

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.02.017

覃惠松, 蒋代华, 黄雪娇, 等. 有机质对广西酸性富硒土中 Se(IV)吸附解吸特性的影响. 土壤, 2023, 55(2): 363–371.

有机质对广西酸性富硒土中 Se(IV)吸附解吸特性的影响^①

覃惠松, 蒋代华*, 黄雪娇, 邓华为, 黄金兰, 王明释

(广西大学农学院, 南宁 530004)

摘要: 为探究有机质在酸性富硒土吸附 Se(IV)过程中的作用, 以广西典型富硒区的赤红壤为材料, 研究了酸性富硒土去除有机质后, 土壤硒的赋存形态、土壤对 Se(IV)的吸附解吸特征及吸附前后土壤基团的变化。结果表明: ①去除有机质后, 土壤中有机结合态硒大幅度减少, 铁锰结合态硒成为土壤硒的主要赋存形态。②吸附试验表明, 土壤对 Se(IV)吸附过程以多分子层的不均质表面吸附为主, 吸附过程受控于化学反应与化学吸附; 去除有机质后, 土壤对 Se(IV)吸附量和吸附强度均显著下降。③解吸试验表明, 吸附以难解吸的专性吸附为主; 去除有机质后, 解吸量与解吸率下降, 固液分配系数 K_d 值下降。④傅里叶变换红外光谱表明, 土壤吸附 Se(IV)与静电引力、络合反应和配位体交换有关; 去除有机质减少了有机官能团的数量, 导致吸附量减少。综上, 有机质的存在, 提升了酸性富硒土对 Se(IV)的吸附容量和吸附强度, 是造成酸性富硒土硒有效性较低的重要因素。

关键词: 富硒赤红壤; Se(IV); 去除有机质; 吸附; 解吸

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A

Effect of Organic Matter on Se(IV) Sorption in Acidic Selenium-rich Latosolic Red Soil in Guangxi

QIN Huisong, JIANG Daihua*, HUANG Xuejiao, DENG Huawei, HUANG Jinlan, WANG Mingshi

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

Abstract: To explore the role of organic matter in Se(IV) adsorption by acid Se-rich soil, the occurrence forms of soil Se, the adsorption and desorption characteristics of soil Se(IV), and the changes of soil groups before and after adsorption were studied in latosolic red soil from typical Se-rich areas in Guangxi. The results show that: 1) After the removal of organic matter, organic bound Se in soil is decreased significantly, and Fe and Mn bound Se is the main occurrence form of soil Se. 2) The adsorption experiment shows that the adsorption process of soil to Se(IV) is mainly the heterogeneous surface adsorption of the multi molecular layer, and the adsorption process is controlled by chemical reaction and chemical adsorption. After the removal of organic matter, the adsorption capacity and intensity of soil to Se(IV) are decreased significantly. 3) The desorption experiment shows that the adsorption is mainly specific adsorption which is difficult to desorb. After removing organic matter, the desorption amount and rate are decreased, and K_d value is decreased. 4) Fourier spectrum shows that the adsorption of Se(IV) on soil is related to ligand exchange and electrostatic attraction. The removal of organic matter reduces the number of organic functional groups, resulting in the reduction of adsorption. In conclusion, the existence of organic matter improves the adsorption capacity and intensity of Se(IV) on acid Se-rich soil, which is an important factor for the low Se availability of acid selenium-rich soil.

Key words: Se-rich latosolic red soil; Se(IV); Removal of organic matter; Adsorption; Desorption

硒是人体重要的微量元素之一, 涉及人体多种生物反应, 具有提高抗氧化能力、增强人体免疫力和抗重金属中毒等生理功能^[1]。我国是严重缺硒的国家, 根据中国农业科学院绘制的《中国土壤硒元素含量分布图》观测, 我国自东北平原向云贵高原有一条占国

土面积 70% 的缺硒地带, 此缺硒地带包括中国 72% 的人口^[2]。近几年广西地矿部门发现, 广西为富硒地区, 富硒农产品资源丰富, 截至 2017 年底共发现富硒土壤约 2.95 万 km², 占全国的 1/5, 拥有全国最大面积的连片富硒土壤资源^[3]。但也有研究发现, 这些

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: 覃惠松(1997—), 男, 广西来宾人, 硕士研究生, 主要从事土壤学研究。E-mail: 764273061@qq.com

土壤中硒的生物有效性低,能被植物直接利用的部分极少,造成了广西富硒区“土壤富硒,但植物却不富硒”的问题,制约了当地富硒农产品的开发和利用^[4]。因此,提高土壤中硒的生物有效性,对开发广西富硒农产品具有重要的意义。

Se(IV)是酸性土壤中硒最主要的赋存形式,Se(IV)在酸性条件下易被土壤黏粒、铁锰化合物与有机质强烈吸附,生物有效性大大降低^[5]。关于土壤有机质对 Se(IV)的结合机制,有几种假说,包括①硒、有机质和矿物(铁、铝氧化物与黏土矿物)可以相互作用形成三元络合物,防止硒的淋失^[6-7];②有机质的存在有助于形成缺氧区(如土壤大团聚体的核心),从而促进硒的还原和固定^[8-9];③土壤有机质增加了硒的吸附位点,促进了土壤对硒的直接络合^[10]。然而,这些假设并没有能完全解释自然环境中土壤有机质和硒之间的相互作用。土壤矿物组分与吸附和配位有关,但硒与有机质结合的分子结构和形态仍有待进一步研究。土壤有机质对硒的吸附机制十分复杂,目前研究尚未有明确的结论,而对于低 pH 地区富硒土中有机质对 Se(IV)吸附影响的研究鲜有报道。

基于以上背景,本研究以 3 个广西典型的酸性富硒土为例,通过研究去除有机质前后酸性富硒土对于 Se(IV)吸附解吸特征变化的影响,以期了解有机质对

土壤中硒的吸附解吸行为的作用,明确酸性富硒土壤中有有机质对 Se(IV)的吸附机制,为提高土壤硒有效性、开发富硒农产品资源提供现实参考和理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

3 个供试土壤分别采自广西钦州市大垌镇(DD)、广西南宁市青秀区长塘镇(CT)和广西南宁市西乡塘区石埠镇(SB),均为酸性富硒赤红壤。采样时严格取代表性土壤,按照多点混合取样法取 0~20 cm 耕层土壤。土壤采集后,铺在塑料薄膜上于室内自然风干,将土样压碎,去除石块、动植物残体及废弃物后,过 2 mm 筛备用。

1.2 土壤基本理化性质与硒含量测定

土壤基本理化性质的测定参照《土壤农化分析》^[11]一书,具体为:pH,水土比 2.5:1(V/m)浸提,电位计法;有机质,重铬酸钾外加热法;游离氧化铁及氧化铝,DCB 法。土壤总硒:称取土壤 0.200 0 g,加入浓 HNO₃ 与 HClO₃ 的混合酸(V/V=3:2)消解,用 6 mol/L HCl 还原,原子荧光光度计(北京吉天 SA-20)测定。土壤硒形态:采用五步连续浸提法提取,原子荧光光度计测定。土壤颗粒组成:采用激光粒度分析仪(Mastersizer3000)测定。土壤理化性质的测定结果如表 1 所示。

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physiochemical properties of tested latosolic red soils

土壤	pH	有机质 (g/kg)	游离氧化铁 (g/kg)	游离氧化铝 (g/kg)	有效硒 (μg/kg)	总硒 (mg/kg)	土壤颗粒组成(%, V/V)		
							黏粒 (<0.002 mm)	粉粒 (0.002~0.02 mm)	砂粒 (>0.02 mm)
DD	4.77	22.81	16.83	2.87	95.60	0.64	2.98	32.44	64.49
CT	4.23	6.20	52.57	5.95	96.65	1.16	3.97	45.41	50.61
SB	5.74	13.00	38.33	5.13	119.80	0.96	5.53	47.28	47.22

注: DD, 大垌镇赤红壤; CT, 长塘镇赤红壤; SB, 石埠镇赤红壤, 下同。

1.3 土壤有机质的去除

采用过氧化氢处理法^[12]去除有机质,具体为:取风干研磨过 100 目筛土样 5.000 g,加入 50 mL 50 g/L H₂O₂ 摇匀静置过夜,次日取出置于离心机上在 4 000 r/min 条件下离心 30 min 后倾去上清液,加入 50 mL 300 g/L H₂O₂, 50 °C 水浴加热直至气泡消失。随后在 4 000 r/min 条件下离心 30 min 后倾去上清液,剩余固体加入 50 mL 去离子水振荡 1 h,继续 4 000 r/min 条件下离心 30 min 倾去上清液,再重复加水振荡、离心去上清液操作 2 次。最后将处理后土壤颗粒

风干研磨过 2 mm 筛,储存于棕色宽口瓶中待用。

1.4 等温吸附试验

试验采用批量平衡法进行。分别称取 0.200 0 g 过 100 目筛的土样置于 50 mL 离心管中,加入含硒量分别为 0、10、20、30、40、60、80、100 mg/L 的亚硒酸钠(Na₂SeO₃·5H₂O)标准溶液 20 mL(背景电解质为 0.01 mol/L 的 NaCl),每个处理 3 次重复。然后于恒温摇床内以 150 r/min 振荡 24 h,结束后在转速为 4 000 r/min 的离心机中离心 10 min 后,使用 ICP-OES(北京聚光 ICP-5000)测定硒浓度。

1.5 吸附动力学试验

分别称取 0.200 0 g 的过 100 目筛的土样置于 100 mL 离心管中,加入含硒量为 100 mg/L 的亚硒酸钠标准溶液 20 mL(背景电解质为 0.01 mol/L 的 NaCl),每个处理 3 次重复。然后于恒温摇床内以 150 r/min 分别振荡 0、0.25、0.5、1、2、4、8、16、24 h,结束时在转速为 4 000 r/min 的离心机中离心 10 min 后测定硒浓度。

1.6 解吸试验

取 1.4 节中吸附试验后的样品,清水清洗 3 次,添加 20 mL 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液进行解吸,振荡 24 h (25 °C, 200 r/min),离心、过滤和测定步骤同 1.4。

1.7 傅里叶变换红外光谱测量

使用傅里叶变换红外光谱(Frontier, 美国 PE)测量得到原土及去除有机质土吸附 Se(IV)前后的红外光谱图。按 1:100 的比例取初始浓度为 100 mg/L 的吸附前后土样与 KBr 混匀研磨并制作压片,样品测试波数范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

1.8 数据处理与分析

不同亚硒酸盐初始浓度下土壤对 Se(IV)的吸附量、解吸量、解吸率、固液分配系数由以下公式分别进行计算:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$D_e = \frac{C_d \times V_d}{m} \quad (2)$$

$$V_e = \frac{D_e}{Q_e} \quad (3)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (4)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时土壤对 Se(IV)的吸附量, mg/kg; C_0 为初始 Se(IV)浓度值, mg/L; C_e 为吸附达到平衡时溶液中 Se(IV)的浓度, mg/L; V 为吸附溶液的体积, L; m 为称取土壤的质量, kg; D_e 为解吸达到平衡时土壤对 Se(IV)的解吸量, mg/kg; C_d 为解吸达到平衡时溶液中 Se(IV)浓度值, mg/L; V_d 为解吸溶液的体积, L; m 为称取土壤的质量, kg; V_e 为土壤解吸平衡时的解吸率, %; K_d 为溶液平衡时的固液分配系数, L/kg。

土壤对 Se(IV)的等温吸附曲线采用 Langmuir 与 Freundlich 模型进行拟合。

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = Q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (5)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时土壤对 Se(IV)的吸附量, mg/kg; C_e 为吸附达到平衡时溶液中 Se(IV)的浓度, mg/L; Q_m 为最大吸附量, mg/kg; b 为吸附常数, L/mg。

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e = kC_e^n \quad (6)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时土壤对 Se(IV)的吸附量, mg/kg; C_e 为吸附达到平衡时溶液中 Se(IV)的浓度, mg/L; k 为吸附常数, 表征吸附能力; n 为吸附特征系数。

土壤对 Se(IV)的吸附动力学采用以下 5 种模型进行拟合。

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

$$\text{双常数方程: } \ln(Q_t) = A + B \ln t \quad (8)$$

$$\text{抛物线方程: } Q_t = A + Bt^{0.5} \quad (9)$$

准一级动力学方程:

$$\lg(Q_{e1} - Q_t) = \lg(Q_{e1}) - k_1 t \quad (10)$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{t}{Q_{e2}} \quad (11)$$

式中: Q_t 为 t 时刻土壤对 Se(IV)的吸附量, mg/L; t 为振荡时间, h; Q_{e1} 、 Q_{e2} 为准一级与准二级动力学方程拟合达到平衡时土壤对 Se(IV)的平衡吸附量, mg/kg; k_1 为一级吸附速率常数, 1/h; k_2 为二级吸附速率常数, mg/(mg·h); A 与 B 均为各模型拟合常数。

将所得数据用 SPSS 21.0 和 Excel 2019 进行统计分析,使用 Origin 2021 作图和对数据进行等温吸附和动力学模型拟合。

2 结果与讨论

2.1 去除有机质对土壤硒赋存形态的影响

由表 2 可知, DD、CT 和 SB 三种赤红壤全硒含量分别为 0.64、1.15 和 0.96 mg/kg, 均为富硒土壤(土壤全硒含量 ≥ 0.4 mg/kg)^[5]。3 种土壤原土中硒以铁锰结合态硒与有机结合态硒为主,二者总量占土壤全硒的 70%~80%。可供作物直接吸收利用的水溶态硒与可交换态硒含量占比较低,小于 10%。去除有机质后,土壤全硒含量下降,此时土壤硒的主要赋存形态为铁锰结合态硒,3 种土壤其含量占比分别为 57.90%、49.53% 和 67.41%,其余 4 种硒形态占比减少。土壤组分中的各种矿物及有机质对土壤硒的生物有效性起决定性作用,施入土壤中的硒多数与土壤中的金属氧化物和有机质结合,使得土壤中的硒难以释放,有效性大大降低^[13],二者对应的铁锰结合态硒与有机结合态硒往往是硒在有效性较低地区的主要赋存形态,在一些地方有机物结合的硒甚至占土壤全硒含量的 40%~50%^[14]。以上结果表明,酸性富硒土中硒

表 2 供试土壤硒的主要赋存形态
Table 2 Main occurrence forms of Se in tested soils

土壤	水溶态硒		可交换态硒		铁锰结合态硒		有机结合态硒		残渣态硒		全硒 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占比(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占比(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占比(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占比(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占比(%)	
DD	11.64	1.82	61.96	9.69	226.50	35.44	275.40	43.09	63.67	9.96	639.17
dd	1.95	0.98	11.57	5.85	114.54	57.90	65.16	32.94	4.62	2.33	197.83
CT	6.45	0.56	56.88	4.91	479.10	41.36	444.78	38.39	171.29	14.79	1158.50
ct	2.61	0.34	8.64	1.14	375.48	49.53	358.20	47.25	13.24	1.75	758.17
SB	12.17	1.26	91.37	9.49	459.18	47.68	298.50	30.99	101.86	10.58	963.08
sb	0.77	0.17	10.83	2.40	303.72	67.41	83.43	18.52	51.83	11.50	450.58

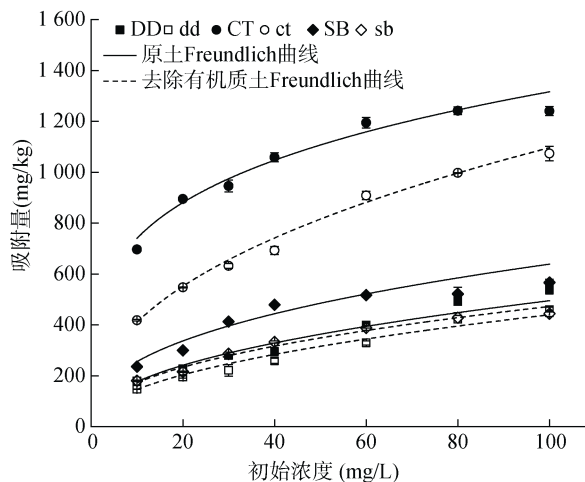
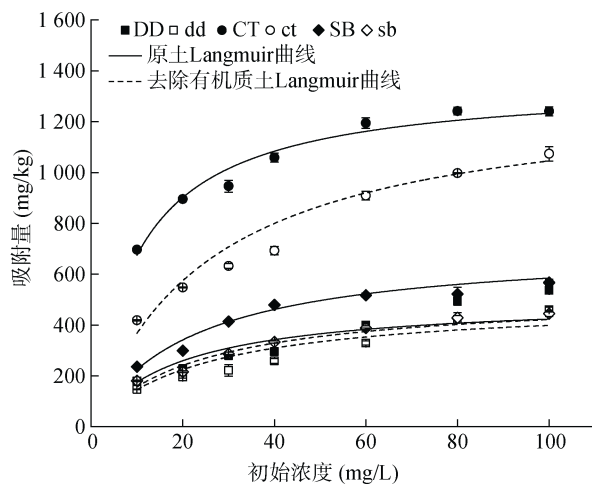
注：表中土壤代号大写字母表示原土，小写字母表示去除有机质土，下同。

主要以植物难以利用的形态存在，去除有机质不仅减少了土壤中有机结合态硒的含量，减少了土壤硒的潜在来源，也降低了有效态硒的含量，降低了土壤硒的有效性，而铁锰结合态硒损失较小，成为土壤硒的主要赋存形态。

2.2 去除有机质对土壤等温吸附 Se(IV)的影响

如图 1 所示，无论是否去除有机质，土壤对 Se(IV)的吸附量都随着平衡溶液中 Se(IV)初始浓度的增加

而表现出逐渐上升的趋势。3 种土壤在 Se(IV)初始浓度为 80 mg/L 时吸附量已接近平衡。在去除有机质后，3 种土壤的 Se(IV)吸附量均显著低于原土，这与前人研究结果类似。黄江伟等^[15]研究发现，去除有机质后黄壤各粒径的土壤溶液中 Se(IV)的平衡浓度增大，吸附量减少。田应兵等^[16]研究发现，去除有机质后湿地土壤的硒吸附量显著下降，潜在有效性硒量也随之降低。



(左图：Langmuir 拟合；右图：Freundlich 拟合)

图 1 原土与去除有机质土对 Se(IV)吸附的等温曲线拟合

Fig. 1 Isothermal curves fitting for Se(IV) adsorption by original soil and soil with organic matter removed

如表 3 所示，Langmuir 方程的 R^2 在 0.810 24 ~ 0.986 56，Freundlich 方程的 R^2 在 0.902 43 ~ 0.999 36，3 种土壤对 Se(IV)的吸附更符合 Freundlich 模型，说明其对 Se(IV)的吸附以多分子层的非均质表面吸附为主。比较 Langmuir 方程中参数可以看出，3 种土壤 Q_m 值、 b 值均为原土大于去除有机质土，说明原土对 Se(IV)的结合能力更强，去除有机质会降低土壤对 Se(IV)的结合能力。Freundlich 方程中，3 种赤红壤原土 k 值均大于去除有机质土，也说明原土对 Se(IV)吸附能力更强；而 3 种土壤原土 n 值均小于去除有机质

土，说明原土对 Se(IV)的吸附过程越容易产生。以上结果说明，随着溶液体系中 Se(IV)浓度的增大，土壤去除有机质后不仅降低了土壤对 Se(IV)的吸附容量，也降低了土壤对硒的吸附能力，使吸附过程更难发生。其原因可能是因为有有机质中含有大量的活性官能团，同时低 pH 易使这些官能团质子化而提高其活性，从而为 Se(IV)提供数量庞大的活性吸附位点，增加 Se(IV)的吸附量^[10]。此外，有机质可以通过与矿物形成有机矿物复合体，保护硒不受溶液影响而浸出，或是形成缺氧区使硒在其中还原后被固定，增强吸附能力^[17]。

表 3 原土及去除有机质土对 Se(IV)的等温曲线拟合结果
Table 3 Isothermal curve fitting results of original soil and soil with organic matter removed on Se(IV)

土壤	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m	b	R^2	k	n	R^2
DD	502.67	0.053 2	0.864 68	63.3	0.446 6	0.967 50
dd	494.15	0.041 7	0.920 74	48.68	0.478 0	0.986 54
CT	1 357.93	0.098 8	0.980 81	416.97	0.249 6	0.954 64
ct	1 315.18	0.038 8	0.986 56	153.73	0.426 6	0.999 36
SB	711.35	0.046 1	0.961 49	102.41	0.397 5	0.902 43
sb	488.01	0.043 8	0.810 24	59.81	0.436 7	0.914 12

2.3 去除有机质对土壤吸附 Se(IV)动力学特征的影响

由图 2 可知，土壤对 Se(IV)的吸附分为两个阶段：0~8 h 为快速吸附阶段，此时吸附速率最大；8~24 h 吸附速率逐渐下降，在 24 h 时基本达到吸附平衡。这是因为吸附刚开始时，土壤颗粒表面大量吸附位点的存在，使得 Se(IV)的吸附速率较高，此时的吸附过程可能主要由 Se(IV)的液膜扩散与其在土壤颗粒表面的边界扩散为主，而后期吸附速率的下降说明颗粒表面吸附位点减少，此时吸附由颗粒内部扩散及其他反应过程如化学吸附、离子交换、沉淀或络合等控制^[18-19]。与原土相比，去除有机质似乎并未改变这种吸附规律，二者达到平衡的时间接近，但减少了土壤对 Se(IV)的吸附量。

5 种动力学模型拟合土壤吸附 Se(IV)的结果如

表 4 所示，可以发现，Elovich 模型、双常数模型、准

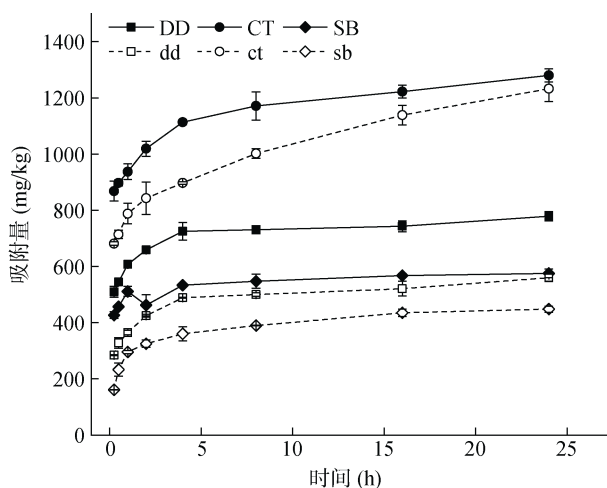


图 2 时间对富硒土壤吸附 Se(IV)的影响
Fig. 2 Effect of time on Se (IV) adsorption by Se-rich soil

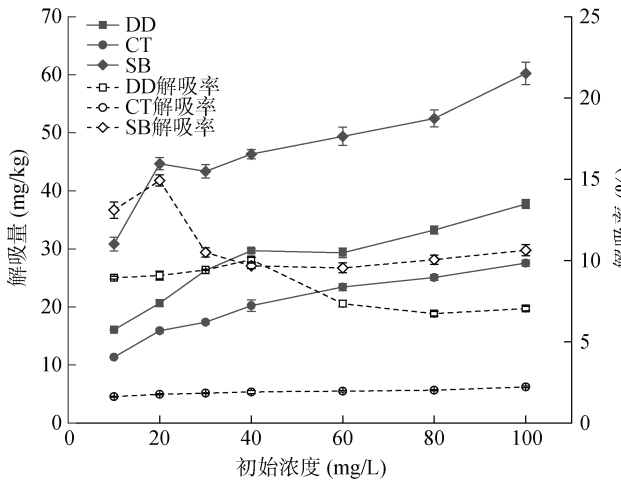
表 4 原土及去除有机质土对 Se(IV)吸附的动力学拟合结果
Table 4 Kinetic fitting results of Se (IV) adsorption by original soil and soil with organic matter removed

拟合模型	模型参数	土壤					
		DD	dd	CT	ct	SB	sb
Elovich	A	603.08	373.82	969.30	793.96	478.50	271.26
	B	59.15	59.96	94.13	117.91	31.65	59.53
	R^2	0.948 99	0.972 98	0.982 07	0.944 34	0.851 09	0.970 28
双常数	A	6.39	5.90	6.87	6.67	6.17	5.55
	B	0.09	0.15	0.09	0.13	0.06	0.20
	R^2	0.933 17	0.953 73	0.985 42	0.976 9	0.839 72	0.892 74
抛物线	A	543.42	310.64	861.22	646.19	443.67	209.44
	B	54.89	56.89	93.41	122.72	30.71	56.06
	R^2	0.756 92	0.819 63	0.920 93	0.990 32	0.754 99	0.802 8
准一级动力学	k_1	0.112 5	0.093 1	0.105 5	0.081 1	0.140 0	0.106 2
	Q_{e1}	779.15	560.25	1 280.00	1 233.02	575.65	448.09
	R^2	0.925 54	0.963 87	0.973 78	0.98 525	0.892 41	0.981 31
准二级动力学	k_2	0.003 9	0.003 1	0.001 9	0.001 0	0.007 8	0.003 7
	Q_{e2}	781.25	561.80	1 280.00	1 233.03	574.71	448.43
	R^2	0.998 69	0.996 95	0.993 71	0.985 2	0.999 62	0.997 19

一级动力学和准二级动力学模型对其拟合效果较好。抛物线模型的拟合效果较差, Q_t 与 $t^{0.5}$ 并未呈良好的线性关系, 且拟合曲线不经过原点, 说明 Se(IV) 吸附除颗粒内部扩散外, 还伴随着其他的吸附机制。根据拟合系数 R^2 判断, 准二级动力学方程是最适合描述富硒赤红壤吸附 Se(IV) 过程的模型, 线性关系较好 (图 3), 相关系数为 0.985 2 ~ 0.998 69, 说明土壤对 Se(IV) 的吸附速率由化学反应和通过电子共享或得失为基础的化学吸附所控制。由表 4 还可以看出, 去除有机质后, 吸附模型拟合结果中 Q_{e2} 与 k_2 值均显著下降, 说明随时间变化, 去除有机质后土壤对 Se(IV) 的吸附容量与吸附强度均显著下降。与图 2 的结果相比, 模型拟合得到的平衡吸附量与实际观察到的结果接近, 说明拟合效果较好。

2.4 去除有机质对土壤 Se(IV) 解吸和固液分配系数 (K_d) 的影响

如图 4 所示, 土壤的 Se(IV) 解吸量随初始 Se(IV) 浓度的增加而上升, 但解吸率变化无统一规律。在 Se(IV) 初始浓度为 100 mg/L 时, DD、CT 和 SB 的解



吸量分别为 37.74、27.55 和 60.23 mg/kg, 解吸率分别为 7.04%、2.22% 和 1.94%; 去除有机质后, Se(IV) 解吸量也随初始浓度上升而增加, dd、ct 和 sb 解吸量分别为 10.85、21.92、30.25 mg/kg, 解吸率分别为

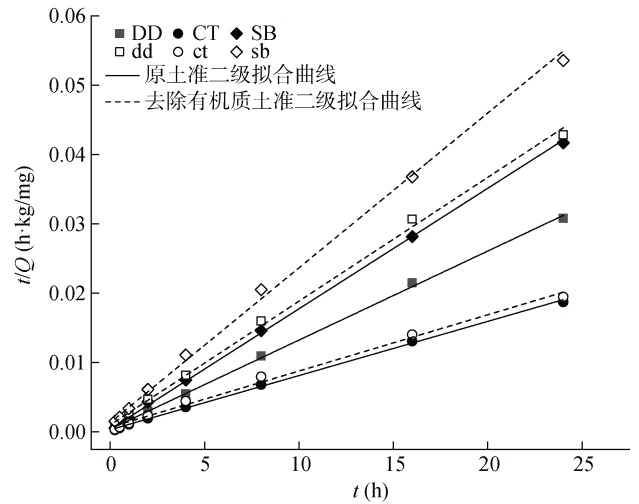
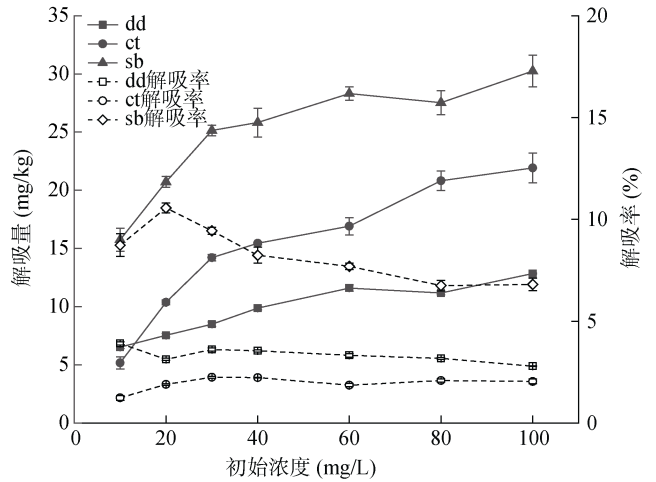


图 3 富硒土壤吸附 Se(IV) 的准二级动力学模型拟合结果
Fig. 3 Fitting results of quasi second order kinetic model of Se (IV) adsorption on Se-rich soil



(左图: 原土; 右图: 去除有机质土)

图 4 初始浓度对原土与去除有机质土 Se(IV) 解吸量和解吸率的影响

Fig. 4 Effects of initial concentration of Se (IV) on amount and rate of desorption of Se (IV) from original soil and soil with organic matter removed

2.52%、2.04% 和 1.36%。可以发现, 土壤中的 Se(IV) 一旦被吸附就很难释放, 说明吸附过程主要以胶体表面与离子之间的专性作用力产生的专性吸附为主^[20], 因其土壤胶体成分与 Se(IV) 通过化学键结合, 化学键较难破坏, 所以被吸附的 Se(IV) 较难被解吸^[21], 解吸出的 Se(IV) 主要来自更易释放的非专性吸附过程。去除有机质后, 土壤的 Se(IV) 解吸量和解吸率均显著下降, 原因可能是有机质的存在虽然能促进土壤对 Se(IV) 的吸附, 但也促进了土壤中部分结合硒的释放, 说明有机质对土壤吸附 Se(IV) 具有两面性^[22]。也

可能是矿物中与有机物结合的吸附位点因有机质的去除而被释放, 矿物对 Se(IV) 的吸附作用力增强, 导致去除有机质后 Se(IV) 解吸量和解吸率减少^[23]。

固液分配系数 (K_d) 是用于描述某离子转移能力和生物有效性的参数, 也常用于评估土壤吸附能力, K_d 值越高说明土壤介质上吸附的目标离子数越多, K_d 值越低说明溶液中的目标离子数越多^[24]。3 种赤红壤及其去除有机质后的 K_d 值如表 5 所示, 不同样品间 K_d 值范围在 4.70 ~ 237.72 L/kg, 其值随着初始 Se(IV) 浓度的上升而降低, 说明随着初始浓度的上

表 5 原土及去除有机质土对 Se(IV)吸附的固液分配系数(K_d)

Table 5 Solid-liquid partition coefficients of Se(IV) adsorption by original soil and soil with organic matter removed

土壤	初始 Se(IV)浓度(mg/L)						
	10	20	30	40	60	80	100
DD	22.12	12.49	10.25	7.95	6.99	6.61	5.70
dd	17.38	10.51	7.94	6.90	5.69	5.60	4.85
CT	237.72	77.65	46.06	36.00	24.84	18.47	14.26
ct	73.22	36.47	26.68	20.94	17.84	13.70	12.11
SB	28.95	18.20	16.37	14.33	9.51	7.13	6.07
sb	20.76	11.22	9.98	8.93	6.59	5.49	4.70

升,单位质量的土壤吸附的 Se(IV)降低,这与土壤胶体表面的吸附位点逐渐饱和和有关。对于同一种土壤,去除有机质后 K_d 值均显著低于原土,说明土壤吸附能力降低,也说明有机质提高了单位质量土壤对 Se(IV)的吸附量。

2.5 原土及去除有机质土的傅里叶变换红外光谱图

根据波数及对应的基团,一般可将土壤红外谱图分为 3 个部分: $3\ 700 \sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 多为黏土矿物中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动谱带,常用于鉴定土壤黏土矿物类型;低于 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 的指纹区为矿物晶格中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动及其他能量较小的 $-\text{OH}$ 弯曲振动,此处谱线较为复杂,一般可反映土壤中矿物组成方面的细微变化;而 $3\ 000 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的功能区含各种有机官能团,常用于鉴别有机质成分^[25]。

由图 5 可知,3 种土壤原土的傅里叶红外光谱图结构类似,在 $3\ 696$ 、 $3\ 625$ 、 $3\ 150$ 、 $1\ 660$ 、 $1\ 402$ 、 $1\ 032$ 、 799 、 780 、 695 、 530 与 $470\ \text{cm}^{-1}$ 有着相似的吸收峰,每个吸收峰代表的土壤基团如表 6 所示。 $3\ 696$ 、 $3\ 625$ 、 $1\ 032$ 、 695 、 530 、 $470\ \text{cm}^{-1}$ 处为高岭石的红外光谱特征吸收峰,属于高岭石型图谱^[26]。可见,3 种土壤基本符合高岭石图谱,土壤矿物以高岭石为主。土壤吸附 Se(IV)后,位于 $3\ 150$ 、 $1\ 660$ 、 $1\ 402\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度减弱最明显,说明 Se(IV)的吸附主要与有机质中的 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 等官能团有关,其中,带正电的氨基通过强静电相互作用与 Se(IV)结合^[27], $\text{O}-\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 则主要通过络合反应与 Se(IV)结合,这些阴离子基团之间的相互作用是通过阳离子架桥介导的^[28]。此外,位于 $1\ 032$ 、 695 、 530 、 $470\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度的减弱,说明除有机质外,矿物晶格中的 $-\text{OH}$ 、矿物中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}/\text{Al}$ 和 $\text{Fe}-\text{O}$ 也参与了土壤对 Se(IV)的吸附,吸附过程以形成稳定复合物的单齿或双齿配位吸附为主^[20]。去除有机质后,位于 $3\ 150$ 、 $1\ 660$ 、 $1\ 402$ 、 $695\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强度明显减弱,表明去

除有机质减少了土壤中的 $\text{N}-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 等官能团的数量,造成 Se(IV)吸附量的降低。

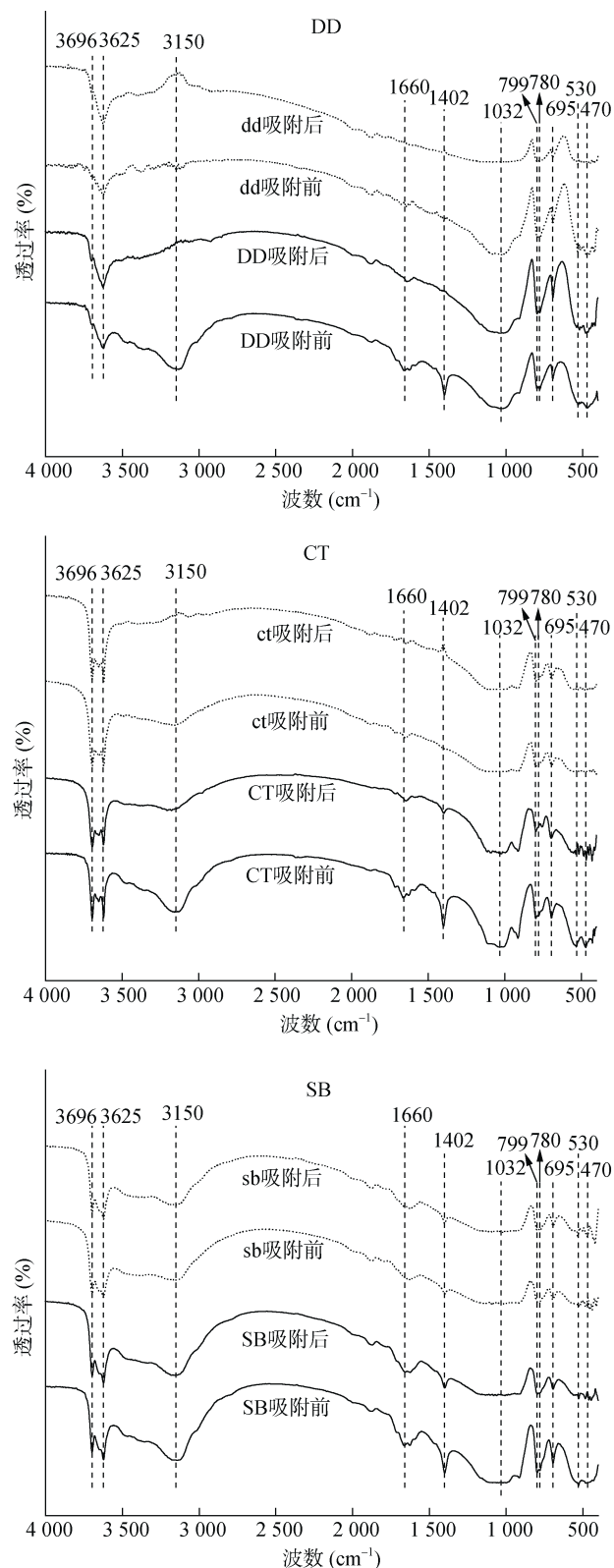


图 5 原土与去除有机质土吸附 Se(IV)前后的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 5 Fourier transform spectra of original soil and soil with organic matter removed before and after adsorption Se(IV)

表 6 土壤有机质与矿物质的红外光谱特征吸收峰
Table 6 Characteristic absorption peaks of infrared spectra of soil organic matter and minerals

波数 (cm^{-1})	土壤基团	参考文献
3 696、3 625	矿物 O-H 伸缩振动	[29]
3 150	N-H 反对称伸缩振动、O-H 伸缩振动	[30]
1 660	羧基中 C=O 的变形或弯曲振动	[25]
1 402	酚或醛中 C-O 的伸缩振动	[25]
1 032	有机硅化物 Si-O 伸缩振动	[31]
799、780	Si-O-Si 对称伸缩振动	[29]
695	矿物晶格中的-OH 的振动	[32]
530	Si-O-Mg 或 Si-O-Al 弯曲振动	[29]
470	针铁矿晶格中 Fe-O 的伸缩振动	[33]

3 结论

1) 去除有机质改变了土壤硒的赋存形态, 有机结合态硒大幅度减少, 此时土壤硒以铁锰结合态硒为主。酸性富硒土对 Se(IV) 的吸附以非均质的多分子层吸附为主, 吸附过程主要受制于化学反应与化学吸附。吸附模型参数表明, 去除有机质后, 土壤对 Se(IV) 的吸附容量和强度下降, 吸附能力显著降低。解吸试验说明, Se(IV) 的吸附以专性吸附为主, 去除有机质也减弱了土壤对 Se(IV) 的解吸, 减少了部分 Se(IV) 的释放。

2) 傅里叶变换红外光谱测量结果表明, 富硒土对 Se(IV) 的吸附与有机官能团和矿物晶层中的金属化学键有关, 吸附过程以静电作用力、络合反应和配位吸附为主。去除有机质改变了土壤结构, 显著减少了有机官能团的数量, 造成 Se(IV) 吸附量的降低。

参考文献:

[1] 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 等. 天然富硒土地划定的富硒阈值[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 333-342.

[2] Dinh Q T, Wang M K, Tran T A T, et al. Bioavailability of selenium in soil-plant system and a regulatory approach[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(6): 443-517.

[3] 刘永贤, 阳继辉, 石玫莉, 等. 广西富硒功能农产品开发前景分析[J]. 农业与技术, 2015, 35(1): 176-178.

[4] 刘光琳, 谢青夏, 梁丽, 等. 富硒农业 富硒土壤面积全国最大[J]. 农家之友, 2018(12): 32-33.

[5] 谢邦廷, 贺灵, 江官军, 等. 中国南方典型富硒区土壤硒有效性调控与评价[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 273-281.

[6] Coppin F, Chabroulet 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.

[7] Jordan N, Marmier N, Lomenech C, et al. Competition between selenium (IV) and silicic acid on the hematite surface[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 129-134.

[8] Floor G H, Calabrese S, Román-Ross G, et al. Selenium mobilization in soils due to volcanic derived acid rain: An example from Mt Etna volcano, Sicily[J]. *Chemical Geology*, 2011, 289(3/4): 235-244.

[9] Kausch M, Ng P, Ha J, et al. Soil-aggregate-scale heterogeneity in microbial selenium reduction[J]. *Vadose Zone Journal*, 2012, 11(2): vzt2011.0101.

[10] Winkel L, Vriens B, Jones G, et al. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: A critical review[J]. *Nutrients*, 2015, 7(6): 4199-4239.

[11] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2013.

[12] Leifeld J, Kögel-Knabner I. Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33(15): 2155-2158.

[13] Mitchell K, Couture R M, Johnson T M, et al. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides[J]. *Chemical Geology*, 2013, 342: 21-28.

[14] 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.

[15] 黄江伟, 夏建国, 辜雪梅, 等. 老冲积黄壤各粒径组分对镉与硒竞争吸附特性的研究[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(2): 703-710.

[16] 田应兵, 陈芬, 熊明彪, 等. 若尔盖高原湿地土壤性质对硒有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2004, 18(5): 15-18.

[17] Tolu J, Thiry Y, Bueno M, et al. Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 479/480: 93-101.

[18] Trivedi P, Axe L. A comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 218(2): 554-563.

[19] 徐文坡, 朱建明, 秦海波, 等. 铁、锰和铝氧化物吸附硒的行为研究[J]. 矿物学报, 2017, 37(3): 357-365.

[20] 陈云飞, 周金龙, 胡艳, 等. 塔里木盆地东南缘绿洲区表层土壤硒空间分布及影响因素分析[J]. 干旱区资源与环境, 2022, 36(4): 73-79.

[21] 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.

[22] 王松山. 土壤中硒形态和价态及生物有效性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.

[23] Li Z, Man N, Wang S S, et al. Selenite adsorption and desorption in main Chinese soils with their characteristics and physicochemical properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(5): 1150-1158.

[24] 冯璞阳, 李哲, 者渝芸, 等. 我国 18 种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3160-3168.

[25] 宋迪思, 盛浩, 周清, 等. 不同母质发育土壤的中红外

- 吸收光谱特征[J]. 土壤通报, 2016, 47(1): 1-7.
- [26] 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.
- [27] 秦笑梅, 杨世豪, 王恒栋. 聚合物基复合材料去除水中重金属污染的研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(11): 16-22.
- [28] Martin D P, Seiter J M, Lafferty B J, et al. Exploring the ability of cations to facilitate binding between inorganic oxyanions and humic acid[J]. Chemosphere, 2017, 166: 192-196.
- [29] 隗英华, 武志杰, 陈利军, 等. 东北 4 种典型土壤粘粒矿物的初步表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1918-1921.
- [30] 袁春玲, 姚晓条, 徐远金, 等. 双功能碳点用于葡萄糖的比色/比率荧光测定[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(8): 2428-2435.
- [31] Linker R, Shmulevich I, Kenny A, et al. Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy[J]. Chemosphere, 2005, 61(5): 652-658.
- [32] 赵帅群, 刘刚, 欧全宏, 等. 不同土壤 FTIR 分类研究[J]. 光散射学报, 2014, 26(2): 193-197.
- [33] 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.