

超富集植物蜈蚣草对水中 As(III) 吸附行为的研究

郑凤英^{1,2}, 李顺兴^{*1,3}, 韩爱琴³, 汪春燕¹, 钱沙华²

(1. 漳州师范学院化学与环境科学系, 福建漳州 363000; 2. 武汉大学环境科学系, 武汉 430072;
3. 厦门大学海洋与环境学院, 福建厦门 361005)

摘要: 采用流动注射氢化物发生-电热石英管原子吸收光谱法研究了超富集植物蜈蚣草对水中 As(III) 的吸附行为。探讨了蜈蚣草的前处理方法、溶液 pH 值、吸附时间、吸附剂用量、As(III) 浓度和溶液体积等因素对蜈蚣草吸附 As(III) 的吸附率的影响。结果表明, 以 50 mg 经 2 mol·L⁻¹ HCl 洗脱处理后的蜈蚣草粉末为吸附剂, 在 pH 为 2.0、As(III) 浓度为 20 ng·mL⁻¹、溶液体积 50 mL、吸附时间 15 min 条件下, 蜈蚣草对 As(III) 的吸附率可达 86.1%, 水中残余 As(III) 仅为 2.8 ng·mL⁻¹。本法成本低廉、操作简便, 可望直接用于地下水中 As(III) 的去除。

关键词: 超富集植物; 蜈蚣草; 砷; 吸附行为

中图分类号: O652.6; O613.63 **文献标识码:** A

1 前言

流行病学调查和研究表明, 砷是一种原浆型毒物, 具有致突变、致癌和致畸性^[1]。被污染的饮用水中砷浓度达到 100 μg/L, 就极易致癌^[2]。近年, 我国将其列入水中优先控制污染物名单^[3]。由于地球化学作用, 冶金、玻璃、陶瓷、制革、农药、某些有机和无机化学品制造、炼油和稀土提取等领域工业废水的排放^[4], 以及农业含砷杀虫剂的使用, 砷广泛存在于地表与地下水体中^[5]。从 2003 年开始, 国际上对饮用水标准进行了修订, 将砷的允许含量从 50 μg·L⁻¹ 降至 10 μg·L⁻¹^[2,6]。砷在天然水体中主要以亚砷酸盐(As(III))及砷酸盐(As(V))形式存在^[7], 地下水则以 As(III) 为主^[2]。As(III) 与巯基有很强的亲和力, 而 As(V) 和巯基亲和性不强, 因此 As(III) 比 As(V) 毒性大^[8,9]。目前处理废水或饮用水中砷的方法有: 物化法(凝结/过滤、离子交换、反渗透法), 化学法(石灰软化、氧化铁或活性氧化铁(铝)吸附)等, 但对于大流域、低含量的砷则很难处理^[5]。因此, 研究成本低廉、操作简便、符合饮用水标准的深度处理方法直接处理水中 As(III) 至关重要。

蜈蚣草(*Pteris vittata*) 属凤尾蕨科孢子植物^[10], 对土壤中的砷具有很强的富集作用。砷同氧配位, 可以三价形态为主累积于羽片中, 含量高达 0.5%, 为普通植物的数十万倍^[11,12]。蜈蚣草生长快、分布广、适应性强^[13] 且价格低廉。相关植物修复技术已成功应用于土壤中砷的去除^[11]。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

932AA 型原子吸收分光光度计(Australia, GBC Co.); WHG 102A2 型流动注射氢化物发生器(北京瀚时制作所); Nicolet 360 傅里叶变换红外光谱仪(American, Nicolet Co.); Milli Q 超纯水系统(Millipore Co., Bedford, MA); 320 S pH 计(Mettler Toledo Co. shanghai); JJ 78 1 磁力加热搅拌器(和欣科教

收稿日期: 2005 12 23 修回日期: 2006 04 15

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40506020)

通讯联系人: 李顺兴, 男, 博士, 副教授, 从事废水处理研究。

设备有限公司,上海);BS110S 电子分析天平(赛多利斯天平有限公司,北京);所用容器均用5%的盐酸浸泡数小时后,超纯水洗净。

As(III)标准贮备液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,日本和光纯药工业株式会社)冷藏备用;盐酸为优级纯;硼氢化钾溶液1.5%(m/V,含0.3%NaOH);其它试剂均为分析纯。本实验所用溶液均以超纯水($18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, $25\ ^\circ\text{C}$)配制。

蜈蚣草采自广西桂林,并经武汉大学生物化学博士李天煜副教授鉴定。

2.2 实验方法

2.2.1 蜈蚣草的预处理 摘取蜈蚣草羽片,洗净,晾干,再用超纯水多次洗涤,于 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘干后,用玛瑙研钵研磨,过100目筛,再在 $105\ ^\circ\text{C}$ 条件下烘干6h,置于干燥器内保存。

2.2.2 蜈蚣草粉末的处理 参照文献^[14,15],分别以甲醇、盐酸为洗脱剂对蜈蚣草羽片粉末中砷进行洗脱(次数两次)。方法如下:称取3.0g蜈蚣草粉末,加入60mL $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}$ 或60mL甲醇/水(1:1, V/V),搅拌12h,用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜抽滤,弃去滤液。洗脱后的蜈蚣草以超纯水清洗残留的甲醇、盐酸(三次)。方法如下:加60mL的超纯水搅拌2h,用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜抽滤。将处理后的蜈蚣草粉末在 $105\ ^\circ\text{C}$ 条件下烘干6h,备用。

2.2.3 As(III)的测定方法 流动注射氢化物发生-电热石英管原子吸收光谱法测定砷的检出限为 $0.15\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,干扰小、线性范围宽、分析速度快,操作简便^[16]。测试条件见表1。

Table 1 Operating conditions of the determination of As(III) by the FI HG AAS

Parameter		Parameter	
Lamp current(mA)	8.0	Nitrogen flow rate($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	100
Wavelength(nm)	193.7	Carrier phase	1% HCl(V/V)
Slit width(nm)	0.2	Acid of standard & sample solution	10% HCl(V/V)

2.2.4 蜈蚣草对As(III)的吸附率 配制一定pH值的 $20\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\ \text{As(III)}$ 溶液50mL,加入50mg处理后的蜈蚣草粉末,定时搅拌,抽滤,于滤液中加入5mL浓盐酸后,测量吸光度,根据滤液中As(III)的含量,计算蜈蚣草对As(III)的吸附率。

2.2.5 红外光谱表征 用红外光谱对蜈蚣草表面基团结构进行表征,探讨蜈蚣草因处理方法不同带来的吸附率差异,通过对比推断蜈蚣草吸附不同含量As(III)后功能团吸收峰强度的变化,推测其对As(III)的吸附机理。

3 结果与讨论

3.1 蜈蚣草处理方法及pH对吸附率的影响

蜈蚣草在生长过程中不可避免地会从土壤中吸收、富集砷。对蜈蚣草粉末进行洗脱,可避免因砷溶出带来的样品沾污,又可释放砷的吸附基团,从而提高吸附率和吸附量。实验探讨了在不同pH条件下,用盐酸、甲醇两种洗脱剂处理后的蜈蚣草的吸附效果。

砷在 $\text{pH}>12.5$ 的碱性条件下,主要以五价的 AsO_4^{3-} 形式存在;而在 $\text{pH}<0.2$ 、 $\text{pH}>4.0$ 的环境中,主要以三价的 H_3AsO_3 、 H_2AsO_3^- 形式存在^[3];当 $\text{pH}<9.2$ 时主要以三价的 H_3AsO_3 形式存在^[17]。因此,实验选择在酸性范围内探讨溶液pH对吸附率的影响。

配制pH值分别为1.0、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0的As(III)溶液六份,三份为一组,一组加50mg盐酸处理的蜈蚣草粉末,另一组加入等量的甲醇处理的蜈蚣草粉末,搅拌25min,抽滤,于滤液中加入5mL浓盐酸,结果见图1。从图1可得:(1)pH值对经盐酸处理后蜈蚣草吸附砷的效果影响很大,当 $\text{pH}=2.0$ 时吸附率最高,达86.1%,但对用甲醇处理后蜈蚣草吸附砷的效果影响则较小;(2)蜈蚣草用盐酸处理后对As(III)的吸附率比用甲醇时的效果理想。因

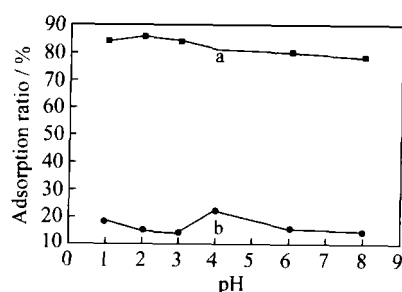


Fig. 1 Effect of pre treatments on *Pteris vittata* and pH on the adsorption ratio a; *Pteris vittata* pre treated by hydrochloric acid b; *Pteris vittata* pre treated by methanol

此, 后续实验均采用盐酸处理的蜈蚣草粉末。

从图 2 可以看到, 蜈蚣草含有 -OH、-NH(3 390.61 ~ 3 441.82 cm^{-1}) 等基团; 经洗脱后呈现出 C-S(604.84 ~ 671.41 cm^{-1})、C-O(896.73 ~ 901.85 cm^{-1}) 以及 S-S(461.45 ~ 487.06 cm^{-1}) 等基团的吸收峰。上述基团均有较强的配位能力, 可与砷络合, 其中用 HCl 处理比用甲醇处理的相应基团的吸收强度更大, 含量更高, 因此用盐酸处理的蜈蚣草对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附率明显高于用甲醇处理的蜈蚣草。

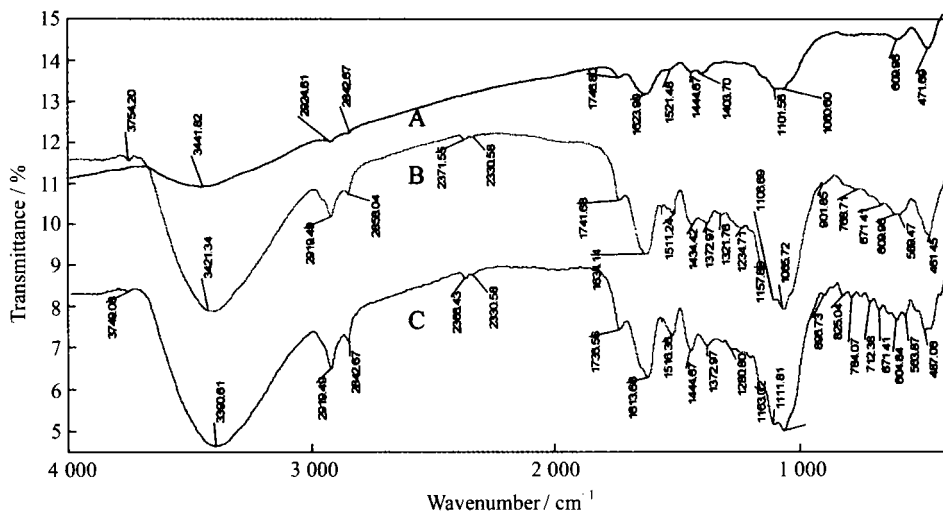


Fig. 2 Infrared spectrum of *Pteris vittata* using different pre treatments
A: without pre treatment, B: pre treated with methanol, C: per treated with hydrochloric acid.

3.2 吸附时间对吸附率的影响

在 $\text{pH} = 2.0$ 的条件下, 吸附时间对 $\text{As}(\text{III})$ 吸附率的影响, 其结果见图 3。由图可见, 蜈蚣草吸附 $\text{As}(\text{III})$ 15 min 时, 吸附率已达到 86.1%。随着吸附时间的延长, 吸附率趋于稳定。故后续实验将吸附时间选定为 15 min。

3.3 吸附剂用量对吸附率的影响

往 50 mL 含 $\text{As}(\text{III})$ 试样中分别加入吸附剂 30, 50, 60, 80, 100 mg, 即蜈蚣草粉末在水溶液中的相对用量分别为 0.6, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0 (m/V) 时, 蜈蚣草对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附率情况见图 4。在 $\text{pH} = 2.0$, 吸附时间 15 min, 吸附剂相对用量为 1.0 时对 $\text{As}(\text{III})$ 吸附效果最佳; 当吸附剂的相对用量低于 1.0 时, 因吸附剂表面活性基团不足而影响其吸附效果; 当吸附剂的相对用量大于 1.0 时, 随吸附剂用量的增加, 吸附剂颗粒团聚加剧, 导致与 $\text{As}(\text{III})$ 有效作用面积反而下降, 吸附率逐渐降低。因此, 实验选择的最佳吸附剂相对用量为 1.0。

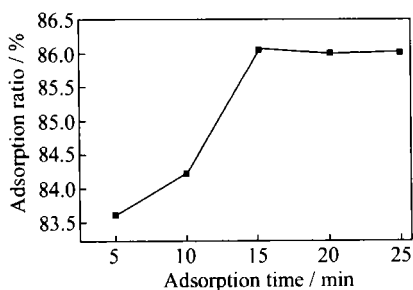


Fig. 3 Effect of adsorption time on the adsorption ratio

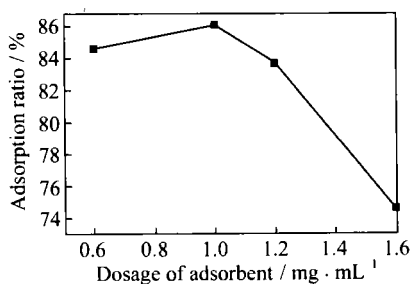


Fig. 4 Effect of dosage of the adsorbent on the adsorption ratio

3.4 试样浓度及体积对吸附率的影响

取相同浓度 ($20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)、不同体积和相同体积 (50 mL)、不同浓度的 $\text{As}(\text{III})$ 溶液, 在 $\text{pH} = 2.0$, 吸附时间 15 min 条件下进行吸附试验, 结果分别见表 2、表 3。可见, 蜈蚣草对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附率与试样的体积、浓度均密切相关, 即与蜈蚣草在水中的浓度和分散度有关。该法适用于 $\text{As}(\text{III})$ 的浓度在 10 ~ 45

ng·mL⁻¹范围内的废水处理,并可达达到国际上制订的饮用水标准。

Table 2 Effect of sample volume on the adsorption ratio (Sample concentration: 20 ng mL⁻¹)

	Sample volume(mL)				
	50	100	200	250	400
Adsorption ratio(%)	86.1	87.8	85.0	21.4	20.5
Final concentration	2.8	2.4	3.0	15.7	15.9

Table 3 Effect of sample concentration on the adsorption ratio (Sample volume 50 mL)

	Sample concentration(ng·mL ⁻¹)									
	20	45	50	100	150	200	300	350	500	600
Adsorption ratio(%)	86.1	80.1	76.6	78.8	77.3	74.0	72.1	76.0	80.3	66.8
Final concentration	2.8	8.9	11.7	21.2	34.1	52.0	83.7	84.0	98.6	199.0

3.5 蜈蚣草对 As(III) 的饱和吸附量

测定蜈蚣草对浓度分别为 20, 45, 50, 100, 150, 200, 300, 350, 500, 600 ng·mL⁻¹ As(III) 溶液的吸附量, 绘制等温(25℃)吸附曲线, 结果见图 5。可知, 蜈蚣草对 As(III) 的饱和吸附量为 401 ng·mg⁻¹。云南沱茶^[18]、IOCS 2(Iron Oxide Coated Sand 2)^[19] 的饱和吸附量分别为 4.2 ng·mg⁻¹、41.1 ng·mg⁻¹。说明蜈蚣草对 As(III) 具有较强的吸附、络合能力, 显示蜈蚣草超富集植物作为吸附剂去除水中 As(III) 的优势。蜈蚣草对 As(III) 的吸附等温曲线属于 Langmuir 型^[5], 吸附等温式为: $G = 238.10c / (38.12 + c)$ (G 为单位表面上达到饱和时间的吸附量; c 是 As(III) 平衡浓度)。

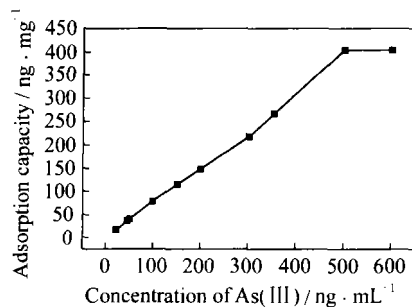


Fig 5 Adsorption isotherm curve of As(III)

3.6 吸附机理探讨

从红外光谱图可见(图 6), 附着蜈蚣草对 As(III) 吸附量的增加, C-O 吸收峰(1 260.31 ~ 1 280.80 cm⁻¹) 峰高减小, As(III) 与氧配位, 与陈同斌等^[13] 研究结果相符; 另外 N-H(1 613.66 ~ 1 629.02 cm⁻¹)、S-S(466.57 ~ 487.06 cm⁻¹)、C-S(604.84 ~ 697.01 cm⁻¹) 的吸收峰发生位移, 吸收强度下降, 可初步推断, As(III) 不仅与蜈蚣草中 O 配位, 还可与 S、N 配位。

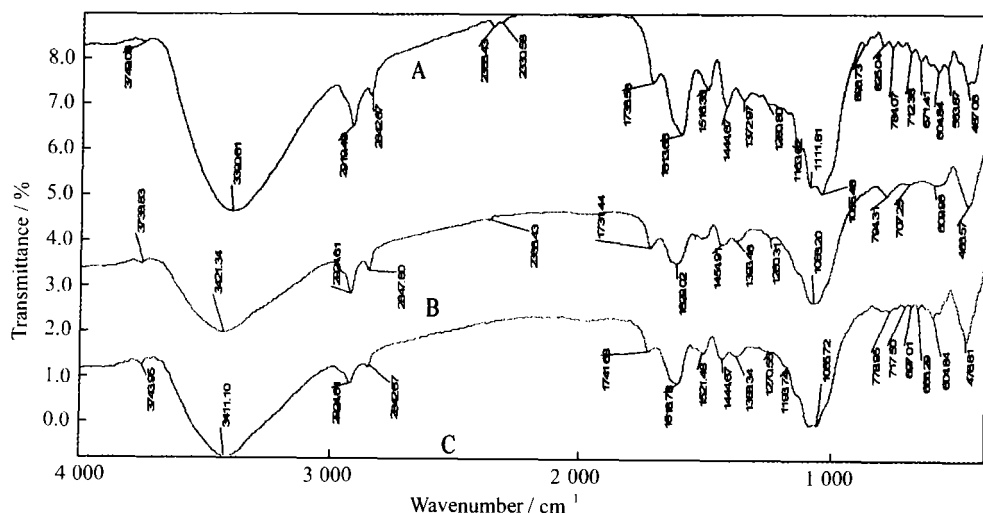


Fig. 6 Infrared spectrum of adsorption on As(III) by *Pteris vittata*
Concentration of As(III): 0 ng·mL⁻¹(A); 20 ng·mL⁻¹(B); 500 ng·mL⁻¹(C).

参考文献:

- [1] LIU Qing yi(刘清毅), LIANG Biao(梁 标). Chinese Journal of Industrial Medicine(中国工业医学杂志)[J], 2004, 17(5): 321.
- [2] Katsoyiannis Ioannis A, Zouboulis Anastasios I. Wat. Res.[J], 2004, 38: 17.
- [3] DAI Shu gui(戴树桂). Environment Chemistry(环境化学)[M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 2004.

社), 1996: 118.

- [4] YANG Zhi kuan(杨智宽), WEI Jin bao(韦进宝). Pollution Control Chemistry(污染控制化学)[M]. Wuhan(武汉): Wuhan University Press(武汉大学出版社), 1998: 388.
- [5] Laurent Dambies, Thierry Vincent, Eric Guibal. Wat. Res[J], 2002, **36**: 3699.
- [6] WEI Da cheng(魏大成). Foreign Medical Sciences Section of Medgeography(国外医学医学地理分册)[J], 2003, **24**(4): 173.
- [7] LIU Rui ping(刘锐平), LI Xing(李星), XIA Sheng ji(夏圣骥), WU Rong cheng(武荣成), LI Gui pai(李圭白). Environmental Science(环境科学)[J], 2005, **26**(1): 72.
- [8] XIE Xiao mei(谢晓梅), LIAO Min(廖敏), SHI Wei yong(石伟勇), WANG Rui(王锐). Guangdong Trace Elements Science(广东痕量元素科学)[J], 1999, **6**(6): 7.
- [9] YAND Li li(杨莉莉), LI Na(李娜), ZHANG De qiang(张德强), GAO Li rong(高丽荣), KANG Hai yan(康海彦). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)[J], 2004, **23**(4): 51.
- [10] YIN Hua yue(尹怀约). Journal of Sichuan Teachers College(四川师范学院学报)[J], 1997, **12**(1): 20.
- [11] LAN Jun kang(蓝俊康). Journal of Geological Hazards and Environment Preservation(地质灾害与环境保护)[J], 2004, **15**(1): 46.
- [12] Huang Zechun, Chen Tongbin, Lei Mei, Hu Tiandou. Acta Botanica Sinica[J], 2004, **46**(1): 46.
- [13] CHEN Tong bin(陈同斌), WEI Chao yang(韦朝阳), HUANG Ze chun(黄泽春), HUANG Qi fei(黄启飞), LU Quan guo(鲁全国). Chinese Science Bulletin(科学通报)[J], 2002, **47**(3): 207.
- [14] WANG Liang(王亮), CHEN Li li(陈莉莉), ZHU Guang hui(朱光辉), WANG Guang can(王光灿), YIN Jia yuan(尹家元). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究)[J], 2000, **17**(1): 44.
- [15] Weihua Zhang, Yong Cai, Cong Tu, Lena Q. Ma. Sci. Total Environ.[J], 2002, **300**: 167.
- [16] YANG Li li(杨莉莉), LI Na(李娜), ZHANG De qiang(张德强), GAO Li rong(高丽荣), KANG Ha yan(康海彦). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2004, **20**(5): 483.
- [17] Fulladosa E, Murat J C, Martinez M, Villaescusa I. Environ. Contam. Toxicol.[J], 2004, **46**: 176.
- [18] HAO Cun jiang(郝存江), ZHAO Tian pei(赵天培), MU Guan Lan(木冠南). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)[J], 1998, **14**(5): 434.
- [19] Thirunavukkarasu O S, Viraraghavan T, Subramanian K S. Water, Air & Soil Pollution[J], 2003, **142**(1-4): 95.

Adsorption Performance of Arsenic(III) in Water on Hyperaccumulating Plant *Pteris vittata*

ZHENG Feng ying^{1,2}, LI Shun xing^{*1,3}, HAN Ai qin³, WANG Chun yan¹, QIAN Sha hua²

(1. Department of Chemistry and Environmental Science, Zhangzhou Teacher College, Zhangzhou, Fujian 363000;

2. Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072;

3. College of Oceanographic and Environmental Science of Xiamen University, Xiamen, Fujian 361003)

Abstract: The adsorption performance on As(III) in water with *Pteris vittata* (hyperaccumulating plant) was studied. The concentration of As(III) in water was determined by flow injection hydride generation atomic adsorption spectrometry (FI HG AAS). The influence factors including the pre treatment of *Pteris vittata*, pH value, concentration of adsorbate, sample volume, adsorption time and amount of adsorbent were studied. The adsorption ratio of 20 ng/mL As(III) with *Pteris vittata*(L) which was pre treated by 2 mol/L HCl was 86.1% and the residual concentration of As(III) was reduced to 2.8 ng/mL under the optimum conditions. The method was economical, manipulated simple and convenient, which could be used to remove As(III) of groundwater directly, and met the standards of drinking water made by EU, EPA and WHO.

Keywords: Arsenic; *Pteris vittata*; Hyperaccumulating plant; Adsorption performance; Water treatment