

硼污染土壤中硼释放特征及无机离子对其释放的影响

刘莹, 梁成华, 杜立宇, 赵宇光

(沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161)

摘要:采用连续液流法研究了硼污染土壤中硼的释放动力学过程,并采用振荡平衡法就无机离子对硼释放的影响进行了研究。结果表明,(1)供试土壤硼的累计释放量随时间的延长而增大,累计释放量与全硼含量相关性不显著,而与土壤有效硼含量呈显著正相关。(2)准二级动力学方程是描述土壤硼释放动力学过程的最佳方程。(3)供试土壤各时段硼平均释放速率的自然对数与时间呈极显著的线性相关性,随时间延长反应速率不断下降。释放速率有阶段性特点,可分为快速反应阶段、中速反应和慢速反应三个阶段,释放的硼90%以上来自前两个阶段。(4)无机离子对供试土壤中硼表现出不同的释放能力,对释放量影响的大小顺序依次为: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。

关键词:土壤污染;硼污染;释放动力学

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)04-0711-05

The Characteristics of Boron Release from Boron Contaminated Soil and the Inorganic Ion Effect on Boron Release

LIU Ying, LIANG Cheng-hua, DU Li-yu, ZHAO Yu-guang

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Boron release as a function of time was measured for boron contaminated soils by liquid flow technique with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ solution, and the inorganic ions generally existed in soil effects on boron release were studied by batch method. Four mathematical models (first order, pseudo-second order, Elovich and power function) were used to describe Boron release. The relationship between release velocity and time was also discussed by mathematical models. The results showed that, the cumulative amount of boron release increased with time and was independent of soil initial sample boron content. The release capacity was different in tested soils. Boron release equilibrated in the time of 240~255, 90~105, 135~150, 90~105, and 195~210 min, respectively. Comparison coefficients of determination (r^2) and standard errors of estimate (se), pseudo-second order, Elovich and power function could describe Boron release, but Pseudo second-order equation was best fitted with experimental kinetic date. There was a linear relationship between the logarithm of the release velocity and time, and the velocity decreased with time fast. The kinetic reaction could be divided into three different phases, and the release percentage of boron from first two phases accounted more than 90% of the total release boron. The boron release reaction from tested soils was a rapid reaction, and the rest boron was difficult to be removed. The release capacity of different ions to boron release was different in tested soils, with significant differences among them ($P < 0.001$), and the order was $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$.

Keywords: contaminated soil; boron contamination; release kinetics

硼是植物生长所必需的营养元素之一,同时土壤中硼的足够数量和过剩中毒的数量间的范围很窄。当土壤中热水溶性硼超过 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,植物出现中毒现象^[1]。中国的硼矿资源主要分布于青藏高原的盐湖及辽东半岛的营口、凤城、宽甸、集安一带。长

期以来在硼的开采和硼化工产品的生产过程中产生大量含硼废渣和废水,污染了当地土壤,使农产品产量下降,严重者颗粒无收。硼在土壤中的释放行为常被看作土壤吸附态硼的释放过程,土壤中硼的释放动力学特征与其作用机理和环境效应密切相关,研究土壤硼的释放行为对预测土壤环境中硼的迁移转化规律和硼污染土壤修复具有重要意义。有关土壤硼对作物生长发育影响的报道较多,对污染土壤中硼释放的研究国外有些报道,而国内则鲜有报道。硼在不同地域土壤中有不同释放特性。本文以丹东凤

收稿日期:2008-07-06

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目:典型城区与矿区水-土-气界面污染过程及生态风险(2004CB418504)

作者简介:刘莹(1983—),女,辽宁沈阳人,在读硕士,主要从事污染土壤修复与利用方面的研究。E-mail:liuying_1949@163.com

通讯作者:梁成华 E-mail:liang110161@163.com

城市硼污染的农田土壤为研究对象,就污染土壤硼的释放动力学特征及土壤中普遍存在的无机离子对硼释放的影响进行了研究,以期对硼污染土壤风险评价及污染土壤修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自辽宁省丹东市凤城某化工厂附近污染农田土壤。土样风干后,过1 mm筛备用,土壤基本理化性质见表1。

1.2 硼释放动力学实验

土壤硼的释放实验采用连续液流法。称5.000 g,过1 mm筛风干土样放入底部垫有石英砂的自制交换柱中,以0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂为淋洗液自上而下经过交换柱,待测液第一滴流下准确计时,淋出液体在15~300 min时间段内取样,时间间隔为15 min。

1.3 无机离子对硼释放影响实验

共选择5种无机离子,3种阴离子SO₄²⁻(Na₂SO₄)、CO₃²⁻(Na₂CO₃)、Cl⁻(NaCl)和2种阳离子Na⁺(NaCl)、Ca²⁺(CaCl₂),称取1.000 g过1 mm筛的土壤样品于50 mL离心管中,加入0.02 mol·L⁻¹的上述浸提液20 mL,在25℃条件下恒温振荡24 h,离心,过滤,测定上清液的硼含量,以蒸馏水为参照。

1.4 测定方法

土壤pH采用电位法,20℃下,液土比为2.5:1;有机质采用重铬酸钾容量法;土壤全硼采用H₃PO₄-HNO₃-HF-HClO₄消煮-ICP-AES法;土壤有效硼采用沸水浸提-甲亚胺分光光度法;游离氧化铁采用DCB法测定;粘粒含量采用吸管法测定;待测液中硼采用甲亚胺分光光度法测定。

1.5 计算方法

取样后按式(1)计算解吸量,淋出液体体积采用称重法计算。

$$q=c\times V/m$$

(1)

式中: q 为硼解吸量,mg·kg⁻¹; V 为流出液体积,mL; m 为供试土壤质量,g; c 为流出液硼浓度,mg·L⁻¹。实验均设平行,所得实验数据用动力学方程拟合,寻求优化方程。用相关系数(r)和标准误差(se)判断模型优劣, r 愈大, se 愈小,则该模型最优。实验数据采用DPS数据处理系统进行处理。

2 结果与讨论

2.1 硼释放特征

2.1.1 供试土壤硼的释放量随时间的变化

在相同的实验条件下,硼污染程度不同的供试土壤硼的释放动力学曲线具有共性,供试土壤硼的动力学曲线见图1。由图可见硼的释放量是一个动态变化的过程,供试土壤硼累计释放量均随时间的延长而增大。反应进行一段时间后,释放量与时间关系近似成一条平行于横轴的直线,说明后期的释放量不再增加或者增加很少。Reeve等和Rhoades等都曾报道渗滤水在反应初期可去除土壤中大量的硼,而后即使有大量渗滤水也很难去除残余的硼^[2-3],本实验出现相同现象。供试土壤A~E释放量趋于稳定的时间依次为240~255、90~105、135~150、90~105、195~210 min。供试土壤释放量趋于稳定的时间不同,表明释放速率不

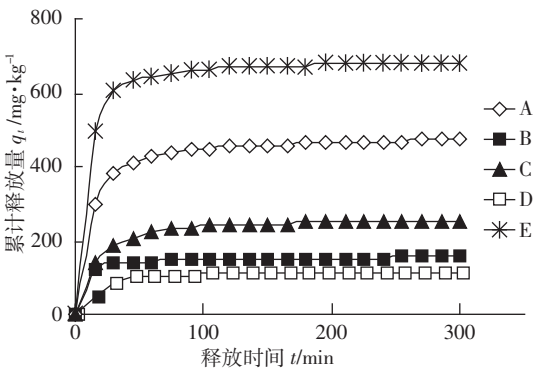


图1 供试土壤硼释放动力学曲线
Figure 1 Kinetic curves of boron release from tested soils

表1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

土壤编号	全硼/mg·kg ⁻¹	有效硼/mg·kg ⁻¹	全盐/%	pH(水浸)	有机质/g·kg ⁻¹	游离氧化铁/%	<0.002 mm 粘粒含量/%
A	902.1	521.8	0.242	6.29	3.78	1.03	12.40
B	1 197.0	174.7	0.106	5.30	3.05	1.48	12.36
C	549.2	268.5	0.116	6.06	2.54	0.89	11.20
D	349.5	203.2	0.130	6.27	3.24	1.03	11.22
E	832.5	698.1	0.629	6.11	2.68	1.14	11.84

同。供试土壤最大累计释放量分别为:A 土 473.06 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, B 土 154.78 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, C 土 252.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, D 土 114.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, E 土 680.97 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。用释放率,即释放量占全硼的比率,来衡量各土样中硼的释放强度。A 土硼释放率 52.44%, B 土 12.93%, C 土 45.94%, D 土 32.85%, E 土 81.80%。5 种污染程度不同土壤中硼的释放率不同,表明供试土壤硼释放强度有差异,依次为 E>A>C>D>B。硼的释放率高低还反映了硼在土壤中专性吸附态所占比例的高低。总体来看,供试土壤均表现出有效硼含量越高硼释放量越大。从长远来看,释放率的高低也反映了供试土壤在淋洗修复后存在着生态风险的大小。当外界环境发生变化,有可能导致残余态硼向水溶态转化, E 土样释放率较高,较其他土样更适合采用淋洗修复的方式,其他供试土样淋洗后硼再生的风险比较大,可能需要采取其他措施抑制硼毒的再生。

有研究指出土壤 pH、有机质、粘粒含量、铁铝氧化物含量均影响硼在土壤中的化学行为^[4]。在 $\text{pH}<7$ 土壤溶液中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 是主要的吸附形态,土壤对其吸附的能力较弱,在 $\text{pH}3\sim9$ 的范围内, pH 提高有效硼含量降低^[5]。由于影响硼吸附解吸的条件不同,国内外学者关于 pH 影响硼有效性方面的结论不完全相同。供试土壤中 B 土样 pH 最低,但其释放率在 5 个土样中最低,究其原因可能是 B 土样中游离氧化铁含量均高于其他土样,大部分硼以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形态吸附于游离氧化铁中, Bingham 等指出土样中游离氧化铁铝对硼的滞留起主导作用^[6]。而 Sims 等的结论相反,认为 pH 对硼释放的影响强于游离氧化物,因为在粘土矿物存在的条件下铁铝氧化物对硼的影响更为复杂^[7]。供试土壤硼的释放强度与土壤 pH、有机质、粘粒含量、铁铝氧化物含量间相关系数分别为 -0.61、0.32、-0.09、-0.47,均未达到显著性水平。说明还有其他因

素影响着硼释放的过程,这种因素可能是更为复杂的土壤矿物组成,因为在土壤中粘土矿物提供了主要的吸附点位。

2.1.2 硼释放动力学模型

硼在土壤中解吸的动力学过程可以用不同的动力学方程描述,包括一级动力学方程(First-order equation)、Elovich 方程、power function 方程等^[8]。准二级动力学方程(Pseudo second-order equation)多用于描述吸附过程,在描述释放过程中的应用比较少,少数学者用准二级动力学描述重金属的释放过程取得很好的相关性^[9],用于描述硼的释放过程还鲜有报道。从表 2 中可以看出除了一级方程的 r 值低于 0.85 外,其余方程均适合描述供试土壤中硼的释放过程。从表中 r 值范围 0.965~0.998 可以看出准二级动力学方程为最优拟合模型。实验数据与准二级动力学方程有良好的相关性,说明被释放出来的大部分硼来自化学吸附的部分,这部分硼与土壤结合力较弱在短时间内会被释放出来。准二级动力学方程拟合后各土样 k 、 q_e 见表 2。各土样 k 值大小顺序依次为 B>D>C>E>A, k 值反应释放容量。 k 值与 pH、有机质、粘粒含量、铁铝氧化物的相关系数分别为 -0.803、-0.410、0.181、0.784,未达到显著相关水平,说明影响 k 的因素更为复杂。

2.1.3 释放速率随时间的变化

随着释放平衡时间的延长,不同反应时段,硼在土壤中的释放速率也在不断变化。释放速率与释放时间存在一定关系。准二级动力学方程可以很好拟合实验数据,则硼的瞬时释放速率可由式(2)计算^[9]。

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

通常以下 4 种模型比较适于描述释放速率与时间的关系。

表 2 供试土壤硼释放的动力学方程拟合参数

Table 2 Parameters of the kinetic models used to describe B release data from five contaminated soil

土壤 编号	一级动力学方程 $q_t = a + b t$				准二级动力学方程 $t/q_t = 1/(k q_e^2) + t/q_e$				Elovich 方程 $q_t = a + b \ln t$				Power-function 方程 $\ln q_t = a + b \ln t$			
	a	b	r	se	k	q_e	r	se	a	b	r	se	a	b	r	se
A	391.1	0.34	0.750**	27.48	0.000 26	476.2	0.997***	3.18	221.3	46.36	0.931***	15.20	5.5	0.12	0.912***	17.38
B	135.1	0.08	0.800**	5.47	0.001 04	156.3	0.994***	1.98	97.5	1.40	0.953***	2.77	4.6	0.08	0.943***	3.05
C	197.5	0.24	0.755**	18.63	0.000 35	263.2	0.998***	3.18	80.6	31.92	0.938***	9.82	4.7	0.16	0.913***	11.94
D	87.5	0.12	0.673	11.50	0.000 67	119.1	0.965***	4.66	27.1	16.27	0.874***	7.57	3.7	0.20	0.933***	9.11
E	60.5	0.33	0.691**	31.12	0.000 29	714.3	0.990***	7.58	435.3	45.83	0.889***	19.71	6.1	0.08	0.874***	21.06

注:(1)上式中 q_t 为 t 时刻的释放量, q_e 为平衡时释放量, a, b, k 均为常数。(2)** $P<0.01$, *** $P<0.001$ 。

表2 硼释放速率自然对数与时间线性拟合参数

Table 2 Parameters of the linear equation between the

logarithm of the velocity and time

土壤代码	A	B	r	se
A	1.487	-0.029	0.978	0.536
B	0.113	-0.028	0.983	0.443
C	1.190	-0.034	0.987	0.485
D	0.003	-0.028	0.965	0.659
E	1.500	-0.033	0.987	0.474

$$V=A+B\ln t \quad (3) \quad V/V_{\max}=A+Bt \quad (4)$$

$$\ln V=A+B\ln t \quad (5) \quad \ln V=A+Bt \quad (6)$$

式中: A 、 B 为模型参数, t 为时间, V 为释放反应速率, $V_{\max}$ 为最大释放速率。

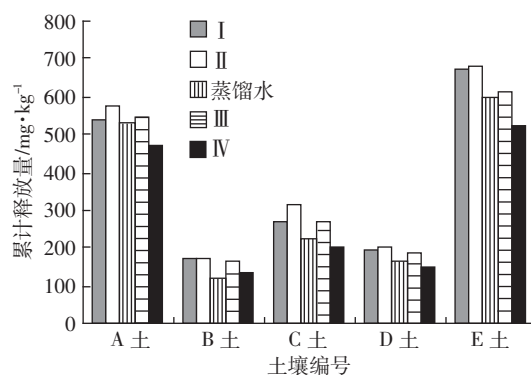
通过对供试土壤的释放速率与时间用以上 4 种模型进行回归分析发现, 硼释放速率与时间关系的最优模型为式(6), 拟合结果列于表 2 中。由表 2 可见, 释放速率的自然对数与时间有良好的线性相关性, 其相关系数 r 为 0.965~0.987, 达到显著相关水平。回归参数 A 为直线截距, B 为斜率, $B<0$ 说明随时间延长, 累计释放量的增大释放速率不断下降。这还表明随着释放的进行, 专性吸附所占的比例越来越大。5 土样 B 值的变化范围从 -0.028 到 -0.034, B 值不同表明释放速率随时间变化的下降率不同, B 值越小, 反应速率下降的越平缓。从总体上看各土样中 B 值的绝对值大小为 $C>E>A>D\approx B$, B 值不同说明土壤性质对释放速率的下降率有影响。

以 A 土为例, A 土初始释放速率为 $58.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 进行到第 30 min 释放速率为 $2.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应进行到第 75 min 释放速率为 $3.30\times 10^{-1} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 到第 240 min 释放速率 $1.55\times 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。各时刻与初始反应速率相比反应速率分别降低 25 倍、176 倍、3 755 倍。根据瞬时反应速率的巨大差异结合图 1, 可将硼的释放过程分为快速反应、中速反应、慢速反应 3 个阶段。不同阶段对应不同吸附点位上硼的释放。快速反应阶段对应的是范德华力和静电力吸附的硼的释放; 中速反应阶段将能级较低的共价键结合的硼释放出来; 慢速反应阶段对应高能共价键所吸附的硼的释放。被释放的硼 90% 以上来自于前两个阶段。这两个阶段被释放的硼可能来自与土壤结合较弱的 $\text{B}(\text{OH})_3$, 或者来自土壤中含硼的可溶组分及附在土壤界面上硼砂、类硼酸复合物等一类含硼物质的溶解, 还可能包括铁、铝、镁氢氧化物上解吸出来的硼^[10]。供试土壤累计释放量与土壤盐分含量关系

数达到 0.879 7, $P<0.05$, 达到显著性相关水平, 可见释放出来的部分硼来自于硼酸盐的溶解。随着盐基离子的释放会导致土壤 pH 升高, 可能会使反应速率变慢^[11]。慢速反应阶段主要是粘土矿物内层硼的释放, 这部分被吸附的硼很难被解吸下来。

2.2 无机离子对硼释放的影响

土壤中的无机盐离子是影响硼释放的一个重要因素。由图 2 可见, 以蒸馏水为参比不同无机离子对硼释放的强度不同。总体看来, 阳离子对供试土壤硼释放能力均表现出 $\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}$, 阴离子对硼释放的影响均表现出: $\text{Cl}^->\text{SO}_4^{2-}>\text{CO}_3^{2-}$ 。有研究发现, 硝酸盐能降低吸附在铁铝氧化物上的硼使硼向水溶态及非专性吸附态转化。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 同样可以使硼向水溶态转化, Cl^- 对硼的释放能力强于 SO_4^{2-} 。 CO_3^{2-} 未能增加水溶态硼的数量, 其原因是 CO_3^{2-} 使溶液 pH 升高, 增加了土壤中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的数量, 土壤对其吸附力强, 使水溶态硼减少。而 CO_3^{2-} 对供试土壤硼却增加了其水溶态含量, 其原因可能是供试土壤硼较其他供试土壤游离铁氧化物的含量高, 在碱性条件下 $\text{Fe}-\text{OH}$ 会离解出质子而使得硼释放出来。经检验, 不同无机离子, 对不同供试土壤硼释放能力的差异均达到 $P<0.001$ 显著性差异水平。



I、II、III、IV 分别代表 CaCl_2 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3

图2 不同无机离子对土壤硼释放量分布图

Figure 2 Release capacity of B by different ion

3 结论

硼在污染土壤中的释放是一个相对快速的反应过程, 在反应进行 100 min 之后, 大量水溶性硼释放出来, 随后释放量增加很少或不再增加。供试土壤有效硼含量越低, 累计释放量优先趋于稳定。供试土壤对硼的释放强度和释放特征存在一定差异, 一般表现为有效硼含量越高, 硼的释放强度越大。被释放出来的硼只占吸附于土壤中硼的一部分, 随着环境的变化

剩余部分可能被重新缓慢地释放出来,反映了硼污染所导致的生态与健康风险的长期性。Elovich 方程、Power function 方程、准二级动力学方程均可用于描述硼的释放动力学过程,但准二级动力学为最优模型。随着反应时间延长,累计释放量增加,释放速率不断降低。硼释放过程可以分为快、中、慢反应 3 个阶段。不同无机离子对硼释放的强度不同,总体表现为:阳离子 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$,阴离子 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ 。

参考文献:

- [1] 刘 鹏. 硼胁迫对植物的影响及硼与其他元素关系的研究进展[J]. 农业环境保护, 2002, 21(4):372-374.
LIU Peng. Effects of stress of boron and interaction between boron and other element[J]. *Agro-Environmental Protection*, 2002, 21(4):372-374.
- [2] Reeve R C, A F Pillsbury, L V wilcox, et al. Reclamation of a saline and high-boron soil in the Coachella Valley of California [J]. *Hilgardia*, 1955, 24:69-91.
- [3] Rhoades J D, Ingvalson R D, Hatcher J T, et al. Adsorption of boron by ferromagnesium minerals and magnesium hydroxide[J]. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1970b, 34:938-941.
- [4] Elrashidi M A, o'Connor G A. Boron sorption and desorption in soils [J]. *Soil Sc. Am*, 1982, 46:27-31.
- [5] Keren R, Bingham F T. Boron in water, soil, and plants[J]. *Soil Science*, 1985, 1:229-276.
- [6] Bingham F T, Page A L. Specific character of boron adsorption by an amorphous soil[J]. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1971, 35:892-893.
- [7] Sims J R, Bingham F T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials; I Sesquioxide[J]. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1968, 32:369-373.
- [8] Sharma H C, Pasricha N S, Bajwa M S. Comparison of mathematical models to describe B desorption from salt-affected soils[J]. *Soil Sci*, 1989, 147:79-84.
- [9] Mehran Shirvani, Hossein Shariatmadari, Mahmoud Kalbasi. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: influence of organic ligands and aging[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37:175-184.
- [10] Griffin R A, Burau R G. Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil[J]. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1974, 38:892-896.
- [11] 许中坚, 等. 模拟酸雨影响下红壤中硼的释放特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5):498-502.
XU Zhong-jian, et al. Studies on release of boron from red soils under the influence of simulated acid soil[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(5):498-502.