

石灰性褐土中柠檬酸对土壤 Cu(Ⅱ)、 Cd(Ⅱ) 吸附-解吸的影响^{*}

刘世亮¹ 陈娇君¹ 刘 芳¹ 介晓磊^{1,2**} 田春丽^{1,3}

(1. 河南农业大学资源与环境学院 / 河南省高校农业资源与环境工程技术研究中心, 郑州, 450002;

2. 黄淮学院, 驻马店, 463000; 3. 河南农业职业学院, 中牟, 451450)

摘 要 通过室内培养和吸附-解吸实验,研究了不同柠檬酸含量土壤对 Cu²⁺、Cd²⁺ 吸附-解吸的影响. 结果表明,土壤对 Cu²⁺ 的吸附量随加入柠檬酸量的增加而明显增加,达到峰值后(柠檬酸含量为 0.5 mmol·kg⁻¹),吸附量随柠檬酸含量的增加而下降,即 Cu²⁺ 的吸附曲线呈峰型. 在低柠檬酸含量时,土壤对 Cu²⁺ 的吸附量受 Cd²⁺ 浓度影响较小,但随柠檬酸含量的增加,在低铜浓度处理(Cu²⁺ 浓度为 600 mg·L⁻¹, Cu600)下,土壤对 Cu²⁺ 的吸附量随 Cd²⁺ 浓度的增大而增大,但在高浓度铜处理(Cu²⁺ 浓度为 1000 mg·L⁻¹, Cu1000)下,土壤对 Cu²⁺ 的吸附量随 Cd²⁺ 浓度的增加而减少. Cu²⁺ 的解吸量随柠檬酸含量的增加而总体上降低;相同柠檬酸含量下, Cu600 处理下, Cd²⁺ 浓度为 10 mg·L⁻¹ (Cd10) 条件下 Cu²⁺ 解吸量明显低于无 Cd²⁺ (Cd0) 和 Cd²⁺ 浓度为 1 mg·L⁻¹ (Cd1) 条件下. 而 Cu1000 处理下, Cd²⁺ 的浓度对 Cu²⁺ 解吸量的影响较小. Cd²⁺ 吸附量随柠檬酸含量的增加无明显变化,但随 Cu²⁺ 浓度的增加下降明显,其中无 Cu²⁺ 处理 Cd²⁺ 吸附量极显著地高于 Cu600 和 Cu1000 处理,而 Cu600 和 Cu1000 处理间差异不显著,且土壤对 Cd²⁺ 的吸附随镉添加量增加而增加; Cd²⁺ 的解吸量随柠檬酸含量的增加先增大后保持稳定,在柠檬酸含量为 0.5 mmol·kg⁻¹ 时达到最大, Cu600 处理的 Cd²⁺ 的解吸量显著地高于 Cu1000 处理.

关键词 柠檬酸, Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ), 吸附, 解吸.

重金属是土壤环境中重要的污染物,是造成土壤环境质量下降的重要原因之一,和其它类型的污染物相比,重金属污染的特殊性在于它不能被土壤微生物降解而从环境中彻底消除,当其在土壤中积累到一定程度时,就会对土壤-植物系统产生毒害和破坏作用,并且污染土壤中重金属离子大多以非溶解态存在^[1]. 其中,铜既是重金属污染元素又是植物必要的营养元素,过量的土壤铜不仅影响农作物的生长与产量,更为严重的是将通过食物链对人畜的健康产生危害. 镉是一种危险性极强的环境污染物,在研究重金属引起的环境污染时,它总是被列为优先考虑的对象.

一般来说,重金属进入土壤后的第一步反应是被土壤胶体进行吸附-解吸,从而影响其生物有效性或毒性. 在众多影响重金属离子吸附和解吸行为的因素中,有机物(或有机配体)的作用十分突出,重金属离子很难在不受有机配合作用的影响下发生吸附-解吸. 而低分子量有机酸是土壤中普遍存在的一类有机物,它影响了重金属在土壤体系中的吸附和解吸行为,而低分子量有机酸与土壤或矿物、重金属间相互作用的研究,已成为当今土壤化学与环境化学领域的一个研究热点^[1-3].

迄今为止,关于小分子有机酸影响土壤及土壤矿物对重金属离子吸附-解吸的研究已有不少报道^[4-6]. Chubin 等的研究表明柠檬酸抑制了 Cd²⁺ 在铁铝氧化物、蒙脱石和高岭石表面的吸附^[7];而 Elloit 等研究则得出柠檬酸和氨基酸能促进 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 在氧化物和黏土矿物表面的吸附^[8]. 谢晓梅等^[9]研究表明,低分子量有机酸在浓度较低时,镉的吸附量随有机酸浓度的增加而增大,但随着浓度的增加,镉的吸附量逐渐降低. 徐仁扣等^[10]认为有机酸对铜吸附的影响与有机酸的种类和土壤类型有关,柠檬酸和苹果酸能显著增加可变电荷土壤对铜的吸附,主要通过与铜形成表面三元络合物来增加铜的吸附量,而且所吸附的铜不能为中性盐交换而解吸,因此可以降低铜的活动性和生物有效性. 他们通过吸附铜的解吸实验有效地证明了这一吸附机制^[11]. 罗洪亮等^[12]研究结果表明,土壤对铜的吸附量随铜浓度的增加而增加,但当铜浓度达到一定值时,吸附量不再发生变化;有机酸对土壤吸附铜既有促进作用,又

2011 年 8 月 29 日收稿.

^{*} 河南省自然科学基金项目(2008A208014)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: jielx@263.net

有抑制作用;不同有机酸对土壤吸附铜的影响不同,其中柠檬酸对吸附的抑制和促进作用都很强烈.显然,有机酸对土壤或矿物吸附重金属的影响具有双重性,这取决于有机酸和重金属的种类和浓度、土壤类型及其相互作用的环境条件^[13-16].

以上研究结果均表明,有机酸通过与金属离子形成可溶性的络合物来增加金属离子活动性,其实质就是金属离子从土壤表面的解吸,这一过程直接影响着重金属在土壤及其生态环境中的形态转化,以及重金属对植物的有效性和对环境的生物毒性,最终影响农产品的质量及人类生存环境^[17].由此可见,小分子有机酸对重金属污染元素在土壤中活动性的影响不容忽视.

本文研究了小分子有机酸——柠檬酸对石灰性褐土在 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 共存时两种金属离子吸附-解吸的影响,为了解有机酸存在土壤中重金属的环境行为提供参考.

1 实验部分

1.1 供试材料

供试土壤采自郑州市惠济区古荥镇深度为 20—60 cm 的石灰性褐土,其理化性质如下:有机质 $4.68 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮 $0.20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全磷 $0.27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效磷 $5.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, CaCO_3 $40.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 8.0, DTPA 提取态 Cu $15.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DTPA 提取态 Cd $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 供试试剂:铜、镉和柠檬酸分别为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (均为分析纯,AR).

1.2 试验方法

根据土壤中低分子量有机酸含量 $10^{-2} \sim 10^2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[18]及前人研究中柠檬酸设置浓度^[19,20],本试验柠檬酸设 7 个含量处理,分别为:0、0.2、0.5、1、2、6、10 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,根据《土壤环境质量标准》(修订)(GB 15618—2008),当土壤 $\text{pH} > 7.5$ 时,旱地土壤无机污染物的环境质量二级标准总铜含量 $\leq 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总镉含量 $\leq 0.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以此为依据, Cu^{2+} 设 3 个浓度处理:0、600、1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (分别用 Cu0、Cu600、Cu1000 表示,代表铜轻度污染和高度污染), Cd^{2+} 设 3 个浓度处理:0、1、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (分别用 Cd0、Cd1、Cd10 表示,代表镉轻度污染和高度污染).

将风干土样过 20 目尼龙筛,装于塑料杯中,分别加入不同量的柠檬酸放入培养箱中,用称重法控制土壤水分含量约为田间持水量的 70%,在 25 °C 下培养 1 周后取土样过 20 目尼龙筛.

称不同柠檬酸含量的土壤样品 1.0000 g 若干份置于 50 mL 离心管中,分别加入不同浓度的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 及 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 的溶液 ($\text{pH} 5.03$) 25.0 mL,土/液比为 1:25,摇匀后于恒温摇床中振荡 4 h ($(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),静置 24 h 后离心 ($23^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$, $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min),测上清液 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 含量,用差减法计算土样对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量.

依介晓磊的方法^[21],用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液 25 mL 对上述吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的样品进行浸提, (25 ± 1) °C 下振荡 2 h,离心后测上清液 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 含量,用差减法计算 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的解吸量.

每次离心后称离心管重,计算管内残液中残留 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} ,从下次提取结果中扣除.以上试验每处理重复 2 次,结果取平均值.

1.3 测定方法

基础土壤理化指标采用鲍士旦的方法测定^[22];吸附-解吸上清液 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 用原子吸收分光光度计法测定^[22].

1.4 数据处理

利用 Microsoft Office Excel 2003 软件和 DPS 数据处理系统进行分析.

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸对土壤 Cu^{2+} 吸附-解吸的影响

2.1.1 柠檬酸对土壤 Cu^{2+} 吸附的影响

如图 1 所示,土壤吸附 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜和 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜的趋势基本相似,即随柠檬酸含量的增加,

Cu^{2+} 的吸附量明显增加,在达到峰值后(柠檬酸含量为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$),随着柠檬酸量的进一步增加, Cu^{2+} 的吸附量开始下降,即吸附曲线呈峰型. 此峰型曲线揭示了柠檬酸如何从促进土壤对 Cu^{2+} 吸附逐渐过渡到抑制 Cu^{2+} 吸附的过程. 可能的原因是少量的柠檬酸作为有机物质加入土壤后,在土壤表面吸附,其本身的功能性基团与 Cu^{2+} 发生络合作用形成三元配合物,从而增加 Cu^{2+} 在土壤表面的吸附,而随柠檬酸量的增加,柠檬酸显著抑制土壤对 Cu^{2+} 的吸附,其抑制趋势随 Cu^{2+} 浓度的升高而有减弱趋势(图 1). 因为在柠檬酸存在时土壤对铜的吸附可以出现以下情况:(1)促进土壤对铜的吸附;(2)抑制土壤对铜的吸附;(3)不影响土壤对铜的吸附. 通常情况下,土-水界面有机配体对 Cu^{2+} 吸附的影响,取决于吸附在土壤表面的有机配体与保留在溶液中的有机配体竞争溶液中 Cu^{2+} 的结果. 在有机配体浓度较低时,加入的有机酸基本上被土壤表面所吸附,随着浓度的增加甚至可以在土壤表面形成一“有机膜”,于是土壤表面化学性质发生了根本变化,使土壤表面产生了对 Cu^{2+} 吸附更强的点位,从而增强了对 Cu^{2+} 的吸附. 但随着有机配体浓度的进一步增加,有机配体络合 Cu^{2+} 的能力将大于土壤吸附 Cu^{2+} 的能力,这是因为后者在土壤表面相互作用的过程中,消耗了部分活动性功能团,如氨、羧、羟基等,这样,溶液中逐渐增多的有机配体对 Cu^{2+} 产生较强的竞争作用,使 Cu^{2+} 保留在溶液中,并将土壤表面吸附的部分 Cu^{2+} 夺回,从而表现为 Cu^{2+} 的吸附量开始下降^[12]. 这与谢丹等研究相似,他们研究表明,在柠檬酸含量较低时,加入体系中的柠檬酸的绝大部分被土壤吸附,这时它主要表现出对重金属吸附的促进作用;随酸加入量的增加,溶液中有有机配体的浓度也增加,它对重金属的络合作用增强,这减弱了有机酸对 Cu^{2+} 吸附的促进作用,甚至表现出对重金属吸附的抑制作用^[23],王擎运等也得到相同的研究结果^[24].

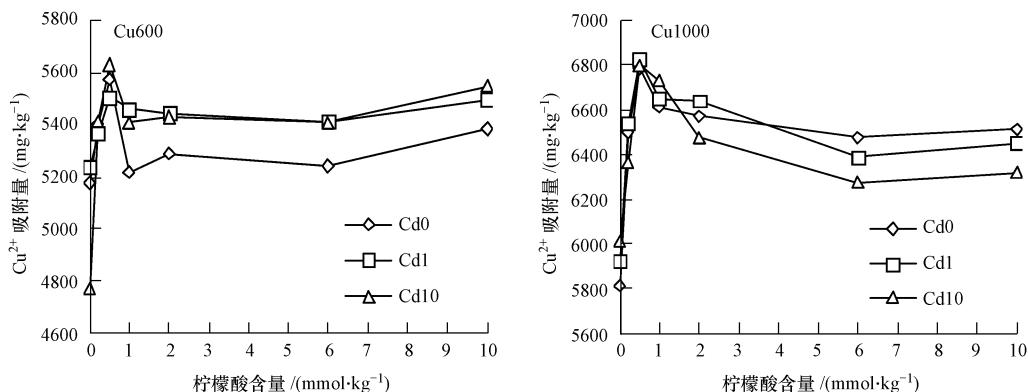


图 1 柠檬酸添加量对 Cu^{2+} 吸附量的影响

Fig. 1 Effect of added citric acid on Cu^{2+} adsorption capacity on soils

另外可以看出,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随外源添加铜的量增加而增加,说明土壤对 Cu^{2+} 的吸附量与外源铜浓度关系密切.

由图 1 还可见,在较低柠檬酸添加量时,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量受 Cd^{2+} 量影响较小,但随柠檬酸添加量的增加,在 Cu600 处理下,Cd1 和 Cd10 处理土壤对 Cu^{2+} 的吸附量明显高于 Cd0 处理;但是在高浓度 Cu^{2+} 处理下,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随 Cd^{2+} 浓度的增加而减少,主要是因为土壤胶体表面吸附点位是一定的,随 Cd^{2+} 浓度的提高,占据了较多的吸附点位,从而减少了土壤对 Cu^{2+} 的吸附,但出现这种现象的机理有待于进一步研究验证.

由表 1 可见,土壤对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附后,平衡溶液的 pH 值由 5.03 变为 4.58 — 4.89 之间,pH 值的降低一方面是因为土壤加入柠檬酸的原因,另外是因为溶液中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 发生水解产生 H^{+} 所致,但总体上平衡溶液为酸性环境,不可能造成 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 的沉淀.

2.1.2 柠檬酸对土壤 Cu^{2+} 解吸的影响

由图 2 可见, Cu^{2+} 的解吸量随柠檬酸量的增加总体上表现出下降的趋势,在 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时出现转折,而吸附量在此柠檬酸含量处理下是最大值,说明 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的柠檬酸加入土壤后,被吸附的 Cu^{2+} 较少地通过中性盐解吸出来,可以说此时 Cu^{2+} 的吸附可能主要以专性位点吸附为主^[11,25]. Cu^{2+} 的解吸量随柠檬酸含量的增加而降低,可能是土壤吸附位点由于柠檬酸的存在而增加,从而表现出对

Cu^{2+} 解吸量的减小,Cu1000 处理下 Cu^{2+} 解吸量的变化比 Cu600 处理时更明显,无论外源铜添加量的大小,土壤对 Cu^{2+} 的解吸量随着柠檬酸含量的增加都趋近于同一范围. 同时可以看出,相同柠檬酸含量下,Cu600 处理下,Cd10 条件下 Cu^{2+} 解吸量明显低于 Cd0 和 Cd1 条件下;而 Cu1000 处理下, Cd^{2+} 浓度对 Cu^{2+} 解吸量的影响较小,原因可能是体系中 Cd^{2+} 浓度与 Cu^{2+} 浓度及柠檬酸含量差别较大有关.

表 1 柠檬酸添加量对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附后平衡溶液 pH 值的影响
Table 1 Effect of added citric acid on the solution pH after equilibrium adsorption Cu^{2+} and Cd^{2+}

处理	柠檬酸添加量/(mmol·kg ⁻¹)						
	0	0.2	0.5	1	2	6	10
Cu600,Cd0	4.85	4.80	4.81	4.77	4.78	4.81	4.81
Cu600,Cd1	4.82	4.75	4.71	4.58	4.72	4.77	4.79
Cu600,Cd10	4.89	4.84	4.73	4.70	4.75	4.74	4.77
Cu1000,Cd0	4.68	4.68	4.70	4.70	4.66	4.64	4.68
Cu1000,Cd1	4.70	4.68	4.68	4.67	4.65	4.66	4.68
Cu1000,Cd10	4.78	4.59	4.61	4.64	4.62	4.60	4.58

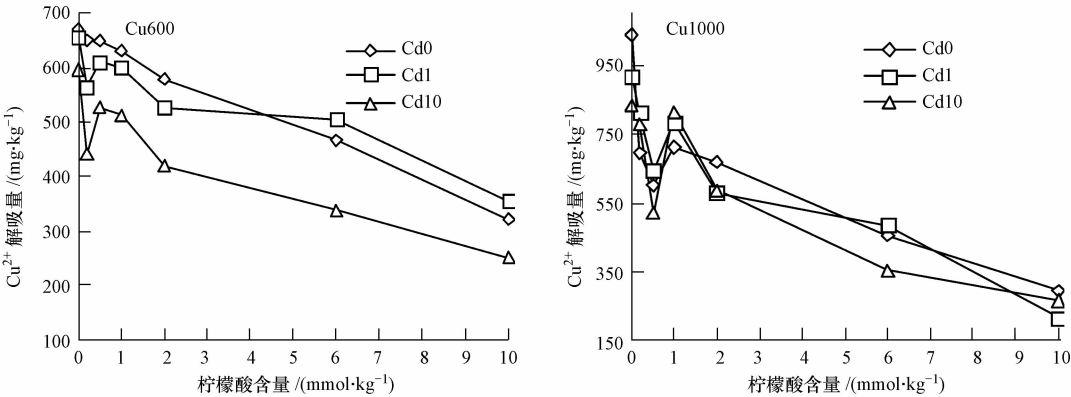


图 2 柠檬酸添加量对 Cu^{2+} 解吸的影响
Fig. 2 Effect of added citric acid on Cu^{2+} desorption from soils

2.2 柠檬酸对土壤 Cd^{2+} 吸附-解吸的影响

2.2.1 柠檬酸对土壤 Cd^{2+} 吸附的影响

由图 3 可见,土样吸附 1 mg·L⁻¹和 10 mg·L⁻¹ Cd^{2+} 时,随着柠檬酸含量的增加, Cd^{2+} 吸附量几乎没有变化,分析原因,本研究所添加 Cd^{2+} 浓度较低,当有柠檬酸存在时,表明吸附点位较多,因此土壤对所添加的 Cd^{2+} 全部吸附到土壤胶体表面,从而导致 Cd^{2+} 吸附量随柠檬酸含量的增加而无明显变化^[26]. 另外由图 3 可见,同一柠檬酸含量下,土壤对 Cd^{2+} 的吸附量随着 Cu^{2+} 浓度的增加急剧下降,其中 Cu0 处理 Cd^{2+} 吸附量极显著地高于 Cu600 和 Cu1000 处理,而 Cu600 和 Cu1000 处理间差异不显著,原因是 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争吸附点位,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,其占据了更多的吸附点位,土壤对 Cd^{2+} 的吸附量降低,另外, Cu^{2+} 与柠檬酸络合比 Cd^{2+} 与柠檬酸络合形成的络合物稳定常数大^[27],其络合物更稳定,所以 Cd^{2+} 在竞争吸附中能力较弱,在 Cu600 与 Cu1000 处理下,土壤对 Cd^{2+} 的吸附量较少,主要吸附 Cu^{2+} ,此时 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争吸附土壤中的吸附点位^[28-29].

Cd1 和 Cd10 处理中,土壤对 Cd^{2+} 的吸附量存在较大差别,在相同柠檬酸处理下 Cd10 水平比 Cd1 水平的 Cd^{2+} 吸附量有明显的倍数关系,说明土壤对 Cd^{2+} 的吸附随着外源镉添加量的增加而增加,研究结果与焦文涛等研究相一致^[30].

2.2.2 柠檬酸对土壤 Cd^{2+} 解吸的影响

土样吸附 1 mg·L⁻¹和 10 mg·L⁻¹ 镉后,由 0.01 mol·L⁻¹ KNO_3 解吸,由图 4 可以看出,土壤对 Cd^{2+} 的解吸量随柠檬酸含量的增加先增大后保持稳定,在柠檬酸含量为 0.5 mmol·kg⁻¹时达到最大. 以往研究认为,有机酸影响土壤吸附-解吸重金属离子的机制有电性效应、桥键合效应和竞争效应等. 有机酸含量

和类型对土壤上吸附态重金属解吸的影响是多种效应综合作用的结果. 加入到土壤中的有机酸一部分为土壤固相表面吸持(S), 一部分进入液相(L), 土壤表面所吸附 Cd^{2+} 的解吸, 将决定于液相中离子的竞争吸附作用、液相中有机配体的配合作用、S/L 比、有机配体与重金属的配合强度等. 在有机酸含量低时, S/L 比高, 少量加入到土壤中的有机配体主要为土壤不同固相组分所吸附, 并在吸附后键合重金属离子; 另外, 液相中有机酸将结合一部分 K^{+} 离子, 使 K^{+} 离子对吸附态 Cd^{2+} 的代换能力减弱, 两者共同作用的结果, 使低含量有机酸抑制了 Cd^{2+} 的解吸. 随有机酸含量的增加, S/L 减小, 液相中有机配体对土壤上吸附 Cd^{2+} 的竞争配合解吸作用增强, 解吸率增加. 这与高彦征等的研究结果一致^[31].

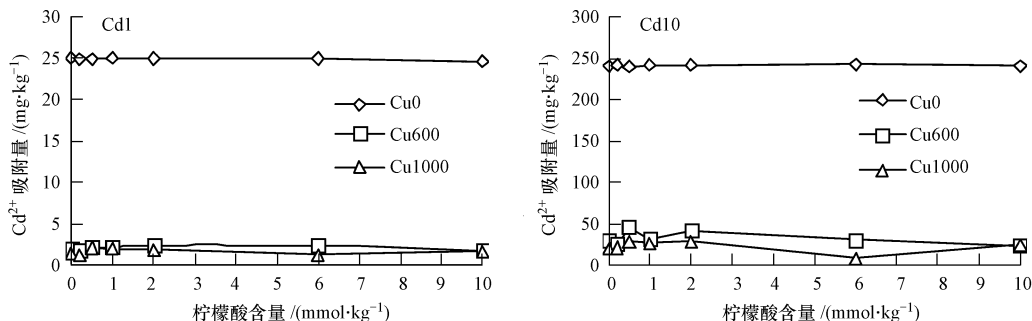


图3 柠檬酸添加量对 Cd^{2+} 吸附的影响

Fig.3 Effect of added citric acid on Cd^{2+} adsorption on soils

另外可以看到, 在 Cu0 处理时 Cd^{2+} 解吸量最小且没有明显变化, 这说明无 Cu^{2+} 时 Cd^{2+} 被土壤吸附的量较大. 在 Cu600 和 Cu1000 水平时, 在柠檬酸含量 $0\text{--}0.5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 内, 解吸量随柠檬酸含量增大而增大的程度很明显, 原因可能是柠檬酸含量增大时, 体系 pH 值降低, 土壤吸附的 Cd^{2+} 有部分被释放; 当柠檬酸含量高于 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后, Cd^{2+} 解吸量有下降后趋于平稳的趋势, 且在相同柠檬酸含量情况下, Cd^{2+} 的解吸量在 Cu600 时最大, 显著地高于 Cu1000 处理, 即 Cd^{2+} 解吸量随共存 Cu^{2+} 浓度的增加而显著降低, 一方面与不同 Cu^{2+} 浓度处理下 Cd^{2+} 的吸附量有关, 因为 Cd^{2+} 的吸附量在 Cu1000 时最小; 另一方面是 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 竞争土壤吸附点位, 当 Cu^{2+} 增多时, Cu^{2+} 所占的吸附点位也相应增加, 从而使 Cd^{2+} 离子被解吸出来, 这与 McBride 等人的研究结果相一致^[32].

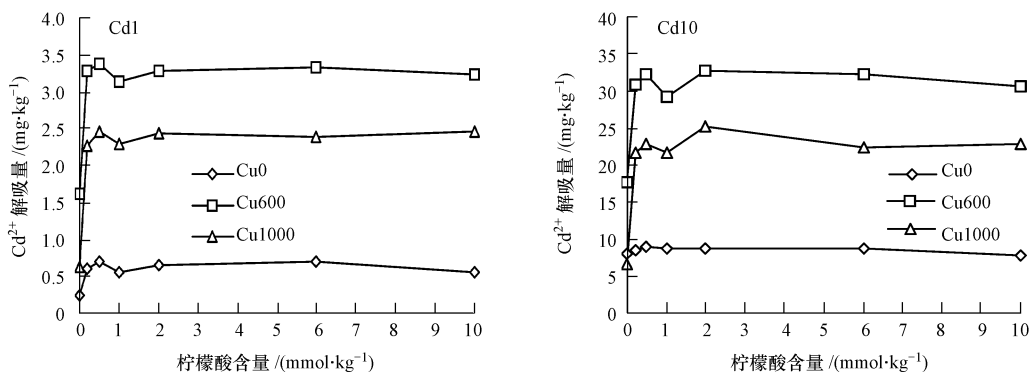


图4 柠檬酸添加量对 Cd^{2+} 解吸的影响

Fig.4 Effect of added citric acid on Cd^{2+} desorption from soils

3 结论

土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随加入的柠檬酸含量的增加而明显增加, 在达到一峰值后 (柠檬酸为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), 随柠檬酸含量的进一步增加, Cu^{2+} 的吸附量开始下降, 即吸附曲线呈峰型, 且不同浓度 Cu^{2+} 处理变化趋势基本相似. 此峰型曲线揭示了柠檬酸如何从促进土壤对 Cu^{2+} 吸附逐渐过渡到抑制 Cu^{2+} 吸附的过程; 土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随外源添加铜的量增加而增加. 在低柠檬酸添加量时, 土壤对

Cu^{2+} 的吸附量受 Cd^{2+} 浓度影响较小,但随柠檬酸添加量的增加,在低 Cu^{2+} 浓度 (Cu600) 处理下,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随 Cd^{2+} 浓度的增大而增大;但是在高浓度 Cu^{2+} 处理 (Cu1000) 下,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随 Cd^{2+} 浓度的增加而减少; Cu^{2+} 的解吸量随着柠檬酸含量的增加总体上表现出下降的趋势;而在相同柠檬酸含量下,低 Cu^{2+} 浓度 (Cu600) 处理下,Cd10 时 Cu^{2+} 解吸量明显低于 Cd0 和 Cd1;而高 Cu^{2+} 浓度 (Cu1000) 处理下, Cd^{2+} 的浓度对 Cu^{2+} 解吸量的影响较小。

土壤对 Cd^{2+} 吸附量随着柠檬酸含量的增加几乎没有变化;同一柠檬酸含量下,土壤对 Cd^{2+} 的吸附量随着 Cu^{2+} 浓度的增加急剧下降,其中 Cu0 处理 Cd^{2+} 吸附量极显著地高于 Cu600 和 Cu1000 处理,而 Cu600 和 Cu1000 处理间差异不显著;在相同柠檬酸处理下,土壤对 Cd^{2+} 的吸附随着外源镉添加量增加而增加;土壤对 Cd^{2+} 的解吸量随柠檬酸含量的增加先增大后保持稳定,在柠檬酸含量为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时达到最大;当柠檬酸含量高于 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后, Cd^{2+} 解吸量有下降后趋于平稳的趋势,且在相同柠檬酸含量情况下, Cd^{2+} 的解吸量在 Cu600 时最大,显著地高于 Cu1000 处理。

参 考 文 献

- [1] 徐洁,侯万国,台培东,等. 东北污灌区草甸棕壤吸附重金属铅的形态分布及解吸行为[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 210-214
- [2] Cristofaro A D, He J Z, Zhou D H, et al. Adsorption of phosphate and oxalate on hydroxy-aluminum-oxalate precipitates[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64: 1347-1355
- [3] He J Z, Cristofaro A D, Violante A. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate, and oxalate on hydroxy aluminum montmorillonite complexes[J]. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(2): 226-233
- [4] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the *in situ* remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns [J]. Water Air Soil Pollution, 2001, 127(2): 301-314
- [5] 张桂银,董元彦,李学垣,等. 有机酸对几种土壤胶体吸附-解吸镉离子的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41(4): 558-563
- [6] 黄丽,王茹,胡红青,等. 有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(1): 98-103
- [7] Chubin K G, Steet J J. Adsorption of Cd on soil constituents in the presence of complexity ligands[J]. Journal of Environment Quality, 1981, 10: 225-228
- [8] Elloit H A, Huang C P. Adsorption of some Cu-amino acid complexes at solid-solution interface[J]. Environment Science and Technology, 1980, 14: 87-93
- [9] 谢晓梅,翁隼. 有机酸对镉在土壤矿物上吸附特征的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003, 29(2): 210-214
- [10] 徐仁扣,肖双成,李九玉. 低分子量有机酸对两种可变电荷土壤吸附铜的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(2): 304-307
- [11] 徐仁扣,肖双成,季国亮. 低分子量有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制[J]. 中国环境科学, 2005, 25(3): 334-338
- [12] 罗洪亮,周剑,黄钊. 有机酸对几种土壤吸附铜的影响[J]. 中国岩溶, 2002, 21(3): 160-164
- [13] 胡红青,刘华良,贺纪正. 几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. 土壤学报, 2005, 42(2): 232-237
- [14] 李洪军,李瑛,张桂银,等. 有机酸对潮褐土和红壤吸附 Cu(II) 的影响及其机制[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 343-347
- [15] 杨亚提,王旭东,张一平,等. 小分子有机酸对恒电荷土壤胶体 Pb^{2+} 吸附-解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 1921-1924
- [16] 周代华,李学垣,徐风琳,等. 谷氨酸(Glu)对氧化锰表面 Cu^{2+} 吸附的影响及其机理[J]. 华中农业大学学报, 1995, 14(5): 454-458
- [17] 杨亚提,张一平. 土壤胡敏酸的解离及其与 Cu^{2+} 的络合特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(6): 731-736
- [18] 沈阿林,李学垣,吴受容. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用[J]. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(4): 363-371
- [19] 杨杰文,钟来元,郭荣发,等. 有机酸对砖红壤的溶解及固定态磷素的活化[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 1063-1067
- [20] 王代长,蒋新,贺纪正,等. 有机酸解吸土壤及矿物表面 Cd 的动力学特征[J]. 环境化学, 2007, 26(6): 762-767
- [21] 介晓磊,刘凡,徐凤琳,等. 磷酸化针铁矿表面次级吸附态锌的化学分組[J]. 华中农业大学学报, 1997, 16(5): 340-344
- [22] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 25-136
- [23] 谢丹,徐仁扣,蒋新,等. 有机酸对 Cu, Pb, Cd 在土壤表面竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 704-710
- [24] 王擎运,赵炳梓,张佳宝,等. 胡敏酸和柠檬酸对铜在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 583-589
- [25] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soil [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264: 322-326
- [26] Kurt Laekovic, John D Well, Michael J Angove. Modeling the adsorption of Cd(II) onto kaolinite and muloorina illite in the presence of citric acid[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2004, 270: 86-93
- [27] 王淑君,胡红青,李珍,等. 有机酸对污染土壤中铜和镉的浸提效果[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1627-1632
- [28] Elloit H A, Huang C P. Adsorption of some Cu-amino acid complexes at solid-solution interface[J]. Environment Science and Technology,

1980, 14: 87-93

- [29] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 草酸与 pH 对矿物吸附 Cd(II) 的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 619-633
- [30] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 545-549
- [31] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(5): 731-737
- [32] McBride M B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils[J]. Advance in Soil Science, 1989, 10: 1-56

Effects of citric acid on Cu(II) and Cd(II) adsorption & desorption in calcareous cinnamon soil

LIU Shiliang¹ CHEN Jiaojun¹ LIU Fang¹ JIE Xiaolei^{1,2*} TIAN Chunli^{1,3}

(1. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University/Engineering Research Center of Agricultural Resources and Environment, Colleges and Universities of Henan Province, Zhengzhou, 450002, China;

2. Huanghuai University, Zhumadian, 463000, China; 3. Henan Vocational College of Agriculture, Zhongmu, 451450, China)

ABSTRACT

The effect of citric acid (CA) on Cu(II) and Cd(II) adsorption-desorption in calcareous cinnamon soil was investigated by incubated method. The results showed that Cu^{2+} adsorption increased with the increase of CA concentration, and after the adsorption amount reach maximum value (CA content was $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$), Cu^{2+} adsorption then decreased with CA concentration increase. The effect of Cd^{2+} on Cu^{2+} adsorption amount was very little under the low of CA concentration. When CA concentration increased, Cu^{2+} adsorption amount would increase under low Cu^{2+} concentration (Cu^{2+} concentration was $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu600) and decrease under high Cu^{2+} concentration (Cu^{2+} concentrations was $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu1000) as the Cd^{2+} concentration increased. Cu^{2+} desorption amount decreased with CA concentration increase. Under the same concentration of CA, Cu^{2+} desorption amount under Cd10 (Cd^{2+} concentration was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) treatment was significantly lower than that under Cd0 (Cd^{2+} was $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and Cd1 (Cd^{2+} concentration was $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) treatment when the Cu concentration was $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, however, it was not affected by Cd^{2+} concentration when the Cu^{2+} concentration was $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. There was no significantly change for Cd^{2+} adsorption amount when CA concentration increase, but it decreased significantly with Cu^{2+} concentration increase, and the Cd^{2+} adsorption amount under Cu0 (Cu^{2+} was $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) treatment was significantly higher than that under Cu600 and Cu1000 treatment. There was not significantly different between Cu600 treatment and Cu1000 treatment. And Cd^{2+} adsorption amount increased significantly with the addition of Cd^{2+} . Cd^{2+} desorption amount increased initially then kept stabilization with CA concentration increase. When CA concentration was $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd^{2+} desorption amount reach maximum value, and the desorption amount was significantly higher under Cu600 treatment than that under Cu1000 treatment.

Keywords: citric acid (CA), Cu(II), Cd(II), adsorption, desorption.