

EDTA 及低分子量有机酸对土壤 Cd 活性的影响研究

刘 坤, 李光德, 张中文, 张世远, 商 冉

(山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018)

摘 要:利用模拟 Cd 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤研究了 EDTA 及柠檬酸、酒石酸、草酸 3 种低分子量有机酸对于棕壤、潮土、褐土中 Cd 的活性影响。结果显示, EDTA 及 3 种低分子量有机酸对棕壤中 Cd 的活化能力依次为 EDTA>柠檬酸>草酸>酒石酸, 活化效率最大可达 91%、71%、48%和 45%; 对潮土和褐土中 Cd 的活化能力依次为 EDTA>柠檬酸>酒石酸>草酸, 活化效率最大可达 87%、55%、2.5%、1.3%和 90%、35%、3.9%、2.9%。EDTA 及 3 种低分子量有机酸对 Cd 的总体活化趋势随浓度的增大而增大, 最佳活化浓度出现在 $10\sim30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 3 种土壤中对棕壤 Cd 的活化效果明显好于潮土和褐土。

关键词:EDTA; 低分子量有机酸; Cd; 活化

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-0894-04

Effects of EDTA and Low Molecular Weight Organic Acids (LMWOA) on Availability of Cadmium in Soil

LIU Kun, LI Guang-de, ZHANG Zhong-wen, ZHANG Shi-yuan, SHANG Ran
(College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: This paper studied the effects of EDTA and three low molecular weight organic acids (LMWOA), citric acid, tartaric acid and oxalic acid, on Cd availability in brunisolic soil, fluvo-aquic soil and cinnamon soil with simulated Cd concentration of $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The results indicated that the activating ability of EDTA and three organic acids to Cd in brunisolic soil was in the order of EDTA>citric acid>oxalic acid>tartaric acid, and their activation efficiency reached 91%, 71%, 48% and 45%, respectively, while, in fluvo-aquic soil and cinnamon soil, the activating ability was in the order of EDTA>citric acid>tartaric acid>oxalic acid, and the max activating efficiency was up to 87%, 55%, 2.5%, 1.3% and 90%, 35%, 3.9%, 2.9%. In addition, the available concentration of Cd increased with the increase of EDTA or organic acid concentration. The optimal concentration of organic acid was $10\sim30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The activating effect on Cd in brunisolic soil was better than that in fluvo-aquic soil and cinnamon soil.

Keywords: EDTA; LMWOA; Cd; availability

近年来土壤重金属的污染越来越严重, 对人类和生物造成了巨大的威胁。传统的物理、化学等修复技术通过加入无机酸、螯合剂或有机酸来活化土壤中的重金属, 提高重金属在土壤中的溶解度^[1-3], 收集土壤溶液进行处理或提高植物对重金属的吸收, 从而减轻土壤的污染程度。研究显示, EDTA 能明显提高土壤重金属的活性^[2,4,5]; 低分子量有机酸对土壤中 Cd 也具有活化能力, 能明显提高 Cd 可溶态的含量^[6-8]。本文研究了不同浓度的 EDTA 及低分子量有机酸对棕

壤、潮土、褐土 3 种 Cd 污染土的作用, 确定了其对 Cd 活化能力的大小, 确定了活化的最佳浓度范围, 为 Cd 污染土的螯合诱导植物修复技术提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试试剂

乙二胺四乙酸二钠(简称为 EDTA), 分析纯, 含量不少于 99.0%。

柠檬酸, 分析纯, 含量不少于 99.5%。

酒石酸, 分析纯, 含量不少于 99.5%。

草酸, 分析纯, 含量不少于 99.5%。

收稿日期: 2007-08-14

作者简介: 刘 坤(1982—), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 研究方向为环境生态学。

通讯作者: 李光德 E-mail: lguangde@sdau.edu.cn

1.1.2 供试土壤

棕壤:采自山东泰山;褐土:采自山东省泰安市蒿里山;潮土:采自山东济南黄河北岸。

采集 0~20 cm 表层土,自然风干,剔除植物残体和石块,磨碎、过 20 目筛,保存,备用。基本理化性质见表 1。

1.2 研究方法

1.2.1 土样处理

将重金属 Cd 以分析纯 CdCl₂ 固体形式施入土壤,加水使含水量为田间持水量的 60%,平衡 1 周,模拟 Cd 浓度为 10 mg·kg⁻¹ 的污染土壤。

1.2.2 实验方法

将平衡好的污染土样风干,称取 6 g 于 100 mL 离心管中,加入 30 mL 配制 0、1、5、10、20、30 mmol·L⁻¹ 浓度系列的 EDTA 及 3 种低分子量有机酸,以 150 r·min⁻¹ 振荡 2 h,平衡 30 min,再振荡 2 h,平衡 12 h,以 3 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,过滤、定容,每个样品设 3 个重复,用 AA370MC 原子吸收分光光度计测定含量。

1.2.3 回收率测定

采用湿式消解法,取平衡好的土样 1.000 0 g 于 250 mL 锥形瓶中,加少许去离子水润湿,加入王水,置于电热板加热,待棕色烟雾基本赶完后,取下冷却,加入 60%高氯酸,继续加热至冒大量白烟,挥发大部分高氯酸,土样呈灰白色。加 1%盐酸,过滤,定容,待测。计算土壤 Cd 的回收率。

2 结果与分析

2.1 回收率测定

回收率测定结果见表 2。

2.2 EDTA 对土壤 Cd 的活化影响

对 CK 组(只添加去离子水的对照组)中棕壤 Cd 含量较高,达到 2 mg·kg⁻¹,说明棕壤中 Cd 的活性较高,而其他两种土壤潮土和褐土中 Cd 的活性较低。EDTA 对 3 种土壤 Cd 活化的影响如图 1 所示,对于棕壤 Cd 的活化作用,在 1 mmol·L⁻¹ 时不明显,在 20~30 mmol·L⁻¹ 时活化效果最好;对于潮土 Cd 的活化量随着 EDTA 浓度的增加而增大,在 30 mmol·L⁻¹ 时达到最大值;对于褐土 Cd 的活化作用在 10~20 mmol·L⁻¹ 时达到最佳活化效果。EDTA 对棕壤、潮土、褐土的 Cd 均有较好的活化作用,最大活化效率分别可达到 91%、87%和 90%。对于棕壤除 EDTA 在 10 与 30 mmol·L⁻¹ 时对 Cd 的活化量之间无显著差别 ($P>0.05$) 外,其他各浓度时对 Cd 的活化量之间的差异均达显著水平($P<0.05$);对于潮土和褐土各浓度与 1 mmol·L⁻¹ 时对 Cd 的活化量之间的差异均达显著水平 ($P<0.05$)。

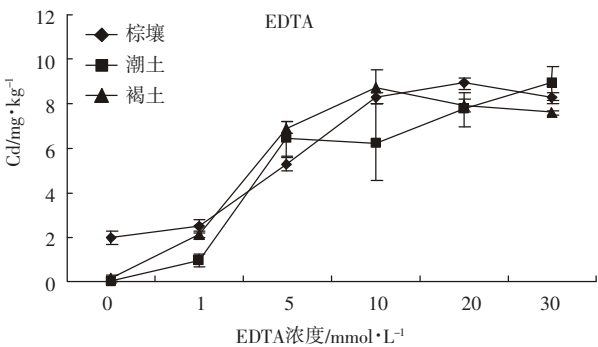


图 1 EDTA 对 Cd 的活化效果
Figure 1 Effect of EDTA on Cd availability

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of experimental soil

土壤类型	pH	全氮/ g·kg ⁻¹	碱解氮/ mg·kg ⁻¹	速效磷/ mg·kg ⁻¹	速效钾/ mg·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	机械组成/%			Cd/ mg·kg ⁻¹
							>0.25 mm	0.01~0.25 mm	<0.01 mm	
棕壤	5.79	0.646	69.72	20.45	33.1	11.6	17.72	60.78	21.5	0.63
潮土	8.12	0.816	70.6	14.21	93.36	7.8	1.99	46.01	52	0.87
褐土	7.98	0.582	49.41	7.38	86.47	9.7	17.19	60.31	22.5	0.66

表 2 回收率测定结果

Table 2 The recovery rates of Cd in soil

土壤类型	外加浓度/mg·kg ⁻¹	M±SD/mg·kg ⁻¹	回收率/%
棕壤	10	9.72±1.07	90.92
潮土		10.26±1.23	93.86
褐土		9.72±1.07	90.62

2.3 低分子量有机酸对土壤 Cd 的活化影响

图 2、图 3、图 4 所示的为不同浓度的柠檬酸、酒石酸和草酸对棕壤、潮土和褐土 Cd 的活化影响。由图可知对棕壤中 Cd 的活化能力依次为柠檬酸>草酸>酒石酸,最大活化效率分别可达到 71%、48%和 45%;潮土和褐土中 Cd 的活化能力依次为柠檬酸>酒石酸>草酸,最大活化效率分别可达到 55%、2.5%、1.3%和 35%、3.9%、2.9%。

低分子量有机酸对土壤 Cd 的活化趋势与 EDTA 相似,均随着浓度的增加而增大。对于棕壤,柠檬酸和酒石酸对 Cd 的活化量在 20~30 mmol·L⁻¹ 时出现峰值,活化效果最好,而草酸则在 10~20 mmol·L⁻¹ 时出现峰值,活化效果最好。对于潮土,柠檬酸和草酸对 Cd 的活化量随着浓度的增加而增大,而酒石酸的最佳活化浓度出现在 10~20 mmol·L⁻¹;对于褐土,3 种低分子量有机酸对 Cd 的活化量均随着浓度的增加而增大,在 30 mmol·L⁻¹ 时达到最大值。

同一浓度的柠檬酸、酒石酸和草酸对棕壤 Cd 的活化量,除柠檬酸和草酸在 5 mmol·L⁻¹、酒石酸和草酸在 30 mmol·L⁻¹ 时,无显著差别外($P>0.05$),其他各浓度时对 Cd 的活化量之间的差异均达显著水平 ($P<0.05$);对潮土,各浓度有机酸对 Cd 的活化量之间的差异性显著($P<0.05$);而对褐土 Cd 的活化量,当浓度大于 5 mmol·L⁻¹ 时,除 10、20 mmol·L⁻¹ 的酒石酸和草酸外,各处理之间的 Cd 活化量的差异均达显著水平($P<0.05$)。

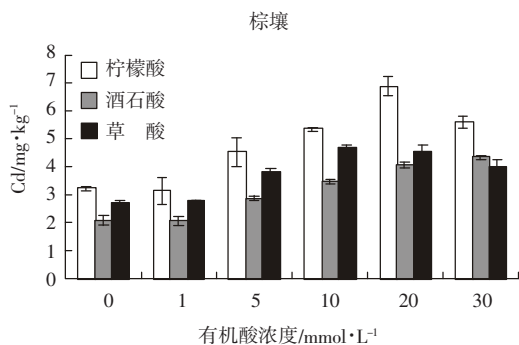


图 2 有机酸对棕壤 Cd 的活化影响

Figure 2 Effect of organic acid on Cd availability in brunisolic soil

3 结论与讨论

有机酸对土壤重金属的影响具有双重性,一般认为土壤中低分子量有机酸能增加 Cd 的活性和生物吸收量,而高分子量的有机酸 EDTA 却抑制植物吸收

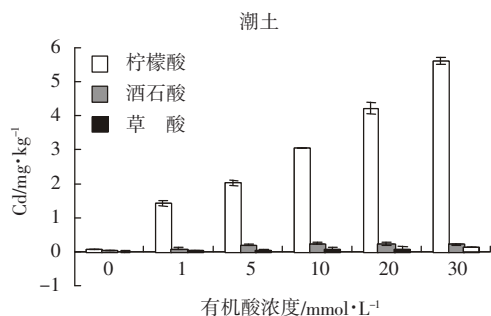


图 3 有机酸对潮土 Cd 的活化影响

Figure 3 Effect of organic acid on Cd availability in fluvo-aquic soil

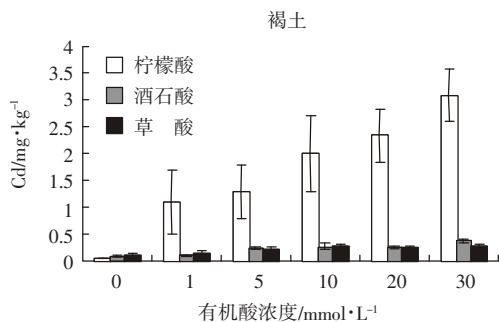


图 4 有机酸对褐土 Cd 的活化影响

Figure 4 Effect of organic acid on Cd availability in cinnamon soil

Cd^[9]。EDTA 能与重金属形成稳定的可溶态化合物,从而提高水溶态重金属的浓度^[4,10]。本实验中,EDTA 对棕壤、潮土、褐土 3 种土壤中 Cd 均有较好的活化作用,最大活化效率分别可达到 91%、87%和 90%。对于棕壤和褐土中 Cd 的活化量并不是随着 EDTA 浓度的增大而增大,这是因为较高浓度的 EDTA 通常会与其他离子结合,降低重金属的活化效率^[11]。

Huang 等^[2]研究发现土壤中的柠檬酸能极大地提高土壤溶液中重金属的有效态含量。在棕壤、潮土、褐土 3 种土壤中,柠檬酸对 Cd 的活化效果均强于酒石酸和草酸。但就本实验结果总体来看,3 种低分子量有机酸对土壤 Cd 的活化量均小于 EDTA,这与 Wu 等^[12]的研究结果一致。

3 种低分子量有机酸对土壤 Cd 的活化趋势与 EDTA 相似;对棕壤中 Cd 的活化能力依次为柠檬酸>草酸>酒石酸,最大活化效率分别可达到 71%、48%和 45%;对潮土和褐土中 Cd 的活化能力依次为柠檬酸>酒石酸>草酸,最大活化效率分别可达到 55%、2.5%、1.3%和 35%、3.9%、2.9%。

柠檬酸在 1 mmol·L⁻¹ 时对棕壤 Cd 的活化作用较

差,而酒石酸和草酸在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对 3 种土壤 Cd 的活化作用均较差。这可能与低浓度有机酸在土壤中被土壤有机质与粘土吸附有关^[13]。对于棕壤,柠檬酸和酒石酸对 Cd 的最佳活化浓度在 $20\sim 30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,而草酸则在 $10\sim 20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 活化效果最好;酒石酸对潮土 Cd 的最佳活化浓度在 $10\sim 20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3 种土壤中,有机酸对棕壤 Cd 的活化比例大于潮土和褐土,说明棕壤中的 Cd 较易被活化出来,这可能是由于土壤性质的差别而导致 Cd 在土壤中的存在形态不同造成的^[14,15]。

参考文献:

- [1] Anderson W C. Soil washing/soil flushing[C]. Amer Acad Environmental Engineers, Annapolis, MD, 1993.
- [2] HUNG J W, CHEN J J, BERTI W R, et al. Phyto-remediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 800–805.
- [3] Brooks R R. General introduction [C]//Brooks R R ed. Plants that hyper-accumulate heavy metals, CAB International. Wallingford, 1998: 1–14.
- [4] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 860–865.
- [5] 蒋先军, 骆永明, 赵其国, 等. 镉污染土壤植物修复的 EDTA 调控机理[J]. 土壤学报, 2003, 40(2): 205–209.
JIANG Xian-jun, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo, et al. The role of EDTA in Cd absorption and translocation by indian mustard [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(2): 205–209.
- [6] 李洪军. 有机酸对土壤中铜镉活性及其植物效应的影响[D]. 保定: 河北农业大学, 2003.
LI Hong-jun. Effect of organic acids on activity of copper and cadmium in soil and their phytoavailability [D]. Baoding: HeBei Agriculture University, 2003.
- [7] Stanhope K G, Young S D, Hutchinson J J, et al. Use of isotopic dilution

techniques to assess the mobilization of nonlabile Cd by chelating agents in phytoremediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 19(3): 152–155.

- [8] 杨仁斌, 曾清如, 周细红, 等. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应[J]. 农业环境保护, 2000, 19(3): 152–155.
YANG Ren-bin, ZENG Qing-ru, ZHOU Xi-hong, et al. The activated impact of plant root exudates on heavy metals in soils contaminated by tailing of lead-zinc ore [J]. *Agricultural Environmental Protection*, 2000, 19(3): 152–155.
- [9] 李仰锐, 徐卫红, 刘吉振, 等. 有机酸对土壤中镉形态及其生物有效性影响的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(4): 12–17.
LI Yang-rui, XU Wei-hong, LIU Ji-zhen, et al. Advances of effect of organic acid on Cd forms and bioavailability in soil[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2005, 12(4): 12–17.
- [10] Thomas R A P, Lawlor K, Bailey M, et al. Biodegradation of metal-EDTA complexes by an enriched microbial population [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64: 1319–1322.
- [11] Kim C S, Lee Y W, Ong S K. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 845–853.
- [12] WU L H, LUO Y M, Christie P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 819–822.
- [13] GAO Y Z, HE J Z, LING W T, et al. Effect of organic acids of copper and cadmium desorption from contaminated soils[J]. *Environment International*, 2003, 29: 613–618.
- [14] 王 晶, 张旭东, 李 彬, 等. 腐殖酸对土壤中 Cd 形态的影响及利用研究[J]. 土壤通报, 2002, 33(3): 185–187.
WANG Jing, ZHANG Xu-dong, LI Bin, et al. The effect of humic acid on the cadmium transformation and the mechanism[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(3): 185–187.
- [15] 刘 霞, 刘树庆, 王胜爱. 河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(3): 393–400.
LIU Xia, LIU Shu-qing, WANG Sheng-ai. Distribution of cadmium and lead forms and its affecting factors in soils of HeBei Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(3): 393–400.