

腐殖酸对 NH_4^+ -N 在饱和含水层中迁移的影响

孟庆俊^{1, 2, 3}, 张彦^{1, 2}, 冯启言^{1, 2, 3}, 张双圣¹

(1. 中国矿业大学江苏省资源环境信息工程重点实验室, 徐州 221116; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116; 3. 中国矿业大学地下水科学与工程研究所, 徐州 221116)

摘要:通过等温吸附实验,研究了有和无腐殖酸 2 种情况下, NH_4^+ -N 在石英砂上的等温吸附过程,并运用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行了拟合,计算了不同条件下 NH_4^+ -N 在石英砂上的最大吸附量;通过室内土柱模拟实验,测定了不同时间内土柱出水中的 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的含量,分析了腐殖酸在饱和含水层中对水中 NH_4^+ -N 迁移转化的影响,并运用伪二级动力学方程和二阶段吸附速率方程对动力学过程进行了拟合. 结果表明,Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能很好地描述 NH_4^+ -N 的等温吸附过程;腐殖酸的存在增加了石英砂对 NH_4^+ -N 的吸附量,无腐殖酸时 NH_4^+ -N 最大吸附量为 $0.205 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,有腐殖酸时 NH_4^+ -N 最大吸附量为 $0.354 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 室内土柱实验结果表明,在实验前期,腐殖酸通过增加吸附空间而增大了 NH_4^+ -N 吸附量;当吸附饱和后,腐殖酸可能为硝化细菌等微生物提供碳源和能量,参与 NH_4^+ -N 转化为 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的化学反应,使有腐殖酸条件下的 NH_4^+ -N 出水浓度始终低于无腐殖酸条件. 伪二级动力学方程和二阶段吸附速率方程均能很好地描述 NH_4^+ -N 的吸附过程(无腐殖酸条件下 $R^2 = 0.9923$, $R^2 = 0.9944$;有腐殖酸条件下 $R^2 = 0.9977$, $R^2 = 0.9981$),推测石英砂对 NH_4^+ -N 的吸附属于化学吸附过程;通过比较二阶段吸附速率常数 k_3 (有、无腐殖酸时分别为 0.247 和 0.143) 和 k_4 (有、无腐殖酸时分别为 0.00627 和 0.0017),发现 NH_4^+ -N 的吸附主要表现为第一阶段吸附,不定向地吸附在石英砂表面的活性点位上,且腐殖酸的存在使 NH_4^+ -N 的平衡吸附量 q_e 增大.

关键词:腐殖酸; NH_4^+ -N; 迁移和转化; 等温吸附; 吸附动力学

中图分类号:X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)11-3357-08

Effect of Humic Acids on Migration and Transformation of NH_4^+ -N in Saturated Aquifer

MENG Qing-jun^{1, 2, 3}, ZHANG Yan^{1, 2}, FENG Qi-yan^{1, 2, 3}, ZHANG Shuang-sheng¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Institute of Groundwater Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Isothermal adsorption experiment was used to study the adsorbing process of NH_4^+ -N in quartz sands under the conditions with and without humic acid; the Langmuir and Freundlich equations were used to fit the adsorption result and the maximum adsorption capacity of NH_4^+ -N by quartz sands was calculated. Through the soil column experiments, the concentration of NH_4^+ -N, NO_3^- -N and NO_2^- -N in effluent water in the tested soil column was investigated, and the effect of humic acid on migration and transformation of NH_4^+ -N in saturated aquifer was analyzed, and Pseudo-second-order Kinetics Equation and Two-step Adsorption Kinetics Rate Equation were applied to fit the kinetic processes. The results showed that both Langmuir and Freundlich models can well describe the isothermal adsorption process of NH_4^+ -N on the surface of quartz sands, which means that NH_4^+ -N adsorbed by the quartz sand was mainly in the form of monolayer adsorption. The humic acid could increase the adsorption capacity of NH_4^+ -N on quartz sand, and the saturated adsorption capacity was $0.354 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ under the condition with humic acid and $0.205 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ with the absence of humic acid. The experiment indicated that humic acid increased the adsorption capacity of NH_4^+ -N on the surface of quartz sand by increasing adsorption space in the initial stage. After saturation, humic acid influenced the migration and transformation of NH_4^+ -N to NO_3^- -N and NO_2^- -N probably through providing carbon source and energy for microorganisms such as nitrifying bacteria and then resulting in lower NH_4^+ -N concentration in effluent water. Both Pseudo-second-order Kinetics Equation and Two-step Adsorption Kinetics Rate Equations can well describe the process of NH_4^+ -N adsorption kinetics on quartz sand ($R^2 = 0.9977$ and $R^2 = 0.9981$ with humic acid; $R^2 = 0.9923$ and $R^2 = 0.9944$ without humic acid), indicating that this process was chemical adsorption. By comparing the adsorption rate coefficient of Two-step Adsorption Kinetics Rate Equation k_3 (0.247 and 0.143, respectively) and k_4 (0.00627 and 0.0017) between the

收稿日期:2010-12-22;修订日期:2011-04-26

基金项目:环境保护公益性行业科研专项经费项目(200809128);江苏高校优势学科建设工程项目;中国矿业大学青年基金项目(2007A032)

作者简介:孟庆俊(1974~),女,博士,副教授,主要研究方向为环境生态学、生态毒理学与环境化学,E-mail:qjmeng930@126.com

treatments with and without humic acid, it can be referred that $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was non-orientated adsorption on active points of the quartz sand at the initial stage, and the humic acid could increase the equilibrium adsorption quantity(q_e) of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on quartz sands.

Key words:humic acid; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; migration and transformation; isothermal adsorption; adsorption kinetics

目前,污水土地处理作为尾水深度处理的一种有效方法得到了广泛的应用^[1],而在这一过程中水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等污染物质很容易在土壤颗粒上达到吸附饱和而而穿透土壤,进而进入地下饱和含水层. 而在此过程中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等污染物质的环境发生了变化. 表层土壤是一个多有机质、富氧、组成和理化性质较为复杂的环境,而地下水环境则变成了有机质含量较少、缺氧、组成较为单一的环境. 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等污染物质渗入地下水时,土壤中富含的溶解性有机质(如腐殖酸等)会随 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 一起渗流进入地下水,影响氮素在饱和含水层中迁移转化. 腐殖酸是自然环境中广泛存在的一类高分子物质,是动植物残体通过复杂的生物、化学作用形成的,占土壤和水圈生态体系总有机质的 50% ~ 80%^[2]. 由于其具有复杂的结构,因此具有较强的吸附性能,同时腐殖酸的多种功能团也使其具有很高的反应活性^[3],能与金属离子、氧化物、氢氧化物、矿物质和包括有毒污染物在内的有机物发生相互作用,因此腐殖酸的利用受到人们的重视. 目前腐殖酸的研究,多限于其对环境中有毒有害重金属和难降解有机物的吸附等方面^[4, 5],对氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)迁移转化过程的影响却少有报道^[6, 7]. 目前的研究只是简单地描述了腐殖酸存在情况下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在土壤上的吸附行为和吸附特征,并未搞清腐殖酸在其吸附过程中所充当的角色及它们的结构组成与吸附特性之间的关系,在地下水这样一个特殊的环境中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 达到吸附平衡后,腐殖酸是如何对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的迁移转化起影响作用鲜有报道. 因此研究腐殖酸对氨氮在饱和和地下含水层中迁移转化的影响,分析地下水氮污染途径与过程具有十分重要的意义.

本研究通过等温吸附实验和室内土柱淋滤实验,设置了有、无腐殖酸 2 种条件,分析了地下水环境中腐殖酸对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迁移转化的影响,并运用吸附动力学方程和等温吸附方程对实验结果进行拟合,以期探索腐殖酸对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在地下饱和含水层中迁移转化的影响,为研究地下水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迁移转化过程及其机制提供依据.

1 材料与方

1.1 实验材料

1.1.1 实验材料与试剂

本实验用腐殖酸购自深圳中海化贸易有限公司,腐殖酸含量 99%,灼烧残渣 0.50%,氯化物 0.05%,硫酸盐 0.05%,淋滤液采用去离子水配制. 其它化学药剂均为分析纯,满足分析测试的精度要求. 地下水主要在岩石缝隙中迁移,而自然界的岩石均是多孔介质,在它们的固体骨架间存在着形状不一、大小不等的孔隙、裂隙或溶隙,因此本研究选用直径 <1.1 mm 的石英砂作为模拟实验材料,进行等温吸附与土柱实验.

1.1.2 实验装置

实验反应器为 2 根有机玻璃柱,柱内径 10 cm,柱高 1.3 m(图 1),其中装填土柱总高 90 cm,工作层高度 70 cm(土柱装填方案见表 1). 在离土柱底层 20 cm 处设置一个出水口,用 1.0 cm 粗的玻璃管作为导管. 管内有纱布网作为滤土层. 填充物在使用前均用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 浸泡 24 h,然后用去离子水冲洗干净.

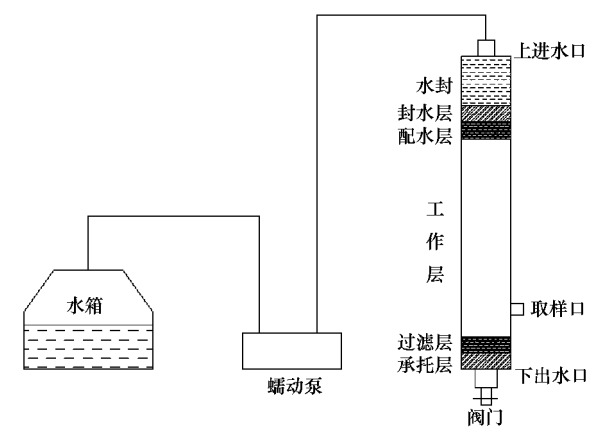


图 1 实验装置示意
Fig. 1 Sketch of experimental device

表 1 土柱装填方案
Table 1 Composition of soil column

土层名称	填充物	高度/cm
封水层	>25 mm 的砾石	5
配水层	<1.9 mm 的粗砂	5
工作层	<1.1 mm 的细砂	70
过滤层	<1.9 mm 的粗砂	5
承托层	>25 mm 的砾石	5

1.2 实验方法

1.2.1 石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附实验

等温吸附实验分 2 组进行. 每组取 100 mL 的具塞锥形瓶 6 只, 每只锥形瓶中放入直径 $<1.1\text{ mm}$ 的石英砂 25 g (使用前石英砂用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 浸泡 24 h 后用去离子水冲洗). 在其中一组中加入 NH_4Cl 溶液 50 mL, 溶液浓度分别为 5、10、20、30、40 与 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 另外一组中加入上述浓度的 NH_4Cl 溶液 50 mL, 同时在每只锥形瓶中加入 5.0 mg 的腐殖酸. 将具塞锥形瓶置于恒温振荡箱中, 于 25°C 条件下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡反应 24 h (通过预实验, 在 21 h 时即可达到吸附平衡), 达到平衡后取上清液, 用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜抽滤, 滤液供分析测试使用.

1.2.2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在饱和含水层中迁移转化实验

为动态模拟腐殖酸对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在地下饱和含水层中迁移转化过程的影响, 进行了土柱淋滤实验. 实验采用淹没式定水头供水, 以模拟地下水相对缺氧及饱和含水环境. 实验设 A、B 2 根土柱, A 柱淋滤液为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液; B 柱淋滤液为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 与 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸的混合溶液. 实验注水流速通过蠕动泵控制. 实验步骤如下.

第一步: 将 A、B 2 根土柱封闭取样, 使用蠕动泵从下出水口处以 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速注入无氨水, 使水从土柱顶端进水口溢出, 实验历时 3 d. 目的是排空土柱中的空气及其它可能存在的杂质, 保证实验环境处于相对缺氧状态, 提高模拟实验条件与实际情况的相似性, 确保实验数据的真实性和可靠性.

第二步: 从上进水口处以 $4.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速分别向 A、B 2 根土柱注入淋滤液, 使土柱顶端始终保持 15 cm 高的定水头, 以保持土柱内的缺氧环境. 实验开始后的 12 h 内, 每 4 h 取一次水样; 之后每 12 h 取一次水样. 所有水样过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜后进行测试分析. 实验历时 8 d.

1.3 样品测试与数据处理

水样测试指标包括: $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用水杨酸-次氯酸盐光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用紫外分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用 *N*-(1 萘基)-乙二胺光度法. 具体测试方法见文献[8].

数据分析过程中通过统计检验剔除异常值. 实验中所有数据采用 Excel 2003 和 SPSS 17.0 进行处理和统计; 实验绘图与方程拟合在 Origin 7.5 完成.

2 结果与分析

2.1 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附等温线

本研究采用 Langmuir 模型 [公式 (1)] 和 Freundlich 模型 [公式 (2)] 描述 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附等温线.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln k_F \quad (2)$$

式中, c_e 为吸附平衡时溶液中溶质的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m 为吸附剂的最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k 为 Langmuir 常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); $1/n$ 为异质因子, 与吸附强度和表面异质性有关; k_F 为吸附平衡常数.

有腐殖酸和无腐殖酸条件下 (下文中有腐殖酸的条件记为 Y 条件, 无腐殖酸的条件记为 N 条件), 石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附采用 2 种线性模型拟合结果见图 2 和图 3, 拟合方程参数见表 2.

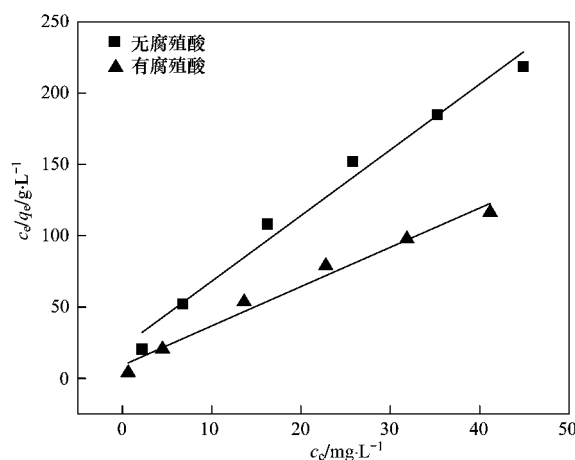


图 2 石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附的 Langmuir 模拟曲线

Fig. 2 Langmuir adsorption isotherms of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on quartz sand

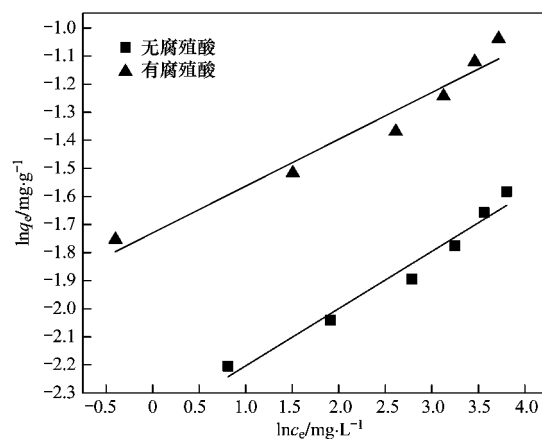


图 3 石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附的 Freundlich 模拟曲线

Fig. 3 Freundlich adsorption isotherms of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on quartz sand

表 2 石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附等温线参数Table 2 Parameters of adsorption isotherms of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ on quartz sand

条件	Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k	R^2	n	k_F	R^2
有腐殖酸(Y)	0.354	0.310	0.975 7	5.995	0.177 25	0.942 6
无腐殖酸(N)	0.205	0.223	0.978 7	4.906	0.090 06	0.959 9

从图 2、图 3 和表 2 可以看出,在 Y 和 N 2 种条件下,Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程均能很好地拟合石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附过程,2 种方程拟合的相关系数没有显著性差异 ($P < 0.05$),但 Langmuir 方程拟合的相关系数略高,这说明 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在石英砂上的吸附过程更符合单分子层吸附形式,属于物理吸附与化学吸附并存的运动过程^[9]. 根据 Freundlich 理论, k_F 表示吸附能力的大小,在相同温度条件下, k_F 越大表明吸附剂的吸附能力越强^[10, 11]; n 表示吸附量随质量浓度增加的强度, $n > 1$ 表明吸附过程为优惠吸附,即随着吸附质浓度的增加,流体中的吸附质与固体吸附剂间的分子亲和力减小^[10, 12, 13]. 从实验结果来看,在 Y、N 条件下, n 均大于 1,表明石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附也属于优惠吸附过程,而 n 的值在 Y 条件下大于 N 条件下,说明腐殖酸存在使得石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附更为优惠.

对比 Y 和 N 条件,发现 Y 条件下 Freundlich 方程的 k_F 值大于比 N 条件下的 k_F 值,这说明腐殖酸的存在使得石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力增加,这一结论可以从 Langmuir 方程的最大吸附量 q_m 上得到证实,即腐殖酸的存在增大了石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量. 腐殖酸中含有各种含氧官能团,主要是羟基、酚羟基、醇羟基、甲氧基和羰基等,羟基和酚羟基中的氢能进行置换反应^[14]. 这些基团的存在使腐殖酸具有酸性及交换容量,可以与 NH_4Cl 溶液中的 NH_4^+ 进行离子交换和络合作用,腐殖酸的各种官能团增加了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量,而石英砂对腐殖酸也存在吸附作用,李孟等^[15]研究了腐殖酸在赤铁矿上的吸附机制,认为腐殖酸溶液在赤铁矿上的吸附符合 SS 模型,即 Stumm-Schindler 表面络合模型^[16],该模型一般描述吸附质和表面结合位点之间发生的特殊化学反应,使用该模型需满足 3 个条件:①固体颗粒表面拥有特殊的表面吸附结合位点;②溶液中聚合电解质大分子表面具有活泼的表面官能团;③两者之间存在静电作用. 腐殖酸在石英砂上的吸附恰好满足这 3 个条件,所以,腐殖酸在石英砂上也存在一个表面络合吸附效应,使腐殖酸吸附在石英砂上,

而腐殖酸本身具有的性质又可以吸附大量的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. 最终表现为 Y 条件下石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量增加. 所以,腐殖酸的存在使得石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附过程不再是单纯的单分子层吸附. 所以,在地下水环境中,如果有腐殖酸存在,也将会增大地下岩石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量.

2.2 腐殖酸对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 迁移转化的影响

由图 4 可以看出,在 Y 和 N 条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 出水浓度的总体趋势是相同的,都表现为随着实验的进行先快速上升,然后缓慢下降,最后趋于平稳的变化规律;Y 条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的出水浓度始终低于 N 条件下,尤其是在前 12 h,Y 条件下出水氨氮浓度明显低于 N 条件,这是由于腐殖酸存在增大了石英砂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附作用,这一结论可由等温吸附实验结果证实. 在吸附平衡时间上(由于无法直接测试土柱中石英砂的最大吸附量,此实验中以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 出水浓度达到最大时表示其达到吸附平衡.),Y 条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 出水浓度在 48 h 时达到最大值,为 $22.788 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; N 条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 出水浓度在 36 h 时即达到最大值,为 $25.766 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Y 条件要比 N 条件滞后达到吸附平衡. 这是由于 Y 条件下,腐殖酸增大了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量,从而延长了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 达到吸附平衡的时间. 在 50 h 之后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的出水浓度开始逐渐降低,表明达到吸附平衡之后,经过砂柱的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 出水浓度又有所减少,但此时,吸附作用已经不再占主导地位,推测化学作用可能开始凸显. 因此,实验中同时对出水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度变化进行了分析,结果见图 5 和图 6.

在 Y、N 2 种条件下,出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度随时间的变化规律相似,但二者在 Y 条件下的浓度一直低于 N 条件下的浓度. 在前 50 h 内 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度都维持在一个较低水平(图 5),尤其是 Y 条件下,前 36 h 内, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 一直未检出,50 h 之后, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度出现了一个明显的上升阶段,120 h 后进入相对稳定而略有波动阶段,而在 Y 条件下, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 略有下降,可能是 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 极不稳定,受到腐殖酸中各种含氧官能团的影响而氧化变质^[17]; 前 50 h 内, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 出现了一个上升阶段(图 6),50 h

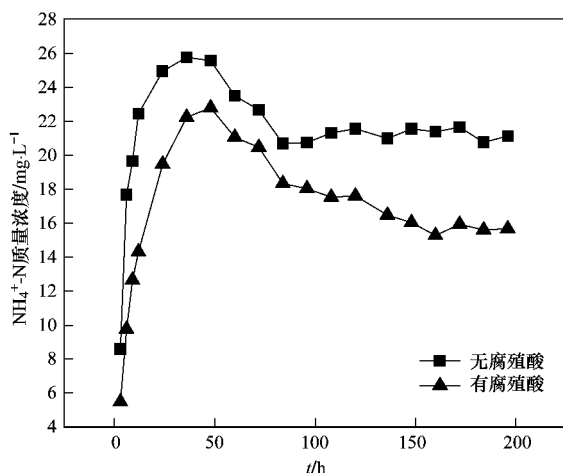
图4 淋滤实验中出水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随时间的变化

Fig. 4 Variation in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in effluent of tested soil column with time

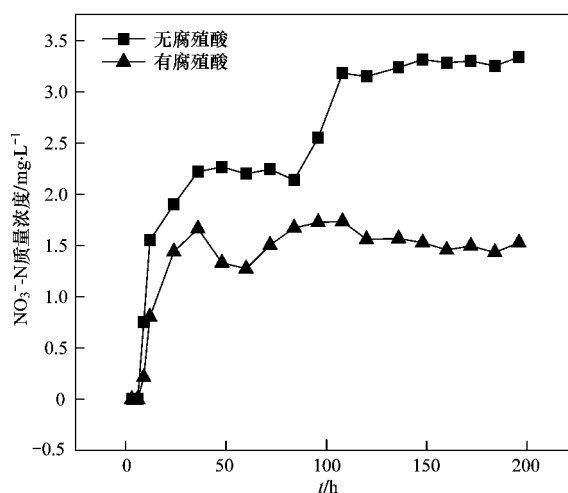
图6 淋滤实验中出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 随时间的变化

Fig. 6 Changes in $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration in effluent of tested soil column with time

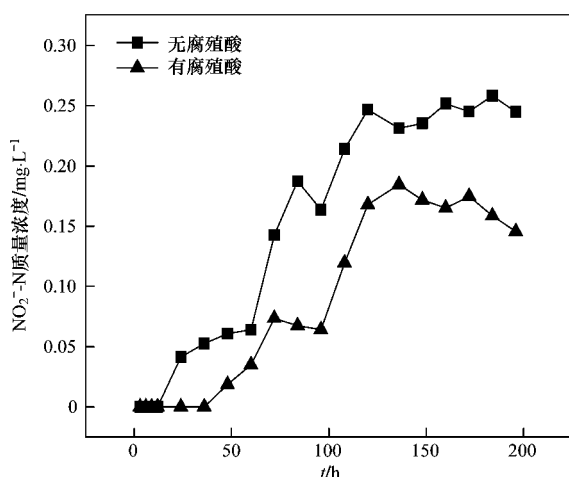
图5 淋滤实验中出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 随时间的变化

Fig. 5 Changes in $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentration in effluent of tested soil column with time

后 Y 条件下 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 出水浓度稍有波动后趋于平衡, N 条件下 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 出水浓度稍有升高, 在 120 h 后趋于平衡。

分析 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 出水浓度变化的原因可能是由于在前 50 h, 微生物需要一个驯化过程, 由于土柱使用石英砂, 营养物质较少, 驯化过程中硝化细菌、亚硝化细菌较低, 则硝化作用不太明显, 产生的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量也较低, 50 h 之后, 硝化细菌、亚硝化细菌等开始正常生长, 数量增多, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在微生物作用下加快了化学反应, 产生更多的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 曲线波动较大可能是由于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^-\text{-N}$

转化的一个中间产物, 性质不稳定, 很容易转化变成稳定的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ [17]。

由于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在亚硝化杆菌属和硝化杆菌属的作用下被氧化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。从图 6 可以看出, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 出水浓度在前 50 h 内开始上升, 说明氮的化学转化过程在吸附实验开始时就已进行。随着实验的进行, 当石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附达到吸附饱和后 (Y 条件下在 48 h 时达到平衡, N 条件下 36 h 时达到平衡), 吸附作用已不是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度下降的主要原因。到实验后期 (120 h 后), 微生物数量已经相对丰富, 化学作用较为强烈, 在实验后期 (200 h 后) 化学转化达到动态平衡。与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度相比, 出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度都较低, 说明在相对缺氧和低营养物质的地下水条件下, 氮素的硝化比率并不大。

图 4 还可以看出, 到实验后期 (160 h 后), Y 条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的出水浓度约为 $16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 比达到吸附饱和 (约 48 h) 时减少了 $6.788 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; N 条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的出水浓度约为 $21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 比达到吸附饱和 (约 36 h) 时减少了 $4.766 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时减少的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 主要是由于发生了化学转化作用。并且 Y 条件 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的减少量大于 N 条件下, 可能是由于腐殖酸的存在为硝化细菌等微生物提供了生长必需的碳源和能量, 使其大量繁殖, 强化了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的转化作用。

图 5 和图 6 还显示, 实验后期 (175 h 后), 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的出水含量都达到动态

平衡时, Y 条件下, NO_2^- -N 浓度约为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 的浓度约为 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; N 条件下, NO_2^- -N 浓度约为 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 的浓度约为 $3.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 减少的 NH_4^+ -N 量(以 N 元素质量计)大于生成的 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 量(以 N 元素质量计)之和, 发生了氮素的缺失. 而此时石英砂对 NH_4^+ -N 的吸附已达到饱和, 氮素的缺失一方面可能是由于石英砂和腐殖酸对 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 也存在吸附作用, 将部分 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 截留在土柱内. 从实验结果中可以看出, Y 条件下 N 素缺失 $4.895 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N 条件下 N 素缺失 $2.893 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明腐殖酸对氮素的迁移转化具有明显的影响作用, 促使氮素截留在土柱中. 另一方面, 由于实验是在缺氧条件下进行的, 除了硝化转化外, 可能还存在一定的反硝化作用, 将生成的部分 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 又转化为 N_2 , 发生了氮素的缺失. 孙雅丽等^[18]以腐朽木为碳源研究了微生物的反硝化效果, 结果表明在氮素充足的情况下, 碳源释放量是影响反硝化效果的主要因素, 碳源越充足, 反硝化作用越强烈. 本研究中氮源(NH_4^+ -N)充足, 而在 Y 条件下, 腐殖酸为微生物提供了一定的碳源, 其氮素损失较多, 有理由认为本实验条件下存在氮素的反硝化转化. 从本实验结果可见, 地表污水中的 NH_4^+ -N 在经过土壤层渗透到地下含水层后, 溶解的腐殖酸等天然有机物将会在一定程度上影响地下水中氮的迁移转化过程.

3 NH_4^+ -N 的吸附动力学研究

从腐殖酸对 NH_4^+ -N 迁移转化的影响特征来看, 腐殖酸对 NH_4^+ -N 的迁移主要表现为吸附作用, 增加了氮素在土柱中的截留含量和截留时间. 为了研究腐殖酸对 NH_4^+ -N 的吸附机制, 本研究对 2 种条件下 NH_4^+ -N 吸附动力学进行了分析. 一般固液界面的吸附行为采用伪一级动力学方程[公式(3)]和伪二级动力学方程[公式(4)]进行描述^[19], 二阶段吸附速率方程[公式(5)]也可以很好地描述固液界面的吸附行为^[20]. 但是伪一级动力学方程具有局限性^[21], 本研究采用伪二级动力学方程和二阶段吸附速率方程进行拟合.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = q_e - A_1 e^{-k_3 t} - A_2 e^{-k_4 t} \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和平衡态时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为伪一级动力学方程吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为伪二级动力学方程吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; k_3 和 k_4 分别代表二阶段吸附速率方程 2 个不同吸附阶段的吸附动力学速率常数 (min^{-1}), A_1 和 A_2 分别代表 2 个不同吸附阶段的频率因子. 根据公式(4)和公式(5), 对 Y 和 N 这 2 种条件下 NH_4^+ -N 的吸附动力学过程进行拟合, 拟合结果见图 7、图 8 和表 3.

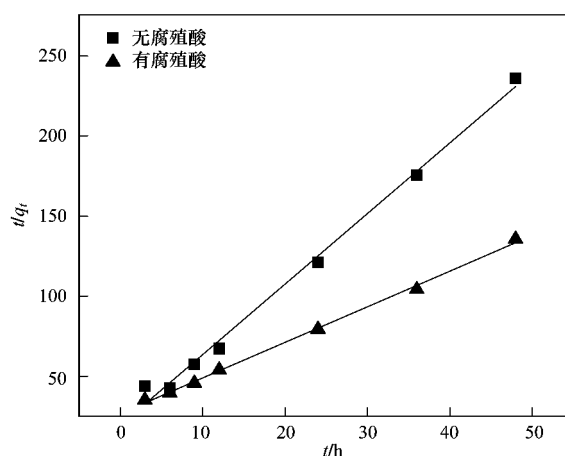


图 7 伪二级动力学方程拟合曲线

Fig. 7 Fit curve of Pseudo-second-order Kinetics Equation

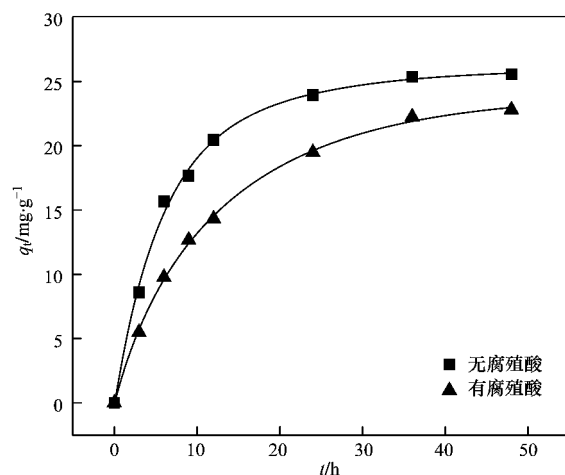


图 8 二阶段吸附速率方程拟合曲线

Fig. 8 Fit curve of Two-step Adsorption Kinetics Rate Equation

通过比较图 7、图 8 中各动力学方程的拟合曲线以及表 3 中的动力学参数可知, 2 种方程拟合后的相关系数 R^2 均大于 0.99; 动力学方程拟合的平衡吸附量 q_e 与同条件下实验所得值最大吸附量 q_m [$q_m(\text{Y}) = 0.354 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $q_m(\text{N}) = 0.205 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$]

表 3 吸附动力学参数¹⁾
Table 3 Kinetic parameters of the adsorption

实验条件	伪二级动力学方程				二阶段吸附速率方程				
	q_e	$\gamma/\%$	k_2	R^2	q_e	$\gamma/\%$	k_3	k_4	R^2
有腐殖酸(Y)	0.36	1.67	206.15	0.997 7	0.351	0.80	0.247	0.062 7	0.998 1
无腐殖酸(N)	0.207	0.97	412.55	0.992 3	0.204	0.49	0.143	0.001 7	0.994 4

1) γ 为方程拟合的最大吸附量与实验所测最大吸附量之间的相对误差

相对误差 γ 均小于 2% ; 二阶段速率方程的 k_3 值均远大于 k_4 值. 这表明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附动力学可以用上述 2 种方程很好地描述. 伪二级动力学方程式描述的是通过电子共享或得失的化学吸附过程^[22], 根据拟合结果可以推测石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附属于化学吸附过程; 二阶段吸附速率方程认为固液界面的吸附是分 2 个阶段进行的^[23], 第一阶段是物质分子快速的、不定向的吸附在固体表面的活性点位上, 第二阶段, 这些聚集的物质分子发生了定向排列, 使固体表面又产生一些吸附空位, k_3 和 k_4 分别代表 2 个不同吸附阶段的吸附动力学速率常数. 拟合结果表明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附主要表现为第一阶段吸附, 即 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不定向地吸附在石英砂表面的活性点位上, 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在石英砂上吸附饱和后, 很难再发生分子间的定向排列. 此外, Y 条件下的 k_4 值大于 N 条件下, 作者推测并不是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在石英砂上发生了定向排列产生了空位, 而是第一阶段腐殖酸和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 同时吸附在石英砂上后, 腐殖酸所具有的官能团使得其具有更多的吸附空位, 增大了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附空间, 从而使得 Y 条件下二阶段吸附动力学速率常数要高. 而在最终达到平衡时, Y 条件下石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平衡吸附量 q_e 也较高.

4 结论

(1) Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程均能很好地对其拟合, 说明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在石英砂上的吸附是单分子层吸附, 该吸附过程是物理吸附与化学吸附并存的运动过程, 石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附过程属于优惠吸附过程; Y 条件下 Freundlich 方程的 k_f 值和 Langmuir 方程的最大吸附量 q_m 均比 N 条件下大, 表明腐殖酸的存在增大了石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量.

(2) 比较 Y 条件与 N 条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的迁移规律, Y 条件下更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被截留在土柱中, 并且存在较多的氮素缺失. 一方面是由于多官能团的腐殖酸存在, 通过增加吸附空间从而增大了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量; 另一方面腐殖酸可为硝化细菌等微生物提

供了生长必需的碳源和能量, 参与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的转化.

(3) 伪二级动力学方程和二阶段吸附速率方程均能很好地描述 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附动力过程, 伪二级动力学方程表明石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附属于化学吸附过程, 二阶段吸附速率方程表明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附主要表现为第一阶段吸附, 即 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不定向地吸附在石英砂表面的活性点位上; 腐殖酸的存在增大了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附空位, 从而增大了石英砂对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平衡吸附量.

致谢: 感谢中国环境科学研究院的于涛副研究员在本文修改过程中提供的帮助.

参考文献:

[1] 郑毅, 刘春平, 石云. 污水土地处理及其资源化利用[J]. 土壤通报, 2009, 40(3): 664-668.

[2] Kishi H, Kogure N, Hashimoto Y. Contribution of soil constituents in adsorption coefficient of aromatic compounds, halogenated alicyclic and aromatic compounds to soil [J]. Chemosphere, 1990, 21(7): 867-876.

[3] Campitelli P A, Velasco M I, Ceppi S B. Chemical and physicochemical characteristics of humic acids extracted from compost, soil and amended soil [J]. Talanta, 2006, 69(5): 1234-1239.

[4] 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸、膨润土的相互作用研究[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 223-229.

[5] 卢静, 朱琨, 赵艳锋, 等. 腐殖酸在去除水体和土壤中有机污染物的作用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 151-155.

[6] 刘秀梅, 张夫道, 冯兆滨, 等. 风化煤腐殖酸对氮、磷、钾的吸附和解吸特性[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(5): 641-646.

[7] 刘方春, 邢尚军, 刘春生, 等. 褐煤腐殖酸对铵的吸附特性研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(4): 514-518.

[8] 魏复盛, 齐文启, 毕彤, 等. 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: 200-284.

[9] 徐啸, 刘伯羽, 邓正栋. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析[J]. 能源环境保护, 2010, 24(2): 48-50.

[10] 孙同喜, 郑萌璐, 蒋铁锋, 等. NaCl 改性沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(10): 46-50, 71.

[11] 郭芳, 陈坤琨, 姜光辉. 岩溶地下河沉积物对氨氮的等温吸附特征[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 501-507.

[12] 李坤权, 郑正, 蒋剑春, 等. 铅在棉秆基活性炭上的吸附动

- 力学与热力学[J]. 环境科学, 2010, **31**(5): 1402-1408.
- [13] Dwivedi C P, Sahu J N, Mohanty C R, *et al.* Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **156**(1-3): 596-603.
- [14] 赫婧, 颜丽, 杨凯, 等. 不同来源腐殖酸的组成和性质的研究[J]. 土壤通报, 2003, **34**(4): 343-345.
- [15] 李孟, 郭金仓. 固/液界面上腐殖酸吸附机理的探讨[J]. 武汉理工大学学报, 2010, **32**(3): 83-85.
- [16] Stumm W. Chemical interaction in particle separation [J]. Environmental Science and Technology, 1977, **11**(12): 1066-1069.
- [17] 俞盈, 付广义, 陈繁忠, 等. 水体中三氮转化规律及影响因素研究[J]. 地球化学, 2008, **37**(6): 565-571.
- [18] 孙雅丽, 张国臣, 阎中, 等. 以腐朽木为碳源去除废水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1494-1498.
- [19] Aharoni C, Sparks D L, Levinson S, *et al.* Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models [J]. Soil Science Society of American Journal, 1991, **55**(5): 1307-1312.
- [20] 解建坤, 岳钦艳, 于慧, 等. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J]. 山东大学学报(理学版), 2007, **42**(3): 64-70.
- [21] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, **21**(2): 127-130.
- [22] 李坤权, 郑正, 罗兴章, 等. KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(2): 174-179.
- [23] Nagaoka H, Imae T. Analytical investigation of two-step adsorption kinetics on surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **264**(2): 335-342.