

EDTA 强化植物修复的环境风险研究

皮云清, 茹茜, 王学峰

(1. 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; 2. 新乡学院, 河南新乡 453002)

摘要 采用柱状盆栽淋溶试验, 研究乙二胺四乙酸(EDTA) 对有植物生长时, 不同浓度Cd 处理的土壤中重金属淋溶作用的影响及其动态特征。实验结果表明: 土壤重金属Cd 处理的浓度为80 ng/kg 和160 ng/kg 时, 加入5 mmol/kg 和10 mmol/kg 的EDTA, 增加了渗滤液中TOC 的含量, 极大地增加了渗滤液中Cd 的含量, 且土壤样品中TOC 的淋失量和重金属Cd 的淋失量都集中发生在淋溶实验的前期。两者相比EDTA 对土壤中重金属的活化效应更强, 遇到降水, 会因淋失对地下水造成严重的重金属污染, 应尽量避免在降水期间施用EDTA。植物根系在渗滤发生的最初期对渗滤有影响, 会减少渗滤液的体积, 从而减少渗滤液中TOC 和重金属的总含量。

关键词 淋溶; EDTA; 芥菜型油菜; 镉

中图分类号 X171.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)07-02842-02

Study on the Environmental Risk of Strengthening Plant Restoration by EDTA

PI Yun-qing et al (College of Chemistry and Environmental Science of Henan Normal University, Key Laboratory of Environmental Pollution Control of Henan Province, Xinxiang, Henan 453007)

Abstract In columnar pot-culture leaching test, the effects of EDTA on the leaching function of heavy metals in the soil with growing plants after Cd treatments with different concn. and its dynamic characteristics were studied. The experiment results showed that when the concn. of heavy metal Cd in the soil was 80 and 160 ng/kg, the addition of 5 and 10 mmol/kg EDTA increased TOC content in the percolate and increased Cd content in the percolate greatly. The leaching amounts of TOC and heavy metal Cd in soil sample were concentrated in the early stage of leaching test. The activating effects of EDTA on heavy metals in the soil were stronger. In rainy days, groundwater would be polluted by heavy metal because of leaching. So the application of EDTA in precipitation stage should be avoided in the raining stage. Plant roots had influences on the infiltration in the earliest leaching stage. This would decrease the percolate volume and decrease the total content of TOC and heavy metals in the percolate.

Key words Leaching; EDTA; Brassica juncea; Cd

植物修复作为一种绿色的、与环境友好的、廉价的污染物治理方法^[1], 越来越为人们所重视。作为最常用、最有效的螯合剂之一, EDTA 对土壤中重金属有活化作用, 常用于提高植物修复效率^[2]。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。EDTA 与重金属形成水溶性螯合物, 增大了土壤中重金属的迁移能力, 但一旦渗透到地下水中, 重金属污染地下水的危险性会增大^[3]。有研究表明, 500 ng/L EDTA 在最适宜的水培条件下10 d 内降解率仅为3%~50%^[4]; 好氧条件下土壤微生物在5~8 周内对EDTA 的降解率近8%, EDTA-重金属螯合物的降解率与EDTA 相似^[5]。EDTA 强化修复的环境效应, 尤其是对地下水的潜在污染威胁。通过柱状盆栽模拟淋溶试验, 测定渗透液中TOC 和重金属Cd 含量, 确定土壤中重金属淋溶动态特征, 以了解EDTA 对污染土壤重金属迁移作用及其环境风险, 为植物修复重金属污染土壤的有机调控提供科学依据。

1 材料与方

1.1 材料 供试土壤质地为中壤土, pH 值(水与土的质量比为5:1) 为7.6, 土壤全镉含量为0.016 ng/kg。供试植物为油菜(溧阳苦菜, *Brassica juncea* L. cv. *Liyang kucai*)。试验外加重金属Cd 浓度为80 和160 ng/kg。

1.2 试验设计 设3 个处理: (CK), 不施EDTA; 施用Na₂EDTA 5 mmol/kg; 施用Na₂EDTA 10 mmol/kg。重复3 次。

称取1.5 kg 烘干土壤装入柱状花盆, 其上缘直径15.0 cm, 底面直径11.0 cm, 高18.0 cm。花盆下放置一个1 000 ml

烧杯, 收集渗滤液。在洁净土壤中种植油菜, 出芽2~3 片移栽到含镉土壤中, 每盆种1 株。植物生长期间保持土壤湿度60%, 植物生长4 周以后, 每周加营养液。油菜生长6 周后, 分别加入Na₂EDTA, 平衡24 h 后用去离子水淋洗, 每次淋洗量为280 ml, 相当于每千克干土每次淋洗187 ml^[7], 淋洗液pH 值控制在6.3。每天淋洗1 次, 收集渗滤液。

1.3 测定指标及方法 渗滤液总有机碳(TOC) 用德国产Elementar Hight TOC 分析仪测量; 渗滤液Cd 含量用原子吸收分光光度计AAS 6 Vario 测定。

2 结果与分析

2.1 TOC 淋失量动态 将每次淋洗后渗滤液TOC 浓度与渗滤液体积相乘, 再除以烘干土重, 得到单位质量土壤淋洗单位体积水量后TOC 淋洗量。由图1 可知, 在外加80 ng/kg Cd、不加EDTA 的土壤中, 土壤TOC 的淋失量很低, 且前后递减的速度差异较小; 加入EDTA 的土壤淋洗过程中TOC 的淋失量较大, 明显高于不加EDTA 处理的土壤样品。TOC 的淋失量与所添加的EDTA 量有关。添加EDTA 量越大, 土壤中TOC 的淋失量越大。

TOC 的淋失量主要集中在淋洗量为1 680 ml/kg 的淋洗前半程, 此时添加5 和10 mmol/kg EDTA 的土壤中Cd 淋失量分别占总量的79.8%和91.5%。随着淋洗次数的增加, 可被淋洗的土壤中有机碳量减少, 到淋洗量达1 960 ml 时, 加EDTA 和不加EDTA 处理间差异很小, 此时TOC 淋失量相近。到淋洗量2 800 ml 为止, 对照与各处理土壤样品的总TOC 淋失量分别为237.716、1 649 g/kg。

由图2 可知, 在外加160 ng/kg Cd、不加EDTA 的土壤淋洗过程中TOC 的淋失量很低, 且递减速度的差异较小; 加入EDTA 的土壤, 淋洗过程中TOC 的淋失量较大, 明显高于不加EDTA 处理的土壤样品。TOC 的淋失量与所添加的EDTA 量有关。EDTA 量越大, 土壤中TOC 的淋失量越大。TOC 的淋

基金项目 河南省自然科学基金项目(0611012000); 新乡市科技攻关立项项目(06S049)。

作者简介 皮云清(1969-), 女, 河南信阳人, 讲师, 从事重金属污染、土壤重金属修复方面的研究。

收稿日期 2007-11-22

失量主要集中在淋洗量为 1 680 ml/kg 的淋洗前半程, 此时添加 5 和 10 mmol/kg EDTA 的土壤中 Cd 的淋失量分别占总量的 81.1% 和 87.9%。随着淋洗次数的增加, 可被淋洗的土壤中有有机碳量减少, 到淋洗量达 2 520 ml 时, 加 EDTA 和不加 EDTA 处理间差异很小, 此时 TOC 的淋失量相近。到淋洗量 3 640 ml 为止, 对照与各处理土壤样品的总 TOC 的淋失量分别为 281、760、1 886 g/kg。

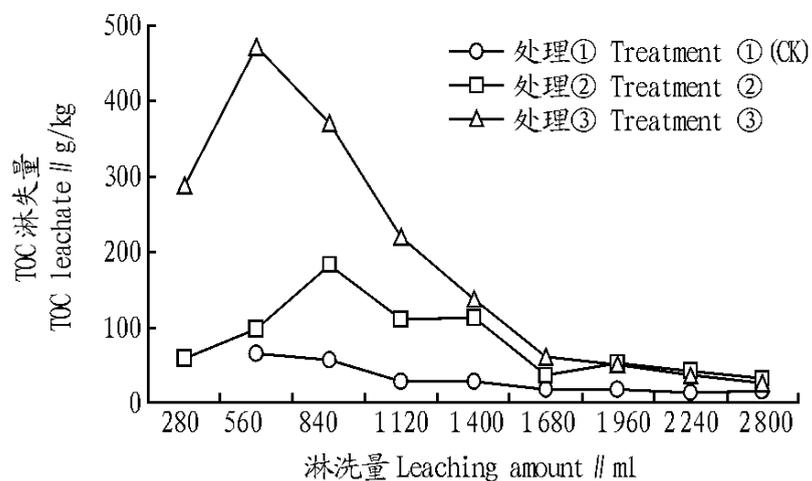


图1 EDTA 对外加 80 ng/kg Cd 土壤 TOC 淋失量的动态影响

Fig.1 Dynamic effect of EDTA on TOC leachate from soil with 80 ng/kg Cd

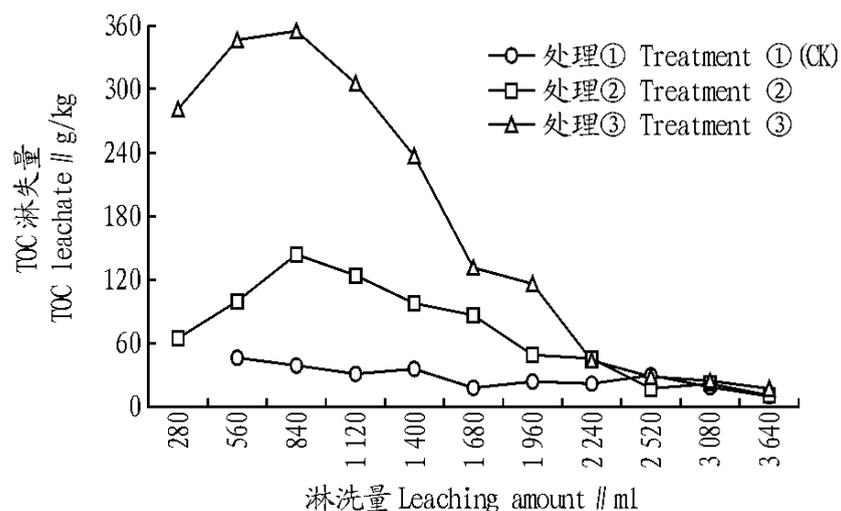


图2 EDTA 对外加 160 ng/kg Cd 土壤 TOC 淋失量的动态影响

Fig.2 Dynamic effect of EDTA on TOC leachate from soil with 160 ng/kg Cd

由此可知, 土壤样品中 TOC 的淋失量都集中发生在淋溶试验的前期。这与吴龙华等淋溶试验结果相似^[6]。

2.2 重金属 Cd 淋失量动态 与 TOC 淋失量的计算方法相似, 将每次淋洗后渗滤液重金属浓度与渗滤液体积相乘, 再除以每盆土烘干土重, 得到单位质量土壤每次淋洗后的重金属淋失量。

由图 3 可知, 在外加 80 ng/kg Cd、不加 EDTA 的土壤, 淋洗过程中土壤 Cd 的淋失量很低, 经过 4 760 ml 去离子水的淋洗, 渗滤液中重金属总量为 0.126 6 ng/kg。加入 EDTA 的土壤, 淋洗过程中 Cd 的淋失量较大, 明显高于不加 EDTA 的土壤样品。经过 4 760 ml 去离子水的冲洗, 各处理渗滤液中重金属的总量分别为 23.99、49.23 ng/kg, 分别为对照的 189.4 和 388.8 倍。Cd 的淋失量与所添加的 EDTA 量有关。EDTA 量越大, 土壤中 Cd 的淋失量越大。添加不同浓度 EDTA 土壤 Cd 淋失量的差异主要集中在淋洗的前期, 从淋洗量到 1 680 ml 以后, 两者 Cd 的淋失量曲线几乎重合。Cd 的淋失量主要集中在淋洗量为 1 680 ml/kg 的淋洗前期, 此时添加 5 和 10 mmol/kg EDTA 的土壤中 Cd 的淋失量分别占总量的 62.6% 和 83.4%, 而此时淋洗量为总淋洗量的 35.3%。随着淋洗次数

的增加, 可被淋洗的土壤中 Cd 减少, 淋洗量达 3 640 ml 时加 EDTA 和不加 EDTA 处理的之间差异很小, 此时 Cd 的淋失量相近。

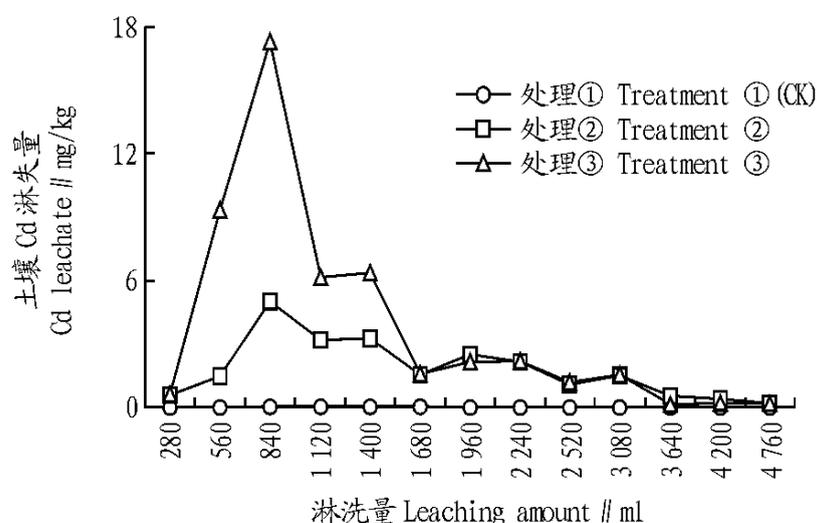


图3 EDTA 对外加 80 ng/kg Cd 土壤 Cd 淋失量的动态影响

Fig.3 Dynamic effect of EDTA on Cd leachate from soil with 80 ng/kg Cd

由图 4 可知, 在外加 160 ng/kg、不加 EDTA 的土壤, 淋洗过程中土壤 Cd 的淋失量很低, 经过 5 320 ml 去离子水的冲洗, 渗滤液中重金属的总量为 0.130 7 ng/kg。加入 EDTA 的土壤, 淋洗过程中 Cd 的淋失量较大, 明显高于不加 EDTA 处理的土壤样品。经过 5 320 ml 去离子水的淋洗, 各处理渗滤液中重金属的总量分别达 36.15、84.64 ng/kg, 分别为对照的 276.6 和 647.7 倍。Cd 的淋失量与所添加的 EDTA 量有关, EDTA 量越大, 土壤中 Cd 的淋失量越大。添加不同浓度 EDTA 土壤 Cd 淋失量的差异持续时间较长, 到淋洗量为 4 200 ml 以后, 两者 Cd 的淋失量差异变小。

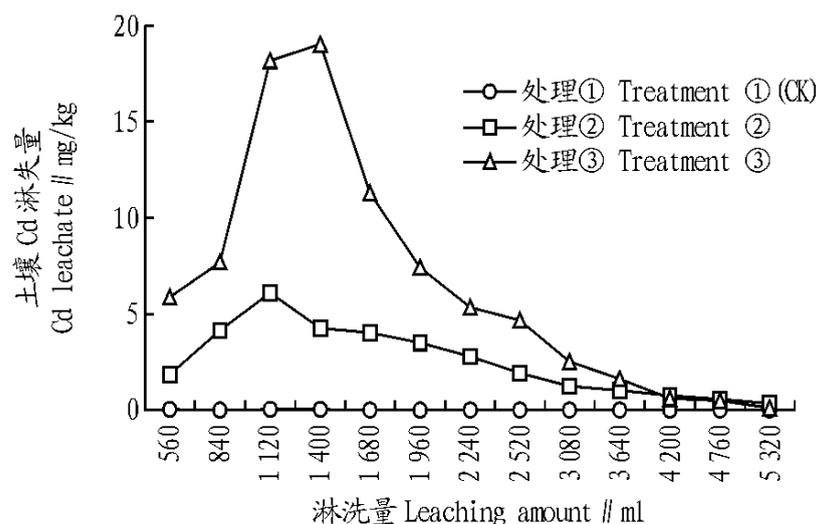


图4 EDTA 对外加 160 ng/kg Cd 土壤 Cd 淋失量的动态影响

Fig.4 Dynamic effect of EDTA on Cd leachate from soil with 160 ng/kg Cd

Cd 的淋失量主要集中在淋洗量为 2 520 ml/kg 的淋洗前半程, 此时添加 5 和 10 mmol/kg EDTA 的土壤中 Cd 的淋失量分别为总量的 81.98% 和 88.29%, 而此时淋洗量为总淋洗量的 47.37%。随着淋洗次数的增加, 可被淋洗的土壤中 Cd 减少, 到淋洗量达 4 200 ml 以后, 加 EDTA 和不加 EDTA 处理土壤 Cd 淋失量间差异很小, 此时 Cd 的淋失量相近。

由此可知, 土壤样品中重金属 Cd 的淋失量都集中发生在淋溶实验的前期。这与吴龙华等淋溶试验结果相似^[7]。

3 结论

EDTA 的施用提高了渗滤液中 TOC 含量, 极大地增加了渗滤液中 Cd 的含量, 且土壤样品中 TOC 和重金属 Cd 的淋失

一部分,两者的植物区系有很大的不同,表明赛罕乌拉自然保护区与大兴安岭北部、燕北山地、阴山和锡林郭勒草原植物区系关系密切,而与长白山植物区系关系较远。

3 结论与讨论

3.1 植物区系成分复杂 赛罕乌拉自然保护区种子植物332属,可划分为14个分布型,而全部大兴安岭南部长有15个分布型,内蒙古的大兴安岭北部为13个分布型,燕山北部为15个分布型。种的区系成分也十分复杂多样,维管植物667种,可划分为14个分布型。该区植物区系成分的复杂性,反映了各地植物区系在该区的汇集与融合。

3.2 植物种类复杂多样 赛罕乌拉自然保护区是大兴安岭南部长山地植物种类丰富的地区,总计667种,隶属85科、332属,占全部大兴安岭南部长山地植物种(1024种)的65.1%、科(103科)的82.5%、属(428属)的75.6%^[17];占赤峰市全部野生维管束植物种(1244种)的53.6%、科(110科)的77.3%、属(475属)的70%^[10];占全内蒙古自治区植物种的29.4%、科的66.4%、属的48.5%;比同在大兴安岭南部长的高格斯台罕乌拉自然保护区和黄岗梁国家森林公园(73科、272属、542种)均多^[18-19]。该区科、属、种的数量在大兴安岭南部长是比较丰富的。

3.3 东亚植物区系地位突出 赛罕乌拉自然保护区的植物区系中,温带成分的数量最多。从地带性植被的组成来看,东亚成分在森林植被中占主导地位,在群落中的作用最为突出。该区东亚分布种有206种,再加上中国华北和中国东北分布种,共有东亚植物区系成分242种,是构成森林和灌丛植被的主要成分,其中,华北区系成分在群落中具有较明显的作用。该区东亚分布种包括了森林植物群落15个建群中的11个,11个灌丛建群种中的7个。该区森林和灌丛植被的主要建造者可以说是东亚植物区系成分。

3.4 草原植物区系成分影响明显 赛罕乌拉自然保护区全部的667种植物中,以达乌里—蒙古种为主的草原成分共106种,占该区维管束植物总数的15.8%,而且大多数种生于地带性植被中,说明赛罕乌拉受草原影响较大,植物区系的草原性质是显而易见的。

(上接第2843页)

都集中发生在淋溶试验的前期。两者相比,EDTA对土壤中重金属的活化效应更强,应尽量避免在降水期间施用EDTA。

参考文献

- [1] HUANG J W, CHEN J J, WILLAM R B, et al. Phytoremediation of lead contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(3): 800-805.
- [2] LIM J M, SAIIDO A, BUTCHER D. Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodes[J]. *Microchemical Journal*, 2004, 76: 3-9.

3.5 植物区系年轻 赛罕乌拉自然保护区多为年轻的植物区系成分,无特有成分,仅有如虎榛子属、地构叶属这2种中国特有属的分布。

3.6 植物区系过渡性突出 赛罕乌拉自然保护区北面接大兴安岭北部的南泰加林区、南邻东亚落叶阔叶林区的北缘,而两侧为蒙古高原草原区和松辽平原区,并且西部与阴山山脉相距不远。周边无植物传播的天然屏障,草原成分不断渗透,泛北极成分从岭北传入,因此不可避免地造成植物区系的广泛交流与融合,使得该区植物区系具有很强的过渡性。

参考文献

- [1] 巴特尔, 李晓辉. 内蒙古赛罕乌拉保护区[J]. *野生动物*, 2003, 24(1): 18-19.
- [2] 崔海亭, 雍世鹏. 大兴安岭南段植被空间结构遥感分析. 内蒙古草场资源遥感应应用研究[M]. 呼和浩特: 内蒙古大学出版社, 1986.
- [3] 贺士元, 邢其华. 北京植物志, 上、下卷[M]. 北京: 北京出版社, 1987.
- [4] 韩力峰, 李桂林, 张书理. 赛罕乌拉自然保护区生物多样性现状及其评价[J]. *内蒙古环境保护*, 1998, 10(3): 36-38.
- [5] 刘书润, 杨毅. 内蒙古大兴安岭北部林区植物资源及保护价值探讨[J]. *内蒙古林业科技*, 1990, 18(4): 1-7, 11.
- [6] 刘书润. 燕北山地阔叶林区——内蒙古东亚植物区系的门户[J]. *内蒙古林业科技*, 1990(3): 5-9.
- [7] 刘书润. 阴山九峰山地段的植物区系组成、保护价值及监测指标的探讨[J]. *干旱区资源与环境*, 1988, 2(2): 71-81.
- [8] 刘书润, 刘钟龄. 内蒙古锡林河流域植物区系纲要[J]. *草原生态系统研究*, 1988(3): 227-267.
- [9] 刘书润. 赤峰市植物区系纲要[M]. 呼和浩特: 内蒙古大学出版社, 1987.
- [10] 李博. 普通生态学[M]. 呼和浩特: 内蒙古大学出版社, 1993.
- [11] 李博, 雍世鹏, 李忠厚. 锡林河流域植被及其利用 Q// 中国科学院内蒙古草原生态定位站. 草原生态系统研究(第3集). 北京: 科学出版社, 1987: 84-183.
- [12] 马毓泉. 内蒙古植物志1~8卷[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1980.
- [13] 内蒙古森林编辑委员会. 内蒙古森林[M]. 北京: 中国林业出版社, 1989.
- [14] 王荷生. 植物区系地理[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [15] 吴征镒. 中国种子植物属的分布区类型[J]. *云南植物研究*, 1991, 4(S): 1-139.
- [16] 雍世鹏. 赤峰市自然条件与草场资源遥感考察报告[M]. 呼和浩特: 内蒙古大学出版社, 1987: 244-294.
- [17] 周以良. 中国大兴安岭植被[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [18] 中科院内蒙古宁夏综合科学考察队. 内蒙古植被[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [19] 邢韶华, 林大影, 袁秀, 等. 北京山区野生维管束植物区系[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(6): 671-676.

- [3] LI Z B, SHUMAN L M. Extractability of zinc, cadmium, and nickel in soils amended with EDTA[J]. *Soil Science*, 1996, 161(4): 226-232.

- [4] ANDERWHONG P K. Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Soil Contamination*, 1999, 8: 81-103.

- [5] JAMES M T. Microbial degradation of ethylenediaminetetraacetate in soil and sediments[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 1975, 30(2): 327-329.

- [6] 吴龙华, 骆永明, 章海波, 等. 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[J]. *土壤*, 2001, 33(4): 193-196.

- [7] WUL H, LUO Y M, XING X R, et al. EDTA enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2004, 102: 307-318.