

螯合剂和有机酸对商陆修复镉砷污染农田的影响

张雅睿, 黄益宗, 徐峰, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春

引用本文:

张雅睿, 黄益宗, 徐峰, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春. 螯合剂和有机酸对商陆修复镉砷污染农田的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1936–1944.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0510>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

螯合剂对油葵修复镉砷复合污染土壤的影响

韩甘, 黄益宗, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 王丙烁, 保琼莉, 黄永春

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1891–1900 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0568>

EGTA与有机酸联合施用对黄麻修复Cd污染土壤的影响

夏涓文, 徐小逊, 卢欣, 陈芝吟, 唐妍, 张世熔

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 333–341 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0686>

EDTA与耐性细菌对黑麦草吸收复合污染红壤中铅镉的影响

史鼎鼎, 梁小迪, 徐少慧, 蒋代华, 黄智刚

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1634–1641 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1349>

混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响

郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 张桂香, 何秋生

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1486–1493 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0116>

低分子量有机酸及其共聚物去除土壤重金属研究

夏振华, 张世熔, 曹雅茹, 钟钦梅, 刘西萌

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1660–1666 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0083>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张雅睿, 黄益宗, 徐峰, 等. 螯合剂和有机酸对商陆修复镉砷污染农田的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1936–1944.

ZHANG Y R, HUANG Y Z, XU F, et al. Effects of chelating agents and organic acids on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated farmland by *Phytolacca acinosa* Roxb.[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 1936–1944.

螯合剂和有机酸对商陆修复镉砷污染农田的影响

张雅睿¹, 黄益宗^{1*}, 徐峰^{2*}, 保琼莉¹, 魏祥东³, 铁柏清³, 张盛楠¹, 韩廿¹, 黄永春¹

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100035; 3. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘要: 基于利用植物提高Cd和As复合污染农田修复效率的目标, 通过大田试验方法探究了乙二胺四乙酸(EDTA)、皂素(SAP)、柠檬酸(CA)和苹果酸(MA)对商陆萃取农田土壤Cd和As的影响。结果表明, 施用4种不同螯合剂和有机酸对商陆的生长没有产生不利影响, 且可以显著影响商陆对土壤Cd和As的吸收积累。与对照组相比, EDTA、SAP、CA和MA处理60 d后导致商陆叶片Cd含量分别提高116.4%、55.0%、81.5%和109.9%, 商陆地上部Cd积累量提高40.4%~106.0%, 商陆地上部As积累量提高15.8%~55.1%。商陆各器官Cd和As的富集系数和转运系数也受螯合剂和有机酸施用的影响。施用EDTA、SAP、CA和MA均对商陆根际土壤Cd和As含量产生显著影响, SAP处理对降低商陆根际土壤Cd含量的影响最显著, 而MA处理对降低商陆根际土壤As含量的影响最显著。研究表明, EDTA、SAP、CA和MA均可提高商陆萃取农田土壤Cd和As的效率, 尤其是EDTA和MA的效果更好。

关键词: 农田; 重金属; 商陆; 螯合剂; 有机酸; 植物修复

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)09-1936-09 doi:10.11654/jaes.2022-0510

Effects of chelating agents and organic acids on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated farmland by *Phytolacca acinosa* Roxb.

ZHANG Yaru¹, HUANG Yizong^{1*}, XU Feng^{2*}, BAO Qiongli¹, WEI Xiangdong³, TIE Baiqing³, ZHANG Shengnan¹, HAN Nian¹, HUANG Yongchun¹

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100035, China; 3. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: With a view to improving phytoextraction efficiency, field trials were conducted to assess the effects of EDTA, saponin, citric acid (CA), and malic acid (MA) on Cd and As extraction from contaminated farmland using *Phytolacca acinosa* Roxb. The chelating agents and organic acids had no negative effect on *Phytolacca acinosa* Roxb. biomass, but could significantly affect the species' uptake and accumulation of Cd and As. 60 days after the application of EDTA, SAP, CA, and MA, leaf Cd concentrations increased to 116.4%, 55.0%, 81.5%, and 109.9% that of the control group, respectively. In the aboveground parts, applying both the chelating agents and organic acids improved the Cd and As accumulation by 40.4%–106.0% and 15.8%–55.1%, respectively, relative to the control treatment. The chelating agents and organic acids differed in their influence on Cd and As bioconcentration and transfer factors in different organs of *Phytolacca acinosa* Roxb. Cd and As concentrations in *Phytolacca acinosa* Roxb rhizosphere soil differed significantly between the control and EDTA,

收稿日期: 2022-05-20 录用日期: 2023-01-11

作者简介: 张雅睿(1995—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属修复。E-mail: zhangyaru187@163.com

*通信作者: 黄益宗 E-mail: yizonghuang@126.com, 徐峰 E-mail: xufeng@tcare-mee.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808702, 2017YFD0801500); 国家自然科学基金项目(42077153)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2020YFC1808702, 2017YFD0801500); The National Natural Science Foundation of China(42077153)

SAP, CA, and MA treatments. Saponin application most significantly reduced the Cd concentration, whereas MA application most significantly reduced the As concentration in *Phytolacca acinosa* Roxb rhizosphere soil. This work shows that EDTA, SAP, CA, and MA could be used to enhance the extraction efficiency of Cd and As by *Phytolacca acinosa* Roxb. and that EDTA and MA are most effective in this regard.

Keywords: farmland; heavy metal; *Phytolacca acinosa* Roxb; chelating agent; organic acid; phytoremediation

随着工业和农业现代化发展,农田重金属污染已成为日益突出的环境问题。截至2014年,我国近20%的农田暴露在Cd、As、Pb、Hg、Zn等重金属污染下,其中Cd和As污染程度较其他重金属更大^[1]。目前人们主要采用物理、化学和生物修复技术来修复重金属污染农田。植物萃取技术属于生物修复中植物修复技术的一种,能有效去除土壤中重金属。植物萃取技术的环境生态风险较低,不会引起二次污染,是一种绿色修复技术且具有成本低、易操作等优点^[2]。商陆(*Phytolacca acinosa* Roxb)是一种多年生粗壮的草本植物,其根系发达,生物量大,对环境适应性强。利用商陆来萃取土壤重金属的研究国内外也有报道。严明理等^[3]研究发现,在Cd含量为 $65\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤中,美洲商陆植株地上部的Cd含量超过 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,达到了Cd超富集植物的标准。研究发现垂序商陆根、茎、叶中As的转运系数均大于1^[4]。由此可见,商陆对Cd和As具有较强的耐受和富集能力。

植物萃取技术因其修复速度较慢,常采用外源添加螯合剂等强化剂促进其萃取效率^[5-6]。乙二胺四乙酸(EDTA)、皂素(SAP)、柠檬酸(CA)、苹果酸(MA)是四种常见且高效的植物萃取强化剂。EDTA具有良好的活化土壤中Cd的效果,能提高Cd的生物活性,进而加快植物对Cd的提取^[7]。但EDTA生态风险较大,不易被生物降解,容易引起二次污染。SAP促进植物提取重金属的机制是在胶束增溶作用下,皂素分子上的酯基和羧基与固定态重金属进行络合,转变为更易于植物根系吸收的游离态重金属^[8]。Tao等^[9]在对利用中间苍白杆菌和SAP辅助植物修复Cd和苯并芘(B[a]P)共污染土壤的研究中,发现施用SAP对东南景天的生长未产生影响,且 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的SAP溶液对Cd和B[a]P的提取率高于清水,SAP提高了土壤中Cd和B[a]P的生物可利用性,促进了东南景天对土壤中Cd和B[a]P的吸收和积累。CA和MA是两种最常用的低分子量有机酸,主要通过降低植物根际土壤pH值活化重金属,提高植物可利用性。CA和MA具有易被生物降解,在环境中淋湿和残存的风险较低的优点。唐棋等^[10]发现 $1.25\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的CA促进象草植

物提取Cd的效果最佳,其地上部位Cd萃取量最多达 $6.95\text{ mg}\cdot\text{株}^{-1}$ 。Qin等^[11]通过15 d的批量试验,研究了3种常见的低分子量有机酸(CA、MA和草酸)对Fe、Mn和Al氧化物的作用,以及它们对复合污染土壤中重金属元素释放的影响,研究发现有机酸驱动的Fe、Mn、Al的溶解对结合在这些氧化物上的As、Cr、Zn、Ni、Cu、Cd的迁移起着主要的控制作用。

目前很多强化植物修复重金属污染农田的研究表明利用EDTA、SAP、CA和MA对植物萃取重金属具有显著促进效果。但目前相关研究多局限于对单一重金属污染农田的研究,且多集中在室内进行模拟试验。然而在重金属土壤修复实践中,农田土壤多为复合污染土壤。此外,在实际的田间地头中,当地的气候变化,土壤背景条件如水分、养分和微生物环境,植物根际与田间土壤的交互作用产生的根际环境等无法在实验室进行完全模拟和复制,且此类复杂因素的影响无法被量化^[12]。因此植物萃取技术需要广泛地开展田间试验,才能得到更好的应用。在大田试验条件下开展螯合剂和有机酸对商陆修复Cd和As复合污染农田的研究还未见报道。本研究选取湖南省Cd和As复合污染农田作为试验田,实地开展植物萃取的大田示范试验,研究EDTA、SAP、CA和MA强化商陆萃取土壤Cd和As的效果,为我国重金属污染农田修复提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用植物为商陆,品种为当地田间野生品种。商陆种子购自当地农民,种子品质均匀。强化剂EDTA、SAP、CA和MA均购于北京嘉友兴业生物科技有限公司。

1.2 试验设计

本试验的试验田选址在湖南省浏阳市蕉溪乡常丰村沙德组,为Cd和As复合污染农田。土壤总Cd和总As含量分别为 $0.93\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $109.63\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,阳离子交换量为 $12.36\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,有机质含量为 $33.20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,pH值为5.39。2020年4月22日开始种植一批长

势一致的野生商陆苗,株行距为 50 cm×50 cm。在商陆生长 2 个月(2020 年 7 月 4 日)开始进行试验处理。共设 5 个不同处理:CK、EDTA、SAP、CA 和 MA,分别代表用等量清水、EDTA、皂素、柠檬酸和苹果酸溶液对植物进行处理,每种处理 4 次重复。本试验设置 20 个小区,每小区面积 2 m²,共包括 2 株商陆,各小区随机排列。每个处理的一个重复在一个试验小区内进行,因此共 20 个小区。基于前期实验室研究基础及预实验结果得知,EDTA、SAP、CA 和 MA 均在用量为 1.5 g·m⁻²时有较好的萃取效果,因此确定螯合剂和有机酸用量均为 1.5 g·m⁻²,溶于 500 mL 水中,CK 组施用等量清水。施用方式:距离商陆根部 5 cm 左右环绕一圈把配好的螯合剂和有机酸溶液均匀倒入根际土壤中。为探究螯合剂和有机酸处理时间对商陆提取 Cd 和 As 的影响,处理后第 30 天时(2020 年 8 月 3 日),对各处理的商陆果、叶、茎进行采样。处理后第 60 天时(2020 年 9 月 2 日)收获商陆。

1.3 样品采集及指标测定

2020 年 8 月 3 日在每个小区随机选取 1~2 株长势均匀的商陆进行茎、叶和果实采样;9 月 2 日进行整株采样,此外采集商陆的根际土壤。根际土壤采集方式为:挖出整株商陆,在其根际范围采集 8~10 个点的土壤混合在一起,放入自封袋中保存。

用去离子水冲洗干净植物样品,分不同部位将植物样品装入牛皮纸袋,放入烘箱。将烘箱温度设为 105 ℃,进行杀青处理 30 min,再将烘箱温度设置为 75 ℃进行烘干,直到植物样品恒质量。在烘干过程中进行称量以验证最终达到恒质量状态。用万能粉碎机粉碎烘干至恒质量的植物样品,装入自封袋保存。植物样品消解方法为:称取 0.25 g 植物样品,加入 HNO₃/HClO₄=4:1(体积比)的联合消解液,放置在消解炉中消煮。用去离子水将消解后的样品进行定

容,定容体积为 25 mL,定容后的样品装入小白瓶保存。植物样品 Cd 和 As 含量的测定采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测定。

将土壤样品放在阴凉通风处,进行自然风干,而后采用 0.15 mm 尼龙筛进行过筛,装入自封袋保存备用。土壤样品消解方法为称取 0.25 g 土壤样品,加入王水[HCl/HNO₃=3:1(体积比)]-高氯酸消解液,剩余步骤与植物样品消解方法相同。在土壤与植物样品的 Cd 和 As 含量测定过程中,分别采用国家土壤标准物质(GWB 07401)和植物标准物质(GBW 07603)进行质量控制。

1.4 数据处理及统计

Cd 或 As 积累量=各器官内 Cd 或 As 含量×各器官的干质量(g);

转移系数(TF)=地上部各器官 Cd 或 As 含量/根部 Cd 或 As 含量;

富集系数(BAF)=地上部各器官 Cd 或 As 含量/根际土壤中 Cd 或 As 含量;

本试验的数据统计和差异显著性分析采用 SPSS 25.0 软件。差异显著性($P<0.05$)利用单因素方差分析(ANOVA)及两两比较(Duncan 多重比较)方法进行检验。图表利用 WPS Office 2019 进行绘制。

2 结果与分析

2.1 对商陆生物量的影响

不同螯合剂和有机酸处理 60 d 时,商陆各器官生物量(以干质量计)的响应见表 1。由表 1 可知,商陆植株各部位及整株生物量均未受到 EDTA、SAP、CA 和 MA 的显著影响($P>0.05$)。由此可知,本试验选用的螯合剂和有机酸及其施用剂量对商陆的生长没有毒害作用。此外,由表 1 可得,商陆单株干质量平均为 1.46 kg,种植密度为 1 株·m⁻²,因此每公顷总平均

表 1 商陆各器官生物量对 EDTA、SAP、CA 和 MA 的响应(g·株⁻¹)

Table 1 Responses of biomass of *Phytolacca acinosa* Roxb. to EDTA, SAP, CA, and MA(g·plant⁻¹)

处理 Treatment	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	果 Fruit	总计 Total
CK	160.91±0.04a	646.20±0.07a	444.88±0.10a	359.38±0.11a	1 611.37±0.12a
EDTA	155.47±0.04a	650.92±0.07a	401.16±0.12a	301.27±6.08a	1 508.82±4.15a
SAP	171.93±0.03a	673.60±0.01a	400.85±0.12a	358.05±0.09a	1 604.43±0.05a
CA	180.53±7.33a	646.66±0.19a	309.76±0.08a	296.40±15.08a	1 433.35±5.05a
MA	195.21±9.08a	662.83±0.20a	392.13±0.10a	282.19±18.10a	1 532.37±7.19a

注:每列中不同的小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in a column indicate significant differences among treatments at ($P<0.05$) level. The same below.

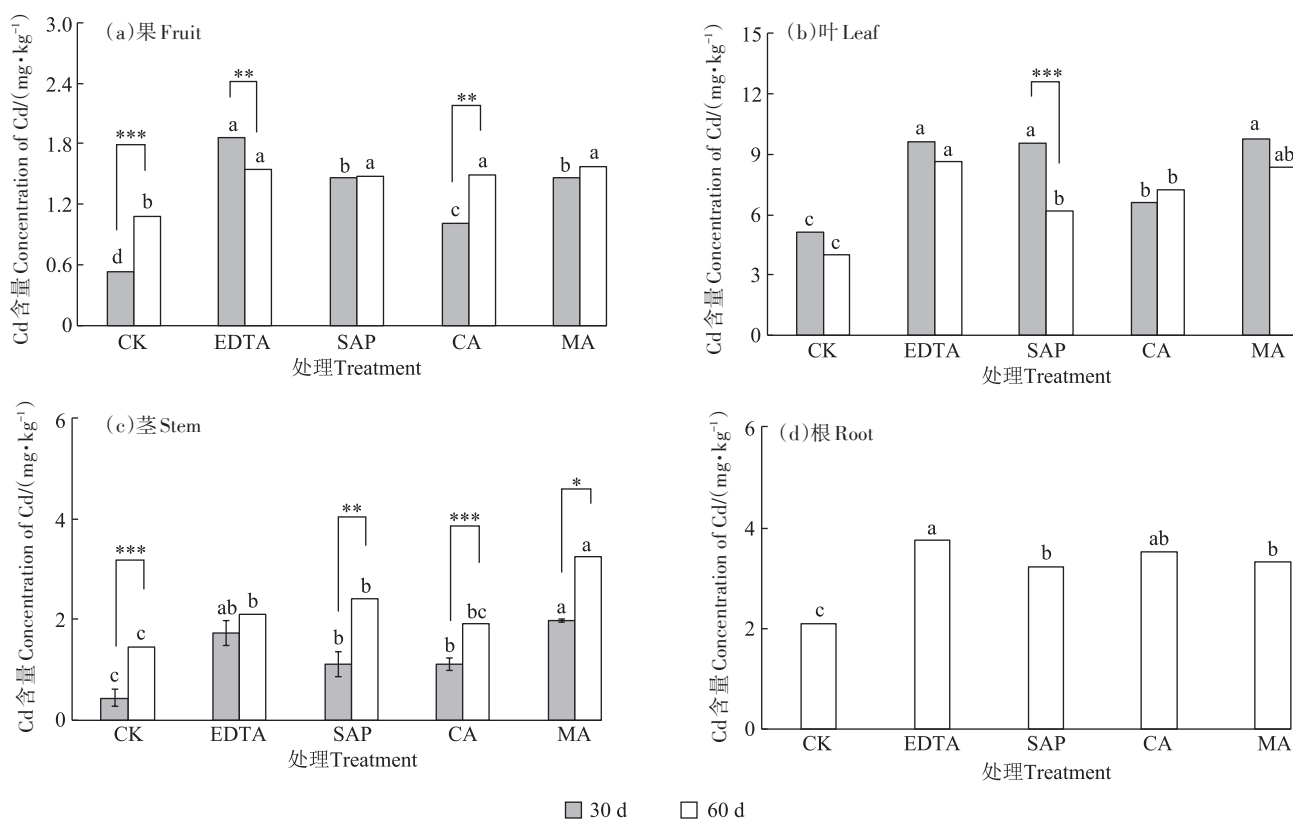
生物量为14.60 t。

2.2 对商陆吸收积累和转运Cd的影响

在不同处理下,商陆各部位Cd含量见图1。如图1所示,商陆植株Cd含量最高的部位是叶部,Cd含量最多达 $9.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在施用螯合剂和有机酸处理30 d后(8月3日),与CK处理相比,施加EDTA、SAP、CA和MA均使得商陆地上部各器官的Cd含量显著提高($P<0.05$)。在商陆果实中,EDTA、SAP、CA和MA处理分别显著提高Cd含量249.1%、175.8%、90.2%和174.8%($P<0.05$)。在商陆叶中,施用EDTA、SAP、CA和MA使Cd含量分别比CK处理显著增加88.0%、87.0%、28.8%和91.1%($P<0.05$)。在商陆茎中,与CK处理相比,EDTA、SAP、CA和MA处理Cd含量提高幅度分别为284.0%、146.8%、147.5%和338.1%($P<0.05$)。与CK处理相比,商陆在经过EDTA、SAP、CA和MA处理60 d后(9月2日),果实中Cd含量显著增幅范围是36.2%~45.7%,叶中Cd含量分别显著增多

116.4%、55.0%、81.5%和109.9%,茎Cd含量最多提高了120.1%(MA),根中Cd含量增幅分别是79.5%、53.3%、67.2%和58.4%($P<0.05$)。SAP、CA和MA处理下,处理时间为60 d均比处理时间为30 d茎中Cd含量有显著提升($P<0.01$, $P<0.001$ 和 $P<0.05$)。与处理30 d相比,处理后60 d后,CA处理使商陆地上部(包括果、叶和茎)Cd含量提高了22.3%。

表2为螯合剂和有机酸处理60 d对商陆Cd积累量的影响。从表2可以看出,叶部是商陆积累Cd的主要器官。与CK相比,EDTA、SAP、CA和MA分别对商陆Cd积累量产生了不同影响。MA处理使商陆根和茎中Cd积累量分别显著增加了92.2%和226.9%。而EDTA使叶中Cd积累量显著增加了86.4%,SAP使果中Cd积累量显著增加了25.2%。与CK相比,EDTA、SAP、CA和MA处理分别使商陆地上部Cd积累量提高67.1%、62.8%、40.4%和106.0%,其中MA的提高幅度最大。



柱形图中同一时间不同处理之间不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$), *表示不同处理时间之间差异较显著($P<0.05$), **表示差异显著($P<0.01$), ***表示差异极显著($P<0.001$)。下同。

Different letters in the bar charts represent significant differences between different treatments at the same time ($P<0.05$); * represent significant difference between the different time treatments ($P<0.05$), ** represent significant differences at $P<0.01$, *** represent extremely significant differences ($P<0.001$). The same below.

图1 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株Cd含量的影响

Figure 1 Effect of EDTA, SAP, CA, and MA on concentrations of Cd in *Phytolacca acinosa* Roxb.

表2 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株积累Cd的影响(μg·株⁻¹)

Table 2 Effects of EDTA, SAP, CA, and MA on accumulation of Cd in *Phytolacca acinosa* Roxb. (μg·plant⁻¹)

处理 Treatment	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	果 Fruit
CK	337.51±0.08d	655.91±0.09c	1 768.93±0.29c	421.70±0.05b
EDTA	585.36±0.20b	1 028.49±0.05b	3 279.58±0.55a	449.11±0.07a
SAP	552.91±0.05c	1 635.09±0.17b	2 469.75±0.35b	528.12±0.07a
CA	632.90±0.06ab	1 248.14±0.08b	2 307.16±0.56b	442.00±0.06a
MA	648.55±0.07a	2 144.43±0.32a	3 272.89±0.35ab	445.30±0.06a

各螯合剂和有机酸处理60 d时商陆各部位Cd富集系数见图2。与CK处理相比,EDTA和CA处理分别显著提高了商陆叶的Cd富集系数53.6%和62.0%,根的Cd富集系数28.0%和31.8%。而SAP对商陆茎的Cd富集系数有显著增加的效果,增幅为67.0%($P<0.05$)。

表3为EDTA、SAP、CA和MA处理60 d时,商陆Cd转运系数的响应。与对照组CK相比,CA处理对商陆茎到叶的Cd转运系数具有显著增加效果,增幅达到76.4%,使TF_{茎-叶}达到4.48($P<0.05$)。

2.3 对商陆吸收积累和转运As的影响

在Cd和As复合污染的土壤中,施用4种螯合剂和有机酸不仅提高了商陆植株体内Cd含量,对As含量也产生了不同程度的影响(图3)。在EDTA、SAP、CA和MA处理30 d时,与CK处理相比,施用SAP和MA分别显著提升商陆果As含量119.1%和136.7%($P<0.05$)。EDTA、SAP、CA和MA处理60 d时,施用EDTA、SAP、CA和MA对商陆根中As含量的提高效果均显著,增幅分别为40.6%、18.0%、17.0%和32.8%($P<0.05$)。EDTA和MA分别使茎中As含量显著增加28.0%和72.0%,而EDTA、CA和MA分别使叶中As含

表3 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株Cd转运系数的影响

Table 3 Effects of EDTA, SAP, CA and MA on TF of Cd in

Phytolacca acinosa Roxb.

处理 Treatment	TF _{根-茎} TF _{Root-Stem}	TF _{茎-叶} TF _{Stem-Leaf}	TF _{叶-果} TF _{Leaf-Fruit}
CK	0.76±0.06ab	2.54±0.04b	0.25±0.01a
EDTA	0.63±0.02b	4.31±0.39ab	0.18±0.01b
SAP	0.97±0.09a	3.72±1.27ab	0.25±0.02a
CA	0.62±0.06b	4.48±0.28a	0.23±0.05ab
MA	0.92±0.18a	4.32±0.14ab	0.21±0.01ab

量显著增加30.9%、32.7%和34.5%,MA使果中As含量显著增加64.7%($P<0.05$)。除了果中As含量,所有处理的60 d均比30 d商陆茎、叶中的As含量显著提高($P<0.05\sim P<0.001$)。与施加处理30 d相比,处理60 d后,各处理下的商陆地上部的As含量均有明显提升,分别是施加处理30 d的1.9(CK)、2.8(EDTA)、2.1(SAP)、3.1倍(CA)和2.6倍(MA)。

螯合剂和有机酸处理60 d后,商陆植株As积累量的变化见表4,根和叶是商陆积累As的主要部位,整株商陆As积累量最高达982.48 μg·株⁻¹。4种螯合剂和有机酸中,MA处理对商陆各部位As积累量的提

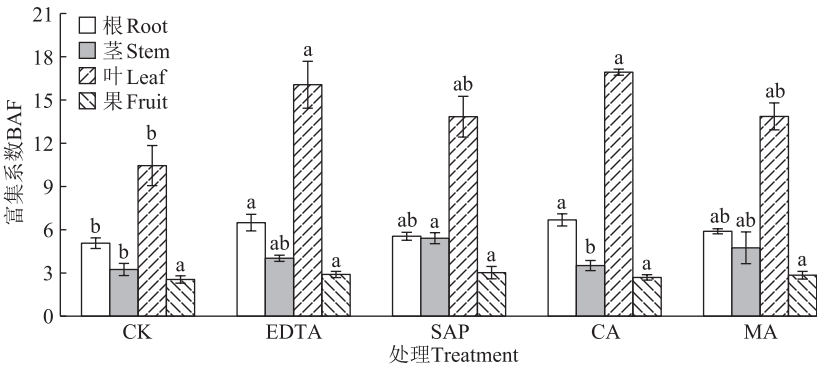


图2 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株富集Cd的影响

Figure 2 Effects of EDTA, SAP, CA, and MA on BAF of Cd in *Phytolacca acinosa* Roxb.

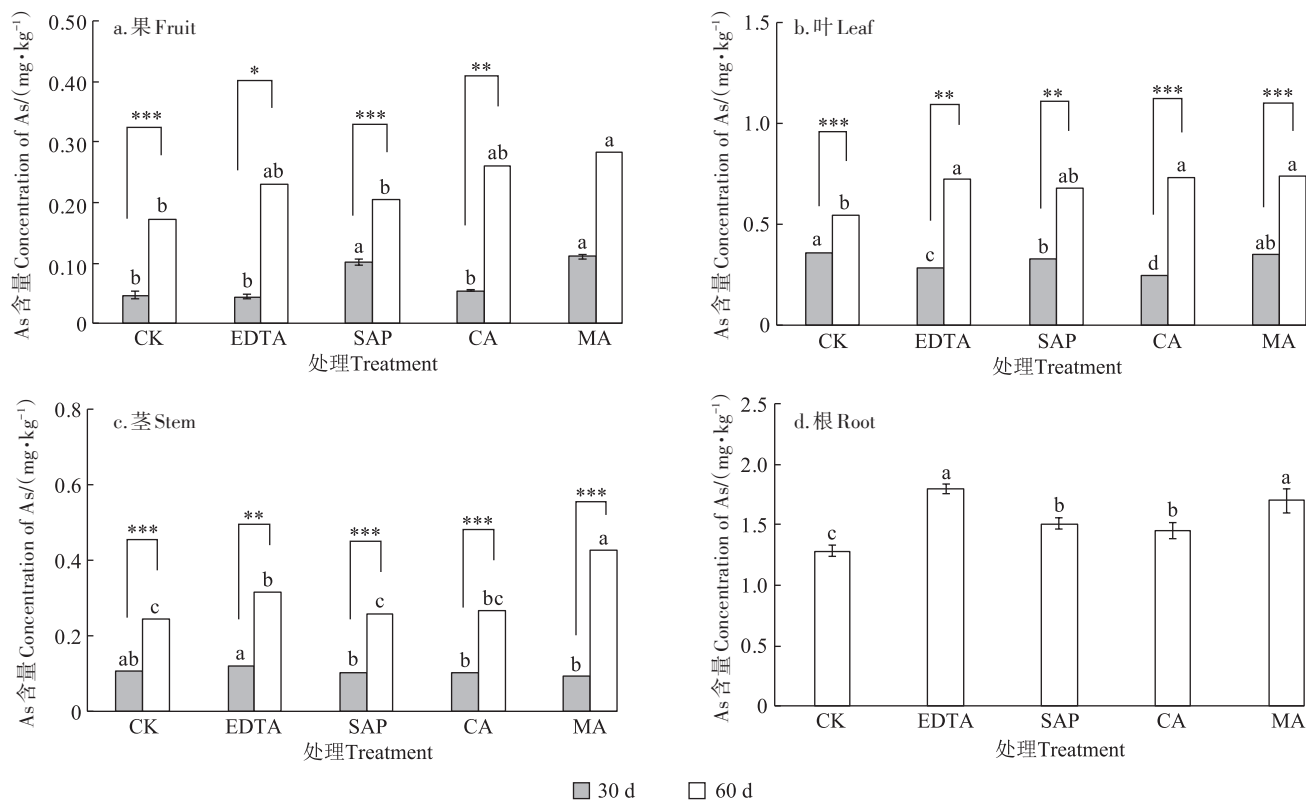


图3 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株As含量的影响

Figure 3 Effects of EDTA, SAP, CA, and MA on concentrations of As in *Phytolacca acinosa* Roxb.

高效果最显著,与CK处理相比,As积累量分别增加60.8%(根)、157.9%(茎)、18.9%(叶)和18.6%(果)($P<0.05$),EDTA、SAP、CA和MA对地上部As积累量分别提高了18.5%、23.4%、15.8%和55.1%。

EDTA、SAP、CA和MA处理60 d对商陆各部位As富集系数的影响见图4。由图4可知,MA处理对提高商陆各器官的As富集系数作用均显著,相比CK组的增幅分别为53.9%(根)、72.5%(茎)、22.4%(叶)和87.9%(果)($P<0.05$)。此外,EDTA处理也能显著提高根和果的As富集系数,增幅分别为60.0%和81.0%($P<0.05$),其他处理无显著影响($P>0.05$)。

表5为螯合剂和有机酸处理60 d对商陆植株转运As的影响。由表5可知,在MA处理下,商陆叶到果的As转运系数(TF_{叶-果})与CK组比显著增加了68.0%($P<0.05$)。

2.4 对根际土壤总Cd和总As含量的影响

商陆根际土壤中总Cd和总As含量对施用不同螯合剂和有机酸60 d的响应见图5。由图5可知,EDTA、SAP、CA和MA均能显著降低商陆根际土壤中的Cd和As含量。其中,SAP处理对商陆根际土壤中总Cd含量降低效果最显著,与CK组相比降低了24.2%;MA处理对总As含量降低效果最显著,比对照

表4 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株积累As的影响(μg·株⁻¹)Table 4 Effects of EDTA, SAP, CA, and MA on accumulation of As in *Phytolacca acinosa* Roxb. (μg·plant⁻¹)

处理 Treatment	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	果 Fruit
CK	206.22±0.05c	109.51±0.008b	243.04±0.03b	67.15±0.006b
EDTA	280.00±0.38a	155.37±0.185b	274.72±0.53a	67.26±0.042b
SAP	259.36±0.44b	173.45±0.154b	271.05±0.50ab	73.14±0.009b
CA	261.54±0.67b	174.39±0.009b	233.97±0.30c	77.47±0.321ab
MA	331.49±0.10a	282.40±0.024a	288.96±0.25a	79.63±0.010a

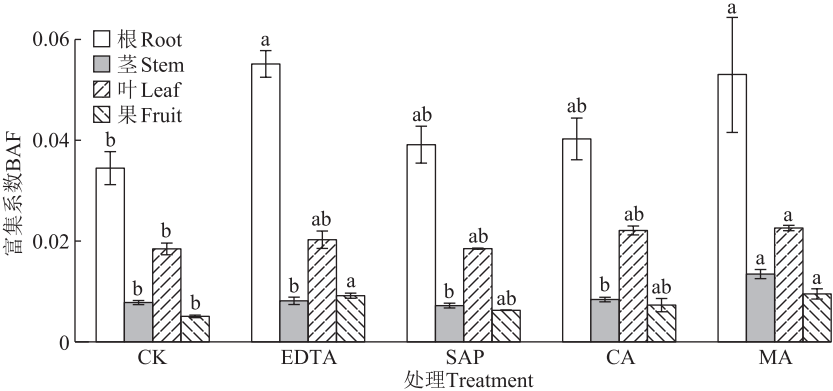


图4 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株富集As的影响

Figure 4 Effects of EDTA, SAP, CA and MA on BAF of As in *Phytolacca acinosa* Roxb.

表5 EDTA、SAP、CA和MA对商陆植株As转运系数的影响
Table 5 Effects of EDTA, SAP, CA and MA on TF of As in *Phytolacca acinosa* Roxb.

处理 Treatment	TF根-茎 TF _{Root-Stem}	TF茎-叶 TF _{Stem-Leaf}	TF叶-果 TF _{Leaf-Fruit}
CK	0.20±0.009a	2.24±0.202ab	0.25±0.032b
EDTA	0.24±0.039a	2.67±0.971ab	0.40±0.082ab
SAP	0.22±0.036a	2.43±0.365ab	0.37±0.057ab
CA	0.26±0.029a	3.08±0.004a	0.35±0.043ab
MA	0.28±0.058a	2.05±0.433b	0.42±0.037a

组降低了13.0%(*P*<0.05)。

3 讨论

植物生物量是影响植物提取重金属效率的关键因素之一^[13]。植物根部从土壤中吸收重金属后,通过木质部转运到地上部,而后在地上各器官富集。通过整株收获植物并进行无害化处理,即可去除土壤中的重金属。在同等条件下,生物量越大的植物,其植株体内积累的重金属量越多。因此种植高生物量的重金属富集植物能去除农田中更多重金属^[14]。本研究选取了生物量较大的商陆作为萃取植物,在本试验中,成熟期商陆单株干重最高达到1.60 kg,能最大提取Cd和As的量分别达6 511.17 μg·株⁻¹和982.48 μg·株⁻¹。同时,EDTA、SAP、CA和MA没有对商陆生长产生抑制作用,这与韩甘等^[15]的研究结果一致。由此证明本研究所选取的螯合剂和有机酸及其施用剂量不会对商陆生长产生不利影响,而且商陆在螯合剂和有机酸的强化下,能积累更多Cd和As。

土壤中重金属的生物有效性是影响植物萃取效率的另一个重要因素^[16]。本研究中,施用EDTA、

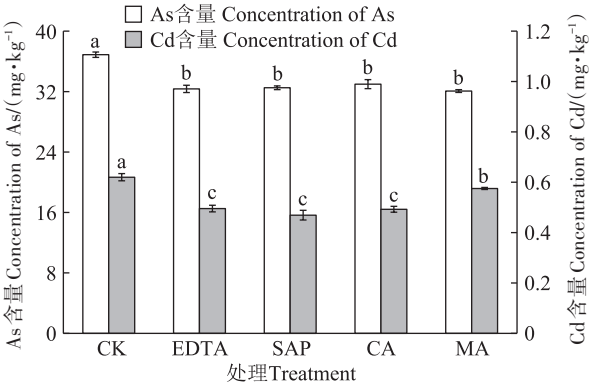


图5 EDTA、SAP、CA和MA对商陆根际土壤中总Cd和As含量的影响(60 d)

Figure 5 Effects of EDTA, SAP, CA and MA on the concentrations of total Cd and As in *Phytolacca acinosa* Roxb. rhizosphere soil

SAP、CA和MA后,商陆地上部Cd、As含量及积累量有不同程度的提高,同时土壤中Cd、As含量有相应降低。这是因为施用螯合剂和有机酸能活化重金属,提高其生物有效性,从而使商陆根系吸收土壤中更多的Cd和As,再通过转运和转化使植物根、茎和叶富集更多的重金属。Han等^[17]利用EDTA强化龙葵提取土壤Cd和Pb的试验中,发现EDTA等强化剂可显著提高龙葵对土壤Cd和Pb的吸收积累。杨树深等^[18]的研究发现,施用EDTA显著地提高了蜈蚣草体内Cd和Pb的含量,蜈蚣草羽叶中的Cd含量在潮土与潮褐土中分别为对照的9.16倍和2.40倍,Pb含量分别为对照的33.9倍和5.97倍,说明EDTA极大促进了蜈蚣草对土壤Cd和Pb的吸收积累,这是因为施用EDTA后可显著地提高土壤中Cd和Pb的可交换态含量。

SAP是一种天然表面活性剂,毒性较低,具有较

短的半衰期。本研究发现施用SAP显著地降低商陆根际土壤中的Cd和As含量,这可能是由于SAP可以利用胶束增溶作用活化土壤中的Cd和As,提高它们的溶解度,从而更易于被商陆根系所吸收^[16]。Tao等^[9]发现添加SAP能使东南景天根际土壤中的Cd含量显著降低,其降幅达40.9%,原因是添加SAP显著提高了土壤Cd的生物有效性,从而提高了东南景天对Cd的吸收积累。CA和MA是植物常见的根系分泌物,本研究发现施用CA和MA可显著地提高商陆对土壤Cd和As的萃取效率,原因主要有两方面:一是施用CA和MA可降低土壤的pH值,促进吸附于土壤颗粒上的Cd和As进入液相,转为植物根系可吸收利用的形态^[19]。二是CA和MA可以与Cd和As形成稳定的配合物并将其隔离到液泡中,因此CA和MA是通过参与重金属的运输和胞内解毒而提高植物富集Cd和As的能力^[20]。Olaronke等^[21]发现CA比MA处理更有利于土壤As的移动,这与本实验的结果不同。本试验得出MA和EDTA强化商陆萃取土壤Cd和As的效果比SAP和CA更好,这可能是由于施用螯合剂和有机酸后受到不同的商陆根际微生物环境的影响,且大田试验的环境条件极为复杂多变,很多因素不可控,因此导致SAP和CA的强化效果不稳定,因此还需要进行大量的试验来验证^[16]。

本文的研究结果发现,商陆根系粗壮发达,生物量较大,其叶部积累Cd量较多,而根、叶和茎部积累As量较多。施用螯合剂和有机酸后可显著地提高商陆对Cd和As的吸收积累,降低商陆根际土壤中的Cd、As含量,因此采用EDTA、SAP、CA和MA强化商陆萃取土壤Cd和As是一种比较有潜力的修复方式。修复成本主要包括强化剂费用和田间管理人工费。EDTA、SAP、CA和MA试剂的价格分别约为1.8元·g⁻¹, 2.2元·g⁻¹, 0.36元·g⁻¹和0.45元·g⁻¹。因此每公顷所需的EDTA、SAP、CA和MA试剂费用分别约为26 250、33 000、5 400元和6 750元。但是,螯合剂和有机酸的施用量、施用方式、对周边环境的影响以及它们的长期施用效果保持等问题还需要进一步研究。

4 结论

(1) EDTA、皂素(SAP)、柠檬酸(CA)和苹果酸(MA)均可提高商陆对土壤中Cd和As的萃取效率,综合来看,MA和EDTA的强化效果比SAP和CA更好。MA处理使商陆地上部Cd和As积累量比对照处理分别提高106.0%和55.1%,EDTA处理使商陆地上

部Cd和As积累量比对照处理分别提高67.1%和18.5%。

(2) EDTA、SAP、CA和MA均能使商陆根际土壤中总Cd和总As含量显著降低,SAP处理使商陆根际土壤总Cd含量比对照处理降低了24.2%;MA处理使总As含量降低了13.0%。

参考文献:

- [1] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):409-417. HUANG Y Z, HAO X W, LEI M, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):409-417.
- [2] 胡亚虎,魏树和,周启星. 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 Y H, WEI S H, ZHOU Q X. Application of chelator in phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11):2055-2063.
- [3] 严明理,刘丽莉,王海华,等. 3种植物对红壤中镉的富集特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1):72-77. YAN M L, LIU L L, WANG H H, et al. Accumulation characteristics of cadmium for three plants in red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1):72-77.
- [4] 徐小逊,张世熔,解姗姗,等. 垂序商陆对Cd胁迫的生长响应和富集特征研究[J]. 西南农业学报, 2012, 25(4):1358-1362. XU X X, ZHANG S R, XIE S S, et al. Effect of cadmium stress on growth response and accumulation characteristics of *Phytolacca americana* L.[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 25(4):1358-1362.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 祝方,陈雨,刘文庆. 螯合剂对用芥菜型油菜修复Cd污染土壤Cd形态转化的影响[J]. 能源环境保护, 2013, 27(1):25-28. ZHU F, CHEN Y, LIU W Q. The effect of chelator on distribution of cadmium from contaminated soil by *Brassica juncea* L.[J]. *Energy Environmental Protection*, 2013, 27(1):25-28.
- [8] MAITY J P, HUANG Y M, FAN C W, et al. Evaluation of remediation process with soapberry derived saponin for removal of heavy metals from contaminated soils in Hai-Pu, Taiwan[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6):1180-1185.
- [9] TAO Q, LI J X, LIU Y K, et al. Ochrobactrum intermedium and saponin assisted phytoremediation of Cd and B[a]P co-contaminated soil by Cd-hyperaccumulator *Sedum alfredii*[J]. *Chemosphere*, 2020, 245:125547.
- [10] 唐棋,伍港繁,辜娇峰,等. 柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土

- 壤的效应[J]. 环境科学, 2022, 43(9):4810-4819. TANG Q, WU G F, GU J F, et al. Effect of citric acid and mowing on enhancing the remediation of cadmium contaminated soil by napier grass (*Pennisetum purpureum* Schum) [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9):4810-4819.
- [11] QIN J, ENYA O, LIN C. Dynamics of Fe, Mn, and Al liberated from contaminated soil by low-molecular-weight organic acids and their effects on the release of soil-borne trace elements[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(12):2444.
- [12] ROBINSON B H, ANDERSON C W N, DICKINSON N M. Phytoextraction: where's the action?[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 151:34-40.
- [13] SHEORAN V, SHEORAN A S, POONIA P. Factors affecting phytoextraction: a review[J]. *Pedosphere*, 2016, 26(2):148-166.
- [14] JOAO P, INES L, PEDRO P, et al. The effects of exogenous plant growth regulators in the phytoextraction of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1):66-73.
- [15] 韩甘, 黄益宗, 魏祥东, 等. 螯合剂对油葵修复Cd砷复合污染土壤的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8):1891-1900. HAN N, HUANG Y Z, WEI X D, et al. Effect of chelating agents on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated soil using oil sunflower[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8):1891-1900.
- [16] 张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 等. 不同螯合剂和有机酸对苍耳修复镉砷复合污染土壤的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(8):4292-4300. ZHANG Y R, HUANG Y Z, BAO Q L, et al. Effect of chelating agents and organic acids on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated soil using *Xanthium sibiricum*[J]. *Environmental Science*, 2019, 43(8):4292-4300.
- [17] HAN R, DAI H P, IRENA T, et al. Aqueous extracts from the selected hyperaccumulators used as soil additives significantly improve accumulation capacity of *Solanum nigrum* L. for Cd and Pb[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394:122553.
- [18] 杨树深, 杨军, 杨俊兴, 等. 土壤添加剂对蜈蚣草吸收转运铅、镉的影响[J]. 生态学杂志, 2017, 36(6):1650-1657. YANG S S, YANG J, YANG J X, et al. Effects of soil additives on the uptake and translocation of lead and cadmium by *Pteris vittata* L.[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, 36(6):1650-1657.
- [19] MONTIEL R M M, MADEJON E, MADEJON P. Effect of heavy metals and organic matter on root exudates (low molecular weight organic acids) of herbaceous species: an assessment in sand and soil conditions under different levels of contamination[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216:273-281.
- [20] LI X, MA H, LI L, et al. Subcellular distribution, chemical forms and physiological responses involved in cadmium tolerance and detoxification in *Agrocybe aegerita*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171:66-74.
- [21] OLARONKE O O, LIN C X, QIN J H. Combined effects of low-molecular-weight organic acids on mobilization of arsenic and lead from multi-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 170:161-168.

(责任编辑:叶飞)