

秸秆还田对土壤 Cd(II) 吸附-解吸的影响

黄界颖¹, 伍震威², 徐晓春³, 乔策策¹

(1. 安徽农业大学 资源与环境学院, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽省环境监测中心站, 安徽 合肥 230061; 3. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: [目的] 探讨不同秸秆还田类型及还田水平(水稻、油菜秸秆全量、1/2 量)对 3 种土壤类型(沈桥红壤(SQ)、朝山红壤(CS)、新桥水稻土(XQ)) Cd(II) 吸附-解吸行为的影响, 为控制土壤中 Cd(II) 环境行为及其调控提供依据。[方法] 采用室内模拟培养试验和等温吸附相结合的方式。[结果] (1) 秸秆还田促进了土壤对 Cd(II) 的吸附, 在 3 种土壤的各处理间差异显著($p < 0.05$)。在 XQ 上, 秸秆还田处理提升 Cd(II) 吸附量的效果较 2 种红壤显著, 其中, 油菜秸秆 1/2 量还田处理(RP₁)、油菜秸秆全量还田处理(RP₂) 土壤 Cd(II) 吸附量与对照相比分别增加了 9.30% 和 10.47%。对 SQ、CS 而言, 以 Langmuir 模型的拟合度最佳, 相关系数均大于 0.990 9, 而在 XQ 中, 适用于描述不规则表面吸附的 Temkin 方程的模拟效果较好。(2) 3 种土壤 Cd(II) 的解吸量、解吸率都随着土壤中 Cd(II) 吸附量的增加而增加, 秸秆还田处理的土壤 Cd(II) 的解吸量明显低于对照, 尤其以油菜秸秆全量还田处理土壤 Cd(II) 解吸量最小。[结论] 秸秆还田对不同土壤 Cd(II) 吸附-解吸行为的影响具有显著差异, 油菜秸秆还田增强了土壤 Cd(II) 专性吸附, 较水稻秸秆有更好地降低 Cd(II) 风险的效果。

关键词: 秸秆还田; 镉; 吸附-解吸; 红壤; 水稻土

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2016)02-0129-07

中图分类号: X53

文献参数: 黄界颖, 伍震威, 徐晓春, 等. 秸秆还田对土壤 Cd(II) 吸附-解吸的影响[J]. 水土保持通报, 2016, 36(2): 129-135. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2016.02.025

Effects of Straw Returning on Adsorption-desorption Characteristics of Cd(II) in Soils

HUANG Jieying¹, WU Zhenwei², XU Xiaochun³, QIAO Cece¹

(1. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China; 2. Anhui Environmental Monitoring Center, Hefei, Anhui 230061, China;

3. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China)

Abstract: [Objective] To explore the effects of rice and rapeseed straw returning on the adsorption and desorption characteristics of Cd(II) in straw returned soils, such as Shenqiao red soil(SQ), Chaoshan contaminated red soil(CS), and Xinqiao paddy soil(XQ), the effects of straw kind and straw amount was studied. [Methods] With incubation method, a series of experiments of isothermal adsorption were conducted to compare the impact of straw returning on Cd adsorption and desorption to the three kinds of soils. [Results] (1) The straw returning induced a remarkable increase in the soil absorption of Cd(II), and there were significant differences among different treatments in three kinds soil($p < 0.05$). Especially for XQ, returned straw promoted the Cd(II) adsorption capacity obviously than that of the red soil. As compared with those of the control, the Cd(II) adsorption capacity of total rapeseed straw returning treatment(RP₁) and of half rapeseed straw returning treatment increased by 9.30% and 10.47%, respectively. Equations of Freundlich and Langmuir and Temkin all can be used to fit the adsorption isotherms for Cd(II) in SQ and CS, but Langmuir equation performed better with a correlation coefficient higher than 0.990 9. While for XQ, the Temkin equation could be better applied to describe the adsorption of irregular surface. (2) In addition, the Cd(II)

收稿日期: 2014-08-06

修回日期: 2014-10-12

资助项目: 安徽省自然科学基金项目“秸秆还田对污染土壤 DOC 和 Cd 形态及生物有效性的影响机理”(1208085QD76), “安徽铜陵矿山固体废弃物重金属元素的迁移及污染控制”(090415204); 2014 年度安徽农业大学稳定和引进人才科研项目

第一作者: 黄界颖(1979—), 女(汉族), 安徽省界首市人, 博士, 讲师, 主要从事土壤质量与环境生态等研究。E-mail: hjy@ahau.edu.cn。

desorption amount and desorption rate in all treatments increased with the Cd(II) adsorption increasing. Straw returning reduced the amount of soil Cd(II) desorption, in particular, minimum Cd(II) desorption of three soils were all found in total rape straw returning treatment. [Conclusion] The impact of straw returning on adsorption-desorption characteristics of Cd(II) showed significant differences among different soils, rapeseed straw returning treatments can enhance the specific adsorption of Cd(II) and effectively reduce the ecological risk of cadmium.

Keywords: straw returning; Cd(II); adsorption-desorption; red soil; paddy soil

镉的生物毒性极强,在环境 5 毒元素中位列第 2。随着工农业和经济的迅速发展,受镉污染的土壤面积迅速增加,不仅影响作物的产量品质,通过食物链危害人类健康,而且影响空气和水体质量。土壤对 Cd(II)的吸附能力决定着 Cd(II)对生态环境毒害作用。Cd(II)在土壤中吸附-解吸受土壤理化性质的影响,大量研究表明,Cd(II)的吸附量随着 pH 值的增大而增加^[1-11],土壤 CEC 越高时,土壤吸持的 Cd(II)也就越多^[10-13],有机质、游离氧化铁和无定形氧化铁促进土壤对 Cd(II)的吸附^[10-15],而有机质中,低分子组分对环境中 Cd(II)的迁移性影响更大^[11,16],另外土壤 Cd(II)的吸附能力还受到土壤类型、颗粒组成、土壤胶体的矿物学组成等的影响^[10,11,13-14,17-18]。作物秸秆作为资源丰富的农田生物质废弃物,处置不当不仅造成资源的浪费、环境的污染,也会影响交通安全、社会生产和人民的生活。秸秆还田可实现秸秆循环利用,对土壤的作用是有利的。秸秆还田后,由于秸秆的吸附效应以及秸秆腐解产生的有机物,必然造成土壤理化性质的改变,进而影响土壤中 Cd(II)的化学行为。因此,探讨秸秆还田类型及还田量对不同土壤类型吸附解吸 Cd(II)的影响,可为阐明 Cd(II)在土壤-植物系统中的有效性、毒性、迁移转化

与对环境的污染及其调控提供依据,对寻求有效的控制土壤中 Cd(II)环境行为的对策措施具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

(1) 供试秸秆。水稻秸秆(品种为两优 127)和油菜秸秆(品种为皖油 11 号),经风干、植物粉碎机粉碎后过 2 mm 筛。水稻秸秆全 C 含量为 478.73 g/kg,全 N 含量为 6.36 g/kg,C/N 为 75.27。油菜秸秆全 C 含量为 517.77 g/kg,全 N 含量为 7.80 g/kg,C/N 为 66.38。

(2) 供试土壤。供试土壤分别为采自安徽省铜陵市顺安镇沈桥村的红壤(117°55′05″E,30°55′52″N),记作 SQ;和采自铜陵市朝山村的矿区红壤(117°53′24″E,30°54′54″N),记作 CS;此 2 种土壤均为红土质母质发育形成的红壤,土壤亚类为黄红壤,利用方式为旱地。以及采自铜陵市顺安新桥镇的水稻土(117°58′44″E,30°56′42″N),记作 XQ,土壤亚类为潜育型水稻土,利用方式为水田。采样地地形均为丘陵,多点混合采集表层 0—30 cm 土壤,土壤风干备用。供试土壤基本性状详见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

| 土壤 | pH 值 | 有机质/ (g · kg ⁻¹) | CEC/ (cmol · kg ⁻¹) | 土壤颗粒组成/% | | | 全 Cd/ (mg · kg ⁻¹) | 电导率/ (μS · cm ⁻¹) |
|----------|------|---------------------------------|------------------------------------|----------|---------------|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | | | | >0.02 mm | 0.002~0.02 mm | <0.002 mm | | |
| 村镇红壤(SQ) | 6.52 | 15.04 | 4.31 | 6.22 | 48.16 | 45.62 | 0.75 | 40.75 |
| 矿区红壤(CS) | 6.08 | 41.54 | 5.60 | 18.36 | 27.06 | 54.58 | 2.49 | 39.75 |
| 水稻土(XQ) | 5.46 | 28.41 | 4.47 | 23.64 | 45.92 | 30.44 | 0.86 | 44.80 |

1.2 试验设置

秸秆还田土壤处理采用室内模拟试验,向土壤中添加 2 个秸秆水平:1/2 量秸秆还田[(1/2 量水稻秸秆(R₁),1/2 量油菜秸秆(RP₁))、全量秸秆还田[(全量水稻秸秆(R₂),全量油菜秸秆(RP₂))],根据油菜籽粒 2 400 kg/hm²^[19],油菜草谷比平均值约为 2.7,计算获得油菜秸秆全部产量为 6 480 kg/hm²。加入 500 g 土壤中的油菜秸秆全量、1/2 量分别为 1.44 和 0.72 g。按水稻平均产量 9 750 kg/hm²^[20],全国水稻

的平均草谷比 1.06 计算,水稻秸秆全部产量为 10 335 kg/hm²。加入 500 g 土壤中的水稻秸秆全量、1/2 量分别为 2.30 和 1.15 g。将上述处理的土壤 500 g 混匀后,置入 500 ml 塑料烧杯后控制水分至田间持水量的 60%,盖上塑料膜,在 25 ℃培养箱培养 90 d。培养期间,保持土壤含水量不变。培养结束后将培养过的土样风干、磨碎,过 2 mm 筛。

等温吸附试验准确称取若干份 1.000 g 土样置于 50 ml 塑料离心管中,按 1:20(V/V)土水比,加入

用 0.01 mol/L NaNO₃ 配制的系列 Cd(II) 溶液, 浓度分别为 15, 30, 60, 90, 120, 150, 210 和 270 mg/L, 在 25 °C 下振荡 2 h^[3-4,15], 3 500 r/min 离心 20 min, 用定量滤纸过滤, 以火焰原子吸收法测定滤液中 Cd(II) 浓度。试验重复 3 次。离心管中残留的土壤留作解吸试验用。

土壤吸附镉的解吸试验将上述等温吸附试验离心后残留的土样, 以 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液做解吸剂^[15], 土水比 1:20(体积比), 经微型旋涡混合器充分混匀后, 恒温振荡、离心, 测定上清液 Cd(II) 浓度。试验重复 3 次。

土壤物理化学性状均参照《土壤农业化学分析方法》^[21] 进行测定。

1.3 数据处理

以上溶液经定量滤纸过滤, 取上清液测定其 Cd(II) 浓度(C_1), 计算吸附量和去除率。

$$q = V_0(C_0 - C_1) / m \quad (1)$$

式中: q ——吸附量 (mg/kg); V_0 ——初始加入 Cd(II) 体积 (L); C_0 ——初始加入 Cd(II) 浓度 (mg/L); C_1 ——平衡溶液的 Cd(II) 浓度 (mg/L); m ——土壤干重 (g)。下同。

$$\eta = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: η ——吸附率 (%)。

等温吸附模型通常被用来测定吸附剂的吸附能力, 其中最常见的是 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 这 3 种模型。

$$\text{Langmuir 方程式: } \frac{C}{q} = \frac{C}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 方程式: } \lg q = \lg k_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (4)$$

$$\text{Temkin 方程式: } q = a \ln C + b \quad (5)$$

式中: q ——吸附量 (mg/kg); q_m ——最大吸附量 (mg/kg); C ——溶液平衡浓度 (mg/L); k_L, k_F, n, a, b ——吸附常数。

2 结果与分析

2.1 3 种土壤 Cd(II) 的吸附特性

从图 1 可见, 3 种土壤对 Cd(II) 的吸附量均随初始浓度的增大而增加, 而土壤 Cd(II) 吸附率随着初始 Cd(II) 浓度的增加逐渐减小, 3 种土壤 Cd(II) 的吸附率分别从最初的 86.0% (CS), 92.33% (SQ) 和 53.0% (XQ) 减小到 44.1% (CS), 39.17% (SQ) 和 30.83% (XQ); 出现这种现象可能是由于土壤表面有多个吸附点位造成的^[2,10,22], 在低初始浓度时, 吸附主要以专性吸附为主, 还没有达到土壤对 Cd(II) 的最大吸附量; 随着 Cd(II) 初始浓度的升高, 非专性吸

附的能力增强, 这种吸附特性导致不同土壤对 Cd(II) 的吸附能力差异逐渐显现^[2,10,22]。

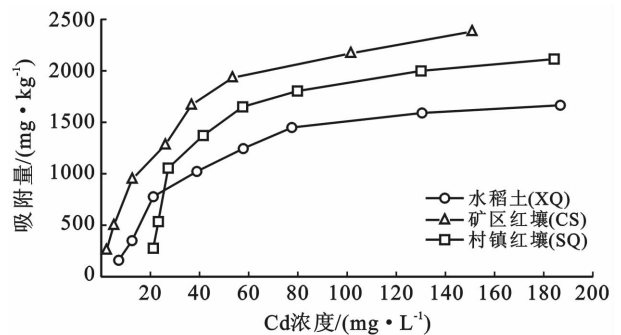


图 1 3 种土壤对 Cd(II) 的等温吸附曲线

运用 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 方程分别对 3 种土壤的吸附等温线进行拟合结果见表 2。由表 2 可知, 3 种吸附模型均有较好的拟合度, 其线性方程线性相关都达到了极显著相关水平, 在拟合过程中, 判断模型优劣用相关指数 (R^2) 和标准误差 (SE), R^2 愈大, SE 愈小, 则该模型愈优, 对比 3 种模型的 R^2 和 SE 发现, 以 Langmuir 模型拟合效果为最佳, 可能与本试验设定的浓度范围较大有关, 与张增强结论一致^[6]。应用 Langmuir 方程计算可得, 25 °C 时 SQ, CS 和 XQ 对 Cd(II) 的最大吸附量分别为 2 219.60, 2 722.29 和 2 322.11 mg/kg, 与几种土壤测定的实际值 2 115, 2 382 和 1 683 mg/kg 比较接近。Langmuir 模型中的 k_L 值为强度因子, 其值越大, 表示土壤胶体与 Cd(II) 的结合能越大^[6], 3 种土壤对 Cd(II) 的吸附强度强弱顺序表现为: CS > SQ > XQ。Freundlich 模型中 k_F 可以大致表示吸附能力的强弱, $1/n$ 值也可作为土壤对重金属离子吸附作用的亲和力指标, $1/n$ 值愈小, 表示土壤对重金属离子的吸附作用力愈大^[4]。由表 2 看出, 方程式的 k_F 值大小顺序为: SQ > CS > XQ, $1/n$ 值顺序为: SQ < CS < XQ, 说明 2 种红壤对 Cd(II) 的吸附固定能力以及亲和力明显高于水稻土, 与图 2 结果一致。将 Freundlich 模型参数 k_F 和 $1/n$ 与土壤 pH 值、有机质 (OM)、CEC 和黏粒等土壤性质进行相关分析, 发现 k_F 与 OM, CEC 和黏粒呈正相关, 与 pH 值呈负相关 ($-0.999 5^*$), 参数 $1/n$ 与 pH 值呈正相关 ($0.997 6^*$), 与 OM, CEC 和黏粒呈负相关, 土壤指标中仅 pH 值与 2 个参数达到显著水平, 说明 pH 值是影响土壤吸附 Cd(II) 的关键因素。其他学者的研究结果也证实了这一点^[1,3,7,8,10-11]。而 XQ 土壤 pH 值明显低于 SQ 和 CS, 是导致出现以上试验结果的原因。

表 2 3 种土壤吸附 Cd(II) 的等温模型拟合参数

| 土壤 | Langmuir 模型 | | | | Freundlich 模型 | | | | Temkin 模型 | | | |
|----------|--------------------------|-------------------------|---------|-------|---------------|-------|---------|------|-----------|---------|---------|--------|
| | $q_m/(mg \cdot kg^{-1})$ | $k_L/(L \cdot mg^{-1})$ | R^2 | SE | k_F | $1/n$ | R^2 | SE | a | b | R^2 | SE |
| 村镇红壤(SQ) | 2 219.60 | 23.53 | 0.998 0 | 0.001 | 347.44 | 0.396 | 0.908 7 | 0.10 | 384.39 | 203.94 | 0.989 8 | 27.88 |
| 矿区红壤(CS) | 2 722.29 | 61.05 | 0.996 3 | 0.001 | 212.83 | 0.525 | 0.953 5 | 0.07 | 526.40 | -278.51 | 0.977 7 | 116.25 |
| 水稻土(XQ) | 2 322.11 | 10.81 | 0.912 0 | 0.008 | 64.04 | 0.688 | 0.859 1 | 0.14 | 489.44 | -784.90 | 0.978 8 | 81.98 |

注: q_m 为最大吸附量(mg/kg); C 为溶液平衡浓度(mg/L); k_L, k_F, n, a, b 为吸附常数; SE 为标准误差。下同。

2.2 秸秆还田对土壤吸附 Cd(II) 的影响

秸秆还田的不同处理对土壤吸附 Cd(II) 的行为造成了明显影响。由图 2 可知,与对照相比,添加秸秆的处理对 Cd(II) 的吸附量均有一定程度的增加。在 SQ 中,在较低浓度范围内, R_1 和 CK 的等温吸附线是近似重叠的,且高出 R_2, RP_1 和 RP_2 吸附等温曲线,即低浓度条件下添加秸秆并没有增强土壤对镉的吸附能力,高浓度条件下($>210 mg/L$) 秸秆对土壤镉吸附能力的增加才体现出来^[9]。在 270 mg/L 镉添加水平下, R_1, R_2, RP_1, RP_2 处理的 Cd(II) 吸附量分别比对照增加了 3.12%, 1.24%, 0.95%, 1.88%, 不同处理间均达到显著差异 ($p < 0.05$)。这可能归因于: 随着秸秆在土壤中的腐解, 土壤有机质含量提高^[20], 组成改变^[23], 同时, 秸秆分解产生大量的低分子量有机酸, 提高了土壤对 Cd(II) 的吸附能力。在 CS 上, 从低浓度到高浓度范围, 各秸秆处理的等温吸附线和 CK 的等温吸附线均近似重叠, 可能与 CS 自身土壤有机质含量较高(达 41.54 g/kg) 有关, 在 90 d 培养期内, 秸秆腐解对土壤有机质的增加促进作用不如 SQ 明显, 因而各秸秆处理间没有表现出明显差异。

在 XQ 上, 各秸秆处理的吸附等温曲线在较低浓度条件下(120 mg/L) 已经高出 CK, 说明在水稻土上较低浓度范围内添加秸秆就可增加土壤对镉的吸附能力。与红壤相比, 秸秆处理促进 Cd(II) 吸附量的效果更加明显, 在 270 mg/L 镉添加水平下, 在 R_1, R_2, RP_1, RP_2 的处理上, 土壤 Cd(II) 吸附量与对照相比分别增加了 3.96%, 8.15%, 9.30% 和 10.47%, 增幅明显大于 SQ 和 CS, 且各处理间达到显著差异水平 ($p < 0.05$)。这应与水稻土水耕熟化特征有关, 人为培肥施入的大量有机质和频繁的水旱交替, 使氧化铁遭受强烈的铁解及串连反应, 产生次生矿物并富集于黏粒之中, 同时, 氧化铁反复经历活化与老化的交替作用, 可能沉淀或吸附在较粗的矿质颗粒上, 或者在老化过程中成为颗粒的胶结物而形成微结构, 以胶膜、斑块、凝团或结核包被于土粒表面或凝聚在团粒内, 这些氧化铁形态的转化改变了黏粒成分和表面性质, 也就改变了土壤的吸附性能^[24], 增强土壤对 Cd(II) 的吸持作用。另外, 在水稻土中, 秸秆更容易腐殖质化, 促进土壤有机质的积累而提高了土壤对 Cd(II) 的吸附能力。

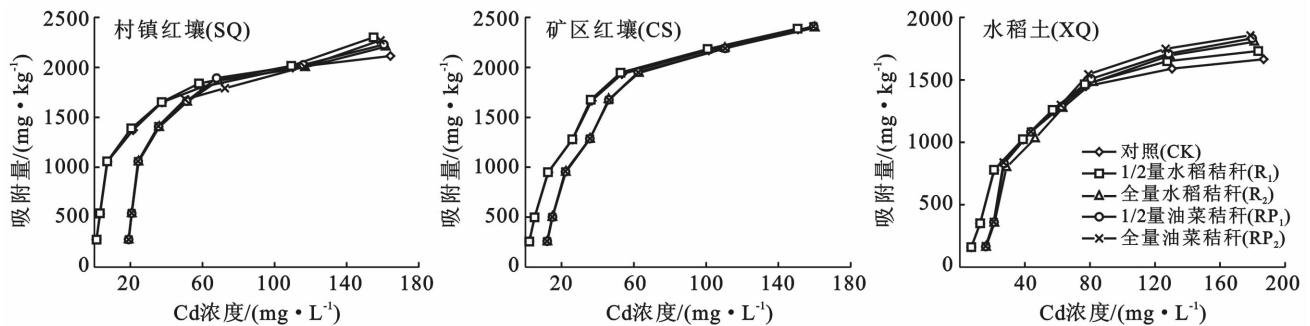


图 2 秸秆还田对 3 种土壤(SQ, CS, XQ) 吸附 Cd(II) 的影响

同样采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Temkin 模型 3 种常见等温吸附模型对数据进行拟合, 结果详见表 3。由表 3 可知, 对 SQ, CS 而言, 3 种吸附模型的拟合相关系数均达到 0.907 2 以上, 达到极显著水平, 尤其是 Langmuir 模型的拟合度最佳, 所有处理的 R^2 均在 0.990 9 之上, 由模型推算的最大吸附量与实测结果相近(表 4)。在试验条件下, 随着

秸秆添加量的增加, 平衡吸附量 q 相应增大, 通过 Langmuir 模型模拟得到的最大吸附量 q_m 也基本符合相同规律, 反映土壤吸附 Cd(II) 能级的 k_L 值, 与最大吸附量 q_m 之间有很好的对应关系。Freundlich 方程中常数 k_F 是与吸附容量有关的参数, 对比表 2 和表 3 可以看出, 添加秸秆能提高土壤 k_F 值, 且全量的秸秆处理高于半量处理。

2 种模型的拟合结果均说明秸秆还田可提升土壤对 Cd(II) 的吸附容量。而在 XQ 中, 无论是原土还是秸秆还田处理的土壤, 对 Cd(II) 的吸附 Langmuir 等温模型拟合相关系数仅在 0.9 左右, 而 Temkin 模型模拟的相关系数 R^2 值最高, 均大于

0.978 8, 可能与水稻土具有较低的氧化还原电位, 影响了秸秆在其中的转化, 导致土壤表面特性与 SQ, CS 有较大差异, 因此, 适用于描述不规则表面吸附的 Temkin 方程对 XQ 吸附 Cd(II) 效果的模拟要优于 Langmuir 和 Freundlich 方程。

表 3 秸秆还田土壤吸附 Cd(II) 的等温模型拟合参数

| 土壤 | 处理 | Langmuir 模型 | | | | Freundlich 模型 | | | | Temkin 模型 | | | |
|-----------|-----------------|--------------------------|-------------------------|---------|-------|---------------|-------|---------|------|-----------|---------|---------|--------|
| | | $q_m/(mg \cdot kg^{-1})$ | $k_L/(L \cdot mg^{-1})$ | R^2 | SE | k_F | $1/n$ | R^2 | SE | a | b | R^2 | SE |
| 村镇红壤 (SQ) | R ₁ | 2 377.73 | 23.55 | 0.990 9 | 0.002 | 343.47 | 0.41 | 0.915 2 | 0.09 | 409.32 | 172.08 | 0.991 2 | 67.10 |
| | R ₂ | 2 296.05 | 23.66 | 0.996 0 | 0.002 | 348.79 | 0.40 | 0.910 4 | 0.10 | 398.49 | 197.07 | 0.990 7 | 34.88 |
| | RP ₁ | 2 319.86 | 23.16 | 0.996 0 | 0.002 | 353.27 | 0.40 | 0.910 3 | 0.10 | 402.12 | 204.59 | 0.990 9 | 67.36 |
| | RP ₂ | 2 336.34 | 22.95 | 0.991 4 | 0.002 | 353.58 | 0.40 | 0.907 2 | 0.09 | 399.44 | 203.13 | 0.990 3 | 69.50 |
| 矿区红壤 (CS) | R ₁ | 2 738.93 | 66.11 | 0.996 6 | 0.001 | 211.42 | 0.53 | 0.950 5 | 0.08 | 532.09 | -287.52 | 0.978 0 | 116.35 |
| | R ₂ | 2 752.08 | 69.03 | 0.996 9 | 0.001 | 210.70 | 0.53 | 0.949 3 | 0.08 | 535.35 | -293.76 | 0.980 4 | 109.99 |
| | RP ₁ | 2 749.73 | 63.57 | 0.996 2 | 0.001 | 216.71 | 0.52 | 0.955 0 | 0.07 | 529.62 | -265.98 | 0.977 9 | 117.19 |
| | RP ₂ | 2 746.54 | 62.66 | 0.995 8 | 0.001 | 219.11 | 0.52 | 0.957 7 | 0.07 | 526.48 | -253.37 | 0.977 6 | 117.90 |
| 水稻土 (XQ) | R ₁ | 2 477.82 | 12.63 | 0.906 7 | 0.008 | 62.07 | 0.70 | 0.870 6 | 0.13 | 511.51 | -840.85 | 0.985 0 | 71.72 |
| | R ₂ | 2 613.89 | 11.20 | 0.903 1 | 0.007 | 63.13 | 0.71 | 0.872 8 | 0.13 | 528.18 | -869.68 | 0.987 5 | 67.55 |
| | RP ₁ | 2 586.43 | 11.08 | 0.899 8 | 0.008 | 69.44 | 0.69 | 0.851 2 | 0.14 | 527.30 | -829.28 | 0.982 4 | 81.01 |
| | RP ₂ | 2 625.16 | 11.80 | 0.903 0 | 0.007 | 71.03 | 0.69 | 0.854 8 | 0.14 | 536.14 | -837.86 | 0.980 8 | 88.30 |

表 4 由 Langmuir 模型推算的最大吸附量与实测结果对比

| 项目 | 处理组合 | | | | | | | |
|-------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | SQ-R ₁ | SQ-R ₂ | SQ-RP ₁ | SQ-RP ₂ | CS-R ₁ | CS-R ₂ | CS-RP ₁ | CS-RP ₂ |
| 模型推算值 | 2 377.73 | 2 296.05 | 2 319.86 | 2 336.34 | 2 738.93 | 2 752.08 | 2 749.73 | 2 746.54 |
| 实测值 | 2 193 | 2 208 | 2 229 | 2 280 | 2 391 | 2 412 | 2 445 | 2 466 |

2.3 秸秆还田对土壤解吸 Cd(II) 的影响

土壤和秸秆还田土壤吸附量与解吸量之间的关系(图 3)。由图 3 可以看出, 在 Cd(II) 初始浓度较小、土壤吸附量较小的情况下, Cd(II) 在 3 种土壤中的解吸量也较少。当 Cd(II) 初始浓度为 15 mg/L 时, Cd(II) 在 SQ, CS 和 XQ 中的解吸量为 11.10, 9.53 和 15.17 mg/kg, 吸附量随 Cd(II) 处理浓度的增加而增大, Cd(II) 的解吸量也有相同的变化趋势, 当处理浓度为 270 mg/L 时, Cd(II) 在 SQ, CS 和 XQ 中的解吸量分别达到 668.57, 677.52 和 629.27 mg/kg。出现这种现象是与吸附行为密切相关的, 在初始浓度较低、吸附量低的情况下, Cd(II) 主要被吸附在高能量点位, 解吸剂很难将其解吸下来; 达到一定吸附量后, 专性吸附点位逐渐饱和, Cd(II) 开始吸附在低结合能点位上, 非专性吸附导致土壤吸附 Cd(II) 的稳定性降低, 从而易于解吸, 解吸量也随之增加^[2,10,22]。在试验设定的 Cd(II) 浓度范围内, 各土壤对 Cd(II) 的解吸率分别为: SQ 4.01%~31.61%, CS 3.69%~28.44% 和 XQ 9.54%~37.79%, 说明

一般情况下 3 种土壤吸附的 Cd(II), 绝大部分难以解吸。3 种土壤中 Cd(II) 的解吸行为差异明显, 在相同的吸附量下, Cd(II) 在 CS 中的解吸要明显弱于 SQ 和 XQ, 这是由于 CS 的 pH 值、有机质以及黏粒含量高于 SQ 和 XQ, 使吸附态 Cd(II) 在 CS 中更难被脱附。

比较 3 种土壤上各秸秆还田的处理发现, 在土壤镉吸附量低时, 各秸秆处理的土壤 Cd(II) 解吸量和 CK 间基本没有差异, 而当土壤镉吸附量较高时, 秸秆还田处理的土壤 Cd(II) 的解吸量明显低于没有添加秸秆的对照处理($p < 0.05$), 这可能是由秸秆腐解产生的非水溶性分解产物或水溶性有机质(DOM)可增加土壤对 Cd(II) 的吸附, 降低解吸率造成^[16]。同时, 秸秆分解产生的水溶性分解产物和非水溶性分解产物引起土壤 pH 值改变, 随着土壤 pH 值升高, 土壤中的有机质、黏土矿物和水合氧化物表面的负电荷增加^[25], 且土壤有机质—重金属络合物的稳定性随 pH 值升高而增大^[26], 导致生成 Cd(OH)₂ 沉淀的机会也增加^[3,11,27], 土壤吸附态 Cd(II) 的解吸量减小。

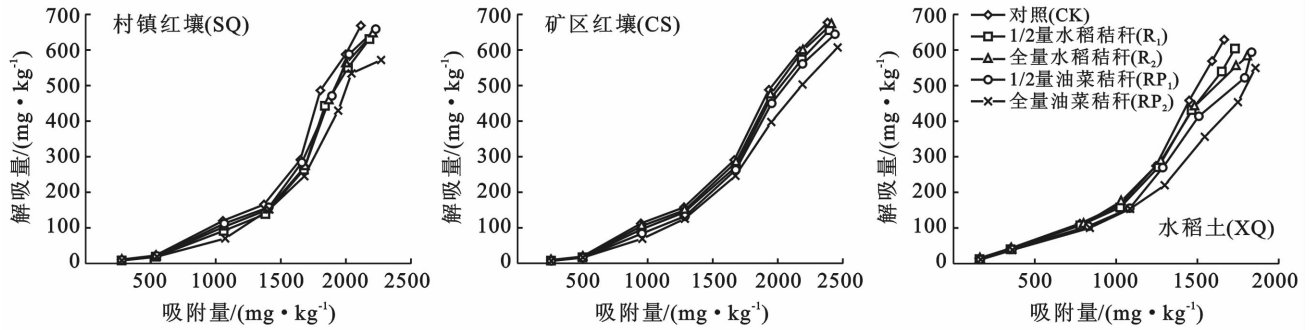


图 3 秸秆还田对 3 种土壤(SQ、CS、XQ)解吸 Cd(II)的影响

在 SQ 中,3 种土壤对应初始浓度为 270 mg/L 时的最大解吸量,各处理间均存在显著性差异($p < 0.05$)。解吸量由大到小排序,在 SQ 中依次为:CK>RP₁>R₂>R₁>RP₂,在 CS 中为:CK>R₂>R₁>RP₁>RP₂,而在 XQ 中,则表现为:CK>R₁>RP₁>R₂>RP₂。由此可知,秸秆种类和还田量的差别在 3 种土壤上产生的效果不同,规律也不一致,但是在 3 种土壤上,油菜秸秆全量还田处理的土壤 Cd(II)解吸量均最小,说明油菜秸秆还田增强了土壤专性吸附,水稻秸秆处理对土壤 Cd(II)的解吸量高于油菜秸秆处理,这可能与油菜秸秆的 C/N 低于水稻秸秆,更容易在土壤中腐解而影响土壤有机质组成及土壤性质有关。

在试验所采用的 Cd(II)处理浓度范围内,土壤吸附态的 Cd(II)解吸率均随 Cd(II)吸附量的增加而增加;秸秆还田的各处理由于上述原因降低了土壤的解吸率,可见,在高浓度 Cd(II)污染土壤上施用秸秆可以有效地降低 Cd(II)的生态风险性。

3 结论

(1) 3 种土壤对 Cd(II)的吸附量均随吸附液中 Cd(II)初始浓度的增大而增加,以 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程拟合吸附等温线,拟合度均达极显著水平,其中 Langmuir 模型拟合效果为最佳,CS 对 Cd(II)的吸附能力最强,其次为 SQ,而 XQ 最弱。应用 Langmuir 模型推算可知,25 ℃时 SQ、CS 和 XQ 对 Cd(II)的最大吸附量分别为 2 219.60, 2 722.29 和 2 322.11 mg/kg。

(2) 秸秆还田促进土壤对 Cd(II)的吸附,在 3 种土壤的各处理间均达到显著差异($p < 0.05$)。在 XQ 上,秸秆还田处理提升 Cd(II)吸附量的效果较 2 种红壤明显。这是土壤有机质、低分子量有机酸以及土壤 pH 值改变的共同结果。对秸秆还田土壤吸附 Cd(II)的模拟发现,对 SQ、CS 而言,以 Langmuir 模型的拟合度最佳,而在 XQ 中, Temkin 方程的模拟效果较好。

(3) 3 种土壤 Cd(II)的解吸量、解吸率都随着土壤中 Cd(II)吸附量的增加而增加,秸秆还田处理的土壤 Cd(II)的解吸量明显低于对照,尤其以油菜秸秆全量还田处理土壤 Cd(II)解吸量最小,在高浓度 Cd(II)污染的土壤上施用秸秆可以有效降低 Cd(II)的生态风险性。

[参 考 文 献]

- [1] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社,2010:185-203.
- [2] Tsang D C W, Zhang W H, Lo Irene M C. Modeling cadmium transport in soils using sequential extraction, batch, and miscible displacement experiments[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71(3): 674-681.
- [3] 廖敏,黄昌勇,谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报,1999,19(1):81-86.
- [4] 王金贵,吕家珑,李宗仁. 小分子有机酸对六种典型土壤中镉吸附-解吸的影响[J]. 土壤通报,2013,44(6):1501-1507.
- [5] 陈莹,黄艺,倪师军,等. 酸雨条件下成都平原黄壤镉的等温吸附模型研究[J]. 物探化探计算技术,2014,36(2): 235-240.
- [6] 张增强,张一平,全林安. 镉在土壤中吸持等温线及模拟研究[J]. 西北农业大学学报,2000,28(5):88-93.
- [7] 黄爽,张仁铎,张家应,等. 土壤理化性质对吸附重金属镉的影响[J]. 灌溉排水学报,2012,31(1):19-22.
- [8] 张伟,黄艺,陈莹,等. 酸雨胁迫下水稻土对镉的静态吸附行为研究[J]. 矿物岩石,2013,33(3):116-120.
- [9] 逢雅萍,黄爽,杨金忠,等. 生物碳促进水稻土镉吸附并阻滞水分运移[J]. 农业工程学报,2013,29(11):107-114.
- [10] 宗良纲,徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境,2003,12(3):331-335.
- [11] 张会民,吕家珑,徐明岗,等. 土壤镉吸附的研究进展[J]. 中国土壤与肥料,2006(6):8-12.
- [12] Zeng Fanrong, Ali S, Zhang Haitao, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on

- heavy metal availability and their uptake by rice plants [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 84-91.
- [13] 孟庆欢, 梁成华, 谢飞, 等. 土壤微团聚体对镉吸附-解吸特性影响[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(6): 231-236.
- [14] 张玉, 张朝, 王世杰, 等. 黑土不同粒径有机-矿质复合体对镉的吸附特性[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(4): 447-452.
- [15] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. *环境化学*, 2005, 24(5): 545-549.
- [16] 谷勋刚, 王果, 方玲. 有机肥非水溶性分解产物对铜、镉吸附及解吸的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2001, 7(1): 93-102.
- [17] 袁志业, 白顺果, 姜永海, 等. 土壤颗粒级配对镉吸附-解吸规律的影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(5): 1979-1983.
- [18] Acosta J A, Martinez S, Faz A, et al. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials[J]. *Geoderma*, 2011, 161(5): 30-42.
- [19] 戴志刚, 鲁剑巍, 鲁明星, 等. 油菜秸秆用量对淹水培养土壤表层溶液理化性质的影响[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(1): 197-201.
- [20] 胡宏祥, 汪玉芳, 何方, 等. 水稻秸秆的腐解特征及其培肥增产作用研究[J]. *中国水土保持*, 2012(7): 51-53.
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [22] Arias M, Perez-Novio C, Osorio F, et al. 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.
- [23] 张晋京, 窦森, 曹亚澄. 特定培养条件下土壤有机质分解转化规律的研究[J]. *水土保持学报*, 2004, 18(5): 23-26.
- [24] 李庆逵. 中国水稻土[M]. 北京: 科技出版社, 1992: 3-30.
- [25] Curtin D, Campbell C A, Messer D. Prediction of titratable acidity and soil sensitivity to pH change[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(6): 1280-1284.
- [26] Mahara Y, Kubota T, Wakayama R, et al. Effects of molecular weight of natural organic matter on cadmium mobility in soil environments and its carbon isotope characteristics [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 387(1/3): 220-227.
- [27] Yin Y, Impellitteri C A, You S J, et al. The importance of organic matter distribution and extract soil: Solution ration on the desorption of heavy metals from soils[J]. *Science of Total Environment*, 2002, 287(7): 107-119.

(上接第 128 页)

- [5] 王晓云, 颀耀文, 吴莹莹. 敦煌市文物古迹的沙漠化环境[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2009, 45(3): 34-38.
- [6] 李鹏, 朱峰. 沙漠化地区的旅游发展对沙漠化的影响研究: 以河西走廊为例[J]. *中国沙漠*, 2009, 29(4): 641-647.
- [7] 汪万福, 张伟民, 李云鹤. 敦煌莫高窟的风沙危害与防治研究[J]. *敦煌研究*, 2000(1): 42-48.
- [8] 屈建军, 胡世雄. 敦煌莫高窟的风沙危害与防治问题[J]. *中国科学(D): 地球科学*, 1997, 27(1): 82-88.
- [9] 库姆塔格沙漠综合科学考察队. 库姆塔格沙漠研究[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [10] 王小军, 陈翔舜, 魏金平, 等. 甘肃省 2004—2009 年土地沙漠化时空变化分析[J]. *中国沙漠*, 2013, 33(1): 33-37.
- [11] 梅卓华. 基于 TM 影像的县级土地利用动态监测[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(5): 186-190.
- [12] 朱震达, 陈广庭. 中国土地沙质荒漠化[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 31-38.
- [13] 施雅风, 沈永平, 李栋梁, 等. 中国西北气候由暖干向暖湿转型的特征和趋势探讨[J]. *第四纪研究*, 2003, 23(2): 152-164.
- [14] 蓝永超, 沈永平, 高前兆, 等. 祁连山西段党河山区流域气候变化及其对出山径流的影响与预估[J]. *冰川冻土*, 2011, 33(6): 1259-1267.