**DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.023**
陆海龙, 徐仁扣. 玉米和大豆根尖和非根尖部位对 Mn(II) 的吸附研究. 土壤, 2020, 52(5): 1038–1042.

# 玉米和大豆根尖和非根尖部位对 Mn(II) 的吸附研究①

陆海龙[1,2] , 徐仁扣[1*]

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所)，南京 210008；2 中国科学院大学，北京 100049)

**摘 要**：为了探索玉米和大豆根系根尖部位和非根尖部位对 Mn(II) 吸附的差异及其机制，用砂培试验获取两种植物的新鲜根，将根系分为根尖部位和非根尖部位 2 部分，用流动电位法和红外光谱法(ATR-FTIR)分别表征了它们根表的 zeta 电位和官能团；将根系与 Mn(II) 反应，然后用 $KNO_3$、EDTA-2Na 和 HCl 连续提取的方法确定吸附在植物根表 Mn(II) 的结合形态和吸附量。研究结果表明：吸附在植物根表的 Mn(II) 主要以交换态存在，根尖部位的交换态 Mn(II) 和吸附 Mn(II) 的总量要明显大于非根尖部位。根尖部位所带负电荷和官能团的数量多于非根尖部位，是前者对 Mn(II) 具有更高吸附容量的主要原因。因此，植物根系的表面电荷特征和官能团数量在根系及根尖部位吸附 Mn 的过程中起着重要的作用。

**关键词**：根尖部位；zeta 电位；表面电荷；Mn(II) 吸附；官能团

**中图分类号**：S153.2 **文献标志码**：A

## Study on Sorption of Mn(II) on Root Tips and Non Root Tips of Maize and Soybean

LU Hailong[1,2], XU Renkou[1*]

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture*, *Institute of Soil Science*, *Chinese Academy of Sciences*, *Nanjing* 210008, *China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*)

**Abstract:** To examine the differences in surface charge and functional groups of root tips and non root tips of plants and their effects on Mn(II) sorption onto plant roots, the fresh roots of maize and soybean were obtained by sand culture experiment and were divided into root tips and non root tips, and then their zeta potentials and functional groups were determined by streaming potential and ATR-FTIR, respectively. The roots were reacted with Mn(II) solution, and then exchangeable, complexed, and precipitated forms of Mn(II) sorbed on plant roots were extracted with $KNO_3$, EDTA-2Na and HCl sequentially. The results showed that zeta potentials of root tips of the two crops were more negative than those of the non root tips, and the root tips of the two crops carried more functional groups than the non root tips. Mn(II) sorbed on the root surfaces of two crops mainly existed as exchangeable form, and the amounts of exchangeable Mn(II) and total sorbed Mn(II) on the root tips were significantly greater than these on the non root tips. The higher negative charge and the larger number of functional groups on the root tips were responsible for their higher adsorption capacity and greater binding strength for Mn(II) than the non root tips. Therefore, surface charges and functional groups play an important role in the sorption of Mn on crop roots.

**Key words:** Root tip; Zeta potential; Surface charges; Mn(II) sorption; Functional groups

大豆和玉米是主要的经济作物和粮食作物[1]。锰(Mn)是植物生长必需的微量营养元素[2]，不仅参与调节植物的光合作用，而且在活性氧自由基清除中作为 Mn 超氧化物歧化酶的成分也发挥重要作用[3]。Mn 对污染物迁移、氧化还原反应和土壤有机物质的分解起着重要作用[4-5]。但土壤中活性 Mn 含量超过一定范围会对植物产生毒害。植物吸收的 Mn 先积累于叶，过量的 Mn 对植物的叶片和根均产生不利影响[6]。植物受 Mn 毒害表现出很多症状，包括叶脉失绿[7]、棕色斑点形成[8]、皱叶[9]、叶子发育迟缓、僵硬和叶尖坏死等[10]。

植物主要通过根系来吸附和吸收土壤中的养分元素和有毒金属离子[11-13]。植物根系表面是各种离子进入植物体的第一道屏障，而根尖是植物感受有利

①基金项目：国家自然科学基金项目(41230855)和国家重点研发计划项目(2016YFD0200302)资助。

* 通讯作者(rkxu@issas.ac.cn)

作者简介：陆海龙(1988—)，男，安徽亳州人，博士研究生，主要从事植物根系表面电荷性质研究。E-mail: hllu@issas.ac.cn

(水、养分等)和不利(干旱、重金属等)环境条件的重要部位，能快速响应环境变化，因此根尖对植物的生长和发育至关重要[14]。杨野等[15]研究发现，铝胁迫导致植物根尖尤其是伸长区细胞的细胞壁组成物质含量、比例及结构发生改变，造成细胞壁弹性降低，从而抑制根尖伸长细胞的生长。铁、铜和镉等重金属元素对植物根尖边缘细胞也具有毒害作用[16]。

根尖是植物吸收养分的主要部位[17-18]。根尖部位和非根尖部位的表面化学性质不同，从而对养分和有毒物质的吸附和吸收也不同。为了探索这种差异，本文以徐豆 14 和苏玉 20 两种作物为研究对象，用流动电位法和衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)技术研究了根系根尖部位和非根尖部位表面电荷的差异及原因，考察了 Mn(II) 在根尖部位和非根尖部位吸附的差异及其与根表电荷性质的关系。研究结果可为进一步理解植物根尖在吸收养分和缓解有毒金属毒害中的作用提供参考。

## 1　材料与方法

### 1.1　试验材料

本研究选用的大豆(*Glycine max* cv.)和玉米(*Zea mays* L.)品种分别为徐豆 14 和苏玉 20。选择饱满一致的种子，首先用 10% 的双氧水消毒 15 min，再用蒸馏水清洗干净后，于蒸馏水中浸泡 6 h；然后分别把大豆和玉米种子置于灭菌的砂子中 25 ℃避光催芽，砂子覆盖厚度约为 2 cm。待种子露芽时，放置在人工生长室(14 h 光照，28 ℃；10 h 黑暗，20 ℃；光照强度 375 μmol/($m^2$·s)；相对湿度 70%)中进行培养。2 d 后用去离子水洗净植物鲜根进行试验。

### 1.2　根不同部位流动电位的测定

将植物的根与茎分离，用蒸馏水清洗根系 3 次后，小心吸干表面水分，用实验室自制的流动电位装置测定植物根系根尖部位和非根尖部位的 zeta 电位[19]。植物根尖一般指从根系最先端开始 0.4 ~ 0.6 cm 的幼嫩部分。由于测定条件的限制，在测定根系流动电位时根系的长度不能太短，因此，本研究中以根系的最先端为起点，将新鲜的植物根系剪成 0 ~ 3 cm 和 3 ~ 6 cm 两段，分别代表根尖部位和非根尖部位。每一部分混合均匀后填满样品池，向电解质溶液箱中加入 1.5 L 电导率为 80 μS/cm 的 NaCl 溶液，平衡 2 h 后弃去电解质溶液并更换 1.5 L 新鲜的同样浓度的电解质溶液，再平衡 10 min。通过一对固定于样品池两端的 Ag/AgCl 电极测定样品的流动电势($\Delta E$)，而通过一对固定于样品池两端的 Pt 电极测定整个样品池总电导率($\kappa$)。通过恒流泵将电解质溶液泵入样品池，并通过阀门改变驱动力获得不同液压差($\Delta P$)时的流动电位。根据 Helmholtz-Smoluchowski 方程，由测定的流动电位计算根尖部位和非根尖部位的 zeta 电位[20]。

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P}\frac{\mu}{\varepsilon\varepsilon_0}\kappa \tag{1}$$

式中：$\zeta$ 是 zeta 电位(mV)；$\Delta E$ 是流动电位(mV)；$\Delta P$ 是液体压力差(Pa)；$\mu$ 是溶液的黏滞系数(Pa S)；$\varepsilon$ 是电解质溶液的介电常数(F/m)；$\varepsilon_0$ 是真空介质的介电常数(F/m)；$\kappa$ 是溶液电导率(S/m)。

### 1.3　根不同部位对 Mn 的吸附/解吸

取自根尖开始 6 cm 长的新鲜根，吸附试验前将根放置于去离子水中浸泡 12 h 以清除根表多余的营养离子。用 $MnCl_2$ 配置 Mn(II) 溶液，称 3 g 新鲜根于 60 目尼龙网袋中，磁力搅拌条件下与 500 ml 50 μmol/L 的 Mn(II) 溶液反应 2 h。吸附完成后，将根从溶液中取出并用去离子水冲洗 3 次，小心吸干水分。将每条根分成 2 段，每段长 3 cm(0 ~ 3、3 ~ 6 cm)，称重，然后依次放入 0.1 mol/L $KNO_3$、0.05 mol/L EDTA-2Na 和 0.01 mol/L HCl 的 200 ml 溶液中提取根表吸附的交换态、络合态和沉淀态 Mn(II)[21]。提取完成后，用原子吸收分光光度法(Nov AA350，Analytikjena AG，Jena，Germany)测定 3 种提取液中 Mn(II) 的含量。将 3 种形态的 Mn(II) 加和作为根表吸附的 Mn(II) 总量。

我国土壤 Mn 含量有很大的变异范围，通常在 10 ~ 5 532 mg/kg，平均含量为 710 mg/kg。表层土壤中 Mn 的含量主要与降水和风化程度等因素有关[22]。Mn 在土壤中主要以 Mn(III) 和 Mn(IV) 的氧化物存在于土壤固相部分，Mn(III) 和 Mn(IV) 离子很难在土壤溶液中长期稳定存在，仅作为一些反应的中间产物而短暂存在[23]。由于 Mn(II) 的还原能力弱，Mn(II) 在酸性土壤中能稳定存在，这也是酸性土壤中容易产生 Mn 对植物毒害的主要原因。因此，本文选用 Mn(II) 进行吸附/解吸试验。

### 1.4　根不同部位衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)测定

将根系的根尖部位(0 ~ 3 cm)和非根尖部位(3 ~ 6 cm)样品用去离子水洗净并风干后，用装配有金刚石探头(ATR 探头)的 Nicolet iS10 红外光谱仪(Nicolet Analytical Instruments，Madison，Wisconsin，USA)测定根表的红外光谱。光谱的扫描范围是 650 ~ 4 000 $cm^{-1}$，扫描分辨率是 4 $cm^{-1}$，每个样品的光谱采集扫描 32

次的数据。

### 1.5 统计分析

使用 SPSS 20.0(SPSS Inc., Chicago, USA)软件进行数据处理和统计分析。使用 t 检验检测处理之间的差异在 $P<0.05$ 水平上的显著性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 根尖部位和非根尖部位的表面电化学性质

zeta 电位的结果表明，在所测定的 pH 4 ~ 7.5 范围内，两种植物根系的根尖部位和非根尖部位的 zeta 电位均为负值(图 1)，表明根系表面带净负电荷，与之前的研究报道一致[24-25]。随着电解质溶液 pH 的升高，两种植物根系的根尖部位和非根尖部位的 zeta 电位均逐渐变的更负，说明根系表面所带负电荷随 pH 升高而增加。根系表面负电荷主要来自含氧官能团的解离，随着 pH 升高，官能团解离程度增加，负电荷增多。

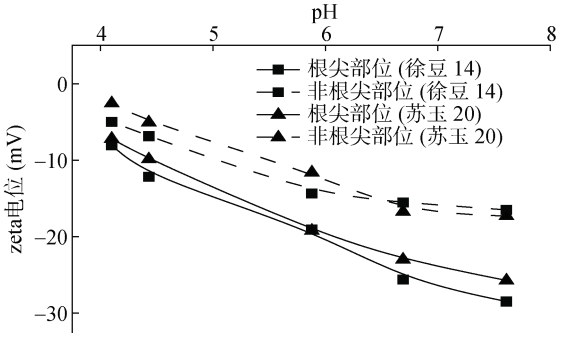



**图 1 不同 pH 条件下玉米和大豆根尖部位和非根尖部位的 zeta 电位**

Fig.1 Zeta potentials of root tips and non root tips of maize and soybean at various pH values

从图 1 中可以看出，两种植物根系的根尖部位 zeta 电位比非根尖部位的 zeta 电位更负，且随着溶液 pH 升高，根尖部位和非根尖部位 zeta 电位的差值变大。如 pH 4.5 时玉米根系的根尖部位和非根尖部位 zeta 电位差值为 4.8 mV，pH 6.7 时相应差值为 6.3 mV；pH 4.5 时大豆根系的根尖部位和非根尖部位 zeta 电位差值为 5.3 mV，pH 6.7 时相应差值为 10.1 mV。这些结果表明，植物根系的根尖部位比非根尖部位带有更多的负电荷。

### 2.2 根尖部位和非根尖部位的红外光谱

由于植物根表含有大量的官能团(–COOH、–OH 等)，这些官能团解离以后，使得植物根表带负电荷并且为金属阳离子提供结合位点。两种植物根尖部位和非根尖部位的红外光谱见图 2。位于 1 633、1 544 和 1 243 $cm^{-1}$ 处的吸收峰分别代表酰胺 I (蛋白质中 C=O 的伸缩振动和 N–H 的弯曲振动)，酰胺 II (N–H 的弯曲振动)和酰胺 III(N–H 的弯曲振动和 C–N 的伸缩振动)[26]；1 397 $cm^{-1}$ 处的吸收峰是–COO–的对称振动[27]；位于 1 369 $cm^{-1}$ 和 1 028 $cm^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于纤维素中的 C–H 伸缩振动和糖类的 C–OH 弯曲振动[28-29]。根尖部位和非根尖部位各吸收峰位置没有明显差异，表明它们根表含有相似的官能团。但是，根尖部位各吸收峰强度均高于非根尖部位(图 2)，表明根尖部位官能团的含量多于非根尖部位。这是根尖部位比非根尖部位带有更多负电荷的主要原因。

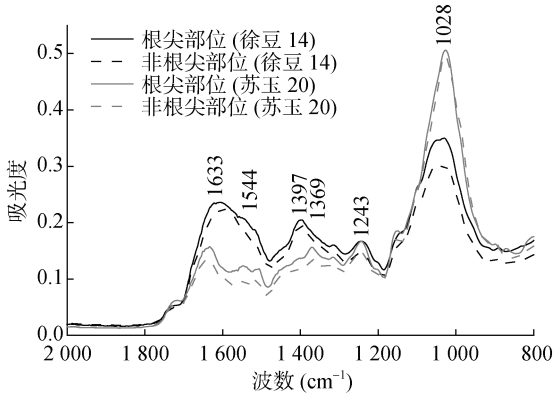



**图 2 玉米和大豆根系根尖部位和非根尖部位的 ATR-FTIR 光谱图**

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of root tips and non root tips of maize and soybean

### 2.3 根尖部位与非根尖部位对 Mn(II) 的吸附及其与根系电荷性质的关系

当根系与 Mn(II) 溶液相互作用后，根表吸附的 Mn(II) 可区分为交换态、络合态和沉淀态 3 种形态[30]。交换态 Mn(II) 在根表吸附的 Mn(II) 总量中占比最大，其次是络合态 Mn(II) 和沉淀态 Mn(II)(图 3)，因此 Mn(II) 离子在根表主要以交换态存在。当 Mn(II) 的初始浓度为 50 μmol/L 时，玉米根尖部位吸附的 3 种形态 Mn(II) 的量要明显高于非根尖部位 ($P<0.05$)。大豆根尖部位吸附交换态 Mn(II) 的量显著高于非根尖部位($P<0.05$)；吸附络合态和沉淀态 Mn(II) 的量也高于非根尖部位，但差异不显著。将 3 种形态 Mn(II) 求和获得 Mn(II) 在根表的吸附总量，结果表明，两种植物根系根尖部位吸附的 Mn(II) 总量也显著高于非根尖部位，与交换态 Mn(II) 具有相似的变化趋势(图 3)。根尖部位吸附 Mn(II) 的量高于非根尖部位，表明根尖部位比非根尖部位具有更强的吸附能力。

交换态 Mn(II) 主要通过带负电荷的根表与金属阳离子之间的静电引力作用而吸附在植物根表，其数量主要决定于根系表面的电荷性质。根表所带负电荷

数量越多，对 Mn(II) 的吸附能力越强。由于两种植物根系的根尖部位带有更多的负电荷，因此能吸附更多的交换态 Mn(II)。吸附于根表的交换态阳离子具有很高的活性，容易被植物吸收利用。因此，根尖部位对 Mn(II) 有更大的静电吸附量可能是根尖部位能够吸收和积累更多 Mn(II) 的主要原因。Liu 和 Xu 等[21]研究发现，交换态铝在根尖部位的吸附量高于其他部位，并且随着离根尖距离的增加，交换态铝的含量逐渐降低。Delhaize 等[31]也证明铝在根尖部位的吸附总量显著大于其他部位，距离根尖越远，吸附量越少。这些研究结果与本文观察的现象一致，说明植物根尖部位带较多负电荷，导致根尖部位对阳离子有较大的吸附容量是普遍存在的现象。

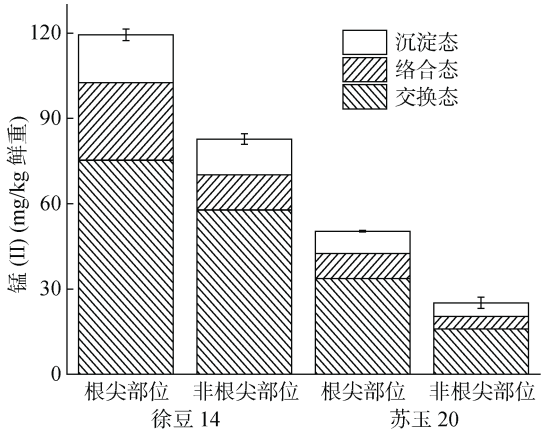



**图 3　吸附于两种植物根尖部位和非根尖部位 Mn(II) 的化学形态分布(Mn(II) 初始浓度为 50 μmol/L)**

Fig. 3　Distribution of chemical forms of Mn(II) adsorbed on root tips and non root tips of maize and soybean (Initial Mn(II) concentration was 50 μmol/L)

由于根细胞壁或原生质膜表面含有大量的 –COOH、–OH 和–$H_2PO_4$ 等官能团，它们通过质子的解离和缔合作用使根表带电，且以负电为主[32]。因此，植物根表的官能团是负电荷的主要来源，也是植物根表对 Mn(II) 和其他金属阳离子产生静电吸附的主要原因。另外，根表的这些官能团也能与金属阳离子形成表面络合物，是金属阳离子的主要结合位点，是根表能吸附络合态 Mn(II) 的主要原因。根尖作为根系最活跃的部分，其表面比根系其他部位存在更丰富的–COOH 和–OH 等官能团[33-34]。因此，植物根系的根尖部位能够吸附更多的交换态 Mn(II) 和络合态 Mn(II)。

## 3　结论

玉米和大豆根系根尖部位和非根尖部位的电化学性质存在明显差异，因而根尖部位和非根尖部位对 Mn(II) 的吸附能力不同。与非根尖部位相比，根尖部位带有更多的官能团和负电荷，导致根尖部位吸附的交换态 Mn(II)、络合态 Mn(II) 以及 Mn(II) 总吸附量均高于非根尖部位。根尖部位带有更多的官能团和负电荷以及吸附更多的 Mn(II) 是根尖部位吸收积累更多 Mn(II) 的原因之一。

## 参考文献：

[1] Oerke E C, Dehne H W. Safeguarding production—losses in major crops and the role of crop protection[J]. Crop Protection, 2004, 23(4): 275–285.

[2] 王玉军, 欧名豪. 徐州农田土壤养分和重金属含量与分布研究[J]. 土壤学报, 2017, 54(6): 1438–1450.

[3] Broadley M, Brown P, Cakmak I, et al. Function of nutrients[M]//Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. Amsterdam: Elsevier, 2012: 191–248.

[4] Berg B, Steffen K T, McClaugherty C. Litter decomposition rate is dependent on litter Mn concentrations[J]. Biogeochemistry, 2007, 82(1): 29–39.

[5] 陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 261–272.

[6] Wissemeier A H, Diening A, Hergenröder A, et al. Callose formation as parameter for assessing genotypical plant tolerance of aluminium and manganese[J]. Plant and Soil, 1992, 146(1/2): 67–75.

[7] Foy C D. Physiological effects of hydrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soil[M]//Agronomy Monographs. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2015: 57–97.

[8] Arnold N, Binns M. Fe, Mn and the grey effect in hydroponically-cultured flue-cured tobacco[J]. Plant and Soil, 1987, 101(1): 39–43.

[9] Keisling T C, Thompson L F, Slabaugh W R. Visual symptoms and tissue manganese concentrations associated with manganese toxicity in wheat[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1984, 15(5): 537–540.

[10] Ohki K. Manganese deficiency and toxicity effects on growth, development, and nutrient composition in wheat1[J]. Agronomy Journal, 1984, 76(2): 213–218.

[11] Sanità di Toppi L, Gabbrielli R. Response to cadmium in higher plants[J]. Environmental and Experimental Botany, 1999, 41(2):105–130.

[12] 曾文號, 黄春燕, 李真, 等. 风化煤对农田土壤重金属汞的钝化修复[J]. 土壤, 2018, 50(5): 981–988.

[13] 朱广龙, 陈许兵, Irshad Ahmad, 等. 酸枣根系导管结构的可塑性对自然梯度干旱生境的适应机制[J]. 土壤学报, 2018, 55(3): 764–773.

[14] Alemayehu A, Zelinová V, Bočová B, et al. Enhanced nitric oxide generation in root transition zone during the early stage of cadmium stress is required for maintaining

root growth in barley[J]. Plant and Soil, 2015, 390(1/2): 213–222.

[15] 杨野, 王巧兰, 赵磊峰, 等. 铝胁迫下植物根尖细胞壁组成物质变化抑制根伸长的生理机制研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2013, 19(2): 498–509.

[16] 肖梦茹, 黄碧捷, 张霞, 等. 重金属对植物根尖边缘细胞的毒性效应[J]. 绿色科技, 2014(12): 140–142.

[17] Klug B, Specht A, Horst W J. Aluminium localization in root tips of the aluminium-accumulating plant species buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench)[J]. Journal of Experimental Botany, 2011, 62(15): 5453–5462.

[18] Williams P N, Santner J, Larsen M, et al. Localized flux maxima of arsenic, lead, and iron around root apices in flooded lowland rice[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8498–8506.

[19] Li Z Y, Liu Y, Zheng Y Y, et al. Zeta potential at the root surfaces of rice characterized by streaming potential measurements[J]. Plant and Soil, 2015, 386(1/2): 237–250.

[20] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119(2):253–268.

[21] Liu Y, Xu R K. The forms and distribution of aluminum adsorbed onto maize and soybean roots[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(3): 491–502.

[22] 张晗, 靳青文, 黄仁龙, 等. 大宝山矿区农田土壤重金属污染及其植物累积特征[J]. 土壤, 2017, 49(1): 141–149.

[23] Snyder G H, Jones D B, Coale F J. Occurrence and correction of manganese deficiency in histosol-grown rice[J]. Soil Science Society of America Journal, 1990, 54(6): 1634–1638.

[24] Lu H L, Liu Z D, Zhou Q, et al. Zeta potential of roots determined by the streaming potential method in relation to their Mn(II) sorption in 17 crops[J]. Plant and Soil, 2018, 428(1/2): 241–251.

[25] Zhou Q, Liu Z D, Liu Y, et al. Relative abundance of chemical forms of Cu(II) and Cd(II) on soybean roots as influenced by pH, cations and organic acids[J]. Scientific Reports, 6(1): 36373.

[26] Sharifi M, Khoshgoftarmanesh A H, Hadadzadeh H. Changes in the chemical properties and swelling coefficient of alfalfa root cell walls in the presence of toluene as a toxic agent[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(7): 7022–7031.

[27] Wang J, Evangelou B P, Nielsen M T. Surface chemical properties of purified root cell walls from two tobacco genotypes exhibiting different tolerance to manganese toxicity[J]. Plant Physiology, 1992, 100(1): 496–501.

[28] Cai X, Chen T, Zhou Q Y, et al. Development of Casparian strip in rice cultivars[J]. Plant Signaling & Behavior, 2011, 6(1): 59–65.

[29] Singh J, Lee B K. Influence of nano-$TiO_2$ particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (Glycine max): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 170:88–96.

[30] Liu Z D, Zhou Q, Hong Z N, et al. Effects of surface charge and functional groups on the adsorption and binding forms of Cu and Cd on roots of indica and japonica rice cultivars[J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8: 1489. DOI:10.3389/fpls.2017.01489.

[31] Delhaize E, Craig S, Beaton C D, et al. Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.) (I. uptake and distribution of aluminum in root apices)[J]. Plant Physiology, 1993, 103(3): 685–693.

[32] Wu Y H, Hendershot W H. Cation exchange capacity and proton binding properties of pea (*Pisum sativum* L.) roots[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 200(1/2/3/4): 353–369.

[33] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter[J]. Soil Science Society of America Journal, 1989, 53(6): 1695–1701.

[34] Lin Y H, Chen J H. Aluminum resistance and cell-wall characteristics of pineapple root apices[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2013, 176(5): 795–800.