

EDDS 对海州香薷修复重金属复合污染土壤的田间效应^①

孙小峰^{1,2,3}, 吴龙华^{1,2}, 骆永明^{1,2,3*}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 两年田间小区试验研究了加入易降解络合剂 EDDS 后污染土壤及修复植物海州香薷地上部 Cu、Zn、Pb 含量及地下水水质变化。结果显示, 添加 EDDS 能在一定程度上提高海州香薷对 Cu、Zn、Pb 的吸收量, 但是对地下水水质影响不大, 符合国家 III 类地下水水质标准。EDDS 强化海州香薷修复复合污染土壤有一定的应用前景, 且对于地下水的潜在淋滤风险较小, 但是在应用期间应注意对环境因素特别是降水及地下水的影响。

关键词: 海州香薷; EDDS; 植物修复; 环境风险

中图分类号: X 820.6

近年来, 国内外学者开展了大量关于利用络合剂强化植物修复污染土壤的研究^[1-6], 使用的络合剂主要有乙二胺四乙酸 (EDTA)、羟乙基替乙二胺三乙酸 (HEDTA)、二乙基三胺五乙酸 (DTPA)、乙二醇双四乙酸 (EGTA)、氨基三乙酸 (NTA)、乙二胺二乙酸 (EDDHA)、环己烷二胺四乙酸 (CDTA)、乙二胺二琥珀酸 (EDDS) 等^[7]。从环境友好性考虑, EDDS 是更为合适的络合剂, 其对土壤真菌毒性和对土壤中微生物群落影响均较小, 容易降解, 同时它的络合效果不逊于 EDTA^[3,8-14]。

海州香薷是 Cu 耐性植物, 因其 Cu 耐性强、生物量大, 因此可作为 Cu 污染土壤的修复植物^[15-18]。但海州香薷地上部 Cu 浓度显著低于地下部, 用于植物提取有一定的局限性^[16-17, 19]。国内外尚未发现更好的 Cu 耐性或超积累植物, 而利用络合剂提高土壤中可溶性金属的含量, 促进植物吸收, 大幅度提高植物地上部重金属积累量, 从而使污染土壤重金属含量降低, 同时又有利于重金属资源的回收再利用, 是修复污染土壤的一条可持续发展之路^[15, 18, 20]。本文通过田间小区试验, 在添加 EDDS 后不同时间取样, 动态观测加入络合剂后土壤、植物中重金属含量变化, 同时监测地下水的水质变化。结合两年的研究结果, 分析 EDDS-海州香薷联合修复复合污染土壤的效率及可能的重金属淋溶风

险, 为今后络合强化植物修复污染土壤的田间应用提供实践经验。

1 材料与方法

1.1 试验地点及试验材料

试验分别于 2004 年、2005 年 3 月~11 月在浙江省杭州郊区进行, 当地由于小型金属冶炼厂长期粉尘沉降和污水灌溉导致周围农田土壤重金属污染。试验地土壤全量 Cu、Zn、Pb 含量分别为 199 mg/kg $\pm$ 6 mg/kg、1374 mg/kg $\pm$ 44 mg/kg 和 274 mg/kg $\pm$ 8 mg/kg。

供试海州香薷种子采自安徽铜陵铜矿区。

1.2 试验设计

海州香薷种子浸泡 4 h 后, 在湿润的滤纸上催芽, 至露白播入土中。在海州香薷开花初期时添加分析纯 [S, S]-EDDS 三钠盐溶液 (以下均简称为 EDDS), 经水稀释成 100 ml 后施入土中。试验分为两组: 对照组 (CK) 及添加 EDDS 处理组 (EDDS), EDDS 加入量为 3 mmol/kg 土。

1.3 取样与测定

2004 年在施用 EDDS 后的第 3 天和第 35 天取样, 2005 年在添加 EDDS 处理后第 0、7、14、21、28、35、42、49 天分别取样。

植株用去离子水冲洗干净, 将根、茎和叶 (花)

^①基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410809)、中国科学院知识创新项目 (KZCX3-SW-429、CXTD-Z2005-4) 和国家自然科学基金项目 (20477048、40432005) 共同资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 孙小峰 (1980—), 女, 浙江湖州人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染植物修复研究。E-mail: xfsun@issas.ac.cn

分开烘干 (80 °C), 磨碎, 称取 0.25 g 左右植株样品, 用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (85:15, V/V) 在 Block Digestor 消煮仪上消煮, 定容、过滤^[21], 测定重金属含量。土壤分为 0~10 cm、10~20 cm、20~30 cm 土层取样, 分别测定有效态 Cu、Zn、Pb 的含量。土壤中有效态重金属采用 1 mol/L NH_4NO_3 提取, 每 20 g 土添加 50 ml NH_4NO_3 , 同时测定土壤含水量。2005 年试验取样当天同时取小区地下水样, 分为小区上游 (1), CK 区 (2、3、4), 处理区 (5、6、7), 下游 (8)。地下水样经过滤 ($<0.45\mu\text{m}$) 后, 供重金属浓度测定, 并量取地上水位高度。

土壤、地下水和植物样品重金属含量均采用 Varian SpectrAA 220 FS 原子吸收分光光度计测定。

2 结果与分析

2.1 海州香薷重金属浓度及含量的变化

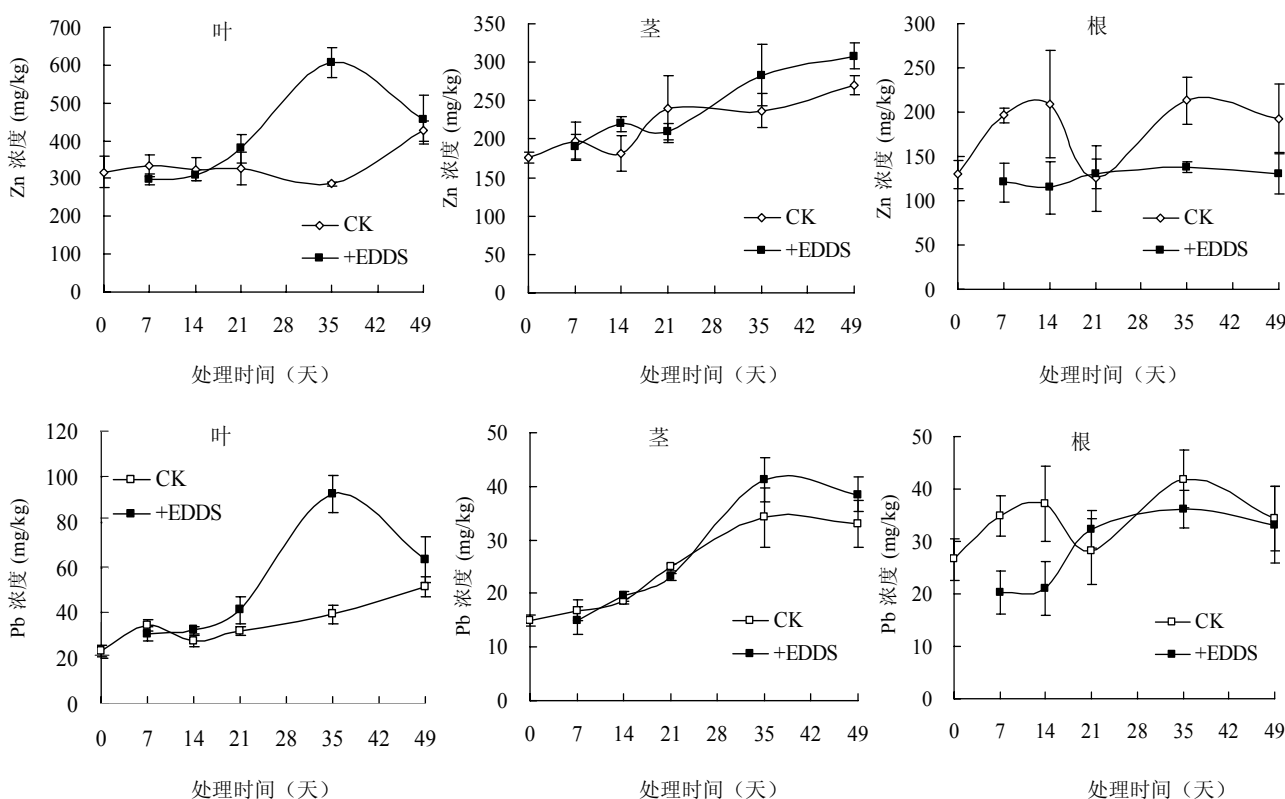
2004 年试验显示, 在加入 EDDS 初期, EDDS 对海州香薷体内 Cu、Zn、Pb 浓度的影响不大, 处理组与 CK 组没有显著差异 (表 1)。随着时间的增加, 海州香薷中 3 种重金属的浓度都有明显的增加, Cu 的浓度在第 35 天收获是第 3 天的近 2 倍, Zn 和 Pb 是 1.5 倍。由于 EDDS 是在海州香薷植物开花前施用, 已是营养生长末期, EDDS 处理组与 CK 组植物生物量无明显差异 (数据略)。

2005 年田间小区试验中, 在与上年相同生长期时添加相同量的 EDDS 后, 尤其是第 35 天取样时, 海州香薷叶中 Cu、Zn、Pb 浓度显著高于 CK ($p < 0.001$) (图 1)。EDDS 处理组海州香薷叶中 Cu、Zn、Pb 三者之间极显著正相关 ($p < 0.01$), 表明 EDDS 的施用同时促进了土壤中这 3 种重金属的植物有效性的提高和海州香薷对它们的吸收量。

表 1 添加 EDDS 后海州香薷 Cu、Zn、Pb 浓度的变化 (2004 年) (mg/kg)

Table 1 Concentrations of Cu, Zn, Pb in *Elsholtzia splendens* after EDDS addition

处理时间 (天)	处理	Cu		Zn		Pb	
		叶	茎	叶	茎	叶	茎
3	CK	81.5 ± 7.0	35.2 ± 2.6	626 ± 51	353 ± 32	90.0 ± 6.7	44.2 ± 4.1
	EDDS	72.8 ± 8.6	36.1 ± 3.7	567 ± 43	364 ± 50	85.3 ± 6.9	50.8 ± 8.5
35	CK	151 ± 34	56.4 ± 6.7	905 ± 157	550 ± 89	131 ± 29	72.5 ± 10.2
	EDDS	136 ± 32	70.4 ± 19.0	807 ± 127	587 ± 117	115 ± 22	82.6 ± 18.1



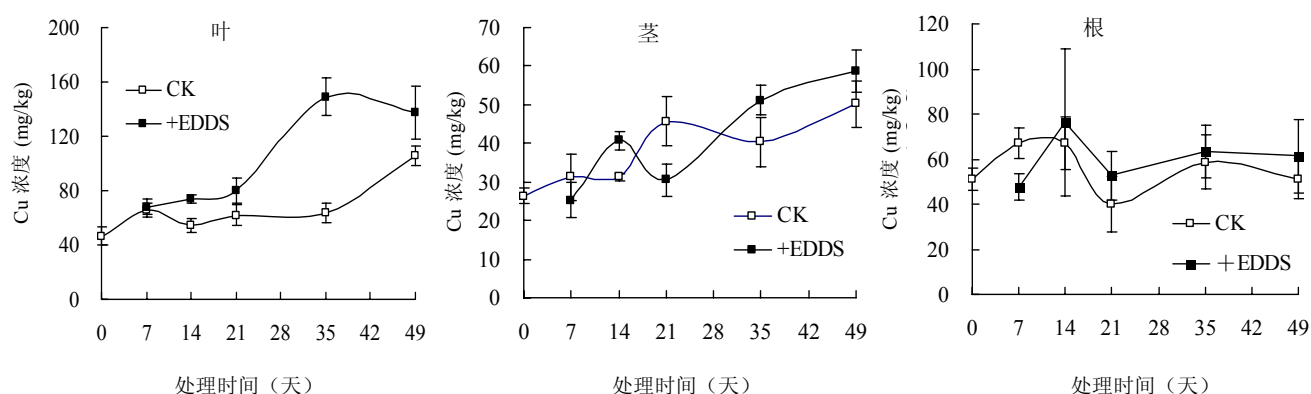


图1 添加 EDDS 后海州香薷根、茎、叶中 Cu、Zn、Pb 浓度的变化 (2005 年)

Fig. 1 Dynamic of concentrationse of Cu, Zn, Pb in root, stem and leaf of *Elsholtzia splendens* after addition of EDDS

2.2 土壤重金属浓度的动态变化

2004 年试验中, 添加 EDDS 后对土壤 NH_4NO_3 提取态 Cu、Pb 浓度影响很大 (图2)。在第 3 天取样时处理组与 CK 的差别不大; 但是在第 35 天取

样时, 各个土层的 NH_4NO_3 提取态 Cu、Pb 浓度 EDDS 处理组都显著高于 CK。而且 10 cm 以下土壤中 Cu 浓度高于地表 0~10 cm 土壤中的浓度, 表现出一定的金属迁移性。

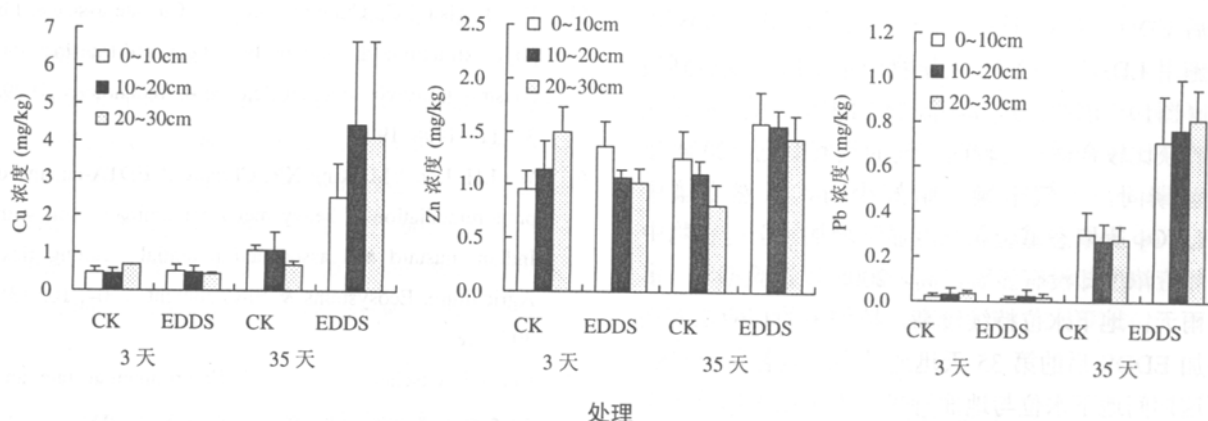


图2 添加 EDDS 后不同深度土壤中硝酸铵提取态 Cu、Zn、Pb 浓度的变化 (2004 年)

Fig. 2 The concentrations of NH_4NO_3 extractable Cu, Zn, Pb in different soil depths after addition of EDDS

2005 年试验中, 除添加 EDDS 处理当天所取土壤样品 NH_4NO_3 提取态重金属可检测到外, 其后各时期的土壤样品 NH_4NO_3 提取态重金属含量非常低, 火焰原子吸收法均未能检出。

2.3 地下水中重金属浓度

施用 EDDS 后地下水中主要重金属 Cu、Zn、Pb 的浓度低于原子吸收火焰法检测限 (Cu 0.03 mg/L, Zn 0.01mg/L, Pb 0.1 mg/L), 与国家地下水质量标准相比, 均未超过 III 类水质标准 (Cu $\leq$ 1.0 mg/L, Zn $\leq$ 1.0 mg/L, Pb $\leq$ 0.05 mg/L)。1994 年 10 月 1 日起实施的国家“地下水质量标准”规定, “III 类地下水”是以人体健康基准值为依据, 主要适用于

集中式生活饮用水水源及工农业用水。可见, 在本试验条件下, EDDS 施用对居民饮用水是安全的。

3 讨论

综合考虑海州香薷的生物量及植株金属含量, 本试验选择在生长后期添加 EDDS, 以期能显著增加植物尤其地上部重金属含量, 同时对生物量的影响又较小。两年的试验结果发现, 在开花初期添加 EDDS, 田间条件下 EDDS 对植物吸收重金属有明显的强化作用, 特别是 Cu 和 Pb。与 CK 相比, EDDS 处理后土壤中可提取态重金属浓度显著升高 (图2)。但这种效果受重金属的类型、施用 EDDS

的时间长短、施用前后当地天气条件等多种因素的影响。EDDS 对不同重金属离子的增溶效果也有差异,这主要取决于所形成的金属络合物的络合常数及金属络合物的稳定性。Cu、Zn、Pb 与 EDDS 的络合常数 ($\log K$) 分别为 18.4、13.4 和 12.7^[10],而对于 Ca、Mg 等营养元素的络合常数只有 4.7、5.8^[22],因此添加 EDDS 有利于目标离子的活化,而营养元素的流失也较少。Vandevivere 等^[9]在活性污泥中添加 EDDS 作为唯一的 C 源和 N 源后发现 Pb-EDDS 和 Zn-EDDS 可以降解(后者降解速度较慢),但 Cu-EDDS 却很难降解。因此,添加 EDDS 有利于 Cu 的活化,但对 Zn 和 Pb 的作用不及 Cu 明显。

本研究选用 EDDS 作为络合剂的重要原因是其生物可降解性,但这一特点也使得 EDDS 对重金属的活化作用有一定的时间限制。研究表明,施用浓度为 1 mg/kg 的 EDDS 在未污染土壤中的矿化速度非常快,28 天全部降解^[8],在污染土壤中 30 天后 EDDS 基本降解^[14]。本文结果显示,2005 年在施用 EDDS 后第 35 天植物中重金属浓度达到最高(图1)。因此,选择在添加 EDDS 后的 30 天左右收获比较合适。比较两年间的天气变化,2004 年试验期间,天气干燥、晴好少雨,虽然土壤中的 NH_4NO_3 提取态重金属浓度显著增加,但是植物中的相应浓度却没有显著提高。2005 年试验期间,多阴雨天,地下水位持续较高,植物中的相应浓度在添加 EDDS 后的第 35 天迅速升高,显著高于 CK,而这期间地下水位与地面持平。水土比不影响重金属的提取效率,但是金属与络合物的比例与 EDDS 的提取效率有关^[14, 23]。地下水位的高低、降雨及空气湿度都对土壤中的含水率有影响,从而间接影响了 EDDS 与金属离子的比值,造成了两年间试验结果的较大差异。

EDDS 在增强重金属络合效果的同时,对于重金属的淋滤风险也明显增大。虽然 EDDS 本身的毒性较低,但由于它的存在导致土壤中活化的重金属会进入地下水,进而直接通过饮用水进入人体^[24]。本研究在添加 EDDS 后收集的地下水样无论是小区上游,处理区附近,还是小区下游,地下水中重金属均未检出,符合国家地下水 III 类水质标准,因此,EDDS 强化植物修复引起的重金属淋滤对地下水虽有潜在污染风险,但如处理得当,仍可安全施用。

参考文献:

- [1] Blaylock JM, Salt DE, Dushenkov S, Zakharova O, Gussman C, Kapulnik Y, Ensley BD, Raskin I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 (3): 860-865
- [2] Huang JW, Chen J, Berti WR, Cunningham SD. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 (3): 800-805
- [3] Grcman H, Vodnik D, Velikonja-Bolta S, Lestan D. Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced: Lead phytoextraction. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32 (2): 500-506
- [4] Kos B, Lestan D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (3): 624-629
- [5] Wu J, Hsu FC, Cunningham SD. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (11): 1898-1904
- [6] Wu LH, Luo YM, Xing XR, Christie P. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2004, 102 (3): 307-318
- [7] Bucheli-Witschel M, Engli T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiol Rev.*, 2001, 25: 69-106
- [8] Schowanek D, Feijtel TCJ, Perkins CM, Hartman FA, Federle TW, Larson RJ. Biodegradation of [s, s], [r, r] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator. *Chemosphere*, 1997, 34 (11): 2375-2391
- [9] Van devivere PC, Saveyn H, Verstraete W, Feijtel TCJ, Schowanek DR. Biodegradation of Metal- [S, S]-EDDS Complexes. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35 (9): 1765-1770
- [10] Tandy S, Bossart K, Mueller R, Ritschel J, Hauser L, Schulin R, Nowack B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(30): 937-944
- [11] Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, Samson D, Tack FMG.

- Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere*, 2005, 58 (8): 1011–1022
- [12] Luo CL, Shen ZG, Li XD. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 2005, 59 (2): 1–11
- [13] Ultra VU, Yano A, Iwasaki K, Tanaka S, Kang Y, Sakurai K. Influence of chelating agent addition on copper distribution and microbial activity in soil and copper uptake by brown mustard (*Brassica juncea*). *Soil Science and Plant Nutrition*, 2005, 51 (2): 193–202
- [14] Tandy S, Ammann A, Schulin R, Nowack B. Biodegradation and speciation of residual [S, S]-ethylenediamine-disuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing. *Environmental Pollution*, 2006 (in press)
- [15] 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
- [16] 柯文山, 席红安, 杨毅, 王万贤, 陈世俭. 大冶铜绿山矿区海州香薷(*Elsholtzia haichowensis*)植物地球化学特征分析. *生态学报*, 2001, 21 (6): 907–912
- [17] Tang SR, Wilke BM, Brooks RR. Heavy-metal uptake by metal-tolerant *Elsholtzia haichowensis* and *Commelina communis* from China. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2001, 32 (5/6): 895–905
- [18] Jiang LY, Yang XE, Ye ZQ, Shi WY. Uptake, distribution and accumulation of copper in two ecotypes of *Elsholtzia*. *Pedosphere*, 2003, 13 (4): 359–366
- [19] Song J, Zhao FJ, Luo YM, McGrath SP, Zhang H. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2004, 128 (3): 307–315
- [20] Cooper EM, Sims JT, Cunningham SD, Huang JW, Berti WR. Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28: 1709–1719
- [21] Zhao F, McGrath SP, Crosland AR. Comparison of three wet digestion methods for the determination of plant sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1994, 25 (3/4): 407–418
- [22] Knepper TP. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22 (10): 708–724
- [23] Hauser L, Tandy S, Schulin R, Nowack B. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6819–6824
- [24] Jaworska JS, Schowanek D, Feijtel TCJ. Environmental risk assessment for trisodium [S, S]-ethylene diamine disuccinate, a biodegradable chelator used in detergent applications. *Chemosphere*, 1999, 38(15): 3597–3625

Effect of EDDS on *Elsholtzia Splendens* Remediation Efficiency on Multiply Heavy Metal Contaminated Soil—A Filed Trial

SUN Xiao-feng^{1,2,3}, WU Long-hua^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,2,3}

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Field experiment was conducted to study the enhancement of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS) on soil NH_4NO_3 extractable Cu, Zn and Pb concentrations, and *Elsholtzia splendens* plant Cu, Zn and Pb uptake in a period of two years. Results showed that EDDS addition could improve plant Cu, Zn and Pb uptake by *Elsholtzia splendens*, but didn't significantly affect the ground water quality. However, the potential environmental risk of EDDS application on heavy metal leaching to ground water may need further monitoring. And the efficiency of chelator-enhanced phytoextraction requires further examination in relation to environmental factors especially rainfall and ground water quality.

Key words: *Elsholtzia splendens*, EDDS, Phytoremediation, Environmental risk