

镉胁迫下红树林沉积物中水溶性有机物的变化^{*}

叶彬彬 严重玲^{**}

(厦门大学生命科学学院 福建厦门 361005)

摘要 在温室条件下采用根箱法,研究了在不同浓度镉(Cd, 0~50 mg kg⁻¹)胁迫下红树植物秋茄幼苗生长的土壤中水溶性有机碳(DOC)和水溶性有机氮(DON)的浓度变化.研究表明,秋茄沉积物中DOC和DON含量随Cd胁迫浓度的增加出现不同程度先降后升再降的趋势,DOC含量在土壤Cd处理浓度为10 mg kg⁻¹和30 mg kg⁻¹时分别达到谷值(0.134 mg g⁻¹)和峰值(0.190 mg g⁻¹).除了R5层(30 mg kg⁻¹ Cd处理时DOC含量高于对照组),其他土层的对照组DOC含量均高于Cd处理组的DOC含量. DON含量在土壤Cd处理浓度为5 mg kg⁻¹和20 mg kg⁻¹时分别达到谷值(0.075 mg g⁻¹和0.081 mg g⁻¹),在10 mg kg⁻¹和30 mg kg⁻¹时分别达到峰值(0.117 mg g⁻¹和0.138 mg g⁻¹).这表明沉积物中的DOC和DON在低浓度的Cd胁迫下可与Cd相互作用,降低Cd的有效性,反映秋茄对低浓度的Cd有一定的抵抗能力.高浓度的Cd胁迫可能刺激秋茄根系分泌和改变土壤微环境.与非根际层土壤相比,根际层的DOC和DON含量较高.图3表2参18

关键词 镉;水溶性有机碳;水溶性有机氮;红树林沉积物;根际层

CLC S153.6 ◇ Q945.78

Effects of Cd on Dissolved Organic Matters in Mangrove Sediments^{*}

YE Binbin & YAN Chongling^{**}

(Laboratory of Pollution Ecology, School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract Soil-culture medium was used to investigate the effects of cadmium on dissolved organic carbon (DOC) and nitrogen (DON) in mangrove sediments. The seedlings of *Kandelia candel* (L.) Druce were cultured in greenhouse supplied with a series of cadmium concentrations (0~50 mg kg⁻¹) from the beginning of May to the end of December in 2004. After harvest, the contents of DOC and DON in mangrove sediments were measured. The results showed that the content of DOC decreased first at lower Cd levels, which might be regarded as a self-protecting function of plants. After they reached the lowest value (0.134 mg g⁻¹) at cadmium concentration of 10 mg kg⁻¹, the content of DOC increased, reaching the peak value (0.190 mg g⁻¹) at cadmium concentration of 30 mg kg⁻¹. The content of DON had two lowest values (0.075 mg g⁻¹ and 0.081 mg g⁻¹), when the cadmium concentrations were 5 mg kg⁻¹ and 20 mg kg⁻¹. And it reached the peak values, 0.117 mg g⁻¹ and 0.138 mg g⁻¹, when cadmium concentrations were 10 mg kg⁻¹ and 30 mg kg⁻¹, respectively. These results indicated that DOC and DON in mangrove sediments could be combined with cadmium at its lower concentration. Higher concentration of cadmium might induce more root secretion and metabolizable production from mangrove, and result in the increase of DOC and DON. Compared with non-rhizosphere soil, both contents of DOC and DON in rhizosphere were higher than those in any other soil layers, indicating that relatively high DOC and DON contents presented in rhizosphere soil. Fig 3, Tab 2, Ref 18

Keywords cadmium; dissolved organic carbon; dissolved organic nitrogen; mangrove sediment; rhizosphere

CLC S153.6 ◇ Q945.78

重金属是一种重要的环境污染物.重金属在土壤中的毒性与其存在的形态有很大关系,它不仅受到土壤pH、土壤质地、阳离子代换量等因素的影响,而且土壤中有机质的种类及含量也会产生影响,特别是表层土壤中有机质的含量及组分更是不容忽视^[1-3].作为土壤有机质中最活跃的组分——土壤水溶性

有机物(DOM)与重金属相互作用,可以在相当程度上改变重金属的迁移活性和生物有效性^[4].近年来,土壤溶解有机物对重金属的溶解性、形态、移动性及其有效性的影响尤为引人注目,已成为土壤环境化学的研究热点^[5-6].DOM泛指能够溶解于水、酸或碱溶液中的有机质.严格地说,这只是一个操作上的定义,DOM的化学含义至今尚没有完全确定.研究者更多地关注了土壤中水溶性有机质组分,不仅因为这部分DOM在污染物迁移转化过程中表现出较强的影响力,而且它们比溶解于酸或碱溶液中的有机质更能代表自然条件下土壤溶液中DOM^[7].已有的研究比较重视水溶性有机碳(DOC)对污染物的作用,而对于水溶性有机氮(DON)的作用研究较少.本实验采用根箱法,不仅区分根际土和非根际土,而且根据距离植物的远近将根箱内的土壤分为5层,更有利于系统研究植物和重

收稿日期:2007-01-16 接受日期:2007-05-11

^{*}国家自然科学基金资助项目(Nos 30470301, 30530150, 40673064), 国家基础科学人才培养基金项目(J0630649)和福建省高校创新团队培育计划资助. Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos 30470301, 30530150, 40673064), the National Foundation of China for Fostering Talents of Basic Science (J0630649) and the Program for University Innovative Research Team of Science and Technology of Fujian, China

^{**}通讯作者 Corresponding author (E-mail: ycl@xmu.edu.cn)

金属对土壤中水溶性有机质含量的协同作用。

红树林是热带、亚热带海岸潮间带的木本植物群落,红树林沉积物对重金属有一定的沉积作用^[8]。本文以秋茄 [*Kandelia candel* (L.) Druce] 为例,采用根箱法,探讨在不同浓度的镉 (Cd) 胁迫下红树林沉积物中 DOC、DON 的变化,试图为揭示红树林对重金属污染的响应过程和机理提供一些基础数据。

1 材料与方法

1.1 土样采集地概况与土样前处理

试验样地位于福建九龙江南岸龙海市浮宫镇草埔头村 (24°24'N, 117°55'E), 河口海滩为红树林的分布地带, 该群落

为 1962 年人工营造的秋茄纯林, 林缘有少量白骨壤和桐花树伴生。土壤质地粘细, 颗粒大小较为均匀。土样采集时间为 2004 年 2 月, 取亚表层土 (5~20 cm)。处理前, 随机取土样若干, 自然风干, 拣去根系等杂质后研细, 过 2 mm 筛, 用于测定沉积物基本理化性质。测定方法参照鲁如坤主编的《土壤农业化学分析方法》^[9]。可溶性盐采用质量法 (水土 = 5:1) 测定; pH 值采用电位法 (水土 = 5:1) 测定; 有机质含量采用灼烧法测定 (在分析天平称取 3~4 g 沉积物样品, 在马弗炉中以 550 灼烧 8 h, 计算灼烧前后的质量差); 阳离子交换量采用乙酸铵法测定。Cd 的本底值采用原子吸收光谱法测定。测定结果如表 1。

表 1 沉积物的土壤理化性质

Table 1 Physicochemical characters of soil

理化指标 Physicochemical characters	pH (H ₂ O)	阳离子交换量 CEC (b/cm ² kg ⁻¹)	有机质 OM (w/mg kg ⁻¹)	水分含量 Water content (w/%)	盐度 Salinity (‰)	Cd (w/mg kg ⁻¹)
平均值 Average (N=9)	6.52	16.23	24.40	43.68	18.62	1.07
标准差 S.D.	0.17	0.69	1.52	2.09	0.66	0.07
CV/%	2.59	4.25	6.24	4.78	3.54	6.48

将沉积物分装在 9 个塑料桶里 (每桶 45 kg), 分别加入一定量的 CdCl₂, 使各桶沉积物中的 CdCl₂ 含量分别为 0、0.5、1、5、10、20、30、40、50 mg kg⁻¹ 湿重。每周加水, 混匀沉积物以尽量保持沉积物的初始状态并使 CdCl₂ 在土壤中均匀分布。

2 月后即盆栽前, 分别取各处理土样, 用 HF、HNO₃ 和 HClO₄ 消化后, 采用原子吸收光谱法测定 CdCl₂ 处理后土壤 (干重) 的实际 Cd 含量, 结果如表 2。

表 2 不同处理土壤中 Cd 的浓度

Table 2 Content of Cd in soil

编号 Number	w (CdCl ₂) / mg kg ⁻¹	总镉含量 (w/mg kg ⁻¹) Cd content before culture
9	0	1.16 ± 0.08
1	0.5	2.28 ± 0.07
2	1	3.43 ± 0.19
3	5	11.72 ± 0.43
4	10	24.68 ± 0.79
5	20	44.29 ± 0.14
6	30	70.41 ± 0.92
7	40	90.18 ± 2.78
8	50	112.86 ± 3.03

成熟的秋茄 (*K. candel*) 胚轴于 2004 年 4 月采自福建九龙江口龙海市浮宫镇红树林区, 选取生活力强、无病虫害且大小成熟度相近的胚轴进行培养。

1.2 盆栽实验

盆栽实验地点位于厦门大学生命科学学院温室, 培养期间平均温度为 23.4 °C、平均湿度为 65%。根箱尺寸为 400 mm × 200 mm × 250 mm。在根箱两侧按需分装 4 层, 按距离远近分为 R2 (距离 2 mm, 即根际层)、R3 (距离 1 cm)、R4 (距离 2 cm)、R5 (距离 5 cm), 其间用尼龙网隔开, 使根系生长局限在中央区。

共设 27 个根箱、9 个处理, 每个根箱栽种 15 棵秋茄胚轴, 每个处理设置 3 个重复。培养期 8 周, 培养期间每天用自来水

补足蒸发损失的水量。

1.3 土壤溶液的制备与测试分析

分别取 5.00 g 鲜土, 在 25 °C 下按照水土比 2:1^[10] 用双蒸水浸提, 恒温振荡 5 h, 于 12 000 r/min 下离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 得到土壤溶液, 并冷冻 (-20 °C) 保存。用比色法测定 DOC^[11] 与 DON^[9], 所有保存样品在 3 d 内测完。

1.4 数据统计分析

不同实验组间数据的比较采用单因素方差分析方法进行, 方差分析用 SPSS11.0 统计分析软件。

2 结果与分析

2.1 不同 Cd 处理下从 R5 到 R2 的 DOC 和 DON 浓度变化

从 R5 到 R2 各土层的 DOC 含量随 Cd 的增加变化趋势相似, 均呈现出先降后升的趋势 (图 1-A)。R2、R3 和 R5 层的 DOC 浓度在 Cd 处理浓度为 30 mg kg⁻¹ 时达到最高值, 分别为对照 (处理 9) 浓度的 1.02 倍、1.01 倍和 1.01 倍。R4 层的 DOC 浓度在 Cd 处理浓度为 30 mg kg⁻¹ 时达到峰值, 但该峰值显著低于对照处理, 为对照浓度的 0.79 倍。从 R5 到 R2 各土层的 DOC 浓度在 Cd 处理浓度为 10 mg kg⁻¹ 时达到最低值, 分别为对照浓度的 0.59 倍、0.62 倍、0.78 倍和 0.73 倍。方差分析结果表明, Cd 处理为 10 mg kg⁻¹ 时, DOC 浓度与对照处理浓度差异显著 ($P < 0.05$); Cd 处理为 30 mg kg⁻¹ 时, DOC 浓度与其他 3 个土层处理浓度差异显著 ($P < 0.05$)。

从 R5 到 R2 各土层的 DON 浓度在 Cd 胁迫下的变化趋势均呈现双峰曲线, 两个峰值分别出现在 Cd 处理浓度为 10 mg kg⁻¹ 和 30 mg kg⁻¹ 时 (图 1-B)。除了 R3 层的峰值高于对照浓度以外, R2、R4 和 R5 层的 DON 浓度均在对照处理时达到最高值。方差分析结果表明, Cd 处理浓度为 10 mg kg⁻¹ 和 30 mg kg⁻¹ 时, DON 浓度组间差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 不同土层的平均 DOC和 DON 浓度变化

Cd胁迫下, 4个土层的平均 DOC浓度大小关系如下: R2 (0.172 mg kg^{-1}) > R3 (0.161 mg kg^{-1}) > R5 (0.160 mg kg^{-1}) > R4 (0.156 mg kg^{-1}) (图 2-A); 4个土层的平均 DON浓度大小关系如下: R2 (0.124 mg kg^{-1}) > R5 (0.121 mg kg^{-1}) > R3 (0.097 mg kg^{-1}) > R4 (0.092 mg kg^{-1}) (图 2-B).

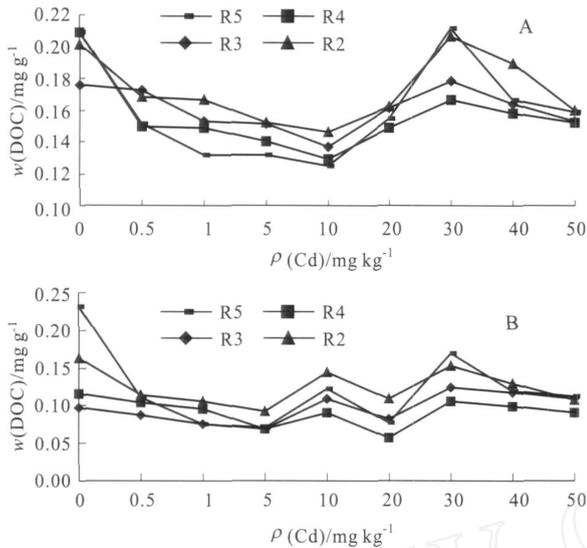


图 1 不同浓度 Cd胁迫下土层 R5 ~ R2 的 DOC和 DON 浓度变化

Fig 1 Change in DOC and DON concentrations from soil layers R5 to R2 under different Cd treatments

R2: =2 mm; R3: =1 cm; R4: =2 cm; R5: =5 cm. 下同 The same below

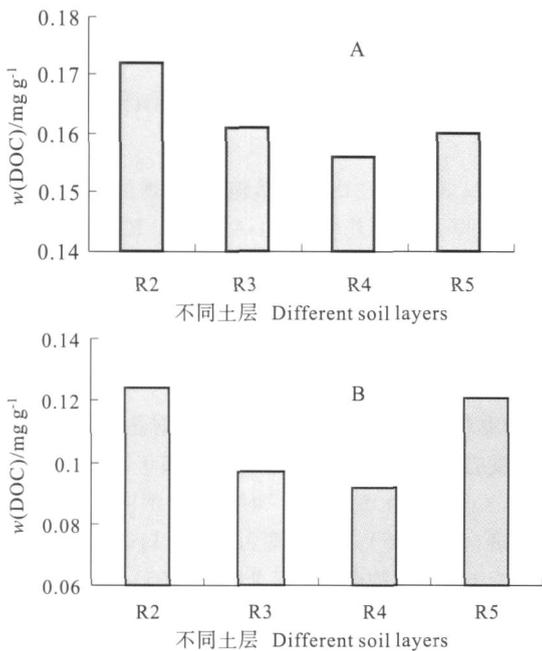


图 2 不同土层的平均 DOC和 DON 浓度

Fig 2 Average DOC and DON concentrations from R2 to R5

2.3 不同 Cd处理的平均 DOC和 DON 浓度变化

Cd胁迫下, 各土层的平均 DOC浓度变化呈单峰曲线, 分

别在 Cd处理浓度为 10 mg kg^{-1} 和 30 mg kg^{-1} 时达到谷值和峰值 (图 3-A), 是对照处理浓度的 0.67倍和 0.95倍.

Cd胁迫下, 各土层的平均 DON浓度变化呈双峰曲线, 分别在 Cd处理浓度为 10 mg kg^{-1} 和 30 mg kg^{-1} 时达到峰值 (图 3-B), 是对照处理浓度的 0.77倍和 0.91倍.

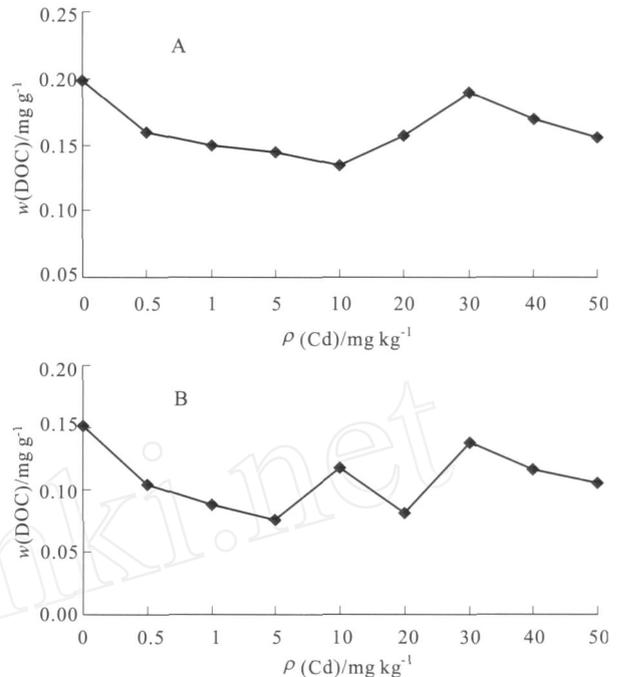


图 3 不同 Cd处理的平均 DOC和 DON 浓度

Fig 3 Average DOC and DON concentrations under different Cd treatments

3 讨论

3.1 Cd胁迫下沉积物中 DOC和 DON变化

吸附和解吸是重金属进入土壤后必然发生的反应过程. 而对重金属吸附机理的研究一直是土壤环境化学中一个重要课题. 关于有机质对重金属的吸附, 已有很多学者进行了大量研究. 其吸附作用可分为离子交换吸附、络合(螯合)吸附、专性吸附(选择吸附)等形式. 研究发现, 土壤中腐殖质、蛋白质、简单的脂肪酸、氨基酸、柠檬酸等溶解性有机质对重金属均有吸附作用.

陈同斌^[7]的研究指出, 草甸沼泽土、暗棕壤、河流沉积物和土壤淋滤液的 DOC含量分别为 2.86 mg g^{-1} 、 0.57 mg g^{-1} 、 0.25 mg g^{-1} 和 8.10 mg g^{-1} . 本实验的测得的红树林沉积物 DOC含量在 $0.134 \sim 0.199 \text{ mg g}^{-1}$ 之间, 与陈同斌所测得的河流沉积物 DOC含量较为接近.

本实验中, 秋茄沉积物在低浓度的 Cd ($< 5 \text{ mg kg}^{-1}$) 胁迫下, 其土壤的 DOC和 DON含量有下降的趋势, 说明 Cd与 DOM存在相互作用. 已有研究^[12]表明, 土壤水溶性有机质作为有机配位体, 由于含有羧基、羟基、羰基和甲氧基等活性功能团, 可以与铝、镉、铅、锌、铜等重金属元素之间发生络合作用形成无机复合物, 这将影响金属离子在土壤中的形态、迁移及生物有效性和毒性. 因此, 推测 DOC和 DON解吸进入土壤溶液后, 可能因为竞争吸附及与重金属离子形成难溶的有机-金属

络合物而降低其在土壤溶液中的含量. 这个结果表明, 红树植物能够抵抗一定浓度的 Cd 胁迫与土壤有机质对 Cd 的吸附作用有关. Cd 胁迫浓度为 $10 \sim 30 \text{ mg kg}^{-1}$ 时, 土壤的 DOC 含量呈增加趋势, DON 含量呈先降后升的趋势. 较高浓度的 Cd 胁迫可能对植物和土壤中的微生物有一定程度的刺激, 导致植物根际分泌物以及微生物代谢产物增多. Cd 胁迫浓度大于 30 mg kg^{-1} 时, 土壤 DOC 和 DON 含量下降. 谢晓梅^[13]指出, Cd 对土壤中微生物生物量的毒害作用随着 Cd 浓度的增加而增强. Cd 污染导致土壤微生物对碳素利用能力下降以及土壤微生物群落结构发生变化. 推测过高浓度的 Cd 胁迫可能对植物以及土壤微生物造成负面影响, 导致 DOC 和 DON 在土壤溶液中的含量减少.

土壤中微生物降解土壤有机质而产生的难溶的代谢废物可能是土壤中 DON 的主要来源^[14]. 孙波等^[15]指出, 微生物分解对土壤 DON 的产生起到重要作用, 并且 DOC 和 DON 一样在土壤中移动性和有效性受土壤吸附过程的影响. 所以, 推测 Cd 胁迫可能主要通过影响土壤中的微生物群落和改变土壤的理化性质来改变土壤中的 DON 动态含量.

DOC 和 DON 与重金属 Cd 相互作用的差异性机理, 有待深入研究. 稳定同位素分析方法为解决这个难题提供了可能^[16], 深入研究土壤溶液和水体中 DOC 和 DON 的来源及其转化和土壤剖面迁移途径, 有望为评价 DOC 和 DON 的环境效应, 提出调控措施提供依据.

3.2 根际层与非根际层土壤中 DOC 和 DON 含量的差异

靠近植物根际的土层, 其 DOM 很大一部分来自于根际微环境中微生物新陈代谢的产物以及根系分泌物. 本实验中, R2 层的平均 DOC 和 DON 浓度分别为 0.172 mg g^{-1} 和 0.124 mg g^{-1} , 均高于其他处理. 已有研究^[8]表明, 在湿地中, 基质内部多处于厌氧状态, 土壤有机质的分解以还原作用为主, 矿化作用较弱, 有机质大量积累. 推测红树林沉积物土壤的厌氧状态降低了根际层土壤中的 DOM 的微生物降解率, 导致重金属的溶解性以及 DOM 含量相对较高.

R5 层的 DOC 和 DON 含量较高可能与 DOM 在土壤中的迁移特性有关. Kaiser^[17]研究发现, 土壤矿物对有机氮的结合能力小于对有机碳的结合能力. 周建斌^[18]等指出, 可溶性有机氮在土壤中的迁移与 DOC 存在差异. 关于 DOC 和 DON 在土壤中的迁移规律和作用机制, 目前还不是非常清楚, 有待于更进一步的研究和探讨.

References

- Zehetner F, Wenzel WW. Nickel and Copper Sorption in Acid Forest Soils *Soil Sci*, 2000, **165** (6): 463~472
- Ding Y (丁园). The management of polluted soils by heavy metal *Environ & Exploitation* (环境与开发), 2000, **15** (2): 25~28
- Chen SB (陈世宝), Hua L (华珞), Bai LY (白玲玉), Wei DP (韦东普). Application of organic matters in the improvement of soil polluted by heavy metals *Agro - Environ & Devel* (农业环境与发展), 1997, **14** (3): 26~29
- Zhang JS (张敬锁), Li HF (李花粉), Yi CZ (衣纯真), Zhang FS (张福锁). Effect of organic acids on mobilization of cadmium in soil and cadmium uptake by wheat plant *Acta Pedol Sin* (土壤学报), 1999, **36** (1): 61~66
- Tadanier CJ, Berry DF, Knocke WR. Dissolved organic matter apparent molecular weight distribution and number-average apparent molecular weight by batch ultrafiltration *Environ Sci Technol*, 2000, **34**: 2348~2353
- Guo W. Effect of organic materials on speciation of Cu in soil solution *Pedosphere*, 1999, **9** (2): 139~146
- Chen TB (陈同斌), Chen ZJ (陈志军). Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils *Plant Nutr & Fertilizer Sci* (植物营养与肥料学报), 1998, **4** (3): 201~210
- Lin P (林鹏). Mangrove research papers Xiamen: Xiamen University Press, 1999
- Lu RK (鲁如坤). Analytical Methods for Soil and Agricultural Chemistry Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999
- Liang BC, Mackenzie AF, Schnitzer M. Management induced change in labile soil organic matter under continuous com in eastern Canadian soils *Biol Fertil Soils*, 1998, **26**: 88~94
- Zhang XH (占新华), Zhou LX (周立祥). Colorimetric determination of dissolved organic carbon in soil solution and water environment *China Environ Sci* (中国环境科学), 2002, **22** (5): 433~437
- Wang G (王果), Li JC (李建超), Yang PY (杨佩玉), Gao SF (高树芳), Fang L (方玲). Study on the species in soil solutions and the availability of cadmium as affected by organic materials *Acta Sci Circunst* (环境科学学报), 2000, **20** (5): 621~626
- Xie XM (谢晓梅). Effect of cadmium on the microbial ecological characteristics in red soils *Guangdong Trace Elements Sci* (广东微量元素科学), 2002, **9** (9): 54~59
- Guggenberger G, Zech W. Composition and dynamics of dissolved organic carbohydrates and lignin degradation products in two coniferous forests, N. E. Bavaria, Germany. *Soil Biol & Biochem*, 1994, **26**: 19~27
- Sun B (孙波), Song G (宋歌). Review on soil organic nitrogen transport at regional scale *J Agro - Environ Sci* (农业环境科学学报), 2006, **25** (3): 549~553
- McDowell WH. Dissolved organic matter in soils-future directions and unanswered questions *Geoderma*, 2003, **113**: 179~186
- Kaiser K, Zech W. Sorption of dissolved organic nitrogen by acid soil horizons and individual mineral phases *Eur J Soil Sci*, 2000, **51**: 403~411
- Zhou JB (周建斌), Chen ZJ (陈竹君), Zheng XF (郑险峰). Soluble organic nitrogen in soil and its roles in the supply and transformation of N. *Chin J Soil Sci* (土壤通报), 2005, **36** (2): 244~248