

活化土壤重金属天然植物螯合剂的筛选

周建利^{1,2}, 郭晓方¹, 吴启堂^{1,*}, 卫泽斌¹, 吴长安¹, 陈火君¹

(1. 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642; 2. 长江大学 农学院, 湖北 荆州 434025)

摘要: 目前常用的化学合成的土壤重金属活化剂 EDTA(乙二胺四乙酸)存在难降解、成本高等问题。选用 3 种天然植物叶子汁液[马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)、湿地松(*Pinus elliottii* Engelm)、酸藤果(*Embelia Laeta* L. Mez)], 并与 3 种浓度(1.25、2.50、5.00 mmol·L⁻¹)的 EDTA 作对比, 对采自广东清远市和乐昌市的二种铅锌矿废水污染水稻土(分别为酸性土壤和中性土壤)进行重金属活化试验, 比较不同天然植物螯合剂对土壤重金属 Cd、Pb、Zn 的活化效率。结果表明, 不同种类的植物汁液对土壤 Cd、Pb 和 Zn 的活化能力为: 酸藤果 > 湿地松 > 马尾松。1:1(鲜叶重: 蒸馏水重)提取的酸藤果汁液的活化能力显著高于其 1:2 提取的汁液。天然植物螯合剂对 Pb、Cd 的活化能力明显低于 EDTA, 但对 Zn 的活化能力强, 酸藤果 1:1 汁液和湿地松 1:2 汁液对酸性的酸性土壤活化量显著高于 5.00 mmol·L⁻¹ EDTA, 其它天然植物螯合剂对 Zn 的活化量显著高于 2.50 mmol·L⁻¹ EDTA。植物汁液对中性土壤重金属的活化率通常较低。结果表明, 酸藤果汁液是一种较有前途的天然植物螯合剂。

关键词: 土壤; 重金属; 天然植物螯合剂; 活化作用

Selection of appropriate natural botanic chelators for mobilization of heavy metals in soils

ZHOU Jianli^{1,2}, GUO Xiaofang¹, WU Qitang^{1,*}, WEI Zebin¹, WU Changan¹, CHEN Huojun¹

1 College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

2 College of Agriculture, Yangtze University, Jingzhou 434025, China

Abstract: The common used chemically-synthetic chelator EDTA (ethylene diamine tetraacetate) is hardly degradable and expensive in mobilizing soil heavy metals for enhancing phytoextraction. Using three botanic leaf juices including Masson pine(*Pinus massoniana* Lamb), Slash pine(*Pinus elliottii* Engelm) and Embelia(*Embelia Laeta* L. Mez), the mobilization of Cd, Pb and Zn in two agricultural soils contaminated by lead-zinc mining wastewater and different in soil pH from Qingyuan and Lechang District, Guangdong Province of China, was studied in batch experiments in comparison with EDTA in 1.25, 2.50 and 5.00 mmol·L⁻¹. Results showed that the studied botanic juices had different mobilization ability to Cd, Pb and Zn of the soils, and decreased in the order: Embelia > Slash pine > Masson pine. The concentrated Embelia 1:1 juice (fresh leaf weight: water weight) were significantly higher than that of 1:2 juice in mobilizing soil heavy metals. The mobilization ability for Pb and Cd of the studied botanic chelators was significantly lower than EDTA, but they exhibited a strong mobility for soil Zn. The mobilized amount of Zn by Embelia 1:1 and Slash pine 1:2 from acid Qingyuan soil were significantly higher than that by 5.00 mmol·L⁻¹ EDTA and the other natural botanic chelators were higher than 2.50 mmol·L⁻¹ EDTA. For neutral Lechang soil, the mobilization rate of heavy metals were generally lower than that for the acid soil. Based on these results, Embelia leaf extract can be a promising natural botanic chelator.

Key Words: soils; heavy metals; natural botanic chelators; mobilization

土壤重金属污染已经成为全球性环境问题之一, 威胁着生态系统和人类健康。目前, 实际应用的传统修

基金项目: 国家 863 资助项目(2008AA10Z405; 2007AA061001-3); 广东省科技计划资助项目(2006A20601001; 2007A032303001)

收稿日期: 2009-01-14; **修订日期:** 2009-07-10

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: wuqitang@scau.edu.cn

复技术有土地填埋、固定和淋洗等,但这些技术都存在治理成本过高和破坏土壤结构等缺点。近年来,一种利用超富集植物来修复污染土壤的修复技术^[1],因具有低成本和环境友好等优点而得到极大受到人们的关注^[2]。但超富集植物提取土壤重金属的效率取决于其吸收和转移重金属的能力。绝大多数超富集植物存在生长缓慢、生物量低等缺点,因而其从土壤中提取重金属的总量很有限^[3]。另一方面,重金属在土壤中的生物有效性较低,植物难以吸收,从而进一步影响超富集植物的提取效率。许多研究结果表明,EDTA(乙二胺四乙酸)、DTPA(二乙基三胺五乙酸)等螯合剂能提高土壤重金属的移动性,即活化土壤重金属,可显著提高植物的提取效率^[4-7],但因这些化学物质不易降解,易引起地下水的污染^[8]。据报道^[9],螯合剂 EDDS(乙二胺二琥珀酸)是一种可生物降解的物质,其可有效地活化土壤中的重金属,具较好的应用前景,但因其价格昂贵,至今难以推广应用。因此,寻找络合活化能力强且易降解的低成本螯合剂是近期土壤修复领域的研究热点之一。有研究表明^[10-13],一些易降解的低分子有机酸如柠檬酸、苹果酸、草酸、酒石酸、丙二酸等也具有活化土壤重金属的能力,但它们的活化能力相对较弱。pH 是影响土壤重金属活性的最重要因素之一^[14-15]。Boekhold 等^[16]报道,pH3.8—4.9 范围内每增加 0.5 个单位,土壤对 Cd 的吸附量增加 1 倍。土壤重金属的解吸是吸附的逆过程,即随着 pH 的降低 Cd 的解吸量在增大,其活性也在增大。廖敏等人^[17]的研究表明,当 pH < 4 时,几乎所有的土壤吸附态的 Cd 均被解吸下来,当 pH > 4 时,解吸量开始随 pH 升高而减少,特别是当 pH > 5 时,解吸量减少的变化率很大。徐明岗等对黄棕壤上 6 种重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+})的解吸研究表明,重金属解吸率随 pH 下降而提高^[18]。由此可见,增加土壤酸度有利于土壤重金属的活化。酸藤果和松树等植物叶片汁液的酸度较高,具有活化土壤重金属的潜力,可以尝试作为活化剂。方晓航等^[19]利用酢浆草加热煮沸 15—25 min 获得的提取液对土壤中的 Ni、Co 进行活化试验,结果表明其具有一定效果。本研究尝试酸藤果和两种松树叶片的新鲜榨出汁液对土壤进行活化试验,以期筛选出可以提高土壤 Cd、Pb、Zn 溶解性的低能耗天然螯合剂,为天然螯合剂加强的植物提取技术提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤分别为采自广东清远和乐昌市某铅锌矿废水污染的水稻土,它们的 pH 有明显的差异(表 1),前者为酸性土壤,后者为中性土壤。土样风干过 1mm 筛,充分混匀。重金属的测定参考国家标准测定方法 GB/T17138-1997 和 GB/T17140-1997,其它理化性质测定采用常规方法^[20]。

供试的人工合成螯合剂为 EDTA(乙二胺四乙酸二钠),采用分析纯试剂。

供试的天然植物螯合剂来自 3 种植物:马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)、湿地松(*Pinus elliottii* Engelm.)和酸藤果(*Embelia Laeta*(L.) Mez))的叶片汁液。天然植物螯合剂的制备过程为:摘取叶片,用自来水洗 3 遍,双蒸水洗 3 遍,晾干,称鲜重;用飞利浦搅拌机(HR2094)打浆,打浆过程中加入一定量的双蒸水,使鲜叶重与水重比例为 1:2,打浆后用纱布过滤,汁液待用。为了比较更高浓度的植物汁液的活化效果,酸藤果还采用了 1:1 的比例,而马尾松和湿地松叶子由于在鲜叶重与水重比例为 1:1 时难以打浆,没有采用 1:1 的比例。

表 1 供试土壤基本理化性质*

Table 1 Basic physico-chemical properties of the tested soils

项目 Item	酸性土壤 Acid soil	中性土壤 Neutral soil
pH	4.84	6.91
全 N T-N/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	1.95	2.67
全 P T-P/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	0.645	0.870
全 K T-K/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	16.2	14.7
有机质 OM/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	38.7	52.0
CEC/($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	5.42	15.8
总 Cd T-Cd/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	1.01	1.25
总 Pb T-Pb/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	102	780
总 Zn T-Zn/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	243	722
有效 Cd Available-Cd/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	0.66	0.69
有效 Pb Available-Pb/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	25.7	293
有效 Zn Available-Zn/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW soil)	40.5	60.6
土壤质地 Soil texture	砂壤土	重壤土

* 重金属有效含量是 DTPA 提取态

1.2 试验方法

分别对中性土壤和酸性土壤进行浸提, 试验设置 8 个处理, 见表 2, 每个处理 3 次重复。

称取 5.00g 土壤, 置于 100mL 离心管, 加入 50mL 处理液, 在振荡机上振荡 2h (200r/min); 然后在离心机上离心 15min (2000r/min), 过滤于 50mL 塑料瓶, 在原子吸收分光光度计 (Hitachi Z-5300) 上测定滤液 Cd、Pb、Zn 含量。同时用精密 pH 计 (PHS-3C) 测定原液和滤出液 pH, 用 TOC 分析仪 (ANATOC SERIES II) 测定原液 TOC (总有机碳) 含量。

试验数据用 SPSS10.0 软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 不同螯合剂对两种土壤重金属活化量的影响

表 3 为不同螯合剂对酸性土壤重金属的活化量。

从中可看出, 用蒸馏水浸提的提取液中未能检出 Cd, 而不同比例天然螯合剂和 EDTA 则对 Cd 都有较大的活化量。在天然植物螯合剂中, 酸藤果 1:2 叶子汁液对酸性土壤 Cd 的活化量显著高于马尾松和湿地松, 而湿地松又显著高于马尾松。同一种植物的叶子汁液, 酸藤果 1:1 叶子汁液对酸性土壤 Cd 的活化量显著高于酸藤果 1:2, 表明植物叶子汁液浓度越高, 活化能力越强。酸藤果 1:1 叶子汁液对酸性土壤 Cd 的活化能力接近于 1.25 mmol·L⁻¹ EDTA。不同植物汁液对酸性土壤中 Pb 的活化能力大小顺序与 Cd 相似, 但活化量相对较小, 并显著低于最低浓度 EDTA 的活化量。然而, 对 Zn 的活化情况则与 Cd、Pb 完全不同, 天然植物螯合剂都具有较高的 Zn 的活化量, 最高的为酸藤果 1:1 汁液和湿地松 1:2 汁液, 它们的活化量甚至显著高于 EDTA5.00 处理; 其次是酸藤果 1:2 汁液, 与 EDTA5.00 接近; 再次是马尾松 1:2 汁液, 显著高于 EDTA2.50 处理。这些结果表明天然植物螯合剂对土壤 Zn 具有较强的活化能力, 其活化量甚至高于被公认为活化重金属能力较强的 EDTA。

表 3 不同螯合剂对酸性土壤重金属活化量

Table 3 Effects of the different chelators on the mobilized amounts of heavy metals from acid soil

处理 Treatments	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)
CK (水 Water)	ND	0.22 ± 0.08h	0.86 ± 0.09g
马尾松 Masson pine 1:2	0.312 ± 0.015g	2.38 ± 0.05g	61.84 ± 1.07d
湿地松 Slash pine 1:2	0.406 ± 0.017f	4.50 ± 0.08f	70.61 ± 2.84ab
酸藤果 Embelia 1:2	0.543 ± 0.028e	10.96 ± 0.29e	68.10 ± 0.79bc
酸藤果 Embelia 1:1	0.620 ± 0.011d	13.67 ± 0.17d	73.22 ± 1.40a
EDTA1.25	0.741 ± 0.027c	37.07 ± 0.65c	31.72 ± 5.17f
EDTA2.50	0.787 ± 0.016b	40.81 ± 0.85b	40.18 ± 4.70e
EDTA5.00	0.830 ± 0.008a	43.94 ± 1.44a	65.01 ± 1.60cd

* 表中数值为平均值 ± 标准差 (n=3); ND 表示未检出; 同列数据具有相同字母表示无显著差异 (Duncan 法, P < 0.05)

表 4 是不同螯合剂对中性土壤中重金属的活化量。从中可看出, 不同植物螯合剂对该土中 Cd 和 Pb 的活化量与酸性土壤相似。而植物叶子汁液对土壤中的 Zn 也具有较高的活化能力。但与 EDTA 相比, 植物汁液对中性土壤的相对活化能力弱于对酸性土壤的作用效果。

这些结果表明, 天然的和人工合成的螯合剂均能促进土壤 Cd、Pb、Zn 的溶解, EDTA 对 Cd、Pb 有很强的螯合能力, 这与许多研究结果相同^[21-23]。天然植物螯合剂对于土壤 Zn 表现出强的活化能力, 这与 Miller 等人^[24]的试验结果相似。Miller 等在 20 世纪 50 年代进行了新鲜有机物的浸提试验, 将苜蓿、厩肥和畜粪晒干、

磨碎,以其水浸提液处理土壤,结果发现这些浸提液具有较强的螯合 Zn 的能力,其中以苜蓿制备的浸提液为最强。螯合诱导植物提取技术的关键之一是螯合剂的选择。近年来,一些科学家开始将目光投向天然的、低成本的、高效的、对环境友好的螯合剂上,如吴启堂等人^[25]研制成功了包括味精废液在内多种有机试剂混合而成的添加剂,能很好的促进东南景天对 Cd、Zn 的吸收;Evangelou 等人^[26]发现了羊毛水解液是一种提取 Cu 能力较强的螯合剂。以上结果也表明,酸藤果和湿地松叶子汁液对土壤中 Cd、Pb、Zn 也具有较强的活化能力,它们具有纯天然、低成本、高效和对环境影响较小的特性。如果把它们施入重金属污染土壤,既可以作为土壤淋洗技术或强化植物提取技术的螯合剂,还能提高土壤有机质含量。

表 4 不同螯合剂对中性土壤重金属活化量

Table 4 Effects of the different chelators on the mobilized amounts of heavy metals from neutral soil

处理 Treatments	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)
CK (水 Water)	ND	0.4 ± 0.1g	1.5 ± 0.1h
马尾松 Masson pine 1:2	0.134 ± 0.009g	7.5 ± 0.2g	43.1 ± 0.9g
湿地松 Slash pine 1:2	0.255 ± 0.013f	22.6 ± 1.1f	108.2 ± 1.6e
酸藤果 Embelia 1:2	0.382 ± 0.009e	90.7 ± 3.1e	112.3 ± 1.7d
酸藤果 Embelia 1:1	0.495 ± 0.022d	118.1 ± 1.4d	121.0 ± 0.2b
EDTA1.25	0.728 ± 0.027c	361.7 ± 0.5c	92.0 ± 0.6f
EDTA2.50	0.809 ± 0.019b	464.1 ± 6.7b	118.2 ± 0.4c
EDTA5.00	0.900 ± 0.004a	522.6 ± 12.4a	139.4 ± 2.1a

* 表中数值为平均值 ± 标准差(n=3);ND 表示未检出;同列数据具有相同字母表示无显著差异(Duncan 法, $P < 0.05$)

2.2 不同螯合剂对两种土壤重金属活化率的影响

土壤重金属活化量是单位土壤被溶出的重金属的量,通过比较其大小反映出螯合剂一定的活化能力,但无法比较不同土壤之间的活化能力。为此,引入活化率的概念(即重金属活化量占土壤重金属全量的百分率)来进行比较。表 5 列出了不同螯合剂对两种土壤重金属的活化率,从中可看出,各种螯合剂对酸性土壤中的 Cd 和 Zn 活化率都大于中性土壤;EDTA 对酸性土壤和中性土壤中的 Cd 活化率分别在 73.7%—82.6% 和 58.0%—71.7% 之间,而天然植物螯合剂对酸性土壤和中性土壤 Cd 活化率分别在 31.1%—61.6% 和 10.7%—39.4% 之间;酸藤果 1:1 汁液对酸性土壤和中性土壤 Cd 活化率分别达到 61.6% 和 39.4%,在天然植物螯合剂中属最高,并接近于 EDTA1.25 处理。酸藤果 1:1、1:2 和湿地松 1:2 汁液对酸性土壤 Zn 的活化率分别为 30.2%、28.1%、29.1%,都高于 EDTA5.00 处理的 26.8%;酸藤果 1:1 汁液对中性土壤 Zn 的活化率为 16.8%,高于 EDTA2.50 处理的 16.4%。对于 Pb,酸藤果汁液和 EDTA 对中性土壤的活化率大于酸性土壤,而马尾松和湿地松汁液刚好相反。说明螯合剂对酸性土壤 Cd、Zn 的活化能力强于中性土壤,但是对于土壤 Pb 则不同,提取能力较强的酸藤果汁液和 EDTA 对中性土壤 Pb 的活化能力可强于酸性土壤。

2.3 不同螯合剂活化土壤重金属的影响因素的讨论

pH 是影响土壤重金属活性的最重要因素之一^[14-15]。表 6 列出了不同螯合剂及其土壤滤出液的 pH,试验前各种螯合剂都偏酸性,天然植物螯合剂的 pH 都小于 EDTA,但 EDTA 对 Cd、Pb 的活化能力强于天然植物螯合剂,而天然植物螯合剂中活化能力较强的酸藤果 1:1 汁液的 pH 也不是最低的,略高于湿地松,说明螯合剂对重金属的活化能力不完全取决于其酸碱度。

但是,对于土壤 Zn,作者的预备试验同时选择了酢浆草茎叶(pH2.04)、红薯叶(pH6.78)和蟛蜞菊叶(pH7.05)作为试验材料,结果表明红薯叶和蟛蜞菊叶子汁液对重金属的活化能力很弱,对 Zn 活化能力甚至比蒸馏水(pH5.17)还低(图 1),且土壤 Zn 活化量与植物汁液 pH 之间具有显著的负相关关系。因此酸性较强的植物汁液通常还是有更强的活化 Zn 的能力,可以选择汁液 pH 值较低(pH < 4)的植物作为 Zn 螯合剂的筛选对象。

表 5 不同整合剂对两种土壤重金属的活化率的影响

Table 5 Heavy metal mobilization ratios from two soils by the different chelators

处理 Treatments	酸性土壤 Acid contaminated soil			中性土壤 Neutral contaminated soil		
	Cd/%	Pb/%	Zn/%	Cd/%	Pb/%	Zn/%
CK (水 Water)	0.0	0.2	0.4	0.0	0.1	0.2
马尾松 Masson pine 1:2	31.1	2.3	25.5	10.7	1.0	6.0
湿地松 Slash pine 1:2	40.4	4.4	29.1	20.3	2.9	15.0
酸藤果 Embelia 1:2	54.1	10.7	28.1	30.4	11.6	15.6
酸藤果 Embelia 1:1	61.6	13.3	30.2	39.4	15.1	16.8
EDTA1.25	73.7	36.2	13.1	58.0	46.4	12.7
EDTA2.50	78.3	39.8	16.6	64.4	59.5	16.4
EDTA5.00	82.6	42.9	26.8	71.7	67.0	19.3

表 6 不同整合剂 TOC 和 pH 及其土壤滤出液 pH 比较 *

Table 6 TOC and pH of the different chelators and pH in the soil leachates

处理 Treatments	原整合剂 Chelator		土壤滤出液 Leachate pH	
	TOC/ (mg·L ⁻¹)	pH	酸性土壤 Acid soil	中性土壤 Neutral soil
CK (水 Water)	—	6.58	5.82 ± 0.22a	7.35 ± 0.11c
马尾松 masson pine 1:2	16633	3.75	3.72 ± 0.03e	4.28 ± 0.03d
湿地松 slash pine 1:2	21060	3.27	3.33 ± 0.02f	3.98 ± 0.07e
酸藤果 Embelia 1:2	7537	3.52	3.44 ± 0.18f	3.71 ± 0.01f
酸藤果 Embelia 1:1	11305	3.39	3.27 ± 0.00f	3.58 ± 0.01f
EDTA1.25	224	4.61	5.47 ± 0.04b	7.53 ± 0.09b
EDTA2.50	447	4.68	4.82 ± 0.04c	7.69 ± 0.08a
EDTA5.00	894	4.67	4.61 ± 0.03d	7.66 ± 0.16ab

* 表中数值为平均值 ± 标准差 (n = 3); 同列数据具有相同字母表示无显著差异 (Duncan 法, P < 0.05)

综合重金属活化率(表 5)和 pH 的结果,可以发现,天然植物整合剂的 pH 低于 EDTA,而对土壤 Zn 的活化率高于 EDTA,尤其是酸性土壤;天然植物整合剂对土壤 Cd 的活化率略低于 EDTA,而对土壤 Pb 的活化率远低于 EDTA。因此可推测,土壤 Zn 的活化可能更多地依靠 pH 的降低,即 H⁺ 的交换作用;Cd 的活化同时依靠 H⁺ 交换作用和螯合溶解作用;而 Pb 则主要依靠螯合溶解作用。这与李克斌等人^[27]的研究结果相似,他们的研究表明在 pH 从 2.5 变化到 7.5 过程中 Cd²⁺、Zn²⁺ 在腐殖酸上的吸附率随 pH 增加而增大,而 Cu²⁺、Pb²⁺ 变化很小;Cu²⁺、Pb²⁺ 形成配合物的趋势较大,在腐殖酸上的吸附基本不受 pH 影响。这也可以解

释表 5 所获得的结果——整合剂对酸性土壤 Cd、Zn 的活化能力强于中性土壤,提取能力较强的酸藤果汁液和 EDTA 对中性土壤 Pb 的活化能力强于酸性土壤。由于 Cd、Zn 的活化更多依靠 H⁺ 交换作用,酸性土壤中有较多的 H⁺,从而将吸附态的 Cd 和 Zn 交换下来,所以在酸性土壤中的活化能力强于中性土壤。由表 1 可知,供试的中性土壤有效 Pb 含量与全 Pb 含量的比率为 41%,大于酸性土壤的 11%,表明中性土壤含有较多的吸附态 Pb,而 Pb 主要依靠螯合溶解作用,所以提取能力较强的整合剂对中性土壤 Pb 的活化能力强于酸性土壤。

与土壤本身的滤出液(水提取液)的 pH 相比,天然植物整合剂强烈影响土壤溶液的 pH,使土壤溶液明显

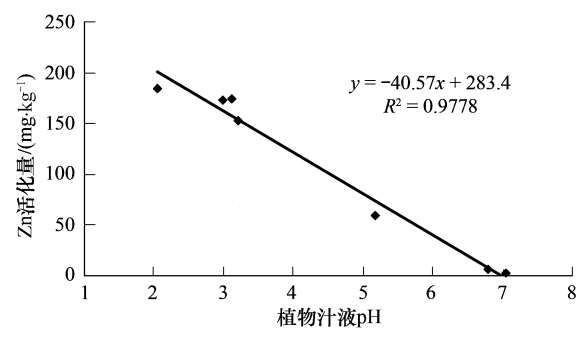


图 1 植物汁液 pH 与土壤 Zn 活化量的关系

Fig. 1 Relationship between pH of plant juices and the mobilized Zn from soils

变酸(表6)。但对植物汁液处理的中性土壤的后续监测表明,在常温下放置 46d 后其 pH 又可以达到 7.37。原因可能在于土壤中微生物众多,天然螯合剂将可能很快被分解,其对土壤 pH 的影响也就随之消失,因而植物螯合剂对土壤酸碱度的影响较短暂。

影响土壤重金属活性的另一因素是水溶性有机物,这与天然植物螯合剂的 TOC(总有机碳)含量有关。本研究表明,天然植物螯合剂的 TOC 远高于 EDTA(表6),湿地松 1:2 的 TOC 含量最高,其次是马尾松 1:2,酸藤果 1:2 的 TOC 含量仅为湿地松的 1/3 和马尾松的 1/2。结合表5 结果可知,螯合剂 TOC 含量不能反映其对重金属的活化能力。天然植物螯合剂对重金属的活化能力可能与其酸性以及螯合活性成分有关。但其活性成分及其含量如何,有待进一步的分析鉴定。

3 结论

(1) 不同种类的植物叶子汁液对土壤 Cd、Pb 和 Zn 的活化能力不同,其中酸藤果 > 湿地松 > 马尾松,而同种植物叶子汁液浓度越高,活化能力越强。

(2) 天然植物螯合剂中,酸藤果 1:1 叶子汁液具有一定的活化 Cd、Pb 的能力,活化 Cd 的能力接近于 $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA。

(3) 天然植物螯合剂具有较强的活化 Zn 的能力,酸藤果和湿地松叶子汁液对酸性土壤 Zn 的活化量大于或等于 $5.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA,酸藤果 1:1 叶子汁液对中性土壤 Zn 的活化量也显著高于 $2.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA。

(4) 所研究的螯合剂对酸性土壤 Cd、Zn 的活化率高于中性土壤,但是对土壤 Pb,活化能力较强的酸藤果叶子汁液和 EDTA 对中性土壤的活化率高于酸性土壤。

References:

- [1] Raskin I, Smith R D, Salt D E. Phytoremediation of metal: using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8(2):221-226.
- [2] Salt D E, Smith R D, Raskin I. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1998, 49:643-648.
- [3] Cunningham S D, Berti W R, Huang J W. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, 1995, 13(9):393-397.
- [4] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, Zakharova O, Gussman C, Kapulnik Y, Ensley B D, Raskin I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(3):860-865.
- [5] Huang J W, Berti W R, Cunningham S D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelants in lead phytoextraction. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(3):800-805.
- [6] Chen Y X, Lin Q, Luo Y M, He Y F, Zhen S J, Yu Y L, Tian G M, Wong M H. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere*, 2003, 50(6):807-811.
- [7] Yu K C, Ho S T, Tsai L J, Chang J S, Lee S Z. Remobilization of zinc from ell-ren river sediments fractions affected by EDTA, DTPA and EGTA. *Water Science and Technology*, 1996, 34(7-8):125-132.
- [8] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, Christie P. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2004, 102(3):307-318.
- [9] Tandy S, Bossart K, Muelle R, Ritschel J, Hauser L, Schultin R, Nowack B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(3):937-944.
- [10] Zhang J S, Li H F, Yi C Z, Zhang F S. Effects of organic acids on Activation of Cadmium in Soil and absorption of Cadmium in Wheat. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(1):61-66.
- [11] Wu L H, Luo Y M, Christie P, Wong M H. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere*, 2003, 50(6):819-822.
- [12] Ni C Y, Tian G M, Luo Y M, Chen Y X. Influences of organic compounds and nitric acid solution on release of copper, zinc and lead from a mixed metal polluted agricultural soil. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(2):237-244.
- [13] Fang X H, Qiu R L, Zeng X W, Tang Y T, Liu W. Effects of EDTA and LMWOA on availability of nickel and cobalt in serpentine soil. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunvatseni*, 2005, 44(4):111-114, 128.
- [14] Bolton K A, Evans L J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 76(2):183-189.
- [15] Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T M, De Haan F A M. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected pH and solid and

- dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(4): 1109-1115.
- [16] Boekhold A E, Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T M. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *Journal of Soil Science*, 1993, 44(1): 85-96.
- [17] Liao M, Huang C Y, Xie Z M. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1): 81-86.
- [18] Xu M G, Li J M, Zhang Q. Effect of pH on desorption of heavy metals from yellow brown earth. *Ecology and Environment*, 2004, 13(3): 312-315.
- [19] Fang X H, Qiu R L, Zhao D J, Liu W, Tang Y T. Effect of biological organic chelators on solubilization of Ni and Co in soils. *Ecology and Environment*, 2005, 14(3): 345-348.
- [20] Bao S D ed. *Soil and agricultural chemistry analysis*. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2000.
- [21] Wei S Q, Mu Z J, Qing C L. Effects of several organic substances on the solubility and adsorption-desorption behaviors of cadmium in purplish soil. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1): 110-117.
- [22] Chen X T, Wang X, Chen X. Study on the exaction efficiency of heavy metals by chelates. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 2005, 18(2): 9-13.
- [23] Ding Z H, Yin D Q, Hu X, Wu X, Chen L Y. Extraction of heavy metals and mineral elements in agricultural soils around mine area using biodegradable and non-biodegradable chelators. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1774-1778.
- [24] Miller M H, Ohlrogge A J. Water-soluble chelating agents in organic materials I. Characterization of chelating agents and their reaction with trace metals in soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1958, 22: 225-228.
- [25] Wu Q T, Deng J C, Long X X, Morel J L, Schwartz C. Selection of appropriate organic additives for enhancing Zn and Cd phytoextraction by hyperaccumulators. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6): 1113-1118.
- [26] Evangelou M W H, Ebel M, Koerner A, Schaeffer A. Hydrolysed wool: A novel chelating agent for metal chelant-assisted phytoextraction from soil. *Chemosphere*, 2008, 72(4): 525-531.
- [27] Li K B, Liu W P, Shao Y. Adsorption of heavy metal ions on humic acids. *Environmental Pollution & Control*, 1997, 19(1): 9-11.

参考文献:

- [10] 张敬锁, 李花粉, 衣纯真, 张福锁. 有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响. *土壤学报*, 1999, 36(1): 61-66.
- [12] 倪才英, 田光明, 骆永明, 陈英旭. 有机化合物和硝酸溶液对复合污染土壤中 Cu、Zn、Pb 活化的影响. *土壤学报*, 2004, 41(2): 237-244.
- [13] 方晓航, 仇荣亮, 曾晓雯, 汤叶涛, 刘雯. EDTA、小分子有机酸对蛇纹岩发育土壤 Ni、Co 活性的影响. *中山大学学报(自然科学版)*, 2005, 44(4): 111-114, 128.
- [17] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响. *环境科学学报*, 1999, 19(1): 81-86.
- [18] 徐明岗, 李菊梅, 张青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响. *生态环境*, 2004, 13(3): 312-315.
- [19] 方晓航, 仇荣亮, 赵德骏, 刘雯, 汤叶涛. 生物源提取液与工业废水对土壤中 Ni、Co 的活化研究. *生态环境*, 2005, 14(3): 345-348.
- [20] 鲍士旦主编. *土壤农化分析(第3版)*. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [21] 魏世强, 木志坚, 青长乐. 几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究. *土壤学报*, 2003, 40(1): 110-117.
- [22] 陈晓婷, 王欣, 陈新. 几种螯合剂对污染土壤的重金属提取效率的研究. *江苏环境科技*, 2005, 18(2): 9-13.
- [23] 丁竹红, 尹大强, 胡忻, 吴熙, 陈良燕. 矿区附近农田土壤中重金属和矿质元素浸提研究. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5): 1774-1778.
- [27] 李克斌, 刘维屏, 邵颖. 重金属离子在腐植酸上吸附的研究. *环境污染与防治*, 1997, 19(1): 9-11.