

韩 甘, 黄益宗, 魏祥东, 等. 融合剂对油葵修复镉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 Nian, HUANG Yi-zong, WEI Xiang-dong, 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.

## 融合剂对油葵修复镉砷复合污染土壤的影响

韩 甘<sup>1</sup>, 黄益宗<sup>1\*</sup>, 魏祥东<sup>2</sup>, 铁柏清<sup>2</sup>, 张盛楠<sup>1</sup>, 王丙炼<sup>1</sup>, 保琼莉<sup>1</sup>, 黄永春<sup>1</sup>

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

**摘要:**为提高油葵对农田土壤重金属的提取效率,研究了不同螯合剂(NTA、EGTA、EDDS和EDTA)对油葵修复Cd、As复合污染农田土壤的影响。结果表明,施用4种不同螯合剂对油葵根、茎、叶、花盘和籽粒生物量影响不大。不同螯合剂对油葵各器官Cd、As含量和积累量影响不一样。与CK处理相比,施用NTA、EGTA、EDDS、EDTA导致油葵花盘Cd含量分别提高30.2%、55.1%、41.9%和43.3%,根系As含量分别提高23.6%、18.1%、15.6%和15.4%,但是对籽粒和茎中Cd含量影响不显著。施用NTA、EGTA、EDDS和EDTA处理使油葵植株总Cd积累量分别比CK处理提高32.8%、45.3%、40.5%和41.6%,而对油葵As积累量没有显著影响。4种螯合剂对油葵各器官Cd、As富集系数有不同影响,而对Cd、As转运系数影响不显著。施用EDTA处理使根际土壤Cd含量比CK处理降低25.0%,施用NTA和EDTA处理使根际土壤As含量分别降低18.1%和14.3%。4种螯合剂均可以提高油葵对Cd、As污染土壤的修复效率。

**关键词:**农田;重金属;油葵;螯合剂;植物修复;萃取技术

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)08-1891-10 doi:10.11654/jaes.2019-0568

## Effect of chelating agents on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated soil using oil sunflower

HAN Nian<sup>1</sup>, HUANG Yi-zong<sup>1\*</sup>, WEI Xiang-dong<sup>2</sup>, TIE Bai-qing<sup>2</sup>, ZHANG Sheng-nan<sup>1</sup>, WANG Bing-shuo<sup>1</sup>, BAO Qiong-li<sup>1</sup>, HUANG Yong-chun<sup>1</sup>

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** To identify measures to improve the heavy metal extraction efficiency of oil sunflower on farmland soil, the effect of different chelating agents (NTA, EGTA, EDDS, and EDTA) on the remediation of Cd and As complex-contaminated soil by oil sunflower were studied. The results showed the application of the four different chelating agents had little effect on the biomass of roots, stems, leaves, disk, and grain of oil sunflower. Different chelating agents had different effects on Cd and As concentrations and accumulation in different organs of the oil sunflower. Compared with the CK treatment, the application of NTA, EGTA, EDDS, and EDTA increased the Cd concentration in oil sunflower disk by 30.2%, 55.1%, 41.9%, and 43.3%, respectively, and the As concentration in oil sunflower root increased by 23.6%, 18.1%, 15.6%, and 15.4%, respectively. However, the effect on Cd concentration in oil sunflower grains and stems was not significant. Treatment with NTA, EGTA, EDDS, and EDTA increased the total Cd accumulation of oil sunflower plants by 32.8%, 45.3%, 40.5%, and 41.6%, respectively, but had no significant effect on the accumulation of As in oil sunflower. The four chelating agents had different effects

收稿日期:2019-05-23 录用日期:2019-07-04

作者简介:韩 甘(1995-),男,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:458213364@qq.com

\*通信作者:黄益宗 E-mail:yizonghuang@126.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801500);国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02)

**Project supported:** The National Key R&D Program of China (2017YFD0801500); The National Science and Technology Support Program (2015BAD05B02)

on the Cd and As enrichment coefficients of oil sunflower but had no significant effect on Cd and As transport coefficients. Treatment with NTA and EDTA resulted in a decrease of 21.1% and 25.0%, respectively, in soil Cd concentrations and a decrease of 18.1% and 14.3%, respectively, in soil As concentrations. These four chelating agents can be used to improve the remediation efficiency of oil sunflower on Cd and As contaminated soil.

**Keywords:** farmland; heavy metal; oil sunflower; chelating agent; phytoremediation; extraction technology

我国耕地资源十分匮乏,土壤污染形势也十分严峻,据报道目前我国受镉、砷、铬、铅等重金属污染的耕地面积近2000万hm<sup>2</sup>,约占总耕地面积的1/5,我国土壤各种污染物超标点位占调查总点位的16.1%;而耕地土壤点位超标率高达19.4%,污染形势不容乐观<sup>[1]</sup>。每年因土壤重金属污染带来的粮食减产超过1000万t,被重金属污染的粮食约1200万t,经济损失超200亿元<sup>[2-3]</sup>。工业化和城市化进程的加快,矿产资源的不断开采,导致大量的重金属污染物进入生物圈,对人类健康和整个生态系统构成严重威胁<sup>[4-5]</sup>。重金属可通过食物链进入人体,且不同重金属元素对人体健康的危害不同。重金属污染物进入土壤后难以被降解,其具有隐蔽性、不可逆性、累积性等特点,对动植物的生存、人类健康及社会发展存在极大危害<sup>[6]</sup>。由此可见,有效地修复土壤重金属污染意义重大。

目前,国内外已开展较多的重金属污染土壤修复技术研发,主要以化学钝化修复技术、植物修复技术和农艺修复技术为主。植物修复技术是指利用植物提取、吸收、分解、转化和固定土壤重金属污染物技术的总称,具有成本低廉、效果较好、环境友好等特点。其中植物提取是利用富集或超富集植物吸收和转运重金属,并累积在植物地上部,随后收获地上部分并集中处理的技术<sup>[7]</sup>,该技术应用最为广泛,适用于修复大面积、中轻度重金属污染的土壤。超富集植物(Hyperaccumulator)是指相对于普通植物能从土壤或水体中吸收富集高含量的重金属,并具有将重金属从植株的地下部向地上部大量转运的特殊能力,表现出很高的富集系数<sup>[8]</sup>。由于各种重金属在地壳中的丰度及在土壤和植物中的背景值存在较大差异,因此对不同重金属的超富集植物富集浓度界限也有所不同。目前采用较多的为Baker和Brooks于1983年提出的参考值,即把植物叶片或地上部(干质量)中含Cd达到100 μg·g<sup>-1</sup>,含Co、Cu、Ni和Pb达到1000 μg·g<sup>-1</sup>,Mn和Zn含量达到10 000 μg·g<sup>-1</sup>以上的植物称为超富集植物。同时这些植物还应满足S/R>1的条件(S和R

分别指植物地上部和根部重金属的含量)<sup>[9]</sup>。目前已经发现有400种超富集植物可以用来提取土壤中的重金属,但是超富集植物通常植株较小、生物量少,修复土壤重金属效率较慢。而采用一些生物量较大、符合当地种植条件、有较强重金属耐受能力的富集植物比一些超富集植物在应用和修复潜力上有更明显的优势,并且在有效治理重金属污染土壤的同时又能带来显著的经济收益。

油葵为一年生草本植物,属菊科,为向日葵的一种,是一种适应性广、耐盐碱、耐干旱、耐瘠薄的油料作物,其抗逆性强、生育期短、产值高,且籽粒含油量高、品质优良。重金属对植物的生理生长有一定的影响<sup>[4]</sup>。据报道,油葵在污染土壤中能够正常生长,没有出现明显的毒害现象,产量不受影响,而且因其地上部分生物量大,能够吸收积累大量的多种重金属<sup>[9]</sup>。油葵对Cd污染土壤具有一定的耐性,并且对Cd具有较强的吸收潜力。据Chen等<sup>[10]</sup>研究表明,向日葵地上部对Cd的积累量超过100 mg·kg<sup>-1</sup>。牛之欣等<sup>[11]</sup>研究表明,水培条件下向日葵根系与地上部对Cd的富集系数随重金属浓度的增加而减小,而Cd富集量则相反。杨洋等<sup>[12]</sup>报道,大田试验中油葵对Cu、Cd和As的提取量明显高于玉米和油菜。近年来有大量报道利用螯合剂来提高植物对土壤重金属的提取效率。螯合剂是指分子骨架上带有螯合功能基团,即含有多个配位原子功能基团的高分子化合物,分为天然低分子量有机酸和多羧基氨基酸2大类。氨基多羧酸类(APCAs),如人工合成的螯合剂EDTA(乙二胺四乙酸)、DTPA(二乙三胺五乙酸)、HEDTA(羟乙基替乙二胺三乙酸)、EGTA(乙二醇双四乙酸)、DHA(乙二胺二乙酸)、CDTA(环己烷二胺四乙酸),以及天然螯合剂[S,S]-EDDS(S,S)-乙二胺二琥珀酸)和NTA(二乙基三乙酸)等<sup>[13]</sup>。APCAs由于其螯合能力较强而被推广使用,尤其是EDTA。螯合剂对油葵修复农田Cd、As污染土壤的影响较少有报道,本文基于大田试验研究施用不同螯合剂对油葵修复Cd、As复合污染土壤的影响,找出可提高油葵修复重金属的螯

合剂,为农田 Cd、As 污染防治提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试植物:油葵(*Helianthus annuus* Linn.),品种为油圣(S606f1)。

供试螯合剂:NTA(分析纯)购于西陇科学股份有限公司;EGTA(分析纯)和EDDS(分析纯)购于酷尔化学科技(北京)有限公司;EDTA(分析纯)购于合肥巴斯夫生物科技有限公司。

### 1.2 试验设计

试验在湖南浏阳市焦溪乡常丰村沙德组(113°52.504' E, 28°22.983' N)污染农田进行,土壤 pH 值 5.59,有机质含量 31.40 g·kg<sup>-1</sup>,阳离子交换量 12.30 cmol·kg<sup>-1</sup>,总 Cd 含量 0.91 mg·kg<sup>-1</sup>,总 As 含量 107.73 mg·kg<sup>-1</sup>。设置 5 个处理:对照(CK)、EDTA、EGTA、EDDS 和 NTA,螯合剂使用量均为 1.5 g·m<sup>-2</sup>。每个处理的试验小区面积为 30 m<sup>2</sup>,4 次重复,各处理小区随机区组排列。按照当地种植习惯进行油葵种植,2018 年 7 月 15 日开始在小区中撒播油葵种子,油葵生长 75 d 后开始施用螯合剂。螯合剂以溶液的形式施入到根际土壤中,处理 21 d 后对根际土壤和植物样品进行采集。

### 1.3 样品采集及指标测定

在每个小区中采集有代表性的油葵 5~10 株,分根系、茎、叶、花盘和籽粒收集样品,并采集油葵的根际土壤。根际土壤和植物样品分别做好标记,运回实验室。植物在 105 °C 下杀青 30 min,然后在 70 °C 下烘干至恒质量,分别称量根系、茎、叶、花盘和籽粒的干质量。

植物样品化学分析前需对其进行消化处理。植物样品经万能粉碎机磨细,过 0.25 mm 的尼龙筛,称量 0.250 g 样品放入干燥洁净的聚四氟乙烯消煮管中,加入 7 mL 纯硝酸浸泡过夜,在开放式消煮炉 110 °C 下消解 4 h,赶酸直至溶液体积小于 1 mL,消化好的样品用去离子水定容至 25 mL。溶液中的 As 浓度采用氢化物-非色散原子荧光法(GB/T 17135—1997)测定,Cd 浓度采用原子吸收仪(AAS,ZEEnit 700,Analytikjena,德国)测定。

根际土壤样品在室内自然风干,除去其中的石块、植物根系和凋落物等,并研磨过 0.15 mm 尼龙筛。Cd 含量测定:称取 0.25 g 根际土壤样品置入干燥洁净的聚四氟乙烯消煮管中,加入 10 mL 硝酸和 4 mL 氢

氟酸浸泡过夜,在开放式消煮炉 120 °C 下消解 30 min 后升温至 150 °C 再消解 3 h 赶酸至体积小于 1 mL,消化好的样品用去离子水定容至 25 mL,采用原子吸收仪(AAS,ZEEnit 700,Analytikjena,德国)测定溶液中的 Cd 含量。As 含量测定:称取 0.25 g 根际土壤样品置入干燥洁净的聚四氟乙烯消煮管中,加入 8 mL 王水浸泡过夜,在开放式消煮炉 100 °C 下消解 4 h,定容至 25 mL,采用氢化物-非色散原子荧光法(GB/T 17135—1997)测定溶液中的 As 含量。

### 1.4 数据处理及统计

油葵各器官 Cd(或 As)积累量:

$$\text{积累量} = \text{Cd(或 As)含量} \times \text{相应器官的干质量(g)}$$

油葵根-茎、茎-叶、叶-花盘和花盘-籽粒转移 Cd(或 As)的能力用转运系数(Translocation factor, TF)表示:

$$TF_{\text{根-茎}} = \text{茎 Cd(或 As)含量} / \text{根 Cd(或 As)含量}$$

$$TF_{\text{茎-叶}} = \text{叶 Cd(或 As)含量} / \text{茎 Cd(或 As)含量}$$

$$TF_{\text{叶-花盘}} = \text{花盘 Cd(或 As)含量} / \text{叶 Cd(或 As)含量}$$

$$TF_{\text{花盘-籽粒}} = \text{籽粒 Cd(或 As)含量} / \text{花盘 Cd(或 As)含量}$$

植物重金属的富集系数是判断其修复土壤重金属能力的一个重要因素<sup>[14]</sup>。植物 Cd(或 As)的富集能力用富集系数(Bio-accumulating factor, BAF)表示:

$$BAF_{\text{各器官}} = \text{各器官 Cd(或 As)含量} / \text{根际土壤 Cd(或 As)含量}$$

采用 Excel 作图并用 SPSS 8.0 对数据进行统计分析和差异显著性比较。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同螯合剂对油葵生物量的影响

表 1 为不同螯合剂处理对油葵各器官生物量(以干质量计)的影响,从表中看出,施用不同螯合剂对油葵的根、茎、叶、花盘和籽粒生物量均没有产生影响( $P < 0.05$ ),说明本试验的螯合剂使用量对油葵的生长没有产生毒害作用。

### 2.2 不同螯合剂对油葵吸收积累和转运 Cd 的影响

由图 1 可以看出,施用不同螯合剂对油葵籽粒和茎中 Cd 含量影响不显著( $P > 0.05$ ),叶片中除了施用 NTA 处理 Cd 含量比 CK 处理显著提高 30.6% 以外( $P < 0.05$ ),其他螯合剂处理均对油葵叶片中 Cd 含量没有产生显著影响。油葵花盘中,施用 NTA、EGTA、EDDS、EDTA 处理导致花盘 Cd 含量分别比 CK 处理显

著提高 30.2%、55.1%、41.9% 和 43.3% ( $P<0.05$ )。油葵根系中,除了 NTA 外,EGTA、EDDS、EDTA 处理均

导致根系中 Cd 含量比 CK 处理显著提高,提高幅度分别为 56.1%、50.4% 和 102.4%。

表 1 不同处理的螯合剂对油葵各器官生物量的影响

Table 1 Effect of different treatments of chelating agents on biomass of oil sunflower

处理 Treatments	根/g·株 <sup>-1</sup> Root/g·plant <sup>-1</sup>	茎/g·株 <sup>-1</sup> Stem/g·plant <sup>-1</sup>	叶/g·株 <sup>-1</sup> Leaf/g·plant <sup>-1</sup>	花盘/g·株 <sup>-1</sup> Faceplate/g·plant <sup>-1</sup>	籽粒/g·株 <sup>-1</sup> Grain/g·plant <sup>-1</sup>	总计/g·株 <sup>-1</sup> Total/g·plant <sup>-1</sup>
CK	2.60±0.37a	34.78±4.43a	9.96±1.01a	66.46±10.99a	10.75±1.77a	124.55±38.23a
NTA	2.65±0.46a	34.79±4.27a	10.17±0.61a	68.46±9.44a	11.07±1.52a	127.14±23.11a
EGTA	2.64±0.37a	35.26±4.62a	10.07±0.86a	67.01±11.44a	10.84±1.88a	125.81±32.27a
EDDS	2.64±0.43a	35.07±6.90a	10.41±1.54a	70.64±12.14a	11.42±1.96a	130.19±57.85a
EDTA	2.55±0.43a	34.38±4.97a	10.15±1.48a	68.73±13.77a	11.11±2.22a	126.93±55.67a

注:同列不同小写字母表示处理间差异显著( $P<0.05$ )。下同。

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

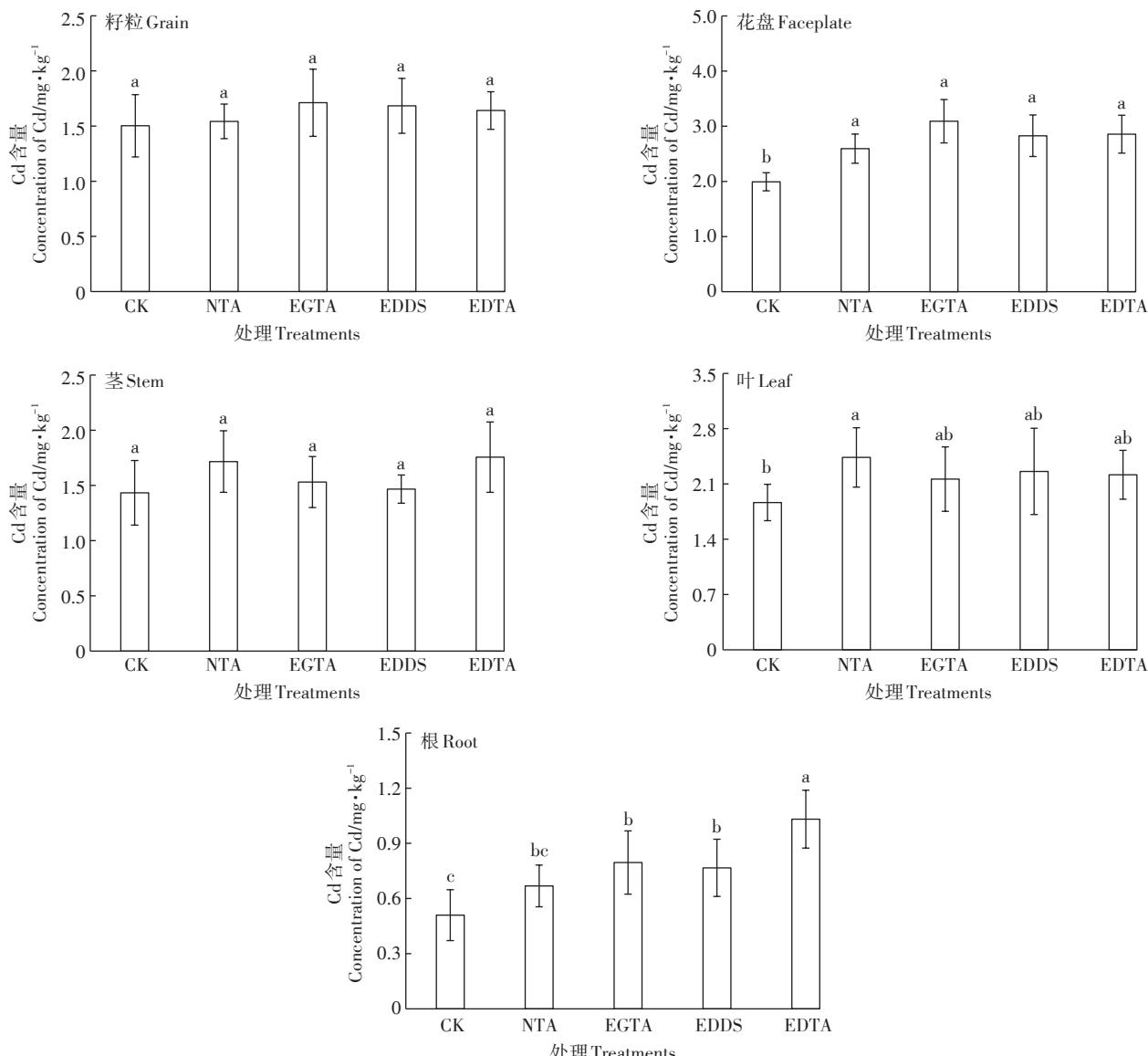


图 1 不同螯合剂对油葵植株 Cd 含量的影响

Figure 1 Effect of different chelating agents on concentrations of Cd in oil sunflower plants

不同螯合剂对油葵植株器官积累Cd的影响见表2。在油葵根系中,EGTA和EDTA处理导致根系中Cd积累量比CK处理显著提高60.1%和112.3%,其他两种螯合剂对油葵根系Cd积累量影响不显著。施用不同螯合剂对油葵茎和籽粒中Cd积累量没有产生显著影响( $P>0.05$ )。NTA处理显著提高油葵叶片Cd积累量达42.8%,其他螯合剂处理对油葵叶片Cd积累量影响不显著。施用EGTA、EDDS和EDTA处理分别使油葵花盘Cd积累量比CK处理显著提高55.0%、51.2%和48.9%。施用NTA、EGTA、EDDS和EDTA处理使油葵植株总Cd积累量由CK处理的207.12 μg提高到275.07、301.00、291.04 μg和293.35 μg,分别提高了32.8%、45.3%、40.5%和41.6%,说明施用这几种螯合剂均能提高油葵植株对Cd的吸收积累。

从图2可以看出,油葵成熟期花盘对Cd的富集系数较高,根系对Cd的富集系数较低。施用4种螯合剂对油葵根系和花盘Cd富集系数均影响显著( $P<0.05$ ),而对茎和籽粒中Cd富集系数影响不显著。对于油葵根系,EDTA的施用使根部Cd富集系数提高最为显著,与CK处理相比提高98.1%( $P<0.05$ ),其他3种螯合剂处理相较于CK使Cd富集系数显著提高32.6%~55.9%( $P<0.05$ )。在油葵花盘中,与CK处理相比4种螯合剂处理对Cd富集系数显著提高30.2%~55.1%( $P<0.05$ ),其中施用EGTA处理Cd富集系数提高最为显著。在油葵叶片中,NTA的施用使叶片Cd富集系数比CK处理显著提高30.6%( $P<0.05$ ),其他螯合剂处理影响不显著。不同螯合剂对油葵植株Cd转运系数的影响见表3,可以看出,4种螯合剂对油葵Cd根-茎、茎-叶、叶-花盘和花盘-籽粒的转运系数影响均不显著( $P>0.05$ )。

### 2.3 不同螯合剂对油葵吸收积累和转运As的影响

如图3所示,不同螯合剂对油葵植株各器官As含量的影响不一致。在油葵根系中,与CK处理相比,施用NTA、EGTA、EDDS和EDTA使油葵根系As含量

分别提高23.6%、18.1%、15.6%和15.4%( $P<0.05$ ),施用NTA提高效果最明显。油葵茎中,施加EDDS和EDTA使油葵茎As含量显著提高21.7%和10.3%,其他两种螯合剂处理影响效果不显著。油葵叶片中施用EDDS和EDTA使叶片As含量比CK处理分别显著提高14.5%和14.9%,而施用EGTA和EDDS对油葵叶片As含量影响没有达到显著水平。4种不同螯合剂的施用对油葵根、茎、叶和植株总As积累量没有显著影响(表4, $P>0.05$ )。

图4为不同螯合剂对油葵植株富集As的影响,如图所示,油葵根系和叶的As富集系数高于茎,4种螯合剂的施用对油葵根、茎和叶中As富集系数影响不一致。其中,在油葵根系中,与CK处理相比,4种螯合剂处理均导致根系As富集系数显著提高( $P<$

表3 不同螯合剂对油葵植株Cd转运系数的影响

Table 3 Effect of different chelating agents on TF of Cd in oil sunflower plants

处理 Treatments	TF <sub>根-茎</sub> TF <sub>Root-stem</sub>	TF <sub>茎-叶</sub> TF <sub>Stem-leaf</sub>	TF <sub>叶-花盘</sub> TF <sub>Leaf-faceplate</sub>	TF <sub>花盘-籽粒</sub> TF <sub>Faceplate-grain</sub>
	TF <sub>Root-stem</sub>	TF <sub>Stem-leaf</sub>	TF <sub>Leaf-faceplate</sub>	TF <sub>Faceplate-grain</sub>
CK	2.41±0.64a	1.36±0.17a	1.16±0.15a	0.67±0.20a
NTA	2.45±0.47a	1.62±0.26a	1.10±0.26a	0.52±0.10a
EGTA	2.05±0.77a	1.61±0.43a	1.43±0.43a	0.47±0.06a
EDDS	2.34±0.51a	1.28±0.12a	1.47±0.38a	0.56±0.15a
EDTA	1.68±0.46a	1.41±0.16a	1.36±0.16a	0.58±0.08a

表4 不同螯合剂对油葵植株积累As的影响

Table 4 Effect of different chelating agents on accumulation of As in oil sunflower plants

处理 Treatments	根/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Root/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	茎/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Stem/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	叶/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Leaf/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	总计/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Total/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$
	Root/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Stem/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Leaf/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Total/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$
CK	30.99±4.44a	17.49±2.23a	95.37±9.76a	143.85±11.86a
NTA	31.59±5.58a	17.50±2.15a	97.35±5.90a	146.44±8.92a
EGTA	31.43±4.51a	17.73±2.33a	96.33±8.24a	145.50±8.97a
EDDS	31.44±5.16a	17.64±3.47a	99.68±14.77a	148.76±17.74a
EDTA	30.43±5.23a	17.29±2.50a	97.19±14.21a	144.91±12.84a

表2 不同螯合剂对油葵植株积累Cd的影响

Table 2 Effect of different chelating agents on accumulation of Cd in oil sunflower plants

处理 Treatments	根/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Root/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	茎/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Stem/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	叶/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Leaf/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	花盘/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Faceplate/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	籽粒/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Grain/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	总计/ $\mu\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Total/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$
	Root/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Stem/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Leaf/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Faceplate/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Grain/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$	Total/ $\mu\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$
CK	1.32±0.18c	42.58±14.94a	17.31±3.15b	131.78±19.85b	14.13±3.89a	207.12±29.40b
NTA	1.64±0.37bc	54.43±8.77a	24.73±3.67a	178.10±35.90ab	16.16±2.33a	275.07±32.21a
EGTA	2.12±0.59ab	54.51±12.73a	22.86±5.79ab	204.37±18.24a	17.14±2.91a	301.00±8.46a
EDDS	1.71±0.48bc	51.86±14.10a	20.60±3.73ab	199.25±37.49a	17.61±3.77a	291.04±40.73a
EDTA	2.81±0.61a	54.61±13.70a	21.68±5.09ab	196.25±47.85a	18.00±2.81a	293.35±63.27a

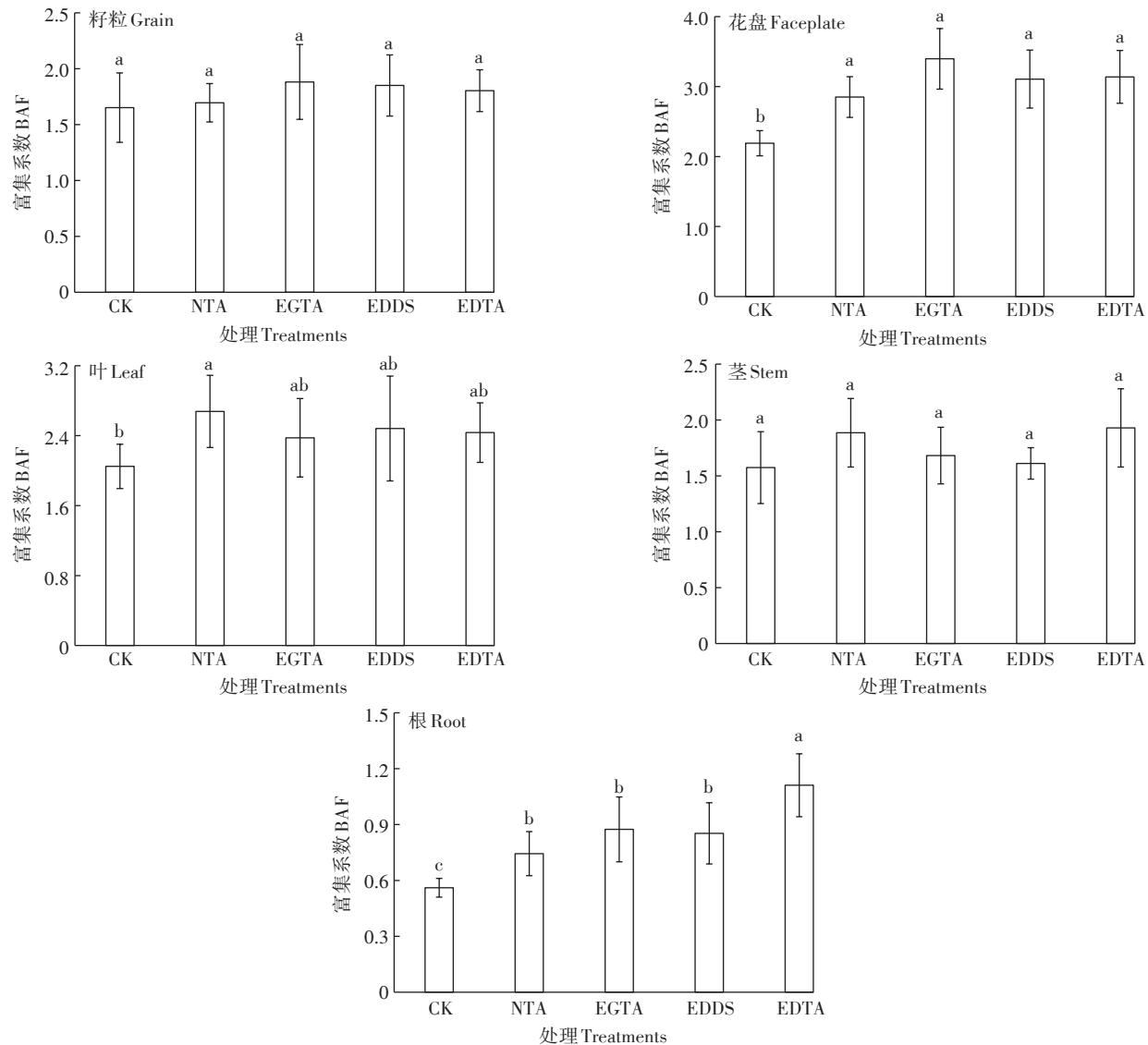


图2 不同螯合剂对油葵植株富集Cd的影响

Figure 2 Effects of different chelating agents on BAF of Cd in oil sunflower

0.05),提高幅度为15.4%~23.5%,其中NTA提高效果最明显。油葵茎中,EDDS处理的As富集系数比CK处理显著提高21.6%(P<0.05),其他螯合剂处理提高效果不显著。在油葵叶片中,除了EGTA以外,其他3种螯合剂处理(NTA、EDDS和EDTA)均比CK处理显著提高叶片As的富集系数,提高幅度为11.5%~14.8%。由于油葵的花盘和籽粒没有检测出As,所以没有讨论叶-花盘和花盘-籽粒的As转运系数。表5所示,施用4种不同螯合剂处理对油葵根-茎、茎-叶As转运系数影响均不显著(P>0.05)。

#### 2.4 融合剂施用后对根际土壤Cd、As含量的影响

图5为不同螯合剂施用后对根际土壤中Cd和As含量的影响。从图中看出,NTA和EDTA处理均显著

表5 不同螯合剂对油葵植株As转运系数的影响

Table 5 Effect of different chelating agents on TF of As in oil sunflower plants

处理 Treatments	TF <sub>根-茎</sub> TF <sub>Root-stem</sub>		TF <sub>茎-叶</sub> TF <sub>Stem-leaf</sub>			
	CK	0.05±0.006a	17.95±1.37a	NTA	0.05±0.005a	16.44±1.06a
EGTA	0.04±0.004a		18.96±2.05a			
EDDS	0.05±0.004a		18.18±2.60a			
EDTA	0.05±0.003a		19.06±1.91a			

降低根际土壤As含量,EDTA对根际土壤Cd含量降低效果也很显著,而EGTA和EDDS对根际土壤Cd和As含量影响不显著。与CK处理相比,EDTA处理使根际土壤Cd含量降低25.0%,NTA和EDTA处理使根

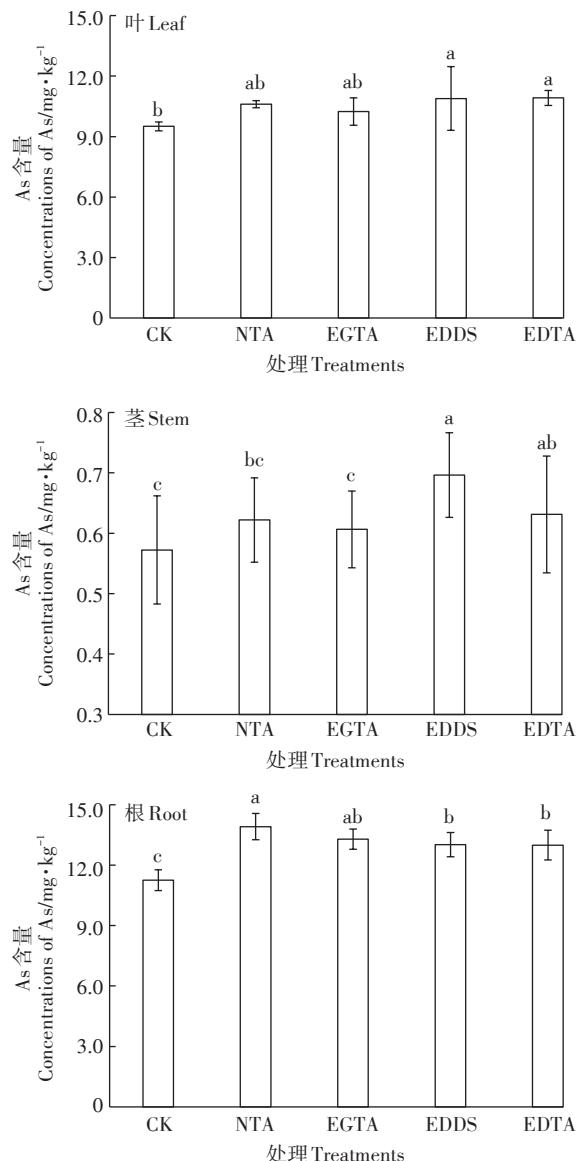


图3 不同螯合剂对油葵植株As含量的影响

Figure 3 Effect of different chelating agents on the concentrations of As in oil sunflower plants

际土壤As含量分别降低18.1%和14.3%。

### 3 讨论

通常植物提取土壤中的重金属由两个因素决定,即植物对重金属的富集能力和植物的生物量<sup>[15]</sup>,而植物的生物量和生物富集系数(BCF)又是衡量一种植物是否具有修复潜力的关键要素<sup>[16]</sup>。植物通过根系吸收将重金属从土壤中转移到地上部的茎、叶等器官,植物各器官中的重金属含量表明了植物修复重金属效率的高低<sup>[17-18]</sup>,试验中油葵各器官Cd和As的富集系数在0.005~3.4之间。高生物量是植物从土壤中

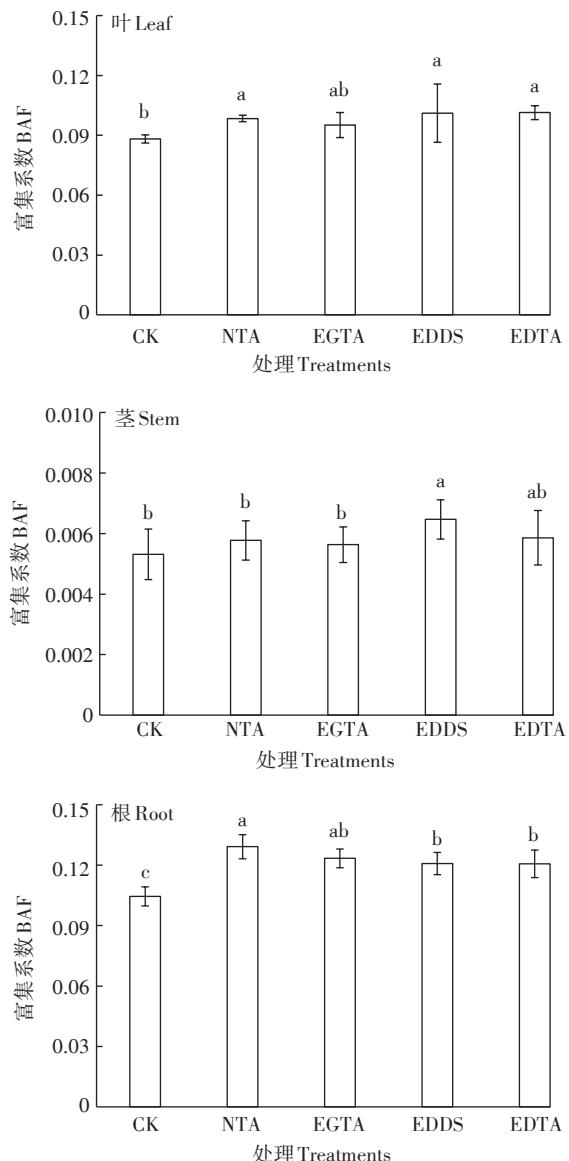


图4 不同螯合剂对油葵植株富集As的影响

Figure 4 Effect of different chelating agents on BAF of As in oil sunflower plants

提取重金属的根本保障,是重金属修复效率提高的关键因素<sup>[19]</sup>。油葵自身根系发达、生长迅速、生物量大、对重金属耐受性强,在本试验的Cd和As复合污染农田条件下能正常生长,没有出现重金属的毒害症状。本试验中成熟期油葵单株总干质量均在130 g左右,Cd最大提取量为301 μg·株⁻¹,而一些超富集植物如藿香蓟在生长环境良好的盆栽试验中单株总干质量不大于10 g<sup>[20]</sup>,东南景天为5.86~8.94 g,黑麦草、玉米和大豆为1.44~12.78 g<sup>[21]</sup>,芥菜为0.36~0.46 g<sup>[22]</sup>,在中度Cd、As复合污染土壤中油菜Cd每株提取量为132.00 μg,As每株提取量为50.00 μg。由此可见,在

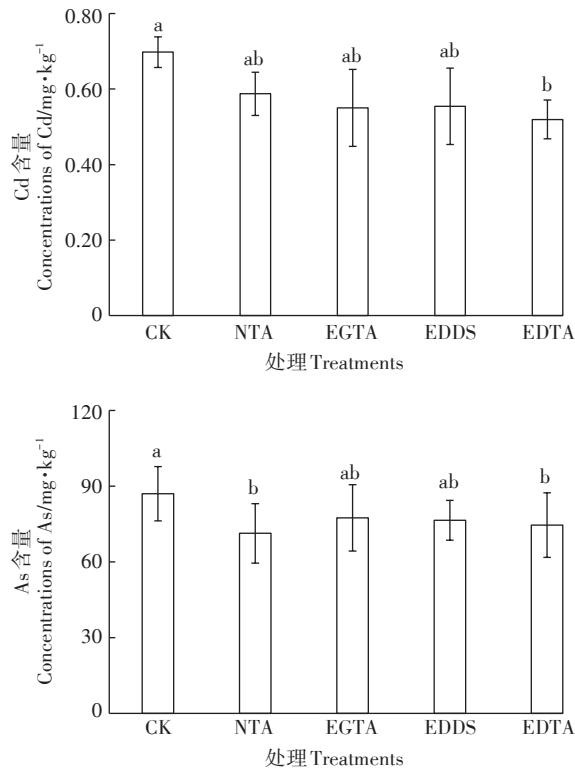


图5 不同螯合剂对根际土壤中Cd和As含量的影响

Figure 5 Effect of different chelating agents on the concentrations of Cd and As in soil

生物量和提取量这两方面油葵较其他富集植物和超富集植物有较大优势。施用4种螯合剂对油葵的根、茎、叶、花盘和籽粒生物量均没有显著影响,说明本试验的螯合剂使用量对油葵生长是安全的。

螯合剂可提高植物对重金属的提取效率,其机理为:螯合剂可促使土壤重金属离子解吸和溶解,其对重金属具有良好的活化效果,能与重金属产生化学作用进而生成溶解于土壤溶液中的络合物,使土壤重金属的形态,由稳定的重金属形态转化为生物可利用形态<sup>[23]</sup>。本试验施用NTA、EGTA、EDDS和EDTA 4种螯合剂均不同程度地提高了油葵对Cd和As的吸收积累,提高了其对土壤Cd和As的提取效率。NTA是一种可生物降解的螯合剂,其降解速率与柠檬酸一样快,并且能在厌氧和低温条件下快速降解。尽管NTA螯合重金属的能力弱于EDTA,但是与低分子量有机酸(柠檬酸和草酸)相比依然是一个强的螯合剂。白薇杨等<sup>[24]</sup>通过盆栽试验发现,NTA-EDTA的配合施用能不同程度地提高苘蒿根系和地上部的Pb、Cu和Cd含量。Peñalosa等<sup>[25]</sup>报道,NTA能够提高羽扇豆对重金属离子的吸收积累,尤其是对As、Pb和Cd的效果

更加明显。有研究发现NTA对Cu的活化效果最好,对其他重金属活化能力稍差<sup>[26]</sup>。Lan等<sup>[27]</sup>利用EDDS、NTA和APAM(阴离子聚丙烯酰胺)辅助植物修复Cd污染土壤,发现添加这几种螯合剂均显著提高稀莶根系和茎叶的Cd含量。EGTA作为一种人工合成的螯合剂,与Cd能形成较稳定的络合物,是修复Cd污染土壤较理想的螯合剂<sup>[28-30]</sup>。张磊<sup>[31]</sup>报道在Cd污染土壤中添加EGTA,可显著提高棉花植株地上部分对Cd的积累量。夏涓文等<sup>[32]</sup>采用盆栽试验研究EGTA和有机酸配施对黄麻提取Cd的影响,发现EGTA和有机酸配施促进黄麻的生长,提高黄麻对Cd的吸收积累,均与本试验的结果相似。EDDS是由多种微生物合成产生的一种天然多羧基氨基酸。有研究比较了EDDS和EDTA的优点,认为EDDS生物降解能力较强,是一种环境友好的螯合剂,有望成为EDTA的替代品。EDDS可提高土壤重金属的溶解性,增强重金属由植物根系向地上部的转运,从而提高植物修复重金属的效率,但其作用也因植物和重金属种类的不同而变化<sup>[33]</sup>。Moslehi等<sup>[34]</sup>研究EDDS对向日葵修复Cd和Pb污染土壤的影响,结果表明,与对照相比200  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  EDDS提高向日葵茎中Pb含量9.27%,这与本试验中施用螯合剂提高油葵茎部As含量和花盘Cd含量相似。刘金等<sup>[35]</sup>等报道,施加EDDS可增强苎麻对污染土壤Cd的修复效果,但低浓度EDDS对苎麻修复Pb污染土壤效果较差。本试验中施用EDDS可提高油葵对Cd和As的吸收积累,与大多数研究结果相一致。EDTA作为螯合剂强化植物提取重金属的研究已有大量报道。Luo等<sup>[36]</sup>发现添加5  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的EDTA 2 d后,土壤中可溶性Cu、Pb、Zn和Cd的含量分别比对照提高102、496、5倍和114倍。石曼飞等<sup>[37]</sup>研究发现,添加EDTA能不同程度地促进东南景天对Cd的吸收和转运。Kalyvas等<sup>[38]</sup>研究EDTA强化蜈蚣草修复重金属污染土壤的影响,得出EDTA提高蜈蚣草叶片As含量55%、Zn含量4倍和Pb含量9倍。

#### 4 结论

(1)施用螯合剂可影响油葵对Cd和As的吸收积累,但对油葵各器官影响不同。NTA、EGTA、EDDS和EDTA处理导致油葵花盘Cd含量分别比CK处理提高30.2%、55.1%、41.9%和43.3%,油葵根系As含量分别提高23.6%、18.1%、15.6%和15.4%,油葵植株总Cd积累量分别提高32.8%、45.3%、40.5%和41.6%。

(2)EGTA和EDDS处理对根际土壤Cd、As含量

影响不显著,而施用NTA使根际土壤As含量比CK处理降低18.1%,EDTA处理使根际土壤Cd、As含量分别降低25.0%和14.3%。

## 参考文献:

- [1] 胡红青,黄益宗,黄巧云,等.农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J].植物营养与肥料学报,2017,23(6):1676-1685.  
HU Hong-qing, HUANG Yi-zong, HUANG Qiao-yun, et al. Research progress of heavy metals chemical immobilization in farm land[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(6): 1676-1685.
- [2] 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 Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417.
- [3] 秦樊鑫,魏朝富,李红梅.重金属污染土壤修复技术综述与展望[J].环境科学与技术,2015,38(12Q):199-208.  
QIN Fan-xin, WEI Chao-fu, LI Hong-mei. Current research in remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(12Q): 199-208.
- [4] 孙晋伟,黄益宗,石孟春,等.土壤重金属生物毒性研究进展[J].生态学报,2008,28(6):2861-2869.  
SUN Jin-wei, HUANG Yi-zong, SHI Meng-chun, et al. The review of heavy metals biotoxicity in soil [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(6): 2861-2869.
- [5] 黄益宗,郝晓伟.赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累As、Pb和Zn的影响[J].农业环境科学学报,2013,32(3):456-462.  
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei. Effects of red mud, bone char and lime on the absorption and accumulation of As, Pb and Zn in maize[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 456-462.
- [6] Yeasmin J, Ashraful I, Shawkat A. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment[J]. *Springer Plus*, 2013, 2 (1): 385-393.
- [7] 宋玉婷,彭世逞.我国土壤重金属污染状况及其防治对策[J].吉首大学学报(自然科学版),2018,39(5):76-81.  
SONG Yu-ting, PENG Shi-zhen. Current situation of soil heavy metal pollution in China and countermeasures [J]. *Journal of Jishou University (Natural Science Edition)*, 2018, 39(5): 71-76.
- [8] 韦朝阳,陈同斌.重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J].生态学报,2000,21(7):1196-1203.  
WEI Chao-yang, CHEN Tong-bin. Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil : A review of studies in China and abroad [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2000, 21(7): 1196-1203.
- [9] 罗琼,何录秋,杨文森.油葵修复重金属污染农田研究进展[J].现代农业科技,2016,5:225-226.  
LUO Qiong, HE Lu-qiu, YANG Wen-miao. Research progress of oil sunflower repairing heavy metals contaminated farmland[J]. *Modern Agricultural Science and Technology* 2016, 5: 225-232.
- [10] Chen H, Cutright T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*[J]. *Chemosphere*, 2001, 45(1): 21-28.
- [11] 牛之欣,孙丽娜,孙铁珩.水培条件下四种植物对Cd、Pb富集特征[J].生态学杂志,2010,29(2):261-268.  
NIU Zhi-xin, SUN Li-na, SUN Tie-heng. Enrichment characteristics of Cd and Pb by four kinds of plant under hydroponic culture[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29 (2): 261-268.
- [12] 杨洋,陈志鹏,黎红亮,等.两种农业种植模式对重金属土壤的修复潜力[J].生态学报,2016,36(3):688-695.  
YANG Yang, CHEN Zhi-peng, LI Hong-liang, et al. The potential of two agricultural cropping patterns for remediating heavy metals from soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36(3): 688-695.
- [13] 王开爽,吉凡,王莉,等.螯合诱导技术强化植物修复铅污染土壤的研究现状及展望[J].安徽农学通报,2014,20(9):100-102.  
WANG Kai-Shuang, JI Fan, WANG Li, et al. Present situation and prospect on application of chelate induced phytoremediation of lead contaminated soils[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2014, 20 (9): 100-102.
- [14] Mertens J, Luysaert S, Verheyen K. Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(1): 1-4.
- [15] McGrath S P, Zhao F J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14(3): 277-282.
- [16] Zhao F J, Lombi E, McGrath S P. Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 37-43.
- [17] Sun Y, Zhou Q, Diao C. Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(5): 1103-1110.
- [18] Yang G, Chiyuan M, Liang Ma, et al. Improvement of phytoextraction and antioxidative defense in *Solanum nigrum* L. under cadmium stress by application of cadmium-resistant strain and citric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 771-777.
- [19] 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.
- [20] 张云霞,宋波,宾娟,等.超富集植物藿香蓟(*Ageratum conyzoides* L.)对镉污染农田的修复潜力[J].环境科学,2019,40 (5): 2453-2459.  
ZHANG Yun-xia, SONG Bo, BIN Juan, et al. Remediation potential of *Ageratum conyzoides* L. on cadmium contaminated farmland[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 2453-2459.
- [21] 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.
- [22] 胡容平,石军,黄廷友,等.土施超富集植物秸秆对芥菜生长及镉积累的影响[J].水土保持通报,2015,35(5):217-221.  
HU Rong-ping, SHI Jun, HUANG Ting-you, et al. Effects of applying hyperaccumulator straw in soil on growth and cadmium accumulation of *Capsella Bursa-pastoris*[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2015, 35(5): 217-221.
- [23] 汪佛松.螯合剂对污泥中重金属Mn和Zn活化效果[J].污染防治技术,2018,31(5):69-73.

- WANG Fo-song. Chelating agents on activation effect of heavy metals in sludge Mn and Zn [J]. *Pollution Prevention Technique*, 2018, 31 (5): 69–73.
- [24] 白薇扬, 高焕方, 李纲. NTA与EDTA联合施用对苘麻富集土壤重金属的影响[J]. 地球与环境, 2018, 46(2): 156–162.
- BAI Wei-yang, GAO Huan-fang, LI Gang. Effects of application of NTA and EDTA on accumulation of soil heavy metals in *Chrysanthemum*[J]. *Earth and Environment*, 2018, 46(2): 156–162.
- [25] Peñalosa J M, Carpeta R O, Vázquez S, et al. Chelate-assisted phytoextraction of heavy metals in a soil contaminated with a pyritic sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378(1/2): 199–204.
- [26] Quartacci M F, Irtelli B, Baker A J M, et al. The use of NTA and EDDS for enhanced phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by *Brassica carinata*[J]. *Chemosphere*, 2007, 68 (10): 1920–1928.
- [27] Lan J, Zhang S, Lin H, et al. Efficiency of biodegradable EDDS, NTA and APAM on enhancing the phytoextraction of cadmium by *Siegesbeckia orientalis* L. grown in Cd-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1362–1367.
- [28] 李君, 葛跃, 王明新, 等. EGTA对Cd胁迫下蓖麻Cd积累和营养元素吸收的影响[J]. 西北植物学报, 2015, 35(9): 1855–1860.
- LI Jun, GE Yue, WANG Ming-xin, et al. Regulation of EGTA on Cd and nutrient elements accumulation in *Ricinus Communis* under Cd stress[J]. *Acta Botanica Boreali-Occidentalis Sinica*, 2015, 35 (9): 1855–1860.
- [29] Hu Y, Nan Z, Su J, et al. Chelant-Assisted uptake and accumulation of Cd by poplar from calcareous arable soils around Baiyin nonferrous metal smelters, northern China[J]. *Arid Soil Research & Rehabilitation*, 2014, 28(3): 340–354.
- [30] Song W, Jianv L. The effectiveness and risk comparison of EDTA with EGTA in enhancing Cd phytoextraction by *Mirabilis jalapa* L. [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(2): 751–759.
- [31] 张磊. 融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. 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.
- [32] 夏涓文, 徐小逊, 卢欣, 等. EGTA与有机酸联合施用对黄麻修复Cd污染土壤的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 333–341.
- XIA Juan-wen, XU Xiao-xun, LU Xin, et al. Effect of combined application of EGTA and organic acid on remediation of Cd-contaminated soil by *Cochruss capsularis* L.[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 333–341.
- [33] 张玉秀, 黄智博, 柴团耀. 融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): 1149–1158.
- ZHANG Yu-xiu, HUANG Zhi-bo, CHAI Tuan-yao. Progress in the mechanism and application of chelating agents for enhancing phytoremediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19(11): 1149–1158.
- [34] Moslehi A, Feizian M, Higueras P, et al. Assessment of EDDS and vermicompost for the phytoextraction of Cd and Pb by sunflower (*Helianthus annuus* L.)[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2019, 21(3): 191–199.
- [35] 刘金, 殷宪强, 孙慧敏, 等. EDDS与EDTA强化苎麻修复镉铅污染土壤[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.
- [36] 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.
- [37] 石曼飞, 袁江, 向芷澄, 等. 融合剂与表面活性剂强化东南景天修复Cd污染土壤的研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43 (20): 99–102.
- SHI Min-fei, YUAN Jiang, XIANG Zhi-cheng, et al. Study on surfactant-enhanced remediation of Cd-contaminated soil by *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(20): 99–102.
- [38] Kalyvas G, Tsitselis G, Gasparatos D, et al. Efficacy of EDTA and olive mill wastewater to enhance As, Pb, and Zn phytoextraction by *Pteris vittata* L. from a soil heavily polluted by mining activities[J]. *Sustainability*, 2018, 10: 1–14.