. Abstracts of Remediation Case Studies (EPA-542-R-03-011) [R]. New York : USEPA , 2003 , 7 : 113.
- [4] North Atlantic Treaty Organization. Prevention and Remediation Issues in Selected Industrial Sectors : Non-ferrous Mining [R]. NATO/CCMS Pilot Study , 2003 : 265.
- [5] 毕春娟 , 陈振楼 , 郑祥民 , 等. 根际环境重金属地球化学行为及其生物有效性研究进展 [J]. *地球科学进展* , 2001 , 16(3) : 387 - 393.

- [6] Black H. Phytoremediation :A Growing Field with Some Concerns[J]. *The Scientist* ,1999 ,13(5) :1.
- [7] Glass D J. The 1998 United States Market for Phytoremediation[M]. Needham :Mass D Glass Associates Inc ,1998 :40.
- [8] Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group , Phytotechnologies Work Team. Technical/Regulatory Guidelines :Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document[M]. Washington DC :ITRC 2001 :34.
- [9] 陈有监 ,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[J]. *土壤学报* ,2001 ,38(1) :54 - 59.
- [10] 林琦 ,郑春荣 ,陈怀满. 根际环境中镉的形态转化[J]. *土壤学报* ,1998 ,35(4) :461 - 467.
- [11] 李花粉 ,张福锁 ,李春俭 ,等. 根分泌物对根际重金属动态的影响[J]. *环境科学学报* ,1998 ,18(2) :199 - 203.
- [12] Shuman L M , Wang J. Effect of Rice Variety on Zinc , Cadmium , Iron and Manganese Content in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil Fractions[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* ,1997 ,28(1 - 2) :23 - 36.
- [13] Youssef R A , Fattah E F A , Hilal M H. Studies on the Movement of Ni in Wheat Rhizosphere Using Rhizobox Techniques[J]. *Egyptian Journal of Soil Science* ,1997 ,37(2) :175 - 187.
- [14] Fergusson J E. The Heavy Elements , Chemistry , Environmental Impact and Health Effects[M]. Oxford :Pergamon Press ,1990 :1 - 412.
- [15] 陈有监 ,陶澍 ,邓宝山 ,等. 小麦根际中铜和铅的形态变化[J]. *环境科学学报* ,2000 ,20(3) :365 - 369.
- [16] Jauert P , Schumacher T E , Boe A , et al. Rhizosphere Acidification and Cadmium Uptake by Strawberry Clover[J]. *Journal of Environmental Quality* ,2002 ,31 :627 - 633.
- [17] 孙丽娜. 碧流河上游金矿开发环境地球化学及其生态影响[D]. 沈阳 :东北大学 ,2002 :35 - 53.
- [18] Jones D L , Kochian L V. Aluminium-organic Acid Interactions in Acid Soils : I . Effect of Root-derived Organic Acids on the Kinetics of Al Dissolution[J]. *Plant and Soil* ,1996 ,182 :221 - 228.
- [19] Mench M J , Fargues S. Metal Uptake by Iron-efficient and Inefficient Oat[J]. *Plant and Soil* ,1994 ,165 :227 - 233.
- [20] Nye P H. Changes of pH Across the Rhizosphere Induced by Roots[J]. *Plant and Soil* ,1981 ,61 :7 - 26.
- [21] Hynes R J. Active Ion Uptake and Maintenance of Cation-anion Balance :A critical Examination of Their Role in Regulating Rhizosphere pH[J]. *Plant and Soil* ,1990 ,126 :247 - 264.
- [22] Hinsinger P , Elsass F , Jaillard B , et al. Root-induced Irreversible Transformation of a Trioctahedral Mica in the Rhizosphere of Rape[J]. *Journal of Soil Science* ,1993 ,44 :535 - 545.
- [23] Bertrand I , Hinsinger P , Jaillard B , et al. Dynamics of Phosphorus in the Rhizosphere of Maize and Rape Grown on Synthetic , Phosphated Calcite and Goethite [J]. *Plant and Soil* ,1999 ,211 :111 - 119.
- [24] Kabata-Pendias A , Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants[M]. 2nd edition. Florida :CRC Press ,1992 :365.
- [25] Pierrisnard F. Impact de l' amendement des boues residuaires de la ville deMarseille sur des sols a vocation agricole : comportement du Cd , Cr , Cu , Ni , Pb , Zn , des hydrocarbures et des composes polaires[M]. Marseille :Université de Marseille ,1996 :408.
- [26] Cheng W X , Coleman D C , Carroll R , et al. Investigating Short-term Carbon Flows in the Rhizospheres of Different Plant Species , Using Isotopic Trapping[J]. *Agronomy Journal* ,1994 ,86 :782 - 788.
- [27] Hamon A , Lorenz S E , Holm P E , et al. Changes in Trace Metal Species and Other Components of the Rhizosphere during Growth of Radish[J]. *Plant , Cell and Environment* ,1995 ,18 :749 - 756.
- [28] Cornell R , Schwertmann U. The Iron Oxides , Structure Properties , Reactions , Occurrence and Uses[M]. New York :VCH Publishers ,1996 :57 - 58.
- [29] Hinsinger P , Gilkes R J. Mobilization of Phosphate from Phosphate Rock and Alumina-sorbed Phosphate by the Roots of Ryegrass and Clover as Related to Rhizosphere pH[J]. *European Journal of Soil Science* ,1996 ,47 :533 - 544.
- [30] 南京大学地质系. 地球化学[M]. 北京 :科学出版社 ,1979 :197 - 342.
- [31] 魏勇 ,张焕朝 ,张金龙. 杨树根际土壤磷的分布特征及其有效性[J]. *南京林业大学学报 :自然科学版* ,2003 ,27(5) :20 - 24.
- [32] 郇红建 ,蒋新 ,常江 ,等. 根分泌物在污染土壤生物修复中的作用[J]. *生态学杂志* ,2004 ,23(4) :135 - 139.
- [33] 何振立 ,周启星 ,谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京 :中国环境科学出版社 ,1998 :212 - 241.