

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.21055

不同蛋白源有机肥在分解过程中对 Pb^{2+} 的吸附解吸特征

王禹, 韦增辉, 赵庆杰*, 吴蔚东

(海南大学热带作物学院, 海南 海口 570100)

摘要: 有机肥在不同分解阶段的组成与性质不同, 对环境污染物的吸附能力以及它们在土壤中的环境行为和作用机制会表现出极大的差异。采用化学分析、吸附解吸、傅里叶红外等方法研究豆粕、骨粉、虾肽的基本理化性质及其对 Pb^{2+} 的吸附解吸特征。结果表明, 豆粕和骨粉在未矿化分解时对 Pb^{2+} 的吸附曲线均符合 Freundlich 模型, 矿化分解后的 Pb^{2+} 吸附曲线符合 Langmuir 模型, 而虾肽分解前后 Pb^{2+} 吸附曲线都符合 Langmuir 模型。豆粕和骨粉、虾肽在分解过程中对 Pb^{2+} 的吸附曲线符合准二级动力学方程。未分解时虾肽最大吸附量最大 (246.01 mg/g), 随着矿化分解的进行豆粕的最大吸附量上升, 并在分解 12 个月时达到最大 (316.42 mg/g)。3 种蛋白源有机肥吸附 Pb^{2+} 的主要形态是离子交换态和氢键结合态、络合态。蛋白源商品有机肥中含氧官能团可能对吸附 Pb^{2+} 起主要的作用。因此, 应优先考虑施用豆粕有机肥, 但豆粕、骨粉、虾肽在矿化分解的过程中可能存在吸附的重金属 Pb^{2+} 被重新释放的风险。

关键词: 有机肥; 吸附特征; Pb^{2+}

农田土壤重金属污染不仅会使土壤质量退化、作物的产量与品质降低, 还会带来严重的环境与健康问题, 是人类面临最重要的环境问题之一^[1]。据调查显示, 铅 (Pb) 污染是我国农田主要土壤重金属污染之一, 受 Pb 污染的耕地土壤大约有 2000 万 hm^2 , 大概占全国耕地的 1/5^[2]。重金属 Pb 可以通过生物链进入人体并在人体中产生积累, 可能会引起人体损伤, 甚至存在致病、致癌等潜在的健康危害^[3-4]。已有研究显示, 每年 Pb 污染在全球范围内造成 674000 人死亡与 9.8% 特发性智力残疾^[5]。因此, 降低土壤 Pb 污染的危害对人体健康具有重大的意义。

当前土壤重金属污染修复技术包括生物修复技术、化学修复技术、物理修复技术等^[6]。目前使用最多的技术是化学钝化修复技术, 此方法主要是通过向重金属污染土壤添加钝化剂, 使土壤重金属赋存形态发生改变, 并使重金属高生物有效形态向低生物有效形态转换, 具有效率高、成本低、操作简单等优点^[7-8]。常见的重金属钝化剂有以下几种类

型: 生物炭、有机物料、石灰、磷酸盐等^[9-10]。有机肥不但是农业生产中优质的肥源, 而且也是土壤中重金属的钝化剂, 在许多土壤重金属修复材料中其性价比很高。施用有机肥不仅能提高土壤的肥力, 同时还能让土壤中重金属的存在形态发生改变和再分配, 可以降低其生物有效性^[11]。罗春岩等^[12]发现向 Pb、Cu 污染砖红壤土壤中施用有机肥可以使重金属由不稳定的可交换态和碳酸盐结合态向稳定的残渣态和有机结合态转化。吴文成等^[13]也发现施用有机肥可以降低重金属污染土壤中可交换态重金属的含量。童方平等^[14]研究表明, 在分解过程中, 猪粪比鸡粪分解得更快, 其降低生物有效性效果不如鸡粪有机肥。Schwab 等^[15]研究发现, 牛粪等有机物料在 6 个月会转化为小分子有机酸, 小分子有机酸显著增加其生物有效性。研究显示, 有机物料在矿化分解过程中, 吸附的重金属会面临被重新释放的风险^[16]。

目前, 有很多关于重金属污染土壤在施用有机肥后土壤中的重金属有效性和重金属含量的研究。周宇杰等^[17]研究发现施加有机肥后会使得生物有效性高的 Pb 转化成稳定态的 Pb; 赵明等^[18]研究表明, 施用有机肥使土壤中的有效态 Cd 和 Cu 含量显著降低, 主要与未矿化分解有机肥本身性质及重金属形态转化有关。同时, 也有大量关于有机肥对重金属吸附特征的研究。林生等^[19]研究表明, 6 种有机肥吸附 Pb、Cu 符合 Langmuir 模型; 邵云等^[20]

收稿日期: 2021-01-27; 录用日期: 2021-02-23

基金项目: 国家重点研发计划项目“高 N 生物炭有机肥的研发与评价”(2017YFD0202101); 国家自然科学基金“有机肥钝化固定土壤重金属的环境行为与机制研究”(21866013)。

作者简介: 王禹 (1996-), 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复等方面研究。E-mail: wywy961019@163.com。

通讯作者: 赵庆杰, E-mail: qingjiezao@hainanu.edu.cn。

研究发现, 4种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附与 Langmuir 模型拟合的更好, 以上研究主要集中在未分解的有机肥及其对重金属的吸附特征上, 而商品有机肥性能随矿化分解的变化规律及其对重金属的吸附行为则鲜见报道。因此, 本研究选取3种蛋白源商品有机肥(豆粕、骨粉及虾肽), 采用分解袋原位分解法, 进行为期12个月的矿化分解试验, 并在矿化分解0、6、12个月时采样分析, 探明不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb^{2+} 的吸附与解吸特征, 为以后应用商品有机肥修复土壤重金属污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试有机肥

根据潘运舟等^[21]和赵文等^[22]的研究成果选取豆粕、精制有机肥、虾肽氨基酸精制有机肥进行研究, 3种肥料的蛋白源分别为豆粕(BP)、骨粉(BB)及虾肽(SP)。

1.2 有机肥培养

将3种蛋白源商品有机肥于海南大学热带农林学院基地试验田进行矿化分解试验, 土壤类型为热带湿润铁铝土。将称取的3种蛋白源商品有机肥100g分别装入0.047mm的尼龙网袋中, 每种9袋, 共27袋, 埋于表层土壤中, 在自然条件下矿化分解, 分别于6和12个月后挖出, 风干碾磨过2、1、0.25mm筛, 装入封口袋备用, 并应用差减法计算残留率。矿化分解0、6和12个月的样品分别编号为豆粕: BP-0、BP-6、BP-12, 骨粉: BB-0、BB-6、BB-12, 虾肽: SP-0、SP-6、SP-12, 吸附 Pb^{2+} 后的豆粕: BP-0-Pb、BP-6-Pb、BP-12-Pb, 吸附 Pb^{2+} 后的骨粉: BB-0-Pb、BB-6-Pb、BB-12-Pb, 吸附 Pb^{2+} 后的虾肽: SP-0-Pb、SP-6-Pb、SP-12-Pb。重铬酸钾容量法测定有机肥有机质含量, 有机肥的pH、P及K参考中华人民共和国农业行业标准, NY 525-2012进行测定, CEC采用乙酸钠交换法进行测定, N、C、H采用元素分析仪(EA2400)进行测定。

1.3 等温吸附试验

用 $NaNO_3$ (0.01 mol/L) 溶液为电解质溶液, 使用0.1 mol/L的 HNO_3 和 $NaOH$ 溶液将pH调至5.0, 使用 $Pb(NO_3)_2$ 配制浓度梯度分别为25、50、100、150、250、400、600、800、1000 mg/L的 Pb^{2+} 溶液。分别称取0.05g商品有机肥于50mL离

心管中, 分别加入25mL上述浓度梯度的 Pb^{2+} 溶液, 设置3个重复, 于25℃恒温振荡箱中200 r/min下振荡24h后过滤测定 Pb^{2+} 含量。分别用Langmuir模型和Freundlich模型对吸附曲线进行拟合, 公式如下:

$$\text{平衡吸附量 } Q_e = (C_0 - C_e) \times V/M \quad (1)$$

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = Q_m \times C_e \times K_L / (1 + K \times C_e) \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e = K_F \times C_e^n \quad (3)$$

式(1)~(3)中, Q_e 为平衡吸附量(mg/g), C_0 为初始重金属浓度(mg/L), C_e 为平衡时的重金属浓度(mg/L), V 为平衡时的溶液体积(L), M 为所加商品有机肥的质量(g), Q_m 为最大理论吸附量(mg/g), K_L 为Langmuir方程平衡吸附常数(L/mg), K_F 为Freundlich方程平衡吸附常数(mg/g), n 值为方程的平衡常数。

1.4 吸附动力学试验

用 $Pb(NO_3)_2$ 配置100 mg/L的 Pb^{2+} 溶液, 进行 Pb^{2+} 的吸附动力学试验。张家玮等^[23]的研究指出商品有机肥对 Pb^{2+} 的吸附能力较高, 因而选取100 mg/L的 Pb^{2+} 溶液进行吸附动力学试验, 减少测定时的稀释倍数, 提高精度。以0.01 mol/L $NaNO_3$ 为背景的电解质, 用0.1 mol/L HNO_3 和0.1 mol/L $NaOH$ 调节溶液pH至5.0; 称取商品有机肥0.40g放置于300mL塑料瓶中, 每管加入200mL溶液, 设置3个重复, 在恒温振荡箱(25℃、200 r/min)中振荡, 分别于0.5、1、2、4、8、16、24h取样, 过滤并测定溶液中重金属的浓度。运用准一级动力学方程和准二级动力学方程对其吸附动力学过程进行拟合, 公式如下:

$$\text{准一级动力学方程: } Q_t = Q_e \times (1 - e^{-k_1 \times t}) \quad (4)$$

$$\text{准二级动力学方程: } t/Q_t = 1 / (k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e \quad (5)$$

式(4)~(5)中, t 为时间(h), Q_t 表示 t 时刻的吸附量(mg/g), Q_e 为平衡吸附量(mg/g), k_1 为准一级动力学方程反应速率常数(h^{-1}); k_2 为准二级动力学方程反应速率常数 [$g / (mg \cdot h)$]。

1.5 吸附强度及吸附总量

本研究以商品有机肥在浓度梯度中单位质量最大吸附量表示吸附强度, 残留吸附量计算公式如下: 吸附总量(mg) = 最大吸附量(mg/g) × 残留率

$$(6)$$

1.6 连续解吸试验

分别于浓度为1000 mg/L(豆粕)或600 mg/L

(骨粉、虾肽) Pb^{2+} 溶液下, 吸附平衡后的商品有机肥。经风干后称取 0.05 g, 使用提取剂于 25℃ 条件下振荡, 连续提取被商品有机肥吸附的 Pb^{2+} , 每步提取后离心 (5000 r/min, 10 min) 并过滤, 使用原子吸收法测定滤液中的 Pb^{2+} 浓度, 在进行下一步解吸前冷冻干燥。具体方法如下:

(1) 物理吸附态: 加入 25 mL 去离子水振荡 2 h;

(2) 离子交换态: 加入 8 mL CH_3COONH_4 (1 mol/L, pH=7) 振荡 6 h;

(3) 氢键结合态: 加入 10 mL CH_3COOH (4.37 mol/L) 与 $NH_2OH \cdot HCl$ (0.04 mol/L) 混合液振荡 5 h;

(4) 络合态: 加入 10 mL 焦磷酸钠 (0.1 mol/L) 振荡 5 h。

1.7 红外光谱的测定

采用 KBr 压片法对有机肥样品进行傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征 (TENSOR27)。

1.8 数据统计和处理

数据处理和分析均采用 Origin 2017 和 SPSS 22.0。不同施肥处理之间的差异采用最小显著差异法 (LSD) 进行显著性检验 ($P < 0.05$)。红外光谱运用仪器自带的软件处理和分析, 结果采用 Origin 2017 绘图。

2 结果与分析

2.1 不同分解阶段蛋白源有机肥基本理化性质

3 种蛋白源商品有机肥在不同分解阶段的基本理化性质如表 1 所示。SP-0 的 H/C、有机质、pH 比 BP-0 和 BB-0 高。3 种有机肥中 C 的百分含量最高, 有机质、K 含量随着矿化分解的进行整体上呈现下降趋势, 而有机肥的 CEC 和 pH 随着矿化分解的进行整体上呈现上升的趋势。BP 和 BB 在分解过程中 P 含量呈现上升趋势, 而 SP 的 P 含量则显著降低。

表 1 不同分解阶段蛋白源有机肥基本理化性质

样品编号	N (%)	C (%)	H (%)	H/C	P (g/kg)	K (g/kg)	有机质 (g/kg)	CEC	pH
BP-0	6.58	18.06	2.58	0.14	5.16 ± 0.28a	33.32 ± 1.07a	378.54 ± 6.19a	34.23 ± 0.27a	7.15 ± 0.04b
BP-6	7.60	20.73	2.95	0.14	5.39 ± 0.06a	14.48 ± 0.62b	346.60 ± 2.09b	45.66 ± 0.47b	7.49 ± 0.03a
BP-12	5.11	14.16	2.09	0.15	5.75 ± 0.08a	13.17 ± 0.62b	344.26 ± 6.24b	58.67 ± 0.71c	7.58 ± 0.06a
BB-0	4.80	13.24	1.96	0.15	8.88 ± 0.07a	3.63 ± 0.41a	323.69 ± 2.89a	37.67 ± 0.59b	7.12 ± 0.01a
BB-6	5.22	14.53	1.86	0.13	10.12 ± 0.03b	1.81 ± 0.02b	280.64 ± 1.52b	42.23 ± 0.78a	7.27 ± 0.10a
BB-12	5.97	16.36	2.03	0.12	10.58 ± 0.02b	1.78 ± 0.10b	261.49 ± 2.85c	43.03 ± 0.45a	7.21 ± 0.02a
SP-0	5.95	15.75	2.41	0.15	38.55 ± 0.41a	48.22 ± 0.62a	533.46 ± 4.48a	37.58 ± 0.75c	7.27 ± 0.03b
SP-6	6.47	17.61	2.59	0.15	16.66 ± 0.25c	14.05 ± 0.61b	381.00 ± 1.68c	57.19 ± 0.67b	7.21 ± 0.09b
SP-12	5.69	15.31	2.14	0.14	20.18 ± 0.05b	6.17 ± 0.62c	450.01 ± 3.52b	65.45 ± 1.09a	7.55 ± 0.07a

注: 数据以“平均值 ± 标准误”表示。同列数据中同种有机肥的不同小写字母表示不同分解阶段的差异显著性 ($P < 0.05$)。

2.2 不同分解阶段蛋白源有机肥等温吸附

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型模拟 3 种蛋白源商品有机肥对 Pb^{2+} 的吸附等温线 (图 1), 拟合参数见表 2。比较 2 种拟合模型的相关性系数 R^2 可知, Freundlich 等温吸附模型适合描述 BP-0 和 BB-0 对 Pb^{2+} 的等温吸附过程, 而其余不同分解阶段有机肥对 Pb^{2+} 的等温吸附过程更加适合用 Langmuir 模型描述。根据对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的理论描述可知, BP 和 BB 在未分解阶段的吸附方式是多层吸附, 随着分解的进行由多层吸附转变为了单分子层吸附, 而 SP 在

整个矿化分解阶段都是单分子层吸附。Langmuir 模型中的 Q_m 值代表着理论最大吸附量, 值的大小也代表着吸附能力, 其吸附能力顺序为: BP-12 > BP-6 > SP-0 > BP-0 > SP-6 > BB-0 > SP-12 > BB-12 > BB-6, 其中 BP-12 的最大吸附量达到了 316.42 mg/g, 而 BB-6 的最大吸附量仅为 170.10 mg/g (表 2)。

2.3 不同分解阶段蛋白源有机肥吸附动力

在 Pb^{2+} 溶液初始浓度为 100 mg/L 的条件下, 3 种蛋白源商品有机肥在不同矿化分解阶段对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附量随时间的变化曲线如图 2 所示。3 种蛋白源商品有机肥在各个矿化分解阶段对 Pb^{2+}

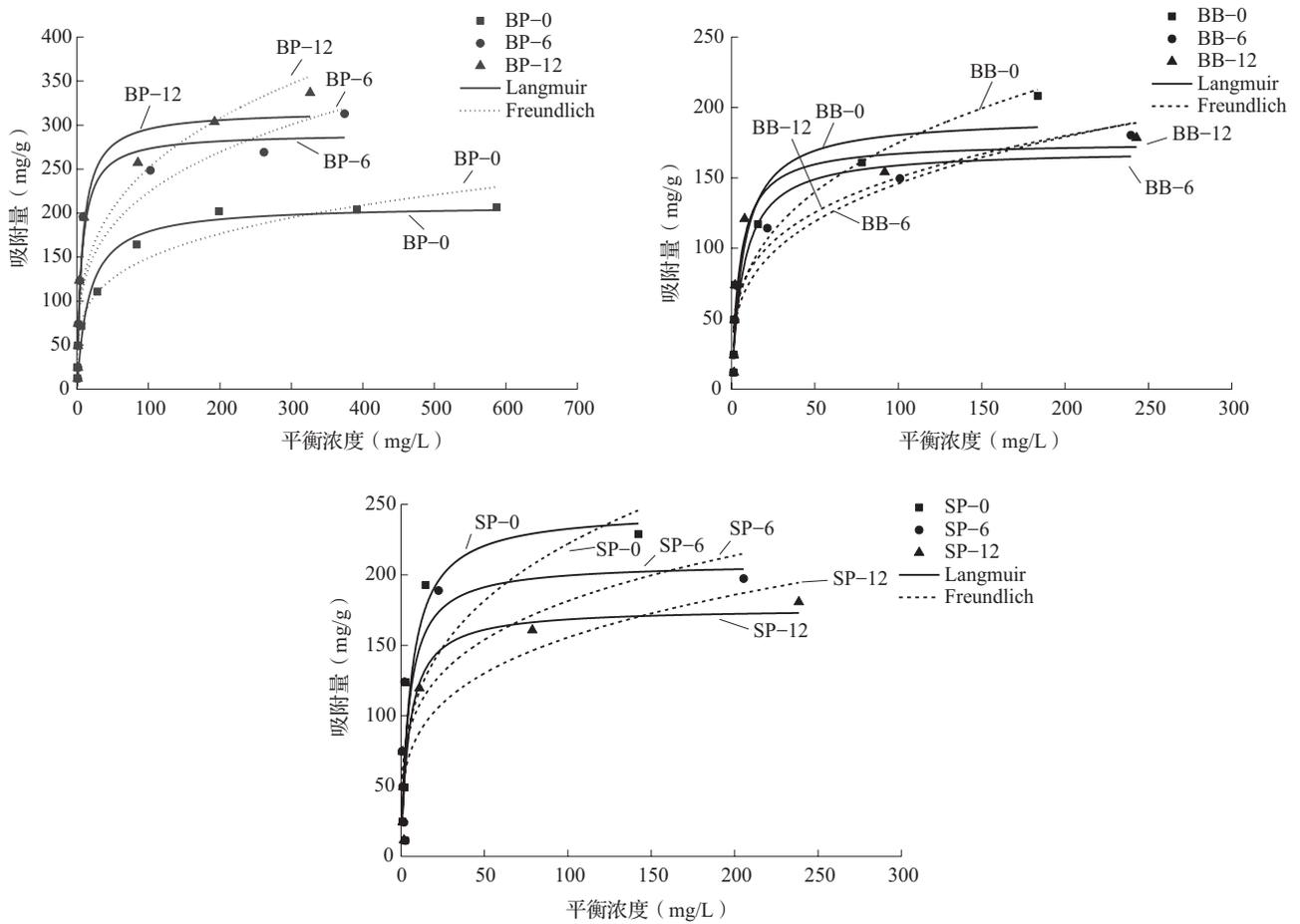


图1 不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb^{2+} 吸附等温线

表2 不同分解阶段蛋白源有机肥吸附 Pb^{2+} 的模型拟合参数

样品编号	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n (g/L)	R^2
BP-0	209.17	0.06	0.94	48.49	0.24	0.95
BP-6	290.74	0.15	0.95	64.76	0.27	0.84
BP-12	316.42	0.14	0.95	64.92	0.29	0.89
BB-0	193.05	0.14	0.90	39.69	0.32	0.91
BB-6	170.10	0.14	0.95	37.58	0.29	0.90
BB-12	175.45	0.20	0.91	45.44	0.06	0.78
SP-0	246.01	0.08	0.80	58.56	0.29	0.65
SP-6	208.57	0.22	0.61	60.99	0.24	0.54
SP-12	176.39	0.21	0.84	47.62	0.26	0.80

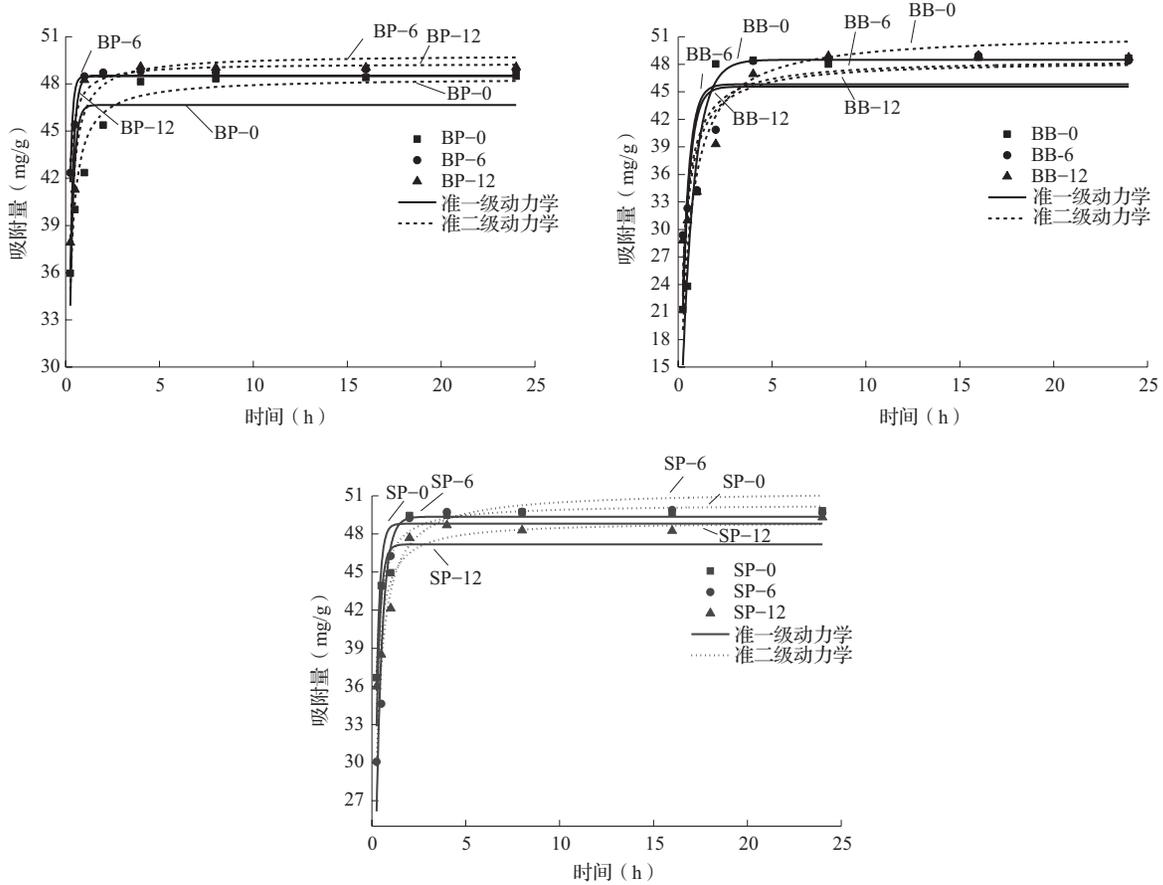


图2 不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb²⁺ 吸附动力学曲线

的吸附呈先快后慢的趋势。BP-0、BP-6 和 BP-12 在开始吸附的 0.25 h, 吸附量分别达到了饱和吸附量的 74.16%、86.63% 和 77.26%, 随后吸附速率开始下降, BP-6 和 BP-12 均于 1 h 达到吸附平衡点, 而 BP-0 于 2 h 才达到吸附平衡点; BB-0、BB-6 和 BB-12 在吸附的 1 h, 吸附量分别达到了饱和吸附量的 70.07%、70.79% 和 70.25%, 随后吸附速率

开始下降, BB-0 于 2 h 达到吸附平衡点, 而 BB-6 和 BB-12 于 4 h 达到吸附平衡点; SP-0、SP-6 和 SP-12 在开始吸附的 0.25 h, 吸附量分别达到了饱和吸附量的 73.60%、60.53% 和 72.99%, 随后吸附速率开始下降, SP 在不同矿化分解阶段对 Pb²⁺ 的吸附过程均于 2 h 达到吸附平衡点。由动力学模型拟合参数 (表 3) 可得, BP、BB、SP 的 3 个分解

表 3 不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb²⁺ 吸附动力学模型拟合参数

样品编号	准一级动力学			准二级动力学		
	Q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	k ₂ [g / (mg · h)]	R ²
BP-0	46.66	5.18	0.67	48.38	0.21	0.95
BP-6	48.49	7.89	0.84	49.30	0.51	0.95
BP-12	48.53	5.37	0.82	49.85	0.25	0.93
BB-0	48.49	8.04	0.92	51.36	0.05	0.93
BB-6	45.82	2.74	0.57	48.42	0.09	0.85
BB-12	45.55	2.57	0.57	48.55	0.08	0.85
SP-0	48.81	5.25	0.85	50.34	0.22	0.96
SP-6	49.36	3.02	0.92	51.40	0.11	0.93
SP-12	47.18	4.77	0.64	48.99	0.19	0.92

阶段的吸附动力学曲线准二级动力学模型拟合的 R^2 更高, 所以 3 种有机肥的吸附过程更符合准二级动力学模型描述。

2.4 不同分解阶段蛋白源有机肥的吸附强度及吸附总量

3 种蛋白源商品有机肥在矿化分解阶段对 Pb^{2+} 的吸附强度如图 3 所示。BP 在矿化分解过程中吸附强度呈现上升趋势, 而 BB 和 SP 在矿化分解过程中吸附强度分别呈现下降趋势。BP-0、BP-6 和 BP-12 的吸附强度分别为 206.34、312.72 和 336.72 mg/g, BB-0、BB-6 和 BB-12 的吸附强度分别为 208.13、180.23 和 178.53 mg/g, SP-0、SP-6 和 SP-12 的吸附强度分别为 228.81、197.28、180.75 mg/g。BP-0 与 BP-6、BP-12 存在显著差异, 而 BP-6 与 BP-12 没有显著差异; BB-0 与 BB-6、BB-12 存在显著差异, 而 BB-6 与 BB-12 没有显著差异; SP 的 3 个分解阶段之间存在显著差异。

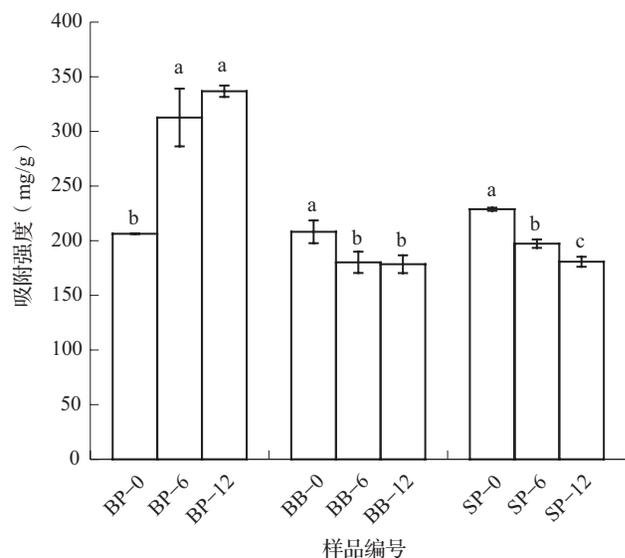


图 3 不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb^{2+} 吸附强度

注: 柱上小写字母不同表示同种有机肥不同分解阶段在 0.05 水平上存在显著性差异。下同。

3 种蛋白源商品有机肥在不同分解阶段对 Pb^{2+} 的吸附总量如图 4 所示。3 种蛋白源商品有机肥在矿化分解过程中吸附总量呈现下降趋势。BP-0、BP-6 和 BP-12 的吸附总量分别为 206.34、226.27 和 145.99 mg, BB-0、BB-6 和 BB-12 的吸附总量分别为 208.13、156.25 和 140.04 mg, SP-0、SP-6 和 SP-12 的吸附总量分别为 228.81、178.68 和 133.73

mg。BP-0 与 BP-6 没有显著差异, BP-12 与 BP-0、BP-6 存在显著差异; BB-0 与 BB-6、BB-12 存在显著差异, BB-6 与 BB-12 没有显著差异; SP 的 3 个矿化分解阶段之间均存在显著差异。

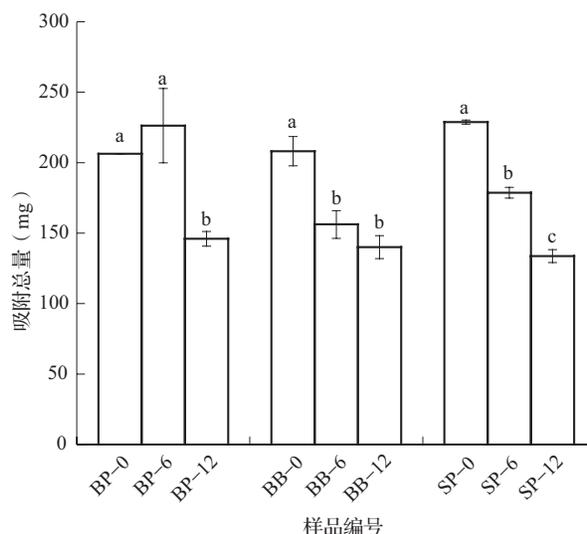
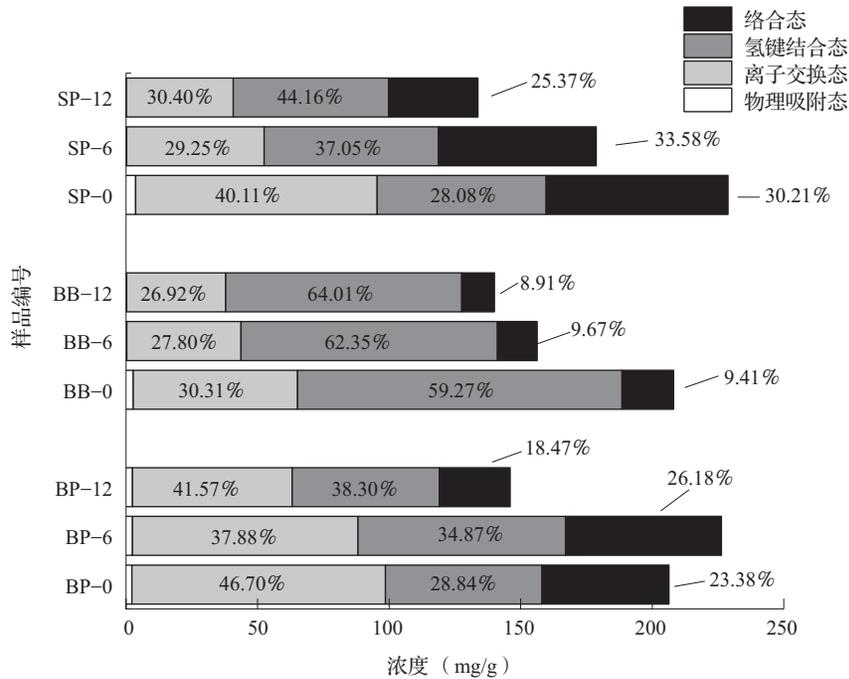


图 4 不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb^{2+} 吸附总量

2.5 不同分解阶段蛋白源有机肥吸附 Pb^{2+} 的吸附形态

3 种蛋白源商品有机肥各矿化分解阶段对 Pb^{2+} 吸附的形态占比如图 5 所示。BP 在整个矿化分解过程中 Pb^{2+} 吸附的主要形态是离子交换态和氢键结合态, 矿化分解后物理吸附态和氢键结合态增加, 离子交换态和络合态减少。BP 的物理吸附态由 1.08% 增加到 1.67%, 氢键结合态由 28.84% 增加到 38.30%, 离子交换态由 46.70% 减少到 41.57%, 络合态由 23.38% 减少到 18.47%。BB 在整个矿化分解过程中 Pb^{2+} 吸附的主要形态是氢键结合态和离子交换态, 占比约 90%, 在矿化分解后 BB 的氢键结合态增加, 而其余 3 种形态下降。BB 的氢键结合态由 59.27% 增加到 64.01%, 物理吸附态由 1.31% 减少到 0.16%, 离子交换态由 30.01% 减少到 26.92%。SP 在整个矿化分解过程中 Pb^{2+} 吸附的主要形态是离子交换态、氢键结合态和络合态, 矿化分解后物理吸附态、离子交换态及络合态减少, 氢键结合态增加。SP 的氢键结合态由 28.08% 增加到 44.16%, 物理吸附态由 1.60% 减少到 0.07%, 离子交换态由 40.11% 减少到 30.40%, 络合态由 30.21% 减少到 25.37%。

图5 不同分解阶段蛋白源有机肥对 Pb²⁺ 的吸附形态

2.6 不同分解阶段蛋白源有机肥吸附 Pb²⁺ 前后的红外光谱

不同分解时期蛋白源商品有机肥吸附 Pb²⁺ 前后红外光谱如图 6 所示, 蛋白源商品有机肥在分解过程中拥有相似的红外光谱, 主要的红外特征峰相同, 有机肥各个分解阶段都在 3406、2962、1622、1423 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 分别对应: O—H 的拉伸、脂肪性 CH₂ 的 C—H 振动、酰胺 I C=O 变形振动、N—H 伯酰胺的伸缩振动。根据主要吸附峰强度得到: BP-6>BP-12>BP-0、BB-0>BB-12>BB-6、SP-0>SP-6>SP-12。说明随着分解的进行, BP 的官能团数量先增加后减少, BB 的官能团数量先减少后增加, SP 的官能团数量一直减少。表明在分解过程中, BP 的羧酸官能团增加, O—H 键振动增强, 而 BB 和 SP 在分解过程中纤维素、半纤维素、淀粉及多糖和单糖等碳水化合物分解, 导致—OH 减少。BP 在分解过程中, 羧酸官能团和脂肪酸官能团增加, 而 BB 和 SP 脂肪类物质被消耗导致脂肪性官能团振动减弱。BP 的各个分解阶段吸附 Pb²⁺ 后, BP-0-Pb 较 BP-0 位于 1113 cm⁻¹ (氨基酸中的 C=O 伸缩振动) 的特征峰消失, BP-6-Pb 和 BP-12-Pb 较 BP-6 和 BP-12 位于 1622 cm⁻¹ (酰胺 I

C=O 变形振动) 的特征峰由单峰变为了肩峰, 表明该位置的官能团数量减少。BB 的各个分解阶段吸附 Pb²⁺ 后, BB-0-Pb 较 BB-0 位于 1101 cm⁻¹ (氨基酸 C=O 伸缩振动) 的特征峰转为肩峰, BB-6-Pb 和 BB-12-Pb 位于 1101 cm⁻¹ (氨基酸 C=O 伸缩振动) 较 BB-6 和 BB-12 位于 1034 cm⁻¹ (胺类 C—N 伸缩振动) 的特征峰减弱, 1624 cm⁻¹ (酰胺 I C=O 变形振动) 处单峰变为了肩峰。SP 的各个分解阶段吸附 Pb²⁺ 后, SP-0-Pb、SP-6-Pb、SP-12-Pb 位于 1634 cm⁻¹ (酰胺 I C=O 变形振动) 处的特征峰变为了肩峰, 1130 cm⁻¹ (氨基酸 C=O 伸缩振动) 处的特征峰消失。

2.7 不同分解阶段蛋白源有机肥的最大吸附量与有机肥理化性质的相关性

不同分解阶段蛋白源商品有机肥的最大吸附量与自身性质的相关性如表 4 所示, 有机肥的最大吸附量与自身的有机质、pH、CEC、H/C、N、C、H 呈正相关。由表 4 可得, 有机肥最大吸附量与 pH 达到了极显著的相关性, 与 H/C、H 达到了显著的相关性。相关系数从大到小为 pH>H/C>有机质>H>C>N>CEC, 其中与 pH 的相关系数最大, 达到了 0.583。

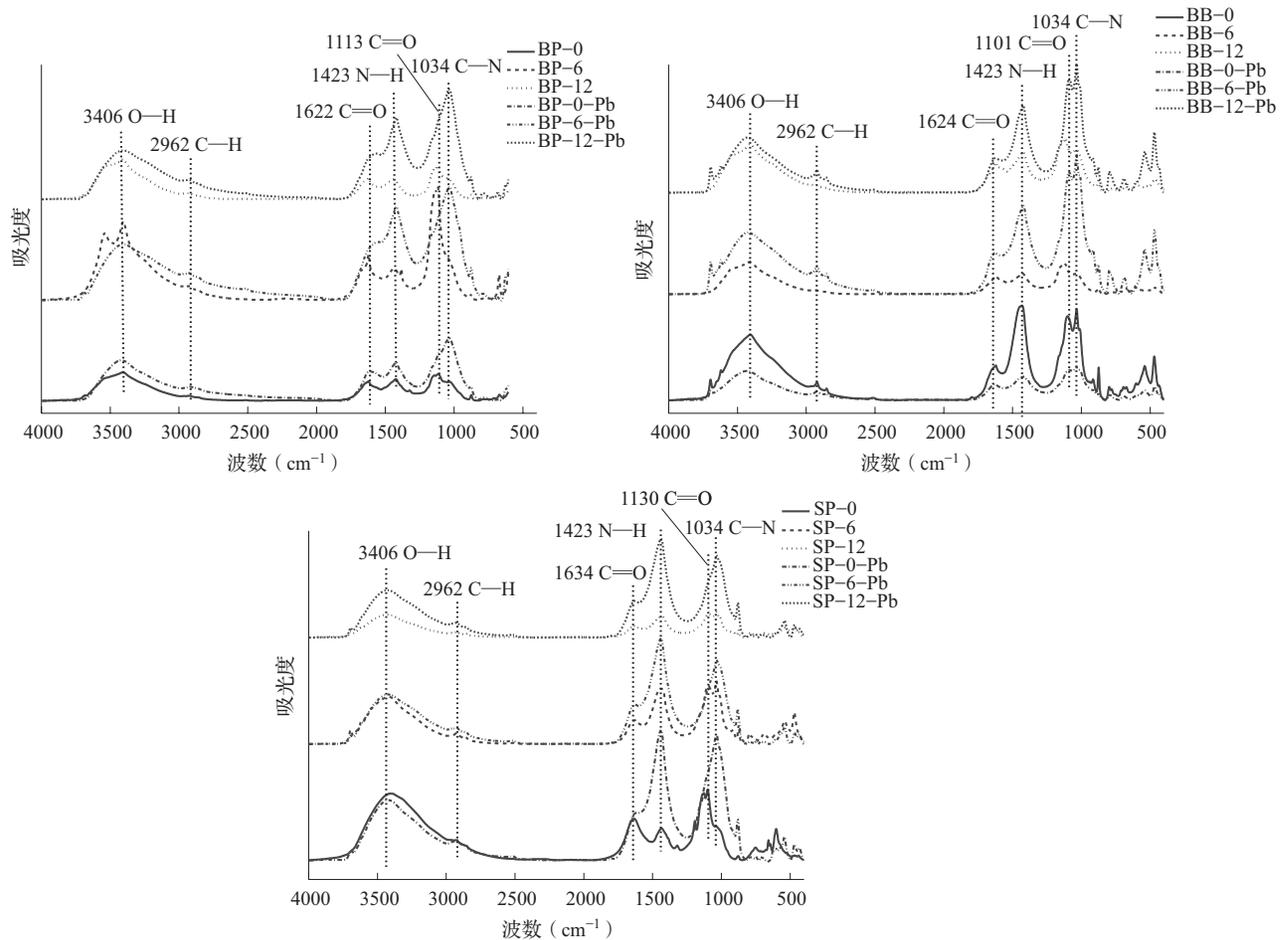


图6 不同分解阶段蛋白源有机肥吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱图

表4 不同分解阶段蛋白源有机肥的最大吸附量与自身性质的相关性

指标	有机质	pH	CEC	H/C	N	C	H
最大吸附量相关系数	0.390	0.583**	0.164	0.447*	0.213	0.229	0.387*
显著性	0.848	0.001	0.414	0.019	0.285	0.250	0.046

注: * 为相关性达显著水平 ($P < 0.05$); ** 为相关性达极显著水平 ($P < 0.01$)。

3 讨论

3.1 不同分解阶段蛋白源有机肥的吸附特征

未分解阶段3种有机肥的最大吸附量和吸附强度顺序均为虾肽>豆粕>骨粉,这与有机肥的组成与性质有关,与前人发现不同原材料制备的有机肥由于其有机质、CEC、pH等理化性质相差很大而影响有机肥对Pb的吸附相符合^[24]。本试验结果显示未分解阶段虾肽的有机质、pH、H/C最大。有研究显示,有机质能增加有机碳在土壤中的累积,使土壤表面的负离子数量发生改变,并通过表面络合、沉淀、离子交换等作用形成稳定的复合物^[25-26]。许端平等^[26]研究发现在低pH的环境下

溶液中存在大量 H^+ , 这些 H^+ 会与 Pb^{2+} 产生竞争作用, 占据生物炭的吸附位点从而降低吸附量。本研究中有有机肥的最大吸附量与有机肥自身的 pH 有极显著正相关(相关系数 0.583)的关系, 与 H/C (相关系数 0.447)、H (相关系数 0.387) 有显著正相关的关系, 这些因素可能是造成虾肽在未分解阶段最大吸附量和吸附强度最大的原因。在矿化分解过程中豆粕的最大吸附量和吸附强度比未分解时显著上升, 而骨粉和虾肽在分解过程中最大吸附量和吸附强度比未分解时下降。与董婧等^[27]的研究结果相类似, 秸秆因发酵后增加了秸秆表面活性官能团的数量从而对溶液中 Pb^{2+} 的吸附量大幅增加。从本研究的红外图谱中可以看出, 豆粕有机肥随着分解

的进行活性官能团数量增加,而骨粉和虾肽的活性官能团数量下降,这可能是导致有机肥在分解过程中最大吸附量和吸附强度不同变化的原因。豆粕、骨粉及虾肽在矿化分解过程中对于 Pb^{2+} 的吸附总量均有所减小,表明部分被吸附的 Pb^{2+} 有随矿化分解而释放的风险。朱维等^[16] 研究中发现,由于秸秆的有机碳矿化速率高,矿化分解后其自身中的重金属会重新释放回土壤中。张云青等^[28] 也发现,施用畜禽粪便有机肥于农田土壤中,有机肥在矿化分解过程中有机肥的生物有效性会呈先下降后增长的趋势。这与本研究结果相类似,被吸附的重金属随着蛋白源有机肥在矿化分解中物质被分解从而被释放,这就是吸附总量下降的原因。

等温吸附模型拟合结果显示,豆粕和骨粉在矿化分解过程中的吸附由双分子层吸附变为了表面单分子层吸附,说明豆粕和骨粉在矿化分解后吸附位点的异质性降低。而虾肽在矿化分解过程中一直是表面单分子层吸附,吸附方式未发生改变。陈龙等^[29] 发现,豆粕、骨粉和虾肽有机肥随着矿化分解的进行有机肥的蛋白含量减少,有机质的稳定性增加,且豆粕与骨粉的物质组成相似,而虾肽有着最高的稳定性有机碳含量。本研究结果与之相似,说明了豆粕与骨粉在分解过程中随着蛋白的分解,结构趋于稳定,由双分子层吸附变为了单分子层吸附,而虾肽由于稳定的结构一直保持单分子层吸附^[29]。动力学模型拟合结果可以发现豆粕、骨粉和虾肽在分解过程对于溶液中 Pb^{2+} 的吸附主要是物理化学复合吸附,且以化学吸附为主要限制因素。兰天等^[30] 和嵇梦圆等^[31] 研究发现准二级动力学模型可以更好地反映生物炭对 Pb^{2+} 的吸附过程。本研究与前人结果一致,说明豆粕、骨粉和虾肽有机肥在矿化分解的过程中以化学吸附为主,在解吸试验中3种有机肥不同矿化分解阶段的物理吸附态占比最小也印证了这个结果。

3.2 不同分解阶段蛋白源有机肥的解吸特征

豆粕、虾肽和骨粉通过解吸试验显示,吸附 Pb^{2+} 的主要形态是离子交换态、氢键结合态和络合态。有机肥的氢键结合态主要是重金属在溶液中水合物与有机肥表面的含氧官能团之间的氢键作用产生的吸附,络合态是重金属离子在有机肥表面发生了配位反应,相较于其余2种形态更加稳定^[19]。林生等^[19] 研究豆粕吸附重金属形态也是离子交换态、氢键结合态和络合态。同时,前人的许多研究表

明,有机物料与重金属主要结合机制有离子交换、表面络合及静电结合等,且受到 pH、温度及重金属和有机物料本身性质的影响^[32-33]。兰天等^[30] 研究表明,玉米秸秆生物炭对 Pb 的吸附量会随着 pH 的增加而增加,且主要以氢键结合态为主。本研究的3种有机肥由于原材料不同导致有机肥的腐殖质存在差异,腐殖质会直接影响有机肥的 pH 从而影响有机肥与重金属的结合方式。试验结果表明,随着矿化分解的进行骨粉和虾肽吸附 Pb^{2+} 的形态趋向稳定。并且通过傅里叶变换红外光谱的结果可以得到,豆粕和虾肽的3个分解阶段在吸附 Pb^{2+} 后氨基酸的 $C=O$ 振动特征峰均消失,骨粉3个分解阶段则减弱。矿化分解半年和一年的豆粕和骨粉酰胺 $IC=O$ 的强度也减弱变为肩峰。虾肽的3个分解阶段吸附 Pb^{2+} 后酰胺 $IC=O$ 的强度也减弱为肩峰。有机质在吸附重金属后可以从其红外光谱特征峰变弱或消失,可推断吸附结合重金属的官能团,同时不同的结合方式对特征峰的影响不同。Souza 等^[34] 研究证明,通过氢键力、疏水基力或范德华力作用与重金属相结合会增强红外光谱特征峰,通过化学反应则会消弱特征峰。熊娟^[35] 研究表明, $-COOPb$ 、 $-OPb$ 是腐植酸对溶液中 Pb^{2+} 的主要吸附形态。本研究结果表明,在3种蛋白源有机肥中的含氧官能团是主要的吸附官能,这与前人研究结果相似。

4 结论

在本研究3种蛋白源有机肥中,未矿化分解时豆粕和骨粉等温吸附更符合 Freundlich 模型,矿化分解后更符合 Langmuir 模型,而虾肽分解前后等温吸附更符合 Langmuir 模型。未矿化分解时虾肽最大吸附量最大(246.01 mg/g),而在矿化分解过程中,豆粕最大吸附量和吸附强度显著上升,而其余有机肥呈下降趋势,豆粕在矿化分解一年时最大吸附量达到最大(316.42 mg/g)。豆粕、骨粉和虾肽在动力学吸附过程中均以准二级动力学模型的拟合度更高。3种蛋白源有机肥在矿化分解过程中吸附总量下降,吸附 Pb^{2+} 的主要形态是离子交换态、氢键结合态和络合态,含氧官能团是影响蛋白源商品有机肥吸附 Pb^{2+} 的主要原因。综上所述,在选用有机肥时可以优先考虑豆粕,但随着有机肥矿化分解,被吸附重金属存在一定程度的再释放风险,需要合理施用有机肥,预防环境风险。

参考文献:

- [1] Wan Y, Huang Q, Wang Q, et al. Accumulation and bioavailability of heavy metals in an acid soil and their uptake by paddy rice under continuous application of chicken and swine manure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121293.
- [2] 杜文慧, 吕纪康, 陈可乐, 等. 生物炭对重金属迁移行为的阻控效应及影响因素 [J]. *杭州师范大学学报 (自然科学版)*, 2017, 16 (4): 410-415.
- [3] 王佳, 刘斌, 肖柏林, 等. 重庆城区市售蔬菜重金属污染评价与健康风险评估 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27 (5): 154-161.
- [4] 秦友燕, 方芳, 邓吉圣, 等. 2007-2011年桂林市食品中铅镉汞监测情况分 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23 (16): 3284-3287.
- [5] WORLD HEALTH ORGANIZATION. Lead poisoning and health [OL]. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/> Accessed on 17 October, 2016.
- [6] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils-To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141-166.
- [7] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28 (11): 2293-2296.
- [8] Shirvani M, Sherkat Z, Khalili B, et al. Sorption of Pb (II) on palygorskite and sepiolite in the presence of amino acids: equilibria and kinetics [J]. *Geoderma*, 2015, 249: 21-27.
- [9] Li H, Liu Y, Chen Y, et al. Biochar amendment immobilizes lead in rice paddy soils and reduces its phytoavailability [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 (1): 31616.
- [10] Lu K, Yang X, Gielen G, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186 (Pt 2): 285-292.
- [11] 宁川川, 王建武, 蔡昆争. 有机肥对土壤肥力和土壤环境质量的影响研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2016, 25 (1): 175-181.
- [12] 罗春岩, 张家玮, 王雨阳, 等. 不同种类有机肥对土壤铅、铜形态转化的影响 [J]. *中国土壤与肥料*, 2019 (6): 78-85.
- [13] 吴文成, 陈显斌, 刘晓文, 等. 有机及无机肥料修复重金属污染水稻土效果差异研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34 (10): 1928-1935.
- [14] 童方平, 李贵, 刘振华. 有机肥料对铅污染土壤铅形态及生物有效性影响研究 [J]. *中国农学通报*, 2014, 30 (8): 162-166.
- [15] Schwab P, Zhu D, Banks M K. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98 (15): 2935-2941.
- [16] 朱维, 刘代欢, 戴青云, 等. 秸秆还田对土壤-水稻系统中Cd迁移富集影响研究进展 [J]. *中国农学通报*, 2018, 34 (30): 90-95.
- [17] 周宇杰, 赵文, 罗春岩, 等. 有机肥对铅在土壤中形态分配的影响 [J]. *环境化学*, 2018, 37 (3): 534-543.
- [18] 赵明, 蔡葵, 孙永红, 等. 不同施肥处理对番茄产量品质及土壤有效态重金属含量的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (6): 1072-1078.
- [19] 林生, 张家玮, 李建宏, 等. 6种海南商品有机肥对Pb(II)和Cu(II)的复合吸附及解吸 [J]. *福建农林大学学报 (自然科学版)*, 2018, 47 (1): 97-103.
- [20] 邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对Pb²⁺的吸附特性 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36 (9): 1858-1867.
- [21] 潘运舟, 兰天, 赵文, 等. 海南省商品有机肥的组成与养分状况研究 [J]. *西南农业学报*, 2017, 30 (4): 853-860.
- [22] 赵文, 潘运舟, 兰天, 等. 海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析 [J]. *环境化学*, 2017, 36 (2): 408-419.
- [23] 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.
- [24] Jano P, Vávrová J, Herzogová L, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: a sequential extraction study [J]. *Geoderma*, 2010, 159 (3-4): 335-341.
- [25] 宋波, 曾炜铨. 土壤有机质对镉污染土壤修复的影响 [J]. *土壤通报*, 2015, 46 (4): 1018-1024.
- [26] 许端平, 张春雨, 宋昕铭. 玉米秸秆生物炭对铅离子的等温吸附特征研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46 (6): 1065-1070.
- [27] 董婧, 孙长虹, 王永刚, 等. 发酵秸秆吸附水中重金属离子性能研究 [J]. *科技导报*, 2017, 35 (18): 80-85.
- [28] 张云青, 张涛, 李洋, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在不同农田土壤中生物有效性动态变化 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34 (1): 87-96.
- [29] 陈龙, 韦增辉, 赵庆杰, 等. 不同蛋白源有机肥分解过程中组成性质变化特征 [J]. *中国土壤与肥料*, 2021 (3): 331-339.
- [30] 兰天, 张辉, 刘源, 等. 玉米秸秆生物炭对Pb²⁺、Cu²⁺的吸附特征与机制 [J]. *江苏农业学报*, 2016, 32 (2): 368-375.
- [31] 嵇梦圆, 胡逸文, 梁程, 等. 农林废弃物基生物炭对重金属铅和镉的吸附特性 [J]. *生态与农村环境学报*, 2020, 36 (1): 106-114.
- [32] 王意锟, 张焕朝, 郝秀珍, 等. 有机物料在重金属污染农田土壤修复中的应用研究 [J]. *土壤通报*, 2010, 41 (5): 1275-1280.
- [33] 詹绍军, 喻华, 冯文强, 等. 有机物料与石灰对土壤pH和镉有效性的影响 [J]. *西南农业学报*, 2011, 24 (3): 999-1003.
- [34] Souza B S, Moreira A P D, Teixeira A M R F. TG-FTIR coupling to monitor the pyrolysis products from agricultural residues [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2009, 97 (2): 637.
- [35] 熊娟. 土壤活性组分对Pb(II)的吸附及其化学形态模型模拟 [D]. 武汉. 华中农业大学, 2015. 55-56.

Adsorption and desorption characteristics of Pb^{2+} in organic fertilizers with different protein sources during decomposition

WANG Yu, WEI Zeng-hui, ZHAO Qing-jie*, WU Wei-dong (College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou Hainan 570100)

Abstract: The composition and properties of organic fertilizers in different decomposition stages are different, and the adsorption capacity of organic fertilizers to environmental pollutants, as well as their environmental behavior and action mechanism in soil will show great differences. In this study, chemical analysis, adsorption and desorption, Fourier transform infrared and other methods were used to study the basic physical and chemical properties of soybean meal, bone meal and shrimp peptide, as well as the adsorption and desorption characteristics of Pb^{2+} . The results showed that the Pb^{2+} adsorption curves of soybean meal and bone meal without mineralization were in line with the Freundlich model, the Pb^{2+} adsorption curves after mineralization were in line with the Langmuir model, and the Pb^{2+} adsorption curves before and after the shrimp peptide decomposition were in line with the Langmuir model. The adsorption process of Pb^{2+} on soybean meal, bone meal and shrimp peptide in the process of decomposition conformed to quasi second order kinetics. The maximum adsorption capacity of shrimp peptide was 246.01 mg/g when it was not decomposed. The maximum adsorption capacity of soybean meal increased with the progress of mineralization decomposition, and reached the maximum in 12 months (316.42 mg/g). The main forms of Pb^{2+} adsorbed by the three protein source organic fertilizers are ion-exchange state, hydrogen bond state and complex state. The oxygen-containing functional groups in protein source commercial organic fertilizer may play a major role in the adsorption of Pb^{2+} . Therefore, priority should be given to the application of soybean meal organic fertilizer, but soybean meal, bone meal and shrimp peptide may have the risk of re-releasing the adsorbed heavy metal Pb^{2+} in the process of mineralization and decomposition.

Key words: organic fertilizer; the adsorption characteristics; Pb^{2+}