

# EDTA对狭叶香蒲吸收水中 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Cu}^{2+}$ 在组织中迁移的影响

张道勇<sup>1,2</sup>, 王建龙<sup>2</sup>, 潘响亮<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002;

2.清华大学核能与新能源技术设计研究院环境技术研究室, 北京 100084)

**摘要:** 水培实验研究表明, 100mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  和 0.5mmol/L 的 EDTA 对狭叶香蒲 (*Typha angustifolia* L.) 的生长起到抑制作用。同时 0.5mmol/L 的 EDTA 能够促进狭叶香蒲吸收水中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 并促进  $\text{Cu}^{2+}$  从须根向地上部分转移, 茎和叶中积累的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 1233.8mg/kg 和 632.3mg/kg DW (干重),  $\text{Cu}^{2+}$  从须根转移到茎部分的转移系数 TF<sub>1</sub> 从 0.95 上升到 2.15; 从须根转移到叶部分的转移系数从 0.48 上升到 1.10。

**关键词:** EDTA; 香蒲,  $\text{Cu}^{2+}$ ; 吸收; 迁移

**中图分类号:** X703.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2006)10-0029-03

水土环境中的重金属污染是个严重的环境问题。植物修复则是一种修复受重金属污染环境的新兴技术, 与传统的修复技术相比具有成本低、公众易于接受、无二次污染等优点, 适用于大面积污染环境的修复<sup>[1]</sup>。植物修复的效率在很大程度上取决于水土环境介质中重金属元素对植物的有效性。最近的一些研究表明<sup>[2-5]</sup>, 添加某些化学物质, 如 EDTA、DTPA、柠檬酸、苹果酸等, 可以有效地提高重金属元素的生物有效性, 从而促进植物对重金属的吸收和重金属在组织中的迁移。香蒲是一种常用的人工湿地植物, 一些研究者对其吸收重金属的性能进行了报道, 但关于 EDTA 是否促进香蒲吸收水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  及其进一步在其不同器官组织中的迁移还没有相关报道。本研究的主要目的是通过水培实验揭示 EDTA 对香蒲吸收  $\text{Cu}^{2+}$  及其在植物组织中的分布的影响。

## 1 材料与方法

实验所用蒲草为从野外直接采集。采集时避免对蒲草根部的损伤, 凡是根部受到损伤的植株一律不采用。选择若干根部生物量相等或相近的植株, 用自来水彻底冲洗根部的表面的土壤。用刀片切除地上部

分。将根移栽到装有 5L 水培液的 PC 容器中。水培液用去离子水配置, 化学成分为 28.7 mg/L  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 0.71mg/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 164.1mg/L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 2.66mg/L 酒石酸铁, 60.19mg/L  $\text{MgSO}_4$ , 0.45mg/L  $\text{MnCl}_2$ , 0.004mg/L  $\text{MoO}_3$ , 151.7mg/L  $\text{KNO}_3$ , 和 0.055 mg/L  $\text{ZnSO}_4$ 。实验分三组。第一组中不添加任何其它物质, 该组为对照组; 第二组添加分析纯  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 使溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度达到 100mg/L; 第三组则同时添加分析纯  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 EDTA, 使溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  和 EDTA 的浓度分别达到 100mg/L 和 0.5mmol/L。每组实验设平行样 6 个。

植物在光照培养箱中培养, 光照时间和非光照时间分别为 14h 和 10h, 光照强度为 20000 lux。白天温度为 28℃, 夜间温度为 22℃。

培养生长 28d 后, 收割植物, 并区分为须根、主根、茎和叶四部分。80℃烘干 24h, 称重, 即为干生物量。

植物组织中  $\text{Cu}^{2+}$  含量测定: 根、枝、茎和叶分别用去离子水冲洗, 其中根用 0.5mmol/L 的 EDTA 解吸 30min 以去除吸附在根表面的  $\text{Cu}^{2+}$ 。用 5mL 浓硝酸和 3mL 浓盐酸混合液消解。用 AAS (德国 Elementar) 测定消解液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度。

收稿日期: 2005-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50278045)

作者简介: 张道勇 (1970-), 女, 硕士, 副研究员, 硕士研究生导师, 研究方向为受污染环境的生物修复技术

联系电话: 0851-5890459; E-mail: daoyongzhang@163.com。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EDTA 对植物生长的影响

实验表明,0.5mmol/L 的 EDTA 和 100mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  对香蒲的生长产生明显的影响(图1)。对照组的须根的生物量平均为 0.87g,在 100mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  的溶液中生长时为 0.70g,在同时有 EDTA 和  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,须根的生物量平均为 0.66g。EDTA 的存在对主根生长的影响也很明显。对照组主根生物量(2.16g),而添加  $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  与 EDTA 的主根生物量分别为 1.67g 和 1.65g。 $\text{Cu}^{2+}$  和 EDTA 的存在对香蒲地上部分的生长影响也明显。对照组、存在  $\text{Cu}^{2+}$  和存在  $\text{Cu}^{2+}$  及 EDTA 三组的茎的生物量分别为 0.78g、0.81g、1.28g。对照组、存在  $\text{Cu}^{2+}$  和存在  $\text{Cu}^{2+}$  及 EDTA 三组的叶的生物量分别 1.68g、1.25g 和 0.92g。香蒲最长叶子的生长的长度也表明了  $\text{Cu}^{2+}$  和 EDTA 对香蒲的生长的影响非常明显(图2)。这些数据说明了 100mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  及 0.5mmol/L 的 EDTA 明显抑制香蒲的生长。

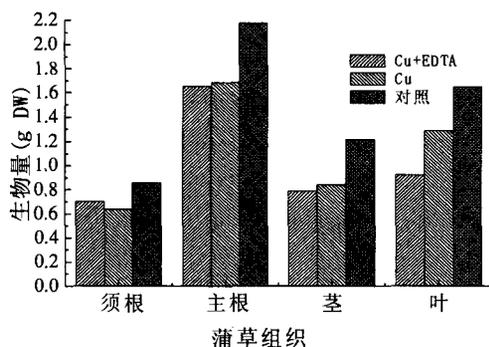


图1 EDTA、 $\text{Cu}^{2+}$ 对香蒲生物量的影响

Fig.1 Effect of EDTA and  $\text{Cu}^{2+}$  on growth of Typha

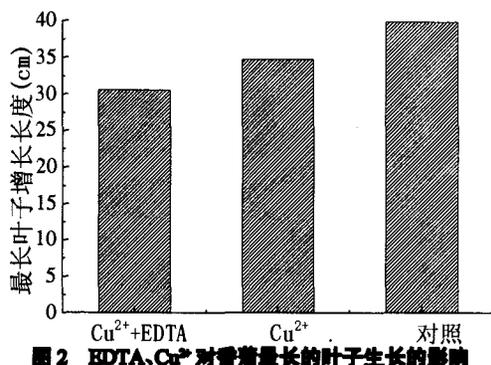


图2 EDTA、 $\text{Cu}^{2+}$ 对香蒲最长叶子的生长的影响

Fig.2 Effect of EDTA and  $\text{Cu}^{2+}$  on growth of the longest leaf

### 2.2 EDTA 对香蒲吸收和迁移 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

从图3可以看出,EDTA 明显促进香蒲对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸收,并进一步促进  $\text{Cu}^{2+}$  向地上部分迁移。当不存在 EDTA 时,蒲草生长 28d 后,须根、主根、茎和叶中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度依次为 947.2、710.6、891.7mg/kg DW 和

457.9 mg/kg DW。当加入 0.5mmol/L 的 EDTA 后,须根中的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度明显降低,为 573.6mg/kg DW,而茎和叶中积累的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度明显上升,为 1233.8mg/kg DW 和 632.3mg/kg DW。这说明在 EDTA 的作用下,更多  $\text{Cu}^{2+}$  从须根转移到主根,然后转移到地上部分。添加 EDTA 后, $\text{Cu}^{2+}$  从须根转移到茎部分的转移系数  $TF_s (=C_s/C_r)$ ,即茎中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度/须根中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度)从 0.95 上升到 2.15; $\text{Cu}^{2+}$  从须根转移到叶的转移系数  $TF_l (=C_l/C_r)$ ,即叶中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度/须根中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度)从 0.48 上升到 1.10。许多研究表明 EDTA 与金属离子之间能形成的稳定的络合物,这些络合物更易于被植物吸收,并在植物组织中的迁移<sup>[3-4]</sup>。在本研究中,在没有添加 EDTA 时, $\text{Cu}^{2+}$  被香蒲吸收后,积累在须根中的  $\text{Cu}^{2+}$  相对来说难以被进一步迁移到茎和叶中,当添加 EDTA 后, $\text{Cu}^{2+}$  与 EDTA 形成了香蒲更容易吸收和迁移的 EDTA- $\text{Cu}^{2+}$  络合物。

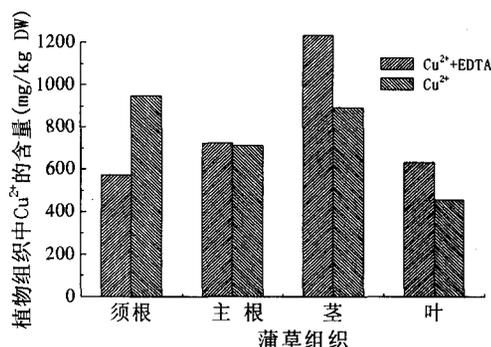


图3 蒲草不同组织器官中  $\text{Cu}^{2+}$  的含量

Fig.3 Copper level in different tissues

### 2.3 生长时间与蒲草不同组织中 $\text{Cu}^{2+}$ 的含量

随着蒲草的生长,无论是否添加 EDTA,各组织器官中  $\text{Cu}^{2+}$  的含量都持续增加(图4), $\text{Cu}^{2+}$  从地下部分到地上部分的转移系数也持续上升(图5)。在 28d 的实验期中,从开始到实验结束,添加 EDTA 的蒲草比未添加 EDTA 的蒲草具有更高的转移系数(图5)。

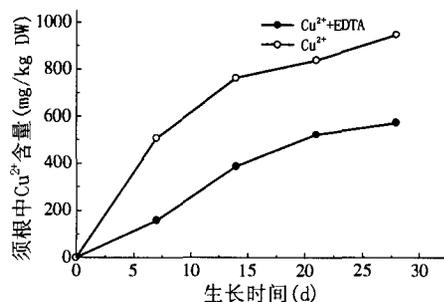


图4(a)

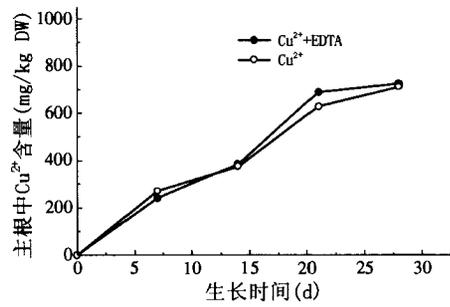


图 4(b)

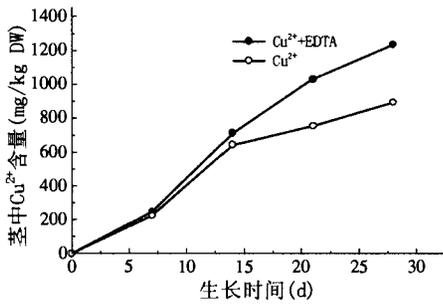


图 4(c)

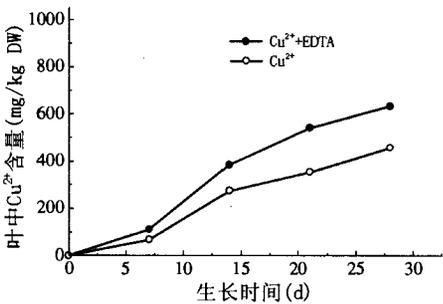


图 4(d)

图 4 蒲草中不同组织器官随生长时间积累的 Cu<sup>2+</sup>

Fig.4 Copper accumulation in different tissues with growth time

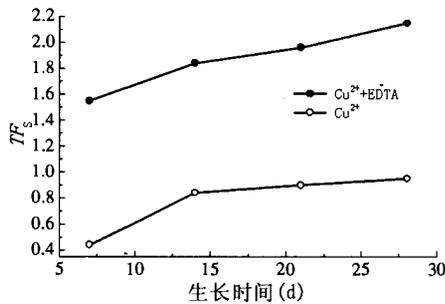


图 5(a)

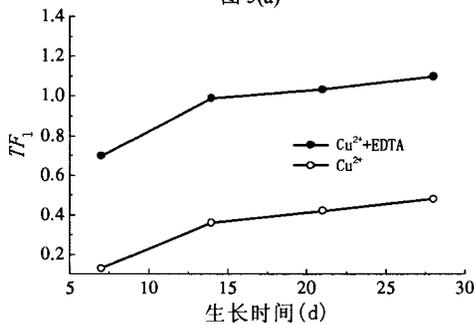


图 5(b)

图 5 随生长时间 Cu<sup>2+</sup> 从须根到茎和叶的转移系数

Fig.5 Cu<sup>2+</sup> transferring efficiency from hairy root to stem or leaf with growth time

### 2.3 溶液中初始 Cu<sup>2+</sup> 对香蒲吸收和积累 Cu<sup>2+</sup> 的影响

从图 6 可以看出, 在溶液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 50~200mg/L 的范围内, 随着 Cu<sup>2+</sup> 的浓度的升高, 香蒲各组织器官中积累的 Cu<sup>2+</sup> 的量明显增加。当添加 EDTA 后, 在所检测的三个 Cu<sup>2+</sup> 浓度, 植物吸收 Cu<sup>2+</sup> 的总量显著增加, 更多的 Cu<sup>2+</sup> 从香蒲根部被转移到地上部分。

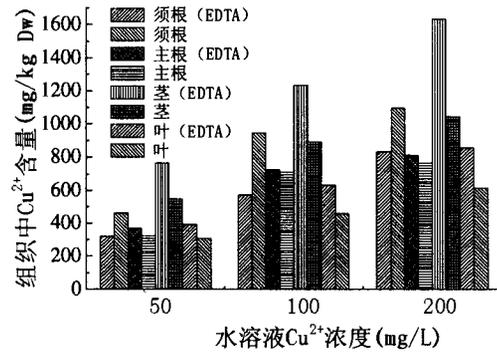


图 6 水溶液 Cu<sup>2+</sup> 浓度对香蒲不同组织积累 Cu<sup>2+</sup> 的影响

Fig.6 Effects of Cu<sup>2+</sup> concentration of solution on Cu<sup>2+</sup> Accumulation in different Tissues

### 3 结论

EDTA 的存在对蒲草的生长有一定的抑制作用, 但是 EDTA 能明显促进蒲草吸收 Cu<sup>2+</sup>, 并进一步提高 Cu<sup>2+</sup> 从根部向茎和叶的转移。对利用狭叶香蒲来修复 Cu<sup>2+</sup> 污染的水环境来说, EDTA 能有效地提高修复效率。

### 参考文献:

- [1] Salt D E, Blaylock M, Kumar P B A N, *et al.* Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Biotechnology*, 1995, 13:468-474.
- [2] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, *et al.* EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2004, 102:307-318.
- [3] Epstein A L, Gussman C D, Blaylock M J, *et al.* EDTA and Pb-EDTA accumulation in Brassica juncea grown in Pb-amended soil[J]. *Plant and Soil*. 1999, 208: 87-94.
- [4] Huang J W, Chen J, Berti W R, *et al.* Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. *Environ Sci Technol.*, 1997, (3): 800-805.
- [5] Chen Y X, Lin Q, Luo Y M, *et al.* The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 50:807-811.

(下转第 38 页)

PDAMP的结构中存在与聚合物类似的结构 - 聚氧丙烯基,也就是说,PDAMP是一种具有聚合物结构的有机膦酸,因此它才表现出与同为聚合物的PAA相似的阻垢行为。

### 3 结论

FT-IR 和  $^{31}\text{P}$ -NMR 表明合成的产物具有 PDAMP 结构中的基团,可以确认所合成产物即为 PDAMP。PDAMP 在 10mg/L 以下时阻垢性能较差,但在 20 mg/L 时 PDAMP 表现出很好的阻垢性能,并且具有良好的析晶延迟作用。PDAMP 在阻垢行为上表现为与聚合物 PAA 相似,而与单分子的有机膦酸不同。

### 参考文献:

- [1] J S Gill. An ideal scale inhibitor for water desalination [C]. IWC-95-23, Pittsburgh PA, 1995.
- [2] M Lo Re, J S Gill. The effect of polyamino polyether methylene phosphonate on the crystallization kinetics of calcium carbonate [C]. Corrosion/96:157, Pittsburgh PA, 1996.
- [3] Peter A Brow. Water conservation via new cooling water treatment technology [C]. IWC-94-13, Pittsburgh PA, 1994.
- [4] Gill, Jasbirs. Method for controlling scale using a synergistic phosphonate combination: US, 5593595 [P]. 1997-1-14.
- [5] 杨文忠,唐永明,马迎军,等. 循环冷却水处理新化学药剂的发展 [J]. 工业用水与废水, 2000, 31(6):1.
- [6] 陶晓娟. 应用大分子有机膦酸提高浓缩倍数初探 [J]. 工业水处理, 2004, 24(8):34.
- [7] HG/T 2024-91. 水处理药剂阻垢性能测定方法—鼓泡法 [S].
- [8] E Pretsch, P Buhlmann, C Affolte. 波谱数据表 - 有机化合物的结构解析 [M]. 荣国斌, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
- [9] 侯秀峰, 蔡瑞芳, 何高荣, 等. 有机膦酸  $^{31}\text{P}$  谱图研究 [J]. 工业水处理, 2000, 20(7):1.

## SYNTHESIS AND SCALE INHIBITION BEHAVIOR OF POLYOXYPROP-YLENEDIAMINETETRAMETHYLENE PHOSPHONIC ACID

YIN Peng-wei, TANG Yong-ming, YANG Wen-zhong, YIN Xiao-shuang, LIU Ying, WU Yue, WANG Jin-tang

(College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** A new phosphonic acid, polyoxypropylenediaminetetramethylene phosphonic acid (PDAMP), was synthesized, and the structure was identified with FT-IR and  $^{31}\text{P}$ -NMR. Bubbling method was used to test scale inhibition behavior of PDAMP, and it was found that: 1) the ability of scaling inhibition was poor when the dosage was less than 10mg/L. But it was very good at 20mg/L with scale inhibition rate of over 60%, moreover, the crystal-delaying behavior was observed; 2) scale inhibition behavior of PDAMP is similar to PAA—a polyelectrolyte inhibitor.

**Key words:** organic phosphonic acid; scale inhibition; PDAMP

(上接第 31 页)

## EFFECTS OF EDTA ON UPTAKE AND TRANSLOCATION OF COPPER IN CATTAIL (TYPHA ANGUSTIFOLIA L)

ZHANG Dao-yong<sup>1,2</sup>, WANG Jian-long<sup>1,2</sup>, PAN Xiang-liang<sup>2</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, China)

**Abstract:** Hydroponic study showed that  $\text{Cu}^{2+}$  at a concentration of 100mg/L and 0.5mmol/L EDTA had an inhibitory effect on growth of *Typha angustifolia* L.. However, the presence of EDTA at a concentration of 0.5mmol/L enhanced copper uptake and translocation of copper from hairy root to stem and leaf. The copper levels in stem and leaf were up to 1233.8 and 632.3 mg/kg DW, respectively. TFs (transfer factor of copper from hairy root to stem) increased from 0.95 to 2.15 and TFL (transfer factor of copper from hairy root to leaf) increased from 0.48 to 1.10 due to EDTA, indicating that EDTA is a useful amendment agent for phytoextraction of copper from water by typha.

**Key words:** EDTA; *Typha angustifolia* L;  $\text{Cu}^{2+}$ ; uptake; translocation