

垂直电场对 EDTA 络合诱导铜锌植物吸收及其迁移风险的影响*

陈海峰^{1,2†} 周东美^{2†} 仓龙² 周立祥¹

(1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

EFFECTS OF VERTICAL ELECTRIC FIELD AND EDTA APPLICATION ON RYEGRASS COPPER AND ZINC UPTAKE AND THEIR LEACHING RISKS

Chen Haifeng^{1,2†} Zhou Dongmei^{2†} Cang Long² Zhou Lixiang¹

(1 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

关键词 垂直电场; EDTA; 黑麦草; 重金属; 迁移风险

中图分类号 X53

文献标识码 A

目前络合诱导植物修复作为一种强化植物吸收重金属的修复技术备受关注^[1]。对于一些难移动的污染元素(如 Pb、Cu 等),添加化学试剂能显著增加土壤溶液中的重金属浓度,从而促进植物对重金属的吸收与富集^[2-5]。然而,研究者也发现大量被络合活化后的重金属具有较强的水溶性,极易通过淋溶渗漏而造成对地下水的二次污染,对周围环境构成严重的生态风险^[5-8]。但到目前为止,还没有切实可行的办法来有效控制络合诱导植物修复过程中的重金属迁移风险。

污染土壤电动修复技术主要是通过通过在污染土体上施加直流电场形成电场梯度,土壤中污染物通过电迁移或电渗流的途径被带出土壤最终使污染土壤得到清洁^[9,10]。同时,这种迁移是一个定向移动过程,其中带电荷的离子通过电迁移方式,而不带电荷的物质则主要通过电渗流的方式运动。这样,在使用化学试剂活化土壤重金属的过程中,如果在垂直方向上施加直流电场,那么重金属络合物将发生定向移动,通过控制电场方向与强度就能够控制其移动的方向和速率,从而调控重金属络合物向下的淋溶迁移^[11]。

近年来,一些研究人员将电动修复与植物修复进行组合,利用低压直流电场促进重金属在土壤中的移动,从而增加重金属与植物根系的接触机会,提高植物对重金属的吸收量。O' Connor 等研究了使用电动和植物复合修复方法处理铜、镉和砷污染土壤,结果发现,电场作用致使重金属在土壤中重新分配,生长在阴极区的黑麦草对铜的吸收量显著增加^[12]。Lim 等研究了利用印度芥菜处理土壤铅污染,考察了包括施加电压大小、处理时间和络合剂用量等对处理效果的影响,发现存在水平电场较不存在电场时植物对铅的吸收能够提高 2~4 倍^[13]。这些研究都表明电动和植物复合修复方法能够促进植物对重金属的吸收,但上述研究中所采用的水平电场并不能有效控制重金属络合物的迁移风险。

本文以铜矿区污染土壤为研究对象,采用温室盆栽试验研究了黑麦草在 EDTA 络合诱导和垂直电场协同作用下对污染土壤中铜锌的吸收以及铜锌络合物在垂直电场中的迁移过程,这将为进一步深入研究和发展电动-植物复合修复技术提供实验基础。

* 土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金和国家自然科学基金项目(20207010)资助

† 通讯作者, E-mail: dnhzhou@issas.ac.cn

作者简介: 陈海峰(1978~),男,安徽六安人,硕士研究生,现从事污染土壤电动修复方面的研究工作

收稿日期: 2005-09-29; 收到修改稿日期: 2006-04-12

1 材料与方法

1.1 试验材料及设计

污染土壤采自江苏九华铜矿区, 该矿位于

南京市东郊汤山镇, 闭矿已数年, 部分坡地和低洼地已被开荒种植作物。土样采集深度为 0~20 cm。采回后的土壤经风干捣碎, 剔除草根和杂质, 过 5 mm 筛, 储存备用。所采土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

pH	电导率 (dS m^{-1})	有机质 (g kg^{-1})	颗粒组成(%)					重金属含量 (mg kg^{-1})		
			< 2 μm	2~ 10 μm	10~ 50 μm	50~ 250 μm	> 250 μm	Cu	Zn	Pb
7.05	0.165	22.5	14.4	27.9	33.9	19.0	5.0	806	204	72.3

试验在中国科学院南京土壤研究所温室内进行, 设 9 个处理, 3 次重复, 共 27 盆, 见表 2。试验用塑料盆钵高度为 22 cm, 上半径为 11 cm, 下半径为 9 cm, 每盆装土 5 kg。试验选择垂直电场阳极在上的形式, 两电极分别位于盆钵表土面下 3 cm 和盆底处。电极材料为不锈钢网, 大小为 8 cm × 8 cm。基肥用量为尿素

0.32 g kg^{-1} 土和 KH_2PO_4 0.33 g kg^{-1} 土。供试植物为黑麦草(邦德), 购于南京农业大学神州种业公司, 每盆直播 3 g 草种。2005 年 5 月 17 日播种。6 月 20 日和 21 日下午每盆分两次添加预先配制好浓度的 EDTA 二钠盐溶液各 500 ml。6 月 22 日上午开始通电, 每天连续通电 6 h, 持续 7 d。6 月 29 日收割黑麦草。

表 2 试验处理

处理代号	电压 (V cm^{-1})	EDTA (mmol kg^{-1})	处理代号	电压 (V cm^{-1})	EDTA (mmol kg^{-1})
T1	0	0	T6	1.0	1.0
T2	0	1.0	T7	1.0	3.0
T3	0	3.0	T8	1.0	5.0
T4	0	5.0	T9	0.5	3.0
T5	1.0	0			

1.2 试验方法

在黑麦草生长过程中, 采用称重法喷洒自来水, 调节盆中土壤含水量约为田间持水量的 70%。接通电源后每隔 2 h 记录各处理的电流变化情况。试验结束后, 用小土钻分层(0~ 3 cm、3~ 8 cm、8~ 15 cm 和 15~ 20 cm) 采集土壤鲜样, 置于 4℃ 冰箱保存备用。植物样品采集后, 先用自来水洗净, 再用蒸馏水冲洗, 吸水纸吸去明水后, 于 105℃ 下杀青 30 min, 75℃ 下至烘干, 磨细备用。样品分析采用常规分析方法^[14], 其中土壤 pH 值和电导率用无 CO_2 蒸馏水浸提鲜样(土水比 1: 2.5), 分别使用 pH S-3B 型精密 pH 计和 DDS-11A 型电导率仪测定; 土壤水溶态重金属含量用蒸馏水浸提土壤鲜样(土水比 1: 5), 25℃ 下振荡 2 h, 9000 r min^{-1} 离心 8 min 后过滤, 滤液待测; 植株重金属含量用 $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ 消煮法消化, 消化液和土壤提取液中的重金属含量用 Hitachi 180-80 原子吸收光谱仪测定。

1.3 数据处理

所有分析数据均为 3 次重复的平均值, SPSS 软件进行标准差分析和在 $p=0.05$ 水平上进行显著性比较, 采用邓肯法(Duncan's multiple range test) 检验。

2 结果与讨论

2.1 通电过程中的电流变化

图 1 表示在通电过程中各处理的电流随时间的变化情况。在 42 h 的通电过程中, T5、T6、T7 和 T8 等 4 个处理的电流总体上随时间趋于降低, 这与前期的研究结果一致^[10], 而 T9 处理因为施加电压较小, 其随时间的变化较小。在试验结束时, 5 个处理的电流分别较起始电流下降了 27.1、19.7、40.7、48.0 和 8.5 mA。在相同电压条件下, EDTA 浓度变化对电流的影响表现为低浓度处理时减小和高浓度处理时增加。与对照未添加 EDTA 的 T5 相比, ED-

TA 添加量为 1 mmol kg^{-1} 土的处理(T6) 电流下降, 而添加量为 3 mmol kg^{-1} 土(T7) 和 5 mmol kg^{-1} 土(T8) 的处理电流都有所增大。这是由于开始添加 EDTA 时, EDTA 络合物的导电性差, 电流下降; 但当继续增加其用量时, 土壤中被 EDTA 活化的金属络合离子以及本身带入的盐分离子都会大量增加, 从而又进一步促使了整个土体的电流增大。

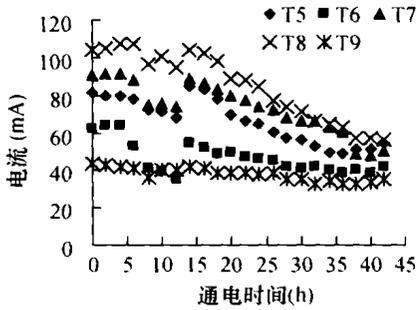


图1 通电过程中电流的变化

2.2 电场和 EDTA 对黑麦草生长及重金属吸收的影响

施加 EDTA 和电场作用后, 黑麦草的生长受到一定的影响, 表现为实验后期有部分茎叶发黄, 出现萎蔫, 但各处理之间地上部和地下部的生物量差异性不显著。这说明黑麦草对络合态的重金属具有较强的耐性, 较短时间的电场作用和 EDTA 络合毒害对其生物产量不会产生显著的影响。

添加 EDTA 后, 土壤中络合态铜离子含量明显增加, 从而促进了植物体对铜的吸收。如图 2 a 所示, 黑麦草地上部的铜含量随着 EDTA 用量的增加而显著提高。当添加 5.0 mmol kg^{-1} 土的 EDTA 时, 黑麦草地上部铜含量达到 478 mg kg^{-1} , 为对照处理的 18 倍。

在同时添加 EDTA 和施加电场的条件下, 黑麦草地上部的铜含量较单一添加 EDTA 处理均有增加, 增加的幅度与 EDTA 的用量以及施加电压的大

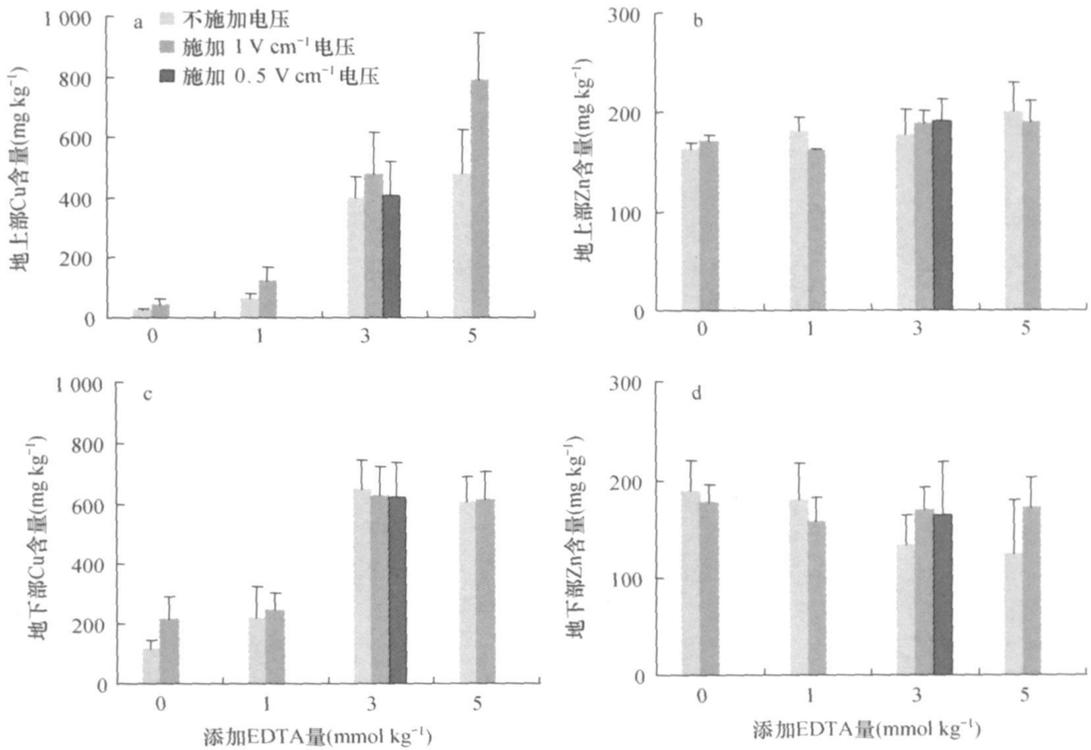


图2 黑麦草地上部(a, b)与地下部(c, d)对铜锌的吸收

小有关。在添加 EDTA 5.0 mmol kg^{-1} 土条件下, 施加 1 V cm^{-1} 电压较不施加电压黑麦草地上部的铜含量增加了 311 mg kg^{-1} , 达到显著水平; 而施加低电压 (0.5 V cm^{-1}) 对促进黑麦草对铜的吸收影响不显著。

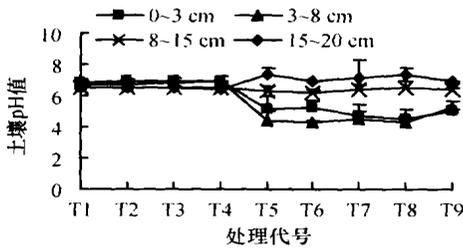
同样, 黑麦草地下部对铜的吸收也随着 EDTA 用量的增加而提高, 但电场作用对地下部的吸收影响不明显, 只有在不添加 EDTA 的处理中有显著增加。

如图 2 b、图 2 d 所示, 黑麦草地上部和地下部

对土壤锌的吸收受 EDTA 和电场作用影响较小, 反映了黑麦草对重金属吸收机理上的差异。Ebbs 等^[15]的研究表明, 向 Zn 污染的土壤中添加 EDTA 虽然能大幅度提高土壤溶液中 Zn 的浓度, 显著增加印度芥菜吸收 Zn 的能力, 但对燕麦和大麦却没有影响, 可能是它们并不能利用这些以络合物形式存在的锌。

2.3 不同土层土壤 pH 和电导率的变化

如图 3 所示, 电场作用后阳极附近的土壤 pH 显著降低, 而阴极附近土壤 pH 有所升高, 且施加电压越大, 土壤 pH 值的变化越明显。结果表明, 在 4 个施加 1 V cm^{-1} 电压的处理中, 其阳极附近 (3~8 cm) 土壤 pH 降为 4.4 左右, 平均下降了 2 个单位, 而施加 0.5 V cm^{-1} 的处理只下降了 1 个单位; 而靠近阴极的土层 (15~20 cm) 土壤 pH 与对应处理相比均有升高。这是由于电极表面发生水的电解反应, 并



在阳极和阴极分别释放出 H^+ 和 OH^- 离子, 这些离子在电场作用下又以电迁移方式进入土体, 从而引起土壤酸碱度的变化。

土壤电导分析发现: 在 T1、T2、T3 和 T4 四个处理中, 添加 EDTA 后土壤的电导率增加, EDTA 用量越大, 增加的幅度也就越大, 同一盆中随着土壤深度增加电导率也相应增大, 下层 (8~15 cm 和 15~20 cm) 的电导率均显著增加, 这说明络合活化的离子发生淋溶迁移并在下层土壤集聚。在 5 个施加电场的处理中, 上层 (0~3 cm 和 3~8 cm) 的土壤电导率与对应处理相比有所增加, 而下层 (8~15 cm 和 15~20 cm) 的土壤电导率与对应处理相比均出现降低, 其中阴极区附近 5 cm 厚土层 (15~20 cm) 土壤电导率显著下降。这是因为施加电场后, 离子在电场中发生了电迁移, 导电能力差的带负电络合离子向阳极移动所致。

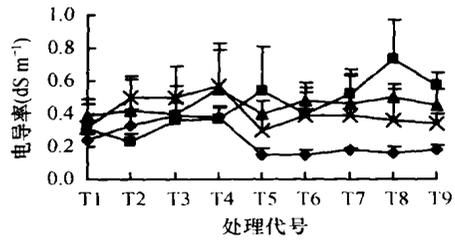


图 3 土壤 pH 值和电导率在垂直方向上的变化

2.4 不同层次土壤中水提取态重金属含量的变化

如表 3 所示, 添加 EDTA 后土壤的水提取态铜、锌含量大幅增加, 并随 EDTA 用量的增大而显著增加。EDTA 的使用增加了铜、锌络合态离子在垂直方向上的迁移风险, 表现为下层土壤中铜锌的大量聚积。数据表明, 在 15~20 cm 土层范围内, 当添加 EDTA 3.0 mmol kg^{-1} 土以上时, 土壤水提取态铜锌的平均含量分别在 200 和 25 mg kg^{-1} 以上, 而对照在不添加 EDTA 处理的土壤水提取态铜为 2.3 mg kg^{-1} , 水提取态锌为 0.82 mg kg^{-1} 。施加电压后, 铜、锌络合态离子在电场区域内向阳极迁移, 从而抑

制了土壤铜、锌络合离子的淋溶。试验结果表明, 在等量施用 EDTA 而施加与不施加 1 V cm^{-1} 电场处理比较中, 不施加电场的 T2、T3 和 T4 盆钵下层 (15~20 cm) 土壤水提取态铜分别为 112 、 223 和 268 mg kg^{-1} , 水提取态锌为 6.4 、 25.0 和 40.3 mg kg^{-1} , 而施加电场的 T6、T7 和 T8 盆钵下层 (15~20 cm) 土壤水提取态铜仅为 8.7 、 22.4 和 30.8 mg kg^{-1} , 水提取态锌为 0.6 、 1.2 和 1.9 mg kg^{-1} , 底层 (15~20 cm) 的土壤水提取态铜、锌含量显著降低。施加垂直电场有效降低了 EDTA 络合诱导植物修复过程中的环境风险。

表3 不同层次土壤中水提取态铜锌的含量¹⁾(mg kg⁻¹)

元素	土层 (cm)	处理代号								
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Cu	0~3	0.4±0.1	20.4±9.6	46.5±22.0	88.0±31.2	2.4±0.9	12.9±4.9	23.7±9.6	37.6±8.5	32.3±8.5
	3~8	0.4±0.1	51.4±4.3	124±21	159±43	6.5±3.9	27.5±8.5	26.4±14.0	46.4±20.2	51.8±28.0
	8~15	1.3±1.1	101±23	158±28	277±58	1.5±0.7	23.9±11.0	147±58	138±91	81.1±51.5
	15~20	2.3±1.2	112±57	223±59	268±76	2.7±0.8	8.7±2.9	22.4±9.7	30.8±12.0	28.0±12.3
Zn	0~3	0.1±0.1	0.5±0.3	1.6±1.0	7.2±5.9	2.5±0.5	1.8±1.3	2.4±1.5	5.5±1.5	2.4±0.6
	3~8	0.1±0.1	3.4±1.8	9.2±2.9	22.1±6.9	4.5±0.9	4.1±3.8	6.0±4.8	8.8±1.3	2.2±0.5
	8~15	0.2±0.2	1.6±0.6	12.8±3.8	15.7±3.1	0.2±0.2	0.7±0.3	7.3±5.6	11.1±8.8	3.4±2.2
	15~20	0.8±0.2	6.3±2.0	25.0±7.4	40.3±5.6	0.6±0.3	0.6±0.3	1.2±0.4	1.9±0.3	1.5±0.3

1) 平均值±标准差

3 小结

短时间添加 EDTA 和施加电场对黑麦草的生长影响不大,其地上部与地下部的生物量均没有显著性差异;但同时添加 EDTA 和垂直电场能够增加黑麦草对铜的吸收,在 EDTA 5.0 mmol kg⁻¹ 土条件下,施加 1 V cm⁻¹ 的电场与不施加电场相比,黑麦草地上部的含铜量增加了 311 mg kg⁻¹,达到显著水平。EDTA 和电场作用对黑麦草吸收锌的影响则不显著。在垂直方向上施加直流电场能有效降低添加 EDTA 后铜、锌络合物的环境风险,底层(15~20 cm)土壤水提取态铜、锌的含量与不施加电场处理相比显著降低。

参考文献

- [1] 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
- [2] Huang J W, Chen J J, William R B, *et al.* Phytoremediation of lead contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 800~805
- [3] Deran A, Petit D, Robinson B, *et al.* Natural and induced heavy metal accumulation by *Arthenatherum elatius*: Implications for phytoremediation. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 2000, 31: 413~421
- [4] 吴龙华, 骆永明. 铜污染土壤修复的有机调控研究 III. EDTA 和低分子量有机酸的效应. 土壤学报, 2002, 39(5): 679~685
- [5] Lai H Y, Chen Z S. Effects of EDTA on solubility of cadmium,

zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. Chemosphere, 2004, 55: 421~430

- [6] Ni C Y, Shi J Y, Luo Y M, *et al.* Co-culture engineering for enhanced phytoremediation of metal contaminated soils. Pedosphere, 2004, 14(4): 475~482
- [7] Romkens P, Bouwam L, Japenga J, *et al.* Potentials and drawbacks of chelate enhanced phytoremediation of soils. Environ. Pollut., 2002, 116: 109~121
- [8] Kedziorek M A M, Dupuy A, Bourg A C M, *et al.* Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: Laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 1609~1614
- [9] Probst R F, Hicks R E. Removal of contaminants from soils by electric fields. Science, 1993, 260: 498~503
- [10] Zhou D M, Deng C F, Cang L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents. Chemosphere, 2004, 56: 265~273
- [11] 陈海峰, 周东美, 仓龙. 垂直电场对重金属络合物在土壤中迁移过程的影响. 中国环境科学, 2006, 26(suppl.): 78~82
- [12] O'Connor C S, Lepp N W, Edwards R, *et al.* The combined use of electrokinetic remediation and phytoremediation to decontaminate metal polluted soils: A laboratory scale feasibility study. Environ. Monitor. Assess., 2003, 84: 141~158
- [13] Lin J M, Salido A L, Butcher D J. Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodrugs. Microchem. J., 2004, 76: 3~9
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [15] Ebbs S D, Kichian V. Phytoremediation of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). Environ. Sci. Technol., 1998, 32(6): 802~806