

# 腐殖酸对汞在棕壤中吸附-解吸的影响

李杰颖<sup>1</sup>, 周晓莹<sup>2</sup>

(1. 抚顺矿业集团有限责任公司生态环境中心, 辽宁抚顺 113008;

2. 辽宁省亚太固体废弃物产业技术研究院有限责任公司, 辽宁抚顺 113008)

**摘要:** 【目的】探明腐殖酸对汞在棕壤中吸附解吸的影响。【方法】以棕壤为供试材料, 通过室内分析, 探讨添加不同比例腐殖酸后, 汞在棕壤中吸附解吸的变化。【结果】棕壤对汞有很强的吸附能力而且被吸附的汞很难被解吸。汞在棕壤中的吸附量与解吸量之间存在明显正相关关系, 以多项式方程拟合度最佳; 其次是线性方程、乘幂方程, 指数方程稍差但也达极显著相关。【结论】Langmuir方程和Freundlich方程均能很好地描述不同处理下棕壤对汞的等温吸附过程, 随着腐殖酸比例的增加, 棕壤对汞的吸附量及吸附能力均增加。

**关键词:** 腐殖酸; 棕壤; 汞; 吸附-解吸

土壤对汞的吸附能力受到土壤类型的影响。由于成土母质、成土过程存在很大差异, 不同类型土壤物质组成差异很大, 对汞的吸附能力也就相差很多, 即使是同一土壤类型, 在环境条件发生改变时, 吸附能力也会产生差异<sup>[1-2]</sup>。

腐殖酸几乎分布在整个自然生态系统中。它是动植物残体经过一系列的物理、化学以及生物学反应而形成的稳定的高分子化合物, 含有大量的活性功能团, 如羧基(-COOH)、羟基(-OH)、羰基(>C=O)、氨基(-NH<sub>2</sub>)和巯基(-SH)等<sup>[3-4]</sup>。腐殖酸的结构特征赋予它对金属离子的特殊结合能力, 腐殖酸在土壤中的丰缺会引起土壤理化性质的改变, 也影响了金属离子在土壤中的行为, 进而影响作物对重金属离子的吸收。就汞而言, 腐殖酸对其兼具抑制

与活化的双重效应, 这取决于腐殖酸组分以及不同环境条件下对汞的络合特性的巨大差异<sup>[5]</sup>。

土壤既是汞的源, 也是汞的汇。汞污染是全球性的问题, 应当引起足够重视。笔者以黄土状沉积物上发育的棕壤为研究对象, 探讨外源汞进入棕壤后, 腐殖酸对汞在棕壤中吸附解吸的影响, 研究结果为抑制汞污染和生物毒害提供参考。

## 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, 采样深度为0-20cm, 所采土壤样品自然风干过10目筛备用, 土壤基本性质的测定采用常规分析方法<sup>[6]</sup>, 供试土壤的基本理化性质见表1。

表1 供试土壤基本理化性质

土样 Soil	pH值 (H <sub>2</sub> O)	CEC		有机质 (g·kg <sup>-1</sup> )	总汞 (mg·kg <sup>-1</sup> )	颗粒组成(%)		
		(cmol(+).kg <sup>-1</sup> )				>0.02mm	0.02-0.002mm	<0.002mm
	6.55	17.01		16.21	0.048	64.55	9.78	25.67

### 1.2 供试腐殖酸

供试腐殖酸由富友肥业公司提供(褐煤提取), 过120目筛, 其基本组成见表2。

表2 供试腐殖酸含量及组成 (单位: g·kg<sup>-1</sup>)

腐殖酸总量	胡敏酸	富里酸	H/F
472.60	351.73	120.87	2.91

### 1.3 试验设计与方法

等温吸附-解吸实验 分别称取土壤样品CK和供试HA共计1.000 0±0.000 5g于50ml离心管中, 使棕壤中HA的含量分别为0%, 5%, 10%, 25%, 再加入一定量的汞(II)标液, 使汞(II)的浓度为分别为0.5、1、2、3、4、5、6、8、10mg/L, 以0.1mol/L的NaNO<sub>3</sub>溶液作为支持电解质, 使土:液=1:20, 用NaOH和HNO<sub>3</sub>调节溶液pH值为6, 25±1℃恒温振荡4h, 离心10min, 过滤, 上清液中汞浓度采用氢化

**作者简介:** 李杰颖, 高级工程师, 主要从事环保管理, 污染防治方面的研究。Email: lijieying340@126.com

物发生-原子荧光光谱仪 (AFS-230a) 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  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液20ml进行解吸试验,  $25^\circ\text{C}$  恒温振荡4h, 以下同等温吸附操作。

#### 1.4 等温吸附方程

对等温吸附过程来说, 最常用的就是Langmuir方程和Freundlich方程, 大多数研究者将吸附过程与这两个方程拟合来进行分析。另外, Henry模型及Temkin方程也可以对吸附过程进行描述, 目前也被越来越多的分析人士采用。通过拟合度比较, 选择最优模型来解释吸附解吸机理<sup>[7-9]</sup>。

Langmuir方程表达式为:  $C_1/Q_{ad}=1/Q_{adm}K_1+C_1/Q_{adm}$ , 其中,  $Q_{ad}$ 为 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附量 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ),  $Q_{adm}$ 为 $\text{Hg}^{2+}$ 最大吸附量 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ),  $C_1$ 为吸附平衡液中 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ ),  $K_1$ 是反应土壤颗粒与重金属离子之间吸附强度因子, 可以推测出它们之间吸附键合能大小, 利用这一方程可以计算出该反应条件下的最大吸附量  $Q_{adm}$ 。

Freundlich方程表达式为:  $\ln Q_{ad}=\ln K_2+(1/n)\ln C_1$ , 其中 $Q_{ad}$ 为 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附量 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ),  $C_1$ 为吸附平衡液中 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ ),  $K_2$ 是反应土壤颗粒与重金属离子之间吸附强度因子。值的大小反应吸附作用力的强弱, 值的大小与吸附强度呈正相关, 类似于Langmuir方程中的 $K_1$ 。

Temkin方程表达式为:  $Q_{ad}=A+B\ln C_1$ 。式中,  $A$ 和 $B$ 均为常数,  $Q_{ad}$ 为 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附量 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ),  $C_1$ 为吸附平衡液中 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ ), Temkin方程式比较简单, 但适用范围有局限性, 一般只用来描述低中浓度的吸附反应。

Henry模型表达式为:  $Q_{ad}=C_1K_{ad}+A$ 。式中,  $A$ 和 $K_{ad}$ 均为常数,  $Q_{ad}$ 为 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附量 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ),  $C_1$ 为吸附平衡液中 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ )。

#### 1.5 吸附、解吸计算

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

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

$$\text{解吸量 } Q_d(\text{mg}/\text{kg})=C_d\times V/W$$

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

式中:  $C_0$ 为汞初始浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ );  $C$ 为吸附平衡时汞浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ );  $W$ 为土壤样品质量 ( $\text{g}$ );  $V$ 为平

衡液体积 ( $\text{ml}$ )。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 腐殖酸对汞在棕壤中吸附-解吸量 (率) 的影响

腐殖质与进入土壤的 $\text{Hg}^{2+}$ 进行离子交换吸附, 伴随着键的断裂和重组, 如图1所示<sup>[10]</sup>。

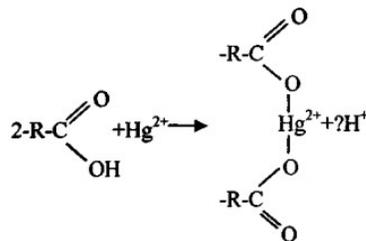


图1 腐殖酸与 $\text{Hg}^{2+}$ 的离子交换吸附

从图2腐殖酸对汞在棕壤中吸附-解吸量的影响来看, 在汞的初始浓度为 $0.5\text{--}10\text{mg}/\text{L}$ 范围内, 随腐殖酸比例的增加, 棕壤对汞的吸附量增大, 而解吸量则逐渐减小。当汞的初始浓度小于 $3\text{mg}/\text{L}$ 时, 随腐殖酸比例的增大, 吸附-解吸量的变化并不明显, 因为在低浓度范围内, 参与吸附的点位与 $\text{Hg}^{2+}$ 结合的机率比较大, 随汞初始浓度的增大, 过剩的 $\text{Hg}^{2+}$ 越来越多, 导致吸附量降低, 随着 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度的增大, 腐殖酸对汞吸附的优势体现出来。图2表明, 棕壤对汞的吸附率也随腐殖酸比例的增大而增大, 吸附率由未加腐殖酸时的 $95.62\%\text{--}93.18\%$ 增加到HA25%时的 $98.10\%\text{--}95.99\%$ , 而且随腐殖酸比例的增高吸附率降低幅度减弱, 当腐殖酸比例为10%和25%, 初始浓度小于 $4\text{mg}/\text{L}$ 时, 吸附率变化不明显, 随后逐渐降低。解吸率则随腐殖酸比例的增大而降低, 由0%HA时的 $2.39\%\text{--}7.47\%$ 降低到25%HA时的 $1.90\%\text{--}6.88\%$ 。添加腐殖酸, 打破了棕壤中汞原有的平衡, 而且腐殖酸的活性官能团易与土壤溶液中的汞离子结合<sup>[11]</sup>, 李静等<sup>[12]</sup>在酸性紫色土中加入腐殖酸, 也得出同样的结果, 但他认为土壤吸附汞的能力加强的原因是腐殖酸改变了土壤pH值所致。

实验结果表明棕壤对汞有很强的吸附能力而且被吸附的汞很难被解吸, 腐殖酸的添加更增加了土壤对汞的吸附并减弱了汞的解吸。其一, 腐殖酸含有多种功能团, 例如: 羧基 ( $-\text{COOH}$ )、羟基 ( $-\text{OH}$ )、羰基 ( $>\text{C}=\text{O}$ )、氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和巯基 ( $-\text{SH}$ ), 表现出多种活性, 对金属离子有强的络合能力、氧化-还原性及生理活性等; 其二, 腐殖酸本身以带负电荷

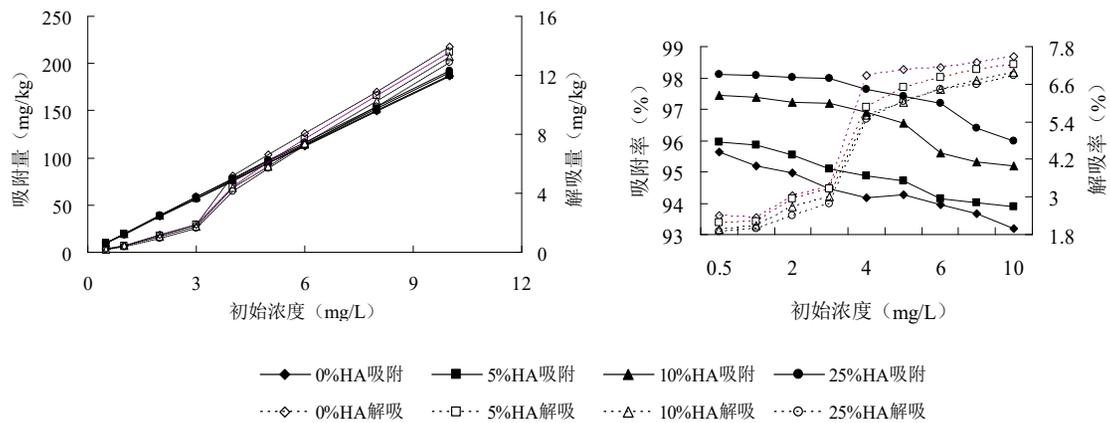


图2 腐殖酸对汞在棕壤中吸附-解吸的影响

为主，其中的含氧功能团也是制约土壤CEC的重要因素，随着腐殖酸比例的增大，土壤表面负电荷量增大，参与吸附的点位就越来越多；其三，腐殖酸结构决定了它容易与土壤组分形成腐殖酸有机-无机结合体，与无机化合物相比，腐殖酸具有较大的表面积，随腐殖酸比例的增大，土壤表面积增大，吸附量增大。参与离子交换吸附的汞主要是水溶态汞，而各形态的汞之间又是相互转化，腐殖酸的加入使土壤中汞的赋存形态发生了变化，腐殖酸中的活性官能团的强络合作用使其他形态汞向碱溶态和有机结合态转化，各形态汞在土壤溶液中存在一种动态平衡，各功能团的强络合作用促进了各形态汞向有利于络合态转化，在土壤溶液中存在一种动态平衡，这也是初始浓度低时，吸附率高的原因<sup>[13]</sup>。

### 2.2 腐殖酸对汞在棕壤中吸附量与解吸量的关系

采用线性方程、指数方程、乘幂方程、多项式方程<sup>[14]</sup>对添加腐殖酸前后棕壤对汞吸附量-解吸量进行拟合，结果见表3，方程的r值均达极显著水平，说明这4个方程均能很好地描述添加腐殖酸前后棕壤对汞吸附量与解吸量的关系。其中，多项式方程拟合度

最佳，r值在0.992 1-0.994 9之间；线性方程、乘幂方程拟合度也很好，r值均大于0.99；指数方程稍差但也达极显著相关。研究表明汞在棕壤中的吸附量与解吸量之间存在明显正相关关系。随吸附量的增加，棕壤对Hg<sup>2+</sup>的专性吸附减弱，交换吸附的Hg<sup>2+</sup>增多，而在高浓度时交换吸附的Hg<sup>2+</sup>比低浓度时专性吸附的Hg<sup>2+</sup>较易解吸，所以随初始浓度的增加，棕壤对汞的解吸量增大。

吸附一般伴随着物理吸附、化学吸附（配位吸附）和离子交换吸附三种过程，而这三种过程又往往是相伴发生的。物理吸附时土壤胶体颗粒的表面能降低，是放热反应，被吸附的物质较易被解吸；化学吸附通过共价键或配位键结合在土壤表面，在固定的pH值和离子强度下，不被其他离子所转换，一般在高温下进行，化学吸附往往具有选择性，吸附速度比较慢，比较稳定，不易被解吸；离子交换吸附是一种物理化学吸附，由静电引力引起的。在土壤液相中发生着吸附-解吸的动态平衡。实验结果表明，不同腐殖酸浓度下棕壤对汞的吸附中，化学吸附所占比例很大，专性吸附在高能点位及腐殖质和金属氧化物胶体

表3 添加腐殖酸前后土壤汞吸附量和解吸量的关系

处理	线性方程			指数方程			乘幂方程			多项式方程			
	Y=kx+b			y=ae <sup>bx</sup>			Y=ax <sup>b</sup>			Y=ax <sup>2</sup> +bx+c			
	k	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	c	r
0%HA	0.0818	-1.3614	0.9916	0.4209	0.0228	0.9197	0.0063	1.4924	0.9907	5E-05	0.0722	-1.0733	0.9921
5%HA	0.0791	-1.4315	0.9927	0.3967	0.0227	0.9251	0.0059	1.4937	0.9932	9E-05	0.0625	-0.9294	0.9943
10%HA	0.076	-1.459	0.9919	0.3669	0.0227	0.9269	0.0051	1.5097	0.9930	1E-04	0.0576	-0.8763	0.9949
25%HA	0.0731	-1.4429	0.9913	0.2449	0.0227	0.9291	0.0047	1.5148	0.9913	1E-04	0.0542	-0.5894	0.9938

上的汞有很强的惰性，结合非常牢固，很难被解吸，只有通过化学变化才会被释放出来<sup>[14]</sup>。解吸是吸附反应的逆反应，事实上，解吸速率较慢，受到体系pH值变化的影响，汞在土壤溶液中的吸附-解吸反应也存在一个动态平衡，看不同条件下哪种作用占主导。

### 2.3 吸附等温线

采用Langmuir方程、Freundlich方程、Henry模型及Temkin方程对棕壤及添加不同比例腐殖酸后棕壤

对汞的等温吸附过程进行拟合<sup>[15]</sup>，方程拟合参数见表4。由表4可知，这4种方程均能较好地描述不同处理下棕壤对汞的等温吸附过程， $r > 0.798$ 为极显著相关，Langmuir方程相关系数 $r$ 拟合度高达0.997 2-0.999 9，Freundlich方程 $r$ 值也在0.992 9-0.999 3之间，Henry模型 $r$ 值在0.976 8-0.998 1之间，相比之下Temkin方程拟合度稍差， $r$ 值在0.923 7-0.960 5之间。

描述吸附过程所用的方程不同，物理意义就不

表4 不同处理对汞在棕壤中吸附等温线拟合特征值

处理	Langmuir方程			Freundlich方程			Henry模型			Temkin方程						
	$C_1/Q_{ad}=1/Q_{adm}K_1+C_1/Q_{adm}$	$Q_{adm}$	$K_1$	$r$	$\ln Q_{ad}=\ln K_2+(1/n)\ln C_1$	$K_2$	$n$	$r$	$Q_{ad}=C_1K_{ad}+A$	$K_{ab}$	$A$	$r$	$Q_{ad}=A+B\ln C_1$	$A$	$B$	$r$
0%HA	312.50	1.3913	0.9983	0.9983	271.41	1.1463	0.9992	0.2698	10.295	0.9962	168.74	49.382	0.9298	168.74	49.382	0.9298
5%HA	357.14	1.4737	0.9999	0.9999	290.15	1.1628	0.9993	0.2954	10.324	0.9975	173.27	49.015	0.9307	173.27	49.015	0.9307
10%HA	384.62	1.7333	0.9999	0.9999	365.88	1.2503	0.9944	0.3661	19.448	0.9869	191.04	47.431	0.9507	191.04	47.431	0.9507
25%HA	526.32	1.7373	0.9998	0.9998	456.55	1.2681	0.9929	0.4514	24.3	0.9768	206.97	47.747	0.9605	206.97	47.747	0.9605

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

同。Langmuir方程中参数 $Q_{adm}$ 能反映该反应条件下的最大吸附量，通过比较 $Q_{adm}$ 的大小来判断不同吸附剂对同一吸附质的吸附容量。从计算结果可以看出，随棕壤中腐殖酸含量的增高，其对汞的最大吸附量增高，从0%HA时的312.50mg/kg到5%HA时的357.14mg/kg，10%HA时的384.62mg/kg，25%HA时的526.32mg/kg，但其增高幅度并不与腐殖酸的含量成对应比例关系。 $Q_{adm}$ 值与 $K_2$ 越大，表示棕壤对汞的吸附能力越强。表4中的两项数据均显示腐殖酸含量对棕壤吸附汞贡献很大，这与实验结果一致。一般判断吸附强弱用 $K_1$ 和 $n$ 这两个参数来判断，而且值的大小与吸附力的强弱成正相关，随腐殖酸比例增高，吸附作用增强，但当腐殖酸比例为10%和25%时， $K_1$ 和 $n$ 值相差并不大。由表4数据可知，添加腐殖酸后，棕壤对 $Hg^{2+}$ 的吸附能力和吸附强度均发生了明显变化。表明在棕壤对重金属 $Hg^{2+}$ 的吸附过程中，腐殖酸起了非常重要的作用。这种作用归功于腐殖酸的结构特点和性质，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<sup>[16]</sup>。也有研究表明，腐殖酸含量高的黑土比腐殖酸含量低的红壤对汞有较高的吸附量，认为红壤对汞的吸附以无机

胶体为主的氧化铁、氧化铝为主，而黑土对汞的吸附则以有机质胶体吸附为主<sup>[17]</sup>。

腐殖酸对重金属具有强烈的吸附作用，广泛应用于土壤及水体重金属污染治理中，但不同重金属与腐殖酸的络合性能及稳定性存在很大差异，而且腐殖酸来源不同，其对重金属的络合也存在差异，所以在应用中要对腐殖酸的用量和来源综合考虑。

### 3 结论

(1) 棕壤对汞有很强的吸附能力而且被吸附的汞很难被解吸，腐殖酸的添加更增加了土壤对汞的吸附并减弱了汞的解吸。

(2) 汞在棕壤中的吸附量与解吸量之间存在明显正相关关系。采用线性方程、指数方程、乘幂方程、多项式方程均能很好地描述添加腐殖酸前后棕壤对汞吸附量与解吸量的关系，方程的 $r$ 值均达极显著水平，以多项式方程拟合度最佳，其次是线性方程、乘幂方程，指数方程稍差但也达极显著相关。

(3) Langmuir方程、Freundlich方程、Henry模型及Temkin方程4种方程均能较好地描述不同处理下棕壤对汞的等温吸附过程，其中以Langmuir方程拟合度最高，相关系数 $r$ 拟合度高达0.997 2-0.999 9，依次是

Freundlich方程、Henry模型和Temkin方程。

### 参考文献

- [1] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [2] 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性影响的动态特征(II) [J]. 土壤学报, 2000, 37 (2): 202-208.
- [3] Sposito G. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters[J]. Crc Critical Reviews in Environmental Control, 1986, 16 (2): 193-229.
- [4] 李学垣. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [5] 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐殖酸对汞的络合稳定性及其环境学意义[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14 (3): 138-140.
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [7] Wang S W, Dong Y H, He M L, et al. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2009, 43 (2): 164-171.
- [8] Li J X, Chen S Y, Sheng G D, et al. Effects of surfactants on Pb (II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166 (2): 551-558.
- [9] 徐振涛, 梁鹏, 吴胜春, 等. 不同生物质炭对土壤中有效态汞的影响及其吸附特征分析[J]. 环境化学, 2019, 38 (4): 832-841.
- [10] (美)福斯(H. D. Foth)著, 唐耀先, 等译. 土壤科学原理[M]. 北京: 农业出版社, 1984.
- [11] 李杰颖, 梁成华, 杜立宇. 土壤有机质对汞在棕壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 水土保持通报, 2014, 34 (6): 32-35+42.
- [12] 李静, 陈宏, 陈玉成, 等. 腐殖酸对土壤汞、镉、铅植物可利用性的影响[J]. 四川农业大学学报, 2003, 21 (3): 234-236+240.
- [13] 李杰颖, 杜立宇, 周晓莹, 等. 褐煤腐殖酸对棕壤汞形态的影响[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46 (8): 214-219.
- [14] 郭令, 王艳娇, 张莹, 等. 融雪剂对Cd在土壤中吸附规律及动力学影响[J]. 土壤科学, 2019, 7 (3): 226-232.
- [15] 李祥平, 张飞, 齐剑英, 等. 土壤有机质对铊在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (11): 4245-4250.
- [16] Xue T, Wang R Q, Zhang M M, et al. Adsorption and desorption of mercury (II) in three forest soils in Shandong Province, China[J]. Pedosphere, 2013, 23 (2): 265-272.
- [17] 缪鑫, 李兆君, 龙健, 等. 不同类型土壤对汞和砷的吸附解吸特征研究[J]. 核农学报, 2012, 26 (3): 552-557.

## 习近平《论“三农”工作》

书写好中华民族伟大复兴的“三农”新篇章①

(二〇一七年十二月二十八日)

我在党的十九大报告中提出要实施乡村振兴战略, 这是党中央从党和国家事业全局出发、着眼于实现“两个一百年”奋斗目标、顺应亿万农民对美好生活的向往作出的重大决策。我们要认真总结改革开放

特别是党的十八大以来“三农”工作的成就和经验, 准确把握“三农”工作新的历史方位, 把党中央提出实施乡村振兴战略的战略意图领会好、领会透。

——节选自习近平同志在中央农村工作会议上的讲话, 《论“三农”工作》, 中央文献出版社, 2022年6月第1版