

文章编号: 1004-8227(2009)11-1050-08

神农架大九湖泥炭藓沼泽湿地对镉(II)、铜(II)、铅(II)、锌(II)的净化模拟

胡鸿兴, 张岩岩, 何伟, 田蓉, 钟鑫, 韩世松, 李思思, 王俊杰
陈文方, 杨阳, 陈侈, 邓晗, 文英, 崔雅婷, 李茜,
王璇, 彭菁菁, 高鑫, 唐义

(武汉大学神农架及长江流域生态考察队, 湖北 武汉 430072)

摘要: 在2007年8月研究的基础上, 于2008年7月在神农架大九湖泥炭藓沼泽湿地采用自制简易模拟装置进行现场模拟实验, 深入研究了泥炭藓沼泽湿地对不同浓度的金属污染物镉(II)、铜(II)、铅(II)、锌(II)的净化作用。研究表明: 泥炭藓沼泽湿地对各种金属污染物都有很强的去除能力, 2小时后的去除效果强弱顺序为 $Pb > Cu > Cd > Zn$, 4种金属任一时刻的去除速率都随初始浓度的增加而增大, 低初始浓度先于高初始浓度达到平衡; 泥炭藓沼泽湿地的稀释功能在污染物去除中起着重要作用。通过双常数速率模型得到了去除速率与实验时间的关系; 拟二级动力学模型和修改后的拟一级动力学模型能够很好地描述泥炭藓沼泽湿地去除金属污染物的动态过程, 拟二级动力学模型的拟合效果更佳。通过修改后的拟一级动力学模型可以计算出稀释作用对湿地净化的贡献率。为评估泥炭藓沼泽湿地净水价值、保护和合理利用泥炭藓沼泽湿地提供科学依据。

关键词: 神农架大九湖; 泥炭藓沼泽湿地; 模拟实验; 净化; 动力学模型

文献标识码: A

湿地被称为陆地上的“天然蓄水库”, 具有涵养水源、调节径流、防止旱涝灾害等作用^[1]。神农架大九湖泥炭藓沼泽湿地是我国少有的亚高山湿地, 其泥炭堆积最厚达3 m^[2]。作为汉江最大支流、南水北调中线工程丹江口水库入库河流——堵河的发源地, 大九湖湿地对汉江流域及丹江口库区水环境安全有极其重要的作用^[3]。胡鸿兴等^[15]研究表明泥炭藓沼泽湿地对磷、铜污染物有强大的净化能力, 泥炭藓泥炭对重金属有强大的吸附作用^[6~8], 这与泥炭藓泥炭有较大的比表面积($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$)^[4], 含有多种极性官能团如醛基、羧基、酮基和酚羟基等^[5]有关。

20世纪50年代以来, 大九湖乡政府大规模实施排水、种草、养蓄工程, 造成沼泽逐渐干涸、旱化, 湿地面积从708 hm²缩小到178.72 hm² (2006年)^[9]。泥炭藓沼泽湿地持水量减小, 使优势种泥炭藓不断变为红穗苔草和大金发藓, 大大降低了泥炭藓沼泽湿地的“碳汇”功能^[10]; 干涸的泥炭藓沼泽湿地由“碳汇”变为持久性“碳源”^[11]。泥炭藓一旦遭

到不可恢复的破坏, 湿地的泥炭资源也将失去来源和改变性质, 大九湖沼泽湿地净化水体的生态功能也将丧失殆尽。

本文在2007年8月研究的基础上^[15], 通过现场模拟湿地对污染物的去除过程, 深入探讨大九湖泥炭藓沼泽湿地对重金属镉(II)、铜(II)、铅(II)、锌(II)的净化作用, 并采用动力学模型描述净化动态过程, 旨在研究大九湖泥炭藓沼泽湿地的净水价值, 为保护和合理利用泥炭藓沼泽湿地提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验时间及地点概况

大九湖位于湖北省神农架国家级自然保护区西部, 是我国重要的亚高山类型湿地公园——大九湖湿地公园所在地, 该地区海拔1 600~1 800 m, 年平均气温为7.4℃, 7月最热均温为29.0℃, 极端低温为-18℃~-22℃, 年平均降雨量平均为1 585.4 mm,

收稿日期: 2008-11-27; 修回日期: 2009-01-08

基金项目: 全球环境基金/联合国环境署资助项目(2004-2008)

作者简介: 胡鸿兴(1935~), 男, 湖北省武汉人, 教授, 主要从事湿地生态及保护生物学研究. E-mail: eelake88@vip.163.com

主要集中在4~10月,降雨量占全年的85.9%。大九湖的泥炭藓沼泽湿地属于北亚热带高山湿地,其泥炭沉积物于早全新世以前就已形成,具有极高的科学研究价值^[3]。

实验地位于盆地边缘,一侧为山丘,地势平坦,北纬31°29′18.4″,东经110°0′10.5″,海拔1754 m,主要自然植被类型为红穗苔草-泥炭藓群落(*Com. Carex argyi-Sphagnum palustre*)。实验时间是2008年7月24日到7月25日。

1.2 模拟实验装置

家用整理箱(规格:30 cm×40 cm×26 cm,壁厚0.2 cm,上海某日用品有限公司),底部侧壁打孔,用外径为3.5(±0.1)cm的橡胶塞堵住孔;然后在橡胶塞上打孔,从孔中穿入玻璃管,玻璃管箱外部分套上乳胶管,乳胶管上配止水夹;箱底层铺有5 cm厚的鹅卵石,再铺上用双层尼龙网包裹的砾石颗粒,约0.5 cm厚,砾石颗粒上铺1~2 cm厚的泥炭,再放入体积30(±2) cm×40(±2) cm×15(±1) cm的泥炭藓块,模拟泥炭藓沼泽湿地(图1),以下简称此实验体系为模拟湿地。

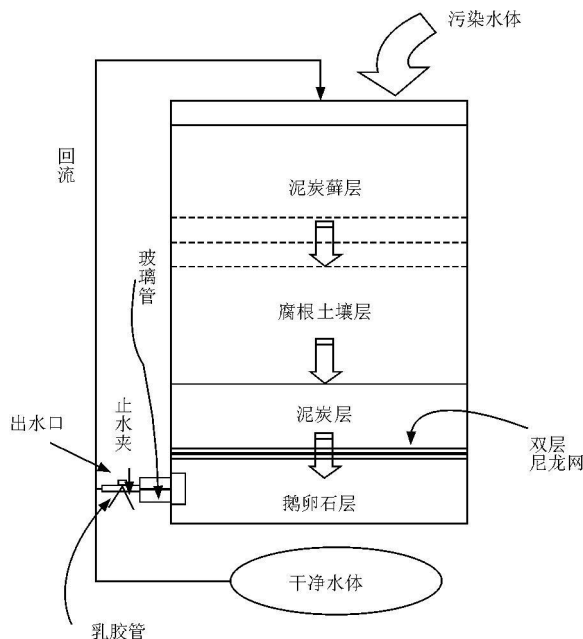


图1 泥炭藓沼泽湿地净化模拟模式图

Fig. 1 Simulation Device of the Sphagnum Wetland's Purification Effects

本实验的模拟湿地系统是根据泥炭藓沼泽湿地的实际层次设计的,挖取泥炭藓长势良好处的泥炭藓及其腐根,底层铺由腐根层下约0.5 m处挖出的泥炭,模拟实际的泥炭藓沼泽湿地;双层尼龙网包裹的砾石层和鹅卵石层防止了泥炭颗粒堵塞出水口,

并减少出水口水样中的颗粒物含量。模拟湿地的水力停留时间在5~10 min。

1.3 供试材料

模拟实验使用的稀释水、泥炭藓及泥炭中各种金属的背景值见表1。泥炭藓和泥炭中的铜含量都最高,远大于镉、铅、锌的含量;比较泥炭藓和泥炭中各金属含量的差别,铜在二者中的含量差别最大,其次为铅,镉和锌的含量比较接近。稀释水中铅和锌的含量较高,镉的含量很低,没有检测到铜离子。

表1 供试材料中金属的背景值($\mu\text{g/L}$)

Tab. 1 Background Values of Metal Ions in Materials Used in the Simulation Experiment

金属	Cd	Cu	Pb	Zn
稀释水	1.5	0	48.8	35.5
泥炭藓	5.1	1367.6	19.5	83.7
泥炭	5.2	207.9	41.5	70.1

供试材料的保存与处理方法:将采集的泥炭放在塑料布上,摊开成薄薄的一层(约0.5 cm),置于室内通风处晾干;在土样半干时,将大土块捏碎;样品风干后,拣去动植物残体;研细过20目筛后,磨细再过100筛,放入广口瓶中保存;将泥炭藓样品置于室内通风处,阴干后剪碎、磨细,过100目筛。取1 g过100目筛的泥炭样品,加入0.1 mol/L硝酸15 mL提取金属,超声15 min后4500 r/min离心10 min(LD5-2A型离心机,北京某离心机厂),倒出提取液,接着提取,共重复三次,垫双层滤纸抽滤,用0.2% HNO₃定容至50 mL;取0.2 g过100目筛的泥炭藓样品,加入体积比为1:4的HClO₄-HNO₃ 10 mL,摇匀后静置24 h,加热消解到颜色为黄色,体积约为2 mL,用三层滤纸抽滤,用0.2% HNO₃定容至50 mL;取当地井水酸化(pH≤2)后冷藏保存。然后用原子吸收光谱法测定(TAS-990型火焰原子吸收光谱仪,北京普析通用公司)^[14]其中各金属的含量。

1.4 模拟实验方法

用当地井水稀释污染液,配置成金属离子(母液是含Cd、Cu、Pb、Zn各为20 g/L的金属硝酸盐混合液)浓度分别为20、40、80、160 mg/L的污染液各10 L,稀释水中的金属含量对实验设定的各浓度均不造成影响,可能造成影响的铅,其浓度为最小设定值20 mg/L的2.44%,影响可以忽略不计。将污染液加入到模拟箱中时开始计时,并用纯净水瓶从出水口接污染液,快速均匀的倒回模拟箱中,模拟湿地的回流速度为2.5~5.0 L/min;分别在加入污染液后

的 0, 5, 10, 20, 40, 80, 120 min (其中 0 min 是指加入污染液后回流两次所接的水)用带盖试管取水样 20 mL, 加入(1+9)硝酸使水样 pH ≤ 2; 取样总体积为 140 mL, 相对于加入污染液的体积 10 L, 实验前后污染液体积变化可以忽略不计。将水样冷藏保存带回实验室, 经离心、稀释后用原子吸收光谱法(TAS-990 型火焰原子吸收光谱仪, 北京普析通用公司)^[14]测定其中各金属的含量, 具体测定时做 3 个平行样, 结果取平均值。

1.5 数据分析

1.5.1 去除量和去除率

去除量指一定时间内污染液中污染物的减少量, 包括湿地的稀释、泥炭藓吸收、微生物作用、泥炭吸附以及砾石和鹅卵石的吸附等作用的贡献; 去除率指去除量与污染物初始量的比值。在下文中我们把泥炭藓沼泽湿地稀释作用以外的去除作用统称为吸附作用。去除速率表示模拟湿地对污染物去除的快慢程度, 由去除量对时间求导得出。计算公式如下:

$$q_t = (C_0 - C_t)V \quad (1)$$

$$R_t = \frac{q_t}{C_0V} \times 100\% \quad (2)$$

$$v = \frac{dq_t}{dt} \quad (3)$$

式中: q_t 为 t min 时污染物的去除量(mg); R_t 指模拟湿地在 t min 时的去除率; v 指模拟湿地 t min 时的去除速率(mg/min); C_0 为污染液的初始浓度(mg/L); C_t 为 t min 时污染液的浓度(mg/L), V 指污染液体积(L), 这里取 10.0 L。

1.5.2 动力学模型

前期研究曾引入了拟一级动力学模型、修改上限的拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、Elovich 模型、双常数速率模型、抛物线扩散模型等 6 个模型对模拟湿地中污染物的去除过程进行动力学研究, 其中双常数速率模型、修改后的拟一级动力学模型和拟二级动力学模型能较好的描述模拟湿地对污染物的去除过程, 各种模型的公式如下:

双常数速率模型(Model I)^[19]:

$$\ln q_t = a + b \ln t \quad (4)$$

对时间求导后得到的去除速率与时间的关系式:

$$\ln v = \ln \frac{dq_t}{dt} = a + \ln b + (b+1) \ln t \quad (5)$$

修改后的拟一级动力学模型(Model II):

$$q_t = q_e - (q_e - q_0)e^{-k_1 t} \quad (6)$$

线性关系式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - q_0) - k_1 t \quad (7)$$

拟二级动力学模型(Model III)^[6]:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (8)$$

拟二级动力学模型线性关系式:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

式中: q_e 指平衡时的去除量(mg); q_0 指 0 min 时的去除量(mg) (此去除量由模拟湿地的稀释作用引起); a, b 是 Model I 的常数; k_1, k_2 分别为 Model II、Model III 的速率常数, 单位分别为 min^{-1} 、 $\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.3 其他参量

在考查三种动力学模型拟合效果时, 引入参量 RD_{120} 表示各种动力学模型 120 min 时的去除量对实验测定值的偏差程度, 计算公式:

$$RD_{120} = \left| \frac{q'_{120} - q_{120}}{q_{120}} \right| \times 100\% \quad (10)$$

式中: q'_{120} 表示使用动力学模型计算的 120 min 时的去除量; q_{120} 表示实验测定的 120 min 时的去除量。

这里定义 0 min 时污染物的减少量占湿地对污染物去除总量的百分率为模拟湿地稀释作用对净化的贡献率, 计算公式:

$$CRDE = \frac{q_0}{C_0V} \times 100\% \quad (11)$$

2 结果与讨论

2.1 泥炭藓沼泽湿地对不同金属污染物净化能力的比较

一定时间内的去除率是反映湿地净化能力的重要参数, 表 2 列出了不同污染物在 120 min 时的去除率, Metals 表示混合金属污染液。随污染液初始浓度的增加, 模拟湿地的去除率有降低的趋势; 混合金属污染液的平均去除率为 90.06%, 说明模拟湿地对金属离子有很强的去除能力; 综合各个浓度的去除率, 得到泥炭藓沼泽湿地对 4 种金属的去除效果: $Zn < Cd < Cu < Pb$ 。

表 2 金属污染物 120 min 内的去除率

初始浓度 mg/L	PR ₁₂₀ (%)				
	Zn	Pb	Cu	Cd	Metals
20	71.01	99.51	97.95	96.86	91.34
40	85.42	99.39	99.83	97.00	95.41
80	71.97	98.11	98.48	81.44	87.50
160	75.60	96.80	93.92	77.59	85.98
平均值	76.00	98.45	97.55	88.22	90.06

野外模拟实验条件有限,不能保证 4 个实验体系有相等的泥炭含量,泥炭藓含量以及含水量,所以不能得到模拟湿地对污染物的净化效果与初始浓度之间的准确关系,但是可以对同一实验装置内相同初始浓度的四种金属的净化效果进行比较。总体上看,模拟湿地对铅和铜的去除效果均较好,4 个浓度的去除率都在 90%以上,对 40 mg/L 的铜污染液有最高的去除率 99.83%;对镉,低浓度的去除效果较好,分别为 96.86%和 97.00%,但对高浓度的去除效果较差;模拟湿地对锌的去除效果最差,各个浓度的去除率都明显小于其他金属离子。在 2007 年的模拟实验中,我们得到泥炭相对于整个模拟湿地对铜的净化贡献率在 90%以上^[15],泥炭对二价金属离子有很强的吸附作用^[6~8],因此比较模拟湿地对不同二价金属离子的去除作用实际上是比较泥炭对不同金属离子的吸附作用。泥炭对 4 种金属吸附作用的大小顺序为: Pb> Cu> Cd> Zn^[12],与本实验结果

相符合。铅和铜与泥炭的亲合性大于镉和锌,造成锌的去除率最低;有研究表明锌离子的吸附效果随铜离子浓度的增加而减小^[7],且泥炭对于不同金属离子可能存在不同的吸附位^[16],而锌离子没有单独的吸附位,与其他金属离子产生竞争吸附,因此影响其正常的吸附能力;另外,溶液 pH<4.0 时,氢离子的浓度大,与金属阳离子产生竞争吸附^[17],锌离子与泥炭的亲合力最小^[18],受溶液 pH 值的影响最大^[7,12],而模拟湿地体系 pH 为 3~4,这也就限制了模拟湿地对锌离子的净化能力。

2.2 泥炭藓沼泽湿地去除金属污染物的动力学模型比较研究

分别采用双常数速率模型(Eq. 4)和拟二级动力学模型(Eq.9)对实验数据进行线性拟合,用修改后的拟一级动力学模型(Eq. 6)对 5 min 及其之后的实验数据进行非线性拟合,得到各模型的方程、相关系数 R² 值和 RD₁₂₀值列于表 3。

表 3 三种动力学模型的拟合方程
Tab. 3 Fitting Equation of the Three Kinetic Models

金属	初始浓度 (mg/L)	双常数速率模型 $\ln q_t = a + b \ln t$		修改后的拟一级动力学模型 $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - q_0) - k_1 t$		拟二级动力学模型 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	
		R ²	RD ₁₂₀ (%)	R ²	RD ₁₂₀ (%)	R ²	RD ₁₂₀ (%)
Cd	20	$\ln q_t = 4.97 + 6.87 \times 10^{-2} \ln t$ 0.896 4	3.18	$\ln(193.23 - q_t) = 4.06 - 8.80 \times 10^{-2} t$ 0.995 4	0.26	$t/q_t = 7.07 \times 10^{-3} + 5.09 \times 10^{-3} t$ 1	0.25
	40	$\ln q_t = 5.60 + 7.17 \times 10^{-2} \ln t$ 0.964 9	1.92	$\ln(391.07 - q_t) = 4.51 - 1.97 \times 10^{-2} t$ 0.961 5	1.43	$t/q_t = 7.67 \times 10^{-3} + 2.57 \times 10^{-3} t$ 0.998 0	2.15
	80	$\ln q_t = 5.48 + 2.12 \times 10^{-1} \ln t$ 0.983 4	1.42	$\ln(655.59 - q_t) = 5.89 - 2.82 \times 10^{-2} t$ 0.991 3	1.28	$t/q_t = 1.24 \times 10^{-2} + 1.46 \times 10^{-3} t$ 0.997 1	1.83
	160	$\ln q_t = 5.92 + 2.61 \times 10^{-1} \ln t$ 0.944 7	4.22	$\ln(126.963 - q_t) = 6.65 - 2.87 \times 10^{-2} t$ 0.999 4	0.29	$t/q_t = 7.94 \times 10^{-2} + 7.42 \times 10^{-4} t$ 0.996 9	0.36
Cu	20	$\ln q_t = 5.16 + 3.76 \times 10^{-2} \ln t$ 0.923 7	6.24	$\ln(197.22 - q_t) = 3.50 - 1.72 \times 10^{-1} t$ 0.983 7	0.67	$t/q_t = 5.08 \times 10^{-4} + 5.08 \times 10^{-3} t$ 0.999 9	0.40
	40	$\ln q_t = 5.83 + 3.37 \times 10^{-2} \ln t$ 0.935 7	0.25	$\ln(395.27 - q_t) = 3.95 - 6.19 \times 10^{-2} t$ 0.964 4	1.02	$t/q_t = 2.39 \times 10^{-3} + 2.50 \times 10^{-3} t$ 0.999 8	0.62
	80	$\ln q_t = 5.84 + 1.83 \times 10^{-1} \ln t$ 0.955 7	4.91	$\ln(773.66 - q_t) = 6.06 - 5.27 \times 10^{-2} t$ 0.992 1	1.90	$t/q_t = 6.71 \times 10^{-3} + 1.22 \times 10^{-3} t$ 0.999 7	0.52
	160	$\ln q_t = 6.13 + 2.47 \times 10^{-1} \ln t$ 0.966 7	0.00	$\ln(1726.52 - q_t) = 7.00 - 1.46 \times 10^{-2} t$ 0.983 9	2.17	$t/q_t = 6.06 \times 10^{-3} + 6.24 \times 10^{-4} t$ 0.985 5	1.28
Pb	20	$\ln q_t = 5.22 + 1.69 \times 10^{-2} \ln t$ 0.751 6	0.70	$\ln(198.63 - q_t) = 3.39 - 1.86 \times 10^{-1} t$ 0.997 2	0.20	$t/q_t = 1.30 \times 10^{-3} + 5.01 \times 10^{-3} t$ 1	0.07
	40	$\ln q_t = 5.89 + 2.20 \times 10^{-2} \ln t$ 0.941 9	0.90	$\ln(397.94 - q_t) = 3.56 - 6.26 \times 10^{-2} t$ 0.999 6	0.09	$t/q_t = 1.17 \times 10^{-3} + 2.50 \times 10^{-3} t$ 1	0.22
	80	$\ln q_t = 6.26 + 8.93 \times 10^{-2} \ln t$ 0.951 1	2.65	$\ln(778.48 - q_t) = 5.52 - 6.11 \times 10^{-2} t$ 0.996 6	0.84	$t/q_t = 2.87 \times 10^{-3} + 1.25 \times 10^{-3} t$ 0.999 9	0.01
	160	$\ln q_t = 6.93 + 9.06 \times 10^{-2} \ln t$ 0.988 5	1.55	$\ln(1551.19 - q_t) = 6.12 - 3.72 \times 10^{-2} t$ 0.999 7	0.19	$t/q_t = 1.86 \times 10^{-3} + 6.32 \times 10^{-4} t$ 0.999 7	0.31
Zn	20	$\ln q_t = 4.34 + 1.34 \times 10^{-1} \ln t$ 0.965 1	2.75	$\ln(142.76 - q_t) = 4.08 - 4.18 \times 10^{-2} t$ 0.997 0	0.25	$t/q_t = 4.29 \times 10^{-2} + 6.71 \times 10^{-3} t$ 0.997 0	0.25
	40	$\ln q_t = 5.29 + 1.14 \times 10^{-1} \ln t$ 0.812 8	0.18	$\ln(386.14 - q_t) = 5.02 - 1.22 \times 10^{-2} t$ 0.906 9	2.76	$t/q_t = 1.37 \times 10^{-2} + 2.81 \times 10^{-3} t$ 0.992 8	0.08
	80	$\ln q_t = 5.44 + 1.92 \times 10^{-1} \ln t$ 0.968 2	0.14	$\ln(583.74 - q_t) = 5.70 - 2.50 \times 10^{-2} t$ 0.980 6	1.21	$t/q_t = 1.32 \times 10^{-2} + 1.66 \times 10^{-3} t$ 0.996 5	1.87
	160	$\ln q_t = 6.01 + 2.34 \times 10^{-1} \ln t$ 0.993 1	3.34	$\ln(1249.96 - q_t) = 6.62 - 2.64 \times 10^{-2} t$ 0.995 6	0.72	$t/q_t = 8.23 \times 10^{-3} + 7.60 \times 10^{-4} t$ 0.996 0	0.25
平均值		0.934 0	2.15	0.984 1	0.96	0.997 1	0.66

图 2 表示模拟湿地对不同浓度金属污染物的去除量随时间的变化图, 图中点为实验数据, 线为 3 个动力学模型的拟合曲线。评价动力学模型与实验数据的拟合效果时, 除了比较拟合方程的相关系数 (R^2) 外, 还引入了去除量在 120 min 时的拟合方程计算值对实验测定值的相对偏差 (RD_{120}) 这个指标。一般情况下, R^2 越接近 1、 RD_{120} 越接近 0, 拟合效果越好。对于双常数速率模型 $R^2=0.7516 \sim 0.9931$, 大多数在 0.92 ~ 0.98 之间, $RD_{120}=0 \sim 6.24\%$, 平

均值 2.15%; 对于修改后的拟一级动力学模型, $R^2=0.9069 \sim 0.9999$, 大部分都大于 0.98, $RD_{120}=0.09 \sim 2.76\%$, 平均值 0.96%; 而对于拟二级动力学模型, $R^2=0.9855 \sim 1$, 绝大部分在 0.99 以上, $RD_{120}=0.01 \sim 2.15\%$, 平均值 0.66%。由此可见拟二级动力学模型的拟合效果最佳, 修改后的拟一级动力学模型次之, 双常数速率模型的拟合效果不太理想, 这与 2007 年的研究相符^[15]。

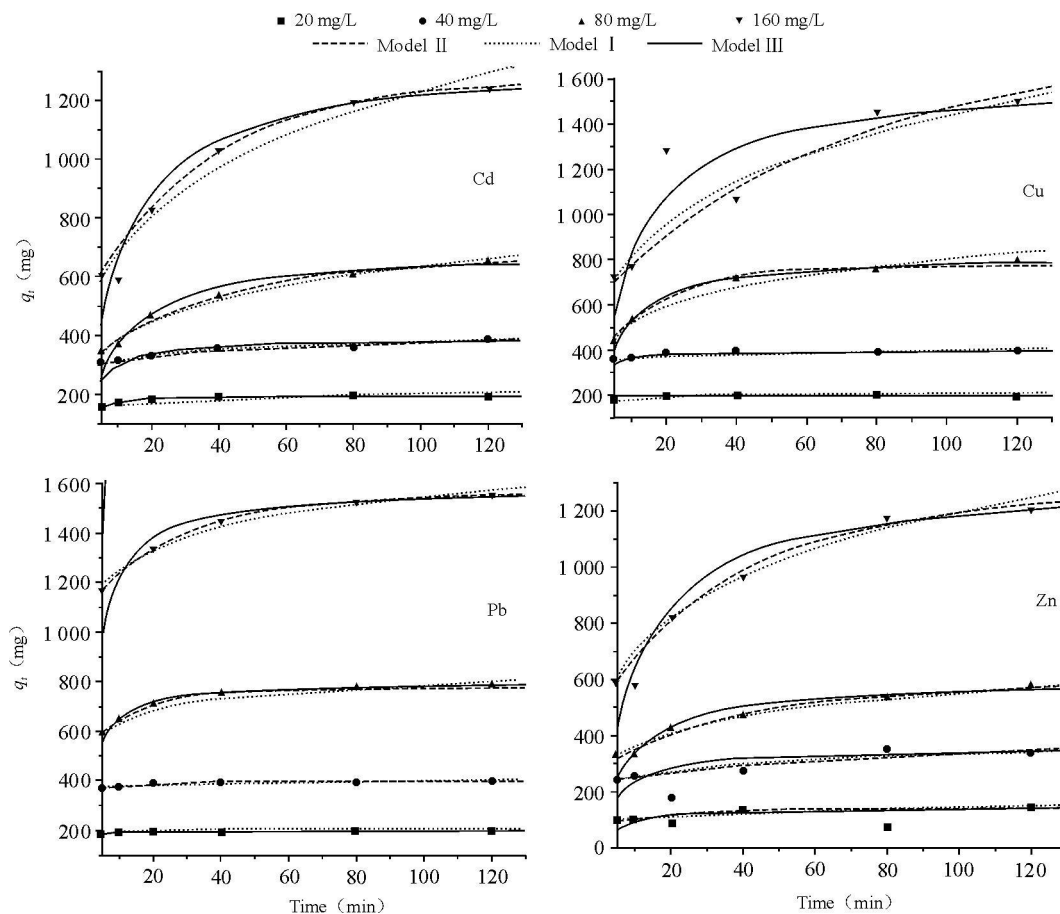


图 2 三个动力学模型的拟合图

Fig. 2 Fitting Chart of the Three Kinetic Models

2.3 泥炭藓沼泽湿地对不同金属去除速率的比较

去除量 q_t 对实验时间 t 求导得到模拟湿地对金属离子的去除速率 (Eq. 3), 求双常数速率模型的拟合方程 (Eq. 4) 中去除量对时间的导数, 得到去除速率与时间的线性关系式 (Eq. 5), 可以表示出模拟湿地对金属离子任一时刻的去除速率的对数与时间对数的关系 (图 3)。可以看出, 模拟湿地对金属的去除速率随时间的增加而减小, 直线的斜率表示去除速率对数值的减小率, 随初始浓度的增加略有减小。直线与 y 轴的截距表示 $\ln T=0$, 即 $t=1$ min 时

的去除速率的对数值, 随初始浓度的增加而增大; 直线与 x 轴的截距表示 $\ln v=0$, 即 $v=1$ mg/min 时的去除时间的对数值, 也随初始浓度的增加而增大。随着去除时间的增加, 去除速率逐渐减小, 表明净化过程趋于平衡。由图 3 可知, 当去除速率达到同一个无限小的值时, 高初始浓度的污染液所需的时间更长, 即低浓度的污染物先于高浓度的污染物达到平衡。比较图 3 中不同金属的直线与 x 轴的截距可以看出, 在各个浓度下模拟湿地对铅的净化平衡时间最短, 其次为铜, 低初始浓度 (20 mg/L 和 40 mg/L)

时表现尤为明显。

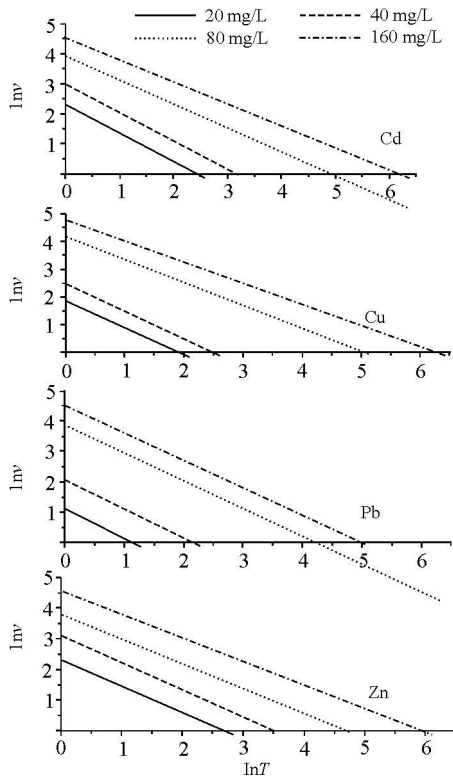


图 3 去除速率的对数($\ln v$)与时间对数的关系($\ln T$)

Fig. 3 Relationship Between the Logarithm of Removal Rate($\ln v$) and the Logarithm of Time($\ln T$)

2.4 泥炭藓沼泽湿地的稀释功能在金属污染物净化中的作用

泥炭藓沼泽湿地的含水量很大,决定了模拟湿地净化功能由稀释作用和吸附作用组成。以金属锌为例,污染液初始浓度由低到高在 0 min 时的锌含量分别为初始浓度的 46.13%, 63.19%, 44.59%, 60.61%, 说明锌污染物加入到模拟湿地的瞬间就减少了一半左右。由于泥炭对其他 3 种金属的净化能力都强于锌,结果对于其他金属减少量更大,如对铅,这个值在初始浓度由低到高时分别为 4.15%, 24.76%, 20.06%, 28.41%。

稀释作用不可能在瞬间完成,且稀释过程也伴随着吸附作用,由此假定稀释作用在 0~5 min 内完成,即 5 min 后只考虑吸附作用,那么用修改后的拟一级动力学模型(Eq. 6)对 5 min 及其之后的实验数据进行非线性拟合,得到该模型的拟合方程(Eq. 7),见表 3,其中 q_0 的实际意义是模拟湿地的稀释作用对净化的贡献量。

利用 Eq. 11 可计算出泥炭藓沼泽湿地稀释作用对不同金属污染物的净化贡献率(图 4),可以看

出稀释功能在泥炭藓沼泽湿地去除金属污染物的过程中起重要作用。理论上,只要模拟实验体系的含水量相同,各种金属不同浓度下的稀释贡献率都应该相等,但是由于这个数值是由吸附的数据进行拟合后推出,因此泥炭对金属吸附作用的大小会影响到稀释贡献率的大小,吸附作用越大,表现出的稀释贡献率就越小。总体上看高浓度的稀释贡献率低于低浓度,说明模拟湿地在前 5 min 对高浓度金属污染物的吸附作用比低浓度大;初始浓度为 40 mg/L 的稀释贡献率最大,可以解释为此浓度的实验体系中含水量高于其他体系。同一初始浓度下的四种金属,稀释贡献率的大小关系为 $Pb > Cu > Cd > Zn$,从另一方面说明泥炭对不同金属离子具有不同的吸附能力和初始吸附速率,其中对铅的吸附能力最好。

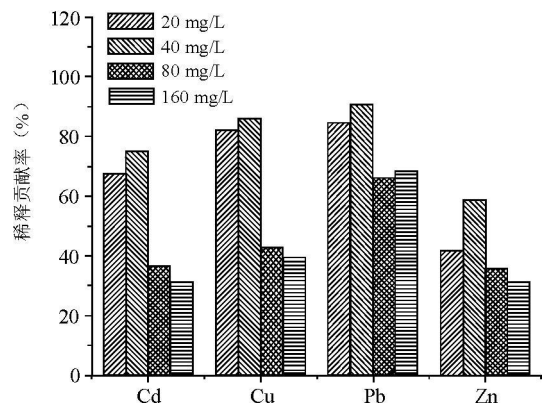


图 4 模拟湿地稀释作用对净化的贡献率

Fig. 4 Contribution Ratio of Dilution Effects to the Purification of the Simulated Wetland

大九湖泥炭藓沼泽湿地的净化功能是泥炭藓沼泽湿地化学、物理和生物等众多因素共同作用的结果。湿地由基质部分和生物体部分组成,基质部分有土壤层(无机质和有机腐殖层)、泥炭层、砾石层等;生物部分有泥炭藓的叶片、根(存活根和腐根)、微生物等。对金属的去除主要是泥炭的吸附作用^[15],也包括泥炭藓叶片和根的富集吸收以及土壤有机腐殖质的络合作用等。当外来金属污染物进入泥炭藓沼泽湿地时,由于泥炭藓沼泽湿地强大的稀释功能和泥炭的吸附作用使污染物的浓度迅速降低,这种作用在污染物浓度较低时表现更为明显,在这之后,湿地的基质部分和生物体部分主要通过吸附作用以相对缓慢的速度将污染物固定。

3 结论

泥炭藓沼泽湿地对四种金属都有很强的净化能

力,对金属铅和铜的净化能力大于金属镉和锌;泥炭藓沼泽湿地对低浓度污染物的去除效果更好,达到平衡的时间也小于高浓度污染物;去除速率随实验时间的增加而减小,随初始浓度的增加而增大;泥炭藓沼泽湿地稀释功能在污染物去除过程中有重要作用。

3个动力学模型都能很好的描述去除量随时间的变化情况,利用双常数速率模型,可以得到去除速率与实验时间的关系;拟二级动力学模型的拟合效果最佳;修改后的拟一级动力学模型能够定量的表示模拟湿地对污染物的稀释作用。

20世纪50年代以来人们疏挖落水口,扩大大九湖湿地的泄水能力,对湿地内天然河道裁弯取直,造成该地区水文环境剧变,湿地退化^[20];而大九湖乡政府允许外商开垦沼泽地作为高山无公害蔬菜种植基地,使湿地面积大幅度减少^[3],严重破坏了泥炭藓沼泽湿地的生态功能,同时农业面源污染的引入,将会影响作为南水北调中线工程水源地的水质。本文研究表明泥炭藓沼泽湿地对外来的污染物质有很强的净化作用,对于保护水源地水质意义重大,因此亟需采取措施遏制垦殖的进一步扩大并且尽可能的保护和修复大九湖泥炭藓沼泽湿地。

参考文献:

[1] 陈宜瑜,吕宪国.湿地功能与湿地科学的研究方向[J].湿地科学,2003,9(1):7~11.

[2] 何报寅.神农架大九湖泥炭的环境变化记录[M].武汉:中国地质大学出版社,2007:21~26.

[3] 余璟,王学雷,吴宜进,等.神农架大九湖景观格局变化与湿地生态恢复对策[J].华中农业大学学报,2008,27(1):122~126.

[4] BABEL S, KURNIAWAN T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water; a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97(1~3): 219~243.

[5] BAILEY S E, OLIN T J, BRICKER R M, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals [J]. Water Research, 1999, 33(11): 2469~2479.

[6] HO Y S, MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. Water Research, 2000, 34(3): 735~742.

[7] RINGQVIST L, OBORN L. Copper and zinc adsorption onto poorly humified Sphagnum and Carex peat [J]. Water Re-

search, 2002, 36(9): 2233~2242.

[8] ROCK C A, FIOLA J M, GREER T F, et al. Potential of Sphagnum peat to remove metals from landfill leachate [J]. Journal of the New England Water Pollution Control Association, 1985, 19(1): 32~47.

[9] 尹发能,王学雷,余璟.大九湖土地利用变化及其对湿地生态环境的影响研究[J].华中师范大学学报(自然科学版),2007,41(1):148~151.

[10] GLENN A J, FLANAGAN L B, SYED K H, et al. Comparison of net ecosystem CO₂ exchange in two peatlands in western Canada with contrasting dominant vegetation, Sphagnum and Carex [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2006, 140(1~4): 115~135.

[11] KIVIMAKI S K, YLIPETAYS M, TUITILA E S. Carbon sink function of sedge and Sphagnum patches in a restored cut-away peatland; increased functional diversity leads to higher production [J]. Journal of Applied Ecology, 2008, 45(3): 921~929.

[12] KALMYKOVA Y, STROMVALL A M, STEENARI B M. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 885~891.

[13] HO Y S, WASE D A J, FORSTER C F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat [J]. Environmental Technology, 1996, 17(1): 71~77.

[14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境出版社,2002:246~248,324~326.

[15] 胡鸿兴,何伟,刘巧玲,等.大九湖泥炭藓湿地对磷、铜污染物净化作用的模拟研究[J].长江流域资源与环境,2008,17(6):920~926.

[16] SPRYNSKY M, BUSZEWSKI B, TERZYK A P, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304(1): 21~28.

[17] ZHU S J, HOU H B, XUE Y J. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite [J]. Applied Clay Science, 2008, 40(1~4): 171~178.

[18] CHEN X H, GOSSETT T, THEVENOY D R. Batch copper ion binding and exchange properties of peat [J]. Water Research, 1990, 24(12): 1463~1471.

[19] 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.

[20] 杜耘,蔡述明,王学雷,等.神农架大九湖高山湿地环境背景与生态恢复[J].长江流域资源与环境,2008,17(6):915~919.

ON THE PURIFICATION EFFECTS OF THE SPHAGNUM WETLAND ON Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) IN DAJIUHU BASIN OF SHENNONGJIA MOUNTAINS

HU Hong-xing, ZHANG Yan-yan, HE Wei, TIAN Rong, ZHONG Xin, HAN Shi-song, LI Si-si
WANG Jun-jie, CHEN Wen-fang, YANG Yang, CHEN Chi, DENG Han, WEN Ying
CUI Ya-ting, LI Qian, WANG Xuan, PENG Jing-jing, GAO Xin, TANG Yi
(Ecological Expedition Team to Shennongjia and the Yangtze River Basin, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In the July of the year 2008, the purification effects of the sphagnum wetland in Dajiuhu basin of Shennongjia mountains on metal ions Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) were studied using simulated wetland on the basis of the research in August, 2007. The results indicate that the removal capacity of the sphagnum wetland was obvious for all the contaminant. In two hours, the removal effect decreased in the order: Pb > Cu > Cd > Zn. The removal rate at any time point increased with the augment of the initial concentration for all the metals. It takes longer time to reach equilibrium for the polluted solution with higher initial concentration. The dilution effect of the sphagnum wetland played an important role in the purification process. The relationship between removal rate and experiment time can be obtained by the two-constant rate model. Both of the modified pseudo-first kinetic model and the pseudo-second kinetic model fitted the experimental data well, but the latter has a better fitness. The contribution ratio of dilution to the removal effect can be calculated using the modified pseudo-first kinetic model. The article provided scientific basis for evaluating the purification value of the sphagnum wetland, and for protecting and using it reasonably in the future.

Key words: Dajiuhu basin of Shennongjia mountains; sphagnum wetland; simulation test; purification; kinetic model