

河口湿地土壤砷吸附—解吸特性的研究

李月瑶¹, 梁成华¹, 王延松², 陈亚东¹

(1. 沈阳农业大学 辽宁 沈阳 110161; 2. 辽宁省环境科学研究院 辽宁 沈阳 110031)

摘 要: 该试验研究了湿地土壤砷的吸附—解吸特性。结果表明: 3 个湿地土样对砷的吸附均随平衡液中砷浓度的增加而增大, 且均可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述, 相关系数均大于 0.9, 达极显著水平。用 Freundlich 求得的湿地土壤对砷的吸附作用力强度以及由 Langmuir 方程最大缓冲容量以及最大吸附量的大小顺序为土样 2> 土样 3> 土样 1。湿地土壤对砷的解吸量随其吸附量的增加而增加。

关键词: 湿地; 土壤; 砷; 吸附—解吸

中图分类号: S 158.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001—0009(2010)13—0035—03

河口湿地是湿地的重要组成部分, 主要由于河流携带的巨量泥沙在河口地区不断淤积而成, 是河流生态系统、海洋生态系统以及陆地生态系统之间的生态交错区域。河口湿地在涵养水源、休闲旅游、气候调节等诸多方面具有特殊的功能和作用^[1]。近年来, 随着河流污染问题的突出, 河口湿地的重金属污染问题成为湿地土壤环境研究热点之一。砷是五毒元素之一, 具有极强的毒性、分布广泛性, 它所带来的各种环境问题和对人类健康的危害受到人们的广泛关注^[2,3]。土壤中供给态砷能够进入生态系统并造成污染, 而被土壤吸附的砷也会因为复杂的物理化学作用发生解吸而释放到土壤溶液中变成活性更强的水溶性砷, 引起环境污染^[4]。该试验以辽河口湿地土壤为研究对象, 就土壤对 As 的吸附—解吸行为进行研究, 以期为进一步研究砷在湿地土壤中的迁移规律, 并为辽河口湿地的保护和建设提供基础材料和决策依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤土样采自辽河口湿地的滨海滩涂区(1)、普通芦苇区(2)、沿河岸芦苇区(3)。土样采集后, 经风干、去杂、磨细过 20 目筛, 试验均做 2 个重复。其基本理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤基本理化性质						
土样 编号	pH	有机质 /g · kg ⁻¹	全砷 /mg · kg ⁻¹	全铁 /g · kg ⁻¹	全锰 /g · kg ⁻¹	粘粒 (<0.002 mm) /%
1	8.54	7.65	9.79	8.35	0.51	35.06
2	7.93	29.83	16.99	11.47	0.64	58.31
3	8.40	10.93	10.93	9.65	0.57	50.95

1.2 As 在湿地土壤中的等温吸附—解吸试验方法

以 0.01 mol/L 的 NaCl 作为支持电解质, 初始 As 浓度分别为 10.84、28.85、53.23、135.50、191.60、259.50、544.00、782.60 mg/L。主要操作步骤如下: 称取 1.0000 ± 0.0005 g 土样若干份于 50 mL 塑料离心管中, 按土液比为 1 : 20 分别加入含各系列 As 浓度 (NaH₂AsO₄ · 7H₂O 形态加入) 的 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液, 在空气浴恒温摇床中震荡 24 h (25 ± 1) °C, 离心 (25 °C, 4 000 r/min, 10 min) 取上清液用原子荧光分光光度计法测定 As 的含量。吸附反应后的土样用于解吸试验, 解吸液为 20 mL 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液, 解吸振荡 24 h 后取出离心 20 min, 过滤后对砷浓度进行测定, 测定方法同吸附试验。解吸试验中不能被完全倾倒的上清液所带来的试验误差, 靠差减法来进行消除, 并假设该残留液中砷的浓度与上清液中砷的浓度一致, 计算砷的解吸量。

2 结果与分析

2.1 砷在湿地土壤中等温吸附方程的拟合及其参数

土壤对重金属的吸附规律可用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合^[5,6]。表 2 表明, 3 个土样对 As 吸附均可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述, 相关系数均大于 0.9。其中土样 1、3 以 Freundlich 方程拟合最佳, 而土样 2 以 Langmuir 方程拟合最佳。

通过 Langmuir 方程可求得土样 1、2、3 对 As 的最大吸附量分别为 294.12、400.00、303.03 mg/kg。各个土样的最大吸附量大小与土壤中的有机质含量、铁锰含

第一作者简介: 李月瑶(1984), 女, 辽宁阜新人, 在读硕士, 研究方向为污染土壤修复与治理。E-mail: liyueyao2007@163.com。
通讯作者: 梁成华(1958), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为土壤环境生态。E-mail: liang110161@163.com。
基金项目: 辽宁省教育厅科技基金资助项目(2008ZX07208-009)。
收稿日期: 2010—03—26

量以及粘粒含量的多少顺序一致,故土壤的最大吸附量可能与土壤中的有机质、无定形铁、铝、锰氧化物和粘粒含量有关。Saada A^[7] 等认为有机质(特别是腐殖质)本身存在大量的活性基团,可以为砷的吸附提供吸附点位进而促进砷的吸附。Wanchope^[8] 的研究表明,砷酸盐、甲基砷酸二钠、二甲砷酸钠在冲积土上的吸附量与粘粒含量及铁氧化物显著相关。土壤中无定形铁、铝、锰氧化物越多,其吸附砷的能力越强,一方面能与砷形成难溶性沉淀物,另一方面能大量专性吸附砷,故增加土壤吸持砷的能力最强。谢正苗^[9] 的土壤对 As 吸持研究表明,合成氧化铝>合成氧化铁> σ -MnO₂>CaCO₃>蒙脱石>高岭石>蛭石>青紫泥。Krauskopf^[10] 指出,无机胶体吸附金属的能力以二氧化锰胶体为首,氧化铁次之 Langmuir 方程中 K 与 X_m 的乘积($MBC=X_m \cdot K$)可以反映土壤对 As 最大缓冲容量,土样 1、2、3 对 As 的缓冲容量(MBC)分别是 25.45、238.10、38.91 mg/kg。

诸多研究表明, Freundlich 方程中的 a 值可以用来衡量土壤对重金属离子吸附作用力的大小, a 值越大,表示土壤对重金属离子的吸附作用力越强^[11]。故如表 2 所示, 3 个土样对 As 的吸附作用力为土样 2>土样 3>土样 1。

表 2 湿地土壤吸附 As 的等温线方程拟合参数

采样点	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	X_m	K_1	r	K_2	a	r
1	294.12	0.087	0.950	24.70	1.46	0.981
2	400.00	0.595	0.996	103.89	1.79	0.962
3	303.03	0.111	0.963	34.91	1.63	0.996

2.2 湿地土中砷的等温吸附曲线

土壤 As 吸附等温线可以直观地反映土壤对 As 的吸附特性。图 1 为辽河口湿地 3 个典型区域土壤 As 吸附等温线。由图 1 可见,土壤对 As 的吸附随平衡液 As 浓度的增加而增加,在平衡液 As 浓度较低时,曲线迅速上升,随着平衡液 As 浓度的增大,曲线开始平缓延伸,3 个区域的土样 1、2、3 吸附 As 的等温线的平台区不太明显,分别当平衡液 As 浓度大于 18、11 和 21 mg/L 时,等温线趋于平缓,但是均有上升趋势。

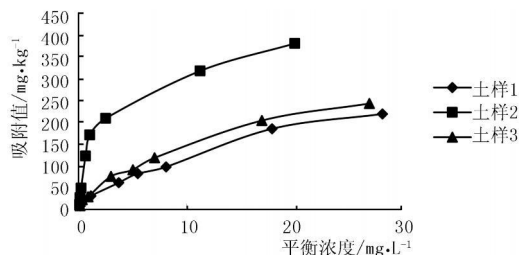


图 1 等温吸附曲线

这说明土壤在吸附中不只存在一个平衡过程,由于吸附形式不同,结合能大小也不相同,当吸附达到一定程度时,随着砷浓度的增加,前一个平衡被打破,新的平衡被建立,因而曲线表现出土壤吸附砷量经过一段迅速增加后增加缓慢的现象,随后对砷的吸附强度逐渐减弱,趋于饱和。这种表象与吸附能级划分的理论是相符的^[12]。

2.3 湿地土壤砷的等温解吸曲线

研究吸附于土壤上的砷的解吸具有重要的生态意义,因为解吸量的多少,标志着在一定条件下对地下水、土壤溶液以及作物吸收的潜在影响。从图 2 可知,土壤吸附态砷的解吸量随砷吸附量的增加而增加,两者之间呈显著或极显著的线性正相关,土样 1、2、3 对解吸量和吸附量之间的相关系数分别为 0.999^{**}、0.915^{**} 和 0.999^{**}。在添加低浓度砷时,吸附态砷几乎未发生解吸,但当砷的添加浓度增加到一定值时,砷的解吸量急剧增加。这种现象可能是低添加浓度时,土壤中砷的吸附以专性吸附为主,专性吸附一般都是由于土壤胶体(主要是铁铝锰氧化物)表面的配位基与阴离子交换,交换的结果使阴离子被强烈地吸附在金属离子的配位位置上,并且较难解吸^[13],故此时的吸附态砷不易被中性电解质溶液所解吸下来;但是随着土壤对砷的吸附量的增加,砷的专性吸附位逐渐饱和,非专性吸附量逐渐增加,由于非专性吸附态砷易于发生解吸,从而使土壤砷的解吸量显著增加。

结果还发现,被土壤吸附的 As 并不是全部被解吸,而是保留部分外源 As,这部分不能解吸的 As 可以代表土壤对 As 的固定能力,当 As 的解吸量为零时,通过解吸量与吸附量的线性方程,可计算出土样 1、2、3 的固定量分别为 4.24、4.56、48.63 mg/kg。这与前面所说的土壤对 As 的吸附作用力、最大吸附量、最大缓冲量的顺序是一致的。

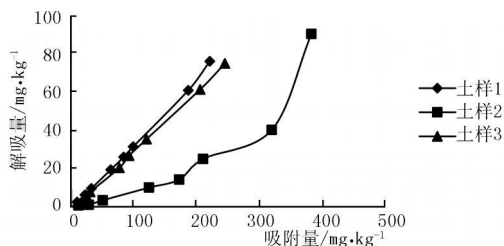


图 2 湿地土砷的等温解吸曲线

3 结论

砷在 3 个土样中的吸附特性相似,等温曲线变化趋势相同,等温吸附均可用 Langmuir 和 Freundlich 方程描述。土壤吸附砷的解吸量与相应的吸附量呈显著的指数相关,其相关系数在 0.9160 ~ 0.9995 之间,达到极显著水平。随着土壤对砷吸附量的增加,土壤砷的解吸

量呈指数性增长。土壤对砷的固定量与土壤的最大吸附量、最大缓冲量以及土壤的吸附作用力的大小顺序是一致的为土样 2> 土样 3> 土样 1。

参考文献

[1] 陈颖. 河口湿地沉积物重金属形态及影响因子研究[D]. 南京: 河海大学, 2008.
[2] Yamanaka K, Kato K, Arai Y. Oral administration of dimethylarsinic acid, a main metabolite of inorganic arsenic, in mice promotes skin tumorigenesis initiated by dimethylbenz(a)anthracene with or without ultraviolet B as a promoter[J]. Biol pharm Bull, 2001, 24(5): 510-514.
[3] Morikawa T, Wartibuchi H, Morimara K, et al. Promotion of skin carcinogenesis by dimethylarsinic acid in keratin(kb)/ ODC transgenic mice [J]. Jpn J cancer Res 2000 9(6): 579-681.
[4] 小山雄生. 砷在土壤、作物中的动态地理环境污染与保护文集(第 6 集)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1997.
[5] Huang Q Y, Wu J M, Chen W L, et al. Adsorption of cadmium by soil colloids and mineral in presence of rhizobia[J]. Pedosphere 2000, 10(4): 299-307.

[6] 于颖, 周启星, 王新, 等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究[J]. 应用生态学报, 2003, 14(5): 761-765.
[7] Saada A, Breeze D, Crouzet G et al. Adsorption of arsenate(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups[J]. Chemosphere, 2003 51: 757-763
[8] Wandhope R D. Fixation of arsenical herbicides, phosphate and arsenate in alluvial soils[J]. J Environ Quality, 1985 4(3): 355-358.
[9] 谢正苗. 土壤中砷的吸附和转化及其与水稻生长的关系[D]. 杭州: 浙江农业大学, 1987.
[10] Koretsky C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective[J]. Hydrology, 2000(230): 127-171.
[11] Recep G, Bilal A, Mehmet H A. Copper adsorption from aqueous solution by herbaceous peat [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 4(11): 68-73.
[12] 邹强, 刘芳, 杨剑虹. 三峡库区消落区紫色土砷吸附-解吸特征研究[J]. 广西农业科学 2009 40(3): 266-270.
[13] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.

Study on the As Adsorption-desorption Characteristics of Wetland Soils

LI Yue-yao¹, LIANG Cheng-hua¹, WANG Yan-song², CHEN Ya-dong¹

(1. Collage of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110161; 2. Liaoning Academy of Environmental Science, Shenyang, Liaoning 110031)

Abstract: This paper dealt with As adsorption/desorption characteristics of the Liao River Wetland soils. As amounts adsorption by soils increased with the initial concentrations of As added. The isothermal adsorption of As by the three soil samples fitted very with both Langmuir equation and Freundlich equation were the coefficients were all> 0.9. The soil maximum adsorbed As, soil maximum buffering capacity from Langmuir equation and the intensity of soil As adsorption shown in Freundlich equation was in the order of soil sample 2> 3> 1. It was also observed that both desorption amount and desorption ratio of As increased with the As amount adsorbed.

Key words: wetland; soil; As; adsorption and desorption

无公害农产品认证与绿色食品、有机食品认证的特点

- 1 质量标准不同 无公害农产品是解决食用农产品消费的基本安全问题, 其质量标准较宽; 绿色食品质量标准较高, 大体相当于现在欧洲市场上中等消费水平, 比无公害农产品高 5~10 倍; 有机食品强调不使用或很少使用化学合成品, 相当于我们的生态食品或纯天然食品, 其实际达到的卫生安全标准更高一些。
- 2 消费对象不同 无公害农产品满足的是大众消费; 绿色食品主要供给少数高收入群体和部分出口; 有机食品主要是为了出口。
- 3 推动方式不同 无公害农产品认证由政府推动, 并在适当时候推行强制性认证; 绿色食品以市场运作为主, 政府推动为辅; 有机食品认证是一种完全市场化的运作方式, 与国际通行做法接轨。
- 4 认证方式不同 无公害农产品采用产地认定与产

- 品认证相结合和检测为主、检查为辅的方式认证; 绿色食品采取质量认证和证明商标管理相结合的方式认证; 有机食品则以检查认证为主, 依靠检查员现场检查 and 辅导来进行认证。
- 5 收费标准不同 无公害农产品认证是一项公益性事业, 认定认证本身包括材料审核、现场检查、专家评审、证书制作、媒体公告及抽查抽检等均不收费, 仅在申请人委托相关质检机构进行环境检测和产品检验时由质检机构收取一定的检测费, 在购买无公害农产品使用标志时收取成本费; 而绿色食品其认证、环境测评和产品质检、标志使用、公告等都要按一定标准收费, 费用较高; 有机食品, 国外认证机构一般要求有 3 年的辅导期, 费用很高。