

两种典型土壤胶体对镉的生物有效性的影响

李朝丽, 周立祥*

(南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095)

摘要: 采用黑麦草盆栽试验, 研究了人工 Cd 污染 ($10.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 黄棕壤和红壤 (简称原土) 及其胶体组分 (简称胶体) 和去胶后组分 (简称去胶) Cd 的生物有效性, 并研究了 EDTA 对 Cd 解吸和生物有效性的影响。结果表明: (1) 各处理黑麦草株高、地上部干重、根干重、总生物量都表现为胶体 > 原土 > 去胶, 胶体上总生物量分别是原土和去胶处理的 (1.31 ± 0.02) 倍和 (1.82 ± 0.21) 倍。 (2) 黑麦草体内 Cd 浓度、及其对 Cd 的富集系数都表现为胶体 < 原土 < 去胶, 表明胶体中 Cd 的生物有效性 < 原土 < 去胶。 (3) 黄棕壤各组分 Cd 的解吸率分别表现为胶体和原土约为 0, 去胶组分为 (10.5 ± 3.5)%, 红壤各组分平均为 (20.8 ± 1.9)%, 但加入 EDTA 则明显增加了 Cd 的解吸, 导致黑麦草体内 Cd 浓度显著增加, 黑麦草地上部干重、根干重、总生物量降低。EDTA 对 Cd 的活化作用表现为去胶 > 原土 > 胶体, 黄棕壤 > 红壤, EDTA 对各处理植株 Cd 总量的影响与此吻合。这说明, 土壤镉的生物有效性受土壤胶体及其 pH 等的强烈影响。

关键词: 土壤胶体; 镉; 黑麦草; 生物有效性

文章编号: 1000-0933(2009)04-1814-09 中图分类号: S944 文献标识码: A

Effect of two typical soil colloids on the bioavailability of cadmium to ryegrass

LI Zhao-Li, ZHOU Li-Xiang*

College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(4): 1814 ~ 1822.

Abstract: A greenhouse pot experiment with ryegrass was conducted to investigate the bioavailability of Cd in two simulated Cd-contaminated soils (yellow brown soil and red soil) and their components (colloids and de-colloid soils). EDTA effect on mobilization and bioavailability of Cd in the above growth substrates was also explored in this study. The results showed that: (1) the mean shoot height, shoot and root weight of ryegrass grown in different Cd-contaminated soils or their components were in the following decreasing order with colloid treatment > original soil treatment > de-colloid soil treatment. The total biomass of ryegrass grown in the Cd-contaminated colloid was 1.31 ± 0.02 and 1.82 ± 0.21 times higher than those in original soil and de-colloid soil, respectively. (2) Cd concentration and bioaccumulation factor in shoot and root were followed by colloid < raw soil < de-colloid soil, indicating the bioavailability of Cd in different soil components was colloid < raw soil < de-colloid soil. (3) the addition of EDTA into the original soils or their components led to significant increase of Cd concentration in shoot and root and the decrease of ryegrass biomass due to Cd phytotoxicity; and (4) Cd mobilization facilitated by EDTA was obvious especially in the yellow brown soil and two de-colloid soil components. It was concluded that Cd bioavailability was, to a great extent, affected by soil colloid quality and soil pH.

Key Words: soil colloid; cadmium; bioavailability; ryegrass

土壤镉的生物有效性不仅涉及到食品安全、环境风险, 也是影响镉污染土壤植物修复效率的主要因

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40571073)

收稿日期: 2007-12-17; 修订日期: 2008-04-22

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

素^[1]。为提高植物修复效率,EDTA 等有机络合物常被用来活化土壤中重金属,以促进其向植物地上部运输^[2~4]。有研究表明,土壤 80%~90% 的镉吸附在 $<20\mu\text{m}$ 的组分上,随着粒径减小,对镉的吸附能力增强,吸附速率加快^[5,6]。正是由于各粒级组分在土壤中的含量不同及其在理化性质上的显著差异^[7,8],才导致了镉在不同土壤中的环境行为有较大差异。土壤胶体与其它粒径组分相比具有大得多的比表面积和丰富的表面电荷^[9,10],对镉有更强的吸附能力,必然对镉的生物有效性有着重要的影响,进而影响到污染土壤的修复效果、镉的环境化学行为及其归宿^[11,12]。但有关土壤胶体对镉的生物有效性影响的直接证据仍不多见。为此,本文采用黑麦草盆栽试验深入研究了土壤胶体对镉的生物有效性的影响及其影响大小,以期进一步完善对镉的生物地球化学循环的认识,并为进一步预测镉的环境行为及镉污染防治工作提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究材料

黄棕壤采自江苏句容,为普通铁质湿润淋溶土类,土壤的机械组成采用国际制,粘粒、粉粒、细砂粒、粗砂粒的含量分别为 102、653、234、10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,质地为粉沙质壤土。红壤采自江西鹰潭,为网纹富铝湿润富铁土类,粘粒、粉粒、细砂粒、粗砂粒的含量分别为 333、281、344、42 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,质地为壤质粘土。盆栽用栽培基质分 3 种:(1)原始土壤:为风干后磨细过 2mm 筛的黄棕壤和红壤;(2)土壤胶体组分:用沉降虹吸法提取的原始土壤的胶体;(3)去胶体后土壤组分:为原始土壤的胶体组分被提取后剩下的土壤组分。为方便叙述,以后原始土壤、土壤胶体组分和去胶体后土壤组分分别简称为原土、胶体、去胶,统称为基质。胶体和去胶的制备方法如下:取适量过 60 目筛的风干土样于塑料瓶中,加去离子水浸泡混匀过夜后超声 1h,倒入一个约 95L 的塑料容器内,加入去离子水使其含固率为 5%,搅拌后用沉降虹吸法分离出 $<2\mu\text{m}$ 的组分(即为胶体)。然后加水搅拌再用沉降虹吸法分离,如此反复多次,直至加水搅拌沉降了一定时间^[9]后上层溶液基本澄清无胶体为止,剩下部分即为去胶组分。向稀的胶体与去胶悬液中分别加入几滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液使其絮凝,倾去上层清液,如此反复浓缩后风干,磨细过 2mm 筛供盆栽用。原土和胶体及去胶的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤和其组分的基本理化性质

Table 1 Preliminary physico-chemical properties of the selected soils

土壤 Soil	基质 Plant matrix	pH	有机碳 OC ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	电导 EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	阳离子交换容量 CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
黄棕壤 Yellow brown soil	胶体 Colloid	5.75	14.7	11.4	25.8
	原土 Original soil	6.05	10.9	10.5	23.6
	去胶 De-colloid soil	6.52	7.59	9.5	—
红壤 Red soil	胶体 Colloid	4.74	11.2	9.9	26.8
	原土 Original soil	4.92	8.66	6.4	14.2
	去胶 De-colloid soil	5.26	6.44	4.3	—

1.2 盆栽试验设计

采用裂区设计,主区为原土、胶体、去胶 3 种基质,副区为加与不加 EDTA 处理。主区各处理设 6 个重复,每盆装基质 300g 和石英砂 250g(为改善土壤通气性,特别是胶体的通气性而采用),加入 $300\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液使土壤-砂混合物 Cd 浓度为 $10.91\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,每盆加入的尿素、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 分别为 0.24、0.12、0.18g,并使水分含量均达到田间持水量的 80%。一周后移栽长势基本一致的已用 Hoagland 营养液培养 10d 的黑麦草秧苗,每盆 15 簇,每簇 3 株。副区:上述每处理取 3 个重复分别于移栽后 21、23、26d 每盆加入 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液 50ml(每盆共计 15mg, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 的摩尔比约为 4:3)。移栽后 21d 加 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液前测量植株株高,并取少量土样分析 pH 及镉的形态与含量。移栽 35d 时,测量植株株高后,收获地上部,同时洗出根系,测量鲜重,植物样品在 80°C 下杀青 20min 后在 60°C 下烘干,称地上部和根的干重。然后用不锈钢样品粉碎机粉碎后供全镉分析。土壤清除杂质后自然风干,磨细过 20 目供 pH 和交换性镉分析;另取部分土壤磨细过 100 目,供土壤全镉分析。整个盆栽期间均用去离子水浇灌,并始终保持土壤

湿润。

1.3 污染基质中镉的解吸试验

制备一定量的 Cd 污染基质(制备方法与 1.2 相同,只是不加石英砂,Cd 含量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。陈化 1 个月后磨细过 60 目筛备用。称取 1.00g 该样品于 50ml 塑料瓶中,加入 20.0 ml 一定浓度梯度的 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液(支持电解质为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, pH6.0)。根据预备试验结果,污染黄棕壤与红壤各种基质加入的 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 浓度分别为 $0 \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 25°C 恒温下 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 1h 后过滤。滤液中镉用火焰原子吸收法(VARIAN SPECTR-AA220FS)测定。用差减法计算镉的解吸量。

1.4 分析方法与数据处理

各项目分析方法采用参考文献^[13]的方法。本文结果均为 3 次重复的平均值(株高与生物量为 6 个) $\pm$ 标准偏差。数据采用 SPSS13.0 软件进行独立样本的 *T* 检验和单因素方差分析,用最小显著差数法(LSD)进行显著性检验^[14]。

2 结果与讨论

2.1 3 种 Cd 污染基质对镉的生物有效性的影响

2.1.1 不同处理对黑麦草生长的影响

从外观来看,两种人工 Cd 污染胶体上黑麦草生长旺盛、分蘖多,无镉毒害症状;原土上黑麦草生长较为正常、但分蘖较胶体组分上的少,且有轻微镉毒害症状;去胶体组分上黑麦草生长迟缓、分蘖少、植株矮小,叶片发黄且小而少,有明显镉毒害症状。3 种基质对照处理上黑麦草的长势分别要比相应的 EDTA 处理的好。黄棕壤各处理黑麦草长势明显好于红壤各处理。

从表 2 可以看出,3 种基质相比较,收获期对照处理的黑麦草株高在两种土壤上均表现为胶体 > 原土 > 去胶;但同一土壤 3 种基质上黑麦草株高的差异未达到显著水平;而不同土壤相比较,黄棕壤上的各处理株高显著高于红壤上的。EDTA 对株高的影响不明显。从表 2 还可看出,两种土壤上地上部干重、根干重、总生物量都表现为胶体 > 原土 > 去胶,如黄棕壤胶体 CK 处理上黑麦草地上部干重与根干重分别是去胶的 1.52、1.47 倍;红壤胶体 CK 处理上黑麦草地上部干重与根干重分别是去胶的 1.71、2.45 倍。加入 EDTA 降低了黑麦草的生物量,这与 EDTA 活化土壤 Cd,对植物生长产生了抑制作用有关。

表 2 不同处理黑麦草株高和生物量

Table 2 Mean height and biomass of ryegrass treated with EDTA (EDTA) or not (CK)

土壤 Soil	基质 Plant matrix	处理 Treatment	株高 Shoot height (cm)		生物量 Dry weight (g)		
			21d	35d	地上部 Shoot	根 Root	总生物量 Total
黄棕壤 Yellow brown soil	胶体 Colloid	CK	$32.9 \pm 3.3a$	$32.0 \pm 3.5a$	$9.20 \pm 0.15a$	$5.45 \pm 0.18a$	$14.64 \pm 0.04a$
		EDTA		$31.9 \pm 2.9a$	$8.00 \pm 0.06b$	$5.28 \pm 0.06a$	$13.29 \pm 0.13b$
	原土 Original soil	CK	$31.8 \pm 2.4a$	$31.3 \pm 2.8a$	$6.84 \pm 0.08c$	$4.36 \pm 0.43b$	$11.20 \pm 0.52c$
		EDTA		$32.0 \pm 3.0a$	$6.57 \pm 0.10cd$	$3.69 \pm 0.13c$	$10.26 \pm 0.27cd$
红壤 Red soil	去胶 De-colloid soil	CK	$29.5 \pm 2.1b$	$31.2 \pm 2.8a$	$6.06 \pm 0.23d$	$3.72 \pm 0.11c$	$9.77 \pm 0.34d$
		EDTA		$30.6 \pm 2.8a$	$5.92 \pm 0.67d$	$3.38 \pm 0.29c$	$9.30 \pm 0.96d$
	胶体 Colloid	CK	$24.1 \pm 3.0a$	$27.4 \pm 3.3ab$	$3.98 \pm 0.20a$	$2.61 \pm 0.18a$	$6.60 \pm 0.39a$
		EDTA		$28.1 \pm 3.3a$	$3.81 \pm 0.20a$	$2.39 \pm 0.10b$	$6.20 \pm 0.10ab$
	原土 Original soil	CK	$22.9 \pm 3.3ab$	$27.4 \pm 2.9ab$	$3.03 \pm 0.74ab$	$1.92 \pm 0.06b$	$4.94 \pm 0.81bc$
		EDTA		$28.9 \pm 3.8a$	$3.03 \pm 0.45ab$	$1.72 \pm 0.30b$	$4.75 \pm 0.76c$
	去胶 De-colloid soil	CK	$21.8 \pm 2.9b$	$25.0 \pm 3.7b$	$2.33 \pm 0.39b$	$1.06 \pm 0.04c$	$3.39 \pm 0.42d$
		EDTA		$26.9 \pm 2.8ab$	$2.25 \pm 0.17b$	$1.00 \pm 0.04c$	$3.26 \pm 0.13d$

表中数值为平均值 $\pm$ 标准差 ($n=6$); 相同字母间表示 5% 水平下差异不显著 Values are presented as mean $\pm$ standard deviation ($n=6$); Within each column, means by the same letter are not significantly different by LSD at 5% level and the same below

2.1.2 不同处理对黑麦草吸收和累积镉的影响

表 3 进一步分析了不同处理黑麦草体内 Cd 浓度及黑麦草不同部位对 Cd 的富集状况。结果显示,2 种土壤上黑麦草地上部和根系镉浓度基本都表现为去胶 > 原土 > 胶体(只有红壤 CK 处理根部为胶体 > 原土,黄

棕壤 EDTA 处理的地上部为原土 > 去胶)。如黄棕壤胶体 CK 处理根系镉浓度为 $121.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 去胶处理与原土处理分别是胶体上的 2.38 倍、1.59 倍。在红壤上也有相同趋势。加入 EDTA 显著增加了各处理黑麦草地上部和根系镉的浓度。如黄棕壤 3 种基质上黑麦草地上部镉浓度分别增加了 34.5% (胶体)、44.2% (原土)、22.6% (去胶)。而 2 种土壤相比较, 红壤上黑麦草地上部镉浓度平均是黄棕壤的 (1.40 ± 0.08) 倍。红壤胶体和原土上黑麦草根镉浓度分别平均是黄棕壤的 (2.05 ± 0.04) 倍和 (1.23 ± 0.03) 倍。从两种土壤上黑麦草地上部 Cd 总量来看, 则表现为胶体 > 原土 > 去胶, 这是由于胶体上生长的黑麦草生物量较大缘故。3 种基质上黑麦草根镉总量与其植株镉总量的大小顺序一致, 但两种土壤的大小顺序刚好相反: 在黄棕壤中为去胶 > 原土 > 胶体, 且去胶上黑麦草根镉总量与植株镉总量都显著高于胶体; 而在红壤中为胶体 > 原土 > 去胶, 如红壤去胶 CK 处理上植株镉总量为 $0.487 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$, 胶体和原土上植株镉总量分别是去胶上的 1.90 倍和 1.39 倍。总的来说两种土壤上植株中 60% ~ 80% 的镉都集中在根部, 因此各基质上黑麦草根中镉的量决定了其植株总镉量的排序。加入 EDTA 增加了各处理的根镉总量及植株镉总量, 如黄棕壤 3 种基质植株镉总量分别增加了 9.36% (胶体)、6.74% (原土)、22.2% (去胶)。其中黄棕壤去胶组分的根镉总量、植株镉总量在 CK 与 EDTA 处理间的差异达到显著水平。

表 3 不同处理黑麦草体内 Cd 的分布
Table 3 Distribution of Cd in ryegrass shoot and root

土壤 Soil	基质 Plant matrix	处理 Treatment	Cd 浓度 Concentration of Cd ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		Cd 总量 Total Cd amount ($\text{mg} \cdot \text{pot}^{-1}$)		
			地上部 Shoot	根 Root	地上部 Shoot	根 Root	植株 Total
黄棕壤 Yellow brown soil	胶体 Colloid	CK	$44.50 \pm 0.71\text{d}$	$121.8 \pm 5.3\text{d}$	$0.41 \pm 0.01\text{ab}$	$0.66 \pm 0.05\text{d}$	$1.07 \pm 0.05\text{c}$
		EDTA	$59.88 \pm 1.94\text{b}$	$131.6 \pm 6.6\text{d}$	$0.48 \pm 0.01\text{a}$	$0.70 \pm 0.03\text{cd}$	$1.17 \pm 0.04\text{bc}$
	原土 Original soil	CK	$49.75 \pm 1.06\text{c}$	$194.4 \pm 18.5\text{c}$	$0.34 \pm 0.01\text{b}$	$0.84 \pm 0.01\text{bc}$	$1.18 \pm 0.01\text{bc}$
		EDTA	$71.75 \pm 1.06\text{a}$	$214.0 \pm 20.8\text{c}$	$0.47 \pm 0.01\text{a}$	$0.79 \pm 0.10\text{cd}$	$1.26 \pm 0.12\text{bc}$
		去胶 De-colloid soil	$58.00 \pm 2.83\text{b}$	$290.3 \pm 3.1\text{b}$	$0.35 \pm 0.03\text{b}$	$0.98 \pm 0.04\text{b}$	$1.33 \pm 0.07\text{b}$
		EDTA	$71.12 \pm 3.36\text{a}$	$325.3 \pm 3.1\text{a}$	$0.42 \pm 0.07\text{ab}$	$1.21 \pm 0.08\text{a}$	$1.63 \pm 0.15\text{a}$
红壤 Red soil	胶体 Colloid	CK	$71.12 \pm 2.30\text{d}$	$246.7 \pm 5.9\text{bc}$	$0.28 \pm 0.02\text{ab}$	$0.64 \pm 0.06\text{a}$	$0.93 \pm 0.08\text{a}$
		EDTA	$81.38 \pm 3.36\text{bc}$	$274.2 \pm 10.6\text{ab}$	$0.31 \pm 0.01\text{a}$	$0.66 \pm 0.05\text{a}$	$0.96 \pm 0.05\text{a}$
	原土 Original soil	CK	$75.12 \pm 3.71\text{cd}$	$236.2 \pm 11.2\text{c}$	$0.23 \pm 0.04\text{abc}$	$0.45 \pm 0.04\text{b}$	$0.68 \pm 0.08\text{b}$
		EDTA	$85.00 \pm 1.78\text{b}$	$286.7 \pm 24.8\text{a}$	$0.26 \pm 0.03\text{bc}$	$0.49 \pm 0.05\text{b}$	$0.74 \pm 0.08\text{b}$
		去胶 De-colloid soil	$83.62 \pm 1.59\text{b}$	$280.8 \pm 2.4\text{a}$	$0.19 \pm 0.03\text{bc}$	$0.30 \pm 0.01\text{c}$	$0.49 \pm 0.04\text{c}$
		EDTA	$91.62 \pm 2.30\text{a}$	$303.3 \pm 3.5\text{a}$	$0.21 \pm 0.02\text{c}$	$0.30 \pm 0.01\text{c}$	$0.52 \pm 0.01\text{c}$

2.1.3 不同处理对镉生物有效性的影响

富集系数 (bioaccumulation factor, BF) 是指植物中某元素含量与土壤中该元素含量之比^[16]。对本文而言, 富集系数越高, 表明该处理上镉的有效性越高。迁移系数 (translocation factor, TF) 是指植物地上部某元素的含量与地下部同种元素含量的比值。迁移系数越大, 则重金属从根系向地上部器官转运能力越强^[16]。两种土壤上黑麦草地上部与根部对镉的富集系数都表现为去胶 > 原土 > 胶体 (表 4), 其中, 黄棕壤去胶的地上部富集系数与其他两种基质有显著差异, 根的富集系数在 3 种基质间的差异都达到显著水平; 红壤原土与去胶根的富集系数间有显著差异。因此, 胶体上镉的有效性最小, 土壤去除胶体后镉的有效性增大。两种土壤上根的富集系数要远大于地上部的富集系数, 其中黄棕壤胶体、原土、去胶上黑麦草根的富集系数分别是地上部的 2.74、3.91、5.00 倍; 而红壤 3 种基质根的富集系数分别是地上部的 3.47、3.14、3.36 倍。迁移系数小于 0.5 也说明了同样的问题, 即两种土壤上黑麦草吸收的镉大部分 (60% ~ 80%) 集中在根部。加入 EDTA 使黄棕壤 3 种基质上黑麦草地上部对镉的富集系数和迁移系数显著增加 (去胶组分的迁移系数除外), 使红壤地上部和根对镉的富集系数显著增加 (去胶组分的根富集系数除外)。Luo 等^[2] 和王芳等^[15] 也曾观察到 EDTA 对植物吸收镉及镉向地上部转移的促进作用。但 EDTA 对红壤上黑麦草体内 Cd 的转移影响不显著。

表 4 不同处理黑麦草对镉的富集系数与迁移系数

Table 4 Bioaccumulation factors (BF) and translocation factors (TF) of Cd in different parts of ryegrass of different treatments

土壤 Soil	基质 Plant matrix	处理 Treatment	富集系数 Bioaccumulation factor		迁移系数 Translocation factor
			地上部 Shoot	根 Root	
黄棕壤 Yellow brown soil	胶体 Colloid	CK	4.90 ± 0.17c	13.41 ± 0.83d	0.36 ± 0.01b
		EDTA	6.79 ± 0.36b	14.94 ± 1.06d	0.45 ± 0.01a
	原土 Original soil	CK	5.59 ± 0.13c	21.86 ± 2.14c	0.26 ± 0.02c
		EDTA	8.66 ± 0.47a	25.89 ± 3.53c	0.34 ± 0.03b
红壤 Red soil	去胶 De-colloid soil	CK	7.07 ± 0.34b	35.36 ± 0.37b	0.20 ± 0.01d
		EDTA	9.26 ± 0.88a	42.30 ± 1.60a	0.22 ± 0.01cd
	胶体 Colloid	CK	7.79 ± 0.51b	27.02 ± 1.53bc	0.29 ± 0.01a
		EDTA	8.75 ± 0.58ab	29.49 ± 1.88ab	0.30 ± 0.01a
	原土 Original soil	CK	7.84 ± 0.40b	24.65 ± 1.12c	0.32 ± 0.03a
		EDTA	8.76 ± 0.21ab	29.56 ± 2.66ab	0.30 ± 0.02a
	去胶 De-colloid soil	CK	8.58 ± 0.06ab	28.82 ± 0.59ab	0.30 ± 0.01a
		EDTA	9.43 ± 0.46a	31.20 ± 0.39a	0.30 ± 0.01a

2.2 不同基质镉生物有效性差异的原因探悉

为探明不同组分对镉的生物有效性的差异的根源,分析了不同时期土壤的交换性镉、总镉与 pH,并对 EDTA 的解吸作用进行了研究。

2.2.1 不同处理对土壤 pH 与镉形态的影响

黄棕壤 3 种基质上不同时期的 pH 均高于红壤(表 5),这是两种土壤上黑麦草生长差异的主要原因之一。这是因为一方面土壤在低 pH 下对 Cd 的吸附能力较弱,因此游离在土壤中的 Cd 就比较多,从而对黑麦草的毒害较大而影响黑麦草的生长发育;另外低 pH 本身就会影响黑麦草的生长发育,有资料显示黑麦草生长的最适宜 pH 值为 6.0 ~ 7.0^[17]。比较表 1 土壤原始 pH 与表 5 土壤移栽前 pH 可以发现,原始 pH 大小为胶体 < 原土 < 去胶,而移栽前刚好相反,这可能与 3 种基质的有机质含量和 CEC 有关。有机质含量越高,对 pH 的缓冲性越强。因此,胶体处理的移栽前 pH 与原始 pH 间的差异最小,而去胶处理的最大。21d pH 与移栽前 pH 相比有明显提高,到收获时 pH 又有所下降,这可能是在前期植物生长吸收镉等阳离子分泌质子以及植物根系分泌有机酸等对土壤的酸化作用较弱,而土壤的缓冲性使其 pH 上升,另外有机氮的矿化也能导致土壤 pH 上升^[18];后期 pH 下降则可能与硝化作用及植物大量分泌有机酸有关^[18,19]。缓冲性能更弱的去胶经历的这种变化更剧烈。

表 5 不同时期各处理土壤 pH 值的变化

Table 5 Dynamics of soil pH in different growth stages of ryegrass

土壤 Soil	基质 Plant matrix	处理 Treatment	移栽前	移栽 21d	移栽 35d
			Before transplanting	21st day of transplanting	35th day of transplanting
黄棕壤 Yellow brown soil	胶体 Colloid	CK	5.05	5.84	5.12
		EDTA			5.19
	原土 Original soil	CK	4.68	6.32	5.17
		EDTA			5.19
红壤 Red soil	去胶 De-colloid soil	CK	4.23	6.34	5.00
		EDTA			4.96
	胶体 Colloid	CK	3.90	4.68	4.51
		EDTA			4.57
	原土 Original soil	CK	3.67	4.70	4.48
		EDTA			4.52
	去胶 De-colloid soil	CK	3.52	4.80	4.76
		EDTA			4.71

21d 时黄棕壤和红壤上交换性镉浓度均为胶体 > 原土 > 去胶,且不同基质间的差异达到显著水平(图 1)。收获时黄棕壤上 CK 与 EDTA 处理的交换性镉亦为胶体 > 原土 > 去胶,而红壤上的大小顺序刚好相反。EDTA 增加了各组分交换性镉的含量。除黄棕壤原土外,两种土壤各组分的交换性镉浓度在 CK 与 EDTA 间的差异都达到显著水平。红壤 3 种基质与黄棕壤去胶 35d 时交换性镉显著高于 21d,可能与其黑麦草根分泌活动旺盛及土壤 pH 下降有关。黄棕壤上不同植株生长时期的土壤全镉均表现为胶体 > 原土 > 去胶;红壤 21d 时土壤全镉表现为胶体 > 原土 > 去胶,而收获时则刚好相反(图 2)。土壤全镉的量与植株镉总量及土壤交换性镉的动态吻合。

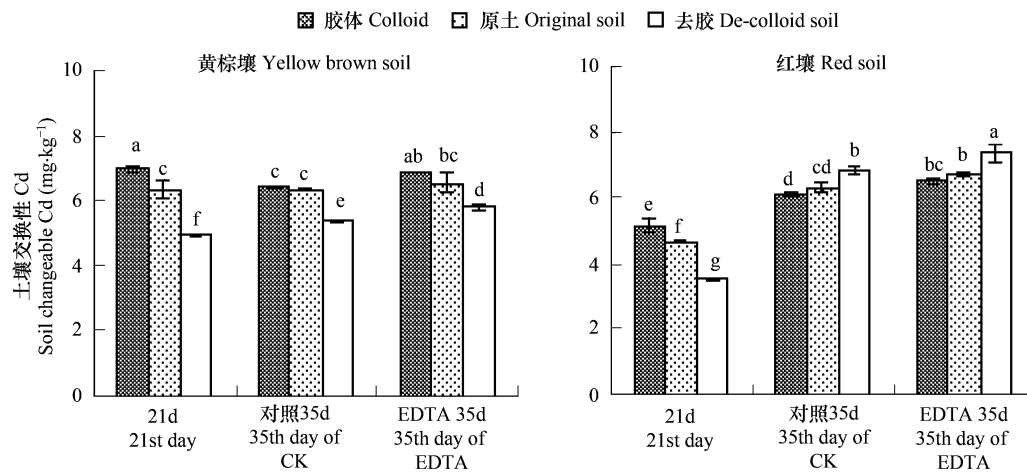


图 1 各处理土壤交换性 Cd 含量

Fig. 1 Exchangeable Cd concentration in the soils with different treatments

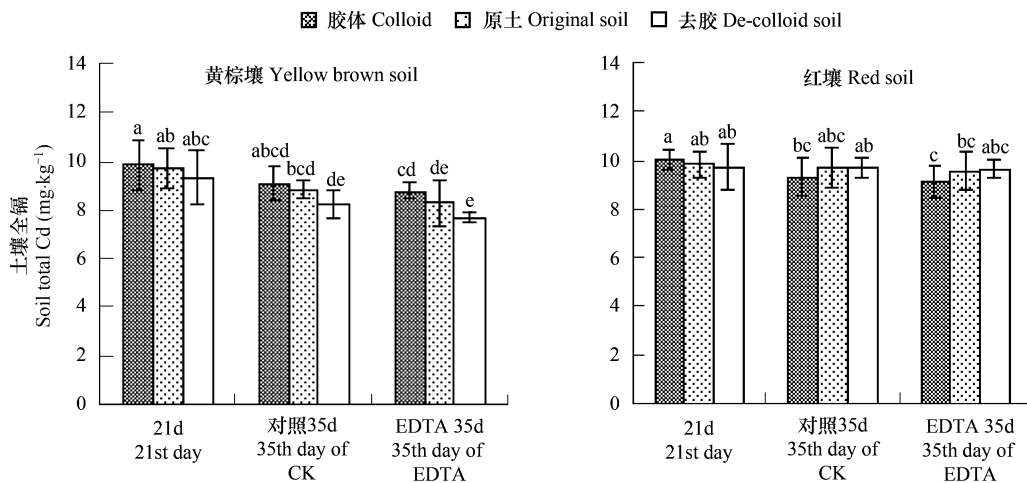


图 2 各处理土壤全 Cd 含量

Fig. 2 Total Cd concentration in the soils with different treatments

由前文可知,3 种基质移栽前 pH、黑麦草 21d 株高、21d 土壤交换性镉都表现为胶体 > 原土 > 去胶,其内在联系如下:3 种基质的有机质含量及矿物学组成决定了其移栽前 pH 的顺序,移栽前 pH 越低的基质交换性镉比例越高,对黑麦草毒害越大,黑麦草长势越差,红壤上甚至出现僵苗;对我国四种典型土壤不同粒级组分吸附镉的研究表明^[5],土壤胶体对镉的最大吸附量分别平均是粉粒、细砂粒、粗砂粒的 (1.53 ± 0.30) 倍、 (4.23 ± 0.67) 倍、 (2.57 ± 0.55) 倍。因此本试验中 3 种基质对镉的吸附量大小应该是胶体 > 原土 > 去胶。胶体上游离的镉最少,其对植物的毒害也就最小。另外胶体组分较好的养分条件(EC 高一般表明养分离子

含量高)也是其上黑麦草长势最好的原因之一。长势越好,根系分泌的有机物越多,对镉的活化或络合能力越强^[20, 21],从而导致黄棕壤 21d 交换性镉为胶体 > 原土 > 去胶,根系分泌物的作用可能占了主导地位。而红壤上由于黑麦草僵苗,21d 时株高与同时期黄棕壤相比,只有黄棕壤上的 71.9% ~ 73.9%,与红壤收获期相比,只有 79.3% ~ 85.8%,因此其根系分泌物对交换性镉的影响不是很明显,而 pH 的影响可能占主导地位;21d 时黄棕壤交换性镉要高于红壤(尽管此时红壤 pH 要比黄棕壤低得多)也可能是黄棕壤上黑麦草根分泌有机酸旺盛造成的。但是关于植物、根系分泌物、污染物之间的相互作用还有待进一步确证。

2.2.2 EDTA 对 3 种污染基质解吸镉的影响

由图 3 可知,随着 EDTA 浓度增大,镉的解吸量也迅速增大。3 种基质相比较,EDTA 对镉的解吸作用表现为去胶 > 原土 > 胶体。黄棕壤 3 种污染基质对 EDTA 解吸镉的反应和红壤各基质相比有很大差异。黄棕壤 3 种基质间的差异很大,而红壤 3 种基质间差异较小:在黄棕壤上,EDTA 浓度达 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,EDTA 对去胶上镉的解吸率达到 100%,原土约为 90%,而胶体上仅为 70%;而在红壤上,即使在 EDTA 浓度达 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胶体、原土与去胶镉的解吸率也仅分别为 71.0%、75.4%、79.2%。

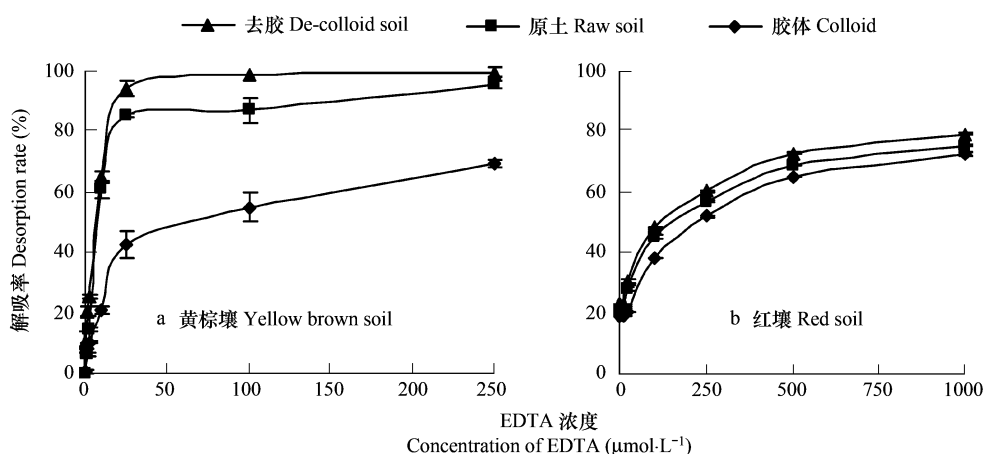


图 3 EDTA 对黄棕壤和红壤 3 种基质解吸镉的影响 (Cd 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Fig. 3 The effect of EDTA on the desorption of Cd from yellow-brown soil and red soil

3 种基质对镉的吸附强度的差异,可能与其组成成分及 pH 有关^[5]。焦文涛等^[22]的研究表明,去除有机质后红壤、水稻土、乌栅土 3 种土壤中 Cd^{2+} 的解吸量均明显增加,尤其是有机质含量高土壤。由表 1 可知,本文黄棕壤和红壤胶体有机质含量分别是对应去胶的 1.94 倍和 1.74 倍,可以推测有机质含量是 3 种基质对镉吸附强度差异的重要原因。EDTA 对胶体中镉的解吸率最低还可能与胶体较低的 pH 值有关。EDTA 加入土壤后存在着其在土壤固相与土壤溶解间的分配平衡。解离后的 EDTA 带负电荷, pH 值越低的吸附剂对其吸附能力越大,这样必然导致其在土壤溶液中的分配越少,从而导致其活化重金属的能力越小。因此,EDTA 对镉的活化作用表现为去胶 > 原土 > 胶体,黄棕壤 > 红壤。在本试验中每盆加入的 EDTA 的量为 15 mg (EDTA 浓度为 $0.07 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土)。由图 3 可知,在该浓度下,盆栽用污染黄棕壤胶体、原土、去胶的镉的解吸率分别为 16.4%、40.9%、48.2%,相应的污染红壤胶体、原土、去胶的镉的解吸率分别为 19.2%、22.6%、24.8%,这与 EDTA 对各处理植株镉总量的影响表现一致(红壤去胶由于本身的镉毒害作用已经很强,所以 EDTA 加入后植株全镉增加的比例不是最多)。至于地上部与根部镉浓度对 EDTA 的响应与上述顺序不一致则是反映了 EDTA 对 3 种基质上黑麦草镉的迁移系数的影响差异:EDTA 使黄棕壤胶体和原土迁移系数显著增加,而对黄棕壤去胶和红壤 3 种基质的迁移系数无显著影响(表 4)。EDTA 浓度为 0 时,黄棕壤 3 种基质镉的解吸率分别为胶体和原土约为 0、去胶为 $(10.5 \pm 3.5)\%$,红壤 3 种基质平均为 $(20.8 \pm 1.9)\%$,可以推测这是移栽 21d 前各处理黑麦草长势差异的直接原因。

关于 EDTA 对红壤和黄棕壤上镉解吸作用的巨大差异,周东美等^[23]也有类似研究结果:对于黄棕壤,加

入 EDTA 以后明显降低了镉的吸附,在 EDTA 浓度高于 $0.2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,黄棕壤都基本上不再对镉产生吸附,镉在吸附介质中主要以 EDTA 的络合物形式存在。而对于红壤,由于在此浓度条件下,EDTA 在红壤上的吸附能力可能相对较强,吸附在红壤表面上的 EDTA 进一步对镉发生配位作用,从而增加了镉的吸附。Davis 等^[24]也得出了类似结论,即有机酸的加入增加了胶体上的阳离子共吸附。

3 结论

(1)各处理黑麦草株高、地上部干重、根干重、总生物量都表现为胶体 > 原土 > 去胶,胶体上总生物量分别是原土和去胶处理的 (1.31 ± 0.02) 倍和 (1.82 ± 0.21) 倍。

(2)黑麦草含 Cd 浓度及对 Cd 的富集系数都表现为胶体 < 原土 < 去胶,表明胶体中 Cd 的生物有效性 < 原土 < 去胶。

(3)黄棕壤各组分 Cd 的解吸率分别表现为胶体和原土约为 0,去胶组分为 $(10.5 \pm 3.5)\%$,红壤各组分平均为 $(20.8 \pm 1.9)\%$,但加入 EDTA 则明显增加了 Cd 的解吸,导致黑麦草地上部与根中 Cd 浓度显著增加,黑麦草地上部干重、根干重、总生物量降低。EDTA 对 Cd 的活化作用表现为去胶 > 原土 > 胶体,黄棕壤 > 红壤,EDTA 对各处理植株 Cd 总量的影响与此吻合。这说明,土壤镉的生物有效性受土壤胶体及其 pH 等的强烈影响。

References:

- [1] Liao Z J. The harm and transform of heavy metals in the environment. Beijing: Science Press, 1989.
- [2] Luo C, Shen Z, Li X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. Chemosphere, 2005, 59(1): 1—11.
- [3] Turgut C, Katie P M, Cutright T J. The effect of EDTA on helianthus annuus uptake, selectivity, and translocation of heavy metals when grown in Ohio, New Mexico and Colombia soils. Chemosphere, 2005, 58(8): 1087—1095.
- [4] Liang Y Q, Pan W, Liu T T, et al. Study on effect of organic acid on Cadmium-contaminated soil remediation. Environmental Science and Management, 2006, 31(8): 76—78.
- [5] Li Z L, Zhou L X. Adsorption of Cd(II) by particle-sized fractions of four typical soils in China. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 516—520.
- [6] Li Z L, Zhou L X. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto particle-sized fractions of yellow-brown soil. Environmental Science, 2008, 29(5): 250—255.
- [7] Deng S Q, Xu M X. Studies on soil particles in China II. Some physical and chemical properties of soil particles of different size fractions in the permeable paddy soil of Tai lake basin. Acta Pedologica Sinica, 1986, 23(1): 57—69.
- [8] Deng S Q, Xu M X. Studies on soil particles in China III. Physical and chemical properties of different particles size fractions of red earth in hilly lands of central Jiangxi province. Acta Pedologica Sinica, 1990, 21(4): 368—376.
- [9] Xiong Y, Xu Y Q, Chen J F. Soil colloid. Beijing: Science Press, 1983.
- [10] Yu T R, Ji G L, Ding C P. Chemistry of variable charge soils. Beijing: Science Press, 1996.
- [11] Wang Y Y, Wen H, Shi X Y, et al. Research on the thermodynamics and kinetics of adsorption-desorption of cadmium on the different soil colloids. Journal of Safety and Environment, 2006, 6(3): 72—76.
- [12] Novikov A P, Kalmykov S N, Utsunomiya S, et al. Colloid transport of Plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia. Science, 2006, 314(5799): 638—641.
- [13] Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis (3rd edition). Beijing: Chinese Agricultural Press, 2005.
- [14] Lu W D. SPSS for Windows statistical analysis (3rd edition). Beijing: Chinese Electronic Industry Press, 2006.
- [15] Wang F, Zheng R L, He R, et al. Effects of chlorine ion and EDTA on Cadmium availability to plants. Chinese Journal of Applied Ecology, 2006, 17(10): 1953—1957.
- [16] Sun Y B, Zhou Q X, Ren L P. Growth responses of *Rorippa globosa* and its accumulation characteristics of Cd and As under the Cd-As combined pollution. Environmental Science, 2007, 28(6): 1355—1360.
- [17] Ding Y, Zong L G. Expression of heavy metals contamination by available ion impulse in different soils. Environmental Pollution Prevention, 2003, 25(3): 173—175, 178.
- [18] Xu R K, Coventry D R. Soil pH changes associated with lupin and wheat plant materials incorporated in a red-brown earth soil. Plant and Soil, 2003, 250: 113—119.

- [19] Lu H L, Yan C L. Exudation of low-molecular-weight-organic acids by *Kandelia candel* (L.) Druce roots and implication on heavy metal bioavailability in mangrove sediments. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(10): 4173–4181.
- [20] Inaba S, Takenaka C. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts. *Environment International*, 2005, 31(4): 603–608.
- [21] Wong J W, Li K L, Zhou L X, *et al.* The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*, 2007, 137(3-4): 310–317.
- [22] Jiao W T, Jiang X, Yu G F, *et al.* Effects of organic matter on Cadmium adsorption-desorption in three soils. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5): 545–549.
- [23] Zhou D M, Zheng C R, Chen H M. Interaction of Cadmium and citric acid, EDTA in several kinds of soil. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(1): 29–36.
- [24] Davis C J, Eschenazi E, Papadopoulos K D. Combined effects of Ca^{2+} and humic acid on colloid transport through porous media. *Colloid Polym Science*, 2002, 280: 52–58.

参考文献:

- [5] 李朝丽, 周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 516–520.
- [6] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究. *环境科学*, 2008, 29(5): 250–255.
- [7] 邓时琴, 徐梦熊. 中国土壤颗粒研究 II. 太湖地区黄泥土型水稻土及其各级颗粒的理化特性. *土壤学报*, 1986, 23(1): 57–69.
- [8] 邓时琴, 徐梦熊. 中国土壤颗粒研究 III. 赣中丘陵旱地红壤及其各级颗粒的理化特性. *土壤学报*, 1990, 21(4): 368–376.
- [9] 熊毅, 许翼泉, 陈家坊. *土壤胶体*. 北京: 科学出版社, 1983.
- [10] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. *可变电荷土壤的电化学*. 北京: 科学出版社, 1996.
- [11] 王英英, 温华, 史小云, 等. 土壤矿质胶体对镉的吸附-解吸热力学与动力学研究. *安全与环境学报*, 2006, 6(3): 72–76.
- [13] 鲍士旦. *土壤农化分析*(第三版). 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [14] 卢纹岱. *SPSS for Windows 统计分析*(第三版). 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [15] 王芳, 郑瑞伦, 何刃, 等. 氯离子和乙二胺四乙酸对镉的植物有效性的影响. *应用生态学报*, 2006, 17(10): 1953–1957.
- [16] 孙约兵, 周启星, 任丽萍. 镉超富集植物球果蕨菜对镉-砷复合污染的反应及其吸收积累特征. *环境科学*, 2007, 28(6): 1355–1360.
- [17] 丁园, 宗良纲. 不同土壤重金属复合污染的有效态离子冲量表征. *环境污染与防治*, 2003, 25(3): 173–175, 178.
- [19] 卢豪良, 严重玲. 秋茄(*Kandelia candel* (L.))根系分泌低分子量有机酸及其对重金属生物有效性的影响. *生态学报*, 2007, 27(10): 4173–4181.
- [22] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响. *环境化学*, 2005, 24(5): 545–549.
- [23] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究. *土壤学报*, 2002, 39(1): 29–36.