

芥菜对土壤中稀土的吸收及多种添加剂的促进作用

武正华^{1,2}, 王晓蓉¹, 杨春生²

(1. 南京大学环境学院 污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2. 盐城工学院, 江苏 盐城 224003)

摘要:采用盆栽实验方法,研究了芥菜 *Brassica juncea* (var. *multiceps*) 在土培情况下对稀土吸收的剂量效应关系以及改善营养条件和添加有机配体对其吸收能力的影响。结果表明,稀土在植物中的累积与 NH_4NO_3 提取态稀土有着明显的相关性;添加有机配体、S 和 N 可以提高稀土的生物可利用性,其中添加有机配体最为明显;P 无明显促进作用。

关键词:芥菜; 稀土; 有机配体; N; S; P

中图分类号:S131.2 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2004)03-0455-04

Uptake of REEs from Soil by *Brassica Juncea* and the Promotion of Soil Amendments

WU Zheng-hua^{1,2}, WANG Xiao-rong¹, YANG Chun-sheng²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Yancheng Engineering College, Yancheng 224003, China)

Abstract: The dose effect of REEs on its accumulation in *Brassica juncea* and the influences of improving nutrient conditions and adding organic chelators on the uptake of REEs were investigated. There existed a significant correlation between the REEs in plant and the NH_4NO_3 - extracted REEs in soil. The addition of organic chelators, nitrogen and sulphur could increase the bioavailability of REEs in soil, with organic chelators most obvious, but no obvious promoting effect of phosphor was observed.

Keywords: brassica juncea; REEs; organic chelators; nitrogen; sulphur; phosphor

稀土形态和生物可利用性一直是稀土在环境中行为和归趋研究的一个重要内容,以往的研究往往采用小麦和水稻作为研究对象。S. D. Ebbs 等用水培方法对 300 多种植物进行了富集能力的筛选,发现绝大多数 *Brassica* 类植物显示了对金属的富集。芥菜 (*Brassica juncea*) 类植物在我国有着广泛的分布,对多种金属离子 Cu、Pb、Cd、Zn、Ni 有很好的富集作用,是高累积植物,具有良好的植物修复应用前景^[1,2]。利用芥菜进行稀土生物可利用性的研究,不仅可以全面地了解稀土的环境效应,同时由于该植物对金属离子的高累积性,能够比较灵敏地反映条件变化对生物可利用性的影响,也为预防稀土在土壤中的累积提供了一种新途径。

1 实验试剂和材料

1.1 试剂

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 配制成含稀土元素浓度为 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸稀土储备液;

$\text{S Na}_2\text{EDTA}$ 、 KNO_3 、 NH_4Ac 、 HNO_3 、 HCl 、 HClO_3 、柠檬酸钾钠等均为分析纯;

1.2 材料

土壤:红壤(采自江西鹰潭);

芥菜 (*Brassica juncea* var. *multiceps*, 南京星光蔬菜研究所提供)。

2 实验步骤与方法

2.1 累积土壤样品的制备

实验土壤样品选用红壤。将土壤风干磨细,过 18 目筛,加入去离子水使之完全饱和但无自由水。加入 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 , 作为作物生长必需的营养盐,使每千

收稿日期: 2003-09-16

基金项目:国家自然科学基金资助(29890280-1);国家重点实验室资助项目

作者简介:武正华(1971—),男,副教授,博士,现主要从事污染土壤的修复研究。

克土壤中含 N、P、K 各为 0.4 g, 拌匀放置约 1 周。加入不同量的 La 溶液, 配置不同稀土浓度梯度的土壤, 外源稀土浓度设计范围为 0~350 mg·kg⁻¹。拌匀后风干磨细, 过 18 目筛。

2.2 营养盐的添加

将上述经前处理的外源稀土浓度为 75 mg·kg⁻¹ 的土壤样品稳定 1 个月后, 分别添加不同梯度的 N、S、P, 具体如下:

N: 1.6 g, 3.2 g N-NH₄NO₃ g·kg⁻¹ 土; S: 0.63, 1.25, 2.50, 5.00 g·kg⁻¹ 土; EDTA: 0.03, 0.32, 1.62 mg·kg⁻¹ 土; 柠檬酸盐: 0.03, 0.32, 1.62 mg·kg⁻¹ 土。

有机配体在植物生长 3 周后加入。添加量和研究方法参照文献[3]。拌匀放置约 1 周, 风干磨细, 过 18 目筛。土壤作为形态分析和植物生长用。

2.3 芥菜的盆栽实验

在花盆中装入实验用土, 预留少量不装, 将花盆放入盛蒸馏水的托盘中, 待其吸水后, 在土面上均匀布上芥菜种, 再铺上预留的少量干土, 置于培养箱中培养, 每天喷蒸馏水 2~3 次, 3 d 后出芽, 待芽高 4~5 cm 左右时定苗为 15 株, 并保持土壤含水量为 70%, 每天恒重 1 次, 培养 30 d; 采用平行样。

2.4 分析测试

土壤样品进行有效态提取分析: 准确称取 2.500 g 土于离心管中, 加入 15 mL 1 mol·L⁻¹ NH₄NO₃ (pH=7.0), 在 25℃ 恒温振荡 2 h, 离心分离, 清液转入 25 mL 容量瓶中, 少量蒸馏水洗后上清液并入容量瓶^[4]。

SO₄²⁻ 的测定: 取过 80 目的空白组和添加硫的土壤 2 g 样品分别置于离心管中, 以土水比 1:5 的比例加入 16 mmol·L⁻¹ 的 KH₂PO₄ 10 mL, 恒温振荡 1 h, 离心分离。测定土壤中的 SO₄²⁻。用离子色谱测定土壤中 SO₄²⁻ 的峰值及各个标准溶液的峰值。仪器为 DX-300 型离子色谱仪 (美国 DIONEX 公司), 采用 AS4A-SC 分离柱和 AG4A-SC 保护柱, 阴离子淋洗液为 1.80 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃, 再生液为 25 mmol·L⁻¹ 的 H₂SO₄。

3 结果与讨论

3.1 芥菜对稀土吸收的剂量-累积效应

模拟研究了不同浓度 (0~350 mg·kg⁻¹) 的外源稀土进入土壤后在 *Brassica juncea* (var) 中的累积情况。用 1 mol·L⁻¹ NH₄NO₃ 进行有效态稀土的提取, 土

壤中有效态稀土含量很低, 植物中稀土累积量与 NH₄NO₃ 提取态稀土有着明显的相关性, 见图 2。翟海等人^[4]用 20 种土壤比较了 6 种提取剂, 并用黑麦草土培试验进行验证, 提出 pH7.0 的 1 mol·L⁻¹ NH₄NO₃ 为提取土壤中有效态稀土元素的最佳提取剂, 该实验证明了这一点。同时观察到当外源稀土高于 70 mg·kg⁻¹ 时, 其浓度越高芥菜生长越差, 这可能与稀土高浓度抑制有关系。

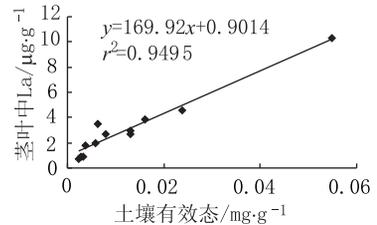
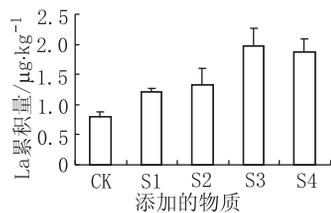


图 1 植物中稀土累积量与 NH₄NO₃ 提取态稀土之间相关性示意图

Figure 1 Correlation between the REEs in plant and the NH₄NO₃-extracted REEs in soil

3.2 硫对芥菜吸收稀土的促进作用

Robinson B H 等人 (1999) 研究了在金属矿区施加硫对超累积植物 *Berkheya coddii* 对 Co 和 Ni 的吸收并发现了对吸收有促进作用, 平均能提高 30% 和 50%。通过价格分析认为, 由于硫的价格比较便宜并对环境无害, 与添加有机配体相比, 施加硫可能是更为明智和经济的选择^[3]。在该研究中还发现, 添加硫也能促进芥菜对稀土的吸收, 见图 2。



(S1, S2, S3, S4: 硫添加量分别为 0.63, 1.25, 2.50, 5.00 g·kg⁻¹ 土)

图 2 添加硫对芥菜吸收稀土的影响

Figure 2 Effect of adding sulphur on the uptake of REEs in *Brassica juncea*

但是, 与对照组相比, 添加硫后植物生长受到抑制, 并且硫浓度越高抑制作用越明显。其中原因可能是单质硫在植物生长过程中转化为 SO₄²⁻, 并释放出酸, 提高了稀土的生物可利用性^[3]。在该研究中, 观察到土壤中 SO₄²⁻ 浓度和土壤 pH 发生了相应的变化, 在二者之间有着一定的相关性 (见图 3)。但是, 硫酸根

含量并不随硫的增加而增加(土壤添加硫为 CK, S1, S2, S3, S4 时, 硫酸根含量分别为 12.49, 115.5, 123.7, 97.73, 70.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 可能是硫的转化与植物的活动强度有关。因此, 土壤中的硫对植物吸收稀土的促进作用涉及到硫的转化以及由此导致稀土的形态的转变, 反过来植物的生长也有可能影响到硫的转变。

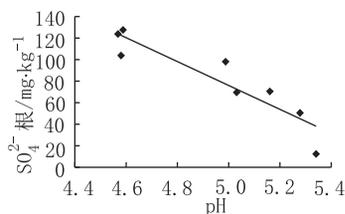


图 3 土壤中 SO_4^{2-} 浓度和土壤 pH 的相关性

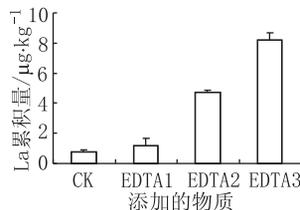
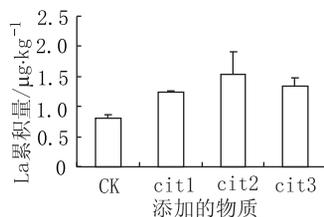
Figure 3 Correlation between the concentration of sulfate in soil and soil pH

3.3 施加有机配体对芥菜累积稀土的影响

与其他二价重金属相比, 三价的稀土进入土壤后与土壤中的矿物结合能力更强, 很大程度上降低了其生物的有效性。已有的实践表明, 强有机配体和弱有机配体能促进金属离子从土壤中的释放并提高其生

物可利用性。Salt 等(1995)添加 EDTA 后, 印度芥菜在 Cd 污染的土壤生长 4 周后, 植物干重浓度为 875 $\mu\text{gCd} \cdot \text{g}^{-1}$, 而未添加组仅为 164 $\mu\text{gCd} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Ebbs (1998) 研究了施加 EDTA 对燕麦、大麦和印度芥菜(超累积植物)吸收 Zn 的影响, 结果表明有机配体的加入能显著提高这些植物的吸收能力, 并认为大麦至少具有印度芥菜的修复潜力。因此, 不同植物对土壤的修复能力关键在于它们对土壤中金属离子的获取能力, 这种能力是可以人为因素来获得。Huang(1997) 发现柠檬酸能几倍地提高植物对 U 的吸收^[5-7]。

从图 4 可以看出, 两种有机酸都能提高稀土在植物中的累积, EDTA 提高效果更为明显。这是因为稀土离子是三价离子与土壤组分结合能力较强, 需要用强的有机配体来提高其生物可利用性。但是, 添加有机配体 1 周后, 植物出现死亡症状, Blaylock 等(1997)和 Huang 等(1997)报道了类似的现象。这可能是有机酸加入后提高了有效态稀土的浓度并导致了对植物的毒性。添加有机配体能提高金属离子的迁移性, 需要密切注意田间水力情况和金属离子的迁移情况^[7,8]。



cit1, cit2, cit3: 柠檬酸盐的添加量分别为 0.03, 0.32, 1.62 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土; 有机配体在植物生长 3 周后加入。

图 4 添加不同有机配体对芥菜累积稀土的影响

Figure 4 Effect of adding different organic chelators on the accumulation of REEs in *Brassica juncea*

3.4 施加 N 和 P 对植物生长的影响

在该实验中, 添加 N 为基准 8 倍的组死亡, 与空白组相比, 添加 4 倍 N 的一组, 植物茎叶中稀土平均含量为 1.73 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是对照组的 2 倍; 而添加 P 效应不明显, 但能植物生长情况良好, 可能添加磷酸根

降低了稀土的有效态(图 5)。

4 结论

(1) 稀土在植物中的累积与 NH_4NO_3 提取态稀土有着明显的相关性。

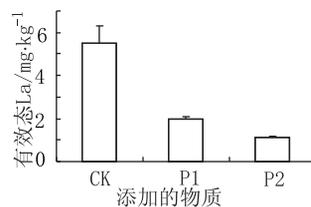
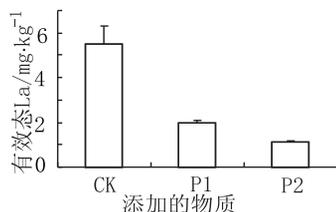


图 5 添加 P 对芥菜累积稀土的影响

Figure 5 Effect of adding P on the accumulation of REEs in *Brassica juncea*

(2) 添加有机配体、S 和 N 可以提高稀土的生物可利用性, 其中添加有机配体最为明显; S 的作用可能与植物活动强度及 SO_4^{2-} 的转化有关。

(3) P 无明显促进作用。

参考文献:

- [1] Ebbs S D, Lasat M M, et al. Phytoextraction of Cadmium and Zinc from a contaminated soil[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 563 - 571.
- [2] Nanda - Kumar P B A, Dushenkov V, et al. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(5): 664 - 668.
- [3] Robinson B H, et al. The potential of the high - biomass Nickel hyper-accumulator *Berkheya coddii* for phytomining and phytoremediation [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 60: 115 - 126.
- [4] 翟海, 章申, 等. 土壤中有效态稀土元素提取剂的选择[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(1): 67 - 71.
- [5] Salt D E, Blaylock M, Kumar P B A N. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Bio/Technology*, 1995, 13: 468 - 478.
- [6] Ebbs S D, Kochian L V. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*), and Indian mustard (*Brassica juncea*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(6): 802 - 806.
- [7] Huang J W W, Chen J J, Berti W R, et al. Phytoremediation of lead - contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 800 - 805.
- [8] 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 & Technology*, 1997, 31(3): 860 - 865.