

螯合剂对用芥菜型油菜修复镉污染 土壤镉形态转化的影响

祝方, 陈雨, 刘文庆

(太原理工大学环境科学与工程学院环境工程系)

摘要: 采用盆栽实验研究了不同浓度的三种螯合剂对用芥菜型油菜修复镉污染土壤的强化作用, 比较了草酸、EDTA 和 EDDS 对土壤中镉总量去除的影响, 并采用 Tessier 连续提取法研究了各处理土壤中镉形态。结果表明, 螯合剂的强化顺序为: EDTA >> EDDS > 草酸, EDTA 的最佳浓度为 3 mmol/kg, 去除率可达 74.58%; 只有 EDTA 能显著活化土壤中镉, 改变土壤中 Cd 的形态分布, 提高 Cd 的生物活性, 从而促进植物对镉的吸收。

关键词: 草酸; EDTA; EDDS; 镉形态; 土壤修复

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)01-0025-04

THE EFFECT OF CHELATOR ON DISTRIBUTION OF CADMIUM FROM CONTAMINATED SOIL BY BRASSICA JUNCEA L.

ZHU Fang, CHEN Yu, LIU Wenqing

(Department of Environmental Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, 030024)

Abstract: Pot experiments were carried out to examine the enhancement of phytoextraction of cadmium by brassica juncea L. from artificially contaminated soil by application of three kinds of chelator in different concentrations. Study compared the effect of oxalic acid, EDTA and EDDS on removing the total cadmium in soil, and researched distribution of Cd in different conditions by Tessier's sequential extraction scheme. Results showed that the enhancement of the three chelator followed the order: EDTA >> EDDS > oxalic acid. The optimum removal of Cd was obtained when using 3 mmol/kg EDTA, and the removal rate can reach 74.58%; Only EDTA can significantly mobilize the Cd in soil, redistributionalize its chemical fraction, improve its biological activity, so as to promote the phytoextraction of cadmium from polluted soil. In conclusion, EDTA can be used as an effective chelator in enhancing phytoremediation of cadmium polluted soil by brassica juncea L.

Keywords: Oxalic acid; EDTA; EDDS; Cadmium distribution; Soil Remediation

随着工农业的发展, 重金属镉的污染日益严重, 镉是生物毒性最强的重金属之一, 它毒性强,

容易通过食物链的富集作用进入人体, 进而威胁人类生命健康, 因此 Cd 污染土壤的修复非常重要。芥菜型油菜属十字花科芸苔属, 易吸收积累土壤中的镉, 是一种应用前景较好的 Cd 富集植物。Tessier[1]将土壤中的重金属分为可交换态(EX), 碳酸盐结合态(CA), 铁锰氧化物结合态(Fe-Mn),

收稿日期: 2012-10-24

基金项目: 山西省自然科学基金(2008011020), 山西省高等学校科技开发资助项目(20090012)

第一作者简介: 祝方(1965-), 女, 上海人, 副教授, 博士, 主要从事污染环境修复工程与环境化学方面的教学与研究工作。

有机结合态(OM)和残渣态(RES)五种形态。其中可交换态和碳酸盐结合态与土壤结合较弱,在土壤-水和土壤-植物体系中容易迁移,并被植物吸收^[2]。可交换态是土壤中生物有效性最强的重金属形态^[3],重金属可交换态含量增加,植物提取效率提高,当重金属可交换态被植物吸收而减少时,便从其他形态来补充^[4],因此重金属可交换态含量直接关系到植物对土壤中重金属的去除。重金属向植物体内的转移与重金属的形态密切相关,在重金属各形态中只有可交换态易被植物吸收,因此土壤中的生物有效态重金属含量通常较低,以至植物修复效率通常较低。在植物修复过程中,常通过施加整合剂活化土壤重金属,提高重金属的生物有效性,促进植物吸收^[5]。Shuman 等报道^[6]水稻根际铁锰氧化物结合态和有机结合态含量均有增加的趋势。

本研究通过盆栽试验,模拟实际 Cd 污染土壤,采用芥菜型油菜作为修复植物,研究了天然整合剂草酸,人工合成整合剂 EDTA 及可生物降解的人工合成整合剂 EDDS 对大白菜修复镉污染土壤的强化作用,并用 Tessier 连续提取法分析了施用不同浓度的三种整合剂和种植芥菜型油菜后土壤中的镉形态分布,以确定整合剂促进植物修复的机理。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

试验土壤采自太原理工大学校园草坪土(0-20 cm)。土壤风干后过 2 mm 筛,充分混匀后备用。供试土壤的理化性质见表 1。pH 值,有机质,全氮,速效钾,速效磷和总 Cd 分别采用酸度法,重铬酸钾法,半微量凯氏法,钼锑抗分光光度法,四苯硼钾比色法和原子吸收分光光度法。

表 1 土壤理化性质

指标	pH 值	有机质 (%)	全氮 (%)	速效钾 (mg/kg)	速效磷 (mg/kg)	总 Cd (mg/kg)
数值	7.34	2.9048	0.077	858.87	24.44	11.39

试验污染物为重金属 Cd,以 Cd(NO₃)₂ 的形式向土壤中加入外源重金属污染物,使其浓度为 11.39 mg/kg,陈化 15 d 后装盆。用去离子水浇灌,使土壤湿度保持在 60%田间持水量,稳定 15 d。

1.2 盆栽实验

供试植物为芥菜型油菜,属十字花科芸苔属

植物。将种子直接播撒在试验瓷花盆(φ20 cm,高 25 cm)中,出芽 10 d 后间苗,每盆留 1 株植物。植物生长期用自来水浇灌,保持土壤湿度为田间持水量的 60%左右。植物生长 60 d 后,分别加入不同浓度的整合剂,加入整合剂 15 d 后收获植物。试验设计三种整合剂的添加水平有 5 个,分别为 1、2、3、4 和 5 mmol/kg,同时设置一个不加任何整合剂的对照(CK)处理,整合剂均以溶液形式加入土壤中,每盆装土 1.5 kg。

1.3 分析测定

根际土壤中的 Cd 总量采用 HF-HNO₃-HClO₄ 消解法分析;各形态镉采用 Tessier 连续提取法分离测定,残渣态用 HF-HClO₄ 消解;重金属浓度测定采用原子吸收分光光度计(TAS-990F,北京普析通用仪器有限责任公司)法。土壤中重金属的生物活性用生物可利用性和迁移能力来评价,分别用系数 K 和 M 来描述^[7]:

$$K = (\text{可交换态} + \text{碳酸盐结合态}) / \text{总量}$$

$$M = (\text{可交换态}) / \text{总量}$$

2 结果与讨论

2.1 不同整合剂对芥菜型油菜根际土壤中 Cd 总量的影响

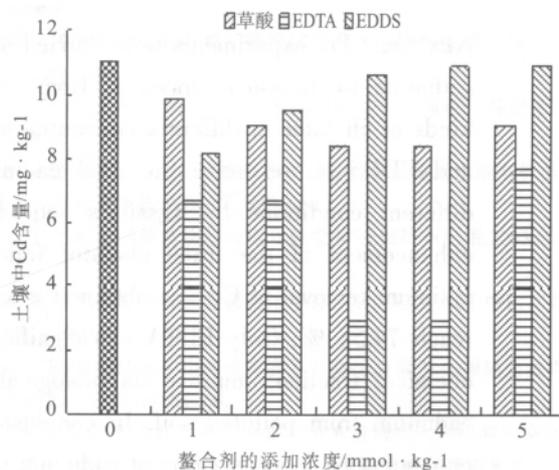


图 1 三种整合剂对大白菜根际土壤中 Cd 总量的影响

施加不同浓度的三种整合剂强化芥菜型油菜修复镉污染土壤,修复结束后土壤中总 Cd 含量如图 1 所示。从图中可以看出,三种整合剂的强化作用顺序为:EDTA>>EDDS>草酸,其中 EDTA 和草酸均在浓度为 3 mmol/kg 时,对镉的去除效果最好,施用 4 mmol/kg EDTA 和草酸对镉的去除率与 3 mmol/kg 的没有显著差异;而对于 EDDS,1

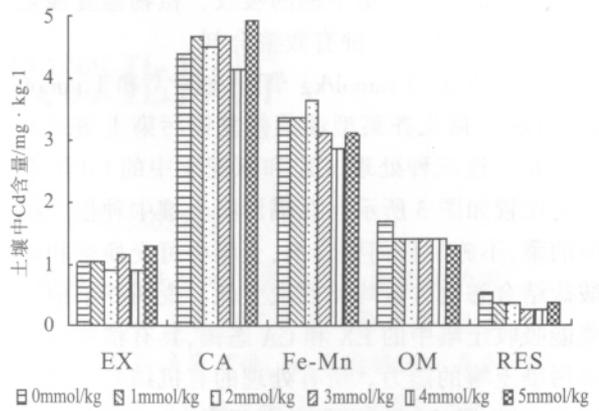
mmol/kg 时去除效果最好。不施加任何整合剂的对照处理,土壤 Cd 去除率仅为 3.37%,而施用草酸、EDTA 和 EDSS 后,土壤 Cd 的最大去除率分别可达 26.23%,74.58%和 28.54%。由此可见,三种整合剂均促进了植物对土壤中总 Cd 的去除,EDTA 可作为强化大白菜修复镉污染土壤的有效整合剂。

2.2 施加不同整合剂土壤中镉形态的变化

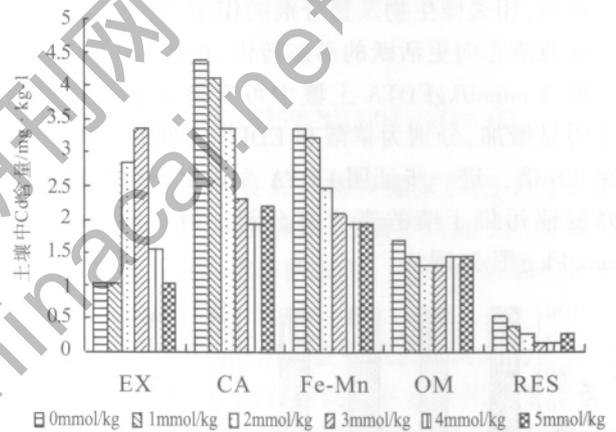
供试土壤偏碱性,土壤中可交换态重金属含量并不高,以碳酸盐结合态为主,占总量的 46.99%,但对环境具有潜在影响的镉约占总量的 85%,其分布特征为:碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态=残渣态>有机结合态,说明试验土壤中镉较活泼,可迁移性强,容易被植物吸收利用。分别施加 1、2、3、4、5 mmol/kg 三种整合剂,收获植物后土壤中各形态镉含量见图 2。由图 2(a)可知,施加草酸后土壤中可交换态 Cd 含量没有显著变化,EX 最高含量在施加 5 mmol/kg 草酸时达到,但也仅增加了 2.35%。其他形态变化都不显著。施加草酸后,土壤中的 Cd 由紧结合态向松结合态转化,但很不显著,K 值在 0.49~0.56 之间,M 值在 0.94~0.11 之间。说明利用草酸强化植物修复的效果不显著,没有起到活化土壤中重金属的目的,植物可利用形态含量没有显著增加,因此草酸不能作为强化大白菜修复镉污染土壤的有效整合剂。

由图 2(b)可知,施加 EDTA 后,土壤中可交换态 Cd 含量显著增加,在 EDTA 用量为 2 mmol/kg 和 3 mmol/kg 时,EX 含量分别增加 18.44%和 27.21%。EDTA 施用量 3 mmol/kg 时,可交换态含量最高,为对照的 3.25 倍,37%的总 Cd 以可交换态形式存在,在各形态中所占比例最大,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量在施加 EDTA 后明显下降,即 Cd 形态分布显著改变。当施用 3 mmol/kg EDTA 时,各形态含量顺序为:可交换态>碳酸盐结合态≈铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态(图 2(b))。可见向土壤中施加 EDTA 可以有效促进重金属形态的转化,从相对较稳定的形态向可被植物吸收利用的可交换态转化,K 值(生物可利用性)、M 值(迁移能力)最高分别可达 0.62、0.36,从而提高植物修复效率。因此 EDTA 的加入可以活化土壤中的重金属,使可供植物吸收的重金属含量提高,提高了土壤中的总镉去除率,因此

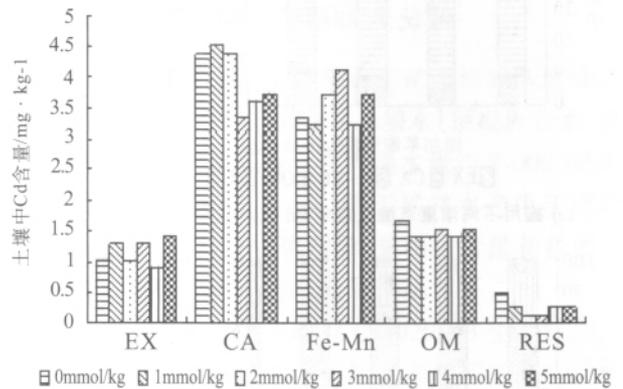
EDTA 是强化芥菜型油菜修复镉污染土壤的高效整合剂。



(a) 施加不同浓度草酸土壤中各形态 Cd 形态含量



(b) 施加不同浓度 EDTA 土壤中各形态 Cd 形态含量



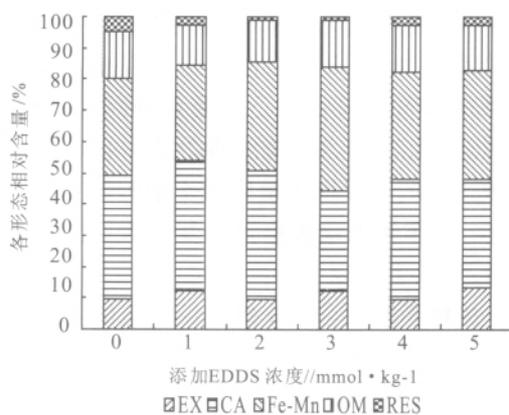
(c) 施加不同浓度 EDSS 土壤中各形态 Cd 含量

图 2 施加不同浓度的三种不整合剂土壤中各形态 Cd 含量

由图 2(c),图 3(c)可知,施用 EDSS 后,土壤中可交换态 Cd 含量略有增加,但不稳定,残渣态均减小,当 EDSS 浓度较大时(3 mmol/kg 以上),碳酸盐结合态含量显著降低,但重金属分布情况与对

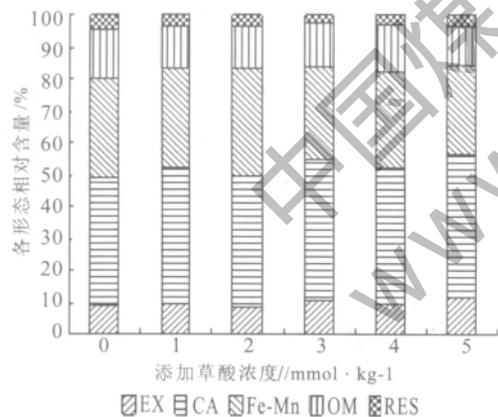
照基本一致,K,M 值变化不大,不同浓度的 EDDS 对镉形态分布的影响差异也不明显,因此 EDDS 不能促进植物对土壤中镉的吸收,植物修复强化效果不明显,不是一种有效整合剂。

综上所述,3 mmol/kg 草酸、EDTA 和 1 mmol/kgEDDS 对强化芥菜型油菜修复镉污染土壤最经济有效。这三种处理、CK 和原配土中的 Cd 形态分布比较如图 3 所示。在镉污染土壤中种植芥菜型油菜,不施加任何整合剂,土壤中可交换态和碳酸盐结合态镉含量均比原配土低,说明芥菜型油菜能吸收土壤中的 EX 和 CA 态镉,具有植物修复镉污染土壤的能力。所有处理的有机结合态均比原配土高,除 EDTA 外所有处理的 Fe-Mn 态也都比原配土高,残渣态均比原配土低,说明植物根际分泌物,相关微生物及整合剂的作用,使土壤中的镉从残渣态向更活跃形态转化。相比其他处理,施加 3 mmol/kgEDTA 土壤中可交换态重金属含量明显增加,分别为草酸和 EDDS 处理的 2.89 倍和 2.6 倍,进一步证明 EDTA 为强化芥菜型油菜修复镉污染土壤的有效整合剂,最佳用量为 3 mmol/kg(图 3,图 4)。

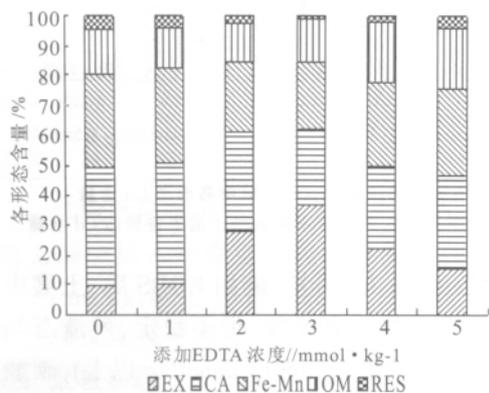


(c)施用不同浓度 EDDS 土壤中 Cd 的形态分布
图 3 不同处理下土壤中 Cd 的含量

施加整合剂后,整合剂与土壤中溶解性 Cd 结合,导致土壤溶液中的 Cd 自由离子减少,从而打破沉淀-溶解平衡,促进其他形态的 Cd 向可交换态转变,以形成新的沉淀-溶解平衡,而镉与整合剂的络合物是可溶的,亦属于可交换态,因而施加整合剂使土壤中可交换态 Cd 含量增加,整合剂的络合能力越强,可交换态 Cd 含量增加越显著。结合总 Cd 去除的效果分析,施用草酸和 EDDS 后土壤中可交换态重金属含量都没有明显增加,但除 1 mmol/kg 外,草酸的总镉去除率比 EDDS 高,可见土壤中可交换态重金属含量和植物提取量没有严格的相关性。施加草酸后土壤中镉的碳酸盐结合态含量提高,铁锰氧化物结合态降低,说明草酸促使土壤 Cd 从 Fe-Mn 态向 CA 态转化,这也是草酸的总镉去除率比 EDDS 高的原因。



(a)施用不同浓度草酸土壤中 Cd 的形态分布



(b)施用不同浓度 EDTA 土壤中 Cd 的形态分布

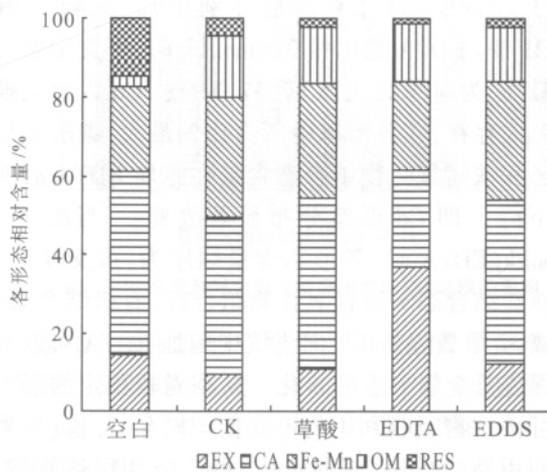


图 4 不同处理下土壤中 Cd 的形态分布

水常规处理量为 8 000 m³/d, 进入深度处理环节水量为 7 000 m³/d。因此, 矿井水资源化利用额外增加的年度费用为:

$$7000 \times 0.6 \times 30 \times 12 = 151.2 \text{ 万元。}$$

4.3 矿井用水费用分析

谢桥矿每月经物业公司供水量约 19 万 m³, 供水单价 1.4 元/m³, 其年度用水费用为 19 万 m³ × 1.4 × 12 = 302.4 万元。

4.3 矿井水利用成本节约情况

年度水费 - 矿井水深度处理费 + 年度排污费 = 302.4 - 151.2 + 22 = 173.2 万元。

综上所述, 谢桥矿实施矿井水资源化利用后,

不仅节约了大量的购水费用, 同时也免或减交纳排污费; 另一方面, 实施矿井水深度处理利用, 使矿井水零排放得以实现, 避免了对周围水体、村庄造成影响, 有效地维护了矿区水质环境, 其经济社会效益充分体现。

5 参考文献

- 1.《淮南矿业集团谢桥煤矿安全改建工程项目建设环境影响评价报告表》;
- 2.《我国应开发废水这一“第二水资源”》;
- 3.《我国矿井水处理的现状及其资源化利用》。

(上接第 28 页)

3 结论

通过研究不同浓度的三种螯合剂对用芥菜型油菜修复镉污染土壤的强化作用, 得到以下结论:

1) 螯合剂能提高芥菜型油菜对镉污染土壤的修复能力, 三种螯合剂的强化作用顺序为 ED-TA >> EDDS > 草酸, EDTA 用量为 3 mmol/kg 时对土壤中总 Cd 的去除效果最好, 去除率可达 74.5 %。

2) EDTA 可作为强化芥菜型油菜修复镉污染土壤的有效螯合剂, 最佳用量为 3 mmol/kg。

3) 施用 EDTA 可以活化土壤中的 Cd, 改变土壤中 Cd 的形态分布, EDTA 浓度为 3 mmol/kg 时, 可交换态含量最高, 为对照组的 3.25 倍, 各形态含量顺序变为: 可交换态 > 碳酸盐结合态 ≈ 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 残渣态, 而 EDDS 和草酸对重金属形态分布影响不显著。

4) 芥菜型油菜能吸收 Cd 污染土壤中的可交

换态和碳酸盐结合态镉, 具有植物修复 Cd 污染土壤的潜力。

参考文献:

- [1] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate Trace Metals [J]. Analytical Chemistry, 51(7): 844-851.
- [2] 王贵, 丛艳静, 曹霞. 包头公园土壤重金属形态分布特征及环境意义[J]. 西北农业学报, 2007, 16(6): 273-276.
- [3] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 许华夏. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [4] 刘霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25: 407-410.
- [5] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(3): 860-865.
- [6] Shuman L M, Wang J. Effect of rice variety on zinc, cadmium, iron and manganese contents in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions[J]. Comn. Soil Sci. Plant Anal. 1997, 28: 23-36.
- [7] 马祥爱, 秦俊梅, 冯两蕊. 长期污水灌溉条件下土壤重金属形态及生物活性的研究[J]. 中国农业通报, 2010, 26(22): 318-322.