

# 砷在棕壤中的吸附解吸行为及赋存形态研究

梁成华<sup>1\*</sup>, 刘学<sup>1</sup>, 杜立宇<sup>1</sup>, 金广哲<sup>1</sup>, 王楠<sup>1</sup>, 刘俊杰<sup>2</sup>

(1. 沈阳农业大学 土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161; 2. 阜新市科技情报所, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:** 采用一次平衡法研究砷在棕壤中的吸附解吸行为, 以及砷在不同污染负荷土壤中的形态分布特征。结果表明, Langmuir 方程可以很好地拟合砷在土壤中的吸附, 利用该方程计算出砷在棕壤中的最大吸附量为 250.0 mg/kg。砷吸附解吸动力学研究表明, Lagergren 二级速度方程对砷吸附的拟合效果最好, 但是对解吸的拟合效果最差, 双常数方程对砷解吸的拟合效果最好。通过外源向土壤中添加砷后, 随着砷添加量的增加, 活性砷占总砷的百分比相应提高, 稳定态砷占总砷的百分比下降。

**关键词:** 砷; 棕壤; 吸附-解吸; 赋存形态

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2009)04-0064-05

## The Studies on the Adsorptive-desorptive Behaviour of Arsenic in Brown Soil and Its Form Distribution

LIANG Cheng-hua<sup>1\*</sup>, LIU Xue<sup>1</sup>, DU Li-yu<sup>1</sup>, JIN Guang-zhe<sup>1</sup>, WANG Nan<sup>1</sup>, LIU Jun-jie<sup>2</sup>

(1. College of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China;

2. Technology Information Institute of Fuxin, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** With the batch method, arsenate adsorptive-desorptive behavior in the brown soil and its form distribution in different metal burden soils were studied. The results indicated that arsenic adsorption could be better fitted by Langmuir equations. The maximum adsorption capacity of the brown soil towards arsenic was 250.0 mg/kg. The adsorption kinetic data indicated that Lagergren second-order rate equation described the adsorption best, but not the desorption; two-constant equation describe the desorption best. By adding different level arsenic into the soils, the percentage of the active arsenic was increased with arsenic content, while the percentage of inactive arsenic was decreased.

**Key words:** Arsenic; Brown soil; Adsorption-desorption; Form

收稿日期: 2008-10-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 973 项目 (2004CB418504) 部分内容

作者简介: 梁成华(1958-), 男, 辽宁铁岭人, 教授, 主要从事污染土壤修复与利用和农业生态与环境方面的研究。为通讯作者。

- [9] 蔡承智. 农作制与粮食安全[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 7-8.
- [10] 黄土高原地区分区灌溉面积(分县)[EB/OL]. <http://www.naturalresources.csdb.cn/ht/htchax.asp> 2008-07-24.
- [11]  $\geq 0.5$  10 15 度初、终期积温(分站)(1951-1980)[EB/OL]. <http://www.data.ac/newrzy/biao.asp?name=空&pass=&danwei=空&biaobian=BC08&Kuming=气候资源数据库&biaoming=稳定>, 2008-07-24.
- [12] 王坤平. 黄河流域水土保持基本资料[M]. 西安: 黄河上中游管理局出版社, 2001: 140-165.
- [13] 农业部种植业管理司. 中国玉米品质区划及产业布局[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 230-465.
- [14] 周立三. 中国农业地理[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 347-365.
- [15] 陕西省农业区划委员会办公室. 陕西省农业区划(一)[M]. 西安: 西安地图出版社, 1989: 83-150.
- [16] 全国农业区划委员会. 中国农业自然资源和农业区划[M]. 北京: 农业出版社, 1991: 162-293.
- [17] 李应中. 中国农业区划学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1997: 182.

砷是一种在环境中普遍存在的痕量元素, 被证明是一种极其有毒有害的元素, 世界卫生组织将砷化物列为优先控制的污染物<sup>[1]</sup>。随着工业化的发展, 含砷化合物的使用以及工业污染物的排放, 最终大量砷都会进入土壤, 使得土壤成为砷污染的源和汇。国内外学者对砷在不同类型土壤中的吸附与解吸行为及其影响因素进行了大量的研究, 普遍认为, 铁铝氧化物含量及黏土矿物类型是影响砷吸附、解吸的主要因素, 同时黏粒含量、阳离子交换量(CEC)、pH 值、共存离子(如磷等)的存在也显著影响土壤对砷的吸附<sup>[2~5]</sup>。基于此, 得出了我国南方富含铁铝矿物及黏粒含量较高的红黄壤类土壤对砷的吸附量大, 而铁铝含量少, 黏粒、CEC 低的砂性土壤吸附量不高的结论<sup>[6]</sup>。对于砷在土壤中的存在形态及其生物有效性方面也一致认为, 土壤中砷的危

害程度不仅与砷在土壤中的吸附总量有关, 而且与其吸附形态密切相关<sup>[7]</sup>。但对砷在棕壤中的吸附—解吸这一化学行为, 以及不同砷污染负荷下其形态分布特征迄今仍很少涉及。因此, 重点研究了砷在棕壤中的吸附行为, 旨在明确棕壤对砷吸附与固定的量、吸附解吸速率以及不同污染负荷下各形态砷的吸附规律, 从而为预测棕壤地区砷的迁移转化规律, 以及制定和防治砷污染的措施提供依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤为沈阳市东陵区沈阳农业大学后山黄土状母质发育的棕壤, 是沈阳地区代表性土壤。采样深度为 0~20cm, 基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

阳离子交换量 (cmol/kg)	总砷 (mg/kg)	pH	有机质 (g/kg)	矿质全量(g/kg)				颗粒组成(%)		
				CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	> 0.02mm	0.02~0.002mm	< 0.002mm
17.09	10.28	6.56	23.7	13.5	47.6	210	0.8	64.55	9.78	25.67

### 1.2 试验方法

1.2.1 等温吸附、解吸试验 等温吸附、解吸试验采用一次平衡法进行。1000 mg/L 砷储备液由 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 配制。试验中所用砷溶液均由砷储备液逐级稀释得到。试验具体操作方法: 称取 1.0000 g 土壤样品, 置于 50 mL 的塑料离心管内, 加入 24 mL 0.01 mol/L NaCl 作为背景溶液, 外加 1 mL 不同浓度梯度的砷储备液。将离心管放置在恒温振荡器上振荡 24 h。离心 20 min (× 7 200 g) 后, 过滤。砷浓度采用氢化物发生—原子荧光光谱仪 (AFS-230A) 测定。砷的吸附量由砷的起始浓度和平衡浓度的差值所得。残渣用于解吸试验, 向含残渣的离心管中加入 0.01 mol/L NaCl 溶液 25 mL, 进行解吸, 方法同吸附试验, 计算砷的解吸量。砷的吸附数据用 Langmuir 方程进行拟合, 求出最大吸附量  $Q_m$  及  $MBC$ 。  $Q = Q_m Kc / (1 + Kc)$ ;  $MBC = Q_m K$ 。式中:  $Q$ ——吸附量;  $Q_m$ ——最大吸附量;  $K$ ——吸附常数;  $c$ ——平衡浓度;  $MBC$ ——土壤最大缓冲容量。

1.2.2 砷在土壤中吸附解吸动力学 选取砷初始浓度为 30 mg/L 进行吸附—解吸动力学试验。取 1.0000 g 土样于 50 mL 离心管中, 加入上述浓度的含砷溶液 (以 0.01 mol/L NaCl 作为背景溶液) 25 mL, 恒温振荡, 在吸附阶段分别于 5、10、20、40 min, 及 1、2、4、8、16、24 h 取出, 离心过滤, 测定

As 浓度。在完成上述吸附试验的土样中添加 0.01 mol/L NaCl 25 mL, 进行砷的解吸动力学试验, 分别于 5、10、20、40 min, 及 1、2、4、8、16、24 h 取出离心, 测定砷的浓度。具体操作方法同等温吸附试验。砷的吸附解吸动力学数据可以通过以下动力学方程进行描述<sup>[8]</sup>:

一级动力学方程:  $\ln(Q/Q_{\max}) = at + b$

Elovich 方程:  $Q = a \ln t + b$

双常数方程:  $\ln Q = a \ln t + b$

Lagergren 二级速度方程:  $t/Q = at + b$

1.2.3 砷形态分级 一是原土风干样直接进行砷的各种形态连续提取。二是通过向原土中加入不同浓度的含砷水溶液, 将其配制成不同砷污染负荷的污染土, 于自然温度下培养 2 个月, 土样经风干, 磨细, 再进行砷的各种形态连续提取。提取方法<sup>[9]</sup>如下: ①水溶态砷: 取风干土样 1.000 g, 加 25 mL 蒸馏水, 25℃振荡 0.5 h, 离心分离 5 min, 倾出上清液测定; ②交换态砷: 取上步残渣, 加入 25 mL (1 mol/L) 的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液, 25℃振荡 0.5 h, 离心分离 5 min, 倾出上清液测定; ③铝型砷 (Al-As): 用 25 mL 饱和 NaCl 溶液洗涤上步残渣 2 次, 加入 25 mL (0.5 mol/L) NH<sub>4</sub>F (pH 8.2) 溶液, 振荡 1 h, 离心分离, 倾出上清液测定; ④铁型砷 (Fe-As): 将 25 mL (0.1 mol/L) NaOH 溶液倒入上步残渣中振荡 2 h, 静置 16 h, 再振荡 2 h, 此时土壤已经高度分散, 必须加酸中和, 离

心分离, 倾出上清液测定; ⑤ 钙型砷 (Ca-As): 用 25 mL 饱和 NaCl 溶液洗涤上步残渣 2 次, 加入 25 mL (0.25 mol/L)  $H_2SO_4$ , 振荡 1h, 离心分离, 倾出上清液测定; ⑥ 闭蓄态砷 (O-As) 残渣分 5 次加入 25 mL  $H_2O_2$ , 调 pH 至 2.0, 在  $90^\circ C$  下搅拌加热 5h, 至  $H_2O_2$  蒸发至干。加入 25 mL (1.2 mol/L)  $NH_4OAc-20\% HNO_3$  溶液, 加热 20 min, 离心分离, 上清液用于测定砷浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 棕壤对砷的吸附、解吸量

从图 1 可以看出, 在添加不同浓度砷溶液的条件下, 随着砷添加浓度的提高, 土壤对砷的吸附量逐渐增加, 而吸附率逐渐降低, 由 96.37% 降为 37.68%。这是由于砷酸根离子首先占据土壤表面的低能吸附点位, 随着外加砷浓度的增加, 低能吸附点位逐渐饱和, 砷酸根离子进入能量较高的高能电位上, 此时表现为吸附量增幅减小, 而且吸附率低。

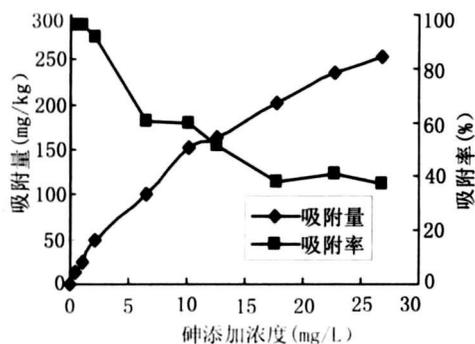


图 1 砷添加浓度对砷吸附量及吸附率的影响

土壤对砷的吸附是一个动态平衡的过程, 在固定的条件下, 当吸附达到平衡时, 吸附量与溶液中溶质平衡浓度之间的关系, 用吸附等温式来表达, 通过这些模型计算出的一些参数可以为砷在吸附质上的吸附能力提供一定的信息。Langmuir 方程  $Q = Q_m Kc / (1 + Kc)$  被广泛用于描述砷在土壤和矿物上的吸附。式中,  $Q_m$  是一种容量因子,  $K$  值在一定程度上反映了土壤与重金属离子结合的强度,  $MBC^{10}$  是土壤最大缓冲容量, 可以综合反映土壤吸持砷的强度和容量, 能较好地反映出土壤吸附重金属的吸持特性。本试验求得的最大吸附量  $Q_m$  值为 250.0 mg/kg,  $K$  值为 0.69,  $MBC$  值为 172.41 mg/kg。

从图 2 可以看出, 随着砷吸附量的增加, 砷的解吸量与解吸率也随着增加。一般来说, 解吸率的大小取决于吸附强度的高低, 吸附强度越大, 解吸率越小。有学者用现代的表面分析技术<sup>[11]</sup> 对砷在土壤

中铁铝氧化物及黏土矿物上的吸附机制进行了研究, 结果表明,  $As^{5+}$  是通过与表面活性羟基离子的配位交换机制实现的, 它与土壤通过形成内圈型表面络合物而牢固地吸附在氧化物表面, 是离子专性吸附机制之一, 不易被解吸。可见, 棕壤对于低浓度的砷具有一定的缓冲能力, 而当土壤中的砷超过土壤的缓冲能力, 过量的砷会吸附在低能吸附点位上而易被解吸, 特别是电性吸附的那部分砷, 进而增大了砷在土壤中的移动风险及生物可利用性。

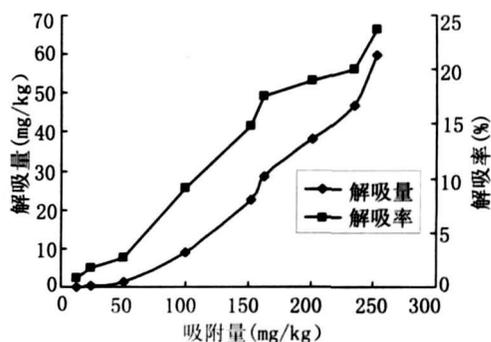


图 2 砷在棕壤中的解吸量及解吸率与吸附量之间的对应关系

### 2.2 砷在土壤中的吸附解吸动力学试验

从图 3 可以看出, 当砷添加浓度为 30 mg/L 时, 反应开始的 10 min 之内, 吸附率达到了 81.9%, 可见砷吸附速度较快。随着平衡时间的延长, 吸附逐渐达到饱和, 砷的吸附率虽然继续增加, 但是增幅不大, 在 4h 时反应基本达到平衡。起初的快反应意味着此时高吸附能与矿物表面低饱和状态, 随后的慢反应可能是因为表面负电荷的增加以及吸附能的降低。可见, 当土壤受到外界低浓度 (如本试验添加浓度) 砷污染时, 外界砷很快就可以被土壤吸附和固定。

当吸附完成后, 加入 0.01 mol/L 氯化钠解吸液振荡不同的时间, 其吸附态砷的释放情况如图 3, 在反应的时间范围内, 其解吸率为 1.6% ~ 15.58%。从图 3 还可以看出, 解吸率随时间变化是一个“慢—

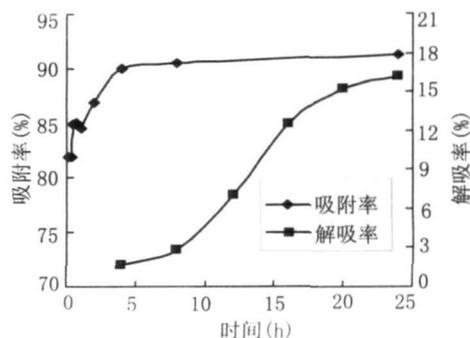


图 3 砷吸附率、解吸率随时间变化情况

快—慢”的过程。先期的慢反应是由于开始时溶液中砷浓度较大, 砷不易向外释放, 而后随着向外取样, 溶液中砷浓度逐渐变小, 吸附态砷逐渐向外释放, 此时表现为解吸速率的增加。虽然平衡溶液中砷浓度继续变小, 但是经过 16 h 的解吸, 速率又开始下降, 这是因为此时吸附态的砷被固定在矿物晶格内部, 与矿物质表面的官能团发生了配位体交换或形成了化学键, 因此不易被解吸下来, 从而解吸率逐渐趋于平缓。

土壤对重金属的吸附动力学特征可通过几种常

见动力学方程拟合来进一步描述, 将上述吸附解吸过程用各个动力学方程进行拟合后列于表 2。模型拟合度常用相关系数( $r$ )和标准误差( $Se$ )来衡量,  $r$  越大,  $Se$  越小, 该模型越优<sup>[13]</sup>。结果表明: 一级反应动力学方程对砷吸附的拟合效果最差, Lagergren 二级速度方程对砷吸附的拟合效果最好, 但是对解吸的拟合效果最差, 双常数方程对砷解吸的拟合效果最好。各动力学方程中斜率可以反映吸附反应的速率。

表 2 土壤中砷的吸附动力学拟合特征值

动力学方程	双常数方程	Elovich 方程	一级反应动力学方程	Lagergren 二级速度方程
吸附动力	$\ln Q = 0.0243 \ln t + 5.4611$ $r = 0.9166$ $Se = 0.1943$	$Q = 6.398 \ln t + 233.92$ $r = 0.92$ $Se = 0.96$	$\ln(Q/Q_{max}) = 0.0004t + 5.5273$ $r = 0.8639$ $Se = 0.1565$	$\sqrt{Q_t} = 1.0097t + 0.0094$ $r = 0.9997$ $Se = 0.0765$
解吸动力	$\ln Q = 1.4044 \ln t - 0.5457$ $r = 0.9649$ $Se = 0.0214$	$Q = 24.737 \ln t - 35.897$ $r = 0.8998$ $Se = 5.792$	$\ln Q = 0.1209t + 1.2481$ $r = 0.9125$ $Se = 0.426$	$\sqrt{Q_t} = -0.132t + 1.0829$ $r = 0.7549$ $Se = 0.1423$

### 2.3 不同砷负荷下土壤砷存在形态

外源重金属加入到土壤后会与土壤表层发生一系列反应并滞留在土壤中<sup>[13]</sup>。土壤环境中砷的毒害作用不仅决定于土壤中砷的含量, 而且还决定于土壤中砷的形态, 特别是活性砷的含量。土壤中的矿物成分对砷有很强的吸附能力, 砷在多种矿物质的吸附主要有 2 种方式: 一种是表面吸附, 砷被吸附到矿物质

表面, 这种交换性砷可释放出来, 它与水溶性砷两者的总和称为活性砷, 可被植物吸收; 另一种属难溶性砷, 包括铝型砷、铁型砷、钙型砷和闭蓄型砷, 铝型砷、铁型砷、钙型砷可利用适当的提取液提取, 而闭蓄型砷难以用提取液提取, 被闭蓄在矿物晶格中<sup>[14]</sup>。本试验研究了棕壤在不同砷污染负荷下对土壤中砷形态分配变化的影响, 结果见表 3。

表 3 土壤中砷的形态分布

土壤	总砷 (外源砷+土砷)	水溶态 As	交换态 As	Al-As	Fe-As	Ca-As	闭蓄型砷 As
原土	0+10.28	nd	nd	1.13±0.37	2.36±0.10	1.51±0.17	6.45±0.19
T <sub>1</sub>	50+10.28	0.83±0.01	0.02±0.00	5.34±0.02	21.48±1.05	7.43±0.09	14.91±0.00
T <sub>2</sub>	100+10.28	7.37±0.96	0.23±0.01	22.49±0.22	38.90±2.30	17.35±0.57	13.67±1.16
T <sub>3</sub>	150+10.28	14.31±0.04	0.44±0.02	37.42±0.08	55.34±4.07	23.16±0.72	19.34±1.65
T <sub>4</sub>	200+10.28	18.95±0.91	1.38±0.05	46.70±1.80	74.11±3.47	31.42±1.72	27.43±6.30

从表 3 可以看出, 由于原土砷含量较低, 所以活性砷未检出, 主要是以闭蓄型砷形式存在, 含量为 6.45 mg/kg, 占全部含砷量的 56.25%。其余各形态砷含量的大小顺序依次为: Fe-As > Ca-As > Al-As。砷的形态分布与土壤中 Fe、Al、Ca 的含量有关, 土壤含无定型铁、铝氧化物越多, 对砷的吸附能力越强, 对砷的形态分布影响越显著<sup>[15]</sup>。同时也可以看出, 不同浓度的外源砷加入土壤陈化 2 个月后, 其形态分配与原土相比差异很大。以活性砷为例, 低投加量与高投加量相比, 其含量和比例均呈现不同程度的

增加, 含量范围在 0.85 ~ 20.33 mg/kg, 所占总砷的百分比含量范围在 1.67% ~ 8.65%, 而原土均未检出。同时, 外源砷加入土壤之后, 被土壤颗粒吸附固定后, 其形态发生了转化, 土壤砷均主要以 Fe-As 存在, 只有低投加量 (50 mg/kg) 的土壤砷以 O-As 比例较高, 但占总砷比例明显降为 30%, 其他投加量的土壤随砷添加量的增加闭蓄型砷比例下降。这表明活性砷、Al-As、Fe-As 和 Ca-As 的赋存状态除了和土壤的基本理化性质密切相关外, 也与土壤本身砷的含量有关。

### 3 结论

在试验所采用的砷浓度范围内,棕壤对砷的吸附量随着吸附液初始浓度的增加而增加,Langmuir 吸附等温式对其有较好的拟合性。但是平衡吸附结果反映的是吸附最终状态,不能解释吸附的反应过程及速率。因此,有必要对砷在土壤中的吸附解吸动力学行为进行研究。通过试验研究表明,棕壤对低浓度的砷吸附速率较快,反应开始的 10 min 之内,吸附率达到了 81.9%。用动力学方程对棕壤吸附砷的动力学情况进行研究表明,一级反应动力学方程对砷吸附的拟合效果最差,Lagergren 二级速度方程对砷吸附的拟合效果最好,但是对解吸的拟合效果最差,双常数方程对砷解吸的拟合效果最好。当外来砷进入土壤后,随着投加量的增加活性砷所占的百分比增加,稳定态砷所占百分数减小。即当土壤受到高砷污染时,转化为活性部分的砷较多,对环境的风险较大。同时,解吸试验表明,吸附于该土壤上的砷较难解吸下来,低剂量的砷一旦进入土壤中,被土壤吸附后便很难被土壤水解吸到土壤溶液中,因此不会发生大规模的迁移,但是关于不同砷污染负荷土壤对砷的吸附解吸问题,以及当环境条件如 pH、冻融变化时,砷进入土壤溶液的风险等问题,尚需要进一步研究。

#### 参考文献:

[1] Berg M, Tran H C, Nguyen T C, *et al.* Arsenic contamination of ground water and drinking water in Vietnam: A human health threat[J]. *Environment Science & Technology*, 2001, 35: 2621—2626.

[2] Sabine Goldberg. Competives adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66: 413—421.

[3] 陈同斌, 刘更另. 土壤中砷的吸附和砷对水稻的毒害效应与 pH 值的关系[J]. *中国农业科学*, 1993, 26(1): 63—68.

[4] Smith E, Naidu R, Alston A M. Chemistry of inorganic arsenic in soils; II effect of phosphorus sodium, and calcium on arsenic sorption[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 557—563.

[5] Liu F, De Cristofaro A, Violante A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite[J]. *Soil Science*, 2001, 166: 197—208.

[6] 谢正苗. 砷的土壤化学[J]. *农业环境保护*, 1989, 8(1): 36—38.

[7] 魏显有, 王秀敏, 刘云惠, 等. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. *河北农业大学学报*, 1999, 22(3): 28—31.

[8] 王忠全, 游植麟, 廖宗文. 土壤砷的吸附研究[J]. *农业环境保护*, 1996, 15(6): 274—276.

[9] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(1): 22—37.

[10] 龙新宪, 倪吾钟, 杨肖娥. 菜园土土壤锌的吸附—解吸特性研究[J]. *土壤通报*, 2002, 33(1): 51—53.

[11] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. *Colloid Interface Sci*, 2001, 234: 204—216.

[12] 陈苏, 孙丽娜, 孙铁铮, 等. 不同污染负荷土壤中镉和铅的吸附—解吸行为[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(8): 1819—1826.

[13] Darmawan, Wada S I. Kinetics of fraction of copper lead and zinc loaded to soils that differ in cation exchange composition at low moisture content[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1999, 30: 2363—2375.

[14] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. *土壤通报*, 2007, 38(3): 584—589.

[15] Sabine Goldberg. Competives adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66: 413—421.