

强化植物修复的螯合诱导技术及其环境风险^①

骆 永 明

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 本文就运用螯合诱导技术强化植物修复金属污染土壤的理论基础、实践应用及环境风险等方面进行了分析和评价,认为螯合诱导—强化植物修复可成为一种有潜力的应用技术。

关键词 植物修复; 重金属; 螯合诱导技术; 环境风险

广义上讲,植物修复就是利用植物来恢复重建退化的或污染的土壤环境。它是一种很有潜力、正在发展的环境修复技术,也是一门正在崛起并涉及土壤学、植物学、分子生物学、环境工程等多门学科的新兴边缘学科。对于这样一个科学技术前沿领域,近来作者已对污染土壤的植物修复做了较系统的介绍^[1, 2],还就超积累植物修复重金属污染土壤的机理的研究进展作了综述^[3]。全球范围的相关研究与实践正在不断地推动着这种修复理论和技术应用的快速发展。目前植物修复已衍生出多个分支研究领域(图 1)。根据修复机理在各类型中还可划分出若干亚类,例如植物吸取中的螯合诱导修复(Chelate-induced phytoremediation),植物挥发中的植物转化修复(Phytotransformation),根际降解中的植物刺激(Phytostimulation)或根际强化生物降解(Enhanced Rhizosphere Biodegradation)修复。目前,螯合诱导修复作为一种强化植物吸取金属的修复技术倍受关注和亲睐。本文专门就其理论基础、实践应用及环境风险等方面作一分析和评价,为未来有效地开发、应用和发展这种环境修复技术奠定基础。

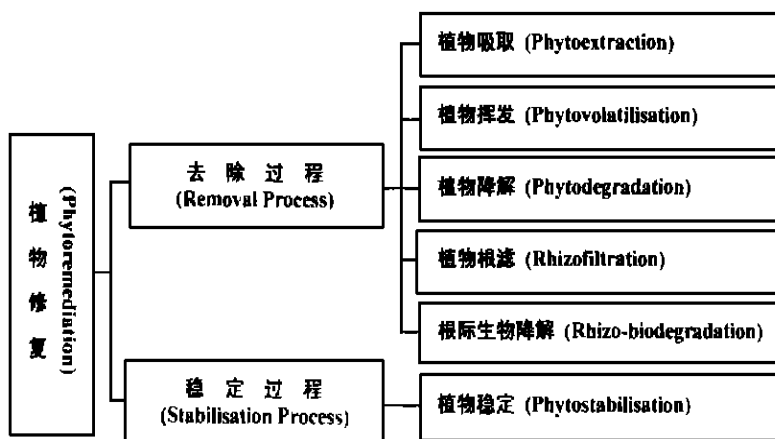


图 1 植物修复的两大过程和六种类型

^① 中国科学院院长特别基金, 国家自然科学基金(49831070 和 49871042), 江苏省青年科技基金(BQ 98050), 中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金和土壤与环境联合开放研究实验室基金项目资助。

1 螯合诱导修复技术的理论基础

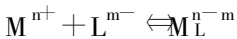
1.1 土壤方面

在许多污染土壤中大部分金属不是在液相中,而是在固相上,并且经常被非常牢固地结合。所以,植物对金属的修复能力不仅与其从土壤溶液中吸收金属的速率有关,而且还与其根际通过改变土壤 pH、氧化还原电位或分泌有机物而有效地减小金属—土壤键合常数(K_d)的能力有关^[4]。因为许多高产作物,不象超富集植物那样具有自然富集金属的特征,它不具有吸收大量金属的特性,所以需要向土壤中加入移动剂(Mobilising agent)以增加土壤溶液中金属的浓度,促进植物对金属的吸取和富集。施用螯合剂或配位基诱导或强化植物超富集作用被称为螯合诱导修复技术,这种技术已被应用于金属污染土壤的植物修复或植物采矿(Phytomining)中^[5]。在这种情况下,植物无需忍受因施用螯合剂提高的金属浓度。假定植物的生物量已经很高,加入这种移动剂后植物吸收金属很快,那么即使植物因毒害死亡也不致影响金属除去的效果。对于那些极难移动的污染元素如 Pb, Cu 和 Au, 不加移动剂释放固相中的金属供植物根吸取,植物修复就难以成功。

螯合诱导技术的基本原理是扰动污染物在土壤液相浓度和固相浓度之间的平衡。大多数金属离子被强烈地吸附在土壤颗粒表面^[6],其固:液分配系数(K_d)常被用来描述这种键合:

$$K_d(\text{mL g}^{-1}) = \{M_s^{2+}\} / \{M_L^{2+}\}$$

式中 M_s^{2+} 和 M_L^{2+} 分别为土壤固相和液相中金属离子的活度。大多数研究者测量和采用浓度而不是活度。对于污染物如 Pb, K_d 值大于 500, 表明其在土壤表面键合强烈和土壤溶液浓度不高(即使土壤总 Pb 量不低)。已有多种技术可减少金属 K_d 值而提高金属有效性,但是使用有机配位体也许是迄今最成功的。将一种配位基(L^{m-})加入土壤体系,因与配位基的螯合作用(按 1:1 螯合反应)游离金属离子(M^{n+})的活度降低:



由于离子价数的减少或符号的变化,土壤对金属—配位复合体的吸持强度大大降低,为维持游离金属(M^{n+})在溶液和固体颗粒之间的平衡关系,金属从土壤颗粒表面解吸。这种螯合反应的效率取决于有关离子和螯合离子之间的相对缔合常数,和这种离子及螯合离子对土壤表面的亲和力。其形成常数可定为:

$$K_f = \{ML^{n-m}\} / \{M^{n+}\} \times \{L^{m-}\}$$

式中 $\{M^{n+}\}$, $\{L^{m-}\}$ 和 $\{ML^{n-m}\}$ 分别为该金属、配位基和金属—配位体在溶液中的摩尔浓度, K_f 为形成常数亦称为稳定性常数^[7]。 K_f 用来指螯合物的稳定性,其值随配位基和金属元素而异,对于 Cd, Cu, Pb, Zn 而言, DTPA > EDTA > HEDTA > NTA; 对同一配位基来说,通常是 Cu > Pb > Zn > Cd。 K_f 值愈大,表示该螯合物愈稳定。可见,运用螯合诱导技术强化植物吸取修复的成功与否与螯合剂类型的选择密切相关。

1.2 植物方面

植物吸取修复是利用植物特别是其地上部分去除土壤中污染物质,使污染土壤环境净化、恢复的过程。通过施用螯合剂使土壤固相键合的金属释放,增加土壤溶液金属的浓度,可大幅度地提高植物对金属的吸取和富集能力。这种诱导超富集作用可有效地实现植物吸

取修复。

螯合诱导—强化植物吸取金属的操纵机理还未充分了解,可能难以用游离离子活度模式来解释。这种模式认为,绝大部分的游离水化金属离子是生物有效的^[8]。事实上,土壤施用螯合剂可明显地增加溶液中金属的总浓度,但对溶液中游离金属的活度很小或没有影响。可见,通过土壤施加螯合剂强化植物金属吸收的机理可能不属于游离离子活度模式。

螯合物整体吸收很可能是操纵强化吸取的主导机制。Romheld 和 Marschner 认为,金属螯合物可以从内皮层裂口处进入根内,然后被迅速地转移到茎叶^[9]。另一些作者用数据支持了这种假设^[10-12]。在用 ^{14}C —EDTA—Pb 的植物修复试验中,Blaylock 等发现在含这种标记物的溶液中生长的植物地上部快速积累 Pb^[13],这也表明金属—螯合物整体吸收是主导机制。

2 螯合诱导修复技术的实践应用

土壤施加有机配位基增加作物对微量金属吸收的现象早有报道^[4,5],但是将这种技术应用到植物修复中还是上世纪末的事^[13,16,17]。

2.1 一般植物

Huang 和 Cunningham (1996)研究了螯合剂羟乙基替乙二胺三乙酸(HEDTA)在提高作物吸取 Pb 效率中的作用^[16]。在作物收获前期 Pb 污染土壤(2500 mg kg^{-1})中加入 HEDTA 7.2 mmol kg^{-1} ,使玉米茎叶和根组织中的 Pb 浓度大幅度增加(超过 1%),土壤溶液中 Pb 浓度也大幅度提高(由原来的 $16.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 增加到 $19000 \mu\text{mol kg}^{-1}$)。虽然土壤溶液中 Pb 的形态未作分析,但所有的这些增加可归结于 Pb HEDTA 螯合物浓度的增加。在 HEDTA 处理过的土壤中玉米植株死亡,也许是由于 Pb 或 HEDTA 的毒害之故^[16]。就植物吸取修复而言,假如作物地上部生物量已足够大,这种毒害效应可能不重要,因为地上部分可从修复场所移走。在进一步试验中,他们检验了一系列螯合物对污染土壤中 Pb 的移动性和对植物吸取 Pb 的效应^[17]。这些螯合物包括 HEDTA,乙二胺四乙酸(EDTA),二次乙基三胺五乙酸(DTPA),乙二胺(氧乙基氨基)四乙酸(EGTA),乙二胺二(0-羟基苯)乙酸(EDDHA)。结果表明,EDTA 和 HEDTA 对增加土壤溶液和豌豆及玉米中 Pb 浓度的效果最好,植物吸取 Pb 量与土壤溶液中 Pb 的总浓度密切相关。

2.2 富集植物

Blaylock 等开展了类似的试验,检验了柠檬酸,苹果酸,乙酸,EDTA,EGTA,DTPA,环己烷二胺四乙酸(CDTA)对印度芥菜(*Brassica juncea*)吸收 Cd 和 Pb 的效应。印度芥菜是一种能忍受和富集多种金属的植物^[13]。与 Huang 等的结果^[17]一致,DTPA 和 EDTA 在增加植物吸取 Pb 量方面最有效,而 EGTA 则对 Cd 最有效,效果最佳时螯合物的使用量为 5 mmol kg^{-1} 或更高。在含 Cd 100 mg kg^{-1} 和含 Pb 600 mg kg^{-1} 的土壤中,在该使用量时地上部 Cd 和 Pb 浓度可分别达 2000 和 1000 mg kg^{-1} 。Blaylock 等还发现土壤酸化与施加螯合物相结合可显著地增加 Pb 的吸收效率^[13]。此外,这些作者还报道了螯合—强化植物修复的野外渗漏试验研究结果。他们将乙酸和 EDTA 同时施入 pH 8.3 含 Pb 1200 mg kg^{-1} 的 Pb 污染土壤后,印度芥菜植物地上部 Pb 浓度从对照的 28 mg kg^{-1} 增加到 1471 mg kg^{-1} ^[13]。遗憾的是作者未报道植物修复以后的植物产量及土壤状况,因而难以全面判断这种处理的成功

程度。吴龙华等(2000)发现,在印度芥菜收获前10天Cu污染的根际土壤中加入EDTA ($3.15 \text{ mmol kg}^{-1}$)后,水溶态铜由对照土壤的 0.18 mg kg^{-1} 增加到达 22.5 mg kg^{-1} , 增加幅度达125倍;土壤交换态也增加10.9倍^[18]。这表明EDTA可提高污染土壤液相和固相表面非专性吸附态Cu的浓度。在一个7天的盆栽试验中,Anderson等发现硫氰化铵络合金可提高其溶解性而诱导印度芥菜超富集作用^[19]。

2.3 超富集植物

螯合诱导技术对超富集植物修复金属的强化效应也很明显。Luo等研究了在超积累植物十字花科遏蓝菜属植物(*Thlaspi caerulescens*)收获前2周(生长70天时)加入EDTA (5 mmol kg^{-1})对土壤溶液和植物中Zn、Cu、Cd浓度的影响。结果表明,加EDTA可大幅度地增加土壤溶液中这些金属的浓度,使植物体内Zn浓度提高一倍,但不影响植物生物量^[20]。

3 螯合诱导修复的环境风险

适用适当的化学试剂可使土壤中任何一种金属的溶解性提高,从而诱导植物的超富集作用。然而这种诱导作用的潜在的环境风险必须予以考虑。螯合诱导—强化植物修复技术的潜在环境风险主要表现在土壤元素淋失与水质污染,螯合物残留与挥发和植物金属胁迫与外来植物品种蔓延等方面。

在用EDTA、硫氰酸盐或其他化学品来诱导超富集靶金属时,其他金属也可以被同时溶解。配位基如EDTA与土壤中Al、Fe、Mn、Ca、Mg等金属元素有偏爱螯合的可能,这取决于螯合物的形成常数。这些金属螯合物或过多的螯合剂可从根际土壤中淋失。这种现象更会发生在当加入的螯合物数量和溶入土壤溶液的所有金属的浓度超过可被植物有效吸收的时候。假如土壤溶液金属浓度显著提高,并存在水分从表层往下或表层侧面移动,就会存在地表或地下水金属和螯合剂浓度增加的风险。因而应用螯合诱导技术时应保证残留螯合物对相邻水体的潜在污染减小到最低程度,此时还需要考虑决定植物蒸发速率的如湿度、温度和降雨量等气候因素和化学品在土壤中的解离度。

土壤中的配位基可被光或微生物分解。例如,NTA、EDTA和DTPA在好气土:水悬液中的半衰期,无养分时变幅于10至60天,当加入甘氨酸、葡萄糖和胍时为8~20天^[21]。除微生物降低外,还可以发生光解产生的降解,特别对DTPA^[22]。金属与配位基螯合作用通常不会阻止这种分子被降解,但Ni的螯合物会产生限制降解的现象^[23, 24]。对于硫氰酸盐,其在环境中的残留期相对较短,生物降解成氨、重碳酸盐和硫酸的研究已有报道^[25]。然而不同的生长介质对这些生物降解作用的影响程度还不清楚。

超富集作用被诱导后金属的溶解效应可对植物构成金属胁迫。这些化学螯合物也可能有一种遗留性毒害作用而构成食物链金属—螯合物物质流的风险。正由于存在这种可能性,决不可以提议用有毒化学品如氰化钠来诱导金属(Au)的超富集作用。所采用的植物品种的选择也可以成为一个令人关注的环境问题。用作诱导超富集金属的植物不一定是具有超富集作用的外来品种。可选择高产和快速生长的当地植物品种,这可避免因外来植物品种移地繁殖时不可控制地发育和蔓延的风险。

4 螯合诱导修复技术的研究与应用展望

对于如 Pb、Cu、Au、Pt 等这些不溶性或难溶性金属,需要在植物生长介质中加入化学螯合物质来溶解释放不溶性的靶金属。一旦靶金属进入土壤溶液,植物一般将随蒸腾作用而积累这种新的可溶性金属螯合物。这种诱导超富集技术可应用于高产而快速生长的非超富集型当地植物上。这种绿色修复技术还在萌芽状态,还有许多理论与实际问题需要阐明,需要对除 Pb 以外的其他污染金属作更多的研究,需要更多的田间试验结果来支撑。对这种技术还应该考虑其费用。螯合剂一般较贵,使这种途径在技术上可行时的施用量可能会在经济上不可行。Blaylock 等指出螯合剂(假定是 EDTA 和乙酸)将为修复每吨 Pb 污染土壤的成本增加 7.5 美元^[13]。需要对每一种土壤—螯合剂—植物组合的经济可行性进行分析评估。许多环境问题可能影响到螯合诱导植物修复技术的最终选择,这需要权衡在螯合剂效果/持留与强化金属移动后的潜在负面效应之间的利弊。如何保证在一种螯合诱导超富集操作中避免或不产生次生环境问题需进一步的研究。具有快速分解的螯合剂可能更有用。诱导—强化金属吸取作用应该迅速发生在植物快速生长并趋向成熟的时候。假定植物对金属吸收的强化作用足够迅速,并且这种螯合物在土壤中能迅速降解,那么螯合诱导—强化植物修复途径就可有效地应用于金属污染土壤或含金属废弃物的生物修复或开采之中。

参 考 文 献

- 1 骆永明. 金属污染土壤的植物修复. 土壤, 1999, 31(5): 261~265
- 2 骆永明. 污染土—水环境的植物修复——一种绿色净化技术. 见: 迈向 21 世纪的土壤科学, 中国土壤学会编, 2000, 135~138
- 3 孙波, 骆永明. 超积累植物吸收重金属机理的研究进展. 土壤, 1999, 31(3): 113~119
- 4 Marschner H. Mineral Nutrition of Higher Plants, 2nd Edition. Academic Press, London, 1997
- 5 Brooks R R. Plants the Hyperaccumulate Heavy Metals. CAB International, Wallingford, 1998
- 6 Tiller K G. Advances in Soil Science, 1989, 9: 114~142
- 7 Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils, John Wiley, New York, 1979
- 8 Lund W. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1990, 337: 557~564
- 9 Romheld V and Marschner H. Journal of Plant Nutrition, 1981, 3: 1~4
- 10 Sinnavee J et al., Plant and Soil, 1983, 70: 49~57
- 11 Bell P F et al., Plant and Soil, 1991, 130: 51~62
- 12 McLaughlin M J et al., In: Plant Nutrition for Sustainable Food Production and Environment, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997, pp. 113~118
- 13 Blaylock M J et al. Environmental Science & Technology, 1997, 31(3): 860~865
- 14 Marten G C and Hammond P B. Agronomy Journal, 1966, 58: 553~554
- 15 Hale V Q and Wallace A. Soil Science, 1970, 109: 262~263
- 16 Huang J W and Cunningham S D. New Phytologist, 1996, 134: 75~84
- 17 Huang J W et al. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 800~805

通常 Cd 污染土壤中的 Cd 含量在 10mg/kg 以下, 远远低于本试验中加入的量, 因而印度芥菜仍然可以用来修复中、轻度 Cd 污染的土壤。印度芥菜对 Cd 毒性的临界点有待于进一步探明。

从本试验结果可见, 印度芥菜对多种重金属都有忍耐作用。Ebbs 等(1997)的研究中把它作为一种修复植物, 与 Zn/Cd 的超积累植物 *Thlaspi caerulescens* 相比, 发现印度芥菜比 *Thlaspi caerulescens* 更能除去土壤中的 Zn; 在土壤 Zn 全量高达 11700mg/kg、醋酸铵提取态 Zn 高达 1660mg/kg 时, 印度芥菜从土壤中除去的 Zn 是 *Thlaspi caerulescens* 4 倍以上^[9]。本研究中, 当土壤 Zn 全量达 1000mg/kg 时, 印度芥菜仍然能生长, 但生物量显著下降, 表现出高锌剂量的毒害; 在土壤中加入 Zn 为 500 mg/kg 时, 与对照比较, 印度芥菜没有明显的毒害, 生物量也没有显著的变化, 生长基本正常, 所以这种植物作为修复植物应该能更有效地去除中等锌污染土壤中的锌。植物修复的两个重要基础是植物地上部的生物量与积累浓度。本试验中, 中等污染水平的 Cu (250mg/kg)、Zn (500mg/kg)、Pb (500mg/kg) 对印度芥菜地上部的生物量形成没有显著影响, 可能的原因有二: 一是印度芥菜能忍耐并积累大量的 Cu、Zn、Pb; 二是由于土壤的 pH 较高, 重金属元素的生物有效性低, 对此有待于进一步研究。无论是哪种原因, 印度芥菜都是一种很有潜力的特别适合 Zn、Cd、Cu、Pb 中等污染土壤修复的植物。

3 结语

根据本试验结果, 可作如下结论:

1. 在含 Cu 250mg/kg、Pb 500mg/kg 或 Zn 500mg/kg 的污染土壤上, 印度芥菜能够忍耐, 正常生长, 这种植物适合 Cu、Zn、Pb 中等污染土壤的修复。

2. 印度芥菜在含 Cd 200mg/kg 的土壤上发生镉中毒而出现失绿黄化症状, Cd 与中等浓度的 Zn、Cd、Cu、Pb 共存时毒害更为严重。

参 考 文 献

- 1 骆永明, 金属污染土壤的植物修复. 土壤, 1999, 31(5), 261~265
 - 2 Nanda-Kumar, P. B. A. et al., Environ. Sci. Technol., 1995, 29(5): 1232~1238
 - 3 Banuelos G S et al., Plant and Soil, 1993, 148: 253~263
 - 4 Ebbs, S D et al., J. Environ. Qual. 1997, 26: 776~781
 - 5 Ebbs, S D et al., J. Environ. Qual. 1997, 26: 1424~1430
- (上接第 61 页)
- 18 吴龙华等. 铜污染土壤修复的有机调控研究 II. 根际土壤铜的有机活化效应. 土壤, 2000, 32(2): 67~70
 - 19 Anderson C W N et al., Nature, 1998, 395~554
 - 20 Luo Y M et al. In: Proceedings of Extended Abstracts of 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements 1999, 2: 882~884
 - 21 Means J L et al., Environmental Pollution, 1980, 1: 45~60
 - 22 Sillanpää M. Reviews in Environmental contamination and Toxicology, 1997, 152: 85~111
 - 23 Tiedje J M. Applied Microbiology, 1975, 30: 327~329
 - 24 Tiedje J M and Mason B B. Soil Science Society of America Proceedings, 1974, 38: 278~283