

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*

吴龙华 骆永明

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 通过盆栽试验研究了 EDTA 和低分子量有机酸对土壤溶液性质、土壤铜形态变化和印度芥菜生长及铜吸收的影响。结果表明,施用 pH6.3 的 EDTA 溶液(3 mmol kg^{-1})显著地增加了土壤溶液铜,特别是难解离态铜的含量,其消长规律与土壤溶液 TOC 的变化相一致,也显著地增加土壤 NH_4NO_3 提取态和 NH_4OAc 提取态铜量,但对芥菜生长没有显著影响。EDTA 的加入显著地增加芥菜各组织铜浓度和铜吸收量,从而增加了芥菜的铜总吸收量,提高了植物修复效率。施用 3 mmol kg^{-1} pH6.3 的草酸、柠檬酸或苹果酸对土壤铜含量及其形态分配和芥菜生长及铜吸收均无明显影响。

关键词 EDTA, 低分子量有机酸, TOC, Cu, 印度芥菜, 植物修复

中图分类号 X53

小分子量的人工合成有机络合剂因对土壤重金属具有很强的络合作用,已被用于重金属污染土壤的植物修复之中。这种络合剂可大幅度增加植物对污染重金属如铜、锌、镉、铅等的吸收而加速重金属污染土壤的净化^[1, 2]。印度芥菜(*Brassica juncea*)对铅、锌、镉、铜均具有较大的耐性和吸收量,并且地上部生物量较大,被认为是一种可应用于重金属污染土壤修复的植物^[3~5]。人们对 EDTA 在印度芥菜修复铅污染土壤中的作用已有所认识^[1]。我们对 EDTA 及从猪粪中提取的水溶性有机物对土壤铜的释放作用和印度芥菜对锌、镉、铜污染土壤的修复作用进行了初步研究,观察到 EDTA 对植物修复铜污染土壤有增效作用^[6, 7],但是对这种有机增效作用的原因尚未作深入的探讨。此外,对低分子量有机酸是否也有与 EDTA 同样的增效作用,这一问题也尚未很好回答。

针对这些不足和问题,本试验应用微型土壤溶液取样器,通过原位动态采集土壤溶液,研究了植物修复过程中土壤溶液有机碳的动态,EDTA 和几种低分子量有机酸对土壤重金属的活化效应,以及土壤有机碳的变化与溶液中铜离子消长的相互关系,并从土壤金属提取性及其与植物金属有效性关系等角度探讨了有机络合强化植物修复作用的机理,旨在为土壤重金属污染的植物修复及其有机物调控提供科学依据。

* 江苏省青年科技基金(BQ98050),国家自然科学基金(49831070, 40001013),国家重点基础研究发展规划项目(G1999011807)资助

1 材料和方法

1.1 供试土壤和有机物

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铁聚水耕人为土(Fe-accumulic Gley-Stagnic Anthrosols)。1997年5月当地因引用铜锭厂硫酸铜废液排放的污染河水灌溉而造成土壤铜污染,土壤全量铜为 115.8 mg kg^{-1} ,全量锰为 283 mg kg^{-1} ,有机碳含量为 14.0 g kg^{-1} , $\text{pH} 6.3$ 。所采集的土壤经风干,过 2 mm 尼龙筛,备用。供试的EDTA、草酸、柠檬酸、苹果酸均为分析纯化学试剂。

1.2 盆栽试验

盆栽试验在南京土壤研究所温室进行,试验共设5个处理,分别是:(1)对照,不施EDTA或有机酸(以CK表示);(2)加EDTA 3 mmol kg^{-1} (EDTA);(3)加草酸 3 mmol kg^{-1} (OA);(4)加柠檬酸 3 mmol kg^{-1} (CA);(5)加苹果酸 3 mmol kg^{-1} (MA)。Huang等人^[8]的试验中,EDTA Na_2 的用量为 1 g kg^{-1} 土,相当于 $2.69 \text{ mmol kg}^{-1}$ (EDTA Na_2 的分子量为372.24)。本试验所用Cu污染土壤全量Cu为 115.8 mg kg^{-1} ,当地未污染土壤全量Cu为 20.8 mg kg^{-1} ,两者之差视为外源Cu,即 95.0 mg kg^{-1} ,这相当于 $1.50 \text{ mmol kg}^{-1}$ 土。据此,本试验选用EDTA Na_2 3 mmol kg^{-1} (相当于 1.12 g kg^{-1} 土)作为试验浓度,与外源Cu的摩尔比为2:1,以便有足够的EDTA络合土壤中的铜。本试验采用塑料盆(上缘直径 15.0 cm ,底面直径 11.0 cm ,高 14.0 cm),每盆装土 1.5 kg (烘干重计)。基肥用量为 NH_4NO_3 0.43 g kg^{-1} 和 KH_2PO_4 0.33 g kg^{-1} ,均采用分析纯试剂。在每盆中央安装土壤溶液取样器(Rhizon SMS)一支。各处理均为3次重复,随机区组排列。

供试植物为印度芥菜(*Brassica juncea*),2000年3月12日播种,同月25日每盆定苗3株。在4月21日芥菜营养生长转向生殖生长时按试验设计分别进行EDTA和低分子最有机酸处理,所有有机物溶液均用NaOH调节至 $\text{pH} 6.3$,与供试土壤 pH 一致,避免EDTA和低分子量有机酸因 pH 差异引起的活化效应不同。

在加入EDTA和低分子量有机酸后6天和试验结束前抽取土壤溶液。一部分对照处理用来定期抽取土壤溶液,以了解和比较在加入EDTA和低分子量有机酸前、后土壤溶液性质的动态变化。分别在3月15日、3月25日、4月4日、4月8日、4月14日、4月20日抽取对照盆栽土壤溶液,在4月27日和5月3日抽取所有盆栽的土壤溶液样品。在每次采集溶液的前一天将每盆土壤含水量调节为田间持水量的70%。部分土壤溶液样品供铜形态研究,我们采用Amberlite树脂法将土壤溶液中的铜区分成易解离态和难解离态两部分^[9,10]。

5月3日试验结束,采集土壤鲜样,置于 4°C 冰箱冷藏,供土壤单一化学浸提及连续分级浸提之用。植物样品先用自来水洗净,再用蒸馏水冲洗2遍,用滤纸吸去水珠, 100°C 烘30 min杀青后在 80°C 烘干,磨细,备用。

1.3 样品分析

土壤 pH 采用 $1:2.5$ 土液比, pH 计测定,土壤全量铜采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消化法。

土壤铜单一化学提取方法采用(1) $1 \text{ mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{NO}_3$, $1:1$ 土液比提取可提取态铜,以 120 min^{-1} 振荡1小时, 3500 r min^{-1} 离心10 min,慢速滤纸过滤;(2) $1 \text{ mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{OAc}$ ($\text{pH} 7.0$), $1:5$ 土液比, 120 min^{-1} 振荡16小时,其余同(1);(3) $0.05 \text{ mol L}^{-1}\text{EDTA}$ ($\text{pH} 7.0$), $1:5$ 土液比,其余同(1)。

土壤铜连续浸提方法采用Luo和Christie法^[11~13]。操作步骤简述如下:称取过 2 mm 筛的土壤 $3 \pm 0.01 \text{ g}$ 于 100 cm^3 聚乙烯离心管中,然后按以下操作步骤连续浸提:(1)加 $0.11 \text{ mol L}^{-1}\text{HOAc}$ 提取的HOAc溶解态;(2)在步骤(1)的残渣中加 $0.10 \text{ mol L}^{-1}\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (用 HNO_3 调节至 $\text{pH} 2.0$)提取铁锰氧化物结合态(可还原态);(3)加 $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 于上述残渣中,待彻底氧化土壤中的有机质和硫化物后加 $1.0 \text{ mol L}^{-1}\text{pH} 5.0$ 的 NH_4OAc 于蒸干残渣中,振荡,离心,过滤。加 NH_4OAc 是为了防止浸提出的金属离子被已氧化的固体残渣再吸附。这一步提取的主要是有机质和硫化物结合态(可氧化态)。

植物样品全量铜采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (3:2) 消煮。所有样品铜含量均用 Perkin-Elmer A Analyst 100 原子吸收分光光度计测定。土壤溶液总有机碳(TOC)用 Shimadzu 500A TOC 仪测定。本文所给结果为三次重复的平均值,用新复极差法统计分析。

2 结果与分析

2.1 EDTA 和低分子量有机酸加入前后土壤溶液 pH、TOC 及铜的动态

2.1.1 土壤溶液 pH 的动态变化 图 1 为芥菜生长期间土壤溶液 pH 的动态变化。从 3 月 15 日(播种后 3 天)到 25 日,10 天内土壤溶液 pH 下降了 0.5 单位,这与前人的报道相似^[14,15]。从 3 月 26 日至 4 月 4 日下降速率增大,这 10 天内下降了 1.5 个单位。4 月 4 日至 8 日,土壤溶液 pH 变化很小,8 日开始回升,但 14 日后又逐渐下降,26 日后稳定在 5.5 左右,直至收获。可见整个芥菜生长期间,土壤溶液 pH 大幅度下降,从开始时的 8 下降到 5.5,降低了 2.5 个 pH 单位,这与 *Thlaspi caerulescens* 根际土壤溶液 pH 变化不同^[15],意味着根际酸化可能是印度芥菜活化土壤重金属的机制之一。加入 EDTA 和低分子量有机酸后(4 月 26 日)土壤溶液 pH 略有提高,但处理之间差异不显著($p > 0.05$),说明 EDTA 或有机酸的加入未引起土壤溶液 H^+ 浓度的明显变化。

2.1.2 土壤溶液 TOC 的动态变化 3 月 15 日第一次采样时土壤溶液 TOC 较高,可能与土壤有机质分解有关^[16],其后逐渐下降,4 月 8 日开始缓慢增加,这与印度芥菜快速生长相吻合(图 2)。4 月 27 日,即施用 pH 6.3 的 EDTA 或低分子量有机酸后 6 天,EDTA 3mmol kg^{-1} 处理的土壤溶液 TOC 明显高于对照,达 651.3 mg L^{-1} ;但 3mmol kg^{-1} 的草酸、柠檬酸和苹果酸 3 个处理的土壤溶液 TOC 含量均与对照相近。在 5 月 3 日时,EDTA 处理的土壤溶液 TOC 降至 356 mg L^{-1} ,下降了 45.3%,但仍明显高于对照;施用 pH 6.3 的草酸、柠檬酸和苹果酸的土壤溶液 TOC 则没有显著变化,很可能已被分解了。土壤溶液 TOC 的变化对 pH 没有明显影响($p > 0.05$)。然而,土壤溶液 TOC 的变化是否会影响土壤对不同有机化合物和铜的吸附容量,这有待进一步探讨。

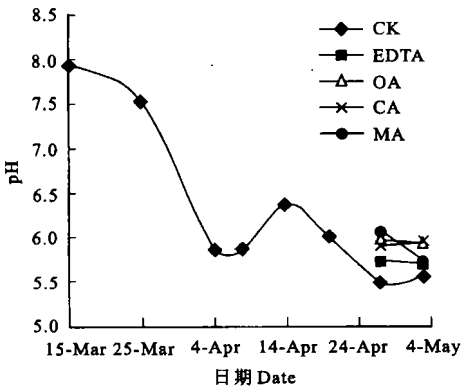


图 1 芥菜生长期间土壤溶液 pH 动态变化

Fig. 1 pH dynamics of soil solution during the growth of *Brassica juncea*

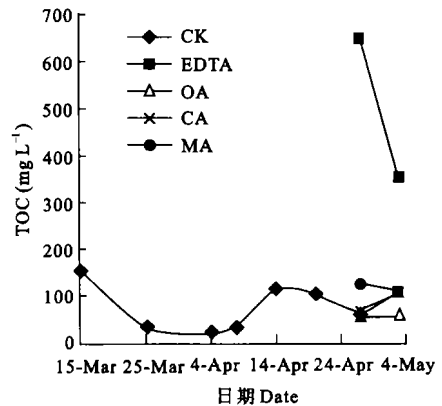


图 2 芥菜生长期间土壤溶液 TOC 动态变化

Fig. 2 TOC dynamics of soil solution during the growth of *Brassica juncea*

2.1.3 土壤溶液 Cu 及其形态 图3显示加EDTA处理的土壤溶液中全量、易解离态和难解离态铜的动态变化。在3月15日到4月20日期间,土壤溶液铜浓度较低,在 $0.05 \sim 0.11 \text{ mg L}^{-1}$ 之间,这部分铜主要以难解离态为主,占土壤溶液总铜量的 $52.9\% \sim 87.3\%$;易解离态铜浓度很低,不到 0.01 mg L^{-1} 。加EDTA处理后土壤溶液总铜含量急剧增加,4月26日采样时为 57.4 mg L^{-1} ,是对照土壤溶液中总铜的745倍(表1),其中难解离态铜达 55.6 mg L^{-1} ,这是加入的EDTA的络合溶解作用所致。

施用EDTA后12天(5月3日),土壤溶液铜总量为 41.1 mg L^{-1} ,较4月27日下降了 23.0% ,与土壤溶液TOC变化趋势一致(图2)。施用等摩尔量的草酸、柠檬酸或苹果酸的3个处理,无论在4月27日还是在5月3日,其土壤溶液总铜量、难解离态或易解离态铜都与对照处理没有差异,表明施用 3 mmol L^{-1} pH 6.3的草酸、柠檬酸或苹果酸6天后可能因被分解而对土壤溶液中铜浓度变化没有明显影响(表1)。

表1 EDTA和低分子量有机酸对芥菜生长期间土壤溶液Cu形态分配的影响

Table 1 Effects of EDTA and organic acids with lower molecular weight on the form distribution of Cu in soil solution during the growth of *Brassica juncea* (mg L^{-1})

处 理 Treatment	4月27日样品 Samples collected on 27 th April			5月3日样品 Samples collected on 3 rd May		
	总铜 Total Cu	难解离态铜 Non-labile Cu	易解离态铜 Labile Cu	总铜 Total Cu	难解离态铜 Non-labile Cu	易解离态铜 Labile Cu
	CK	0.08 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.19 ± 0.08	0.12 ± 0.02
EDTA	57.4 ± 20.3	55.6 ± 19.7	1.80 ± 0.60	41.1 ± 18.1	38.5 ± 18.1	2.61 ± 0.00
OA	0.10 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.11 ± 0.06	0.06 ± 0.02	0.05 ± 0.04
CA	0.08 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.17 ± 0.06	0.08 ± 0.03	0.09 ± 0.03
MA	0.11 ± 0.04	0.06 ± 0.00	0.05 ± 0.04	0.10 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.05 ± 0.00

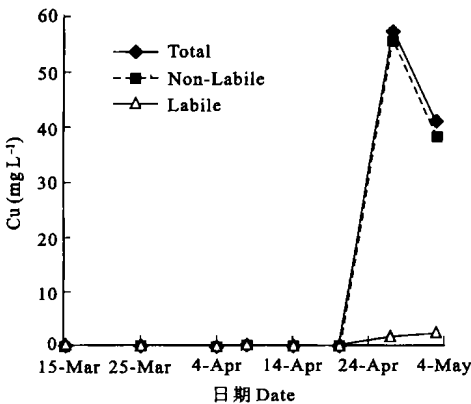


图3 芥菜生长期间土壤溶液Cu动态变化

Fig.3 Cu dynamics of soil solution during the growth of *Brassica juncea*

2.2 EDTA和低分子量有机酸对土壤固相铜形态分配的影响

由表2可见,施用EDTA 3 mmol kg^{-1} 后,土壤中的 NH_4NO_3 浸提态Cu由对照的 0.70 mg kg^{-1} 上升到 21.1 mg kg^{-1} ,增加近30倍。在施用等摩尔量的草酸、柠檬酸或苹果酸等低分子量有机酸的3个处理中,土壤 NH_4NO_3 浸提态铜与对照没有差异($p > 0.05$)。土壤 NH_4OAc 提取态铜的结果与 NH_4NO_3 提取的相似。施用EDTA 3 mmol kg^{-1} 后,土壤 NH_4OAc 提取态铜极显著地高于对照,而其他处理则与对照无差别。值得注意的是,施用EDTA的处理,土壤 NH_4OAc 提取的铜量与 NH_4NO_3 浸提的铜含量几乎相同。但在对照和

低分子量有机酸处理的土壤 NH_4OAc 提取态铜要大大高于 NH_4NO_3 浸提态铜。EDTA 提取的有机络合态铜的含量在各处理间没有差异, 这与以往的试验结果一致^[7]。

连续提取的弱酸溶解态、铁锰氧化物结合的易还原态和有机质结合的可氧化态三者的含量顺序以有机结合态最高, 铁锰氧化物结合态次之, 弱酸溶解态最低。在各处理之间土壤有机结合态、铁锰氧化物结合态和弱酸溶解态铜的含量相近(表 2)。

表 2 EDTA 和低分子量有机酸对芥菜生长期间土壤铜形态分配的影响

Table 2 Effects of EDTA and organic acids with lower molecular weight on the form distribution of Cu in the soil (mg kg^{-1})

处 理 Treatment	单独浸提 Single extraction			连续浸提 Sequential extraction		
	NH_4NO_3	NH_4OAc	EDTA	HOAc	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	H_2O_2
CK	$0.70 \pm 0.10\text{bB}$	$5.25 \pm 0.26\text{bB}$	109.2 ± 1.8	23.7 ± 0.6	42.5 ± 0.8	44.7 ± 1.5
EDTA	$21.1 \pm 0.82\text{aA}$	$21.0 \pm 1.6\text{aA}$	111.6 ± 1.7	24.7 ± 0.1	41.3 ± 0.7	44.0 ± 1.1
OA	$0.64 \pm 0.04\text{bB}$	$4.84 \pm 0.18\text{bB}$	110.0 ± 2.6	23.3 ± 0.3	42.4 ± 1.0	45.2 ± 1.2
CA	$0.68 \pm 0.14\text{bB}$	$4.66 \pm 0.38\text{bB}$	106.7 ± 6.6	23.0 ± 0.7	43.2 ± 0.6	45.2 ± 0.6
MA	$0.68 \pm 0.10\text{bB}$	$4.77 \pm 0.21\text{bB}$	109.4 ± 2.9	23.1 ± 1.1	42.9 ± 0.8	44.9 ± 0.2

2.3 EDTA 和低分子量有机酸对芥菜生长及铜吸收的影响

2.3.1 芥菜生长和生物量 由表 3 可见, EDTA 或低分子量有机酸对土壤芥菜生长和生物量没有明显影响, 各处理之间株高, 芥菜叶、茎和根重均无显著差异。本项研究所采用的铜污染水稻土全量 Cu 为 115.8 mg kg^{-1} , 盆栽试验期间芥菜生长无异常现象, 但在同一土壤中生长的水稻出现 Cu 中毒、死苗现象^[17], 这说明印度芥菜对土壤铜的忍耐性比水稻高。

表 3 EDTA 和低分子量有机酸对芥菜株高、生物量的影响

Table 3 Effects of EDTA and organic acids with lower molecular weight on the plant height and biomass of *Brassica juncea*

处 理 Treatment	株高 Plant height (cm)	生物量 Plant biomass (g pot^{-1})		
		叶	茎	根
		Leaves	Stems	Roots
CK	53.0 ± 25.5	5.05 ± 1.09	4.26 ± 3.37	0.80 ± 0.40
EDTA	66.5 ± 5.7	4.80 ± 0.52	2.55 ± 0.45	0.79 ± 0.20
OA	48.3 ± 33.7	5.42 ± 2.38	3.09 ± 1.91	0.70 ± 0.57
CA	48.2 ± 23.8	5.27 ± 1.37	3.27 ± 0.87	0.53 ± 0.42
MA	59.6 ± 29.2	5.53 ± 1.23	2.87 ± 0.85	0.76 ± 0.22

2.3.2 芥菜铜吸收 施用 EDTA 3 mmol kg^{-1} 可极显著地增加芥菜叶对铜的吸收, 叶全铜由对照的 18.1 mg kg^{-1} 增加到 52.7 mg kg^{-1} , 增加将近 2 倍(表 4); 但施用等摩尔量的草酸、柠檬酸或苹果酸对芥菜叶铜的积累没有影响, 这与前面所述的这些有机酸处理对土壤铜形

态及分配的影响相一致。EDTA 加入也提高芥菜根、茎的铜浓度。从上述生物量和植株铜含量结果可推算,施用 EDTA 3 mmol kg^{-1} 极显著地增加了芥菜叶、根的铜吸收量和总吸收量,总吸收量由对照的 $189.9 \mu\text{g pot}^{-1}$ 增至 $415.7 \mu\text{g pot}^{-1}$,增加了 1.21 倍。施用等摩尔量的草酸、柠檬酸或苹果酸对芥菜各组织铜吸收量和总吸收量没有影响(表 4)。

表 4 EDTA 和低分子量有机酸对芥菜 Cu 浓度和吸收量的影响

Table 4 Effects of EDTA and organic acids with lower molecular weight on the concentrations and uptaking amount of Cu in the plant of *Brassica juncea*

处 理 Treatment	铜浓度 Concentrations of Cu in plant (mg kg^{-1})			铜吸收量 Uptake of Cu by plant ($\mu\text{g pot}^{-1}$)			
	叶 Leaves	茎 Stems	根 Roots	叶 Leaves	茎 Stems	根 Roots	Total uptake
	CK	$18.1 \pm 3.0\text{bB}$	$9.9 \pm 1.6\text{b}$	$75.6 \pm 2.9\text{bB}$	$89.7 \pm 4.4\text{bB}$	39.2 ± 26.3	$61.0 \pm 32.3\text{bB}$
EDTA	$52.7 \pm 10.3\text{aA}$	$15.0 \pm 4.3\text{a}$	$158.3 \pm 20.6\text{aA}$	$251.3 \pm 49.7\text{aA}$	38.0 ± 11.5	$126.4 \pm 43.8\text{aA}$	415.7aA
OA	$17.2 \pm 2.8\text{bB}$	$8.8 \pm 1.2\text{b}$	$61.8 \pm 34.9\text{bB}$	$97.4 \pm 51.9\text{bB}$	26.3 ± 14.7	$33.2 \pm 35.0\text{bB}$	156.9bB
CA	$17.2 \pm 4.7\text{bB}$	$8.1 \pm 1.0\text{b}$	$78.6 \pm 33.3\text{bB}$	$94.0 \pm 47.0\text{bB}$	27.0 ± 10.1	$41.9 \pm 34.6\text{bB}$	162.8bB
MA	$17.4 \pm 0.5\text{bB}$	$9.6 \pm 1.9\text{b}$	$94.3 \pm 6.6\text{bB}$	$96.2 \pm 21.8\text{bB}$	26.6 ± 4.1	$70.5 \pm 15.8\text{bB}$	193.3bB

3 小 结

1. 施用 3 mmol kg^{-1} pH 6.3 的 EDTA 溶液显著地增加了土壤溶液铜总量,特别是难解离态铜,也可明显地增加土壤溶液 TOC 含量。施用 3 mmol kg^{-1} pH 6.3 的草酸、柠檬酸或苹果酸对土壤溶液铜及其形态分配均无明显影响。

2. 施用 EDTA 可极显著地增加土壤 NH_4NO_3 提取态和 NH_4OAc 提取态铜量,对 EDTA 提取态铜没有影响,对土壤弱酸溶态、铁锰氧化物结合态和有机结合态铜含量及形态分配也没有影响。低分子量有机酸对土壤铜形态分配没有影响。

3. 施用 EDTA 对芥菜生长和生物量没有显著影响,但可显著或极显著地增加芥菜铜浓度和吸铜量,从而提高芥菜对铜的总吸收量。低分子量有机酸对芥菜生长和铜吸收没有影响。

参 考 文 献

1. Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, *et al.* Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil applied chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 860~ 865
2. Ebbs S D, Kochian L V. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), Barley (*Hordium vulgare*), and Indian mustard (*Brassica juncea*). *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(6): 802~ 806
3. 吴振球, 吴岳轩. 铜锌对水稻幼苗生长及超氧化物歧化酶的影响. *植物生理学报*, 1990, 16(2): 139~ 146
4. 夏家淇, 杨桂芬, 李德波, 等. 我国南方某些铜矿区土壤铜的环境化学形态与水稻效应研究. *环境中污染物及其效应研究文集*. 北京: 科学出版社, 1992
5. Graham R D. Mole sterility in copper-deficient wheat plants. *Nature*, 1975, 254: 514~ 515
6. 吴龙华, 骆永明, 黄焕忠. 铜污染土壤修复的有机调控研究 I. 水溶性有机物和 EDTA 对污染红壤铜的释放作用. *土壤*, 2000, 32(2): 62~ 66

7. 吴龙华, 骆永明, 卢蓉晖, 等. 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
8. Huang J W, Chen J J, Berti W R, *et al.* Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelating in lead phytoextraction. Environmental Science and Technology, 1997, 31(3): 800~ 805
9. Wu J, Hsu F C, Cunningham S D. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 1 898~ 1 904
10. Holm P E, Christensen T H, Tjill J C, *et al.* Speciation of cadmium and zinc with application to soil solution. Journal Environmental Quality, 1995, 24: 183~ 190
11. Luo Y M, Christie P. Alkaline sewage sludge solids affect the chemical speciation and bioavailability of Cu and Zn in the rhizosphere soil solution. Soil Science and Plant Nutrition, 1997, 43: 1 041~ 1 046
12. Luo Y M, Christie P. Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(2): 335~ 342
13. Luo Y M, Christie P. Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable metal fraction in sequential extraction schemes. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1998, 72(1): 59~ 75
14. McGrath S P, Cegarra J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. Journal of Soil Science, 1992, 43: 313~ 321
15. Luo Y M, Christie P, Baker A J M. Soil solution Zn and pH dynamics in non-rhizosphere soil and in the rhizosphere of *Thlaspi caeruleum* grown in a Zn/Cd contaminated soil. Chemosphere, 2000, 41: 161~ 164
16. 朱祖祥主编. 土壤学(上册). 北京: 农业出版社, 1983
17. Cao Z H, Hu Z Y. Copper contamination in paddy soils irrigated with wastewater. Chemosphere, 2000, 41: 3~ 6

CHELATE-ENHANCED PHYTOREMEDIATION OF COPPER POLLUTED SOIL III EFFECTS OF EDTA AND LOW MOLECULE WEIGHT ORGANIC ACIDS

Wu Long-hua Luo Yong-ming

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Summary

Pot experiment was conducted to study the effects of EDTA and organic acids with lower molecular weight on the properties of soil solution, the form distribution of Cu in the soil and Cu uptake by Indian mustard (*Brassica juncea*). Results showed that the total concentration of Cu and especially the nonlabile Cu in soil solution significantly increased after the addition of 3 mmol kg⁻¹ of EDTA, it had a good relationship with the total organic carbon (TOC) in the soil solution. EDTA increased the contents of NH₄NO₃-extractable and NH₄OAc-extractable in the soil solid phase. The addition of EDTA did not affect the growth of Indian mustard, but significantly increased the concentrations of Cu in the leaves, stems and roots of the plants. Therefore, the Cu uptake by Indian mustard was greatly enhanced and the remediation efficiency improved significantly. The addition of 3 mmol kg⁻¹ oxalic acid, citric acid or malic acid had no effect on the Cu concentrations in different fractions in the aqueous and solid phase of soil, and on the plant growth and Cu uptake by Indian mustard.

Key words EDTA, Organic acid with lower molecular weight, TOC, Cu, *Brassica juncea*, Phytoremediation