

# 有机络合强化植物修复的环境风险研究<sup>1</sup>

## I. EDTA 对复合污染土壤中 TOC 和重金属动态变化的影响

吴龙华 骆永明 章海波

(中国科学院南京研究所土壤圈物质循环开放研究实验室 南京 210008)

**摘 要** 采用盆栽试验研究了 EDTA 存在条件下的土壤溶液总有机碳(TOC)和重金属浓度的动态变化。结果表明,施用 3 mmol/kg EDTA 极显著地增加了土壤溶液中 TOC 的含量。土壤溶液 TOC 随培养时间呈指数曲线下降。在加入 EDTA 52 天后土壤溶液 TOC 仍然高于对照处理。施用 EDTA 大幅度地提高了土壤溶液 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的浓度,这些重金属的浓度在一个月內迅速下降,以后趋向稳定。EDTA 活化土壤重金属存在淋溶迁移的潜在环境风险。

**关键词** 太湖水稻土;重金属;EDTA;土壤溶液 TOC

植物修复是一项新兴的、绿色的、环境友好的和廉价的污染治理方法<sup>[1]</sup>。对于重金属污染土壤,由于重金属通常被强烈吸附,其生物有效性较低,因而 EDTA、低分子量有机酸等有机络合物常被用来活化土壤中的重金属,以促进其向植物地上部运输,提高植物修复效率<sup>[2~5]</sup>。这种用 EDTA 等有机螯合剂淋洗或活化土壤重金属的技术对地下水质量的影响已受到关注。Li 和 Shuman(1996)<sup>[6]</sup>认为施用 EDTA 形成水溶性螯合物,将影响土壤中 Zn、Cd 和 Ni 的活度和迁移性,从而会增大重金属污染地下水的潜在危险性。Kedziorek (1998)<sup>[7]</sup>的室内模拟试验发现在施用 EDTA 的初期,重金属极易被 EDTA 溶解而发生迁移,他的研究是用 EDTA 的水溶液淋洗土壤中重金属。但目前对 EDTA 被用作重金属的活化剂加入污染土壤后重金属的动态变化则缺乏了解。

另一个受关注的问题是,EDTA 在土壤中的降解性或持留性。Andrew(1999)<sup>[8]</sup>报道,在水培条件下,500 mg/L 的 EDTA 在最适宜的条件下 10 天内其降解率仅 3~50%。Madsen 和 Alexander(1985)<sup>[9]</sup>发现,即使在加入醋酸钠作为碳源的情况下,72 天内废水中的微生物也不能降解 EDTA。Tiedje(1975)<sup>[10]</sup>的试验表明,在 5~8 周内,好氧条件下土壤微生物对 EDTA 的降解率近 8%左右,EDTA-重金属螯合物的降解速率与 EDTA 相似。但是,对于重金属复合污染背景下植物修复过程中土壤溶液态 EDTA 或其指示物的动态变化则未见报道。

本文采用太湖流域铜污染水稻土,加入 Zn、Cd 和 Pb,形成复合污染背景,通过盆栽试验研究加入 EDTA 后根区土壤溶液可溶性有机碳(TOC)含量以及重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 浓度的动态变化,以 TOC 动态变化来指示土壤溶液中 EDTA 的变化,旨在阐明重

<sup>1</sup> 国家自然科学基金重点项目(49831070),国家重点基础研究发展规划项目(G1999011807)和中国科学院南京土壤研究所土壤与环境联合开放研究实验室项目资助。

金属污染土壤植物修复中 EDTA 及其重金属络合物的变化规律，为重金属污染土壤的有机调控植物修复提供科学依据。

### 1 材料和方法

#### 1.1 供试土壤

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。土壤 pH 6.3，其全量 Cu、Zn、Cd、Pb 分别是 158.0 mg/kg、57.0 mg/kg、2.1 mg/kg 和 19.0 mg/kg。试验外加重金属 Cd、Pb、Zn 量为：Cd: 50 mg/kg, Pb: 500 mg/kg, Zn: 500 mg/kg，均以分析纯重金属硝酸盐溶液态加入。

#### 1.2 试验设计与实施

试验在南京土壤所温室进行，共 2 个处理，即① 对照，不施 EDTA (以 CK 表示)；② 施用 EDTA 3 mmol/kg (EDTA)。试验用塑料盆，其上缘直径 15.0 厘米，底面直径 11.0 厘米，高 14.0 厘米，每盆装土 1.5 公斤(烘干重计)。每盆中央安装土壤溶液取样器 (Rhizon SMS) 一支试验，试验为 3 次重复，随机排列。基肥用量为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.43g/kg 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.33 g/kg，均采用分析纯试剂。供试植物为印度芥菜(*Brassica juncea*)，2000 年 3 月 12 日播种，同月 25 日定苗。在 4 月 21 日芥菜营养生长转向生殖生长时按上述试验设计施入 EDTA 溶液。5 月 3 日收获。

#### 1.3 试验采样、测试与数据分析

在加入 EDTA 后第 6 天(4 月 27 日)和第 12 天(5 月 3 日)抽取土壤溶液。收获芥菜植株后，在加入 EDTA 后的第 29 天和 52 天再抽取土壤溶液。土壤溶液 TOC 用 Shimadzu 500A TOC 仪测定，土壤溶液全量 Cu、Zn、Cd 和 Pb 采用 TJA POEMS II ICP-AES 测定。数据结果为 3 次重复的平均值，用新复极差法统计分析。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 土壤溶液 TOC 动态变化

图 1 为施 EDTA 和对照土壤溶液 TOC 动态变化。在印度芥菜生长条件下，对照处理的土壤溶液 TOC 维持在 87.3 mg/L 左右。印度芥菜收获后 17 天后土壤溶液 TOC 下降，为芥菜生长时的 1/2，到收获后第 40 天其土壤溶液 TOC 已不到 5 mg/L。可见，有芥菜生长时，土壤中可溶性有机碳主要来自植物根系分泌物，无印度芥菜生长时，土壤溶液中可溶性有机碳含量降低，处于非常低的水平。

施用 EDTA 6 天后土壤溶液可溶性有机碳(TOC)含量为 651.3 mg/L，是对照的 7.46 倍。EDTA 处理 12 天后，土壤溶液 TOC

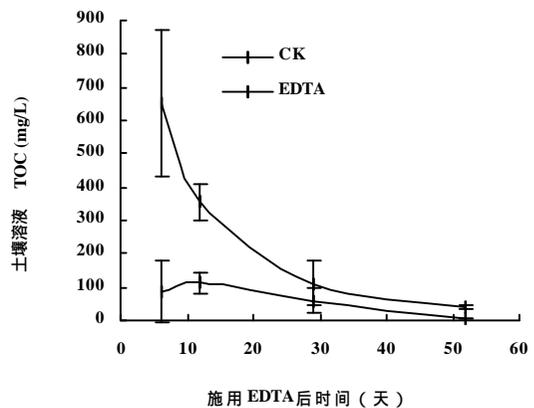


图 1 EDTA 对土壤溶液 TOC 含量动态的影响

下降了45.3%，但仍极显著高于对照处理( $p < 0.01$ )。到第29天时土壤溶液TOC继续大幅度下降，为第一次取样(第6天)时的17.2%。第52天TOC含量与第29天差异不大( $p > 0.05$ )，但仍然极显著高于对照处理( $p < 0.01$ )。本试验施用的EDTA浓度为3 mmol/kg，试验抽取土壤溶液时的含水量为39%左右，以EDTA形式引入的有机碳含量为904 mg/L。假设所有的EDTA均匀分布于土壤溶液相和芥菜根系分泌的有机碳量不受EDTA加入量的影响，则可以推算EDTA随时间的变化消解速率。EDTA施用6天后，EDTA处理的土壤溶液TOC减去芥菜根系分泌的有机碳后的TOC为564 mg/L，即EDTA含量仅为刚加入时的62%；到施用后第12天，EDTA仅为25%左右。EDTA的消解规律符合指数方程： $TOC (mg/L) = 601.4 e^{-0.0603t}$  ( $r = 0.9110, n = 12, p < 0.01$ )，式中 $t$ 为施用EDTA后的天数。本试验中EDTA的消解要比Andrew(1999)<sup>[8]</sup>、Madsen和Alexander(1985)<sup>[9]</sup>报道的要快，这可能是试验条件差异之故。Andrew等人<sup>[8]</sup>的试验是水培条件下进行的，而本试验是在温室土培盆栽条件下进行的。本试验经常的浇水使土壤好氧、厌氧过程交替，加上光照等的影响，可能促进了微生物对EDTA的分解。另外，印度芥菜根系分泌物提供了可利用的碳源，这也将有利于微生物活动。

## 2.2 土壤溶液Cu、Zn、Cd和Pb浓度动态

对照土壤溶液Cu浓度在0.07~0.19 mg/L之间，随时间的变化很小。施用3 mmol/kg EDTA使土壤溶液Cu总量极显著上升( $p < 0.01$ ) (图2)。施用EDTA后第6天，土壤溶液Cu浓度高达56.7 mg/L，是对照的736倍；在施用后29天时，土壤溶液Cu浓度迅速下降到6.25 mg/L，以后略有上升，这与土壤溶液TOC的变化(图1)相吻合。土壤溶液中Zn、Cd和Pb的浓度变化与土壤溶液Cu浓度变化的总体趋势相似，均随EDTA的加入而大幅度上升，在一个月內迅速降低，随后维持在一定浓度，但仍高于对照的浓度(图3, 4, 5)。Pb较易为土壤胶体颗粒强烈吸附，因而其溶解度较低，土壤溶液中Pb的浓度也较低，且表现出明显的EDTA络合溶解滞后效应，EDTA加入后12天后土壤溶液Pb浓度略高于第6天，随后随时间而迅速下降。

由此可见，加入一定浓度的EDTA，可强烈活化复合污染土壤中的Cu、Zn、Cd和Pb，提高土壤溶液中上述重金属的浓度。但是，活化了的重金属随时间而快速减少，这种减少是否与植物吸收、土壤再吸附，土壤淋溶(由加水引起)有关，尚待进一步探明。

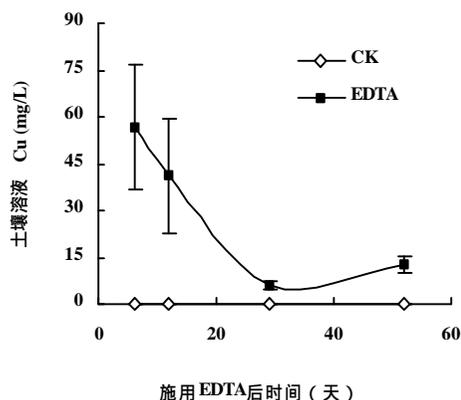


图2 EDTA对土壤溶液Cu浓度动态的影响

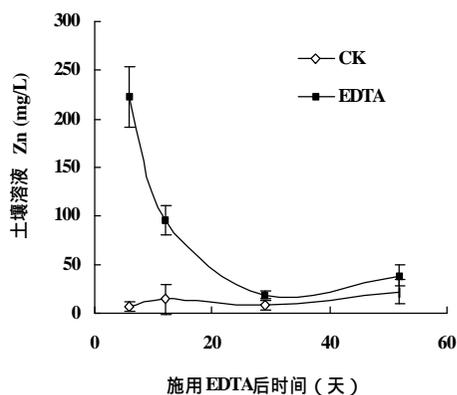


图3 EDTA对土壤溶液Zn浓度动态的影响

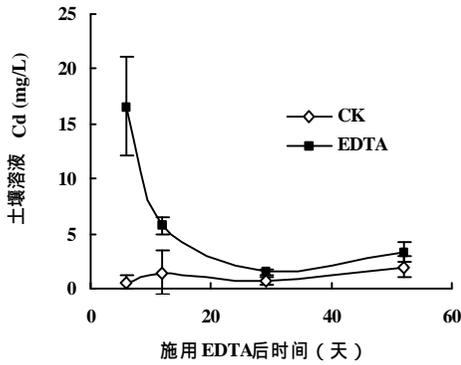


图 4 DTA 对土壤溶液 Cd 浓度动态的影响

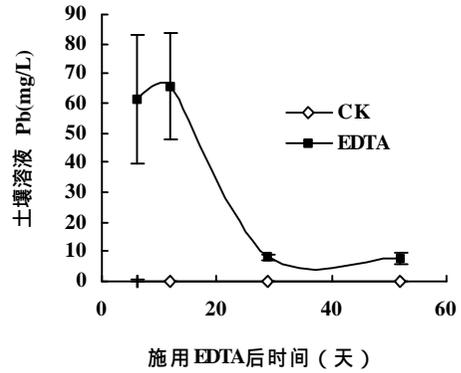


图 5 EDTA 对土壤溶液 Pb 浓度动态的影响

根据本试验结果可以推测在田间条件下在植物达到最大生物量前施用 EDTA 活化土壤重金属，提高植物修复效率时，如果遇到降水，这些活化了的重金属较易被淋溶和迁移和，可能构成生态环境风险，应引起注意。但是本试验结果也可以看出，EDTA 络合强化作用是快速而强烈的，EDTA 的引入可集中在植物根际；同时，尽量避免在有降水期间施用；施用后几天内应避免灌溉和引起径流。

### 3 结 论

通过盆栽试验，可以得到如下几点结论：

施用 3 mmol/kg 的 EDTA 大幅度增加了土壤溶液中 TOC 的含量，随着施用时间的延长，土壤溶液 TOC 呈指数曲线下降，这标志着土壤溶液中 EDTA 是随时间而快速消解的。

土壤溶液中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的浓度随 EDTA 的施用而大幅度增加，这种变化趋势与 TOC 的相似。这种规律的内在机制尚待进一步探明。EDTA 活化复合污染土壤中重金属的效应是快速而强烈的，若遇到降水或灌溉，因淋失而引起次生环境风险是可能的。

### 参 考 文 献

- 1 Brooks R. R. (Eds). Plants that hyperaccumulate heavy metals, the University Press, Cambridge, 1998, London, UK
- 2 Blaylock M. J. *et al.* Environmental Science & Technology, 1997, 31(3): 860 ~ 865
- 3 Ebbs S. D. and Kochian L. V. Journal of Environmental Quality, 1997, 26: 776~781
- 4 吴龙华, 骆永明, 卢蓉晖, 黄焕忠. 铜污染土壤修复的有机调控研究 II. 根际土壤铜的有机活化效应, 土壤, 2000, 32(2): 67~70
- 5 吴龙华, 骆永明, 黄焕忠. 铜污染旱地红壤的络合诱导植物修复作用, 2001. 应用生态学报, 12(3): 435~438
- 6 Li Z. and Shuman L. M. Soil Science, 1996, 161(4): 226~232
- 7 Kedziorek M. A. M. *et al.* Environmental Science and Technology, 1998, 32(11): 1609~1614
- 8 Andrew Hong P. K. *et al.* Journal of Soil Contamination, 1999, 8: 81~103
- 9 Madsen M. L. and Alexander M. Applied Environmental Microbiology, 1985, 50(2): 342~349
- 10 Tiedje J. Em. Applied Environmental Microbiology, 1975, 30(2): 327~329