

# pH 对不同富集能力植物根际土壤溶液中镉形态的影响<sup>\*</sup>

廉梅花<sup>1,2</sup> 孙丽娜<sup>2\*\*</sup> 胡筱敏<sup>1</sup> 曾祥峰<sup>3</sup> 关 雪<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004; <sup>2</sup>沈阳大学区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳 110044; <sup>3</sup>中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016)

**摘 要** 为了解不同 pH 对土壤溶液中 Cd 形态分布的影响, 采用 Visual MINTEQ 3.0 模型和阳极溶出伏安法 (ASV) 研究土壤 pH 分别为 4.0、5.5、7.0 和 8.5 时镉超富集植物东南景天和非富集植物垂盆草根际土壤溶液中 Cd 的形态分布。模型计算结果表明: 随着 pH 的升高, 2 种植物土壤溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的比例均逐渐减小, 其中东南景天根际土壤溶液中 Cd<sup>2+</sup> 占总溶解性 Cd 的比例为 46.1%~3.2%, 垂盆草为 60.9%~9.9%; 当土壤 pH≥5.5 时, 土壤溶液中 Cd 形态主要以有机络合态 (Cd-DOM) 为主; 2 种植物相比, 4 个 pH 水平下垂盆草土壤溶液中 Cd<sup>2+</sup> 比例均高于东南景天, 但东南景天中有机络合态 Cd 所占比例较大。基于 ASV 法的测定结果表明: 东南景天土壤溶液中电活性 Cd 占总溶解性 Cd 的比例从最小 (pH 8.5 时) 的 5.5% 到最大 (pH 4.0 时) 的 79.6%, 而垂盆草的变化范围为 11.8%~86.7%; 电活性 Cd 的测定结果与 Visual MINTEQ 3.0 模型计算结果显著相关 ( $R^2=0.80$ ), 从而互相验证了实验测量和模拟计算的可靠性。

**关键词** pH; Cd; 形态; 阳极溶出伏安法; Visual MINTEQ 3.0 模型

**中图分类号** X53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2015)1-0130-08

**Effect of pH on cadmium speciation in rhizosphere soil solutions of different cadmium accumulating plants.** LIAN Mei-hua<sup>1,2</sup>, SUN Li-na<sup>2\*\*</sup>, HU Xiao-min<sup>1</sup>, ZENG Xiang-feng<sup>3</sup>, GUAN Xue<sup>2</sup> (<sup>1</sup> College of Resources and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang 110004, China; <sup>2</sup> Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation, Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China; <sup>3</sup> Key Laboratory of Pollution Ecology and Environment Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(1): 130–137.

**Abstract:** In order to understand the effects of pH on Cd speciation in soil solution, anodic stripping voltammetry (ASV) and Visual MINTEQ 3.0 model were developed to characterize the speciation of Cd in rhizosphere soil solutions of Cd-hyperaccumulating ecotype (HE, *Sedum alfredii* Hance) and non-hyperaccumulating ecotype (NHE, *Sedum sarmentosum* Bunge) under different soil pH conditions (4.0, 5.5, 7.0 and 8.5). The model simulation results demonstrated that the proportions of Cd<sup>2+</sup> in soil solutions of both two plants decreased with the increase of pH. Cd<sup>2+</sup> fraction in rhizosphere solution varied between 46.1%–3.2% for HE, and 60.9%–9.9% for NHE. Cd-DOM complexes were the dominant Cd speciation when pH≥5.5. Cd<sup>2+</sup> fractions in rhizosphere solution were always greater for NHE than for HE, but Cd-DOM complexes were the reverse. In addition, results measured by ASV showed that labile Cd complexes varied from 5.5% (pH 8.5) to 79.6% (pH 4.0) for HE, and between 11.8%–86.7% for NHE. Moreover, the fractions of labile Cd measured by ASV were significantly correlated with those calculated by the model ( $R^2 = 0.80$ ); the results verified the suitability of both the experimental and model methods.

**Key words:** pH; cadmium; speciation; anodic stripping voltammetry; Visual MINTEQ 3.0 model.

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB441106)、国家自然科学基金重点项目 (21037002)、辽河保护区水生态建设综合示范项目 (2012ZX07202004) 和沈阳市科技计划项目 (F14-133-9-00) 资助。

<sup>\*\*</sup> 通讯作者 E-mail: sln629@163.com

收稿日期: 2014-05-16 接受日期: 2014-10-16

2014 年出台的“全国土壤污染状况调查公报”显示:全国土壤环境质量堪忧,土壤和耕地总的超标率高达 16.1%和 19.4%;无机污染物超标点位占全部超标点位的 82.8%,并以重金属污染为主;重金属镉(Cd)污染严重,全国 Cd 污染点位超标率为 7%,且土地 Cd 含量增幅最多超过 50%(环保部等,2014)。Cd 进入土壤后,经过一系列化学反应达到平衡时绝大部分被土壤固相所吸持,只有极少量进入土壤溶液中。土壤溶液中 Cd 的数量虽少,但它可被植物直接摄取或进入地下水(熊礼明,1993),对 Cd 在环境中的迁移、转化、潜在毒性和生物活性有重要影响(Cances *et al.*,2003)。

土壤溶液中存在的无机离子及可溶性有机质均可与 Cd 形成可溶性络合物,其中无机络合态 Cd 可以通过溶液化学热力学稳定常数计算得到,而有机络合态则由于溶解性有机质结构的异质性很难被预测。计算机技术的应用和部分模型参数数据库的建立,使得依托溶液化学平衡计算的模型如 WHAM 6、MINEQL+4.5、Visual MINTEQ 及 GEOCHEM 模拟和计算复杂溶液体系中的重金属离子和分子形态成为可能(Nolan *et al.*,2003)。其中 NICA-Donnan 模型被认为是表征重金属-有机物体系最先进的结合模型,该模型可阐明质子和多种金属结合点位非均质性、各种化学计量学、阳离子交换和静电效应等的影响(Weng *et al.*,2001)。研究者将实验结果与模型计算结合,模拟分析真实自然系统中(主要为水体、土壤和底泥)重金属-有机物和重金属-无机物之间的结合形态和结合机制,并得到了较好的模拟效果(Eighmy *et al.*,1995;Milne *et al.*,2003;Astrup *et al.*,2006)。Cloutier-Hurteau(2007)将离子选择性电极法与 MINEQL+4.5、WHAM 6 两种模型结合研究工厂周边根际与非根际土壤溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的活性,结果表明,MINEQL+4.5 计算结果与实验结果吻合较好。Weng(2001)和 Dijkstra 等(2004)采用 Multisurface 模型模拟方法,对土壤和垃圾焚烧炉渣的重金属迁移进行模拟计算,其结果与实测值基本吻合。Li 等(2013)用 Visual MINTEQ 模型结合树脂平衡实验研究了超富集与非富集景天科植物根际 DOM 与 Cd 络合进而提高土壤中 Cd 活性的机制,证明了模型的实用性和准确性。

重金属在土壤中的形态分布与土壤 pH 密切相关。pH 通过改变土壤中重金属的吸附点位、吸附表面的稳定性、配位性能等影响土壤中重金属的形态

分布(关天霞等,2011)。杨忠芳等(2005)研究了土壤 pH 值(4~8)的变化对重金属 Cd 存在形态的影响,研究得出 Cd 的不同存在形态随 pH 的变化而变化,其中有机结合态 Cd 和铁锰氧化态 Cd 含量均随土壤 pH 增大而增加。Chuan 等(1996)对污染土壤中 Pb、Cd 和 Zn 的形态研究表明,在碱性条件(pH=8)时,有效态重金属含量很低,在 pH 为 5 时有效态重金属含量增加,而在 pH 为 3 时,有效态重金属含量显著增加。Wang 等(2006)指出,降低土壤 pH 值可以大大提高遏蓝菜吸收和提取 Cd 的效率,在高浓度和低浓度 Cd 污染土壤中的提取效率分别达 36%和 40%。此外,土壤 pH 的改变对土壤溶液中重金属的溶解度及其存在形态也具有重要影响(Jing *et al.*,2004;Zhang *et al.*,2008)。本文着眼于根际土壤微环境,结合 Visual MINTEQ 模型与阳极溶出伏安法(ASV)研究不同土壤 pH 下不同 Cd 富集植物根际与非根际土壤溶液中 Cd 的存在形态及分布,同时将实验结果与模型计算进行比较,对模型的实用性进行验证。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自沈阳市东陵区沈阳农业大学试验田,为黄土状母质发育的棕壤,是沈阳地区代表性土壤。此地块未使用任何农业化学品,属清洁土,采样深度 0~20 cm(表层土壤),其基本理化性质见表 1。其中 pH 采用电位法,有机质采用重铬酸钾容量法,阳离子代换量采用乙酸铵法,土壤 Cd 全量采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>全分解的消解方法,火焰原子吸收光谱仪(美国瓦里安 Spectr AA 220)测定。供试植物 2 种,矿山生态型东南景天(*Sedum alfredii* Hance)由中国科学院南京土壤研究所提供,非矿山生态型垂盆草(*Sedum sarmentosum* Bunge)与东南景天同属景天科,购于辽宁鞍山市台安花卉基地。

1.2 试验方法

1.2.1 不同 pH 土壤的制备 实验设计 4 个 pH 水平,分别为 4.0、5.5、7.0 和 8.5。试验用土 pH 值为

表 1 供试土壤的基本理化性质及 Cd 含量  
Table 1 Basic physical and chemical properties of soil and content of Cd in test soil

pH	有机质 ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	CEC ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	土壤 Cd 含量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	机械组成(%)		
				砂粒	粉粒	粘粒
6.82	25.70	17.08	0.11	26.42	39.81	33.77

6.82, 近似视为 pH 7.0 土, 其他 3 个 pH 水平使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaO}$  进行调节。在制备不同 pH 水平的土壤之前进行预实验, 根据土壤的酸碱滴定曲线确定 pH 缓冲容量, 分别利用酸和碱缓冲容量计算达到目标 pH 值所施用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaO}$  的量 (Muhammad *et al.*, 2012; Barrow *et al.*, 1990), 具体用量见表 2。

**1.2.2 盆栽实验** 实验用土风干过 2 mm 筛并添加分析纯  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶液, 将土壤充分拌匀, 使最终土壤全 Cd 含量为  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 混匀后的土壤在温室中风干并平衡稳定 3 个月。按 N:  $0.30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  土,  $\text{P}_2\text{O}_5$ :  $0.20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  土,  $\text{K}_2\text{O}$ :  $0.30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  土施入底肥, 施入肥料分别为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 然后按 1.2.1 方法调节土壤 pH。盆栽试验用上、下口内径为 13 和 10 cm, 高为 15 cm 的花盆, 每盆装土 1 kg 并移栽 3 株植物。土壤共设计 4 个 pH 水平 (如前所述), 每个处理 4 次重复。植物移栽后保持土壤含水量为田间最大持水量的 60%~70%, 阳光温室温度保持 18~25  $^{\circ}\text{C}$ , 植物生长 70 d 后收获并收集根际和非根际土。

**1.2.3 土壤溶液的提取与分析** 土壤溶液的提取: 将土壤样品 10 g 放入离心管, 加 20 mL  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  溶液, 振荡过夜,  $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10 min, 过滤, 上清液即土壤溶液 (Sauvé *et al.*, 2000)。提取的土壤溶液立即用哈希 40D 便携式多参数仪测定 pH; 溶液过  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  微孔滤膜, 方波阳极溶出伏安法测定溶液中电活性部分的 Cd 含量; TOC 分析仪 (Analytik Jena multi N/C 3100) 测定溶解性有机碳浓度; 离子色谱仪 (戴安 ICS5000) 测定  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ ; 石墨炉 (Contr AA 700) 原子吸收法测定土壤溶液中总 Cd 量。

**1.2.4 方波阳极溶出伏安法** 本实验采用方波阳极溶出伏安法 (square wave anodic stripping voltammetry, SWASV) 测定土壤溶液中有电化学活性的 Cd

表 2 不同 pH 土壤所需  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaO}$  的添加量  
Table 2 Amounts of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{CaO}$  added to prepare final soil pH

pH	实测 pH	$18.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土)	$\text{CaO}$ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土)
7.0	$6.84 \pm 0.21$	0	—
4.0	$4.12 \pm 0.17$	4.2	—
5.5	$5.61 \pm 0.13$	1.8	—
8.5	$8.47 \pm 0.23$	—	3.8

—无数值。

含量。实验采用三电极系统, 即银基汞膜电极 (天津艾达恒晟科技发展有限公司) 为工作电极, 铂电极 (Pt105 型, 天津艾达恒晟科技发展有限公司) 为辅助电极, 饱和甘汞电极 (R0232 型, 天津艾达恒晟科技发展有限公司) 为参比电极。将银电极用体积比为 1:1 的浓硝酸清洗, 得到银白色的电极表面后, 立刻用蒸馏水清洗并用滤纸吸干, 蘸取洁净汞粒, 电化学实验在 WPG100 恒电位仪/恒电流仪 (Ver. 1.2) 上完成。用磁力搅拌器自动搅拌溶液, 并在工作电极上施加  $-1.4 \text{ V}$  的电压预富集, 持续 120 s, 富集完成后, 停止搅拌并静置 10 s, 采用方波阳极溶出伏安法从  $-1.4 \text{ V}$  向正方向扫描到  $0 \text{ V}$ , 记下伏安扫描曲线。测试条件具体如下: 电沉积电位  $-1.4 \text{ V}$ , 富集时间 120 s, 平衡时间 10 s, 方波振幅 20 mV, 阶跃电位 6 mV, 方波频率 20 Hz。实验标准曲线 (图 1) 在醋酸盐缓冲溶液体系 ( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc-NaAc}$ ,  $\text{pH}=4.6$ ) 内进行, 标准曲线的  $x$  轴代表具有电活性的 Cd 的浓度。由于醋酸-金属络合物具有高度的电活性, 因此认为此部分 Cd 含量近似等于溶液中总 Cd 含量 (Cornu *et al.*, 2009)。

**1.2.5 Visual MINTEQ 模型** 实验采用 Visual MINTEQ 3.0 模型模拟土壤溶液中  $\text{Cd}^{2+}$ 、无机络合态 Cd 以及有机络合态 Cd 的浓度。输入参数包括土壤溶液的 pH、DOC、总溶解性 Cd、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  (未检出)、 $\text{NO}_2^-$  的浓度。土壤溶液中 Cd 与溶解性有机质 (DOM) 的络合由 NICA-Donnan (non-ideal competitive adsorption Donnan, 非理想竞争性吸附) 模型 (Kinniburgh *et al.*,

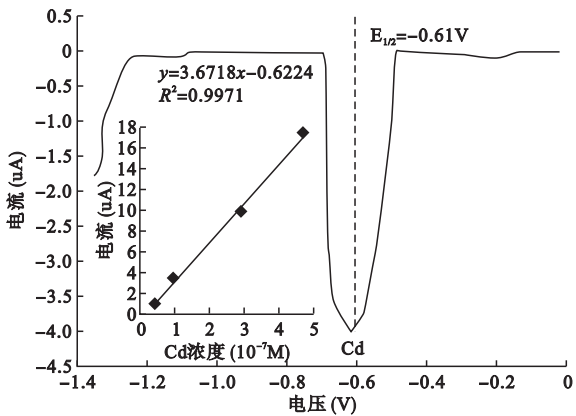


图 1 土壤溶液 Cd 浓度为  $0.12 \text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时获得的溶出伏安图  
Fig.1 Stripping voltammogram obtained in a soil solution of  $0.12 \text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Cd  
标准曲线中  $x$  轴为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸盐缓冲体系中 Cd 的浓度。



1996)确定,假设 DOM 由 65%的富里酸和 35%的腐植酸组成 (Milne *et al.*, 2001; Milne *et al.*, 2003; Cornu *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2013)。

1.3 数据分析

实验数据采用 Microsoft Excel 2007 和 SPSS 18.0 软件进行描述性统计和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 土壤溶液基本性质

从表 3 可以看出,相同 pH 时 2 种植物根际土壤溶液 pH 均低于非根际土壤溶液。东南景天根际土壤溶液 pH 和非根际土壤溶液相比分别降低了 5.2%、7.6%、4.0%和 2.9%,相差最大时根际比非根际土壤溶液低近 0.4 个单位;而垂盆草根际与非根际土壤溶液的 pH 相比则差异不大,均只低约 0.1 个单位。2 种植物根际土壤溶液 DOC 浓度均较非根际土壤溶液大,其中东南景天的差异更明显。东南景天不同 pH 条件下根际土壤溶液的 DOC 浓度为 66.95 ~ 87.95 mg · L<sup>-1</sup>,而非根际土壤溶液为 47.75 ~ 62.32 mg · L<sup>-1</sup>;垂盆草根际与非根际土壤溶液 DOC 浓度较东南景天小,仅为 39.06 ~ 63.77 和 28.75 ~ 48.04 mg · L<sup>-1</sup>。

东南景天和垂盆草根际与非根际土壤溶液中总溶解性 Cd 含量均随土壤 pH 的增大而明显减少。东南景天根际与非根际土壤溶液中总 Cd 含量最大

分别为 48.5 和 66.3 μg · L<sup>-1</sup>,最小为 6.5 和 11.6 μg · L<sup>-1</sup>,垂盆草根际与非根际最大分别为 79.1 和 85.7 μg · L<sup>-1</sup>,最小为 10.2 和 11.7 μg · L<sup>-1</sup>。土壤溶液内其他主要阳离子和阴离子中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度在 pH 4.0 和 pH 5.5 土壤溶液中较 pH 7.0 与 pH 8.5 明显偏大,而 Ca<sup>2+</sup>在 pH 8.5 土壤溶液较其他处理明显大,这可能与实验初期人为向土壤施加了试剂有关,其他离子在不同土壤 pH 条件下变化趋势不明显。

2.2 模型计算土壤溶液中 Cd 形态分布特征

从表 4 可见,不同土壤 pH 下 (4.0、5.5、7.0、8.5) 东南景天根际和非根际土壤溶液中自由态 Cd<sup>2+</sup>占总溶解性 Cd 的比例分别为 67.6%和 69.3%, 39.9%和 48.5%, 12.9%和 18.9%, 1.4%和 3.2%;垂盆草则分别为 75.1%和 76.7%, 55.7%和 63.0%, 21.1%和 27.8%, 5.0%和 5.5%。结果表明,相同 pH 条件下同种植物根际土壤溶液中 Cd<sup>2+</sup>所占比例与非根际相比较低,而有机络合态 (Cd-DOM) 所占比例相对较大,并且东南景天根际土壤溶液中 Cd-DOM 的比例较垂盆草高。土壤溶液中无机络合态 Cd (包括 CdCl<sup>+</sup>、CdSO<sub>4</sub>(aq)、CdNO<sub>3</sub><sup>+</sup>、Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>、CdNO<sub>2</sub><sup>+</sup>,其他比例小于 0.01 的未列) 所占比例在 pH 4.0 时比其他处理高,但比例均很小。所有生成的无机络合态中 CdSO<sub>4</sub>(aq) 所占比例较其他无机络合态高,其在 pH 4.0 时所占比例为 6.6% ~ 7.7%;其次是 CdCl<sup>+</sup>,在 pH 4.0 时所占比例为 2.1% ~ 2.6%。

表 3 不同 pH 下土壤溶液的理化特征  
Table 3 Basic physical and chemical properties of soil solution under different pH

植物	pH	土壤溶液	实测 pH	Cd (μg · L <sup>-1</sup> )	DOC (mg · L <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )
东南景天	4.0	Rz	3.98±0.03	48.5±4.2	66.95±6.14	255.8±10.3	46.4±5.4	134.5±9.2	21.4±2.1	1.8±0.3	167.3±10.5	316.7±23.4	23.4±3.4
		Bk	4.31±0.02	66.3±5.5	48.32±5.64	240.3±11.5	45.1±5.1	130.2±10.3	19.8±2.4	1.9±0.4	154.0±11.6	312.3±22.8	21.2±3.0
	5.5	Rz	5.26±0.04	27.8±2.4	67.65±6.38	253.9±13.4	47.8±5.5	136.4±7.5	23.4±3.1	1.7±0.4	98.9±8.85	313.4±21.4	22.5±3.1
		Bk	5.51±0.03	42.3±3.4	47.75±7.12	241.1±12.6	46.1±5.5	132.8±7.8	20.1±2.9	1.9±0.6	95.4±8.92	312.9±22.7	22.3±3.2
	7.0	Rz	6.53±0.09	16.4±2.4	87.95±6.89	252.3±13.9	48.1±5.9	141.2±9.4	25.8±4.1	2.3±0.3	56.5±5.14	310.5±28.7	22.8±2.9
		Bk	6.92±0.06	27.9±4.6	62.32±5.48	248.6±12.7	45.3±4.3	136.5±9.8	23.3±2.2	2.3±0.4	54.0±5.23	298.9±15.8	19.2±2.9
	8.5	Rz	8.22±0.11	6.5±0.9	85.13±7.58	250.9±12.4	45.8±4.4	188.3±10.5	22.5±2.9	2.0±0.1	55.3±4.35	311.5±25.6	24.5±3.2
		Bk	8.57±0.08	11.6±2.4	50.09±4.36	238.7±12.3	43.4±4.6	179.1±10.8	23.0±3.5	2.0±0.3	52.0±4.68	310.4±20.5	23.2±3.1
垂盆草	4.0	Rz	4.06±0.03	79.1±6.5	40.63±5.66	243.2±12.6	47.2±5.7	132.3±8.7	20.8±2.6	1.8±0.2	166.9±12.3	315.3±23.3	21.5±2.9
		Bk	4.16±0.05	85.7±7.2	32.15±4.81	237.6±13.1	44.3±5.7	130.6±7.6	18.4±2.2	1.8±0.1	157.4±13.4	307.6±24.5	19.7±2.3
	5.5	Rz	5.43±0.08	52.5±4.4	39.06±5.92	250.6±14.5	47.8±4.8	136.5±8.1	23.2±2.9	1.7±0.2	101.2±10.3	311.5±25.6	22.3±2.4
		Bk	5.52±0.06	57.9±5.2	28.75±2.72	243.3±15.6	45.4±4.3	130.1±7.6	21.3±1.3	1.8±0.3	96.8±8.5	310.8±22.7	22.1±2.3
	7.0	Rz	6.80±0.08	32.7±3.2	63.77±4.59	256.7±16.7	48.6±5.7	141.6±8.7	25.4±2.3	2.2±0.3	57.6±4.2	308.9±26.8	23.3±3.0
		Bk	6.86±0.09	34.5±3.5	48.04±3.56	238.4±13.2	46.1±5.8	136.8±8.8	24.5±3.3	2.1±0.3	55.4±4.3	302.6±20.4	20.4±2.6
	8.5	Rz	8.44±0.12	10.2±2.3	47.75±1.83	246.7±13.9	46.4±5.5	190.7±10.6	21.9±2.5	2.2±0.3	54.3±4.6	302.4±21.3	24.0±3.6
		Bk	8.51±0.14	11.7±2.4	38.67±2.69	234.5±12.5	45.3±5.3	182.4±11.2	22.3±2.2	2.1±0.2	53.2±4.4	300.9±19.8	22.8±3.4

数据为平均值±标准差,n=4 个平行,Rz 表示根际,Bk 表示非根际。

表 4 Visual MINTEQ 3.0 模型计算不同土壤 pH 条件下东南景天与垂盆草土壤溶液中 Cd 的形态分布 (%)  
Table 4 Results of Visual MINTEQ 3.0 calculation of Cd speciation in different pH soil solutions

植物	pH	土壤溶液	Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sup>+</sup>	CdSO <sub>4</sub> (aq)	Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	CdNO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CdNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Cd-DOM
东南景天	4.0	Rz	67.606	2.251	6.839	0.118	0.122	0.632	22.408
		Bk	69.261	2.153	6.595	0.105	0.142	0.645	21.088
	5.5	Rz	39.931	1.467	2.409	0.024	0.077	0.373	55.708
		Bk	48.53	1.78	2.913	0.029	0.094	0.453	46.191
	7.0	Rz	12.877	0.477	0.449	—	0.025	0.121	86.041
		Bk	18.914	0.699	0.626	—	0.037	0.178	79.53
	8.5	Rz	1.366	0.049	0.041	—	—	0.012	98.516
		Bk	3.27	0.118	0.098	—	—	0.03	96.41
垂盆草	4.0	Rz	75.14	2.499	7.572	0.13	0.138	0.702	13.801
		Bk	76.74	2.552	7.73	0.133	0.144	0.717	11.969
	5.5	Rz	55.689	2.042	3.335	0.033	0.107	0.519	38.263
		Bk	63.037	2.309	3.762	0.038	0.122	0.587	30.133
	7.0	Rz	21.063	0.778	0.729	—	0.041	0.198	77.174
		Bk	27.752	1.024	0.955	—	0.054	0.26	69.933
	8.5	Rz	5.04	0.18	0.149	—	—	0.046	94.53
		Bk	5.499	0.197	0.162	—	0.01	0.05	93.985

“—”表示该形态的比例<0.01% ;Rz 表示根际,Bk 表示非根际。

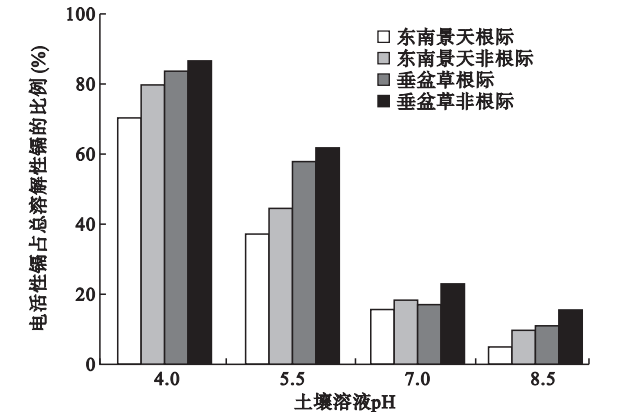


图 2 不同土壤溶液 pH 下电活性 Cd 的百分含量  
Fig.2 Electrochemically labile fraction of Cd in different pH soil solutions

2.3 ASV 法与模型计算结果的相关性分析

由图 2 可见,东南景天土壤溶液中电活性 Cd 的比例为 5.5% ~ 79.6%,而垂盆草的变化范围为 11.8% ~ 86.7%,此结果与 2.2 节中列出的不同土壤 pH 下植物根际和非根际土壤溶液中自由态比例(表 4)相比,电活性 Cd 的含量均比模型计算的 Cd<sup>2+</sup> 高。进一步对 ASV 法测得的电活性 Cd 百分含量与模型计算 Cd<sup>2+</sup> 的结果进行相关性分析(图 3)。由图 3 可以看出,两者显著相关,调整的 R<sup>2</sup> = 0.80 (P < 0.01),这与 Pei 等(2001)的研究结果一致,2 种方法在不同土壤 pH 时的差异在 0.2% ~ 13.2%,这互相验证了实验测量和模型模拟结果的可靠性。

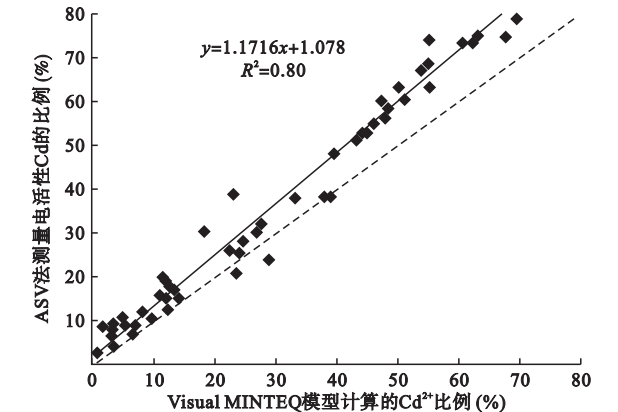


图 3 ASV 法测量电活性 Cd 的比例与模型计算的 Cd<sup>2+</sup> 比例的回归分析。  
Fig.3 Electrochemically labile fraction of Cd measured by ASV as a function of Cd<sup>2+</sup> calculated by Visual MINTEQ model  
实线为回归曲线,虚线为 y=x。

3 讨论

研究表明,东南景天和垂盆草 2 种植物根际土壤溶液 pH 较非根际环境均偏低,而根际土壤溶液中溶解性有机碳(DOC)浓度明显较非根际高,这可能是由超积累植物东南景天根系分泌有机酸的总量大于非超积累植物垂盆草,且根系呼吸较垂盆草更旺盛引起的(Li *et al.*, 2013)。实验测定的土壤溶液中各离子浓度与文献(Parat *et al.*, 2009)相比,Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的浓度与其吻合较好,但 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

的浓度差异较大,最大相差 2 个数量级,这可能与实验获取土壤溶液时用硝酸钾进行提取,而文献中提取剂选择水提取有关;但结果与文献(Cloutier-Hurteau *et al.*, 2007)相比各离子浓度差异较大,离子浓度相差均在 1~2 个数量级以上,这可能与各地土壤构造、物理性质及植物类型不同有关。对土壤溶液中各无机络合态镉如  $\text{CdCl}^+$ 、 $\text{CdSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{CdNO}_3^+$  等所占的比例进行比较发现,  $\text{CdSO}_4(\text{aq})$  所占比例最大,此结果与熊礼明(1993)研究结果基本一致,他采用简化的平衡模式法研究了红壤、黄棕壤和黄潮土 3 种典型土壤溶液中 Cd 的化学形态和化学平衡,结果表明,即使未向土壤中添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等外源物质,土壤溶液中无机络合态 Cd 的形态仍主要为  $\text{CdCl}^+$  和  $\text{CdSO}_4(\text{aq})$ ,其他形态的 Cd 则很少,这主要与土壤溶液中各无机配位体和 Cd 形成络合物的生成常数不同有关。

实验结果表明,东南景天和垂盆草根际与非根际土壤溶液中总溶解性 Cd 含量均随土壤 pH 的增大而明显减小。主要是由于:(1)加入土壤中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  通过溶解土壤矿物、促进解吸等作用降低土壤 pH 值,土壤中 Fe、Al 氧化物和有机质等可变电荷吸收质子使土壤中黏粒矿物、水合氧化物和有机质表面负电荷减少,降低对 Cd 的吸附能力,促使土壤 Cd 更多的进入土壤溶液;而当添加 CaO 使土壤溶液 pH 升高时,有利于  $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$  反应向右进行,  $\text{CdOH}^+$  较  $\text{Cd}^{2+}$  更易于被土壤颗粒表面吸附,从而降低进入土壤溶液中 Cd 的量(Naidu *et al.*, 1997)。(2)较低土壤 pH 值时,由于  $\text{H}^+$  浓度较高,  $\text{H}^+$  对金属离子存在竞争吸附,使 Cd 离子在氧化物表面的专性吸附下降,促进其解析而进入土壤溶液(关天霞等, 2011)。进一步比较发现同一 pH 条件下,超积累植物东南景天与非超积累植物垂盆草相比土壤溶液中总 Cd 含量较小,而且垂盆草根际和非根际土壤溶液中总溶解性 Cd 浓度差异不如东南景天明显, Li 等(2013)认为,这与超富集植物能够过量吸收根际土壤溶液重金属并将其转移至植物根部及地上部有关。

基于 Visual MINTEQ 模型计算结果表明,2 种植物根际与非根际土壤溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  所占比例随着土壤 pH 的升高逐渐减少,而 Cd-DOM 的比例却逐渐升高。这主要是因为与碱性土壤相比,土壤在酸性和偏中性条件下  $\text{Cd}^{2+}$  所占比例偏高,这与土壤溶液中其他金属离子和 Cd 在低 pH 条件下竞争有机

配位体有关,当 pH 逐渐升高时,土壤表面负电荷增加,金属离子的竞争明显削弱,使 Cd 离子更多的与 DOM 进行络合(Ge *et al.*, 2005)。Cornu(2009)利用 Visual MINTEQ 模型对 pH 为 6.5 时土壤溶液 Cd 形态进行计算,计算结果与本文垂盆草在 pH 7.0 时的模型计算结果大致相同,溶解性 Cd 主要为有机络合态 Cd-DOM,大约占 84%,其次为  $\text{Cd}^{2+}$  约占 15%,无机络合态 Cd 比例较小约 2%~3%。Sauvé(2000)采集 64 个土壤样本利用平衡模式法研究不同 pH 下土壤溶液中总溶解性 Cd 和  $\text{Cd}^{2+}$  的变化特征,计算结果表明,当  $\text{pH} < 5.0$  时,土壤溶液中 Cd 主要以  $\text{Cd}^{2+}$  和无机络合态为主,两者比例之和达 60%~80%,当 pH 为 6.0 时,土壤溶液中有有机络合态 Cd-DOM 的比例最高,约占 70%,而 pH 进一步升高至  $\text{pH} 8.0$  时,  $\text{Cd}^{2+}$  比例基本不变,但无机络合态 Cd 比例却升高约 10%。

SWASV 方法由于具有很高的灵敏度和选择性,目前已广泛应用于环境中重金属离子形态的检测(章骅等, 2011),利用此法测得的不同 pH 下植物根际和非根际土壤溶液中 Cd 与模型计算结果相比,电活性 Cd 的含量均比模型计算的  $\text{Cd}^{2+}$  高。这是因为 ASV 法中电活性部分 Cd 是在电沉积阶段产生, Sauvé 等(2000)和 Parat 等(2009)认为, ASV 法中伏安信号不仅对土壤溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$ ,同时还对其他一部分络合态 Cd 敏感,这包括无机络合态 Cd,甚至有少量的小分子有机络合态。为进一步评估 Cd 的何种形态在电沉积阶段进行了沉积, Cornu 等(2009)将伏安法结果与模型计算结果进行了对比,发现 Cd 各结合态的电活性从大到小依次为  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (即  $\text{Cd}^{2+}$ ) > Cd-无机络合态 > Cd-DOM,他们认为 ASV 法中除  $\text{Cd}^{2+}$  外,所有的无机络合态以及约 54%~84%的有机络合态在电沉积阶段存在沉积而被认为均有电化学活性。但 Sauvé 等(2000)认为,无机络合态在电沉积时容易解离而具有电活性,但有机络合态 Cd 由于络合常数较大而并不认为其具备电活性,即使实验中可能存在一部分小分子有机配位体络合态 Cd 也具有活性,但由此带来的电势误差基本可忽略。本研究表明,电活性部分 Cd 的形态随着土壤溶液 pH 的改变而变化,如通过比较电活性 Cd 与模型计算的 Cd 各形态含量发现土壤溶液 pH 为酸性和强酸性时(pH 4.0 和 pH 5.5 时)电沉积阶段可富集约 3.1%~7.5%的有机络合态 Cd,但 pH 升高至 7.0 和 8.5 时电沉积阶段对有机络合态 Cd 基

本无富集,这可能与不同地区土壤物化性质、土壤溶液获取方式及不同 pH 下 Cd-有机配位体的电活性、稳定常数及扩散系数不尽相同有关。

#### 4 结 论

基于 Visual MINTEQ 3.0 模型和阳极溶出伏安法(ASV)的实验结果表明,土壤溶液中自由态 Cd 离子( $\text{Cd}^{2+}$ )占总溶解性 Cd 的比例随土壤 pH 的升高而逐渐减小,有机络合态 Cd(Cd-DOM)比例逐渐增大,无机络合态 Cd 比例只在 pH 4.0 时较大,但均 <10%。相同 pH 条件下同种植物根际与非根际土壤溶液相比, $\text{Cd}^{2+}$  比例较低,而 Cd-DOM 所占比例相对较大;相同 pH 下东南景天根际土壤溶液中 Cd-DOM 的比例都高于垂盆草, $\text{Cd}^{2+}$  比例却较小,这与超富集植物根系分泌大量溶解性有机质有关。ASV 法测量的是土壤溶液中具有电活性部分的 Cd 含量,它表征土壤溶液中具有潜在生物活性的部分 Cd,这对研究土壤 Cd 在环境中的迁移和转化具有重要作用。ASV 法不仅证实了模型计算结果的可靠性,同时也是未来利用溶液模型计算方法研究重金属形态的重要辅助手段。

#### 参考文献

- 关天霞,何红波,张旭东,等. 2011. 土壤中重金属元素形态分析及形态分布的影响因素. 土壤通报, **42**(2): 503–512.
- 环保部,国土部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [2014-08-15] (2014-04-18). [http://www.mlr.gov.cn/xwdt/mtsy/zgzfw/201404/t20140418\\_1313092.htm](http://www.mlr.gov.cn/xwdt/mtsy/zgzfw/201404/t20140418_1313092.htm)
- 熊礼明. 1993. 土壤溶液中 Cd 的化学形态及化学平衡研究. 环境科学学报, **13**(2): 150–156.
- 杨忠芳,陈岳龙,钱 鏺,等. 2005. 土壤 pH 对 Cd 存在形态影响的模拟实验研究. 地学前缘, **12**(1): 252–260.
- 章 骅,何晶晶,吕 凡,等. 2011. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展. 环境化学, **30**(1): 130–137.
- Astrup T, Dijkstra JJ, Comans RNJ, et al. 2006. Geochemical modeling of leaching from MSMI air-pollution-control residues. *Environmental Science & Technology*, **40**: 3551–3557.
- Barrow NJ, Cox VC. 1990. A quick and simple method for determining the titration curve and estimating the lime requirement of soil. *Australian Journal of Soil Research*, **28**: 685–694.
- Cances B, Ponthieu M, Castrec-Rouelle M, et al. 2003. Metal ions speciation in a soil and its solution experimental data and model results. *Geoderma*, **113**: 341–355.
- Chaignon V, Quesnoit M, Hinsinger P. 2009. Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil. *Environmental Pollution*, **157**: 3363–3369.
- Chuan MC, Shu GY, Liu JC. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox and pH. *Water, Air, Soil Pollution*, **90**: 543–556.
- Cloutier-Hurteau B, Sauvé S, Courchesne F. 2007. Comparing WHAM 6 and MINEQL+4.5 for the chemical speciation of  $\text{Cu}^{2+}$  in the rhizosphere of forest soils. *Environmental Science and Technology*, **41**: 8104–8110.
- Cornu JY, Parat C, Schneider A, et al. 2009. Cadmium speciation assessed by voltammetry, ion exchange and geochemical calculation in soil solutions collected after soil rewetting. *Chemosphere*, **76**: 502–508.
- Dijkstra JJ, Meeussen JCL, Comans RNJ. 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study. *Environmental Science and Technology*, **38**: 4390–4395.
- Eighmy TT, Eusden JD, Krzanowski JE, et al. 1995. Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environmental Science and Technology*, **29**: 629–646.
- Ge Y, MacDonald D, Sauvé S, et al. 2005. Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by WinHumic V and NICA-Donnan model. *Environmental Modelling & Software*, **20**: 353–359.
- Jing CY, Meng XG, Korfiatis GP. 2004. Lead leach ability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials*, **114**: 101–110.
- Kinniburgh DG, Milne CJ, Benedetti MF, et al. 1996. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science and Technology*, **30**: 1687–1698.
- Li TQ, Liang CF, Han X, et al. 2013. Mobilization of cadmium by dissolved organic matter in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Chemosphere*, **91**: 970–976.
- Li TQ, Tao Q, Liang CF, et al. 2013. Complexation with dissolved organic matter and mobility control of heavy metals in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Environmental Pollution*, **182**: 248–255.
- Milne CJ, Kinniburgh DG, Tipping E. 2001. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, **35**: 2049–2059.
- Milne CJ, Kinniburgh DG, Van Riemsdijk WH, et al. 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, **37**: 958–971.
- Muhammad I, Puschenreiter M, Wenzel W. 2012. Cadmium and Zn availability as affected by pH manipulation and its assessment by soil extraction, DGT and indicator plants. *Science of the Total Environment*, **416**: 490–500.
- Naidu R, Kookana RS, Sumner ME, et al. 1997. Cadmium



- sorption and transport in variable charge soils. *Journal of Environmental Quality*, **26**: 602–617.
- Nolan AL, McLaughlin MJ, Mason SD. 2003. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Science and Technology*, **37**: 90–98.
- Parat C, Cornu JY, Schneider A, *et al.* 2009. Comparison of two experimental speciation methods with a theoretical approach to monitor free and labile Cd fractions in soil solutions. *Analytica Chimica Acta*, **648**: 157–161.
- Pei JH, Tercier-Waeber ML, Buffle J, *et al.* 2001. Individually addressable gel-integrated voltammetric microelectrode array for high resolution measurement of concentration profiles at interfaces. *Analytical Chemistry*, **73**: 2273–2281.
- Sauvé S, Norvell WA, McBride M, *et al.* 2000. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environmental Science and Technology*, **34**: 291–296.
- Wang AS, Angle JS, Chaney RL, *et al.* 2006. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*, **281**: 325–337.
- Weng LP, Temminghoff EJM, Van Riemsdijk WH. 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science and Technology*, **35**: 4436–4443.
- Zhang H, He PJ, Shao LM, *et al.* 2008. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **10**: 7–13.
- 
- 作者简介** 廉梅花,女,1983年生,博士研究生,研究方向为土壤污染生态修复。E-mail: lymeihua1983@163.com
- 责任编辑** 魏中青
- 

---

## 《生态学杂志》2013 年影响因子和总被引频次

据中国科学技术信息研究所发布的《2014 年版·中国科技期刊引证报告(核心版)》,《生态学杂志》2013 年影响因子为 0.998,总被引频次为 4999,分别在生态学类期刊中排名第 4 和第 3。