

曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(6): 222-232.

CAO Qinying, HUANG Zhihong. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors[J]. Ecological Science, 2017, 36(6): 222-232.

污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展

曹勤英¹, 黄志宏^{1,2,*}

1. 中南林业科技大学, 生命科学与技术学院, 长沙 410004
2. 中南林业科技大学, 南方林业生态应用技术国家工程实验室, 长沙 410004

【摘要】土壤重金属形态分析是污染土壤修复的关键。基于现阶段土壤重金属污染的研究成果, 在指出土壤中重金属形态研究的必要性基础上, 对土壤重金属存在的形态和分析方法进行了论述, 接着着重对土壤重金属形态分布的主要影响因素进行了深入分析, 最后指出本领域研究中存在的问题并提出研究展望。为深入了解土壤重金属的赋存形态、形态分布的影响因素以及提出切实可行的重金属污染土壤修复方式提供理论指导参考。

关键词: 污染土壤; 重金属; 形态分析; 影响因素

doi:10.14108/j.cnki.1008-8873.2017.06.030 中图分类号: Q178 文献标识码: A 文章编号: 1008-8873(2017)06-222-11

Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors

CAO Qinying¹, HUANG Zhihong^{1,2,*}

1. Faculty of Life Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Hunan, Changsha 410004, China
2. National Engineering Laboratory for Applied Technology of Forestry & Ecology in South China, Central South University of Forestry and Technology, Hunan, Changsha 410004, China

Abstract: Speciation analysis of heavy metals in soils is one of key steps in remediation of heavy metal contaminated soils. According to recent literature, the necessity of research on the speciation of heavy metals in soil was expatiated in the first part of this paper. And the heavy metals fractionation and methods of speciation analysis of heavy metals were reviewed and analyzed, covering the general procedure called sequential extraction method and the widely used analytical method called BCR. In the latter part, the main factors affecting the fractionation and speciation of heavy metals in soils were discussed. Finally, the future research direction and emphasis on this research field are prospected. This paper will be helpful theoretical guidance reference for understanding heavy metal fractionation in soils and the factors influencing heavy metal speciations, and for the practical method of remediation of heavy metal contaminated soils.

Key words: heavy metal contaminated soil; heavy metals; speciation analysis; influencing factors

1 前言

目前, 土壤重金属污染已成为全球优先关注的焦点问题之一。重金属(包括金属和非金属)是指原子密度大于 $6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的一类金属元素(除 As、B 和 Se

之外)^[1]。土壤重金属污染是指因人为活动将重金属带入到土壤中, 使土壤中重金属的含量高于背景值, 导致生态环境质量的恶化。造成这种现象的主要原因是大规模开采利用重金属矿产资源和化石燃料, 大量排放工业“三废”及使用含重金属化肥、农药

收稿日期: 2016-10-05; 修订日期: 2016-12-19

基金项目: 湖南省教育厅创新平台开放基金项目(17K108); 湖南省自然科学创新研究群体基金([2013]-7)

作者简介: 曹勤英(1991—), 女, 陕西商洛, 在读研究生, 主要从事恢复生态学研究, E-mail: qinying6260@sina.com

*通信作者: 黄志宏, 男, 博士, 副教授, 主要从事生态系统生态学研究, E-mail: huanghugh2013@yahoo.com

等^[2-3]。由于土壤重金属污染具有不可逆性、长期性、隐蔽性与毒性特点, 经过食物链的不断累积, 从而引起土壤质量、粮食安全、生态环境、人类健康和社会发展等一系列的问题^[4-5]。

进入土壤的重金属通过溶解、吸附、络合、沉淀、凝聚等反应形成不同形态的重金属, 而各形态的活性、迁移特点和生物毒性以及环境效应是存在差异的^[6-7]。重金属在土壤中的迁移转化规律不仅与其总量有关, 而且与各形态的分布紧密相关^[8]。其中, 以有效态重金属即土壤中易被植物吸收利用的那部分重金属作为评价重金属污染程度的指标能更好地反映土壤的污染状况及其对植物的危害^[9]。因此, 对污染土壤重金属形态分析及其影响因素的研究逐渐成为国内外学者关注的热点问题之一。

对土壤重金属形态及其影响因素的研究, 有利于进一步了解其转化迁移的机理和对生物作用的特征。因此, 本文在阐述重金属形态研究必要性的基础上, 综述了土壤重金属的形态及形态分析的方法, 并进一步探讨了土壤重金属形态分布的影响因素, 最后提出现阶段土壤重金属形态分析研究中存在的问题和展望, 旨在为土壤重金属污染的修复提供理论参考。

2 研究土壤重金属形态的必要性

土壤重金属污染对生态环境有很大的影响。土壤中的重金属不易降解, 并具有累积性、潜伏性及毒性等特点, 当重金属积累到一定程度时, 影响植物生长、根系的酶活性, 甚至造成植物死亡; 重金属

可以通过植物根系转移至茎、叶和果实中, 经过食物链的累积, 进而影响人体健康和生态平衡。然而, 仅以土壤中重金属总量是不足以评价其有益性^[10]、生物有效性^[11-12]以及毒性的^[13], 更大程度取决于其赋存形态^[14-16]。重金属的总量相同而形态分布不同时, 其产生的生物效应与环境效应不同。通过掌握土壤重金属形态以及各形态间转化规律, 才能较为可靠地评价重金属对环境和生态体系的影响, 才能深入了解重金属对土壤体系及生物的污染机理, 才能为提出切实可行的土壤重金属污染修复方法提供理论指导参考。

3 重金属形态的概念、类型及分析方法

3.1 重金属形态的概念和类型

重金属形态 (Heavy metal speciation) 的概念早在 1958 年就已提出^[17], 但国内外学者有不同解释。Stumm 和 Brauner^[18]提出: 化学形态 (Chemical speciation) 是指在特定的环境中, 某一种元素实际存在的分子或离子形式。汤鸿霄^[19]认为化学形态可归纳为价态、化合态、结合态和结构态。

从 1979 年到 2000 年, 越来越多的学者致力于重金属化学形态的分析, 根据在实验研究过程中的分析目的不同, 不同的学者对土壤和沉积物中的重金属元素形态类型进行了不同的分类, 见表 1。

土壤重金属形态分析方法, 适合 Cu、Cd、Ni、Zn、Pb、Fe、Co 和 Mn 等重金属的提取, 提取程序见表 2。此外, 欧共体标准物质局 (European Community Bureau of Reference) 提出的 BCR 提取法^[23],

表 1 重金属形态的划分类型

Tab. 1 Classification of heavy metal forms

年份	重金属形态类型	参考文献
1979	5 种形态: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态	Tessier ^[20]
1981	7 种形态: 交换态、碳酸盐结合态、无定型氧化锰结合态、有机态、无定型氧化铁结合态晶型氧化铁结合态、残渣态化物沉淀态和残渣态	Forstner ^[21]
1985	8 种形态: 交换态、水溶态、碳酸盐结合态、松结合有机态、氧化锰结合态、紧结合有机态、无定形氧化铁结合态和硅酸盐矿物态	Shuman ^[22]
1987	4 种形态: 酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态	BCR 法 ^[23]
1994	7 种形态: 水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态或吸附态、硫化物沉淀态和残渣态	Cambrell ^[24]
2000	6 种形态: 水溶态、交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机质结合态和残渣态	邵涛 ^[25]

该方法提取步骤较为详细,能更好的反映土壤重金属的分配特征,适合 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Cd 等重金属提取,提取程序见表 3。近年来,超声提取在土壤样品前处理中的应用已有报道,与传统改进的 BCR 法相比,超声提取将提取时间由十几小时缩短为几十分钟,提取条件更易控制,提取效率更高,方法的精密度、准确度均满足样品分析的技术要求,适合批量样品的分析^[26]。

3.2 土壤重金属化学形态分析的方法

重金属形态分析是指测定与表征重金属元素在环境中实际存在的物理和化学形态的过程^[27],其目的是确定生物有效性和生物毒性,为土壤重金属污染的评价、生物修复以及农产品安全等问题提供理论参考。土壤重金属化学形态分析方法可分为三类:模型计算法、电化学测定法和化学提取法,详见表 4。

表 2 Tiesser 连续提取程序

Tab. 2 Tessier sequential extraction procedures

步骤	形态	提取条件	提取试剂
I	可交换态	25 °C, 振荡 1 h, pH=7.0	8 mL 1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂
II	碳酸盐结合态	25 °C, 振荡 5 h, pH=5.0	8 mL 1 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONa
III	铁-锰氧化物结合态	(96 ± 3) °C, 间歇性振荡 6 h, pH=2.0	20 mL 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl, 25% HoAc
IV	有机物结合态	(85 ± 2) °C, 间歇性振荡 2 h, pH=2.0 (85 ± 2) °C, 间歇性振荡 3 h, pH=2.0 25 °C, 振荡 0.5 h	(1) 3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ + 5 mL 30% H ₂ O ₂ (2) 3 mL 30% H ₂ O ₂ (3) 5 mL 3.2 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (20% HNO ₃)
VI	残渣态	消解	HF + HCL + HClO ₄ + HNO ₃

表 3 BCR 连续提取程序

Tab. 3 BCR sequential extraction procedures

步骤	形态	提取条件	提取试剂
I	酸可溶态	25 °C, 振荡 16 h	20 ml 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH
II	可还原态	25 °C, 振荡 16 h, pH=1.5	20 ml 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl
III	可氧化态	85 °C, 间歇性振荡 1 h, pH=2—3 85 °C, 间歇性振荡 1 h, pH=2—3 25 °C, 振荡 16 h, pH=2.0	(1) 5 ml 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (2) 5 ml 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (3) 25 ml 1.0 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄
IV	残渣态	消解	HF + HCL + HClO ₄ + HNO ₃

表 4 重金属化学形态分析的方法

Tab. 4 Analytical method of heavy metal chemical forms

方法分类	具体方法	特点
模型计算法 ^[28]	通过采用统计学方法分析重金属与其它元素的关系,进而推测重金属存在的形态。	适合研究单一基质中单一金属元素的吸附质/结合物,不适合于多种基质、吸附质以及多种金属化合物存在时的情景。
电化学测定法 ^[29]	离子选择性电极法、伏安法	前者易受到溶液环境条件的影响,且受限于离子选择性电极的可获得性;后者确定的重金属某种形态是一组在动力学、迁移性和稳定性等方面具有相似行为的重金属物质。
化学提取法 ^[30]	单级提取法、多级连续提取法	单级提取法是一种一次性提取方法,此法适合分析土壤重金属的生物有效态,不适宜对土壤重金属形态的转化、迁移的研究。多级连续提取法虽然适应于对土壤重金属形态的转化和迁移的研究,但提取时间长、步骤繁多复杂,提取形态是假设在实验室环境下而非在自然环境下的真实状态,即在实用性方面不是很理想。

4 土壤重金属形态分布的影响因素

4.1 土壤的理化性质

4.1.1 土壤质地

土壤质地是影响土壤重金属形态分布的重要因素之一。土壤质地(壤土、黏土、砂土)直接影响到土壤的孔隙大小和紧实程度,间接影响到土壤的通透性、透水性等性能。在重金属污染的土壤中,重金属离子被优先吸附且固定在比表面积较大、对重金属离子吸附能力较强的土壤组分中,这些组分主要有氧化物、粘粒矿物和腐殖质,而这些主要分布在细颗粒中,因此黏粒中重金属的含量最高,通常比砂粒高数倍以上。土壤黏粒带负电荷,可以通过静电作用吸附阳离子。因此,在黏粒含量多的土壤中,交换态重金属含量较低,残留态含量较高^[31]。倪才英^[32]等对 3 种不同土壤质地对铜的吸附能力的研究表明:重壤(Heavy loam)对铜的吸附能力最强,其次为中壤(Medium loam),轻壤(Light loam)最弱,这一强弱顺序与其粘粒多少的顺序是一致的。这说明土壤对铜吸附作用的强弱与黏粒含量多少有关,含黏粒多的土壤结构疏松、表面积大,而这正是土壤能够发生吸附作用的主要原因之一。同时,受到黏粒粒径大小、离子之间的距离远近等因素影响,黏粒与吸附的阳离子之间的相互作用强度也会存在差异。

4.1.2 土壤 pH

土壤重金属的形态分布与土壤 pH 值变化密切相关。pH 通过改变重金属吸附表面的稳定性、吸附位、赋存形态以及配位性能等影响重金属的化学行为^[33]。

交换态重金属的含量随 pH 变化的主要原因归纳为五个方面:一是当土壤 pH 升高时,使土壤中的水合氧化物、粘土矿物以及有机质表面的负电荷增加,对重金属离子的吸附能力加强,导致溶液中重金属离子的浓度降低^[34];二是随 pH 的升高,土壤有机质—金属的络合物稳定性增大,使溶液中金属离子的浓度减小^[35];三是某些重金属(如 Zn, Cd 等)在氧化物表面的专性吸附随 pH 的升高而增强,当 pH 升高时大部分被吸附重金属离子转变为专性吸附^[36];四是土壤溶液中镁、铁和铝离子浓度随着 pH 升高而减小,使土壤倾向于 Cd, Zn 等重金属离子吸附;五是随土壤体系 pH 升高,土壤溶液中氢氧离子和多价阳离子的离子积就增大,使生成该元素沉淀物的机会增大^[37]。

土壤 pH 不仅能改变无机碳含量,而且影响碳酸盐的形成和溶解。因此,碳酸盐结合态重金属含量与 pH 和碳酸盐含量呈正相关,而交换的含量与 pH 呈负相关^[38]。当 pH 较低时,由于碳酸盐的溶解而释放,根际代谢产物 H_2CO_3 以及其它酸性物质使根际的 pH 值降低,有利于植物对碳酸盐结合态重金属的吸收利用^[39]。

大部分重金属(除 Cu 外)的有机质结合态含量随着 pH 值增大而增加,这与土壤有机质的性质紧密相关。当 pH 增大时,有机质的溶解度就会增大,与重金属离子的络合能力增强,故大量重金属离子易被络合。有机态 Ni, Co 和 Cd 的增加不仅受体系 pH 值的影响,还与土壤的起始 pH 值有关,而有机态 Pb 和 Cu 的增加与起始 pH 值无关^[18]。

Zn, Cd 的铁锰氧化态含量随 pH 的升高而增加,当 pH > 6 时,其含量随 pH 升高快速增加,原因可能是土壤氧化铁锰胶体是两性胶体^[40]。

4.1.3 氧化还原电位(Eh)

Eh 是土壤中一种基本的化学和生物化学过程,通过改变重金属离子的价态而影响土壤中无机物和有机物存在形式、迁移与转化,因此 Eh 作为影响重金属行为的关键因素之一^[41]。Eh 的高低取决于氧化性物质和还原性物质浓度的相对比例。通常情况下,土壤 Eh 的降低,会导致土壤重金属有效性的下降。重金属和土壤中的硫在还原条件下易形成硫化物沉淀物。在低 Eh 的还原性土壤中,大量的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子与其它重金属离子之间可能有竞争作用,使碳酸盐结合态或者氧化物结合态的重金属被释放出来,同时交换态和水溶态重金属含量增加^[42]。随着河道沉积物的 Eh 升高, Zn, Cu 和 Pb 的交换态和碳酸盐结合态含量增加,有机结合态含量减少,氧化物结合态 Cu 和 Pb 的含量降低^[43]。土壤中 As^{3+} 和 As^{5+} 两种形态之间的相对比例主要取决于土壤 Eh^[44]。

4.1.4 土壤有机质

土壤有机质是指广泛存在于土壤中的动物、植物、微生物的残体及其分解合成的含碳有机物质。土壤有机质能与重金属离子形成具有不同化学和生物学的稳定性物质,影响重金属各形态的含量及所占比例,并使重金属的不同形态之间发生相互转化。土壤有机质含量多少对重金属各形态相对比例有重要的影响。当有机质含量增加时,土壤中交换态 Zn 和铁锰氧化物结合态 Zn 含量呈逐渐减小的趋势,有机

质结合态 Zn 含量显著增加,而残渣态 Zn 含量无明显变化^[45]。在土壤 Cd 含量为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,当土壤有机质含量增加时,可交换态与铁锰氧化物结合态 Cd 含量降低,有机结合态 Cd 含量升高,残渣态 Cd 含量无明显变化^[46]。王浩^[47]等发现:当土壤有机质含量增加时,有机质结合态重金属的比例显著增加,氧化物结合态和残渣态重金属的比例降低;当有机质加入量足够高时,交换态重金属的比例降低,而碳酸盐结合态重金属的比例变化不明显。

不仅是土壤有机质含量多少影响土壤重金属的形态分布,土壤有机质组分与土壤重金属形态也密切相关。报道较多的是溶解性有机质 (DOM) 和颗粒态有机质 (POM) 对土壤重金属形态的影响^[48]。DOM 通过与重金属离子和有机物之间的吸附、离子交换以及氧化还原等反应,进而改变重金属的活性、空间分布、迁移规律以及生物毒性^[49-50]。范春辉等^[51]发现 DOM 影响黄土铅的赋存形态,其存在降低了可交换态、铁锰氧化态及残渣态铅含量,对碳酸盐结合态铅含量影响不大。徐龙君等^[52]的研究表明:随着土壤 DOM 含量增加,水溶性 Cd 和有机质结合态 Cd 含量增加,铁锰氧化物结合态 Cd 的含量变化不明显。POM 作为土壤中活性有机质的组分和量度指标,越来越受到人们的关注。田兆君^[53]研究发现 4 种重金属 (Pb、Zn、Cu、Cd) 在铅锌矿污染土壤 POM 中都有显著的富集。Cu 在 POM 中的富集最强,相对富集系数达到 14.67,是 Pb 的 6 倍。重金属在土壤 POM 中的富集程度随 POM 粒级的增大而减少增加,原因可能是小粒级的 POM 比表面积比较大。因此,土壤有机质的含量及其组成对土壤重金属的化学行为、生物有效性和环境效应影响的主要原因可归纳为以下两点:一是土壤中有有机质浓度的增大能提高土壤 pH 值,使土壤固相有机质对重金属的吸附位点增加,有机产物与某种重金属形成难溶性的沉淀物质(如硫化物),从而降低自由离子的活度系数,使交换态重金属的含量减少,毒性降低^[54];二是腐殖酸中的官能团可释放 H^+ 而带负电荷,在吸附金属离子的同时也可以参与离子的交换反应,使土壤中重金属有效态的含量增加^[55]。

此外,土壤有机质对重金属化学形态的影响与重金属的种类和含量不同而有所差异。有机质对污灌土壤中 Cd 的形态分布影响较小,而对 Pb 的形态分布影响较大,Cd 和 Pb 铅的交换态、吸附态随着有

机质的增加而增加^[56]。

4.1.5 土壤阳离子交换量(CEC)

土壤阳离子交换量(CEC)是指带负电荷的土壤胶体靠静电引力吸附阳离子(包括交换盐基 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 及交换酸等)的数量,以每千克土壤中所含阳离子的物质的量来表示,单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。CEC 是评价土壤保水保肥能力和缓冲能力的重要指标,同时影响土壤其它的理化性质。CEC 的大小主取决于土壤有机质和粘土矿物的类型与数量^[57]。CEC 因土壤矿物组成的不同而不同,对重金属离子的吸附能力也存在差异。通常情况下,重金属的生物有效性随土壤 CEC 的增大而降低^[58]。土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随 CEC 值增加而增加,其原因可能是由于随着 CEC 上升,土壤对金属离子的吸附固持作用增强,使其生物有效性降低^[59]。郭鹏然等^[60]在研究黏粒和 CEC 对土壤中 Th 形态分布的影响过程中发现,随着 CEC 的增加,土壤中非残留态 Th (包括离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖质与无定形氧化物吸附态和无定形铁锰氢氧化物共沉淀态)的含量逐渐增加,由于腐殖质和 Th 的无定形氧化物吸附态和无定形铁锰氢氧化物共沉淀态的含量变化不明显,非残留态的增加主要来自于交换态和碳酸盐结合态,Th 的稳定态或残留态(包括晶形铁锰氢氧化物结合态和残渣态)降低。Th 形态分布的这些变化说明,土壤盐渍化使土壤中 Th 的可利用性增加,对生态环境的毒害也会增强。

4.2 影响土壤重金属形态分布的其它因素

4.2.1 重金属总量及来源土壤

重金属各形态的相对分布与重金属总量有关。Ma 等^[61]发现 Cd、Cu、Pb、Ni 等重金属元素各形态分布与其总量有关。一般而言,重金属在土壤中的形态分布的特征为:交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态重金属含量随总量的增加而增加,则残渣态重金属含量下降。当灰钙土中 Pb 总量为 $40-123 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,其各形态含量多少的顺序为:有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>交换态;当灰钙土中 Pb 总量 $>700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,其各形态含量多少的顺序为:碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机物结合态>交换态^[62]。Schramel 等^[63]发现在未污染的土壤中,残渣态 Cu 占 65%—85%,有机结合态 Cu 占 30%;而在受污染土壤中,残渣态 Cu 的含量降至 40%—50%,导致残渣态含量较低的原因是外源重金

属易于转化为具有活性的形态。

重金属元素以不同的外源形式进入土壤时,其形态的相对分布存在明显差异。以外源 CuSO_4 加入土壤时,水溶态和交换态铜含量显著增加;以外源 CuO 加入土壤时,氧化物结合态铜含量显著增加;以含重金属铜的污泥形式加入土壤时,有机质结合态铜的含量显著增加^[64]。以不同外源形式进入土壤的重金属对植物生长的影响不同,当以纯化学试剂形式添加到土壤中的重金属,植物吸收 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 的含量最多,即有效态含量较高,对植物的影响大;而以污泥为污染载体的土壤中,植物吸收 Zn 、 Pb 和 Cd 的含量少,植物受到的影响较小^[65]。

4.2.2 土壤微生物与土壤酶活性

土壤微生物是指生活在土壤中的细菌、真菌、放线菌和藻类的总称,其比表面积大,代谢活动旺盛,是土壤中的活性胶体。细菌和真菌往往富集在重金属污染的土壤中。微生物对土壤重金属活性的影响主要体现在四个方面:第一,生物的吸附和富集作用(微生物通过带负电荷的细胞表面吸附金属离子,或通过摄取必要的营养元素主动吸重金属离子,从而使金属离子富集在细胞表面或内部)^[66];第二,氧化还原作用;第三,溶解和沉淀作用;第四,菌根的真菌与重金属的生物有效性之间的关系。菌根的真菌可以分泌有机酸而活化某些重金属离子,也能以其它形式如离子交换、激素、分泌有机配体等影响重金属的活性^[67]。丛枝菌根真菌能增强水稻根细胞壁与铜的结合能力,从而降低植物对铜的吸收^[68]。Beveridge 等^[69]发现细菌及其代谢的产物对溶解态的重金属离子络合能力较强,这是由于细胞壁带负电荷使得整个细菌表面呈现阴离子的特性。

土壤酶来源于土壤中的动物、植物及微生物的细胞分泌物,是一类具有专性催化作用的蛋白质,其催化能力是无机催化剂的几十倍到几百倍。土壤酶通常吸附在有机质和土壤粘粒的表面,其活性与外界环境因素(如:温度、水分、 CO_2 、有机质、腐殖质及黏粒含量等)有关。

土壤酶活性与土壤重金属的各形态分布紧密相关。孟庆峰等^[70]、Chapero 等^[71]发现重金属浓度的增加使脲酶的抑制作用增强。当重金属的总量对土壤酶活性影响不明显时,而重金属的某种形态却显著抑制土壤酶的活性^[72]。随着 Cd 交换态含量增大,土壤磷酸酶、脲酶活性降低;随 Cd 残渣态含量增大,土

壤中的磷酸酶、脲酶活性显著升高^[73]。相关分析表明,土壤重金属的总量、各形态重金属含量与过氧化氢酶和碱性磷酸酶活性呈显著或极显著负相关,与脲酶活性的负相关性很小,而交换态 Cd 与转化酶,有机结合态 Cd 与脲酶活性的相关性显著($r = -0.92$)^[74]。此外,重金属复合污染的生态效应和毒性效应比单一污染更加复杂,复合污染比单一污染对酶的影响也更显著^[75-76]。因此,对于土壤重金属污染的恢复,研究重金属的形态分布与土壤酶的活性关系尤为重要。

4.2.3 重金属之间的交互作用

在自然界中,土壤重金属元素通常是多种元素共存而不是单一的形式存在。复合污染(Combined pollution)是指同时含有两种或两种以上不同种类不同性质的污染物,或同种污染物的来源不同,或在同一环境中同时存在两种及两种以上的不同类型污染物时所形成的综合污染现象^[77]。复合污染之间的相互作用方式分为三种:协同作用、加和作用和拮抗作用。

土壤重金属之间及与其它元素之间的复合污染可以影响其生物有效性。外源铜、铬(VI)以单一的形式添加到土壤后,铬主要以有机结合态和残渣态存在,而铜主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在;当铜、铬(VI)复合污染时,低浓度铬($\leq 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)促进铜向残渣态转化,低浓度铜($\leq 400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)促进铬向交换态转化,而高浓度铬($\geq 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和铜($\geq 800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)却抑制这种转化^[78]。潘秀等^[79]研究 Zn 、 Cd 及其交互作用对互花米草中重金属累积、化学形态及亚细胞分布的影响结果表明: Zn - Cd 处理下互花米草根部长地上部 Cd 的含量显著高于 Cd 处理组, Zn - Cd 处理组根部 Zn 含量显著低于 Zn 处理组,但地上部差异不显著,说明 Cd 抑制 Zn 的吸收, Zn 能促进 Cd 的吸收。Weis 等^[80]发现 Zn 促进芦苇对 Cu 的吸收, Cu 抑制芦苇对 Zn 的吸收。由此可见,土壤中重金属的复合污染直接影响到其生物有效性。

4.2.4 作物栽培与根际环境

作物栽培方式会影响土壤重金属各形态的分布。在 3 种植植模式(水稻连作、菜稻轮作、蔬菜轮作)下,土壤中铅的各形态所占比例大小顺序呈现为:可还原态(占 37.26%—56.94%)>残渣态>可氧化态>可交换态;土壤中镉主要以活性较高的形态存在,各形态的所占比例大小顺序为:可交换态(占 46.70%—62.98%)>可还原态>可氧化态>残渣态。针

对铅的 3 种具有有效性的形态(可交换态、可还原态、可氧化态)总量而言,水稻连作和菜稻轮作模式比种植前均有所增加,而蔬菜轮作模式则较种植前有少量减小;对于镉具有有效性的 3 种形态总量而言,菜稻轮作模式下增加,蔬菜轮作模式下则下降,而水稻连作模式无明显变化^[81]。在稻麦轮作水稻土中 Cr、Cu、Zn、Pb 各形态所占比例大小依次为:残渣态>有机物结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>可交换,而 Cd 各形态所占比例大小依次为:铁锰氧化物结合态>残渣态>碳酸盐结合态>有机物结合态>可交换态^[82]。

根际环境是由植物根系与土壤微生物之间相互作用而形成的微域环境,具有特殊的物理、化学和生物学性质。由于根际 pH、Eh、微生物以及根系分泌物等影响到重金属活化和固定的状态,使得根际环境与非根际环境存在着显著差异。

根际 pH 影响土壤重金属的迁移及其生物有效性。Hammer 和 Keller^[83]认为,超富集植物具有超量吸收重金属的能力,可能是由于其分泌物对根际 pH 的影响促进对重金属的吸收利用。生长在施加了 As 的土壤上的蜈蚣草会使其根际土壤的 pH 升高,增加土壤中 As 的有效性^[84-85],原因可能是蜈蚣草在吸收 As 的同时释放 OH⁻以及土壤的弱缓冲能力有关^[86]。齐雁冰等^[87]对不同 Eh 条件下水稻土中 Cd、Ni、Pb、和 Cu 的重金属形态变化进行研究,发现在 Eh 升高时,Cd、Ni 和 Cu 的有机结合态和氧化物结合态比例降低,而残渣态比例显著提高。

在根际土壤中存在着在种类和数量巨大的微生物种群(每克土壤中存在 4000—10000 种原核微生物,总数约为 2×10^9 个),它们与植物根系及土壤形成特特的土壤微环境,是根际土壤中最重要生物因子^[88]。Abou 等^[89]报道根际细菌 *Microbacterium arabino-galactanolyticum* 通过产生螯合剂、溶解金属磷酸盐、降低土壤 pH 等方式来促进土壤镍的释放,使超富集植物 *Alyssum murale* 根际有效镍的浓度增加,且地上部镍的浓度增加 32%。

根际可分泌一些特殊的有机物,对土壤中的重金属离子尤其是毒性重金属离子的络合能力较强,可促进重金属的溶解和释放,从而提高植物的有效性。燕麦根系分泌物能溶解铁氧化物从而提高镍、镉和锌的植物有效利用^[90];植物根系分泌的低分子量有机酸与土壤中的 Cd 螯合形成“Cd-低分子量有机

酸”复合物,促进了土壤中 Cd 的释放和植物对 Cd 镉的吸收^[91];Mench 等^[92]发现根系分泌物各组分(粘胶、低分子和高分子分泌物)都能与重金属发生络合作用,低分子与高分子的络合物可能有利于重金属向根表的迁移。

5 问题和展望

5.1 存在问题

近年来,对土壤重金属的形态分析的研究虽然涉及众多领域,且取得了一些成果,但还存在很多问题,主要的问题有以下几点:

(1) 土壤重金属形态的分级提取方法有很多,但相互之间的试验结果可比性较差,缺乏统一性;

(2) 目前的土壤重金属形态分级系统及提取程序是从操作层面上定义的,与自然界中重金属的原始赋存形态存在差异;

(3) 重金属化学形态分析中的提取剂存在选择性差和再吸收或再分配的现象;

(4) 影响土壤重金属形态分布的因素众多,尚未对此做出全面的分析。

5.2 展望

为了能更深入、全面地认识土壤重金属形态分布规律及在生态系统中的作用机制,今后在土壤重金属污染研究中应从以下五个方面做出更多的努力:

(1) 在分析土壤重金属不同形态时,根据不同的环境条件、不同类型的重金属、不同的研究领域,提出相应的标准提取程序;

(2) 在原有重金属形态分析方法的基础上,需结合先进的技术手段确定重金属的形态,再进行分析比较,校正化学提取方法与自然形态的差异;

(3) 探索土壤重金属的赋存形态以及迁移转化的机理;

(4) 在土壤重金属复合污染条件下,揭示重金属形态与生物有效性的关系;

(5) 探索重金属各形态由污染源到土壤、土壤到植物的形态转化规律,提出阻断重金属元素传递链条的有效方法。

参考文献

- [1] BOLAN N S, ADRIANO D C, NAIDU R. Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of

- heavy metals in the soil-plant system[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 2003, 177(2): 1-44.
- [2] RODRÍGUEZ J A, NANOS N, GRAU J M, et al. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6): 1085-1096.
- [3] GOMEZ-SAGASTI M T, ALKORTA I, BECERRIL J M, et al. Microbial monitoring of the recovery of soil quality during heavy metal phytoremediation[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2012, 223(6): 3249-3262.
- [4] 周东美, 汪鹏. 基于细胞膜表面电势探讨 Ca 与毒性离子在植物根膜表面的相互作用[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(7): 1190-1197.
- [5] MCLAUGHLIN M J, PARKER D R, CLARKE J M. Metals and micronutrients-food safety issues[J]. *Field Crops Research*, 1999, 60(1-2): 143-163.
- [6] 何振立. 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: 229-130.
- [7] PIERZYNSKI G M, SCHWAB A P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22(2): 247-254.
- [8] 李东艳, 任玉芬, 王长征, 等. 重金属污染土壤萃取方法选择及参数优化[J]. *地学前缘*, 2005, 12(s1): 189-192.
- [9] CHOJNACKA K, CHOJNACK A, GORECKA H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1-3): 175-182.
- [10] ALONSO, SANTOS A, CALLEJON M, et al. Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiana river basin[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(6): 561-570.
- [11] 姜利兵, 张建强. 土壤重金属污染的形态分析及生物有效性探讨[J]. *云南农业大学学报*, 2007, 33(2): 4-6.
- [12] 纪淑娟, 王俊伟, 王颜红, 等. 土壤有效态 Pb 和 Cd 与大蒜吸收 Pb 和 Cd 的关系[J]. *沈阳农业大学学报*, 2008, 39(2): 237-239.
- [13] 赵转军, 南忠仁, 王兆炜, 等. Cd, Zn 复合污染菜地土壤中重金属形态分布与植物有效性[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2010, 46(2): 1-5.
- [14] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, GIULIANO V, et al. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132(2): 189-201.
- [15] 何红蓼, 倪哲明, 李冰, 等. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 II. 砷汞镉锡铅硒铬的形态分析[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(2): 118-128.
- [16] 李小虎, 汤中立, 初凤友. 大型金属矿山不同环境介质中重金属元素化学形态分布特征—以甘肃金昌市和白银市为例[J]. *地质科技情报*, 2008, 27(4): 95-100.
- [17] EISMA D, GAASST S J V D. Determination of opal in marine sediments by X-ray diffraction[J]. *Netherlands Journal of Sea Research*, 1971, 5(3): 382-389.
- [18] STUMN W and BRAUNER P A. A chemical speciation[A]. RILEY J P and SKIRROW G. *Chemical Oceanography*[C]. New York: Academic Press, 1975, 21(5): 173-279.
- [19] 汤鸿霄. 试论重金属的水环境容量[J]. *中国环境科学*, 1985, 5(5): 38-43.
- [20] TESSIER A, CAMPBELL P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [21] FORSTNER U, WITTMANN G T W. *Metal pollution in the aquatic environment*[M]. Springer-Verlag, 1979: 110.
- [22] SHUMAN L. Fractionation method for soil microelements[J]. *Soil Science*, 1985, 140(1): 11-22.
- [23] QUEVAUVILLER P, RAURET G, GRIEPINK B. Single and sequential extraction in sediments and soils[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006, 51(1/4): 231-235.
- [24] GAMBRELL R P. Trace and toxic metals in wetlands—A Review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(5): 883-891.
- [25] 邵涛, 刘真, 黄开明, 等. 油污染土壤重金属赋存形态和生物有效性研究[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(1): 57-60.
- [26] 杨华, 唐邈. 超声提取—电感耦合等离子体质谱法分析土壤中重金属化学形态[J]. *环境监测管理与技术*, 2015, 27(4): 51-53.

- [27] 韩张雄, 王龙山, 郭巨权, 等. 土壤修复过程中重金属形态的研究综述[J]. 岩石矿物学志, 2012, 31(2): 271–278.
- [28] YU K C, TSAI L J, CHEN S H, et al. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments[J]. Water Research, 2001, 35(17): 4086–4094.
- [29] FELDMANN J, SALAUN P, LOMBI E. Critical review perspective: elemental speciation analysis methods in environmental chemistry—moving towards methodological integration[J]. Environmental Chemistry, 2009, 6(4): 275–289.
- [30] 易蕾. 土壤中重金属形态的化学分析[J]. 化工管理, 2013, (10): 206–207.
- [31] 利锋, 张学先, 戴睿志. 重金属有效态与土壤环境质量标准制订[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 7–10.
- [32] 倪才英, 刘永厚, 姚益云, 等. 不同质地土壤对铜的吸附性能试验[J]. 江西农业大学学报, 1996, 18(4): 426–430.
- [33] SCHALLER G, FISCHER W R. pH-Änderungen in der Rhizosphäre von Mais-und Erdnußwurzeln[J]. Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde, 1985, 148(3): 306–320.
- [34] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH 和有有机质对土壤中铬和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(4): 539–543.
- [35] 张敏, 谢运球, 蔡五田, 等. 西南岩溶区生态系统良性循环的土壤个隐患[J]. 江苏农业科学, 2010, (1): 295–297.
- [36] 毛竹, 王浩. 土壤重金属形态分布特性及其影响因素[J]. 科技资讯, 2013, (8): 163–164.
- [37] 丁疆华, 舒强. 土壤环境中铬、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(2): 47–49.
- [38] 刘霞, 刘树庆, 唐兆宏. 潮土和潮褐土中重金属形态与土壤酶活性的关系[J]. 土壤学报, 2003, 40(4): 581–587.
- [39] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分配的影响[J]. 土壤学报, 1991(1): 103–107.
- [40] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 14(2): 47–49.
- [41] 酃逸根, 薛生国, 吴小勇. 重金属在土壤-水稻系统中的迁移转化规律研究[J]. 中国地质, 2004, 31(z1): 87–92.
- [42] MARSCHNER H, ROMHELD V, CAKMAK I. Root-induced changes of nutrient availability in the rhizosphere[J]. 2008, 9(16): 1175–1184.
- [43] KELDERMAN P, OSMAN A A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands)[J]. Water Research, 2007, 41(18): 4251–61.
- [44] 丁昌璞. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 325–329.
- [45] 高文文, 刘景双, 王洋. 有机质对冻融黑土重金属 Zn 赋存形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 147–151.
- [46] 苏伟, 王洋. 冻融条件下有机质含量对土壤重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 地理与地理信息科学, 2013, 29(6): 121–124.
- [47] 王浩, 章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(3): 538–541.
- [48] 景莎, 田静, LUKE M C, 等. 长白山原始阔叶红松林土壤有机质组分小尺度空间异质性[J]. 生态学报, 2016, 36(20): 6445–6456.
- [49] 夏伟霞, 谭长银, 万大娟, 等. 土壤溶解性有机质对重金属环境行为影响的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2014, (1): 50–54.
- [50] 郭微, 戴九兰, 王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 761–768.
- [51] 范春辉, 张颖超, 王家宏, 等. 黄土区秸秆腐殖化溶解性有机质对土壤铅赋存形态的影响机制[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(11): 3146–3150.
- [52] 徐龙君, 袁智. 外源镉污染及水溶性有机质对土壤中 Cd 形态的影响研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(6): 1442–1445.
- [53] 田兆君. 铅锌矿污染土壤中颗粒状有机质对重金属的富集作用[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 6–53.
- [54] 王春香, 徐宸, 许安定, 等. 植烟土壤重金属的有效性及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1532–1537.
- [55] 卢静, 朱琨, 候彬, 等. 腐殖酸与土壤中重金属离子的作用机理研究概况[J]. 腐殖酸, 2006, (5): 1–5.
- [56] 李宗利, 薛澄泽. 污灌土壤中 Pb、Cd 形态的研究[J]. 农业环境科学学报, 1994, 13(4): 152–157.
- [57] 王宜鑫. 粘土矿物材料对重金属离子的吸附机理探讨[D]. 扬州: 扬州大学, 2007: 4–87.

- [58] 宋凤敏. 汉中地区不同土壤阳离子交换容量的测定及分析[J]. 江西化工, 2011, (2): 52–54.
- [59] 胡红青, 陈松, 李妍, 等. 几种土壤的基本理化性质与 Cu^{2+} 吸附的关系[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 544–545.
- [60] 郭鹏然, 段太成, 刘欣丽, 等. 粘粒和阳离子交换量对土壤中钍形态分布的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(1): 76–79.
- [61] MA L Q, RAO G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(1): 259–264.
- [62] 许嘉琳. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 34–57.
- [63] NYAMANGARA J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 1998, 69(2): 135–141.
- [64] BOLAN N S, KHAN M A, DONALDSON J, et al. Distribution and bioavailability of copper in farm effluent[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 309(1–3): 225–236.
- [65] 陈怀满, 郑春荣, 王慎强, 等. 不同来源重金属污染的土壤对水稻的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2001, 17(2): 35–40.
- [66] 崔树军, 古立坤, 廉有轩, 等. 煤矿废弃地的微生物修复技术[J]. 金属矿山, 2010, 406(4): 176–179.
- [67] 郭学军, 黄巧云, 赵振华, 等. 微生物对土壤环境中重金属活性的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(1): 105–110.
- [68] ZHANG XUHONG, LIN AIJUN, GAO YANLING, et al. Arbuscular mycorrhizal colonization increases copper binding capacity of root cell walls of *Oryza sativa* L. and reduces copper uptake[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(5): 930–935.
- [69] BEVERIDGE T J, HUGHES M N, LEE H, et al. Metal-microbe interactions: contemporary approaches[J]. *Advances in Microbial Physiology*, 1997, 38: 177–243.
- [70] 孟庆峰, 杨劲松, 姚荣江, 等. 单一及复合重金属污染对土壤酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21(3): 545–550.
- [71] CHAPERON S, SAUVÉS. Toxicity interaction of metals (Ag, Cu, Hg, Zn) to urease and dehydrogenase activities in soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(9): 2329–2338.
- [72] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499–1502.
- [73] 周健, 李虎, 李晓林, 等. 外源Cd胁迫下施污土壤中重金属的形态特征和土壤酶活性的关系[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2036–2043.
- [74] 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境科学学报, 2002, 21(1): 9–12.
- [75] 杨志新, 刘树庆. 重金属 Cd、Zn、Pb 复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 60–63.
- [76] 李德生, 孟丽, 李海茹. 重金属污染对土壤酶活性的影响研究进展[J]. 天津理工大学学报, 2013, 29(2): 60–64.
- [77] 何勇田, 熊先哲. 复合污染研究进展[J]. 环境科学, 1994, 15(06): 79–83.
- [78] 王丹, 魏威, 梁东丽, 等. 土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 3113–3120.
- [79] 潘秀, 石福臣, 刘立民, 等. Cd、Zn 及其交互作用对互花米草中重金属的积累、亚细胞分布及化学形态的影响[J]. 植物研究, 2012, 32(6): 717–723.
- [80] WEIS J S, GLOVER T, WEIS P. Interactions of metals affect their distribution in tissues of *Phragmites australis*[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 409–15.
- [81] 刘毅. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2008: 6–45.
- [82] 李富荣, 赵洁, 文典, 等. 不同种植模式对土壤重金属铅、镉形态分布的影响[J]. 广东农业科学, 2015, 42(9): 56–61.
- [83] HAMMER D, KELLER C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(5): 1561–9.
- [84] TU S, MA L Q, MACDONALD G E, et al. Effects of arsenic species and phosphorus on arsenic absorption,

- arsenate reduction and thiol formation in excised parts of *Pteris vittata* L[J]. *Environmental & Experimental Botany*, 2004, 51(2): 121–131.
- [85] MACNAIR M R, CUMBES Q J, MEHARG A A. The genetics of arsenate tolerance in Yorkshire fog, *Holcus lanatus* L[J]. *Heredity*, 1992, 69(4): 325–335.
- [86] GONZAGA M I S, SANTOS J A G, MA L Q. Arsenic chemistry in the rhizosphere of *Pteris vittata* L. and *Nephrolepis exaltata* L[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(2): 254–260.
- [87] 齐雁冰, 黄标, DARILEK J L, 等. 氧化与还原条件下水稻土重金属形态特征的对比[J]. *生态环境*, 2008, 17(6): 2228–2233.
- [88] SCHLOSS P D, HANDELSMAN J. Toward a census of bacteria in soil[J]. *Plos Computational Biology*, 2006, 2(7): e92. doi: 10.1371/journal.pcbi.0020092.
- [89] ABOU-SHANAB R A, ANGLE J S, DELORME T A, et al. Rhizobacterial effects on nickel extraction from soil and uptake by *Alyssum murale*[J]. *New Phytologist*, 2003, 158(1): 219–224.
- [90] MENCH M J, FARGUES S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats[J]. *Plant & Soil*, 1994, 165(2): 227–233.
- [91] JONES D L, DARAH P R, KOCHIAN L V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake[J]. *Plant & Soil*, 1996, 180(1): 57–66.
- [92] MENCH M, MOREL J L, GUCKERT A. Metal binding properties of high molecular weight soluble exudates from maize (*Zea mays* L.) roots[J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2013, 3(3): 165–169.