

富啡酸对潮褐土吸附重金属离子的影响

张桃红¹, 张桂银¹, 毕淑琴¹, 魏 静¹, 张海涛²

(1. 河北农业大学资源与环境科学学院, 河北 保定 071001; 2. 河北农业大学研究生部, 河北 保定 071001)

摘 要:采用平衡吸附法,研究了不同浓度的富啡酸(FA)对土壤吸附重金属离子(Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})的影响。结果表明,潮褐土对富啡酸的吸附作用很强;潮褐土对富啡酸的吸附随 pH 的升高先缓慢增大后迅速下降;潮褐土对重金属离子的吸附随 pH 的升高而增大,且在低 pH 值下,富啡酸促进潮褐土对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附和 Pb^{2+} 的次级吸附,抑制对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的次级吸附;在高 pH 值下,富啡酸抑制土壤对 Cu^{2+} 的吸附和次级吸附,而促进 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附和次级吸附;在富啡酸浓度相同的条件下,潮褐土对重金属离子的吸附能力为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

关键词:潮褐土; 重金属离子; 富啡酸; 吸附

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0460-05

Effects of Fulvic Acid on Sorption of Heavy Metal Ions in Meadow Cinnamon Soil

ZHANG Tao-hong¹, ZHANG Gui-yin¹, BI Shu-qin¹, WEI Jing¹, ZHANG Hai-tao²

(1. College of Resource and Environment Science, Agriculture University of Hebei, Baoding 071001, China; 2. Department of Postgraduate, Agriculture University of Hebei, Baoding 071001, China)

Abstract: Fulvic acid (FA), as an important complexing agent, has a great function in preventing the soil from heavy metal pollution, the effects of different concentrations of FA on Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} sorption in meadow cinnamon soil (MCS) were studied by batch method. The results showed that maximum sorption of heavy metal ions on MCS decreased in the order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. The fulvic acid was strongly absorbed by MCS, even when the concentration of FA was $6.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. It was found that maximum amount of FA adsorbed in the soil was depended on the composition and properties of both the soil and FA its self. The quantity of FA sorption initially increased slowly with increment of pH. When pH of the system was 6.5, the maximum amount of FA sorption occurred, and then the sorption decreased markedly. The quantity of FA on MCS was much greater at high concentration than that at the low concentration, but the percentage of FA sorption was slightly lower at high concentration than that at the low concentration. The percentage of heavy metal ions on MCS increased with pH increasing. The differences among effects of FA concentrations on Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} sorption in MCS indicated that: at lower pH, sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} were promoted in the presence of FA compared with the zero FA, and this kind of the promotion was gradually enhanced with rising FA concentration; at higher pH, while FA restrained Cu^{2+} sorption, promoted Cd^{2+} sorption, and made Pb^{2+} sorption to maximum quickly. Influence of concentrations of FA on Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} sequential sorption in MCS were similar to that at higher pH and different from that at lower pH, which is FA restrained Cu^{2+} and Cd^{2+} sequential sorption and promoted Pb^{2+} sequential sorption. The inhibition for Cu^{2+} and Cd^{2+} weakened with the FA concentration. Under the condition of the same FA concentration, the sorption of heavy metal ions on MCS decreased in the order as $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Keywords: MCS; heavy metal ions; fulvic acids; sorption

随着工业化的迅速发展,重金属污染物可通过各种途径进入土壤,增加土壤中重金属(如 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、

Pb^{2+})的含量,影响植物的正常生长,降低农产品品质,并可通过食物链危害人类的健康^[1]。由于重金属在土壤中的难移动性和污染危害的长期性,有关土壤重金属的化学行为倍受关注。重金属在土壤中的迁移转化等过程受各种因素的影响,如 pH、Eh、有机质含量、土壤矿物类型和组成等。富啡酸(FA)对重金属具有强

收稿日期:2004-08-31

基金项目:河北省自然科学基金项目(303222)

作者简介:张桃红(1980—),女,河北霸州人,在读硕士,主要从事土壤环境化学和土壤环境保护研究。

联系人:张桂银 E-mail:zhgy@mail.hebau.edu.cn

烈的配合能力和螯合能力,影响土壤对重金属的吸附与固定。大量研究表明,pH 是影响富啡酸和重金属离子在土壤表面吸附与固定的重要因素^[1]。因此,探讨 pH 与富啡酸的交互作用对土壤吸附固定重金属的影响特点与机制,有助于揭示在自然条件下富啡酸对污染土壤中重金属元素的迁移转化规律,防治土壤重金属的污染,保护土壤资源提供科学依据^[2]。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of the soil tested

名称	pH	CEC	富啡酸	有机质	碳酸钙	粘粒	全 Cu 量	全 Cd 量	全 Pb 量	矿物种类
		/cmol · kg ⁻¹	/g · kg ⁻¹				mg · kg ⁻¹			
潮褐土	8.00	15.4	8.31	16.9	23.3	213	22.15	0.067	34.08	蛭石

注:测定方法: pH-电位法(水土比=5:1);富啡酸-焦磷酸钠浸提重铬酸钾容量法;有机质-重铬酸钾容量法(外加热法);碳酸钙-气量法;全 Cu、全 Cd、全 Pb-王水高氯酸消煮,原子吸收光谱法(AAS 法)。

1.2 研究方法

1.2.1 重金属离子(Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺)的等温吸附

称取土样 0.100 0 g 若干份于离心管中, 分别加入含 Cu²⁺(Cd²⁺、Pb²⁺)0~1.2 mmol · L⁻¹ 与 0.01 mmol · L⁻¹ KNO₃ 的混合溶液 10 mL(固:液=1:100), 25 ℃±1 ℃下振荡 4 h,平衡后离心,原子吸收分光光度法测定上清液中重金属离子的浓度^[2], 计算出土壤对 Cu²⁺(Cd²⁺、Pb²⁺)的吸附量。

1.2.2 富啡酸的等温吸附

称取土样 0.150 0 g 若干份于离心管中, 分别加入含富啡酸 0~10.0 mmol · L⁻¹ 的溶液 15 mL(固液比=1:100), 25 ℃±1 ℃下振荡 8 h,平衡后离心,用重铬酸钾容量法(外加热法)测定上清液中富啡酸的含量,计算出土壤对富啡酸的吸附量。

1.2.3 土壤对富啡酸的吸附与平衡体系 pH 的关系

称取土样 0.200 0 g 若干份于离心管中, 加入含 0.5 mmol · L⁻¹ (或 1.0 mmol · L⁻¹) 富啡酸-不同浓度稀 HNO₃ (或 KOH) 混合液 20 mL (支持电解质 0.005 mmol · L⁻¹KNO₃), 固液比=1:100,使悬液 pH 均匀分布在 3~8 范围内, 25 ℃±1 ℃下振荡 4 h,静置,离心,测定上清液中富啡酸浓度和 pH 值,计算出土壤对富啡酸的吸附量和吸附率。

1.2.4 不同富啡酸浓度下重金属离子(Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺)吸附率与平衡体系 pH 的关系

称取土样 0.200 0 g 若干份于离心管中, 加入 10 mmol · L⁻¹ 富啡酸和 CuCl₂ 溶液各 1 mL,再加入 18 mL 稀 HNO₃(或 KOH),使悬液 pH 均匀分布在 3~8 范围内(固液比=1:100), 25 ℃±1 ℃下振荡 4 h,静置,离心,测定上清液中 Cu²⁺浓度和 pH 值, 计算出土壤对 Cu²⁺

1 材料与方法

1.1 供试材料

土样采自河北保定 0~20 cm 的潮褐土, 经风干,磨细过 0.25 mm 筛,混匀备用。其主要理化性质见表 1。供试富啡酸为新疆汇通公司提供的精品富啡酸,分子量为 300,纯度≥90%,pH 为 5.00(固:液=1:50)。

的吸附率, 绘出 0.5 mmol · L⁻¹ 富啡酸对 Cu²⁺吸附率与平衡体系 pH 关系曲线。以同样方法绘出 0、0.5、1.0 mmol · L⁻¹ 富啡酸对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺吸附率与平衡体系 pH关系曲线。

1.2.5 不同富啡酸浓度下重金属离子(Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺)次级吸附率与平衡体系 pH 的关系

称取土样 0.200 0 g 若干份于离心管中,加入 0.5 mmol · L⁻¹ 富啡酸溶液 20 mL(固液比=1:100), 25 ℃下振荡 4 h,静置,离心,倾去上清液,然后向土样中加入 10 mmol · L⁻¹CuCl₂1 mL 和 19 mL 稀 HNO₃ (或 KOH),使悬液 pH 均匀分布在 3~8 范围内 (固液比=1:100),再按 1.2.4 步骤, 绘出 0、0.5、1.0 mmol · L⁻¹ 富啡酸对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺次级吸附率与平衡体系 pH 关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 重金属离子(Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺)的等温吸附

由图 1 可见,随着平衡液中 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺浓度的升高, 潮褐土对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺吸附量起初迅速增大,随后增幅减缓, 且 Cu²⁺、Pb²⁺吸附量的增幅差异不大,二者大于 Cd²⁺的增幅。潮褐土对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的最大吸附量分别为: Pb²⁺(115.46 mmol · L⁻¹) > Cu²⁺(106.4 mmol · kg⁻¹)> Cd²⁺(60.9 mmol · L⁻¹), 在重金属离子平衡浓度 1.0 mmol · L⁻¹ 时,Pb²⁺、Cu²⁺最大吸附量约是 Cd²⁺的 2 倍。这表明潮褐土对 Cu、Pb 的吸附能力相差不大,且均比 Cd 强。

2.2 富啡酸的等温吸附

由图 2 可见,潮褐土对富啡酸的吸附量随平衡溶液中富啡酸浓度的升高而增大, 在富啡酸浓度较高(6.3 mmol · L⁻¹)的条件下,未达最大吸附量。这表明潮

褐土对富啡酸的吸附容量相当大。这主要与土壤和富啡酸组成成分和性质有关。潮褐土中的粘土矿物以蛭石、蒙脱石等 2:1 型粘土矿物为主,阳离子代换量高。而富啡酸是一种无定型的高分子化合物,是由极小的球状质点积聚而成的。富啡酸的组分中有多种含氧官能团,重要的有羧基($R-COOH$),酚羟基($Ph-OH$),羰基($>C=O$),甲氧基($R-OCH_3$),此外还可能有醌基($Ph=O$)和醇羟基($R-OH$)等。这些官能团的存在使得富啡酸具有较强的吸附能力^[3,4]。

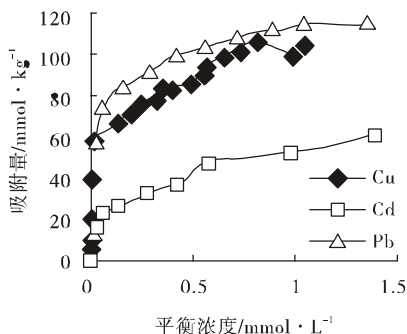


图 1 潮褐土对 Cu、Cd、Pb 等温吸附

Figure 1 Isotherms of sorption for Cu, Cd, Pb in MCS

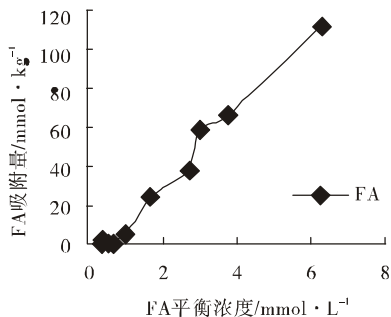


图 2 潮褐土对富啡酸的等温吸附

Figure 2 Isotherm of FA sorption in MCS

2.3 体系 pH 对土壤吸附富啡酸的影响

由图 3、4 可知,在 $pH < 6.5$ 条件下随着平衡溶液中 pH 的升高,土壤对富啡酸的吸附量(率)略有增加,当 pH 为 6.5 时达到最大吸附;在 $pH > 6.5$ 条件下,随 pH 升高土壤对富啡酸的吸附量(率)迅速降低。土壤对高浓度富啡酸的吸附量明显大于对低浓度富啡酸的吸附量,但土壤对富啡酸的吸附率表现为高浓度略小于低浓度。

2.4 富啡酸存在时,体系 pH 对重金属 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 吸附率的影响

图 5、7、9 是不同浓度 (0、0.5、1.0 $mmol \cdot L^{-1}$) 富啡酸存在时,潮褐土对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 的吸附与 pH 关系曲线。可见,随着 pH 的增大,潮褐土对

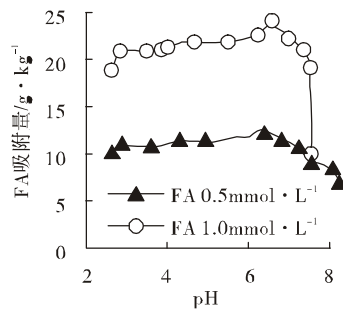


图 3 富啡酸吸附量与 pH 关系曲线

Figure 3 Curve of FA sorption at different pH values

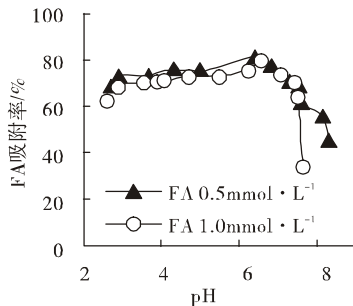


图 4 富啡酸吸附率与 pH 关系曲线

Figure 4 Curve of FA sorption rates at different pH values in MCS

3 种重金属离子的吸附率提高;不同浓度的富啡酸对 3 种重金属离子的影响效果不一样:

(1) $pH < 5.6$, 不同浓度的富啡酸的加入促进土壤对 Cu^{2+} 的吸附,其促进能力为 $1.0 > 0.5 > 0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $pH > 5.6$, 则为 $0 > 0.5 > 1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, 富啡酸的加入抑制土壤对 Cu^{2+} 的吸附。

(2) 不加富啡酸及 $pH < 5.3$ 时,潮褐土对 Cd^{2+} 的吸附率随着 pH 值增大变化不大, $pH > 5.3$ 时吸附率迅速增大。富啡酸的加入促进土壤对 Cd^{2+} 的吸附,且富啡酸的浓度越大,吸附作用越强。

(3) 不加富啡酸时,随着 pH 的增大,潮褐土对 Pb^{2+} 的吸附起初迅速增大,在 $pH 6.9$ 达到饱和和吸附。富啡酸的加入能迅速提高土壤对 Pb^{2+} 的吸附率,浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 的富啡酸使 Pb^{2+} 在 $pH 4.5$ 达到饱和和吸附,而 $1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 的富啡酸使 Pb^{2+} 在 $pH 4.2$ 就达到饱和和吸附。这是由不同 pH 条件下,富啡酸、土壤、重金属离子彼此的相互作用强度决定产生的。

在高 pH 值条件下,重金属离子易水解形成水解性离子(如 $CdOH^{+[5]}$ 、 $CuOH^{+[6]}$),甚至生成氢氧化物沉淀($Cd(OH)_2$ 和 $Pb(OH)_2$),增加土壤对重金属的吸附量。 pH 值较低时,这些重金属离子在土壤溶液中的活性较强,不易被土壤吸附,且潮褐土中的 $CaCO_3$ 在低

pH下较易溶解,它所结合的重金属的量也减少,从而降低了土壤对重金属的吸附率^[7]。

不同的重金属离子由于电子层分布情况不同, $\text{Cu}^{2+}(3\text{d}^9)$ 、 $\text{Cd}^{2+}(4\text{d}^{10})$ 、 $\text{Pb}^{2+}(5\text{d}^{10}6\text{s}^2)$, 导致电荷特性、离子半径、水化程度、几何形状及键轨道的能量不同, 接受电子对的能力也不同, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 与FA形成配合物的组成、稳定常数就明显不同^[8]。随着pH的升高, 金属离子-FA的配合稳定常数均有不同程度的增加, pH3.5时, $\lg K: \text{Cu}^{2+}(5.78) > \text{Pb}^{2+}(3.09) > \text{Cd}^{2+}(1.83)$; pH5.0时, $\lg K: \text{Cu}^{2+}(8.69) > \text{Pb}^{2+}(6.13) > \text{Cd}^{2+}(2.65)$ ^[9,10]。在高pH值条件, 更有利于金属离子-FA的配合反应, 富啡酸与重金属离子的配合能力 $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

低pH时土壤对富啡酸的吸附量较大, 溶液中富啡酸残留量少, 被吸附的富啡酸一方面与重金属离子竞争土壤表面的吸附点位, 抑制土壤对重金属离子的吸附, 另一方面又与重金属离子相配合, 通过桥键合作用增加土壤对重金属离子的吸附。高pH条件下, 土壤对富啡酸的吸附量降低而对重金属的吸附量增大, 重金属离子更易占据土壤表面的吸附点位, 同时溶液中残留的大量富啡酸与重金属离子形成配合物, 可能使重金属离子保留于溶液中, 降低重金属离子的吸附^[11]。

2.5 富啡酸存在时, 体系pH对重金属 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})次级吸附率的影响

由图6、8、10可见, 不同浓度的富啡酸对3种重金属离子的次级吸附影响不同:

(1)富啡酸的加入抑制土壤对 Cu^{2+} 的次级吸附, pH<5.5, 其抑制作用为 $0 > 1.0 > 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH>5.5 则为 $0 > 0.5 > 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)pH<4.1时, 富啡酸的加入抑制土壤对 Cd^{2+} 的次级吸附, 其抑制作用为 $0 > 1.0 > 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH>4.1时, 富啡酸的加入促进土壤对 Cd^{2+} 的次级吸附, 其促进能力为 $1.0 > 0.5 > 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3)富啡酸的加入能迅速提高土壤对 Pb^{2+} 的次级吸附率, 且在pH2.0后均能达最大吸附。

现将不同富啡酸浓度下, 3种重金属离子吸附率为50%的pH值(即pH₅₀)列于表2。

由表2可知, 在同一富啡酸浓度处理下, 3种重金属离子pH₅₀的大小为: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, 吸附与次级吸附pH₅₀的大小为: Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 次级吸附的pH₅₀较大。Kinniburgh等把各种离子吸附率达50%时的pH值(pH₅₀), 作为量度凝胶对各种金属离子的相对亲和

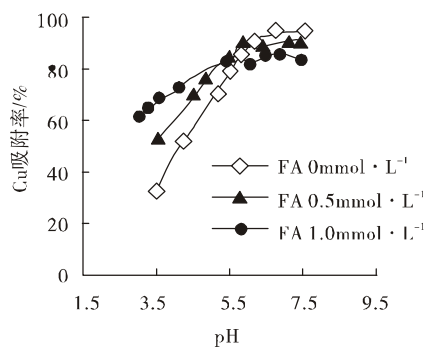


图5 富啡酸存在时, 体系pH-潮褐土Cu吸附率曲线

Figure 5 Curve of pH and Cu sorption rates at different concentrations of FA in MCS

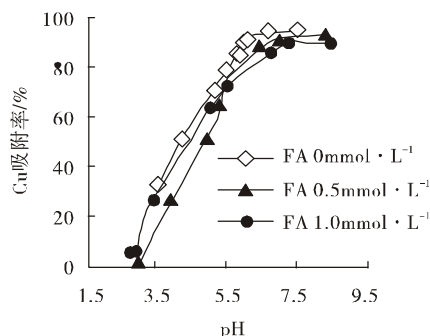


图6 富啡酸存在时, 体系pH-潮褐土Cu次级吸附率曲线

Figure 6 Curve of pH and Cu sequential sorption rates at different concentrations of FA in MCS

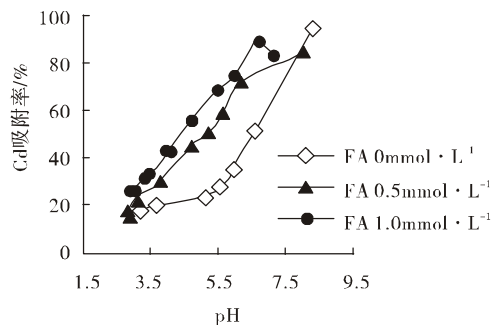


图7 富啡酸存在时, 体系pH-潮褐土Cd吸附率曲线

Figure 7 Curve of pH and Cd sorption rates at different concentrations of FA in MCS

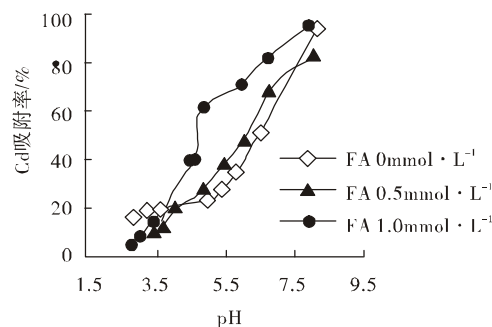


图8 富啡酸存在时, 体系pH-潮褐土Cd次级吸附率曲线

Figure 8 Curve of pH and Cd sequential sorption rates at different concentrations of FA in MCS

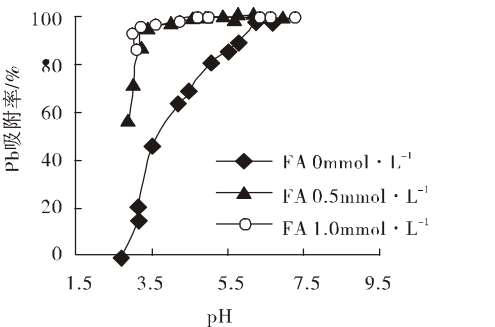


图 9 富啡酸存在时,体系 pH-潮褐土 Pb 吸附率曲线
Figure 9 Curve of pH and Pb sorption rates at different concentrations of FA in MCS

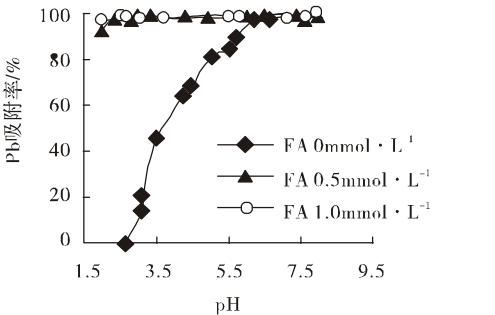


图 10 富啡酸存在时,体系 pH-潮褐土 Pb 次级吸附率曲线
Figure 10 Curve of pH and Pb Sequential sorption rates at different concentrations of FA in MCS

表 2 重金属吸附率 50%时的 pH (pH₅₀)

The pH values at 50% of heavy metal ions adsorbed in the soil

重金属离子	富啡酸浓度 (mmol · L ⁻¹)				
	0	0.5	0.5 次级	1.0	1.0 次级
Cd ²⁺	6.6	5.1	6.2	4.4	4.7
Cu ²⁺	4.2	3.4	4.9	2.7	4.5
Pb ²⁺	3.6	2.7	—	2.2	—

力(也即选择性)的指标之一^[12]。pH₅₀ 越小,亲和力越大,所以,在同一富啡酸浓度下,潮褐土对重金属离子的吸附能力为: Pb²⁺>Cu²⁺>Cd²⁺,潮褐土对 Cu²⁺、Cd²⁺的次级吸附能力小于吸附。

富啡酸与 pH 的交互作用对重金属离子次级吸附的影响不同于吸附作用,这可能是因为富啡酸与土壤先发生较强的吸附作用,使土壤表面包被上一层富啡酸,土壤表面富啡酸密度增加了,溶液中残留的富啡酸量大大减少,固、液相中富啡酸量发生变化使得

吸附条件随之改变。有关土壤、重金属、富啡酸在不同 pH 条件下的相互结合强度对次级吸附的影响大小问题有待进一步研究。

3 小结

(1) 潮褐土对 3 种重金属离子的吸附能力为: Pb²⁺>Cu²⁺>Cd²⁺, 且潮褐土对重金属离子的吸附随 pH 的升高而增大。

(2)不同浓度的富啡酸对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺吸附作用的影响效果不一样, 富啡酸促进 Cd²⁺、Pb²⁺吸附作用, 低 pH 促进对 Cu²⁺吸附作用, 高 pH 抑制对 Cu²⁺吸附作用。

(3)不同浓度的富啡酸对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的次级吸附作用影响也不同, 富啡酸抑制 Cu²⁺次级吸附作用, 促进 Pb²⁺次级吸附作用, 低 pH 抑制对 Cd²⁺次级吸附作用,高 pH 促进对 Cd²⁺次级吸附作用。

参考文献:

[1] 余贵芬,蒋 新,吴泓涛,等. 铅铝在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 109-112.

[2] 李洪军,李 瑛,张桂银,等. 有机酸对潮褐土和红壤吸附 Cu(II)的影响及其机制[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 343-347.

[3] 朱祖祥. 土壤学(上册)[M]. 北京: 农业出版社, 1992. 44-46.

[4] Spark K M, Wells J D, Johnson B B. Sorption of heavy metals by mineral-humic acid substrates[J]. Aust J Soil Res, 1997, 35: 89-101.

[5] 宗良纲,徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(3):331-335.

[6] 邹献中,徐建民,赵安珍,等. 离子强度与 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. 土壤学报, 2003,40(6):845-851.

[7] 李光林,魏世强,青长乐,等. 镉在腐殖酸上的吸附与解吸特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 34-37.

[8] 蒋 疆,王 果,陈芳育,等. 草炭溶解态有机物质与 Cu²⁺、Cd²⁺配合稳定性的研究[J]. 土壤与环境, 2002, 11(2): 116-120.

[9] Stevenson F J. Stability constants of Cu,Pb and Cd complexes with humic acids[J]. Soil Sci Soc Am J, 1976, 40: 665-672.

[10] 袁可能. 植物营养的土壤化学[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 445-447.

[11] 王 果. 络合作用对重金属离子吸附的影响[J]. 土壤学进展, 1994, 22(6): 6-13.

[12] 熊 毅. 土壤胶体(第三册)[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 311-314.