

海三棱藨草(*Scirpus mariqueter*)根系低分子量有机酸对根际沉积物重金属生物有效性的影响*

朱鸣鹤¹ 方飏雄¹ 庞艳华⁵ 陈捷⁴ 黄绍堂³ 严小军¹ 丁德文²

(1. 宁波大学 宁波 315211; 2. 国家海洋局第一海洋研究所 海洋生态环境科学与工程国家海洋局重点实验室 青岛 266061; 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; 5. 辽宁出入境检验检疫局 大连 116001)

提要 应用等离子光谱仪(ICP)与高效液相色谱仪(HPLC)分别对海三棱藨草根际沉积物中重金属(Cu、Pb、Zn 和 Cd)不同化学形态含量和植物根系分泌物中常见低分子量有机酸进行了季节跟踪测定,分析了有机酸(柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、甲酸和乳酸)含量与重金属化学形态(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态)的季节相关性。结果表明,柠檬酸、草酸和苹果酸含量与 Cu 和 Pb 的除残渣态外的其它 4 种形态含量呈正相关性,表明其能提高 Cu 和 Pb 生物有效性,与 Zn 的所有形态含量呈负相关性,降低了生物有效性;酒石酸、甲酸和乳酸含量与 Cu 和 Pb 的可交换态含量呈负相关性,而与其它形态含量相关性不明显,降低了生物有效性。与 Zn 的除残渣态外的其它 4 种形态含量呈正相关性,提高其生物有效性。而上述所有有机酸与 Cd 的各种化学形态相关性不明显。表明其对 Cd 的生物有效性影响不大。

关键词 重金属, 海三棱藨草, 根际分泌物, 生物有效性, 低分子量有机酸
中图分类号 X174

近年来由于滨海湿地的过度开发和不合理利用使得该类具有特殊生态环境效应的区域污染日益严重,湿地不断退化,污染物在沉积物-盐沼植物中的环境地球化学行为也逐渐引起了人们的高度关注(McNear *et al*, 2007; Singer *et al*, 2007; 朱鸣鹤等, 2009a; 高磊等, 2009)。植物一般通过根系分泌相关物质(如有机酸、氨基酸、脂肪酸、外酶类和糖类等)来改变根际状态(污染物的化学行为、土壤的理化性质和微生物的数量和活性等)以适应外界环境。而且在重金属胁迫下,植物还通过调节根系分泌物的组成,使得其种类和数量会发生显著变化(张锡洲等, 2007)。根系分泌物可间接地通过溶解、螯合、还原等作用活化土壤重金属,提高重金属的生物有效性,或固定和钝化重金属,降低重金属的移动性而降低重金属在根际沉积物中的

生物有效性,从而最终影响植物原位修复的效果(尚爱安等, 2000; 卢豪良等, 2007)。

目前利用盐沼植物去除滨海湿地沉积物和水体等介质中污染物的植物修复技术的前期基础研究开始逐渐增多,主要集中于污染物在植物根际地球化学行为的变化规律或在植物-根际沉积物的迁移转化等方面(毕春娟等, 2003a, b; 朱鸣鹤等, 2006),但对调控植物修复作用效果的影响因素鲜有研究,特别是针对盐沼植物根际分泌物对重金属生物有效性的研究未见报道。研究植物根际微观生态效应是植物修复技术应用的关键技术之一(朱鸣鹤等, 2009b; Jing *et al*, 2006),因此本文以杭州湾南岸土著优势植物海三棱藨草根际沉积物中常见重金属(以 Cu、Zn、Pb 和 Cd 为例)生物有效性的季节变化与根系分泌物中常见

* 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, 0-19 号; 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; 宁波大学王宽诚幸福基金资助。朱鸣鹤, 博士, 副教授, E-mail: zhuminghe1998@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-06-29, 收修改稿日期: 2009-09-07

低分子有机酸之间的关系着手, 深入探讨有机酸对重金属的生物有效性的影响机理, 以便能够揭示自然状态下植物原位修复作用的调控机制, 可为退化湿地的恢复与重建、湿地的合理开发与保护提供理论依据, 同时对于重金属在环境中的迁移调控、河口生态效应以及重金属污染沉积物的原位修复技术等方面也具有重要的理论及实际的指导意义。

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、海三棱藨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, 海三棱藨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, 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)。地下茎十分发达, 一般埋深10—20cm, 少数达到30cm。

1.2 样品采集方法

1.2.1 根际沉积物采集 在野外实地考察后, 选择海三棱藨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℃), 用玛瑙研磨均匀后, 过200目的尼龙网筛后保存。

1.2.2 根际分泌物采集 一般收集方法主要有溶

液收集法(刘芷宇等, 1997)、砂培或土培收集法(Marscher, 1995; 沈宏, 1999¹⁾)收集法和¹⁴C标记放射性检测法(贺永华等, 2006)等3大类, 但滨海湿地野外条件明显不同, 一般将挖取的植物先放入装满去离子水的小桶轻轻涤荡使沉积物脱离, 然后用装去离子水洗瓶小心冲洗干净根部沉积物后, 置于250ml烧杯中, 加入200ml去离子水, 自然光照下放置2h, 收集根系分泌物(Fan *et al.*, 1997)。

1.3 分析方法及数据处理

1.3.1 重金属化学形态分析 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0.007μg/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%; 所用试剂均为分析纯或优级纯。

1.3.2 根际分泌物中有机酸分析 鉴定根系分泌物的方法主要有两种。一为生物测试, 是根系分泌物定性半定量的测定方法, 即根据某些细菌、真菌和植物幼苗对分泌物中特定成分的敏感性确定其为何物, 目前采用较少。现在主要采用的为化学测试, 即根据根系分泌物的物理化学反应特性确定其组成和含量。目前常用于化学测试鉴定根系分泌物的仪器有氨基酸自动分析仪(Automatic amino acid analyzer)、紫外-可见光谱(UV-VIS)、红外光谱(IR)、毛细管电泳(CK)、气相色谱(GC)、液相色谱(HPLC或RPLC)、质谱(MS)和核磁共振(NMR)等。氨基酸自动分析仪因其专一性强在早期研究中使用较多。毛细管电泳可用于测定小分子有机物和无机离子, 它有价格便宜, 操作方便的优点, 但是由于其不能定性, 近年来也使用渐少。液相色谱可以检测出根系分泌物中大部分组分, 是目前主流的鉴定方法(Cawthray, 2003), 本研究中有有机酸分析仪器为高效液相色谱仪(Agilent 1100, 美国安捷伦Agilent公司), 采用两种方法对植物根系分泌物中的有机酸组分定性: 在相同的色谱条件下, 将样品

1) 沈宏, 1999. 根际难溶解磷的活化和于特定根分泌物的分离、鉴定. 南京: 中国科学院南京土壤研究所博士学位论文, 87—94

色谱图与有机酸标准液色谱图进行对照, 根据保留时间确定样品中的有机酸, 在样品中加入有机酸的标准溶液, 根据峰高的突增进一步验证色谱峰的归属(汪正范, 2000)。由于植物根系分泌物中的有机酸浓度很低, 本实验采用增强型积分法测量峰面积, 按外标法定量(高海燕等, 2004)。以 5mmol/L H_2SO_4 水溶液为流动相, 流速 1ml/min, 进样量 50 μ l, 选取植物根系分泌物中最常见的 10 种有机酸(柠檬酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、苹果酸、甲酸、丁酸、乳酸、乙酸和丙二酸)。为研究组分而准备标准样, 所用试剂和标准液均为分析纯或优级纯。

1.3.3 数据处理 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

2.1 根际沉积物重金属化学形态及生物有效性的季节变化

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, 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(李永富等, 2008)。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)。

根际沉积物中重金属化学形态的季节变化影响根际沉积物生物有效性。由表 1 可看出, Cu 和 Pb 一般均在春、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得比较多, 基本不具有生物有效性。

2.2 根际沉积物低分子量有机酸含量的季节变化

对海三棱藨草根际分泌物检测表明: 在 10 种待测低分子量有机酸中, 有 6 种被检测出, 分别为柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、甲酸和乳酸。由表 2 可知, 一般情况下, 植物分泌有机酸的含量大小是春、夏季大于秋、冬季, 且柠檬酸、草酸和苹果酸一般呈现均夏季>春季>秋季>冬季, 酒石酸和甲酸一般呈现春季>夏季>冬季>秋季。这是由于春、夏植物生理活动旺盛, 植物通过促进根系分泌柠檬酸、苹果酸等来缓解营养胁迫或金属解毒(Jones, 1998), 当然也可能受植物周围环境介质的复合影响, 从而导致不同有机酸的含量的季节变化。乳酸与上述有机酸情况完全不同, 其表现为冬季>秋季>春季>夏季, 这是由于植物在冬、秋季植物生理活动缓慢甚至趋于死亡成腐质, 导致淤泥质沉积物的通气状况较差, 缺氧时, 根系无氧呼吸会产生较多的乳酸, 植物为减轻其对细胞质的毒害而从根部分泌出来(Ryan *et al.*, 2001)。

2.3 重金属化学形态与有机酸的季节相关性

由表 3 可知, 柠檬酸、草酸和苹果酸一般与 Cu 和 Pb 的可交换态呈正相关性, 表明随季节变化该类有机酸含量的增加, 其生物有效性有所提高, 能促进植物对上述 2 种元素的吸收。同时碳酸盐结合态、有机结合态和铁锰氧化物结合态也具有较高的正相关性且与残渣态呈负相关性, 表明植物分泌上述 3 种有机酸使得 2 种元素的潜在生物有效性也有所提高。与 Zn 的可交换态呈负相关性, 表明随该类有机酸含量增加, 其生物有效性降低; 酒石酸、甲酸和乳酸与 Cu 和 Pb 的可交换态呈负相关性, 而与该 2 类元素的其它形态相关性不明显, 表明上述 3 种有机酸不利于提高其生物有效性, 从而不利于植物对其吸收。而与 Zn 的可交换态呈正相关性, 且与 Zn 的碳酸盐结合态、有机结合态和铁锰氧化物结合态也具有较高的正相关性且与残渣态呈负相关性, 因此有利于提高其生物有效性。而上述所有有机酸和 Cd 的各种化学形态相关性不明显。

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 一般均在春、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

表 2 根际沉积物中低分子量有机酸含量的季节变化及显著性检验
Tab.2 Seasonal changes of LMWOAs around rhizosphere sediments and significance test

有机酸	柠檬酸	草酸	酒石酸	苹果酸	甲酸	乳酸
春季	7.5±0.3	8.5±0.4	11.1±0.5	6.4±0.5	13.1±0.5	6.5±0.4
夏季	8.2±0.3	9.7±0.2	9.4±0.4	7.6±0.4	9.1±0.4	4.7±0.2
秋季	5.7±0.6	5.7±0.1	6.0±0.1	6.0±0.1	3.0±0.2	8.7±0.3
冬季	2.2±0.5	3.2±0.4	7.1±0.3	5.2±0.1	6.4±0.2	11.2±0.4

注: 有机酸含量单位为 $\mu\text{mol/g DW root}$

表 3 重金属各形态含量与有机酸的相关性
Tab.3 Correlation between the different fraction contents of heavy metals and organic acids

影响因子	化学形态	Cu	Zn	Pb	Cd	影响因子	化学形态	Cu	Zn	Pb	Cd
柠檬酸	a	0.93**	-0.90**	0.87	-0.22	酒石酸	a	-0.84	0.86	-0.94	-0.61
	b	0.81*	0.85	0.92**	0.35		b	0.24	0.73	-0.11	0.32
	c	0.84	0.78	0.88**	0.77*		c	0.17	0.79	-0.42	0.24
	d	0.77	0.91**	0.83	0.36		d	-0.18	0.83	-0.22	-0.36
	e	-0.86	0.36	-0.77	0.17		e	0.35	-0.86	0.33	0.29
苹果酸	a	0.84	-0.92	0.97	-0.34	乳酸	a	0.21	0.90	-0.15	0.17
	b	0.87	0.45	0.71	0.12		b	0.13	0.81	-0.14	0.27
	c	0.86	-0.31	0.81	0.21		c	-0.87	0.88	-0.94	-0.95
	d	0.87	0.81	0.85	-0.33		d	0.59	0.79	0.17	-0.17
	e	-0.75	0.21	-0.83	0.23		e	0.15	-0.82	-0.22	0.22
甲酸	a	-0.78	0.90	-0.95	0.28	草酸	a	0.91	-0.93	0.92	0.16
	b	0.81	0.81	0.88	0.45		b	0.83	0.11	0.84	0.23
	c	0.77	0.85	-0.89	-0.42		c	0.87	0.93	0.90	0.33
	d	-0.81	0.81	-0.68	-0.18		d	0.79	0.71	0.87	-0.19
	e	0.11	-0.76	0.56	0.32		e	-0.75	0.18	-0.91	0.23

注: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$

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。

(2) 植物分泌有机酸的含量大小一般表现为春、夏季大于秋、冬季, 且柠檬酸、草酸和苹果酸一般呈现均夏季>春季>秋季>冬季, 酒石酸和甲酸一般呈现春季>夏季>冬季>秋季。乳酸与上述有机酸情况完全不同, 其表现为冬季>秋季>春季>夏季。

(3) 柠檬酸、草酸和苹果酸一般与 Cu 和 Pb 的除残渣态外的所有形态含量呈正相关性, 表明生物有效性有所提高; 酒石酸、甲酸和乳酸与 Cu 和 Pb 的可交换态呈负相关性, 而与该 2 类元素的其它形态相关性不明显, 降低了生物有效性。而与 Zn 的可交换态呈正相关性, 且与 Zn 的碳酸盐结合态、有机结合态和铁锰氧化物结合态也具有较高的正相关性且与残

渣态呈负相关性, 提高其生物有效性。而上述所有有机酸和 Cd 的各种化学形态相关性不明显。

由于根际环境的微域性、动态性和复杂性的特点, 目前对重金属根际分泌物如何影响重金属的生物有效性还有一定的困难, 对于重金属胁迫下根际的动态调节过程, 特别是对根系分泌物以及微生物在重金属根际污染生态系统中的作用机制还缺乏系统的了解和统一认识。因此根际作用以及根际微生物群落的生态学特征和生理学特征、根际土壤环境条件对重金属的生物有效性制约机理和植物根系分泌物对重金属在沉积物体系中的吸附和解吸行为的影响机制等一系列基础理论问题有待进一步研究。

参 考 文 献

卢豪良, 严重玲, 2007. 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, 27(10): 4173—4181
- 毕春娟, 陈振楼, 许世远等, 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, 许世远等, 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, 丁德文等, 2006. 翅碱蓬(*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
- 朱鸣鹤, 丁永生, 方隼雄等, 2009a. 盐沼植物翅碱蓬对沉积物中磷环境化学行为影响. 海洋环境科学, 28(3): 275—278
- 朱鸣鹤, 张效龙, 黄绍棠等, 2009b. 海三棱藨草(*Scirpus mariqueter*)根际沉积物中重金属生物有效性的影响因素. 海洋与湖沼, 40(3): 373—379
- 刘芷宇, 施卫明, 李良模等主编, 1997. 根际研究法. 南京: 江苏科学技术出版社, 50—75
- 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持特性的影响. 环境化学, 15(1): 30—36
- 汪正范, 2000. 色谱定性与定量. 北京: 化学工业出版社, 1—136
- 张锡洲, 李廷轩, 王永东, 2007. 植物生长环境与根系分泌物的关系. 土壤通报, 38(4): 785—789
- 尚爱安, 刘玉荣, 梁重山, 2000. 土壤中重金属的生物有效性研究进展. 土壤, 22(6): 294—314
- 国家海洋局主编, 1995. 海洋调查规范. 北京: 海洋出版社, 1—35
- 贺永华, 沈东升, 朱荫涓等, 2006. 根系分泌物及其根际效应. 科技通报, 22(6): 761—764
- 高 磊, 李道季, 余立华等, 2009. 春季长江口崇明东滩沉积物-水界面营养盐交换过程研究. 海洋与湖沼, 40(2): 109—116
- 高海燕, 廖小军, 王善广等, 2004. 反相高效液相色谱法测定果汁中 11 种有机酸条件的优化. 分析化学, 32(12): 16—45
- 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
- Cawthray G R, 2003. An improved reversed-phase liquid chromatographic method for the analysis of low-molecular mass organic acids in plant root exudates. Journal of Chromatography A, 1011: 233—240
- Fan T M, Lane A N, Pedler J, 1997. Comprehensive analysis of organic ligands in whole root exudates using Nuclear Magnetic Resonance and Gas Chromatography Mass Spectroscopy. Analyt Biochem, 251: 57—68
- Jing C L, Chong L Y, Macnair M R, 2006. Distribution and Speciation of Some Metals in Mangrove Sediments from Jiulong River Estuary, People's Republic of China. Bull Environ Contam Toxicol, 76: 815—822
- Jones D L, 1998. Organic acids in the rhizosphere critical review. Plant Soil, 205: 25—44
- Marscher H, 1995. Mineral in High Plant. London: Academic Press, 23—50
- 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
- Ryan P R, Delhaize E, Jones D L, 2001. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. Plant Physiol, 52: 527—560
- 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
- Tessier A, Campbell P G, Blason M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. Analytical Chemistry, 51(7): 844—851

EFFECTS OF LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS OF ROOT EXUDATES ON HEAVY METAL BIOAVAILABILITY AROUND *SCIRPUS MARIQUETER* RHIZOSPHERE SEDIMENTS

ZHU Ming-He¹, FANG Biao-Xiong¹, PANG Yan-Hua⁵, CHEN Jie⁴,
HUANG Shao-Tang³, YAN Xiao-Jun¹, DING De-Wen²

(1. Ningbo University, Ningbo, 315211; 2. Key Laboratory of Science and Engineering for Marine Ecological Environment, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao, 266061; 3. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo, 315012; 4. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023; 5. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian, 116001)

Abstract Different fractions contents of heavy metal (Cu, Zn, Pb and Cd) in rhizosphere sediments of *Scirpus mariqueter* and low molecular weight organic acids (LMWOAs) of plant root exudates were measured by ICP and HPLC respectively in different seasons. The seasonal correlations between contents of different fractions (the exchangeable, the combination of carbonate, the ferro-manganese oxides, the organic-bounded and the residues) of heavy metals and LMWOAs (the citric, oxalic, tartaric, malic, formic and lactic acid) were analyzed. Results indicated the contents of citric, oxalic and malic acid were positive correlations to all the other four fraction contents of Cu and Pb except the residues content, which showed those acids above could improve their bioavailability. However the contents of citric, oxalic and malic acid were negative correlations to the all different fraction content of Zn, which reduced its bioavailability. The contents of the tartaric, formic and lactic acid were negative correlations to the exchangeable contents of Cu and Pb, and they were not obvious correlations to the other fraction contents. So the three acids above could reduce their bioavailability. The contents of the tartaric, formic and lactic acid were positive correlations to all the other four fraction contents of Zn except the residues content, which showed those acids above also could improve its bioavailability. For Cd, all the acids above have no obvious correlations to the four heavy metals, which showed they have few effects on its bioavailability.

Key words Heavy metal, *Scirpus mariqueter*, Root exudates, Bioavailability, Low molecular weight organic acids