

不同土壤对阿散酸和洛克沙肿添加剂的 吸附研究

蒋成爱¹, 翟晓峰¹, 王玉¹, 孙永学², 罗雪莲², 陈杖榴²

(1 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642;

2 国家兽药安全评价实验室, 华南农业大学 兽医学院, 广东 广州 510642)

摘要:采用平衡振荡法,研究了不同利用类型的北方土和南方土对阿散酸和洛克沙肿2种有机肿添加剂的吸附行为.结果表明:有机质和总铁含量高的偏酸性南方土对2种有机肿的吸附强度远远大于有机质和总铁含量低的偏碱性北方土;北方土添加腐殖质后对阿散酸和洛克沙肿吸附量分别增加了3倍和10倍左右,南方土去除有机质后吸附量显著下降;南方树木园土和农场土对洛克沙肿和阿散酸的吸附更符合Langmuir吸附等温线,树木园土对阿散酸和洛克沙肿的饱和吸附量分别为1 111和1 250 mg·kg⁻¹,农场土对阿散酸和洛克沙肿的饱和吸附量分别为66和250 mg·kg⁻¹,初始质量浓度对洛克沙肿的吸附量影响更大.

关键词:阿散酸; 洛克沙肿; 吸附量; 南方土; 北方土

中图分类号:X131.3

文献标志码:A

文章编号:1001-411X(2013)02-0272-05

Study on Absorption of *p*-Arsanilic Acid and Roxarsone by Different Soils in China

JIANG Cheng' ai¹, ZHAI Xiaofeng¹, WANG Yu¹, SUN Yongxue², LUO Xuelian², CHEN Zhangliu²

(1 College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2 National Laboratory of Safety Evaluation of Veterinary Drugs, College of Veterinary, South China
Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The paper investigated the absorption of roxarsone(4-hydroxy-3- nitrophenylarsonic acid) and *p*-arsanilic acid(4-aminophenylarsonic acid) by southern and northern soils in China. The results showed that southern acidic soils with high organic matter and Fe content could absorb far more the two phenylarsonic acids than that of northern soils. Humic acid added into the northern soils could increase the absorption capacity as 3 times for *p*-arsanilic acid and 10 times for roxarsone, and southern soil decomposed organic matter decreased significantly its absorption capacity. Adsorption isotherms of two phenylarsonic acids by southern forest soil and farm soil fitted the Langmuir equation better, the saturated adsorption capacity for roxarsone and *p*-arsanilic acid by southern forest soil were 1 111 and 1 250 mg·kg⁻¹, respectively, those by southern farm soil were 66 and 250 mg·kg⁻¹. Initial concentration had more effects on the absorption capacity of roxarsone.

Key words: *p*-arsanilic acid; roxarsone; absorption capacity; southern soil; northern soil

阿散酸(*p*-Arsanilic acid,对氨基苯肿酸)和洛克沙肿(Roxarsone, ROX,3-硝基-4-羟基苯肿酸)因

收稿日期:2012-04-11 网络出版时间:2013-01-22

网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20130122.1710.008.html>

作者简介:蒋成爱(1971—),副教授,博士研究生,E-mail :chaijiang@scau.edu.cn

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(200903055)

可促生长、抑制寄生虫、使羽翼漂亮、提高喂食效率和产蛋率,作为畜禽促生长添加剂最早在1964年被美国FDA应用于饲料,在我国自1996年被批准使用以来,在集约化畜禽养殖业中广为应用,每年的使用量在1 000 t以上^[1]。阿散酸和洛克沙肿在饲料中的添加量分别是100和50 mg·kg⁻¹,在屠宰前的5 d停止喂食可使禽肉中的As达标(<0.5 mg·kg⁻¹)。阿散酸很少在体内与组织亲和结合,绝大部分迅速以原形随粪便排出体外,另有少量的还原产物4-氨基苯砷氧化物。洛克沙肿绝大部分也以原形排出,少量的五价、三价砷化物、一甲基砷酸、二甲基砷酸等^[2]。动物粪便中的As含量范围在0~316 mg·kg⁻¹。畜禽养殖的粪便作为肥料被大量应用于农业土壤中,引起土壤富营养化和有毒重金属污染等问题^[3-4]。进入到土壤中的有机砷化物会在土壤发生吸附、解吸,吸附过程受到被吸附物的化学结构等内因和土壤的理化性质等外因的影响。洛克沙肿和阿散酸的结构很接近,仅苯环上的官能团不同,但这些可能强烈地影响到他们的吸附行为。国内外的学者都对此进行过一些相关研究^[5-9]。本研究以广东的赤红壤和山西的灰褐土作为我国南北方土的代表,研究了不同土壤类型和不同土地利用类型土壤对洛克沙肿和阿散酸吸附行为的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料药和土样 洛克沙肿和阿散酸的原料药,质量分数分别为96.3%和99.1%,分别由江苏省锡山市瑞通兽药厂和太原基耀动物保健品公司提供。

供试的南方土取自华南农业大学树木园和农场(属于赤红壤,简称树木园土和农场土);供试的北方土取自山西中北部原平市东社镇上庄乡北头村,属于砂壤灰褐土,包括山崖土(简称崖上土)、高粱地的土(简称田间土)、无植物的荒土地土(简称荒地土)。土样经风干后,磨碎、过1 mm筛。供试土样的基本性质如表1所示。

表1 供试土样的基本性质

Tab.1 The basic characters of the soils

土样	pH	w(有机质)/%	w/(g·kg ⁻¹)		
			总磷	总铁	总砷
树木园土	4.4	20.46	0.61	30.31	5.13
农场土	6.0	22.43	1.52	39.54	24.5
荒地土	8.2	4.73	0.83	20.35	10.0
崖上土	8.5	0.67	0.86	21.78	8.91
田间土	8.4	6.84	0.88	19.68	13.6

1.1.2 主要仪器与色谱条件 Agilent HP1100型高

效液相色谱仪,色谱柱为Hypersil BDS C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)。流动相:40 mmol·L⁻¹磷酸二氢钾-甲醇混合液(体积比90:10);流速1 mL·min⁻¹;柱温25℃;阿散酸和洛克沙肿的紫外检测波长分别为244和266 nm。

1.2 方法

1.2.1 吸附平衡时间试验 准确称取树木园土、农场土、崖上土各5.00 g置于50 mL离心管中,加入25 mL 50 mg·L⁻¹阿散酸或15 mg·L⁻¹洛克沙肿溶液(用去离子水作空白对照),每个处理重复3次,以200 r·min⁻¹分别振荡0.5、4.0、8.0、12.0、16.0、22.0、26.0和30.0 h后备用。本试验所用土壤中洛克沙肿和阿散酸的背景值检测均为0。

1.2.2 不同土壤的吸附量测定 准确称取树木园土、农场土、崖上土、田间土、荒地土各5.00 g置于离心管中,加入25 mL 50 mg·L⁻¹阿散酸溶液或15 mg·L⁻¹洛克沙肿溶液,每个处理重复3次,以200 r·min⁻¹振荡16或22 h备用。

1.2.3 土壤有机质含量对吸附有机砷的影响 在北方崖上土、荒地土、田间土中分别加入质量比为0.206、0.192、0.176的腐殖酸,使它们有机质含量接近于树木园土中有机质含量;处理后崖上土、荒地土、田间土的pH分别为7.2、7.2和7.3。取南方树木园土或农场土样100 g加去离子水使土壤含水量饱和,加入20 mL w为30% H₂O₂,85℃水浴加热,用玻璃棒适当搅拌(避免沸腾),当停止反应后移出,冷却至室温,再加20 mL w为30% H₂O₂,移至水浴中继续加热,直至无“嘶嘶”响声。重复此过程,至加入H₂O₂后无反应发生为止。加热4 h去除H₂O₂后,土样经烘干(<70℃)即为去除有机质后的土壤样品^[5]。处理后树木园土和农场土的w(有机质)分别为3.65%和1.22%,pH分别为4.1和4.9。未经处理的土样记为原土。分别称取上述土样各5.00 g按“1.2.2”方法操作。

1.2.4 南方树木园土和农场土的吸附等温线试验 准确称取树木园土或农场土5.00 g置于50 mL离心管中,分别加入系列质量浓度的阿散酸或洛克沙肿(0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 mg·L⁻¹),树木园土另做了一个较高质量浓度的阿散酸系列(50、100、150、200、300 mg·L⁻¹)的吸附试验,每个处理重复3次,以200 r·min⁻¹振荡16或22 h备用。

将“1.2.1~1.2.4”中经振荡后的样品,以3 500 r·min⁻¹离心10 min,上清液过0.45 μm滤膜,冷藏保存,用HPLC法测定剩余未吸附的阿散酸或洛克沙肿含量,计算土壤的吸附量。

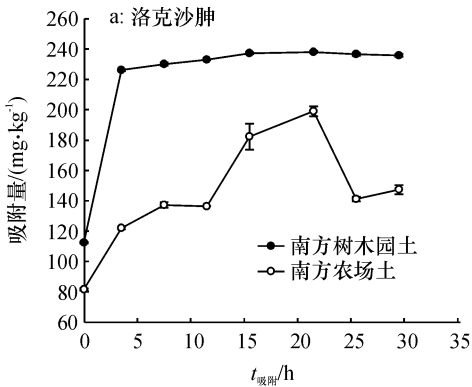
1.3 数据分析

采用 SPSS 和 SigmaPlot 软件对数据进行统计分析和作图。

2 结果与分析

2.1 吸附平衡时间

试验结果(图1)表明:在不同吸附时间下南方树木园土对洛克沙肿和阿散酸的吸附量均大于农场



土,而北方山崖土对阿散酸的吸附量远小于2种南方土,北方土对洛克沙肿的吸附量很低,接近于0,故未在图中标出.2个南方土和北方山崖土对2种有机肿的吸附量在4h以内均呈现迅速增加,此后随着时间延长吸附量增加缓慢;吸附过程一般分为快速吸附、基本平衡和完全平衡3个阶段,根据本试验结果,为了尽量使吸附达到平衡,确定后续试验土壤对阿散酸和洛克沙肿的吸附平衡时间分别为16和22h.

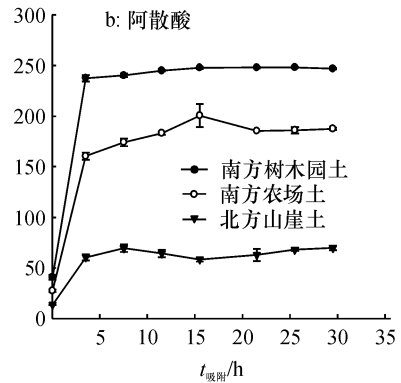


图1 不同土壤对2种有机肿的吸附平衡时间

Fig. 1 The effect of time on adsorption capacity of two phenylarsenicals by different soils

2.2 不同土壤对吸附量的影响

当阿散酸和洛克沙肿的初始质量浓度分别为 50.0 和 $15.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,南方树木园土和农场土对阿散酸的吸附量分别为 274.23 和 $176.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,对洛克沙肿的吸附量分别为 111.80 和 $80.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.北方3种土壤对阿散酸的吸附量均较小($39.02 \sim 55.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),而对洛克沙肿的吸附量则更低,山崖土的吸附量为 $5.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,北方田间土和荒地土的吸附量几乎为0(表2).5种不同土壤对2种有机肿的吸附量大小的规律是:南方树木园土 > 南方农场土 > 3个北方土,北方土中以山崖土的吸附量最大.

改变有机质含量后各土壤的吸附试验结果(表2)显示:加入腐殖酸后的北方土对阿散酸和洛克沙肿的吸附量增加了3倍以上,分别由 55.35 和 $5.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增至 178.07 和 $57.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不同北方土的吸附量大致有如下规律:山崖土 > 荒地土 > 田间土;而去除有机质后的南方土对2个有机肿的吸附量也显著降低,但降幅没有北方土增幅大,去除有机质后的南方树木园土的吸附量仍然显著大于农场土的吸附量.

2.3 吸附平衡等温线

2.3.1 洛克沙肿和阿散酸初始浓度对南方树木园土及农场土吸附的影响 当洛克沙肿的初始质量浓度在 $15.0 \sim 75.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,南方树木园土

和农场土对其吸附达到平衡;但树木园土吸附后的平衡质量浓度较低($0.34 \sim 2.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),其吸附量随初始浓度增加呈直线增加,而农场土的吸附量在初始浓度增至 $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后增幅开始变小;随着初始浓度增加,树木园土与农场土的吸附量差异越来越大(图2a).阿散酸初始质量浓度在 $0.2 \sim 50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,树木园土和农场土对其吸附量随着初始质量浓度增加呈线性增加,说明分配作用在吸附中占有主导地位(图2b).

表2 土壤有机质对2种有机肿吸附量的影响

Tab. 2 Effects of soil organic matter content on adsorption capacity

土样	处理 ¹⁾	吸附量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
		阿散酸	洛克沙肿
南方树木园土	A	274.23 ± 0.55	111.80 ± 1.17
	B	207.69 ± 4.09	75.76 ± 0.87
南方农场土	A	176.91 ± 22.20	80.06 ± 1.11
	B	161.36 ± 8.34	58.62 ± 2.14
北方山崖土	A	55.35 ± 4.51	5.34 ± 1.10
	B	178.07 ± 3.41	57.21 ± 1.44
北方荒地土	A	39.03 ± 4.77	
	B	164.05 ± 6.37	52.08 ± 0.79
北方田间土	A	53.94 ± 17.2	
	B	152.64 ± 2.35	49.17 ± 3.91

1) A:原土样, B:有机质处理后土样.

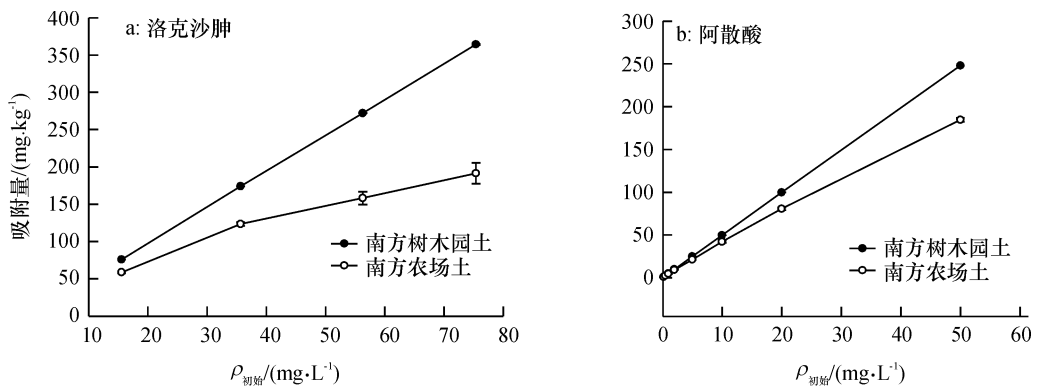


图 2 南方树木园土和农场土对洛克沙肿和阿散酸的吸附平衡曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms of roxarsone and *p*-arsanic acid by different soils

2.3.2 吸附平衡等温式及相关参数 由吸附曲线拟合的南方 2 个土样对 2 种有机肿的各类吸附等温式及相关参数如表 3 所示,农场土对阿散酸的吸附以 Frundlich 吸附曲线相关性最好, R^2 为 0.994 0, 而农场土对洛克沙肿以及树木园土对洛克沙肿和阿散酸的吸附则以 Langmuir 的吸附等温式的相关性最好, 特别是农场土对洛克沙肿的吸附, R^2 为 0.997 2. 由 Langmuir 吸附等温式计算得到的饱和吸附量大小依次为:

树木园对洛克沙肿 > 树木园土对阿散酸 \gg 农场土对洛克沙肿 > 农场土对阿散酸; 树木园土对洛克沙肿和阿散酸的饱和吸附量分别为 1 250 和 1 111 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别达到农场土的 6 倍和 17 倍. 而由 Frundlich 吸附等温式来看, 其吸附常数 (K) 呈如下顺序: 树木园土吸附阿散酸 > 树木园土吸附洛克沙肿 \gg 农场土吸附洛克沙肿 \approx 农场土吸附阿散酸, 所有被测试土壤对 2 种有机肿的吸附等温式中的 n 均大于 1.

表 3 南方 2 个土样吸附等温式及其相关系数

Tab. 3 Absorption isotherms aqutation and correlation coefficient of southern soils

有机肿	土样	Frundlich 曲线	Langmuir 曲线	Fetter 曲线
洛克沙肿	树木园土	$\lg Q = 0.7769 \lg C_{eq} + 2.2848$, $R^2 = 0.9687, K = 192.66$	$1/Q = 0.0041/C_{eq} + 0.0008$, $R^2 = 0.9847, Q_{max} = 1250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q = 135.390C_{eq} + 47.068$, $R^2 = 0.9767$
	农场土	$\lg Q = 0.5054 \lg C_{eq} + 1.5075$, $R^2 = 0.9671, K = 32.17$	$1/Q = 0.0489/C_{eq} + 0.0040$, $R^2 = 0.9972, Q_{max} = 250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q = 3.677C_{eq} + 62.869$, $R^2 = 0.9133$
阿散酸	树木园土	$\lg Q = 0.3773 \lg C_{eq} + 2.5412$, $R^2 = 0.9684, K = 347.70$	$1/Q = 0.0019/C_{eq} + 0.0009$, $R^2 = 0.9703, Q_{max} = 1111 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q = 19.195C_{eq} + 487.89$, $R^2 = 0.8032$
	农场土	$\lg Q = 0.6756 \lg C_{eq} + 1.4999$, $R^2 = 0.9940, K = 31.62$	$1/Q = 0.0118/C_{eq} + 0.0151$, $R^2 = 0.9875, Q_{max} = 66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q = 13.566C_{eq} + 13.468$, $R^2 = 0.9801$

3 讨论

在吸附时间试验中, 当初始质量浓度均为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 经过 4 h 以后树木园土对阿散酸的吸附量稍大于对洛克沙肿的吸附量, 两者无显著差异; 农场土对 2 种有机肿的吸附量亦相近, 但两者吸附量随时间变化的趋势有所不同. 另一方面, 同一个土壤特别是树木园土对阿散酸和洛克沙肿的饱和吸附量非常接近, 分别为 1 111 和 1 250 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 而农场土对阿散酸和洛克沙肿的 Frundlich 吸附常数很接近, 分别为 31.62 和 32.17; 但树木园土对阿散酸和洛克沙肿的吸附常数分别是 347.70 和 192.66,

说明了不同取代基对吸附强度产生了一定的影响. 这可能是因为阿散酸和洛克沙肿有相近的结构: 即砷酸的 1 个羟基被苯环所取代, 但两者苯环上的取代基不同, 其中 1 个苯环上的取代基为 $-\text{NH}_2$, 另一个为 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{OH}$, 而影响吸附的关键基团是 C—As. Garbarino 等^[2] 研究结果显示, 铁氧化物对洛克沙肿与 As(V) 有相似的吸附强度, 表明洛克沙肿的吸附是通过 AsO_4^{3-} 官能团来进行的, Jackson 等^[8] 研究指出洛克沙肿和阿散酸从铁氧化物脱附有相似的脱附模型.

大多数情况下, 本研究所选土壤对 2 种有机肿的吸附量与其初始质量浓度呈线性相关, 尤其是阿

散酸. 这与 Brown 等^[6]的研究相似, 其研究结果显示当洛克沙肿的质量浓度在 $0 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 土壤的吸附量与初始质量浓度呈线性相关. 但本试验中阿散酸和洛克沙肿的初始质量浓度要高得多, 仍然存在线性关系, 说明南方土对这 2 种有机肿具有强吸附作用. 在不同初始质量浓度对吸附量的影响试验中, 由于阿散酸在水中的溶解度要高于洛克沙肿, 所以初始质量浓度不同, 也导致树木园土或农场土对阿散酸的吸附量显著大于对洛克沙肿的吸附量. 由此可知, 初始浓度对吸附量的影响比较大. 由 Freundlich 吸附等温式的 n 可判断平衡浓度或初始浓度对吸附量的影响依次为: 南方树木园土对洛克沙肿 > 南方农场土对阿散酸 > 南方农场土对洛克沙肿 > 南方树木园土对阿散酸.

土壤的 pH 及铁氧化物、有机质、 PO_4^{3-} 和总 As 含量等因素都会影响土壤对有机肿的吸附强度; 在较低的 pH 条件下, 阿散酸和洛克沙肿解离度低而呈较强的疏水性, 有利于土壤中有有机质对其进行线性的分配吸附; 含 As 化合物可被共沉淀或吸附到铁氧化物上^[2,10], 所以低 pH 和高的有机质和铁氧化物含量会促进有机肿的吸附; 而 As 和 P 是同族元素, AsO_4^{3-} 与 PO_4^{3-} 有相似的化学性质, 所以土壤本身存在的 P 和 As 会抑制其对有机肿的吸附, 促使有机肿的脱附^[13]. 在本研究中, 不同土壤对 2 种有机肿的吸附强度依次为: 南方树木园土 \gg 南方农场土 \gg 北方山崖土 > 北方田间土 \approx 北方荒土. 南方土的吸附量远远大于北方土, 这可能是由于南方土的 pH 比北方土低 4.0 或 2.4 个单位, 有机质和总铁含量又远高于北方土而造成的. 尽管南方树木园土的有机质和全铁含量虽然分别略低于或低于南方农场土, 但前者的 pH 比后者低 1.55, 而其树木园土总 P 和总 As 含量分别只有农场土的 40% 和 21% 左右, 最终导致树木园土的饱和吸附量和吸附常数 (K) 均大于农场土. 北方土添加腐殖质酸后其吸附量大大增加, 可能是其有机质含量的增加和添加腐殖质酸使 pH 降低两者共同作用的结果; 另一方面, 南方土去有机质后其有机质含量下降了很多, 接近北方土, 但其吸附量仍然远高于北方土, 其原因可能是有机质氧化生成一些低相对分子质量的羧酸, 使 pH 显著降低、二价铁向三价铁转化, 从而增加了吸附量. 这说明低 pH 和高的铁氧化物含量对吸附量影响很大.

致谢: 感谢华南农业大学资环学院 2007 级环境科学本科生范彬和曾烁生同学对本试验的帮助!

参考文献:

- [1] ANDERSON C. Arsenicals as feed additives for poultry and swine[M]//LEDERER W, FENSTERHEIM R. Arsenic: Industrial, biomedical, environmental perspectives. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1983: 112-126.
- [2] GARBARINO J R, BEDNAR A J, RUTHERFORD D W, et al. Environmental fate of roxarsone in poultry litter: I: Degradation of roxarsone during composting[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1509-1514.
- [3] NICHOLSON F A, CHAMBERS B J, WILLIAMS J R, et al. Heavy metal concentrations of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. Bioresour Technol, 1999, 70: 23-31.
- [4] CABRERA M L, SIMS T L. Beneficial use of poultry by-products: Challenges and opportunities[M]//POWER J F, DICK W A, KASHMANIAN R M, et al. Land application of agricultural industrial and municipal by-products. Madison: WI Coding EE, 2000: 425-450.
- [5] 张雨梅, 陈冬梅, 陈军, 等. 洛克沙肿在土壤中的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6): 2075-2079.
- [6] BROWN B L, SLAUGHTER A D, SCHREIBER M E. Controls on roxarsone transport in agricultural watersheds[J]. Appl Geochem, 2005, 20, 123-133.
- [7] ARROYO-ABAD U, EKLIZALDE-GONZALEZ M P, HIDALGO-MORENO C M, et al. Retention of phenylarsenicals in soils derived from volcanic materials[J]. J Hazard Mater, 2011, 186: 1328-1334.
- [8] JACKSON B P, MILLER W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides[J]. Soil Sci Soc Am J, 2000, 64: 1616-1622.
- [9] JACKSON B P, SEAMAN J C, BERTSCH P M. Fate of arsenic compounds in poultry litter upon land application[J]. Chemosphere, 2006, 65: 2028-2034.
- [10] RUTHERFORD D W, BEDNAR A J, GARBARINO J R, et al. Environmental fate of roxarsone in poultry litter: Part II: Mobility of arsenic in soils amended with poultry litter[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1515-1520.

【责任编辑 周志红】