孙 倩, 王玉军, 范婷婷, 等. Sb(V)在不同类型土壤上的吸附及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8):1507–1514. SUN Qian, WANG Yu-jun, FAN Ting-ting, et al. Sorption of Sb(V) on soils with different physicochemical properties and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(8):1507–1514.

# Sb(V)在不同类型土壤上的吸附及其影响因素研究

孙 倩<sup>1,2</sup>, 王玉军<sup>1\*</sup>, 范婷婷<sup>1,2</sup>, 刘海龙<sup>1</sup>, 宣 亮<sup>1</sup>, 周东美<sup>1</sup>

(1.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室,中国科学院南京土壤研究所,南京 210008;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:鉴于目前有关 Sb 土壤环境行为的研究相对不足,通过吸附平衡实验研究了 Sb(V)在我国 35 种不同类型土壤上的吸附行为,考察了土壤性质对 Sb 吸附的影响。结果表明,不同性质的土壤对 Sb(V)的吸附能力存在很大差异,供试土壤中兴化沼泽土(60~80 cm)吸附量最高,是吸附量最低的韶关赤红壤的 10 倍。土壤理化性质显著影响 Sb(V)的吸附量,对土壤理化性质和土壤吸附能力(吸附量和分配系数)进行相关性分析发现,Sb(V)吸附量与土壤中水合金属氧化物含量,尤其是氧化锰含量,以及阳离子交换量(CEC)、溶解性有机碳(DOC)、全磷(P)含量显著相关。对土壤众多性质进行主成分分析,并对各主成分与吸附能力之间进行多元逐步回归分析可知,土壤富铁铝化程度、氧化锰、全磷等因子可解释吸附量回归模型变异的 75%。

关键词:Sb(V)吸附能力;分配系数;土壤性质;相关性分析

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)08-1507-08 doi:10.11654/jaes.2016-0154

#### Sorption of Sb( V ) on soils with different physicochemical properties and its influencing factors

SUN Qian<sup>12</sup>, WANG Yu-jun<sup>1\*</sup>, FAN Ting-ting<sup>1,2</sup>, LIU Hai-Long<sup>1</sup>, XUAN Liang<sup>1</sup>, ZHOU Dong-mei<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Antimony(Sb) and arsenic(As) belong to the same group in the periodic table of elements. As well as As, Sb is highly toxic. However, research about soil environmental behaviors of Sb is limited. In the present study, batch sorption experiments were carried out to study the adsorption behaviors of antimonite[Sb(V)] on 35 Chinese soils with different physicochemical properties to reveal the influences of soil properties on sorption of Sb(V) on soils. Soil physicochemical properties significantly affected the sorption of Sb(V) on soils. Xinghua boggy soil(60~80 cm) had the largest adsorption amount, which was ten times larger than that of Shaoguan latosol red soil, which had the lowest adsorption amount. The Sb(V) adsorption was significantly correlated with the content of metal hydroxides, especially  $Mn_{DCB}$ , CEC, dissolved organic carbon and total phosphorus. The principal component analysis and the multiple stepwise regression showed that iron/aluminum oxides, manganese oxides and phosphorus described 75% of the variability of the regression model. These results advanced our understanding of the environmental behaviors of Sb in soils.

Keywords: antimonate sorption capacity; partition coefficient; soil property; correlation analysis

Sb 和 As 一样,位于元素周期表的第V主族,对生物也具有毒性,且 Sb(Ⅲ)毒性要比 Sb(V)毒性大<sup>[1-3]</sup>。

- 基金项目:江苏省杰出青年基金项目(BK20130050);国家自然科学 基金项目(41422105);中国科学院知识创新工程项目 (ISSASIP1612)
- 作者简介:孙 倩(1991—),女,硕士研究生,主要从事重金属环境土 壤化学过程研究。E-mail:qsun@issas.ac.cn
- \*通信作者:王玉军 E-mail:yjwang@issas.ac.cn

Sb 有-Ⅲ、0、Ⅲ、V 4 种价态,而在环境中常以Ⅲ、V 形式存在。由于 Sb 具有硬度大、阻燃性强、价格低廉 等优点,而在二极管、半导体、电池、阻燃剂等工业生 产中被广泛应用<sup>I4]</sup>。我国是产锑大国,湖南省冷水江市 的锡矿山是世界最大的锑矿区<sup>[5]</sup>。因锑矿开采而引发 的土壤锑污染问题不容忽视,目前已有多篇文献对我 国锑污染状况进行了报道<sup>[6-7]</sup>。

Sb 在土壤中的吸附固定影响其在土壤中的迁移

收稿日期:2016-01-29

转化过程, 而土壤理化性质又强烈地影响其吸附行 为。目前已有不少学者发现土壤性质与 Sb 吸附之间 存在一定关系,包括:(1)水合金属氧化物,Johnson等 研究了 Sb 在 Switzerland 一个打靶场地土壤上的吸附 过程,发现40%~70%的Sb可与土壤中无定形铁结 合<sup>18</sup>;Manaka<sup>19</sup>对 Sb 在森林棕壤上的固定行为进行研 究,同样也发现 Sb 的吸附与土壤无定形矿物中的铁 含量有非常好的相关性;水铝矿对 Sb(V)具有很强 的吸附能力,其主要依靠单齿双核的内圈吸附形式与 Sb(V)结合,吸附能力与离子强度无关,而与 pH 有关, 在酸性条件下吸附能力较强,在强碱性条件下吸附 量可忽略不计<sup>[10]</sup>。(2)土壤有机质, Steely 等<sup>[11]</sup>发现土壤 有机质层中的胡敏酸可以将 Sb(Ⅲ)氧化为 Sb(V), 并对Sb(V)具有很强的固持能力。(3)竞争性离子强 度,Xi 等<sup>[12]</sup>研究发现,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>会与 Sb(V)在膨润 土上产生竞争吸附,且 PO4的竞争性更强。

尽管已有一些学者研究了 Sb 在不同性质土壤上 的吸附,但研究中所采用的土壤样品较少,且缺乏对 多个土壤理化性质参数与吸附行为关系的探究。为了 深入探究 Sb 在土壤中的吸附固定机制,我们选取具 有不同理化性质的 35 种土壤,考察了不同理化参数 如土壤 pH、有机质含量、CEC、土壤水合金属氧化物 含量、黏粒组分等对 Sb 吸附的影响,并对吸附量、分 配系数和土壤各理化性质之间的相关性进行分析,以 期发现控制 Sb 在土壤中吸附行为的重要因子。由于 Sb 在土壤中主要以 Sb(V)形态存在,故本试验选取 Sb(V)来探究 Sb 在土壤中的吸附行为,既可帮助我 们更好地理解 Sb 在土壤中的迁移转化行为,也可为 Sb 污染土壤修复方法的研发提供参考依据。

## 1 材料与方法

## 1.1 供试土壤

供试土壤采集于江苏、浙江、广东等 14 个省份,共 35 个土样,采样点分布见图 1。土壤风干后,将部分样 品研磨过 60 目筛,用于土壤基本性质测定和吸附实 验,剩余样品过 250 目筛,用于测定土壤元素含量。

## 1.2 土壤性质测定

土壤基本理化性质分析参照《土壤农业化学分析 方法》<sup>[13]</sup>。土壤黏粒含量采用激光粒度分析仪进行测 定。pH采用1:2.5的土水(除CO<sub>2</sub>水)比进行测定。阳 离子交换量(CEC)采用EDTA-乙酸铵盐交换法提取 阳离子,用六联定氮装置测定。土壤有机质(OM)含量 测定采用重铬酸钾氧化-容量法。土壤溶解性有机碳 (DOC)测定:取4.0g土,加入40mL去离子水,避光 振荡24h,离心后取上清液过0.45μm滤膜,采用总 有机碳分析仪进行测定。

无定形态 Fe、Al、Mn(Fe<sub>α</sub>、Al<sub>α</sub>、Mn<sub>α</sub>)测定:取 2 g 土样,向其中加入 20 mL 草酸-草酸铵缓冲溶液[pH= 3,0.2 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,0.2 mol·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>],25 ℃避 光振荡 4 h后 3500 r·min<sup>-1</sup> 离心,取上清液定容至 50 mL,过滤后测定 Fe、Al、Mn 含量。结晶态 Fe、Al、Mn (Fe<sub>DCB</sub>、Al<sub>DCB</sub>、Mn<sub>DCB</sub>)测定:向无定形态 Fe、Al、Mn 提取 的剩余固体中,加入 20 mL 0.3 mol·L<sup>-1</sup> 柠檬酸钠溶液 以及 2.5 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 溶液,水浴加热至 80 ℃,再加入 0.5 g 连二亚硫酸钠,搅拌 15 min,冷却后 离心,取上清液后再洗涤残渣 1 次,将两次所得溶液 一并定容至 50 mL,过滤后进行 Fe、Al、Mn 测定。

土壤 Fe、Mn、Al、P、Ca、K、Na 全量(Fe<sub>tot</sub>、Mn<sub>tot</sub>、Al<sub>tot</sub>)

图 1 试验土壤采集地点 Figure 1 Soil sampling sites

测定:称取 0.200g 土样,加入混酸(2 mL 氢氟酸、3 mL 浓盐酸、9 mL 浓硝酸),进行微波消解,之后对样品中各 矿质元素含量进行测定。

土壤总 Sb 测定:取 0.100 g 土样,加入 10 mL 50% 王水,80 ℃水浴加热 2 h,冷却后定容至 25 mL,过滤 后测定 Sb 含量。

为保证样品分析的可靠性,使用土壤成分分析标 准物质(GBW07405)进行质量控制,各元素回收率为 80%~90%。消解过程中设 50%重复。Fe、Mn、Al、P、 Ca、K、Na含量采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)进行测定,Sb含量采用原子荧光光谱仪(HG-AFS)进行测定。

### 1.3 土壤吸附试验

根据我们先期的研究结果<sup>14</sup>,本实验中吸附支持 电解质为含有 10 mmol·L<sup>-1</sup> MES 和 KCl 的溶液,控制 其 pH 为 5.5,称取 KSb(OH)<sub>6</sub> 用上述支持电解质配 制 53 µmol·L<sup>-1</sup> Sb(V)溶液。准确称取0.500 g 土壤于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 吸附质溶液,于气浴恒温 振荡箱振荡 24 h(25 ℃,150 r·min<sup>-1</sup>)。反应过程中用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 及 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 调节溶液 pH,控 制反应体系 pH 为 5.5。反应结束后将溶液离心过滤, 取上清液过 0.22 µm 滤膜,分析上清液中 Sb 含量,每 个处理两个重复。

吸附量方程:
$$Q=(C_0-C_e)\times V/W$$
 (1)

式中:Q为Sb吸附量,mg·kg<sup>-1</sup>;C<sub>0</sub>为Sb(V)初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>;C<sub>e</sub>为Sb(V)平衡浓度,mg·L<sup>-1</sup>;V为溶液体积,L;W为土壤质量,kg。

分配系数方程: $K_d=Q/C_e$  (2) 式中: $K_d$ 为分配系数,L·kg<sup>-1</sup>。

#### 1.4 数据分析

运用 SPSS Statistics 20 对吸附量、分配系数和土 壤性质进行相关性分析,并进行主成分分析及多元线 性回归方程拟合。

# 2 结果与分析

#### 2.1 供试土壤基本理化性质分析

供试土壤来源及基本性质如表 1 和表 2 所示。各 土壤 Sb 含量均处于背景值水平(0~5.3 mg·kg<sup>-1</sup>),可 认为未受到污染。土壤性质差异很大,pH 变化范围为 4.62~8.69,阳离子交换量变化范围为 3.9~26.1 cmol· kg<sup>-1</sup>。土壤有机质最少的为铜山褐土(80~90 cm),含量 为 1.7 g·kg<sup>-1</sup>,最多的为贵阳黄壤,高达 81.1 g·kg<sup>-1</sup>。无 论是土壤中的 Fe、Mn、Al 全量,还是无定形态及结晶 态的 Fe、Mn、Al 含量,在不同土壤中差异都很大。土 壤磷含量范围从最少的 0.16 g·kg<sup>-1</sup>(花果山)到最高 的 1.34 g·kg<sup>-1</sup>(贵阳)。此外,土壤中 Ca、Na、K 以及黏 粒含量也存在较大差异。

## 2.2 Sb 在土壤上的吸附

Sb(V)在 35 种土壤上的吸附量 Q 及分配系数  $K_{d}$  值见表 2。不同土壤对 Sb(V)的吸附存在着巨大 差异,如兴化沼泽土(60~80 cm)吸附能力最强,吸附 量为 293 mg·kg<sup>-1</sup>(K<sub>d</sub>=550 L·kg<sup>-1</sup>), 韶关赤红壤吸附能 力最弱,为 25 mg·kg<sup>-1</sup>( $K_d$ =4 L·kg<sup>-1</sup>)。将 Q 以及  $K_d$  值 同土壤各形态 Fe、Mn、Al 含量、有机质、总 Ca、总 P、 总 K、总 Na、pH、CEC、黏粒含量做相关性分析(表 3), 发现 K<sub>d</sub> 值与 OM、P 在 0.05 水平上呈显著负相关,与 CEC、Altot 在 0.05 水平上呈显著正相关,与 Mntot、Mnox、 Mn<sub>DCB</sub>在 0.01 水平上呈极显著正相关,与 DOC 在 0.01 水平上呈极显著负相关。而吸附量和各土壤参量 之间相关性更为明显。Q和P在0.05水平上呈显著 负相关,与Al<sub>DCB</sub>、Al<sub>ax</sub>在0.05水平上呈显著正相关,与 DOC 在 0.01 水平上呈极显著负相关,与 CEC、Fe<sub>tot</sub>、 Altot、Mntot、FeDCB、MnDCB、Mnox 在 0.01 水平上呈极显著 正相关,其中 Mn<sub>DCB</sub> 同 Q 之间相关性最为显著,图 2 显示了  $Mn_{DCB}$  同 Q 之间的紧密联系。由于试验中所用 到的土壤理化性质种类较多,且各性质之间又具有一 定的相关性,反映的信息有一定程度上的重叠,通过 对OM、DOC、CEC、黏粒、Ca、P、Na、K、Fetot、Altot、Mntot、 Fe<sub>DCB</sub>、Al<sub>DCB</sub>、Mn<sub>DCB</sub>、Fe<sub>ox</sub>、Al<sub>ox</sub>、Mn<sub>ox</sub>、pH 等变量进行主成 分分析,最终提取了5个主成分,对方差累计贡献率 为80%(图3)。剔除小于0.7的因子载荷后,发现主成 分1中黏粒、铁铝氧化物含量具有较大的正载荷,钠 具有较大的负载荷,可认为主成分1(PC1)表示的是 土壤富铁铝化程度。主成分 2(PC2) 中各形态氧化锰 具有很大的正载荷,因此它反映的是土壤中氧化锰含 量。主成分3(PC3)中pH和DOC具有很大的载荷,主 成分4(PC4)中P具有很大载荷,而主成分5(PC5)中 K具有很大载荷。将5个主成分与Q以及 $K_a$ 之间进 行逐步多元回归分析,得到以下方程:

 $Q=20.8PC1+55.2PC2-19.7PC4+151.9, R^2=0.754(3)$ 

 $K_{\rm d}$ =82.9PC2-36.5PC4+86.2,  $R^2$ =0.506 (4)

方程(3)主成分1、2、4的标准回归系数分别为 0.294、0.782、-0.279,各系数P<0.05;方程(4)主成分 2、4的标准回归系数分别为0.670、-0.295,各系数P< 0.05。观察两方程R<sup>2</sup>可知,方程(3)优于方程(4)。将 方程(3)对Q的预测结果和实测Q值作图(图4),并 将方程(4)对  $K_a$ 的预测结果和实测  $K_a$ 值作图(图 5), 发现方程(3)可很好地预测吸附量同各主成分之间的 关系,而方程(4)在分配系数较低的情况下预测能力较 强,但在高分配系数的情形下失效。同时,方程(3)和方 程(4)的标准回归系数都表明氧化锰是促进Sb(V)吸 附的最主要因素,而 P 则较强地抑制了 Sb(V)吸附。

# 3 讨论

吸附是污染物在土壤中最基本的土壤环境过程 之一,污染物的生物有效性与污染物在土壤中的吸附 和固定密切相关。崔晓丹<sup>[15]</sup>研究了乌栅土和红壤两种 土壤中 Sb 对水稻吸收 Sb 的影响,发现 Sb 在红壤上

表 1 35 个试验土壤采集地点及主要理化性质

Table 1 Location and main physicochemical properties of 35 tested	soils
---	-------

4户旦	土壤来源及	八米		OM/	DOC/	CEC/	黏粒/	Sb 本底值/				
姍丂	深度/cm	万尖	рп	$g \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$\mathrm{cmol}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{kg}^{-1}$	%	mg∙kg <sup>-1</sup>	Ca	Р	Na	K
1	涟水(0~20)	黄潮土	5.61	21.2	13.2	12.5	14.5	0.91	33.6	0.77	12.1	12.8
2	花果山(0~20)	棕壤	4.67	23.2	18.5	7.3	5.6	0.27	0.97	0.16	21.4	17.3
3	铜山(0~20)	砂姜黑土	7.23	24.5	16.3	23.0	10.8	0.66	10.8	1.05	13.8	11.9
4	泰兴(0~20)	灰潮土	5.71	26.4	20.5	10.7	8.6	0.29	6.43	0.80	13.7	9.53
5	泰兴(80~100)	灰潮土	8.46	2.2	3.34	4.1	4.7	0.00	24.8	0.65	14.9	11.1
6	盐城(0~20)	脱盐潮土	6.15	24.8	14.7	17.6	15.9	0.35	3.46	0.74	13.9	15.7
7	铜山(0~20)	褐土	7.72	15.0	10.8	6.2	5.4	0.38	25.0	0.92	16.0	11.2
8	武进(0~20)	漂洗型水稻土	6.47	34.1	17.4	23.0	17.2	0.98	3.56	0.51	9.18	9.04
9	武进(20~40)	漂洗型水稻土	7.42	6.5	5.70	19.2	12.5	0.45	4.54	0.27	11.7	7.9
10	武进(40~60)	漂洗型水稻土	7.18	5.9	6.24	25.9	17.8	0.31	4.28	0.25	9.55	8.63
11	兴化(0~20)	沼泽土	6.59	29.8	17.9	23.9	13.1	0.49	6.19	0.97	11.1	15.7
12	兴化(60~80)	沼泽土	7.53	7.8	3.27	25.2	19.3	0.29	4.68	0.49	10.0	9.20
13	铜山(80~90)	褐土	8.39	1.7	3.33	3.9	5.9	0.42	33.2	0.77	14.9	14.1
14	花果山脚(0~20)	潮棕壤	7.34	34.3	15.6	21.4	19.6	0.64	17.1	0.78	7.50	14.8
15	张家港(0~20)	渗育型水稻土	6.40	37.2	23.0	15.1	10.0	0.48	8.11	0.93	11.8	12.2
16	吴县(0~20)	潴育型水稻土	5.27	24.0	14.0	20.5	17.4	0.63	2.99	0.35	8.97	8.22
17	南京(0~20)	黄褐土	7.30	32.9	19.2	20.7	11.7	0.99	2.83	0.35	6.14	7.48
18	宜兴(0~20)	棕红壤	5.62	17.6	10.8	14.7	23.0	1.15	1.43	0.25	4.18	9.67
19	宜兴(80~100)	棕红壤	5.09	5.1	3.17	14.6	10.7	0.67	1.19	0.16	6.93	10.8
20	宜昌(0~20)	水稻土	5.94	26.5	16.9	7.0	11.9	0.92	2.40	0.55	4.67	10.5
21	沈阳(0~20)	棕壤	7.64	5.7	22.1	15.7	47.0	0.61	4.57	0.92	11.6	16.5
22	崇左(0~20)	砖红壤	7.43	33.1	15.6	16.5	41.3	5.29	2.98	0.92	0.35	6.3
23	合肥(0~20)	水稻土	8.20	5.6	3.95	19.1	21.4	0.80	2.81	0.21	6.73	11.4
24	都江堰(0~20)	水稻土	7.03	31.7	24.5	26.1	13.6	0.35	7.63	1.09	10.5	16.9
25	泉州(0~20)	水稻土	6.14	14.3	13.9	9.2	12.6	0.12	0.08	0.35	3.96	18.0
26	鹰潭(0~20)	红壤	4.69	55.3	44.9	14.5	13.8	0.71	0.03	0.48	0.49	5.65
27	潍坊(0~20)	褐土	7.03	7.9	7.20	18.0	10.4	0.34	0.71	0.35	9.46	12.5
28	韶关(0~20)	赤红壤	5.51	18.5	16.6	16.2	22.9	0.64	0.02	1.33	0.71	6.37
29	保定(0~20)	潮土	8.69	5.7	6.89	10.9	13.1	0.37	10.5	0.52	11.7	15.9
30	湘乡(0~20)	水稻土	7.99	38.6	26.5	14.8	29.5	1.96	17.1	0.94	0.61	8.88
31	贵阳(0~20)	黄壤	7.60	81.1	13.8	9.9	48.1	2.20	5.14	1.34	0.89	9.85
32	肇庆(0~20)	砖红壤	5.33	40.0	54.8	13.4	27.1	1.24	0.04	0.30	1.22	17.0
33	长沙(0~20)	水稻土	4.62	43.6	22.4	6.9	20.0	2.16	0.45	0.68	2.18	17.3
34	宁波(0~20)	水稻土	8.09	24.6	17.9	18.4	22.2	0.18	5.50	0.61	8.40	18.3
35	乐山(0~20)	紫色土	5.52	20.5	17.6	13.0	34.3	0.47	1.93	0.34	2.73	15.2

20	16	Æ	0	
20	10	Ŧ	ð	н

	Table 2 M	Iain physico	ochemical p	roperties and	d sorption a	mount and d	istribution o	oefficients o	of Sb on 35	tested soils	
编号	土壤矿	广质元素含量	[/g∙kg <sup>-1</sup>	Fe <sub>DCB</sub> /	Al <sub>DCB</sub> /	Mn <sub>DCB</sub> /	Feox/	Al <sub>ox</sub> /	Mnox/	吸附量 Q/	分配系数
5冊 5	Fe	Al	Mn	g•kg <sup>-1</sup>	g•kg <sup>-1</sup>	g•kg <sup>-1</sup>	g•kg <sup>-1</sup>	g•kg <sup>-1</sup>	g∙kg⁻¹	mg∙kg <sup>-1</sup>	$K_{ m d}/ m L\cdot kg^{-1}$
1	24.1	47.0	0.46	5.68	0.90	0.19	1.55	0.57	0.12	139±8.02	39±3.97
2	12.4	38.6	0.17	3.27	1.13	0.07	0.73	0.73	0.05	51±1.56	9±0.34
3	26.0	43.1	0.56	6.75	1.70	0.39	2.05	0.98	0.32	153±7.43	46±4.30
4	20.8	41.1	0.27	5.44	1.10	0.06	2.98	0.71	0.04	55±2.10	$10 \pm 0.48$
5	19.1	35.0	0.38	4.55	0.53	0.21	0.26	0.23	0.16	134±1.05	35±0.49
6	24.9	40.0	0.39	7.06	1.53	0.23	3.13	0.90	0.17	171±2.37	57±1.71
7	17.5	40.4	0.31	3.65	0.52	0.05	1.42	0.33	0.02	58±0.53	11±0.12
8	29.1	48.5	0.44	11.7	2.07	0.30	4.45	1.19	0.19	217±1.86	106±2.82
9	23.9	47.0	0.49	8.62	1.51	0.47	1.52	0.83	0.39	266±4.12	248±22.90
10	29.2	51.0	0.75	10.0	2.83	0.70	1.10	1.34	0.54	278±1.45	332±13.24
11	28.5	58.8	0.45	7.60	1.57	0.27	3.38	0.99	0.20	170±4.57	57±3.24
12	34.5	51.8	0.59	11.6	1.68	0.40	1.94	0.91	0.26	293±1.52	550±34.29
13	18.1	49.5	0.35	3.26	0.35	0.08	0.57	0.20	0.05	75±0.46	15±0.12
14	24.4	42.7	0.61	7.98	1.61	0.50	2.83	0.96	0.37	188±0.90	72±0.83
15	24.2	39.2	0.40	6.99	1.34	0.20	2.68	0.83	0.13	111±8.67	27±3.20
16	24.1	52.0	0.32	9.80	1.85	0.23	4.10	1.07	0.17	201±3.80	84±4.30
17	16.6	30.6	0.25	9.43	2.03	0.23	3.83	1.20	0.15	183±2.06	67±1.75
18	28.3	47.8	0.41	14.2	3.39	0.32	2.42	1.58	0.18	211±4.56	97±6.19
19	28.0	50.7	0.73	12.9	2.66	0.61	3.98	1.46	0.35	287±0.64	446±9.89
20	23.4	28.5	0.27	9.73	1.62	0.15	5.55	1.00	0.11	178±3.41	63±2.71
21	30.6	46.7	0.54	8.03	1.99	0.30	2.88	1.28	0.23	140±5.22	39±2.60
22	44.5	40.7	0.29	18.1	2.86	0.14	2.35	0.78	0.08	141±1.26	40±0.63
23	31.1	26.6	0.55	13.2	2.39	0.41	1.86	1.13	0.29	252±1.90	186±6.64
24	31.4	43.4	0.38	7.39	1.58	0.13	1.94	0.93	0.07	61±11.22	12±2.68
25	25.6	0.59	0.35	10.8	2.01	0.24	3.48	1.18	0.17	87±5.30	19±1.56
26	12.2	0.35	0.05	5.52	2.07	0.02	2.04	1.26	0.01	74±4.91	15±1.30
27	22.1	1.37	0.41	5.28	1.22	0.21	1.18	0.76	0.17	128±1.20	33±0.52
28	13.4	0.64	0.04	8.99	1.83	0.03	2.29	0.95	0.02	25±2.62	4±0.48
29	22.8	13.7	0.44	4.90	0.69	0.17	1.39	0.44	0.12	108±0.84	26±0.30
30	25.3	35.5	0.37	16.4	2.70	0.27	3.65	1.17	0.15	129±5.41	34±2.38
31	56.6	51.9	0.30	20.0	6.17	0.19	2.88	2.85	0.12	153±8.90	46±5.12
32	18.9	0.45	0.08	9.50	1.34	0.02	3.45	0.69	0.01	110±1.11	26±0.40
33	41.9	32.4	0.43	27.5	2.31	0.29	8.93	0.93	0.18	190±5.60	73±5.33
34	30.0	42.3	0.53	10.7	1.71	0.31	2.95	0.92	0.22	126±4.23	32±1.80
35	31.9	30.6	0.54	12.1	1.65	0.38	5.88	0.99	0.29	174±1.19	59±0.89

表 2 35 个供试土壤主要理化性质及 Sb 吸附量和分配系数

注:吸附反应土液比1:50,Sb初始浓度53 µmol·L<sup>-1</sup>,支持电解质是10 mmol·L<sup>-1</sup> KCl 以及10 mmol·L<sup>-1</sup> MES,平衡液 pH 控制在5.5。

Note: Soil to liquid ratio in absorption experiment was 1:50. Initial concentration of Sb was 53  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>. Electrolyte was 10 mmol·L<sup>-1</sup> KCl and 10 mmol·L<sup>-1</sup> MES with equilibrium solution pH at 5.5.

的生物有效性要低于乌栅土,主要是由于红壤较乌栅 土有较高的铁锰氧化物含量,进入土壤中的Sb(V)大 量吸附在铁锰氧化物上。土壤性质显著影响Sb(V) 在土壤中的吸附行为,为了进一步量化土壤性质对Sb 的固定能力,本文研究了Sb(V)在35种不同性质土 壤上的吸附行为,通过对 Sb(V)吸附量、固液分配系数以及土壤理化性质间的相关性分析可发现:尽管 K<sub>d</sub>值是由 K<sub>d</sub>=Q/C<sub>e</sub>方程计算得来,和吸附量之间的关系甚为密切,但 K<sub>d</sub>和 Q 这两者和土壤各性质之间的关系却有着较大差别,Q 和土壤性质的相关性更为显

农业环境科学学报 第 35 卷第 8 期

	太 $5$ 分配系数( $\Lambda_d$ )、吸附重( $Q$ )与工件基本性质的相关性分析																	
Table 3 Correlation coefficients of $K_d$ and $Q$ related to physicochemical properties of soils																		
	$\mathbf{F}\mathbf{e}_{tot}$	$\mathrm{Al}_{\mathrm{tot}}$	$Mn_{\text{tot}}$	$Fe_{\text{DCB}}$	$\mathrm{Al}_{\mathrm{DCB}}$	$Mn_{\text{DCB}}$	$Fe_{\scriptscriptstyle ox}$	$\mathrm{Al}_{\mathrm{ox}}$	$Mn_{\rm ox}$	OM	DOC	Ca	Р	Na	K	$_{\rm pH}$	CEC	黏粒含量
$R^2$ for	$K_{\rm d}  0.252$	0.365*	0.600**	0.225	0.206	0.708**	-0.018	0.217	0.642**	-0.366*	-0.430**	-0.179	-0.399*	0.028	-0.233	0.055	0.412*	-0.050
$R^2$ for	Q 0.446**	0.488**	0.716**	0.424**	0.361*	0.849**	0.215	0.363*	0.804**	-0.269	-0.464**	-0.188	-0.420*	-0.053	-0.155	0.112	0.476**	0.077

注:\* 表示在 0.05 水平上显著相关,\*\* 表示在 0.01 水平上显著相关。

Note: \*indicates significant correlation at 0.05 level, \*\* indicates significant correlation at 0.01 level.



Mn<sub>DCB</sub> 含量之间的关系

Figure 2 Correlation between adsorption quantity(Q) of Sb(V) on 35 tested soils and content of Mn<sub>ICB</sub> in soils



著,且与 K<sub>a</sub>相比,Q 作为因变量可更贴切地描述吸附 能力同主成分之间的关系。

Sb(V)吸附量和土壤中各形态的 Fe、Al、Mn 都 有较好的相关性。土壤中的水合金属氧化物具有众 多的表面羟基,可以同 Sb(V)发生配体交换而将其 吸附固定在表面。目前研究者们普遍认为土壤中的 Sb 主要和 Fe 氧化物相结合<sup>[16]</sup>。Guo 等<sup>[17-18]</sup>通过 EXAFS 研究发现,Sb 在氧化铁表面形成双齿单核共边络合 结构,这种结构同锑铁矿相似。与 Sb(V)在氧化铁表 面的吸附行为类似,Sb(V)也以内圈吸附的方式结合 在氧化锰表面,并与磷酸根发生强烈的竞争吸附<sup>[19]</sup>。



Figure 4 Correlation between measured and predicted adsorption quantity Q of Sb( V ) on 35 tested soils



Figure 5 Correlation between measured and predicted  $K_d$  of  ${
m Sb}(\ {
m V}\ )$  on 35 tested soils.

然而表 3 却显示,无论是 Q 还是 K<sub>d</sub>,它们同各形态 Mn 的相关性要明显强于各形态 Fe,对土壤中各主成 分同吸附量之间进行多元线性回归也同样说明了这 一点。35 种土壤中武进土(40~60 cm)各形态氧化锰 含量最高,而它的吸附量在 35 种土壤中位居第二 (278 mg·kg<sup>-1</sup>);鹰潭土(0~20 cm)和韶关土(0~20 cm) 各形态氧化锰含量最低,而它们的吸附量相对于其他 土壤而言也非常低。

K<sub>d</sub>和 OM 在 0.05 水平上呈显著负相关,说明 OM

在一定程度上阻碍了土壤对 Sb(V)的吸附。而 DOC 同吸附能力之间关系更为显著,与K<sub>d</sub>和Q在0.01水 平上均呈极显著负相关,表明溶解性有机质的存在显 著抑制了 Sb(V)的吸附。有机质在土壤吸附 Sb(V)过程中扮演的角色较为复杂。一方面,有机质本身可 以和 Sb( V)结合<sup>[2]</sup>。Hoffmenn 等<sup>[20]</sup>的研究表明,和天 然有机质(NOM)的结合机理有以下几种:(1)As 和有 机硫相结合;(2)和 NOM 的羟基以及酚羟基发生配位 体交换;(3)以铁为桥,形成 As-Fe-NOM 三元络合结 构。当有机质呈颗粒状态时,可认为对 As 迁移起抑制 作用,而当有机质为胶体态时,则对 As 迁移起促进作 用。由于 As、Sb 性质的相似性,有机质和 Sb(V)的 结合方式也可见一斑。另一方面,有机质又可以和土 壤中氧化物表面相结合<sup>[21-22]</sup>,与Sb(V)竞争反应位 点,抑制 Sb(V)在土壤上的吸附。在本研究中发现, DOC 同 Sb(V)吸附量呈相反趋势变化,可能是由于 DOC 和 Sb(V)结合, 而使 Sb(V)滞留在溶液中。总 有机质对 Sb(V)在土壤上吸附的抑制作用却没那么 明显,可能是由于颗粒态的有机质固定了Sb(V),在 一定程度上抵消了溶解性有机质的贡献。与此同时, 颗粒态有机质又会和 Sb(V)竞争土壤表面的吸附 位点,促进 Sb(V)的释放,因此有机质的存在对Sb (V)吸附的影响是相当复杂的。

K<sub>d</sub>和Q都与磷含量呈显著负相关,方程(3)和(4) 也说明当 P 含量增加时吸附量减小。已有研究表明,  $PO_4^3$ 可以将 Sb(V)从水合金属氧化物以及黏土矿物 表面解吸下来<sup>[19,23]</sup>。这是因为 PO<sub>4</sub><sup>4</sup>与 Sb(V)都可以和 矿物表面的羟基发生配体交换反应,当两者同时存在 时,在矿物表面产生竞争吸附。本研究未发现 Ca 和土壤 吸附能力有相关性。这和本试验所选用的 Sb(V)的 浓度较低有关。Ca[Sb(OH)<sub>6</sub>2的 lgKsp 值为-10.6,当 土壤中 Sb(V)浓度较高时,所产生的 Ca-Sb 沉淀可 降低 Sb 在溶液中的浓度<sup>[16]</sup>。令人意外的是,CEC 和 Sb(V)吸附能力呈显著正相关。通常来说,CEC 越大, 土壤表面负电荷越多,对 Sb(V)的排斥力理应增强, 然而在本试验中却产生了促进现象。樊建新等四对土 壤性质和吸附能力之间进行多元线性回归时发现,当 引入 CEC 作为自变量时  $R^2$  变大。有学者对 As( V )、 P 在土壤及土壤微团聚体上的吸附行为进行研究,也 发现了 As(V)、P吸附量同 CEC 呈正相关的规律<sup>[25]</sup>。 这种现象说明 Sb(V)在土壤表面的吸附不是由静电 吸附主导,而是由专性吸附所控制。已有诸多研究表 明,Sb(V)在矿物表面的吸附随着 pH 的升高而呈降 低趋势。这是因为 Sb(V)通常以 Sb(OH)。这种阴离 子形式存在,当 pH 升高时,矿物表面负电荷增多,对 Sb(V)的排斥能力增强<sup>[7,26]</sup>。然而本试验所有土壤的 吸附都是在pH5.5 条件下进行的,因此土壤原本的 pH 并不会对 Sb(V)吸附产生明显影响。虽然黏粒组 分越多,土壤比表面积越大,对 Sb(V)的吸附能力越 强,但是从表3 中我们可以看出,黏粒和 Sb(V)吸附 量之间没有明显的相关性。

## 4 结论

Sb(V)在土壤上的吸附能力与土壤理化性质密 切相关。与分配系数相比,吸附量可以更好地揭示 吸附能力与土壤理化性质之间的关系。吸附量与 全磷含量和溶解性有机碳含量呈负相关,与水合 金属氧化物含量、阳离子交换量呈正相关。土壤富 铁铝化程度、氧化锰、全磷三因子控制 Sb 在土壤中 的吸附。氧化锰是促进吸附 Sb(V)的最主要因子, 且 Mn<sub>DCB</sub> 贡献最为突出。

#### 参考文献:

- [1] Wilson S C, Lockwood P V, Ashley P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1169–1181.
- [2] Ceriotti G, Amarasiriwardena D. A study of antimony complexed to soilderived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway[J]. *Microchemical Journal*, 2009, 91(1):85–93.
- [3] Seiler H, A Sigel, Sigel H. Handbook on metals in clinical and analytical chemistry[M]. CRC Press. 1994.
- [4] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence[J]. *Earth–Science Reviews*, 2002, 57(1):125–176.
- [5] Peng J T, Hu R Z, Burnard P G. Samarium-neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): The potential of calcite as a geochronometer[J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(1):129–135.
- [6] Qi C, Liu G, Chou C L, et al. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals[J]. Science of the Total Environment, 2008, 389(2):225– 234.
- [7] Diao L P, Han R S, Pang L, et al. Application of irregular soil geochemistry survey side of gully to prospect in the Puqing antimony–gold exploration area deposit, Guizhou, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica A cta*, 2010, 74(12):A230.
- [8] Johnson C A, Moench H, Wersin P, et al. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1):248–254.
- [9] Manaka M. Amount of amorphous materials in relationship to arsenic, antimony, and bismuth concentrations in a brown forest soil[J]. Geoderma, 2006, 135(1):75-86.

#### 农业环境科学学报 第 35 卷第 8 期

- [10] Rakshit S, Sarkar D, Punamiya P, et al. Antimony sorption at gibbsite– water interface[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(4):480–483.
- [11]Steely S, Amarasiriwardena D, Xing B. An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2):590–598.
- [12] Xi J, He M, Lin C. Adsorption of antimony( III) and antimony( V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1):85–91.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学出版社, 2000.

LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agriculture Scientech Press, 2000.

- [14] Fan J X, Wang Y J, Cui X D, et al. Sorption isotherms and kinetics of Sb(V) on several Chinese soils with different physicochemical properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(2):344–353.
- [15] 崔晓丹. 不同水分管理对土壤锑、砷有效性及水稻吸收土壤锑的 影响研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2015. CUI Xiao-dan. Effects of different water managements on the availability of soil Sb/As and the uptake of soil Sb by rice[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [16] Oorts K, Smolders E, Degryse F, et al. Solubility and toxicity of antimony trioxide(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12):4378–4383.
- [17] Guo X, Wu Z, He M, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure[J]. *Journal of Haz*ardous Materials, 2014, 276:339–345.
- [18] Scheinost A C, Rossberg A, Vantelon D, et al. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica A cta*, 2006, 70(13): 3299–3312.

- [19] Wang X, He M, Lin C, et al. Antimony(III) oxidation and antimony (V) adsorption reactions on synthetic manganite[J]. Chemie der Erde-GeoChemistry, 2012, 72:41–47.
- [20] Hoffmann M. Mechanisms of arsenite binding to natural organic matter [D]. Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, 2014.
- [21] Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(2):219–229.
- [22] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science* & *Technology*, 2002, 35(13):2889–2896.
- [23] Biver M, Krachler M, Shotyk W. The desorption of antimony( V ) from sediments, hydrous oxides, and clay minerals by carbonate, phosphate, sulfate, nitrate, and chloride[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, 40(4):1143–1152.
- [24] 樊建新. 土壤中铁氧化物形态对 As、Sb 固定与转化的影响机制研 究[D]. 北京:中国科学院大学, 2013.

FAN Jian-xin. Effect of iron oxides morphological change on As/Sb sorption and transformation in soils[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.

[25] 江承香,夏建国,贺文林,等. 老冲积黄壤微团聚体对 As(V)与 P 竞争吸附-解吸特性[J]. 水土保持学报, 2015, 29(5):212-219. JIANG Cheng-xiang, XIA Jian-guo, HE Wen-lin, et al. Competitive adsorption and desorption characteristics of micro-aggregates to arsenic and phosphorus in old alluvial yellow soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(5):212-219.

[26] Miao Y, Han F, Pan B, et al. Antimony(V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(2):307–314.