

冬氨酸二丁二酸酐 (AES)诱导黑麦草提取污染土壤 重金属的效应*

赵中秋^{1 3*} 席梅竹¹ 降光宇¹ 黄益宗² 白中科^{1 3}

(1 中国地质大学(北京)土地科学技术学院, 北京, 100083 2 中国科学院生态环境研究中心土壤环境研究室, 北京, 100085
3 国土资源部土地整治重点实验室, 北京, 100035)

摘 要 采用盆栽试验, 研究新型生物可降解螯合剂冬氨酸二丁二酸酐 (AES)和非降解螯合剂乙二胺四乙酸 (EDTA)调控下黑麦草修复重金属污染土壤的效应. 黑麦草于含 $2500\text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$, $500\text{ mg Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $1000\text{ mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $15\text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤中共生长 45d后, 分别施加 $5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 AES或 EDTA. 结果表明, AES和 EDTA可以显著提高土壤溶液和黑麦草植株地上部 Pb、Zn、Cu和 Cd的浓度. EDTA对土壤中 Pb的溶解能力和对黑麦草积累重金属的促进作用显著强于 AES. 前者处理的土壤中水提取态 Pb浓度和黑麦草地上部 Pb浓度分别达到了 $15.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $174.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显著高于 AES处理的 $2.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $44.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 但 AES对黑麦草积累 Zn和 Cd的促进作用较 EDTA 明显增强, 黑麦草地上部 Zn浓度达到了 $1081.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显著高于 EDTA的 $776.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和对照的 $389.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 地上部 Cd浓度为 $1.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于 EDTA的 $1.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和对照的 $0.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 与对照相比, AES和 EDTA对 Cu在土壤中的溶解和黑麦草植株中的积累亦有显著的促进作用, 但二者处理无显著差异. 结果表明, 生物可降解螯合剂 AES在诱导植物修复重金属污染土壤尤其是 Zn、Cd污染土壤中有很大的应用潜力, 且与 EDTA相比, 环境风险大大降低.

关键词 可降解螯合剂, AES, EDTA, 植物提取, 黑麦草.

植物修复作为一种环境友好的新兴生物修复技术因超积累植物生长速度慢、生物量小等因素而在实际应用推广中大大受到限制^[1]. 利用生长速度快、生物量大的普通植物借助其它技术辅助的联合植物修复便成了有效可行的替代途径. 螯合剂诱导植物修复是近年来发展迅速的联合植物修复技术之一, 其基本原理是向土壤中施加人工合成的螯合剂来增加土壤重金属的可溶性, 促进重金属在植物地上部的积累^[2]. 乙二胺四乙酸 (EDTA)是最常用也是目前研究较多的一种螯合剂^[3-7]. 以 EDTA 为代表的不可降解螯合剂在促进植物吸收土壤中重金属的同时, 容易导致处理场所的重金属的淋洗, 向周围和地下水迁移, 造成二次污染, 存在较高的潜在环境风险^[8-11]. 近年来, 一种配合能力强、易生物降解的配体 EDDS逐渐引起人们的关注^[12-15]. 在探索环保螯合剂的过程中最新开发的螯合剂冬氨酸二丁二酸酐 (AES)与 EDDS同为天冬氨酸的衍生物, 虽然其生物降解速率略弱于 EDDS, 但传统的 EDTA 或二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)相比, 具有较低的含氮量和较高的生物降解能力, 与金属离子亦具有很好的亲合力, 表现出了更优良的特性^[16].

本文通过土培试验比较研究了添加 EDTA 和 AES对土壤中重金属的溶解性和对植物地上部重金属积累的影响, 以便阐明新型螯合剂 AES在重金属污染土壤修复中的潜在能力.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自北京通州区农田, 土壤类型为潮土, 土壤质地为中壤土, pH 7.8. 有机质含量为 2.04%, 铅、锌、铜、镉含量分别为 0.03、32.9、28.8和 $0.0025\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

1.2 试验方法

2009年 5月 22日收稿

* 教育部科学技术重点项目 (109036), 国家自然科学基金 (20807039), “十一五” 国家科技支撑计划项目 (2008BAB38B07).

** 通讯联系人: Tel 010-82323490 E-mail zhongqizhao@163.com

土样自然风干后, 过 2 mm 筛, 一次性添加 Pb、Cu、Zn、Cd 4 种重金属: $2500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb (PbCO_3), $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cu ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), $1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zn ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 并以磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 溶液的形式一次性施入基肥 (氮: $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 磷: $80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 钾: $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). 反复混匀后装入塑料盆, 每盆装土 1 kg, 共 16 盆. 于温室下平衡两周.

选取籽粒饱满的黑麦草种子用 10% 的 H_2O_2 溶液消毒 10 min, 用去离子水洗净后, 将种子直接播种于塑料盆中, 待种子萌发一周后间苗, 每盆留 2 株. 生长期间每天以称重法加去离子水使土壤的湿度保持为田间持水量的 60% 左右. 幼苗生长 45 d 后, 分别加入 $5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 EDTA 和 AES (芬兰 Kemira 公司), 螯合剂以溶液形式一次性缓慢施入, 不加螯合剂为对照. 每个处理均为 4 个重复. 黑麦草在温室内自然光照条件下生长, 温度 $18\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 分析测定

处理两周后, 收获黑麦草植株, 用去离子水冲洗, 称鲜重; $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 称干重. 烘干后的样品研碎后, 用 $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$ 混合液 (6: 1) 硝煮, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) (Optima 2000, PerkinElmer Co. Ltd, USA) 测定重金属含量.

收获植物后, 采集土壤样品并风干, 将 2.0 g 土壤样品 (孔径小于 2 mm) 用 10 ml 去离子水在室温下水平振荡 2 h, 离心, 取上清液, 测定金属含量^[18].

2 结果与讨论

2.1 螯合剂处理对土壤水提取态重金属含量的影响

大部分植物可以吸收的有效态金属含量占土壤总含量的比例很低^[18-19]. 增加土壤中重金属的可溶性, 即提高重金属的生物有效性是螯合剂促进植物吸收积累重金属的前提. 添加螯合剂后土壤中水提取态 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的含量与对照相比均显著增加. EDTA 对 Pb 表现出了较强的溶解性 (图 1A), 与 Santos 等^[20]、李良栋等^[21] 研究结果一致. EDTA 处理的水提取态 Pb 含量明显高于 AES 处理, 分别为 $19.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2.60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 对 Zn 的溶解 AES 高于 EDTA, AES 处理的土壤水提取态 Zn 含量达 $55.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 为对照的 23.2 倍 (图 1B). AES 和 EDTA 均显著提高了水提取态 Cu 和 Cd 的含量 (图 1C、D), 且二者处理无明显差异, Cu 含量分别为对照的 263 倍和 226 倍. 与对照相比, 添加 AES 能够显著提高土壤中重金属的溶解性; 而与研究较多的修复效果较好的 EDTA 相比, 除对 Pb 的溶解较弱外, AES 对其它几种重金属均有较好的溶解能力, 与 EDTA 相当或高于 EDTA.

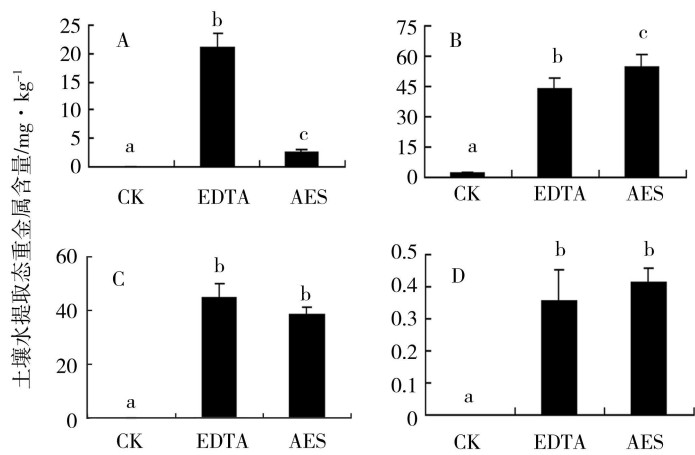


图 1 EDTA 和 AES 处理对土壤水提取态 Pb (A)、Zn (B)、Cu (C) 和 Cd (D) 含量的影响

Fig. 1 Effects of EDTA and AES application on the water soluble Pb (A), Zn (B), Cu (C) and Cd (D) concentrations in soil at the end of the pot experiment

2.2 螯合剂处理对黑麦草吸收积累重金属的影响

螯合诱导植物修复技术的关键是要促进土壤中重金属的溶解及从植物根部向地上部的迁移, 增加重金属在植物地上部的积累. AES与 EDTA 处理下黑麦草根及地上部 Pb、Zn、Cu、Cd的含量如图 2 所示, EDTA 处理的黑麦草根和地上部 Pb含量均显著高于 AES处理和对照 ($P < 0.001$), 尤其是根部; 地上部 Pb含量与对照相比提高了近 20倍, AES比对照提高约 5倍(图 2), 与两种螯合剂对土壤水提取态 Pb的影响结果一致. EDTA 是目前使用最广, 也是效果较好的螯合剂之一. 施用 EDTA 可以显著促进土壤重金属特别是 Pb的溶解和在植物地上部的积累^[4, 7, 22, 23]. 我们的研究结果也表明 EDTA 有着比 AES更强的溶解土壤 Pb和促进其在植物地上部积累的能力. 两处理的黑麦草根中 Zn含量均低于对照, 但地上部 Zn含量却显著高于对照 ($P < 0.01$), 尤其是 AES处理, Zn含量达到了 $1081.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 显著高于 EDTA 的 $776.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和对照的 $389.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是对照的 3倍左右. 说明 AES对黑麦草地上部 Zn的积累作用显著强于 EDTA, 而且对 Zn从黑麦草根向地上部的迁移有明显的促进作用. AES和 EDTA 均显著提高了黑麦草对 Cu的吸收和积累, 但两处理无显著差异, 与水提取态结果一致. 与 Zn的结果相似, AES处理的根部 Cd含量显著低于 EDTA 和对照, 但地上部 Cd显著高于 EDTA 和对照 ($P < 0.05$), 分别为 $1.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 上述结果表明, 与 EDTA 相比, 新型可降解螯合剂 AES不仅促进土壤中 Zn、Cu和 Cd的溶解, 亦能显著促进 Zn和 Cd从黑麦草根向地上部的迁移, 这可能与 AES和 Zn、Cu的螯合常数 (11.3、13.1) 相对较高有关^[17].

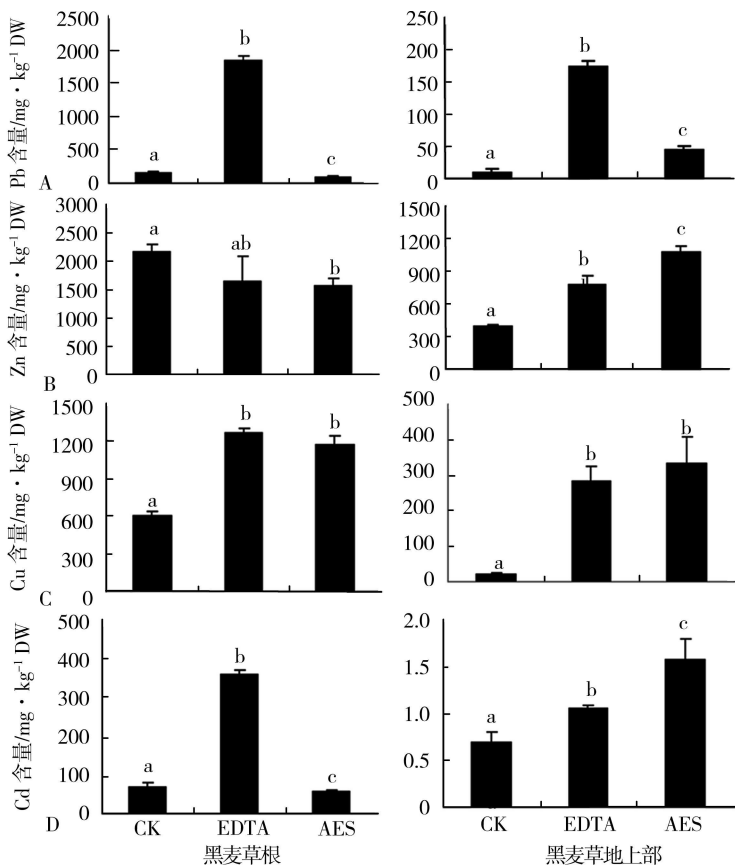


图 2 EDTA 和 AES 处理对黑麦草根和地上部吸收积累 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的影响

Fig 2 Effects of EDTA and AES application on the accumulation of Pb、Zn、Cu and Cd by ryegrass roots and shoots

3 结论

新型可降解螯合剂 AES 处理对 Zn、Cd 和 Cu 表现出了较强的溶解作用和黑麦草地上部积累的促进作用, 地上部 Zn 含量达到了 $1081.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 显著高于 EDTA 处理和对照. 并且与 EDTA 和对照

相比, AES对 Zn、Cd从根部向地上部的迁移有明显的促进作用. 表明 AES对重金属污染尤其是 Zn、Cu或 Cd污染土壤的植物修复有着较好的潜力, 且环境风险较低.

参 考 文 献

- [1] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, Remediation Technologies for Metal Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation [J] . *Engineering Geology*, 2001, **60** : 193—207
- [2] Salt D E, Smith R D, Raskin I, Phytoremediation [J] . *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1998, **49** : 643—668
- [3] Huang J W, Cunningham S D, Lead Phytoremediation: Species Variation in Lead Uptake and Translocation [J] . *New Phytologist*, 1996, **134** : 75—84
- [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** : 860—865
- [5] Ebbs S D, Kochian L V, Phytoremediation of Zinc by Oat (*Avena sativa*), Barley (*Hordeum vulgare*) and Indian Mustard (*Brassica juncea*) [J] . *Environmental Science & Technology*, 1998, **32** : 802—806
- [6] Vassila D, Kapulnik Y, Raskin I et al., The Role of EDTA in Lead Transport and Accumulation by Indian Mustard [J] . *Plant Physiology*, 1998, **117** : 447—453
- [7] 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
- [8] Kedziorek M A M, Dupuy A, Bourg A C M et al., Leaching of Cd and Pb from a Polluted Soil during the Percolation of EDTA: Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step [J] . *Environmental Science & Technology*, 1998, **32** : 1609—1614
- [9] 骆永明, 强化植物修复的整合诱导技术及其环境风险 [J] . 土壤, 2000, **2** : 57—61, 74
- [10] Lombi E, Zhao F J, Dunham S J et al., Phytoremediation of Heavy-Metal Contaminated Soils: Natural Hyperaccumulation versus Chemically Enhanced Phytoremediation [J] . *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30** : 1919—1926
- [11] Madrid F, Liphadzi M S, Kikham M B, Heavy Metal Displacement in Chelate-Irrigated Soil during Phytoremediation [J] . *Journal of Hydrology*, 2003, **272** : 107—119
- [12] Jones P W, Williams D R, Chemical Speciation Used to Assess [S, S]-Ethylenediaminedisuccinic Acid (EDDS) as a Readily-Biodegradable Replacement for EDTA in Radiochemical Decontamination Formulations [J] . *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, **54** : 587—593
- [13] Kos B, Lestan D, Influence of a Biodegradable ([S, S]-EDDS) and Nondegradable (EDTA) Chelate and Hydrogen Modified Soil Water Sorption Capacity on Pb Phytoremediation and Leaching [J] . *Plant and Soil*, 2003, **253** : 403—411
- [14] Tandy S, Bossart K, Mueller R et al., Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents [J] . *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (3) : 937—944
- [15] Luo C L, Shen Z G, Lou L Q et al., EDDS and EDTA-enhanced Phytoremediation of Metals from Artificially Contaminated Soil and Residual Effects of Chelant Compounds [J] . *Environmental Pollution*, 2006, **144** : 862—871
- [16] Aksele R, Benign and Effective: Kenya Has Conducted Intensive Studies to Find Chelating Agents for Pulp Bleaching Application that Are Effective and Environmentally Benign [J] . *Pulp & Paper International*, 2006, **48** : 28—31
- [17] Shen Z G, Li X D, Wang C C et al., Lead Phytoremediation from Contaminated Soil with High Biomass Plant Species [J] . *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31** : 1893—1900
- [18] Ernst W H O, Bioavailability of Heavy Metals and Decontamination of Soils by Plants [J] . *Applied Geochemistry*, 1996, **11** : 163—167
- [19] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙, 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素 [J] . 生态环境, 2005, **14** (2) : 282—286
- [20] Santos S, Hernández-Allica J, José M, Chelate-Induced Phytoremediation of Metal Polluted Soils with *Brachiaria decumbens* Fabiana Becerril [J] . *Chemosphere*, 2006, **65** : 43—50
- [21] 刘良栋, 舒俊林, 杨智宽, 壳聚糖和 EDTA 对污染土壤中 Pb 的解吸作用研究 [J] . 农业环境科学学报, 2006, **25** (2) : 345—348
- [22] Huang J W, Chen J, Berti W R et al., Phytoremediation of Lead-Contaminated Soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoremediation [J] . *Environmental Science & Technology*, 1997, **31** : 800—805
- [23] Luo C L, Shen Z G, Li X D, Enhanced Phytoremediation of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS [J] . *Chemosphere*, 2005, **59** : 1—11

THE POTENTIAL OF NEW BIODEGRADABLE CHELATOR AES FOR PHYTOEXTRACTION OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED SOILS

ZHAO Zhong-qiu^{1,3} XIM er-zhu¹ JIANG Guang-yu¹ HUANG Yi-zong² BAI Zhong-ke^{1,3}

(1 School of Land Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2 Department of Soil Environmental Sciences, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China 3 Key Laboratory of Land Consolidation and Rehabilitation, the Ministry of Land and Resources, Beijing 100035, China)

ABSTRACT

To study the effects of new biodegradable chelator AES (aspartic acid diethoxysuccinate) and non-degradable chelating agent EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) on the extraction of Pb, Zn, Cu and Cd by ryegrass (*Lolium perenne*) from contaminated soil, a pot experiment was conducted. The results showed that addition of $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ AES or EDTA can significantly improve Pb, Zn, Cu and Cd concentrations in soil solution and ryegrass plants shoots. EDTA was more effective than AES on the soil Pb dissolving and the enhancement of Pb accumulation by ryegrass. Under EDTA treatment, the water extractable Pb concentration in soil and the shoot Pb concentration of ryegrass reached $15.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $174.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, significantly higher than that under AES treatment which were $2.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $44.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. In terms of Zn and Cd, however, AES was more effective, shoot Zn concentration by AES addition reached $1081.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, significantly higher than those of EDTA ($776.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and the control ($389.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), and shoot Cd concentration was $1.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, higher than EDTA ($1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and the control ($0.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Compared to the control, both EDTA and AES enhanced Cu dissolution in soil and accumulation by ryegrass shoots, but there was no significant difference between the two chelators. These results indicated that the biodegradable chelator AES was a potential alternative of non-biodegradable chelators such as EDTA, especially for Zn and Cd-contaminated soils with reduced environmental risk.

Keywords biodegradable chelator; AES; EDTA; phytoextraction; ryegrass