

有机酸对几种土壤胶体吸附-解吸镉离子的影响*

张桂银^{1,2} 董元彦² 李学垣² 李 瑛¹ 李洪军¹

(1 河北农业大学资源与环境科学学院, 河北保定 071001)

(2 华中农业大学资源与环境科学学院, 武汉 430070)

摘 要 用平衡法研究了有机酸对土壤胶体吸附-解吸 Cd^{2+} 的影响。结果表明, 黄棕壤、红壤、砖红壤胶体 Cd^{2+} 最大吸附容量(Q_m) 分别为 43.7、16.8、1.58 mmol kg^{-1} 。在加入 Cd^{2+} 浓度相同的条件下, 土壤胶体 Cd^{2+} 吸附量随有机酸浓度的升高呈峰形曲线变化。当有机酸与 Cd^{2+} 共存时(竞争吸附), 低浓度的草酸(小于 0.5~2 mmol L^{-1}) 或柠檬酸(小于 0.025~0.2 mmol L^{-1}) 提高 Cd^{2+} 吸附量, 高浓度的草酸或柠檬酸能降低 Cd^{2+} 吸附量。吸附有机酸后的土壤胶体(次级吸附)对 Cd^{2+} 次级吸附量的影响与竞争吸附一致, 但两者的 Cd^{2+} 吸附量变化幅度不一样。这是由于两种吸附体系液相中有机酸残留浓度不同所致。土壤胶体吸附态 Cd^{2+} 的解吸结果表明, 草酸浓度不仅影响 Cd^{2+} 的总解吸量、总解吸率, 还影响土壤胶体表面 KNO_3 解吸态与 DTPA 解吸态 Cd^{2+} 的分配比例。

关键词 草酸; 柠檬酸; 镉离子; 土壤胶体; 吸附与解吸

中图分类号 S153 文献标识码 A

镉是有毒的重金属元素之一, 可通过在食物链中的传递危害人畜健康。吸附与解吸是重金属离子在土壤中发生的重要化学过程。土壤中离子的浓度常不受“溶度积原理”的控制, 而主要受吸附平衡的制约^[1], 吸附与解吸在很大程度上决定了土壤重金属元素在固液两相间的分配和生物有效性。影响重金属离子吸附与解吸的因素很多, 如 pH、土壤与矿物类型、阴、阳离子的种类和浓度、有机物等^[2~11], 其中有机物对重金属化学行为的影响是目前土壤环境化学研究热点^[5~11]。土壤含有多种有机酸类物质, 它们与 Cd^{2+} 的相互作用及对土壤吸附解吸 Cd^{2+} 及 Cd^{2+} 有效性的影响十分复杂^[12], 这取决于有机物、 Cd^{2+} 与土壤三者之间的相互作用与强度。因此, 探讨有机酸类型与浓度对不同土壤类型吸附解吸 Cd^{2+} 的影响, 可为阐明 Cd^{2+} 在土壤-植物系统中的有效性、毒性、迁移转化与对环境的污染及其调控提供依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤的基本性状

供试土壤分别采自湖北省和海南省, 土壤样品去除粗有机质后加去离子水浸泡过夜, 用 0.5 mol L^{-1} NaOH 调节至胶体悬浮(pH 7~8), 经超声波分散后过 320 目筛, 用沉降法提取出小于 2 μm 的胶体, 用 0.5 mol L^{-1} CaCl_2 絮凝, 洗净, 制成钙胶, 低温干燥后过 60 目筛备用。其基本性状见表 1。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤胶体对 Cd^{2+} 的等温吸附 在含有土壤胶体的离心管中加入不同浓度 pH 5.5 的 Cd^{2+} (CdCl_2) - 0.005 mol L^{-1} KNO_3 的混合液(固:液=1:100), 25±1 $^\circ\text{C}$ 下振荡 4 h, 离心, 原子吸收分光光度法测定上清液中 Cd^{2+} 浓度, 用差减法计算 Cd^{2+} 的吸附量。

* 河北省自然科学基金(编号: 399107) 和国家自然科学基金(编号: 49871043) 项目资助

作者简介: 张桂银(1963~), 女, 河北沧县人, 博士, 主要从事土壤环境化学和污染物质的治理工作

收稿日期: 2003-06-26 收到修改稿日期: 2003-11-03

表 1 供试土壤及其胶体的基本性状
Table 1 The properties of tested soils and their colloids

土壤 Soil	采样地点 Site	深度 Depth (cm)	pH (Soil: H ₂ O = 1: 2.5)	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	电荷零点 PZC ¹⁾	
黄棕壤 Yellow brown soil (YBs)	湖北孝感 Hubei Xiaogan	20~ 46	6.96	4.31	2.96	
红壤 Red soil (Rs)	湖北幕阜山 Hubei Mufushan	15~ 52	4.62	10.70	—	
砖红壤 Latosol (LRs)	海南兴隆 Hainan Xinglong	21~ 43	5.48	5.00	3.8	
交换性						
土壤 Soil	粘粒 Clay (g kg ⁻¹)	CEC _{8.2} (cmol kg ⁻¹)	Ca ²⁺ Exch. Ca ²⁺ (cmol kg ⁻¹)	Fed ²⁾ Ald ³⁾ (g kg ⁻¹)	主要粘土矿物 Clay minerals	
黄棕壤 (YBs)	222	56.3	25.79	90.5 15.7	水云母 Hm ⁴⁾ (65%), 蛭石 Vm ⁵⁾ (20%), 高岭石 Kao ⁶⁾ (15%)	
红壤(Rs)	399	37.2	17.99	71.0 15.7	高岭石 Kao (85%), 水云母 Hm(5%), 1.4nm 过渡矿物 Hiv ⁷⁾ (微)	
砖红壤 (LRs)	333	12.3	4.41	95.5 18.9	高岭石 Kao(95%), 三水铝石 Gib ⁸⁾ (微)	

1) PZC Point of zero charge; 2) Fed 游离氧化铁(以 Fe₂O₃ 计)Free iron oxides; 3) Ald: 游离氧化铝(以 Al₂O₃ 计)Free aluminum oxides; 4) Hm: Hydromica; 5) Vm: Vermiculite; 6) Kao: Kaolinite; 7) Hiv: 1.4 nm hydroxy interlayer mineral; 8) Gib: Gibbsite (供试样品由刘冬碧、胡红青提供)

1.2.2 有机酸与土壤胶体 Cd²⁺ 的吸附与解吸

(1) 吸附。在含有土壤胶体的离心管中, 分别加入 pH 5.5 含 10 mg L⁻¹ Cd²⁺ 的 1~ 10 mmol L⁻¹ 的草酸或柠檬酸混合溶液(支持电解质 0.005 mol L⁻¹ KNO₃), 固:液 = 1: 100, 以下步骤同 1.2.1。(2) 解吸。向 1.2.2(1) 残渣中加入 pH 5.5 的 0.01 mol L⁻¹ KNO₃ 溶液(固:液 = 1: 100), 25 ± 1 °C 下振荡 4 h, 离心后测定上清液中 Cd²⁺ 的浓度, 根据吸附平衡残液的重量进行体积校正后, 计算 Cd²⁺ 解吸量。然后再按上述方法与条件用 pH 7.3 的 DTPA 缓冲溶液解吸。

1.2.3 土壤胶体吸附有机酸后对 Cd²⁺ 的次级吸附与解吸

(1) 吸附。向含有土壤胶体的离心管中, 加入含有 0~ 20 mmol L⁻¹ 草酸或柠檬酸- 0.005 mol L⁻¹ KNO₃(pH 5.5) 的混合溶液(固:液 = 1: 100), 25 ± 1 °C 下振荡 18 h, 离心, 弃去上清液。向残渣中加入 pH

5.5 的 10 mg L⁻¹ Cd²⁺ - 0.005 mol L⁻¹ KNO₃ 混合溶液(固:液 = 1: 100), 振荡 4 h 后离心, 测定上清液中 Cd²⁺ 的浓度, 计算 Cd²⁺ 的次级吸附量。(2) 解吸。向 1.2.3(1) 残渣中加入 pH 5.5 的 0.01 mol L⁻¹ KNO₃ 溶液(固:液 = 1: 100), 25 ± 1 °C 下振荡 4h, 离心后测定上清液中 Cd²⁺ 的浓度, 根据吸附平衡残液的重量进行体积校正后, 计算 Cd²⁺ 解吸量。然后再按上述方法与条件用 pH 7.3 的 DTPA 缓冲溶液解吸。

2 结果与讨论

2.1 Cd²⁺ 的等温吸附

在黄棕壤、红壤、砖红壤胶体的吸附平衡体系 pH 分别为 6.37~ 6.61、4.89~ 5.07 和 4.47~ 4.49 条件下, 黄棕壤胶体 Cd²⁺ 最大吸附量分别是红壤、砖红壤胶体的 2.6、27.6 倍(见表 2)。这与土壤胶体中的

表 2 几种土壤胶体 Cd²⁺ 等温吸附的 Langmuir 方程拟合参数
Table 2 Parameters of Langmuir equation on sorption isotherm of Cd²⁺ in soil colloids

土壤胶体类型 ¹⁾ Soil colloids	Cd ²⁺ 最大吸附量 ^① Q _m (mmol kg ⁻¹)	Cd ²⁺ 吸附平衡常数 ^② K _L	相关系数 ^③ r
黄棕壤 (YBs)	43.7	4.10	0.9974 [*]
红壤 (Rs)	16.8	9.38	0.9983 [*]
砖红壤 (LRs)	1.58	27.52	0.9060 [*]

1) YBs Yellow brown soil; Rs Red soil; LRs Latosol; ①Maximum amount of Cd²⁺ sorption; ②Equilibrium constant of Cd²⁺ sorption; ③Correlation coefficient

粘土矿物、粘粒氧化物种类、数量和表面负电荷量不同有关。黄棕壤胶体以水云母、蛭石为主,含有针铁矿,不含三水铝石;红壤以高岭石和水云母为主;砖红壤的粘土矿物组成中高岭石含量达 95%,占绝对优势,并含赤铁矿和一定量的三水铝石。这是造成土壤胶体 Cd^{2+} 吸附容量不同的主要原因。同时,土壤胶体的表面负电荷量明显不同也是一个重要原因。

2.2 有机酸对土壤胶体竞争吸附 Cd^{2+} 的影响

由图 1 可见,土壤胶体 Cd^{2+} 吸附量随草酸浓度的升高呈峰形曲线变化,但不同土壤胶体的 Cd^{2+} 吸附量变化幅度不一样。由表 3 可知, Cd^{2+} 最高吸附量为:黄棕壤胶体(976 mg kg^{-1}) > 红壤胶体(885.7 mg kg^{-1}) > 砖红壤胶体(344.3 mg kg^{-1}),达最高吸附量时相对应的草酸浓度(C_{m1})分别为 2、1~2、0.5 mmol L^{-1} ;与对照相比较 Cd^{2+} 吸附增量(ΔA_1)为 223、359、240 mg kg^{-1} 。

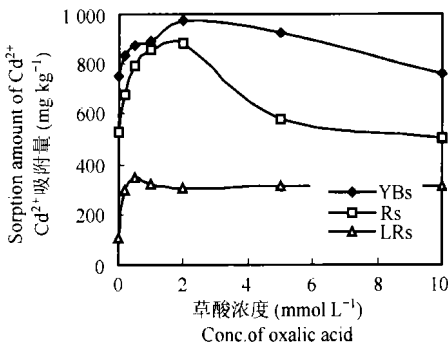


图 1 草酸对竞争吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig 1 Effects of oxalic acid on Cd^{2+} competitive sorption in soil colloids

Cd^{2+} 吸附量随柠檬酸浓度提高的变化趋势与草酸存在时的基本一致(见图 2)。黄棕壤、红壤、砖红壤胶体 Cd^{2+} 最大吸附量(A_{m2})分别为 796.5、672、

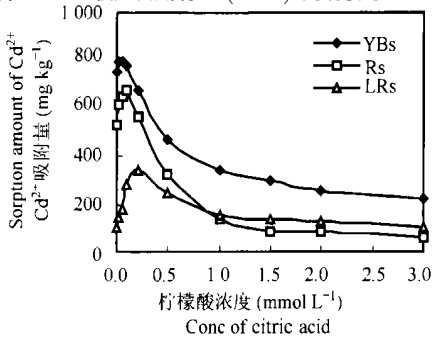


图 2 柠檬酸对竞争吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig 2 Effects of citric acid on Cd^{2+} competitive sorption in soil colloids

345.3 mg kg^{-1} (见表 3),其相应的柠檬酸浓度(C_{m2})分别为 0.025、0.1、0.2 mmol L^{-1} ; Cd^{2+} 吸附增量(ΔA_2)则为黄棕壤(43.5 mg kg^{-1}) < 红壤(145.8 mg kg^{-1}) < 砖红壤(241.1 mg kg^{-1})。显然,柠檬酸存在时的黄棕壤、红壤胶体 Cd^{2+} 最大吸附量比草酸存在时的低 179.5、213.7 mg kg^{-1} ,砖红壤胶体在两种酸存在下的 Cd^{2+} 最大吸附量和吸附增量几乎没有差别。

草酸、柠檬酸对土壤胶体吸附 Cd^{2+} 的影响与有机酸的加入浓度、土壤胶体表面电荷性质变化、有机酸与 Cd^{2+} 的配合和竞争作用有关。加入的有机酸浓度低时,有机酸几乎全被吸附,液相中残留量少;随有机酸加入浓度的提高,液相中残留量增加,促进有机酸与 Cd^{2+} 的配合作用,使 Cd^{2+} 保留在液相中的能力增强,导致 Cd^{2+} 吸附量减少。土壤胶体吸附有机酸(柠檬酸或酒石酸)后表面负电荷量增加⁽¹⁾,这也有利于带正电荷的 Cd^{2+} 及其配合物的静电吸附。不同有机酸浓度下, Cd^{2+} 吸附量的变化是上述因素共同作用的净结果。

2.3 土壤胶体先吸附有机酸后对 Cd^{2+} 次级吸附的影响

由图 3、图 4 可看出,有机酸浓度低时, Cd^{2+} 吸附量随有机酸浓度的提高急剧增加,达最大值后便开始下降。不同土壤胶体 Cd^{2+} 最大次级吸附量为:黄棕壤胶体 > 红壤胶体 > 砖红壤胶体,其相应的草酸和柠檬酸浓度分别为 1~2 和 1~5 mmol L^{-1} ;与对照相比较, Cd^{2+} 最大吸附增量(ΔA_1 和 ΔA_2)为:砖红壤胶体 > 红壤胶体 > 黄棕壤胶体。对于同种土壤胶体而言,草酸、柠檬酸影响下的 Cd^{2+} 最大次级吸附增量差别不大。

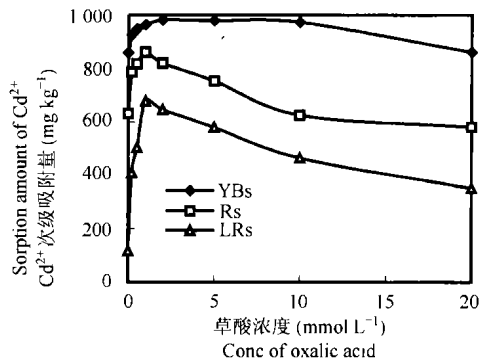
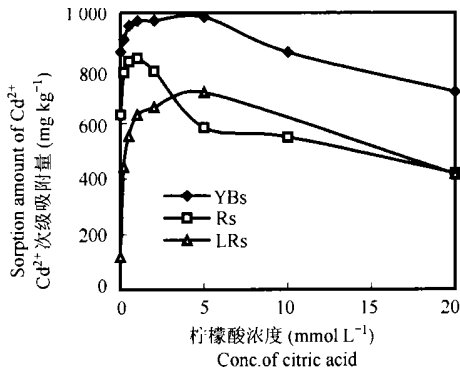


图 3 草酸对次级吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig 3 Effects of oxalic acid on Cd^{2+} sequential sorption in soil colloids

(1) 刘华良. 有机酸对土壤吸附重金属铜、镉的影响. 华中农业大学硕士学位论文, 1999

图4 柠檬酸对次级吸附 Cd²⁺ 的影响Fig 4 Effects of citric acid on Cd²⁺ sequential sorption in soil colloids表3 草酸、柠檬酸对土壤胶体竞争吸附与次级吸附 Cd²⁺ 影响的比较Table 3 The comparison of effects between Cd²⁺ competitive sorption and sequential sorption on soil colloids at presence of oxalic acid or citric acid

土壤吸附类型 Type of sorption	土壤 Soil	草酸处理 Oxalic acid			柠檬酸处理 Citric acid			$\Delta A_1 - \Delta A_2$ (mg kg ⁻¹)	
		CK ¹⁾	Am ₁ ²⁾ (mg kg ⁻¹)	ΔA_1 ⁴⁾	Cm ₁ ³⁾ (mmol L ⁻¹)	Am ₂ ²⁾ (mg kg ⁻¹)	ΔA_2 ⁴⁾		Cm ₂ ³⁾ (mmol L ⁻¹)
竞争吸附 Competitive sorption	YBs	753.0	976.0	223.0	2	796.5	43.5	0.025	179.5
	Rs	526.2	885.7	359.5	1~2	672.0	145.8	0.1	213.7
	LRs	104.2	344.3	240.1	0.5	345.3	241.1	0.2	-1
次级吸附 Sequential sorption	YBs	859.0	981.6	122.5	2	983.8	124.0	1~5	-1.5
	Rs	632.6	861.6	229.0	1	836.1	203.5	1	25.5
	LRs	117.7	677.6	559.9	2	713.6	595.9	5	-36

1) CK: 对照 Check; 2) Am₁、Am₂ 分别是草酸、柠檬酸处理下的 Cd²⁺ 最大吸附量 Maximum of Cd²⁺ sorption at the presence of oxalic acid and citric acid respectively; 3) Cm₁、Cm₂: 分别是 Cd²⁺ 达最大吸附量时对应的草酸、柠檬酸浓度 The concentrations of oxalic acid and citric acid respectively at maximum of Cd²⁺ sorption; 4) ΔA_1 、 ΔA_2 : 分别是草酸、柠檬酸处理下的 Cd²⁺ 吸附增量 The increasing amount of Cd²⁺ sorption compared with the control at the presence of oxalic acid and citric acid respectively

产生上述结果是因为: (1) 在黄棕壤、红壤胶体竞争吸附体系中, 由于其交换性钙含量较高(见表1), 加入的草酸大部分与 Ca²⁺ 生成草酸钙沉淀, 显著降低液相中草酸残留量, 使之与次级吸附体系液相中无草酸的条件接近; 而砖红壤胶体交换性钙含量低(4.41 cmol kg⁻¹), 对草酸的固定量也少, 液相中残留草酸多, 这与次级吸附体系中没有草酸的情况差别很大。(2) 草酸钙是难溶性化合物(溶度积为 2.3×10^{-9}), 柠檬酸钙属于微溶性化合物(溶解度 0.96 g 100 g⁻¹水), 柠檬酸在钙饱和的土壤胶体表面的固定量远比草酸低, 从而导致 Cd²⁺ 达最大吸附量时所对应的草酸浓度比柠檬酸的高; (3) 当加入等量 Cd²⁺ 时, 由于黄棕壤胶体比红壤、砖红壤胶体的 Cd²⁺ 吸附量大, 液相中残留 Cd²⁺ 量则为: 黄棕壤体

2.4 有机酸对土壤胶体竞争吸附与次级吸附 Cd²⁺ 的比较

由表3可知, 草酸存在时, 黄棕壤、红壤胶体对 Cd²⁺ 最大竞争吸附量与 Cd²⁺ 最大次级吸附量十分接近; 砖红壤胶体 Cd²⁺ 最大次级吸附量(677.6 mg kg⁻¹) 比竞争吸附量(344.3 mg kg⁻¹) 约高1倍。柠檬酸存在时, 三种土壤胶体 Cd²⁺ 最大次级吸附量和吸附增量(ΔA_2) 都比竞争吸附的高; 其中, 砖红壤胶体的 Cd²⁺ 最大次级吸附量和吸附增量约是竞争吸附的2倍。在次级吸附体系中, Cd²⁺ 吸附量达最大时的柠檬酸浓度(1~5 mmol L⁻¹) 明显比竞争吸附体系的柠檬酸浓度(0.1~0.5 mmol L⁻¹) 高。

系< 红壤体系< 砖红壤体系; 尽管有机酸能增加土壤胶体表面负电荷量, 但液相中 Cd²⁺ 含量却制约着 Cd²⁺ 吸附量的提高。

2.5 草酸对土壤胶体 Cd²⁺ 解吸的影响

用 0.01 mol L⁻¹ KNO₃(pH 5.5) 和 DTPA(pH 7.3) 溶液分别对土壤胶体竞争吸附的 Cd²⁺ 进行连续解吸, 两者之和为总的可解吸态 Cd²⁺。由表4可见, 当草酸浓度由0提高到5 mmol L⁻¹时, 黄棕壤、红壤胶体 KNO₃ 解吸态 Cd²⁺ 占总解吸量的比例(t₁) 分别由29%、67%降至4%、45%; DTPA 解吸态 Cd²⁺ (t₂) 则由71%、33%增至96%、55%; 总解吸率(t) 也随之降低; 而总解吸量呈峰形曲线变化。上述结果表明草酸浓度不仅影响 Cd²⁺ 的总解吸量、总解吸率, 还影响土壤胶体表面 KNO₃ 与 DTPA 解吸态 Cd²⁺ 的分配比例。

表 4 草酸对土壤胶体竞争吸附 Cd²⁺ 解吸的影响Table 4 Effects of oxalic acid on desorption of Cd²⁺ from soil colloids at the case of competitive sorption

土壤 Soil	解吸参数 ¹⁾ Parameter	草酸浓度 Concentration of oxalic acid (mmol L ⁻¹)					
		CK	0.2	0.5	1	2	5
YBs	T(mg kg ⁻¹)	728.9	759.8	763.3	722.8	673.2	567.6
	t(%)	96.8	90.6	85.3	82.1	68.9	63.9
	t ₁ (%)	29	18	13	4	4	2
	t ₂ (%)	71	82	87	96	96	98
Rs	T(mg kg ⁻¹)	523.7	654.7	652.3	582.4	503.6	—
	t(%)	99.5	95.9	82.0	67.5	56.8	—
	t ₁ (%)	67	53	51	48	45	—
	t ₂ (%)	33	47	49	52	55	—

1) T: 总解吸量(KNO₃与DTPA解吸量之和) Total amounts of Cd²⁺ desorption; t: 总解吸率 Total ratio of Cd²⁺ desorption; t₁、t₂: 分别是KNO₃与DTPA解吸量占总解吸量的比例 The ratio of desorption amount of Cd²⁺ by KNO₃ or DTPA to total amounts of Cd²⁺ desorption respectively

3 结 论

1) 不同土壤胶体 Cd²⁺ 吸附量为: 黄棕壤胶体 > 红壤胶体 > 砖红壤胶体, 这取决于土壤胶体的粘粒组成和表面性质。

2) 草酸、柠檬酸对土壤胶体竞争吸附和次级吸附的影响呈峰形曲线变化, 低浓度的有机酸促进 Cd²⁺ 的吸附, 高浓度有机酸抑制 Cd²⁺ 的吸附。

3) 随草酸浓度的提高, KNO₃ 对 Cd²⁺ 的解吸率降低, DTPA 对 Cd²⁺ 的解吸率增加, 使土壤胶体表面这两种解吸态 Cd²⁺ 的分配比例改变。

参 考 文 献

- [1] Quirk J P, Posner A M. Trace element adsorption by soil minerals. In: Nicholas D J, Egan A R. eds. Trace Element in Soil-Plant Animal System. New York: Academic Press, 1975. 95~ 107
- [2] Boekhold A E, Temminghoff E J M, van der Zee S E A T. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. J. Soil Sci., 1993, 44: 85~ 96
- [3] 杨亚提, 张一平. 陪伴离子对土壤胶体吸附 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的影响. 土壤学报, 2003, 40(2): 218~ 223. Yang Y T, Zhang Y P. Effect of accompanying ions on Cu²⁺ and Pb²⁺ adsorption on soil colloids (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(2): 218~ 223
- [4] Barrow N J, Whelan B R. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants. European Journal of Soil Science, 1998, 49: 683~ 692
- [5] Pardo M T. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: Effect of nitroacetic acid on metal retention. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 2000, 31(1/2): 31~ 40
- [6] 谷勋刚, 王果, 方玲. 有机肥非水溶性分解产物对铜、镉吸附及解吸的影响. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(1): 93~ 102. Gu X G, Wang G, Fang L. Effects of insoluble decomposition products of manures on adsorption and desorption of copper and cadmium (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2001, 7(1): 93~ 102
- [7] 王果, 谷勋刚, 高树芳, 等. 三种有机肥水溶性分解产物对铜、镉吸附的影响. 土壤学报, 1999, 36(2): 179~ 187. Wang G, Gu X G, Gao S F, et al. Adsorption of copper and cadmium on two soils as affected by water soluble products of three organic materials (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(2): 179~ 187
- [8] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究. 土壤学报, 2002, 39(1): 30~ 35. Zhou D M, Zheng C R, Chen H M. Interaction of cadmium and citric acid, EDTA in several kinds of soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(1): 30~ 35
- [9] 魏世强, 木志坚, 青长乐. 几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附解吸行为影响的研究. 土壤学报, 2003, 40(1): 110~ 117. Wei S Q, Mu Z J, Qing C L. Effects of several organic substances on the solubility and adsorption-desorption behaviors of cadmium in purple soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(1): 110~ 117
- [10] 余桂芬, 蒋新, 吴泓掬, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响. 环境科学, 2002, 23(5): 109~ 112. Yu G F, Jiang X, Wu H T, et al. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids (In Chinese). Environmental Science, 2002, 23(5): 109~ 112
- [11] 陈同斌, 黄泽春, 陈煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附 Cd 的影响及机制. 环境科学学报, 2002, 22(2): 150~ 155. Chen T B, Huang Z C, Chen H. Effect of DOMs extracted from five solid organic wastes on cadmium adsorption in soils (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(2): 150~ 155
- [12] 张敬锁, 李花粉, 衣纯真. 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. Zhang J S, Li H F, Yi C Z. Effect of organic acids on mobilization of cadmium in soil and

cadmium uptake by wheat plant (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(1): 61~66

SORPTION-DESORPTION OF Cd^{2+} ION IN SEVERAL SOIL COLLOIDS IN THE PRESENCE OF OXALIC ACID AND CITRIC ACID

Zhang Guiyin^{1,2} Dong Yuanyan² Li Xueyuan² Li Ying¹ Li Hongjun¹

(1 College of Resources and Environment Science, Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071001, China)

(2 College of Resources and Environment Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract The effects of organic acids on Cd^{2+} sorption-desorption in testing soil colloids were studied by batch methods. The results showed the maximum amount of Cd^{2+} sorption by yellow brown soil, red soil and latosol was 43.7, 16.8 and 1.58 mmol kg^{-1} respectively. At the same concentration of Cd^{2+} added, the amount of Cd^{2+} sorption was generally characterized as peak-like curves with the increase of organic acids concentration. When organic acids and Cd^{2+} simultaneously were introduced in testing systems (competitive sorption), lower concentration of oxalic acid ($< 0.5 \sim 2 \text{ mmol L}^{-1}$) or citric acid ($< 0.025 \sim 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$) promoted Cd^{2+} sorption, and higher concentration of them decreased the Cd^{2+} sorption amount. The effect of Cd^{2+} sequential sorption on the soil colloids previously adsorbed organic acids (sequential sorption) was almost same as that of competitive sorption, however, the variation of both amount of Cd^{2+} competitive sorption and sequential sorption were not same. Its reason was related to content of residual organic acids in both sorption systems. The results of desorption tests demonstrated that the concentration of oxalic acid impacted total amount and total rate of Cd^{2+} desorption as well as distribution ratio of Cd^{2+} desorbed by KNO_3 and by DTPA on surfaces of testing soil colloids.

Key words Oxalic acid; Citric acid; Cadmium ion; Soil colloids; Sorption-desorption