

引用格式:

曾莹, 王翠红, 李富升, 郑晴文, 康霞, 许毅隼. 湖南 6 种母质发育水稻土对镉和砷的吸附和解吸特征[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2023, 49(2): 231–240.

ZENG Y, WANG C H, LI F S, ZHENG Q W, KANG X, XU Y J. Adsorption and desorption characteristics of cadmium and arsenic in paddy soils derived from six parent materials in Hunan[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2023, 49(2): 231–240.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



湖南 6 种母质发育水稻土对镉和砷的吸附和解吸特征

曾莹, 王翠红*, 李富升, 郑晴文, 康霞, 许毅隼

(湖南农业大学资源学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要: 以湖南省典型母质发育的鳊泥田、红泥田、河砂泥田、麻砂泥田、酸紫砂泥田和灰泥田等 6 种水稻土为研究对象, 采用单元素一次平衡法研究土壤对镉、砷的吸附与解吸特性及其影响因素。结果表明: 供试水稻土对镉、砷的等温吸附曲线均呈非线性; 供试土壤吸附平衡时, 溶液中镉或砷的浓度与土壤对镉或砷的吸附量关系用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等 3 种模型拟合均达显著水平, 决定系数(R^2)为 0.842~0.994, 其中以 Langmuir 方程的拟合(R^2 均值 0.964)更优, 但不同水稻土不同元素的最优方程有所差异, 灰泥田的镉和酸紫砂泥田的砷用 Temkin 方程的拟合度较高, 鳊泥田、红泥田和河砂泥田的砷用 Freundlich 方程的拟合度较高; 土壤对镉的吸附量大于对砷的吸附量; 以 Langmuir 方程拟合所得不同水稻土镉、砷最大吸附量(X_m)比较, 整体上镉以灰泥田的(1379.9 mg/kg)最大, 酸紫砂泥田的(527.8 mg/kg)最小; 砷以红泥田的(587.4 mg/kg)最大, 灰泥田的(266.6 mg/kg)最小; 土壤镉、砷解吸量随镉、砷吸附量增大呈曲线向上弯曲增长; 土壤镉、砷解吸率分别为 23.2%~93.8%和 0.5%~44.2%, 镉解吸率以酸紫砂泥田的最高(均值 83.9%), 灰泥田的最低(均值 43.7%), 砷解吸率以酸紫砂泥田的最高(均值 20.3%), 红泥田的最低(均值 7.2%); 相关性分析表明, 土壤 pH 值和游离氧化铁含量分别是影响土壤对镉、砷的最大吸附量及平均解吸率的主要因子; 6 种母质水稻土中, 灰泥田镉的吸附分配系数(K_d)和保留因子(K_o)(5.86~11 557.25、0.08~387.37 L/kg)最大, 酸紫砂泥田的(1.89~2765.17、0.02~47.31 L/kg)最小; 红泥田砷的 K_d 和 K_o (6.17~406.29、0.31~770.85 L/kg)最大, 酸紫砂泥田的(2.34~22.51、0.05~3.50 L/kg)最小。

关 键 词: 水稻土; 母质; 镉; 砷; 吸附; 解吸; 湖南

中图分类号: X131.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2023)02-0231-10

Adsorption and desorption characteristics of cadmium and arsenic in paddy soils derived from six parent materials in Hunan

ZENG Ying, WANG Cuihong*, LI Fusheng, ZHENG Qingwen, KANG Xia, XU Yijun

(College of Resources, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: The adsorption and desorption characteristics and influencing factors of cadmium and arsenic were investigated in paddy soils derived from six typical parent materials from Hunan, using single element equilibrium method. The studied six materials were eel clayey soil, red clayey soil, alluvial sandy soil, granitic sandy soil, sour purple sandy soil and grey clayey soil. The results showed that the isothermal adsorption curves of cadmium and arsenic in paddy soil were nonlinear. The relationship between the concentration of cadmium or arsenic in the solution and the adsorption amount of cadmium or arsenic in the soil was significantly fitted by Langmuir, Freundlich and Temkin models, and the determination coefficient(R^2)

收稿日期: 2022-10-13

修回日期: 2023-04-10

基金项目: 农业农村部与财政部科研专项(NBCH2016-6)

作者简介: 曾莹(1998—), 女, 广东韶关人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究, 2810012530@qq.com; *通信作者, 王翠红, 教授, 主要从事土壤环境化学与污染土壤治理研究, cuihongwang515@sina.com

was 0.842-0.994. Among them, the fitting of Langmuir equation(R^2 mean value 0.964) was better, but the optimal equations of different elements in different paddy soils were different. The cadmium in the grey clayey soil and the arsenic in the sour purple sandy soil were better fitted by the Temkin equation. The arsenic in the eel clayey soil, red clayey soil and alluvial sandy soil were better fitted by the Freundlich equation. The adsorption capacity of cadmium in soil was greater than that of arsenic. The Langmuir fitting equation showed that the maximum adsorption capacity(X_m) of cadmium in different paddy soils was the highest in the grey clayey soil(1379.9 mg/kg) and the lowest in the sour purple sandy soil(527.8 mg/kg); and that of the arsenic in red clayey soil(587.4 mg/kg) was the largest and that in grey clayey soil(266.6 mg/kg) was the smallest. The desorption amounts of cadmium and arsenic in soil increased with the increase of the adsorption amounts of cadmium and arsenic. The desorption rates of cadmium and arsenic were 23.2%-93.8% and 0.5%-44.2%, respectively. The cadmium desorption rate of sour purple sandy soil was the highest(mean 83.9%), while that of grey clayey soil was lowest(mean 43.7%); and the arsenic desorption rate of sour purple sandy soil was the highest(mean 20.3%), while that of red clayey soil was lowest(mean 7.2%). Correlation analysis showed that soil pH value and free ferric oxide content were the main factors affecting the maximum adsorption capacities and average desorption rates of cadmium and arsenic, respectively. Among the six parent paddy soils, the partition coefficients(K_d) and retention factors(K_0) of Cd were the highest in the grey clayey soil(5.86-11 557.25, 0.08-387.37 L/kg), and the lowest in the sour purple sandy soil(1.89-2765.17, 0.02-47.31 L/kg). The K_d and K_0 of arsenic in red clayey soil (6.17-406.29, 0.31-770.85 L/kg) were the highest, and the lowest in sour purple sandy soil(2.34-22.51, 0.05-3.50 L/kg).

Keywords: paddy soils; parent materials; cadmium; arsenic; adsorption; desorption; Hunan

论农作区重金属元素的毒性和污染程度, 镉和砷均为土壤中的首列污染物^[1-2]。已有研究^[3]表明, 土壤中镉、砷的生物有效性与土壤对镉、砷的吸附与解吸反应有关。而土壤母质、质地、pH 值、黏土矿物类型等是影响土壤对镉、砷吸附与解吸反应的主要因素^[4-7]。石敏等^[4]研究表明, 湖南省几种潜育水稻土中以河沙泥的砷吸附量最大, 紫泥田和黄泥田的居中, 麻沙泥的最小。王丽慧等^[5]、何梨香等^[8]研究湖南省不同母质土壤镉吸附特征表明, 红黄泥和河沙泥的镉吸附量小于灰泥田的, 板页岩红壤的镉吸附量高于石灰岩红壤和第四纪红土红壤的。杨璐等^[7]研究表明, 西南地区典型农田土壤去除有机质后土壤镉吸附量明显降低, 酸性范围内镉吸附量随 pH 值增加而增加, 碱性范围内缓慢增加。王丹瑞等^[9]研究显示, 黏土对镉的吸附容量随 pH 值增大而增大。石敏等^[4]研究认为, 土壤全铁和有机质含量是影响土壤砷最大吸附量和缓冲量的因子。常娟等^[10]研究认为, 土壤对镉的解吸率随土壤 pH 值的升高而减小。李欣雨等^[11]研究表明, 土壤砷随土壤有机质、游离氧化铁含量的减少而增加。

湖南是农业生产大省, 也是有色金属之乡, 一些农作区重金属镉、砷等污染问题相对突出^[12-13]。钟振宇等^[14]对湖南省某区东北部的工业区农田土壤重金属的研究显示, 该区砷、镉的样本超标率分

别达 58%、44%, 较其他重金属的超标率高, 以镉、砷污染最为严重。湖南境内母岩母质丰富, 农作土壤面积较大且类型复杂^[15]。探明农作土壤镉、砷的吸附、解吸特性, 对寻求镉、砷迁移转化控制措施、有效保障粮食等农产品安全生产等具有重要意义。以往土壤镉、砷吸附和解吸特性研究仅针对部分母质类型土壤, 试验材料及条件迥异, 缺乏对比性。为此, 笔者以湖南省 6 种典型母质发育的水稻土为研究对象, 通过镉、砷的恒温吸附与解吸试验, 研究不同母质水稻土对镉和砷的吸附与解吸特征及其影响因素, 旨在为完善南方不同母质水稻土镉、砷化学行为资料及指导镉、砷污染土壤防控等提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

选取湖南省内 6 种典型母质发育的潜育水稻土为供试土壤, 其中鳊泥田、红泥田、麻砂泥田、河砂泥田及酸紫砂泥田均采自湘东地区, 灰泥田采自怀化沅陵县, 详情列于表 1。采集 0~20 cm 土层的土壤, 风干后磨碎, 再过孔径 2、1、0.25、0.149 mm 的土壤筛, 分别用于测定土壤 pH 值、阳离子交换量、颗粒组成(0.050~<0.200 mm 砂粒、0.002~<0.050 mm 粉粒、<0.002 mm 黏粒); 镉、砷恒温吸附与解

吸试验；测定土壤有机质和游离氧化铁含量；测定全铁、全镉和全砷含量。供试土壤基本理化性质如表 2 所示。

表1 供试土壤的基本情况

Table 1 The basic information of tested soils			
水稻土	母质类型	采样地点	经纬度
鳊泥田	板页岩风化物	长沙望城区丁字湾街道金云村	112°875'E、28°369'N
红泥田	第四纪红色黏土	长沙县春华镇九木村水波组	113°268'E、28°368'N
麻砂泥田	花岗岩风化物	长沙望城区新康乡谭家湖	112°796'E、28°384'N
河砂泥田	河流冲积物	长沙县高桥镇锦绣社区兰粉墙组	113°340'E、28°475'N
酸紫砂泥田	紫色砂页岩风化物	醴陵市嘉树镇渗泉村	113°434'E、27°530'N
灰泥田	石灰岩风化物	怀化沅陵县麻溪铺镇仰溪铺村	110°384'E、28°346'N

水稻土名称采用 2023 年 3 月颁布的湖南省第三次全国土壤普查暂行土壤分类系统命名方法进行命名，鳊泥田和红泥田分别与湖南省第二次全国土壤普查分类系统中的黄泥田和红黄泥对应。

表2 供试土壤的基本理化性质

Table 2 The basic physical and chemical properties of tested soils										
水稻土	有机质/ (g kg ⁻¹)	pH(2.5 : 1 水浸)	阳离子交换量/ (cmol kg ⁻¹)	全 Fe/ (g kg ⁻¹)	游离 Fe ₂ O ₃ / (g kg ⁻¹)	砂粒/ (g kg ⁻¹)	粉粒/ (g kg ⁻¹)	黏粒/ (g kg ⁻¹)	全镉/ (mg kg ⁻¹)	全砷/ (mg kg ⁻¹)
鳊泥田	40.77	5.44	8.62	45.15	30.36	434	337	229	0.253	23.48
红泥田	21.21	5.21	8.82	38.92	27.58	573	224	203	0.140	12.29
麻砂泥田	38.50	5.51	10.00	32.26	12.55	550	301	149	0.394	7.46
河砂泥田	41.52	5.33	13.44	42.03	21.53	118	612	270	0.520	19.07
酸紫砂泥田	42.07	4.97	7.25	33.90	16.38	594	236	170	0.380	11.48
灰泥田	39.12	6.63	15.58	35.49	16.05	79	619	302	0.420	6.81

1.2 试验设计

1.2.1 镉和砷的恒温吸附试验

镉、砷恒温吸附试验土液比均为 1 : 20。称取上述过 1 mm 筛供试土样 2.00 g 若干份，分别置于 100 mL 带盖塑料离心管中。一组分别加入 40 mL 镉标准系列溶液(镉质量浓度为 0.0、0.1、0.3、1.0、4.0、8.0、16.0、50.0、100.0、120.0、150.0、300.0 mg/L)用于镉恒温吸附试验；另一组分别加入 40 mL 砷标准系列溶液(砷质量浓度为 0.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、30.0、50.0、80.0、100.0、120.0 mg/L)用于砷恒温吸附试验。各处理重复 3 次。镉、砷标准系列溶液均用 1000 mg/L 镉、砷标液配制(电解质溶液为 0.01 mol/L NaNO₃，用 HNO₃ 或 NaOH 调至 pH 为 5)。于 25 °C 下振荡 2 h，转入 25 °C 恒温培养箱培养 24 h，取出离心 10 min，取上清液并过滤，采用等离子光谱仪(ICP)测定滤液中 Cd²⁺的质量浓度，用原子荧光(AFS-8220)测定 As⁵⁺的质量浓度。用差减法求得土壤对镉、砷的吸附量。

1.2.2 镉和砷的恒温解吸试验

将上述完成吸附试验后的供试土样用 95%的乙醇进行洗涤并离心，每次 20 mL，共洗涤 4 次。洗涤后各土样中加入 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液 40 mL，混匀后于 25 °C 下振荡 2 h，再转入 25 °C 恒温箱培养 24 h，取出后于 4000 r/min 离心 10 min，取上清液并过滤，用 ICP 测定 Cd²⁺的质量浓度，用原子荧光法测定 As⁵⁺的质量浓度。计算土壤镉、砷的解吸量和解吸率。

1.3 数据处理与统计分析

在研究土壤重金属元素的吸附行为中，常用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等^[16]方程对土壤吸附重金属离子过程进行拟合，本研究中也选用此 3 种拟合方程。运用 OriginPro 2021 对恒温吸附试验数据进行非线性拟合，得出镉、砷在各母质水稻土中的吸附曲线及参数，拟合方程及参数见表 3。采用 SPSS 24.0 进行最优拟合方程中的参数或平均解吸率与对应土壤理化性状之间的相关性分析。

表3 土壤镉和砷元素的吸附平衡方程模型

Table 3 Adsorption desorption equilibrium models of cadmium and arsenic in soil

模型名称	方程及参数
Freundlich	$\lg q = \lg K_F + (1/n) \times \lg C$
Langmuir	$C/q = C/X_m + 1/(X_m \times K_L)$
Temkin	$q = a \ln C + b$

C 为平衡液质量浓度(mg/L); q 为吸附平衡时的吸附量(mg/kg); X_m 为最大吸附量(mg/kg); K_L 、 K_F 、 n 、 a 、 b 为吸附平衡常数。

为比较供试水稻土对镉、砷离子吸附与解吸力不同而带来的环境风险差异,参照文献[17-18]的方法,采用吸附分配系数(K_d)和保留因子(K_0)对其进行风险评估。两者数值越大,表明重金属环境风险越小。

2 结果与分析

2.1 供试水稻土对镉和砷的吸附特性

6 种母质水稻土对 Cd^{2+} 、 As^{5+} 的等温吸附曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,供试土壤对镉、砷

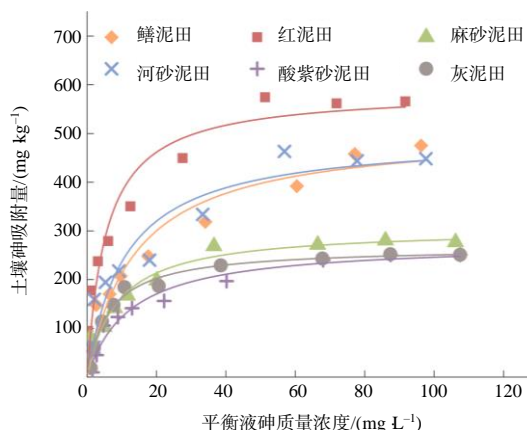
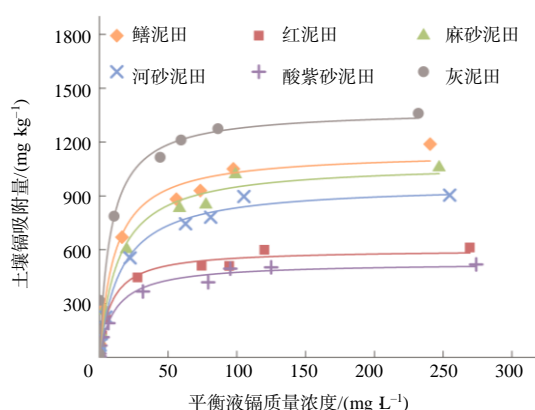


图1 6种母质发育的水稻土对镉和砷的等温吸附曲线

Fig.1 Isothermal adsorption curves of cadmium and arsenic in paddy soils derived from six parent materials

2.2 镉和砷等温吸附曲线方程拟合及相关参数分析

由表 4 可知,6 种供试水稻土对镉、砷的吸附均符合 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型,均达显著水平,决定系数(R^2)为 0.842~0.994,但整体上 Langmuir(R^2 均值 0.964)方程拟合度优于 Freundlich(R^2 均值 0.950)和 Temkin 方程(R^2 均值 0.908)的;2 种元素比较,Langmuir 和 Freundlich 方程对镉元素的拟合度(R^2 均值分别为 0.983、0.962)优于砷元素的(R^2 均值分别为 0.944、0.938),而 Temkin 方程则是对砷元素的拟合度(R^2 均值 0.941)优于镉元素的(R^2 均值 0.874);不同水稻土比较,灰泥田的镉用 Temkin 方程的拟合度较高(R^2 为 0.978),其余母质

的等温吸附曲线变化趋势相似,大体分为 3 个阶段:较低质量浓度镉(<16 mg/L)、砷(<5 mg/L)处理下,各土壤对镉、砷的吸附量整体上表现相似,即土壤能吸附溶液中绝大部分 Cd^{2+} 、 As^{5+} ,各母质发育的土壤之间吸附差异小;但随镉(16~80 mg/L)、砷(5~80 mg/L)质量浓度逐渐增大,土壤对 Cd^{2+} 、 As^{5+} 的吸附开始呈现较大差异,即土壤对 Cd^{2+} 、 As^{5+} 的吸附先急剧增加,再缓慢增加;最后至较高镉(100~300 mg/L)、砷(>80~120 mg/L)质量浓度下趋于饱和。各母质水稻土镉吸附饱和点稍有不同,镉质量浓度为 150 mg/L 时,麻砂泥田、酸紫砂泥田、红泥田和河砂泥田对镉的吸附已趋于饱和,而鳊泥田和灰泥田的仍呈缓慢增加趋势。总体上供试水稻土对镉的吸附量大于对砷的吸附量;供试水稻土对镉的吸附量以灰泥田的最大,鳊泥田的次之,红泥田和酸紫砂泥田的较小;供试水稻土对砷的吸附量以红泥田的最大,鳊泥田的次之,酸紫砂泥田的最小。

水稻土的镉以 Langmuir 方程拟合度较高;鳊泥田、红泥田和河砂泥田的砷用 Freundlich 方程拟合度较高,灰泥田的砷以 Langmuir 方程拟合度较高,酸紫砂泥田的砷以 Temkin 方程拟合度高,麻砂泥田的砷用 Langmuir 方程与 Temkin 方程的拟合度一致, R^2 均为 0.946。

由表 4 中 Langmuir 拟合方程所得土壤镉、砷 X_m 可以看出,不同水稻土及重金属元素之间 X_m 值差异较大,且 X_m 值多大于其实测最大值。灰泥田、鳊泥田、麻砂泥田、河砂泥田、红泥田、酸紫砂泥田对镉的 X_m 依次减小,灰泥田对镉的 X_m 为酸紫砂泥田的 2.6 倍;红泥田、鳊泥田、河砂泥田、麻砂

表4 6种母质发育的水稻土的镉和砷的实测最大吸附量和等温吸附方程及拟合结果

Table 4 The measured maximum adsorption capacity, isothermal adsorption equation and fitting results of cadmium and arsenic in paddy soils derived from six parent materials

元素	水稻土	实测最大	Langmuir 方程参数				Freundlich 方程参数			Temkin 方程参数		
		吸附量/ (mg kg ⁻¹)	X _m / (mg kg ⁻¹)	K _L	X _m ×K _L / (mg kg ⁻¹)	R ²	K _F	1/n	R ²	a	b	R ²
镉	鳊泥田	1188.2	1145.2	0.09	103.11	0.984 [*]	241.0	-0.31	0.976 [*]	102.0	437.96	0.848 [*]
	红泥田	611.5	600.8	0.11	68.99	0.990 [*]	136.9	-0.29	0.953 [*]	60.0	221.69	0.867 [*]
	麻砂泥田	1058.3	1081.1	0.07	78.24	0.986 [*]	212.9	-0.31	0.964 [*]	97.6	383.63	0.843 [*]
	河砂泥田	904.1	962.3	0.06	62.23	0.993 [*]	179.0	-0.32	0.950 [*]	91.3	310.75	0.842 [*]
	酸紫砂泥田	517.4	527.8	0.09	46.13	0.988 [*]	114.3	-0.29	0.958 [*]	51.0	189.52	0.867 [*]
	灰泥田	1359.6	1379.9	0.12	168.76	0.957 [*]	435.0	-0.23	0.969 [*]	120.1	663.12	0.978 [*]
砷	鳊泥田	475.3	506.9	0.07	36.84	0.926 [*]	88.5	-0.37	0.994 [*]	70.8	93.51	0.900 [*]
	红泥田	574.3	587.4	0.18	107.85	0.936 [*]	166.1	-0.29	0.974 [*]	81.8	186.42	0.955 [*]
	麻砂泥田	280.4	305.3	0.12	35.56	0.946 [*]	77.4	-0.29	0.932 [*]	48.4	59.64	0.946 [*]
	河砂泥田	463.1	494.6	0.09	45.37	0.914 [*]	94.4	-0.36	0.939 [*]	79.3	74.31	0.902 [*]
	酸紫砂泥田	251.0	276.5	0.08	22.29	0.962 [*]	48.4	-0.37	0.924 [*]	55.9	-3.83	0.982 [*]
	灰泥田	252.2	266.6	0.16	42.04	0.981 [*]	73.0	-0.28	0.864 [*]	50.3	34.50	0.961 [*]

“*”示在 0.05 水平上显著相关。

泥田、酸紫砂泥田、灰泥田对砷的 X_m 依次减小，红泥田对砷的 X_m 为灰泥田的 2.2 倍。同种水稻土对镉的 X_m 均大于砷的。与实测最大值比较，鳊泥田和红泥田镉的 Langmuir 拟合方程所得 X_m 略小，其他水稻土的均偏大，其中以河砂泥田的两者差异最大，酸紫砂泥田的最小；6 种水稻土的砷的 X_m 值均大于其实测值，两者相差 13.1~31.6 mg/kg，其中以鳊泥田的两者差异最大，红泥田的最小。 X_m 与 K_L 的乘积可用以说明土壤对重金属离子的最大缓冲量(MBC)。表 4 显示，供试水稻土的镉 MBC 为 46.13~168.76 mg/kg，灰泥田、鳊泥田、麻砂泥田、红泥田、河砂泥田、酸紫砂泥田的镉 MBC 依次减小；砷的 MBC 为 22.29~107.85 mg/kg，红泥田、河砂泥田、灰泥田、鳊泥田、麻砂泥田、酸紫砂泥田的砷 MBC 依次减小。可见，不同供试水稻土镉的 MBC 值大小与前述土壤镉吸附量大小规律几乎一致，而土壤砷的此 2 个指标值仅红泥田的大小规律一致，其他水稻土的不一致。在 Freundlich 方程中 K_F 大致可表示吸附能力的强弱， n 也可作为土壤对

重金属吸附强度的指标。 n 值越大，土壤对重金属的吸附作用力越小。对比不同母质水稻土镉、砷的 K_F 值与 $1/n$ 值得出， $1/n$ 值与 K_F 值并非简单的正相关关系，如镉元素，红泥田的 $1/n$ 值为-0.29，鳊泥田为-0.31，而鳊泥田的 K_F 值却大于红泥田的，表明其值大小并不能完全代表土壤对镉或砷的吸附能力。

2.3 供试水稻土的理化性质对其镉和砷吸附特性的影响

从表 5 可以看出，镉的 X_m 和 MBC 值与土壤 pH、阳离子交换量、黏粒和粉粒含量等呈正相关，而与砂粒和游离氧化铁含量呈负相关，其中仅与土壤 pH 值呈显著或极显著正相关，表明土壤 pH 值是影响土壤对镉的 X_m 和 MBC 的主要因子；砷的 X_m 和 MBC 值与土壤游离氧化铁和全铁含量呈正相关，与 pH 值、有机质和粉粒含量呈负相关，其中 X_m 值仅与游离氧化铁含量呈显著正相关，MBC 值与土壤有机质含量呈极显著负相关。将土壤对镉、

表5 供试土壤镉和砷的 X_m 和MBC值与土壤理化性质的相关系数

Table 5 Correlation coefficient between the X_m and MBC values of cadmium and arsenic in tested soil and the soil physicochemical properties

元素	参数	相关系数							
		有机质含量	pH	阳离子交换量	全铁含量	游离氧化铁含量	砂粒含量	粉粒含量	黏粒含量
镉	X_m	0.403	0.840*	0.710	0.125	-0.151	-0.670	0.680	0.575
	MBC	0.106	0.964**	0.680	0.011	-0.079	-0.605	0.565	0.668
砷	X_m	-0.575	-0.406	-0.210	0.778	0.880*	0.088	-0.149	0.109
	MBC	-0.966**	-0.109	-0.058	0.208	0.509	0.164	-0.228	0.049

“*”“**”分别示在 0.05 水平上显著相关、在 0.01 水平上极显著相关。

砷的最大吸附量与对应的土壤理化性质进行逐步回归分析,结果表明,影响各母质发育的水稻土镉吸附量的原因有 63.1%来源于土壤 pH 值,其方程为 $Y=-1682.06+477.18X_{\text{pH}}$, $R^2=0.631$, $P<0.05$;而游离氧化铁含量决定了土壤表面砷吸附量 71.9%的变化,其方程为 $Y=44.58+17.44X_{\text{游离氧化铁}}$, $R^2=0.719$, $P<0.05$ 。可见,土壤 pH 值和游离氧化铁含量分别是影响供试水稻土对镉、砷吸附的主要土壤因子。

2.4 供试水稻土对镉和砷的解吸特性及其与吸附量的关系

从图 2 可以看出,供试水稻土对镉、砷的解吸

量变化规律大体相似,即随着土壤添加镉、砷质量浓度增高或镉、砷吸附量增加,土壤镉、砷解吸量也随之增大,呈曲线向上弯曲增长。不同水稻土之间镉、砷的解吸量大小规律有所不同。低镉质量浓度($\leq 8\text{ mg/L}$)处理下,镉解吸量大体以酸紫砂泥田的较大,灰泥田的较小;镉质量浓度 $\geq 50\text{ mg/L}$,解吸量大体以灰泥田的较大,酸紫砂泥田和红泥田的较小。砷质量浓度 $\leq 80\text{ mg/L}$ 时,解吸量以酸紫砂泥田的较大,以红泥田和河砂泥田的较小;砷质量浓度 $\geq 100\text{ mg/L}$,解吸量以红泥田和酸紫砂泥田的较大,以鳊泥田和灰泥田的较小。

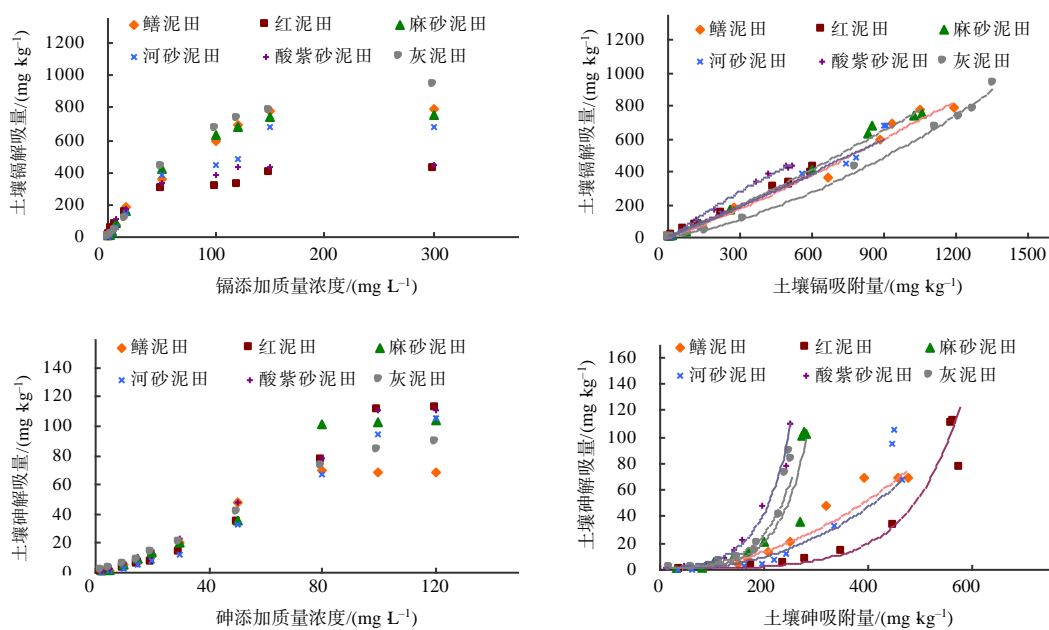


图2 6种母质发育的水稻土镉和砷的解吸量

Fig.2 Desorption of cadmium and arsenic in paddy soils derived from six parent materials

从表 6 可看出,不同添镉质量浓度下,6 种水稻土的镉解吸率为 23.2%~93.8%,其中以酸紫砂泥田的(平均 83.9%)最大,红泥田的(平均 66.7%)其次,灰泥田的(平均 43.7%)最小。从表 7 可看出,不同

添砷质量浓度下,6 种水稻土的砷解吸率为 0.5%~44.2%,其中酸紫砂泥田的(平均 20.3%)较高,麻砂泥田的(平均 16.0%)其次,红泥田的(平均 7.2%)最小。可见,供试水稻土镉的解吸率明显大于砷的解吸率。

表6 不同添镉处理下6种母质发育的水稻土镉的解吸率

水稻土	解吸率/%											
	0.1 mg/L	0.3 mg/L	1.0 mg/L	4.0 mg/L	8.0 mg/L	16.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L	120.0 mg/L	150.0 mg/L	300.0 mg/L	均值
鳊泥田	32.0	35.6	32.7	44.9	50.3	66.3	53.7	67.2	74.7	73.8	66.5	54.3
红泥田	73.7	77.0	61.0	66.5	61.9	65.7	67.5	61.0	64.2	65.9	68.9	66.7
麻砂泥田	40.1	46.5	33.4	48.1	63.6	63.9	68.9	75.9	79.6	72.6	71.4	60.4
河砂泥田	64.5	52.0	46.6	53.8	48.3	66.9	70.4	60.7	62.6	75.3	75.6	61.5
酸紫砂泥田	82.3	77.3	58.5	76.1	93.8	91.6	92.7	91.8	88.2	85.6	85.4	83.9
灰泥田	26.4	37.1	29.8	23.2	25.5	33.2	54.4	60.2	60.3	61.5	69.1	43.7

表7 不同添砷处理下6种母质发育的水稻土砷的解吸率

Table 7 Arsenic desorption rates of six paddy soils derived from six parent materials under different arsenic treatments											
水稻土	解吸率/%										
	2.0 mg/L	5.0 mg/L	10.0 mg/L	15.0 mg/L	20.0 mg/L	30.0 mg/L	50.0 mg/L	80.0 mg/L	100.0 mg/L	120.0 mg/L	均值
鳊泥田	1.8	2.2	3.4	4.4	6.2	8.3	15.0	17.8	15.1	14.5	8.9
红泥田	0.5	0.9	1.8	2.0	2.6	4.1	7.5	13.4	19.7	19.8	7.2
麻砂泥田	1.8	1.8	5.2	7.1	8.5	10.6	13.3	37.5	36.8	37.6	16.0
河砂泥田	0.7	1.2	1.9	2.7	3.7	5.0	9.9	14.6	21.4	23.7	8.5
酸紫砂泥田	12.6	5.9	6.4	7.8	10.4	14.9	24.6	32.4	44.0	44.2	20.3
灰泥田	6.9	3.5	5.3	5.8	7.3	10.9	17.7	29.7	33.1	35.6	15.6

不同添镉、砷处理下，土壤镉、砷的平均解吸率与土壤理化性质的相关性分析(表 8)显示,土壤镉、砷的平均解吸率分别与 pH 值和游离氧化铁含量呈显著负相关，与前述影响土壤镉、砷的最大吸附量的土壤因子一致，而相关性正好相反。逐步回归分析表明，影响供试水稻土镉平均解吸率的原因有 66.1% 来源于土壤 pH 值，其方程为 $Y=170.83-19.78X_{pH}$ ， $R^2=0.661$ ， $P<0.05$ ；而游离氧化铁含量决定了土壤砷解吸率 57.7% 的变化，其方程为 $Y=25.40-0.61X_{\text{游离氧化铁}}$ ， $R^2=0.577$ ， $P<0.05$ 。可见，土壤 pH 值和游离氧化铁含量分别是影响土壤镉、砷的平均解吸率的主要土壤因子。

表8 供试土壤镉和砷的平均解吸率与土壤理化性质的相关系数

Table 8 Correlation coefficient between average desorption rates of cadmium and arsenic and soil physicochemical properties								
项目	相关系数							
	有机质含量	pH	阳离子交换量	全铁含量	游离氧化铁含量	砂粒含量	粉粒含量	黏粒含量
镉解吸率	-0.066	-0.854*	-0.735	-0.262	-0.082	0.674	-0.652	-0.677
砷解吸率	0.491	0.119	-0.090	-0.809	-0.814*	0.185	-0.129	-0.341

“*”示在 0.05 水平上显著相关。

2.5 基于镉和砷吸附与解吸过程的环境风险评估结果

由表 9、表 10 可看出，供试水稻土对镉和砷的 K_d 和 K_0 总体上是低质量浓度镉(<1.0 mg/L)、砷(<10

mg/L)处理下较大，甚至出现高值，如在 1.0 mg/L 镉添加处理时，供试水稻土镉的 K_d 和 K_0 均达最大，但随后随着添加的镉、砷质量浓度增加， K_d 和 K_0 值逐渐减小，且各土壤间的差异也更小。总体来看，

表9 6种母质发育的水稻土中镉的吸附分配系数和保留因子

Table 9 Adsorption partitioning coefficient and retention factor of cadmium in paddy soils derived from six parent materials											
水稻土	L/kg										
	K_d										
	0.1 mg/L	0.3 mg/L	1.0 mg/L	4.0 mg/L	8.0 mg/L	16.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L	120.0 mg/L	150.0 mg/L	300.0 mg/L
鳊泥田	714.90	593.93	6293.85	298.78	201.48	112.66	40.52	15.77	12.65	10.77	4.94
红泥田	239.22	144.62	3580.19	93.66	58.73	46.50	16.02	6.86	5.39	4.99	2.27
麻砂泥田	377.68	317.63	5319.87	289.28	119.33	85.08	30.32	14.23	10.98	10.30	4.28
河砂泥田	260.57	215.67	1684.88	125.22	97.63	47.27	24.87	11.87	9.64	8.52	3.55
酸紫砂泥田	155.76	269.93	2765.17	87.83	47.55	29.27	11.58	5.28	5.19	4.01	1.89
灰泥田	904.10	797.04	11557.25	8335.00	7025.21	3517.07	73.58	25.16	20.38	14.76	5.86
水稻土	K_0										
	0.1 mg/L	0.3 mg/L	1.0 mg/L	4.0 mg/L	8.0 mg/L	16.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L	120.0 mg/L	150.0 mg/L	300.0 mg/L
鳊泥田	22.35	16.67	192.75	6.66	4.00	1.70	0.75	0.23	0.17	0.15	0.07
红泥田	3.24	1.88	58.67	1.41	0.95	0.71	0.24	0.11	0.08	0.08	0.03
麻砂泥田	9.41	6.82	159.48	6.01	1.88	1.33	0.44	0.19	0.14	0.14	0.06
河砂泥田	4.04	4.15	36.17	2.33	2.02	0.71	0.35	0.20	0.15	0.11	0.05
酸紫砂泥田	1.89	3.49	47.31	1.15	0.51	0.32	0.12	0.06	0.06	0.05	0.02
灰泥田	34.27	21.47	387.37	359.29	275.51	105.83	1.35	0.42	0.34	0.24	0.08

表10 6种母质发育的水稻土中砷的吸附分配系数和保留因子

Table 10 Adsorption partitioning coefficient and retention factor of arsenic in paddy soils derived from six parent materials

L/kg

水稻土	K_d									
	2.0 mg/L	5.0 mg/L	10.0 mg/L	15.0 mg/L	20.0 mg/L	30.0 mg/L	50.0 mg/L	80.0 mg/L	100.0 mg/L	120.0 mg/L
鳊泥田	188.32	104.26	56.58	26.28	21.52	14.12	9.35	6.49	5.94	4.94
红泥田	406.29	359.89	160.26	76.40	46.08	28.12	16.34	11.20	7.81	6.17
麻砂泥田	63.55	84.56	21.17	17.79	14.37	9.85	7.35	4.09	3.26	2.61
河砂泥田	117.46	31.84	78.63	36.96	23.89	13.33	10.03	8.15	5.70	4.60
酸紫砂泥田	6.49	16.46	22.51	13.96	10.94	7.05	4.90	3.53	2.87	2.34
灰泥田	17.22	29.92	26.53	19.58	17.09	9.04	5.94	3.59	2.89	2.34

水稻土	K_0									
	2.0 mg/L	5.0 mg/L	10.0 mg/L	15.0 mg/L	20.0 mg/L	30.0 mg/L	50.0 mg/L	80.0 mg/L	100.0 mg/L	120.0 mg/L
鳊泥田	103.43	48.44	16.82	5.95	3.47	1.71	0.62	0.37	0.39	0.34
红泥田	770.85	417.35	91.27	37.49	17.72	6.92	2.17	0.84	0.40	0.31
麻砂泥田	35.79	47.88	4.06	2.50	1.69	0.93	0.55	0.11	0.09	0.07
河砂泥田	172.23	26.02	42.49	13.77	6.46	2.69	1.01	0.56	0.27	0.19
酸紫砂泥田	0.51	2.81	3.50	1.79	1.05	0.47	0.20	0.11	0.07	0.05
灰泥田	2.51	8.60	5.04	3.38	2.33	0.83	0.34	0.12	0.09	0.07

灰泥田、鳊泥田、麻砂泥田、河砂泥田、红泥田、酸紫砂泥田对镉的 K_d 和 K_0 依次减小；砷的 K_d 和 K_0 以红泥田的最大，酸紫砂泥田的最小，河砂泥田和鳊泥田的总体大于灰泥田和麻砂泥田的。

3 结论与讨论

本研究中，6 种母质水稻土对镉、砷的等温吸附曲线均呈非线性，这与前人^[6,10,19-20]的研究结果一致。这可能与土壤表面存在高能、低能 2 种位点和表面沉淀作用及专性吸附作用等有关。 Cd^{2+} 等阳离子态重金属以高能、低能位点吸附为主^[21-22]，低镉质量浓度下为高能位点吸附，随镉质量浓度提高至饱和后转为低能位点吸附，即在一定土壤 pH 值范围内，土壤表面的静电吸附，负电荷量随 pH 值提高而增加，土壤对镉的吸附量亦随之增加。 AsO_4^{3-} 以专性化学吸附及表面沉淀作用为主^[16,19,21]，低砷质量浓度下 AsO_4^{3-} 与铁铝氧化物反应产生专性化学吸附，随砷质量浓度提高 AsO_4^{3-} 可能通过表面沉淀作用与铁矿物反应产生物理吸附，土壤含铁量越高，其对砷的吸附量越大。供试土壤吸附平衡时，溶液中镉或砷的浓度与土壤对镉或砷的吸附量关系用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等 3 种方程拟合均达显著水平，其中整体以 Langmuir 方程的拟合度最好，这与石敏等^[4]、常娟等^[10]对湖南 5 种母

质潜育水稻土砷、江西省典型水稻土镉的吸附特性研究结论一致。由 Langmuir 方程拟合的最大吸附量与实测最大吸附量存在差异，这可能与供试水稻土的理化性质存在差异及镉、砷元素的吸附机理不同有关。当 Cd^{2+} 离子浓度达到一定程度时，高能位点达到饱和，此时土壤对镉的吸附主要为非专性吸附(即低能位点吸附)，土壤吸附镉离子的稳定性下降^[10,21-22]。 AsO_4^{3-} 与 PO_4^{3-} 的吸附机制相同，相同浓度下，土壤优先吸附 PO_4^{3-} ；当 AsO_4^{3-} 浓度远大于 PO_4^{3-} 时， PO_4^{3-} 可被 AsO_4^{3-} 从土壤中替换下来^[4,23-24]，导致拟合的镉和砷吸附量高于实际吸附量。此外，同种水稻土对镉的最大吸附量均大于砷的，这可能与土壤的理化性质存在差异有关。许多研究^[4,6,25]表明，影响土壤对镉、砷吸附的土壤因素包括土壤 pH 值、有机质、黏粒、游离氧化铁含量等指标。一般认为，土壤 pH 值越高，土壤对镉的吸附量越大^[25]；土壤游离氧化铁含量越高，土壤对砷的吸附量越大^[4]。

本研究中，和影响供试水稻土对镉的吸附和解吸率的主要土壤因子是土壤 pH 值，而影响砷的是游离氧化铁含量。分析供试水稻土理化性质发现，土壤对镉的吸附量大小差异与对应土壤 pH 值变化规律基本一致，即灰泥田 pH(6.63)最高，故镉吸附量最高；酸紫砂泥田 pH(4.97)最低，则镉吸附量最小。鳊泥田的 pH 小于麻砂泥田的，但镉吸附量较

麻砂泥田的大,可能是由于鳝泥田中存在较多的 2:1 型黏土矿物,比 1:1 型黏土矿物带有更多的负电荷,可通过电性吸附较多的镉^[8]。本研究中,红泥田、鳝泥田和河砂泥田的砷吸附量均高于其他水稻土的,与其土壤全铁或游离氧化铁含量高于其他水稻土有关。红泥田因其有机质含量和 pH 值均低于鳝泥田和河砂泥田的,故其砷吸附量最大。酸紫砂泥田和灰泥田的游离氧化铁、全铁、有机质含量较为接近,且游离氧化铁和全铁含量较低,故使得这 2 种水稻土砷吸附量较小且相差不大。麻砂泥田的砷吸附量稍大于酸紫砂泥田和灰泥田,可能与其有机质含量稍低于酸紫砂泥田和灰泥田有关。本研究的结果与石敏等^[4]对湖南 5 种母质水稻土 A 层土壤对砷的吸附特性的结论略有不同。

酸紫砂泥田镉解吸率高和灰泥田镉解吸率低的原因也与其 pH 值高低有关。低 pH 值时,土壤中的黏土矿物、水合氧化物及有机质表面的负电荷较少,溶液中存在较多 H^+ , H^+ 可与被土壤吸附的镉离子进行离子交换,所以 pH 值降低,解吸率增加。这与黄敬等^[26]的研究结果一致,即土壤镉解吸率与 pH 值呈负相关关系。吴萍萍等^[27]、GOLDBERG 等^[28]研究显示,土壤中铁化合物可通过专性吸附与砷结合形成稳定的配合物,使得砷较难解吸下来,即铁化合物越多,砷解吸率越小;谢正苗等^[29]、李欣雨等^[11]研究认为,砷与铁氧化物可通过化学结合作用大量固定于土壤中,并且砷解吸率与游离氧化铁含量呈负相关,本文研究结果与其一致。

镉的 K_d 和 K_0 总体上是低质量浓度镉(<1.0 mg/L)处理下较大,甚至出现高值,但随后,其随添加的镉质量浓度的增加逐渐减小,说明低镉质量浓度时土壤表面的高能位点未达到饱和状态,土壤对镉的亲合力随镉质量浓度增加而增加,移动性和环境风险先减小后增大。当镉质量浓度达到 1.0 mg/L 时,供试水稻土的 K_d 、 K_0 达到峰值,说明该浓度的镉被土壤吸附固持作用最强,移动性最弱,环境风险最低,即该浓度的镉最不易被植物吸收利用,这与陈孜涵等^[6]的研究结果一致。根据环境风险评估结果可推测,6 种母质水稻土在较低镉污染水平下,灰泥田的镉毒害最轻,鳝泥田其次,酸紫砂泥田的最重,这与王翠红等^[13]得出的灰泥田上玉米受镉的毒害小于河砂泥和红黄泥的结论相吻合;

此外也与甘丽仙等^[30]得出的河砂泥田的溶出率大于黄泥田的结论相一致。但土壤镉达至较高污染水平时,所有土壤潜在环境风险均增大。

根据砷的 K_d 和 K_0 判断,在较低砷污染水平下,红泥田的砷毒害可能最轻,酸紫砂泥田的可能最重。不同土壤之间可能因质地差异影响作物生长的大小不同。周伟军等^[31]在 3 种水稻土中添砷(20~30 mg/kg)研究砷对水稻生长发育的影响,结果表明,河砂泥的砷对水稻的毒害最大,红黄泥的次之,麻砂泥的最小。当土壤砷达至较高污染水平时,供试土壤潜在环境风险均升高。

综上,结合前人相关研究资料和本研究结果推测认为,在轻度镉、砷污染水平下,对于质地较黏的灰泥田、鳝泥田和红泥田水稻土而言, pH 值和含铁氧化物高的水稻土镉或砷的污染危害可能相对较轻,而质地较砂的水稻土即使含铁氧化物较高也可能存在污染危害较重的问题,如已有报道河砂泥田^[32]、砷^[12]含量在几种水稻土中居高不下及超出背景值带来的环境风险问题。

参考文献:

- [1] 龙永珍,戴塔根,邹海洋.长沙、株洲、湘潭地区土壤重金属污染现状及评价[J].地球与环境,2008,36(3): 231-236.
- [2] 李倩.湘江流域某冶炼厂周边土壤 Cd、Pb、As 污染特征与风险评价[J].湖南有色金属,2016,32(6):67-70.
- [3] 宗良纲,徐晓炎.土壤中镉的吸附解吸研究进展[J].生态环境,2003,12(3): 331-335.
- [4] 石敏,周伟军,王翠红,等.湖南省 5 种潜育水稻土对砷的吸附特征[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2019,45(3): 288-292.
- [5] 王丽慧,王翠红,叶丽丽,等.湖南省 3 种主要类型水稻土对镉、铜的吸附-解吸特性研究[J].安全与环境学报,2010,10(5): 54-60.
- [6] 陈孜涵,汪丙国,赵建芳.江汉平原旱地和水田土壤镉的吸附与解吸特征及影响因素[J].地球科学,2022,47(2): 544-555.
- [7] 杨璐,张智,李余杰,等.西南地区典型农田土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J].土壤通报,2018,49(4): 985-992.
- [8] 何梨香,王静,黄运湘,等.不同母质类型红壤的镉吸附及其形态转化特征[J].贵州农业科学,2015,43(2): 80-83.
- [9] 王丹瑞,贾旭,于凌,等.镉及其络合物在黏土上的吸附行为[J].世界地质,2010,29(4): 663-667.
- [10] 常娟,白玲,冷婧,等.江西省典型水稻土对镉的吸

- 附解吸特性研究[J]. 土壤通报, 2016, 47(4): 986–991.
- [11] 李欣雨, 夏建国, 姜强, 等. 水稻土壤组分去除有机质和游离氧化铁后对 As^{5+} 吸附解吸特征的影响[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(4): 1483–1490.
- [12] 施强, 王翠红, 卜思怡, 等. 湖南省典型母质水稻土剖面砷的含量及空间分布[J]. 河南农业科学, 2021, 50(7): 87–100.
- [13] 王翠红, 周清, 黄启为, 等. 不同类型水稻土上外源镉对玉米生长发育影响的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 293–296.
- [14] 钟振宇, 杜红花, 陈灿, 等. 某工业区遗留场地土壤重金属污染及健康风险评价[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2018, 40(3): 73–79.
- [15] 湖南省农业厅. 湖南土壤[M]. 北京: 农业出版社, 1989.
- [16] LIVESEY N T, HUANG P M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions[J]. Soil Science, 1981, 131(2): 88–94.
- [17] SASTRE J, RAURET G, VIDAL M. Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils[J]. Environment International, 2007, 33(2): 246–256.
- [18] KRISHNAMURTI G S R, NAIDU R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils[J]. Geoderma, 2003, 113(1/2): 17–30.
- [19] 关连珠, 周景景, 张昀, 等. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2013, 24(10): 2941–2946.
- [20] NAIDU R, KOOKANA R S, SUMNER M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(3): 602–617.
- [21] 张玉芬, 刘景辉, 杨彦明, 等. 通辽地区 4 种典型土壤对铅、汞、镉和砷的吸附解吸特征[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(5): 111–118.
- [22] ZHANG L, SONG F B. Sorption and desorption characteristics of cadmium by four different soils in northeast China[J]. Chinese Geographical Science, 2005, 15(4): 343–347.
- [23] 吴萍萍, 曾希柏, 李莲芳, 等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附 $\text{As}(\text{V})$ 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 498–503.
- [24] 王小玲, 马杰, 顾明华, 等. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 694–699.
- [25] 费志军, 何锦林. 贵州喀斯特农业土壤中镉的吸附解吸特性分析[J]. 贵州农业科学, 2018, 46(12): 62–67.
- [26] 黄敬, 龙坚, 蒋凯, 等. 外源有机酸对不同土壤中 Cd 解吸行为的影响[J]. 环境生态学, 2019, 1(4): 54–62.
- [27] 吴萍萍, 曾希柏, 白玲玉. 不同类型土壤中 $\text{As}(\text{V})$ 解吸行为的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1004–1010.
- [28] GOLDBERG S, JOHNSTON C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 234(1): 204–216.
- [29] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998(1): 23–37.
- [30] 甘丽仙, 王翠红. 土壤中镉污染垂直迁移的影响因素研究[J]. 湖南农业科学, 2014(13): 49–51.
- [31] 周伟军, 王翠红, 石敏, 等. 不同母质发育土壤添加砷对水稻生长发育的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2018, 44(4): 401–405.
- [32] 曾理. 湘东地区不同母质水稻土镉铅的剖面分布及影响因素研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳 正