

张家玮,潘运舟,朱治强,等. 有机肥对溶液中铅铜的吸附[J]. 江苏农业科学,2017,45(8):282-286.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.08.075

# 有机肥对溶液中铅铜的吸附

张家玮,潘运舟,朱治强,吴蔚东

(海南大学热带作物种质资源保护与开发利用教育部重点实验室,海口 570228)

**摘要:**为研究不同原材料生产的有机肥对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能差异及其机理,采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合分析上述原材料生产的有机肥对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附曲线,使用元素分析仪、FTIR、灰分、pH 值和 CEC 等研究了不同原材料生产的有机肥组成与理化性质。结果表明,Langmuir 模型能够更好地描述 6 种不同原材料制备的有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附,6 种有机肥中对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  吸附强度最大的品种是羊粪和豆粕,平衡参数分别达到 0.006 31、0.028 40 L/mg。同时,发现有机肥 O/C 值的高低决定了有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附能力的大小,有机肥对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力除有机肥 H/C 值决定外,强酸性以及高腐殖酸含量也是提高有机肥对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的重要因素。

**关键词:**有机肥; $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Cu}^{2+}$ ;吸附;机理

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2017)08-0282-05

随着我国人口的增长和社会经济的快速发展,大量的重金属通过工业生产、能源利用、采矿与加工,以及农药与化肥的大量施用进入到土壤环境中。在生态系统中不断富集,毒性不断增强,造成了不同程度的土壤重金属污染<sup>[1]</sup>。在农业生产上,土壤重金属的危害非常严重,不但恶化土壤性质,而且还影响作物的正常生长,并通过果实经食物链危及人类健康<sup>[2]</sup>。

采用钝化剂在原位钝化土壤中的重金属,降低其活性与生物有效性,是一种有效的重金属污染土壤的化学修复方法<sup>[3]</sup>。目前,常用的钝化剂主要有石灰、沸石、磷肥、海绿石、含铁氧化物材料、钢渣、农家肥、绿肥、作物秸秆和污泥等<sup>[4-6]</sup>。近年来,人们发现有机肥对土壤中重金属的吸附作用有着深刻的影响。有机肥可能通过改变溶液的化学性质、溶液中重金属的存在状态或吸附体的表面性质而影响重金属的吸附<sup>[7]</sup>。

就农业土壤而言,各种有机肥是影响土壤中重金属化学行为的一类最重要的有机物质,然而迄今为止国内外有关这方面的研究并不多。曹生宪等发现猪粪与商品有机肥对镉的最大吸附量分别为 192.31、119.05  $\mu\text{g/g}$ ,猪粪对镉的吸附能力明显强于供试商品有机肥,并对结果进行 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合,拟合效果较好<sup>[8]</sup>。张连忠认为苹果施用生物有机肥可能减少根系对铜和镉的吸收<sup>[9]</sup>。然而,前人对不同原材料生产的有机肥对重金属吸附的影响报道较少,吸附机理特性方面的研究更为罕见。

本试验将进行常见的不同原材料制备的有机肥添加到重金属铅和铜的溶液中进行吸附和解吸试验,以初步探究不同原材料制备的有机肥对溶液中铅和铜吸附的能力及机理,为后续相关土壤重金属污染修复提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 有机肥的选择与处理

供试有机肥为在海南岛除三沙市以外的 18 个县市采集的 102 种商品有机肥中选取有代表性原材料生产的 6 种有机肥,其原材料分别为海藻、羊粪、鸡粪、氨基酸、豆粕和烟叶,将有机肥风干研磨后过 2 mm 筛,置于密封袋中密封保存。

### 1.2 有机肥理化性质表征

有机肥中的 C、H、O、N 元素利用元素分析仪(EA2400,美国 PE 公司)测得<sup>[10]</sup>。利用重铬酸钾容量法测定有机质含量,利用精密酸度计测定有机肥 pH 值,灰分含量由灼烧法测得<sup>[11]</sup>。有机肥中腐殖酸采用 0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  溶液提取,采用 1 mol/L 中性乙酸铵法测定有机肥中的阳离子交换量(CEC)<sup>[12-13]</sup>。采用 KBr 压片法制样,用德国 Bruker 公司 TENSOR27 红外光谱仪测定有机肥红外光谱,扫描范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  检测有机肥中官能团成分及含量。

### 1.3 等温吸附试验

用  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  配制质量浓度为 20、40、80、140、200、300、400 mg/L 的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液和 10、20、40、80、140、200、300 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,以 0.01 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  为背景电解质,用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 NaOH 调节溶液 pH 值至 5.0,称取 0.050 0 g 有机肥于 50 mL 离心管中,分别单独加入 25 mL 以上不同浓度的铅溶液和铜溶液,放入 25  $^{\circ}\text{C}$  恒温振荡箱中 200 r/min 下振荡 24 h 过滤测定,每个处理设 3 个重复。分别用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合有机肥在 25  $^{\circ}\text{C}$  下对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线,Langmuir 模型理论的假设条件为:在均一表面进行的单分子层吸附,且被吸附分子之间无任何相互作用。Freundlich 模型描述的是多层吸附,在高浓度时吸附容量持续增加,常用于描述物理吸附。表达公式如下:

收稿日期:2016-10-14

基金项目:国家自然科学基金(编号:21467007);海南省耕地改良专项(编号:HNGDx201502)。

作者简介:张家玮(1989—),男,黑龙江双鸭山人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染与修复研究。E-mail: zhangjiawei\_485@126.com。

通信作者:吴蔚东,教授,博士生导师。E-mail: wdwu@hainu.edu.cn。

Langmuir 方程: $q_e = k \cdot q_m \cdot C_e \cdot (1 + k \cdot C_e)^{-1}$ 。  
Freundlich 方程: $q_e = K_F \cdot C_e^n$ 。  
式中: $q_e$  (mg/g) 为平衡时的吸附量; $q_m$  (mg/g) 为最大吸附容量; $C_e$  (mg/L) 为平衡时的溶液浓度; $k$  (L/mg) 为 Langmuir 平衡参数; $n$  为 Freundlich 平衡参数,表示吸附强度; $K_F$  (mg/g) 为吸附容量<sup>[14]</sup>。

1.4 解吸试验

取初始浓度为 800、500 mg/L 下平衡吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的有机肥 (0.05 g) 样品,经风干后加入提取液去离子水、 $CH_3COONH_4$  (1 mol/L, pH 值 = 7) 溶液、 $CH_3COOH$  (4.37 mol/L) +  $NH_2OH \cdot HCl$  (0.04 mol/L) 溶液、焦磷酸钠 (0.1 mol/L) 溶液,在 25 ℃ 条件下振荡,进行连续提取,每步提取后离心 (5 000 r/min, 10 min)、过滤,滤液用原子吸收法测定  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的浓度。连续解吸方法如下: (1) 物理吸附态:加入 25 mL 去离子水在 25 ℃ 条件下振荡 2 h; (2) 离子交换态:加入 8 mL 的  $CH_3COONH_4$  (1 mol/L, pH 值 = 7) 溶液在 25 ℃ 条件下振荡 6 h; (3) 氢键结合态:加入 10 mL  $CH_3COOH$  (4.37 mol/L) +  $NH_2OH \cdot HCl$  (0.04 mol/L) 在 25 ℃ 条件下振荡 5 h; (4) 络合态:加入 10 mL 的焦磷酸钠 (0.1 mol/L) 溶液在 25 ℃ 条件下振荡 5 h<sup>[15]</sup>。过滤后用火焰原子吸收法 (M6, Termo Elemental, USA) 测定溶液中  $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的浓度。

本试验的数据分析使用 SPSS 17.0, 吸附数据通过 Origin Pro 9.0 拟合。

2 结果与分析

2.1 有机肥的理化性质

不同原材料制备的有机肥理化性质存在明显差异 (表 1)。豆粕有机肥的有机质含量最高,高达 79.89%,而羊粪有机肥的有机质含量最低,仅为 24.13%,其余 4 种有机肥有机质含量范围在 24.82% ~ 53.67%。海藻、羊粪、鸡粪和氨基酸有机肥的腐殖酸含量大致相当,范围在 159.56 ~ 181.65 g/kg,腐殖酸含量最高的有机肥依然为豆粕,高达 252.63 g/kg,含量最低的是烟叶有机肥,仅有 104.29 g/kg。6 种有机肥除豆粕的 pH 值为 3.41 表现强酸性外,其余 5 种均为偏碱性, pH 值在 7.38 ~ 9.15。阳离子交换量范围在 2.7 ~ 11.07 cmol/kg,其中豆粕和羊粪、海藻和鸡粪、氨基酸和烟叶阳离子交换量比较接近,分别为 2.70、3.78、6.75、6.93、10.44、11.07 cmol/kg。不同原材料制备的有机肥灰分的变化范围是 24.82% ~ 77.20%,豆粕、海藻、氨基酸、鸡粪、烟叶和羊粪依次升高。

表 1 有机肥的物理化学性质					
有机肥	有机质 (%)	腐殖酸含量 (g/kg)	pH 值	CEC (cmol/kg)	灰分 AC (%)
海藻	53.67	180.98	7.85	6.75	45.35
羊粪	24.13	170.09	8.73	3.78	77.20
鸡粪	25.95	159.56	9.15	6.93	64.80
氨基酸	26.89	181.65	7.48	10.44	61.08
豆粕	79.89	252.63	3.41	2.70	24.82
烟叶	24.82	104.29	7.38	11.07	68.31

不同原材料制备的有机肥的元素组成见表 2, C 和 O 是

有机肥中主要的元素, H 含量除豆粕外均略高于 N 含量。6 种不同原材料制备的有机肥含 C 量 (以百分比记录) 分别为: 羊粪 (10.05%) < 烟叶 (12.43%) < 鸡粪 (15.77%) < 氨基酸 (16.17%) < 豆粕 (20.67%) < 海藻 (25.45%); 含 H 量 (以百分比记录) 分别为: 羊粪 (1.53%) < 鸡粪 (2.19%) < 氨基酸 (2.20%) < 烟叶 (2.60%) < 海藻 (3.25%) < 豆粕 (5.10%); 含 O 量 (以百分比记录) 分别为: 豆粕 (52.95%) < 海藻 (67.10%) < 氨基酸 (78.20%) < 鸡粪 (78.83%) < 烟叶 (80.43%) < 羊粪 (86.95%); 含 N 量 (以百分比记录) 分别为: 羊粪 (0.91%) < 烟叶 (1.07%) < 氨基酸 (1.56%) < 鸡粪 (2.01%) < 海藻 (2.53%) < 豆粕 (10.98%)。

表 2 有机肥的元素组成与原子比例						
有机肥	元素组成 (%)				原子比例	
	C	H	O	N	H/C	O/C
海藻	25.45	3.25	67.10	2.53	1.53	1.98
羊粪	10.05	1.53	86.95	0.91	1.83	6.49
鸡粪	15.77	2.19	78.83	2.01	1.67	3.75
氨基酸	16.17	2.20	78.20	1.56	1.63	3.63
豆粕	20.67	5.10	52.95	10.98	2.96	1.92
烟叶	12.43	2.60	80.43	1.07	2.51	4.85

4 种元素中 H 与 N 的含量表现为极显著正相关, H 与 O 的含量表现为极显著负相关, 而 O 与 N 的含量表现显著负相关。

表 3 有机肥 C、H、O、N 元素相关性				
元素	相关系数			
	C	H	O	N
C	1.000			
H	0.663	1.000		
O	-0.778	-0.978 **	1.000	
N	0.475	0.932 **	-0.914 *	1.000

注: “\*\*” 表示在水平 (双侧) 上极显著相关 ( $P < 0.01$ ); “\*” 表示在水平 (双侧) 上显著相关 ( $P < 0.05$ )。

有机肥中含氧官能团和芳香  $\pi$  电子可为  $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  提供吸附位点。6 种不同原材料制备的有机肥红外光谱见图 1。随着原材料的不同, 有机肥表面官能团的种类和数量差别很大。在  $3\,400\,cm^{-1}$  处出现的羟基 (—OH) 伸缩振动宽峰大小顺序为鸡粪 > 羊粪 > 氨基酸 > 海藻 > 豆粕 > 烟叶; 在  $2\,900\,cm^{-1}$  处脂肪性  $CH_2$  的不对称峰大小顺序为羊粪 > 鸡粪 > 烟叶 > 海藻 > 氨基酸 > 豆粕;  $1\,600\,cm^{-1}$  处的吸收峰为酮类中的  $C=O$  的伸缩振动峰大小顺序为鸡粪 > 羊粪 > 烟叶 > 氨基酸 > 海藻 > 豆粕;  $1\,380\,cm^{-1}$  处的酚羟基的 —OH 振动峰大小顺序为鸡粪 > 烟叶 > 羊粪 > 氨基酸 > 豆粕 > 海藻; 在  $1\,100、800、470\,cm^{-1}$  处对应的是 Si—O—Si 吸收峰大小顺序为鸡粪 > 羊粪 > 烟叶 > 氨基酸 > 豆粕 > 海藻。

2.2 吸附等温线

不同原料制备的有机肥对  $Pb^{2+}$  吸附的等温曲线和不同原料制备的有机肥对  $Cu^{2+}$  吸附的等温曲线分别见图 2、图 3, 将  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的等温吸附曲线进行 Langmuir 和 Freundlich 拟合, 拟合后的模型参数见表 4。

由表 4 可以看出, 对 2 种拟合模型的相关性系数  $R^2$  的比较, 无论吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ , Langmuir 模型都更优于 Freundlich

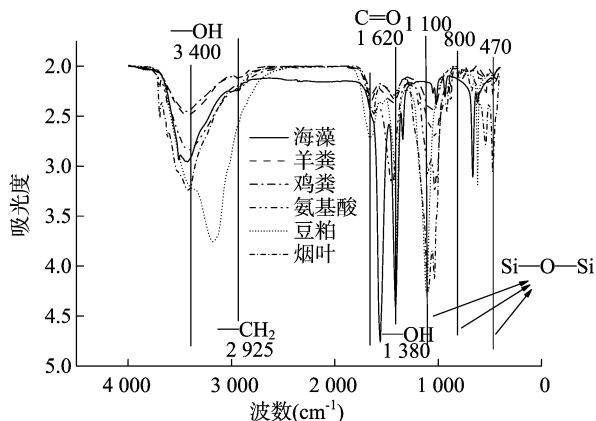


图1 有机肥红外光谱图

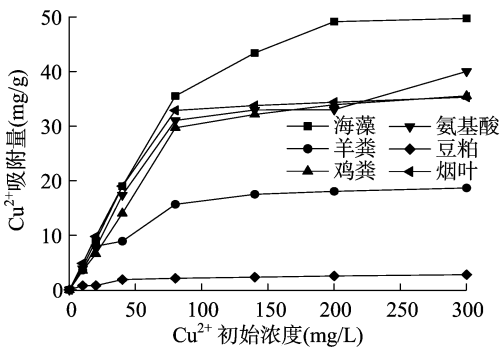


图3 不同原料制备的有机肥对 Cu²⁺ 吸附的等温曲线

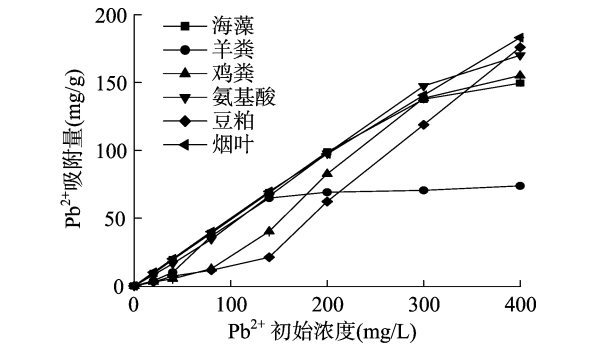


图2 不同原料制备的有机肥对 Pb²⁺ 吸附的等温曲线

模型,说明 6 种有机肥吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的过程为表面单分子层吸附。Langmuir 模型中的  $k$  值与吸附能力有关, $k$  值越大表明吸附能力越大。6 种有机肥吸附  $\text{Pb}^{2+}$  能力顺序为羊粪 > 氨基酸 > 豆粕 > 烟叶 > 鸡粪 > 海藻;吸附  $\text{Cu}^{2+}$  能力顺序为豆粕 > 羊粪 > 烟叶 > 氨基酸 > 鸡粪 > 海藻。

2.3 解吸试验

连续解吸步骤 1:使用去离子水解吸附的量代表物理吸附方式的吸附量,其本质是静电吸附,与吸附材料的表面积有关。连续解吸步骤 2:使用  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (1 mol/L, pH 值 = 7) 溶液解吸附的量代表重金属与有机肥表面阳离子发生交换而引起的离子交换吸附。连续解吸步骤 3:使用  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (4.37 mol/L) +  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (0.04 mol/L) 溶液解吸附的量

表 4 等温吸附曲线拟合参数

元素名称	有机肥	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$k$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$ (g/L)	$R^2$
Pb	海藻	436.715	0.001 39	0.988	1.279	0.805	0.977
	羊粪	11.641	0.006 31	0.894	3.193	0.546	0.801
	鸡粪	2 745.877	0.001 45	0.944	0.141	1.181	0.958
	氨基酸	1 090.943	0.004 81	0.991	0.671	0.931	0.986
	豆粕	1 099.121	0.003 51	0.899	0.011	1.627	0.991
	烟叶	1 591.232	0.003 24	0.999	0.677	0.935	0.999
Cu	海藻	65.511	0.010 6	0.973	3.145	0.505	0.896
	羊粪	22.051	0.023 4	0.962	2.667	0.666	0.873
	鸡粪	47.322	0.013 1	0.939	2.771	0.469	0.841
	氨基酸	78.903	0.014 1	0.949	3.069	0.461	0.869
	豆粕	3.041	0.028 4	0.939	0.438	0.333	0.871
	烟叶	43.959	0.020 3	0.932	4.409	0.388	0.796

代表 Pb、Cu 离子在水溶液中形成水合物  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  与有机肥表面的含氧官能团之间的氢键作用而产生的氢键结合态吸附。连续解吸步骤 4:使用焦磷酸钠 (0.1 mol/L) 溶液解吸附的量代表重金属 Pb、Cu 离子在有机肥表面发生配位反应的络合态吸附。

由表 5 可知,不同原材料制备的有机肥饱和和吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后采用连续解吸的解吸量,6 种有机肥饱和和吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的解吸量中  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (1 mol/L, pH 值 = 7) 溶液解吸附的量占 4 种连续解吸方式解吸量的比重最大,而羊粪为最大,高达 29.67%。由表 6 可知,不同原材料制备的有机肥饱和和吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后采用连续解吸的解吸量,并且 6 种有机肥饱和和吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸量中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (4.37 mol/L) +  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (0.04 mol/L) 溶液解吸附的量占 4 种连续解吸方式解吸量的

比重最大,其中豆粕为最大,高达 70.43%,4 种连续解析总解吸量达到 94.00%。

3 讨论

3.1 不同原材料制备的有机肥对重金属铅和铜的吸附

海藻、羊粪、鸡粪、氨基酸、豆粕和烟叶制备的 6 种有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附曲线更好地符合 Langmuir 模型,属于表面单分子层吸附。Tsui 和 Chung 利用半叶马尾藻为原材料吸附重金属 Pb 和 Cu 同样得到类似的结果,Langmuir 模型更好地符合  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附曲线<sup>[16]</sup>。项红珍将鸭粪吸附等温线分别和 Langmuir、Freundlich 型吸附模式进行拟合,结果表明鸭粪对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附过程均更符合 Langmuir 吸附等温线方程<sup>[17]</sup>。司春英采用 NaOH 浸泡的方

表 5 不同原材料制备的有机肥饱和吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后采用连续解吸的解吸量

品种	饱和吸附量 (mg/g)	连续解吸步骤	解吸量 (%)	总解吸量 (%)
海藻	156.44	1	0.01	34.92
		2	22.12	
		3	3.95	
		4	8.83	
羊粪	75.58	1	0.37	47.40
		2	29.67	
		3	7.49	
		4	9.87	
鸡粪	159.86	1	0.08	28.20
		2	11.14	
		3	3.69	
		4	13.30	
氨基酸	198.43	1	0.50	24.70
		2	16.12	
		3	0.24	
		4	7.84	
豆粕	193.75	1	1.27	30.69
		2	3.96	
		3	6.29	
		4	19.18	
烟叶	200.12	1	1.11	25.99%
		2	17.92	
		3	0.45	
		4	6.52	

表 6 不同原材料制备的有机肥饱和吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后采用连续解吸的解吸量

品种	饱和吸附量 (mg/g)	连续解吸步骤	解吸量 (%)	总解吸量 (%)
海藻	56.77	1	0.44	51.07
		2	17.50	
		3	32.83	
		4	0.31	
羊粪	18.32	1	2.25	78.14
		2	36.65	
		3	37.90	
		4	1.35	
鸡粪	39.36	1	1.36	69.98
		2	19.93	
		3	44.42	
		4	4.26	
氨基酸	45.55	1	1.07	68.78
		2	18.69	
		3	45.54	
		4	3.49	
豆粕	4.55	1	5.83	94.00
		2	3.12	
		3	70.73	
		4	14.32	
烟叶	41.55	1	0.80	67.56
		2	17.77	
		3	47.72	
		4	1.27	

法制备改性大豆粕吸附剂(DOS-NaOH)对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的生物吸附特性也发现了相同的规律,Langmuir 等温线更适合描

述 DOS-NaOH 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的行为<sup>[18]</sup>。高福宏以废弃烟叶生产的有机肥采用盆栽方法对土壤 Pb 和 Cd 的形态研究同样表明,施用烟叶有机肥后对土壤 Pb 和 Cd 全量影响不明显,但能明显降低土壤有效态 Pb 和有效态 Cd 的含量<sup>[19-20]</sup>。以氨基酸为原料制备的有机肥对重金属的吸附还没有相关的报道。

3.2 不同原材料制备的有机肥对重金属铅和铜的吸附、解吸差异

Langmuir 模型模拟 6 种有机肥吸附  $\text{Pb}^{2+}$  能力顺序为羊粪>氨基酸>豆粕>烟叶>鸡粪>海藻,吸附  $\text{Cu}^{2+}$  能力顺序为豆粕>羊粪>烟叶>氨基酸>鸡粪>海藻。刘秀珍通过盆栽试验研究了不同有机肥对镉污染土壤 Cd 形态的影响,结果表明在镉污染土壤上施用羊粪、鸡粪、猪粪有机肥的综合效果为猪粪>羊粪>鸡粪<sup>[21]</sup>。曹生宪利用猪粪与商品有机肥对重金属镉的吸持累积特性进行比较的研究得到了类似的结果,猪粪对镉的吸附能力明显强于商品有机肥<sup>[8]</sup>。刘秀春通过室内培养的方法比较了生物有机肥和干鸡粪对重金属离子  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附与解吸特性,结果表明生物有机肥,对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量大于鸡粪<sup>[22]</sup>。王果等研究了稻草、紫云英和猪粪的水溶性分解产物对铜的沉淀作用及其吸附影响,结果表明对铜吸附的提高效果依次是猪粪>稻草>紫云英<sup>[7]</sup>。

6 种有机肥饱和吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的解吸量中,羊粪的解吸量达到总吸附量的 47.40%,接近总吸附量的 1/2,氨基酸的解吸量仅为总吸附量的 24.70%,达到总吸附量的 1/4,其余 4 种有机肥解吸量的百分比为海藻(34.92%)、豆粕(30.69%)、鸡粪(28.20%)、烟叶(25.99%),大小顺序为羊粪>海藻>豆粕>鸡粪>烟叶>氨基酸,6 种有机肥饱和吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸量中豆粕的解吸量高达 94.00%,几乎完全解吸,而海藻的解吸量虽然最小,但也达到 51.07%,超过总吸附量的 1/2。其余 4 种有机肥中除羊粪的解吸量为 78.14%外,剩余 3 种有机肥的解吸量均约在 68%,大小顺序为豆粕>羊粪>鸡粪>氨基酸>烟叶>海藻。吸附和解吸是一个可逆的过程,被吸附的金属离子能在一定条件下被解吸下来。解吸量可作为吸附强度指标,往往用来说明胶体表面活性吸附位与金属离子结合的牢固程度<sup>[23]</sup>。解吸量的大小顺序与 Langmuir 模型模拟 6 种有机肥吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  能力顺序整体一致,反向证实了 6 种有机肥吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的能力大小。朱维琴采用室内试验方法,比较研究了猪粪和蚓粪对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附、解吸规律,结果表明猪粪和蚓粪中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的解吸量均随其吸附量的增大而增加<sup>[23-24]</sup>。

3.3 不同原材料制备的有机肥对重金属铅和铜吸附差异的机理

6 种有机肥中羊粪有机肥的含 O 量最高,使得羊粪的 O/C 值最大,红外光谱图同样显示羊粪有机肥具有相对较大的为  $\text{Pb}^{2+}$  吸附位点提供含氧官能团的峰值。付美云等的研究指出含有一COOH、—OH、—NH<sub>2</sub> 以及—CO 等多种含氧官能团的垃圾渗滤液 DOM 在土壤中的吸附行为,可改变土壤矿物表面的吸附位点和电荷等性质,原因可能是垃圾渗滤液的 DOM 作为土壤与金属之间的络合桥梁增强了固体表面的亲合力,从而促进土壤对重金属的吸附<sup>[25]</sup>。

豆粕有机肥吸附  $\text{Cu}^{2+}$  效果最佳的同时,解吸量同样最大,4步连续解吸过程中氢键结合态解吸量最大,高达70.73%,其次是络合态,解吸量为14.32%,均高于其余5种有机肥络合态的解吸量。6种有机肥中仅豆粕有机肥的H元素含量最高,达到5.10%,同样H/C值也是最大的2.96。说明豆粕有机肥存在大量的含氧官能团氢键。6种有机肥中豆粕的腐殖酸含量高达252.63 g/kg,远高于其余5种有机肥。Sensi等通过研究腐殖酸与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的络合发现,腐殖酸表面与金属离子的络合有2种键合位置,一个是能够与金属离子形成较强的共价性络合,构成稳定官能团,结合后不易分离和被离子取代,促进重金属的吸附;另一个键合位置是较弱的,不稳定的位置,它涉及的是表面的一些官能团,主要通过静电吸附水合金属离子,络合虽不易被解离,但易被质子破坏,在一定条件下可能使金属离子解吸和被释放<sup>[26]</sup>。6种有机肥中仅豆粕有机肥的pH值显酸性,pH值达到3.41,其余5种均为偏碱性。司春英等采用NaOH浸泡的方法制备改性大豆粕吸附剂(DOS-NaOH)吸附  $\text{Cu}^{2+}$  发现DOS-NaOH吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的过程对pH值有很强的依赖性,最佳pH值为5.0<sup>[18]</sup>。

#### 4 结论

(1)Langmuir模型能够更好地描述6种有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附行为。6种有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附属于表面单分子层吸附。

(2)6种有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附强度最大的品种是羊粪,平衡参数高达0.006 31 L/mg。同时,6种有机肥饱和吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的解吸量中羊粪的解吸量也是最大,达到总吸附量的47.40%。与吸附  $\text{Pb}^{2+}$  相比,6种有机肥对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附强度最大的品种是豆粕,平衡参数达到0.028 4 L/mg。同时,豆粕也是6种有机肥饱和吸附  $\text{Cu}^{2+}$  连续解吸量最大的品种,达到总吸附量的94.00%。

(3)有机肥含O量和含氧官能团的量越高,碳化程度越低,增加了有机肥表面的吸附位点和有机肥与  $\text{Pb}^{2+}$  之间络合的亲合力,从而促进有机肥对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附。有机肥的pH值越低,腐殖酸含量越高,使得有机肥对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量越大,同时有机肥含H量的增加使得  $\text{Cu}^{2+}$  与有机肥表面的大量氢键作用而形成氢键结合态吸附,从而增加有机肥对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。

#### 参考文献:

- [1] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2): 99–107.
- [2] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 558–565.
- [3] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure – derived biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1): 358–368.
- [4] Duan J, Su B. Removal characteristics of Cd(II) from acidic aqueous solution by modified steel – making slag [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246(12): 160–167.
- [5] Wang F Y, Wang H, Ma J W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low – cost adsorbent—bamboo charcoal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 300–306.
- [6] Kaya K, Pehlivan E, Schmidt C, et al. Use of modified wheat bran for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions [J]. *Food Chemistry*, 2014, 158(8): 112–117.
- [7] 王果, 谷勋刚, 高树芳, 等. 三种有机肥水溶性分解产物对铜、镉吸附的影响[J]. *土壤学报*, 1999, 36(2): 179–188.
- [8] 曹生宪, 魏世强, 陈洪敏, 等. 典型有机肥 – 猪粪对重金属镉的吸附累积特性研究[J]. *南方农业*, 2008, 2(2): 11–13.
- [9] 张连忠, 路克国, 王宏伟, 等. 重金属和生物有机肥对苹果根区土壤微生物的影响[J]. *水土保持学报*, 2005, 19(2): 92–95.
- [10] Ahmad M, Lee S S, Dou X M, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover – and peanut shell – derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118(8): 536–544.
- [11] Al – Wabel M I, Al – Omran A, El – Naggat A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131(3): 374–379.
- [12] Sumner M E, Miller W P, Sparks D L, et al. Cation exchange capacity and exchange coefficients [J]. *Methods of Soil Analysis Part Chemical Methods*, 1996, 34(1): 146.
- [13] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. *Carbon*, 1994, 32(5): 759–769.
- [14] 郭素华, 许中坚, 李方文, 等. 生物炭对水中  $\text{Pb}(\text{II})$  和  $\text{Zn}(\text{II})$  的吸附特征[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7): 3122–3215.
- [15] Andreas R, Zhang J. Characteristics of adsorption interactions of cadmium(II) onto humin from peat soil in freshwater and seawater media [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 92(3): 352–357.
- [16] Tsui M K, Cheung K C, Tam N Y, et al. A comparative study on metal sorption by brown seaweed [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 51–57.
- [17] 项红珍, 陈玉成, 李向前, 等. 鸭粪对 Cu、Zn 的吸附 – 解吸研究 [J]. *中国农学通报*, 2012, 28(32): 31–34.
- [18] 司春英, 高景峰, 张志红. 改性黄豆粕对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的生物吸附特征[J]. *安全与环境学报*, 2013, 13(5): 44–51.
- [19] 高福宏, 周佳, 詹筱国, 等. 废弃烟叶有机肥对土壤铅有效态及在甘蓝中积累的影响[J]. *湖北农业科学*, 2013, 52(23): 5705–5707.
- [20] 高福宏, 周佳, 詹筱国, 等. 废弃烟叶有机肥对土壤 Cd 有效态和辣椒中积累的影响[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(6): 2436–2438.
- [21] 刘秀珍, 马志宏, 赵兴杰. 不同有机肥对镉污染土壤形态及小麦抗性的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(3): 243–252.
- [22] 刘秀春, 高 Y M, 范业宏, 等. 生物有机肥对重金属的吸附解吸作用的影响[J]. *土壤通报*, 2008, 39(4): 942–945.
- [23] 朱维琴, 贾秀英, 李喜梅, 等. 猪粪及蚓粪对 Cu 和 Zn 吸附行为的比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2): 280–286.
- [24] 朱维琴, 贾秀英, 李喜梅, 等. 猪粪及其蚓粪对 Pb、Cd 吸附行为的比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5): 1796–1802.
- [25] 付美云, 周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤吸附重金属  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的影响[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(5): 828–834.
- [26] Senesi N, Sposito G, Martin J P. Copper(II) and iron(III) complexation by soil humic acids: an IR and ESR study [J]. *Science of the Total Environment*, 1986, 55: 351–362.