

EDTA、小分子有机酸对蛇纹岩发育土壤 Ni、Co 活性的影响*

方晓航, 仇荣亮, 曾晓雯, 汤叶涛, 刘 雯
(中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了不同浓度的 EDTA、柠檬酸以及丙二酸对蛇纹岩发育土壤中 Ni、Co 活性的影响。结果表明: 在供试土壤中, Ni、Co 的活化量随着 EDTA、有机酸浓度的增大而增大, EDTA 的活化效果大于其它两种小分子有机酸。同时也发现随着浓度的增大, EDTA 与重金属的结合效率有下降的趋势, 柠檬酸与丙二酸的结合率则呈现先上升后下降的趋势。EDTA 对土壤的重金属萃取的最佳浓度约在 1~10 mmol/l 之间。柠檬酸、丙二酸活化土壤中 Ni、Co 的最佳浓度范围在 10~30 mmol/L 之间。

关键词: EDTA; 小分子有机酸; 蛇纹岩发育土壤; 活性; 镍; 钴

中图分类号: X54 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 04-0111-05

现代工业的发展导致土壤受到重金属的污染, 对野生生物和人类构成巨大的威胁。淋溶方法以及螯合诱导植物修复方法通过加入无机酸、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污染金属的吸收, 从而减轻土壤污染程度。EDTA 由于对不同金属具有较强的螯合能力 (EDTA 可在较大的 pH 范围内与多种的金属离子形成 1:1 摩尔比的化合物), 已得到广泛的应用^[4]。根际环境的有机酸也被证明能影响土壤中的重金属的存在形态, 提高重金属的溶解度^[5-6]。本实验目的是研究不同浓度的 EDTA 及小分子有机酸对 Ni 污染土壤的作用, 确定其对 Ni、Co 活化能力的大小, 大致确定各种有机螯合剂活化的最佳浓度范围, 为 Ni 污染土壤的淋溶修复以及螯合诱导植物修复提供一定的参考。

1 材料与方法

(1) 土壤样品采自云南元江、墨江蛇纹岩发育区的 Ni 污染土壤, 螯合剂及有机酸包括: Na₂-EDTA、柠檬酸、丙二酸。浓度系列为 1、5、10、30、50 mmol/L, 同时设对照组。不同浓度螯合剂的 pH 值如表 1 所示。

表 1 不同浓度螯合剂的 pH 值

Tab.1 pH values of chelators at different concentration

种类	1	5	10	30	50
EDTA	5.25	4.88	4.77	4.60	4.52
柠檬酸	3.26	2.81	2.63	2.34	2.22
丙二酸	3.02	2.54	2.34	2.03	1.84

(2) 活化程序: 称取过 20 目筛的风干土壤 1 g 于 50 mL 离心管, 加入 10 mL 配制浓度的有机酸, 以 150 r/min 震荡 2 h, 平衡 30 min, 再震荡 2 h, 平衡时间为 12 h。以 3000 r/min 离心 5 min, 过滤、定容, 离心管需要多次淋洗, 每个样品设 3 个重复, Hitachi Z-5000 原子分光光度计测定其中的含量。

(3) 土壤基本理化性质如表 2, 供试土壤的 pH 值均为微碱性, 元江土壤的粘土含量大于墨江土壤。

表 2 供试土壤基本理化性质

Tab.2 Physico-chemical properties in soils

样品	pH	OM/(%)	Clay/(%)	CEC/(mmol·L ⁻¹)
元江	7.1	3.3	47.9	3.4
墨江	7.3	3.1	29.2	3.1

表 3 为供试土壤中重金属的含量以及与中国土壤背景值的比较。由表 3 可知, 供试土壤的主要污染金属为 Ni、Co, 其中 Ni 分别超出背景平均值

* 收稿日期: 2004-06-22
基金项目: 国家 863 计划基金资助项目 (2001-AA-640501-03), 国家自然科学基金资助项目 (20177035), 教育部留学回国人员基金项目资助项目, 广东省重大科技专项基金资助项目 (2004A30308002)
作者简介: 方晓航 (1975 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 仇荣亮; E-mail: eesqrl@zsu.edu.cn

181、111.5 倍, Co 则超出 32.6、12.4 倍, 远超出背景范围值, 土壤的 Cu、Zn 含量在背景值正常范围内, 元江土壤的 Ni、Co 含量大于墨江土壤。

表 3 土壤的重金属含量以及与中国土壤背景值的比较¹⁾

Tab.3 Heavy metal content in soils and comparison with background of China's soil

金属	元江	墨江	比值 1	比值 2
Ni	4235	2610	181	111.5
Co	365	139	32.6	12.4
Cu	18	44	0.9	2.2
Zn	40	83	0.6	1.2

1) 比值 1 为元江土壤重金属含量/背景值平均值, 比值 2 为墨江土壤重金属含量/背景值平均值, 背景值见文 [7]

2 实验结果

2.1 EDTA、柠檬酸以及丙二酸对土壤 Ni 的活化影响

对照组中 Ni、Co 含量均未能检出, 说明土壤中可溶态 Ni、Co 含量极低。EDTA、柠檬酸以及丙二酸对元江、墨江土壤 Ni 活化的影响如图 1 所示。各螯合剂对 Ni 的活化量随浓度的增大而增大。EDTA 对元江、墨江土壤的 Ni 均有较好的活化作用, 当浓度为 1 mmol/L 时, Ni 的活化量分别占全量的 5.2%、6.0%。除 30 与 50 mmol/L 活化量之间无显著差别 ($P > 0.05$) 外, 其它各浓度活化量之间的差异均达显著水平 ($P < 0.05$), 柠檬酸在 1 mmol/L 时对 Ni 的活化量只有 29.2、12.2 mg/kg, 占全量的 0.7%、0.5%, 而丙二酸在 1 mmol/L 时 Ni 活化量则未能检出, 当其浓度大于 10 mmol/L, 各处理之间的 Ni 活化量的差别达显著水平 ($P < 0.05$)。

元江土壤、墨江土壤中, EDTA 在 10 mmol/L 时活化比例较 1 mmol/L 上升了 4.2%、4.8%, 而 50 mmol/L 的活化比例仅比 10 mmol/L 上升了 1.9%、1.1%。这说明 EDTA 在浓度大于 10 mmol/L, Ni 的活化比例增加并不明显。在元江土壤、墨江土壤中, 柠檬酸与丙二酸活化比例在 10 ~ 30 mmol/L 时分别上升了 3.7%、6.7%以及 7.9%、3.2%, 而在 30 ~ 50 mmol/L 时, 同样的上升比例分别减少到 1.0%、1.4%以及 3.4%、1.7%。

元江土壤中, EDTA 的活化效果大于柠檬酸以及丙二酸 (图 1), 在墨江土壤中则有所不同, 小于 10mmol/L 时, EDTA 的活化效果远大于柠檬酸以及丙二酸。在 30、50 mmol/L 时, 柠檬酸与 EDTA 活化量之间的差别不显著 ($P > 0.05$), 也即 EDTA $\approx$ 柠檬酸 > 丙二酸。

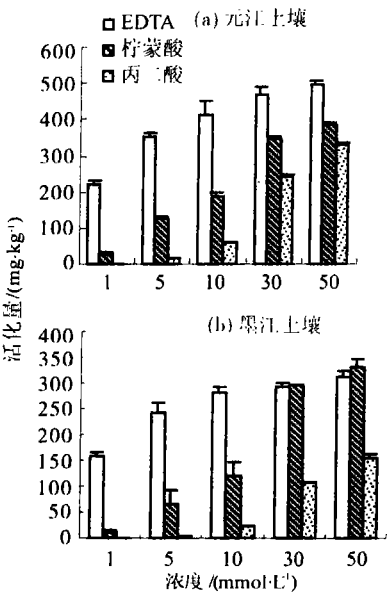


图 1 EDTA、柠檬酸以及丙二酸对 Ni 的活化效果

Fig.1 Effect of EDTA, citric acid and malonate addition on Ni availability

2.2 EDTA、柠檬酸以及丙二酸对土壤 Co 的活化影响

图 2 为不同浓度的 EDTA、柠檬酸与丙二酸对 Co 的活化、Co 的活化趋势与 Ni 相似, 均随着 EDTA、柠檬酸以及丙二酸浓度的增加而增加, 在最大浓度时 (50 mmol/L) 达到最大值。

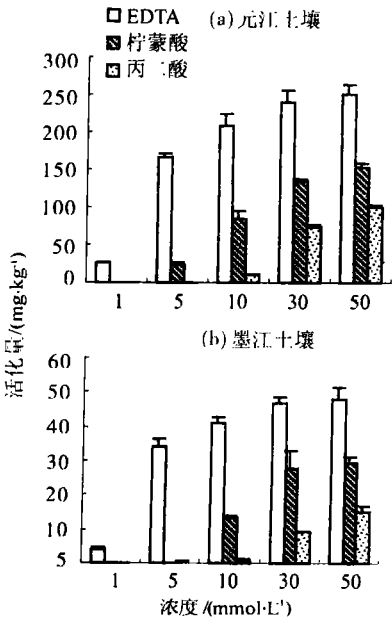


图 2 EDTA、柠檬酸以及丙二酸对 Co 的活化效果

Fig.2 Effect of EDTA, citric acid and malonate addition on Co availability

EDTA 对 Co 的活化大于其它两种小分子有机酸, 其在元江、墨江土壤中最大活化比例 (50 mmol/L 时) 分别为 68.5%、34.5%, 但与 30 mmol/L

L 的活化量无显著差别 ($P > 0.05$)。柠檬酸对 Co 的活化作用在不同浓度时均大于对应浓度的丙二酸, 在 50 mmol/L 时元江、墨江土壤的 Co 活化量均为丙二酸的 1.6 倍, 两者在 1 mmol/L 时均对元江、墨江土壤的 Co 无活化作用。

元江土壤 Co 的活化比例大于墨江土壤, 如 EDTA 对元江土壤 Co 的最大活化比例为 68.5%, 墨江土壤中只有 34.5%。同样的现象存在于柠檬酸与丙二酸中。而且, Co 的活化比例大于 Ni 的活化比例, 如 EDTA 最大 Ni 活化比例为 11.7%, 对应 Co 的活化比例为高达 68.5%。

2.3 EDTA、柠檬酸及丙二酸与目标金属的结合率
螯合剂的结合率(目标金属的活化摩尔数/螯合剂摩尔数)可以表征螯合剂与目标金属之间的螯合效率。

由表 4 可知, EDTA 的结合率大于两种有机酸。随着浓度的增加, EDTA 的结合率逐渐降低, 柠檬酸与丙二酸的结合率一开始有增加的趋势, 出现一个波峰(最大结合率), 但随之降低, 而且波峰出现的浓度有所差别。如 EDTA 的最大结合率出现在 1 mmol/L 时, 丙二酸则出现在 30 mmol/L, 柠檬酸在元江土壤中出现 5 mmol/L, 而在墨江土壤中则出现在 10 mmol/L, 说明活化能力强的螯合剂与目标金属之间最大结合率出现的浓度要比活化能力较差的螯合剂小。元江土壤与三种螯合剂之间的结合率大于墨江土壤, 这可能与 Ni、Co 总量的大小有关。因此, 螯合剂与目标金属的结合率可能受到螯合剂本身活化能力的大小以及土壤中目标金属总量的影响。

表 4 EDTA、柠檬酸以及丙二酸结合率

Tab.4 Combination ratio between chelators and Ni、Co

浓度/(mmol·L ⁻¹)		1	5	10	30	50
EDTA	元江	0.4	0.2	0.1	0.04	0.03
	墨江	0.3	0.1	0.06	0.02	0.01
柠檬酸	元江	0.049	0.052	0.046	0.027	0.018
	墨江	0.021	0.022	0.023	0.018	0.012
丙二酸	元江	0.000	0.006	0.012	0.018	0.015
	墨江	0.000	0.001	0.004	0.007	0.006

3 讨论与结论

供试土壤采自云南蛇纹岩发育土壤, Ni 含量分别为 4235、2610 mg/kg, 与在蛇纹岩发育土壤中, Ni 的含量通常在 1000~7000 mg/kg 之间相符合^[8]。EDTA 对不同的重金属均有较强的螯合能力, 是常用的螯合剂之一^[9]。而且 EDTA 能与金属形成稳定的可溶化合物, 易于从污染土壤表面去除并能

极大提高水溶态金属的浓度^[10,11]。本实验中, EDTA 对土壤中 Ni、Co 有较好的活化作用。EDTA 对元江、墨江土壤的 Ni 在 50 mmol/L 时分别为 497、310 mg/kg, 占全量的 11.7%、11.9%。自然发育的土壤, 仅 10.4%~11.5% Ni 存在于有机态、铁锰氧化物态中, 约 90% 的 Ni 以残留态存在^[4]。显然 50 mmol/L 的 EDTA 可以活化元江、墨江土壤中除残留态之外的 Ni。

EDTA 在 1~10 mmol/L 时 Ni、Co 活化量有较大的增幅, 继续增大浓度后活化量增加较少甚至差别不显著(图 1), 说明 EDTA 对 Ni 污染土壤的有效活化浓度范围在 1~10 mmol/L 之间^[12], 而且在 1~10 mmol/L 之间, EDTA 与目标金属存在较高的结合率(表 3)。

元江、墨江土壤中, 30、50mmol/L 的 EDTA 对 Ni、Co 的活化量并无显著差别 ($P > 0.05$), 而且在墨江土壤中, 与柠檬酸对 Ni 的活化量并无显著差别(图 1)。一方面与土壤因素以及 Ni 在土壤中的存在形态有关, 另一方面可能与 EDTA 的结合重金属的效能有关。虽然重的活化量随 EDTA 浓度的增大有所增加, 但在同一土壤中, EDTA 对重金属的活化效率是随着 EDTA 的增加而减少的^[13], 这是因为低浓度的 EDTA 在重金属污染土壤中大部分能与重金属结合^[14], 而较高浓度的 EDTA 则通常会与其他离子(如 Fe 等)结合, 减少重金属的活化效率^[15]。

Huang 等^[16]发现土壤中的柠檬酸能极大的提高土壤溶液中重金属的生物可利用态。而柠檬酸作为小分子有机酸中螯合能力最强的酸^[17], 在元江、墨江土壤中对 Ni、Co 的活化效果也大于丙二酸。就本实验结果总体看来, 两种小分子有机酸对 Ni、Co 的活化量均小于 EDTA, 与 Wu^[18]的结论一致。

柠檬酸在 1 mmol/L 时对两种土壤 Ni 的活化效果较差, 只有 0.7%、0.5%, Co 含量未能检出; 丙二酸在 1 mmol/L 时两种金属均未能检出(图 1, 2)。说明低浓度的小分子有机酸对重金属的活化作用较差, 可能与小分子有机酸存在的供体基团为 -COO- 有关^[19], 另一方面也可能与低浓度有机酸在土壤中易被土壤有机质与粘土吸附有关^[20]。虽然柠檬酸在 5 mmol/L 时与目标金属的结合率最大, 但从金属活化量来看, 它的较好活化范围在 10~30 mmol/L 之间。目标金属活化量增幅较大的丙二酸浓度范围也在 10~30 mmol/L 之间, 最大结合率出现在 30 mmol/L 时。杨仁斌等^[21]也发现 16 mmol/L 柠檬酸、草酸等小分子有机酸能极大提高土壤溶液中 Pb、Zn 的浓度。而且根际土壤中的有机酸的浓

度是有可能达到这一浓度范围的^[22]。

两种土壤中,元江土壤 Co 的活化比例大于墨江土壤,说明元江土壤的 Co 较易被活化出来,很可能是由于土壤性质的差别而导致 Co 在土壤中的存在形态有所差别。而 Co 的活化比例大于 Ni 的活化比例,则可能与 Ni、Co 在蛇纹岩土壤中的存在形态不同有关^[23]。

EDTA、柠檬酸及丙二酸对土壤中的 Ni、Co 均有较好的活化效果,EDTA 的活化效果大于其他两种小分子有机酸,低浓度的有机酸活化效果较差。基于成本与修复效果的考虑,EDTA 修复 Ni 污染土壤较为适宜的浓度为 1~10 mmol/L 之间,柠檬酸与丙二酸则在 10~30 mmol/L 之间。随着浓度的增加,EDTA 与金属的结合率有下降的趋势,柠檬酸、丙二酸与金属的最大结合率分别出现在 5 mmol/L 以及 30 mmol/L,而土壤重金属的全量对结合率也存在一定的影响。

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. // Brooks R R ed. Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals [C]. CAB International. Wallingford, 1998: 1 - 14.
- [4] LI Z B, SHUMAN L M. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA [J]. The Science of the Total Environment, 1996, 191: 95 - 107.
- [5] STRON L. Root exudation of organic acids: importance to nutrient availability and the calcifuge and calcicole behaviour of plants [C]. Oikos, 1997, 80: 459 - 466.
- [6] ZHANG F S, MA J, CAO J P. Phosphorus deficiency enhances root exudation of low molecular weight organic acids and utilization of sparingly soluble inorganic phosphates by radish and rape plants [J]. Plant Soil, 1997, 196: 261 - 264.
- [7] 史崇文, 赵玲芝, 郭新波, 等. 山西土壤元素背景值及其特征 [J]. 华北地质矿产杂志, 1994, 9(2): 188 - 196.
- [8] ROBINSON B H, BROOKS R R, GREGG P E H, et al. The nickel phytoextraction potential of some ultramafic soils as determined by sequential extraction [J]. Geoderma, 1999, 87: 293 - 304.
- [9] NORVELL W A. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solution. // Mortvedt J J et al (eds). Micronutrients in Agriculture. 2nd Edition [C]. Wiscosin, Madison: Soil Science Society of America, 1991: 318 - 329.
- [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] BLAYLOCK M J, SALT D E, DUSHENKOV S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(3): 860 - 865.
- [12] MONIKA A M, KEDZIOREK A, BOURG C M. Solubilization of lead cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities [J]. Contaminant Hydrology, 2000, 40: 381 - 392.
- [13] ELLIOTT H A, BROWN G A. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils [J]. Water Air Soil Pollut, 1989, 45: 361 - 369.
- [14] SUN B, ZHAO F J, LOMBI E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA [J]. Environmental Pollution, 2001, 113: 111 - 120.
- [15] 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.
- [16] HUANG J W, CHEN J J, BERTI W R, et al. Phyto-remediation of lead contaminated soils-role of synthetic chelates in lead phytoextraction [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 800 - 805.
- [17] MARTELL A E, SMITH R M. Critical Stability Constants. Vol. 3. Other Organic Ligands [M]. Plenum, Newyork, 1977.
- [18] 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.
- [19] AGBENIN J O, ABREU C A De, BRENNARD R van. Extraction of phytoavailable trace metals from tropical soils by mixedion exchange resin modified with inorganic and organic ligands [J]. The Science of the Total Environment, 1999, 227: 187 - 196.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 张福锁, 曹一平. 根际动态过程与植物营养 [J]. 土壤学报, 1992, 29(8): 239 - 250.
- [23] 楼程富. 蛇纹岩土壤中的重金属存在形态 [J]. 土壤通报, 1994, 25(5): 234 - 236. (下转第 128 页)

- [M], 北京: 海洋出版社, 1998.
- [15] GORDON R L. Acoustic Doppler Currents Profiles of operation: a practical primer(2nd edition for Brand ADCPS)[M]. RD Instruments, USA, 1996: 29 – 32.
- [16] URICK R J. Principles of underwater sound[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1983: 1 – 95.
- [17] THEVENOT M M, KRAUS N C. Comparison of acoustical and optical measurements of suspended material in the Chesapeake Estuary[J]. Marine Envir Engin. 1993(1): 65 – 79.
- [18] DAMMANN W P, PRONI J R, CRAYNOCK J R, et al. Oceanic waste-water outfall plume characteristics measured acoustically[J]. Chemistry and Ecology, 1991(5): 75 – 84.

Measurement on Suspended Sediment Concentration at Humen Estuary of the Pearl River

TANG Zhao-min¹, HE Zhi-gang¹, REN-jie¹, XIE Zheng-feng²

(1. Research Center for Coastal Ocean Science and Technology, SunYat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. School of Environment and Planning Liaocheng University, Liaocheng 252000, China)

Abstract: The back echo intensity of the waters obtained by using ADP at Humen estuary, the Pearl River in 2004, and synchronous suspended sediment data by experimentation measurement were used to set up a experimental formula, and a time-series profile of high resolution suspended sediment at Humen estuary was calculated by using the formula. The average relative error between the calculated and measured suspended sediment contents is 7.4%, it is inferred that ADP can be used to the measurement of suspended sediments.

Key words: suspended sediment; ADP; Humen estuary; the Pearl River

(上接第 114 页)

Effect of EDTA and LMWOA on Availability of Nickel and Cobalt in Serpentine Soil

FANG Xiao-hang, QIU Rong-liang, ZENG Xiao-wen, TANG Ye-tao, LIU Wen

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Effects of chelator addition on the solubility of Ni and Co in serpentine soil were studied by adding EDTA, citric acid and malonate with various concentration. The experimental results indicated that available concentrations of Ni and Co increased with the increase of EDTA or organic acid concentration. EDTA was more effective on the solubility of Ni, Co than citric acid and malonate. The combining ratio, the ratio of molar concentration of heavy metal in solution and molar concentration of organic chelators, of EDTA decreased with its concentration, while the combining ratios of citric acid and malonate increased first and then dropped down. The optimal concentration of EDTA in extracting nickel and cobalt was 1 ~ 10 mmol/L, those of citric acid and malonate were 10 ~ 30 mmol/L.

Key words: EDTA; LMWOA; serpentine soil; availability; nickel; cobalt