

土壤对无机外源砷的缓冲动力学研究*

华 珞

(中国农业科学院原子能应用研究所, 北京 100094)

张国祥 杨居荣 赵玉霞

(北京师范大学资源与环境学院环境科学研究所, 100875)

褚衍杰

(中国农业科学院原子能应用研究所, 北京 100094)

摘 要

本文通过试验模拟等量无机外源砷连续多次对土壤的污染, 研究土壤对砷的缓冲动力学过程及其特征, 确定了其缓冲动力学速率方程为:

$$V = a \cdot \exp(h \cdot T) \sin(\omega \cdot T + q) + k \cdot T + b$$

本公式为揭示土壤对砷的缓冲容量提供基础。

关键词 砷污染, 土壤广义缓冲性, 缓冲动力学

自从确认砷对植物生长发育具有极强的危害作用以来, 人们对土壤-植物系统的砷污染研究十分重视。早在 60 年代末, 日本在土壤污染防治对策中将砷列为污染对策元素之一。在 70 年代后, 有关砷在土壤中的迁移、转化、归宿及其生态效应等方面人们开展了不少研究, 特别是在土壤对砷的吸附与解吸、砷在土壤中的存在形态方面, 取得了不少研究成果。例如李勋光等^[1]通过土壤渍水培育, 研究了土壤中砷的“老化”及其对水稻生长发育的危害; 姜永清^[2]以陕西土壤为材料, 研究确定了土壤砷吸附的双常数速率方程及有关参数; 张毅^[3]提出滇池底泥的砷吸附动力学方程等。这些研究均以土壤等温吸附理论为基础, 以 Freundlich 公式 (即 $V = K \cdot C^{1/n}$) 为基本形式, 研究了土壤对砷吸附的动力学过程, 其成果为确定土壤的临界含量和砷污染的防治与调控提供了科学依据。但是对砷的污染-净化机制不只限于吸附作用, 还包括离子交换、化学沉淀、螯合、络合、氧化-还原反应等其它理化作用及生物学作用。因此, 单纯从土壤对砷的吸附角度考虑砷的净化能力是不够的, 为此, 华珞^[4]提出了广义土壤缓冲性概念, 认为土壤体系不仅对酸碱因子具有缓冲抗御能力, 而且在时间、温度、水分等外界条件变化下, 对污染元素、植物养分

* 本课题得到国家自然科学基金资助。

本文得到许嘉琳教授, 蒋以超副教授悉心指导, 在此表示衷心感谢。

收到修改稿日期: 1995-11-24

等其它非酸碱因素也具有缓冲性能。土壤对外源砷同样具有吸附、离子交换、络合、溶解沉淀、氧化-还原等缓冲能力与生物净化能力。本文采用连续投加砷的方法研究了土壤对砷的缓冲性随时间的变化规律,确定了缓冲动力学方程,为更准确地评价土壤对砷的污染-净化能力提供依据。

1 理论基础

现代物理领域是以振动现象为基础,科学的发展还进一步说明振动还广泛地存在于各种形式的物质运动中,其中也包括化学运动在内。振动过程的普遍性、多样性及其独特性,在建立一些初看起来十分不同的现象之间的内部联系中,起着重要作用。

广义土壤缓冲性是土壤的客观属性,指当时间、水分、温度及其它外界条件改变下,土壤抵御其组分及外来物浓(活)度变化的能力,是土壤系统保持其固有运动特性的“惯性”。从广义来说,振动也是表征物质惯性的一种形式,振动与土壤的广义缓冲运动具有内在的统一性。因此可推测,土壤的广义缓冲性能具有保守系统阻尼振动的表观运动形式。为此,在研究土壤对 As 的缓冲动力学方程时把土壤对不同剂量的外源 As 的缓冲速率曲线的变化可归结为表观保守系统线性、折线性阻尼振动两种变化形式,可用该运动方程^[5]进行描述,即为

$$V = a \cdot \exp(h \cdot T) \sin(\omega \cdot T + q) + k \cdot T + b$$

其中因变量 V ——缓冲速率;自变量 T ——时间。 a 、 h 、 ω 、 q 、 k 、 b 为常数,其物理意义如下:
 a ——振幅; h ——衰减指数; ω ——频率; q ——初相; k ——斜率; b ——截距。

2 材料和方法

2.1 供试土壤

取自河北邯郸市藕田土壤,为草甸褐土,其基本理化性质如表 1 所示。将土壤风干、磨细,过 1mm 土筛备用。

2.2 缓冲速率试验

(1) 准确称取 5.0g 土于 50ml 离心管中,分别按 5mg/kg 土、50mg/kg 土、100mg/kg 土、200mg/kg 土四个剂量水平加入外源砷液(亚砷酸钠),每个剂量水平设五个重复,水土比保持 1:1,在常温条件下,振荡 3 小时静置两天后经离心(转速为 2000 转/分,半小时)分离,取上清液测定其中的砷含量,以上清液中砷的减少量计算单位土壤的缓冲量。缓冲速率,其中单位土壤的缓冲量 = 上清液中砷的减少量(mg) / 缓冲土壤质量(kg);缓冲速率 V = 单位土壤的缓冲量(mg/kg) / 缓冲时间(天)。

(2) 在提取清液后,再按原投加剂量水平加入砷,并重复(1)的工作,使土壤始终保持在恒定的投加砷剂量水平,整个试验投加砷 10 次共 22 天。

(3) 在投加第 3 次、6 次、10 次砷后,取一份平行土样测定其中砷的形态分布。

2.3 砷的测定方法

(1) 清液中砷的测定:采用二乙基二硫代氨基甲酸银比色法。

(2) 土壤中砷的形态测定:采用连续化学提取法,依次以水、氯化铵、氟化铵、氢氧化钠、硫酸-过氧化

氢、醋酸铵、硝酸分别提取易溶态砷、松散结合态砷、铝型砷、铁型砷、铁氧化物包蔽态砷^[3]。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Some properties of soil used in the experiment

pH	代换量 Exchange capacity (cmol / kg)	碳酸钙含量 CaCO ₃ (g / kg)	有机质含量 Organic matter nitrogen (g / kg)	全 N Total nitrogen (g / kg)	碱解 N Alkali-hydrolyzable nitrogen (mg / kg)
8.0	35.03	77	35.2	1.21	93
全 P Total phosphorus (g / kg)	速效 P Available phosphorus (μg / g)	全 K Total potassium (g / kg)	速效 K Available potassium (μg / g)	砷含量 Content of As (mg / kg)	
1.64	29	18	173	13.06	

3 结果与讨论

3.1 土壤对等量无机外源砷的缓冲性与时间的关系

通过试验获得了土壤对砷的缓冲速率,绘制出四种剂量水平的缓冲速率随时间的变化曲线(图 1)。其中 2 天前的曲线部分为自然延伸部分。从图 1 可以看出:

(1) 由于投加剂量水平不同,土壤缓冲速率的变化曲线有一定的差异。在高剂量水平下缓冲速率呈现迅速衰减的变化形式,说明在初期土壤处于自然背景条件下(未受砷污染),缓冲速率呈现最大值,可有较高的缓冲量,随着缓冲量的逐渐减少,速率随之降低;在低速剂量水平下(尤以 d 曲线为明显)缓冲速率随时间的变化不明显,曲线呈平缓状态,这表明在试验期间内的土壤的缓冲容量仍未饱和,加入的外源砷均以一定的速率被土壤缓冲掉。

(2) 在高剂量水平下,投加初期土壤对砷的缓冲速率与投加剂量呈线性相关,随着时间的延长,其线性相关逐步下降甚至消失。

(3) 根据前面所引用的表观系统线性、折线性阻尼振动公式,编制计算机程序,将试验获得的缓冲速率数据代入,运行程序,确定方程中的各个参数,将计算结果绘制曲线并与按试验结果绘制的曲线进行比较,选择最佳组参数,最终确定土壤对不同投加剂量水平外源 As 的缓冲动力学方程(表 2)。

从表 2 四个剂量水平的外源 As 来看,缓冲速率与时间关系所拟合成分段拟合的方程中可以得出:其相关系数很高,证明该方程可以较准确地评价缓冲速率随时间变化的规律。

方程中各参数的变化表明:土壤对 As 的缓冲运动的振幅 a 随外源 As 投加量的增加而上升。当外源 As 为 5mg / kg 时,振幅几乎是零,与图 1 中曲线相符。外源 As 为 200mg / kg 时,缓冲运动振幅最大,为 10.26。而外源 As 为 50mg / kg 时,振幅却较高,

其原因有待进一步研究。

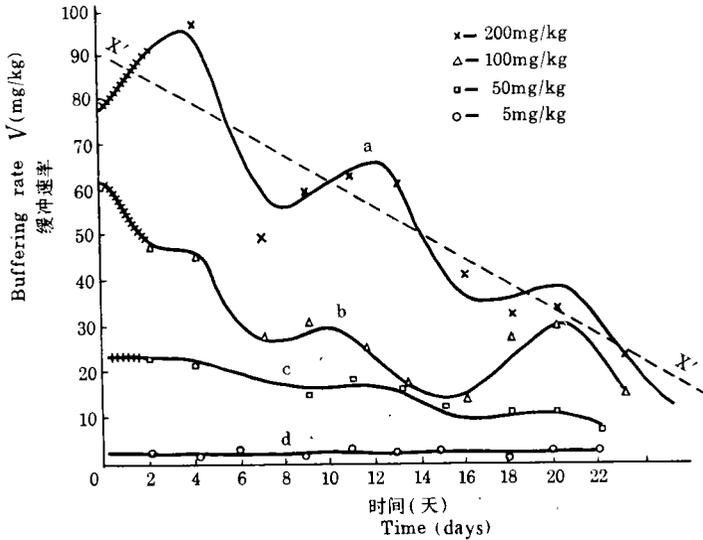


图 1 土壤对 As 的缓冲速率曲线

Fig.1 Curves of soil buffering rate to As

表 2 土壤对不同投加剂量水平外源 As 的缓冲动力学方程

Table 2 Buffering dynamic equation of soil to differient added As

编号 No.	外源砷水平 Added As (mg / kg)	动力学方程式 Dynamic equation	T	r
a	200	$V = 10.26\exp(-0.0394T)\sin(40T-59.4)-2.90T+90.372$	T: [0.23]	0.994
		$V = 2.20\exp(0.146T)\sin(90T-90)-4.44T+59.76$	T: [0.5,7]	0.987
b	100	$V = 0.664\exp(0.146T)\sin(62.40T+180)-0.92T+35.08$	T: [5.7,11.53]	0.993
		$V = 0.664\exp(0.146T)\sin(31.21T+180)-0.92T+35.08$	T: [11.53,23]	0.996
c	50	$V = 3.125\exp(-0.137 T-14)\sin(45T-90)-0.75T+24.00$	T: [0.23]	0.986
d	5	$V = 0.0784\exp(0.0607T)\sin(90T-90)+0.003T+2.00$	T [0.13]	0.993
		$V = 0.0784\exp(0.0607T)\sin(60T-60)+0.003T+2.00$	T: [13,23]	0.989

衰减指数 h 表示缓冲运动的衰减程度。在外源 As 5mg / kg 投入量时,无论哪个自变量分段范围,其衰减指数均很低。表明在这一外源 As 剂量下,缓冲速率衰减程度较小。 ω 表示缓冲作用频率,而初相 q 表示缓冲速率曲线的初始状态。式中 k, b 为图 1 中缓冲速率曲线的中心线, $X' X'$ 为原坐标系统的斜率与截距。 k 表示缓冲速率总的变化趋势、变化方向及变化率。由上述方程可见,外源 As 200mg / kg 及 100mg / kg 剂量水平下,土壤对 As 的缓冲速率下降较快(k 为 -2.90 和 -4.44),而在 5mg / kg 外源 As 剂量水平下, $k = 0.003$,缓冲速率总趋势变化很小。

总之,缓冲速率是砷源源强、土壤类型、时间等的函数,本试验获得的缓冲动力学方程

具有一定代表性,但是由于土壤类型及其它环境条件的差异,在实际运用中还需根据具体条件进行修正。在实践中,大气向土壤输入砷污染物,土壤污灌等都相当于等量外源砷连续多次向土壤中输入,针对不同源强、不同土壤类型及栽培作物种类确定相应的土壤缓冲速率方程必将有助于土壤砷污染的调控与治理,以及评价、预测土壤砷污染的变化。

3.2 缓冲动力学机制探讨

为研究不同缓冲阶段起主导作用的缓冲机制,分别在第 6 天、12 天、23 天取一平行土样代表前期、中期、后期进行土壤中砷的形态分析,结果如表 3。

表 3 供试土壤中砷的形态分布 (g/kg)

Table 3 Distribution of chemical forms of arsenic in soils used

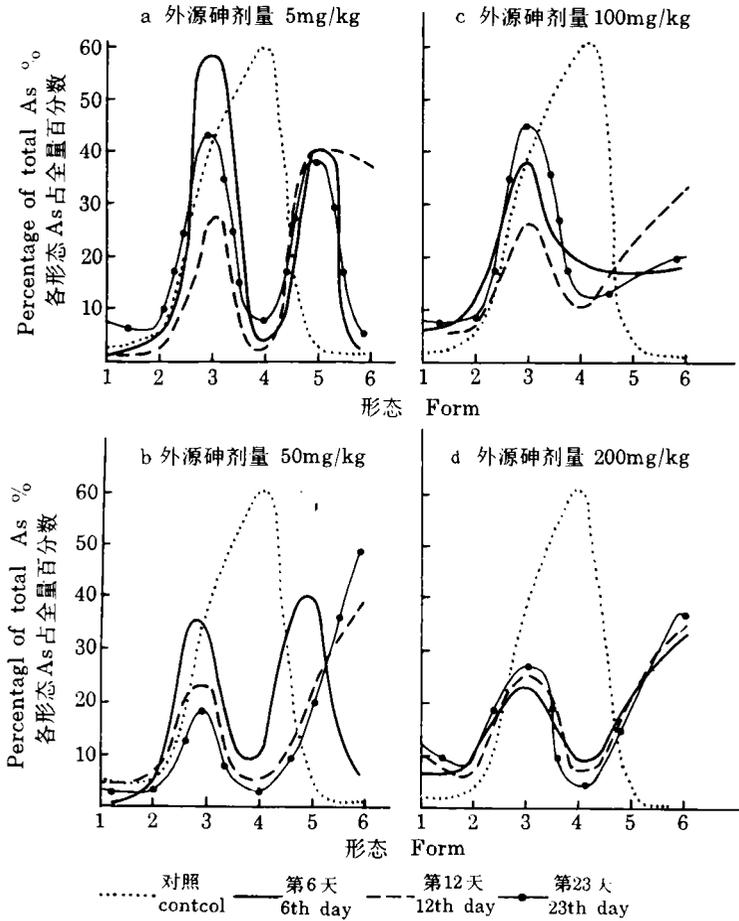
样本号 Sample No.	易溶态 As Soluble As	松散结合态 As Loosely combined As	铝型 AS Al-As	铁型 As Fe-As	钙型 As Ca-As	铁氧化物包蔽态 As Ferric oxide-occluded As
对照土 ¹⁾ (CK)	15.8	9.5	356.1	593.4	20.4	4.7
A ₁ ²⁾	15.5	7.8	566.8	18.5	369.3	22.2
A ₂	5.3	2.6	255.9	2.6	376.3	357.0
A ₃	82.9	35.4	414.5	70.9	372.4	23.7
B ₁	61.5	30.7	362.9	83.8	402.8	58.3
B ₂	55.7	25.2	247.6	46.6	233.1	391.7
B ₃	60.8	27.2	194.0	40.6	185.2	492.4
C ₁	72.9	38.3	370.7	177.7	168.1	172.2
C ₂	63.8	35.3	253.6	87.5	234.0	325.6
C ₃	70.7	51.4	432.0	110.8	157.6	177.0
D ₁	92.7	36.4	236.9	57.4	246.4	330.2
D ₂	108.9	46.1	248.1	52.2	201.7	343.0
D ₃	125.0	55.7	259.2	47.0	157.0	356.1

1) 取未加外源砷土壤本底的形态分布。

2) A、B、C、D 分别代表 5、50、100、200mg/kg 不同剂量水平下的供试土样,下角标 1、2、3 分别代表第 6 天、12 天、23 天的供试土样。

为更清楚地观察不同阶段土壤中砷的形态分布转化规律,将不同形态砷按活性降低即缓冲有效性增强的顺序排列为:易溶态砷、松散结合态砷、铝型砷、铁型砷、铁氧化物包蔽态砷。(见图 2)

从图 2 来看,在不同阶段土壤中砷的形态分布有很大差别,这一方面说明在缓冲过程中存在不同阶段,各个阶段的主导缓冲动力学机制不同;另一方面说明在不同阶段中的缓冲效果也不同,存在缓冲效果最好阶段,在此我们把土壤对外源砷的缓冲效果的好坏称为缓冲有效性,效果好的有效性高,效果差的有效性低。也就是说在缓冲过程中存在缓冲有效性最佳阶段,在此阶段中缓冲有效性最高、土壤中有效态砷的含量最低,其危害性最小。从试验结果可知供试土壤在试验条件下的最佳缓冲阶段是在 9—17 天范围内。



1—易溶态砷 2—松结合态砷 3—铝型砷 4—铁型砷 5—钙型砷 6—铁氧化物包蔽态砷

图2 供试土壤中砷的形态分布变化

Fig.2 Distribution of various As forms in the test soil

缓冲过程存在不同阶段,各阶段的缓冲性能及其变化形式各不相同,其内在因素可能是缓冲动力具有一定规律性变化,土壤对砷的缓冲动力由吸附、离子交换、络合、溶解沉淀、氧化-还原作用及各种能场作用和其它因素复合构成,作用因素不同、不同阶段的主导因素不同构成缓冲动力的特殊性,从而决定了土壤对砷的缓冲速率变化。在缓冲过程中,随着外源砷的不断加入,各种缓冲因素不断衰弱,致使缓冲动力也衰弱。这就决定了缓冲速率必然呈现下降趋势,直至最终土壤的缓冲速率为零的总变化趋势。在这种总体趋势下,各种缓冲因素的协同程度决定着各阶段缓冲动力的变化,从而决定了缓冲速率在各阶段的变化形式,不同阶段中主导因素的转化形成两种典型变化形式,一种是在各种缓冲因子协同配合作用下,使缓冲动力衰减得到延缓,另一种是主、次要因子发生转化各因子间协同性遭到破坏,加速缓冲动力衰减的变化形式。在协同作用阶段中,缓冲动力的平稳变化可阻止缓冲速率减小,使其变化平稳;在主、次要因子转化阶段,系统协同性很差,致使缓冲动力急速递减,导致缓冲速率衰减。总之,其间的相互作用十分复杂,加之土壤砷的

缓冲动力学机制研究还处于初期阶段,偏重于理化因素的作用,而忽略生物因素,若将微生物等土壤生物的作用考虑在内,则需建立更复杂的缓冲动力学模型,因此有关问题尚需进一步试验研究,综合考虑污染源、土壤类型性质、农作物等多方面因素,提高其准确性。

4 结 论

1. 邯郸藕田土壤对等量无机外源砷存在缓冲性,缓冲速率动力学方程基本形式为: $V = a \cdot \exp(h \cdot T) \sin(\omega \cdot T + q) + kt + b$,外源砷的剂量水平影响着方程中各参数。
2. 试验土壤对砷的缓冲动力学机制表现为表观保守系统线性、折线性阻尼振动的变化形式,各缓冲因子及其间的协同程度决定着缓冲动力变化,进而决定着缓冲速率的变化趋势。
3. 根据缓冲速率的变化和土壤中砷形态的分布,试验在缓冲中期即 9—17 天范围为最佳缓冲期,这是确定该地区土壤环境砷临界含量的基础。

参 考 文 献

1. 李勋光等,1986:在土壤渍水培育过程中砷对水稻的影响。夏增禄主编,土壤环境容量研究,59—65页,气象出版社。
2. 姜永清,1985:土壤吸附磷酸盐动力学的初步研究。土壤学报,第22卷第1期,75—84页。
3. 张毅,1990:滇池底泥的砷污染现状及其吸附特性。环境科学研究,第3卷第2期,22—28页。
4. 华璐,1992:广义土壤缓冲性研究。农业工程学报,第8卷(增刊),4—13页。
5. A. A. 安德诺夫等[苏](振作理论翻译组),1981:振动理论(上册),33—52页,科学出版社。

BUFFERING DYNAMICS OF SOIL TO APPLIED INORGANIC ARSENIC

Hua Luo

(Institute for Application of Atomic Energy, CAAS Beijing 100094)

Zhang Guoxiang Yang Jurong and Zhao Yuxia

(Institute of Environmental Science, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Chu Yanjie

(Institute for Application of Atomic Energy, CAAS Beijing 100094)

Summary

A series of simulation experiments were conducted to study the successive pollution effects of applied inorganic arsenic on soil by the method of successive application of arsenic at the same rate. Buffering dynamic process of soil to As and its characteristics were studied. A buffering dynamic velocity rate equation was developed.

This is thought to be the basis of study on buffering capacity of soil to As.

Key words As pollution, Soil buffering characteristics, Buffering dynamics