

改良河岸带土壤对 Cu^{2+} 吸附的环境影响机制

罗敏, 邓红艳, 易会宇, 叶勇, 胡亚菲, 李婷, 李文斌*
(西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009)

摘要: 通过添加质量比1%的生物炭(空心莲子草制备)、生物炭负载两性黏土两种材料改良川东北地区嘉陵江、渠江和涪江沿岸土壤,探索环境因素对改良土壤吸附 Cu^{2+} 的影响。结果表明:当各改良河岸土样 pH 值为5、离子强度为0.05 mol/L、温度40 °C时对 Cu^{2+} 的吸附量达到最高,最大吸附量(q_m)为85.38 mmol/kg~257.54 mmol/kg; Cu^{2+} 的吸附符合Langmuir等温吸附模型,是一个自发、吸热和熵增的过程;土壤改良效果表现为涪江>渠江>嘉陵江;土样CEC和比表面积是影响 Cu^{2+} 吸附能力的主要因素。

关键词: Cu^{2+} ; 生物炭吸附; 环境因素; 河岸土壤

中图分类号: X53 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2021)03-0068-04

Environmental Influence Mechanism of Cu^{2+} Adsorption by Amended Riverbank Soil

LUO Min, DENG Hong-yan, YI Hui-yu, YE Yong, HU Ya-fei, LI Ting, LI Wen-bin*
(College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University,
Nanchong, Sichuan 637009, China)

Abstract: The effects of environmental factors on the adsorption of Cu^{2+} by amended soil were studied by adding 1% mass ratio of biochar (prepared by *Alternanthera philoxeroides*) and biochar containing amphoteric clay to the riverbank soil along Jialing River, Qu River and Fu River in Northeast Sichuan. The results showed that Cu^{2+} adsorption capacity of each amended soil sample reached the heights when pH value of the soil was 5, ionic strength was 0.05 mol/L and temperature was 40 °C, the maximum adsorption capacity (Q_M) of Cu^{2+} ranged from 85.38 mmol/kg to 257.54 mmol/kg. The adsorption of Cu^{2+} was a spontaneous, endothermic and entropy increasing process, and was in accord with Langmuir isothermal adsorption model. The improvement effects of the amended soil were as Fu River > Qu River > Jialing River. CEC and specific surface area of the soil were the main factors affecting the adsorption capacity of Cu^{2+} .

Key words: Cu^{2+} ; Biochar adsorption; Environmental factor; Riverbank soil

养殖废水排放和粪肥施用会对土壤造成一定的Cu污染,随着长期的径流迁移最终污染河流水体^[1-2]。采用吸附能力较强的材料对污染土壤进行改良,可增强土壤对Cu的固定能力,对于土壤环境改善和面源污染治理具有一定意义。Cu在土壤中主要以阳离子形式存在,并以离子交换(受电荷影响)和静电引力(受电荷密度影响)结合在土壤黏粒上^[3],吸附材料的加入可以提升土壤对 Cu^{2+} 的固持作用。研究发现,将活性炭、麦饭石等改良材料添加到紫色土中,土样对 Cu^{2+} 的吸附量

有数倍增加^[4],同时,土壤中 Cu^{2+} 的迁移能力明显降低^[5-6]。为更大限度地提升改良材料在土壤固定污染物中的效果^[7-9],研究对材料进行二次改性。

收稿日期:2020-02-01;修订日期:2021-04-27

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)

作者简介:罗敏(1996—),女,四川成都人,本科,研究方向为土壤污染修复。

*通信作者:李文斌 E-mail: lwb062@163.com

川东北地区有涪江、嘉陵江和渠江3条流域穿过,区域内沿岸规模化畜禽养殖场的发展造成了严重的土壤 Cu^{2+} 污染,采用吸附效果较好的改性材料改良河岸带土壤,不但能够改善土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力,而且能降低 Cu^{2+} 随径流迁移进入河流的概率。今分别采用河岸带空心莲子草制备的生物炭和生物炭二次改性材料对川东北地区河岸带土壤进行改良,研究不同环境因素对 Cu^{2+} 吸附的影响,并在最佳环境条件下分析改良土样对 Cu^{2+} 的等温吸附和热力学特性,以为改良材料治理污染源污染的应用研究提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试生物炭由河岸带空心莲子草制得,将空心莲子草用去离子水洗涤后自然风干,置于烘箱内 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重,研磨、过 200 目筛,于马弗炉中 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下无氧烧制 8 h 获得。

采用天津兴光助剂厂生产的十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)作为两性表面修饰剂,pH 值为 $6.5\sim 7.5$,相对密度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时)为 1.03,活性物质质量分数为 $(50\pm 2)\%$ 。供试黏土矿物采用钠基膨润土,购于河南信阳,粒度为 400 目,使用前用水洗法提纯。

炭基两性黏土的制备:按照湿法^[10]制备 100% CEC 比例 BS-12(两性)修饰膨润土,以炭土质量比为 9:1 将两性膨润土加入生物炭,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水溶液中恒温振荡 12 h, $4\ 000\text{ r}/\text{min}$ 离心 10 min,经去离子水反复洗涤 3 次后, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干。

分别于川渝北部三江流域沿岸(距河道 50 m 以内代表性农田)选取 8 个采样点(见图 1),采集 0 cm~20 cm(表层)和 20 cm~40 cm(亚表层)土样。将采集的土样经自然风干后,去除土样中的动植物残体、石砾等杂质,研磨、过 100 目尼龙筛备用。 Cu^{2+} 污染物:采用模拟 Cu^{2+} 污染物溶液方法,通过 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)配制而成。

1.2 实验设计

将生物炭和炭基两性黏土以质量分数为 1% 添加到 8 个样点 16 份河岸土样中,经过充分混匀后得到不同改良土样进行 Cu^{2+} 吸附实验。分别称取 0.500 0 g 改良土样置于 9 个具塞塑料离心管中,依次加入不同质量浓度梯度的 Cu^{2+} 溶液各 20 mL,拧紧瓶盖,在最佳环境条件下恒温振荡 12 h,

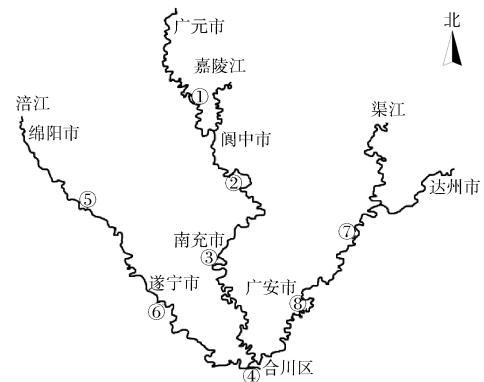


图 1 各采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

$4\ 800\text{ r}/\text{min}$ 离心 10 min,取上清液测定吸光度,用差减法计算各混合土样 Cu^{2+} 的平衡吸附量。

环境因素影响实验:①配制溶液 pH 值为 2、3、4、5 的 Cu^{2+} 溶液,称取 0.500 0 g 改良土样于塑料离心管中,分别加入不同 pH 值的 Cu^{2+} 溶液各 20 mL,拧紧管盖,恒温振荡 12 h, $4\ 800\text{ r}/\text{min}$ 离心 10 min,取上清液测定吸光度,用差减法计算各混合土样 Cu^{2+} 的平衡吸附量;②在最佳 pH 值条件下,分别配制离子强度为 0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L 和 0.5 mol/L NaCl 的 Cu^{2+} 溶液,重复上述实验;③在最佳 pH 值和离子强度下,分别设置温度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 重复上述实验。每组实验重复 3 次。

吸附等温实验:获得最佳环境条件后进行吸附等温预实验,显示 Cu^{2+} 在 $300\text{ mg}/\text{L}\sim 400\text{ mg}/\text{L}$ 时吸附等温线开始发生转折,设计 Cu^{2+} 溶液 0 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L 和 500 mg/L 共 9 个质量浓度梯度,每个处理重复 3 次实验。

1.3 数据处理

根据吸附等温线趋势选择 Langmuir 等温式进行拟合^[11],并采用 Langmuir 等温式中的参数 b 计算表观热力学参数。

采用 CurveExpert 1.4 拟合软件以逐步逼近法对吸附等温线进行非线性拟合。

2 结果与讨论

2.1 环境因素对改良河岸土吸附 Cu^{2+} 的影响

当 pH 值在 2~5 范围时,各改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量均随 pH 值的升高而增大,在 pH 值为 5

时 Cu^{2+} 吸附量最高。生物炭和炭基两性黏土改良后的河岸土对 Cu^{2+} 吸附量分别有 39.83% ~ 67.58% 和 42.98% ~ 67.70% 的增加,同等条件下炭基两性黏土改良效果更好。这主要是由于 pH 值较低时,黏土与活性炭表面的孔道被大量的 H^+ 包覆,阻碍了 Cu^{2+} 进入孔道,此时大量 H^+ 占据了材料表面的吸附位点,对 Cu^{2+} 产生了竞争吸附作用,阻碍了材料与 Cu^{2+} 之间的离子交换吸附。随着 pH 值升高,土壤的表面负电荷增加,正电荷减少,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量增大^[12]。

在 pH 值为 5,离子浓度为 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L 时,各改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量在不同离子强度下均有显著差异。随着离子强度的增大,各改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量均呈现先升高后降低的趋势,在离子强度为 0.05 mol/L 时达到最高,吸附量增幅分别为 0.35% ~ 19.12% (生物炭改良) 和 2.27% ~ 31.07% (炭基两性黏土改良)。这主要是背景离子的加入影响了吸附质与吸附剂之间的静电作用^[13]。随着溶液离子强度的增加,溶液的导电性不断提高,从而增强了改良材料对 Cu^{2+} 的静电吸附能力^[14]。不过,离子强度持续升高, Na^+ 会对 Cu^{2+} 产生竞争吸附,导致混合土样对 Cu^{2+} 的吸附作用变弱。同时,离子强度的增大还会导致土壤表面双电层被压缩,静电引力距离减小,而同性离子又相互排斥,最终阻碍了 Cu^{2+} 接近土壤表面负电荷点位^[15-16]。

在 pH 值为 5,离子浓度为 0.05 mol/L 时,各改良土样对 Cu^{2+} 的吸附均随着温度的升高而增大。当温度从 10 °C 增加到 40 °C 时,改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量增幅为 14.31% ~ 53.72%。这主要是由于温度的升高增强了 Cu^{2+} 的扩散能力^[17],以及 Cu^{2+} 在材料和土壤表面的离子交换作用和络合

能力,该过程为化学反应^[18],温度升高有利于 Cu^{2+} 的吸附。

2.2 改良河岸土对 Cu^{2+} 的等温吸附和热力学特征

采用模型拟合各土样对 Cu^{2+} 的吸附等温线,发现 Langmuir 模型拟合的相关系数均达到极显著水平 ($p < 0.01$),说明供试土样对 Cu^{2+} 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。各改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量随着平衡浓度的增大而增大,并在最佳环境条件下 (pH 值为 5,离子浓度为 0.05 mol/L,温度为 40 °C) 达到吸附饱和,吸附等温线均呈“L”型。各改良土样对 Cu^{2+} 的最大吸附量 q_m 为 85.38 mmol/kg ~ 257.54 mmol/kg。在同一平衡浓度下,涪江流域改良土样对 Cu^{2+} 的吸附能力最强,渠江流域次之,嘉陵江流域最差,且炭基两性黏土的改良效果比生物炭改良效果更好。将改良土样的理化性质和 Cu^{2+} 的最大吸附量 q_m 进行线性拟合,结果见表 1。由表 1 可知,各土样的 CEC 和比表面积 (S_{BET}) 与 q_m 呈显著或极显著正相关关系,而 TOC 与 q_m 呈中度(生物炭改良)或显著(炭基两性黏土改良)负相关关系,说明 CEC 和比表面积是决定改良土样吸附 Cu^{2+} 的关键因素。

在 10 °C 和 40 °C 条件下,各改良土样吸附 Cu^{2+} 的表现自由能 ΔG 均 < 0 ,说明 Cu^{2+} 的吸附均为自发过程,且温度越高,吸附反应自发性越强。各改良土样吸附 Cu^{2+} 的焓变均 > 0 ,说明吸附为吸热反应,主要是由改良材料对 Cu^{2+} 的离子交换(吸热)反应导致,与温度效应的结果相符。 Cu^{2+} 的吸附熵值 ΔS 均 > 0 ,吸附过程为熵增反应,说明吸附过程混乱度较高,吸附机制主要受改良材料和土壤共同影响。

表 1 土壤理化性质与 q_m 线性拟合参数

Table 1 Physicochemical properties of soil and q_m linear fitting parameters

处理	理化性质	回归方程	相关系数 r	标准差 S
生物炭改良	pH 值	$\text{pH} = 0.0001q_m + 7.44$	0.123 8	0.63
	CEC	$\text{CEC} = 0.0295q_m + 126$	0.562 9 ^①	35.58
	TOC	$\text{TOC} = -0.0074q_m + 21.5$	0.481 8	6.52
	S_{BET}	$S_{\text{BET}} = 0.0141q_m + 99.4$	0.623 3 ^②	14.47
炭基两性黏土改良	pH 值	$\text{pH} = 0.00008q_m + 7.46$	0.092 9	0.58
	CEC	$\text{CEC} = 0.0392q_m + 123$	0.670 1 ^②	31.96
	TOC	$\text{TOC} = -0.006q_m + 20.1$	0.495 1 ^①	7.75
	S_{BET}	$S_{\text{BET}} = 0.0145q_m + 100$	0.575 2 ^①	15.14

①表示自由度为 15, $r = 0.482$, 在 $p = 0.05$ 水平上显著相关;②表示自由度为 15, $r = 0.606$, 在 $p = 0.01$ 水平上显著相关。

3 结语

改良土样对 Cu²⁺ 的吸附在 pH 值为 5, 离子强度为 0.05 mol/L 和温度为 40 °C 时最佳, 在该条件下, 改良土样对 Cu²⁺ 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 最大吸附量 q_m 为 85.38 mmol/kg ~ 257.54 mmol/kg。改良效果整体表现为涪江 > 渠江 > 嘉陵江, 且炭基两性黏土改良效果更好。热力学参数表明混合土样对 Cu²⁺ 的吸附为一个自发、吸热和熵增的过程。综上所述, 畜禽养殖区河流沿岸存在较严重的 Cu 污染, 而河岸带土壤对污染物的固持能力较弱, 采用生物质复合材料对河流沿岸土壤进行改良, 为养殖区河流污染防治研究提供了参考方案。

[参考文献]

- [1] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409 - 417.
- [2] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4): 1190 - 1198.
- [3] 李文斌, 邱润, 朱浪, 等. 菌粉、草木灰对 Cu²⁺ 胁迫下牧草幼苗生长的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(5): 65 - 68.
- [4] 邓红艳, 李雪连, 李文斌, 等. 不同改良材料对紫色土吸附 Cu²⁺ 的影响[J]. 地球与环境, 2019, 47(1): 81 - 87.
- [5] HE H X, LI W B, DENG H Y, et al. Surface characteristics of a recyclable and efficient adsorption material[J]. Materials Letters, 2019, 256(11): 126658 - 126666.
- [6] 王义祥, 李波, 叶菁, 等. 生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中 Cu、Zn 的钝化作用[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1176 - 1184.

- [7] 肖芳芳, 张莹莹, 程建华, 等. 有壳聚糖/磁性生物碳对重金属 Cu(II) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1048 - 1055.
- [8] 李文斌, 邓红艳, 李雪连, 等. 菌粉、两性黏土复合活性硅酸钙对 Cu²⁺ 的吸附和阻滞影响效应[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 711 - 717.
- [9] 成杰民, 赵丛, 解敏丽. 两种有机物改性膨润土对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附-解吸研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(2): 126 - 134.
- [10] ZHANG Y F, DENG H Y, ZHU L, et al. Adsorption difference of Cu²⁺ on the compositely modified amphiphatic maifanites[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 178(2): 203 - 210.
- [11] 邓红艳, 李文斌, 郑莹, 等. 两性膨润土增强不同层次紫色土吸附 Cu²⁺ 的研究[J]. 地球与环境, 2018, 46(4): 403 - 409.
- [12] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. 土壤学报, 2003, 40(6): 845 - 851.
- [13] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997 - 1003.
- [14] EL-BAYAA A A, BADAWY N A, ALKHALIK E A. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 1204 - 1209.
- [15] 王强, 宋娇艳, 曾微, 等. 紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸持特征及影响因素[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 726 - 733.
- [16] 徐明岗, 李菊梅, 陈世宝. 共存阳离子对土壤吸附 Cu²⁺ 的影响特征[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5): 935 - 938.
- [17] 伊元荣, 郑曼迪, 杜昀聪. 粉煤灰吸附净化含铅废水实验研究[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(2): 20 - 24.
- [18] 李文斌, 谢佳, 邓红艳, 等. 不同复配修饰两性麦饭石对紫色土吸附 Cu²⁺ 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 863 - 870.

本栏目编辑 吴珊

(上接第 28 页)

- [12] 范广强, 刘建国, 陈臻懿, 等. 一套测量对流层臭氧的差分吸收激光雷达系统[J]. 中国激光, 2012, 39(11): 1 - 7.
- [13] 王馨琦, 张天舒, 裴成磊, 等. 差分吸收激光雷达监测广州市臭氧垂直分布特征[J]. 中国激光, 2019, 46(12): 271 - 279.
- [14] 王宇骏, 黄祖照, 张金谱, 等. 广州城区近地面层大气污染物垂直分布特征[J]. 环境科学研究, 2016, 29(6): 800 - 809.
- [15] 孙思思, 丁峰, 陆晓波, 等. 南京市典型臭氧污染过程的激光雷达垂直观测解析[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 60 - 63.
- [16] 黄祖照, 裴成磊, 王宇骏, 等. 2017 年广州市大气臭氧激光雷达组网观测分析[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 159 - 164.
- [17] 张金谱, 梁桂雄, 王宇骏, 等. 广州城区近地面层不同高度空气质量评价[J]. 生态环境学报, 2018, 27(7): 1234 - 1240.

- [18] 中国环境监测总站. 关于印发《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范(试行)》的通知(总站气函[2019]0785号)[EB/OL]. [2020-03-14]. http://www.cnemc.cn/gzdt/wjtz/202001/t20200101_756415.shtml.
- [19] 广东省生态环境厅. 关于发布 VOCs 在线监测系统性能比对实验结果的通知[EB/OL]. [2020-03-14]. http://gdee.gd.gov.cn/ggtz3126/content/post_2651894.html.
- [20] 王宇骏, 黄新雨, 裴成磊, 等. 广州市近地面臭氧时空变化及其生成对前体物的敏感性初步分析[J]. 安全与环境工程, 2016, 23(3): 83 - 88.
- [21] 裴成磊, 牟江山, 张英南, 等. 广州市臭氧污染溯源: 基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1615 - 1625.

本栏目编辑 谢咏梅