第 40 卷 第 5 期
2003 年 9 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol. 40, No. 5
Sep., 2003

有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素*

高彦征[1,2] 贺纪正[1] 凌婉婷[2]

(1 华中农业大学农业部亚热带土壤资源与环境重点开放实验室, 武汉 430070)

(2 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310028)

摘 要 研究了酒石酸和柠檬酸对两种不同处理土壤(镉质土和污染土)中 Cd 的解吸行为, 探讨了介质 pH 值、支持电解质等对其解吸镉质土和污染土中 Cd 的影响。结果表明, 随有机酸浓度升高, 柠檬酸和酒石酸对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率呈先降低后升高变化, 出现一波谷, 波谷位置与有机酸和土壤类型有关。当解吸液起始 pH 值由 2 升至 8 时, 柠檬酸对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率呈降低—升高—降低的变化, 先后出现一波谷和一波峰, 且柠檬酸浓度高时变化趋势尤为明显; 而酒石酸对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率则一直降低。解吸液中支持电解质浓度提高, 酒石酸对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率增大, 且以 KCl 为支持电解质时的解吸率要高于 KNO_3。

关键词 有机酸, 解吸, 重金属, 污染土壤

中图分类号 S153.4

重金属是土壤环境中重要的污染物, 其在土壤中的吸附和解吸行为影响着重金属的生物有效性或毒性。在众多影响重金属离子吸附和解吸行为的因素中, 有机配体的作用十分突出, 重金属离子很难在不受配合作用的影响下发生吸附—解吸过程。而低分子量有机酸是土壤中普遍存在的一类有机配体, 它影响了重金属在土壤体系中的吸附和解吸行为。有关根系分泌的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[1~4]。

迄今, 已有大量研究报道了有机酸对土壤或矿物吸附重金属的影响。McBride 等研究发现, 柠檬酸、氨基酸等对氧化物和黏土矿物吸附 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 等有明显的抑制效应[5], Chubin 等的研究也表明柠檬酸抑制了 Cd^{2+} 离子在铁铝氧化物、蒙脱石和高岭石表面的吸附[6]; 而 Elloit 等研究则得出柠檬酸和氨基酸能促进 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 在氧化物和黏土矿物表面的吸附[7]。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[8]。而到目前, 在有机酸影响土壤或矿物吸附重金属的研究中, 多缺乏相应的不同条件下的解吸实验来进一步揭示有机酸、土壤或矿物、重金属间的相互作用及机理。研究有机酸对土壤重金属的解吸, 将为进一步探讨土壤或矿物吸附重金属的机理、明晰重金属在土壤中的生物有效性及其迁移转化行为, 进而为探索重金属污染土壤的修复途径、有效提高(生物或植物)修复效率提供依据。本文以土壤中常见的两种低分子量有机酸(酒石酸和柠檬酸)为材料, 研究有机酸对土壤中 Cd 的解吸行为及影响因素。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土样分别采自湖北温泉、孝感、枣阳、大冶和黄石的旱地表层(0~20 cm)。其中采自黄石和大冶的 3 个土样, 长期受到大冶有色金属公司铜冶炼厂废气和废水污染, 为污染土样(样号为 4、5、6)。各土样的基本理化性质如表 1 所示。

* 国家自然科学基金(49971050)项目资助

收稿日期: 2002-01-08; 收到修改稿日期: 2002-08-07

表 1 供试土样的基本理化性质

Table 1 General characteristics of tested soils

样号 No.	土壤类型 Soil types	采样地 Location	pH(H_2O) 2.5∶1	电荷零点 PZC	$CEC_{8.2}$ ($cmol\ kg^{-1}$)	有机质 O.M. ($g\ kg^{-1}$)	粘粒含量 Content of clay ($g\ kg^{-1}$)
1	黄褐土	枣阳	7.06	2.24	20.20	9.6	482
2	黄棕壤	孝感	5.66	2.38	10.76	15.4	343
3	棕红壤	温泉	4.87	3.00	13.41	17.2	565
4	棕红壤	大冶	5.17	2.72	15.26	28.6	280
5	棕红壤	黄石	5.02	2.95	13.69	16.3	261
6	棕红壤	黄石	5.08	2.62	17.19	13.3	340

镉质土样制备:称取温泉棕红壤、孝感黄棕壤和枣阳黄褐土各 200.0 g,放入备好的大漏斗中,用含 0.01 mol L^{-1} KNO_3 的 0.8 mmol L^{-1} $CdCl_2$ 溶液 4 L 充分淋洗后,再用去离子水淋洗至淋洗液中检测不出 Cl^- 离子,40℃烘干后,过 60 目尼龙筛,制得黄褐土、黄棕壤和棕红壤的镉质土样,分别用样号 7、8、9 表示。污染土样和镉质土样中 Cd 含量列于表 2。

表 2 污染土和镉质土中全 **Cd** 含量

Table 2 Total content of Cd and Cu in examined soils (mg kg^{-1})

污染土样 Contaminated soils			镉质土样 Cd-saturated soils		
4	5	6	7	8	9
7.77	1.63	1.69	196.9	257.7	232.8

1.2 实验方法

有机酸浓度和类型对土壤中 Cd 的解吸试验:在一系列含有污染土样或镉质土样的塑料离心管中,分别加入含 0.01 mol L^{-1} KNO_3、pH 为 5.50 的 0~ 20 mmol L^{-1}的柠檬酸(或酒石酸)溶液,固液比 1∶20,25±1 ℃下恒温振荡 4 h 后离心,用原子吸收分光光度法(AAS)测上清液中 Cd 的浓度,计算解吸量和解吸率。

解吸液 pH 值对有机酸解吸土壤 Cd 的试验:在一系列含有污染土样或镉质土样的离心管中,分别加入含 0.01 mol L^{-1} KNO_3、pH 值为 2~ 8 的 0.5 和 6 mmol L^{-1}的柠檬酸(或酒石酸)溶液,固液比 1∶20,25±1 ℃下恒温振荡 4 h 后离心,同前述方法测定并计算解吸量和解吸率。

支持电解质对有机酸解吸土壤中 Cd 的试验:在一系列含有污染土样或镉质土样的离心管中,加入含 0~ 0.4 mol L^{-1} KNO_3(或 KCl)、pH 为 5.50 的 2 mmol L^{-1}的酒石酸溶液,固液比 1∶20,在 25±1 ℃下恒温振荡 4 h 后离心,同上法测定并计算解吸量和解吸率。

上述实验均设三个重复。

2 结果与讨论

2.1 有机酸浓度和类型对土壤中 Cd 解吸的影响

酒石酸和柠檬酸对镉质土中 Cd 解吸率见表 3。随有机酸浓度提高(0~ 20 mmol L^{-1}),两种有机酸对 3 个镉质土中 Cd 的解吸率整体上均呈先降低后升高的变化,出现一个波谷,但波谷的位置并不相同。酒石酸对 7、8、9 号土中 Cd 的解吸率最小时的有机酸浓度分别为 0.1、6、6 mmol L^{-1},而柠檬酸对该三个土样中 Cd 解吸率的波谷分别为 0.1、0.5、0.5 mmol L^{-1}。显然,对同一土样,柠檬酸对 Cd 解吸率最小时的有机酸浓度较酒石酸时偏小。低浓度($\leqslant$0.1 mmol L^{-1})时,两种有机酸对镉质土中 Cd 的解吸率差异不大(2.1 个百分点内),而在有机酸浓度$\geqslant$2 mmol L^{-1}时,柠檬酸对镉质土中 Cd 的解吸率明显高于酒石酸,也高于对照,对镉质土中 Cd 的解吸有明显的促进作用。

表 3　有机酸对镉质土中 Cd 的解吸率

Table 3　Cd desorption rate influenced by organic acids in Cd-saturated soils (%)

有机酸浓度 Concentration of organic acids(mmol L^{-1})	7 号土 Soil No. 7		8 号土 Soil No. 8		9 号土 Soil No. 9	
	酒石酸 Tartrate	柠檬酸 Citrate	酒石酸 Tartrate	柠檬酸 Citrate	酒石酸 Tartrate	柠檬酸 Citrate
0	5.73	5.73	10.88	10.88	42.16	42.16
0.1	3.66	3.72	10.30	8.27	41.24	43.03
0.5	3.70	3.95	7.74	6.93	33.28	36.83
2	3.86	28.25	5.81	43.82	24.11	54.34
6	4.77	71.35	2.40	60.55	19.48	76.30
10	9.74	78.22	7.32	66.03	30.82	78.74
15	14.55	82.74	18.68	70.35	34.94	79.19
20	14.84	85.86	22.90	70.71	38.07	79.36

表 4　有机酸对污染土中 Cd 的解吸率

Table 4　Cd desorption rate influenced by organic acids in contaminated soils (%)

有机酸浓度 Concentration of organic acids(mmol L^{-1})	4 号土 Soil No. 4		5 号土 Soil No. 5		6 号土 Soil No. 6	
	酒石酸 Tartrate	柠檬酸 Citrate	酒石酸 Tartrate	柠檬酸 Citrate	酒石酸 Tartrate	柠檬酸 Citrate
0	15.44	15.44	26.00	26.00	21.30	21.30
0.1	13.38	14.93	18.40	19.63	20.12	16.57
0.5	11.80	12.10	17.18	13.50	20.12	10.65
2	9.52	38.61	13.50	45.40	16.92	37.87
6	5.86	51.48	17.18	56.44	20.12	47.34
10	13.13	54.83	22.09	62.58	23.67	54.43
15	17.76	57.79	24.54	62.58	28.40	57.99
20	21.88	61.26	25.77	68.71	35.50	62.72

污染土中 Cd 的含量远低于镉质土(见表 2), 且污染土长期受到冶炼厂废气和废水的污染, 其 Cd 的老化时间显然远较镉质土长。对污染土和镉质土中 Cd 形态的研究发现, 污染土中 Cd 的有效态比例低于镉质土[9]。尽管污染土中 Cd 的含量和形态明显区别于镉质土, 但从表 4 可知, 酒石酸和柠檬酸对污染土中 Cd 的解吸行为与其对镉质土有相似的规律性。在 0~ 20 mmol L^{-1}的有机酸浓度范围内, 其解吸率随有机酸浓度升高也呈先降低后升高的变化, 出现一波谷, 酒石酸对 4、5、6 号土中 Cd 解吸的波谷位置分别在 6、2、2 mmol L^{-1}, 而柠檬酸对该三个土样中 Cd 的解吸率的波谷浓度则均为 0.5 mmol L^{-1}, 显然较酒石酸时小。在有机酸浓度 ≥2 mmol L^{-1}时, 柠檬酸对污染土中 Cd 的解吸有明显的促进作用, 其解吸率均在对照解吸率的两倍以上, 且明显高于酒石酸。

Cristofaro 等曾研究了草酸对 Cu^{2+} 在针铁矿表面吸附的影响, 发现随着有机酸浓度的提高, Cu^{2+} 的吸附量呈现为先升高后下降的趋势, 呈峰形曲线变化[10]; 张桂银的研究结果也表明, 随着草酸、柠檬酸等低分子量有机酸浓度提高, Cd^{2+} 在几种地带性土壤上的吸附量同样呈峰形曲线变化(1)。土壤中重金

(1)　张桂银. 有机酸对土壤与矿物吸附—解吸 Cd 的影响及机制. 华中农业大学博士学位论文, 1998

属的解吸是土壤吸附重金属的反过程。本文研究结果表明,在低有机酸浓度下,有机酸的存在抑制了土壤中Cd的解吸而有利于Cd在土壤上的吸附;高浓度有机酸对土壤Cd的解吸有明显的促进作用而抑制了Cd在土壤上的吸附。这些研究结果进一步佐证了前述有机酸对土壤吸附重金属的影响行为。

有机酸影响土壤吸附一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[11]。有机酸浓度和类型对土壤上吸附态重金属解吸的影响是上述几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的解吸,将决定于液相中K^+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。在有机酸浓度低时,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的代换能力减弱,两者共同作用的结果,使低浓度有机酸抑制了Cd的解吸。随有机酸浓度的增加,S/L减小,液相中有机配体对土壤上吸附Cd的竞争配合解吸作用增强,解吸率增加。

2.2 pH值对有机酸解吸土壤中Cd的影响

柠檬酸和酒石酸对镉质土中Cd的解吸率随起始pH的变化如图1所示。整体上看,6 mmol L^{-1}柠檬酸对3个镉质土中Cd的解吸率随起始pH值由2升至8明显呈降低一升高一降低的变化,先后出现一波谷和一波峰,但不同镉质土间解吸率变化对应的pH区段不同,其对棕红壤镉质土和黄棕壤镉质土中Cd的解吸率随起始pH值由2升至4,分别降低了33.8和37.9个百分点,起始pH值由4升至6时,分别约升高33和15个百分点;pH 6~8,解吸率降低(在12个百分点以内);而其对黄褐土镉质土中Cd的解吸率降低一升高一降低所对应的pH区间依次为2~3、3~5、5~8。低浓度(0.5 mmol L^{-1})柠檬酸对镉质土Cd的解吸率随起始pH升高,具有与高浓度(6 mmol L^{-1})柠檬酸相似的变化趋势,但波谷和波峰不明显。酒石酸对3个镉质土中Cd的解吸,随起始pH由2升至8,解吸率一直降低。据解吸率的降低快慢可分三段:pH 2~4解吸率降低较快,两种浓度酒石酸对3个镉质土Cd的解吸率均降低35个百分点以上;pH 4~6解吸率降低趋缓,在28个百分点以内;pH6~8解吸率变化很小(在5个百分点以内)。

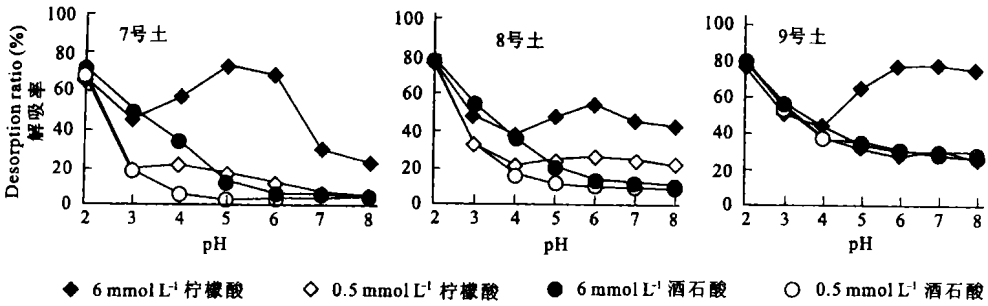

图1 镉质土中Cd的解吸率与起始pH的关系曲线

Fig. 1 Curve of Cd desorption rate at various initial pH values in Cd-saturated soils

pH值对两种有机酸解吸污染土中Cd的影响与镉质土有相似的趋势。柠檬酸对污染土中Cd的解吸率随起始pH由2升至8明显呈快速降低一升高一降低的变化,但不同土样间解吸率变化对应的pH区段存在差异(图2)。酒石酸对污染土中Cd的解吸率均一直降低,尤以pH 2~5时降低最快,pH 5~7时解吸率降低速率趋缓,pH 7~8时降低速率最小。

pH对有机酸解吸土壤Cd的影响,与诸多因素有关,包括pH影响土壤表面电荷性质、有机配体的存在形式、液相中重金属离子的形态、有机酸对铁铝氧化物及水合氧化物的溶解作用等,是多种因素综合作用的结果,但在不同pH条件下各因素表现程度不同[12]。

2.3 支持电解质对有机酸解吸土壤中Cd的影响

有机酸对土壤Cd的解吸与支持电解质的浓度和种类有关(表5)。不管是以KNO_3或是以KCl为支持电解质,酒石酸对镉质土和污染土中Cd的解吸率均随支持电解质浓度升高而增大,而且相同浓度下

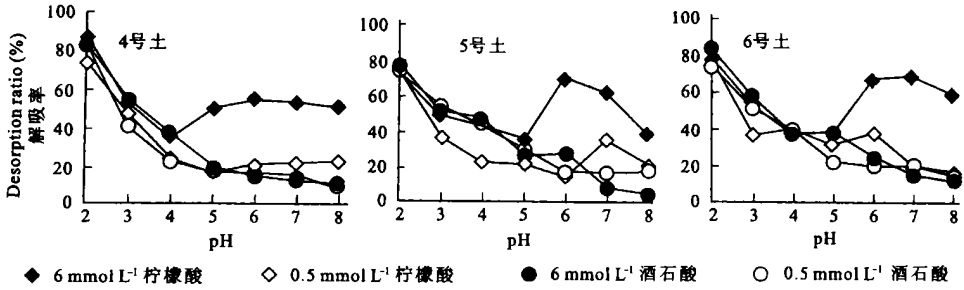

图 2　污染土中 Cd 的解吸率与起始 pH 的关系曲线

Fig.2　Curve of Cd desorption rate at various initial pH values in contaminated soils

KCl 支持电解质下的解吸率要高于 KNO_3, 且随支持电解质浓度提高两者差异趋于增大。

表 5　不同支持电解质下酒石酸对镉质土样和污染土样中 Cd 的解吸率

Table 5　Desorption rate of Cd by tartrate in different supporting electrolyte solutions in Cd-saturated soil and contaminated soil(%)

样号 Soil No.	支持电解质 Electrolyte	支持电解质浓度 Concentration of electrolyte(mol L^{-1})					
		0	0.001	0.01	0.05	0.1	0.4
8	KNO_3	3.14	3.50	5.81	9.65	12.03	17.84
	KCl	3.14	3.50	7.39	17.09	24.12	35.61
4	KNO_3	2.96	3.22	5.53	9.14	10.16	16.86
	KCl	2.96	3.86	7.08	16.99	22.65	31.79

支持电解质对有机酸解吸土壤重金属的影响是其阴、阳离子共同作用的结果。随支持电解质浓度提高, 支持电解质中阳离子对土壤表面吸附 Cd 的竞争作用增强, 同时电解质对双电层的"压缩"引起了负电位降低, 导致重金属解吸率升高。KCl 支持电解质下有机酸对土壤重金属的解吸率高于 KNO_3, 是由于 Cl^- 离子与 Cd^{2+} 的配位能力明显强于 NO_3^- 离子[13], 液相中 Cl^- 离子与土壤表面配位竞争 Cd^{2+} 离子的作用强于 NO_3^-, 从而其解吸率高。

3　结　论

1. 低分子量有机酸, 无论是二元酸(酒石酸) 或是三元酸(柠檬酸), 对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率均随有机酸浓度提高呈现为先降低后升高的变化趋势, 出现一个波谷, 波谷的位置与有机酸和土壤类型有关。

2. 随解吸液起始 pH 值由 2 升至 8, 柠檬酸对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率呈降低—升高—降低的变化趋势, 先后出现一波谷和一波峰, 且柠檬酸浓度高时变化趋势尤为明显; 酒石酸对两种土样中 Cd 的解吸率随解吸液 pH 值由 2 升至 8 而降低, 但在不同 pH 区段解吸率降低的快慢不同。

3. 酒石酸对镉质土和污染土中 Cd 的解吸率随支持电解质浓度提高而增大, 并且相同条件下以 KCl 为支持电解质时的解吸率高于 KNO_3, 这与 Cl^- 离子与 Cd^{2+} 配合作用大、液相中 Cl^- 离子与土壤表面竞争 Cd^{2+} 离子的作用强有关。

低分子量有机酸是土壤中常见的一类根系分泌物, 其在土壤中浓度一般不高, 但由于有机酸分布的不均匀性, 土壤中往往存在较高浓度的有机酸微区, 根际微区尤为明显。由本文的研究结果可知, 有机酸在土壤重金属有效性方面的作用是双重的, 一方面在有机酸浓度低时, 其促进了重金属在土壤上的吸附, 从而降低了重金属的生物有效性或毒性; 另一方面在有机酸浓度较高时, 有机酸的存在也可促进土壤吸附态重金属的解吸, 从而提高重金属的毒害性。因此, 根据土壤类型、重金属种类及其相互作用的

环境条件,选择合适的有机酸种类和浓度,可以调控土壤中重金属的生物有效性,从而为提高重金属污染土壤的生物和植物修复效率提供可能。

参考文献

1. Cristofaro A D, He J Z, Zhou D H, *et al*. Adsorption of phosphate and oxalate on hydroxy-aluminum-oxalate precipitates. Soil Sci. Soc. Am. J., 2000, 64: 1 347~ 1 355
2. He J Z, Cristofaro A D, Violante A. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate, and oxalate on hydroxy aluminum montmorillonite complexes. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(2): 226~ 233
3. 张敬锁, 李花粉, 衣纯真, 等. 有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响. 土壤学报, 1999, 36(1): 61~ 66
4. Shen A, Li X Y, Kanamori T, *et al*. Low-molecular-weight organic acids in two Japanese soils incubated with plant residues under different moisture condition 1. Aliphatic acids. Pedosphere, 1997, 7(1): 79~ 86
5. McBride M B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advance in Soil Science, 1989, 10: 1~ 56
6. Chubin K G, Steet J J. Adsorption of Cd on soil constituents in the presence of complexity ligands. Journal of Environment Quality, 1981, 10: 225~ 228
7. Elloit H A, Huang C P. Adsorption of some Cu-amino acid complexes at solid-solution interface. Environment Science and Technology, 1980, 14: 87~ 93
8. Huang P M, Bethelin J. Environmental Impact of Soil Component Interactions. Vol. 2: Metals, Other Inorganics and Microbial Activities. Florida, USA. CRC Press Inc, 1995, 376~ 384
9. 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 湖北省几种土壤中 Cd、Cu 形态. 华中农业大学学报, 2001, 20(2): 143~ 147
10. Cristofaro A D, Zhou D H, He J Z, *et al*. Comparison between oxalateand humate on copper adsorption on goethite. Fresenius Environment Bulleton, 1998, 7: 570~ 576
11. 王果. 络合作用对重金属离子吸附的影响. 土壤学进展, 1994, 22(6): 6~ 13
12. 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷, 等. 几种有机酸对污染土中 Cu 解吸的影响. 中国环境科学, 2002, 22(3): 244~ 248
13. 杭州大学化学系分析化学教研室主编. 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1997, 153~ 185

EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON CADIUM DESORPTION FROM SOILS

Gao Yan-zheng[1,2] He Ji-zheng[1] Ling Wan-ting[2]

(1 *Department of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*)

(2 *College of Environment and Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China*)

Summary

Effects of organic acids on Cd desorption from Cd-saturated soils and contaminated soils were studied. Results show: The desorption rate of Cd for three Cd-saturated soils and three contaminated soils could be characterized by valley-like curves with increase in tartrate or citrate concentration. Desorption rate of Cd was higher under the effect of citrate than under the effect of tartrate when concentration of the organic acids was higher than 2 mmol L^{-1}. Effects of tartrate and citrate on Cd desorption varied with the initial soil pH value. With increase in initial pH value from 2 to 8, Cd desorption rate for Cd-saturated soils and contaminated soils under citrate declined first, then rose, then declined again, forming a curve appearing like a lying "S". During the course a valley and a peak appeared clearly when the concentration of citrate was at 6 mmol L^{-1}. Under the effect of tartrate Cd desorption rate decreased with increase in initial pH value from 2 to 8. With higher electrolyte concentration, the desorption rate of Cd increased, moreover, Cd desorption rate with KCl electrolyte was higher than that with KNO_3 electrolyte under the same electrolyte concentration. What is more, effects of organic acids on Cd desorption remained more or less the same regardless of forms and concentrations of Cd in Cd-saturated soils and contaminated soils, initial pH value and type of electrolytes. From the results of this study, it could be concluded that availability of heavy metals was inhibited when concentration of organic acids was low. Contrarily enhanced availability would be found when higher concentrations of organic acids existed. So it is feasible to control the efficiency of bioremediation and phytoremediation for heavy metal contaminated soils by using different types of organic acids under varied conditions.

Key words Organic acid, Desorption, Heavy metal, Soil