环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.12

第41卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第12期
2020年12月15日

目 次(卷终)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第12期 2020年12月
Vol.41, No.12 Dec., 2020

胺鲜酯与螯合剂 GLDA 联合强化柳枝稷吸收积累镉效果

王正[1,2], 孙兆军[1,3*], Sameh Mohamed[4], 王珍[3], 何俊[3], 韩磊[3]
(1. 宁夏大学土木与水利工程学院, 银川 750021; 2. 宁夏大学新华学院, 银川 750021; 3. 宁夏大学环境工程研究院, 银川 750021; 4. 埃及国家研究中心, 开罗 11435)

摘要: 为探究己酸二乙氨基乙醇酯(胺鲜酯,DA-6)与谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)联用对柳枝稷修复镉(Cd)污染土壤的影响,通过田间试验研究不同 DA-6 浓度(0 和 10 μmol·L^{-1})与不同 GLDA 施用方式(60 d 内将 600、1 200和2 400 kg·hm^{-2}依次分为 1、2 和 4 次施加,分施 2 和 4 次的单次间隔时间分别为 30 d 和 15 d)联合对土壤 pH 及可溶性有机碳(DOC)、柳枝稷生物量及 Cd 含量、Cd 提取量、土壤总 Cd 及有效态 Cd(DTPA-Cd)的影响. 结果表明:① DA-6 与 GLDA 联用能提高土壤 pH 和 DOC,且 pH 和 DOC 随着 GLDA 施用量增加而显著增加; ②DA-6 与 GLDA 联用能显著提高柳枝稷生物量及 Cd 含量,其中 DA-6 和 GLDA 的施用量与施用次数是影响生物量及 Cd 含量的最关键因素; ③柳枝稷 Cd 提取量在 DA-6 浓度为 10 μmol·L^{-1}和分 4 次施加1 200 kg·hm^{-2}GLDA 时最高,为 22.18 g·hm^{-2},较 CK(不施加 DA-6 和 GLDA)及 10D0(仅叶喷 10 μmol·L^{-1} DA-6)分别提高了 1.93 倍和 1.23 倍; ④土壤总 Cd 在 DA-6 浓度为 10 μmol·L^{-1}和分 2 次施加2 400 kg·hm^{-2}GLDA 时最低,为 0.529 mg·kg^{-1},较 CK 与 10D0 分别降低 21.04% 和 18.23%. 因此,DA-6 与 GLDA 联用能进一步强化柳枝稷修复 Cd 污染农田.

关键词:植物修复; 重金属; 可生物降解螯合剂; 柳枝稷; 己酸二乙氨基乙醇酯(DA-6); 富集
中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)12-5589-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202004071

DA-6 and GLDA Enhanced *Pancium virgatum* L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils

WANG Zheng[1,2], SUN Zhao-jun[1,3*], Sameh Mohamed[4], WANG Zhen[3], HE Jun[3], HAN Lei[3]
(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Xinhua College, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 3. Institute of Environmental Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 4. National Research Centre of Egypt, Cairo 11435, Egypt)

Abstract: To reveal the effects of diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6) combined with L-Glutamic acid, *N*,*N*-diacetic acid (GLDA) on the remediation of Cd contaminated soils by *Panicum virgatum* L., different GLDA application methods with total application doses of 600, 1 200, and 2 400 kg·hm^{-2}equally divided 1, 2, and 4 times, respectively, were studied on the basis of DA-6 concentrations of 0 and 10 μmol·L^{-1}, and application intervals (2 and 4 times) were 30 and 15 days, respectively, over 60 days. Soil pH, dissolved organic carbon (DOC), biomass and Cd contents, Cd extraction, total Cd, and available Cd (DTPA-Cd) were analyzed. The results showed that first, the combination of DA-6 and GLDA could improve soil pH and DOC, and the pH and DOC increased significantly with increased GLDA application. Secondly, the combination of DA-6 and GLDA could significantly improve the biomass and Cd contents of *Panicum virgatum* L., and for DA-6, the amounts and times of GLDA application were the most important factors affecting the biomass and Cd contents. Third, the highest amount of Cd extracted was 22.18 g·hm^{-2} at 1 200 kg·hm^{-2} GLDA applied 4 times and 10 μmol·L^{-1} DA-6, which was 1.93 times higher than CK (wherein no DA-6 and GLDA were applied) and 1.23 times higher than 10D0 (in which only DA-6 was applied). Finally, the lowest soil total Cd was 0.529 mg·kg^{-1} at 2 400 kg·hm^{-2} GLDA applied 2 times and 10 μmol·L^{-1} DA-6, which was 21.04% lower than CK and 18.23% lower than 10D0. Therefore, the combination of DA-6 and GLDA can further strengthen the recovery of Cd contaminated farmlands via *Panicum virgatum* L..

Key words: phytoremediation; heavy metals; biodegradable chelate GLDA; *Panicum virgatum* L.; diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6); accumulation

据调查,镉(Cd)已成为我国农田最主要的污染物[1~3],长期摄入含 Cd 食物会对人体生命健康造成极大危害[4,5]. 高效修复 Cd 污染土壤在土地资源高效利用、土壤污染防治、保障粮食安全和人身健康等方面具有重要意义[6].

植物修复[7]是利用富集植物吸收、提取和固定土壤重金属的技术,相比于其他修复方法,具有操作简单、原位修复、土壤资源可持续利用及无二次污染等优势,但也存在修复时间长、易受环境影响等不足. 而且,土壤中大部分重金属与有机质和无机物等紧密结合,植物很难将其直接吸收[8]. 为克服植

收稿日期: 2020-04-08; **修订日期**: 2020-06-11
基金项目: 宁夏重点研发计划项目(2018BFG02016, 2018BEB04010); 国家自然科学基金项目(31660133, 31460220)
作者简介: 王正(1988~),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为土壤污染治理与修复, E-mail: wangzheng418096067@163.com
* 通信作者, E-mail: sunzhaojunyx@126.com

物修复的局限性,国内外学者利用化学螯合剂来强化植物修复重金属污染土壤进行了大量研究[9~13]. 谷氨酸二乙酸四钠(L-Glutamic acid, *N*,*N*-diacetic acid,GLDA)是一种可生物降解螯合剂,主要由植物原料制备, 86% 以上的碳源是绿色的[9,12],具有易降解、低污染风险等优点[14,15]. Guo 等[16]和 Kaviani 等[17]的研究表明,通过螯合剂的诱导或辅助可提高植物吸收重金属效率; 贺玉龙等[18]利用 GLDA 强化三叶草提取土壤中的 Cd,结果表明 GLDA 能促进三叶草根部吸收 Cd,显著提高土壤有效态 Cd 和三叶草各部分 Cd 含量; 宋宇超[19]利用盆栽试验研究了 GLDA 和水果皮渣提取物与茶皂素配制的复合活化剂强化东南景天提取重金属效果,种植第 1 a,东南景天生物量提高了 52.1%,植物地上部分 Cd 含量提高了 43.2%; 王凯[20]的研究发现施用 GLDA 可促使籽粒苋将 Cd 从根部转移到茎叶,GLDA 可增强籽粒苋对 Cd 积累和转运的能力; 覃建军等[21]利用象草修复 Cd 污染农田,发现分多次施加 GLDA 可提高象草生物量和 Cd 含量,而一次性施加高用量的 GLDA 会导致植物叶片细胞膜脂过氧化加剧[18,22,23],抑制生长.

我国西北地区的海拔较高、平均气温较低,且重金属污染土壤往往伴随盐碱[24],而上述研究多为室内盆栽试验(如籽粒苋等),且试验植物存在生物量小(如东南景天和三叶草等)、不耐盐碱和不能自然越冬(如桂闽引象草等)等不足,因此,选择上述植物进行西北地区 Cd 污染农田的田间修复试验是很难达到理想效果的. 柳枝稷(*Panicum virgatum*)是一种多年生 C4 草本植物,具有高产高生物量、抗寒能力强和耐盐碱等优点,且对 Cd 具有较高的耐性和较强的富集能力[25],其茎叶既可作为饲草,又可用于生产燃料乙醇,被誉为"能源草". 柳枝稷已在我国部分地区进行了大面积种植[26],作为外来物种并没有表现出生物入侵特征,对周边区域没有影响.

此外,施用 GLDA 后,若植物的 Cd 吸收速率不能平衡土壤有效态 Cd 的转化速率,就容易造成二次污染[14,18,21]. 己酸二乙氨基乙醇酯(胺鲜酯,DA-6)是一种高效的细胞分裂素类植物生长调理剂,无毒副作用,可显著增加植物生物量,提高植物对 Cd 的吸收效率,同时有效缓解螯合剂或 Cd 对植物的毒害. 但 DA-6 与 GLDA 联合强化植物修复 Cd 污染土壤研究甚少. 本研究以柳枝稷为试验材料,将 DA-6 与 GLDA(不同施用量和分施次数)联用进行植物修复 Cd 污染农田的田间试验,分析 DA-6 与 GLDA 联合对柳枝稷生长、Cd 提取量及土壤 pH、可溶性有机碳(dissolved organic carbon,DOC)的影响,并建立柳枝稷地上部分 Cd 含量和提取量的预测模型,以期为 Cd 污染农田植物修复技术提供一定参考.

1 材料与方法

1.1 试验区概况

于 2019 年 4 月 30 日开始在宁夏宁东能源化工基地某矿区附近污染农田中进行土壤修复试验. 该地区属中温带干旱气候区,干旱少雨,年均降雨量为 248.7 mm,昼夜温差大,年平均气温在 6.9 ~ 8.7℃之间,日照时间长、蒸发大,年平均蒸发量为 2 088.2 mm,属多风地区,全年大风天(平均风速大于 17 $m \cdot s^{-1}$)为 63 d,年平均无霜期为 154 d. 试验农田土壤母质为洪冲积物,坐标为:106°43.425′E, 38°5.324′N,土壤 Cd 污染属于中轻度污染[27],灌溉水中未检出 Cd,试验区农田土壤基本理化性质如表 1 所示.

表 1 试验田土壤基本理化性质

Table 1 Basic properties of the tested soils

项目	pH	有机质 /$g \cdot kg^{-1}$	CEC /$cmol \cdot kg^{-1}$	碱解氮 /$mg \cdot kg^{-1}$	有效磷 /$mg \cdot kg^{-1}$	速效钾 /$mg \cdot kg^{-1}$	有效态 Cd /$mg \cdot kg^{-1}$	总 Cd /$mg \cdot kg^{-1}$
参数	6.26	18.71	25.78	45.76	18.85	42.22	0.16	0.65

1.2 试验材料

柳枝稷:Alamo(高地型,八倍体),高产量和高耐 Cd 柳枝稷品种.

GLDA:谷氨酸二乙酸四钠,淡黄色透明液体,分析纯,密度为 1.47 $g \cdot cm^{-3}$,pH 为 11.74,购自青岛孚迈斯高新材料有限公司,重金属未检出(Cd 小于 0.001%).

DA-6:己酸二乙氨基乙醇酯,白色粉状固体,分析纯,易溶于水,无毒副作用,购自山东神化化工科技有限公司,重金属未检出(Cd 小于 0.001%).

1.3 试验设计

在设置 DA-6 浓度为 0 和 10 $\mu mol \cdot L^{-1}$[23](0D 和 10D)的基础上,根据贺玉龙等[18]的研究结果,设置 GLDA 总施用量 0、600、1 200 和 2 400 $kg \cdot hm^{-2}$(0、L、M 和 H),根据段明梦等[28]的研究结果, 60 d(2019 年 7 月 15 日 ~ 2019 年 9 月 13 日)内将 GLDA 总施用量(L、M 和 H)等分为 1、2 和 4 次施加,分 2 和 4 次施加的时间间隔分别为 30 d 和 15 d; 未施加 DA-6 和 GLDA 为对照(CK),试验设计如表 2 所示.

表 2　试验设计

Table 2　Experimental design

DA-6	GLDA 施用量/kg·hm^{-2}									
	0	600			1 200			2 400		
		1 次	2 次	4 次	1 次	2 次	4 次	1 次	2 次	4 次
0D	CK	0D1L	0D2L	0D4L	0D1M	0D2M	0D4M	0D1H	0D2H	0D4H
10D	10D0	10D1L	10D2L	10D4L	10D1M	10D2M	10D4M	10D1H	10D2H	10D4H

本试验共设 20 个处理，每个处理 3 次重复，共 60 个小区，每个小区种植面积为 2 m^2（1 m×2 m），所有小区作随机区组排列，且设置隔离带以阻断小区间的横向渗流，作物采用育苗移栽方式种植．于 2019 年 3 月 16 日播种，采用 8 cm×8 cm 营养钵基质育苗，基质为草炭＋壤土（体积比 1∶1），苗期每隔 7～10 d 进行 DA-6 的叶面喷施，共喷 3 次．于 2019 年 5 月 6 日，选取长势和大小相同的柳枝稷合格苗（五叶一心，苗龄 50 d），修剪顶部细叶后移栽（为减少蒸发，保证移栽存活率），采用穴植，每穴 1 株合格苗，培土至分蘖节处并适度压实，株行距为 60 cm×50 cm，各小区均匀种植 6 株．首次施加 GLDA 于柳枝稷移栽 70 d 后（2019 年 7 月 15 日），各小区以溶液方式（20 L 平均分配给 6 株）小心将 GLDA 浇灌于柳枝稷根际土壤处，此后 DA-6 和 GLDA 的施用按照试验设计进行（每 20 d 均匀叶喷 DA-6，10 mL·株$^{-1}$，共 3 次），60 d 后（2019 年 9 月 13 日）进行柳枝稷植株和土样的采集．移栽柳枝稷时穴施复合肥（纯 N∶P_2O_5∶K_2O 为 2∶1∶1）160 kg·hm^{-2}，移栽后第 30 d 和 60 d 以撒施方式追肥（尿素）130 kg·hm^{-2}，各小区管理一致．

1.4　样品采集与测定

收获柳枝稷时，将地上部分和根部小心剪开并分别称取鲜重，利用蒸馏水清洗植株样品后自然风干，放入烘箱，在 105℃ 的温度下杀青 30min，再将温度调至 75℃ 烘干至恒重，随后称取干重，粉碎保存待测；采集柳枝稷根际土壤 200g，自然风干，碾碎后过 70 目筛，去除杂质，若干次四分后装袋备用．

柳枝稷植株样品采用 HNO_3-$HClO_4$ 消解，消解液中 Cd 含量采用原子吸收光谱法（原子吸收分光光度计，AA-7050，检出限为 0.005 mg·kg^{-1}）测定，每个样品检测 3 次，以国家生物成分分析标准物质（GBW10014）进行质量控制，全程做空白试验，重金属回收率为 98.63%～101.77%．

土壤 pH 值采用电位法测定（土水比 1∶2.5，PHS-3C 型酸度计，中国雷磁）；土壤 DOC、DTPA-Cd 和总 Cd 分别利用 TOC 有机碳分析仪（土壤样品采用 0.5 mol·L^{-1} K_2SO_4 浸提测定 DOC，TOC-V_{CPH}，日本岛津）和原子吸收分光光度计（土壤样品采用 0.005 mol·L^{-1}DPTA 浸提测定有效态 Cd，土壤样品采用王水-$HClO_4$ 消解测定总 Cd，检出限为 0.005 mg·kg^{-1}，AA-7050，美国赛默飞）测定，每个样品检测 3 次，以土壤成分分析标准物质（HTSB-3）进行质量控制，全程做空白试验，重金属回收率为 96.57%～102.51%．

1.5　数据处理

本研究中富集系数（bio-concentration factor，BCF）[29]、转移系数（translocation factor，TF）[30] 和 Cd 提取量（Cd extraction，E_{Cd}）[21] 的计算公式如下：

$$BCF = C_{ab}/C_s \quad (1)$$

$$TF = C_{ab}/C_{un} \quad (2)$$

$$E_{Cd} = C_{ab} \cdot D_{ab} \quad (3)$$

式中，C_{ab} 表示植物地上部分 Cd 含量（mg·kg^{-1}）；C_s 表示土壤总 Cd 含量（mg·kg^{-1}）；C_{un} 表示植物根部 Cd 含量（mg·kg^{-1}）；E_{Cd} 表示 Cd 提取量（g·hm^{-2}）；D_{ab} 表示每公顷柳枝稷地上部分的干重（kg）．

本研究利用 SPSS 22.0 对所有数据进行统计分析，并通过 Tukey HSD 检验法进行差异显著性检验，相关性分析利用 MATLAB R2016a 编程完成，所有绘图利用 Excel 2016 和 R Studio 3.6.1 完成．

2　结果与分析

2.1　DA-6 与 GLDA 联合对土壤 pH 和 DOC 的影响

有研究表明，土壤 pH 是植物吸收富集 Cd 的重要影响因素[31]．所有处理的 pH 都显著高于 CK（$P<0.05$，下同，表 3）；0D（0D1L～0D4L、0D1M～0D4M 和 0D1H～0D4H，下同）处理中，0D2H 的 pH 最高，为 6.38，较 CK 高 1.07 个单位；10D（10D1L～10D4L、10D1M～10D4M 和 10D1H～10D4H，下同）处理中，10D2H 的 pH 最高，为 6.35，较 CK 提高 1.14 个单位；10D0 的 pH 与 CK 无显著差异（$P>0.05$，下同）．10D1L～10D4L、10D1M～10D4M 和 10D1H～10D4H 的平均 pH 分别为 5.88、6.11 和 6.31，随着 GLDA 施用量增加而极显著增加（$P<0.01$，下同）．前人研究表明，较高浓度的 GLDA 可以显著提高土壤 DOC 含量[21]．本试验中，CK 的 DOC 含量为 296.93 mg·L^{-1}，所有处理的 DOC

表 3 DA-6 与 GLDA 联合对土壤 pH 和 DOC 的影响[1)]

Table 3 Effects of DA-6 combined with GLDA on soil pH and DOC

处理	pH	DOC/mg·L^{-1}
0D1L	5.86 ±0.26b	436.17 ±12.14b
0D2L	5.90 ±0.19a	486.22 ±25.69b
0D4L	5.89 ±0.43ab	692.19 ±18.77a
0D1M	6.12 ±0.37a	523.81 ±12.43c
0D2M	6.08 ±0.41b	776.26 ±15.61b
0D4M	6.14 ±0.22ab	886.97 ±21.82a
0D1H	6.27 ±0.15b	854.17 ±24.59b
0D2H	6.38 ±0.19a	925.63 ±29.61b
0D4H	6.29 ±0.33a	1 795.66 ±38.97a
10D1L	5.73 ±0.22b	443.34 ±22.67c
10D2L	5.96 ±0.17a	495.21 ±14.58c
10D4L	5.86 ±0.23ab	684.02 ±27.17a
10D1M	6.13 ±0.14a	532.43 ±18.82c
10D2M	6.06 ±0.12b	793.67 ±27.25b
10D4M	6.18 ±0.19a	903.78 ±13.38a
10D1H	6.32 ±0.11b	874.05 ±27.73c
10D2H	6.35 ±0.18a	959.68 ±13.01b
10D4H	6.45 ±0.03b	1 832.79 ±15.09a
CK	5.31 ±0.13	296.93 ±14.77
10D0	5.26 ±0.36	302.19 ±21.66

1）小写字母表示存在显著性差异（$P<0.05$）

含量都显著高于 CK；0D 处理中，0D4H 的 DOC 最高，为1 795.66 mg·L^{-1}，较 CK 提高 5.05 倍；10D 处理中，10D4H 的 DOC 最高，为1 832.79 mg·L^{-1}，较 CK 提高 5.17 倍；10D0 的 DOC 与 CK 无显著差异. 10D1L ~ 10D4L、10D1M ~ 10D4M 和 10D1H ~ 10D4H 的平均 DOC 分别为 538.19、729.01 和 1 191.82 mg·L^{-1}，随着 GLDA 施用量增大而极显著增大，且 DOC 随着分施次数增加而显著增加.

2.2 DA-6 与 GLDA 联合对柳枝稷植株生物量的影响

不同处理对柳枝稷生物量有不同的影响（表 4）. 0D 处理中，所有处理的地上部分及全株鲜重和干重显著高于 CK，其中 0D4M 的地上部分及全株干重最高，较 CK 分别提高 33.54% 和 36.20%，0D4H 的地上部分鲜重最高，较 CK 提高 40.39%；10D0 处理的地上部分、根部及全株鲜重和干重较 CK 显著提高. 可见叶面喷施 DA-6 可显著提升植株生物量，且浓度为 10 μmol·L^{-1}左右时为最佳[32]. 10D 处理中，除 10D1H 外，其他处理的地上部分及全株鲜重和干重较 CK 显著提高，其中 10D4M 的地上部分及全株鲜重最高，较 CK 分别提高 65.63% 和 69.14%，较 10D0 分别提高 35.49% 和 33.03%，说明 DA-6 与 GLDA 联合有利于促进植物生长，但并不是 GLDA 施用量越大越好[18]. 与前人研究结果[21]（其研究中将 585 kg·hm^{-2} 的 GLDA 平均后分 4 次施用，象草地上部分鲜重较空白提高 48.29%）进行对比，说明 DA-6 与 GLDA 联合能进一步提升植株的生物量，但不能简单认为两者之间的协同作用是 2 个因素效应的累加[23,33]. 10D4M 的地上部分和全株干重最高，较 CK 分别提高 64.19% 和 52.33%；10D1H 的地上部分及全株鲜重和干重与 CK 无显著差异，但 10D2H 和 10D4H 却显著高于 CK，可见一次性施加高用量的 GLDA 对植物生长有明显抑制作

表 4 DA-6 与 GLDA 联合对柳枝稷生物量的影响[1)]

Table 4 Effects of DA-6 combined with GLDA on the biomass of *Panicum virgatum* L.

处理	鲜重/g·株$^{-1}$			干重/g·株$^{-1}$		
	地上部分	根部	全株	地上部分	根部	全株
0D1L	236.64 ±9.66c	208.11 ±3.45e	444.75 ±11.25e	84.11 ±7.91bc	59.21 ±2.46f	143.32 ±3.83ef
0D2L	242.36 ±7.34c	241.76 ±5.87cd	484.12 ±15.77cd	85.06 ±9.24bc	76.37 ±5.79d	161.43 ±2.97e
0D4L	286.59 ±5.23b	271.55 ±2.66bc	558.14 ±21.34bc	95.27 ±6.52bc	82.09 ±8.12c	177.36 ±5.51d
0D1M	241.33 ±5.37c	206.54 ±3.91e	447.87 ±19.66e	81.46 ±7.26c	71.03 ±10.66e	152.49 ±2.67e
0D2M	256.97 ±7.49c	272.33 ±9.81bc	529.30 ±10.87c	84.59 ±2.93bc	80.66 ±9.71c	165.25 ±3.16e
0D4M	315.47 ±5.21ab	291.44 ±8.73b	606.91 ±27.32b	107.13 ±4.77ab	95.01 ±8.22a	202.14 ±2.93b
0D1H	207.18 ±4.06d	217.32 ±10.22ed	424.50 ±16.71f	68.33 ±8.82d	51.43 ±6.93f	119.76 ±3.47f
0D2H	273.82 ±9.88bc	267.17 ±4.33c	540.99 ±18.36bc	82.09 ±6.54bc	74.26 ±4.19de	156.35 ±2.02e
0D4H	316.29 ±7.61ab	218.59 ±5.39ed	534.88 ±10.88bc	80.61 ±4.15c	71.47 ±5.28e	152.08 ±1.97e
10D1L	269.22 ±5.89bc	216.35 ±3.04ed	485.57 ±12.56cd	87.66 ±6.99b	77.13 ±7.68d	164.79 ±8.67e
10D2L	290.17 ±7.61b	273.47 ±9.81bc	563.64 ±21.79bc	98.77 ±4.71b	82.73 ±6.99c	181.50 ±5.70c
10D4L	343.19 ±1.88a	402.67 ±3.93ab	745.86 ±25.91a	125.13 ±7.92a	88.24 ±2.89b	213.37 ±1.81b
10D1M	265.29 ±7.62bc	209.63 ±2.17e	474.92 ±10.88cd	85.42 ±9.17bc	67.89 ±10.32ef	153.31 ±3.49e
10D2M	298.63 ±9.31b	298.16 ±6.78b	596.79 ±24.63b	96.39 ±8.06b	90.87 ±12.66a	180.26 ±2.72c
10D4M	373.14 ±6.89a	382.69 ±5.31a	755.83 ±40.69a	131.72 ±7.78a	94.35 ±8.05a	226.07 ±1.83a
10D1H	221.23 ±2.66e	203.24 ±2.02de	424.47 ±21.76f	75.67 ±11.43f	77.88 ±12.66d	153.55 ±2.09e
10D2H	302.36 ±3.57ab	285.35 ±4.73b	587.71 ±19.55b	90.11 ±3.99b	82.29 ±4.98c	172.40 ±1.97d
10D4H	293.55 ±5.69b	226.77 ±9.57d	520.32 ±17.45c	87.57 ±9.90bc	86.14 ±6.71b	173.71 ±2.61d
CK	225.29 ±2.46d	221.58 ±7.11d	446.87 ±23.05e	80.22 ±2.66e	68.19 ±5.68ef	148.41 ±7.93ef
10D0	275.39 ±3.09bc	292.76 ±6.22b	568.15 ±16.71bc	87.71 ±3.41bc	90.93 ±10.04a	178.64 ±4.77d

1）小写字母表示存在显著性差异（$P<0.05$）

用,而分次施加高用量的 GLDA 可提高植物的生物量,且分施次数越多提高越显著[21,28,34]. 除 10D1M 和 10D1H 的根鲜重及干重与 CK 无差异外,其余处理的根部鲜重及干重与 CK 有显著差异. 有研究表明[23,32,35],DA-6 可促进根系发育,缓解高用量 GLDA 对柳枝稷生长的抑制.

2.3　DA-6 与 GLDA 联合对柳枝稷体内转移富集 Cd 的影响

有研究表明,施加 GLDA 可促进植物根系吸收富集 Cd,并通过木质部向植物地上转移[36~38](表 5). 所有处理的地上部分和根部 Cd 含量都显著高于 CK; 0D 处理中, 0D4L 的地上部分 Cd 含量最高,为 0.89 mg·kg^{-1},较 CK 提高 1.28 倍, 0D1H 的根部 Cd 含量最高,为 1.08 mg·kg^{-1},较 CK 提高 1.51 倍; 10D 处理中, 10D2M 的地上部分 Cd 含量最高,为 0.96 mg·kg^{-1},较 CK 提高 1.46 倍, 10D1H 的根部 Cd 含量最高,为 1.07 mg·kg^{-1},较 CK 提高 1.49 倍; 10D0 的地上部分和根部 Cd 含量都显著高于 CK,为 0.84 和 0.97 mg·kg^{-1},分别提高 1.15 倍和 1.26 倍,可见单独叶喷 DA-6 可提高柳枝稷对 Cd 的富集积累能力[39]. 10D1L ~ 10D4L、10D1M ~ 10D4M、10D1H ~ 10D4H 的地上部分和根部 Cd 含量(mg·kg^{-1})的平均值分别为 0.83、0.84、0.75 和 0.87、0.93、0.85,可见施用过量的 GLDA 会降低柳枝稷地上部分和根部 Cd 含量[23,40]. 0D、10D 和 10D0 各处理的地上部分 Cd 含量均未超过《饲料卫生标准》(GB 13078-2017)中的饲料原料 Cd 限量值 1.00 mg·kg^{-1},可作为安全饲用牧草.

BCF 和 TF 在一定程度上反映了土壤-植物系统中重金属元素迁移的难易程度[41~43]. 所有处理的 BCF 和 TF 都显著高于 CK; 0D1L ~ 0D4L、0D1M ~ 0D4M 和 0D1H ~ 0D4H 的平均 BCF 分别为 1.13、1.16 和 1.19, 10D1L ~ 10D4L、10D1M ~ 10D4M 和 10D1H ~ 10D4H 的平均 BCF 分别为 1.20、1.27 和 1.30,可见 10D 处理的 BCF 显著高于 0D 处理,说明 DA-6 与 GLDA 联合可进一步提高植物对 Cd 的吸收和富集; 10D1L ~ 10D4L、10D1M ~ 10D4M 和 10D1H ~ 10D4H 的平均 TF 分别为 0.89、0.91 和 0.92,较 CK 与 10D0 都有所提高,可见 DA-6 与 GLDA 联合可进一步提高柳枝稷对 Cd 的转运能力.

植物的 E_{Cd} 主要取决于地上生物量[21]. 0D 处理中, 0D4L 的 E_{Cd} 最高,为 17.46 g·hm^{-2},较 CK 提高了 1.31 倍; 10D0 的 E_{Cd} 为 9.93 g·hm^{-2},较 CK 提高 0.31 倍; 10D 处理中, 10D4M 的 E_{Cd} 最高,为 22.18 g·hm^{-2},较 CK 和 10D0 分别提高了 1.93 和 1.23 倍; 10D1L ~ 10D4L、10D1M ~ 10D4M 和 10D1H ~ 10D4H 的平均 E_{Cd} 分别为 16.14、17.99 和 12.02 g·hm^{-2},可见 DA-6 与分多次施用中等用量的 GLDA 联合提高柳枝稷地上部分提取 Cd 的效果最佳.

表 5　DA-6 与 GLDA 联合对柳枝稷中 Cd 转移富集的影响1)

Table 5　Effects of DA-6 combined with GLDA on Cd accumulation in *Panicum virgatum* L.

处理	Cd 含量/mg·kg^{-1}		BCF	TF	E_{Cd}/g·hm^{-2}
	地上部分	根部			
0D1L	0.61 ±0.03f	0.62 ±0.03e	0.94 ±0.11f	0.98 ±0.13b	10.26 ±0.42e
0D2L	0.71 ±0.01d	0.87 ±0.04cd	1.09 ±0.13e	0.82 ±0.05e	11.77 ±0.31de
0D4L	0.89 ±0.04b	0.95 ±0.02bc	1.37 ±0.09b	0.93 ±0.11c	17.46 ±0.22ab
0D1M	0.68 ±0.05d	0.93 ±0.07c	1.05 ±0.02ef	0.73 ±0.08f	11.17 ±0.53de
0D2M	0.75 ±0.02cd	0.91 ±0.01c	1.15 ±0.15d	0.82 ±0.05e	12.35 ±0.12d
0D4M	0.79 ±0.03c	0.86 ±0.04cd	1.29 ±0.18b	0.92 ±0.13c	16.95 ±0.21bc
0D1H	0.66 ±0.07d	1.08 ±0.06a	1.02 ±0.21ef	0.61 ±0.12g	13.66 ±0.25d
0D2H	0.76 ±0.03c	1.01 ±0.09ab	1.17 ±0.04d	0.75 ±0.05f	10.33 ±0.21e
0D4H	0.84 ±0.04bc	0.95 ±0.01bc	1.32 ±0.01b	0.88 ±0.14d	9.89 ±0.11ef
10D1L	0.73 ±0.01cd	0.78 ±0.03d	1.03 ±0.13ef	0.86 ±0.07d	14.31 ±0.42c
10D2L	0.92 ±0.05ab	0.84 ±0.03d	1.25 ±0.08c	0.96 ±0.18bc	16.87 ±0.29bc
10D4L	0.85 ±0.03bc	0.99 ±0.1b	1.31 ±0.17b	0.86 ±0.15d	17.25 ±0.55ab
10D1M	0.74 ±0.01cd	0.98 ±0.07b	1.14 ±0.12d	0.76 ±0.04f	15.62 ±0.27c
10D2M	0.96 ±0.04a	0.91 ±0.11c	1.40 ±0.24a	1.05 ±0.03a	16.19 ±0.54bc
10D4M	0.83 ±0.06bc	0.89 ±0.08c	1.28 ±0.15b	0.93 ±0.05c	22.18 ±0.68a
10D1H	0.67 ±0.08c	1.07 ±0.03a	1.03 ±0.09ef	0.82 ±0.06f	11.24 ±0.43de
10D2H	0.87 ±0.04b	0.91 ±0.01c	1.34 ±0.07ab	0.96 ±0.08b	12.06 ±0.49d
10D4H	0.88 ±0.05b	0.82 ±0.04c	1.35 ±0.02ab	1.07 ±0.07a	12.77 ±0.31d
CK	0.39 ±0.01g	0.43 ±0.02e	0.60 ±0.03g	0.91 ±0.12d	7.56 ±0.12f
10D0	0.84 ±0.03bc	0.97 ±0.04d	1.12 ±0.05d	0.87 ±0.11c	9.93 ±0.58ef

1) 小写字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)

2.4 DA-6 与 GLDA 联合对土壤总 Cd 和 DTPA-Cd 的影响

Cd 在土壤中的存在形式直接决定其生物有效性,其中 DTPA-Cd 可被植物直接吸收[8,44]. CK 的 DTPA-Cd 含量为 0.16 mg·kg^{-1}(图 1),所有处理的 DTPA-Cd 含量都显著高于 CK,可见 GLDA 能活化土壤中的固相 Cd,增加 Cd 的生物有效性. 0D 处理中, 0D1L ~ 0D4L 的 DTPA-Cd 含量无显著差异,但都显著高于 CK, 0D1M ~ 0D4M 和 0D1H ~ 0D4H 的 DTPA-Cd 含量有显著性差异,且显著高于 CK. 增加 GLDA 施用量和分施次数可提高土壤中 DTPA-Cd 含量,进而提高植物对 Cd 的吸收提取,但并不是分施次数越多越好[23,35]. 10D 处理中, 10D1L ~ 10D4L、10D2M ~ 10D4M 和 10D1H ~ 10D4H 的平均 DTPA-Cd 含量分别为 0.19、0.21 和 0.22 mg·kg^{-1},都显著高于 CK 和 10D0. CK 的总 Cd 为 0.67 mg·kg^{-1},所有处理的总 Cd 都较 CK 显著降低; 0D 处理中, 0D4H 的总 Cd 最低,为 0.515 mg·kg^{-1},较 CK 降低 23.13%,可见施用 GLDA 可使土壤总 Cd 含量显著降低,但减少的 Cd 并不是完全被植物吸收,可能与 Cd 的纵向迁移有关[18,45,46]. 10D 处理中, 10D2H 的总 Cd 含量最低,为 0.529 mg·kg^{-1},较 CK 和 10D0 分别降低 21.04% 和 18.23%.

2.5 柳枝稷对 Cd 富集的相关性分析及预测模型

为探究 DA-6 与 GLDA 联合强化柳枝稷吸收积累镉效果的影响因素,分析了土壤 pH、DOC、柳枝稷地上生物量、Cd 含量和 Cd 提取量同 DA-6、GLDA (施用量、分施次数)之间的相关性(图 2). GLDA 施用量与土壤 pH 存在极显著正相关关系($P < 0.01$,下同),与土壤 DOC 存在显著正相关关系($P < 0.05$,下同),相关系数分别为 0.84 和 0.69,可见施用 GLDA 可以显著提高土壤 pH 和 DOC; 植株生物量与 DA-6 存在极显著正相关关系,与 GLDA 分施次数存在显著正相关关系,相关系数分别为 0.95 和 0.62,可见 DA-6 与 GLDA 分施次数是影响植株生物量的关键因素; 地上部分 Cd 提取量与 DA-6、生物量及地上部分 Cd 含量存在极显著正相关关系,相关系数分别为 0.86、0.82 和 0.94,且 Cd 提取量与地上部分 Cd 含量的相关系数最高,可见利用 DA-6 与 GLDA 联合强化柳枝稷修复 Cd 污染农田时,相较于 DA-6、生物量,地上部分 Cd 含量对 Cd 提取量的影响更为重要; 地上部分 Cd 含量与 GLDA 总施加量存在负相关关系,相关系数为 −0.53,可见施用过量的 GLDA 并不能提高地上部

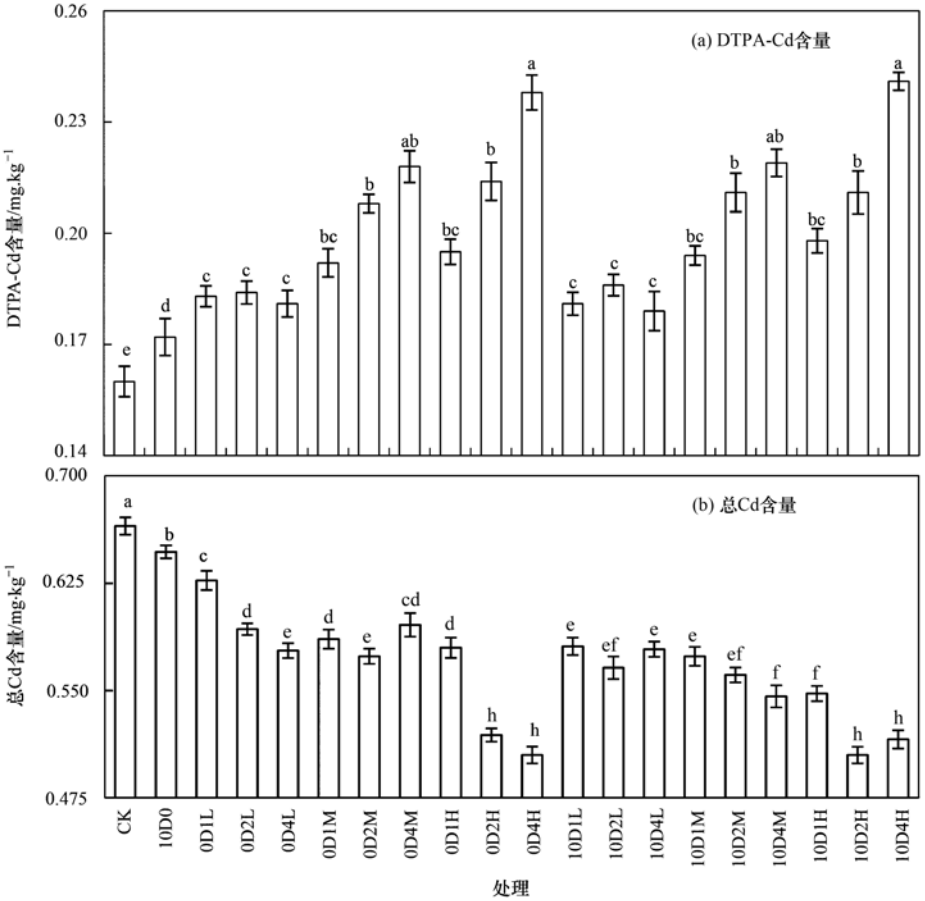
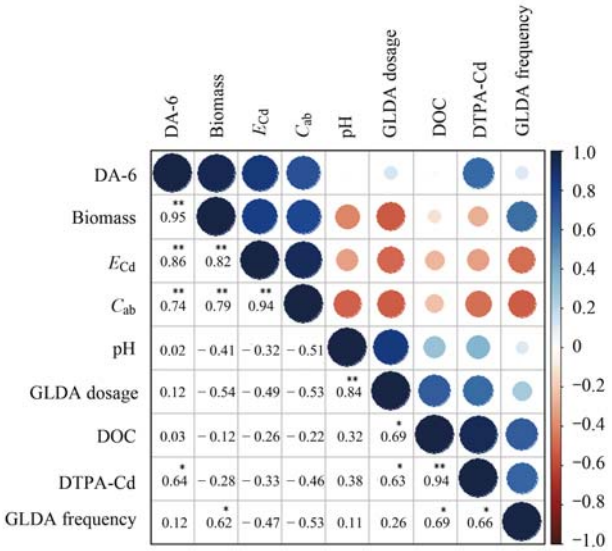


图 1 DA-6 与 GLDA 联合对土壤 DTPA-Cd 及总 Cd 的影响

Fig. 1 Effects of DA-6 combined with GLDA on the DTPA-Cd and total Cd content of soils



Biomass 表示生物量；E_{Cd} 表示 Cd 提取量；C_{ab} 表示地上部分 Cd 含量；GLDA dosage 表示 GLDA 施用量；GLDA frequency 表示 GLDA 施用次数

不同颜色表示双变量之间的相关性，越接近蓝色表示正相关性越高，越接近红色表示负相关性越高；圆的大小表示相关性大小，相关系数矩阵关于主对角线对称；* 表示显著相关（$P<0.05$），** 表示极显著相关（$P<0.01$）

图 2　土壤 Cd、植株 Cd、土壤理化性质与 DA-6 及 GLDA 相关系数矩阵

Fig. 2　Matrix of correlation coefficients between soil Cd, plant Cd, soil physical and chemical properties, DA-6, and GLDA

分 Cd 含量；DTPA-Cd 与 DOC 存在极显著相关关系，相关系数为 0.94，说明土壤 DOC 的提高可增强 Cd 的生物有效性.

为定量研究 DA-6 与 GLDA 联合强化柳枝稷吸收积累 Cd 效果，利用 MATLAB R2016a 拟合了 DA-6、GLDA 施用量及施用次数与地上部分干重、Cd 含量、Cd 提取量和土壤 DTPA-Cd 的预测模型（表 6）. 可以看出，地上部分干重、Cd 含量、Cd 提取量和 DTPA-Cd 含量的预测模型决定系数（R^2）分别为 0.869 7、0.762 6、0.762 3和0.835 0，可见模型的解释程度较高；方差膨胀因子（VIF）均接近于 1，可见 DA-6、GLDA 施用量及施用次数之间的共线性较轻；德宾-沃森（DW）值均接近于 2，可见模型有效.

3　讨论

3.1　影响土壤 pH 与 DOC 的因素

本试验中，施用 GLDA 后，土壤 pH 和 DOC 随着施用量增加而增加，可能与施入土壤的 GLDA 发生水解和降解有关. GLDA 中含有的官能团（—COO^-）发生水解时会夺取 H_2O 中的 H^+，继而产生大量的 OH^-（$—COO^- + H_2O = —COOH + OH^-$），使土壤 pH 提高. 卫泽斌等[44]的研究发现施用不同浓度 GLDA 可略微提高土壤 pH，但各处理之间并没有显著差异，可能是因为其试验土壤具有较强的的缓冲能力[18]，导致施用 GLDA 没有引起土壤 pH 显著变化. 本研究中，土壤 pH 的增加并没有快速降低土壤 Cd 的有效性，其原因可能是：在酸性土壤环境中，GLDA 与 Cd 形成的水溶性络合物易被土壤位点所吸附，吸附反应为：

$$\equiv XOH + ML^{n-} \longrightarrow \equiv X—L—M^{(n-1)-} + OH^- \quad (4)$$

式中，≡XOH 表示土壤吸附位点，如铁锰氧化物；ML^{n-} 表示螯合剂络合物.

当土壤 pH 升高时，OH^- 与络合态 Cd 竞争土壤吸附位点，使土壤对络合态 Cd 的吸附能力降低，这与前人的研究是相符的[47]. 此外，有研究表明柳枝稷既能正常生长又能最大程度吸收富集 Cd 的最佳 pH 范围为 4.1 ~ 6.0 左右[39]，本研究的最佳处理 10D2M 提高了土壤 pH，但仍处在上述范围内，因此选择适量的 GLDA 及适当的分施次数，也可削弱由 GLDA 引起的 pH 变化对土壤 Cd 有效性的负面影响. 土壤 DOC 与 Cd 的生物有效性有密切的关系[48,49]. 土壤 DOC 主要包括自身含有的和外部进入土壤的（外源）两部分，具有易溶解、移动较快和不稳定等特点，其占土壤有机碳的比例一般不超过 2%，因此，本研究中增加的那一部分 DOC 主要来源于 GLDA 的快速降解（20 d 降解 90% 以上）. GLDA 在土壤中降解时会产生较多的中间产物（以小分子有机质居多），可作为补充 DOC 的来源，使土壤 DOC 含量显著提高. 由图 2 可知，土壤 DOC 与 DTPA-Cd 存在极显著正相关关系（相关系数为 0.94），可能的原因是土壤 DOC 所提供的活性基团能与 Cd^{2+} 发生络合，减少土壤对 Cd^{2+} 的吸附，将更

表 6　预测模型[1)]

Table 6　Regression equations of soil and plant Cd enrichment

y	回归方程	R^2	VIF	DW
地上部分干重	$y = 1.221\,0x - 0.009\,3g + 7.975\,5t + 79.821\,4$	0.869 7	1.021	2.037
地上部分 Cd 含量	$y = 0.008\,4x - 0.000\,37g + 0.048\,4t + 0.635\,6$	0.762 6	1.021	2.117
Cd 提取量	$y = 0.273\,9x - 0.001\,9g + 1.165\,4t + 12.607\,2$	0.762 3	1.021	1.859
DTPA-Cd	$y = 0.000\,1x + 0.000\,2g + 0.007\,1t + 0.160\,7$	0.835 0	1.021	1.918

1）y 表示因变量；x 表示 DA-6 含量；g 表示 GLDA 施用量；t 表示 GLDA 分施次数

多的 Cd^{2+} 释放到土壤溶液中,促进植物吸收,因此,GLDA 通过提高土壤 DOC 来提升 Cd 的活度是其强化植物提取 Cd 的主要途径,这与前人的研究是相符的[21,50,51]. 另外,本研究中分多次施加 GLDA 时,土壤 Cd 的有效性没有降低,说明分多次施加 GLDA 可解决由于土壤 DOC 变化和 GLDA 逐步降解引起的土壤 Cd 有效性降低的问题. 需要指出的是,土壤 Cd 的有效性与土壤 pH、有机质、氧化还原电位、微生物、矿物成分、污染来源及土壤类型等诸多因素有关,但它们对 Cd 有效性的耦合机制尚不明确,需要进一步研究.

3.2 影响柳枝稷植株生物量的因素

施加适量的 DA-6(叶面喷施)或螯合剂能显著提高植株生物量,这已经在许多植物上得到证实[23,33,36]. 本研究结果显示,DA-6 与 GLDA 联合对柳枝稷植株生物量有显著影响,且两者之间也存在一定的协同作用. 其中 10D 处理较 0D、10D0 处理都显著提高了柳枝稷地上部分和根部生物量,原因可能在于:其一,DA-6 可提高叶绿素含量及 Rubisco 等光合作用关键酶活性[52],继而增强植物的净光合速率(P_n),同时,DA-6 还可调节植物体内的生长素和赤霉素等激素水平,促进植株生长; 其二,施用 GLDA 打破了原本土壤水溶性 Cd 的平衡,柳枝稷根部受到大量活跃 Cd 的影响,其通过环境适应机制进行调整,即增加根系面积来获取更多可维持生命的资源; 其三,GLDA 降解产生的 C、N 为柳枝稷生长间接提供了养分,促使柳枝稷生物量增加,这与前人在高羊茅上的研究相符[53]. 但高用量的 GLDA 会对植株形成毒害,导致叶面扭曲、发黄变细,甚至凋亡[36,45,50]. 可能是因为 GLDA 或 Cd 胁迫导致植物体内活性氧自由基的增加速度过快[33],虽然柳枝稷具有降低体内活性氧自由基含量的能力,但不足以抵抗过高浓度的活性氧直接引起细胞膜脂过氧化加剧,使植物体内的丙二醛(MDA,脂质氧化的重要产物之一)含量增加,导致植物新陈代谢紊乱,最终死亡. 此外,DA-6 能显著提高植物细胞保护酶(如超氧化物歧化酶和过氧化氢酶等)的活性和含量[52],提升植物的抗氧化酶系统活性[33,36],从而降低 MDA 含量,进而增强柳枝稷对 Cd 和 GLDA 的抗性.

3.3 影响 Cd 富集转运的因素

DA-6 与 GLDA 联用可显著提高植株对 Cd 的富集转运能力[24,33,44]. 本研究结果显示, 10D、0D 及 10D0 处理的柳枝稷根部 Cd 含量均高于地上部分,可见柳枝稷对 Cd 的累积作用主要集中在根部,这与前人研究是相符的[38]. 可能是因为柳枝稷根系细胞的细胞壁上大量带有负电的配位基团[54,55]对 Cd^{2+} 具有较强的吸附能力,使 Cd 在根系细胞壁处发生沉降; 另一方面,Cd 浓度达到一定阈值时,柳枝稷体内核酸、转运蛋白质等合成受阻,致使柳枝稷对 Cd 的转运受到限制[56]. 10D 的地上部分 Cd 含量、BCF 及 TF 较 0D 都有显著提高,可见叶喷 DA-6 有助于柳枝稷向地上转移 Cd,这与前人研究是相符的[32],可能是因为 DA-6 对细胞膜上的离子运输有积极影响,使更多营养元素和 Cd 通过质膜被转运至地上部分. 此外,还有其他因素在一定程度也可能会影响 Cd 在土壤-植物系统中的转运. Zhao 等[57]的研究发现在土壤中施加 Zn 后,小麦根部的 Cd 含量有显著提高,但小麦茎叶和籽粒部分的 Cd 含量却降低,可见 Zn 的存在阻止了 Cd 向地上部分转移. 但目前对于 Cd-Zn 交互作用,还没有达成统一的认识,且土壤质地、背景值和植物品种等因素可能会对其交互作用产生重要影响. 也有研究指出[58],土壤中伴随的阴离子(氯离子和硫酸根离子)可促进植物对 Cd 的吸收积累且影响 Cd 转移至地上部分.

3.4 影响土壤总 Cd 及 DTPA-Cd 含量的因素

施用螯合剂可使土壤总 Cd 和 DTPA-Cd 的含量发生明显变化,这已被前人所证实[36,59]. 由图 2 可知,GLDA 施用量及分施次数是影响 DTPA-Cd 的重要因素. 将低用量 GLDA 分施过多次数后,可能会由于单次施用量过少而失效,而且当分施次数达到一定阈值时,土壤 DTPA-Cd 的提高效果也可能会受土壤本底值影响[21]. 本研究中,0D 处理的土壤总 Cd 随着 GLDA 施用量增加而显著减少,可能是因为高用量 GLDA 使土壤中 DTPA-Cd 迅速升高,但植株吸收 Cd 速率不能平衡过快的 DTPA-Cd 转化率,导致一部分 DTPA-Cd 发生纵向迁移,造成总 Cd 减少. Cd 纵向迁移的原因可能在于:为方便起见,本研究选择了较低的种植密度,且柳枝稷种植第 1 a 生物量较小(从第 2 a 开始进入盛草期),导致单位时间内所能吸收和提取的 Cd 有限. 倘若进行推广,可选择合理的种植密度,通过增加植株数量和生物量尽可能多地提取 Cd,从而有效限制 Cd 的纵向迁移,大大降低污染地下水的风险. 有研究表明[19],DA-6 可促进柳枝稷根系生长,分泌更多的有机酸,使土壤中酸溶态 Cd 含量增加,继而促进柳枝稷吸收 Cd. 本研究中, 10D 处理较 0D 处理进一步提高了柳枝稷地上部分 Cd 含量,表明叶喷 DA-6 可显著提高植物对 Cd 的吸收速率[32],减小 DTPA-Cd 纵向迁移的可能和二次污染风险. 因此,可以推测:DA-6 主要通过提高生物量和根系生长来强化植物对 Cd 的吸

收富集效果. 此外,DA-6 与 GLDA 联用修复 Cd 污染土壤的成本也是影响其推广应用的重要指标. 本试验中, DA-6 与 GLDA 的价格分别为 78.00 元·kg^{-1}和 13.33 元·kg^{-1},若按本研究中 DA-6 与 GLDA 的最佳施用量(10 μmol·L^{-1} DA-6 + 1 200 kg·hm^{-2}GLDA)计算,每年需要投入约 1.6 万元·hm^{-2},经过 3 ~ 5 a 有望修复试验区 Cd 污染土壤. 然而柳枝稷作为生物质能源原料或牧草出售获得的产值远超过投入,因此,将 DA-6 与 GLDA 联用强化柳枝稷修复 Cd 污染土壤有较好的应用前景.

4　结论

(1)DA-6 与分多次施用低用量的 GLDA 联合能显著提高柳枝稷生物量和 Cd 含量,增强柳枝稷对 Cd 的提取能力,施用高用量的 GLDA 能进一步提高土壤 DTPA-Cd 含量,但削弱了柳枝稷对 Cd 的提取能力.

(2)DA-6 与 GLDA 联用能显著提高土壤 pH 和 DOC,其中 DOC 是影响土壤 Cd 有效性的重要因素.

(3)DA-6 与 GLDA 联用的土壤总 Cd 较试验前都有所降低,本试验中, 10 μmol·L^{-1} DA-6 与1 200 kg·hm^{-2} GLDA 联用的综合效果最佳,经过 3 ~ 5a 有望修复试验区 Cd 污染农田. 因此, DA-6 与 GLDA 联合强化柳枝稷修复 Cd 污染农田有较好前景.

参考文献:

[1] 陈世宝, 王萌, 李杉杉, 等. 中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. 地学前缘, 2019, **26**(6): 35-41.
Chen S B, Wang M, Li S S, *et al*. Current status of and discussion on farmland heavy metal pollution pre-ventionin China [J]. Earth Science Frontiers, 2019, **26**(6): 35-41.

[2] 陈树兰, 许晨阳, 耿增超, 等. 不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5531-5539.
Chen S L, Xu C Y, Geng Z C, *et al*. Remediation effects of different composite materials on cadmium-contaminated farmland soil[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5531-5539.

[3] 王锐, 胡小兰, 张永文, 等. 重庆市主要农耕区土壤 Cd 生物有效性及影响因素[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1864-1870.
Wang R, Hu X L, Zhang Y W, *et al*. Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1864-1870.

[4] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 449-459.
Ma H H, Peng M, Liu F, *et al*. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 449-459.

[5] Rajkumar H, Naik P K, Rishi M S. Evaluation of heavy metal contamination in soil using geochemical indexing approaches and chemometric techniques [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, **16**(11): 7467-7486.

[6] 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 等. 桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1855-1863.
Chen T B, Pang R, Wang F P, *et al*. Safety assessment of rice planting in soil cadmium geological anomaly areas in Southwest Guangxi[J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1855-1863.

[7] 陈卫平, 谢天, 李笑诺, 等. 中国土壤污染防治技术体系建设思考[J]. 土壤学报, 2018, **55**(3): 557-568.
Chen W P, Xie T, Li X N, *et al*. Thinking of construction of soil pollution prevention and control technology system in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, **55**(3): 557-568.

[8] 李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 等. 工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1432-1439.
Li Y L, Lu Y F, Chen W P, *et al*. Spatial-temporal variation and source change of heavy metals in the cropland soil in the industrial city[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1432-1439.

[9] 李晓宝, 董焕焕, 任丽霞, 等. 螯合剂修复重金属污染土壤联合技术研究进展[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(12): 1993-2000.
Li X B, Dong H H, Ren L X, *et al*. Effects of chelating agent combination technologies on soil contaminated by heavy metals [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(12): 1993-2000.

[10] 苟志祥, 姚静波, 王明新, 等. 超声辅助 EDDS/EGTA 淋洗对土壤重金属形态、环境风险的影响及响应面优化[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(7): 2858-2867.
Gou Z X, Yao J B, Wang M X, *et al*. Effects of ultrasound-assisted EDDS/EGTA washing on specification and environmental of heavy metals in soil and optimization by response surface method[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(7): 2858-2867.

[11] Song Y, Ammami M T, Benamar A, *et al*. Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(11): 10577-10586.

[12] Cui S, Zhou Q X, Wei S H, *et al*. Effects of exogenous chelators on phytoavailability and toxicity of Pb in *Zinnia elegans* Jacq[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **146**(1-2): 341-346.

[13] Lan J C, Zhang S R, Lin H C, *et al*. Efficiency of biodegradable EDDS, NTA and APAM on enhancing the phytoextraction of cadmium by *Siegesbeckia orientalis* L. grown in Cd-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2013, **91**(9): 1362-1367.

[14] Wang K, Liu Y H, Song Z G, *et al*. Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **182**: 109399.

[15] Guo X F, Zhang G H, Wei Z B, *et al*. Mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid as washing agent effectively remove Cd, Zn, Pb, and Cu from soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, **18**(3): 835-844.

[16] Guo X F, Zhao G H, Zhang G X, *et al*. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties [J]. Chemosphere, 2018, **209**: 776-782.

[17] Kaviani E, Niazi A, Moghadam A, *et al*. Phytoremediation of Ni-contaminated soil by *Salicornia iranica*[J]. Environmental Technology, 2019, **40**(3): 270-281.

[18] 贺玉龙, 余江, 谢世前, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 强化三叶草修复镉污染土壤[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 979-985.
He Y L, Yu J, Xie S Q, *et al*. Enhanced phytoextraction of cadmium contaminated soil by *Trifolium repens* with biodegradable chelate GLDA[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 979-985.

[19] 宋宇超. 复合型植物源活化剂强化植物提取修复重金属污染土壤及其效果评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
Song Y C. The enhancement of compound plant-derived activator on phytoextraction and its effects evaluation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.

[20] 王凯. 复合螯合剂强化籽粒苋修复 Cd 污染土壤效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
Wang K. Chelator complexes enhanced phytoremediation of Cd contaminated soils with *Amaranthus hypochondriacus* L.[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.

[21] 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 等. 螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(8): 3862-3869.
Qin J J, Tang S S, Jiang K, *et al*. Effects of chelate GLDA on the remediation of cadmium contaminated farmland by *Pennisetum purpureum* Schum[J]. Environmental Science, 2020, **41**(8): 3862-3869.

[22] 王思予, 多立安, 赵树兰. 可降解螯合剂对草坪植物高羊茅发育及生理的影响[J]. 园艺学报, 2017, **44**(11): 2186-2194.
Wang S Y, Duo L A, Zhao S L. Effects of biodegradable chelator on growth and physiology of *Festuca arundinacea* seedlings[J]. Acta Horticulturae Sinica, 2017, **44**(11): 2186-2194.

[23] 王雷, 何闪英, 李阿南, 等. MGDA 与 DA-6 强化黑麦草对 Cd 污染土壤的修复作用[J]. 水土保持学报, 2016, **30**(3): 134-140, 146.
Wang L, He S Y, Li A N, *et al*. MGDA and DA-6 enhanced ryegrass to phytoextract Cd from contaminated soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, **30**(3): 134-140, 146.

[24] 孟楠, 王萌, 陈莉, 等. 不同草本植物间作对 Cd 污染土壤的修复效果[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(7): 2618-2624.
Meng N, Wang M, Chen L, *et al*. Remediation efficiency of Cd polluted soil by intercropping with herbaceous plants[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(7): 2618-2624.

[25] 刘长浩, 娄来清, 郭涛, 等. 柳枝稷和坚尼草的耐镉性初步研究[J]. 草业学报, 2015, **24**(11): 100-108.
Liu C H, Lou L Q, Guo T, *et al*. Preliminary research on Cd-tolerance of *Panicum virgatum* and *Panicum maximum*[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2015, **24**(11): 100-108.

[26] 马永清, 郝智强, 熊韶峻, 等. 我国柳枝稷规模化种植现状与前景[J]. 中国农业大学学报, 2012, **17**(6): 133-137.
Ma Y Q, Hao Z Q, Xiong S J, *et al*. Present status and future of switchgrass going to scale plantation in China[J]. Journal of China Agricultural University, 2012, **17**(6): 133-137.

[27] 罗成科, 张佳瑜, 肖国举, 等. 宁东基地不同燃煤电厂周边土壤 5 种重金属元素污染特征及生态风险[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(7): 1285-1291.
Luo C K, Zhang J Y, Xiao G J, *et al*. Pollution characteristics and ecological assessment of heavy metals in soil around different coal-fired power plants of Ningdong base[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(7): 1285-1291.

[28] 段明梦, 王帅, 黄道友, 等. 易降解有机物及其施加方式对高粱吸收镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(5): 1000-1007.
Duan M M, Wang S, Huang D Y, *et al*. Effect of biodegradable organic materials and application regimes on cadmium absorption in *Sorghum bicolor* L.[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(5): 1000-1007.

[29] Zare K, Sheykhi V, Zare M. Investigating the heavy metals' removal capacity of some native plant species from the wetland groundwater of Maharlu Lake in Fars province, Iran[J]. International Journal of Phytoremediation, 2020, **22**(7): 781-788.

[30] Yari M, Rahimi G, Ebrahimi E, *et al*. Effect of three types of organic fertilizers on the heavy metals transfer factor and maize biomass[J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, **8**(8): 2681-2691.

[31] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 437-444.
Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al*. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 437-444.

[32] 于彩莲, 刘波, 徐鑫. DA-6 强化龙葵修复高镉污染土壤的作用[J]. 中国农业科学, 2011, **44**(16): 3485-3490.
Yu C L, Liu B, Xu X. Effect of DA-6 on enhanced remediation efficiency of *Solanum nigrum* L. in serious cadmium polluted soil[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2011, **44**(16): 3485-3490.

[33] 吴秋玲, 何闪英. DA-6 与 EDTA 强化修复 Pb 污染土壤及其对黑麦草生理特性的影响[J]. 水土保持学报, 2013, **27**(6): 67-72.
Wu Q L, He S Y. Effects of DA-6 and EDTA on enhancing the remediation of Pb contaminated soil and physiological characteristics of *Lolium perenne*[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, **27**(6): 67-72.

[34] 曹志远, 王开爽, 谢修鸿, 等. 螯合剂不同施用方式下花卉植物修复铅污染土壤的效果[J]. 水土保持学报, 2014, **28**(5): 286-290.
Cao Z Y, Wang K S, Xie X H, *et al*. Effects of application methods of chelating agents on phytoremediation of lead-contaminated soil with ornamental plants[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, **28**(5): 286-290.

[35] 侯琪琪, 景俏丽, 董岁明, 等. Gallic acid 与 DA-6 强化黑麦草修复复合重金属(Cd、Pb、Cu、Zn)污染土壤的研究[J]. 应用化工, 2018, **47**(3): 425-428.
Hou Q Q, Jing Q L, Dong S M, *et al*. Study on remediation of soil (Cd, Pb, Cu, Zn) by compound with Gallic acid and DA-6 enhanced ryegrass[J]. Applied Chemical Industry, 2018, **47**(3): 425-428.

[36] 袁江, 李烨, 许剑臣, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 和植物激素共同诱导植物修复重金属污染土壤研究[J]. 武汉理工大学学报, 2016, **38**(2): 82-86, 92.
Yuan J, Li Y, Xu J C, *et al*. Enhanced phytoremediation of heavy metal polluted soil from contaminated soils using plant by biodegradable chelate GLDA in combination with plant hormones[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2016, **38**(2): 82-86, 92.

[37] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, **14**(2): 282-286.
Zhao Z Q, Zhu Y G, Cai Y L. Transport and transformation of cadmium in soil-plant systems and the influence factors[J]. Ecology and Environment, 2005, **14**(2): 282-286.

[38] 高娅妮, 刘倩, 柳旭, 等. 柳枝稷对镉、铅及其交互污染的耐性与累积效应[J]. 家畜生态学报, 2019, **40**(2): 56-64.

Gao Y N, Liu Q, Liu X, *et al*. Tolerance to cdmium and lead and their cross-contamination and accumulation effect in *Panicum virgatum*[J]. Acta Ecologae Animalis Domastici, 2019, **40**(2): 56-64.

[39] 顾沐宇. 柳枝稷对镉胁迫的响应及其作为镉污染土壤修复植物的潜力研究[D]. 杨凌：西北农林科技大学, 2015.
Gu M Y. Switchgrass response under cadmium stress and evaluation of phytoremediation potential in cadmium contaminated soil[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2015.

[40] He S Y, Wu Q L, He Z L. Synergetic effects of DA-6/GA3 with EDTA on plant growth, extraction and detoxification of Cd by *Lolium perenne*[J]. Chemosphere, 2014, **117**: 132-138.

[41] 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 等. 施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5189-5197.
Cao L, Yang J X, Guo J J, *et al*. Effect of fertilizers on cadmium uptake and accumulation by sunflowers [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5189-5197.

[42] McGrath S P, Zhao F J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2013, **14**(3): 277-282.

[43] Mukwaturi M, Lin C H. Mobilization of heavy metals from urban contaminated soils under water inundation conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **285**: 445-452.

[44] 卫泽斌, 吴启堂, 龙新宪, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 和磷素活化剂促进东南景天提取土壤重金属的潜力[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(7): 1402-1404.
Wei Z B, Wu Q T, Long X X, *et al*. Efficiency of biodegradable chelate GLDA and phosphorus activators on heavy metals phytoextraction with *Sedum alfredii* Hance[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(7): 1402-1404.

[45] Gul I, Manzoor M, Hashim N, *et al*. Comparative effectiveness of organic and inorganic amendments on cadmium bioavailability and uptake by *Pelargonium hortorum*[J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, **19**(5): 2346-2356.

[46] 王伟. EDTA 络合诱导土壤 Cd 的纵向迁移转化规律研究[D]. 保定：河北农业大学, 2009.
Wang W. Study on the vertical transport rules of Cd chelate-induced by EDTA in soil[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei Province, 2009.

[47] 郭晓方, 卫泽斌, 薛建华, 等. 石灰水对混合试剂洗脱土壤重金属淋洗效果的影响[J]. 土壤, 2017, **49**(1): 129-134.
Guo X F, Wei Z B, Xue J H, *et al*. Effects of lime solution on mixture of chelators extraction of heavy metals from contaminated soil[J]. Soils, 2017, **47**(1): 129-134.

[48] 柏彦超, 陈国华, 路平, 等. 秸秆还田对稻田渗漏液 DOC 含量及土壤 Cd 活度的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(12): 2491-2495.
Bai Y C, Chen G H, Lu P, *et al*. Effect of wheat straw return on DOC in percolating water and Cd activity in rice soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, **30**(12): 2491-2495.

[49] 赵劲松, 张旭东, 袁星, 等. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义[J]. 应用生态学报, 2003, **14**(1): 126-130.
Zhao J S, Zhang X D, Yuan X, *et al*. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, **14**(1): 126-130.

[50] 韩甘, 黄益宗, 魏祥东, 等. 螯合剂对油葵修复镉砷复合污染土壤的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(8): 1891-1900.
Han N, Huang Y Z, Wei X D, *et al*. Effect of chelating agents on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated soil using oil sunflower[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(8): 1891-1900.

[51] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤 pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(2): 510-515.
Lin D S, Xu Y M, Sun G H, *et al*. Effects of pH, organic matter and hydrous oxides on competitive adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by soil [J]. Chinese Journal of Agro-Environment Science, 2007, **26**(2): 510-515.

[52] 单守明, 刘国杰, 李绍华, 等. DA-6 对草莓叶绿体光化学反应和 Rubisco 活性的影响[J]. 中国农业大学学报, 2008, **13**(2): 7-10.
Shan S M, Liu G J, Li S H, *et al*. Effects of different concentrations of DA-6 on chloroplast photochemical reaction and rubisco activities in strawberry[J]. Journal of China Agricultural University, 2008, **13**(2): 7-10.

[53] 张灿灿, 多立安, 赵树兰. EDTA 对高羊茅生长及其土壤中酶活性的影响[J]. 中国草地学报, 2013, **35**(3): 116-120.
Zhang C C, Duo L A, Zhao S L. Effect of EDTA on growth of *Festuca arundinacea* and soil enzyme activities[J]. Chinese Journal of Grassland, 2013, **35**(3): 116-120.

[54] 张云霞, 宋波, 宾娟, 等. 超富集植物藿香蓟(*Ageratum conyzoides* L.)对镉污染农田的修复潜力[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2453-2459.
Zhang Y X, Song B, Bin J, *et al*. Remediation potential of *Ageratum conyzoides* L. on cadmium contaminated farmland[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2453-2459.

[55] 施亚星, 吴绍华, 周生路, 等. 土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3996-4003.
Shi Y X, Wu S H, Zhou S L, *et al*. Simulation of the absorption, migration and accumulation process of heavy metal elements in soil-crop system[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3996-4003.

[56] 张然然, 张鹏, 都韶婷. 镉毒害下植物氧化胁迫发生及其信号调控机制的研究进展[J]. 应用生态学报, 2016, **27**(3): 981-992.
Zhang R R, Zhang P, Du S T. Oxidative stress-related signals and their regulation under Cd stress: a review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, **27**(3): 981-992.

[57] Zhao Z Q, Zhu Y G, Smith F A, *et al*. Cadmium uptake by winter wheat seedlings in response to interactions between phosphorus and zinc supply in soils [J]. Journal of Plant Nutrition, 2005, **28**(9): 1569-1580.

[58] Bingham F T, Sposito G, Strong J E. The effect of sulfate on the availability of cadmium[J]. Soil Science, 1986, **141**(2): 172-177.

[59] 卫泽斌, 陈晓红, 吴启堂, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1864-1869.
Wei Z B, Chen X H, Wu Q T, *et al*. Enhanced phytoextraction of heavy metals from contaminated soils using *sedum alfredii* Hance with biodegradable chelate GLDA [J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1864-1869.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2020

CONTENTS