

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对Pb(II)的吸附

韩佳益, 王雨阳, 赵庆杰, 吴蔚东, 李建宏, 范秋云, 吴治澎

引用本文:

韩佳益, 王雨阳, 赵庆杰, 等. 不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对Pb(Ⅱ)的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 1904–1914.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0080

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤重金属钝化效果评估——基于大田试验的研究

何赢, 杜平, 石静, 秦晓鹏, 徐刚, 吴明红 农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1734-1740 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1423

长期不同施肥对钙质紫色水稻土重金属累积及有效性的影响

刘灿,秦鱼生,赵秀兰 农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1494-1502 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0012

有机及无机肥料修复重金属污染水稻土效果差异研究

吴文成, 陈显斌, 刘晓文, 宋清梅, 李云标, 蔡信德 农业环境科学学报. 2015(10): 1928-1935 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.013

液体有机肥对铅、镉污染下马铃薯重金属吸收及干物质积累的研究 王沛裴,郑顺林,何彩莲,张琴,万年鑫,罗艳琴,袁继超 农业环境科学学报.2016,35(3):425-431 https://doi.org/10.11654/jaes.2016.03.003

有机肥中重金属对菜田土壤微生物群落代谢的影响

林辉, 孙万春, 王飞, 王斌, 翁颖, 马军伟, 符建荣 农业环境科学学报. 2016, 35(11): 2123-2130 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0674



关注微信公众号,获得更多资讯信息

农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

韩佳益,王雨阳,赵庆杰,等.不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附[J].农业环境科学学报,2021,40(9):1904–1914. HAN J Y, WANG Y Y, ZHAO Q J, et al. Adsorption of Pb(Ⅱ) by organic sheep manure fertilizer and organic seaweed fertilizer at different decomposition stages[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2021, 40(9): 1904–1914.



不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附

韩佳益1,王雨阳1,赵庆杰1*,吴蔚东1,李建宏3,范秋云2,吴治澎1

(1.海南大学热带作物学院,海口 570110; 2.海南大学林学院,海口 570110; 3.佛山科学技术学院环境与化学工程学院,广东 佛山 528000)

摘 要:为筛选钝化效果优良且持久的商品有机肥,通过化学分析、吸附/解吸分析、热重分析(TG-DTG)和傅里叶红外(FTIR)分 析等方法,对不同腐解阶段(0,6、12个月)的羊粪(Sheep manure,SM)和海藻(Seaweed,SW)商品有机肥的基本性质进行分析,并深 入研究了有机肥对水溶液体系中Pb(II)的吸附机理。结果表明:与羊粪有机肥相比,海藻有机肥的有机碳含量和pH值较高,阳离 子交换量、氧碳比和盐基饱和度较低;随着腐解过程的进行,海藻有机肥的氧碳比和阳离子交换量显著增加,官能团含量减少,而 羊粪有机肥官能团含量增多,两种有机肥易分解的化合物(如纤维素、半纤维素、脂肪族物质等)随着腐解的进行而减少。未腐解 时羊粪有机肥的Pb(II)最大吸附量(q_m)为198.7 mg·g⁻¹,随着腐解过程的进行,羊粪有机肥q_m降低,在腐解12个月时降低至61.6 mg·g⁻¹,而海藻有机肥q_m从118.7 mg·g⁻¹开始逐渐增加,最终达到147.1 mg·g⁻¹。准二级动力学能更好地描述海藻、羊粪有机肥 对 Pb(II)的动力学吸附过程。海藻有机肥和羊粪有机肥对 Pb(II)的吸附是以化学吸附为主的单层吸附,符合 Langmuir模型。有 机肥对 Pb(II)的化学吸附主要是以离子交换吸附(41.4%~47.1%)和氢键吸附(36.5%~47.3%)为主。相关分析发现,有机肥吸附 Pb(II)的q_与阳离子交换量、盐基饱和度以及氧碳比具有相关性,提高有机肥表面可交换活性位点以及含氧官能团数量可以增 强有机肥的 Pb(II)吸附能力。研究表明,海藻有机肥对 Pb(II)的吸附容量高且持久性好,适合作为农田 Pb(II)污染稳定修复商 品有机肥。

关键词:有机肥;海藻;羊粪;重金属;等温吸附;吸附动力学 中图分类号:X53;S141 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)09-1904-11 doi:10.11654/jaes.2021-0080

Adsorption of Pb(II) by organic sheep manure fertilizer and organic seaweed fertilizer at different decomposition stages

HAN Jiayi¹, WANG Yuyang¹, ZHAO Qingjie^{1*}, WU Weidong¹, LI Jianhong³, FAN Qiuyun², WU Zhipeng¹

(1.College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou 570110, China; 2.College of Forestry, Hainan University, Haikou 570110, China;3.School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: The screening of commercial organic fertilizers with excellent and long-lasting immobilization effects for remediating heavy metal contamination in farmlands has received increasing attention. In this study, the basic properties of commercial organic fertilizers of sheep manure (SM) and seaweed (SW) at different stages of decomposition (0, 6, and 12 months) were analyzed by chemical analysis, sorption-desorption analysis, thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis, and Fourier transformation infrared spectroscopy analysis. The sorption mechanism of organic fertilizers on Pb(II) in an aqueous solution system was further investigated. The results showed that the organic carbon content and pH value of the SW fertilizer were higher compared with the SM fertilizer, while the

收稿日期:2021-01-21 录用日期:2021-04-23

作者简介:韩佳益(1997一),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:hjyshuai_q@163.com

^{*}通信作者:赵庆杰 E-mail:qingjiezhao@hainanu.edu.cn

基金项目:海南省教育厅项目(Hnky2021ZD-8);国家重点研发计划项目(2018YFD0800703,2017YFD0202101)

Project supported: The Education Department of Hainan Province (Hnky2021ZD-8); The National Key Research and Development Program of China (2018YFD0800703,2017YFD0202101)

cation exchange capacity (CEC), oxygen-carbon ratio, and base saturation were lower. As the decomposition process proceeded, the oxygen-carbon ratio and CEC of the SW fertilizer increased significantly, and the content of the functional groups decreased, whereas the functional group contents increased in the SM fertilizer. The easily decomposable compounds (e.g., cellulose, hemicellulose, aliphatic substances, etc.) in both organic fertilizers decreased as the decomposition proceeded. The maximum sorption amount (q_m) of Pb(I) in the SM fertilizer was 198.7 mg \cdot g⁻¹ when it was not decomposed, and the q_m of Pb(I) decreased with increasing decomposition to 61.6 mg \cdot g⁻¹ at 12 months of decomposition, whereas the q_m of Pb(I) of the SW fertilizer gradually increased from 118.7 mg \cdot g⁻¹ to 147.1 mg \cdot g⁻¹. The sorption kinetics of Pb(I) on SW and SM fertilizers was expressed well by the pseudo-second-order model. The Langmuir model provided a better fit for the two fertilizers, which indicated that the Pb(I) adsorption of the fertilizers was via the surface monolayer adsorption and mainly attributed to geochemical sorption. The geochemical sorption (36.5%~47.3%). The correlation analysis revealed that the q_m of Pb(I) adsorbed by organic fertilizer for Pb(I) could be enhanced by increasing the number of exchangeable active sorption sites and oxygen-containing functional groups on the surface of the organic fertilizer. The SW fertilizer has a high sorption capacity for Pb(I) and good durability to adsorb Pb(I); therefore, it is suitable as a commercial organic fertilizer for the SU fertilizer for Pb(I) and good durability to adsorb Pb(I); therefore, it is suitable as a commercial organic fertilizer for the stable remediation of Pb(I) and good durability to adsorb Pb(I); therefore, it is suitable as a commercial organic fertilizer for the stable remediation of Pb(I) and good durability to adsorb Pb(I); therefore, it is suitable as a commercial organic fertilizer for the stable remediation of

Keywords: organic fertilizer; seaweed; sheep manure; heavy metal; adsorption isotherm; adsorption kinetic

目前我国耕地重金属污染问题日益严重,化肥、 农药、灌溉污水、固体废弃物等流入农业用地,对生 态环境造成危害^[1]。Pb(Ⅱ)不仅会在人体内富集, 而且会对人体几乎所有器官组织造成危害^[2]。因此 选择经济有效的方法吸附土壤中的Pb(Ⅱ)具有现 实意义。

原位钝化修复被认为是修复土壤重金属污染的 经济有效的方法之一。常见的钝化重金属的材料主 要有活性炭¹³、膨润土¹⁴、粉煤灰¹⁵、铁氧化物¹⁶、碳纳米 管和石墨烯等[7-9],但这些吸附材料成本过高,并且可 能造成二次污染,因此应用前景有限100。有机肥因成 本低廉且可提高土壤肥力而成为土壤重金属污染修 复的首选^[11],有机肥施入土壤后,在多种微生物作用 下会发生腐解,理化性质发生改变[12],在提高土壤有 机质含量的同时,还可大量增加土壤中结合重金属的 吸附位点,并通过官能团络合或螯合的方式固定重金 属[13-14]。有机肥对重金属污染的修复能力越来越受 到重视,但前人研究发现不同原材料的有机肥理化性 质的差异会导致其对重金属吸附的效果不同[15]。植 物主要由纤维素等多糖组成,具有羟基、羧基等活性 基团16;粪肥含有羰基、酚羟基、醇羟基、羧基等活性 基团和较大的比表面积[17]。刘高云等[18]研究表明,有 机物料修复重金属污染土壤的效果与有机物料种类 和性质有关,以含氧官能团丰富、极性大的有机物料 效果最好。另外,随着分解的进行,有机肥物料的性 质发生改变,可能吸附更多重金属,也可能降低吸附 容量而释放重金属[19]。朱维等[20]对秸秆腐解的研究 发现,在土壤中秸秆吸附的重金属随腐解的进行重新 释放回到土壤,导致二次污染^[20]。有机肥的原料来源 以及腐解过程中理化性质的改变会影响其对重金属 的吸附,因此迫切需要在众多来源中寻找一种吸附重 金属效果优良、持久的有机肥。

目前关于植物有机肥与动物粪便有机肥原位腐 解过程中的官能团特性变化及其对重金属的吸附影 响,国内外研究很少^[21],且大多关注于6个月以内的 腐解过程,对于一年或更长时间尺度下有机肥腐解过 程对重金属的吸附研究较少,不能全面反映有机肥长 期腐解过程的特征,且有关海藻和羊粪有机肥的腐解 特性及其对 Pb(II)吸附的研究尚未见报道。为此, 本研究以来源差异较大的海藻和羊粪商品有机肥为 研究对象,旨在了解有机肥在腐解过程中的组成及性 质变化,探究有机肥在烙腐解阶段对 Pb(II)的吸附 特征及机制。

1 材料与方法

1.1 试验设计

在前期对海南省有机肥市场全面取样调查的基础上^[22],选择海南省具有代表性的两种不同原料的商品有机肥料——海藻有机肥和羊粪有机肥,肥料的具体信息见表1。有机肥的原位腐解根据匡恩俊等^[23]的尼龙网袋法进行改进,具体为:于2016年9月到2017年9月,将100g新鲜有机肥装入尼龙网袋(孔径<50μm)中,模拟有机肥在土壤中的原位腐解条件,在海南省海口市湿润铁铝土(有机质7.5g·kg⁻¹、全氮0.48

www.aer.org.cn

表1 两种有机肥信息

Table 1 The information of tested organic fertilizers

原材料 Raw material	肥料名称 Trade name of fertilizer	生产商 Manufacturer	采样地 Location of acquisition
海藻	明月海藻有机肥	青岛明月蓝海生物 科技有限公司	海口
羊粪	普宇(内蒙古)羊 粪肥	海口南渝农资有限 公司包装销售	东方

g·kg⁻¹、pH 4.69)30 cm 深处埋置 12 个月,每个处理设 3 个重复。于埋入土后的0、6、12 个月取样,称质量计 算矿化率。有机肥腐解0、6、12 个月分别编号为海 藻:SW-0、SW-6、SW-12,羊粪:SM-0、SM-6、SM-12。 将样品风干并充分混合,研磨过筛(<2 mm),冷冻干 燥后在-20 ℃下保存备用。

1.2 样品矿化率及残留率计算

有机肥的有机碳含量计算公式为:

有机碳(g·kg⁻¹)=有机质含量(g·kg⁻¹)/1.724

矿化率= 肥料原质量 - 肥料现质量 ×100% 肥料原质量

残留率=1-矿化率

式中:1.724为有机碳换算系数;肥料原质量为100g;肥料现质量为达到分解指定时间后称量的肥料质量,g。

1.3 样品组成性质分析

利用重铬酸钾外加热法测定有机质含量,利用干 灰化法测定灰分含量^[24];利用元素分析仪(EA3000, 意大利 Euro Vector 公司)测定有机肥中的 C、H、O 及 N元素的含量;采用 KBr 压片法,傅里叶转换红外线 光谱仪(Tensor 27,德国 Bruker公司)测定有机肥表面 官能团,参照 NY 525—2012,利用精密酸度计测定有 机肥 pH(土水比为 1/10, m/V);采用 1 mol·L⁻¹ CH₃COONH₄(pH 7)法测定有机肥的阳离子交换量^[25]; 采用全自动比表面积仪(SA3100,美国 Beckman Coulter 公司)测定比表面积;采用热重分析仪(Q600,美国 TA 仪器公司)测定有机肥物质变化,热解载气为高纯 氮,气体流量为 100 mL·min⁻¹,每次称取样品约 10 mg 铺平于坩埚表面,升温梯度设置为 30 ℃到 800 ℃,以 5 ℃·min⁻¹的升温速率进行热解。

1.4 吸附试验公式

利用准一级动力学模型及准二级动力学模型对 动力学吸附的结果进行拟合,其表达公式为:

 $\ln\left(q_{\rm e}-q_t\right)=\ln q_{\rm e}-k_1t$

农业环境科学学报 第40卷第9期

$$\frac{t}{q_{\iota}} = \frac{1}{k_2 q_{\rm e}^2} + \frac{1}{q_{\rm e}}t$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; q_i 为t时刻有机肥对重 金属的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; 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, $g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ 。

等温吸附试验的结果用Langmuir模型和Freundlich模型进行拟合,前者为基于吸附剂表面为均质 且有确定的吸附位点的假设,后者为经验主义吸附 模型,其公式为:

Langmuir模型吸附等温式: $q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e}$

Freundlich模型吸附等温式:q_e=k_FC_e

式中: q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; q_m 为最大吸附量, mg· g⁻¹; C_e 为平衡时的溶液强度, mg·L⁻¹; k_L 为 Langmuir 平 衡常数, L·mg⁻¹; k_F 为 Freundlich 平衡常数, mg¹⁻ⁿ·Lⁿ· g⁻¹;n值为方程指数, 表示吸附强度。

1.5 连续解吸试验

取饱和吸附样品 0.050 0 g 于 25 mL 离心管中,连 续解吸方法如下:(1)物理吸附态,加入 25 mL 去离子 水在 25 ℃下振荡 2 h;(2)离子交换态,加入 8 mL 的 CHCOONH₄(1 mol·L⁻¹,pH 7)溶液在 25 ℃下振荡 6 h; (3)氢键结合态,加入 10 mL CH₃COOH(4.37 mol·L⁻¹)+ NH₂OH·HCl(0.04 mol·L⁻¹)溶液在 25 ℃下振荡 5 h;(4) 络合态,加入 10 mL 焦磷酸钠(0.1 mol·L⁻¹)溶液在 25 ℃下振荡 5 h。每步提取后离心(5 000 r·min⁻¹,10 min),经 0.45 µm 微孔滤膜过滤,收集滤液用火焰原子 吸收法测定溶液中的 Pb(Ⅱ)浓度。

1.6 数据处理

数据分析使用 SPSS 20.0,吸收数据拟合及作图 使用 Origin 9.0。

2 结果与分析

2.1 腐解阶段有机肥料的组成性质

2.1.1 基本理化性质

如表2所示,两种有机肥理化性质符合本研究室 对海南市场有机肥理化性质研究的试验结果。SW-0 的有机碳和pH高于SM-0。两种有机肥灰分含量随 着腐解的进行显著升高,盐基饱和度随腐解进行而显 著降低。腐解过程中SW的阳离子交换量呈上升趋 势,SM则显著降低。

2.1.2 FTIR 结果

由图1可知,两种有机肥的结构存在差异。两种

2021年9月

	Table 2 Physicochemical properties of organic fertilizers									
样品 Sample	有机碳 Organic carbon/(g•kg ⁻¹)	灰分 Ash content/(g·kg ⁻¹)	pН	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	比表面积 BET area/(m ² ・g ⁻¹)	盐基饱和度 Base saturation/%				
SW-0	350.07±1.02a	504.17±3.25f	8.05±0.15a	$67.75{\pm}0.97{\rm c}$	2.12	21.14±0.75c				
SW-6	333.79±1.71b	$534.17{\pm}0.28\mathrm{d}$	$7.77{\pm}0.02{\rm b}$	$77.14 \pm 0.39 b$	2.79	$17.91{\pm}1.04\mathrm{d}$				
SW-12	318.12±7.80c	545.17±2.25c	8.04±0.06a	81.97±0.61a	2.59	$14.25 \pm 0.10 \mathrm{e}$				
SM-0	271.03±0.77e	$530.00{\pm}0.87{\rm e}$	$6.52{\pm}0.05{\rm c}$	$76.88{\pm}0.59{\rm b}$	3.95	29.20±0.79a				
SM-6	274.91±1.68e	577.17±0.76a	$5.80 \pm 0.10 e$	68.73±1.81c	5.99	$24.58{\pm}1.71\mathrm{b}$				
SM-12	281.38±1.71d	556.83±1.76b	$6.35{\pm}0.10\mathrm{d}$	62.02±0.35d	6.58	$13.37 \pm 0.52 e$				

表2 有机肥理化性质

注:同列不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。

Note: Different lowercase letters in a column indicate significant differences among treatments at P<0.05 level.

有机肥在470~475 cm⁻¹处均出现吸收峰,该处吸收峰 是Si—O变形振动引起的。650~750 cm⁻¹是羟基O—H 面外的变形振动,两种有机肥均在该范围内出现吸收 峰。857~900 cm⁻¹是芳烃C—H的变形振动,SW 在该 范围内出现吸收峰。1020~1220 cm⁻¹为Si—O伸缩 振动引起,两种有机肥均在该范围内出现吸收峰。 1405~1435 cm⁻¹处为C—H变形振动,SW 于1424 cm⁻¹ 处出现吸收峰。1620~1650 cm⁻¹处是 C=O变形振 动,两种有机肥均在该范围内出现吸收峰。3380~ 3430 cm⁻¹为氢键羟基的伸缩振动,两种有机肥均在 此处出峰。根据吸收峰强度排序为:SW-O>SW-12> SW-6;SM-12>SM-6>SM-0。结果表明在腐解过程中 SW有机肥官能团数量先减少后增加,SM有机肥纤维 素、半纤维素、脂肪族与糖类物质逐渐增加。 2.1.3 热重分析结果

图 2 为两种有机肥的热重分析图, SM 有机肥残 留率高于 SW 有机肥。在 170~600 ℃范围内, 主要是 有机物的挥发, 在此范围之外, 还有水的蒸发和矿物 质的分解。随着分解的进行,有机肥原样残留率均低于其分解半年及一年的产物,但不同来源的有机肥热解残留率变化有差异。SW 残留率从大到小为 SW-12>SW-6>SW-0, SM 残留率从大到小为 SM-6>SM-12>SM-0。

由TG-DTG结果可知(图2、图3、表3),SW-0各 峰顶点温度分别为76、321、705℃;SM-0各峰顶点温 度为52、86、139、327℃;根据DTG曲线中质量变化速 率最大的峰划分热反应阶段,得出SW的组分为: 6.487%的水分、17.51%的纤维素及半纤维素、22.05% 的脂肪族物质、6.202%的碳酸盐物质及47.771%的灰 分。分解半年后,SW-6中纤维素及半纤维素减少了 1.59个百分点、脂肪族物质减少了0.29个百分点,分 解一年后,SW-12中脂肪族物质相比SW-0有机肥减 少了6.25个百分点。而SM的组分为7.186%的水分 及3.153%的挥发性物质、18.47%的纤维素及半纤维 素、17.36%的脂肪族物质、1.267%的碳酸盐物质和 52.564%的灰分,分解半年后,SW-6中纤维素及半纤





1907

www.ger.org.cn

1908

农业环境科学学报 第40卷第9期

维素减少了2.63个百分点,且200~300℃间的峰消 失,说明这部分的损失是由于半纤维素的分解引起 的,脂肪族物质减少了3.92个百分点。

2.2 不同腐解阶段有机肥Pb(Ⅱ)吸附能力的差异 2.2.1 吸附动力学

Pb(Ⅱ)溶液初始浓度为100 mg·L⁻¹的条件下,两种 有机肥及其半年和一年分解产物对水溶液中Pb(Ⅱ) 的吸附量随时间的变化曲线如图4所示。两种有机 肥对Pb(Ⅱ)的吸附在2h内可达到较高的效率,有机 肥及其分解产物对Pb(Ⅱ)的吸附均在24h左右达到 平衡。在2h阶段,SW0、SM0对Pb(Ⅱ)的吸附量分别 为43.2、46.2 mg·g⁻¹,分别占吸附总量的88.5%、98.2%。 吸附量在吸附前期增加较快,这与最初 Pb(Ⅱ)在水-有机肥两相间的浓度差引起的驱动力以及有机肥本





Figure 2 Schematic diagram of thermal analysis TG curve of fresh and decomposed organic fertilizer



图3 新鲜和腐解有机肥的热分析 DTG 曲线示意图

Figure 3 Schematic diagram of thermal analysis DTG curve of fresh and decomposed organic fertilizer

Table 3 Weight loss of material at each thermal stage(%)									
样品 Sample	水及挥发性物质 Water and volatile matter	纤维素及半纤维素 Cellulose and hemicellulose	脂肪族物质 Aliphatic substances	碳酸盐物质 Carbonate material					
SW-0	6.49	17.51	22.05	6.202					
SW-6	9.83	15.92	21.76	6.647					
SW-12	9.66	21.16	15.80	5.526					
SM-0	10.34	18.47	17.36	1.267					
SM-6	9.26	15.84	13.44	2.745					
SM-12	9.46	18.70	16.50	2.611					

表3 各热反应阶段物质的质量损失(%)

身表面的吸附位点有关。如表4所示,根据准二级动力学模型得出的R²值高于准一级动力学模型,且与准一级模型相比,准二级模型计算的理论吸附容量(qe,eae)更接近实验吸附容量(qe,eae)。以上结果表明,准二级模型可以更好地预测两种有机肥料对Pb(II)的吸附过程。

2.2.2 等温吸附

图 5 为 SW、SM 两种有机肥及其半年和一年分解 产物在 25 ℃下对 Pb(Ⅱ)的吸附等温曲线,吸附等温 线可以一定程度地反映吸附过程中双方相互作用的 强度及吸附层结构。通过数据计算及模型拟合,两种 有机肥对 Pb(Ⅱ)的等温吸附可用 Langmuir 和 Freun-



图4 有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附动力学(接触时间 0~24 h,初始 Pb(Ⅱ)浓度 100 mg·L⁻¹,pH6.0)

Figure 4 Adsorption kinetic of Pb(II) on organic fertilizers(contact time is 0~24 h, initial Pb(II) concentration is 100 mg·L⁻¹, pH6.0)

表4 有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附动力学拟合

Table 4 Kinetic parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order equations for Pb(II) adsorption on organic fertilizers

样品		准一级动力学Pseudo	-first-order	准二级动力学 Pseudo-second-order			
Sample	$q_{\mathrm{e,exp}}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$q_{ m e,calc}/(m mg^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_{ m e, calc}/(m mg^{ullet}g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	R^2
SW-0	48.8	46.0	5.20	0.586	47.8	0.21	0.887
SW-6	49.3	47.2	4.77	0.638	49.0	0.19	0.918
SW-12	49.8	49.7	11.52	0.888	50.0	1.40	0.966
SM-0	47.1	46.3	7.94	0.830	47.1	0.52	0.995
SM-6	47.9	46.4	2.29	0.817	48.8	0.08	0.962
SM-12	48.7	45.6	2.75	0.604	48.3	0.09	0.876





Figure 5 Adsorption isotherm of Pb(II) on organic fertilizers fitted by Langmuir model and Freundlich model(initial Pb(II) concentrations is 25~600 mg·L⁻¹, contact time is 24 h, pH6.0)

1909

www.aer.org.cn

dlich 方程进行拟合(表 5)。在 100 mg·L⁻¹范围内, SW、SM 的吸附容量随着初始 Pb(II)浓度的增加而 迅速提升,当初始 Pb(II)浓度超过 400 mg·L⁻¹时, 吸附量保持稳定,这是因为在 Pb(II)浓度较低的环 境下,有机肥能够提供充足的活性基团与吸附位点, 但由于定量的样品所提供的吸附位点也是定量的,因 此当吸附位点被充分利用时,吸附达到稳定。最终饱 和吸附量 SM-0(198.7 mg·g⁻¹)>SW-0(118.7 mg·g⁻¹)。 如表5所示,基于Langmuir模型的 R^2 值高于Freundlich 模型的,Langmuir模型更适合于预测 Pb(II)的吸附 行为。

2.2.3 傅里叶变换红外光谱

图 6 为两种有机肥吸附 Pb(Ⅱ)前后的红外光谱 图。对比各腐解阶段吸附前后,发现 SW 与 SM 的官 能团发生明显变化。SW 吸附 Pb(Ⅱ)后,3 424.13 cm⁻¹处氢键缔合 O—H 伸缩振动吸收峰发生偏移, 1 631 cm⁻¹处酚芳环 C=O 伸缩振动和 1 033 cm⁻¹处硅 酸盐矿物 Si—O—Si 振动、多糖 C=O 振动吸收峰增 强,1 599 cm⁻¹及 1 548 cm⁻¹两处 N—H 伯酰胺面内弯 曲振动吸收峰消失,表明 SW 对 Pb(Ⅱ)的吸附是由 O—H、C=O、Si—O—Si、N—H共同作用的;SM吸附 Pb(Ⅱ)后,3405 cm⁻¹处氢键缔合O—H伸缩振动、 1625 cm⁻¹处酚芳环C=O伸缩振动、1380 cm⁻¹处 —COOH不对称伸缩振动3处吸收峰发生偏移,1040 cm⁻¹处硅酸盐矿物Si—O—Si振动、多糖C=O振动吸 收峰增强,表明SM对Pb(Ⅱ)的吸附是由O—H、C=O、 —COOH及Si—O—Si共同作用的。—COOH、一OH 等能够提供大量H⁺,并与溶液中Pb(Ⅱ)发生离子交 换反应,Si—O—Si的作用说明有机肥与Pb(Ⅱ)的吸 附过程存在阳离子-π作用,O—H伸缩振动形成的吸 收峰发生的偏移可能是由于Pb(Ⅱ)与其发生表面络 合所致。

2.2.4 连续解吸附

两种商品有机肥各腐解阶段对Pb(II)的吸附方 式占比如图7所示。有机肥料对Pb(II)的吸附主要表 现为离子交换态(41.4%~47.1%),其次是氢键结合态 (36.5%~47.3%)、络合态(10.3%~17.9%)和物理吸附 态(0.19%~0.73%)。随着腐解的进行氢键结合态占比 增加,络合态占比减少,SW与SM对Pb(II)的吸附方 式都是以离子交换态、氢键结合态和络合态为主,从大

表5 有机肥对 Pb(Ⅱ)的等温吸附拟合参数

Table 5 Isotherm parameters of the Langmuir and Freundlich equations for Pb(II) adsorption on organic fertilizers

₩ 円 C].		Langmuir		Freundlich				
т+пп Sample -	$q_{ m m}/(m mg^{-1})$	$k_{\rm L}/(m L\cdot mg^{-1})$	R^2	$k_{\mathrm{F}}/(\mathrm{mg}^{1-n} \cdot \mathrm{L}^{n} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	n	R^2		
SW-0	118.7	0.460	0.914	45.1	5.59	0.678		
SW-6	155.9	0.250	0.945	47.7	4.39	0.750		
SW-12	147.1	0.450	0.993	52.8	4.95	0.802		
SM-0	198.7	0.013	0.924	11.2	2.10	0.800		
SM-6	164.4	0.005	0.966	5.2	1.92	0.964		
SM-12	61.6	0.013	0.940	5.5	2.65	0.817		





Figure 6 Fourier transform infrared spectra of organic fertilizer before and after adsorption Pb(II) at different decomposition stages

□ 络合态 Complex bonding
 □ 氢键结合态 Hydrogen bonding
 □ 离子交换态 Ion exchange
 □ 物理吸附态 Physical bonding



图 7 有机肥对 Pb(II)的不同吸附形态百分比 Figure 7 Percentages of different fractions to total Pb(II) adsorption on organic fertilizers

到小依次为离子交换态>氢键结合态>络合态。 2.2.5 有机肥性质对有机肥吸附 Pb(Ⅱ)的影响

有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附作用与有机肥的理化性 质有密切关系,为了进一步探讨其作用机理,本研究 利用有机肥的表征数据与有机肥吸附 Pb(Ⅱ)的最大 吸附量(q_m)进行了相关分析。

如表6所示,q^m与阳离子交换量、盐基饱和度均 呈正相关,相关系数分别为0.706与0.748,这可能是 由于阳离子交换量和盐基饱和度的增加使有机肥表 面可交换活性位点增多,促进其与溶液中重金属离子 的结合,进而增加有机肥对重金属离子的吸附量。q^m 与0/C呈正相关,相关系数为0.804,0/C是评价极性 和含氧官能团的指标,0/C的增加表明有机肥逐渐被 氧化。因此,阳离子交换量、0/C以及盐基饱和度是 影响有机肥吸附Pb(Ⅱ)能力的重要因素。

3 讨论

3.1 腐解过程有机肥料组成性质变化特征

Tab

海藻、羊粪有机肥的组成性质差异较大,这可能 是由于有机肥的原料不同导致的¹²⁶]。腐解结束后海 藻有机肥阳离子交换量显著增加,羊粪有机肥则相 反,这与本实验室前期的研究结果相似[27]。据报道, 腐解会使生物炭表面不饱和脂肪烃和芳香环被破坏, 使得 O/C 和阳离子交换量增加^[28], 而较低的 pH 会影 响有机肥表面负电荷,从而影响阳离子交换量,这可 以解释两种有机肥变化趋势不同的现象。两种有机 肥料的比表面积在腐解结束后均较初始阶段有所增 加,SHI等^[29]的研究表明生物炭在温和环境中,如土培 实验下其比表面积无明显变化,与本研究的结果不一 致。这可能是因为与生物炭相比,有机肥不稳定,在 土壤中易被微生物迅速分解成小分子物质[30]。两种 有机肥主要官能团较为相似,具有Si-O(470~475、 1 020~1 220 cm⁻¹)、羟基(650~750、3 380~3 430 cm⁻¹)、芳烃 C—H(857~900 cm⁻¹)、C—H(1 405~ 1 435 cm⁻¹)、C=O(1 620~1 650 cm⁻¹)等基团^[31]。其中 海藻有机肥在3 380~3 430 cm⁻¹处吸收峰强度减弱. 表明脂肪族逐渐分解^[32],羊粪有机肥在3405、1625、 1402、1112 cm⁻¹和1035 cm⁻¹处吸收峰强度的增强反 映其在腐解过程中物质的累积,海藻有机肥吸收峰的 减弱表明蛋白质及糖类的分解^[33]。1000~1100 cm⁻¹ 为多糖的特征峰^[34],1034、1035 cm⁻¹是氨基酸C=0 伸缩振动[35],在有机肥中峰位偏移反映出随着腐解的 进行两种有机肥蛋白质结构发生了改变。热重分析 结果表明,有机物料的腐解过程很大程度受物料性质 的调控,王金洲等四研究表明,结构性物质的差异是 不同有机物料腐解的首要影响因子(图1),因此SW 与SM结构性物质的差异可以解释这两种有机肥变化 趋势不同这一结果。随着腐解的进行,两种有机肥纤 维素及半纤维素的失重峰逐渐向高温侧偏移,说明蛋 白质在腐解过程中转化为更难分解的类蛋白物质[36], 这与本研究中有机肥基团变化特征相符(图1)。

3.2 腐解过程有机肥料 Pb(Ⅱ)吸附能力的变化特征

吸附动力学结果说明两种有机肥对Pb(II)的吸附为物理-化学复合吸附,其中化学过程是限制有机肥料吸附Pb(II)速率的主要因素^[37]。ALAVI等^[38]在生物吸附剂对重金属的吸附试验中也得出了相似的结果。两种有机肥的吸附速率(k₂)随腐解进行呈现出不同的趋势,腐解结束后,海藻有机肥吸附速率显

表6 有机肥性质与最大吸附量的相关性

.e 6	Corre	lation	coefficients	between	the	properties	of	organic	manure	and	th	e maximum	ad	sorption	capaci	ty
------	-------	--------	--------------	---------	-----	------------	----	---------	--------	-----	----	-----------	----	----------	--------	----

	最大吸附量 q_m	阳离子交换量 CEC	рН	比表面积 BET area	有机碳 Organic carbon	氢碳比 H/C	氧碳比 0/C	盐基饱和度 Base saturation
皮尔逊相关性	1	0.706	-0.043	-0.332	-0.163	-0.008	0.804	0.748
Sig.(双尾)		0.117	0.936	0.521	0.757	0.988	0.054	0.088

著增加,羊粪有机肥吸附速率显著降低。有研究表 明,随着老化的进行,阳离子交换量增加可能使生物 炭表面可交换活性位点增多,从而促进其与水溶液中 重金属离子的结合,进而使重金属吸附量增加[39],而 酸性条件下会使含氧官能团难以解离,从而使得阳离 子交换量降低,进而导致重金属的吸附受到抑制[40]。 海藻有机肥随腐解进行阳离子交换量的增加(表2) 可以解释海藻与羊粪有机肥吸附速率变化不同的原 因。通常Langmuir等温线表明吸附剂的表面是均匀 的,相邻位置上的吸附质分子之间不存在相互作 用^[41]。因此, Pb(Ⅱ)的化学吸附可能发生在有机肥料 的均质表面,为单层吸附。杜文慧等^[42]在研究牛粪源蚓 粪对Pb(Ⅱ)的吸附中也得到了类似的结论。本研究 中有机肥的q_m与阳离子交换量(相关系数为0.706)、 盐基饱和度(相关系数为0.748)、0/C(相关系数为 0.804)呈正相关,表明腐解过程对有机肥吸附Pb(Ⅱ) 的影响主要由表面吸附控制。前人研究表明^[39,43],不 同原料有机肥pH、阳离子交换量等理化性质的差异 影响有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附,这可以解释腐解过程 两种有机肥q_m发生变化的原因。红外光谱结果表明, 腐解后海藻有机肥酚芳环C=O伸缩振动、硅酸盐矿 物Si-O-Si振动和多糖C=O振动强度增强,N-H伯 酰胺面内弯曲振动吸收峰消失,羊粪有机肥硅酸盐矿 物Si-O-Si振动强度增强。周洪英等144研究褐藻对 水溶液中铅的吸附发现,主要参与吸附的官能团为羧 基、羟基等,与本研究结果类似。CHI等[45]也得到类 似的研究结果。连续解吸附研究结果显示,两种有机 肥的 Pb(Ⅱ)结合形态以离子交换态、氢键结合态和 络合态为主。氢键结合态是由重金属在水溶液中形 成的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,络合态的产生是因为重金属在有机肥表 面发生了配位反应[46],羊粪有机肥含氧官能团的增加 导致氢键结合态的增加。重金属的结合形态不仅受 含氧官能团影响,还受有机肥pH的影响。前人研究 表明,pH升高导致氢键结合态增加[47],因此海藻有机 肥腐解过程保持的较高pH使其氢键结合态增加。 有机物料吸附重金属的主要方式都是以离子交换 态、氢键结合态和络合态为主[48],这与之前吸附动力 学得到有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附以化学吸附为主的结 果一致(表4),表明离子交换、氢键结合和表面络合3 种作用在有机肥吸附 Pb(II)的过程中共同起作用, 这也与红外分析结果——含氧官能团参与吸附相一 致(图6)。

4 结论

(1)随着腐解过程的进行,海藻有机肥氧碳比、阳 离子交换量显著增加,官能团含量减少,羊粪有机肥 官能团含量增多,两种有机肥易分解的化合物均随着 腐解的进行而减少。

农业环境科学学报 第40卷第9期

(2)各分解阶段有机肥对 Pb(Ⅱ)的吸附过程近 似为单分子层吸附,化学吸附是控制吸附反应速率 的主要因素,最大吸附量与有机肥的阳离子交换量、 盐基饱和度以及氧碳比呈正相关,一OH、C=O及 Si—O—Si等含氧官能团参与吸附过程,提高有机肥 表面可交换活性位点以及含氧官能团数量可以增强 有机肥的 Pb(Ⅱ)吸附能力。吸附机制主要是离子/配 体交换、氢键结合、表面络合。随着腐解的进行,海藻 有机肥吸附量明显提升并优于羊粪有机肥,因此海藻 有机肥吸附性能和持久性具有优势,是具有一定应用 前景、环境友好的 Pb(Ⅱ)吸附材料。

参考文献:

- 刘腾飞,杨代凤,谢修庆,等.我国耕地污染状况、成因及对策建议
 [J].环境与可持续发展,2017,42(3):129-132. LIUTF,YANG DF, XIE X Q, et al. The arable land pollution in China: Status, causes and countermeasures[J]. Environment and Sustainable Development, 2017,42(3):129-132.
- [2] JOMOVA K, VALKO M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease[J]. *Toxicology*, 2011, 283(2):65–87.
- [3] LU K P, 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, 186:285-292.
- [4] 张金秀,何永美,李博,等.三种黏土矿物对蚕豆生长和重金属含量的影响[J].农业环境科学学报,2019,38(4):845-854. ZHANG JX, HE Y M, LI B, et al. Effects of three clay minerals on the growth and heavy metal content in *Vicia faba*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4):845-854.
- [5] 赵航航,杨阳,黄训荣,等.低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究[J].农业环境科学学报,2018,37(8):1642-1650. ZHAO H H, YANG Y, HUANG X R, et al. Remediation effects of a new type of lowtemperature-modified fly ash on Cd-contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(8):1642-1650.
- [6]张倩倩,唐玉朝, 钱洁,等. 铁氧化物法对铬污染黄棕壤钝化效果的研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(10):142-147. ZHANG Q Q, TANG Y C, QIAN J, et al. Study on passivation effect of iron oxide method on chromium contaminated yellow brown soil[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(10):142-147.
- [7] ALEXANDER J, SURAJUDEEN A, ALIYU E, et al. Multi-metals column adsorption of lead(II), cadmium(II) and manganese(II) onto

natural bentonite clay[J]. Water Science and Technology, 2017, 76(8): 2232-2241.

- [8] ÖZSIN G, KıLıÇ M, VAROL E, et al. Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. Applied Water Science, 2019, 9(3):1-14.
- [9] HUANG X, ZHAO H, ZHANG G, et al. Potential of removing Cd (II) and Pb(II) from contaminated water using a newly modified fly ash[J]. *Chemosphere*, 2020, 242:125148.
- [10] CHU G, ZHAO J, HUANG Y, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores[J]. Environmental Pollution, 2018, 240:1–9.
- [11] REHMAN M Z U, RIZWAN M, KHALID H, et al. Farmyard manure alone and combined with immobilizing amendments reduced cadmium accumulation in wheat and rice grains grown in field irrigated with raw effluents[J]. *Chemosphere*, 2018, 199:468–476.
- [12] 汪张懿, 宗良纲, 褚慧, 等. 有机肥分解及其对土壤有机碳矿化影响的模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 36-42.
 WANG Z Y, ZONG L G, CHU H, et al. A simulation study on decomposition of organic fertilizers and its effects on soil organic carbon mineralization[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 36-42.
- [13] 章明奎, 郑顺安, 王丽平.土壤中颗粒状有机质对重金属的吸附作用[J].土壤通报, 2007, 38(6):1100-1104. ZHANG M K, ZHENG S A, WANG L P. Adsorption of heavy metals by soil particulate organic matter[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, 38(6):1100-1104.
- [14] GONDAR D, BERNAL M. Copper binding by olive mill solid waste and its organic matter fractions[J]. Geoderma, 2008, 149(3):272-279.
- [15] JANOŠ 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.
- [16] 聂发辉, 刘荣荣, 周永希, 等.利用木质纤维素废弃物吸附重金属 离子的研究进展[J].水处理技术, 2016, 42(1):12-19. NIE F H, LIU R R, ZHOU Y X, et al. Research advances of lignocellulosic wastes of the adsorption of metal ions in wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(1):12-19.
- [17] WANG Q, REN X, SUN Y, et al. Improvement of the composition and humification of different animal manures by black soldier fly bioconversion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 278:123397.
- [18] 刘高云,柏宏成,叶碧莹,等.三种有机物料组成性质及其对土壤 Cd形态与水稻Cd含量的影响[J].农业环境科学学报,2019,38 (8):1844-1854. LIUGY, BAIHC,YEBY, et al. Composition and properties of three organic materials and their effects on soil Cd speciation and Cd content in rice[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(8):1844-1854.
- [19] YU Y, WAN Y, CAMARA A, et al. Effects of the addition and aging of humic acid-based amendments on the solubility of Cd in soil solution and its accumulation in rice[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 303– 310.
- [20] 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. ZHU W, LIU D H, DAI Q Y, et al. Effect of returning straw on transfer and accumulation of Cd in soil-rice system: Research progress[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2018, 34(30):90-95.

- [21] 邓月强,曹雪莹,谭长银,等.有机物料对镉污染酸性土壤伴矿景 天修复效率的影响[J].农业环境科学学报,2020,39(12):2762-2770. DENG Y Q, CAO X Y, TAN C Y, et al. Effect of organic materials on phytoremediation efficiency of Cd - contaminated acid soil by Sedum plumbizincicola[J]. Journal of Agro -Environment Science, 2020, 39(12):2762-2770.
- [22] 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. PAN Y Z, LAN T, ZHAO W, et al. Research on composition and nutrient status of commercial organic fertilizer in Hainan Province[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2017, 30(4): 853-860.
- [23] 匡恩俊, 迟凤琴, 宿庆瑞, 等.三江平原地区不同有机物料腐解规 律的研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(4):736-741. KUANG E J, CHI F Q, SU Q R, et al. Decomposition regularity of organic materials in Sanjiang Plain region[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(4):736-741.
- [24] 宁祖林,陈慧娟,王珠娜,等.几种高大禾草热值和灰分动态变化 研究[J].草业学报,2010,19(2):241-247. NING Z L, CHEN H J, WANG Z N, et al. A study on the dynamic change of gross caloric value and ash content of the several tall grasses[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2010, 19(2):241-247.
- [25] GILLMAN G P, BRUCE R C, DAVEY B G, et al. A comparison of methods used for determination of cation exchange capacity[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 1983, 14 (11) : 1005– 1014.
- [26] ZHU W, YAO W, DU W. Heavy metal variation and characterization change of dissolved organic matter (DOM) obtained from composting or vermicomposting pig manure amended with maize straw[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(12):12128–12139.
- [27] 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/OL]. 中国土壤与肥料, 2021(3):331-339. CHENL, WEIZH, ZHAOQJ, et al. Characteristics of composition and properties of organic fertilizers from different protein sources during decomposition[J/OL]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2021(3): 331-339.
- [28] SHAMIM M, DIJKSTRA F, BALWANT S. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium. [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (15): 8359–8367.
- [29] SHI K, XIE Y, QIU Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 114: 102– 108.
- [30] 潘丹丹, 吴祥为, 田光明, 等. 土壤中可溶性氮和 pH 对有机肥和化肥的短期响应[J]. 水土保持学报, 2012, 26(2):170-174. PAN D D, WU X W, TIAN G M, et al. Short-term response of organic and inorganic fertilizers on dissolved nitrogen and pH in soil[J]. Journal of

1913

1914

农业环境科学学报 第40卷第9期

Soil and Water Conservation, 2012, 26(2):170-174.

- [31] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版 社, 1993. CHEN Y K. Infrared absorption spectrometry and its applications[M]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University Press, 1993.
- [32] 王文全, 赵秀玲, 罗艳丽, 等. 牛粪发酵过程中的红外光谱分析[J]. 中国牛业科学, 2011, 37(2):15-19. WANG W Q, ZHAO X L, LUO Y L, et al. Infrared spectral analysis during fermentation of cattle manure[J]. *China Cattle Science*, 2011, 37(2):15-19.
- [33] 王景,魏俊岭,章力干,等.厌氧和好气条件下油菜秸秆腐解的红 外光谱特征研究[J].中国生态农业学报,2015,23(7):892-899.
 WANG J, WEI J L, ZHANG L G, et al. FTIR characteristic of rapeseed straw decomposition under anaerobic and aerobic conditions[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(7):892-899.
- [34] 薛欣欣, 吴小平, 王文斌, 等. 坡度和埋深对橡胶林凋落叶分解及 红外光谱特征的影响[J]. 生态学报, 2019, 39(3): 874-883. XUE X X, WU X P, WANG W B, et al. Effects of varying slopes and depths on decomposition and infrared spectrumcharacteristics of leaf litter in a rubber forest[J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(3): 874-883.
- [35] 王金洲, 卢昌艾, 张文菊, 等. 中国农田土壤中有机物料腐解特征的整合分析[J]. 土壤学报, 2016, 53(1):16-27. WANG J Z, LU C A, ZHANG W J, et al. Decomposition of organic materials in cropland soils across China: A Meta-analys[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(1):16-27.
- [36] 吴景贵,席时权,姜岩.红外光谱在土壤有机质研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 1998(1):53-58. WUJG, XISQ, JIANGY. Infrared spectroscopy application in soil organic matter[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1998(1):53-58.
- [37] YUH-SHAN H. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3):681-689.
- [38] ALAVI S, ZILOUEI H, ASADINEZHAD A. Otostegia persica biomass as a new biosorbent for the removal of lead from aqueous solutions[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(2):489-498.
- [39] FRIŠTÁK V, FRIESL-HANL W, WAWRA A, et al. Effect of biochar artificial ageing on Cd and Cu sorption characteristics[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 159:178-184.
- [40] GUO Y, TANG W, WU J, et al. Mechanism of Cu (II) adsorption inhibition on biochar by its aging process[J]. Journal of Environmental

Sciences, 2014, 26(10):2123-2130.

- [41] CHENG Q, HUANG Q, KHAN S, et al. Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 87:240–245.
- [42] 杜文慧,朱维琴,潘晓慧,等.牛粪源蚓粪及其生物炭对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附特性[J].环境科学,2017,38(5):2172-2181. DUWH, ZHUWQ,PANXH, et al. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using vermicompost derived from cow manure and its biochar [J]. Environmental Science, 2017, 38(5):2172-2181.
- [43] WANG H, FENG M, ZHOU F, et al. Effects of atmospheric ageing under different temperatures on surface properties of sludge-derived biochar and metal/metalloid stabilization[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 176-184.
- [44] 周洪英,李娜,王学松,等.两种褐藻对废水中铅、铜的吸附机理研究[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(1):47-54. ZHOU H Y, LI N, WANG X S, et al.Study on the mechanism of Pb(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) biosorption by two brown algae[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2012, 31(1):47-54.
- [45] CHI T, ZUO J, LIU F. Performance and mechanism for cadmium and lead adsorption from water and soil by corn straw biochar[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11(2):157-164.
- [46] 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. LIN S, ZHANG J W, LI J H, et al. Adsorption and desorption of Pb(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) by six commercial organic fertilizers from Hainan Province[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition), 2018, 47(1):97-103.
- [47] 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. LAN T, ZHANG H, LIU Y, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of Pb²⁺ and Cu²⁺ on corn straw biochar[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2016, 32(2):368-375.
- [48] 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. WANG Y K, ZHANG H Z, HAO X Z, et al. A review on application of organic materials to the remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2010, 41(5):1275-1280.