

根际环境中镉的形态转化*

林琦¹⁾ 郑春荣 陈怀满²⁾

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

陈英旭

(浙江农业大学环境保护系, 杭州 310029)

摘要 用根际箱或根际袋试验研究了红壤、黄棕壤植稻或植麦后根际中镉的形态转化状况, 并讨论了与铅复合处理对镉形态的影响。结果表明, 红壤根际、非根际镉的主要形态为可交换态, 黄棕壤则主要为碳酸盐结合态。水稻根际富集铁锰氧化物结合态镉, 根际有机结合态镉远远大于非根际。对铅、镉复合污染的研究表明, 铅-镉共存使水稻根际、非根际交换态镉都有所增加, 且随着铅浓度的增大而增加, 而有机结合态则相反, 铅、镉共存较单元素存在的情况下, 有机结合态镉的降低十分显著。

关键词 镉, 铅, 根际, 形态

中图分类号 X171

根际微区是一个只有 0.1—4mm 左右的区域, 在该区域中, 由于植物根系的存在, 从而在物理、化学生物特征方面产生有异于土体的现象^[1]。陈能场等^[2,3]曾对此作了综述, 并提出根际环境中重金属的酸-碱反应, 氧化-还原反应, 络合-离解反应, 生化反应, 活化-固定以及吸附-解吸等行为的变化最终将表现为重金属的形态变化, 从而改变生物有效性和生物毒性。

Linchan 等^[4]通过测定根际土壤溶液重金属的浓度来反映根际环境对微量元素的影响。大麦在生长季节根际形成时, 根际土壤溶液中 Cu 和 Zn 的有效性增加了 3 倍, Mn 增加了 15 倍, 且这些元素的浓度是与季节的变化有关, 在深冬时浓度很低, 春天及初夏上升, 而在 5—7 月初浓度最高, 此时期大麦生长最快^[5]。所以根际土壤溶液中微量元素库的大小取决于元素的活化与固定间的平衡, 而这一平衡又取决于植物和微生物产生的配位络合物的数量。

由此看来, 根际环境由于植物根系分泌作用的存在, 致使其 pH、Eh、养分状况、微生物等组成一个有异于土体的特殊环境, 因而重金属在根际环境中有其特殊的化学行为。本文就根际环境的特殊性探讨镉 (Cd) 在根际环境中的形态转化及铅 (Pb)、Cd 复合污染对

* 本研究得到国家自然科学基金 (29477276) 和中国科学院土壤圈物质循环开放研究实验室基金资助

1) 林琦现工作单位: 浙江农业大学环境保护系

2) 通讯联系人

收稿日期: 1997-09-11; 收到修改稿日期: 1998-03-11

Cd 形态的影响。

1 材料与方法

1.1 供试植物

小麦(郑州 8329)、水稻(8129-22)

1.2 供试土样

红壤,采自江西鹰潭荒地,属第四纪红色粘土母质所发育;黄棕壤,采自江苏南京麦地,属下蜀黄土母质所发育,其基本性状见表 1。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of the experimental soil

土壤类型 Soil type	有机质 OM(g/kg)	pH(H ₂ O)	CEC (cmol(+)/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
红壤	5.7	4.63	8.37	0.04	24.80
黄棕壤	35.9	7.08	23.66	0.62	25.79

1.3 土样处理

土样磨细并过 60 目筛,拌入尿素和磷酸二氢钾作底肥, N、P 均为 0.4g/kg 土,放置三天,过 60 目筛并混匀,将土样分成 16 份,Cd 的添加量为 0, 1, 5, 10mg/kg 土, Pb 的添加量为 0, 125, 250, 500mg/kg 土,共 16 种处理,混匀,风干,15 天后又过 60 目筛,再次混匀,以保证其均匀性。

红壤置于根际箱中,小麦根际土为 200g,非根际土为 300g,生长期为 4 个月,收获以后,将土样混匀,并补充一些土,施加 N、P、K,如前处理,改种水稻。根际土为 300g,非根际土为 400g,并保持一定的淹水层,生长期为 2 个月。小麦与水稻均采用直播方法,每箱 6 株。收获期同时取样供分析用。

黄棕壤置于根际袋中,根际土 100g,非根际土 200g,亦采用直播方法种植小麦,每袋 6 株,生长期 2 个月。收获时取样供分析。

1.4 形态分析

形态分析采用连续提取法,将其分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态,具体步骤如表 2 所示。

试验中残留液误差的校正方法为:设前一提取液中的浓度为 C_1 (mg / L), 后一提取液的浓度为 C_2

表2 分析不同形态Cd的连续提取法

Table 2 Sequential extraction procedure for the speciation of Cd

组分名称 Fraction	提取剂 Extraction agent	操作条件 Operation condition
I 交换态	0.5 mol/L Mg(NO ₃) ₂	25℃ 振荡2小时,离心分离,液/土=20/2,
II 碳酸盐结合态	1 mol/L NaOAc+HOAc(pH5.0)	25℃ 振荡2小时,离心分离,液/土=20/2
III 铁锰氧化物结合态	0.175 mol/L (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ +0.1mol/L H ₂ C ₂ O ₄	25℃, 85℃ 水浴加热2小时,补充水分,振荡2小时,离心分离,液/土=20/2
IV 有机结合态	30% H ₂ O ₂ +0.02 mol/L HNO ₃ 0.8 mol/L NH ₄ OAc(0.0075 mol/L HNO ₃)	先加入5ml30% H ₂ O ₂ ,再加入3ml 0.02mol/L HNO ₃ ,85℃ 水浴蒸干,加入NH ₄ OAc20ml,振荡1小时,离心分离

(mg / L),残留液体积为 V_1 (ml),土壤重为 W (g),后一级提取液体积为 V_2 (ml),则后一级土壤中土壤含 Cd 量 (X , $\mu\text{g} / \text{g}$)为:

$$X = \frac{C_2(V_1 + V_2) - C_1V_1}{W}$$

2 结果与讨论

2.1 不同土壤根际和非根际中各种形态 Cd 的含量分布

图 1 是红壤小麦根际与非根际土中各种形态 Cd 的含量分布状况,从中可以看到,根际与非根际中的主要形态一致,均为交换态 Cd > 碳酸盐结合态 Cd > 铁锰氧化物结合态 Cd > 有机结合态 Cd。其中根际交换态 Cd 占总 Cd 的 70.1%,非根际交换态 Cd 占总 Cd 的 64.1%,即无论根际还是非根际,红壤中以交换态 Cd 占绝对优势,且根际大于非根际,这说明了红壤根际活化过程较强烈,植株的吸收速率小于活化速率和非根际向根际迁移的速率之和。

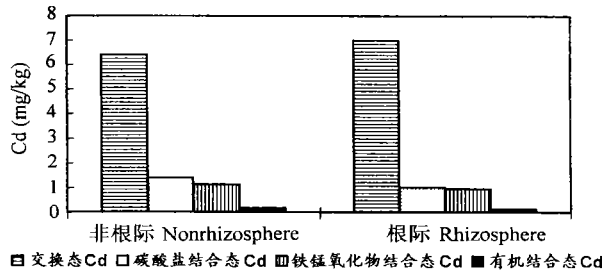


图 1 红壤小麦根际与非根际中各种形态 Cd 的分布状况 (添加 10mg Cd/kg 土)

Fig.1 Distribution of fractions of Cd in rhizosphere and nonrhizosphere of wheat in red soil (added 10 mg Cd/kg soil)

图 2 是红壤水稻根际与非根际各种形态 Cd 的分布状况,同样 Cd 添加量为 10mg / kg

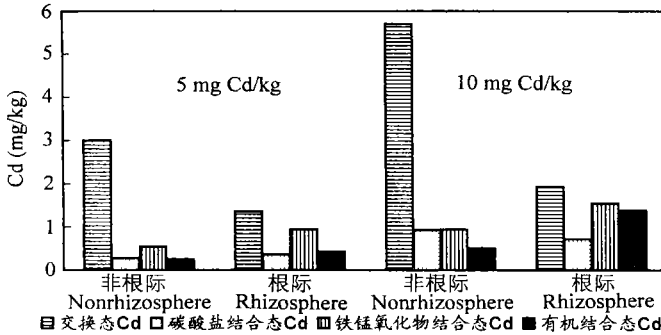


图 2 红壤水稻根际与非根际中各种形态 Cd 的分布状况 (添加单元素 Cd)

Fig.2 Distribution of fractions of Cd in rhizosphere and nonrhizosphere of rice in red soil(added Cd only)

时,根际、非根际以交换态 Cd 为主,铁锰氧化物结合态 Cd 次之。非根际中,交换态 Cd 为 5.7mg / kg,远高于碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态,占这四种形态总 Cd 的 70.5%;碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态则分别占 11.5%、11.6% 和 6%。而根际中交换态 Cd 与铁锰氧化物结合态 Cd、有机结合态 Cd 相差较小,交换态 Cd 为 1.93mg / kg,占四种形态总 Cd 的 34.6%,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态

Cd则分别为 12.9%、27.6% 和 24.8%。此外,四种结合态 Cd 的含量在根际、非根际中差异极大,根际中交换态 Cd 有明显匮乏趋势,且匮乏量较植株吸收量还大,因此我们不能仅仅用水稻的吸收来解释这种现象。由于根际环境具有较高的碳水化合物、氨基酸、维生素和促进生长的其它物质存在,使之成为微生物活动的旺盛区域,因此根际形态的变化不能忽略微生物的固定作用;另一可能性是由于根际环境中根系和微生物的分泌作用,使根际的有机质高于非根际,从而导致交换态 Cd 向有机结合态 Cd 转化,图 2 中就可看到当添加 Cd 量为 10mg / kg 时,非根际中有机结合态 Cd 为 0.51mg / kg,而根际中则为 1.38mg / kg,是非根际的 2.7 倍。此外,根际中铁锰氧化物结合态几乎为非根际的 2 倍,显然根际可能存在交换态、碳酸盐结合态向铁锰氧化物结合态转化的机制。王建林等^[6]曾指出新垦红壤铁的活化度在根际中较高,无定形铁在根际有明显的累积趋势。Linehan 等^[4]也曾报导过根际中锰氧化物活化现象,因此根际中铁锰氧化物结合态镉的增加可能与铁锰的活化增加了其表面积和吸附位有关。此外,水稻根际富集铁锰氧化物结合态 Cd 的现象可能与其根系特征有关,从图 1 中我们已经知道,铁锰氧化物结合态在小麦根际、非根际没有显著差别,因此我们认为根际铁锰氧化物结合态 Cd 的富集极有可能缘于淹水环境及水稻根系的泌氧特性。水稻根系泌氧特性和水土界面的存在,使得植稻土壤在根际和水土界面存在着氧化层和还原层的分层,从而导致铁锰氧化物在根-土界面的积累,也增加了对重金属离子的固定。

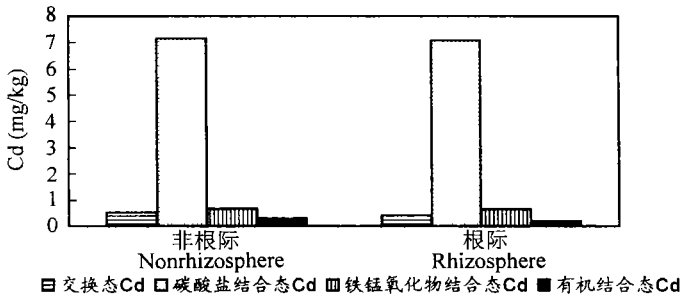


图3 黄棕壤小麦根际与非根际中各种形态 Cd 的分布状况 (添加 10mg Cd/kg 土)

Fig.3 Distribution of fractions of Cd in rhizosphere and nonrhizosphere of wheat in yellow brown soil (added 10 mg Cd/kg soil)

图 3 是黄棕壤小麦根际与非根际中各种形态 Cd 的分布状况,其形态与红壤中的形态分布显著不同,而根际与非根际各形态分布趋势大体一致,都是碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 交换态 > 有机结合态。其中,以碳酸盐结合态占主导地位,占四种结合态总 Cd 的 83%,然而在数量上,黄棕壤根际交换态 Cd 还是较非根际略有下降,其原因除与土壤自身的特性有关外,可能还与植物的吸收有关。实验结果表明,植物吸收的 Cd 量大于非根际与根际的差值;因此,黄棕壤中根际含交换态 Cd 较低是植物吸收超过了活化,同时本土向根际的迁移速率小于吸收与活化过程的差值。此外,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态均表现根际略低于非根际,有机结合态则差异不显著。

2.2 镉浓度对根际与非根际土中各种形态 Cd 的影响

由于红壤的 pH 值仅为 4.63(表 1),小麦根际可能由于铝毒影响,使活化过程受铝胁迫

的强烈作用,在一定程度上掩盖了 Cd 胁迫的根际效应,且不同浓度 Cd 处理下,根系均受到严重抑制,因此植麦红壤中添加 Cd 浓度对根际与非根际土中 Cd 的存在形态无显著影响。但各形态在土壤中的浓度随添加 Cd 浓度的增加而增大。

黄棕壤小麦根际则由于受 Cd 的毒害程度小(本实验条件下,小麦在黄棕壤中长势很好,几乎看不出重金属的抑制),而土体本身的吸附性质极强,非根际向根际的迁移能力差,因此根际与非根际土中各形态受添加 Cd 浓度的影响也不显著。

而植稻红壤则不同,当施加 5mg Cd/kg 时,红壤中根际碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态均大于非根际,但当施加 10mg Cd/kg 时,根际碳酸盐结合态小于非根际,而根际有机结合态远远大于非根际。这种形态的改变也许是由于高浓度 Cd 的存在,使根系渗漏加剧,有机小分子分泌物泄漏,同时植株抵抗胁迫,产生了一系列的生理生化反应,譬如分泌高分子多糖物质等,这些均会导致有机结合态 Cd 的增加,从而在形态上表现为碳酸盐结合态向铁锰氧化物结合态、有机结合态转化。

2.3 Pb、Cd 交互作用对根际与非根际土壤中 Cd 形态含量的影响

Pb、Cd 复合处理并没有使 Cd 在红壤水稻根际的主要形态发生变化,但是,交换态无论是根际,还是非根际都有所增加,且随着 Pb 浓度的增大,交换态 Cd 增加,其原因可由土壤吸附 Pb、Cd 的动力学反应来解释^[7,8]。动力学试验表明,Pb-Cd 混合流出液中的 Cd 很快就达到了平衡,甚至在一定时间区段内超过了起始浓度,这是由于后来吸附的 Pb 替代了原已吸附的 Cd,而溶液中仅含 Cd 时达到平衡的时间较长,所以在土壤中当 Pb-Cd 同时存在时,Pb 使 Cd 活性增加。

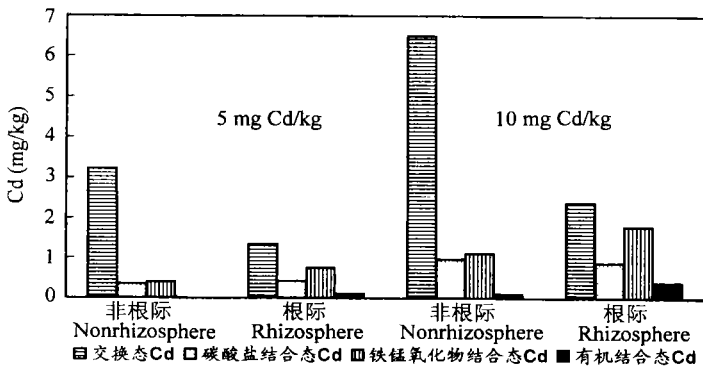


图 4 红壤水稻根际与非根际中各种形态 Cd 的分布状况 (添加 250mg Pb/kg 土)

Fig.4 Distribution of fractions of Cd in rhizosphere and nonrhizosphere of rice in red soil (added 250mg Pb/kg soil)

但 Pb-Cd 共存时有机结合态与单元素 Cd 处理相比,则大大降低,如图 2、图 4、图 5 所示,当 Cd 添加量为 5mg / kg 处理时,根际有机结合态 Cd 为 0.43mg / kg,而当添加 Pb250、500mg / kg 复合处理时,有机结合态 Cd 分别下降至 0.11、0.016mg / kg;在 Cd 添加量为 10mg / kg 处理时,添加单元素时,根际有机结合态 Cd 为 1.38mg / kg,而当添加 Pb250、500mg / kg 复合处理时,则使有机结合态分别下降到 0.39、0.08mg / kg,非根际也存在类

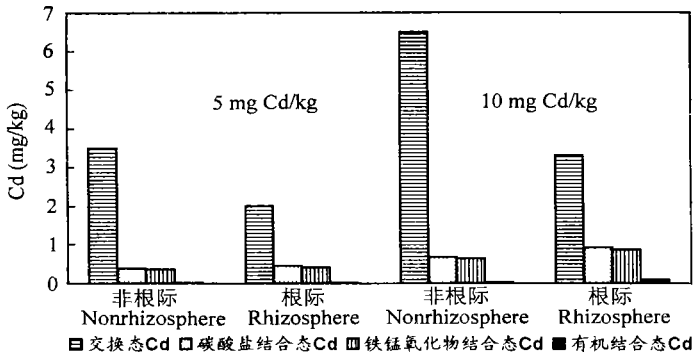


图5 红壤水稻根际与非根际中各种形态Cd的分布状况
(添加500mg Pb/kg土)

Fig.5 Distribution of fractions of Cd in rhizosphere and nonrhizosphere of rice in red soil
(added 500mg Pb/kg soil)

似情况。可见，Pb的存在可能使土壤中的有机质与Pb优先结合。

碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态则稍为复杂些，5mg Cd/kg处理时，随着Pb的施入，根际、非根际碳酸盐结合态Cd有少许增加，且随Pb浓度增加而增加；10mg Cd/kg和250mg Pb/kg复合处理与单元素处理情况无差别；然而当10mg Cd/kg和500mg Pb/kg的处理，则使非根际碳酸盐结合态由单元素处理的0.93mg/kg下降到0.68mg/kg，根际碳酸盐结合态由单元素处理的0.72mg/kg上升至0.92mg/kg。

铁锰氧化物结合态在低浓度处理(5mg Cd/kg)时，则随Pb施入，根际、非根际含量下降。高浓度(10mg Cd/kg)处理则情况复杂，在250mg Pb/kg复合处理下，根际、非根际铁锰氧化物结合态增加，而500mg Pb/kg复合处理则使根际非根际均下降，但各种处理中根际铁锰氧化物结合态均大于非根际。

Pb、Cd交互作用对根际与非根际土壤中Cd形态的影响是一个较为复杂的问题，其不同形态的变化机理有待于进一步分析研究。

3 结论

1. 无论是小麦，还是水稻，红壤根际、非根际Cd的主要形态都为可交换态。黄棕壤则不同，Cd的主要形态为碳酸盐结合态，因此，在Cd污染浓度相同时，Cd在红壤中的毒性较大。

2. 铁锰氧化物结合态Cd在小麦根际、非根际没有显著差别而在水稻根际、非根际明显不同，水稻根际存在富集铁锰氧化物结合态Cd的现象，与旱作相比，对Cd的毒性有一定缓解作用。

3. 实验条件下，水稻根际有机结合态Cd远远大于非根际。

4. 不同Cd处理浓度下，红壤水稻根际与非根际各形态Cd发生变化，该现象表明了高浓度Cd处理下，根际可能存在碳酸盐结合态向铁锰氧化物结合态、有机结合态转化的机制。

5. Pb、Cd交互作用使水稻根际、非根际交换态Cd有所增加且随着Pb浓度的增大而增加。此外，Pb复合处理影响着水稻根际、非根际有机结合态Cd的存在。本实验结果表明

Pb、Cd 共存较 Cd 单元素存在的情况下,有机结合态 Cd 大大降低,因此,Pb 的存在可能使土壤中有有机质与 Pb 优先结合。

参 考 文 献

1. 刘芷宇. 根际动态及其效应. 世界农业, 1987, (8): 39—41
2. 陈能场, 陈怀满. 重金属在根际中的化学行为. 土壤学进展, 1993, 21(1): 9—14
3. 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
4. Linehan J et al. Mobilization of Cu, Mn, and Zn in the soil solution of barley rhizosphere. *Plant and Soil*, 1986, 86: 147—149
5. Linehan D J, Sinclair A H, Mitchell M C. Seasonal changes in Cu, Mn, Zn and Co concentrations in the soil in the root zone of barley (*Hordeum vulgare* L.) *J. Soil Sci.*, 1989, 40: 103—115
6. 王建林, 刘芷宇. 植物根引起的根际 pH 值改变的原因及效应. 土壤通报, 1992, 24(1): 43—45
7. 陈怀满, 郑春荣. 交互作用对植物生长和元素循环的影响. 土壤学进展, 1994, 22(1): 47—49
8. Chen Huaiman, Zheng Chunrong. Heavy metal in the soil-water-plant system: Importance of interactions. *In: Pawlowski L et al ed. Chemistry for the Protection of the Environment Plenum Press*, 1996. 311—318

TRANSFORMATION OF CADMIUM SPECIES IN RHIZOSPHERE

Lin Qi Zheng Chun-rong Chen Huai-man*

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Chen Ying-xu

(*Dept. of Environmental Science, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029*)

Summary

This paper deals with the distribution and transformation of cadmium species in rhizosphere and nonrhizosphere of wheat and rice in red soil and yellow brown soil using a rhizobox or rhizobag and a sequential extraction procedure for the speciation of Cd. Results showed that predominant species of Cd in two soils are not same. EXC-Cd(exchangeable-Cd) is the most important form in red soil while in yellow brown soil Carb-Cd (bound to carbonates) is the most important. In red soil, the content of FMO-Cd (bound to iron and manganese oxides) and OM-Cd (bound to organic matter) in rhizosphere of rice are higher than those in nonrhizosphere, which may be due to the activity of rice root and the action of microorganisms on the root surface. The interaction between Pb and Cd showed that the content of EXC-Cd is higher in the presence of Pb in both rhizosphere and nonrhizosphere. the content of OM-Cd, however, is much lower in the presence of Pb.

Key words Cadmium, Lead, Rhizosphere, Speciation

* Corresponding author