

Zn、Cd 单一及复合污染对黑麦草根分泌物及根际 Zn、Cd 形态的影响

徐卫红^{1,4}, 王宏信¹, 刘怀², 熊治庭³, Balwant Singh⁴

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 西南大学植物保护学院, 重庆 400716; 3. 武汉大学资源环境学院, 武汉 430079; 4. 澳大利亚悉尼大学农业自然资源系, 悉尼 NSW 2006)

摘要: 采用根袋土培试验, 研究了锌、镉单一及复合污染对重金属富集植物黑麦草生长、锌镉积累、根分泌物及根际 Zn、Cd 形态的影响。结果表明, 锌镉共存下 (8 mmol/kg Zn + 2 mmol/kg Cd), 黑麦草对锌、镉的吸收为协同效应; 仅镉污染时 (2 mmol/kg Cd), 镉对植株吸收锌为抑制效应。黑麦草吸收的锌、镉主要集中在地上部, 以锌、镉复合污染时植株地上部对锌、镉的富集量最大, 分别达到 3 108.72、73.97 mg/kg, 具有作为土壤重金属锌、镉污染植物修复材料的潜力。根际的松结合态锌、镉 (交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态) 含量大于其非根际的松结合态锌、镉含量。Cd 污染和 Zn、Cd 复合污染的根际和非根际土壤镉形态均以交换态 > 碳酸盐结合态 > 铁锰结合态 > 残渣态 > 有机结合态。Zn 污染及 Zn、Cd 复合污染根际和非根际土壤各锌形态以铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 残渣态 > 有机结合态 > 交换态, 而 Cd 污染的根际和非根际的镉形态则以残渣态 > 铁锰结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态。Zn、Cd 污染促进了黑麦草根系氨基酸的分泌, 降低了根际土壤的 pH 值, 以 Zn、Cd 复合污染根际土壤氨基酸总量最大, 分别为对照、Zn 和 Cd 污染的 1.95、1.54 和 1.40 倍, 根际土壤的 pH 值最低 (5.18)。根际氨基酸含量在重金属胁迫下明显增加, 可能与黑麦草适应重金属胁迫有关。根际 pH 值高于非根际是根际 Zn、Cd 有效性大于非根际的重要原因。

关键词: 锌、镉单一及复合污染; 锌、镉蓄积; 根分泌物; 锌、镉形态; 黑麦草

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2089-07

Effects of Individual and Combined Pollution of Cd and Zn on Root Exudates and Rhizosphere Zn and Cd Fractions in Ryegrass (*Lolium perenne* L.)

XU Wei-hong^{1,4}, WANG Hong-xin¹, LIU Huai², XIONG Zhi-ting³, Balwant Singh⁴

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400716, China; 3. College of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China; 4. Faculty of Agriculture, Food and Natural Resources, The University of Sydney, Sydney NSW 2006, Australia)

Abstract: Pot experiments (root bag method) were carried out to investigate the influence of individual and combined pollution of cadmium (Cd) and zinc (Zn) on plant growth, Zn and Cd accumulation in ryegrass (*Lolium perenne* L.), rhizosphere Zn and Cd fractions. The results showed that the synergistic effect on uptake between Zn and Cd was observed in the Zn and Cd existing concurrently treatment (8 mmol/kg Zn and 2 mmol/kg Cd) while Zn uptake by ryegrass decreased in the Cd alone treatment (2 mmol/kg Cd). Zn and Cd were distributed mainly in shoot. The highest Zn and Cd concentrations (3 108.72, 73.97 mg/kg, respectively) were found with the combined Zn and Cd treatment and this trait could be beneficial in the selection of high Zn accumulator for soil Zn phytoremediation. The results show that ryegrass has a high potential for soil Zn phytoremediation. The concentrations of Zn fractions (EXC, CAB and FeMn) in rhizosphere were higher than that of bulk soil. Rhizosphere and bulk soil Cd fractions were in the order of EXC > CAB > FeMn > RES > OM in Cd alone and Cd and Zn combined treatments. Rhizosphere and bulk soil Zn fractions were in the order of FeMn > CAB > RES > OM > EXC in Zn alone and Cd and Zn combined treatments, while the order was RES > FeMn > OM > CAB > EXC in Cd only treatment. The concentrations of amino acids increased and soil rhizosphere pH decreased with alone Cd, Zn and combined Cd and Zn treatments. The maximum amino acids concentration was found in the combined Cd-Zn treatment which was approximately 1.95, 1.54 and 1.40 times compared to concentration in the control, Zn and Cd individual treatments, respectively. The minimum of soil pH (5.18) in rhizosphere was found in the combined Cd and Zn treatment.

Key words: individual and combined pollution of Cd and Zn; accumulation of Zn and Cd; root exudates; rhizosphere Zn and Cd fractions; ryegrass

锌、镉在元素周期表中均属于 II B 族元素。由于锌、镉化学性质与行为的相似性, 它们在自然界总是相伴而生。锌、镉复合污染在污灌区和城郊的菜田土壤中普遍存在。许多研究都报道了二者共存条件下

收稿日期: 2007-01-17; 修订日期: 2007-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20477032)

作者简介: 徐卫红 (1969 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为植物营养与生态环境, E-mail: redlx@swu.edu.cn

的环境生态效应和在植物体内的交互作用^[1~5]. Wallace 研究了 Cu、Zn、Cd、Mn、Co 等重金属培养液对豆类、大麦、蔬菜等幼苗的影响,将重金属复合作用分为协同、竞争、加和、屏蔽、拮抗等作用^[6].事实上,锌与镉的交互作用是非常复杂的,它因植物种类、组织部位、镉与锌的浓度而异.植物根系在生长发育过程中会向周围释放大量的分泌物,它们的存在对重金属的行为将产生极大的影响,如通过络合、溶解作用影响重金属在溶液或土壤中的存在形式. Mench 等的研究表明^[7],烟草(*Nicotiana* spp.)与玉米(*Zea mays* L.)的根系分泌物能提高 Mn、Cu 的溶解,而 Ni、Zn 不受影响. Mench 等也报道燕麦根系分泌物可以溶解铁氧化物从而增加 Zn、Cu 和 Ni 的植物有效性^[8].由于液体培养条件下根系分泌物易收集,目前有关根分泌物的研究多采用液培试验.但是,不同土壤条件对根际生物学和化学过程的影响极为复杂, Cieslinski 等认为,研究根-土界面(即根际土壤)中的低分子有机酸、氨基酸组成、数量及其与植物吸收重金属的关系更为重要^[9].黑麦草(*Lolium perenne* L.)为 1 年生禾本科单子叶植物,其再生能力强,易于种植,生物量较大,抗病虫害能力强.有报道显示黑麦草对重金属具有很强的抗性,且对重金属有富集作用^[10,11].有关黑麦草对重金属的富集报道主要集中在生物化学或者分子机制方面,到目前为止对黑麦草锌、镉富集与根分泌物的关系极少有文献报道.本试验采用根袋土培研究了锌、镉复合污染下重金属富集植物黑麦草(*Lolium perenne* L.)根系分泌物的特征及含量变化,探讨锌、镉交互作用与环境中锌、镉浓度的关系及根际土壤锌、镉形态特点,重点研究重金属富集植物黑麦草根系分泌物与植物锌、镉富集的关系,以期对土壤锌、镉复合污染植物修复提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试植物为单子叶 1 年生黑麦草(*Lolium perenne* L.),品种为泰德(Tede),土壤为沙溪组紫色母岩发育的中性灰棕紫泥,质地中壤.采自西南大学农场.土壤有机质、全氮分别为 22.9 和 0.41 g/kg,碱解氮、有效磷、速效钾、有效锌和全锌分别为 72.5、8.8、158.8、2.5 和 78.5 mg/kg,阳离子交换量(CEC)为 18.7 cmol/kg, pH6.5,镉未检测出.

1.2 试验设计

黑麦草土培试验于 2004-03-12 ~ 2004-05-22 在

西南大学资源环境学院玻璃房内进行.试验共设 4 个处理,即 CK(0 mmol/kg Zn + 0 mmol/kg Cd),锌污染(8 mmol/kg Zn + 0 mmol/kg Cd),镉污染(0 mmol/kg Zn + 2 mmol/kg Cd),锌、镉复合污染(8 mmol/kg Zn + 2 mmol/kg Cd).Zn 和 Cd 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 施入.采用自制根袋法,即用 500 目的尼龙网做成高 $\times$ 周长 = 12 cm $\times$ 16 cm 的根袋,200 g 过 40 目筛的风干土装入根袋作为根际土,2.30 kg 土装入塑料盆内,置于根袋外围,以离根袋 2 cm 外的作为非根际土.肥底 P、K 分别为 100 和 150 mg/kg,以 KH_2PO_4 和 KCl 加入, N 为 150 mg/kg,以尿素形式加入.用 NH_4NO_3 调整因施用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 造成的处理间氮素的差异.试验所用的药品、肥料均采用分析纯.每盆的根袋中播入已催芽的黑麦草种子 20 粒,确保最后有 15 株黑麦草苗.试验共设 3 次重复,随机排列.培养期间土壤水分保持田间持水量 60%.培养 70 d 收获.植株在 105℃ 下杀酶 15 min,在 60℃ 下烘干至恒重.

1.3 根分泌物收集

调节盆中土壤的湿度,使根系能够较疏松地从土壤中取出,采用抖根法采集根际土壤,盆内根袋 2 cm 外的土为非根际土壤^[12].分别将根际样品和非根际样品(各 10 g 土)的土水混合物振荡、离心后,上清液过 0.45 μm 的微孔滤膜.滤液用真空旋转蒸发器在 40℃ 下浓缩,定容至 25 mL,贮于 -20℃ 以下,用于分析有机酸及氨基酸.过滤后的土壤烘干称重.

1.4 分析方法

土壤基本理化性质按常规方法测定^[13].将烘干植株样品在研钵中研碎,经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法消煮,用原子吸收分光光度计(Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)测定不同部位锌和镉含量.采用蒋廷惠与 Tessier 的方法对土壤锌和镉进行分级测定^[14,15].土壤氨基酸浓缩后用 PICO-TAG 高效氨基酸自动分析仪定量测定(美国 waters 公司产品).土壤 pH 用 pH5-4C 型数字酸度计测定.

文中所列结果为 3 次重复的测定值,数据采用 SPSS12.0 统计软件进行方差分析和多重比较.

2 结果与分析

2.1 锌、镉复合污染对黑麦草生长的影响

锌污染下,黑麦草地上部与根系干重与对照差异不明显^[16],但镉污染和锌镉复合污染显著降低了黑麦草地上部、根系干重(地上部干重分别比对照减少 26.3% 和 42.1%;根系干重分别比对照减少

32.3%和 43.7%)。

2.2 锌、镉复合污染对黑麦草植株镉、锌含量的影响

黑麦草地上部和根的镉含量在 2 个未施镉的处理中均未检出^[16]。地上部和根的镉含量均以锌镉复合污染最高。锌镉复合污染地上部镉含量达 73.97 mg/kg,较镉污染增加 29.8%(64.46 mg/kg)。锌镉复合污染植株根系镉含量为 23.39 mg/kg,较镉污染增加 8.4%(21.76 mg/kg)。镉在黑麦草植株中的分布为地上部大于根系,黑麦草对镉的转运系数(地上部镉含量与根系镉含量之比,S/R),镉污染和锌镉复合污染分别为 2.59 和 3.10。

黑麦草地上部、根系锌含量以锌镉复合污染最高(分别为 3 108.72 和 1 413.72 mg/kg),锌污染次之^[16]。与镉在黑麦草植株中的分布一样,黑麦草吸收的锌也主要集中在植株地上部,S/R 为 1.36~2.43。锌镉复合污染植株地上部和根系锌较锌污染分别增加 0.4%和 24.6%。而在镉污染中,黑麦草植株地上部和根系锌含量较对照分别减少 29.2%和 12.8%。

2.3 锌、镉复合污染对黑麦草土壤锌、镉形态及含量的影响

2.3.1 锌、镉复合污染对黑麦草土壤镉形态及含量的影响

如表 1 所示,对照和 Zn 污染的根际与非根际土

壤镉含量均未检出。总的来看,Cd 污染和 Zn、Cd 复合污染根际与非根际土壤总镉含量差异均达到显著水平,且 2 个处理根际土壤总镉含量小于非根际。Cd 污染根际、非根际土壤总镉含量小于 Zn、Cd 复合污染。在 Cd 污染中,根际土壤中各种镉形态含量和占根际土壤镉总量的比例为交换态(65.64 mg/kg; 38.10%)>碳酸盐结合态(53.88 mg/kg, 31.24%)>铁锰结合态(44.20 mg/kg, 25.64%)>残渣态(6.27 mg/kg,0.37%)>有机结合态(2.23 mg/kg, 0.13%)。非根际土壤镉形态的含量和占非根际土壤镉总量的比例为交换态(48.17 mg/kg, 25.06%)>碳酸盐结合态(60.42 mg/kg, 31.43%)>铁锰结合态(45.99 mg/kg, 23.92%)>残渣态(36.07 mg/kg, 18.76%)>有机结合态(1.59 mg/kg,0.08%)。

在 Zn、Cd 复合污染中,根际土壤各种镉形态含量和占根际土壤镉总量的比例为交换态(77.65 mg/kg, 41.50%)>碳酸盐结合态(51.27 mg/kg, 27.40%)>铁锰结合态(45.05 mg/kg, 24.08%)>残渣态(10.6 mg/kg, 5.67%)>有机结合态(2.54 mg/kg, 1.36%)。非根际土壤中镉形态含量和占非根际土壤镉总量比例为交换态(71.38 mg/kg, 34.42%)>碳酸盐结合态(55.34 mg/kg, 26.68%)>铁锰结合态(50.54 mg/kg, 24.37%)>残渣态(27.81 mg/kg,

表 1 锌、镉复合污染对黑麦草土壤 Cd 形态及含量的影响/mg•kg ⁻¹										
Table 1 Influence of Cd, Zn and their combined pollution on soil Cd fractions and concentrations /mg•kg ⁻¹										
土壤镉形态 ¹⁾	根际				非根际				根际与非根际 t 检验(t 值)	
	CK	Zn	Cd	Zn + Cd	CK	Zn	Cd	Zn + Cd	Cd	Zn + Cd
EXC	ndC ²⁾	ndC	65.64 ± 0.25B ³⁾	77.65 ± 2.30A	ndC	ndC	60.42 ± 0.56B	71.38 ± 1.28A	9.42 *	10.67 * *
CAB	ndB	ndB	53.88 ± 0.20A	51.27 ± 2.15A	ndC	ndC	48.17 ± 1.79B	55.34 ± 1.30A	7.53 *	- 8.37
FeMn	ndB	ndB	44.20 ± 0.66A	45.05 ± 1.71A	ndC	ndC	45.99 ± 0.11B	50.54 ± 2.33A	- 8.51 *	- 14.44 * *
OM	ndC	ndC	2.23 ± 0.20B	2.54 ± 0.21A	ndC	ndC	1.59 ± 0.13B	2.33 ± 0.27A	15.87 * *	7.28 *
RES	ndC	ndC	6.27 ± 0.19B	10.6 ± 1.91A	ndC	ndC	36.07 ± 0.19A	27.81 ± 2.21B	- 28.45 * *	- 32.40 * *
Total	ndC	ndC	172.42 ± 6.68B	187.11 ± 4.19A	ndC	ndC	192.24 ± 4.49B	207.40 ± 4.12A	- 15.06 * *	- 17.75 * *

1)EXC 为交换态,CAB 为碳酸盐结合态,FeMn 为铁锰结合态,OM 为有机结合态,RES 为残渣态,下同; 2)nd 表示未检测出; 3)为 M ± SE,表中大写字母不同表示相同土壤镉形态根际(或非根际)各处理间差异达 1%的显著水平(p < 0.01)

13.41%)>有机结合态(2.33 mg/kg, 1.12%)。

2.3.2 锌、镉复合污染对黑麦草土壤锌形态及含量的影响

如表 2 所示,各处理根际与非根际土壤总锌含量之间差异显著。以根际土壤总锌含量均小于非根际。在 Cd 污染和 Zn 污染 2 个处理中,根际、非根际土壤总锌含量小于 Zn、Cd 复合污染。其中,Zn 污

染和 Zn、Cd 复合污染根际土壤锌形态为铁锰结合态>碳酸盐结合态>残渣态>有机结合态>交换态。Zn 污染根际交换态锌占根际土壤锌总量的 1.80%;碳酸盐结合态锌占根际土壤锌总量的 22.18%;铁锰结合态锌占根际土壤锌总量的 47.50%;有机结合态锌占根际土壤锌总量的 8.37%;残渣态锌占根际土壤锌总量的 16.44%。Zn、Cd 复合污染根际土壤

交换态锌占根际土壤锌总量的 4.86%; 碳酸盐结合态锌占根际土壤锌总量的 25.46%; 铁锰结合态锌占根际土壤锌总量的 50.38%; 有机结合态锌占根际土壤锌总量的 7.95%; 残渣态锌占根际土壤锌总量的 11.36%。Cd 污染土壤根际各锌形态的平均含量和占根际土壤锌总量的比例为残渣态(24.57 mg/kg, 37.72%) > 铁锰结合态(21.66 mg/kg, 33.26%) > 碳酸盐结合态(12.08 mg/kg, 18.55%) > 有机结合态(4.93 mg/kg, 7.57%) > 交换态(1.89 mg/kg, 2.90%)。

Zn 污染和 Zn、Cd 复合污染非根际土壤锌形态为铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 残渣态 > 有机结合态 > 交换态, 其中 Zn 污染土壤非根际交换态锌占非

根际土壤锌总量的 0.49%, 碳酸盐结合态锌占非根际土壤锌总量的 22.26%, 铁锰结合态锌占非根际土壤锌总量的 44.60%, 有机结合态锌占非根际土壤锌总量的 12.05%, 残渣态锌占非根际土壤锌总量的 20.49%。Zn、Cd 复合污染土壤非根际交换态锌占非根际土壤锌总量的 0.05%, 碳酸盐结合态锌占非根际土壤锌总量的 22.06%, 铁锰结合态锌占非根际土壤锌总量的 46.40%, 有机结合态锌占非根际土壤锌总量的 11.06%, 残渣态锌占非根际土壤锌总量的 19.97%。Cd 污染处理的非根际锌形态为残渣态(33.21 mg/kg, 45.98%) > 铁锰结合态(22.22 mg/kg, 30.77%) > 有机结合态(11.01 mg/kg, 15.25%) > 碳酸盐结合态(5.11 mg/kg, 7.08%) > 交

表 2 锌、镉复合污染对黑麦草土壤 Zn 形态及含量的影响/mg·kg⁻¹

Table 2 Influence of Cd, Zn and their combined pollution on soil Zn fractions and concentrations/mg·kg⁻¹

土壤镉 形态 ¹⁾	根际				非根际				根际与非根际 t 检验(t 值)			
	CK	Zn	Cd	Zn + Cd	CK	Zn	Cd	Zn + Cd	CK	Zn	Cd	Zn + Cd
EXC	1.61 ± 0.15C ¹⁾	15.61 ± 1.37B	1.89 ± 0.07C	20.05 ± 1.42A	0.34 ± 0.02C	1.65 ± 0.25B	0.68 ± 0.04C	2.34 ± 0.07A	17.54**	24.19**	69.86**	22.72**
CAB	12.21 ± 1.17C	68.97 ± 2.04B	12.08 ± 0.44C	105.08 ± 3.77A	5.89 ± 0.82C	74.78 ± 1.55B	5.11 ± 0.05C	102.62 ± 0.25A	12.03**	-11.37**	31.34**	1.21
FeMn	20.11 ± 0.09C	149.20 ± 0.55B	21.66 ± 0.44C	207.93 ± 4.65A	21.86 ± 0.33C	149.84 ± 0.23B	22.22 ± 0.28C	215.85 ± 2.23A	-8.60*	-3.82	-2.51	-5.67*
OM	4.59 ± 0.40C	26.01 ± 1.03B	4.93 ± 0.11C	32.82 ± 0.83A	11.17 ± 1.18C	40.83 ± 1.18B	11.01 ± 0.74C	51.47 ± 1.24A	-16.28**	-61.76**	-15.24**	-78.79
RES	21.6 ± 0.43C	51.11 ± 1.37A	24.57 ± 0.17C	46.88 ± 1.06B	30.86 ± 0.11C	68.84 ± 2.28B	33.21 ± 0.51C	92.89 ± 1.88A	-45.79**	-52.67**	-44.01**	-97.19**
Total	60.12 ± 2.80C	310.90 ± 7.74B	65.13 ± 2.25C	412.76 ± 6.53A	70.12 ± 1.57C	335.94 ± 2.67B	72.22 ± 4.28C	465.17 ± 1.65A	-29.48**	-131.37**	-6.05*	-18.60**

1) 为 M ± SE, 表中大写字母不同表示相同土壤锌形态根际(或非根际)各处理间差异达 1% 的显著水平($p < 0.01$)

换态(0.68 mg/kg, 0.94%)。

2.4 锌、镉复合污染对黑麦草根系分泌的氨基酸种类及含量的影响

从表 3 可以看出, Zn、Cd 及复合污染促进了根系分泌的氨基酸量, 以 Zn、Cd 复合污染氨基酸总量最高, 根际和非根际分别为 364.0 和 146.1 μg/10 g (以干土计), 是对照的 1.74 和 1.95 倍, 是 Zn 污染的 1.37 和 1.54 倍, 是 Cd 污染的 1.28 和 1.40 倍。黑麦草氨基酸总量以根际大于非根际, 为非根际的 2.25、2.64、2.27、2.49 倍。除了赖氨酸和对照甘氨酸含量根际略低于非根际外, 其它氨基酸含量也以根际含量大于非根际。Zn、Cd 及复合污染 3 个处理根际均较非根际多检测到了 4 种氨基酸, 即谷氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸。

对照根际主要氨基酸为脯氨酸、谷氨酸、异亮氨酸(含量 ≥ 20 μg/10 g), 脯氨酸 > 谷氨酸 > 异亮氨酸。Zn 污染和 Cd 污染根际主要氨基酸为脯氨酸、丝氨酸、谷氨酸、异亮氨酸, 脯氨酸 > 丝氨酸 > 谷氨酸 > 异亮氨酸。Zn、Cd 复合污染根际主要氨基酸为脯

氨酸、谷氨酸、赖氨酸、丝氨酸、异亮氨酸, 脯氨酸 > 谷氨酸 > 赖氨酸 > 丝氨酸 > 异亮氨酸。Zn、Cd 复合污染根际和非根际赖氨酸含量均较对照、Zn 污染和 Cd 污染明显增加。

2.5 锌、镉复合污染对黑麦草根际与非根际土壤的 pH 值的影响

如图 1 所示, 与对照根际 pH 值相比, Zn、Cd 及复合污染均明显降低, 以 Zn、Cd 复合污染最低, Cd 污染次之。图 2 表明, 黑麦草非根际 pH 值显示, Zn、Cd 及复合污染也明显降低了非根际 pH 值, 仍以 Zn、Cd 复合污染最低, Cd 污染处理次之。与非根际 pH 值相比, Zn、Cd 及复合污染根际 pH 略降, 以 Zn、Cd 复合污染根际 pH 值与非根际相差最大(0.16)。

3 讨论

周启星等指出, 在植物吸收锌、镉方面, Cd-Zn 之间的交互作用因作物种类而异, 在玉米籽实中, Cd-Zn 之间表现为相互抑制作用; 而在大豆籽实中, Cd-Zn 之间表现为协同作用^[17]。实际上, 锌镉之间的

表 3 锌、镉复合污染对黑麦草根际与非根际氨基酸含量的影响/ $\mu\text{g}\cdot(10\text{ g})^{-1}$

氨基酸种类	CK		Zn		Cd		Zn + Cd	
	非根际	根际	非根际	根际	非根际	根际	非根际	根际
天门冬氨酸	8.1	10.6	14.5	15.0	13.1	13.9	14.3	21.6
苏氨酸	10.8	11.7	10.3	11.6	10.9	13.2	11.7	15.0
丝氨酸	10	12.8	28.8	29.3	29.1	29.5	29.7	30.5
谷氨酸	nd ¹⁾	27.6	nd	29	nd	29.2	nd	50.0
甘氨酸	5.6	5.3	6.1	6.3	6.3	6.9	7.8	8.8
缬氨酸	5.7	9.4	8.3	10.9	15.8	16.0	17	18.9
蛋氨酸	11.5	13.1	8.4	9.4	8.0	8.6	10.3	14.1
异亮氨酸	20.4	22.6	18.5	20	19.2	20.5	20.0	22.9
亮氨酸	nd	7.4	nd	9.1	nd	10.3	nd	11.6
苯丙氨酸	nd	4.9	nd	6.8	nd	9.1	nd	10.4
赖氨酸	12.2	7.5	12.2	12	12.2	11	35.5	35.5
脯氨酸	nd	53.8	nd	77.5	nd	91.6	nd	124.9
总量	84.2	186.4	107.0	236.8	114.6	259.7	146.1	364.0

1) nd 表示未检测出;LSD(0.05) = 12.156, 根际土壤氨基酸总量的 LSD($p < 0.05$)

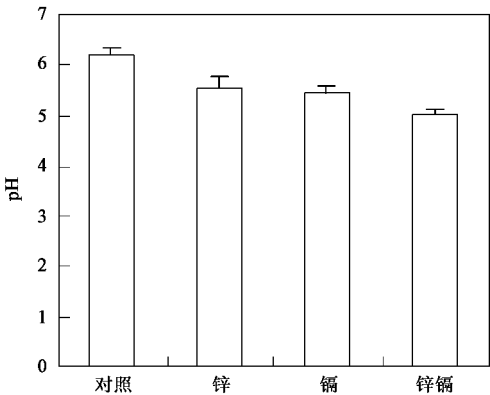


图 1 黑麦草根际土 pH 值
Fig.1 pH in rhizosphere of ryegrass

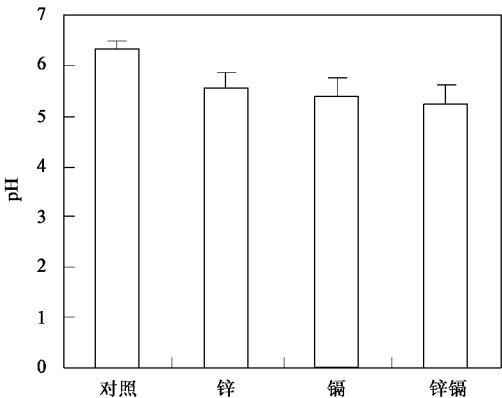


图 2 黑麦草非根际土 pH 值
Fig.2 pH in bulk soil of ryegrass

作用还取决于它们的浓度和比例、土壤中 Zn/Cd 及浓度组合. 试验中, 锌、镉复合污染促进了黑麦草植株对锌、镉的吸收. 显示土壤高浓度锌镉共存时, 黑

麦草对锌、镉的吸收为协同吸收效应, 但当仅镉污染时, 镉对植株吸收土壤锌是有抑制的. 一般而言, 重金属在植物体内的分布大多数表现为根系重金属含量大于地上部, 而重金属超积累植物或重金属富集植物则以地上部重金属含量大于根系, 这样对于土壤重金属污染植物修复才更具有意义^[18,19]. 从试验结果来看, 在 Zn、Cd 污染水平为 8 和 2 mmol/kg 条件下, 黑麦草植株吸收的锌、镉均主要集中在地上部, 而且含量较高. 以锌镉复合污染下的植株地上部锌、镉含量最大, 分别为 3 108.72 和 73.97 mg/kg, Zn 污染下的植株地上部锌含量为 3 093.3 mg/kg, Cd 污染下的植株地上部镉含量为 64.46 mg/kg. 可见, 黑麦草具有重金属富集植物的基本特征.

朱波等研究了 Zn、Cd 复合时的土壤化学行为, 指出高浓度负荷的 Zn、Cd 在土壤中共存时的活性远高于单独存在时的 Zn、Cd^[20]. 本试验结果也显示, Zn、Cd 复合污染根际松结合态 Zn、Cd(交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态)含量大于 Zn、Cd 单一污染. 这种形态变化的原因可能是植物生长的过程中由于根系的选择性吸收而降低了根际土壤的 pH 值, 致使结合较牢固的 Zn、Cd 释放, 以及重金属胁迫下酸性根系分泌物的大量释放增加了土壤孔隙水中的有机络合剂的含量, 致使形态分布平衡向弱的方向移动. 试验还发现, Cd 污染和 Zn、Cd 复合污染根际松结合态镉含量大于非根际. 这种变化的可能原因包括: ①根际土壤 pH 的变化; ②根系分泌物的直接影响和微生物活动的影响, 其它可能的机理还包括根际土壤中氧化还原条件的变化. 此外, Cd 污染根际、非根际处理的锌形态为残渣态 > 铁锰结合态 > 有机

结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态, 而 Zn 污染和 Zn、Cd 复合污染根际、非根际的锌形态为铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 残渣态 > 有机结合态 > 交换态, 可见, 加入的水溶态 Zn 在土壤中也很容易向非松结合态锌(如残渣态)转化。

大量试验研究证明^[21-23], 植物根系分泌物确实能通过调节根际 pH 值、螯合作用、沉淀、稳定等途径改变重金属的生物有效性。而且, 根分泌的有机酸、氨基酸等有机物被根际微生物利用, 使根际土壤的氧化还原低于非根际土, 从而改变根际土壤中重金属的形态及有效性。本试验结果显示, 重金属 Zn、Cd 污染促进了根系分泌氨基酸。其中, 以根际氨基酸总量 Zn、Cd 复合污染(364.0 $\mu\text{g}/10\text{ g}$) > Cd 污染(259.7 $\mu\text{g}/10\text{ g}$) > Zn 污染(236.8 $\mu\text{g}/10\text{ g}$)。此结果显示随重金属毒性增强, 根系分泌的氨基酸量亦增加。各处理根际氨基酸总量均明显高于非根际。除了赖氨酸含量根际略低于非根际外, 其它氨基酸均以根际含量大于非根际。另外, 根际中检测到的谷氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸含量均较高, 但此 4 种氨基酸在非根际未检测到, 因此推测, 这些氨基酸可能是引起 pH 值降低、活化根际重金属的重要原因之一。重金属胁迫下丝氨酸、赖氨酸均明显增加, 尤其是赖氨酸含量增加十分明显, 且随污染程度的增大而增加, 显示这 2 种氨基酸可能是黑麦草在重金属 Zn、Cd 胁迫下, 为了适应重金属胁迫而大量分泌的。

土壤中金属污染物的可溶性很大程度受环境中酸碱度的影响^[24]。一般而言, 土壤 pH 值越低, 其溶解度就越大, 活性越高, 反之则越容易固定, 活性降低。当土壤 pH 从 7.0 下降到 4.55 时, 交换态 Cd 增加, 难溶性 Cd 减少^[25]。表明根系中的 pH 变化在一定程度上调节植物对重金属的活化和吸收。目前研究认为^[26], 引起植物根际 pH 值变化的原因主要有: ①阴阳离子吸收不平衡; ②根际呼吸作用产生的 CO_2 ; ③根系分泌的有机酸; ④根系分泌的 H^+ 。本试验中, 黑麦草根际 pH 值随 Zn、Cd 污染程度增加而降低, 说明重金属污染程度越大, 植物根系分泌的酸性分泌物越多。各处理根际 pH 值均小于非根际的 pH 值。这对根际重金属保持较高的有效性或促进重金属活化是有利的。

4 结论

(1) 锌、镉的协同效应与环境中锌、镉浓度有关。环境中锌、镉浓度差异很大时, 锌、镉表现为相互抑

制作用, 而只有当环境中锌、镉浓度均高时, 锌、镉的协同效应才会出现。黑麦草地上部对锌、镉富集较强, 同时, 其再生能力强, 易于种植, 生物量较大, 抗病虫害能力较强, 因此, 它具有作为土壤重金属锌、镉污染植物修复材料的潜力, 尤其对土壤锌、镉复合污染的修复效果可能更大。

(2) Zn、Cd 污染与 Zn、Cd 复合污染的根际、非根际土壤 Zn、镉形态含量及占总量的比例存在明显不同。Zn、Cd 复合污染根际松结合态锌和镉含量大于 Zn 和 Cd 单一污染。根际环境促进重金属形态由紧密结合态向松结合态转化, 但在植物生长的过程中, 加入的水溶态在土壤中也很容易向非松结合态(如残渣态)转化。

(3) 重金属 Zn、Cd 污染促进了根系分泌氨基酸, 降低了根际土壤的 pH 值, 以 Zn、Cd 复合污染根际土壤氨基酸总量最高, 根际土壤 pH 值最低。根际中某些氨基酸含量较高, 尤其在重金属胁迫下明显增加, 可能与黑麦草适应重金属胁迫有关。本试验中根际 pH 值低于非根际可能正是根际 Zn、Cd 有效性高于非根际的重要原因。

参考文献:

- [1] Nan Z R, Li J J, Zhang J M, *et al.* Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **285**: 187 ~ 195.
- [2] Piotrowska M, Dudka S, Chlopek A. Effect of elevated concentrations of Cd and Zn in soil on spring wheat yield and metal contents of the plants [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1994, **76**: 333 ~ 341.
- [3] Abdel-sabur M F. Cadmium-zinc interactions in plants and extractable cadmium and zinc fractions in soil [J]. *Soil Science*, 1998, **145**(6): 424 ~ 431.
- [4] 廖国礼, 吴超. 矿山不同片区土壤中 Zn、Pb、Cd、Cu 和 As 的污染特征[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 157 ~ 161.
- [5] 吴新民, 李恋卿, 潘根兴, 等. 南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征[J]. *环境科学*, 2003, **24**(3): 105 ~ 111.
- [6] Wallace A. Additive, protective and synergistic effects on plants with excess trace elements [J]. *Soil Science*, 1982, **133**: 319 ~ 323.
- [7] Mench M, Martin E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L., *Nicotiana rustica* L. [J]. *Plant and Soil*, 1991, **132**: 187 ~ 196.
- [8] Mench M J, Fargues S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats [J]. *Plant Soil*, 1994, **165**: 227 ~ 233.
- [9] Cieslinski G, Van Rees K C J, Szmigielska A M. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation [J]. *Plant and soil*, 1998, **203**(1): 109 ~ 117.

[10] 廖敏,黄昌勇. 黑麦草生长过程中有机酸对镉毒性的影响[J]. 应用生态学报, 2002, **13**(1): 109 ~ 112.

[11] 徐卫红,熊治庭,王宏信,等. 锌胁迫对重金属富集植物黑麦草养分吸收和锌积累的影响[J]. 水土保持学报, 2005, **19**(4): 32 ~ 35.

[12] Szmigielski A M, Van Rees K C J, Cieslinski G, *et al.* Low molecular weight dicarboxylic acids in rhizosphere soil of durum wheat [J]. J Agric Food Chem, 1996, **44**: 1036 ~ 1040.

[13] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 12, 22, 107, 147 ~ 149, 150 ~ 152, 180 ~ 181, 194 ~ 195, 335 ~ 336.

[14] 蒋廷惠, 胡霭堂. 土壤锌的形态及分级方法[J]. 土壤通报, 1989, **20**(2): 86 ~ 89.

[15] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844 ~ 851.

[16] 徐卫红,王宏信,王正银,等. 金属富集植物黑麦草对锌、镉复合污染的响应[J]. 水土保持学报, 2006, **22**(6): 365 ~ 368.

[17] 周启星,高拯民.作物籽实中 Cd 与 Zn 的交互作用及其机理的研究[J]. 农业环境保护, 1994, **13**(4): 148 ~ 151.

[18] Chaney R L, Malik M, Li Y M. Phytoremediation of soil metals [J]. Current Opinions in Biotechnology, 1999, **8**: 279 ~ 284.

[19] Salt D E, Blaylock M, Kumar N P B A, *et al.* Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants [J]. Biotechnology, 1995, **13**: 468 ~ 474.

[20] 朱波,汪涛,王艳强,等. 锌、镉在紫色土中的竞争吸附[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(7): 73 ~ 77.

[21] 林琦,陈英旭,陈怀满,等. 根系分泌物与重金属的化学行为研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2003, **9**(4): 425 ~ 431.

[22] McGrath S P, Shen Z G, Zhao F J. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils [J]. Plant and Soil, 1997, **188**: 153 ~ 159.

[23] Hammer D, Keller C. Change in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, **31**: 1561 ~ 1569.

[24] 常学秀,段昌群,王焕校. 根分泌作用与植物对金属毒害的抗性[J]. 应用生态学报, 2000, **11**(2): 315 ~ 320.

[25] 夏立江,华珞. 重金属污染生物修复机制及研究进展[J]. 核农学报, 1998, **12**(1): 59 ~ 64.

[26] Xian X E. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J]. Plant and soil, 1989, **113**: 26 ~ 57.