

陈立, 王丹, 龙婵, 等. 三种螯合剂对芥菜修复铀镉复合污染土壤的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1690–0697.

CHEN Li, WANG Dan, LONG Chan, et al. Effects of three kinds of chelating agents on U and Cd phytoremediation in *Brassica juncea* L.[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1690–0697.

三种螯合剂对芥菜修复铀镉复合污染土壤的影响

陈立^{1,2}, 王丹^{1,2*}, 龙婵^{1,2}, 崔正旭^{1,2}

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要:为探讨螯合剂对植物修复的影响, 采用模拟土壤铀镉复合污染的盆栽试验, 研究3种可降解螯合剂乙二胺二琥珀酸(EDDS)、草酸(OA)和柠檬酸(CA)在不同浓度(0、2.5、5.0、7.5 mmol·kg⁻¹)下对芥菜吸收、转运、富集铀和镉的影响。结果表明: 芥菜生长受螯合剂种类及浓度的影响, 其中EDDS对芥菜有较强的毒害效用, 且与浓度呈正效应, 而低浓度的(2.5 mmol·kg⁻¹)CA、OA均促进芥菜的生长, 高浓度(7.5 mmol·kg⁻¹)出现抑制; 螯合剂促进芥菜对铀和镉的吸收、转运, 其中, 在7.5 mmol·kg⁻¹ CA处理时, 芥菜地上部、单株铀含量均达到峰值, 分别为9.71、20.63 mg·kg⁻¹ DW, 是对照的6.03、2.84倍。在5.0 mmol·kg⁻¹ EDDS处理时, 芥菜地上部、单株镉含量达到峰值, 分别为382.2、328.2 mg·kg⁻¹ DW, 是对照的4.67、2.35倍。在7.5 mmol·kg⁻¹ CA处理下, 芥菜的铀转运系数最高为0.118, 是对照组的2.93倍, 而EDDS处理下镉的转运效果较佳。从单株铀、镉富集量来看, CA促进芥菜富集铀的效果最佳, 而EDDS促进芥菜富集镉的效果最佳, 同时, 对铀也有一定效用; 此外, CA、EDDS的添加分别增强了土壤中铀镉的有效态含量。综合而言, 施加适宜浓度的螯合剂能够提升芥菜对铀镉复合污染土壤的修复效率。

关键词: 螯合剂; 芥菜; 铀; 镉; 富集

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)08-1690-08 doi:10.11654/jaes.2018-0020

Effects of three kinds of chelating agents on U and Cd phytoremediation in *Brassica juncea* L.

CHEN Li^{1,2}, WANG Dan^{1,2*}, LONG Chan^{1,2}, CUI Zheng-xu^{1,2}

(1. College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. State Defense Key Laboratory of the Nuclear Waste and Environmental Security, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To explore the effects of chelating agents on phytoremediation in U-Cd contaminated soil, a pot experiment was performed to study the effects of 3 chelating agents (EDDS, OA, and CA) and their additive concentrations (0, 2.5, 5.0, and 7.5 mmol·kg⁻¹) on U and Cd extraction, translocation, and accumulation in *Brassica juncea* L. The growth of *B. juncea* was affected by the type and concentration of chelating agents. EDDS was strongly toxic to *B. juncea* and its positive effects increased with concentration. The application of 2.5 mmol·kg⁻¹ OA and CA increased the net weight of *B. juncea*. The addition of 7.5 mmol·kg⁻¹ OA and CA inhibited the growth of *B. juncea*. The chelating agents had a positive effect on U and Cd uptake and translocation in *B. juncea*. Applying 7.5 mmol·kg⁻¹ CA maximally increased the U content by 6.03 times and 2.84 times of the original aboveground and total content, with levels of 9.71 mg·kg⁻¹ and 20.63 mg·kg⁻¹, respectively, attained. Applying 5.0 mmol·kg⁻¹ EDDS increased the Cd content by 4.67 times and 2.35 times the original aboveground and total content, with levels of 382.2 mg·kg⁻¹ and 328.2 mg·kg⁻¹, respectively, attained. The maximum value of the U translocation factor (0.118) was

收稿日期: 2018-01-04 录用日期: 2018-03-06

作者简介: 陈立(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为辐射生物效应及其生物修复。E-mail: 928255240@qq.com

*通信作者: 王丹 E-mail: wangdan@swust.edu.cn

基金项目: 国家核设施退役及放射性废物治理科研重点项目(16ZG6101); 西南科技大学研究生创新基金项目(15ycx076)

Project supported: The National Defense Science and Technology Foundation of China (16ZG6101); Postgraduate Innovation Fund Project of Southwest University of Science and Technology (15ycx076)

achieved when CA concentration was $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2.93 times that of CK. EDDS had the greatest effect on the transport of Cd. Based on the results of U and Cd bioaccumulation, it was concluded that CA had the greatest effect on the accumulation of U, while EDDS had the greatest effect on the accumulation of Cd and also affected that of U. The addition of CA and EDDS, respectively, enhanced the available content of U and Cd in soil. These results suggested that chelating agents could improve the efficiency of phytoremediation with *B. juncea* in soil contaminated with U and Cd.

Keywords: chelating agent; *Brassica juncea* L; uranium; cadmium; bioaccumulation

核能促进了我国工业、农业、医疗事业的发展,但同时也使铀矿的开采和冶炼力度加大,导致越来越多的核废物和铀尾矿污染通过不同途径进入环境中。铀尾矿是一个复合的污染源,大多伴生有Cd、Pb、Cu、Mn、Fe、Zn等多种重金属^[1-2]。其中,当土壤中铀浓度低于 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,大多数植物均正常生长^[3-4],而铀浓度高于 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,致使大部分植物叶色变淡萎蔫,无法完成正常生长周期^[5-6]。铀尾矿污染不仅影响生态环境,还会通过水体进入食物链危及人类健康,因此,其修复问题亟待解决。

目前,植物修复技术以其成本低廉、操作简便、运用范围广、绿色环保等优势,受到越来越多的关注,应用前景广阔^[7]。在植物修复中,如何有效活化土壤中的重金属是问题的关键。近期研究表明,螯合剂能够改变土壤中重金属元素的赋存形态,提高其生物有效性,利于植物吸收^[8]。如Grcman等^[9]研究结果表明,施加可降解螯合剂EDDS(乙二胺二琥珀酸)可以显著提升茺菁对Pb吸收、转运、富集。Nascimento等^[10]通过实验也证实了天然小分子有机酸可增加土壤中水溶性重金属的浓度,使植物修复效果明显提高。此外,螯合剂诱导植物提取土壤中重金属的能力,既与植物本身、土壤性质及重金属固有特性有关,还与植物生长环境条件、螯合剂施加方式及螯合剂施加时段等有关^[11]。就同一种植物而言,螯合剂种类及添加浓度不同也使其诱导植物提取重金属的能力差异明显,因此,选择最适的螯合剂种类及其施加浓度对于提高植物修复效果具有重要意义。

芥菜(*Brassica juncea* var. *tumida*)为十字花科芸苔属一年生草本植物,具有生长迅速、生物量大等特点。目前,已有研究表明芥菜对铀污染土壤具有良好的修复效果^[12]。本试验以芥菜为材料,比较在铀镉复合污染胁迫下土壤根部施加可降解螯合剂EDDS(乙二胺二琥珀酸)、OA(草酸)及CA(柠檬酸)对芥菜吸收、转运及富集铀镉的影响,旨在为螯合诱导植物修复技术在实际铀镉复合污染土壤治理中的运用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试植物为芥菜(*Brassica juncea* L.),种子采购于绵阳市涪城区龙门镇绿色农业生态园。供试螯合剂均可降解,分别为EDDS、OA及CA(均为分析纯),购买于绵阳生科力科技有限公司。供试土壤取自西南科技大学后山种质圃表层0~30 cm的土壤,为黄壤土,基本理化性质如下:pH值为6.88,有机质质量比为 $18.99 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效磷、碱解氮、速效钾质量比为41.35、166.46、57.03 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,阳离子交换量为 $115.64 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

采用模拟盆栽试验,铀镉污染土壤中铀质量比为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土,镉质量比为 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土;铀源为醋酸双氧铀 $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,镉源为氯化镉 $(\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$,均以水溶液的方式均匀浇灌至部分待模拟污染的土壤中,再采用建筑工地用搅拌机将已污染处理的土壤与目标量土壤搅拌混合均匀(递进拌制法)。静置平衡4周后,定量称取每盆3.0 kg土装至试验容器中(试验容器规格为 $\Phi 24 \text{ cm} \times 24 \text{ cm}$,底部有孔,带托盘),置于玻璃温室中待用。之后,选取生长较好且长势一致的芥菜幼苗移栽至铀镉复合污染土壤的盆中,每盆两株,定期浇水调节盆中土壤含水量约为田间持水量的60%,其余处理一致。

待移栽幼苗后2个月后,按试验设计分别向土壤中施加相应的螯合剂。施加前,将螯合剂按一定浓度比例配成溶液,并且调节pH值至6.5左右,浇灌加入植物根际周围土壤。EDDS、OA和CA分别设置了3个处理浓度,即2.5、5、7.5 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土,以添加等量的水溶液作为空白对照(CK),每个处理设3个重复。螯合剂分为3次施加,每盆一次施加量是33 mL(第3次是34 mL),单次施加时间间隔3 d,总计施加100 mL。施加螯合剂后,定期灌溉土壤,最后一次处理7 d后收获芥菜,进行各项指标的测定。

1.3 测定方法

1.3.1 芥菜生物量的测定

将3个重复区的每一个处理的植株(以盆为单位)从盆中连根移出,清理掉附着在根系表面的土壤并用蒸馏水洗净,吸干水分,再将地上部与地下部分开于105℃杀青30 min后,在75℃下于烘箱中烘干至恒重,分别称取地下部与地上部的干质量(以每盆中每株植物的平均质量计)后保存待用。

1.3.2 芥菜铀镉含量的测定

使用粉碎机(北京永光明有限公司)将芥菜地上部和地下部干物质分别粉碎,准确称取0.3000 g粉末,加入20 mL浓硝酸,使用石墨炉消解仪(SH230N, 济南海能仪器有限公司)进行消解,消解液滤膜过滤后采用ICP-MS(Aglient 7700x, 美国安捷伦公司)测定芥菜各部分的铀镉含量。

1.3.3 土壤中有效态铀镉含量的测定

采集芥菜根际土壤样品并烘干,过0.1 mm筛备用。取1.0000 g样品加入锥形瓶中,并添加50 mL的Mehlich3浸提液,放入振荡器振荡30 min,过滤,取滤液,采用ICP-MS(Aglient 7700x, 美国安捷伦公司)测定有效态铀、镉含量。

1.4 计算方法

转运系数(TF)=植物地上部重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)/植物地下部重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

富集量(BCQ)=植物地上部(地下部)重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) \times 植物地上部(地下部)干质量(g)

转运量系数^[13](BCF)=植物地上部重金属富集量(mg)/植物地下部重金属富集量(mg)

1.5 数据分析

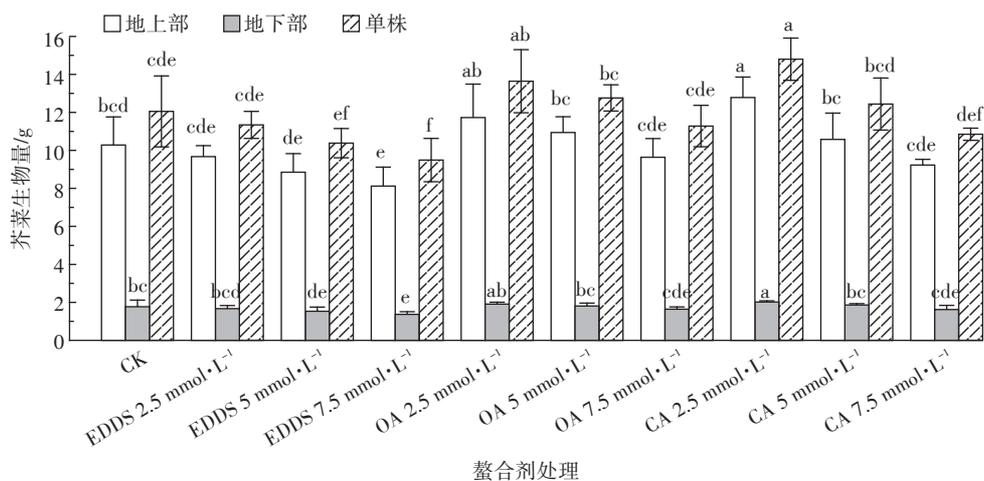
利用Microsoft Excel 2010进行平均值和标准差的计算,采用SPSS 23.0进行显著性检验及相关分析,使用Origin 9.1作图。

2 结果与分析

2.1 螯合剂处理对芥菜生物量的影响

生物量是植物修复重金属污染的一个重要因素,对烘干后的芥菜称重,结果见图1。从图1可知,在螯合剂EDDS处理下,芥菜植株干质量随浓度增大而减小。而在螯合剂OA、CA处理下,芥菜植株干质量随浓度的增大,先增高后降低,并在2.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时达到峰值。

如图1所示,在OA、CA 2.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理与对照植株干质量相比分别提高了1.45、2.5 g,而随着浓度增高,芥菜地上部干质量不断降低。在7.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ EDDS处理下,芥菜地上部干质量与对照相比降低了2.16 g,生长受到严重抑制。芥菜地下部干质量随螯合剂浓度的变化趋势与地上部一致,在OA、CA 2.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理下,与对照地下部干质量相比分别提高了0.14 g和0.25 g,但7.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ EDDS处理下,芥菜地下部干质量为1.37 g,是对照的77.4%。在三种螯合剂中,每种螯合剂处理对芥菜单株生物量增加效用存在差异,其影响能力由大到小为CA>OA>



不同字母表示同一部分不同处理间0.05水平上差异显著(LSD检验)

Different letters refer to significant differences among different treatments in the same part at 0.05 level(LSD test)

图1 EDDS、OA和CA对芥菜生物量的影响

Figure 1 Effects of EDDS, OA and CA on biomass of *Brassica juncea* L.

EDDS。同时,低浓度($2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)的OA、CA显著促进了芥菜生长,但在高浓度($7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)处理下,则对芥菜生长产生抑制作用,其原因可能为,在一定重金属环境下低浓度的小分子有机酸可以缓解重金属对植物的毒害,而浓度过高则可能对植物生理生长产生双重毒性。

2.2 螯合剂处理对芥菜铀的吸收、转运及富集效应

芥菜地上部、地下部及单株铀含量见表1。由表1可知,芥菜的地下部铀含量远远大于地上部,表明铀主要被植物根部所吸收。同时,不同的螯合剂处理促进芥菜植株吸收铀的能力也存在差异,其总体作用趋势为 $\text{CA} > \text{EDDS} > \text{OA}$ 。其中,CA处理显著促进了芥菜对铀的吸收,并且铀含量随着CA浓度升高而增大,在 $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CA处理时芥菜单株铀含量达到峰值为 $20.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是对照的2.84倍。随着EDDS浓度升高,芥菜中铀含量均呈现先增高后降低的趋势,并

在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EDDS处理下达到峰值为 $20.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是对照的2.77倍。而OA处理下,芥菜单株铀含量均有所降低,但与对照之间无显著差异($P > 0.05$)。

螯合剂处理下,芥菜的铀转运系数均有所升高,比对照提高了7.23%~293.02%,其总体作用趋势为 $\text{CA} > \text{OA} > \text{EDDS}$ 。在 $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CA处理后芥菜铀转运系数达到峰值0.118,显著高于其他处理组($P < 0.05$)。

由表2可知,与对照相比,螯合剂CA、EDDS对芥菜植株富集铀有促进作用,且CA效果更为明显,而OA则产生抑制效用。此外,芥菜单株铀富集量随螯合剂浓度变化与铀含量变化规律一致。在CA $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,芥菜地上部及单株富集量均达到峰值,分别为 89.36 、 $223.66 \mu\text{g}$,是对照的5.4、2.55倍。在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EDDS处理下,芥菜单株铀富集量为 $206.74 \mu\text{g}$,仅略低于CA $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理组。在OA处理

表1 不同螯合剂对芥菜铀含量与转运系数的影响

Table 1 Effects of different chelating agents treatments on U concentration and translocation factor of *Brassica juncea* L.

处理	地上部铀含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	地下部铀含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	单株铀含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	转运系数(TF)
CK	$1.61 \pm 0.19\text{e}$	$40.14 \pm 4.7\text{de}$	$7.27 \pm 1.23\text{d}$	0.040
EDDS $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.03 \pm 0.13\text{e}$	$47.63 \pm 4.1\text{cd}$	$8.75 \pm 0.56\text{d}$	0.043
EDDS $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6.53 \pm 0.81\text{b}$	$97.01 \pm 5.52\text{a}$	$20.11 \pm 4.15\text{a}$	0.067
EDDS $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3.7 \pm 0.81\text{cd}$	$88.75 \pm 7.19\text{ab}$	$15.99 \pm 1.54\text{b}$	0.041
OA $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1.69 \pm 0.44\text{e}$	$32.53 \pm 2.64\text{e}$	$6.03 \pm 0.01\text{d}$	0.052
OA $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1.95 \pm 0.19\text{e}$	$34.77 \pm 3.05\text{e}$	$6.65 \pm 0.68\text{d}$	0.056
OA $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.32 \pm 0.29\text{de}$	$32.72 \pm 5.58\text{e}$	$6.76 \pm 1.18\text{d}$	0.071
CA $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.12 \pm 0.44\text{e}$	$48.82 \pm 7.3\text{cd}$	$8.52 \pm 0.79\text{d}$	0.045
CA $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$4.13 \pm 1.82\text{c}$	$55.99 \pm 5.43\text{c}$	$11.86 \pm 1.68\text{c}$	0.076
CA $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$9.71 \pm 1.4\text{a}$	$83.38 \pm 7.87\text{b}$	$20.63 \pm 1.81\text{a}$	0.118

注:表中数据为平均数±标准差($n=3$);不同字母表示0.05水平上差异显著(LSD检验),下同。

Note: Data in the table showed mean±standard deviation ($n=3$); Different letters refer to significant differences at 0.05 level (LSD test), the same below.

表2 不同螯合剂对芥菜铀富集量与转运量系数的影响

Table 2 Effects of different chelating agents treatments on U bioaccumulation quantity and transfer quantity factor of *Brassica juncea* L.

处理	地上部铀富集量/ μg	地下部铀富集量/ μg	单株铀富集量/ μg	转运量系数
CK	$16.54 \pm 2.25\text{e}$	$71.05 \pm 11.23\text{ef}$	$87.59 \pm 13.45\text{d}$	0.23
EDDS $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$19.66 \pm 2.43\text{de}$	$79.35 \pm 5.3\text{de}$	$99.02 \pm 5.74\text{cd}$	0.25
EDDS $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$57.53 \pm 6.81\text{b}$	$149.22 \pm 29.86\text{a}$	$206.74 \pm 28.29\text{a}$	0.40
EDDS $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$30.58 \pm 10.11\text{cd}$	$122.25 \pm 22.24\text{bc}$	$152.83 \pm 32.28\text{b}$	0.25
OA $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$20.37 \pm 8.18\text{de}$	$61.86 \pm 1.94\text{ef}$	$82.22 \pm 9.99\text{d}$	0.33
OA $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$21.45 \pm 3.63\text{de}$	$63.11 \pm 8.02\text{ef}$	$84.57 \pm 5.84\text{d}$	0.35
OA $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$22.21 \pm 1.13\text{de}$	$53.25 \pm 5.42\text{f}$	$75.45 \pm 6.16\text{d}$	0.42
CA $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$27.15 \pm 6.49\text{de}$	$98.67 \pm 17.24\text{cd}$	$125.82 \pm 12\text{bc}$	0.29
CA $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$42.04 \pm 14.4\text{c}$	$104 \pm 8.75\text{c}$	$146.04 \pm 5.85\text{b}$	0.41
CA $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$89.36 \pm 10.4\text{a}$	$134.3 \pm 7.3\text{ab}$	$223.66 \pm 17.61\text{a}$	0.66

表3 不同螯合剂对芥菜镉含量与转运系数的影响

Table 3 Effects of different chelating agents treatments on Cd concentration and translocation factor of *Brassica juncea* L.

处理	地上部镉含量/mg·kg ⁻¹	地下部镉含量/mg·kg ⁻¹	单株镉含量/mg·kg ⁻¹	转运系数(TF)
CK	81.87±12.89f	9.17±1.29c	71.19±13.21e	8.928
EDDS 2.5 mmol·kg ⁻¹	197.21±15.61c	13.8±2.13b	170.1±12.28c	14.488
EDDS 5 mmol·kg ⁻¹	382.2±25.52a	18.6±2.82a	328.2±26.26a	20.997
EDDS 7.5 mmol·kg ⁻¹	302.52±35.69b	16.6±1.81a	261.24±30.91b	18.482
OA 2.5 mmol·kg ⁻¹	109.4±7.14de	8.58±1.2c	95.1±5.92de	12.909
OA 5 mmol·kg ⁻¹	114.82±9.65d	9.73±1.92c	99.73±7.68d	12.175
OA 7.5 mmol·kg ⁻¹	114.38±10.33d	11.23±1.01bc	99.33±8.36d	10.289
CA 2.5 mmol·kg ⁻¹	82.22±6.16e	9.24±0.68c	72.25±5.48e	8.927
CA 5 mmol·kg ⁻¹	84.15±5.78e	10.29±0.76c	73.08±6.36e	8.183
CA 7.5 mmol·kg ⁻¹	116.29±19.12d	13.33±1.91b	101.08±17.53d	9.006

下,芥菜单株铀富集量略低于对照组,但无显著差异($P<0.05$),表明OA处理抑制了芥菜对铀的富集。

在不同处理下,芥菜转运量系数均低于1,表明铀主要富集于芥菜植株地下部。不同处理对芥菜铀转运系数产生不同效用,其中促进效用表现为CA>OA>EDDS。在7.5 mmol·kg⁻¹ CA处理后芥菜铀转运量系数达到峰值为0.66,是对照的2.85倍,高于其他处理组。

综上可知,在三种螯合剂中,螯合剂CA、EDDS均可促进芥菜对铀的吸收、转运、富集,且CA效果明显优于EDDS,加之,其是一种成本低廉、环境友好的小分子有机酸,故CA对芥菜提取土壤中铀的促进效果最佳,而EDDS次之。

2.3 螯合剂处理对芥菜镉的吸收、转运及富集效应

芥菜地上部、地下部及单株镉含量见表3。由表3可知,与对照相比,施加适宜浓度的螯合剂能够一定程度上提升芥菜植株的镉含量,其中,EDDS效果最佳,OA次之,CA最差。随着EDDS浓度的升高,芥菜地上部、地下部及单株镉含量均呈现先升高后降低的趋势。在5 mmol·kg⁻¹ EDDS处理下,芥菜地上部、地下部及单株镉含量均达到峰值,分别为382.2、18.6 mg·kg⁻¹及328.2 mg·kg⁻¹,是对照的4.67、2.03倍及2.35倍,且显著高于其他处理组($P<0.05$)。而CA、OA处理对芥菜吸收镉的促进作用相对较差。

在螯合剂处理下,芥菜镉转运系数为对照的91.66%~235.18%。在CA 5 mmol·kg⁻¹处理下,芥菜镉转运系数最低,为8.183。在5 mg·kg⁻¹ EDDS处理下,芥菜镉转运系数最高,为20.997。

由表4可知,施加螯合剂均能促进镉在芥菜体内积累,其总体作用效果为EDDS>OA>CA。其中,在5

mmol·kg⁻¹ EDDS处理下,地上部及单株镉积累量达到峰值,分别为3 388.75、3 417.67 μg,分别是对照的4.03、3.98倍,均显著高于其他处理。在OA、CA处理下,芥菜地上部、地下部及单株镉富集量与对照无显著差异($P>0.05$),表明OA、CA促进芥菜富集镉的能力较差。

在不同处理下,芥菜镉转运量系数均远高于1,表明芥菜地上部对镉的富集效果极佳。在螯合剂处理下,芥菜镉转运量系数为对照的89.92%~247.19%,且变化规律与镉含量的趋势一致。在CA 5 mmol·kg⁻¹处理下,芥菜镉转运量系数最低,为46.63。在5 mmol·kg⁻¹ EDDS处理下,芥菜镉转运量系数最高,为128.18。

综上可知,在三种螯合剂中,螯合剂EDDS促进芥菜吸收、转运、富集Cd的能力最佳,而OA、CA则无明显效用。

2.4 螯合剂对土壤中有效态铀镉含量的影响

从表5可知,螯合剂的施加提高了土壤中有效态铀含量,但不同螯合剂处理效果有所差异。在CA处理下,随着浓度的升高,土壤中的有效态铀含量持续升高,在CA浓度为7.5 mmol·kg⁻¹时达到峰值,为125.83 mg·kg⁻¹,是对照的1.76倍,表明CA活化土壤中有有效态铀能力较佳。而在EDDS处理下,随着浓度升高,土壤中有有效态铀含量呈现先升高后降低的趋势,在5 mmol·kg⁻¹时达到峰值,为101.4 mg·kg⁻¹,是对照的1.42倍。而OA处理对土壤中有有效态铀含量无显著变化。对于镉而言,螯合剂的施加可以提升土壤中有有效态镉含量。其中,在EDDS处理下,随着浓度升高,土壤中有有效态镉含量先升高后降低,在5 mmol·kg⁻¹时达到峰值,为13.23 mg·kg⁻¹,

表4 不同螯合剂对芥菜镉富集量与转运量系数的影响

Table 4 Effects of different chelating agents treatments on Cd bioaccumulation quantity and transfer quantity factor of *Brassica juncea* L.

处理	地上部镉富集量/ μg	地下部镉富集量/ μg	单株镉富集量/ μg	转运量系数
CK	841.63 \pm 109.21d	16.23 \pm 1.35c	857.85 \pm 113.75d	51.85
EDDS 2.5 mmol \cdot kg $^{-1}$	1 903.97 \pm 146.26c	22.89 \pm 1.91ab	1 926.85 \pm 146.55c	83.55
EDDS 5 mmol \cdot kg $^{-1}$	3 388.75 \pm 506.64a	28.81 \pm 7.89a	3 417.57 \pm 499.28a	128.18
EDDS 7.5 mmol \cdot kg $^{-1}$	2 478.97 \pm 565.36b	22.67 \pm 2.68ab	2 501.64 \pm 566.52b	109.59
OA 2.5 mmol \cdot kg $^{-1}$	1 280.86 \pm 190.94d	16.44 \pm 3.11c	1 297.3 \pm 187.95d	81.47
OA 5 mmol \cdot kg $^{-1}$	1 253.82 \pm 100.55d	17.46 \pm 2.28bc	1 271.27 \pm 102.41d	72.27
OA 7.5 mmol \cdot kg $^{-1}$	1 097.63 \pm 80.86d	18.49 \pm 2.86bc	1 116.12 \pm 81.67d	60.18
CA 2.5 mmol \cdot kg $^{-1}$	1 053.02 \pm 141.8d	18.64 \pm 1.49bc	1 071.66 \pm 142.99d	56.4
CA 5 mmol \cdot kg $^{-1}$	895.72 \pm 177.87d	19.12 \pm 1.39bc	914.84 \pm 179.07d	46.63
CA 7.5 mmol \cdot kg $^{-1}$	1 071.73 \pm 166.87d	21.87 \pm 5.53bc	1 093.61 \pm 161.39d	53.01

表5 EDDS、OA和CA对土壤有效态铈镉含量的影响(mg \cdot kg $^{-1}$)Table 5 Effects of EDDS, OA and CA on mass ratio of available uranium and cadmium in soil(mg \cdot kg $^{-1}$)

螯合剂	螯合剂浓度/ mmol \cdot kg $^{-1}$	有效铈含量/ mg \cdot kg $^{-1}$	有效镉含量/ mg \cdot kg $^{-1}$
CK		71.53 \pm 5.18e	8.23 \pm 0.51c
EDDS	2.5	81.34 \pm 7.19de	10.22 \pm 0.78b
EDDS	5	101.4 \pm 10.18b	13.23 \pm 1.18a
EDDS	7.5	96.88 \pm 9.81bc	12.08 \pm 1.03a
OA	2.5	75.5 \pm 5.15de	8.41 \pm 0.46c
OA	5	77.5 \pm 7.83de	8.56 \pm 0.36c
OA	7.5	78.33 \pm 5.96de	8.84 \pm 0.33c
CA	2.5	86.14 \pm 5.66cd	8.35 \pm 0.41c
CA	5	120.1 \pm 14.59a	8.74 \pm 0.94c
CA	7.5	125.83 \pm 9.58a	9.2 \pm 0.66bc

是对照的1.61倍。而OA、CA处理对土壤中有效态镉含量的影响无显著差异。整体而言,CA活化土壤中有效态铈的效果最佳,EDDS提高土壤中有效态镉的效用最佳,而OA处理对于活化土壤中有效态铈的能力均较差。

3 讨论

植物修复过程中施加螯合剂可以活化土壤中的重金属,利于植物的吸收,同时,过高剂量的螯合剂也会对植物本身产生毒害作用,导致植物黄化、枯萎,甚至凋亡^[14-15]。本研究结果表明,在低浓度处理下,OA、CA对芥菜生长产生促进作用。在高浓度处理下,三种螯合剂对芥菜生长产生不同程度的抑制。其原因可能是,低浓度的有机酸可以缓解重金属对植物的毒害。但螯合剂浓度过高时,对土壤中重金属的活化导

致土壤溶液中重金属离子浓度大幅增加,进而对植物造成更加严重的胁迫,致使其生物量降低^[8,16]。卫泽斌等^[17]研究表明,低浓度(2.5 mmol \cdot kg $^{-1}$)的GLDA(谷氨酸N,N-二乙酸)促进东南景天地上部生物量增加,而高浓度(10 mmol \cdot kg $^{-1}$)则产生毒害作用,与本文的研究结论一致。

螯合剂促进植物对重金属的吸收、转运及富集,主要原因分为两个方面:一方面,螯合剂的施加,降低了植物根际土壤pH,提高重金属离子的溶解性,进而利于植物吸收。另一方面,螯合剂能与重金属形成水溶性的金属螯合物,改变重金属在土壤中的形态,提升土壤中有效态重金属含量,增强了植物根系对其的吸收与转运效率^[18]。在试验中,施加CA对土壤中有有效态铈含量提升效果最佳,同时,CA对芥菜吸收与转运铈的促进效果也最佳,表明了土壤中有有效态铈含量与芥菜的吸收、转运直接相关。本研究发现,在CA 7.5 mmol \cdot kg $^{-1}$ 处理下,芥菜地上部、地下部及单株铈含量分别是对照的6.03、2.08倍及2.84倍。在5 mmol \cdot kg $^{-1}$ EDDS处理下,芥菜地上部、地下部及单株镉含量分别是对照的4.67、2.03倍及2.35倍。钟钊芝^[19]研究发现向蚕豆中施加2.5 mmol \cdot kg $^{-1}$ CA,可以使蚕豆单株铈含量显著增高。金忠民等^[20]发现,外加EDDS可以使高羊茅和红三叶地上部镉含量大幅度提升。此外,芥菜铈转运系数远低于1,而镉转运系数远高于1,这与查忠勇等^[21]、张守文^[22]的研究结论一致。螯合剂能够有效促进芥菜对铈镉的积累。在本研究中,施加7.5 mmol \cdot kg $^{-1}$ CA,芥菜地上部及单株铈富集量分别是对照的5.4、2.55倍。而杨瑞丽等^[23]研究表明,施用5 mmol \cdot kg $^{-1}$ CA处理可使黑麦草地上部、根部铈富集系数分别提高2.31、1.67倍。施加5

mmol·kg⁻¹ EDDS, 芥菜地上部、单株镉富集量分别是对照的4.03、3.98倍, 表明EDDS促进了芥菜对Cd的富集。刘金等^[24]研究发现, 2.5 mmol·kg⁻¹ EDDS显著强化了苕麻对镉的富集能力。

外源施加螯合剂可以有效提升土壤中有效态铀镉含量。本研究发现, CA的施加提高了土壤中有效态铀含量, EDDS的施加显著提升了土壤中有效态镉含量, 同时, 对有效态铀含量也有一定提升效果, 而OA的施加对土壤中有效态铀镉含量无显著差异。其原因可能是不同重金属和螯合剂之间存在选择性, CA对铀的选择性较强, 而EDDS对镉的选择性较强^[24-25]。Huang等^[26]与张磊等^[27]研究也得出相似结论。此外, 施加螯合剂对土壤特性与植物本身也会产生一定影响, 尤其是对植物产生毒害效用, 使其生物量降低, 可能造成植物中重金属富集量的相对降低。因此, 在进行螯合诱导植物修复时, 应当了解相应螯合剂对植物种类生长效应的影响。

4 结论

(1) 芥菜生长受螯合剂种类和浓度影响, 其中EDDS对芥菜有较强的毒害作用, 随着浓度的增加, 出现叶片黄化、萎焉等情况, 而低浓度(2.5 mmol·kg⁻¹)的CA、OA均促进芥菜的生长, 高浓度(7.5 mmol·kg⁻¹)产生抑制作用。

(2) 螯合剂促进芥菜对铀、镉的吸收、转运, 其中, 7.5 mmol·kg⁻¹ CA使芥菜铀含量、转运系数显著增加, 5 mmol·kg⁻¹ EDDS使芥菜镉含量、转运系数显著增加。此外, 芥菜地下部铀含量远小于地上部, 而镉含量远高于地上部。

(3) 螯合剂促进了芥菜对铀、镉的积累, 7.5 mmol·kg⁻¹ CA处理时富集铀的效果最好, 5 mmol·kg⁻¹ EDDS处理时富集镉的效果最佳。此外, 芥菜的铀转运量系数小于1, 而镉转运量系数大于1。

(4) 螯合剂的添加提升了土壤中铀、镉的有效态含量。各处理中, CA提高土壤中有效态铀含量效果最佳, 而EDDS提高土壤中有效态镉含量效果最佳, 同时对铀也有一定效用。

参考文献:

[1] 张学礼, 徐乐昌, 张 辉. 某铀尾矿库周围农田土壤重金属污染与评价[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(6): 221-226.
ZHANG Xue-li, XU Le-chang, ZHANG Hui. Contamination and assessment of heavy metals in farmland soils near an uranium tailings pond[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(6): 221-226.

[2] 向明文, 王 丹, 姚天月, 等. 8种植物对铀和镉的富集特性[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 594-601.
XIANG Ming-wen, WANG Dan, YAO Tian-yue, et al. Enrichment characteristics of eight plants to uranium and cadmium[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1): 594-601.

[3] 姚天月, 王 丹, 李泽华, 等. 8种花卉植物对土壤中铀富集特性研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(2): 24-30.
YAO Tian-yue, WANG Dan, LI Ze-hua, et al. Enrichment characteristics of eight ornamental plants to uranium in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(2): 24-30.

[4] 唐 丽, 柏 云, 邓大超, 等. 修复铀污染土壤超积累植物的筛选及积累特征研究[J]. 核技术, 2009, 32(2): 136-141.
TANG Li, BAI Yun, DENG Da-chao, et al. The selection and enrichment characteristics of hyperaccumulators in the soil polluted by uranium[J]. *Nuclear Techniques*, 2009, 32(2): 136-141.

[5] 徐 俊, 龚永兵, 张倩慈, 等. 三种植物对铀耐性及土壤中铀吸收积累差异的研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(3): 322-326.
XU Jun, GONG Yong-bing, ZHANG Qian-ci, et al. Comparison of uranium from soil and tolerance by three herb species[J]. *Chemical Research and Application*, 2009, 21(3): 322-326.

[6] Singh S, Malhotra R, Bajwa B S. Uranium uptake studies in some plants [J]. *Radiation Measurements*, 2005, 40(2/3/4/5/6): 666-669.

[7] 安 婧, 宫晓双, 魏树和. 重金属污染土壤超积累植物修复关键技术的发展[J]. 生态学杂志, 2015, 34(11): 3261-3270.
AN Jing, GONG Xiao-shuang, WEI Shu-he. Research progress on technologies of phytoremediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(11): 3261-3270.

[8] 胡亚虎, 魏树和, 周启星, 等. 螯合剂在重金属污染土壤植物修复中的应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2055-2063.
HU Ya-hu, WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing, et al. Application of chelator in phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2055-2063.

[9] Grcman H, Vodnik D. Ethylenediamine disuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoremediation[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32(2): 500-506.

[10] Nascimento C W A, Amarasiriwardena D, Xing B. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140(1): 114-123.

[11] Arnamwong S, Wu L, Hu P, et al. Phytoextraction of cadmium and zinc by sedum plumbizincicola using different nitrogen fertilizers, a nitrification inhibitor and a urease inhibitor[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2015, 17(1): 382-390.

[12] 荣丽杉, 杨金辉, 凌 辉, 等. 印度芥菜对铀的生理响应与积累特征[J]. 金属矿山, 2015, 44(7): 155-158.
RONG Li-shan, YANG Jin-hui, LING Hui, et al. Physiological response and accumulation character of *Brassica juncea* under uranium stress[J]. *Metal Mine*, 2015, 44(7): 155-158.

[13] Baker A J M, Brooks R R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry[J]. *Biorecovery*, 1989, 1: 81-126.

- [14] Li J, Sun Y, Ji R, et al. Ethyllactate-EDTA composite system enhances the remediation of the cadmium-contaminated soil by Autochthonous Willow (*Salix × aureo-pendula* CL 'J1011') in the lower reaches of the Yangtze River[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/3): 673-678.
- [15] Lux A, Martinka M, Vaculík M, et al. Root responses to cadmium in the rhizosphere: A review[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2011, 62(1): 21-37.
- [16] 王恒. 螯合剂对黑麦草(*Lolium perenne* L.)铅锌富集及养分吸收的影响[D]. 雅安: 四川农业大学, 2009.
WANG Heng. The effects of chelating agents on lead-zinc enrichment and nutrient absorption of *Lolium perenne* L.[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2009.
- [17] 卫泽斌, 陈晓红, 吴启堂, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(5): 1864-1869.
WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, et al. Enhanced phytoextraction of heavy metals from contaminated soils using *Sedum alfredii* Hance with biodegradable chelate GLDA[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5): 1864-1869.
- [18] Ghnaya T, Zaier H, Baioui R, et al. Implication of organic acids in the long-distance transport and the accumulation of lead in *Sesuvium portulacastrum* and *Brassica juncea*[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(4): 1449-1454.
- [19] 钟钊芝. 螯合剂对植物富集土壤中铀镉能力的影响研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2011.
ZHONG Mu-zhi. Studies the effect of chelating agent on the phytoremediation in the U, Cd combined polluted soil[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2011.
- [20] 金忠民, 沙伟, 张艳馥, 等. EDDS 对铅镉污染的高羊茅和红三叶的影响[J]. *东北林业大学学报*, 2013, 41(3): 82-84.
JIN Zhong-min, SHA Wei, ZHANG Yan-fu, et al. Effects of EDDS on tall fescue and red clover contaminated by lead and cadmium[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2013, 41(3): 82-84.
- [21] 查忠勇, 王定娜, 冯孝杰, 等. 特选榨菜对铀污染土壤的修复评价[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(2): 223-229.
ZHA Zhong-yong, WANG Ding-na, FENG Xiao-jie, et al. Evaluation on remediation of uranium contaminated soils by *Brassica mustard*[J]. *Chem Res Appl*, 2014, 26(2): 223-229.
- [22] 张守文. 重金属 Cd 污染土壤的植物修复研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2009.
ZHANG Shou-wen. Phytoremediation of heavy metal Cd polluted soil [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2009.
- [23] 杨瑞丽, 荣丽杉, 杨金辉, 等. 柠檬酸对黑麦草修复铀污染土壤的影响[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(10): 1748-1755.
YANG Rui-li, RONG Li-shan, YANG Jin-hui, et al. Effect of citric acid on uranium contaminated soil repaired by *Lolium perenne*[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2016, 50(10): 1748-1755.
- [24] 刘金, 殷宪强, 孙慧敏, 等. EDDS 与 EDTA 强化苜蓿修复镉铅污染土壤[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(7): 1293-1300.
LIU Jin, YIN Xian-qiang, SUN Hui-min, et al. EDTA and EDDS enhanced remediation of Cd and Pb contaminated soil by ramie (*Boehmeria nivea*) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7): 1293-1300.
- [25] Duquene L, Tack F, Meers E, et al. Effects of biodegradable amendments on uranium solubility in contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 391(1): 26-33.
- [26] Huang J W, Blaylock B J, Kapulnik Y, et al. Phytoremediation of uranium-contaminated soils: Role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(13): 2004-2008.
- [27] 张磊, 张磊. 螯合剂强化棉花对镉污染土壤修复的初步研究[J]. *水土保持学报*, 2015, 29(4): 321-326.
ZHANG Lei, ZHANG Lei. Preliminary study on chelate-enhanced phytoremediation of cadmium-contaminated soil by cotton plants[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(4): 321-326.