

朱灵峰,龚诗雯,郭毅萍,等. 小麦秸秆对农田土壤中重金属 Cu 吸附的影响[J]. 江苏农业科学,2016,44(1):326-328.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.01.096

小麦秸秆对农田土壤中重金属 Cu 吸附的影响

朱灵峰,龚诗雯,郭毅萍,郝丹迪,朱卫勇,何怡雪,耿悦

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:以河南省郑州市郊区的土壤和秸秆为材料,利用化学定量分析等方法,研究中原地区农田土壤在添加秸秆的情况下对重金属 Cu 的吸附影响,考察秸秆投加量、温度和吸附时间等因素对土壤中重金属 Cu 的吸附影响,确定了一定浓度范围内土壤对重金属 Cu 的等温吸附模型,从中发现秸秆对农田土壤中重金属 Cu 的吸附影响规律。研究表明:秸秆含量的增加、温度的提升、吸附时间的延长均能促进土壤中重金属 Cu 的溶出,降低土壤对 Cu 的吸附固定能力;其动力学特征和等温吸附线可以用 Elovich 动力学模型和 Langmuir 方程较好地拟合。

关键词:农田土壤;重金属 Cu;小麦秸秆;动力学。

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)01-0326-03

近些年来,我国农田土壤的重金属污染现象越来越不容乐观,农业生态环境正面临着严峻的形势,特别是一些大中城市近郊的农业土壤污染非常严重。被污染农业土壤中的重金属可以通过淋溶作用进入水体,也可以通过种植等农业活动进入作物,直接威胁人类健康^[1]。秸秆是一种重要的可再生农作物废弃物^[2],具有产量大、可降解、价格低廉等特点^[3-4],对其开发利用方面的研究也愈渐广泛^[5-6]。但是对于秸秆在土壤重金属的环境行为影响方面的研究还比较少,尤其是在我国秸秆还田比较普遍的实际情况,进行此类研究具有重要的现实意义。

重金属环境行为的焦点是研究重金属在食物链中传递和重金属进入地表水和地下水的风险,而这些主要取决于重金属在土壤溶液中的浓度^[7-8]。一些研究已经表明,农田施用秸秆后可产生大量中间产物,成为土壤溶解性有机碳(DOC)的重要来源^[9],DOC与土壤重金属通过络合/螯合作用增加了土壤中DOC含量,可能会提高土壤重金属活性而促进其溶出^[10]。基于此,本研究通过单因素试验系统分析小麦秸秆投加量、温度、吸附时间等因素对土壤中重金属浓度的作用,考察在农田土壤中添加秸秆对重金属吸附特性的影响,以期对秸秆还田的生态风险评估及合理使用秸秆提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试验材料和试剂

供试土壤:土壤取自河南省郑州市郊外的农田土壤 0~20 cm 表层,室内风干,去除杂物,再过 2 mm 筛保存备用。土壤为黏壤土,其基本性状如下:pH 值 8.61,有机质含量为 13.31 g/kg,碱解氮含量为 49.45 mg/kg。

供试秸秆:小麦秸秆收集自郊区当地的农户,取来粉碎成

粉状,过 40 目筛,再用蒸馏水浸泡约 24 h,过滤除去杂质,在 80 ℃下烘干 24 h,过 40 目筛得需要的小麦秸秆,后密封保存备用。

500 mg/L 铜标准使用液的配制:准确称取 1.890 6 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,摇匀。根据试验需要稀释成不同浓度。

测试试剂:400 mg/L 柠檬酸三铵溶液;40% 乙醛水溶液;pH 值 9.0 缓冲溶液:将 35 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于适量水中,加入 24 mL 浓氨水,用蒸馏水稀释至 500 mL 容量瓶中定容;0.2% 双环己酮草酰二脲(简称 BCO)溶液:称取 1 g 双环己酮草酰二脲置移入 500 mL 容量瓶中,加入 250 mL 乙醇溶液(1+1),加水稀释至 500 mL,加热至 60~70 ℃溶解后定容。

1.2 试验分析方法

1.2.1 小麦秸秆的投加量对吸附的影响 称取过 2 mm 筛的农田土 5 g 于 100 mL 锥形瓶中,再移取 40 mg/L 的重金属溶液 50 mL,然后分别投加小麦秸秆 0.005、0.01、0.025、0.05、0.075、0.1、0.15、0.2 g(即为干土质量的 0.1%、0.2%、0.5%、1%、1.5%、2%、3%、4%)于锥形瓶中混合均匀,置于 25 ℃的智能恒温气浴振荡器中,以 150 r/min 振荡 24 h,取样液用微孔滤膜(0.45 μm)过滤,采用双乙醛草酰二脲分光光度法测定滤液中重金属 Cu 浓度。

1.2.2 温度对吸附的影响试验 分 2 组投加农田土 5 g 于锥形瓶中,其中一组加入 0.2 g 的小麦秸秆,再准确移取 40 mg/L 的 Cu 溶液 50 mL,混匀后分别在 15、25、35 ℃下以 150 r/min 振荡 24 h,取样过滤测定 Cu 浓度。

1.2.3 吸附动力学试验 取锥形瓶分 2 组加入 50 mL 浓度为 40 mg/L 的 Cu 溶液,然后称取 5 g 农田土加入各瓶,其中一组投加 0.2 g 小麦秸秆,并充分混匀,溶液在恒温(25 ℃)振荡器中以 150 r/min 振荡 5、10、30、60、120、240、480、720、1 440 min 后取出过滤,并测定滤液中 Cu 浓度。

1.2.4 吸附等温线的拟合 将 5 g 农田土投入盛有 50 mL 浓度分别为 1、2.5、10、20、30、40、60、80、100 mg/L 重金属溶液(即 10、20、50、100、200、300、400、600、800、1 000 mg/kg 土)的三角瓶中,另取一组添加 5 g 土和 0.2 g 小麦秸秆,其他

收稿日期:2015-06-27

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:142301150235)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,硕士生导师,主要从事环境污染控制技术研究。Email:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

同上,在 25 ℃ 下振荡 24 h 后,取样液采用微孔滤膜(0.45 μm)过滤并测定滤液中 Cu 浓度。

1.2.5 重金属含量的测定方法 铜离子测定采用双乙醛草酰二胺分光光度法^[11]。每次取样品 2 mL 加入 10 mL 比色管中,加入 0.4 mL 20% 柠檬酸三铵溶液、1 mL pH 值 9.0 的缓冲溶液、1 mL 0.2% BCO 试剂、1 mL 40% 乙醛,然后用蒸馏水稀释至 10 mL 标线,摇匀。在 50 ℃ 水浴加热 10 min 取出,冷却至室温待测。以蒸馏水为参比,在 546 nm 波长处用 10 mm 比色皿测量吸光度。重金属吸附量按以下公式计算:

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m。$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/kg; C_0 和 C_t 分别代表 Cu 的初始溶液浓度和 t 时刻的溶液浓度, mg/L; V 为移取的溶液体积, mL; m 为吸附剂用量, g。

2 结果与分析

2.1 小麦秸秆的投加量对吸附的影响

不同的投加量对小麦秸秆吸附 Cu 的影响如图 1 所示。随着秸秆投加量的持续增加,土壤吸附量开始逐渐降低,而土壤溶液中重金属浓度逐渐增加,直到投加量增大到土壤质量的 4% 即 0.2 g 时,吸附量变化平缓,趋于定值,土壤重金属浓度也趋于稳定。这表明进入土壤的重金属可与土壤固相结合而被固定,随着秸秆投加量的增加土壤重金属溶液浓度相应提高并逐渐平稳,说明秸秆的投入可明显促进土壤重金属的溶出,并逐渐减缓。因此确定小麦秸秆的投加量为 0.2 g,以便后续单因素试验的进行。

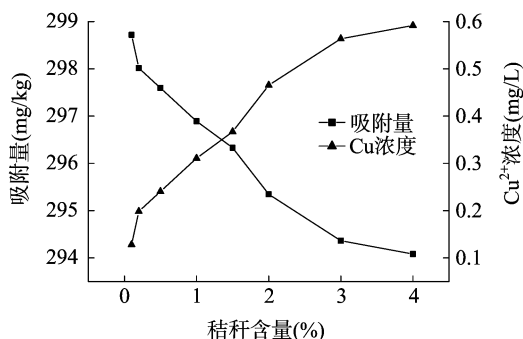


图1 秸秆投加量对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

2.2 温度对吸附的影响试验

温度对吸附的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着温度的升高,土壤对 Cu 吸附量降低,而溶液中重金属含量增加,秸秆的添加抑制了土壤对重金属的吸附,提高了重金属活性,使得添加秸秆相较未添加秸秆溶液中的 Cu 浓度提高,温度上升提高了秸秆对重金属 Cu 的竞争吸附能力,从而使得温度越高,溶液中重金属浓度越大。但因为 3 个温度 15、25、35 ℃ 下土壤对重金属 Cu 的吸附影响相差不大,因此后续试验温度为室温 25 ℃ 即可。

2.3 小麦秸秆对 Cu 的吸附动力学特征

吸附动力学曲线描述了吸附量和吸附时间之间的关系(图 3)。为了分析在添加秸秆条件下农田土对 Cu 的变化规律、吸附机制和吸附特点,运用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型进行非线性拟合。如下:

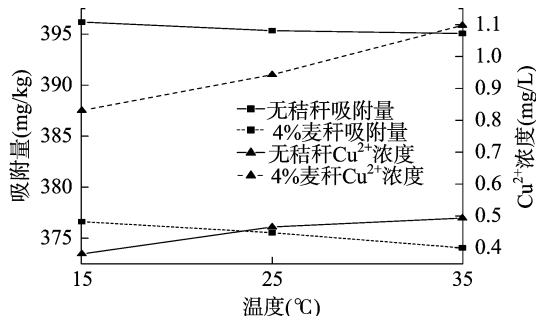


图2 温度对 Cu^{2+} 吸附的影响

准一级动力学模型方程为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

准一级动力学模型方程为:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t); \quad (2)$$

Elovich 动力学模型方程为:

$$q_t = a + k \ln t; \quad (3)$$

双常数动力学模型方程为:

$$q_t = e^{a + k \ln t}。 \quad (4)$$

式中: q_e 为对 Cu 的吸附平衡容量, mg/kg; q_t 为不同吸附时间对 Cu 的吸附容量; k_1 、 k_2 分别为准一级和准二级动力学模型的速率常数,单位分别为 min^{-1} 和 $\text{kg}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min; Elovich 和双常数动力学模型中 k 为吸附速率常数, a 为常数。

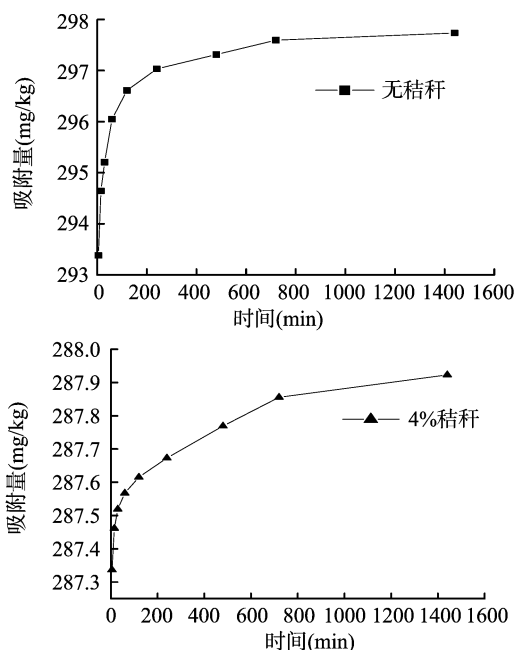


图3 反应时间对 Cu^{2+} 吸附的影响

从图 3 可以看出,在 60 min 之前无秸秆土壤和 4% 麦秸对 Cu 的吸附量随着吸附时间延长而迅速提升,之后添加小麦秸秆的吸附量幅度稍稍降低,说明麦秸促进了土壤中重金属的溶出,使溶液中重金属浓度增加。吸附时间超过 240 min 后,由于土壤吸附趋于饱和,吸附量逐渐变缓。当吸附时间达到 1 440 min 即 24 h 后无添加土壤和 4% 秸秆的吸附基本处于平衡状态,吸附量基本稳定,此时纯净土壤吸附量为

297.735 3 mg/kg,Cu 吸附率达到 99% 以上,后者吸附量为 287.923 1 mg/kg,Cu 吸附率为 97% 以上。由表 1 可知,在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力

学模型中,Elovich 和双常数动力学模型均能较好地拟合试验数据,相关系数在 0.95 以上。

表 1 农田土壤对 Cu 的吸附动力学参数

秸秆含量	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 动力学模型			双常数动力学模型		
	q_e (mg/kg)	k_1	R^2	q_e (mg/kg)	k_2	R^2	a	k	R^2	a	k	R^2
无秸秆	296.523	0.909	0.422	296.932	0.048	0.752	292.548	0.775	0.957	5.679	0.003	0.956
4% 麦秸	287.673	1.350	0.256	287.719	0.443	0.533	287.169	0.100	0.978	5.660	3.47E-4	0.978

2.4 吸附等温曲线的拟合

小麦秸秆对 Cu 的等温吸附可用 Langmuir 方程和 Freundlich 等温吸附方程描述,其公式分别为:

$$q_e = q_m k C_e / (1 + k C_e); \tag{5}$$

$$q_e = k C_e^{1/n}。 \tag{6}$$

式中: q_m 为最大吸附量,mg/kg; k 为吸附常数; C_e 为 Cu 的平衡吸附浓度,mg/L; n 为经验常数。

小麦秸秆对 Cu 的吸附等温线如图 4 所示,相关拟合参数如表 2 所示。

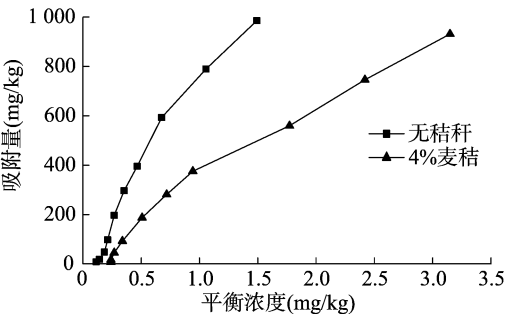


表 2 土壤对 Cu 等温吸附方程的拟合参数

秸秆含量	Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
	q_m (mg/kg)	k	R^2	k	$1/n$	R^2
无秸秆	6 538.099	0.124	0.955	713.355	0.969	0.950
4% 麦秸	5 450.328	0.066	0.978	323.419	0.942	0.975

由图 4 可知,在试验设置的浓度下(0 ~ 1 000 mg/kg),该农田土对 Cu 的吸附几乎呈直线上升,等温曲线近似于直线,随着初始浓度的增加,有逐渐变缓的趋势。说明试验设置的最高浓度 1 000 mg/kg 虽然远超国家土壤环境质量二级标准(GB 15618—1995)中农田土壤(pH 值≥7.5)铜的限制浓度 100 mg/kg,但相对该土壤还是较低,远未达到最大吸附量,而添加秸秆以后,土壤溶液重金属浓度明显升高,而吸附量降低。表明土壤对重金属有很强的固定作用,随着浓度的增大,吸附位点慢慢减少,而秸秆促进了重金属的溶出,并随着浓度的增加溶出效应逐渐降低。由表 2 可见,土壤对 Cu 的吸附与 2 种吸附等温方程均能较好地拟合,其中以 Langmuir 方程的拟合效果更佳^[12]。

3 结论

综合上述研究,获得如下结论:

(1)土壤溶液中重金属浓度随秸秆添加量的增加而提高,且符合动力学趋势,这与有关研究表明秸秆的添加提高了土壤中溶解性有机碳(DOC)的含量从而增大了土壤溶液中

重金属浓度的结果相一致。

(2)在小麦秸秆的投加量为 0.2 g、吸附时间为 24 h 的条件下,温度的升高反而降低了土壤对 Cu 溶液的吸附,这表明温度的提升对小麦秸秆溶出土壤中重金属有促进作用。

(3)在对 Cu 吸附的拟合中,以 Elovich 动力学模型和 Langmuir 等温吸附方程为最佳,相关系数均达到了 0.95 以上。

(4)试验表明,秸秆含量的增加、温度的提升、吸附时间的延长均能显著提高土壤重金属的溶出,降低土壤对 Cu 的吸附量。其中温度的变化对土壤吸附重金属 Cu 的影响不是很大。铜是作物必需元素之一,在有效铜缺乏地区,增加铜的溶出是有利的,铜的大量溶出在铜污染地区增加了对生态环境的不利影响,因此,秸秆还田时应慎重处理。

参考文献:

[1] 郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京:中国环境科学出版社,2007.

[2] 钟华平,岳燕珍,樊江文. 中国作物秸秆资源及其利用[J]. 资源科学,2003,25(4):62-67.

[3] 魏 伟,张绪坤,祝树森,等. 生物质能开发利用的概况及展望[J]. 农机化研究,2013(3):7-11.

[4] 张 敏,丁芳芳,李成涛,等. 不同处理方法及改性剂对秸秆纤维/PBS 复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,2011,28(1):56-60.

[5] 陈明波,汪玉璋,杨晓东,等. 秸秆能源化利用技术综述[J]. 江西农业学报,2014(12):66-69,73.

[6] 陈智远,石东伟,王恩学,等. 农业废弃物资源化利用技术的应用进展[J]. 中国人口·资源与环境,2010,20(12):112-116.

[7] Arias M N,Soto B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,288(1):21-29.

[8] Usman A R. The relative adsorption selectivities of Pb,Cu,Zn,Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt[J]. Geoderma,2008,144(1/2):334-343.

[9] 卢 萍,单玉华,杨林章,等. 秸秆还田对稻田土壤溶液中溶解性有机质的影响[J]. 土壤学报,2006,43(5):736-741.

[10] 柏彦超,陈国华,路 平,等. 秸秆还田对稻田渗滤液 DOC 含量及土壤 Cd 活度的影响[J]. 农业环境科学学报,2011,30(12):2491-2495.

[11] 顾永祚,周继萌,晏奋扬,等. 双乙醛草酰二胺分光光度法——Ⅱ. 废水中微量铜的测定[J]. 四川大学学报:自然科学版,1981,18(1):137-143.

[12] 郑顺安. 我国典型农田土壤中重金属的转化与迁移特征研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.