

烟气脱硫石膏对滩涂围垦土壤重金属解吸及残留形态的影响

童泽军, 李取生*, 周永胜

暨南大学环境工程系, 广东 广州 510632

摘要: 滩涂围垦土壤是重金属等难降解污染物的主要最终归宿场所之一, 其重金属的解吸将影响重金属的迁移性、生物有效性和潜在毒性, 研究重金属的解吸对土壤污染评价、修复及环境容量预测至关重要。研究了烟气脱硫石膏对广州市南沙滩涂围垦土壤重金属的解吸效果, 并分析了烟气脱硫石膏对重金属形态的影响。在离心管中称取 20.0 g 过 0.25 mm 筛土样, 加入 20 mL 水和不同量的烟气脱硫石膏, 在室温下于恒温振荡器振荡, 风干研碎后用原子吸收分光光度法测定重金属含量, 并用 Tessier 连续提取法研究了处理前后重金属形态变化。研究结果表明, 随着脱硫石膏施用量的增加, 经过振荡离心后的滩涂围垦土壤中重金属质量分数先急剧下降, 之后变化趋于平缓。与原土相比各重金属最大解吸率分别为: Cd 30.38%, Cu 17.73%, Ni 15.00%, Zn 14.19%, Pb 9.46%, Cr 8.89%。比较处理前后重金属的形态变化, 发现各重金属的可交换态解吸率均达 50%以上, 并且重金属碳酸盐结合态质量分数也有减少。说明烟气脱硫石膏能降低土壤对重金属的吸附, 经振荡离心后能降低土壤中重金属的毒性和生物可利用性。

关键词: 脱硫石膏; 重金属; 解吸

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2172-05

滩涂是海洋与陆地交接并处于不断演变的生态系统, 是人类最早成功开发和利用的海洋地域^[1], 对滩涂进行围垦利用是我国沿海地区如广东省解决人多地少、土地资源缺乏的重要途径, 但其又是重金属等难降解污染物的主要最终归宿场所之一。滩涂围垦土壤中重金属的解吸是其被土壤吸附的反过程, 它将直接影响重金属在土壤及其生态环境中的形态转化, 制约这些元素在环境中的迁移和归趋, 最终影响农产品的质量及人类的生存环境^[2]。有关利用螯合剂如乙二胺四乙酸(EDTA)^[3]、壳聚糖^[4]、无机淋洗剂如 CaCl_2 ^[5]等研究土壤重金属解吸的报道较多, 但所选试剂在技术应用上均存在价格高、投资大等问题, 无法大范围使用。作为火电厂脱硫设备的副产物, 烟气脱硫石膏价格低, 来源广, 可提供大量 Ca^{2+} 源将土壤胶体中的可交换态重金属置换出来。本实验以滩涂围垦的农田土壤为对象, 研究脱硫石膏对重金属的解吸效果, 并研究了其对重金属形态的影响, 旨在为烟气脱硫石膏淋洗降低土壤重金属的可行性提供依据, 以增加烟气脱硫副产物的综合利用途径。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自广州市南沙滩涂围垦区。土壤样品经自然风干后, 去除杂物, 碾碎, 过 2 mm 尼龙筛, 保存待测。供试土壤的 CEC 为 $12.39 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

pH 为 6.40, 有机质质量分数为 1.42%, 交换态 Ca 为 $0.47 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 交换态 Mg 为 $0.24 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 重金属质量分数 Cd $1.098 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu $55.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ni $41.31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Zn $141.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb $54.71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cr $95.69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。烟气脱硫石膏采自三水电厂, pH 为 5.51, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 86.2%, 各重金属均未检出, 其他指标均低于土壤环境质量一级标准。

1.2 实验设计

称取 20.0 g 过 0.25 mm 筛土样, 放入 50 mL 离心管中, 各加入 20 mL 水。根据供试土壤重金属污染程度、重金属交换态含量、CEC、钙镁离子含量等因素, 以 T10 为代换出土壤胶体所能吸附的全部重金属时所需的石膏, 依次设计 10 个梯度的脱硫石膏施用量, 分别为 0.040 4 g, 0.080 8 g, 0.121 2 g, 0.161 6 g, 0.202 g, 0.242 4 g, 0.282 8 g, 0.323 2 g, 0.363 6 g, 0.404 g, 标记为 T1~T10, 共设 3 组重复。混匀后在室温下静置 24 h, 于恒温振荡器振荡 1 h, 在室温下静置 24 h, 再振荡 1 h, 室温下静置 24 h 后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min。将各处理后的土样残渣自然风干, 混匀研碎后, 测定重金属的全量, 分析重金属的形态, 同时测定土壤 pH。

1.3 分析测试方法

土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵提取盐酸滴定法测定; pH 采用电位法测定; 交换态钙和镁

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.40871154, No.U0833002); 广东省自然科学基金项目(No.07005931)

作者简介: 童泽军(1984年生), 男, 硕士研究生, 主要从事环境生态与土壤环境研究。E-mail:tongzejun@163.com

*通讯作者: 李取生, E-mail:liqusheng@21cn.com

收稿日期: 2009-10-12

采用乙酸铵提取 EDTA 滴定法测定^[6]；Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 和 Cr 的总量用盐酸+硝酸+高氯酸+氢氟酸消化，用原子吸收分光光度法测定，所有玻璃仪器用前均用 4 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡 8 h。

形态分析采用 Tessier 连续提取法^[7]。分别将未处理的供试土样和 T10 处理之后的土样过 0.25 mm 筛，采用 Tessier 法进行重金属形态分级，将土壤重金属 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 和 Cr 分成交换态(I)、碳酸盐结合态(II)、铁锰氧化物结合态(III)、有机结合态(IV)、残渣态(V)等 5 种主要形态。

数据处理采用 DPS 统计分析软件，用 Duncan 新复极差法进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 脱硫石膏处理前土壤中 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 和 Cr 的总量和形态分布

对供试土样重金属总量的分析表明，脱硫石膏处理前，土壤中重金属 Zn 和 Cr 质量分数接近国家土壤环境质量二级标准(GB15618-1995)，Cu、Ni 超出国家土壤环境质量二级标准(GB15618-1995)，Cd 超过国家土壤环境质量三级标准(GB15618-1995)^[8]。土壤 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 和 Cr 的形态分布如图 1 所示。各形态质量分数之和与供试土壤中该金属的总量比较吻合，最高回收率为 93%，最低回收率为 90%，这说明形态分析结果是合理的。在各重金属的可交换态中，Cd 质量分数最大，为 19.67%，其次 Pb 为 10.44%。碳酸盐结合态中，Cd 的质量分数(13.11%)高于其他 5 种重金属，其次为 Pb (11.89%)。铁锰氧化物结合态的分布由大到小顺序为：Zn，Cd，Pb，Cu，Ni，Cr。Zn(III) 质量分数最大，主要是由于与其他重金属相比，Zn 与铁锰氧化物具有更强的结合力^[9]。Cu 容易与有机质形成有机络合物，Cu(IV)质量分数为 17.88%，明显高于其他 5 种重金属。Cr(V)质量分数为 67.90%高于其

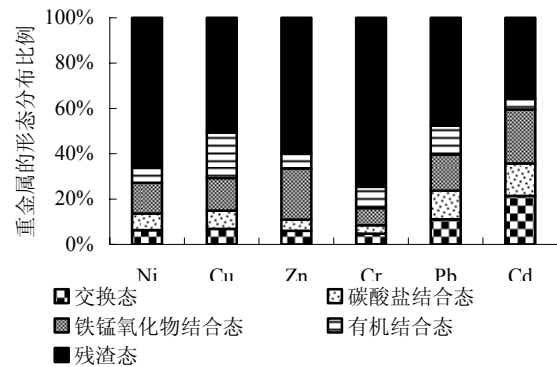


图 1 脱硫石膏处理前土壤中重金属的形态分布

Fig.1 Heavy metal speciations in the tested soil before treated with desulfurized gypsum

他 5 种重金属，Cd(V)为最低(32.79%)。该土壤可交换态与碳酸盐结合态质量分数之和达到 16.48%的平均值，其中 Cd 更高达 32.79%。ZHOU 等^[10]的研究表明，交换态和碳酸盐结合态这两组分重金属与土壤结合较弱，最易被释放、淋失，有较大的可移动性。同时，该土壤已经受到不同程度的污染，其中 Cd 污染最为严重。由以上分析及其它理化性质可知，在该土壤上运用化学提取剂降低重金属含量是可行的。

2.2 不同脱硫石膏施用量下土壤中 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 和 Cr 的解吸效果

研究结果显示，增加脱硫石膏的施用量，土壤中重金属的解吸率均表现为上升趋势，直到变化不明显。由表 1 可知，在最高施用量(T10)下，离心后供试土壤中 Cd 质量分数比 CK 下降了 26.29%，解吸率明显高于 Pb、Zn、Cu、Ni、Cr。这可能是因为交换态是对环境变化最敏感形态，具有很大的迁移性，而供试土壤中 Cd 可交换态质量分数高于其它重金属。与 CK 相比，T10 处理后的 Cu、Ni 质量分数低于国家土壤环境质量二级标准，达到

表 1 不同用量脱硫石膏对 Cd、Pb、Zn、Cu、Ni 和 Cr 的解吸效果

Table 1 Effects of desulfurized gypsum on desorption of Cd, Pb, Zn, Cu, Ni and Cr in soil

处理	w/(mg·kg ⁻¹)					
	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd
CK	141.86aA	54.70aA	95.69aA	41.31aA	55.43aA	1.09aA
T1	141.09aA	54.18abA	94.12bB	40.66aAB	50.92aA	1.02aAB
T2	139.55aA	53.59abA	93.44bcB	39.42bB	49.8bB	0.89bBC
T3	134.03bB	53.21bA	92.97bcB	38.52bB	47.91cC	0.89bBC
T4	129.28cBC	51.34cB	91.68bcB	37.5cBC	47.62cC	0.79bcC
T5	129.43cBC	50.31cdB	90.41cBC	36.38cBC	47.35cCD	0.76cC
T6	127.64cdC	50.09cdB	88.03cBC	36.58dC	46.87cdCD	0.79cC
T7	126.72cdCD	50.00dB	87.77cdC	36.45dC	46.86cdCD	0.81cC
T8	125.25deCD	49.89dB	87.66cdC	36.03dC	47.27cCD	0.83cC
T9	124.66deCD	49.59dB	87.71dC	35.65dCD	45.60dD	0.83cC
T10	121.73eD	49.65dB	87.18dC	35.11dD	45.64dD	0.80cC

大写字母 A、B、C 表示极显著差异($p < 0.01$)，小写字母 a、b、c 表示显著差异($p < 0.05$)

17.64%和15.00%的解吸率,处理效果较为明显。脱硫石膏对Cr的解吸率最低,离心后其质量分数下降了 $8.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这是土壤胶体对Cr的吸附作用强于Cd、Pb、Zn、Cu、Ni所致。

各处理土壤重金属质量分数与Duncan新复极差法分析结果见表1。当脱硫石膏施用量大于 $2.02 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时Cr质量分数与CK相比差异显著,大于 $4.04 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时Ni、Cu、Cd质量分数与CK相比差异显著,大于 $6.06 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时Zn、Pb与CK差异显著,说明供试土壤重金属对脱硫石膏较为敏感,2.02~6.06 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的施用量就能显著解吸供试土壤的6种重金属。另外,随着脱硫石膏施用量从 $2.02 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $8.08 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,处理后土壤中6种重金属的质量分数相应降低,而且相邻处理间差异显著。当施用量从 $8.08 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $20.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,重金属质量分数基本保持不变,处理间差异不显著,可见 $8.08 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 脱硫石膏是供试土壤最合适的施用量。

2.3 脱硫石膏处理后土壤中Cd、Cu、Ni、Zn、Pb和Cr的化学形态变化

由图2可知,供试土壤在T10处理后各重金属可交换态有大幅度变化。与原土相比分别下降了66.7%(Cd),40.35%(Cr),56.03%(Cu),35.34%(Pb),84.73%(Zn),56.43%(Ni)。可交换态Pb的解吸率小于其它重金属,是因为处理前供试土壤中碳酸盐结合态的Pb含量高于其它5种重金属,当土壤为酸性时土壤中固定的 PbCO_3 又容易释放出来,使可交换态Pb增加^[11]。可交换态Cr解吸率不高是因为:金属离子价态愈高,电荷愈多,土壤胶体与金属离子之间的作用力也愈强,结合强度愈大^[12]。土壤中Cr主要以三价存在,Cd、Cu、Ni、Zn、Pb均以二价存在,因此土壤胶体对Cr的结合强度大于Cd、Cu、Ni、Zn、Pb,致使脱硫石膏对其解吸率偏小。施用脱硫石膏对Cd、Cu、Ni、Zn、Pb和Cr的碳酸盐结合态也有较大幅度的解吸效果,分别使其下

降了 $0.077 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $2.856 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.696 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.509 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.848 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。铁锰氧化态平均下降了12.9%,有机结合态、残余态则变化不大。重金属的可交换态是生物的直接可利用态,可作为重金属毒害的直接评价指标^[13],利用烟气脱硫石膏可以大幅解吸滩涂围垦土壤中重金属可交换态、碳酸盐结合态,经振荡离心后可以使部分重金属可交换态、碳酸盐结合态转移到离心液中,从而降低重金属在滩涂围垦土壤中的生物可利用性和毒性。

脱硫石膏影响交换态重金属变化的原因是离子交换吸附。由于土壤胶体微粒带有不同电性的电荷,当它与溶液接触时,便能吸附溶液中带异性电荷的离子,与此同时把土壤胶体上等当量的相同电荷的其他离子代换出来而达到动态平衡。脱硫石膏提供了大量 Ca^{2+} 源,将土壤胶体中的可交换态重金属置换出来,并通过离心将其排出土体,而且交换反应可以在短时间内完成,因此在短时间内对供试土壤重金属可交换态的去除有较大成效。也有可能是 SO_4^{2-} 与重金属形成可溶性络离子,经过离心后从土壤中淋失出去^[14]。可欣等^[14]的研究也表明 SO_4^{2-} 与土壤中Pb、Cd等重金属的解吸有很好的线性关系。

T10处理后供试土壤pH由6.40降低为6.10。硫酸盐的施用会造成土壤 SO_4^{2-} 富集,使酸性土壤生成硫酸^[15],降低土壤pH值,碳酸盐结合态对土壤pH值最敏感,当pH值下降时易重新释放出来而进入环境中^[16],因此供试土壤碳酸盐结合态有较大的解吸率。铁锰氧化态略有下降是因为在渍水条件下土壤处于还原条件,铁锰氧化态重金属在还原条件下易溶解释放^[16]。有机结合态和残留态处理前后变化不大,是因为有机结合态重金属在氧化环境下才容易分解释放,残渣态属于不溶态重金属,只有通过化学反应转化成可溶态物质才发生迁移转化^[17]。

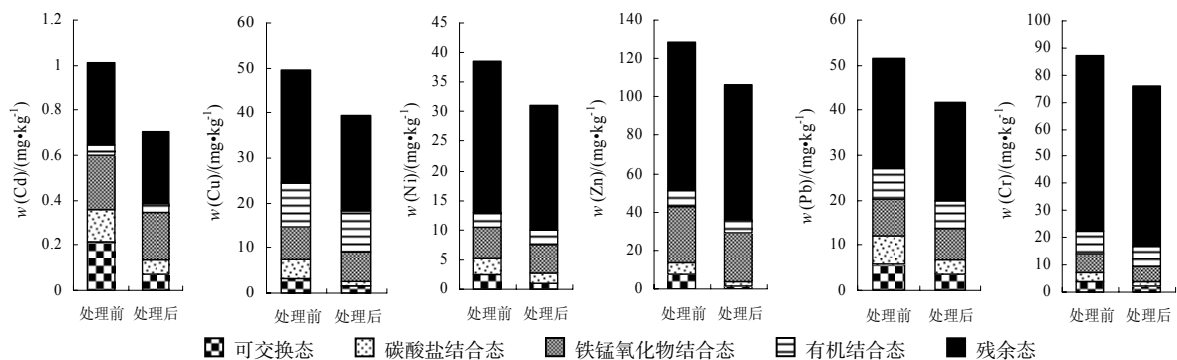


图2 脱硫石膏处理前后土壤重金属形态变化

Fig.2 Change of heavy metal speciations in soil after desulfurized gypsum treatment

3 结论

(1) 脱硫石膏能不同程度地降低土壤对重金属的吸附, 其解吸效果由大到小的顺序为: Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr。Cd 解吸效果明显大于其它 5 种重金属是因为供试土壤可交换态 Cd 含量高, 该形态最易受环境影响发生迁移。随着处理量的增加, 重金属质量分数表现出先快速下降后平缓的趋势, 2.02~8.08 g·kg⁻¹ 的施用量解吸效果明显, 且解吸率随施用量增加而增加。施用量为 8.08~20.2 g·kg⁻¹ 时各处理解吸率变化不大。

(2) 在 5 种重金属形态中, 脱硫石膏主要影响可交换态和碳酸盐结合态的解吸。各重金属的可交换态含量显著降低, 解吸率达 50% 以上, 其机理主要是钙离子和可交换态重金属的交换吸附; 碳酸盐结合态也有不同程度的降低, 可能是因为硫酸根的加入影响土壤 pH, 从而降低碳酸盐结合态含量。利用烟气脱硫石膏能大幅解吸滩涂围垦土壤中重金属可交换态和碳酸盐结合态, 经振荡离心可以降低重金属在滩涂围垦土壤中的生物可利用性和毒性。

参考文献:

- [1] 薛超波, 王国良, 金珊. 海洋滩涂贝类养殖环境的研究现状[J]. 生态环境, 2004, 13(1): 116-118.
XUE Chaobo, WANG Guoliang, JIN San. Review on the culture environment of the marine intertidal shellfish. [J]. Ecology and Environment, 2004, 13(1): 116-118.
- [2] IMPELLITTERI C A, Lu Y, SAXE J K, et al. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils[J]. Environment International, 2002, 28(5): 401-410.
- [3] DAVID F, ALAIN B, EDUARDA S, et al. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experiment conditions[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 459: 245-256.
- [4] 李增新, 梁强, 孟韵, 等. 壳聚糖对污染土壤中吸附态 Pb(II) 的解吸作用[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1049-1052.
LI Zengxin, LIANG Qiang, MENG Yun, et al. Enhanced extraction of chitosan for lead (II) from contaminated soil[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(3): 1049-1052.
- [5] 王宝奇, 李淑芹, 徐明岗. 改良剂对中国两种典型土壤铜锌有效性的影响及机理[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1139-1143.
WANG Baoqi, LI Shuqin, XU Minggang. Effects of amendments on availability of Cu and Zn in two types of soils in China[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(4): 1139-1143.
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 1999: 63-70.
LU Rukun. Methods of soil agricultural chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 1999: 63-70.
- [7] TESSIER A, CAMPBELL P G, BLASSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal Chem, 1979, 51(7): 844-851.
- [8] 国家环境保护部. GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 1996. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB 15618-1995 Soil Environmental Quality Standard[S]. 1996.
- [9] RAMOS L, GONZALEZ M J, HERNANDEZ L M. Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from ebro river (Spain): Relationship with Levels Detected in Earthworms[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, 63: 301-308.
- [10] ZHOU Dongmei, CHEN Huainan, HAO Xiuzhen. Fractionation of heavy metals in soils as affected by soil types and metal load quantity [J]. Pedosphere, 2002, 12(4): 309-319.
- [11] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的来源及生物有效性[J]. 土壤通报, 2005, 36(5): 765-773.
YANG Jinyan, YANG Xiaoe, HE Zhenli, et al. Resource and bio-availability of lead in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(5): 765-773.
- [12] 张辉. 土壤环境学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 126-130.
ZHANG Hui. Soil Environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 126-130.
- [13] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551-1556.
LEI Ming, LIAO Bohan, QIN Pufeng. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(5): 1551-1556.
- [14] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3): 601-606.
KE Xin, LI Peijun, ZHANG Yun, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(3): 601-606.
- [15] 李东坡, 武志杰. 化学肥料的土壤生态环境效应[J]. 应用生态学报, 2008, 19(5): 1158-1165.
LI Dongpo, WU Zhijie. Impact of chemical fertilizers application on soil ecological environment[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, 19(5): 1158-1165.
- [16] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
HAN Chunmei, WANG Linshan, GONG Zongqiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [17] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报, 2003, 40(6): 921-929.
WU Xinmin, PAN Genxing. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soils in nanjing city[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 921-929.

Effects of desulfurized gypsum on heavy metal desorption and speciations in tidal flat reclaimed soil

TONG Zejun, LI Qusheng, ZHOU Yongsheng

Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Tidal flat reclaimed soil is one of the ultimate sink of heavy metals. The mobility, bioavailability and toxicity of heavy metals in soil are most likely controlled by their desorption properties. A better understanding of the desorption is crucial for assessment and remediation of heavy metal polluted soils, and for prediction of the metal sorption capacity of soils. The effects of desulfurized gypsum on desorption of Pb, Zn, Cu, Ni, Cr and Cd in tidal flat reclaimed soil were studied. The changes of heavy metal speciations in soil treated with desulfurized gypsum were analyzed. 20 gram of soil samples, 20 milliliters of deionized water and different amount of desulfurized gypsum were filled in centrifugal tubes. Then the soil samples were shaken automatically at room temperature, centrifuged and air dried. The total heavy metal content of soil was determined by HCl- HNO₃- HF- HClO₄ extraction. The chemical fractions of heavy metals in soil were determined using Tessier sequential extraction procedure. The concentrations of Cd, Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in each solution were determined by atomic adsorption spectrometry. Results showed that the heavy metal content in soil decreased after treatment with desulfurized gypsum. The maximum desorption efficiency was 30.38% for Cd, 17.73% for Cu, 15.00% for Ni, 14.19% for Zn, 9.46% for Pb, 8.89% for Cr. Sequential fractionations of treated and untreated soil samples showed that desulfurized gypsum was effective in desorbing the exchangeable and carbonate forms of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr.

Key words: desulfurized gypsum; soil heavy metals; desorption