

不同氯化物对土壤铜活性的影响

黄 岚¹, 李天煜², 熊治廷²

(1. 武汉工业学院生物与化学工程系, 湖北 武汉 430023; 2. 武汉大学环境科学系, 湖北 武汉 430072)

摘要:采用室内培养方法研究了不同氯化物 KCl、NH₄Cl、MgCl₂、CaCl₂ 和 FeCl₃ 作为添加剂对土壤中铜的活性影响。结果表明, 施用各种添加剂都可增加土壤中水溶态和交换态铜含量以增加土壤铜的活性, 且随着投加的氯化物浓度的增加而增加, 其中 FeCl₃ 对土壤铜的活化能力最强, 而 KCl 对土壤铜的活化能力最弱。

关键词:氯化物; 土壤; 植物修复; 铜

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0267(2002)06-0540-03

Effects of Soil - Receiving Chloride Salts on Activation of Copper in Soil

HUANG Lan¹, LI Tian-yu², XIONG Zhi-ting²

(1. Department of Biology and Chemistry Engineer, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430023, China; 2. Department of Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Influence of different chloride salts including KCl, NH₄Cl, MgCl₂, CaCl₂ and FeCl₃ on activation of copper in soil was conducted. The results revealed that water soluble form and exchangeable form were enhanced by using chloride salts to enhance the activation of copper, and was positive correlation with concentration. Of several chloride salts, FeCl₃ was the strongest in activating copper, while KCl was the weakest.

Keywords: chloride salts; soil; phytoremediation; copper

通过超累积植物或超富集植物的吸收、抽提作用, 从土壤中移走重金属即植物修复是近年来兴起的高效、廉价的绿色治理技术。然而超累积植物通常存在生长慢、生物量小等缺点, 这样它们的使用就受到很多限制。而从 20 世纪 70 年代开始, 环境科学家就认识到重金属的生物可利用性不仅与其总量有关, 更大程度上由其形态分布决定, 不同形态产生不同的环境效应。因此, 人们试图通过外加土壤添加剂提高土壤重金属的溶解、迁移能力以增加植物对重金属的吸收累积, 从而提高植物土壤重金属修复效率和缩短修复周期^[1-4]。其中多采用合成螯合剂^[1-4], 然而由于大多合成螯合剂如 EDTA 是不可自行降解的^[5], 所以也会产生二次污染, 导致无法广泛应用。

同时, 人们也早就注意到土壤中重金属形态与交换容量 (CEC) 及 pH 密切相关, CEC 和 pH 值的改变可明显改变重金属在土壤-植物系统中的化学行为。而 Cl⁻ 对土壤离子行为也会产生深刻的影响 (如

对 CEC 产生影响)^[6], 同时 Cl⁻ 浓度较大时将与 Cu²⁺ 形成较稳定的单个氯复合离子。本实验室曾利用氯化物对 Pb 污染土壤的植物修复进行过研究, 取得了较好效果^[7]。表明氯盐在重金属污染土壤的植物修复中可作为供选添加剂。本研究的目的在于通过采用施加不同浓度的 KCl、NH₄Cl、MgCl₂、CaCl₂ 和 FeCl₃, 以探讨它们对土壤铜的活化效应, 为重金属铜污染的土壤修复提供科学依据和实用方法。

1 材料和方法

1.1 供试土壤和添加剂

供试土壤采自于武汉大学珞珈山, 其基本理化性状见表 1。供试 KCl、NH₄Cl、MgCl₂、CaCl₂ 和 FeCl₃ 均为分析纯。铜则为分析纯的 CuSO₄ · 5H₂O。

1.2 试验设计与实施

①称取过 20 目筛的土壤各 1 kg, 以 CuSO₄ 溶液形式分别加入 75 mg 和 150 mg 铜, 混匀, 加双蒸水至土壤间持水量的 70%, 置于温室中培养, 使土壤含水量维持在田间持水量的 70% 左右。试验培养 720 h 后将土样风干, 过 20 目筛, 称取 4.00 g 土壤于洗净的 50 mL 烧杯中, 备用。②在步骤①的烧杯中分别加入不同

收稿日期: 2002-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29877021); 湖北省自然科学基金资助

作者简介: 黄 岚 (1974—), 女, 武汉大学环境科学系硕士研究生, 从事植物毒理学和植物修复研究。

表 1 供试土壤基本理化性状($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Main chemical features of experimental soil

pH(H ₂ O)	有机质	全氮	全磷	全铜	CEC
6.21	30.5	1.02	0.37	7.8	31.9
(0.06)	(0.6)	(0.04)	(0.02)	(0.1)	(1.2)

* 括号内数据为标准差。

量的不同氯化物溶液(浓度以 Cl^- 浓度计算), 每个 9 个重复, 混匀后加双蒸水至土壤田间持水量的 70%, 置于温室中培养 3 d 后测定土壤溶液 pH 值和测定铜的水溶态和交换态的含量。

1.3 氯化物对土壤 pH 值的影响

将土壤与 H_2O 按 1: 2.5 的体积比混合, 以 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 30 min, 静置 15 min 后, 用 pH 计 (320-S) 进行测定。

表 2 各种氯化物对土壤溶液 pH 值的影响

Table 2 Effects of different chloride salts on pH in soil solution

铜的投加量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土	氯化物浓度 / $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土	氯化物				
		KCl	NH_4Cl	MgCl_2	CaCl_2	FeCl_3
75	0	6.01 ± 0.10	6.01 ± 0.10	6.01 ± 0.10	6.01 ± 0.10	6.01 ± 0.10
	10	5.96 ± 0.04	5.56 ± 0.06	5.58 ± 0.09	5.65 ± 0.10	4.37 ± 0.10
	20	5.91 ± 0.09	5.13 ± 0.09	5.10 ± 0.13	5.13 ± 0.17	3.69 ± 0.10
	40	5.83 ± 0.04	4.85 ± 0.05	4.79 ± 0.09	4.84 ± 0.06	3.02 ± 0.08
150	0	5.92 ± 0.10	5.92 ± 0.10	5.92 ± 0.10	5.92 ± 0.10	5.92 ± 0.10
	10	5.84 ± 0.05	5.45 ± 0.10	5.43 ± 0.05	5.57 ± 0.09	4.08 ± 0.06
	20	5.76 ± 0.07	4.84 ± 0.13	4.96 ± 0.11	4.98 ± 0.03	3.28 ± 0.08
	40	5.73 ± 0.03	4.22 ± 0.08	4.29 ± 0.07	4.50 ± 0.04	2.76 ± 0.08

注: 表中数据为平均值 ± 标准偏差。

氯化物后土壤溶液 pH 值均有所下降, 而且是随着氯化物的施加量的增加而下降幅度增加。其中施加 FeCl_3 后 pH 值下降量最为明显, 而 KCl 处理后的土壤溶液 pH 值与未处理的土壤溶液 pH 值无明显差别。

2.2 各种氯化物对土壤浸提态铜含量的影响

2.2.1 水溶态铜

水溶态铜是土壤铜中最为活跃和最易被植物吸收的部分。表 3 显示各种不同的氯化物对土壤中水提取态铜含量的影响是不同的。施加各种氯化物后土壤水溶态铜明显增加, 而且是随铜的投加量的增加而增加, 而不同氯化物的施加量不同对水溶态的含量的影响也不同。其中 FeCl_3 处理的土壤均可大幅度的增加土壤水溶态铜的含量, 其增幅大于其它氯化物处理的土壤, 而 KCl 处理的土壤水溶态铜含量的增幅最小。

2.2.2 NH_4OAc 提取态铜

NH_4OAc 提取态铜通常称之为交换态铜。交换态金属是指通过静电引力吸附于土壤表面交换位上及带负电的有机和无机土壤颗粒界面上的金属, 它与水溶态金属可最先进入溶液, 也最易被植物吸收^[5]。表 3

1.4 氯化物对土壤 Cu 的活化效应

土壤铜化学提取方法采用非连续提取法, 具体操作作为① 1: 5 土水比提取水溶态铜, 以 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h, $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 定量滤纸过滤, ② $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{OAc}$ (pH7.0), 1: 5 土液比, 其余同①; 在滤液中滴加两滴浓 HNO_3 , 以防止 Cu 吸附于器壁上; 用 WF5 单光束原子吸收光度计测定铜含量。

2 结果与讨论

2.1 氯化物对土壤 pH 值的影响

土壤溶液的 pH 值的改变将直接影响土壤铜的移动性, 特别是 pH 值的下降将增加土壤重金属的移动性和重金属的生物可利用性。表 2 显示各种不同的氯化物对土壤溶液 pH 值的影响是不同的。施加各种

显示施加各种氯化物均使土壤交换态铜含量有所增加, 与水溶态铜情况相同, FeCl_3 处理的土壤与其它氯化物处理的土壤相比交换态铜明显增加。而且随着处理浓度的增加浸提量明显增大, 特别是 $40 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的浸提量为最大。

2.3 氯化物对土壤 Cu 的活化效应

从表 3 可看出, 各种氯化物对土壤铜均有活化能力, 且各种氯化物的活化能力随处理浓度的增加而增强。一般而言, 当土壤溶液中 Cl^- 浓度过量时可能会产生盐害, 但根据有关资料表明, 当添加的 Cl^- 浓度 $\leq 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对植物的生长影响很小^[8-9]。而在本实验土壤溶液中添加的 Cl^- 浓度即 $\leq 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若考虑到将有部分离子被土壤颗粒吸附, 因此土壤溶液中实际的 Cl^- 浓度应小于实际添加量。

由于土壤铜的形态受到诸多影响(如 CEC、pH), 施加各种氯化物后土壤溶液 pH 值有所下降, 这样就可增加铜的可移动性即增加铜的活性。另一方面, 交换性的阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可交换土壤中吸附的重金属如 Cu 以降低土壤对重金属的吸附^[10], Cu 还可

表3 各种氯化物对土壤浸提态含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的影响Table 3 Effects of different chloride salts on content Cu form ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

氯化物	浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	水溶态铜		NH ₄ OAc 提取态铜	
		$75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
KCl	0	0.857 ± 0.200^j	2.812 ± 0.681^j	3.551 ± 0.639^j	4.966 ± 0.249^j
	10	2.867 ± 0.115^b	3.100 ± 0.173^j	3.500 ± 0.346^j	7.167 ± 1.557^j
	20	4.000 ± 0.346^{bc}	4.133 ± 0.503^j	5.467 ± 1.060^{hi}	8.500 ± 0.520^{hi}
	40	6.167 ± 0.907^{bc}	7.233 ± 1.464^{gh}	8.967 ± 1.159^{eg}	8.800 ± 1.229^{hi}
NH ₄ Cl	0	0.857 ± 0.200^j	2.812 ± 0.681^j	3.551 ± 0.639^j	4.966 ± 0.249^j
	10	3.600 ± 0.300^e	5.567 ± 0.351^h	6.867 ± 1.686^{gh}	8.833 ± 2.542^{ghi}
	20	6.867 ± 0.737^d	10.133 ± 1.222^{fe}	11.800 ± 1.473^{cde}	14.200 ± 2.456^{efg}
	40	11.400 ± 0.872^c	16.700 ± 2.307^{cd}	20.067 ± 2.818^b	25.433 ± 5.552^{bcd}
MgCl ₂	0	0.857 ± 0.200^j	2.812 ± 0.681^j	3.551 ± 0.639^j	4.966 ± 0.249^j
	10	4.900 ± 0.300^e	6.433 ± 1.604^{hi}	7.167 ± 1.955^{gh}	10.967 ± 1.550^{fgh}
	20	7.800 ± 0.866^d	11.767 ± 1.721^{ef}	12.100 ± 1.500^{cd}	16.000 ± 2.762^{def}
	40	12.033 ± 1.779^c	17.500 ± 1.803^{cd}	15.967 ± 2.219^{bc}	26.400 ± 3.051^{bc}
CaCl ₂	0	0.857 ± 0.200^j	2.812 ± 0.681^j	3.551 ± 0.639^j	4.966 ± 0.249^j
	10	5.933 ± 1.234^{def}	7.733 ± 1.692^{gh}	8.833 ± 2.542^{gh}	11.133 ± 1.762^{fgh}
	20	7.333 ± 1.450^d	9.100 ± 1.353^{fgh}	12.100 ± 1.500^{cd}	15.600 ± 2.234^{ef}
	40	10.267 ± 0.833^c	13.300 ± 1.539^{de}	16.333 ± 2.386^{bc}	21.367 ± 4.500^{bcde}
FeCl ₃	0	0.857 ± 0.200^j	2.812 ± 0.681^j	3.551 ± 0.639^j	4.966 ± 0.249^j
	10	11.400 ± 3.315^{bcd}	18.500 ± 1.000^c	16.300 ± 1.100^b	19.667 ± 3.027^{cde}
	20	16.700 ± 2.706^b	23.800 ± 2.272^b	24.767 ± 5.641^b	29.633 ± 2.914^b
	40	24.600 ± 2.587^a	35.067 ± 5.501^a	35.800 ± 2.264^a	42.086 ± 6.950^a

* Results are mean \pm SD ($n=3$). Means with different letters are significantly different from one another ($P < 0.05$) according to Duncan's multiple range test (LSR).

能以 Cu^{2+} 形式进入土壤溶液中以增加铜的活性。最后,在酸性环境中 Cl^- 浓度较大时,与 Cu 可形成较稳定的单个氯复合离子^[11],使 Cu 可能以 CuCl^+ 形式进入溶液中以增加铜的活性。然而各种氯化物对铜的活化能力不一样,其中 FeCl_3 对铜的活化能力最强, KCl 对铜的活化能力最弱的,这可能是由以下几种原因引起的:首先不同的氯化物对土壤 pH 值的影响不同(表2),其中 FeCl_3 处理后的土壤溶液 pH 值下降最为明显, KCl 处理后的土壤溶液 pH 值下降最不明显。其次,各种阳离子的半径不同也可能交换土壤吸附 Cu 的能力不同。第三,离子的价态也可能是影响土壤铜有效性的因素之一。最后, Cl^- 浓度不同,与 Cu^{2+} 结合生成的 CuCl^+ 浓度也不一样。

3 结论

从土壤各形态铜含量看,在铜污染土壤中施加各种添加剂均能使土壤水溶态和交换态铜的含量增加,即各种氯化物对铜具有一定的活化能力,其中以 FeCl_3 的活化能力最强, KCl 的活化能力最弱,并且一般是随着氯化物浓度的升高,对铜的活化能力增强。因此,外加适量的氯化物可起到活化土壤铜的作用,这样可提高对土壤重金属的吸收、修复效率,从而可缩短修复时间,况且其中 KCl、 NH_4Cl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 还包含

有植物必需的营养元素,这也为植物修复的实际应用带来可能性。

参考文献:

- [1] Blaylock M J, et al. Enhanced Accumulation of Pb in Indian Mustard by Soil - Applied Chelating Agents[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 860 - 865.
- [2] Huang J W, et al. Phytoremediation of Lead - Contaminated Soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoextraction[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 800 - 805.
- [3] Cooper E M, et al. Chelate - Assisted Phytoextraction of Lead from Contaminated soils[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 1709 - 1719.
- [4] Wu J, et al. Chelate - Assisted Pb Phytoextraction: Pb Availability, uptake, and Translocation Constraints[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 1898 - 1904.
- [5] Kari F G, Giger W. Speciation and Fate of EDTA in Municipal Treatment [J]. *Water Res*, 1996, 30: 122 - 134.
- [6] 涂新书,郭智芬,孙锦荷. 土壤氯研究的进展[J]. *土壤*, 1998, (3): 125 - 130.
- [7] Xiong Z T, et al. Enhanced Accumulation of Lead in Brassica Pekinensis by Soil - Applied Chloride Salts[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 67(1): 67 - 74.
- [8] 仪慧兰. NaCl 对大麦的毒性试验[J]. *应用与环境生物学报*, 1998, 4(1): 92 - 94.
- [9] 仪慧兰,李秀芬. 盐胁迫浓度与小麦幼苗生长分裂和遗传损伤的相关性研究[J]. 2001, 21(4): 592 - 595.
- [10] Differential Adsorption of Trace Metals by Soils As Influenced by Exchangeable cations and Ionic Strength[J]. *Soil Sci*, 1993, 155(1): 61 - 66.
- [11] 高善民,薛家骅. 陪伴阴离子对土壤对吸持铜的影响[J]. *环境化学*, 1993, 12(4): 258 - 262.