

铜绿山矿区农业土壤重金属污染及生态风险评价

方月梅^{1,2}, 张晓玲¹, 刘娟¹, 何明礼¹

(1. 湖北理工学院环境科学与工程学院, 湖北黄石 435003; 2. 矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室, 湖北黄石 435003)

摘要 [目的]掌握铜绿山矿区农业土壤中重金属含量、污染程度及分布特征。[方法]对矿区周边农业土壤重金属进行实地采样,并对Cu、Pb、Cd、Zn含量进行分析。采用地累积指数法及潜在生态风险指数法,评价土壤中的重金属污染程度和风险。[结果]矿区农业土壤受到重金属不同程度的污染,重金属的污染程度从大到小依次为Cu、Zn、Pb、Cd;重金属区域污染差异较大,局部区域污染严重;矿区农业土壤中Cu、Pb、Zn和Cd 4种重金属综合的潜在危害程度均为“轻微”,Cu是潜在生态危害最大的因子。重金属潜在危害程度从大到小依次为Cu、Pb、Zn、Cd;Pb和Zn有很大相关性,说明Pb和Zn可能属于同源污染物。[结论]该研究可为矿区农业用地重金属污染防治提供科学依据。

关键词 农业土壤;重金属;生态风险评价

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)24-0058-04

Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment of Agricultural Soil in Tonglǔshan Mine

FANG Yue-mei^{1,2}, Zhang Xiao-ling¹, Liu Juan¹ et al (1. College of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi, Hubei 435003; 2. Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control and Remediation, Huangshi, Hubei 435003)

Abstract [Objective] To master the content, pollution degree and distribution characteristics of heavy metals in the agricultural soils in Tonglǔshan mining area. [Method] Field sampling of heavy metals in the agricultural soil around the mining area was carried out, and the contents of Cu, Pb, Cd and Zn were analyzed. The degree and risk of heavy metal pollution in soil were evaluated by land accumulation index method and potential ecological risk index method. [Result] The agricultural soils in the mining area were polluted by heavy metals in varying degrees. The pollution degree of heavy metals ranged from large to small, followed by Cu, Zn, Pb and Cd. Regional pollution of heavy metals was different, pollution in local areas was serious. The potential damage degree of Cu, Pb, Zn and Cd in the agricultural soil of the mining area was all slight, and Cu was the most potential ecological hazard factor. The potential damage degree of heavy metals ranged from large to small, followed by Cu, Pb, Zn and Cd. Pb and Zn had a great correlation, indicating that Pb and Zn might belong to homologous pollutants. [Conclusion] The study can provide scientific basis for the prevention and control of heavy metal pollution in agricultural land.

Key words Agricultural soil; Heavy metal; Ecological risk assessment

随着工业发展、废弃物排放及农业化肥施用量的增加,土壤重金属污染已经成为一个世界性环境问题。土壤中的重金属具有残留时间长、隐蔽性强、毒性大等特点,并且可经作物吸收后进入食物链,或通过某些迁移进入地下水和大气,从而威胁人类的健康和其他动物的繁衍生息。因此成为研究的热点^[1-9]。铜绿山矿区是大冶市典型的铜铁矿区,经过多年的开采和冶炼,矿区周边土壤的重金属污染严重,已威胁到矿区周边区域的生态安全^[10-12]。笔者以铜绿山矿区周边的菜地、橘园和林地等农业土壤为研究对象,测定各采样点的Cu、Pb、Cr、Zn 4种重金属的含量,分析矿区农业土壤中重金属的分布特征,并采用地累积指数法及潜在生态风险指数法对土壤中的重金属污染程度进行评估,以期对矿区农业用地重金属污染防治,合理布局矿区农业等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理 2016年3月在铜绿山矿区周边菜地、橘园及林地进行采样,共采集13个土壤样品。

菜地样品采深为0~20 cm,橘园及林地采深为0~60 cm,用铲采集土样装入聚乙烯保鲜(密封)袋内,同时去除

动植物残体及砾石,采集后尽快放置于阴凉、清洁的房间内阴干。经自然风干后,研磨并过100目尼龙筛,过筛样品用聚乙烯密封袋保存,备用。

1.2 试验方法 用AA-240FS型原子吸收分光光度计测定重金属含量。该试验严格按照实验室质量控制进行,所用数据为3个平行样品平均值,相对标准偏差在10%以内,分析结果均以干重计。数据用SPASS 19进行分析。

1.3 评价方法

1.3.1 土壤综合污染指数($P_{综}$)。采用土壤单项污染指数(P_i)、 $P_{综}$ 评价土壤重金属污染等级。

$$P_i = C_i / S_i$$

$$P_{综} = [(P_{max}^2 + P_x^2) / 2]^{1/2}$$

式中, C_i 为调查土壤中污染物的实测浓度; S_i 为污染物的评价标准值或参考值; P_{max} 为单项污染指数最大值; P_x 为单项污染指数的算术平均值。

$0 < P_{综} \leq 0.7$,表示土壤清洁; $0.7 < P_{综} \leq 1.0$,表示土壤尚清洁; $1.0 < P_{综} \leq 2.0$,表示土壤轻污染; $2.0 < P_{综} \leq 3.0$,表示土壤受到中度污染; $P_{综} > 3.0$,表示土壤受到相当严重的污染。

1.3.2 地累积指数评价法。地累积指数法考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值和由于自然成岩作用可能会引起背景值变动的因素,能直观反映土壤中重金属富集程度^[13-14]。其计算式为

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (KB_n)]$$

基金项目 湖北省教育厅科研计划项目(D20154402);矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室开放研究基金课题(2014107);湖北理工学院校级重点项目(13xjz02A)。

作者简介 方月梅(1973—),女,湖北黄冈人,副教授,硕士,从事安全、环境保护研究。

收稿日期 2017-06-16

式中, C_n 为元素 n 在土壤中的含量; B_n 为当地母质岩中该元素的地球化学背景值; K 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(取 1.5)。 I_{geo} 与污染程度分级见表 1。

表 1 地累积指数与污染程度分级

Table 1 Index of geo-accumulation and pollution grades		
I_{geo}	级别 Grade	污染程度 Pollution degree
<0	0	无
0 ~ <1	1	无 ~ 中
1 ~ <2	2	中
2 ~ <3	3	中 ~ 强
3 ~ <4	4	强
4 ~ <5	5	强 ~ 极强
≥5	6	极强

1.3.3 潜在生态危害指数评价法。潜在生态危害指数法不仅考虑土壤重金属含量,还将重金属的生态效应、环境效应与毒理学联系在一起,反映了某一特定环境中各种污染物对

环境的影响及多种污染物的综合效应,而且用定量的方法划分出了潜在生态风险的程度,是沉积物质量评价中应用最广泛的方法之一^[15-18]。该评价方法表达式:

$$RI = \sum E_{ir} = \sum (T_{ir} \times C_{if}) = \sum [(T_{ir} \times C_i)/C_{in}]$$

式中, RI 为多种重金属潜在生态风险指数; C_{if} 为某一重金属的污染参数, $C_{if} = C_i/C_{in}$; C_i 为重金属的实测值; C_{in} 为参比值,该研究以大冶湖底泥自然背景值为参考; E_{ir} 为某一重金属潜在生态风险参数; T_{ir} 为单个污染物的毒性响应系数(Pb、Cd、Cu、Zn 的 T_{ir} 分别取 5、30、5、1)。

2 结果与分析

2.1 矿区农业土壤重金属污染状况 由表 3 可知,土壤中 Cd 的平均含量均低于当地背景值和湖北省土壤背景值, Pb、Cu、Zn 均超过背景值,其中超标最严重的是 Cu。这是由于铜绿山矿区盛产 Cu,多年的开采和冶炼及尾矿库雨水淋溶,使周边土壤铜污染加剧。各重金属含量变化幅度较大,说明矿区重金属区域污染差异较大。

表 2 铜绿山矿区农业土壤重金属含量

Table 2 Content of heavy metals in agricultural soil of Tonglushan mining					mg/kg
采样点 Sample	位置 Location	Pb	Zn	Cu	Cd
T ₁	石头咀菜地	22.69	66.95	58.74	0.015
T ₂	细屋曹菜地	34.20	126.27	37.90	0.010
T ₃	细屋曹橘园	26.56	103.59	482.47	0.013
T ₄	细屋曹菜地	35.99	94.68	294.99	0.017
T ₅	石泉路交叉点菜地	40.65	94.80	239.84	0.015
T ₆	窑屋曹菜地	54.86	87.91	459.49	0.008
T ₇	窑屋曹橘园	20.78	77.48	291.06	0.010
T ₈	卢家湾林地	6.66	44.71	236.86	0.010
T ₉	卢家湾菜地	17.68	105.45	128.02	0.011
T ₁₀	铜山村林地	55.11	179.98	330.90	0.010
T ₁₁	铜山村菜地	9.84	74.78	806.21	0.009
T ₁₂	泉塘村菜地	22.83	99.28	188.27	0.006
T ₁₃	泉塘村橘园	35.48	57.38	688.04	0.006
含量范围 Content range		6.66 ~ 55.11	44.71 ~ 179.98	37.90 ~ 806.21	0.006 ~ 0.017
平均值 Average value		29.49	93.33	326.37	0.011
标准偏差 Standard deviation		15.13	33.99	229.88	0.003
变异系数 Coefficient of variation//%		51.31	36.42	70.44	31.480
当地背景值 Local background value ^[15]		29.20	68.00	40.10	0.350
湖北省土壤背景值 Soil background value of Hubei Province		26.70	83.60	30.70	0.172

以土壤环境质量 II 级标准作为评价标准(表 3),采用单因子污染指数和综合污染指数法评价土壤受重金属污染的情况,结果见表 4。

表 3 农业土壤重金属含量 II 级标准

Table 3 II standard of heavy metal content in agricultural soil				
pH	Pb	Zn	Cu	Cd
pH≤6.5	250	200	50	0.30
6.5 < pH≤7.5	300	250	100	0.60
pH > 7.5	350	300	100	1.0

由表 4 可知,Cu 的 P_i 全部大于 1.00,1.23 ~ 26.26,其中样点 T₁₁ 污染最重;Cd 的 P_i 全部小于 1.00,Pb 的超标率为 46.15%,Zn 的超标率为 61.54%。由于 Cu 的 P_i 较大,使得 $P_{\text{综}}$ 也较大,使各点位表现出不同程度的污染,即 T₁ 和 T₂ 为轻度污染,其余各点均为重污染。重金属的污染程度从大到小依次为 Cu、Zn、Pb、Cd。

2.2 矿区农业土壤重金属含量的空间分布特征 从图 1 可以看出,从空间分布看,各采样点重金属分布差异较大,同一采样点各重金属含量不同。其中, Pb 含量最高点在 T₁₀ (55.11 mg/kg),最低点在 T₈ (6.66 mg/kg); Zn 含量最高点

在 T_{10} (179.98 mg/kg),最低点在 T_8 (44.71 mg/kg)。可见, Pb 和 Zn 的最高含量和最低含量点位一致,这说明 Pb 和 Zn 之间存在一定的伴生关系,可能属于同源污染物。Cu 含量最高点在 T_{11} (806.21 mg/kg),最低点在 T_2 (37.90 mg/kg); Cd 含量最高点在 T_4 (0.017 6 mg/kg),最低点在 T_{12} 和 T_{13} (均为 0.006 0 mg/kg)。 T_1 点各重金属含量均较低,这是由于该采样点离矿区最远; T_{10} 点各重金属含量均较高,这是由于该采样点离矿区最近; T_{12} 、 T_{13} 点 Cu 含量均很高,这是由于二者靠近古铜矿遗址,多年的开采,Cu 累计污染较重。

表 4 铜绿山矿区农业土壤重金属污染情况

Table 4 The evaluation results of heavy metals in agricultural soil of Tonglúshan mine

采样点 Sampling point	P_i				$P_{\text{综}}$	污染水平 Pollution level
	Pb	Cu	Cd	Zn		
T_1	0.85	1.91	0.09	0.80	1.50	轻度污染
T_2	1.28	1.23	0.06	1.51	1.29	轻度污染
T_3	0.99	15.72	0.08	1.24	11.56	重污染
T_4	1.35	9.61	0.10	1.13	7.13	重污染
T_5	1.52	7.81	0.09	1.13	5.83	重污染
T_6	2.05	14.97	0.05	1.05	11.06	重污染
T_7	0.78	9.48	0.06	0.93	6.99	重污染
T_8	0.25	7.72	0.06	0.53	5.66	重污染
T_9	0.66	4.17	0.06	1.26	3.14	重污染
T_{10}	2.06	10.78	0.06	2.15	8.07	重污染
T_{11}	0.37	26.26	0.05	0.89	19.20	重污染
T_{12}	0.86	6.13	0.03	1.19	4.57	重污染
T_{13}	1.33	22.41	0.03	0.69	16.43	重污染

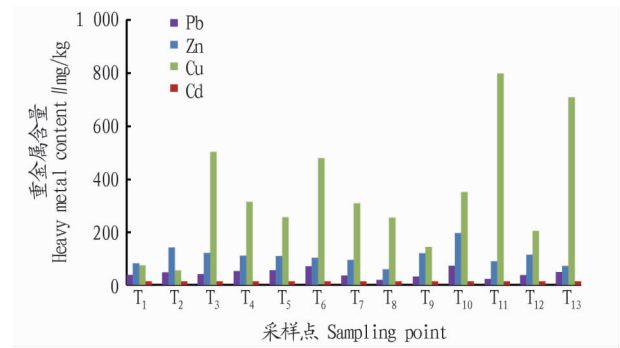


图 1 铜绿山矿区农业矿区各采样点农业土壤重金属含量

Fig.1 Distribution of heavy metal content in agricultural soil of Tonglúshan mine

2.3 矿区农业土壤的地累积指数法评价 由表 5 可知,土壤中 Pb 的污染极为 1~2 级,表明 Pb 污染不严重。土壤中 Cu 的污染程度大多为“极强”,仅在 T_1 、 T_2 分别为“中”和“无~中”, T_9 为“强”, T_{12} 为“强~极强”,表明 Cu 污染很严重。土壤中 Zn 污染程度为“无~中”到“中”,表明 Zn 污染不严重。土壤中 Cd 污染程度最轻,均为“无~中”。根据各样点重金属的 I_{geo} 大小,重金属污染程度从大到小依次为 Cu、Zn、Pb、Cd。

2.4 土壤中重金属的生态危害评价 采用当地背景值^[14]和现代工业化以前正常颗粒金属的最高背景值作为参比值,参

比值见表 6, RI 、潜在生态危害系数(E_i)值与生态危害分级见表 7。

表 5 铜绿山矿区农业土壤重金属地累积指数(I_{geo})和等级

Table 5 Index of geo-accumulation and pollution grade in agricultural soil of Tonglúshan mine

采样点 Sampling point	Pb		Zn		Cd		Cu	
	I_{geo}	级别 Grade	I_{geo}	级别 Grade	I_{geo}	级别 Grade	I_{geo}	级别 Grade
T_1	0.78	1	0.98	1	0.043	1	1.46	2
T_2	1.17	2	1.86	2	0.029	1	0.95	1
T_3	0.91	1	1.52	2	0.037	1	12.03	6
T_4	1.23	2	1.39	2	0.049	1	7.36	6
T_5	1.39	2	1.39	2	0.043	1	5.98	6
T_6	1.88	2	1.29	2	0.023	1	11.46	6
T_7	0.71	1	1.14	2	0.029	1	7.26	6
T_8	0.23	1	0.66	1	0.029	1	5.91	6
T_9	0.61	1	1.55	2	0.031	1	3.19	4
T_{10}	1.89	2	2.65	3	0.029	1	8.25	6
T_{11}	0.34	1	1.10	2	0.026	1	20.10	6
T_{12}	0.78	1	1.46	2	0.017	1	4.70	5
T_{13}	1.22	2	0.84	1	0.017	1	17.16	6

表 6 各重金属参比值对照

Table 6 Ratio parameter contrast of each heavy metal mg/kg

参比值 Ratio paramete	Pb	Cu	Cd	Zn
当地背景值 Local background value	29.20	40.10	0.35	68.00
工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest background values of metals in sediments before industrialization	70.00	90.00	1.50	175.00

表 7 RI 、 E_i 与危害程度分级

Table 7 RI , E_i and classification of hazard degree

生态危害程度 Ecological damage degree	E_i	RI
轻微 Slight	<40	<150
中等 Moderate	40 ~ <80	150 ~ <300
强 Strong	80 ~ <160	300 ~ <600
很强 Very strong	160 ~ <320	—
极强 Extremely strong	≥320	≥600

以当地背景值作为参比值,可以反映矿区各采样点重金属的相对污染程度;以工业化以前沉积物的最高背景值为参比值,可在更大程度上反映可能存在的潜在危害程度。由表 8 可知,以当地背景值为参比值进行评价时,Cu 在 T_3 、 T_6 、 T_{10} 的潜在危害危害程度为“中等”, T_{11} 、 T_{13} 为“强”外,其他区域均为“轻微”;Pb、Cd 和 Zn 各监测点的潜在生态危害均为“轻微”。以工业化全球沉积物重金属最高背景值为参比值进行评价时,Cu 的潜在危害程度仅在 T_{11} 为“中等”,其余各点均为“轻微”;Pb、Cd 和 Zn 各监测点的潜在生态危害均为“轻微”。以 2 种背景值为参比的 RI 值评价时,各监测点的重金属元素综合的潜在危害程度均为“轻微”,表明矿区农业土壤重金属污染较轻。

表 8 铜绿山矿区重金属潜在生态危害系数(E_i)和危害程度

Table 8 E_i and the harm degree of heavy metals in agricultural soil of Tongliushan mine

采样点 Sampling point	Pb		Cd		Cu		Zn		RI		生态危害 Ecological harm	
	当地背景 Local background	工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest values of metals in sediments before industrialization	当地背景 Local background	工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest values of metals in sediments before industrialization	当地背景 Local background	工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest values of metals in sediments before industrialization	当地背景 Local background	工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest values of metals in sediments before industrialization	当地背景 Local background	工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest values of metals in sediments before industrialization	当地背景 Local background	工业化前沉积物重金属最高背景值 The highest values of metals in sediments before industrialization
T ₁	3.89	1.62	1.29	0.30	7.32	3.26	0.98	0.38	13.48	5.57	轻微	轻微
T ₂	5.86	2.44	0.86	0.20	4.73	2.11	1.86	0.72	13.30	5.47	轻微	轻微
T ₃	4.55	1.90	1.11	0.26	60.16	26.80	1.52	0.59	67.34	29.55	轻微	轻微
T ₄	6.16	2.57	1.46	0.34	36.78	16.39	1.39	0.54	45.79	19.48	轻微	轻微
T ₅	6.96	2.90	1.29	0.30	29.91	13.32	1.39	0.54	39.55	17.07	轻微	轻微
T ₆	9.39	3.92	0.69	0.16	57.29	25.53	1.29	0.50	68.67	30.11	轻微	轻微
T ₇	3.56	1.48	0.86	0.20	36.29	16.17	1.14	0.44	41.85	18.30	轻微	轻微
T ₈	1.14	0.48	0.86	0.20	29.53	13.16	0.66	0.26	32.19	14.09	轻微	轻微
T ₉	3.03	1.26	0.94	0.22	15.96	7.11	1.55	0.60	21.48	9.20	轻微	轻微
T ₁₀	9.44	3.94	0.86	0.20	41.26	18.38	2.65	1.03	54.20	23.55	轻微	轻微
T ₁₁	1.68	0.70	0.77	0.18	100.52	44.79	1.10	0.43	104.08	46.10	轻微	轻微
T ₁₂	3.91	1.63	0.51	0.12	23.48	10.46	1.46	0.57	29.36	12.78	轻微	轻微
T ₁₃	6.08	2.53	0.51	0.12	85.79	38.22	0.84	0.33	93.22	41.21	轻微	轻微

综上所述,Cu 在 2 种评价结果中都是潜在生态危害最大的因子,其他 3 种重金属的危害轻微,且各重金属元素的综合危害程度轻微。重金属潜在危害程度从大到小依次为 Cu、Pb、Zn、Cd。T₁₁点因靠矿区最近,因而 Cu 的污染最严重,潜在危害也最大,应引起关注。

2.5 土壤重金属总量相关性 为了解矿区农业土壤重金属 Pb、Cu、Cd 和 Zn 的污染特征,运用 SPASS 软件,对土壤中各重金属总量进行了相关性分析,结果见表 9。由表 9 可知,各重金属之间存在不同程度的相关性,Pb 和 Zn 之间相关系数为 0.588,达到显著相关水平,可见 Pb 和 Zn 之间存在一定的伴生关系,可能属于同源污染物。

表 9 铜绿山矿区农业土壤中各重金属的相关性矩阵($n=13$)

Table 9 Correlation matrix for heavy metals of agricultural soil inTongliushan mine

重金属 Heavy metals	Pb	Zn	Cu	Cd
Pb	1.000	0.588 *	0.016	0.030
Zn		1.000	-0.230	0.056
Cu			1.000	-0.359
Cd				1.000

注: * 表示在 0.05 水平显著相关
Note: * standed for significant correlation at the 0.05 level

3 结论

(1) 矿区农业土壤中 Cd 的平均含量均低于当地背景值和湖北省土壤背景值,而且全部达到土壤环境质量 II 级标准;Pb、Cu、Zn 都超过背景值,所有测点 Cu 全部超过 II 级标准,Pb 的超标率为 46.15%,Zn 的超标率为 61.54%,超标最严重的是 Cu。

(2) 矿区农业土壤中重金属区域污染差异较大,有些监测点污染较重,应引起关注。

(3) 土壤重金属累积性评价结果表明,Pb、Cd、Cu、Zn 在不同农业用地已形成不同程度的累积,Pb、Zn 的污染程度为“无~中”到“中”,Cd 的污染程度均为“无~中”,Cu 的污染程度大多为“极强”,重金属污染程度从大到小依次为 Cu、Zn、Pb、Cd。

(4) Cu 是潜在生态危害最大的因子,其他 3 种重金属的危害轻微;各监测点的重金属元素综合的潜在危害程度均为“轻微”,表明铜绿山矿区农业土壤 Cu、Pb、Zn 和 Cd 污染较轻。重金属潜在危害程度从大到小依次为 Cu、Pb、Zn、Cd。

(5) 矿区农业土壤中 Pb 和 Zn 达到显著相关水平,说明 Pb 和 Zn 之间存在一定的伴生关系,可能属于同源污染物。

参考文献

[1] 王辉,董元华,安琼. 南京市郊区蔬菜地土壤环境质量评价[J]. 土壤, 2005,37(3):295-298.

[2] 陈晶中,陈杰,谢学俭,等. 北京城市边缘区土壤重金属污染物分布特征[J]. 土壤学报,2005,42(1):149-152.

[3] 李军辉,卢瑛,尹伟,等. 佛山市某工业区周边蔬菜重金属富集特征的研究[J]. 华南农业大学学报,2008,29(4):17-20.

[4] 姚春霞,陈振楼,张菊,等. 上海市浦东新区土壤及蔬菜重金属现状调查及评价[J]. 土壤通报,2005,36(6):884-887.

[5] 窦磊,马瑾,周永章,等. 广东东莞地区土壤-蔬菜系统重金属分布与富集特性分析[J]. 中山大学学报(自然科学版),2008,47(1):98-102.

[6] 全磊,朱圣陶. 苏州工业园区土壤与蔬菜中重金属污染调查研究[J]. 微量元素与健康研究,2008,25(2):40-41.

[7] 荆旭慧,李恋卿,潘根兴. 不同环境下土壤作物系统中重金属元素迁移分配特点[J]. 生态环境,2007,16(3):812-817.

[8] 姜丽娜,王强,郑纪慈,等. 蔬菜产地土壤重金属含量空间分布研究[J]. 水土保持学报,2008,22(4):174-178.

[9] 陈华林,周江敏,金煜彬,等. 温州城市土壤 Cu、Zn、Pb 含量及其形态研究[J]. 水土保持学报,2007,21(6):75-78.

[10] 张然然,罗鹏林,刘远河,等. 大冶铜绿山矿区优势草本植物重金属富集能力测定[J]. 化学与生物工程,2016,33(11):63-70.

[11] 宋琪,祁士华,张蓓蓓,等. 大冶铜绿山矿区周围土壤重金属分布特征及污染状况评价[J]. 环境化学,2011,30(9):1672-1673.

[12] 孙清斌,李永达,尹春芹,等. 铜绿山矿区植物修复铜污染土壤潜力调查研究[J]. 湖北理工学院学报,2015,31(6):16-21,30.

后,半导体 Cu_2O 在光催化过程中生成的光生电子被 GO 有效导走,从而促进空穴与电子的分离,有效地提高了光催化效率。但随着 GO 含量从 7% 增加到 9% 时,复合物光催化效果提高不再明显,从节约材料成本的角度出发,取 GO 含量为 7% 为最佳负载量。

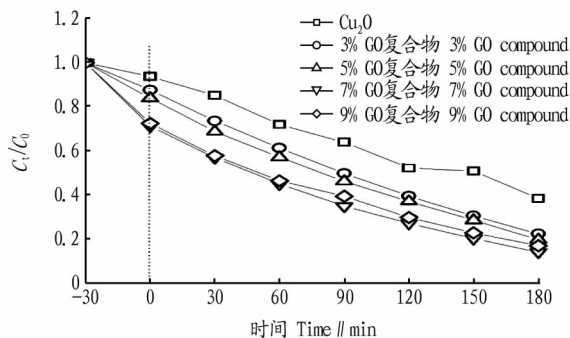


图6 不同 GO 含量对复合光催化剂 Cu_2O -QDs/GO 的影响

Fig. 6 Photocatalytic degradation of RhB using Cu_2O /GO composite with different GO loading

2.2.2 Cu_2O -QDs/GO 稳定性。图 7 是复合光催化剂 Cu_2O -QDs/GO 的重复试验结果,每次试验 RhB 的初始浓度为 10 mg/L,催化剂含量为 1 g/L。从图 7 可以看出,经过 180 min 光照,4 次降解试验的降解率分别为 85.7%、80.1%、77.3%、75.1%。经过 4 次循环后,复合光催化剂 Cu_2O -QDs/GO 对 RhB 的光催化降解效率与初次相比略有下降,分

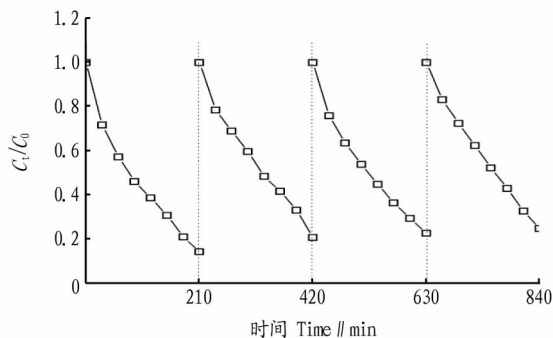


图7 复合光催化剂 Cu_2O -QDs/GO 连续 4 次光催化试验

Fig. 7 The decolorization of RhB in four reaction cycles using the Cu_2O -QDs/GO photocatalysts

析原因可能有两点:①在降解过程中部分 Cu_2O 出现光腐蚀,表面氧化为 CuO 。 CuO 对 RhB 的吸附能力比 Cu_2O 弱,使吸附在催化剂表面的污染物脱附^[8]。②在降解过程中不断搅拌,致使部分 Cu_2O 与 GO 的复合结构被破坏,降解效率下降。但经过多次循环,复合催化剂仍对 RhB 仍有较好的降解效果,说明该方法制备的催化剂稳定性较好。

3 结论

(1)通过改良的 Hummers 法制备的样品为 GO,样品超声处理后,其微观结构主要以单一或较少多层片层状存在。以 GO 为载体,通过化学沉淀法,制备得到 Cu_2O -QDs/GO 复合物,其中 Cu_2O -QDs 均匀分布在 GO 表面,粒子直径为 10nm 左右。此外,GO 的负载对 Cu_2O 的光吸收性能影响不大。

(2)光催化试验结果表明,GO 的最佳负载量为 7%,对 RhB 的降解由单一催化剂的 61.3% 提升到 85.7%。片层 GO 的引入,为 Cu_2O -QDs 的生长提供了大量附着位点,作为导体材料,GO 能够有效导走光生电子,抑制光生电子与空穴的复合,进而提高光催化效率。连续 4 次光催化试验后,复合光催化剂 Cu_2O -QDs/GO 对 RhB 的降解率仍能达到 75.1%,说明催化剂较为稳定,可以循环利用。

参考文献

- [1] SIMON T, BOUCHONVILLE N, BERR M J, et al. Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic H_2 generation on Ni-decorated CdS nanorods[J]. Nature materials, 2014, 13(11): 1013-1018.
- [2] CHUN J, LEE H S, JUNG I G, et al. Cu_2O : A versatile reagent for base-free direct synthesis of NHC-copper complexes and decoration of 3D-MOF with coordinatively unsaturated NHC-copper species[J]. Organometallics, 2010, 29(7): 1518-1521.
- [3] 顾修全, 王波, 陈凡, 等. 氧化亚铜在太阳能电池、光催化领域的研究进展[J]. 现代化工, 2012, 32(2): 19-23.
- [4] 梁伟夏, 莫伟彬. 半导体光催化氧化技术的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 18-20, 33.
- [5] EZAWA M. Supersymmetry and unconventional quantum Hall effect in monolayer, bilayer and trilayer graphene[J]. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 2007, 40(2): 269-272.
- [6] LI D, MÜLLER M B, GILJE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(2): 101-105.
- [7] 吴婕. 氧化石墨烯还原方法的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1352-1356.
- [8] 李石擎, 高晓燕, 曹青喜, 等. 微波辅助活性炭负载氧化亚铜可见光催化剂制备及应用[J]. 淮北师范大学学报(自然科学版), 2015, 36(2): 34-40.
- [9] 于瑞莲, 张伟芳, 胡恭任, 等. 晋江河口沉积物重金属污染历史与来源[J]. 环境科学研究, 2015, 28(6): 907-914.
- [10] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 507-515.
- [11] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. Water research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [12] 章晓飞, 梁峙, 马捷, 等. 河流湖泊底泥处理方法的探讨[J]. 水电与新能源, 2014(1): 70-72.
- [13] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geo Journal, 1979, 2(3): 108-118.
- [14] 李兆华, 张亚东. 大冶湖水污染防治研究[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 45-46, 92.

(上接第 61 页)