

铅在小麦和玉米中活性形态和分布的比较研究

孙贤斌^{1,2}, 李玉成², 王 宁²

(1.皖西学院城市建设与环境系, 安徽 六安 237012; 2.安徽大学生命科学学院, 安徽 合肥 230039)

摘要:以小麦和玉米的根和叶为对象,采用分级离心和逐级提取方法研究了铅的形态和迁移积累状况。结果表明,铅在小麦根中的含量高于玉米根,玉米和小麦吸收铅主要集中于根部,而且主要分布在根部的细胞壁与残渣态(F1),其所占比例为70%~92%;从重金属形态分级提取来看,主要集中在活性较低的醋酸态、盐酸态和氯化钠态。

关键词:铅; 小麦和玉米; 活性形态; 分布

中图分类号:X171.5 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2005)04-0666-04

Comparisons on Active Chemical Form and Distribution of Lead in Wheat and Corn

SUN Xian-bin^{1,2}, LI Yu-cheng², WANG Ning²

(1. Department of Urban Development and Environment Sciences, Wanxi University, Liu'an 237012, China; 2. College of Life, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Based on analysis of lead distribution in parts of wheat and corn soaked by lead solution, the content of lead in cell wall and residual state is very high. The ratios of lead in foliage and rootstalk are 1:5.7 and 1:10.05 in corn and wheat, indicating the larger amount of heavy metal element and higher migrating ability in young plants than that in old plants. The migration ability of lead in different plants depends on their physiological structure. The lead distribution in rootstalk of corn and wheat is 93% and 92.1%, respectively. The distribution in foliage is 71% and 82.8%, respectively. The distribution of lead in cell wall and residual state (F1) is over 70% and the proportion of the rest is very small, with the order the cell core state (F2) > the mitochondrion state (F3) > the nucleoprotein state (F4). The order of proportion of corn foliage is the mitochondrion state (F3)>the nucleoprotein state (F4) > the cell core state (F2). From the distribution of cell component in rootstalk and foliage, the lead are absorbed and deposited by cell wall. Lead is prevented to be entered protoplasm in cell and keep away from toxicity, which explains why the proportion of the cell wall and residual state (F1) in roots is more than that in leaves both wheat and corn. Sequential extraction shows the chemical lead extracted by Acetic (FHAC), HCl (FHCl) and NaCl (FNaCl) is gradually reduced in the rootstalk of wheat and corn, and the total of three is over 80%, especially the proportion of lead extracted by HAC over 45% in rootstalk, and that of extracted by HCl over 50% in foliage. The content of FHAC in the foliage of corn is higher than that in wheat, and the content of FHCl in wheat foliage is higher than that in corn. The lead extracted by water (FW) and alcohol (FE) provided with less active chemical form in foliage than that in rootstalk. The young foliage of corn is more easily poisoned than old foliage of wheat.

Keywords:Pb; wheat; corn; active form; distribution

淮南是我国重要的能源基地,在煤炭的开采和发电过程中,产生大量的重金属污染,通过大气、污灌、渣堆、矸石淋溶等途径进入周围农田,污染农作物。本项工作是在2001年11月—2003年6月对淮南市煤矿和发电厂污染地研究的基础上,为了探讨重金属元

素在农作物体内的迁移转化规律,以淮南地区洛河发电厂粉煤灰场外侧(当地土壤中重金属元素综合污染指数为11.76,Pb在土壤中含量为 $685.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,数据来自课题检测结果)农田的小麦和玉米为实验材料进行研究,旨在减小污染对居民健康的危害。

1 样品处理与实验方案

2002年6月初,在淮南洛河发电厂粉煤灰场外侧取小麦和玉米植株,先用自来水洗净表面泥土,再

收稿日期:2004-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40073030);安徽省自然科学

基金项目(03045205)

作者简介:孙贤斌(1970—),男,安徽巢湖人,讲师,硕士,主要从事生

态与环境教学和研究。E-mail:xianbinsun@etang.com

用二次水反复洗涤，擦干后放入浓度为 $1.00 \text{ gPb} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铅溶液中，48 h 后取出，让铅离子受到植物体细胞组分部位充分吸附，用 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液洗去表面吸附的铅离子，然后用二次水洗涤数次，擦干后使用或放入 -20°C 冰箱中保存。

参照有关文献^[1,2]，采用以下实验方案。

1.1 分布研究

取出上述预处理好的新鲜(或冰冻)植物样，称取 10 g(考虑分级步骤较多，量少不易检测)将根、茎、叶分别剪碎，用新鲜植物样与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl 缓冲提取液按 1 g:10 mL 的比例，在冰浴中用玛瑙研钵将样品研磨成匀浆(温度大约 4°C)。研磨时先放入少量缓冲提取液，将大块的根、茎、叶尽量磨细后，再加入大量的缓冲液磨成匀浆，然后转移到 25 mL 离心管中。

按下列步骤进行细胞组分逐级离心分离(g 为重力加速度)：

(1) 将研磨匀浆液在 $200 \text{ g} \times 20 \text{ min}$ ($1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $R_{\text{平均}}=8.3 \text{ cm}$) 离心分离，得残渣(F1)和上清液。

(2) 将(1)的上清液在 $600 \text{ g} \times 10 \text{ min}$ ($2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 离心分离，得残渣(F2)和上清液。

(3) 将(2)的上清液在离心分离 $10000 \text{ g} \times 30 \text{ min}$ ($10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 离心分离，得残渣(F3)和上清液(F4)。

按上述方法区分细胞组分，其中：F1 为细胞壁及未破碎残渣，F2 是细胞核为主的成分，F3 为线粒体和叶绿体成分，F4 为核蛋白成分和可溶性组分。

1.2 形态研究

称取 10 g 预处理好的小麦和玉米植株样品，分别剪碎后加入 50 mL 的提取剂，放入 35°C 的恒温培养箱振荡。15 h 后换用等量的新鲜提取剂提取，以后每隔 3 h 换一次，再进行两次。合并 4 次的提取液，浓缩后加几滴稀硝酸酸化后，至溶液为澄清，并且底部无沉淀，经 ICP-AES 仪器检测分析。按极性的升高依次进行下列浸提：

(1) 80%乙醇，提取以硝酸盐、氯化物为主的无机盐及氨基酸盐等(代号为 F_E)；

(2) 去离子水，提取水溶性有机酸盐，重金属的一代磷酸盐[M(H₂PO₄)₂]等(F_W)；

(3) 氯化钠溶液，提取果胶酸盐、与蛋白质呈结合态或吸着态的重金属等(F_{NaCl})；

(4) 2%醋酸，提取难溶的重金属磷酸盐(F_{HAC})；

(5) 0.6 mol·L 盐酸，提取草酸盐等(F_{HCl})；

(6) 残渣态(F_R)。

提取液和分离液经 ICP-AES (美国 LEEMAN 公司) 测定铅含量，实验过程和元素测定在安徽大学现代实验技术中心完成。

2 组分含量及分布规律

分布是指重金属在植物不同部位的含量和所占比例，主要从根茎叶等器官级和细胞壁、细胞核、细胞液等细胞级别研究。从总体含量分布来看(图 1)，铅主要分布在玉米、小麦的根部，同时玉米根高于小麦根，植物叶部的铅主要由根部吸收后向上迁移得到，除植物的根部吸收铅外，还可以通过表皮或叶片进入植物体内。通常散布在空气中的铅，可通过张开的气孔进入叶内，但是叶表面角质层是铅进入的障碍，有时铅从叶表面裂口、表皮裂缝，因害虫而产生的叶片伤口进入叶内，在重金属大气污染冶炼厂的植物叶片中，在气孔下和附近的表皮细胞中，可以见到密集的颗粒铅存在^[3]。叶部铅的浓度或叶与根含量之比越大，表明铅在这种植物中的迁移能力越强，而且幼片比老叶更容易迁移和被输送，从叶/根的比例来看，玉米为 1:5.7，小麦为 1:10.05，说明重金属元素在玉米幼苗中迁移较小麦多，而且迁移能力也大，这是由不同植物的生理结构所决定的。

从在细胞中分布来看(表 1)，F1 (细胞壁和残渣态) 的比例很高，在玉米和小麦的根部分别占 93%、92.1%，叶部分别占 71%、82.8%，重金属分布在 F1 占 70%以上，其余部分分布较少。其比例顺序分别为：小麦和玉米的根部都为 F2(细胞核)>F3(线粒体和核蛋白)>F4(线粒体和核蛋白)；玉米叶为 F3(线粒体和核蛋白)。

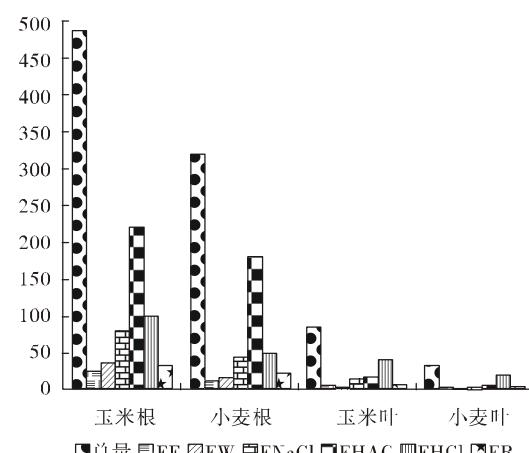


图 1 铅在小麦和玉米的形态分级提取含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Figure 1 Contents of lead in wheat and corn by sequential extraction for chemical form

白)>F4(线粒体和核蛋白)>F2(细胞核)。从根与叶中的分布可以看出,植物吸收的重金属元素主要积累在根部(占70%以上),输送到茎叶中的只是很少部分(玉米叶只为根的17.4%、小麦叶只为根的9.95%)。无论是叶和根,重金属元素在从细胞外向细胞内进入时,植物的细胞壁是第一道屏障^[2],细胞壁的沉淀、吸附作用可以阻止许多重金属元素进入细胞内,使原生质免受其毒害。而植物根正是很好地利用了这一道屏障,也阻止了重金属离子向植物茎叶迁移,从而减少茎叶部分的受害程度。相比较而言,茎叶的细胞壁对重金属穿透细胞壁的阻碍作用有所减少,这从无论是玉米还是小麦,都是根F1>叶F1可以说明。根从外界土壤吸收矿物质离子(包括部分重金属离子),只有基于水溶

性化学态才能通过蒸腾作用或扩散作用到达植物的茎、叶等地上部分器官,植物根中水溶性化学态重金属元素所占比例很小^[4],那么通过根吸收的重金属元素输送到植物的这些器官的量也很小。这就是植物器官中的分布在根中含量最高,而在植物的地上部分器官的含量相对较小的原因。

植物的细胞壁能富集大量铅元素^[2],很小部分的重金属离子透过根细胞壁后,随着蒸腾流向上输送过程中,就有部分与小分子有机物形成配位体,茎叶细胞壁对这些特定配位体的小分子有机物阻碍作用较小,容易进入植物细胞,而且作为营养物质供给细胞内各部分^[3,4],故F2、F3、F4都有一定量分布,而且相差不是很大,不同植物根的形态和内部生理结构不

表1 铅在小麦和玉米细胞中的形态分布

Table 1 Chemical form of lead absorbed in cells of wheat and corn

部位		总量/mg·kg ⁻¹	F ₁ /mg·kg ⁻¹	F ₁ 占比/%	F ₂ /mg·kg ⁻¹	F ₂ 占比/%	F ₃ /mg·kg ⁻¹	F ₃ 占比/%	F ₄ /mg·kg ⁻¹	F ₄ 占比/%
玉米	根	487	456.1	93.6	15.3	3.14	9.95	2.1	5.6	1.12
	叶	84.5	60.1	71	5.1	6.03	14.3	16.9	4.98	5.8
小麦	根	319	291.3	91.2	19.6	6.1	5.7	1.8	2.4	0.75
	叶	31.75	26.3	82.8	2.5	7.9	未检出	未检出	2.9	9.1

注:取10 g新鲜叶、根放入1.00 gPb·L⁻¹的硝酸铅溶液中浸泡48 h后,按细胞形态分级实验做。

同,故对重金属元素的迁移转化都不同。

3 形态特点

植物体内元素的化学形态直接关系到元素的活性、毒性、迁移能力与基质分离的难易。植物鲜样体内的重金属化学形态分析一般采用类似于土壤中重金属形态分组的逐级提取法,即以不同的溶剂按一定的顺序依次进行浸泡提取,而特定的溶剂会溶解前一个溶剂所不能溶解的一定形态的重金属,并将不能溶解的形态留给下一个溶剂,由此完成逐级提取。提取结果如表2。

植物体内的重金属形态可以多种复杂的形态存在,不同的植物、不同生长发育阶段的不同部位分布

特征不同。各种形态的迁移能力及毒性也有显著的差异,如以水溶性有机酸盐或以硝酸盐、氯化物属无机盐形态存在的重金属迁移比难溶性磷酸盐或牢固吸附在细胞壁上的重金属要容易多,其毒害效应也相应发生变化^[5,6]。表2是小麦和玉米的根、叶形态分级含量分析结果,随着提取剂极性的增强,所浸取出的铅的活性不断降低(图1),与植物基质的结合程度也越来越紧密。

由表2可知:对于小麦、玉米根是F_{HAC}>F_{HCl}>F_{NaCl},这三者的比例共占80%以上,F_E、F_W、F_R都很小,只占19%;对于小麦、玉米叶是F_{HCl}>F_{HAC}>F_{NaCl},这三者的比例之和也在80%以上,根部以F_{HAC}最高,达45%~56%,叶部以F_{HCl}最高,达50%~60%。这说明对于根

表2 铅在玉米和小麦的形态分级提取含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 Contents of lead in wheat and corn by sequential extraction for chemical form

形态(总量)	玉米根(487)		小麦根(319)		玉米叶(84.5)		小麦叶(31.75)	
	含量	占比/%	含量	占比/%	含量	占比/%	含量	占比/%
F _E	24	5.1	9.6	3	4.2	4.9	1.7	6
F _W	34.1	7	15.9	5.1	3.4	4	未检出	3.89
F _{NaCl}	78	15.9	44.5	14	12.7	15	3.2	10.1
F _{HAC}	219.2	45.0	178.6	55.8	16.8	20.2	4.8	15
F _{HCl}	97.4	20.2	48.1	14.8	42.1	49.9	19.1	60.1
F _R	32	7	22.3	6.9	5.1	6	1.6	5.05

叶以活性较低的 F_{HAC} 和 F_{HCl} 为主,由植物根部吸收的铅,大部分被根细胞以牢固的方式所固定,而具有较高活性的 F_E 、 F_W 含量很低,能向地上部位迁移少。就叶部与根部对比而言,叶部铅活性低的含量比根部更多,这说明铅一旦与植物细胞结合后,往往更难迁移,潜在毒性更大。玉米幼叶与小麦叶(较老)相比(图1), F_{HAC} 是玉米含量比小麦大, F_{HCl} 是小麦含量比玉米大,说明玉米幼叶活性大的较多,幼根较老根更容易受毒害。对于小麦根与玉米根相比恰好相反,说明玉米幼苗根中活性大的较少,根部吸附较少,更多活性大的易迁移到叶部,总之,幼苗更易受铅的毒害,这与前人研究的水稻和小麦的根叶受镉污染较相似^[1]。以上各部位 F_R 所占的比例都很小,说明提取方案对玉米和小麦能较好地完成铅存在的形态分组。

4 结论

(1)玉米和小麦吸收铅主要集中于根部,铅在小麦

根的含量高于玉米根。

(2)铅主要分布在根部的细胞壁与残渣态(F1),其比例分别是 70%、92%。

(3)从重金属形态分级提取来看,主要集中在活性较低的醋酸态、盐酸态和氯化钠态。

参考文献:

- [1] 中国地理学会等.环境中污染物及其生物效应研究文集[M].北京:科学出版社,1992.
- [2] 刘军,等.药用植物中铅的形态和分布研究[J].农业环境保护,2002,21(2):143-145.
- [3] 廖自基.环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化[M].北京:科学出版社,1989.
- [4] 周佩珍.植物生理[M].合肥:安徽科学技术出版社,1982.
- [5] 杨学荣.植物生理学[M].北京:高等教育出版社,1981.
- [6] 王俊,张义生.化学污染物与生态效应[M].北京:中国环境科学出版社,1993.