

邻苯二胺对铜在红壤和砂姜黑土中吸附和解吸的影响*

王慎强 周东美 王玉军 陈怀满 郑春荣

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 研究了铜在红壤和砂姜黑土中的吸附和解吸过程以及有机污染物邻苯二胺对铜在两种土壤吸附和解吸行为的影响。结果表明, 砂姜黑土较红壤对铜具有更高的吸附量, 同时, 被吸附的铜离子从土壤中的脱附百分数也是砂姜黑土大于红壤, 吸附在砂姜黑土中的铜较红壤更易被 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 所置换。pH 3.5~7.5 范围内, 土壤对铜的吸附量均随溶液 pH 的升高而升高, 呈现 S 形。邻苯二胺增加了红壤对铜的吸附量, 同时也增加了铜的脱附百分数。而邻苯二胺虽未改变砂姜黑土对铜的吸附量, 但却显著改变了铜的脱附百分数。文中对邻苯二胺与铜的交互作用过程及其机理进行了推测。

关键词 铜, 邻苯二胺, 交互作用, 红壤, 砂姜黑土

中图分类号 S153.4

重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性, 一直是环境污染和治理研究的重点^[1]。因工业和农业生产导致的铜污染又是比较严重和值得关注的问题之一^[2,3]。

苯胺类化合物是工业废水中常见的污染物, 微小的量就足以对人类和生物体产生相当的伤害, 不论是美国环保署(EPA)还是美国职业安全与健康管理局(OSHA)都把这类化合物列为优先污染物^[4]。邻苯二胺是一种重要的有机化工原料, 广泛应用于农药及染料工业中。据估计, 全国每年约排放含邻苯二胺的废水达 50 万 t 左右, 进入水体和农田后对生态环境和人类健康构成严重的威胁^[5]。

自然界中, 单个污染物质构成的环境污染虽时有发生, 但事实上, 更多的是两种或两种以上污染物质构成的复合污染。过去对单个污染物质在环境中的物理、化学行为及植物效应的研究已经很多, 但是单个污染物在土壤—水—植物系统中的行为在某种程度上必然受其它共存污染物的影响。近年来国内外相继开展了重金属—重金属^[6]以及有机物—有机物^[7]复合污染方面的研究工作, 并取得了富有成效的成果。可是, 对于有机污染物与重金属构成的复合污染, 由于两者性质上较大的差异性, 开展的研究则较少。一些研究报道, 有机物料及小分子有机酸的存在导致重金属在土壤中的行为和植物效应的改变^[8,9], 农药的存在影响了铜在矿物上的吸附和解吸行为^[10,11]。但是, 国内外对毒害有机污染物与重金属的复合污染研究却少见报道。

有机污染物与重金属共存时, 其直接的结果是可能形成重金属—有机络合物, 这些络合物将显著改变原有单个污染物在土壤中的物理、化学行为, 从而使得土壤对重金属的保持能力、水溶性、生物效应发生一系列变化。本文选择铜与邻苯二胺构成复合污染体系, 研究了邻苯二胺的存在对铜在红壤和砂姜黑土中吸附和解吸的影响, 并对其作用机理进行了初步探讨。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

供试土壤: 红壤和砂姜黑土。红壤采自江西进贤 0~20 cm 耕层拓荒地土壤, 砂姜黑土采自安徽宿县 0~20 cm 耕层土壤, 主要利用方式为冬小麦/夏玉米轮作粮田。土壤样品经室内风干磨碎过 60 目筛

* 中国科学院南京土壤研究所所长基金、中国科学院创新方向课题(KZCX2-401)和国家重点基础研究发展规划项目课题“区域土壤复合污染、形成机制及其生态效应”(2002CB410808)资助

收稿日期: 2001-10-28; 收到修改稿日期: 2002-12-25

后,备用。土壤基本理化性质如表 1。

表 1 供试红壤和砂姜黑土的基本理化性质
Table 1 The properties of Red soil and Sajong black soil

	pH (H ₂ O 1: 2.5)	O. M. (g kg ⁻¹)	CEC (mmolkg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	SiO ₂ (g kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	MnO (g kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	C ₆ H ₆ N ₂ (mg kg ⁻¹)
红壤	4.95	7.6	140.6	65.7	642.2	173.7	5.2	27.8	0.00
砂姜黑土	7.45	10.6	347.7	46.2	692.8	136.4	0.6	25.8	0.00

注: Fe₂O₃, Al₂O₃ 为全量

供试药品: 邻苯二胺(C₆H₆N₂)和氯化铜(CuCl₂·2H₂O)分别由上海五联化工厂和上海日用化工厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附等温线 分别称取过 60 目筛的风干土样 1.000±0.002 g 于 50 ml 塑料离心管中,并加入 5 ml 0.05mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液,再加不同体积的 0.0125 mol L⁻¹ CuCl₂ 储备溶液,构成外加铜离子浓度为 0、20、40、60、80、100 mg L⁻¹ 的浓度系列。然后加入去离子水,使其总体积为 25 ml, CaCl₂ 浓度为 0.01 mol L⁻¹。恒温 25 °C 下连续振荡 2 h, 4000 r min⁻¹ 离心 10 min, Ø11 cm 的快速定性滤纸过滤后,测定铜离子的浓度。

1.2.2 pH 对土壤吸附、解吸 Cu²⁺ 的影响 称取 1.000±0.002 g 过 60 目的风干土样于 50 ml 塑料离心管中,加入 5 ml 0.05 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液,然后加入浓度为 0.0125 mol L⁻¹ 的 CuCl₂ 储备溶液,再加入适量 0.1 mol L⁻¹ 的 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 值,使溶液的最后 pH 呈梯度分异(在 3.5~7.5 之间),补充适量去离子水,使管中最后溶液体积为 25 ml, CaCl₂ 浓度为 0.01 mol L⁻¹, Cu²⁺ 的起始浓度为 10 和 20 mg L⁻¹。恒温 25 °C 连续振荡 2 h, 4000 r min⁻¹ 离心 10 min, 过滤,测定滤液中的 Cu²⁺ 浓度,同时用 pH 计测定溶液的 pH 值。加入 1 mol L⁻¹ MgCl₂ 提取剂 50 ml 于上述离心过的土壤中,连续振荡 2 h, 然后离心 10 min, 测定离心液中的铜离子含量,同时用 pH 计测定溶液的 pH 值。

1.2.3 邻苯二胺对土壤吸附、解吸 Cu²⁺ 的影响 实验过程同上,其中铜离子的浓度分别为 10 mg L⁻¹ 和 20 mg L⁻¹, 另分别加入不同体积的邻苯二胺储备溶液(500 mg L⁻¹), 使溶液中邻苯二胺的浓度分别为 0、40、80 mg L⁻¹。平衡 2 h、离心、测定离心后上清液的 Cu²⁺ 浓度,同时用 pH 计测定溶液的 pH, 得到邻苯二胺存在条件下铜吸附量-pH 的关系图。加入 1 mol L⁻¹ MgCl₂ 提取剂 25 ml 于上述离心过的土壤中,连续振荡 2 h 后,然后离心 10 min, 过滤测定离心液中的铜离子含量, 得到邻苯二胺存在条件下铜解吸百分比-pH 关系图。

以上实验每个样品重复 3 次, 结果为其平均值。

1.3 分析方法

C₆H₆N₂ 的测定采用 UV-9200 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司生产), Cu²⁺ 的测定采用 Hitachi 180-80 原子吸收光谱仪。土壤样品其它理化性质的测定参照《土壤农业化学常规分析方法》^[2]。

2 结果与讨论

2.1 铜在红壤和砂姜黑土中的吸附等温线

图 1 是不同浓度邻苯二胺存在条件下, 红壤和砂姜黑土对铜的吸附等温线。由图可知, 两种土壤对铜的吸附量均随着添加铜溶液浓度的增加而增加, 而且砂姜黑土较红壤对铜具有高得多的吸附量, 这是因为砂姜黑土的阳离子交换容量(347.7 mmol kg⁻¹) 显著高于红壤的阳离子交换容量(140.6 mmol kg⁻¹)。

有机物邻苯二胺的存在对铜在两种土壤中的吸附等温线的影响差别非常明显。邻苯二胺的存在显著增加了红壤对铜的吸附量, 而且随着邻苯二胺浓度的增加, 这种增加的趋势更为明显。这可能是因为邻苯二胺能够和铜离子在土壤溶液中发生配位反应生成铜的有机配合物, 而这种铜的有机配合物较铜

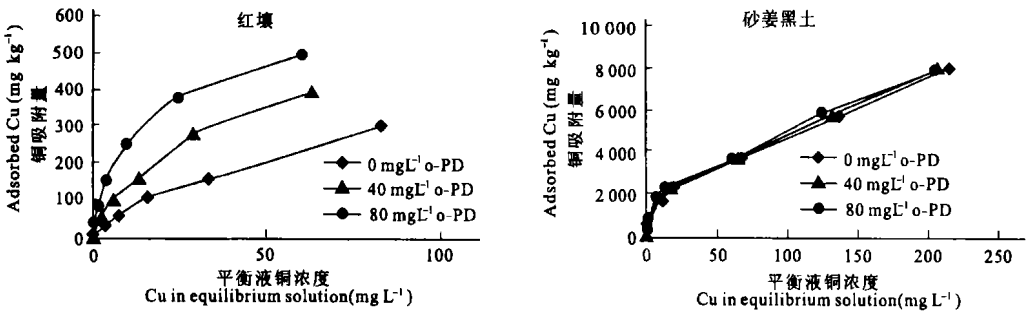


图 1 不同量的邻苯二胺(o-PD)存在条件下,铜在红壤和砂姜黑土中的吸附等温线

Fig. 1 Cu adsorption isotherm curves on Red soil and Sajong black soil in the presence of o-phenylenediamine (o-PD)

离子在土壤—水界面上具有更大的分配系数,从而导致铜在红壤中的表观吸附量增加。而邻苯二胺对铜在砂姜黑土上的吸附量影响不明显。这是因为砂姜黑土有较大的阳离子交换容量,而同时对 Cu²⁺ 和有机污染物有较大的吸附量,使得有机污染物的增加对 Cu²⁺ 在砂姜黑土表面的吸附总量没有发生明显变化。

2.2 酸度对土壤吸附和解吸铜的影响

图 2 显示了铜在红壤和砂姜黑土中吸附百分数与平衡溶液 pH 之间的关系。结果表明:红壤对铜的吸附百分数受吸附平衡溶液酸度的影响非常明显。随着溶液酸度的增加,红壤对铜的吸附百分数明显下降;而砂姜黑土对铜的吸附百分数受酸度的影响并不突出,酸度的增加只是略降低其对铜的吸附百分数。从两种土壤对铜的吸附结果比较可以得出以下结论:在 pH < 6 时,红壤较砂姜黑土对铜有较低的吸附百分数,对铜的吸附受酸度的影响比砂姜黑土要明显。这与两种土壤的基本性质密切相关。红壤富含氧化铁铝,而氧化铁铝是带可变正电荷的氧化型表面,具有专性吸附功能^[13]。酸性条件下氧化铁铝这类可变电荷胶体的表面性质受电解质浓度的影响较大^[14]。因此溶液酸度的增加,必导致土壤表面正电荷的增加,从而对铜的吸附相应减弱。

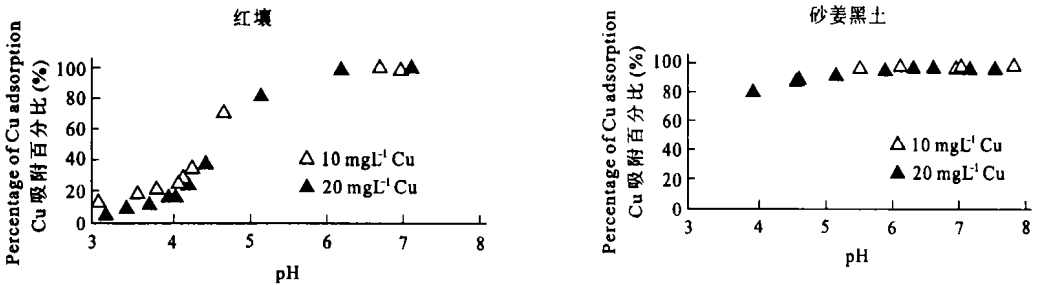


图 2 铜分别在红壤和砂姜黑土中吸附百分数-pH 关系图

Fig. 2 Relationship of Cu adsorption percentage and pH on Red soil and Sajong black soil

铜的吸附不但与土壤的表面性质有关,还与土壤的阳离子交换容量有关。相比较而言,砂姜黑土由于具有比较大的阳离子交换容量,所以它对铜就表现出较强的吸附能力,同时其吸附的 pH 范围也比较宽。而红壤在 pH < 4.5 时对铜的吸附百分数低于 40%,在 pH > 6 时,对铜的吸附百分数才达到 100%。

铜起始浓度的变化也影响其吸附百分数与 pH 的关系。起始浓度越高,酸性条件下吸附百分数也略有所下降。而在 pH 较高(> 6.0)的条件下,两种土壤基本上对铜离子都表现出完全的吸附。

图 3 显示的是吸附铜离子在土壤中的解吸过程与 pH 之间的关系。结果表明,土壤对铜的脱附百分数基本上随吸附平衡溶液酸度的增加而增加。在低 pH 时虽然铜的吸附量比较小,但它主要是以可交换的离子形式被吸附在土壤表面;而在高 pH 条件下, Cu²⁺ 则主要与土壤表面配位基团发生作用而被专

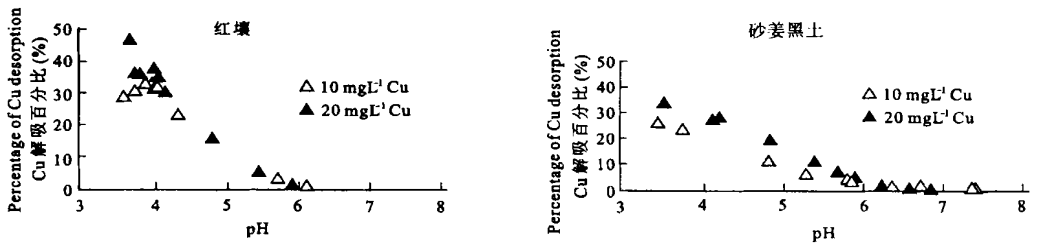


图3 铜分别在红壤和砂姜黑土中脱附百分数-pH关系图

Fig. 3 Relationship of Cu desorption percentage with pH on Red soil and Sajong black soil

性吸附,相对来说,这一部分则不容易被 $MgCl_2$ 解吸出来。因此高 pH 条件下铜的脱附百分数反而要小于低 pH 的处理。而从红壤中两种不同 Cu^{2+} 浓度的处理可以看出,其脱附百分数随 pH 的增加而下降,而且脱附百分数几乎表现出相同的变化规律。由图 2 可知,在较高 pH 条件下,起始浓度为 10 mg L^{-1} 和 20 mg L^{-1} 时铜离子的吸附百分数在不同 pH 条件下几乎相等。所以这可能是随铜解吸体系 pH 的增加导致相同的脱附百分数的主要原因。

和红壤相比较,砂姜黑土在不同起始铜浓度条件下,铜离子的脱附百分数与 pH 关系差别较为明显。低 Cu^{2+} 浓度时其脱附百分数小,而高 Cu^{2+} 浓度时其脱附百分数大,说明随起始浓度的增加,导致铜在砂姜黑土中以可交换形式吸附的比例增加。

2.3 邻苯二胺对铜在两种土壤中吸附与解吸过程的影响

胺类物质已被广泛地用作化工产品生产的中间体,因而在环境中的存在相当普遍,同时也是环境中非常重要的一类有机污染物。它们进入环境以后不仅可能对环境中的生物体产生毒害作用,同时由于它们可以与共存的重金属发生交互作用而改变其本身的环境效应以及重金属在环境中的理化行为,从而影响土壤中重金属的生物有效性^[15]。

可是,根据前面所述,邻苯二胺对砂姜黑土吸附铜量的影响并不明显。所以可以推测在砂姜黑土吸附铜的过程中,存在相当一部分以铜的有机配合物形式被砂姜黑土吸收,只是这些铜的有机配合物也能够被砂姜黑土所吸收。所以说,邻苯二胺虽然未改变砂姜黑土吸附铜的量,但事实上已经显著影响了其吸附过程。同时由于铜-有机配合物具有较高的脱附百分数,所以导致图 7 中实验现象的发生。

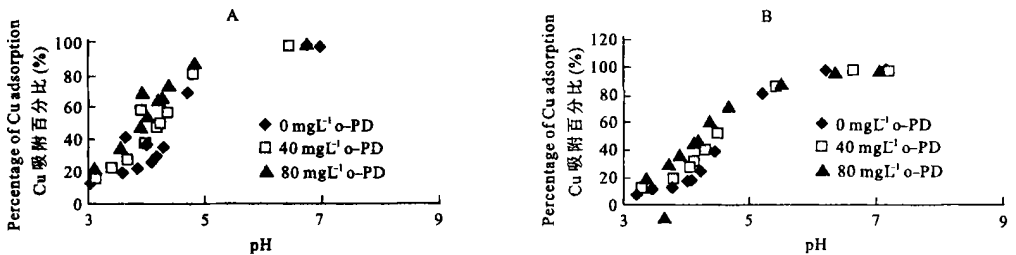


图4 不同浓度邻苯二胺存在条件下红壤对 Cu 的吸附百分数-pH 关系图

(A: $C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$)

Fig. 4 Relationship of Cu adsorption percentage with pH on Red soil in the presence of *o*-Phenylenediamine

(A: $C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$)

图 4 显示了在邻苯二胺存在条件下铜在红壤中吸附百分数与平衡溶液酸度之间的关系。由图可知,在 $pH < 5$ 时,邻苯二胺的存在大大增加了红壤对铜的吸附,且随邻苯二胺浓度的增加而呈现增加的趋势。这与邻苯二胺和铜的相互作用有关。邻苯二胺含有氨基^[9],可以和重金属铜离子发生配位作用形成带正电的金属配合物。在酸性条件下,该配合物能够与土壤发生交换反应从而增加了铜的吸附,而

且随着邻苯二胺浓度的增加,铜在土壤中的吸附也相应增加。可是在较高 pH 条件下,由于土壤表面的负电荷增加,铜的吸附量增加。与不加邻苯二胺土壤对铜的吸附量相比,在高 pH 条件下铜的吸附没有发生明显变化,吸附百分数均接近 100%,也就是说铜被完全吸附在红壤表面。而且铜的起始浓度高时,在同样 pH 条件下铜的吸附百分数也较大。而有研究发现^[8,9],铜与有机酸在土壤体系中共存时,高 pH 条件下,有机酸的存在显著降低了土壤对铜的吸附量,这主要是因为铜与有机酸发生配位反应生成铜的配合物,而这种配合物不被土壤所吸附。

图 5 是铜在邻苯二胺存在条件下砂姜黑土中吸附百分数与平衡溶液酸度之间的关系。结果表明,邻苯二胺的存在对铜在砂姜黑土上吸附量的影响并不显著。当铜离子的起始浓度为 10 mg L^{-1} 时,邻苯二胺的存在也并未改变铜的吸附百分数,而且其吸附百分数都在 90% 以上;当铜离子的起始浓度为 20 mg L^{-1} 时,高 pH 条件下邻苯二胺的存在并未改变铜的吸附百分数,而在酸性条件下邻苯二胺对铜的吸附百分数有影响,表现出少许的增加,但并不明显。

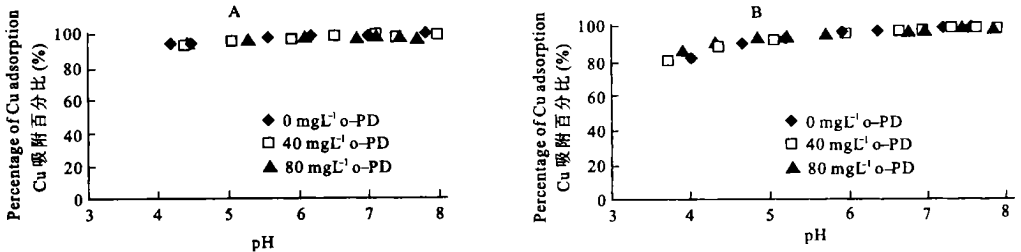


图 5 不同浓度邻苯二胺存在条件下砂姜黑土对 Cu 的吸附百分数-pH 关系图

(A: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

Fig. 5 Relationship of Cu adsorption percent with pH on Sajong black soil in the presence of o-Phenylenediamine

(A: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

图 6 显示了在邻苯二胺存在条件下红壤吸附铜离子的解吸情况。结果表明,和对照(不加邻苯二胺)相比,加入邻苯二胺处理土壤的脱附百分数要高。随着浓度的升高,其脱附百分数也相应变大。而且,铜离子起始浓度较高时,其脱附百分数也较大。

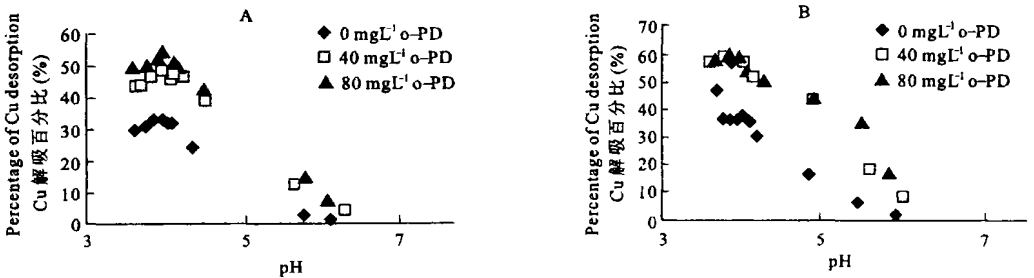


图 6 红壤对 Cu 的脱附百分数-pH 关系图(A: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

Fig. 6 Relationship of Cu desorption percentage from Red soil with pH (A: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

如上所述,邻苯二胺的存在增加了铜离子在红壤中的吸附,主要是生成的铜-有机配合物具有较高的平衡吸附常数所致。而根据图 6 可知,正是这种铜-有机配合物同时也具有比较大的脱附系数,所以其脱附百分数较铜离子时有所增加,所以铜-有机配合物可以认为是一种容易吸附同时也容易解吸的铜的有机配合物。

图 7 显示了在邻苯二胺存在条件下砂姜黑土吸附铜离子的解吸情况。结果表明,与红壤结果类似,经过邻苯二胺处理的砂姜黑土比对照处理的土壤的脱附百分数要高,随着浓度的升高,其脱附百分数也

相应变大。而且,铜离子起始浓度较高时,其脱附百分数也大。

可是,根据前面所述,邻苯二胺对砂姜黑土吸附铜量的影响并不明显。所以可以推测在砂姜黑土吸附铜的过程中,存在相当一部分以铜的有机配合物形式被砂姜黑土吸附,只是这些铜的有机配合物也能够被脱附。所以说,邻苯二胺虽然未改变砂姜黑土吸附铜的量,但事实上已经显著影响了其吸附过程。同时由于铜-有机配合物具有较高的脱附百分数,所以导致图7中实验现象的发生。

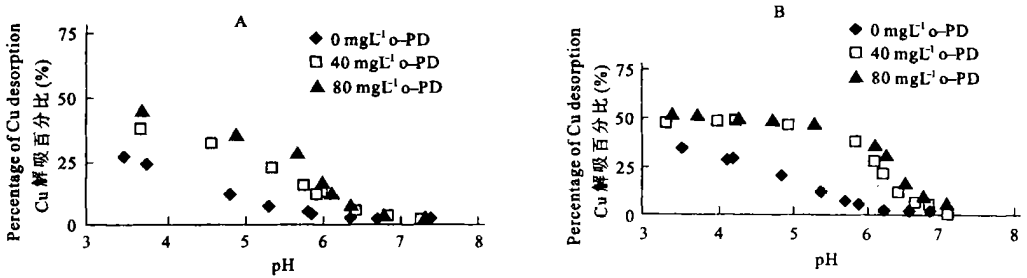


图7 砂姜黑土对Cu的脱附百分数-pH关系图(A: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

Fig.7 Relationship of Cu desorption percentage from Sajong black soil with pH

(A: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; B: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

参考文献

1. 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
2. 吴龙华, 骆永明, 黄焕忠. 铜污染土壤修复的有机调控研究 I. 可溶性有机物和 EDTA 对污染红壤铜的释放作用. 土壤, 2000, 32(2): 67~70
3. Cao ZH, Hu Z Y. Copper contamination in paddy soil irrigated with water. Chemosphere, 2000, 41: 3~6
4. Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846). Vol. 1B. 3rd ed. Washington D C, USA. November 1986. Proposed Update II, Rev. 2. November 1992
5. 孙敬权. 邻苯二胺废水的处理与利用研究. 安徽化工, 1998, 92(2): 31~33
6. 陈怀满. 土壤中 Cd、P、Zn 含量对水稻产量和植株中矿物浓度的影响. 土壤学报, 1985, 22(1): 85~92
7. Chiou H M, Kile D E. Deviation from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 338~343
8. 周东美, 陈怀满, 郑春荣. 铜与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中的交互作用研究. 土壤学报, 2002, 39(1): 29~36
9. 张敬锁, 李花粉, 衣纯真, 等. 有机酸对活化土壤中铜和小麦吸收铜的影响. 土壤学报, 1999, 36(1): 61~66
10. 司友斌, 岳永德, 曹德菊, 等. 苜蓿磺隆对 Cu^{2+} 在粘土矿物上吸附-脱附的影响. 环境科学学报, 2001, 21(5): 587~591
11. 王果, Bourgeois S, Bemond A. 三种农药对 Cu^{2+} 在蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响. 土壤学报, 1996, 33(4): 344~350
12. 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983
13. 马毅杰, 陈家坊. 我国红壤中氧化铁形态及其特性和功能. 土壤, 1998, 30(1): 1~6
14. 周代华, 李学垣, 徐凤琳. 重金属在氧化物表面的吸附形态. 土壤学报, 1997, 34(3): 348~351
15. Li Z, Shuman K M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. Soil Science, 1996, 161: 656~666

EFFECTS OF *o*-PHENYLENEDIAMINE ON ADSORPTION AND DESORPTION OF COPPER IONS IN RED SOIL AND SAJONG BLACK SOIL

Wang Shen-qiang Zhou Dong-mei Wang Yi-jun Chen Huai-man Zheng Chun-rong
(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Summary

Study of Cu adsorption and desorption processes on Red soil (R) and Sajong black soil (SB) is carried out. The results exhibit that SB has higher Cu adsorption quantity than R, and Cu desorption percentage from SB is also higher than that from R. It means that Cu is more easily exchanged by $MgCl_2$ from SB than from R. In the pH range from 3.5 to 7.5, Cu adsorption in the two soils increases with increasing pH, and shows as of S-shape. Effect of *o*-Phenylenediamine (*o*-PD) on Cu adsorption and desorption in the two soils shows that presence of *o*-PD increases Cu adsorption in R but not changes it obviously in SB, meanwhile, Cu desorption percentage increased correspondingly. Although *o*-PD does not change Cu adsorption quantity in SB, it changes Cu adsorption process strongly, which can be recognized from Cu desorption percentage from SB.

Key words Cu, *o*-phenylenediamine, Interaction, Red soil, Sajong black soil