

宣 亮, 王玉军, 刘海龙, 等. 两种离子液体对 Cd^{2+} 在四种土壤上吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6):1056–1063.

XUAN Liang, WANG Yu-jun, LIU Hai-long, et al. Effects of two ionic liquids on Cd^{2+} adsorption on four soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1056–1063.

两种离子液体对 Cd^{2+} 在四种土壤上吸附的影响

宣 亮^{1,2}, 王玉军^{2*}, 刘海龙², 周东美², 孙庆业^{1*}

(1.安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

摘 要:研究了 2,3-吡啶二羧酸和咪唑-4,5-二羧酸两种离子液体阳离子部分对 Cd^{2+} 在四种不同性质土壤上吸附的影响。结果表明, 离子液体的存在显著影响了 Cd^{2+} 在土壤中的吸附, 与对照相比, 添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,3-吡啶二羧酸使得 Cd^{2+} 在武进漂洗型水稻土、吴县潞育型水稻土、南京黄褐土和宜兴棕红壤四种土壤上的最大吸附量分别降低 209、834、667、509 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 咪唑-4,5-二羧酸使 Cd^{2+} 最大吸附量分别降低 226、54、124、81 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2,3-吡啶二羧酸对 Cd^{2+} 在供试土壤上吸附量的影响显著大于咪唑-4,5-二羧酸。基于离子选择电极分析了平衡液中自由态 Cd^{2+} 含量, 发现两种离子液体都能与 Cd^{2+} 络合, 从而降低平衡液中 Cd^{2+} 含量, 其中 2,3-吡啶二羧酸与 Cd^{2+} 的络合能力大于咪唑-4,5-二羧酸。两种离子液体进入环境, 会使 Cd^{2+} 在土壤上的吸附量减少, 从而增加 Cd^{2+} 的移动性和环境风险。

关键词: Cd^{2+} ; 2,3-吡啶二羧酸; 咪唑-4,5-二羧酸; 土壤; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)06-1056-08 doi:10.11654/jaes.2016.06.006

Effects of two ionic liquids on Cd^{2+} adsorption on four soils

XUAN Liang^{1,2}, WANG Yu-jun^{2*}, LIU Hai-long², ZHOU Dong-mei², SUN Qing-ye^{1*}

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The effects of 2,3-Pyridinedicarboxylic acid and 4,5-Imidazoledicarboxylic acid on Cd^{2+} adsorption on four soils with different characteristics (Wujin, Wuxian, Nanjing and Yixing soils) were investigated. Results showed that the adsorption of Cd^{2+} on soils depended on the characteristics of soils. The presence of ionic liquids significantly affected the adsorption of Cd^{2+} on soils. Compared with the control, the presence of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,3-Pyridinedicarboxylic acid reduced the maximum adsorption of Cd^{2+} on Wujin, Wuxian, Nanjing and Yixing soils by 209, 834, 667 and 509 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, whereas adding $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4,5-Imidazoledicarboxylic acid decreased the maximum Cd^{2+} adsorption by 226, 54, 124 and 81 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ on Wujin, Wuxian, Nanjing, and Yixing soils, respectively. Therefore, 2,3-Pyridinedicarboxylic acid showed greater effects on Cd^{2+} adsorption on tested soils than 4,5-Imidazoledicarboxylic acid did. The free Cd^{2+} ions in the equilibrium solution measured by Cd ion selective electrode showed that both ionic liquids were able to complex with Cd^{2+} , leading to decreased Cd^{2+} ion concentrations in soil solution, and consequently reduced Cd^{2+} adsorption on soils. The complexing capability of 2,3-Pyridinedicarboxylic was stronger than that of 4,5-Imidazoledicarboxylic acid, which resulted in greater inhibition of Cd^{2+} sorption on soils. Our results indicate that ionic liquids could decrease the adsorption of Cd^{2+} on soils, but increase the mobilization and environmental risk of soil Cd^{2+} .

Keywords: Cd^{2+} ; 2,3-Pyridinedicarboxylic acid; 4,5-Imidazoledicarboxylic acid; soils; adsorption

收稿日期: 2016-01-01

基金项目: 国家环保部公益性项目(20140941); 国家自然科学基金项目(41422105); 江苏省自然科学基金项目(BK20130050)

作者简介: 宣 亮(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事重金属的环境土壤化学过程研究。E-mail: lichapple@163.com

* 通信作者: 王玉军 E-mail: yjwang@issas.ac.cn; 孙庆业 E-mail: sunqingye@ahu.edu.cn

离子液体是指室温下呈液态、完全由阴阳离子组成的离子化合物^[1-4]。离子液体与传统意义上的熔盐类似,具有比较宽的液体温度范围,但不同的是,离子液体的熔点低于 100 ℃,而一般熔盐的熔点都高达数百摄氏度^[2-3]。离子液体具有可设计性,调整组成离子液体的有机阳离子和无机阴离子即可满足需求,致使离子液体在使用方面有很大的选择性,如今已有一千多种离子液体产生。组成离子液体的主要阳离子包括吡啶盐离子、咪唑盐离子和季铵盐离子等,主要阴离子包括卤素离子和四氟硼酸根离子等。由于离子液体具有高的化学和热稳定性、低蒸汽压、低熔点、宽液程、强静电场以及非燃性等优良的性质,离子液体被称为绿色的介质材料^[2-3]。

近年来离子液体在生物、化学化工等领域的应用越来越广泛,Merck 等公司已大量工业化生产离子液体并作为商品出售,离子液体产品多达 150 种^[1-2]。我国离子液体基础与应用研究也十分活跃,基本与国际同步。离子液体的大量生产和使用必然增加离子液体进入环境的风险,进入环境的污染物最终会通过各种途径进入土壤,因而研究土壤中离子液体的环境风险变得越来越重要^[5-9]。近年来,关注这一问题的研究者逐渐增加,但是大多数研究偏向离子液体的生物毒性,很少有研究者研究离子液体对土壤环境中重金属的作用^[10]。离子液体的阳离子一般是由吡啶或咪唑等的烷基取代链构成,很多离子液体都具有有机酸类物质的性质。而小分子有机酸在土壤溶液中扮演着重要的角色,它们可以与 Cd、Cu、Zn 等重金属离子螯合生成复杂的化合物,从而影响重金属离子在土壤中的迁移转化^[11-15],故研究离子液体对土壤中重金属的影响显得十分重要。

2014 年我国环境保护部和国土资源部公布了《全国土壤污染状况调查公报》,公报指出镉(Cd)污染物点位超标率为 7%,排在所调查的 8 种无机污染物的第一位^[16]。Cd 是一种被认为没有营养功能的、对人体和生物危害严重的有毒重金属元素,残留时间长,能蓄积,能沿食物链转移蓄积,具有隐藏性和不

可逆性等特点^[17-19]。由于其高的毒性和迁移性,Cd 在土壤环境中的迁移转化得到了很高的重视。Cd 的存在形态及其性质则影响其在土壤中的迁移性和生物可利用性。进入土壤环境中的离子液体会不会影响 Cd 的形态,进而改变 Cd 的移动性?在此方面的研究还处于空白。

2,3-吡啶二羧酸又称喹啉酸,是合成吡啶类离子液体的重要原材料,广泛应用于医药、化学化工和染料等行业,咪唑-4,5-二羧酸则是合成咪唑类离子液体的重要原料。本文拟选择这两种组成离子液体常见的有机阳离子物质,研究这两种物质对 Cd²⁺在武进水稻土、吴县水稻土、南京黄褐土和宜兴棕红壤四种不同性质土壤上吸附的影响,探索其对 Cd²⁺迁移转化的影响,为 Cd²⁺污染防治和控制以及离子液体的生产和应用提供基础数据和科学指导。

1 材料与方法

1.1 供试土壤和试剂

供试土壤分别采集于江苏武进、吴县、南京和宜兴,按中国土壤志分类分别是漂洗型水稻土(RP)、潴育型水稻土(SP)、黄褐土(YC)和红棕壤(BR)。供试土壤采集后风干,研磨过 60 目筛,储存在玻璃瓶中备用。同时测定了四种土壤的理化性质,包括 pH、有机质、阳离子交换量(CEC)、Fe₂O₃ 等的含量(表 1),具体测定参照《土壤农业化学分析方法》^[24]。

供试土壤的 pH 和有机质含量各不相同。武进和南京土壤的 pH 值较高,分别为 7.42 和 7.30,吴县和宜兴土壤的 pH 较低,分别为 5.27 和 5.09。对有机质含量而言,吴县和南京实验土壤的有机质含量较高,分别为 24.0、32.9 g·kg⁻¹,武进和宜兴实验土壤的有机质含量较低,分别为 6.48、5.12 g·kg⁻¹。

两种离子液体阳离子物质分别为 2,3-吡啶二羧酸(99%)和咪唑-4,5-二羧酸(98%),购自北京华威锐科化工有限公司,分子结构式见图 1。2,3-吡啶二羧酸为白色棱状晶体,相对分子量 167.12,加热时分解,溶于水和碱溶液。咪唑-4,5-二羧酸为白色结晶

表 1 实验用四种土壤理化性质

Table 1 Basic physico-chemical characteristics of four tested soils

编号	采样地点	土壤类型	pH	Fe ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	Al ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹
1	武进	漂洗型水稻土	7.42	11.12	2.24	19.2	6.48
2	吴县	潴育型水稻土	5.27	13.06	2.71	20.5	24.0
3	南京	黄褐土	7.30	12.13	1.89	20.7	32.9
4	宜兴	棕红壤	5.09	17.27	3.49	14.6	5.12

性粉末,相对分子量 156.10,溶于水和碱溶液。实验用 Cd^{2+} 为 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。实验试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

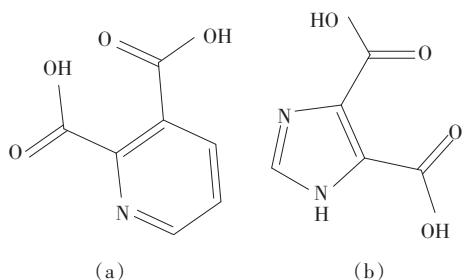


图1 2,3-吡啶二羧酸(a)和咪唑-4,5-二羧酸(b)分子结构式
Figure 1 Molecular structures of 2,3-Pyridinedicarboxylic acid(a) and 4,5-Imidazole dicarboxylic acid(b)

1.2 主要实验仪器

恒温振荡箱(上海智城,ZWF-100);离心机(上海卢湘仪,TG16-WS);原子吸收分光光度计(日本 Hitachi Z-2000,F-AAS);pH计(上海雷磁,PHSJ-5);Cd离子选择电极(江苏江分电分析仪器有限公司)。

1.3 离子液体对 Cd^{2+} 在供试土壤上吸附的影响

称取 (0.500 ± 0.001) g 土样于 50 mL 离心管中,加入含有不同浓度 2,3-吡啶二羧酸或咪唑-4,5-二羧酸的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液 15 mL,再加入含不同浓度 Cd^{2+} 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液 5 mL,补充溶液至 25 mL,使得最终溶液中 2,3-吡啶二羧酸或咪唑-4,5-二羧酸浓度为 0、0.5、1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 的浓度为 0、0.25、0.5、1、2、4、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 2,3-吡啶二羧酸或咪唑-4,5-二羧酸的 pH 较低,加入土壤之前用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 调节 pH 至 7.0。最后,将离心管于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下振荡平衡 16 h, $9000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 离心 10 min,取上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,用原子吸收分光光度计测定 Cd。土壤中 Cd^{2+} 的吸附量基于平衡液中初始添加的 Cd^{2+} 和上清液中 Cd^{2+} 的差值得。实验设两个平行,并用 pH 计测定体系平衡前后的 pH 值。

1.4 平衡液中自由态 Cd 离子的测定

用 Cd 离子选择电极测定平衡液中自由态的 Cd 离子含量,测定过程于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下进行。Cd 离子选择电极测定之前用 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液活化 1 h,再用去离子水反复清洗至空白电位值。当空白电位值稳定后,开始测定线性范围在 $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 标准溶液,先将测试电极放入溶液中平衡 2 min,再放入参比电极测定,然后反复冲洗电

极,再测定空白溶液。冲洗至与之前的空白测定值相差 10 mV 以内,空白值达到后开始测定样品,样品测定完后再测定空白溶液并选择标准溶液中的一个或两个进行回测。

2 结果与讨论

2.1 2,3-吡啶二羧酸对 Cd^{2+} 在供试土壤上吸附的影响

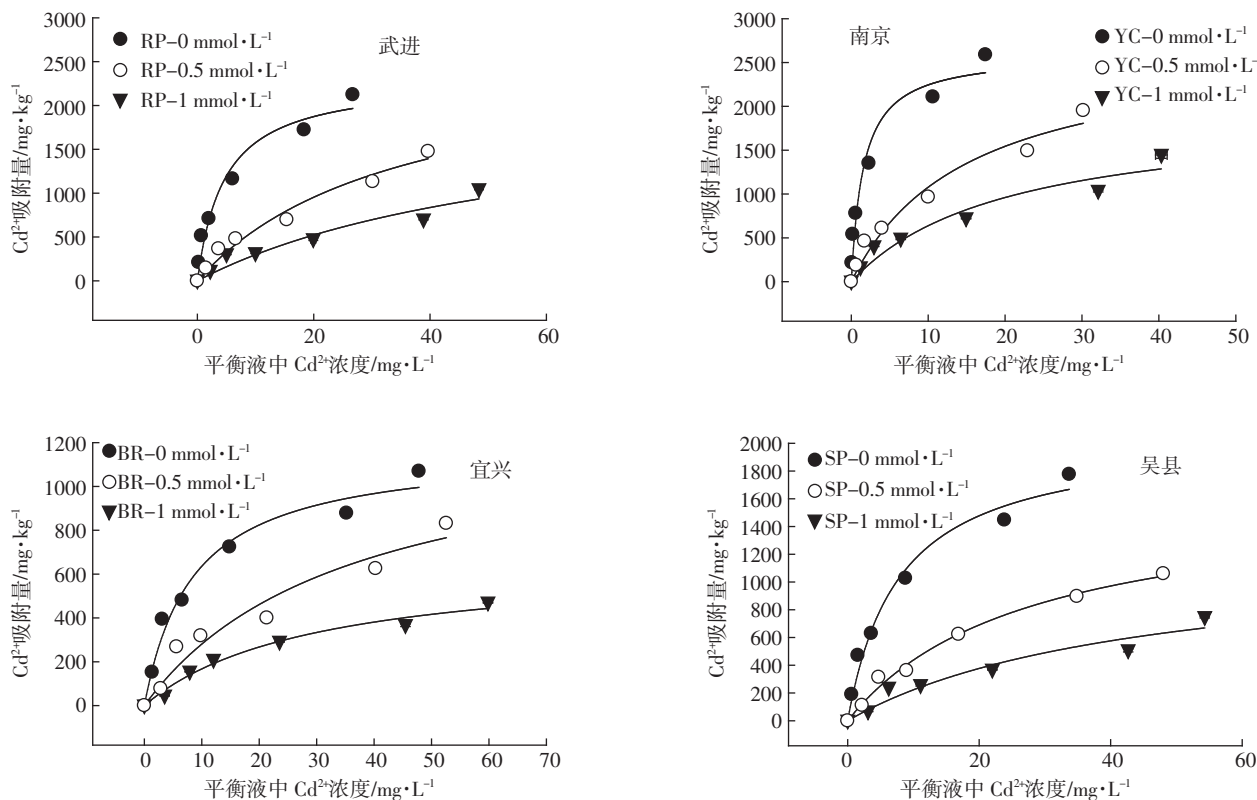
图 2 描述了不同浓度 2,3-吡啶二羧酸对 Cd^{2+} 在武进漂洗型水稻土、吴县潞育型水稻土、南京黄褐土和宜兴棕红壤四种土壤上吸附的影响。随着平衡液中 Cd^{2+} 浓度的增加,被吸附 Cd^{2+} 的量也逐渐增加。2,3-吡啶二羧酸显著降低了 Cd^{2+} 在四种土壤上的吸附量,且随着 2,3-吡啶二羧酸浓度的增加,这种效应更加显著。为了进一步量化 2,3-吡啶二羧酸对 Cd^{2+} 吸附的影响,通过 Langmuir 方程拟合 Cd^{2+} 在土壤上的吸附等温线, Cd^{2+} 在不同土壤上的吸附等温线能够很好地满足 Langmuir 方程 ($r^2=0.93 \sim 0.99$),拟合参数见表 2。

Langmuir 方程: $Q = Q_{\max} bC / (1 + bC)$

式中: Q 指土壤吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C 指平衡液中重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $Q_{\max}$ 指最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; b 是表面亲和强度有关常数。

从图 2 可以得到四种土壤在不添加离子液体时吸附 Cd^{2+} 能力大小的顺序为南京 > 武进 > 吴县 > 宜兴。通过 Langmuir 方程拟合得到各土壤上 Cd^{2+} 的最大吸附量 $Q_{\max}$ 很好地印证了这一关系(表 2)。其中, pH、有机质含量最高的南京黄褐土的最大吸附量为 $2601 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 武进水稻土的最大吸附量为 $2308 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吴县水稻土的最大吸附量为 $2053 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH、有机质含量最低的宜兴棕红壤的最大吸附量最低,为 $1171 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同时测定了体系平衡前后的 pH 值。2,3-吡啶二羧酸溶液在加入之前调节 pH 至 7.0,随着 Cd^{2+} 溶液的加入,体系溶液的 pH 值有所减小,减小范围在 0~0.7 之间。

前人的研究表明,重金属在土壤上的吸附量与土壤 pH、有机质含量等因素有关: pH 越大,有机质含量越高,重金属的吸附量也越大^[21-25]。本实验的结果与以往研究结果一致。与有机质含量相比, pH 对 Cd^{2+} 在土壤上吸附的影响更加明显,吴县土中有机质含量约是武进土有机质含量的 4 倍,但是 Cd^{2+} 在高 pH 值(7.42)武进水稻土的吸附量大于低 pH 值(5.27)的吴县土。这是因为 pH 是影响迁移转化的主要因素,在低 pH 条件下 Cd^{2+} 较易从土壤上解吸下来,具有高的迁移转化性,高 pH 条件下 Cd^{2+} 较难从土壤上解吸下



RP-武进漂洗型水稻土, YC-南京黄褐土, BR-宜兴红棕壤, SP-吴县潞育型水稻土。下同

图 2 2,3-吡啶二羧酸对四种土壤吸附 Cd²⁺的等温线

Figure 2 Effect of 2,3-Pyridine dicarboxylic acid on adsorption isotherms of Cd²⁺ on four soils

来,迁移转化性较低。

2,3-吡啶二羧酸显著影响 Cd²⁺在土壤上的吸附,随着加入 2,3-吡啶二羧酸浓度的增大, Cd²⁺在四种土壤上的吸附量都逐渐变小。这可能是由于 2,3-吡啶二羧酸与 Cd²⁺络合生成络合物,导致 Cd²⁺在土壤上的吸附量变小。与不加 2,3-吡啶二羧酸相比,当加入 1 mmol·L⁻¹ 2,3-吡啶二羧酸时, Cd²⁺在各土壤上的最大吸附量降至最低,武进漂洗型水稻土、吴县潞育型水稻土、南京黄褐土和宜兴棕红壤四种土壤 Cd²⁺最大吸附量分别降低 209、834、667、509 mg·kg⁻¹。可以推测土壤 pH、有机质含量越高, Cd²⁺与 2,3-吡啶二羧酸络合能力越强。由表 2 可得, Cd²⁺最大吸附量降低最多的是吴县水稻土,为 834 mg·kg⁻¹,降幅为不加 2,3-吡啶二羧酸时最大吸附量的 40.62%。Cd²⁺最大吸附量降低最少的是武进水稻土,为 209 mg·kg⁻¹,降幅为不加 2,3-吡啶二羧酸时最大吸附量的 9.06%。Wang 等^[20]研究发现,随着苹果酸、柠檬酸和酒石酸三种有机酸的加入, Cd²⁺在两种不同性质人工土壤上的吸附量都降低。Zhou 等^[19]发现柠檬酸和 EDTA 都能降低 Cd²⁺在砂姜黑土上的吸附量。苹果酸、柠檬酸等有机酸可以

与 Cd²⁺络合生成络合物,且有机酸与 Cd²⁺的络合能力越强,土壤对 Cd²⁺的吸附量降低得越多。由此可推断 2,3-吡啶二羧酸能与 Cd²⁺发生络合反应,且配合物在土壤表面的亲和力较 Cd²⁺要弱,进而降低了 Cd²⁺在供试土壤上的吸附量。Xu^[21]研究了草酸、丙二酸酯、苹果酸和乳酸四种小分子有机酸对 Al 离子在高岭土上吸附的影响,发现这四种有机酸都降低了 Al 离子在高岭土上的吸附量,与之前的研究结果一致。

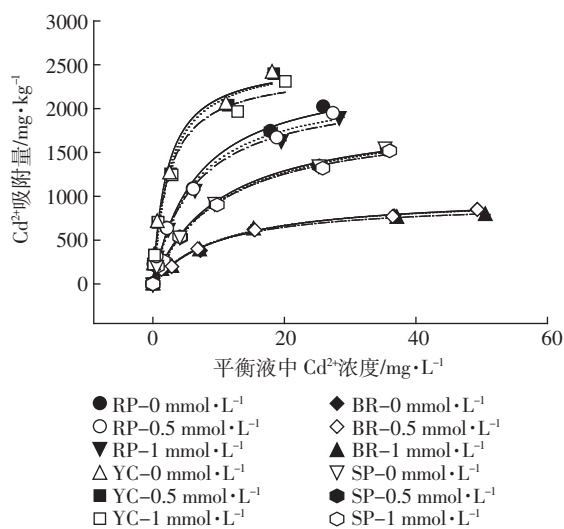
2.2 咪唑-4,5-二羧酸对 Cd²⁺在供试土壤上吸附的影响

咪唑-4,5-二羧酸对 Cd²⁺在四种土壤上吸附量的影响见图 3。同样用 Langmuir 方程拟合吸附数据获得实验土壤对 Cd²⁺的最大吸附量,数据能够很好地满足方程($r^2=0.98-0.99$),见表 2。

随着土壤中咪唑-4,5-二羧酸浓度的增大, Cd²⁺在四种土壤上的吸附量都逐渐变小。通过 Langmuir 方程拟合得到不同咪唑-4,5-二羧酸浓度条件下 Cd²⁺在各土壤上的最大吸附量,见表 2。与不加咪唑-4,5-二羧酸相比,当加入 1 mmol·L⁻¹ 咪唑-4,5-二羧酸时, Cd²⁺在各土壤上的吸附量降至最低,武进漂洗型水稻土、吴县潞育型水稻土、南京黄褐土和宜兴棕红壤四

表 2 两种离子液体对四种土壤吸附 Cd^{2+} Langmuir 方程拟合吸附等温线参数的影响Table 2 Effects of two ionic liquids on parameters of Langmuir equations for Cd^{2+} adsorption on four soils

土壤类型	处理 添加离子液体浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,3-吡啶二羧酸			咪唑-4,5-二羧酸		
		$Q_{\text{max}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	b	R^2	$Q_{\text{max}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	b	R^2
武进漂洗型水稻土	0	2308	4.65	0.97	2456	6.69	0.98
	0.5	2619	34.95	0.97	2288	6.12	0.99
	1	2099	60.43	0.93	2230	6.20	0.99
南京黄褐土	0	2601	1.59	0.97	2563	2.14	0.99
	0.5	2720	15.23	0.97	2582	2.40	0.99
	1	1934	20.29	0.94	2439	2.33	0.99
宜兴棕红壤	0	1171	8.42	0.98	1025	10.77	0.99
	0.5	1289	35.88	0.95	1006	10.06	0.99
	1	662	29.53	0.98	944	9.14	0.99
吴县渚育型水稻土	0	2053	7.80	0.98	1958	10.35	0.99
	0.5	1637	27.43	0.99	1960	10.80	0.99
	1	1219	44.70	0.94	1904	10.37	0.99

图 3 咪唑-4,5-二羧酸对四种土壤吸附 Cd^{2+} 的等温线Figure 3 Effect of 4,5-Imidazole dicarboxylic acid on adsorption isotherms of Cd^{2+} on four soils

种土壤 Cd^{2+} 吸附减少量分别为 226、54、124、81 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 Cd^{2+} 吸附量减少最大的是武进水稻土,为 226 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,减幅为不加咪唑-4,5-二羧酸时最大吸附量的 9.2%。 Cd^{2+} 吸附减少量最小的是吴县水稻土,为 54 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,减幅为不加咪唑-4,5-二羧酸时最大吸附量的 2.76%。同时测定了体系平衡前后的 pH 值,咪唑-4,5-二羧酸溶液在加入之前调节 pH 至 7.0,随着 Cd^{2+} 溶液的加入,体系溶液的 pH 值有所减小,减小范围在 0~0.4 之间。

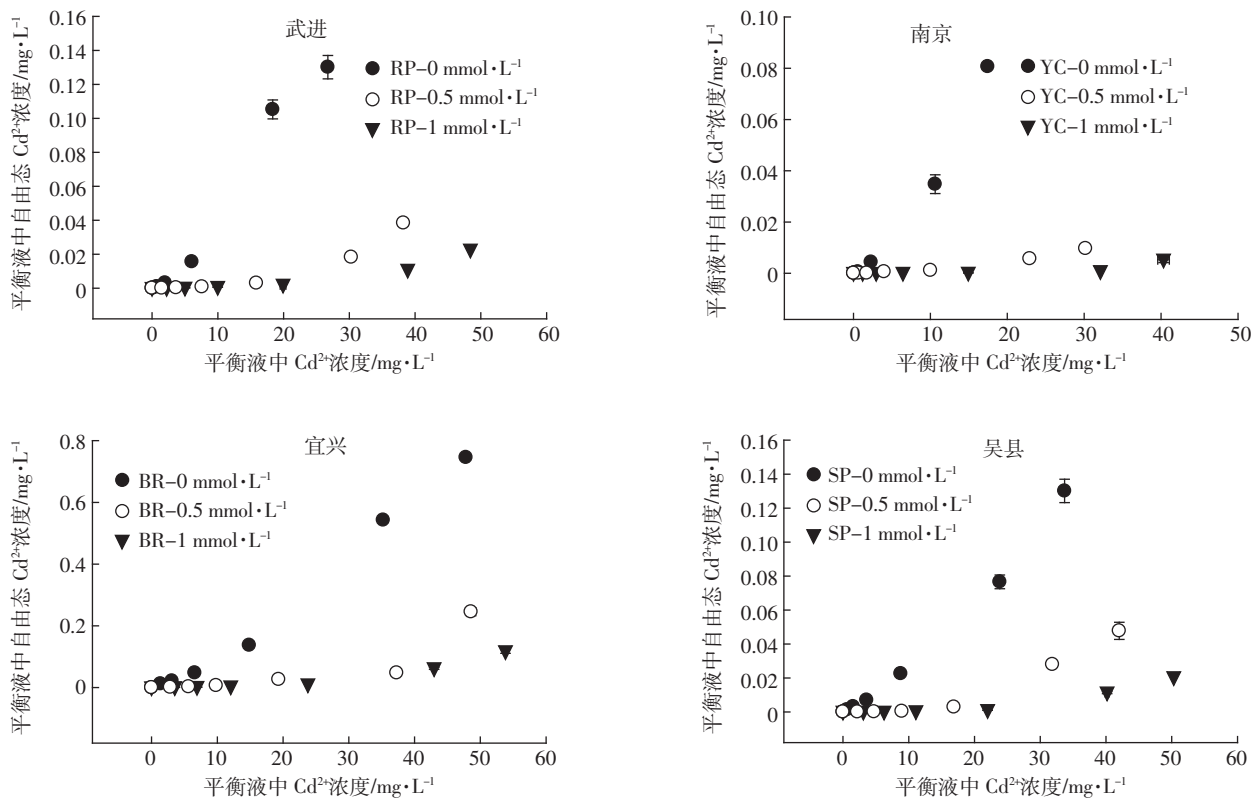
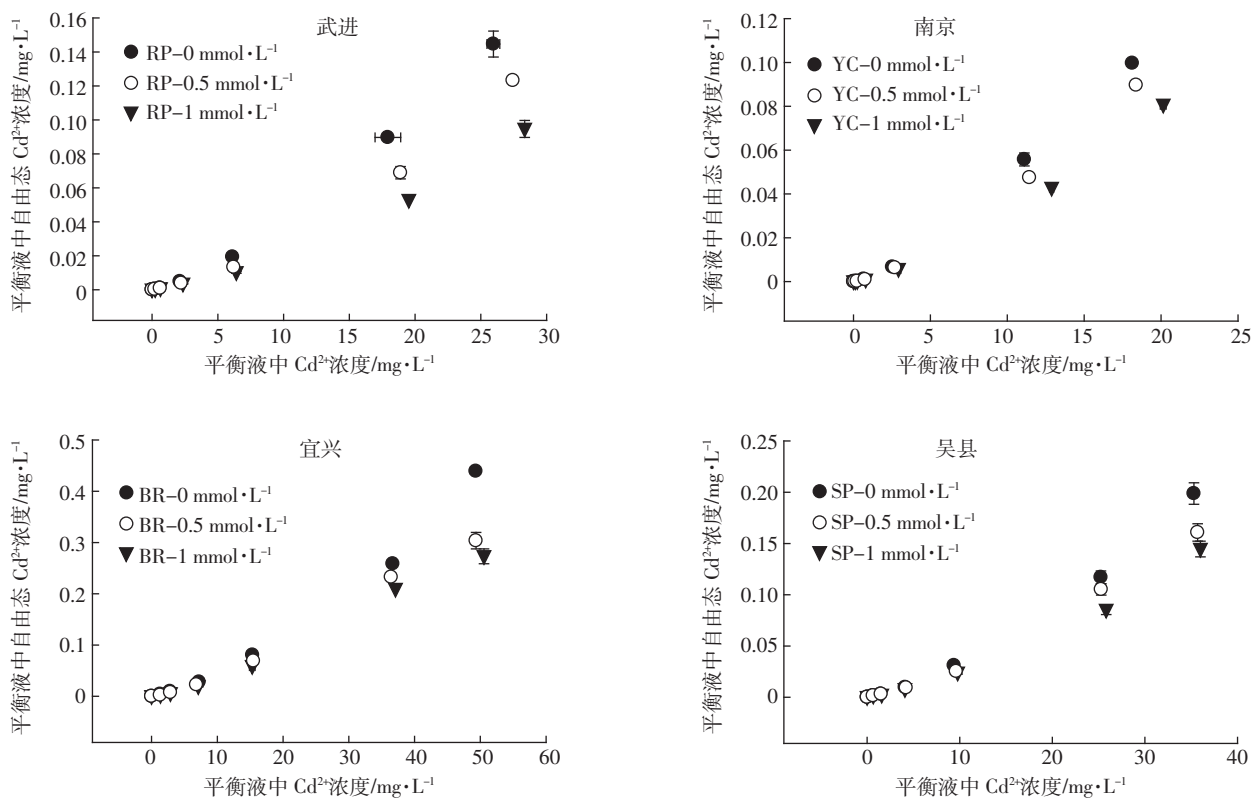
与 2,3-吡啶二羧酸相比,咪唑-4,5-二羧酸对 Cd^{2+} 在四种土壤上吸附的影响较小,可能是由于咪

唑-4,5-二羧酸络合 Cd^{2+} 的能力没有 2,3-吡啶二羧酸强^[21-24]。在 Wang 等^[20]的研究中,虽然苹果酸、柠檬酸和酒石酸三种有机酸都能降低 Cd^{2+} 在土壤上的吸附量,但是苹果酸和柠檬酸对 Cd^{2+} 在土壤上吸附量的影响显著大于酒石酸,这是因为苹果酸和柠檬酸络合 Cd^{2+} 的能力大于酒石酸,能形成稳定的络合产物,而酒石酸则相反。Naidu 等^[22]研究不同有机酸盐对 Cd^{2+} 在土壤上吸附的影响发现不同有机配体影响 Cd^{2+} 吸附的能力顺序为马来酸盐>延胡索酸盐≈琥珀酸盐>酒石酸盐>丙二酸盐>草酸盐>水杨酸盐。Wang 等^[23]研究了小分子有机酸对 Cu^{2+} 在羟基磷灰石纳米颗粒上吸附的影响,发现有机酸与 Cu^{2+} 结合能力越强, Cu^{2+} 在羟基磷灰石纳米颗粒上吸附量减少得越多。由此推断由于 2,3-吡啶二羧酸和咪唑-4,5-二羧酸化学结构的不同,2,3-吡啶二羧酸络合 Cd^{2+} 的能力强于咪唑-4,5-二羧酸,且其与 Cd^{2+} 络合产物的稳定性比咪唑-4,5-二羧酸强,故 2,3-吡啶二羧酸对 Cd^{2+} 在供试土壤上吸附量的影响显著大于咪唑-4,5-二羧酸。

2.3 平衡液中自由态 Cd 离子的测定

为了探究两种离子液体是否会与 Cd^{2+} 络合,从而造成 Cd^{2+} 在土壤上吸附量的降低,我们用 Cd 离子选择电极测定了平衡液中自由态 Cd 离子含量,实验结果见图 4 和图 5。

由图 4 和图 5 可知,平衡液中 Cd^{2+} 浓度一定,随着两种离子液体浓度的增大,平衡溶液中自由态 Cd 离子浓度都逐渐变小。这表明加入的 2,3-吡啶二羧酸和咪唑-4,5-二羧酸均能与 Cd^{2+} 络合生成络合物,降低平衡液中自由态 Cd^{2+} 含量,与土壤产生竞争吸

图4 2,3-吡啶二羧酸对平衡液中自由态 Cd²⁺的影响Figure 4 Free Cd²⁺ ions in equilibrium solution with and without 2,3-Pyridinedicarboxylic acid图5 咪唑-4,5-二羧酸对平衡液中自由态 Cd²⁺的影响Figure 5 Free Cd²⁺ ions in equilibrium solution with and without 4,5-Imidazole dicarboxylic acid

附,使土壤对 Cd^{2+} 的吸附量变少,与吸附实验的结果一致。之前的研究中,Zhou 等^[19]发现农药草甘膦可与 Cd^{2+} 络合生成络合物,降低了溶液中自由态 Cd^{2+} 含量,从而降低 Cd^{2+} 在土壤上的吸附。

比较图 4 和图 5,对同一种土壤而言,当平衡液中 Cd^{2+} 浓度一定,加入的离子液体浓度一定时,2,3-吡啶二羧酸溶液中自由态 Cd^{2+} 浓度减少量显著大于咪唑-4,5-二羧酸,可见 2,3-吡啶二羧酸与 Cd^{2+} 的络合能力大于咪唑-4,5-二羧酸。吸附实验中,2,3-吡啶二羧酸显著减少各土壤对 Cd^{2+} 的吸附量,且这一作用显著大于咪唑-4,5-二羧酸,两实验的结果是一致的。Elliot 等^[25]研究了四种有机酸盐对 Cd^{2+} 在土壤上吸附的影响,四种有机酸盐可以与 Cd^{2+} 以 CdAc^+ 、 CdOX^0 、 CdNTA^- 和 CdEDTA^{2-} 的形式配合。在 Naidu 等^[22]的研究中,含有两个羧基的有机酸盐络合 Cd^{2+} 的能力均比只含有一个羧基的水杨酸盐络合 Cd^{2+} 的能力强。2,3-吡啶二羧酸和咪唑-4,5-二羧酸结构相似,2,3-吡啶二羧酸含有一个吡啶环,咪唑-4,5-二羧酸含有一个咪唑环,两者侧链均含有两个可以与 Cd^{2+} 络合的羧基,但是 2,3-吡啶二羧酸络合 Cd^{2+} 的能力显著大于咪唑-4,5-二羧酸,可能原因是咪唑环增大了咪唑-4,5-二羧酸中羧基与 Cd^{2+} 的结合能,从而抑制咪唑-4,5-二羧酸羧基与 Cd^{2+} 的结合。具体影响机制有待进一步研究。Sirvani 等^[26]研究了含有咪唑环和不含咪唑环的两种氨基酸对 Pb^{2+} 在海泡石上吸附的影响,不含咪唑环的氨基酸对 Pb^{2+} 在海泡石上吸附量的影响显著大于含有咪唑环的氨基酸。

可溶性有机酸可通过三种途径影响 Cd^{2+} 在土壤上的吸附:(1)被吸附的有机酸增加了土壤表面的负电荷,从而增加 Cd^{2+} 的吸附量;(2)与 Cd^{2+} 竞争土壤表面的吸附位点,从而降低 Cd^{2+} 的吸附量;(3)与 Cd^{2+} 络合生成络合物,降低 Cd^{2+} 在土壤上的吸附量。2,3-吡啶二羧酸和咪唑-4,5-二羧酸都具有可溶性,与可溶性有机酸性质相似。当添加的离子液体浓度较低时,由于离子液体和土壤性质不同,离子液体可能会增加土壤表面的负电荷,从而增加 Cd^{2+} 在土壤上的吸附量。这是添加 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体时部分土壤上 Cd^{2+} 吸附量增大的原因。当添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体时,则主要通过第三种途径降低 Cd^{2+} 在所有供试土壤上的吸附量。Liao^[27]研究发现,当草酸和醋酸的浓度小于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,会增加 Cd^{2+} 在高岭土上的吸附量,当草酸和醋酸的浓度大于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,会减少 Cd^{2+} 在高岭土上的吸附量,Hu 等^[15]和 Huang 等^[28]也得到

了类似的研究结果。

3 结论

(1) Cd^{2+} 在土壤上的吸附量与土壤性质有关,如 pH、有机质含量等,pH 值越大、有机质含量越高, Cd^{2+} 在土壤上的吸附量越大。

(2) 2,3-吡啶二羧酸和咪唑-4,5-二羧酸的存在均降低了 Cd^{2+} 在四种不同性质土壤上的吸附量,主要是由于 Cd^{2+} 与离子液体发生络合反应,其络合产物较 Cd^{2+} 本身在土壤上的亲和力要低,进而降低了 Cd^{2+} 在土壤上的吸附。

(3) 2,3-吡啶二羧酸络合 Cd^{2+} 的能力显著大于咪唑-4,5-二羧酸,导致 2,3-吡啶二羧酸降低 Cd^{2+} 吸附量的效应更加显著。

总之,由于离子液体有一定络合能力,进入土壤中的离子液体会与土壤中的重金属发生络合反应,进而改变重金属的移动性。目前有关离子液体环境风险的研究很少,今后需加强离子液体环境风险研究。

参考文献:

- [1] Bronya C, Amal S, Douglas R M. Synthesis, purification and characterization of ionic liquids[J]. *Top Curr Chem*, 2009, 290: 1-40.
- [2] 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 等. 离子液体的前沿、进展及应用[J]. 中国科学, 2009, 39(10): 1134-1144.
ZHANG Suo-jiang, LIU Xiao-min, YAO Xiao-qian, et al. Frontiers, progresses and applications of ionic liquids[J]. *Science in China*, 2009, 39(10): 1134-1144.
- [3] 王 军. 离子液体的性能及应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
WANG Jun. Performance and applications of ionic liquids[M]. Beijing: China Textile Press, 2007.
- [4] Holbrey J D, Seddon K R. Ionic liquids[J]. *Clean Products and Processes*, 1999(1): 223-236.
- [5] Lee S M, Chang W J, Choi A R, et al. Influence of ionic liquids on the growth of *Escherichia coli*[J]. *Korean J Chem Eng*, 2005, 22(5): 687-690.
- [6] Fang G Z, Zhang J, Lu J P, et al. Preparation, characterization, and application of a new thiol-functionalized ionic liquid for highly selective extraction of $\text{Cd}(\text{II})$ [J]. *Microchim Acta*, 2010, 171(3): 305-311.
- [7] Sylwia S, Bogusław B. Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.)[J]. *Anal Bional Chem*, 2009, 393(3): 983-990.
- [8] Matzke M, Stolte S, Arning J, et al. Ionic liquids in soils: Effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations[J]. *Ecotoxicology*, 2009, 18(2): 197-203.
- [9] Gorman-Lewis D J, Fein J B. Experimental study of the adsorption of an ionic liquid onto bacterial and mineral surfaces[J]. *Environ Sci Tech-*

- nol*, 2004, 38(8):2491–2495.
- [10] Mrozik W, Jungnickel C, Ciborowski T, et al. Predicting mobility of alkylidazolum ionic liquids in soils[J]. *Soils Sediments*, 2009, 9:237–245.
- [11] Ganesan V. Rhizoremediation of cadmium soil using a cadmium-resistant plant growth-promoting rhizopseudomonad[J]. *Curr Microbiol*, 2008, 56(4):403–407.
- [12] Zhou D M, Chen H M, Wang S Q, et al. Effects of organic acids, o-phenylenediamine and pyrocatechol on cadmium adsorption and desorption in soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 145(1–4):109–121.
- [13] Wang Y J, Zhou D M, Sun R J, et al. Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1):76–82.
- [14] Puls R W, Powell R M, Clark D, et al. Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57–58(1):423–430.
- [15] Hu H Q, Liu H L, He J Z, et al. Effect of selected organic acids on cadmium sorption by variable- and permanent-charge soils[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(1):117–123.
- [16] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部, 国土资源部, 2014.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. The investigation communique on national soil pollution condition[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China, 2014.
- [17] Alloway B J. Heavy metals in soils[M]. London: Chapman & Hall, 1995.
- [18] 周垂帆. 重金属和草甘膦复合污染生态毒理研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
- ZHOU Chui-fan. Study of the ecology toxic effects of single and combined pollution between heavy metal and glyphosate[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2013.
- [19] Zhou D M, Wang Y J, Cang L, et al. Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10):1237–1244.
- [20] Wang J G, Lü J L, Fu Y L. Effects of organic acids on Cd adsorption and desorption by two anthropic soils[J]. *Front Environ Sci Eng*, 2013, 7(1):19–30.
- [21] Xu R K. Effect of anions of low-molecular-weight organic acids on adsorption and desorption of aluminum by and from a kaolinite at different pH[J]. *Soil Science*, 2003, 168(1):39–44.
- [22] Naidu R, Harter R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils[J]. *Soil Science Society of America*, 1998, 62(3):644–650.
- [23] Wang Y J, Chen J H, Zhou D M, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3):1135–1140.
- [24] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agriculture Sciencetech Press, 2000.
- [25] Elliot H A, Denny C M. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands[J]. *Soil Science Society of America*, 1982, 4(11):658–663.
- [26] Shirvani M, Sherkat Z, Khalili B, et al. Sorption of Pb(II) on palygorskite and sepiolite in the presence of amino acids: Equilibria and kinetics[J]. *Geoderma*, 2015, 249–250:21–27.
- [27] Liao M. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(2):185–191.
- [28] Huang L, Hu H Q, Li X Y, et al. Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 49(3):281–287.