

EDTA 对土壤渗滤液中 TOC 和重金属动态变化的影响

王学锋, 冯颖俊, 皮运清, 崔倩, 师东阳, 崔英

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 河南新乡 453007)

摘要: 通过盆栽试验研究了 EDTA 对土壤渗滤液中总有机碳 (TOC) 和重金属动态变化的影响。结果表明, 施用 EDTA 极显著地增加了土壤渗滤液中 TOC 含量, 土壤渗滤液中 TOC 含量随淋洗量呈指数曲线下降。在加入 EDTA 48 天后, 土壤渗滤液中 TOC 含量仍然高于对照处理。施用 EDTA 大幅度地增加了土壤渗滤液中 Cd、Ni 的浓度, 其浓度在 1 个月内迅速下降, 以后趋于稳定。用 EDTA 强化重金属污染土壤的修复存在淋溶迁移的环境风险。防止因 EDTA 施用而引起地下水污染的关键时期在 EDTA 施入后的 2 周内。

关键词: EDTA; 土壤; 淋溶; TOC; 重金属; 环境风险

中图分类号: X820.4

EDTA 对土壤中重金属的活化效应及其在植物修复中的强化作用已倍受关注^[1-4]。但是 EDTA 活化土壤中重金属时, 容易使重金属的 EDTA 络合物向地下水迁移, 对地下水构成潜在的污染威胁^[5-6]。曾有学者研究了无植物生长时, EDTA 对土柱渗滤液中 TOC 和重金属的变化^[4, 7]。但目前对 EDTA 强化重金属污染土壤植物修复时, 土壤渗滤液中 TOC 和重金属的动态变化则缺乏研究。

本研究向清洁土壤中加入 Cd 和 Ni, 形成模拟复合污染土壤。通过柱状盆栽淋溶试验, 研究在相同淋洗量的条件下, 不同浓度 EDTA 对土壤渗滤液中 TOC 和重金属动态变化的影响, 以了解植物修复时 EDTA 对土壤中重金属的迁移作用及其环境风险, 为重金属污染土壤植物修复的有机调控提供完备的科学依据。

1 材料和方法

1.1 供试土壤及重金属处理

供试土壤采自河南师范大学生物实验园地, 为黄棕壤, pH 7.6, 其全量 Cd、Ni 分别是 0.078 mg/kg、29.5 mg/kg。试验外加重金属 Cd^{2+} ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) 和 Ni^{2+} ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 量分别为 50 mg/kg 和 300 mg/kg, 均以分析纯重金属盐溶液态加入, 混合均匀。

1.2 试验设计与实施

试验共设 4 个处理: 对照 (CK), 不种植物、不施 EDTA; 种植植物、不施 EDTA (E0); 种植植物、施用 EDTA 5 mmol/kg (E5); 种植植物、施用 EDTA

10 mol/kg (E10)。每处理重复 3 次。试验用塑料花盆, 其上缘直径 15.0 cm, 底面直径 11.0 cm, 高 18.0 cm, 每盆装风干土壤 1.5 kg。将油菜种子直接播撒到花盆中, 每盆撒播 10 粒左右。出芽后间苗, 每盆留 1 株植物。油菜生长期间保持土壤湿度为田间持水量的 60%。油菜生长 28 天后, 加营养液追肥。油菜生长 42 天后, 加入不同浓度的 EDTA 溶液, 调节土壤湿度至田间持水量的 60%, 平衡 1 天后用去离子水淋洗, 花盆下放一塑料盆收集渗滤液。每次淋洗量为 280 ml, 相当于每千克风干土每次淋洗 187 ml 淋洗液 pH 控制在 7.6。因淋洗速率不同, 各次收集渗滤液的间隔天数也不相同。在首次淋洗后第 1 天收集第 1 次渗滤液, 以后分别在首次淋洗的第 2、3、4、6、9、13、18、24、31、39、48 天收集第 2~12 次渗滤液。

1.3 样品测试分析方法

测定 12 次渗滤液的总有机碳 (TOC) 和全量 Cd、Ni 浓度。渗滤液 TOC 采用 Tekmar Dohrmann Apollo 9000-TOC 仪测定; 渗滤液全量 Cd、Ni 用日立 Z-5000 AAS 仪测定。

2 结果与讨论

2.1 TOC 淋失量动态变化

将每盆每次淋洗后渗滤液 TOC 浓度与渗滤液体积相乘, 再除以每盆风干土重 (即 1.5 kg), 得到单位质量土壤淋洗单位体积去离子水后的 TOC 淋失量。图 1 为不同浓度 EDTA 处理对各次淋洗时 TOC 淋失量动态的影响。

基金项目: 河南省环境污染控制重点实验室项目资助。

作者简介: 王学锋 (1963—), 男, 河南孟津人, 副教授, 主要从事水污染控制与土壤污染修复研究。E-mail: wshh1559@163.com

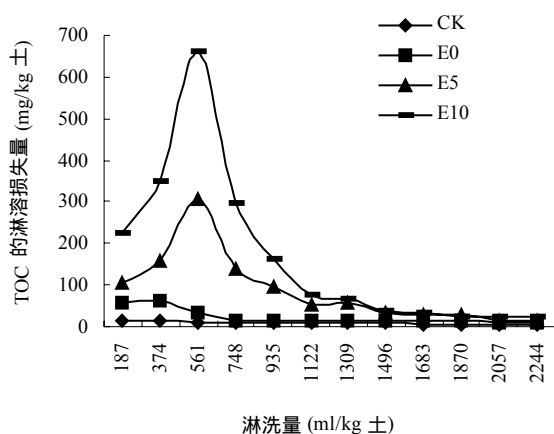


图 1 EDTA 对 TOC 淋失量的动态影响

Fig. 1 Effects of addition of EDTA on leaching of TOC

图 1 显示,刚开始淋洗时,种植油菜处理 TOC 淋失量显著大于 CK ($P < 0.05$);随着淋洗量的增加,种植油菜处理 TOC 逐渐下降,最后和 CK 无显著差异 ($P > 0.05$)。可见,种植油菜,土壤中可溶性有机 C 主要来自植物根系分泌物^[8]。5 mmol/kg EDTA 处理时,土壤渗滤液中 TOC 的淋失量显著高于 CK 和不加 EDTA 的处理。10 mmol/kg EDTA 处理时,土壤渗滤液中 TOC 的淋失量极显著高于 CK 和不加 EDTA 的处理。但到淋洗量为 1496 ml/kg 土时,加 EDTA 的两处理 TOC 该次淋失量与不加 EDTA 的处理和 CK 的差异很小。TOC 的淋失量主要集中在淋洗量为 1309 ml/kg 土的过程中,此时添加 5 mmol/kg 和 10 mmol/kg EDTA 处理的 TOC 淋失量分别为总量的 88.35 % 和 92.68 %。随着淋洗次数的增加,可被淋洗的有机碳量减少,到总淋洗量为 2244 ml/kg 土时,加 EDTA 的两处理与不加 EDTA 的处理和 CK 没有差异 ($P > 0.05$),含量也非常低。CK 处理的 TOC 淋失量为 5.06 mg/kg 土,仅种植油菜处理为 10.62 mg/kg 土,5 mmol/kg EDTA 处理为 14.05 mg/kg 土,10 mmol/kg EDTA 处理为 22.51 mg/kg 土。这与吴龙华等^[7]无植物生长时的情况相似。不同的是:有油菜生长时,前两次 TOC 的淋失量并不是最高的,一般在第 3 次才出现峰值。从 TOC 的实际测量值发现,前两次渗滤液中 TOC 的浓度很高,但由于植物根系可以涵养水分,渗滤液的体积较小,因此 TOC 的总量不高,表现为曲线先上升,而后下降。EDTA 处理时,第 3 次淋洗以后(包括第 3 次)的 TOC 淋失量随去离子水用量呈指数曲线下降。EDTA 在土壤渗滤液中的释放规律符合指数方程:5 mmol/kg EDTA 处理时, $\text{TOC (mg/kg 土)} = 271.41e^{-0.313V}$ ($r = 0.9750$, $n = 12$, $P < 0.01$); 10 mmol/kg EDTA 处理时, $\text{TOC (mg/kg 土)} =$

$521.21e^{-0.3631V}$ ($r = 0.9481$, $n = 12$, $P < 0.01$), 式中 V 为去离子水用量。

2.2 Cd、Ni 淋失量动态变化

与 TOC 淋失量的计算相似,将每盆每次淋洗后渗滤液重金属浓度与渗滤液体积相乘,再除以每盆风干土重,得到单位质量土壤淋洗单位体积去离子水后的重金属淋失量。

各次淋洗后 Cd、Ni 淋失量的动态变化(图 2)与 TOC 的变化相似,说明渗滤液中的 Cd、Ni 主要以 EDTA 有机结合态存在的。EDTA 进入土壤后,不仅可以增强土壤的酸度使重金属的可溶态含量增大,而且还改变土壤对重金属的吸附-解吸行为从而促进其在土壤中的溶出及向地下水的迁移^[9]。从图 2 可以看出,对不种植物的污染土壤进行淋洗时, Cd 的淋失量非常小,在淋洗量为 2244 ml/kg 土的过程中 Cd 淋失总量仅为 0.31 mg/kg;在淋洗量为 1683 ml/kg 土以后的渗滤液中, Cd 含量已检测不出,记做 0 mg/kg。在淋洗初期,种植油菜处理的 Cd 淋失量显著大于 CK ($P < 0.05$),以后随着淋洗量的增加逐渐减少至和 CK 无差异。可见,种植油菜处理时,油菜根系分泌出的小分子有机酸活化了土壤中的重金属,从而增大了渗滤液

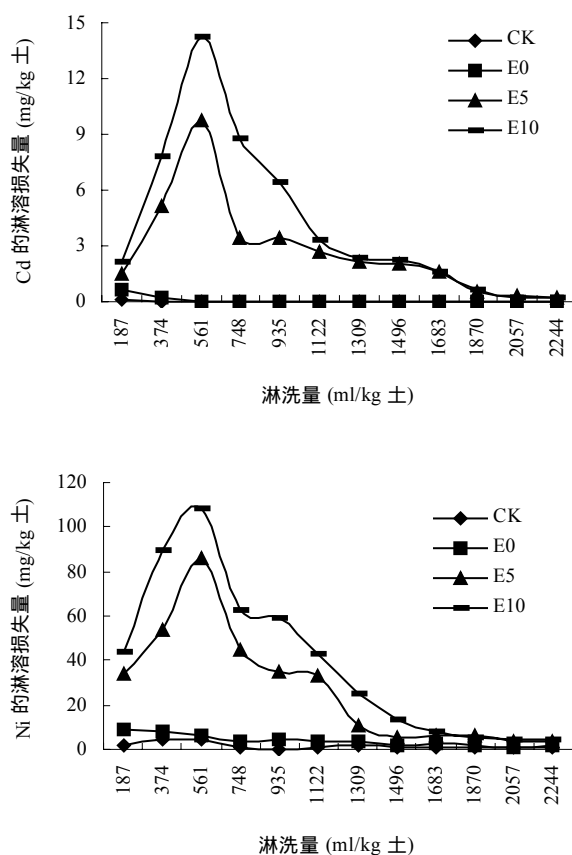


图 2 EDTA 对 Cd、Ni 淋失量的动态影响

Fig. 2 Effects of addition of EDTA on leaching of Cd and Ni

中的重金属淋失量。初次淋洗时, EDTA 的施用极显著地增加了 Cd 的淋失量, CK 为 0.09 mg/kg 土, 只种植油菜处理为 0.61 mg/kg 土, 种植油菜又施加 5 mmol/kg 和 10 mmol/kg EDTA 处理分别为 1.51 和 2.16 mg/kg 土。随着淋洗量的增加, EDTA 处理的渗滤液中 Cd 的淋失量先增加后减少, 这和 TOC 的变化规律相似。由于油菜根系对水有一定的涵养作用, 使渗滤液的体积较小, 虽然重金属浓度很大, 但其总量还是很小。Kedziorek 等^[10]的室内模拟试验研究了不同 EDTA 处理及淋洗方式下土壤 Cd 和 Pb 淋洗过程并进行了方程的拟合, 发现淋洗量为土壤孔隙量的两倍体积时渗滤液中 Cd 浓度达到最大, 以后随着淋洗量的增大 Cd 迅速下降, 本试验的结果与其相似。Ni 的每次淋失量变化规律与 Cd 相似。由图 2 可见, EDTA 对 Cd、Ni 的影响主要在淋洗的前期, 淋洗量为 1309 ml/kg 土时, 添加 5 mmol/kg 和 10 mmol/kg EDTA 处理的 Cd 淋失量分别为总量的 85.77 % 和 90.33 %, Ni 淋失量均为总量的 92 %。EDTA 处理第 3 次淋洗以后 (包括第 3 次) 的重金属淋失量随去离子水用量呈指数曲线下降。土壤渗滤液中重金属含量符合指数方程: 5 mmol/kg EDTA 处理时, $Cd (mg/kg) = 12.94e^{-0.3925V}$ ($r = 0.9514$, $n = 12$, $p < 0.01$), $Ni (mg/kg) = 97.931e^{-0.3663V}$ ($R = 0.9605$, $n = 12$, $P < 0.01$); 10 mmol/kg EDTA 处理时, $Cd (mg/kg) = 26.931e^{-0.4882V}$ ($r = 0.9752$, $n = 12$, $P < 0.01$), $Ni (mg/kg) = 162.78e^{-0.3946V}$ ($r = 0.9832$, $n = 12$, $P < 0.01$); 式中 V 为去离子水用量。可见, 在施用 EDTA 的初期, 重金属极易被 EDTA 溶解而向地下水迁移。因此, 在进行污染土壤植物修复的 EDTA 调控时, 防止因 EDTA 施用而引起重金属淋溶迁移的关键时期在 EDTA 施入后的 2 周内。

3 结论

施用 EDTA 极显著地增加了土壤渗滤液中的 TOC 含量, 且渗滤液中 TOC 的淋失量随 EDTA 浓度的增大而增加。EDTA 处理时, 第 3 次淋洗以后 (包括第 3 次) 的 TOC 淋失量随去离子水用量呈指数曲线下降。在加入 EDTA 48 天后, 土壤渗滤液中 TOC 仍然高于 CK 处理。

EDTA 的施用大幅度地增加了土壤渗滤液中的

Cd、Ni 含量, 随着 EDTA 施用量的增加, 渗滤液中 Cd、Ni 的含量增大。EDTA 处理第 3 次淋洗以后 (包括第 3 次) 的重金属淋失量也随去离子水用量呈指数曲线下降。重金属浓度在 1 个月内迅速下降, 以后趋于稳定。用 EDTA 调控重金属污染土壤植物修复时, 容易使重金属的 EDTA 络合物向地下水迁移, 存在污染地下水的环境风险。防止因 EDTA 施用而引起重金属淋溶迁移的关键时期在 EDTA 施入后的 2 周内。

参考文献:

- [1] 蒋先军, 骆永明, 赵其国, 葛元英. 镉污染土壤植物修复的 EDTA 调控机理. 土壤学报, 2003, 40 (2): 205-209
- [2] Liao M, Xie XM. Cadmium release in Contaminated soils due to organic acids. Pedosphere, 2004, 14 (2): 223-228
- [3] Turgut C, Pepe MK, Cutright TJ. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr and Ni from soil using *Helianthus annuus*. Environmental Pollution, 2004, 131: 147-154
- [4] Wu LH, Luo YM, Xing XR, Christie P. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2004, 102: 307-318
- [5] Li ZB, Shu M, Larry M. Extractability of zinc, cadmium, and nickel in soils amended with EDTA. Soil Science, 1996, 161 (4): 226-232
- [6] 骆永明. 强化植物修复的螯合诱导技术及其环境风险. 土壤, 2000, 32 (2): 57-61
- [7] 吴龙华, 骆永明, 章海波, 裴永新. 有机络合强化植物修复的环境风险研究 II. 不同质地对 EDTA 淋溶土壤中重金属的动态作用. 土壤, 2001, 33 (4): 193-196
- [8] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. 土壤, 2005, 37 (3): 243-250
- [9] 魏世强, 木志坚, 青长乐. 几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究. 土壤学报, 2003, 40 (1): 110-117
- [10] Kedziorek MAM, Dupuy A, Bourg ACM, Compère F. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: Laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. Environmental Science and Technology, 1998, 32(11): 1609-1614

Leaching of TOC and Heavy Metals from a Polluted Soil as Affected by Addition of EDTA

WANG Xue-feng, FENG Ying-jun, PI Yun-qing, CUI Qian, SHI Dong-yang, CUI Ying

(*College of Chemistry and Environment Science, Henan Normal University , Henan Key Laboratory
for Environmental Pollution Control, Xinxiang, Henan 453007, China*)

Abstract: A pot experiment was conducted to study effect of addition of EDTA on leaching of the Total Organic Carbon (TOC) and heavy metals from a polluted soil. Results indicated that, EDTA extra-remarkably increased the concentration of TOC in the soil leachate. The concentration, however, declined, showing an exponential curve, along with the increasing volume of leachate. On day 48 after the addition of EDTA, it was still higher than that in the control. EDTA increased the concentrations of Cd and Ni by a large margin; but they dropped rapidly within 1 month and then leveled off. The use of the EDTA technology does have an environmental risk of heavy metals migrating into the groundwater. The crucial time to prevent pollution of ground water in applying the EDTA technology is the first two weeks after its addition.

Key words: EDTA, Soil, Eluviate, TOC, Heavy metals, Environmental risk