

双金属氧化物和改性赤泥对潮褐土中外源砷的调控研究

孙媛媛, 曾希柏*, 白玲玉, 王进进, 李莲芳, 苏世鸣, 王亚男, 段 然, 吴翠霞

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘要:选取双金属氧化物(LDO)和两种改性赤泥(RM1 和 RM2)为钝化剂,应用室内模拟培养和盆栽试验的方法,研究了潮褐土中外源砷(As)添加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,培养时间和钝化剂添加量对土壤砷有效性、小油菜吸收砷的调控效果。结果表明,添加钝化剂后,随着培养时间延长,土壤有效砷的含量均呈下降趋势,其中以 LDO 的调控效果最佳,培养 12 周时土壤有效砷含量分别降至 $1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (添加 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时)和 $5.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (添加 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时);随着钝化剂添加量的增加,土壤中易溶态砷(AE-As)的含量逐渐降低,钙结合态砷(Ca-As)的含量则逐渐增加。3 种钝化剂比较,添加 LDO 时铁结合态砷(Fe-As)含量降低,而添加 RM2 时铝结合态砷(Al-As)含量降低、Fe-As 含量增加。盆栽实验结果表明,RM2 能显著降低小油菜地上部分的砷含量,且对小油菜生长没有明显影响,在外源砷添加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,添加 RM2 后小油菜地上部分砷含量比 CK 降低了 33.7%;LDO 也可显著降低小油菜地上部分的砷含量,但同时抑制了小油菜生长,导致其产量显著低于 CK。相对改性赤泥而言,采用 LDO 并不是调控潮褐土中砷有效性的较好选择。

关键词:双金属氧化物;改性赤泥;潮褐土;外源砷;砷形态;小油菜

中图分类号:S153 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)08-1545-07 **doi:**10.11654/jaes.2013.08.008

Regulation of Exogenous Arsenic in Meadow Cinnamon Soils by Applying Layered Double Oxides and Modified Red Mud

SUN Yuan-yuan, ZENG Xi-bai*, BAI Ling-yu, WANG Jin-jin, LI Lian-fang, SU Shi-ming, WANG Ya-nan, DUAN Ran, WU Cui-xia

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Kay Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: Using layered double oxides (LDO) and two types of modified red mud (RM1 and RM2) as amendments, simulating incubation and pot experiments with two levels of exogenous As (in 10 and $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively) were conducted to study the influences of different incubation times and added amounts of amendments on arsenic (As) availability in soils and As uptake amounts by rape plants. The results indicated that available As decreased with incubation time prolonging. After incubated for 12 weeks, the available As contents of LDO treatment decreased to 1.06 and $5.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ when the exogenous As levels were in 10 and $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. With increasing of added amounts of all amendments, easily soluble arsenic (AE-As) contents decreased while calcium-bound arsenic (Ca-As) contents increased. Comparatively, iron-bound arsenic (Fe-As) contents in soils showed a negative correlation with the added amounts of LDO, but a positive correlation with the applied amounts of RM2. The aluminum-bound arsenic (Al-As) contents decreased with the added amounts of RM2 increased. Furthermore, the decreases of As uptake amounts in rape plants were varied to different types of amendments. Among all amendments, applying RM2 could significantly promote the growth of rape and reduce the As uptake amounts in rape plants by 33.7% compared to control as the exogenous As level was in $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Oppositely, applying LDO could inhibit the growth of rape and reduce the As uptake amounts in rape as well. However, LDO is improper choice relative to modified red mud in regulating the availability of arsenic in meadow cinnamon soils.

Keywords: layered double oxides; modified red mud; meadow cinnamon soils; exogenous arsenic; As forms; rape

收稿日期:2013-04-20

基金项目:国家自然科学基金(41171255)、国家“十二五”科技支撑计划(2012BAD14B02)

作者简介:孙媛媛(1985—),女,博士研究生。E-mail:ashlee_126@yahoo.com.cn

*通信作者:曾希柏 E-mail:zengxibai@caas.cn

近年来,因自然或人为原因导致的土壤砷污染问题呈不断增多趋势^[1],并由此引发出一系列环境问题。由于外源砷在土壤中的有效性高,如何降低土壤砷的有效性,减少作物的吸收,保障农产品安全生产,是当前农业环境研究的热点问题之一。在土壤中添加钝化剂,通过诱导目标化学反应或进程降低污染物的移动性或生物有效性,被认为是砷污染土壤治理的一种重要方法^[2-3]。有研究表明,钝化剂可以调节和改变砷在土壤中的存在形态,降低其在土壤中的移动性及生物有效性,最终减轻其对生态环境的危害^[4-5]。针对砷污染土壤,常见的钝化剂主要为含 Fe、Al 元素的物质如针铁矿、水铝矿、亚硫酸铁等。因大多数铁氧化物都带有正电荷,对砷的亲和能力较强,故能有效降低有效态砷含量^[3,6-7]。双金属氧化物(LDO)被认为是一种具有较强吸附砷能力的阴离子粘土材料^[8-10],但对于其吸附固定砷的研究目前主要限于溶液中,未见 LDO 在土壤修复方面的报道。近年来,赤泥(RM,炼铝厂副产品)被频繁应用于重金属污染土壤修复中,并取得了良好的效果^[11-13]。此外,RM 在砷污染农田土壤调控/修复中的报道较少,大多数文献中用来修复具有金属阳离子污染土壤。本研究以课题组前期结果为基础,以 LDO 及两种改性后的 RM 作为土壤砷的钝化剂,采用室内模拟培养方法,研究钝化剂对土壤中外源砷结合形态、有效性等的影响;通过盆栽试验研究钝化剂对小油菜生物量及砷吸收量的影响,为砷污染土壤调控提供有效的钝化材料,同时也为应用钝化剂调控砷污染土壤提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本研究应用双金属氧化物(LDO)、改性赤泥 1(RM1)和改性赤泥 2(RM2)作为土壤砷的钝化材料。其中,LDO 由水滑石在 500 °C 下煅烧 3 h 而成,pH 值为 10.89。水滑石购自北京爱丽汶森科技有限公司。赤泥(RM)采自中国铝业股份有限公司广西分公司,为 Bayer 法工艺炼铝副产品(pH 值为 10.01)。将赤泥与盐卤混合调成糊状,静置 30 min 后用卤洗涤抽滤(固液比 1:3),用超纯水洗涤,于 105 °C 烘干,即得改性 RM1(pH 值为 8.85);将糊状赤泥与盐卤混合物静置 30 min 后用盐卤-FeCl₃ 混合液(pH 约为 4)洗涤抽滤(固液比 1:3),用超纯水洗涤,于 105 °C 烘干,即得改性 RM2(pH 值为 8.62)。

供试土壤采自中国农业科学院本部东门外试验

田的表层土(0~20 cm),系冲积母质发育的潮褐土。将采集的土壤自然风干后均匀混合,过 2 mm 尼龙筛备用。供试土壤的基本理化性质:CEC 13.4 cmol·kg⁻¹,有机质 18.7 g·kg⁻¹,全氮 1.08 g·kg⁻¹,全磷 1.26 g·kg⁻¹,全钾 21.4 g·kg⁻¹,pH 值(土水比 1:2.5)8.28,全砷 9.42 mg·kg⁻¹,有效砷 0.41 mg·kg⁻¹。

外源添加砷污染潮褐土的制备:根据试验用土的量计算出所需加入砷的量,称取相应量的砷酸钠溶于水并加入潮褐土中,加入土壤中的砷量分别为 10、50 mg·kg⁻¹ As(V),均匀混合后自然风干,平衡 60 d 后备用。经检测,添加砷后土壤的总砷含量分别为 19.93、58.46 mg·kg⁻¹,pH 值分别为 8.36 和 8.44。

盆栽试验供试作物为小油菜,其种子购自中国农业科学院蔬菜与花卉研究所,品种为“特选京油”(Edible Rape)。

采用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S4800,日本)对原材料及 LDO、改性 RM1 和改性 RM2 的微观外貌进行分析,结果表明:原材料水滑石为结构规则的椭圆形薄片状结构,薄片间具有空间孔道;LDO 为椭圆形薄片状结构,但薄片层边缘粗糙且孔道消失。RM1 的结构体表面较光滑,呈不规则片状结构;RM2 表面粗糙,有小球状颗粒。几种钝化剂的比表面积应用 BET-N₂ 吸附法(NOVA 4200e)测定,LDO、RM1 和 RM2 的比表面积分别为 18.6、9.4、8.3 m²·g⁻¹。

1.2 试验设计

1.2.1 培养时间对土壤有效态砷的影响

称取 200.00 g 过 2 mm 筛的风干土样于 250 mL 的烧杯中,按 5%($W_{\text{土壤}}/W_{\text{钝化剂}}$)的量(即 10 g)添加相应的钝化剂,混合均匀后,按田间持水量的 70%加入超纯水,随机置于温度 25 °C、湿度 70%的恒温恒湿箱中,同时设置对照处理。每天定时通过称重法保持土壤含水量在田间持水量的 70%左右。培养至第 1、2、3、4、6、8、12 周时分别取样,按相关方法提取土壤有效砷,待测。每个处理重复 3 次。

1.2.2 钝化剂添加量对土壤中砷形态的影响

称取过 2 mm 筛的 10.00 g 风干土样于 50 mL 离心管中,按 0.5%、1%、2%、3%、4%、5%($W_{\text{土壤}}/W_{\text{钝化剂}}$)的量(即 0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 g)添加钝化剂,混合均匀并按照田间持水量的 70%加入超纯水,随机放置于温度 25 °C、湿度 70%恒温恒湿箱中,同时设置对照处理。每天定时通过称重法保持土壤含水量为田间持水量的 70%。培养到第 8 周时取样,按相关方法提取土壤中不同形态的砷,待测。每个处理重复 3 次。

1.2.3 盆栽试验

土壤在装盆前按照 $N:P_2O_5:K_2O=0.15:0.18:0.12(g \cdot kg^{-1})$ 的量加入 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 和 K_2SO_4 , 自然风干后每盆装土 0.50 kg, 分别添加 25.00 g 相应的钝化剂(5%土重), 混合均匀后, 按照田间持水量的 70% 分别加入超纯水。在室温下培养 2 周后播种, 所种植作物为小油菜。出苗一周后间苗, 每盆留取 4 株长势一致的幼苗, 按照常规管理, 至生长 60 d 后收获地上部植株。将植株样清洗干净后 105 $^{\circ}C$ 杀青 15 min, 然后 75 $^{\circ}C$ 低温烘干, 称重, 研磨。提取植株全砷和盆栽土壤的有效砷, 待测。每个处理重复 4 次。

1.3 分析方法

土壤中有有效砷参照 Woolson 等^[14]的方法进行提取; 土壤各结合态砷参照 Samuel 等^[15]的连续浸提方法进行, 所提取的形态包括易溶态(AE-As)、铝结合态(Al-As)、铁结合态(Fe-As)、钙结合态(Ca-As)和残渣态(O-As); 植物样品中砷含量采用 GB/T 5009.11—1996 方法[$HNO_3:H_2SO_4:HClO_4=8:2:1(V/V)$]进行消化; 土壤提取液和植株消化液中砷含量的测定采用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS, 9120 型, 吉天仪器, 北京)。样品砷含量分析过程中采用国家标准参比物(GBW07401、GBW07404、GBW10014 和 GBW10015)进行质量控制, 其测定结果均在允许误差范围内。不同浓度砷标准液(GBW08611)购自环保部标准样品研究所。

1.4 数据处理

运用 Excel 2003 对数据进行处理并绘制相关图表。利用 SPSS 13.0 软件对数据进行方差分析, 采用 Duncan 法进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 钝化剂对潮褐土中外源砷有效性的影响

本研究中, 不同培养时间下土壤中有有效砷含量的变化如图 1 所示。

当污染物进入土壤系统后, 土壤通过吸附、分解、迁移、转化等自净作用, 可使其中污染物的浓度降低。因此, 随着培养时间的延长, CK 处理中土壤有效砷的含量亦呈现出逐渐降低趋势。与第 1 周时结果比较, 培养结束(12 周)时 CK 处理有效砷含量为 $2.07 mg \cdot kg^{-1}$ (添加 $10 mg \cdot kg^{-1}$ 时) 和 $12.08 mg \cdot kg^{-1}$ (添加 $50 mg \cdot kg^{-1}$ 时), 分别降低了 29.2% 和 41.4%。

三种钝化剂对土壤中砷的钝化效果存在较大差异。在外源砷添加量为 $10 mg \cdot kg^{-1}$ 条件下, LDO 对土壤中有有效砷的降低效果明显较好, 培养至第 1 周时, 土壤中有有效砷含量为 $1.53 mg \cdot kg^{-1}$, 而 RM1 和 RM2 两处理则分别为 $2.93 mg \cdot kg^{-1}$ 和 $2.73 mg \cdot kg^{-1}$, 与 CK 处理比较, 三种钝化剂对土壤有效砷降低幅度分别为 47.9%、0% 和 6.9%; 培养至第 4 周时, 三种钝化剂对土壤有效砷的降低幅度分别为 50.0%、6.2% 和 11.5%; 至培养结束(12 周)时, 其对土壤有效砷降低幅度分别为 49.0%、6.6% 和 13.9%。

在外源砷添加量为 $50 mg \cdot kg^{-1}$ 时, 三种钝化剂对土壤中砷的降低效果表现出与添加量为 $10 mg \cdot kg^{-1}$ 时基本一致的规律。如培养至第 1 周时, LDO、RM1 和 RM2 三个处理下土壤有效砷含量分别为 13.35 、 $19.70 mg \cdot kg^{-1}$ 和 $18.74 mg \cdot kg^{-1}$, 与 CK 比较, 其对土壤有效砷降低的幅度分别为 35.3%、4.5% 和 9.2%; 培养至第 6 周时, 三种钝化剂对土壤有效砷的降低幅度分别为

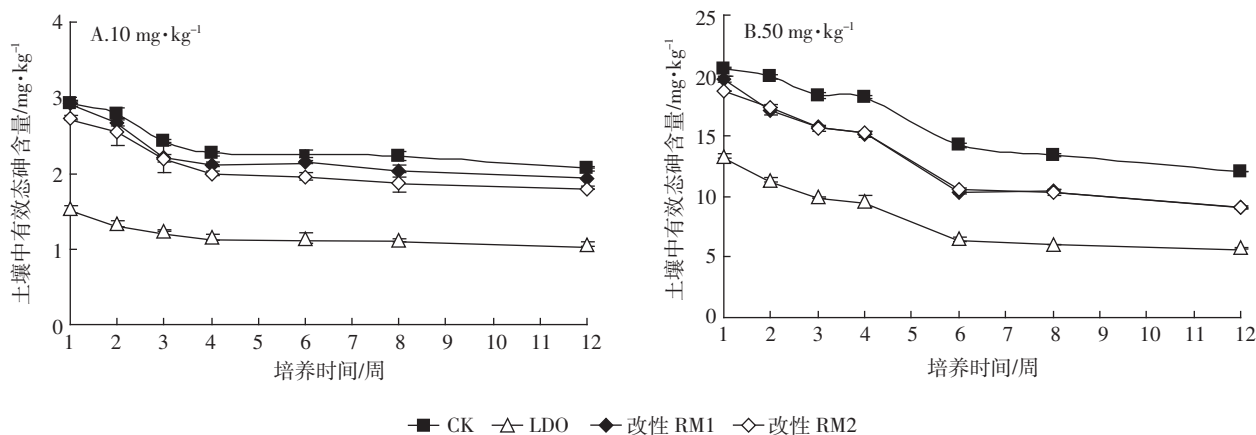


图 1 不同培养时间下钝化剂对潮褐土中有有效砷含量的影响

Figure 1 The effect of adding amendments on available As contents in soils under different incubation time

54.6%、27.1%和 25.6%;至培养结束(12 周)时,其对土壤有效砷降低幅度分别为 52.2%、24.4%和 25.0%。

上述结果表明,本研究中所采用的三种钝化剂比较,LDO 对降低土壤中砷的有效性具有较显著的效果,其降低幅度分别可达 35.3%($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和 47.9%($50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)以上;RM1 和 RM2 尽管也具有一定的效果,但其降低幅度明显小于 LDO,并且在土壤中外源砷浓度较高的条件下效果较好。

2.2 钝化剂添加量对潮褐土中外源砷形态的影响

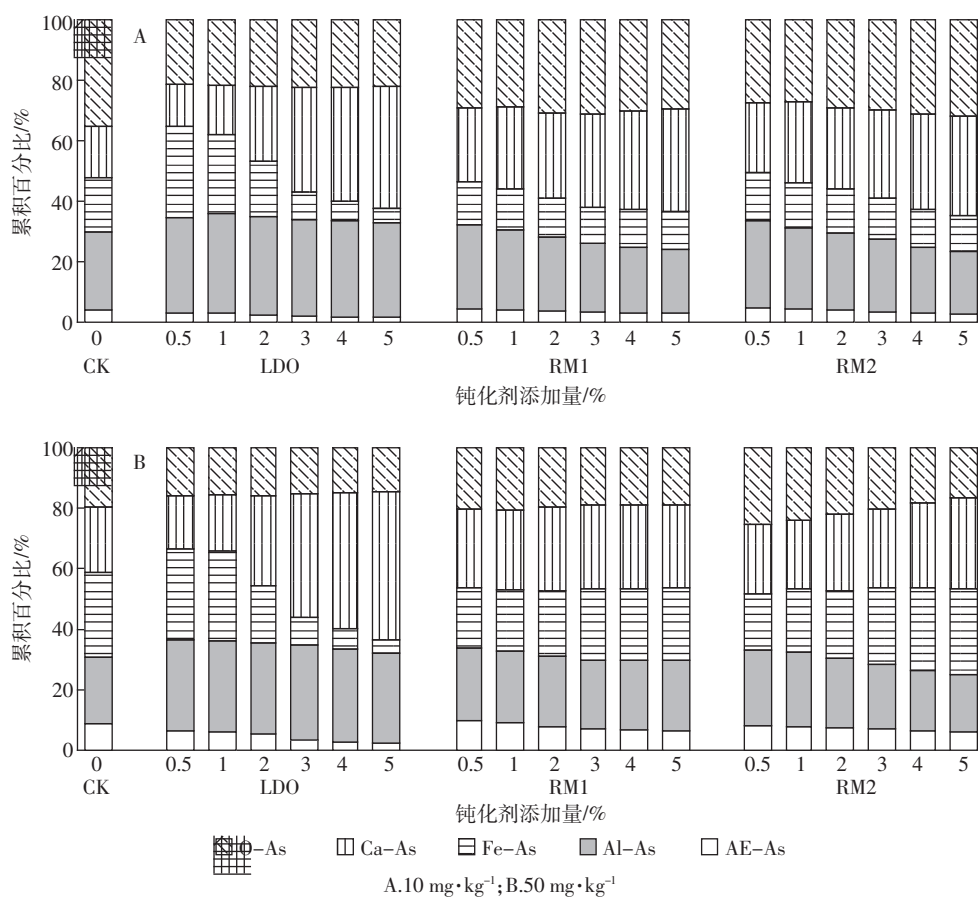
三种钝化剂及其添加量对潮褐土中砷形态变化的影响如图 2 所示。

在外源砷添加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,随着 LDO、RM1 和 RM2 三种钝化剂的添加量由 0.5%增加至 5%,土壤中砷的结合形态亦发生了一定的变化(图 2A)。其中 AE-As 所占比例随钝化剂添加量增加而降低,分别由 3.0%、4.4%和 4.9%降低至 1.6%、3.0%和

2.8%;Ca-As 所占比例则出现一定幅度的增加,分别由 14.0%、24.4%和 23.1%增加至 40.4%、33.8%和 32.7%。此外,添加 LDO 时,土壤中 Fe-As 比例的变化幅度较大,由 30.1%下降至 4.8%;RM1 和 RM2 两处理下 Al-As 所占比例有所下降,分别由 27.9%和 28.8%降至 21.2%和 20.5%。

在外源砷添加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,AE-As 和 Ca-As 所占比例随钝化剂添加量变化的趋势与外源砷添加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时大致相同(图 2B)。即随着 LDO、RM1 和 RM2 添加量的增加,AE-As 的比例分别由 6.3%、9.8%和 8.1%降低至 2.3%、6.5%和 6.1%;Ca-As 的比例分别由 17.7%、26.0%和 22.9%增加至 48.9%、27.5%和 30.2%。此外,添加 LDO 时土壤 Fe-As 所占比例出现显著下降,由 30.1%降至 4.5%;添加 RM2 时土壤 Al-As 所占比例由 24.9%下降至 18.8%。

综合上述结果,在潮褐土不同外源砷添加量前提



AE-As 为易溶态砷;Al-As 为铝结合态砷;Fe-As 为铁结合态砷;Ca-As 为钙结合态砷;O-As 为残渣态砷
AE-As represents easily soluble arsenic; Al-As represents aluminum-bound arsenic; Fe-As represents iron-bound arsenic;
Ca-As represents calcium-bound arsenic; O-As represents residual arsenic

图 2 钝化剂不同添加量下土壤各结合态砷含量变化

Figure 2 The changes of arsenic of different fractions in soils under different adding level of amendments

下,加入三种钝化剂后土壤中 AE-As 所占比例随钝化剂加入量的增加呈现不同程度的下降趋势,而 Ca-As 所占比例则有一定幅度的升高,且土壤中 Fe-As、Al-As 比例亦有一定变化。说明三种钝化剂不仅可以在一定程度上降低土壤中有效砷的含量,同时对土壤中砷的形态变化亦具有一定的作用。

2.3 钝化剂对小油菜生物量及砷吸收的影响

钝化剂对两种不同外源砷添加量下小油菜生长及砷吸收量等的影响如表 1 所示。

从表 1 的结果看,在外源砷添加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,LDO 处理下小油菜的生物量显著低于其他处理,但改性 RM1 和改性 RM2 处理间无显著差异且显著高于其他处理。这种结果说明,LDO 的添加可能不利于小油菜的生长,导致其减产;改性 RM1 和改性 RM2 可在一定程度上促进小油菜的生长,与 CK 比较小油菜的生物量分别增加了 30.0%和 20.0%。但在外源砷添加量较低时 RM1 和 RM2 对降低油菜地上部砷吸收量的效果并不明显,其中 RM1 处理小油菜地上部分吸收的砷量还略高于 CK。

在外源砷添加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,CK 处理的三项结果均显著高于其他处理,即三种钝化剂对降低小油菜地上部砷吸收量均具有较好效果,其中 LDO 处理下小油菜地上部分砷含量仅为 CK 的 65.3%,RM2 处理下小油菜地上部砷含量亦仅为 CK 的 66.3%;三种钝化剂对降低小油菜砷吸收量亦具有较好效果,其吸收量分别仅为 CK 的 20.3%、66.4%和 45.5%,表明在外源砷浓度较高条件下三种钝化剂均能有效控制小油菜对砷的吸收。

上述两种外源砷添加量下的结果比较,除 LDO 处理外,添加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时小油菜地上部分生物量均高于 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明砷对小油菜的生长具有一定的促进作用,但 LDO 明显抑制了小油菜的生长。当外源砷添加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,RM1 和 RM2 显著

促进了小油菜的生长;添加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,RM1 和 RM2 显著抑制了小油菜的生长。

进一步比较种植小油菜前后两种外源砷添加量下土壤中有效砷含量的变化(表 2),可以发现:三种钝化剂处理下小油菜种植前后土壤有效砷的含量均低于 CK,其中 LDO 处理下土壤有效砷的含量最低。外源砷添加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小油菜收获后土壤有效砷含量较种植前略有下降,而外源砷添加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时土壤中有效砷的含量则降低了 40%以上。这种结果一方面与添加钝化剂后不同培养时间下土壤有效砷的变化相一致,另一方面也在一定程度上受到小油菜吸收砷量的影响,即作物吸收的砷量越多,土壤中有效砷含量的下降幅度也相应较大。当然,由于土壤有效砷的含量受许多因素的影响和制约,特别是与其他形态砷之间存在相互转化以及土壤具有自净功能等原因,要计算上述二者间的相互关系实际上是非常困难的,也是不现实的。

表 2 种植小油菜前后土壤有效砷的变化

Table 2 The changes of available As concentration in pot soils before and after harvest($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

钝化剂	种植前		收获后	
	$10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
CK	2.79 ± 0.08	19.89 ± 0.13	2.32 ± 0.03	11.96 ± 0.27
LDO	1.43 ± 0.04	11.39 ± 0.23	0.98 ± 0.03	4.10 ± 0.01
RM1	2.68 ± 0.05	17.06 ± 0.33	2.29 ± 0.03	10.07 ± 0.15
RM2	2.55 ± 0.18	17.36 ± 0.29	1.99 ± 0.02	10.40 ± 0.06

将表 1 和表 2 数据比较可知,LDO 处理下地上部吸收砷量最低,相应地盆栽土壤种植小油菜前后有效砷含量亦最低。该结果说明,即使 LDO 对小油菜产量有显著的负影响,但是其还是能够减少小油菜对土壤砷的吸收。因此,在应用 LDO 时需注意其用量及施用方法。

表 1 钝化剂对小油菜地上部分的影响

Table 1 The influence of different amendment application on aerial part of rape

钝化剂	$10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			$50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
	地上部干重/g	地上部 As 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	地上部吸收 As 量/ $\mu\text{g}\cdot\text{plot}^{-1}$	地上部干重/g	地上部 As 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	地上部吸收 As 量/ $\mu\text{g}\cdot\text{plot}^{-1}$
CK	$0.50\pm 0.01\text{b}$	$0.73\pm 0.04\text{b}$	$0.37\pm 0.02\text{b}$	$0.99\pm 0.06\text{a}$	$2.85\pm 0.03\text{a}$	$1.43\pm 0.02\text{a}$
LDO	$0.15\pm 0.03\text{c}$	$0.71\pm 0.02\text{c}$	$0.15\pm 0.01\text{c}$	$0.14\pm 0.03\text{d}$	$1.86\pm 0.02\text{c}$	$0.29\pm 0.01\text{d}$
RM1	$0.65\pm 0.01\text{a}$	$0.88\pm 0.01\text{a}$	$0.44\pm 0.01\text{a}$	$0.82\pm 0.02\text{b}$	$2.29\pm 0.01\text{b}$	$0.95\pm 0.01\text{b}$
RM2	$0.60\pm 0.01\text{a}$	$0.69\pm 0.01\text{d}$	$0.34\pm 0.01\text{b}$	$0.73\pm 0.01\text{c}$	$1.89\pm 0.02\text{c}$	$0.65\pm 0.01\text{c}$

注:不同小写字母为同一土壤中不同钝化剂处理间的浓度差异显著($P<0.05$)。

3 讨论

添加土壤改良剂改变土壤的物理、化学性质,通过对重金属的吸附、沉淀或共沉淀作用,改变重金属在土壤中的存在形态,降低其生物有效性、迁移性,是治理修复重金属污染土壤的有效途径^[16-18]。多数学者认为,不同化学形态的砷在环境中的活性和危害程度存在很大差异^[19-21]。AE-As 是对作物危害程度较大且较易被作物吸收的重要形态;Al-As 与土壤结合紧密,其对作物的毒性小于 Ca-As;Fe-As 和 O-As 一般认为是不易被作物吸收和进入水体的形态,其危害性相对较低^[22]。由土壤培养试验可知,添加钝化剂后,土壤中 AE-As 的比例下降且显著低于 CK,说明钝化剂对降低 AE-As 含量和作物有效性具有较好效果。土壤中加入三种钝化剂后 Ca-As 的比例升高,这与砷在酸性土壤中主要以 Al-As 和 Fe-As 形式存在,而在碱性土壤中主要以 Ca-As 形式存在^[23],且三种钝化剂的 pH 值均呈碱性等有关。不同形态砷的溶解度依次为 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{AlAsO}_4 > \text{FeAsO}_4$ 。由于镁结合态砷通常被合并到 Ca-As 中,而 LDO 的主要成分为 Mg/Al 氧化物,LDO 处理下土壤 Ca-As 比例的增加也较为显著。此外,RM2 处理下 Fe-As 的比例略有增加,可能也在一定程度上与 RM2 中铁的含量相对较高等原因有关。

培养试验结果显示,LDO 对降低土壤中有效砷含量效果较显著,这与笔者前期的研究结果基本相符^[10]。LDO 与土壤中砷的结合机制可能与在水溶液中相类似,即 LDO 的“记忆效应”——吸附砷酸根以恢复水滑石的原有结构。此外,LDO 中的 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 能与砷酸根发生沉淀或共沉淀作用^[10],同时也将使土壤中有效砷的含量降低。但是,由于土壤环境远比模拟溶液复杂得多,要探明 LDO 与土壤中砷作用的真正机制,还有待进一步的研究。RM1 和 RM2 均能一定程度上降低土壤中有效砷的含量,这是因为赤泥(RM)本身即具有一定的降低土壤砷能力^[24],赤泥中的 Fe、Al 等金属氧化物表面可在水中结合配位水形成水合金属氧化物或氢氧化物^[25-26],此外,砷亦可与赤泥中的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等发生共沉淀反应^[27]。本试验中的 RM1 经盐卤改性,其中含有较多的 Mg^{2+} ,这些 Mg^{2+} 可在弱碱性环境下形成氢氧化镁,通过共沉淀作用或吸附作用固定土壤中的砷;RM2 经 FeCl_3 处理后,其中 Fe 的含量较 RM1 更高,固定砷的能力也相应更强,该结果在本研究中已得到验证。

盆栽试验结果表明,加入 LDO 后小油菜的生物量显著低于其他处理,说明其对小油菜生长带来了很大影响。尽管本研究中加入 LDO 后土壤中砷的有效性明显降低,但由于 LDO 为强碱性物质、其 pH 值达 11 以上,潮褐土中添加 LDO 后土壤的 pH 值因此有较大幅度提高,这可能是导致小油菜产量显著下降的重要原因之一。赤泥中由于含有铁氧化物且经相关处理后其 pH 值已降低到 8.6~8.8,与供试土壤的 pH 值较为接近,因而不会对小油菜的生长带来较大影响^[28]。综合以上结果来看,虽然添加 LDO 有助于降低土壤中砷的有效性,缓解砷在作物体内累积的风险,但 LDO 自身的强碱性则会在一定程度上影响作物的生长,因此强碱性的 LDO 并不是调控潮褐土中砷有效性的较好选择。在今后应用 LDO 调控潮褐土中砷有效性时,应首先考虑调节其自身的 pH 至合理水平,在保证不会影响土壤基本理化性质的前提下,再开展相关调控效果的研究。

4 结论

(1)随着培养时间的延长,添加 LDO、RM1 和 RM2 时土壤中有效砷含量均逐渐下降。钝化剂对潮褐土中砷有效性调控能力的顺序为:LDO>RM2>RM1。培养 12 周后,LDO 处理下土壤有效砷含量分别降至 $1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (添加量 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时)和 $5.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (添加量 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时),下降幅度分别达 49.0%和 52.2%。

(2)添加 LDO、RM1 和 RM2 可显著影响潮褐土中砷的形态。AE-As 所占比例与钝化剂添加量成反比;Ca-As 所占比例与钝化剂添加量成正比;Al-As 所占比例随 RM1 和 RM2 添加量的升高而降低;Fe-As 所占比例与 LDO 添加量成反比,与 RM2 添加量成正比。

(3)RM2 能一定程度上降低小油菜地上部分砷含量,且对小油菜生长基本上没有影响。在外源砷添加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,RM2 处理可显著降低小油菜地上部分的砷含量,与 CK 比较其下降幅度达 33.7%。LDO 也可显著降低小油菜地上部分的砷含量,但却抑制小油菜生长,导致其产量显著低于 CK。

参考文献:

- [1] Kim M J, Nriagu J, Haack S. Arsenic species and chemistry in ground-water of southeast Michigan[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120: 379-390.
- [2] Martin T A, Ruby M V. In situ remediation of arsenic in contaminated soils[J]. *Remediation Journal*, 2003, 14(1): 21-31.

- [3] Hartley W, Lepp N W. Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvest of ryegrass(*Lolium perenne* cv Elka) grown in amended As-polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156: 1030-1040.
- [4] Diels L, Lelie N, Bastiaens L. New development in treatment of heavy metal contaminated soils[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2002, 1:75-82.
- [5] Faisal L Khan, Tahir H, Ramzi H. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. *J Environ Management*, 2004, 71:95-102
- [6] Goldbery S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66:413-421.
- [7] 吴萍萍, 曾希柏, 白玲玉, 等. 添加人工合成铁、铝矿对土壤有效砷含量的影响[C]//第四届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 2011: 166-171.
- [8] Lazaridis N K, Hourzemanoglou A, Matis K A. Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. II: The case of arsenates[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(3):319-324.
- [9] Kiso Y, Jung Y J, Yamada T, et al. Removal properties of arsenic compounds with synthetic hydrotalcite compounds[J]. *Water Science Technology: Water Supply*, 2005, 5(5):75-81.
- [10] 孙媛媛, 曾希柏, 白玲玉. Mg/Al 双金属氧化物对 As(V) 吸附性能的研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(7): 1377-1385.
SUN Yuan-yuan, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu. Adsorption of arsenate from aqueous solution by Mg/Al Layered Double Oxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1377-1385.
- [11] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142:530-539.
- [12] Garau G, Slivetti M, Deiana S, et al. Long-term influence of red mud on As mobility and soil physico-chemical and microbial parameters in a polluted sub-acidic soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185:1241-1248.
- [13] Lee S H, Kim E Y, Park H, et al. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products[J]. *Geoderma*, 2011, 161:1-7.
- [14] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods and response of corn[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1971, 35(1): 101.
- [15] Samuel V H, Rudy S, Carlo V, et al. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 323-342.
- [16] Oste L, Lexmond T M, Van Riemsdijk W H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites[J]. *Environmental Quality*, 2002, 31:813-821.
- [17] Farfel M R, Orlova A O, Chaney R L, et al. Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: A pilot study of Orgo[®] amendment and grass seeding in urban yards[J]. *The Science of the Total Environment*, 2005, 340:81-95.
- [18] 郭晓方, 卫泽斌, 周建利, 等. 废料碳酸钙对低累积作物玉米吸收重金属的影响: 田间实例研究[J]. *土壤学报*, 2010, 47(5):888-895.
GUO Xiao-fang, WEI Ze-bin, ZHOU Jian-li, et al. Effect of waste-CaCO₃ on heavy metals uptake of low-accumulating maize: Field study[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):888-895.
- [19] 和秋红, 曾希柏. 土壤中砷的形态转化及其分析方法[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(12):2763-2768.
HE Qiu-hong, ZENG Xi-bai. Form transformation of arsenic in soil and corresponding analyzing methods[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12):2763-2768.
- [20] 许仙菊, 张永春, 沈睿, 等. 水稻不同生育期土壤砷形态分布特征及其生物有效性研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(8):1983-1987.
XU Xian-ju, ZHANG Yong-chun, SHEN Rui, et al. Fractionation, distribution and bioavailability of arsenic in soils polluted by combined heavy metals at different growth stages of rice[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(8):1983-1987.
- [21] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究 VII BCR 提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险[J]. *土壤学报*, 2010, 47(5):865-871.
ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo, et al. Hong Kong Soil Researches VII: Research on fractions of heavy metals and their potential environmental risk in soil based on BCR sequential extraction[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):865-871.
- [22] 常思敏, 马新明, 蒋媛媛, 等. 土壤砷污染及其对作物的毒害研究进展[J]. *河南农业大学学报*, 2005, 39(2):161-166.
CHANG Si-min, MA Xin-ming, JIANG Yuan-yuan, et al. Research progress on arsenic contamination in soils and arsenic toxicity in crops[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2005, 39(2):161-166.
- [23] Fergusson J E. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects[M]. Oxford, England: Pergamon Press, 1990:614.
- [24] 张敏. 化学添加剂对土壤砷生物有效性调控的效果和初步机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
ZHANG Min. Influence of chemical additives on bioavailability of soil arsenic and its preliminary mechanisms[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009.
- [25] Genc-Fuhrman H, Tjell J C. Effect of phosphate, silicate, sulfate and bicarbonate on arsenate removal using activated seawater neutralized red mud(Bauxsol)[J]. *J Phys IV*, 2003, 107:537-540.
- [26] Huang W W, Wang S B, Zhu Z H, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 158(1):35-42.
- [27] Ronald L, Vaughan J R, Brian E R. Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach[J]. *Water Research*, 2005, 39:1005-1014.
- [28] 孙媛媛. 几种调理剂对土壤砷形态及生物有效性的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院研究生院, 2011:11-33.
SUN Yuan-yuan. Studies of effectiveness of several amendments on arsenic speciation and bioavailability[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2011:11-33.