

浙江某农场土壤和沟渠沉积物对氨氮的吸附研究

翟丽华¹, 刘鸿亮², 徐红灯³, 席北斗²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 北京化工大学环境工程系, 北京 100029)

摘要:通过静态吸附实验, 研究农田土壤及沟渠沉积物对氨氮的吸附作用. 实验表明, 水相氨氮浓度为 5~100 mg/L 时, 风干农田土壤、风干沟渠沉积物及新鲜沟渠沉积物 3 种吸附剂的吸附等温线均呈良好线性关系, 并符合 Freundlich 吸附模式; 农田土壤与沟渠沉积物的氨氮背景含量分别为 12 mg·kg⁻¹ 和 92 mg·kg⁻¹, 并且农田土壤对氨氮的吸附系数为 8.21, 而风干沟渠沉积物与新鲜沟渠沉积物吸附系数分别为 5.42 与 6.84, 因此, 土壤的吸附能力要大于沟渠沉积物, 后两者的吸附能力相近. 对 3 种吸附剂吸附机制的讨论表明, 吸附特性与界面性质相关, 实验氨氮浓度范围内吸附作用主要为离子交换. 相同实验条件下, 当初始氨氮浓度较大时, 随温度升高, 3 种吸附剂对氨氮的平衡吸附量减小, 对氨氮的吸附为弱放热过程.

关键词:沟渠沉积物; 氨氮; 吸附; 温度

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1770-04

Property of Ammonium Adsorption on Sediments in Ditches and Adjacent Soils

ZHAI Li-hua¹, LIU Hong-liang², XU Hong-deng³, XI Bei-dou²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Static adsorption experiments were performed to investigate the adsorption characteristics of ammonium on soils and ditch sediments. Air-dry soil, ditch sediment and wet ditch sediment were used as three kinds of sorbents. The experiments showed that the adsorption isotherms on three sorbents agreed well with linear relation and conformed to Freundlich isotherm; the adsorption ability of soil was stronger than that of ditch sediment, and for the blank ammonium concentrations of soil were higher than that of sediments. The adsorption mechanisms were related to the characteristics of interface, and ion exchange was the main adsorption function under certain concentration range. Effects of temperature on the adsorption of sorbents were observed. The results showed that the quantity of absorbed ammonium slightly decreased with the increasing of temperature under higher concentrations of ammonium.

Key words: ditch sediment; ammonium; adsorption; temperature

农业面源已成为影响世界各国水体环境质量的一种重要污染源. 大量营养物质从农田流失, 并随地表排水汇入水体, 对水质造成污染. 沟渠系统是面源污染物向水体运移的主要通道, 据 Woltemade^[1] 研究, 美国和加拿大有 65% 的农田利用沟渠网排水. 沟渠系统截留的流失养分占流域总输出的 60%~90%^[2], 其中, 沟渠沉积物对污染物的吸附作用很大程度上控制着其分布状况^[3], 是影响污染物在整个系统内迁移转化的一个重要过程.

目前, 国内外有关面源污染物在海洋、湖泊及河流中的吸附作用研究较多^[4~6], 但对沟渠中污染物的吸附报道却较少. 在农田流失污染物中, 氨氮是造成河湖水体富营养化的重要污染物^[7]. 鉴于此, 本实验选择长江中下游地区某农场中沟渠系统为研究对象, 分析了沟渠沉积物对氨氮的吸附特性, 并探讨了温度对吸附的影响作用, 以期对氨氮在沟渠中的迁移转化机制和控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器设备

HZQ2F160 全温振荡培养箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司制造); UV-2100 分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司).

1.2 样品采集

实验以农田沟渠沉积物风干样、新鲜样及沿渠土壤风干样作为吸附剂, 分析研究这 3 种吸附剂对氨氮的吸附特性.

在浙江嘉兴某农场的沟渠及附近农田采样. 农场沟渠系统由 1 条干渠和若干支渠组成, 干渠内沉积物厚度为 10 cm 左右, 样品主要在干渠沉积物的 5

收稿日期: 2006-10-13; 修订日期: 2006-11-29

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410800-07, 2002CB412302, 2005CB724203)

作者简介: 翟丽华(1977~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为农业面源污染控制, E-mail: dilh03@mails.tsinghua.edu.cn

cm 处采集.沿渠共设 5 个采样点,平均分布于整个干渠,采样时所得 5 个沉积物样混匀后用于测定;土壤样品分别在沉积物采样点相对应的农田中采集,主要为表层 5 cm 处土壤.土壤和沉积物样品采集后,密封入聚乙烯塑料袋中,并立即运回实验室在 - 4~0 °C 下保存.

将农田土壤及部分沟渠沉积物样风干磨细过 0.1 mm 筛,分别为风干土壤及风干沟渠沉积物样品,部分低温保存的沟渠沉积物作为新鲜沟渠沉积物样.对于新鲜样品,测定其含水率,用以确定与风干样相等质量的样品量.并分别测定原样土壤及沉积物中吸附态氨氮含量.

氨氮溶液由已干燥的分析纯氯化铵加高纯水配制而成,氯化铵浓度范围为 20~400 mg/L.

1.3 分析测定方法

水中氨氮含量分析采用纳氏试剂分光光度法,利用紫外分光光度计在 420 nm 处测定^[8];土壤及沉积物中氨氮含量采用氯化钾提取法测定:在 5 g 土壤样品及离心后的沉积物样品中,加入 2 mol L⁻¹ 的 KCl 提取液 50 mL,在室温下振荡提取 2 h,以 4 000 r min⁻¹ 离心 15 min,然后采用上述方法测定上清液中氨氮含量,测得土壤氨氮平均含量为 12 mg kg⁻¹,沟渠沉积物氨氮平均含量为 92 mg kg⁻¹;新鲜沉积物含水率:将湿沉积物放入烘箱中,在 80 °C 下烘干至恒重,然后利用干湿重之差,通过计算可得沉积物的含水率^[9].本实验中测得沟渠沉积物含水率为 30%~35%,计算中取平均值.

1.4 实验方法

沉积物对氨氮的吸附量由下式计算得出:

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}$$

式中, q 为单位质量沉积物所吸附氨氮量 (mg kg⁻¹); c_0 为初始水相氨氮浓度 (mg L⁻¹); c_e 为吸附系列水相氨氮平衡浓度 (mg L⁻¹); V 为吸附体系体积 (L); m 为所用吸附剂质量 (kg).

1.4.1 吸附等温线实验

对风干土壤、风干沟渠及新鲜沟渠 3 种吸附剂,分别称取一系列适量的样品,置于 200 mL 三角瓶中,加入 100 mL 标准氨氮溶液配制的不同氨氮浓度的实验水样,在室温 (23~25 °C) 下振荡至吸附平衡之后,将样品先以 4 000 r min⁻¹ 离心 15 min,再用 0.45 μm 的膜过滤上清液.采用纳氏试剂分光光度法测定滤液中氨氮含量^[8],得到水体中氨氮的吸附平衡浓度.在上述实验中,各采样点的样品均有 3 个

平行样.

1.4.2 温度对吸附影响实验

调节振荡培养箱内温度为 20、30 和 40 °C,在每个温度下重复吸附等温线实验步骤,可得不同温度下 3 种吸附剂的吸附等温线.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

根据吸附等温实验结果,以吸附平衡时水相氨氮浓度为横坐标,以单位质量沉积物和土壤吸附的氨氮量为纵坐标,绘制风干土壤、风干沟渠沉积物和新鲜沟渠沉积物对氨氮的吸附等温线,如图 1 所示.

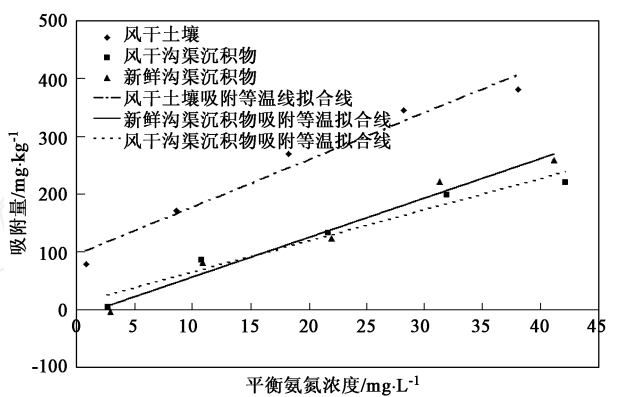


图 1 3 种吸附剂氨氮等温吸附曲线
Fig. 1 Adsorption isotherm of ammonium on three sorbents

在吸附等温实验所设定的氨氮浓度范围内,3 种吸附剂对氨氮的吸附均呈线性特征,且符合下方程:

$$q = k \cdot c_e + q_0$$

式中, k 为回归线斜率常数 (L kg⁻¹), q_0 为单位质量沉积物初始氨氮含量 (mg kg⁻¹);其他符号意义同前.拟合出 3 种吸附剂的相应吸附等温方程如表 1 所示.

表 1 吸附等温方程
Table 1 Isothermal equation

吸附剂类型	吸附等温方程	R ²
风干土壤	$q = 8.21 c_e + 94.78$	0.964 6
风干沟渠沉积物	$q = 5.42 c_e + 9.81$	0.957 0
新鲜沟渠沉积物	$q = 6.84 c_e - 11.68$	0.971 9

在水-沉积物系统中,沉积物的吸附作用一般采用 Freundlich 等温吸附式 $q = k \cdot c_e^{1/n}$ 来描述,式中 k , n 为吸附常数^[10], q 与 c_e 如前所述.当水体中的离子浓度较低时,常数 $n \approx 1$,此时沉积物对离子的吸附是呈线性的.由表 1 可知,在本实验所设定的氨氮

浓度范围内(5~120 mg/L),3种吸附剂对氨氮的吸附均呈线性,且其等温吸附方程与 Freundlich 等温吸附式相符合. 以往的研究结果表明^[11,12],在一定氨氮浓度范围内(<140 mg/L),沉积物对氨氮吸附是呈线性的,这与本实验的研究结果一致.

2.2 界面性质与吸附机制

界面性质是决定吸附模式的主要因素. 与非极性 & 极性表面作用不同,具有电荷的表面与水溶液离子之间存在大量可能的相互作用,并且随吸附程度的不同,占主体的作用也有所变化. 一般来说离子在带电表面的吸附过程分为3个阶段^[13]:初始主要是取代界面原有离子的交换作用,表面电特性基本没有变化;随吸附进一步深入,离子配对成为重要作用,导致表面电荷的净减少;当吸附达到后期阶段,由于没有明显占主导的作用,相邻离子或分子间相互作用力将变得重要,此时,吸附通常需克服电荷间力才能发生,所以,随浓度增加吸附将变得缓慢^[14]. 农田土壤及沟渠沉积物表面主要呈现负的表面电荷^[15],对于农田风干土壤、沟渠风干底泥及新鲜底泥3种吸附剂,吸附曲线均为单一变化吸附等温线,并无明显拐点,说明在实验浓度范围内,3种吸附剂均处于吸附的某一阶段. 同时,如果吸附进行到后期,主要吸附作用的改变将使吸附量随氨氮浓度增加而变化平缓,并无明显线性关系;而实验所设定的氨氮浓度范围的下限又较低,所以,吸附剂对氨氮的吸附应处于第1阶段,主要作用为离子交换.

2.3 农田土壤及沟渠沉积物吸附能力对比

由图1可知,水相平衡氨氮浓度相等时,单位质量风干土壤能够吸附较多氨氮,同时,其吸附系数为8.21,在3种吸附剂中也最大,所以,土壤的吸附能力要大于沟渠沉积物. 吸附剂中氨氮的背景含量对其吸附能力影响很大,一般情况下,吸附剂中氨氮的背景含量越高,同等条件下吸附能力也就较低. 本实验测得农田土壤与沟渠沉积物中氨氮的背景含量分别为 $12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,因此,较高的吸附态氨氮含量使得沟渠沉积物对氨氮的吸附能力降低.

而对于风干沟渠沉积物与新鲜沟渠沉积物,两者等温吸附线的斜率 k 值相近,分别为5.42与6.84(表1),因此,这2种吸附剂的吸附性能大致相同. 对某种沉积物进行吸附性能研究时,目前采用的主要方法是对风干样品进行吸附实验,但风干样并不能完全反映实际样品的各种性质特征,本实验结果表明,对于沟渠沉积物,其风干后的样品与新鲜样品的吸附等温线特征相似,因此,可直接对新鲜样品进

行测定.

2.4 温度对吸附的影响

根据不同温度下3种沉积物的等温吸附实验结果,以水相氨氮浓度为横坐标,单位质量沉积物吸附的氨氮量为纵坐标,分别绘制风干土壤、风干沟渠沉积物和新鲜沟渠沉积物在不同温度下的吸附等温线,如图2~4.

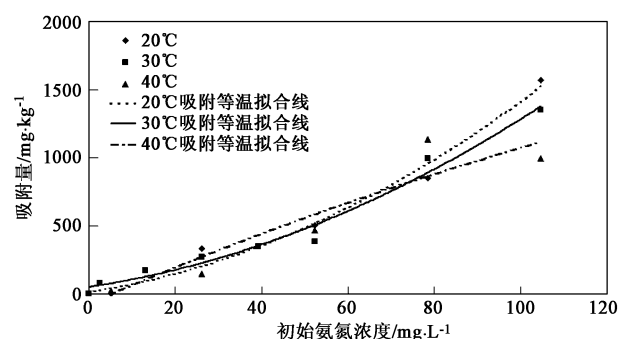


图2 温度对风干土壤氨氮吸附曲线影响

Fig. 2 Effect of temperature on the adsorption of ammonium on dry soil

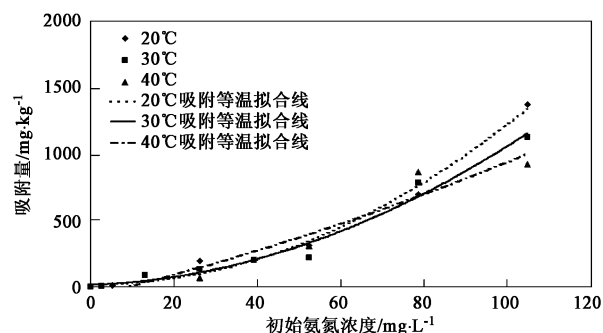


图3 温度对风干沟渠沉积物氨氮吸附曲线影响

Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption of ammonium on dry sediment

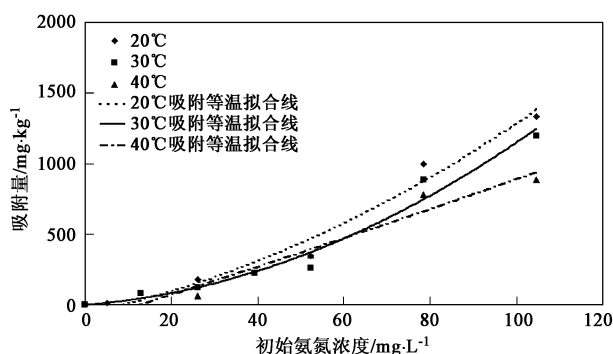


图4 温度对新鲜沟渠沉积物氨氮吸附曲线影响

Fig. 4 Effect of temperature on the adsorption of ammonium on wet sediment

温度是影响氨氮吸附的重要因素^[16]。由图 2~4 可以看出,在相同的吸附条件下,当水相氨氮浓度较低时,同一沉积物在不同温度下对氨氮吸附量大致相等,吸附能力并无较大差别;但当初始氨氮浓度逐渐增加时,随着温度增高,单位质量的沉积物吸附的氨氮量呈减小趋势。因此,低浓度下,温度对沉积物的平衡吸附量并无太大影响,但当浓度升高时温度的影响作用逐渐显现,随温度增加同一沉积物的平衡吸附量是降低的。

实验结果表明,在一定浓度范围内,温度对 3 种沉积物的吸附影响较小,但随水相氨氮浓度的增加,升高温度会对吸附产生抑制作用,从而减少沉积物的平衡吸附量。因此,氨氮的吸附并不只是单纯的物理吸附,同时也是一个与热交换相关的化学过程,并且随氨氮浓度的增加,表现出弱放热特性。

3 结论

(1) 水相氨氮浓度为 5~100 mg/L 时,风干土壤、沟渠沉积物和新鲜沟渠沉积物对氨氮的吸附均呈良好的线性变化,且其等温吸附方程与 Freundlich 等温吸附式相符合。

(2) 吸附机制与界面性质相关。由于界面带有电荷,3 种吸附剂与氨氮之间存在较强的吸附作用,吸附机制随吸附程度的加深而有所变化。实验氨氮浓度范围内吸附曲线呈单一线性变化,因此,3 种吸附剂的吸附作用主要为离子交换。

(3) 吸附剂的氨氮背景含量对吸附能力有较大影响。农田土壤与沟渠沉积物的氨氮背景含量分别为 $12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,因此,土壤的吸附能力要大于沟渠沉积物;风干沟渠沉积物与新鲜沟渠沉积物吸附系数分别为 5.42 与 6.84,吸附性能大致相等,因此,可直接对理化性质未受破坏的新鲜沉积物进行测定。

(4) 吸附是一种热效应的化学反应,因此,温度变化对吸附有影响。水相氨氮浓度较高时,随温度升高,3 种沉积物对氨氮的平衡吸附量减小,沉积物对

氨氮的吸附为弱放热过程。

参考文献:

- [1] Woltemade C J. Ability of restored wetlands to reduce nitrogen and phosphorus concentrations in agricultural drainage water[J]. *J Soil Water Cons*, 2000, 55(3): 303~309.
- [2] Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, et al. Control of nitrogen export from watershed by headwater streams[J]. *Science*, 2001, 292: 86~90.
- [3] Mackin J E, Aller R C. Ammonium Adsorption in Marine Sediment[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29: 250~257.
- [4] 刘敏,侯立军,许世远,等. 长江口潮滩表层沉积物对氨氮的吸附特性[J]. *海洋学报*, 2005, 27(5): 60~66.
- [5] 王圣瑞,金相灿,赵海超,等. 长江中下游浅水湖泊沉积物对磷的吸附特征[J]. *环境科学*, 2005, 26(3): 38~43.
- [6] Hou L J, Liu M. Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary[J]. *Environmental Geology*, 2003, 45: 72~78.
- [7] 徐向阳,刘俊. 农业区氨氮流失模型[J]. *环境污染与防治*, 1999, 21(4): 34~37.
- [8] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] Morin J, Morse J W. Ammonium Release from Resuspended Sediments in the Laguna Madre Estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 65: 97~100.
- [10] Kipling J J. Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes[M]. New York: Academic Press, 1965.
- [11] Rosenfeld J K. Ammonium Adsorption in Nearshore Anoxic Sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1979, 24: 356~364.
- [12] Rysgaard S, Thastum P, Dalsgaard T, et al. Effects of Salinity on NH_4^+ Adsorption Capacity, Nitrification, and Denitrification in Danish Estuary Sediments[J]. *Estuaries*, 1999, 22: 21~30.
- [13] Myers D. Surfaces, Interface, and colloids: Principles and Applications[M]. (2nd ed.) Wiley & Sons, New York: VCH Publishers, c1991.
- [14] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [15] 王飞越,陈静生. 中国东部河流沉积物样品表面性质的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(6): 682~687.
- [16] 史红星,刘会娟. 无机矿物质颗粒悬浮物对富营养化水体氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2005, 26(5): 72~76.