

Effect of Nano-Manganese Oxides on As Fractions in Soil

Shuang Zhou, Yuqi Pan, Cui Yuan, Ming Lei*

College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan
Email: leiming8297@163.com

Received: Jan. 1st, 2015; accepted: Jan. 15th, 2015; published: Jan. 23rd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The As species in paddy soil before and after adding 0.2%, 0.5%, 1.0%, 2.0% nano-manganese oxides were analyzed within site immobilization and As species classification. The results showed that As was mainly in the residual form, which accounts for 50%, when adding the nano-manganese oxides, and followed Fe-As and Ca-As. The nano-manganese oxides could decrease the contents of Ca-As in soil, and when the 2.0% of the nano-manganese oxide was added to soil, the percentages of Ca-bound was the lowest with 12.25%. While, there were non-significant effects on the loosely bounded As with nano-manganese oxides. Moreover, the percentage of residual As in the soil increased with nano-manganese oxide increasing.

Keywords

Arsenic, Nano-Manganese Oxides, Fractionation, Soil

纳米级二氧化锰对土壤中砷形态影响的研究

周 爽, 潘雨齐, 袁 磊, 雷 鸣*

湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙
Email: leiming8297@163.com

收稿日期: 2015年1月1日; 录用日期: 2015年1月15日; 发布日期: 2015年1月23日

*通讯作者。

摘要

本文通过土壤原位钝化与土壤砷分级实验，研究了添加浓度为土壤质量0.2%、0.5%、1.0%、2.0%的纳米级二氧化锰对土壤中砷形态的影响。结果表明：添加了纳米级二氧化锰的土壤中，其土壤中As的形态以残渣态为主，占50%左右，其次是Fe-As、Ca-As，Ca-As含量随着纳米级二氧化锰含量增加变化趋势是先增加后降低，且浓度为2.0%的纳米级二氧化锰添加量土壤中Ca-结合态As最少，为12.25%；纳米级二氧化锰对土壤中松散结合态As有一定影响，但影响效应不显著；同时发现，对于土壤中的残渣态As，添加纳米级二氧化锰对其有增加作用。

关键词

砷，纳米级二氧化锰，形态分级，土壤

1. 引言

土壤砷污染危害在世界范围内普遍存在[1] [2]。工业过程中的加工、开采以及农业过程中的灌溉、施肥等人类活动均会引起土壤中砷含量的升高[3]。目前，我国土壤砷污染已引起粮食和蔬菜等农产品污染[4]、土壤生产力下降、农业生态环境破坏[5]等问题，直接危及生态安全、食物安全和人体健康[6]。因此，对我国的砷污染问题及其健康影响必须予以高度重视。土壤是农作物吸收砷的最主要来源，农作物中砷含量与土壤中砷的含量呈正相关关系，控制和减少农作物中砷含量的关键是利用物理、化学和生物学措施控制降低土壤砷的生物有效性，控制其向农作物迁移。以往有研究者利用纳米级材料的表面原子周围缺少相邻的原子、具有不饱和性、易与其他原子相结合而稳定下来且对许多金属离子具有很强的吸附能力等这些特性，作为修复受污染土壤和地下水方面的分离富集材料，结果表明纳米级颗粒是十分有效的固砷材料[7]-[10]。有研究表明，锰氧化物具有电荷零点(PZC)低、比表面积大、酸性位点多、吸附能力强、氧化和催化活性高等多种环境属性[11]，且对重金属如Cu、Zn、Pb、Co、Cd、Hg、As和Cr等有很强的吸附能力和氧化能力[12]，锰氧化物对砷有较强的亲和性，以氧化锰为主要成分的除砷材料是生产中常用的除砷吸附剂。但将纳米级材料的高效吸附性和锰的强亲和性结合处理砷污染的研究还未见报道，纳米级锰氧化物对于土壤中砷形态影响机理尚不得而知，本文通过盆栽土添加纳米级二氧化锰的实验以及适合于石灰性土壤砷分级的连续提取法，研究了不同浓度纳米级二氧化锰对土壤中砷形态分布的影响，为了解砷在石灰性土壤中的迁移和转化以及修复土壤中重金属污染提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 供试样品

供试土壤取自湖南省某砒霜制品厂周围的水稻土(0~20 cm)，土壤经自然风干后过5 mm筛备用，其基本理化性质如表1。

2.2. 纳米级二氧化锰的制备

供试纳米级二氧化锰用水热法制备。具体操作步骤为：将 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 与 $K_2S_2O_8$ 放入锥形瓶，加入蒸馏水后加入浓硫酸，混在一起用磁力搅拌器进行磁性搅拌10 min后放50ml入高压反应釜，放入电热恒温鼓风干燥箱，在110℃条件下反应6小时后取出，冷却到室温，放入离心机离心3次，每次离心后去除上清液并用蒸馏水洗涤，直至pH=7，放入电热恒温鼓风干燥箱中，在60℃的条件下干燥8小时，

Table 1. Important properties of the soils studied**表 1.** 供试土壤样品基本理化性质

土壤类型	pH 值	CEC Cmol(+) \cdot kg ⁻¹	有机质 g \cdot kg ⁻¹	总砷 mg \cdot kg ⁻¹
石灰性水稻土	8.45	13.46	21.51	72.71 \pm 0.98

得到黑色粉末 MnO₂，然后通过透射电镜进行观察其微观形貌。

2.3. 实验设计

取自然风干过筛后的土壤装盆，每盆土壤重 15.0 kg，每盆分别加入土壤质量 0.0%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0% 的纳米级二氧化锰，充分搅拌，使纳米级二氧化锰与土壤样品混合均匀，水分调节至土壤田间持水量的 70%，在温室恒温培养 3 个月，每周用超纯水补充蒸发损失水分，培养结束后，取样分析各处理的各种砷形态含量。每个处理均设 3 个重复。

2.4. 土壤砷形态分级

按照石灰性土壤的连续提取法进行砷形态提取[20]，称取已经处理好的土壤样品 0.500 g，置于 50 mL 离心管中，加入 1 mg \cdot L⁻¹ NH₄Cl，土水比 1:25，振荡 30min，离心过滤，滤液为松散结合态 As；滤渣经饱和 NaCl 溶液清洗 2 次后加入 0.5 mg \cdot L⁻¹ NH₄F，土水比 1:25，振荡 1 h，离心过滤，滤液为 Al-As；滤渣经饱和 NaCl 溶液清洗 2 次后加入 0.1 mg \cdot L⁻¹ NaOH，土水比 1:25，振荡 17 h，离心过滤，滤液为 Fe-As；滤渣经饱和 NaCl 溶液清洗 2 次后加入 0.5 mg \cdot L⁻¹ H₂SO₄，土水比 1:25，振荡 1 h，离心过滤，滤液为 Ca-As；滤渣经饱和 NaCl 溶液清洗 2 次后用 HNO₃ 和 H₂O₂ 消煮，所得消煮液即为残渣态 As。提取每个样品设三个重复。实验过程中，采用恒温水浴振荡器于 25℃ 下进行恒温振荡(150 r/min)，固、液分离采用冷冻离心机离心 15 min (3000 r \cdot min⁻¹)。各步骤过滤后以清洗液(NaCl 溶液)清洗滤渣 2 次，每次用量为 12.5 mL。

计算重金属各形态含量的平均值，然后利用百分比计算公式求得各形态所占的百分比(Pi)：

$$Pi(\%) = (Fi \times 100) / T$$

式中：Fi-As 某一形态的平均含量(mg \cdot kg⁻¹)；

T-As 各形态含量之和(mg \cdot kg⁻¹)。

2.5. 分析方法

土壤总砷、残渣态砷含量采用 EPA 3050B 方法(1996)消煮后待测，其它各种形态砷的含量则将提取液用定量滤纸过滤后待测。用原子荧光光谱仪(AFS-920，北京吉光)测定待测液中砷的浓度。分析过程采用国家标准参比物质(GBW-07405)进行分析质量控制，测定结果均在允许误差范围内。

3. 结果与讨论

3.1. 纳米级二氧化锰

制出的纳米级二氧化锰材料宏观上是一种常温下非常稳定的黑色粉末状固体如图 1 所示。从图 1 中可以看出，纳米级二氧化锰成团簇状，结构均匀、分散的球状团聚结构，团簇微球的尺寸为 1000~1500 nm，单个的纳米级针是直径约为 50 nm，长度约为 500 nm。

3.2. 土壤中 As 的形态提取率

土壤中 As 的形态提取率如表 2 所示。由表 2 可知，应用连续提取法对土壤中 As 的提取率范围是 95.11%~108.21%，该提取法能有效的提取土壤 As 的不同形态，各形态之和与 As 的总量非常接近，且提

Table 2. Extraction efficiencies of Arsenic from soil

表 2. 土壤中 As 的形态提取率

纳米级二氧化锰(%)	各形态之和(mg·kg ⁻¹)	提取率(%)
0.0	78.68	108.21
0.2	75.68	104.08
0.5	69.15	95.11
1.0	71.59	98.46
2.0	69.85	96.06

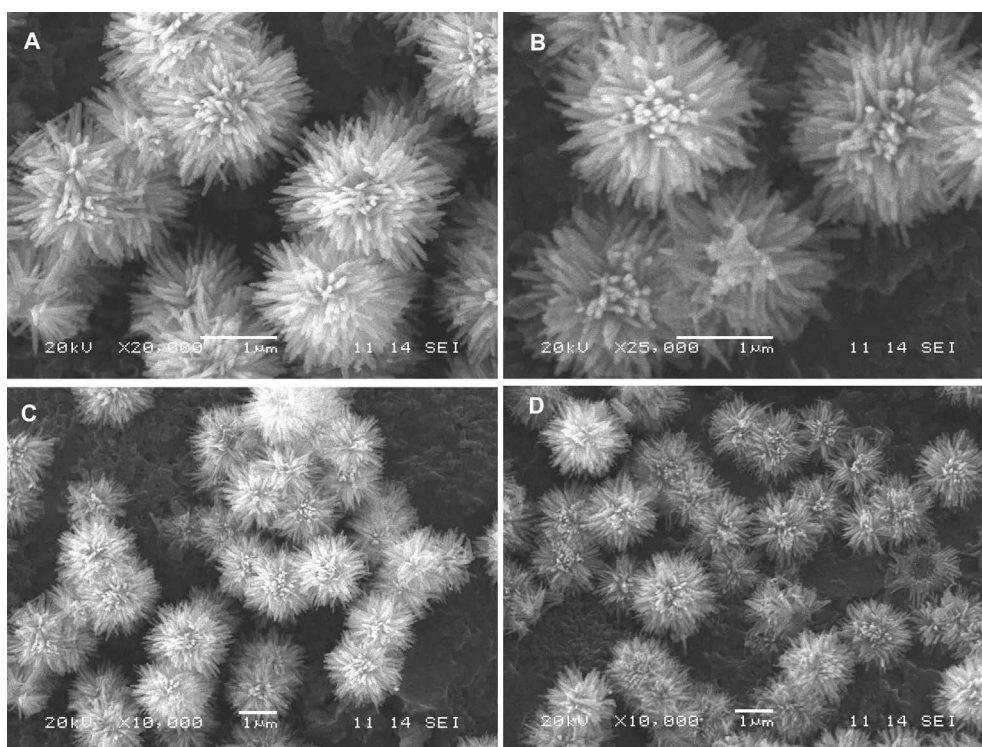


Figure 1. The photos of scanning electron micrograph on nano-manganese oxides

图 1. 制备纳米级 MnO₂ 的扫描电子显微镜照片

取效率很高。

3.3. 土壤中 As 的形态分布

1) 松散结合态 As。松散结合态 As 主要是指水溶态 As 和交换态 As。如图 2 所示，土壤中松散结合态 As 占总 As 的比例都很小，无论是添加了纳米级锰氧化的土壤还是未添加的土壤，其总量都小于 3%，但添加量为 1% 的土壤其松散结合态 As 含量明显比其他土壤低，说明这一浓度的纳米级二氧化锰添加了降低了土壤中的松散结合态 As 含量。Samuel 等[13]的研究认为水溶态 As 和交换态 As 是土壤中可溶性砷或吸附在土壤颗粒表面的砷，其占总砷量的比例一般小于 3%。本研究的结果提取出的松散结合态 As 含量都小于 3%，这与前人的研究结果大致相同。

2) 结合态 As

土壤中结合态 As 包括了 Al-As、Fe-As 和 Ca-As 等 3 中砷形态。添加了纳米级二氧化锰的土壤和未

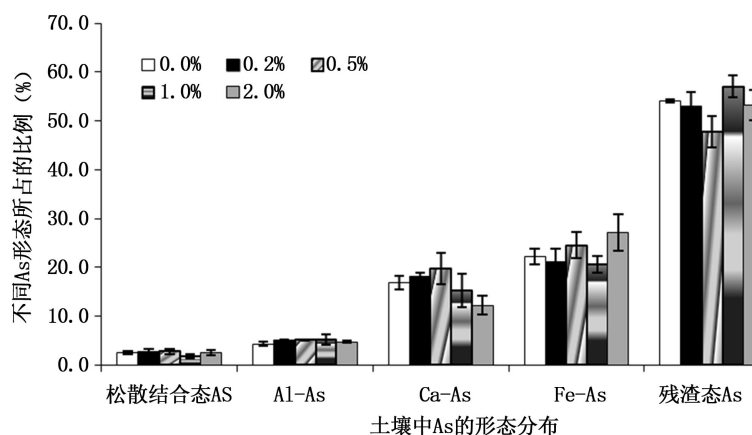


Figure 2. Fraction distributions of arsenic in soil

图 2. 土壤中 As 的形态分布

添加的土壤中 Al-As 的含量无明显差异。这可能是纳米级二氧化锰对于土壤中 As 与 Al 的结合无影响或影响很小。空白土壤和添加纳米级二氧化锰土壤中 Ca-As 含量以添加浓度为 2.0% 的土壤中 Ca-As 含量最少, 为 12.25%, 且相对于未添加的土壤, 添加了纳米级二氧化锰的土壤中 Ca-As 的含量都不同程度的减少, 且随着浓度的增加, Ca-As 含量呈大致的递减, 这说明纳米级二氧化锰的添加对于石灰性土壤中 Ca 与 As 的结合有抑制作用, 随着纳米级二氧化锰的浓度的增加, 土壤中 Ca 与 As 的结合量越来越少。对于 Fe-结合态 As, 添加了纳米级二氧化锰之后土壤中的 Fe-As 无规律性变化, 但是可以看到的是, 相对于空白土壤, 浓度为 0.5% 和 2% 的添加量使土壤中 Fe-As 含量升高, 分别为 24.53% 和 27.16%; 浓度为 0.2% 和 1% 的添加量是土壤中的 Fe-As 含量减少, 且 1% 的添加量减少的比较明显, 为 20.62%。这可能是纳米级二氧化锰对土壤中的 Fe-As 有影响, 但是规律不显著, 有待进一步探索研究。有研究结果表明, 水溶态 As、交换态 As 等松散结合的 As 有效性较高, 易被生物吸收, 因而危害性较大; Fe-As 不易被生物吸收和进入水体, 其危害性相对较低[14], Fe-As、Al-As 与土壤结合紧密[15], 对生物的毒性小于 Ca-As [16]。对比本文的研究结果, 1.0% 添加量的纳米级二氧化锰对于土壤中水溶态和交换态的 As 有很好的降低作用, 说明其能减小这一形态的 As 的生物有效性; 添加浓度为 1.0% 和 2.0% 的纳米级二氧化锰能很好的降低土壤中的 Ca-As, 且对于 Fe-As 和 Al-As 有一定的影响作用, 说明纳米级二氧化锰能降低这些形态的 As 的生物毒性。

3) 残渣态 As。残渣态 As 是与土壤结合非常紧密的形态。一般认为, 土壤中残渣态 As 是对生物无效的形态[17]。如图 1 所示, 土壤中残渣态的 As 的百分含量都大于 45%, 且 1.0% 添加量的纳米级二氧化锰土壤中残渣态 As 含量所占比重最大为 57.08%, 这说明 1.0% 添加量的纳米级二氧化锰提高了土壤的残渣态 As, 降低了土壤中 As 的其他形态, 很好的降低了土壤中 As 的有效性。王援高等[18]的研究表明, 土壤中 As 大部分以残渣态 As 存在, 占总砷的 71.5%~84.6%, 魏显有[19]、武斌等[20]的研究表明, 土壤中残渣态 As 仅占总砷的 6%~30%。

4. 结论

1) 研究表明, 添加了纳米级二氧化锰的土壤中, 其土壤中 As 的形态以残渣态为主, 占 50% 左右, 其次是 Fe-As、Ca-As, 相对于空白土壤, 添加了纳米级二氧化锰的土壤中 Ca-As 随着添加浓度的增加先增大后减小, 这说明纳米级二氧化锰对土壤中 As 与 Ca 结合有一定的抑制作用; 松散结合态 As 所占的比例很小。

2) 添加了 1.0% 纳米级二氧化锰后的土壤一定程度上减少了 As 的有效形态, 增加了 As 的残渣态含量, 表明纳米级二氧化锰能有效的控制土壤中 As 的生物有效性, 减少土壤中 As 的危害。

基金项目

国家自然科学基金项目(No. 21007014)。

参考文献 (References)

- [1] Smith, E., Naidu, R. and Alston, A.M. (1998) Arsenic in the soil environment: A review. *Advance in Agronomy*, **64**, 149-195.
- [2] 赵其国 (2003) 发展与创新现代土壤科学. *土壤学报*, **40**, 321-327.
- [3] Chowdhury, T.R. and Basu, G.K. (1999) Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature*, **401**, 545-546.
- [4] 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇等 (2004) 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响. *生态学报*, **24**, 711-717.
- [5] Shimbo, S., Zhang, Z.W., Watanabe, T., *et al.* (2001) Cadmium and lead contents in rice and other cereal products in Japan in 1998-2000. *The Science of Total Environment*, **281**, 165-175.
- [6] He, Z.L., Zhang, M.K., Calvert, D.V., *et al.* (2004) Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. *Soil Science Society of America Journal*, **68**, 1662-1669.
- [7] Chen, S.S., Hsu, H.D. and Li, C.W. (2004) A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *Journal of Nanopart Research*, **6**, 639-647.
- [8] Joo, S.H., Feitz, A.J. and Waite, T.D. (2004) Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. *Environment Science Technology*, **38**, 2242-2247.
- [9] Yang, G.C.C. and Lee, H.L. (2005) Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways. *Water Research*, **39**, 884-894.
- [10] 张美一, Wang, Y., Zhao, D.Y., *et al.* (2009) 稳定化的零价 Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米级颗粒在土壤中的固砷作用机理. *科学通报*, **54**, 3637-3644.
- [11] 鲁安怀 (2001) 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能. *岩石矿物学杂志*, **20**, 371-381.
- [12] Post, J.E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America*, **96**, 3447-3454.
- [13] Samuel, V.H., Rudy, S., Carlo, V., *et al.* (2003) Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution*, **22**, 323-342.
- [14] 张国祥, 杨居荣, 华珞 (1996) 土壤环境中的砷及其生态效应. *土壤*, **2**, 64-68.
- [15] 傅平 (1999) 砷的地球化学屏障作用初探. *重庆环境科学*, **21**, 48-49.
- [16] 常思敏, 马新明, 蒋媛媛等 (2005) 土壤砷污染及其对作物的毒害研究进展. *河南农业大学学报*, **39**, 161-166.
- [17] Tessier, A., Campell, P.G.C., Bisson, M., *et al.* (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- [18] 王援高, 陆景冈, 潘洪明 (1999) 茶园土壤砷的形态研究. *浙江农业大学学报*, **25**, 10-12.
- [19] 魏显有, 王秀敏, 刘云惠等 (1999) 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究. *河北农业大学学报*, **22**, 28-30.
- [20] 武斌, 廖晓勇, 陈同斌等 (2006) 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案. *环境科学学报*, **26**, 1467-1473.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

