

利用苎麻 (*Boehmeria nivea*) 和香根草 (*Vetiveria zizanioides*) 修复重金属污染土壤的研究

专 业：环境科学

博 士 生：杨兵

指导教师：蓝崇钰教授

叶志鸿教授

摘 要

因重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性的特点以及其致畸、致癌和致突变的环境效应，长期以来一直受到公众普遍关注。由于经济有效和环境友好，植物修复 (phytoremediation) 已逐渐成为当今环境科学领域的一个研究热点。作为其核心技术之一的螯合诱导植物提取 (chelate-induced phytoextraction) 技术被认为是利用植物去除大面积轻度到中度污染土壤中重金属的重要方法。筛选重金属富集能力强且生物量大的植物、开发安全高效的螯合剂和实施优化的农业管理措施是此技术成功的关键因素。苎麻和香根草是我国广泛种植的大生物量植物，作为植物修复的材料具有很大潜力。本研究首先对广东、广西和湖南 13 个重金属污染区和 4 个非污染区的苎麻开展了生态调查以及在污染土壤上种植香根草进行了野外试验，从重金属耐性和吸收特征筛选出香根草或苎麻更适合用于植物提取；进而从种群（污染和非污染来源）、栽培品种（深根型、中根型和浅根型）层面，通过水培和土培试验，研究了苎麻对 Pb、Zn、Cd 和 As 的耐性和富集特征；最后，通过土柱试验，运用滴灌技术比较了不同浓度 EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid disodium salt) 和不同形态 EDTA (水溶态、固态和包膜型) 对苎麻富集重金属的效果及其环境风险。结果表明：

1. 香根草和苎麻都具有很高的重金属耐性，但是两者的重金属吸收特征差异明显。土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均浓度为 82、957、1820 和 1721 mg kg⁻¹ 时，苎麻地上部分重金属积累量 (g ha⁻¹ a⁻¹) 为 39 Cd、1189 Cu、693 Pb 和 4549 Zn，相当于土壤中 DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid penta sodium) 有效态重金属量 (以 0-20 cm 计，土壤密度以 1.3 t m⁻³ 计) 的 0.86%、1.43%、0.99

%和 2.82%。而当土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均浓度为 32、37、816 和 4378 mg kg^{-1} ，香根草重金属积累量 ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) 为 0 Cd (未检出)、18 Cu、90 Pb 和 282 Zn，占土壤中 DTPA 有效态重金属量的比例明显小于苎麻。因此本研究认为苎麻比香根草更适合于植物提取。

2. 苎麻在重金属污染区和非污染区都生长良好，表明其具有相当程度的耐性。对其中来自污染区的 6 个种群和非污染区的 2 个种群和 2 个栽培品种的水培实验证实了这些种群和品种对 Pb、Zn、Cd 和 As 的耐性无显著差异，在世界上首次揭示苎麻对这四种金属具有一定程度的先天耐性。该结果表明易获得的、生长迅速、大生物量、高经济价值和成熟的育种栽培经验的苎麻品种可直接用于植物修复过程中。

3. 现有苎麻品种达 2000 多份，确定合适的指标来筛选适合用于植物修复的品种尤其重要。通过土培实验比较 14 种不同根型（深、浅和中）苎麻品种对 Pb、Zn 和 Cd 的耐性和富集，以及通过土柱实验比较不同耐旱能力（高和低）深根型苎麻品种对淋溶的影响，发现一般情况下，不同根型的苎麻品种之间以及同根型苎麻品种之内的重金属富集均无显著差异。一般来说，耐旱能力强的深根型苎麻品种生物量较大并能减小淋溶现象，因此更适合于植物修复。

4. 选择硅酸盐为膜材，包膜厚度为 0.15-0.20 mm，固化时间为 30 天，制备出缓释期与苎麻生长周期基本一致的包膜型 EDTA（一般为 60-70 天）。通过 76 天的土柱试验研究了包膜型 EDTA、固态 EDTA 和水溶态 EDTA 对苎麻生长和 Pb、Zn、Cd 等金属的吸收的影响，发现包膜型 EDTA 处理时，苎麻的生物量与未加入 EDTA（对照）相比并无显著减小，并且比固态 EDTA 和水溶态 EDTA 处理高，表明包膜状态降低了 EDTA 的毒性。同时包膜型 EDTA 处理对植物叶中 Pb、Zn、Cd 含量增加了 1.4-20 倍，其中对 Pb 的效果最好。与固态 EDTA 和水溶态 EDTA 相比，包膜型 EDTA 的长期效果明显，显示出包膜状态提高了 EDTA 的利用效率。比较三种形态 EDTA 对淋溶的影响表明包膜型 EDTA 显著地降低了淋溶液中重金属含量，在整个试验期内土壤中仅有 4.94% Pb、2.19% Zn 和 4.43% Cd 被淋溶，只相当于其它两种形态 EDTA 处理时的五分之一甚至更低。同时与水溶态 EDTA 相比，包膜型 EDTA 对土壤微生物的影响更小。

5. 将农业上常用的滴灌技术运用到重金属污染土壤的修复中，能更真实地

模拟出自然状态下 EDTA-诱导植物提取法的环境风险。并且在修复过程中运用滴灌技术能有效增加植物对水的利用效率而降低环境风险。

苎麻在我国有数千年的种植历史，其育种和栽培技术成熟，如果管理措施到位，每公顷苎麻每年的经济效益可达 24,000 元，这些直接减小了植物修复所需的成本。随着新型螯合剂的开发以及包膜等相关技术的不断完善，苎麻有望成为一种重要的植物修复材料。

关键词：苎麻 香根草 重金属 植物修复 包膜型 EDTA

Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soils by Ramie (*Boehmeria nivea*) and Vetiver (*Vetiveria zizanioides*)

Major: Environmental Sciences

Name: YANG Bing

Supervisors: Prof. LAN Chong Yu

Prof. YE Zhi Hong

Abstract

As for its hiding, durative, and irreversible characteristics, heavy metals has long been one of the environmental contaminants of public concern due to its highly toxic, deformed, carcinogenic, and mutagenic properties to human beings, animals and plants. Phytoremediation has become possible due to its cost-effective, environmentally friendly, and easy to maintain. Chelate-induced phytoextraction, defined as using certain chemicals, mostly chelating agents, to contaminated soil significantly enhances metal accumulation by plants, usually high biomass crop species. This fact makes it a viable remediation technique applied to low to mediate levels of metal contaminated soils. In any case, successful chelate-induced phytoextraction depends on judicious selection of plant species, efficiency and safety of chelating agents, and specialized agricultural practices. Ramie (*Boehmeria nivea*) and vetiver (*Vetiveria zizanioides*) are potential materials for phytoremediation because of their high tolerance for heavy metals, high biomass, and wide distribution in China. In present studies, firstly, field surveys for ramie in Hunan, Guangdong, and Guangxi Provinces, and field trials for vetiver in Guangdong Province, were conducted to compare metal (Pb, Zn, Cd, and As) tolerance and accumulation in these two plants. Secondly, hydroponics and pot trials were developed under laboratory conditions to determine their metal tolerance and accumulation. Finally, the effects of coated EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt) and drip irrigation on the metal accumulation by ramie as well as on side-effect of environment were conducted under concentration-dependent EDTA and in different forms of EDTA (EDTA solution, solid EDTA, and coated capsule EDTA). Present

results were listed as follows:

1. Both vetiver and ramie had high tolerance to cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb), and zinc (Zn). However, the results also showed significant difference in metal accumulation between these two plants. The concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in leaves of ramie were 4.8, 149, 87, and 582 mg kg⁻¹ d. wt., respectively, when the average concentrations of 82 mg Cd kg⁻¹, 957 mg Cu kg⁻¹, 1820 mg Pb kg⁻¹, and 1721 mg Zn kg⁻¹ in soils. These data represented 39 g Cd, 1189 g Cu, 693 g Pb, and 4549 g Zn of annual accumulation in aboveground tissues of ramie per hectare, accounting for 0.86%, 1.43%, 0.99%, and 2.82% of DTPA-extractable (diethylene triamine pentoacetic acid penta sodium) metals in soils (soil density of 1.3 t m⁻³ for surface soil 0-20 cm), respectively. However, the concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in leaves of vetiver were 0 (no detection), 3.7, 18, and 57 mg kg⁻¹ d. wt., respectively, when the average concentrations of 32 mg Cd kg⁻¹, 35 mg Cu kg⁻¹, 816 mg Pb kg⁻¹, and 4378 mg Zn kg⁻¹ in soils. These represented 0 Cd (no detection), 18 Cu, 90 Pb, and 282 g Zn of the annual accumulation in aboveground tissues of vetiver per hectare. Furthermore, application of EDTA had no significant effect on metal accumulation of vetiver in our preliminary experiments, being confirmed by other researchers. So ramie is better for phytoextraction than vetiver in the case.

2. Ramie could grow well in heavily metal contaminated soils, which indicated it had rather high tolerance to metals. Hydroponics tests showed no significant differences in the tolerance of Pb, Zn, Cd, and arsenic (As) among 6 populations of ramie from metal contaminated sites, and 2 populations and 2 germplasm from uncontaminated sites. The results indicated ramie might possess constitutional tolerance to Pb, Zn, Cd, and As. To our knowledge, constitutional metal tolerance in ramie species was firstly reported here. Our findings might open a door for obtaining the abundant plant materials in phytoremediation of metal contaminated soils, considering that ramie is widely distributed in the world and has been cultured in China over 5000 years.

3. It is very important to establish a proper standard on selecting plant materials from more than 2000 germplasms of ramie for phytoremediation. In present study, pot trails were developed for comparing the metal tolerance and uptake among 14 germplasms of ramie with different rooted types. Moreover, soil column experiment were conducted for determining effect of high or low drought resistance of deep

rooted germplasms of ramie on volume of leachates. In general, there is significant difference to metal accumulation among either germplasms of ramie with different rooted types or germplasms of ramie with the same rooted type. In general, deep rooted germplasms of ramie with high drought resistance could grow more rapidly and reduce the volume of leachates than the others, which indicated that these deep rooted germplasms were more appropriate for phytoextraction.

4. Coated capsule EDTA was produced through selecting coats and regulating thickness of coats and duration of solidification. Its slow release duration, normally 60-70 days, was matched approximately growth periods of ramie. The potential effects of the coated EDTA for phytoextraction on the metal accumulation by ramie and on side-effect of environment were conducted during 76 days' soil column experiments. The biomass of ramie in treatment of coated capsule EDTA showed no significant difference with those without EDTA, but higher than those treated by EDTA solution and solid EDTA, which indicated the coats reduce the toxicity of the EDTA. The metal (mainly Pb, Zn, and Cd) concentrations in leaves treated by coated capsule EDTA increased 1.4 to 20 times than those without EDTA at the first and second harvests. The long-term effect on metal uptake in treatment of coated capsule EDTA was more effective than those of solid EDTA and EDTA solution, which indicated that the coats increased the efficiency of EDTA. The results presented here also showed that metal contents in the leachates of coated capsule EDTA treatment during the whole experiments were significantly 20% lower than those of the other EDTA treatments, accounting for 4.94% Pb, 2.19% Zn, and 4.43% Cd of the correspondingly total metals in soils. Compared to treatment by EDTA solution, coated capsule EDTA treatment had also less effect on soil microorganism.

5. Drip irrigation, normally applied in agriculture, could really simulate the leachates in natural condition if applied in phytoextraction. Furthermore, it could enhance the efficiency of water utilizing by plants and decrease the risk of chelating agents to groundwater.

Ramie has planted more than thousands of years and its fiber is a high quality material for the textile industry. It possesses integrated and mature technology in propagating and planting ramie. The incomes of planting ramie could annually obtain 24,000 RMB Yuan per ha with normal agriculture practice. All above significantly

decrease the cost for phytoextraction. The potential of ramie for phytoremediation will enhance greatly if establishing new types of chelating agents and developing of coating.

Key words: *Boehmeria nivea*; *Vetiveria zizanioides*; heavy metals; phytoremediation; coated capsule EDTA

目 录

└─┬─┐ 文摘

└─┬─┐ 英文文摘

└─┬─┐ 第 1 章重金属污染及植物修复技术

└─┬─┐ 1.1 土壤重金属污染及环境效应

└─┬─┐ 1.1.1 生物对重金属污染的适应性

└─┬─┐ 1.1.2 复合污染土壤的研究

└─┬─┐ 1.2 植物修复技术

└─┬─┐ 1.2.1 植物稳定

└─┬─┐ 1.2.2 植物提取

└─┬─┐ 1.2.3 植物的选择

└─┬─┐ 1.2.4 增加土壤中重金属可利用性的手段

└─┬─┐ 1.2.5 农艺管理及其它措施

└─┬─┐ 1.2.6 螯合诱导提取法的局限性

└─┬─┐ 1.3 研究展望

└─┬─┐ 第 2 章 苎麻(*Boehmeria nivea*)、香根草(*Vetiveria zizanioides*)及本研究的提出

└─┬─┐ 2.1 苎麻

└─┬─┐ 2.1.1 苎麻的分布及应用

└─┬─┐ 2.1.2 苎麻的繁殖技术及栽培技术

└─┬─┐ 2.1.3 苎麻的重金属耐性吸收研究

└─┬─┐ 2.2 香根草

└─┬─┐ 2.2.1 香根草的分布及应用

└─┬─┐ 2.2.2 繁殖方法

└─┬─┐ 2.3 关于本研究的提出

└─┬─┐ 第 3 章 广东、广西和湖南重金属污染区和非污染区的苎麻生长特征及其对 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 的富集：野外调查

└─┬─┐ 3.1 引言

└─┬─┐ 3.2 材料与方法

└─┬─┐ 3.3 结果与分析

└─┬─┐ 3.4 讨论

└─┬─┐ 第 4 章 香根草的重金属耐性和吸收：野外试验

└─┬─┐ 4.1 引言

└─┬─┐ 4.2 材料与方法

└─┬─┐ 4.3 结果与分析

└─┬─┐ 4.4 讨论

└─┬─┐ 第 5 章 不同种群苎麻对 Pb、Zn、Cd 和 As 的耐性和富集：水培试验

└─┬─┐ 5.1 引言

└─┬─┐ 5.2 材料与方法

└─┬─┐ 5.3 结果与分析

└─┬─┐ 5.4 讨论

□第 6 章不同苧麻品种的生长和重金属富集特征：土培实验

□6.1 引言

□6.2 材料与方法

□6.3 结果与分析

□6.4 讨论

□第 7 章苧麻-包膜型 EDTA-滴灌技术修复重金属污染土壤的效率和环境风险评估

□7.1 引言

□7.2 材料与方法

□7.3 结果与分析

□7.4 讨论

□第 8 章综合讨论与结论

□8.1 综合讨论

□8.2 本论文的创新之处

□8.3 结论

□参考文献

□攻读博士期间发表的与学位论文相关的文章

□致谢

□论文原创性声明

第1章 重金属污染及植物修复技术

1.1 土壤重金属污染及环境效应

重金属是指原子密度大于 5 g cm^{-3} 的一类金属元素,约有40种,主要包括Ag、Cd、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb和Zn等。但从毒性角度一般把As、Al和Se等也包括在内(Cook, 1977)。农业生产活动中农田的重金属废水污灌、污泥的农业利用、杀虫剂、肥料的过量施用和工业生产活动中矿山的开采冶炼、汽车尾气的排放等,使越来越多的土壤受到严重的重金属污染(Nriagu & Pacyna, 1988; Wong, 2003)。据估计,全球每年人为向土壤排放的重金属量达百万吨以上。美国优先治理的1200处受污染土壤中约60%受重金属污染,而重金属污染在其它国家,尤其是发展中国家更为突出(Xu, 2001; 陈怀满等, 2004)。中国农业部的调查显示,我国受重金属污染的耕地面积近600万顷,约占耕地总面积的8%(巩宗强等, 2003)。我国140万顷的污灌土壤中, 8.4%、9.7%和46.7%的土壤分别受到重金属的重度、中度和轻度污染(朱荫湄和周启星, 1999)。

重金属及其化合物是众所周知的“三致物质”,即致畸、致癌和致突变。同时,重金属在土壤系统中的污染过程具有隐蔽性、长期性和不可逆性的特点(Kobayashi, 1978; Pahlsson, 1989)。自然条件下,土壤中的重金属并不会被生物所降解(Keating *et al.*, 1997),其持留时间甚至超过一千年,Pb在土壤中的持留时间大约是150-1500年(表 1-1; McGrath, 1987)。因此土壤的重金属污染造成的严重环境和公共健康问题日益受到人们的密切关注,其毒性主要表现在(Blaylock & Huang, 2000; Lasat, 2002): 1) 对人类和动物的健康影响。重金属,尤其是镉、铅、锌毒性较大,长期食用重金属含量超标的食品对人的健康危害很大,如二十世纪六十年代发生在日本富山县的“骨痛病”就是当地居民食用被含Cd 废水污染了的土壤所生产的“镉米”所致(Kobayashi, 1978; Chaney, 1993)。2) 抑制植物生长和造成农产品重金属超标。我国粮食因土壤污染减产已超过 $1.3\times 10^{10}\text{ kg}$,更为严重地是,大约18.5%的农产品污染物含量超过了健康标准(陈志良等, 2001)。在广东省的一些蔬菜和其它作物产品中,已检出了重金属含量超标,大大地限制了无公害食品、绿色食品、有机食品的生产 and 农产品出口,

对经济效益的增加以及人体的健康和安全也是严重的阻碍（宋玫等, 2002; 魏秀国等, 2002; 梁春穗等, 2003）。3) 抑制土壤微生物生长而破坏生态平衡。微生物是土壤中数量最多的生物类群，其活动是土壤基础呼吸的主要来源和土壤形成的推动者。它在一定程度上决定着土壤的基本性质，对土壤的肥力、营养元素的迁移、转化有重要作用。它对重金属胁迫的生物反应远比动植物都敏感，是表征土壤质量的敏感性指标之一（李瑞美和何炎森, 2003）。土壤中过量的重金属使微生物生物量大大降低（McGrath & Chaudhri, 1995; Kandeler & Luftenegger, 1997），破坏了微生物群落结构的稳定性（Kell & Tate, 1998; Bruce, 2003），并降低了其生物活性，严重时甚至抑制微生物的生长和代谢（McGrath & Chaudhri, 1995），这也会影响到土壤的质量和植物的生长（孙波等, 1997）。4) 引起土壤退化、肥力不足。

近年来，各国科学家对利用植物修复Zn、Cd、Pb、Ni污染土壤表现出浓厚的研究和开发兴趣。在这一过程中，下面两方面应特别引起注意。

1.1.1 生物对重金属污染的适应性

目前，不同的研究者从不同的生命组织层次，从基因、细胞、个体和种群水平上探索了很多生物体与受重金属污染环境之间的相互作用规律和机理，但是，由于生物体本身差异较大以及重金属元素毒性效应的繁杂性，使得生物体对重金属污染的适应过程和机理的研究极为复杂，很多机理在多个研究领域都没有明确的答案，其中的一些尚处于假设阶段（Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Zent, 1996）。植物对重金属污染的适应性可分为：先天耐性（constitutional tolerance）和适应耐性（inducible tolerance）（Reeves & Baker, 1984; Baker, 1987）。先天耐性是指植物体的重金属耐性并不依赖于植物体来自何种环境，无论是重金属污染环境还是正常土壤，植物体的耐性并没有显著差异，但适应耐性正好相反。对于如何形成这两种耐性形式还没有突破性的进展。

1.1.2 复合污染土壤的研究

复合污染研究对于客观提示环境中污染物的行为具有重要意义，但是由于

环境因素的复杂性、重金属种类的多样性以及生物体对重金属耐受的差异广泛性，重金属元素之间的复合污染规律都难以阐释清楚，使得复合污染的研究多为室内严格控制条件下的土培试验，这就使得研究结论与野外大田条件下相比存在较大的差别（韦朝阳和陈同斌, 2002）。

因此要有效地去除土壤中的重金属污染必须综合考虑植物和环境两方面的因素，探索和创新性和突破性的污染治理和环境修复技术成为当前环境领域的研究热点。

表 1-1 土壤重金属含量范围、土壤标准和持留时间

Table 1-1 Soil concentration ranges and regulatory guidelines for some toxic metals

金属	范围 (mg kg ⁻¹)	中国标准* (mg kg ⁻¹)	EPA标准 (mg kg ⁻¹)	持留时间 (yr)
Pb	1.00-69,000	500	300	700-6000
Cd	0.10-345	1.0	39	70-1000
Cr	0.05-3,950	400(水田), 300(旱田)	20	200-5000 ²⁹
Hg	<0.01-1,800	1.5	5	500-1000
Zn	150.0-5,000	500	2800	70-3000
As	0.01-8,500	30(水田), 40(旱田)	100	1000-3000

据 McGrath (1987) 修改

*中国土壤环境质量标准 (GB15618-1995), 三级: 保障农林业生产和植物正常生长的临界值

1.2 植物修复技术

当前为了控制和治理已被污染的土壤可供选择的方法主要有理化修复法和生物修复法（如无特别指出，污染土壤指重金属污染土壤，全文同）。理化修复法如有客土（换土）法、吸附固定法、沉淀法、淋洗法、电化法、磁化法、络合物浸提法等（Berti & Cunningham, 1997）。这些物理或化学方法各有其优点，但都存在花费高、见效缓慢、工程量较大、易造成二次污染等问题（McBride, 1994; United States Environmental Protection Agency, 2000; Mulligan *et al.*, 2001）。

表 1-2 不同土壤修复方法的费用比较

Table 1-2 Costs associated with various types of remediation methods

土壤修复方法	费用 (USD/ton)		需考虑的问题
原位固定	360	1,370	长期监测
换土法	140	720	转移/挖掘/监测
化学处理	100	500	污染物循环
电化法	30	290	监测
淋洗法	80	860	
沉淀法	200	1,500	
浸提法	50	270	
吸附固定法	40	200	
生物修复法	10	310	
植物修复	<1	150	废物处理
植物提取	5	40	监测/废物处理

据 Glass (1999a, b) 修改, 定义土壤密度为 1.3 t m^{-3} 以便于比较

植物修复是上世纪90年代初发展起来的一种经济有效、环境友好、适用于轻度到中度污染土壤的生物修复技术, 已逐渐成为当今环境科学领域的一个研究热点 (Cunningham *et al.*, 1995; Glass, 1999a)。早在十八世纪末至十九世纪初期, 就有部分研究者提出可以利用植物来修复污染土壤 (Rascio, 1977)。1983年, Chaney提出了利用超富集植物清除土壤中重金属污染的思想, 即植物修复 (phytoremediation), 直到1991年才有野外条件下进行首次Zn和Cd污染土壤的植物修复实验 (Baker *et al.*, 1991)。植物修复是一种新兴的重金属污染原位绿色修复技术, 根据其作用过程和机理可分为三种类型 (McGrath & Zhao, 2003): 1) 植物稳定 (phytostabilization); 2) 植物挥发 (phytovolatilization); 3) 植物提取 (phytoextraction)。植物修复技术与传统的物理、化学技术相比具有技术和经济上的双重优势 (表1-2, Salt *et al.*, 1998; Glass, 1999a, b), 主要体现在以下几个方面: 1) 实用范围广, 在清除土壤中重金属污染物的同时, 可清除污染土壤周围的大气、水体中的污染物; 2) 污染物在原地去除, 可通过传统农业措施种植植物, 使成本大大降低, 而且可从产生的富含金属的植物残体中回收贵金属, 取得直接的经济效益; 3) 植物本身对环境的净化和美化作用, 其生

态环境效应更易被社会所接受；4) 植物修复过程也是土壤有机质含量和土壤肥力增加的过程，被修复过的土壤适合多种农作物的生长（Watanabe, 1997; 蒋先军等, 2000; 周东美等, 2004）。重金属污染土壤的植物修复的主要问题是如何提高植物修复效率（Salt *et al.*, 1995; Cunningham & Ow, 1996）。

1.2.1 植物稳定

植物稳定技术指利用植物根际的一些特殊物质，使土壤中的污染物转化为相对无害物质的一种方法，从而减少金属被淋溶到地下水或通过空气扩散进一步污染环境的可能性（Salt *et al.*, 1995; Raskin *et al.*, 1997）。也有人认为，植物稳定就是指污染物被植物的根吸收、在体内富集，或者被吸附到根的表面，或者在根际区沉淀下来；植物及其根部可防止污染物被风或水侵蚀而迁移，还可防止其在土壤中渗漏及扩散。目前该技术主要用于矿区污染土壤和土壤质地粘重，有机质含量高的污染土修复，在城市和工业区采用不多。适用于固化污染土壤的理想植物应是一种能忍耐高含量污染物、根系发达的多年生常绿植物。这些植物通过根系分解、沉淀、螯合、氧化还原等多种过程可使污染物惰性化。然而植物稳定并没有清除土壤中的重金属，只是暂时将其固定，将其转化为相对环境友好的形态使其对环境中生物暂时不产生毒害作用，并没有彻底解决环境中的重金属污染问题，如果环境条件发生变化，重金属的生物有效性可能又会发生改变。应用植物稳定原理修复污染土壤应尽量防止植物吸收有害元素，以防止昆虫、草食性动物如牛、羊等牲畜在这些地方觅食后可能会对食物链带来的污染（Salt *et al.*, 1998）。

植物在植物稳定中主要有两种功能：1) 保护污染土壤不受侵蚀，减少土壤渗漏来防止金属污染物的淋移：重金属污染土壤由于污染物的毒害作用常缺乏植被，荒芜的土壤更易遭受侵蚀和淋漓作用，使污染物向周围环境扩散，稳定污染物最简单的办法是种植耐金属胁迫植物复垦污染土壤；2) 通过金属在根部积累和沉淀或根表吸收来加强土壤中污染物的固定：研究发现，一些植物可降低土壤中Pb的生物有效性，缓解Pb对环境中生物的毒害作用。此外，植物还可以通过改变根际环境（如pH和Eh值）来改变污染物的化学形态，在这个过程中根际微生物（细菌和真菌）也可能发挥作用。植物通过分泌磷酸盐与铅结合成

难溶的磷酸铅，使铅固化而降低铅的毒性。 Cr^{6+} 具有较高的毒性，而 Cr^{3+} 非常难溶，基本没有毒性。植物能使 Cr^{6+} 转变为 Cr^{3+} ，使其固化（Cunningham & Ow, 1996）。

重金属污染土壤的植物稳定是一项正在发展中的技术。该项技术与原位化学固定技术相结合将会显示出更大的应用能力。如向污染土壤中添加磷酸盐等化学品能使重金属固化而不被植物利用，因此更有效地防止污染。但是必须深入探讨植物稳定的效应及其持久性，今后研究的方向应该是如何促进植物根系生长，使有毒金属螯合或持留在根土中，把转运到地上部分的金属控制在最小范围。

1.2.2 植物提取

作为其核心技术之一的植物提取技术是一种具永久性和广域性于一体的植物修复途径，已为人们认为是去除土壤内重金属的重要方法（Chaney *et al.*, 2000; Garbisu & Alkorta, 2001）。植物提取是利用植物根系吸收一种或几种污染物特别是有毒金属，并将其转移、贮存到植物茎叶，然后收割茎叶，离地处理。在指将某种特定的植物种植在重金属污染的土壤上，而该种植物对土壤中的污染元素具有特殊的吸收富集能力，将植物收获并进行妥善处理（如灰化回收）后可将该种重金属移出土壤，达到污染治理与生态恢复的目的（Flathman & Lanza, 1998）。由于它具有投资少、不破坏场地结构、不引起二次污染等优点，已经成为一种可靠的、相对安全的环境友好修复技术，正被世界各国政府、科技界、企业界所关注。

植物提取旨在通过收获富集重金属的植物将重金属带出土体，从而逐渐降低土壤重金属总量尤其是有效态重金属的含量，而植物提取的成功与否较大程度上依赖于重金属在土壤中的生物有效性（Lasat, 2002）。因为在大多数情况下，由于金属本身的特性在土壤中生物活性较低，阻止了植物提取过程。如在常规pH条件下，Pb是极难溶的，因此。即使是生长在重污染地区的植物，茎中Pb的浓度一般也小于 50 mg kg^{-1} 。事实上，无论是重金属在土壤溶液中的浓度还是其释放过程在很大程度上受到土壤pH和有机化合物特别是可溶性有机物质的种类及其含量的影响。植物提取可分为两种策略：连续植物提取（continuous

phytoextraction) 和螯合辅助植物提取 (chelate-assisted phytoextraction) 或称为螯合诱导植物提取 (chelate-induced phytoextraction)。

1.2.2.1 连续植物提取

连续植物提取依赖一些重金属超富集植物在其整个生命周期能够吸收、转运、积累和忍耐高含量的重金属。超富集植物的定义最初由Brooks等在1977年提出。Reeves (1992) 给出了一个更精确的定义: 在自然植物生长地上, 至少有一个样本地上部任何组织至少达到 1000 mg kg^{-1} (干重, 若未特别注明, 全文同) 的植物。如十字花科遏蓝菜 (*Thlaspi caerulescens*) 是一种能生长在富含Zn、Cd、Pb、Ni土壤的野生草本植物, 已被鉴定为Zn和Cd超积累植物。Brown等 (1995a, b) 等水培试验发现, 遏蓝菜地上部分Zn和Cd含量可分别达33600和1140 mg kg^{-1} , 植物尚未表现中毒症状。Baker等 (1994, 2000) 调查也发现生长在污染土壤的野生遏蓝菜地上部分Zn含量为13000-21000 mg kg^{-1} , 他们的盆栽试验同时证明该植物有很强的吸收、转运和积累Zn、Cd能力。他们预计连续种植该植物14茬, 污染土壤中Zn含量可从440降低到300 mg kg^{-1} , 而种植萝卜需种2000茬。

植物修复的效益取决于植物地上部分的金属含量和生物量。虽然连续植物提取的第一次田间试验获得了一定的成功 (Baker *et al.*, 1991), 但目前已知的超积累植物绝大多数生长慢、生物量小, 且大多数生长状态很难进行机械操作, 因而一些学者对植物修复技术提出质疑, 认为这些小型超富集植物不适宜大面积污染土壤的修复。为了克服以上局限性, 提高连续植物提取的效益, 科学家提出了以下几点长期策略: 1) 通过调查与分析, 寻找新的生物量大的超积累植物: 在南非发现了一种新的生物量大的Ni超积累植物*Berkheya coddii*, 地上部分Ni含量达31700 mg kg^{-1} (Robinson *et al.*, 1997); 2) 筛选生物量大、具有中等积累重金属能力的植物: Ebbs和Kochian (1998) 筛选了30种十字花科植物 (约300个品种), 发现印度芥菜 (*Brassica juncea*)、芸苔 (*B. napus*)、芜菁 (*B. rapa*) 有很强地清除污染土壤中Zn的能力, 其生物量是遏蓝菜的10倍, 因而更具有实用价值 (Wenzel *et al.*, 2003); 3) 采用植物基因工程技术, 培育一些生物量大、生长速率快、生长周期短的超积累植物: Chaney等 (2000) 将遏蓝菜的超积累基因转入其它植物, 得到的转基因植物的个体比遏蓝菜高, 且能忍耐

高浓度的Zn; 4) 深入研究超积累植物和非超积累植物吸收、运输和积累金属的生理机制, 从而通过适当地农业措施如灌溉、施肥、调整植物种植和收获时间、施加土壤改良剂或改善根际微生物, 提高植物修复效益: Brown等(1994)研究表明在适当的农业管理措施下, 遏蓝菜在合适条件下生物量每年能达到 5 t ha^{-1} 。但是对于大多数金属来说, 超富集植物目前发现的极少, 考虑到复合污染, 多金属超富集植物更加稀少, 因此连续提取法的利用范围仍然比较小(Lombi *et al.*, 2001; Baker *et al.*, 2002)。

1.2.2.2 螯合剂诱导植物提取

大部分重金属在污染土壤中活性较低, 能够被植物直接利用的部分更少。而大生物量植物, 尤其是作物本不具有自然富集金属的特性, 因此植物体内重金属含量通常比较低。但向植物生长介质中加入化学螯合物质来增加溶液中金属的浓度, 从而促进植物对金属的富集是克服上述瓶颈效应的重要途径之一。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(Marten & Hammond, 1966; Hale & Wallace, 1969), 但是将这种技术应用到植物修复中还是上世纪末的事。越来越多的证据显示一些大生物量的植物, 如印度芥菜、玉米、向日葵、蚕豆能被一些合成螯合剂(如EDTA、HEDTA和CDTA)或有机酸(MA或OA)诱导而大大提高对Pb、Zn、Cd和U的富集(Huang *et al.*, 1997a; Cooper *et al.*, 1999; McGrath *et al.*, 2002)。

螯合剂诱导植物提取的一般步骤为(Salt *et al.*, 1998): 1) 根据实验地气候条件和土壤理化性质, 选择理想的植物和螯合剂种类; 2) 种植植物和日常管理; 3) 植物生物量达到最大时, 添加合适的螯合剂; 4) 经过短期生长后(一般为几天或数周), 收获植物; 5) 通过灰化或压缩减小堆埋时污染植物体的体积和重量, 如果经济上可行的话, 可以从植物体内提取金属。近年来, 螯合剂诱导植物提取取得一些成果(Blaylock *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 1997a, b; Ebbs & Kochian, 1998), 但仍然有一些实验未取得理想的效果(Cooper *et al.*, 1999; Kayser *et al.*, 2000; Puschenreiter *et al.*, 2001)。螯合剂诱导植物提取的修复效率由植物的地上部的生物量和重金属含量所决定, 因此植物种类、螯合剂种类和相应的农业措施(增加植物生长、促进植物重金属吸收)是此技术成功的关键

因素 (Puschenreiter *et al.*, 2001)。

1.2.3 植物的选择

植物能否正常生长受环境条件及其本身的生物学特性影响很大, 因此植物的生物学特征、土壤的重金属和土壤的其它理化性质是决定所选择植物的种类的主要因素 (Kumar *et al.*, 1995; Cunningham & Ow, 1996; Blaylock *et al.*, 1997; Blaylock, 2000; McGrath, 2000)。目前用于修复土壤的植物包括高大的乔木, 如杨树 (*Populus*)、柳树 (*Salix*)；野生的灌木、草类如苋；叶类作物, 如烟草 (*Nicotiana tabacum*)；块茎作物, 如马铃薯 (*Solanum tuberosum*)；谷类作物, 如玉米 (*Zea mays*)；纤维作物, 如大麻 (*Linum usitatissimum*) 和棉花 (*Gossypium hirsutum*) 等 (Kulli *et al.*, 1999; Schnoor, 2000; Baghour *et al.*, 2001; Ruso *et al.*, 2001)。依据植物对重金属元素的吸收效应一般可分为三类：排斥型植物 (excluders)、指示植物 (indicators) 和富集植物 (accumulators, 又分为超富集植物和中等富集植物) (Baker, 1981; Baker *et al.*, 1994)。这些用于修复的植物中, 一般都具有下面的特点：1) 对多种重金属有一定的耐性；2) 一般为作物, 生物量大, 生长迅速；3) 地上部分能积累一定量的重金属。其中最值得引起关注的是印度芥菜 (*Brassica juncea*)，它对多种重金属都具有较高耐性和中等富集能力，并且其生长迅速、生物量大，年生物量可达 18 t ha^{-1} ，能达到比较某些超富集植物更好的修复效果 (Kumar *et al.*, 1995; Ebbs *et al.*, 1997)。大生物量植物用于植物提取时，往往依靠大的生物量来弥补其低的重金属积累量。另外，速生杨树和柳树也是一类较好的植物材料，它们能富集较高量的Cd。树木类能生成木材或用于造纸，因此利用柳树或杨树修复Cd污染土壤变得更为可行 (Gordon *et al.*, 1997)。Walter等 (2003) 通过计算得出杂交柳树每年可去除 0.222 kg ，预计77年后可使土壤中Cd含量从 6.6 g kg^{-1} 减至 0.8 g kg^{-1} 。但是Ebbs和Kochain (1998) 分析利用印度芥菜去除土壤中Zn和Cd时得出结论：目前的大生物量植物并不能达到满意的去除重金属的效果，并且在严重的污染土壤中，这些植物的生物量明显减小。

1.2.4 增加土壤中重金属可利用性的手段

1.2.4.1 土壤螯合剂

一些生物量大的植物如印度芥菜、玉米、豌豆在溶液培养条件下，地上部分可积累高含量的 Pb，但生长在污染土壤上时，其地上部分 Pb 含量很少超过 50 mg kg^{-1} 。其主要原因在于土壤中 Pb 的有效性很低和 Pb 被植物根系吸附或沉淀，运输到地上部分的能力差（苏德纯等，2002）。植物修复常受土壤中重金属的低生物有效性的限制。最近一些研究报道，施加适当的螯合剂可增加植物地上部分 Pb 含量。如 Huang 等（1997a）报道，施加 0.12 g kg^{-1} HEDTA 后，土壤溶液中 Pb 含量由 4 mg L^{-1} 增加到 4000 mg L^{-1} ，豌豆地上部分 Pb 含量由 500 mg kg^{-1} 增加到 10000 mg kg^{-1} ；同时他们发现加入 EDTA 24 h 后，玉米伤流液中 Pb 含量增加了近 140 倍，由根向地上部的净运输量增加了 120 倍。Blaylock 等（1997）的研究发现，EDTA 不仅促进印度芥菜对 Pb 的吸收，且同时促进 Cd、Cu、Ni 和 Zn 的吸收。这些结果表明，螯合剂主要起两个作用，一是增加土壤溶液中金属含量，二是促进金属在植物体内运输。Pb 的最适螯合剂为 EDTA，而 Cd 为 EGTA（Blaylock *et al.*, 1997）。当螯合剂 EGTA 以 10 mmol kg^{-1} 加入到镉污染土壤后，*B. juncea* 地上部镉含量由 220 mg kg^{-1} 上升至 $2,800 \text{ mg kg}^{-1}$ 。螯合剂的效果与植物品种、螯合剂的施用方式、收获时间有较大关系。在总量相同的情况下，多次施用的效果好于一次施用的效果（Shen *et al.*, 2002）。不同植物的收获周期并不完全相同，因此必须有单独的时间序列实验来确定螯合剂加入后植物的最佳收获时间。

螯合剂最初用于土壤提取剂、微量元素和在水培试验中保持金属的可溶性（Salt *et al.*, 1995）。目前使用过的螯合剂包括：乙二胺四乙酸（ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA）、环己烷二胺四乙酸（cyclohexane diamine tetraacetic acid, CDTA）、二次乙基三胺五乙酸（diethylene triamine pentaacetic acid, DTPA）、乙二胺（氧乙基氨基）四乙酸（ethyleneglycol bis (2-aminoethyl-ether) tetraacetic acid, EGTA）、乙二胺二（邻苯羟基）乙酸（ethylene diamine-N,N'-bis (2-hydroxyphenylacetic acid), EDDHA）、羟乙基替乙二胺三乙酸（hydroxyl ethylethylene diamine triacetic acid, HEDTA）和氮川三乙酸（nitrilo-triacetic acid, NTA）等。一般情况下，螯合剂是指其钠盐，因为酸类不溶于冷水和普通有机

溶剂。根据分子结构，螯合剂一般分为四类 (Alexander & Roundhill, 1998): 氨基羧酸盐, 如 EDTA, NTA; 羟基羧酸盐, 如 HEIDA, HEDTA; 有机磷酸酯, 如 HEDP, ATMP; 其它类螯合剂, 如 EDDS, IDS。根据金属-螯合剂复合物 (螯合物) 的形成常数可将螯合剂分为三类: 弱, 中等和强。植物的金属积累效率与螯合剂和金属的亲合力直接相关, 不同螯合剂对土壤重金属解吸效率也不相同 (Knepper, 2003; 表 1-3)。

EDTA

EDTA 由乙二胺与一氯乙酸在碱性溶液中缩和或由乙二胺、氰化钠和甲醛水溶液作用而得。它是一种带有 6 个电子基团的螯合物, 2 个供电基团分布在氮原子上, 其余 4 个电子基团分布在 4 个羧基上, EDTA 分子和绝大部分重金属离子形成螯合物时的结合比例是 1 : 1。1 个 EDTA 分子和 1 个重金属离子之间可以形成 5 个化学键, 而这些化学键能形成一种稳定的五环结构。这种环状结构会紧紧地包围在重金属离子周围, 从而使重金属离子从土壤中解吸出来 (Cline & Reed, 1995)。EDTA 能在很宽的 pH 范围内 (pH 3-8) 与大部分金属 (特别是过渡金属) 形成稳定的复合物, 在这一酸度范围内, EDTA 主要以 $\text{H}_2[\text{EDTA}]^{2-}$ 形式存在而且土壤重金属离子主要以二价形式存在, 因此, EDTA 仍能和其形成稳定的螯合物 (Rober, 1999; Sun *et al.*, 2001), 不仅能解吸被土壤吸附的金属, 也能溶解不溶性的金属化合物 (Wasay *et al.*, 1998)。但是, 考虑到实际土壤修复过程中对土壤结构和理化性质的影响, EDTA 溶液 pH 选择在中性范围内比较合理。在重金属污染土壤的植物修复中, 很多实验已经证实 EDTA 是最常见、最有效的络合剂, 对提高植物吸收铅、镉等的效果非常明显 (Huang *et al.*, 1996; Blaylock *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 1997a)。Huang 等 (1997a) 添加 EDTA、HEDTA、DTPA、EGTA 及 EDDHA 等螯合剂到铅污染土壤 (总铅含量 2500 mg kg^{-1}), 以 EDTA 之效果最佳。种植于加入 EDTA 处理土壤之豌豆 (*Pisum sativum* L. cv. Sparkle) 地上部铅含量由 50 mg kg^{-1} 增加至 $11,000 \text{ mg kg}^{-1}$; 在加入 EDTA 24 h 后, 玉米 (*Zea mays* L. cv. Fiesta) 地上部铅含量增加 140 倍, 而铅由根部至地上部之传输增加 120 倍。pH、电解质、土壤/提取液的比、土壤中金属结合形态、土壤性质影响 EDTA 清除土壤重金属的效果 (Brown & Elliott, 1992;

Kawachi & Kubo, 1999)。与其它螯合剂相比，EDTA 在工业上用途广泛而价格便宜，可用于洗涤剂、液体肥皂、洗发剂、农业化学喷雾剂等，1 mol EDTA 仅需要 10 多元，因此能极大程度上减少植物修复所需成本（Hong *et al.*, 1999）。

表 1-3 螯合物（螯合剂：重金属 = 1: 1）的形成常数（离子强度 = 0.01）

Table 1-3 Formation constant (log K) for 1:1 metal-chelating agent complex at ionic strength 0.01

螯合剂	形成常数					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
EDTA	10.6	8.8	25.0	16.4	19.0	16.4
NTA	6.4	5.5	15.9	10.7	10.5	9.8
DTPA	10.8	9.3	28.0	18.3	18.4	19.0
S,S-EDDS	4.7	5.8	22.0	13.0	17.2	10.8
IDS	6.7	6.0	16.1	13.0	12.3	10.5

据 Knepper (2003) 修改

EDDS / NTA

乙二胺二琥珀酸（[S,S] isomere of ethylene diamine dissuccinate, [S,S]-EDDS）最初是从土壤放射菌 *Amycolatopsis orientalis* 的代谢物分离出来的，直到近些年 EDDS 才被应用到工业清洁剂中（Nishikiori & Iwamoto, 1984）。EDDS（一般指 EDDS-Na₃）是 EDTA 的结构异构体，由于存在于自然土壤中且容易降解，并且降解产物是良性的，EDDS 对于生物的毒性也较低，因此极可能商业化利用 EDDS 进行植物修复（Jones & Williams, 2001; Kos & Lestan, 2003a; Tandy *et al.*, 2004）。OECD（economic co-operation and development）规定如果在 28 天内，60%以上的某一化合物如果被降解，则认定此化合物易被降解。实验已确定 EDDS 在土壤中的半衰期 2.5 天，完全符合此标准（Schowanek *et al.*, 1997），不过这也从侧面说明 EDDS 的效果应该不如 EDTA（Kos & Lestan, 2003b; 宋静等, 2006）。NTA 与 EDDS 一样也易降解。Kayser 等（2000）以 NTA 作为土壤改良剂，结果发现，加入 NTA 后土壤溶液中之镉、锌及铜可分别增加 81、44 及 10 倍，但对于植物体中累积之重金属则仅增加 2-3 倍。目前 EDDS 和 NTA

的价格昂贵, 1 mol EDDS 需要 6000 元以上, 其商业化还有很长的一段路要走。

有机酸: 柠檬酸 (oxalic acid) /草酸 (citric acid) /苹果酸 (malic acid)

有机酸类广泛存在于植物体内和土壤中, 因此其毒性比EDTA低 (Chen *et al.*, 2003)。Krishnamurti等 (1997) 证实了低分子量有机酸对于土壤中Cd的移动性和促进植物Cd的吸收和重要作用。铀污染土壤植物修复也可利用加入有机酸促进其有效性。Huang等 (1998) 加入柠檬酸到受U污染之土壤中, 由于柠檬酸可降低pH值, 因此*Brassica chinensis*及*B. juncea*地上部累积的U可由小于5 mg kg⁻¹上升至5,000 mg kg⁻¹以上, 且柠檬酸价钱低廉且可迅速分解成为二氧化碳及水, 避免造成二次污染问题。但是大多数有机酸一般数小时内就降解, 因此在植物修复过程除对金属U外的其它金属效果均不理想。并且与EDTA相比, 有机酸的效果很大程度上依赖于土壤的pH值 (Lim *et al.*, 2004a, b)。

1.2.4.2 土壤pH值的调节

重金属进入土壤后, 大多数与土壤中的有机物或无机物形成不溶性沉淀或吸附在土壤颗粒表面而难以被植物吸收。降低pH值打破了重金属离子的溶解-沉淀平衡和土壤对金属的吸附, 大量的重金属离子从胶体或粘土矿物颗粒表面解吸出来而进入土壤溶液 (Dijkshoorn *et al.*, 1983; Albasel & Cottenie, 1985; Kulli *et al.*, 1999)。因此, 维持微酸性的土壤环境, 可提高植物的吸收能力。降低土壤pH值的方法通常有两种: 直接加酸法和施肥法, 直接加酸法即将浓硫酸稀释到若干倍后, 直接喷撒到土壤表面, 再经过耕翻等搅动作业与土壤充分混匀达到降低土壤pH值的目的。也可直接将单质S加入土壤中, 有研究表明S可分别增加土壤溶液中镉和锌的含量35和8倍 (Kayser *et al.*, 2000)。施肥法是以土壤营养剂的形式撒入土壤, 营养剂主要由有机肥、化肥及稀释的硫酸组成。如施用铵态氮肥可降低土壤pH值。施入营养剂后, 既可以给土壤施肥又能够降低土壤pH值。但As是个例外, 当pH值升高时, As在土壤中的溶解量才会增加。这是因为As在土壤中常以AsO₃⁻⁴或AsO₃⁻³形态存在, 若pH值升高, 土壤胶体所带正电荷减少, 且对As的吸附力降低, 使土壤溶液中As的含量不断增加 (Chaney & Ryan,

1994; Wongkongkatep *et al.*, 2003)。可通过添加生石灰或施用硝态氮肥等措施来提高土壤pH值。当然, pH值的降低必须以不影响植物的生长为限度, 因而, 在调节土壤pH值之前, 应先对当地土壤理化性质进行详细分析, 其中可借鉴“测土配方施肥”的某些技术特征, 再根据污染土壤中重金属的种类、含量以及植物的生长习性, 有针对性地采取某种pH值调节方案, 一般情况下重金属修复植物的利用以酸性植物为好。

1.2.4.3 土壤氧化还原电位的调节

土壤氧化还原电位(Eh)的改变会使其中重金属的化学价态发生变化, 从而使重金属的生物有效性发生变化(Kulli *et al.*, 1999)。由于重金属常与硫形成难溶物, 硫化物易发生氧化而使重金属释放出来, 导致土壤溶液中重金属含量提高。但As是个例外, 当Eh值降低时, As^{5+} 被还原为溶解度较高的 As^{3+} (许嘉琳等, 1996; Maathuis & Sanders, 1999)。通过适当淹水或向土壤中施加有机质等措施均可使土壤Eh值降低(Wood, 1997)。具体操作时, 应通过调查当地土壤重金属的污染状况来确定应采取何种方案。

1.2.4.4 根际微生物的作用

很多微生物可通过氧化还原作用或分泌出有机质等方式增加土壤中可溶态重金属的量(Noyd, 1996)。近年来, 菌根真菌(固氮菌、真菌和放线菌等)也被应用到植物修复中。研究表明, 菌根真菌不仅能促进植物的生长, 还能增强植物的抗病能力。White(2001)在Zn超富集植物遏蓝菜的根围接种了一种细菌, 结果增加了根围土壤重金属的溶解量, 与对照相比, 该植物对Zn的累积量明显增加。在植物修复中, 可培育或筛选出特定的微生物, 然后与特定的共生植物相匹配, 使二者协调发挥作用, 从而提高植物修复的效率。

1.2.5 农艺管理及其它措施

利用作物作为植物修复的材料的一个主要原因是由于作物通常都有成熟的繁殖技术、栽培技术和田间管理措施(Brown *et al.*, 1994; Ebbs *et al.*, 1997;

Schwartz & Morel, 1998)。将现代农业技术应用到植物修复中是提高修复效率的一条捷径 (Garbisu & Alkorta, 2001)。通过适当改善植物的生长环境, 能加快其生长速率, 如对于喜阴植物, 可采取加盖遮阴棚等措施; 通过叶面喷施一些化学试剂, 人为调控植物的生长和发育, 可改进植物的修复性能; 为了确保植物的正常生长, 必须做好病虫害的防治工作 (Salt *et al.*, 1995)。

1.2.5.1 增施营养物质

在植物生长过程中, 通常施用肥料来保证植物正常生长而用增产。植物修复效率与植物地上部生物量的大小成正相关关系, 因此适量适时的施肥非常重要, 可使植物的生物量最大化。施加营养能促进植物的生长, 提高根部活动强度, 相应地提高了植物对重金属的吸收。根据不同植物、不同种类重金属情况, 施肥种类也应不同。但是肥料在植物修复过程中的效应还没有确切报道。

在重金属的作用下, 加入或缺乏营养元素将促进植物生长仍然未有明确的结论 (Ebbs & Kochian, 1998; Elless *et al.*, 2000)。在修复过程中, 施用何种肥料, 用量多少都可能直接影响到植物的生长和重金属吸收。向土壤中施用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为植物提供N和S, 可以促进植物生长并酸化土壤而增加金属的可利用性, 但是金属的可利用性效应也应引起注意, 因为它会使其环境风险增加。土壤中单独增施硫能促进植物对钴和镍的吸收; 增施氮肥也能产生同样的效果。但施磷肥对吸收影响不明显, 这是因为P通常与金属形成难溶物而使植物无法直接利用 (Robinson *et al.*, 1997)。磷肥对As也是一个例外。田间试验发现, 适量施加磷肥可提高蕨类植物蜈蚣草 (*Pteris vittata*) 的生长速率和生物量。施磷量为 200 kg ha^{-1} 时, 蜈蚣草对As的累积量最高, 分别是对照和施磷量为 600 kg ha^{-1} 时的2.4和1.2倍, 这可能是由于P与As是同族元素, 适当的P可能增加As的吸收 (廖晓勇等, 2004)。

不同形式的同种营养元素对植物元素的吸收也有不同的影响 (Chaney *et al.*, 1997)。以 NH_4 或 NO_3 形式来施用N肥, 对于植物生长和元素吸收就显示出不同的效应, 并且两者对于根际环境的影响差别很大 (Trelease & Trelase, 1935; Barker & Whiting, 2002)。

1.2.5.2 植物生长调节剂

化学强化技术是通过叶面喷施一些化学试剂的方法，人为调控植物的生育状况从而改进植物的修复性能(Kamenova-Jouhimenko *et al.*, 1997/8; Ghorbanli *et al.*, 1999; Groppa *et al.*, 2001)。根据作用原理可将化学试剂分为以下几种类型(Mengel & Kirkby, 1987)：一是无机营养型，通常由1-2种化学肥料如尿素、磷酸二氢钾兑水组成液体肥料喷施于叶面上，可以为植物提供氮磷钾及微量元素，同时也起到增强叶片光合作用能力，延长叶片寿命等作用。二是腐殖酸型，以富里酸、胡敏酸等为主要成分，再加入一定比例的氮磷钾及微量元素配成营养剂型，如叶面宝、丰产灵等产品，不但能为植物提供无机营养，还能提高植物抗病性、抗虫性等。三是植物生长调节剂型，调节植物长势，促进植物成熟，缩短生育期等作用，如矮壮素、缩节胺、乙烯利、赤霉素等。四是综合型，由营养元素+农药+外源激素类物质组成，具有补充营养物质，促进植物生长，提高植物抗病、虫害的能力。

1.2.5.3 耕作和播种技术

种植密度是控制植物生物量的另一个重要因素，它会同时影响单株植物和所有植物的生物量。通常，适当的高密度虽然会减小单株植物的生物量但总体产量增加(Schwartz & Morel, 1998)。因此深耕密播是首选。污染土壤的耕翻一般要在修复植物一个生长季结束之后或修复植物播种之前进行。耕翻深度视土壤污染深度而定，如果污染较轻，采用常用的机耕用具即可。如果污染深度过深，就要采用特殊装置。耕翻可以将深处污染物质翻到土壤表层植物根系分布较密集区域，这样可提高植物修复效果。耕翻后的土壤经过一段时间的晾晒后，在修复植物定植之前，还要对土壤进行整平作业，目的是将结块土壤打碎，促进土壤团粒结构的形成，起到保墒的作用，同时也利于田间管理。另外，在植物生长过程中，结合施肥等作业也可以适当搅动土壤，以便改善根际圈环境，促进根系生长发育和改变重金属的空间位移，促进植物与重金属的接触。

1.2.5.4 植物轮作

植物轮作在植物修复过程中通常也被忽略。实际上这种技术在农业生产中会频繁使用。从作物科学的角度来看,短期内(2-3年)单独种植同种植物还是可以接受的。如果多年种植同一种植物,杂草、虫害和植物疾病的发作机率会增加数倍至几十倍。然而,植物修复的过程通常时间较长,因此轮作是必须采用的。

1.2.5.5 杂草控制与灌溉技术

杂草控制和灌溉是作物管理的主要方面。杂草控制可以通过机械方法或化学方法。植物根部从土壤溶液中吸收重金属,因此保持土壤的湿度尤为重要。在当地气候的基础上,适时的灌溉可能是保持土壤湿度的最好选择,但是必须仔细考虑灌溉的时间、灌溉量和方法,最佳的灌溉量应该是弥补植物-土壤系统的蒸发或蒸腾作用所引起的损失。过量的灌溉不仅会使成本增加,而且会限制植物根部生长和降低重金属提取效率。

1.2.6 螯合诱导提取法的局限性

1.2.6.1 修复效率低和适应范围较窄

螯合剂诱导植物提取并不适用于所有重金属污染土壤,特别对于与严重污染同时伴生着恶劣的气候条件或环境的土壤。通常,这个方法大多数情况下应用到中度或低度污染的土壤中,或者作为其它,如理化修复技术的补充。同时,螯合剂诱导植物提取只会修复表层(根区)土壤。据估计,清理一块含 Pb $300-1000 \text{ mg kg}^{-1}$ 的土壤需要花 7-10 年时间,并且对于收获后的重金属植物废物处理仍需要大笔费用土壤复合重金属污染普遍存在,从经济上考虑并不合理。螯合剂对重金属具有一定的选择性,因此,用一种螯合剂难以全面清除土壤中的所有污染物,而且应用混合螯合剂对于单种金属或多种金属的效应也没有全面的研究。

螯合剂诱导植物提取对于生物活性较低的金属更有效,如 Pb、U 和 Au。这是因为生物活性低能使植物生长状况良好,在螯合剂施用前使生物达到最大。

而对于生物活性高的金属，如Cu、Zn和Cd，对植物的毒性更大，因此选择植物的种类尤为重要（Ebbs *et al.*, 1997）。Ebbs和Kochian（1998）发现EDTA能显著增加*B. juncea*的Zn含量，但是并不能增加Zn的积累，可见Zn/EDTA显著减小了植物的生物量。同样的结果已被很多实验所证实（Cooper *et al.*, 1999; Kayser *et al.*, 2000）。

1.2.6.2 高环境风险

土壤中重金属会淋溶而使环境受到污染，螯合剂使这种淋溶效应加剧（Bundt *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2004）。有的螯合剂如EDTA极难降解（Tiedje & Mason, 1975），大部分研究其降解周期为10-40天（Means & Crerar, 1978; Nortemann, 1999），但是有研究表明EDTA在土壤会停留更长的一段时间（Lombi *et al.*, 2001）。同时螯合剂可能导致重金属淋溶引起地下水污染，抑制植物生长，和大量养分元素（如Ca、Mg）淋失，而且由于其滞留性从而这些负面影响长期存在（Hong *et al.*, 1999）。Lombi等（2001）证实了当2.7 mmol EDTA kg⁻¹施用土壤后，土壤溶液中重金属浓度大幅增加，并且会持续几周，而且在EDTA施加5个月后，在土壤溶液中仍然能检测到金属-EDTA复合物。在土柱（直径9.0 cm，高20 cm）试验中，当5.0 mmol kg⁻¹ EDTA加入土壤中，大约有3.5% Pb, 15.8% Cu, 13.7% Zn和20.6% Cd从土壤中淋溶。尽管植物根部可以限制部分重金属的运动，但是淋溶液中Cd、Fe、Mn和Pb超过地表水标准1.3、500、620和8.6倍（Chen *et al.*, 2004）。

在植物修复过程中，使用易降解的螯合剂如NTA或EDDS，可以降低其环境风险。NTA和EDDS不仅可以和金属形成紧密的螯合物，而且容易降解（Kulli *et al.*, 1999; Jones & Williams, 2001），因此对金属的淋溶比EDTA的影响小，同时对土壤微生物的毒性也小（Grcuman *et al.*, 2003）。但是EDDS在pH=7才能达到修复效率和环境风险（对重金属的淋溶）的平衡，因此对土壤的酸碱平衡会有一定影响（Tandy *et al.*, 2004）。

金属的可利用量、金属的吸附/解吸动力学、植物的种植方式和螯合剂的施用方式是影响淋溶效应的主要因素（Sun *et al.*, 2001; Thayalakumaran *et al.*, 2003）。多次添加螯合剂可能会使这种效应降低（Shen *et al.*, 2002），有报道表

明包膜型螯合剂可以应用到植物修复中,虽然能增加植物的重金属吸收,但是对植物的毒性仍然较大,并且其长期效应还没有明确的研究(Matheson, 2002; Li *et al.*, 2005)。Puschenreiter 等(2001)强调应该加强螯合剂对金属淋溶的长期效应的研究。

土壤中的配位基可被光或微生物分解。NTA、EDTA 和 DTPA 在好气土:水悬液中的半衰期,无养分时变幅于 10-60 天,当加入甘氨酸、葡萄糖和胍时为 8-20 天。除微生物降低外,还可以发生光解产生的降解,特别对 DTPA。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。最近,有研究表明细菌(LPM-4)可以以 EDTA 为唯一的 N 源而降解 EDTA 从而使环境风险降低(Satroutdinov *et al.*, 2000)。在接种这种细菌到 EDTA 溶液中,最初的 10 小时内,降解 Zn-EDTA 复合物的速率稳定,并可达到 $0.137 \pm 0.016 \text{ mmol EDTA (g dry cells h)}^{-1}$,但是 10 小时以后,降解速率下降。

以上方法并不能完全消除螯合剂的环境风险,除非不加入螯合剂又能达到好的修复效果。因此有研究表明混种 Cu 超富集植物 *Elsholtzia splendens* Naki 和伴生固氮菌的豆科植物 *Astragalus sinicus* L.,发现这种混种系统的修复效率比 EDTA 施用更好,同时由于不涉及到 EDTA,所以金属对植物的毒性和金属淋溶也基本可以忽略(Ni *et al.*, 2004)。但是这种超富集植物和大生物量植物的混种是否对所有的金属和不同类型的土壤有效还需要大量的研究,特别是野外大田试验。

1.2.6.3 栽培技术缺乏

在重金属和螯合剂双重作用下,植物的生长条件、生长周期和水肥措施缺乏系统的研究。到目前为止,仍然没有利用植物和螯合剂进行重金属污染土壤的大规模实践,大多数研究都停留在实验室和小面积的田间示范实验阶段,成功应用于实践的报道十分罕见(Raskin & Ensley, 2000)。非污染自然条件下,植物的生长规律和施肥技巧,特别是作物都有系统的研究,但在污染条件下,这方面的报道较少。但是这样的研究是不可避免的,因为这对于植物的正常生长和获得高的产量尤为重要。

1.3 研究展望

从当前国内外植物提取技术研究与实践进展来看，在植物选择、螯合剂筛选和合成、农业措施的优化上离商业化还有很长一段路要走。随着各相关学科的介入，尤其是基因技术的飞速发展，有理由相信，植物修复技术必将会大规模应用到重金属污染土壤的治理中。

(1) 选择的合适的植物种类：目前使用的植物，要么生物量偏低，要么重金属的含量较低，同时还存在异地气候适应等问题，因此寻找生物量和重金属含量达到平衡的高适应性植物成为首要目标。

(2) 有必要研究出最为安全、经济、有效的天然或人工螯合剂，同时探明其使用方法，最大程度地提高螯合诱导效率的同时减轻对环境的潜在威胁。为了更好地挖掘植物修复技术的潜力，深入透彻地研究螯合诱导植物修复机理、螯合剂加入土壤后土壤-植物系统的变化规律、控制基因发挥作用的分子机制等将是今后研究的重点。

(3) 对螯合诱导技术的实施及有关技术进行规范与示范；建立植物修复安全评价标准；将螯合诱导植物修复技术应同其他技术（如分子生物学转基因技术、根部微生物学强化技术以及根部土壤金属化学调控技术等）结合起来，以提高重金属污染土壤的修复效率。

(4) 增加田间试验次数。以往的研究结论大多是由实验室人工条件试验得出的，而大田生态环境较实验室条件更为复杂，因而实验室的研究成果可能并不完全适用于大田。今后应多到大田研究植物修复的效率以便于商业化应用。

第2章 苎麻 (*Boehmeria nivea*)、香根草 (*Vetiveria zizanioides*) 及本研究的提出

苎麻和香根草是我国广泛种植的大生物量植物,在野外重金属污染环境中,都具有相当的耐性,是具有很大潜力的植物修复材料(National Research Council, 1998; 林匡飞等, 1996)。以下关于这两种植物的分布、栽培繁殖技术及应用做一简要介绍。

2.1 苎麻

2.1.1 苎麻的分布及应用

苎麻 (*Boehmeria nivea* L.) 为苎麻属 (*Boehmeria* Jacq) 荨麻科 (*Urticaceae*) 植物。苎麻属内植物约120种,主要分布于热带、少数达温带,约63种分布于亚洲,21种分布于美洲,少数分布于大洋洲和非洲(王文采和陈家瑞, 1995)。中国约有20种44变种,特产于我国的分类群有40种3变种(赵立宁等, 2003)。苎麻的人工栽培品种数量极多,在我国主要产麻区,几乎每个县市都会有数个当家品种。中国目前收集到的苎麻品种有2000多份,广泛栽培的优良品种也有数十个(赵立宁, 2004; 杨瑞芳, 2006)。

苎麻是我国的特产,中国是栽培种苎麻的起源地,种质资源十分丰富(李宗道, 1989)。早在五千年前的原始社会新石器时代,我们的祖先就知道利用它作为纺织原料(李宗道, 1980)。从浙江吴兴钱山漾出土的文物中发现三块珍贵的苎麻残片,是最可靠的证据。苎麻在我国北纬33度以南的广大地域里都能获得正常的产量,具有广泛的适应能力(李元沅和刘觉民, 1989; 揭雨成, 1997; 刘瑛等, 2002)。苎麻根系发达,生长快,每年可收割3-4次,其地上部分生物学产量可达 $18-21 \text{ t ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ 。苎麻生产稳定,一般一次种植可连续收获数十年。它能在丘陵坡地和红壤旱地上种植,数千年的种植形成了成熟的种麻经验,对其农艺性状、病虫害防治、育种潜力及生理学也都有深入的研究(李宗道, 1992; 揭雨成等, 1999)。

在所有纤维作物中，单位土地面积上的纤维生产量最高的是苧麻（朱爱国等, 2002）。如果精心栽培，苧麻亩产纤维量相当于棉田的两倍。苧麻纤维制品具有吸湿散热快、透气凉爽等特点，是优质的天然纤维，广泛用于衣着、室内装饰和国防等方面。在所有纤维作物中，功能最多的还是苧麻（曹涤环, 2001）。长期以来，人们对苧麻的主要注意力集中在作为纤维作物（邵宽和罗运选, 1991）。然而，苧麻的梢、叶一直没有得到很好的利用（宁孝勇和曾厚明, 2003）。其实苧麻叶可作为饲料，根、叶也可以入药，麻骨可制成纤维板。据国外的研究报道，苧麻已作为饲料专门种植，在木质部组织和纤维未完全成熟前收割。由于人的认识和饲料市场的原因，苧麻这种优良的饲料一直未形成大规模的产业化生产。苧麻作饲料要实现产业化才能产生显著的经济效益。在实现产业化的过程中有些问题尚待进一步研究或完善，如收割和加工方法，饲料营养成分配方等。我国是饲料需求大国，随着我国人民生活水平的提高，肉类消费将日益增大，从长远来看，苧麻这种高产饲料作物将会代替部分粮食作物牲畜饲料。与其他营养价值相似的饲料作物相比较，苧麻有以下优势，一是在相同生长条件下可以获得较高的产量。二是可以实现纤维饲料兼用（喻春明, 2001）。苧麻叶是一种高蛋白质优质饲料，可以替代配合饲料中的部分稻谷、麦类，可以大大节约在畜牧业中的粮食用量，具有广阔的开发利用前景。苧麻作为饲料营养丰富，含有丰富的蛋白质、赖氨酸、蛋氨酸、类胡萝卜素、维生素B2和钙，叶片中仅含少量纤维，其营养价值与苜蓿相近。但值得注意的是：鲜苧麻叶草鱼喜食，但必须和青草搭配使用，若喂鲜苧麻叶过多，鱼食后会引发排便困难，使鱼躁动不安。另外，苧麻的叶面绒毛多，粗纤维含量较高，对猪的肠胃有一定刺激作用，因此，用量不宜太多，以占饲料的10%-15%为宜。

苧麻纺织品是我国传统的出口创汇产品，每公顷的产值达24,000元以上，是种粮效益的4倍。具有优良特性的麻类等天然纤维制品市场广阔，前景看好。随着国内消费者生活水平的提高和苧麻脱胶工艺技术的不断完善，麻类产品自身的弊端和局限性逐渐克服和打破，范围不断突破，开发内容不断延伸，其经济价值和社会价值明显提高。近3年，我国苧麻原麻及产品的出口创汇10亿美元，其中1998年为2.5亿美元，1999年为3亿美元，2000年为4.7亿美元（熊和平, 2001）。

2.1.2 苎麻的繁殖技术及栽培技术

2.1.2.1 繁殖技术

苎麻系多年生宿根性植物，能通过种子、麻蔸、嫩梢扦插等多种方式大规模繁殖，其繁殖方法可分为无性繁殖和有性繁殖（汪剑鸣等, 1999）。由于苎麻是杂交异质体，因此只有无性繁殖才可以长期稳定地保持品种的优良特性。一旦采用有性繁殖，它就会发生的分离、变异，不但纤维产量下降30%以上，而且纤维支数也会下降（钟安华等, 2005）。

无性繁殖是以地上茎或地下茎为材料繁育新个体的方法。通常应用地下茎分蔸繁殖以保持良种的优良特性，但分蔸繁殖的繁殖系数低、速度慢且成本高，远不能适应苎麻生产和良种选育的要求。近几十年来，国内外许多学者进行了苎麻快速无性繁殖新技术的研究，取得了可喜的成绩。如组织培养、嫩梢露天悬空喷雾育苗新技术等。以下就嫩梢扦插这种简便易学的繁殖技术作简要介绍，本研究中所有苎麻苗均以此种方法繁殖。

嫩梢扦插繁殖法是应用正在生长的带叶片嫩枝作为插条，剪取苎麻茎部顶梢或分枝梢，带3-4片展开叶，直接扦插入苗床土壤而成为完整植株的一种快速无性繁殖技术（卢浩然, 1993; 毛旭焰和张时钊, 1988）。苎麻嫩茎梢扦插繁殖的特点是取材容易，扦插材料可为带芽原基的叶片扦插，刚出土不久的幼苗繁殖等；繁殖系数大，达 10^4 数量级；成活率可达95%以上，费用低且经济效益高，有利优良的变异单株分离繁育，在短期内可以育出大量麻苗，加快新品种繁殖速度。扦插的最优时间是在3月下旬至4月上旬进行，但是在温室条件下全年都可进行。苎麻嫩枝扦插繁殖法可在多种介质上进行，如水培、土培、沙培和喷雾全光照扦插繁殖。

嫩梢扦插繁殖法一般分为下面四个步骤：

1) 取材：取材一般在晴天或阴天进行，并要待苎麻植株叶片露水干后，选取植株叶片无病斑的嫩梢。

2) 扦插：扦插前准备好苗床，土层整平整细，并用杀菌剂如多菌灵等对土壤进行消毒，如土壤粘性较大的可掺入少量细沙，以有利于土层通气；扦插时

用竹杆引洞再插苗，切勿伤嫩梢茎部，扦插密度以每平方米300-450株为宜；扦插后用洒水壶淋足淋透土层，再拱盖薄膜保温保湿。

3) 管理：嫩梢扦插一般7-10天后开始生根，这段时期苗床管理的好坏直接关系到成活率的高低，关键是管好温度、湿度、光照、消毒等4个环节。

4) 炼苗：嫩梢基部生长一定数量根系后，可以开始炼苗，炼苗时间一般为4-6天。

2.1.2.2 栽培技术及施肥技术

如按常规栽培方法，在栽后前三年，苧麻产量会相对较低，第四年才会达到正常产量。为改变“种麻三年穷”的状况，应做到适时早栽、合理密植和施肥、及时收获等。其中合理施肥最为重要（刘飞虎等, 1993; 梁雪妮等, 1999）。

对于常规元素N、P、K、Ca，苧麻也有不同的需求（崔国贤和李宗道, 2000）。N是提高苧麻产量最重要也是最有效的营养元素，但高N又会引起苧麻品质下降（冷娟等, 2003; 李良勇等, 2006）。因此合理施用氮肥对优质高产苧麻尤为重要（王朝云等, 1994）。苧麻生长主要以营养生长为主，因此需磷较小，磷肥对苧麻产量及品质的影响较小。一般苧麻生产过程中不需施用磷肥（刘飞虎等, 1999）。苧麻是喜钾植物（周兆德等, 1985; 王春桃等, 1996）。钾肥不仅可以提高苧麻产量，而且还可改善苧麻品质。它是仅次于N的第二重要的营养元素。镁对苧麻的生长是重要的。在田间有时可以缺镁症状，特别是在高钾水平下，这种缺镁现象会更严重（王火明和何嵩山, 1992）。因此，在施用大量钾肥时，每年每公顷配合施用300 kg碳酸镁可提高原麻产量15%以上。其它微量元素如Mn、Zn、B和稀土也可影响苧麻产量和品质，喷施微肥一般可增产15%以上（刘献国, 1990）。

2.1.3 苧麻的重金属耐性吸收研究

目前关于苧麻的重金属吸收研究主要集中于Cd和Hg这两种金属，并且从多方面研究了这两种金属的生态、生理效应（林匡飞等, 1996; 邓世林等, 2002; 代剑平等, 2003）。谢华等对As污染区进行调查时也发现了苧麻能在As污染土

壤上生长。项雅玲等(1994)的实验证明,苎麻有较强的吸镉能力,对镉毒有一定的适应性,建议作为净化植物加以利用。但有研究表明高浓度 Cd 能够显著影响苎麻叶片中叶绿素总量及其组成,降低苎麻的光合生产力。当土壤 Cd 浓度达到 14 mg kg^{-1} 时,苎麻地上部分生物产量降低 20%; Cd 浓度达到 100 mg kg^{-1} 时,产量只有对照的一半(王凯荣等,2000)。影响苎麻经济产量的主导因子是有效分蘖数。这个结果与林匡飞等(1996)的结果相差较大。两项研究得到的比较一致的结果是 Cd 对苎麻纤维品质的影响程度相对较小。这一好的结果也被许英等(2005)所证实。同时许英等(2006)测定了不同品种的叶绿素、超氧化物歧化酶、脯氨酸含量,进行了苎麻品种耐镉性生理生化指标的综合评价分析,揭示了镉胁迫下不同苎麻品种叶绿素、超氧化物歧化酶、脯氨酸等苎麻生理生化变化,此结果为苎麻耐镉品种的筛选也提供了科学参考。

近年来利用苎麻修复镉、汞污染土壤已做了一些初步的有益尝试。王凯荣等(1998)利用苎麻去除土壤中的 Cd,发现土壤中 Cd 每降低 1 mg kg^{-1} ,需要种植苎麻 21-93 年。龙育堂等(1994)通过种植苎麻来净化稻田中的汞,土壤汞含量在 $5\text{-}130 \text{ mg kg}^{-1}$ 范围内, Hg 的年净化率达 41%,土壤的自净年限缩短 8.5 倍,但绝大部分原因是因为水田改为旱田加快了土壤中 Hg 的自净,植物的效率相对较小。项雅玲等(1994)用苎麻在湖北省大冶县农田镉污染区进行试验,2年后水田和旱地的镉降低率为 2.65%和 3.17%。这些尝试的效果都不理想,唯一令人欣慰的结果就是中度重金属对于麻的品质和产量没有显著影响,也就是说并不会影响其经济价值。因此,将苎麻作为重金属污染区的替代作物栽植时,只要采取综合的土壤处理和培管技术,提高苎麻的耐受性和去除重金属的能力,以实现较高的产量水平和环境治理的双赢。

2.2 香根草

2.2.1 香根草的分布及应用

香根草 (*Vetiveria zizanioides*) 又叫岩兰草,为一种独特的禾本科香根草属的一种多年生草本植物,原产印度和非洲大陆。它有两种类型,一种是有性繁殖型,能正常开花结实,如印度北部的一种野生种;另一种是无性繁殖型,不

开花或开花不结实，靠营养器官进行繁殖，目前推广应用的大多数品种属此类。人们最初栽培香根草只是为了提取芳香油或利用它盖房、作地界的篱笆等。由于这种植物有着与众不同的生物学特性，在水土保持中的作用逐渐崭露头角（夏汉平等, 1993; Truong, 1999）。

香根草密集丛生，无芒、无毛，茎叶坚韧、光洁。成熟植株高达1.5-2.0 m，茎秆中空，无根状茎或匍匐茎。香根草根系发达，根深可达3.0 m，最深的达5.5 m（在泰国），堪称草本植物根系长度的世界之最。稠密的根系相互缠绕、穿透、形成海绵状的网络，从而起到强大的固土作用。它具有极强的生态适应性和全面的抗逆能力，大部分制约植物生长的逆境都难不倒它。香根草既能抗御极度干旱，又能忍耐长时间水涝，在年降水量200-6000 mm地区均能生长，甚至水淹几十天和高温（日气温30-40 ℃）干旱2个月以上也能成活。它能耐一定的寒冷，温度适应范围在-15-50 ℃。能在任何类型的土壤上生长，包括不同土壤肥力（乃至极其贫瘠的红色沙漠、瘠薄、坚实的光板土等）、pH值（4.11-10.15）、盐碱土、砂土和有铝毒害、重金属危害的各种土壤，而且耐沙暴、火烧以及动物啃食（陈凯等, 1994）。当周围的植物被干旱、洪水、大火、病虫害等自然灾害毁灭时，香根草则成为少数几种幸存下来的植物之一。此外香根草喜光，不耐庇荫，在瘠薄荒坡的治理中，可作为先锋植物（夏汉平等, 1998; 冯达和戚新和, 2001）。

2.2.2 繁殖方法

为适应香根草的广泛应用，寻求适用、快捷的繁殖方法，成为香根草技术中十分重要的一环。目前国内有多种香根草的繁殖方法。可分为：分株繁殖法、插条繁殖法、穗秆扦插繁殖、切顶繁殖法、纵剖繁殖法、压条繁殖法、留母株繁殖法和组织培养法（徐礼煜, 1998; 潘榕和高亮生, 2002）。分株繁殖法是最常见的传统方法，简单、可靠、容易掌握。具体操作为：将带根的分蘖从母株上逐个掰下来定植培育，可以较快地获得幼苗。在广东、福建一带一年可分株2-3次。

2.3 关于本研究的提出

苎麻和香根草在重金属污染区都生长良好,表明它们都具有相当的耐性,在现有的研究上,两者均可以吸收一定量的重金属。但是两者对于重金属的耐性和吸收有没有差别呢?究竟哪种植物更适合于植物提取呢?我们正是想通过比较两者对于重金属的耐性和吸收的差异,来发现更适合于植物提取的植物种类。

这两种植物在污染区和非污染区都有广泛分布,因此重金属污染土壤植物修复就面临着一个非常现实的问题:是否一定要到污染区采集植物繁殖体,能否用非污染区的植物繁殖体替代来达到相同的修复效果呢?这就需要比较污染来源和非污染来源种群对金属的耐性、吸收和富集特征。已有研究表明,种群间对金属的耐性和富集有可能是适应性的,也可能是先天性的(Reeves & Baker, 1984; Ye *et al.*, 1997a, b)。本研究拟对此作些探索。

低修复效率和高环境风险是螯合剂诱导植物提取法修复重金属污染土壤存在的主要问题。因此开发有效、安全的螯合剂和优化植物修复技术是目前螯合剂诱导提取法成功的前提和关键。应用包膜型控释螯合剂用于植物修复可能是解决此问题的重要途径。包膜技术在农业生产中广泛使用,最普及的应用是包膜肥料。根据成熟的包膜技术制备包膜型控释螯合剂主要是在螯合剂颗粒表层包上无机或有机的包膜材料,具有控制螯合剂释放的特性,并且通过调节包膜厚度等因素,可以使螯合剂释放期与植物生长周期基本一致。关于这方面的研究报道非常少,本研究将对包膜型螯合剂的效率和环境风险进行开创性的探索。

因此,本研究提出以下4个拟解决的问题:

(1) 苎麻和香根草对重金属的耐性和吸收的差异如何,究竟哪种植物更适合于作为植物提取的材料?

(2) 不同来源(污染区与非污染区)种群/品种间是否存在重金属耐性和富集差异?

(3) 包膜型螯合剂是否在效率和环境风险方面与其它形态螯合剂存在差异?

(4) 植物材料的修复价值如何?

第3章 广东、广西和湖南重金属污染区和非污染区的苎麻生长特征及其对 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 的富集：野外调查

3.1 引言

由于重金属及其化合物的高毒性及其致畸、致癌和致突变等环境效应，土壤的重金属污染造成的严重环境和公共健康问题日益受到人们的密切关注。植物修复技术成本比传统的物理化学方法低，并且环境友好，近年来已经成为重金属污染土壤修复的热门技术。其中，选择合适的植物种类是此技术成功的前提（Cunningham & Ow, 1996; Blaylock *et al.*, 1997）。然而植物在污染土壤中能否正常生长受环境条件及其本身的生物学特性影响（Kumar *et al.*, 1995; McGrath *et al.*, 2000）。苎麻是多年生植物，又称“中国草”，在中国在热带和亚热带地区已经广泛种植超过5000年。苎麻作为纺织的原料，其纤维有很高的经济价值。已有少量研究苎麻在Cd污染土壤上能正常生长，能吸收一定含量的Cd，并且Cd对苎麻的品质并无显著影响（许英等, 2005），这对于苎麻作为植物修复的材料尤为重要。但是苎麻对多金属的耐性和吸收效应目前尚无研究。我们观察到苎麻在广东省、广西省和湖南省多个重金属复合污染土壤上能正常生长，表明苎麻可能对多种重金属具有一定程度的重金属耐性。因此本研究的主要目的是通过对广东、广西和湖南13个重金属污染区和4个非污染区的野外调查，研究重金属污染条件下苎麻的种群特征、重金属积累以及重金属对苎麻生长的影响，并讨论了苎麻用于植物修复研究的可行性。

3.2 材料与方法

3.2.1 样品采集与预处理

苎麻植物样品和相对应的根区土壤样品采于2004年7月至10月，所调查的17个采样点分别是：广东韶关市曲江县重阳镇（CY），广东阳春市（YC），广

东韶关市凡口（FK），广东韶关市乐昌（LC），广东韶关市石茛（SL），广东广州市中山大学校园（SYU）和南昆山森林公园（NK），广西贺州市观音山（GYM），广西贺州市六合坳（LHA），广西南丹县长坡（CP），广西南丹县拉么（LM），湖南郴州市雷坪（LP），湖南郴州市野鸡尾（YJW），湖南郴州市金船塘（JCT），湖南郴州市瑶岗仙（YGX），湖南长沙市湖南农业大学校园（栽培品种：G1和G2）。在这些调查点中，6个（CY, YC, LP, YGX, LHA和GYM）是砷矿，7个（SL, FK, LC, JCT, YJW, LM和CP）是铅锌矿，其余的（SYU, NK, G1和G2）为正常土壤。采样点的地理位置和详细情况见表 3-1和图 3-1。各个采样点包括10个不同的亚采样点，分别采集根、茎、叶和麻皮。从野外采集苎麻的地下茎或根带回试验室繁殖用于第5章的试验。



图 3-1 采样点示意图

Fig. 3-1 Map of the research sites



广东凡口 Pb/Zn 污染区



广东重阳 As 污染区



广西拉么 Pb/Zn 污染区



广西观音山 As 污染区



湖南金船塘 Pb/Zn 污染区



湖南雷坪 As 污染区



湖南长沙苧麻种植区

图 3-2 生长于污染区和非污染区的苧麻

Fig. 3-2 Ramie grown in metal contaminated and non-contaminated sites

表 3-1 所调查的广东、广西和湖南 13 个重金属污染区和 4 个非污染区的基本情况

Table 3-1 Description of the sites investigated where different populations and germplasms of *Boehmeria nivea* L. were collected

种群/品种	主要污染物类型	气候基本情况		
种群				
阳春 (YC)	As 矿, 废弃	广东省	南亚热带季风气候, 年平均气温 22 ℃, 年降雨量 2380 mm。	
重阳 (CY)	As 矿, 运行中		亚热带中部湿润季风气候, 年平均气温 18-21 ℃, 年降雨量 1400-1900 mm。	
乐昌 (LC)	Pb/Zn 矿, 运行中		同 CY。	
凡口 (FK)	Pb/Zn 矿, 运行中		同 CY。	
石茛 (SL)	Cu/Pb/Zn 矿, 运行中		同 CY。	
中山大学 (SYU)	对照	广西省	亚热带季风气候, 年平均气温 28 ℃, 年降雨量 1500-1800 mm。	
南昆山 (NK)	对照		亚热带山区气候, 年平均气温 26 ℃, 年降雨量 1800 mm 以上。	
六合坳 (LHA)	As 矿, 废弃		亚热带山区气候, 年平均气温 16.9 ℃, 年降雨量 1490 mm 以上。	
观音山 (GYM)	As 矿, 废弃		同 LHA。	
拉么 (LM)	Cu/Sn/Zn 矿, 运行中		同 LHA。	
长坡 (CP)	Pb/Sn/Zn 矿, 运行中		同 LHA。	
金船塘 (JCT)	Cd/Cu/Pb/Zn 矿, 运行中		湖南省	亚热带季风气候, 年均温 16-18 ℃, 年降雨量 1260-1550 mm。
野鸡尾 (YJW)	Cd/Cu/Pb/Zn 矿, 运行中			同 JCT。
雷坪 (LP)	As 矿, 运行中			同 JCT。
瑶岗仙 (YGX)	As/Pb/Sn 矿, 运行中			同 JCT。
栽培品种				
品种 1 (G1)	对照(人工栽培)	湖南省	长沙市, 亚热带中部季风气候, 年均温 15-19 ℃, 年降雨量 1200-1750 mm。	
品种 2 (G2)	对照(人工栽培)		同 G1。	

表 3-2 所调查的 17 个采样点的理化性质 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 10$), 采样点详情见表 3-1, 星号表示来源于污染区的种群, 井号表示来源于非污染区的种群, 加号表示来源于非污染区的栽培品种

Table 3-2 Physiochemical properties of seventeen soils where different populations and germplasms of *Boehmeria nivea* were collected (mean $\pm$ S.E., $n = 10$). * indicate the populations collected from metal contaminated sites, # indicate the populations from uncontaminated sites, and + indicate the germplasms from uncontaminated sites. For details refer to Table 3-1

采样点	pH	EC ($\mu\text{s m}^{-1}$)	总 N (mg kg^{-1})	总 P (mg kg^{-1})	总 K (mg kg^{-1})	有机质 (%)
YC*	6.74 $\pm$ 0.10	761 $\pm$ 67	215 $\pm$ 14	630 $\pm$ 72	8000 $\pm$ 402	9.4 $\pm$ 0.4
CY*	7.18 $\pm$ 0.08	827 $\pm$ 65	223 $\pm$ 15	294 $\pm$ 37	14983 $\pm$ 1736	5.4 $\pm$ 0.8
LC*	6.30 $\pm$ 0.11	450 $\pm$ 70	262 $\pm$ 19	363 $\pm$ 25	7736 $\pm$ 537	1.2 $\pm$ 0.2
FK*	6.28 $\pm$ 0.12	796 $\pm$ 101	212 $\pm$ 35	435 $\pm$ 26	14373 $\pm$ 2034	12.3 $\pm$ 1.3
SL*	6.37 $\pm$ 0.09	509 $\pm$ 56	138 $\pm$ 20	341 $\pm$ 16	20411 $\pm$ 3029	4.4 $\pm$ 0.7
LHA*	5.68 $\pm$ 0.18	287 $\pm$ 51	224 $\pm$ 28	796 $\pm$ 55	10234 $\pm$ 2313	2.4 $\pm$ 0.3
CP*	7.13 $\pm$ 0.03	662 $\pm$ 120	144 $\pm$ 17	822 $\pm$ 93	7938 $\pm$ 1432	8.3 $\pm$ 1.3
LM*	6.69 $\pm$ 0.13	430 $\pm$ 58	149 $\pm$ 16	767 $\pm$ 113	15434 $\pm$ 3028	6.3 $\pm$ 1.3
GYM*	6.16 $\pm$ 0.08	642 $\pm$ 95	117 $\pm$ 14	1073 $\pm$ 80	13333 $\pm$ 2343	5.3 $\pm$ 0.9
JCT*	6.66 $\pm$ 0.13	622 $\pm$ 149	179 $\pm$ 34	777 $\pm$ 118	10144 $\pm$ 2324	0.7 $\pm$ 0.1
YJW*	6.36 $\pm$ 0.12	695 $\pm$ 165	166 $\pm$ 20	542 $\pm$ 151	18736 $\pm$ 2142	0.9 $\pm$ 0.1
LP*	6.82 $\pm$ 0.06	479 $\pm$ 134	189 $\pm$ 32	745 $\pm$ 111	4363 $\pm$ 628	2.5 $\pm$ 0.8
YGX*	6.42 $\pm$ 0.26	719 $\pm$ 132	169 $\pm$ 24	705 $\pm$ 107	5833 $\pm$ 937	3.7 $\pm$ 1.0
SYU#	6.72 $\pm$ 0.15	161 $\pm$ 24	673 $\pm$ 109	1010 $\pm$ 159	18374 $\pm$ 2837	3.2 $\pm$ 0.5
NK#	6.83 $\pm$ 0.11	249 $\pm$ 33	349 $\pm$ 104	627 $\pm$ 78	24343 $\pm$ 3002	7.1 $\pm$ 0.8
G1+	6.63 $\pm$ 0.14	181 $\pm$ 25	359 $\pm$ 124	667 $\pm$ 111	23111 $\pm$ 2702	6.9 $\pm$ 1.0
G2+	6.27 $\pm$ 0.23	188 $\pm$ 25	476 $\pm$ 120	829 $\pm$ 144	19573 $\pm$ 4157	8.2 $\pm$ 1.5

3.2.2 苎麻种群调查

在上述每个亚采样点选取一块苎麻为优势植物的样地（50 cm × 50 cm），收获此范围内苎麻的全部地上部分以分析其生长特征。由于苎麻的根部系统比较繁杂，并且取样的误差会非常大，因此在种群特征调查中并不包括根部（图 3-2）。

3.2.3 样品分析

土壤风干后过2 mm筛后，分析以下指标：pH，EC，有机质（内加热法），总氮（凯氏定氮法），总磷（钼蓝比色法）。土壤样品的总As含量测定用HNO₃/H₂SO₄消化，Cd、Cu、Pb、Zn和K用HNO₃/HClO₄消化。生物有效态As、Cd、Cu、Pb和Zn用二乙三铵五醋酸（diethylene triamine penta acetic acid, DTPA）提取（Page *et al.*, 1982）。

植物样品先后用自来水和蒸馏水仔细清洗，分成根、茎、叶和皮4部分，在50-55 °C烘干至恒重。烘干的植物材料称量干重后研磨成粉状。植物金属含量测定用HNO₃/H₂O₂消化，最高温度控制在120-130 °C以防止砷挥发(Jones & Case, 1990)。

试剂空白、茶叶标准物质（GBW-08505）和土壤标准物质（GBW-08303）购自中国标准物质研究中心。

植物和土壤As、Cd、Cu、Pb和Zn含量测定用电感耦合等离子体原子发射光谱法（inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES），各金属在ICP-AES中的检出限为（以mg kg⁻¹计）：As, 0.06; Cd, 0.05; Cu, 0.20; Pb, 0.10; Zn, 0.10。

3.2.4 数据分析

数据以SPSS 13.0处理。单因素方差分析和多重比较采用ANOVA LSD法，显著性水平取 $p < 0.05$ 。

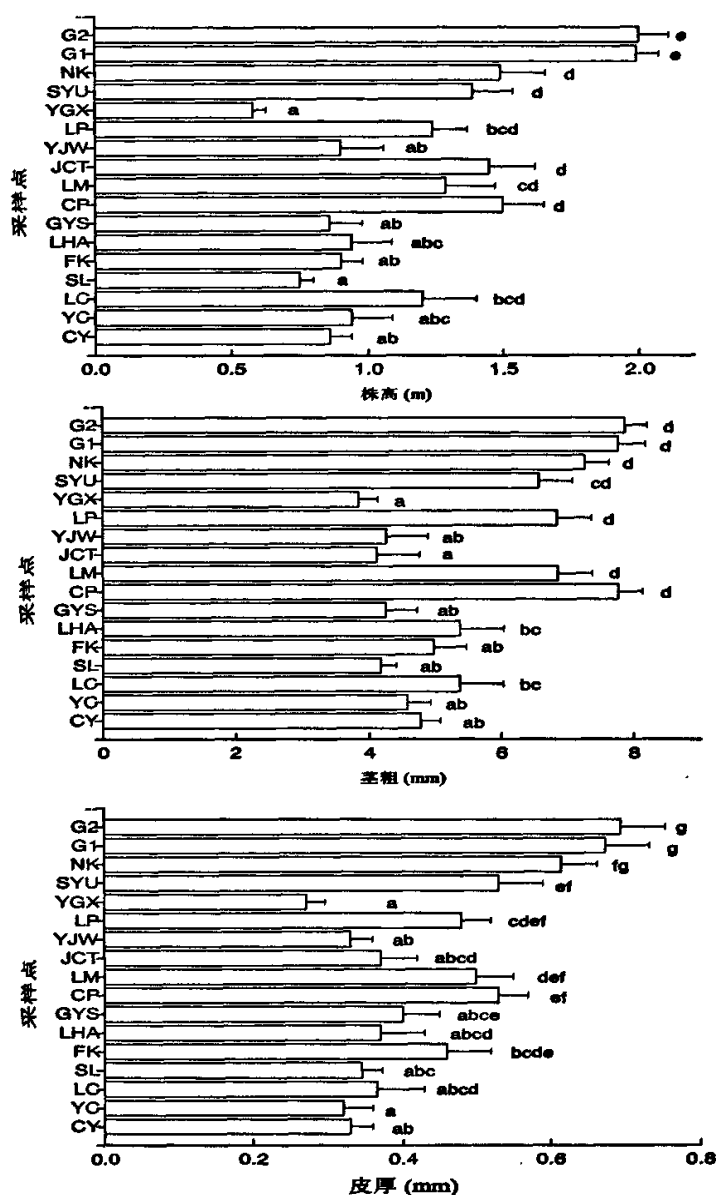


图 3-3 野外条件下不同种群和品种苧麻的株高、茎粗和皮厚 (平均值 $\pm$ 标准误, 不同字母表示 $p < 0.05$, $n = 10$), 采样点详情见表 3-1

Fig. 3-3 Height, stem thickness, and bark thickness of *Behemria nevica* grown in metal contaminated and uncontaminated sites (mean $\pm$ S.E., $n=10$). CY, YC, LC, SL, FK, LHA, GYS, CP, LM, JCT, YJW, LP, YGX, SYU, and NK indicate the collection sites of populations, and G1 and G2 indicate germplasms. For details refer to Table 3-1. Different letters indicate significant differences between aboveground biomass at the level of $p < 0.05$

表 3-3 所调查的 13 个污染区的土壤的重金属含量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 10$), 采样点详情见表 3-1, 变化范围来源于每个亚采样点

Table 3-3 Total and DTPA-extractable metal concentrations (mg kg^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 10$) of thirteen soils where different populations of *Boehmeria nivea* were collected. CY, YC, LC, SL, FK, LHA, GYS, CP, LM, JCT, YJW, LP, and YGX indicate the collection sites of populations. For details refer to Table 3-1

采样点	As	Cd	Cu	Pb	Zn
总量 (mg kg^{-1} , $n = 10$)					
YC	2649 $\pm$ 838	93 $\pm$ 29	112 $\pm$ 17	312 $\pm$ 82	247 $\pm$ 36
CY	84 $\pm$ 10	1.9 $\pm$ 0.3	4392 $\pm$ 872	209 $\pm$ 50	225 $\pm$ 25
LC	132 $\pm$ 20	4.2 $\pm$ 0.9	511 $\pm$ 57	287 $\pm$ 35	281 $\pm$ 28
FK	152 $\pm$ 19	8.9 $\pm$ 1.7	204 $\pm$ 28	4803 $\pm$ 149	2403 $\pm$ 298
SL	59 $\pm$ 8	1.1 $\pm$ 0.2	5706 $\pm$ 304	173 $\pm$ 20	227 $\pm$ 23
LHA	3610 $\pm$ 610	143 $\pm$ 22	263 $\pm$ 34	4766 $\pm$ 1026	4546 $\pm$ 848
CP	2049 $\pm$ 514	106 $\pm$ 25	130 $\pm$ 29	1895 $\pm$ 343	7388 $\pm$ 757
LM	3711 $\pm$ 439	161 $\pm$ 27	215 $\pm$ 52	308 $\pm$ 78	4179 $\pm$ 698
GYM	7640 $\pm$ 2047	163 $\pm$ 38	400 $\pm$ 41	204 $\pm$ 39	546 $\pm$ 38
JCT	1929 $\pm$ 431	60 $\pm$ 18	215 $\pm$ 41	7197 $\pm$ 844	1347 $\pm$ 439
YJW	2350 $\pm$ 377	95 $\pm$ 12	590 $\pm$ 76	4642 $\pm$ 631	3927 $\pm$ 394
LP	4962 $\pm$ 1967	185 $\pm$ 71	3542 $\pm$ 140	1453 $\pm$ 611	1384 $\pm$ 264
YGX	1523 $\pm$ 157	48 $\pm$ 13	155 $\pm$ 28	415 $\pm$ 35	676 $\pm$ 106
变化范围	7.97-21057	0.09-789	38-8787	46-10384	81-9767
DTPA 提取态 (mg kg^{-1} , $n = 10$)					
YC	6.0 $\pm$ 1.9	2.1 $\pm$ 0.7	6.7 $\pm$ 1.0	3.9 $\pm$ 0.8	30 $\pm$ 5
CY	0.9 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.02	266 $\pm$ 69	1.5 $\pm$ 0.4	10 $\pm$ 1.24
LC	0.9 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.1	3.3 $\pm$ 0.5	0.5 $\pm$ 0.1	2.7 $\pm$ 0.3
FK	0.5 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.1	17 $\pm$ 1	79 $\pm$ 13
SL	0.4 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.01	45 $\pm$ 2	0.5 $\pm$ 0.1	5.6 $\pm$ 0.5
LHA	2.5 $\pm$ 0.7	2.6 $\pm$ 0.3	11 $\pm$ 2	4.9 $\pm$ 1.5	227 $\pm$ 57
CP	2.3 $\pm$ 0.5	3.8 $\pm$ 0.9	3.3 $\pm$ 0.7	16 $\pm$ 3	66 $\pm$ 11
LM	3.8 $\pm$ 0.7	3.0 $\pm$ 0.7	14 $\pm$ 2	2.7 $\pm$ 0.7	214 $\pm$ 55
GYM	6.9 $\pm$ 1.2	3.3 $\pm$ 0.7	28 $\pm$ 4	1.2 $\pm$ 0.2	4.0 $\pm$ 0.6
JCT	1.6 $\pm$ 0.3	1.9 $\pm$ 0.7	9.6 $\pm$ 1.9	188 $\pm$ 31	58 $\pm$ 17
YJW	3.0 $\pm$ 0.5	1.7 $\pm$ 0.4	12 $\pm$ 2	102 $\pm$ 16	52 $\pm$ 14
LP	8.2 $\pm$ 4.2	2.7 $\pm$ 0.9	15 $\pm$ 4	12 $\pm$ 4	54 $\pm$ 10
YGX	3.3 $\pm$ 0.8	0.8 $\pm$ 0.2	1.5 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.03	2.9 $\pm$ 0.5
变化范围	0.15-45	0.01-9.8	0.39-661	0.15-356	1.4-563

3.3 结果与分析

3.3.1 土壤的理化性质

所有调查点中, 土壤的理化性质变化较大, 特别是重金属含量。土壤的pH值变化范围相对较小, 从5.73到7.13; 有机质的变化范围较大, 从0.74%到12.34%。非污染区土壤中N、P和K营养元素比污染区要高, 这可能与人为地向土壤中输入营养元素有关。土壤中As的变动范围是7.97-21057 mg kg⁻¹, Cd为0.09-789 mg kg⁻¹, Cu为38-8787 mg kg⁻¹, Pb为46-10384 mg kg⁻¹, Zn为81-9767 mg kg⁻¹(表 3-3)。所有来自污染区采样点的绝大多数土壤样品中重金属含量都超过《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 三级标准的浓度限值 (As: 40 mg kg⁻¹; Cd: 1.0 mg kg⁻¹; Cu: 400 mg kg⁻¹; Pb: 500 mg kg⁻¹; Zn: 500 mg kg⁻¹) (表 3-3)。

3.3.2 苧麻种群特征

在所有的采样点中, 苧麻地上部分的平均干重的变动范围为245-617 g m⁻² (图 3-4A), 最高值出现在HAU的采样点中(可能与人工栽培条件下水肥等因素有保障相关), 而最低值出现在YGX, 污染点(LC、CP和LP)植物的地上部分与人工栽培点(G1和G2)的并无显著差异。42.7-55.6%的干物质集中于茎中和27.8-42.3%在叶中, 麻皮所占比例最小, 仅13.1-25.2% (图 3-4B)。叶、茎、皮的平均干重为199、138和75 g m⁻²; 平均比例分别为48.3%、33.7%和18.0%。野外调查中苧麻的株高、茎粗和皮厚的变动特征与干重变化有相似的趋势(图 3-3)。

3.3.3 植物的金属含量与土壤的关系

苧麻根、茎、叶、皮的重金属含量差异明显, 但各组织间重金属含量具有明显的相关性 ($p < 0.01$), 并且在大多数情况下与土壤中重金属总量和DTPA提取态含量也具有相关性(表 3-4, 表 3-5和表 3-6)。对于As和Pb, 植物各组织之间重金属含量的顺序是: 根>叶>皮>茎, 而对Cd、Cu和Zn, 顺序为: 根>叶>茎>皮。在地上部分中, 叶中重金属含量最高, 平均值可达115 mg As kg⁻¹, 4.8 mg Cd kg⁻¹, 149 mg Cu kg⁻¹, 87 mg Pb kg⁻¹和582 mg Zn kg⁻¹。

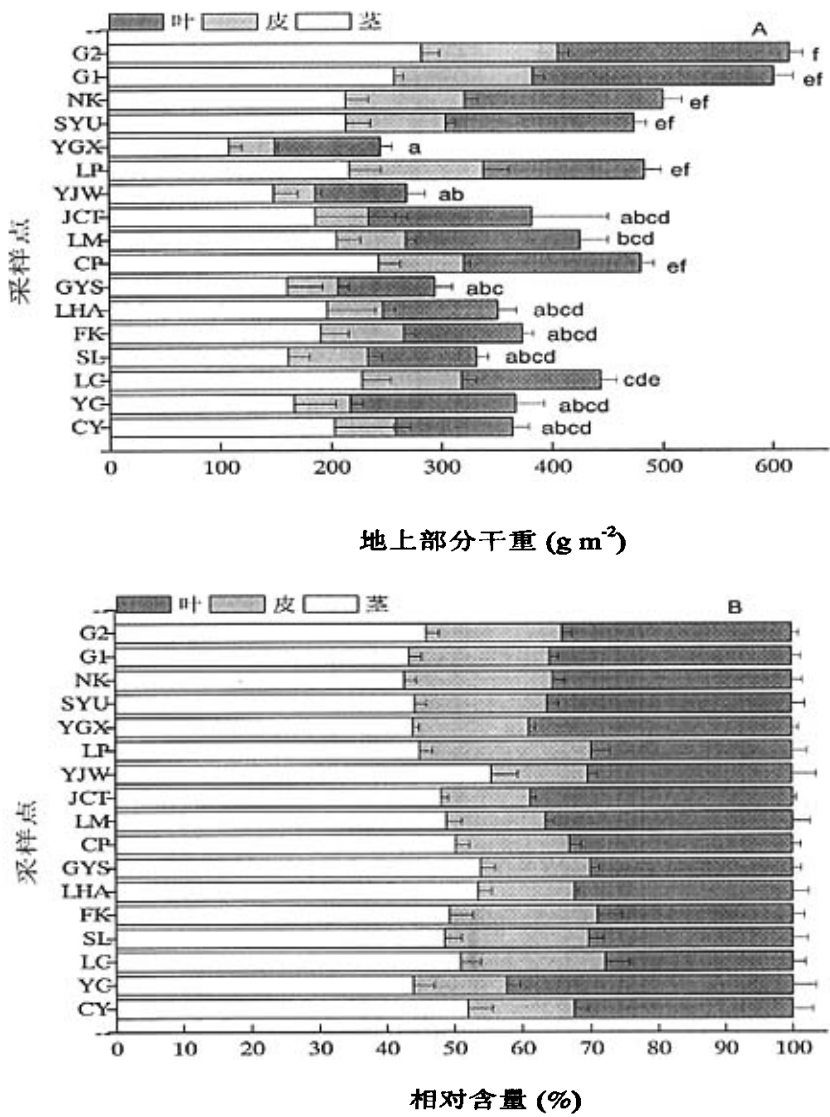


图 3-4 不同种群苧麻地上部分干重平均值 (A, g m^{-2}) 和各部分的相对值 (B, %) (平均值 $\pm$ 标准误, 不同字母表示 $p < 0.05$, $n = 10$), 采样点详情见表 3-1

Fig. 3-4 The mean (A, g m^{-2}) and the relative composition (B, %) of aboveground parts (stems, leaves, and bark) of *Behemria nivea* (mean $\pm$ S.E., $n=10$). CY, YG, LG, SL, FK, LHA, GYS, CP, LM, JCT, YJW, LP, YGX, SYU, and NK indicate the collection sites of populations, and G1 and G2 indicate germplasms. For details refer to Table 3-1. Different letters indicate significant differences between aboveground biomass at the level of $p < 0.05$

表 3-4 所调查的 13 个污染区的苧麻的重金属含量 (mg kg^{-1} , 平均值 $\pm$ 标准误, $n = 10$), 采样点详情见表 3-1

Table 3-4 Concentrations (mg kg^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 10$) of different populations of *Boehmeria nivea* (leaves, stems, bark, and roots) collected from 13 metal-contaminated soils. CY, YC, LC, SL, FK, LHA, GYS, CP, LM, JCT, YJW, LP, and YGX indicate the collection sites of populations. For details refer to Table 3-1

采样点	As	Cd	Cu	Pb	Zn
叶中金属含量 (mg kg^{-1} , $n = 10$)					
YC	220 $\pm$ 74	5.2 $\pm$ 1.2	73 $\pm$ 12	26 $\pm$ 4	415 $\pm$ 65
CY	19 $\pm$ 4	1.1 $\pm$ 0.1	551 $\pm$ 35	21 $\pm$ 4	187 $\pm$ 17
LC	17 $\pm$ 1	1.33 $\pm$ 0.23	39 $\pm$ 4	7.6 $\pm$ 2.1	69 $\pm$ 11
FK	11 $\pm$ 1	1.8 $\pm$ 0.2	5.8 $\pm$ 1.1	74 $\pm$ 13	861 $\pm$ 108
SL	7.2 $\pm$ 0.9	0.7 $\pm$ 0.1	367 $\pm$ 29	7.5 $\pm$ 1.6	142 $\pm$ 8
LHA	113 $\pm$ 37	6.4 $\pm$ 0.7	110 $\pm$ 16	30 $\pm$ 5	1467 $\pm$ 196
CP	114 $\pm$ 16	8.8 $\pm$ 1.6	40 $\pm$ 8	88 $\pm$ 26	822 $\pm$ 112
LM	155 $\pm$ 42	6.7 $\pm$ 0.8	146 $\pm$ 22	32 $\pm$ 5	1478 $\pm$ 248
GYM	221 $\pm$ 51	8.4 $\pm$ 1.1	243 $\pm$ 34	13 $\pm$ 3	118 $\pm$ 11
JCT	101 $\pm$ 21	4.9 $\pm$ 1.1	99 $\pm$ 17	480 $\pm$ 27	604 $\pm$ 122
YJW	90 $\pm$ 27	5.2 $\pm$ 0.6	116 $\pm$ 14	268 $\pm$ 24	656 $\pm$ 109
LP	305 $\pm$ 96	8.6 $\pm$ 2.3	132 $\pm$ 24	77 $\pm$ 26	660 $\pm$ 101
YGX	122 $\pm$ 14	3.2 $\pm$ 0.6	17 $\pm$ 4	11 $\pm$ 3	84 $\pm$ 13
平均值	115 $\pm$ 13	4.8 $\pm$ 0.4	149 $\pm$ 14	87 $\pm$ 12	582 $\pm$ 51
茎中金属含量 (mg kg^{-1} , $n = 10$)					
YC	29 $\pm$ 10	1.8 $\pm$ 0.4	19 $\pm$ 4	3.1 $\pm$ 0.6	165 $\pm$ 19
CY	7.9 $\pm$ 0.8	0.2 $\pm$ 0.03	216 $\pm$ 20	2.4 $\pm$ 0.2	73 $\pm$ 10
LC	6.1 $\pm$ 0.9	0.5 $\pm$ 0.1	12 $\pm$ 2	0.9 $\pm$ 0.2	33 $\pm$ 5
FK	5.0 $\pm$ 0.3	0.7 $\pm$ 0.1	2.4 $\pm$ 0.3	13 $\pm$ 3	288 $\pm$ 37
SL	4.1 $\pm$ 0.4	0.2 $\pm$ 0.02	163 $\pm$ 10	1.1 $\pm$ 0.2	65 $\pm$ 5
LHA	19 $\pm$ 4	2.1 $\pm$ 0.2	40 $\pm$ 8	2.7 $\pm$ 0.5	461 $\pm$ 72
CP	30 $\pm$ 7	2.6 $\pm$ 0.3	15 $\pm$ 2	15 $\pm$ 5	253 $\pm$ 48
LM	14 $\pm$ 1	2.2 $\pm$ 0.3	57 $\pm$ 14	2.9 $\pm$ 0.5	544 $\pm$ 97
GYM	28 $\pm$ 2	2.4 $\pm$ 0.3	111 $\pm$ 14	2.4 $\pm$ 0.5	54 $\pm$ 7
JCT	24 $\pm$ 5	1.2 $\pm$ 0.2	32 $\pm$ 8	82 $\pm$ 10	210 $\pm$ 51
YJW	9.7 $\pm$ 1.4	1.7 $\pm$ 0.3	42 $\pm$ 9	53 $\pm$ 7	260 $\pm$ 43
LP	83 $\pm$ 24	2.6 $\pm$ 0.4	51 $\pm$ 13	10 $\pm$ 3	193 $\pm$ 35
YGX	38 $\pm$ 6	1.0 $\pm$ 0.1	6.2 $\pm$ 0.9	0.9 $\pm$ 0.3	38 $\pm$ 6
平均值	23 $\pm$ 3	1.5 $\pm$ 0.1	59 $\pm$ 6	15 $\pm$ 2	203 $\pm$ 18

表 3-4 所调查的 13 个污染区的苎麻的重金属含量 (mg kg^{-1} , 平均值 $\pm$ 标准误, $n = 10$) (接上页)

Table 3-4 Concentrations (mg kg^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 10$) of different populations of *Boehmeria nivea* (leaves, stems, bark, and roots) collected from 13 metal-contaminated soils. CY, YC, LC, SL, FK, LHA, GYS, CP, LM, JCT, YJW, LP, and YGX indicate the collection sites of populations. For details refer to Table 3-1 (Continued)

采样点	As	Cd	Cu	Pb	Zn
皮中重金属含量 (mg kg^{-1} , $n = 10$)					
YC	19 $\pm$ 5	1.6 $\pm$ 0.6	17 $\pm$ 2	6.0 $\pm$ 1.3	40 $\pm$ 5
CY	6.9 $\pm$ 1.1	0.2 $\pm$ 0.03	12 $\pm$ 1.1	2.7 $\pm$ 0.4	7.0 $\pm$ 0.7
LC	5.9 $\pm$ 0.7	1.3 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.3	16 $\pm$ 3.3	48 $\pm$ 2
FK	6.4 $\pm$ 0.4	0.7 $\pm$ 0.1	1.2 $\pm$ 0.1	20 $\pm$ 3	55 $\pm$ 9
SL	5.1 $\pm$ 1.0	0.4 $\pm$ 0.02	148 $\pm$ 31	3.0 $\pm$ 0.8	25 $\pm$ 4
LHA	19 $\pm$ 4	1.6 $\pm$ 0.7	5.6 $\pm$ 0.9	3.1 $\pm$ 0.7	102 $\pm$ 34
CP	242 $\pm$ 44	4.6 $\pm$ 0.8	16 $\pm$ 1	145 $\pm$ 21	273 $\pm$ 35
LM	54 $\pm$ 8	2.6 $\pm$ 0.2	23 $\pm$ 2	15 $\pm$ 2	218 $\pm$ 18
GYM	67 $\pm$ 13	1.0 $\pm$ 0.2	15 $\pm$ 2	0.6 $\pm$ 0.2	58 $\pm$ 4
JCT	33 $\pm$ 8	2.2 $\pm$ 0.6	9.0 $\pm$ 2.4	39 $\pm$ 11	27 $\pm$ 9
YJW	23 $\pm$ 3	2.6 $\pm$ 0.6	32 $\pm$ 4	312 $\pm$ 55	371 $\pm$ 78
LP	77 $\pm$ 8	4.7 $\pm$ 0.6	23 $\pm$ 7	65 $\pm$ 8	85 $\pm$ 17
YGX	18 $\pm$ 3	0.3 $\pm$ 0.04	2.9 $\pm$ 0.6	10 $\pm$ 2	33 $\pm$ 6
平均值	44 $\pm$ 7	1.8 $\pm$ 0.2	24 $\pm$ 4	49 $\pm$ 9	103 $\pm$ 12
根中重金属含量 (mg kg^{-1} , $n = 10$)					
YC	138 $\pm$ 40	7.1 $\pm$ 1.6	103 $\pm$ 13	36 $\pm$ 5	434 $\pm$ 52
CY	43 $\pm$ 7	3.9 $\pm$ 0.8	610 $\pm$ 41	31 $\pm$ 5	277 $\pm$ 47
LC	24 $\pm$ 3	2.4 $\pm$ 0.3	67 $\pm$ 7	22 $\pm$ 6	86 $\pm$ 16
FK	22 $\pm$ 2	2.5 $\pm$ 0.2	7.8 $\pm$ 1.0	80 $\pm$ 19	1280 $\pm$ 206
SL	9.7 $\pm$ 0.8	1.7 $\pm$ 0.2	432 $\pm$ 82	9.8 $\pm$ 2.4	211 $\pm$ 22
LHA	120 $\pm$ 19	9.2 $\pm$ 0.9	146 $\pm$ 18	44 $\pm$ 6	2082 $\pm$ 312
CP	168 $\pm$ 33	13 $\pm$ 2	53 $\pm$ 5	170 $\pm$ 44	1302 $\pm$ 172
LM	301 $\pm$ 74	13 $\pm$ 2	169 $\pm$ 27	60 $\pm$ 8	803 $\pm$ 113
GYM	189 $\pm$ 27	11 $\pm$ 1	238 $\pm$ 27	25 $\pm$ 3	157 $\pm$ 22
JCT	117 $\pm$ 18	7.0 $\pm$ 1.3	106 $\pm$ 31	455 $\pm$ 89	832 $\pm$ 158
YJW	117 $\pm$ 21	12 $\pm$ 3	81 $\pm$ 13	305 $\pm$ 48	983 $\pm$ 140
LP	278 $\pm$ 52	15 $\pm$ 3	147 $\pm$ 31	137 $\pm$ 36	928 $\pm$ 163
YGX	128 $\pm$ 19	5.1 $\pm$ 0.5	35 $\pm$ 4	25 $\pm$ 6	258 $\pm$ 32
平均值	127 $\pm$ 12	7.9 $\pm$ 0.6	169 $\pm$ 17	108 $\pm$ 14	741 $\pm$ 62

表 3-5 苎麻根、茎、叶和皮中重金属和土壤中对对应重金属含量的相关性 (n = 130)

Table 3-5 Correlation (R^2) between metal concentrations in soils and in the plant tissues (leaf/stem/bark/root) (n = 130)

		植物体内金属含量 (n = 130)			
		叶	茎	皮	根
土壤 中 金 属 含 量	Total				
	As	0.860**	0.704**	0.145	0.645**
	Cd	0.807**	0.720**	0.299**	0.684**
	Cu	0.803**	0.803**	0.498**	0.739**
	Pb	0.762**	0.708**	0.315**	0.574**
	Zn	0.875**	0.822**	0.480**	0.725**
	DTPA				
	As	0.907**	0.789**	0.114	0.614**
	Cd	0.931**	0.818**	0.323**	0.701**
	Cu	0.708**	0.698**	0.039	0.638**
	Pb	0.871**	0.818**	0.334**	0.662**
	Zn	0.919**	0.873**	0.291**	0.641**

** p < 0.01; * p < 0.05.

3.4 讨论

重金属耐性是植物能在污染土壤上生存的首要条件, 重金属对植物的毒性主要表现在植物生长的变化 (Ernst & Peterson, 1994; Assuncao *et al.*, 2003)。本研究中, 苎麻在污染土壤上生长良好, 即使土壤中的重金属浓度高达 21,056 mg As kg⁻¹, 789 mg Cd kg⁻¹, 8,787 mg Cu kg⁻¹, 10,384 mg Pb kg⁻¹ 和 9,767 mg Zn kg⁻¹, 表明了苎麻具有某种程度的重金属耐性 (表 3-3)。在野外条件下, 虽然这种耐性无法比较, 但是我们从苎麻在不同生境中的生物量和生长状况可以作出初步比较。人工栽培条件下, 苎麻地上部的生物量每年可达 18-21 t ha⁻¹ (熊和平, 2001)。本研究中, 所有非人工种植采样点上苎麻地上部的生物产量范围是 7.37-15.04 t ha⁻¹ a⁻¹, 可以看出不同生境下苎麻的生物量差异比较小, 显示出苎麻的重金属耐性比较强。

土壤中重金属含量, 特别是可利用态重金属含量是植物重金属吸收的主要因素之一 (Hocking & McLaughlin, 2000; Angle & Linacre, 2005)。本研究中, 当土壤中 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均浓度为 2373、82、957、1820 和 1721 mg kg⁻¹,

表 3-5 苧麻根、茎、叶和皮中重金属和土壤中对应重金属含量的相关性 (n = 130)

Table 3-5 Correlation (R^2) between metal concentrations in soils and in the plant tissues (leaf/stem/bark/root) (n = 130)

		植物体内金属含量 (n = 130)			
		叶	茎	皮	根
土壤 中 金 属 含 量	Total				
	As	0.860**	0.704**	0.145	0.645**
	Cd	0.807**	0.720**	0.299**	0.684**
	Cu	0.803**	0.803**	0.498**	0.739**
	Pb	0.762**	0.708**	0.315**	0.574**
	Zn	0.875**	0.822**	0.480**	0.725**
	DTPA				
	As	0.907**	0.789**	0.114	0.614**
	Cd	0.931**	0.818**	0.323**	0.701**
	Cu	0.708**	0.698**	0.039	0.638**
	Pb	0.871**	0.818**	0.334**	0.662**
	Zn	0.919**	0.873**	0.291**	0.641**

** p < 0.01; * p < 0.05.

3.4 讨论

重金属耐性是植物能在污染土壤上生存的首要条件，重金属对植物的毒性主要表现在植物生长的变化 (Ernst & Peterson, 1994; Assuncao *et al.*, 2003)。本研究中，苧麻在污染土壤上生长良好，即使土壤中的重金属浓度高达21,056 mg As kg⁻¹, 789 mg Cd kg⁻¹, 8,787 mg Cu kg⁻¹, 10,384 mg Pb kg⁻¹和9,767 mg Zn kg⁻¹, 表明了苧麻具有某种程度的重金属耐性 (表 3-3)。在野外条件下，虽然这种耐性无法比较，但是我们从苧麻在不同生境中的生物量和生长状况可以作出初步比较。人工栽培条件下，苧麻地上部的生物量每年可达18-21 t ha⁻¹ (熊和平, 2001)。本研究中，所有非人工种植采样点上苧麻地上部的生物产量范围是7.37-15.04 t ha⁻¹ a⁻¹，可以看出不同生境下苧麻的生物量差异比较小，显示出苧麻的重金属耐性比较强。

土壤中重金属含量，特别是可利用态重金属含量是植物重金属吸收的主要因素之一 (Hocking & McLaughlin, 2000; Angle & Linacre, 2005)。本研究中，当土壤中As、Cd、Cu、Pb和Zn的平均浓度为2373、82、957、1820和1721 mg kg⁻¹,

苎麻地上部分最高含量叶中的平均含量为115、4.8、149、87和582 mg kg^{-1} ，这样含量水平远达不到超富集植物的标准。但是苎麻的生物量较大，可在较大程度上弥补其重金属含量偏低的不足。在本研究的野外自然条件下，每公顷苎麻大约可以从土壤中提取882 g As、39 g Cd、1189 g Cu、693 g Pb和4549 g Zn，相当于土壤中DTAP有效态重金属量（以0-20 cm计，土壤密度以 1.3 t m^{-3} 计）的10.94%、0.86%、1.43%、0.99%和2.82%。植物根、茎、叶和皮中的重金属含量与土壤的重金属含量（不管是总量还是DTPA有效态）在大多数情况下都显示出很强的相关性，因此可以得出如果可以增加土壤中可利用态重金属含量（如添加螯合剂），苎麻的重金属吸收就会增加，这点对于利用苎麻进行植物提取尤其重要（Baxter *et al.*, 1992; Bhaduri *et al.*, 1995）。与其它纤维类作物（棉花、亚麻和大麻）相比，植物体内重金属含量相当但苎麻的生物量更大（Cieslinski *et al.*, 1996; Yu *et al.*, 2001; Angelova *et al.*, 2004）。我国苎麻已种植数千年，有着丰富的育种和栽培技术（Liu *et al.*, 2003），苎麻纤维是我国的主打产品，有很高的经济价值，如果管理措施到位，每公顷麻的经济效益可达24,000元，这些方面都可以直接减小植物修复所需的成本。因此，苎麻是一种有相当潜力的植物修复材料。

表 3-6 植物根、茎、叶和皮中重金属的相关性 (n = 130)

Table 3-6 Correlation (R^2) between concentrations observed in the tissues of ramie (leaf/stem/bark/root) (n = 130)

	叶 (n = 130)					茎 (n = 130)					皮 (n = 130)					根 (n = 130)			
	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb
叶	Cd	0.686**																	
	Cu	-0.047	-0.140																
	Pb	-0.013	0.082	-0.157															
	Zn	0.114	0.343**	-0.190*	0.123														
	As	0.768**	0.593**	-0.059	-0.004	0.083													
茎	Cd	0.613**	0.828**	-0.227**	0.040	0.343**	0.519**												
	Cu	-0.056	-0.147	0.965**	-0.183	-0.201*	-0.057	-0.223*											
	Pb	-0.035	0.100	-0.148	0.869*	0.150	-0.001	0.056	-0.175*										
	Zn	0.094	0.307**	-0.175*	0.129	0.931**	0.014	0.317**	-0.201*	0.165									
	As	0.219*	0.425**	-0.168	0.010	0.125	0.237**	0.412**	-0.153	0.020	0.072								
皮	Cd	0.328**	0.379**	-0.236**	0.194*	0.303**	0.379**	0.481**	-0.232**	0.130	0.262**	0.523**							
	Cu	-0.048	-0.097	0.372**	-0.088	-0.126	-0.039	-0.145	0.420**	-0.069	-0.115	-0.061	-0.064						
	Pb	0.005	0.165	-0.178*	0.392*	0.124	0.021	0.176*	-0.180*	0.438**	0.118	0.290**	0.320**	0.022					
	Zn	0.041	0.278**	-0.218**	0.203*	0.409**	-0.012	0.308**	-0.215*	0.281**	0.417**	0.315**	0.336**	-0.015	0.802**				
	As	0.759**	0.614**	-0.103	0.008	0.269**	0.523**	0.602**	-0.122	-0.004	0.214*	0.353**	0.372**	-0.083	0.073	0.239**			
根	Cd	0.591**	0.772**	-0.127	0.118	0.312**	0.537**	0.667**	-0.152	0.124	0.311**	0.420**	0.482**	-0.088	0.231**	0.331**	0.594**		
	Cu	-0.092	-0.152	0.879**	-0.217	-0.174*	-0.062	-0.243**	0.888*	-0.183*	-0.166	-0.162	-0.249**	0.489**	-0.197*	-0.221*	-0.141	-0.161	
	Pb	-0.067	0.171	-0.136	0.861*	0.130	0.103	0.168	-0.152	0.712**	0.115	0.121	0.329**	-0.057	0.424**	0.267**	0.118	0.180*	-0.180*
	Zn	-0.089	0.282**	-0.255**	0.197*	0.759**	0.116	0.279**	-0.271**	0.232**	0.666**	0.193*	0.313**	-0.154	0.221*	0.372**	0.206*	0.241**	-0.244**
																			0.214*

** p < 0.01; * p < 0.05.

第4章 香根草的重金属耐性和吸收：野外试验

4.1 引言

采选矿产生的尾矿是主要工业固体废物，也是严重、持久的重金属污染源，植被修复是控制尾矿重金属污染的最有效手段之一（陈怀满等, 1999; Murillo *et al.*, 1999; 夏汉平和蔡锡安, 2002）。过去的研究表明，利用生活垃圾等有机固体废物改良尾矿，种植重金属耐性植物是一种经济有效的植被重建模式，但此重建模式下重金属在植物—土壤中的迁移情况值得关注（夏汉平和束文圣, 2001; 夏汉平等, 2000）。香根草由于与众不同的生物学特性，具有相当的重金属耐性而且在重金属污染区生长良好，同时香根草能吸收一定量的重金属，因此有相当大的潜力用于尾矿的植物修复中（龙健等, 2003）。在重建植被中重金属的过量积累可能会导致生态安全问题，另一方面，枯枝落叶的分解也可能导致重金属在土壤表层的积累，进而引起重建植被的退化。重金属迁移特性在很大程度上取决于土壤的化学特性，其在介质中的存在形态是衡量重金属环境效应的关键参量（谢建治, 1998）。近年来，垃圾、NPK肥等组成的混合基质在重金属污染土地上的植被重建中起着重要作用（涂从等, 1997; Meagher, 2000），但垃圾和NPK肥如何以及在多大程度上影响重金属的移动性和植物的重金属吸收研究较少。

本章旨在：1) 研究香根草的重金属耐性和吸收；2) 研究垃圾和NPK肥对铅锌尾矿地上香根草生长和重金属吸收的影响；为尾矿的植被重建提供科学依据；3) 讨论香根草和苎麻的重金属耐性和吸收，确定更适合于植物提取的植物种类。

4.2 材料与方法

4.2.1 试验地状况与实验设计

试验地位于广东省乐昌铅锌矿尾矿地，属亚热带气候，年降雨量 1500 mm。尾矿地已废弃约一年，地上基本无植物生长。在尾矿地上选取 16 个试验小区（1

m×2 m) 分 4 个处理 4 个重复, A: 尾矿, B: 尾矿+NPK 肥, C: 尾矿+垃圾, D: 尾矿+NPK 肥+垃圾。尾矿地周边生活垃圾用于上述处理中, 施用量为 2.5 t ha^{-1} , NPK 肥 (15%N: 15%P: 15%K) 每月施用量为 150 kg ha^{-1} 。试验开始前从试验小区取尾矿 (W) 和垃圾 (L) 各 5 个用于理化性质分析。大小一致的香根草 (约 20 cm 高) 种植于尾矿地上, 在最初的 8 周内除下雨天外正常浇水以增加植物的存活率。20 周后收获香根草, 根尽量挖出, 同时取与植物相对应的尾矿样品 (0-20 cm) 共 16 个, 带回实验室。

4.2.2 样品处理

植物样品去离子水洗净, 80°C 干燥至恒重, 测干重, 磨碎, 过 2 mm 筛, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法消化, 定容, 保存。土壤样品室内风干, 磨碎, 过 1 mm 筛, 测试以下项目: pH 值 (水 : 土 = 2 : 1, v/v)、电导率 (EC)、有机质 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KCrO}_4$)、阳离子交换量 (CEC)、Cu、Pb 和 Zn 总量 ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) 和有效态 Cu、Pb 和 Zn (DTPA) (Gee & Bauder, 1986)。连续提取法处理各土样, 提取过程分为四步, 形态分为可交换态 (S1)、铁锰氧化态 (S2)、有机结合态 (S3) 和残留态 (S4) (Ure *et al.*, 1993)。样品重金属分析采用原子吸收光谱法 (AAS)。数据分析采用 ANOVA (SPSS 13.0)。

4.3 结果与分析

4.3.1 尾矿和垃圾的理化性质

尾矿偏碱性, pH 为 8.55, 而垃圾近中性, pH 为 7.56。尾矿的电导率、有机碳和可交换阳离子均小于垃圾。垃圾含有较高的总 N、P 和 K, 分别为尾矿的 40、4 和 4 倍。除了总 Cu 和 DTPA-Cu 外, 尾矿中总 Zn、Pb 和 DTPA-Zn、Pb 的含量显著高于垃圾 (表 4-1)。

4.3.2 尾矿、垃圾中重金属形态及分布

图 4-1、表 4-2 显示, 植物种植前, 尾矿中不同重金属的同种形态所占的比例差异较大。尾矿中可交换态 Pb 比例高达 40.5%, 而可交换态 Cu 仅为 1.5%。

尾矿中 Zn 主要以残留态形式存在, 而铁锰氧化态 Cu 几乎为 0。垃圾中不同重金属的同种形态所占的比例差异较小, 可交换态 Cu、Pb 和 Zn 所占比例分别为 8.5%、7.6%和 10.0%。垃圾中 Zn 主要以有机结合态和残留态存在, 而 Pb 主要以有机结合态存在。植物种植后, 处理 A 中尾矿 Cu、Pb 和 Zn 分别减少了 14.8%、16.4%和 28.2%。

表 4-1 尾矿和垃圾的理化性质 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 5$)

Table 4-1 General physico-chemical properties of tailings and domestic refuse(mean $\pm$ S.E., $n = 5$)

参数		单位	尾矿	垃圾
pH			8.55 ± 0.12	7.56 ± 0.07
电导率 Electrical conductivity		dS m^{-1}	0.41 ± 0.08	1.05 ± 0.07
有机碳 Organic carbon		%	1.40 ± 0.13	3.60 ± 0.15
可交换阳离子 Cation exchangeable capacity		cmol kg^{-1}	3.52 ± 0.25	6.27 ± 0.36
N	总量 Total	mg kg^{-1}	52 ± 6	2357 ± 212
	水溶态 Water-soluble	mg kg^{-1}	0.11 ± 0.01	0.18 ± 0.00
P	总量 Total	mg kg^{-1}	550 ± 30	2246 ± 178
	水溶态 Water-soluble	mg kg^{-1}	0.07 ± 0.01	0.52 ± 0.04
K	总量 Total	mg kg^{-1}	1526 ± 192	6865 ± 486
	水溶态 Water-soluble	mg kg^{-1}	0.25 ± 0.03	2957 ± 134
Zn	总量 Total	mg kg^{-1}	4378 ± 1671	1081 ± 177
	DTPA 提取态 DTPA-extractable	mg kg^{-1}	188 ± 48	73 ± 5
Pb	总量 Total	mg kg^{-1}	816 ± 55	297 ± 50
	DTPA 提取态 DTPA-extractable	mg kg^{-1}	332 ± 57	62 ± 6
Cu	总量 Total	mg kg^{-1}	35 ± 4	48 ± 3
	DTPA 提取态 DTPA-extractable	mg kg^{-1}	2.7 ± 0.2	5.5 ± 1.4
Cd	总量 Total	mg kg^{-1}	32 ± 3	10 ± 1
	DTPA 提取态 DTPA-extractable	mg kg^{-1}	0.77 ± 0.18	0.32 ± 0.02

表 4-2 垃圾、尾矿及不同处理下尾矿中 Zn、Pb 和 Cu 的形态分布 (平均值 $\pm$ 标准误, mg kg^{-1})

 Table 4-2 The fractions of Zn, Pb, and Cu concentrations in domestic refuse, tailings, and tailings with different treatments (mean $\pm$ S.E., mg kg^{-1})

处理	金属的形态分布				连续提取总金属 ^I	总金属 ^{II}	金属去除率(%)	
	HOAc	HONH ₃ Cl	H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	HNO ₃ -HClO ₄			总量	可交换态
Zn								
尾矿 ^{**}	597.14 ± 125.56 a	47.73 ± 15.63 a	676.14 ± 158.26 a	3330.23 ± 562.86 a	4651	4378		
垃圾	105.25 ± 42.94 d	20.34 ± 5.48 c	385.38 ± 82.09 b	543.11 ± 94.32 b	1052	1081		
A ^o	403.16 ± 113.31 ab	32.93 ± 10.05 b	486.14 ± 226.38 a	2267.27 ± 679.54 a	3190	3141	(28.24) ^{III}	(32.48)
B	391.52 ± 86.85 b	38.27 ± 10.42 ab	649.53 ± 174.84 a	2524.17 ± 917.57 a	3603	2956	5.91 ^{IV}	2.89
C	248.34 ± 26.72 c	22.90 ± 3.44 c	526.17 ± 134.24 a	1317.47 ± 423.42 b	2115	2174	30.81	38.40
D	242.13 ± 8.30 c	25.93 ± 3.00 c	583.42 ± 134.53 a	1311.26 ± 496.16 b	2163	2124	32.40	39.94
Pb								
尾矿 [*]	368.07 ± 82.33 a	118.41 ± 9.65 a	241.10 ± 54.15 a	181.31 ± 21.65 a	909	816		
垃圾	16.22 ± 1.53 d	9.93 ± 1.54 e	112.28 ± 10.52 b	76.11 ± 12.24 b	215	298		
A	300.18 ± 114.8 a	95.62 ± 37.11 ab	204.47 ± 118.43 a	150.35 ± 59.20 a	751	682	(16.41)	(18.44)
B	187.37 ± 53.02 b	62.58 ± 25.48 bc	210.34 ± 115.76 a	187.46 ± 82.41 a	648	768	-12.53	37.58
C	72.46 ± 16.74 c	31.14 ± 9.20 cd	229.62 ± 149.46 a	187.51 ± 32.06 a	521	682	0.03	75.86
D	52.32 ± 20.77 c	25.16 ± 9.50 d	185.13 ± 32.94 a	205.32 ± 43.65 a	468	589	13.65	82.57
Cu								
尾矿 [*]	0.56 ± 0.11 d	n.d.	26.11 ± 4.87 a	10.57 ± 2.65 b	37.24	35.49		
垃圾	3.08 ± 0.96 a	n.d.	15.25 ± 1.69 b	17.92 ± 2.86 a	36.25	47.96		
A	0.69 ± 0.28 d	n.d.	19.17 ± 3.03 ab	11.47 ± 2.43 b	31.33	30.23	(14.82)	(-23.21)
B	0.90 ± 0.15 cd	n.d.	16.33 ± 4.48 b	14.49 ± 0.98 b	31.75	33.05	-9.33	-34.78
C	1.19 ± 0.26 bc	n.d.	16.15 ± 2.01 c	15.15 ± 4.17 b	32.49	38.92	-28.75	-72.46
D	1.59 ± 0.08 b	n.d.	14.38 ± 2.99 c	15.52 ± 3.82 b	31.49	37.34	-23.52	-130.43

*尾矿、垃圾, n = 5

#A: 尾矿, B: 尾矿+NPK 肥, C: 尾矿+垃圾, D: 尾矿+NPK 肥+垃圾(香根草收获后), n = 4

I 连续提取各步骤提取的金属之和; II 单独以 H₂SO₄-HClO₄法消化的金属总量; III 处理 A 相对于植物种植前尾矿处理的金属去除率; IV 处理 B(C 或 D)相对于处理 A 的金属去除率, n.d.: 未检出。同一列标有不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$)

添加垃圾和 NPK 肥，尾矿中重金属的形态发生显著变化。与处理 A 相比，处理 D（垃圾+NPK）中尾矿可交换态 Zn 和 Pb 减少了 39.9%和 82.6%，但可交换态 Cu 增加了 130%，而在处理 B（仅施加 NPK 肥）下，尾矿中有机结合态和残留态 Zn、Pb 均增加（表 4-2）。

不同处理下，可交换态（生物易利用态）Zn 和 Pb 占总量比例的顺序是 A > B > C > D，且不超过 40.5%；可交换态 Cu（低于 8.5%）却正好相反（图 4-1）。铁锰氧化态 Zn 占全 Zn 比例较一致，在 1.0%-1.2%之间，不同处理下有机结合态 Zn 和残渣态 Zn 无显著性差异。Cu 主要以有机态和残渣态形式存在，不同处理中这两种形态之和占总量的比例为 91.5%-98.5%。3 种金属中 Cu 的铁锰氧化态含量最低（均未检出）。

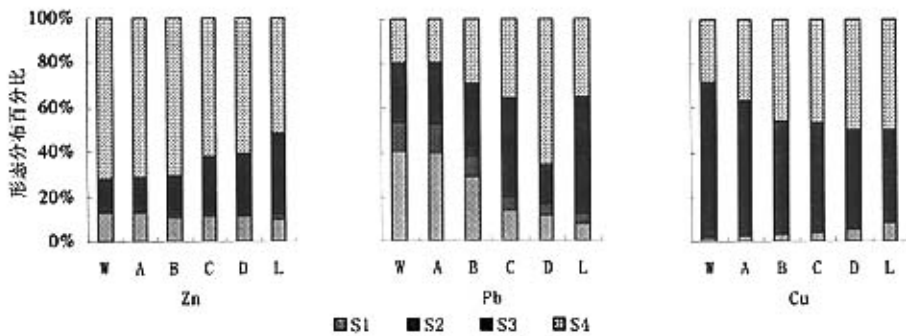


图 4-1 乐昌铅锌矿尾矿不同处理中 Zn、Pb 和 Cu 的各形态分布

Fig. 4-1 Percentages of the fraction of Zn, Pb, and Cu associated with their total contents in tailings

W: 尾矿, L: 垃圾, S1: 可交换态, S2: 铁锰氧化态, S3: 有机结合态, S4: 残留态 W: Tailings, L: Domestic refuse, S1: Exchangeable fractions, S2: Fe or Mn oxide fractions, S3: Organically bound and sulphide fractions, S4: Residual fractions

A: 尾矿, B: 尾矿+NPK 肥, C: 尾矿+垃圾, D: 尾矿+NPK 肥+垃圾 A: Tailings, B: Tailings + NPK fertilizer, C: Tailings + domestic refuse, D: Tailings + NPK fertilizer + domestic refuse

4.3.3 香根草的生长

香根草在处理 A（纯尾矿）上生长不良，仅加入 NPK 肥对香根草的生长有一定促进作用，但与处理 A 相比，其生物量差异并不显著（ $p > 0.05$ ）；但在处理 C 和处理 D 下香根草的生物量显著增加。NPK 肥和垃圾的共同施用对香根草

的生长的促进最大（图 4-2）。

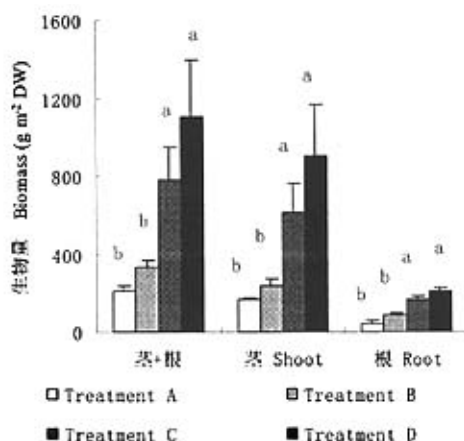


图 4-2 不同处理下香根草的生物量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Fig. 4-2 Biomass of *Vetiveria zizanioides* grown under different treatments (mean $\pm$ S.E., $n = 4$)

A: 尾矿, B: 尾矿+NPK 肥, C: 尾矿+垃圾, D: 尾矿+NPK 肥+垃圾 A: Tailings, B: Tailings + NPK fertilizer, C: Tailings + domestic refuse, D: Tailings + NPK fertilizer + domestic refuse
同一植物组织不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$) Value in the same plant tissues without same lowercases are of significant different ($p < 0.05$)

4.3.4 香根草重金属的吸收

总体看来, 香根草积累较高的 Pb、Zn 和较低的 Cu; 且主要分布在根部 (表 4-3)。多重比较分析表明, 与处理 A 相比, 仅加入 NPK 肥 (处理 B) 对香根草茎中 Cu、Pb 和 Zn 的积累没有显著影响, 但显著降低其根中 Pb 的含量; 添加垃圾能显著降低香根草茎和根中 Zn 和 Pb 的含量, 但根部 Cu 的积累却显著增加。加入垃圾和 NPK 肥后, 单位面积上香根草茎中积累的 Zn、Pb 和 Cu 总量显著增加。各处理下金属(茎)/金属(根)的比值 $D > C > B > A$, 同一处理下金属(茎)/金属(根)的比值 $Cu > Zn > Pb$ 。

4.4 讨论

垃圾和 NPK 肥的综合使用可以显著促进香根草在铅锌尾矿的生长, 是一个较为经济有效的尾矿改良措施。垃圾和 NPK 肥对尾矿中重金属形态有较大影响, 并会改变植物体内的重金属分布, 因此, 垃圾和 NPK 肥的施用对于尾矿—植被

系统中的重金属迁移问题值得关注。在为期 20 周的实验中, 香根草地上部分干重可高达 1111 g m^{-2} , 同时, 香根草积累的重金属主要分布在根部, 这样尾矿中的重金属通过植被向生态系统迁移的风险相对较低, 因此香根草更适合于植物稳定, 对于尾矿的植被重建有较大意义。

表 4-3 不同处理尾矿上香根草茎和根中 Zn、Pb 和 Cu 的含量以及地上部分积累的重金属总量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Table 4-3 Concentrations (mean $\pm$ S.E., $n = 4$) of Zn, Pb, and Cu in plants shoots and roots, and amount of these metals accumulated in shoots of *V. zizanioides* grown on tailings under different treatments

处理	不同部位的金属含量 (mg kg ⁻¹)		单位面积上茎中积累的 金属量 (mg m ⁻²)	茎/根
	茎	根		
Zn				
A ^a	57 ± 14 ab	1,162 ± 620 a	9.4 c	0.05
B	64 ± 19 a	912 ± 324 a	15.6 bc	0.07
C	37 ± 5 c	352 ± 44 b	22.8 b	0.11
D	43 ± 6 bc	316 ± 58 b	39.2 a	0.14
Pb				
A	18 ± 4 a	721 ± 213 a	3.0 b	0.03
B	13 ± 5 ab	456 ± 54 b	3.2 ab	0.03
C	8.0 ± 1.8 b	146 ± 28 c	4.9 ab	0.05
D	8.0 ± 2.9 b	141 ± 31 c	7.2 a	0.06
Cu				
A	3.7 ± 1.9 a	59 ± 18 a	0.6 b	0.06
B	4.7 ± 1.4 a	58 ± 10 a	1.1 b	0.08
C	5.0 ± 2.0 a	30 ± 4 b	3.1 ab	0.16
D	8.0 ± 1.6 a	28 ± 3 b	7.2 a	0.28
Cd				
A	n. d.	5.0 ± 1.8 a	n. d.	-
B	n. d.	3.7 ± 0.5 ab	n. d.	-
C	n. d.	2.5 ± 0.3 b	n. d.	-
D	n. d.	3.0 ± 1.9 ab	n. d.	-

^aA: 尾矿, B: 尾矿+NPK 肥, C: 尾矿+垃圾, D: 尾矿+NPK 肥+垃圾 A: Tailings, B: Tailings + NPK fertilizer, C: Tailings + domestic refuse, D: Tailings + NPK fertilizer + domestic refuse
同一列标有不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$) Values with different lowercases in the same row are of significant different ($p < 0.05$)

4.4.1 植物的生长

土壤的物理结构、酸碱度、重金属等都会极大地影响植物在尾矿上的定居 (Bradshaw & Chadwick, 1980)。化学分析表明乐昌 Pb/Zn 尾矿的 pH 和 EC 处于植物生长的正常范围, 但其 Pb、Zn 和 DTPA-Pb、Zn 含量远远超过正常土壤, 而且其 N、P、K 和有机质低于正常土壤 (Robb, 1995), 因此我们认为重金属毒性和极度贫瘠是尾矿上植物生长的主要限制因子, 这与凡口 Pb/Zn 矿的研究结果一致 (束文圣等, 1997)。本研究表明香根草在纯尾矿中生长不良, 仅加入 NPK 肥对香根草的生长有一定促进作用, 但与纯尾矿处理相比, 差异并不显著 ($p > 0.05$), 这可能是重金属毒性抑制植物对营养元素吸收的结果; 但垃圾处理中香根草的生物量显著增加 (图 4-2), 可能是由于加入垃圾稀释了重金属浓度, 同时有机质较高降低了重金属毒性 (Lan *et al.*, 1998), 且含有大量的营养元素 N、P 和 K, 这些都有利于植物的定居和生长。因此添加了 NPK 肥和垃圾后, 香根草生物量 (干重) 显著提高, 因此垃圾作为尾矿改良物为尾矿植被恢复提供了一个经济有效的方法, 同时也是垃圾废弃的替代途径。

4.4.2 重金属吸收和积累

对纯尾矿而言, 植物种植之后与之前相比, 尾矿中 Cu、Pb 和 Zn 显著减少, 这可能是因为种植初期对尾矿的扰动所引起的重金属流失, 此外, 种植香根草对重金属也有一定的去除效果。加入垃圾和 NPK 肥后土壤中可交换态 Zn 和 Pb 显著减少 (表 4-2 和图 4-1), 表现为香根草茎和根中 Zn 和 Pb 含量显著降低, 但香根草 Zn 和 Pb 茎/根的比值却增加 (表 4-3), 表明尾矿重金属在垃圾和 NPK 肥中某些因素的趋势下向茎中转移, 即茎中积累了更大比例的 Zn 和 Pb。另外, 加入垃圾和 NPK 肥后, 单位面积上香根草茎中累积的 Zn、Pb 和 Cu 量显著增加, 可能是由于垃圾和 NPK 肥对香根草生物量增加比茎中重金属含量稀释的影响更大, 这将有利土壤中重金属的移除 (夏汉平等, 2000)。加入垃圾和 NPK 肥后, 尾矿中 Cu 含量并没有急剧下降, 而且香根草茎中 Cu 的含量增大, 这与 Zn 和 Pb 的结果正好相反, 可能是由于垃圾比尾矿含有更多的总 Cu 和可交换态 Cu 的缘故 (表 4-1 和表 4-2)。

4.4.3 重金属形态与植物对重金属吸收的关系

重金属的存在形态是土壤中重金属活动性的重要参数,研究其对了解重金属的生态环境效应有重要意义 (Allen & Hansen, 1996; 朱广伟等, 2001)。考虑到重金属在生态系统中迁移、积累可能会导致严重的生态问题,植物尤其是地上部分的重金属含量和积累的重金属总量的高低是检验尾矿地生态恢复的重要指标 (Michel *et al.*, 1994)。垃圾含有较高的有机质和可交换阳离子,对 Pb 和 Zn 起到固定和稀释作用,直观上表现为金属由可交换态 (生物易利用态) 向低活性、不易利用态转化的趋势。从表 4-2 可以看出,添加与未添加垃圾和 NPK 肥相比,尾矿中重金属 Zn 和 Pb 总量分别减少了 32.4% 和 13.7%,但可交换态 Zn 和 Pb 却减少了 39.9% 和 82.6%,可见垃圾和 NPK 肥加入后可交换态 Pb 和 Zn 减少,与香根草茎、根中 Pb 和 Zn 含量减小一致,这可能与垃圾和 NPK 肥中较高的活性磷有关,活性 P 可以非常有效地将土壤中活性 Pb (Zn) 转化为活性极低的 P/Pb (Zn) 矿等物质,大大降低土壤中 Pb (Zn) 的环境毒性 (朱广伟等, 2001)。与 Pb 和 Zn 不同的是,垃圾比尾矿含有更多的总 Cu 和可交换态 Cu,因此添加垃圾和 NPK 肥后,尾矿中总 Cu 和可交换态 Cu 不降反升。同时,与 Pb 和 Zn 相比, Cu 易于与有机物相结合 (图 4-1),可能与 Cu 易于与垃圾中的有机质等形成难分解的有机络合物和硫化铜等难分解矿物的性质有关 (Kunito *et al.*, 1999)。由此可见,重金属形态变化是多种因素综合作用的结果,其中金属本身的性质和相关土壤的化学性质起主导作用,而且垃圾和 NPK 肥对不同金属在不同形态间转化的作用不同。

4.4.4 香根草和苎麻的重金属吸收特征

香根草和苎麻对具有很高的重金属耐性,但是两者的重金属吸收特征差异明显。土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均浓度为 82、957、1820 和 1721 mg kg^{-1} 时,苎麻地上部分平均含量为 4.8、149、87 和 582 mg kg^{-1} ; 在生长条件大致相同的条件下,香根草地上部分 Cd、Cu、Pb 和 Zn 仅为 0 (未检出)、3.7、18 和 57 mg kg^{-1} 。苎麻地上部分重金属积累量 ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) 为 39 Cd、1189 Cu、693 Pb 和 4549 Zn,相当于土壤中 DTPA 有效态重金属量 (以 0-20 cm 计,土壤密度以 1.3 t m^{-3} 计) 的 0.86%、1.43%、0.99% 和 2.82%。而香根草重金属积累量

($\text{g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) 为 Cd 0 (未检出)、18 Cu、90 Pb 和 282 Zn, 占土壤中 DTPA 重金属量的比例明显小于苎麻。EDTA 对香根草的重金属吸收无显著增加已被 Chiu 等 (2005) 证实。因此本研究认为苎麻比香根草更适合于植物提取。在下面章节的实验中, 主要以苎麻为研究材料。

第5章 不同种群苎麻对 Pb、Zn、Cd 和 As 的耐性和富集：水培试验

5.1 引言

如前所述，苎麻在污染土壤上生长良好，并且不同生境下苎麻的生物量差异比较小，即使土壤中的重金属浓度高达 $21,056 \text{ mg As kg}^{-1}$ ， $789 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ ， $8,787 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ ， $10,384 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ 和 $9,767 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ 。显示出苎麻具有相当程度的重金属耐性。Baker (1987) 使用先天性 (constitutional) 和适应性 (inducible) 耐性来描述重金属耐性。陆生植物中和湿地植物中都有先天耐性的种类。重金属超富集植物遏蓝菜 (*Thlaspi caerulescens*) 对 Zn 和阿拉伯芥 (*Arabidopsis halleri*) 对 Cd 具有先天耐性 (Schat *et al.*, 1993; Smith & Macnair, 1998; Bert *et al.*, 2000)。非超富集植物洋葱 (*Allium cepa*) 先后也被证实对 Cd (Baker & Walker, 1990) 和 Pb (Wierzbicka, 1999) 具有先天耐性，但是不同种群的耐性仍存在差异。目前的研究看来，大多数植物的重金属耐性还是属于适应性的 (Baker, 2002)。李勤奋等 (2006) 研究了经历不同污染强度与污染时间胁迫的芒草 (*Miscanthus sinensis*) 种群时表明，受重金属强度胁迫下的种群可能已发生耐性分化，从而产生较其它种群更强的耐重金属特性。Shu 等 (2000) 以正常草地的双穗雀稗 (*Paspalum distichum*) 种群作对照，采自两个铅锌尾矿的植物体内的铅、锌和铜的含量显著高于对照点。根伸长的耐性实验表明，凡口和乐昌铅锌尾矿的 2 个双穗雀稗种群对 Pb、Zn 和 Cu 的耐性指数和 ED_{50} 值 (半数致死尝试) 均显著高于对照种群，这两个种群已形成对 Pb、Zn 和 Cu 的多重耐性。但是苎麻的耐性到底如何以及生长在不同环境中的苎麻种群的耐性是否有显著差异，目前尚不清楚。弄清这个问题非常有必要，这关系到如果我们要利用苎麻进行植物修复时需要到何地去取植物材料。因此本研究通过采集重金属污染区和非污染区的苎麻种群和栽培品种，通过盆栽试验研究其对重金属的耐性和富集特征。本研究的目的是：1) 比较不同种群苎麻对 Pb、Zn、Cd 和 As 的耐性和富集特征；2) 评估苎麻用于植物修复的可行性。

5.2 材料与方法

5.2.1 耐性实验

来自污染区苎麻种群 (CY, LP, LHA, LC, JCT, LM) 和非污染区苎麻种群 (SYU, NK) 和栽培品种 (G1, G2), 在温室通过扦插法繁殖出大小一致的苎麻幼苗。种群和品种的详情见表 3-1。将苎麻苗植入装有 2 L 20% Rorison 溶液的塑料盆中 (Hewitt, 1966), 14 天后开始加入重金属处理。分为以下 9 个处理 (金属浓度以纯金属计): 对照 (未加金属); 10 和 20 mg As L⁻¹ (以 Na₂HAsO₄ 加入); 0.5 和 2 mg Cd L⁻¹ (以 CdCl₂ 加入); 40 和 160 mg Pb L⁻¹ (以 Pb(NO₃)₂ 加入); 5 和 10 mg Zn L⁻¹ (以 ZnSO₄ 加入)。每个处理 4 个重复。植物生长 3 周后收获。首次加入金属时和实验结束时测量最长根伸长, 以根伸长作为耐性的指标是因为在重金属的胁迫下它最敏感 (Baker & Walker, 1990)。耐性指数的计算按照下面的公式 (Wilkins, 1978):

$$\text{耐性指数\%} = \frac{\text{根伸长或植物生物量 (加入金属处理)}}{\text{根伸长或植物生物量 (对照, 未加入金属处理)}} \times 100$$

5.2.2 分析方法

植物样品先后用自来水和蒸馏水仔细清洗, 分成根、茎和叶 3 部分, 在 50-55 °C 烘干至恒重, 然后称重测定其生物量。其余重金属分析方法同 3.2.3。

5.2.3 数据分析

数据以 SPSS 13.0 处理。单因素方差分析和多重比较采用 ANOVA LSD 法, 显著性水平取 $p < 0.05$ 。

5.3 结果与分析

5.3.1 水培条件下, 重金属对植物生长的反应

植物在所有的重金属处理下都生长良好, 未见有毒性症状。不同种群和品

种苎麻在同种金属的不同浓度处理下生长、最长根伸长和总生物量表现出相似的趋势，但也存在不同程度的差异。对于所有种群和品种苎麻在Cd处理下，最长根伸长无差异，但是总生物量在相同处理下并不表现出相同的趋势。对照处理下生物量最大（图 5-1）。当加入金属处理时，所有种群和品种苎麻的叶、茎和根的生物量与对照相比都减小，特别是高浓度金属处理时。在所有金属处理下，根、茎、叶和总生物量差异显著，但综合考虑种群（品种）和金属两个因素时，根、茎、叶和总生物量无显著差异（表 5-2）。

5.3.2. 耐性指数

从表 5-1可以看出，在相同的处理下，不同种群和品种苎麻的耐性指数无显著差异。但是，各种群或品种在不同的金属浓度的耐性指数表现出不尽相同的趋势，但大多数情况下，均无显著差异。综合考虑种群（品种）和金属两个因素时，耐性指数，无论是由最长根伸长还是总生物量计算得来均无显著差异（表 5-2）。

5.3.5 水培条件下，苎麻的Pb、Zn、Cd和As的富集特征

从污染区采集的种群，其重金属富集并不总是比来自非污染区的种群高。如CY叶中的Cd含量比SYU叶中的Cd低（图 5-3）。当溶液中重金属浓度增加时，苎麻的重金属吸收也增加，在野外条件下也得到过类似的结果。对于所有种群和品种，苎麻叶、茎和根中Pb、Zn、Cd和As含量分别与加入的重金属差异显著，表明不同种群和品种表现出不同的重金属吸收特征（ $p < 0.001$ ，表 5-3）。对于Pb、Zn和Cd，在苎麻不同组织，金属主要富集在根部，叶中和茎中只富集了少量的金属。但是As却表现出不同的吸收特征，最高As含量出现在叶中，而最低As含量却在根中。在低浓度重金属处理时，叶中As、Cd、Pb和Zn的平均含量为9.2、1.6、57和121 mg kg⁻¹。

5.4 讨论

第三章的研究结果已经表明，在野外条件下，不同种群和品种苎麻表现出

相当程度的重金属耐性。在本章中，水培条件下，不同种群和品种苎麻在重金属处理下表现出类似的生长趋势（图 5-1和图 5-2）。同种金属内，各种群或品种的最长根伸长、根、茎、叶生物量在不同浓度处理下差异显著（表 5-2）。苎麻对于Pb的耐性指数从54到129，Cd从49到126，Zn从41到121，As从39到120，但是在同种金属处理下，不同种群和品种之间的耐性指数无显著差异，并且综合考虑种群（品种）和金属两个因素时，耐性指数，无论是由最长根伸长还是总生物量计算得来，均无显著差异，尽管只考虑金属时，不同种群和品种在不同浓度金属处理时表现出耐性差异。这个结果表明苎麻对Pb、Zn、Cd和As具有一定程度的先天耐性，但是不同种群和品种对于重金属的耐性还是有差异的。类似的结果在其它陆生植物中也出现过，如洋葱（*Allium cepa*）对Cd（Baker & Walker, 1990）和Pb（Wierzbicka, 1999）具有先天耐性。这个结果为植物修复过程中植物材料的获得提供相当程度的便利，人们可以在更大的地域空间范围来找到所需植物，而不一定非到重金属污染区采集植物繁殖体。苎麻在我国已种植数千年，有着丰富的种质资源和成熟的栽培繁殖经验，其天然纤维质地好而有较高的经济价值，因此单从植物材料方面和其所具有先天重金属耐性来讲，利用其进行植物修复是完全可行的。本研究的结果还显示同一处理下，不同种群和品种苎麻表现出相似的吸收特征。因此一般情况下，我们应选用易获得的、生长迅速、大生物量、高经济价值和成熟的育种栽培经验的苎麻品种。

表 5-1 不同种群苎麻的重金属耐性指数比较 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)。星号表示来源于污染区的种群, 井号表示来源于非污染区的种群, 加号表示来源于非污染区的栽培品种。详情参见表 3-1

Table 5-1 Tolerance indices (TI, %) based on the longest root elongation of different populations and germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Pb and Zn, Cd, and As in 20% Rorison solution for 3 weeks (mean $\pm$ S.E., $n = 4$). * indicate the populations collected from metal contaminated sites, # indicate the populations from uncontaminated sites, and + indicate the germplasms from uncontaminated sites. For details refer to Table 3-1

种群/品种	耐性指数 (%)							
	Pb40	Pb160	Zn5	Zn10	Cd0.5	Cd2	As10	As20
CY*	83 $\pm$ 20	100 $\pm$ 30	58 $\pm$ 17	72 $\pm$ 33	96 $\pm$ 31	59 $\pm$ 17	82 $\pm$ 36	46 $\pm$ 16
LP*	69 $\pm$ 20	66 $\pm$ 18	56 $\pm$ 17	63 $\pm$ 35	109 $\pm$ 42	66 $\pm$ 33	62 $\pm$ 6	75 $\pm$ 22
LHA*	88 $\pm$ 35	54 $\pm$ 26	41 $\pm$ 17	50 $\pm$ 12	61 $\pm$ 16	49 $\pm$ 9	44 $\pm$ 10	39 $\pm$ 11
LC*	62 $\pm$ 12	58 $\pm$ 14	55 $\pm$ 11	67 $\pm$ 21	69 $\pm$ 24	52 $\pm$ 25	58 $\pm$ 13	50 $\pm$ 10
JCT*	86 $\pm$ 23	104 $\pm$ 28	121 $\pm$ 12	79 $\pm$ 13	116 $\pm$ 37	126 $\pm$ 42	120 $\pm$ 65	78 $\pm$ 35
LM*	108 $\pm$ 31	129 $\pm$ 44	86 $\pm$ 18	67 $\pm$ 12	82 $\pm$ 19	69 $\pm$ 38	84 $\pm$ 17	51 $\pm$ 16
SYU#	103 $\pm$ 38	76 $\pm$ 12	73 $\pm$ 37	82 $\pm$ 25	79 $\pm$ 10	57 $\pm$ 29	95 $\pm$ 50	70 $\pm$ 21
NK*	97 $\pm$ 24	100 $\pm$ 32	57 $\pm$ 16	57 $\pm$ 14	65 $\pm$ 21	62 $\pm$ 15	61 $\pm$ 19	57 $\pm$ 13
G1*	79 $\pm$ 12	56 $\pm$ 7	61 $\pm$ 35	45 $\pm$ 14	74 $\pm$ 16	77 $\pm$ 9	50 $\pm$ 13	43 $\pm$ 19
G2*	94 $\pm$ 39	116 $\pm$ 45	70 $\pm$ 35	102 $\pm$ 58	107 $\pm$ 37	98 $\pm$ 46	66 $\pm$ 17	89 $\pm$ 48

表 5-2 不同种群苎麻的重金属耐性指数、根、茎、叶生物量、和根、茎、叶重金属含量的显著性分析 (F值)

Table 5-2 F values and significance levels for two-way ANOVA of the data for root elongation, leaf, shoot, root, and total dry weights, concentrations of Zn, Pb, Cd, and As in leaves, shoots and in roots, and Tolerance indices (TI, %) based on the longest root elongation and total biomass of *Boehmeria nivea* grown in the Zn, Pb, Cd, and As treatment solutions. Populations of *B. nivea* and metal treatments are the independent variables

种群/品种(PG) /处理 (T)	根伸长	干重				金属含量			耐性指数	
		叶	茎	根	总量	叶	茎	根	根伸长	总生物量
PG ₁	0.7	1.4	1.1	5.3***	1.8	1.1	1.4	0.6	1.0	1.2
T (Pb)	452***	10***	36***	21***	24***	114***	312***	435***	1.2	78***
PG ₁ ×Pb	0.4	0.2	0.3	0.7	0.3	1.0	2.0*	0.7	0.5	0.8
PG ₂	0.4	2.0	2.4*	2.7**	2.9**	2.7**	2.3*	3.3**	0.7	2.3*
T (Zn)	449***	10***	17***	12***	18***	970***	796***	2088***	7.1**	53***
PG ₂ ×Zn	0.4	0.3	0.4	1.2	0.3	1.3	1.1	2.3**	0.4	1.0
PG ₃	0.6	1.2	2.0	4.6***	1.9	1.9	1.4	8.9***	1.0	1.7
T (Cd)	432***	13***	6.9**	9.2***	14***	91***	169***	211***	3.8*	64***
PG ₃ ×Cd	0.3	0.4	0.3	0.9	0.3	0.7	1.3	4.7***	0.4	1.4
PG ₄	0.4	1.6	1.6	2.5**	1.9	2.5*	1.7	0.6	0.8	2.2*
T (As)	428***	18***	11***	13***	22***	269***	265***	55***	8.4***	63***
PG ₄ ×As	0.3	0.4	0.6	1.0	0.4	1.6	1.8*	0.3	0.4	1.0

*** $p < 0.001$, ** $p < 0.01$, * $p < 0.05$.

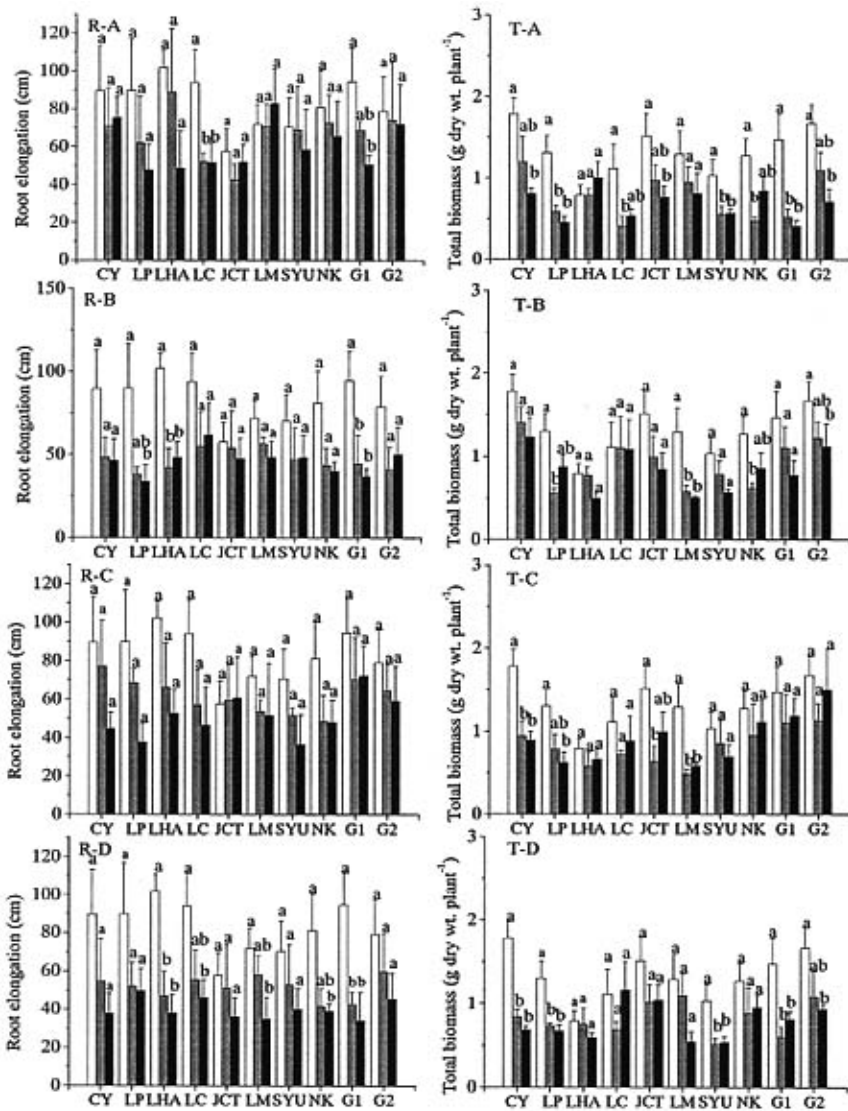


图 5-1 水培条件下, 不同种群苎麻的根伸长 (R, mm) 和总生物量 (T, g plant⁻¹) (平均值 ± 标准误, n = 4)。A: Pb处理; B: Zn处理; C: Cd处理; D: As处理。白柱: 对照; 灰柱: 低浓度金属处理; 黑柱: 高浓度金属处理。不同字母表示p < 0.05

Fig. 5-1 The longest root elongation (R, mm) and total biomass (g dry wt. plant⁻¹, T) of different populations and germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Pb, Zn, Cd, and As in 20% Rorison solution for a period of 3 weeks (mean ± S.E., n = 4). CY, LP, LHA, LC, JCT, LM, SYU, and NK indicate the collection sites of populations, and G1 and G2 indicate germplasms. For details refer to Table 3-1. Different letters within a population indicate a significant difference at p < 0.05. White bars, control; grey bars, 40.0 mg L⁻¹ Pb (A), 5.0 mg L⁻¹ Zn (B), 0.5 mg L⁻¹ Cd (C), or 10.0 mg L⁻¹ As (D); black bars, 160.0 mg L⁻¹ Pb (A), 10.0 mg L⁻¹ Zn (B), 2 mg L⁻¹ Cd (C), or 20 mg L⁻¹ As (D)

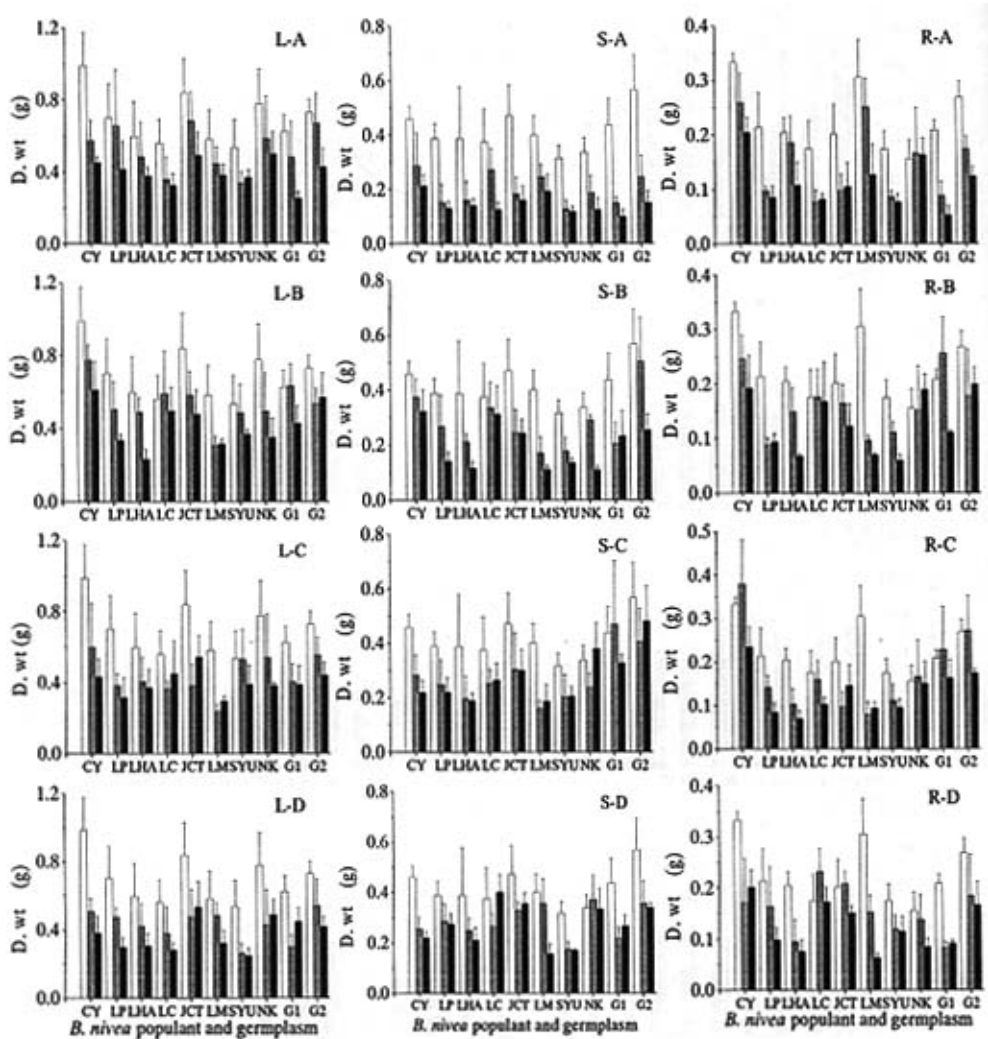


图 5-2 水培条件下, 不同种群苎麻的叶 (L)、茎 (S) 和根 (R) 干重 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$, g plant^{-1})。A: Pb 处理; B: Zn 处理; C: Cd 处理; D: As 处理。白柱: 对照; 灰柱: 低浓度金属处理; 黑柱: 高浓度金属处理。不同字母表示 $p < 0.05$

Fig. 5-2 The leaf (L), shoot (S), and root (R) biomass ($\text{g dry wt. plant}^{-1}$) of different populations and germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Pb, Zn, Cd, and As in 20% Rorison solution for a period of 3 weeks (mean $\pm$ S.E., $n = 4$). CY, LP, LHA, LC, JCT, LM, SYU, and NK indicate the collection sites of populations, and G1 and G2 indicate germplasms. For details refer to Table 3-1. White bars, control; grey bars, 40.0 mg L^{-1} Pb (A), 5.0 mg L^{-1} Zn (B), 0.5 mg L^{-1} Cd (C), or 10.0 mg L^{-1} As (D); black bars, 160.0 mg L^{-1} Pb (A), 10.0 mg L^{-1} Zn (B), 2 mg L^{-1} Cd (C), or 20 mg L^{-1} As (D)

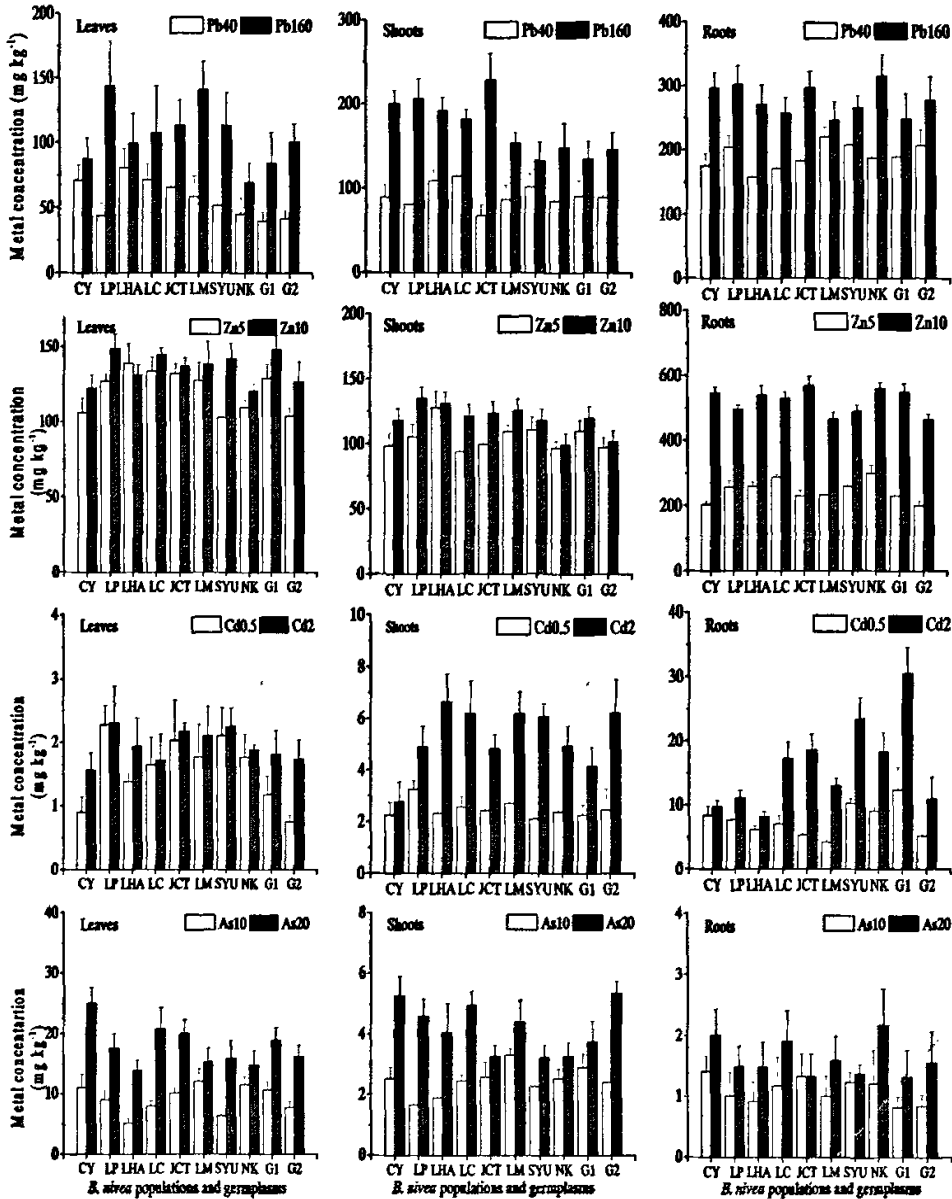


图 5-3 水培条件下,不同种群苎麻的叶、茎和根中重金属含量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$, mg kg^{-1})。不同字母表示 $p < 0.05$

Fig. 5-3 Concentrations of Zn, Pb, Cd, and As in leaves, stems, and roots of different populations and germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Pb and Zn, Cd, and As in 20% Rorison solution for 3 weeks (mean $\pm$ S.E., $n = 4$, mg kg^{-1}). CY, LP, LHA, LC, JCT, LM, SYU, and NK indicate the collection sites of populations, and G1 and G2 indicate germplasms. For details refer to Table 3-1

第6章 不同苎麻品种的生长和重金属富集特征：土培实验

6.1 引言

如前所述,通过对广东、广西和湖南13个重金属污染区和4个非污染区的苎麻重金属含量的野外调查,表明苎麻对多种重金属具有耐性。水培实验验证了这一结果,并进一步表明苎麻对Pb、Zn、Cd和As具有一定程度的先天耐性。该结果为选择生长迅速,生物量大、经济价值高和成熟的育种栽培经验的苎麻种群或品种作为植物修复的材料提供了可靠的依据。在中国,超过一千个苎麻品种曾经被种植过,直到现在仍然有10多个苎麻品种在湖南、湖北、江西等地广泛种植(刘飞虎等,1993;崔国贤和李宗道,2000)。苎麻品种比野生种有着成熟的繁殖技术和丰富的栽培经验,因此更适合用于植物修复的材料(梁雪妮等,1999;刘飞虎等,1996;项雅玲等,1994)。目前关于苎麻的重金属吸收研究主要集中于Cd和Hg这两种金属对苎麻的生态、生理效应(林匡飞等,1996;邓世林等,2002;代剑平等,2003),对于苎麻的多金属富集能力以及不同品种之间富集能力的差异尚无研究。我国收集到的苎麻品种达2000份以上,不同苎麻品种的生长特征、经济性状都有较大的差异,因此确立合适的指标从中筛选出合适的品种用于植物修复尤为重要。湖南省作为我国主要的产麻区,早在2000多年前就有苎麻的种植和加工,作为该省的传统优势产业,近年来苎麻产业呈现出良好的发展态势。目前湖南省内主要的栽培品种中苎一号、湘苎三号和湘苎二号等(赵立宁等,2003)。

因此本研究通过选用14个来自湖南的不同根型的苎麻品种进行室内土培实验,确定四个指标来筛选更适合于植物修复的植物:生长速率、生物量、经济价值和重金属吸收特征,目的是:1)比较不同根型或同根型苎麻品种的生长和重金属吸收特征;2)在这些品种中,发现适合于植物修复的苎麻品种。

6.2 材料与方法

6.2.1 实验材料

从湖南农业大学麻类种质资源库取14个苎麻品种的嫩梢，带回中山大学温室内繁殖。这些苎麻品种根据根型分为三类：深根型，中根型，和浅根型，其生长期、株高、产量、纤维支数和纤维强度如表 6-1所示（郑长清等，1992）。大约生长一个月后苎麻苗用于下面的实验。

6.2.2 实验方法

6.2.2.1 植物培养方法

土培试验所用土壤用三份壤土（取自中山大学竹种标本园，风干后过2 mm筛。Pb、Zn和Cd 的平均浓度为25、67和0.38 mg kg⁻¹）和一份腐叶土配制，pH值为6.89，有机质含量为4.76%。在实验土壤中加入0、200或800 mg Zn kg⁻¹、300或1200 mg Pb kg⁻¹、15或60 mg Cd kg⁻¹，分别以ZnSO₄、Pb(NO₃)₂和CdCl₂形式加入，浓度以纯金属计。营养元素N、P和K以N:P₂O₅:K₂O = 0.15:0.10:0.15 mg kg⁻¹（干重）添入上述土壤充分混匀，平衡三周后分装于塑料盆中（每盆1.5公斤），重复4次。植入从温室采集10厘米高，带7-8片叶的苎麻苗，在室温条件下自然生长8周，室温气温变动范围为15-30℃，根据植物生长情况及时浇水。

6.2.2.2 分析方法

同3.2.2.2。

6.2.2.3 数据处理

数据以SPSS 13.0处理。单因素方差分析和多重比较采用ANOVA LSD法，显著性水平取 $p < 0.05$ 。

6.3 结果与分析

6.3.1 重金属对不同品种苧麻的生长影响

苧麻在生长过程中，在自然条件下（如刮风、浇水等）不断落叶，并且在植物收获时根部须根较多无法完全取出，因此本研究只取受实验误差影响较小的茎作为其生长状况的指标（表 6-2）。不同根型苧麻品种和同一根型苧麻品种在Pb、Zn和Cd土壤中表现出相似的生长情况，但仍显示出相当的差异。深根型品种的茎干重一般比中根型和浅根型高，但只是在Pb处理条件下达到显著差异（ $p < 0.05$ ）（表 6-3）。

6.3.2 不同苧麻品种的重金属吸收特征

本实验测定了不同根型的苧麻品种和相同根型不同苧麻品种的植株各部分的重金属含量分布情况（表 6-4、表 6-5和表 6-6）。

表 6-1 不同根型苧麻品种的详细情况

Table 6-1 Description of ramie where different germplasms of *Boehmeria nivea*

根型	品种	生长期 (d)	株高 (cm)	产量 (kg ha ⁻¹ a ⁻¹)	支数 (m g ⁻¹)	纤维强度 (kg g ⁻¹)	耐旱性
浅	长沙青叶麻	180	162	900	1378	51.83	弱
	大庸油漆麻	178	138	900	1785	41.36	弱
	安仁黄水麻	201	143	1125	1691	49.19	弱
深	湘苎一号	203	160	1725-2100	1700	48.62	较强
	中苎一号	210	170	2100	1860	35.75	强
	汉寿肉麻	198	164	1500	1524	56.10	强
	安仁莞麻	182	163	1450	1561	51.26	较弱
	多倍体一号	180	166	1800	1590	48.04	中
	湘苎三号	182	172	1950	1403	50.29	较强
	沅江野青麻	194	156	1500	1387	55.61	中
中	浏阳大叶青	192	154	1500	1568	48.88	强
	隆回青麻	190	100	1500	1818	51.73	强
	益阳青苧麻	182	147	1500	1310	52.07	弱
	平江从莞麻	202	147	750	1864	27.01	较强

据郑长清等 (1992) 修改

表 6-2 不同重金属污染土壤下, 不同苎麻品种的茎干重 (g dry wt. plant⁻¹; 平均值 ± 标准误差, n = 4)

Table 6-2 Stems biomass (g dry wt. plant⁻¹) of *Boehmeria nivea* of different germplasms subjected to different concentrations of Pb, Zn, and Cd soils for a period of 8 weeks (mean ± S.E., n = 4)

品种	茎生物量 (Dry wt., g plant ⁻¹)						
	Control	Pb300	Pb1200	Zn200	Zn800	Cd15	Cd60
湘苎一号	5.7 a-a [#] ± 0.8	4.9 a-a ± 0.4	3.5 a-b ± 0.4	2.7 b-bc ± 0.3	1.0 a-d ± 0.1	1.9 d-cd ± 0.3	2.0 bcde-cd ± 0.7
中苎一号	6.4 a-a ± 1.3	4.6 a-ab ± 0.8	3.2 ab-bc ± 0.5	2.6 b-bc ± 0.6	1.5 a-c ± 0.2	5.3 ab-ab ± 1.7	3.4 ab-bc ± 0.9
汉寿肉麻	6.0 a-a ± 1.4	4.2 ab-a ± 0.7	3.8 a-ab ± 0.8	1.7 b-bc ± 0.5	1.2 a-c ± 0.4	4.3 abcd-a ± 1.0	1.8 cde-bc ± 0.3
安仁菟麻	5.0 a-a ± 1.8	3.7 abc-ab ± 1.0	3.6 a-ab ± 1.0	1.2 b-b ± 0.3	1.2 a-b ± 0.3	4.9 abc-a ± 1.0	1.6 de-b ± 0.5
多倍体一号	6.4 a-a ± 1.1	4.2 ab-ab ± 1.7	3.7 a-abc ± 1.0	2.4 b-bc ± 0.6	1.2 a-c ± 0.3	5.0 abc-ab ± 0.8	2.4 abcd-bc ± 0.5
湘苎三号	5.7 a-a ± 1.4	4.6 a-ab ± 1.3	2.0 abc-bc ± 0.4	1.6 b-bc ± 0.2	1.0 a-c ± 0.1	6.0 a-a ± 1.7	3.8 a-abc ± 0.8
沅江野青麻	3.2 a-a ± 0.7	1.5 c-a ± 0.5	1.6 bc-a ± 0.5	2.5 b-a ± 0.5	1.3 a-b ± 0.4	2.9 bcd-a ± 0.8	2.6 abcd-a ± 0.5
浏阳大叶青	4.8 a-a ± 1.4	2.6 abc-bc ± 0.2	1.8 bc-bc ± 0.4	1.8 b-bc ± 0.4	1.2 a-c ± 0.2	3.5 abcd-ab ± 0.9	0.8 e-c ± 0.2
隆回青麻	5.0 a-a ± 1.2	2.7 abc-ab ± 1.2	1.2 c-b ± 0.2	2.5 b-b ± 0.9	1.0 a-b ± 0.1	2.0 d-b ± 0.7	1.5 de-b ± 0.5
益阳青苎麻	5.0 a-a ± 1.4	2.0 bc-b ± 0.2	1.8 bc-b ± 0.4	2.5 b-b ± 0.4	0.8 a-b ± 0.2	2.2 d-b ± 0.9	1.7 cde-b ± 0.2
平江从菟麻	4.8 a-a ± 1.6	2.6 abc-ab ± 0.9	1.3 c-b ± 0.3	2.3 b-b ± 0.6	1.0 a-b ± 0.3	3.1 bcd-ab ± 0.7	1.5 de-b ± 0.2
长沙青叶麻	3.9 a-a ± 1.1	1.6 c-b ± 0.5	1.0 c-b ± 0.0	2.5 b-ab ± 0.7	1.5 a-b ± 0.2	3.5 abcd-b ± 0.6	1.1 de-a ± 0.2
大庸油漆麻	4.0 a-a ± 1.1	2.6 abc-ab ± 0.1	3.8 a-a ± 0.4	1.5 b-b ± 0.2	1.6 a-b ± 0.4	2.4 cd-ab ± 0.5	3.2 abc-ab ± 0.9
安仁黄水麻	3.8 a-a ± 1.1	2.9 abc-ab ± 0.4	1.8 bc-ab ± 0.5	4.4 a-a ± 1.1	0.8 a-b ± 0.2	3.5 abcd-a ± 0.9	2.3 abcde-ab ± 0.3

同一列内不同字母表示不同苎麻品种生物量的差异; 同一行内不同字母表示同一苎麻在不同重金属处理的生物量的差异, $p < 0.05$ 。

表 6-3 不同根型苎麻品种茎生物量比较 (平均值 $\pm$ 标准误, g plant⁻¹)Table 6-3 Dry weight of stems of *B. nivea* with different rooted types (mean $\pm$ S.E., g plant⁻¹)

根型	control	Pb300	Pb1200	Zn200	Zn800	Cd15	Cd60
深根型 (n = 24)	5.88 a $\pm$ 1.19	4.37 a $\pm$ 0.97	3.29 a $\pm$ 0.72	2.03 a $\pm$ 0.48	1.18 a $\pm$ 0.26	4.55 a $\pm$ 1.23	2.49 a $\pm$ 0.74
中根型 (n = 20)	4.58 ab $\pm$ 1.20	2.30 b $\pm$ 0.67	1.55 b $\pm$ 0.36	2.32 a $\pm$ 0.54	1.06 a $\pm$ 0.26	2.72 b $\pm$ 0.70	1.62 b $\pm$ 0.43
浅根型 (n = 12)	3.90 b $\pm$ 1.00	2.37 b $\pm$ 0.44	2.19 b $\pm$ 0.69	2.80 a $\pm$ 0.93	1.29 a $\pm$ 0.31	3.12 b $\pm$ 0.69	2.19 ab $\pm$ 0.67

结果表明不同根型苎麻品种对 Pb、Zn 和 Cd 吸收表现出相似的吸收特征, 根型对不同苎麻品种根、茎和叶的 Pb、Zn 和 Cd 吸收无显著差异。同时同种根型苎麻品种内 Pb、Zn 和 Cd 的吸收在大多数情况下也无显著差异 ($p < 0.05$) (表 6-7)。

表 6-7 不同根型间和同根型内苎麻品种的重金属吸收差异 (F值)

Table 6-7 Significance between metal uptake of *B. nivea* with different rooted types (F value)

	Pb			Zn			Cd		
	叶	茎	根	叶	茎	根	叶	茎	根
根型之间	1.7	3.0	0.7	0.7	0.8	1.1	1.8	0.2	0.6
深根型内	0.17	0.42	1.07	0.26	1.33	0.44	0.54	2.34	0.81
中根型内	0.42	0.64	2.42	1.17	1.91	6.76***	0.4	1.98	0.42
浅根型内	0.17	1.16	2.48	0.90	3.7*	2.13	0.16	1.59	1.22

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

对于大部分苎麻品种, 地上部分 Cd 含量都高于土壤中 Cd 含量, 这可能是由于 Cd 的活性高于 Pb 和 Zn 所致。所有苎麻品种的大部分重金属主要集中于根部, 从整个植株来看重金属含量根>叶>茎。在高浓度重金属污染土壤中, 所有苎麻品种地上部分叶和茎的 Pb、Zn 和 Cd 含量平均达到 96 和 58、262 和 130、60 和 27 mg kg⁻¹。

表 6-4 Pb 处理下, 不同苎麻品种叶、茎和根中 Pb 含量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$, mg kg^{-1})

 Table 6-4 Concentrations of Pb in leaves, stems, and roots of different germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Pb soils for 8 weeks (mean $\pm$ S.E., $n = 4$, mg kg^{-1})

品种	叶			茎			根		
	Control	Pb300	Pb1200	Control	Pb300	Pb1200	Control	Pb300	Pb1200
湘苎一号	0.96 $\pm$ 0.07	67 $\pm$ 9	90 $\pm$ 16	0.71 $\pm$ 0.05	45 $\pm$ 4	58 $\pm$ 10	1.21 $\pm$ 0.12	180 $\pm$ 19	304 $\pm$ 82
中苎一号	1.51 $\pm$ 0.34	58 $\pm$ 8	78 $\pm$ 7	0.99 $\pm$ 0.12	53 $\pm$ 2	55 $\pm$ 5	1.27 $\pm$ 0.20	199 $\pm$ 27	269 $\pm$ 43
汉寿肉麻	0.74 $\pm$ 0.12	53 $\pm$ 5	88 $\pm$ 13	1.25 $\pm$ 0.31	48 $\pm$ 3	53 $\pm$ 6	3.72 $\pm$ 0.64	225 $\pm$ 31	308 $\pm$ 29
安仁莞麻	1.48 $\pm$ 0.32	50 $\pm$ 2	83 $\pm$ 8	0.82 $\pm$ 0.06	40 $\pm$ 6	59 $\pm$ 3	3.27 $\pm$ 0.67	230 $\pm$ 25	508 $\pm$ 68
多倍体一号	1.65 $\pm$ 0.21	63 $\pm$ 6	78 $\pm$ 12	0.83 $\pm$ 0.08	69 $\pm$ 2	53 $\pm$ 4	1.94 $\pm$ 0.24	433 $\pm$ 27	453 $\pm$ 73
湘苎三号	1.85 $\pm$ 0.34	50 $\pm$ 7	77 $\pm$ 11	0.95 $\pm$ 0.11	69 $\pm$ 2	53 $\pm$ 4	2.43 $\pm$ 0.33	315 $\pm$ 19	525 $\pm$ 55
沅江野青麻	1.48 $\pm$ 0.09	55 $\pm$ 3	93 $\pm$ 8	1.18 $\pm$ 0.20	55 $\pm$ 7	53 $\pm$ 5	0.60 $\pm$ 0.04	289 $\pm$ 15	363 $\pm$ 46
浏阳大叶青	1.77 $\pm$ 0.34	55 $\pm$ 8	128 $\pm$ 20	0.99 $\pm$ 0.06	72 $\pm$ 5	59 $\pm$ 3	4.66 $\pm$ 0.62	362 $\pm$ 38	271 $\pm$ 29
隆回青麻	0.93 $\pm$ 0.21	53 $\pm$ 6	117 $\pm$ 16	1.07 $\pm$ 0.11	73 $\pm$ 4	68 $\pm$ 8	1.94 $\pm$ 0.31	172 $\pm$ 16	587 $\pm$ 49
益阳青苎麻	3.58 $\pm$ 0.68	55 $\pm$ 4	90 $\pm$ 7	2.34 $\pm$ 0.34	69 $\pm$ 6	58 $\pm$ 4	0.88 $\pm$ 0.08	250 $\pm$ 22	512 $\pm$ 51
平江从莞麻	1.98 $\pm$ 0.38	55 $\pm$ 6	129 $\pm$ 14	0.89 $\pm$ 0.06	87 $\pm$ 4	63 $\pm$ 6	2.22 $\pm$ 0.34	389 $\pm$ 28	825 $\pm$ 106
长沙青叶麻	1.68 $\pm$ 0.29	57 $\pm$ 9	108 $\pm$ 11	0.91 $\pm$ 0.14	68 $\pm$ 6	60 $\pm$ 4	2.15 $\pm$ 0.29	313 $\pm$ 19	532 $\pm$ 39
大庸油漆麻	1.59 $\pm$ 0.34	65 $\pm$ 11	105 $\pm$ 9	1.39 $\pm$ 0.21	45 $\pm$ 9	60 $\pm$ 5	1.43 $\pm$ 0.27	174 $\pm$ 24	477 $\pm$ 28
安仁黄水麻	2.01 $\pm$ 0.52	60 $\pm$ 6	90 $\pm$ 12	1.33 $\pm$ 0.11	70 $\pm$ 4	60 $\pm$ 4	4.22 $\pm$ 0.81	188 $\pm$ 26	323 $\pm$ 46

表 6-5 Zn 处理下, 不同苎麻品种叶、茎和根中 Zn 含量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$, mg kg^{-1})Table 6-5 Concentrations of Zn in leaves, stems, and roots of different germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Zn soils for 8 weeks (mean $\pm$ S.E., $n = 4$, mg kg^{-1})

品种	叶			茎			根		
	Control	Zn200	Zn800	Control	Zn200	Zn800	Control	Zn200	Zn800
湘苎一号	5.13 $\pm$ 0.54	173 $\pm$ 21	196 $\pm$ 31	0.16 $\pm$ 0.01	53 $\pm$ 9	100 $\pm$ 9	26 $\pm$ 3	273 $\pm$ 34	385 $\pm$ 61
中苎一号	8.49 $\pm$ 1.38	143 $\pm$ 16	179 $\pm$ 21	2.12 $\pm$ 0.26	68 $\pm$ 11	187 $\pm$ 22	20 $\pm$ 2	312 $\pm$ 24	482 $\pm$ 41
汉寿肉麻	3.11 $\pm$ 0.67	190 $\pm$ 30	230 $\pm$ 9	2.55 $\pm$ 0.52	43 $\pm$ 7	79 $\pm$ 7	41 $\pm$ 2	250 $\pm$ 19	259 $\pm$ 20
安仁莞麻	8.71 $\pm$ 2.21	225 $\pm$ 27	246 $\pm$ 41	0.68 $\pm$ 0.09	68 $\pm$ 3	177 $\pm$ 21	10 $\pm$ 1	301 $\pm$ 16	573 $\pm$ 38
多倍体一号	11.4 $\pm$ 2.0	95 $\pm$ 9	350 $\pm$ 44	3.87 $\pm$ 1.06	115 $\pm$ 19	133 $\pm$ 8	35 $\pm$ 4	245 $\pm$ 11	459 $\pm$ 28
湘苎三号	1.86 $\pm$ 0.34	222 $\pm$ 38	228 $\pm$ 27	3.39 $\pm$ 0.67	63 $\pm$ 4	87 $\pm$ 4	71 $\pm$ 9	288 $\pm$ 38	391 $\pm$ 19
沅江野青麻	7.28 $\pm$ 1.08	190 $\pm$ 26	168 $\pm$ 13	1.49 $\pm$ 0.29	78 $\pm$ 6	84 $\pm$ 9	44 $\pm$ 4	193 $\pm$ 9	264 $\pm$ 27
浏阳大叶青	14.3 $\pm$ 2.6	199 $\pm$ 11	233 $\pm$ 19	3.26 $\pm$ 1.00	80 $\pm$ 8	244 $\pm$ 38	32 $\pm$ 6	429 $\pm$ 61	576 $\pm$ 61
隆回青麻	8.39 $\pm$ 1.64	270 $\pm$ 51	276 $\pm$ 22	1.93 $\pm$ 0.34	133 $\pm$ 20	63 $\pm$ 5	12 $\pm$ 1	380 $\pm$ 24	448 $\pm$ 53
益阳青苎麻	10.2 $\pm$ 1.6	161 $\pm$ 20	339 $\pm$ 26	3.33 $\pm$ 0.39	63 $\pm$ 8	129 $\pm$ 19	29 $\pm$ 7	254 $\pm$ 16	314 $\pm$ 21
平江从莞麻	16.7 $\pm$ 2.4	170 $\pm$ 8	315 $\pm$ 43	1.02 $\pm$ 0.16	68 $\pm$ 7	239 $\pm$ 22	25 $\pm$ 3	393 $\pm$ 29	534 $\pm$ 82
长沙青叶麻	5.24 $\pm$ 0.81	200 $\pm$ 30	301 $\pm$ 20	0.78 $\pm$ 0.06	63 $\pm$ 13	60 $\pm$ 6	16 $\pm$ 1	280 $\pm$ 18	281 $\pm$ 25
大庸油漆麻	16.5 $\pm$ 3.0	128 $\pm$ 17	286 $\pm$ 16	1.70 $\pm$ 0.34	68 $\pm$ 5	96 $\pm$ 18	55 $\pm$ 2	348 $\pm$ 64	338 $\pm$ 39
安仁黄水麻	13.9 $\pm$ 2.3	223 $\pm$ 26	341 $\pm$ 50	0.93 $\pm$ 0.15	65 $\pm$ 6	161 $\pm$ 20	19 $\pm$ 1	273 $\pm$ 21	276 $\pm$ 46

表 6-6 Cd 处理下, 不同苎麻品种叶、茎和根中 Cd 含量 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$, mg kg^{-1})

Table 6-6 Concentrations of Cd in leaves, stems, and roots of different germplasms of *Boehmeria nivea* subjected to different concentrations of Cd soils for 8 weeks (mean $\pm$ S.E., $n = 4$, mg kg^{-1})

品种	叶			茎			根		
	Control	Cd15	Cd60	Control	Cd15	Cd60	Control	Cd15	Cd60
湘苎一号	0.02 $\pm$ 0.01	21 $\pm$ 4	70 $\pm$ 12	0.22 $\pm$ 0.01	32 $\pm$ 5	25 $\pm$ 4	0.25 $\pm$ 0.03	40 $\pm$ 4	57 $\pm$ 11
中苎一号	0.21 $\pm$ 0.03	13 $\pm$ 2	38 $\pm$ 4	0.16 $\pm$ 0.02	13 $\pm$ 4	15 $\pm$ 2	0.29 $\pm$ 0.05	25 $\pm$ 2	82 $\pm$ 13
汉寿肉麻	0.02 $\pm$ 0.01	15 $\pm$ 4	54 $\pm$ 11	0.11 $\pm$ 0.01	15 $\pm$ 2	23 $\pm$ 2	0.34 $\pm$ 0.02	21 $\pm$ 3	68 $\pm$ 14
安仁莞麻	0.32 $\pm$ 0.05	15 $\pm$ 1	80 $\pm$ 13	0.22 $\pm$ 0.05	15 $\pm$ 6	28 $\pm$ 3	0.56 $\pm$ 0.10	34 $\pm$ 4	87 $\pm$ 20
多倍体一号	0.08 $\pm$ 0.02	10 $\pm$ 0.5	50 $\pm$ 6	0.18 $\pm$ 0.04	23 $\pm$ 4	18 $\pm$ 2	0.49 $\pm$ 0.11	38 $\pm$ 6	150 $\pm$ 19
湘苎三号	0.08 $\pm$ 0.01	12 $\pm$ 2	58 $\pm$ 7	0.34 $\pm$ 0.06	13 $\pm$ 2	15 $\pm$ 1	0.15 $\pm$ 0.01	29 $\pm$ 3	126 $\pm$ 27
沅江野青麻	0.07 $\pm$ 0.01	15 $\pm$ 1	70 $\pm$ 9	0.25 $\pm$ 0.02	18 $\pm$ 3	20 $\pm$ 4	0.76 $\pm$ 0.21	21 $\pm$ 2	88 $\pm$ 13
浏阳大叶青	0.13 $\pm$ 0.02	13 $\pm$ 2	83 $\pm$ 17	0.16 $\pm$ 0.01	11 $\pm$ 1	53 $\pm$ 5	0.45 $\pm$ 0.09	22 $\pm$ 2	106 $\pm$ 17
隆回青麻	0.07 $\pm$ 0.00	20 $\pm$ 1	40 $\pm$ 3	0.05 $\pm$ 0.01	20 $\pm$ 2	25 $\pm$ 2	0.09 $\pm$ 0.01	30 $\pm$ 4	79 $\pm$ 9
益阳青苎麻	0.15 $\pm$ 0.01	15 $\pm$ 3	80 $\pm$ 10	0.99 $\pm$ 0.31	20 $\pm$ 3	28 $\pm$ 3	0.24 $\pm$ 0.03	30 $\pm$ 3	100 $\pm$ 6
平江从莞麻	0.35 $\pm$ 0.04	12 $\pm$ 1	63 $\pm$ 6	0.27 $\pm$ 0.05	18 $\pm$ 1	15 $\pm$ 1	0.27 $\pm$ 0.05	38 $\pm$ 6	129 $\pm$ 25
长沙青叶麻	0.15 $\pm$ 0.02	21 $\pm$ 2	60 $\pm$ 5	0.26 $\pm$ 0.08	10 $\pm$ 2	55 $\pm$ 6	0.74 $\pm$ 0.20	21 $\pm$ 1	48 $\pm$ 3
大庸油漆麻	0.58 $\pm$ 0.10	20 $\pm$ 2	45 $\pm$ 7	0.22 $\pm$ 0.06	17 $\pm$ 4	45 $\pm$ 7	0.74 $\pm$ 0.19	26 $\pm$ 4	64 $\pm$ 7
安仁黄水麻	0.02 $\pm$ 0.01	13 $\pm$ 1	58 $\pm$ 5	0.32 $\pm$ 0.07	20 $\pm$ 3	15 $\pm$ 1	0.24 $\pm$ 0.03	30 $\pm$ 3	79 $\pm$ 9

6.4 讨论

在中国,目前收集到的苎麻品种多达2000多份,广泛栽培的有十多个品种,因此如何选择的品种应用于重金属植物修复中尤其重要。

本实验从室内土壤实验的角度研究了在Pb、Zn和Cd污染土壤中,14种不同根型的苎麻品种的生长状况和富集特征,不同根型苎麻品种和同一根型苎麻品种表现出相似的生长情况,尽管在某些条件下显示出相当的差异。深根型品种的茎干重一般比中根型和浅根型高,但只是在Pb处理条件下达到显著差异($p < 0.05$)。

本研究中,即使在高浓度重金属污染土壤处理中,所有苎麻品种地上部分叶和茎的Pb、Zn和Cd含量平均达到96和58、262和130、60和27 mg kg^{-1} ,并且所有苎麻品种的大部分重金属主要集中于根部,从整个植株来看重金属含量根>茎>叶。对于大部分苎麻品种,地上部分Cd含量都高于土壤中Cd含量。这样的重金属吸收特征无法达到由Reeves (1992)提出的超富集植物标准。但是苎麻的地上部分年生物量在栽培管理合理时可以达到每公顷18-21吨,苎麻种植于重金属污染,其经济性状和纤维产量与种植于非污染的土壤中相比并没有降低,并且只有极少数的重金属富集在具有经济价值的原麻中,在一定程度上可以弥补其重金属含量偏低的劣势(代剑平等,2003;许英等,2005)。

不同根型苎麻品种对Pb、Zn和Cd吸收表现出相似的吸收特征,其根、茎和叶的Pb、Zn和Cd吸收无显著差异。同时同种根型苎麻品种Pb、Zn和Cd的吸收在大多数情况下也无显著差异($p < 0.05$) (表6-7)。结合前面章节实验的结果,我们已经证实苎麻对Pb、Zn和Cd具有先天耐性,因此我们可以选择生长迅速、生长量大和经济性状好的苎麻品种(一般情况下深根型品种较好)应用于重金属污染土壤的修复中,达到环境治理与效益的双赢,在重金属污染土壤的植物修复过程中为农民带来一定的经济效益。

第7章 苎麻-包膜型 EDTA-滴灌技术修复重金属污染土壤的效率和环境风险评估

7.1 引言

如前所述,苎麻对 Pb、Zn 和 Cd 具有先天耐性,并且不同根型的苎麻品种根、茎和叶的 Pb、Zn 和 Cd 吸收无显著差异且同种根型苎麻品种 Pb、Zn 和 Cd 的吸收在大多数情况下也无显著差异。因此我们应选择生长迅速、生长量大和经济性状好的苎麻品种用于重金属污染土壤的修复中,一般情况下深根型品种较好。在已有的利用苎麻清除土壤中的 Cd 和 Hg 的大田试验中,利用苎麻吸收作用使土壤 Cd 含量每降低 1 mg kg^{-1} 需要 21-91 年(王凯荣等, 1998),效果并不理想,主要原因是苎麻组织内重金属含量偏低,并且大部分重金属主要集中于苎麻根部(龙育堂等, 1994; 林匡飞等, 1996; 许英等, 2005, 2006)。但是这些研究却得到了一个令人欣慰的结果,土壤中 Cd 含量 100 mg kg^{-1} 以下时,苎麻产量和纤维品质基本没有受到重金属的影响,土壤中低浓度 Cd 甚至对苎麻有增产效应;土壤中 Cd 含量 200 mg kg^{-1} ,原麻产量减产 7%;在极严重污染条件下(土壤中 Cd 含量 400 mg kg^{-1}),苎麻生长指标和经济指标与对照相比减至 85%左右(林匡飞等, 1996),这些结果对于污染条件下其经济价值的体现尤为重要。

土壤中生物可提取的重金属含量是决定植物重金属吸收的主要因素之一。螯合剂能显著提高土壤溶液中重金属的浓度,而提高植物的重金属吸收(Brooks, 1998; Salt *et al.*, 1998)。EDTA 是最广泛应用的螯合剂,与多种金属能形成稳定的螯合物。其中,EDTA 对植物 Pb、Zn 的吸收促进效果尤为显著。但是 EDTA 不易降解,因此存在极大的环境风险。

低修复效率和高环境风险是螯合剂诱导植物提取法修复重金属污染土壤存在的主要问题,其环境风险主要体现在对植物生长和土壤微生物的负面影响以及对地下水的污染。因此开发有效、安全的螯合剂和强化植物修复技术是目前螯合剂诱导提取法成功的前提和关键。应用包膜型控释螯合剂用于植物修复可能是解决此问题的重要途径(Matheson, 2002; Li *et al.*, 2005)。包膜技术在农业

生产中广泛使用，最普及地应用是包膜肥料。本研究引入包膜型 EDTA，与以往研究不同的是，依据植物生长规律来确定包膜 EDTA 的释放期。借用包膜肥料的成熟测试指标，通过水溶实验，确定硅酸盐为膜材，包膜厚度 0.15-0.20 mm，固化期 30 天制备包膜型 EDTA。本研究同时利用农业上常用的滴灌技术模拟降雨过程，以便真实地反映出淋溶过程。本实验的目的是：

- 1) 比较不同耐旱能力的苎麻品种对淋溶的影响；
- 2) 比较不同形态 EDTA（水溶态、固态和包膜状态）对苎麻重金属吸收的影响，并评估这三种形态 EDTA 的环境风险；
- 3) 评估滴灌技术在土柱试验和植物修复中的作用。



图 7-1 包膜型 EDTA

Fig. 7-1 Coated capsule EDTA

7.2 材料与方法

7.2.1 实验土壤

试验土壤取自广东省乐昌铅锌矿周边污染农田，位于乐昌市东四公里，属亚热带气候，年降雨量 1500 mm。农田土壤由于长期受到大气和选矿废水污染，比此范围内未受污染的农田土壤含有极高的 Pb、Cd、Zn，其含量超过《土壤环境质量标准》三级标准的浓度限值（表 1-1），足以引起金属淋溶而污染地下水（表 7-1）。土壤密度为 1.3 t m^{-3} 及田间持水量 $0.35 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ 。

土壤分三层（0-20, 20-40, 40-70 cm）取回带回试验室，风干后磨碎，过 2 mm 筛，以每公斤土壤 1 克无机肥（N : P : K = 15 : 15 : 15）的比例分层充分混合用于下面的实验。

7.2.2 实验方法

7.2.2.1 土柱实验

根据土壤在野外的上下次序，向内径 16 cm，80 cm 长的聚氯乙烯（Polyvinyl Chloride, PVC）塑料管中填入 70 cm 的乐昌污染土，共 56 根 PVC 管用

于以下的实验中。每根PVC管中平均加入15公斤土壤，其中0-20、20-40和40-70 cm层各加入4、4和7公斤土壤。从表 7-1来看，每根管中Pb、Zn和Cd的总量为3388 mg、3885 mg和6.8 mg。每根管底部放置直径25 cm，高5 cm的塑料盘来收集淋溶液。2007年6月8号到8月24日在中山大学温室进行以下土柱实验。

表 7-1 乐昌污染农田土壤的理化性质 (平均值 $\pm$ 标准误, $n=4$)

Table 7-1 Properties of soil in the column experiment collected near Lechang Pb/Zn mine (mean $\pm$ S.E., $n=4$)

参数	土层深度 (cm)		
	0-70		
pH	6.02 $\pm$ 0.32		
有机质 (%)	4.58 $\pm$ 0.73		
CEC (c mol kg ⁻¹)	7.2 $\pm$ 2.1		
土壤结 构 (%)	45.1 $\pm$ 3.8		
<2 μ m	23.6 $\pm$ 2.0		
<16 μ m	21.3 $\pm$ 3.2		
<50 μ m			
	0-20	20-40	40-70
Cd (mg kg ⁻¹)	1.26 $\pm$ 0.10	0.27 $\pm$ 0.01	0.10 $\pm$ 0.06
Cu (mg kg ⁻¹)	256 $\pm$ 10	86 $\pm$ 8	62 $\pm$ 15
Mn (mg kg ⁻¹)	3215 $\pm$ 382	1530 $\pm$ 116	782 $\pm$ 28
Ni (mg kg ⁻¹)	410 $\pm$ 25	111 $\pm$ 9	68 $\pm$ 8
Pb (mg kg ⁻¹)	666 $\pm$ 2	93 $\pm$ 5	50 $\pm$ 2
Zn (mg kg ⁻¹)	564 $\pm$ 2	162 $\pm$ 2	140 $\pm$ 3

实验一：

选取均为深根型苎麻品种中苎一号（高耐旱性）和安仁莞麻（低耐旱性）幼苗种植于24根土壤管中，每管种植4棵苎麻苗。两个品种的详情见表 6-1。种植60天后，参照Robinson等（1999）将EDTA [EDTANa₂(H₂O)₂]溶于少量水后缓慢加入到土壤管中，浓度为1.25或2.5 mmol EDTA kg⁻¹土壤（无特别说明，EDTA均以溶液形态加入）。试验分为6个处理：中苎一号，无EDTA；安仁莞麻，无EDTA；中苎一号，加入1.25或2.5 mmol kg⁻¹ EDTA；安仁莞麻，加入1.25或2.5 mmol kg⁻¹ EDTA。每个处理重复四次。EDTA加入前，根据需要正常浇水，淋溶液移除。EDTA加入后，每天每管中以滴灌方式加入400 ml水，滴灌时间为约24

小时。每天收集淋溶液并记录体积 (ml)，14天后收获植物。



图 7-2 土柱试验和滴灌系统

Fig. 7-2 Soil column experiment and drip irrigation



图 7-3 土柱试验中淋溶液收集和植物的根部生长

Fig. 7-3 Root elongation of ramie and collection of leachates in soil column experiment

实验二：

种植4棵苎麻品种中苎一号幼苗于每根土壤管，共32根土壤管用于下面实验。种植60天后，将EDTA [$\text{EDTANa}_2(\text{H}_2\text{O})_2$]溶于少量水后缓慢加入到土壤管中，浓度为1.25或2.5 mmol EDTA kg^{-1} 土壤，同时将2.5 mmol EDTA kg^{-1} 以固体EDTA (solid EDTA) 或包膜EDTA (coated EDTA) 形态均匀混入到表层土壤中 (0-20 cm)。试验分为8个处理：无植物，无EDTA；无植物，加入1.25 or 2.5 mmol kg^{-1} EDTA；中苎一号，无EDTA；中苎一号，加入1.25或2.5 mmol kg^{-1} EDTA；中苎一号，加入2.5 mmol kg^{-1} 固体EDTA或包膜EDTA。每个处理重复四次。EDTA加入前，植物正常浇水，淋溶液移除。EDTA加入14天后收获植物，收获后植物继续生长62天后再次收获。第一次收获前，每天每管中以滴灌方式加入330 ml水，

滴灌时间约24小时；第一次收获后，每两天每管中以滴灌方式加入330 ml水，滴灌时间约24小时。收集淋溶液并记录体积 (ml)，共收集45次 (天)。每次收集时，不同处理及重复均收集30 ml淋溶液，加少量HNO₃保存供重金属分析。按照收集淋溶液的时间序列，用土壤溶液提取器 (soil solution extractor) 收集土壤溶液。土壤温度是间接反映土壤微生物活动频繁程度的重要指标。植物第一次收获后，在0-20 cm土层插入温度计，每隔3天记录2.5 mmol EDTA不同形态处理下的土壤温度。以EDTA溶液形态为参照，不同处理时温度差值间接地反映出土壤微生物的活动情况。第二次收获后，从表层土壤5 cm开始，每隔10 cm收集土壤，共收集6层土壤。

表 7-2 地表水环境质量重金属项目标准限值 (GB3838-2002, 标准 II 和 III 应用到本研究中)

Table 7-2 Chinese environmental quality standard for different grades of surface water (only relative metal contents are listed in this Table, standard of II and III be applied the leachate experiment) (China State Bureau of Environmental Protection Bureau, 2002)

限值 (mg l ⁻¹)	I*	II	III	IV	V
Pb	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
Zn	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
Cd	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
Cu	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0
Mn	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-

*依据地表水水域环境功能和保护目标，按功能高低依次划分为五类：I类：主要适用于源头水、国家自然保护区；II类：主要适用于集中式生活饮用水地表水源地一级保护区、珍稀水生生物栖息地、鱼虾类产卵场、仔稚幼鱼的索饵场等；III类：主要适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区、鱼虾类越冬场、洄游通道、水产养殖区等渔业水域及游泳区；IV类：主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区；V类：主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

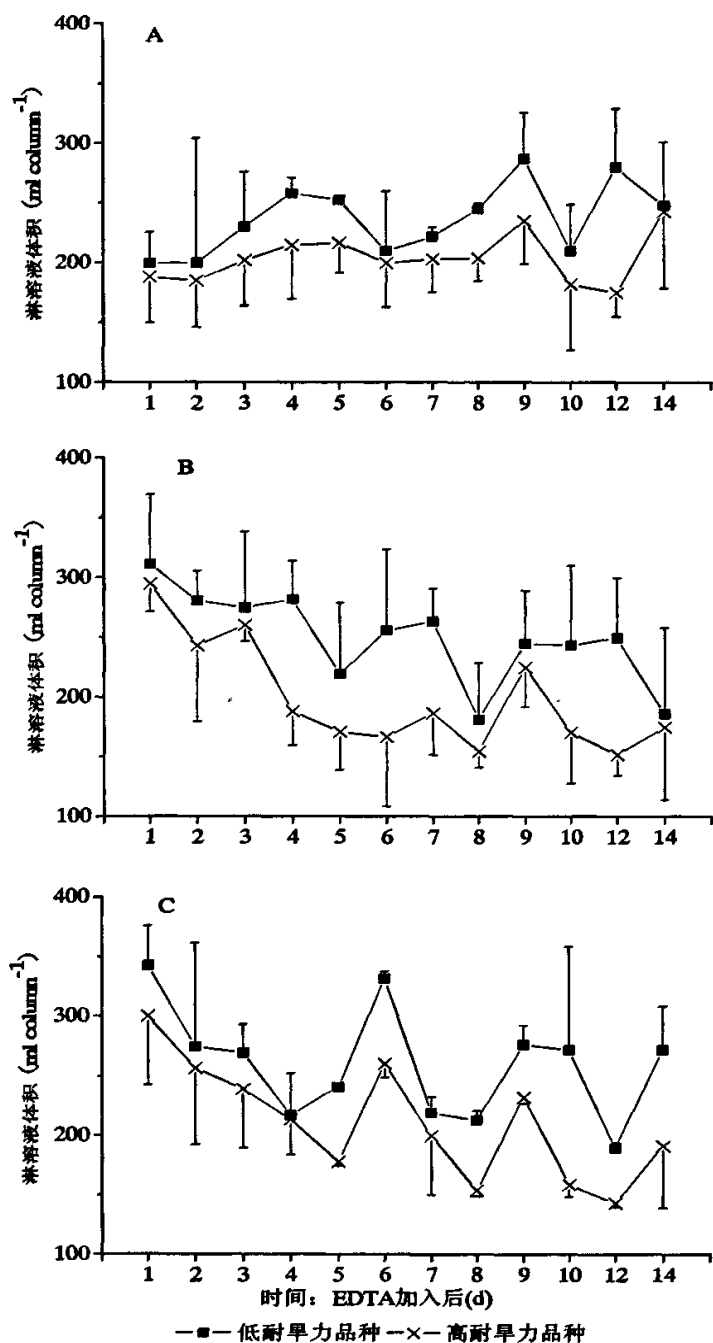


图 7-4 高耐旱能力和低耐旱能力苎麻品种对淋溶的影响。每天每根土柱以滴灌技术加入 400 ml 水, A: 对照; B: 1.25 mmol EDTA; C: 2.5 mmol EDTA (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Fig. 7-4 Volumes of leaching solution (ml column⁻¹) in column leaching experiment without (A) or with 5 (B), and 10 (C) mmol EDTA kg⁻¹ soils (mean $\pm$ S.E., $n = 4$). Each column was watered with 400 ml in 24 hrs by means of drop irrigation

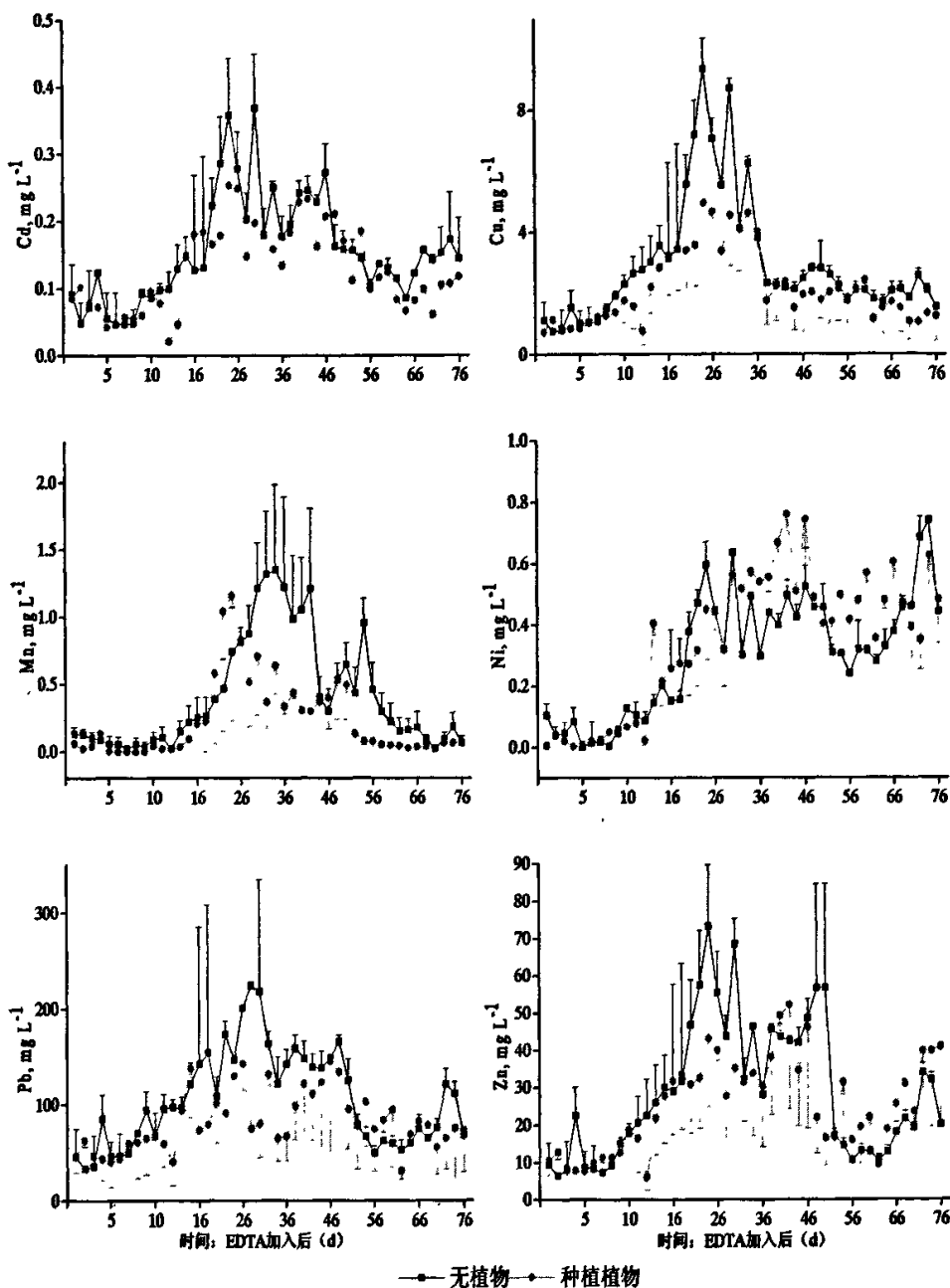


图 7-5 $1.25 \text{ mmol kg}^{-1}$ EDTA 对淋溶液中 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响, 土柱长度为 80 cm, 植物在 EDTA 加入 14 天和 76 天收获 (mg L^{-1} , 平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Fig. 7-5 Concentration (mg L^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 4$) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in leachate from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with $1.25 \text{ mmol EDTANa}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ per kg soil in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted

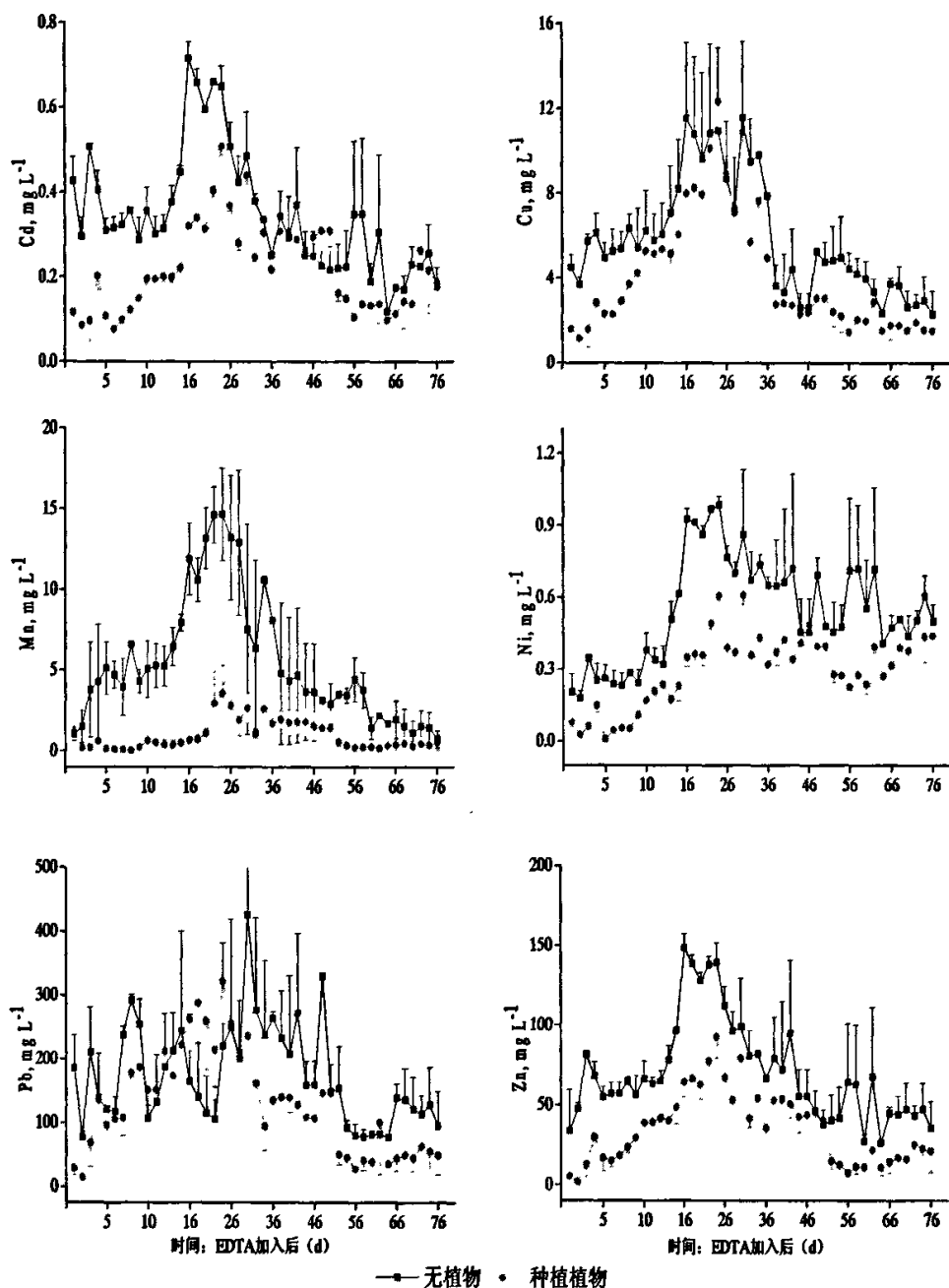


图 7-5 2.5 mmol kg⁻¹ EDTA 对淋溶液中 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响, 土柱长度为 80 cm, 植物在 EDTA 加入 14 天和 76 天收获 (mg L⁻¹, 平均值 ± 标准误, n = 4) (接上页)

Fig. 7-5 Concentration (mg L⁻¹, mean ± S.E., n = 4) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in leachate from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with 2.5 mmol EDTA·Na₂(H₂O)₂ per kg soil in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted (Continued)

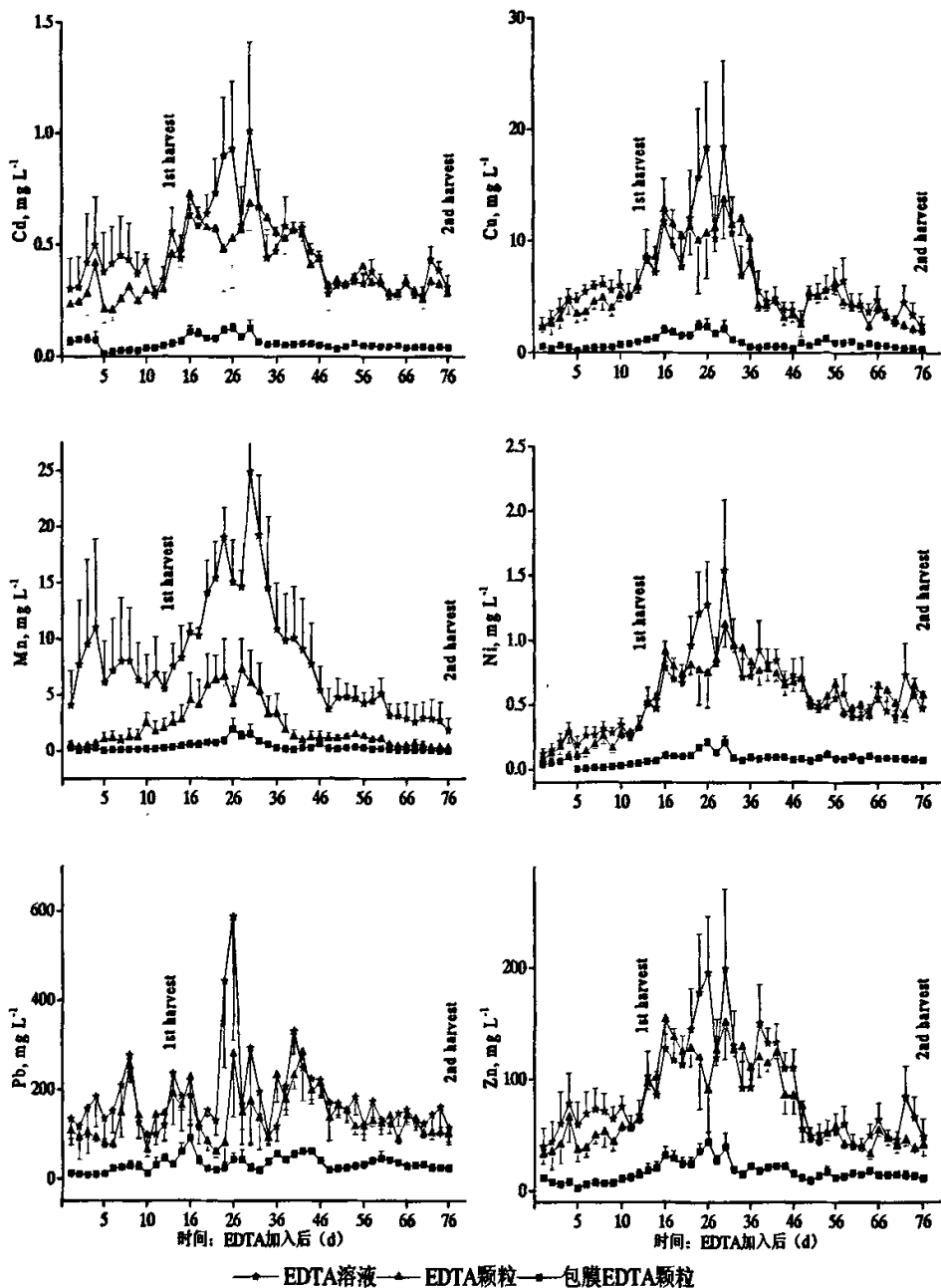


图 7-6 不同形态 EDTA (浓度 2.5 mmol kg^{-1}) 对淋溶液中 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响, 土柱长度为 80 cm, 植物在 EDTA 加入 14 天和 76 天收获 (mg L^{-1} , 平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Fig. 7-6 Concentration (mg L^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 4$) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in leachate from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with $2.5 \text{ mmol EDTA Na}_2\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2$ per kg soil in the form of liquid solution, capsule, and coated capsule in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted

7.2.2.2 分析方法

植物收获后，分为叶、茎、麻皮，70 °C烘干后称量干重。苎麻根生长旺盛，在本实验中最长根长甚至超过了70 cm，难以收集，因此第二次收获时只采集0-20 cm的须根用于重金属分析。硝酸-高氯酸法消化植物，ICP-AES测定根、茎、叶和皮中Cd、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn的含量。0.11 M醋酸（CH₃COOH）提取土壤以测定土壤中可提取态重金属。其它分析方法见3.2.2.2。ICP-AES的检出限为（以mg kg⁻¹计）：Cd, 0.05; Cu, 0.20; Mn, 0.60; Ni, 0.10; Pb, 0.10; Zn, 0.10。

7.2.2.3 数据处理

数据以SPSS 13.0处理。单因素方差分析和多重比较采用ANOVA LSD法，显著性水平取 $p < 0.05$ 。

7.3 结果与分析

7.3.1. 不同耐旱能力苎麻品种的重金属吸收及对淋溶的影响（实验一）

种植高耐旱苎麻品种中苎一号所产生的淋溶液体积显著小于种植低耐旱品种安仁莞麻（ $p < 0.001$ ，图 7-4）。不管种植中苎一号或安仁莞麻，一旦加入EDTA，淋溶液体积高于土壤中无EDTA时，但差异并不显著。而且随着EDTA加入时间，各处理内淋溶液体积并无显著差异。

中苎一号和安仁莞麻的Pb、Zn、Cu、Mn和Ni的吸收特征相似（Cd未检出）。EDTA加入后，植物的重金属吸收增加，并且EDTA浓度增加植物重金属吸收也增加。特别是当EDTA浓度为2.5 mmol kg⁻¹，中苎一号的Pb和Zn的吸收比未加入EDTA时增加显著，其含量分别为248和167 mg kg⁻¹，为正常土壤中的15和4倍。

7.3.2 EDTA对土壤淋溶的影响（实验二）

未加入EDTA处理中，淋溶液中未能检出重金属，在EDTA所有处理中，重金属，Cd、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb和Zn均检出（图 7-5和图 7-6）。

7.3.2.1 EDTA对土壤淋溶的影响：不同浓度EDTA溶液处理

当加入1.25和2.5 mmol EDTA于土壤时，淋溶液中Cd、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb和Zn浓度均高于中国地表水中所允许的重金属含量（表 7-2和图 7-5）。第一次收获前，淋溶液中重金属浓度通常在加入EDTA后1-3天内达到峰值，而且在第一次收获后，相当长的时间内淋溶液中重金属浓度仍然很高。

每次在土壤管中加入330 ml水，共取45次淋溶液。每次淋溶液的体积平均值为：无植物，1.25 mmol EDTA为170 ml；无植物，2.5 mmol EDTA为166 ml；中苎一号，1.25 mmol EDTA为107 ml；中苎一号，2.5 mmol EDTA为141 ml。如果以淋溶液中重金属浓度的平均值来看，1.25 mmol EDTA时，种植物与不种植物Cd总淋溶量为0.84 mg和1.05 mg，相当于土壤中Cd有12.3%和15.3%被淋溶。加入土壤中EDTA浓度增加到2倍时（即2.5 mmol EDTA），Cd总淋溶量比1.25 mmol EDTA增加1.4倍左右，分别为1.24 mg和1.46 mg，相当于土壤中Cd有18.2%和21.5%被淋溶。

加入EDTA比未加入时显著增加土壤溶液中重金属浓度，尤其是Pb和Zn的浓度（图 7-4），因此更加增加了淋溶Pb和Zn的风险。1.25 mmol EDTA时，种植物与不种植物Pb总淋溶量为545 mg和723 mg，相当于土壤中Pb有16.1%和21.4%被淋溶。而加入2.5 mmol EDTA时，种植物与不种植物处理下土壤中Pb有21.2%和22.8%被淋溶。

7.3.2.2 EDTA对土壤淋溶的影响：不同形态EDTA处理

2.5 mmol 固体EDTA加入时，淋溶液中Cd、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb和Zn浓度大多数情况下都低于2.5 mmol EDTA以溶液加入时，但两者差异并不显著，并且两者都高于中国地表水中所允许的重金属含量（图 7-6）。同样浓度的包膜EDTA加入时，尽管土壤溶液中重金属浓度与其它处理无显著差异，但是淋溶液中所有重金属浓度都明显低于EDTA以其它形式加入的处理，其浓度平均为：0.06 mg Cd kg⁻¹，0.94 mg Cu kg⁻¹，0.37 mg Mn kg⁻¹，0.08 mg Ni kg⁻¹，32.81 mg Pb kg⁻¹，17.07 mg Zn kg⁻¹，总淋溶量为（平均淋溶体积为122 ml）：0.30 mg Cd，4.44 mg Cu，1.80 mg Mn，0.42 mg Ni，167 mg Pb，85 mg Zn。在整个实验周期内，

包膜EDTA处理时土壤中仅有4.94% Pb、2.19% Zn和4.43% Cd被淋溶，只相当于其它形态EDTA处理的五分之一甚至更少。

7.3.3 土壤重金属变化及EDTA对土壤微生物的影响

在最初的5-10天，固体EDTA处理和水溶态EDTA处理时，土壤溶液中的可提取态重金属浓度要高于包膜型EDTA处理，过了这个阶段，情况正好相反，反映出包膜型EDTA的缓释效果明显（图 7-7）。

实验前，土壤重金属中重金属总的趋势是由上至下减小，表层土壤（0-20 cm）重金属明显高于下面两层土壤。各处理实验后，因为不断淋溶的原因表层土壤总重金属浓度降低，部分被下层土壤截留，另一部分通过淋溶液流失，但是这个变化并不显著。在大多数情况下，由于EDTA的加入，最下层土壤的生物可利用性的重金属量增加，特别是Cu、Pb和Zn，这可能是根系阻挡了部分EDTA，而使根区的重金属活性增加（图 7-8和图 7-9）。

土壤温度作为土壤微生物活动情况的间接指标，土壤温度高反映其活动频繁（Tandy *et al.*, 2004）。固体EDTA和包膜EDTA处理的土壤温度较EDTA溶液高，反映出这两种形态EDTA处理比EDTA溶液处理对微生物的影响更小。但是固体EDTA处理在大多数时间也较包膜EDTA高，这与预想的并不一致，可能是EDTA被淋溶到下层土壤的结果，因此应从多方面去检验EDTA对于土壤微生物的影响（图 7-10）。

7.3.4 EDTA对苎麻生物量的影响

考虑到第一周期时植物种植需要一段时间来恢复生长，并且两个生长周期时间大致相同，因此第二个生长周期（第二次收获）的地上部分干重总体来看比第一个生长周期（第一次收获）高。在第二生长周期内，各处理间叶、茎、麻皮干重无显著差异，显示出EDTA对于苎麻的生长影响较小（表 7-3）。

与茎相比，EDTA 处理对于叶和皮中重金属的吸收增加最显著。第一次收获时，EDTA 处理植物体内 Cu、Mn 和 Ni 含量与未经 EDTA 处理的对照组基本无差异，但 Cd、Pb 和 Zn 两者间有显著差异，尤其是 2.5 mmol EDTA 处理时。

考虑到加入 EDTA 后植物地上部分生物量均小于对照组，因此各处理间地上部分重金属积累时大致相同（表 7-4）。

第二次收获时，除包膜EDTA处理外，其余处理间苎麻地上部分重金属含量（除Cd外）比第一次收获时都有不同程度的降低，特别是地上部分重金属的积累（表 7-2）。麻皮中金属含量也有不同程度地增加，麻皮中Cd的含量甚至比第一次收获时还要高，这可能与Cd在土壤中的活性较高所致，但其相对生物量较小，因此对整体重金属的积累贡献较小。包膜EDTA处理时，无论是地上部分重金属含量还是积累量都与第一次收获时无显著差异，并且明显高于其它处理，特别是Cd、Pb和Zn。与对照相比，两次收获时，叶中Cd、Pb和Zn的含量增大了1.4和4.2、8和20、3和4倍，包膜EDTA的缓释效果得到很好的体现。

表 7-3 EDTA加入14天后，第一次收获时苎麻叶、茎和皮的Cd、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn浓度和地上部分的金属积累 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

 Table 7-3 Mean leaves, stems, and bark concentration (mg kg^{-1}) and accumulation ($\mu\text{g plant}^{-1}$) of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn by *Boehmeria nivea* (mean $\pm$ S.E., $n = 4$). Plants were grown in the metal contaminated soils for 8 weeks before applying EDTA and were harvested 14 days after the chelating agents application

处理	金属含量 (mg kg ⁻¹)			地上部分金属积累量(μg plant ⁻¹)
	叶	茎	皮	
Cd				
对照	0.60 a ± 0.10	0.80 b ± 0.12	1.00 b ± 0.17	12 b
1.25 mmol EDTA 溶液	0.68 a ± 0.36	1.62 ab ± 0.82	2.65 ab ± 0.38	27 a
2.5 mmol EDTA 溶液	1.46 a ± 1.20	2.42 a ± 1.66	4.62 a ± 0.35	28 a
2.5 mmol EDTA 颗粒	0.59 a ± 0.39	1.76 ab ± 1.19	2.82 ab ± 0.49	16 ab
2.5 mmol 包膜 EDTA	0.83 a ± 0.50	1.17 b ± 0.39	2.45 ab ± 0.25	19 ab
Cu				
对照	16 b ± 1.9	7 b ± 1.2	13 ab ± 6.9	173 a
1.25 mmol EDTA 溶液	28 a ± 4.5	11 b ± 4.2	10 b ± 0.4	254 a
2.5 mmol EDTA 溶液	35 a ± 4.1	22 a ± 0.1	18 a ± 5.4	288 a
2.5 mmol EDTA 颗粒	28 a ± 2.4	9 b ± 0.8	11 b ± 0.6	164 a
2.5 mmol 包膜 EDTA	27 a ± 1.2	10 b ± 0.5	12 b ± 0.5	248 a
Mn				
对照	21 c ± 1.6	2 c ± 0.3	19 a ± 3.4	185 b
1.25 mmol EDTA 溶液	50 ab ± 8.5	8 bc ± 1.7	23 a ± 0.6	376 ab
2.5 mmol EDTA 溶液	57 a ± 3.3	9 bc ± 2.8	19 a ± 3.4	314 ab
2.5 mmol EDTA 颗粒	35 bc ± 8.4	10 ab ± 1.7	18 a ± 2.3	204 ab
2.5 mmol 包膜 EDTA	49 ab ± 3.9	17 a ± 4.0	20 a ± 1.9	445 a
Ni				
对照	222 a ± 7	9 c ± 1.7	32 c ± 1.8	1542 a
1.25 mmol EDTA 溶液	212 a ± 38	32 a ± 2.1	74 a ± 7.1	1520 a
2.5 mmol EDTA 溶液	285 a ± 41	30 ab ± 5.8	58 b ± 1.8	1435 a
2.5 mmol EDTA 颗粒	265 a ± 50	21 b ± 0.8	78 a ± 2.9	1273 a
2.5 mmol 包膜 EDTA	307 a ± 121	18 b ± 1.8	55 b ± 0.9	1503 a
Pb				
对照	18 c ± 3	4 b ± 0.3	4 b ± 1.1	143 b
1.25 mmol EDTA 溶液	117 b ± 16	7 ab ± 0.8	7 ab ± 1.7	653 ab
2.5 mmol EDTA 溶液	201 a ± 24	9 ab ± 2.1	13 a ± 0.7	825 a
2.5 mmol EDTA 颗粒	142 ab ± 30	12 a ± 3.7	12 a ± 4.3	659 ab
2.5 mmol 包膜 EDTA	147 ab ± 33	8 ab ± 1.1	9 ab ± 0.1	725 a
Zn				
对照	43 c ± 2	15 b ± 2.6	22 ab ± 3.6	448 b
1.25 mmol EDTA 溶液	103 b ± 10	18 b ± 3.0	19 b ± 0.6	667 ab
2.5 mmol EDTA 溶液	171 a ± 7	25 a ± 1.2	23 ab ± 0.2	826 a
2.5 mmol EDTA 颗粒	121 b ± 15	19 b ± 0.6	29 a ± 3.0	625 ab
2.5 mmol 包膜 EDTA	126 b ± 15	19 ab ± 2.4	29 a ± 3.8	786 ab

表 7-4 EDTA加入76天后, 第二次收获时苎麻根、叶、茎和皮的Cd、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn浓度和地上部分的金属积累 (平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Table 7-4 Mean leaves, stems, and bark concentration (mg kg^{-1}) and accumulation ($\mu\text{g plant}^{-1}$) of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn by *Boehmeria nivea* (mean $\pm$ S.E., $n = 4$). Plants were grown in the metal contaminated soils for 8 weeks before applying EDTA and were re-harvested 76 days after the chelating agents application

处理	金属含量 (mg kg ⁻¹)			地上部分金属积累量 (μg plant ⁻¹)
	叶	茎	皮	
Cd				
对照	0.45 b ± 0.10	0.80 a ± 0.12	0.55 b ± 0.17	11 b
1.25 mmol EDTA 溶液	1.58 a ± 0.52	0.71 a ± 0.42	4.84 ab ± 1.85	26 ab
2.5 mmol EDTA 溶液	1.39 a ± 0.22	1.31 a ± 0.54	5.54 a ± 1.61	25 ab
2.5 mmol EDTA 颗粒	1.64 a ± 0.67	1.61 a ± 0.69	5.30 a ± 1.70	38 a
2.5 mmol 包膜 EDTA	1.90 a ± 0.59	2.07 a ± 1.50	5.93 a ± 1.37	49 a
Cu				
对照	13 b ± 2.1	4 b ± 1.2	6 b ± 0.9	173 b
1.25 mmol EDTA 溶液	12 b ± 2.9	6 b ± 1.3	7 b ± 0.7	154 b
2.5 mmol EDTA 溶液	14 b ± 0.8	10 b ± 0.8	8 b ± 1.8	144 b
2.5 mmol EDTA 颗粒	18 ab ± 1.9	10 b ± 1.2	8 b ± 2.4	205 b
2.5 mmol 包膜 EDTA	21 a ± 2.7	23 a ± 5.6	15 a ± 2.3	407 a
Mn				
对照	16 b ± 2.0	3 b ± 0.2	2 c ± 0.3	173 b
1.25 mmol EDTA 溶液	14 b ± 0.3	3 b ± 0.2	6 bc ± 0.7	149 b
2.5 mmol EDTA 溶液	16 b ± 1.8	5 b ± 0.5	7 b ± 0.5	141 b
2.5 mmol EDTA 颗粒	17 b ± 1.9	6 ab ± 1.1	8 ab ± 0.9	179 b
2.5 mmol 包膜 EDTA	50 a ± 19	10 a ± 3.4	29 a ± 2.7	624 a
Ni				
对照	219 a ± 7	22 b ± 4.9	8 c ± 1.7	2303 a
1.25 mmol EDTA 溶液	224 a ± 57	17 b ± 4.2	49 b ± 8	2212 a
2.5 mmol EDTA 溶液	267 a ± 11	42 a ± 1.8	50 b ± 2.2	2035 a
2.5 mmol EDTA 颗粒	235 a ± 15	41 a ± 1.6	58 b ± 6.4	2031 a
2.5 mmol 包膜 EDTA	303 a ± 48	29 ab ± 10	103 a ± 8.1	3137 a
Pb				
对照	13 b ± 1.1	4 c ± 1.1	4 b ± 2.3	162 b
1.25 mmol EDTA 溶液	12 b ± 5.1	16 a ± 2.4	11 a ± 0.8	209 b
2.5 mmol EDTA 溶液	27 b ± 3.6	21 a ± 0.8	7 ab ± 2.5	286 b
2.5 mmol EDTA 颗粒	31 b ± 4.8	20 a ± 1.0	8 ab ± 2.1	341 b
2.5 mmol 包膜 EDTA	251 a ± 45	22 a ± 4.5	12 a ± 2.8	2364 a
Zn				
对照	25 c ± 4.1	15 bc ± 2.9	11 b ± 1.2	369 b
1.25 mmol EDTA 溶液	26 c ± 6.5	14 c ± 5.3	15 b ± 2.1	325 b
2.5 mmol EDTA 溶液	62 b ± 6.1	25 a ± 0.3	12 b ± 0.3	554 b
2.5 mmol EDTA 颗粒	53 b ± 8.6	23 ab ± 1.0	14 b ± 2.7	524 b
2.5 mmol 包膜 EDTA	144 a ± 10.8	22 ab ± 5.2	23 a ± 2.3	1465 a

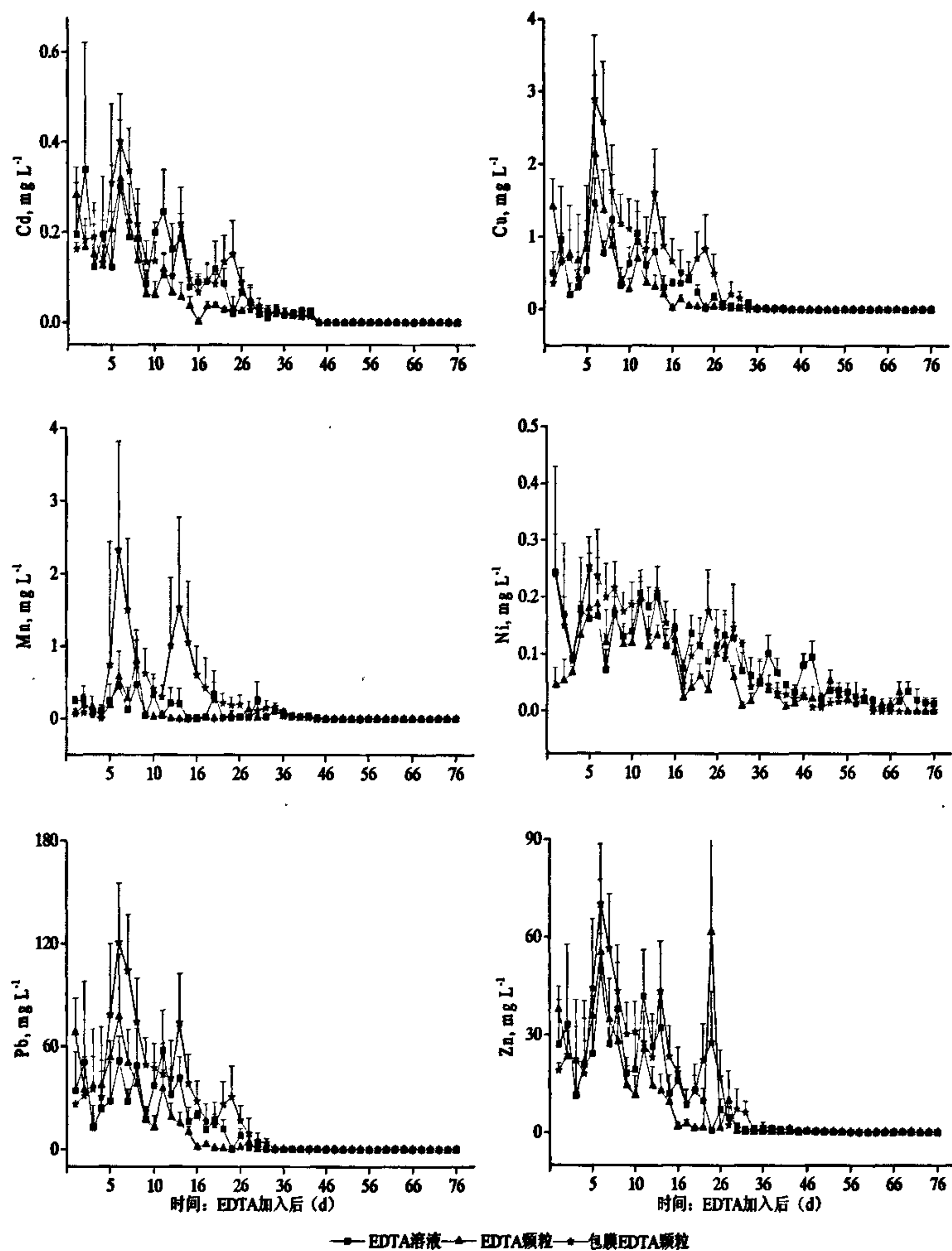


图 7-7 不同形态 EDTA (EDTA 颗粒、包膜 EDTA 颗粒和 EDTA 溶液, 浓度为 2.5 mmol kg^{-1}) 对土壤溶液中 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响 (mg kg^{-1} , 平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$)

Fig. 7-7 Concentration (mg kg^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 4$) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in soil solution from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with $2.5 \text{ mmol EDTANa}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ per kg soil in the form of liquid solution, capsule, and coated capsule in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted. Plants were harvested 14 days and re-harvested 76 days after EDTA added

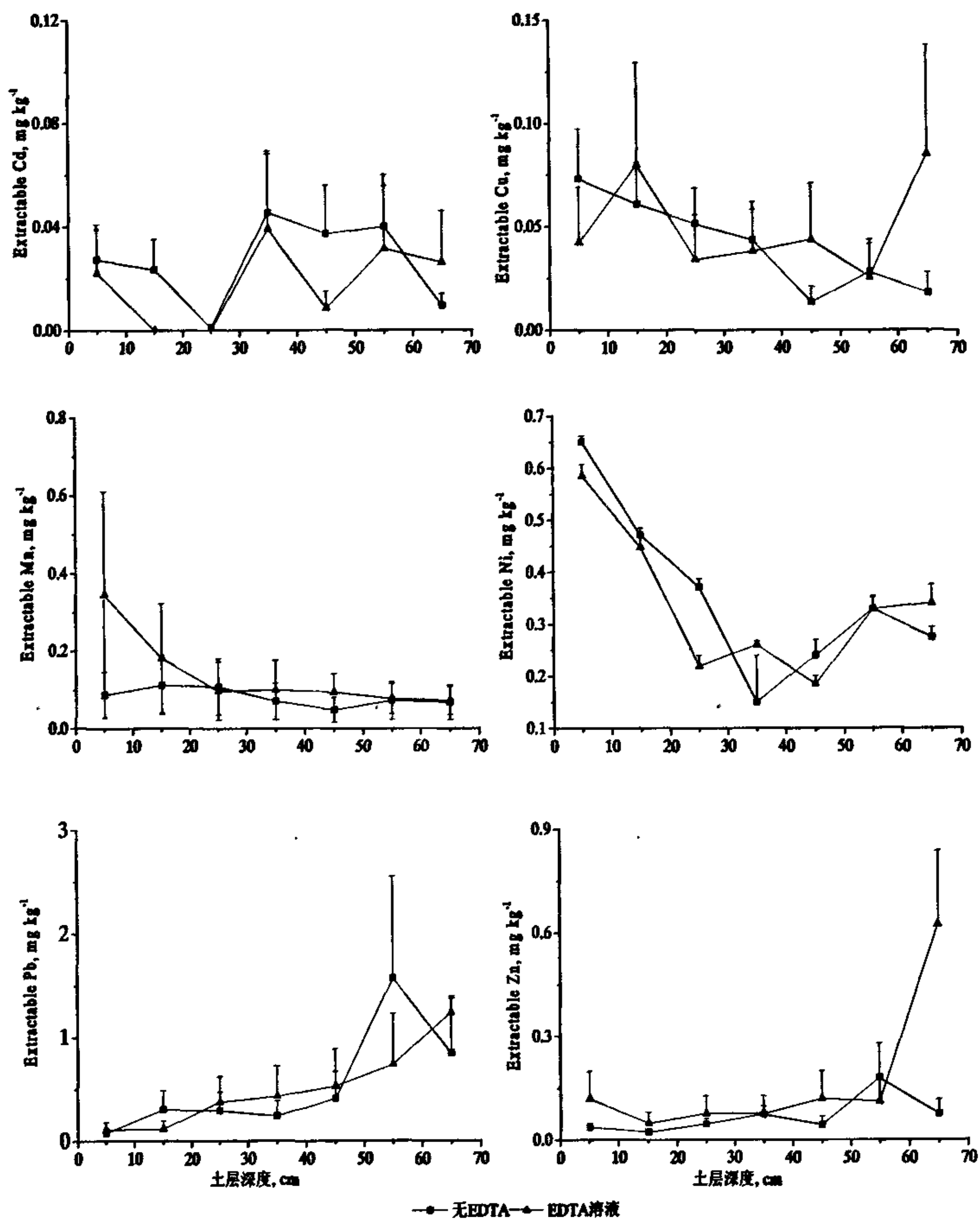


图 7-8 未种植物时, 加入或未加入 EDTA (浓度为 2.5 mmol kg⁻¹) 对不同层土壤中有效态 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响 (mg kg⁻¹, 平均值 ± 标准误, n = 4)

Fig. 7-8 Extractable concentration (mg kg⁻¹, mean ± S.E., n = 4) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in soil from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with 2.5 mmol EDTA Na₂(H₂O)₂ per kg soil in the form of liquid solution, capsule, and coated capsule in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted

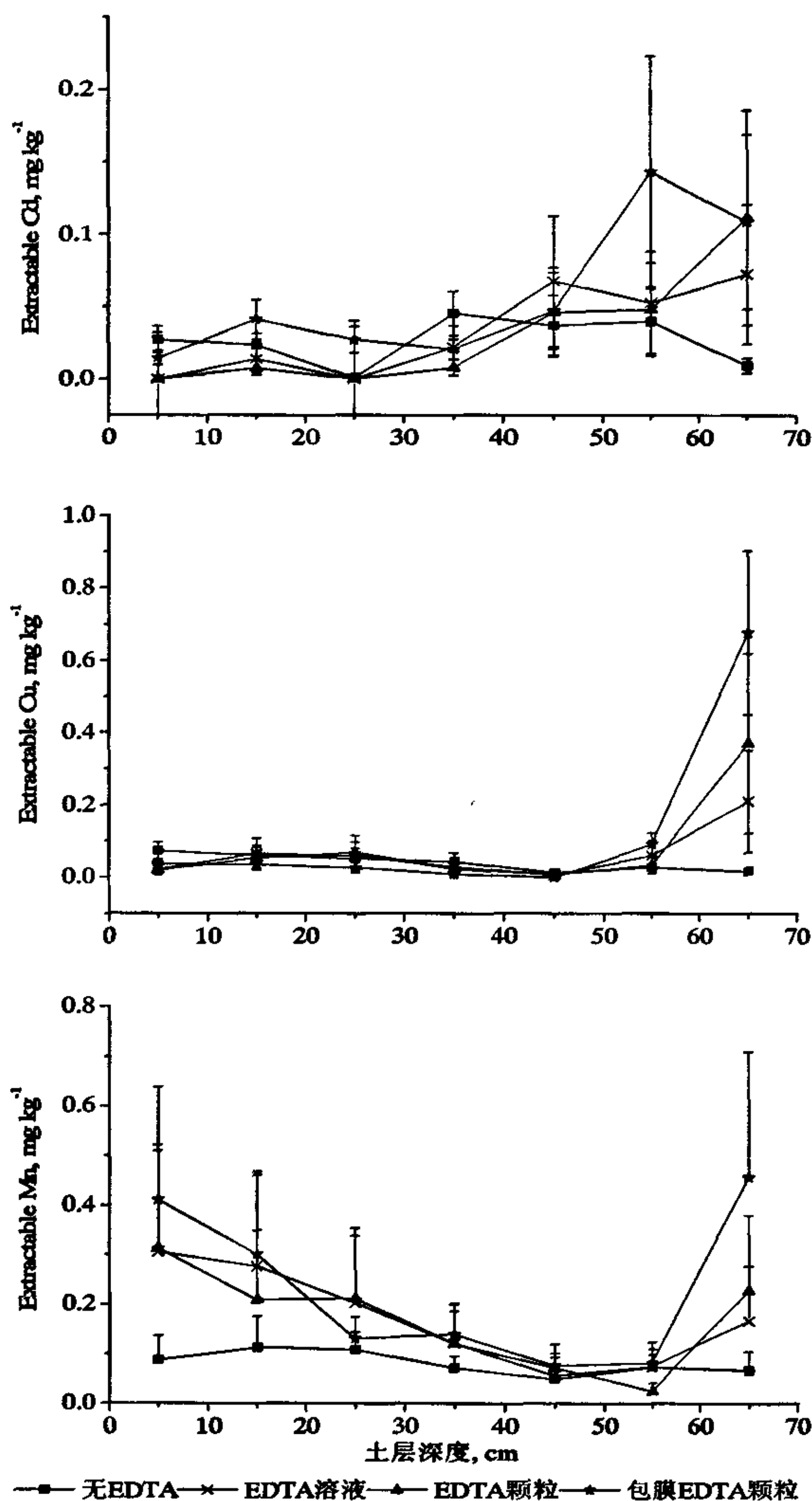


图 7-9 种植物时, 加入或未加入不同形态 EDTA (浓度为 2.5 mmol kg⁻¹) 对不同层土壤中有
效态 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响 (mg kg⁻¹, 平均值 ± 标准误, n = 4)

Fig. 7-9 Extractable concentration (mg kg⁻¹, mean ± S.E., n = 4) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in soil from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with 2.5 mmol EDTA Na₂(H₂O)₂ per kg soil in the form of liquid solution, capsule, and coated capsule in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted

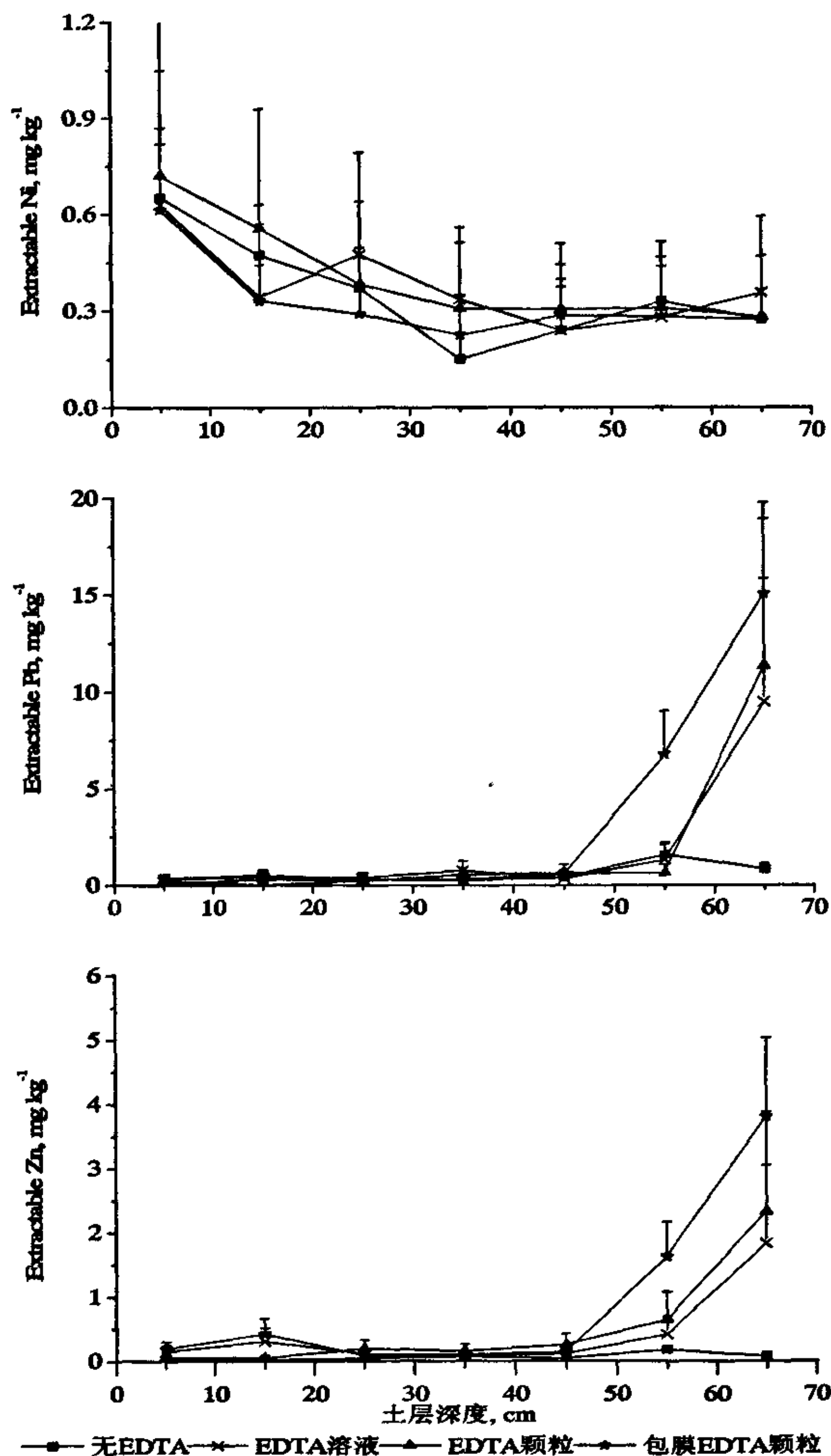


图 7-9 种植物时, 加入或未加入不同形态 EDTA (浓度为 2.5 mmol kg^{-1}) 对不同层土壤中有有效态 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn 的影响 (mg kg^{-1} , 平均值 $\pm$ 标准误, $n = 4$) (接上页)

Fig. 7-9 Extractable concentration (mg kg^{-1} , mean $\pm$ S.E., $n = 4$) of six heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in soil from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with $2.5 \text{ mmol EDTA Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ per kg soil in the form of liquid solution, capsule, and coated capsule in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted (Continued)

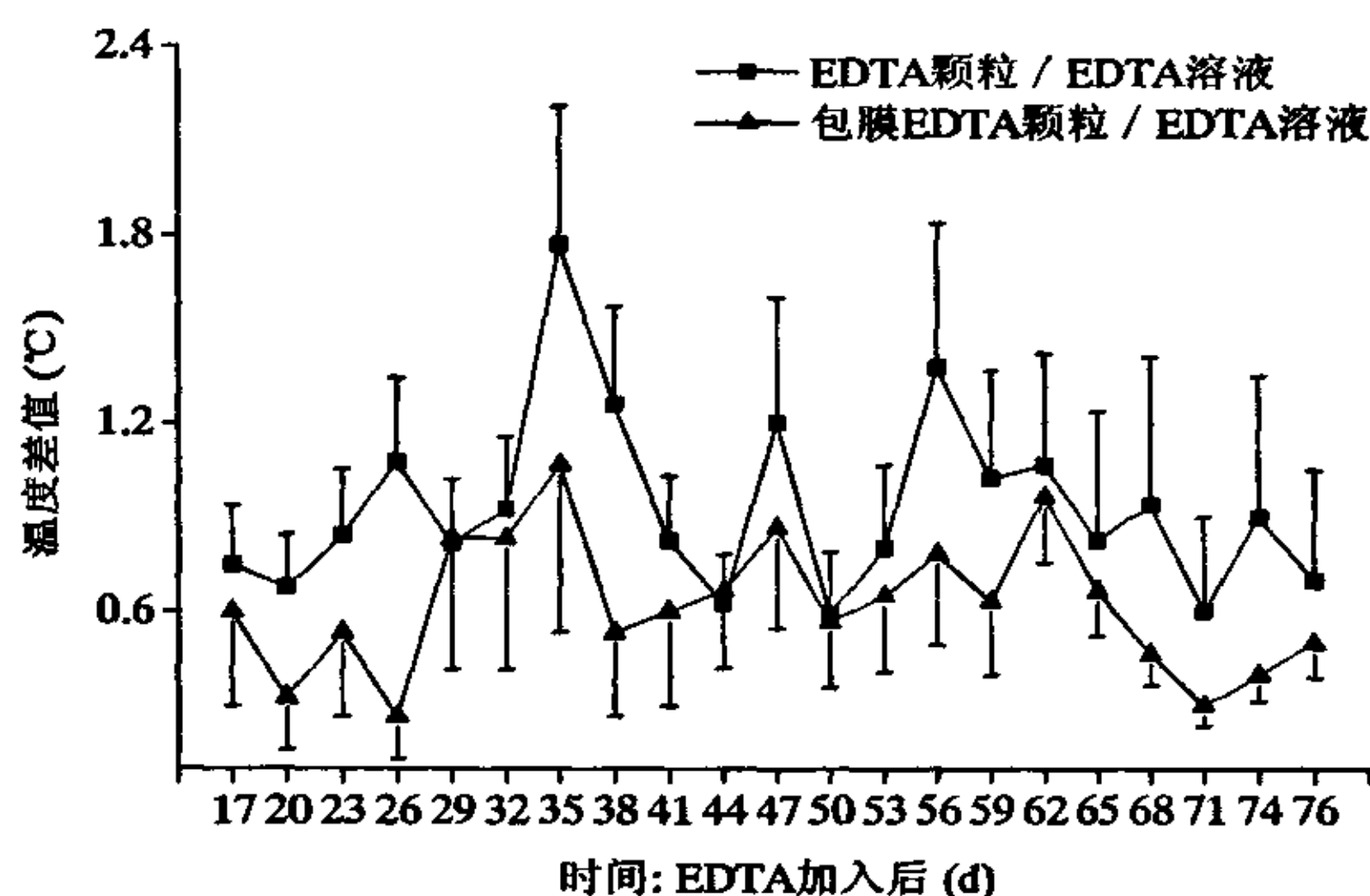


图 7-10 种植物时，加入不同形态 EDTA（EDTA 颗粒和包膜 EDTA 颗粒与 EDTA 溶液的差值，浓度为 2.5 mmol kg^{-1} ）对土壤温度的变化（平均值 $\pm$ 标准误， $n = 4$ ）

Fig. 7-10 Soil temperature (mean $\pm$ S.E., $n = 4$) of different treatments in soil from 80 cm long columns of Lechang Pb/Zn contaminated soils. Columns were treated with $2.5 \text{ mmol EDTANa}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ per kg soil in the form of liquid solution, capsule, and coated capsule in surface soil (0-20 cm) 60 days after ramie was planted

表 7-5 EDTA加入14天后和76天后，两次收获时时苎麻叶、茎和皮的生物量和地上部分总生物量（平均值 $\pm$ 标准误， $n = 4$, g plant^{-1} ）

Table 7-5 Dry weights of leaf, stem, and bark of *Boehmeria nivea* (mean $\pm$ S.E., $n = 4$, g plant^{-1})

处理	干重 (g plant^{-1})			
	叶	茎	皮	地上部分
第一次收获				
对照	6.36 a $\pm$ 0.90	8.30 a $\pm$ 1.20	3.55 a $\pm$ 0.17	18.20 a $\pm$ 0.47
1.25 mmol EDTA 溶液	4.85 a $\pm$ 0.64	5.67 ab $\pm$ 0.35	3.28 ab $\pm$ 0.10	13.79 abc $\pm$ 0.78
2.5 mmol EDTA 溶液	3.51 a $\pm$ 0.73	6.35 ab $\pm$ 0.43	2.73 bc $\pm$ 0.27	12.58 bc $\pm$ 0.70
2.5 mmol EDTA 颗粒	3.76 a $\pm$ 0.64	4.53 b $\pm$ 0.33	2.01 c $\pm$ 0.32	10.29 c $\pm$ 0.80
2.5 mmol 包膜 EDTA	4.72 a $\pm$ 1.73	7.61 a $\pm$ 1.50	3.06 ab $\pm$ 0.35	15.39 ab $\pm$ 3.47
第二次收获				
对照	9.60 a $\pm$ 1.46	7.36 a $\pm$ 2.50	3.09 a $\pm$ 0.59	20.04 a $\pm$ 4.21
1.25 mmol EDTA 溶液	8.29 a $\pm$ 1.54	5.83 a $\pm$ 1.23	3.15 a $\pm$ 0.63	17.27 a $\pm$ 3.25
2.5 mmol EDTA 溶液	6.74 a $\pm$ 0.78	3.88 a $\pm$ 0.57	1.82 b $\pm$ 0.04	12.44 a $\pm$ 1.11
2.5 mmol EDTA 颗粒	7.01 a $\pm$ 0.83	5.29 a $\pm$ 1.53	2.97 ab $\pm$ 0.21	15.27 a $\pm$ 1.03
2.5 mmol 包膜 EDTA	8.36 a $\pm$ 0.90	7.37 a $\pm$ 1.00	2.96 ab $\pm$ 0.31	18.69 a $\pm$ 2.15

7.4 讨论

7.4.1 苎麻修复重金属污染土壤的效率

乐昌污染农田表层土壤的 Pb、Zn 和 Cd 的平均含量为: 666、564 和 1.26 mg kg⁻¹, 均超过《土壤环境质量标准》三级标准的浓度限值 (Pb: 500 mg kg⁻¹; Zn: 500 mg kg⁻¹; Cd: 1.0 mg kg⁻¹)。如果要将表层土壤修复到三级标准之内, 则需要从土壤中提取 431.6 kg ha⁻¹ Pb, 166.4 kg ha⁻¹ Zn, 0.676 kg ha⁻¹ Cd。本研究中, 从收获两次的结果来看, 加入包膜型 EDTA 后苎麻对重金属污染土壤的修复效果最好, 而第二次收获时植物体叶、茎和皮中重金属含量更真实地反映了包膜型 EDTA 的效果。在正常的农田管理下, 每公顷苎麻可达 20000 以上有效株, 则地上部分的年生物产量可达 18 吨 ha⁻¹ (干重, 为方便计算, 叶: 茎: 皮=3: 4: 1), 以第二次收获时植物体叶、茎和皮中重金属含量计算, 则苎麻每年可从土壤中提取 1.93 kg ha⁻¹ Pb, 1.23 kg ha⁻¹ Zn, 0.045 kg ha⁻¹ Cd。这个修复效率与大多数大生物量植物相当。利用苎麻来修复土壤中 Pb、Zn 和 Cd 达到三级标准则需要 225、136 和 16 年。对于 Cd 的修复效率只比前人结果提高一倍 (土壤中 Cd 含量达到本研究相当的水平大约 30 年) (王凯荣等, 1998), 可见 EDTA 对于 Cd 的修复效率并不理想。从以上结果可以看出, 土壤中需修复的金属总量 Pb: Zn: Cd = 166: 64: 0.26, 而修复年限比为 225: 136: 15, 表明 EDTA 对于 Pb 的修复效率高于 Cd 和 Zn。这个结论和大多数的研究者的结果类似 (Huang *et al.*, 1997a; Kayser *et al.*, 2000)。

苎麻为多年生植物, 一旦种植后其维护费用会远远小于种植一年生植物所消耗的费用, 同时苎麻纤维是优质的纺织原料, 能获得相当高的经济价值。与其它纤维类作物 (棉花、亚麻和大麻) 相比, 植物体内重金属含量相当但苎麻的生物量更大 (Angelova *et al.*, 2004), 苎麻的经济效益与棉花、大麻和亚麻 3 倍以上, 种植苎麻每年的经济效益可达到每公顷 24,000 元。即使在 EDTA 的作用下, 麻皮中的重金属含量仍然极低, 麻皮进入纺织工业并不会产生额外的环境污染。这些因素在一定程度上弥补植物修复带来的花费。但是, 仍然需要探索更有效的螯合剂和农业管理措施来提出苎麻的修复效率。

7.4.2 苎麻-EDTA 修复重金属污染土壤的环境风险

与利用苎麻和 EDTA 修复重金属污染土壤效率相对较低比，其环境风险应该更加引起注意。如何减小螯合剂对植物、土壤动物、土壤微生物及地下水的影 响是成功控制其环境风险的首要问题。选择适当的植物、螯合剂和相应的农业措施是解决此问题的关键 (Madrid *et al.*, 2003)。

淋溶液中重金属是此技术的主要环境风险之一，其含量由体积和重金属含量两个因素所决定。本研究从所选用植物和灌溉技术两方面来减小淋溶液体积。苎麻是高蒸腾量植物，本试验中，在无植物的情况下，加入外源水 330 ml 淋溶液体积为 170 ml；而当种植苎麻后，淋溶液体积减小到 122 ml，说明苎麻通过蒸腾作用能有效地减小淋溶液体积。通过比较不同耐旱能力的苎麻品种对淋溶液体积的影响得出：在各种处理下，高耐旱能力的苎麻品种相对于低耐旱能力的苎麻品种能更有效地减小淋溶液的体积，这可能与其更强的蒸腾能力有关。因此选用高耐旱能力的苎麻品种用于植物修复中对于减小淋溶液体积有较好的效果。

滴灌技术或许能有效地减小淋溶。在以往的研究中，通常都是一次性直接浇水而产生淋溶，这一过程与自然条件下淋溶产生的情况并不一致。多数情况下，降雨是淋溶产生的主要途径，而降雨是一个持续过程而不是短期过程，因此本实验采用此技术研究浇水对淋溶液体积的影响，与采用正常灌溉方式的研究中，能更真实地模拟出自然状况下重金属淋溶情况。滴灌技术常用于缺水地区或大规模的农业生活活动中，能有效地利用水资源。因此将滴灌技术应用到修复过程中提高了苎麻对水的利用效率和减小了淋溶液体积而降低其环境风险。

在唯一的关于包膜型 EDTA 对植物生长和环境风险的研究的结果表明 (Li *et al.*, 2005): 包膜型 EDTA 相对于其它形态 EDTA 能减少淋溶液中重金属含量，但是效果并不显著。与固态 EDTA 和水溶态 EDTA 相比，包膜型 EDTA 仍然对所研究植物玉米产生较大的毒性，与对照组相比，生物量显著降低，甚至比固态 EDTA 处理时还要低。并且包膜型 EDTA 的修复效率也低于水溶性和固态 EDTA。造成上述情况可能与包膜型 EDTA 缓释效应与所用的植物的生长规律并

不一致有关。膜材、包膜厚度和固化期是决定包膜型 EDTA 释放速率的主要因素。本研究引入包膜型 EDTA, 依据苎麻生长规律, 借用包膜肥料的成熟测试指标, 通过水溶实验(未发表资料), 确定硅酸盐为膜材、包膜厚度 0.15-0.20 mm, 固化期 30 天制备包膜型 EDTA。与 Zn 和 Cd 相比, Pb 在土壤中活性最低且又最易被 EDTA 活化, 从土壤溶液中 Pb 的浓度来看(图 7-7), 三种形态 EDTA 加入后, 直到第 64 天包膜型 EDTA 处理时, 土壤溶液中 Pb 的浓度仍然高于其它两个处理。但是第 70 天以后, 三种 EDTA 处理时土壤溶液中 Pb 的浓度基本一致, 表明包膜型 EDTA 的释放期(64-70 天)与设计的释放期(60-70 天)是吻合的。苎麻的污染土壤修复过程中, 包膜型 EDTA 处理相对于对照组苎麻的生物量并无显著减小, 并且比固态 EDTA 和水溶性 EDTA 处理高, 表明包膜型状态降低了 EDTA 的毒性。在受试土壤中加入包膜型 EDTA 时植物地上部分重金属含量至少增加了 4-5 倍, 特别是长期施用的效果比固态 EDTA 和水溶态 EDTA 更加明显, 显示出包膜状态提高了 EDTA 的利用效率。通过比较加入这三种形态 EDTA 时淋溶液中重金属含量的结果显示, 包膜型 EDTA 显著地降低了淋溶液中重金属含量, 只相当于其它两种形态 EDTA 加入时的五分之一甚至更低, 并且比水溶态 EDTA 相比, 对土壤微生物的影响更小。但是在包膜 EDTA 处理过程中, 淋溶液是仍能检出重金属超标, 特别是 Pb、Zn 和 Cd, 可见在考虑包膜 EDTA 效率时仍需着重考虑其环境风险, 可以考虑降低 EDTA 处理的浓度, 或降低其缓释速率以减小其环境风险。

选用高耐旱性苎麻品种、适应于植物生长规律的包膜型 EDTA 和滴灌技术作为重金属污染土壤修复的主导因子, 能提高 EDTA 的使用效率和降低 EDTA 的毒性, 从而显著提高植物重金属含量, 并降低淋溶液体积和淋溶液中重金属浓度而显著减小其环境风险。

第8章 综合讨论与结论

8.1 综合讨论

8.1.1 关于苎麻的先天耐性

本研究的结果表明,不同来源(污染区和非污染区)的苎麻种群,在不同浓度的Pb、Zn、Cd和As的水培试验中,其生长特征尽管存在不同程度的差异,但是不同种群的耐性指数(Tolerance index),无论是由根伸长得出的还是由植物生物量增长得出的,都没有显著差异,显示出苎麻对于Pb、Zn、Cd和As具有一定程度的先天耐性。但是这种先天耐性可能还需要在更大尺度(如全球范围上)上来检验。

Baker(1987)使用先天性(constitutional)和适应性(inducible)耐性来描述重金属耐性。目前已有不少研究支持植物具有先天重金属耐性的观点。陆生植物中重金属超富集植物遏蓝菜对Zn(*Thlaspi caerulescens*)和阿拉伯芥(*Arabidopsis halleri*)对Cd具有先天耐性。非超富集植物洋葱先后也被证实对Cd(Baker & Walker, 1990)和Pb(Wierzbicka, 1999)具有先天耐性,但是不同种群的耐性仍存在差异。湿地植物有些种类具有先天耐性也被证实。如Ye等(1997a)对宽叶香蒲(*Typha latifolia*)4个不同来源的种群研究表明,它们对Zn、Pb和Cd的耐性是先天的,而不是通过进化得来的。在另外的湿地植物芦苇(*Phragmites australis*)和水甜茅(*Glyceria fluitans*)中也发现类似的现象(Ye et al., 1997b; Matthews et al., 2004)。

对植物的重金属先天耐性现象进行研究具有重要的理论和实践意义。传统的观点认为,重金属污染构成了一种强大的选择压力,当这种压力作用于生物时,其将产生一系列的适应机制来抵御或消除外来干扰,从而建立一套应对重金属污染的体内和体外的解毒机制。具有先天耐性的植物,应对重金属污染可能存在一个快速的、与一般植物不同的反应体系,但是这个体系如何形成,如何起作用,目前仍不清楚。已有研究表明,具有重金属先天耐性的*A. halleri*或*T. caerulescens*不同个体,均有一个控制耐性的主基因,但生长在污染土壤中的种群

已经进化出其它的修饰基因来增加耐性 (Bert *et al.*, 2000), 这就意味着种群间耐性的变化必定由修饰基因的变化引起的 (Smith & Macnair, 1998)。非超富集植物是否也存在同样的情况现在仍然不清楚。

湿地植物先天耐性的出现, 可能与其根际生物地球化学有关。与旱地植物相比, 湿地植物根际相对好氧的环境增加了重金属的可移动性, 进而导致土壤中的金属很快在植物根表面富集, 湿地植物经常暴露在这种高浓度的金属环境使得一些植物形成了对金属的耐性 (Doyle & Otte, 1997)。虽然重金属超富集植物也有类似的情况, 如 *A. halleri* 根部可以释放如有机酸类物质可活化根际土壤中的 Cd, 但是 Macnair 等 (1999; 2002) 研究表明, 该植物的重金属耐性和超富集特性是受不同基因编码的。显然先天耐性的形成在重金属超富集植物与湿地植物的机理是不相同的。Meharg 和 Hartley-Whitaker (2002) 提出了一种陆生植物超富集 As 的可能解释: 陆生植物可能从近地面的温泉演化而来, 那里含有高浓度的 As。因此早期的陆生植物必须对付环境中高浓度砷的胁迫, 这种适应能力传给了现代植物。对于非超富集植物的先天耐性的形成目前研究还非常少, 可能与发现的种类极少也有一定的关系。

从实践来看, 非污染来源植物具有先天重金属耐性, 可以为植物修复过程中植物材料的获得提供相当程度的便利, 人们可以在更大的地域空间范围来找到所需植物材料, 而不一定非到重金属污染区采集植物繁殖体。苎麻具有先天重金属耐性并且在我国已种植数千年, 有着丰富的种质资源、成熟的栽培繁殖经验和较高的经济价值, 因此单从植物材料方面来讲, 利用其进行植物修复是完全可行的。

8.1.2 包膜技术及包膜型整合剂

从20世纪开始, 包膜技术已经得到了长足的发展, 广泛应用到各行各业中 (Shaviv, 2000; 杜建军, 2002)。包膜材料从无机物到有机树脂也在不断更新, 尽可能地控制包膜物地释放速率和减小包膜植物材料对环境的影响 (杜建军, 2003; Li, 2003; Maria & Anna, 2004)。包膜技术在农业生产中广泛使用, 最普及地应用是包膜肥料 (赵秉强等, 2004; 张福锁等, 2005)。它最主要的作用就是提高了肥料的使用效率和降低了地下水污染 (熊又升等, 1999)。所以应用包膜型

控释螯合剂用于植物修复可能是降低其环境风险的重要途径 (Matheson, 2002; Li *et al.*, 2005)。比前人的研究相比, 在本研究中主要增加了螯合剂释放期与植物生长周期基本一致这一标准, 这个标准在包膜肥料中大量使用 (廖松等, 2001; 杜建军等, 2002; 张玉凤等, 2003), 因此达到了比较好的效果, 苎麻生物量与对照组相比没有显著性降低, 但植物的重金属吸收显著增加以及重金属淋溶虽然没有消除, 但只达到未包膜EDTA时的四分之一甚至更低。包膜型EDTA与未包膜相比, 具有如下优势: 1) 可以防止螯合剂结块, 使其利用效率大幅提高; 2) 达到多次添加螯合剂的目的, 并且可以提高螯合剂的施用量, 从而提高植物的重金属吸收; 3) 由于是缓慢释放, 土壤中螯合剂浓度低, 基本不会对植物生长造成影响, 造成地下水污染和养分元素淋失的机率极低; 4) 由于是缓慢释放, 降低了EDTA的即时浓度, 因此降低了EDTA的毒性; 同时有可能解决某些螯合剂 (如有机酸) 极易降解的问题, 从而提高植物的重金属吸收; 5) 包膜材料多为无机物 (如硫、硅酸盐类) 或有机天然高分子 (如淀粉), 因此不会造成二次污染; 6) 可与施肥同时进行, 提高劳动效率进而降低成本。

包膜技术相对比较成熟, 将其移植到植物修复中在技术上是可行的。本研究中, 选用了目前最有效的螯合剂 EDTA, 虽然达到了较好的效果, 但是其环境风险仍然不可忽视。如果选用可降解螯合剂, 如 EDDS, NTA, 或有机酸类, 是否能达到理想的修复效果以及更小的环境风险仍然需要大量的研究, 尤其是是否能进一步增加植物的重金属吸收和对环境的长期影响等。

8.1.3 螯合诱导性植物提取的不足及可能的解决方案

低修复效率和高环境风险是螯合诱导性植物提取目前存在的主要问题, 除此之外, 经济因素也是必须要考虑的。因为据目前的研究来看, 运用此技术修复的成本大概是每公顷 20 万美元。筛选合适的金属富集量高且生物量大的植物种类、开发安全高效的螯合剂种类和实施优化的农业措施 (促进植物生长和植物重金属吸收) 是此螯合诱导性植物提取技术的关键因素。要想解决目前此技术的不足, 最好的解决方案也就是从这三方面入手。

螯合剂诱导植物提取对于生物活性较低的金属更有效, 如 Pb、U 和 Au。这是因为生物活性低能使植物生长状况良好, 在螯合剂施用前使生物达到最大。

而对于生物活性高的金属,如 Cu、Zn 和 Cd,对植物的毒性更大。Ebbs 和 Kochian (1998) 发现 EDTA 能显著增加 *B. juncea* 的 Zn 含量,但是并不能增加 Zn 的积累,可见 Zn/EDTA 显著减小了植物的生物量。同样的结果已被很多实验所证实 (Cooper *et al.*, 1999; Kayser *et al.*, 2000)。因此选择植物的种类尤为重要。

如果单从经济效益来看的话,纤维类作物,如苎麻可能是一个比较好的选择。如果管理措施到位,每公顷苎麻的经济效益可达 24,000 元。苎麻在我国已种植数千年,有着成熟的育种和栽培技术。同时是多年生植物,种植成本会大大降低。这些都直接减小了植物修复所需的成本。随着新型螯合剂的开发以及包膜等相关技术的不断完善,苎麻必能成为一种有相当潜力的植物修复材料,利用苎麻修复重金属污染土壤能达到土壤修复和经济效益的双赢。据估计,清理一块含 Pb 300-1000 mg kg⁻¹ 的土壤需要花 7-10 年时间,而且螯合剂诱导植物提取并不适用于所有重金属污染土壤,特别是恶劣的气候条件或生境的严重污染土壤。通常,这个方法大多数情况下应用到中度或低度污染的土壤中,或者作为其它,如理化修复技术的补充。筛选具有高耐性的大生物量且富集金属的苎麻品种可能解决此类问题。同时,螯合剂诱导植物提取只会修复表层(根区)土壤。如利用深根型和浅根型苎麻混种对于这一点可能会有一定的效果。

土壤中重金属会淋溶而使环境受到污染,螯合剂使这种淋溶效应加剧 (Bundt *et al.*, 2000)。EDTA 极难降解 (Tiedje & Mason, 1975), Means 等 (1980) 研究了土壤中大部分 EDTA 被降解的时间为 10-40 天,但是 Hong 等 (1999) 的研究表明 EDTA 在土壤中会滞留更长一段时间。同时螯合剂可能导致重金属淋溶引起地下水污染,抑制植物生长,和大量养分元素(如 Ca、Mg)淋失,而且由于其滞留性从而这些负面影响长期存在 (Hong *et al.*, 1999; Nortemann, 1999)。Lombi 等 (2001) 证实了当 2.7 mmol EDTA kg⁻¹ 施用土壤后,土壤溶液中重金属浓度大幅增加,并且会持续几周,而且在 EDTA 施加 5 个月后,在土壤溶液中仍然能检测到金属-EDTA 复合物。在土柱试验中(直径 9.0 cm, 高 20 cm),当 5.0 mmol kg⁻¹ EDTA 加入土壤中,大约有 3.5% Pb, 15.8% Cu, 13.7% Zn 和 20.6% Cd 从土壤中淋溶 (Chen *et al.*, 2004)。尽管植物根部可以限制重金属的运动,但是淋溶液中 Cd、Fe、Mn 和 Pb 超过地表水标准 1.3、500、620 和 8.6 倍。金属的可利用量、金属的吸附/解吸动力学、植物的种植方式和螯合剂的施

用方式是影响淋溶效应的主要因素 (Sun *et al.*, 2001)。多次添加螯合剂可能会使这种效应降低 (Shen *et al.*, 2002), 有报道表明包膜型螯合剂可以应用到此技术中, 但是其长期效应还没有明确的研究 (Li *et al.*, 2005)。Puschenreiter 等 (2001) 强调应该加强螯合剂对金属淋溶的长期效应的研究。

在植物修复过程中, 使用易降解的螯合剂如 NTA 或 EDDS, 可以降低其环境风险。NTA 和 EDDS 不仅可以和金属形成紧密的螯合物, 而且容易降解 (Kulli *et al.*, 1999; Jones & Williams, 2001), 因此对 Pb 的淋溶比 EDTA 的影响更小, 同时会土壤微生物的毒性更小 (Grcuman *et al.*, 2003)。但是 EDDS 在 pH=7 才能达到修复效率和环境风险 (对重金属的淋溶) 的平衡 (Tandy *et al.*, 2004)。

最近, 有研究表明细菌 (LPM-4) 可以以 EDTA 为唯一的 N 源而降解 EDTA 从而使环境风险降低 (Nortemann, 1999)。在接种这种细菌到 EDTA 溶液中, 最初的 10 小时内, 降解 Zn-EDTA 复合物的速率稳定, 并可达到 0.137 ± 0.016 mmol EDTA (g dry cells h)⁻¹, 但是 10 小时以后, 降解速率下降。这个结果显示细菌降解的试效率相对较低, 并且在降解的过程中仍然伴随着大量金属被淋溶。

除非不使用螯合剂才可能完全消除螯合剂的环境风险。因此有研究混种 Cu 超富集植物 *Elsholtzia splendens* Naki 和伴生固氮菌的豆科植物 *Astragalus sinicus* L., 发现这种混种系统的修复效率比 EDTA 施用更好, 同时由于不涉及到 EDTA, 所以金属对植物的毒性和金属淋溶也基本可以忽略 (Ni *et al.*, 2004)。但是其它种类超富集植物与非超富集植物混种是否也能达到理想的效果目前尚无研究, 并且混种过程的农业管理措施也需要大量的研究。

8.2 本论文的创新之处

1. 植物—包膜技术—滴灌技术用于污染土壤修复中是对传统螯合诱导植物修复法的重要补充, 这是本研究的重要理论和技术创新。包膜状态降低了 EDTA 的毒性和提高了 EDTA 的利用效率, 同时滴灌技术提高了水的利用效率。因此综合利用这两项技术显著提高了苎麻的重金属吸收, 并且显著降低了淋溶液体积和其中重金属含量从而降低环境风险。

2. 从植物系统学的角度, 在种群、栽培品种等层面, 系统地研究了苎麻对

铅、锌、镉、砷的耐性和吸收特征，在世界上首次揭示苎麻对这四种金属具有先天耐性。这一发现解释了苎麻广泛分布于重金属污染区的原因，为重金属污染土壤植物修复过程中苎麻材料的充分获得提供相当程度的便利。

3. 利用苎麻—螯合剂修复重金属污染土壤能达到土壤修复和经济效益的双赢，这是本研究思路上的创新。苎麻在我国有数千年的种植历史，育种和栽培技术成熟，苎麻纤维是我国重要的纺织原料，每公顷苎麻每年的经济效益可达 24,000 元，这些直接减小了植物修复所需的成本。

8.3 结论

通过本研究，我们可以得到如下结论：

1. 香根草和苎麻都具有很高的重金属耐性，但是两者的重金属吸收特征差异明显。土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均浓度为 82、957、1820 和 1721 mg kg^{-1} 时，苎麻地上部分重金属积累量 ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) 为 39 Cd、1189 Cu、693 Pb 和 4549 Zn，相当于土壤中 DTPA 有效态重金属量的 0.86%、1.43%、0.99% 和 2.82%。而当土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均浓度为 32、37、816 和 4378 mg kg^{-1} ，香根草重金属积累量 ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) 为 0 Cd（未检出）、18 Cu、90 Pb 和 282 Zn，占土壤中 DTPA 有效态重金属量的比例明显小于苎麻。因此本研究认为苎麻比香根草更适合于植物提取。

2. 苎麻在重金属污染区和非污染区都生长良好，表明其具有相当程度的耐性。对其中来自污染区的 6 个种群和非污染区的 2 个种群和 2 个栽培品种的水培实验证实了这些种群和品种对 Pb、Zn、Cd 和 As 的耐性无显著差异，在世界上首次揭示苎麻对这四种金属具有一定程度的先天耐性。该结果表明易获得的、生长迅速、大生物量、高经济价值和成熟的育种栽培经验的苎麻品种可直接用于植物修复过程中。

3. 现有苎麻品种达 2000 多份，确定合适的指标来筛选适合用于植物修复的品种尤其重要。通过土培实验比较 14 种不同根型（深、浅和中）苎麻品种对 Pb、Zn 和 Cd 的耐性和富集，以及通过土柱实验比较不同耐旱能力（高和低）深根型苎麻品种对淋溶的影响，发现一般情况下，不同根型的苎麻品种之间以

及同根型苎麻品种之内的重金属富集均无显著差异。一般来说,耐旱能力强的深根型苎麻品种生物量较大并能减小淋溶现象,因此更适合于植物修复。

4. 通过 76 天的土柱试验研究了包膜型 EDTA、固态 EDTA 和水溶态 EDTA 对苎麻生长和 Pb、Zn、Cd 等金属的吸收的影响,发现包膜型 EDTA 处理时,苎麻的生物量与未加入 EDTA (对照) 相比并无显著减小,并且比固态 EDTA 和水溶态 EDTA 处理高,表明包膜状态降低了 EDTA 的毒性。同时包膜型 EDTA 处理对植物叶中 Pb、Zn、Cd 含量增加了 1.4-20 倍,其中对 Pb 的效果最好。与固态 EDTA 和水溶态 EDTA 相比,包膜型 EDTA 的长期效果明显,显示出包膜状态提高了 EDTA 的利用效率。比较三种形态 EDTA 对淋溶的影响表明包膜型 EDTA 显著地降低了淋溶液中重金属含量,在整个试验期内土壤中仅有 4.94% Pb、2.19% Zn 和 4.43% Cd 被淋溶,只相当于其它两种形态 EDTA 处理时的五分之一甚至更低。同时与水溶态 EDTA 相比,包膜型 EDTA 对土壤微生物的影响更小。

5. 将农业上常用的滴灌技术运用到重金属污染土壤的修复中,能更真实地模拟出自然状态下 EDTA-诱导植物提取的环境风险。并且在修复过程中运用滴灌技术能有效增加植物对水的利用效率而降低环境风险。

苎麻在我国有数千年的种植历史,其育种和栽培技术成熟,苎麻纤维是我国重要的纺织原料,每公顷苎麻每年的经济效益可达 24,000 元,这些直接减小了植物修复所需的成本。随着新型螯合剂的开发以及包膜等相关技术的不断完善,苎麻有望成为一种重要的植物修复材料。

参考文献

- 曹涤环. 苎麻叶的开发与利用. 特种经济动植物, 2001, 12: 19.
- 陈怀满, 郑春荣, 涂从. 中国重金属污染土壤现状及对策. AMBIO, 1999, 28: 130-134.
- 陈怀满, 郑春荣, 周东美等. 关于我国土壤环境保护研究中一些值得关注的问题. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1224-1225.
- 陈凯, 胡国谦, 饶辉茂等. 红壤坡地柑桔园栽植香根草的生态效应. 生态学报, 1994, 14(3): 249-254.
- 陈志良, 仇荣亮, 张景书等. 重金属污染土壤的修复技术. 环境保护, 2001, 8: 17-19.
- 崔国贤, 李宗道. 苎麻不同基因型的吸钾能力及其与根系参数的关系. 农业现代化研究, 2000, 21(6): 371-374.
- 代剑平, 揭雨成, 冷鹃等. 镉污染环境中镉在苎麻植株各部分分布规律的研究. 中国麻业, 2003, 25(6): 279-282.
- 邓世林, 李新风, 邓富良等. 苎麻和土壤中镉的FAAS法测定及其在镉污染土壤改良利用中的应用. 广东微量元素科学, 2002, 9(7): 46-49.
- 杜建军, 廖宗文, 毛小云等. 控/缓肥在不同介质中的氮素释放特性及其肥效评价. 植物营养与肥科学报, 2003, 9(2): 165-169.
- 杜建军, 廖宗文, 宋波等. 包膜控释肥养分释放特性评价方法的研究进展. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(1): 16-21.
- 冯达, 戚新和. 香根草研究及香根草国际会议. 甘肃林业科技, 2001, 21(3): 43-46.
- 巩宗强, 李培军, 台培东等. 污染土壤的淋洗法修复研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(7): 45-50.
- 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 土壤重金属污染的植物提取技术及其应用前景. 农业环境保护, 2000, 19(3): 179-183.
- 揭雨成, 黄丕生, 李宗道. 苎麻抗旱性基因型差异的生理生化指标研究. 干旱地区农业研究, 1999, 17(3): 67-73.
- 揭雨成. 苎麻抗旱机理研究现状与展望. 中国麻作, 1997, 4: 38-45.
- 冷娟, 肖爱平, 聂晴岚. 苎麻纤维品质评价研究. 中国纤检, 2003, 5: 10-12.
- 李良勇, 崔国贤, 邹喜明. 低钾胁迫对不同钾效率苎麻基因型根系发育及纤维产量品质的

- 影响. 土壤肥料科学, 2006, 22(9): 246-249.
- 李勤奋, 杜卫兵, 李志安等. 金属矿区芒草种群对重金属的积累及其与土壤特性的关系. 生态学杂志, 2006, 25(3): 255-258.
- 李瑞美, 何炎森. 重金属污染与微生物研究概况. 福建热作科技, 2003, 28 (4): 25-28.
- 李元沅, 刘觉民. 苎麻土壤生态系统的类型和组成. 湖南农学院学报, 1989, 1: 60-68.
- 李宗道. 李宗道苎麻研究学术文集. 长沙: 湖南科技出版社, 1992.
- 李宗道. 麻作的理论与技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- 李宗道. 苎麻生理生化与遗传育种. 北京: 农业出版社, 1989.
- 梁春穗, 邓峰, 黄伟雄等. 广东省食物中化学污染物的网点监测与动态分析. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(5): 395-401.
- 梁雪妮, 刘飞虎, 张耐根. 复合生长调节剂对苎麻增产增质的机理初探. 中国麻作, 1999, 21(1): 32-36.
- 廖松, 樊小林, 贺训平. 包膜控释尿素保肥供肥效果及其机理的研究. 西北农林科技大学学报, 2001, 29(6): 13-17.
- 廖晓勇, 陈同斌, 谢华等. 磷肥对砷污染土壤的植物修复效率的影响: 田间实例研究. 环境科学学报, 2004, 24(3): 455 - 462.
- 林匡飞, 张大明, 李秋洪等. 苎麻吸镉性及镉土的改良实验. 农业环境保护, 1996, 15(1): 1-4, 8.
- 刘飞虎, 崔国贤, 梁雪妮. 不同苎麻品种叶部钾素营养初步分析. 土壤肥料, 1993, 6: 9-11.
- 刘飞虎, 梁雪妮, 张寿文. 土壤条件与苎麻农艺性状形成关系的初步研究. 中国麻作, 1999, 21(3): 29-33.
- 刘献国. 苎麻喷施九二0、硼肥、稀土的增产效果. 中国麻作, 1990, 3: 29-30.
- 刘瑛, 刘上信, 陈晓蓉等. 苎麻属野生种质资源的研究和应用. 江西棉花, 2002, 24(3): 32-36.
- 龙健, 黄昌勇, 滕应. 天台铅锌矿区香根草 (*Vetiveria zizanioides*) 等几种草本植物的重金属耐性. 应用与环境生物学报, 2003, 9(3): 226-229.
- 龙育堂, 刘世凡, 熊建平. 苎麻对稻田土壤汞净化效果研究. 农业环境保护, 1994, 13(1): 30-33.
- 卢浩然. 中国麻类作物栽培学. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.

- 毛旭焰, 张时钊. 土壤养分状况与苎麻产量和品质的关系. 浙江农业科学, 1988, 2: 73-76.
- 宁孝勇, 曾厚明. 论达州市苎麻产业化现状及其发展趋势. 中国麻业, 2003, 25(4): 196-201.
- 潘榕, 高亮生. 香根草的主要特点与栽培技术. 福建农业科技, 2002, 6: 55-56.
- 邵宽, 罗运选. 苎麻化学性能、生物学特性与生长期关系的研究. 中国纺织大学学报, 1991, 2: 4-8.
- 束文圣, 蓝崇钰, 张志权. 凡口铅锌尾矿影响植物定居的主要因素分析, 应用生态学报, 1997, 8(3): 314-318.
- 宋静, 钟继承, 吴龙华等. EDTA 与 EDDS 螯合诱导印度芥菜吸取修复重金属复合污染土壤研究. 土壤, 2006, 5: 619-625.
- 宋玫, 李少云, 张红忠等. 珠海地区胎儿铅暴露状况及其影响因素的探讨. 中国优生与遗传杂志, 2002, 10(2): 72, 87.
- 苏德纯, 黄焕忠, 张福锁. 印度芥菜对土壤中难溶态 Cd 的吸收及活化. 中国环境科学, 2002, 22(4): 342-345.
- 孙波, 赵其国, 张桃林等. 土壤质量评价的生物学指标. 土壤, 1997, 29(5): 225-234.
- 涂从, 郑春荣, 陈怀满. 土壤植物系统中重金属与养分元素交互作用. 中国环境科学, 1997, 17(6): 526-529.
- 汪剑鸣, 刘上信, 刘瑛. 苎麻嫩梢保温保湿扦插繁殖技术. 中国农技推广, 1999, 5: 21.
- 王朝云, 严文淦, 揭雨成. 苎麻养分吸收动态及施肥效果的研究. 中国农业科学, 1994, 27(2): 62-71.
- 王春桃, 余平, 周兆德等. 苎麻施钾效应的研究. 中国农业科学, 1996, 29(2): 67-72.
- 王火明, 何嵩山. 几种植物生长调节剂对苎麻产量和品质的影响. 中国麻作, 1992, 4: 39-40.
- 王凯荣, 龚惠群. 苎麻 (*B. nivea* L. Gaud) 对土壤 Cd 的吸收及其生物净化效应. 环境科学学报, 1998, 18(5): 510-516.
- 王凯荣, 周建林, 龚惠群. 土壤镉污染对苎麻的生长毒害效应. 应用生态学报, 2000, 11(5): 773-776.
- 王文采, 陈家瑞. 中国植物志 (第二十三卷第二分册). 北京: 中国科学技术出版社, 1995.
- 韦朝阳, 陈同斌. 重金属污染植物修复技术的研究与应用现状. 地球科学进展, 2002, 17(6): 833-839.
- 魏秀国, 何江华, 陈俊坚等. 广州市蔬菜地土壤重金属污染状况调查及评价. 土壤与环境, 2002, 11(3): 252-254.

- 夏汉平, 敖惠修, 何道泉. 环境因子对香根草生长习性的影响. 生态学杂志, 1993, 12(2): 23-26.
- 夏汉平, 敖惠修, 刘世忠. 香根草生态工程—实现可持续发展的生物技术. 生态学杂志, 1998, 17(6): 265-270.
- 夏汉平, 蔡锡安. 采矿地的生态恢复技术. 应用生态学报, 2002, 11(13): 1471-1477.
- 夏汉平, 孔国辉, 敖惠修等. 4 种草本植物对油页岩矿渣中 Pb、Cd 的吸收特性比较试验研究. 农村生态环境, 2000, 16(4): 28-32.
- 夏汉平, 束文圣. 香根草和百喜草对铅锌尾矿重金属的抗性与吸收差异研究. 生态学报, 2001, 7: 1121-1129.
- 项雅玲, 林匡飞, 胡球兰等. 苧麻吸镉性及镉污染农田的改良. 中国麻作, 1994, 16(2): 39-42.
- 谢建治. 土壤中可利用性镉、汞的提取方法研究. 农业环境保护, 1998, 17(3): 116.
- 熊和平. 苧麻多功能开发潜力及利用途径. 中国麻作, 2001, 23(1): 22-25.
- 熊又升, 张行峰, 熊贵云等. 包膜缓释肥料养分释放速率评价方法探讨. 磷肥与复肥, 1999, 1: 21-23.
- 徐礼煜. 香根草研究与展望. 北京: 中国农业科技出版社, 1998.
- 许嘉琳, 杨居荣, 荆红卫. 砷污染土壤的作物效应及其影响因素. 土壤, 1996, 28(2): 85-89.
- 许英, 代剑平, 揭雨成等. 镉胁迫下苧麻的生理生化变化与耐镉性的关系. 中国麻业科学, 2006, 28(6): 301-305.
- 许英, 揭雨成, 孙志民等. 苧麻品种对镉污染土壤适应性的研究. 中国麻业, 2005, 27(5): 249-253.
- 杨瑞芳. 苧麻野生种质资源研究利用现状与展望. 湖南农业科学, 2006, 5: 45-47.
- 喻春明. 苧麻作为牲畜饲料的利用价值及潜力. 中国麻作, 2001, 23(2): 23-26.
- 张福锁, 江荣风, 杨相东等. 缓/控释肥料发展中的问题及对策. 中国农资, 2005, 10: 51-52.
- 张玉凤, 曹一平, 陈凯. 膜材料及其构成对调节控释肥料养分释放特性的影响. 植物营养与肥料学报, 2003, 9 (2): 170-173.
- 赵秉强, 张福锁, 廖宗文等. 我国新型肥料发展战略研究. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(5): 536-545.
- 赵立宁, 臧巩固, 陈建华. 中国苧麻属植物性别表现及其演化. 中国麻业, 2003, 25(5): 209-212.

- 赵立宁. 苧麻属分类学问题的探讨. 中国麻业, 2004, 26(3): 141-144.
- 郑长清, 林华如, 罗来尧等. 中国苧麻品种志. 北京: 农业出版社, 1992.
- 钟安华, 谭远友, 王成国等. 苧麻生长期对纤维结构及品质的影响. 2005, 26(5): 20-25.
- 周东美, 王玉军, 陈怀满等. 土壤及土壤-植物系统中复合污染的研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(10): 1-8.
- 周兆德, 宾在均, 王春桃等. 钾肥对苧麻产量、品质和抗病性影响的研究. 湖南农业科学, 1985, 3: 21-25.
- 朱爱国, 喻春明, 唐守伟等. 苧麻主要品质性状研究进展. 中国麻业, 2002, 24(6): 8-12, 26.
- 朱广伟, 陈英旭, 周根娣等. 运河(杭州段)沉积物中重金属分布特征及变化. 中国环境科学, 2001, 21(1): 65-69.
- 朱荫湄, 周启星. 土壤污染与我国农业环境保护的现状、理论和展望. 土壤通报, 1999, 30(3): 132-135.
- Albasel N, Cottenie A, 1985. Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime and chelates. *Soil Science Society of America Journal* 49: 386-390.
- Yordanov AT, Roundhill DM, 1998. Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligands. *Coordination Chemistry Reviews* 170: 93-124.
- Allen HE, Hansen DJ, 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environmental Research* 68(1): 42-54.
- Angelova V, Ivanova R, Delibaltova V, Ivanov K, 2004. Bib-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products* 19: 197-205.
- Angle JS, Linacre NA, 2005. Metal phytoextraction-A survey of potential risks. *International Journal of Phytoremediation* 7: 241-254.
- Assuncao AGL, Bookum WM, Nelissen HJM, Vooijs R, Schat H, Ernst WHO, 2003. Differential metal-specific tolerance and accumulation patterns among *Thlaspi caerulescens* populations originating from different soil types. *New Phytologist* 159: 411-419.
- Baghour M, Moreno DA, Villora G, Hernandez J, Castilla N, Romero L, 2001. Phytoextraction of Cd and Pb and physiological effects in potato plants (*Solanum tuberosum* var. Spunta): Importance of root temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 5356-5363.
- Baker AJM, 1981. Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy

- metals. *Journal of Plant Nutrition* 3: 643-654.
- Baker AJM, 1987. Metal tolerance. *New Phytologist* 106: 93-111.
- Baker AJM, 2002. Tolerant plants and hyperaccumulators. In: Wong MH and Bradshaw AD (Eds.) *Restoration and Management of Derelict Lands-Modern Approaches*. World Scientific, New Jersey. pp 138-148.
- Baker AJM, McGrath SP, Reeves RD, Smith JAC, 2000. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biochemical resource for phytoremediation of metal-polluted soils. In: Terry N and Banuelos G (Eds.) *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publ., Boca Raton, Florida, USA. pp 85-107.
- Baker AJM, McGrath SP, Sidoli CMD, 1994. The possibility of *in situ* heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Resources, Conservation and Recycling* 11: 41-49.
- Baker AJM, Reeves RD, McGrath SP, 1991. In: Hinchey RE and Olfenbuttel RF (Eds.) *In Situ Decontamination of Heavy Metalpolluted Soils Using Crops of Metal-accumulating Plants-a Feasibility Study*. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA. pp 539-544.
- Baker AJM, Walker PL, 1990. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Shaw AJ (Ed.) *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. C.R.C. Press, Boca Raton, Florida. pp 156-177.
- Baker AJM, Whiting SN, 2002. In search of the Holy Grail—a further step in understanding metal hyperaccumulation. *New Phytologist* 155: 1-7.
- Baxter BP, Brims MA, Taylor TB, 1992. Description and performance of the optical fibre diameter analyzer (OFDA). *Journal Textile Institution* 83: 507-526.
- Bert V, Bonnin I, Saumitou-Laprade P, Laguerie P, Petit D, 2000. Zinc tolerance and accumulation in metallicolous and nonmetallicolous population of *Arabidopsis halleri* (Brassicaceae). *New Phytologist* 146: 225-233.
- Berti WR, Cunningham SD, 1997. In-place inactivation of Pb in Pb contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 31: 1359–1364.
- Bhaduri SK, Ghosh IN, Sarkar NLD, 1995. Ramie hemicellulose as beater additive in paper making from jute-stick kraft pulp. *Industrial Crops and Products* 4: 79-84.
- Blaylock MJ, 2000. Field demonstrations of phytoremediation of lead contaminated soils. In: Terry N and Banuelos G (Eds.) *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publ., Boca Raton, Florida, USA. pp 1-12.
- Blaylock MJ, Huang JW, 2000. Phytoextraction of metals. In: Raskin I and Ensley BD (Eds.) *Phytoremediation of Toxic Metals-Using Plants to Clean-up the Environment*. John Wiley

- and Sons, Inc., New York. pp 53-70.
- Blaylock MJ, Salt DE, Dushenkov S, Zakharova O, Gussman C, 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science and Technology* 31: 860-865.
- Bradshaw AD, Chadwick MJ, 1980. *The Restoration of Land*. University of California Press, Berkeley.
- Brooks RR, 1977. Copper and cobalt uptake by *Haumaniastrum* species. *Plant and Soil* 48: 541-544.
- Brooks RR, 1998. General Introduction. In: Brooks RR (Ed.) *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: Their Role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining*. CAB International, New York. pp 1-14.
- Brown GA, Elliott HA, 1992. Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil. *Water Air Soil Pollution* 62: 157-168.
- Brown SL, Chaney RL, Angle JS, Baker AJM, 1994. Phytoremediation potential of *Thlaspi caerulescens* and bladder campion for zinc- and cadmium-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 23: 1151-1157.
- Brown SL, Chaney RL, Angle JS, Baker AJM, 1995a. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and metal tolerant *Silene vulgaris* grown on sludge-amended soils. *Environmental Science and Technology* 29: 1581-1585.
- Brown SL, Chaney RL, Angle JS, Baker AJM, 1995b. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown in nutrient solution. *Soil Science Society of America Journal* 59: 125-133.
- Bruce FM, 2003. Zinc contamination decreases the bacterial diversity of agricultural soil. *FEMS Microbiology Ecology* 43: 13-19.
- Bundt M, Albrecht A, Froidevaux P, Blaser P, and Flubler H, 2000. Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. *Environmental Science and Technology* 34: 3895-3899.
- Cline SR, Reed BR, 1995. Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques. *Journal of Environmental Engineering* 121(10): 700-705.
- Chaney RL, 1983. Plant uptake of inorganic waste constituents. In: Parr JF, Marsh PB and Kila JM (Eds.) *Land Treatment of Hazardous Wastes*. Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ. pp 50-76.
- Chaney RL, 1993. Zinc phytotoxicity. In: Robson AD (Ed.) *Zinc in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Boston. pp 135-150.
- Chaney RL, Li YM, Brown SL, Homer FA, Malik M, Angle J S, Baker AJM, Reeves RD, Chin M, 2000. Phytoremediation of Contaminated Soil and Water. In: Terry N, Banuelos G and

- Vangronsveld J (Eds.) *Improving Metal Hyperaccumulator Wild Plant to Commercial Phytoextraction Systems: Approaches and Progress*. Lewis Publisher, Boca Raton, FL, USA. pp 129-158.
- Chaney RL, Ryan JA, 1994. *Risk Based Standards for Arsenic, Lead and Cadmium in Urban Soils*. DECHEMA, Frankfurt, Germany. pp 1-130.
- Chaney, RL, Malik M, Li YM, Brown SL, Brewer EP, Angle JS, Baker AJM, 1997. Phytoremediation of metals. *Current Opinion Biotechnology* 8: 279-284.
- Chen YH, Li XD, Shen ZG, 2004. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. *Chemosphere* 57: 187-196.
- Chen YX, Lin Q, Luo YM, He YF, Zhen SJ, Yu YL, Tian GM, Wong MH, 2003. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere* 50: 807-811.
- Chiu KK, Ye ZH, Wong MH, 2005. Enhanced uptake of As, Zn, and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents. *Chemosphere* 60(10): 1365-1375.
- Cieslinski G, VanRees KCJ, Huang PM, Kozak LM, Rostad HPW, Knott DR, 1996. Cadmium uptake and bioaccumulation in selected cultivars of durum wheat and flax as affected by soil type. *Plant and Soil* 182: 115-124.
- Cook J, 1977. Environmental pollution by heavy metals. *International Journal of Environmental Studies* 10: 253-266.
- Cooper EM, Sims JT, Cunningham SD, Huang JW, Berti WR, 1999. Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 28: 1709-1719.
- Cunningham SD, Berti WR, Huang JW, 1995. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology* 13: 393-397.
- Cunningham SD, Ow DW, 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology* 110: 715-719.
- Dijkshoorn W, Lampe JEM, van Broekhoven LW, 1983. The effect of soil pH and chemical form of nitrogen fertilizer on heavy metal contents in ryegrass. *Fertilizer Research* 4: 63-74.
- Doyle MO, Otte ML, 1997. Organism induced accumulation of iron, zinc and arsenic in wetland soils. *Environmental Pollution* 96: 1-11.
- Ebbs DS, Lasat MM, Brady DJ, Cornish J, Gordon R, Kochian LV, 1997. Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated site. *Journal of Environmental Quality* 26: 1424-1430.
- Ebbs SD, Kochian L, 1998. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum*

- vulgare*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). *Environmental Science and Technology* 32: 802-806.
- Elless MP, Blaylock MJ, Huang JW, Gussman CD, 2000. Plants as a natural source of concentrated mineral nutritional supplements. *Food Chemistry* 71: 181-188.
- Ernst WHO, Peterson PJ, 1994. The role of biomarkers in environmental assessment 4 terrestrial plants. *Ecotoxicology* 3: 180-192.
- Flathman PE, Lanza GR, 1998. Phytoremediation: current views on an emerging green technology. *Journal Soil Contamination* 7: 415-432.
- Garbisu G, Alkorta I, 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology* 77: 229-236.
- Gee GW, Bauder JW. Particle-size analysis. In: Klute A (Ed.) *Methods of Soils Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Second ed., Agronomy Monography, 1986, No. 9, pp 383-411.
- Ghorbanli M, Hadade Kaveh SH, Farzami Sepehr M, 1999. Effects of cadmium and gibberelin on growth and photosynthesis of *Glycine max* L. *Photosynthetica* 37: 627-631.
- Glass DJ, 1999a. Economic potential of phytoremediation. In: Raskin I and Ensley BD (Eds.) *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. John Wiley and Sons Inc, New York, NY. pp 15-31.
- Glass DJ, 1999b. *U.S. and International Markets for Phytoremediation*. 1999-2000. D. Glass Assoc Inc, Needham, MA.
- Gordon, M, Choe N, Duffy J, Ekuan G, Heilman P, Muiznieks I, Newman L, Ruszaj M, Shurtleff BB, Strand S, Wilmoth J, 1997. Phytoremediation of trichloroethylene with hybrid poplars. In: Kruger EL (Ed.) *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. ACS symposium series 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp 177-185.
- Grcuman H, Vodnik D, Velikinja-Bolta S, Lesutan D, 2003. Ethylenediaminedissuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *Journal of Environmental Quality* 32: 500-506.
- Groppa MD, Tomaro ML, Benacides MP, 2001. Polyamine as protectors against cadmium or copper induced oxidative damage in sunflower. *Plant Science* 16: 1481-1488.
- Hale VQ, Wallace A, 1969. Effect of chelates on the uptake of some heavy metal radionuclides from soil by bush beans. *Soil Science* 109: 262-263.
- Hewitt EJ, 1966. *Sand and Water Culture Methods Used in the Study of Plant Nutrition*. Second ed., Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Buckinghamshire. Technical Communication No. 22.

- Hocking PJ, McLaughlin MJ, 2000. Genotypic variation in cadmium accumulation by seed of linseed, and comparison with seeds of some other crop species. *Australian Journal of Agricultural Research* 51: 427-433.
- Hong PKA, Li C, Banerji SK, Regmi T, 1999. Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil. *Journal Soil Contamination* 8: 81-103.
- Huang JW, Blaylock MJ, Kapulnik Y, Ensley BD, 1998. Phytoremediation of Uranium-contaminated soils: role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants. *Environment Science and Technology* 32: 2004-2008.
- Huang JW, Chen J, Berti WR, Cunningham SD, 1997a. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environment Science and Technology* 31: 800-805.
- Huang JW, Chen J, Cunningham SD, 1997b. In: Kruger E (Ed.) *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. ACS symposium Series 664; American Chemical Society: Washington, DC. pp 283-298.
- Huang JW, Cunningham SD, Germani SJ, 1996. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytologist* 134: 75-84.
- Jones JB, Case VW, 1990. Sampling, handling, and analyzing plant tissue samples. In: Westerman *et al.* (Eds.) *Soil Testing and Plant Analysis*. Third ed., Madison, WI, USA, Agronomy Monograph 9. pp 404-409.
- Jones PW, Williams DR, 2001. Chemical speciation used to assess [S,S]-ethylene diamine dissuccinic acid (EDDS) as a readily-biodegradable replacement for EDTA in radiochemical decontamination formulations. *Applied Radiation Isot* 54: 587-593.
- Kabata-Pendias A, Pendias H, 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. Second ed., CRC Press, Boca Raton.
- Kamenova-Jouhimenko SM, Markovska YK, Georgieva VT, 1997/8. Effects of biomin and algae suspensions on the activities of carboxylating and decarboxylating enzymes in cadmium-treated pea plants. *Biology Planta* 40: 405-410.
- Kandeler E, Luftenegger G, 1997. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. *Biology and Fertility of Soil* 23: 299-306.
- Kawachi T, Kubo H, 1999. Model experimental study on the migration behavior of heavy metals in electokinetic remediation process for contaminated soil. *Soil Science Plant Nutrition* 45: 259-268.
- Kayser A, Wenger K, Keller A, Attinger W, Felix HR, Gupta SK, Schulin R, 2000. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd and Cu from calcareous soil: The use of NTA and sulfur

- amendments. *Environment Science and Technology* 34: 1778-1783.
- Keating MH, Mahaffey KR, Schoney R, Rice GE, Bullock OR, Ambrose RB, Swartout J, Nichols JW, 1997. *Mercury Study Report to Congress*. EPA-452/R-97-003, Washington, DC, Vol I Sec 3. pp 6-7.
- Kell LJ, Tate RL, 1998. Effect of heavy metal contamination and remediation on soil microbial communities. *Journal of Environmental Quality* 27(3): 609-617.
- Knepper TP, 2003. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* 22 (10): 708-724.
- Kobayashi J, 1978. Pollution by cadmium and the itai-itai disease in Japan. In: Oehme FW (Ed.) *Toxicity of Heavy Metals in the Environment*. Marcel Dekker Inc., NY. pp 199-260.
- Kos B, Lestan D, 2003a. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers. *Environment Science and Technology* 37: 624-629.
- Kos B, Lestan D, 2003b. Influence of a biodegradable ([S,S]-EDDS) and nondegradable (EDTA) chelate and hydrogen modified soil water sorption capacity on Pb phytoextraction and leaching. *Plant and Soil* 253: 403-411.
- Krishnamurti GSR, Huang PM, Van Rees KCJ, 1997. Kinetics of cadmium release from soil as influenced by organic: implications in cadmium availability. *Journal of Environmental Quality* 26: 271-277.
- Kulli B, Balmer M, Krebs R, Lothenbach B, Geiger G, Schulin R, 1999. The influence of nitrilotriacetate on heavy metal uptake of lettuce and ryegrass. *Journal of Environment Quality* 28: 1699-1705.
- Kumar PBAN, Dushenkov V, Motto H, Raskin I, 1995. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environment Science and Technology* 29: 1232-1238.
- Kunito T, Sacki K, Oyaizu H, Oyaizu H, Matsumoto S, 1999. Influences of copper forms on the toxicity to microorganisms in soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44: 174-181.
- Lan CY, Shu WS, Wong MH, 1998. Reclamation of Pb/Zn mine tailings at Shaoguan, Guangdong Province, People Republic of China: the role of river sediment and domestic refuse. *Bioresource Technology* 65: 117-124.
- Lasat MM, 2002. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. *Journal of Environment Quality* 31: 109-120.
- Li HF, Wang QR, Cui YS, DongYT, Peter C, 2005. Slow release chelate enhancement of lead phytoextraction by corn (*Zea mays* L.) from contaminated soil-a preliminary study. *Science of the Total Environment* 339: 179-187.
- Li Z, 2003. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release.

- Microporous and Mesoporous Materials* **61**: 181-188.
- Lim JM, Salido AL, Butcher DJ, 2004a. Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodrugs. *Microchemical Journal* **76**: 3-9.
- Lim TT, Tay JH, Wang JY, 2004b. Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil. *Journal of Environmental Engineering-ASCE* **130**: 59-66.
- Liu FH, Li ZJ, Liu QY, He H, Liang XN, Lai ZJ, 2003. Introduction to the wild resources of the genus *Boehmeria* Jacq. in China. *Genetic Resources and Crop Evolution* **50**: 793-797.
- Lombi E, Zhao FJ, Dunham SJ, McGrath SP, 2001. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. *Journal of Environment Quality* **30**: 1919-1926.
- Maathuis FJM, Sanders D, 1999. Plasma membrane transport in context making sense out of complexity. *Current Opinion Plant Biology* **2**: 236-243.
- Macnair MR, 2002. Within and between population genetic variation for zinc accumulation in *Arabidopsis halleri*. *New Phytologist* **155**: 59-66.
- Macnair MR, Bert V, Huitson SB, Saunito-Laprade P, Petit D, 1999. Zinc tolerance and hyperaccumulation are genetically independent characters. *Proceedings Royal Society London Series B. Biological Science* **266**: 2175-2179.
- Madrid F, Liphadzi MS, Kirkham MB, 2003. Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. *Journal of Hydrology* **272**: 107-119.
- Maria T, Anna J, 2004. Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation. *Desalination* **163**: 247-252.
- Marten GC, Hammond PB, 1966. Lead uptake by brome grass from contaminated soils. *Agronomy Journal* **58**: 553-554.
- Matheson RR, 2002. 20th- to 21st-century technological challenges in soft coatings. *Science* **297**: 976-979.
- Matthews DJ, Moran BM, McCabe PF, Otte ML, 2004. Zinc tolerance, uptake, accumulation and distribution in plants and protoplasts of five European populations of the wetland grass *Glyceria fluitans*. *Aquatic Botany* **80**: 39-52.
- McBride MB, 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, NY. pp 336-337.
- McGrath SP, 1987. Long-term studies of metal transfers following applications of sewage sludge. In: Coughtrey PJ, Martin MH and Unsworth MH (Eds.) *Pollutant Transport and Fate in Ecosystems*. Special Publication No. 6 of the British Ecological Society. Blackwell Scientific, Oxford, UK. pp 301-317.

- McGrath SP, Chaudhri AM, 1995. Long term effects of metals in sewage on soils micro-organisms and plant. *Journal of industrial microbiology* 14: 94-101.
- McGrath SP, Dunham SJ, Correll, 2000. Potential phytoextraction of zinc and cadmium from soils using hyperaccumulator plants. In: Terry N and Banuelos G (Eds.) *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publishers, Boca Raton. pp 109-128.
- McGrath SP, Zhao FJ, 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion Biotechnology* 14: 1-6.
- McGrath SP, Zhao FJ, Lombi E, 2002. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advance Agronomy* 75: 1-56.
- Meagher RB. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Biology* 2000, 3(2): 153-162.
- Means JL, Crerar DA, 1978. Migration of radioactive wastes: radionuclide mobilization by complexing agents. *Science* 200: 1477-1481.
- Meharg AA, Hartley-Whitaker J, 2002. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist* 154: 29-43.
- Mengel K, Kirkby EA, 1987. *Principles of Plant Nutrition*. Fourth ed., International Potash Institute, Bern, Switzerland.
- Michel JM, Didier LV, Monika L, 1994. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Journal of Environmental Quality* 23: 58-63.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF, 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soil and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60: 193-207.
- Murillo JM, Maranon T, Cabrera F, Lapez R, 1999. Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill. *Science of the Total Environment* 242(1-3): 281-292.
- National Research Council, 1980. *Mineral Tolerance of Domestic Animals*. National Academy of Sciences, Washington, D. C.
- National Research Council, 1998. Vetiver grass: a thin green line against erosion. In: Chomchalow N and henle HV (Eds.) *Proceedings of the First International Conference on Vetiver: A Miracle Grass*. Bangkok: Office of the Royal Development Projects Board, National Academy Press, Washington D. C.
- Ni CY, Shi JY, Luo YM, Chen YX, 2004. "Co-culture engineering" for enhanced phytoremediation of metal contaminated soils. *Pedosphere* 14: 475-482.
- Nishikiori S, Iwamoto T, 1984. Use of ethylene diamine disuccinate for preparing a medicament

- with antiviral properties. *Chemistry Letter* 15: 319.
- Nortemann B, 1999. Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology* 51: 751-759.
- Noyd RK, 1996. Field responses to added organic matter, arbuscular mycorrhizal fungi, and fertilizer in reclamation of torbonite iron ore tailing. *Plant and Soil* 179: 89-97.
- Nriagu JO, Pacyna JM, 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 33: 134-139.
- Page AL, Miller RH, Keeney DR, 1982, Methods of Soil Analysis, Part 2. *Chemical and Microbiological Properties*. Second ed., Agronomy, No. 9, ASA, SSSA, Madison, Wisconsin.
- Pahlsson AMB, 1989. Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. *Water Air Soil Pollution* 47: 287-319.
- Puschenreiter M, Stoger G, Lombi E, Horak O, Wenzel WW, 2001. Phytoextraction of heavy metal contaminated soils with *Thlaspi goesingense* and *Amaranthus hybridus*: Rhizosphere manipulation using EDTA and ammonium sulfate. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 164: 615-621.
- Rascio W, 1977. Metal accumulation by some plants growing on Zn mine deposits. *Oikos* 29: 250-253.
- Raskin I, Ensley BD, 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals*. John Wiley and Sons, Inc, New York.
- Raskin I, Smith RD, Salt DE, 1997. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion Biotechnology* 8: 221-226.
- Reeves RD, 1992. The hyperaccumulation of nickel by serpentine. In: Baker AJM, Proctor J and Reeves RD (Eds.) *The Vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils*. Andover, Hants, UK, Intercept Ltd. pp 253-277.
- Reeves RD, Baker AJM, 1984. Studies on metal uptake by plants from serpentine and non-serpentine populations of *Thlaspi goesingense* Halacsy (Cruciferae). *New Phytologist* 98: 191-204.
- Robb R, 1995. Acid drainage from mines. *The Geographical Journal* 161(2): 47-54.
- Rober WP, 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 66: 151-210.
- Robinson BH, Brooks RR, Howes AW, Kirkman JH, Gregg PEH, 1997. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. *Journal of Geochemistry Exploration* 60: 115-126.

- Robinson B, Mills T, Clothier B, 1999. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils. *WISPAS, A Newsletter about Water in the Soil-Plant-Atmosphere System No. 72*. Environment Group, HortResearch, Palmerston North, New Zealand. pp 1-2.
- Ruso J, Zapata J, Hernandez M, Ojeda MA, Benlloch M, Prats-Perez E, Tena M, Lopez-Valbuena R, Jorrián JV, 2001. Toxic metals accumulation and total soluble phenolics in sunflower and tobacco plants. *Minerva Biotechnologica* 13: 93-95.
- Salt DE, Blaylock M, Kumar PBAN, Dushenkov V, Ensley BD, Chet I, Raskin I, 1995. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology* 13: 468-475.
- Salt DE, Smith RD, Raskin I, 1998. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 49: 643-668.
- Satroutdinov AD, Dedyukhina EG, Chistyakova TI, Witschel M, Minkevich IG, Eroshin VK, Egli T, 2000. Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9103. *Environmental Science and Technology* 34: 1715-1720.
- Schat H, Huiper E, Ten Bookum WM, Vooijs R, 1993. A general model for the genetic control of copper tolerance in *Silene vulgaris*: evidence from crosses between plants from different tolerant populations. *Heredity* 70: 142-147.
- Schnoor JL, 2000. Phytostabilization of metals using hybrid poplar trees. In: Raskin I and Ensley BD (Eds.) *Phytoremediation of Toxic Metals-Using Plants to Clean-up the Environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York. pp 133-150.
- Schowaneck D, Feijtel TC, Perkins CM, Hartman FA, Federle TW, Larson RJ, 1997. Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator. *Chemosphere* 34: 2375-2391.
- Schwartz C, Morel JL, 1998. How can agricultural practices improve phytoremediation of soils contaminated with heavy metals? In: Contaminated soil 98 Vol. 1. *Proceedings of the Sixth International Conference on Contaminated Soil*. Thomas Telford Ltd., London. pp 607-617.
- Shaviv A, 2000. Advances in controlled release of fertilizers. *Advances in Agronomy* 71: 1-49.
- Shen ZG, Li XD, Wang CC, Chen HM and Chua H, 2002. Lead phytoextraction from contaminated soil with high biomass plant species. *Journal of Environment Quality* 31: 1893-1900.
- Shu WS, Zhang ZQ, Huang LN, Lan CY, Ye ZH, 2000. Pb, Zn and Cu Tolerance and Accumulation in Populations of *Paspalum distichum*. *Acta Scientiarum Naturalium University Sun Yat-seni* 22: 82-86.
- Smith SE, Macnair MR, 1998. Hypostatic modifiers cause variation in degree of copper tolerance

- in *Minulus guttatus*. *Heredity* 80: 760-768.
- Sun B, Zhao FJ, Lombi E and McGrath SP, 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution* 113: 111-120.
- Tandy S, Bossart K, Mueller R, Ritschel J, Hauser L, Schulin R, Nowack B, 2004. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science and Technology* 38: 937-944.
- Thayalakumaran T, Vogeler I, Scotter DR, Percival HJ, Robinson BH and Clothier BE, 2003. Leaching of copper from contaminated soil following the application of EDTA. I. Repacked soil experiments and a model. *Australian Journal Soil Research* 41: 323-333.
- Tiedje JM, Mason BB, 1974. Biodegradation of nitrilotriacetate (NTA) in soils. *Soil Science Society American Process* 38: 278-283.
- Trelease SF, Trelease HM, 1935. Changes in hydrogen-ion concentration of culture solutions containing nitrate and ammonium nitrogen. *American Journal Botany* 22: 520-542.
- Truong PN, 1999. Vetiver grass technology for mine tailings rehabilitation. In: International Erosion Control Association (Eds.) *Proceedings of the First Asia Pacific Conference on Ground and Water Bio-engineering for Erosion Control and Slope Stabilization*. Manila, the Philippines. pp 315-325.
- United States Environmental Protection Agency, 2000. *Introduction to Phytoremediation EPA/600/R-99/107*. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA.
- Ure AM, Quevauviller P, Muntau H, 1993. A critical evaluation of the Three-stage BCR sequential extraction procedure. *International Journal of Environmental Analysis Chemistry* 51: 135.
- Walter R, Catherine K, Katia B, 2003. Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. *Plant and Soil* 256: 265-272.
- Wasay SA, Barrington SF, Tokunaga S, 1998. Organic acids to remediate a clay loam polluted heavy metals. *Canadian Agricultural Engineering* 40: 9-15.
- Watanabe ME, 1997. Phytoremediation on the brink of commercialization. *Environmental Science and Technology* 31:182-186.
- Wenzel WW, Unterbrunner R, Sommer P, Sacco P, 2003. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments. *Plant and Soil* 249: 83-96.
- White JP, 2001. Phytoremediation assisted by microorganisms. *Trends in Plant Science* 6(11): 502.

- Wierzbicka M, 1999. Comparison of lead tolerance in *Allium cepa* with other plant species. *Environmental Pollution* 104: 41-52.
- Wilkins DA, 1978. The measurement of tolerance to edaphic factors by means of root growth. *New Phytologist* 80: 623-633.
- Wong MH, 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere* 50: 775-780.
- Wongkongkatep J, Fukushi K, Parkpian P, DeLaune RD, Jugsujinda A, 2003. Arsenic uptake by native fern species in Thailand: Effect of chelating agents on hyperaccumulation of arsenic by *Pityrogramma calomelanos*. *Journal of Environmental Science and Health PART A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 38: 2773-2784.
- Wood PA, 1997. Remediation methods for contaminated sites. In: Hester RE and Harrison RM (Eds.) *Issues in Environmental Science and Technology: Contaminated Land and its Reclamation*. The Royal Society of Chemistry, Letchworth, U.K. pp 47-72.
- Wu LH, Luo YM, Xing XR, Christie P, 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 102: 307-318.
- Xu EM, 2001. Status of agricultural products contaminated by heavy metals and control technology in China. In: *Environment Problems and Strategy in Agriculture*. Chinese Agricultural Press, Beijing. pp 44-46.
- Ye ZH, Baker AJM, Wong MH, Willis AJ, 1997a. Zinc, lead and cadmium tolerance, uptake and accumulation in populations of *Typha latifolia* L. *New Phytologist* 136: 469-480.
- Ye ZH, Baker AJM, Wong MH, Willis AJ, 1997b. Zinc, lead and cadmium tolerance, uptake and accumulation by the common reed, *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex Steudel. *Annals of Botany* 80: 363-370.
- Yu MQ, Tian W, Sun DW, Shen WB, Wang GP, Xu N, 2001. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta* 428: 209-218.
- Zenk MH, 1996. Heavy metal detoxification in higher plants-a review. *Gene* 179: 21-30.

攻读博士期间发表的与学位论文相关的文章

与论文相关的成果:

1. Yang B, Shu WS, Ye ZH, Lan CY and Wong MH. Growth and metal accumulation in vetiver and two *Sesbania* species on lead/zinc mine tailings. *Chemosphere*, 2003, 52: 1593-1600 (第四章).
2. 杨兵, 蓝崇钰, 束文圣. 香根草在铅锌尾矿上生长和重金属吸收研究. *生态学报*, 2005, 25(1): 45-50 (第四章).
3. Yang B et al. Growth characteristic, tolerance and uptake of As, Cd, Cu, Pb, and Zn by ramie (*Boehmeria nivea* L.): A field survey (第三章和第五章, submitted to *Environmental Pollution*)
4. Yang B et al. Effect of coated capsule EDTA on metal accumulation and leaching by ramie (第七章, submitted to *Environmental Science & Technology*)

其它成果:

5. Yang B, Lan CY, Yang CS, Liao WB, Chang H, and Shu WS. Long-term Efficiency and Stability of Wetland on Treating Lead/Zinc Mine Wastewater and Restoration of Wetland Ecosystem. *Environmental Pollution*, 2006, 143: 499-512.
6. Shu WS, Zhao YL, Yang B, Xia HP and Lan CY. Accumulation of heavy metals in four grasses grown on lead and zinc mine tailings. *Journal of Environmental Science*, 2004, 16(5): 730-734.
7. 杨兵, 廖斌, 邓东梅, 束文圣, 蓝崇钰. Cu^{2+} 对鸭跖草的 Cu 积累和根、叶中抗氧化系统的影响. *中国环境科学*, 2004, 24(1): 9-13.
8. 廖斌, 邓东梅, 杨兵, 束文圣, 蓝崇钰. 鸭跖草中差异表达 cDNA 片断的克隆与分析. *中山大学学报*, 2004, 43(1): 75-78.
9. 廖斌, 邓东梅, 杨兵, 束文圣, 蓝崇钰. 铜在鸭跖草细胞中的分布和结合形态研究. *中山大学学报*, 2004, 43(2): 2004, 43(2): 72-75, 80.
10. 廖斌, 邓东梅, 杨兵, 束文圣, 林里, 蓝崇钰. 鸭跖草的铜的耐性和积累研究. *环境科学学报*, 2003, 23(6): 797-802.
11. 王凡路, 吴瑞琴, 杨兵, 叶志鸿, 蓝崇钰. 凡口铅锌矿湿地系统沉积物中重金属的分布. *生态环境*, 2003, 12(3): 292-295.
12. 杨兵, 周慧玲, 蓝崇钰. 浏阳市生态农业的现状与发展趋势. *生态经济*, 2002, 13: 85-87.
13. 束文圣, 杨开颜, 张志权, 杨兵, 蓝崇钰. 湖北铜绿山古铜矿冶炼渣植被与优势植物的重金属含量研究. *应用与环境生物学报*, 2001, 7(1): 7-12.
14. 招文锐, 杨兵, 束文圣. 人工湿地处理矿山酸性废水的稳定性研究. *生态科学*, 2001, 3: 56-59.
15. 束文圣, 杨兵, 张志权, 任海, 蓝崇钰. 绿化生态箱, 2003. 专利号: ZL03126539.1.

致谢

本研究得到：中山大学重点学科一百人计划基金项目（33000-3253285）、国家“863”项目（2006AA062359）、国家自然科学基金（30570345 和 30100024）、Research Grant Council of University Grant Committee, Hong Kong (HKBU 2181/03 M)的资助，特此致谢！

衷心感谢我的恩师蓝崇钰教授和叶志鸿教授七年来对我的谆谆教诲和无私奉献。本论文从选题、实验、写作到修改的整个过程，都得到两位导师的精心指点，从他们身上我渐渐明白了什么是学术，什么是学问，导师的言传身教会影响我的一生。

束文圣教授经常询问实验进展、探讨实验方法，对于论文写作情况给予了很多指点，使我能够顺利完成毕业论文；中山大学生命科学学院缪汝槐教授对于苎麻标本的鉴定提供了大力帮助。

香港浸会大学生物系 Croucher 环境科学研究所所长黄铭洪教授在植物、水和土壤样品的测定上给予了大力支持，在使用 ICP-AES 上提供了很多方便；此外，黄教授在百忙中仔细为我修改了英文文章，提出了很多宝贵意见。

在样品处理过程中，中山大学生命科学学院中心实验室的姜丽莎老师给予了很多指导和帮助；在重金属测定过程中，得到香港浸会大学生物系 Croucher 环境科学研究所吴胜春博士、技术员 Eric、博士生梁浩民、姜来清和李伟展的帮助。

在实验完成过程中，非常感谢本实验室栾天罡博士、廖斌博士和林里博士给予的指导和帮助；在野外采样过程中，感谢以下给予我大力的帮助的人：王宏斌博士、覃勇荣、张军、陈金景和张韵珊。李向丽、邓东梅、李金天、杨俊兴、王爱东、马卓萃和李惠等同学在论文完成过程中也给予了大力支持。

最后，我要特别感谢我的父母、岳父岳母和我的妻子周密多年来对我的关爱以及参加本论文评阅和答辩的各位专家在百忙中付出的辛勤工作！

感谢所有提供过帮助的人！

论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期：2007年6月9日