

# 红壤对污染土壤中砷的修复性能研究

李 群<sup>1,2</sup>, 周 艳<sup>1,2</sup>, 张胜田<sup>1,2</sup>, 万金忠<sup>1,2</sup>, 郑丽萍<sup>1,2</sup>,  
冯艳红<sup>1,2</sup>, 王凤贺<sup>3</sup>, 范婷婷<sup>1,2</sup>

(1.生态环境部南京环境科学研究所,江苏 南京 210042)

(2.国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室,江苏 南京 210042)

(3.南京师范大学环境学院,江苏 南京 210023)

**[摘要]** 为探寻农田砷污染治理的绿色修复剂,以源自自然环境的红壤作为绿色修复剂材料,首先通过静态吸附实验研究红壤对水溶液中砷的吸附能力,其次通过向砷污染农田土壤中添加红壤,探讨红壤对污染土壤中砷的形态及其生物有效性的影响。吸附实验结果表明,红壤对溶液中砷的吸附等温过程更符合 Freundlich 方程;添加红壤可有效降低土壤中弱酸态砷和水溶态砷含量占百分比,但可氧化态砷含量占百分比显著增加;弱酸态砷含量与红壤添加量呈显著负相关关系( $R_{0.05}^2=0.991$ )。此外,添加红壤后,污染土壤纯水和碳酸氢钠提取液中砷含量及污染土壤纯水提取液对发光菌的急性毒性显著降低,说明添加红壤可降低污染土壤中砷的生物有效性。

**[关键词]** 红壤,砷,污染土壤,有效性,砷形态

**[中图分类号]** X53 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2020)01-0076-08

## Remediation Effects of Arsenic-Contaminated Soil by Red Soil

Li Qun<sup>1,2</sup>, Zhou Yan<sup>1,2</sup>, Zhang Shengtian<sup>1,2</sup>, Wan Jinzhong<sup>1,2</sup>, Zheng Liping<sup>1,2</sup>,  
Feng Yanhong<sup>1,2</sup>, Wang Fenghe<sup>3</sup>, Fan Tingting<sup>1,2</sup>

(1.Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China)

(2.State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China)

(3.School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** To seek a green amendment for arsenic (As) contaminated agricultural soil, red soil is used as green amendment for As in this study, which comes from the natural environment. Firstly, static adsorption experiment is performed to investigate the adsorption characteristics of As on red soil. Then the effects of the As availability and changes of As fractionations are investigated by adding red soil into the contaminated agricultural soils. The results of static adsorption experiment indicate that Freundlich adsorption isotherm model can better describe the isotherm process of adsorption. The percentage of exchangeable As and water-soluble As decreases, while the percentage of oxidizable As increases by adding red soil. The percentage of exchangeable As is negatively correlated with the amount of red soil ( $R_{0.05}^2=0.991$ ). Both extractable-As (with water or  $\text{NaHCO}_3$ ) and the acute toxicity to luminescent bacteria are decreased significantly after the addition of red soil, suggesting that the addition of red soil can reduce the bioavailability of As in the contaminated soil.

**Key words:** red soil, As, contaminated soil, availability, As fractionation

砷(As)及其化合物是剧毒污染物,且在土壤中广泛存在,其中砷矿开采引起局部地区土壤砷污染尤为严重。杨敏等<sup>[1]</sup>研究表明,石门县雄黄矿周边土壤砷平均含量达到 80.26 mg/kg,影响了当地的生态环境安全。

收稿日期:2018-07-28.

基金项目:国家自然科学基金项目(41473071)、江苏省普通高校自然科学研究重大项目(16KJA610001)、中央级公益性科研院所基本业务专项。

通讯作者:范婷婷,博士,助理研究员,研究方向:土壤污染控制与修复. E-mail: fantingting@nies.org

稳定化修复技术是目前国内外常用的土壤砷污染修复技术之一。通过向污染土壤中添加固化剂(改良剂或钝化剂),改变重金属的形态或价态,减小污染物的溶解性、迁移能力或毒性,可降低其生态风险<sup>[2]</sup>。传统的铁盐和生石灰等固化剂虽然有很好的砷稳定化效果<sup>[3]</sup>,但单独使用时用量较大,投加到污染土壤中会破坏土壤结构,出现土壤板结等现象<sup>[4]</sup>,一般适用于砷污染较为严重的小面积土壤修复。

红壤主要分布在我国长江以南的低山丘陵区,总面积为 5 690 hm<sup>2</sup>。其中,湖南省红壤占全省土地总面积的 40.30%。通过对砷在不同类型土壤上的吸附能力的比较研究表明,砷在红壤和砖红壤上的吸附能力远大于其他类型的土壤<sup>[5]</sup>。这主要是因为红壤中含有大量铁氧化物(如针铁矿、赤铁矿等)和铝氧化物(铝硅酸盐等),而现有研究证实铁、铝氧化物对砷具有吸附固定作用,土壤中大部分砷会与土壤中铁、铝离子结合,形成难溶化合物<sup>[5-7]</sup>;此外,砷还可与土壤中的钙离子形成砷酸钙盐,降低砷的有效性<sup>[8-11]</sup>。目前有文献报道印度科学家利用砖红壤处理含砷地下水<sup>[12]</sup>,而对污染土壤中砷的修复性能尤其是生物有效性及形态的影响则鲜有报道。

基于红壤分布广泛、取材方便、价格低廉、能够改善污染土壤环境,研究红壤作为绿色经济的砷污染土壤稳定化剂可行性,对选择高效天然砷修复剂具有一定的参考价值。本文以湖南某砷污染农用地土壤为研究对象,通过静态吸附实验研究红壤对水溶液中砷的吸附效果,并向污染农田土壤中添加红壤,探讨其对砷的修复性能,尤其是生物有效性及形态变化的影响,并结合红壤的化学组成分析,进一步揭示红壤对污染土壤砷有效性及形态影响的作用机理,为我国砷污染农用地土壤修复提供技术支撑。

## 1 材料和方法

### 1.1 红壤及供试污染土壤

实验所用红壤取自湖南湘潭某农田土,采样深度为 0~20 cm。红壤在阴凉处风干,除去侵入体和新生体研磨,部分研磨土过 10 目筛,供污染土壤理化性质分析和污染物含量测试用,其余过 60 目筛后密封保存备用。红壤的全量化学分析参照 JY/T 016—1996 标准,具体化学组成如表 1 所示。

表 1 红壤 XRF 分析化学组成  
Table 1 XRF analysis of red soil

| 组成   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | MnO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|------|------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------------------|
| 含量/% | 61.42            | 20.56                          | 0.11 | 0.023             | 1.43             | 5.75                           | 0.50 | 0.023 | 0.29                          |

污染土样取自湖南省某雄黄矿区周边菜地土壤,采样深度为 0~20 cm。供试污染土壤在阴凉处风干后研磨,过 10 目筛,部分研磨土供污染土壤理化性质分析和污染物含量测试用;其余密封保存备用。红壤和供试污染土壤机械组成和有机质参照 NYT 1121.6—2006 测定,如表 2 所示,可以看出两种土壤均属于壤质粘土。

表 2 红壤和供试土样理化性质  
Table 2 Physical-chemical properties of red soil and selected soil

| 土样     | pH   | 粗砂<br>(2.0~0.02 mm) | 粉砂粒<br>(0.02~0.002 mm) | 粘粒<br>(<0.002mm) | OM/<br>(g/kg) | CEC/<br>(cmol/kg) |
|--------|------|---------------------|------------------------|------------------|---------------|-------------------|
| 红壤     | 4.72 | 48.84%              | 20.41%                 | 28.56%           | 17.58         | 18.13             |
| 供试污染土壤 | 6.44 | 40.70%              | 16.28%                 | 30.81%           | 16.31         | 10.89             |

表 3 所示为红壤和供试污染土壤的重金属含量,可以看出污染土壤中砷含量较高,超过了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)筛选值 26 倍。

表 3 红壤和供试土样重金属含量  
Table 3 Heavy metal contents of the selected soil and red soil

| 元素     | Cu    | Pb    | Zn     | Cd   | Cr    | Ni    | As       |
|--------|-------|-------|--------|------|-------|-------|----------|
| 红壤     | 38.41 | 28.41 | 82.59  | 0.05 | 94.01 | 33.59 | 15.79    |
| 供试污染土壤 | 37.42 | 42.19 | 109.01 | 0.33 | 72.59 | 33.29 | 1 069.01 |

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 吸附等温实验

称取 10.00 g 过 60 目筛的红壤于 250 mL 三角烧瓶中,分别加入初始浓度为 2、5、10、20、30、50 mg/L 的砷标准溶液,调节 pH 值至中性,25 ℃下置于恒温振荡床振荡 24 h,转速为 110 r/min,静置 7 h 后过滤,测定滤液中砷含量. 每组实验平行 3 次,并设置空白样.

将所得数据分别用 Freundlich(1) 和 Langmuir(2) 吸附等温方程进行拟合:

$$\ln q_e = \ln k_F + (\ln C_e)/n, \quad (1)$$

$$C_e/q_e = 1/(q_m k_L) + C_e/q_m, \quad (2)$$

式中,  $C_e$  为平衡时上清液中砷的浓度,mg/L;  $q_e$  为平衡时 As 的吸附量,mg/g;  $q_m$  为砷饱和吸附量,mg/g;  $k_F$ 、 $n$ 、 $k_L$  为经验常数.

### 1.2.2 添加红壤处理砷污染土壤培养实验

称取 200.00 g 供试污染土壤于 500 mL 烧杯中,加入 50% 去离子水,加入质量比为 1%、3% 和 5% 红壤,搅拌均匀,并用保鲜膜密封. 在室温下处理时间为 7、14、28 和 56 d. 处理期间,根据情况加水养护,定期搅拌. 每组处理平行 3 次,并设置空白样. 不同处理组的处理情况如表 4 所示.

表 4 不同处理组的处理情况

Table 4 Different treatments in groups

| 编号 |    | 土壤/g   | 去离子水/mL | 红壤添加量/% | 稳定化时间/d |
|----|----|--------|---------|---------|---------|
| A  | A1 | 200.00 | 100.00  | 1       | 7       |
|    | A2 | 200.00 | 100.00  | 3       | 7       |
|    | A3 | 200.00 | 100.00  | 5       | 7       |
| B  | B1 | 200.00 | 100.00  | 1       | 14      |
|    | B2 | 200.00 | 100.00  | 3       | 14      |
|    | B3 | 200.00 | 100.00  | 5       | 14      |
| C  | C1 | 200.00 | 100.00  | 1       | 28      |
|    | C2 | 200.00 | 100.00  | 3       | 28      |
|    | C3 | 200.00 | 100.00  | 5       | 28      |
| D  | D1 | 200.00 | 100.00  | 1       | 56      |
|    | D2 | 200.00 | 100.00  | 3       | 56      |
|    | D3 | 200.00 | 100.00  | 5       | 56      |

## 1.3 土壤中砷的提取与测定

### 1.3.1 土壤中总砷的测定

红壤和污染土壤总砷消解参照 NY/T 1121.11—2006 测定,ICP-MS 测定砷含量. 称取 0.500 0 g 过 60 目筛的风干土样于 150 mL 三角瓶中,加入 12 mL 超纯水将土样润湿,再分别加入 9 mL 和 3 mL 优级纯的盐酸和硝酸,瓶口放置曲颈小漏斗,加热至 150 ℃消煮,排空黄棕色烟雾,消煮至土样呈灰白色,消煮液澄清透明,剩余 1~2 mL 时取下冷却,定容至 50 mL,过滤待测.

### 1.3.2 纯水提取土壤中砷

本研究中水溶态砷采用超纯水提取<sup>[13]</sup>,水溶态砷含量是土壤中砷最易迁移转化的形态. 称取过 2 mm 筛的风干污染土样 5.00 g 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 超纯水,震荡 2 h,离心过滤,测定溶液中砷含量.

### 1.3.3 NaHCO<sub>3</sub> 提取土壤中砷

NaHCO<sub>3</sub> 提取砷可从侧面反应有效态砷含量<sup>[14]</sup>,有效态砷与水溶态砷同样是土壤中较易迁移转化的形态. 称取过 10 目筛的风干污染土样 5.00 g 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液,震荡 2 h,离心过滤,测定溶液中砷含量.

### 1.3.4 不同形态砷的测定

为更进一步了解添加红壤对砷的稳定化效果,测定了污染土壤中不同形态砷的含量变化. 测定方法参照《土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序》(GB/T 25282—2010),按其顺序提取弱酸提取态、可还原

态、可氧化态和残渣态 4 个形态,水溶态含量测定见 1.3.2. 弱酸态和水溶态是指在土壤中易于迁移转化,能被植物吸收,对环境 pH 值比较敏感;可氧化态主要指与有机质活性基团结合的元素形态. 具体步骤如下:

(1)弱酸提取态:称取 1 g 红壤于离心杯中,加入 40.00 mL 乙酸溶液,摇匀后室温下振荡 16 h,离心过滤,利用 ICP-MS 测定离心液中砷含量. 滤渣加入 20.00 mL 水,摇匀后室温下振荡 16 h,离心过滤,滤渣贮存.

(2)可还原态:将上述离心后的滤渣加入 40.00 mL 盐酸羟胺溶液,摇匀后室温下振荡 16 h,离心过滤,利用 ICP-MS 测定离心液中砷含量. 滤渣加入 20.00 mL 水,摇匀后室温下振荡 16 h,离心过滤,滤渣贮存.

(3)可氧化态:将上述离心后的滤渣加入 10.00 mL 过氧化氢溶液,室温下消化 1 h,而后在可调式电热恒温水浴锅中消化 1 h,移去盖子,继续加热控制体积少于 3.00 mL,在可调式电热恒温水浴锅中消化 1 h,再继续加热控制体积约 1.00 mL,冷却后向离心杯中加入 50.00 mL 乙酸铵溶液,摇匀后室温下振荡 16 h,离心过滤,利用 ICP-MS 测定离心液中砷含量. 滤渣加入 20.00 mL 水,摇匀后室温下振荡 15 min,离心过滤,滤渣贮存.

(4)残渣态:将上述残渣放入约 60 ℃ 的可调式电热恒温水浴锅中水浴,直至残渣蒸干,取下于 60 ℃ 恒重后研磨,并保存在干燥器中备用. 分取 0.10 g 残渣,用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸溶解,利用 ICP-MS 测定砷含量.

#### 1.4 毒性评价

修复后土壤的安全性评价采用发光菌急性毒性实验,具体参照《水质急性毒性的测定发光细菌法》(GB/T 15441—1995),具体步骤为:

(1)将-22 ℃ 保存的 Microtox SOLO Reagent 发光菌冻干粉用 4 ℃ 保存的 1 mL Microtox 稀释液复苏 15 min;

(2)取 0.1 mL 复苏菌液,用便携式 Delta Tox 毒性检测仪(美国 SDI 公司)的 ATP 模式读取其发光强度,发光强度大于 100 万光子数即可用于实验;

(3)取水样 1 mL,加入 0.1 mL 渗透压调节液,混匀,选取 Delta Tox 毒性检测仪的 B-Tox 模式进行实验;

(4)先读取 0.1 mL 复苏菌液的发光强度,再取调节渗透压后的水样 0.9 mL 加入到 0.1 mL 复苏菌液中,混匀后恒温 5 min,测其相对发光度.

#### 1.5 分析方法

ICP-MS(Thermo X-2,美国)分析测试条件为:入射功率:1 200 W;检测器电压:1 750 V;雾化器流量:0.9 L/min;冷却器流量:13.5 L/min;辅助器流量:0.80 L/min;扫描方式:跳峰;扫描次数:100;采样深度:140 mm;采样时间:26 s;雾化室温度:2 ℃.

#### 1.6 统计分析

用 SPSS 19.0 做 Pearson 相关性分析,分析土壤砷形态与红壤添加量、稳定化时间的关系.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红壤对砷的吸附等温效果

砷在红壤中的等温吸附曲线如图 1 所示. 通过 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附等温曲线进行

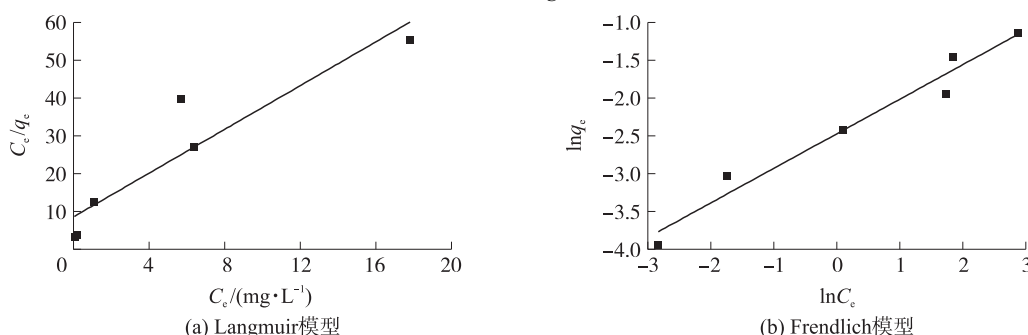


图 1 红壤吸附砷吸附等温拟合曲线

Fig. 1 Isotherms for the adsorption of As onto red soil



拟合,本研究中红壤等温吸附砷的过程拟合结果如表 5 所示.

表 5 红壤吸附砷的吸附等温方程拟合结果  
Table 5 Isotherms parameters for As adsorption on red soil

| Langmuir 等温吸附方程 |       |       | Freundlich 等温吸附方程 |      |       |
|-----------------|-------|-------|-------------------|------|-------|
| $q_m/(mg/g)$    | $k_L$ | $R^2$ | $k_F$             | $n$  | $R^2$ |
| 0.34            | 2.90  | 0.83  | 0.08              | 2.19 | 0.96  |

由表 5 可知, Freundlich 方程的拟合结果 ( $R^2=0.96$ ) 优于 Langmuir 方程 ( $R^2=0.83$ ). 表明砷在红壤中的吸附为非均相吸附, 且存在多层吸附. Freundlich 吸附等温方程中的常数  $n$  和  $k$  可用来反映吸附材料的吸附性能.  $n$  是与吸附强度有关的常数,  $n$  值越大, 吸附性能越好, 一般认为  $n$  值为 2~10 时容易吸附,  $n$  值小于 0.5 时则难以吸附<sup>[15]</sup>. 在本研究中, 砷在红壤上吸附的  $n$  值为 2.19, 表明砷容易吸附在红壤中.

2.2 红壤对污染农田土壤中砷的稳定化性能

2.2.1 污染农田土壤红壤添加前后提取液中砷含量及土壤 pH 变化

在污染土壤中添加红壤处理 7 d 后测定土壤 pH 及浸出液中砷浓度的变化, 结果如图 2 所示. 从图 2 可知, 添加一定量红壤后, 无论是纯水提取还是碳酸氢钠提取, 提取液中砷浓度都有所降低. 当红壤添加量为 1% 时, 纯水提取液中砷浓度由空白组的 591.74  $\mu g/L$  降低为 249.69  $\mu g/L$ , 降幅达 57.80%, 参照我国《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017), 提取液中砷浓度由 V 类水标准降低至 IV 类水标准; 碳酸氢钠提取液中砷浓度由空白组的 1 413.71  $\mu g/L$  降低为 1 092.91  $\mu g/L$ , 降幅达 22.69%. 当红壤添加量大于 1% 时, 纯水和碳酸氢钠提取液中砷浓度降低趋势较缓. 参照我国《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007), 提取液中砷浓度均低于浸出毒性鉴别标准值(5.0 mg/L). 此外, 从图 2 可以看出, 红壤添加前后土壤 pH 没有显著变化.

2.2.2 红壤添加量对稳定化前后砷形态的影响

在污染土壤中添加不同含量的红壤处理 56 d 后测定污染土壤中不同形态的砷含量, 结果如图 3 所示.

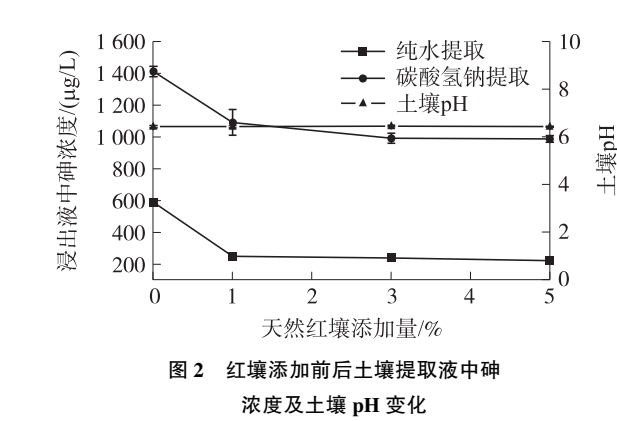


图 2 红壤添加前后土壤提取液中砷浓度及土壤 pH 变化  
Fig. 2 Effect of red soil addition on As concentration in the extract( water & NaHCO<sub>3</sub>) and soil pH

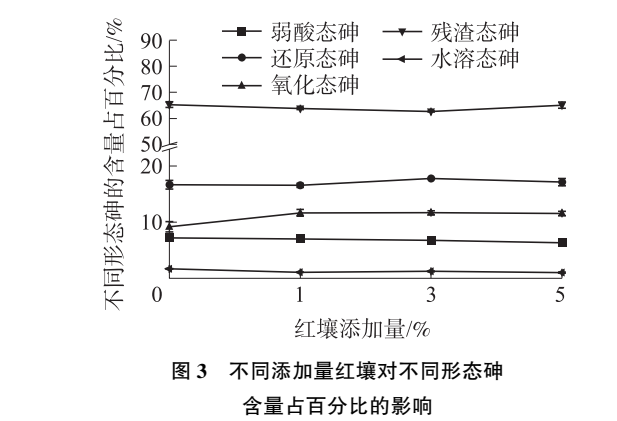


图 3 不同添加量红壤对不同形态砷含量占百分比的影响  
Fig. 3 Effect of red soil addition on soil As contents in various fractionations

由图 3 可知, 总体而言, 添加一定量的红壤培养 56 d 后, 供试污染土壤中弱酸态砷和水溶态砷含量占百分比稍有降低, 氧化态砷含量占百分比增加幅度较大, 且弱酸态砷含量占百分比与红壤添加量呈显著负相关关系 ( $n=4, R^2_{0.05}=0.991$ ).

当红壤添加量为 1%, 稳定化 56 d 后, 弱酸态砷含量占百分比由空白组的 7.21% 下降至 6.98%, 水溶态砷含量占百分比由空白组的 1.67% 下降至 1.07%; 可氧化态砷含量占百分比由空白组的 9.18% 增加至 11.63%; 还原态砷含量无显著变化. 随着红壤添加量的增加, 弱酸态和水溶态砷含量占百分比进一步降低, 氧化态砷含量则趋于稳定. 当红壤添加量增加至 3% 时, 弱酸态砷含量占百分比由空白组的 7.21% 下降至 6.75%; 水溶态砷含量占百分比由空白组的 1.67% 下降至 1.03%; 还原态砷含量显著上升, 即铁锰氧化物结合态砷含量增加, 还原态砷含量占百分比由空白组的 16.64% 增加至 17.73%. 当红

壤添加量增加至 5% 时,弱酸态和水溶态砷含量占百分比进一步降低;氧化态砷和还原态砷含量趋于稳定;残渣态砷含量占百分比由 62.61% 上升至 65.04%,可以推测为砷形态由弱酸态、水溶态向残渣态转变。

### 2.2.3 处理时间对砷的稳定化效果影响

图 4 为红壤添加量为 3% 时,不同处理时间土壤中各形态砷含量的变化趋势。处理时间分别为 7、14、28 和 56 d。

由图 4 可知,处理 7 d 后,弱酸态和水溶态砷含量占百分比下降,可氧化态和残渣态砷含量占百分比上升。弱酸态和水溶态砷含量占百分比由空白的 7.20%、1.67% 降低至 4.92%、1.21%,降幅达 2.28% 和 0.46%。可氧化态和残渣态砷含量由空白的 9.18%、65.31% 增加至 9.36% 和 67.55%,增幅达 0.18% 和 2.25%。由此可见,处理时间较短时,添加红壤后,弱酸态和水溶态砷向残渣态和可氧化态砷转变。而当处理时间大于 7 d 时,弱酸态和水溶态砷含量占百分比逐渐上升,残渣态砷含量占百分比逐渐下降,可氧化态砷含量占百分比则仍然增加,可氧化态砷含量占百分比与处理时间呈显著正相关关系( $n=5, R_{0.05}^2=0.96$ )。当处理时间为 28 d 时,弱酸态砷、水溶态砷和可氧化态砷含量占百分比分别上升至 6.16%、1.42% 和 10.18%,残渣态砷含量占百分比降低至 66.17%。可以看出,可氧化态砷含量即有机质结合态砷含量随着稳定化时间增加而增加,说明土壤中有有机质结合态砷比较稳定。后续将进一步评估红壤对砷形态影响的长效性影响。

### 2.2.4 红壤添加前后提取液的急性毒性变化

Zhou 等<sup>[16]</sup>和李彬等<sup>[17]</sup>的研究结果表明发光菌的相对发光度与土壤中的重金属含量明显相关,且随重金属投加量的增加,其发光度逐渐降低。因此,分析添加红壤处理后污染土壤中的浸出液的发光菌急性毒性变化,可以从侧面反映出污染土壤中砷的生物有效性。 $L$  为发光菌相对发光强度,参照发光菌急性毒性等级划分方法: $L>90\%$ ,无毒; $70\%<L\leq 90\%$ ,低毒; $50\%<L\leq 70\%$ ,中毒; $30\%<L\leq 50\%$ ,重毒; $0<L\leq 30\%$ ,高毒; $L=0$ ,剧毒。表 6 为红壤稳定化 7 d 后污染农田土壤纯水提取液对发光菌的急性毒性水平,红壤添加量分别为 1%、3% 和 5%。

表 6 纯水提取液中发光菌的相对发光度

Table 6 The relative luminosity of Luminesce bacteria in the water extract

| 添加量        | 0   | 1%  | 3%  | 5%  |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| 相对发光强度 $L$ | 80% | 86% | 90% | 96% |

由表 6 可知,经过红壤稳定化后,发光菌相对发光强度均有所上升。空白组发光菌相对发光强度为 80%,属于低毒水平;红壤添加量增加至 5% 时,发光菌的相对发光强度提高至 96%,属于无毒水平。因此可以判断,添加红壤有效降低了污染土壤砷的生物有效性。

## 2.3 讨论

添加少量红壤时,氧化态砷含量占百分比显著增加,可以推测添加红壤可以增加土壤中有有机质结合态砷含量,由于土壤中有有机物具有较多的含氧功能团(酚基、羧基、羟基等),通过配位交换形成二元络合物<sup>[18-20]</sup>。随着红壤添加量的增加,弱酸态和水溶态含量占百分比进一步降低,氧化态砷含量则趋于稳定,还原态含量增加,主要原因可能是红壤中含有丰富的铁铝氧化物,与有机质竞争吸附砷。砷在中性及弱酸性土壤中吸附形式为带有负电荷的  $H_2AsO_4^-$ ,而土壤中的铁铝氧化物含有大量的可变正电荷,对  $H_2AsO_4^-$  能产生静电吸附作用。此外, $H_2AsO_4^-$  通过与氧化物表面羟基的交换,通过更强的化学键形成内圈层络合物,在土壤表面发生专性吸附<sup>[21]</sup>,这种形式的吸附更具稳定性,故弱酸态和水溶态含量占百分比进一步降低。王永<sup>[22]</sup>研究表明,在酸性条件下,砷酸根在土壤颗粒表面羟基发生了配位交换反应,吸附的砷酸根离

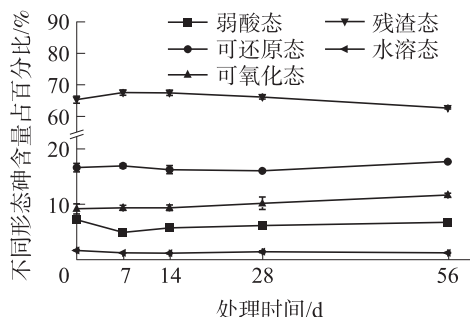


图 4 稳定化时间对不同形态砷含量百分比影响

Fig. 4 Effect of stabilization time on soil As contents in various fractionations

子进入土壤胶体双电层的紧密层中. Li<sup>[23]</sup> 研究表明, 砷污染土添加零价铁后可有效增加 Fe-As 含量, 可能机理是零价铁形成铁氧化物通过配位交换与土壤中砷酸根形成络合物, 从而降低砷的有效性. 本文的研究成果与前人的研究结果一致. 根据以上讨论, 绘出红壤稳定化砷的机理示意图, 如图 5 所示.

此外, 稳定化前后浸出液中砷浓度变化趋势与弱酸态和水溶态砷含量变化均呈现随着红壤添加量的增加而降低的趋势, 且根据急性毒性实验的结果可知, 随着红壤添加量的增加, 污染土壤逐渐呈现为无毒水平, 由此可进一步说明添加红壤可以降低污染土壤中的砷的有效性.

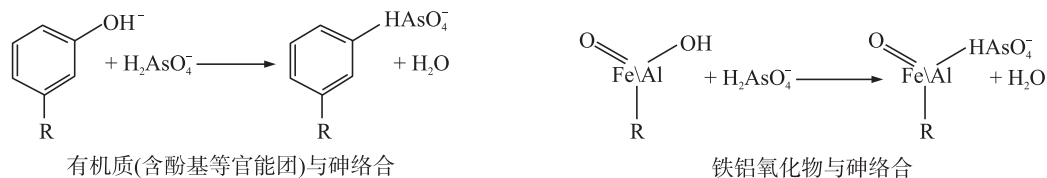


图 5 红壤中有机质和铁铝氧化物稳定化砷机理示意图

Fig. 5 Schematic illustration of As stabilization by organic and iron/aluminum oxides in red soil

### 3 结论

(1) 红壤对溶液中砷具有较好的吸附效果, 其吸附等温过程符合 Freundlich 方程.

(2) 添加红壤可降低纯水提取液和碳酸氢钠提取液中砷浓度; 纯水浸出液对发光菌的急性毒性由空白组的低毒变为无毒.

(3) 添加红壤可有效降低土壤中弱酸态砷和水溶态砷含量占百分比, 且弱酸态砷含量占百分比与红壤添加量呈显著负相关关系 ( $n=4, R_{0.05}^2=0.991$ ), 可能与红壤中丰富的铁氧化物和铝氧化物有关.

综上所述, 添加红壤可以显著降低土壤中砷的生物有效性.

### [参考文献] (References)

- [1] 杨敏, 滕应, 任文杰, 等. 石门雄黄矿周边农田土壤重金属污染及健康风险评估[J]. 土壤, 2016, 48(6): 1172-1178.
- [2] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 3 种含铁材料对重金属和砷复合污染底泥稳定化处理[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3983-3988.
- [4] MENCH M, VANGRONSVELD J, CLIJSTERS H, et al. Phytostabilisation of metal-contaminated sites: phytoremediation of metal-contaminated soils[J]. Tetrahedron Asymmetry, 2005, 2(5): 347-350.
- [5] 蒋成爱, 吴启唐, 陈仗榴. 土壤中砷污染研究进展[J]. 土壤, 2004, 36(3): 264-270.
- [6] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 零价铁固定稻田土壤砷的持久性研究[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2): 267-271.
- [7] 张定兵, 张文辉, 万亚珍. 添加不等量聚合氯化铝铁对固定土壤砷的影响[J]. 应用化工, 2017, 46(6): 1148-1151, 1156.
- [8] 莫小荣, 吴烈善, 王芸, 等. 复合材料对砷污染土壤稳定化处理及机理研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 1115-1121.
- [9] 吴宝麟. 铅镉砷复合污染土壤钝化修复研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [10] NAKAYAMA S, ITOH K. Immobilization technique of cesium to  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  using an autoclave[J]. Journal of Nuclear Science Technology, 2003, 40(8): 631-633.
- [11] 莫小荣, 李素霞, 王芸, 等. 复合材料对砷污染土壤稳定效果及其影响因素的研究[J]. 土壤通报, 2017, 48(1): 208-213.
- [12] MAJI S K, PAL A, PAL T. Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(2/3): 811-820.
- [13] SZAKOVA J, TLUSTOS P, GOESSLER W. Mobility of arsenic and its compounds in soil and soil solution; the effect of soil pretreatment and extraction methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1244-1251.
- [14] WOOLSON E A, AXLEY J H, KEARNEY P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.) [J]. Soil Science Society of America Journal, 1971, 35(1): 101-105.

- [15] 北川浩. 吸附的基础与设计[M]. 北京:化学工业出版社,1983.
- [16] ZHOU Y, WANG F H, WAN J Z, et al. . Ecotoxicological bioassays of sediment leachates in a river bed flanked by decommissioned pesticide palnts in Nantong City, East China[J]. Environmental Science Pollution Research, 2017, 24: 8541–8550.
- [17] 李彬, 李培军, 王晶, 等. 重金属污染土壤毒性的发光菌法与斜生栅藻法诊断[J]. 土壤通报, 2003, 34(5): 448–451.
- [18] AIKEN G R, MCKNIGHT D M, WERSHAW R L. Humic substance in soil, sediment, and water[M]. New York: Wiley, 1986: 142.
- [19] SINGER P. Trace metals and metal-organic interactions[M]. Ann Ar-bor, MI: Ann Arbor Science, 1974.
- [20] 刘广良, 蔡勇. 环境中砷与溶解有机质的络合作用[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 50–55.
- [21] 罗磊, 张淑贞, 马义兵, 等. 应用 XAFS 研究草酸根和胡敏酸对 As(V) 在红壤中吸附的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(2): 315–320.
- [22] 王永, 徐仁扣, 王火焰, 等. 砷酸根在可变电荷土壤颗粒表面的配位吸附[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 163–167.
- [23] LI Q, WAN J Z, ZHOU Y, et al. Stabilization of arsenic-contaminated soil in a realgar mining area[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2014, 23(10): 2422–2430.

[责任编辑: 严海琳]