

湖南省 5 种潜育水稻土对砷的吸附特征

石敏 周伟军 王翠红* 卜思怡 施强¹

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南长沙 410128)

【摘要】: 采用振荡平衡法, 通过等温吸附试验, 研究了湖南 5 种潜育水稻土(黄泥田、河沙泥、麻沙泥、紫泥田和红黄泥)水耕表层(A, 0~25cm)和水耕氧化还原层(B, >25~50cm)土壤对砷的吸附特性及其影响因素。结果表明:Langmuir、Freundlich 及 Temkin 方程均能很好地拟合供试土壤对砷的等温吸附数据;比较 Langmuir 方程拟合得出的土壤对砷的最大吸附量(X_m)的平均值及其变异系数,B 层土壤的 X_m 和对砷的最大缓冲容量(MBC)分别是 A 层土壤的 1.2 倍和 6.3 倍,B 层的变异系数大于 A 层的;黄泥田对砷的吸附和缓冲能力最强,麻沙泥和红黄泥的较弱;在土壤 pH4.97~6.68 时, X_m 与土壤全铁、游离氧化铁含量呈极显著正相关,MBC 则与土壤有机质含量呈显著负相关;土壤对砷吸附的 86% 的变异可以用全铁含量解释。5 种母质潜育水稻土对砷的吸附和缓冲能力有较大差异,土壤全铁和有机质含量分别是影响土壤对砷的最大吸附量和最大缓冲容量的主要土壤因子。

【关键词】: 潜育型水稻土 剖面土壤 砷 等温吸附 吸附量 缓冲容量 湖南

【中图分类号】: X131.3 **【文献标志码】:** A **【文章编号】:** 1007-1032(2019)03-0288-05

国内外研究^[1,2,3]普遍认为,砷在土壤作物系统中的迁移转化、生物有效性等与土壤对砷的吸附、解吸特性密切相关。土壤对砷的吸附、解吸因土壤母质和土壤类型而异,影响土壤对砷吸附、解吸的主要土壤因素有 pH 和铁铝氧化物、有机质、黏粒含量等,一般认为全铁和游离氧化铁含量与土壤对砷的吸附量呈显著正相关,而 pH、有机质、黏粒含量等的影响各不相同^[4,5,6,7]。以往的研究多为不同类型或不同酸碱性的耕层土壤研究,剖面中其他层次土壤有李士杏等^[8]对中国南方几种典型母质发育的 3 种铁铝土(红壤、砖红壤、赤红壤)B 层土壤的研究,而系统研究不同母质水稻土剖面土壤(A、B 层)的尚少。湖南稻作区砷污染问题较为突出。湖南境内母岩母质丰富,水稻土的成土母质有 7 大类之多^[9],其中属于高产田的潜育水稻土由于长期受耕作培肥和周期性灌溉排水影响,土体内氧化还原作用强烈,土壤剖面明显分化,剖面上、下土壤铁铝氧化物、有机质、黏粒含量等明显不同^[9,10]。为此,本研究中,以湖南 5 种不同母质发育的潜育水稻土水耕表层及水耕氧化还原层土壤为供试材料,通过对砷的等温吸附试验,探讨不同母质潜育水稻土剖面土壤对不同浓度外源砷(As^{5+})的吸附特性及其影响因素,旨在为研究水稻土砷的有效性、环境容量和砷污染土壤修复等提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试剖面土样选自湖南省土系调查及土系志编制课题组于 2015—2017 年在长株潭、岳阳等地,按系统分类法采集的不同母质潜育水稻土剖面土样。综合土壤理化性质差异,筛选出 5 种母质水稻土水耕层土样(A 层,深度 0~25cm)5 份和对应母质水耕氧化还原层土样(B 层,深度>25~50cm)5 份,5 种类型水稻土分别是麻沙泥(花岗岩风化物母质, M),黄泥田(板页岩风化物母质, Y),

¹基金项目: 国家财政部和农业部专项(农办财函(2016)6 号)

作者简介: 石敏(1994—),女,湖南娄底人,硕士研究生,主要从事土壤化学与生态环境研究, 2623607410@qq.com; *通信作者,王翠红,教授,主要从事土壤环境化学与污染土壤治理研究, cuihongwang515@sina.com

河沙泥(河流冲积物母质, H), 紫泥田(紫红色页岩风化物母质, Z) 和红黄泥(第四纪红土母质, R)。

1.2 等温吸附试验

称取 9 份过孔径 0.149mm 筛的供试土样各 1.000g, 分别置于 100mL 聚乙烯离心管中, 加入 pH5.0 的 As^{5+} 质量浓度分别为 0.0、3.0、6.0、12.0、24.0、48.0、96.0、143.0、166.0mg/L 的砷酸钠 ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配制) 溶液 20mL, 于 25℃、240r/min 转速下振荡 24h, 立即离心过滤, 滤液经稀释后用双通道原子荧光计 (AFS920) 测定溶液中的砷含量。经计算后得到平衡液中砷 (As^{5+}) 质量浓度及每克土样对砷的吸附量。

$$X=(C_0-C)V/m。$$

其中: X 为土壤对砷的吸附量 (mg/kg); C_0 为初始添加砷质量浓度 (mg/L); C 为平衡液砷质量浓度 (mg/L); V 为添加溶液体积 (L); m 为土壤质量 (kg)。

1.3 项目测定与方法

采用酸消解-氢化物发生原子荧光法 (GB/T22105.22008) 测定土壤全砷; 参照文献^[11]测定土壤容重、pH、阳离子交换量 (CEC)、颗粒组成和有机质、全铝、全铁、游离氧化铁、活性氧化铁含量。

1.4 数据分析

使用 OriginPro2016 和 SPSS24.0 进行试验数据的非线性拟合与相关性分析。采用 Langmuir、Freundlich 与 Temkin3 个等温吸附方程拟合土壤对砷的等温吸附曲线^[8], 并用拟合度最好的方程得出的土壤对砷的最大吸附量与土壤理化性状之间进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同母质水稻土对砷的等温吸附曲线

5 种母质水稻土 A、B 层土壤对 As^{5+} 的等温吸附曲线如图 1 所示。土壤对砷的等温吸附曲线均为非线性; 在较低质量浓度砷处理下, 各土壤对砷的吸附量整体上表现相似, 即土壤能吸附溶液中绝大部分砷, 土壤之间对砷的吸附差异较小; 但随砷质量浓度逐渐增大, A、B 层土壤对 As^{5+} 的吸附开始呈现较大差异。总体上 B 层土壤对砷的吸附量高于 A 层的, A 层土壤之间对砷的吸附量差异较小, B 层土壤的差异较大, 其中 YB、HB 对砷的吸附量较大, 其他土壤的较为接近。

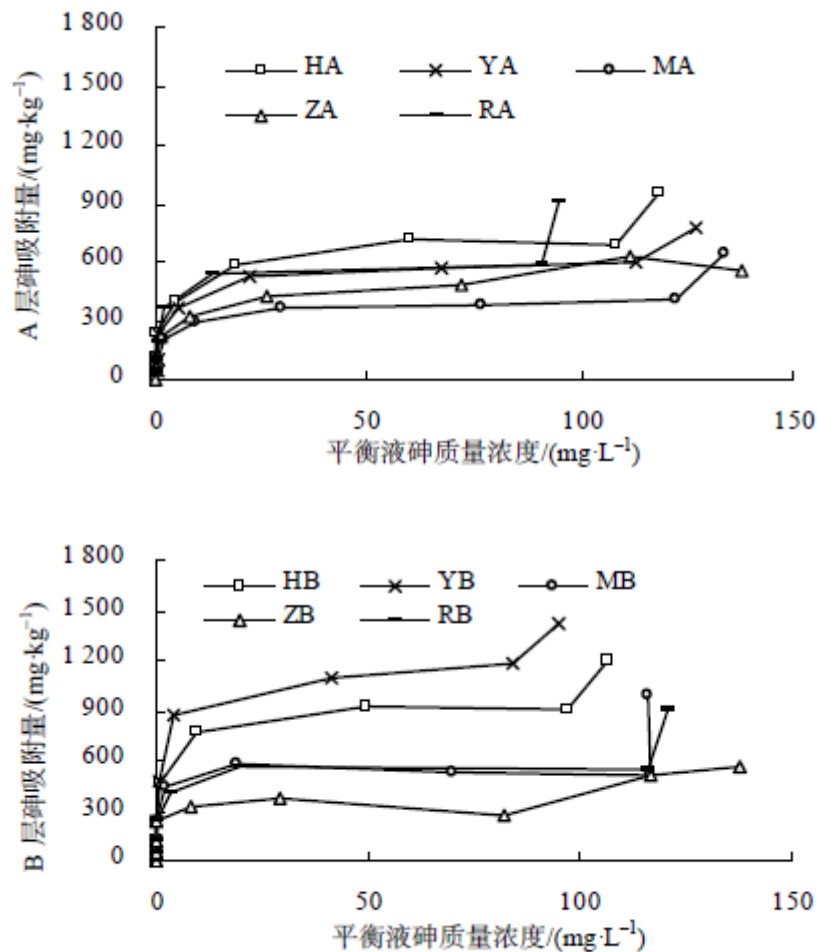


图 1 不同母质水稻土对 As^{5+} 的等温吸附

2.2 等温吸附曲线方程拟合

供试土壤对砷的吸附数据采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin3 种方程拟合得到的相关参数值。A、B 层土壤拟合决定系数 (R^2) 分别为 0.791~0.952 和 0.840~0.974, 均达到极显著水平, B 层土壤拟合度稍优于 A 层的。

3 种方程中, Freundlich 方程中的参数 $1/n$ 以及 Langmuir 方程中土壤对砷的最大吸附量 (X_m) 和 K 均说明土壤对砷吸附力或结合力的大小, $1/n$ 越小以及 X_m 和 K 越大, 均表明土壤对砷的吸附力或结合力越强。由表 2 可知, 土壤的 $1/n$ 为 0.21~0.31, B 层该值均小于 A 层的; Langmuir 方程拟合得出的各母质土壤 B 层 K 值均大于同母质 A 层, 不同母质 B 层土壤 K 值之间的差异大于 A 层的。A、B 层 X_m 平均值分别为 (644.42 ± 142.21) 、 (799.42 ± 311.88) mg/kg, 变异系数分别为 22% 和 39%, B 层平均值是 A 层的 1.2 倍。可见, 整体上 B 层土壤对外源砷的吸附结合力大于 A 层的, 不同母质 B 层土壤对外源砷的吸附结合力的差异大于 A 层的。

同母质不同土壤层次相比较, 仅红黄泥(R)和紫泥田(Z)A 层的 X_m 稍大于 B 层的, 可能与这 2 种母质 A、B 层土壤的 CEC、游离氧化铁含量等的差异性与其他土壤不同有关(表 1)。不同母质土壤比较, 黄泥田和河沙泥的 X_m 较大, 紫泥田的最小。

供试土壤 A、B 层对砷的最大缓冲容量(MBC)平均值分别为 (184.84 ± 43.00) 、 (1163.42 ± 796.55) mg/kg, 变异系数分别为 23% 和 68%, B 层 MBC 平均值是 A 层的 6.3 倍, 且不同母质 B 层土壤之间 MBC 的差异性大于 A 层的。整体上黄泥田和紫泥田的 MBC 较大, 麻沙泥和红黄泥的较小。

2. X_e 和 MBC 与土壤基本理化性质的相关性分析

将土壤 X_e 、MBC 与对应土壤基本理化性质作相关性分析,结果如表 3 所示。在供试土壤 pH4.70~6.68 范围内, X_e 与土壤全铁、游离氧化铁含量呈极显著正相关;MBC 与土壤有机质含量呈显著负相关。 X_e 、MBC 与土壤 pH、全铝含量、活性氧化铁含量、CEC、各级颗粒含量等无显著相关性。

进一步采用逐步多元回归分析法对 X_e 与土壤理化性质间进行回归分析^[12], 检验 pH、有机质、全铁、游离氧化铁含量等自变量, 得到 X_e 仅与全铁含量(C_1)相关的回归模型, 即 $X_e=10.451C_1+226.785$ ($R^2=0.860$, $P<0.01$), 表明供试土样对砷吸附 86% 的变异可以用土壤全铁含量解释; 若将全铁含量从自变量中去除, 则得到一个仅含游离氧化铁含量(C_2)的回归模型, 即 $X_e=11.794C_2+389.920$ ($R^2=0.671$, $P<0.01$)。可见, 土壤全铁含量是影响土壤对砷的最大吸附量的主要土壤因子。

3 结论与讨论

与姜强等^[5]、王永等^[13]的研究结果相似, 本研究中, 所有供试土壤对砷的等温吸附曲线均表现为非线性, 与 Langmuir、Freundlich 和 Temkin3 种方程拟合度均达极显著, B 层土壤拟合度稍优于 A 层土壤的。方程拟合得出的土壤对砷的等温吸附曲线与实际的等温吸附曲线有一定区别, 实际的等温吸附曲线在较高浓度处出现滞后现象。JIANG 等^[12]研究认为, 土壤有机质、溶解有机碳和有效磷含量的高低会影响 Langmuir 方程的拟合效果。滞后效应可能是因为外源添加砷浓度较高时, 土壤中砷吸附机制发生了变化, 如砷酸根离子与磷酸根离子在土壤中的吸附机制相同, 同等浓度下土壤优先吸附磷酸根离子^[14, 15, 16], 而当砷酸根离子浓度远大于磷酸根离子浓度时, 砷酸根离子则可将磷酸根离子从土壤中替换下来, 导致曲线在达到平衡后随外源砷浓度的增加, 吸附量又有一定程度的增长。

各供试土壤间从 Langmuir 方程中拟合得出的 X_e 和 MBC 有较大差异, 整体上 B 层的大于 A 层的; B 层的变异系数较大, A 层的较小, 这是由各供试土壤理化性质差异导致的。各供试土壤中与 X_e 和 MBC 相关性较强的全铁、游离铁和有机质含量差别较大, 同母质不同层次土壤中全铁、游离铁和有机质含量差异也较大。与其他类型土壤不同, 红黄泥和紫泥田 A 层土壤 X_e 高于 B 层的, 可能是因为红黄泥 A、B 层土壤游离氧化铁含量较其他母质土壤差异小, 且 A 层土壤 $<0.002\text{mm}$ 黏粒含量大于 B 层, B 层土壤砂粒含量大于 A 层, 而紫泥田 B 层土壤的全铁和游离氧化铁含量均小于 A 层的。

土壤中的砷含量与土壤全铁含量有较强相关性^[17, 18]。本研究结果表明, 在土壤各项理化指标中, 土壤中的铁含量(特别是游离氧化态铁含量)是决定土壤砷最大吸附量的主要土壤因子。MBC 与有机质含量呈显著负相关, 说明有机质对土壤固定砷有一定的抑制作用, 这可能是因为土壤有机质与砷酸根离子竞争矿物表面吸附, 或有机质的降解过程导致土壤 Eh 及 pH 的变化, 从而促进吸附在铁铝氧化物上的砷解析^[19]。

与赵小燕等^[4]、姜强等^[5]的研究结果不同, 本研究中, X_e 与土壤 pH、有机质含量等理化指标无显著相关性。这可能是因为酸、碱性土壤控制砷吸附机制的因素不同, 酸性土壤以铁、铝氧化物为主, 而碱性土壤则以碳酸钙为主^[20], 本研究中供试土样主要为酸性(pH4.70~6.68), pH 变化范围较小, 故其影响不明显。

A 层土壤中, 对砷的最大吸附量为 480.7~804.2mg/kg, 表明砷污染主要发生在表土层。B 层土壤相对 A 层有较强的砷吸附力和缓冲容量, 在一定程度上降低了土壤剖面中砷向地下水转移; 但当表层土壤砷浓度较高时, 仍需警惕土体内部物质淋溶、强烈的氧化还原作用及地下水升降等可能引起砷的剖面迁移或地下水污染风险; 因此, 高砷污染区应特别注意水稻土 0~50cm 土层砷的环境安全问题, 在高砷含量地区开展土壤砷污染调查时, 为避免对污染程度产生误判, 应适当加深采样深度。

本研究中, 河沙泥对砷的吸附量、缓冲容量较大, 麻沙泥和红黄泥的均较小。周伟军等^[21]向以上 3 种水稻土中添加外源砷, 其中河沙泥种植的水稻受砷毒害最严重, 而 YU 等^[22]向水稻土中添加铁, 能减少水稻对砷的吸收。由此可见, 土壤对砷的吸附、缓冲

以及砷的污染效应等可能受多种因素影响,自然条件下土壤中各种元素在独特的水耕条件下已经形成平衡,外源添加不同的元素,土壤和植物的响应会有较大的区别。

参考文献:

- [1]李思妍,史高玲,娄来清,等. P、Fe 及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 415-422.
- [2]刘文菊,赵方杰. 植物砷吸收与代谢的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 56-62.
- [3]沈孝辉,李仁英,徐向华,等. 土壤-水稻系统砷迁移累积的影响因素及调控措施[J]. 土壤通报, 2014, 45(5): 1273-1280.
- [4]赵小燕,吕家珑,代允超,等. 我国主要农田土壤对外源 As(V) 吸附的差异及其与理化性质的关系[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(9): 144-148.
- [5]姜强,夏建国,杨奕,等. 名山河流域水稻土微团聚体对砷(As⁵⁺) 的吸附-解吸特性[J]. 水土保持学报, 2014, 28(6): 148-154.
- [6]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, 55.
- [7]DU J J, JING C Y, DUAN J M, et al. Removal of arsenate with hydrous ferric oxide coprecipitation: effect of humic acid[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(2): 240 - 247.
- [8]李士杏,骆永明,章海波,等. 不同性质铁铝土对砷酸根吸附特性的比较研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 474-480.
- [9]湖南省农业厅. 湖南土壤[M]. 北京: 农业出版社, 1989.
- [10]彭涛,张亮,盛浩,等. 湘东第四纪红土发育水稻土在中国土壤系统分类中的归属[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(20): 316-320.
- [11]张甘霖,龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [12]JIANG W, ZHANG S Z, SHAN X Q, et al. Adsorption of arsenate on soils[J]. Environmental Pollution, 2005, 138(2): 278 - 289.
- [13]王永,徐仁扣,王火焰. 可变电荷土壤对 As(III) 和 As(V) 的吸附及二者的竞争作用[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 622-627.
- [14]王小玲,马杰,顾明华,等. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 694-699.
- [15]韦东甫,华珞,白玲玉,等. 土壤对砷的缓冲性与砷的生物效应及形态分布[J]. 土壤, 1996, 28(2): 94-97.
- [16]吴萍萍,曾希柏,李莲芳,等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附 As(V) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 498-503.

[17] AHMED Z U, PANAULLAH G M, DEGLORIA S D, et al. Factors affecting paddy soil arsenic concentration in Bangladesh: prediction and uncertainty of geostatistical risk mapping[J]. Science of the Total Environment, 2011, 412/413: 324 - 335.

[18] 罗磊, 张淑贞, 马义兵. 土壤中砷吸附机理及其影响因素研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(3): 351-359.

[19] 贾永锋, 郭华明. 高砷地下水研究的热点及发展趋势[J]. 地球科学进展, 2013, 28(1): 51-61.

[20] 武斌, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1467-1473.

[21] 周伟军, 王翠红, 石敏, 等. 不同母质发育土壤添加砷对水稻生长发育的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2018, 44(4): 401-405, 417.

[22] YU H Y, WANG X Q, LI F B, et al. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice[J]. Environmental Pollution, 2017, 224: 136 - 147.