

Study on DOM Adsorption Behavior and Influencing Factors of Cd

Min Chang^{1,2,3,4}

¹Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

³Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi
Email: 526885826@qq.com

Received: Aug. 9th, 2019; accepted: Aug. 22nd, 2019; published: Aug. 29th, 2019

Abstract

In this paper, the soluble organic matter (DOM) in crop straw is used as the adsorbent, Cd²⁺ is the adsorption, a single factor is set, the adsorption behavior of DOM on Cd pollution is studied, the optimal adsorption conditions are found, and the DOM is scanned for ultraviolet ism at the spectral level. It provides a scientific basis for the subsequent use of DOM in the crop to treat Cd²⁺. The results of the single-factor test showed that the main factors affecting adsorption were DOM dose and pH. The increase of DOM solution increased the adsorption site in the soil component, when the amount added by DOM solution was 0.25 mL, the adsorption rate of Cd²⁺ was about 72.3%, and the adsorption rate reached the highest point of 89.6% when the amount added by DOM solution reached 2 mL. When pH is between 6 and 8, the adsorption rate of Cd²⁺ can be maintained in an efficient and stable state.

Keywords

Soil Contamination, Dissolved Organic Matter (DOM), Adsorption, Cd²⁺

溶解性有机物对Cd吸附行为及影响因素的研究

常 敏^{1,2,3,4}

¹陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

²自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

³陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: 526885826@qq.com

收稿日期: 2019年8月9日; 录用日期: 2019年8月22日; 发布日期: 2019年8月29日

摘要

本文以作物秸秆中溶解性有机物(DOM)为吸附剂, Cd²⁺为吸附质, 设置单一影响因素, 研究DOM对Cd污染的吸附行为, 找出最优吸附条件, 并且在光谱层面上对DOM进行了紫外扫描, 为后续利用该作物中DOM处理Cd污染的土壤提供科学依据。单因素试验结果表明: 影响吸附的主要因素为DOM剂量与pH。DOM溶液添加的增多增加了土壤组分中的吸附位点, DOM溶液添加量为0.25 mL时, 对Cd²⁺的吸附率为72.3%左右, 在DOM溶液添加量达到2 mL的时候, 吸附率达到最高点89.6%。pH在6~8之间时, DOM对Cd²⁺的吸附率能保持在高效稳定的状态。

关键词

土壤污染, 溶解性有机物(DOM), 吸附, Cd²⁺

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)通常指能够溶于水的那部分有机物, 也可以将其定义为通过 0.45 μm 孔径滤膜, 大小和结构不同的有机分子的连续体[1]。它的主要成份是腐殖质和非腐殖质类的亲水性物质[2]。由于其自身的复杂组成及特性, 不仅在肥力改良方面起着重要作用, 而且在土壤有机污染物的降解、重金属污染治理等方面也越来越引起人们的关注, 已经成为土壤科学、生态科学和环境科学交叉领域的研究热点[3], 是一种被认为用于改良重金属污染颇有潜力的物质[4] [5]。近年来相关学者进行了大量关于 DOM 吸附重金属的相关研究, 王良梅、周立祥等[6]研究发现 DOM 对 Cu 溶出能力受自身来源性质的影响; 徐慧[1]研究了 DOM 对有机污染物环境行为的影响; 曾希柏、杨佳波等[7]研究了 DOM 对土壤中 Cu 生物有效性的影响; 付美云、周立祥[8]研究了 DOM 对土壤 Pb 溶出的影响。

本文研究了 DOM 在不同条件下对重金属 Cd 吸附行为的影响, 综合分析其迁移规律, 从而达到修复土壤重金属 Cd 污染的效果。以期对吸附作用的机制进行一定分析, 为土壤重金属污染治理提供新的思路, 为了解重金属的环境化学行为提供相关理论依据。

2. 材料与方

2.1. DOM 及供试土壤采集与预处理

取某高校花坛中的表层(0~20 cm)土壤, 土壤基本理化性质按《土壤农化分析》进行测定, 结果见表 1。由表 1 可知, 土壤中重金属含量均在中国土壤重金属背景值平均值以下[9], 据此认为, 土壤样品未受重金属污染。

将该土壤样品与纯净水按 1:4 的质量比放入瓶子, 将新鲜玉米秸秆粉碎后加入, 于 25℃, 120 r/min 条件下振荡 24 h, 得到的溶液再以 3500 r·min⁻¹ 离心 30 min, 上清液过 0.45 μm 无菌微孔滤膜后即溶解性有机物(DOM)样品, 在冰箱保存备用[10]。

Table 1. The basic physical and chemical properties of soil

表 1. 土壤的基本理化性质

| 指标 | pH | 有机质(g·kg ⁻¹) | 含水率% | 容重(g·cm ⁻³) | 电导率(μS·cm ⁻¹) | Cd(mg·kg ⁻¹) |
|----|-----------|--------------------------|-------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 含量 | 7.50~7.54 | 15.61 | 21.12 | 4.25 | 198 | ND |

2.2. 试验设计

1) 在浓度分别为 20、40、60、80、100 mg/L 的 Cd²⁺溶液中分别加入 1 mL DOM 溶液, 调整 pH 为 7, 封口后放入恒温 25℃、120 r·min⁻¹ 恒温振荡器中振荡 11 h, 振荡完成后在 3500 r·min⁻¹ 离心分离, 得到上清液进行结果分析。

2) 将浓度为 100 mg/L 的 Cd²⁺溶液分别调整其 pH 为 6、7、8、9 后加入 1 mL DOM 溶液, 封口后放入恒温 25℃、120 r·min⁻¹ 恒温振荡器中振荡 11 h, 振荡完成后在 3500 r·min⁻¹ 离心分离, 得到上清液进行结果分析。

3) 取等量 pH 为 7, 浓度为 100 mg/L 的 Cd²⁺溶液, 分别加入 0、0.25、0.50、0.75、1.00、1.50、2.00 mL DOM 溶液, 封口后放入恒温 25℃、120 r·min⁻¹ 恒温振荡器中振荡 11 h, 振荡完成后在 3500 r·min⁻¹ 离心分离, 得到上清液进行结果分析。

上述每组实验均设置空白对照组, 根据吸附前后 Cd²⁺质量浓度的变化得出平衡吸附量和吸附率。

2.3. 测定指标与方法

DOC 的测定采用总有机碳分析仪; 紫外光谱分析采用紫外-可见分光光度计, 扫描波长 200~700 nm, 扫描间隔 0.5 nm; 溶液中 Cd²⁺浓度采用原子吸收分光光度计测定。

2.4. 数据统计分析

本实验数据采用 Microsoft excel 2013、Origin 8.5 等软件进行统计分析。

3. 结果分析

3.1. DOM 的紫外光谱分析

不同 pH 处理下 DOM 的紫外光谱见图 1。总体来看, 随着紫外吸收波长的增加, 吸收强度先急剧增加后稳步下降, 至 600 nm 后紫外吸光度接近于 0。在不同 pH 值条件下, 紫外光谱最大吸收波长 λ_{max} 分别位于 244 nm (pH 6), 229 nm (pH 7), 236.5 nm (pH 8) 和 245 nm (pH 9), 对应的最大吸光度分别为 1.8632, 1.6458, 1.7904 和 1.8446; 同时, 在 345 nm (pH 6) 和 355 nm (pH 9) 附近区域出现较明显的吸收平台。一般认为, 240 nm 附近的紫外吸收峰源于 π—π* 跃迁产生的强吸收, 可以归结为紫外光谱中的 K 吸收带。当 pH 值近中性时, λ_{max} 值最小(229 nm); 在酸性(pH 6)和碱性(pH 8 和 9)条件下, λ_{max} 值均向长波长方向移动。推测由于溶液酸碱性的影响, 溶剂分子和 DOM 分子间可能形成氢键, 或者极性溶剂分子的偶极使 DOM 分子的极性增强, 即发生了溶剂效应, 导致吸收波长红移和 λ_{max} 吸光度增加。

3.2. 不同 Cd²⁺浓度对 DOM 吸附行为的影响

不同 Cd²⁺浓度下 DOM 吸附情况如图 2 所示。随着 Cd²⁺浓度的增加, 吸附量与其成正相关趋势随之

增加,但对其的去除率逐渐下降。 Cd^{2+} 为 20 mg/L 时,去除率最大,为 86.4%,此时吸附量较低,仅为 $4.11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,当 Cd^{2+} 为 40 mg/L 时,去除率骤降为 80.1%,之后随着浓度增加,去除率逐渐降低,但趋势平缓,当 Cd^{2+} 为 100 mg/L 时,去除率骤降为 79.1%,吸附量在达到最大值 $19.77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为随着吸附不断进行,吸附位点不断减小,尽管吸附量会随着吸附质浓度增加而增加,但由于吸附质浓度增幅更大,致使去除率减小[11]。

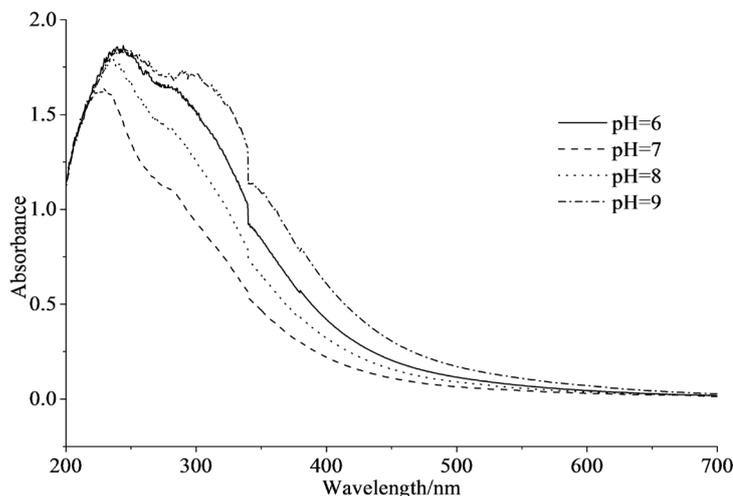


Figure 1. Ultraviolet spectrum of DOM in straw humus at different pH

图 1. 不同 pH 下秸秆腐殖液中 DOM 的紫外光谱

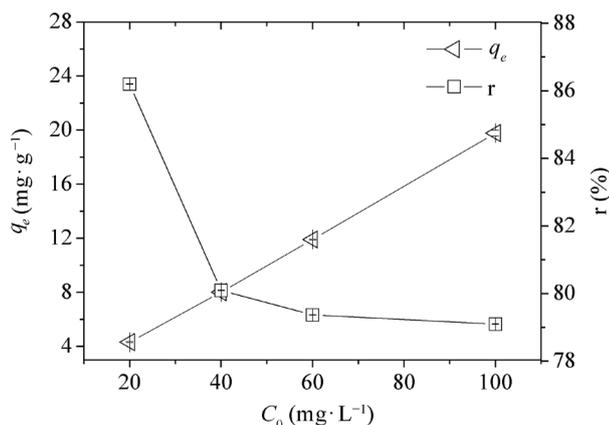


Figure 2. Effect of different Cd^{2+} concentrations on DOM adsorption

图 2. 不同 Cd^{2+} 浓度对 DOM 吸附行为的影响

3.3. 不同 pH 条件下 DOM 对 Cd^{2+} 吸附的影响

在 25°C , Cd^{2+} 浓度为 100 mg/L, DOM 溶液体积为 1 mL 条件下反应结果如图 3。根据图 3 显示,在 pH 为 4 和 5 时,DOM 对 Cd^{2+} 的吸附率较低,维持在在 58% 左右,当溶液 pH 在 6 时,吸附率大幅增加,此时吸附率在 84% 左右,当溶液 pH 大于 6 时,吸附率持续增加,但趋势平缓。溶液 pH 为 8 时,吸附率达到最大,为 98% 左右。可以看出 pH 对 Cd^{2+} 的吸附效果有显著影响,碱性条件下,DOM 溶液后对 Cd^{2+} 的吸附率明显增加。因此,为了确保 DOM 溶液吸附土壤中 Cd^{2+} 时效果良好,应先对土壤酸碱度进行测定,酸性土壤应先调整土壤 pH 达到 6 以上,再进行吸附试验。

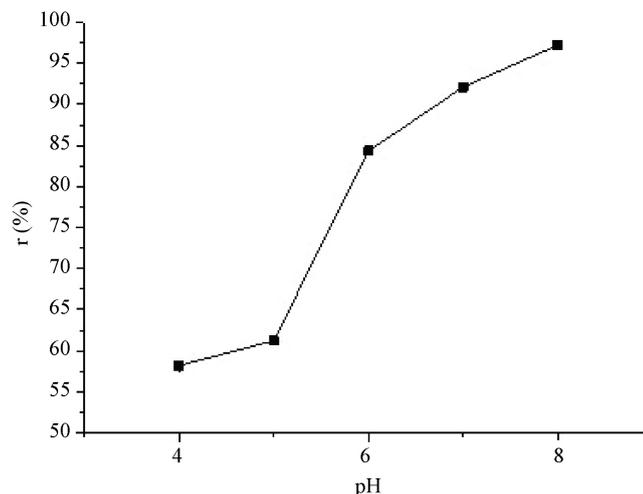


Figure 3. Effect of DOM on Cd^{2+} adsorption under different pH conditions

图 3. 不同 pH 条件下 DOM 对 Cd^{2+} 吸附的影响

3.4. DOM 溶液剂量对 Cd^{2+} 吸附的影响

在 25°C , Cd^{2+} 浓度为 100 mg/L , pH 为 7 的条件下, 反应结果如图 4。

由图 4 可知, 随着 DOM 溶液剂量不断增加, 其对 Cd^{2+} 的吸附量也随之增加, 去除率也呈线性提升, DOM 溶液添加量为 0.25 mL 时, 对 Cd^{2+} 的吸附率为 72.3% 左右, 在 DOM 溶液添加量达到 2 mL 的时候, 吸附率达到最高点 89.6% 。分析曲线上升的原因可能为, DOM 溶液添加的增多增加了土壤组分中的吸附位点, DOM 溶液中的 DOM 与金属离子发生络合反应, 形成了难溶于水的金属络合物沉淀。 Cd^{2+} 受 DOM 的影响较大, 随着 DOM 的增加, 其吸附率提升明显。

产生这种现象的原因可能是因为首先 Cd^{2+} 在 DOM 溶液存在条件下主要被自由的和不稳定的组分所吸附, 随着 DOM 溶液添加量的增加, 溶液中 DOM 含量也随之增加, 而土壤中的吸附点位逐渐达到饱和, 此时 Cd^{2+} 吸附率的提升便较为缓慢。

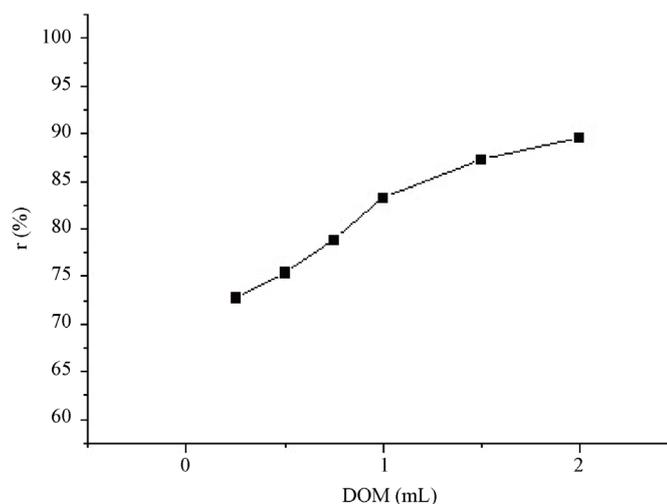


Figure 4. Effect of the amount of straw humus on the removal effect of Cd^{2+}

图 4. DOM 溶液量对 Cd^{2+} 去除效果的影响

4. 结论

以作物秸秆中溶解性有机物(DOM)为吸附剂, Cd 离子为吸附质, 设置单一影响因素, 研究 DOM 对 Cd 污染的吸附行为, 经过数据处理和研究, 最终得出以下结论。

1) 在一定范围内, 秸秆溶解性有机物可以促进有机无机复合体对 Cd^{2+} 的吸附, 而且随着 DOM 体积的增加, 吸附率也就越大。在 pH 为 7 左右的情况下, 2 mL 的 DOM 加入 12.5 mL 的 100 mg/L Cd^{2+} 溶液, 最终可达到 89.6% 的吸附率。

2) 加入 DOM 溶液后, Cd^{2+} 的吸附也受 pH 影响。随着 pH 值的增加, Cd^{2+} 的吸附率显著增加。当 pH 小于 6 时, DOM 的吸附效果不是很明显, 当 pH 大于 6 时, DOM 溶液的加入可以显著提高其对溶液中 Cd^{2+} 的吸附率。为了确保 DOM 溶液吸附土壤中 Cd^{2+} 时效果良好, 应先对土壤酸碱度进行测定, 酸性土壤应先调整土壤 pH 达到 6 以上, 再进行吸附试验。

参考文献

- [1] 徐慧. 溶解性有机质对土壤中污染物环境行为的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(3): 1315-1316, 1318.
- [2] 张龙, 吴伟, 李爱民, 等. 吸附法处理水体中溶解性有机物的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(1): 91-96.
- [3] 沈齐英, 刘欢, 张英俊, 等. 乐果好氧降解菌的驯化和筛选[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(4): 44-46.
- [4] 周世宁. 现代微生物技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [5] 汪小兰. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [6] 王良梅, 周立祥. 水溶性有机物在土壤剖面中的分馏及 Cu 迁移的作用[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1229-1234.
- [7] 曾希柏, 杨佳波, 李莲芳, 等. 溶解性有机物对土壤中铜生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(5): 883-889.
- [8] 付美云, 周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤 Pb 溶出的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 243-248.
- [9] 刘凤枝, 刘潇威. 土壤和固体废弃物监测分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [10] 付美云, 周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物在土壤中的吸附行为[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 964-968.
- [11] 袁林. 铁锰复合氧化物对重金属铅镉吸附解吸特征及其影响因素研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2010: 27-32.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/> 顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjas@hanspub.org