

李 阳,成家杨,钟 钰,等. 2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2017,45(15):248–254.
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2017.15.064

2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附性能

李 阳,成家杨,钟 钰,唐 杰

(北京大学深圳研究生院,广东深圳 518055)

摘要:以多根紫萍(*Spirodela polyrhiza*)、少根紫萍(*Landoltia punctata*)干粉为生物质吸附剂,考察 2 种浮萍干粉对水环境中镉离子(Cd^{2+})的吸附作用,探索处理含镉废水的新途径。结果表明,浮萍干粉投量、溶液初始 pH 值、吸附时间、溶液初始 Cd^{2+} 浓度是影响吸附效果的主要因素;2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附在反应开始 10 min 后达到平衡,且吸附容量均可达 50 mg/g;当浮萍干粉投加量为 0.2 g、溶液初始 pH 值为 6.8、处理溶液初始 Cd^{2+} 浓度为 50 mg/L 时,2 种浮萍干粉对镉的去除率分别达到 83.15% (少根紫萍)、95.72% (多根紫萍);两者的吸附动力学过程均可用二级速率方程进行描述,决定系数 r^2 均达到 0.999 以上;在 5~500 mg/L 浓度范围内,2 种浮萍干粉的等温吸附曲线与 Langmuir、Freundlich、Tempkin 等温吸附模型的拟合性均较好,线性拟合的 r^2 均在 0.9 以上,且通过分析模型相关参数发现,2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 具有较好的吸附效果,是一种潜在的新型生物吸附剂;此外,扫描电镜及红外光谱分析结果表明,浮萍干粉所含糖类中的羟基及酰胺中的氨基可能参与了对 Cd^{2+} 的吸附。

关键词:浮萍;生物吸附剂;镉污染;吸附机制

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2017)15–0248–06

随着现代工业的迅速发展,大量含镉(Cd)等重金属的工业废水随之产生,由于长期不规范排放,导致自然水体中重金属污染日趋严重。镉是水体中最为常见的污染重金属之一,主要来源于矿山开采、机械加工、钢铁及有色金属冶炼,具有很强的毒性和生物不可降解性,可严重危害人体健康^[1–3]。传统的镉废水处理方法是各种物理化学方法,如化学沉淀法、氧化还原法、浮选法、电解法、离子交换法、吸附法、膜分离法等^[4–6]。但这些方法在应用过程中会存在一些问题,如电化学法和膜分离法成本较高;化学沉淀法虽然成本较低但会产生大量污泥且易造成二次污染;吸附法中常用的吸附剂是活性炭,但其成本和再生费用都比较高^[7]。

近年来,生物吸附法因价格低廉、操作简单、去除率高等特点成为新兴的重金属废水处理新方法^[8]。一些农林废弃物,如果壳、花生壳、蔗渣、玉米芯、秸秆、锯末、树皮、甲壳质等吸附材料及一些水生植物,如藻、水葫芦等生物材料,被广泛应用于重金属吸附^[9–13]。一方面是因为它们具有高孔隙率和较大的比表面积,另一方面则是因为它们含有较多的吸附功能团(羟基、羧基、胺基、磷酸基等),可以通过离子交换、螯合等方式吸附重金属离子,因而具有良好的吸附性能,而且这些吸附材料来源广泛、价格低廉、无二次污染,是一类潜在的新型生物吸附材料^[14]。

浮萍是一种小型的水生开花植物,分布广泛,生长速度极

快,年产量可达 55 t/hm²^[15–17]。根据 Miretzky 等的报道,活体浮萍对重金属污染水环境具有一定的植物修复功能,但由于重金属的毒性作用,过量的重金属会导致活体浮萍生长受到抑制甚至死亡,从而限制它们对重金属离子的吸收富集^[18]。而干体浮萍由于不需营养、不受环境影响且表现出和金属更强的结合性,具有在不利于活体浮萍生存的环境条件下仍能发挥吸附重金属作用等方面的优势^[19–21]。然而,目前国内外利用浮萍干粉作为吸附剂从废水中吸附重金属的研究尚不多见。因此,本研究以多根紫萍、少根紫萍 2 种浮萍干粉为生物吸附材料,研究它们对水体中 Cd^{2+} 的吸附效果,同时探究它们的等温吸附特征及动力学特征,为开发浮萍干粉作为一种新的生物吸附材料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本试验以从安徽省巢湖市采集来的 2 种浮萍,即多根紫萍和少根紫萍^[22]为研究对象。采集的浮萍样品经自来水清洗除去污垢和杂质后,放在稀释 10 倍的 Hoagland 培养液[680.0 mg/L KH_2PO_4 、1 515.0 mg/L KNO_3 、1 180.0 mg/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、492.0 mg/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、2.85 mg/L H_3BO_3 、3.62 mg/L $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.22 mg/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.08 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.12 mg/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、3.0 mg/L 酒石酸]中培养 2 周,设置光照培养箱温度为 25℃,光照度为 7 000 lx,光—暗周期为 16 h—8 h,使其尽快适应实验室环境。待生物量扩大后,挑选健康植株,用超纯水冲洗 3 次,最后于 60℃烘箱中烘干过夜。烘干后的样品用粉碎机粉碎,最后过国家标准 60 目筛,于干燥器中备用。

1.2 试剂

试验所用试剂 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、NaOH、HCl 均为分析纯,试验过程所用水均为超纯水。

收稿日期:2016–03–30

基金项目:国家自然科学基金(编号:81130070);公益性行业(海洋)科研专项(编号:201305022);深圳市海外高层次人才创新创业专项基金(编号:KQXC201405211502553)。

作者简介:李 阳(1990—),女,内蒙古鄂尔多斯人,硕士研究生,研究方向为生物能源工程。E-mail:sunshinein@sz.pku.edu.cn。

通信作者:唐 杰,博士,助理研究员,主要从事生物质开发与利用相关研究工作。E-mail:tangjie@pku.edu.cn。

1.3 仪器

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP, Optima 5300DV, PerkinElmer); 傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet 6700, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 扫描电子显微镜 (Inspect F, 美国 FET 公司); 比表面积与孔隙度分析仪 (TriStar 3000, 美国 Micromeritics 公司); 离心机 (ST16R, 美国 Thermo Scientific 公司); 恒温摇床 (IS - RDS3, 美国 IncuShaker 公司); 高速多功能粉碎机 (XY - 250, 浙江省永康市松青五金厂); 鼓风干燥箱 (ZRD - A7230, 上海智城分析仪器制造有限公司); pH 计 (PHS - 3C +); 超纯水系统 (Milli - Q, 美国 Millipore 公司)。

1.4 试验方法

1.4.1 吸附试验方法 本试验主要研究干粉投量 (1 ~ 20 g/L)、溶液初始 pH 值 (2 ~ 7)、溶液初始 Cd^{2+} 浓度 (5 ~ 500 mg/L) 以及吸附时间 (15 ~ 400 min) 对浮萍干粉吸附 Cd^{2+} 的影响。具体步骤: 分别取 50 mL 已知浓度的 Cd^{2+} 溶液置于 250 mL 锥形瓶中, 加入一定量的浮萍干粉后, 按不同的试验条件置于恒温摇床中振荡吸附。吸附后静置 30 s, 取上清液用定量滤纸过滤, 滤液用电感耦合等离子体 (ICP) 法测定。以上试验均作 2 次平行。

溶液中 Cd^{2+} 吸附率和干浮萍吸附容量分别按公式 (1) 和公式 (2) 计算:

$$R = (1 - C_e/C_0) \times 100\%; \quad (1)$$

$$Q = (C_0 - C_e) \times V/m_0. \quad (2)$$

式中: R 为 Cd^{2+} 吸附率 (%); Q 为吸附容量, 即单位质量干浮萍吸附量 (mg/g); C_0 为吸附前溶液中 Cd^{2+} 的质量浓度 (mg/L); C_e 为吸附后溶液中 Cd^{2+} 的质量浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为浮萍干质量 (g)。

1.4.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响 Cd^{2+} 初始质量浓度为 20 mg/L, 溶液的 pH 值在 6.8 左右, 每瓶分别投加浮萍干粉 0.05、0.10、0.20、0.50、0.80、1.00 g, 25 °C 下以 150 r/min 振荡吸附 3.5 h, 然后按吸附试验方法中所给步骤考察吸附剂投加量对吸附量的影响。

1.4.3 吸附等温试验 分别设置 Cd^{2+} 初始质量浓度为 5、10、20、50、100、200、400、500 mg/L, 溶液的初始 pH 值在 6.8 左右, 投加浮萍干粉 0.2 g, 25 °C 下以 150 r/min 振荡吸附 3.5 h, 然后按“1.4.1”节吸附试验方法中所给步骤考察等温吸附特性。

吸附等温线是衡量吸附剂吸附能力的标准之一, 常用来描述等温吸附过程的模型有 Langmuir、Freundlich、Tempkin 等^[23-24], 如公式 (3) ~ (5) 所示:

Langmuir 等温式:

$$C_e/Q_e = 1/(bQ_m) + C_e/Q_m; \quad (3)$$

Freundlich 等温式:

$$\ln Q_e = \ln k + n \ln C_e; \quad (4)$$

Tempkin 等温式:

$$Q_e = a + b \ln C_e. \quad (5)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量 (mg/g); C_e 为溶液中吸附平衡时的 Cd^{2+} 质量浓度 (mg/L); Q_e 为平衡时的吸附量 (mg/g), 通过检测分析得到, 而非通过公式 (2) 计算所得; k 为平衡常数; n 、 a 、 b 均为常数。分别用上述 3 种等温线方程拟合本试验中所得到的吸附平衡数据。上述 3 个方程均是通过变形后得到的

线性方程。

1.4.4 吸附动力学试验 Cd^{2+} 初始质量浓度为 20 mg/L, 溶液的初始 pH 值在 6.8 左右, 投加浮萍干粉 0.2 g, 25 °C 下以 150 r/min 分别振荡吸附 15、30、60、100、200、400 min, 然后按“1.4.1”节吸附试验方法中所给的步骤考察吸附动力学特性。

描述离子吸附动力学的方程主要有 Lagergren 一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、粒子扩散方程以及双常数方程等, 如公式 (6) ~ (10) 所示:

Lagergren 一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{ad} t; \quad (6)$$

Lagergren 准二级动力学方程:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + Q_e; \quad (7)$$

Elovich 方程:

$$Q_t = A + K_1 \ln Q_e; \quad (8)$$

粒子扩散方程:

$$Q_t = K_p t^{0.5} + C; \quad (9)$$

双常数方程:

$$\ln Q_t = \ln a + k_s \ln t. \quad (10)$$

式中: t 为吸附时间 (min); Q_e 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻浮萍对重金属的吸附量 (mg/g); k_{ad} 为一级动力学吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]; K_p 为颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg}/(\text{min}^{0.5} \cdot \text{g})$]; k_s 、 K_1 为吸附速率常数; A 、 C 、 a 为常数。

1.4.5 溶液初始 pH 值对吸附性能的影响 Cd^{2+} 初始质量浓度为 20 mg/L, 投加浮萍干粉 0.2 g, 溶液的 pH 值分别设为 2、3、4、5、6、7, 25 °C 下以 150 r/min 振荡吸附 3.5 h, 然后按“1.4.1”节吸附试验方法中所给步骤考察溶液 pH 值对平衡吸附量的影响。

1.5 数据统计与分析

试验得到的数据用 Origin 8.6 和 SPSS 17.0 软件进行统计分析, 试验结果均用平均值表示。

2 结果与分析

2.1 干浮萍投加量的影响

2 种供试浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附情况随投加量变化曲线见图 1。可以看出, 当浮萍干粉投加量从 0.05 g 增加到 0.20 g 时, 少根紫萍、多根紫萍对 Cd^{2+} 的吸附容量分别从 11.46、15.90 mg/g 下降到 3.75、4.47 mg/g; 吸附率分别从 57.32% 上升到 74.96%、从 79.48% 上升到 89.36%。即随着浮萍干粉投量的逐渐增加, Cd^{2+} 的吸附容量均逐渐减少而吸附率逐渐提高。这可能是因为浮萍干粉的增加使得吸附体系中的活性位点增加, 增加的活性位点可以吸附更多的 Cd^{2+} , 因此溶液中 Cd^{2+} 吸附率提高; 但体系中 Cd^{2+} 总量不变, 因此单位质量干浮萍吸附的 Cd^{2+} 量减少, Cd^{2+} 的吸附容量逐渐减少。此外, 上述结果表明, 多根紫萍对溶液中 Cd^{2+} 的吸附和去除能力强于少根紫萍, 投量 1.0 g 时多根紫萍、少根紫萍吸附率分别达到了 88.66%、80.21%。综合考虑, 浮萍干粉吸附 Cd^{2+} 的最佳投量为 0.2 g。

2.2 初始 Cd^{2+} 浓度的影响

不同 Cd^{2+} 质量浓度下供试的 2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸

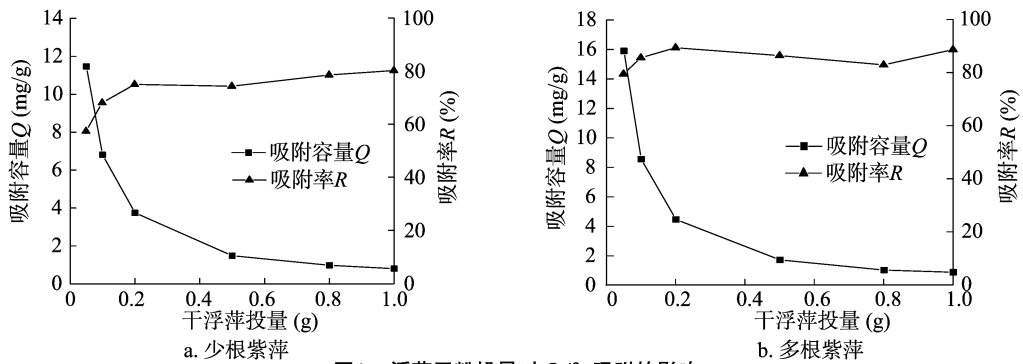


图1 浮萍干粉投量对 Cd^{2+} 吸附的影响

附效果如图 2 所示。可以看出,浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附量与其平衡液质量浓度密切相关,2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附容量均表现为随着 Cd^{2+} 溶液质量浓度的增大而增大。当 Cd^{2+} 溶液的质量浓度从 5 mg/L 增加到 200 mg/L 时,浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附容量几乎呈直线上升,而随着 Cd^{2+} 浓度的继续增大,吸附容量增长趋于平缓。这可能是由于被占据点位的增加使得吸附点位之间静电力的相互作用增强,导致干粉对金属离子的亲和力减弱^[25-26]。由图 2 还可以看出,当浮萍干粉投加量为 0.2 g,溶液 pH 值为 6.8,处理溶液初始 Cd^{2+} 浓度为

50 mg/L 时,2 种浮萍干粉对镉的去除率分别达到 83.15%、95.72%。试验结果还表明,初始浓度 500 mg/L 时 2 种干粉的吸附容量均达到了 50 mg/g,与其他种类的浮萍干粉,如青萍 (*Lemna aequinoctialis*,对 Cd^{2+} 的吸附容量为 32.98 mg/g)、小浮萍 (*Lemna minor*,对 Cd^{2+} 的吸附容量为 3.71 mg/g),以及其他生物吸附剂,如水稻秸秆(对 Cd^{2+} 的吸附容量为 13.89 mg/g)^[27] 相比,少根紫萍和多根紫萍具有较大的吸附容量,适宜用作生物吸附剂材料。

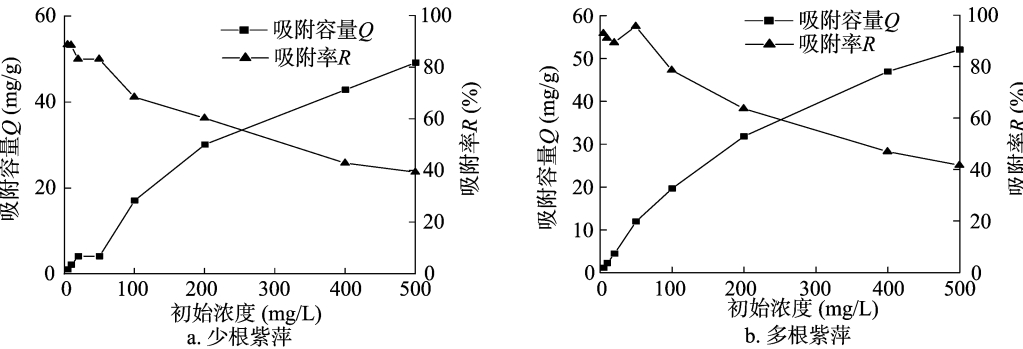


图2 初始 Cd^{2+} 浓度对 Cd^{2+} 吸附的影响

分别用 Langmuir 方程、Freundlich 方程、Tempkin 方程对试验结果进行拟合,其结果如表 1 所示。Langmuir 方程、Freundlich 方程、Tempkin 方程都能很好地表征 2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附特征,决定系数分别达到 0.978 1、0.962 0、0.924 4(少根紫萍);0.987 5、0.984 6、0.943 2(多根紫萍)。根据 Langmuir 方程,2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 饱和吸附量的大小顺序为多根紫萍>少根紫萍。Langmuir 方程中的 b 与 Q_m 的乘积可以反映吸附剂对重金属离子的最大缓冲容量 ($\text{MBC} = b \times Q_m$),吸附剂对重金属离子的饱和吸附量越大,其最大缓

冲容量也越大。计算表明,少根紫萍、多根紫萍 2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的 MBC 分别为 1.34、1.53 g/L。Freundlich 方程中的 n 值可作为评价土壤对重金属离子吸附作用强弱的指标^[28-29], n 值越大,则表示吸附剂对重金属离子吸附作用力愈强。计算得出,少根紫萍、多根紫萍 2 种浮萍干粉吸附 Cd^{2+} 的 n 值均约为 0.6,吸附效果较好。综合以上试验结果表明,2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附作用力排序为多根紫萍>少根紫萍。

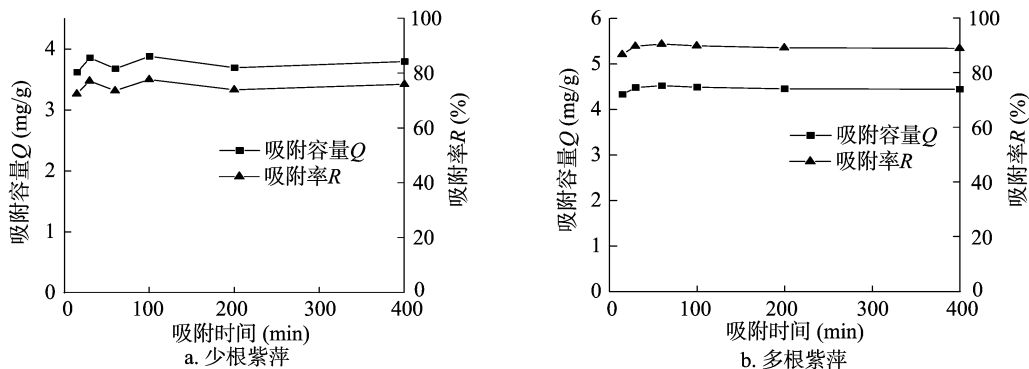
表 1 不同等温线方程的拟合结果

等温线方程	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Tempkin 方程		
	b	Q_m (mg/g)	r^2	k	n	r^2	a	b	r^2
少根紫萍	0.025 5	52.631 6	0.978 1	1.395 4	0.579 3	0.962 0	-0.645 3	7.561 1	0.924 4
多根紫萍	0.027 8	54.945 1	0.987 5	1.517 6	0.561 4	0.984 6	2.032 1	7.823 1	0.943 2

2.3 吸附平衡时间

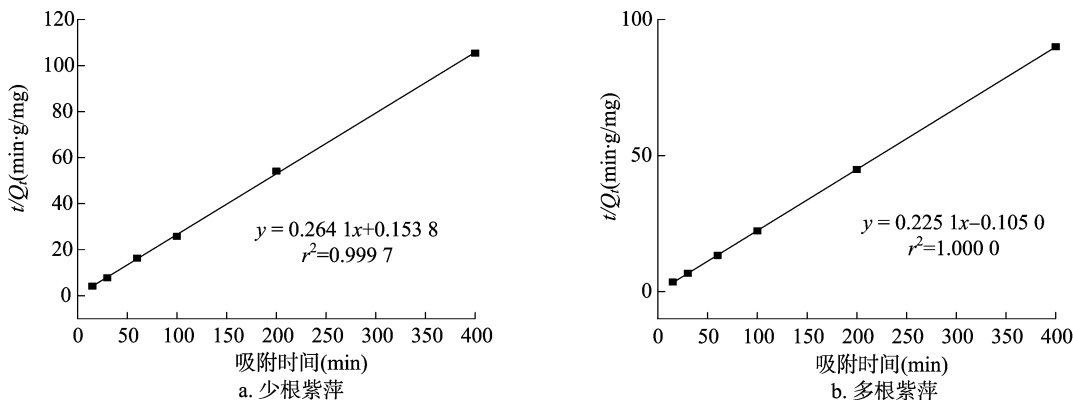
2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附随时间的变化趋势如图 3 所示。在试验开始 15 min 内,少根紫萍、多根紫萍对 Cd^{2+} 的吸附率分别达到 72.40%、86.64%,且从 15~400 min,二者对 Cd^{2+} 的吸附容量和吸附率均无明显变化,说明浮萍干粉对

Cd^{2+} 的吸附速度很快,60 min 后吸附基本达到平衡。分别用 Lagergren 一级方程、准二级方程、Elovich 方程、粒子扩散方程、双常数方程等动力学方程描述干浮萍对 Cd^{2+} 的吸附过程发现,浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附非常符合二级吸附速率方程,拟合的 r^2 达到 1,一致性非常高;而少根紫萍、多根紫萍从试

图3 2种浮萍的 Cd^{2+} 吸附容量及吸附率随时间的变化

验获得的平衡吸附容量分别为 3.80、4.45 mg/g, 与由拟合方程得到的平衡吸附容量 ($Q_e = 3.79$ 、4.44 mg/g) 基本吻合, 而

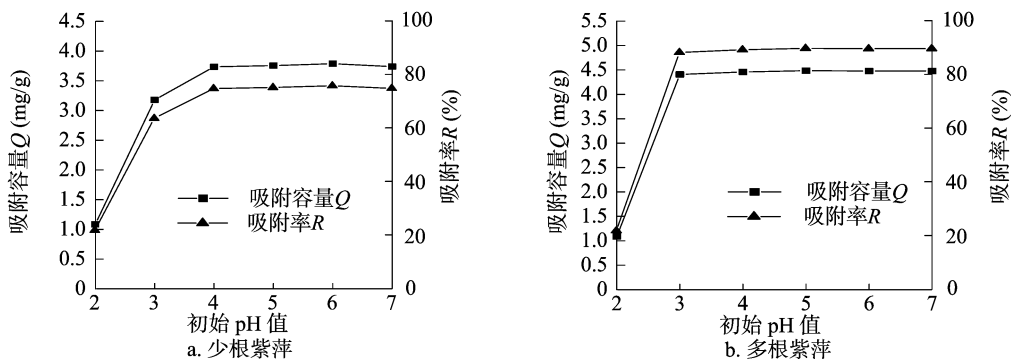
其余吸附动力学的拟合 r^2 均低于 0.3。因此, 浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附遵循二级吸附速率方程, 其拟合曲线如图 4 所示。

图4 吸附去除 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线

2.4 溶液初始 pH 值的影响

pH 值对生物材料吸附重金属具有很大的影响^[30]。2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附随初始 pH 值的变化趋势如图 5 所示。可以看出, 当初始 pH 值从 2 增加到 3 时, 2 种浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附容量和吸附率明显增加; 当初始 pH 值从 3 增加到 7 时, 多根紫萍对 Cd^{2+} 的吸附容量和吸附率基本保持不变; 少根紫萍在初始 pH 值从 4 增加到 7 时对 Cd^{2+} 的吸附容量和吸附率基本保持不变。这可能是由于高初始 pH 值条件

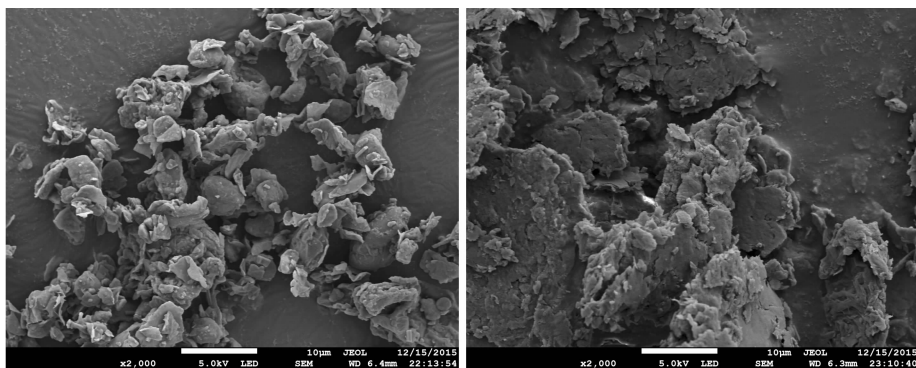
下, Cd^{2+} 在溶液中的形态发生了变化, 并可能产生 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀; 而低初始 pH 值条件下, 溶液中过量的 H^+ 、 H_3O^+ 与 Cd^{2+} 竞争阴离子吸附位点, 致使 Cd^{2+} 对金属离子的吸附能力降低^[31-32]。因此, 初始 pH 值过高或过低都会影响浮萍干粉对 Cd^{2+} 的吸附, 应使其在适宜的 pH 值 (4~7) 范围内进行吸附。

图5 溶液初始 pH 值对吸附 Cd^{2+} 的影响

2.5 浮萍干粉的物理化学特性及电镜分析

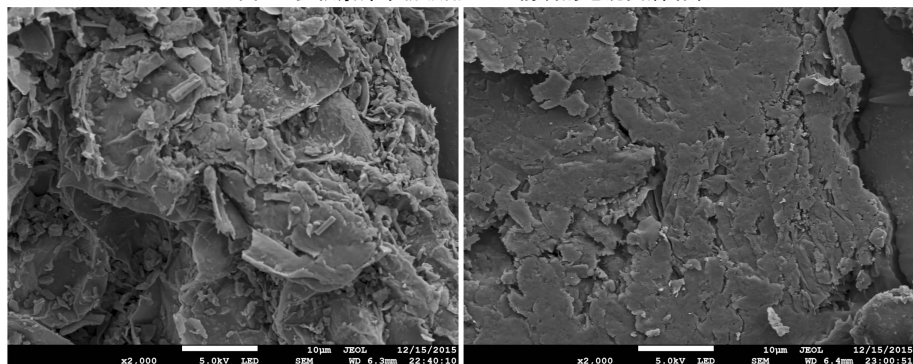
经 TriStar 3020 比表面积与孔隙度分析仪测得少根紫萍、多根紫萍的比表面积分别为 2.327、1.959 m^2/g , 总孔体积分别为 0.006 124、0.004 408 cm^3/g , 孔径分别为 10.525 2、9.002 4 nm。

浮萍干粉吸附 Cd^{2+} 前后的扫描电镜结果如图 6、图 7 所示。吸附前少根紫萍表面粗糙, 呈疏松、卷曲的片层状, 具有很多的褶皱与凹坑 (图 6-a), 这些特点使得浮萍干粉有利于暴露活性官能团对 Cd^{2+} 进行吸附^[33]。与少根紫萍表面的褶皱与凹坑不同, 多根紫萍吸附前表面更多地呈疏松、卷曲的棒



a. 吸附前

b. 吸附后

图6 少根紫萍干粉吸附 Cd^{2+} 前后的电镜扫描结果

a. 吸附前

b. 吸附后

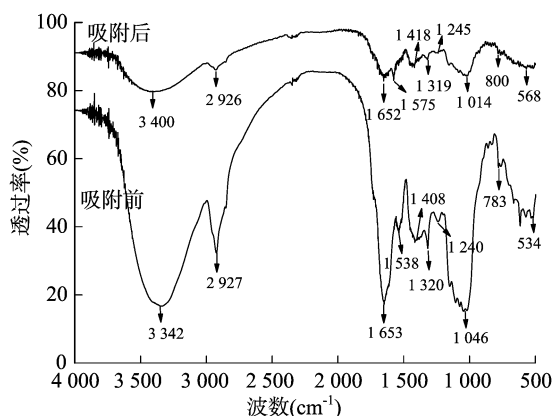
图7 多根紫萍干粉吸附 Cd^{2+} 前后的电镜扫描结果

状结构(图7-a)。吸附 Cd^{2+} 后少根紫萍和多根紫萍表面均呈大小不一的团块状,变得比较密实,有可能是发生化学吸附的缘故,使其形态发生变化。

2.6 红外分析

少根紫萍、多根紫萍吸附 Cd^{2+} 前后的红外光谱 (FTIR) 谱结果分别如图8、图9所示。下面以少根紫萍为例,说明浮萍干粉吸附 Cd^{2+} 前后的变化。如图8所示,天然浮萍在 $3\,342\text{ cm}^{-1}$ 处有1个强且宽的吸收峰,是羟基伸缩振动峰,吸附后由 $3\,342\text{ cm}^{-1}$ 移至 $3\,400\text{ cm}^{-1}$,表明 Cd^{2+} 被吸附后细胞表面的氢键减弱,且化学吸附起了一定作用,可能是少根紫萍中的羟基基团与 Cd^{2+} 发生配位反应所致。 $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是饱和 C—H 键的伸缩振动吸收峰,主要来自细胞壁中蛋白质、纤维素、果胶等组织成分,吸附前后无明显变化,说明 — CH_3 或 — CH_2 — 并没有参与吸附过程。图8中 $1\,653$ 、 $1\,538\text{ cm}^{-1}$ 处的2个强吸收峰是蛋白质的特征红外光谱^[34], $1\,653\text{ cm}^{-1}$ 对应于酰胺 I, 吸附 Cd^{2+} 后峰强变弱,说明蛋白质对浮萍干粉吸附 Cd^{2+} 有一定的作用; $1\,538\text{ cm}^{-1}$ 对应于酰胺 II 中的仲酰胺,吸附后透过率明显降低,说明吸附后仲酰胺增多; $1\,408\text{ cm}^{-1}$ 对应的峰是伯酰胺的 $\nu\text{C}=\text{N}$, 吸附后透过率明显提高,表明吸附后伯酰胺减少,这可能是因为 Cd^{2+} 与 — $\text{CO}-\text{NH}_2$ 反应生成仲酰胺导致的; $1\,240\text{ cm}^{-1}$ 附近是酰胺 III, 由 C—N 键的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动引起,或由 $\text{P}=\text{O}$ 与 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动或羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动引起。 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 出现的强吸收峰为伯醇的 $\nu\text{C}-\text{O}$ 特征峰,吸附后红移至 $1\,014\text{ cm}^{-1}$, 也说明吸附反应过程中有羟基基团的参与; $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰反映出浮萍细胞壁上的多

糖信息,从图8中可以看出, 783 、 534 cm^{-1} 处的吸收峰吸附后分别蓝移至 800 、 568 cm^{-1} 处。以上结果表明,糖类中的某些基团可能与浮萍干粉吸附重金属有关。综合考虑少根紫萍和多根紫萍吸附 Cd^{2+} 前后的红外谱图可以得出,糖类中的羟基及酰胺中的氨基是浮萍干粉吸附、络合、螯合金属离子的主要活性基团。

图8 少根紫萍吸附 Cd^{2+} 前后的红外谱

3 结论与讨论

根据以上试验结果得出以下4点结论:(1)影响少根紫萍和多根紫萍对 Cd^{2+} 吸附的因素主要包括干粉投量、溶液初始 pH 值、吸附时间、溶液初始 Cd^{2+} 浓度。试验结果表明,2种浮萍干粉的吸附容量均可达 50 mg/g 。且当浮萍干粉的投加量为 0.2 g 、溶液 pH 值为 6.8 、处理溶液初始 Cd^{2+} 浓度为

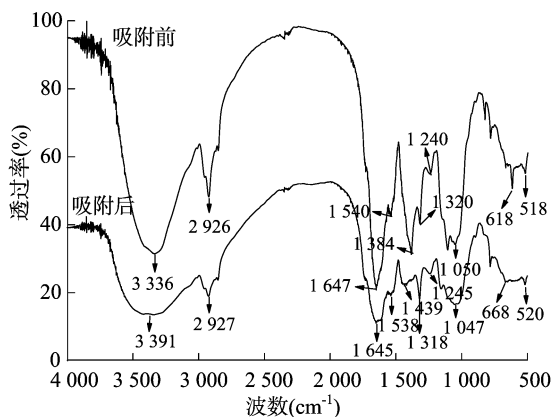


图9 多根紫萍吸附 Cd^{2+} 前后的红外谱

50 mg/L 时,少根紫萍、多根紫萍对 Cd^{2+} 的吸附率分别达到 83.15%、95.72%。(2)少根紫萍和多根紫萍对 Cd^{2+} 的吸附过程由快速与慢速 2 个阶段组成,均可以用准二级速率方程进行描述,其相关系数为 0.999 以上,且在 10 min 时已达到吸附平衡,吸附速率极快,吸附过程中发生了表面络合吸附反应。在 5 ~ 500 mg/L 浓度范围内,其平衡吸附行为与 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合性均较好,相关系数在 0.9 以上,其吸附行为表现为既有单分子层吸附,也有多分子层特征吸附。(3)红外分析表明,浮萍干粉中糖类化合物的羟基及酰胺化合物中的氨基是参与吸附的主要活性基团,吸附机制包括物理吸附和化学吸附。(4)少根紫萍和多根紫萍干粉对 Cd^{2+} 具有较好的吸附性能,是一种潜在的新型生物吸附剂。

参考文献:

- [1] 刁维萍,倪吾钟,倪天华,等. 水环境重金属污染的现状及其评价[J]. 广东微量元素科学,2004,11(3):1-5.
- [2] 王海东,方凤满,谢宏芳. 中国水体重金属污染研究现状与展望[J]. 广东微量元素科学,2010,17(1):14-18.
- [3] 李琳,杨旭. 重金属废水处理技术及其发展方向[J]. 农业与技术,2010,30(2):61-63.
- [4] Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents; biosorption for the next century[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(S2/S3):203-216.
- [5] 范力,张建强,程新,等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(1):30-33.
- [6] 邹照华,何素芳,韩彩芸,等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2010,30(6):17-21.
- [7] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water; a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97(1/2/3):219-243.
- [8] Mungasavalli D P, Viraraghavan T, Jin Y C. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: batch and column studies[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2007, 301(1/2/3):214-223.
- [9] Chao H P, Chang C C. Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents[J]. Adsorption, 2012, 18(5/6):395-401.
- [10] Ibrahim H S, Ammar N S, Soyak M, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using dried water hyacinth as a biosorbent[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 96:413-420.
- [11] 梁莎,冯宁川,郭学益. 生物吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(3):13-17.
- [12] Bulgariu D, Bulgariu L. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, 103(1):489-493.
- [13] Ngah W S W, Hanafiah M A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):3935-3948.
- [14] 王家强. 生物吸附法去除重金属的研究[D]. 长沙:湖南大学,2010.
- [15] Appenroth K J, Borisjuk N, Lam E. Telling duckweed apart: genotyping technologies for the *Lemnaceae*[J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2013, 19(1):1-10.
- [16] Les D H, Landolt E, Crawford D J. Systematics of the *Lemnaceae* (duckweeds): inferences from micromolecular and morphological data[J]. Plant Systematics and Evolution, 1997, 204(3/4):161-177.
- [17] 于昌江,朱明,马玉彬,等. 新型能源植物浮萍的研究进展[J]. 生命科学,2014(5):458-464.
- [18] Miretzky P, Saralegui A, Fernandez C A. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes[J]. Chemosphere, 2006, 62(2):247-254.
- [19] Fourest E, Canal C, Roux J C. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation[J]. Fems Microbiology Reviews, 1994, 14(4):325-332.
- [20] Kratochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals[J]. Trends in Biotechnology, 1998, 16(98):291-300.
- [21] Benhima H, Chiban M, Sinan F, et al. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2008, 61(1):10-6.
- [22] Tang J, Li Y, Ma J, et al. Survey of duckweed diversity in Lake Chao and total fatty acid, triacylglycerol, profiles of representative strains[J]. Plant Biology (Stuttgart), 2015, 17(5):1066-1072.
- [23] 倪吾钟,龙新宪,杨肖娥. 菜园土壤镉吸附-解吸特性的研究[J]. 广东微量元素科学,2000,7(10):11-15.
- [24] 徐明岗. 土壤离子吸附 I. 离子吸附的类型及研究方法[J]. 中国土壤与肥料,1997(5):3-7.
- [25] Al-Asheh S, Duvnjak Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 56(S1/S2):35-51.
- [26] Gupta V K, Rastogi A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1):407-414.
- [27] Chen L C, Fang Y, Jin Y L, et al. Biosorption of Cd^{2+} by untreated dried powder of duckweed *Lemna aequinoctialis*[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 53(1):183-194.
- [28] 刘继芳,曹翠华,蒋以超,等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 II. 铜与镉在褐土中竞争吸附动力学[J]. 中国土壤与肥料,2000(3):30-101.
- [29] 于颖,周启星,王新,等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究[J]. 应用生态学报,2003,14(5):761-765.

夏 栋,蔡崇法,龙 莉,等. 鄂东南花岗岩区不同崩岗侵蚀程度的农田土壤质量评价[J]. 江苏农业科学,2017,45(15):254-258.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.15.065

鄂东南花岗岩区不同崩岗侵蚀程度的农田土壤质量评价

夏 栋¹, 蔡崇法², 龙 莉³, 丁树文², 邓羽松²

(1. 三峡大学水利与环境学院,湖北宜昌 443002; 2. 华中农业大学资源与环境学院,湖北武汉 430070;
3. 四川省水利科学研究院,四川成都 610072)

摘要:崩岗侵蚀是我国南方花岗岩区最主要的侵蚀类型,造成该地区严重的水土流失,导致农田沙化严重,土壤质量下降。开展崩岗侵蚀对农田土壤质量的影响程度研究,能够拓宽对崩岗侵蚀对农田质量危害的认识以及为沙化农田质量的改良提供依据。以湖北省通城县不同崩岗侵蚀影响程度下(强影响区、弱影响区、无影响区)的水田、旱地土壤为研究对象,通过室内试验分析其土壤理化性质,并采用等级评价方法评价不同崩岗侵蚀影响程度下农田的土壤质量。结果表明,水田和旱地的砾石、沙粒含量均表现为强影响区>弱影响区>无影响区,粉粒和黏粒含量则表现相反,而土壤的容重则呈现不规则的变化,旱地的饱和导水率相对高于水田的;不同影响区水田和旱地土壤均呈不同程度的酸性,水田土壤有机质含量、碱解氮含量、有效磷含量、速效钾含量以及阳离子交换量均表现为无影响区>弱影响区>强影响区,但受耕作年限以及种植作物的影响,旱地则表现为无影响区>强影响区>弱影响区。不同影响区农田受崩岗侵蚀影响等级系数 H 、物理性质等级系数 F 、化学肥力性质等级系数 P 以及农田质量等级系数 A 总体上均表现为无影响区>弱影响区>强影响区。系数值越大,表明农田受崩岗侵蚀影响程度越小,说明本研究提出的评价方法与结论能较好地反映出农田受崩岗侵蚀影响的效应。

关键词:崩岗侵蚀;农田;土壤质量评价;花岗岩区;鄂东南;侵蚀类型;等级评价;容量;导水率

中图分类号: S157 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)15-0254-05

崩岗是指在水力和重力共同作用下山坡土体受破坏而崩塌和冲刷的侵蚀现象^[1],也是华南地区水土流失严重的表现特征^[2]。尤其是花岗岩风化壳发育地区,崩岗分布较多且密集,因此造成严重的土壤侵蚀和水土流失。崩岗侵蚀量大,单个崩岗区土壤侵蚀模数可达 21.0 万~37.5 万 t/(km²·年)^[3],其产沙量和危害程度远大于面蚀和沟蚀。崩岗侵蚀所产生的大量泥沙由沟道排出,变良田为沙砾裸露的沙渍地,流出黄泥水沉积形成新覆盖层,致使原来熟化的耕作层被淤埋,变高产田为低产田,造成农田质量下降^[4-5]。因此,开展崩岗侵蚀对农田土壤质量的影响程度研究,能够拓宽对崩岗侵蚀对农田质量危害的认识以及为沙化农田质量的改良提供依据。针对崩岗侵蚀的研究当前主要集中在崩岗的调查^[6]、

成因与形成机理^[7-10]、岩土特性^[11-12]、崩岗的危害及防治^[13-16]等方面,对崩岗下游洪积扇区农田的研究则仅限于土壤质地及泥沙来源^[17]、养分状况^[18-19]等方面。邓羽松等对赣县崩岗洪积扇土壤理化性质在空间分布上的分异规律进行研究,结果指出由扇顶到扇缘,土壤砾石和沙粒质量分数均逐渐减少,粉粒和黏粒质量分数则逐渐增加,土壤肥力也随之呈显著增加趋势^[18]。关于不同崩岗侵蚀影响程度下农田土壤理化性质的特点以及农田质量评价,当前则鲜有报道。本研究以湖北省通城县不同崩岗侵蚀影响程度(强影响区、弱影响区和无影响区)下的农田(水田、旱地)土壤为研究对象,分析其土壤理化性质以及评价其土壤质量,结合评价方法分析崩岗侵蚀对农田土壤质量的影响程度,旨在为崩岗侵蚀区农田土壤质量的提升以及对农田的合理利用提供理论和实践依据,同时为农田质量恢复技术的提出奠定理论基础。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究地概况

通城县位于鄂东南,湘、赣、鄂交界处幕阜山北麓,地跨东

收稿日期:2016-03-25

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2011BAD31B04)。

作者简介:夏 栋(1985—),男,湖北黄冈人,博士,讲师,主要从事崩岗侵蚀与生态恢复的研究。E-mail:xiadong2015@ctgu.edu.cn。

通信作者:蔡崇法,博士,教授,主要从事土壤侵蚀与水土保持研究。E-mail:cfcfai@mail.hzau.edu.cn。

[30]陈兰钗,方 扬,靳艳玲,等. 浮萍(*Lemna aequinoctialis*)干粉对 Pb²⁺ 的吸附[J]. 应用与环境生物学报,2013,19(6):1046-1052.

[31] Davis T A, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae[J]. Water Research,2003,37(18):4311-4330.

[32] Salvado A P A, Campanholi L B, Fonseca J M, et al. Lead (II)

adsorption by peach palm waste [J]. Desalination and Water Treatment,2012,48(1/2/3):335-343.

[33]陈云嫩. 废麦糟生物吸附剂深度净化水体中砷、镉的机理及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.

[34]韦星任. 浮萍在几种重金属污染水环境植物修复中的应用潜力[D]. 南宁:广西大学,2010.