

吴萍萍, 曾希柏, 白玲玉. 2011. 不同类型土壤中 As(V) 解吸行为的研究[J]. 环境科学学报, 31(5): 1004-1010

Wu P P, Zeng X B, Bai L Y. 2011. The arsenate adsorption behavior of seven Chinese soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(5): 1004-1010

## 不同类型土壤中 As(V) 解吸行为的研究

吴萍萍<sup>1,2</sup>, 曾希柏<sup>1,\*</sup>, 白玲玉<sup>1</sup>

1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081

2. 安徽省农业科学院土壤肥料研究所, 合肥 230031

收稿日期: 2010-09-01

修回日期: 2010-10-29

录用日期: 2010-11-01

**摘要:** 为了解 As(V) 在土壤中的解吸行为及不同类型试剂 (NaOH、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、柠檬酸、草酸及磷酸盐缓冲液) 对所吸附砷的解吸效果, 对 As(V) 在不同类型土壤中的解吸热力学和动力学效果进行了研究。结果表明, NaOH 和磷酸盐缓冲液对几种土壤吸附砷的解吸效果较好, 解吸率分别在 47.3% ~ 73.0% 和 35.4% ~ 66.6% 之间; 除黑土外, 草酸和柠檬酸对其它几种土壤吸附砷的解吸能力中等; NaHCO<sub>3</sub> 和 NaCl 对各种土壤吸附砷的解吸效果较差, 解吸率分别在 10.3% ~ 42.1% 和 2.3% ~ 32.2% 之间。供试土壤中, 第四纪红色粘土发育的红壤和花岗岩发育的红壤解吸的砷量较高, 解吸量分别在 0.004 ~ 0.135 mg·g<sup>-1</sup> 和 0.009 ~ 0.101 mg·g<sup>-1</sup> 之间, 黄壤和黑土其次, 紫色土、紫色砂页岩发育的红壤和潮褐土的解吸量较少, 潮褐土的解吸量仅在 0.012 ~ 0.027 mg·g<sup>-1</sup> 间。以 NaOH 为解吸剂进行热力学试验发现, 随初始砷浓度的增加, 土壤对砷的吸附量和解吸量均相应增加, 吸附量与解吸量间呈线性关系; 动力学试验结果表明, 几种土壤的解吸量均在开始的 1 h 内快速上升, 5 min 内即达到平衡解吸量的 43.9% ~ 65.1%, 至 2 h 后基本处于稳定状态, 此时解吸量达平衡解吸量的 78.4% ~ 91.8%, 之后解吸量和解吸率均不再变化或变化很小。

**关键词:** As(V); 解吸; 土壤类型; 动力学; 热力学

文章编号: 0253-2468(2011)05-1004-07

中图分类号: X53

文献标识码: A

## The arsenate adsorption behavior of seven Chinese soils

WU Pingping<sup>1,2</sup>, ZENG Xibai<sup>1,\*</sup>, BAI Lingyu<sup>1</sup>

1. Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agro-Environment and Climate Change, Ministry of Agriculture, Beijing 100081

2. Institute of Research for Soil and Fertilizer, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230031

Received 1 September 2010;

received in revised form 29 October 2010;

accepted 1 November 2010

**Abstract:** Arsenate desorption was studied in batch experiments using seven Chinese soils and different extractants (sodium hydroxide, sodium chloride, sodium bicarbonate, citric acid, oxalic acid and phosphate buffer solution). The results showed that NaOH and phosphate buffer solutions were most effective to extract As(V) from soils, removing 47.3% ~ 73.0% and 35.4% ~ 66.6% of As(V), respectively. Except for black soil, the extractability of the citric acid and oxalic acid solutions were moderate. For the solutions of NaHCO<sub>3</sub> and NaCl, only 10.3% ~ 42.1% and 2.3% ~ 32.2% of As(V) were extracted, respectively. Among the seven soils, As(V) desorbed from red soil developed from Quaternary red clay soil and red soil developed from granite were the highest, with desorbed amounts of 0.004 ~ 0.135 mg·g<sup>-1</sup> and 0.009 ~ 0.101 mg·g<sup>-1</sup>, respectively, followed by yellow soil and black soil. The amounts of As(V) adsorbed on purple soil, red soil developed from purple sandy shale and fluvo-aquic soil were released less, especially on fluvo-aquic soil, with a desorbed amount of 0.012 ~ 0.027 mg·g<sup>-1</sup>. The results of isotherm experiments with NaOH as an extractant showed that the adsorption and desorption amounts of As(V) on different soils increased with the increase of initial As(V) concentration, and a significant positive relationship was found between adsorption and desorption amounts. With time, As(V) on the soils desorbed rapidly within 1 h, reaching 43.9% ~ 65.1% of the desorption equilibrium within 5 minutes. After 2 h, the desorption curves changed slightly, reaching 78.4% ~ 91.8% of the equilibrium desorption amount.

**Keywords:** arsenate; desorption; soils types; kinetics; thermodynamics

### 1 引言 (Introduction)

砷作为自然界普遍存在的一种有毒元素, 在土

壤和水体环境中存在着各种化学平衡过程, 包括沉淀-溶解平衡、氧化-还原平衡、吸附-解吸平衡及微生物对砷的转化等, 这些过程对砷的分布、形态转

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 40871102)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40871102)

作者简介: 吴萍萍 (1982—) 女, 博士研究生, E-mail: pingpingwu1982@126.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: zengxb@ieda.org.cn

Biography: WU Pingping (1982—), female, Ph. D. candidate, E-mail: pingpingwu1982@126.com; \* Corresponding author, E-mail: zengxb@ieda.org.cn

化及生物有效性有一定的影响(谢正苗等, 1998)。土壤对磷酸根的吸附分为专性吸附和静电吸附, 前者是通过化学吸附或配位体(磷酸根)交换形成内表层的复合物, 而后者是通过静电作用将磷酸根阴离子吸附在带正电荷的黏土上(蒋成爱等, 2004)。吸附在土壤上的砷在竞争离子存在或 pH 改变等条件下会被重新置换下来, 即砷的解吸。关于砷在土壤中的解吸, 国内外的科学家们进行过很多研究, 研究对象包括 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 及低分子量有机酸盐(草酸盐、柠檬酸盐)等(Woolson *et al.*, 1973; Quaghebeur *et al.*, 2005; 陈静等, 2003; 梁成华等, 2009; 陶玉强等, 2005), 如 Johnston 等(1979)应用 NH<sub>4</sub>F、NaHCO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 等提取剂研究发现, 经过 18 个月振荡后, 几种解吸剂对 As(V) 的解吸量都不超过 80%。在这些提取剂中, 针对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 盐类解吸效果的报道较多, 磷酸盐对砷的解吸与它们的比例及施用次序有关。如 Pierce 等(1982)研究发现, 低浓度条件下, 吸附后的 As(V) 受 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的优先添加影响。O'Reilly 等(2001)在针铁矿上的研究发现, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 对 As(V) 的解吸远慢于其吸附, 解吸 5 个月后仍有 35% 的 As(V) 吸附在针铁矿上, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 能够解吸的 As(V) 量很少, 不到 3%, 因而不是有效的解吸剂。此外, pH 变化也能影响砷的解吸, 主要是通过直接改变与砷竞争吸附位点的配位基(OH<sup>-</sup>) 数量或间接改变矿物表面性质和砷形态发挥作用(Jain *et al.*, 1999; Ioannou *et al.*, 1997)。Quaghebeur 等(2005)研究指出, pH 变化(无论上升还是下降)能提高高岭石上 As(V) 的解吸量, 而初始吸附量的影响则较小。解吸还受老化过程的影响, Arai 等(2002)研究发现, 吸附的接触时间越长, 砷在铝氧化物表面的解吸就越困难, 这与表面

配位体的结构重组或配位体向磷酸铝沉淀的转化有关。但是, 上述研究主要针对单一矿物进行, 对土壤吸附砷后解吸行为的研究则较少。因此, 本研究采集我国几种典型类型的土壤, 研究不同种类提取剂对其吸附砷的解吸行为, 旨在明确不同类型土壤中砷的迁移转化规律, 并为砷污染土壤修复等提供有效依据。

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 供试土壤

供试土壤为我国的典型土壤类型, 其中, 黑土采自黑龙江哈尔滨, 母质为粘质沉积物; 潮褐土采自北京, 为冲积母质; 紫色土采自四川成都, 为蓬莱镇组岩发育而成; 黄壤采自贵州贵阳, 母质为石灰岩; 红壤采自湖南衡阳, 包括紫色砂页岩(以下简称红-紫)、花岗岩(以下简称红-岗)和第四纪红色粘土(以下简称红-粘)3种母质发育的土壤。采样深度均为 0~20cm, 风干后过 100 目筛。

### 2.2 实验方法

2.2.1 土壤基本理化性状的分析 供试土壤的有机质含量采用重铬酸钾容量法-外加热法测定, 全磷用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法测定, 速效磷采用 NaHCO<sub>3</sub> 浸提-钼锑抗比色法测定; 游离氧化铁采用连二硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法测定, pH 值用电极测定(鲍士旦, 2000)。土壤总砷采用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮, 有效砷采用 NaHCO<sub>3</sub> 浸提, 消煮液或浸提液中的砷应用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS, 吉天仪器 9120 型)测定; 土壤矿物组成用 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max-RC)测定, 采用粉末压片法, 测试条件为: Cu 靶 K $\alpha$  线, 波长 0.15406 nm, 管压 30 kV, 管流 110 mA, 扫描方式为连续扫描, 扫描速度为 8 °min<sup>-1</sup>。分析结果见表 1 和表 2。

表 1 供试土壤的主要理化性状

Table 1 The physico-chemical properties of the experimental soils

土壤类型	有机质 /(g·kg <sup>-1</sup> )	全 P /(g·kg <sup>-1</sup> )	速效 P /(mg·kg <sup>-1</sup> )	总 As /(mg·kg <sup>-1</sup> )	有效 As /(mg·kg <sup>-1</sup> )	游离 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(g·kg <sup>-1</sup> )	pH
黑土	77.0	0.914	42.59	7.18	0.143	10.59	7.62
潮褐土	30.2	1.333	31.03	6.56	0.060	10.10	7.95
紫色土	13.2	0.840	4.99	7.64	0.062	13.14	7.89
红粘	20.8	0.655	15.46	18.71	0.027	32.63	4.60
红岗	4.6	0.399	1.05	14.09	0.009	7.59	5.62
红紫	15.8	0.728	15.09	7.88	0.058	24.92	7.70
黄壤	20.4	0.695	22.13	6.95	0.023	24.78	7.69

注: 土壤 pH 测定时的水土比为 1:2.5(g·mL<sup>-1</sup>)。

表2 供试土壤的矿物组成  
Table 2 The mineral composition of the experimental soils

土壤类型	矿物组成比例									
	高岭石	蒙脱石	伊利石	绿泥石	石英	白云石	方解石	长石	闪石	铁矿
黑土	-	-	5%	5%	60%	-	10%	15%	5%	-
潮褐土	-	-	10%	10%	40%	5%	5%	20%	10%	-
紫色土	-	-	10%	5%	60%	5%	10%	10%	-	-
红-粘	-	-	10%	5%	80%	-	-	-	-	5%
红-岗	40%	-	20%	-	20%	-	-	20%	-	-
红-紫	-	5%	10%	5%	55%	-	10%	10%	-	5%
黄壤	-	-	15%	5%	50%	5%	5%	20%	-	-

注: -表示未测定出含此组分.

### 2.2.2 不同提取剂对吸附砷后土壤的解吸实验

称取土样 1.0000 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL As(V) 浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  溶液, 溶液 pH 事先用 NaOH 或 HCl 调节至 5.0, 在室温下振荡 24 h 后取出离心, 分离出上清液; 向残留土壤中分别加入 20 mL ( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) NaOH 溶液、NaCl 溶液、 $\text{NaHCO}_3$  溶液、柠檬酸溶液、草酸溶液及磷酸盐缓冲溶液 ( $V(\text{NaH}_2\text{PO}_4) : V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 39:61$ , pH = 7.0), 摇匀振荡 24 h 后离心过滤, 分别测定吸附和解吸后上清液中砷浓度, 计算解吸量及解吸率, 同时做空白试验.

### 2.2.3 土壤吸附砷后的解吸热力学实验

称取土样 1.0000 g 于 50 mL 离心管中, 加入 As(V) 分别为 1、2、4、6、8 和  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  溶液 20 mL, 室温下振荡 24 h 后取出离心, 分离出上清液, 向残留土壤中加入根据 2.2.2 节实验得出的解吸能力最强的解吸溶液 20 mL, 振荡 24 h, 离心过滤后测定上清液中砷浓度, 计算出砷的吸附量和解吸量.

### 2.2.4 土壤吸附砷后的解吸动力学实验

称取土样 1.0000 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL As(V) 浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  溶液, 在室温下振荡 24 h 后取出离心, 分离出上清液, 向残留土壤中加入根据 2.2.2 节实验得出的解吸能力最强的解吸溶液 20 mL, 分别振荡 5 ~ 1440 min, 离心过滤后测定上清液中砷浓度, 计算出砷的解吸量及解吸率; 解吸动力学数据用 Elovich 方程、双常数方程和准一级动力学方程拟合.

## 3 结果(Results)

### 3.1 不同提取剂对土壤中砷解吸的影响

由图 1 可见, 几种土壤上 NaOH 和磷酸盐缓冲液的解吸效果均较好, 解吸率分别在 47.3% ~ 73.0% 和 35.4% ~ 66.6% 之间;  $\text{NaHCO}_3$ 、草酸和柠

檬酸在不同土壤上有不同表现, 黑土上草酸的解吸效果较差, 解吸率仅为 0.9%, 而在其余 5 种土壤上, 草酸表现出一定的解吸能力, 尤其在红-岗和潮褐土上解吸率仅次于磷酸盐缓冲液和 NaOH; 柠檬酸也能解吸出较多的砷, 解吸率在 21.0% ~ 58.0% 之间;  $\text{NaHCO}_3$  在几种土壤上的解吸效果均一般, 略高于 NaCl, 解吸率在 10.3% ~ 42.1% 间; NaCl 解吸效果最差, 解吸率仅有 2.3% ~ 32.2%, 尤其是在黑土和红-粘上, 解吸率仅有 3.9% 和 2.3%. 综合来看, NaOH 在红-岗上的解吸效果最好, 而磷酸盐缓冲液、 $\text{NaHCO}_3$  和 NaCl 在紫色土上的解吸率都是最高, 柠檬酸和草酸则在潮褐土上表现出较佳的解吸效果.

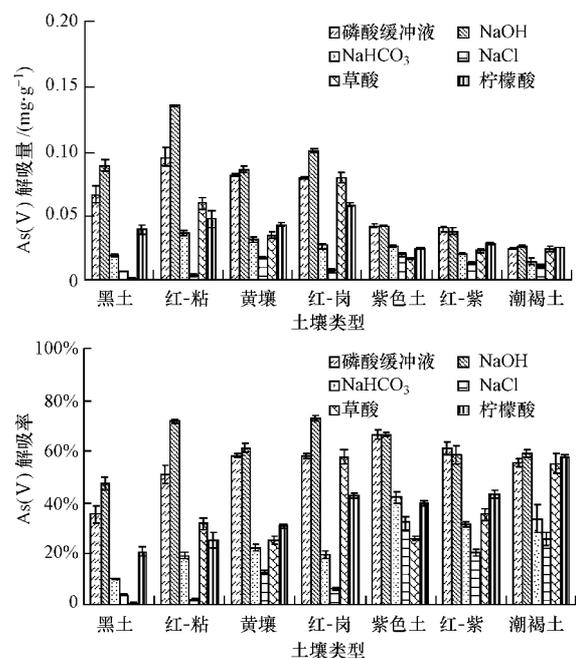


图1 不同类型土壤中As(V)的解吸量和解吸率

Fig. 1 The desorption amount and desorption percentage of As(V) after adsorption on different soils

几种土壤中,红-粘和红-岗解吸的砷量较其它土壤高,两者在不同解吸剂作用下的解吸量分别在 0.004 ~ 0.135 mg·g<sup>-1</sup>和 0.009 ~ 0.101 mg·g<sup>-1</sup>之间,黄壤和黑土其次,紫色土、红-紫和潮褐土的解吸量较少,尤其是潮褐土,解吸量在 0.012 ~ 0.027 mg·g<sup>-1</sup>之间. 而解吸率则表现出不同的规律,黑土和红-粘的解吸率较小,分别在 0.9% ~ 47.3% 和 2.3% ~ 71.7% 之间,黄壤和红-岗居中,其它 3 种土壤的解吸率相对较高,尤其是紫色土,其解吸率达到 26.0% ~ 66.6%. 此外,紫色土、红-紫和潮褐土在几种解吸剂的作用下表现出的差异较小,而黑土、红-粘、黄壤和红-岗则有明显不同的解吸效果,几种解吸剂对它们吸附砷后的影响存在较大差别,如 NaCl 的解吸量和解吸率在黑土和红-粘上远远小于 NaOH,而这两种解吸剂在潮褐土上的解吸效果则差异较小.

### 3.2 土壤吸附砷后的解吸等温线

根据解吸实验的结果,选取解吸能力较强的 NaOH 溶液对吸附不同浓度砷后的土壤进行解吸实验(图 2). 结果表明,随着初始砷添加浓度的增加,各类型土壤对砷的解吸量均呈直线上升趋势,其中,红-粘和黑土的解吸量较高,分别在 0.012 ~ 0.123 mg·g<sup>-1</sup>和 0.013 ~ 0.106 mg·g<sup>-1</sup>之间,其次是黄壤和红-岗,而红-紫、紫色土和潮褐土的解吸量则相对较低. 这一规律与土壤对砷的吸附规律一致,可见吸附砷后的解吸量与吸附量呈对应关系,即解吸量随土壤吸附量的增加而增加,但两者间的大小并不一致,解吸量要明显小于吸附量,存在一定的滞后现象. 这与土壤对砷的结合能力有关,土壤对砷的吸附主要为专性吸附,具有高度的专一性,难以受到中性盐或低分子量有机酸的解吸,而

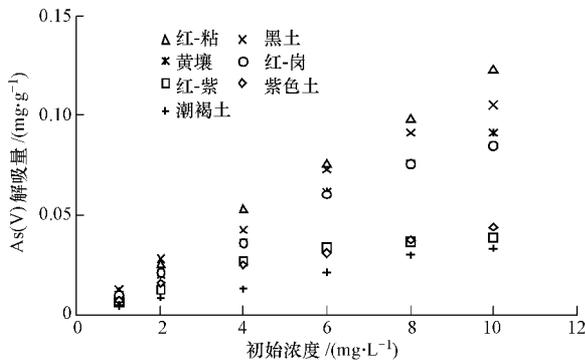


图 2 不同类型土壤吸附As(V) 后的解吸等温线

Fig. 2 The desorption isotherm of As(V) after adsorption on different soils

NaOH 和磷酸盐缓冲液能够通过与其吸附的砷竞争吸附位点使其释放出来. 将土壤对砷的吸附量与解吸量间进行回归分析发现(表 3), NaOH 所解吸的砷量与土壤吸附的砷量间表现出良好的线性关系,可决系数在 0.9533 ~ 0.9974 之间.

表 3 不同类型土壤中As(V) 吸附量与解吸量间的关系

Table 3 The relationship between As(V) adsorption amount and desorption amount on different soils

土壤类型	回归方程	R <sup>2</sup>
红-粘	$Q_d = 0.6043Q_e + 0.0044$	0.9849
黑土	$Q_d = 0.5793Q_e + 0.0069$	0.9785
黄壤	$Q_d = 0.6318Q_e + 0.0026$	0.9746
红-岗	$Q_d = 0.6245Q_e + 0.0049$	0.9533
红-紫	$Q_d = 0.7141Q_e + 0.0003$	0.9565
紫色土	$Q_d = 0.7332Q_e + 0.0015$	0.9879
潮褐土	$Q_d = 0.6992Q_e + 0.0001$	0.9974

注: Q<sub>d</sub> 为土壤对砷的平衡解吸量(mg·g<sup>-1</sup>); Q<sub>e</sub> 为土壤对砷的平衡吸附量(mg·g<sup>-1</sup>)

### 3.3 土壤吸附砷后的解吸动力学

土壤吸附砷后的解吸动力学实验(图 3)表明,几种土壤的砷解吸量在 5 min 内即达到平衡解吸量的 43.9% ~ 65.1%,且在开始的 1 h 内快速上升,至 2 h 时开始稳定,此时解吸量达平衡解吸量的 78.4% ~ 91.8%,之后解吸量变化减小,基本处于平衡状态. 土壤解吸率的变化与解吸量基本一致,

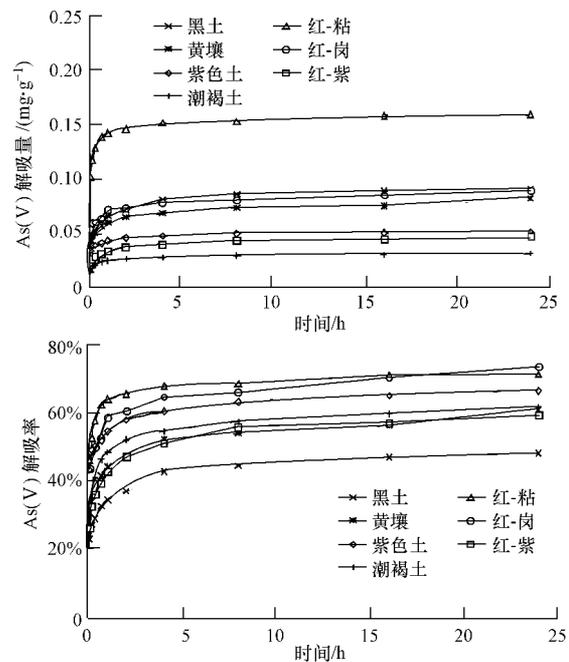


图 3 不同类型土壤上As(V) 的解吸动力学

Fig. 3 The desorption kinetics of As(V) after adsorption on different soils

均是试验开始 1 h 内解吸率增加明显,至 2 h 后基本稳定,之后几乎不再变化或变化很小。

红粘的解吸量在几种土壤中处于较高水平,远高于其它土壤,潮褐土相较而言解吸量最低;而解吸率则有不同规律,紫色土和红粘的解吸率相对较高,潮褐土、红岗和红紫的解吸率中等,至 24 h 时几种土壤的解吸率相差不大,而黄壤和黑土的解吸率始终处于较低水平。

描述土壤和粘粒中化学反应动力学的模型中应用较广泛的主要有准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、双常数方程和抛物线扩散方程等,根据这几种方程推导而出的拟合常数  $a$ 、 $b$

和  $k$  可用来说明土壤对离子的解吸能力。双常数方程和 Elovich 方程都是经验式,常用于磷、砷等含氧酸根和重金属离子的吸附-解吸动力学。本文分别应用 Elovich 方程、双常数方程和准一级动力学方程对土壤中砷的解吸动力学曲线进行拟合(表 4),结果表明,几种方程对砷解吸的拟合效果均较好,尤其是 Elovich 方程,可决系数在 0.9106 ~ 0.9936 之间,其次是双常数方程,而准一级方程的拟合程度则相对较差,可决系数处于 0.8363 ~ 0.9263 之间。由此可见,Elovich 方程能够较好地描述本实验中的土壤解吸动力学模型,且黄壤和红紫两种土壤对此方程的拟合效果优于其它土壤。

表 4 不同土壤对 As(V) 的解吸动力学方程拟合

Table 4 The kinetic fits to the As(V) desorption equation of different soils

土壤类型	Elovich 方程 $Q_t = a + b \ln t$	$R^2$	双常数方程 $\ln Q_t = a + b \ln t$	$R^2$	准一级动力学方程 $\ln(Q_d - Q_t) = \ln Q_d - kt$	$R^2$
黑土	$Q_t = 0.028 + 0.009 \ln t$	0.9791	$\ln Q_t = 0.139 \ln t - 3.344$	0.9619	$\ln(Q_d - Q_t) = -3.386 - 0.003t$	0.9263
潮褐土	$Q_t = 0.011 + 0.003 \ln t$	0.9547	$\ln Q_t = 0.127 \ln t - 4.325$	0.8926	$\ln(Q_d - Q_t) = -4.633 - 0.003t$	0.8530
紫色土	$Q_t = 0.030 + 0.003 \ln t$	0.9851	$\ln Q_t = 0.071 \ln t - 3.471$	0.9726	$\ln(Q_d - Q_t) = -4.436 - 0.003t$	0.9109
红岗	$Q_t = 0.043 + 0.006 \ln t$	0.9834	$\ln Q_t = 0.089 \ln t - 3.067$	0.9766	$\ln(Q_d - Q_t) = -3.659 - 0.002t$	0.8994
红粘	$Q_t = 0.098 + 0.009 \ln t$	0.9106	$\ln Q_t = 0.069 \ln t - 2.292$	0.8749	$\ln(Q_d - Q_t) = -3.512 - 0.004t$	0.8971
红紫	$Q_t = 0.014 + 0.005 \ln t$	0.9907	$\ln Q_t = 0.137 \ln t - 4.018$	0.9633	$\ln(Q_d - Q_t) = -4.081 - 0.003t$	0.8688
黄壤	$Q_t = 0.031 + 0.007 \ln t$	0.9936	$\ln Q_t = 0.113 \ln t - 3.319$	0.9817	$\ln(Q_d - Q_t) = -3.587 - 0.002t$	0.8363

注:  $Q_d$  为土壤对砷的平衡解吸量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $Q_t$  为  $t$  时刻土壤对砷的解吸量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

#### 4 讨论(Discussion)

土壤对砷的吸附包含专性吸附和静电吸附两种,专性吸附对特定离子具有高度的专一性,吸附呈不可逆趋势;而静电吸附与表面电荷有关,当土壤表面性质发生改变时,已吸附的砷会重新释放进土壤溶液中。NaOH 作为一种强碱,常被用于从土壤中提取砷或将已吸附的砷置换出来。Jackson 等(2000)在铁氧化物上进行的解吸研究表明, $\text{OH}^-$  是解吸 As(V)、DMA 及 MMA 最有效的提取剂,而 As(III) 在低 pH 下由  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$  提取最有效。NaOH 的存在使得土壤悬浮液的 pH 显著提高,当溶液  $\text{pH} > \text{PZC}$  (电荷零点) 时,土壤溶液中  $\text{OH}^-$  增多,它们会与同为阴离子的砷酸根离子产生相互排斥作用。Masscheleyn 等(1991)在污染土壤上的研究发现, $\text{pH} = 8$  时土壤释放的 As(V) 量是  $\text{pH} = 5$  时的 3 倍。

$\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{AsO}_4^{3-}$  有相似的化学行为,能够相互竞争吸附点位(Manning *et al.*, 1996; Violante *et al.*, 2002)。有研究发现,在砷污染土壤中添加

大量  $\text{PO}_4^{3-}$  时能够置换出其中的  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Peryea, 1991; Liu *et al.*, 2001), Lin 等(2000)在高岭石上使用  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$  作为提取剂发现,吸附的 As(V) 有 86% ~ 97% 被解吸下来,且解吸过程受老化时间影响。 $\text{CO}_3^{2-}$  也能够将沉积物上吸附的砷置换出来(Appelo *et al.*, 2002),且不同类型碳酸根离子释放砷的大小顺序为:  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{BaCO}_3 > \text{MnCO}_3$  (Anawar *et al.*, 2004)。Frau 等(2008)发现, $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  存在时 As(V) 释放量急剧增加,但  $\text{CO}_3^{2-}$  对砷解吸的影响相较于  $\text{PO}_4^{3-}$  小。Goh 等(2005)研究指出,阴离子解吸土壤结合 As 的能力表现为  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

草酸和柠檬酸是存在于土壤根际的低分子量有机酸,表面存在大量的活性基团( $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等),能与砷竞争吸附位点,且对金属氧化物和粘土矿物都有较高的活性,因此,能够影响土壤对砷的吸附及砷从土壤上的释放。McKeague 等(1966)指出,草酸盐解离的主要是土壤中的无定形铁、铝(氢)氧化物,而与晶形铁、铝氧化物结合的砷是不能被草酸盐提取出来的。Luo 等(2006)在红壤上的

研究发现,草酸盐和胡敏酸存在时  $\text{PO}_4^{3-}$  解吸 As(V) 更加容易,且 As(V) 解吸量随吸附量的增加而增加,原因可能在于草酸盐和胡敏酸显著影响土壤表面特性,如草酸可能加速矿物表面的溶解,从而影响吸附位点的数目(Kaiser *et al.*, 2003; Eick *et al.*, 1999)。此外,有机酸对土壤中砷解吸的影响与土壤本身理化性状也有关系,本研究中柠檬酸和草酸在有机质含量较高的黑土上砷解吸率均较其它土壤低,尤其是草酸,解吸效果甚至低于 NaCl,这可能是由于黑土本身含有较多的有机物质,外源添加少量有机酸对其的影响较小,而在红-岗等有机质含量较低的土壤上则解吸效果明显。除了以上离子外,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  对砷吸附的竞争效应也有相关报道,多数研究的结果表明,它们对土壤中砷的吸附/解吸作用均较小(Frau *et al.*, 2008; Livesey *et al.*, 1981; Wilkie *et al.*, 1996)。

本研究中,黑土和红-粘对砷的吸附能力较强,黄壤和红-岗其次,紫色土、红-紫和潮褐土的吸附量相对较低;几种土壤解吸的砷量与吸附砷量间呈线性关系,红-粘和红-岗的解吸量较高,潮褐土和紫色土解吸的量较少,而解吸率则有不同表现。结合供试土壤的理化性状与矿物组成来看,几种土壤的性质有很大的差异,如黑土的有机质和速效磷含量较高,而红岗的有机质含量较低。一般认为有机质能够与矿物质结合,并参与到氧化铁和高岭土的微团聚体形成过程中,从而减少吸附位点(Jiang *et al.*, 2005),因而有机质含量较高的土壤对砷的吸附固定能力较弱,被吸附的砷较易被解吸。红-粘的游离铁含量较高且 pH 值较低,潮褐土和紫色土的 pH 则相对较高;在矿物组成方面,红-岗中含有较多的高岭石和伊利石,它们主要是靠边面断键处形成的正电荷通过静电吸附结合砷,这种作用力相对较弱,受环境条件如 pH 等影响较大,因此比较容易解吸(Manning *et al.*, 1996);而红-粘、红-紫和黄壤中铁含量较高,尤其是前两者均检测到铁矿成分,铁化合物可以与砷通过专性吸附结合形成稳定的配合物(Goldberg *et al.*, 2001),较难被解吸下来。从本研究的结果来看,土壤对砷解吸的影响与其组分间的关系并不完全一致,土壤吸附砷后的解吸作用更多地受解吸剂种类及浓度影响,而与土壤成分间的关系则不明显,这可能是由于土壤是一个包含多种组分的有机体,各土壤组分间相互作用十分复杂,单个组分对砷解吸的作用难以明确,同时

与有效组分含量相对较低也有关。

与吸附过程相比,解吸过程达到平衡的时间较短,砷的解吸量主要由快速反应控制,但其后的慢速反应却是一个长期的效应。Grossl 等(1997)指出,砷酸与羟基化针铁矿的反应中解吸是限速步骤,因为针铁矿上砷酸根解吸的速率常数低于吸附的速率常数。Fuller 等(1993)指出,砷酸根在弱结晶铁氧化物上的解吸受限于扩散过程。本研究中几种吸附砷后土壤的解吸在 2h 内即达到平衡,并在 24 h 内保持不变,但解吸更长时间后的慢速过程仍需进一步研究。

## 5 结论(Conclusions)

1) 不同提取剂对土壤中砷解吸的影响中,NaOH 和磷酸盐缓冲液的解吸效果均较好,其次是草酸和柠檬酸,但在不同土壤上有不同表现;  $\text{NaHCO}_3$  在几种土壤上的解吸效果均一般,而 NaCl 解吸砷量最少。

2) 几种土壤中,红-粘和红-岗解吸的砷量较其它土壤高,黄壤和黑土其次,紫色土、红-紫和潮褐土的解吸量较少,尤其是潮褐土;而解吸率则表现出不同的规律。几种解吸剂的作用下,紫色土、红-紫和潮褐土解吸量间的差异较小,而黑土、红-粘、黄壤和红-岗则表现出明显不同的解吸效果。

3) 随初始砷浓度的增加,土壤对砷的吸附量和解吸量均相应增加,吸附量与解吸量间呈线性关系;随着解吸时间的增加,各土壤对砷的解吸量逐渐上升。5 min 内即达到平衡解吸量的 43.9% ~ 65.1%,至 2 h 时开始稳定,之后解吸量和解吸率几乎不再变化或变化很小。应用 Elovich 方程、双常数方程和准一级动力学方程来拟合土壤解吸动力学数据均得到较好效果。

责任作者简介:曾希柏(1965—),男,博士,中国农业科学院研究员,博士生导师。主要从事农业环境演变与调控、耕地地力培育及退化耕地恢复重建等研究,目前主持国家“十一五”科技支撑,“863”及国家自然科学基金等课题各一项。E-mail: zengxb@ieda.org.cn.

## 参考文献(References):

- Anawar H M, Akai J, Sakugawa H. 2004. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater [J]. *Chemosphere*, 54 (6): 753-762
- Appelo C A J, Van Der Weiden M J J, Tourmassat C, *et al.* 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite

- and the mobilization of arsenic [J]. *Environmental Science & Technology*, 36 (14): 3096-3103
- Arai Y, Sparks D L. 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface [J]. *Soil Science*, 167 (5): 303-314
- 鲍士旦. 2000. 土壤农化分析(第3版) [M]. 北京: 中国农业出版社
- Bao S D. 2000. *Soil and Agricultural Chemistry Analysis* (3rd Edition) [M]. Beijing: China Agriculture Press (in Chinese)
- 陈静, 王学军, 朱立军. 2003. 砷在贵州地区红土表面吸附和解吸的动力学研究[J]. *农业环境科学学报*, 22 (6): 697-699
- Chen J, Wang X J, Zhu L J. 2003. Kinetics of adsorption and desorption of arsenic in red soil in Guizhou area [J]. *Journal of Agro-environment Science*, 22 (6): 697-699 (in Chinese)
- Eick M J, Peak J D, Brady W D. 1999. The effects of oxyanions on the oxalate-promoted dissolution of goethite [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 63: 1133-1141
- Frau F, Biddau R, Fanfani L. 2008. Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples [J]. *Applied Geochemistry*, 23: 1451-1466
- Fuller C C, Dadis J A, Waychunas G A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2271-2282
- Goh K H, Lim T T. 2005. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment [J]. *Applied Geochemistry*, 20 (2): 229-239
- Goldberg S, Johnston C T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234: 204-216
- Grossl P R, Eick M, Sparks D L, *et al.* 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique [J]. *Environmental Science & Technology*, 31 (2): 321-326
- Ioannou A, Dimirkou A. 1997. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite-hematite (k-h) systems as described by a constant capacitance model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192 (1): 119-128
- Jackson B P, Miller W P. 2000. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 64: 1616-1622
- Jain A, Raven K P, Loeppert R H. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 33 (8): 1179-1184
- 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 2004. 土壤中砷污染研究进展 [J]. *土壤*, 36 (3): 264-270
- Jiang C A, Wu Q T, Chen Z L. 2004. Arsenic contamination in the soil [J]. *Soils*, 36 (3): 264-270 (in Chinese)
- Jiang W, Zhang S, Shan X, *et al.* 2005. Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physicochemical properties using 16 Chinese soils [J]. *Environmental Pollution*, 138 (2): 285-289
- Johnston S E, Barnard W M. 1979. Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four western New York soils [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 43: 304-308
- Kaiser K, Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. *European Journal of Soil Science*, 54: 219-236
- 梁成华, 刘学, 杜立宇, 等. 2009. 砷在棕壤中的吸附解吸行为及赋存形态研究[J]. *河南农业科学*, 4: 64-68
- Liang C H, Liu X, Du L Y *et al.* 2009. The studies on the adsorptive-desorptive behaviour of arsenic in brown soil and its form distribution [J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 4: 64-68 (in Chinese)
- Lin Z, Puls R W. 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process [J]. *Environmental Geology*, 39: 753-759
- Liu F, De Cristofaro A, Violante A. 2001. Effect of pH phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/ from goethite [J]. *Soil Science*, 166: 197-208
- Livesey N T, Huang P M. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions [J]. *Soil Science*, 131: 88-94
- Luo L, Zhang S Z, Shan X Q, *et al.* 2006. Effects of oxalate and humic acid on arsenate sorption by and desorption from a Chinese red soil [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 176: 269-283
- Manning B A, Goldberg S. 1996. Modelling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 44: 609-623
- Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick J W H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 25 (8): 1414-1419
- McKeague J A, Day J H. 1966. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 46: 13-22
- O'Reilly S E, Strawn D G, Sparks D L. 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 65: 67-77
- Peryea F J. 1991. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 55: 1301-1306
- Pierce M L, Moore C B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide [J]. *Water Research*, 16 (7): 1247-1253
- Quaghebeur M, Rate A, Rengel Z, *et al.* 2005. Desorption kinetics of arsenate from kaolinite as influenced by pH [J]. *J Environ Qual*, 34 (2): 479-486
- 陶玉强, 姜威, 苑春刚, 等. 2005. 草酸盐影响污染土壤中砷释放的研究[J]. *环境科学学报*, 25 (9): 1232-1235
- Tao Y Q, Jiang W, Yuan C G, *et al.* 2005. Effects of oxalate on the release of arsenic from arsenic-contaminated soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25 (9): 1232-1235 (in Chinese)
- Violante A, Pigna M. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 66: 1788-1796
- Wilkie J A, Hering J G. 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 97-110
- Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. 1973. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: II. Effects of time and phosphorus [J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 37: 254-259
- 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 1998. 土壤中砷的化学平衡[J]. *环境科学进展*, 6 (1): 22-37
- Xie Z M, Huang C Y, He Z L. 1998. Chemical equilibria of arsenic in soils [J]. *Advances in Environmental Science*, 6 (1): 22-37 (in Chinese)