

EGTA 和酒石酸对蓖麻 Cd 胁迫 与积累的调控作用

陈亚慧, 李 君, 王明新*, 方顺平, 朱 邦

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏常州 213164)

摘 要: 通过盆栽试验研究了解毒剂酒石酸与螯合剂 EGTA 的单施与配施对强化蓖麻修复 Cd 污染土壤的作用, 探讨重金属污染土壤植物修复中螯合剂与解毒剂配合使用的可行性。结果显示: (1) 除酒石酸单施处理外, 其余处理均可显著提高土壤中醋酸提取态 Cd 含量, 增强土壤 Cd 的活性, 并以酒石酸与 EGTA 配施的效果更显好, 其土壤醋酸提取态 Cd 含量为对照的 1.41~2.49 倍。(2) EGTA 能有效促进 Cd 从蓖麻根部向地上部的转移, 但高剂量 EGTA 处理对蓖麻根系有明显的毒害作用; EGTA 与酒石酸配合施能缓解 Cd 对植株的毒害作用, 增大蓖麻生物量和 Cd 积累量, 其地上部 Cd 积累量比对照增加 4.56~8.32 倍。(3) 蓖麻叶片 Cd 含量、地上部积累总量以及土壤净化率随土壤醋酸提取态 Cd 含量的升高而增大, 并且呈良好的线性递增关系。研究表明, 酒石酸与 EGTA 配施可通过调控土壤 Cd 的植物可利用性和降低 Cd 的生理毒性来提高蓖麻对 Cd 的富集能力和对 Cd 污染土壤的修复效果。

关键词: 植物修复; Cd 胁迫; 酒石酸; EGTA; 蓖麻

中图分类号: Q948.116

文献标志码: A

Regulation of EGTA and Tartaric Acid on Cd Stress and Accumulation in *Ricinus communis* L.

CHEN Yahui, LI Jun, WANG Mingxin*, FANG Shunping, ZHU Bang

(College of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: A pot experiment was performed to study the effectiveness of tartaric acid and EGTA and their combined use in enhancing remediation of Cd contaminated soil with *Ricinus communis* L., so as to discuss the feasibility of chelating agents and antidote in phytoremediation of heavy metal contaminated soil. The results showed that: (1) All treatments except single use of tartaric acid could significantly increase acetate-extractable Cd concentrations in soils. The acetate-extractable Cd concentrations in EGTA & tartaric acid treatment were 1.41~2.49 times higher than that of the control. (2) The Cd concentration in *Ricinus communis* L. shoots increased significantly with EGTA treatments, but high dose of EGTA demonstrated toxic effects on plant roots. The EGTA & tartaric acid treatments were more effective for Cd detoxication, translocation and biomass accumulation, which Cd accumulations in shoots are 4.56~8.32 times higher than that of control. As such, the phytoremediation efficiency is increased. (3) Statistical analysis reveals significant positive relations between the acetate-extractable Cd concentrations and the Cd content in leaves, the Cd accumulation in shoots, and cadmium removal rates in soil, respectively. Therefore, EGTA combined

收稿日期: 2014-01-02; 修改稿收到日期: 2014-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(31071350)

作者简介: 陈亚慧(1990—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事污染土壤修复研究。E-mail: 494559873@qq.com

* 通信作者: 王明新, 副教授, 主要从事污染土壤修复研究。E-mail: wmxcau@163.com

with tartaric acid can effectively improve Cd accumulation capacity in *Ricinus communis* L. shoots by adjusting Cd bioavailability and reducing its physiological toxicity.

Key words: phytoremediation; cadmium stress; tartaric acid; EGTA; *Ricinus communis* L.

随着中国土壤 Cd 污染问题日趋严重以及大力发展生物质能源缓解石油危机的迫切需要,越来越多的学者开始关注采用能源植物修复 Cd 污染土壤^[1-2]。近年来国内外研究表明,多种能源植物对重金属具有较好的耐性,适用于重金属污染土壤的修复^[3-4]。利用 Cd 污染土壤种植能源植物,可以使土壤 Cd 远离食物链,不仅有利于逐渐恢复土地生产力和土壤环境质量,还可以为燃料乙醇或生物柴油工业提供原料,因此具有较好的环境、经济和能源效益,有着良好的应用前景。

在植物修复中,重金属往往积累在植物根部,转运到地上部的较少^[5],限制了植物对 Cd 污染土壤的修复效率。因此,如何提高植物地上部对 Cd 的富集能力是改善植物对重金属的积累能力和提高其应用前景的关键问题之一。许多研究通过往土壤中施加螯合剂(如 EDTA、EDDS 和柠檬酸等)来活化重金属,提高重金属的生物有效性,从而促进植物对土壤重金属的吸收^[6-7]。其中,螯合剂 EGTA 对 Cd 选择性高、Cd-EGTA 络合物稳定,可优先用于活化土壤中的 Cd^[8]。Zhou 等^[9]对苧麻的研究表明,EGTA 能显著提高苧麻地上部 Cd 含量。然而,高浓度的人工螯合剂本身会对植物和微生物产生毒害效应^[10],应用于重金属污染土壤的植物修复中,有可能影响其正常生长,从而降低其经济价值。有研究表明,酒石酸对 Cd 有较明显的解毒作用^[11],夏小燕等^[12]在 $40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd 溶液中添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酒石酸,显著缓解了 Cd 胁迫下小麦的生物量降低症状;同时杨艳等^[13]在 Cd 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的盆栽试验中发现,低浓度 ($0 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的酒石酸能够提高油菜的植株干重和叶绿素含量,高浓度酒石酸 ($0.5 \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 对 Cd 胁迫缓解作用持续增强,酒石酸起到了较好的解毒剂的作用。因此,螯合剂与解毒剂配合使用是否可以在提高重金属积累能力的同时,降低重金属的毒性,保证植物的正常生长是一个值得研究的问题。

本试验以能源植物蓖麻 (*Ricinus communis* L.) 为供试材料,以 EGTA 为供试螯合剂,以酒石酸为供试解毒剂,通过盆栽试验研究酒石酸和 EGTA 单施与配施对土壤 Cd 可利用性、蓖麻生长和 Cd 在蓖麻不同器官中的富集与分配的影响,探讨重金属

污染土壤植物修复中螯合剂与解毒剂配合使用的可行性,旨在为提高能源植物修复重金属污染土壤效率提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

供试土壤采自江苏省常州科教城周边菜地,将采集的表层 $0 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤样品经风干后过 2 mm 筛备用。其基本理化性质为:pH 值为 6.9,有机质含量为 $26.37 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效氮、速效磷、速效钾和土壤全 Cd 含量分别为 35.51、24.73、121.32、 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。重金属 Cd 以分析纯 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶液形式喷施入土壤,充分混匀,平衡 1 年,模拟 Cd 重度污染土壤(Cd 含量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

供试蓖麻品种为‘淄蓖麻 5 号’,种子由山东淄博农业科学研究院提供。选择饱满种子直接播种于潮湿的石英砂中,置于全封闭光照培养箱中育苗,光周期为 $12 \text{ h} : 12 \text{ h}$ (光:暗),昼/夜温度为 $25^\circ\text{C} / 18^\circ\text{C}$,待苗长出 4 片真叶后选择大小一致、长势良好的幼苗移栽入盆,每盆 1 株,实验期间保持土壤含水量为田间持水量的 60%。

1.2 实验设计

于直径为 25 cm 的塑料花盆中装入上述平衡土壤 2 kg ,施入氮素(尿素) $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、磷素(磷酸二氢钙) $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、钾素(氯化钾) $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作为基肥。实验土壤 Cd 含量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,酒石酸和 EGTA 与 Cd 理论上的结合比例均为 $1 : 1$,考虑到 EGTA 可显著加大镉的有效性和生物毒性,本研究选取 EGTA 与 Cd 剂量比为 $0.5 : 1$ 和 $1 : 1$ 两种研究方案,同时根据杨艳等^[13]研究表明,酒石酸在 Cd 浓度 $1 \sim 10$ 倍剂量下,酒石酸对 Cd 均有缓解作用,综合考虑设定酒石酸与 Cd 剂量比为 $2 : 1$,具体实验设置如下:①对照(CK):不施入任何外源添加剂;②酒石酸(TA): $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$;③EGTA1(E1): $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$;④EGTA2(E2): $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$;⑤酒石酸+EGTA1(TAE1): $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 酒石酸与 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EGTA 配施;⑥酒石酸+EGTA2(TAE2): $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 酒石酸与 $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ EGTA 配施。每个处理 3 次重复,以移栽日为盆栽第 0 天开始计时,盆栽第 30 天时以溶

液滴灌形式加入各处理试剂,处理 20 d 后即盆栽第 50 天时收获植株。种植期间分别取盆栽第 15、30、35、40、45 天根际土壤,自然风干,测定土壤醋酸提取态 Cd 含量,其中第 30 天根际土壤为处理前取样。

1.3 分析方法

土壤醋酸提取态 Cd 含量的测定采用改进 BCR (European Community Bureau of Reference) 连续提取法^[14]:称取 1 g 风干土壤加入 0.11 mol · L⁻¹ HAc 提取液 40 mL,室温下振荡 16 h (250 r · min⁻¹),以 4 000 r · min⁻¹ 离心 20 min 取上清液,定容至 50 mL。采用原子吸收分光光度计(德国赛默飞,Multifuge X1R)测定土壤 Cd 含量。

取收获植株根、茎、叶于 105 ℃ 下杀青 0.5 h,75 ℃ 烘干至恒重,用电子天平称取各部分干质量。测定 Cd 含量时,取 100 mg 粉碎烘干样品加入 8 mL 65% HNO₃ 和 1 mL 30% H₂O₂,采用微波消解仪(上海新仪,MDS-8G)进行消解,并采用上述原子吸收分光光度计测定,最终换算成植物各组织干重单位重量的 Cd 含量。并计算如下参数:

地上部吸收 Cd 的质量分数=(地上部 Cd 积累量/植株 Cd 积累总量)×100%;

土壤总 Cd 量=污染土壤 Cd 含量(100 mg · kg⁻¹)×污染土壤质量(2 kg)

土壤净化率=地上部 Cd 积累量/土壤总 Cd 量

1.4 数据分析

实验数据采用 SPSS 19 统计软件进行回归分析、ANOVA 方差显著性分析和 LSD 检验,采用 Microsoft Excel 2010 绘制图形。

2 结果与分析

2.1 不同处理对土壤中醋酸提取态 Cd 含量的影响

本试验用醋酸提取态 Cd 含量来反映土壤 Cd 的生物有效性。由表 1 可知,TA 处理下土壤醋酸提取态 Cd 含量相较于 CK 无显著差异,而其余处理则显著提高了土壤醋酸提取态 Cd 含量($P<0.05$)。可见,酒石酸对土壤 Cd 的活化能力较弱,单施并不能有效提高土壤 Cd 的可利用性;而 EGTA 单施及与酒石酸配施处理中,土壤醋酸提取态 Cd 含量显著升高,说明 EGTA 具有活化土壤重金属 Cd 的能力,增强土壤 Cd 的植物有效性,有利于提高植物对土壤重金属的萃取能力。进一步对比 EGTA 的单施与配施发现,土壤醋酸提取态 Cd 含量在配施时达到最大,其中 TAE2 处理中第 35 天醋酸提取态 Cd 含量为 CK 的 2.49 倍,显著高于 EGTA 单施处理(E2),同期 TAE1 处理的醋酸提取态 Cd 含量虽为 CK 的 1.42 倍,但与 EGTA 单施处理(E1)无显著差异,说明 EGTA 配施的活化效应还与其剂量有关。

另外,根据不同添加剂投加后土壤醋酸提取态 Cd 含量随时间变化情况,发现至盆栽第 45 天,不同浓度的 EGTA 单施与配施处理土壤醋酸提取态 Cd 含量仍处于较高水平,且显著高于对照,这说明 Cd-EGTA 络合物具有较高的稳定性,其在土壤中的存在具有持久性,如果不能被植物迅速吸收,则灌溉或者降水作用可能会提高重金属的渗滤风险,对地下水造成潜在威胁^[7]。

表 1 不同处理下土壤醋酸提取态 Cd 含量随时间的变化

Table 1 Temporal changes of acetate extractable Cd concentrations in different treatments/(mg · kg⁻¹)

处理 Treatment	栽培天数 Planting days/d				
	15	30	35	40	45
CK	27.08±0.75a	29.34±0.96a	31.04±0.63d	32.97±4.12c	27.23±2.75b
TA	27.45±1.25a	29.81±0.62a	29.60±1.13d	29.17±1.31d	25.52±3.33b
E1	26.32±2.51a	28.63±0.85a	49.42±5.49c	59.18±7.89a	50.91±6.13a
E2	26.07±0.56a	28.65±2.66a	59.88±2.35b	58.56±5.73a	43.57±6.59a
TAE1	26.98±0.59a	29.39±0.18a	43.94±3.98c	42.62±4.02b	46.52±2.99a
TAE2	23.95±1.03b	29.57±0.35a	77.41±5.21a	63.61±7.18a	45.15±6.15a

注:CK. 对照,不施入任何外源添加剂;TA. 2 mmol · kg⁻¹ 酒石酸;E1. 0.5 mmol · kg⁻¹ EGTA;E2. 1 mmol · kg⁻¹ EGTA;TAE1. 2 mmol · kg⁻¹ 酒石酸+0.5 mmol · kg⁻¹ EGTA;TAE2. 2 mmol · kg⁻¹ 酒石酸+1 mmol · kg⁻¹ EGTA;同列不同字母表示各处理间在 0.05 水平上存在显著性差异;下同。

Note:CK. Control;TA. 2 mmol · kg⁻¹ tartaric acid;E1. 0.5 mmol · kg⁻¹ EGTA;E2. 1 mmol · kg⁻¹ EGTA;TAE1. 2 mmol · kg⁻¹ tartaric acid+0.5 mmol · kg⁻¹ EGTA;TAE2. 2 mmol · kg⁻¹ tartaric acid+1 mmol · kg⁻¹ EGTA;Different letters in the same column indicate significant difference in different treatments at 0.05 level;The same as below.

2.2 不同处理对蓖麻生物量的影响

生物量是衡量植物生长情况的重要指标。本试验在蓖麻盆栽第 30 天施入酒石酸、EGTA 及其组合等不同处理,栽培至第 50 天收获植株,整个实验过程中所有处理蓖麻幼苗均没有表现出叶黄、枯萎、落叶等情况。图 1 显示,蓖麻根系生物量在 E2 处理下比对照(CK)显著降低,而在其它处理下与 CK 相比无显著差异,说明高浓度 EGTA 单施会对植物产生一定生物毒害效应,显著抑制了植株根系生长。而 TAE2 处理未见根系干重减少,说明酒石酸的存在缓解了高浓度 EGTA 对蓖麻根系的毒害,恢复了蓖麻根系生物量,可见酒石酸具有一定的解毒作用。

同时,所有处理中蓖麻地上部(茎、叶)生物量与 CK 相比未见显著差异。考虑到 EGTA 与酒石酸的施入显著增大了土壤醋酸提取态镉含量,即相较于 CK,酒石酸与 EGTA 的添加增强了土壤中的有效态 Cd 含量,然而蓖麻地上部干重差异不显著,且 TAE2 处理的叶片生物量为 CK 的 1.26 倍,说明采用 EGTA 和酒石酸单施或两者配施来螯合强化修复 Cd 污染土壤,对蓖麻地上部生长并不会造成显著负面影响,为利用 Cd 污染土壤种植能源植物蓖麻提供了有利保障。

2.3 不同处理对蓖麻各器官 Cd 含量的影响

植物修复的效果与其不同器官吸收和积累特性密切相关。不同修复措施除了影响植物生长外,其吸收特性也会因修复措施而异。由表 2 可知,所有处理均在一定程度上增加了蓖麻根系对Cd的富集

作用,其中 TAE2 处理相较于 CK 达到显著差异水平,而 E2 处理中根系 Cd 含量相对较低,加之其根系生物量也较小,说明高浓度的 EGTA 单施对植株产生的毒害作用严重影响了植株正常生理活动及对 Cd 的富集效果,同时也进一步说明酒石酸与 EGTA 配施能缓解高浓度 EGTA 对植株的毒害,具有一定的解毒作用。同时,对不同处理措施下蓖麻茎对 Cd 的富集而言,以 E2 和 TAE2 处理蓖麻茎中 Cd 含量较高,且与 CK 相比达到显著差异水平,显示了 EGTA 对于 Cd 从根系向地上部的转移具有显著的促进作用。另外,对于蓖麻叶片对 Cd 的富集,除 TA 处理外,所有处理措施均显著提高叶片 Cd 含量($P<0.05$),并以 TAE2 处理效果最好,其叶片 Cd 含量为 CK 的 13.51 倍。

蓖麻各器官对 Cd 吸收在 CK 中呈现出根>茎>叶的富集特征,这与 Niu 等^[15]对蓖麻的研究结果是一致的;而在酒石酸与 EGTA 的不同措施处理下,除了 TA 处理,其余处理措施均呈现出根>叶>茎的富集特征,说明不同浓度 EGTA 的单施与配施均能显著增大叶片对 Cd 的富集能力。对于蓖麻而言,叶片是其可循环部分,随着蓖麻的生长,叶片可以通过周期性的生长脱落达到修复 Cd 污染土壤的目的。因此,在采用 EGTA 辅助蓖麻修复 Cd 污染土壤时,要注意其落叶的收集处理,以免影响修复效果^[16]。

2.4 不同处理对土壤 Cd 的净化率及蓖麻 Cd 富集能力的影响

植株污染物积累量和土壤净化率分别反映了植物对土壤污染物的萃取能力和修复效果。从表 3 可以看出,所有的修复处理措施均提高了蓖麻植株中的 Cd 积累总量,且 EGTA 配施处理均比单施效果好,其中 TAE2 处理与 CK 存在显著差异。从地上部吸收Cd的质量分数来看,不同浓度EGTA的单

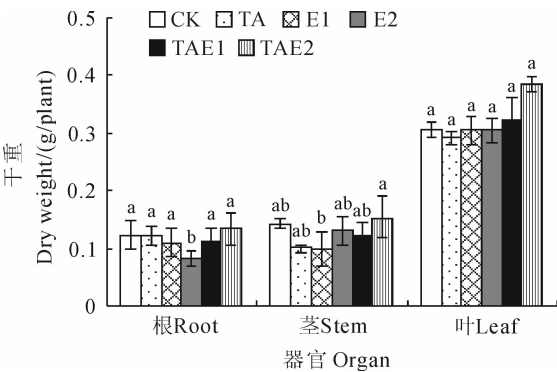


图 1 酒石酸与 EGTA 对 Cd 胁迫条件下蓖麻生物量的影响
不同字母表示不同处理下植物生物量在 0.05 水平上存在显著性差异
Fig. 1 Effects of TA and EGTA on biomass of *R. communis* L. under Cd stress
Different letters indicate significant difference among different treatments at 0.05 level

表 2 酒石酸与 EGTA 对蓖麻各器官 Cd 含量的影响

Table 2 Effects of TA and EGTA on Cd concentration in *R. communis* L. organs

处理 Treatment	各器官 Cd 含量 Cd concentration of plant organs/(mg · kg ⁻¹)		
	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf
CK	251.45±50.70b	19.22±0.35c	8.64±0.41b
TA	382.80±78.33b	27.26±3.20bc	9.20±0.02b
E1	565.50±58.09ab	39.36±4.57bc	91.15±10.83a
E2	424.90±34.35ab	62.94±5.60a	99.08±6.14a
TAE1	502.30±66.97ab	38.48±2.99bc	98.38±9.35a
TAE2	692.80±28.38a	45.00±2.75b	116.70±6.73a

施和配施处理均能显著提高了 Cd 在蓖麻地上部的分配比重。但是从地上部含 Cd 绝对量来说,酒石酸与 EGTA 的配施处理则好于 EGTA 单施处理,这主要由于酒石酸与 EGTA 的组合处理植株有较大的生物量,使得地上部 Cd 的积累量、土壤净化率略高于 EGTA 单施处理。其中,与 CK 相比,TAE2 处理植株地上部生物量增加了 20.4%,茎、叶 Cd 积累量分别增加了 1.34 和 12.51 倍,从而使得其地上部 Cd 积累量与对照相比增加了 8.32 倍。

2.5 土壤醋酸提取态 Cd 含量对蓖麻 Cd 积累影响

植物对重金属污染土壤的修复效果取决于土壤重金属的植物有效性和植物对重金属的萃取能力。我们先前的实验结果与其它学者的报道均表明,蓖麻对重金属的富集主要集中在根部^[17-18],蓖麻地上部 Cd 积累能力较低是影响蓖麻修复 Cd 污染土壤

效率的重要原因。本试验以不同处理下土壤醋酸提取态 Cd 含量 5 次取样的平均值(表 1)为自变量,以蓖麻地上部 Cd 积累量(表 3)为因变量进行曲线拟合(图 2),发现蓖麻叶片 Cd 含量、地上部 Cd 积累总量以及土壤净化率随土壤醋酸提取态 Cd 含量的升高而增大,并呈现出显著的线性关系。这可能是由于外源添加剂不仅提高了土壤中 Cd 的植物可利用性,也影响了 Cd 在植物体内的化学形态分布和亚细胞分布特征,即添加剂与 Cd 形成的络合物在植物体内可能具有更好的可移动性,从而提高了 Cd 从植物根系到地上部的转移能力。因此,通过外源螯合调控措施,强化土壤 Cd 的植物可利用性,可能是提高地上部富集能力的重要途径,有助于增强蓖麻地上部对 Cd 的积累量及其在 Cd 污染土壤修复中的应用前景。

表 3 不同修复措施对蓖麻的 Cd 积累量和土壤净化率的影响

Table 3 Effects of different treatments on Cd accumulation and removal rates of Cd in soil by *R. communis* L.

处理 Treatment	Cd 积累量 Cd accumulation/($\mu\text{g} \cdot \text{plant}^{-1}$)			地上部吸收 Cd 质量分数 Mass fraction of Cd accumulation in shoots/%	土壤净化率 Cd purification rate/%
	地上部 Shoot	根部 Root	总计 Total		
CK	5.37±0.94c	29.62±4.83b	34.99±5.77b	15.34c	0.03c
TA	5.42±0.53c	48.23±8.81ab	53.66±9.34b	11.56c	0.03c
E1	32.09±3.81ab	66.04±3.28ab	98.13±7.10ab	34.44b	0.16b
E2	37.01±5.74b	35.45±4.86b	72.46±5.28b	52.22a	0.19ab
TAE1	29.86±9.49b	57.72±2.43ab	87.58±11.92ab	34.40b	0.15b
TAE2	50.10±4.24a	93.72±7.27a	143.82±12.53a	35.51b	0.25a

注:地上部吸收 Cd 的质量分数=(地上部 Cd 积累量/植株 Cd 积累总量)×100%;土壤净化率=地上部 Cd 积累量/土壤总 Cd 量;土壤总 Cd 量=污染土壤 Cd 含量(100 mg·kg⁻¹)×污染土壤质量(2 kg)。

Note:Mass fraction of Cd accumulation in shoots=the amount of Cd adsorbed in shoots/the amount of Cd adsorbed in total plant;Cd purification rate=the amount of Cd adsorbed in shoots/the total Cd of soil;The total Cd of soil=Cd concentration of pollution soil(100 mg·kg⁻¹)×soil mass(2 kg).

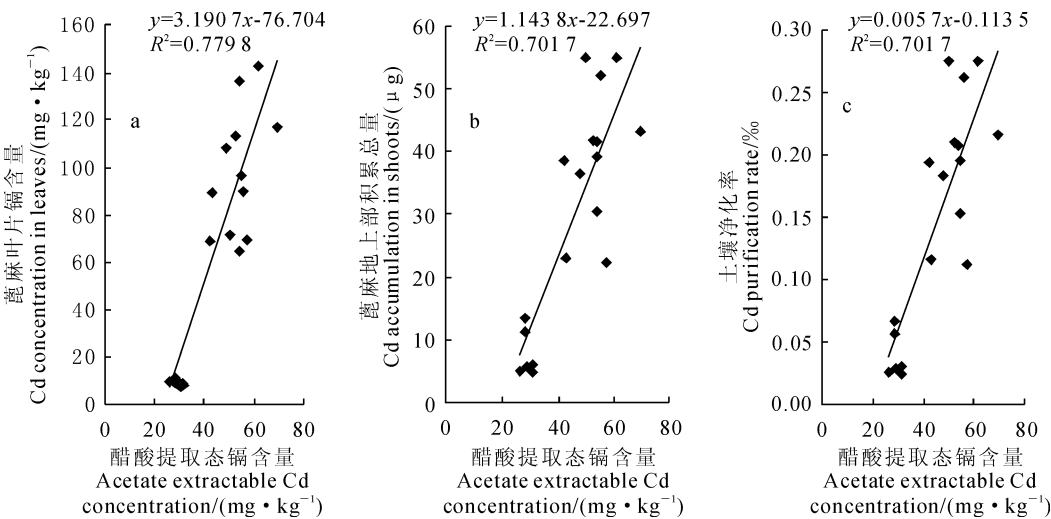


图 2 土壤醋酸提取态 Cd 含量与蓖麻地上部 Cd 富集能力及土壤净化率的关系

Fig. 2 The relationships between acetate-extractable Cd concentrations and shoot Cd accumulation and soil purification rates

3 讨 论

土壤中重金属的环境行为和生态效应与其存在形态有着密切的关系,醋酸提取态包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态^[19],是改进 BCR 法所有提取态中对环境和生物体危害及毒性程度最高的提取态,这部分重金属在土壤中具有较大的活性,容易被植物所吸收利用^[20]。本研究中,不同处理下土壤醋酸提取态 Cd 含量表明:EGTA 与酒石酸配施效果最佳,活化作用持久;EGTA 单施处理次之;酒石酸对土壤 Cd 的活化能力较弱,单施并不能有效提高土壤 Cd 的可利用性。不同外源添加剂对土壤重金属的活化与提取能力与添加剂与重金属形成络合物的稳定性有关,越稳定的金属络合物越有利于从土壤中提取^[21]。EGTA 与 Cd 形成的络合物稳定常数较高,因此对 Cd 的活化和提取能力较强,这与郑明霞等^[22]对 EGTA 的研究结果一致。而酒石酸单施对 Cd 的活化效果不显著,可能是因为酒石酸是一种有机酸,其活化效果受自身矿化速度、土壤缓冲力及浓度的影响^[23]。

外源添加剂对植物生物量的影响因添加剂的种类与剂量的不同而异。本实验结果表明,E2 处理对蓖麻根系生长产生抑制作用,这可能是由于高浓度 EGTA 的加入增加了土壤溶液中 Cd 浓度,在 Cd 螯合物和螯合剂的双重胁迫下,蓖麻的生长受到了抑制^[24]。而 TAE2 处理蓖麻根系生物量与 CK 相比则无显著差异,说明酒石酸缓解了蓖麻根系毒害症状,提高根系生物量,使其恢复到正常水平。夏小燕等^[12]研究也表明,酒石酸对 Cd 抑制下小麦植株的根长和根表面积均有一定的促进作用,使根系得到不同程度的恢复。可见,酒石酸具有一定的解毒作用,也可能是由于酒石酸通过酸化、溶解等作用活化了土壤中的矿物成分,间接地促使植物营养元素含量增加,在一定程度上促进了蓖麻的生长,从而提高了蓖麻对 Cd 胁迫的耐性^[23]。

蓖麻对重金属的富集主要集中在根部^[17-18],转

移系数较低直接影响了蓖麻对重金属的富集效果,提高蓖麻地上部 Cd 积累量是强化蓖麻修复 Cd 污染土壤的重要途径。本研究表明,所有的修复措施均提高了蓖麻植株中的 Cd 积累总量,且对于不同浓度的 EGTA 单施与配施处理,蓖麻地上部 Cd 积累量显著高于对照,其中 TAE2 处理使蓖麻地上部 Cd 积累量比 CK 增加了 8.32 倍。雒焕章等^[25]发现,EGTA 能显著提高杨树地上部对 Cd 的富集,不同浓度 EGTA 作用下杨树地上部 Cd 含量为对照的 1.73~2.90 倍,说明 EGTA 可以促进 Cd 从根部向地上部转移。此外,蓖麻叶片 Cd 含量、地上部积累总量以及土壤净化率均随土壤醋酸提取态 Cd 含量的升高而增大,并呈现出显著的线性关系,这可能是由于 EGTA 对于 Cd 的高活化能力增大了蓖麻根部 EGTA-Cd 络合物的浓度,致使植物通过蒸腾作用向地上部的迁移量也随之增多。同时,EGTA 与酒石酸配施处理蓖麻植株具有较大生物量,使得地上部 Cd 的积累量、土壤净化率高于 EGTA 单施处理,因而酒石酸与 EGTA 的组合措施对土壤 Cd 的净化效果更好。

综上所述,本研究中,单施 EGTA 可以提高土壤重金属有效性和植物体内重金属的含量,但对蓖麻植株生长造成了显著伤害;相反,单施酒石酸可以提高植株对重金属的耐性,但难以提高土壤 Cd 有效性以及植株对 Cd 的萃取能力。EGTA 对土壤 Cd 起到了螯合作用,而酒石酸则可以起到解毒作用,两者的配施则同时显著增加了蓖麻生物量和植株 Cd 含量,因此显著提高了蓖麻地上部 Cd 积累量,即提高了对土壤 Cd 的萃取能力。其中的 TAE2 处理效果更佳,其叶片 Cd 积累量比对照增加了 12.51 倍,地上部 Cd 积累量比对照增加了 8.32 倍。酒石酸与 EGTA 配施效果表明,螯合剂与解毒剂的配合使用对于重金属污染土壤的植物修复具有较好的促进作用,为植物修复的调控途径研究提供了一个较好的研究视角,其综合调控机制则有待继续深入研究。

参考文献:

- [1] ZHAN J(詹 杰),WEI SH H(魏树和),NIU R CH(牛荣成). Advances of cadmium contaminated paddy soil research and new measure of its safe production in China; A Review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*(农业环境科学学报),2012,**31**(7):1 257-1 263(in Chinese).
- [2] GINNEKEN V L,MEERS E,GUISSION R,*et al.* Phytoremediation for heavy metal-contaminated soils combined with bioenergy production[J]. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Managemen*,2007,**15**(4):227-236.

- [3] WU W F(武文飞), NAN ZH R(南忠仁), WANG SH L(王胜利), *et al.* Uptake effect of Cd and Pb by rape under single Cd/Pb and Cd-Pb combined stress[J]. *Environmental Science* (环境科学), 2012, **33**(9): 3 253—3 260(in Chinese).
- [4] WITTERS N, VAN SLYCKEN S, RURRENS A, *et al.* Short-rotation coppice of willow for phytoremediation of a metal-contaminated agricultural area: A sustainability assessment[J]. *Bioenergy Research*, 2009, **2**(3): 144—152.
- [5] ZHANG J(张 杰), ZHOU SH B(周守标), HUANG Y J(黄永杰), *et al.* Copper tolerance and accumulation characteristics of energy plant *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Benth[J]. *Journal of Soil and Water Conservation* (水土保持学报), 2013, **27**(2): 168—172(in Chinese).
- [6] MÜHLBACHOVÁ G. Soil microbial activities and heavy metal mobility in long-term contaminated soils after addition of EDTA and EDDS[J]. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(7): 1 064—1 071.
- [7] PÉREZ-ESTEBAN J, ESCOLÁSTICO C, Moliner A, *et al.* Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids[J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(2): 276—283.
- [8] HU Y H(胡亚虎), WEI SH H(魏树和), ZHOU Q X(周启星), *et al.* Application of chelator in phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2010, **29**(11): 2 055—2 063(in Chinese).
- [9] ZHOU J H, YANG Q W, LAN C Y, *et al.* Heavy metal uptake and extraction potential of two *Beckermia nivea* (L.) Gaud. (Ramie) varieties associated with chemical reagents[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2010, **211**(1—4): 359—366.
- [10] WANG X F(王学锋), YAO Y Y(姚远鹰), ZHENG L Q(郑立庆). EDTA assisted phytoremediation of *Chenopodium serotinum* L. for Pb and Pb-Cd contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2010, **29**(2): 288—292(in Chinese).
- [11] CHEN Y X(陈英旭), LIN Q(林 琦), LU F(陆 芳), *et al.* Study on detoxication of organic acid to radish under the stress of Pb and Cd[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2000, **20**(4): 467—472(in Chinese).
- [12] XIA X X(夏小燕), YANG L Q(杨丽琴), ZHAI F Q(翟福勤), *et al.* Organic acids alleviating the toxicity of Cd to young wheat plants [J]. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2007, **26**(3): 990—995(in Chinese).
- [13] YANG Y(杨 艳), WANG M(汪 敏), LIU X Y(刘雪云), *et al.* Effects of organic acids on the growth of rape under Cd stress[J]. *Journal of Anhui Normal University* (Nat. Sci. Edi.) (安徽师范大学学报·自然科学版), 2007, **30**(2): 158—162(in Chinese).
- [14] ZHANG CH Y(张朝阳), PENG P A(彭平安), SONG J ZH(宋建中), *et al.* Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences* (生态环境学报), 2012, **21**(11): 1 881—1 884(in Chinese).
- [15] NIU Z X, SUN L N, SUN T H, *et al.* Evaluation of phytoextracting cadmium and lead by sunflower, ricinus, alfalfa and mustard in hydroponic culture[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(8): 961—967.
- [16] SHEN L P(沈莉萍), ZONG L G(宗良纲), JIANG P(蒋 培), *et al.* Extraction of Cd by ramie from soils as affected by applications of chelators and peat[J]. *Environmental Science* (环境科学), 2009, **30**(9): 2 767—2 762(in Chinese).
- [17] ROMEIROL S, LAGÓAL A M M A, FURLAN P R, *et al.* Lead uptake and tolerance of *Ricinus communis* L. [J]. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 2006, **18**(4): 483—489.
- [18] HUANG H, YU N, WANG L, *et al.* The phytoremediation potential of bioenergy crop *Ricinus communis* for DDTs and cadmium co-contaminated soil[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(23): 11 034—11 038.
- [19] SHEN M(沈 敏), YU H X(于红霞), DENG X H(邓西海), *et al.* Heavy metals in surface sediments from lower reach of the Yangtze River[J]. *Administration and Technique of Environmental Monitoring* (环境监测管理和技术), 2006, **18**(5): 15—18(in Chinese).
- [20] HOU M, WANG X G. Study on extraction conditions and extractants for available vanadium in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, **41**(5): 1 241—1 245.
- [21] GHEJU M, PODE R, MAEEA F. Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, **108**(1/2): 115—121.
- [22] ZHENG M X(郑明霞), FENG L(冯 流), LIU J(刘 洁), *et al.* Effects of chelators on species and bioavailability of cadmium in soil [J]. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2007, **26**(5): 606—609(in Chinese).
- [23] JIN CH(金 诚), NAN ZH R(南忠仁), HU Y H(胡亚虎), *et al.* Chelator-enhanced phytoremediation of Pb from contaminated arable soil in arid region by *Populus bolleana* Lauche[J]. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2012, **31**(12): 2 340—2 344(in Chinese).
- [24] DING ZH H(丁竹红), HU X(胡 忻), ZHANG Y F(张宇峰). Metal uptake of wheat seeding and metal distribution after the addition of EDTA, [S,S]-EDDS and DTPA[J]. *Ecology and Environmental Sciences* (生态环境学报), 2010, **19**(1): 97—101(in Chinese).
- [25] LUO H ZH(雒焕章), NAN ZH R(南忠仁), HU Y H(胡亚虎), *et al.* Chelate-induced uptake and accumulation of Cd in soil by poplar (*Populus bolleana* Lauche)[J]. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2013, **33**(3): 461—465(in Chinese).