

氮肥形态和螯合剂对印度芥菜和高积累镉油菜吸收镉的影响

王激清^{1,2}, 茹淑华¹, 苏德纯¹

(1. 中国农业大学植物营养系 农业部植物营养学重点实验室, 教育部植物 – 土壤相互作用重点实验室, 北京 100094;
2. 河北北方学院, 河北 张家口 075131)

摘要:用 Cd 污染的土壤做盆栽试验,研究了氮肥形态和螯合剂对印度芥菜和高积累 Cd 油菜吸收 Cd 的影响。结果表明,生长后期浇灌 EDTA 可增加植株地上部的吸 Cd 量和对土壤的净化率,而浇灌柠檬酸的作用相反。在施氮量相同的条件下,施用不同形态氮肥对印度芥菜和油菜川油 II – 10 地上部和根吸 Cd 量有显著影响,施用硫酸铵的处理印度芥菜和高积累 Cd 油菜吸 Cd 量高于施用硝酸铵和硝酸钙的处理。

关键词:Cd; 印度芥菜; 油菜; 植物修复; 螯合剂

中图分类号:X131.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 – 2043(2004)04 – 0625 – 05

Effects of Nitrogenous Fertilizers and Chelators on Absorption of Cadmium by Indian Mustard and Oilseed Rape

WANG Ji-qing^{1,2}, RU Shu-hua¹, SU De-chun¹

(1. Key Laboratory of Plant Nutrition, MOA, Key Laboratory of Plant – Soil Interactions, MOE, Department of Plant Nutrition, CAU, Beijing 100094, China; 2. Hebei North University, Zhangjiakou 075131, China)

Abstract: The aim of the present study was to select Cd accumulating oilseed rape varieties for phytoremediation of Cd contaminated soil and to investigate the uptake and accumulation mechanism for the selected oilseed rapes, finally improved oilseed rapes remediation ability. Greenhouse pot trails using Cd contaminated soil indicated that the variety Chuanyou II – 10 was a potential cultivar for phytoremediation of Cd contaminated soil. Effects of nitrogenous fertilizers and chelators on absorption of cadmium by Indian mustard and oilseed rape were also studied with greenhouse pot cultivation experiment. The results indicate that when citric acid and EDTA was added to Cd contaminated soil in the later growth period, shoot and root dry weight yield of Indian mustard and oilseed rape under EDTA treatment had more significant decrease than that under citric acid treatment, Both EDTA and citric acid could activate the Cd in the Cd contaminated soil, but Indian mustard and oilseed rape under EDTA treatment might absorb more Cd in the Cd contaminated soil and transport Cd from root to shoot; on the contrary, citric acid could activate less Cd in the Cd contaminated soil, so Indian mustard and oilseed rape root could absorb less Cd, at the same time transport less Cd from root to shoot. Similarly, when citric acid and EDTA was added to Cd contaminated soil in the later growth period, Cd uptake and shoot removal rate of Indian mustard and Chuanyou II – 10 could markedly increase while the addition of citric acid showed an opposite trend. Shoot and root dry weight yield of Indian mustard and oilseed rape in different nitrogenous treatment had no significant difference. Rhizosphere is a microbiosphere and has quite different chemical, physical and biological properties from bulk soils. On the one hand, when $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ nitrogenous fertilizer was added, rhizosphere pH decreased. On the other hand, when $\text{NO}_3^- - \text{N}$ nitrogenous fertilizer was added, rhizosphere pH increased. The availability of heavy metals and nutrients are affected by soil pH, changes in rhizosphere pH were associated with the relative uptake of cations and anions. So the addition of different nitrogenous fertilizer could increase the shoot and root uptake of Cd for both Indian mustard and Chuanyou II – 10 with the following descending trend of uptake capability: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. On the whole, selection, accumulation characteristics, regulation measure and their potential for phytoremediation of cadmium contaminated soil of Indian mustard and oilseed rape were investigated.

Keywords: cadmium; Indian mustard; oilseed rape; phytoremediation

收稿日期: 2003 – 12 – 07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410804); 国家自然科学基金项目(20277045)

作者简介: 王激清 (1972—), 男, 硕士, 讲师, 从事重金属污染净化的研究。E – mail: wjq – 72@sohu.com

联系人: 苏德纯

在重金属污染元素中,Cd以移动性大、毒性高而倍受人们关注。Cd可通过食物链富集而影响人类健康。近年来,植物提取修复成为国际上新兴起的一种治理重金属Cd污染土壤的新技术^[1,2]。对重金属污染土壤进行提取修复的超积累植物大多数为野生植物,其中人们研究最多的就是遏蓝菜属(*Thlaspi caerulescens*),它被公认为Zn、Cd超积累植物,但这种植物生长缓慢,地上部生物量小,这大大影响了其作为超积累植物吸收提取修复Cd污染土壤的应用前景。印度芥菜(*Brassica juncea*)是一种生长快、生物量大、修复Cd等重金属污染很有潜力的栽培植物^[3],但印度芥菜生长有其很强的地域性,我国很难有大范围的地区适合此植物生长。我国有丰富的油菜种质资源,其中芥菜型油菜(*Brassica juncea*)和印度芥菜是同种植物,某些油菜在修复Cd污染土壤的能力超过了印度芥菜,通过系列试验筛选出了高积累Cd的油菜品种^[4]。

植物提取修复是通过种植超积累植物,并配合农业调控措施提高其吸收重金属的量。研究者发现超积累植物提取修复重金属的数量不仅受土壤溶液重金属含量的控制,而且与土壤固相结合态重金属的含量密切相关^[5]。螯合剂可以增加植物对重金属的吸收,对Cd活化能力的强弱,主要是与螯合剂与Cd形成络合物能力的大小有关,Blaylock等(1997)研究结果表明一些人工合成的螯合剂能明显促进印度芥菜对Cd的吸收^[6]。沈振国等(1998)也指出螯合剂可以活化土壤中的Cd和其它重金属^[7]。李波等(2000)研究表明氮肥对重金属Cd在土壤中吸附、解吸、形态转变、迁移大小有很显著的影响,氮肥种类不同,作用程度也不同^[8]。张敬锁等(1998)进行了不同形态的氮素对水稻体内Cd形态的研究,得出营养液培养条件下,铵态氮促进水稻对Cd的吸收,硝态氮降低水稻对Cd的吸收^[9]。

本试验采用沈阳张士污灌区Cd污染土壤,研究外源加入螯合剂和施用不同形态氮肥对印度芥菜和前面试验筛选出的高积累Cd油菜生长及吸Cd的影响,探讨其作为高积累Cd植物修复Cd污染土壤的农业调控措施的可行性,为生产中Cd污染土壤植物修复提供调控依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试作物:印度芥菜和高积累Cd油菜——川油

Ⅱ-10。

试验土壤:为沈阳张士灌区Cd污染土壤,土壤性质如下:土壤质地为中壤土,pH值(水与土为5:1)为7.29,土壤阳离子交换量为 $18.1\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,有机碳含量为 $29.3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮 $1.4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效磷 $24.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效钾 $135\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Cd含量为 $3.44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效Cd(DTPA-Cd)为 $1.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 螯合剂对印度芥菜和高积累Cd油菜影响

采用温室土培盆栽试验,取过2mm筛的Cd污染土壤混入底肥,底肥施用量分别为土加N: $0.30\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 P_2O_5 : $0.20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 K_2O : $0.30\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,施入形态分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 ,然后在温室中稳定1星期后装盆,每盆装土400g,待油菜和印度芥菜出苗后,每盆留苗4株,生长过程中用自来水浇灌,1~2次 $\cdot\text{d}^{-1}$,植株生长28d后均匀喷灌浇入 $5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的螯合剂,螯合剂为柠檬酸、EDTA,对照为清水,生长42d后收获,然后进行植株分析。

1.2.2 氮肥形态对印度芥菜和高积累Cd油菜影响

采用温室土培盆栽试验,使用的土壤及底肥施用量均同上。氮施入形态为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,磷和钾施入形态为 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 ,然后在温室中稳定1星期后装盆,每盆装土400g,待油菜和印度芥菜出苗后,每盆留苗4株,生长过程中用自来水浇灌1~2次 $\cdot\text{d}^{-1}$,生长42d后收获,然后进行植株分析。

1.3 样品分析

按照微量元素采样和样品制备方法处理植株样,测定样品地上部和根的干重,用 $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 消化,然后用原子吸收光谱法测定各样品中Cd的含量,计算各处理的地上部和根吸Cd量和对土壤的净化率。数据用SAS软件进行统计检验,5%水平下LSD多重比较检验各处理平均值之间的差异显著性。

2 结果分析

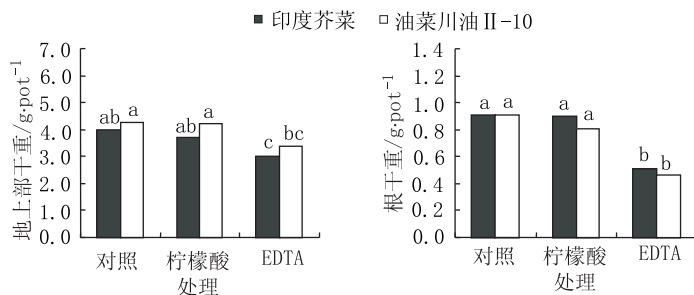
2.1 螯合剂对印度芥菜和高积累Cd油菜生长及吸Cd的影响

图1为柠檬酸和EDTA处理对印度芥菜和油菜地上部和根干重的影响。从图1中可以看出,印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10的生长后期浇入柠檬酸,与对照相比,地上部干重和根的干重均没有显著的变化,即向Cd污染的土壤中浇入柠檬酸对印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10的生长没有影响。而浇入EDTA,印度芥菜和油菜地上部和根的干重相对于浇入柠檬酸以及对

照处理来说均有显著的降低,生长受到明显的抑制。Blaylock 等也曾在 Cd 污染土壤上种植印度芥菜,生长后期施用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA,一周后印度芥菜地上部生物量干重从 2.05 g 下降到 1.38 g ,而且随着 EDTA 用量的增加,生物量继续下降^[6]。

从图 2 中不同螯合剂对印度芥菜和油菜川油 II-10 的地上部 Cd 含量可以看出,与对照相比,植株

生长后期浇入柠檬酸显著降低了油菜川油 II-10 地上部的 Cd 含量,而对印度芥菜地上部的 Cd 含量没有明显的影响;浇入 EDTA 后,与对照及浇入柠檬酸处理相比,印度芥菜和油菜 II-10 植株地上部的 Cd 含量都有显著的增加,可见 EDTA 相对于柠檬酸来说,更能促进印度芥菜和油菜川油 II-10 地上部对 Cd 污染土壤中 Cd 的吸收。



a、b、c、d 字母表示处理间差异显著性,下图同

图 1 柠檬酸和 EDTA 处理对印度芥菜和油菜地上部和根干重的影响

Figure 1 Effects of biomasses of the weights of both above plants and root (in dry weight) for Indian mustard; oilseed rape under treatments of citric acid and EDTA

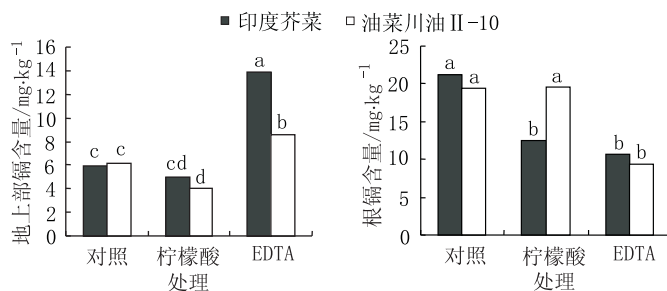


图 2 柠檬酸和 EDTA 处理对印度芥菜和油菜地上部和根 Cd 含量的影响

Figure 2 Effects of Cd contents in both above plants and root (in dry weight) for Indian mustard; oilseed rape under treatments of citric acid and EDTA

从图 2 中不同螯合剂对印度芥菜和油菜川油 II-10 的根 Cd 含量影响可以看出,和对照相比,植株生长后期浇入柠檬酸和 EDTA 都会降低根的 Cd 含量,但 EDTA 降低的幅度更大,可见相对于柠檬酸来说,EDTA 更容易降低根系对 Cd 的吸收。

产生上述结果的可能原因是 EDTA 和柠檬酸活化土壤中的 Cd,但 EDTA 活化 Cd 的能力更强,印度芥菜和油菜川油 II-10 更多吸收土壤中活性 Cd,并且可以将吸收的大部分运输到地上部,而柠檬酸的 Cd 的活化能力弱,印度芥菜和油菜川油 II-10 根系吸收 Cd 量较少,同样向地上部的运输量也较少。Blaylock 等人的研究也发现,往土壤中加入 EDTA 会使植物茎中 EDTA 含量显著增加,约占添加 EDTA 的 10%^[6]。杨仁斌也曾指出柠檬酸等有机酸对土壤中

Cd 的活化效应不大,只有在高浓度时才有较强的活化能力^[10]。蒋先军通过温室盆栽试验,指出 EDTA 能增加印度芥菜地上部中 Cd 的含量,不是由于土壤溶液中 Cd 含量增加从而增加了印度芥菜根对 Cd 的吸收,而是 EDTA 加入土壤后增加了这些元素在土壤溶液中的含量,从而高含量的 Cd 对植物根细胞产生毒害,增加了细胞膜的透性后,土壤溶液中的络合物得以进入根细胞并随蒸腾作用运输到地上部^[11]。

表 1 为柠檬酸和 EDTA 处理对印度芥菜和油菜吸 Cd 量及净化率影响。从表 1 可以看出,在印度芥菜和油菜川油 II-10 的生长后期浇入柠檬酸和对照相比可降低地上部吸 Cd 量,而浇入 EDTA 和对照相比可增加印度芥菜和油菜川油 II-10 地上部吸 Cd 量。同时从表 1 也可看出,印度芥菜和油菜川油 II-

表 1 柠檬酸和 EDTA 处理对印度芥菜和油菜吸 Cd 量及净化率的影响

Table 1 Effect of citric acid and EDTA treatment on Cd uptake and shoot removal rate of Indian mustard and oilseed rape				
品种	处理	地上部吸 Cd 量/ $\mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$	根吸 Cd 量/ $\mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$	净化率/%
印度芥菜	对照	23. 49 bc	19. 21 a	1. 71
	柠檬酸	18. 41 cd	11. 39 b	1. 34
	EDTA	41. 97 a	5. 48 c	3. 05
川油Ⅱ-10	对照	26. 29 b	17. 87 a	1. 91
	柠檬酸	17. 14 d	15. 92 ab	1. 25
	EDTA	28. 90 b	4. 28 c	2. 10

注:应用 LSD 法检验处理间吸 Cd 量的差异程度,同一行平均值无共同字母者表示差异达 5% 显著标准,下表同。

10 地上部吸 Cd 量显著高于根吸 Cd 量,吸收的 Cd 绝大部分分布在植株易收割移走的地上部,适合作为用于植物修复的积累植物。

超积累植物吸收修复被重金属污染土壤的综合指标是净化率,即植物地上部吸收某种重金属的量与土壤中此种重金属总量的百分比^[12]。进一步分析印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 对 Cd 污染土壤的净化率可知,生长后期向印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 中浇入 EDTA,可提高印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 对土壤的净化率,相反浇入柠檬酸会降低印度芥菜和油菜川油

Ⅱ-10 对土壤的净化率。这说明在该试验条件下,EDTA 能更有效地促进印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 对 Cd 的吸收和向地上部的转移,可用于 Cd 污染土壤植物螯合诱导修复,但 EDTA 提高了土壤中 Cd 的移动性,使土壤水溶态和交换态 Cd 剧增,带来了地下水污染的危险,因此,在使用 EDTA 螯合剂诱导强化植物修复时要慎重。

2.2 不同氮肥形态对印度芥菜和高积累 Cd 油菜生长和吸收 Cd 的影响

从表 2 不同氮肥形态处理对印度芥菜和油菜生

表 2 不同氮肥形态处理对印度芥菜和油菜生长和吸收 Cd 的影响

Table 2 Effects of different nitrogenous fertilizers on the growth and adsorption of Cd in Indian mustard and oilseed rape							
品种	氮肥处理	地上部			根		
		干重/ $\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$	Cd 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	吸 Cd 量/ $\mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$	干重/ $\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$	Cd 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	吸 Cd 量/ $\mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$
印度芥菜	硫酸铵	2. 06 c	8. 59 ab	17. 00 bc	0. 28 a	13. 55 a	3. 80 ab
	硝酸钙	1. 87 c	6. 28 c	11. 68 c	0. 23 a	8. 62 b	2. 11 b
	硝酸铵	2. 21 bc	5. 89 c	12. 96 c	0. 28 a	10. 02 b	2. 89 b
川油Ⅱ-10	硫酸铵	3. 21 a	9. 14 a	29. 29 a	0. 44 a	14. 84 a	6. 47 a
	硝酸钙	3. 19 ab	6. 78 bc	21. 49 b	0. 30 a	8. 85 b	2. 42 b
	硝酸铵	3. 09 ab	7. 48 bc	22. 89 ab	0. 46 a	10. 99 b	5. 09 ab

长和吸收 Cd 的影响可以看出,在硫酸铵、硝酸钙和硝酸铵 3 种氮肥处理条件下,印度芥菜植株地上部干重没有显著的差异,根干重也没有显著差异,同样对于油菜川油Ⅱ-10 来说,3 种氮肥处理对地上部和根干重影响也不显著。这说明在施氮量相同的条件下,硫酸铵、硝酸钙和硝酸铵 3 种氮肥形态对印度芥菜或油菜川油Ⅱ-10 生长没有影响。

表 2 中不同氮肥形态对印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 地上部和根 Cd 含量有很显著的影响。对于印度芥菜而言,施用硫酸铵处理的土壤,植株地上部和根 Cd 含量显著高于施用硝酸钙和硝酸铵处理的,而施用硝酸钙和硝酸铵处理的土壤植株 Cd 含量没有显著的差异。同样对于油菜川油Ⅱ-10 来说,也有同样趋势。从表 2 还可以看出,不同氮肥形态对印度芥菜和

油菜川油Ⅱ-10 地上部和根吸 Cd 量有显著影响。对于印度芥菜来说,施用硫酸铵植株地上部和根吸 Cd 量高于施用硝酸铵的,施用硝酸铵植株地上部和根吸 Cd 量高于施用硝酸钙的,同样对于油菜川油Ⅱ-10 来说也有同样趋势。

产生上述结果可能的原因是氮肥施入土壤后,会改变根际土壤的 pH,施用铵态氮肥时,由于总吸收量中阳离子量大于阴离子量,为了维持体内电荷平衡和满足正常生长对细胞 pH 的要求,根系向外释放 H^{+} ,使根际的 pH 下降,相反,施用硝态氮肥,根系释放 OH^{-} ,或 HCO_3^{-} ,使根际 pH 值上升。由于土壤发生专性吸附时,重金属进入吸附位点土壤释放,所以如果施氮肥使土壤变酸,就会增大土壤中重金属的溶解度,土壤吸附重金属的量将减少。相反如果施氮肥使

土壤变碱,土壤吸附重金属的量将增加,因此 Cd 污染土壤施用硫酸铵造成根际土壤酸化,土壤吸附的 Cd 降低,印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 就更多吸收土壤中活性 Cd,相反,施用硝酸钙造成根际土壤碱化,土壤吸附土壤溶液中更多的活性 Cd,印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 就更少吸收土壤中活性 Cd,施用硝酸铵使根际土壤保持中性,印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 吸收的 Cd 就介于中间。

从表 2 可进一步看出,无论土壤施用何种形式的氮肥,印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 的地上部吸 Cd 量远远高于根吸 Cd 量,表明在该试验条件下,印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 均可吸收 Cd 并且吸收的 Cd 大部分分布于地上部,因为植物修复主要通过收割地上部进行,所以二者均是适合用于植物提取修复的材料。

3 小结

印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 生长后期浇入 EDTA,植株地上部的吸 Cd 量和对土壤的净化率增加,浇入柠檬酸植株地上部的吸 Cd 量和对土壤的净化率降低。

在施氮量相同的条件下,施用不同形态氮肥对印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 地上部和根吸 Cd 量有显著影响,施用硫酸铵处理印度芥菜和油菜川油Ⅱ-10 吸 Cd 量高于施用硝酸铵和硝酸钙的处理。

参考文献:

[1] Robinson B H, Leblanc M, Petit D, et al. The potential of *Thlaspi*

caerulescens for phytoremediation of contamination soils[J]. *Plant and soil*, 1998, 203: 47 – 56.

[2] Lasat M M. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms[J]. *Journal of environmental quality*, 2002, 31: 109 – 120.

[3] Ebbs S D, Lasat M M, Brady D J, et al. Phytoextraction of cadmium and Zinc from a contaminated soil[J]. *Journal of environmental quality*, 1997, 26(5): 1424 – 1430.

[4] 王激清, 茹淑华, 苏德纯. 用于修复土壤超积累 Cd 的油菜品种筛选[J]. 中国农业大学学报, 2003, 8(1): 67 – 70.

[5] Knight B, Zhao F J, McGrath S P, et al. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminate soils and its effects on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution[J]. *Plant and Soil*, 1997, 197: 71 – 78.

[6] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil – applied chelating agents[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(3): 860 – 865.

[7] 沈振国, 刘友良, 陈怀满. 螯合剂对重金属超量积累植物 *Thlaspi caerulescens* 的锌、铜、锰和铁吸收的影响[J]. 植物生理学报, 1998, 24(4): 340 – 346.

[8] 李 波, 青长乐, 周正宾. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治污中的应用[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6): 375 – 377.

[9] 张敬锁, 李花粉, 张福锁, 等. 不同形态氮素对水稻体内 Cd 形态的影响[J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(5): 90 – 94.

[10] 杨仁斌, 曾清如, 周细红, 等. 植物根系分泌物对铝锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应[J], 农业环境保护, 2000, 19(3): 152 – 155.

[11] 蒋先军, 骆永明, 赵其国, 等. 镉污染土壤植物修复的 EDTA 调控机理[J], 土壤学报, 2003, 40(2): 205 – 209.

[12] 苏德纯, 黄焕忠. 油菜作为超积累植物修复 Cd 污染土壤的潜力[J]. 中国环境科学, 2002, 22(1): 48 – 51.