

## 两性修饰红薯渣对紫色土吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

李文斌, 鄢心雨, 沈蝶, 何丽华, 叶勇, 何海霞, 张义方, 陈芯怡  
(西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009)

**摘要:** 采用十二烷基二甲基甜菜碱对红薯渣(R)做两性修饰, 修饰比例分别为0、100%和200%, 将得到的3种两性修饰红薯渣( $\text{R}$ 、 $\text{100BS-R}$ 和 $\text{200BS-R}$ )以1%质量分数加入紫色土(PS)中, 制成PS(对照)、 $\text{PS}_R$ 、 $\text{PS}_{100\text{BS-R}}$ 和 $\text{PS}_{200\text{BS-R}}$ 4种混合土样。用批量处理法探究各供试土样对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附等温特征, 并考察温度、pH值和离子浓度对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响。结果表明: 各混合土样对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附等温线均符合Langmuir模型, 最大吸附量为 $99.46 \text{ mmol/kg} \sim 136.53 \text{ mmol/kg}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 吸附量呈现 $\text{PS}_{200\text{BS-R}} > \text{PS}_{100\text{BS-R}} > \text{PS}_R > \text{PS}$ 的趋势。温度和pH值升高均有利于 $\text{Cu}^{2+}$ 被吸附, 当离子浓度为 $0.1 \text{ mol/L}$ 时吸附效果最佳。

**关键词:**  $\text{Cu}^{2+}$ ; 十二烷基二甲基甜菜碱; 红薯渣; 紫色土; 两性修饰; 吸附量

中图分类号: X53 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2020)05-0060-03

## Effect of Amphipathic Modified Sweet Potato Residue on $\text{Cu}^{2+}$ Adsorption in Purple Soils

LI Wen-bin, YAN Xin-yu, SHEN Die, HE Li-hua, YE Yong, HE Hai-xia, ZHANG Yi-fang, CHEN Xin-yi  
(College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637009, China)

**Abstract:** Sweet potato residue was modified by dodecyl dimethyl betaine (BS-12) with the modification ratio of 0, 100% and 200%, respectively. 1% mass fraction of these three modified materials were added to purple soil for preparing 4 mixed soil samples: PS (Contrast),  $\text{PS}_R$ ,  $\text{PS}_{100\text{BS-R}}$  and  $\text{PS}_{200\text{BS-R}}$ . The  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption isotherm characteristic of each soil sample and the effects of temperature, pH value and ion concentration on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption were studied by batch method. The results showed the  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption isotherm of each mixed soil sample was accorded with Langmuir model. The maximum adsorption capacity ranged from  $99.46 \text{ mmol/kg}$  to  $136.53 \text{ mmol/kg}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption presented a trend of  $\text{PS}_{200\text{BS-R}} > \text{PS}_{100\text{BS-R}} > \text{PS}_R > \text{PS}$ . The increase of temperature and pH value was conducive to  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption, the adsorption was the best when ion concentration was  $0.1 \text{ mol/L}$ .

**Key words:**  $\text{Cu}^{2+}$ ; BS-12; Sweet potato residue; Purple soils; Amphoteric modification; Adsorption capacity

吸附材料的加入可以缓解土壤中重金属进入农作物的速度<sup>[1]</sup>, 故高吸附材料在土壤中的应用对于保护土壤环境具有重要意义。吸附材料具有较低修复成本、适应范围广、耐受性强的优点, 近年来黏土矿物、纤维素、生物炭等材料均被广泛应用于土壤污染的修复中<sup>[2]</sup>。研究发现, 铜污染土壤添加凹凸棒石能降低植株对铜的生物有效性<sup>[3]</sup>, 而生物炭加入土壤中可以促进污染物的生物降解<sup>[4]</sup>。农林废弃物在重金属修复方面有巨大潜

力<sup>[5]</sup>, 如香菇根和皂素废渣对土壤中重金属有一定的阻控作用等<sup>[6-7]</sup>。

为了提高材料对污染物的吸附和固定能力, 研究者均通过物理或化学方法对材料进行改性<sup>[8-9]</sup>,

收稿日期: 2019-07-08; 修订日期: 2020-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41271244); 四川省教育厅基金资助项目(18ZB0576); 四川省科技厅基金资助项目(2018JY0224); 南充市科技局基金资助项目(19YFZJ010G)

作者简介: 李文斌(1985—), 男, 陕西渭南人, 讲师, 博士, 研究方向为土壤污染修复。

其中两性修饰材料因其能够同时吸附有机物和重金属污染而被广泛应用<sup>[10-11]</sup>。红薯生产废渣可实现资源循环利用,将红薯渣进行改性并添加到紫色土中,不但可以提升紫色土对  $\text{Cu}^{2+}$  污染的吸附能力,还可以从中筛选出效果比较好的修饰材料。今以红薯渣为基础,用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰红薯渣,探究不同修饰材料的添加对紫色土吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响,并讨论其吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响因素,旨在为红薯渣应用于污染土壤改良提供理论依据。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

十二烷基二甲基甜菜碱(分析纯),天津兴光助剂厂。供试红薯渣(R)选用红薯在加工淀粉后产生的渣,淀粉质量分数为35%左右,经烘干、磨碎,过0.20 mm尼龙筛,封存备用。供试紫色土(PS)采自西华师范大学试验田,通过S布点法采集上层土样(0 cm~25 cm),充分混匀土样后,经烘干、磨碎,过0.15 mm筛,其pH值为8.08,阳离子交换量(CEC)为288.46 mmol/kg,总有机碳(TOC)质量比为16.66 g/kg,  $\text{Cu}^{2+}$  质量比为18.60 mg/kg。

### 1.2 两性修饰红薯渣的制备

称取一定量的红薯渣,按照其CEC的不同比例(质量分数0、100%和200%)计算出修饰剂的质量,然后将红薯渣加入1 L修饰剂溶液中,水浴锅60℃下恒温搅拌4 h,沉淀后以4 800 r/min离心,弃去上清液,用去离子水再离心3次,经烘干、磨碎,过0.20 mm筛,制得3种两性修饰红薯渣(R、100BS-R和200BS-R)。两性修饰剂BS-12的加入量按公式(1)计算:

$$W = m \times \text{CEC} \times M \times 10^{-6} \times R \times b^{-1} \quad (1)$$

式中:  $W$  为修饰剂的质量, g;  $m$  为土样质量, g; CEC为红薯渣的阳离子交换量, mmol/kg;  $M$  为修饰剂的摩尔质量, g/mol;  $R$  为修饰比例;  $b$  为修饰剂的质量分数, %。

### 1.3 试验设计

以PS作为对照组,分别将不同两性修饰红薯渣以1%质量分数加入PS中,经过充分混匀后制得4种混合土样PS、PS<sub>R</sub>、PS<sub>100BS-R</sub>和PS<sub>200BS-R</sub>。预试验显示  $\text{Cu}^{2+}$  在300 mg/L~400 mg/L时吸附等温线开始趋于饱和,故  $\text{Cu}^{2+}$  溶液分别设置0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L和500 mg/L标准系

列,温度为25℃,pH值为4,离子浓度为0.1 mol/L。

试验主要考虑pH值、温度和离子浓度3个环境因素。①设pH值为3、4、5和6,此时温度为20℃,离子浓度为0.1 mol/L;②设温度为10℃、20℃、30℃和40℃,此时pH值为5,离子浓度为0.1 mol/L;③设离子浓度为0.01 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L和0.5 mol/L,此时温度为20℃,pH值为5。

### 1.4 吸附试验

$\text{Cu}^{2+}$  吸附试验采用批量平衡的方法:先分别称取0.500 0 g的混合土样装于9个50 mL的具塞塑料离心管中,用移液管移取上述不同质量浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液20 mL,在25℃条件下,恒温振荡12 h。振荡结束后以4 800 r/min转速离心20 min,吸取上清液,用UV-1200型紫外可见分光光度计以二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定  $\text{Cu}^{2+}$ ,采用减差法算出  $\text{Cu}^{2+}$  的平衡吸附量。用空白试剂校正背景吸收。

### 1.5 数据处理

根据吸附等温线的趋势选择Langmuir等温式进行拟合<sup>[10]</sup>,见公式(2):

$$q = \frac{q_m \times b \times c}{1 + b \times c} \quad (2)$$

式中:  $q$  为平衡吸附量, mmol/kg;  $c$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的平衡浓度, mmol/L;  $q_m$  为土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量, mmol/kg;  $b$  为土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附表观平衡常数,用来衡量吸附的亲合力大小。

Langmuir模型中参数  $b$  是等价与平衡常数的表观吸附常数,即  $b = K_a$ ,表观热力学参数是通过  $K_a$  计算出的热力学参数。其计算方法见式(3)~(5)。

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_a \quad (3)$$

$$\Delta H = R \times \left( \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \right) \times \ln \left( \frac{K_a, T_2}{K_a, T_1} \right) \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (5)$$

式中:  $\Delta G$  为标准自由能变, kJ/mol;  $R$  为常数, 8.314 5 J/(mol·K);  $T$  为吸附温度,  $T_1 = 283.16$  K、 $T_2 = 313.16$  K;  $\Delta H$  为吸附过程焓变, kJ/mol;  $\Delta S$  为吸附过程熵变, J/(mol·K)。

采用Curvexpert 1.3拟合软件以逐步逼近的方法进行非线性拟合,用Origin 8.0软件绘图,结合SPSS 19.0统计分析软件进行试验数据显著性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同供试土样对 $\text{Cu}^{2+}$ 的等温吸附特征

不同供试混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线均呈“L”型,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量均随平衡浓度的增加而增加,并最终达到吸附饱和。在相同的平衡浓度下,对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力整体表现为  $\text{PS} < \text{PS}_R < \text{PS}_{100\text{BS}-R} < \text{PS}_{200\text{BS}-R}$  的趋势。采用 Langmuir 模型对不同供试土样吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的等温线进行拟合,相关系数均达到极显著水平,证实土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。

不同混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量  $q_m$  在 99.46 mmol/kg ~ 136.53 mmol/kg 之间,保持和吸附等温线相同的趋势,且添加吸附材料后的土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的  $q_m$  是 PS 土样的 1.02 倍 ~ 1.29 倍。吸附亲和力常数  $b$  在  $\text{PS}_R$  和  $\text{PS}_{100\text{BS}-R}$  中较小,在 PS、 $\text{PS}_{200\text{BS}-R}$  土样中较大。以上结果主要是与红薯渣及其表面修饰的 BS-12 对  $\text{Cu}^{2+}$  的络合和离子交换作用有关,红薯渣表面 BS-12 修饰比例越大,其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力越强,添加后紫色土对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量显著增加<sup>[11]</sup>。

### 2.2 温度对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附效果的影响

在 10 °C ~ 40 °C 范围内,混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量均随温度的升高而增加,呈现增温正效应,PS 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量上升了 5.86%,  $\text{PS}_R$ 、 $\text{PS}_{100\text{BS}-R}$  和  $\text{PS}_{200\text{BS}-R}$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也上升了 7.67% ~ 9.77%,增幅表现为  $\text{PS}_{200\text{BS}-R} > \text{PS}_{100\text{BS}-R} > \text{PS}_R > \text{PS}$ 。这主要是由于温度升高,  $\text{Cu}^{2+}$  的热运动速率加剧,加速了  $\text{Cu}^{2+}$  向土壤内部迁移并与土样上的阳离子进行离子交换<sup>[12]</sup>。

各混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的热力学参数见表 1。

表 1 各混合土样吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption by each mixed soil sample

供试土样	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$
	10 °C	40 °C		
PS	-19.39	-21.59	1.40	73.41
$\text{PS}_R$	-15.02	-16.81	1.82	59.47
$\text{PS}_{100\text{BS}-R}$	-16.80	-18.80	2.04	66.56
$\text{PS}_{200\text{BS}-R}$	-18.97	-21.22	2.29	75.09

由表 1 可知,在 10 °C 和 40 °C 时,供试土样吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的表现自由能  $\Delta G$  均  $< 0$ ,故该吸附过程为自发反应,且温度越高自发反应能力越强。混合土

样对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的焓变  $\Delta H$  均  $> 0$ ,故该吸附过程为吸热反应,温度升高有利于混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。各混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附熵值  $\Delta S$  均为正值,该反应为熵增反应,吸附过程混乱度较大。

### 2.3 pH 值和离子强度对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

pH 值在 3 ~ 6 之间时,混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量都随着 pH 值的增大而增加,表现出正相关,增幅呈现  $\text{PS}_{200\text{BS}-R} (22.25\%) > \text{PS}_{100\text{BS}-R} (19.77\%) > \text{PS}_R (19.09\%) > \text{PS} (16.17\%)$  的变化趋势。随着 pH 值的上升,体系中  $\text{OH}^-$  浓度增加<sup>[13]</sup>,易与  $\text{Cu}^{2+}$  形成难溶解沉淀,故在偏碱性环境下更适宜混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。

离子浓度在 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L 范围内,随着离子浓度的增加,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量呈先增加后降低的趋势,且在 0.1 mol/L 时达到最大值。这主要是由于离子浓度持续升高,  $\text{Na}^+$  浓度不断上升,与  $\text{Cu}^{2+}$  产生竞争,导致混合土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力减弱。

## 3 结语

紫色土表面吸附重金属离子后,其表面电位、电荷量和电荷密度降低,静电斥力和 zeta 电位值随之减小,从而使重金属更容易凝聚并加速沉降<sup>[14-15]</sup>。BS-12 分子结构为一个十二烷基的疏水碳链,同时含有带正电荷的季胺基和带负电的羧基亲水基团,50% CEC 的 BS-12 在红薯渣表面主要以离子交换模式修饰。BS-12 正电荷与红薯渣表面负电荷结合,使亲水端负电荷和疏水碳链暴露在 BS-12 红薯渣表面。BS-12 红薯渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附主要靠其表面修饰的 BS-12 亲水端和红薯渣本身与  $\text{Cu}^{2+}$  的离子交换作用<sup>[11]</sup>,BS-12 红薯渣加入后,紫色土对  $\text{Cu}^{2+}$  的化学吸附作用再次增强。

川渝地区红薯种植面积较大,红薯生产废渣的循环利用对于区域内环境保护具有重要意义。上述研究发现,200% BS-12 修饰红薯渣的添加更能增强紫色土对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力。温度和 pH 值升高有利于土样对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附,而离子浓度为 0.1 mol/L 时对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量达到最大值。整体考虑环境因素的影响,温度 40 °C、pH 值为 6 和离子浓度为 0.1 mol/L 条件下两性修饰红薯渣的添加可使紫色土吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的能力显著提高,可为川渝地区紫色土  $\text{Cu}^{2+}$  污染修复提供参考。

(下转第 71 页)