

海三菱蘆草(*Scirpus mariqueter*)根际沉积物中重金属生物有效性的影响因素*

朱鸣鹤¹ 张效龙² 黄绍堂³ 方飙雄¹ 蒋艳敏¹ 丁德文² 陈捷⁴

(1. 宁波大学 宁波 315211; 2. 大连海事大学环境科学与工程学院 大连 116026;
3. 宁波市出入境检验检疫局 宁波 315012; 4. 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

提要 采用野外连续调查和实验分析方法,连续 3 年研究了海三菱蘆草根际沉积物重金属(Cu、Zn、Pb 和 Cd)生物有效性的主要影响因素(生长季节、pH、P、Eh 和 DO 等)。结果表明,植物不同生长季节的变化影响根际沉积物生物有效性的季节变化。具体表现为:Cu 和 Pb 均在春、夏季可交换态含量较高,生物有效性较高,而秋、冬季可交换态较低,生物有效性较低,但碳酸盐结合态和铁锰氧化态二者之和也比较高,具有一定的潜在生物有效性;Zn 在任何季节的可交换态比例均不高,以有机结合态和残渣态的形态为主,生物有效性较低;Cd 一般以残渣态为主,基本不具有生物有效性。pH 值下降,春、夏季可交换态和铁锰氧化物结合态增加,而有机结合态和碳酸盐结合态减少,提高了生物有效性,而秋、冬季正好相反;磷对重金属生物有效具有直接影响的为无机磷,春、夏季随着无机磷的减少,pH 值下降,提高了生物有效性。春、夏季根际 Eh 和溶解氧含量增加,降低了其生物有效性。

关键词 重金属,海三菱蘆草,根际沉积物,生物有效性,环境影响因素

中图分类号 X174

植物原位修复效果好坏的影响因素主要有环境条件[土壤类型及土壤基本理化性质(包括土壤水分、养分、温度、湿度、pH、Eh(氧化还原电位)、有机质含量、DO(溶解氧)、孔隙度和颗粒粒径、根系分泌物和菌根微生物等)、污染物性质、植物种类、植物生长季节、根系分布和污染物浓度和滞留时间等。植物一般主要通过根系对周围微生态环境产生影响,植物根系是沉积物污染物与植物连接的纽带,它使植物根际环境与非根际环境的 pH、Eh、DO 和微生物数量、重金属总量和化学形态等方面存在显著不同。因此植物根际效应的研究近年来已成为人们研究的热点领域(谢红霞, 2006¹⁾; 徐莉等, 2008; McGrath *et al.*, 2003; McNear *et al.*, 2007; Singer *et al.*, 2007; Yanai

et al., 2006)。重金属在土壤溶液中的化学形态很大程度上决定了土壤中重金属的活性和生物有效性,植物通过特殊复杂的根圈效应而改变根际特殊环境从而影响重金属在土壤中的生物有效性。而且重金属的积累能力和生物毒性不仅与其总量有关,还与其形态密切相关,不同的形态产生不同的环境效应。研究重金属的存在形态,有利于了解其迁移转化机理、阐明其生理作用特征,因此,确定重金属的活性形态及其影响因素逐渐成为根际研究的重点。

目前虽有学者对于重金属污染滨海湿地中的盐沼植物的植物累积吸收和根际环境效应进行了一些初步研究(谢红霞, 2006¹⁾; 赵庆等, 2007; 毕春娟等, 2003a, b; 朱鸣鹤等, 2006),但是一般只侧重于对植

* 宁波市自然科学基金项目, 2006A610080 号、2007A610056 号; 宁波市海洋渔业局项目, 9-19 号, 2006.9—2009.9; 宁波大学科研基金项目, XK200562 号、XY0600062 号; 宁波大学人才引进项目, 2005.10—2007.10; 宁波市 4321 人才工程项目, 2007.3—2011.3; 王宽诚基金资助。朱鸣鹤, 博士, 副教授, E-mail: zhuminghe1998@yahoo.com.cn

1) 谢红霞, 2006. 长江口潮滩芦苇与互花米草中重金属累积的比较研究. 华东师范大学硕士学位论文, 39—54

收稿日期: 2008-11-16, 收修改稿日期: 2009-02-08

物根际重金属总量和化学形态分布情况方面,而并未深入研究植物根际沉积物重金属生物有效性随季节发生变化时如何受周围介质影响。研究根际沉积物中重金属的生物有效性的作用机理和影响因素,对于调节影响因素因子来提高植物原位修复的效果具有重大意义。本文以杭州湾南岸土著优势植物海三菱蔗草根际沉积物中常见重金属(以 Cu、Zn、Pb 和 Cd 为例)生物有效性随生长季节发生改变时其所对应的环境介质中主要环境影响因子(pH、Eh、P、生长季节、有机质等)的改变之间的关系为研究对象,深入探讨根际土壤环境条件对重金属的生物有效性的制约机理,以期揭示植物修复作用的影响机制。

1 实验区域、材料与方法

1.1 研究区域的自然地理概况

杭州湾南岸地区由于近年来社会经济的迅速发展,钱塘江、曹娥江和甬江等径流挟带大量污染物质(典型的如营养盐和重金属)入海,其中一部分随悬浮泥沙沉淀积累在河口地区滨岸潮滩沉积物中,形成各种污染物质的蓄积库或汇。杭州湾南岸属于淤涨型海岸,共有 5 个主要群落类型,以互花米草群落、海三菱蔗草群落和芦苇群落居优势,面积分别为 5258 公顷、656 公顷和 330 公顷。根据前期调查研究,以重金属污染比较严重的宁波慈溪崇寿镇附近的滩涂为采样区域,海三菱蔗草是该区域的优势植物,是莎草科(Cyperaceae)、草属(*Scirpus*)的一种多年生草本植物,具有地下根状茎和球茎,能耐受一定的土壤盐度,在土壤盐度 0%—0.4%中生长良好,全年生长期从 3 月下旬到 11 月下旬,在中潮位地带生长最好,其密度和单株生物量最高,形成密集的单种群草场,群落外貌整齐,结构简单,季相明显。其春季(4—5 月)平均密度通常为 1200 株/m²,盖度为 50%,地上生物量为 80g/m²(干重);秋季(9—10 月)平均密度为 3100 株/m²,盖度为 70%,地上生物量为 630g/m²(干重)。

1.2 样品采集方法

在野外实地考察后,选择海三菱蔗草生长较好的潮滩并跟踪植物生长季节于 2006—2008 年连续 3 年分别于每年 4—5 月(春季)、6—7 月(夏季)、9—10 月(秋季)和 11—12 月(冬季)对根际沉积物进行季节性连续采样。根际土采样,选择相似大小的植株,将植株整棵完好挖出,取附着于细小根系表面约 3cm 厚度的土壤(与陆地土壤不同),每个样区采集 5 个样点,每次采用棋盘式布点方法各采 20 个样品。样品的采

样、贮存、运输以及其它各个要素均根据《海洋调查规范》(国家海洋局,1995)执行。采集的样品装入可密封的聚乙烯塑料袋中,随即带回到实验室进行预处理,将根际沉积物去除杂物,低温烘干(< 50 °C),用玛瑙研磨均匀后,过 200 目的尼龙网筛后保存。

1.3 分析方法及数据处理

按土:水(质量比) = 1:5 振荡后,用梅特勒-托利多 Delta320 pH 计测定 pH 值;沉积物中的总磷(TP)和无机磷(IP)采用 Aspila 法测定,用差值法求得有机磷(OP);金属形态分析时称取 1.0g 过筛后沉积物,用 HClO₄(6ml)-HNO₃(10ml)混合酸消化,用 5%的 HNO₃ 稀释定容到 50ml。按滩涂沉积物常用方法——Tessier 连续提取方法(Tessier *et al.*, 1979)分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机物结合态和残渣晶格态,待测溶液中的重金属 Cd 用石墨炉原子吸收法测定(美国 Perkin-Elmer 公司 5110ZL 型),另外 3 种元素用等离子光谱仪(JY38S, 法国 Jobin Yvon 公司)测定,其仪器检测限分别为 0.007、0.011、0.012 和 0.007 μg/ml,另外随机抽取根际沉积物样品做 3 次重复实验,Cu、Pb、Zn 和 Cd 的标准偏差分别为 7%、5%、9%和 3%;利用 Eh 值计测定溶液的氧化还原电位 Eh 值。所用试剂均为分析纯或优级纯。采用 Microsoft Excel 2000 和 SPSS 11.0 统计分析软件进行数据分析及差异显著性检验。

2 结果与讨论

生物有效性是指重金属对生物产生毒性效应或能被生物吸收的部分,包括生物毒性和生物可利用性(郭明新等,1998),已报道的毒理学实验结果证明(李永富等,2008),重金属的生物有效性主要决定于其可溶性(尤其是水可溶性)。虽然植物吸收重金属有随土壤中重金属浓度增加的趋势,但植物根系对重金属的吸收主要与重金属的形态有关。可交换态易被植物利用吸收,碳酸结合态和铁锰结合态在 Eh 和 pH 改变时也会释放到水体而易被吸收,但有机结合态不太容易被生物吸收。因此,除残渣态外,其余形态的重金属都可被直接或间接吸收,而根际环境中发生的物理、化学和生物过程及其相互作用则直接影响着重金属在各地球化学相中的分配。一般情况下,根系活动能活化根际中的重金属,促进其生物有效性(余国营等,1997)。

影响根际沉积物中重金属的生物有效性的主要因素有:土壤类型及土壤基本理化性质[包括土壤水

分、养分、温度、湿度、pH、Eh(氧化还原电位)、DO(溶解氧)、有机质含量、孔隙度和颗粒粒径、根系分泌物和菌根微生物等]、污染物性质、植物种类、植物生长季节、根系分布和污染物浓度和滞留时间等。植物一般主要通过根系对周围微生态环境产生影响,植物根系是沉积物污染物和植物连接的纽带,它使植物根际环境与非根际环境的 pH、Eh、DO 和微生物数量、重金属总量和化学形态等方面存在显著不同。

2.1 植物不同生长季节对根际沉积物中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 生物有效性的影响

植物不同生长季节的变化会引起根际沉积物温度的变化,而温度的季节性变化反过来会影响盐沼植物根际的氧化还原反应。春、夏季,植物生长活跃,在根系泌氧作用下,根际处于一种氧化状态;秋、冬季为植物休眠期,土壤处于厌氧条件,氧化作用明显降低(Williams *et al.*, 1994)。因此常见重金属的不同化学形态及生物有效性也会随生长季节的变化出现相应的变化(表 1)。由表 1 可知,在 3 年内,随植物生长周期为 1 年的季节变化,4 种重金属呈现周期性变化规律,年度各种化学形态含量变化不明显,体现植物生长特性对根际沉积物影响的一般规律。

从具体的元素来看,Cu 和 Pb 化学形态季节变化情况比较相似,一般均在春、夏季的可交换态含量比较高,生物有效性较高,而冬、春季可交换态较低,生物有效性较低。但春季和冬季的碳酸盐结合态与铁锰氧化态二者之和也比较高,具有一定的潜在生物有效性,这些物质在周围环境介质发生变化时也可能变成具有生物有效性的成分,这可能与植物特有的生理机制使得植物倾向于利用并主动吸收上述 2 种元素有关。Zn 与上述 2 种元素情况完全不同,无论在哪个季节,可交换态比例均不高,一般以植物不容易吸收的有机结合态和残渣态的形态存在,这是由于植物对该元素可能采取了拒抗的生理机制。而且值得一提的是,在秋季和冬季 Zn 的可交换态有所提高,这可能是由于植物在冬季和秋季生理活动减弱,该元素被植物吸收的部分可能又会重新析出,因此其生物有效性在秋、冬季比较高,但也可能造成植物被动吸收该元素。Cd 与前面 3 种元素的规律不同,具有一定的特殊性,一般以残渣态为主,其它的差别不大,特别是可交换态未检出的比较多,表明植物对该元素利用不高。

2.2 pH 对根际沉积物中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 生物有效性的影响

由表 2 可知,根际沉积物的 pH 一般在 4.9—6.7 之间变动,这符合一般盐沼长有植物根系的沉积物中 pH 一般总是小于 7.0 的规律(Cacador *et al.*, 1996),并且一般均在春、夏季 pH 较小。结合表 3 发现,Cu、Zn、Pb 和 Cd 的可交换态和铁锰氧化物结合态与沉积物 pH 呈负相关关系,即上述 2 种形态含量随 pH 的增加而减少,而有机结合态和碳酸盐结合态与 pH 呈正相关关系;但 pH 与残渣态没有显著关系。这是因为根际环境中 pH 与溶解氧(DO)水平一般呈负相关关系(Cacador *et al.*, 1996),根际沉积物中溶解氧水平降低,pH 必然上升,使根际沉积物中铁锰氧化物结合态重金属元素减少,而碳酸盐结合态重金属元素上升。pH 下降时,特别是春、夏季,使可交换态重金属含量提高,从而提高了生物有效性,秋、冬季情况正好与之相反。重金属的生物有效性不仅受沉积物中 pH 的制约,同时它们在沉积物中的物理化学平衡(如吸附或解吸)又会反过来影响根际微环境中的 pH 等因素。

2.3 磷对根际沉积物中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 生物有效性的影响

由表 2 可知,根际沉积物中总磷一般以无机磷的形态存在为主,在同一年度内,总磷含量表现为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季。在土壤根际环境中,磷主要通过根际土壤的酸化作用及根系与真菌联合共生等作用影响重金属离子的迁移转化及吸收。土壤根际 pH 变化是控制土壤重金属环境化学反应的最主要因素之一,一般情况下,土壤 pH 下降都导致重金属离子的移动性增强,同时化能改变磷酸盐的形态,在低 pH 情况下,磷主要以 $H_2PO_4^-$ 形态存在,而在高 pH 时,则以 HPO_4^{2-} 形态为主。结合表 3 进一步可知,无机磷与 4 种重金属化学形态存在一定的相关性,尤其突出表现为与可交换态和碳酸盐结合态呈正相关性,而与铁锰氧化物结合态和有机结合态呈负相关性。磷对重金属生物有效的具有直接影响的为无机磷,秋、冬季随着磷的增加使得沉积物中 pH 不断增加,降低了 4 种金属的生物有效性。而对于无机磷中到底是哪种形态的磷起主导作用,有待进一步研究。

2.4 Eh 和 DO 对根际沉积物中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 生物有效性的影响

根际的氧化还原电势与溶解氧水平不同于非根

表1 根际沉积物中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的形态年度季节变化及显著性检验
 Tab.1 Seasonal changes in fraction content of Cu, Zn, Pb and Cd in rhizosphere sediments

化学形态		2006 年				2007 年				2008 年			
		春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季
Cu	a	15.9±0.2	19.9±1.2	8.4±1.1	4.3±1.0	14.9±0.1	20.1±1.12	9.4±1.0	9.3±1.3	13.9±0.3	22.9±2.2	9.4±1.1	3.3±1.4
	b	13±0.1	14.8±1.3	14.4±1.2	10.2±2.2	10±0.21	16.8±1.43	7.4±1.2	12.2±2.1	12.3±0.1	16.8±1.6	16.4±1.2	13.2±2.3
	c	2.5±0.3	25.1±2.1	6.3±1.7	5.2±1.1	12.8±0.43	22.1±2.2	6.2±1.5	18.3±1.7	4.5±0.3	27.1±2.4	5.3±1.7	45.2±1.2
	d	3.8±1.0	19.2±3.0	11.1±1.9	5.8±1.4	3.5±1.0	17.2±3.1	9.8±1.3	14.1±1.9	7.8±1.0	18.2±3.0	12.1±1.7	9.8±1.3
	e	6.4±1.1	57.4±4.5	24.5±2.7	10.3±2.3	8.4±1.3	47.4±4.9	27.5±2.7	19.3±2.2	10.4±1.1	52.4±4.0	34.5±1.7	17.3±2.2
Zn	a	7.6±0.1	8.8±1.1	16.1±2.2	16.6±2.2	2.6±0.1	7.8±1.1	10.1±2.3	10.6±1.2	7.6±0.1	7.8±1.0	10.1±2.0	12.6±1.0
	b	10.1±0.3	11.2±2.2	8.8±1.1	12.3±1.9	10.1±0.3	13.2±2.4	6.8±1.1	15.3±2.0	8.1±0.3	10.2±1.2	18.8±1.3	12.8±1.5
	c	7.2±0.4	7.5±0.9	4.3±0.7	9.2±0.9	7.2±0.4	7.7±1.9	6.3±2.0	10.2±1.1	6.2±0.4	5.5±0.7	14.3±3.1	8.2±0.5
	d	18.3±0.6	21.3±2.9	40.8±3.3	21.6±1.3	18.3±0.6	24.3±1.9	50.8±8.7	18.6±2.0	14.3±0.6	24.3±2.4	30.8±2.4	22.7±1.3
	e	27.2±1.2	67.5±2.2	137.7±4.4	27.7±2.7	27.2±1.2	87.5±5.2	157.7±9.0	37.7±3.0	25.2±1.1	89.5±3.3	157.9±2.2	47.5±2.2
Pb	a	21.1±2.5	15.7±1.8	8.7±1.1	7.6±0.2	18.1±2.5	16.7±1.2	8.3±1.0	7.0±0.1	21.1±2.5	15.7±1.8	8.7±1.1	7.6±0.2
	b	1.8±0.5	17.4±2.0	8.1±0.3	15.4±1.4	1.1±0.4	16.4±2.0	8.1±0.3	17.4±1.4	1.8±0.5	17.4±2.0	15.4±1.4	8.1±0.3
	c	3.5±0.9	27.6±2.2	3.1±0.8	10.9±0.8	3.1±0.7	27.6±2.2	3.1±0.8	13.9±0.6	3.5±0.9	27.6±2.2	10.9±0.8	3.1±0.8
	d	2.8±0.3	21.1±1.9	14.4±2.2	6.0±1.1	2.0±0.2	21.1±1.9	12.4±2.1	6±1.1	2.8±0.3	21.1±1.9	14.4±2.2	6±1.1
	e	7.6±1.2	50.6±2.2	39.1±5.6	10.1±1.2	8.6±0.1	45.6±2.3	37.1±3.6	10.1±1.2	7.6±	50.6±	39.1±5.6	10.1±1.2
Cd	a	—	0.12±0.01	—	—	0.15±0.02	—	—	—	0.15±0.02	—	—	—
	b	0.25±0.05	0.23±0.02	0.23±0.02	—	0.26±0.03	0.25±0.01	0.23±0.02	—	0.22±0.03	0.25±0.03	0.23±0.03	—
	c	0.14±0.02	0.22±0.02	0.25±0.02	0.22±0.01	0.16±0.02	0.2±0.02	0.26±0.03	0.21±0.03	0.14±0.02	0.24±0.02	0.24±0.02	0.21±0.01
	d	0.36±0.02	0.12±0.01	—	0.11±0.05	0.33±0.02	0.1±0.03	—	0.11±0.04	0.32±0.03	0.21±0.02	—	0.15±0.03
	e	0.81±0.02	0.75±0.02	0.52±0.11	0.44±0.03	0.72±0.03	0.66±0.04	0.53±0.03	0.42±0.05	0.80±0.02	0.17±0.03	0.52±0.03	0.43±0.02

注：n = 5。a. 可交换态，b. 碳酸盐结合态，c. 铁锰氧化物结合态，d. 有机结合态，e. 残渣态。以下同。“—”表示未检出

表 2 根际沉积物周围环境介质主要影响因子的年度季节变化及显著性检验
Tab.2 Seasonal changes in several primary environment factors in rhizosphere sediments

年度	季节	影响因子				
		pH	TP(g/kg)	IP(g/kg)	OP(g/kg)	Eh(mV)
2006 年	春季	5.5±0.2	250±5	185±2	56±3	400±12
	夏季	5.2±0.3	230±2	170±4	60±5	550±20
	秋季	5.7±0.5	350±4	282±6	68±5	370±16
	冬季	6.2±0.5	421±8	350±	70±5	217±11
2007 年	春季	5.0±0.1	275±5	185±2	90±3	395±10
	夏季	5.3±0.2	240±2	175±6	65±7	560±10
	秋季	5.9±0.3	375±4	260±5	115±8	350±9
	冬季	6.2±0.2	470±10	400±15	70±6	220±13
2008 年	春季	5.3±0.1	258±15	188±12	70±13	410±12
	夏季	5.2±0.2	330±20	270±14	60±7	555±20
	秋季	5.6±0.1	550±4	482±6	68±6	365±10
	冬季	6.3±0.2	597±8	460±16	135±5	230±13

际。由于根系和根际微生物的呼吸耗氧,旱作下根际的 Eh 一般可降低 50—100mV(刘志光, 1993)。湿地植物由于具有特殊的根系泌氧功能,根际的 Eh 和溶解氧水平要高于非根际的(Steinberg *et al.*, 1996)。Cacador 等(1996)指出,非根际的氧化还原电势一般为负值,而在根密度很大的表层沉积物(5—15cm)中, Eh 为正值。根际的氧化状态取决于植物的生长介质、植物体以及根际微生物组成的系统整体。

由表 2 可知,植物根际沉积物 Eh 值均为正值,与 Cacador 等(1996)研究结果一致,并且随植物生长季节变化发生一定的变化,春季到夏季时逐渐增加,而从夏季开始逐渐减少,这是由于植物根系密度增加,根际的亚铁、亚锰和有机还原性物质含量降低的结果,并且还与根际中的这些可溶性有机物的酸性、还原和络合能力密切相关,同时还受那些能与可溶性有机物发生作用的铁、锰氧化物的影响。此外,根际在缺 O₂ 和 NO₃⁻ 的情况下,其氧化还原状况大体上反映了可溶性有机物与铁、锰的氧化物间相互作用的结果,并且可能引起对植物有利或有害的根际效应(刘志光, 1993)。

进一步对 Eh 和化学形态含量的相关性研究发现(表 3), Eh 与铁锰氧化态呈一定的负相关性,由根际的氧化还原状况与可溶性有机物和氧化物作用的关系可以得知,首先,根际中具有较多的可溶性有机还原物时,可直接引起铁锰氧化态含量的下降。但在有铁、锰的氧化物时,这些可溶性有机物反过来又可通过在其固相表面的吸附和其它化学反应,将其中的

铁、锰还原溶出,同时通常使氧化还原状况保持在弱度或中度还原状况(见表 2 的 pH 季节变化)。其次,根际中的可溶性有机物,其为酸性且具有络合 Fe、Mn 能力者,可以促进氧化铁、锰的还原和溶解作用,有利于还原状况的发展。因此在根际的铁、锰氧化物是一种潜在而有效的氧化剂,对根际土壤的氧化缓冲容量有一定的贡献。由于根际 Eh 和溶解氧含量的增加,在植物根系周围会形成一层红黄色的水合氧化铁沉淀或根际结核,在此过程中同时富集了重金属,从而降低了它们的生物有效性。另外,根际中的可溶性有机物对氧化物的作用可能改变氧化物表面积和表面电荷性质,并使之活化或溶解,结果将使多种元素尤其是微量营养元素的活动性、反应活性和对生物的有效性或毒性增加,具有多方面的实际意义,应引起更多的关注。

3 结论

(1) 植物不同生长季节的变化影响根际沉积物生物有效性的季节变化。具体表现为: Cu 和 Pb 一般在春、夏季的可交换态含量较高,生物有效性较高;而秋、冬季可交换态含量较低,生物有效性较低;但春季和冬季碳酸盐结合态和铁锰氧化态二者之和也比较高,具有一定的潜在生物有效性。Zn 无论在哪个季节,可交换态比例均不高,一般以植物不容易吸收的有机结合态和残渣态的形态存在,生物有效性较低; Cd 一般以残渣态为主,其它的差别不大,特别是可交换态未检出的比较多,基本不具有生物有效性。

表 3 重金属各形态含量与根际沉积物环境影响因子的相关性
Tab.3 Correlation between the contents of different fractions of heavy metals and environment factors

影响因子	化学形态	Cu	Zn	Pb	Cd	影响因子	化学形态	Cu	Zn	Pb	Cd
pH	a	-0.92**	-0.91**	-0.87	-0.72	OP	a	-0.44	0.26	0.44	-0.61
	b	0.82*	0.87	0.95**	0.71		b	0.24	0.54	-0.11	0.32
	c	-0.88	-0.78	-0.98**	-0.85*		c	0.17	-0.39	-0.42	0.24
	d	0.76	0.91**	0.83	0.76		d	-0.18	0.13	-0.22	-0.36
	e	-0.26	0.36	0.27	-0.11		e	0.35	-0.21	0.33	0.28
TP	a	-0.34	0.26	0.37	-0.34	Eh(mV)	a	0.21	-0.13	-0.15	0.17
	b	0.27	0.45	-0.11	0.12		b	0.13	0.11	-0.14	0.27
	c	0.15	-0.31	-0.42	0.21		c	-0.87	-0.91	-0.94	-0.93
	d	-0.17	0.11	-0.22	-0.33		d	0.59	-0.11	0.17	-0.19
	e	0.35	0.21	0.17	0.23		e	0.15	0.18	-0.22	0.23
IP	a	0.78	0.93	0.95	0.78						
	b	0.81	0.91	0.88	0.85						
	c	-0.77	-0.86	-0.89	-0.82						
	d	-0.81	-0.83	-0.68	-0.79						
	e	0.11	-0.16	0.56	0.32						

* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$

(2) Cu、Zn、Pb 和 Cd 的可交换态和铁锰氧化物结合态随沉积物 pH 增加而减少, 而有机结合态和碳酸盐结合态随 pH 增加而增加; 特别是在春、夏季, pH 下降会使可交换态重金属含量提高, 从而提高了生物有效性。

(3) 磷主要通过根际土壤的酸化作用及根系与真菌联合共生等作用影响重金属离子的迁移转化及吸收, 土壤根际磷一般通过间接改变 pH 来控制土壤重金属环境化学反应, 无机磷与可交换态和碳酸盐结合态呈相关性, 而与铁锰氧化物结合态和有机结合态呈负相关性。对重金属生物有效性具有直接影响的为无机磷, 秋、冬季, 随着磷的增加使得沉积物中 pH 不断增加, 降低了 4 种金属的生物有效性。

(4) 根际沉积物 Eh 值均为正值, 且随植物生长季节变化发生一定的变化, 春季到夏季时逐渐增加, 而从夏季开始逐渐减少; 对 Eh 和化学形态含量的相关性研究发现, Eh 与铁锰氧化态呈一定的负相关性, 春、夏季, 由于根际 Eh 和溶解氧含量的增加, 在植物根系周围会形成一层红黄色的水合氧化铁沉淀或根际结核, 在此过程中同时富集了重金属, 从而降低了它们的生物有效性。

关于植物根系分泌物如何通过改变根际 pH、Eh 等环境介质条件而间接影响重金属的生物有效活性; 有机酸、氨基酸、多肽等根系分泌物能否与重金属螯合而改变重金属在土壤中的结合形态以及活性。另外,

根际微生物的种群变化, 微生物与根系的相互作用以及微生物分泌物等, 所有可能对土壤重金属的生物有效性带来深刻影响的环境因子的调节影响机制, 以及复合污染情况对重金属生物有效性的改变等诸多问题, 还有待进一步的研究。

参 考 文 献

- 毕春娟, 陈振楼, 许世远, 2003a. 上海滨岸潮根际重金属含量季节变化及形态分布. 海洋与湖沼, 34(2): 194—199
- 毕春娟, 陈振楼, 许世远, 2003b. 芦苇与海三棱草中重金属的累积及季节变化. 海洋环境科学, 22(2): 6—9
- 朱鸣鹤, 丁永生, 丁德文, 2006. 翘碱蓬(*Suaeda heteroptera*)根际与非根际沉积物常见重金属总量及化学形态变化. 海洋与湖沼, 37(5): 393—400
- 刘志光, 1993. 根际的氧化还原状况与可溶性有机物和氧化物作用的关系. 土壤, 25(5): 234—237
- 李永富, 罗先香, 樊玉清等, 2008. 海洋沉积物中的镉及不同形态镉的生物有效性. 生态环境, 17(3): 909—913
- 余国营, 吴燕玉, 1997. 土壤环境中金属元素的相互作用及其对吸附特性的影响. 环境化学, 15(1): 30—36
- 国家海洋局主编, 1995. 海洋调查规范. 北京: 海洋出版社, 28—35
- 赵 庆, 郑祥民, 胡志平等, 2007. 崇明岛滨岸滩地植物系统中重金属元素的分布累积与相互关系. 环境科学研究, 20(6): 44—47
- 徐 莉, 滕 应, 张雪莲等, 2008. 多氯联苯污染土壤的植物—微生物联合田间原位修复. 中国环境科学, 28(7): 646—650
- 郭明新, 林玉环, 1998. 利用微生态系统研究底泥重金属的生

- 物有效性. 环境科学学报, 18(3): 325—330
- Cacador I, Carlos Vale, Fernando Catarino, 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus Estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 21(42): 393—403
- McGrath S P, Zhao F J, 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(3): 277—282
- McNear D H, Chaney R L, Sparks D L, 2007. The effects of soil type and chemical treatment on nickel speciation in refinery enriched soils: A multi-technique investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9): 2190—2208
- Singer A C, Bell T, Heywood C A, 2007. Phytoremediation of mixed contaminated soil using the hyperaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*: Evidence of histidine as a measure of phytoextractable nickel. *Environmental Pollution*, 147(1): 74—82
- Steinberg S L, Coonrod H S, 1996. Oxidation of the root zone by aquatic plants growing in gravel-nutrient solution culture. *Journal of Environment Quality*, 23: 907—913
- Tessier A, Campbell P G, Blason M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844—851
- Williams T P, Bubb J M, Lester J N, 1994. Metal accumulation within salt marsh environments: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 28(5): 277—290
- Yanai J, Zhao F J, McGrath S P *et al*, 2006. Effect of soil characteristics on Cd up take by the hyperaccumulator, *Thlaspi caerulescens*. *Environmental Pollution*, 139(1): 167—175

FACTORS AFFECTING BIOAVAILABILITY OF HEAVY METAL IN RHIZOSPHERE OF *SCIRPUS MARIQUETER*

ZHU Ming-He¹, ZHANG Xiao-Long², HUANG Shao-Tang³, FANG Biao-Xiong¹,
JIANG Yan-Min¹, DING De-Wen², CHEN Jie⁴

(1. Ningbo University, Ningbo, 315211; 2. Environmental Science and Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian, 116026; 3. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo, 315012; 4. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023)

Abstract A three-year successive field investigation and laboratory analysis were conducted for factors affecting bioavailability of heavy metal (Cu, Zn, Pb and Cd) in rhizosphere of *Scirpus mariqueter*. The factors include plant growth season, pH, phosphorus, Eh and dissolved oxygen. Results indicate that season alternation affects the bioavailability; and the exchangeable contents of Cu and Pb are higher in spring-summer with higher bioavailability accordingly, but lower in autumn and winter with lower bioavailability. Particularly, the combination of carbonate and ferro-manganese oxides contents of Cu and Pb is also higher, indicative of potential bioavailability. However, the content of exchangeable Zn is low but the organic-bounded and residues that account for its low bioavailability. For Cd, mostly it is in the residue of no bioavailability. In spring and summer with the increase of pH, both the exchangeable and the ferro-manganese oxides increased, while the organic-bounded and the carbonate decreased, which improved their bioavailabilities. Furthermore, in autumn and winter, the scenario is opposite to that of spring and summer. Inorganic phosphorus affect directivity the bioavailability in spring and summer, resulting in decrease of pH because of inorganic phosphorus decline. The bioavailability of heavy metal decreased with the increase in Eh and dissolved oxygen.

Key words Heavy metal, *Scirpus mariqueter*, Rhizosphere sediments, Bioavailability, Environment factors