

1-site/2-p K_a 表面络合模型预测土壤中Cd²⁺的吸附及生物有效性

郁何敏, 李焱, 石振清, 王玉军

引用本文:

郁何敏, 李焱, 石振清, 王玉军. 1-site/2-p K_a 表面络合模型预测土壤中Cd²⁺的吸附及生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1211-1220.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0290>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

施用玉米秸秆生物炭对镉生物有效性及其胁迫下生菜生长的影响

李明, 王磊, 范婷婷, 石佳奇, 高尚, 季韬, 万金忠, 龙涛, 袁旭音

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1236-1243 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1285>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子旻, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

镉砷在线蠕中的毒物-毒效动力学过程及定量模拟

李敏, 龚冰, 黄雪莹, 肖雪, 何尔凯, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1451-1459 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0209>

我国20种典型土壤中锌对白符跳虫的毒性阈值及其预测模型

王巍然, 林祥龙, 赵龙, 张家乐, 樊文华, 侯红

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 766-773 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1220>

土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型

李金瓶, 王学东, 马虹, 马义兵

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2771-2778 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0685>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郁何敏, 李焱, 石振清, 等. 1-site/2-pK_a表面络合模型预测土壤中Cd²⁺的吸附及生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1211–1220.

YU H M, LI Y, SHI Z Q, et al. Predicting the adsorption and bioavailability of Cd²⁺ in soils using the 1-site/2-pK_a surface complexation model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1211–1220.



开放科学 OSID

1-site/2-pK_a表面络合模型预测土壤中Cd²⁺的吸附及生物有效性

郁何敏^{1,2}, 李焱^{1,2}, 石振清³, 王玉军^{1,2*}

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006)

摘要:土壤中重金属的生物有效性与其在土壤中的吸附行为密切相关, 本研究选取我国9个不同类型的非石灰性土壤, 探究了Cd²⁺在土壤中的吸附过程。通过电位滴定获得土壤表面酸碱性质(pK_{a1}和pK_{a2}), 基于1-site/2-pK_a模型, 使用ECOSAT和FIT拟合得到土壤与Cd²⁺的络合常数(lg K_(soCd⁺)), 结果显示该模型能很好地描述Cd²⁺在土壤中的吸附过程。为了进一步探究土壤性质对Cd吸附固定的影响, 通过逐步回归分析了pK_{a1}、pK_{a2}、lg K_(soCd⁺)与土壤性质间的关系, 发现土壤pH和CEC是pK_{a1}的主控因子, 土壤pH同时也是pK_{a2}、lg K_(soCd⁺)的主控因子。为了验证模型的可靠性, 结合历史文献, 基于土壤pH和CEC预测了历史文献中土壤表面酸碱性质和lg K_(soCd⁺), 利用得到的参数预测了Cd的吸附过程, 发现预测值与实测值之间有很好的相关性, 该模型能解释86%的变异。此外, 利用回归模型得到的结合常数预测了历史文献中土壤溶液中的Cd含量, 发现模型预测的Cd含量与蚯蚓体内Cd含量同样具有很好的相关性, 能解释83%的变异。本研究基于Cd²⁺在不同性质土壤中的吸附行为, 使用广义复合法建立的表面络合模型可以描述Cd²⁺在非石灰性土壤中的吸附与分配过程。

关键词: Cd; 表面络合模型; 吸附行为; 表面络合常数; 生物有效性

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)06-1211-10 doi:10.11654/jaes.2022-0290

Predicting the adsorption and bioavailability of Cd²⁺ in soils using the 1-site/2-pK_a surface complexation model

YU Hemin^{1,2}, LI Yan^{1,2}, SHI Zhenqing³, WANG Yujun^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The bioavailability of heavy metals in soil is closely related to their adsorption behavior. In this study, nine different non-calcareous soils in China were selected to explore the adsorption process of Cd²⁺. The surface acid-base properties (pK_{a1} and pK_{a2}) of the soil were obtained by potentiometric titration. Based on the 1-site/2-pK_a model, the complexation constant (lg K_(soCd⁺)) of Cd²⁺ was obtained by ECOSAT and FIT. The results showed that this model could well describe the adsorption process of Cd²⁺ in soils. To further explore the influence of soil properties on Cd²⁺ adsorption, the relationship between pK_{a1}, pK_{a2}, lg K_(soCd⁺) and soil properties was analyzed using stepwise regression. Soil pH and CEC were the main controlling factors of pK_{a1}, and soil pH was also the main controlling factor of pK_{a2} and lg K_(soCd⁺).

收稿日期: 2022-03-25 录用日期: 2022-04-25

作者简介: 郁何敏(1996—), 女, 江苏无锡人, 硕士研究生, 从事土壤-污染物固液界面研究。E-mail: minheyu996@163.com

*通信作者: 王玉军 E-mail: yjwang@issas.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC1809100)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2021YFC1809100)

To verify model reliability, data from the historical literatures was selected to predict the soil surface acid-base properties and $\lg K_{(\text{soCd}^+)}$ based on soil pH and CEC, and the Cd adsorption process was predicted using the predicted parameters. The predicted values were found to have a good correlation with the measured values, and the model explained 86% of the variation. In addition, the established binding constants were used to predict the concentration of Cd in soil solutions from historical literatures and the concentration of Cd predicted by the model was found to be well correlated with the content of Cd in earthworms, explaining 83% of the variation. In this study, based on the adsorption behavior of Cd^{2+} in soils with different properties, the generalized complex method was used to establish a surface complexation model to describe the adsorption and distribution process of Cd^{2+} in non-calcareous soils, thereby providing theoretical support for regional soil heavy metal environmental risk prediction.

Keywords: Cd; surface complexation model; adsorption behavior; surface complexation constant; bioavailability

我国土壤Cd污染问题对食品安全和农业可持续发展造成威胁,因而受到广泛关注^[1-3]。2020年中国生态环境状况公报指出,影响农用地土壤环境质量的主要污染物是重金属,其中Cd为首要污染物。我国土壤类型众多,土壤组成和性质差异较大,不同的土壤中即使重金属总量相同,其生物有效性也不尽相同。因此,土壤中重金属生物有效性预测是重金属风险评价的关键,且其有效性通常受其化学形态影响^[4]。

重金属的化学形态与其在土壤中的吸附行为密切相关,吸附过程是控制重金属形态分布和迁移转化的重要地球化学过程之一。土壤中存在多种具有重金属吸附活性的颗粒,包括天然有机质、金属氧化物和黏土矿物等。研究者通过开发出的不同模型来对重金属离子(如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等)在金属氧化物、黏土矿物、有机质等各种吸附剂上的吸附过程进行描述,包括恒电容模型、扩散层模型、三电层模型^[5]、CD-MUSIC模型^[6]、NICA-Donnan模型^[7]等。

土壤是一个复杂的非均相体系,目前针对天然样品的多组分体系建模的方法主要有组分加和法和广义复合法。组分加和法是选取具有重金属吸附活性的多个吸附剂,使用纯化的吸附表面建立表面络合模型并进行加和^[8]。WENG等^[9]建立的多表面络合模型(MSMs)将土壤假设为一组独立的吸附剂,对有机质、铁氧化物、黏土矿物分别建立吸附和离子交换模型来预测金属形态,并予以线性加和。该模型可以用于预测欧洲温带地区土壤中 Cd^{2+} 的活性和植物有效性^[9-10]。但有一些研究表明,在广泛分布于我国南方地区的红壤等富含金属(氢)氧化物的土壤中,MSMs模型普遍会低估这些土壤中重金属的生物有效性^[11],这可能是因为忽略了不同吸附表面之间相互作用对金属离子吸附的影响^[12]。有机质在土壤矿物表面的吸附会进一步影响矿物表面的物理化学行为^[13]:一方面,有机质会与重金属离子竞争矿物表面的活性位

点;另一方面,吸附在矿物表面的有机质又会促进酸性条件下矿物对重金属的吸附^[14]。此外,土壤中其他的金属氧化物,如氧化锰对 Cd^{2+} 也具有很强的吸附作用^[15-16],但目前在MSMs中缺乏锰氧化物对 Cd^{2+} 建模的通用参数。广义复合法是用单一质子化模型来描述复杂的、多组分的吸附剂。DAVIS等^[17]利用广义复合法克服了在复杂矿物组合中模拟 Zn^{2+} 吸附行为的困难。YANG等^[18]利用广义复合法建立的表面络合模型能够描述非石灰性土壤表面的酸碱性质。

土壤有机质、矿物等表面含有对重金属吸附具有贡献的官能团,基于广义复合法的模型假设,可以对表面官能团进行均一化处理建模,从而预测土壤对 Cd^{2+} 的吸附行为。本研究以非石灰性土壤为研究对象:(1)研究土壤在不同pH条件下对 Cd^{2+} 的吸附能力;(2)将 Cd^{2+} 吸附特性和表面络合常数与影响 Cd^{2+} 吸附的土壤物理化学性质(如pH、阳离子交换量、有机质含量和游离铁、游离锰、游离铝、无定形铁、无定形锰、无定形铝含量)联系起来,建立回归模型;(3)利用由土壤化学性质计算得到的表面络合常数,评估基于广义复合法建立的模型预测 Cd^{2+} 在土壤上吸附的能力;(4)以蚯蚓为模式生物,预测 Cd^{2+} 的生物毒性,为土壤Cd污染生态风险评估提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 试剂及材料

实验所用的氯化镉、氯化钠、盐酸、氢氧化钠等均与分析纯(AR)试剂,水为去离子水。

实验土壤取自全国9个省份0~20 cm的耕层土壤,土样采集后风干,研磨过0.3 mm筛,主要理化性质见表1。土壤的比表面积因矿物学、有机组成和粒度分布的不同而有很大差异^[19],本研究用乙二醇乙醚法EGME^[19]测定土壤比表面积,该方法通过测得质子在土壤颗粒上吸附的表面活性位点来确定比表面积。

表1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

土壤 编号 No.	采样位置 Location	土壤 类型 Type	pH	阳离子交 换量CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	CaCO ₃ / (g·kg ⁻¹)	无定形铁 Amorphous Fe/ (g·kg ⁻¹)	无定形锰 Amorphous Mn/ (g·kg ⁻¹)	无定形铝 Amorphous Al/ (g·kg ⁻¹)	游离铁 Crystalline Fe/ (g·kg ⁻¹)	游离锰 Crystalline Mn/ (g·kg ⁻¹)	游离铝 Crystalline Al/ (g·kg ⁻¹)	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	比表面积 Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)
S1	广东江门	红壤	4.91	18.00	46.10	0.80	7.87	0.12	1.03	20.52	0.03	1.37	0.35	30.26
S2	江西鹰潭	红壤	4.91	12.07	10.11	0.79	3.45	0.14	2.12	23.04	0.16	3.77	0.22	37.49
S3	安徽	黄棕壤	5.29	14.41	21.88	0.73	1.98	0.44	1.30	23.93	0.43	2.86	0.23	30.06
S4	湖北咸宁	水稻土	5.61	9.81	29.48	4.69	3.95	0.02	0.87	11.28	0.03	1.23	0.25	17.15
S5	黑龙江海伦	黑土	5.78	33.41	54.71	0.44	4.35	0.59	1.92	7.42	0.52	1.67	0.26	20.17
S6	重庆	紫色土	6.40	24.25	17.00	0.76	2.95	0.27	0.57	9.09	0.17	0.40	0.32	17.19
S7	湖南祁阳	水稻土	6.60	13.90	27.61	0.51	5.46	0.54	1.29	23.34	0.49	2.61	0.45	29.78
S8	浙江嘉兴	水稻土	6.82	20.42	33.43	5.01	6.11	0.21	0.89	8.07	0.13	0.69	0.25	28.22
S9	云南大理	黄红壤	6.93	16.13	26.52	5.77	5.99	0.19	0.78	15.18	0.09	1.03	0.39	29.50

1.2 吸附实验

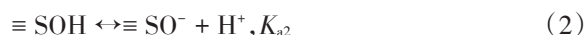
将0.2 g土壤置于50 mL离心管中,加入20 mL CdCl₂溶液(0.09 mmol·L⁻¹),离子强度设为0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹ NaCl,加入少量不同浓度的HCl和NaOH溶液,将土壤悬液pH调至3~10,在25℃下振荡24 h,反应完全后用pH计测定上清液pH,上清液通过0.45 μm滤膜后用原子吸收分光光度计(AAS,日立Z-200,日本)测定滤液中Cd²⁺的浓度,根据Cd²⁺的加入量与滤液中Cd²⁺的剩余量计算Cd²⁺的吸附率。

1.3 电位滴定

用连续电位滴定法研究土壤样品的表面酸碱性,使用电位滴定仪862 Compact Titrator在N₂氛围下进行,以避免空气中CO₂的干扰。将土壤样品置于0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹ NaCl溶液中制成悬液,用0.1 mol·L⁻¹ HCl滴定至pH 3.0,平衡2 h后用0.1 mol·L⁻¹ NaOH缓慢滴定至pH 10.0,滴定使用等量等当点滴定模式,滴定速度为每20 s 6 μm。HCl和NaOH使用前均进行标定,标定浓度分别为0.106 mol·L⁻¹和0.105 mol·L⁻¹。

1.4 1-site/2-pK_a模型

广义复合法基于环境介质表面的吸附过程而建立,可以用表面络合反应来描述,且是代表整体的平均性质的假设。金属氧化物和有机物广泛存在于土壤中,这些物质具有表面羟基,可以通过去质子化过程脱去H⁺而吸附金属离子^[20]。基于表面络合模型(SCM)理论,表面酸碱缓冲反应可以简化为质子化-去质子化反应,土壤表面存在3种活性位点:≡SOH、≡SOH₂⁺、≡SO⁻。



≡SOH表示土壤中的活性表面羟基位点,≡SOH₂⁺为质子化表面活性位点,≡SO⁻为去质子化表面活性位点^[18]。

表面位点密度(D_s , site·nm⁻²)是每平方纳米官能团表面位点的数量,被认为是模型中的高度敏感参数。可先通过滴定实验数据绘制Gran函数图,分析表面活性位点浓度(H_s , mol·kg⁻¹)^[21-22],再结合土壤的比表面积得到 D_s ^[23]:

$$H_s = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{\text{NaOH}}}{2a} \quad (3)$$

$$D_s = \frac{H_s N_A}{SSA \times 10^{20}} \quad (4)$$

式中: V_1 和 V_2 是Gran函数曲线切线与x轴的交点,两数之差代表质子化表面去质子化所需要的NaOH的体积,mL(图1); C_{NaOH} 是滴定过程使用的NaOH的浓度,mol·L⁻¹;a为土壤样品质量,g; N_A 是阿伏伽德罗常数,6.02×10²³;SSA是土壤比表面积,m²·g⁻¹。

在土壤中,表面净电荷(Q , cmol·kg⁻¹)由≡SOH₂⁺和≡SO⁻的差值决定,可根据在返滴定过程中质子的吸附量计算获得^[18]:

$$Q = [\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] = \frac{C_m - C_n - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{L} \quad (5)$$

式中: C_m 和 C_n 是加入的HCl和NaOH在溶液中的浓度;[H⁺]和[OH⁻]是滴定体系中H⁺和OH⁻的浓度,mol·L⁻¹;L为固液比,g·L⁻¹。

质子亲和常数(pK_{a1}和pK_{a2})是表征土壤表面酸碱性质的重要参数,可表示为:

$$K_{a1} = \frac{[\equiv \text{SOH}] [\text{H}^+]}{[\equiv \text{SOH}_2^+]} = \frac{[H_s - Q] [\text{H}^+]}{Q} \quad (6)$$

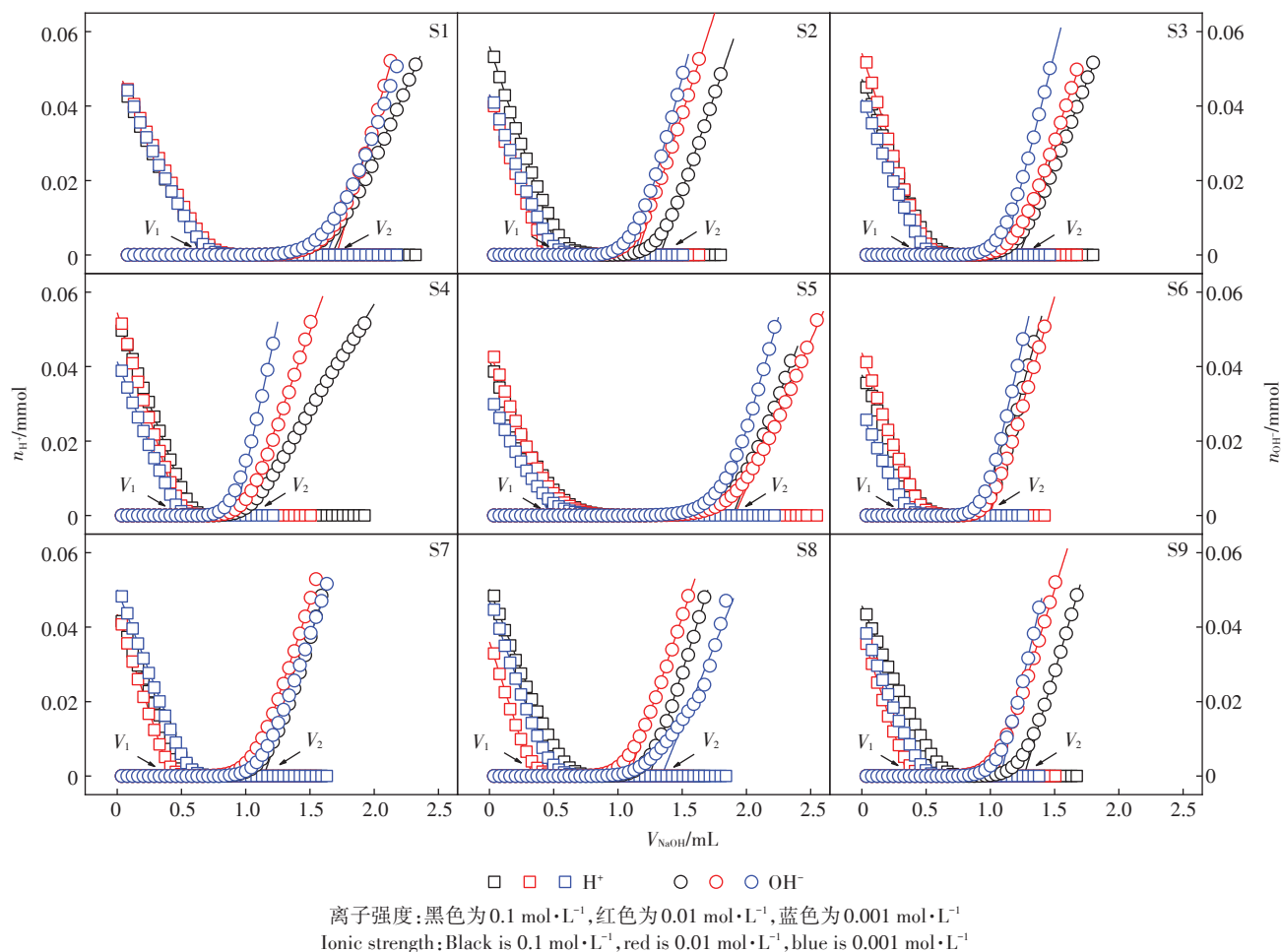


图1 Gran函数图

Figure 1 Gran plot

$$K_{a2} = \frac{[\equiv \text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv \text{SOH}]} = \frac{Q[\text{H}^+]}{[H_s - Q]} \quad (7)$$

如图2所示,通过电位滴定实验数据得到的 Q 与 pK_a 曲线进行线性外推, $Q=0$ 时得到质子亲和常数 pK_{a1} 和 pK_{a2} ^[24]。

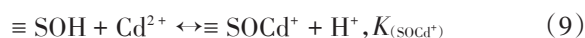
$Q=0$ 时的 pH 称为零电荷点(PZC),PZC是决定土壤酸化缓冲特性的重要指标之一^[25],计算公式为^[26]:

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} \quad (8)$$

模型中需要内层和外层电容参数(C_1 、 C_2),用来描述两个电层之间容纳电荷的能力,内层电容 C_1 是0-面和1-面之间的电容值,外层电容 C_2 是1-面和2-面之间的电容值^[27-28]。电容值可以根据电动实验线性外推获得,但实验方法假设存在缺陷,因此在模型计算中,通常被认定为可调参数^[29]。一般 C_2 值固定为 $0.2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$,基于HAYES等^[26]对 AgI /电解质界面电容的直接测量,并且根据积分电容的定义提出 C_1 的取值

范围为 $0.1 \sim 2.0 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$,当 C_1 值大于 $1.2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,表面电解质结合常数的最佳拟合值受 C_1 值变化的影响较小。因此,确定本研究的模型电容值 C_1 为 $1.2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$, C_2 为 $0.2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

Cd 在土壤表面的吸附可描述为:



$K_{(\text{SOCd}^+)}$ 为 Cd^{2+} 与土壤的络合常数。

本研究使用1-site/2- pK_a 模型对 Cd 在土壤表面的吸附过程进行模型拟合,由于吸附实验在 CO_2 存在的条件下进行,因此在模型计算中加入碳酸盐物种。所有的模型计算均用ECOSAT 4.9软件^[30]实现,使用FIT对实验结果进行参数拟合,拟合的结果基于Pearson相关系数(R^2)和均方根误差(rmse)进行评估。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤的表面酸碱性质及模型参数确定

在使用表面络合模型模拟吸附的过程中,得到能

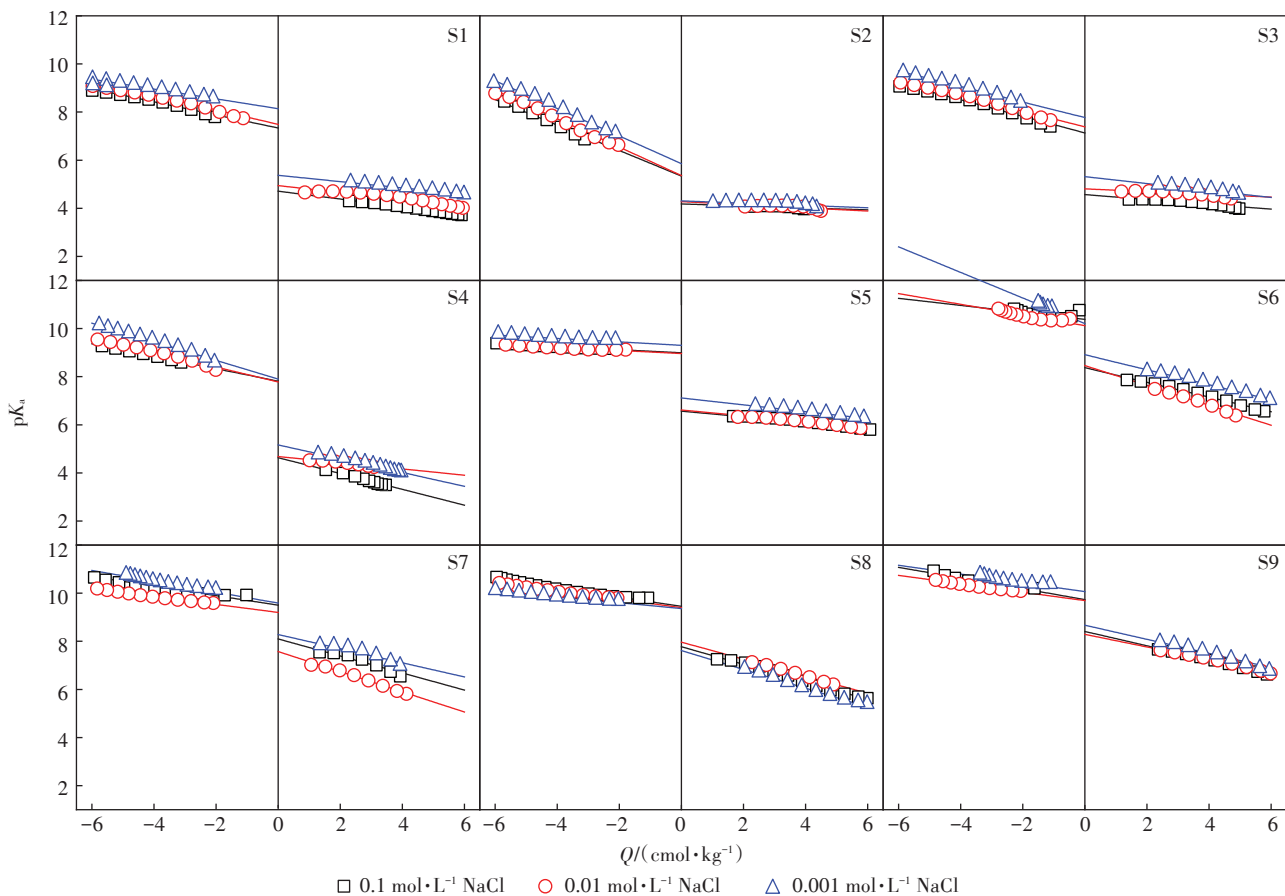


图2 表面净电荷与质子亲和常数曲线

Figure 2 Surface net charge and proton affinity constant curve

够充分反映表面酸碱性质的参数是预测的关键。本研究通过实验获得表面位点密度、质子亲和常数等模型参数,参数尽可能地保留了土壤的基本化学性质,而不会因过度的数字优化失去化学意义。

在实验条件下,不同离子强度下的表面电荷曲线会交于一点,该点为PZC,当pH<pH_{PZC}时,土壤表面发生质子化,当pH>pH_{PZC}时,表面为去质子化过程。如图3所示,土壤表面电荷随pH的升高而降低,3个离子强度下的曲线交于一点,得到PZC的实验值。同时,也可根据表面络合模型得到一个PZC值(模型计算值),该值与滴定实验获得的PZC较为接近(表2),说明该模型能描述非石灰性土壤的酸碱缓冲反应过程。

由滴定实验获得的不同土壤的表面位点密度在1.53~5.46 site·nm⁻²范围。已有研究中为了使表面络合建模标准化,通常会对矿物、天然材料等采用固定的表面位点密度(2.31 site·nm⁻²)^[23],该值在本研究测得的表面位点密度范围内,多数土壤的表面位点密度接近该值,证明实验获得的数据具有可靠性。不同土

表2 表面络合模型关键参数					
Table 2 Key parameters of surface complexation model					
土壤编号 No.	pK _{a1}	pK _{a2}	表面位点密度 Surface site density/ (site·nm ⁻²)	pH _{PZC} -实验 pH _{PZC} -measured	pH _{PZC} -模型 pH _{PZC} -calculated
S1	5.01	7.65	2.27	6.16	6.33
S2	4.26	5.52	1.53	5.19	4.89
S3	4.90	7.43	1.77	5.98	6.16
S4	4.83	7.83	2.17	5.76	6.33
S5	6.77	9.09	5.46	7.86	7.93
S6	8.59	10.24	2.54	9.17	9.41
S7	7.99	9.43	1.58	8.62	8.71
S8	7.79	9.41	2.15	8.45	8.59
S9	8.46	9.83	1.78	8.95	9.15

壤间的表面位点密度存在明显差异,S2最小,仅为1.53 site·nm⁻²,S5有最大的位点密度5.46 site·nm⁻²,这可能与铁氧化物、有机质含量的高低有关,有机质含量决定了金属的保留,而铁氧化物会决定金属随时间的再分配^[31]。

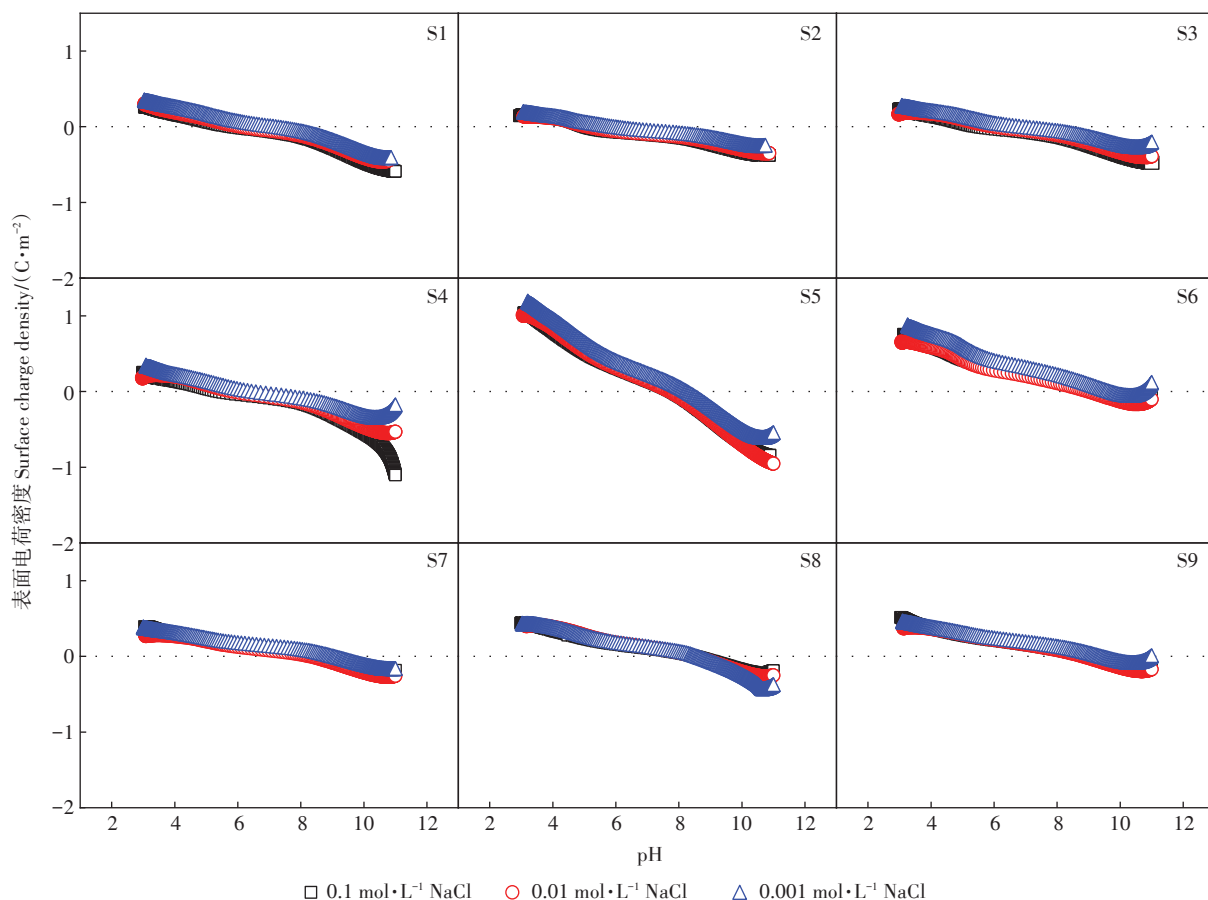


图3 电位滴定曲线

Figure 3 Potentiometric titration curve

对于代表单个化学反应的系统方程,表面络合模型定义了反应物和生成物处于平衡状态的质量作用常数(K), K 满足反应吉布斯自由能(ΔG)为零的条件^[32]。从表2的结果可知,相较于S5~S9,S1~S4土壤样品表面质子解离的pH条件更低。S3和S4、S7和S8的质子亲和常数较为相似,这与它们相似的矿物学组分具有一致性。

2.2 不同pH下土壤对Cd²⁺的吸附行为

土壤中Cd²⁺的吸附行为对pH条件有较强的依赖性,从实验结果(图4)可以看出,在低pH条件下,土壤对Cd²⁺的吸附能力较弱,随着pH的升高,吸附作用逐渐增强。这是因为pH较低时,土壤表面的可变电荷以正电荷为主,H⁺占据了大量吸附位点,静电斥力使Cd²⁺难以在土壤表面吸附。随着pH升高,土壤表面负电荷逐渐增多,对Cd²⁺的静电吸附增强,从而使Cd²⁺在土壤表面的吸附率增加。

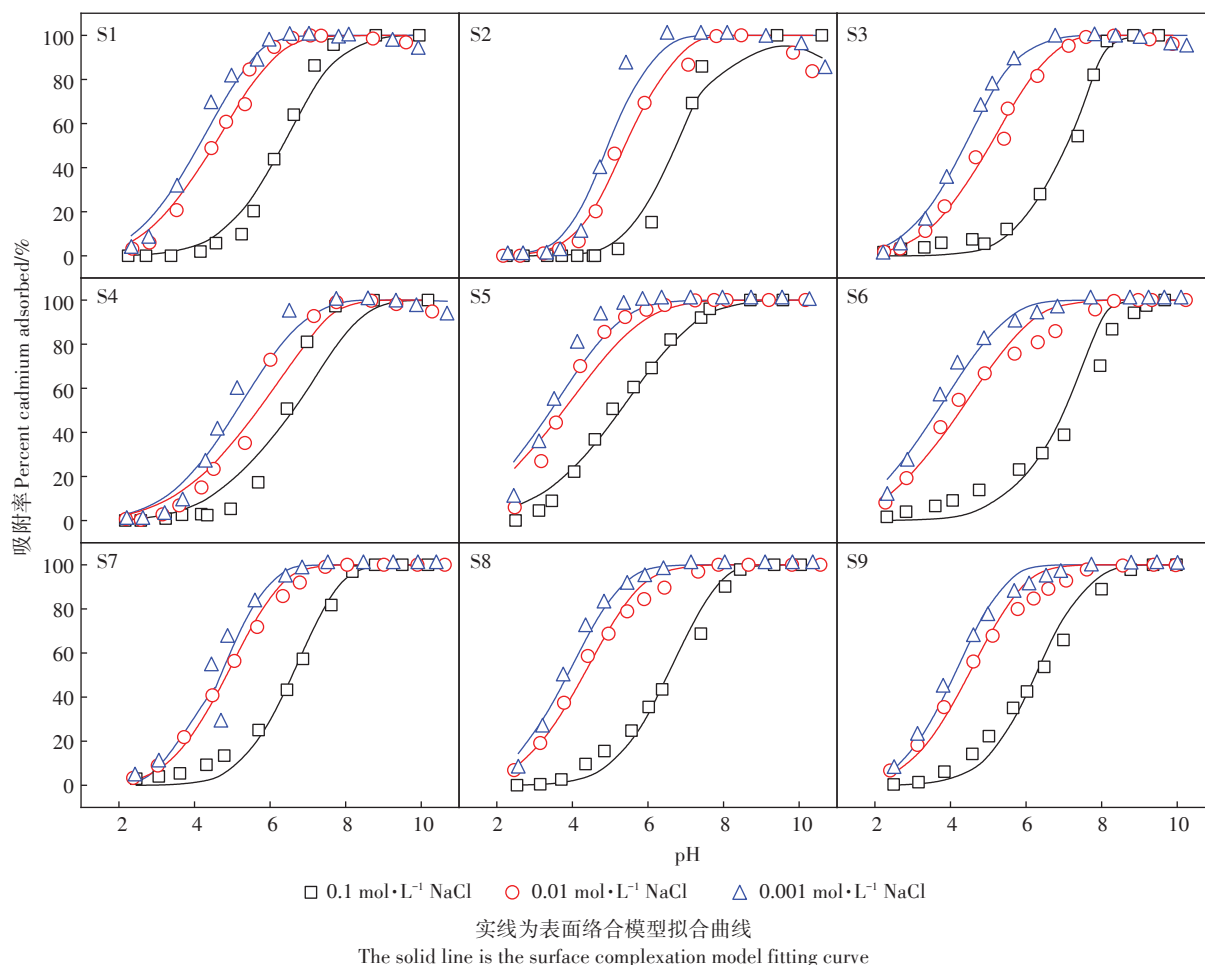
虽然不同土壤对Cd²⁺的吸附随pH的变化趋势相似,但表现出明显不同的吸附能力。在pH 6.0时,土壤样品S5对Cd²⁺的吸附率可达70%,而其他土壤为

15%~43%,产生这种差异的原因可能与土壤组分有关,土壤样品S5有机质含量较高,有机质对重金属离子具有较强的吸附能力。pH>8.0时,土壤样品S1、S2、S3、S4对Cd²⁺的吸附有下降的趋势,可能是因为这4种土壤的铁氧化物含量较高,有机配体的络合作用和铁氧化物表面的吸附之间存在的竞争反应导致的,有研究表明在有机配体存在的情况下,当pH>8时,Cd²⁺在针铁矿表面的吸附量明显降低^[33]。

在不同离子强度下,土壤对Cd²⁺的吸附能力随着离子强度的增大而下降,0.01 mol·L⁻¹和0.001 mol·L⁻¹离子强度下的差异较小,但与0.1 mol·L⁻¹差异显著。离子强度可以通过影响静电相互作用来影响粒子聚集,离子强度的增加已被证明可以减少静电斥力,从而增加粒子的团聚,减少与Cd²⁺的接触面积,降低吸附能力^[34]。此外,离子强度也会影响表面电荷密度,离子强度越高,粒子表面能携带的电荷越多,进而影响对离子的吸附^[35]。

2.3 表面络合模型拟合土壤对Cd²⁺的吸附

采用1-site/2-pK_a模型拟合土壤在不同pH下对

图4 不同pH下土壤对 Cd^{2+} 的吸附行为Figure 4 Adsorption of Cd^{2+} to soil at different pH values

Cd^{2+} 的吸附行为,质子亲和常数是土壤自身的属性,不受环境条件(pH、离子强度等)影响,因此对不同离子强度下的质子亲和常数取平均数,因模型所需的表面位点密度、比表面积、电容值、质子亲和常数等参数均已确定,因此该模型仅需对土壤与 Cd^{2+} 的络合常数 $\lg K_{(SO_4Cd^{2+})}$ 进行拟合。由表3可见,相关系数均大于0.94,均方根误差为 $2.7 \times 10^{-6} \sim 9.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从图4中也可以看出,拟合值与实验值具有较高的一致性,因此,该基于广义复合法建立的表面络合模型能较好地预测非石灰性土壤在不同pH条件下对 Cd^{2+} 的吸附行为。

从图4可见,不同土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力有所差异, Cd^{2+} 在土壤中的吸附是一个复杂的过程,受多种因素影响,其中最重要的是pH、有机质和CEC等土壤性质^[36]。因此,采用多元线性逐步回归的建模方法将 Cd^{2+} 的表面络合常数与土壤pH、CEC、有机质含量、铁氧化物含量、铝氧化物含量、锰氧化物含量等土壤理

化性质关联起来,这将对了解土壤中 Cd^{2+} 的吸附固定行为有重要意义。从线性回归方程可以看出, pK_a 、 $\lg K_{(SO_4Cd^{2+})}$ 与土壤pH显著相关,这可能是因为金属氧化物和有机物对 Cd^{2+} 的吸附很大程度受土壤pH的影响。此外, D_s 与CEC相关,许多研究表明CEC是决定酸性土壤pH缓冲能力的关键因子^[37-38],GU等^[39]在研究 Cd^{2+} 在蒙脱石表面的吸附时假设表面的总位点密度等于pH为8时测得的CEC值。

$$pK_{a1} = 1.896\text{pH} + 3.037\lg \text{CEC} - 8.348 (R^2 = 0.9350, P < 0.01) \quad (10)$$

$$pK_{a2} = 1.637\text{pH} - 1.190 (R^2 = 0.7517, P < 0.01) \quad (11)$$

$$\lg D_s = 0.820\lg \text{CEC} - 0.669 (R^2 = 0.6304, P < 0.05) \quad (12)$$

$$\lg K_{(SO_4Cd^{2+})0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.807\text{pH} - 12.613 (R^2 = 0.8911, P < 0.01) \quad (13)$$

$$\lg K_{(SO_4Cd^{2+})0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.950\text{pH} - 11.699 (R^2 = 0.8446, P < 0.01) \quad (14)$$

表3 模型拟合参数及结果
Table 3 Model fitting parameters and results

土壤编号 No.	$\lg K_{(\text{SO}_4\text{Cd}^+)}$			R^2			均方根误差 rmse		
	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
S1	-3.14	-1.28	0.44	0.985 3	0.989 0	0.981 6	4.19E-06	3.48E-06	4.25E-06
S2	-4.35	-2.77	-1.55	0.987 2	0.975 7	0.975 7	3.90E-06	6.02E-06	6.13E-06
S3	-3.72	-1.45	0.34	0.992 7	0.990 4	0.993 4	2.96E-06	3.46E-06	2.69E-06
S4	-2.15	-1.48	-0.06	0.946 7	0.979 4	0.983 6	9.25E-06	5.64E-06	4.73E-06
S5	-1.78	-0.34	1.56	0.989 7	0.941 3	0.943 8	3.12E-06	6.69E-06	6.32E-06
S6	-0.57	2.05	3.74	0.947 0	0.962 3	0.980 7	7.50E-06	5.29E-06	3.71E-06
S7	-0.61	0.79	2.37	0.986 7	0.990 0	0.949 0	3.97E-06	3.20E-06	7.34E-06
S8	-0.87	1.35	2.22	0.982 3	0.983 8	0.989 2	4.48E-06	3.57E-06	2.91E-06
S9	-0.14	1.62	3.23	0.974 9	0.967 6	0.977 1	4.99E-06	5.04E-06	4.26E-06

$$\lg K_{(\text{SO}_4\text{Cd}^+)} = 1.860\text{pH} - 9.638 \quad (R^2 = 0.7482, P < 0.01) \quad (15)$$

2.4 模型验证

模型验证所用实验数据来自历史文献^[40-43]。选用美国和中国共19种非石灰性土壤用于模型验证,土壤pH小于7.0,理化性质有所差异,通过土壤性质与参数建立的回归模型获得模型参数,运用建立的模型进行预测,对比预测值与实验值,并进行简单线性回归。如图5所示,预测值与实验值之间的 R^2 高达0.856, $P < 0.001$,说明该模型可以解释土壤在不同pH条件下对 Cd^{2+} 吸附85.6%的变异,因此该模型对 Cd^{2+} 在不同地区非石灰性土壤上吸附能力的预测具有普适性。

蚯蚓是一种评估环境污染的重要陆地模式生物,其组织中的污染物浓度可以作为土壤受污染程度的重要生物指标^[44]。为了验证该模型对土壤重金属生态毒性的预测能力,选取中国14个地区的非石灰性Cd污染土壤对蚯蚓的毒性实验数据^[3]。根据这些土壤的pH、CEC等性质,通过回归模型获得 pK_a 、 D_s 、 $\lg K_{(\text{SO}_4\text{Cd}^+)}$ 等模型所需参数,基于建立的模型计算得到土壤中溶解态 Cd^{2+} 的含量,该值与蚯蚓体内的Cd具有显著相关性, R^2 为0.834, $P < 0.001$ (图6)。因此,该模型可以作为评价Cd生物有效性的有效指标。

3 结论

(1)本研究基于广义复合法建立的表面络合模型能用来描述非石灰性土壤对 Cd^{2+} 的吸附行为,逐步回归模型表明:土壤表面的质子亲和常数与土壤pH显著相关,表面位点密度与阳离子交换量显著相关,由实验拟合得到的Cd与土壤的络合常数与土壤pH显

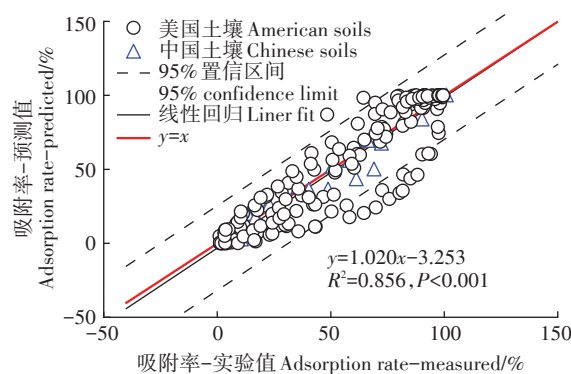


图5 不同土壤对 Cd^{2+} 吸附率的实验值与预测值的相关性
Figure 5 Correlation analysis between experimental and predicted values of Cd^{2+} adsorption in different soils

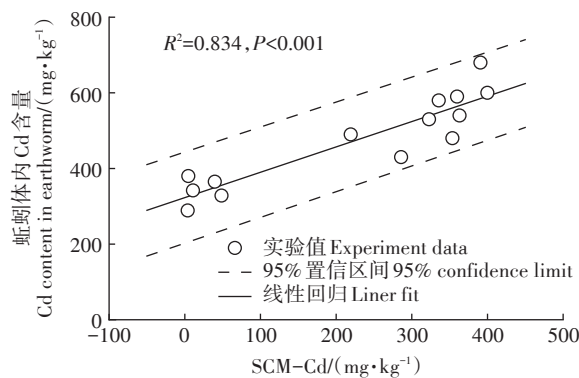


图6 蚯蚓体内Cd含量与SCM模型预测溶解态Cd的相关性分析
Figure 6 Liner correlation analysis between Cd content in earthworm and dissolved Cd concentration predicted by SCM

著相关。

(2)本研究建立的表面络合模型对预测非石灰性土壤中 Cd^{2+} 的吸附行为具有良好的普适性,基于模型计算得到的溶解态 Cd^{2+} 的含量可以作为评价非石灰性土壤中Cd生物有效性的有效指标。

参考文献:

- [1] GU Y, WANG P, ZHANG S, et al. Chemical speciation and distribution of cadmium in rice grain and implications for bioavailability to humans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12072–12080.
- [2] ZHAO F J, WANG P. Arsenic and cadmium accumulation in rice and mitigation strategies[J]. *Plant and Soil*, 2020, 446(1/2): 1–21.
- [3] LIU H L, LI M, ZHOU J, et al. Effects of soil properties and aging process on the acute toxicity of cadmium to earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(4): 3708–3717.
- [4] ZHU B J, LIAO Q L, ZHAO X P, et al. A multi-surface model to predict Cd phytoavailability to wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 1374–1380.
- [5] GOLDBERG S. Modeling selenite adsorption envelopes on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(1): 64–71.
- [6] HIEMSTRA T, VAN RIEMSDIJK W H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr) oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 210(1): 182–193.
- [7] MILNE C J, KINNIBURGH D G, VAN RIEMSDIJK W H, et al. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 958–971.
- [8] ALESSI D S, FEIN J B. Cadmium adsorption to mixtures of soil components: Testing the component additivity approach[J]. *Chemical Geology*, 2010, 270(1/2/3/4): 186–195.
- [9] WENG L P, TEMMINGHOFF E J M, VAN RIEMSDIJK W H. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(22): 4436–4443.
- [10] GU X, SUN J, EVANS L J. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd(II) and Pb(II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 47: 99–108.
- [11] 邓迎璇, 李永涛, 李晓晶, 等. 土壤样品中重金属化学形态模型的发展与应用[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1350–1361.
- [12] DENG Y X, LI Y T, LI X J, et al. Development and application of chemical speciation models for heavy metals in environmental soil samples[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1350–1361.
- [13] BONTEN L T C, GROENENBERG J E, WENG L, et al. Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1/2): 303–310.
- [14] LV J T, MIAO Y X, HUANG Z Q, et al. Facet-mediated adsorption and molecular fractionation of humic substances on hematite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 11660–11669.
- [15] WANG P, LU Y, HU S W, et al. Kinetics of Ni reaction with organic matter-ferrihydrite composites: Experiments and modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122306.
- [16] ROTTER P, KUTA J, VACHA R, et al. The role of Mn and Fe oxides in risk elements retention in soils under different forest types[J]. *Plant Soil and Environment*, 2017, 63(5): 213–219.
- [17] VIALA Y, LAURETTE J, DENAIX L, et al. Predictive statistical modelling of cadmium content in durum wheat grain based on soil parameters[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(25): 20641–20654.
- [18] DAVIS J A, COSTON J A, KENT D B, et al. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19): 2820–2828.
- [19] YANG Y, WANG Y, PENG Y M, et al. Acid-base buffering characteristics of non-calcareous soils: Correlation with physicochemical properties and surface complexation constants[J]. *Geoderma*, 2020, 360: 114005.
- [20] CERATO A B, LUTENEGGER A J. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene (EGME) method[J]. *Geotechnical Testing Journal*, 2002, 25(3): 315–321.
- [21] BRADL H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1): 1–18.
- [22] JOLSTERA R, GUNNERIUSSEN L, FORSLING W. Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342(2): 493–498.
- [23] GRAN G. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1950, 4(4): 559–577.
- [24] GOLDBERG S. Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10): 2172–2180.
- [25] WANG Y, CHENG P F, LI F B, et al. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159: 107–115.
- [26] WEN X C, WANG Y, CHENG P F, et al. Surface charge properties of variable charge soils influenced by environmental factors[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 189: 105522.
- [27] HAYES K F, REDDEN G, ELA W, et al. Surface complexation models—an evaluation of model parameter-estimation using FITEQL and oxide mineral titration data[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142(2): 448–469.
- [28] GOLDBERG S. Sensitivity of surface complexation modeling to the surface site density parameter[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 145(1): 1–9.
- [29] HAYES K F, LECKIE J O. Modeling ionic-strength effects on cation adsorption at hydrous oxide-solution interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 115(2): 564–572.
- [30] CHOI J Y. Geochemical modeling of cadmium sorption to soil as a function of soil properties[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(11): 1824–1834.
- [31] KEIZER M G, VAN RIEMSDIJK W H. ECOSAT: A computer pro-

- gram for the calculation of speciation and transport in soil-water systems, version 4.9 user's manual[M]. The Netherlands: Wageningen University, 2009.
- [31] LI Z W, HUANG B, HUANG J Q, et al. Influence of removal of organic matter and iron and manganese oxides on cadmium adsorption by red paddy soil aggregates[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(110): 90588–90595.
- [32] ALAM M S, SWAREN L, VON GUNTEN K, et al. Application of surface complexation modeling to trace metals uptake by biochar-amended agricultural soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 88: 103–112.
- [33] BUERGE-WEIRICH D, HARI R, XUE H B, et al. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3): 328–336.
- [34] MERCER K L, TOBIASON J E. Removal of arsenic from high ionic strength solutions: Effects of ionic strength, pH, and preformed versus *in situ* formed HFO[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3797–3802.
- [35] LI Y, LIU C, WENG L P, et al. Prediction of the uptake of Cd by rice (*Oryza sativa*) in paddy soils by a multi-surface model[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138289.
- [36] QU X Z, XU W W, REN J H, et al. A field study to predict Cd bioaccumulation in a soil-wheat system: Application of a geochemical model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123135.
- [37] XU R K, ZHAO A Z, YUAN J H, et al. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(4): 494–502.
- [38] ZHU Q C, LIU X J, HAO T X, et al. Modeling soil acidification in typical Chinese cropping systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613: 1339–1348.
- [39] GU X, EVANS L J, BARABASH S J. Modeling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto montmorillonite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(20): 5718–5728.
- [40] SHI Z, ALLEN H E, DI TORO D M, et al. Predicting cadmium adsorption on soils using WHAM VI[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4): 605–612.
- [41] LEE S Z, ALLEN H E, HUANG C P, et al. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(12): 3418–3424.
- [42] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同pH下两种可变电荷土壤中Cu(II)、Pb(II)和Cd(II)吸附与解吸的比较研究[J]. *土壤*, 2007, 39(6): 992–995. LIANG J, XU R K, JIANG X, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in two variable charge soils different in pH[J]. *Soils*, 2007, 39(6): 992–995.
- [43] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH值影响Cd在红壤中吸附行为的实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(1): 84–88. LI C F, LIU Y G, ZENG G M, et al. A effect of pH on cadmium adsorption behavior in red soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(1): 84–88.
- [44] OTOMO P V, OWOJORI O J, REINECKE S A, et al. Using estimates of metal bioavailability in the soil and genetic variation of allozymes to investigate heavy metal tolerance in the earthworm *Eisenia fetida* (Oligochaeta)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(7): 2070–2074.

(责任编辑:李丹)