

铜污染土壤修复的有机调控研究^①

I. 可溶性有机物和 EDTA 对污染红壤铜的释放作用

吴龙华 骆永明

黄焕忠

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

(香港浸会大学生物系)

摘 要 通过吸附—解吸试验和室内培养试验研究了 EDTA 和猪粪可溶性有机物(DOM)对红壤铜吸附—解吸特性的影响及对污染红壤铜的释放作用。结果表明,外加 EDTA 可明显降低红壤对铜的吸附率和解吸率;吸附率和解吸率与加入的 EDTA 含碳量的对数呈极显著的负相关。猪粪 DOM 在加入量小于 $21.9 \text{ mg L}^{-1}\text{C}$ 时红壤铜吸附率、解吸率显著降低,符合直线方程;大于 $21.9 \text{ mg L}^{-1}\text{C}$ 时则使红壤铜吸附率、解吸率逐渐增大,可以对数方程拟合,相关性达到极显著水平。EDTA 对污染红壤铜的释放作用随着 EDTA: Cu 摩尔比的增大而迅速增大,随着铜处理时间的延长而降低;在同一培养时间,外加铜浓度 50 mg kg^{-1} 时,EDTA 对土壤铜的释放量占土壤铜总量的比例即提取效率高于 100 mg kg^{-1} 外源铜处理时的提取效率,但随着 EDTA: Cu 摩尔比的增大,两者的提取效率差异越来越小。

关键词 红壤;铜释放;可溶性有机物;EDTA;土壤修复

铜是众所周知的动植物和人类的必需微量元素,缺乏或过多都将产生不良影响^[1~4]。缺铜多与土壤地球化学因素有关,而土壤铜污染则有自然和人为两类。随着社会的发展,人类活动对土壤环境的干扰日益加剧,工业和农业生产常可导致土壤铜污染。例如江西某地的冶炼尾矿和废水进入附近农田和水系,导致了该地区严重的土—水—植物系统污染^[5]。

土壤一旦遭受重金属污染就很难治理,重金属污染土壤的修复一直是农业与环境科学领域的研究热点之一。重金属污染治理的传统方法是施用有机肥、石灰等改良剂以降低土壤中重金属活性,和改变耕作制度以避免其通过食物链造成二次危害^[5]。通过超积累植物或富集植物吸收、抽提,从土壤中移走重金属即植物修复是近年来兴起的高效、廉价的绿色治理技术^[6]。重金属在土壤中的存在形态、积累状况、迁移转化特性影响着它们的植物有效性和毒性。植物根系分泌的低分子量有机酸、糖类等对土壤重金属具有螯合作用,可明显改变重金属在土壤—植物根界面的化学行为^[7]。因此,人们试图通过外加有机物,提高土壤重金属的溶解、迁移能力,以增加植物对重金属的吸收、累积,从而提高植物修复效率和缩短修复周期。

本文采用低分子量合成有机络合剂 EDTA 和从猪粪中提取的可溶性有机物,探讨它们对红壤铜吸附—解吸行为以及污染红壤中铜溶解作用的影响,为建立重金属污染土壤有机调控修复技术提供科学依据。

① 中国科学院院长特别基金,国家自然科学基金(49831070),香港研究资助局基金(HKBU 2043/98M),江苏省青年科技基金(BQ98050),中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金和土壤与环境联合开放研究实验室基金项目资助。

1 材料和方法

1.1 供试土壤、有机物样品

供试红壤采自香港新界绿田园荒坡地,花岗岩母质发育的酸性砂壤土,其基本理化性状见表 1。供试 EDTA 为分析纯的 EDTA 二钠盐,供试猪粪采自香港新界沙岭堆肥场。新鲜猪粪样品经冷冻干燥脱去水分后、磨细、冷冻,备用。

猪粪中可溶性有机物(即猪粪 DOM)的提取及其性质测定:取猪粪冷冻干燥样 20.00 g 于 300 ml 离心管中,加蒸馏水 200 ml,200 rpm 振荡 16 小时,8000 转/分离心 30 分钟,用 0.45 μm 无菌微孔滤膜抽滤,滤液即为猪粪 DOM。其有机碳全量(TOC)为 2985 mg L⁻¹,全铜含量为 0.373 mg L⁻¹。滤液用 2 mol L⁻¹H₂SO₄ 调至 pH 4.39,即与土壤 pH 相同,以消除其对 pH 的影响,调完 pH 后猪粪 DOM 的有机碳含量为 910 mg L⁻¹,将此猪粪 DOM 置于 4℃冰箱冷藏,备用。

表 1 供试土壤基本理化性状

pH	有机碳	全氮	全磷	全铜	砂粒	粉粒	粘粒	CEC
(H ₂ O)	g kg ⁻¹			g kg ⁻¹		%		cmol kg ⁻¹
4.39	24	0.91	0.31	13	45.6	42.7	11.7	6.97
(0.05)*	(0.3)	(0.02)	(0.02)	(0.30)	(1.8)	(1.1)	(0.2)	(0.20)

注:括号内数据为标准差。

1.2 试验设计与实施

吸附—解吸试验:取经硝酸溶液浸泡过夜、洗净的 50 ml 离心管,称取过 100 目筛的土壤 0.8000 克(烘干土重)。加适量重蒸馏水和 1.00 ml 0.2 mol L⁻¹K₂SO₄ 支持电介质,再加入 0.255 ml 0.05 mol L⁻¹CuSO₄,最后分别加入:①0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 4.00 ml 0.025 mol L⁻¹ EDTA;或②0, 0.24, 0.48, 0.96, 1.92, 3.85, 7.70, 15.40 ml 含 910 mg L⁻¹的猪粪 DOM。最后溶液体积为 20 ml。将离心管置于振荡机上,以 200 rpm 振荡 2 小时后取下,6000 rpm 离心 15 分钟,用 Whatman 42 号滤纸过滤,滤液备测定铜浓度用。离心管内残渣用 10 ml 重蒸馏水洗涤,离心,弃去上清液,如此反 3 次,然后加 1 mol L⁻¹pH 7.0 的 MgCl₂ 20 ml,按吸附方法振荡、离心、过滤,共解吸 3 次,各次滤液备测定铜浓度用。土壤吸附的铜占外加铜量的百分数为土壤铜吸附率,吸附的铜被中性 MgCl₂ 解吸的量占土壤吸附铜量的百分数称为土壤铜的解吸率。

EDTA 对土壤铜溶解释放作用试验:①称取过 20 目筛的土壤 1 千克,以 CuSO₄ 溶液形式加入 50 和 100 毫克铜,混匀,加蒸馏水至土壤田间持水量的 70%,置于温室中培养,使土壤含水量维持在田间持水量的 70%左右。试验培养 720 小时后将土样风干,过 20 目筛,称取 10.00 克土壤于洗净的 50 毫升离心管中,备用。②称取过 20 目筛的土壤 10.00 克于洗净的 50 毫升离心管中,分别加 50、100 mg L⁻¹ CuSO₄ 10 ml,将离心管置于振荡机上,以 200 rpm 振荡 a)0.5 小时;b)36 小时后取下,备用。③在步骤①、②的离心管中分别加入不同量的 EDTA 溶液,最后均以蒸馏水调至土液比等于 1:2,EDTA:Cu(摩尔比)分别为 0.5:1、1:1、1.2:1 和 4:1,随后将离心管置于振荡机上,以 200 rpm 振荡 2 小时后取下,6000 rpm 离心 15 分钟,用 Whatman 42 号滤纸过滤,滤液备测定铜浓度用。

1.3 样品测试分析方法

土壤有机碳、全量氮、磷、铜、土壤颗粒组成及 CEC 的分析方法参照文献^[8]。猪粪 DOM 全碳用 Shimadzu TOC-5000A 有机碳分析仪测定, 土壤全量铜、滤液中铜及猪粪 DOM 铜均采用 Varian SpectroAA-20 原子吸收分光光度计测定。土壤 pH 采用 1:2.5 土液比, pH 计测定, 猪粪 DOM 则直接用 pH 计测定其 pH。

2 结果与讨论

2.1 EDTA 和猪粪 DOM 对红壤铜的吸附—解吸特性的影响

EDTA 是常见的小分子量合成有机络合剂, 因其具有较强的金属络合能力而常被用做有机络合态金属的提取剂。从表 2 可见, 原土的铜吸附量为 300.7 mgkg^{-1} , 加入 $0.125 \text{ ml } 0.025 \text{ molL}^{-1}$ EDTA 时红壤铜吸附量降低 67.4 mgkg^{-1} , 加入 0.25 ml 时红壤的铜吸附量较原土低 125.3 mgkg^{-1} , 加 0.5 ml 时则土壤铜吸附量急剧减小到 37.4 mgkg^{-1} , 仅相当于原土的 12.4% , 但 EDTA 浓度继续增大时, 红壤对铜吸附量不再明显下降, 而是趋向一稳定值。将吸附量除以外加铜总量得到铜的吸附率, 其变化趋势与吸附量一致。红壤原土吸附的铜仅有 18.8% 的能被解吸, 表明红壤对铜吸附可能是以专性吸附为主。而加入 0.025 molL^{-1} 0.125 ml EDTA 后红壤铜第一次解吸率较原土低 3.8% , EDTA 用量增加一倍, 红壤铜第一次解吸率也递减一倍左右, 加入 0.50 ml 时第一次解吸率为 4.3% , 不到原土的 $1/4$ 。这可能是由于加入 EDTA 后吸附在红壤上的铜主要在土壤的专性吸附点位上, 且 EDTA 浓度越高, 土壤所吸附铜的强度越高, 因而更难以被中性 MgCl_2 所解吸。第二次和第三次解吸率的变化趋势与第一次解吸率的基本一致, 其机理也可能相似。

表 2 EDTA 对红壤铜吸附—解吸特性的影响

EDTA 用量		铜				
体积 (ml)	含 C (mgL^{-1})	吸附量 (mgkg^{-1})	吸附率 (%)	第一次解吸率 (%)	第二次解吸率(%)	第三次解吸率 (%)
0	0	300.7	29.7	18.8	3.9	1.9
0.125	18.8	233.3	23.0	15.0	3.1	1.5
0.25	37.5	175.4	17.3	11.0	2.4	1.1
0.50	75	37.4	3.7	4.3	1.0	0.5
0.75	113	11.8	1.2	1.3	0.4	0.3
1.00	150	13.7	1.4	1.0	0.3	0.2
2.00	300	19.5	1.9	0.7	0.3	0.2
4.00	600	19.5	1.9	0.6	0.3	0.2

猪粪 DOM 对红壤铜吸附—解吸的影响与 EDTA 不同。加入含碳 910 mgL^{-1} 猪粪 DOM 0.24 ml 、 0.48 ml 时, 红壤对铜的吸附量明显减少, 而继续增加猪粪 DOM 浓度时, 红壤的铜吸附量反而逐渐增大。本试验 pH 在 4.4 左右, 这时猪粪 DOM 的质子化作用较强, 带负电荷的基团较少, 这样, 一方面使其与铜形成络合物的能力较弱, 另一方面络合的电性较小, 聚合程度可能较低, 吸附在土壤胶体表面的概率较小, 因而表现为土壤铜吸附量的降低, 这与王果的结果是一致的^①。至于当猪粪 DOM 浓度增大到一定程度时红壤的铜吸附量增大, 这可能与土壤—DOM 复合体的络合基团数量增加有关, 这种现象尚待进一步研究。但它对红

① 王果. 有机物料对土壤—植物系统中外源铜、镉化学行为的影响. 中国科学院南京土壤研究所博士论文. 1998, 南京

壤吸附量增加的贡献量不大, 在加入 15. 4ml, 有机碳含量达 700 mgL⁻¹时才接近原土吸附量, 而且这部分增加的吸附态铜是易被解吸的, 这从加入猪粪 DOM 大于 0. 96ml 时土壤铜解吸率逐渐增大可以明显的看出这一点。

表 3 猪粪 DOM 对红壤铜吸附—解吸特性的影响

DOM 用量		铜				
体积 (ml)	含 C (mgL ⁻¹)	吸附量 (mgkg ⁻¹)	吸附率 (%)	第一次解吸率 (%)	第二次解吸率(%)	第三次解吸率 (%)
0	0	300. 7	29. 7	18. 8	3. 9	1. 9
0. 24	10. 9	222. 7	20. 6	16. 3	3. 8	1. 7
0. 48	21. 9	197. 2	21. 9	16. 1	3. 5	1. 6
0. 96	43. 7	267. 3	25. 7	17. 9	3. 9	1. 8
1. 92	87. 4	266. 9	26. 9	18. 5	4. 1	2. 1
3. 85	175	292. 0	28. 8	20. 0	4. 3	2. 2
7. 70	350	291. 0	29. 6	20. 9	4. 4	2. 4
15. 4	700	296. 5	29. 5	21. 4	4. 3	2. 5

用对数方程可以很好地拟合, 表征 EDTA 用量与红壤铜吸附率、解吸率的相互关系。猪粪 DOM 处理的可以进行分段拟合, 加入的猪粪 DOM 含碳小于 21. 9mgL⁻¹时为直线方程, 大于 21. 9mgL⁻¹时可以对数方程拟合(表 4)。随着 EDTA 浓度增大, 红壤铜吸附率、解吸率降低, 相关性达到极显著水平; 猪粪 DOM 在用量小于 21. 9mgL⁻¹时, 显著降低红壤的铜吸附量和第二次、第三次解吸量, 大于 21. 9mgL⁻¹时则极显著增大红壤的铜吸附率和解吸率, 但方程斜率较小即其增幅较小。

表 4 红壤铜吸附率或解吸率与猪粪 DOM 和 EDTA 含碳量拟合方程

吸附—解吸过程	EDTA	猪粪 DOM	
		含 C> 21. 9mgL ⁻¹	含 C0~ 21. 9mg L ⁻¹
吸 附	Y=36. 3- 6. 23× lnC ⁺ R ² = 0. 8410 * * + *	Y= 14. 0- 2. 62× lnC R ² = 0. 7836 * *	Y= 28. 8- 0. 47× C r= 0. 9598 *
第一次解吸	Y= 23. 6- 4. 05× lnC R ² =0. 8848 * *	Y= 11. 9- 1. 51× lnC R ² = 0. 9719 * *	Y= 18. 4- 0. 12× C r= 0. 8981 *
第二次解吸	Y= 4. 87- 0. 812× lnC R ² =0. 8882 * *	Y= 2. 93- 0. 244× lnC R ² = 0. 9301 * *	Y= 3. 93- 0. 016× C r= 0. 9809 *
第三次解吸	Y= 2. 29- 0. 368× lnC R ² =0. 8938 * *	Y= 0. 78- 0. 27× lnC R ² = 0. 9783 * *	Y= 1. 88- 0. 016× C r= 0. 9597 *

+: Y: 表示土壤铜吸附率或解吸率(%), C: 表示加入的猪粪 DOM 或 EDTA 的含 C 量(mg L⁻¹).

++: 表中 * 表示 P< 0. 05, * * 表示 P< 0. 01.

2. 2 EDTA 对红壤铜的释放作用及影响因素

EDTA 对土壤铜的溶解能力相当强。在 EDTA: Cu 摩尔比仅 0. 5: 1 时, 培养 720 小时、外加 50mgkg⁻¹铜的土壤溶液中铜浓度达到 4. 84mgkg⁻¹, 占加入量的 19. 4%。随着 EDTA: Cu 摩尔比的增大, 土壤溶液中铜浓度也迅速增大, 但铜浓度增率呈减小趋势, 在培养时间 0. 5、36 和 720 小时时其规律相同(表 5)。

从土壤外加铜后培养时间长短看, 同一铜处理浓度和 EDTA: Cu 比例下, 随着培养时间的延长, 土壤溶液中铜浓度逐渐降低。

表 5 不同 EDTA: Cu 摩尔比对土壤溶液铜浓度的影响

Cu 加入量 (mgkg ⁻¹)	EDTA: Cu 摩尔比	培养 0.5 小时		培养 36 小时		培养 720 小时	
		mgL ⁻¹	提取率(%)	mgL ⁻¹	提取率(%)	mgL ⁻¹	提取率(%)
50	0.5:1	8.25	26.2	7.81	24.8	4.84	15.4
	1:1	13.2	41.8	11.0	35.0	8.14	25.8
	2:1	16.8	53.3	14.6	46.2	11.8	37.4
	3:1	18.4	58.3	17.2	54.5	14.1	44.7
	4:1	20.5	65.0	18.6	59.2	14.7	46.7
100	0.5:1	10.2	18.0	9.93	17.6	8.36	14.8
	1:1	23.3	41.3	20.3	35.9	14.8	26.2
	2:1	34.8	61.6	28.8	50.9	22.8	40.4
	3:1	38.0	67.2	32.5	57.6	28.1	49.7
	4:1	41.2	72.8	36.2	64.1	31.3	55.3

EDTA: Cu 比例较小时, 在同一培养时间, 外加铜浓度较低时, 土壤溶液中铜含量占土壤铜总量的比例即土壤铜的提取效率较高; 但随着 EDTA: Cu 比例的增大, EDTA 对 100 mgkg⁻¹ 外源铜处理的土壤中铜的提取效率逐渐高于 50 mgkg⁻¹ 外源铜处理, 这是由于外源铜较土壤原有铜更容易被 EDTA 浸出, 而外源铜加入量越大, 其占土壤铜的总量的比例也越大。

3 小结

外加 EDTA 可明显降低红壤对铜的吸附率, 解吸率也随着 EDTA 加入量的增大而降低, 吸附率、解吸率与加入的 EDTA 含碳量的对数呈极显著的负相关; 猪粪 DOM 在加入量小于 21.9 mgL⁻¹C 时使红壤铜吸附率、解吸率显著降低, 符合直线方程; 大于 21.9 mgL⁻¹ 时则使红壤铜吸附率、解吸率逐渐增大, 可用对数方程拟合, 相关性达到极显著水平。

EDTA 对土壤铜有很强的溶解释放能力。随着 EDTA: Cu 摩尔比的增大, 土壤溶液中铜浓度迅速增大, 但铜浓度增率呈减小趋势; 同一铜浓度和 EDTA: Cu 比例下, 随着培养时间的延长, 土壤溶液中铜浓度逐渐降低; EDTA: Cu 比例较小时, 在同一培养时间, 铜处理浓度较高的, 土壤溶液中铜含量占总铜的比例也较高, 但随着 EDTA: Cu 比例的增大, EDTA 对 100mgkg⁻¹ 铜处理的土壤中铜的提取效率逐渐高于 50mgkg⁻¹ 铜处理。EDTA 对红壤中铜的释放作用受到 EDTA 浓度、加入的铜浓度和培养时间的影响。

参 考 文 献

- Graham, R. D. Nature, 1975, 254: 514~515
- 吴振球, 吴岳轩. 铜锌对水稻幼苗生长及超氧化物歧化酶的影响. 植物生理学报, 1990, 16(2): 139~146
- Alina K. P., Henryk P. CRC. Press INC. 1984
- 夏家淇等. 我国南方某些铜矿区土壤铜的环境化学形态与水稻效应研究. 环境中污染物及其效应研究文集. 科学出版社, 1992, 125~131
- 陈怀满等. 土壤—植物系统中的重金属污染. 科学出版社, 1996, 189~192
- Kumar P. et al. Environmental Science & Technology, 1995, 29(5): 1232~1238
- 王建林, 刘芷宇. 重金属在根际中的化学行为 I. 土壤中铜吸附的根际效应. 环境科学学报, 1991, 11(2): 178~186
- Sparks D. L. et al (eds). Methods of soil analysis part 3: Chemical methods. 1996, Soil Science Society of America, Inc., America Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA