

不同改良材料对铜的吸附-解吸特性研究

章菁熠^{1,2}, 梁晶^{2*}, 方海兰², 郝冠军², 吕子文², 柏营³

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.上海市园林科学研究所, 上海 200232; 3.上海申迪园林投资建设有限公司, 上海 201205)

摘要:用一次平衡实验法进行腐植酸、草炭、绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和上海灰潮土对 Cu^{2+} 吸附解吸特性的研究。结果表明:在相同 pH 条件下,所有材料对 Cu^{2+} 的吸附量随平衡液中 Cu^{2+} 浓度的增加而增大,其等温吸附曲线均能较好地用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合。 Cu^{2+} 初始浓度较小时,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭对 Cu^{2+} 的吸附量不受 pH 的影响; Cu^{2+} 初始浓度较大时,供试材料对 Cu^{2+} 吸附量具有随 pH 值增加而增加的趋势,但随着 pH 的增加,供试材料对 Cu^{2+} 的解吸率呈逐渐降低的趋势。腐植酸和灰潮土对 Cu^{2+} 的吸附量随 pH 的增加有逐渐增大的现象,其解吸率则随 pH 增加先增大后减小。各供试材料中,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭对重金属铜的吸附固定能力最强,环境调节控制能力最佳,对 Cu^{2+} 的吸附容量大小顺序为绿化植物废弃物>活化绿化植物废弃物>草炭>腐植酸>灰潮土。绿化植物废弃物可以替代草炭用于城市土壤铜污染修复。

关键词: Cu^{2+} 浓度;绿化植物;废弃物;草炭;腐植酸;灰潮土;吸附;解吸

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)02-0274-08 **doi:** 10.11654/jaes.2013.02.010

Adsorption-Desorption of Cu^{2+} by Several Amelioration Materials

ZHANG Jing-yi^{1,2}, LIANG Jing^{2*}, FANG Hai-lan², HAO Guan-jun², LÜ Zi-wen², BO Ying³

(1.College of Resource and Environment Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Shanghai Institute of Landscape Gardening, Shanghai 200232, China; 3.Shanghai Shendi Garden Investment & Construction Co., LTD, Shanghai, 201205, China)

Abstract: Adsorption and desorption of Cu^{2+} by humic acids, peat, greenery waste, activated greenery waste and a calcareous Chao Soil were investigated with the batch method. The results showed that adsorptions of Cu^{2+} by these materials increased with the increase of Cu^{2+} concentration in the equilibrium solution at the same pH. Both Langmuir and Freundlich equations fitted the adsorption data well. When initial concentration of Cu^{2+} was relatively low, the adsorption capacity of Cu^{2+} by greenery waste, activated greenery waste and peat was not affected by the change of medium pH. However, when initial concentration of Cu^{2+} was relatively high, the adsorption was increased with the increasing pH value, but the desorption rate of pre-adsorbed Cu^{2+} changed with pH oppositely. The adsorption capacity of Cu^{2+} by humic acids and the calcareous Chao Soil increased with rising pH, while the desorption rate of pre-adsorbed Cu^{2+} increased with the increase in pH firstly and then decreased with the further increase in pH. The adsorption capacity of Cu^{2+} by these materials followed the order: greenery waste>activated greenery waste>peat>humic acids>calcareous Chao Soil, which suggested that greenery waste, activated greenery waste, and peat had strongest ability to fix Cu^{2+} among four organic materials and a soil. Greenery waste is a wonderful alternative of peat to remedy Cu contaminated urban soils.

Keywords: Cu concentration; greenery; waste; peat; humic acids; calcareous Chao Soil; adsorption; desorption

铜是植物生长发育所需求的重金属元素,但是土壤中铜超过一定浓度时,则可能对植物的生长发育产

生影响,甚至造成生态环境的恶化。前期对上海不同功能区绿地土壤的调查研究表明, Cu 是工业区和交通区主要的污染元素之一,就工业区而言,有 37.5% 的土壤出现了 Cu 的重度污染^[1]。对上海浦东川沙农田表土的调查研究也发现,由于畜禽粪便等有机肥的大量施用,导致部分土壤 Cu 含量超标^[2]。土壤中铜的生物有效性和可能的毒害则主要取决于铜在土壤中

收稿日期:2012-07-11

基金项目:上海辰山植物园专项(G102402);上海市人才发展基金(2009044);上海市科委项目(11dz1201704)

作者简介:章菁熠(1988—),女,在读硕士,主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail:2010103087@njau.edu.cn

*通信作者:梁晶 E-mail:liangjing336@163.com

的化学行为及土壤的物理化学性质。在实践中科学工作者针对不同污染类型和污染程度不断发掘了多种吸附重金属的材料,其中发现生物吸附剂对重金属离子的吸附能力较为突出,如螃蟹壳颗粒^[3]、真菌^[4]、大头菜颗粒^[5]、藻类^[6]、香蕉皮处理物^[7]、稻壳灰^[8]、椰壳^[9]、烟草灰^[10]和锯末等^[11]。但这些材料大都来自农业废弃物,而随着城市绿化的快速发展,一方面急需大量优质的绿化土壤,另一方面大量的城市绿化植物废弃物如何处理也是当前面临的主要难题,城市绿化植物废弃物主要指城市绿地或郊区林地中绿化植物自然或养护过程中所产生的乔灌木修剪物(间伐物)、草坪修剪物、杂草、落叶、枝条、花园和花坛内废弃草花等废弃物^[12]。

目前城市土壤的改良主要采用引进客土或从东北等地引进草炭等措施,这些措施虽然在一定程度上美化了城市环境,但也浪费了大量的不可再生资源。由于城市绿化植物废弃物与草炭均是植物性材料,含有较高的有机质,有相似之处,本文选择上海典型的灰潮土以及绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物、草炭和腐植酸等城市土壤改良常用的材料,进行了铜吸附-解吸特性试验研究。目的在于一方面对比分析其对铜的固定性能优劣,为将来研究土壤铜污染修复及更好地降低土壤中铜的生物有效性和毒害性提供一定依据;另一方面也期望该研究能找到可替代不可再生资源草炭等的修复材料。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试材料主要有草炭、绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物、腐植酸及灰潮土。其中草炭取自吉林省敦化市林地沼泽化形成的草炭地;绿化植物废弃物主要为上海市行道树修剪的枝条,经粉碎机粉碎成1~3 mm 粒径后堆肥6个月,各项指标显示已经腐熟的成品;活化绿化植物废弃物是将蚯蚓加入腐熟的绿化植物废弃物进行培养3个月后的成品;腐植酸购买

于内蒙古霍林河,主要是植物遗骸,经过微生物的分解和转化,以及一系列的化学过程积累起来的一类有机物质;土壤样品为采自上海地区典型的灰潮土。各材料的基本理化性质见表1,测定方法参照《森林土壤分析方法》^[13]。

所有供试材料风干磨细后过60目(0.25 mm)筛备用。

1.2 供试试剂

用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜溶液作母液,经过稀释后配制其他浓度的铜溶液用于吸附实验,所有溶液中均含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 作支持电解质^[14],解吸液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液。实验所用硝酸铜和硝酸钠均为优级纯。

1.3 吸附解吸实验

称取1.0 g (W_0) 供试材料于50 mL 塑料离心管中,称重记为 W_1 。分别加入不同浓度(C_0)的(2、5、10、20、30 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 铜溶液25 mL。混合均匀后用5.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和1:1 HNO_3 溶液调节pH(分别为pH 4.0和5.0)至目标值,置于恒温(25 $^{\circ}\text{C}$)振荡机内,200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡2 h,在此期间反复调节溶液pH,直至稳定后,恒温(25 $^{\circ}\text{C}$)静置24 h。用高速离心机(3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)离心10 min,过滤,测定滤液中 Cu^{2+} 浓度(C_1)。由于调节溶液pH时添加的酸或碱的体积较小,认为可以忽略其对溶液体积的影响。根据公式(1)计算出 Cu^{2+} 吸附量 X_0 :

$$X_0 = 25 \times (C_0 - C_1) / W_0 \quad (1)$$

将离心倒出上清液后的残留液、供试材料和离心管再次称重并记为 W_2 。然后加入25 mL的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液,恒温(25 $^{\circ}\text{C}$)振荡2 h,取出后离心10 min,过滤,测定滤液 Cu^{2+} 浓度 C_2 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。用公式(2)计算 Cu^{2+} 解吸量:

$$Y_0 = [C_2 \times (25 + W_2 - W_1)] - [C_1 \times (W_2 - W_1)] / W_0 \quad (2)$$

此外,浓度为1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜溶液用于不同pH(3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、8.0)下的吸附解吸。

溶液中的 Cu^{2+} 用PE的AA-800进行测定,pH用

表1 供试材料基本性质

Table 1 Basic properties of the tested materials

项 目	pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$	粘粒含量/%
灰潮土	8.58	9.02	13.4	29.7
草炭	4.43	807.73	—	—
绿化植物废弃物	6.82	743.23	—	—
活化绿化植物废弃物	4.85	869.12	—	—
腐植酸	5.21	215.74	—	—

玻璃电极法测定。

所有实验均设一次重复,文中所有数据均为两次平行实验结果的平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同供试材料对 Cu^{2+} 的吸附等温线

图1所示为pH4.0时不同材料对 Cu^{2+} 的吸附等温线,从中可以看出,不同供试材料对 Cu^{2+} 的吸附量均随平衡液中 Cu^{2+} 浓度的增加而增加。这是因为当溶液中 Cu^{2+} 浓度增大时,其与供试材料表面接触的概率和机会则更大,增大了吸附反应的几率,同时形成的 CuOH^+ 也更多,羟基金属离子通过羟基与供试材料及其中的粘性颗粒、氧化物发生键合,并且键合后的氧化物产物增大了比表面积从而使吸附的铜离子增多^[15]。此外,铜离子浓度的增大还促进了液相中的铜离子与供试材料中的有机质发生络合和螯合作用以及沉淀反应。但在 Cu^{2+} 平衡液浓度较低时,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭对 Cu^{2+} 的吸附量增加较快,直至 Cu^{2+} 平衡液浓度约 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 的吸附曲线趋于平缓。对腐植酸而言,不论 Cu^{2+} 平衡液浓度大小, Cu^{2+} 吸附等温线变化均趋于平缓,与上海灰潮土的变化趋势较相似。

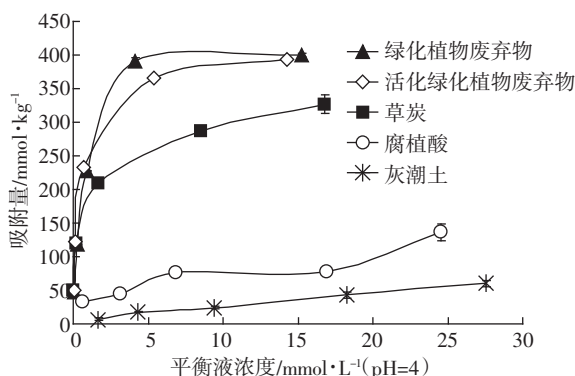


图1 pH 4.0 时不同供试材料对 Cu^{2+} 的等温吸附

Figure 1 The adsorption isotherms of Cu^{2+} on the tested materials at pH4.0

就整体而言,所有材料均存在对 Cu^{2+} 的吸附量大于灰潮土对 Cu^{2+} 的吸附量的现象,且不同供试材料对 Cu^{2+} 吸附量的大小顺序为绿化植物废弃物>活化绿化植物废弃物>草炭>腐植酸>灰潮土,如在 Cu^{2+} 平衡液浓度为 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,各供试材料对 Cu^{2+} 的吸附量依次为 398.2 、 360.1 、 254.9 、 $65.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $19.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,方差分析显示,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭对 Cu^{2+} 的吸附量显著大于腐植酸和灰

潮土($P<0.05$),但绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭之间及腐植酸和灰潮土之间差异均不显著($P>0.05$)。分析其原因,可能与材料有机质含量及其结构有关^[16]。

图2所示为不同材料对 Cu^{2+} 的解吸曲线,从中可以得知,与 Cu^{2+} 的等温吸附曲线相似,所有材料对 Cu^{2+} 的解吸量也均随平衡液 Cu^{2+} 浓度的增加而增加,但不同供试材料对 Cu^{2+} 解吸量的大小与其吸附有所不同。在平衡液 Cu^{2+} 浓度约为 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除灰潮土外,其他材料对 Cu^{2+} 的解吸均趋于平稳,而灰潮土对 Cu^{2+} 的解吸则有随着平衡液 Cu^{2+} 浓度的增加而增加的趋势,且在平衡液 Cu^{2+} 浓度小于 $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cu^{2+} 解吸量大小的依次顺序为草炭>活化绿化植物废弃物>绿化植物废弃物>腐植酸>灰潮土,但平衡液 Cu^{2+} 浓度大于 $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,灰潮土对 Cu^{2+} 解吸量高于腐植酸。

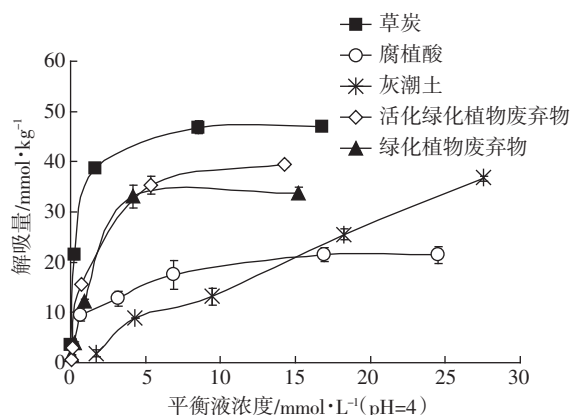


图2 pH 4.0 时不同供试材料对 Cu^{2+} 的解吸曲线

Figure 2 The desorption curves of Cu^{2+} on the tested materials at pH 4.0

为了进一步研究不同供试材料对 Cu^{2+} 吸附解吸的影响,pH5.0时不同供试材料对 Cu^{2+} 的等温吸附解吸见图3和图4。结果表明,在pH5.0时,绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物对 Cu^{2+} 的吸附趋势和吸附量大小较接近,均高于草炭、腐植酸和灰潮土;而就解吸曲线而言,在平衡液 Cu^{2+} 浓度约 $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,腐植酸和灰潮土的变化趋势趋于平缓,而其他材料则有随平衡液 Cu^{2+} 浓度增加其解吸量继续增加的趋势。

2.2 不同供试材料对 Cu^{2+} 的解吸率

一般认为,土壤对铜离子的吸附主要是静电吸附和专性吸附,而被土壤专性吸附的铜离子均为非交换态,不易被中性盐离子所取代^[17]。因此,本实验利用 NaNO_3 溶液对 Cu^{2+} 的解吸量在一定程度上可代表土壤对 Cu^{2+} 的静电吸附量。根据图1至图4中pH4.0和

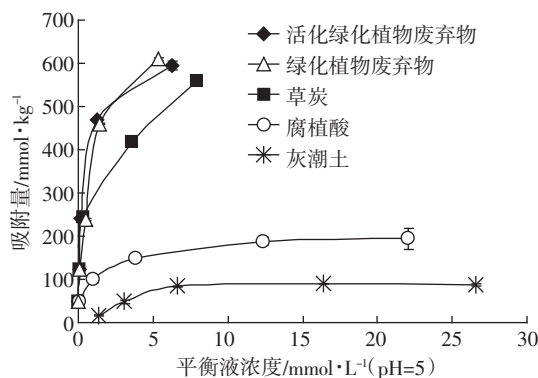


图3 pH5.0 时不同供试材料对 Cu^{2+} 的等温吸附
Figure 3 The adsorption isotherms of Cu^{2+} on the tested materials at pH5.0

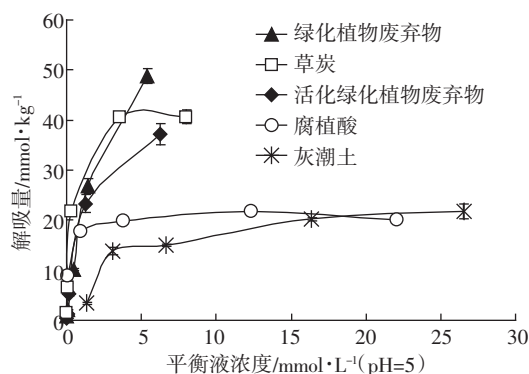


图4 pH5.0 时不同供试材料对 Cu^{2+} 的解吸曲线
Figure 4 The desorption curves of Cu^{2+} on the tested materials at pH5.0

pH5.0 时 Cu^{2+} 的吸附量和解吸量, 计算出不同 Cu^{2+} 初始浓度下不同供试材料对 Cu^{2+} 的解吸率见表 2 和表 3(解吸率=解吸量/吸附量)^[18-19]。从中可以看出, 在相同 pH 条件下, 除腐植酸外, 其他材料对 Cu^{2+} 的吸附量和解吸率均随 Cu^{2+} 初始浓度的增加而增加, 说明随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加其静电吸附的量越来越大; 腐

植酸对 Cu^{2+} 的吸附量随 Cu^{2+} 初始浓度的增加而增加, 但对 Cu^{2+} 的解吸率则随 Cu^{2+} 初始浓度的增加而减小, 说明其对 Cu^{2+} 的静电吸附所占比例随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加而减小。

比较相同 pH 和相同 Cu^{2+} 初始浓度下不同供试材料对 Cu^{2+} 的解吸率和吸附量可以发现, 供试材料对 Cu^{2+} 的固定吸附能力依次为灰潮土<腐植酸<草炭<绿化植物废弃物≈活化绿化植物废弃物, 这与各供试材料有机质含量大小基本呈相同趋势。分析其原因, 可能有机质含量越高的天然有机材料(草炭、绿化植物废弃物等)分解生成的有机酸则越多, 而有机酸如胡敏酸、富里酸、氨基酸等所具有的活性基团(COO^- 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O}-$ 等), 很容易作为配位体与重金属 Cu^{2+} 络合或螯合, 从而降低其活性^[20]。这与佟雪娇等^[19]的研究结果一致, 认为有机质含量高的有机材料含有丰富的含氧官能团^[21], 可以通过与 Cu^{2+} 形成表面络合物增加土壤的专性吸附量。梁晶等^[22]的研究结果也表明, 在土壤中施加绿化植物废弃物可增加有机结合态铜的含量。此外, 从表 1 可看出, 添加了蚯蚓活动后改良的活化绿化植物废弃物, 有机质含量相比改良前有所提高, 但从各吸附解吸图中, 两者吸附解吸差异性不是很大, 原因可能是由于蚯蚓活动增加了材料中有机质的总体含量, 但也影响了一些有机质有机酸的种类和部分活性基团以及高结合能位点的数量^[23]。

此外, 比较表 2 和表 3 可以发现, 绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭在 Cu^{2+} 初始浓度较低时($<10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), pH4.0 与 pH5.0 时其对 Cu^{2+} 的吸附量接近, 配对 t 检验表明二者之间差异不显著($t > t_{0.05}$); 在 Cu^{2+} 初始浓度较高时, pH5.0 时其对 Cu^{2+} 的吸附量显著高于 pH4.0 时的吸附量($t < t_{0.05}$)。就解吸率而言, 则具有 pH5.0 时的解吸率显著小于 pH4.0 时的趋势($t < t_{0.05}$), 且不受 Cu^{2+} 初始浓度的影响。如 Cu^{2+} 初始

表 2 pH4.0 时不同供试材料对 Cu^{2+} 的解吸率和吸附量

Table 2 The desorption rate of pre-absorbed Cu^{2+} and the adsorption capacity of the tested materials at pH4.0

材料	初始浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$									
	2.0		5.0		10.0		20.0		30.0	
	解吸率/%	吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	解吸率/%	吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	解吸率/%	吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	解吸率/%	吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	解吸率/%	吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
灰潮土	25.5b	7.1c	51.4a	17.3e	54.9a	23.9e	59.6a	42.8e	61.1a	59.9e
腐植酸	29.6a	32.3b	28.8b	44.3d	23.1b	76.0d	27.9b	77.1d	15.8b	136.3d
草炭	7.1c	50.4a	17.9c	120.3b	18.4c	209.7c	16.4c	286.2c	14.4c	326.4c
绿化植物废弃物	3.2d	48.0a	3.3d	118.0c	5.3e	227.9b	8.5e	391.2a	8.5e	400.0a
活化绿化植物废弃物	1.4e	49.5a	2.4d	122.2a	6.7d	232.3a	9.7d	365.5b	10.0d	394.0b

注: 表中不同小写字母分别表示与同列数据相比在 5% 水平上差异显著(LSD 法)。下同。

表 3 pH5.0 时不同供试材料对 Cu²⁺的解吸率和吸附量

Table 3 The desorption rate of pre-absorbed Cu²⁺ and the adsorption capacity of the tested materials at pH5.0

材料	初始浓度/mmol·L ⁻¹									
	2.0		5.0		10.0		20.0		30.0	
	解吸率/%	吸附量/ mmol·kg ⁻¹	解吸率/%	吸附量/ mmol·kg ⁻¹	解吸率/%	吸附量/ mmol·kg ⁻¹	解吸率/%	吸附量/ mmol·kg ⁻¹	解吸率/%	吸附量/ mmol·kg ⁻¹
灰潮土	21.2a	15.7b	28.9a	47.8d	17.8a	84.1e	22.6a	89.5e	25.0a	87.3e
腐植酸	18.0b	48.7a	18.0b	99.0c	13.4b	148.4d	11.6b	187.4d	10.4b	193.8d
草炭	3.0c	49.4a	5.3c	124.0a	8.9c	242.7a	9.7c	417.3c	7.3cd	557.9c
绿化植物废弃物	1.9d	48.5a	1.7d	122.4ab	4.2d	237.6c	5.8d	460.0b	8.0c	609.2b
活化绿化植废弃物	1.0e	49.5a	1.0d	121.8b	2.2e	240.1b	5.0d	468.7a	6.3d	594.9a

浓度为 10 mmol·L⁻¹,草炭 pH4.0 和 pH5.0 时 Cu²⁺吸附量分别为 209.7、242.7 mmol·kg⁻¹,而其解吸率则分别为 18.4%和 8.9%;Cu²⁺初始浓度为 30 mmol·L⁻¹, 草炭 pH4.0 和 pH5.0 时 Cu²⁺吸附量分别为 326.4、557.9 mmol·kg⁻¹,而其解吸率则分别为 14.4%和 7.3%。

与绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭不同,pH5.0 时,腐植酸与灰潮土对 Cu²⁺的吸附量高于 pH4.0 时的吸附量,而解吸率则呈相反趋势,均达到了显著性差异水平($t < t_{0.05}$)。

2.3 不同供试材料对 Cu²⁺等温吸附模型

Langmuir 方程和 Freundlich 方程对 pH4.0 和 pH5.0 条件下不同供试材料对 Cu²⁺的等温吸附曲线进行模拟见表 4,从中可以发现,最小相关系数为 0.880 5,也达到了显著相关的水平,说明 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地描述各供试材料对 Cu²⁺的吸附过程。比较相关系数可以发现,灰潮土、腐植酸的 Freundlich 方程拟合略优于 Langmuir 方程,而草炭、绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物的两种方程拟合结果则与之相反,可能是因为灰潮土和腐植酸对

Cu²⁺的吸附主要为不均匀表面吸附,而草炭、绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物则偏向于均匀表面的单分子层吸附^[24]。这也可能是上述实验过程中腐植酸解吸率的变化趋势与其他材料呈相反现象的原因之一。

Langmuir 方程中的 S_m 可以反映材料对 Cu²⁺的最大吸附量,从表 4 可以得知,在相同 pH 条件下,各供试材料对 Cu²⁺的最大吸附量排列顺序为绿化植物废弃物≈活化绿化植物废弃物>草炭>腐植酸>灰潮土,这与上述的实验结果一致,说明绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物对 Cu²⁺的吸附能力最强;从 Langmuir 方程的 K_L 值也可看出^[25],活化绿化植物废弃物对 Cu²⁺的亲合力最大,而且平衡液 pH 越大,各材料对 Cu²⁺的最大吸附量和对 Cu²⁺的亲合力都有所增加。

很多研究者认为^[24-26],Freundlich 方程中 n 值也可作为土壤对重金属离子吸附作用的亲和力指标, n 值越大,表示吸附材料对重金属离子的吸附作用力越大,从拟合方程中可看出活化绿化植物废弃物、绿化植物废弃物和草炭对 Cu²⁺的亲合力强于其他材料,这

表 4 不同供试材料对 Cu²⁺的吸附等温线拟合参数

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich equations for Cu²⁺ on tested materials

材料	pH	Langmuir 方程 $C/X=C/S_m+1/K_L \cdot S_m$			Freundlich 方程 $X=K_F C^{1/n}$		
		$S_m/\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$	r	$K_F/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	n	r
灰潮土	4.0	107.5	0.04	0.962 8**	5.2	1.35	0.996 0**
	5.0	106.4	0.22	0.974 6**	19.7	1.84	0.880 5*
腐植酸	4.0	137.0	0.18	0.894 5*	34.6	2.77	0.942 2**
	5.0	200.0	1.25	0.999 0**	39.0	4.17	0.995 0**
草炭	4.0	333.3	1.67	0.997 4**	163.3	3.64	0.992 4**
	5.0	555.6	2.25	0.990 8**	595.0	2.67	0.978 5**
绿化植物废弃物	4.0	416.7	1.71	0.999 6**	182.1	2.50	0.954 5**
	5.0	666.7	1.67	0.997 3**	320.5	1.97	0.979 2**
活化绿化植物废弃物	4.0	400.0	2.50	0.999 8**	199.5	2.99	0.958 6**
	5.0	625.0	3.20	0.999 7**	354.5	2.33	0.953 2*

注: $r_{0.05}=0.878, r_{0.01}=0.959$,** 代表 $P<0.01$,* 代表 $P<0.05$ 。

与试验结果一致。pH 升高,吸附量增加后,草炭、绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物 Freundlich 方程中的 n 值略有下降,可能是因为草炭、绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物的吸附主要为均匀表面的单分子层吸附,随着吸附量增加,表面吸附物覆盖度增大,导致吸附力下降^[26]。

2.4 不同 pH 对 Cu^{2+} 吸附-解吸的影响

大量研究已表明,pH 是影响 Cu^{2+} 在土壤中吸附-解吸的主要因素,不同 pH 条件下不同供试材料对 Cu^{2+} 吸附解吸的结果见图 5 和图 6。从图 5 可以看出,随着 pH 的增加,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭对 Cu^{2+} 的吸附曲线变化较平缓,且溶液中绝大部分 Cu^{2+} 被吸附,吸附率(吸附量占添加量的百分比)均达到了 95% 以上,可见这些材料的吸附容量较大;而腐植酸和灰潮土对 Cu^{2+} 的吸附曲线则随 pH 的逐渐增加呈增加的趋势,腐植酸在 pH4.6 时吸附达到最大,灰潮土则在 pH6.5 时吸附达到最大,二者最

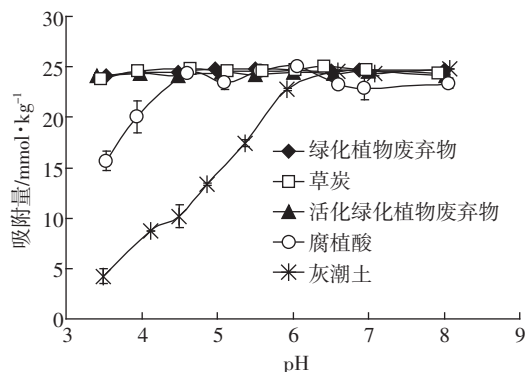


图 5 不同 pH 下供试材料对 Cu^{2+} 的吸附曲线

Figure 5 The adsorption isotherms of Cu^{2+} on tested materials at different pH

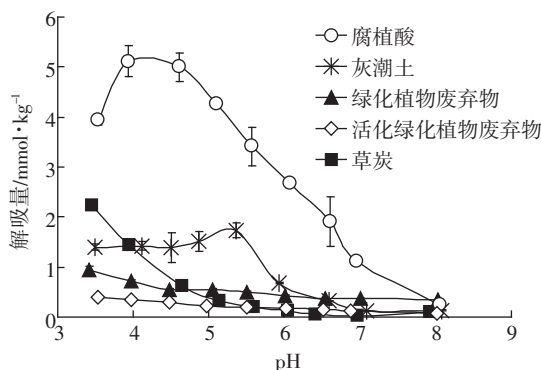


图 6 不同 pH 下各材料对 Cu^{2+} 的解吸曲线

Figure 6 The desorption curves of Cu^{2+} on tested materials at different pH

大吸附量时溶液中绝大部分 Cu^{2+} 被吸附,且与绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭的吸附量接近。这可能是电荷吸引/排斥、离子交换和表面络合等共同作用的结果,就有机质含量较高的绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭而言,一方面由于其表面通常带有负电荷,这些材料可以通过静电吸附作用吸附溶液中 Cu^{2+} , 另一方面由于其含氧基团较多,在 pH 较低时, H^+ 与 Cu^{2+} 的竞争相对较小,与 Cu^{2+} 较容易形成表面络合物^[27-29]。因此,pH 低时其对 Cu^{2+} 的吸附量也较大。此外, Cu^{2+} 在水溶液中发生水解,形成羟基离子:



而水解作用随体系 pH 的增加而增强,形成的羟基离子比自由离子更容易被这些材料吸附^[17-18,30]。

但对腐植酸和灰潮土而言,由于其有机质含量较低,含氧基团也较少,在 pH 较低时,其表面的 OH 质子化,带正电,与 Cu^{2+} 之间的静电排斥作用较强,抑制了对 Cu^{2+} 的吸附,所以在 pH 低时, Cu^{2+} 的吸附量较小;而随着 pH 的升高,一方面 Cu^{2+} 在水溶液中发生水解形成的羟基离子较自由离子更易吸附,另一方面,这些材料表面的负电荷增加,对 Cu^{2+} 的静电吸引作用增强也是导致其吸附量增加的主要原因之一。

相关研究显示,随着溶液 pH 的增加, Cu^{2+} 与 OH^- 有形成沉淀的可能^[31]。根据 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的沉积系数 ($K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-20}$) 计算可以得知,即使在溶液中 Cu^{2+} (浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 未被吸附时,可能形成沉淀的 pH 值约为 5.6 左右,而图 5 显示,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物、草炭和腐植酸在 $\text{pH} < 5.6$ 时均达到了吸附最大,可见形成沉淀的可能性较小。此外,从图 6 不同 pH 条件下各供试材料 Cu^{2+} 的解吸曲线也可看出,绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭对 Cu^{2+} 的解吸量均随着 pH 的增加而降低,说明在 pH 较低 ($\text{pH} < 5$) 时,这些材料对 Cu^{2+} 发生了静电吸附和表面络合,且以表面络合为主。在 $\text{pH} > 5$ 时,这些材料对 Cu^{2+} 的解吸曲线趋于平稳,说明 Cu^{2+} 水解形成的羟基离子可能与该材料形成单基配位或双基配位的表面配合物^[18]。而就腐植酸和灰潮土而言,均存在随 pH 增加,其对 Cu^{2+} 的解吸先增加后降低的趋势,可能是随 pH 增加导致其表面负电荷增加,增加其静电吸附的量,而 pH 达到一定值后, Cu^{2+} 水解形成的羟基离子与其发生了专性吸附。此外,pH 较高时灰潮土 Cu^{2+} 与 OH^- 可能生成沉淀也是导致其解吸量逐渐减少的原因,这是由于沉淀不容易被中性盐解吸。

3 结论

(1)随着溶液中 Cu^{2+} 浓度的增加,各供试材料对 Cu^{2+} 的吸附量均逐渐增大,Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地描述各材料对 Cu^{2+} 的吸附过程。

(2)在相同 pH 条件下,随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加,各材料对 Cu^{2+} 的吸附量均随之增加,直到趋近吸附平衡;pH 对绿化植物废弃物、活化绿化植物废弃物和草炭吸附 Cu^{2+} 的影响受 Cu^{2+} 初始浓度制约,腐植酸和灰潮土则随 pH 增加对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增加。

(3)不同供试材料对 Cu^{2+} 吸附量的大小顺序为绿化植物废弃物>活化绿化植物废弃物>草炭>腐植酸>灰潮土,而对 Cu^{2+} 解吸率的大小顺序为灰潮土>腐植酸>草炭>绿化植物废弃物≈活化绿化植物废弃物。

(4)草炭、绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物对 Cu^{2+} 的吸附效果最好,并且绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物的效果优于草炭。

虽然实验结果表明草炭、绿化植物废弃物和活化绿化植物废弃物均是修复 Cu 污染土壤的有效材料,但作为城市绿化中传统常用土壤改良材料——草炭资源的日益稀缺,加上草炭开发对原产地生态环境破坏严重,因此用绿化植物废弃物替代草炭在城市土壤中应用,不但能更有效地缓解城市土壤中铜累积引起的潜在毒害,而且能有效提高城市土壤有机质含量^[32],符合我国倡导的废弃物循环利用的理念,对改善城市环境质量以及保护草炭原产地的生态环境也有积极作用。

参考文献:

- [1] 马光军,梁晶,方海兰,等.上海市不同功能区绿地土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cr 的污染评价[J]. 城市环境与城市生态, 2009, 22(5):34-37. MA Guang-jun, LIANG Jing, FANG Hai-lan, et al. Distribution characteristics of Cu, Zn, Pb and Cr in green-belts soils from main roads of Shanghai[J]. *Urban Ecology and City Environment*, 2009, 22(5):34-37.
- [2] 刘赫,李双异,汪景宽.长期施用有机肥对棕壤中主要重金属积累的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6):2177-2182. LIU He, LI Shuang-yi, WANG Jing-kuan. Effects of long-term application of organic manure on accumulation of main heavy metals in Brown Earth[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2009, 18(6):2177-2182.
- [3] Vijayaraghavan K, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles[J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97(12):1411-1419.
- [4] Mausumi Mukhopadhyay, Noronha S B, Suraishkumar G K. Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(9):1781-1787.
- [5] GONG Ren-min, ZHANG Xiao-ping, LIU Hui-jun, et al. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(6):1319-1323.
- [6] Karthikeyan S, Balasubramanian R, Iyer C S P. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(2):452-455.
- [7] Hameed B H, Mahmoud D K, Ahmad A L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(2/3):499-506.
- [8] Lataye D H, Mishra I M, Mall I D. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Pseudometric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/3):858-870.
- [9] Mario H Gonzalez, Georgia C L Araujo, Claudia B Pelizaro, et al. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3):252-256.
- [10] Qi B C, Aldrich C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(13):5595-5601.
- [11] Kaczala F, Marques M, Hogland W. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(1):235-243.
- [12] 方海兰,吕子文,杨意,等.绿化植物废弃物处置技术规范[S].上海市地方标准(DB31/T 404—2009),上海标准出版社. FANG Hai-lan, LÜ Zi-wen, YANG Yi, et al. Technical specification for disposal of greenery waste[S]. Shanghai Local Standard (DB31/T 404—2009), Shanghai Standard Press.
- [13] 庞鸿宾.森林土壤分析方法[M].北京:中国标准出版社,1988. PANG Hong-bin. Analytical method of forest soil[M]. Beijing:China Standard Press, 1988.
- [14] 汪洁,袁涛,郭广勇.不同伴随阴离子对水稻土铜吸附-解吸的影响研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(1):40-42. WANG Jie, YUAN Tao, GUO Guang-yong. Study on influence of Cu adsorption/desorption of the paddy soils under different accompanying anions[J]. *Environmental Science and Management*, 2011, 36(1):40-42.
- [15] 王果. Cu、Cd 在 2 种土壤上的吸附特征[J]. 福建农业大学学报, 1995, 24(4):436-441. WANG Guo. Adsorption characteristics of Cu and Cd on two kinds of soil[J]. *Journal of Fujian Agricultural University*, 1995, 24(4):436-441.
- [16] 陈世俭,胡霭堂.有机物质种类对污染土壤铜形态及活性的影响[J]. 土壤通报, 2001, 32(1):38-40, 46. CHEN Shi-jian, HU Ai-tang. Effects of types of organic materials on copper fractionation and availability in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2001, 32(1):38-40, 46.
- [17] 黄昌勇.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000. HUANG Chang-yong. Soils[M]. Beijing:China Agricultural Press, 2000.
- [18] 梁晶,徐仁扣,蒋新,等.不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)吸附与解吸的比较研究[J]. 土壤, 2007, 39(6):

- 992-995.
- LIANG Jing, XU Ren-kou, JIANG Xin, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in two variable charge soils different in pH[J]. *Soils*, 2007, 39(6):992-995.
- [19] 佟雪娇, 李九玉, 姜 军, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附 Cu(II)的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(5):37-41.
- TONG Xue-jiao, LI Jiu-yu, JIANG Jun, et al. Effect of biochars derived from crop straws on Cu(II) adsorption by red soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(5):37-41.
- [20] 杨 霞. 有机-无机复合体对土壤中 Cu 固定能力的研究[D]. 山东: 山东师范大学硕士论文, 2008.
- YANG Xia. Study on immobilization of copper in contaminated soils by organic-inorganic complex[D]. Shandong: Shandong Normal University's Thesis, 2008.
- [21] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):3488-3497.
- [22] 梁 晶, 马光军, 郝冠军, 等. 绿化植物废弃物对土壤中 Cu Zn Pb 和 Cd 形态的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(3):492-499.
- LIANG Jing, MA Guang-jun, HAO Guan-jun, et al. Effect of greenery waste incorporation on the speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in the soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3):492-499.
- [23] 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):161-164.
- LUO Hong-liang, ZHOU Jian, HUANG Zhao. Effect of organic acids on absorptive Cu in soil[J]. *Carsologica Sinica*, 2002, 21(3):161-164.
- [24] 林玉锁, 薛家骅. 由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律[J]. *土壤学报*, 1991, 28(4):390-394.
- LIN Yu-suo, XUE Jia-hua. Using of freundlich equation for studying mechanism and movement of Zn added in calcareous soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(4):390-394.
- [25] 林玉锁. Temkin 和 freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较[J]. *土壤*, 1994, 12(4):270-272.
- LIN Yu-suo. The comparison between the Temkin equation and the Freundlich equation which applied to the absorption of Zn in soil[J]. *Soils*, 1994, 12(4):270-272.
- [26] 姜永清. 几种土壤对砷酸盐的吸附[J]. *土壤学报*, 1983, 20(4):394-405.
- JIANG Yong-qing. Adsorption of arsenate by soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1983, 20(4):394-405.
- [27] Srivastava S K, Singh A K, Sharma A. Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor-a paper industry waste material[J]. *Environmental Technology*, 1994, 15(4):353-361.
- [28] 何 纯, 李 忠, 赵桢霞, 等. 低成本木质素吸附剂对废水中 Pb²⁺吸附性能的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2006, 22(6):481-488.
- HE Chun, LI Zhong, ZHAO Zhen-xia, et al. Adsorption properties of a low-cost lignin adsorbent for removal of heavy metal ions Pb²⁺[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2006, 22(6):481-488.
- [29] 佟雪娇, 李九玉, 袁金华, 等. 稻草炭对溶液中 Cu(II)的吸附作用[J]. *环境化学*, 2012, 31(1):64-68.
- TONG Xue-jiao, LI Jiu-yu, YUAN Jin-hua, et al. Adsorption of Cu(II) on rice straw char from acidic aqueous solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1):64-68.
- [30] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001:185-196.
- LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Academic Publishing, 2001:185-196.
- [31] Liang J, Xu R K, Tiwari D, et al. Effect of arsenate on adsorption of Zn(II) by three variable charge soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2007, 45:1-8.
- [32] 顾 兵, 吕子文, 方海兰, 等. 绿化植物废弃物堆肥对城市绿地土壤的改良效果[J]. *土壤*, 2009, 41(6):940-946.
- GU Bing, LÜ Zi-wen, FANG Hai-lan, et al. Effects of green plant waste compost on soil remediation in urban greenbelts[J]. *Soils*, 2009, 41(6):940-946.