

干旱区绿洲土壤 Cd/Pb 复合污染下 重金属形态转化与生物有效性

周 婷, 南忠仁*, 王胜利, 武文飞, 廖 琴, 王 宁

(兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘 要:采用盆栽试验及连续浸提形态分级方法,研究了 Cd 和 Pb 在土壤中的形态分布规律及其对油菜的生物有效性的影响。结果表明,当土壤受外源 Cd/Pb 污染后,重金属的形态分布特征发生了变化,以可交换态(EXC)响应最大,Cd、Pb 的赋存形态分别以碳酸盐结合态(CAB)、铁锰氧化态(FMO)和碳酸盐结合态(CAB)为主;一定浓度范围内的 Cd/Pb 复合胁迫能促进油菜的生长,油菜根系和茎叶的 Cd、Pb 含量均随着 Cd/Pb 复合胁迫水平的升高而持续增加。茎叶中的 Cd 含量远远高于根系,Pb 含量反之。油菜可将更多的 Cd 从根系转移至茎叶,而将更多的 Pb 滞留在根系中;对油菜根系吸收 Cd 最重要的形态为可交换态(EXC)和碳酸盐结合态(CAB),而对茎叶吸收 Cd 以及油菜吸收 Pb 贡献最大的则为碳酸盐结合态(CAB)。

关键词:镉;铅;形态分布;化学形态;生物有效性

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)06-1089-08

Speciation and Bioavailability of Heavy Metals Under Combined Pollution of Cadmium and Lead in Arid Oasis Soils

ZHOU Ting, NAN Zhong-ren*, WANG Sheng-li, WU Wen-fei, LIAO Qin, WANG Ning

(MOE Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, College of Resource and Environment Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Pot experiment and Tessier sequential extraction were conducted to study the speciation of Cd and Pb forms and their bioavailability in rape (*Brassica campestris* L.) in the oasis soils. The results showed that after soil polluted by selected heavy metals, the distribution of their chemical forms changed in soil after pollution by Cd and Pb, and the largest response was exchangeable form of Cd. Cd existed mainly in carbonate-form, while Pb mainly in carbonate-form and Fe-Mn oxide bound form. The combined stress with Cd/Pb in a certain range could promote the growth of rape. Cd/Pb content in rape roots and shoots increased with increasing combined stress concentration in soils. Cd content in stems and leaves was much higher than that in roots, and Pb was exactly the opposite. Rape could transfer most Cd from roots to stems and leaves, while the great part of Pb remain in roots. The exchangeable form and carbonate-form made the most contribution to the content of Cd in roots, while carbonate-form made the most contribution to the content of Cd in stems and leaves, and Pb in rape.

Keywords: cadmium; lead; speciation distribution; chemical forms; bioavailability

Cd、Pb 为植物生长发育直接或间接的有害元素,一般被称为有毒元素或者环境污染元素^[1]。它们是农田土壤重要的污染物质,其污染随着工业发展和人口数量增加日趋严重,对人类健康和农业生产构成严重

威胁^[2]。自然界中往往由于人为因素和大气循环等途径更易发生复合污染^[3],复合污染比单个金属污染更复杂,其复合作用改变了金属的生物活性或毒性,且这种复合污染环境效应受污染物因子、生物因子和环境因子的综合影响^[4]。近年来,我国学者对主要城郊蔬菜地重金属污染现状进行了相关调查研究工作,其结果表明 Cd、Pb 土壤及蔬菜污染问题尤为突出^[5-7]。

土壤中的重金属总量分析一直是国内外学者研究土壤污染问题的主要手段之一。虽然重金属总量分

收稿日期:2011-11-22

基金项目:国家自然科学基金(NSFC 51178209, NSFC 91025015)

作者简介:周 婷(1986—),女,甘肃兰州人,硕士研究生,主要从事环境
污染机理与控制修复研究。E-mail:zhouting724@126.com

* 通讯作者:南忠仁

析可以给出重金属在土壤中的总体含量信息,但并不能完全反映重金属在土壤环境中的行为和生态效应。相关研究表明,植物从土壤中吸收和富集重金属的多少与土壤中重金属总量并无线性关系,而与土壤中重金属的植物有效态直接相关。因此,不仅应对土壤重金属的总量进行分析,还应对土壤重金属的不同赋存形态进行分析^[8-9]。Tessier 五步连续提取法尽管存在一定不足,仍然是目前对重金属形态的分析应用最为广泛的方法之一^[10-11]。

我国西北干旱区绿洲耕作区是西北地区蔬菜和粮食最重要的生产基地。干旱区绿洲土壤重金属污染直接危及绿洲农产品的安全乃至绿洲区域经济与社会的可持续发展,有必要对干旱区绿洲土壤重金属污染现状进行全面的调查研究工作,然而目前有关我国西北地区干旱区绿洲土壤重金属形态分析和植物有效性的研究还较为缺乏。因此,本文采用 Tessier 连续提取分级方法,较为系统地探讨干旱区绿洲土壤 Cd/Pb 复合胁迫对油菜生长的影响及其重金属形态的转化与生物有效性,以期为今后干旱区绿洲土壤 Cd/Pb 污染评价及相关治理提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为甘肃河西走廊城郊绿洲土,采样深度 0~20 cm,土壤样品采回后,铺在塑料薄膜上,于自然阴凉通风处风干,压碎,剔除根系及石块等异物,过 2 mm 尼龙筛备用。其基本理化性质为:pH8.16,有机质含量 1.54%,碳酸盐含量 5.64%,阳离子交换量 8.10 cmol·kg⁻¹,供试土壤 Cd、Pb 的背景含量分别为 0.55、15.92 mg·kg⁻¹。

供试蔬菜为油菜(*Brassica campestris* L.),购自张掖市种子公司。

1.2 试验设计

每个花盆中加入 1.5 kg 供试土壤,加入不同水平的重金属(以硝酸盐水溶液形式加入),并加入 5.00 g 羊粪补充有机质和营养元素。各胁迫水平均设置 3 个平行。加去离子水使土壤含水率为田间持水量的 66%,保持 4 d 后按农作制度播入油菜种子,蔬菜生长 7 d 后间苗,每盆留取 4 棵,生长 66 d 后收获,采集土壤和植物样品,植物样品分为茎叶和根系两部分。土壤样品自然风干后过 100 目尼龙筛待用。植物样品经 105 ℃杀青 2 h,75 ℃烘干至恒重,称量,粉碎,过 60 目尼龙筛待用。

1.3 分析测试

土壤理化指标采用土壤农化常规分析法^[12]。土壤样品 Cd、Pb 的全量用 HNO₃-HF-HClO₄ 三酸法消解,形态含量用 Tessier 五步连续提取法分析^[13],具体条件及提取步骤见表 1。

植物样品用 GB/T5009 规定的 HNO₃-HClO₄ 混合酸法消解。具体方法是:将油菜样品倒入 250 mL 的三角瓶中,加入 10 mL(量多时加入 20 mL)的浓硝酸浸泡过夜,第 2 d 以 HNO₃:HClO₄ 为 4:1 的比例加入酸,置于电热板上中温加热,如消解不够完全,继续加入混酸消解(比例同前),直至无色透明,蒸至近干时取下。消解完全后用 1%的稀 HNO₃ 过滤定容于 50 mL 容量瓶中,待测。

用原子吸收光谱仪(Thermo Fishier,SOLAAR M6)测定 Cd、Pb 的含量,以标准溶液绘制的标准曲线确定其含量。

1.4 质量保证

实验中均采用 20%平行样、GSS-1 标准土样和 GSB-6 标准菠菜样品进行质量监控,误差控制在 5%以内。供试试剂全部为优级纯,实验器皿在使用前均用 10%硝酸浸泡 24 h 以上。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 18.0 进行数据

表 1 土壤中重金属形态的连续提取方法
Table 1 The sequential extraction procedure of heavy metals fractions in the tested soil

步骤	形态	浸提剂	条件
1	可交换态(EXC)	8 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的 MgCl ₂ (pH=7.0)	25 ℃振荡 1 h
2	碳酸盐结合态(CAB)	8 mL 1.0 mol·L ⁻¹ NaAc,HAc 调 pH 至 5.0	25 ℃振荡 8 h
3	铁锰氧化态(FMO)	20 mL 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl 的 20%(V/V)HAc 溶液	(96±3)℃浸提 4 h,间歇振荡
4	有机结合态(OM)	(1)3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ +5 mL30%H ₂ O ₂ 用 HNO ₃ 调 pH 至 2.0 (2)3 mL 30%的 H ₂ O ₂ ,用 HNO ₃ 调 pH 至 2 (3)5 mL 3.2 mol·L ⁻¹ 乙酸铵 20%(V/V)HNO ₃ 溶液	(85±2)℃浸提 2 h,间歇振荡 (85±2)℃浸提 3 h,间歇振荡 25 ℃振荡 30 min
5	残渣态(RES)	HNO ₃ -HClO ₄ -HF	

统计分析、作图等。

2 结果与分析

2.1 Cd/Pb 复合胁迫对油菜生物量的影响

油菜各部位在不同 Cd/Pb 复合胁迫水平下的生物量见表 2。随着复合胁迫浓度的增加,油菜各部位的生物量呈现出先增加后减小的趋势,且在 TS1 水平达到最大值,从 TS4 水平开始小于对照。与对照相较,根系的干重仅 TS3、TS5 差异性不显著($P>0.05$),茎叶的干重仅 TS1、TS2、TS6 水平差异性显著($P<0.05$)。该结果表明,Cd/Pb 复合胁迫对油菜的毒害作用有一个临界浓度值,低于该临界浓度值时能促进其生长,高于该临界浓度则起到抑制作用。

2.2 油菜和芹菜对 Cd、Pb 的吸收

由表 2 可知,油菜根系和茎叶的 Cd、Pb 含量均随着 Cd/Pb 复合胁迫浓度的升高而持续增加,Cd 为茎叶中的含量高,Pb 则反之。与对照相较,根系 Cd 含量自 TS4 水平开始差异显著($P<0.05$),茎叶 Cd 含量自 TS3 水平开始差异显著($P<0.05$);根系和茎叶的 Pb 含量则均自 TS4 水平开始与对照差异显著($P<0.05$)。该结果显示,有较多的 Cd 和 Pb 从土壤进入了根系,但 Cd 易转移至茎叶中,Pb 则滞留在根系中。这可能是油菜对 2 种元素的运输通道不同引起的。在试验设计的浓度范围内尽管油菜的生物量已受到抑制,但其不同部位对 Cd 和 Pb 的吸收并未达到峰值。

2.3 Cd、Pb 在绿洲土壤中的形态分布特征

Tissier 五步连续形态提取法将重金属的形态分为可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CAB)、铁锰氧化态(FMO)、有机结合态(OM)和残渣态(RES)。EXC 活性最大^[14],对环境变化最敏感,易迁移转化为植物所

吸收^[15]。CAB 在 pH 降低时易释放出来被生物利用^[14]。FMO 具较强的离子键而不易释放^[16],OM 则以有机质活性基团为配位体的结合或硫离子与重金属的沉淀而不易释放^[17],但强氧化条件下这两种形态可能被分解释放,导致部分重金属溶出,引起生物毒性^[18]。RES 一般性质稳定,正常条件下不易释放,能长期稳定在土壤中,不易为植物吸收,只有通过化学反应转化成可溶态才能对生物产生影响^[19]。

从物理化学角度来看,土壤中重金属的各形态处于不同的能量状态,它们的活性和生物有效性是不同的^[20]。根据各形态的生物利用性大小可以把各种化学形态分为有效态、潜在有效态和不可利用态^[21]。其中有效态包括 EXC 和 CAB,这两种形态的重金属容易被生物吸收。潜在有效态包括 FMO 和 OM,它们是有效态重金属的直接提供者。不可利用态一般是指 RES,对生物无效^[22]。

重金属的形态分布特征常用形态分配系数来表征,分配系数即指土壤中该重金属各形态占总量的比例。图 1、图 2 分别给出了 Cd 和 Pb 在不同外源重金属胁迫下的含量和分配系数的变化情况。

2.3.1 Cd、Pb 在绿洲原状土壤中的形态分布特征

原状土是指在没有外源重金属添加情况下种植油菜后的土壤。对照土壤中 Cd、Pb 的赋存形态相差较大,其主要原因是 Cd、Pb 离子的化学性质差异较大导致与土壤中各组分的亲和势不同,土壤对除 EXC 外的非残渣态的吸附均是 Pb 大于 Cd^[23]。Cd 的化学形态分布特征为 CAB>FMO>RES>OM≈EXC,Pb 的化学形态分布特征为 FMO>RES>OM>CAB>EXC。原状土壤中 Cd、Pb 分别以 CAB、FMO 为主要赋存形态,说明 Pb 的活性较 Cd 低。

表 2 油菜在不同胁迫水平下的干重及重金属含量

Table 2 Dry weight and heavy metal content in rape under different stress levels

处理水平	重金属添加量/mg·kg ⁻¹		油菜干重/g		Cd 含量/mg·kg ⁻¹		Pb 含量/mg·kg ⁻¹	
	Cd	Pb	根系	茎叶	根系	茎叶	根系	茎叶
TS0	0.00	0	0.11±0.01cd	1.63±0.13bc	0.98±0.10a	0.66±0.05a	8.53±0.68a	0.40±0.03a
TS1	0.35	75	0.17±0.02e	2.17±0.26e	1.07±0.15a	2.27±0.27a	19.09±1.15a	0.61±0.06a
TS2	0.70	150	0.17±0.02e	1.99±0.18de	2.19±0.20ab	5.19±0.47ab	33.51±2.68a	0.76±0.11a
TS3	1.05	225	0.11±0.02d	1.78±0.23cd	3.54±0.57ab	8.56±1.11bc	56.96±9.11a	1.11±0.14a
TS4	1.40	300	0.08±0.01ab	1.58±0.13abc	5.84±0.47bc	14.13±1.13cd	110.19±14.33b	9.01±0.81b
TS5	2.10	450	0.09±0.02bc	1.49±0.18abc	9.28±1.58c	19.41±2.32d	118.61±13.05b	8.80±0.97b
TS6	3.50	750	0.06±0.01a	1.23±0.19a	13.88±1.81d	33.50±5.02e	200.82±26.11c	17.86±268c
TS7	4.90	1 050	0.07±0.01ab	1.46±0.21abc	16.12±2.90d	34.75±4.87e	311.61±43.63d	18.26±2.57c
TS8	7.00	1 500	0.07±0.01ab	1.39±0.18ab	24.96±4.74e	49.86±6.48f	520.72±62.49e	36.06±5.77d

注:表中数据均为平均值±标准差($n=3$),不同字母表示各处理之间差异显著($P<0.05$)。

2.3.2 Cd 在绿洲供试土壤中的形态分布特征

由图 1 可知,随着外源 Cd/Pb 的添加,Cd 各形态的含量均在增加,但 OM 和 RES 增长速度很慢。形态分配系数的变化表明土壤中 Cd 的形态分布发生了显著变化,其 EXC、CAB、FMO、OM、RES 变异系数分别为 131%、86%、123%、48%、44%,可见,对外界胁迫强度响应 EXC 最大,RES 最小。Cd 的赋存形态以 CAB 为主,其分配系数大于 50%,并先增加后减小。EXC 的分配系数在持续增大,且在胁迫浓度较高时增长速度加快。而 OM 和 RES 的分配系数均在持续减小至极低。Cd 的有效态的含量均在 60%以上,TS5 水平甚至高达 81%。可见,外源 Cd 进入土壤后与原状土壤相比,Cd 的活性得到了释放,潜在危害性大大增加。

2.3.3 Pb 在绿洲供试土壤中的形态分布特征

由图 2 可知,在油菜土壤中 Pb 各形态的含量均随着外源 Cd/Pb 的添加而增加。从各形态的分配情况来看,外源复合污染物 Cd、Pb 的投入,使土壤中 Pb

的形态分布发生了显著变化。其 EXC、CAB、FMO、OM、RES 的变异系数分别 158%、100%、73%、64%、30%,EXC 响应最大,RES 响应最小。Pb 的赋存形态仍然以 FMO 和 CAB 为主,分配系数为 FMO 先增加后减小,CAB 持续增加。EXC 的分配系数变化趋势与 Cd 的 EXC 相似。OM 和 RES 的分配系数均持续减小至极低。Pb 的有效态的含量在 TS8 水平达到最大值 57%。可见,外源 Pb 进入土壤后与原状土壤相比,活性得到了释放,潜在危害性大大增加,但不及 Cd。

2.4 Cd、Pb 的植物有效性

为进一步探讨土壤-油菜系统中重金属 Cd、Pb 的生物有效性,油菜不同部位重金属的含量与土壤中各形态含量的相关分析结果见表 3。

油菜根系和茎叶中 Cd、Pb 的含量与土壤中相应元素的非残渣态均有着极显著的正相关关系 ($P < 0.01$),相关系数均在 0.95 以上。然而,与植物吸收相关的形态并不意味着它就一定为植物所吸收^[24]。为更确切地找到对油菜吸收的贡献最大的形态,将不同部

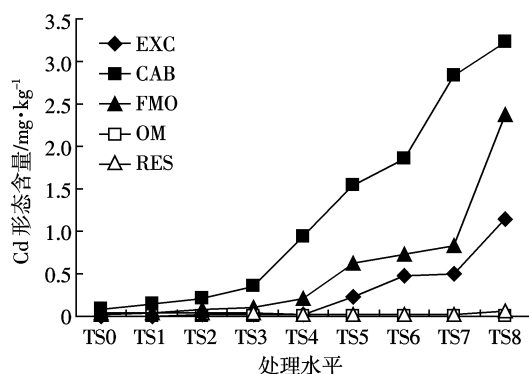


图 1 土壤中 Cd 各形态含量和分配系数随着处理水平的变化趋势

Figure 1 The concentration tendency and percentage of five forms in different levels of Cd

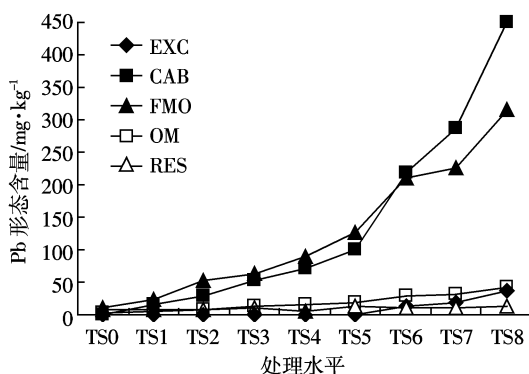
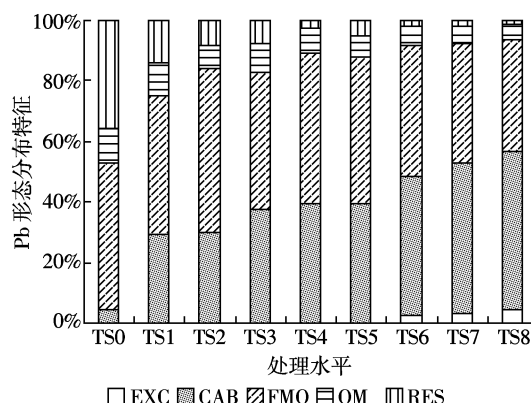
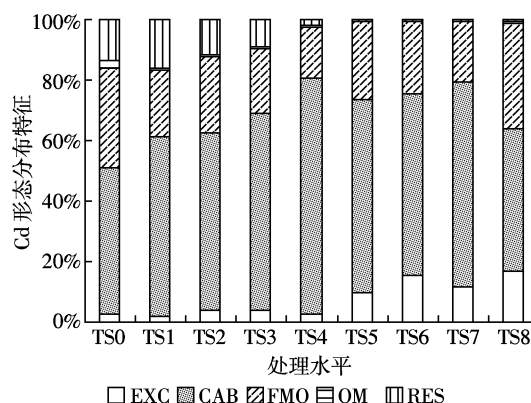


图 2 土壤中 Pb 各形态含量和分配系数随着处理水平的变化趋势

Figure 2 The concentration tendency and percentage of five forms in different levels of Pb



位重金属的含量与重金属各形态的含量做逐步回归分析,结果见表 4。

结果显示,对油菜根系吸收 Cd 最重要的形态为 EXC 和 CAB,而对茎叶吸收 Cd 以及油菜吸收 Pb 贡献最大的则为 CAB。曹会聪等在油菜中的地上部的研究结果也表明 CAB 对油菜中的 Pb 贡献最大^[25]。

同时,发现油菜不同部位 Cd、Pb 的含量与土壤中相应元素的全量有着极显著的正相关关系 ($P<0.05$),表明油菜各部位的重金属含量与土壤重金属污染的程度直接相关,即重金属的胁迫浓度(全量)可以很好地表征油菜不同部位对重金属的吸收特征和变化趋势。表 5 给出了油菜不同部位重金属的含量与土壤中重金属全量之间的线性拟合模型。可见,尽管油菜不同部位的 Cd、Pb 含量可用主要利用的形态来表征,但在具体的实际应用中,使用全量表征将更具有应用价值。

3 讨论

3.1 重金属的形态转化

可溶态外源重金属在土壤中通过吸附、络合和沉淀等化学反应与胶体物质、碳酸盐、氧化物、有机质和

黏粒矿物作用转化为 Tessier 5 种形态^[26-27]。转化过程受重金属加入量的影响,亦是土壤性质和重金属共存种类及浓度共同作用的结果。不同的重金属元素与土壤各物质组分亲和势不同,土壤重金属转化为各种形态相对比例的高低与土壤 CaCO₃、氧化物和有机质含量等有关^[28]。

原状土壤中 2 种元素活性最大的 EXC 均最低,是因为原状土 pH 值较高,属于碱性氧化环境,而 2 种元素的背景含量本身较小,使得土壤溶液中重金属离子的浓度降低,重金属氧化物的溶解度减小,有效态的活性受到抑制所致。此外,由于 EXC 含量很小,极有可能被含量大的形态包裹而使其暂时失去活性,然后随着土壤吸附-解析动态平衡的发展逐渐释放其活性^[29]。Cd 在土壤中与 OH⁻和 Cl⁻形成络合离子而易于移动,且具有有限向下移动的特点^[29],而重金属元素 Pb 在土壤中形成溶解度小的 PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 和 PbSO₄ 等沉淀物,其在土壤中不易移动^[30]。Cd 进入土壤后主要以物理化学吸附为主,而 Pb 主要以化学吸附占优势形成稳定的络合物,使其不易移动^[31]。加入外源重金属后,则可能是因为土壤有机质的羧基、酚羟基、烯醇或羟基使有机胶体带负电荷,具有较强的离

表 3 油菜各部位重金属含量与土壤中重金属形态含量的相关性分析
Table 3 The correlation between the concentration of heavy metals in the rape & their concentration in the soil

元素	部位	EXC	CAB	FMO	OM	RES	Total
Cd	根系	0.973**	0.977**	0.947**	0.948**	0.277	0.995**
	茎叶	0.950**	0.976**	0.911**	0.934**	0.224	0.978**
Pb	根系	0.974**	0.993**	0.964**	0.963**	0.569	0.986**
	茎叶	0.956**	0.981**	0.971**	0.961**	0.536	0.981**

注:**表示变量达到 0.01 显著性水平,下同。

表 4 油菜各部位重金属含量与土壤中重金属形态含量的逐步回归分析
Table 4 The stepwise regression analysis between the concentration of heavy metals in the rape & their concentration in the soil

重金属元素	部位	逐步回归方程	R^2	R^2'	F	P
Cd	根系	$Y=10.336EXC^{**}+3.668CAB^{**}+1.306$	0.994	0.991	148.782	<0.001
	茎叶	$Y=13.969CAB^{**}+1.362$	0.953	0.946	140.927	<0.001
Pb	根系	$Y=1.104CAB^{**}+3.376$	0.985	0.983	472.335	<0.001
	茎叶	$Y=0.078CAB^{**}-0.238$	0.963	0.958	183.541	<0.001

表 5 油菜各部位重金属含量与土壤中重金属总量的回归分析
Table 5 The regression analysis between the concentration of heavy metals in the rape & their concentration in the soil

重金属元素	部位	与总量拟合方程	R^2	R^2'	F	P
Cd	根系	$Y=3.603Total^{**}+1.045$	0.990	0.989	706.045	<0.001
	茎叶	$Y=7.378Total^{**}+3.127$	0.957	0.951	155.139	<0.001
Pb	根系	$Y=0.589Total^{**}-20.482$	0.972	0.968	240.176	<0.001
	茎叶	$Y=0.042Total^{**}-1.995$	0.962	0.957	177.620	<0.001

子代换性能,致使 Cd、Pb 在土壤溶液中以简单离子或简单络合离子存在,吸附交换态 Cd 易在土壤中形成积累,使得 EXC 有所增加^[32]。因此,Cd 的活性较 Pb 高,随着油菜的种植,土壤环境随着根际分泌物等的作用发生了变化,更易将 Cd 释放出来,使得 Cd 的有效态的比例增加更大。

土壤的酸碱性质、氧化还原性质、胶体的含量和组成、气候、水文、生物等条件是土壤中重金属存在形态的重要影响因素^[33]。外源可溶性重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,迅速向其他形态转化。而不同形态之间的转化是在土壤水溶液中进行的,以水溶态为中介体,通过离子交换和重新组合促成形态间的转化。对于 Cd 而言,供试土壤呈碱性且富含 CaCO_3 ,其土壤溶液中 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子与 Cd^{2+} 竞争土壤中的有效吸持位并占据部分高能吸持位,从而使土壤中 Cd 的吸持位减少,结合松弛。尤其是溶液中 Ca^{2+} 含量高且与 Cd^{2+} 有相似的离子半径,易竞争 Cd^{2+} 吸附点位^[34],极大地降低了土壤对 Cd 的吸持量,而增加了土壤溶液中 Cd 的解吸量。此外,研究区 Fe 和 Mn 的含量略低于全国土壤背景值^[35],而土壤 Cd 的形态分配与吸持 Cd 的基质种类与数量有关,FMO 态 Cd 为专属性吸附 Cd,通常情况下不可逆,含量高低与土壤中铁锰氧化物含量有关^[36]。因此,供试土壤中 Cd 主要为 CAB 和 FMO,但 FMO 相对含量较小。

土壤中 Pb 形态分布的差异可能与土壤性质及植物的种植有关^[37-38],已有研究表明,土壤的 pH 值与有机质均能显著影响土壤各种 Pb 形态的含量^[39-41],土壤中的无定型氧化锰、无定型氧化铁及粘粒含量也会影响土壤中 Pb 的形态分布^[24,42]。试验中供试土壤主要以 FMO 和 CAB 为主要赋存形态,而有学者发现黑土中 Pb 主要以 FMO 和 OM 为主^[25],与本试验结果不同,则是供试土壤碳酸盐含量较高使得 CAB 亦成为优势形态。

3.2 重金属的生物有效性

重金属的生物有效性(Bioavailability)指重金属能被生物吸收或对生物产生毒性的性状,可由间接的毒性数据或生物体浓度数据评价^[43],所用评价方法有生物试验法、指标评价法、化学形态分析法等。本研究选用形态分析法。

通过逐步回归可知,对油菜具有生物有效性的主要是 CAB 和 EXC。可能是油菜的种植造成了土壤的 pH 的减小,导致了 CAB 释放到土壤溶液中,而根际

重金属的胁迫作用改变了根系有机酸等分泌物的构成与数量,导致根系土壤的 pH、Eh、有机酸含量等的改变^[44],反过来这种变化又将调节重金属在油菜根系的化学过程以及在油菜体内的迁移。土壤中水溶性重金属与其他形态间处于动态平衡之中,水溶性部分的 Cd、Pb 一旦被油菜吸收而减少时,主要从粘粒和腐殖质所吸附的部分来补充^[42]。OM、FMO 转为油菜可吸收利用的 CAB 与 EXC 的库源,不同母质土壤的性质也影响了这些化学过程。Mench 等发现,燕麦根际分泌物可以溶解铁锰氧化物,从而增加锌、镉和镍的植物有效性,但机理方面的研究尚处于探索阶段^[45]。

4 结论

(1)无外源 Cd/Pb 污染情况下,干旱区绿洲土壤中 Cd、Pb 分别以碳酸盐结合态(CAB)、铁锰氧化态(FMO)为赋存形态。当受外源 Cd/Pb 污染后,重金属的形态分布特征发生了变化。Cd 的赋存形态仍以碳酸盐结合态(CAB)为主,Pb 则以铁锰氧化态(FMO)和碳酸盐结合态(CAB)为主,且均以可交换态(EXC)响应最大。

(2)Cd/Pb 复合胁迫对油菜的毒害作用存在着临界值,低于该临界值时能促进油菜的生长,反之则抑制了油菜的生长。油菜根系和茎叶的 Cd、Pb 含量均随着 Cd/Pb 复合胁迫水平的升高而持续增加。Cd 元素为茎叶中的含量远远高于根系,Pb 元素则反之。

(3)对油菜根系吸收 Cd 最重要的形态为 EXC 和 CAB,而对茎叶吸收 Cd 以及油菜吸收 Pb 贡献最大的则为 CAB。

参考文献:

- [1] 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,1998:409-416.
HE Zhen-li, ZHOU Qi-xing, XIE Zheng-miao. Soil-Chemical balances of pollution and beneficial elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998:409-416.
- [2] 刘建国.水稻品种对土壤重金属镉铅吸收分配的差异及其机理[D].扬州:扬州大学,2004.
LIU Jian-guo. Variations among rice cultivars in the uptake and translocation of cadmium and Lead from soil, and the mechanisms[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2004.
- [3] 孟昭福,薛澄泽,张增强,等.土壤中重金属复合污染的表征[J].农业环境保护,1999,18(2):87-91.
MENG Zhao-fu, XUE Cheng-ze, ZHANG Zeng-qiang, et al. Assessment of combined pollution of heavy metals in soils[J]. Agro-environmental Protection, 1999, 18(2):87-91.
- [4] 周东美,王玉军,仓 龙,等.土壤及土壤-植物系统中复合污染的研究

- 究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(10): 1-8.
- ZHOU Dong-mei, WANG Yu-jun, CANG Long, et al. Advances in the research of combined pollution in soil and soil-plant systems[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(10): 1-8.
- [5] 王浩, 顾国平, 施彩仙, 等. 土壤铅、镉污染对小白菜生长与积累的影响[J]. 浙江农业科学, 2009(2): 398-400.
- WANG Hao, GU Guo-ping, SHI Cai-xian, et al. Soil lead and cadmium pollution on growth and accumulation of cabbage[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2009(2): 398-400.
- [6] 刘恩玲, 王亮, 孙继, 等. 土壤-番茄体系中Cd、Pb的累积特征研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(1): 189-193.
- LIU En-ling, WANG Liang, SUN Ji, et al. Uptake and accumulation of Cd and Pb in different organs of tomato[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(1): 189-193.
- [7] 刘维涛, 周启星. 重金属污染预防品种的筛选与培育[J]. 生态环境学报, 2010, 19(6): 1452-1458.
- LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Selection and breeding of heavy metal pollution-safe cultivars[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2010, 19(6): 1452-1458.
- [8] Ramos L, Hernandez L M, Gonzalez M J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana national park[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(1): 50-57.
- [9] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 89-92.
- LIU Qing, WANG Zi-jian, TANG Hong-xiao. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals[J]. *Environmental Science*, 1996, 17(1): 89-92.
- [10] 杨清伟, 蓝崇钰, 束文圣. 铅锌矿废水污染水稻土Cd的化学形态与生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 500-504.
- YANG Qing-wei, LAN Chong-yu, SHU Wen-sheng. Chemical speciation and bioavailability of cadmium in paddy soils contaminated by mining wastewater from a lead-zinc mine, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 500-504.
- [11] Filgueiras V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(6): 823-857.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 1999: 147-211.
- LU Ru-kun. The agriculture chemistry analysis method of soil[M]. Beijing: Chinese Agriculture Science and Technology Press, 1999: 147-211.
- [13] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-850.
- [14] Singh A K, Hasnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River—a tributary of the lower Ganga, India[J]. *Environmental Geology*, 1999, 39(1): 90-98.
- [15] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154-155.
- LI Yu-qing, CHEN Ling, QIU Yan-ling, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai Chemical Industry Park[J]. *Ecology and Environmental*, 2004, 13(2): 154-155.
- [16] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊, 等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 20-22.
- YANG Hong-wei, WANG Ming-shi, XU Ai-ju, et al. Study on the chemical speciation on manganese, cobalt and nickel in sediments from Yellow River (qingshuihe section)[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2001, 14(5): 20-22.
- [17] 崔妍, 丁永生, 公维民, 等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报, 2005, 31(2): 59-63.
- CUI Yan, DING Yong-sheng, GONG Wei-min, et al. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant[J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 2005, 31(2): 59-63.
- [18] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. 海洋湖沼通报, 2002(3): 25-35.
- LONG Qian, ZHANG Jing. The method of heavy metals study in shelf sediments and its application[J]. *Transaction of Oceanology and Limnology*, 2002(3): 25-35.
- [19] Presley B J, Trefry J H, Shokes R F. Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments, A historical view[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 1980, 13(4): 481-494.
- [20] XIAN Xing-fu. Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead, and copper in soils near smelter[J]. *Plant and Soil*, 1987, 22(6): 527-541.
- [21] MAO M Z. Speciation of metals in sediments along the Le An River[R]. the Final Report of the Co-operative Ecological Research Project (CERP), the United Nations Educational. France: Scientific and Cultural Organisation, 1996: 1-57.
- [22] 张朝升, 陈秋丽, 张可方, 等. 大坦沙污水处理厂污泥重金属形态及其生物有效性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1259-1264.
- ZHANG Chao-sheng, CHEN Qiu-li, ZHANG Ke-fang, et al. Chemical forms and bioavailability of heavy metals in the sludge of datansha wastewater treatment plant[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 1259-1264.
- [23] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541-545.
- WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2003, 22(5): 541-545.
- [24] 刘霞, 刘树庆, 唐兆宏. 河北主要土壤中Cd、Pb形态与油菜有效性的关系[J]. 生态学报, 2002, 22(10): 1688-1694.
- LIU Xia, LIU Shu-qing, TANG Zhao-hong. The relationship between Cd and Pb forms and their availability to rape in major soils of Hebei province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(10): 1688-1694.
- [25] 曹会聪, 梁兆擎, 王金达, 等. 黑土中镉、铅的化学形态分布及其植物效应研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(2): 312-317.
- CAO Hui-cong, LUAN Zhao-qing, WANG Jin-da, et al. Distribution of different forms of Cd and Pb and their collective effect on plants in the black soils of Northeast China[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2008, 16(2): 312-317.

- [26] 陈小娇,李取生,杜烨锋,等.外源重金属在珠江河口湿地土壤中的形态转化[J].生态与农村环境学报,2010,26(3):251-256.
CHEN Xiao-jiao, LI Qu-sheng, DU Ye-feng, et al. Transformation of forms of extrogenous heavy metals in wetland soil at the pearl river estuary[J]. *Journal of Ecology and Rural Eco-Environment*, 2010, 26(3):251-256.
- [27] 符娟林,章明奎,黄昌勇.长三角和珠三角农业土壤对 Pb、Cu、Cd 的吸附解吸特性[J].生态与农村环境学报,2006,22(2):59-64.
FU Juan-lin, ZHANG Ming-kui, HUANG Chang-yong. Lead, copper, and cadmium adsorption-desorption behaviors of agricultural soils of Changjiang and Zhujiang deltas [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22(2):59-64.
- [28] 朱 波,青长乐,牟树森.紫色土 Zn、Cd 复合污染生态效应研究[J].应用生态学报,1997,8(6):639-644.
ZHU Bo, QING Chang-le, MOU Shu-sen. Ecological effect of exotic Cd-Zn compound pollution on purple soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1997, 8(6):639-644.
- [29] 周启星.复合污染生态学[M].北京:中国环境科学出版社,1995.
ZHOU Qi-xing. Combined pollution ecology[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 1995.
- [30] 王 新,梁仁禄,周启星.Cd-Pb 复合污染在土壤-水稻系统中生态效应的研究[J].农村生态环境,2001,17(2):41-44.
WANG Xin, LIANG Ren-lu, ZHOU Qi-xing. Ecological effect of Cd Pb combined pollution on soil-rice system[J]. *Rural Eco-Environment*, 2001, 17(2):41-44.
- [31] Peters W R, Shem L. Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil [J]. *Environmental Engineering*, 2006, 11(3):234-240.
- [32] 侯青叶,杨忠芳,杨晓燕,等.成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J].地学前缘,2008,15(5):36-46.
HOU Qing-ye, YANG Zhong-fang, YANG Xiao-yan, et al. Study of distribution of speciation of cadmium and factors controlling the distribution in paddy soil profiles[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5):36-46.
- [33] 南忠仁,李吉均,张建明,等.土壤小麦根系系统重金属迁移控制因子的辨识研究[J].环境污染与防治,2003,25(1):57-60.
NAN Zhong-ren, LI Ji-jun, ZHANG Jian-ming, et al. Study on discrimination of transfer control variables for heavy metals in soil-root system[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2003, 25(1):57-60.
- [34] Hagemeyer J, Waisel Y. Uptake of Cd^{2+} and Fe^{2+} by excised roots of *Tamarix aphylla*[J]. *Physiologia Plantarum*, 2006, 77(2):247-253.
- [35] 丁海霞.绿洲农田土壤中主要微量元素的生物地球化学特征及环境影响研究[D].兰州:兰州大学,2009.
DING Hai-xia. Studies on biogeochemical characteristics and environmental influence of main microelements in farmlands of oasis [D]. Lanzhou:Lanzhou University, 2009.
- [36] 李志萍,黄怀曾,冯 流,等.北京城近郊区土壤中 Cd 的释放、形态转化与演变趋势[J].地质通报,2005,24(10/11):957-961.
LI Zhi-ping, HUANG Huai-ceng, FENG Liu, et al. Release, form transformation and evolutionary trend of Cd in soils in the suburbs of Beijing, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2005, 24(10/11):957-961.
- [37] 李玉双,孙丽娜,王 洪.农作物对污染土壤中铅赋存形态及其植物有效性的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(Suppl):487-491.
LI Yu-shuang, SUN Li-na, WANG Hong. Relativity between available and total Pb concentrations in soils under non-continuous spatial-temporally statistic conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl):487-491.
- [38] 王淑雨.外源铜和铅在我国四种土壤中的形态转化分析[D].开封:河南大学,2010.
WANG Shu-yu. Analysis of form transformation of copper and lead added to the four soil of China[D]. Kaifeng:Henan University, 2010.
- [39] 朱 江,周 俊,费群燕,等.外源铅在土壤中的形态、分布及其对土壤养分的影响[J].水土保持学报,2008,22(1):74-77.
ZHU Jiang, ZHOU Jun, FEI Qun-yan, et al. Form and distribution of exogenous Pb in soil and its effect on soil nutrition [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(1):74-77.
- [40] 许中坚,刘广深.酸雨作用下红壤铅的释放特征与规律研究 [J].农业环境科学学报,2005,24(6):1109-1113.
XU Zhong-jian, LIU Guang-shen. Characteristics and law of lead release from red soils under the influence of simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6):1109-1113.
- [41] 章明奎,黄昌勇.公路附近茶园土壤中铅和镉的化学形态[J].茶叶科学,2004,24(2):109-114.
ZHANG Ming-kui, HUANG Chang-yong. Chemical forms of lead and cadmium in soils from some tea gardens near highway[J]. *Journal of Tea Science*, 2004, 24(2):109-114.
- [42] Saa A L, Bhag A I, Fahm M A. Pb speciation in the sediments of the heavy polluted western harbor of Alexandr[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 4:375-384.
- [43] 朱嫵婉,沈壬水,钱钦文.土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J].土壤,1989(3):63-66.
ZHU Yan-wan, SHEN Ren-shui, QIAN Qin-wen. Metal elements in soil fractions of the five successive extraction[J]. *Soils*, 1989(3):63-66.
- [44] 陈有鑑,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.
CHEN You-jian, TAO Shu, DENG Bao-shan, et al. Effect of root system on metal fractionation in rhizosphere of contaminated soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(1):54-59.
- [45] Mench J M, Fargues S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats[J]. *Plant and Soil*, 1994, 165(2):227-233.