

铜污染土壤修复的有机调控研究^①

II. 根际土壤铜的有机活化效应

吴龙华 骆永明 卢蓉晖 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 通过盆栽试验研究了合成有机络合剂 EDTA 和猪粪可溶性有机物对印度芥菜和高秆牧草根际土壤铜的活化效应。结果表明,施用 EDTA 可极显著地增加根际土壤水溶态和交换态铜含量,猪粪可溶性有机物对土壤铜的活化作用不显著。外加 EDTA 能活化土壤铜而提高其移动性。

关键词 根际土壤;铜;EDTA;可溶性有机物;植物修复

土壤中重金属易与土壤腐殖质络合而降低其毒害效应,但小分子量的人工合成有机络合剂因对土壤铜具有很强的溶解、活化作用而被用于重金属污染土壤的植物修复之中。这种络合剂可大幅度增加植物对污染重金属如铜、锌、镉、铅等的吸收而达到快速净化之目的^[1~4]。印度芥菜(*Brassica juncea*)对重金属如铜、锌、镉、铅均具有较高的耐性和吸收量,且地上部生物量较大,被认为是一种可应用于重金属污染土壤修复的植物^[1~4]。虽然对 EDTA 在印度芥菜修复铅污染土壤中的作用已有所认识^[1~4],但对 EDTA,尤其是天然可溶性有机物如从猪粪中提取的水溶性有机物在印度芥菜修复锌、镉、铜污染土壤中的作用还鲜见报导。本文以印度芥菜(*Brassica juncea*)和高秆牧草(*Agropyron elongatum*)为供试植物,以 EDTA 和猪粪水溶性有机物为有机活化剂,在培养试验的基础上进一步探讨根际土壤铜的有机活化效应,为重金属污染土壤的有机调控修复提供科学依据和实践方法。

1 材料和方法

1.1 供试土壤和有机物样品

供试土壤采自江苏省宜兴市丰义镇,为河湖沉积母质发育的重壤土。1997年5月因引用当地铜锭厂硫酸铜废液污染的河水灌溉而导致稻田土壤铜污染。本试验所采污染土壤样品的全量铜为 115.8 mgkg^{-1} , pH 6.3;同时采集远离污灌区土壤为对照,土壤全铜含量为 20.8 mgkg^{-1} , pH 6.2。将上述土壤风干,过 2mm 尼龙筛,备用。供试 EDTA 为分析纯 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水后磨细、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 300ml 离心管中,加蒸馏水 200ml, 200 rpm 振荡 16 小时, 8000 转/分离心 30 分,用

^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。

0.45 μ m 无菌微孔滤膜抽滤, 滤液即为猪粪 DOM。其有机碳总量(TOC)为 C 2985 mgL⁻¹, 全铜含量为 0.373 mgL⁻¹, pH 为 8.3。

1.2 盆栽试验

盆栽试验在南京土壤所温室进行, 共十二个处理, 具体为: ①供试土壤 2 种: 铜污染土壤和未污染土壤; ②供试植物 2 种: 印度芥菜 (*Brassica juncea*) 和高秆牧草 (*Agropyron elongatum*); ③有机物处理 3 种: 对照 (加蒸馏水), EDTA 和猪粪 DOM。四次重复, 随机排列。试验用小钵, 其上缘直径 8.0cm, 底面直径 7.0cm, 高 8.7cm, 每盆装土 350g, 基肥用量为 NH₄NO₃ 0.43 gkg⁻¹ 和 KH₂PO₄ 0.33 gkg⁻¹, 均采用分析纯试剂。1999 年 10 月 8 日播种, 11 月 2 日追肥一次, 用量为 NH₄NO₃ 0.23 gkg⁻¹ 和 KH₂PO₄ 0.17gkg⁻¹。

试验加入的 EDTA 量相当于土壤含铜 100 gkg⁻¹ 2 倍的摩尔量, 即 3.148 mmolkg⁻¹ EDTA, 其全碳含量为 377.8mgkg⁻¹。分别于 12 月 17 日和 19 日按试验方案每盆施用 31.48 mmolkg⁻¹ EDTA 二钠 (分析纯) 溶液 25ml 和 10ml, 并按等碳量原则施入猪粪 DOM 25ml 和 19.3 ml。试验于 12 月 31 日终止, 采集土壤鲜样, 于 4℃ 冰箱冷藏, 供测定土壤水溶态、交换态和有机络合态铜之用。

1.3 样品测试分析方法

猪粪 DOM 全碳用 Shimadzu TOC-5000A 有机碳分析仪测定。其全量铜用 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。土壤全量铜采用 HNO₃-HClO₄-HF 消化法; 土壤铜化学提取方法采用 ①1:1 土水比提取水溶态铜, 以 120rpm 振荡 16 小时, 3500rpm 离心 10 分, 慢速滤纸过滤; ②1 molL⁻¹ NH₄OAc (pH 7.0), 1:5 土液比, 其余同 ①; ③0.05 molL⁻¹ EDTA (pH 7.0), 1:5 土液比, 120rpm 振荡 1 小时, 3500rpm 离心 10 分, 慢速滤纸过滤。所有样品均用 Hitachi Z-8200 原子吸收分光光度计测定铜含量。

2 结果与讨论

2.1 可溶性有机物对根际土壤浸提态铜含量的影响

2.1.1 水溶态铜

水溶态铜是土壤中最活跃和最易被植物吸收的部分。表 1 显示可溶性有机物对印度芥菜根际土壤浸提态铜含量的影响。未污染土壤施用猪粪 DOM 或 EDTA 后土壤水溶态铜均明显增加, EDTA 处理的土壤水溶态铜与对照差异达 1% 显著性水平; 污染土壤在 EDTA 处理后水溶态铜变化则更明显, 对照土壤水溶态铜仅 0.18 mgkg⁻¹, 施用 EDTA 后达 22.5 mgkg⁻¹, 是前者的 125 倍, 可见 EDTA 具有显著的络合溶解土壤铜的效应。与 EDTA 相比, 猪粪 DOM 对土壤铜的溶解活化作用要小得多, 其含量与对照没有显著差异。未污染土壤施用猪粪 DOM 后水溶态铜显著高于对照, 可能是猪粪 DOM 本身含铜所致。

可溶性有机物对高秆牧草根际土壤水浸提态铜的活化效应与对印度芥菜的有所不同。猪粪 DOM 处理, 无论是未污染土壤还是铜污染土壤其水溶态铜均与对照没有差异, 而 EDTA 处理则均大幅度地提高土壤水溶态铜含量 ($P < 0.01$) (表 2), 其幅度大于印度芥菜根际土壤水溶态铜的提高幅度 (表 1)。

表1 可溶性有机物对印度芥菜根际土壤浸提态铜含量(mgkg⁻¹)的影响

有机物处理	H ₂ O 浸提态 Cu		NH ₄ OAc 浸提态 Cu		EDTA 浸提态 Cu	
	未污染	Cu 污染	未污染	Cu 污染	未污染	Cu 污染
CK	0.10±0.03 ^{cb*}	0.18±0.04 ^{lb}	0.66±0.01 ^{bb}	3.90±0.04 ^{bb}	13.6±0.3	102.7±3.5
EDTA	0.39±0.04 ^{aa}	22.5±1.6 ^{aa}	1.84±0.05 ^{aa}	42.5±0.8 ^{aa}	13.2±1.3	102.2±5.8
DOM **	0.13±0.02 ^{bb}	0.27±0.13 ^{lb}	0.74±0.02 ^{bb}	4.52±0.11 ^{bb}	13.6±0.2	104.8±1.9

*: 用新复极差法(SSR法)统计,表中小写字母为5%差异显著性水平,大写字母为1%差异显著水平;

** : DOM, 即猪粪中提取的水溶性有机物。

表2 可溶性有机物对高秆牧草根际土壤浸提态铜含量(mgkg⁻¹)的影响

有机物处理	H ₂ O 浸提态 Cu [↓]		NH ₄ OAc 浸提态 Cu		EDTA 浸提态 Cu	
	未污染	Cu 污染	未污染	Cu 污染	未污染	Cu 污染
CK	0.11±0.01 ^{bb*}	0.17±0.01 ^{lb}	0.62±0.02 ^{bb}	3.38±0.03 ^{bb}	13.9±0.4	104.9±2.2
EDTA	0.85±0.06 ^{aa}	56.0±2.8 ^{aa}	2.67±0.03 ^{aa}	64.7±0.34 ^{aa}	14.1±0.2	107.8±2.9
DOM **	0.11±0.01 ^{bb}	0.34±0.22 ^{lb}	0.73±0.04 ^{bb}	3.96±0.12 ^{bb}	14.0±0.2	106.5±0.8

*, ** : 同表1。

2.1.2 NH₄OAc 提取态铜 NH₄OAc 提取态通常称之为交换态铜。施用猪粪或 EDTA 均使种植印度芥菜的土壤交换态铜含量上升(表1)。但在未污染或铜污染土壤中,猪粪 DOM 处理的土壤交换态均与对照没有显著差异,而 EDTA 处理后则极显著地高于对照,未污染土壤中为 1.84 mgkg⁻¹, 是对照的 2.8 倍, 污染土壤中则达到 42.5 mgkg⁻¹, 是对照的 10.9 倍。由此可以推断,铜锭厂废水污灌进入土壤的铜大部分是以活性较高的形态存在于土壤。

高秆牧草试验结果与印度芥菜相似,只是其土壤交换态铜含量略高,EDTA 的活化效应更大(表2)。EDTA 处理后未污染土壤中为 2.67 mgkg⁻¹, 是对照的 4.3 倍, 在污染土壤中则达到 64.7 mgkg⁻¹, 是对照的 19.1 倍。与水溶态铜情况相同,牧草根际交换态铜高于印度芥菜根际交换态铜。

2.1.3 EDTA 提取态铜 EDTA 提取的铜含量明显地高出水溶态和交换态含量。各处理之间土壤有机络合态铜含量均无明显差异(表1,2),这很可能是由于试验所加的可溶性有机物的活化作用被提取剂的提取能力所掩盖之故。

2.2 可溶性有机物对根际土壤外源铜提取率的影响

供试铜污染土壤全量铜为 115.8 mgkg⁻¹, 未污染土壤为 20.8 mgkg⁻¹, 如将两者之差视为外源铜,即污灌进入土壤的铜为 95.0 mgkg⁻¹。将污染土壤某一形态铜含量减去未污染土壤相应的这一形态铜含量的差值为外源铜的某一形态含量,以此除以外源铜总量得到外源铜的提取率(表3)。1:1 土水比浸提时加水处理的对

表3 可溶性有机物对根际土壤外源 Cu 提取率(%)的影响*

土壤	有机物处理	H ₂ O	NH ₄ OAc	EDTA
印度芥菜根际土壤	CK	0.09	3.41	93.8
	EDTA	23.2	42.8	93.8
	DOM **	0.15	3.98	96.0
高秆牧草根际土壤	CK	0.06	2.90	95.8
	EDTA	58.0	65.3	98.6
	DOM	0.24	3.39	97.4

*: 外源 Cu 提取率(%) = (污染土壤浸提态 Cu 含量 - 未污染土壤浸提态 Cu 含量) / (污染土壤 Cu 总量 - 未污染土壤 Cu 总量) × 100%

** : 同表1。

照土壤外源铜几乎不能被浸出,猪粪 DOM 处理的土壤其水浸提率略高于对照,但差异不明显;EDTA 处理的土壤,种植印度芥菜时有近 1/4 外源铜可被浸出,种高秆牧草时高达 58%;交换态铜的浸提率更大,这进一步表明人工合成的小分子量有机物 EDTA 对土壤铜尤其外源铜的活化效应。EDTA 或猪粪 DOM 处理对有机络合态铜的提取率影响不大。

2.3 芥菜和牧草根际土壤铜的有机活化率

猪粪 DOM 对各形态铜的活化率,以种植高秆牧草的铜污染土壤为最高(表 4),达 99.7%,猪粪 DOM 对土壤各形态铜之间活化率以水溶性铜> 交换态铜> 有机络合态铜,对有机络合态铜的活化作用很小。EDTA 对土壤水溶态和交换态铜的活化效应远远大于猪粪 DOM,相差十几倍至几百倍。高秆牧草的有机活化效应比印度芥菜更大,对污染土壤水溶态铜的活化率达 32962%,由此可见 EDTA 活化作用之显著程度。表中,种植高秆牧草的未污染土壤中施猪粪 DOM 处理后水溶态铜活化率为负值,种植印度芥菜的未污染或铜污染土壤中施用 EDTA 处理后有机络合态铜的活化率也为负值,可能表明上述处理对土壤中这些形态的铜没有活化作用,但其原因有待探明。

表 4 根际土壤 Cu 的有机活化率(%)^{*}

土壤	供试植物	DOM 种类	H ₂ O	NH ₄ OAc	EDTA
印度芥菜 根际土壤	未污染	EDTA	295	178	-3.21
		DOM	34.8	11.3	0.21
	铜污染	EDTA	12374	991	-0.47
高秆牧草 根际土	未污染	DOM	50.2	15.8	2.06
		EDTA	654	329	1.77
	铜污染	DOM	-4.24	17.7	0.74
		EDTA	32962	1816	2.74
		DOM	99.7	17.1	1.53

*: 活化率(%)=(加有机物后浸提态 Cu 含量-对照土壤浸提态 Cu 含量)/对照土壤浸提 Cu 含量×100%

** : 同表 1。

与猪粪 DOM 相比,施用等碳量 EDTA 对土壤铜的活化效应大得多,可能与两者在分子量、元素、基团组成等方面存在差异有关。传统的有机培肥在短时间内可能难以大幅度活化土壤重金属而提高其有效性,但在作物全生育期提高微量金属的供应量和生物有效性是可能的。

从土壤各形态铜含量看,铜污染土壤施用 EDTA 后,种植印度芥菜的土壤水溶态和交换态铜分别为 22.5 和 42.5mgkg⁻¹,占土壤全铜量的 19.4 和 36.7%,占外源铜的 23.2 和 42.8%;种植高秆牧草的土壤水溶态和交换态铜分别为 56.0 和 64.7mgkg⁻¹,占土壤全铜量的 48.4 和 55.9%,占外源铜的 58.0 和 65.3%,而 EDTA 对有机络合态铜含量没有明显影响。这表明 EDTA 活化的铜主要是与土壤结合能力较弱的部分,这正是外源铜存在的主要形态。因此,外加适量 EDTA 可起到活化土壤重金属的作用,从而很有可能提高植物对污染土壤重金属的吸收、修复效率,从而缩短修复时间。EDTA 的土壤铜活化效率在印度芥菜与牧草上的差异,可能与植物种类、根系形态、根分泌物等有关,有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Vassil A. D. et al. Plant Physiology Rockville, 1998, 117(2): 447~453
- 2 Ebbs S. D., Kochian L. V. Journal of Environmental Quality, , 1997, 26(3): 776~781
- 3 Ebbs S. D., Kochian L. V. Environmental Science & Technology, 1998, 32(6): 802~806
- 4 Blaylock M. J. et al. Environmental Science & Technology, 1997, 31(3): 860~865