

王亚男, 曾希柏, 白玲玉, 等. 外源砷在土壤中的老化及环境条件的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1342–1349.

WANG Ya-nan, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu, et al. The exogenous aging process in soil and the influences of environmental factors on aging[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1342–1349.

外源砷在土壤中的老化及环境条件的影响

王亚男, 曾希柏*, 白玲玉, 苏世鸣, 吴翠霞

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 农业部农业环境重点开放实验室, 北京 100081)

摘要: 砷及重金属元素从环境进入土壤后, 其可浸提性、可交换性、生物有效性或毒性均会随时间的延长而缓慢变化, 即发生所谓的“老化”。本文对外源砷进入土壤后老化的过程、影响因素、机理等进行了较系统探讨, 可为相关研究提供参考。

关键词: 外源砷; 老化; 影响因素; 机理

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2018)07-1342-08 doi:10.11654/jaes.2018-0767

The exogenous aging process in soil and the influences of environmental factors on aging

WANG Ya-nan, ZENG Xi-bai*, BAI Ling-yu, SU Shi-ming, WU Cui-xia

(Ministry of Agriculture Key Laboratory of Agro-Environment, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: After the arsenic and heavy metal elements enter into the soil from the environment, the extractability, exchangeability, bioavailability or toxicity of them will slowly decrease with time, which is described as aging process. In this paper, the process of exogenous arsenic aging in soil, the influences of soil properties on aging process and associated aging mechanisms are systematic discussed, which will provide reference for the related study.

Keywords: exogenous arsenic; aging; influence factor; mechanism

砷(Arsenic, As)不是生物体内的必需元素, 且其化合物毒性较强, 可引起致癌、致畸和致突变作用。对农田生态系统而言, 土壤中的砷主要是从外源输入, 且外源砷进入土壤后, 会经历被土壤胶体吸附、固定或解吸的动态平衡过程, 该过程中砷的形态及有效性会发生较大变化, 这种变化在某种程度上决定了砷的毒性和活性。一般认为, 外源砷进入土壤后, 随着时间的延长其可浸提性、可交换性、生物有效性或毒性均会逐渐降低, 这是一个自然而缓慢、实际上也是砷进入土壤后与土壤胶体相互作用并达到新的平衡的过程, 一般被称为“老化”。很显然, 老化对砷在土

壤中物理化学行为等产生一系列影响, 也是砷及重金属研究中十分重要, 并且十分关键的过程。

1 老化概念的提出

重金属老化(Aging)研究是土壤修复和重金属环境化学行为研究领域中的一个新兴研究方向, 是指随时间延长, 添加到土壤中水溶性重金属的可浸提性、可交换性、生物有效性或毒性逐渐减低的过程^[1-3], 该过程有时也被称作“固定(Fixation)”、“自然衰减(Natural attenuation)”和“不可逆吸附(Irreversible Sorption)”等^[1,4-5]。土壤中重金属老化是一个客观存在且

收稿日期: 2018-05-11 录用日期: 2018-06-20

作者简介: 王亚男(1983—), 女, 山东德州人, 博士, 副研究员, 主要从事退化及污染农田修复研究。E-mail: wangyanan@caas.cn

*通信作者: 曾希柏 E-mail: zengxibai@caas.cn

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41401280); 中国农业科学院科技创新工程(CAAS-ASTIP-2016-IEDA)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41401280); The Agricultural Science and Technology Innovation Program of the Chinese Academy of Agricultural Sciences(CAAS-ASTIP-2016-IEDA)

长期的过程,与时间密切相关。McLaughlin^[1]通过试验证明,老化时间的长短是决定重金属老化进程以及有效性高低的重要因素之一。与其他重金属一样,外源砷进入土壤后也会与土壤胶体发生吸附/解析、氧化/还原、沉淀/溶解等一系列过程,使得其在土壤中的生物有效性随着时间的延长而逐渐降低,最终转化到土壤矿物晶格内部,变成难以被植物吸收利用的难溶态砷而被固定下来。虽然根据已有的研究可知,外源砷一旦进入土壤后就会发生老化,但目前对砷在土壤中老化过程的研究还相对较少,且缺乏系统性。由于砷是变价元素,不同土壤环境条件下,砷的价态和形态存在差异,且在土壤中砷通常是以阴离子的形式存在,这就意味着砷在土壤中的老化过程不同于那些以阳离子形式存在于土壤中的重金属,且在不同氧化还原条件下砷还会发生价态转化,使得其老化过程比铜、锌等重金属更为复杂。

2 影响外源砷在土壤中老化的因素

外源砷在土壤中老化的实质是从有效态向非有效态转变的过程。砷的形态和价态与其有效性和毒性密切相关,在一定土壤条件下各形态或价态砷之间可以相互转化。老化是一个缓慢的过程,也可以理解为是吸附和沉淀等快反应过程的继续,所以重金属在土壤矿物表面的吸附特性和形态特征是解释土壤中重金属老化的关键问题^[5]。影响砷在土壤中形态及吸附、沉淀、扩散等反应的因子包括土壤pH、Eh、有机质、铁铝锰等氧化物、黏土矿物类型等。

2.1 pH

pH值是影响重金属有效性和形态的重要因素之一,它决定砷在溶液中的存在形态、土壤胶体表面电荷及羟基解离度^[6]。不同pH值下,砷具有不同的形态,与砷酸和亚砷酸具有不同的解离系数也有关^[7]。在氧化条件下,当土壤pH<6.97时,砷主要以 H_2AsO_4^- 形式存在;当pH>6.97时,砷主要以 HAsO_4^{2-} 形式存在^[8]。此外,pH值还可以影响含有可变电荷土壤表面的净电荷。当pH值高于土壤的电荷零点(PZC)时,土壤表面的功能基团发生质子分离,可变电荷土壤表面趋向于带负电荷,造成以阴离子形式存在于土壤中的砷酸根或亚砷酸根与带负电荷的土壤组分发生静电排斥,被土壤释放出来,使得其在土壤中砷的有效性增加。

Goldberg^[9]对砷在pH范围为2~10黏土上的吸附行为进行研究后发现,当黏土的pH值为2时,黏土对

砷的吸附量最大。同样,Fitz等^[10]的研究也发现,当土壤pH的范围在3~8之间时,碱性土壤中砷的水溶性更强。砷在土壤矿物如高岭石^[11]、蒙脱石^[12]、伊利石^[12]、无定形铁氧化物^[13]和针铁矿^[14]等物质上的吸附同样受pH的影响,且在pH值3~8的范围内,砷的吸附量随pH值的升高而降低。

对于重金属阳离子来说,pH值既可以影响沉淀作用,又可以影响微孔扩散作用。当土壤的pH值远小于重金属的pKa值时,随着pH值的升高,一方面会使得表面聚合/沉淀趋势增强,另一方面会促进微孔扩散作用,使重金属的有效性降低^[5]。但对于砷酸根或亚砷酸根等阴离子来说,土壤胶体对其吸附主要通过配位交换而发生专性吸附。多元砷酸不同pH值下,砷在土壤中离子存在形态会发生改变,从而影响砷与土壤胶体的专性吸附程度和沉淀/成核过程^[15-16]。Wang等^[17]对外源砷进入不同母质发育土壤后有效态砷含量变化特征进行分析后发现,在培养的前30 d,土壤中有效砷含量迅速下降,且在不同土壤之间差异显著,在pH值较高的RS2中有效态砷、非专性吸附态砷和专性吸附态砷的含量显著高于其他土壤。土壤pH值是导致砷有效性差异的关键影响因素。此外,pH值还可以影响老化平衡时土壤中砷的有效态含量^[18]。

2.2 有机质

土壤有机质是土壤可变电荷的主要来源,含有丰富的羧基、羟基、氨基、羰基等官能团,能够与金属离子发生金属-有机配合作用,也能对重金属起包裹作用,对土壤表面负电荷量有重要贡献^[19]。应用扩展X射线吸收精细结构光谱(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)已经证实铜与有机质可以生成稳定的内层络合物甚至更加稳定的五元环螯合物^[20],或者与有机质和矿物共同作用形成稳定的有机-铜-矿物(A型或B型)三元络合物^[21]。有机质对砷吸附的影响主要通过改变土壤表面负电荷量和与砷发生化学反应,但目前很多研究所得出的结论并不统一。一部分研究认为有机质含有大量的活性官能团,可以为砷的吸附提供吸附位点从而有利于砷的吸附过程^[11]。Wang等^[17]的研究还指出,土壤中砷的有效性有机质的含量呈负相关,可能是由于砷与有机质以重金属桥连机制的方式(Metal-bridging mechanism)形成有机质与砷的复合物,从而降低了土壤中砷的有效性。还有一部分研究则认为有机质通过表面络合反应与砷酸根离子竞争吸附点

位,并可通过吸附过程产生的静电排斥力减少磷酸根离子的吸附量^[22]。同时,有机质的分解或水解也可以增加土壤中可溶性砷离子浓度和活性。在不同的土壤条件下可能会加速砷的迁移能力,使得砷随着可溶性有机质向深层土壤移动,增加对环境的风险^[23]。溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)一方面可以通过吸附竞争作用减少砷在土壤中的吸附,增加溶解态砷的含量,另一方面也会与砷络合生成络合物^[24]。还有研究认为土壤中有有机质的含量与土壤对砷的吸附量和吸附行为没有显著影响^[25]。可见,有机质对砷在土壤中老化过程的影响较为复杂,要结合实际条件进行具体分析。

2.3 磷素

磷和砷均属于元素周期表的第V主族,具有相似的化学性质和化学行为。磷和砷均可以以专性吸附的方式被土壤胶体和土壤中铁铝氧化物吸附固定^[26-27],因此磷与砷的竞争关系是影响砷吸附的重要因素之一,也是影响砷老化过程的重要因素。

在不同的环境条件下,磷与砷竞争关系以及对作物有效性影响所得到的结论也不一致。有研究认为,磷的存在可以显著抑制土壤中砷的吸附,磷通过竞争作用可以使已被土壤吸附的砷解吸下来,但在不同类型土壤中存在差异^[28]。在富含可变电荷(如铁、铝、锰氧化物或铝英石)的土壤或黏土矿物表面,只有大量磷的加入才会导致砷的解吸^[29]。雷梅等^[30]对红壤、黄壤和褐土中磷砷关系进行研究后发现,当在砷污染的土壤中加入磷后,可以显著降低黄壤和红壤对砷的最大吸附量,且当磷砷比例发生变化时,磷对砷吸附的影响程度会发生改变。随着磷砷比例的降低,土壤对砷的吸附能力要强于磷,由磷的竞争关系所导致的砷的解吸量减少,表明土壤对砷的吸附位点对磷和砷的亲合力具有一定的差异。同样,利用薄膜梯度扩散技术(Diffusive gradients in thin films, DGT)研究土壤-植物体系中外源磷加入后对砷污染土壤中DGT提取态砷的影响后发现,在不同类型土壤中磷的添加对植物可吸收态砷的影响不同,但总体趋势是随着磷砷摩尔比的增加,植物有效态砷浓度是逐渐降低的,并且发现当DGT测定的磷砷摩尔浓度比超过1.7时,继续增加磷砷比例对植物有效性砷的影响不显著^[31]。

2.4 铁铝锰氧化物

根据已有的研究可知,土壤中吸附砷的主要物质是氧化铁、氧化铝和氧化锰等。土壤中无定形态

铁、铝、锰氧化物含量越高,对砷的吸附和固定能力越强^[9]。铁、铝、锰氧化物对砷的吸附能力比层状硅酸盐矿物强得多,这是因为这些氧化物比表面积更大。铁氧化物的电荷零点(PZC)一般在pH值8~9之间,容易与砷酸根发生非专性吸附和专性配位交换吸附^[32]。铁氧化物表层中OH⁻和H⁺的吸附和解吸行为、铁氧化物的氢氧基与铁阳离子所组成的表面官能团(Fe-OH)质子的离解和缔合作用,使铁氧化物具有较高的表面能和表面电荷^[16]。由于静电引力的作用,砷以带负电荷的砷酸根离子形式被带有正电荷的铁氧化物表面吸附^[33]。砷在金属氧化物表面的专性吸附则是指砷氧阴离子进入到铁、铝、锰氧化物表面金属原子的配位体中,与配位壳中的水合基或羟基发生置换,形成类似于磷在铁氧化物表面形成的单齿单核螯合和双齿双核螯合两种配位形式^[34]。铁、铝氧化物一方面能大量专性吸附砷,另一方面能与砷形成难溶性沉积物,增加土壤对砷的吸附和固定能力。但两种相比,铁氧化物对砷的吸附影响更强^[35]。铁氧化物包括无定形铁氧化物(5Fe₂O₃·9H₂O)、水铁矿(Fe₅HO₈·4H₂O)、针铁矿(α-FeOOH)、赤铁矿(Fe₂O₃)和纤铁矿(γ-FeOOH)等,它们的组成和结晶形态各不相同,对砷的吸附能力也有所差异。一般认为,无定形铁氧化物>针铁矿>赤铁矿^[36]。无定形铁氧化物对砷的吸附最强,主要是因为其结构的核心区域以八面体为主,表面存在着大量的四面体结构单元,这样的结构使得铁氧化物表面具有比表面积大、结晶度差和未饱和等特性,因此具有较高吸附砷的能力^[36];针铁矿是由八面体连成的链状晶体结构;赤铁矿是由八面体成六方紧密堆积而成。比较后可以得出,表面积越大和结晶度越差的氧化物能够提供更多有效的吸附点位,因而具有较强的吸附砷的能力^[37]。

铁氧化物对砷的吸附还与环境中的pH值密切相关。当环境pH值小于铁的PZC时,铁氧化物表面带正电,有利于砷酸根离子的吸附;而当环境pH值大于铁的PZC时,铁氧化物表面带负电,将会促进砷酸根离子的解吸。此外,由于不同pH条件下,As(V)和As(III)的存在形式会发生改变,也会影响铁氧化物对砷的吸附行为。应用EXAFS和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)研究发现,As(V)主要通过形成内部圈层表面络合物被铁氧化物专性吸附,而As(III)在铁氧化物表面既可以形成内部圈层络合物,又可以形成外部圈层络合物,且形成的表面络合物类型取决于砷在铁氧化物表面的

覆盖程度。当表面覆盖度高时形成双齿单核络合物,而当表面覆盖度低则形成单齿单核络合物^[27,38-39]。Tang等^[40]通过添加外源砷进入土壤,研究了其与土壤胶体的结合形态随时间的变化,研究表明,经120 d的老化后,进入土壤中的外源砷的活性比从野外采集的砷含量相当的土壤中更高,且进入土壤中的外源砷主要与Fe/Al氧化物等形成专性或非专性吸附,土壤中的Fe/Al氧化物含量、pH值等可能是影响砷老化的主要因素。同样,Yang等^[41]的研究也认为,外源砷进入土壤后,随着老化时间的延长,土壤中有效态砷的含量显著降低,而Fe氧化物的含量、pH值可能是控制土壤有效态砷含量的重要因子。通过对9种不同类型土壤中外源砷在土壤中老化过程进行研究后同样发现,游离态铁氧化物的含量是决定砷在不同类型土壤中砷老化速率的最重要因素^[18]。

土壤中铝氧化物对砷的吸附行为的影响与铁氧化物类似,对砷的吸附也主要以专性吸附为主。Goldberg等^[7]研究认为,无定形铝氧化物对砷的亲合力不如无定形铁氧化物。Arai等^[38]的研究发现,与铁的氢氧化物和氧化物类似,高pH值可以大幅度降低铝氧化物对砷的吸附能力。在pH为4.5的铝氧化物上,As(V)几乎全部被吸附,而当pH值升高到7.8时,仅有46%的As(V)可以被吸附。也有研究指出,在较低的pH值下,铝氢氧化物会发生溶解,使砷以共沉淀的方式被铝氢氧化物固定^[42]。Kappen等^[42]利用EXAFS分析后推断,无定形氢氧化铝对环境中的砷的吸附主要是通过双齿双核的配位形式(Al-O-Al)完成的,且该键合形式具有较高的化学稳定性。由此可知,铝氧化物八面体的表层与砷除了能够形成双齿单核和单齿单核的络合物外,还可以形成双齿双核络合物^[44]。已有研究证实,在铝氧化物含量较高的红壤区土壤中,铝氧化物对砷老化进程的影响要高于铁氧化物,主要是因为铝氧化物可以与砷形成结构更为稳定的双齿双核配合物^[17]。

氧化锰矿物作为土壤和沉积物的重要组成部分是土壤中重要的吸附载体、氧化还原主体和化学反应的接触催化剂^[45-46]。夏增禄等^[47]研究指出,铁、铝、锰氧化物对砷的吸附能力顺序为: $\text{MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。氧化锰比表面积大,具有较强的吸附能力和较高的表面活性,比溶解氧更易参与溶液中物质的氧化还原反应,是土壤中最强的固体氧化剂^[48-49]。Mello等^[50]对巴西采矿区砷污染土壤中砷的存在价态的研究发现,锰氧化物可以将As(III)氧化成As(V),且与As(V)

发生表面的配位反应使得砷在锰氧化物表面被吸附^[51]。EXAFS分析表明,锰氧化物与砷可以形成As(V)- MnO_2 复合物,该复合物是存在于 MnO_2 内层区域及微晶边缘的双齿双核桥连复合物^[52]。锰氧化物表面的电荷零点较低,约在pH 2左右,当土壤pH大于5时,锰氧化物表面带净负电荷。因此,锰氧化物表面一般对pH大于4土壤中砷的吸附起到限制作用,但由于锰氧化物与砷可以产生配位体交换或化学吸附,因而有学者认为酸性土壤中锰氧化物对砷的吸附作用可能更加显著^[8]。

2.5 其他因素

砷在土壤中的吸附解吸行为和形态转化还受到很多其他因素的影响,如土壤母质、土壤粒径、黏粒含量、土壤水分等。Sarkar等^[53]研究了含砷杀虫剂在两种不同母质土壤中与土壤胶体的结合态随时间的变化,认为黏粒含量、有机质含量和组成、pH值、Eh值等对砷的结合形态和转化具有十分重要的影响。Datta等^[54]研究了三种不同母质发育的砷污染土壤的性质与砷形态的相互关系,认为土壤性质对砷的形态有十分重要的影响。Girouard等^[55]从土壤不同粒径大小的角度研究了土壤特性对砷生物有效性的影响,结果表明,土壤总有机碳、黏粒含量、砂粒含量及水溶态砷含量与生物有效态砷含量具有较高的相关性。Wang等^[18]研究发现土壤中黏粒含量可以影响砷老化达到近似平衡时间。如在黏粒含量较高的LS中外源砷进入土壤后的老化近似平衡时间仅需要41 d,而在黏粒含量较低的CS中老化近似平衡时间则需要136 d。黏土矿物类型对砷的吸附也有较大影响^[18]。黏土矿物普遍存在于土壤中,硅酸盐黏土矿物通常有较大的表面能和化学活性,具备吸附砷酸根的潜能^[7]。一般蒙脱石、高岭土和白云石对砷的吸附能力逐渐减低。不同类型土壤对砷的吸附性不同,一般是砖红壤>红壤>黄棕壤,褐土>棕壤>潮土^[56]。Kim等^[57]利用连续提取方法结合X射线衍射及X射线光电子能谱技术研究了砷在土壤固相的吸持形态及其生物可给性,认为除土壤中铁氧化物外,含硫矿物的风化产物在砷的吸附方面也具有非常重要的作用。此外,土壤中的一些无机离子也可以显著影响砷在土壤中的转化过程。铁、铝、钙离子可与砷酸根离子形成难溶的砷化物对砷起到固定作用^[58], PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等能够不同程度地促进砷的解吸,提高土壤中砷的有效性。Jackson等^[6]通过对砷的解吸过程进行研究认为, OH^- 对砷的解吸效果最好。温度也是影响重金属

老化的重要因素。在一定的温度范围内,土壤重金属随温度的升高有效性会降低。Ma等^[2]通过计算表面扩散系数推测出温度升高所导致的土壤颗粒微孔扩散作用增强是铜在土壤中主要的老化机制。当温度在25~70℃之间时,高岭石、蒙脱石和伊利石对五价砷的吸附量会随着温度的升高而下降,可能是由于高温下被吸附物与吸附剂形成的化合物不稳定,从而使砷从固相逃逸到溶液中,同时高温还会破坏五价砷的吸附位点^[35]。

3 外源砷在土壤中老化的机理

目前,针对土壤重金属在土壤中老化过程和老化机理的研究多集中在铜、锌等主要以阳离子形式存在于土壤中的重金属。重金属在土壤中老化过程的实质是重金属进入土壤后在土壤表面的重新分配过程。短时间内吸附作用起显著影响,表面沉淀只发生在高浓度金属离子的环境中^[1],而在接下来的慢反应过程中可能反应机理包括以下几种:(1)金属通过扩散作用进入土壤矿物或有机质的微孔或裂隙,或者通过固态扩散进入土壤矿物的晶格^[2,4,59-60];(2)低表面覆盖度时金属离子占据一些孤立的吸附位,随覆盖度增加,金属的氢氧化物晶核形成,最终成为表面沉淀或表面金属簇^[61-63];(3)金属离子由表面向矿物晶层内部转变。先是形成外层络合物,然后生成内层络合物,再经同晶置换或扩散进入到矿物的晶格;或者经快速侧向扩散到达边缘,在此被吸附或形成聚合物,聚合物不断增长,最终被埋入晶格内^[62];(4)一些条件下,土壤铁锰氧化物或铁铝氧化物发生氧化还原反应引起这些氧化物溶解,通过再结晶和再沉淀,从而包裹一些金属离子^[64-65];(5)高浓度金属和高浓度阴离子(磷酸盐、碳酸盐)生成新的固相沉淀^[1];(6)有机质分子的包裹作用使金属与有机物紧紧结合^[62];(7)微生物与土壤颗粒聚合体的联合吸附作用^[66]。简单地说,重金属在土壤中的老化过程主要受微孔扩散、表面沉淀/成核和包裹作用的共同影响。

表面沉淀/成核作用主要受控于土壤pH值,在较短的时间内可以达到平衡。微孔扩散作用主要受浓度、温度和老化时间的共同控制,需要较长的时间才能达到平衡。包裹作用主要受土壤中有机质、铁/铝/锰氧化物、碳酸盐和pH值的影响,一般是不可逆的。Ma等^[2,4]应用同位素稀释技术表明外源铜在土壤中的短期老化过程中表面沉淀/成核作用及有机质包裹作用是主导机理,而微孔扩散过程是铜长期老化阶

段的主导作用,并提出了预测铜在土壤中短期老化和长期老化作用的半机理模型。金属离子在不同的矿物表面有不同的老化机制。Lee^[67]应用EXAFS分析证实锌在蒙脱石表面先生成外层单核络合物,再生成多核表面络合物,最后生成类似于Zn-贝硅盐或Zn/Al-水滑石的混金属共沉淀。在氧化铁表面低浓度的锌生成内层络合物,高浓度时生成内层络合物和多核聚合物。此外,光谱学数据证实有机质可与Cu生成稳定的五元环螯合物^[20]或有机质-Cu-矿物三元络合物^[21]。而这些研究和老化机理大部分是针对铜、锌、镉等重金属的老化,对外源砷老化机理的研究还较少。

目前,仅有少量研究认为砷进入土壤后,先是被吸附在土壤胶体的外表层,随着时间的延长逐渐转移到土壤胶体内相^[68]。因此,作者从全国范围内采集了9种不同土壤类型共20个土壤样品,系统地研究了外源砷进入不同类型土壤后,砷在土壤中的老化过程,并对相关老化机理进行探讨。通过对老化过程进行动力学方程拟合发现,准二级动力学方程可以很好地表现外源砷进入土壤中有效态砷含量的变化特征,双常数方程的拟合结果次之,而抛物线扩散方程的拟合效果最差,说明对于砷在土壤中长期老化过程而言,砷老化机理不仅仅受微孔扩散作用的影响。通过分析砷老化进程中不同结合态砷含量随老化时间的变化发现,外源砷进入土壤后会先与土壤胶体形成外层复合物,再形成内层复合物,最终被固定在土壤矿物晶格内。结合前人的相关研究结果,考虑表面沉淀/成核、微孔扩散和有机质包裹这3种主要的重金属老化作用机理,同时结合其他土壤性质对老化过程的影响,作者首次构建了外源砷在土壤中老化的半机理模型。通过对模型参数进行拟合和验证后发现,表面沉淀/成核在外源砷长期老化过程中起到主导作用,但微孔扩散和有机质包裹作用也不容忽视。由此推测,外源砷在土壤老化过程的实质是砷进入土壤后主要在土壤表面聚合生成沉淀,也会被土壤中含有的有机质包裹固定,并随着老化时间的延长逐渐扩散进入到土壤矿物或有机质的微孔和裂隙中的一个缓慢过程。

4 外源砷老化研究的应用与展望

由于砷及重金属元素在大多数条件下是由外部进入土壤中的,其进入土壤后的老化等系列行为,将在很大程度上决定了相应的可浸提性、可交换性、生

物有效性甚至其毒性,因此,研究砷及重金属的老化具有十分重要的意义。

4.1 外源砷老化研究的应用

一是进一步明确外源砷在土壤中的作用过程及其相应机理。实际上,外源砷在土壤中老化是砷进入土壤后与土壤胶体间发生吸附/解吸、溶解/沉淀、络合/螯合及氧化/还原等反应,并不断达到新的平衡的过程,该过程受土壤及环境条件等诸多因素的影响,其老化并达到平衡的过程实际上是砷与土壤胶体综合作用的结果。因此,研究外源砷在土壤中的老化,对明确砷在土壤中的作用过程、探讨该过程与土壤性质的相互关系,并进而明确其相应的机理等,均具有较重要的意义。

二是了解土壤中砷的毒性及有效性。砷的毒性在很大程度上取决于其价态,这是砷与诸多重金属不相同的地方,砷在土壤中可以随着土壤性质、环境条件等的变化而呈现出As(0)、As(Ⅲ)、As(Ⅴ)等价态,同时又可以呈现为砷酸盐、亚砷酸盐、有机砷等多种形态,其中以三价砷的毒性最大、且在土壤中的活性最强,有机砷的毒性一般较低,而三价砷和有机砷一般不容易被土壤胶体所吸附,且在通气性较好的土壤中一般最终被氧化为五价砷。砷在土壤中的相关化学过程,无疑也将对其在土壤中的老化带来相应的影响,因此,通过研究外源砷在土壤中的老化,对了解砷的毒性和有效性具有较重要的意义。

三是为相关研究提供理论和方法指导。在砷及重金属污染土壤修复研究中,为了模拟不同污染状况的土壤,研究者经常用在未污染土壤中外源添加的方法配备成不同的含量梯度,这种方法对探讨相应机理和相互关系等具有较重要意义,但由于未考虑老化因素,研究者在进行相关试验前,对添加到土壤中的时间并不一致,即导致其在土壤中老化的状况不一,使得不同研究者、不同时期内做的研究结果很难进行比较。因此,明确外源砷或重金属在土壤中的老化过程及其机理,便于确定相应的老化时间,使研究结果更接近于土壤中的实际情况,从而有利于不同研究者之间的结果进行相互比较。

四是土壤砷及重金属环境容量等研究提供有利参考。由于外源砷及重金属在土壤中具有老化过程,在研究时如果不考虑该因素,很可能在外源砷或重金属未达到老化平衡时进行环境容量或毒理研究,使得其结果可能偏高(或可能时间过长等),从而使研究结果出现不必要的误差。如果能充分考虑其在土

壤中的老化过程及其机理,则可以在很大程度上把这种差异消除,以获得最佳的结果。

4.2 研究展望

基于目前相关研究的现状,以及砷本身形态与价态的可变性等,未来外源砷在土壤中老化的研究重点可能包括:

4.2.1 土壤理化性质的影响

由于成土母质及气候等多种要素的综合影响,不同类型土壤的理化性质差异很大,如土壤黏土矿物类型、粒级组成、阳离子交换量、养分含量等等,这些性质均会对砷的老化带来相应的影响。尽管之前已有研究者进行过相关研究,但其系统性、与土壤性质的相关性等,仍有待更深入的研究。

4.2.2 环境条件的影响

当土壤的pH值、水分和氧化还原电位、外界温度等环境条件,以及外源砷本身的浓度发生改变时,土壤中砷的形态和价态也会发生相应变化,且不同价态和形态的砷与土壤胶体的吸附解吸行为、受土壤有机质的影响程度和与土壤中铁、铝、锰等氧化物的结合程度等均存在较大差异,从而使得其在土壤中的老化过程具有相应的差别。

4.2.3 外源砷对土壤微生物的影响及其作用机制

在进行外源老化过程对土壤细菌和古菌群落影响的研究时发现,外源砷的胁迫会导致土壤细菌和古菌群落中参与氮循环过程相应种属微生物丰度和种类发生改变。氮循环是生物圈内基本的物质循环之一,对土壤的质量和功能起着十分重要的作用。同时土壤中的硝化过程也是对重金属污染响应非常灵敏的指标,所以在接下来的研究中可以有针对性地研究外源砷胁迫所导致的土壤中参与氮循环过程功能微生物群落结构和数量的变化规律,从而对砷污染所引起的土壤功能的改变有更深入的了解。

4.2.4 不同形态和价态砷的影响

近年来,尽管外源砷在土壤中的老化研究受到了相关研究者的关注,但从研究内容看,目前的研究以五价砷为主,而其他形态或价态砷进入土壤后可能首先发生形态及价态的转变,相关过程对老化的影响尚不得而知。此外,自然环境中砷的污染源和污染种类多种多样,以溶液形式进入土壤中的砷仅是其中的一小部分,还有很多是以矿渣、污泥、有机肥等固态形式进入土壤的。针对以上问题,有必要进行深入细致的研究,从而可以更全面地了解和研究砷在土壤中的老化过程。

参考文献:

- [1] McLaughlin M J. Ageing of metals in soils changes bioavailability[J]. *Fact Sheet on Environmental Risk Assessment*, 2001, 4: 1-6.
- [2] Ma Y B, Lombi E, Nolan A L, et al. Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature and soil characteristics[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25: 652-658.
- [3] Bruus Pedersen M, Van Geetel C A M. Toxicity of copper to the collembolan *Folsomia fimetaria* in relation of the age of soil contamination[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2001, 49: 54-59.
- [4] Ma Y B, Lombi E, Oliver I W, et al. Long-term aging of copper added to soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 6310-6317.
- [5] 周世伟, 徐明岗, 马义兵, 等. 外源铜在土壤中的老化研究进展[J]. *土壤*, 2009, 41(2): 153-159.
ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang, MA Yi-bing, et al. Aging of exogenous copper in soils: A review[J]. *Soils*, 2009, 41(2): 153-159.
- [6] Jackson B P, Miller W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64: 1616-1622.
- [7] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 234: 204-216.
- [8] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1997, 93: 117-136.
- [9] Goldberg S. Competitive adsorption of arsenate and arsenic on oxides and clay mineral[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 413-421.
- [10] Fitz W J, Wenzel W W. Arsenic transformation in the soil/rhizosphere/plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation[J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, 99: 259-278.
- [11] Saada A, Breeze D, Crouzet C, et al. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 757-763.
- [12] Manning B A, Goldberg S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite[J]. *Clays and Clay Mineral*, 1996, 44: 609-623.
- [13] Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide[J]. *Water Research*, 1982, 16: 1247-1253.
- [14] Grafe M, Eick M J, Grossl P R, et al. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 1115-1123.
- [15] Parfitt R L. Anion adsorption by soils and soil materials[J]. *Advances in Agronomy*, 1979, 30: 1-50.
- [16] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
YU Tian-ren. Principles of soil chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [17] Wang Y N, Zeng X B, Lu Y H, et al. Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 207: 79-87.
- [18] Wang Y N, Zeng X B, Lu Y H, et al. Dynamic arsenic aging processes and their mechanisms in nine types of Chinese soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 187: 404-412.
- [19] Tang Y L, Wang R C, Huang J F. Relations between red edge characteristic and agronomic parameters of crops[J]. *Pedosphere*, 2004, 14(4): 467-474.
- [20] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter-EXAFS evidence for chelate ring structures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 2623-2628.
- [21] Sheals J, Granstrom M, Sjoberg S, et al. Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite(α -FeOOH) interface: Molecular structures from FTIR and EXAFS measurements[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 262: 38-47.
- [22] Bhatti J S, Comerford N B, Johnston C T. Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a spodic horizon[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62: 1089-1095.
- [23] 李树辉, 曾希柏, 李莲芳, 等. 设施菜地重金属的剖面分布特征[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(9): 2397-2402.
LI Shu-hui, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. Distribution characteristics of heavy metals in soil profile of facility vegetable fields[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(9): 2397-2402.
- [24] Cano-Aguiler I, Haque N, Morrison G M, et al. Use of hydride generation-atomic absorption spectrometry to determine the effects of hand ions, iron and humic substances on arsenic sorption to sorghum biomass[J]. *Microchemical Journal*, 2005, 81(1): 57-60.
- [25] Livesey N T, Huang P M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions[J]. *Soil Science*, 1981, 131: 88-94.
- [26] Liu F, He J Z, Colombo C, et al. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate[J]. *Soil Science*, 1999, 164: 180-189.
- [27] Fendorf S, Eick M J, Grossl P, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 315-320.
- [28] Peryea F J. Phosphate induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55: 1301-1306.
- [29] Smith E, Naidu R, Alston A M. Arsenic in the soil environment: A review[J]. *Advance in Agronomy*, 1998, 64: 149-195.
- [30] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(11): 1989-1992.
LEI Mei, CHEN Tong-bin, FAN Zhi-lian, et al. Effect of phosphorus on arsenic adsorption by three different soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 1989-1992.
- [31] Wang J J, Zeng X B, Zhang H, et al. Effect of exogenous phosphate on the lability and phytoavailability of arsenic in soils[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 540-547.
- [32] 谢正苗. 砷的土壤化学[J]. *农业环境保护*, 1989, 8(1): 36-38.
XIE Zheng-miao. Arsenic soil chemistry[J]. *Agro-environmental Protection*, 1989, 8(1): 36-38.
- [33] Muhammad S. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observation[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 93(1-4): 117-136.
- [34] 周爱民, 王东升, 汤鸿霄. 磷(P)在天然沉积物-水界面上的吸附[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 64-69.
ZHOU Ai-min, WANG Dong-sheng, TANG Hong-xiao. Adsorption of phosphorus on sediment-water interface[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 64-69.

- [35] Mohapatra D, Mishra D, Chaudhury G R, et al. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, 24(3): 426–430.
- [36] Jambor J L, Dutrizac J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98: 2549–2585.
- [37] Wang S L, Mulligan C N. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 197–214.
- [38] Arai Y, Sparks D L. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide–water interface[J]. *Soil Science*, 2002, 167(5): 303–314.
- [39] Grossl P R, Eick M, Sparks D L, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure–jump relaxation technique[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 321–326.
- [40] Tang X Y, Zhu Y G, Shan X Q, et al. The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1183–1190.
- [41] Yang J K, Barnett M O, Jardine P M, et al. Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 4562–4569.
- [42] Kappen P, Webb J. An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 31: 79–83.
- [43] Khoury C J, Matisoff G, Strain W H, et al. Toxic metal mobility in ground waters as influenced by acid rain[J]. *Trace Substances and Environmental Health*, 1983, 17: 174–180.
- [44] Ladeira A C Q, Ciminelli V S T, Duarte H A, et al. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic(V) adsorbed on gibbsite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 1211–1217.
- [45] Shindo H, Huang P M. Comparison of the influence of manganese(IV) and tyrosinase on the formation of humic substance in the environment[J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 117/118: 103–110.
- [46] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structure and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(7): 3447–3454.
- [47] 夏增禄, 蔡士悦, 许嘉琳, 等. 中国土壤环境容量[M]. 北京: 地震出版社, 1992.
XIA Zeng-lu, CAI Shi-yue, XU Jia-lin, et al. Soil environmental capacity in China[M]. Beijing: Seismological Press, 1992.
- [48] Scott M J, Morgan J J. Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 1898–1905.
- [49] Negra C, Ross D S, Lanzimtti A. Oxidizing behavior of soil manganese, interactions among abundance, oxidation state, and pH[J]. *Science Society of America Journal*, 2005, 69: 87–95.
- [50] Mello J W V, Talbott J L, Scott J, et al. Arsenic speciation in arsenic-rich Brazilian soils from gold mining sites under anaerobic incubation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2007, 14(6): 388–396.
- [51] Ouvrard S, Dedonato P H, Simonnot M O, et al. Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2715–2724.
- [52] Manning B A, Hunt M, Amrhein C, et al. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 5455–5461.
- [53] Sarkar D, Datta R. Arsenic fate and bioavailability in two soils contaminated with sodium arsenic pesticide: an incubation study[J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 2004, 72: 240–247.
- [54] Datta R, Sarkar D. Arsenic geochemistry in three soils contaminated with sodium arsenite pesticide: An incubation study[J]. *Environmental Geosciences*, 2004, 11(2): 87–97.
- [55] Girouard E, Zagury G J. Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle size fraction[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 2576–2585.
- [56] 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): 28–30.
WEI Xian-you, WANG Xiu-min, LIU Yun-hui, et al. The study of the adsorptive behaviour of arsenic in soil and its form distribution[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 1999, 22(3): 28–30.
- [57] Kim E J, Yoo J C, Baek K. Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 29–35.
- [58] 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(2): 557–563.
- [59] 曾赛琦, 李菊梅, 韦东普, 等. 利用余补误差函数模拟土壤中铜老化微孔扩散过程模型的构建[J]. 化学学报, 2016, 74: 89–95.
ZENG Sai-qi, LI Ju-mei, WEI Dong-pu, et al. A model predicting the diffusion process of aging of copper in soils using complementary error function[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74: 89–95.
- [60] He H P, Guo J G, Xie X D, et al. Location and migration of cations in Cu²⁺-adsorbed montmorillonite[J]. *Environment International*, 2001, 26: 347–352.
- [61] McBride M B. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals[M]//Bolt G H, DeBoodt M F, Hayes M H B, et al. Eds. Interactions at the soil colloid–soil solution interface. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991: 149–175.
- [62] Sparks D L. Environmental soil chemistry[M]. 2nd edition. San Diego, California: Academic Press, 2003.
- [63] Hyun S P, Cho Y H, Hahn P S. An electron paramagnetic resonance study of Cu(II) sorbed on kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 2005, 30: 69–78.
- [64] Martinez C E, McBride M B. Solubility of Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 743–748.
- [65] Martinez C E, McBride M B. Aging of coprecipitated Cu in alumina: Changes in structural location, chemical form, and solubility[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 1729–1736.
- [66] Alfredo P, Pilar B, Engracia M, et al. Microbial community structure and function in a soil contaminated by heavy metals: effects of plant growth and different amendments[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(2): 327–341.
- [67] Lee S. An XAFS study of Zn and Cd sorption mechanisms on montmorillonite and hydrous Ferric oxide over extended reaction times[D]. Ann Arbor, MI: ProQuest Information and Learning Company, 2003.
- [68] Zhang P C, Sparks D L. Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 24(12): 1848–1856.