

螯合剂在重金属污染土壤植物修复中的应用研究进展

胡亚虎^{1,2}, 魏树和¹, 周启星¹, 詹杰³, 马丽辉⁴, 牛荣成^{1,2}, 李云萌^{1,2}, 王姗姗^{1,2}

(1.中国科学院沈阳应用生态研究所污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016; 2.中国科学院研究生院, 北京 100039; 3.辽宁中医药大学生物技术学院, 沈阳 110101; 4.辽河石油勘探局华油实业公司, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 重金属污染土壤的植物提取修复强化途径主要有 2 种, 一是提高植物生物量, 二是提高植物体内重金属含量。从螯合剂的作用机理, 常用螯合剂种类, 不同种类螯合剂对土壤中目标重金属的活化效果, 以及螯合剂诱导下植物对目标重金属的吸收和积累效应, 螯合剂使用对生态环境造成的负面影响等方面综述了重金属污染土壤螯合剂诱导强化植物提取修复技术的研究进展, 同时对植物修复后的评价以及螯合剂诱导植物修复技术今后的发展方向进行了探讨。

关键词: 螯合剂; 重金属; 植物修复; 污染土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2010)11-2055-09

Application of Chelator in Phytoremediation of Heavy Metals Contaminated Soils: A Review

HU Ya-hu^{1,2}, WEI Shu-he¹, ZHOU Qi-xing¹, ZHAN Jie³, MA Li-hui⁴, NIU Rong-cheng^{1,2}, LI Yun-meng^{1,2}, WANG Shan-shan^{1,2}

(1.Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3.Department of Biotechnology, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang 110101, China; 4.Liaohe Petroleum Exploration Bureau, China Oil Industrial Company, Panjin 124010, China)

Abstract: There are two general approaches to strengthen phytoextraction efficiency for heavy metal contaminated soils: the first is the enhancement of hyperaccumulator biomass; the second is to increase heavy metal concentration in hyperaccumulative plant. This paper mainly reviewed the advances of the chemically enhanced phytoextraction, including the mechanisms of chelator, the sorts of chelators, heavy metal mobilization effects and accumulation of the target heavy metal induced by chelators, adverse effects on eco-environment caused by the use of chelating agents, and so on. In addition, post-harvest assessment and prospects for future development were also discussed. It was suggested that chelating agents induced phytoextraction would be a promising technical to remediate heavy metal contaminated soils.

Keywords: chelator; heavy metal; phytoremediation; contaminated soil

植物修复是近年来兴起的一种污染土壤修复技术, 由于其环境友好、经济以及适用于大面积、低浓度污染土壤的原位修复, 而受到广泛的关注并成为环境科学领域研究的热点^[1-3]。超富集植物对土壤中重金属的去除潜力, 主要受 3 个方面的影响^[4], 即植物本身对

目标重金属富集的能力(植物体内重金属含量)、植物生物量的大小以及土壤中重金属生物有效性的。其中, 前 2 个因素的乘积反映了植物对目标重金属的修复潜力^[5], 二者乘积越大则表示植物的去除能力越强, 也就更有利于重金属污染土壤的修复。但是, 目前发现的重金属超富集植物仅有 400 多种, 不足被子植物的 0.2%^[6]。而且大部分超富集植物生物量小、生长缓慢, 还无法满足重金属污染土壤修复的需求。因此, 人们将目光转向生物量高、生长迅速、易于田间管理且对重金属有较高耐性的作物, 但是这类植物对重金属的富集潜力十分有限, 且存在很大的健康风险, 不是理想的发展方向^[7-10], 以至人们考虑采取一些强化措施来提高现有超富集植物的提取修复潜力。总的来

收稿日期: 2010-05-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31070455, 40971184); 国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z316); 中国博士后科学基金资助(20090461195); 国家自然科学基金重点项目(40930739); 辽宁省自然科学基金项目(20082017); 2008 年教育部留学回国人员科研启动基金项目

作者简介: 胡亚虎(1985—), 男, 甘肃静宁人, 硕士研究生, 主要从事污染土壤植物修复研究。E-mail: huyahu@126.com

通讯作者: 魏树和 E-mail: shuhewei@yahoo.com.cn

看,重金属污染土壤植物提取修复的强化途径主要有 2 种:一是提高超富集植物的生物量;二是提高植物体内的重金属含量。螯合剂能够有效活化土壤中的重金属,进而促进植物对重金属的富集,因此被广泛用于强化植物对土壤中重金属的提取修复^[11-13]。

1 螯合剂的作用机理

土壤通过矿物质的表面吸附作用、腐殖质的络合作用和沉淀反应固定进入其中的外源金属污染物^[14]。不同金属在土壤中的生物有效性存在很大差异^[10-11]:Cd、Ni、Zn、As、Se 和 Cu 的生物有效性相对较高,较易被植物吸收;Co、Mn 和 Fe 的生物有效性次之;Pb、Cr 和 U 的生物有效性极低,其很难被植物所吸收,目前也鲜有发现该类重金属的超富集植物^[4,15-16]。同一金属的生物有效性还与其在土壤中的赋存形态有关。Ma 等^[70]研究了砷超富集植物蜈蚣草对 8 种不同形态的无机和有机砷化合物的富集作用,结果表明,蜈蚣草羽叶中不同形态 As 的含量差异很大,其对 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的富集作用最强,对 FeAsO_2 的富集作用最弱。

当螯合剂投加到土壤中后,其与土壤中的重金属发生螯合作用,能够形成水溶性的金属-螯合剂络合物,改变重金属在土壤中的赋存形态,提高重金属的生物有效性,进而可以强化植物对目标重金属的吸收^[17-19]。

螯合剂的作用机制如图 1 所示,包括土壤和植物

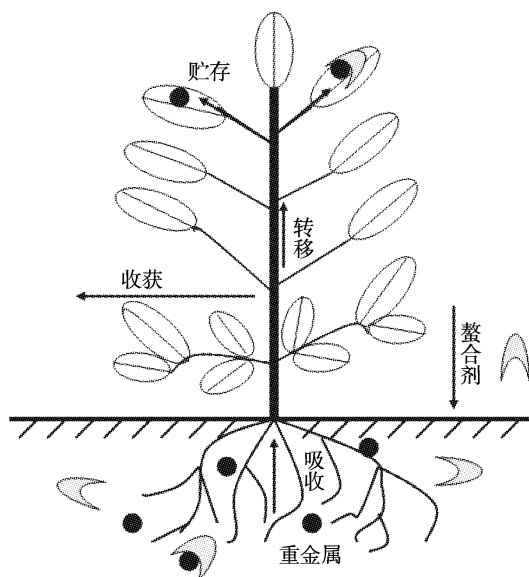


图 1 螯合剂的作用机制

Figure 1 Main mechanisms of heavy metal phytoextraction enhanced by the addition of chelating agents

两方面的相互作用^[20]:土壤作用过程是指螯合剂进入土壤后,将重金属从土壤颗粒上解吸到土壤溶液中,而土壤溶液是土壤中矿质离子、重金属离子以及植物根系直接作用的介质,因而大大增加了植物对重金属吸收的可能性;植物作用过程包括了植物根系对土壤溶液中重金属的吸收以及重金属在植物体内的转移和贮存。目前,绝大部分研究认为,螯合剂作用下重金属是通过非选择性的质外体途径进入植物根部,在蒸腾流的驱动下向植物地上部转移,其情形可能涉及重金属的单一被吸收,以及金属-螯合剂络合物的共同被吸收^[16,21-25]。

2 螯合剂的种类

重金属污染土壤植物提取修复常用螯合剂主要有两类(见表 1):氨基多羧酸类螯合剂(aminopolycarboxylate chelating agents,简称 APCAs)和小分子有机酸类螯合剂(low molecular organic acids,简称 LMWOAs)。

APCAs 类螯合剂是指一大类含有 N 和 O 原子的有机化合物,它们几乎能与所有的金属离子形成稳定的配合物。1862 年第一个 APCAs 类螯合剂 NTA 被合成出来,EDTA 于 1935 年被合成出来,其后,相继合成出了其他一些 APCAs 类螯合剂^[26]。它们主要应用于洗涤剂、水处理剂、造纸、橡胶加工助剂等领域。早在上个世纪 50 年代它们就被用于土壤-植物体系中,作为肥料添加剂来提高土壤中植物必需营养元素 Fe、Cu、Zn、Mg 等的含量^[27-28]。由于 APCAs 类螯合剂能和金属形成稳定、水溶性的络合物,增加金属在土壤溶液中的含量,提高金属的植物有效性,它们最早于 1993 年被用于重金属污染土壤的植物提取修复研究^[21]。

LMWOAs 是螯合诱导植物提取修复研究较多的另一类螯合剂。它们产生于植物根-土界面^[29],其在土壤溶液中的含量通常较低,二价和三价的 LMWOAs,如草酸、柠檬酸和酒石酸等在土壤溶液中的含量通常为 $0.1 \sim 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[30]。但是,LMWOAs 具有快速的土壤溶液流^[31],其周转速度也不到 10 h ^[32],因此,它们具有十分重要的土壤生态功能。可通过直接和间接 2 种机制与土壤中的重金属发生作用^[33]:直接作用是通过酸化、络合、沉淀和氧化-还原等反应改变重金属的溶解性;间接作用是通过土壤微生物群落多样性及活性的影响而作用于土壤中的重金属。由于其具有易于生物降解、生物毒性小和环境风险较低等特点,常被以外源投加的方式强化植物对土壤中重金属的提取

表 1 螯合诱导植物修复常用螯合剂

Table 1 Most important chleating agents tested for enhancing phytoremediation of heavy metals

种类	中文名称	英文名称	缩写
APCAs 类	环己烷二胺四乙酸	trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid	CDTA
	二乙三胺五乙酸	diethylenetriamine pentaacetic acid	DTPA
	乙二胺四乙酸	ethylenediamine tetraacetic acid	EDTA
	乙二醇二乙醚二胺四乙酸	ethylenebis(oxyethylenetrinitrilo)-N,N,N',N'-tetraacetic acid	EGTA
	羟乙基乙二胺三乙酸	N-hydroxyethylethylenedioamine triacetic acid	HEDTA
	N-羟乙基亚胺二乙酸	N-(2-hydroxyethyl)iminodiacetic acid	HEIDA
	甲基甘氨酸二乙酸	methylglycinediacetic acid	MGDA
	氨基三乙酸	nitrilotriacetic acid	NTA
	乙二胺二琥珀酸	[S,S]-ethylenediamine dissucinic acid	[S,S]-EDDS
LMWOAs 类	乙酸	acetic acid	AA
	柠檬酸	citric acid	CA
	苹果酸	malic acid	MA
	草酸	oxalic acid	OA
	酒石酸	tartaric acid	TA

修复^[15,34-35]。

3 螯合剂的施用效果

3.1 APCAs 类螯合剂的施用效果

3.1.1 EDTA

APCAs 类螯合剂能够与大部分重金属形成稳定、水溶性的络合物,改变重金属在土壤中的赋存形态,提高植物有效态重金属的含量。EDTA 是 APCAs 类螯合剂中应用最广泛的一种螯合剂,常用于强化 Pb 和其他重金属污染土壤的植物提取修复(表 2)。Pb 在土壤中的丰度常较其他重金属高,但是土壤溶液中 Pb 含量往往很低,不足土壤中 Pb 总量的 0.1%^[9]。植物对 Pb 的吸收也很低,所以很少发现自然界存在 Pb 的超富集植物,即使是在重污染土壤上,植物地上部 Pb 的含量也不会超过 50 mg·kg⁻¹^[4]。另外,Pb 主要分布在植物的根部,很难向植物地上部转移,即使是 Pb 的富集植物印度芥菜,其地上部 Pb 的含量也大大低于根部^[46]。EDTA 等螯合剂的使用,可以活化土壤中的 Pb,提高其生物有效性,促进植物对 Pb 的吸收和 Pb 向植物地上部的转移。如表 2 所示,EDTA 作用下,土壤中植物有效态 Pb 的含量增加了 6~326 倍,植物地上部 Pb 的含量增加了 1.9~157 倍,植物地上部 Pb 的积累量也增加了 1.3~270.6 倍,说明其有很好的强化效果。但各数据间的差距很大,主要是因供试土壤、试验方法以及植物等因素造成的,另外与螯合剂的投加模式以及投加形式也有关。如 Luo 等^[23]以 EDTA 热溶液对人工污染土壤强化修复的研究结果表明,当

EDTA 以热溶液的形式加入后植物地上部对 Pb 的最大积累量是常温溶液下最大积累量的 7 倍,这可能与人工污染土壤中 Pb 的生物有效性较高以及热溶液对植物根部的损伤有较大关系。从表 2 中也可看出,EDTA 能促进植物对土壤中其他共存重金属的吸收。EDTA 诱导植物对 Pb 的提取效果最好,Cu 次之,Zn 和 Cd 效果最差,这主要与金属-EDTA 络合物稳定常数(lgK)的大小有关,其大小顺序为 Cu(18.7)>Pb(17.88)>Zn(16.44)>Cd(16.36)^[27],EDTA 对 Pb 的效果好于 Cu,还与植物对两种金属吸收机制的不同有关^[7]。

螯合剂的使用通常会对植物产生毒害作用,如引起植物的黄化、萎蔫,甚至是死亡。如表 2 中所示,投加 EDTA 后,植物地上部生物量均有不同程度的降低。通常情况下,APCAs 类螯合剂对植物的毒害效应要高于 LMWOAs 类螯合剂。螯合剂对植物的毒害效应除了与螯合剂的种类有关外,还与螯合剂的投加模式、投加时间、供试植物的耐受性等因素有关^[11,28,45]。一次投加比多次投加更易提高土壤溶液中目标重金属的含量,但是其增大了对植物的毒害效应以及重金属向地下渗滤的风险,因此,投加模式的选择应该综合考虑土壤、目标重金属、螯合剂以及植物等多方面的因素。如对于碱性土壤,土壤中重金属的流动性很差,一次投加的活化效果要明显好于多次投加;对 Pb 这类在土壤中生物有效性极低的重金属,一次投加的效果会更佳;对耐受性较差的植物,在植物生物量长到足够大时选择一次投加,并在未出现毒害效应前收

表 2 EDTA 对重金属的活化及植物吸收效应

Table 2 Mobilization of heavy metals and accumulating effect of vegetation enhanced by EDTA

重金属	供试植物	试验方法	污染土壤类型	投加量/ mmol·kg ⁻¹	投加 模式	植物收 获时间	土壤中有有效态 重金属的含量	植物地上部 重金属含量	植物重金 属提取量	地上部 生物量	参考 文献
Cd	印度芥菜	温室盆栽	人工污染土壤	10	1 次	投加 1 周后	—	6.8 倍	3.4 倍	0.57 倍	[4]
Pb	白菜	柱生长试验	Pb/Zn 矿污染 土壤	10	1 次	投加 6 d 后	—	104.6 倍	—	0.65 倍	[36]
Zn							—	3.2 倍	—		
Cd							—	2.3 倍	—		
Pb	白菜	柱生长试验	工业污染土壤	10	1 次	投加 3 d 后	—	157 倍	—	减少	[37]
Cd	向日葵	大田试验	污泥农用污染 土壤	2.4	1 次	投加 36 d 后	—	3 倍	3.8 倍	未减少	[38]
Ni							—	2.9 倍	3.7 倍		
Pb							—	3 倍	3.9 倍		
Cu	印度芥菜	温室盆栽	Cu 污染水稻 土,Zn,Pb,Cd 为人为投加	3	1 次	投加 12 d 后	30 倍(NH ₄ NO ₃ 提取态)	2.6 倍	2.4 倍	0.94 倍	[39]
Zn							1.3 倍	1 倍	0.9 倍		
Pb							6 倍	2.8 倍	3 倍		
Cd							1.1 倍	1 倍	0.9 倍		
Cu	芥菜	温室盆栽	人工污染土壤	3	3 次	末次投加 1 月后	—	2.9 倍	2.6 倍	0.9 倍	[40]
Cu	海州香薷	温室盆栽	人工污染土壤	5	1 次	投加 10 d 后	296 倍(水提态)	42 倍	40 倍	减少	[41]
Cd	俯仰臂形草	微宇宙试验	废弃 Pb/Zn 矿 污染土壤	1.3	1 次	投加 4 d 后	11.8 倍(水提态)	1.8 倍	1 倍	0.66 倍	[42]
Zn							15.5 倍	1.1 倍	0.9 倍		
Pb							68 倍	1.9 倍	1.3 倍		
Cu	茼蒿	玻璃房盆栽	人工污染土壤	1~5	1 次	投加 7 d 后	—	96~131 倍	72.1~88.2 倍	减少	[23]
Pb			(热溶液)				—	—	65~270.6 倍		
Zn							—	3.8~13.1 倍	2.9~3.9 倍		
Cd							—	5.5~67 倍	4.1~5.4 倍		
Cu	茼蒿	玻璃房盆栽	人工污染土壤	1~5	1 次	同上	—	—	5.6~14.6 倍	减少	[23]
Pb			(常温溶液)				—	—	6.2~38.9 倍		
Zn							—	—	1~1.3 倍		
Cd							—	—	1.5~1.7 倍		
Pb	玉米	室外盆栽	工业区土壤	9	3 次	末次投加 10 d 后	130 倍(水提态)	4 倍	—	减少	[43]
Pb			采矿污染 农田土壤				214 倍	2.6 倍	—		
Pb	杂交杨	室外盆栽	工业区土壤	9	3 次	同上	130 倍(水提态)	4.6 倍	—	减少	[43]
Pb			采矿污染 农田土壤				214 倍	12.9 倍	—		
Pb	东南景天	温室盆栽	尾矿污染土壤	5	1 次	投加 10 d 后	—	2.7 倍	2.1 倍	0.77 倍	[44]
Zn							—	0.9 倍	0.7 倍		
Cu							—	3.1 倍	2.4 倍		
Cd							—	1.2 倍	0.9 倍		
Pb	玉米	室外盆栽	大气沉降源污 染农田土壤	9	1 次	投加 67 d 后	148 倍(水提态)	23.2 倍	15 倍	0.57 倍	[45]
Cd							203 倍	3.1 倍	1.9 倍		
Pb	玉米	田间试验	同上	9	1 次	投加 40 d 后	326 倍(水提态)	6 倍	1.4 倍	0.23 倍	[45]
Cd							105 倍	1.7 倍	0.4 倍		

注:倍数是投加 EDTA 的处理相应指标与对照的比值;“—”表示文献中无相关数据;“减少”表示文献中生物量是以描述性语言来表述的,无具体数据。

获植物;多次投加会降低对植物的毒害作用,并逐渐增强植物对螯合剂的耐受性。

3.1.2 其他人工合成的 APCAs 类螯合剂

除 EDTA 外,其他人工合成的 APCAs 类螯合剂还有:CDTA、EGTA、DTPA、HEDTA、EDDHA 和 HBED 等,他们和 EDTA 一样,都是金属非特异性的,常常也被用于强化重金属污染土壤的植物提取修复。如 Hong 和 Pintauro 研究了 DCyTA、EGTA、EDTA 和 NTA 4 种螯合剂对高岭土上 Cd 的活化作用,结果表明 DCyTA 和 EGTA 对 Cd 均具有很高的活化效果;但是,DCyTA 同时和 Ca、Mg 等碱土金属也有较高的络合能力,综合来看,EGTA 对 Cd 的选择性高、Cd-EGTA 络合物稳定,其可优先用于活化土壤中的 Cd^[47-48]。Zhou 等^[49]的研究结果则进一步表明,EGTA 可显著促进植物对土壤中 Cd 的吸收,EGTA 作用下,苎麻 2 个品种地上部 Cd 的含量是对照的 2.2~3.3 倍。Huang 等^[9]研究了不同的合成螯合剂对土壤中 Pb 植物提取修复的强化作用,结果表明,不同螯合剂对同一重金属的活化效果存在较大差异,其活化大小顺序为 EDTA>HEDTA>DTPA>EGTA>EDDHA。Chiu 等^[71]研究了 9 种螯合剂对 Cu 人工污染土壤植物提取修复的强化作用,批实验结果表明,不同螯合剂对 Cu 的活化效果遵循如下顺序:HEIDA>HEDTA>NTA>CA>CDTA>DTPA>MA>EDTA>EGTA;同时,当 HEIDA 的投加量为 20 mmol·kg⁻¹ 时,两种供试植物香根草和玉米地上部 Cu 的积累量均达到了最大值,其值分别是不投加螯合剂处理的 4 倍和 3 倍。

3.1.3 易生物降解的 APCAs 类螯合剂

NTA 和[S,S]-EDDS(简称为 EDDS,下同)不同于其他 APCAs 类螯合剂,它们在土壤环境中容易生物降解,因此近年来逐渐受到了人们的重视。NTA 是最早人工合成出来的 APCAs 类螯合剂,它在土壤环境中的半衰期为 3~7 d^[27]。Kayser 等^[50]研究了 NTA 和 S 对石灰性土壤重金属污染植物修复的强化作用,结果表明添加 NTA 或者 S 的处理,土壤中植物有效态 Zn、Cd 和 Cu 的含量分别较对照提高了 21、58、9 倍,植物地上部重金属的含量也提高了 2~3 倍。但是,高剂量的 NTA 处理会对植物产生毒害效应,反而不利于植物的提取修复^[51-52]。Luo 等^[53]研究发现,1 mmol·kg⁻¹ 的 NTA 以热溶液的形式加入后,植物地上部重金属的含量反而比常温溶液下 5 mmol·kg⁻¹ 的 NTA 或 EDTA 的处理效果好,这为降低 NTA 使用带来的植物毒害效应提供了一条解决措施。

EDDS 是目前发现的第一个生物源 APCAs 类螯合剂,其是 EDTA 的结构异构体,最早是从放线菌(*Amicolatopsis orientalis*)的培养液中分离出来的^[18,26-27],其在土壤中的半衰期为 3.8~7.5 d^[28]。EDDS 与 NTA 最大的区别在于其同时具有生物毒性小、可生降性高和金属络合能力高^[10,54]的特点,因此被认为是 EDTA 的最佳替代品^[26]。Tandy 等^[7]研究了 EDDS 对 Cu、Zn 单一污染以及 Cu、Zn、Cd、Pb 复合污染土壤上向日葵提取修复的强化作用,结果表明,投加了 10 mmol·kg⁻¹ EDDS 的处理土壤溶液中 Cu、Pb 和 Zn 的含量分别较未投加的对照提高了 840~4 260、100~315 倍和 23~50 倍,同时显著促进了植物地上部重金属的积累。大量研究表明,EDDS 比 EDTA 具有更强的溶解土壤中 Cu 和强化植物积累 Cu 的能力,EDDS 对 Zn 的作用和 EDTA 相当,而其对 Cd 和 Pb 的作用则低于 EDTA^[41,44,55]。同时,和 EDTA 相比,金属-EDDS 络合物更有利于植物的吸收^[42,44]。EDDS 对 Cu 的作用之所以好于 EDTA,除了 EDDS 对 Cu 具有高的络合能力外,同时还与土壤中 Ca、Mg 等碱土金属对 EDDS 络合位点低的结合力有关,这就使 EDDS 对 Cu 的选择性大大增加了,络合物稳定常数(lgK)的大小顺序为:Ca-EDDS(4.58)<Mg-EDDS(5.82)<Mg-EDTA(8.83)<Ca-EDTA(10.65)<Cu-EDDS(18.4)<Cu-EDTA(18.78)^[56]。

3.2 LMWOAs 类螯合剂的施用效果

LMWOAs 类螯合剂来自于生物源,相比于人工合成的 APCAs 类螯合剂,其在土壤中周转速度快,生物毒性小、不会带来重金属渗滤等环境风险问题^[35,57-58]。Römer 和 Keller^[59]研究认为植物根系分泌的 LMWOAs 能够提高土壤中重金属 Cu、Zn、Cd 的溶解性。Lu 等^[29]对 Cd 胁迫下红树根系分泌的 LMWOAs 对 Cd 的活化作用的研究也证实了这一结论。Liao 等^[22]的研究结果更是揭示了植物、LMWOAs 以及重金属之间的因果关系。研究表明,植物对 Pb 的吸收,蒸腾作用是动力,LMWOAs 对 Pb 的活化是源,植物对 Pb 吸收的增多或受 Pb 胁迫的增加是 LMWOAs 分泌增多的原因。Huang 等^[15]以外源投加的方式对合成螯合剂、无机和有机酸以及碳酸氢钠和碳酸氢钾 4 类土壤添加剂进行了筛选,结果表明,柠檬酸对 U 具有很好的活化效果,在投加了 20 mmol·kg⁻¹ 的柠檬酸后,土壤溶液中的 U 由 1.2 mg·L⁻¹ 增加到 240 mg·L⁻¹,提高了 200 倍;在柠檬酸作用下,作者又从 30 种植物中筛选出印度芥菜、苋菜、中国大白菜和中国芥菜 4 种植物对 U 具有很高的富集能力,投加柠檬酸的条件 4

种植物地上部 U 的含量与不投加柠檬酸的对照相比均超过了 1 000 倍,但是不投加柠檬酸处理的所有植物地上部 U 的含量均不超过 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Duquène 等^[33]进一步深入研究了柠檬酸对土壤中 U 的活化机制,研究结果认为,尽管柠檬酸和 U 的络合能力要小于 EDDS 和 NTA[络合物稳定常数($\lg K$):EDDS(10.7)>NTA(9.50)>citric acid(8.96)>oxalic acid(6.36)],但是,相比于 Fe 与 EDDS、NTA 强的络合能力,其与柠檬酸的结合相对较弱 [络合物稳定常数($\lg K$):EDDS(22)>NTA(15.9)>citric acid(10.9)>oxalic acid(10)],因此大大增加了柠檬酸对 U 的选择性,若将 U-螯合剂与 Fe-螯合剂稳定常数的大小相除,柠檬酸的比值最大,则结果更具说服力。

螯合诱导的重金属污染土壤植物提取修复同时受到重金属、土壤、螯合剂以及植物等多方面因素的制约。不仅重金属和螯合剂之间存在选择性,植物和螯合剂间亦存在选择性。表 3 中列举出了不同螯合剂和重金属间的较佳组合,可以看到,EDTA 对 Pb、EGTA 对 Cd、EDDS 对 Cu、柠檬酸对 U 分别具有很高的选择性。

表 3 螯合剂和重金属的较佳组合

Table 3 Better match of chelating agents and heavy metals

螯合剂	重金属	参考文献
EDTA	Pb	[23],[37],[39],[43],[45]
EGTA	Cd	[4],[47],[48],[49]
[S,S]-EDDS	Cu	[7],[23],[41],[44],[60]
CA	U	[15],[33]

4 螯合剂的生态环境风险

自从螯合诱导植物修复技术提出以来,螯合剂使用带来的生态环境风险则相伴而来,尤其是以人工合成的 APCAs 类螯合剂最为突出。以 EDTA 为例,尽管 EDTA 对活化土壤中的重金属以及诱导植物对目标重金属的吸收具有良好的效果,但是,大量实验表明,其使用带来的负面影响也很突出。第一,EDTA 作用下土壤中植物有效态重金属的含量要远远高于植物地上部重金属的含量(见表 2),植物的吸收速率远低于螯合剂的活化速率则大大增加了重金属渗滤对地下水造成的潜在污染;第二,从表 2 中亦可以看到,EDTA 的使用通常会对植物产生毒害作用,Epelde 等^[61]的研究结果也表明 EDTA 相比于 EDDS 显著抑制了土壤微生物群落的活性,表明 EDTA 具有明显的生物

毒性;第三,EDTA 及金属-EDTA 络合物很难被土壤微生物降解,其在土壤中的存在具有持久性,随灌溉或者降水作用,会使重金属向下渗滤,对地下水造成潜在威胁^[5,28,43,62];第四,由于 EDTA 的非特异性,其同时和土壤中的 Ca、Mg、Fe、Mn、Al 等植物必需营养元素也有较高的络合能力,所以其会造成土壤中营养元素的潜在淋失^[63]。其他的螯合剂如 NTA、DTPA、EDGA 等和 EDTA 一样也会引起潜在的生态环境风险^[44,52,64]。生物源螯合剂 EDDS、LMWOAs 以及其金属络合物在土壤中容易被微生物降解,其引发的潜在生态环境风险要远远小于人工合成的螯合剂^[35,54,65]。

针对螯合剂使用带来的生态环境风险,目前已有研究提供了一些解决措施。如 Kos 和 Leštan^[37,66]的研究指出,在土壤下层设置活性反应层可以阻隔重金属向地下的渗滤。研究结果表明设置了反应层的处理,渗滤液中 Pb、Zn、Cd 的含量分别较无反应层的处理降低了 435、4、53 倍。另外,使用缓释螯合剂降低螯合剂对重金属的活化速率以平衡植物对重金属的吸收速率,进而可降低重金属向地下的渗滤^[67]。同时,调整螯合剂的投加模式、投加时间以及优化灌溉、施肥、栽植密度、植物收获时间等农艺学参数也是降低螯合剂使用所引发的潜在生态环境风险的必要措施。

植物修复不仅要考察植物对目标重金属的提取效率和修复潜能,更应该考察植物修复后土壤质量的恢复状况以及添加剂使用带来的潜在生态环境风险。植物修复后的评价应该包括两方面:一是重金属的渗滤及二次污染问题;二是植物修复后土壤的健康状况。对于前者,目前大部分的研究通过以下几个指标的变化来表征^[18,28,44]:①植物修复后投加螯合剂的处理土壤中有效态重金属的含量和对照的差别;②土壤溶液中目标重金属在植物修复前后的变化;③土壤溶液中 DOC 随时间的变化。对于后者,目前的研究还较少,由于土壤生物学指标比化学、物理学指标更敏感、更能反映多个环境因素共同作用的结果,因此它更适于反映土壤的健康状况^[68-69]。土壤生物学指标主要有:土壤酶活性(如尿酶、磷酸酶、芳基硫酸酯酶、 β 葡萄糖苷酶、脱氢酶等)、土壤基础呼吸作用、底物诱导的土壤呼吸作用 SIR、代谢熵 $q\text{CO}_2$ 、土壤微生物多样性、土壤微生物数量等。

5 展望

污染土壤螯合诱导植物修复的目的是去除土壤中的污染物,恢复土壤健康,修复后的土壤可以持续

利用,不会对人体健康以及生态环境造成危害。要实现这个目标,还有很长的路要走。一方面需要继续筛选对重金属以及螯合剂具有耐性高、生长速度快、生物量大和易于收获的植物;另一方面还需加强对螯合剂的研发,新的螯合剂应该是高选择性、高溶解性、低毒和易生降的生物源螯合剂。

参考文献:

- [1] Schnoor J L, Light L A, McCutcheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(7):318A-328A.
- [2] 魏树和,周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(1):65-72.
WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing. Discussion on basic principles and strengthening measures for phytoremediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(1):65-72.
- [3] Saifullah, Meers E, Qadir M, et al. EDTA-assisted Pb phytoextraction[J]. *Chemosphere*, 2009, 74:1279-1291.
- [4] 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.
- [5] Neugschwandtner R W, Tlustoš P, Komárek M, et al. Phytoextraction of Pb and Cd from a contaminated agricultural soil using different EDTA application regimes: Laboratory versus field scale measures of efficiency[J]. *Geoderma*, 2008, 114:446-454.
- [6] McGrath S P, Zhao F J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14:277-282.
- [7] Tandy S, Schulin R, Nowack B. Uptake of metals during chelant-assisted phytoextraction with EDDS related to the solubilized metal concentration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8):2753-2758.
- [8] Raskin I, Smith R D, Salt D E. Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8:221-226.
- [9] Huang J W, Chen J 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.
- [10] Leštan D. Enhanced heavy metal phytoextraction [C]//Mackova M, Dowling D, Macek T. Phytoremediation Rhizoremediation. The Netherlands: Springer, 2006:103-132.
- [11] Alkorta I, Hernández-Allica J, Becerril J M, et al. Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2004, 3:55-70.
- [12] Evangelou M W H, Ebel M, Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents[J]. *Chemosphere*, 2007, 68:989-1003.
- [13] Leštan D, Luo C L, Li X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153:3-13.
- [14] Khan A G, Kuek C, Chaudhry T M, et al. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation[J]. *Chemosphere*, 2000, 41:197-207.
- [15] Huang J W, Blaylock M 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.
- [16] 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.
- [17] Jalali M, Khanlari Z V. Redistribution of fractions of zinc, cadmium, nickel, copper, and lead in contaminated calcareous soils treated with EDTA[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 53:519-532.
- [18] Meers E, Tack F M G, Verloo M G. Degradability of ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in metal contaminated soils: Implications for its use soil remediation[J]. *Chemosphere*, 2008, 70:358-363.
- [19] Sarkar D, Andra S S, Saminathan S K M, et al. Chelant-aided enhancement of lead mobilization in residential soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156:1139-1148.
- [20] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5225-5232.
- [21] 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*, 1999, 208:87-94.
- [22] Liao Y C, Chang Chien S W, Wang M C, et al. Effect of transpiration on Pb uptake by lettuce and on water soluble low molecular weight organic acids in rhizosphere[J]. *Chemosphere*, 2006, 65:343-351.
- [23] Luo C L, Shen Z G, Baker A J M, et al. A novel strategy using biodegradable EDDS for the chemically enhanced phytoextraction of soils contaminated with heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 2006, 285:67-80.
- [24] Nowack B, Schwyzer I, Schulin R. Uptake of Zn and Fe by wheat (*Triticum aestivum* var. Greina) and transfer to the grains in the presence of chelating agents (ethylenediaminedisuccinic acid and ethylenediaminetetraacetic acid) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(12):4643-4649.
- [25] Koopmans G F, Schenkeveld W D C, Song J, et al. Influence of EDDS on metal speciation in soil extracts: Measurement and mechanistic multicomponent modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4):1123-1130.
- [26] Egli T. Biodegradation of metal-complexing aminopolycarboxylic acids [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 92(2):89-97.
- [27] Bucheli-Witschel M, Egli T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2001, 25:69-106.
- [28] Meers E, Ruttens A, Hopgood M J, et al. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2005, 58:1011-1022.
- [29] Lu H L, Yan C L, Liu J C. Low-molecular-weight organic acids exuded

- by Mangrove(*Kandelia candel*(L.)Druce) roots and their effect on cadmium species change in the rhizosphere[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2007, 61: 159–166.
- [30] van Hees P A W, Jones D L, Finlay R, et al. The carbon we do not see—the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37: 1–13.
- [31] Plassard C, Fransson P. Regulation of low-molecular weight organic acid production in fungi[J]. *Fungal Biology Reviews*, 2009, 23: 30–39.
- [32] van Hees P A W, Godbold D L, Jentschke G, et al. Impact of ectomycorrhizas on the concentration and biodegradation of simple organic acids in a forest soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54(4): 697–706.
- [33] Duquène L, Tack F, Meers E, et al. Effect of biodegradable amendments on uranium solubility in contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 391: 26–33.
- [34] Renella G, Landi L, Nannipieri P. Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil[J]. *Geoderma*, 2004, 122: 311–315.
- [35] Hsiao K H, Kao P H, Hseu Z Y. Effects of chelators on chromium and nickel uptake by *Brassica juncea* on serpentine-mine tailings for phytoextraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148: 366–376.
- [36] Grčman H, Velikonja-Bolta Š, Vodnik D, et al. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity [J]. *Plant and Soil*, 2001, 235: 105–114.
- [37] Kos B, Letan D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(3): 624–629.
- [38] Liphadzi M S, Kirkham M B, Mankin K R, et al. EDTA-assisted heavy-metal uptake by poplar and sunflower grown at a long-term sewage-sludge farm[J]. *Plant and Soil*, 2003, 257: 171–182.
- [39] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2004, 102: 307–318.
- [40] Ultra V U, Yano A, Iwasaki K, et al. Influence of chelating agent addition on copper distribution and microbial activity in soil and copper uptake by brown mustard(*Brassica juncea*)[J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2005, 51(2): 193–202.
- [41] 钱 猛, 沈振国, 魏 岚. 螯合剂 EDDS 和 EDTA 诱导海州香薷积累土壤重金属的比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(1): 113–118.
- QIAN Meng, SHEN Zhen-guo, WEI Lan. Comparison of EDDS-and EDTA-assisted uptake of heavy metals by *elsholtzia haichowensis*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 113–118.
- [42] Santos F S, Hernández-Allica J, Becerril J M, et al. Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with *Brachiaria decumbens* [J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 43–50.
- [43] Komárek M, Tlustoš P, Száková J, et al. The use of maize and poplar in chelant-enhanced phytoextraction of lead from contaminated agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 640–651.
- [44] Liu D, Islam E, Li T Q, et al. Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoextraction of heavy metals by two ecotypes of *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 114–122.
- [45] Neugschwandtner R W, Tlustoš P, Komárek M, et al. Phytoextraction of Pb and Cd from a contaminated agricultural soil using different EDTA application regimes: Laboratory versus field scale measures of efficiency[J]. *Geoderma*, 2008, 144: 446–454.
- [46] Nanda Kumar P B A, Dushenkov V, Motto H, et al. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5): 1232–1238.
- [47] Hong J, Pintauro P N. Desorption-complexation-dissolution characteristics of adsorbed cadmium from kaolin by chelators[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 86: 35–50.
- [48] Hong J, Pintauro P N. Selective removal of heavy metals from contaminated kaolin by chelators[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 87: 73–91.
- [49] Zhou J H, Yang Q W, Lan C Y, et al. Heavy metal uptake and extraction potential of two *Beckmeria nivea*(L.)Gaud. (Ramie) varieties associated with chemical reagents[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2010 (in press).
- [50] Kayser A, Wenger K, Keller A, et al. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd and Cu from calcareous soil: the use of NTA and sulfur amendments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(9): 1778–1783.
- [51] Quartacci M F, Argilla A, Baker A J M, et al. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 918–925.
- [52] Peñalosa J M, Carpena R O, Vázquez S, et al. Chelate-assisted phytoextraction of heavy metals in a soil contaminated with a pyretic sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378: 199–204.
- [53] Luo C L, Shen Z G, Li X D. Hot NTA application enhanced metal phytoextraction from contaminated soil[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2008, 188: 127–137.
- [54] Vandevivere P C, Saveyn Hans, Verstraete W, et al. Biodegradation of metal-[S, S]-EDDS complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(9): 1765–1770.
- [55] 魏 岚, 陈亚华, 钱 猛, 等. 可降解螯合剂 EDDS 诱导植物修复重金属污染土壤的潜力[J]. *南京农业大学学报*, 2006, 29(2): 33–38.
- WEI Lan, CHEN Ya-hua, QIAN Meng, et al. The potential of biodegradable chelate EDDS for phytoextraction of heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Nanjing Agriculture University*, 2006, 29(2): 33–38.
- [56] Tandy S, Bossart K, Mueller R, et al. Extration of heavy metals from soils using biodegradable chelating agent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 937–944.
- [57] Arwidsson Z, Johansson E, von Kronhelm T, et al. Remediation of metal contaminated soil by organic metabolites from fungi I: Production of organic acids[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2010(205): 215–226.
- [58] Arwidsson Z, Allard B. Remediation of metal-contaminated soil by organic metabolites from fungi II: Metal redistribution[J]. *Water, Air and*

- Soil Pollution*, 2010(207):5-18.
- [59] van Noordwijk M. Plant nutrition; Its role in sustainability of simple and complex agroecosystems[C]//Horst W J, Schenk M K, Bürkert A, et al. Plant nutrition—Food security and sustainability of agro-ecosystems. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001: 556-557.
- [60] 宋 静, 钟继承, 吴龙华, 等. EDTA 与 EDDS 螯合诱导印度芥菜吸收修复重金属复合污染土壤研究[J]. 土壤, 2006, 38(5): 619-625.
SONG Jing, ZHONG Ji-cheng, WU Long-hua, et al. Chelate-induced extraction and remediation of *Brassica juncea* on heavy metals mix-polluted soils by EDTA and EDDS[J]. *Soils*, 2006, 38(5): 619-625.
- [61] Epelde L, Hernández-Allica, Becerril J M, et al. Effects of chelates on plants and soil microbial community: Comparison of EDTA and EDDS for lead phytoextraction[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 401: 21-28.
- [62] Wenzel W W, Unterbrunner R, Sommer P, et al. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249: 83-96.
- [63] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phyto remediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2004, 102: 307-318.
- [64] Römkens P, Bouwman L, Japenga J, et al. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phyto remediation of soils[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 116: 109-121.
- [65] 陈亚华, 刘 亮, 王桂萍, 等. 螯合诱导植物修复中污染土壤的重金属淋滤行为[J]. 南京农业大学学报, 2007, 30(4): 46-51.
CHEN Ya-hua, LIU Liang, WANG Gui-ping, et al. The leaching behavior of heavy metals in contaminated soils during the process of chelate-enhanced phyto remediation[J]. *Journal of Nanjing Agriculture University*, 2007, 30(4): 46-51.
- [66] Kos B, Leštan D. Soil washing of Pb, Zn and Cd using biodegradable chelator and permeable barriers and induced phytoextraction by *Cannabis sativa*[J]. *Plant and Soil*, 2004, 263: 43-51.
- [67] Li H F, Wang Q R, Cui Y S, et al. Slow release chelate enhancement of lead phytoextraction by corn (*Zea mays* L.) from contaminated soil: A preliminary study[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 339: 179-187.
- [68] Chen Y X, Wang Y P, Wu W X, et al. Impacts of chelate-assisted phyto remediation on microbial community composition in the rhizosphere of a copper accumulator and non-accumulator[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356: 247-255.
- [69] Hernández-Allica J, Becerril J M, Zárate O, et al. Assessment of the efficiency of a metal phytoextraction process with biological indicators of soil health[J]. *Plant and Soil*, 2006, 281: 147-158.
- [70] Ma L Q, Komar K M, Tu C, et al. A fern that hyperaccumulates arsenic [J]. *Nature*, 2001, 409: 579-579.
- [71] Chiu K K, Ye Z H, Wong M H. Enhanced uptake of As, Zn, and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents [J]. *Chemosphere*, 2005, 60: 1365-1375.