

米渣蛋白对镉的吸附效果及其对土壤中镉的钝化作用研究

尹仁文, 陈正行*, 李娟, 王韧

(1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡 214122; 2. 江南大学食品学院, 无锡 214122;
3. 江南大学粮食发酵工艺与技术国家工程试验室, 无锡 214122)

摘要: 为探究米渣蛋白对水溶液中镉的吸附效果及米渣对土壤中镉活性的钝化效果, 该研究首先用米渣蛋白在水溶液中对镉进行吸附、用盐酸解吸, 并用 Langmuir、Freundlich 等温吸附方程来拟合米渣蛋白在水溶液中对镉的吸附过程, 用动力学方程研究米渣蛋白与镉结合的机理, 并根据线性关系从准一级、准二级吸附动力学方程中筛选更接近吸附动力的拟合方程。其次, 通过周期取样, 用 Tessier 分步连续提取法测定并探究米渣对土壤中镉的钝化能力。研究结果表明: 在不同初始质量分数的镉溶液中米渣对镉的最大吸附量 13.28 mg/g, 用盐酸解吸各初始质量分数下结合的镉, 解吸率均达到 90%以上。同时, Langmuir 和 Freundlich 等温方程均能拟合米渣蛋白在水溶液中对镉的吸附过程, 且 R^2 达到 0.99 以上; 准一级动力学、准二级动力学方程拟合结果是, 拟合出的准二级动力学方程线性更好, 米渣蛋白对镉的吸附动力更符合准二级动力学方程。土壤中镉钝化试验表明: 加入米渣后, 28 d 内土壤中镉的钝化效果较好, 可能是由于米渣中的蛋白改变了土壤中镉的存在状态并降低镉的活性所致。该研究结果为米渣的应用提供新的思路, 可为其在废水除镉、镉污染土壤的修复等方面应用提供理论依据。

关键词: 土壤; 重金属; 吸附; 镉钝化; 米渣; 米渣蛋白; 土壤修复

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.028

中图分类号: X53; X792

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-02-0221-08

尹仁文, 陈正行, 李娟, 王韧. 米渣蛋白对镉的吸附效果及其对土壤中镉的钝化作用研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(2): 221—228. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.028 <http://www.tcsae.org>

Yin Renwen, Chen Zhengxing, Li Juan, Wang Ren. Adsorption of cadmium in aqueous solution and passivation of cadmium in soil by rice dreg protein[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(2): 221—228. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.028 <http://www.tcsae.org>

0 引言

重金属镉会随着食物链进入到人体内。并且, 镉在人体内难被降解, 半衰期长达 10~30 a, 会对人体产生毒害, 并引起各种疾病^[1-2]。为减少镉进入食物链, 中国严格控制废水中镉排放标准^[3]。研究中常用吸附法降低水中镉含量: 李秀秀^[4]采用沸石吸附镉, 饱和吸附量为 986 $\mu\text{g/g}$ 。近年来, 采用茶渣作改性材料^[5]、改性玉米芯作吸附剂^[6]等, 吸附废水中的镉。然而, 这些吸附剂的 pH 值适用范围较窄, 选择性较差, 吸附容量低。陈凯^[7]制备了功能性纳米材料, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米吸附材料在废水中对镉的吸附容量为 80.9 mg/g。该研究在吸附量上有优势, 但由于制备该吸附材料工艺复杂, 成本高, 所以难得到广泛应用。

目前对镉形态的分类被广泛接受的是, Tessier 分类法, 将土壤中镉分为可交换态、碳酸盐结合态等 5 种形态^[8]。植物易吸收可交换态镉和碳酸盐结合态镉。中国建立土壤镉污染 3 个等级标准^[9], 规定了农田中镉最高限量

为 0.6 mg/kg。按此标准中国将有大面积的农田废弃。为充分利用耕地, 通常采用钝化土壤中镉活性, 以降低植物吸收^[10]。郑函等^[11]研究了不同钝化剂钝化土壤中有效态镉, 水稻籽粒 Cd 浓度最大降低 65.3%。杨海君等^[12]用石灰降低土壤中镉的有效性, 使得稻米镉质量分数下降。徐露露^[13]研究表明: 磷灰石、熟石灰、生物肥、生物炭、生物有机肥和硅藻土 6 种钝化剂处理较对照组土壤有效镉降低 8%~14%。谢运河等^[14]提出, 提高土壤 pH 值, 以降低土壤有效态镉含量。

为达到良好的镉钝化效果, 需要复配使用钝化剂, 操作较复杂。且石灰类的钝化剂还会破坏土壤团粒结构使土壤板结^[15], 导致农田不易耕作。因此对钝化剂的选择要求: 吸附量大、廉价易得、制备简单、作用机理综合。本研究用米渣蛋白研究水溶液中镉吸附剂效果, 并基于米渣蛋白在水溶液中对镉的吸附结果, 将米渣施入镉污染土壤中, 研究米渣对镉的钝化作用。中国每年约有 5×10^7 t 米渣产生^[16-17], 米渣通常经过高温液化处理, 其蛋白溶解性变差, 限制了其蛋白质在食品应用^[18]。目前米渣主要用作饲料原料, 但工业附加值低^[19-20]。米渣中蛋白含有与镉结合的位点, 并且米渣来源充足廉价, 且米渣属于环境友好型材料。该研究可为米渣在废水除镉及镉污染土壤的修复方面的应用提供理论依据。

收稿日期: 2018-06-07 修订日期: 2018-11-26

基金项目: 粮食公益性行业科研专项经费资助项目 (201513006); 国家自然科学基金 (31501407)

作者简介: 尹仁文, 主要从事粮食精深加工研究。Email: 1371895023@qq.com

*通信作者: 陈正行, 教授, 博士生导师, 主要从事粮食精深加工和粮食重金属消减方面研究。Email: zxchen2007@126.com

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

米渣, 江西金农生物科技有限公司。盐酸、氢氧化钠、氯化镁、醋酸、醋酸钠、氯化镉等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。高温淀粉酶和纤维素酶, 购自 Novozyme 公司。

1.2 仪器与设备

电子天平(美国 OHAUS 公司); HYL-A 型恒温气浴摇床(江苏太仓强乐试验设备厂); Sigma1-14 微量高速离心机(德国 Sigma 公司); LXJ-IIIB 离心机(上海安亭科学仪器厂); Thermo 磁力搅拌器(美国 Thermo Fisher Scientific 仪器有限公司); IKA-RW20 数显型混合顶置式机械搅拌器(德国 IK 仪器有限公司); AA-240 原子吸收分光光度计(美国 Varian 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 米渣的基本成分测定

用 AOAC^[21]的方法测定米渣的水分、蛋白、淀粉、粗纤维、脂肪以及灰分等基本成分的含量。

1.3.2 米渣蛋白的酶法纯化^[22]

米渣采用正己烷预先脱脂干燥。脱脂米渣中加入去离子水, 固液比 1:10, 用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节提取液 pH 值至 6.0, 加入 1.0% 高温淀粉酶, 90 °C 下反应 1 h, 冷却后调 pH 值至 4.5, 添加 1.2% 纤维素酶于 55 °C 下反应 2 h, 室温下 3 500 r/min 离心 30 min, 收集沉淀, 去离子水洗 3 次; 室温下 3 500 r/min 离心 30 min, 取沉淀物, 干燥得米渣蛋白, 保存备用。

1.3.3 米渣蛋白氨基酸含量测定

采用江南大学食品科学与技术国家重点实验室第三方检测平台的高效液相法测定酸水解后的氨基酸含量。

1.3.4 吸附时间对镉吸附的影响

用氯化镉配置 100 mg/L 的镉溶液, 取 1 000 mL 上述镉溶液在 1 500 mL 塑料瓶中, 添加米渣蛋白 5.0 g 于磁力搅拌器上搅拌混匀后, 气浴恒温摇床内振荡(180 r/min, 25 °C)反应。分别于 10、20、30、60、90、120、180 和 240 min 移取 0.5 mL 离心(8 000 r/min, 10 min), 取上清液, 稀释到适宜浓度, 用原子吸收分光光度计测定溶液镉浓度。

1.3.5 不同初始镉浓度的吸附和解吸附试验

吸附试验: 配制初始质量浓度分别为 20、40、60、80、100、120、140 和 160 mg/L 的镉溶液, 分别取 100 mL 上述镉溶液置于 150 mL 锥形瓶并添加 0.5 g 米渣蛋白, 于磁力搅拌器上搅拌混匀后, 气浴恒温摇床内振荡反应 240 min(180 r/min, 25 °C), 移取 0.5 mL 离心(8 000 r/min, 10 min), 取上清液, 稀释到适宜的浓度后, 用原子吸收分光光度计测定溶液镉浓度。

解吸附试验: 已结合镉的米渣蛋白冷冻干燥后, 作为解吸试验的样品, 用稀盐酸溶液解吸, 料液比 1:2, 盐酸浓度为 0.04 mol/L, 解吸温度 25 °C、解吸时间 120 min 后取样 0.5 mL, 离心(10 000 r/min, 2 min), 取上清液, 稀释到适宜的浓度测定溶液中镉浓度。镉的解吸率(%)

公式如(1)所示

$$\text{镉的解吸率} = \frac{M - C_t V_1}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M 为蛋白样品中镉的质量, mg; C_t 为取样时试液中镉浓度, mg/L; V_1 为反应体系的体积, L。

1.3.6 等温吸附模型

用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程来表征其表面吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系^[23-24]。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程可以表示为公式(2)和(3)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中 C_e 为吸附平衡后溶液中剩余镉质量分数, mg/L; q_e 为吸附平衡时吸附剂对镉的吸附量, mg/g; q_{\max} 为理论最大吸附量, mg/g; K_L 、 K_F 、 n 为吸附速率常数。

1.3.7 镉吸附动力学方程

米渣蛋白对溶液中镉的吸附过程采用 Lagergren 准一级动力学方程^[25]和准二级动力学方程^[26]来描述。准一级和准二级动力学方程如式(4)和式(5)

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中 q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_e 为吸附平衡时吸附剂对镉的吸附量, mg/g。

1.3.8 米渣在土壤中钝化镉作用

取本试验室附近空地的土壤, 测定初始镉质量分数(0.15 mg/kg), 向土壤中加入氯化镉溶液充分搅拌混匀, 并平衡 2 周, 使土壤镉质量分数为 10 mg/kg, 并将该土壤分装于洁净的塑料桶中(每桶 2 kg)。以不加米渣的土壤为对照组, 同时, 分别设置 0.5% 和 1% 的米渣添加量(以土壤质量计)的 3 组平行试验组。取样、测定周期为 4 d, 分别测定各组的可交换态镉和碳酸盐结合态镉质量分数, 测定方法参考 Tessier^[8]。本研究设定土壤镉污染质量分数为 10 mg/kg, 是因为目前中国农田镉污染程度严重的地区集中在广东、广西、湖南 3 个省。这 3 个省的被严重污染的农田中, 土壤的镉质量分数约为 10 mg/kg。若试验取得良好的镉钝化效果, 那么本研究适用于中国大部分镉污染农田的修复。

1.4 试验数据处理

试验数据用 Origin8.5 软件图形化处理。每组试验重复 3 次, 结果用平均值±标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 米渣基本成分

本研究所用米渣基本成分及含量如表 1 所示, 米渣中的蛋白质质量分数达到 61.58%, 淀粉质量分数为

15.57%，相较于 Seibel 等^[27]测定的结果：大米的蛋白质质量分数约为 8%，淀粉约为 80%。米渣中蛋白质含量显著提高，其主要是由于大米在加工淀粉糖的过程中，淀粉的脱除使得蛋白质在米渣中得到富集。

表 1 粉米渣基本成分

Table 1 Proximate composition of rice dreg

成分 Composition	蛋白 Protein	水分 Moisture	脂肪 Fat	灰分 Ash	纤维 Fiber	淀粉 Starch
质量分数 Content/%	61.58± 0.92	6.12± 0.14	4.13± 0.38	3.68± 0.19	8.92± 0.22	15.57± 0.08

注：表中基本成分质量分数以米渣干基计。
Note: Component mass fraction in the table is calculated on a dry basis of rice dreg.

2.2 米渣蛋白氨基酸含量

表 2 的数据显示，米渣蛋白富含谷氨酸（Glu）、天冬氨酸（Asp），其质量分数分别为 10.61%和 5.50%，也含有少量半胱氨酸（Cys），而谷氨酸和天冬氨酸的羧基，半胱氨酸的巯基是生物系统中参与金属离子配位频率较高的氨基酸残基^[28-29]。其羧基（-COOH）中的氧原子、咪唑基团所含的氮原子以及巯基（-SH）所含的硫原子的给电子能力强，易与金属发生配位反应^[30]。米渣蛋白与大米蛋白的性质有差异，赵殷勤等^[22]研究表明，大米蛋白受高温变性。大量疏水性氨基酸侧链暴露，米渣蛋白中的胱氨酸比大米蛋白提高 1 倍，胱氨酸在蛋白质中以氧化态（S-S）或还原态（-SH）的形式存在，因此，巯基含量提高，米渣蛋白相比于大米蛋白对镉的结合能力可能变强；米渣蛋白含有更多的金属离子结合位点，可以形成多种形式多齿配体组合，与金属离子所形成配合物的稳定性可能增强。

此外，从表 2 数据可看出，米渣蛋白中氨基酸质量分数为 57.42%，低于米渣中总蛋白质质量分数（61.58%），可能是由于在测定米渣蛋白氨基酸成分时，采用酸水解法导致部分氨基酸被破坏，如色氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺。因此总量变低。

表 2 米渣蛋白氨基酸组成

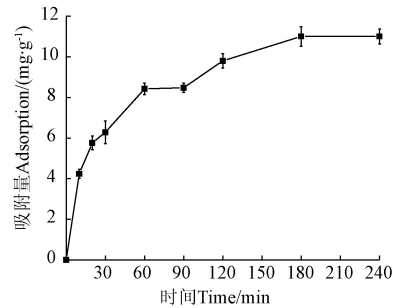
Table 2 Amino acid content of rice dreg protein

氨基酸 Amino acids	质量分数 Content/%	氨基酸 Amino acids	质量分数 Content/%	氨基酸 Amino acids	质量分数 Content/%
Asp	5.50	Arg	5.24	Phe	3.37
Glu	10.61	Ala	3.71	Ile	2.45
Ser	2.55	Tyr	2.33	Leu	4.87
His	1.53	Cys	0.75	Lys	1.94
Gly	2.91	Val	4.19	Pro	1.88
Thr	1.87	Met	1.71	总量	57.42

2.3 吸附时间对镉吸附的影响

从图 1 吸附曲线可得：在镉初始质量浓度为 100 mg/L，反应温度为 25 ℃条件下。米渣蛋白对溶液中镉吸附量随着吸附时间的延长呈上升趋势，曲线的斜率表示吸附速率。前 60 min 吸附速率较快，镉与米渣蛋白结合位点充足，吸附速率快，随着吸附的进行，吸附位

点越来越少，吸附速率减慢，最终结合位点达到饱和，在 180 min 后达到吸附平衡。



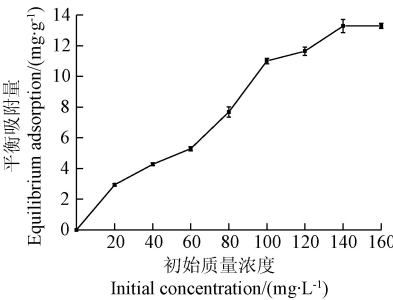
注：镉初始质量浓度为 100 mg·L⁻¹，反应温度 25 ℃。
Note: The initial mass concentration of cadmium is 100 mg·L⁻¹, and the reaction temperature is 25 ℃.

图 1 吸附量随吸附时间的变化

Fig.1 Effect of time on adsorption capacity

2.4 初始镉浓度对吸附和解吸的影响

上述 2.3 节试验，反应体系温度为 25 ℃条件下，180 min 后米渣蛋白对镉的吸附达到平衡。那么，对于不同初始镉浓度的吸附试验，为使米渣蛋白的吸附位点和镉的结合达到饱和，设定反应时间为 240 min。试验中，测定各组不同初始镉浓度的平衡吸附量，得到平衡吸附量与初始浓度的关系如图 2 所示。从图 2 吸附曲线可知：随着初始镉浓度的增加，米渣蛋白的平衡吸附量增大。当初始镉质量浓度达到 140 mg/L 时，平衡吸附量达到最大值 13.28 mg/g。达到最大平衡吸附量后，米渣蛋白上的吸附位点与镉结合达到饱和，吸附能力不再随初始镉浓度的增加而增大。



注：反应温度 25 ℃，反应时间 180 min。
Note: Reaction temperature is 25 ℃, and the reaction time is 180 min.

图 2 平衡吸附量随吸附初始镉浓度的变化

Fig.2 Effect of cadmium initial concentration on equilibrium adsorption capacity

镉的解吸率随镉的初始浓度的变化如图 3 所示，在各初始浓度下，盐酸对镉的解吸率均能达到 90%以上，说明镉的结合强度受 pH 值影响。在 20 mg/L 的低初始浓度下，由于米渣蛋白对镉的吸附量较低，在解吸时解吸率达到 99.3%，几乎能完全解吸。

随着初始质量浓度的增加，米渣蛋白对镉的结合量也不断增加，解吸难度增大，因此在同样的解吸时间内，解吸率逐渐下降。

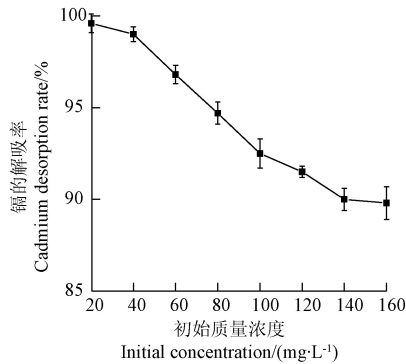
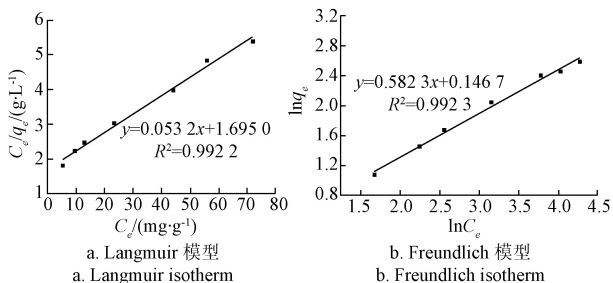


图3 镉的解吸率随初始镉浓度的变化

Fig.3 Effect of cadmium initial concentration on cadmium desorption rate

2.5 米渣蛋白对镉等温吸附模型

米渣蛋白在水溶液中对镉的吸附由 Langmuir (L 模型) (图 4a) 和 Freundlich (F 模型) (图 4b) 方程拟合的等温吸附曲线如图 4 所示。L 模型认为, 在固体表面存在着像剧院座位那样的能够吸附分子或原子的吸附位, 可以均匀地分布在固体整个表面, 但在大部分材料表面更多的是非均匀分布, 这时被吸附的物质并不是分布在吸附剂整个表面, 而只是吸附在吸附剂表面的特定位点。该理论认为, 在初始吸附阶段, 吸附质迅速的结合在吸附位点上, 随着吸附位点的逐渐饱和, 吸附速度逐渐降低^[31]。F 模型假定吸附剂表面并不均匀, 适用于化学吸附和物理吸附的多种情况。F 模型拟合出的 n 值反映了吸附剂对镉吸附能力或吸附强度的大小。一般认为当 $2 \leq n < 10$ 时吸附强度大; 当 $1 \leq n < 2$ 时, 吸附较好; $n < 1$ 时吸附性能弱^[32-34]。本研究拟合 L 和 F 模型的 R^2 分别为 0.992 2 和 0.992 3, 表明 L 和 F 模型拟合米渣蛋白对镉的吸附效果均很好。F 模型拟合的 K_F 值为 1.16, n 值为 1.72, 表明米渣蛋白对镉的吸附性能较好。由 L 模型可以求出理论最大吸附量, 用以预测吸附材料的平衡吸附量, 所以 L 方程一直受到研究者的偏爱。本研究 L 方程计算出吸附速率常数 K_L 为 0.031, 计算出的理论吸附量为 18.79 mg/g 本试验的实际吸附量 13.28 mg/g 与理论值接近, 说明该吸附理论适用于本试验。



注: C_e 为吸附平衡后溶液中剩余镉质量分数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时吸附剂对镉的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 下同。
Note: C_e represents the remaining cadmium mass fraction in the solution after adsorption equilibrium, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e represents adsorption capacity of cadmium at adsorption equilibrium, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, the same below.

图4 L模型和F模型等温吸附曲线

Fig.4 Isotherm adsorption curve Langmuir and Freundlich model

2.6 米渣蛋白对镉吸附动力学方程

米渣蛋白在水溶液中对镉的吸附由准一级和准二级动力学方程拟合的曲线如图 5 所示, 由准一级动力学和准二级动力学模型拟合出的决定系数 R^2 分别为 0.938 3 和 0.992 6, 并由方程计算出准一级动力学速率常数 K_1 为 0.014 3, 准二级动力学速率常数为 0.003 2, 吸附剂对溶液中镉吸附平衡时的吸附量 q_2 为 12.15 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从参数 R^2 来看, 准二级动力学方程更能拟合吸附过程。Yu^[35]的研究表明, 化学键的形成是二级动力学吸附作用主要影响因素。说明米渣蛋白吸附溶液中镉的过程可能是以化学吸附为主, 羧基与镉可能通过形成新的化学键结合。翟齐啸^[36]的研究表明: 掩蔽菌体表面羧基, 使羧基甲基化, 则乳酸菌对镉的吸附能力下降 18%。由此推测巯基与镉的结合也涉及类似羧基的化学反应过程。羧基在镉吸附过程中可能涉及以下反应^[37]:

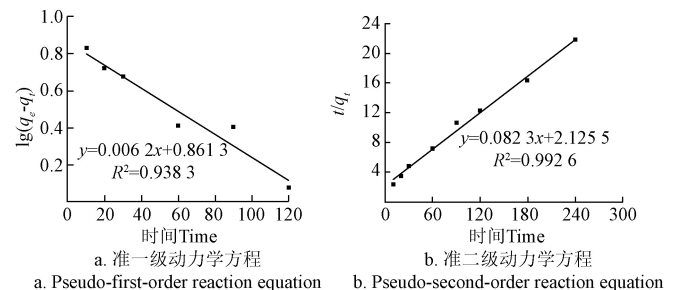
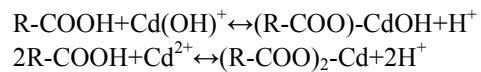
注: q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Note: q_t is represents adsorption capacity of cadmium, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

图5 准一级动力学和准二级动力学方程

Fig.5 Pseudo-first-order and pseudo-second-order reaction equation

2.7 米渣对土壤中镉的钝化作用

通过水溶液中镉吸附试验, 发现米渣蛋白对镉有吸附螯合作用。米渣含有丰富的蛋白, 因此将米渣施入镉污染土壤后, 其中米渣蛋白会对镉有钝化作用。应用此米渣钝化镉的试验结果如下:

由图 6 可知, 加入米渣 16 d 内, 土壤中可交换态镉呈下降趋势, 而碳酸盐结合态逐渐增加, 说明镉的状态发生钝化, 但是在 28 d 之后, 可交换态的镉呈现上升趋势, 可能是由于米渣中的蛋白在土壤中被微生物分解, 产生的腐殖酸, 降低了土壤 pH 值, 使镉的活性提高^[38]。直到 40 d 镉的钝化达到平衡。0.5% 米渣添加量试验组中, 最活跃状态的可交换态镉由最初的 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 3.75 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 钝化率为 62.5%。同时, 1% 米渣添加量的试验组中可交换态镉由 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 3.59 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 钝化率为 64.1%。该钝化结果可能是由于米渣蛋白中谷氨酸和天冬氨酸组分较高, 而这 2 种氨基酸含 -COOH, 所以对镉有很好的螯合作用, 且经过高温变性后的蛋白暴露出更多的 -SH, 有突出的金属配位能力, 对镉的结合性更强^[39-40]。综上所述, 米渣加入到土壤中对土壤中的镉有钝化作用。

研究发现，水稻糙米镉含量与土壤有效镉含量呈显著正相关^[41]，何玉婷等^[42]施用钝化剂降低土壤有效镉含量，能够降低小麦对镉的吸收。大量研究结果均表明：降低土壤有效镉含量能降低水稻糙米镉含量^[11-14]。因此，本研究结果可以推测：将米渣作为有机肥对农作物进行周期性施肥，可能会降低农作物对镉吸收。

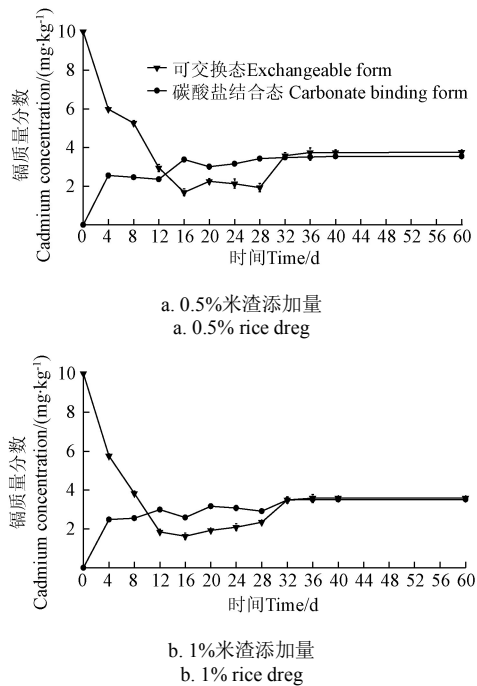


图 6 0.5%和 1%米渣添加量对土壤中镉形态变化影响
Fig.6 Effects of 0.5% and 1% rice dreg on cadmium status in soil

图 7 是植物有效性镉随时间的变化趋势，其中植物有效性镉是土壤中可交换态和碳酸盐结合态之和。28 d 后由于蛋白的分解，镉被钝化的效果降低，到 40 d 镉钝化达到平衡。0.5%和 1%米渣添加量的试验组，其钝化率分别为 27.9%和 29.0%。因此，若以米渣作为农作物生长的有机肥，不仅可以为植物提供营养，还有钝化土壤中镉的效果。此研究结果表明，在实际应用中，应周期性

（每月 1 次）的加入米渣，会对土壤中的镉有较好的钝化效果，这符合农业生产中的多次施肥的做法。但是，0.5%和 1%米渣蛋白添加量对土壤中镉钝化的变化趋势一致，米渣蛋白添加量与镉的钝化时间无相关性。因此考虑到生产成本，在实际应用中，选择 0.5%的米渣添加量较为合适。

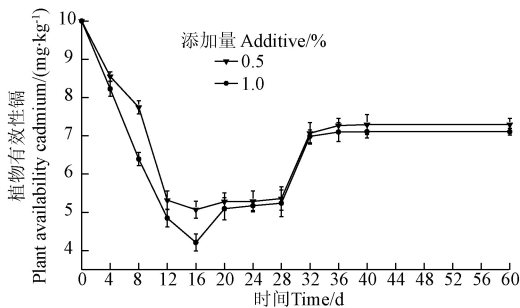


图 7 米渣在土壤中对镉的钝化效果
Fig.7 Passivation effect of rice dreg on cadmium in soil

3 讨 论

利用吸附材料清除重金属是修复水体重金属污染的常用手段。目前，众多研究者采用农作物秸秆作吸附材料。秸秆对镉的吸附效果与本研究米渣吸附效果对比如表 3 所示。从表 3 数据可发现，刘恒博等^[44]研究表明改性的秸秆对镉的吸附能力最高可达到 22.3 mg/g。相比于改性秸秆，米渣可直接使用，不需要作改性，试验中吸附能力可达到 13.28 mg/g，理论最大吸附量可达到 18.79 mg/g。米渣使用简单，而且改性材料选用的改性试剂通常为有机试剂，有机试剂使用时存在安全隐患。改性后的材料要对吸附能力进行验证，耗费时间和人力成本。Ding 等^[46]用未改性的水稻秸秆作吸附剂，与米渣蛋白相比，对镉的吸附能力相近，但是未改性的水稻秸秆的使用量大，是米渣使用量的 2 倍，使用时要大量添加。因此，米渣在对镉的吸附应用上具有比秸秆更好的优势。

表 3 不同农作物秸秆与米渣对镉的吸附作用对比
Table 3 Comparison of removal cadmium by variety of agricultural straw and rice residue

文献 Literature	吸附剂类型 Adsorbent types	改性条件 Modification condition	吸附条件 Adsorption condition				最大吸附量 Adsorption capacity/ (mg·g ⁻¹)
			初始质量浓度 Initial concentration/ (mg·L ⁻¹)	时间 Time/min	pH 值 pH value	吸附剂用量 Additive/ (g·L ⁻¹)	
郑刘春 (2011) ^[43]	玉米秸秆 Corn stalks	丙烯腈 Acrylonitrile	100	350	7.0	10	8.84 (12.73*)
		接枝改性 Graft	100	360	7.0	4	10.72 (22.2*)
刘恒博等 (2013) ^[44]	小麦秸秆 Wheat straw	氯化锌 Zinc chloride	100	120	6.0	4	22.3
Muhamad 等 (2010) ^[45]	小麦秸秆 Wheat straw	氢氧化钠 Sodium hydroxide	100	300	7.0	5	12.2
		未改性 Unmodified	25~300	60	6.0	10	13.9
Ding 等 (2012) ^[46]	水稻秸秆 Rice straw	未改性 Unmodified	25~300	60	6.0	10	13.9
本研究	米渣蛋白 Rice dreg protein	未改性 Unmodified	140	240	6.0	5	13.28 (18.79*)

注：（）内标*数值，表示 Langmuir 模型最大拟合值，不标代表实测值。
Note: * represents the maximum value fitting to the Langmuir model, does not represent the measured value.

徐露露^[13]研究了磷灰石、硅藻土、熟石灰、生物肥、生物炭和生物有机肥等 6 种钝化剂与化肥复配处理均可不同程度地降低土壤有效镉含量，其中生物有机肥的钝化效果最好，镉钝化率为 14.2%。王期凯等^[47]研究生物炭

与化肥复配处理后, 土壤有效镉质量浓度最大降幅为 21.85%。畜禽粪便类有机肥可通过改变污染土壤中的重金属形态而降低其生物有效性^[48]。但是这些有机肥的钝化率低于米渣, 0.5%添加量的米渣的钝化率可达到 27.9%。且米渣兼有机肥和镉钝化剂双重作用。目前市场上, 畜禽粪便类发酵有机肥的价格为 480 元/t (苏州超然生物科技有限公司), 生物炭有机肥价格约为 700 元/t (湖北中农佳瑞贸易有限公司), 米渣价格约为 1 200 元/t (山东富田正大生物科技有限公司)。为达到良好的镉钝化效果, 农业上通常多次施用畜禽粪便类发酵有机肥, 本试验中, 米渣是周期性施用而且与粮食作物的施肥周期一致, 因此, 不会增加额外的劳动力成本。此外, 米渣氮源质量分数为 9.8%, 畜禽粪便类有机肥和生物炭类有机肥氮质量分数不足 3%^[49]。因此, 米渣施用量约是商品有机肥 1/3, 成本要低于商品有机肥。综上所述, 米渣在废水除镉及土壤镉钝化上具有较高的应用前景, 实际应用效果需进一步深入研究。

4 结 论

1) 米渣的蛋白质质量分数达到 61.58%, 米渣蛋白的谷氨酸和天冬氨酸含量高, 该 2 种氨基酸含羧基, 对镉螯合作用强。

2) Langmuir 和 Freundlich 等温吸附曲线均能很好的拟合吸附效果, R^2 达到 0.99 以上, 其理论最大饱和吸附量为 18.79 mg/g, 比实际平衡吸附量 13.28 mg/g 略高。动力学拟合结果发现米渣蛋白对水中镉的吸附过程更符合准二级动力学方程, 表明米渣蛋白对镉的吸附以化学吸附为主。Freundlich 模型拟合的 $n=1.72>1$, 说明米渣蛋白对镉的吸附性能较好。

3) 0.5%和 1%的米渣添加量改变了土壤中镉的状态, 将镉从活跃的可交换态向不活跃状态转变。并且, 将米渣添加到 10 mg/kg 镉污染的土壤中, 在 28 d 内有很好的钝化镉的作用, 而 28 d 后的钝化作用减弱。

4) 在水溶液中对镉的吸附, 米渣比秸秆操作简单, 且添加量少; 在对土壤中的镉钝化, 米渣比商品有机肥的钝化率高, 且成本低。

[参 考 文 献]

- [1] Thompson J, Bannigan J. Cadmium: Toxic effects on the reproductive system and the embryo[J]. *Reprod Toxicol*, 2008, 25: 304—315.
- [2] Siu E R, Mruk D D, Porto C S, et al. Cadmium-induced testicular injury[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, 238: 240—249.
- [3] 医疗机构水污染物排放标准: GB18466-2005[S].
- [4] 李秀秀. 天然沸石与人造沸石吸附处理微污染水中镉的试验研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2016.
Li Xiuxiu. Experimental Study on Removal of Cadmium from Mivropolluted Water by Natural Zeolite and Artificial Zeolite[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [5] 卢宏翔. 茶渣对模拟废水中镉的吸附动态与机理研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011.

- Lu Hongxiang. Study on Kinetics and Mechanism of Biosorption of Cadmium from Simulated Wastewater by Tea Waste[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [6] 晁春艳, 李桂芬, 马登军. 改性玉米芯吸附剂处理水中镉的研究[J]. 广州化工, 2018, 46(6): 61—64.
Chao Chunyan, Li Guifen, Ma Dengjun. Study on modification of corncob absorbent and absorption of cadmium in water[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(6): 61—64. (in Chinese with English abstract)
- [7] 陈凯. 功能化纳米材料高效去除水中重金属离子的性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
Chen Kai. Water purifying Nano-material for Heavy metal Removal from Water: Design, Preparation and Property Study[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017. (in Chinese with English abstract)
- [8] Tessie A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 57(7): 844—851.
- [9] 土壤环境质量标准: GB15618-1995[S].
- [10] 成杰明, 张英, 王岩. 中国污染农地整理工程的环境问题及解决途径[J]. 农业工程学报, 2016, 32(16): 1—6.
Cheng Jieming, Zhang Ying, Wang Yan. Potential environmental problems resulted from contaminated farmland and solution for land consolidation in China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(16): 1—6. (in Chinese with English abstract)
- [11] 郑涵, 安平, 段淑辉, 等. 基于籽粒 Cd 消减率与边际效率评价 Cd 污染稻田的修复效果[J]. 农业工程学报, 2018, 34(1): 217—223.
Zheng Han, An Ping, Duan Shuhui, et al. Remediation effect of Cd polluted paddy soil evaluated by grain Cd reduction rate and marginal efficiency[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(1): 217—223. (in Chinese with English abstract)
- [12] 杨海君, 张海涛, 刘亚宾, 等. 不同修复方式下土壤-稻谷中重金属含量特征及其评价[J]. 农业工程学报, 2017, 33(23): 164—171.
Yang Haijun, Zhang Haitao, Liu Yabin, et al. Characteristics and its assessment of heavy metal content in soil and rice with different repair methods[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(23): 164—171. (in Chinese with English abstract)
- [13] 徐露露. 钝化剂对镉和铅污染土壤水稻修复的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2014.
Xu Lulu. The Research of Passivator Repair for Plant Rice on Soil Polluted by Cadmium and Lead[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [14] 谢运河, 纪雄辉, 黄涓, 等. 有机肥与钝化剂及其配施对土壤 Cd 生物有效性的影响[J]. 作物研究, 2014, 28(2): 890—895.
- [15] 宁皎莹, 周根娣, 周春儿, 等. 农田土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报: 自然科学版, 2016, 15(2): 156—162.
Ning Jiaoying, Zhou Gendi, Zhou Chuner, et al. Researches on the passivation of heavy metals in agricultural soil: A review[J]. *Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition*, 2016, 15(2): 156—162. (in Chinese with English abstract)

- [16] 肖旭华. 米渣及米渣蛋白对鲢鱼糜凝胶特性和冻融稳定性的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- Xiao Xuhua. Effects of Rice Dreg and Protein Isolate from Rice Dreg on the Gel Properties and Freeze-Thaw Stability of Silver Carp Surimi[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [17] 孟祥勇, 张慧恩, 宋腾, 等. 响应面法优化微波辅助米渣蛋白糖基化改性工艺[J]. 食品工业科技, 2018, 39(1): 156—161.
- Meng Xiangyong, Zhang Huien, Song Teng, et al. Response surface methodology for optimization of microwave-assisted technology parameters for glycosylation modification technology of rice dreg protein[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(1): 156—161. (in Chinese with English abstract)
- [18] Qiang Zhao, Hua Xiong, Cordelia Selomulya, et al. Enzymatic hydrolysis of rice dreg protein: Effects of enzyme type on the functional properties and antioxidant activities of recovered proteins[J]. Food Chemistry, 2012, 134: 1360—1367.
- [19] 顿新鹏, 陈正望. 酶法水解米渣蛋白制备大米小分子肽[J]. 食品科学, 2004, 25(6): 113—116.
- Dun Xinpeng, Chen Zhengwang. Enzyme hydrolysis preparation of rice small polypeptides from rice residue[J]. Food Science, 2004, 25(6): 113—116. (in Chinese with English abstract)
- [20] 张美, 李庆, 李一林, 等. 米渣营养成分测定及其蛋白质提取工艺优化[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33(6): 65—71.
- Zhang Mei, Li Qing, Li Yilin, et al. Determination of nutrient components and optimization of protein extraction process of rice residue[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 33(6): 65—71. (in Chinese with English abstract)
- [21] AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists[M]. 15th Ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington D C, USA. 1990.
- [22] 赵殷勤, 张晖, 郭晓娜, 等. 米渣蛋白和大米蛋白的结构及性质比较[J]. 粮食与饲料工业, 2010(9): 22—24.
- Zhao Yinqin, Zhang Hui, Guo Xiaona, et al. Comparison of structures and properties of rice residue protein and rice protein[J]. Cereal and Feed Industry, 2010(9): 22—24. (in Chinese with English abstract)
- [23] Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic Models for the sorption of dye from aqueous solution by clay wood saw dust mixture[J]. Desalination, 2007, 185: 499—508.
- [24] Acevedo-Aguilar F J, Espino-Saldan A E, Leon-Rodriguez L L, et al. Hexavalent chromium removal in vitro and from industrial wastes, using chromateresistant strains of filamentous fungi indigenous to contaminated wastes[J]. Canadian Journal Microbiology, 2006, 52(11): 809—815.
- [25] Lagergren S Y. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24: 1—39.
- [26] Ho Y, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451—465.
- [27] Seibel W, Chung O K, Weipert D, et al. Cereals[M]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006: 710.
- [28] Ivan Dokmanic, Mile Sikic, Sanja Tomic. Metals in proteins: Correlation between the metal-ion type, coordination number and the amino-acid residues involved in the coordination[J]. Acta Cryst, 2008, 64(3): 257—263.
- [29] Gamble A J, Peacock A F. De novo design of peptide scaffolds as novel preorganized ligands for metal-ion coordination[J]. Methods in Molecular Biology, 2014, 1216: 211—231.
- [30] 马晓川, 费浩. 金属配位在多肽与蛋白质研究中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28(2): 184—192.
- Ma Xiaochuan, Fei Hao. The use of metal coordination in peptide and protein research[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(2): 184—192. (in Chinese with English abstract)
- [31] Mittal A, Kurup L, Mittal J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1): 243—248.
- [32] 孙彩云. 小麦秸秆、花生壳对溶液中 Cd^{2+} 吸附的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- Sun Caiyun. The Study of Adsorption of Cd^{2+} from Aqueous Solution on Wheat Stalk and Peanut Shell[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [33] Eloussaief M, Sdiri A, Benzina M. Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(1): 469—479.
- [34] Chen H, Dai G, Zhao J, et al. Removal of copper (II) ions by a biosorbent: *Cinnamomum camphora* leaves powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1): 228—236.
- [35] Yu Liu. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 320(1): 275—278.
- [36] 翟齐喙. 乳酸菌减除镉危害的作用及机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- Zhai Qixiao. Effects of Lactic Acid Bacteria Against Cadmium Toxicity and the Involved Protective Mechanisms[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [37] Chakravarty R, Banerjee P C. Mechanism of cadmium binding on the cell wall of an acidophilic bacterium[J]. Bioresource Technology, 2012, 108: 176—183.
- [38] 吴耀国, 惠林. 溶解性有机物对土壤中重金属迁移性影响的化学机制[C]//中国化学会水处理化学大会暨学术研讨会, 2006.
- [39] Peacock A F, Pecoraro V L. Natural and artificial proteins containing cadmium[J]. Metal Ions in Life Sciences, 2013, 11(11): 303—337.
- [40] Peacock A F, Iranzo O, Pecoraro V L. Harnessing nature's ability to control metal ion coordination geometry using de novo designed peptides[J]. Dalton Transactions, 2009, 9226(13): 2271—2280.
- [41] 黄庆, 刘忠珍, 黄玉芬, 等. 生物炭+石灰混合改良剂对稻田土壤 pH、有效镉和糙米镉的影响[J]. 广东农业科学, 2017, 44(9): 63—68.
- Huang Qing, Liu Zhongzhen, Huang Yufen, et al. Effects of blended amendment (biochar+lime) on pH, available Cd in paddy soil and Cd content in brown rice[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2017, 44(9): 63—68. (in Chinese with English abstract)
- [42] 何玉亭, 李浩, 谢丽红, 等. 不同改良剂对土壤有效镉含量及小麦镉吸收的影响[J]. 四川农业科技, 2018(4): 38—40.
- [43] 郑刘春. 玉米秸秆及其纤维素的改性和吸附水体镉离子的机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- Zheng Liuchun. Studies on the Modification of Corn Stalk (Cellulose) and the Mechanism of Cd (II) Adsorption[D].

- Guangzhou: South China University of Technology, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [44] 刘恒博, 徐宝月, 李明明, 等. 改性小麦秸秆对水中 Cd^{2+} 吸附的研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(4): 15–19.
Liu Hengbo, Xu Baoyue, Li Mingming, et al. Adsorption of aquatic cadmium (II) by modified wheat straw[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(4): 15–19. (in Chinese with English abstract)
- [45] Muhamad H, Doan H, Lohi A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158: 369–377. (in Chinese with English abstract)
- [46] Ding Y, Jing D B, Gong H L, et al. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw[J]. Bioresource Technology, 2012, 114: 20–25. (in Chinese with English abstract)
- [47] 王期凯, 郭文娟, 孙国红, 等. 生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6): 583–589.
- Wang Qikai, Guo Wenjuan, Sun Guohong, et al. Combined effects of biochar and fertilizer on cadmium contaminated soil remediation[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2015, 32(6): 583–589. (in Chinese with English abstract)
- [48] 刘秀珍, 马志宏, 赵兴杰. 不同有机肥对镉污染土壤镉形态及小麦抗性的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(3): 243–252.
Liu Xiuzhen, Ma Zhihong, Zhao Xingjie. Effect of different organic manure on cadmium form of soil and resistance of wheat in cadmium contaminated soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, 28(3): 243–252. (in Chinese with English abstract)
- [49] 张雪辰, 王旭东. 畜禽粪便快速发酵过程中的氮素转化及损失[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 458–464.
Zhang Xuechen, Wang Xudong. Nitrogen transformation and loss in livestock and poultry manure mixture during rapid composting process[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(3): 458–464. (in Chinese with English abstract)

Adsorption of cadmium in aqueous solution and passivation of cadmium in soil by rice dreg protein

Yin Renwen, Chen Zhengxing^{*}, Li Juan, Wang Ren

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

3. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Heavy metal cadmium waste is easily discharged into the environment along with waste water and waste residue. Cadmium will eventually enter the human body along with the food chain. It is difficult to be degraded in the human body, which will cause various diseases to human. However, research has shown that reducing effective cadmium content in soil can reduce cadmium content in crops. So the sufficient source and cheap material is needed to bind cadmium and reduce plants absorption cadmium. In order to explore the adsorption effect of rice dreg protein on cadmium in aqueous solution and the passivation effect on cadmium activity in soil through rice dreg. Firstly, the cadmium in aqueous solution was adsorbed by using the dreg protein, then, desorbed with the hydrochloric acid. The Langmuir and Freundlich isotherm adsorption equations were used to fit the adsorption process of cadmium in aqueous solution by using rice dreg protein, and the kinetic equations were used to fit the power of rice dreg protein combined with the cadmium. The fitting of the adsorption process was selected from the quasi-first-order and quasi-secondary adsorption kinetic equations according to the linear relationship closer to the adsorption process. Secondly, through the periodic sampling, Tessier step-by-step continuous extraction method was used to determine and investigate the ability of rice dreg to passivate cadmium in soil. The results showed that in the cadmium solution with different initial mass fraction, the maximum adsorption capacity of rice dreg to cadmium was 13.28 mg/g, and the combined cadmium desorption rate was desorbed with hydrochloric acid reached more than 90%. Simultaneously, both Langmuir and Freundlich isothermal equations can fit the adsorption process of rice dreg protein in cadmium aqueous solution, and the R^2 was above 0.99 for both equations. Moreover, contrast with quasi-first-order kinetics equations, the adsorption of cadmium by rice dreg protein in solution was fitted by the pseudo-second-order kinetic equation in line. In addition, the cadmium passivation test showed better effect in soil after adding rice dreg within 28 days, which may be due to fact that the form of cadmium were changed in the soil and the cadmium activity was decreased by rice dreg protein. It was simpler to operate for rice dreg than straw in cadmium adsorption in aqueous solution, and the amount of addition was small. The addition of 0.5% and 1% rice dreg changed the state of cadmium in the soil and changed the cadmium from an active exchangeable state to an inactive state. In the passivation of cadmium in soil, the rice dreg had higher passivation rate than that of the commercial organic fertilizer, and its cost was low. Rice dreg was an environmentally friendly material. The rice dreg in the passivated cadmium in soil had the advantages of comprehensive action mechanism, simple operation, good passivation effect than that of plant straw and no pollution to the environment. Therefore, this study provided some new ideas for the application of rice dreg, such as removing cadmium from wastewater and decreasing cadmium activity in soil. Thereby it reduced cadmium in crops that planting on contaminated land or irrigation with cadmium wastewater.

Keywords: soils; heavy metals; adsorption; cadmium passivation; rice dreg; rice dreg protein; soil remediation