

乙酸-乙酸钾缓冲溶液对苜蓿草吸收土壤中铬离子的影响研究

金兰淑^{1,2}, 贾成楠^{1,2}, 高湘骥^{1,2}, 刘洋^{1,2}

(1. 沈阳农业大学 土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110866; 2. 辽宁省农业资源与环境重点实验室, 辽宁 沈阳 110866)

摘要:采用室内盆栽试验和 BCR 优化连续萃取法, 研究了不同 pH 值乙酸-乙酸钾缓冲溶液对混合污染土壤中重金属铬的形态变化及紫花苜蓿吸收土壤中铬离子的影响。结果表明: 乙酸-乙酸钾缓冲溶液对土壤中铬离子由非有效态转化为有效态的作用显著; 并且有效提高了苜蓿草对土壤中重金属铬离子的吸收; 不同 pH 值的乙酸-乙酸钾溶液对苜蓿草吸收土壤中铬离子的影响效果也有差异。在试验范围内, 溶液 pH 为 5.8 的乙酸-乙酸钾缓冲剂对苜蓿草吸收重金属的影响效果最佳, 此时, 苜蓿草对铬离子的富集量达到 37.55 mg/kg, 富集系数达到 0.22; 与对照相比提高近 3 倍。

关键词:土壤重金属铬; 苜蓿草; 乙酸-乙酸钾; 富集系数; 植物修复

中图分类号:S 551⁺.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)17-0183-04

20 世纪 90 年代起植物-微生物系统开始被应用于污染土壤的修复过程中, 这就是植物修复^[1]。因其对土壤生态环境破坏小; 土壤结构和肥力均能保持良好; 具有操作简单且成本低、效益高等优点而备受关注。紫花苜蓿是一种对重金属耐受性较强的植物^[2-3]。已经被广

泛证明是一种很有应用前景的土壤重金属修复植物, 已有研究证明其对镍、铜、镉、锌都有较好的富集作用^[4-6]。但是, 由于至今人们所发现的自然的超富集植物修复的效率非常低, 因而制约了其大规模的应用^[7]。因此, 研究采取强化植物修复技术的措施, 成为当前必须应对的一项十分迫切的任务。一般生产中可以通过以下 2 种途径来强化重金属污染土壤的植物修复技术: 添加化学配体、提高重金属的生物可利用性和施加植物营养, 促进植物对重金属的吸收。丛孚奇等^[8-9]研究表明, 土壤中加入不同缓冲溶液可有效提高植物对重金属的富集系数, 该试验选择的乙酸-乙酸钾缓冲溶液就充当化学配

第一作者简介:金兰淑(1968-), 女, 吉林人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 现主要从事农业环境与生态学方面的研究工作。E-mail: aral68@163.com.

基金项目:辽宁省教育厅重点实验室资助项目(2008S210)。

收稿日期:2012-04-26

Study on the Absorption Rules of Nitrogen and Phosphorus Nutrients of Oil Sunflower Under Different Fertilizing Conditions

WANG Xiao-jun¹, HE Wen-shou¹, MA Ting-ji², WANG Qin-fang³, WANG Qin⁴, WANG Hai-jun⁵

(1. Department of Agricultural, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021; 2. Forest Farm of Zhao Qianhu, Forest Bureau of Guyuan, Guyuan, Ningxia 756200; 3. Xingtai Construction Company of Xiji County, Xiji, Ningxia 756209; 4. Forest Bureau Forest Farm of Yueliang Mountain of Xiji Country Ningxia, Xiji, Ningxia 756209; 5. Ningxia Xinerte Chemical Limited Company, Yinchuan, Ningxia 75002)

Abstract: By investigation and analysis, field experiment method, the dry soil conditions in sunflower oil absorption nitrogen phosphorus fertilizer characteristics and the absorption of nitrogen phosphorus fertilizer to rule of study were studied. The results showed that the different thickness(0~20 cm) and (20~40 cm) soil on the absorption of nutrients, dynamic characteristics of the changes of the present in the test conditions. N 270 kg/hm² absorption nitrogen when were 47.5 mg/kg and 35.7 mg/kg, under 24.8%, crop yield of 2 604.0 kg/hm², 100.05 kg/hm² P fertilization absorbing phosphorus were 28.4 mg/kg and 21.5 mg/kg, under 24.2%, crop yield of 3 199.5 kg/hm².

Key words: N, P nutrients; yield; upland soil; semi-dry area

体,其对土壤及植物的危害小,且含有钾元素,一定量的添加有利于植物的生长。

现以混合污染土壤为研究对象,采用盆栽试验和BCR 优化连续萃取法,研究不同 pH 值缓冲溶液对紫花苜蓿吸收土壤中重金属镉的影响,并探讨不同 pH 值的乙酸-乙酸钾缓冲溶液对土壤重金属镉形态变化的影响;从而明确缓冲溶液对紫花苜蓿吸收土壤重金属影响与缓冲溶液对土壤重金属形态变化之间的关系,为植物修复法在重金属污染土壤中的进一步发展和应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试植物:紫花苜蓿(*Medicago sativa*),种子购自沈阳农业大学。供试土壤:采自辽宁省康平县康平镇沈阳市天顺达铁合金厂周边。其基本理化性质为:土壤有机质含量 4.5%,pH 5.8,阳离子交换量 8.56 cmol/kg。土壤中镉,铬,铜,镍,锌 5 种重金属的含量分别为 5.1、173.7、68.9、210.5、415.1 mg/kg。供试土壤属于重金属混合污染土壤,但污染程度除镉含量超过土壤环境质量三级标准限值外,其它重金属含量均不超过我国土壤环境质量标准(GB15618-1995)中三级标准限值。

1.2 试验方法

1.2.1 盆栽试验 利用 22 个直径约为 20 cm,深度约为 10 cm 的花盆,其中装入混合土样约 2 kg。在混合土壤中分别加入 40 mL 不同 pH 值的乙酸-乙酸钾缓冲剂,再加入 15 mL 去离子水,之后每盆中种植紫花苜蓿种子约 30 粒,并栽培 2 个月。不同 pH 值的乙酸-乙酸钾缓冲剂:设 4.6、5.0、5.4、5.8、6.4、6.8 和 7.5 共 7 个水平,3 次重复。

1.2.2 土壤重金属含量与形态分析 重金属含量利用原子吸收分光光度计测定。土壤重金属形态分析采用优化的 BCR 连续萃取方法,共分为酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残留态 4 种。提取顺序依次为酸可提取态,用 0.1 mol/L HOAc 浸提;氧化物结合态,用 0.5 mol/L 盐酸羟胺(用 HNO₃ 调节 pH 至 1.5)提取;有机结合态,用 H₂O₂ (pH 2~3)和 1.0 mol/L 醋酸铵(用

HNO₃ 调节 pH 至 2)提取。残留态含量用全量与其它 3 种形态总和的差值计算^[10-12]。

1.2.3 植物中重金属含量 从苜蓿草根部分中剪取地上部分为植物试样,并粉碎待测其重金属含量。

1.2.4 试剂配制 不同 pH 值的乙酸-乙酸钾缓冲剂的配制见表 1;其它用化学纯试剂。

表 1 不同 pH 值乙酸-乙酸钾缓冲溶液的配制

Table 1 Preparation of different pH value of Acetic acid-Potassium acetate buffer solution

编号	0	1	2	3	4	5	6
0.2 mol/L 乙酸钾/mL	24.5	35.0	43.0	47.0	49.0	49.5	50.0
0.3 mol/L 乙酸/mL	25.5	15.0	7.0	3.0	1.0	0.5	0
pH	4.6	5.0	5.4	5.8	6.4	6.8	7.5

2 结果与分析

2.1 不同 pH 值乙酸-乙酸钾缓冲剂对盆栽前后土壤重金属形态变化的影响

土壤 pH 值是影响重金属离子在土壤中环境行为的重要因素^[13-14]。在装入重金属混合污染土壤 2.5 kg 左右的花盆中加入不同 pH 值的乙酸-乙酸钾缓冲剂(表 1)40 mL,再用去离子水 15 mL,其中种植紫花苜蓿种子进行盆栽试验 2 个月后,以 BCR 优化连续萃取法^[10]提取其土壤中酸可提取态、氧化结合态、有机结合态、残留态重金属镉,结果见表 2。

重金属在土壤中存在的形态是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素^[15]。由表 2 可知,重金属不同形态的生物有效性和迁移性由强到弱排列顺序为:酸可提取态>氧化结合态>有机结合态>残留态。其中,酸可提取态重金属是植物可吸收利用的主要形态^[16-17],对人类和环境危害较大;有机结合态和残留态一般称为非有效态,这部分重金属在自然条件下,不易释放出来,但在一定的环境条件下,可互相转换^[18]。土壤中铬化合物的溶解及迁移受土壤 pH 值、土壤有机质含量、土壤粘粒矿物含量等土壤环境变化的影响。其中某一因素发生变化可能导致土壤铬形态的变化^[19]。另外,重金属形态分配系数,也就是不同形态的镉占其总量的比例是评价重金属环境风险的一项重要指标^[20]。

表 2 不同 pH 乙酸-乙酸钾缓冲溶液对土壤重金属铬浓度及形态变化的影响

Table 2 The influence of soil chromium concentration and the morphological changes under different pH Acetic acid-Potassium acetate buffer solution

pH	总量	酸可提取态		氧化物结合态		有机结合态		残留态	
	/mg·kg ⁻¹	浓度/mg·kg ⁻¹	分配系数/%	浓度/mg·kg ⁻¹	分配系数/%	浓度/mg·kg ⁻¹	分配系数/%	浓度/mg·kg ⁻¹	分配系数/%
空白	173.7	3.7	2.1	31.6	18.2	24.5	14.1	113.9	65.6
4.6	167.9	7.3	4.3	26.9	16.0	40.1	23.9	93.6	55.8
5.0	155.1	4.6	3.0	29.0	18.7	45.7	29.5	75.8	48.8
5.4	140.5	7.1	5.1	25.5	18.1	50.2	35.7	57.7	41.1
5.8	136.8	4.9	3.6	29.2	21.3	48.3	35.3	54.4	39.8
6.4	130.4	4.3	3.3	29.0	22.2	39.9	30.6	57.2	43.9
6.8	136.3	4.9	3.6	27.7	20.3	53.3	39.1	50.4	37.0
7.5	143.6	4.5	3.1	27.4	19.1	47.6	33.1	64.1	44.7

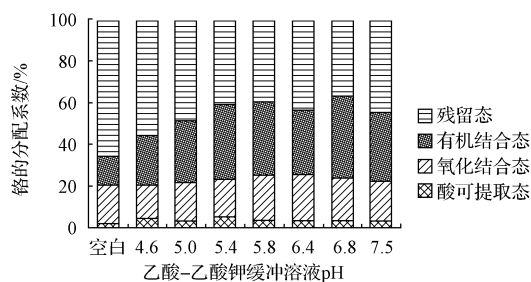


图1 不同 pH 值乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤铬形态分配的影响

Fig.1 The influence of soil chromium speciation distribution under different pH Acetic acid-Potassium acetate buffer solution

乙酸-乙酸钠缓冲溶液作用下,经过紫花苜蓿盆栽试验 2 个月后,土壤中的铬浓度和形态都发生了明显的变化。由表 2 和图 1 可知,土壤中的铬浓度由原来的 173.7 mg/kg 减少到 130.4~167.9 mg/kg。并且土壤重金属铬的各种形态分配系数发生了明显变化。未经乙酸-乙酸钠缓冲溶液处理的对照土壤中铬离子残留态比其它形态所占比例略高,为 65.6%;可被植物利用的有效态铬(酸可提取态、氧化结合态之和)所占的比例为 20.3%;而难以被植物所利用的非有效态铬(有机结合态和残留态的含量)所占比例为 79.7%。相比之下,不同 pH 值乙酸-乙酸钠缓冲溶液处理,且盆栽 2 个月紫花苜蓿的土壤中残留态都有所降低,最高降幅 43.6%,酸可提取态都有所增加;有效态铬所占比例范围为 20.3%~25.5%,比对照略有增加,非有效态铬所占比例范围为 74.5%~79.7%,比对照略有减少。由此可见,不同 pH 值的乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤中铬的形态变化有影响,但影响不大。在该试验范围内 pH 值为 6.4 和 5.8 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤中铬离子由非有效态转化为有效态的趋势最为明显。

2.2 不同 pH 值的乙酸-乙酸钠缓冲剂对紫花苜蓿吸收铬离子的影响

土壤中通过添加化学螯合剂或缓冲剂,改变植物根际土壤化学环境以提高植物对重金属提取能力。研究表明,EDTA、DTPA、EDGA、NTA 等螯合剂均能不同程度地活化土壤重金属,促进植物对重金属的吸收乃至诱导植物对重金属的超量吸收^[21-25],并且磷酸二氢钾-磷酸氢二钠等缓冲溶液可提高植物对重金属的富集系数^[3-4]。乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤及植物的危害较小,且钾是植物的营养元素,有利于植物的生长。

以不同 pH 值的乙酸-乙酸钠缓冲溶液进行土壤处理后,经紫花苜蓿盆栽试验 2 个月,对苜蓿草体内重金属含量和其富集系数的分析结果见表 3。

由表 3 可知,乙酸-乙酸钠缓冲溶液促进苜蓿草对土壤中重金属铬离子的吸收,苜蓿草对重金属的富集量及

富集系数明显高于对照。不同 pH 值的乙酸-乙酸钠缓冲溶液对苜蓿草吸收土壤重金属铬离子的影响效果也不同。在试验范围内,pH 值为 5.8 的乙酸-乙酸钠缓冲剂对苜蓿草吸收铬离子的效果为最佳。在此条件下,苜蓿草对重金属铬离子的富集量为 37.55 mg/kg,富集系数达到 0.22;与对照相比提高了近 3.4 倍。这可能是由于乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤中的 pH 值的影响,引起土壤重金属形态变化的同时,缓冲溶液中含有的钾元素起到了肥料的作用,更利于苜蓿草的生长所致。

表 3 不同 pH 值乙酸-乙酸钠缓冲溶液对苜蓿草吸收土壤铬离子的影响

Table 3 The influence of alfalfa uptake of chromium ion under different pH Acetic acid-Potassium acetate buffer solution

缓冲溶液 pH	空白	4.6	5.0	5.4	5.8	6.4	6.8	7.5
苜蓿草中铬含量/mg · kg ⁻¹	11.28	11.69	25.79	27.04	37.55	28.61	3.26	0.25
平均富集系数	0.065	0.07	0.15	0.16	0.22	0.16	0.02	0

3 结论与讨论

乙酸-乙酸钠缓冲溶液可以促进苜蓿草对土壤中重金属铬离子的吸收,提高苜蓿草对土壤中重金属的富集系数。不同 pH 值的乙酸-乙酸钠缓冲溶液对苜蓿草吸收土壤铬离子的影响效果不同。在试验范围内(缓冲溶液 pH 为 4.6~7.5),pH 5.8 的乙酸-乙酸钠对苜蓿草吸收土壤中铬离子的促进作用最佳。此时,苜蓿草对铬离子的吸收量达到 37.5 mg/kg,富集系数达到 0.22,是对照的 3.4 倍。乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤重金属形态的转化具有一定的影响,会使土壤中重金属铬的残留态含量减少,同时提高酸可提取态含量。不同 pH 值的乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤重金属形态的影响效果有所差异。在该试验条件下,pH 为 6.4 和 5.8 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液对土壤重金属铬的非有效态向有效态转化的效果最为明显。

参考文献

- [1] Salt D E, Smith R D, Raskin I. Phytoremediation[J]. Ann Rev Plant Physio Plant Molec Biol, 1998, 49: 643-668.
- [2] 丁园, 宗良纲. 潮土重金属复合污染对紫花苜蓿的影响[J]. 南昌航空工业学院学报, 2002, 16(3): 47-50.
- [3] Peralta-Videa J R, Gardea-Torresdey J L, Gomez E, et al. Effect of mixed cadmium, copper, nickel and zinc at different pHs upon alfalfa growth and heavy metal uptake[J]. Advances in Environmental Research, 2002, 119: 291-301.
- [4] Gardea-Torresdey J L, Tiemanns, Gonzalez J H, et al. Removal of copper ions from solution by silica-immobilized medicago saliva(alfalfa) [A]. In: Erickson L E, Tillison D L, Grant S C, et al, eds. Proceeding of the 10th Annual Conference of Hazardous Waste Research[C]. Manhattan, KS, May 23-24, 1995: 209-217.
- [5] Prtlys-Vifrs J R, Delarosa G, Gonzalez J H, et al. Effect of the growth stage on the heavymetal tolerance of alfalfa plant [J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8(3-4): 679-685.
- [6] 王新, 贾永峰. 紫花苜蓿对土壤重金属富集及污染修复的潜力[J].

土壤通报,2009,44(4):932-935.

[7] 张健,孙根年.土壤重金属污染与植物修复研究进展[J].云南师范大学学报(自然科学版),2004(2):52-57.

[8] 丛孚奇,曲蛟,丛俏.磷酸二氢钾-磷酸氢二钠缓冲溶液调控下白菜对铅矿区重金属污染土壤的修复[J].环境科学与管理,2008,33(6):24-26.

[9] 丛孚奇,曲蛟,丛俏.磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液调控下白菜对铅矿区重金属污染土壤的修复[J].环境保护科学,2009,35(1):65-67.

[10] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. Talanta,1998,46:449-455.

[11] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem,1979,51:844-851.

[12] Sutherland R A, Tack F M G. Fractionation of Cu Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure[J]. Advances in Environmental Research,2003(8):37-50.

[13] Reed B E, Carriere P C, Moore R. Flushing of Pb contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl₂[J]. Journal of Environmental Engineering,1996,122(1):48-50.

[14] Wasay S A, Barrington S F, Tokunaga S. Organic acids to remediate a clay loam polluted by heavy metals[J]. Canadian Agricultural Engineering,1998,40(1):9-15.

[15] 姚岚,王成瑞.不同添加剂对污泥堆肥过程中重金属形态的影响研究[J].环境卫生工程,2008,16(2):8-10.

[16] Tu C (涂从). The study of biological availability of Ni forms in soils

[J]. Acta Environ Sci (in Chinese) (环境科学学报),1997,17(2):179-185.

[17] Wang P X, Qu E F, Li Z B. Fractions and availability of nickel in Loessial soil amended with sewage sludge or sewage[J]. J Environ Qual,1997(26):795-800.

[18] Xu J L, Yang J R. Heavy metals in ecological system of land (in Chinese) [M]. Beijing Environ Sci Press of Chinese,1990:158.

[19] 金兰淑,佟亚欧,林国林.4A沸石对土壤铅浓度及形态的影响[J].水土保持学报,2010,24(6):77-180.

[20] 郑国砥,陈同斌,高定,等.好氧高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响[J].中国环境科学,2005,25(1):6-9.

[21] Vassil A D, Kapulnik Y, Raskin I, et al. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard[J]. Plant Physiol,1998,117:447-453.

[22] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents[J]. Environ Sci Technol,1997(31):860-865.

[23] Cooper E M, Sims J T, Cunningham S D, et al. Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils[J]. J Environ Qual,1999,28:1709-1719.

[24] Kayser A, Wenger K, Keller A, et al. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd and Cu from calcareous soil; the use of NTA and sulfur amendments[J]. Environ Sci Technol,2000,34:1778-1783.

[25] Song J, Luo Y M, Wu L H. Chelate enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil VanBriesen JM, Nowack B. Biogeochemistry of Chelating Agents[M]. Washington DC: American Chemical Society,2005.

Study of Influence on Remediation of Chromium in the Soil by Alfalfa Under the Acetic Acid-Potassium Acetate Buffer Solution

JIN Lan-shu^{1,2}, JIA Cheng-nan^{1,2}, GAO Xiang-qi^{1,2}, LIU Yang^{1,2}

(1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110866; 2. Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment of Liaoning Province, Shenyang, Liaoning 110866)

Abstract: A pot experiment and the sequential extraction procedure of the optimized European Community Bureau of Reference (BCR) were conducted to investigate the absorption of chromium by alfalfa and the redistribution of fractions under different pH Acetic acid-Potassium acetate buffer solution. The results showed that soil chromium ion from its inactive state into effective state effect and the migration ability of chromium from soil to plant were notable promoted with adding Acetic acid-Potassium acetate solution to the soil. The migration ability of chromium ion from soil to plant was also different under different pH Acetic acid-Potassium acetate buffer solution. In the test range, the accumulation of chromium from soil to plant were a control sample of 3 times when the pH was 5.8, the content value was 37.55 mg/kg, the enrichment coefficient reached 0.22.

Key words: soil chromium; alfalfa; Acetic acid-Potassium acetate; enrichment factor; plant repair