

低分子有机酸对土壤中镍的活化作用研究

唐佳¹, 王艳^{2,3}, 伏毅^{2,3}, 黄敏^{2,3}, 瞿攀¹, 官崎州^{1*} (1. 四川中环联蜀环境咨询服务有限公司, 四川成都 610101; 2. 四川省原子能研究院, 四川成都 610101; 3. 辐照保藏四川省重点实验室, 四川成都 610101)

摘要 通过低分子有机酸对土壤的浸提和淋溶, 研究草酸、酒石酸、柠檬酸对镍的活化作用以及对土壤 pH 的影响。结果表明, 低浓度有机酸能显著降低土壤 pH, 降低幅度随有机酸浓度的升高而增加, 其中柠檬酸对土壤 pH 的影响最大, 20 mmol/kg 的添加量使土壤 pH 从 8.77 降低至 6.93; 不同的有机酸对镍的活化能力相差较大, 但均随有机酸浓度的增加而增强, 5~20 mmol/L 草酸和酒石酸对镍的活化能力较弱, 活化率不到 0.70%, 而柠檬酸对镍的活化能力较强, 其中 20 mmol/L 的柠檬酸对镍的活化率达 7.30%; 有机酸的淋溶降低了土壤 pH, 柠檬酸降低幅度最大, 其次为酒石酸和草酸; 不同有机酸对镍的溶出有所不同, 其中草酸和酒石酸对镍的溶出率较低, 而柠檬酸溶出率达 6.25%。

关键词 镍; 土壤; 低分子有机酸; 活化作用

中图分类号 X53 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)05-0087-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.05.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Activation of Low Molecular Weight Organic Acids on Soil Ni

TANG Jia¹, WANG Yan^{2,3}, FU Yi^{2,3} et al (1. Sichuan Zhonghuanlianshu Environmental Consulting Service Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 610101; 2. Sichuan Institute of Atomic Energy, Chengdu, Sichuan 610101; 3. Irradiation Preservation Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan 610101)

Abstract The activation of oxalic acid, tartaric acid and citric acid on nickel and the effect on soil pH were studied by extraction and leaching of low molecular weight organic acids to soil. The results showed that the low concentration of organic acids could significantly reduce soil pH. And the decreasing extent increased with the increase of organic acid concentration. Among them, citric acid had the greatest influence on soil pH, the addition of 20 mmol/kg reduced the soil pH from 8.77 to 6.93. The activation ability of different organic acids to nickel was different, but it was enhanced with the increase of organic acid concentration. The activation ability of 5-20 mmol/L oxalic acid and tartaric acid to nickel was weak, and the activation rate was less than 0.70%. However, citric acid had stronger activation ability to nickel, and the activation rate of citric acid with 20 mmol/L to Ni was 7.30%. Leaching of organic acids decreased soil pH, the order of reduce the magnitude was citric acid > tartaric acid > oxalic acid. Different organic acids on nickel dissolution was different, among which oxalic acid and tartaric acid had lower dissolution rate, while the dissolution rate of citric acid reached 6.25%.

Key words Nickel; Soil; Low molecular weight organic acids; Activation

镍是植物的营养元素,同时也是环境中的污染物^[1]。据报道,我国镍超标的土壤占 4.8%,仅次于镉^[2]。土壤中镍污染具有隐蔽性、累积性和不可逆转等特点,而土壤中镍污染状况关系农产品品质和人体健康^[3-4],因此镍污染土壤需得到治理。植物修复是土壤污染修复的高新技术,由于成本低、可原位修复、无二次污染得到了一些学者的推广^[5],其机理是利用作物根系在胁迫下分泌的低分子有机酸对重金属的活化,然后将重金属转移到植物体内降低土壤污染水平。低分子有机酸在土壤中普遍存在,主要来源于植物的根系分泌物、微生物代谢和有机物质的分解等,且浓度较低^[6]。方晓航等^[7]研究了低分子有机酸对土壤中镍活化的影响,结果表明有机酸对镍有一定的活化作用,并认为在镍污染土壤的化学修复和植物修复中有机酸的浓度应该在 10~30 mmol/L。同时有机酸能促进土壤中难溶营养元素的溶解^[8],因此有机酸与作物的养分吸收和产量也有密切关系^[9]。

植物修复镍污染土壤的效率取决于土壤中镍的生物有效性^[10],因此提高重金属的生物有效性也是土壤修复的一个重点研究方向。笔者通过研究有机酸对土壤中镍的活化作用以及对土壤 pH 的影响,探究有机酸对镍的生物有效性

及环境的影响,为土壤中镍污染植物修复技术的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 土壤样品的采集及制备。供试土壤为菜园土,采自四川省成都市。土壤经自然风干后去除植物残渣和杂质,研磨过 10 目的尼龙筛,混合均匀,然后将一部分土进一步研磨过 100 目尼龙筛备用。土壤 pH 为 8.77,有机质为 29.2 g/kg,阳离子交换量为 9.27 cmol/kg,总镍和有效态镍分别为 90.31、0.82 mg/kg,机械组成为 <0.002 mm 占 17.8%、0.002~0.050 mm 占 60.7%、>0.050~2.00 mm 占 21.5%。

1.1.2 试剂。试验中所用的低分子有机酸为二水草酸、DL-酒石酸、一水柠檬酸,均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 有机酸对土壤 pH 的影响。土壤中有有机酸的添加量为 5、10 和 20 mmol/kg 干土;土壤 pH 按照 NY-T 1377—2007 测定,准确称量(10.0±0.1)g 土于 50 mL 烧杯中,加入 25 mL 水,剧烈搅拌 5 min 后静置 1~3 h,用 S210 型 pH 计进行测定。

1.2.2 土壤中镍的活化。在 50 mL 离心管中加入 2.000 0 g 供试土壤,然后加入 20 mL 不同浓度的有机酸溶液,并加入去离子水作为对照,有机酸溶液的浓度分别为 5、10 和 20 mmol/L。室温下于 180 r/min 振荡器中振荡 2 h,然后在

作者简介 唐佳(1988—),女,四川广元人,工程师,硕士,从事环境监测工作。*通信作者,工程师,硕士,从事环境监测工作。

收稿日期 2020-08-07

离心机中以 3 000 r/min 的速度离心 20 min,上清液过滤之后用 ICP-OES 测定镍的浓度。

在内径为 1.5 cm 的有机玻璃柱中加入 10 g 供试土壤,土壤上下分别加入 1.5 cm 厚的石英砂,不同介质之间加入一层 100 目的尼龙网。从底部注水达到饱水,静止 24 h 之后进行淋溶试验。采用 40 mL 20 mmol/L 的有机酸淋溶,去离子水作为对照。试验之后测定渗滤液中镍的浓度,土壤冷冻干燥后测定 pH。

镍的活化率和溶出率的计算方法:镍活化率=有机酸提取土壤中镍含量/土壤中总镍含量×100%;镍溶出率=渗滤液中镍浓度×渗滤液体积/(土壤中总镍含量×土壤质量)×100%。

2 结果与分析

2.1 低分子有机酸对土壤 pH 的影响 土壤酸化会造成营养元素的流失,且易改变土壤结构,加重土壤板结,均不利于植物的生长。因此为了探究有机酸的加入对土壤 pH 造成的影响,该研究采用不同浓度有机酸对土壤 pH 的影响进行了研究,试验结果见图 1。由图 1 可知,有机酸的加入均显著降低了土壤 pH,降低幅度与有机酸种类和浓度均有较大关系。对于同种有机酸,其浓度越高,对土壤 pH 的影响越大。草酸和酒石酸对土壤 pH 的影响效果相近,分别导致土壤 pH 降低 0.76~1.48,0.73~1.45;而柠檬酸对土壤 pH 的影响最大,使土壤 pH 降低了 0.94~1.84,其中在 20 mmol/L 的柠檬酸处理下,土壤 pH 降低至 6.93。由于供试土壤的 pH 达 8.77,因此 5~20 mmol/L 的草酸、酒石酸和柠檬酸对供试土壤的 pH 是一种改善,将碱性土壤在一定程度酸化之后可能对植物的生长有促进作用。

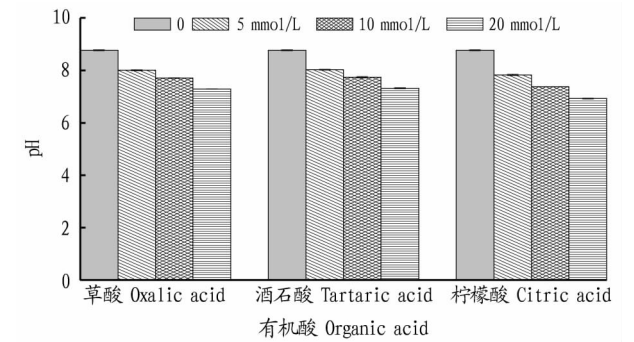


图 1 有机酸对土壤 pH 的影响

Fig.1 Effect of organic acids on soil pH

2.2 低分子有机酸对土壤中镍的活化作用 镍的活化对镍的迁移和生物毒性均有较大影响,有机酸通过与土壤液相中的阳离子竞争吸附结合位点,可降低重金属在土壤中的吸附,其次有机酸与重金属离子可形成络合物,增强其迁移能力^[11],从而可增加植物对重金属的吸收。该研究通过草酸、酒石酸和柠檬酸对土壤进行了浸提,将提取出的镍作为活化指标。图 2 为不同浓度有机酸浸提土壤对镍的活化作用的影响。其中供试土壤中的有效态镍含量为 0.82 mg/kg。从图 2 可以看出,不同有机酸种类和浓度对镍的活化能力相差较大。对于同种有机酸,土壤中活化的镍含量随着其浓度的

增加而增加。整体上,柠檬酸对土壤中镍的活化远高于另外 2 种酸,这可能是因为柠檬酸是三元酸,草酸和酒石酸是二元酸。其中,草酸和酒石酸对土壤中镍的活化作用较弱,当草酸和酒石酸浓度为 5 和 10 mmol/L 时,其对镍的活化作用低于去离子水,而当草酸和酒石酸浓度达到 20 mmol/L 时,活化的镍含量仍低于土壤中有效态镍含量。有研究表明,低浓度有机酸会促进土壤对重金属的吸附,降低其活性^[12]。但柠檬酸对镍的活化作用较强,其浸提土壤中的镍含量均超过了有效态镍,尤其当柠檬酸浓度为 20 mmol/L 时,其浸提的土壤中镍含量达 6.60 mg/kg,远高于有效态镍含量。

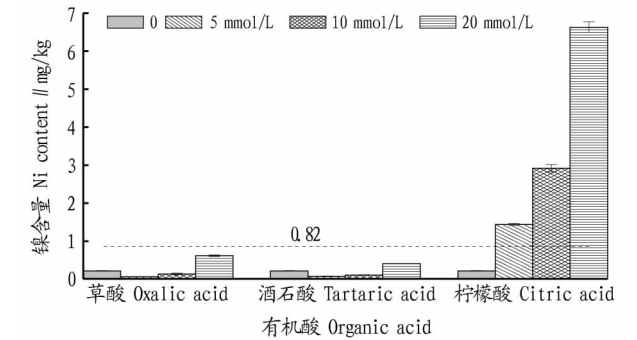


图 2 有机酸对土壤中镍活化作用的影响

Fig.2 Effect of organic acids on the activation of nickel in soil

由表 1 可知,草酸和酒石酸的活化率较低,分别为 0.04%~0.65%和 0.05%~0.45%,均低于有效态镍所占比例(0.91%),且浓度为 5~10 mmol/L 时,甚至低于去离子水对镍的活化率。而柠檬酸对镍具有较高的活化率,达 1.56%~7.30%,其中 20 mmol/L 的柠檬酸对镍的活化率较有效态镍增加了 6.39%。

表 1 不同浓度有机酸对土壤中镍活化率的影响

Table 1 Effect of organic acids on nickel activation in soil %

浓度 Concentration mmol/L	草酸 Oxalic acid	酒石酸 Tartaric acid	柠檬酸 Citric acid
0	0.20	0.20	0.20
5	0.04	0.05	1.56
10	0.12	0.09	3.20
20	0.65	0.45	7.30

2.3 低分子有机酸淋溶对土壤 pH 和镍溶出的影响 为了进一步研究有机酸对土壤镍活化的影响,选用了 20 mmol/L 的有机酸进行淋溶。由表 2 可知,经去离子水淋溶后,土壤中的 pH 反而高于土壤的 pH,可能是淋溶作用将土壤中的致酸离子(H⁺、Al³⁺)溶出,增加了土壤 pH^[13];草酸、酒石酸和柠檬酸均降低了土壤 pH,其中柠檬酸对土壤 pH 的降低效果最显著,土壤 pH 降低至 7.15,其次为酒石酸和草酸。

此外,有机酸淋溶增加了土壤中镍的溶出,其中草酸和酒石酸对镍的溶出能力均较低,而柠檬酸对镍的溶出作用远高于另外 2 种有机酸和去离子水。从溶出率来看,草酸和酒石酸对镍的溶出率仅为 0.23%,而柠檬酸对镍的溶出率达 6.25%。因此柠檬酸对镍的溶出能力最强,这与有机酸对土壤镍活化的结果一致。

表 2 有机酸淋溶对土壤 pH 和镍溶出的影响

Table 2 Effects of organic acid leaching on the soil pH and the dissolving of nickel

有机酸 Organic acid	土壤 pH Soil pH	渗滤液镍浓度 Nickel concentration of leachate//mg/L	镍溶出率 Nickel dissolution rate//%
去离子水 Deionized water	9. 27±0. 05	0. 026±0. 003	0. 12
草酸 Oxalic acid	7. 94±0. 04	0. 051±0. 011	0. 23
酒石酸 Tartaric acid	7. 69±0. 01	0. 053±0. 003	0. 23
柠檬酸 Citric acid	7. 15±0. 02	1. 410±0. 080	6. 25

3 讨论与结论

有机酸对重金属的活化和溶出可为植物修复重金属污染土壤提供理论依据。已有大量研究表明^[14-17],有机酸在促进植物修复土壤重金属方面具有重要作用。首先,有机酸的加入可以活化重金属,促进植物对重金属的吸收^[18-20];其次,低浓度有机酸可溶解土壤中的一些养分,从而促进植物的生长,增加植物的生物量^[21]。

该研究通过有机酸对土壤的浸提和淋溶,研究了有机酸对镍的活化作用和土壤 pH 的影响,结果表明,低浓度有机酸能显著降低土壤 pH,降低幅度随有机酸浓度的增加而增加,其中柠檬酸对土壤 pH 的影响最大,其中 20 mmol/L 的柠檬酸使土壤 pH 从 8. 77 降低至 6. 93。不同的有机酸对镍的活化能力相差较大,但均随有机酸浓度增加而增强。5 ~ 20 mmol/L 草酸和酒石酸对镍的活化能力较弱,活化率低于有效态镍所占比例,柠檬酸对镍的活化能力较强,其中 20 mmol/L 的柠檬酸对镍的活化率较有效态镍增加了 6. 39%。有机酸的淋溶降低了土壤 pH,柠檬酸降低幅度最大,其次为酒石酸和草酸。不同有机酸对镍的溶出有所不同,其中草酸和酒石酸对镍的溶出率较低,而柠檬酸溶出率达 6. 25%。

参考文献

[1] 王鹏新. 土壤和植物中的镍及其相互关系[J]. 农业环境科学学报, 1993, 12(5): 213-216.

[2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 国土资源

通讯, 2014(8): 26-29.

[3] 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.

[4] 杨敏,滕应,任文杰,等. 石门雄黄矿周边农田土壤重金属污染及健康风险评估[J]. 土壤, 2016, 48(6): 1172-1178.

[5] 安婧,宫晓双,魏树和. 重金属污染土壤超积累植物修复关键技术的发展[J]. 生态学杂志, 2015, 34(11): 3261-3270.

[6] 罗洪亮,周剑,黄钊. 有机酸对几种土壤吸附铜的影响[J]. 中国岩溶, 2002, 21(3): 160-164.

[7] 方晓航,仇荣亮,刘雯,等. 小分子有机酸对蛇纹岩发育土壤 Ni、Co 的活化影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(5): 618-621.

[8] DING X D, FU L, LIU C J, et al. Positive feedback between acidification and organic phosphate mineralization in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) [J]. Plant and soil, 2011, 349(1/2): 13-24.

[9] 肖靖秀,郑毅,汤利,等. 间作小麦蚕豆不同生长期根际有机酸和酚酸变化[J]. 土壤学报, 2016, 53(3): 685-693.

[10] BHARGAVA A, CARMONA F F, BHARGAVA M, et al. Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals [J]. Journal of environmental management, 2012, 105: 103-120.

[11] QIN F, SHAN X Q, WEI B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils [J]. Chemosphere, 2004, 57(4): 253-263.

[12] 高彦征,贺纪正,凌婉婷. 有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(5): 731-737.

[13] 马迎群,温泉,秦延文,等. 辽宁省红透山铜矿区土壤中重金属迁移特征研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(9): 1-8.

[14] HAN F, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. Enhanced cadmium accumulation in maize roots-the impact of organic acids [J]. Plant & soil, 2006, 289(1/2): 355-368.

[15] 詹淑威,潘伟斌,赖彩秀,等. 外源有机酸对小飞扬草(*Euphorbia thymifolia* L.) 修复镉污染土壤的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 5096-5102.

[16] YE H T Y, LIN C L, LIN C F, et al. Chelator-enhanced phytoextraction of copper and zinc by sunflower, Chinese cabbage, cattails and reeds [J]. International journal of environmental science & technology, 2015, 12(1): 327-340.

[17] 马良,秦余丽,蔡璐瑶,等. 小分子有机酸诱导野苋菜修复 Pb 污染土壤[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3861-3865.

[18] 朱艳霞,魏幼璋,叶正钱,等. 有机酸在超积累植物重金属解毒机制中的作用[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(7): 121-126.

[19] 谢芳芳,李信用,夏焕焕,等. 螯合剂对 Ni 污染土壤中紫花苜蓿生长和土壤酶活性的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2017, 44(4): 684-689.

[20] 张博,李佳颖,李洪臣. 低分子量有机酸对土壤钾释放的动力学分析[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(35): 140-142.

[21] 郭劲松. 低分子有机酸对茄子生长发育及产量的影响[D]. 咸阳:中国科学院、教育部水土保持与生态环境研究中心, 2007.

(上接第 86 页)

参考文献

[1] 张宗沾,卢耀如. 中国西部地区水资源开发利用[M]. 北京:中国水利水电出版社, 2002: 87.

[2] 王浩,王建华,秦大庸,等. 现代水资源评价及水资源学学科体系研究[J]. 地球科学进展, 2002, 17(1): 12-17.

[3] 王郑. 我国微污染源水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(10): 1-3, 71.

[4] 潘锋,王佩,刘俊玲. 武汉市饮用水中氯化消毒副产物风险评价[J]. 公共卫生与预防医学, 2019, 30(2): 109-111.

[5] 康丽娜,王海杰. 生物膜法在微污染源水处理中的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(S2): 223-227.

[6] 刘颖. 新型填料+MBR 处理微污染水的试验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2008.

[7] 陈媛. 固定化聚氨酯载体的净化效果及微生物的群落结构解析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.

[8] 朱洁,东刘成,陈洪斌,等. 不同填料类型污染源水生物预处理的比较[J]. 中国环境科学, 2012, 32(3): 447-453.

[9] 魏东洋,董磐磐,李杰,等. 新型载体生物转盘处理微污染河水效果研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(S1): 156-159.

[10] 何旭辉. 微生物固定化技术在 SBR 工艺中的应用研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2006.

[11] 张新波,宋姿,祁丽,等. 聚氨酯海绵载体填充率对 MBBR 脱氮的影响[J]. 中国给水排水, 2017, 33(15): 78-81.