

# 吸附到白浆土中铝的解吸行为研究

王宇<sup>1</sup>, 段珺雅<sup>1,2</sup>, 王玉军<sup>1</sup>, 龚万巍<sup>1</sup>, 张铭航<sup>1</sup>

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 张家口智昊环保科技有限公司, 河北 张家口 075000)

**摘要:** 为探讨发生铝污染的白浆土中金属铝的解吸特性, 采用平衡振荡法, 研究铝在白浆土中的解吸行为及不同因素的影响。结果表明: 在 720 min 后, 白浆土中的铝解吸基本达到平衡; 25 °C 下, 土壤有机质含量为 42.2 g/kg, 铝在白浆土中的解吸量仅为吸附量的 1.5%; 用 Langmuir 方程可很好地拟合白浆土中铝解吸等温曲线 ( $r=0.9859^{**}$ ), 说明表面均匀单层解吸占主导; 热力学参数  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ , 表明铝的解吸是自发、吸热和熵增加的过程。土壤有机质由 42.2 g/kg 降至 27.8 g/kg 时, 白浆土中铝的最大解吸量由 25.87 mg/kg 升至 66.11 mg/kg, 且导致解吸滞后现象的加剧。pH 降至 3 时, 铝的解吸量升至 226.4 mg/kg, 是 pH 在 5~7 时的 8 倍以上。随着解吸液中 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的增加, 铝的解吸量增加。总之, 吸附到白浆土中的铝解吸能力较弱, 但 pH 和有机质含量降低, 无机盐含量升高, 铝的解吸量大幅增加, 污染风险急剧上升。

**关键词:** 铝; 白浆土; 解吸; 有机质; 离子

中图分类号: X502

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)02-0343-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2018.02.050

## Desorption Characteristics of Aluminum in Planosol

WANG Yu<sup>1</sup>, DUAN Junya<sup>1,2</sup>, WANG Yujun<sup>1</sup>, GONG Wanwei<sup>1</sup>, ZHANG Minghang<sup>1</sup>

(1. College of Resource and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118;

2. ZhiHao Environmental Protection Technology Co. Ltd., Zhangjiakou, Hebei 075000)

**Abstract:** To analyze the desorption characteristics of aluminum in planosol soil with aluminum pollution, balanced oscillating method was applied to study the aluminum desorption behavior and the influence of different factors in planosol soil. The results showed that the aluminum desorption in planosol soil reached equilibrium after 720 min. At 25 °C, the content of soil organic matter was 42.2 g/kg, and the desorption capacity of aluminum in planosol soil was only about 1.5% of the adsorption capacity. The Langmuir equation fit well on the desorption isotherm of aluminum in planosol soil ( $r=0.9859^{**}$ ) and showed that the surface uniform monolayer dominated desorption. The thermodynamic parameters  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$  indicated that the aluminum desorption was a spontaneous, endothermic, and entropy increase process. The content of soil organic material decreased from 42.2 g/kg to 27.8 g/kg, the maximum desorption of aluminum in planosol soil increased from 25.87 mg/kg to 66.11 mg/kg, and the phenomenon of desorption hysteresis was enhanced. When the pH dropped to 3, the aluminum desorption capacity rapidly rose to 226.4 mg/kg, which was 8 times more than that at pH 5~7. With the increased concentration of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the desorption solution, the desorption capacity of aluminum also increased. In a word, the desorption capacity of aluminum that absorbed into planosol soil was relatively weak, but the desorption capacity of aluminum greatly increased, and the risk of pollution sharply increased with the decreased pH and the content of organic matter, and the increased content of inorganic salt.

**Keywords:** aluminum; planosol; desorption; organic matter; ion

铝是地壳中分布广、含量仅次于氧和硅、排列于第三位金属元素, 与人们的生活密切相关<sup>[1]</sup>。大量文献表明, 铝对人体也会有中毒效应<sup>[2]</sup>, 土壤中铝含量

过高或活性过强, 植物根部过度积累铝会导致植物摄铝量过多, 铝与 DNA 中的磷酸根基团结合, 使 DNA 双键打开困难, 增加其稳定性, 致使细胞不能正常分

收稿日期: 2017-08-05

资助项目: 吉林省科技发展计划项目(20150412004XH); 吉林省教育厅科技项目(2016~190)

第一作者: 王宇(1973—), 男, 副教授, 博士, 主要从事水土保持与农业面源污染防治研究。E-mail: wangyujc@163.com

通信作者: 王玉军(1972—), 男, 教授, 博士, 主要从事农业面源污染与防控研究。E-mail: jldwangyujun@163.com

裂<sup>[3]</sup>;植物体内过多的铝也会与细胞中的有机酸结合,干扰植物的正常代谢活动,对敏感植物威胁较大<sup>[4]</sup>。一般来说,土壤质地、有机质含量、pH、水溶性盐种类及含量等因素直接影响土壤中铝等金属元素的活性及解吸性能<sup>[5-6]</sup>。尤其是土壤酸化现象的频发<sup>[7]</sup>,使土壤中铝的解吸性能增强,对地下水、土壤和作物的污染风险增高。白浆土属于半水成土壤,多分布于半干旱和湿润气候间的过渡地带,在东北地区较为常见,白浆土多偏酸性,黑土层较薄,白浆层明显,肥力较低<sup>[8]</sup>。现有的文献鲜见有关白浆土中铝的吸附解吸规律研究<sup>[9]</sup>,但吸附到偏酸性土壤中的金属元素的解吸率相对偏高已被广泛认同<sup>[10]</sup>。

吉林省永吉县某冶金企业排放含硝酸铝的废水渗漏到周边白浆土中,导致土壤中铝含量较高,本文以研究地未发生过铝污染的白浆土为供试土壤,通过探讨吸附到供试土壤中铝的解吸特征及对外界因素的响应,来补充铝在白浆土中的环境化学行为的基础资料,以期为铝污染土壤科学管理、降低铝的毒性提供科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

白浆土取自吉林省永吉县一拉溪镇(43°47'25"N, 126°07'57"E),采样深度为 0~20 cm,以 5 点法采样后混合均匀(每个采样点重复 3 次),去除土壤中的作物秸秆碎片、植物残余根系、砂砾等杂物。带回实验室风干、研磨,过 60 目筛置于广口瓶保存备用。土壤 pH 5.2,有机质含量 42.2 g/kg,碳酸钙含量 0.63 g/kg,无定形铝含量 0.97 g/kg,无定形铁含量 0.74 g/kg;黏粒含量 19.35%。

低有机质土壤:采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解法去除供试土壤中的一部分有机质<sup>[11]</sup>。称取上述风干土样 600 g,加入 6% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 000 mL 浸泡 10 h 后;加入浓度为 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mL,充分搅拌至不再有气泡冒出,倾倒 100 mL 溶液,重复加入浓度为 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mL,充分搅拌 3 次,倾去上清液,残余在土壤中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 采用水浴加热去除,将土壤风干研磨,保存备用。土壤有机质含量降至 27.8 g/kg。

### 1.2 试验设计

1.2.1 解吸时间确定 准确称取供试土壤 1.000 0 g,置于不同的 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 200 mg/L 的铝溶液(硝酸铝配制,下同),于 25 °C 下振荡,振荡时间采用文献<sup>[12]</sup>确定的 240 min,吸附结束后,5 000 r/min 的转速下离心 5 min,弃去上清液,玻璃棒搅起残余底泥,加入 20 mL 去离子水,于 25 °C 下分别振荡 5, 30, 120, 240, 480, 720,

1 440, 2 880 min,振荡结束后立即进行离心处理,获得的上清液用 0.45 μm 针头式滤膜过滤,采用 MP-AES 法测定溶液中铝的浓度<sup>[13]</sup>,以此确定铝的解吸平衡时间。

1.2.2 解吸等温线建立及解吸热力学试验 准确称取供试土壤 1.000 0 g,置于不同的 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 铝溶液,鉴于研究地污染企业排放废水中铝的浓度介于 30~150 mg/L,本文铝溶液浓度为 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 50, 100, 200 mg/L。于 25 °C 恒温振荡 240 min 进行吸附处理,5 000 r/min 的转速下离心 5 min,全部倾倒出上清液收集上清液,测定上清液中铝含量计算吸附量和吸附率。玻璃棒搅起残余底泥,加入 20 mL 去离子水,25 °C 下振荡 720 min 后,其余同 1.2.1,计算解吸量和解吸率。

### 1.2.3 不同因素对铝解吸行为的影响

(1) 温度 将温度由 25 °C 分别替换为 15, 35 °C,进行 1.2.2 试验,以此确定不同温度对铝解吸的影响。

(2) 土壤有机质含量 准确称取供试土壤和去除有机质土壤 1.000 0 g,置于不同的 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 50, 100, 200 mg/L 的铝溶液,于 25 °C 恒温条件下振荡 240 min 进行吸附处理,5 000 r/min 的转速下离心 5 min,弃去上清液,玻璃棒搅起残余底泥,加入 20 mL 去离子水,25 °C 下振荡 720 min,其余同 1.2.1,以确定土壤有机质对铝解吸的影响。

(3) pH 准确称取供试土壤 1.000 0 g,置于不同的 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 50 mg/L 的铝溶液,于 25 °C 下振荡 240 min 进行吸附处理,5 000 r/min 的转速下离心 5 min,弃去上清液,玻璃棒搅起残余底泥,分别加入 pH 3~7 的去离子水,25 °C 下振荡 720 min 后,其余同 1.2.1,计算解吸量,以确定 pH 对铝解吸的影响。

(4) 离子类型及强度 准确称取供试土壤 1.000 0 g,置于不同的 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 50 mg/L 的铝溶液,于 25 °C 恒温振荡 240 min 进行吸附处理,5 000 r/min 的转速下离心 5 min,弃去上清液,玻璃棒搅起残余底泥,分别加入浓度为 0.001, 0.005, 0.010, 0.050, 0.100, 0.200, 0.400, 0.600, 1 mol/L 的 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的铝溶液,25 °C 下振荡 720 min,其余同 1.2.1,以确定不同离子及离子强度对铝解吸的影响。

1.2.4 测定方法 土壤 pH 采用电位法<sup>[11]</sup>测定;有机质含量采用重铬酸钾氧化容量法<sup>[11]</sup>测定;碳酸钙含量采用中和滴定法<sup>[11]</sup>测定;无定形铁含量采用草酸—草酸铵浸提 AAS 法<sup>[11]</sup>测定;无定形铝含量采用草酸—草酸铵浸提<sup>[11]</sup> MP-AES 法<sup>[13]</sup>测定;黏粒含

量采用吸管法<sup>[11]</sup>测定。

### 1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据处理和统计分析,用 Origin8.5 软件进行拟合,相关分析模型及计算公式为:

$$(1) \text{ 吸附量: } Q_e = (c_0 - c_e)V/m$$

式中:  $Q_e$  为吸附量(mg/kg);  $c_0$  为吸附试验的初始溶液浓度(mg/L);  $c_e$  为吸附平衡溶液浓度(mg/L);  $V$  为吸附溶液体积(mL);  $m$  为土壤的质量(g)。

$$(2) \text{ 吸附率: } w_e = (c_0 - c_e)V \times 100 / (c_0 V)$$

式中:  $W_e$  为吸附率(%),其余同上。

$$(3) \text{ 解吸量: } Q_d = c_d V/m$$

式中:  $Q_d$  为解吸量(mg/kg);  $c_d$  为解吸平衡溶液浓度(mg/L);  $V$  为解吸溶液体积(mL);其余同上。

$$(4) \text{ 解吸率: } W_d = Q_e / Q_d \times 100$$

式中:  $W_d$  为解吸率(%),其余同上。

#### (5) 动力学模型

$$\text{准二级动力学方程: } Q_{dt} = Q_{d0}^2 kt / (1 + Q_{d0} kt)$$

$$\text{双常数方程: } \ln Q_{dt} = a + k \ln t$$

$$\text{抛物线方程: } Q_{dt} = Q_{d0} (a + kt^{1/2})$$

式中:  $Q_{dt}$  为  $t$  时的解吸量(mg/kg);  $t$  为反应时间(s);  $a$ 、 $k$  为模型参数;  $Q_{d0}$  为最大解吸量(mg/kg)。

#### (6) 等温解吸方程

$$\text{Langmuir 方程: } Q_d = k_1 Q_{d0} c_d / (1 + k_1 c_d)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q_d = k_f c_d^{1/n}$$

式中:  $Q_d$  为解吸量(mg/kg);  $c_d$  为解吸平衡溶液浓度(mg/L);  $Q_{d0}$  为最大解吸量(mg/kg);  $k$  为常数。

#### (7) 热力学参数

$$\Delta G = -RT \ln k_1$$

$$\Delta H = R [T_2 T_1 / (T_2 - T_1)] \ln (k_{1(T_2)} / k_{1(T_1)})$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$$

式中:  $\Delta G$  为自由能变(kJ/mol);  $\Delta H$  为焓变(kJ/mol);  $\Delta S$  分别为熵变(kJ/(mol·K));  $R$  为气体常数(8.314 J/(K·mol));  $T$  为绝对温度(K);  $k_1$  为 Langmuir 方程中的平衡常数(L/mol)。

#### (8) 解吸滞后系数

$$HI = (Q_e - Q_d^s) / Q_d^s$$

式中:  $Q_e$  为吸附量(mg/kg);  $Q_d^s$  为解吸平衡时土壤中铝的含量(mg/kg)。

## 2 结果与分析

### 2.1 铝的解吸动力学

从图 1 可以看出,与铝的吸附平衡时间相比<sup>[12]</sup>,铝在 120 min 时的解吸量仅为最大解吸量的 15.45%,说明铝达到解吸平衡的时间相对较长,在白浆土中的解吸平衡时间为 720 min。

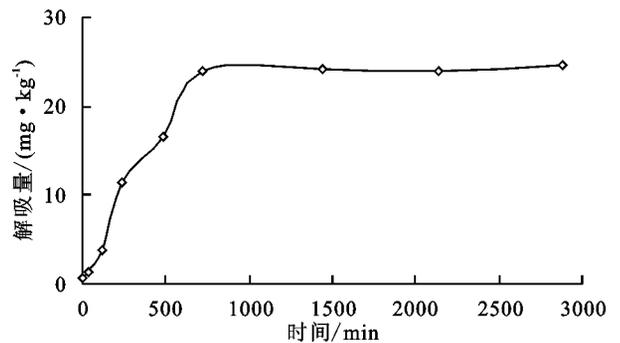


图 1 Al 的解吸动力学曲线

对铝的解吸行为进行动力学方程拟合,拟合参数见表 1。准二级动力学方程和双常数方程对铝解吸的动力学拟合相关系数  $r$  均达 0.9 以上,说明二者对铝的解吸动力学有较好的拟合性,且两者均为极显著相关( $p < 0.01$ )。准二级动力学方程拟合后的相关系数  $r$  更大,且可以预测铝的最大解吸量,当初始浓度为 200 mg/L 时,铝的最大解吸量理论计算值为 24.99 mg/kg,与测定值 24.60 mg/kg 相近,所以铝的解吸动力学更适合用准二级动力学方程描述。

表 1 白浆土铝解吸的动力学方程拟合参数

方程	参数	参数值
准二级动力学方程	$k$	0.0025
	$Q_{d0}$	24.9885
	$r$	0.9875**
双常数方程	$k$	0.3741
	$a$	0.3635
	$r$	0.9193**
抛物线方程	$a$	1.2360
	$k$	0.3843
	$Q_{d0}$	1.2611
	$r$	0.8790**

注: \*\* 表示显著性达 0.01 水平。下同。

### 2.2 铝的解吸等温线

图 2 为白浆土对铝的解吸等温线。总体上,解吸量随着解吸前吸附量的增加而增加。研究表明,当吸附前初始浓度为 200 mg/L 时,铝在白浆土中的吸附量达 1 630.2 mg/kg,而解吸量仅为 24.4 mg/kg,说明在该试验条件下,铝的解吸率不高。因为铝被白浆土中的有机质和带有可变电荷矿物质吸附,这种吸附属于专属吸附,具有不可逆性,铝与土壤表面可形成稳定的结构单元<sup>[14]</sup>。解吸率变化规律与解吸量变化规律刚好相反,表现为随解吸前吸附量的增加而降低的趋势,在解吸前吸附量  $> 400$  mg/kg 时,解吸率变化逐渐趋于平稳。

由图 2 可知,Al 的解吸曲线是非线性模型,可用 Freundlich 或 Langmuir 等模型进行描述<sup>[15]</sup>,拟合参数见表 2。用 Langmuir 方程( $r_l = 0.9859$ )拟合白浆土中铝解吸行为优于 Freundlich 方程( $r_f = 0.8972$ ),可能是表面均匀单层解吸占主导<sup>[15]</sup>,而表面非均匀

解吸比例低于前者。

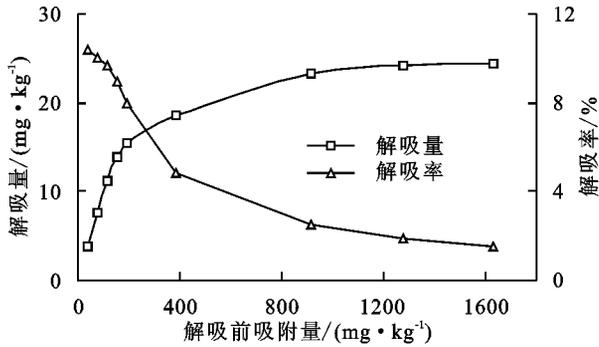


图 2 白浆土对铝的解吸等温线

表 2 白浆土铝解吸等温线拟合参数

方程	参数	参数值
Langmuir 方程	$k_1$	0.0991
	$Q_{do}$	25.8700
	$r$	0.9859**
Freundlich 方程	$k_f$	6.2290
	$n$	3.5890
	$r$	0.8972**

图 3 为铝的解吸率—吸附率的关系曲线。结果表明,二者总体表现为下降趋势;二者最大的差异是解吸率仅为吸附率的 1/10,说明土壤对铝有很强的固持能力,铝被土壤吸附后很难被解吸。

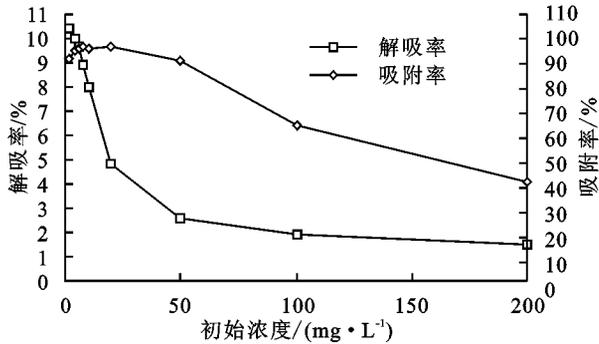


图 3 白浆土对铝的吸附—解吸关系曲线

### 2.3 不同因素对铝解吸行为的影响

2.3.1 温度对铝解吸的影响 由图 4 可知,在 15, 25, 35 °C 下进行铝的吸附解吸试验,随着温度降低,吸附量均有所增加,15 °C 时铝的吸附量较大,吸附量达到 2 137 mg/kg。解吸量随温度的变化规律来看,随着温度降低,解吸量升高较为明显,用 Langmuir 方程在拟合 15, 25, 35 °C 下的解吸等温线,推算出最大解吸量分别为 31.51, 25.87, 25.24 mg/kg。

15, 25 °C 下的解吸等温线差异较为明显,计算二者热力学参数(表 3)。 $\Delta G < 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0$ ,说明铝的解吸是自发、吸热和熵增加的过程<sup>[16]</sup>,随温度降低, $\Delta G$  下降,说明降温会加剧白浆土中铝的解吸。

2.3.2 有机质对铝解吸的影响 供试白浆土的有机质含量由 42.2 g/kg 降至 27.8 g/kg,去除有机质前后土壤中铝的解吸量与吸附量曲线见图 5。二者共同的规律是铝在供试土壤中的解吸量、吸附量均随溶

液中铝的初始浓度增大而增大。但去除有机质后,铝的解吸量远大于对照土壤(未去除有机质土壤)铝的解吸量,用 Langmuir 方程在推算最大解吸量,去除有机质的低有机质土壤为 66.11 mg/kg,对照土壤为 25.87 mg/kg,前者比后者高 1.56 倍。因为土壤有机质具有较多的含氧官能团,如羧基、羰基、羟基等对铝都具有强烈的结合作用,土壤有机质含量下降后,吸附位点减少,解吸量增大。所以土壤有机质的降低可增加铝的溶出,污染风险增加。

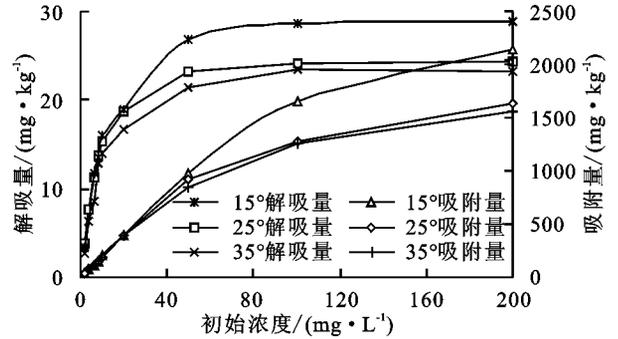


图 4 温度对 Al 的解吸量及吸附量影响

表 3 不同温度下的解吸等温线热力学参数

处理	$\Delta G/$ 温度/°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
15	-5.819	84.89	0.315
25	-5.726		

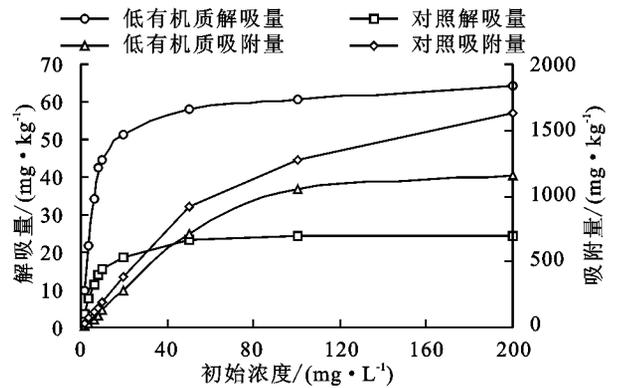


图 5 土壤有机质含量对 Al 的解吸量与吸附量的影响

若将图 5 的主次纵坐标的单位统一,解吸等温线和吸附等温线将存在明显差异,即解吸滞后现象明显;解吸滞后系数  $HI > 0$ (表 4) 同样证实这一现象。主要是铝与土壤之间的作用多属于动态的不可逆的慢过程,使得逆反应(解吸)速率始终小于正反应(吸附)速率<sup>[15]</sup>;并且铝与土壤胶体形成的配合物不容易被解吸到土壤溶液当中,导致解吸滞后现象明显。根据  $HI_{平均}$  可知,去除有机质前后白浆土的铝  $HI_{平均}$  分别为 0.070 和 0.908,可能是随着有机质的去除,黏粒矿物被更多地暴露于土壤表面,铝被吸附在矿物的层间结构中,延缓了其解吸过程,造成解吸滞后现象的加剧。不同铝初始浓度的  $HI$  变化规律显示,随着初始浓度的增加, $HI$  降低;即水中铝浓度越高,解吸

滞后现象逐渐降低,污染风险加大。

表 4 有机质对铝在土壤中解吸滞后系数 HI 的影响

铝的初始浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	对照土壤		低有机质土壤	
	HI	HI <sub>平均</sub>	HI	HI <sub>平均</sub>
2	0.116		3.500	
4	0.111		1.688	
6	0.107		1.155	
8	0.098		0.855	
10	0.087	0.070	0.536	0.908
20	0.051		0.224	
50	0.026		0.090	
100	0.019		0.061	
200	0.015		0.059	

2.3.3 pH 对铝解吸的影响 由于 pH 过高或过低都会导致土壤中铝的溶出,使得解吸量大于吸附量。在本文所设计的 pH 范围内(3~7),不同 pH 条件下铝的解吸量变化特性见图 6。

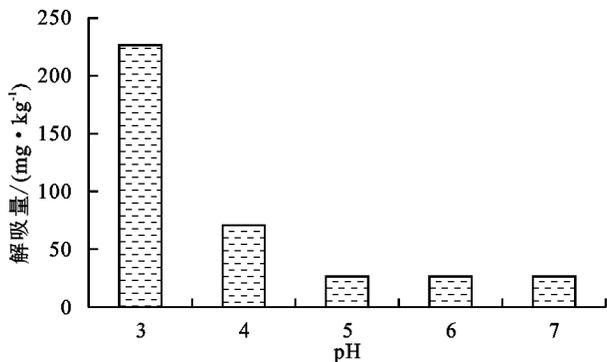


图 6 不同 pH 下白浆土中 Al 的解吸特性

由图 6 可知,在 pH 值 3~7,随 pH 值降低,解吸率整体上呈现升高的趋势,土壤中吸附的铝容易解吸。pH 在 5~7 时,解吸量的变化相对较小,在 26.4~27.0  $\text{mg}/\text{kg}$ 。pH 为 3 时,铝的解吸量迅速升高,达 226.4  $\text{mg}/\text{kg}$ ,是 pH 5~7 时的 8 倍以上。这是由于铝属于两性氧化物,酸性条件会增加溶解度而导致解吸性增强。这种现象说明土壤酸化作用或酸性降水会显著增加土壤中铝的解吸,增加对植物的毒性作用,要严加防范。

2.3.4 离子类型及强度对铝解吸的影响 从图 7 可以看出,铝初始浓度为 50  $\text{mg}/\text{L}$  时,随着解吸溶液中 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等无机电解质浓度的增加,解吸量也相应增加,当电解质浓度在 0.2  $\text{mol}/\text{L}$  之前,解吸量增幅较为明显;NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为 0.2  $\text{mol}/\text{L}$  时,解吸量分别为 75.00,78.40  $\text{mg}/\text{kg}$ ,与去离子水作为解吸液相比,解吸量分别增加了 2.2,2.4 倍;电解质浓度继续增加至 1.0  $\text{mol}/\text{L}$ ;解吸量仅升高 0.11,0.08 倍。总体来看,NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  均促进白浆土中铝的解吸;二者影响规律一致,低浓度区,随着电解质浓度的增加,对铝解吸促进作用较为明显;高浓度区增幅不明显。

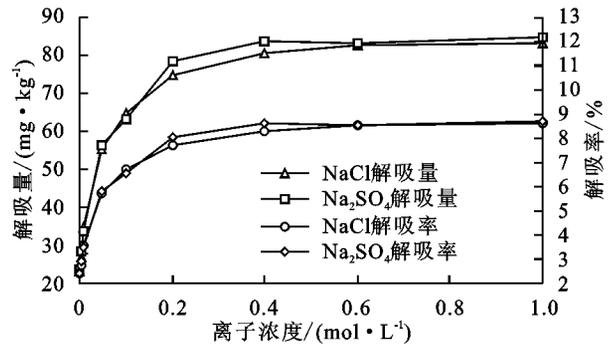


图 7 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对铝解吸的影响

恒电荷和可变电荷土壤吸附阴离子之后, $\zeta$  电位负移,且  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$  [17]。因此,土壤吸附阴离子后,对金属的吸附量增加,解吸量降低,且  $\text{SO}_4^{2-}$  的解吸量低于  $\text{Cl}^{-}$ 。本文试验的结果与之相反,这说明所加入的阳离子( $\text{Na}^+$ )具有强烈的促解吸能力。一方面, $\text{Na}^+$  对土壤颗粒有一定的分散作用,必然增加被土壤吸附的铝与解吸溶液接触的比例,解吸量相应增加;另一个方面,白浆土上的吸附位点总量基本恒定,铝和  $\text{Na}^+$  存在强烈的竞争关系,随着  $\text{Na}^+$  浓度的增加,一部分在吸附位点上的铝被解吸出来,导致解吸量增加;当  $\text{Na}^+$  接近饱和吸附时, $\text{Na}^+$  浓度继续增加,对铝的解吸影响逐渐变小。相同摩尔浓度下  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的解吸量高于 NaCl,也是由于前者  $\text{Na}^+$  浓度是后者 2 倍的原因造成的。

### 3 结论

(1) 铝的解吸动力学更适合用准二级动力学方程描述,铝在白浆土中的解吸平衡时间为 720 min。

(2) 25  $^{\circ}\text{C}$  条件下,土壤有机质含量为 42.2  $\text{g}/\text{kg}$ ,铝在白浆土中的解吸量仅为吸附量的 1.5%。用 Langmuir 方程可以很好地拟合白浆土中铝解吸等温曲线,相关系数  $r=0.9859^{**}$ ,说明表面均匀单层解吸占主导。

(3) 用 Langmuir 方程计算得到 15,25,35  $^{\circ}\text{C}$  铝的最大解吸量分别为 31.51,25.87,25.24  $\text{mg}/\text{kg}$ ,随着温度下降解吸量增加。热力学参数  $\Delta G < 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0$ ,说明铝的解吸是自发、吸热和熵增加的过程。

有机质含量由 42.2  $\text{g}/\text{kg}$  降至 27.8  $\text{g}/\text{kg}$ ,白浆土中铝的最大解吸量由 25.87  $\text{mg}/\text{kg}$  升至 66.11  $\text{mg}/\text{kg}$ ;且有机质含量降低,铝的解吸滞后现象的加剧。

pH 降至 3 时,铝的解吸量迅速升至 226.4  $\text{mg}/\text{kg}$ ,是 pH 在 5~7 时的 8 倍以上。

随着解吸液中 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度的增加,铝的解吸量增加。

(4) 总体上看,吸附到白浆土中的铝解吸能力较弱,但 pH 值和有机质含量降低,无机盐含量升高,铝的解吸量大幅增加,污染风险急剧上升。

## 参考文献:

- [1] 许小丽,张金彪. 森林土壤—植物系统铝毒害及防治研究进展[J]. 生态学杂志, 2017, 36(4): 1106-1116.
- [2] 梁雪金. 膳食铝暴露评估及食品中铝限量安全标准研究进展[J]. 实用预防医学, 2016, 23(2): 254-257.
- [3] 沈丹艳,梅笑漫,姚巧,等. 铝对荞麦根系 DNA 损伤的效应研究[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5): 244-248.
- [4] 罗虹,应燕玲,刘鹏,等. 铝、氟及其复合处理对茶树根际土壤酶活性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(5): 153-157, 166.
- [5] 夏建国,何芳芳,罗婉,等. 蒙山茶园土壤组分去除有机质和游离氧化铁后对铝吸附解吸特征的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5): 125-132.
- [6] 秦樊鑫,魏朝富,黄先飞,等. 黔西北茶园土壤活性铝的形态分布及影响因素[J]. 环境科学研究, 2015, 28(6): 943-950.
- [7] 冯璞阳,李哲,者渝芸,等. 我国 18 种不同理化性质的土壤对硝酸盐的吸附解吸作用研究[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3160-3168.
- [8] 王帅,王楠,张晋京,等. 白浆土  $\text{NH}_4^+$  吸附特征的影响因素[J]. 中国土壤与肥料, 2015(2): 22-28.
- [9] 刘鸣达,李彩,赵玉婷,等. 硅对不同 pH 水田土壤吸附—解吸镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 672-677.
- [10] 夏建国,何芳芳,罗婉. 蒙山茶园土壤组分对铝的吸附解吸动力学特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2): 358-366.
- [11] 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, 1999.
- [12] 段珺雅. 铝分析方法的优化及其在白浆土中吸附解吸特性的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2016.
- [13] 段珺雅,李业东,王玉军,等. 微波等离子体原子发射光谱法测定森林土壤中的铝[J]. 东北林业大学学报, 2015, 43(8): 59-63.
- [14] Giles C H, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute sorption isotherms. I. Theoretical[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 47(3): 755-765.
- [15] 汤婕,张银. 土壤/沉积物中全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)吸附—解吸行为研究进展[J]. 土壤, 2014, 46(4): 599-606.
- [16] Yan Y P, Luuk K K, Li W, et al. Size-dependent sorption of myo-inositol hexakisphosphate and ortho-phosphate on nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 451(8): 85-92.
- [17] 李成保,季国亮. 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究 II. 阴离子吸附和 pH 的影响[J]. 土壤学报, 2000, 37(1): 62-68.
- (上接第 328 页)
- [12] Accardi-Dey A, Gschwend P M. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(1): 99-106.
- [13] 刘丰,穆祥鹏,崔巍,等. 草海水体中多环芳烃污染特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(11): 2176-2182.
- [14] 于英鹏,刘敏. 太湖流域水源地多环芳烃分布、溯源与生态风险评估[J]. 水资源保护, 2017, 33(3): 82-89.
- [15] 吴义国,方冰芯,李玉成,等. 杭埠—丰乐河表层沉积物中多环芳烃的污染特征、来源分析及生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 420-429.
- [16] 张家泉,胡天鹏,邢新丽,等. 大冶湖表层沉积物—水中多环芳烃的分布、来源及风险评价[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 170-179.
- [17] Qin N, He W, Kong X Z, et al. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system of Lake Chao-hu, China[J]. Science of the Total Environment, 2014, 496: 414-423.
- [18] Luo X J, Mai B X, Yang Q S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 48(11/12): 1102-1115.
- [19] 林田,胡利民,郭志刚. 东海表层水体中的多环芳烃及其沉积通量估算[J]. 海洋学报(中文版), 2014, 36(8): 12-18.
- [20] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. Water Research, 2004, 38(16): 3558-3568.
- [21] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [22] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [23] Kalf D F. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 36(1): 89-97.
- [24] Cao Z. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China[J]. Ecotoxicology, 2010, 19(5): 827-837.
- [25] 王成龙,邹欣庆,赵一飞,等. 基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3789-3797.