

土壤有机质对汞在棕壤中吸附—解吸行为的影响

李杰颖^{1,2}, 梁成华¹, 杜立宇¹

(1. 沈阳农业大学 土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161; 2. 抚顺矿业集团有限责任公司 工程技术研究中心, 辽宁 抚顺 113008)

摘要: 对去除有机质前后汞(II)在棕壤中吸附—解吸行为进行了分析。结果表明,有机质对棕壤汞的吸附贡献很大。去除有机质后,棕壤对汞(II)的吸附率由 95.62%~93.18% 下降到 62.8%~56.70%,解吸率则由 2.39%~7.47% 提高到 2.65%~11.23%。Freundlich 方程,Langmuir 方程,Henry 模型以及 Temkin 方程均能较好地描述去除有机质前后棕壤对汞的等温吸附过程。动力学方程拟合结果表明,棕壤去除有机质后,对汞(II)的吸附—解吸速率均降低,其中 Elovich 方程和双常数方程拟合效果最优,均达到极显著相关关系($R>0.708$)。

关键词: 有机质; 棕壤; 汞; 吸附解吸

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)06-0032-04

中图分类号: X53

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.06.013

Effects of Organic Matter on Mercury Adsorption—Desorption in Brown Soil

LI Jie-ying^{1,2}, LIANG Cheng-hua¹, DU Li-yu¹

(1. Department of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110161, China;

2. Engineering Technology Research Center, Fushun Mining Group Co. Ltd., Fushun, Liaoning 113008, China)

Abstract: The adsorption—desorption behavior of Hg(II) in brown soil was studied to find the difference of the behavior with and without organic matter(OM). The results showed that OM has a great influence on the adsorption—desorption of mercury in brown soil. Without OM, brown soil adsorption rate for Hg(II) dropped from 95.62%~93.18% to 62.8%~56.70%, desorption rate rose from 2.39%~7.47% to 2.65%~11.23%. Freundlich equation, Langmuir equation, Henry model and Temkin equation can well describe the isothermal adsorption on mercury process in brown soil with and without OM. The matching result of dynamics equation showed, brown soil adsorption—desorption rate for Hg(II) was reduced after OM was removed, elovich equation and double constant equation were optimum, it reached highly significant positive correlation($R>0.708$).

Keywords: organic matter; brown soil; mercury; adsorption—desorption

土壤有机质是土壤重要组成部分,它可以通过络合、螯合作用来改变土壤 pH 值、CEC 以及土壤表面自由能等特性,从而影响重金属离子在土壤中的吸附—解吸行为。进入土壤中的有机质可以通过直接与重金属离子络合使被土壤吸附的重金属离子释放出来,也可先被土壤吸附,增大土壤表面亲和力,增加重金属离子的吸附^[1-2],土壤去除有机质后对重金属的环境行为影响很大^[3-4]。目前汞已被各国政府和 UNEP,WHO,FAO 等国际组织列为优先控制且最具毒性的环境污染物之一^[5],由于汞的流动性,区域汞的排放,也导致全球汞污染问题^[6]。

本试验通过对去除有机质前后 Hg²⁺ 在棕壤中的等温吸附—解吸及动力学研究,阐明有机质对汞在棕壤中环境行为的影响,希望能为汞污染土壤的修复治理提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品采自沈阳市东陵黄土状沉积物上发育的棕壤,记作 CK,采样深度为 0—20 cm,所采土壤样品自然风干过 10 目筛备用,供试土壤的基本理化性质详见表 1。

收稿日期:2013-11-25

修回日期:2013-12-22

资助项目:农业部“农产品产地土壤重金属污染治理修复示范”

作者简介:李杰颖(1976—),女(汉族),山西省交城县人,工程师,博士研究生,主要从事环境保护和生态建设方面的研究。E-mail:lijieying340@126.com。

通信作者:梁成华(1958—),男(汉族),辽宁省铁岭市人,教授,主要从事农业生态与环境方面的研究。E-mail:liang110161@163.com。

表 1 供试土壤基本理化性质

土样	pH 值	CEC/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总汞/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	颗粒组成/%		
					>0.02 mm	0.02~0.002 mm	<0.002 mm
CK	6.55	17.01	16.21	0.048	64.55	9.78	25.67

1.2 试验方法

1.2.1 有机质的去除 取适量供试棕壤,加入 30% 的 H_2O_2 ,充分搅动土壤,使有机质分解,待样品中不再有气泡生成时,再加入少量 H_2O_2 ,重复进行 3 次,风干过 10 目筛备用,记作 T。

1.2.2 等温吸附—解吸试验 分别称取适量供试土壤样品 CK, T 1.000 0 g ($\pm 0.000 5$ g) 于 50 ml 离心管中,再加入一定量的汞(II)标液,以 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液作为支持电解质,使汞(II)的浓度形成梯度:0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 mg/L,并使土:液=1:20, 25 °C 恒温振荡 4 h,离心 10 min,过滤,上清液中汞浓度采用氢化物发生—原子荧光光谱仪(AFS-230 a)测定。汞的吸附量由汞的起始浓度和平衡浓度的差值计算。把上述离心管中的土壤用 95% 的酒精清洗后,分别加入 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液 20 ml 进行解吸试验,25 °C 恒温振荡 4 h,以下同等温吸附操作。土壤对汞的等温吸附解吸过程分别采用 Langmuir, Freundlich, Henry 模型和 Temkin 等温吸附方程拟合。

1.2.3 吸附解吸动力学试验 各称取 CK, T 上述供试土壤样品 1.000 0 g ($\pm 0.000 5$ g) 于 50 ml 离心管中,使土:液=1:20,并以 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液作为支持电解质,使汞(II)浓度为 5 mg/L,在 25 °C 恒温振荡,在吸附阶段分别于 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 和 480 min 取出,离心过滤,取液测定汞浓度。将完成吸附试验的土样中加入 95% 的酒精清洗后,分别加入 0.01 mol/L 的 $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 溶液 20 ml,进行汞的解吸动力学试验,分别于上述对应时间取出离心过滤,取液测定汞的浓度。分别用双常数方程, Elovich 方程,一级动力学方程,二级动力学方程和抛物线方程拟合。

$$\text{吸附量 } Q_{\text{ad}} = (C_0 - C)V / (1000W)$$

$$\text{吸附率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

$$\text{解吸量 } Q_d = C_d \cdot V / W$$

$$\text{解吸率} = Q_d / Q_{\text{ad}} \times 100\%$$

式中: C_0 ——汞初始浓度(mg/L); C ——吸附平衡时汞浓度(mg/L); W ——土壤样品质量(g); V ——平衡液体积(ml)。

2 结果与分析

2.1 有机质对棕壤汞吸附—解吸行为的影响

从图 1 去除有机质前后棕壤对 Hg^{2+} 的吸附—解

吸等温线可以看出,去除有机质前后,棕壤对 Hg^{2+} 的吸附—解吸量均随着吸附平衡液浓度的升高而增加,导致不同初始浓度下汞的不同解吸特征可能是因为吸附表面存在着两类不同的吸附点位,即结合能高的点位和结合能低的点位。初始浓度较大的,金属离子间的竞争作用就越大,金属离子就越容易从低结合能点位上被解吸出来,而高能点位结合的汞非常牢固,很难被解吸。棕壤去有机质后,对 Hg^{2+} 的吸附—解吸量降低。说明有机质的存在可以促进土壤 Hg^{2+} 的吸附,土壤有机质是影响土壤吸附汞的一个重要因素,有机质含量与土壤对重金属的吸附量呈正相关关系^[7]。有机质吸附汞的机制:一方面可能是与土壤中无机化合物相比,有机质有更大的亲和力,土壤有机质的去除,使土壤亲和力减小,从而导致对 Hg^{2+} 吸附量减少;另一方面是与土壤中无机化合物物相比,有机质有较大的表面积,当有机质去除后,土壤表面积减小,因此对 Hg^{2+} 的吸附量减小^[8]。随着有机质的去除,土壤表面负电荷总量减少,参与吸附的点位减少,因而吸附量减小。

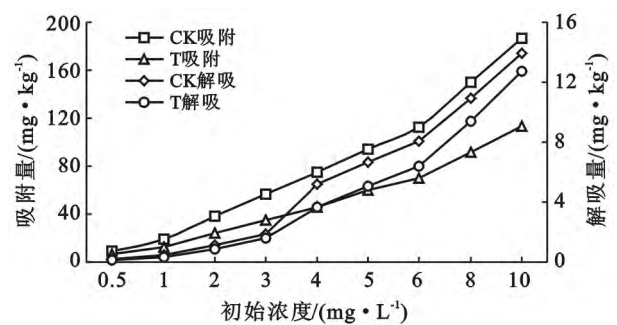


图 1 去有机质前后棕壤对汞的吸附—解吸曲线

由图 2 去除有机质前后棕壤对汞吸附—解吸率变化情况可以看出,随吸附液平衡液浓度的升高棕壤对汞的吸附率降低,但降低幅度不大,而解吸率则随之升高;去除有机质后棕壤对汞的吸附率下降明显,由原来的 95.62%~93.18% 下降到 62.80%~56.70%,降幅超过 30%,这也充分体现出有机质对土壤吸附汞的贡献率^[9-10]。解吸率则由 2.39%~7.47% 提高到 2.65%~11.23%。这说明 Hg^{2+} 较易吸附在棕壤的表面而且结合得较稳定,在棕壤中的移动性较弱^[11],解吸率低($< 7.47\%$),表明棕壤对汞的

吸附中,化学吸附的比例较大,有机质和金属氧化物胶体对汞的专性吸附导致了吸附的不可逆性。而去除有机质后,吸附率明显降低解吸率升高是因为有机质中的腐殖质是土壤中重要的络合剂,与 Hg^{2+} 络合形成稳定的化合物,土壤有机质中的极性基团使土壤表面带有大量的负电荷,从而对 Hg^{2+} 的静电吸附增强,使其吸附固持能力增强。这与杨治国^[12]的研究结果基本一致,土壤有机质增加 1%对汞的固定率可增加 30%以上,去除有机质对汞的固定率明显降低。但白瑛等人^[13]则认为汞在土壤中的富集与有机质关系不明显,与本研究结果存在差异。土壤去除有机质后对不同重金属离子吸附率降低程度及解吸率增高程度不同^[3-4],主要是因为不同重金属离子与土壤吸附结合能、有机质络合基团稳定性不同所致。

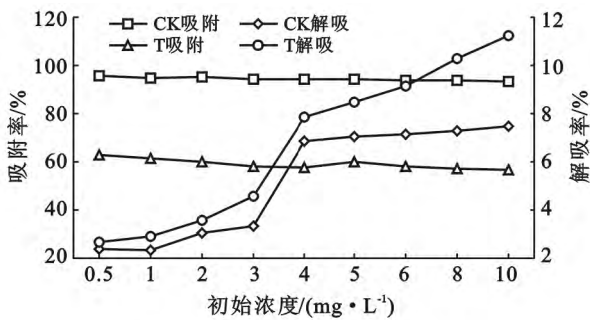


图 2 去除有机质前后棕壤汞吸附—解吸率曲线

表 2 去除有机质前后棕壤对汞吸附等温线拟合特征值

土壤	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Henry 模型			Temkin 方程		
	$C_1/Q_{ad} = 1/Q_{adm}K_1 + C_1/Q_{adm}$	Q_{adm}	K_1	r	$\ln Q_{ad} = \ln K_2 + (1/n)\ln C_1$	K_2	n	r	$Q_{ad} = C_1 K_{ad} + A$	K_{ad}	A	r
CK	312.50	1.3913	0.9983	271.410	1.1463	0.9992	269.810	10.295	0.9962	49.382	168.740	0.9298
T	172.41	0.1234	0.9972	28.492	1.0838	0.9983	25.986	3.0275	0.9981	32.310	42.995	0.9237

注: Q_{ad} 表示 Hg^{2+} 吸附量(mg/kg); Q_{adm} 表示 Hg^{2+} 最大吸附量(mg/kg); C_1 表示吸附平衡液中 Hg^{2+} 浓度(mg/L); K_{ad} 表示吸附分配系数; K_1, K_2, n, A, B 为常数。

2.3 去除有机质前后棕壤对汞的吸附—解吸动力学

由图 3 可以看出,在试验时间内,吸附量与解吸量均随反应时间的延长而增大,去除有机质前后棕壤对汞的吸附主要发生在反应开始的 60 min 内,而且反应速度较快,60 min 后吸附反应基本达平衡,而解吸作用主要发生在 180 min 内。吸附和解吸过程均包括快速反应和慢速反应两个过程,随着溶液与吸附剂—解吸剂作用时间的延长,吸附—解吸曲线变得十分平缓,吸附与解吸逐渐趋于平衡。已有的研究^[16]表明,外源汞进入土壤后,立即被固定,而且很难向下层土壤移动,也很难被释放。

2.2 去除有机质前后棕壤对汞吸附等温拟合

采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程、Henry 模型及 Temkin 方程对去除有机质前后棕壤对汞的等温吸附过程进行拟合(表 2)。由表 2 可知,这 4 种方程均能较好地描述去除有机质前后棕壤对汞的等温吸附过程,以 Freundlich 方程和 Langmuir 方程最优,其次为 Henry 模型, Temkin 方程。 Q_{adm} 值和 K_2 越大,意味着土壤对 Hg^{2+} 的吸附能力越强。本试验条件下,去除有机质前后棕壤对汞的最大吸附量分别为 312.50 和 172.41 mg/kg。 K_1 和 n 这 2 个参数可作为土壤对重金属离子吸附作用强弱的指标,值越大则表示土壤对重金属离子吸附作用力超强^[14]。由表 2 数据可知,去除有机质前后,棕壤对 Hg^{2+} 的吸附能力和吸附强度均发生了明显变化。

研究表明,在棕壤对重金属 Hg^{2+} 的吸附过程中,有机质起了非常重要的作用, Xue Tong 等人^[15]的傅里叶红外光谱仪扫描结果发现,土壤吸附汞主要是依靠土壤中的 O—H, C—O 和 C=O 官能团。土壤有机质具有大量不同的功能团,较高阳离子交换量和较大的土壤表面积,它们通过表面络合、离子交换和表面沉淀 3 种方式增加土壤对重金属的吸附能力。所以说土壤中有有机质影响了汞的移动, Liu Jia 等人^[10]的研究表明,黑土比红壤对汞的吸附量大是因有机质含量高。

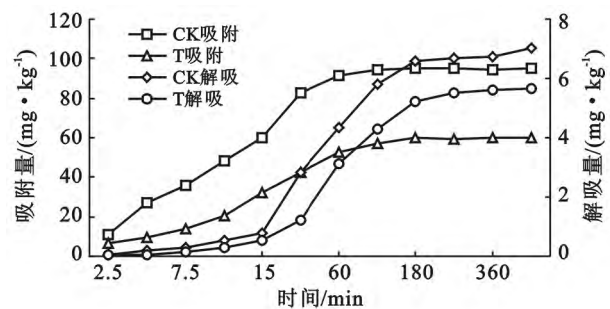


图 3 去有机质前后棕壤对汞的吸附—解吸动力学

2.4 动力学方程拟合

本试验采用双常数方程, Elovich 方程, 抛物线方

程,一级动力学方程,二级动力学方程进行拟合,得出的相关参数详见表 3。通过相关系数 r 比较,Elovich 方程和双常数方程最优,均达到极显著相关关系($r > 0.708$),其次是抛物线方程,一级动力学方程除 CK 对汞的吸附外也均达到显著相关关系($r > 0.576$),而二级动力学方程最差, r 均未达到显著相关。各动力学方程中 a 值(斜率)可以反映吸附—解吸反应的速

率,表明棕壤去除有机质后对汞的吸附—解吸速率均降低,动力学方程的结果与图 3 相一致的。有研究^[17]表明,如果试验与 Elovich 方程具有较好的拟合性,即具有相对较高的拟合相关指数 r 值,说明试验过程是非均相扩散过程。在本试验中 Elovich 方程的拟合相关系数数值拟合度较好,说明 Hg^{2+} 在棕壤(去除有机质前后)上的吸附—解吸过程近似均相扩散过程。

表 3 去除有机质前后棕壤对汞吸附—解吸动力学拟合结果

项目	土壤	双常数方程 ($Q_t = at^b$)	Elovich 方程 ($Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$)	抛物线方程 ($Q_t = Q_e + Rt^{1/2}$)	一级动力学方程 ($\ln Q_t = \ln Q_e - k_1 t$)	二级动力学方程 ($1/Q_t = 1/Q_e + k_2 t$)
吸附	CK	$Y = 17.366x^{0.3297}$ ($r = 0.8682^{**}$)	$Y = 13.293x + 8.734$ ($r = 0.9380^{**}$)	$Y = 3.5439x + 37.481$ ($r = 0.7987^*$)	$Y = 0.0024x + 7.747$ ($r = 0.5641$)	$Y = -6E-05x + 0.0301$ ($r = 0.4223$)
	T	$Y = 6.8132x^{0.4118}$ ($r = 0.9219^{**}$)	$Y = 11.654x - 3.775$ ($r = 0.9663^{**}$)	$Y = 2.6479x + 15.775$ ($r = 0.8594^{**}$)	$Y = 0.0032x + 3.031$ ($r = 0.6385^*$)	$Y = -0.0001x + 0.0628$ ($r = 0.5186$)
解吸	CK	$Y = 0.0547x^{0.8993}$ ($r = 0.9533^{**}$)	$Y = 1.6248x - 2.5483$ ($r = 0.9779^{**}$)	$Y = 0.3977x - 0.0788$ ($r = 0.9371^{**}$)	$Y = 0.0074x - 0.493$ ($r = 0.6914^*$)	$Y = -0.124x + 4.106$ ($r = 0.4112$)
	T	$Y = 0.0217x^{1.0221}$ ($r = 0.9653^{**}$)	$Y = 1.3334x - 2.3049$ ($r = 0.9702^{**}$)	$Y = 0.3348x - 0.3637$ ($r = 0.9537^{**}$)	$Y = 0.0086x - 1.116$ ($r = 0.7185^*$)	$Y = -0.0245x + 7.986$ ($r = 0.4552$)

注: Q_t 表示时间 t 时的释放量(mg/kg); Q_e 表示达到平衡时的释放量(mg/kg); α 为初始速率($\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{min})$); a, b, β, R, k_1, k_2 为常数。* * 表示极显著相关($p < 0.01$), * 显著相关($p < 0.05$)。

3 结果讨论

土壤中的有机质含量虽然很小,但其作用不可忽视。土壤有机质在棕壤吸附汞方面的贡献很大。其原因包括:(1) 土壤有机质含有多种含氧功能团,如羧基、酚羟基、羰基、甲氧基、醚基、醇羟基等,表现出多种活性,对金属离子有强的络合能力,土壤有机质去除后,使土壤络合能力减小,从而导致对 Hg^{2+} 吸附量减少但解吸量相对增大;(2) 有机质本身以带负电荷为主,土壤有机质去除后,使土壤表面负电荷总量减少,导致参与吸附的点位减少而且使专性吸附能力减弱,对 Hg^{2+} 的吸附量明显减小而解吸量增加;(3) 与无机化合物相比,有机质有较大的表面积,当有机质去除后,使土壤表面积减小,对 Hg^{2+} 的吸附量减小;另外,有机质会影响 Hg^{2+} 在土壤中的赋存形态,也影响了土壤对 Hg^{2+} 的吸附与解吸。

4 结论

(1) 去除有机质前后棕壤对汞(II)的吸附发生了明显变化,最大吸附量分别为 312.50 和 172.41 mg/kg。吸附率由 95.62%~93.18% 下降到 62.80%~56.70%,解吸率由 2.39%~7.47% 提高到 2.65%~11.23%。

(2) Freundlich 方程,Langmuir 方程,Henry 模型以及 Temkin 方程都能很好地描述去除有机质前

后棕壤对汞(II)的等温吸附过程。

(3) 吸附和解吸过程均包括快速反应和慢速反应两个过程,动力学方程拟合结果表明,棕壤去除有机质后对汞(II)的吸附—解吸速率均降低,其中 Elovich 方程和双常数方程最优,均达到极显著相关关系($r > 0.708$),其次是抛物线方程,而二级动力学方程最差。

[参 考 文 献]

- [1] 黄泽春,陈同斌,雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. 生态学报,2002,22(2):259-269.
- [2] Aiken G, Leenheer J. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter [J]. Chemistry and Ecology, 1993, 8(3): 135-151.
- [3] 李祥平,张飞,齐剑英,等. 土壤有机质对铈在土壤中吸附—解吸行为的影响[J]. 环境工程学报,2012,6(11): 4245-4250.
- [4] 焦文涛,蒋新,余贵芬,等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附—解吸行为的影响[J]. 环境化学,2005,24(5): 545-549.
- [5] Shi Jianbo, Ip C C M, Tang C W Y, et al. Spatial and temporal variations of mercury in sediments from Victoria Harbour, Hong Kong[J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(4): 480-485.
- [6] 覃东立,姜秋俚,付友生. 全球汞污染回顾与分析[J]. 环境保护科学,2008,35(4):75-78.

(下转第 42 页)

- [25] Hishi T. Heterogeneity of individual roots within the fine root architecture: Causal links between physiological and ecosystem function[J]. *Journal of Forest Research*, 2007, 12(2):126-133.
- [26] Guo D L, Li H, Mitchell R J, et al. Fine root heterogeneity by branch order: Exploring the discrepancy in root turnover estimates between minirhizotron and carbon isotopic methods[J]. *New Phytologist*, 2008, 177(2):443-456.
- [27] Wang Zhengquan, Guo Dali, Wang X R, et al. Fine root architecture, morphology and biomass of different branch orders of two Chinese temperate tree species [J]. *Plant and Soil*, 2006, 288(1): 155-171.
- [28] Eissenstat D M, Yanai R D. The ecology of root lifespan[J]. *Advance in Ecological Research*, 1971, 27(1): 1-60.
- [29] 贾淑霞,赵妍丽,丁国泉,等. 落叶松和水曲柳不同根序细根形态结构、组织氮浓度与根呼吸的关系[J]. *植物学报*, 2010, 45(2):174-181.
- [30] Guo Dali, Mitchell R J, Hendricks J J. Fine root branch orders respond differentially to carbon source-sink manipulations in a longleaf pine forest[J]. *Oecologia*, 2004, 140(3):450-457.
- [31] 常文静,郭大立. 中国温带、亚热带和热带森林 45 个常见树种细根直径变异[J]. *植物生态学报*, 2008, 32(6): 1248-1257.
- [32] Ryan M G, Hubbard R M, Pongracic S, et al. Foliage, fine-root, woody-tissue and stand respiration in *Pinus radiata* in relation to nitrogen status[J]. *Tree Physiol.*, 1996, 16(3):333-343.
- [33] 赵秋芳,胡承孝,孙学成,等. 冬小麦不同钼效率品种钼吸收差异及其与根系形态特征的关系[J]. *华中农业大学学报*, 2013, 32(2):67-71.
- [34] 杨铁钊,范进华. 不同基因型烤烟品种吸收钾差异的根系特性研究[J]. *西北农业学报*, 2006, 15(3):41-44.
- [35] 郭淑霞,赵妍丽,丁国泉,等. 落叶松和水曲柳不同根序细根形态结构、组织氮浓度与根呼吸的关系[J]. *植物学报*, 2010, 45(2):174-181.

(上接第 35 页)

- [7] Miretzky P, Bisinoti M C, Jardim W F. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(11): 1583-1589.
- [8] Yin Yunjun, Allen H E, Li Y, et al. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride, and organic matter [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(4): 837-844.
- [9] Jing Y D, He Z L, Yang X E. Adsorption-desorption characteristics of mercury in paddy soils of China[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(2): 680-688.
- [10] Liu Jia, Dai Jiulan, Rang Renqing, et al. Adsorption/ desorption and fate of mercury (II) by typical black soil and red soil in China[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2010, 19(5): 587-601.
- [11] 李英华,孙丽娜. pH 值和外加汞浓度对汞在棕土中的吸附—解吸动力学特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2):576-582.
- [12] 杨国治,夏家琪,戎捷. 土壤中汞的固定与释放的初步研究[J]. *土壤学报*, 1979, 16(1):38-43.
- [13] 白瑛,张祖锡,郁明谏,等. 土壤条件与汞的富集和迁移 [J]. *北京农业大学学报*, 1986, 12(8):301-306.
- [14] 隋红建,饶纪龙. 土壤离子吸附机理模型及其应用[J]. *土壤学进展*, 1995, 23(1):27-31.
- [15] Xue Tong, Wang Renqing, Zhang Mengmeng, et al. Adsorption and desorption of mercury (II) in three forest soils in Shandong Province, China [J]. *Pedosphere*, 2013, 23(2):265-272.
- [16] 荆延德,赵石萍,何振立. 土壤中汞的吸附—解吸行为研究进展[J]. *土壤通报*, 2010, 41, (5):1270-1274.
- [17] 王斐,王敏,唐景春,等. Hg 在玲珑金矿区典型农田土壤中的吸附特征研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(9):2669-2675.