

杨艳琴, 王莉霞, 张宏忠, 等. 盐碱化土壤对铅的吸附特性[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(5): 1031-1036.

doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.05.014

盐碱化土壤对铅的吸附特性

杨艳琴^{1,2}, 王莉霞³, 张宏忠^{1,2}, 赵继红^{1,2}

(1. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 河南 郑州 450002; 2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002; 3. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012)

摘要: 为进一步明确盐碱土对重金属的吸附累积规律, 本研究以盐碱化土壤为研究对象, 探讨不同盐碱化程度土壤对重金属铅的吸附行为, 以及施用水稻秸秆、堆肥后盐碱化土壤对铅的吸附特征变化。结果表明: 施用水稻秸秆、堆肥前后的盐碱化土壤样品, 对铅的等温吸附曲线更符合 Freundlich 方程, 且决定系数均大于 0.9; 盐碱化土壤对铅有较强的吸附能力, 其强弱顺序为: 轻度盐碱化土壤 > 重度盐碱化土壤 > 中度盐碱化土壤; 在盐碱化土壤中施用一定量水稻秸秆能促进其对铅的吸附, 而施用一定量污泥堆肥能抑制盐碱化土壤对铅的吸附。

关键词: 盐碱化土壤; 铅; 吸附特性; 秸秆; 堆肥

中图分类号: S156.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2015)05-1031-06

Adsorption of lead by saline-sodic soil

YANG Yan-qin^{1,2}, WANG Li-xia³, ZHANG Hong-zhong^{1,2}, ZHAO Ji-hong^{1,2}

(1. Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou 450002, China; 2. Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China; 3. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China)

Abstract: The adsorption of lead in the different saline-sodic soils (SSS) and its changes caused by adding rice straw or compost were studied. The results showed that the adsorption isotherms of lead in saline-sodic soil before and after the addition of rice straw or compost fitted well with the Freundlich equation with correlation coefficients above 0.9. The strongest adsorption of lead was found in mild saline-sodic soil and the weakest, in moderate saline-sodic soil. Rice straw addition in the SSS samples increased the adsorption of lead, whereas compost addition brought the contrary results.

Key words: saline-sodic soil; lead; adsorption; rice straw; compost

收稿日期: 2015-03-06

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题 (2012ZX07204-001); 河南省重大公益招标项目 (101100910300)

作者简介: 杨艳琴 (1979-), 女, 河南焦作人, 硕士, 讲师, 主要从事固体废弃物资源化研究。(Tel) 15138679561; (E-mail) yangyanqin2002@163.com

通讯作者: 赵继红, (E-mail) zhjh@zzuli.edu.cn

重金属的人为释放及其对生态系统健康的影响已受到国际社会的普遍关注^[1-4]。自上世纪 60 年代以来, 松花江沿岸水土污染曾达到十分严重的程度^[5], 据报道近年来松花江部分江段底泥中铅含量仍然高于当地背景值^[6]。为配合当地粮食增产计划, 松嫩平原西部大规模盐碱地将被开发利用, 但在利用过程中灌溉、施肥是否会带来土壤重金属的累积问题, 是目前关注的焦点。

盐碱地土壤具有特殊的理化特性,土壤偏碱性,含有的 NaHCO_3 较多^[7],但针对盐碱化土壤对重金属累积规律的研究并不多见。本研究以盐碱土为研究对象,通过室内模拟试验,探讨不同盐碱化程度土壤施用稻秆、污泥堆肥改良剂前后对重金属铅的吸附行为,旨在揭示重金属铅在盐碱地土壤中的累积规律和施用稻秆、堆肥后土壤吸附铅的变化规律,对实现生态脆弱区土地利用、粮食安全有重要意义,也将为盐碱化土壤的铅污染调控和修复提供科学依据。

表 1 盐碱土壤理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of saline-sodic soil

土壤类型	pH	有机质 (g/kg)	速效氮 (g/kg)	总磷 (mg/g)	铅 (mg/kg)	电导率 (ds/m)	含盐量 (%)
轻度盐碱化土壤	7.95	12.19	0.441	5.65	2.5	1.46	2.33
中度盐碱化土壤	8.37	11.94	1.253	5.26	4.4	1.92	3.56
重度盐碱化土壤	9.68	7.83	0.227	4.56	7.8	2.57	5.34

试验中所用水稻秸秆取自大安盐碱地试验站附近农田,附近生活污水处理厂污泥经过堆肥腐熟后取样备用,样品经自然风干破碎后过 2 mm 筛备用。在 3 种盐碱化土壤样品中,分别按照完全还田量(2.08 g/kg)添加水稻秸秆,按堆肥推荐使用量(7.5 t/hm²)添加堆肥,共得到 6 种类型土壤样品:轻度盐碱化土壤与水稻秸秆混合样品、轻度盐碱化土壤与堆肥混合

1 材料与方法

1.1 土样采集和处理

土壤样品采集地点位于吉林省大安市的中国科学院大安盐碱地生态试验站,采样深度 20 ~ 40 cm,按照轻度盐碱化土壤、中度盐碱化土壤和重度盐碱化土壤进行分类,土样经自然风干破碎后过 2 mm 筛,装塑料袋保存备用。试验用土壤基本理化性质见表 1。

样品、中度盐碱化土壤与水稻秸秆混合样品、中度盐碱化土壤与堆肥混合样品、重度盐碱化土壤与水稻秸秆混合样品、重度盐碱化土壤与堆肥混合样品。水稻秸秆、堆肥与土壤混合均匀后,添加蒸馏水至田间最大持水量,放置于室温下培养 10 个月,到期风干后取部分土壤磨碎过 10 目筛,放入密封塑料袋中备用。不同处理的样品基本性质见表 2。

表 2 经水稻秸秆、堆肥处理后样品理化性质

Table 2 The physical and chemical properties of the saline-sodic soil added with rice-straw or compost

处理	pH	有机质 (g/kg)	速效氮 (g/kg)	总磷 (mg/g)	铅 (mg/kg)
轻度盐碱化土壤+水稻秸秆	8.3	20.68	1.261	7.39	5.4
轻度盐碱化土壤+堆肥	6.9	19.97	2.337	15.45	3.6
中度盐碱化土壤+水稻秸秆	8.3	20.46	0.862	6.87	4.1
中度盐碱化土壤+堆肥	7.4	24.36	2.570	15.76	6.8
重度盐碱化土壤+水稻秸秆	9.5	17.30	0.913	6.41	4.7
重度盐碱化土壤+堆肥	8.2	18.31	1.257	16.43	7.2

1.2 重金属铅的等温吸附试验

分别称取 0.6 g 左右样品放入 50 ml 离心管中,以 0.01 mol/L NaNO_3 溶液为介质,加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,使溶液中 Pb^{2+} 含量分别为 0 mol/L、5 mol/L、10 mol/L、20 mol/L、40 mol/L、80 mol/L、150 mol/L 和

200 mol/L,溶液总体积为 30 ml。在室温(25 ℃)下用恒温振荡器振荡 24 h 后离心(3 000 r/min)过滤,滤液中铅浓度用原子吸收分光光度计(EL07043605)测定,每个样品同时做 3 个平行样品取平均值。土壤对铅的吸附量 q_e (mg/kg) 以吸附前后溶液中铅浓度差

计算,并以平衡浓度 C_e (mol/L) 和吸附量 q_e 数据绘制等温吸附曲线,用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对数据进行线性拟合。

1.3 主要测定方法

样品中铅含量采用微波消解-原子吸收分光光度法测定,吸附平衡液中铅含量采用原子吸收分光光度法测定,样品有机质含量测定采用重铬酸钾容量法(外加加热法),土壤速效氮含量测定采用半微量开式法,土壤全磷含量测定方法为 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消煮-钼锑钨分光光度法^[8]。

2 结果与分析

2.1 盐碱化土壤对重金属铅的吸附模型

在土壤吸附特性研究中, Langmuir 等温吸附曲线和 Freundlich 等温吸附曲线是目前应用最广泛的 2 种吸附模型^[9]。按照 2 种方式对所得数据进行拟合,拟合结果见表 3。由表 3 可知,轻度盐碱化土壤、中度盐碱化土壤和重度盐碱化土壤对铅的等温吸附曲线,用 Freundlich 方程拟合后,决定系数分别为 0.948、0.941 和 0.936,经过秸秆、堆肥处理后的土壤样品对铅的等温吸附曲线用 Freundlich 方程拟合后,决定系数也均大于 0.9;而用 Langmuir 模型拟合后只有少数土壤决定系数大于 0.9,多数样品拟合效果不如 Freundlich 方程。因此施用水稻秸秆、堆肥前后的盐碱土壤对铅的等温吸附曲线更符合 Freundlich 方程。

2.2 不同盐碱化土壤对铅的吸附能力对比

由图 1 可知,当加入铅浓度为 20 mol/L 时,轻度、重度和中度盐碱化土壤对铅的吸附量分别为 959.8 mg/kg、884.7 mg/kg、591.4 mg/kg;当加入铅浓度为 150 mol/L 时,轻度、重度和中度盐碱化土壤对铅的吸附量分别为 7 466.9 mg/kg、6 858.8 mg/kg 和 4 435.6 mg/kg,可见随着添加铅浓度的增大,盐碱化土壤对铅吸附量均逐渐增大,在试验浓度范围内,吸附量达到稳定的趋势并不明显,且随着盐碱化程度升高,吸附铅的能力下降。pH 值是影响土壤重金属吸附速率的重要因素^[10],在高 pH 值环境中,重金属更趋向于发生络合反应从而增加其可迁移性^[11],也有研究者认为碱性土壤对铅的吸附量普遍高于酸性土壤^[12],而盐碱地土壤碱度较高,pH 值在 7.95 到 9.68 之间,因此在试验浓度范围内,盐碱化土壤对铅有较强的吸附能力。

表 3 样品对 Pb^{2+} 等温吸附曲线的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters in Langmuir and Freundlich models for lead adsorption by different soil samples

样品类型	R^2	
	Langmuir	Freundlich
轻度盐碱化土壤	0.923	0.948
中度盐碱化土壤	0.898	0.941
重度盐碱化土壤	0.855	0.936
轻度盐碱化土壤+水稻秸秆	0.958	0.909
轻度盐碱化土壤+堆肥	0.831	0.920
中度盐碱化土壤+水稻秸秆	0.894	0.916
中度盐碱化土壤+堆肥	0.824	0.930
重度盐碱化土壤+水稻秸秆	0.795	0.903
重度盐碱化土壤+堆肥	0.732	0.958

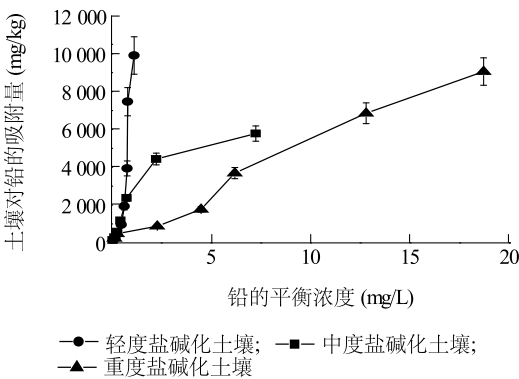


图 1 盐碱化土壤对铅的等温吸附平衡
Fig.1 Adsorption isotherm of Pb^{2+} by different soils

随着盐碱化程度提高,土壤样品中有机质含量逐渐降低,由 12.19 g/kg 下降到 7.83 g/kg。有机质对土壤中重金属离子的累积影响较为复杂,研究发现有机质中的极性基团(羧基、酚羟基、羰基、氨基和甲氧基等)可以通过离子交换吸附、络合吸附、专性吸附等形式增加对重金属的吸附,或与重金属形成稳定的结合物,降低水溶性重金属浓度^[13-16]。因此有机质含量下降导致中度盐碱化土壤对铅的吸附能力低于轻度盐碱化土壤^[17];但随着土壤碱性增大,重度盐碱化土壤对铅的吸附量较中度盐碱化土壤又有回升,这可能是土壤 pH 值、电导率、含盐量

和有机质含量变化共同作用的结果。因此在加入相同铅浓度的情况下,轻度盐碱化土壤对铅的吸附能力最强,重度盐碱化土壤次之,中度盐碱化土壤最弱。

2.3 施用水稻秸秆对盐碱土吸附铅的影响

盐碱化土壤经过施用水稻秸秆处理后,不同土壤样品对铅的吸附平衡曲线对比见图 2。在添加铅浓度为 40 mol/L 时,轻度盐碱化土壤对铅的吸附量为 1 936.0 mg/kg,施用水稻秸秆后样品对铅的吸附量为 1 957.3 mg/kg;中度盐碱化土壤对铅的吸附量为 1 186.9 mg/kg,施用水稻秸秆处理后样品对铅的吸附量为 1 979.4 mg/kg;重度盐碱化土壤对铅的吸附量为 1 774.1 mg/kg,施用水稻秸秆处理后样品对铅的吸附量为 1 952.6 mg/kg。除铅添加浓度大于 150 mol/L,施用水稻秸秆处理后的轻度盐碱化土壤对铅的吸附量稍有下降外,施用水稻秸秆后盐碱土壤对铅的吸附量均有所提高;其中以中度盐碱化土壤施用水稻秸秆后对铅的吸附量提高幅度最大,重度盐碱化土壤施用水稻秸秆后对铅的吸附量提高幅度次之,轻度盐碱化土壤施用水稻秸秆后对铅的吸附量变化程度最小。

综上所述,水稻秸秆处理能使盐碱化土壤对铅的吸附能力提高(当铅浓度较高时的轻度盐碱化土壤除外),其提高幅度大小顺序为中度盐碱化土壤>重度盐碱化土壤>轻度盐碱化土壤。Jiang 等^[18]指出秸秆还田会导致土壤中游离态有机质含量增多。也有研究结果表明水稻秸秆还田能提高土壤中锌的有效性^[19],盐碱土壤中添加水稻秸秆能增加土壤有机质和养分含量(表 2),改变土壤腐殖质组成及特性,而中度和重度盐碱化土壤自身含有的有机质较少,因此经过施用水稻秸秆处理后,对土壤环境影响较大,吸附量变化幅度较大。

水稻秸秆是盐碱地常用的土壤改良剂^[20-22],研究认为在盐碱土中施用水稻秸秆,能增加土壤中氮、磷和有机质含量,降低土壤的 pH 值,对农作物产量提高和土地改良起到一定积极作用,但是施用水稻秸秆对重金属吸附行为的影响有待于进一步的研究。

2.4 施用堆肥对盐碱土吸附铅的影响

盐碱化土壤经过施用堆肥处理后,不同样品对铅的吸附平衡曲线对比见图 3。在添加 Pb^{2+} 浓度为 40 mol/L 时,轻度盐碱化土壤施用堆肥前后对铅的

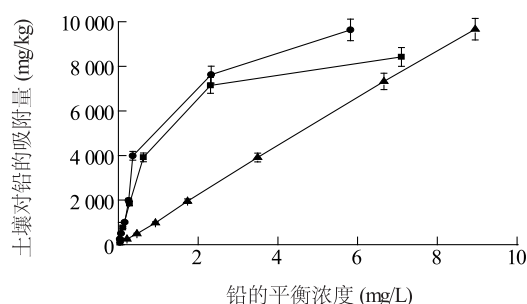


图 2 施用水稻秸秆对盐碱化土壤吸附铅的影响
Fig. 2 Adsorption isotherm of Pb^{2+} in different soils added with straw rice

图 2 施用水稻秸秆对盐碱化土壤吸附铅的影响

Fig. 2 Adsorption isotherm of Pb^{2+} in different soils added with straw rice

吸附量分别为 1 936.0 mg/kg 和 1 302.6 mg/kg,中度盐碱化土壤施用堆肥前后对铅的吸附量为 1 186.9 mg/kg 和 1 047.9 mg/kg;重度盐碱化土壤施用堆肥前后对铅的吸附量为 1 174.1 mg/kg 和 1 150.5 mg/kg,施用堆肥后土壤对铅的吸附能力均有所降低,轻度盐碱化土壤、中度盐碱化土壤和重度盐碱化土壤对铅的吸附量降低的幅度分别为 32.7%、11.7% 和 2.0%;当添加 Pb^{2+} 浓度为 150 mol/L 时,轻度盐碱化土壤施用堆肥前后对铅的吸附量分别为 7 466.9 mg/kg 和 6 491.4 mg/kg,中度盐碱化土壤施用堆肥前后对铅的吸附量分别为 4 435.6 mg/kg 和 4 221.3 mg/kg,重度盐碱化土壤施用堆肥前后对铅的吸附量分别为 6 858.8 mg/kg 和 3 741.7 mg/kg,轻度盐碱化土壤、中度盐碱化土壤和重度盐碱化土壤施用堆肥后对铅的吸附量降低的幅度分别为 13.7%、4.8% 和 45.4%;其他铅浓度下,不同盐碱化土壤施用堆肥后对铅的吸附量也有不同的程度的降低。

可见盐碱化土壤施用堆肥后对铅的吸附影响是明显的,堆肥处理能使盐碱化土壤对铅的吸附能力下降,但不同盐碱化程度的土壤吸附量下降幅度与添加重金属浓度有关;在添加铅浓度较低时,轻度盐碱化土壤施用堆肥后对铅的吸附量降低幅度最大,当添加铅浓度较高时,重度盐碱化土壤施用堆肥后对铅的吸附量降低幅度最大。堆肥处理能使盐碱化土壤对铅的吸附能力下降,但不同盐碱化程度的土壤施用堆肥后吸附量下降幅度可能和添加重金属浓度有关。

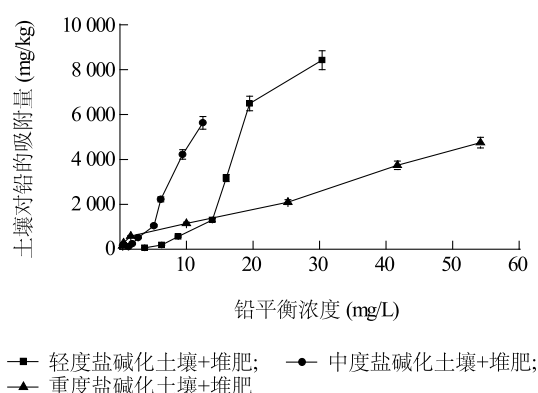


图3 施用堆肥对盐碱化土壤吸附铅的影响

Fig. 3 Adsorption isotherm of Pb^{2+} in different soils added with compost

在盐碱土中施用堆肥,能使土壤有机质含量增加,土壤处于弱碱性状态,一些学者认为施用有机肥是固定土壤重金属的一种途径,将其推荐为一种控制改良土壤重金属污染的措施^[23]。也有研究发现有机质中的 DOM 可以抑制 Cd 的吸附,通过施用有机肥来固定土壤中的 Cd 并达到治理重金属污染土壤的观点值得商榷^[24]。在本试验条件下,施用堆肥能抑制盐碱化土壤对铅的吸附。但是施用堆肥对土壤吸附重金属的影响方向尚无定论,可能与土壤类型、有机质含量、重金属种类有关,同时要慎重考虑由堆肥带来的其他风险(如污泥中重金属含量可能较高),因此以污泥堆肥做为盐碱土改良剂还需要进行长期定位试验。

3 讨论

本试验主要研究了不同盐碱化程度土壤对重金属铅的吸附行为和施用水稻秸秆、堆肥后盐碱土对铅的吸附特征变化,结果表明:施用水稻秸秆、堆肥前后的盐碱化土壤样品对铅的等温吸附曲线更符合 Freundlich 方程,且决定系数均大于 0.9;在试验浓度范围内,盐碱化土壤对铅有较强的吸附能力;在加入 Pb^{2+} 浓度相同的情况下,轻度盐碱化土壤对铅的吸附能力最强,重度盐碱化土壤次之,中度盐碱化土壤对铅的吸附能力最弱。

水稻秸秆、堆肥做为肥料施用到盐碱土后,对土壤吸附重金属过程影响较大,但作用方向有所不同:在盐碱化土壤中施用水稻秸秆能促进其对铅的吸附能力,不同盐碱化土壤施用水稻秸秆后对铅的吸附

量提高幅度大小顺序为中度盐碱化土壤>重度盐碱化土壤>轻度盐碱化土壤;施用堆肥能抑制盐碱化土壤对铅的吸附,但不同盐碱化程度的土壤施用堆肥后对铅的吸附量下降幅度与添加重金属浓度密切相关。水稻秸秆和堆肥施用后土壤吸附重金属特征的变化,是盐碱化土壤改良过程中值得关注的问题之一。

参考文献:

- [1] 李韵诗,冯冲凌,吴晓芙,等. 重金属污染土壤植物修复中的微生物功能研究进展[J]. 生态学报,2015,35(20):1-13.
- [2] 刘贵巧,王永霞,王建明,等. 4 种食用菌中重金属含量及食用安全评价[J]. 江苏农业科学,2014,42(9):268-270.
- [3] 史景允,于伟红,梁秋生. 蓖麻对镉污染土壤的修复潜力[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):386-388.
- [4] 方勇,陈曦,陈悦,等. 外源硒对水稻籽粒营养品质和重金属含量的影响[J]. 江苏农业学报,2013,29(4):760-765.
- [5] 张凤英,阎白兴,路永正,等. 松花江沉积物中 Pb、As、Cr 的分布及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报,2008,27(2):726-730.
- [6] 张凤英,阎白兴,朱立禄. 松花江沉积物重金属形态赋存特征研究[J]. 农业环境科学学报,2010,29(1):163-167.
- [7] 李彬,王志春,迟春明. 吉林省大安市苏打盐碱土碱化参数与特征分析[J]. 生态与农村环境学报,2006,22(1):20-23,28.
- [8] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社,2000:136-140.
- [9] 陈同斌,陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. 应用生态学报,2002,13(2):183-186.
- [10] 余涛,杨忠芳,钟坚,等. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前沿,2008,15(5):67-73.
- [11] BARROW N J, CXO V C. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption[J]. Journal of Soil Science,1992,43(2):295-314.
- [12] 王金贵,吕家珑,张瑞龙,等. 不同温度下镉在典型农田土壤中的吸附动力学特征[J]. 农业环境科学学报,2012,31(6):1118-1123.
- [13] BESNARD E, CHENU C, ROBERT M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle size and density fractions in champagne vineyard soils[J]. Environmental Pollution,2001,112(3):329-337.
- [14] 章明奎,郑顺安,王丽平. 土壤中颗粒状有机质对重金属的吸附作用[J]. 土壤通报,2007,38(6):1100-1104.
- [15] BUSINELLI D, MASSACCESI L. Long-term distribution, mobility and plant availability of compost-derived Heavy metals in a landfill covering soil[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(4):1426-1435.
- [16] 王浩,章明奎. 污染土壤中有机质和重金属相互作用的模拟

- 研究[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版,2009,35(4):460-466.
- [17] CHEN T B, CHEN Z J. Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils[J]. Plant Nutrit Ferti Sci, 1998,4(3):201-210.
- [18] JIANG Y, DOU S. Study on change of organic matter in soils after application of organic manures[J]. Acta Pedolsil, 1987,24(2):97-104.
- [19] 李学垣,王启发,徐凤琳. 稻草还田对土壤钾、磷、锌的吸附-解吸及其有效性的影响[J]. 华中农业大学学报,2000,19(3):227-232.
- [20] 叶文培,王凯荣,JOHNSON S E,等. 添加玉米和水稻秸秆对淹水土壤 pH、二氧化碳及交换态铵的影响[J]. 应用生态学报,2008,19(2):345-350.
- [21] 王凯荣,刘 鑫,周卫军,等. 稻田系统养分循环利用对土壤肥力和可持续生产力的影响[J]. 农业环境科学学报,2004,23(6):1041-1045.
- [22] 黄河仙,王凯荣,谢小立. 不同施氮水平和稻草添加量对水稻和玉米产量的影响[J]. 农业现代化研究,2008,29(4):486-489.
- [23] FOT A, NAIDU R. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils[J]. Geoderma, 1998,84(1-3):213-234.
- [24] 黄泽春,陈同斌,雷 梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. 生态学报,2002,22(2):259-269.

(责任编辑:陈海霞)