

EDDS与EDTA强化苕麻修复镉铅污染土壤

刘金¹, 殷宪强^{1,2*}, 孙慧敏^{1,2}, 吕家珑^{1,2}, 韦革宏³

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 3.西北农林科技大学生命科学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:为探明施用生物可降解螯合剂乙二胺二琥珀酸(EDDS)对苕麻修复重金属污染土壤的效果,通过盆栽试验研究了镉、铅复合污染黄褐土中施加EDTA和EDDS对苕麻生物量、叶片中丙二醛含量及重金属镉、铅积累特性的影响。结果表明:相比单一种植苕麻,施加EDTA和EDDS都能显著增强苕麻植株各部位铅、镉的含量,提升苕麻对土壤中重金属的修复效果。在浓度为 $1.5\sim 3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,EDDS强化苕麻修复镉的效果较好,土壤镉的去除效率相比对照提高了16%~27%,在更高浓度时,EDTA强化苕麻修复镉的效果较好;EDTA强化苕麻修复土壤铅的效果好于EDDS,对土壤铅的去除效果可提高达22.6%。但EDTA和EDDS的施加会造成苕麻生物量减少,叶片丙二醛含量增加,在同等浓度水平下,EDDS对苕麻生长产生的不利影响要小于EDTA。

关键词:EDDS;EDTA;苕麻;污染土壤;强化修复

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)07-1293-08 doi:10.11654/jaes.2015.07.010

EDTA and EDDS Enhanced Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil by Ramie (*Boehmeria Nivea*)

LIU Jin¹, YIN Xian-qiang^{1,2*}, SUN Hui-min^{1,2}, LÜ Jia-long^{1,2}, WEI Ge-hong³

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China; 3. College of Life Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Ramie (*Boehmeria nivea*) has showed potential to remediate heavy metal contaminated soils. However, low availability of heavy metals in soils limits the remediation efficiencies. Here a pot experiment was conducted to assess the effects of two chelating agents, ethylene diamine disuccinate (EDDS) and ethylene diamine tetraacetate (EDTA), on the uptake of Cd and Pb by ramie in Cd and Pb contaminated yellow-cinnamon soil. Biomass and malondialdehyde (MDA) content of ramie and concentrations of Cd and Pb in both different parts of ramie and soil were measured. The total content of Cd and Pb in leaf, shoot and root of ramie grown in EDTA and EDDS treated soils increased significantly, suggesting the activation of heavy metals in the soils. At $1.5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ of chelating agents, EDDS performed better in Cd accumulation than EDTA did, with Cd removal being 16% to 27% greater than the control (no chelating agent). At higher than $3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ of chelating agents, however, ramie with EDTA treatment had higher Cd concentration than that with EDDS. For Pb contaminated soil, EDTA activated Pb better than EDDS did, and the removal efficiency of Pb by ramie increased by up to 22.6%. Applications of both EDTA and EDDS reduced ramie biomass but improved the content of MDA in leaves. However, EDDS showed less adverse effects on ramie than EDTA did at the same concentrations.

Keywords: EDDS; EDTA; ramie; contaminated soil; enhanced remediation

土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一,也是生态环境的重要组成部分,土壤重金属污染引发的土

壤生态功能破坏和农产品质量下降等问题日益受到大众的关注,特别是镉和铅对土壤的污染尤为突出。镉具有毒性强、移动性强、易被植物吸收等性质,它不仅抑制农作物生长发育,降低产量,而且土壤中的镉可以随食物链传递最终危害人体健康^[1-4]。铅是生物非必需元素和毒性最强的重金属污染物之一,主要来自于重金属矿区冶炼过程中产生的“三废”,可抑制植物生长,造成植物失绿、枯死等毒害症状,导致一些农作

收稿日期:2015-01-26

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)(2012AA101402);国家自然科学基金(21207106;21207107);陕西省自然科学基金研究计划项目(2012JQ5012;2014JQ5184);中央高校基本科研业务专项项目(QN2011017;QN2011151)

作者简介:刘金(1989—),男,河北唐山人,硕士研究生,主要从事土壤污染及修复研究。E-mail:sauking0@sina.cn

*通信作者:殷宪强 E-mail:xianqiangyin@yahoo.com

物减产,甚至绝收^[5-7]。

土壤重金属污染的修复难度较大,目前,重金属污染土壤的修复与治理主要围绕固化失活和活化清除进行,主要是通过物理、化学和生物的方法,切断重金属向食物链的迁移。植物修复(Phytoremediation)简单易行,成本较低,且不破坏土壤的生态环境,有良好的经济和生态效益,具有广泛的应用前景。当前植物修复的种质资源已经由原来的超富集植物发展到了生长快、生物量大、耐受污染与吸收能力较强的非超富集植物。

苧麻(Ramie, *Boehmeria nivea*)是一种多年生经济纤维作物,在我国已经有5000多年的种植历史,广泛种植于我国秦岭以南地区,该植物一年可收割至少3次,在水、热条件丰富的条件下,生长速度快、产量高,经济效益显著,我国苧麻年产量达500万t,占世界总产量的90%^[8]。苧麻具有修复镉、砷、铅^[9-10]、汞^[11]、锑^[12]等污染物的潜力,为复合污染土壤的植物修复提供了一种新的种质资源。但是在利用苧麻进行重金属污染土壤的修复过程中,未经调控的土壤中重金属的有效态含量和植物的提取能力相比较低,限制了植物修复技术的发展与应用^[13-14],而且土壤中的有效态重金属是一个缓释过程,不能够满足植物短期内快速吸收提取的要求。因此,需要进一步添加螯合剂,提高重金属的有效性,提升植物修复措施的效率。乙二胺四乙酸(EDTA)是最常用的一种螯合剂,但是EDTA在环境中很难降解,残留时间长,容易导致处理场所的重金属向周边土壤和地下水迁移,造成二次污染。乙二胺二琥珀酸(EDDS)是一种天然物质,配合能力强、易生物降解,与过渡金属有很强的螯合作用^[15],它对植物和土壤微生物的毒性都低于EDTA,环境风险相对EDTA更小^[16]。但是在利用螯合剂强化苧麻进行镉、铅污染土壤的修复过程中,EDTA和EDDS的施用水平、修复效果,以及它们对苧麻生长产生的影响,都需要进一步比较研究。为此采用盆栽试验,研究分别施用不同浓度水平的EDTA和EDDS后污染土壤修复效果和螯合剂对苧麻生长的影响,为镉、铅污染土壤的修复治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤

本试验选择镉、铅高度污染的土壤,采集0~20 cm表层土壤。土壤采自陕西省宝鸡市某冶炼厂区外农田,土壤类型为黄褐土,基本理化性质见表1。

1.1.2 供试螯合剂

EDTA(分析纯)购自天津科密欧化学试剂有限公司,EDDS(分析纯)购自唐山默内德贸易有限公司。

1.1.3 供试苧麻

供试苧麻为湘苧七号,购自湖南农业大学苧麻研究所。

1.2 试验方法

1.2.1 盆栽实验

土壤过2 mm尼龙筛,充分混匀,装入上缘直径20 cm、底面直径16 cm、高25 cm的塑料盆,每盆加土4.5 kg,按 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $0.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ 施加底肥。6月上旬,选取株高20 cm左右,长势良好且相近的苧麻进行移栽,每盆一株。植株在温室内自然光照条件下生长,温度18~30℃。生长期每天以称重法,使用量筒等量加入去离子水使土壤的湿度保持在田间持水量的60%左右。设置CK(只添加底肥)和施加1.5、3、6、9 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 4个水平的EDTA、EDDS,共9个处理,每个处理4盆。EDTA和EDDS配成溶液分3次施用,第一次施用在苧麻移栽成活10 d后,随后每隔15 d施用一次。移栽50 d后,采集新鲜叶片,称重后测定叶片中丙二醛(MDA)含量。在8月下旬,将苧麻植株挖出,用蒸馏水洗净,将根、茎、叶分开,烘干粉碎备用。

1.2.2 重金属形态实验

将EDTA和EDDS两种螯合剂分别与20.00 g污染土壤混合均匀于塑料瓶中,设置CK和1.5、3、6、9 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 4个水平的EDTA、EDDS施用浓度,共9个处理,每个处理重复3次,恒温(20 ± 1)℃培养20 d,培养期间用称重法补水维持土壤湿度为田间持水量的70%左右。20 d后,用BCR连续提取浸提法测定土壤中镉和铅的形态和含量。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

pH(1:2.5)	有机质 $\text{OM/g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮 $\text{Total N/g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全磷 $\text{Total P/g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全钾 $\text{Total K/g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全铅 $\text{Total Pb/mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全镉 $\text{Total Cd/mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
7.80	38.54	18.21	1.32	1.12	17.56	204.54	95.2

1.3 测定项目和方法

土壤样品风干后过 0.15 mm (100 目) 尼龙筛备用。土壤有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)以及氮、磷、钾等基本性质测定方法参照《土壤农化分析》^[17], 土壤全镉、全铅测定方法为用 EPA3052 方法消解(硝酸-氢氟酸消煮), 萃取, 然后用原子吸收分光光度计火焰法测定^[18]; 土壤 pH 值采用电位法(水土比为 2.5:1)测定。植物样品先用去离子水洗净, 擦干, 称鲜重, 105 ℃杀青后 80 ℃烘干至恒重, 粉碎备用。植株镉含量采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (V1:V2=4:1) 消解, 原子吸收分光光度法测定(Hitachi Z-5000)。丙二醛含量的测定采用硫代巴比妥酸法^[19]。

用 Excel 2013 和 SPSS 18.0 进行数据统计与处理, 采用 LSD 法, 差异显著水平为 5%。

2 结果与分析

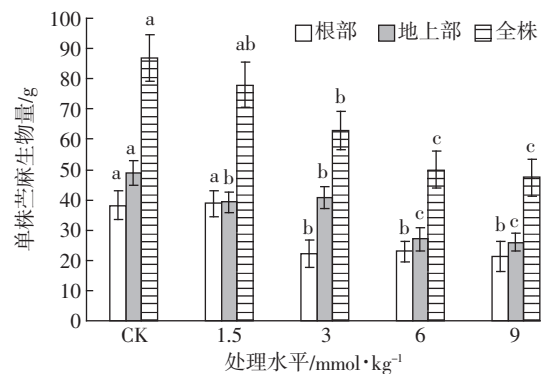
2.1 施用螯合剂对土壤中镉、铅各形态含量的影响

由表 2 可知, 本试验采用的污染土壤中不同形态的镉含量为残渣态>酸可提取态>可还原态>可氧化态, 不同形态的铅含量为可还原态>残渣态>酸可提取态、可氧化态, 在 EDTA 和 EDDS 施用 20 d 后, 土壤中镉、铅各形态含量均受到不同程度的影响。土壤中的酸可提取态镉和可还原态镉含量均随 EDTA 施用浓度的增加而增加, 酸可提取态镉增幅为 5.3%~42.0%, 可还原态镉增幅为 4.1%~41.5%, 而可氧化态镉含量无显著变化, 残渣态镉含量随 EDTA 施用浓度的增加而降低。施加 EDTA 使得酸可提取态铅含量显著增加, 增幅为 3.9%~85.2%, 但相比铅的总量依然较少, 高浓度 EDTA 对铅的活化作用较明显。相比施加

EDTA, 施加 EDDS 对土壤中各形态铅的含量影响较小, 促进酸可提取态铅含量增幅在 8.4%~15.0%之间, 对铅的活化作用相对较弱。施加 EDDS 对土壤镉的活化作用较显著, 各处理浓度下, 酸可提取态镉含量增加在 19.6%~38.2%之间, EDDS 在低浓度(1.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)和高浓度(9 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)施用量下, 活化效果最为显著。

2.2 施用螯合剂对苧麻生长的影响

修复植物的生物量是反映生物修复能力的一个重要指标, 由图 1 和图 2 可以看出, 施加 EDTA 和 EDDS 均会不同程度地降低苧麻的生物量, 并且在盆栽试验中也发现高浓度螯合剂处理水平的苧麻生长过程中出现茎秆细、叶片小等现象。由图 1 可知, 施加浓度为 1.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 EDTA 时, 苧麻根部生物量无显著变化, 地上部分生物量降低; 施加更高浓度的



不同字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同

Different letters mean significant difference at 0.05 level. The same below

图 1 施用 EDTA 对苧麻生物量的影响

Figure 1 Effects of EDTA applications on ramie biomass

表 2 EDTA 和 EDDS 对土壤中铅、镉各形态含量的影响

Table 2 Effects of EDTA and EDDS on different forms of Pb and Cd in soil

处理/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				Pb 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
	酸可提取态	可还原态	可氧化态	残渣态	酸可提取态	可还原态	可氧化态	残渣态
CK	35.600±0.854e	9.972±0.428e	1.087±0.089b	48.541±1.233a	6.942±0.382e	140.943±3.198b	9.906±1.017b	46.749±1.822a
EDTA 1.5	37.489±0.849e	10.386±0.232e	1.230±0.287b	46.095±1.284a	7.216±0.323de	140.805±5.121b	7.163±0.784c	49.356±3.844a
EDTA 3	40.856±1.560d	11.870±0.190d	0.970±0.103b	42.362±1.818b	10.020±0.218c	149.261±6.517a	9.118±0.850bc	36.141±1.922c
EDTA 6	42.615±1.515c	12.467±0.240c	1.374±0.269b	38.744±1.765c	11.398±0.522b	145.243±3.535ab	10.314±0.801ab	37.585±3.074bc
EDTA 9	50.568±0.397a	14.089±0.235a	1.040±0.194b	29.503±1.440e	12.861±0.351a	141.228±3.893b	7.581±0.549c	42.871±1.537b
EDDS 1.5	46.100±2.642b	12.757±0.220c	1.833±0.329a	34.706±1.499d	7.982±0.288d	144.248±4.234ab	10.671±0.959ab	41.639±2.620b
EDDS 3	43.476±1.640c	12.902±0.173c	1.053±0.139b	38.149±1.244c	7.798±0.395d	151.491±3.818a	8.369±0.769c	36.882±2.486c
EDDS 6	42.571±1.235c	13.171±0.324b	1.301±0.081b	38.157±1.215c	7.527±0.409de	145.249±1.459ab	8.213±0.626c	43.551±2.034b
EDDS 9	49.190±0.881a	13.398±0.112b	1.169±0.141b	31.443±0.989e	7.950±0.510d	137.103±1.908c	12.466±1.005a	47.020±1.233a

注: 同列数据后字母不同表示差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters within a column mean significant difference at 0.05 level. The same below.

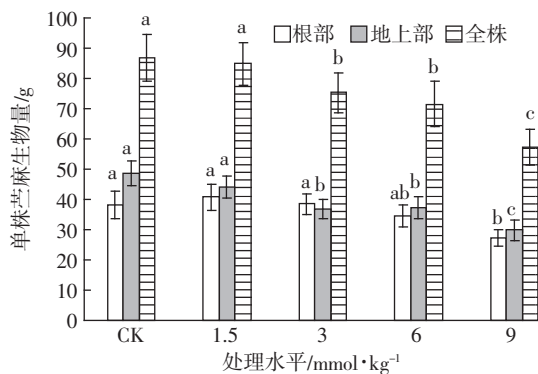


图2 施用EDDS对苧麻生物量的影响

Figure 2 Effects of EDDS applications on ramie biomass

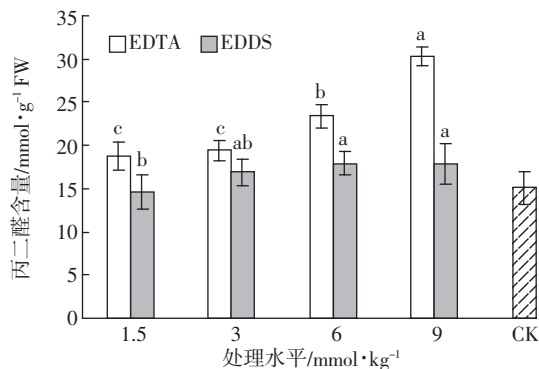


图3 叶片中丙二醛含量

Figure 3 Content of MDA in ramie leaves

EDTA, 根部和地上部分生物量都显著降低, 全株生物量减少10.3%~44.10%。由图2可知, 施加浓度为1.5 mmol·kg⁻¹的EDDS对苧麻生物量无显著影响, 随着EDDS浓度的增加, 苧麻根部和地上部生物量显著降低, 全株生物量减少2.4%~38.45%。施用同等浓度水平螯合剂, 尤其是施用浓度水平较高时(6~9 mmol·kg⁻¹), EDTA对生物量的影响要远远大于EDDS。

植物器官衰老或在逆境下遭受伤害, 往往发生膜脂过氧化作用, 而丙二醛(MDA)是膜脂氧化的最终分解产物, 其含量可以反映植物遭受逆境伤害的程度, 分析丙二醛的含量多少可以反映施加螯合剂后苧麻所受胁迫作用的大小。由图3可知, 与CK相比, 除施用低浓度(1.5 mmol·kg⁻¹)EDDS, 叶片中丙二醛含量无显著变化外, 其他处理叶片中丙二醛的含量均显著增加。施用EDDS使得叶片中丙二醛含量最高增加了18.4%, 施用EDTA使得叶片中丙二醛含量升高了24.3%~100.6%, 表明EDTA和EDDS的施用会对苧麻产生一定影响。此外, 施用浓度相同时, EDDS处理

叶片丙二醛含量显著低于EDTA, 表明与EDTA相比, EDDS对苧麻产生的伤害小。这主要是因为其生物降解性高, 进一步说明可降解螯合剂EDDS用于修复要优于EDTA。

2.3 施用螯合剂对苧麻吸收镉、铅的影响

由表3可知, 施用EDTA和EDDS都会不同程度地增加镉、铅在苧麻植株各部位的含量, 并且镉在苧麻植株含量分布为根>茎>叶, 铅在苧麻植株含量分布为根>叶>茎。随着EDTA施用浓度的增加, 苧麻植株各部位的Cd、Pb含量都显著增加, 相比CK, 苧麻叶中Cd含量增加了0.19~4.21倍, Pb含量增加了1.31~3.82倍; 茎中Cd含量增加了2.20~3.05倍, Pb含量增加了1.05~6.78倍; 根中Cd含量增加了1.50~3.29倍, Pb含量增加了0.70~2.41倍。这表明EDTA的施加极大地促进了苧麻各部位对Cd和Pb的吸收。相比CK, 施加EDDS除了在低浓度(1.5~3 mmol·kg⁻¹), 叶中Cd含量和Pb含量增加不显著, 以及浓度为3 mmol·kg⁻¹, 茎中Cd含量无显著变化外, 其他施用水

表3 不同修复措施下苧麻各部位镉、铅含量

Table 3 Content of Cd and Pb in different parts of ramie with different remediation treatments

处理/(mmol·kg ⁻¹)	Cd 含量/(mg·kg ⁻¹)			Pb 含量/(mg·kg ⁻¹)		
	叶	茎	根系	叶	茎	根系
CK	0.927±0.122de	1.571±0.090f	6.531±0.710f	1.802±0.107e	0.243±0.031f	8.898±0.601g
EDTA 1.5	1.100±0.216d	5.025±0.496b	16.326±2.012d	4.165±0.256c	0.498±0.046de	15.094±0.581e
EDTA 3	3.442±0.137c	5.479±0.877ab	19.573±1.586c	4.604±0.529c	1.015±0.085c	19.840±1.438cd
EDTA 6	4.589±0.083b	6.129±0.679a	22.004±0.988b	5.894±0.189b	1.447±0.176b	25.137±3.337b
EDTA 9	4.837±0.160a	6.368±0.771a	28.031±4.455a	8.679±0.940a	1.891±0.286a	30.326±2.021a
EDDS 1.5	1.022±0.092de	2.986±0.199e	19.228±1.815c	2.027±0.221de	0.429±0.047e	12.687±0.945f
EDDS 3	0.833±0.062e	1.598±0.076f	19.825±0.466c	2.125±0.077de	0.495±0.031de	18.384±0.886d
EDDS 6	1.082±0.083d	3.307±0.135d	11.272±1.419e	2.948±0.174d	0.629±0.054d	17.487±0.975d
EDDS 9	1.107±0.069d	3.774±0.391c	11.285±1.348e	2.770±0.132d	1.339±0.113b	22.297±2.003c

平均不同程度地增加了苧麻各部位 Cd 和 Pb 的含量。施加 EDDS 使得苧麻叶中 Cd 含量最高增加了 19.4%, Pb 含量增加了 12.5%~63.6%; 茎中 Cd 含量最高增加了 1.4 倍, Pb 含量增加了 0.76~4.7 倍; 根中 Cd 含量增加了 0.73~2.04 倍, Pb 含量增加了 0.43~1.50 倍。这表明 EDDS 的施加也促进了苧麻各部位对 Cd 和 Pb 的吸收。施用低浓度($1.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)螯合剂, EDDS 处理的苧麻根部 Cd 含量高于 EDTA, 其他施用水平下, EDTA 处理的苧麻各部位 Cd 和 Pb 的含量均高于 EDDS, 含量增幅也更为明显, 表明高浓度 EDTA 对促进苧麻吸收镉和铅的能力较 EDDS 更强。

由图 4、图 5 可知, EDTA 和 EDDS 的施用都促进了苧麻植株对镉和铅的累积。施用浓度较低($1.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)时, EDDS 处理苧麻累积镉的量较高; 施用浓度较高($6 \sim 9 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)时, EDTA 处理苧麻累积镉的量较高。各施用浓度下, EDTA 对促进苧麻吸收富集铅的量均高于 EDDS。同样表明, 除在施用低浓度螯合剂时, EDDS 对强化苧麻富集吸收镉的能力较强外, 其他施用浓度下, EDTA 强化苧麻吸收富集镉和

铅的效果都好于 EDDS。

2.4 施用螯合剂对土壤中镉、铅含量的影响

利用 EDTA 与 EDDS 强化苧麻修复镉、铅污染土壤后, 土壤中的镉、铅含量结果(图 6、图 7)表明, EDTA 和 EDDS 的施用都不同程度地降低了土壤中镉和铅的含量。相比单独种植苧麻, 随着 EDTA 施用浓度的增加, 土壤中镉和铅的含量显著降低, 土壤镉和铅的修复效率分别提高了 6.5%~21.7% 和 3%~22.6%, 其中 $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用浓度间无显著差异。施用 EDDS 显著降低了土壤镉的含量, 在施用浓度为 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 镉的修复效率提高了 27%, 其他施用浓度间则无显著差异, 修复效率在 16%~18% 之间; 施用浓度为 $1.5 \sim 6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EDDS 对促进土壤铅的去除作用不明显。此外, 由图 6、图 7 可知, 在低浓度($1.5 \sim 3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)施用水平上, EDDS 施用去除土壤镉的效果较好, 在更高浓度($9 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)时, EDTA 施用去除土壤镉的效果较好; 在本研究所设置的各个水平浓度下, EDTA 去除土壤铅的效果都好于 EDDS。

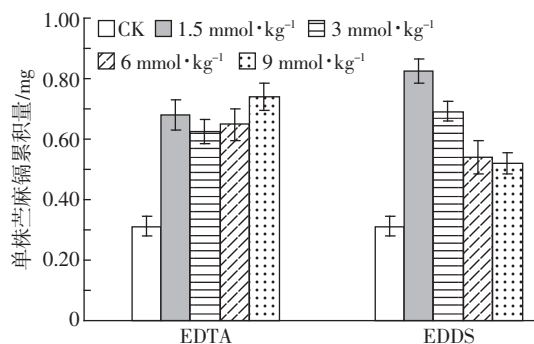


图 4 EDTA 和 EDDS 对苧麻镉累积量的影响

Figure 4 Effects of EDTA and EDDS on Cd accumulation in ramie

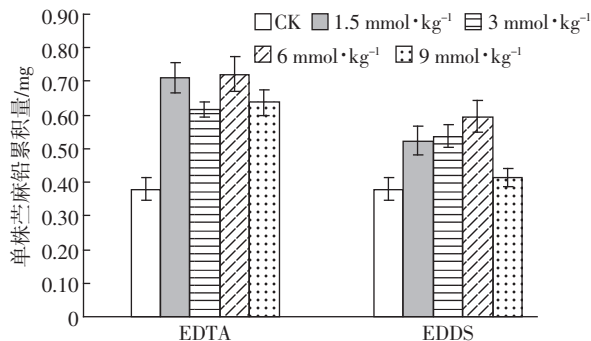


图 5 EDTA 和 EDDS 对苧麻铅累积量的影响

Figure 5 Effects of EDTA and EDDS on Pb accumulation in ramie

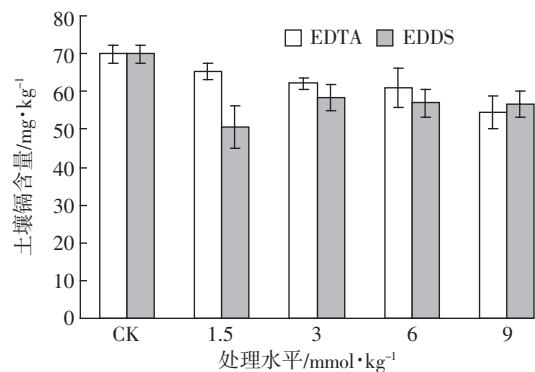


图 6 联合修复对土壤中镉含量的影响

Figure 6 Effect of phytochemical remediation on Cd content in soil

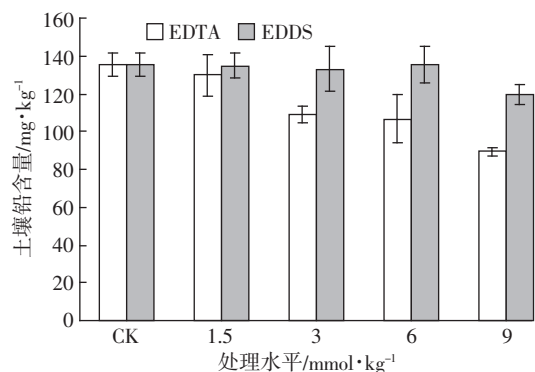


图 7 联合修复对土壤中铅含量的影响

Figure 7 Effect of phytochemical remediation on Pb content in soil

3 讨论

苎麻根系发达,生物量大,有经济价值,研究表明苎麻对土壤中全量和有效态的重金属镉、铅均具有较强的耐性^[20-21]。本研究土壤样品采自冶炼厂周边农田土壤,镉的浓度为 $95.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,铅的浓度为 $204.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,属于 Cd/Pb 复合污染土壤,在盆栽试验中,单独种植苎麻能够正常生长,施加高浓度螯合剂处理导致苎麻出现生长缓慢、株高较矮、茎秆变细、叶片较小等现象,整体生物量也有明显降低。这与孟桂元等^[22]的研究有一定的差异,可能与苎麻的品种、土壤本身的性质以及施加螯合剂的毒性有关。

本试验中添加螯合剂使得镉和铅的酸可提取态含量增多,表明添加螯合剂能够促使重金属离子解吸和溶解,提高其生物有效性^[23]。螯合剂与重金属形成能被植物吸收的螯合物,有利于苎麻吸收富集重金属^[24-25],导致根、茎、叶中镉、铅含量增加,植株中镉、铅的累积量增加。雷梅等^[26]的研究表明,苎麻具有很强的富集镉的能力,在含镉 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染农田土壤上,其地上部含量就能达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但是不同苎麻品种富集镉的能力存在差异^[27]。黄闰等^[28]的研究表明在含铅为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染土壤上,苎麻全株铅含量可达 $74.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本研究中,施加 EDTA 和 EDDS 后,苎麻根、茎、叶中的镉含量和铅含量都有很大提升。但是地上部镉含量均低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根部镉含量低于 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;地上部铅含量均低于 $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根部铅含量低于 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。相比上述研究,本研究中各处理苎麻植株铅、镉含量较低,可能与本次试验使用的复合污染土壤性质、苎麻品种及生长条件有关。这表明不同条件下,不同品种的苎麻对镉、铅的吸收量可能不同。另外,EDTA 促进苎麻吸收镉、铅的能力明显高于 EDDS,与 Luo 等^[29]对玉米(Zeamays)等植物的研究结果类似。这可能是因为 EDDS 与镉、铅的螯合稳定常数要远小于 EDTA^[30],造成 EDTA 对促进土壤中铅、镉有效态含量增加的能力和更长,所以更有效地促进了苎麻对镉、铅的吸收。但是对比修复后土壤中镉的含量可以发现,低浓度条件下 EDTA 强化苎麻修复的效果并不如 EDDS。这可能是因为植株对重金属的总累积量还依赖于植株的生物量,EDDS 处理对植株的不良影响更小,生物量更大。另外,盆栽试验发现施加 EDDS 处理的苎麻,叶片相对较大,生长期脱落也可能造成部分试验误差。

在螯合剂促进植物吸收富集重金属的同时,螯合

剂本身也有一定的生物毒性。有研究表明,使用螯合剂可能会影响作物的生长,包括叶面的部分坏死、叶子的萎蔫和断裂、茎部的干裂、蒸腾作用和生物量的降低^[31]。沈莉萍等^[32]的研究表明施加 EDTA 会减少苎麻麻骨、麻叶的生物量;石福贵等^[33]的研究也表明施加 $0.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土的 EDDS 会对黑麦草产生毒害作用。相关研究还表明,相比 EDTA,EDDS 对土壤微生物和植物的生态毒性较低^[34-37]。本研究设置的螯合剂施用水平相对较高($0.438 \sim 2.630 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土),随着 EDTA 和 EDDS 施用浓度的增加,苎麻的根部、地上部以及全株生物量均显著减少,且在高浓度 EDTA 处理时出现麻株矮小、茎秆变细、叶片较小发黄、易脱落等现象,EDTA 对苎麻生物量产生的影响高于 EDDS。此外,新鲜叶片中丙二醛(MDA)含量表明,低浓度 EDDS 处理对苎麻生长不造成影响,高浓度的 EDTA 和 EDDS 处理导致苎麻叶片中的丙二醛含量增加,施加 EDTA 丙二醛含量增幅较大,对苎麻产生的胁迫更大,与上述研究结果一致。这可能是因为螯合剂与重金属在植物体外结合,然后以金属螯合物的形式在植物体内传递^[23,38],在传递过程中会破坏植物组织的细胞质膜和正常控制重金属转运的生化机制,使植物组织过量积累重金属,对植物产生毒害,而 EDTA 与重金属形成的螯合物对生物的损伤更大,其机理有待于进一步研究。

施加螯合剂促进了植物对重金属的吸收富集,使得土壤中重金属含量降低。有研究表明苎麻植株对重金属铅的积累富集能力较低,远不及苎麻对镉的吸收富集^[20,22],本研究中苎麻植株各部分的铅的富集效率远远低于镉,与以上研究结果一致。修复后土壤中 Pb 的含量下降较大,这是由于土壤中的重金属随着灌溉,会产生部分淋滤,而且螯合剂 EDTA 和 EDDS 的施用会增加土壤中重金属的淋滤风险^[30,39]。导致土壤中重金属含量下降更多的原因是螯合剂带来的淋滤作用,故在利用螯合剂去强化苎麻进行污染土壤修复时,螯合剂的淋滤风险需要进一步研究。

4 结论

(1)相比单独利用苎麻进行植物修复,非生物螯合剂 EDTA 和生物螯合剂 EDDS 的施用都会促进土壤中镉、铅的酸可提取态含量增加,促进苎麻各部分对镉、铅的吸收累积,有较好的诱导作用。施加相同浓度的螯合剂,EDDS 诱导效果不如 EDTA 显著,随着 EDTA 和 EDDS 浓度的升高,苎麻各部位镉、铅的含

量增加,且镉含量表现为根>茎>叶,铅含量表现为根>叶>茎。

(2)在促进苧麻各部位吸收镉、铅的同时,施加EDTA和高浓度的EDDS使得苧麻生物量明显降低,叶片中丙二醛含量增加,对苧麻植株生长产生不利影响。在同等浓度水平下,EDDS对苧麻生长产生的不利影响更小,低浓度($1.5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)EDDS不会对苧麻产生不利影响。

(3)相比单独利用苧麻进行植物修复,增施EDTA可增强苧麻对土壤镉和铅的修复效果,且随着EDTA浓度的增大,效果更加显著。施加EDDS可增强苧麻对污染土壤镉的修复效果,但低浓度EDDS强化苧麻修复土壤铅污染的修复效果不佳。在实际使用中,应充分考虑土壤重金属类型和螯合剂可能对环境造成的二次污染,优先选择施用量为 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (约 $0.438\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土)EDDS或 $3\sim 6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($0.877\sim 1.754\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土)EDTA进行污染土壤的螯合剂、苧麻的联合修复。

参考文献:

- [1] 陈涛,常庆瑞,刘京,等.长期污灌农田土壤重金属污染及潜在环境风险评估[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2152-2159.
CHEN Tao, CHANG Qing-rui, LIU Jing, et al. Pollution and potential environment risk assessment of soil heavy metals in sewage irrigation area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2152-2159.
- [2] 周启星,宋玉芳.污染土壤修复原理与方法[M].北京:科学出版社,2004.
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. The principle and method of remediation of contaminated soil[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [3] Varalakshmi L R, Ganeshamurthy A N. Phytotoxicity of cadmium in radish and its effects on growth, yield, and cadmium uptake[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2013, 44(9):1444-1456.
- [4] 周建斌,邓丛静,陈金林,等.棉秆炭对镉污染土壤的修复效果[J].生态环境,2008,17(5):1857-1860.
ZHOU Jian-bin, DENG Cong-jing, CHEN Jin-lin, et al. Remediation effects of cotton stalk carbon on cadmium contaminated soil[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(5):1857-1860.
- [5] 吕建波,徐应明,贾堤,等.土壤镉、铅污染对油菜生长行为及重金属累积效应的影响[J].天津城市建设学院学报,2005,11(2):107-110.
LÜ Jian-bo, XU Ying-ming, JIA Di, et al. Effect of Cd-Pb pollution on cole growth behavior and its accumulation effect of heavy metals in soil[J]. *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction*, 2005, 11(2):107-110.
- [6] 杜连彩.铅对苹果砧木平邑甜茶、八楞海棠的毒害机理及耐性比较研究[D].济南:山东师范大学,2006.
DU Lian-cai. Study on mechanism of Pb toxicity to apple stock *M. hupehensis*, *M. micromalus* and comparison of their tolerance[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2006.
- [7] 刘家女,周启星,孙挺. Cd-Pb 复合污染条件下3种花卉植物的生长反应及超积累特性研究[J].环境科学学报,2006,26(12):2039-2044.
LIU Jia-nü, ZHOU Qi-xing, SUN Ting. Growing responses and hyper-accumulating characteristics of three ornamental plants to Cd-Pb combined pollution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(12):2039-2044.
- [8] Liu F H, Li Z, Liu Q, et al. Introduction to the wild resources of the genus *Boehmeria* Jacq. in China[J]. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 2003, 50(8):793-797.
- [9] She W, Jie Y C, Xing H C, et al. Absorption and accumulation of cadmium by ramie (*Boehmeria nivea*) cultivars: A field study[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Soil & Plant Science*, 2011, 61(7):641-647.
- [10] Wang X, Liu Y, Zeng G, et al. Subcellular distribution and chemical forms of cadmium in *Boehmeria nivea* (L.) Gaud[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 62(3):389-395.
- [11] 龙育堂,刘世凡,熊建平,等.苧麻对稻田土壤汞净化效果研究[J].农业环境保护,1994,13(1):30-33.
LONG Yu-tang, LIU Shi-fan, XIONG Jian-ping, et al. Research on the effect of ramie's purification of mercury on paddy soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(1):30-33.
- [12] 余玮,揭雨成,邢虎成,等.湖南冷水江铋矿区苧麻对重金属的吸收和富集特性[J].农业环境科学学报,2010,29(1):91-96.
SHE Wei, JIE Yu-cheng, XING Hu-cheng, et al. Uptake and accumulation of heavy metal by ramie (*Boehmeria nivea*) growing on antimony mining area in Lengshuijiang City of Hunan Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):91-96.
- [13] Huang J W, Chen 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.
- [14] Epstein A L, Gussman C D, Blaylock M J, et al. EDTA and Pb-EDTA accumulation in *Brassica juncea* grown in Pb-amended soil[J]. *Plant and Soil*, 1997, 208(1):87-94.
- [15] Satroudinov A D, Dedyukhina E G, Chistyakova T I, et al. Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9103[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(9):1715-1720.
- [16] Grčman H, Vodnik D, Velikonja-Bolta Š, et al. Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(2):500-506.
- [17] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2000.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000.
- [18] Smith C, Hopmans P, Cook F. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australia[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(3):317-23.
- [19] 王学奎.植物生理生化实验原理和技术[M].北京:高等教育出版社,2006.

- WANG Xue -kui. Plant physiological and biochemical experiment principle and technology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [20] 沈莉萍. 重金属污染土壤上苧麻的修复作用及组合修复效果研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- SHEN Li-ping. Effect of phyremediation and its combination technology to remediate heavy metal contaminated soil by ramie[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.
- [21] 林匡飞, 张大明, 李秋洪, 等. 苧麻吸镉特性及镉土的改良试验[J]. 农业环境保护, 1996, 15(1): 1-4, 8.
- LIN Kuang-fei, ZHANG Da-ming, LI Qiu-hong, et al. The uptake characteristics of cadmium and its soil improvement trial of ramie[J]. *Agro-environmental Protection*, 1996, 15(1): 1-4, 8.
- [22] 孟桂元, 蒋端生, 柏连阳, 等. Cd/Sb/Pb 复合污染对苧麻生长及吸收富集特征的影响[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(5): 36-41, 183.
- MENG Gui-yuan, JIANG Duan-sheng, BAI Lian-yang, et al. Growth and absorption enrichment responses of ramie to Cd/Sb/Pb stress[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(5): 36-41, 183.
- [23] 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.
- [24] Vassil A D, Kapulnik Y, Raskin I, et al. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard[J]. *Plant Physiology*, 1998, 117(2): 447-453.
- [25] 张玉秀, 黄智博, 柴团耀. 螯合剂强化重金属污染土壤植物修复的机制和应用研究进展[J]. 自然科学进展, 2009, 19(11): 1149-1157.
- ZHANG Yu-xiu, HUANG Zhi-bo, CHAI Tuan-yao. Heavy metal chelating agent to strengthen the mechanism and application of phyto-remediation progress[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19(11): 1149-1157.
- [26] 雷梅, 岳庆玲, 陈同斌, 等. 湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2005, 25(5): 1146-1151.
- LEI Mei, YUE Qing-ling, CHEN Tong-bin, et al. Heavy metal concentrations in soils and plants around Shizhuyuan mining area of Hunan Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(5): 1146-1151.
- [27] 代剑平, 揭雨成, 冷 鹃, 等. 镉污染环境中镉在苧麻植株各部分分布规律的研究[J]. 中国麻业, 2003, 25(6): 279-293.
- DAI Jian-ping, JIE Yu-cheng, LENG Juan, et al. Study on the cadmium distributing regulation in different parts of plant of different ramie germplasms[J]. *Plant Fibres and Products*, 2003, 25(6): 279-293.
- [28] 黄 闰, 孟桂元, 陈跃进, 等. 苧麻对重金属铅耐受性及其修复铅污染土壤潜力研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(20): 148-152.
- HUANG Gui, MENG Gui-yuan, CHEN Yue-jin, et al. Study on Pb tolerance and remediation potential of lead-contaminated soil of ramie[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(20): 148-152.
- [29] Luo C, Shen Z, Li X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(1): 1-11.
- [30] Bucheli W M, Egli T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2001, 25(1): 69-106.
- [31] 丁竹红, 胡 忻, 尹大强. 螯合剂在重金属污染土壤修复中应用研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 777-782.
- DING Zhu-hong, HU Xin, YIN Da-qiang. Application of chelants in remediation of heavy metals contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(2): 777-782.
- [32] 沈莉萍, 宗良纲, 蒋 培, 等. 螯合剂和泥炭对苧麻吸收土壤镉的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(9): 2767-2772.
- SHEN Li-ping, ZONG Liang-gang, JIANG Pei, et al. Extraction of Cd by ramie from soils as affected by applications of chelators and peat[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(9): 2767-2772.
- [33] 石福贵, 郝秀珍, 周东美, 等. 鼠李糖脂与 EDDS 强化黑麦草修复重金属复合污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9): 1818-1823.
- SHI Fu-gui, HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei, et al. Remediation of the combined polluted soil by growing Ryegrass enhanced by EDDS/rhamnolipid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9): 1818-1823.
- [34] Schowanek D, Feijtel T C J, Perkins C M, et al. Biodegradation of [S, S], [R, R] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(11): 2375-2391.
- [35] Jones P W, Williams D R. Chemical speciation used to assess [S, S']-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) as a readily-biodegradable replacement for EDTA in radiochemical decontamination formulations[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 54(4): 587-593.
- [36] Jaworska J S, Schowanek D, Feijtel T C J. Environmental risk assessment for trisodium[S, S]-ethylene diamine disuccinate, a biodegradable chelator used in detergent applications[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(15): 3597-3625.
- [37] Vandevivere P, Saveyn H, Verstraete W, et al. Biodegradation of metal-[S, S]-EDDS complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(8): 1765-1770.
- [38] Wu J, Hsu F C, Cunningham S D. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(11): 1898-1904.
- [39] 裴希雅, 孙小峰, 何旭华, 等. 施用 EDDS 对海州香薷铜锌吸收的强化作用及淋溶风险[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(2): 86-89.
- QIU Xi-ya, SUN Xiao-feng, HE Xu-hua, et al. Enhancement of EDDS on Cu and Zn uptake by *Elsholtzia splendens* and its environmental risk[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2006, 18(2): 86-89.