

化学改良剂对红壤中铜、镉 吸附行为的影响

丁园^{1,2}, 刘燕红¹, 郝双龙¹, 刘崇波¹

(1. 南昌航空大学 环化学院 江西 南昌 330063; 2. 南京农业大学 资环学院 江苏 南京 210095)

摘要: 选取壳聚糖和二氧化钛为化学改良剂, 分析其对土壤中铜、镉吸附解析行为的影响, 以期探明改良剂对污染土壤的修复效果。结果表明, 增施壳聚糖可提高土壤中铜、镉活性, 二氧化钛则钝化了土壤中重金属的活性, 其中纳米二氧化钛和试剂型二氧化钛的钝化效果差别不大。综合考虑经济效益和处理效果, 壳聚糖和二氧化钛的合理用量为土重的 1%。当培养时间超过 20 d, 各改良剂与土壤重金属作用趋于稳定。土壤酶的种类不同, 对土壤重金属的指示作用各异, 相比过氧化物酶, 脲酶能较好地指示土壤铜、镉污染。

关键词: 重金属; 壳聚糖; 二氧化钛; 吸附; 土壤酶

中图分类号: S156.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2010)04-0824-05

Effect of Adjustments on Cu and Cd Sorption in Red Soil

DING Yuan^{1,2}, LIU Yan-hong¹, HAO Shuang-long¹, LIU Chong-bo¹

(1. College of Environment and Chemistry Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to demonstrate the function of remediation, the effect of adjustments (chitosan and titanium dioxide (TiO₂)) on Cu and Cd sorption-desorption in red soil was analyzed. The results indicated that chitosan could improve the Cu and Cd availability in the test soils, while TiO₂ would reduce the availability. In addition, there was no significant difference between nanometer material and reagent material in the reducing ability of heavy metal. Viewing from the economic benefits and treatment effects, the optimal dosage of the adjustments was 1% of soil weight. When incubation time was over 20 days, the adjustments and heavy metals became stable. Moreover, soil urease can indicate soil pollution better than soil peroxidase.

Key words: heavy metal; chitosan; titanium dioxide; sorption; soil enzyme

铜和镉在土壤中的吸附与交换影响其自净能力的大小, 并最终影响土壤重金属的环境容量。土壤铜和镉的解析过程决不是吸附的简单可逆过程, 土壤铜和镉的解吸一般滞后于吸附, 并且热力学性质有很大差异^[1-3]。污染土壤中重金属的解析量主要受到重金属离子特性、土壤理化性质以及外加改良剂等因素的影响。

化学改良剂可以通过沉淀、有机整合和吸附作用等形式与土壤中重金属发生相互作用, 影响其在土

收稿日期: 2010-04-01 修回日期: 2010-06-03

基金项目: 江西省科技支撑项目(2009BSB09900), 江西省自然科学基金项目(2008GZH0009), 江西省教育厅青年基金项目(GJJ09489)和南昌航空大学三小项目

作者简介: 丁园(1976-), 女, 副教授, 博士生, 主要从事农业清洁生产研究, E-mail: luck_ding@sina.com。

壤中的解吸、扩散性能,并最终改变其植物可利用态含量。壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰基而得到的一种天然阳离子多糖。既可作为重金属离子的螯合剂和吸附剂,又可作为植物的抗菌剂,因此可用于重金属污染土壤修复^[4]。另外,锐钛型纳米二氧化钛的光催化还原性能和表面的羟基基团对重金属离子的吸附性能,已在重金属污染废水的治理中取得了良好的效果^[5-6],但在土壤修复方面未见报道。

因此,本文选取壳聚糖和二氧化钛为化学改良剂,确定其在土壤的合理投加量,探讨在不同培养时间条件下,改良剂对土壤中铜、镉离子活度的影响,并分析土壤中脲酶和过氧化物酶活性的变化,以期判定改良剂对污染土壤的修复效果和生理变化,为进一步研究改良剂诱导植物修复技术奠定基础。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试红壤 采自江西省进贤县红壤研究所表层清洁红壤(0~20 cm),土壤 pH4.78;有机质:17.55 mg/kg;速效磷:28.547 mg/kg;全钾:16.128 mg/kg;CEC:9.91 cmol/kg;Cu:25.60 mg/kg;Cd未检出。利用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 对清洁红壤进行重金属染毒处理,制备铜和镉含量分别为 100 mg/kg 和 5 mg/kg、200 mg/kg 和 5 mg/kg 的污染土壤。培养期间保持田间持水量的 70%,培养 2 个月。

1.1.2 化学改良剂 壳聚糖:脱乙酰度 $\geq 90\%$ 的壳聚糖,试剂型;二氧化钛:分试剂型和纳米型 2 种。纳米二氧化钛,采用溶胶-凝胶法自制 TiO_2 粉末^[5]。自制纳米二氧化钛在 2θ 角为 25.35° 时衍射峰最强(图 1),这与标准锐钛型二氧化钛谱线中 2θ 角为 25.28° 最强特征峰相符,说明本实验制备的纳米二氧化钛晶型为锐钛型。

1.2 试验设计与方法

1.2.1 改良剂的用量 称取过 20 目筛的清洁红壤 4.000 g 于离心管,加入含 0.1 mol/L NaNO_3 (支持电解质)溶液、改良剂和铜、镉浓度分别为 400 mg/L 和 5 mg/L 的混合溶液 20 mL。恒温(25°C)振荡 4 h,静置 24 h 后离心、过滤,取上清液测定铜和镉浓度,计算吸附率(土壤吸附重金属的量/溶液中的含量)^[7]。

改良剂分别为壳聚糖、试剂型二氧化钛和纳米二氧化钛,用量为土重的 0%、0.25%、0.5%、1.0%、2.5% 和 5.0%。

1.2.2 不同培养时间对改良剂效果的影响 将壳聚糖和二氧化钛(分试剂型和纳米型 2 种)按最佳比例均匀混入培养好的污染土壤,置于 500 mL 塑料烧杯中,每个处理设 3 次重复(0.5 kg 土/份)。保持田间持水量为 70% 进行土壤培养。在土壤培养中,分别于第 0、3、6、9、12、15、20 和 30 d 采集样品分析土壤中铜和镉有效态含量的变化(采用 1 mol/L HCl 浸提^[8])。

1.2.3 改良剂对土壤酶活力的影响 在培养的末期(第 30 d),取新鲜土样测定土壤酶活力的变化。其中土壤脲酶活性的测定采用苯酚钠比色法^[9];土壤过氧化物酶活性的测定采用邻苯三酚比色法^[9]。

2 结果与讨论

2.1 改良剂的最佳用量

利用一次平衡法分析壳聚糖和二氧化钛用量对土壤中铜和镉吸附率的影响(图 2)。

TiO_2 含有两种空间位置的羟基基团(端式和桥式),可为溶液中的金属离子提供吸附表面^[5]。当纳米 TiO_2 用量为土重的 1.0% 时,溶液中铜的吸附率由 34.86% 增加到 51.40%,且此时吸附率的变化率最大(图 2A)。之后, TiO_2 量进一步增加,铜的吸附率的增加速率明显降低。对照试剂型材料,纳米

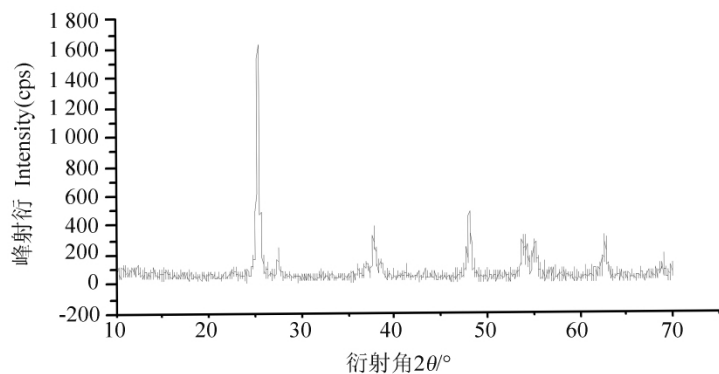


图 1 纳米二氧化钛 X 衍射图

Fig.1 XRD patterns of nano TiO_2

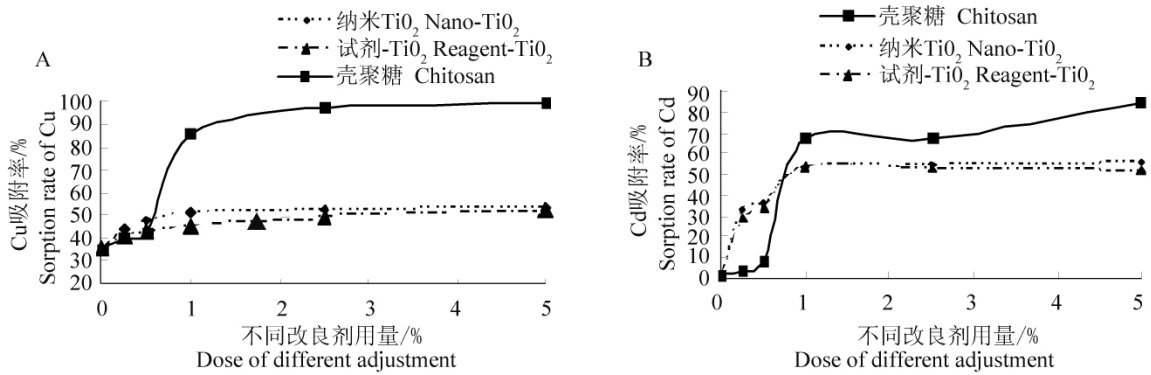


图2 不同改良剂对铜和镉吸附率的影响

Fig. 2 Effect of adjustments on the sorption rate of Cu and Cd

型材料对铜的吸附效果更好,主要是因为纳米材料粒径小,表面积大,具有不饱和性,易与其它原子相结合。但两者的作用效果相差不大,可能是因为:在一次平衡法中土壤粒子较细(20目),纳米材料没有表现出明显的优势;另外,金红石型结构对金属离子的吸附优于锐钛矿型,而供试纳米材料主要为光催化性能较好的锐钛矿型。

壳聚糖对铜的吸附解吸规律与TiO₂的作用规律一致,说明两种化学改良剂在对铜的吸附过程中有相似的作用机理。壳聚糖用量为土重的1%时,铜的吸附率达到85.42%,远大于TiO₂的作用效果。这主要是因为供试壳聚糖脱乙酰度高达90%以上,分子上的游离氨基数量多,壳聚糖的螯合能力大^[10]。

二氧化钛(试剂型和纳米型)以及壳聚糖用量对土壤镉的吸附率的影响与对土壤铜的吸附率表现出一致的规律。也是当改良剂的用量为土重的1%时,吸附率的变化率最大(图2B)。

2.2 不同培养时间对改良效果的影响

为进一步探明不同培养时间下,二氧化钛和壳聚糖对土壤中铜、镉活性和解析的影响,动态监测了土壤中铜和镉的盐酸提取态含量(以表征土壤中重金属植物可利用性)的变化(图3A-D)。

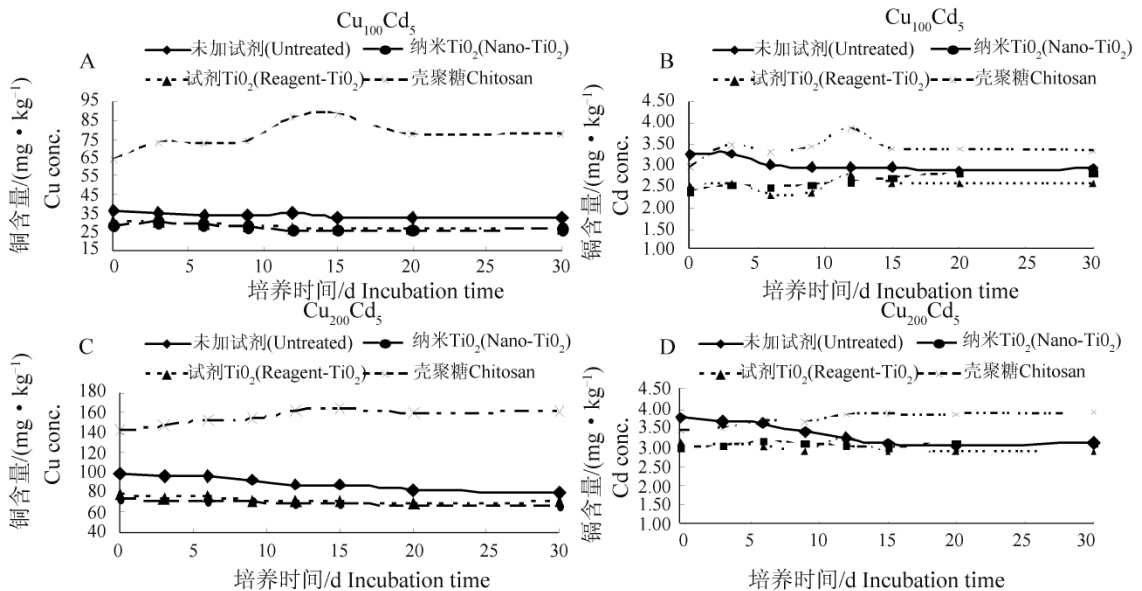


图3 改良剂在不同培养时间下对铜和镉活性的影响

Fig. 3 Effect of adjustment measures on availability Cu - Cd under different incubation time

无论土壤中铜含量是高还是低,各改良剂对土壤中铜和镉活性的影响表现出一致的变化规律。当培养时间超过20d,土壤中铜和镉的植物可利用态含量趋于稳定。

分析结果表明,壳聚糖和二氧化钛均可增加土壤对重金属的吸附量,但两者吸附重金属后对其活性的影响是不同的。壳聚糖为天然高分子有机物,可以溶出大量的螯合态重金属,使土壤溶液中铜和镉的活性明显增加,这与李增新^[10]、刘良栋等^[11]针对镉和铅的研究是一致的;也验证了土壤中重金属的植

物可利用态可以有有机螯合态形式存在^[12]。二氧化钛表现出对铜的吸附性能,使土壤中铜的活性降低;而具有良好光催化降解能力的纳米材料并没有表现出与试剂型材料的差别。即尽管锐钛型二氧化钛在光催化降解水体中重金属污染取得了较大进展,但在土壤重金属污染修复中意义不大。

测定培养末期土壤中铜、镉的活性,并统计盐酸对土壤中重金属的提取能力(表1)。在相同条件下,镉的活性远大于铜的活性。这主要是因为镉的原子半径(1.71 \AA)大于铜(1.57 \AA)而电负性(1.69)小于铜(1.90),因而更易溶出。无论土壤中是否施用改良剂,当土壤中铜含量增加,铜和镉的活性呈增大趋势,说明改良剂的存在并没有改变土壤中铜与镉之间的协同作用。

表1 不同改良剂对土壤中铜和镉活性及提取能力的影响

Tab.1 Effect of adjustment measures on availability Cu, Cd and its extract ability

处理 Treatment	重金属含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Heavy metal conc.					提取能力 Extract ability			
	重金属 HMs	二氧化钛 TiO_2			壳聚糖 Chitosan	二氧化钛 TiO_2			
		未加改良剂 Untreated	纳米型 Nano type	试剂型 Regant type		未加改良剂 Untreated	纳米型 Nano type	试剂型 Regant type	壳聚糖 Chitosan
$\text{Cu}_{100}\text{Cd}_5$	Cu	32.93	26.07	26.58	77.49	0.33	0.26	0.27	0.77
$\text{Cu}_{200}\text{Cd}_5$		79.31	66.37	70.83	161.30	0.40	0.33	0.35	0.81
$\text{Cu}_{100}\text{Cd}_5$	Cd	2.91	2.78	2.56	3.33	0.58	0.56	0.51	0.67
$\text{Cu}_{200}\text{Cd}_5$		3.10	3.11	2.91	3.91	0.62	0.62	0.58	0.78

2.3 改良剂对土壤酶活性的影响

在土壤系统中,酶是物质和能量转运过程中的催化剂,往往能同其它微生物一起催化土壤中污染物转化吸收至植物体内。土壤酶活性的敏感性远大于植物和动物对污染的敏感性^[13],为此测定了不同改良剂对土壤脲酶和过氧化物酶活性的影响(表2)。

表2 不同改良剂对土壤脲酶和过氧化物酶活性的影响

Tab.2 Effect of adjustment measures on soil urease and peroxidase

酶类型 Type of soil enzyme	处理 Treatment	未加改良剂 Untreated	试剂型 TiO_2 Regant TiO_2	壳聚糖 Chitosan
脲酶 Urease $\text{NH}_3 - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	Cu_0Cd_0	$72.32 \pm 3.77 \text{ Aa}$	$72.32 \pm 6.53 \text{ Aa}$	$67.45 \pm 5.10 \text{ Aa}$
	$\text{Cu}_{100}\text{Cd}_5$	$49.61 \pm 3.66 \text{ Ab}$	$53.46 \pm 7.54 \text{ Aa}$	$57.23 \pm 6.53 \text{ Ab}$
	$\text{Cu}_{200}\text{Cd}_5$	$22.03 \pm 4.36 \text{ Ac}$	$44.66 \pm 5.76 \text{ Ab}$	$28.32 \pm 5.76 \text{ Ac}$
过氧化物酶/mg Peroxidase(每g土·2h测 紫色没食子素)	Cu_0Cd_0	$1.055 \pm 0.006 \text{ Aa}$	$1.117 \pm 0.004 \text{ Ba}$	$1.122 \pm 0.004 \text{ Ca}$
	$\text{Cu}_{100}\text{Cd}_5$	$1.016 \pm 0.008 \text{ Ab}$	$1.075 \pm 0.010 \text{ Cb}$	$1.026 \pm 0.004 \text{ Bb}$
	$\text{Cu}_{200}\text{Cd}_5$	$1.026 \pm 0.004 \text{ Ab}$	$1.094 \pm 0.010 \text{ Bb}$	$1.020 \pm 0.002 \text{ Ab}$

同一纵栏中不同小字母和同一横栏中不同大写字母表示显著差异 $P \leq 0.05$ 。

Different lowercases in the same column and different majuscules in the same line mean significant differences at 0.05 lever.

在铜、镉复合污染条件下,随着土壤中铜含量的增加,土壤中脲酶活性显著降低,这与王果等^[14]的研究结果相一致;改良剂的加入未影响土壤中脲酶活性的变化。改良剂和重金属铜、镉均会影响过氧化物酶的活性;二氧化钛和壳聚糖的施入,均使土壤中过氧化物酶的活性增加。而铜、镉污染则抑制了土壤酶的活性。铜镉复合污染条件下,当土壤中铜的含量由 100 mg/kg 增加至 200 mg/kg 时,土壤过氧化物酶的活性变化不明显。说明脲酶能更好地指示土壤中铜、镉的污染。

3 结论

当壳聚糖和二氧化钛的用量为土重的 1.0% 时,土壤对铜、镉的吸附效果较好。壳聚糖可以提高土壤中铜和镉的活性,而二氧化钛则钝化了土壤中铜和镉的活性,其中锐钛型二氧化钛和试剂型二氧化钛的钝化效果差别不大。当培养时间超过 20 d,各改良剂与土壤重金属作用趋于稳定。

土壤酶的种类不同,对土壤重金属的指示作用各异,在实验条件下,相比过氧化物酶,脲酶能更好地指示土壤铜镉污染。

参考文献:

- [1] Hu G S. Adsorption kinetics of Pb^{2+} and Cu^{2+} on variable charge soils and minerals: II. equations for describing experimental data [J]. *Pedosphere*, 1993, 3(2): 161 – 172.
- [2] Xue W B, Yi A H, Zhang Z Q, et al. A new competitive adsorption isothermal model of heavy metals in soils [J]. *Pedosphere*, 2009, 19(2): 251 – 257.
- [3] 于颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较 [J]. *环境科学* 2004, 25(1): 128 – 132.
- [4] 杨智宽, 舒俊林, 刘良栋. 壳聚糖螯合剂对 Pb 污染土壤植物修复的促进作用 [J]. *农业环境科学学报* 2006, 25(1): 86 – 89.
- [5] 刘艳, 梁沛, 郭丽, 等. 负载型纳米二氧化钛对重金属离子吸附性能的研究 [J]. *化学学报* 2005, 63(4): 312 – 316.
- [6] Adel A I, Ayman A E, Ibrahim A I, et al. Heavy metal removal using $SiO_2 - TiO_2$ binary oxide: experimental design approach [J]. *Adsorption* 2008(14): 21 – 29.
- [7] 张晓萍. 不同调控措施对镉污染土壤上菊科植物生长及品质安全的影响 [D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [8] 丁园, 魏立安, 宗良纲, 等. 土壤中铜、镉植物可利用性的表征 [J]. *环境科学与技术* 2010, 33(2): 27 – 30.
- [9] 关松荫. 土壤酶及其研究法 [M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [10] 李增新, 王国明, 孟韵, 等. 壳聚糖对污染土壤中吸附态镉的提取效果研究 [J]. *安全与环境学报* 2008, 8(5): 51 – 54.
- [11] 刘良栋, 张伟安, 舒俊林, 等. 壳聚糖辅助下玉米修复铅污染土壤能力的研究 [J]. *生态毒理学报* 2006(3): 271 – 277.
- [12] Jorge C, Miranda – Trevinol, Cynthia A. Coles. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH [J]. *Applied Clay Science* 2003(23): 133 – 139.
- [13] Chen Ch L, Liao M, Huang Ch Y. Effect of combined pollution by heavy metals on soil enzymatic activities in areas polluted by tailings from Pb – Zn – Ag mine [J]. *Journal of Environmental Science* 2005, 17(4): 637 – 640.
- [14] 王涵, 王果, 林清强, 等. Cu Cd Pb Zn 对酸性耕作土壤 3 种酶活性的影响 [J]. *农业环境科学学报* 2009, 28(7): 1427 – 1433.