

新疆奎屯农田土壤对砷(V)的吸附-解吸特征

邓雯文, 罗艳丽, 刘畅, 刘晨通

引用本文:

邓雯文, 罗艳丽, 刘畅, 刘晨通. 新疆奎屯农田土壤对砷(V)的吸附-解吸特征[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(9): 1975-1984.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0082>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全氟烷基酸类在土壤中的吸附解吸及淋溶行为研究

兰仲蕙, 周萌, 姚义鸣, 孙红文

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1884-1894 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1714>

天然有机质不同分子量组分对紫色土镉吸附-解吸的影响

叶碧莹, 柏宏成, 刘高云, 魏世强

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1963-1972 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1578>

常规阳离子存在时Mg-Al-CO₃ LDH对土壤中Cd吸附迁移的影响

王玉环, 林青, 徐绍辉

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2129-2137 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0212>

Pb(II)在天然土壤纳米颗粒上的吸附-解吸:pH和离子强度的影响

安伟强, 孙慧敏, 吕家珑, 殷宪强, 韦革宏, 李俊

农业环境科学学报. 2016, 35(3): 463-470 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.03.008>

洱海近岸菜地不同土壤发生层的NH₄⁺-N吸附解吸特征

陈安强, 雷宝坤, 刘宏斌, 翟丽梅, 王洪媛, 毛妍婷, 张丹

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 345-352 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1023>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

邓雯文, 罗艳丽, 刘畅, 等. 新疆奎屯农田土壤对砷(V)的吸附-解吸特征[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 1975–1984.

DENG W W, LUO Y L, LIU C, et al. Characterization of arsenic(V) adsorption-desorption in the soils from Kuitun cropland, Xinjiang[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(9): 1975–1984.



开放科学 OSID

新疆奎屯农田土壤对砷(V)的吸附-解吸特征

邓雯文, 罗艳丽*, 刘畅, 刘晨通

(新疆农业大学资源与环境学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要:为明确新疆奎屯垦区农田土壤对As(V)的吸附-解吸特征,本研究通过吸附-解吸试验并结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)和傅里叶红外光谱(FTIR)技术,探究研究区土壤对As(V)的吸附-解吸能力及结合机理。结果表明:研究区土壤在吸附As(V)的过程中单层和多层吸附同时发生并以单层吸附为主,且吸附容易进行(Freundlich方程参数 $n>2$)。在15、25℃和35℃3个温度下,土壤对As(V)的吸附量、结合能力、吸附速率均在35℃时最大,15℃时最小;土壤对As(V)的解吸量则在35℃时最小,15℃时最大。土壤是多种Si、Fe、Al氧化物构成的复合体,吸附、解吸反应主要是发生在一OH、N—H、C=O、C—H、—SH 5种官能团上;黏土矿物和有机质为As(V)提供发生络合作用的载体,对As(V)的吸附起到了促进作用。As(V)被吸附到含有C、Si、K、Ca、Na、Mg、Al和Fe元素的有机质、多种金属(氢)氧化物以及黏土矿物等物质中。研究区高pH、低有机质的土壤环境,使As(V)容易被释放到土壤溶液中,从而增大了As(V)向深层土壤及植物中迁移的风险。

关键词:砷(V);农田土壤;吸附-解吸;扫描电镜-能谱仪;傅里叶红外光谱

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2022)09-1975-10 **doi:**10.11654/jaes.2022-0082

Characterization of arsenic(V) adsorption-desorption in the soils from Kuitun cropland, Xinjiang

DENG Wenwen, LUO Yanli*, LIU Chang, LIU Chentong

(College of Resource and Environment, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: This study aimed to investigate the characteristics of As(V) adsorption and desorption in the cropland soils collected from Kuitun reclamation area in Xinjiang. In this study, the adsorption-desorption capacities and the binding mechanism of As(V) in the soil were investigated by means of adsorption-desorption test, combined with scanning electron microscopy(SEM), X-ray spectroscopy(EDS), and Fourier infrared spectroscopy(FTIR). The results showed that the single-layer and multi-layer adsorption occurred in the process of As(V) adsorption, and the adsorption was easy to be carried out(Freundlich parameter $n>2$). The adsorption capacity, binding capacity, and adsorption rate of soil for As(V) were the maximum at 35℃, minimum at 15℃, and the desorption capacity of soil for As(V) showed minimum and maximum at 35℃ and 15℃, respectively, where the quantities were measured at 15, 25℃, and 35℃. FTIR results showed that soil was a complex of many kinds of Si, Fe, and Al oxides, and the adsorption-desorption reaction mainly took place on —OH, N—H, C=O, C—H, and —SH functional groups. Clay minerals and organic matter were carriers for As(V) to provide complexation and promote the adsorption of As(V). SEM-EDS results showed that As(V) was adsorbed onto organic matter, various metal oxides/hydroxides and clay minerals containing C, Si, K, Ca, Na, Mg, Al, and Fe. The soil environment with high pH and low organic matter in the study area facilitated easy release of As(V) into the soil solution, and increased the risk of As(V) migration to deep soil and plants.

Keywords: arsenic(V); cropland soil; adsorption-desorption; SEM-EDS; FTIR

收稿日期:2022-01-21 录用日期:2022-04-02

作者简介:邓雯文(1996—),女,新疆乌鲁木齐人,硕士研究生,研究方向为污染物检测和评价。E-mail:704194574@qq.com

*通信作者:罗艳丽 E-mail:luoyanlimail@sina.com

基金项目:国家自然科学基金项目(42067053,41761097)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(42067053,41761097)

砷(As)是一种毒性较强的致癌元素,对生态环境及人体健康危害极大。土壤As污染问题一直是农业资源与环境领域关注的热点科学问题之一^[1-3]。据统计,我国农业表层土壤中As的存量约为 3.7×10^6 t,约有2 000万人处于土壤As污染高风险区^[4-5]。As污染带有明显的地域特征,不同性质土壤的成分组成、离子含量等的不同会导致其吸附固定As的能力存在差异,因此明确不同地区土壤对As的吸附-解吸特征对地域性As污染治理与防控具有重要意义。

当 $2 \leq \text{pH} < 11$ 时,As在土壤中主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 形式存在,随着pH升高($\text{pH} > 5$),土壤胶体上的正电荷会减少,吸附As的能力相应也会降低,因此在碱性土壤中As污染危害会加重^[6-7]。新疆奎屯垦区是地方性As中毒病区,该地区存在大面积地下水高砷区^[8-9]。本课题组对新疆奎屯垦区地下水采样分析得出,该地区地下水As形态主要以As(V)为主,地下水处于弱碱性、碱性-还原环境,这与孙莲等^[10]、王国荃等^[11]、袁翰卿等^[12]、江军等^[13]的研究结果一致。前期调查发现该地区地下水主要用于农田灌溉,农田土壤pH一般大于7.5,呈碱性,且有机质含量较低。明确土壤对As(V)的吸附-解吸特征是探究高As地下水灌溉后As(V)在土壤中迁移转化的前提,本研究以新疆奎屯农田土壤为研究对象,通过吸附-解吸试验结合扫描电子显微镜和X射线能谱仪(SEM-EDS)、傅里叶红外光谱(FTIR)技术,揭示研究区农田土壤对As(V)的吸附-解吸能力,阐明As(V)与农田土壤的结合机理,为研究As(V)在土壤中的迁移规律和防控农田土壤As污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

试验所用土壤采自新疆奎屯垦区129团(84°46'12"E,44°51'36"N)的棉田,土壤类型为灰漠土。取0~20 cm耕层土壤,风干后过10目尼龙筛备用。供试土壤的理化性质见表1。

1.2 试验方法

1.2.1 等温吸附试验

称取(1.000 0±0.000 5) g经自然风干并通过100目尼龙筛的土壤至50 mL离心管中,分别加入0.5、1、2、4、6、8、10、25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶液20 mL(以0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl溶液作为背景电解质),各浓度As(V)溶液均调节pH至8.00(该地区高As地下水pH为8左右)。恒温振荡24 h(振荡

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physic-chemical properties of soil samples

指标 Index	测定值 Measured value
砂粒(2~0.02 mm)/%	28.67
粉粒(0.02~0.002 mm)/%	36.29
黏粒(<0.002 mm)/%	35.04
pH	7.86
电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2.93
阳离子交换量/($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	4.98
全Fe/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	13.99
全Mn/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.53
全As/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	9.98
有机质/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	5.99
有机碳/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3.47
全氮/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.41
碱解氮/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	36.85
全磷/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.39
有效磷/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	24.98
全钾/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	8.80
速效钾/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	45.68

速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),温度分别控制在15、25 ℃和35 ℃,振荡均匀后取出上机离心10 min(离心速度为 $4\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),取离心后的上层清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜至15 mL离心管中,用原子荧光光度计(PF3-型,北京普析)测定溶液中As(V)的浓度。按照公式(1)和公式(2)计算吸附量与吸附率。

$$Q_1 = \frac{(C_0 - C_1)V_1}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_1 为平衡时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_1 和 C_0 分别为平衡时刻和初始时刻溶液中As(V)的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_1 为As(V)溶液的体积,mL; m 为土壤样品质量,g; η 为吸附率,%。

Langmuir方程是经典的单分子层吸附模型; Freundlich方程在物理吸附中多适用于多分子层吸附; Temkin方程用于研究吸附质与吸附剂之间吸附热的关系^[14-16]。Langmuir、Freundlich和Temkin等温吸附方程为:

$$\text{Langmuir等温方程: } Q_1 = \frac{Q_m K_L C_1}{1 + K_L C_1} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich等温方程: } Q_1 = K_F C_1^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\text{Temkin等温方程: } Q_1 = a \ln K_T + a \ln C_1 \quad (5)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_L 为Langmuir吸

附平衡常数,在一定程度上反映了土壤与重金属离子结合的强度, K_1 值越大,结合能力越大; K_F 为Freundlich吸附平衡常数, K_F 值越大,则吸附速率越快; n 值为衡量土壤吸附重金属作用力强弱的指标, $n < 1/2$ 表示吸附很难进行, $2 < n < 10$ 表示吸附容易进行; K_T 是Temkin吸附平衡常数,与结合能有关; a 是与吸附热有关的物理量^[17-18]。Langmuir方程中容量因子 Q_m 与强度因子 K_1 的乘积可以反映土壤对As的最大缓冲容量(MBC)^[19]。

1.2.2 解吸试验

解吸是吸附的逆过程,是评价吸附稳定性的指标^[20]。解吸试验步骤:向吸附试验离心后弃去残留液的50 mL离心管中加入20 mL 0.01 mol·L⁻¹的NaCl溶液,恒温振荡24 h(振荡速度200 r·min⁻¹,温度分别控制在15、25 ℃和35 ℃)后,取出离心10 min(离心速度为4 000 r·min⁻¹),取离心后的上层清液过0.45 μm滤膜至15 mL离心管中,用原子荧光光度计测定溶液中As的浓度,从而确定As的解吸量。按照公式(6)和公式(7)计算解吸量和解吸率。

$$Q_2 = \frac{C_2 V_2}{m} \quad (6)$$

$$\omega = \frac{Q_2}{Q_1} \times 100\% \quad (7)$$

式中: Q_2 为解吸平衡时土壤对As的解吸量,mg·kg⁻¹; C_2 为解吸平衡时上清液As浓度,mg·L⁻¹; V_2 为解吸剂溶液的体积,mL; ω 为解吸率,%。

1.2.3 傅里叶红外光谱(FTIR)测试

FTIR可以提供土壤样品中无机物和有机物中含碳氧官能团的分布,从而进一步了解土壤的化学特性^[21]。不同位置所代表的不同键表示复杂物质中所含有的官能团,通过吸附、解吸前后吸收峰的不同变化可以更好地解释土壤与As(V)之间的结合特征^[22-23]。为判断吸附、解吸前后土壤中发生的化学变化并阐释吸附机理,通过KBr压片法,设定分辨率为0.5~2.0 cm⁻¹,利用傅里叶红外光谱仪(WQF-520,北京瑞利)在4 000~400 cm⁻¹波数范围内分别对吸附、解吸前后的土壤样品进行红外光谱定性分析,明确其化学键以及化学官能团的种类;准确测定固定波数处吸收峰的峰高,选取吸收峰波长范围,对范围内吸收峰进行积分,分析其相对峰面积^[24],按照公式(8)计算相对峰面积。

$$rA_i = \frac{P_i}{\sum P} \quad (8)$$

式中: rA_i 是*i*吸收峰处的相对峰面积; P_i 是*i*吸收峰处

的峰面积; $\sum P$ 是*i*吸收峰处的峰面积之和。

1.2.4 扫描电镜和X射线能谱联用(SEM-EDS)观测

SEM是利用极细的高能电子束在土样上扫描,将各种被激发的物理信息放大并显示成像,对物质进行微区放大分析,联用EDS可以直接确定样品中的元素及其含量^[25-26]。利用场发射扫描电镜(Gemini SEM 500,德国蔡司)和X射线能谱仪(Aztec X-Max 50,英国牛津)分别对吸附、解吸前后的土壤样品进行表面形貌特征观测。土样在玛瑙研钵中研磨和混合,并进行喷金处理。

1.3 数据处理

吸附、解吸试验均设置一组空白,3个平行样,结果取其平均值。采用Origin 2018进行等温吸附方程拟合及制图。FTIR测试中将吸附、解吸前后的3个平行土样均作为3个重复样进行测试,将重复样谱图进行叠加平均处理,以确保光谱的可靠性。采用OMNIC软件对红外光谱基线进行校正和平滑处理;应用Origin 2018绘制红外谱图,对每个官能团特征峰进行面积积分,取3个平行样的平均值,利用SPSS 23软件的LSD检验法对吸附、解析前后的相对峰面积进行差异性比较。

2 结果与分析

2.1 新疆奎屯农田土壤对As(V)的吸附特征

新疆奎屯农田土壤对As(V)的等温吸附拟合曲线见图1,拟合参数见表2。由图1可知,温度对土壤吸附As(V)有一定的影响,在同一初始浓度下,35 ℃时的吸附量最大,15 ℃时吸附量最小。Langmuir、Freundlich和Temkin吸附模型对等温吸附曲线进行拟合的 R^2 均大于0.9,表明这3种模型均可用于解释As(V)在土壤中的吸附行为,其中Langmuir更优于Freundlich和Temkin吸附模型($R_L^2 > R_F^2 > R_T^2$)。Temkin

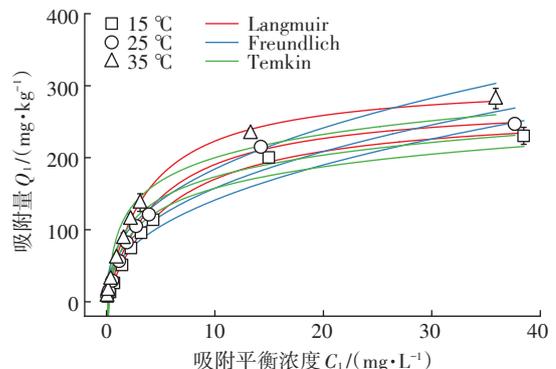


图1 等温吸附拟合曲线

Figure 1 Isothermal adsorption fitting curve

表2 土壤对As(V)的等温吸附拟合方程参数

Table 2 Parameters of isothermal adsorption equation for As(V) in soil

温度 Temperature/°C	Langmuir 方程参数 Langmuir equation parameter				Freundlich 方程参数 Freundlich equation parameter			Temkin 方程参数 Temkin equation parameter		
	$Q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	K_L	MBC/($mg \cdot kg^{-1}$)	R_i^2	K_F	n	R_i^2	K_T	a	R_i^2
15	270.20	0.17	45.93	0.998 6	52.63	2.33	0.943 8	3.89	43.05	0.928 8
25	279.87	0.21	58.77	0.998 5	62.36	2.48	0.947 8	5.38	43.52	0.933 5
35	308.09	0.26	80.10	0.999 0	75.15	2.57	0.957 3	7.21	46.75	0.938 0

方程拟合曲线 $R_i^2 > 0.9$, 说明土壤吸附 As(V) 的过程存在化学吸附作用, Temkin 等温线没有通过原点, 说明物理吸附也参与了该吸附过程。拟合结果表明, 研究区土壤吸附 As(V) 的过程同时存在单层吸附和多层吸附, 并以单层吸附为主; 化学吸附和物理吸附也均参与了该吸附过程。

根据 Langmuir 方程得出研究区土壤在 15、25 °C 和 35 °C 3 种温度下的 Q_m 依次为 270.20、279.87 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 308.09 $mg \cdot kg^{-1}$ (表 2)。3 种反应温度下 35 °C 时 K_L 值最大, 为 0.26, 15 °C 时 K_L 值最小, 为 0.17, 表明 35 °C 时土壤与 As(V) 的结合能力最大, 15 °C 时结合能力最小。3 种反应温度下, 35 °C 时 As(V) 的 MBC 值最大, 为 80.10 $mg \cdot kg^{-1}$, 表明 35 °C 时土壤对 As(V) 的缓冲容量最大。研究区土壤在 35 °C 时的 K_F 值最大, 为 75.15, 15 °C 时的 K_F 值最小, 为 52.63, 表明随着反应温度的升高, 吸附 As(V) 的速率逐渐增快。3 种温度下的拟合 n 值均大于 2, 表明研究区土壤对 As(V) 的吸附较容易进行且吸附作用力较强。

2.2 新疆奎屯农田土壤对 As(V) 的解吸特征

研究区土壤对 As(V) 的吸附量与解吸量的关系见图 2。土壤对 As(V) 的吸附量增加时, 其解吸量也会增加, 可以用二次幂函数拟合该曲线 ($P < 0.01, R^2 > 0.99$)。在 3 种反应温度下, 35 °C 时土壤对 As(V) 的解吸量最小, 15 °C 时解吸量最大, 这与温度对土壤吸附 As(V) 的影响相反。在 3 种温度中, 35 °C 时土壤对 As(V) 的吸附能力最强, 解吸能力最弱, 在 15 °C 时则相反。

表 3 为不同温度下土壤对不同浓度 As(V) 的吸附率和解吸率。随着初始 As(V) 浓度的增加, As(V) 的吸附率逐渐下降, 解吸率逐渐增加。当初始浓度为 0.5 $mg \cdot L^{-1}$ 时, As(V) 的吸附率远大于解吸率; 当初始浓度为 50 $mg \cdot L^{-1}$ 时, As(V) 的吸附率小于解吸率。这说明在低浓度条件下, 土壤对 As(V) 的吸附容量较高, 并且吸附能力强, 吸附牢固, As(V) 不易被中性电解质溶液 (0.01 $mol \cdot L^{-1}$ NaCl) 所解吸。造成这

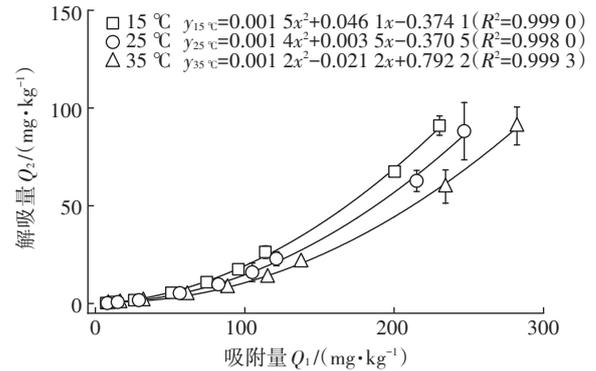


图 2 不同温度下的等温吸附-解吸关系

Figure 2 Relationship between isothermal adsorption-desorption of As(V) at different temperatures

表 3 不同温度下土壤对 As(V) 的吸附率和解吸率 (%)

Table 3 Adsorption and desorption ratio of As(V) in soil at different temperatures (%)

初始浓度 $C_0/(mg \cdot L^{-1})$	15 °C		25 °C		35 °C	
	吸附率 $\eta/\%$	解吸率 $\omega/\%$	吸附率 $\eta/\%$	解吸率 $\omega/\%$	吸附率 $\eta/\%$	解吸率 $\omega/\%$
0.5	73.95	2.90	81.30	2.49	86.09	2.22
1	67.24	5.33	75.34	4.49	82.89	3.63
2	65.29	6.50	73.09	5.66	80.30	4.86
4	63.76	10.61	70.67	9.35	76.89	7.65
6	62.23	14.50	68.67	11.88	73.80	9.33
8	59.84	18.32	65.62	15.18	72.09	11.85
10	56.92	23.08	60.59	18.95	68.88	15.64
25	40.07	33.66	43.04	28.54	46.87	25.58
50	23.05	39.62	24.69	35.79	28.22	32.35

种现象的原因可能是当初始浓度较低时, As(V) 首先被吸附在结合能高的点位上, 土壤对 As(V) 的吸附以专性吸附为主; 随着初始浓度的升高, 土壤对 As(V) 的吸附量逐渐增加, 土壤中 As(V) 的专性吸附位点逐渐饱和, 非专性吸附量逐渐增加, 导致土壤 As(V) 的不稳定吸附量增加, 这部分 As(V) 较易被解吸剂解吸, 从而使解吸率增加。土壤对低浓度的

As(V)具有一定的缓冲能力,而当土壤中的As(V)超过土壤的缓冲能力时,过量的As(V)会被吸附在低能吸附点位上而易被解吸,特别是非专性吸附的那部分As(V),进而增大了As(V)在土壤中的移动风险。

2.3 表征分析

2.3.1 FTIR 分析

利用FTIR检测25℃下原土、吸附 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V)溶液的土样以及解吸后的土壤官能团,结果见图3,可以发现土壤吸附、解吸As(V)前后的光谱图具有相似的吸收峰,但各峰并未完全重叠。土壤吸附、解吸As(V)前后在 $3\ 619$ 、 $3\ 428$ 、 $2\ 922$ 、 $2\ 854$ 、 $2\ 515$ 、 $1\ 631$ 、 $1\ 440$ 、 $1\ 025$ 、 880 、 780 、 531 和 464 cm^{-1} 处均有明显的吸收峰。FTIR的结果表明,本研究土壤中主要包含碳水化合物、羧基化合物等物质,是多种Si、Fe、Al氧化物构成的复合体。

为了更好地观察吸附、解吸As(V)后土壤表面

官能团发生的变化,根据公式(8)计算吸附、解吸前后土壤的相对峰面积,进行量化和比较,结果如图4所示。土壤吸附和解吸As(V)前后在 $3\ 619$ 、 $3\ 428$ 、 $2\ 922$ 、 $2\ 854$ 、 $2\ 515\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 631\text{ cm}^{-1}$ 处的相对峰面积之间存在显著差异($P<0.05$),且土壤吸附、解吸As(V)后的峰面积较吸附前均显著减小,说明发生吸附、解吸过程后As(V)与不同官能团均发生了反应,As(V)被吸附到了不同的官能团上。研究区农田土壤对As(V)的吸附和解吸发生官能团的位置一致,其反应主要发生在一OH($3\ 619\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 428\text{ cm}^{-1}$)、N—H($3\ 428\text{ cm}^{-1}$)、C—H($2\ 922\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 854\text{ cm}^{-1}$)、—SH($2\ 515\text{ cm}^{-1}$)、C=O($1\ 631\text{ cm}^{-1}$)5种官能团上。 $3\ 619\text{ cm}^{-1}$ 是高岭石的特征峰^[27], $2\ 922$ 、 $2\ 854\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 631\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是表征土壤有机质官能团的吸收峰^[28],说明土壤中黏土矿物和有机质为As(V)提供了发生络合作用的载体,对As(V)的吸附起到了一定的促进作用。

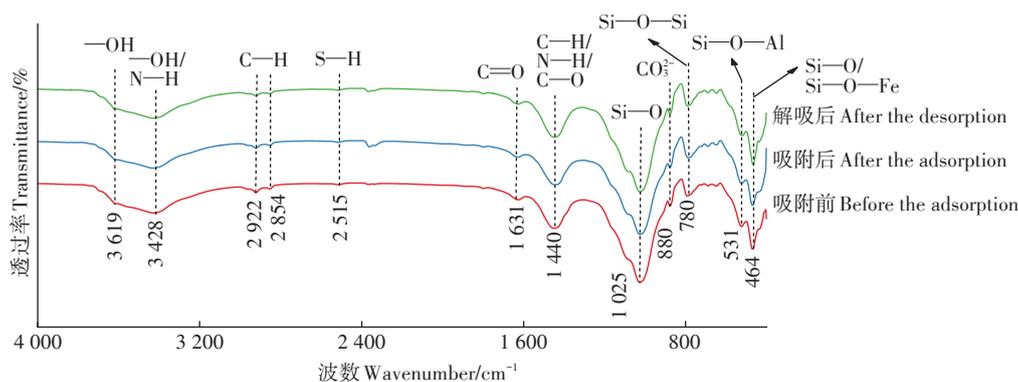
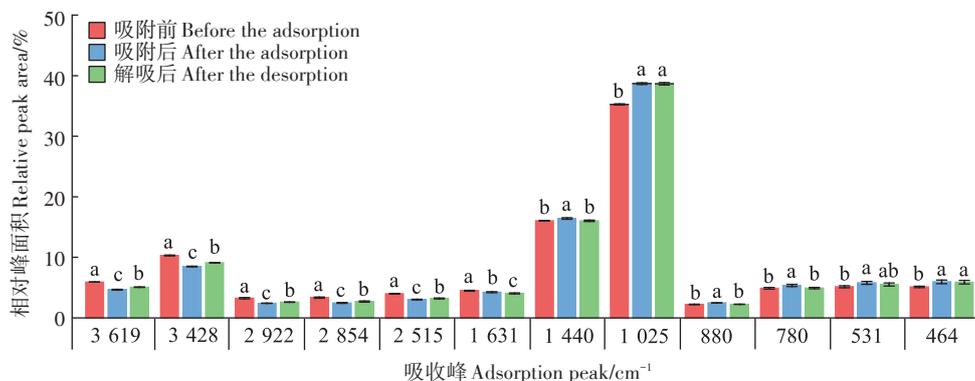


图3 土壤吸附、解吸As(V)前后的FTIR谱图

Figure 3 FTIR spectra of soil before and after adsorption and desorption of As(V)



不同小写字母表示吸附、解吸前后的相对峰面积差异显著($P<0.05$)

Different lowercase letters indicate significant differences among the relative peak areas before and after adsorption and desorption at $P<0.05$ level

图4 吸附、解吸前后土壤样品红外谱图中官能团的相对峰面积

Figure 4 The relative peak areas of the functional groups of the FTIR spectra of the soil samples before and after adsorption-desorption

2.3.2 SEM-EDS分析

将反应温度在 25 ℃下的原土、吸附 10 mg·L⁻¹ As(V)溶液后的土样以及解吸后的土样在扫描电镜下观察土壤表面的形貌并成像,结果如图5所示。

从图5(a)中可以看出,吸附前土样结构疏松、有明显的缝隙结构,表面较为粗糙、有明显的颗粒感,可为土壤吸附 As(V)提供较多的活性位点。图5(b)为吸附后土样的形貌图,相比吸附前其结构变得致密、缝隙减少,表面较光滑、颗粒感减弱。吸附前土壤表面具有非均质多孔结构,吸附 As(V)后土壤表面变得更加光滑,表明 As(V)已吸附在土壤颗粒上。图5(c)为解吸后土样的形貌图,解吸后土样出现部分明显的缝隙结构,表面粗糙、颗粒感增强,由于部分 As(V)或者土壤其他内源物质的解吸导致缝隙结构的恢复,使得粗糙感与颗粒感再次出现。根据图5元素分析谱图可以看出,土壤中主要含有 C、O、Si、K、Ca、Na、Mg、Al 和 Fe 元素,吸附、解吸前后的土壤中均出现了 As

元素的峰,土壤中 As 元素的表现浓度大小依次为吸附后(20.25)>解吸后(10.54)>吸附前(4.20),这也证实了 As(V)与土壤表面的结合。

图6为吸附、解吸 As(V)前后土壤中不同元素的分布图,证明了 As(V)在土壤表面的存在。从图6中可以看出,C元素的位置与 As 元素的位置重叠,说明 As(V)被吸附到了土壤中的有机质上。此外,K、Ca、Na、Mg、Al、Fe 和 Si 元素与 As 元素位置的重叠,表明了 As(V)也被吸附到富含这些元素的金属(氢)氧化物和黏土矿物中。

3 讨论

将研究区土壤的吸附特性与其他存在高 As 地下水地区的土壤吸附特性结果进行比较(表4)可知,阿根廷米西奥内斯省的砖红壤吸附 As(V)(1.0 mg·L⁻¹) 24 h 后的最大吸附容量可达到 2 000 mg·kg⁻¹,吸附率达到 97%^[29];印度西孟加拉邦的砖红壤吸附 As(III)

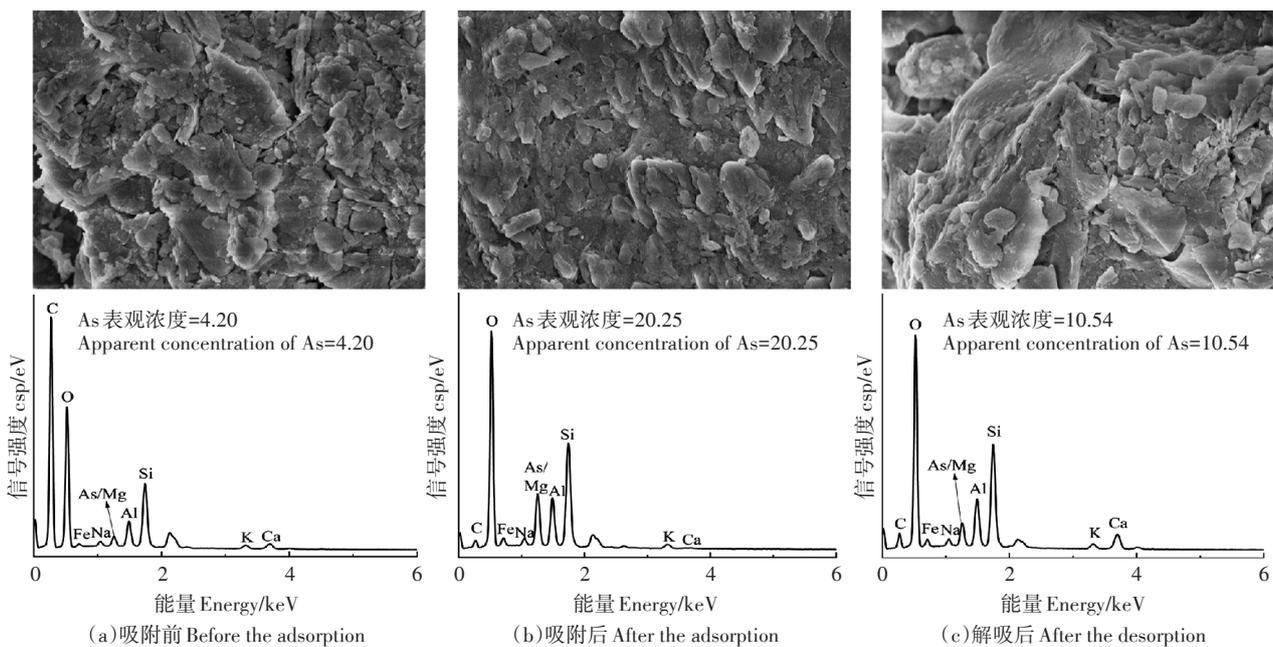


图5 土壤吸附、解吸 As(V)前后的SEM-EDS图像(15 000倍)

Figure 5 SEM-EDS images of soil before and after adsorption and desorption of As(V)(×15 000 times)

表4 不同地区土壤对 As 的吸附特性

Table 4 Adsorption characteristics of As by soils in different areas

土壤类型 Soil type	研究地区 Study area	pH	初始浓度 C ₀ /(mg·L ⁻¹)	Q _m /(mg·kg ⁻¹)	吸附率 η/%	参考文献 Reference
灰漠土	中国新疆奎屯地区	7.86	0.5~50	279.87	75.34	本文
砖红壤	阿根廷米西奥内斯省	6.06	0.01~30	2 000	97	[29]
砖红壤	印度西孟加拉邦米德纳波尔地区	6.65	0.3~5	170	92	[30]
红壤	中国湖南省望城县丁字镇	5.94	0.5~4	476	98.22	[31]

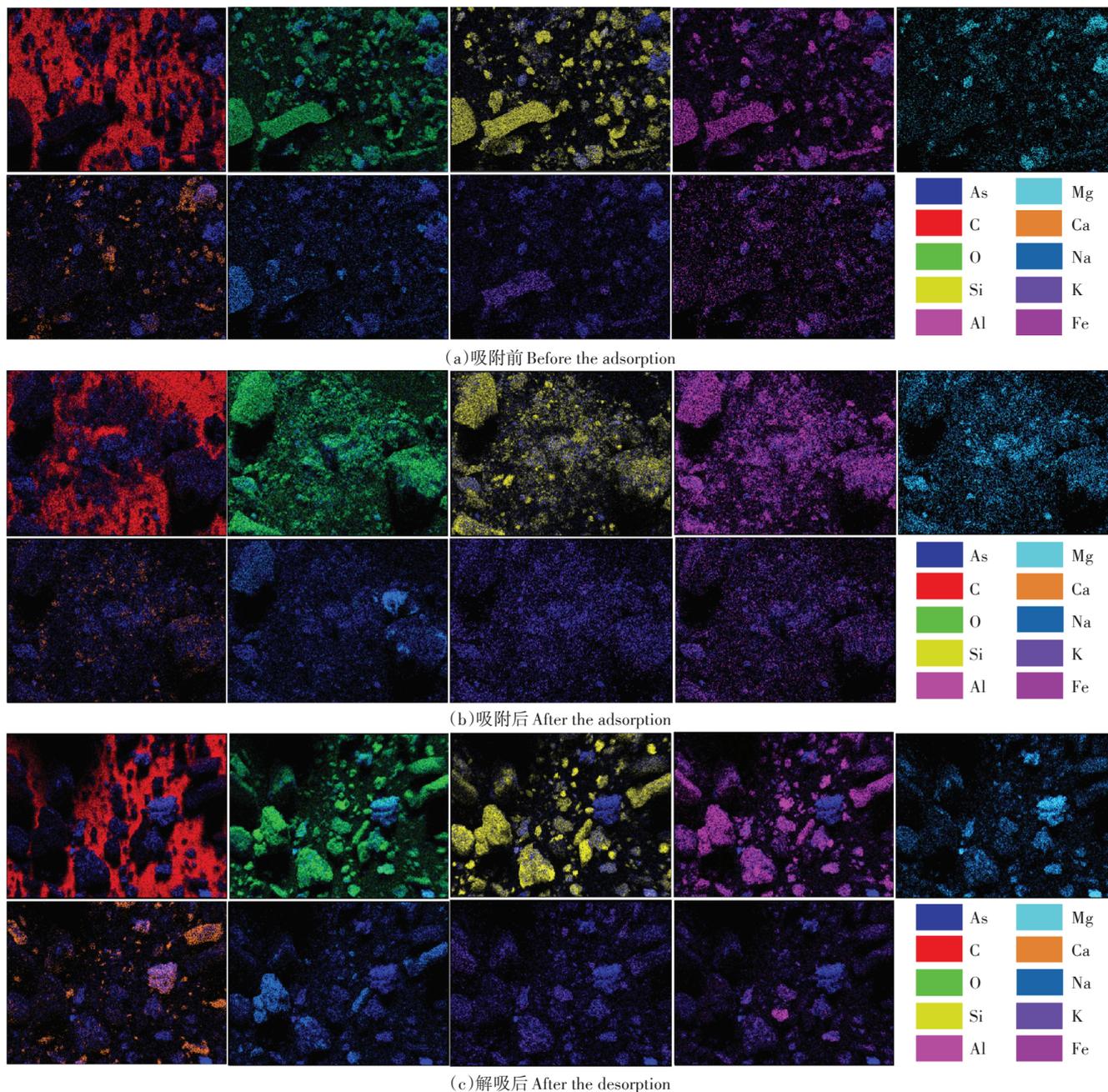


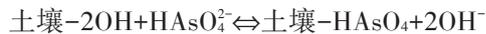
图6 土壤吸附、解吸 As(V)前后不同元素分布图

Figure 6 Distribution of different elements before and after soil adsorption and desorption of As(V)

($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 24 h 后的最大吸附容量为 $170 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附率也达到 92%^[30]; 中国湖南省的红壤吸附 As(V) ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 24 h 后的最大吸附容量为 $476 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附率达到 98.22%^[31]; 而本研究区的灰漠土吸附 As(V) ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 24 h 后的最大吸附容量为 $279.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附率为 75.34%。我国南方地区广泛分布的红壤中黏土矿物含量较高, 同时还含有铁铝的(氢)氧化物, 相关研究表明具有阴离子交换作用的黏土矿物和铁铝(氢)氧化物对 As 有良好的吸附去除效果,

因此可以作为一种高效、经济的地下水 As 吸附剂, 降低人类饮用水中的 As 含量^[31-33]。而研究区的灰漠土是细土物质上发育的石膏盐层土, 其具有盐化、碱化的特点^[34]。在氧化环境中, 当 $2 \leq \text{pH} < 6.9$ 时, As 以 H_2AsO_4^- 为主要存在形式, 当 $6.9 \leq \text{pH} < 11$ 时, As 以 HAsO_4^{2-} 为主要存在形式^[35]。当土壤溶液呈酸性时, 体系中 OH^- 很少, 几乎不与砷酸根离子竞争吸附, 因此更多的砷酸根离子可固定在土壤胶体表面; 研究区土壤 pH 为 7.86, 土壤中 OH^- 较多, 土壤胶体表面 OH^- 会

与 HAsO_4^{2-} 竞争土壤胶体表面吸附点,从而使土壤对 HAsO_4^{2-} 的吸附量会减少, HAsO_4^{2-} 与 OH^- 竞争吸附的反应机理^[36]如下:



研究区碱性土壤中含有较多的 OH^- ,从上述平衡方程可知,反应向左进行,即向 As(V) 的解吸方向进行,此时的 As(V) 更容易释放迁移,因此增加了土壤溶液中 As(V) 向下层土壤、浅层地下水及植物迁移的风险。

土壤中的重金属元素容易与富含羧基、羟基和氨基等官能团的有机质发生络合反应^[37],羟基化的表面易发生配位体交换的专性吸附^[38]。通过SEM发现研究区土壤吸附前表面具有非均质多孔结构,吸附砷酸盐后,土壤表面变得更加光滑,表明砷酸盐吸附在了土壤颗粒上,这与MAITI等^[30]研究红壤吸附 As(III) 前后的SEM图像结果一致。同时EDS检测到吸附、解吸前后在土壤上的C、Si、K、Ca、Na、Mg、Al和Fe元素与As元素位置重叠,这些元素中,C的出现主要与土壤中的有机质以及碳酸钙的存在有关;Si主要源于 SiO_2 以及黏土矿物的存在;K、Ca、Na、Mg、Al是矿物存在的标志,通常由K、Ca、Na、Mg等离子在黏土矿物中组成晶格,为无机离子提供吸附空间;而Fe元素主要存在于土壤黏土矿物和铁(氢)氧化物颗粒中,尤其是针铁矿^[39]。这些都充分表明 As(V) 被吸附到了含有这些元素的有机质、多种金属(氢)氧化物以及黏土矿物等物质中。FTIR和SEM-EDS的结果均表明,有机质对本研究农田土壤吸附 As(V) 起到了促进作用,这可能是因为有机质本身存在大量的活性基团,为土壤吸附 As(V) 提供吸附位点,从而增加了土壤颗粒对 As(V) 的吸附能力^[40]。有机质作为 As(V) 与官能团络合的一个载体,可促进土壤对 As(V) 的吸附,但是研究区土壤有机质含量较低,不能使大量的 As(V) 固定在有机质中,且碱性土壤中的 OH^- 也会与砷酸根离子竞争吸附位点,因此在研究区高pH、低有机质的土壤环境中, As(V) 容易被释放到土壤溶液中,从而增大 As(V) 向土壤及植物中迁移的风险。

4 结论

(1)Langmuir、Freundlich和Temkin模型均可用于解释 As(V) 在研究区土壤中的吸附行为,土壤在吸附 As(V) 的过程中单层和多层吸附同时发生并以单层吸附为主,且吸附容易进行(Freundlich方程参数 $n>2$)。

(2)在15、25℃和35℃下,土壤对 As(V) 的吸附量、结合能力、吸附速率均在35℃时最大,15℃时最小,土壤对 As(V) 的解吸量则在35℃时最小,15℃时最大。

(3)FTIR结果表明土壤中主要存在碳水化合物、羧基化合物等物质,是多种Si、Fe、Al氧化物构成的复合物,吸附、解吸反应主要发生在—OH、N—H、C=O、C—H、—SH 5种官能团上,黏土矿物和有机质作为 As(V) 发生络合作用的载体,对 As(V) 的吸附起到了促进作用。SEM-EDS结果表明研究区土壤颗粒具有非均质多孔结构, As(V) 在土壤颗粒上进行了吸附-解吸过程;C、Si、K、Ca、Na、Mg、Al和Fe元素与As元素位置重叠,表明 As(V) 被吸附到了含有这些元素的有机质、多种金属(氢)氧化物以及黏土矿物等物质中。

参考文献:

- [1] LIU G, SHI Y, GUO G L, et al. Soil pollution characteristics and systemic environmental risk assessment of a large-scale arsenic slag contaminated site[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119721.
- [2] 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 等. 半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5090-5097. WEN Q Q, YAN X L, SHEN J F, et al. Mineral characteristics of arsenic in the active area of the Banbishan gold mine and its effect on arsenic accumulation in farmland soil[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 5090-5097.
- [3] 罗婷, 孙健雄, 夏科. 土壤砷污染研究综述[J]. *环境与发展*, 2017, 29(8): 11-12. LUO T, SUN J X, XIA K. A research review of arsenic pollution in soil[J]. *Environment and Development*, 2017, 29(8): 11-12.
- [4] 纪冬丽, 孟凡生, 薛浩, 等. 国内外土壤砷污染及其修复技术现状与展望[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(1): 90-99. JI D L, MENG F S, XUE H, et al. Situation and prospect of soil arsenic pollution and its remediation techniques at home and abroad[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 6(1): 90-99.
- [5] ZHOU Y, NIU L, LIU K, et al. Arsenic in agricultural soils across China: Distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 156-163.
- [6] SADIQ M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 93(1): 117-136.
- [7] 焦常锋, 常会庆, 王启震, 等. 碳酸钙和壳聚糖联用对高pH值石灰性土壤砷污染的钝化[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(11): 234-240. JIAO C F, CHANG H Q, WANG Q Z, et al. Passivation effects of calcium carbonate and chitosan on arsenic pollution in high pH calcareous soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(11): 234-240.
- [8] 王连方, 刘鸿德, 徐训风, 等. 新疆奎屯垦区慢性地方性砷中毒调查

- 报告[J]. 中国地方病学杂志, 1983, 2:71. WANG L F, LIU H D, XU X F, et al. Investigation report on chronic endemic arsenism in Kuitun reclamation area, Xinjiang[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 1983, 2:71.
- [9] 李巧, 周金龙, 曾妍妍. 奎屯河及玛纳斯河流域平原区地下水中氮素对砷迁移富集的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2227-2234. LI Q, ZHOU J L, ZENG Y Y. Effects of nitrogens on the migration and enrichment of arsenic in the groundwater in the plain area of Kuitun River and Manas River basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2227-2234.
- [10] 孙莲, 阿衣吐龙·司马义, 孟磊, 等. 新银盐光度法连续分步测定砷中毒病区水中As(III)和As(V)含量[J]. 新疆医学院学报, 1998, 21(3): 194-196. SUN L, AYTULUN, MENG L, et al. Continuous determination of As(III) and As(V) in natural water by new silver salt spectrophotometry[J]. *Acta Academiae Medicinae Xinjiang*, 1998, 21(3): 194-196.
- [11] 王国荃, 郑玉建, 姚华, 等. 新疆奎屯地区地方性砷中毒致癌致突变远期作用的干预研究[J]. 新疆医科大学学报, 2004(1): 12-14. WANG G Q, ZHENG Y J, YAO H, et al. Study of intervention experiment and it's long-term effects in endemic arsenism in Xinjiang[J]. *Journal of Xinjiang Medical University*, 2004(1): 12-14.
- [12] 袁翰卿, 李巧, 陶洪飞, 等. 新疆奎屯河流域地下水砷富集因素[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 524-530. YUAN H Q, LI Q, TAO H F, et al. Groundwater arsenic enrichment factors of Kuitun River basin, Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(2): 524-530.
- [13] 江军, 鲜虎胜, 李巧, 等. 奎屯河流域地下水地球化学特征及其对砷运移的影响[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1775-1786. JIANG J, XIAN H S, LI Q, et al. Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in Kuitun River basin, Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(6): 1775-1786.
- [14] 夏建国, 何芳芳, 罗婉. 蒙山茶园土壤组分对铝吸附解吸热力学特征的影响[J]. 核农学报, 2014, 28(4): 732-741. XIA J G, HE F F, LUO W. Effect of thermodynamics characteristics of aluminum adsorption-desorption by components of tea garden soil in Mengshan[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2014, 28(4): 732-741.
- [15] LOU K, RAJAPAKSHA A U, OK Y S, et al. Sorption of copper(II) from synthetic oil sands process-affected water (OSPW) by pine sawdust biochars: Effects of pyrolysis temperature and steam activation[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(8): 2081-2089.
- [16] 吴瀛瀛. 铀尾矿区铀在土壤中的吸附与迁移规律研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2017: 45. WU Y H. Study on adsorption and migration of uranium in soil at uranium mine tailings reservoir[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2017: 45.
- [17] 关连珠, 周景景, 张昀, 等. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2013, 24(10): 2941-2946. GUAN L Z, ZHOU J J, ZHANG Y, et al. Effects of biochars produced from different sources on arsenic adsorption and desorption in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(10): 2941-2946.
- [18] 张玉芬, 刘景辉, 杨彦明, 等. 通辽地区4种典型土壤对铅、汞、镉和砷的吸附解吸特征[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(5): 111-118. ZHANG Y F, LIU J H, YANG Y M, et al. Adsorption and desorption characteristics of lead, mercury, cadmium and arsenic in four typical soils of Tongliao[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2015, 20(5): 111-118.
- [19] 行文静, 牛浩, 李娇, 等. 冻融对东北黑土硒酸盐吸附解吸的影响[J]. 土壤通报, 2021, 52(2): 338-345. XING W J, NIU H, LI J, et al. Effects of initial water content and freeze-thawing cycles on adsorption and desorption of selenate in black soil of northeast China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(2): 338-345.
- [20] 郝瑶玲, 田琳, 黄臣臣, 等. 矿山排水污染稻田土壤胶体对砷的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(1): 31-36. HAO Y L, TIAN L, HUANG C C, et al. Study on the adsorption of arsenic by soil colloids contaminated by mine drainage in paddy field[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 43(1): 31-36.
- [21] JIN L F, CHAI L Y, SONG T T, et al. Preparation of magnetic Fe₃O₄/Cu/Ce microspheres for efficient catalytic oxidation co-adsorption of arsenic(III)[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(4): 1176-1185.
- [22] 罗松英, 陈东平, 陈碧珊, 等. 红树林湿地土壤矿物的分析[J]. 分析测试学报, 2019, 38(7): 823-829. LUO S Y, CHEN D P, CHEN B S, et al. Application of mineral analysis in mangrove wetland soils[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(7): 823-829.
- [23] FAN Y R, ZHENG C L, LIU H X, et al. Effect of pH on the adsorption of arsenic(V) and antimony(V) by the black soil in three systems: Performance and mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110145.
- [24] 盛明, 龙静泓, 雷琬莹, 等. 秸秆还田对黑土团聚体内有机碳红外光谱特征的影响[J]. 土壤与作物, 2020, 9(4): 355-366. SHENG M, LONG J H, LEI W Y, et al. Effect of straw returning on the characteristics of fourier infrared spectroscopy organic carbon within aggregates in a Mollisols[J]. *Soils and Crops*, 2020, 9(4): 355-366.
- [25] 田琳. 污染稻田土壤胶体对砷的吸附研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018: 23-24. TIAN L. Adsorption of arsenic from soil colloids in contaminated rice fields[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018: 23-24.
- [26] MUKHOPADHYAY R, MANJIAH K M, DATTA S C, et al. Inorganically modified clay minerals: Preparation, characterization, and arsenic adsorption in contaminated water and soil[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 147: 1-10.
- [27] XU D P, ZHU S Q, CHEN H, et al. Structural characterization of humic acids isolated from typical soils in China and their adsorption characteristics to phenanthrene[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 276(1/2/3): 1-7.
- [28] 郝翔翔, 韩晓增, 邹文秀. 示差红外光谱在土壤有机质组成研究中的应用[J]. 分析化学, 2018, 46(4): 616-622. HAO X X, HAN X Z, ZOU W X. Studies on composition of soil organic matter by fourier transform infrared spectroscopy differential analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(4): 616-622.
- [29] BOGLIONE R, GRIFFA C, PANIGATTI M C, et al. Arsenic adsorption by soil from Misiones Province, Argentina[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2019, 13: 30-36.
- [30] MAITI A, DASGUPTA S, BASU J K, et al. Adsorption of arsenite us-

- ing natural laterite as adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(3):350-359.
- [31] 柳林. As(V)在红壤中的吸附-解吸行为研究[D]. 长沙:长沙理工大学, 2011:43-45. LIU L. Adsorption-desorption behaviors of As(V) in the red soil[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2011:43-45.
- [32] BENTAHAR Y, HUREL C, DRAOUI K, et al. Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119:385-392.
- [33] NAYAK P S, SINGH B K. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30(3):235-238.
- [34] 赵小燕. 砷在土壤-小麦体系中的吸附解吸及富集特性的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2013:10. ZHAO X Y. The adsorption-desorption and accumulation characteristics of arsenic in the soil-wheat system[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2013:10.
- [35] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5):517-568.
- [36] 陈静, 王学军, 朱立军. pH值和矿物成分对砷在红土中迁移的影响[J]. 环境化学, 2003, 22(2):121-125. CHEN J, WANG X J, ZHU L J. The effects of pH value and minerals on adsorption of arsenic in red soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2):121-125.
- [37] WANG F, PAN G X, LI L Q. Effects of free iron oxyhydrates and soil organic matter on copper sorption-desorption behavior by size fractions of aggregates from two paddy soils[J]. *Environmental Sciences*, 2009, 21(5):618-624.
- [38] OYEWUMI O, SCHREIBER M E. Using column experiments to examine transport of As and other trace elements released from poultry litter: Implications for trace element mobility in agricultural watersheds[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227:223-233.
- [39] 丁秀红. 山东省典型土壤对重金属的吸附/解吸及其结合机理的研究[D]. 济南:山东大学, 2018:33-36. DING X H. Insights into the heavy metals adsorption/desorption and binding mechanisms onto several typical soils in Shandong Province[D]. Jinan: Shandong University, 2018:33-36.
- [40] SAADA A, BREEZE D, CROUZET C, et al. Adsorption of arsenate(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(8):757-763.

(责任编辑:李丹)