

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.04.022

邓华为, 蒋代华, 黄雪娇, 等. 腐植酸对 Se(IV)的吸附特征与机制. 土壤, 2022, 54(4): 827–833.

腐植酸对 Se(IV)的吸附特征与机制^①

邓华为, 蒋代华*, 黄雪娇, 黄金兰

(广西大学农学院, 南宁 530004)

摘要: 通过扫描电镜、元素分析和红外光谱研究了腐植酸的结构形态, 通过分析腐植酸对 Se(IV)的吸附动力学特征、吸附等温曲线、外界条件对腐植酸吸附 Se(IV)的影响以及腐植酸对 Se(IV)的解吸特性, 探讨了腐植酸对 Se(IV)的吸附特征及机制。结果表明: 腐植酸腐殖化程度高, 比表面积较大, 可为 Se(IV)提供更多的吸附位点。腐植酸对 Se(IV)的吸附能力随 pH 降低以及 Se(IV)初始浓度、腐植酸含量增加而增强。腐植酸对 Se(IV)的吸附主要发生在前 15 min, 吸附过程符合准二级动力学方程; Freundlich 等温吸附模型能较好地描述其等温吸附过程。腐植酸对 Se(IV)的吸附与 C=O、C–O、C=C、O–H、N–H 等官能团相关, 吸附机制为静电引力与配体交换。

关键词: 腐植酸; Se(IV); 吸附特征; 机制

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A

Adsorption Characteristics and Mechanisms of Se (IV) on Humic Acid

DENG Huawei, JIANG Daihua*, HUANG Xuejiao, HUANG Jinlan

(College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The surface properties and structural characteristics of humic acid, as an adsorbent, were characterized by elemental analysis, scanning electron microscope (SEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), the adsorption characteristics and mechanisms of humic acid on Se(IV) was explored through the analysis of adsorption kinetics, adsorption isotherm, external conditions on the adsorption of humic acid on Se(IV) and desorption characteristics. The results show that high degree of humification and large surface area of humic acid could offer more binding sites. The adsorption capacity of humic acid on Se(IV) is increased with the decrease of pH, and the increase of Se(IV) initial concentration and humic acid content. Furthermore, the adsorption of Se(IV) by humic acid is mainly occurred in the first 15 minutes, and the adsorption process could be described by the quasi second-order kinetic equation; adsorption isotherm data is fitted the Freundlich model. FTIR spectra reveal that C=O, C–O, C=C, O–H and N–H are possibly involved in the binding process as the main functional groups, and the major mechanism of humic acid adsorption for Se(IV) is electrostatic attraction and ligand exchange.

Key words: Humic acid; Se(IV); Adsorption characteristics; Mechanism

硒(Se)是人体所必需的微量元素, 若摄取过量或不足, 均会诱发人体疾病^[1]。日常饮食是目前人体摄入硒的主要方式^[2], 而富硒农产品是日常饮食中硒的主要来源。为改善目前普遍存在的人体缺硒现象^[3], 发展富硒农产品变得至关重要, 而生产富硒农产品的关键在于提高土壤有效硒的含量^[4]。土壤中的硒主要以 Se(0)、Se(-II)、Se(IV)、Se(VI)及有机态硒存在, 其中 Se(IV)、Se(VI)以及极小部分有机态硒是土壤有效态硒, 可供植物直接吸收利用^[5]。Se(IV)是土壤中

硒的主要存在形态, 然而 Se(IV)在土壤中容易被有机质、黏土矿物等吸附固定, 导致其有效性很低^[6-7]。可见, 研究有机质与 Se(IV)的作用对提高土壤硒有效性具有重要意义^[8]。

腐植酸是土壤有机质的主要成分, 是一类复杂的大分子有机混合物, 由于来源与提取方式不同, 其元素组成和含量、分子质量、结构等均有差异。一般腐植酸由碳、氧、氮、氢、硫等元素组成, 平均分子质量在 3 000 ~ 1 000 000 Da 范围, 含有羧基、羟基、

①基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目(41967006)和广西自然科学基金重点项目(2018GXNSFDA281035)资助。

* 通讯作者(dhjiang2008@gxu.edu.cn)

作者简介: 邓华为(1997—), 女, 云南昆明人, 硕士研究生, 主要从事土壤生态学研究。E-mail: 1051713644@qq.com

羰基、甲氧基等多种活性官能团^[9], 这些活性基团使腐植酸具有了吸附、络合等能力。目前有关腐植酸的报道多与镉、砷、铅等离子的络合情况及机制相关, 与硒作用的报道较少。Yang 和 Hodson^[10]研究表明, 高羧基含量的合成类腐植酸可以提高络合铜、镍、铅等金属的能力, 有效地将它们从农业土壤中去。Aldmour 等^[11]研究发现, 腐植酸在去除 Cr(VI)时, 先是其酚羟基与 Cr(VI)反应生成中间体铬酸盐酯, 再由铬酸盐酯分解发生氧化还原反应, 将 Cr(VI)还原为 Cr(III), 从而降低 Cr(VI) 有效性。王锐等^[12]主要针对针铁矿与胡敏酸复合体吸附 Se(IV)的影响与机制进行了研究, 然而, 腐植酸本身也具有与 Se(IV)作用的特性, 但相关研究鲜少。

本文以腐植酸为研究对象, 通过扫描电镜、元素分析和红外光谱研究腐植酸的结构形态, 分析腐植酸对 Se(IV)的吸附动力学特征、吸附等温曲线、外界条件对腐植酸吸附 Se(IV)的影响以及腐植酸对 Se(IV)的解吸特性, 探讨了腐植酸对 Se(IV)的吸附性能及其机制, 为进一步了解有机质与硒生物有效性的关系、调节硒生物有效性、开发富硒农产品生产技术提供理论参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

主要试剂: 腐植酸、亚硒酸钠(均购买自 Sigma-Aldrich 品牌)。

主要仪器: 元素分析仪(Elementar:Vario EL cube, 德国元素分析系统公司)、新型高分辨场发射扫描电镜(SU8020, 日立高新技术国际贸易有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(Frontier, 美国 PE 公司)、恒温培养振荡器(ZWF-211, 上海智城分析仪器制造有限公司)、台式高速离心机(H3-18K, 湖南可成仪器设备有限公司)、原子荧光形态分析仪 AFS(SA-20, 北京吉天仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 腐植酸表征 利用元素分析仪测定腐植酸中碳、氧、氮、氢、硫元素的含量; 采用新型高分辨场发射扫描电镜观测腐植酸的表面形态; 使用傅里叶变换红外光谱仪表征腐植酸吸附 Se(IV)前后化学官能团的变化。

1.2.2 腐植酸对 Se(IV)的吸附试验 1)动力学吸附试验: 称量 0.05 g 腐植酸放入 50 ml 离心管中, 添加 10 ml pH 为 5、浓度为 1 mg/L 的硒溶液, 置于振荡箱中振荡 0、15、30、60、120、180、240 min, 振

荡结束后, 离心过滤上清液, 测定其 Se(IV)的浓度。

2)等温吸附试验: 称量 0.05 g 腐植酸放入 50 ml 离心管中, 分别添加 pH 为 5、浓度为 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液与 1 mg/L 的硒溶液共 10 ml, 使离心管中硒溶液浓度分别为 0.05、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00 mg/L, 置于振荡箱中振荡至吸附平衡, 振荡结束后, 离心过滤上清液, 测定其 Se(IV)的浓度。

3)腐植酸添加量的影响: 分别称量 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 g 腐植酸放入 50 ml 离心管中, 再加 10 ml pH 为 5、浓度为 0.05 mg/L 的硒溶液, 置于振荡箱中振荡至平衡, 振荡结束后, 离心过滤上清液, 测定其 Se(IV)的浓度。

4)反应体系 pH 的影响: 称量 0.05 g 腐植酸放入 50 ml 离心管中, 添加 9 ml 浓度为 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液, 将 pH 分别调为 3、4、5、6、7、8、9、10, 放于振荡箱中振荡 2 h, 取出离心管再次调节 pH 后, 加入 0.01 ml pH 为 7、浓度为 100 mg/L 的硒溶液, 以 NaCl 溶液定容至 10 ml, 置于振荡箱振荡至吸附平衡, 振荡结束后, 离心过滤上清液, 测定其 Se(IV)的浓度。

以上吸附试验的条件均为: 用亚硒酸钠以 0.01 mol/L NaCl 溶液为电解质配制硒溶液, 并提前用 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节其 pH; 离心管置于 25 °C、220 r/min 的振荡条件下振荡, 以 4 000 r/min 的速度离心 10 min, 离心后吸取上清液过 0.45 μm 滤膜, 最后使用原子荧光形态分析仪 AFS 测定。每个处理 3 个重复, 设置空白试验。

1.2.3 Se(IV)解吸试验 本研究采用磷酸盐浸提法对吸附反应后的样品进行解吸^[13]。将上述腐植酸添加量试验完成后的样品进行自然风干, 风干后向样品中加入 10 ml 0.7 mol/L 的 KH₂PO₄ 溶液, 放于点阵机上振荡至悬浮液充分分散, 再置于振荡条件为 25 °C、220 r/min 的振荡箱中避光振荡 4 h。振荡结束后, 以 4 000 r/min 离心 10 min, 吸取上清液过 0.45 μm 滤膜, 并稀释至适当浓度, 使用原子荧光形态分析仪测定 Se(IV)浓度, 该解吸量为配体可交换态硒(EX-Se)。

1.3 数据处理

使用 Office Excel 2019 记录、整理试验数据并制表, 用 SPSS 26 分析数据, 通过 Origin 2021 软件拟合吸附动力学曲线和等温吸附曲线并作图。相关计算公式与吸附结果拟合模型如下所示:

$$\text{硒的吸附量: } Q=(C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

$$\text{吸附率: } W=100(C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$$

$$\text{EX-Se 含量: } Q_E=CV/m \quad (3)$$

$$\text{EX-Se 占比: } W_E = 100Q_E/Q \quad (4)$$

式中: Q 为腐植酸对硒的吸附量, mg/kg; C_0 为硒的初始浓度, mg/L; C_e 为平衡溶液中硒的浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为腐植酸添加量, kg; Q_E 为可交换态硒含量, mg/kg; C 为解吸平衡溶液中硒的浓度, mg/L; W 为吸附率, %; W_E 为可交换态硒占吸附硒的比例, %。

本研究的吸附动力学数据利用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、抛物线方程与双常数方程进行线性拟合。

$$\text{准一级动力学方程: } \ln(Q_1 - Q_t) = \ln Q_1 - k_1 t \quad (5)$$

$$\text{准二级动力学方程: } t/Q_t = 1/(k_2 Q_2^2) + (1/Q_2)t \quad (6)$$

$$\text{Elovich 方程: } Q_t = a + b \ln t \quad (7)$$

$$\text{抛物线方程: } Q_t = a + b t^{1/2} \quad (8)$$

$$\text{双常数方程: } \ln(Q_t) = a + b \ln t \quad (9)$$

式中: Q_t 为 t 时腐植酸对硒的吸附量, mg/kg; t 为振荡时间, min; Q_1 为准一级动力学方程拟合达到平衡时腐植酸对硒的吸附量, mg/kg; Q_2 为准二级动力学方程拟合达到平衡时腐植酸对硒的吸附量, mg/kg; k_1 为准一级动力学方程吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程拟合吸附速率常数, $\text{kg}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; a 为通过方程拟合得到的参数, mg/kg; b 为通过方程拟合得到的参数, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{min})$ 。当 t 趋近于 0 时, $h = k_2 Q_2^2$ 为反应初始速率, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{min})$ 。

本研究运用 Langmuir 方程与 Freundlich 方程拟合腐植酸吸附 Se(IV)的等温吸附曲线。

$$\text{Langmuir 方程: } C_e/Q = 1/(k_L \cdot Q_m) + C_e/Q_m \quad (10)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

式中: C_e 为吸附平衡溶液中硒浓度, mg/L; Q 为腐植酸对 Se(IV)的吸附量, mg/kg; k_L 为表征吸附

键能的常数, L/mg; Q_m 为最大吸附量, mg/kg; k_F 为表示吸附能力的常数, L/kg; $1/n$ 为表征吸附强度的常数。

2 结果与讨论

2.1 腐植酸的表征

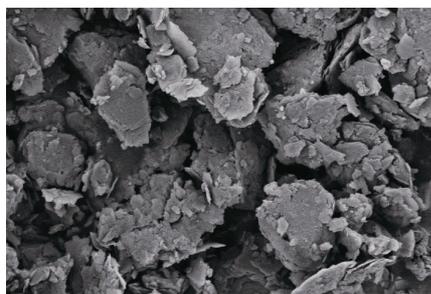
2.1.1 元素分析 利用元素分析仪测定供试腐植酸碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)与硫(S)的含量, 结果如表 1 所示。不同来源的腐植酸, 其主要元素含量不同, 但一般情况下 C、O 含量最高, 其范围分别为 42% ~ 67% 与 25% ~ 45%^[14]。本研究供试腐植酸的 C、H、O、N 与 S 的含量分别为 50.03%、2.50%、36.25%、1.16% 和 0.85%。O/C 原子个数比为 0.54, H/C 原子个数比为 0.60, N/C 原子个数比为 0.02。与 Barnie 等^[15]的研究相比, 本研究中的腐植酸 O/C 比较高, H/C、N/C 比较低, 表明供试腐植酸腐植化程度高, 具有较多的含氧官能团。

表 1 腐植酸的元素组成和相应原子摩尔比

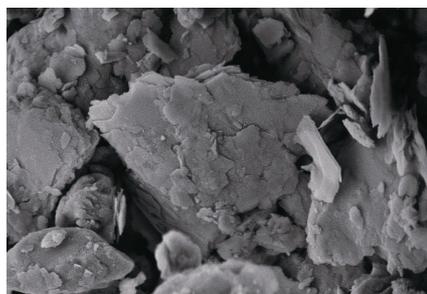
Table 1 Elemental composition and atomic ratio of tested humic acid

元素含量(%)					原子比		
C	H	O	N	S	O/C	H/C	N/C
50.03	2.50	36.25	1.16	0.85	0.54	0.60	0.02

2.1.2 扫描电镜图像 供试腐植酸的扫描电镜图像如图 1 所示。从图 1 中可看出, 腐植酸表面呈现层状以及零碎的片状与颗粒状, 形状大小各异, 这样的结构可能比较利于 Se(IV)进入腐植酸内部, 并与其形成稳定的络合物。此外, 腐植酸表面还具有较多的孔隙, 说明腐植酸表面积较大, 可以为 Se(IV)提供更多的吸附位点。



放大 10 000 倍



放大 20 000 倍

图 1 腐植酸的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microphotographs of humic acid

2.1.3 腐植酸与 Se(IV)作用前后的红外图谱 腐植酸与 Se(IV)作用前后的红外图谱如图 2 所示。从图 2 中可见, 腐植酸含有羟基化合物、羰基化合物等特征基团的吸收带, 与元素分析结果一致。根据文献将

该红外图谱吸收带的归属整理如下: $3\ 500 \sim 2\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 为羧基、酚羟基与醇羟基的 O-H 键伸缩振动吸收带、酰胺的 N-H 键伸缩振动吸收带以及芳香结构的 C-H 键伸缩振动带^[16-17]; $1\ 715\ \text{cm}^{-1}$ 为缔合态

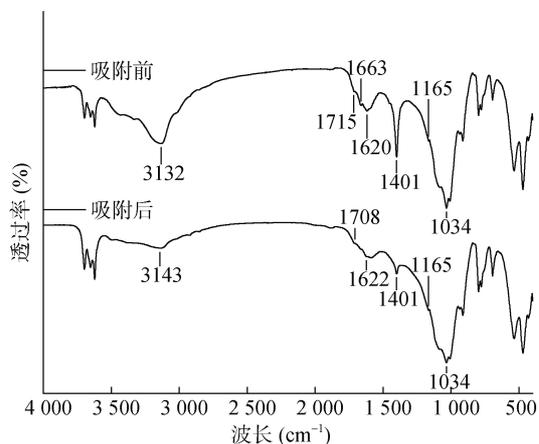


图 2 腐植酸吸附 Se(IV)前后的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of humic acid before and after adsorption of Se(IV)

羧酸 C=O 键的伸缩振动吸收带^[18]; 1 663 cm^{-1} 为烯烃 C=C 键伸缩振动吸收带^[16]; 1 620 cm^{-1} 为羧酸根 COO⁻反对称伸缩振动吸收带或酰胺 N-H 面内弯曲振动^[16,18]; 1 401 cm^{-1} 为羧酸根 COO⁻对称伸缩振动吸收带或脂肪族 C-H 键面内弯曲振动吸收带^[16-18]; 1 165 cm^{-1} 为酚的 C-O 键伸缩振动吸收带^[18]; 1 034 cm^{-1} 为醇的 C-O 键伸缩振动吸收带^[18]。

腐植酸吸附 Se(IV)前后结构基本没有改变,但吸收峰的强度与所在波数均发生了变化。腐植酸吸附 Se(IV)后,位于 3 500 ~ 3 000 cm^{-1} 的宽峰明显上移并

且峰强明显变弱, 3 132 cm^{-1} 处的吸收峰位移至 3 143 cm^{-1} , 1 715 cm^{-1} 处的吸收峰向低波数移动了 7 cm^{-1} , 1 663 cm^{-1} 处的 C=C 键吸收峰消失, 1 620 cm^{-1} 处吸收峰移动至 1 622 cm^{-1} , 1 401 cm^{-1} 处的吸收峰峰强变弱, 1 034 cm^{-1} 处的吸收峰峰形明显上移, 以上说明 C=O、C-O、C=C、O-H、N-H 等官能团发生变化, 腐植酸中的羧酸、醇、酰胺等均参与了 Se(IV) 的吸附。由于腐植酸中也可能存在铁、铝等元素, 因此 Se(IV) 可能与腐植酸直接络合, 也可能通过铁铝等氢氧化物间接与其络合^[19-20]。

2.2 腐植酸吸附 Se(IV)的影响试验

2.2.1 吸附动力学特征 腐植酸对 Se(IV) 的吸附动力学曲线如图 3A 所示。反应前 15 min, Se(IV) 吸附量急剧增加, 且其增量在整个吸附过程中最大; 15 min 后, Se(IV) 吸附量开始缓慢增加; 120 min 后, 趋于稳定状态; 240 min 时, 吸附量达到最大值 31.56 mg/kg。该试验结果说明, 随着反应时间的增加, 腐植酸吸附 Se(IV) 的过程可分为 3 个阶段: 快速反应、慢速反应与接近饱和趋于稳定。反应前 15 min, 腐植酸表面有大量的吸附位点, 吸附很快, 吸附量快速增加; 而 15 min 后, 因吸附了大量 Se(IV), 吸附位点减少, 吸附过程变缓, 吸附量缓慢增加; 120 min 后, 吸附趋近饱和状态, 吸附量趋于稳定。

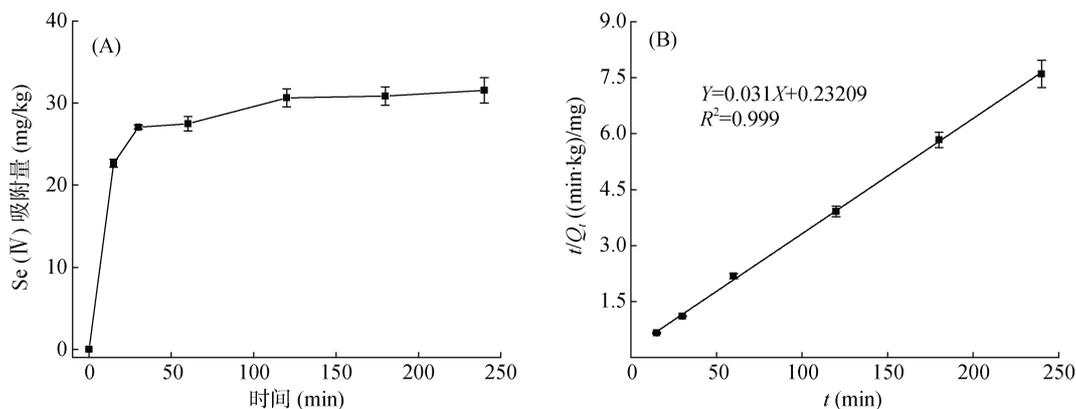


图 3 腐植酸吸附 Se(IV)的动力学过程(A)与准二级动力学方程拟合结果(B)

Fig. 3 Kinetic process of adsorption (A) and fitting results of quasi second-order equation (B) for Se(IV) adsorption on humic acid

本研究的吸附动力学数据利用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、抛物线方程与双常数方程进行线性拟合。其中准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、双常数方程拟合效果较好, 各方程拟合参数如表 2 所示。由表 2 可知, 准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、双常数方程的 R^2 分别为 0.924、0.999、0.934、0.916, 可见准二级动力学方

程的拟合度最高, 如图 3B 所示; 并且该方程拟合所得的 Se(IV) 平衡吸附量理论值为 32.36 mg/kg, 与 240 min 时实际的平衡吸附量接近, 说明准二级动力学方程符合腐植酸对 Se(IV) 的吸附动力学描述。腐植酸对 Se(IV) 的吸附过程不是单一过程, 而是以化学吸附为主, 与 Kamei-Ishikawa 等^[21] 的研究结果一致。该过程的吸附速率 $k_2=0.004 \text{ kg}/(\text{mg}\cdot\text{min})$, 吸附初始速率 $h=4.31 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ 。

表 2 腐植酸吸附 Se(IV)的动力学模型相关参数
Table 2 Simulated parameters of kinetic models for Se(IV) adsorption on humic acid

准一级动力学方程			准二级动力学方程				Elovich 方程			双常数方程		
Q_1	k_1	R^2	Q_2	k_2	h	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
8.81	0.015	0.924	32.36	0.004	4.31	0.999	15.47	3.02	0.934	0.11	2.87	0.916

2.2.2 等温吸附特征 Se(IV)初始浓度对腐植酸吸附 Se(IV)的影响如图 4A 所示。Se(IV)吸附量随初始浓度的增大而增大，初始浓度为 0.05 mg/L 时，吸附量为 2.63 mg/kg；初始浓度为 1.00 mg/L 时，吸附量为 22.57 mg/kg。然而，其吸附率随初始浓度的增大

而减小，该结果说明初始浓度为 0.05 mg/L 时腐植酸对 Se(IV)的吸附效果最强，随着初始浓度的增加，吸附效果减弱。造成这一结果的原因是，Se(IV)初始浓度的增量大于腐植酸的吸附量，导致有更多的 Se(IV)留在土壤溶液中。

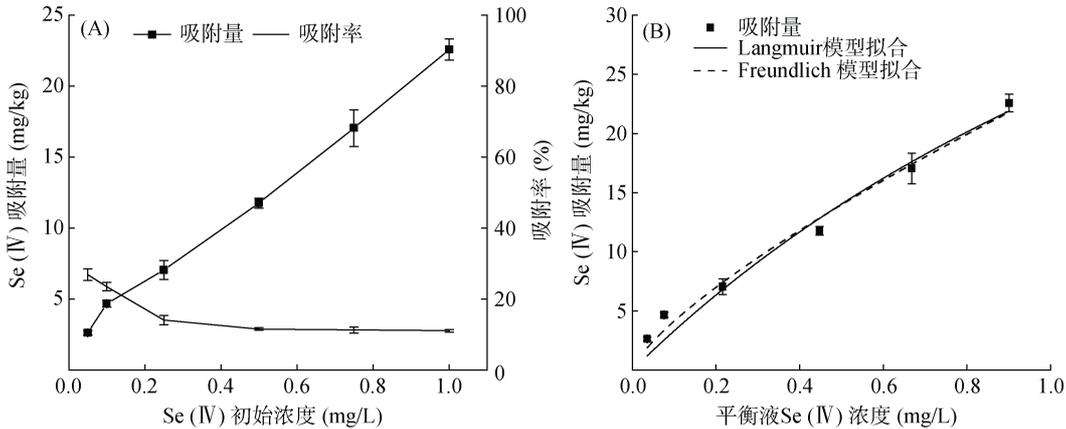


图 4 Se(IV)初始浓度对腐植酸吸附 Se(IV)的影响(A)与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合结果(B)

Fig. 4 Effects of initial Se(IV) concentration (A) and fitting results of adsorption Langmuir and Freundlich (B) for Se(IV) adsorption on humic acid

本研究运用 Langmuir 方程与 Freundlich 方程拟合腐植酸吸附 Se(IV)的等温吸附曲线，拟合结果如图 4B 所示，拟合参数如表 3 所示。由表 3 可知，Langmuir 方程与 Freundlich 方程的拟合参数 R^2 分别为 0.971 3、0.985 6，Freundlich 模型的拟合效果最佳，可以更好地描述腐植酸对 Se(IV)的等温吸附行为，与 Kamei-Ishikawa 等^[22]的研究结果一致。由前人研究可知，Freundlich 模型的平衡参数 $1/n$ 能够反映腐植酸对 Se(IV)的吸附强度。一般情况下，当 $1/n$ 在 0 ~ 1 范围内时，数值越小，表示吸附能力越强；当 $1/n > 2$ 时，则表示吸附行为难以发生^[23]。本研究中该模型的平衡参数 $1/n$ 为 0.754 7，说明腐植酸对 Se(IV)的吸附行为容易发生。

2.2.3 腐植酸添加量的影响 腐植酸添加量对吸附 Se(IV)的影响如图 5 所示。随着腐植酸添加量的增加，Se(IV)吸附量持续增加，当腐植酸添加量为 0.01 g 时，Se(IV) 吸附量为 0.65 mg/kg；当腐植酸添加量为 0.10 g 时，Se(IV) 吸附量为 3.07 mg/kg，是腐植酸 0.01 g 添加量下的 5 倍。该结果表明，腐植酸含量的增加，使其表面积增大，活性官能团增多，能为 Se(IV)提供更多的吸附位点，从而增强对 Se(IV)的吸附。

表 3 腐植酸吸附 Se(IV)的 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms models for Se(IV) adsorption on humic acid

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
Q_m	k_L	R^2	k_F	$1/n$	R^2
72.59	0.479 2	0.971 3	23.571 0	0.754 7	0.985 6

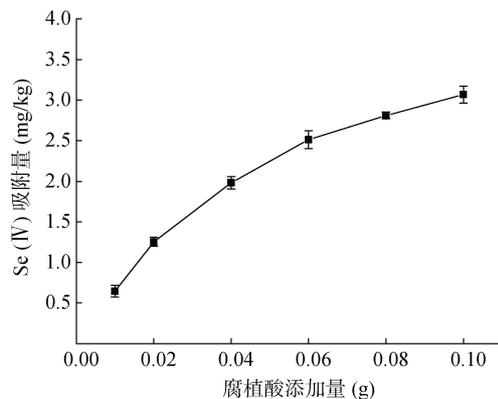


图 5 腐植酸添加量对吸附 Se(IV)的影响

Fig. 5 Effect of humic acid additive amount on Se(IV) adsorption

2.2.4 体系 pH 的影响 体系 pH 对腐植酸吸附 Se(IV)的影响如图 6 所示。在 pH 3~6 范围内, Se(IV)吸附量随着 pH 的增加不断减小; 在 pH 6~7 范围内, Se(IV)吸附量为上升的趋势; 在 pH>7 时, Se(IV)吸附量急剧下降, 直到 pH 9 时仍呈下降趋势。该试验结果表明, pH 是影响腐植酸吸附 Se(IV)的重要因素, Se(IV)的吸附量总体趋势是随着溶液 pH 的增加而降低, 在试验的最低 pH 下, Se(IV)的吸附量最大。邹光中和任海清^[24]的研究表明, 在 pH 1~5 范围内, pH 增高, 腐植酸对硒的吸附量增加; 当 pH>5 时, 硒的吸附量减小, 本试验结果与之不一致, 可能原因是采用的腐植酸与硒的来源不同。然而, 本试验结果与 Lee 等^[25]对土壤吸附 Se(IV)的研究结果一致, 即土壤对 Se(IV)的吸附取决于 pH, 并且在 pH 5~9 范围内, 最低 pH 时 Se(IV)的吸附量最大, 随着 pH 升高, 吸附量降低。

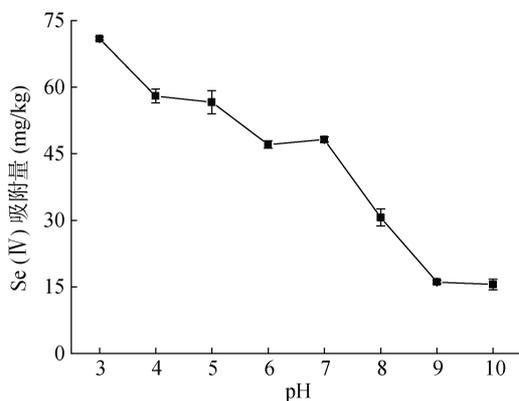


图 6 pH 对吸附 Se(IV)的影响
Fig. 6 Effect of pH on Se(IV) adsorption

在本试验的 pH 范围内, Se(IV)是以硒氧阴离子的形态存在, 始终带负电荷, 而腐植酸含有丰富的活性基团, 当溶液 H^+ 浓度改变, 腐植酸发生质子化或去质子化, 其表面电荷随之改变^[26-27]。酸性条件下, 腐植酸质子化程度大, 质子化提高腐植酸表面的正电荷, 增强腐植酸表面与硒氧阴离子的静电引力, 从而有较强的吸附能力吸附更多的 Se(IV), 但随着 pH 的升高, 去质子化程度增加, 正电荷减少, 其吸附能力减弱。因此, 在最低 pH 时腐植酸吸附 Se(IV)的吸附量最大, 随着 pH 的增大而吸附量减小。中性条件下, Saada 等^[28]研究指出, pH 为 7 时, 腐植酸胺基质子化带正电荷, 在有机物吸附 As(V)中有显著影响, 而硒与砷的行为相似。因此, pH 为 7 时, 可能是腐植酸的胺基被质子化, 从而增强了对 Se(IV)的吸附。碱性条件下, 溶液中的 OH^- 增多, 与硒氧阴离子形成竞争关系, 共同竞争腐植酸表面的活性位点, 并且腐植酸会溶于碱溶液, 因此吸附量不断减小^[27,29]。

2.3 Se(IV)解吸试验

据前人研究可知, 目前对土壤有效硒含量的测定还没有统一的方法, 但磷酸盐溶液是使用最为普遍的浸提剂。磷酸盐提取的硒含量与植物中的硒含量高度相关, 由磷酸盐浸提出的配体可交换态硒(EX-Se)是植物可直接吸收利用的硒^[30-32], 因此本试验使用磷酸盐浸提剂对吸附后的样品进行解吸, 进而探究腐植酸对 Se(IV)的吸附方式及对硒生物有效性的影响。

如图 7 所示, 随着腐植酸添加量的增加, EX-Se 含量增加, EX-Se 占比也增加; 当腐植酸添加量为 0.01 g 时, EX-Se 占比为 42.99%, 当腐植酸添加量为 0.10 g 时, EX-Se 占比为 81.23%。腐植酸含量增加, 有效硒含量增多, 说明与腐植酸结合较弱的表面形态硒增多。然而 Wang 等^[33]的盆栽试验表明, 与腐植酸结合的硒结构稳定, 难以分解供给植物利用。因此推断在短时间内腐植酸对 Se(IV)的吸附能力较弱, 可以促进硒生物有效性的提高。

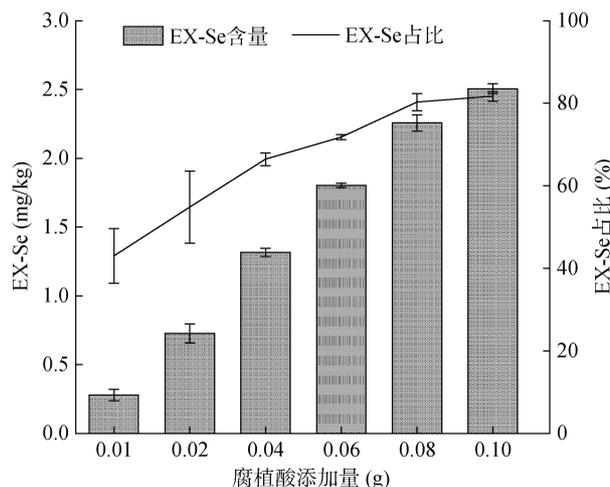


图 7 腐植酸添加量与 EX-Se 的关系
Fig. 7 Relationship between EX-Se and humic acid additive amount

3 结论

1) 腐植酸对 Se(IV)的吸附主要发生在反应前 15 min; 随着 Se(IV)初始浓度和腐植酸添加量的增加, 腐植酸对 Se(IV)的吸附能力增强; 随着体系 pH 增加, 腐植酸吸附 Se(IV)的能力减弱。腐植酸对 Se(IV)的吸附过程符合准二级动力学方程; Freundlich 等温吸附模型能较好地描述其等温吸附过程。

2) 腐植酸对 Se(IV)的吸附与 C=O、C-O、C=C、O-H、N-H 等官能团相关。吸附反应的机制是酸性条件下, 腐植酸表面发生质子化, 表面正电荷增加, 增强了腐植酸与硒氧阴离子之间的静电引力, 腐植酸表面的活性官能团与 Se(IV)发生配位体交换反应。

参考文献：

- [1] Wang S F, Lei L, Zhang D N, et al. Stabilization and transformation of selenium during the Fe(II)-induced transformation of Se(IV)-adsorbed ferrihydrite under anaerobic conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121365.
- [2] 张丽, 张乃明, 张玉娟, 等. 云南耕地土壤硒含量空间分布及其影响因素研究[J]. *土壤*, 2021, 53(3): 578–584.
- [3] 覃建勋, 付伟, 郑国东, 等. 广西岩溶区表层土壤硒元素分布特征与影响因素探究——以武鸣县为例[J]. *土壤学报*, 2020, 57(5): 1299–1310.
- [4] 王张民, 袁林喜, 朱元元, 等. 我国富硒农产品与土壤标准研究[J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1080–1086.
- [5] Etteieb S, Magdouli S, Zolfaghari M, et al. Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134339.
- [6] Zafeiriou I, Gasparatos D, Massas I. Adsorption/desorption patterns of selenium for acid and alkaline soils of xerothermic environments[J]. *Environments*, 2020, 7(10): 72.
- [7] Supriatin S, Weng L P, Comans R N J. Selenium speciation and extractability in Dutch agricultural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 368–382.
- [8] Li Z, Liang D L, Peng Q, et al. Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review[J]. *Geoderma*, 2017, 295: 69–79.
- [9] 江韬. 胡敏酸氧化还原特性及其对汞非生物还原过程的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [10] Yang T, Hodson M E. Investigating the use of synthetic humic-like acid as a soil washing treatment for metal contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 290–300.
- [11] Aldmour S T, Burke I T, Bray A W, et al. Abiotic reduction of Cr(VI) by humic acids derived from peat and lignite: Kinetics and removal mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(5): 4717–4729.
- [12] 王锐, 许海娟, 魏世勇, 等. 针铁矿和针铁矿-胡敏酸复合体对 Se(IV)吸附机制[J]. *土壤学报*, 2018, 55(2): 399–410.
- [13] Fang D, Wei S Y, Xu Y, et al. Impact of low-molecular weight organic acids on selenite immobilization by goethite: Understanding a competitive-synergistic coupling effect and speciation transformation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 684: 694–704.
- [14] 李伟. 超滤分级腐植酸结构特征及其对磷有效性的调控[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [15] Barnie S, Zhang J, Wang H, et al. The influence of pH, co-existing ions, ionic strength, and temperature on the adsorption and reduction of hexavalent chromium by undissolved humic acid[J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 209–218.
- [16] 王鹏, 冯金生, 金韶华, 等. 有机波谱[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [17] Tatzber M, Stemmer M, Spiegel H, et al. FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ extraction procedures[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2007, 170(4): 522–529.
- [18] 王锐, 朱朝菊, 向文军, 等. 针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性[J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4860–4867.
- [19] Coppin F, Chabrouillet C, Martin-Garin A. Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60(3): 369–376.
- [20] Qin H B, Zhu J M, Su H. Selenium fractions in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 626–633.
- [21] Kamei-Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Sorption kinetics of selenium on humic acid[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 274(3): 555–561.
- [22] Kamei-Ishikawa N, Nakamaru Y, Tagami K, et al. Sorption behavior of selenium on humic acid under increasing selenium concentration or increasing solid/liquid ratio[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, 99(6): 993–1002.
- [23] 王华伟, 李晓月, 李卫华, 等. pH 和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 180–187.
- [24] 邹光中, 任海清. 腐植酸与硒的吸附模型研究[J]. *稀有金属*, 2003, 27(3): 413–415.
- [25] Lee S H, Doolittle J J, Woodard H J. Selenite adsorption and desorption in selected south Dakota soils as a function of pH and other oxyanions[J]. *Soil Science*, 2011, 176(2): 73–79.
- [26] Dinh Q T, Li Z, Tran T A T, et al. Role of organic acids on the bioavailability of selenium in soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 618–635.
- [27] 陆欣, 谢英荷. 土壤肥科学[M]. 2版. 北京: 中国农业大学出版社, 2011.
- [28] 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(8): 757–763.
- [29] Gabos M B, Goldberg S, Alleoni L R F. Modeling selenium (IV and VI) adsorption envelopes in selected tropical soils using the constant capacitance model[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10): 2197–2207.
- [30] 谢薇, 杨耀栋, 菅桂芹, 等. 四种浸提剂对果园与菜地土壤有效硒浸提效果的对比研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 434–441.
- [31] 宋晓珂, 王金贵, 李宗仁, 等. 富硒土壤中有有效硒浸提剂和浸提条件研究[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(3): 152–157.
- [32] Wang S S, Liang D L, Wang D, et al. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427/428: 159–164.
- [33] Wang D, Dinh Q T, Anh Thu T T, et al. Effect of selenium-enriched organic material amendment on selenium fraction transformation and bioavailability in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 417–426.