

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.06.020

李仁英, 全红, 李绍通, 等. 不同钝化剂对土壤砷吸附解吸的影响. 土壤, 2024, 56(6): 1319–1325.

不同钝化剂对土壤砷吸附解吸的影响^①

李仁英^{1,2}, 全红¹, 李绍通¹, 刘雨霏¹, 简静¹, 李玉聪¹, 芦文皓¹, 段盛芹¹, 普布次松¹

(1 南京信息工程大学生态与应用气象学院农业与生态气象江苏省高校重点实验室, 南京 210044; 2 南京信息工程大学生态与应用气象学院中国气象局生态系统碳源汇重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 为筛选重金属污染农田土壤砷的高效钝化剂, 通过批处理试验, 研究了玉米秸秆生物质炭(MBC)、花生壳生物质炭(PBC)、凹凸棒石(ATP)和羟基磷灰石(HAP)4种钝化剂对土壤砷吸附解吸的影响。结果表明: 不同钝化剂均显著增加了土壤砷的吸附量和吸附率($P<0.05$), 且 HAP>ATP>PBC>MBC>对照。土壤对砷的等温吸附曲线更符合 Langmuir 方程($P<0.01$)。不同钝化剂均增加了土壤砷的最大吸附量和结合强度, 最大吸附量顺序为: ATP>PBC>MBC>HAP>对照。吸附解吸试验表明, 土壤对砷的吸附动力学行为更符合 Elovich 方程($P<0.01$), 且 HAP 和 ATP 对土壤砷的吸附效果较好, 但 HAP 对土壤砷的解吸量较 ATP 高 25.0%~86.3%, 因此, 从吸附解吸两方面综合考虑, ATP 是土壤砷较好的钝化剂。

关键词: 砷; 钝化剂; 吸附; 解吸; 吸附动力学

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Effects of Different Passivators on Adsorption and Desorption of Arsenic in Soil

LI Renying^{1,2}, QUAN Hong¹, LI Shaotong¹, LIU Yufei¹, JIAN Jing¹, LI Yucong¹, LU Wenhao¹, DUAN Shengqin¹, Pubucisong¹
(1 Jiangsu Provincial University Key Laboratory of Agricultural and Ecological Meteorology, School of Ecology and Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2 Key Laboratory of Ecosystem Carbon Source and Sink-China Meteorological Administration, School of Ecology and Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In order to screen out high efficiency passivating agent of arsenic(As) in soil contaminated by heavy metals, the effects of four passivating agents, maize straw biochar (MBC), peanut shell biochar (PBC), attapulgite (ATP) and hydroxyapatite (HAP), on adsorption and desorption of As in soil were investigated by the batch test. The results showed that passivators significantly increased the adsorption amount and adsorption rate of As in soil ($P<0.05$) with an order of HAP>ATP>PBC>MBC>CK. Langmuir equation was better for the isothermal sorption curve ($P<0.01$). The four passivators increased the maximum adsorption amount and binding strength of As in soil, and the maximum adsorption amount followed the order of ATP>PBC>MBC>HAP>CK. Adsorption-desorption test indicated the adsorption kinetic curves of As could be described well by the Elovich equation ($P<0.01$), and HAP and ATP had better adsorption effect, but the desorption amount of HAP was 25.0%–86.3% higher than that of ATP. Therefore, from the perspective of adsorption and desorption, ATP is a better passivating agent for As in soil.

Key words: Arsenic; Passivator; Adsorption; Desorption; Adsorption kinetics

砷(As)是土壤中常见的类金属污染元素, 已经被证明具有剧毒和致癌性, 被世界卫生组织列为优先控制污染物^[1]。土壤砷主要来源于地质过程和人类的工农业活动, 如砷及含砷金属的提炼以及燃煤过程中排放出的大量含砷废水、废气和污泥等^[2]。随着我国工农业的迅速发展, 越来越多的砷被排放到土壤中, 对土壤造成了严重的污染。砷污染的高积累性、隐蔽性、

不可逆性、持续性等特点使其在土壤中的污染问题日趋突出, 并对人体健康构成严重威胁^[3-4], 因此, 如何修复土壤砷污染是亟待解决的问题。

目前主要采用物理、化学和生物等技术修复土壤重金属污染, 其中钝化剂修复技术由于钝化剂来源广、操作简单及易于管理等优点而被广泛应用于土壤重金属污染修复^[5]。寻找经济有效、环境友好的钝化

①基金项目: 江苏省林业科技创新与推广项目(LYKJ[2019]08)和江苏省研究生科研与实践创新计划项目资助。

作者简介: 李仁英(1975—), 女, 山东泰安人, 博士, 教授, 主要从事土壤污染及其环境效应研究。E-mail: ryli75@163.com

剂是目前研究的热点。生物质炭具有较高的 pH、较大的比表面积、较高的孔隙度及丰富的功能基团等优点而常被用于土壤污染修复^[6-7]。关连珠等^[8]通过研究牛粪、松针和玉米秸秆 3 种来源的生物质炭,发现不同生物质炭对土壤砷吸附解吸的影响不同,对土壤砷的吸附量顺序为牛粪炭>松针炭>玉米秸秆炭。戴志楠等^[9]研究结果表明,生物质炭施入明显提高了土壤对砷的吸附能力,其吸附速率和吸附量均高于对照。凹凸棒石(ATP)是一种具有链层结构的镁铝硅酸盐黏土矿物,具有较大的比表面积、较强的吸附力等特点,也被应用于土壤污染修复^[10-11]。在查飞等^[12]的研究中,ATP 对砷的吸附容量为 3.58 mg/g,且改性的 ATP 具有更好的吸附效果。羟基磷灰石(HAP)作为一种环境友好的钝化剂,由于其独特的晶体化学特性,且对重金属具有很强的吸附固定效果,因此也被广泛应用于重金属污染治理^[13]。龚航远等^[14]研究表明,HAP 能吸附水溶液中的砷,但吸附效果小于对铅和镉的吸附。

由以上研究可知,不同钝化剂对砷均具有一定的

吸附能力。玉米秸秆和花生壳均属于农副产品,ATP 属于天然黏土矿物,而 HAP 则由无污染的天然材料加工而来,这 4 种钝化剂来源均比较广泛,但目前的研究大多集中于一种类型的钝化剂,缺乏对不同类型钝化剂修复效果的比较。基于此,本研究选择玉米秸秆生物质炭(MBC)、花生壳生物质炭(PBC)、ATP 和 HAP 4 种材料作为钝化剂,比较不同类型钝化剂对土壤砷吸附解吸的影响,筛选对砷吸附效果较好的钝化剂并探讨可能的机理,以为土壤砷污染修复提供重要的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自南京信息工程大学农业气象试验站的潴育型水稻土。土壤自然风干,拣去枯枝落叶和小石子后,过 10 目及 100 目筛后备用。土壤的基本理化性质见表 1。

供试钝化剂选择 MBC、PBC、ATP 和 HAP,4 种钝化剂的理化性质如表 2 所示。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physiochemical properties of tested soil

pH	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	有机质 (g/kg)	速效钾 (mg/kg)	碱解氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	全 As (mg/kg)	全 Mn (mg/kg)	全 Fe (g/kg)
6.28	198.00	21.4	127.70	50.91	15.01	16.50	707.30	40.3

表 2 不同钝化剂的基本性质
Table 2 Basic properties of different passivators

钝化剂	有机质(g/kg)	总磷(g/kg)	有效磷(mg/kg)	总氮(g/kg)	比表面积(m^2/g)	pH
MBC	485.0	1.16	279.1	14.96	78.35	9.73
PBC	450.3	0.62	229.1	3.04	70.40	10.00
ATP	5.7	0.15	64.36	0.53	178.0	7.90
HAP	0.78	10.84	1415.7	0.15	89.11	7.28

注: MBC、PBC、ATP 和 HAP 分别表示玉米秸秆生物质炭、花生壳生物质炭、凹凸棒石和羟基磷灰石;下同。

1.2 试验设计

1.2.1 吸附等温试验 称取 1.00 g 土壤于 50 mL 离心管中,分别加入土壤质量占比为 3% 的钝化剂(MBC、PBC、ATP 和 HAP),并以不添加钝化剂处理为对照(CK),然后,分别向每个离心管中加入 20 mL 初始砷浓度为 0、2.5、5、10、20、40 mg/L 的砷溶液,并以 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液作为支持电解质。在 25 °C 恒温条件下 250 r/min 振荡 24 h,再以 4 000 r/min 离心 10 min,过滤上清液,滤液用于测定砷浓度。每个处理设 2 个平行。

1.2.2 吸附动力学试验 按照 1.2.1 的方法,向

离心管中加入土壤和钝化剂,并加入 20 mL 砷溶液(10 mg/L)。在振荡机中振荡 0.5、1、2、4、8、12、24、48 h 后,离心并过滤(振荡和离心的条件同上),滤液用于测定砷浓度。

1.2.3 吸附解吸试验 按照 1.2.1 的方法,向离心管中加入土壤和钝化剂,并分别加入 20、60、100 mg/L 的初始砷溶液,以模拟低、中和高浓度的砷溶液。振荡 24 h 后,离心并过滤,滤液用于测定砷浓度,残留的土壤用于解吸试验。解吸试验时,在残留的土壤中加入 20 mL 0.01mol/L 的 NaCl 解吸液,振荡、离心和过滤(振荡和离心的条件同上),滤液用于测定

砷浓度。

1.3 样品测定方法及数据分析

1.3.1 测定方法 吸附解吸滤液中的砷浓度用原子荧光光谱仪(AF610D2, 北京瑞利分析仪器厂)测定。测定过程中, 加入标准溶液用于质量控制, 相对误差为 4.95%。

1.3.2 吸附量和吸附率的计算 各钝化剂处理下土壤对砷的吸附量 Q_e (mg/kg)和吸附率 R_e (%)的计算公式如下:

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

$$R_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_e 为平衡溶液砷浓度(mg/L); C_0 为初始砷浓度(mg/L); V 为溶液体积(mL); m 为土壤样品的质量(g)。

1.3.3 吸附等温线拟合 吸附等温线用 Langmuir 方程(公式(3))和 Freundlich 方程(公式(4))进行拟合^[15], 方程如下:

$$Q_e = Q_m C_e \frac{K_L}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

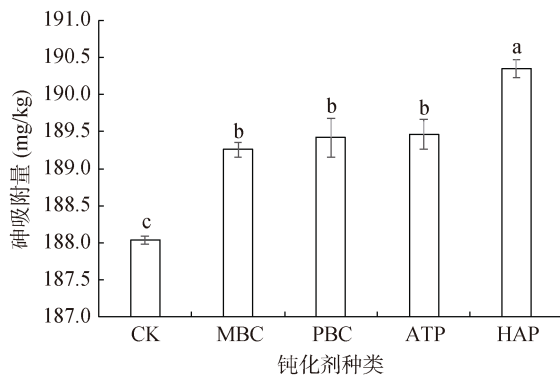
$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量(mg/kg); Q_m 为理论最大吸附量(mg/kg); K_L 和 K_F 为两个方程的平衡吸附常数; n 值代表吸附质表面吸附位点的能量变化特征。

1.3.4 吸附动力学拟合 吸附动力学试验结果使用准一级动力学方程(公式(5))、准二级动力学方程(公式(6))和 Elovich 方程(公式(7))等进行拟合^[16-17], 方程如下:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$



式中: t 为反应时间(h); Q_t 表示 t 时刻的吸附量(mg/kg); Q_e 为平衡吸附量(mg/kg); K_1 和 K_2 分别为两个方程的反应速率常数。

$$S = a \ln t + b \quad (7)$$

式中: S 为砷的吸附量(mg/kg); t 为反应时间(h); a 、 b 为常数。

1.3.5 解吸量和解吸率的计算 各钝化剂处理下土壤对砷的解吸量 Q (mg/kg)和解吸率 R (%)用以下公式计算:

$$Q = \frac{CV}{m} \quad (8)$$

$$R = \frac{Q}{Q_e} \times 100\% \quad (9)$$

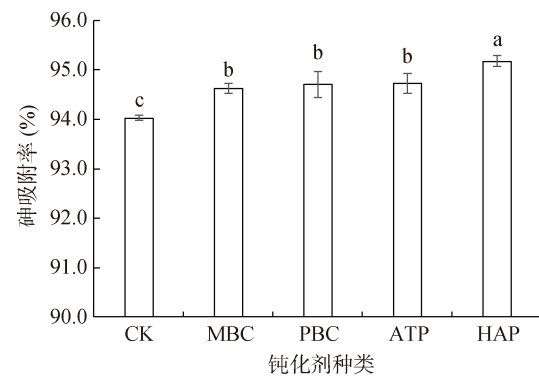
式中: C 为解吸液中实际砷含量(mg/L); V 为溶液的体积(mL); m 为所添加土壤的质量(g); Q_e 为式(1)中所计算的吸附量(mg/kg)。

1.3.6 数据分析 用 Excel 2021 对数据进行处理, 用 SPSS 26 进行不同处理间的显著性检验, 用 Origin 2021 进行拟合分析及作图。

2 结果与分析

2.1 不同钝化剂对土壤砷吸附的影响

为比较不同钝化剂对土壤砷吸附量和吸附率的影响, 选取初始浓度为 10 mg/L 的砷溶液进行了重点分析, 结果见图 1。由图 1 可知, 当土壤溶液中的初始砷浓度为 10 mg/L 时, 添加 MBC、PBC、ATP 和 HAP 均显著增加了土壤砷的吸附量和吸附率。HAP 处理的土壤砷吸附量和吸附率显著高于其他 3 个钝化剂处理($P < 0.05$); 而其他 3 个钝化剂处理间差异不明显($P > 0.05$)。可见, HAP 对土壤砷的吸附具有更好的效果。



(图中不同小写字母表示不同处理间差异在 $P < 0.05$ 水平上显著)

图 1 不同钝化剂对土壤砷吸附量和吸附率的影响

Fig. 1 Adsorption amounts and rates of As in soils under different passivators

2.2 不同钝化剂对土壤砷吸附等温线的影响

图 2 为不同钝化剂对土壤砷吸附等温线的影响。由图 2 可知, 不论钝化剂的添加与否, 土壤对砷的吸附量均随着平衡溶液中砷浓度的增加而增加。当平衡溶液中砷浓度从 0.09 ~ 0.12 mg/L 增加到 1.28 ~ 1.83 mg/L 时, 土壤对砷的吸附量从 47.58 ~ 48.18 mg/kg 增加到 363.36 ~ 374.43 mg/kg; 而当平衡溶液中砷浓度增加到 12.73 ~ 14.49 mg/L 时, 土壤对砷的吸附量增加到 510.19 ~ 545.40 mg/kg。可见, 在初始砷浓度较低时, 土壤砷吸附量增加较快, 随着砷浓度的升高, 吸附量增加变缓; 而 4 种钝化剂处理的土壤砷吸附量从大到小顺序为: HAP>ATP>PBC>MBC>CK; 初始砷浓度较高时, 吸附量顺序为: ATP>HAP>PBC>MBC>CK。

为更好地表征砷在土壤中的吸附特征, 本研究采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程两个常见的吸附方程对土壤砷的吸附特征进行拟合, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 两个方程均能较好地拟合 4 种钝化剂对土壤砷的吸附过程, R^2 最小为 0.891, 均达到极

显著水平($P<0.01$), 其中, Langmuir 方程拟合的 R^2 为 0.986 ~ 0.998, Freundlich 方程拟合的 R^2 为 0.891 ~ 0.919, 可见 Langmuir 方程的拟合效果更好。由表 3 也可知, ATP 处理下土壤砷的 Q_m 最大, 为 593.3 mg/kg, 其次为 PBC 处理, Q_m 的大小顺序为: ATP>PBC>MBC>HAP>CK。

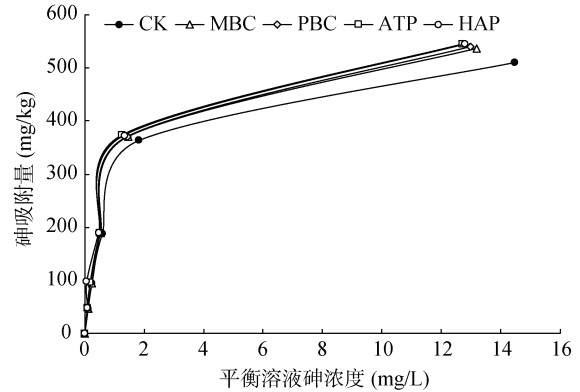


图 2 不同钝化剂对土壤砷吸附等温线的影响
Fig. 2 Sorption isotherms of As in soils under different passivators

表 3 不同钝化剂对土壤中砷吸附等温线拟合参数的影响
Table 3 Fitting parameters of As adsorption isotherm in soils under different passivators

处理	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m(\text{mg/kg})$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
CK	555.4	0.908	0.998**	0.345	214.2	0.915**
MBC	586.9	0.966	0.993**	0.340	233.2	0.891**
PBC	588.3	1.013	0.996**	0.347	233.2	0.916**
ATP	593.3	1.080	0.992**	0.342	239.8	0.909**
HAP	581.7	1.210	0.986**	0.330	246.6	0.919**

注: **表示在 $P<0.01$ 水平拟合效果显著; 下同。

2.3 不同钝化剂对土壤砷吸附动力学的影响

MBC、PBC、ATP 和 HAP 对土壤砷吸附量和吸附率动态变化的影响, 如图 3 所示。通过图 3 可知, 初始阶段土壤砷吸附量和吸附率均随着反应时间而迅速增加, 而后随着反应时间的进行, 吸附量和吸附率增加缓慢。在吸附开始的 0.5 h 内, 4 种钝化剂处理下土壤砷吸附率在 97.43% ~ 97.89%, 且 MBC、PBC、ATP 和 HAP 处理的砷吸附率大于 CK 处理, 平均吸附量从大到小顺序是 PBC>ATP>MBC>HAP; 0.5 h 后, 土壤对砷的吸附量缓慢增加, 在吸附 24 h 时, 土壤砷的吸附率达到 98.19% ~ 98.77%, 4 种钝化剂处理下土壤砷吸附量和吸附率从大到小依次是 HAP>PBC>ATP>MBC; 在吸附 48 h 时, 土壤砷的吸附率达到 98.58% ~ 99.44%, 且 ATP 处理的吸附量和吸附率已经超过了 PBC 处理, 此时 HAP 处理的土壤砷吸附量和吸附率最大。

采用准一级动力学方程、准二级动力学方程以及 Elovich 方程对土壤砷的吸附动力学进行拟合, 拟合参数见表 4。由表 4 可知, Elovich 方程的拟合 R^2 远大于另外两种模型。因此, Elovich 方程更适合描述砷吸附动力学过程。

2.4 不同钝化剂对土壤砷解吸的影响

解吸过程可以看作吸附的逆反应过程, 本研究选用了浓度分别为 20、60、100 mg/L 的初始砷溶液, 分别模拟低、中和高砷浓度下不同钝化剂对土壤砷解吸的影响。4 种钝化剂处理下土壤砷解吸量和解吸率如图 4 所示。由图 4 可知, 砷浓度 20 mg/L 时, PBC 和 ATP 处理显著降低了土壤砷的解吸量和解吸率, 与 CK 处理相比, 土壤砷的解吸量分别降低了 20.37% 和 27.16%; 砷浓度 100 mg/L 时, MBC、PBC 和 ATP 处理均显著降低了土壤砷的解吸量和解吸率, 与 CK 处理相比, 土壤砷的解吸量分别降低了 12.05%、

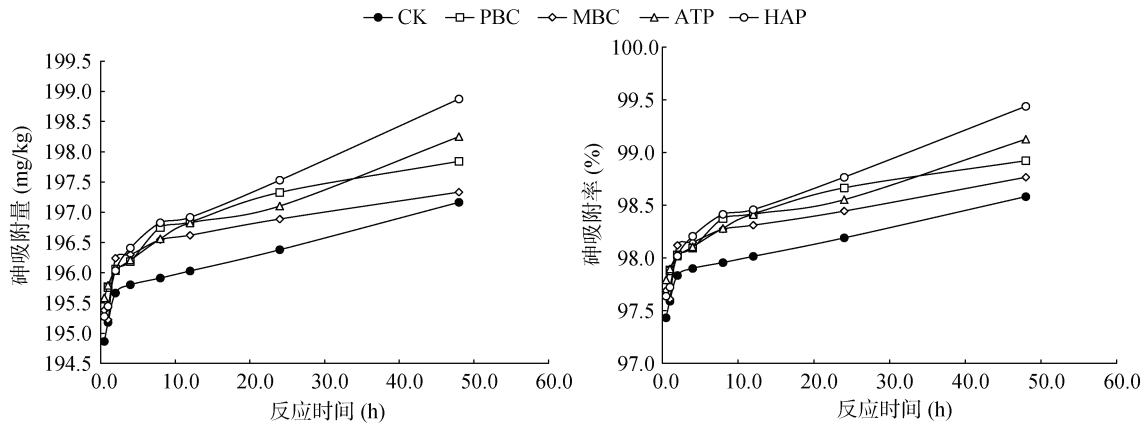
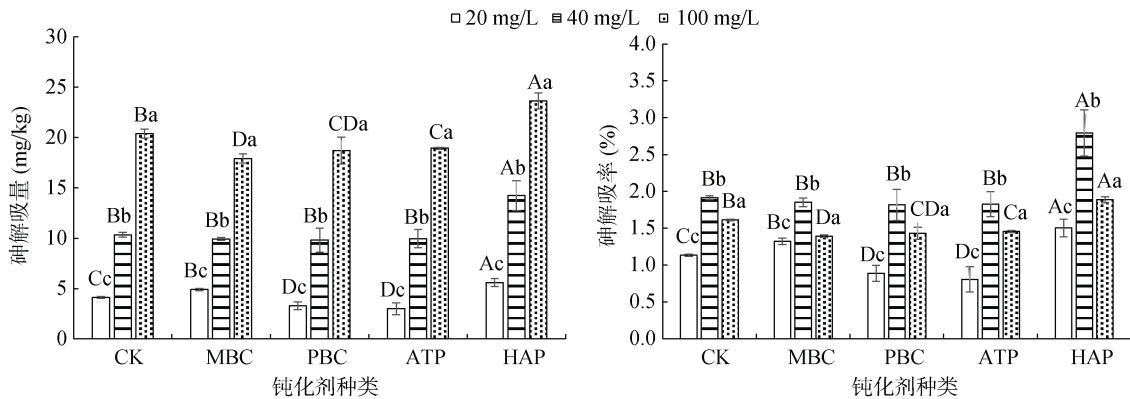


图 3 不同钝化剂对土壤砷吸附动力学的影响
Fig. 3 Adsorption kinetics of As in soils under different passivators

表 4 不同钝化剂对土壤砷吸附动力学拟合参数的影响
Table 4 Fitting parameters of As adsorption kinetics in soils under different passivators

拟合方程	拟合参数	CK	PBC	MBC	ATP	HAP
准一级动力学方程	$Q_c(\text{mg/kg})$	196.0	196.7	196.4	196.7	196.9
	$K_1(\text{h}^{-1})$	10.25	10.74	10.40	10.36	9.608
	R^2	0.127	0.126	0.128	0.127	0.128
准二级动力学方程	$Q_c(\text{mg/kg})$	196.3	196.6	196.8	196.5	197.3
	$K_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h}))$	1.184	1.168	1.127	1.057	0.767
	R^2	0.381	0.375	0.381	0.625	0.382
Elovich 方程	a	0.433	0.467	0.436	0.516	0.717
	b	195.1	195.8	195.6	195.7	195.5
	R^2	0.931**	0.941**	0.895**	0.905**	0.930**



(图中不同大写字母表示同一砷浓度下不同钝化剂处理间差异显著($P < 0.05$), 不同小写字母表示同种钝化剂处理下不同砷浓度之间差异显著($P < 0.05$))

图 4 不同砷浓度下钝化剂对土壤砷解吸量和解吸率的影响

Fig. 4 Effects of different passivators on desorption amounts and desorption rates of As under different As concentrations in soil

8.26% 和 7.06%; 而在砷浓度 60 mg/L 时, 除 HAP 处理外, 其他钝化剂处理的解吸量和解吸率与 CK 处理没有显著差异。当砷浓度为 20、60、100 mg/L 时, 砷的解吸量从大到小顺序分别是: HAP>MBC>CK>PBC>ATP, HAP>PBC>CK>ATP>MBC 和 HAP>CK>ATP>PBC>MBC。

3 讨论

通过本研究可知, 当土壤中加入 10 mg/L 的砷溶液时, 钝化剂显著增加了土壤砷的吸附, 其中, HAP 处理下土壤砷的吸附量最大, 其次为 ATP 处理。土壤对砷的吸附过程是一种复杂的物理化学过程, 受到

多种环境因素的影响,包括土壤的氧化还原状态、pH、有机质含量等,使用钝化剂会改变土壤的物理化学性质,所以土壤对砷的吸附过程会受到钝化剂自身理化性质的影响。例如,当 $2 \leq \text{pH} < 11$ 时,土壤中的砷主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 的形式存在;当 $\text{pH} > 5$ 时,土壤胶体上的正电荷会减少,土壤吸附砷的能力就会减弱^[18],高 pH 会促进砷在土壤中的解吸和迁移,而低 pH 会促进土壤对砷的吸附。由表 2 可知,4 种钝化剂 pH 大小依次是: $\text{PBC} > \text{MBC} > \text{ATP} > \text{HAP}$ 。与 MBC 和 PBC 相比,HAP 和 ATP 较低的 pH 是促进土壤砷吸附量增大的原因之一。通常情况下,表面能与比表面积呈正相关关系,比表面积越大,表面能越高,这不仅能增加吸附点位的数量,还能提高吸附能力^[19]。本研究使用的 ATP 和 HAP 的比表面积大于 MBC 和 PBC,这可能是前两者砷吸附量大于后两者的原因。

本研究结果表明,不同钝化剂对土壤砷吸附量的影响与土壤溶液中初始砷浓度有关(图 2)。当土壤中砷初始浓度较低时,吸附量顺序为 $\text{HAP} > \text{ATP} > \text{PBC} > \text{MBC} > \text{CK}$;随着砷浓度的增加,土壤砷吸附量增加,当初始砷浓度为 40 mg/L 时,吸附量顺序为: $\text{ATP} > \text{HAP} > \text{PBC} > \text{MBC} > \text{CK}$ 。据研究,HAP 主要通过离子交换、静电吸附及化学吸附等作用对阴离子进行吸附,一方面 HAP 表面的羟基与砷酸根发生离子交换作用,另一方面 HAP 表面 Ca^{2+} 可能与砷酸根发生络合作用,通过这些作用,土壤溶液中的砷酸根被吸附到 HAP 表面^[20],这可能是初始砷浓度较低时 HAP 处理下土壤砷吸附量大于其他处理的原因。但由于 ATP 的比表面积大于 HAP,随着初始砷浓度的增加,ATP 处理的土壤砷吸附量超过了 HAP 处理。在土壤砷的解吸试验中,不同钝化剂在不同砷浓度下对砷的解吸量影响不同,在低砷浓度时,ATP 处理的解吸量最小;在中砷浓度和高砷污染时,MBC 处理的解吸量最小。可见,不同钝化剂本身的理化特性不同,其组成与性能也有一定的差别,这些差别很可能造成其对污染物的吸附能力与作用机理的不同,进而影响到其对重金属的吸附与解吸效果。

由表 3 可知,Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能很好地表征 4 种钝化剂处理下土壤对砷的吸附等温线。Langmuir 模型中, Q_m 值通常作为理论最大吸附量, Q_m 值越大说明吸附能力越强。比较不同钝化剂的 Q_m 可知,ATP 处理的 Q_m 最大,这可能与自身的特点有关^[21]: ATP 具有高比表面积和丰富的微孔结构,这些特点决定了它的高吸附能力和选择

性;ATP 中主要含有 3 种矿物质,分别是蒙脱石、伊利石和高岭土,不同的矿物质组成会对 ATP 的吸附特性产生不同的影响。 K_L 值在一定程度上反映了重金属离子与土壤结合的程度,本研究中 4 种钝化剂处理的 K_L 值均大于 CK 处理,说明钝化剂处理增大了土壤与砷的结合强度,其中,HAP 处理的 K_L 值最大,其次是 ATP 处理。MBCA(最大缓冲容量)由 Q_m 与 K_L 的乘积求得($\text{MBCA} = Q_m K_L$),MBCA 能够综合反映土壤对砷的吸附强度和容量,并能反映土壤对重金属的吸附特征^[22-23]。MBC、PBC、ATP 和 HAP 处理对砷的 MBCA 均大于 CK 处理,这可能是 4 种钝化剂处理土壤对砷的结合强度大于 CK 处理的原因,这也解释了 HAP 和 ATP 处理下土壤砷吸附量大于 MBC 和 PBC 处理的原因。

Freundlich 方程中的 K_F 值通常作为土壤对重金属离子吸附作用力的强度指标, K_F 值越大,说明土壤对重金属的吸附能力越强^[24]。由表 3 可以看出,不同钝化剂处理的 K_F 值均大于 CK 处理,说明不同钝化剂均提高了土壤对砷的吸附作用力,4 种钝化剂处理的 K_F 值从大到小依次是: HAP、ATP、PBC、MBC。由 K_F 值来看,HAP 处理土壤对砷的吸附能力最强,其次是 ATP 处理。很多研究者认为, n 值也可以作为土壤对重金属离子吸附作用的亲和力指标^[25], n 值越大,土壤对重金属离子的吸附作用越强。由表 3 可知,除 PBC 处理外,其他钝化剂处理的 n 值均大于 CK 处理,说明添加了钝化剂的土壤对砷的亲和力高于 CK 处理土壤, n 值从大到小依次是: HAP、MBC、ATP、PBC,由此看出,对砷的亲和力最高的是 HAP 处理,其次是 ATP 和 MBC 处理。综合两个指标, Freundlich 方程中,HAP 处理土壤对砷的吸附效果最好,其次是 ATP 处理,该结果与 Langmuir 方程中求得 MBCA 值的结果一致。

通过吸附动力学试验可知,在有或无钝化剂的情况下,吸附过程都可以划分为两个阶段:快速反应阶段和缓慢反应阶段。由图 3 可知,当反应进行到 0.5 h 时,4 种钝化剂处理和 CK 处理下土壤砷吸附率均达到 97% 以上,48 h 后土壤砷吸附率为 98.5% 左右,说明在 0.5 h 内反应基本达到平衡,此后为缓慢反应阶段,表明土壤对砷的吸附速率较快。梁成华等^[26]的研究发现,反应开始 10 min 之内砷的吸附率已经达到了 81.9%,因此进行砷的吸附动力学试验时应该在 0.5 h 内再设置几个时间节点,以便更好地观察砷的吸附动力学曲线。本研究中,Elovich 方程拟合的 R^2 为 0.895 ~ 0.941,拟合效果较好,这表明土壤对砷

的吸附主要以表面吸附和扩散吸附两种方式为主^[27]。有研究表明, Elovich 模型可以很好地描述土壤对物质吸附的整个过程, 而且也适合于反应过程中活化能变化比较大的土壤吸附动力学研究^[28]。

4 结论

1) 不同钝化剂均能增加土壤对砷的吸附量和吸附率。不同钝化剂对土壤砷吸附量的影响与初始砷浓度有关, 在初始砷浓度较低时, 土壤砷吸附量大小为: HAP>ATP>PBC>MBC>CK; 在初始砷浓度较高时, 土壤砷吸附量大小为: ATP>HAP>PBC>MBC>CK。

2) 土壤对砷的吸附等温线均可以用 Langmuir 方程及 Freundlich 方程进行拟合, 其中 Langmuir 方程的拟合效果更好。Elovich 方程是描述土壤砷吸附动力学的最佳方程。

3) 不同钝化剂对土壤砷解吸的影响与土壤溶液的初始砷浓度有关。在低砷浓度下, PBC 和 ATP 处理的砷解吸量显著降低; 而在高砷浓度下, ATP、PBC 和 MBC 处理均显著降低土壤砷的解吸量。

4) HAP 和 ATP 均促进了土壤砷的吸附且吸附效果较好, 但 HAP 促进了土壤砷的解吸, 而 ATP 则抑制了砷的解吸, 因此从吸附解吸两方面来看, ATP 是土壤砷较好的钝化剂。

参考文献:

- [1] Li G, Sun G X, Williams P N, et al. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk[J]. *Environment International*, 2011, 37(7): 1219–1225.
- [2] Sharma P K, Kumar R, Singh R K, et al. Review on arsenic removal using biochar-based materials[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2022, 17: 100740.
- [3] 孙崇, 刘芬, 陈子毓, 等. 巯基坡缕石对镉砷复合污染土壤钝化修复及微生物群落的影响[J]. *土壤*, 2024, 56(1): 128–134.
- [4] Zhou Y T, Niu L L, Liu K, et al. Arsenic in agricultural soils across China: Distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616: 156–163.
- [5] Wan X M, Lei M, Chen T B. Review on remediation technologies for arsenic-contaminated soil[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 14(2): 24.
- [6] Lehmann J, Joseph S. *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation*[M]. 2 ed. London and New York: Earthscan from Routledge, 2015.
- [7] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488–3497.
- [8] 关连珠, 周景景, 张昀, 等. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(10): 2941–2946.
- [9] 戴志楠, 温尔刚, 陈翰博, 等. 施用原始及铁改性生物质炭对土壤吸附砷(V)的影响[J]. *浙江农林大学学报*, 2021, 38(2): 346–354.
- [10] 王荐, 吴运金, 王梦杰, 等. 凹凸棒石-稻秸复合材料的制备及其对污染土壤中镉钝化效果的研究[J]. *土壤*, 2022, 54(4): 802–809.
- [11] 王荐, 李仁英, 何跃, 等. 凹凸棒石和海泡石对镉离子的吸附效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2016, 32(6): 986–991.
- [12] 查飞, 王亚凡, 黄文颖, 等. 巯基乙酸改性凹凸棒石的制备及其对砷(V)的吸附[J]. *应用化工*, 2022, 51(12): 3503–3507, 3513.
- [13] 梁美娜, 王敦球, 朱义年, 等. 羟基磷灰石/蔗渣炭复合吸附剂的制备及其对 As(V)的吸附机理[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(4): 607–614.
- [14] 龚航远, 陈旭光, 杨志辉, 等. 掺铁羟基磷灰石对铅镉砷的去除性能研究[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 131–139.
- [15] 韦金菊, 秦国兵, 张庚金, 等. 不同粒径生物炭对土壤磷吸附-解吸特性的影响[J]. *应用生态学报*, 2023, 34(3): 708–716.
- [16] Mo Q M, Yang X J, Wang J J, et al. Adsorption mechanism of two pesticides on polyethylene and polypropylene microplastics: DFT calculations and particle size effects[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 291: 118120.
- [17] 黄家威, 白嘉骏, 关松, 等. 田间老化生物质炭结构表征及吸附铵态氮效应[J]. *土壤学报*, 2023, 60(5): 1468–1479.
- [18] 邓雯文, 罗艳丽, 刘畅, 等. 新疆奎屯农田土壤对砷(V)的吸附-解吸特征[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(9): 1975–1984.
- [19] 熊毅. *土壤胶体-第二册-土壤胶体研究法*[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [20] 郑慧丽, 李智力, 田承涛, 等. 纳米羟基磷灰石的制备及其水处理应用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2024, 45(3): 21–28.
- [21] 章绍康, 弓晓峰, 申钊颖, 等. 改性凹凸棒土对土壤中 Cd²⁺吸附解吸及钝化效果影响[J]. *环境工程*, 2019, 37(3): 192–197.
- [22] 龙新宪, 倪吾钟, 杨肖娥. 菜园土壤锌的吸附——解吸特性研究[J]. *土壤通报*, 2002, 33(1): 51–53.
- [23] 王斌, 刘骅, 李耀辉, 等. 长期施肥条件下灰漠土磷的吸附与解吸特征[J]. *土壤学报*, 2013, 50(4): 726–733.
- [24] 黄金兰, 蒋代华, 王明释, 等. 广西富硒土壤中氧化铁对 Se(IV)吸附解吸的影响机制[J]. *土壤学报*, 2023, 60(2): 479–490.
- [25] 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.
- [26] 梁成华, 刘学, 杜立宇, 等. 砷在棕壤中的吸附解吸行为及赋存形态研究[J]. *河南农业科学*, 2009, 38(4): 64–68.
- [27] 缪心忆, 范添乐, 崔佳佳, 等. 三氟苯嘧啶在 5 种土壤中的吸附与解吸行为[J]. *农药学报*, 2023, 25(1): 237–244.
- [28] Shi X L, Zhang W, Bian C F, et al. Adsorption-desorption and migration behaviors of oxaziclomefene in different agricultural soils in China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 108(4): 791–800.