几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响*

胡红青　刘华良　贺纪正
(华中农业大学资源与环境学院, 武汉　430070)

摘　要　以恒电荷土壤(黄褐土和黄棕壤)和可变电荷土壤(红壤和砖红壤)为供试材料, 研究了乙酸、草酸、酒石酸和柠檬酸对土壤吸附重金属铜离子(Cu^{2+})的影响。结果表明, 在相同酒石酸浓度下, 土壤对酒石酸的吸附量依次为黄棕壤(21.8 mmol kg^{-1}) > 红壤(15.4 mmol kg^{-1}) > 砖红壤(9.5 mmol kg^{-1}), 土壤吸附有机酸后负电荷量增加, 相同条件下增幅为砖红壤 > 红壤 > 黄棕壤; 无有机酸配体时, 供试土壤对 Cu^{2+} 的吸附量为黄褐土 > 黄棕壤 > 砖红壤 > 红壤; 加入有机酸时, 随有机酸浓度增高, 土壤对 Cu^{2+} 的吸附一般表现为"峰"形曲线, 峰所对应的有机酸浓度因有机酸类型而异, 且随土壤可变电荷性质增强而增高; 土壤吸附有机酸后对 Cu^{2+} 的次级吸附不同于有机酸与铜共存时的竞争吸附, 且因土壤性质表现迥异。这些结果意味着在存在有机酸配体的根际环境中, 恒电荷土壤与可变电荷土壤对 Cu^{2+} 的吸附明显不同, 并将影响重金属离子在根际的转化与有效性。

关键词　有机酸; 恒电荷土壤; 可变电荷土壤; Cu^{2+} 吸附; 根际
中图分类号　S153　　文献标识码　A

植物根际是土壤与植物进行物质交换和能量传递的中心界面。随着工农业生产发展和环境污染加剧, 食品质量与安全已成为当今人类普遍关注的重大问题, 植物根际土壤的物质形态、传输和植物吸收行为成为土壤、植物及环境科学工作者极其关注的命题, 是现代土壤学、水科学和生命科学研究的前沿和热点之一[1~6]。恒电荷和可变电荷土壤电荷性质的差异决定了它们在化学性质和离子吸附能力上的明显不同[7~10]。研究两类土壤在植物根际环境下土壤对重金属离子的吸附特征, 对提高农产品质量, 有效防治重金属污染, 完善可变电荷土壤表面化学理论, 具有特别重要的意义。

研究表明, 根际环境存在大量的有机配体, 包括糖类、有机酸等, 它们具有较强的配合能力[5,6]。重金属在环境中绝大部分以配合物形式存在(包括部分无机配合物), 而不是以自由离子态存在。Naidu 指出, 有机配体对土壤及矿物吸附重金属离子既有促进作用, 又有抑制作用, 这与配体种类、浓度、重金属种类、吸附体的性质、介质的 pH 值及离子强度等有关[11]。周代华等研究有机配体对合成矿物表面 Cu^{2+} 吸附的影响表明, 大小分子有机配体浓度增大对铜的吸附的影响皆表现为"峰"形曲线[7]。张桂银等研究有机酸配体对土壤和矿物吸附 Cd 的影响时指出, 不同类型有机酸提高或降低粘土矿物 Cd 吸附量的程度不一样(1)。可以看出, 有机配体对恒电荷土壤和可变电荷土壤吸附重金属离子的影响之差异报道很少, 对"峰"形曲线的转折点也没有明确认识。

本文拟研究土壤中常见低分子量有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附重金属 Cu^{2+} 的影响, 旨在进一步揭示可变电荷土壤表面性质的特点, 寻求两类土壤上"峰"形曲线的峰位置与土壤性质的关联, 探讨可变电荷土壤表面吸附重金属离子的环境条件和机制, 为土壤重金属污染的治理提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　实验材料

供试土壤样品分别取自湖北枣阳、孝感, 湖南郴州和海南詹县。表层土样(0~20 cm)风干后, 磨细过 20 目和 60 目筛, 混匀。土壤基本性质见表 1。其

* 国家自然科学基金项目(40371065)资助
作者简介: 胡红青(1966~), 男, 博士, 教授。主要研究方向: 土壤化学、环境化学。主持和参加科研课题 10 余项, 发表论文 70 余篇。
E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn
(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
收稿日期: 2004-02-24; 收到修改稿日期: 2004-06-22

中 pH 值用电位法测定; 有机质用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化法测定; 粘粒(< 2 μm) 含量用沉降法测定; 总负电荷($CEC_{8.2}$) 和可变负电荷(CEC_v) 量用 Mehlich 法测定[12]; 电荷零点(PZC) 用快速滴定法测定[12]; 游离铁(Fe_d) 经 DCB 提取比色法测定; 粘粒矿物组成用 X 射线衍射法测定[12]。

供试有机配体为乙酸、草酸、酒石酸和柠檬酸。重金属铜离子为 $Cu(NO_3)_2$。所有试剂均为分析纯。

表 1　供试土壤基本性质

Table 1　Basic properties of the soils tested

土壤 Soils	母质 Parent material	pH[1)]	有机质 O. M. ($g\ kg^{-1}$)	粘粒 Clay ($g\ kg^{-1}$)	$CEC_{8.2}$[2)]	CEC_v[3)]	PZC[4)]	Fe_d[5)] ($g\ kg^{-1}$)	主要粘粒矿物[6)] Clay mineral
					($cmol\ kg^{-1}$)				
黄褐土 Yellow cinnamon soil	Q_3	7.06	9.6	482	22.20	7.32	2.24	12.0	I(80) K(15) M
黄棕壤 Yellow brown soil	Q_3	5.16	16.7	320	18.45	5.44	2.90	21.9	I(75) K(20) V
红壤 Red soil	Q_2	4.00	26.7	480	19.22	10.35	3.80	36.5	K(45) I(25) HIV
砖红壤 Latosol	玄武岩 Basalt	4.96	43.5	780	20.28	13.84	4.05	130	K(95) G

1) 土水比为 1∶1 W_{soil}∶W_{water}= 1∶1; 2) $CEC_{8.2}$: 总负电荷 Total negative charge; 3) CEC_v: 可变负电荷 Variable negative charge; 4) PZC: 电荷零点 Point of zero charge; 5) Fe_d: 游离氧化铁 DCB-extractable Fe; 6) I: 水云母, K: 高岭石, M: 蒙脱石, V: 蛭石, HIV: 1.4nm 过渡矿物, G: 三水铝石。括号中数值为大约含量 I= Illite, K= Kaolinite, M= Montomorillonite, V= Vermiculite, HIV= Hydroxyl interlayered vermiculite. The digits in brackets were the approximate contents of corresponding mineral

1.2　实验方法

1.2.1　土壤对有机酸的吸附及土壤电荷量变化　称取黄棕壤、红壤和砖红壤样品若干份(每份 0.15 g) 于离心管中, 加入系列浓度的酒石酸溶液 15 ml (pH 5.0)。在 25℃下振荡 8 h 后离心, 用离子色谱法测定上清液中酒石酸的含量, 计算吸附量。配制 50 mmol L^{-1}有机配体溶液, 调节 pH 为 5.0, 按固液比 1∶10 加入到上述土样中, 恒温振荡 8 h 后离心, 再用 95% 的乙醇洗涤 2 次, 在 40℃下烘干, 磨细过 60 目筛, 用 Mehlich 法[12] 测定表面电荷量($CEC_{8.2}$)。

1.2.2　土壤对重金属 Cu^{2+} 的等温吸附　在一系列含有 0.15 g 土样的离心管中, 分别加入含 Cu^{2+} 0~ 2 mmol L^{-1}($Cu(NO_3)_2$) 溶液 15 ml(调 pH 至 5.5, 支持电解质 1 mmol L^{-1} KNO_3), 恒温振荡 4 h, 离心, 原子吸收光谱法测定上清液中 Cu^{2+} 浓度, 计算吸附量。

1.2.3　有机酸存在时土壤对 Cu^{2+} 的吸附　称取供试土样若干份(每份 0.15 g) 于离心管中, 分别加入含 0.4 mmol L^{-1} Cu^{2+}、pH 调至 5.5 的有机配体(0~ 20 mmol L^{-1}乙酸、0~ 2.0 mmol L^{-1}草酸或柠檬酸、0~ 5.0 mmol L^{-1}酒石酸) 混合溶液 15 ml, 恒温振荡 4 h, 离心, 测定上清液中 Cu^{2+} 浓度, 计算 Cu^{2+} 吸附量, 并绘制 Cu^{2+} 吸附率- 有机配体浓度关系曲线。

另称取土样若干份(每份 0.15 g) 于离心管中, 加入 pH5.0 的一系列不同浓度的有机酸溶液 15 ml, 恒温振荡 8 h 后, 离心, 倾去清液, 然后向土样中加入 0.4 mmol L^{-1}的 Cu^{2+} 溶液 15 ml, 恒温振荡 4 h 后, 测定上清液中 Cu^{2+} 浓度, 计算 Cu^{2+} 次级吸附量。

2　结果与分析

2.1　土壤对有机配体的吸附及表面电荷变化

由图 1 可见, 加入酒石酸浓度从 0 增至 0.8 mmol L^{-1}, 黄棕壤对酒石酸的吸附量由 0 迅速增加到 21.8 mmol kg^{-1}并达到饱和; 酒石酸浓度从 0 增至 0.4 mmol L^{-1}, 红壤和砖红壤对酒石酸的吸附量由 0 分别迅速增加到 10.8 mmol kg^{-1}和 8.9 mmol kg^{-1}, 加入的酒石酸浓度从 0.4 继续增至 1.5 mmol L^{-1}, 红壤和砖红壤对酒石酸的吸附量分别增加到 15.4 mmol kg^{-1}和 9.50 mmol kg^{-1}, 增幅明显变缓。黄棕壤、红壤和砖红壤在加入酒石酸浓度为 1.5 mmol L^{-1}时, 对酒石酸的最大吸附量分别为 21.3、15.4 和 9.5 mmol kg^{-1}, 吸附量大小比例约为 10∶7∶4.5。三种土壤可能通过两种机制吸附酒石酸: 一是土壤表面正电荷对酒石酸根离子的电性吸附, 二是酒石酸根离子与土壤表面基团通过配位交换而被专性吸附。从土壤矿物组成和性质上看, 砖红壤、红壤比黄棕壤含有更多的 1∶1 型粘土矿物和铁铝氧化物, 其 PZC 相对较高, 可变电荷较多(表 1), 对酒石酸根离

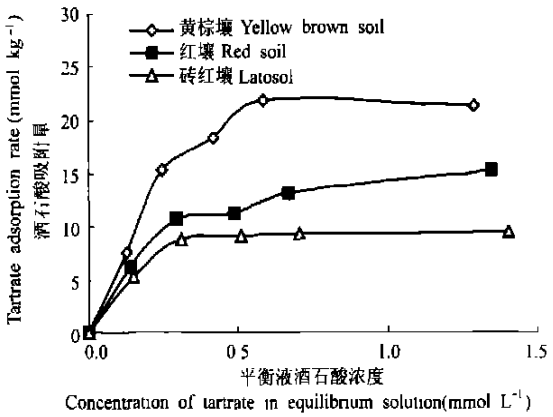

图 1 供试土壤对酒石酸的等温吸附曲线

Fig. 1 Isothermal adsorption of tartrate by the soils tested

子进行的电性吸附和专性吸附应相对较强, 但实验结果与此相反。其原因可能与砖红壤、红壤较黄棕壤含有更多的有机质有关。

由黄棕壤、红壤和砖红壤吸附有机酸前后的电荷量变化(表 2) 可以看出, 黄棕壤吸附酒石酸和柠檬酸后负电荷量由 18.45 cmol kg^{-1}分别增至 23.72 cmol kg^{-1}和 27.44 cmol kg^{-1}, 增幅分别为 28.6% 和 48.7%。同样, 红壤和砖红壤吸附有机酸后负电荷量也明显增大。三种土壤吸附柠檬酸后负电荷量的平均增幅 (60.8%) 大于吸附酒石酸后平均增幅 (37.3%)。三种土壤之间也有差别, 砖红壤和红壤吸附两种有机酸后负电荷量平均增幅达 53.2% 和 55.3%, 黄棕壤的则只有 38.7%。

表 2 土壤吸附酒石酸、柠檬酸前后负电荷量($CEC_{8.2}$) 的变化

Table 2 Effect of tartrate or citrate on $CEC_{8.2}$

土样处理 Soil treatment	黄棕壤 Yellow brown soil		红壤 Red soil		砖红壤 Latosol	
	$CEC_{8.2}$	增幅 Increase (%)	$CEC_{8.2}$	增幅 Increase (%)	$CEC_{8.2}$	增幅 Increase (%)
原土 Original	18.45		19.22		20.28	
吸附酒石酸 Tar ads.	27.44	48.7	33.08	72.1	32.76	61.5
吸附柠檬酸后 Cit ads.	23.72	28.6	26.60	38.4	29.36	44.8

土壤吸附有机酸配体后 $CEC_{8.2}$增加的原因可能有: (1) 土壤吸附有机酸后电荷零点降低, 在相同 pH 下, 表面带更多的负电荷。(2) 酒石酸和柠檬酸含有羧基和羟基, 且柠檬酸含羧基数高于酒石酸, 它们吸附到土壤表面后使表面的阳离子吸附点位增多。柠檬酸使土壤$CEC_{8.2}$增大幅度大于酒石酸, 可能是柠檬酸更容易吸附到土壤表面, 从而使其吸附后增加的土壤负电荷点位也更多。

2.2 供试土壤对 Cu^{2+} 的吸附

图2 为供试土样对 Cu^{2+} 的等温吸附曲线, 可见, 在加入 Cu^{2+} 浓度相同的情况下, 黄褐土和黄棕壤的 Cu^{2+} 吸附量显著比红壤和砖红壤的高, 且均能较好地用 Langmuir 方程拟合其等温吸附。

由表 3 可见, 供试土壤对 Cu^{2+} 的实验和模拟最

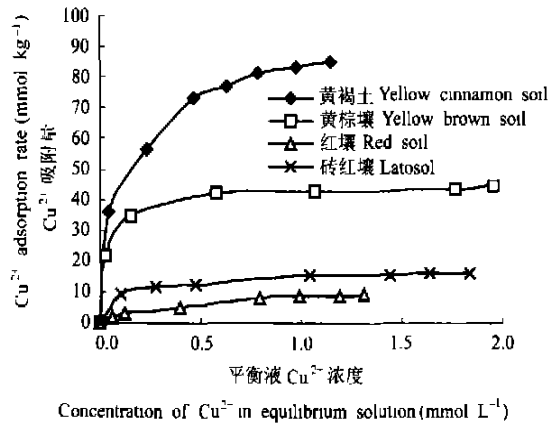

图 2 土壤对 Cu^{2+} 的等温吸附曲线

Fig. 2 Isothermal adsorption of Cu^{2+} by the soils

表 3 供试土样对 Cu^{2+} 的实验最大吸附量和 Langmuir 方程模拟最大吸附量(mmol kg^{-1})

Table 3 Maximum adsorption rate (X_m) of Cu^{2+} measured by experiment and calculated with the Langmuir equation

土 样 Soil	实验最大吸附量 Experiment X_m	模拟最大吸附量 Simulated X_m	模拟相关系数 Simulated correlated coefficient
黄褐土 Yellow cinnamon soil	86.1	91.9	0.997**
黄棕壤 Yellow brown soil	43.0	45.7	0.998**
红壤 Red soil	9.45	10.45	0.987**
砖红壤 Latosol	17.3	17.4	0.993**

大吸附量顺序均为黄褐土> 黄棕壤> 砖红壤> 红壤, 这可能与它们的粘土矿物组成有关。前两土壤的粘粒矿物以 2: 1 型矿物为主, 后两者则以 1: 1 型矿物为主。砖红壤的有机质和粘粒含量均高于红壤, 可能是造成其 Cu^{2+} 吸附量高于红壤的主要原因。

2.3　有机配体对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响

由图 3a 可以看出, 加入乙酸时, 黄褐土对 Cu^{2+} 的吸附率在 1 mmol L^{-1}乙酸时出现最大值, 黄棕壤则在 2 mmol L^{-1}乙酸时出现峰值。红壤和砖红壤在无乙酸时对 Cu^{2+} 的吸附率分别为 21.2%和 35.5%, 加入 4 mmol L^{-1}乙酸时, 两种土壤对 Cu^{2+} 的吸附率分别显著增至 54.0% 和 63.5%, 随乙酸浓度继续增高, Cu^{2+} 吸附率缓慢降低, 降低幅度显著低于黄褐土和黄棕壤。

图 3b 表明, 草酸浓度由 0 增至 2 mmol L^{-1}, 黄褐土对 Cu^{2+} 的吸附率由 87% 降至 17.5%, 未出现峰形曲线。黄棕壤在 0.08 mmol L^{-1}草酸时出现峰值, 达到 62.1%, 继续增高草酸浓度至 2 mmol L^{-1}, 对 Cu^{2+} 的吸附率降低到 8.1%。同样, 红壤和砖红壤对 Cu^{2+} 的吸附率曲线随草酸浓度增高也出现峰形, Cu^{2+} 吸附率达峰值时的草酸浓度为 0.12～ 0.2 mmol L^{-1}。

图 3c 和图 3d 也说明, 加入酒石酸和柠檬酸时, 供试土壤对 Cu^{2+} 的吸附率随有机酸浓度增高均出现峰形曲线。加入酒石酸时, 黄褐土、黄棕壤、红壤和砖红壤的峰值点分别为 0.08、0.16、0.40 和 0.35 mmol L^{-1}; 加入柠檬酸时, 相应土壤的峰值点为 0.08、0.08、0.2 和 0.2 mmol L^{-1}。

总之, 乙酸、酒石酸和柠檬酸在低浓度时促进土壤对 Cu^{2+} 的吸附, 较高浓度时促进 Cu^{2+} 吸附的程度降低或抑制对 Cu^{2+} 的吸附, 只是随土壤种类不同及有机酸种类不同, 这个转折点对应的有机酸浓度以及同一浓度配体对 Cu^{2+} 吸附起作用的强度不同。草酸对黄褐土吸附 Cu^{2+} 始终表现为抑制作用, 对其他三种土壤则表现为类似于其他有机配体的现象。

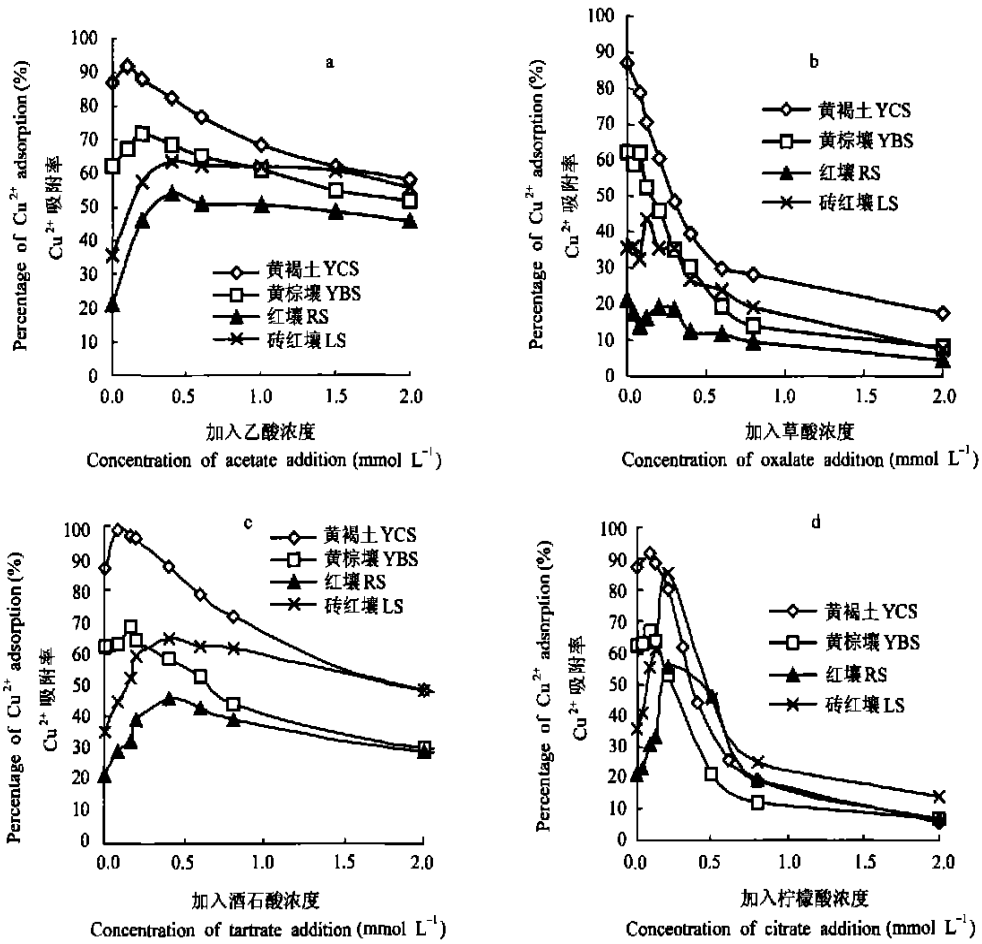

图 3　有机酸对供试土壤 Cu^{2+} 吸附率的影响

Fig. 3　Effect of organic acids on Cu^{2+} adsorption rate (YCS: Yellow cinnamon soil; YBS: Yellow brown soil; RS: Red soil; LS: Latosol)

2.4 土壤吸附有机酸配体后对 Cu^{2+} 的次级吸附

由图4可以看出, 黄棕壤、红壤对 Cu^{2+} 的次级吸附明显不同于竞争吸附。对黄棕壤而言, 酒石酸浓度在0~3 mmol L^{-1}时, Cu^{2+} 的次级吸附随配体浓度升高有轻微增长, 并达到饱和; 竞争吸附时, 酒石酸浓度从0增至3.0 mmol L^{-1}, Cu^{2+} 吸附率由58%降至18%。

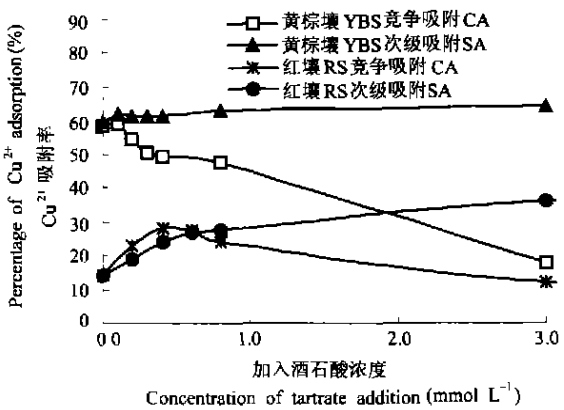

图4 黄棕壤和红壤在酒石酸存在时对 Cu^{2+} 的竞争和次级吸附

Fig.4 Competitive and secondary adsorption of Cu^{2+} by yellow brown soil and red soil in the presence of tartrate (YBS: Yellow brown soil; RS: Red soil; CA: Competitive adsorption; SA: Secondary adsorption)

在竞争吸附中, 低浓度(< 0.1 mmol L^{-1}) 酒石酸的吸附使黄棕壤表面的 Cu^{2+} 吸附点位略有增多, 较高浓度(> 0.1 mmol L^{-1}) 时则主要表现为在液相中与土壤表面竞争 Cu^{2+}, 使 Cu^{2+} 更多地保留在液相中, 从而抑制了 Cu^{2+} 的吸附。另外, 吸附到土壤表面的酒石酸能增加表面 Cu^{2+} 吸附点位数, 游离在液相中的酒石酸能与 Cu^{2+} 配合从而抑制 Cu^{2+} 的吸附, 加入酒石酸的浓度由低到高, 虽然其在土壤表面的吸附不断增加(图1), 但其分配在液相中的量增加更快, 所以酒石酸对 Cu^{2+} 吸附的影响由促进变成抑制。

酒石酸浓度从0到0.8 mmol L^{-1}时, 红壤的 Cu^{2+} 次级吸附量由14.3%显著增加到27.6%, 然后 Cu^{2+} 次级吸附率缓慢增长(由27.6%到34.3%), 并达到饱和。竞争吸附时, 配体浓度从0到0.4 mmol L^{-1}, Cu^{2+} 吸附受到明显促进(由14.3%到28.3%), 并且吸附率大于相应配体浓度下的 Cu^{2+} 次级吸附率。配体浓度从0.6 mmol L^{-1}到5 mmol L^{-1}, Cu^{2+} 吸附受到抑制, 并达到稳定。显然, 在竞争吸附中, 低浓度(< 0.4 mmol L^{-1}) 酒石酸使土壤表面 Cu^{2+} 吸附点位显著增多, 促进 Cu^{2+} 的吸附; 较高浓度(> 0.6 mmol L^{-1}) 时则主要表现为在液相中与红壤表面竞争 Cu^{2+}, 从而抑制了 Cu^{2+} 的吸附。

值得注意的是, 酒石酸浓度在0.2~0.6 mmol L^{-1}范围内, Cu^{2+} 的竞争吸附量比次级吸附量高。显然, 在此配体浓度范围内, 配体对 Cu^{2+} 吸附的促进机制除了增加红壤表面 Cu^{2+} 吸附点位(包括增加土壤表面负电荷量和桥接作用)以外, 还存在其他机制, 比如: (1) 在本吸附实验平衡体系 pH 范围内, 红壤主要粘土矿物高岭石的边面及含量较多的铁铝氧化物表面带正电荷, 铜离子与酒石酸形成有机配离子后, 正电性降低, 有利于被带正电荷的矿物表面所吸附; (2) 生成表面(S) - 金属(M) - 配位基(L) 三元络合物, 从而增加 Cu^{2+} 的吸附。

总之, 土壤吸附有机酸后对 Cu^{2+} 的次级吸附与竞争吸附比较说明, 酒石酸、柠檬酸吸附到土壤表面后能促进 Cu^{2+} 的次级吸附; 竞争吸附实验中, 较高浓度有机酸使 Cu^{2+} 吸附受到抑制, 其机理可能是有机酸在液相中比例较高, 配合 Cu^{2+} 使之更多地保留在液相中; 低浓度有机酸时, 有机酸增加土壤表面 Cu^{2+} 吸附点位, 促进 Cu^{2+} 的吸附; 红壤、砖红壤吸附有机酸后对 Cu^{2+} 的次级吸附率大于有机酸与 Cu^{2+} 竞争吸附时的金属离子吸附率, 其原因可能是配离子的生成降低了 Cu^{2+} 离子的正电荷, 从而有利于吸附到带正电荷的可变电荷表面, 生成 S-M-L 三元配合物。

3 结 论

有机酸对恒电荷土壤和可变电荷土壤吸附重金属铜离子的影响既有共性, 又有不同。土壤对有机酸的吸附导致土壤表面负电荷量增加, 且可变电荷土壤增加的幅度高于恒电荷土壤的; 有机配体与 Cu^{2+} 共存时土壤对 Cu^{2+} 的吸附率随有机酸浓度升高均出现"峰"形曲线, 且同一有机酸时, 土壤可变电荷性质越强, "峰"所对应的有机酸浓度也越高, 即相对于恒电荷土壤而言, 可变电荷土壤在更高的有机酸浓度下仍表现出促进 Cu^{2+} 吸附; 若土壤先吸附有机酸配体后再吸附 Cu^{2+}, 则有机配体促进土壤对 Cu^{2+} 的吸附, 且可变电荷土壤上促进作用明显高于恒电荷土壤的。

参 考 文 献

[1] 陈有鑫, 陶澍, 邓宝山, 等. 不同作物根际环境对土壤重金属

形态的影响. 土壤学报, 2001, 38(1): 54~ 59. Chen Y J, Tao S, Deng B S, *et al*. Effect of root system on metal fractionation in rhizosphere of contaminated soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(1): 54~ 59

[2] 杨晔, 陈英旭, 孙振世. 重金属胁迫下根际效应的研究进展. 农业环境保护, 2001, 20(1): 55~ 58. Yang Y, Chen Y X, Sun Z S. Progress on effects of heavy metal pollution in rhizosphere (In Chinese). Agro-environmental Protection, 2001, 20(1): 55~ 58

[3] 陈能场, 童庆宣. 根际环境在环境科学中的地位. 生态学杂志, 1994, 13(3): 45~ 52. Chen N C, Tong Q X. Role of rhizosphere in environmental science (In Chinese). Chinese Journal of Ecology, 1994, 13(3): 45~ 52

[4] Hu H Q, He J Z, Li X Y, *et al*. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. Environ. Inte., 2001, 26: 353~ 358

[5] Lombi L, Wenzel W W, Gobran G R, *et al*. Dependency of phytoavailability of metals on indigenous and induced rhizosphere processes: A review. *In*: Gobran G R, Wenzel W W, Lombi L. eds. Trace Elements in the Rhizosphere. CRC Press, 2001. 3~ 24

[6] Mench M, Martin E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L., and *Nicotiana rustica* L.. Plant Soil, 1991, 132: 187~ 196

[7] 周代华, 李学垣, 徐凤琳, 等. 电解质浓度对铁铝氧化物表面解吸重金属的影响及原因. 科学通报, 1995, 40(22): 2 088~ 2 090. Zhou D H, Li X Y, Xu F L, *et al*. Effect of electrolytic concentration on heavy metal desorption from iron and aluminum oxides surface and mechanism (In Chinese). Chinese Bulletin of Science, 1995, 40(22): 2 088~ 2 090

[8] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞主编. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. Yu T R, Ji G L, Ding C P. eds. Electrochemistry of Variable Charge Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996

[9] Sumner M E. Soil chemistry: Past, present, and future. *In*: Huang P M, Sparks D L, Boyd S A. eds. Future Prospects for Soil Chemistry. Madison, WI: SSSA, 1998. 1~ 38

[10] Li X Y, Ling W T, He J Z. Interaction between charge characteristics and Cu(Ⅱ) adsorption-desorption of soils with variable or permanent charge. Pedosphere, 2002, 12(4): 321~ 328

[11] Naidu R, Kooknan R S, Sumner M E, *et al*. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. J. Environ. Qual., 1997, 26: 602~ 615

[12] 熊毅, 陈家坊, 等著. 土壤胶体(第二册). 北京: 科学出版社, 1985. Xiong Y, Chen J F, *et al*. eds. Soil Colloid (Book 2) (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985

EFFECTS OF SEVERAL ORGANIC ACIDS ON COPPER ADSORPTION BY SOILS WITH PERMANENT AND VARIABLE CHARGES

Hu Hongqing　Liu Hualiang　He Jizheng

(College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract　Rhizosphere is a place where matters exchange and energy transfers concentratedly between soil and plants. In the rhizosphere, there are abundant organic ligands, of which the influence on copper adsorption by soils with permanent and variable charges have not yet been fully understood. Four soils (Yellow cinnamon soil, yellow brown soil, red soil and latosol), which were sampled from Hubei, Hunan and Hainan provinces, representing soils with permanent and variable charges, were used for investigating effects of organic acids on copper adsorption. The batch adsorption technique was employed in the experiments. The purpose of the study was to compare differences in copper adsorption between two types of soils with permanent and variable charges in the presence of organic acids so as to provide knowledge of copper uptake by plants. Results indicate that the adsorption of tartrate on the soils was dependent on the soil properties and tartrate concentration. In terms of maximum adsorption, the four soils were in a decreasing order of yellow cinnamon soil> yellow brown soil> red soil> latosol. The adsorption of organic ligands might result in increase in surface negative charges of soils, and the magnitude of the increase of the variable charge soils was greater than that of the permanent charge soils. The presence of organic acids increased the copper adsorption at lower concentrations, but decreased at higher ones. A peak appeared at a specific point of organic acid concentration. The point moved up higher with the intensification of variable charge properties of the soils. Moreover, secondary adsorption of copper after organic acids were adsorbed increased more remarkably in variable charge soil than in permanent charge soils. These results demonstrate that heavy metals might have different forms and fates in rhizospheres of the two soils different in charge properties due to difference in surface chemical behavior.

Key words　Organic acids; Permanent charge soils; Variable charge soils; Copper adsorption; Rhizosphere