

湖库底泥对重金属 Pb 吸附特性的研究

任力洁, 马秀兰, 边炜涛, 王富民, 王玉军, 段珺雅

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 为了探究 Pb 在底泥和土壤中的吸附行为, 通过 OECD guideline 106 平衡吸附法, 来探讨 Pb 在底泥和土壤中的吸附特性以及不同 pH、有机质和 N、P 含量对 Pb 吸附特性的影响。结果表明: Temkin 模型能够更好地拟合底泥对 Pb 的吸附, $R^2 = 0.925$; Freundlich 模型能够更好地拟合土壤对 Pb 的吸附, $r = 0.971$ 。Pb 在 15、25、35℃ 下吸附条件下, 温度升高会促进底泥和土壤对 Pb 的吸附, $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, 说明底泥和土壤对 Pb 的吸附为自发的吸热反应; 在 pH 为 3~11 的条件下, Pb 的吸附量随 pH 的升高呈现出先升高后逐渐趋于平缓的趋势, 当 pH=5 时吸附效果最好。去除有机质后, 底泥和土壤对 Pb 的吸附量减少, 分别减少了 121.6、87.4 mg/kg。随着溶液中 N、P 浓度的增加底泥和土壤对 Pb 的吸附量逐渐减小, 推断是因为 N、P 加入时携带加入 K^+ , K^+ 与 Pb 产生了竞争吸附导致 Pb 的吸附量的降低。

关键词: 底泥; Pb; 吸附; pH; 有机质; 氮和磷

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2016)05-0255-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2016.05.042

The Adsorption Characteristic Research of Pb in Reservoir Sediment

REN Lijie, MA Xiulan, BIAN Weitao, WANG Fumin, WANG Yujun, DUAN Junya

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

Abstract: In order to study the adsorption behavior of Pb in sediment and soil, the adsorption of Pb adsorption in sediment and soil were investigated by batch equilibrium studies according to OECD guideline 106, and the influence of the pH, organic matter and N, P concentration on adsorption process were also discussed in this study. The results showed that the adsorption isotherm of Pb was well fitted with the Temkin equation in the sediment, the correlation constant R^2 was 0.925; the adsorption isotherm of Pb was well fitted with the Freundlich equation in the soil, the correlation constant R^2 was 0.971. Studies showed that, Pb under the adsorption condition of 15, 25 and 35℃, with the increase of temperature, the adsorption of Pb in sediment and soil would be strengthened, $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, revealed that the adsorption of Pb in the sediment and soil was a spontaneously endothermic process. Studies showed that, under the pH condition of 3~11, the Pb adsorption quantity increased with the increase of pH, after the first increased and then to be gentled. When the pH was equal to 5, the adsorption effect was best. After removal of the organic matter the adsorption amount of Pb in sediment and soil decreased by 121.6, 87.4 mg/kg, respectively. With the increase of N, P, the adsorption amount of Pb in sediment and soil decreased, which might be due to with the carrying of N, P, the K^+ was added, and it had a competitive adsorption of Pb led to reducing adsorption capacity of Pb.

Keywords: sediment; Pb; adsorption; pH; organic matter; N and P

化肥、农药的施用以及污泥和污水灌溉的过程, 都会导致重金属在土壤中大量积累。积累在土壤中的重金属不仅会滞留在土壤中造成农作物对重金属的富集, 还会通过雨水冲刷地表径流的方式进入水体, 这些重金属会通过颗粒吸附、沉降等作用进入到湖库底泥, 底泥作为水生生态系统的重要部分, 是水体生物的主要生活场所也是重要的食物来源, 重金属

污染会直接或间接对水生生物造成危害, 进而通过食物链对人体以及生态系统构成威胁^[1-3]。铅污染是比较严重的重金属污染之一, 其毒性持久, 半衰期长达 10 年, 且不易被人体排出^[4]。

目前, 对于 Pb 在底泥和土壤中的吸附行为有了较多研究, 如林振波等^[5]研究湘江衡阳段底泥吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 发现, 底泥对 Pb 的吸附是以物理吸附

收稿日期: 2015-05-10

资助项目: 吉林省科技厅重大科技攻关专项(20130204054SF); 吉教科合字【2014】第 467 号

第一作者: 任力洁(1989—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事水处理技术研究。E-mail: 935401999@qq.com

通信作者: 马秀兰(1974—), 女, 吉林长春人, 博士, 副教授, 主要从事水处理技术研究。E-mail: 1974malan@163.com

为主,且是自发、吸热以及熵增的过程。王莹等^[6]对次级河流底泥对 Pb 的吸附—解吸及其环境风险评估的研究发现,Langmuir 和 Freundlich 方程可以描述底泥对 Pb 的等温吸附行为,Elovich 和双常数方程更适合描述底泥对 Pb 吸附动力学的行为;杨欣等^[7]的研究表明,不同类型的土壤对 Pb、Cd 的吸附有很大的差异;胡宁静等^[8]对长江三角洲地区典型土壤对铅的吸附研究表明,其吸附与有机质、pH 和温度有很大的关系。但是对于 Pb 在湖库底泥中的吸附行为研究很少,因此,本试验以湖库底泥为研究对

表 1 供试样品主要理化性质

样品	pH	容重/ (g·m ⁻³)	有机质/ (g·kg ⁻¹)	总氮/ %	总磷/ %	铅/ (mg·kg ⁻¹)	机械组成/%			
							砂粒	粗粉粒	细粉粒	黏粒
底泥	6.34	1.79	41.23	0.15	0.12	27.34	10.80	34.20	23.90	31.10
土壤	6.81	1.65	34.65	0.12	0.09	23.17	4.71	52.43	22.15	20.17

去除有机质样品:采用 H₂O₂ 消解法去除样品中的有机质。称取经风干后的底泥和土壤样品各 300 g,加入 6%的 H₂O₂ 浸泡 10 d 后,再多次加入 30% H₂O₂ 100 ml,充分搅拌,反复进行处理,直到底泥和土壤中不再有气泡冒出。残余在底泥和土壤中的 H₂O₂ 采用加热法来去除,最后用去离子水洗涤 5 次,倾倒入上清液后,将剩余的底泥和土壤风干后研磨^[8],保存备用。

1.2 试验设计

1.2.1 Pb 吸附等温线 参照 OECD guideline 106 平衡吸附试验方法进行^[9]。取 1.000 0±0.000 5 g 供试样品于 50 ml 聚乙烯离心管中,按水土比 20:1 加入 20 ml 不同浓度 Pb 溶液,使 Pb 的浓度分别为 50,100,200,300,400,500 mg/L,在 25 ℃下恒温振荡至吸附平衡,于 4 000 r/min 下离心 10 min,过滤,测定上清液中 Pb 浓度,试验设置 3 次重复。

1.2.2 Pb 吸附动力学 取 1.000 0±0.000 5 g 供试样品于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 200 mg/L 的 Pb 溶液 20 ml,于 25 ℃下恒温振荡,分别振荡 1,5,10,20,30,60,120,240,360,480,720,1 440 min,于 4 000 r/min 下离心 10 min,过滤,测定上清液中 Pb 浓度,3 次重复。

1.2.3 Pb 吸附热力学 参照 1.2.1 节中的试验方法,将初始浓度为 50,100,200,300,400,500 mg/L 的 Pb 溶液,分别置于 15,25,35 ℃条件下振荡至吸附平衡,于 4 000 r/min 下离心 10 min,过滤,测定上清液中 Pb 浓度,3 次重复。

1.2.4 不同影响因素对 Pb 吸附行为的影响

(1)pH 对 Pb 吸附行为的影响。用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液调节样品 pH,使样品 pH 值达到 3,5,7,9,11,参照 1.2.1 节中的试验方法

象,研究 Pb 在底泥中的吸附特性以及不同影响因素对其吸附特性的影响,为 Pb 污染调控以及修复提供科学的依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品与前处理

供试底泥取自吉林省长春市新立城水库,供试土壤取自新立城水库库口处周边土壤。新立城水库是长春市重要的水源地之一^[7]。样品取自 2014 年 8 月,采集样品过 100 目筛,保存备用^[7]。供试样品的主要理化性质如表 1。

重复进行试验,测定 Pb 的浓度,研究不同 pH 值对 Pb 吸附过程的影响。

(2)有机质含量对 Pb 吸附行为的影响。分别取 1.000 0±0.000 5 g 供试样品和去有机质样品于 50 ml 聚乙烯离心管中,按水土比 20:1 加入 20 ml 不同浓度 Pb 溶液,使 Pb 的浓度分别为 50,100,200,300,400,500 mg/L,在 25 ℃下恒温振荡至吸附平衡,于 4 000 r/min 下离心 10 min,过滤,测定上清液中 Pb 浓度。

(3)N、P 含量对 Pb 吸附行为的影响。在溶液中,添加 N(由 KNO₃ 配制)、P(由 KH₂PO₄ 配制),使得溶液中 N、P 的浓度分别为 0,1,5,10 mg/L 和 0,0.5,3,5 mg/L,参照 1.2.1 节中的方法,对试验进行重复操作。

2 结果与讨论

2.1 Pb 在底泥和土壤中的吸附等温行为

底泥和土壤对 Pb 的吸附等温线如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 可知,底泥和土壤对 Pb 的吸附量均随溶液中 Pb 浓度的增加而增大。在溶液中 Pb 的浓度较低时,底泥和土壤对 Pb 的吸附量随外源 Pb 浓度的增加,变化幅度较大,即等温线的斜率较大;当外源 Pb 的浓度增加到某一限值时,Pb 的吸附量变化幅度变小,即等温线的斜率较小。研究表明,根据离原点最近曲线的斜率变化,将吸附等温线分为四类,即“S”、“L”、“H”、“C”型曲线^[10]。由图 1 和图 2 可以看出,底泥和土壤对 Pb 的吸附等温线均属于“L”型,属于单分子层吸附^[10],底泥和土壤中存在一定数量对 Pb 吸附的吸附位点^[11]。底泥和土壤对 Pb 的平衡吸附浓度分别为 62.91,92.25 mg/L,平衡吸附量分别为 8 747.6,815 5.0 mg/kg。

研究表明,污染物在底泥和土壤中的吸附行为可以

通过不同的吸附等温模型来进行描述。本试验则采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程,对 Pb 在底泥和土壤中的吸附行为进行数据拟合,以此来描述 Pb 在底泥和土壤中的吸附机理。拟合方程如下:

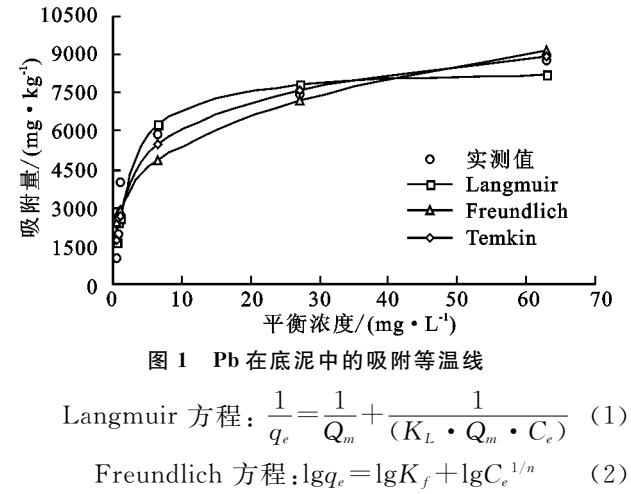


表 2 底泥和土壤对 Pb 等温吸附拟合参数									
样品 类型	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
	$K_L/(mg \cdot L^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2	A	B	r
底泥	0.432	8515.407	0.916	2844.493	3.532	0.861	2648.77	1510.815	0.925
土壤	0.232	7977.486	0.959	2421.645	3.613	0.971	2645.094	1131.849	0.956

由表 2 可以看出,Pb 在底泥中的吸附过程用 Langmuir 和 Temkin 模型拟合后,相关系数 R^2 均大于 0.91,说明 Pb 在底泥中的吸附过程用 Langmuir 和 Temkin 模型描述更符合实际情况。Pb 在土壤中的吸附过程用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型拟合后,其相关系数 R^2 均大于 0.95,说明 3 种模型对 Pb 在土壤中的吸附拟合效果均较好。由 Langmuir 模型可知,底泥和土壤对 Pb 的最大吸附量分别为 8 515.407, 7 977.486 mg/kg,说明底泥和土壤对 Pb 具有较强的吸附能力。研究表明, K_L 值的大小可以反映该吸附反应的自发程度, K_L 值越大,说明反应的自发程度越强,吸附后生成物质越稳定^[12]。在底泥和土壤对 Pb 的吸附过程中, K_L 值均为正值,说明吸附反应在常温下能够自发的进行,并且底泥对 Pb 的吸附能力更强。土壤对 Pb 的吸附用 Freundlich 模型拟合后相关系数 R^2 达到 0.971,说明 Pb 在土壤中的吸附过程用 Freundlich 模型描述更符合实际情况。这说明土壤中吸附点位类型较为复杂,可能含有多种吸附点位,每一个点位都有其相应的吸附自由能和总剩余度。 n 值可以表示吸附强度的大小, n 值越高吸附强度越大。一般认为 n 的取值范围在 2~10 之间时容易吸附, $n < 0.5$ 难以吸附^[13]。土壤对 Pb 的吸附 n 值为 3.613,大于 1,表明土壤对 Pb 的吸附过程是非线性的。底泥对 Pb 的吸附过程用 Temkin 模型拟合后的相关系数更高,说明底泥对 Pb 的吸附属于化学吸附,化学吸附占主导地位。

Temkin 方程: $q_e = A + B \ln C_e$ (3)

式中: q_e 和 Q_m 分别为单位质量底泥和土壤对 Pb 的吸附量和最大吸附量 (mg/kg); C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb 的质量浓度 (mg/L); K_L 为表征吸附表面强度的常数 (L/mg); $\lg K_f$ 和 $1/n$ 分别为土壤对 Pb 的吸附容量和吸附强度; A 、 B 分别为方程的 2 个常数。拟合参数如表 2 所示。

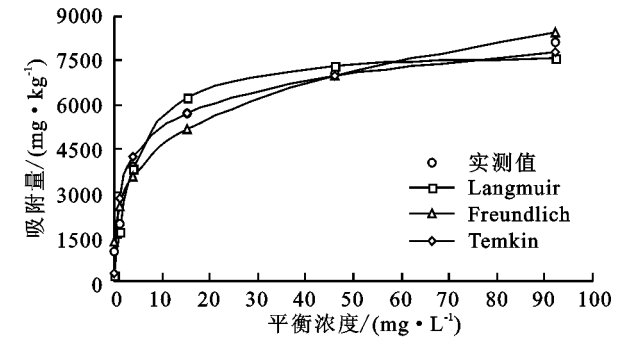


图 2 Pb 在土壤中的吸附等温线

2.2 Pb 在底泥和土壤中的吸附动力学

底泥和土壤对 Pb 的吸附量随时间的变化情况如图 3、图 4 所示。从图 3 和图 4 中可以看出,整个吸附过程可以分为 2 个阶段,即快速吸附和慢速平衡阶段。底泥对 Pb 的吸附在 0~120 min 内属于快速反应阶段,Pb 的吸附量占吸附总量的 99.16%,在 120~1 440 min 内属于慢速平衡阶段。而 Pb 在土壤中的快速反应阶段是在 0~60 min 内,Pb 的吸附量可占吸附总量的 96.83%,60~1 440 min 属于慢速平衡阶段。由此可知,Pb 在底泥和土壤中的吸附平衡时间为 24 h。产生这种现象的原因主要是由于在反应的开始阶段,底泥和土壤表面的吸附点位较多,可以对 Pb 有很好的吸附,随着反应时间的增加,底泥和土壤中的吸附点位被占据的越来越多,剩余点位减少,反应速率减小,直至吸附达到饱和状态。研究表明,Pb 在底泥和土壤吸附中可能形成复合体,可以使其表面吸附的 Pb 扩散到颗粒内部,使其在底泥和土壤表面产生沉淀,表面沉淀的产生等因素使得其对 Pb 的吸附量越来越小,最后直至趋于平衡^[14]。

本试验采用 Elovich 方程和抛物线扩散方程,用对 Pb 在底泥和土壤中的吸附动力学进行拟合。

Elovich 方程: $S = a + b \ln t$ (4)

抛物线扩散方程: $S/S_{\max} = a + bt^{1/2}$ (5)

式中: $S_{\max}$ 和 S 分别为平衡吸附量和 t 时刻的吸附量 (mg/kg); a 为与最大吸附量相关的吸附常数; b 为吸

附速率系数,是反应速率随时间延长时下降快慢的
量度。拟合的相关参数如表 3 所示。

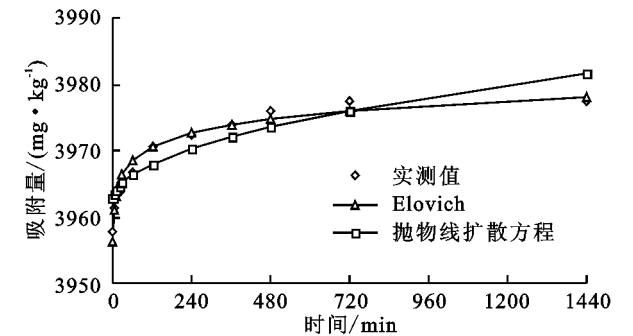


图 3 Pb 在底泥中的吸附动力学方程拟合

从表 3 可以看出,Elovich 方程对 Pb 在底泥和土
壤中的吸附动力学拟合效果较好,用 Elovich 方程描述
Pb 的吸附过程,可以明确表达 Pb 在颗粒内的扩散机
制,其 R^2 分别为 0.971 和 0.965,而抛物线扩散方程对

表 3 底泥和土壤对 Pb 吸附动力学拟合的相关参数

样品 类型	Elovich 方程			抛物线扩散方程			
	a	b	R^2	a	b	s	R^2
底泥	3956.308	2.981	0.971	77.415	0.011	51.177	0.825
土壤	3826.687	9.376	0.965	96.471	0.041	39.859	0.723

2.3 Pb 在底泥和土壤中的吸附热力学

Pb 在 15,25,35 ℃ 下的吸附热力学方程拟合结果
见表 4。从表 4 中可见,3 个拟合方程的相关系数均大
于 0.9,说明底泥和土壤对 Pb 的吸附热力学均可以用
Freundlich 方程、Langmuir 方程和 Temkin 方程进行拟
合。Freundlich 方程中参数 K_f 值表示了吸附能力的
强弱, n 反应了吸附量随浓度增长的强度大小。由表 4
可见, K_f (底泥,15 ℃) $<K_f$ (底泥,25 ℃) $<K_f$ (底泥,
35 ℃), K_f (土壤,15 ℃) $<K_f$ (土壤,25 ℃) $<K_f$ (土

表 4 不同温度下 Pb 等温吸附拟合参数

样品 类型	温度/ ℃	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
		$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	r	K_f	$1/n$	r	A	B	r
底泥	15	7981.316	0.377	0.934	2551.997	0.278	0.885	2257.748	1395.366	0.948
	25	8515.407	0.432	0.916	2844.493	0.283	0.861	2648.77	1510.815	0.925
	35	8600.419	0.461	0.929	2943.987	0.281	0.861	2766.603	1532.486	0.936
土壤	15	7835.203	0.132	0.936	1625.762	0.349	0.953	862.797	1473.331	0.969
	25	7977.486	0.232	0.959	2421.645	0.277	0.971	2645.094	1131.849	0.956
	35	8174.756	0.232	0.950	2485.643	0.281	0.979	3011.61	1058.543	0.914

根据不同温度下 Freundlich 方程中的 K_f 计算出
底泥和土壤对 Pb 的热力学参数, ΔG (自由能变)、 ΔH
(焓变)、和 ΔS (熵变)。底泥和土壤在不同温度下的
 ΔG 值均小于 0,说明吸附过程是自发的,而且温度越
高, ΔG 越小,说明高温有利于吸附的自发性。 ΔH 的
正负可以反映吸附反应是吸热反应还是放热反应,由
表 5 可以看出 Pb 在底泥和土壤中的吸附反应均为吸
热反应。 ΔG 和 ΔH 表明底泥和土壤对 Pb 的缓冲能
力以及 Pb 的迁移性和活性可能具有季节性^[1]。

它们的拟合效果相对来说较差, R^2 分别为 0.825 和
0.723。说明用 Elovich 方程描述底泥和土壤对 Pb
的吸附过程比较合适。另外,抛物线方程拟合中,用
吸附量与时间作图,所做直线均没有经过坐标原点,
由此可见,颗粒内扩散并不是控制吸附过程的唯一步
骤,吸附过程还受其它吸附作用的共同控制^[15]。

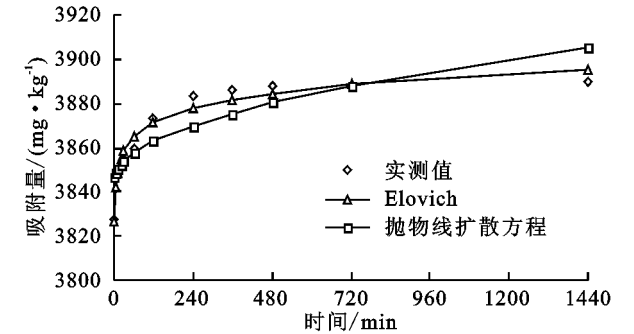


图 4 Pb 在土壤中的吸附动力学方程拟合

壤,35 ℃),且底泥和土壤对 Pb 的吸附量均随温度的
升高逐渐增大,吸附量分别为 7 981.316,8 515.407,
8 600.419 mg/kg 和 7 835.203,7 977.486,8 174.756
mg/kg,说明温度越高,底泥和土壤对 Pb 的吸附能力
越强,可以确定吸附反应为吸热反应,产生这种现象
的原因可能是由于 Pb^{2+} 具有很好的水合性,当其被
底泥和土壤吸附时,失去水合外壳需要能量,而脱离
水分子的过程是一个吸热过程,这与 Song 等^[16] 人研
究的关于 Ni^{2+} 的吸附结果是一致的。

表 5 Pb 在底泥和土壤中的热力学参数

样品 类型	温度/ ℃	$\Delta G /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
底泥	15	-18.819		
	25	-19.656	5.303	0.084
	35	-21.494		
土壤	15	-17.851		
	25	-19.019	15.818	0.117
	35	-20.188		

2.4 pH 对 Pb 吸附特性的影响

不同初始浓度下底泥和土壤对 Pb 吸附量随 pH 变化的曲线如图 5 和图 6。从图 5 和图 6 中可见,当 pH 为 3,5,7,9,11 时,不同初始浓度下底泥和土壤对 Pb 的吸附量变化曲线相似,吸附量随 pH 值的升高呈现先增大后趋于平缓的趋势,且当 Pb 的初始浓度较小时(小于 100 mg/L)Pb 的吸附量受 pH 的影响不大。pH=5 为拐点,在 pH<5 时,pH 值增加吸附量明显增加,但当 pH>5 时,其增加幅度减小,且趋于稳定。Pb 在底泥中的吸附过程,初始浓度从低到高的吸附量分别为 8 120.7, 6 754.24,5 468.48,3 857.98,1 976.34,988.28 mg/kg; Pb 在土壤的吸附量分别为 7 945.8,6 917.38,5 691.36, 3 930.98,1 975.14,980.52 mg/kg。这是因为 pH 通过引起重金属离子形态、溶解有机质和控制固体颗粒物的表面水解反应等对重金属离子的吸附产生影响。当 pH=3 时,溶液中含有大量的 H⁺,H⁺的存在与 Pb 产生了竞争吸附,所以此时 Pb 的吸附效果较差。随着 pH 的升高,OH⁻ 逐渐增多,降低了 H⁺ 的浓度,减缓了 H⁺ 与 Pb 的竞争吸附。同时 pH 较高时,会改变金属离子在溶液中的溶解特性,金属离子的水解产物水合作用降低,吸附所需的能量没有水合离子吸附所需的能量高^[17]。Pb 离子可能在土壤固体表面或底泥颗粒表面发生表面沉淀作用,致使吸附量增大。

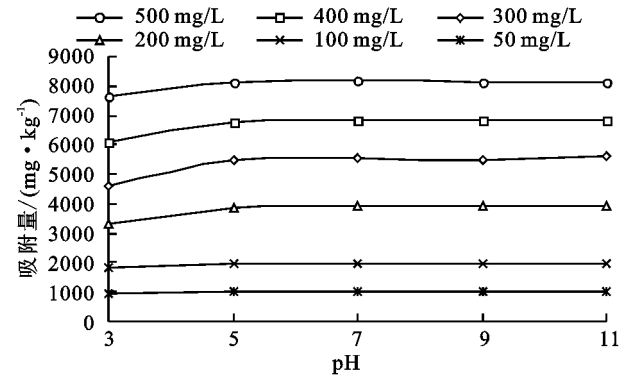


图 5 不同溶液 pH 对底泥中 Pb 吸附量的影响

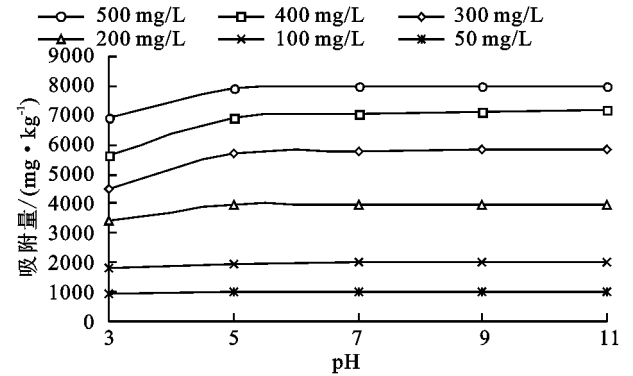


图 6 不同溶液 pH 对土壤中 Pb 吸附量的影响

2.5 有机质含量对 Pb 吸附行为的影响

去除有机质前后底泥和土壤对 Pb 吸附量的变化如图 7 和图 8 所示。由图 7 和图 8 可以看出,去除

有机质后底泥和土壤对 Pb 的吸附量均减小,说明有机质的存在可以增加其对 Pb 的吸附。主要原因是有机质进入底泥和土壤后通过微生物的作用形成腐殖质,含有羧基、酚羟基和醇羟基等,它们容易和重金属元素发生络合或螯合反应,从而形成稳定的化合物,增加其吸附能力;底泥和土壤有机质中的极性基团,如羟基、羧基等可以使底泥和土壤表面带有大量的负电荷,从而对 Pb 的静电吸附也增强^[18]。

在试验中当 Pb 的加入量最大时,去除有机质前后底泥对 Pb 的吸附量分别为 8 626,8747.6 mg/kg,吸附量下降了 1.39%,土壤的吸附量分别为 8 067.6,8155 mg/kg,吸附量下降了 1.07%。底泥和土壤中有机质对 Pb 的贡献率分别为 1.41%和 1.08%,这与土壤和底泥本身有机质含量一致,在有机质去除后底泥对 Pb 的吸附点位是大于土壤的。

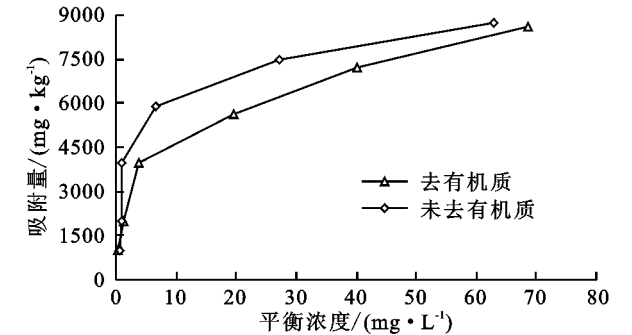


图 7 去有机质前后底泥对 Pb 的吸附等温线

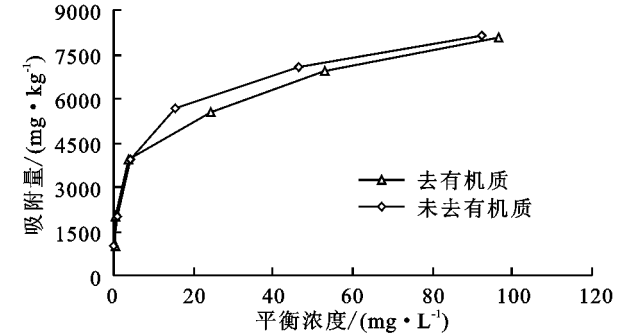


图 8 去有机质前后土壤对 Pb 的吸附等温线

2.6 N、P 含量对 Pb 吸附特性的影响

不同浓度的 N、P 含量对 Pb 吸附量的影响,如图 9—12 所示。由图 9 和图 10 可见,随着 N 浓度的增大,Pb 的吸附量越来越少。当 N 的含量分别为 1,5, 10 mg/L 时,底泥对 Pb 吸附量比未添加 N 时分别降低了 0.10%,1.01%和 1.02%;土壤对 Pb 的吸附量分别降低了 1.23%,1.75%和 2.07%,由图 11 和图 12 可见,P 的添加也会抑制底泥和土壤对 Pb 的吸附,对于底泥来说当 P 的含量分别为 0.5,3,5 mg/L 时,底泥对 Pb 的吸附量比未添加 P 时分别降低了 0.54%,1.46%和 1.58%;对于土壤来说其 Pb 的吸附量分别降低了 0.39%,0.53%和 1.10%。造成上述现象的原因可能是:①加入 N、P,将 K⁺ 带入进土

壤中。重金属的离子半径、电负性、水解常数等都会影响土壤和底泥对重金属的吸附^[19]。K⁺的带入,使底泥和土壤中的吸附位点被其占据,形成竞争吸附而造成 Pb 的吸附量减少。②底泥和土壤中加入 N、P,致使土壤溶液和底泥溶液电导值增大,H⁺浓度升高,吸附和解吸平衡过程中土壤和底泥中重金属溶解量增大,致使 Pb 的吸附量减少^[20]。

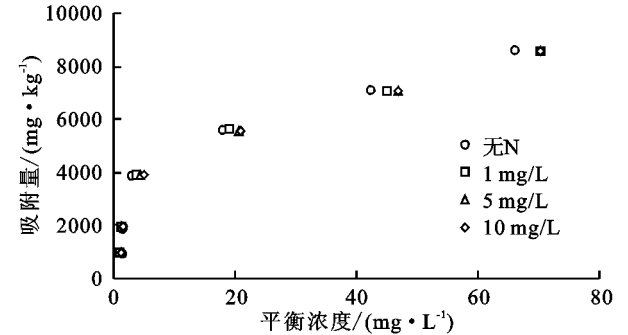


图 9 不同 N 含量对 Pb 在底泥中吸附行为的影响

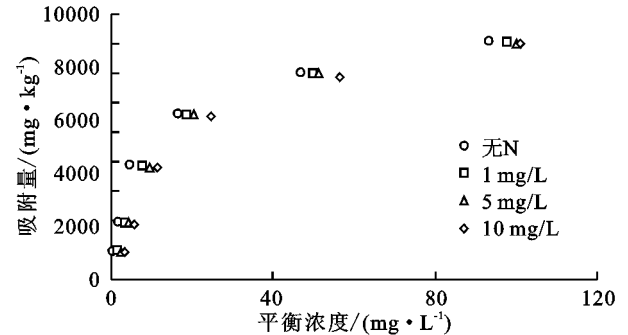


图 10 不同 N 含量对 Pb 在土壤中吸附行为的影响

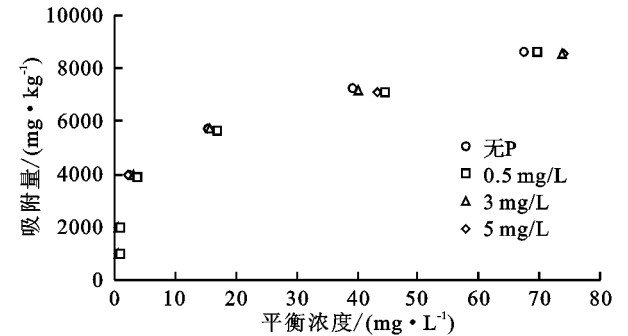


图 11 不同 P 含量对 Pb 在底泥中吸附行为的影响

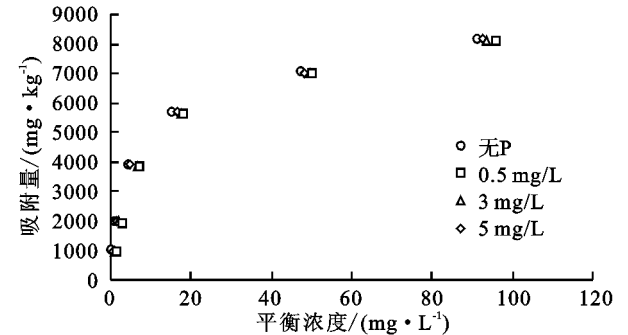


图 12 不同 P 含量对 Pb 在土壤中吸附行为的影响

3 结论

(1)底泥和土壤对 Pb 的吸附过程可以用 Lang-

muir 模型、Freundlich 模型和 Temkin 模型进行拟合。Temkin 模型能够更好地拟合底泥对 Pb 的吸附, $R^2=0.925$;Freundlich 能够更好地拟合土壤对 Pb 的吸附, $R^2=0.971$ 。

(2)底泥和土壤对 Pb 的吸附包括快速吸附、慢速平衡吸附阶段,在 24 h 内基本吸附平衡。Elovich 方程能够较好地拟合 Pb 在底泥和土壤中的吸附过程。Pb 在底泥和土壤上的吸附过程为自发的吸热过程。

(3)随着溶液 pH 的升高,Pb 在底泥和土壤中的吸附量呈先升高后逐渐趋于平缓的状态,pH=5 为拐点,此时吸附量最大。

(4)有机质的去除可以降低底泥和土壤对 Pb 的吸附,吸附量分别下降了 1.39%和 1.07%。

(5)N、P 的添加可以携带加入 K⁺,K⁺与 Pb 产生了竞争吸附导致 Pb 的吸附量的降低。

参考文献:

[1] 胡宁静,骆永明,宋静,等. 长江三角洲地区典型土壤对铅的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. 土壤学报,2010,47(2):246-252.

[2] 彭达强,谢世友. 石灰土与紫色土中铅的等温吸附—解吸特性[J]. 湖北农业科学,2012,51(3):493-496.

[3] 张远,史良图,李晓峰. 关于我国铅污染危害及防治的综述[J]. 长春医学,2010,8(2):65-67.

[4] 林振波,何少华,夏勇锋,等. 湘江衡阳段底泥吸附 Pb²⁺和 Cd²⁺的研究[J]. 环境科学与技术,2014(5):42-46.

[5] 王莹,陈玉成,杨志敏. 次级河流底泥对 Pb 的吸附—解吸及其环境风险评估[J]. 上海环境科学,2011(6):245-248.

[6] 杨欣,陈江华,张艳玲,等. 铅、镉在典型植烟土壤中的吸附—解吸特性及环境风险评估[J]. 烟草科技,2010(3):46-50.

[7] 王富民,马秀兰,边炜涛,等. 湖库底泥对环丙沙星吸附特性的研究[J]. 水土保持学报,2016,30(2):161-166.

[8] 曹恒生,唐荣华,朱全娣. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 南京:中国土壤学会农业化学专业委员会,1983:11-172.

[9] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline106:adsorption /desorption using a batch equilibrium method[M]. Revised Draft Document. Paris: OECD,2000.

[10] 徐建平,唐海. 环境工程原理[M]. 合肥:合肥工业大学出版社,2013:222-223.

[11] 黄冠星,王莹,刘景涛,等. 污灌土壤对铅的吸附和解吸特性[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2012,42(1):220-225.

[12] 于颖,周启星,王新,等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究[J]. 应用生态学报,2003,14(5):761-765.

[13] 陈田,王涛,王道军,等. 功能化有序介孔碳对重金属离子 CuII、CrVI 的选择性吸附行为[J]. 物理化学学报,2010,26(12):3249-3256.