

EDTA 和有机酸对毛竹修复重金属污染土壤的强化作用

叶朝军¹, 吴家胜², 钟斌³, 陈俊任⁴, 郭佳⁵, 徐美贞⁵, 柳丹^{2,3}

(1. 温州科技职业学院 科技产业开发处, 浙江 温州 325006; 2. 浙江农林大学 省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 浙江 杭州 311300; 3. 浙江农林大学 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 浙江 杭州 311300; 4. 东阳市画水镇人民政府, 浙江 东阳 321000; 5. 浙江诚邦园林股份有限公司, 浙江 杭州 310008)

摘要: 以毛竹 *Phyllostachys edulis* 幼苗和重金属污染土壤为研究对象, 通过土柱淋洗试验, 施加乙二胺四乙酸 (EDTA, 1.5 和 3.0 mmol·kg⁻¹) 和有机酸 (15.0 和 30.0 mmol·kg⁻¹), 研究了毛竹叶片叶绿素荧光特性、毛竹各部位重金属质量分数、土壤液中重金属质量分数和 EDTA 质量浓度的变化。结果表明: 施加 EDTA 和有机酸都抑制毛竹叶绿素荧光特性, 且在 30.0 mmol·kg⁻¹ 的有机酸处理下, 毛竹叶片叶绿素荧光特性受到的抑制效果最为显著。EDTA 施加能够促进毛竹对锌、铜和镉的吸收, 而有机酸处理对毛竹吸收重金属无促进作用, 施加 3.0 mmol·kg⁻¹ EDTA 对表层土壤中铜、锌和镉的活化作用最强。20 和 40 cm 土层土壤溶液中重金属质量分数随时间慢慢积累, 分别在第 4 次收集后达到稳定和在最后一次收集液中达到最大; 而添加有机酸后土壤溶液中重金属质量分数则在第 2 次土壤收集液中达到最大, 随后逐渐降低。土壤溶液中 EDTA 主要集中在 5 cm 土层, 且随时间增加显著降低, 在 5~9 d 内 EDTA 质量浓度相对稳定, 分别为 110.9~122.9 和 257.8~263.3 mg·L⁻¹。综上, EDTA 可以有效地提高重金属生物有效性, 强化植物修复重金属污染土壤, 但使用时应综合考虑其环境风险。图 5 表 2 参 33

关键词: 土壤学; 毛竹; 重金属; 淋洗; 乙二胺四乙酸(EDTA); 有机酸

中图分类号: S714.6; X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2018)03-0431-09

Effects of EDTA and organic acid on phytoremediation of heavy metal contaminated soil by *Phyllostachys edulis*

YE Chaojun¹, WU Jiasheng², ZHONG Bin³, CHEN Junren⁴, GUO Jia⁵, XU Meizhen⁵, LIU Dan^{2,3}

(1. Wenzhou Vocational College of Science and Technology, Wenzhou 325006, Zhejiang, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 3. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 4. The People's Government of Huashui Town in Dongyang, Dongyang 321000, Zhejiang, China; 5. Zhejiang Chengbang Landscape Co., Ltd, Hangzhou 310008, Zhejiang, China)

Abstract: Taking moso bamboo (*Phyllostachys edulis*) seedlings and heavy metal contaminated soil for research object, the changes of chlorophyll fluorescence parameter, concentration of heavy metals in plant and concentration of heavy metal and EDTA in soil solution were studied through soil column leaching test, which was expected to provide scientific basis for the strength of chelate-induced phytoremediation of contaminated soils. The results revealed that chlorophyll fluorescence parameter was inhibited while treated with EDTA and organic acids, and the inhibitory effects reached peak at the treatment of 30.0 mmol·kg⁻¹ organic acids. The addition of EDTA promoted the uptake of Zn, Cu and Cd by moso bamboo, while it was useless for organic acids. The activation effect reached peak under the treatment of 3.0 mmol·kg⁻¹ EDTA. The concentration of

收稿日期: 2017-10-11; 修回日期: 2017-12-20

基金项目: 浙江省科学技术重点研发项目(2015C03020-2); 国家自然科学基金面上资助项目(31670617)

作者简介: 叶朝军, 从事林业推广示范研究。E-mail: 24283680@qq.com。通信作者: 柳丹, 教授, 博士, 博士生导师, 从事土壤污染修复研究。E-mail: liudan7812@aliyun.com

heavy metal in the soil layer of 20 and 40 cm increased along with time, and achieved stability after 4 times collection, and reached peak at the last collection. For the soils treated with organic acids, they reached peak at the second collection, and then decreased gradually. The content of EDTA in soil solution was mainly concentrated in the 5 cm soil layer, and decreased along with time, and then kept stability at the fifth and ninth day, which was at the range of 110.9–122.9 mg·L⁻¹ and 257.8–263.3 mg·L⁻¹ respectively. It could be concluded that potential phytoremediation capability of moso bamboo in heavy metals contaminated soils would be enhanced effectively with application of EDTA, however, the environmental risks should be considered synthetically when using. [Ch, 5 fig. 2 tab. 33 ref.]

Key words: soil science; *Phyllostachys edulis*; heavy metal; leaching; EDTA; organic acids

随着工农业的发展及人类的活动加剧, 重金属污染已经严重危害到人类的健康^[1-2]。目前, 植物修复因其绿色环保受到广泛的关注, 但由于受到土壤中重金属生物有效性的影响, 植物修复效率低下^[3-4]。利用螯合剂来活化土壤中的重金属, 促进植物对重金属的吸收, 是提高植物修复效率的方法之一^[5], 其中, 乙二胺四乙酸(EDTA)是使用最广泛的一种螯合剂, 能够显著提高铅(Pb), 铜(Cu), 镉(Cd)等重金属的活性^[6-8]。CHIGBO 等^[9]在铜污染的土壤中施加 EDTA 强化植物修复后显著提高了土壤中铜的有效态含量, 同时显著促进了植物对铜的吸收积累。有研究表明: EDTA 的生物降解性差, 可能会对环境造成一定污染^[10]。草酸、柠檬酸等生物降解性较好的小分子有机酸也被广泛用于植物修复中^[11]。DUQUÈNE 等^[12]研究发现, 使用 5 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸、柠檬酸铵、草酸等有机酸显著增加了土壤溶液中重金属的质量浓度。相对于其他超积累植物或者重金属富集植物, 毛竹 *Phyllostachys edulis* 拥有巨大的生物量, 并且已被证明作为植物修复材料的可能性^[13-14]。本研究采用镀锌厂重金属污染土壤和毛竹苗进行土柱淋洗试验, 研究施加螯合剂 EDTA 和有机酸后毛竹叶片叶绿素荧光特性, 毛竹重金属质量分数变化, 土壤溶液重金属质量分数及 EDTA 质量浓度的动态变化, 为螯合剂强化重金属污染土壤植物修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤来自浙江省杭州市富阳区云纳热镀锌厂附近农田(29°53'17"N, 119°53'24"E), 采集 0~20, 20~40, 40~60 cm 等 3 个土层的重金属污染土壤, 风干过 5 mm 筛, 其土壤基本理化性质见表 1。供试植株: 由种子培养生长在基质中的毛竹幼苗, 选择长势相似且无病虫害的幼苗, 用蒸馏水去除附着的基质, 在含有 1/2 Yoshida 营养液(pH 5.8)的黑色塑料盆中预培养。营养液隔 5 d 更新 1 次, 保持 24 h 通气。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil

土层/cm	pH 值	$w_{\text{碱解氮}}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w_{\text{有效磷}}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w_{\text{速效钾}}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w_{\text{锌}}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w_{\text{铜}}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w_{\text{镉}}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
0~20					1 367.10	296.20	2.21
20~40	7.16	30.10	4.41	98.64	300.00	58.90	0.56
40~60					133.78	34.11	0.24

1.2 实验设计与处理

将不同土层的土壤装入土柱中, 并且在 5, 20, 40, 60 cm 土层处装入土壤溶液收集器^[15]。栽植毛竹苗 3 株·土柱⁻¹, 并且控制土柱土壤含水率, 整个实验培养周期为 2 个月, 在实验结束前 10 d, 一次性分别添加人工螯合剂和有机酸。所添加的人工螯合剂为质量摩尔浓度 1.5 mmol·kg⁻¹(E1.5)和 3.0 mmol·kg⁻¹(E3.0)的 EDTA-Na₂; 有机酸根据毛竹苗根系分泌物配制, 为 $m(\text{草酸}):m(\text{柠檬酸}):m(\text{乳酸})=5:1:1$ 的混合物^[16], 质量摩尔浓度为 15.0 mmol·kg⁻¹(S15)和 30.0 mmol·kg⁻¹(S30), 以不添加螯合剂和有机酸为对照(ck), 共 5 个处理, 重复 3 个·处理⁻¹, 并随机排放。整个试验在浙江农林大学温室大棚内完成。为避免 pH 值不同所引起的活化差异, 所添加的 EDTA 和有机酸的 pH 值均调节成供试土壤 pH 值^[17]。

1.3 土壤溶液的收集

在添加螯合剂前 1 d, 收集土柱各土层的土壤溶液, 作为初始溶液, 然后一次性加入 EDTA 和有机酸, 并在第 1, 3, 5, 7, 9 天收集土壤溶液^[18], 共 6 次。收集到的土壤溶液取 10 mL 酸化, 利用 ICP-OES 测定土壤液中重金属质量分数, 其余冷冻保存冰箱备用。

1.4 植物叶绿素荧光的测定

在试验结束前 2 d, 选择晴朗天气, 利用便携式叶绿素荧光仪在 9:00–12:00 测定每株毛竹第 3 片叶片叶绿素荧光特征。 F_0 为初始荧光; F_m 为最大荧光产量; F_v/F_m 为 PS II 最大光化学量子产量; F_v/F_0 为 PS II 潜在光化学效率。

1.5 毛竹重金属质量分数测定

收获的毛竹用 $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA- Na_2 浸泡 20 min, 去除附着的重金属, 将毛竹分为根茎叶 3 部分, 粉碎, 称取 0.1 g 的样品, 用硝酸/高氯酸消煮定容至 50 mL 并过滤, 用 ICP-OES 测定重金属质量分数。

1.6 土壤溶液中 EDTA 质量浓度的测定

EDTA 质量浓度测定参考郭晓方等^[19]、郑睿行等^[20]方法: 取 1.0 mL 样品至管中, 加 1.0 mL 氯化铁溶液 ($2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 1.0 mL 抗坏血酸 (含 4.0 mg 抗坏血酸), 稀释至 5.0 mL, 水定容摇匀, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 立即液相色谱法测定。液相色谱为日本 LC-20AT, 分析柱: C18 Inertsil ODS-SP 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 岛津; 保护柱: Inertsil ODS-SP ($5 \mu\text{m}$, $4.0 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$), 岛津; 流动相: 水-甲醇 (80+20) 含有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基溴化铵, $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠缓冲液 (磷酸调 pH 4); 流速: $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长: 258 nm。

1.7 数据分析

采用 Excel 2013 和 SPSS 21.0 软件进行数据处理, 用 SigmaPlot 12.5 软件作图。采用方差分析和最小差异显著法 (LSD) 对数据进行统计分析, 差异显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果分析

2.1 EDTA 及有机酸对毛竹叶绿素荧光特性的影响

由表 2 可知: 施加 EDTA 和有机酸后, F_0 略微上升, 与对照组之间无显著差异; 而 F_m , F_v/F_m 和 F_v/F_0 不同程度地下降, 且添加 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EDTA 和有机酸后, F_m , F_v/F_m 和 F_v/F_0 显著降低, 在 $30.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 有机酸下 F_m , F_v/F_m 和 F_v/F_0 下降幅度最大, 分别降低了 11.7%, 5.3% 和 19.2%。可见, $30.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的有机酸处理对毛竹叶片叶绿素荧光特性抑制效果最为显著。

表 2 添加 EDTA 和有机酸后毛竹叶片叶绿素荧光变化

处理	F_0	F_m	F_v/F_m	F_v/F_0
ck	$178.11 \pm 6.61 \text{ a}$	$801.44 \pm 38.43 \text{ a}$	$0.779 \pm 0.007 \text{ a}$	$3.502 \pm 0.201 \text{ a}$
E1.5	$182.75 \pm 7.34 \text{ a}$	$762.63 \pm 31.06 \text{ ab}$	$0.760 \pm 0.013 \text{ ab}$	$3.179 \pm 0.237 \text{ ab}$
E3.0	$187.33 \pm 14.91 \text{ a}$	$733.17 \pm 49.10 \text{ bc}$	$0.743 \pm 0.027 \text{ bc}$	$2.941 \pm 0.448 \text{ b}$
S15	$181.63 \pm 14.38 \text{ a}$	$718.50 \pm 36.91 \text{ c}$	$0.747 \pm 0.018 \text{ bc}$	$2.973 \pm 0.273 \text{ bc}$
S30	$185.13 \pm 7.44 \text{ a}$	$707.75 \pm 35.21 \text{ c}$	$0.737 \pm 0.018 \text{ c}$	$2.830 \pm 0.265 \text{ c}$

说明: 同列相同字母表示差异不显著 ($P > 0.05$), 同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

2.2 EDTA 及有机酸强化毛竹吸收重金属

从图 1 可以看出: 添加 EDTA 后毛竹对 3 种重金属的吸收显著增加, 且随着 EDTA 质量摩尔浓度增加而增加; 添加有机酸后, 毛竹对重金属的吸收无显著差异。毛竹从土壤吸收的重金属主要集中在根部, 其次在茎, 最少在叶, 并且毛竹对镉的转运效率最高, 对铜的转运效率最低。

2.3 EDTA 及有机酸对重金属在不同土层内迁移的影响

2.3.1 EDTA 及有机酸对铜在不同土层内迁移的影响 由图 2 所示: 在对照处理中, 土壤溶液中铜质量分数随着采集时间的增加始终在低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的范围内波动。在土壤中添加螯合剂后, 土壤溶液中铜的质量分数显著增加。在 EDTA 处理中, $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EDTA 对铜的活化作用较强, 在添加 EDTA 后

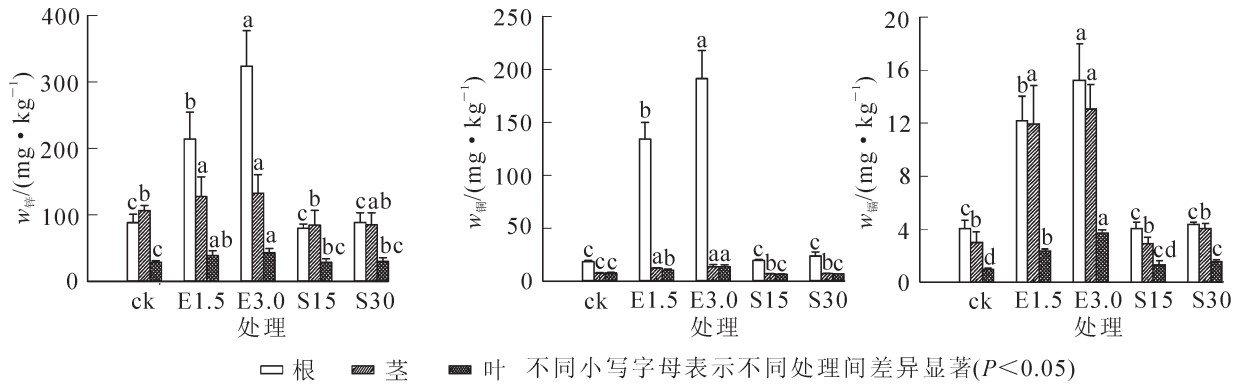
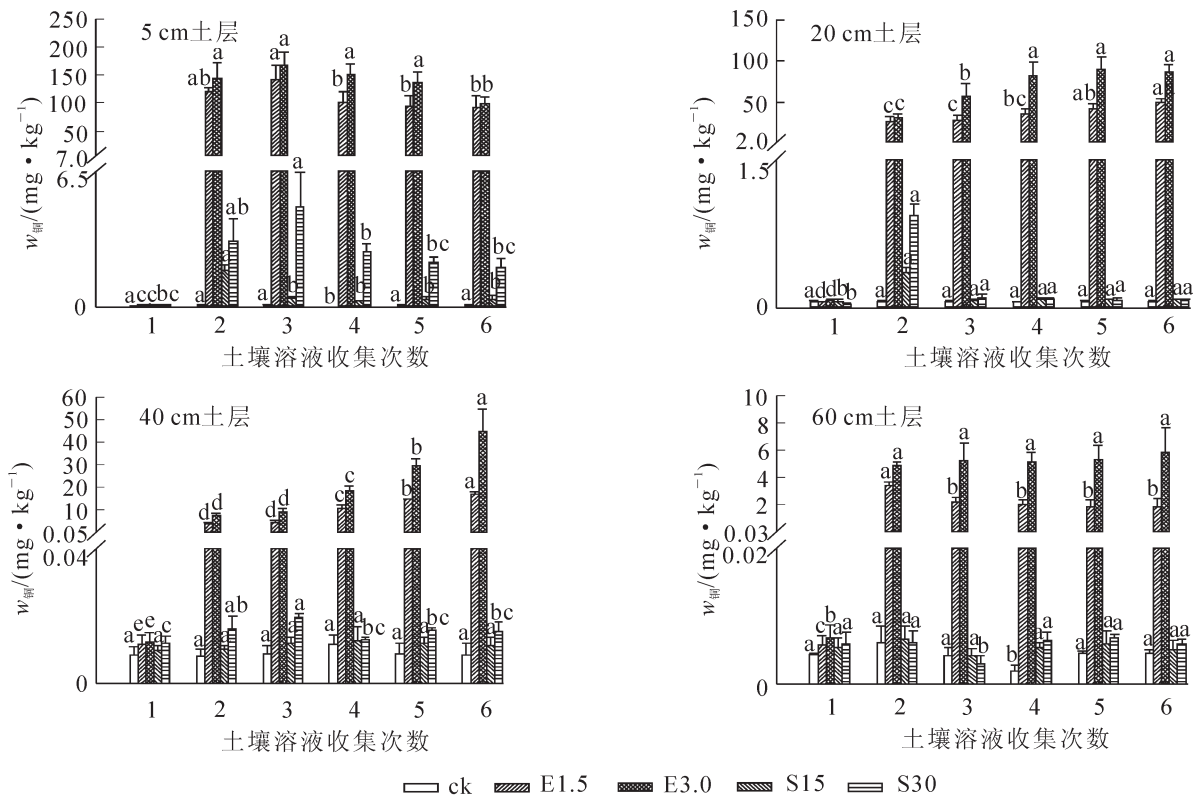


图1 EDTA和有机酸对毛竹吸收重金属的影响

Figure 1 Effect of EDTA and organic acids on moso bamboo accumulated heavy metal

第1天各土层土壤溶液中铜质量分数显著上升,且5 cm土层处土壤溶液中铜质量分数变化最大,与对照相比分别增加了1 215和1 639倍。随着时间的推移,5 cm表层土层土壤溶液中铜质量分数先升高,在第3天的时候达到最大,然后再随时间的增加而降低;在20 cm及更深的土层中,土壤液中的铜不断累积。添加有机酸后,只有表层土壤表现出明显的活化作用。在5 cm土层中,15.0 $mmol \cdot kg^{-1}$ 有机酸处理后,土壤溶液中铜质量分数随着时间增加逐渐减少,15.0 $mmol \cdot kg^{-1}$ 有机酸处理后,土壤溶液中铜质量分数随着时间增加先增加后减少,在20 cm处,仅在添加有机酸的第1天铜质量分数显著增加。在整个土柱试验中,土壤溶液中铜主要集中在表层土壤。



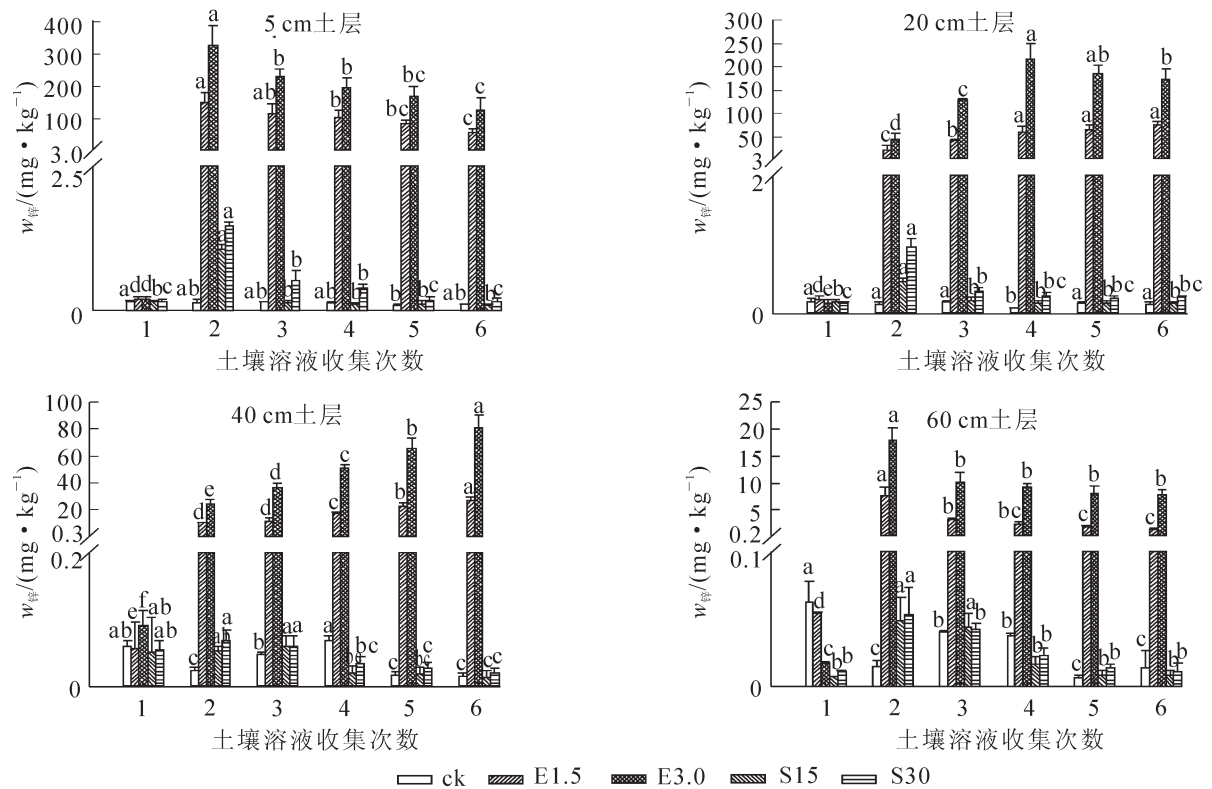
各土层不同小写字母表示同一处理不同收集次数间差异显著($P < 0.05$)

图2 各土层土壤溶液中铜质量分数的变化

Figure 2 Change of Cu contents in soil solution of different soil layers

2.3.2 EDTA及有机酸对锌在不同土层内迁移的影响 由图3可知:对照土壤溶液中锌质量分数随着采集时间无显著变化,添加EDTA螯合剂后,土壤溶液中锌质量分数显著增加,且相比添加有机酸作用更加明显。在EDTA处理中,高质量浓度EDTA对锌的活化作用较强,在添加1.5和3.0 $mmol \cdot kg^{-1}$ EDTA后

第 1 天各土层土壤溶液中锌质量分数显著上升。随着时间的增加, 5 和 60 cm 土层处锌质量分数逐渐降低, 在 20 和 40 cm 土层, 土壤溶液中的锌质量分数随着时间的增加而增大。添加有机酸后, 在 5 和 20 cm 土层土壤溶液中锌质量分数显著增加。



各土层不同小写字母表示同一处理不同收集次数间差异显著($P < 0.05$)

图 3 各土层土壤溶液中锌质量分数的变化

Figure 3 Change of Zn contents in soil solution of different soil layers

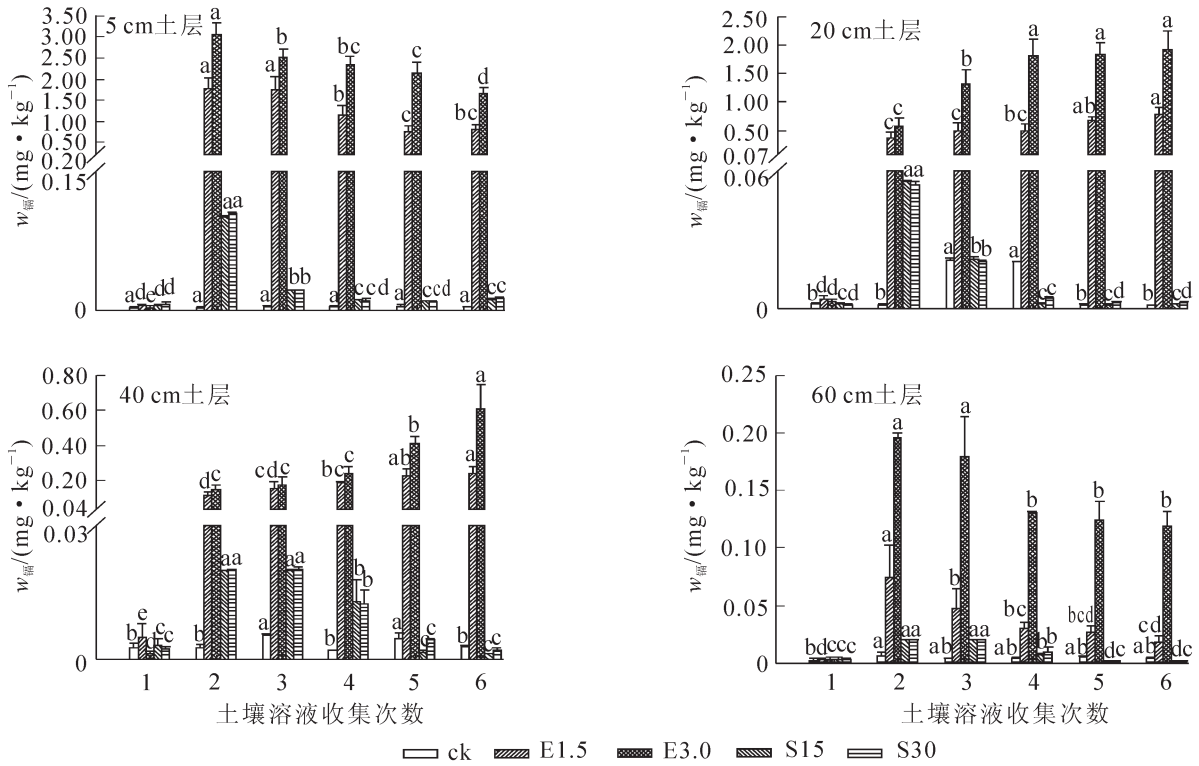
2.3.3 EDTA 及有机酸对镉在不同土层内迁移的影响 由图 4 可见: 对照土壤溶液中镉质量分数始终在很低的范围内波动。在土壤中添加整合剂 EDTA 后, 各土层土壤溶液中镉质量分数显著增加, 对镉的活化作用显著强于有机酸处理。在添加 EDTA 后第 1 天各土层土壤溶液中镉质量分数显著上升, 且 5 cm 土层土壤溶液中镉质量分数变化最大, 相比对照分别增加了 353 和 1 012 倍。随着时间的增加, 各土层土壤溶液中镉与锌的质量分数变化趋势一致。添加有机酸对各土层土壤镉都有活化作用, 且表层土壤最显著, 随着时间的增加镉质量分数不断降低。在整个淋洗柱中, 土壤溶液中镉质量分数随土壤深度的增加而减少。

2.4 土壤溶液中 EDTA 质量浓度的变化

由图 5 所知: 添加 1.5 和 3.0 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EDTA 后, 土壤溶液中 EDTA 主要集中在 5 cm 土层。随着时间的增加, 5 cm 土层处 EDTA 质量浓度显著降低, 5 d 后达到稳定, 分别为 110.9~122.9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 257.8~263.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 20 cm 土层 EDTA 质量浓度为 47.7~55.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 84.4~124.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 无显著变化; 40 cm 土层 EDTA 施加第 1 天达到最高, 分别为 22.3 和 50.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后显著下降达到稳定; 60 cm 土层 EDTA 质量浓度相对较小, 分别为 2.9~6.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 7.3~10.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 差异不显著。

3 讨论

叶绿素荧光是反映植物光合生理的一个指标^[21]。本研究中, 添加 3.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 和有机酸后毛竹叶片最大荧光 F_m , PS II 最大光化学效率 F_v/F_m 和 PS II 潜在光化学效率 F_v/F_0 显著降低, 表明整合剂的添加降低了植物的光合生物素, 使植物的光合系统遭到破坏。EDTA 处理后的毛竹叶片荧光参数降低, 主要原因可能是 EDTA 活化了土壤中的重金属, 提高了重金属的生物有效质量分数, 高质量分数的重金属



各土层不同小写字母表示同一处理不同收集次数间差异显著($P < 0.05$)

图4 各土层土壤溶液中镉质量分数的变化

Figure 4 Change of Cd contents in soil solution of different soil layers

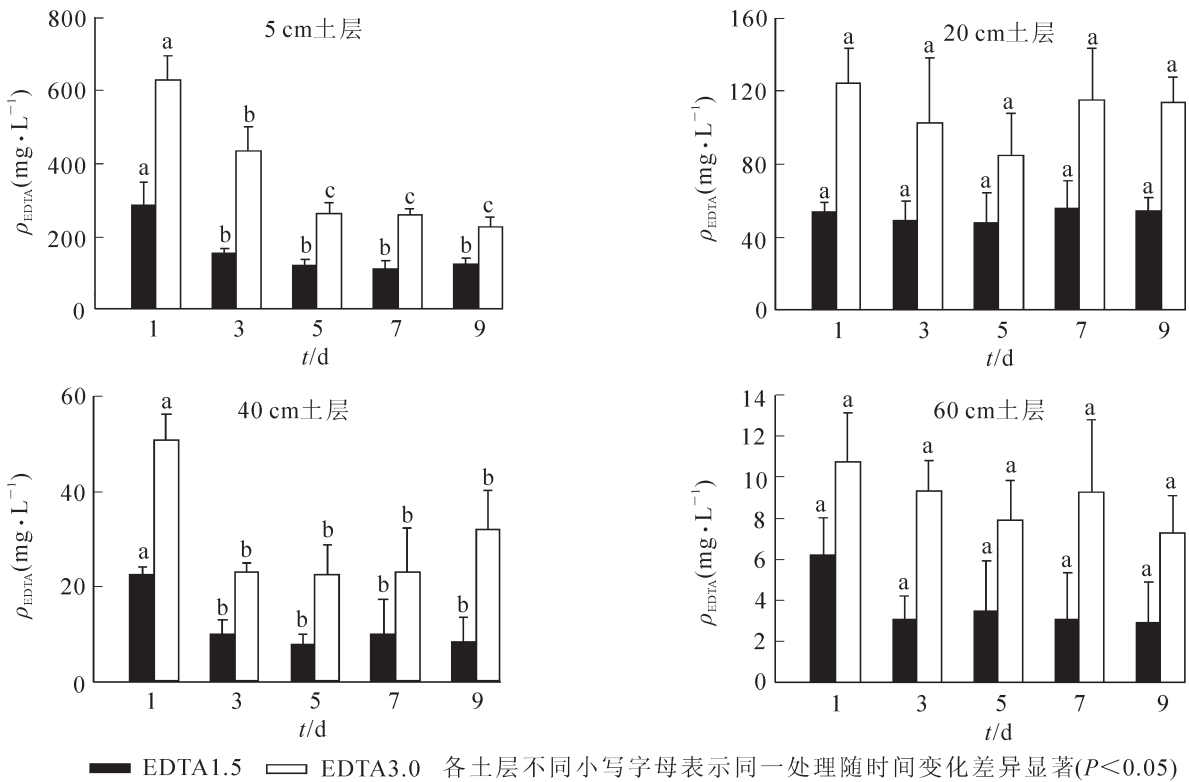


图5 各土层土壤溶液中EDTA质量浓度的变化

Figure 5 Change of EDTA contents in soil solution of different soil layers

损害了毛竹的生长,对毛竹细胞内叶绿体、线粒体及细胞壁等结构产生了毒害作用^[13,22]。同样添加有机酸后也降低了毛竹叶片的叶绿素荧光参数,可能有机酸分解后改变了土壤的基本理化性质,从而改变了

毛竹苗的生长状况。

螯合剂可以活化土壤中难溶态重金属,改善其生物有效性^[7,27],提高植物对土壤中重金属的吸收效率^[23-24]。EDTA 是一种普遍使用的螯合剂,添加 EDTA 显著提高了毛竹对土壤中锌、铜和镉的吸收,作用效果显著高于有机酸。这与 CAY 等^[25]研究 EDTA 强化蜀葵 *Althaea rosea* 修复重金属污染土壤得出的结果相似。添加有机酸并没有明显促进毛竹对重金属的吸收,可能是由于添加的有机酸分解后改变了土壤的基本理化性质,抑制了毛竹吸收重金属,这与吴龙华等^[26]的研究结果类似。本研究中,EDTA 淋洗显著增加了 0~20 cm 土层土壤中可溶性铜、锌和镉的质量分数,由于 EDTA 活化效果强,土壤溶液中铜、锌和镉的质量分数相对比较高。添加 EDTA 增强了重金属的迁移性,导致 20 和 40 cm 处土壤溶液中铜、锌和镉的质量分数随着时间的增加而增加。YLIVAINIO 等^[28]研究表明:在石灰性土壤中添加 EDTA 可持续提高镉、铅和镍在土壤中的溶解性。在本研究中,添加有机酸初期对土壤中铜和锌的活化效果比较明显,随着时间的推移,活化效果消失甚至产生了钝化效果。可能是由于有机酸在土壤中很快被土壤微生物分解,对重金属的活化效果消失,而且可能改变了土壤的 pH 值,从而产生钝化效果。吴龙华等^[26]研究表明:施加 $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH 6.3 的草酸、柠檬酸或苹果酸对土壤铜含量及其形态分配无显著影响。添加有机酸后,土壤溶液中铜和锌质量分数在 40 和 60 cm 土层处变化不显著,说明添加有机酸后铜和锌在土壤中的纵向迁移能力弱;而有机酸处理对镉具有一定的活化和迁移能力。在整个土柱试验中,EDTA 处理对重金属的活化和迁移效果始终强于有机酸。李艳丽等^[29]采用土柱模拟淋洗试验,研究了 EDTA,柠檬酸和草酸 3 种淋洗剂对污染土壤中镉纵向迁移的影响,结果表明:EDTA 对镉的迁移能力强于柠檬酸和草酸。

EDTA 添加到土壤后会长时间残留,并迁移到更深的土壤中,从而对环境造成一定的风险^[30-31]。有研究表明:可根据土壤类型,通过控制 EDTA 的施用量及施用时间来控制 EDTA 在强化修复重金属污染土壤中的残留和迁移^[19]。相比 EDTA,有机酸在自然界中很容易被生物降解,因此它的环境风险更小^[32-33]。本研究中,EDTA 主要集中在表层土壤,但第 1 天在 40 cm 土壤溶液中检测到相对较高的质量浓度,说明 EDTA 在土壤中迁移能力强。在第 5 天到第 9 天 EDTA 质量浓度相对稳定且相对较高,也说明 EDTA 很难被分解。

4 结论

乙二胺四乙酸(EDTA)和有机酸处理抑制了毛竹的叶绿素荧光特性,且 $30.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 有机酸处理的抑制程度最大, $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ EDTA 处理其次, $15.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 有机酸处理最小。在整个土柱试验中,EDTA 处理显著提高了土壤溶液中重金属质量分数,加重了重金属向下迁移的风险;有机酸处理对重金属的活化效果及在土壤中的迁移能力不明显。添加 EDTA 促进了毛竹对铜、锌、镉的吸收,而有机酸则无促进作用。添加 1.5 和 $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ EDTA 后,土壤溶液中 EDTA 质量浓度主要集中在 5 cm 土层,且短期内很难被分解。

5 参考文献

- [1] 徐剑锋,王雷,熊瑛,等. 土壤重金属污染强化植物修复技术研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(3): 366 - 373.
XU Jianfeng, WANG Lei, XIONG Ying, et al. Research progress on strengthening phytoremediation technologies for heavy metals contaminated soil [J]. *J Environ Eng Technol*, 2017, 7(3): 366 - 373.
- [2] LI Zhiyuan, MA Zongwei, van der KUIJP T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 468/469: 843 - 853.
- [3] WAN Xiaoming, LEI Mei, CHEN Tongbin. Cost-benefit calculation of phytoremediation technology for heavy-metal-contaminated soil [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 563/564: 796 - 802.
- [4] 席梅竹,白中科,赵中秋. 重金属污染土壤的螯合剂诱导植物修复研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2008(5): 6 - 11.
XI Meizhu, BAI Zhongke, ZHAO Zhongqiu. Advances on the study of chelate-enhanced phytoremediation for heavy metal contaminated soils [J]. *Soil Fert Sci China*, 2008(5): 6 - 11.

- [5] 刘孝利, 曾昭霞, 铁柏清, 等. 几种修复措施对 Cd 淋失及土壤剖面运移影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 734 – 739.
LIU Xiaoli, ZENG Zhaoxia, TIE Baiqing, *et al.* Cd runoff load and soil profile movement after implementation of some typical contaminated agricultural soil remediation strategies [J]. *Environ Sci*, 2016, **37**(2): 734 – 739.
- [6] 张玉秀, 黄智博, 柴团耀. 螯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 Yuxiu, HUANG Zhibo, CHAI Tuanyao. Advances in mechanisms and applications of chelating agents for phytoremediation of heavy metal contaminated soils [J]. *Progr Nat Sci*, 2009, **19**(11): 1149 – 1158.
- [7] LUO Jie, QI Shihua, SOPHIE X W, *et al.* An evaluation of EDTA additions for improving the phytoremediation efficiency of different plants under various cultivation systems [J]. *Ecotoxicology*, 2016, **25**(4): 646 – 654.
- [8] LAI H Y, CHEN Z S. The influence of EDTA application on the interactions of cadmium, zinc, and lead and their uptake of rainbow pink (*Dianthus chinensis*) [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **137**(3): 1710.
- [9] CHIGBO C, BATTY L. Chelate-assisted phytoremediation of Cu-pyrene-contaminated soil using *Z. mays* [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2015, **226**(3): 74. doi: 10.1007/s11270-014-2277-2.
- [10] 龙珍, 徐海涛, 张亚平, 等. 活化剂联合植物移除污染土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程, 2016, **34**(10): 172 – 176.
LONG Zhen, XU Haitao, ZHANG Yaping, *et al.* Removal of heavy metals from contaminated soils by activating agents combined with plants [J]. *Environ Eng*, 2016, **34**(10): 172 – 176.
- [11] 易龙生, 王文燕, 陶冶, 等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(4): 701 – 707.
YI Longsheng, WANG Wenyan, TAO Ye, *et al.* Removing heavy metals in contaminated soil by the organic acids [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2013, **32**(4): 701 – 707.
- [12] DUQUÈNE L, VANDENHOVE H, TACK F, *et al.* Enhanced phytoextraction of uranium and selected heavy metals by Indian mustard and ryegrass using biodegradable soil amendments [J]. *Sci Total Environ*, 2009, **407**(5): 1496 – 1505.
- [13] CHEN Junren, SHAFI M, LI Song, *et al.* Copper induced oxidative stresses, antioxidant responses and phytoremediation potential of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) [J]. *Sci Rep*, 2015, **5**(3): 13554.
- [14] PENG Danli, SHAFI M, WANG Ying, *et al.* Effect of Zn stresses on physiology, growth, Zn accumulation, and chlorophyll of *Phyllostachys pubescens* [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, **22**(19): 14983 – 14992.
- [15] LIU Dan, ISLAM E, MA Junshan, *et al.* Optimization of chelator-assisted phytoextraction, using EDTA, lead and *Sedum alfredii* Hance as a model system [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2008, **81**(1): 30 – 35.
- [16] CHEN Junren, SHAFI M, WANG Ying, *et al.* Organic acid compounds in root exudation of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) and its bioactivity as affected by heavy metals [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, **23**(20): 20977 – 20984.
- [17] WU L H, LUO Y M, CHRISTIE P, *et al.* Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(6): 819 – 822.
- [18] DOUMETT S, LAMPERI L, CHECCHINI L, *et al.* Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: influence of different complexing agents [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(10): 1481 – 1490.
- [19] 郭晓方, 卫泽斌, 吴启堂. 乙二胺四乙酸在重金属污染土壤修复过程的降解及残留[J]. 农业工程学报, 2015, **31**(7): 272 – 278.
GUO Xiaofang, WEI Zebin, WU Qitang. Degradation and residue of EDTA used for soil repair in heavy metal-contaminated soil [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2015, **31**(7): 272 – 278.
- [20] 郑睿行, 张旭, 方芳, 等. 高效液相色谱法测定酱腌菜制品中 EDTA 残留量[J]. 中国食品添加剂, 2011(2): 212 – 219.
ZHENG Ruihang, ZHANG Xu, FANG Fang, *et al.* Technical studies of detection method of EDTA residue in the pickled product [J]. *China Food Add*, 2011(2): 212 – 219.
- [21] 简敏菲, 汪斯琛, 余厚平, 等. Cd²⁺, Cu²⁺胁迫对黑藻(*Hydrilla verticillata*)的生长及光合荧光特性的影响[J]. 生态学报, 2016, **36**(6): 1719 – 1727.

- JIAN Minfei, WANG Sichen, YU Houping, *et al.* Influence of Cd²⁺ or Cu²⁺ stress on the growth and photosynthetic fluorescence characteristics of *Hydrilla verticillata* [J]. *Acta Ecol Sin*, 2016, **36**(6): 1719 – 1727.
- [22] AZZARELLO E, PANDOLFI C, GIORDANO C, *et al.* Ultramorphological and physiological modifications induced by high zinc levels in *Paulownia tomentosa* [J]. *Environ Exp Bot*, 2012, **81**(3): 11 – 17.
- [23] 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 Zebin, CHEN Xiaohong, WU Qitang, *et al.* Enhanced phytoextraction of heavy metals from contaminated soils using *Sedum alfredii* Hance with biodegradable chelate GLDA [J]. *Environ Sci*, 2015, **36**(5): 1864 – 1869.
- [24] LEE J, SUNG K. Effects of chelates on soil microbial properties, plant growth and heavy metal accumulation in plants [J]. *Ecol Eng*, 2014, **73**: 386 – 394.
- [25] CAY S, UYANIK A, ENGIN M S, *et al.* Effect of EDTA and tannic acid on the removal of Cd, Ni, Pb and Cu from artificially contaminated soil by *Althaea rosea* Cavan [J]. *Int J Phytoremed*, 2015, **17**(6): 568 – 574.
- [26] 吴龙华, 骆永明. 铜污染土壤修复的有机调控研究(Ⅲ) EDTA 和低分子量有机酸的效应[J]. 土壤学报, 2002, **39**(5): 679 – 685.
- WU Longhua, LUO Yongming. Chelate-enhanced phytoremediation of copper polluted soil (Ⅲ) effect of EDTA and low molecule weight organic acids [J]. *Acta Pedol Sin*, 2002, **39**(5): 679 – 685.
- [27] UDOVIC M, LESTAN D. Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(10): 1367 – 1373.
- [28] YLIVAINIO K. Effects of iron (III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils [J]. *Environ Pollut*, 2010, **158**(10): 3194 – 3200.
- [29] 李燕丽, 李博文, 刘微, 等. 有机酸淋洗对土壤 Cd 纵向迁移及有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2011, **25**(1): 34 – 38.
- LI Yanli, LI Bowen, LIU Wei, *et al.* Effects of soil leaching with organic acid on vertical movement and the availability of Cd in soil [J]. *J Soil Water Conserv*, 2011, **25**(1): 34 – 38.
- [30] 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]. *Agric Ecosyst Environ*, 2004, **102**(3): 307 – 318.
- [31] SHAHID M, AUSTRUY A, ECHEVARRIA G, *et al.* EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: a review [J]. *Soil Sedim Contam Int J*, 2014, **23**(4): 389 – 416.
- [32] 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**(8): 1011 – 1022.
- [33] EVANGELOU M W H, EBEL M, SCHAEFFER A. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum* [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(6): 996 – 1004.