



稻田土壤镉的表面络合模型及其生物有效性验证

杨阳^{1,2,3}, 彭叶棉^{1,2,3}, 王莹^{1,2,3}, 李芳柏¹, 刘同旭^{1*}

1. 广东省生态环境技术研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: txliu@soil.gd.cn

2019-05-25 收稿, 2019-07-08 修回, 2019-07-08 接受, 2019-09-20 网络版发表

广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项(2017GDASCX-0106, 2018GDASCX-0927)、国家重点研发计划(2016YFD0800404)、佛山市科技创新项目(2016AG101561)和广东省科技计划(2017B030314092)资助

摘要 中国南方分布的稻田土壤以酸性可变电荷载土壤为主($\text{pH} < 6.5$). 重金属Cd作为重要污染物, 其生物有效性在酸性条件下相对较高, 因此, 研究可变电荷载稻田土壤中Cd的吸附特征并建立模型准确评价Cd的生物有效性具有重要意义. 本研究通过测试不同pH下的稻田土壤Cd吸附曲线, 建立了表面络合模型(SCM), 模拟Cd的吸附行为; 并且采用田间实验的稻米Cd累积量, 对SCM预测的有效态Cd进行验证. Cd的吸附实验表明, 随pH升高Cd的吸附量升高, 至pH 5.5时Cd以吸附态为主. 利用电位滴定实验和不同pH下Cd的吸附实验, 建立了Cd吸附的1-site/2-pK表面络合模型, 该模型能够很好地拟合Cd在可变电荷载土壤中随pH变化的吸附特征. 水稻田间实验数据表明, 酸性($\text{pH} < 5.5$)稻田土壤pH与水稻籽粒Cd呈显著负相关($P < 0.05$), 因为pH决定的吸附平衡是影响有效态Cd含量的关键; 采用连续提取法获得的Cd形态($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 提取的可交换态和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOAc/HOAc}$ 提取的碳酸盐结合态)与水稻籽粒Cd含量无显著相关($P > 0.05$); 而采用模型预测的溶解态Cd与水稻籽粒Cd含量极显著相关($P < 0.01$), 说明本模型预测的有效态Cd明显优于连续提取法. 因此, 应用SCM模型, 可以更为准确地预测稻田土壤有效态Cd及其Cd在土壤-水界面的形态分配, 为Cd的生物有效性评估提供新的思路.

关键词 稻田土壤, Cd, 吸附, 生物有效性, 表面络合模型

近年来, 在矿山开采与金属冶炼、大气沉降、污水灌溉、化肥农药、污泥施用等多种人类活动的影响下, 重金属的土壤污染问题日益严峻. 据报道, 世界上被重金属污染的耕地面积约 $2.35 \times 10^{12} \text{ m}^2$ ^[1]. 在中国, 重金属镉(Cd)污染农田约有 $2.786 \times 10^9 \text{ m}^2$ ^[2]. 重金属Cd具有毒性强、易迁移、易富集的特点, 不仅会对植物的呼吸作用、光合作用和营养元素吸收等产生影响, 且极易通过食物链危害人体肝、肾的功能及新陈代谢作用等^[2,3].

重金属Cd是否易被植物吸收, 取决于其在土壤中

的有效态的含量. 土壤中Cd的溶解-沉淀、吸附-解吸、有机或无机络合物形成, 均会直接影响Cd的赋存形态, 进而影响Cd的生物有效性^[4]. 土壤中含有的硫化物、磷酸盐和碳酸盐等, 可以和Cd形成沉淀. 此外, Cd还可以与金属氢氧化物形成共沉淀, 尤其是铁氢氧化物^[5]. 黏土矿物、有机质和金属氧化物(铁、铝、锰等)具有巨大比表面积和负电荷, 可以通过吸附作用来固定Cd^[6]. 有机配体, 如柠檬酸、苹果酸、草酸等, 可以与Cd形成有效性较低的稳定络合物^[7]. 无机配体, 如氯离子和硫酸根, 可以与Cd形成有效性更高的络合物^[8,9].

引用格式: 杨阳, 彭叶棉, 王莹, 等. 稻田土壤镉的表面络合模型及其生物有效性验证. 科学通报, 2019, 64: 3449–3457

Yang Y, Peng Y M, Wang Y, et al. Surface complexation model of Cd in paddy soil and its validation with bioavailability (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 3449–3457, doi: 10.1360/TB-2019-0097

土壤中重金属的形态通常采用化学提取法进行测定,其中包括单提取法和连续提取法。单提取法主要用于评价有效态金属,通常采用中性盐、缓冲盐、络合剂或酸对土壤进行一次提取^[10]。连续提取法采用提取能力由弱到强的提取剂依次进行提取,可以得到金属的形态分配^[11,12]。但是,化学提取法也存在一定的局限性。单提取法仅依靠提取剂的选择性,由于不同土壤的理化性质差异较大,不同土壤获得的结果往往缺乏可比性;而连续提取法由于操作较为复杂,对实验人员技术要求较高,连续操作产生的误差传递最终导致结果出现偏差较大,从而导致实验的可重复性较差,从而影响有效态Cd的评价^[13]。

在中国的南方地区,Cd污染主要分布在金属矿区或冶炼厂周围^[4]。由于地处亚热带和热带区域,丰富的降水和长期高温加速土壤风化和淋溶,盐基离子和碳酸盐大量流失,土壤pH呈酸性,这一地区的土壤类型以红壤为主,在黏土矿物、有机质和金属氧化物表面存在大量的可变电荷^[14]。此区域内的农田土壤以水稻土为主,且pH主要为酸性(pH < 6.5)^[15]。在稻田土壤中,沉淀作用对Cd的固定比较稳定,而表面吸附作用对Cd的固定相对较弱,吸附和解吸过程始终处于动态平衡中,Cd的有效性由吸附平衡决定^[16,17]。目前可变电荷土壤对Cd吸附方面的研究,仍以Langmuir和Freundlich吸附等温模型为主,Langmuir模型假设吸附质单层吸附在均质的界面上, Freundlich模型假设吸附质多层吸附在非均质的界面上,这仅能在一定程度上反映吸附剂与吸附质的定量关系^[6,18]。并且在酸性和中性为主的稻田土壤中,Cd含量在超过0.3 mg kg⁻¹时就会对环境造成污染^[19],Langmuir和Freundlich模型获得的最大吸附量和吸附强度对于研究低浓度吸附质的吸附行为意义不大。

自20世纪70年代以来,表面络合模型理论应用于水环境化学研究金属氧化物、金属氢氧化物的吸附行为,认为氧化物具有吸附特征是由于其具有羟基化的表面,因为表面离子的配位不饱和,从而在水溶液中与水配位,水发生解离吸附而生成羟基化表面,这一模型将氧化物表面对H⁺, OH⁻, 阴离子,金属离子等的吸附行为看作是表面络合反应,可以定量反映pH对吸附行为的影响^[20]。近年来,表面络合模型已经应用于研究有机质和黏土矿物等界面的吸附行为^[21,22]。目前研究可变电荷土壤对重金属的吸附行为,主要有组分添加法(component additivity)和广义复合法(generalized com-

posite)^[23,24]。组分添加法通常选择土壤中对重金属吸附行为具有重要影响的活性组分,利用各组分对重金属的吸附贡献来研究土壤的吸附特征^[17]。但是鉴于土壤组分的复杂性,仅选择活性较高的部分无法体现土壤整体对吸附行为的影响,另外土壤中各组分并存,这种方法无法体现组分之间的相互影响。采用广义复合法(generalized composite)将土壤复杂的表面官能团进行均一化,将表面络合模型应用于研究可变电荷土壤对H⁺, OH⁻, 阴离子和金属离子等的吸附^[25-27],证实了应用表面络合模型描述土壤重金属吸附的可行性。针对可变电荷土壤为主的中国南方稻田土壤,应用表面络合模型研究Cd吸附行为的研究较少,尚未见报道将表面络合模型参数与Cd的生物有效性进行关联。

本研究选取南方稻田土壤作为模式土壤,测试不同pH下的稻田土壤Cd吸附曲线,建立了表面络合模型(SCM),并且采用田间实验的稻米Cd累积量验证模型预测的有效态Cd。主要目的在于:(1)系统描述不同pH下Cd在稻田土壤中的吸附特征;(2)通过建立Cd在稻田土壤中的表面络合模型,获得表面络合常数,定量不同物种的形态分布;(3)采用田间实验验证表面络合模型对有效态Cd的预测准确性。

1 材料和方法

(i) 供试土壤。供试土壤采集自广东省江门市(22°29'19.9"N, 112°56'55.3"E),土壤类型为红壤,经人为改造为稻田。将表层(0~20 cm)土壤样品采集后置于阴暗处风干,研磨后过0.15 mm尼龙筛,封存备用。

土壤基本理化性质按照相关标准方法测定^[28]:土壤有机质采用重铬酸钾氧化法测定,碳酸钙采用中和滴定法测定,土壤粒径分布选择吸管法测定并记录黏粒含量,非晶质氧化铁和非晶质氧化铝经草酸铵(pH 3.0)浸提后用紫外-可见分光光度计测定(TU-1950, Persee),游离氧化铁和游离氧化铝采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠浸提后用紫外-可见分光光度计测定,阳离子交换量采用乙酸铵法测定,交换性盐基(Ca + Mg + Na + K)采用乙酸铵浸提后用电感耦合等离子发射光谱仪测定(ICP-OES, Optima 8000, PerkinElmer),土壤pH按照水土比1:2.5(质量比)在0.01 mol L⁻¹ CaCl₂溶液用pH计测定(Seven Compact, Mettler Toledo, 瑞士)(NYT-标准)。比表面积采用BET氮气吸附法测定(Micromeritics ASAP 2020, 美国)^[27]。土壤理化性质见表1。

(ii) 吸附实验。水稻土对Cd的吸附在室温(25°C)

表 1 水稻土的基本理化性质和表面酸碱性质

Table 1 The selected physical and chemical properties and the surface acid-base properties of the paddy soil

参数	水稻土
pH	4.62
有机质(g kg ⁻¹)	46.10
碳酸钙(g kg ⁻¹)	0.80
黏粒(%)	39.94
非晶质氧化铁(g kg ⁻¹)	7.87
非晶质氧化铝(g kg ⁻¹)	1.03
游离氧化铁(g kg ⁻¹)	20.52
游离氧化铝(g kg ⁻¹)	1.37
阳离子交换量(cmol kg ⁻¹)	18.00
盐基饱和度(%)	53.34
比表面积(m ² g ⁻¹)	22.83
氢离子吸附位点浓度(mol kg ⁻¹)	0.145
氢离子吸附位点密度(site nm ⁻²)	3.82
实验-pH _{pzc}	5.91±0.11
pK _{a1}	4.69
pK _{a2}	7.51
模型-pH _{pzc}	6.10

下进行. 以0.1 mol L⁻¹ NaCl溶液做离子强度, 用无水 CdCl₂分别配制0.07和0.17 mmol L⁻¹的Cd溶液. 称取 1.00 g 土壤于50 mL离心管中, 分别加入20 mL上述Cd溶液, 并加入微量1 mol L⁻¹ HCl或1 mol L⁻¹ NaOH以调节pH为3~10. 将离心管置于震荡箱内以240 r min⁻¹转速震荡16 h后过滤离心, 取上清液测定pH, Cd浓度用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定.

(iii) 电位滴定实验. 采用自动电位滴定仪(Mettrohm 905 Titrando)进行土壤样品的电位滴定实验. 实验配制的HCl和NaOH试剂经Na₂CO₃和KH₂PO₄标定, 浓度分别为0.095和0.097 mol L⁻¹. 分别称取土壤样品 0.56 g置于70 mL的3种离子强度(0.1, 0.3和0.7 mol L⁻¹ NaCl)溶液中, 通入氮气搅拌稳定30 min后开始用HCl滴定至pH 3.0, 再用NaOH返滴定至pH 11.0. 滴定速率为20 s⁻¹6 μL, 同时自动记录pH. 在返滴定过程中, 氢离子的吸附量H_{ads}(mol L⁻¹)和表面电荷密度σ(Coul m⁻²)分别由式(1)和(2)计算^[29].

$$H_{ads} = (C_{HCl} - C_{NaOH}) - (C_a - C_b), \quad (1)$$

式中, C_{HCl}和C_{NaOH}分别为滴定过程中加入的HCl和NaOH总浓度(mol L⁻¹), C_a和C_b分别为溶液中剩余的氢

离子和氢氧根浓度(mol L⁻¹), 由pH获得.

$$\sigma = \frac{F \times H_{ads}}{c \times S_{BET}}, \quad (2)$$

式中, F为法拉第常数(96490 Coul mol⁻¹), c为溶液中土壤的浓度(g L⁻¹), S_{BET}为土壤的比表面积(m² g⁻¹). 当σ=0时, 此时的pH称为电荷零点(pH_{pzc}), pH_{pzc}不随离子强度变化, 各离子强度滴定曲线会相交于一点^[30].

(iv) 数据分析. 数据分析采用SPSS(22.0)软件进行, 相关性分析采用Pearson法进行, 除pH外所有数值在相关性分析前进行对数(lg)转化. 电位滴定实验数据用1-site/2-pK表面络合模型分析. 氢离子吸附容量(H_s, mol kg⁻¹)采用Gran函数图获得, 2个酸平衡常数(pK_a)采用直线外推法从Q与pK_a曲线获得, 电荷零点(pH_{pzc})可由2个pK_a的均值计算得到. Cd在土壤表面吸附的固有平衡常数(lg K_{SOCD})由吸附数据结合Visual MINTEQ软件计算得到.

2 结果与讨论

2.1 稻田土壤理化性质

待测水稻土的基本理化性质如表1所示. 水稻土的pH为酸性(pH 4.62)且碳酸钙含量很低(0.80 g kg⁻¹), 阳离子交换量不高(18.00 cmol kg⁻¹), 土壤呈现盐基不饱 和状况(53.34%), 而游离氧化铁含量较高(20.52 g kg⁻¹). 这主要是因为水稻土广泛分布的中国南方, 地处亚热带区域且有充足的降雨, 在成土过程中有强烈的风化和淋滤作用引起碳酸盐和盐基离子的大量流失, 导致pH下降, 而难淋溶的铁铝氧化物则逐渐聚集^[6].

2.2 不同pH下Cd的吸附特征

图1所示为pH 3~10时Cd在水稻土表面吸附的结果. 在pH低于4时, Cd主要以溶解态存在, 但是仍然有少部分Cd被吸附. 这可能是由于水合氧化物的专属吸附作用引起^[31], 随着pH升高, Cd溶解态含量下降而吸附态含量升高, 至pH 5.5基本以吸附态存在. 这主要是因为水稻土的土壤胶粒所带电荷以可变电荷为主, 在低pH条件下, 由于大量氢离子占据表面吸附位点, 土壤表面以正电荷为主, 不利于Cd²⁺的吸附, 随着pH升高H⁺浓度下降时, 土壤表面正电荷减少, 从而使Cd占据吸附位点^[6]. 另外, 在土壤pH<5.29的酸性条件下, Cd²⁺首先会吸附在黏土矿物和有机质表面, 在土壤pH>6.45时, Cd²⁺才会在铁氧化物表面吸附^[17]. 这因为可变电荷为

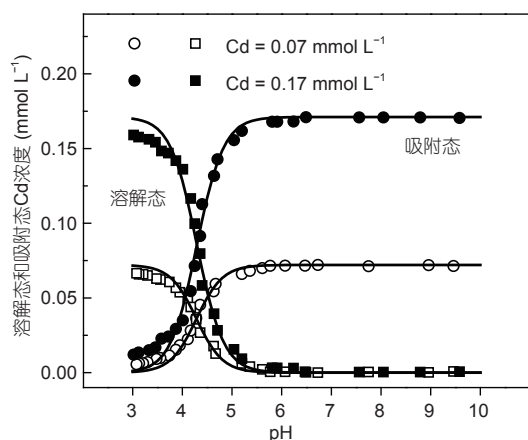


图 1 不同pH下水稻土表面溶解态Cd和吸附态Cd的分布. 实线为利用表面络合模型计算值, 平衡常数由Visual MINTEQ软件计算得到 $\log K_{\text{SOcd}}$ 均值为0.322. $\text{Cd}=0.07 \text{ mmol L}^{-1}$, $\log K_{\text{SOcd}}=0.360$, 相关系数 (R)=0.997, 95%置信区间=0.138; $\text{Cd}=0.17 \text{ mmol L}^{-1}$, $\log K_{\text{SOcd}}=0.283$, 相关系数(R)=0.997, 95%置信区间=0.125
Figure 1 Dissolved Cd and adsorbed Cd on the surface of the paddy soil as a function of pH. Solid lines were calculated with the SCM, using intrinsic equilibrium constants (average $\log K_{\text{SOcd}}=0.322$) calculated by Visual MINTEQ. $\text{Cd}=0.07 \text{ mmol L}^{-1}$, $\log K_{\text{SOcd}}=0.360$, correlation coefficient (R)=0.997, 95% confidence interval=0.138; $\text{Cd}=0.17 \text{ mmol L}^{-1}$, $\log K_{\text{SOcd}}=0.283$, correlation coefficient (R)=0.997, 95% confidence interval=0.125

主的水稻土中, 可变电荷黏土矿物的电荷零点偏低(例如高岭石 $\text{pH}_{\text{pzc}} < 5.0$), 且有机质表面的羧基官能团的电荷零点通常在5~6, 而铁氧化物的电荷零点一般大于8^[27,30,32]. 只有在pH接近电荷零点时, 表面产生较多的负电荷才会促进 Cd^{2+} 的吸附. 在本研究中, 当pH为5.5时, Cd吸附量已接近100%, 所以Cd可能主要吸附在黏土矿物和有机质表面, 并且说明此类吸附位点的数量充足, 可以完全吸附0~0.17 mmol L^{-1} 浓度的Cd.

2.3 表面络合模型应用

2.3.1 土壤表面酸碱性质

图2(a)是水稻土在3种离子强度下的电位滴定曲线, 土壤表面电荷均随pH升高而下降, 且滴定曲线在各离子强度下均呈现相同趋势. 可变电荷矿物在不同离子强度下, 滴定曲线会理想地交于一点, 从而获得电荷零点(pH_{pzc})^[30]. 在本研究中, 由于土壤的复杂构成, 水稻土在3种离子强度下 pH_{pzc} 为5.91, 标准偏差为0.11.

可变电荷为主的水稻土含有大量的表面官能团, 主要由矿物晶面的羟基、有机质表面的羧基和酚羟基、含水氧化铁和氧化铝表面的羟基组成^[33,34], 将参与反应的物质简化为表面活性位点($\equiv\text{SOH}$), 在电位滴

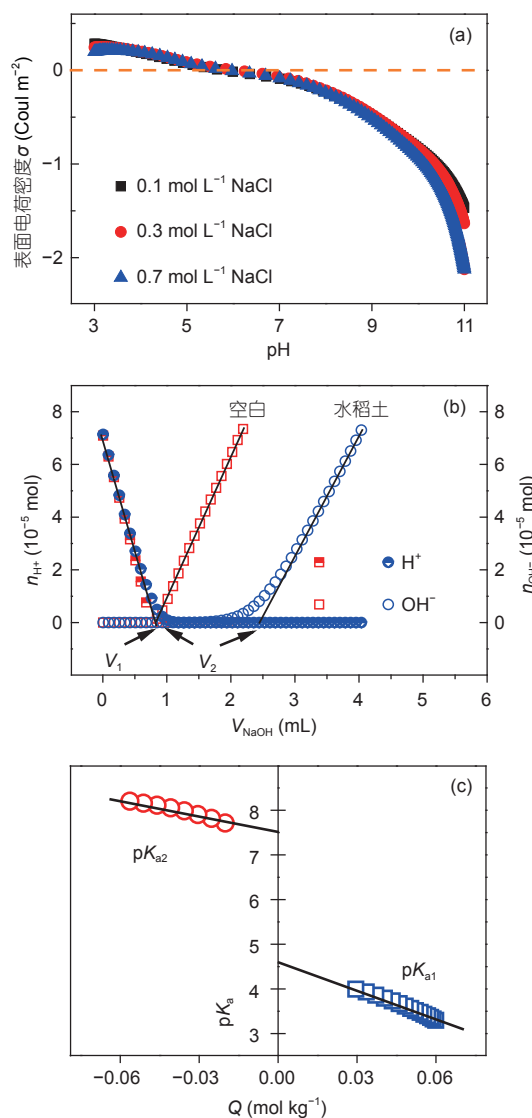


图 2 水稻土表面酸碱参数的获得方法. (a) 电位滴定曲线; (b) Gran 函数图; (c) 表面净电荷与酸平衡常数曲线
Figure 2 The method for obtaining surface acid-base parameters of the paddy soil. (a) Potentiometric titration curves; (b) gran plot; (c) surface net charge Q vs. pK_a

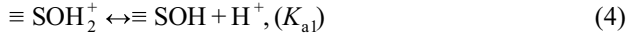
定过程中, 其表面会发生质子化和去质子化反应, 从而引起表面电荷的变化, 如公式(3)所示^[14]:



式中, $\equiv\text{SOH}_2^+$ 为质子化的表面活性位点, $\equiv\text{SO}^-$ 为去质子化的表面活性位点.

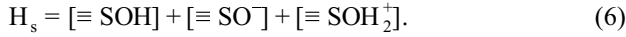
根据表面络合模型理论, 将电位滴定过程中复杂成分与酸碱的反应简化为质子化-去质子化反应^[20]. 式

(4)和(5)用来模拟土壤表面的质子化-去质子化反应:



式中, K_{a1} 和 K_{a2} 分别为两个固有酸平衡常数.

在土壤中, 表面活性位点(H_s)以式(6)中3种形态存在:



以滴定剂NaOH体积为横坐标, 溶液中 H^+ , OH^- 物质的量为纵坐标, 绘制Gran函数图^[35], 如图2(b)所示, 表面活性位点浓度(H_s , mol kg^{-1})可按照公式(7)计算:

$$H_s = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{\text{NaOH}}}{2 \times m}, \quad (7)$$

式中, C_{NaOH} (mol L^{-1})是滴定剂NaOH的浓度 (0.097 mol L^{-1}), m (g)是所用土壤样品质量, V_1 和 V_2 (mL)代表电位滴定的两个平衡点, 利用两条Gran函数的切线与X轴交点获得, $(V_2 - V_1)$ 是质子化表面进行去质子化所需NaOH的体积.

表面活性位点密度 D_s (site nm^{-2})可由公式(8)计算:

$$D_s = \frac{H_s N_A}{10^{20} S_{\text{BET}}}, \quad (8)$$

式中, N_A 是阿伏伽德罗常数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), S_{BET} 是比表面积($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).

在土壤中, 表面活性位点以 $\equiv \text{SOH}$, $\equiv \text{SOH}_2^+$, 和 $\equiv \text{SO}^-$ 的形式存在, 表面净电荷可以由式(9)计算得到:

$$Q = [\equiv \text{SOH}_2^+] - [\equiv \text{SO}^-]. \quad (9)$$

根据式(4)和(5), 酸平衡常数可以用下式表示:

$$K_{a1} = \frac{[\equiv \text{SOH}][\text{H}^+]}{[\equiv \text{SOH}_2^+]} = \frac{[H_s - Q][\text{H}^+]}{Q}, \quad (10)$$

$$K_{a2} = \frac{[\equiv \text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv \text{SOH}]} = \frac{Q[\text{H}^+]}{[H_s - Q]}, \quad (11)$$

式中, 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, $Q \approx [\equiv \text{SOH}_2^+]$; $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, $Q \approx [\equiv \text{SO}^-]$.

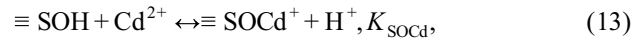
如图2(c)所示, 酸平衡常数($\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$)可以用直线外推表面净电荷 Q 与 $\text{p}K_a$ 曲线获得^[27]. 当表面净电荷 $Q = 0$, 此时的 pH 为电荷零点(pH_{pzc}), pH_{pzc} 可以由式(12)计算得到:

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = 0.5 \times (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}). \quad (12)$$

模型计算得到水稻土 pH_{pzc} 的结果分别为6.10(表1), 与图1(a)中所得结果非常接近(pH_{pzc} 为5.91), 说明1-site/2-pK表面络合模型能够很好地用来预测水稻土的酸平衡常数.

2.3.2 Cd在土壤表面吸附

Cd在土壤表面的吸附可以采用式(13)表示:



式中, K_{SOCd} 为表面络合反应中Cd的固有平衡常数

利用水稻土中Cd在不同pH条件下的吸附实验结果, 结合表面络合模型获得的表面酸碱性质($\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$ 和 D_s), 土水质量比为1:20, 离子强度选择 0.1 mol L^{-1} NaCl, 运用Visual MINTEQ软件计算可以得到水稻土Cd的固有平衡常数($\lg K_{\text{SOCd}}$)为0.322. 图1中实线为表面络合模型模拟得到的不同pH下Cd在水稻土表面溶解态和吸附态. 模型模拟值与实测值吻合良好, 说明Cd在可变电荷土壤中的吸附行为可以很好地用1-site/2-pK表面络合模型进行模拟.

2.4 模型验证

之前的研究报道了广东省莲花山钨矿区稻田土壤存在Cd污染的问题^[36]. 莲花山土壤类型为红壤, 经人为改造为稻田, 与广东江门水稻土属于同一类型. 如图3所示, 将pH低于5.5采样点的水稻籽粒Cd含量与pH, 阳离子交换量、有机质含量进行相关性分析, 籽粒Cd含量仅与pH呈显著的负相关($P < 0.05$). 有研究报道较高的阳离子交换量和有机质含量可以有效地降低Cd的有效性^[37], 但是与此研究结果相矛盾. 图1的结果表明, 在Cd浓度 $0 \sim 0.17 \text{ mmol L}^{-1}$, 土水质量比1:20条件下, pH为5.5时Cd吸附量已接近100%, 而莲花山稻田土壤Cd污染水平在 1.6 mg kg^{-1} 以下, 远远低于吸附实验中Cd的吸附量. 因此当黏粒和有机质吸附位点充足的情况下, pH通过影响黏粒和有机质表面的电荷, 从而影响Cd的吸附. 这可能是阳离子交换量和有机质与籽粒Cd含量不相关的原因.

为了进一步验证SCM预测的溶解态Cd与水稻籽粒Cd的相关性, 利用本研究水稻土的表面络合模型参数 ($\text{p}K_{a1}=4.69$, $\text{p}K_{a2}=7.51$, $D_s=3.82 \text{ site nm}^{-2}$, $\lg K_{\text{SOCd}}=0.322$, 土水质量比1:20, 离子强度 0.1 mol L^{-1} NaCl), 并选择莲花山钨矿区pH低于5.5的稻田土壤Tessier连续提取的前两步, 即 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ (pH 7)对土壤浸提4 h得到的可交换态Cd(F1), $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOAc/HOAc}$ (pH 5)对土壤浸

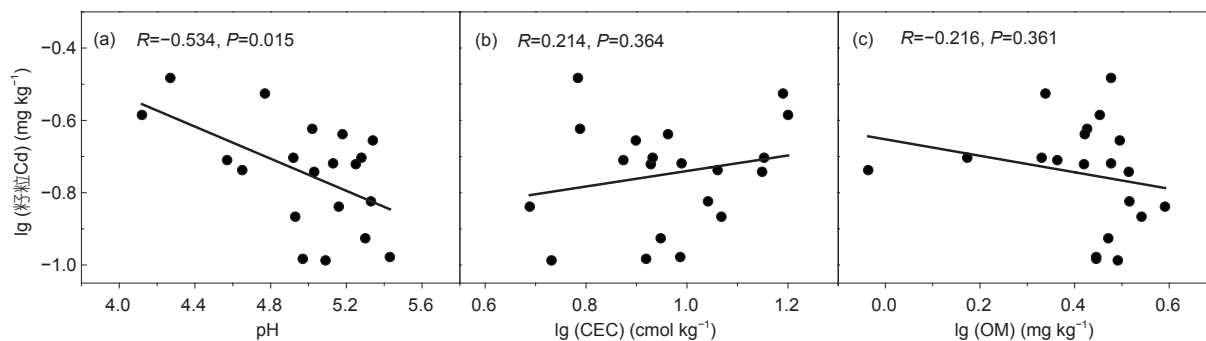


图3 水稻籽粒Cd含量与土壤性质的线性相关分析. (a) pH; (b) 阳离子交换量(CEC); (c) 有机质(OM)
Figure 3 Linear correlation analysis between the Cd concentration in rice grain and soil properties. (a) pH; (b) cation exchange capacity (CEC); (c) organic matter (OM)

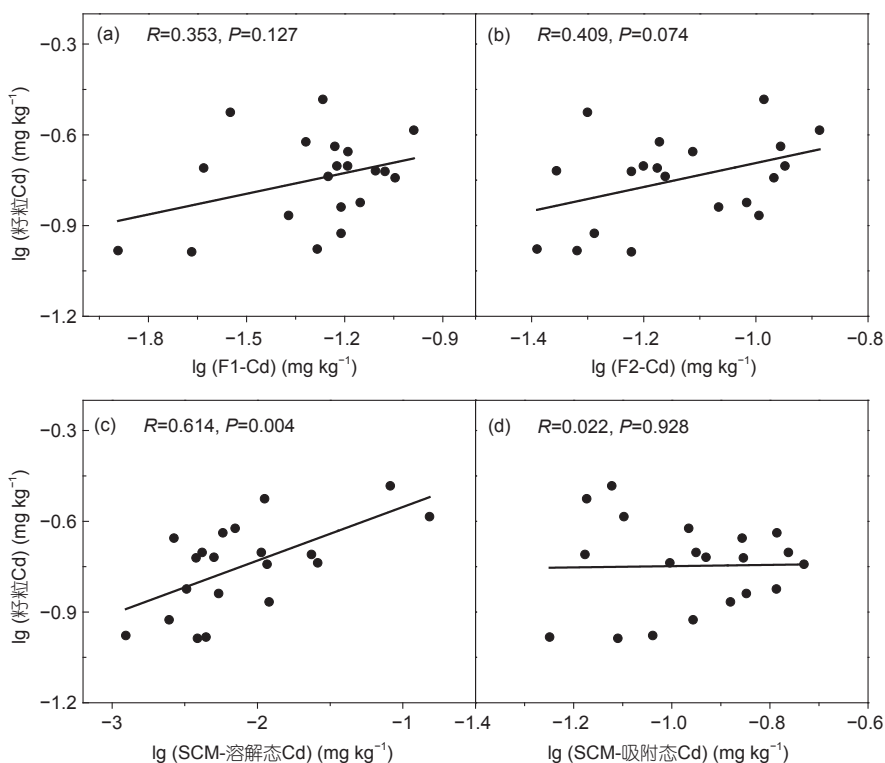


图4 水稻籽粒Cd含量与Cd形态的相关性分析. (a) F1: 1 mol L⁻¹ MgCl₂提取(可交换态); (b) F2: 1 mol L⁻¹ NaOAc/HOAc提取(碳酸盐结合态); (c) SCM模型-溶解态Cd; (d) SCM模型-吸附态Cd
Figure 4 Linear correlation analysis between the Cd content in rice grain and the Cd concentration: (a) F1: extracted with 1 mol L⁻¹ MgCl₂ (exchangeable fraction); (b) F2: extracted with 1 mol L⁻¹ NaOAc/HOAc (bound to carbonate fraction); (c) dissolved Cd concentration predicted by SCM; (d) adsorbed Cd concentration predicted by SCM

提6 h得到的碳酸盐结合态Cd(F2)分别作为潜在的有效态Cd^[11,38]. 图4(a)和(b)分别为F1, F2形态的Cd含量与籽粒Cd含量相关性分析的结果, 结果表明虽然F1, F2形态的Cd含量与籽粒Cd含量呈正相关, 但均未达到显著性水平($P > 0.05$). 同时将F1与F2之和作为总的潜在有效态Cd, 利用SCM模型计算对应pH的溶解态与吸附态Cd

含量. 图4(c)和(d)所示模型计算的溶解态Cd含量与籽粒Cd含量呈极显著正相关($P < 0.01$), 而吸附态Cd含量则没有相关性. 证明SCM模型预测的溶解态Cd能够更好地与水稻籽粒Cd相关.

但是, SCM预测溶解态Cd含量与籽粒Cd含量的相关性系数 R 不是很高($R = 0.619$), 因为除了pH这个关键

因素外, 还有其他土壤性质会影响土壤中Cd的有效性^[4]. 另外, 不同稻田区域的施肥情况和水分管理措施也会存在一定差异, 从而增加了不确定性因素^[17]. 尽管水稻生长期淹水会影响稻田土壤的pH趋于中性, 但是在稻米的成熟期, 稻田进行排水后pH又会恢复到初始状态, 且籽粒中的Cd绝大部分富集于成熟阶段, 因此初始pH对于籽粒富集Cd有决定作用^[39]. 尽管存在一些不确定因素, SCM模型预测得到溶解态Cd含量仍然可以作为一个很好的方法, 可预测酸性可变电荷土壤(pH<5.5)中Cd的生物有效性.

3 结论

本研究建立了重金属Cd在可变电荷稻田土壤表面

吸附的SCM模型, 模拟了不同pH下Cd的吸附行为, 定量了吸附态和溶解态Cd在不同pH下的形态分布, 并通过田间实验的水稻籽粒Cd含量对可变电荷稻田土壤中有效态Cd进行了验证. 利用1-site/2-pK表面络合模型可以很好地模拟不同pH下Cd的吸附行为. 在酸性稻田土壤(pH<5.5)中, SCM预测的溶解态Cd与水稻籽粒Cd呈极显著相关性($P<0.01$), 明显优于连续提取法获得的Cd形态与水稻籽粒Cd的相关性. 进一步证实了pH决定的吸附平衡是影响Cd生物有效性的关键因素. 与化学提取法利用提取剂的选择性区分Cd的形态不同, SCM模型是基于表面络合反应机制建立的, 可以更准确地揭示Cd在土壤-水界面的形态分配机制, 能够为可变电荷土壤中Cd的生物有效性预测提供一个新的方法.

参考文献

- Bermudez G M A, Jasan R, Plá R, et al. Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition. *J Hazard Mater*, 2012, 213-214: 447-456
- Liu F, Liu X, Ding C, et al. The dynamic simulation of rice growth parameters under cadmium stress with the assimilation of multi-period spectral indices and crop model. *Field Crops Res*, 2015, 183: 225-234
- Li H, Luo N, Li Y W, et al. Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures. *Environ Pollut*, 2017, 224: 622-630
- Hu Y, Cheng H, Tao S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review. *Environ Int*, 2016, 92-93: 515-532
- Seshadri B, Bolan N S, Wijesekara H, et al. Phosphorus-cadmium interactions in paddy soils. *Geoderma*, 2016, 270: 43-59
- Wang R H, Zhu X F, Qian W, et al. Adsorption of Cd(II) by two variable-charge soils in the presence of pectin. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 12976-12982
- Xu W, Li Y, He J, et al. Cd uptake in rice cultivars treated with organic acids and EDTA. *J Environ Sci*, 2010, 22: 441-447
- López-Chuken U J, Young S D. Modelling sulphate-enhanced cadmium uptake by *Zea mays* from nutrient solution under conditions of constant free Cd^{2+} ion activity. *J Environ Sci*, 2010, 22: 1080-1085
- López-Chuken U J, Young S D, Sánchez-González M N. The use of chloro-complexation to enhance cadmium uptake by *Zea mays* and *Brassica juncea*: Testing a "free ion activity model" and implications for phytoremediation. *Int J Phytoremediat*, 2010, 12: 680-696
- Meers E, Samson R, Tack F M G, et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ Exp Bot*, 2007, 60: 385-396
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem*, 1979, 51: 844-851
- Davidson C M, Ferreira P C S, Ure A M. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 363: 446-451
- Soriano-Disla J M, Gómez I, Navarro-Pedreño J, et al. Evaluation of single chemical extractants for the prediction of heavy metal uptake by barley in soils amended with polluted sewage sludge. *Plant Soil*, 2010, 327: 303-314
- Geng Z C, Dai W. Soil Science (in Chinese). Beijing: Science Press, 2015. 118-120 [耿增超, 戴伟. 土壤学. 北京: 科学出版社, 2015. 118-120]
- Liu Z, Zhou W, Shen J, et al. A simple assessment on spatial variability of rice yield and selected soil chemical properties of paddy fields in South China. *Geoderma*, 2014, 235-236: 39-47
- Peng L F, Liu P Y, Feng X H, et al. Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 224: 282-300
- Zhu B, Liao Q, Zhao X, et al. A multi-surface model to predict Cd phytoavailability to wheat (*Triticum aestivum* L.). *Sci Total Environ*, 2018, 630: 1374-1380
- Liu G, Wang J, Xue W, et al. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption. *J Soils Sedim*, 2017, 17: 2810-2821

- 19 Ministry of Environmental Protection of China. Environmental Quality Standard for Soils (GB15618-1995) (in Chinese). Beijing: China Standards Press, 1995 [中国国家环境保护局. 土壤环境质量标准. 北京: 中国标准出版社, 1995]
- 20 Stumm W. The Chemistry of the Solid-water Interface. New York: Wiley, 1992
- 21 Kinniburgh D G, van Riemsdijk W H, Koopal L K, et al. Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloid Surface A*, 1999, 151: 147–166
- 22 Srivastava P, Singh B, Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 290: 28–38
- 23 Cheng P F, Wang Y, Cheng K, et al. The acid-base buffer capacity of red soil variable charge minerals and its surface complexation model (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 637–644 [程鹏飞, 王莹, 程宽, 等. 红壤可变电荷矿物的酸碱缓冲能力及表面络合模型. *化学学报*, 2017, 75: 637–644]
- 24 Cheng P F, Wang Y, Li F B, et al. Progresses in research on surface acid-base properties of variable charge soils and their models (in Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2019, 56: 516–527 [程鹏飞, 王莹, 李芳柏, 等. 可变电荷土壤表面酸碱性质与模型研究进展. *土壤学报*, 2019, 56: 516–527]
- 25 Goldberg S. Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials. *Environ Toxicol Chem*, 2014, 33: 2172–2180
- 26 Groenenberg J E, Lofts S. The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: A review. *Environ Toxicol Chem*, 2014, 33: 2181–2196
- 27 Wang Y, Cheng P, Li F, et al. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model. *Appl Clay Sci*, 2018, 159: 107–115
- 28 Lu R K. Analytical Method of Soil Agricultural Chemistry (in Chinese). Beijing: China Agriculture Science and Technique Press, 2000 [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000]
- 29 Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 2361–2378
- 30 Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 426: 209–212
- 31 Dai S G. Environmental Chemistry (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2006. 172–173 [戴树桂. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 2006. 172–173]
- 32 Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic Ultisol by crop residue-derived biochars. *J Agric Food Chem*, 2017, 65: 8111–8119
- 33 Xu R, Zhao A, Yuan J, et al. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. *J Soils Sedim*, 2012, 12: 494–502
- 34 Maksimova Y G, Rusakova E S, Tolpeshta I I, et al. Acid-base buffer characteristics of soils of spruce rhizosphere in the AE-horizon of podzolic soil. *Moscow Univ Soil Sci Bull*, 2012, 67: 79–84
- 35 Jolsterå R, Gunneriusson L, Forsling W. Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions. *J Colloid Interface Sci* 2010, 342: 493–498
- 36 Yu H Y, Liu C, Zhu J, et al. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value. *Environ Pollut*, 2016, 209: 38–45
- 37 Ye X, Li H, Ma Y, et al. The bioaccumulation of cd in rice grains in paddy soils as affected and predicted by soil properties. *J Soils Sedim*, 2014, 14: 1407–1416
- 38 Rosado D, Usero J, Morillo J. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Mar Pollut Bull*, 2016, 102: 65–71
- 39 Wang J, Wang P M, Gu Y, et al. Iron-manganese (oxyhydro)oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 2500–2508

Summary for “稻田土壤镉的表面络合模型及其生物有效性验证”

Surface complexation model of Cd in paddy soil and its validation with bioavailability

Yang Yang^{1,2,3}, Yemian Peng^{1,2,3}, Ying Wang^{1,2,3}, Fangbai Li¹ & Tongxu Liu^{1*}

¹ Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-Environmental Pollution Control and Management, Guangdong Institute of Eco-Environmental Science & Technology, Guangzhou 510650, China;

² Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: txliu@soil.gd.cn

In southern China, the paddy soils are mainly variable-charge soils, which have undergone high weathering processes and leaching processes. Due to deficiencies of carbonate and base cations, the variable-charge soil pH is normally less than 6.5, and decrease of soil pH can substantially enhance the mobility and bioavailability of heavy metals. Cadmium (Cd) is one of the most important pollutant influencing human health and environmental safety. Cd contamination is a serious problem in paddy soils, and the acidic condition could further aggravate the mobility and bioavailability of Cd. There is an urgent need to establish a model to investigate the adsorption characteristics of Cd and accurately assess the bioavailability of Cd in variable-charge paddy soils. In this study, the paddy soil was selected from agricultural regions in southern China. Batch experiments were conducted to investigate the Cd adsorption characteristics of the soils from pH 3 to 10. The results showed that Cd mainly existed in dissolved forms at pH < 4.0. With increasing pH, the concentration of dissolved Cd decreased but the adsorbed Cd increased. At pH > 5.5, almost all Cd was adsorbed on the soil surface. Based on the potentiometric titration, the point of zero charge (pH_{pzc}) was obtained when the surface charge density (σ) was equal to zero. The pH_{pzc} of the paddy soil was 5.91. The 1-site/2-pK surface complexation model (SCM) was applied to further examine the acid-base properties of the soils by assuming the acid-base buffering system as a protonation-deprotonation process. The surface site concentration (H_s) and the surface site density (D_s) were obtained by Gran plot. The two acid equilibrium constants (pK_{a1} and pK_{a2}) were determined by extrapolation and the calculated pH_{pzc} were obtained by the average values of the pK_{a1} and pK_{a2}. The value of pH_{pzc} calculated from the model was 6.10, which was well matched with those from the potentiometric titration, indicating that it is feasible for the application of SCM to the variable-charge soils. The intrinsic equilibrium constants (lgK_{SOCd}) was estimated from the Cd adsorption experimental data and acid-base parameters (pK_{a1}, pK_{a2} and D_s) using Visual MINTEQ software. The results showed that the adsorption of Cd on the paddy soil could be successfully modeled by the SCM. Based on the previous study, the pH was significantly negatively correlated with grain Cd content in paddy soil when pH was below 5.5 ($P < 0.05$), indicating that pH-dependent adsorption equilibrium was the main factor influencing the Cd bioavailability. The Cd in soils was sequentially extracted with 1 mol L⁻¹ MgCl₂ (exchangeable fraction) and 1 mol L⁻¹ NaOAc/HOAc (bound to carbonate). Although the extracted Cd was positively correlated with Cd content in grain, the P value was much higher than 0.05, indicating the insignificant correlation. Compared with the extraction method, the dissolved Cd calculated from the SCM was significantly correlated with the grain Cd content ($P < 0.01$), suggesting that the model-derived Cd species was much better than the extracted Cd for reflecting the Cd bioavailability in paddy soil. Hence, this study provides a new approach to investigate the adsorption characteristics of Cd in paddy soil which could be used to accurately predict the Cd bioavailability in variable-charge soils.

paddy soil, Cd, adsorption, bioavailability, surface complexation model

doi: 10.1360/TB-2019-0097