

不同种类化肥对壤土吸附解吸铅、镉行为的影响

贺京哲¹, 孙慧敏^{1,2}, 姜延吉¹, 谢冰怡¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 通过壤土对重金属 Pb 和 Cd 的吸附解吸试验, 研究了 5 种不同类型氮、磷化肥对重金属 Pb、Cd 的吸附解吸特性的影响。结果表明: 在吸附过程中, 添加不同种类肥料能够改变壤土对 Cd 的吸附量, 对 Pb 影响不大; 土壤对 Pb²⁺ 的等温吸附曲线用 Langmuir 方程拟合效果好, 对 Cd 的吸附曲线用 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合均能达到显著水平 ($P < 0.01$); 由 Langmuir 方程拟合得到的最大吸附量可以看出, 除磷酸二氢钾促进了土壤 Cd 的吸附, 其余肥料的添加均抑制了土壤对 Pb、Cd 的吸附量。在解吸过程中, Pb 的解吸过程受肥料影响显著, 含磷肥料能促进铅解吸率的增大, 解吸率最高可达 90% 以上。由于添加不同类型的肥料影响了土壤对 Pb、Cd 的吸附和解吸过程, 因此, 在已经受到 Pb、Cd 污染的农田进行耕作时, 应谨慎选择施用对 Pb、Cd 影响强烈的磷肥, 以避免增加 Pb、Cd 的迁移对作物造成危害。

关键词: 化肥; 壤土; Pb; Cd; 吸附; 解吸

中图分类号: X5 **文献标志码:** A

Effects of different type fertilizers on the adsorption and desorption of heavy metals in the lou soil

HE Jing-zhe¹, SUN Hui-min^{1,2}, JIANG Yan-ji¹, XIE Bing-yi¹

(1. College of Resource and Environmental Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Northwest Laboratory of Plant Nutrition and Agricultural Environment, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: To investigate the effects on absorption characteristics of heavy metals including Pb and Cd by applications of five different fertilizers, an experiment was carried out by studying the absorption of Pd and Cd by Lou soil. The experimental results showed that during the adsorption process, applications of different fertilizers could change the adsorption capacity of Cd, but had little influence on Pb. Langmuir model fitted well on the adsorption isotherm of Pb²⁺; but for the adsorption isotherm of Cd²⁺, both Freundlich model and Langmuir model were favorable. According to the maximum adsorption capacity obtained by the Langmuir model, the application of fertilizers inhibited the adsorption of Pb and Cd except that KH₂PO₄ promoted the adsorption of Cd. During the desorption process, fertilizers could significantly affect the desorption of Pb and phosphate fertilizers could increase the desorption rate even up to 90%. Since applying fertilizers into soil could affect the adsorption and desorption of Pb and Cd, selection of phosphate fertilizers needs to be carefully implemented in order to avoid harms towards crops through the migration of Pb and Cd when tilling in the fields polluted by Pb and Cd.

Keywords: fertilizer; lou soil; Pb; Cd; absorption; desorption

土壤重金属污染一直是人们关注的焦点问题, 其中被污染的农田更是对粮食安全和人体健康产生强烈的影响^[1-2]。由于重金属的自然消减十分缓慢, 自然环境因素很难人为地加以控制, 因此, 污染农田的安全利用是一个非常迫切的任务^[3]。农业生

产技术包括施肥、灌溉等重要环节, 从改善农业措施着手^[4], 在保障作物产量的前提下, 尽量选择不含重金属的肥料种类, 同时考虑肥料种类对土壤重金属存在状态、生物有效性和迁移特性等的影响来控制重金属污染的程度是一个积极、有效的方法。

收稿日期: 2015-06-23

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21207106); 陕西省自然科学基金项目(2014JQ5184)

作者简介: 贺京哲(1990—), 男, 河北衡水人, 硕士研究生, 研究方向为土壤化学。E-mail: hejingzhe007@163.com。

通信作者: 孙慧敏(1977—), 女, 副教授, 主要从事土壤环境治理研究。E-mail: huiminsun@126.com。

已有研究表明,肥料对于已被重金属污染的土壤具有解吸和活化的作用^[5]。曾清如等通过不同氮肥对铅锌矿尾污染土壤中重金属的溶出及水稻苗吸收的影响的研究表明, NH_4HCO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 对Zn和Cu的溶出、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 对Cd的溶出均有较大的促进作用,而上述肥料对Pb的溶出有抑制作用^[6]。另有研究表明磷肥的施用会影响土壤胶体的表面电荷,因而对重金属的吸附与解吸有着深刻影响^[7]。Grant等指出K肥的效果主要是伴随阴离子的作用^[8],Bolan等认为硫酸根和硝酸根对Cd吸附的影响不明显,而磷酸根增加了土壤对Cd的吸附^[9]。上述研究说明,向土壤施入不同种类肥料的同时,土壤环境会发生一系列变化,如pH值、离子强度等,这都会影响重金属的吸附解吸作用^[10]。

然而,农田污染绝非单一污染,不同肥料类型的施入对重金属之间的相互作用影响机理研究还少见报道。

因此,本文以壤土作为研究对象,通过等温吸附解吸及动力学实验,研究了5种常用化肥施入后对土壤中Pb、Cd两种重金属吸附-解吸行为的影响机理,以期掌握土壤重金属的活动特性,为科学施肥和修复重金属污染农田土壤提供参考依据^[11-12]。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土样 供试土壤样品采集于杨凌东卜村菜地表层土壤(0~20 cm)。土壤样品经自然风干,剔除植物残体,磨碎后分别过1 mm筛和0.25 mm筛储存备用。其基本理化性质见表1。

表1 杨凌壤土基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of Lou soil in Yangling

pH值 pH value	有机质 Organic matter /(g·kg ⁻¹)	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	全氮 Total nitrogen /(g·kg ⁻¹)	速效氮 Available nitrogen /(mg·kg ⁻¹)	速效磷 Available phosphorus /(mg·kg ⁻¹)	速效钾 Available potassium /(mg·kg ⁻¹)
7.67	23.73	13.11	1.50	92.31	49.73	157.18

1.1.2 供试肥料 本研究选用5种肥料: NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 KH_2PO_4 ;肥料的加入量依据大田施肥的实际浓度范围:N 0.15

$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, P_2O_5 0.10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, K_2O 0.15 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,将其分别配制为肥料溶液。

表2 不同类型肥料处理的浓度(mg·L⁻¹)

Table 2 Concentrations of fertilizer solutions

肥料种类 Fertilize type	NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	KH_2PO_4
肥料溶液浓度 Concentration of fertilizer solution	28.67	47.33	22.00	14.67	14.67

1.2 研究方法

1.2.1 肥料种类对土壤中铅镉离子的动力学吸附与解吸的影响 称取过0.25 mm筛的土样1.0 g于离心管中,先加入配置好的肥料溶液15 ml,再加入浓度分别为1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液10 ml,以0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 为背景液。在25℃下恒温振荡,转速为120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。分别在振荡5 min、10 min、15 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h、3 d时取样,在4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心10 min,测定上清液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度,计算吸附量。

重金属 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 已达吸附饱和的土壤(动力学吸附进行24 h以上),先用少量背景液缓慢冲洗离心管3次(每次约2 ml),然后将含有残留土壤的离心管称重后加入0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液25 ml进行解吸。将离心管中土液搅拌均匀,振荡5 min、10 min、15 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h、3

d后,离心提取上清液,测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度;然后再加入25 ml 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液,重复上述步骤,进行二次解吸,提取上清液,最后计算一次解吸率和二次解吸率。

同时按照上述步骤进行空白实验,即:不加入肥料溶液,直接加入0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液15 ml,再加入浓度分别为1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液10 ml,其他步骤与上述实验相同。

1.2.2 肥料种类对土壤中铅镉离子的等温吸附-解吸的影响 称取过0.25 mm筛的土样1.0 g于离心管中,先加入配置好的肥料溶液15 ml,再加入不同浓度的 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液10 ml,溶液浓度分别为:0~0、12.5~6.25、25~12.5、50~25、125~62.5、250~125、500~250、750~375、1 000~500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡24 h使其达到吸附平衡,离心后提取

上清液,测定上清液中重金属 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量。将含有残留土壤的离心管称重,再向离心管加入 25 ml $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液作为解吸液,进行解吸实验。

同时按照上述步骤进行空白试验,即:先加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液 15 ml,再加入不同浓度的 $Pb^{2+} - Cd^{2+}$ 混合溶液 10 ml,其他步骤相同。

1.3 数据处理方法

吸附量: $q = (C_o - C)V / (1000W)$

Langmuir 方程: $q = S_m \times K_1 \times C / (1 + K_1 \times C)$

Freundlich 方程式: $q = K_2 C^{1/n}$

解吸量: $S = [C_p V - (C_o - C)V_r] / W$

解吸率: 解吸率 = $S/q \times 100\%$

式中: q 为平衡时土壤对重金属的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_o 为加入液中重金属浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C 为平衡液中重金属的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为平衡时液体体积 (ml), W 为土样质量 (g), S_m 为土壤对重金属的理论最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。 K_1 为土壤对重金属吸附亲和力的大小^[13],一般 K_1 值越大,吸附能力越强; K_1 值越小,吸附能力越弱^[14]。 K_2 和 n 是经验常数, K_2 表示吸附能力的强弱, $1/n$ 表示吸附量随浓度增长的强度。 S 为解吸量, C_p 为解吸金属离子的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V_r 为吸附平衡离心后离心管中残留液体的体积。

2 结果与分析

2.1 不同肥料类型对土壤重金属吸附特性的影响

施入不同种类肥料,土壤对重金属 Pb、Cd 的吸附反应动力学曲线见图 1 和图 2,从图中可以看出, 壤土对 Pb 吸附速度快于对 Cd 的吸附, Pb^{2+} 大约 3 h 左右所有处理吸附率均可达到 99% 左右,后面吸附量略有增加,24 h 后吸附量基本不变,达到平衡。 Cd^{2+} 6h 吸附率可达到 85% 左右,后面吸附量增加缓慢,24 h 后也基本达到平衡。因此,本实验的平衡吸附时间均设定为 24 h。不同肥料添加后对 Cd 吸附量的影响比 Pb 明显。肥料中的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 最先使吸附达到平衡,其余几种肥料差别不大。土壤对 Pb、Cd 的吸附量均表现为: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{CO}(\text{NH}_2)_2 > \text{CK} > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3$, 含磷肥料和尿素增加了土壤对重金属的吸附。

图 3 为壤土对 Pb 的等温吸附曲线,由图可见,磷酸二氢钾和磷酸氢二铵两种肥料添加后,等温吸附曲线随着土壤中 Pb^{2+} 浓度的升高,平衡液中 Pb^{2+} 浓度先快速增大,然后又迅速下降,最后趋于稳定。

而其他几种肥料对 Pb^{2+} 的等温吸附影响不大,均是随着平衡液浓度的增大而增大。姜利等研究表明,磷吸附在土壤颗粒表面后,产生诱导吸附作用而增加了对铅的固定量;铅的吸附又促进溶液中磷酸根的进一步吸附,从而再增加铅的固定量;虽然溶液中磷酸根与铅的浓度积很小,但当它们吸附至土壤颗粒表面时,由于协同吸附作用在表面大量富集,从而形成表面共沉淀,大大增加了磷和铅的吸附量^[15]。

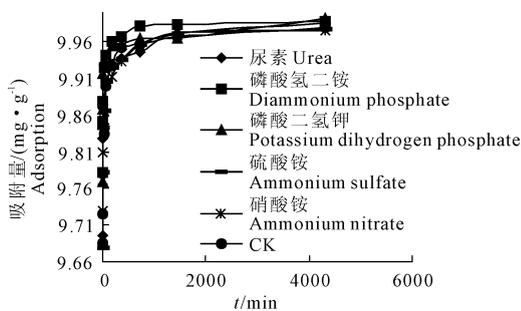


图 1 不同肥料处理对 Pb 吸附动力学的影响

Fig. 1 Effects of fertilizer treatment on adsorption kinetics of Pb

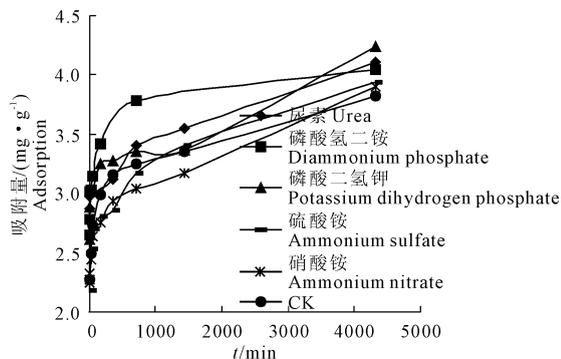


图 2 不同肥料处理对 Cd 吸附动力学的影响

Fig. 2 Effects of fertilizer treatment on adsorption kinetics of Cd

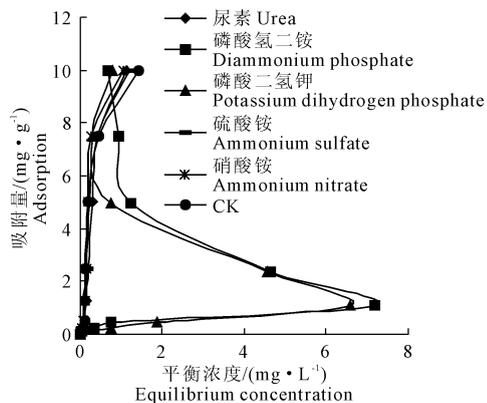


图 3 不同肥料处理壤土对 Pb 的等温吸附曲线

Table 3 Adsorption isotherms of Pb under different fertilizer treatments

相比之下, Cd 的等温吸附曲线基本相同(见图

4),呈现出先快速增加,然后减缓再迅速增加的趋势。当平衡液中 Cd^{2+} 浓度较低时,不同肥料之间没有明显差异,随着平衡液中 Cd^{2+} 浓度增大,从图 4 中能明显看出添加肥料后土壤对 Cd^{2+} 的吸附量增大。其吸附量随重金属浓度的增加而急剧上升;当平衡液中重金属离子浓度增加到一定程度后,吸附量增加速率降低。

为了表征不同类型肥料对壤土吸附 Pb、Cd 特性的影响,分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附过程进行拟合。由表 3 可见,在添加不同肥料处理的情况下,土壤对 Pb^{2+} 的吸附曲线,用 Langmuir 方程拟合相关性优于用 Freundlich 方程拟合。土壤对 Cd 的等温吸附曲线,用 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合均能达到显著水平。尤其对于添加磷酸二氢钾和磷酸氢二铵的情况下,Langmuir 方程也能很好地拟合土壤对 Cd 的等温吸附曲线。由 Langmuir 方程拟合得到的最大吸附量可以看出,除磷酸二氢钾

促进了土壤 Cd 的吸附,其余肥料的添加均抑制了土壤对 Pb、Cd 的吸附量。而在 Freundlich 方程中,Pb 吸附的 $1/n$ 都小于 1,Cd 吸附的 $1/n$ 都大于 1,表明 Pb 吸附是先从活性高的点位开始,而 Cd 则相反^[16]。

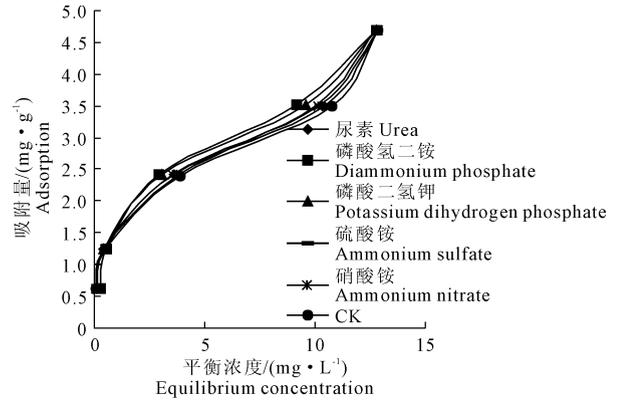


图 4 不同肥料处理壤土对 Cd 的等温吸附曲线

Table 4 Adsorption isotherms of Cd under different fertilizer treatments

表 3 不同肥料处理土壤吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附方程拟合参数

Table 3 Isotherm equation fitting parameters

拟合函数 Fitting function		样品 Sample	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	KH_2PO_4	$(NH_4)_2HPO_4$	$CO(NH_2)_2$	CK
Pb	Langmuir	$S_m/(mg \cdot g^{-1})$	0.2679	0.2271	0.1406	0.6085	0.5472	0.9901
		K_1	0.8758	1.9391	0.7502	0.5408	0.5786	0.0158
		R^2	0.9563 **	0.8255 **	0.7283 *	0.8087 **	0.9199 **	0.8547 **
	Freundlich	K_2	9.4059	7.4748	1.5556	1.4073	6.2864	7.9561
		n	1.5154	1.6289	2.3419	1.9004	1.6846	1.4360
		R^2	0.8807 **	0.8615 **	0.1262	0.2814	0.8738 **	0.7872 *
Cd	Langmuir	$S_m/(mg \cdot g^{-1})$	0.1821	0.1465	0.8851	1.4345	0.1722	0.2168
		K_1	0.3543	0.3587	0.2646	0.2332	0.3554	0.3506
		R^2	0.8994 **	0.8935 **	0.9920 **	0.9938 **	0.8990 **	0.9080 **
	Freundlich	K_2	4.5290	5.1003	2.4502	1.9476	4.6795	4.0644
		n	0.3467	0.3346	0.4362	0.4784	0.3420	0.3534
		R^2	0.9863 **	0.9826 **	0.9796 **	0.9755 **	0.9849 **	0.9844 **

注: ** 表示 $P < 0.01$, * 表示 $P < 0.05$ 。

分配系数 K 值是当吸附达到平衡时,某一重金属在固相(土壤)与在液相中浓度的相对比值;其大小可以反映土壤对重金属的吸附强度; K 值越大,说明土壤对重金属的吸附越强^[17]。表 4 为向壤土中添加不同类型肥料对 Pb、Cd 吸附的试验结果。由表中可以看出,随着重金属溶液初始浓度增大,土壤吸附 Cd 的分配系数在不同肥料添加时均呈下降趋势。与对照相比,在 Cd 浓度低时,几种氮肥的添

加均使分配系数大于对照,而磷肥的添加使分配系数小于对照,但随着 Cd 溶液浓度的增大,差异逐渐减小,最后趋于相同。土壤对 Pb 的吸附分配系数则因添加的肥料类型不同表现出不同的趋势,但总体表现为:添加氮肥土壤吸附 Pb 的分配系数变化趋势与对照基本相同,随着 Pb 浓度的增大,分配系数先增大后减小;磷肥的添加对分配系数的影响则是随着 Pb 浓度的增大,分配系数先减小后增大。

表 4 重金属铅、镉在不同肥料加入条件下的吸附分配系数

Table 4 Adsorption distribution coefficients of Pb^{2+} and Cd^{2+}

浓度 Concentration/($mg \cdot L^{-1}$)	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	KH_2PO_4	$(NH_4)_2HPO_4$	$CO(NH_2)_2$	CK	
Pb	5	4461	2467	11189	3459	3713	7451
	10	6383	4461	308	682	2218	2467
	20	5252	5252	239	626	3875	4461
	50	11189	11575	164	149	7985	9320
	100	16188	14927	522	513	11779	17227
	200	22978	20838	6476	4032	16385	25606
	300	28009	17227	25365	7964	17917	16385
	400	9369	8256	12610	14629	8901	6965
Cd	25	13397	16444	3619	2544	14115	11349
	50	2654	2897	2764	2283	2764	2605
	100	682	630	790	825	661	621
	150	345	350	367	383	336	324
	200	364	367	365	366	364	365

2.2 不同肥料类型对土壤重金属解吸特性的影响

表 5、表 6 为土壤重金属 Pb 和 Cd 的解吸动力学。由表可见, Pb^{2+} 的解吸总体上是随着解吸时间的增加, 解吸率有增大趋势, 不同类型肥料对铅解吸影响差异很大, 含磷肥料 KH_2PO_4 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 对于被土壤吸附 Pb 的解吸有明显的促进作用, 解吸率最高, 均可达 90% 以上, 其余肥料处理对 Pb 的解吸率略高于 CK。在不同解吸阶段, CK 的初次解吸率

要高于二次解吸率, 但是, 当添加了不同类型肥料之后, 只有尿素在解吸初始阶段和对照相同, 其他肥料添加的解吸全过程和尿素肥料添加之后的后期解吸阶段, 均是二次解吸率高于初次解吸率。 Cd^{2+} 的解吸过程在添加任何肥料情况下, 均和 CK 的解吸趋势一致, 表现为初次解吸率高于二次解吸率, 但总解吸率均较 CK 有所降低。

表 5 不同种类肥料处理下 Pb 的动力学解吸率/%

Table 5 Desorption rates of Pb under different kinds of fertilizer treatments

肥料种类 Fertilizer type	解吸次数 Desorption times	解吸时间 Desorption time/h									
		0.08	0.17	0.25	0.5	1	3	6	12	24	72
NH_4NO_3	一次 Once	6.21	7.04	8.14	6.49	4.96	7.23	6.78	5.01	5.53	8.67
	二次 Twice	7.78	9.56	7.56	8.83	9.27	8.01	9.54	10.94	12.39	11.45
	总计 Total	13.99	16.60	15.70	15.32	14.23	15.24	16.32	15.95	17.92	20.12
$(NH_4)_2SO_4$	一次 Once	6.55	9.50	7.19	6.89	8.54	5.64	6.26	8.03	8.06	6.89
	二次 Twice	9.42	7.70	7.17	8.08	9.30	12.03	11.99	11.11	11.78	20.49
	总计 Total	15.97	17.20	14.36	14.97	17.84	17.67	18.25	19.14	19.84	27.38
KH_2PO_4	一次 Once	15.74	22.66	23.43	26.15	27.87	39.70	34.13	29.99	28.48	26.93
	二次 Twice	30.39	28.39	33.71	48.21	52.04	54.86	59.38	64.03	71.95	67.98
	总计 Total	46.13	51.05	57.14	74.36	79.91	94.56	93.51	94.02	100.43	94.91
$(NH_4)_2HPO_4$	一次 Once	16.45	19.50	19.38	22.31	27.42	33.12	33.61	26.15	24.20	26.01
	二次 Twice	26.27	31.45	24.99	42.80	47.09	52.96	40.88	52.20	61.05	65.38
	总计 Total	42.72	50.95	44.37	65.11	74.51	86.08	74.49	78.35	85.25	91.39
$CO(NH_2)_2$	一次 Once	8.32	8.50	9.16	7.89	8.03	7.74	7.74	8.07	9.05	9.70
	二次 Twice	7.33	5.33	5.29	4.67	5.86	7.73	9.26	7.78	10.17	11.53
	总计 Total	15.65	13.83	14.45	12.56	13.89	15.47	17.00	15.85	19.22	21.23
CK	一次 Once	10.36	8.51	8.72	8.40	8.07	7.31	7.96	8.40	9.16	9.56
	二次 Twice	4.45	5.14	4.72	5.67	6.14	7.28	7.16	7.07	9.41	9.38
	总计 Total	14.81	13.65	13.44	14.07	14.21	14.59	15.12	15.47	18.57	18.94

表6 不同种类肥料处理下 Cd 的动力学解吸率/%
Table 6 Desorption rates of Cd under different kinds of fertilizer treatments

肥料种类 Fertilizer type	解吸次数 Desorption times	解吸时间 Desorption time/h									
		0.08	0.17	0.25	0.5	1	3	6	12	24	72
NH ₄ NO ₃	一次 Once	2.01	2.38	2.29	2.50	2.51	2.60	2.41	2.24	1.91	1.79
	二次 Twice	1.01	1.28	1.24	1.30	1.62	1.31	1.30	1.37	1.00	1.15
	总计 Total	3.02	3.66	3.53	3.80	4.13	3.91	3.71	3.61	2.91	2.94
(NH ₄) ₂ SO ₄	一次 Once	2.08	2.77	2.38	2.31	2.33	2.24	2.33	2.56	1.80	1.42
	二次 Twice	1.37	1.21	1.14	1.15	1.34	1.46	1.20	0.98	0.93	0.72
	总计 Total	3.45	3.98	3.52	3.46	3.67	3.70	3.53	3.54	2.73	2.14
KH ₂ PO ₄	一次 Once	2.32	2.40	2.33	2.50	2.36	2.21	2.29	2.15	2.10	1.88
	二次 Twice	1.23	1.20	1.19	1.19	1.16	1.15	1.17	1.11	1.05	1.01
	总计 Total	3.55	3.60	3.52	3.69	3.52	3.36	3.46	3.26	3.15	2.89
(NH ₄) ₂ HPO ₄	一次 Once	2.37	2.31	2.38	2.19	2.15	2.21	2.13	2.36	2.30	1.87
	二次 Twice	1.31	1.26	1.28	1.19	1.18	1.17	1.16	1.13	1.08	0.96
	总计 Total	3.68	3.57	3.66	3.38	3.33	3.38	3.29	3.49	3.38	2.83
CO(NH ₂) ₂	一次 Once	2.54	2.54	2.61	2.33	2.52	2.32	2.36	2.38	1.88	1.95
	二次 Twice	1.42	1.45	1.39	1.28	1.38	1.24	1.21	1.19	1.00	1.05
	总计 Total	3.96	3.99	4.00	3.61	3.90	3.56	3.57	3.57	2.88	3.00
CK	一次 Once	2.56	2.64	2.68	2.43	2.50	2.36	2.41	2.31	1.93	2.08
	二次 Twice	1.47	1.43	1.47	1.31	1.36	1.25	1.22	1.17	0.99	1.01
	总计 Total	4.03	4.07	4.15	3.74	3.86	3.61	3.63	3.48	2.92	3.09

不同种类肥料处理条件下,土壤重金属 Pb 和 Cd 的解吸反应动力学也具有共性,反应开始阶段,解吸量迅速增加,此后解吸量升高幅度减小,因此可以把土壤重金属解吸的过程划分为两个阶段,即反应开始的快速解吸阶段和反应一段时间后的慢速解吸阶段。以上情况说明,在被 Pb、Cd 复合污染的土壤上施用不同类型化肥,均能促进 Pb 的解吸而抑制 Cd 的解吸,并且促进 Pb 解吸过程居于主导地位。因此,在污染农田种植过程中,不同类型肥料的选择问题在铅污染农田中更有必要性。

图5为不同肥料处理下土壤中 Pb 的等温解吸曲线。硝酸铵、硫酸铵、尿素肥料处理和 CK 处理均随着铅吸附量的增加,解吸率逐渐降低,这几种肥料的解吸效果相近。磷酸氢二铵和磷酸二氢钾这两种肥料处理,则随着 Pb 吸附量的增加,解吸率先快速升高又逐渐降低,其解吸效果明显优于其他肥料处理,这两者相比,在吸附量低于 $4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,磷酸二氢钾解吸效果更好,吸附量高于 $4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,两者相差不大。

图6为不同肥料处理对土壤中 Cd 的等温解吸曲线。随着土壤对 Cd 吸附量的增加,其解吸率也逐渐增大。在较低吸附量时 ($< 2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),磷酸二氢钾和磷酸氢二铵两种肥料对 Cd 的解吸效果最

好,硝酸铵和硫酸铵最差,当 Cd 吸附量高于 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,磷酸氢二铵的解吸作用最强。比较不同肥料添加对 Pb 和 Cd 的吸附解吸过程的影响不难发现,两种重金属在吸附解吸过程中表现出了强烈的差异。尤其是加入含有 PO_4^{3-} 的肥料之后,差异尤为明显。这不仅是肥料性质差异对土壤吸附产生的影响,重金属自身特性在吸附过程中也表现出不同的趋势。有研究表明,铅镉共存条件下,土壤对铅、镉的吸附量均较单一吸附有所降低,且镉的降低幅度大于铅,说明土壤中铅、镉共存时,镉的生物有效性相对提高。

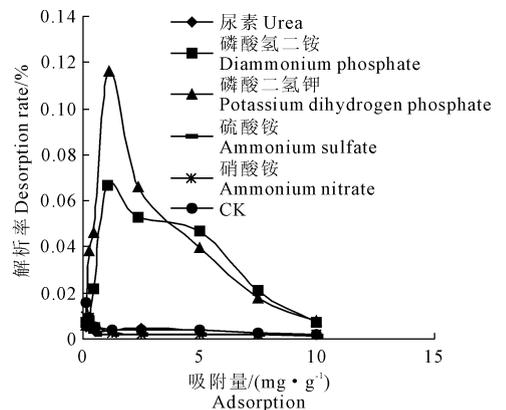


图5 壤土吸附 Pb 的等温解吸曲线
Fig. 5 Isothermal desorption curves of Pb

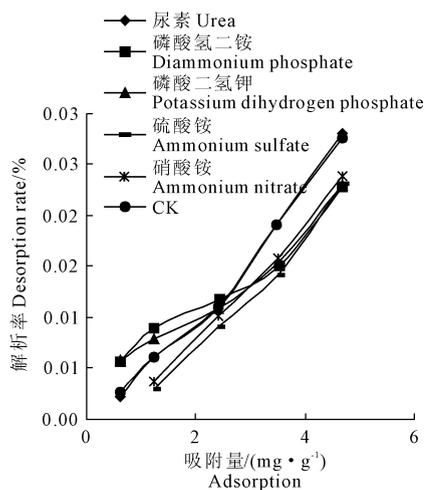


图 6 壤土吸附 Cd 的等温解吸曲线

Fig. 6 Isothermal desorption curves of Pb

3 讨论

肥料加入土壤中,会导致土壤 pH 值发生改变、土壤溶液电导率增大、离子强度增强。不同肥料类型,产生作用的结果有所区别。如果施入氮肥,会使土壤 pH 值降低,土壤中重金属的溶解度就会增大,导致重金属吸附量减少。而磷肥加入后由于发生专性吸附会增大土壤对重金属的吸附强度,使重金属的次级吸附量增加。因为重金属进入土壤后,会与粘粒矿物的边缘以及氢氧化铁、铝等发生专性吸附,当土壤吸附磷酸根后,增加了表面负电荷,使重金属离子不断以静电吸附方式吸附在土壤颗粒周围,并且 K^+ 与金属离子的竞争吸附作用强于 NH_4^+ , 所以相比加入磷酸二氢钾,加入磷酸氢二铵土壤对重金属的吸附量会相对较高。但是,磷酸根对土壤吸附重金属产生抑制作用,主要由于在溶液中磷酸根以 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 或 PO_4^{3-} 形态存在,解离产生 H^+ 离子, H^+ 对重金属产生竞争吸附,因而加入磷肥对各种重金属在土壤中行为的影响较为突出^[18-19]。

由于添加不同类型的肥料能够影响土壤对重金属的吸附和解吸过程,因此,在已经受到重金属污染的农田进行耕作时,应谨慎选择施用化肥,以避免重金属的迁移对作物造成危害。

4 结论

1) 添加不同类型肥料对土壤吸附 Cd 的影响大于吸附 Pb, 不同类型肥料的影响程度表现为: $(NH_4)_2HPO_4 > KH_2PO_4 > CO(NH_2)_2 > CK > (NH_4)_2SO_4 > NH_4NO_3$; 土壤对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线用 Langmuir 方程拟合效果好,对 Cd 的吸附曲线,用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合均达到显著水平 ($P < 0.01$)。由 Langmuir 方程拟合得到的最大吸附量可以看出,除

磷酸二氢钾促进了土壤 Cd 的吸附,其余肥料的添加均抑制了土壤对 Pb、Cd 的吸附量。

2) 土壤吸附铅之后的解吸过程受肥料影响显著,含磷肥料能促进铅解吸率的增大,其解吸效果明显优于其他肥料。

3) 由于添加不同类型的肥料影响了土壤对 Pb、Cd 的吸附和解吸过程,因此,在已经受到 Pb、Cd 污染的农田进行耕作时,应谨慎选择施用对 Pb、Cd 影响强烈的磷肥,以避免增加 Pb、Cd 的迁移对作物造成危害。

参考文献:

- [1] 徐明岗,刘平,宋正国,等.施肥对污染土壤中重金属行为影响的研究进展[J].农业环境科学学报,2006,25(Z1):328-333.
- [2] 陈婧,王博,郭显言,等.土壤重金属污染及其修复技术研究[J].中国环境管理干部学院学报,2010,20(5):66-67,72.
- [3] 章智明,黄占斌,单瑞娟,等.环境材料对污染土壤中 Pb、Cd 和 As 的吸附解吸研究[J].环境工程,2013,31(3):122-126.
- [4] 李波,青长乐,周正宾,等.肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治理中的应用[J].农业环境保护,2000,19(6):375-377.
- [5] 陈怀满.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996.
- [6] 曾清如,周细红,毛小云.不同氮肥对铅锌矿尾矿污染土壤中重金属的溶出及水稻苗吸收的影响[J].土壤肥料,1997,(3):7-11.
- [7] Mekar T, Uehara G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils [J]. Soil Sci. Soc. Am. Aroc, 1972,36(2):296-300.
- [8] Grant CA, Bailey LD, McLaughlin MJ, et al. Management Factors Which Influence Cadmium Concentrations in Crops [M]. Berlin: Springer Netherlands, 1999:151-198.
- [9] Bolan N S, Naidu R, Khan M A R, et al. The effects anion sorption on sorption and leaching of cadmium[J]. Austral Ian Journal of Soil Research, 1999,37(3):445-460.
- [10] 陈苏,孙铁铮,孙丽娜,等. Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为[J].环境科学,2007,28(4):843-851.
- [11] 刘平,徐明岗,宋正国.伴随阴离子对土壤中铅和镉吸附-解吸的影响[J].农业环境科学学报,2007,26(1):252-256.
- [12] 张晓岭.NPK 肥料对土壤中 Cd、Pb 形态变化及吸附解吸的影响[D].武汉:华中农业大学,2003.
- [13] 林青.土壤中重金属 Cu、Cd、Zn、Pb 吸附及迁移的实验研究[D].青岛:青岛大学,2008.
- [14] Verburg K, Baveye P. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review [J]. Clays and Clay Minerals, 1994,42(2):207-220.
- [15] 姜利,史志鹏,胡红青,等.有机酸和磷对两种污染土壤铅的释放作用研究[J].农业环境科学学报,2012,31(9):1710-1715.
- [16] van Rozendaal H L M. Environmental Organic Chemistry[M]. Holland: Wageningen University, 2007.
- [17] 符娟林,章明奎,黄昌勇.长三角和珠三角农业土壤对 Pb、Cu、Cd 的吸附解吸特性[J].生态与农村环境学报,2006,22(2):59-64.
- [18] 周涛发,陶春军,李湘凌,等.施磷对土壤中汞、铅吸附特性的影响[J].物探与化探,2010,34(5):655-658.
- [19] 周涛发,陶春军,李湘凌,等.磷酸根对水稻土中重金属镉汞铅吸附特性的影响研究[J].资源调查与环境,2009,30(2):130-138.