

李欣雨, 夏建国, 李琳佳, 等. 低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 272–278.

LI Xin-yu, XIA Jian-guo, LI Lin-jia, et al. Cu^{2+} adsorption of tea plantation soil micro-aggregates with low molecular weight organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 272–278.

低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响

李欣雨¹, 夏建国^{2*}, 李琳佳², 宋承远²

(1.四川农业大学环境学院, 成都 611130; 2.四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要:为探讨低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响, 探明蒙山茶园土壤中铜的环境化学行为, 以蒙山茶园土壤为对象, 通过超声波分散法、沉降-虹吸法等提取土壤团聚体, 采用批实验法研究了低分子量有机酸(柠檬酸、苹果酸、草酸)对土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响。结果表明: 茶园土壤原土及各粒径土壤团聚体对 Cu^{2+} 的吸附量均随着 Cu^{2+} 浓度的增加而增加, 而随低分子量有机酸加入浓度的增加呈现先增加后降低的趋势, 受到土壤团聚体比表面积、游离氧化铁、阳离子交换量以及有机质等的影响, 吸附量大小顺序为 (<0.002 mm) 粒径组 > 0.053~0.002 mm 粒径组 > 原土 > 2~0.25 mm 粒径组 > 0.25~0.053 mm 粒径组; 应用 Langmuir、Freundlich、Temkin 三种方程对其等温吸附过程的拟合均达到了显著水平 ($P < 0.05$), 其中 Langmuir 方程的拟合效果最佳; 低分子量有机酸对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响先表现为促进作用, 随着加入量的增加转为抑制作用, 柠檬酸、苹果酸浓度在 0~1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 草酸浓度在 0~0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 能促进土壤团聚体对 Cu^{2+} 的吸附, 而柠檬酸、苹果酸浓度 > 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 草酸浓度 > 0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时却抑制其吸附, 柠檬酸、苹果酸为 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附量达到最大。综上可知, 低分子量有机酸对土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响受有机酸种类、浓度及土壤团聚体大小的综合作用。

关键词: 低分子量有机酸; 土壤团聚体; Cu^{2+} ; 吸附

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)02-0272-07 **doi:** 10.11654/jaes.2016-1119

Cu^{2+} adsorption of tea plantation soil micro-aggregates with low molecular weight organic acids

LI Xin-yu¹, XIA Jian-guo^{2*}, LI Lin-jia², SONG Cheng-yuan²

(1. College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2. College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: The effect of different low molecular weight organic acids (citric, malic, and oxalic acid) on copper (Cu^{2+}) adsorption in soil aggregates from a tea plantation in Mengshan was determined. Results indicate that the Cu^{2+} adsorption capacity of regular and of different-sized fractions of soil aggregates increased as Cu^{2+} concentration increased. However, this effect was limited and eventually decreased as the amount of low molecular weight organic acids added went beyond a maximum effective amount. Factors such as surface area, ferric oxide availability, cation exchange capacity, and presence of organic matter influence Cu^{2+} adsorption. Cu^{2+} adsorption is also affected by soil aggregate size wherein adsorption diminished as soil aggregate size increased: (<0.002 mm) > 0.053~0.002 mm > original soil > 2~0.25 mm > 0.25~0.053 mm. The isothermal adsorption process was fitted to three equations, namely, Langmuir, Freundlich, and Temkin. The equations were used to fit, resulting in a significant level ($P < 0.05$), with the Langmuir equation showing the best fit. Low molecular weight organic acids not only have a promoting effect but also an inhibitory effect on Cu^{2+} soil adsorption. Cu^{2+} adsorption is promoted at a concentration of 0~1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for citric acid and malic acid and 0~0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for oxalic acid. However, at a concentration of >1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for citric acid

收稿日期: 2016-08-30

作者简介: 李欣雨(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤生态学研究。E-mail: 619361016@qq.com

* 通信作者: 夏建国 E-mail: xiajianguo@126.com

基金项目: 四川省学术和技术带头人培养基金项目(2014); 四川农业大学学科建设双支计划项目(2016)

Project supported: Sichuan Provincial Academic and Technical leaders Training(2014); Sichuan Agricultural University Discipline Construction(2016)

and malic acid and $>0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for oxalic acid, Cu^{2+} adsorption is inhibited. Adsorption capacity reached maximum when the concentration of citric acid and malic acid was $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Different organic acids with different concentrations, as well as soil aggregate size, affect the Cu^{2+} adsorption of soil aggregates.

Keywords: low molecular weight organic acids; soil aggregates; Cu^{2+} ; adsorption

近年来,国内外发生的土壤污染事件已经屡见不鲜,随着城市化的推进和工农业的进一步发展,土壤重金属污染问题更是层出不穷。铜是动植物维持生命活动所必需的微量元素之一^[1],但过量的铜会导致作物减产,威胁人类健康^[2-3]。重金属在土壤中的累积、迁移转化等行为是影响重金属离子在土壤中的环境容量大小和自净能力高低的重要因素^[4-5]。铜在土壤中的吸附-解吸特性主要受土壤组成成分、矿物特性以及pH等影响^[6]。茶树根系分泌的低分子量有机酸作为重金属元素的配基能够与重金属离子络合,参与重金属在植物根系中的吸收及体内运输、积累等过程,低分子量有机酸对铜产生络合作用,影响铜在土壤中的迁移转化能力,对降低重金属的毒性起着重要作用^[7]。大量研究表明,不同种类、不同浓度的低分子量有机酸对土壤吸附重金属的影响不同,吸附量随着有机酸的加入量而有所变化^[8-9]。土壤团聚体是土壤的重要组成部分,是反映土壤聚集程度和粘土特性的一个指标^[10],有研究指出,通过土壤团聚体来研究重金属在土壤中的活动更接近于田间的实际情况^[11],而目前国内外更多的是将土壤作为一个整体来研究土壤重金属的吸附解吸特性,专门针对低分子量有机酸在不同粒径土壤团聚体中对铜的吸附解吸研究较少。在茶园土壤中,有机质和游离氧化铁是重金属离子专性吸附的主要载体,其含量的多少影响着土壤对金属离子的固持能力,从而影响金属离子的活性及茶树从土壤中吸收活性金属离子的含量。通过对土壤表层铜离子吸附特性的研究,了解其迁移转化规律,增强表层土壤对铜的固持能力,从而降低铜的活性,降低其下移量,减少下部根系对铜的吸收,进而减少茶叶中铜的含量。

本文选取蒙山茶场新植茶园土壤,研究茶园土壤原土及不同粒径土壤团聚体在三种低分子量有机酸(柠檬酸、苹果酸、草酸)作用下对铜的吸附-解吸特性的影响,以期查明茶园土壤中铜的环境化学行为提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土样采集与制备

蒙顶山是世界茶文化的发源地,也是我国历史上

有文字记载人工种植茶叶最早的地方。蒙山茶园主要分布于山体的阳坡面,是典型的亚热带中低山茶园,其土壤类型主要为黄壤和酸性紫色土。土样于2015年7月采集于已种植茶树3年的茶园区,每个取样点按“S”形采集0~20 cm表层土壤,将采集到的土样带回实验室混合均匀,以四分法取出适量,风干磨碎过2 mm筛,作为原土备用。供试重金属离子为 Cu^{2+} ,用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配制而成。

1.2 测定指标及方法

1.2.1 土壤各粒级组分分离

采取超声波分散法、沉降-虹吸法等提取不同粒径的土壤团聚体^[12],将土壤分为2~0.25、0.25~0.053、0.053~0.002、 $<0.002 \text{ mm}$ 四个粒径组,其分离方法为:称200 g风干土样于塑料袋中,加去离子水1 L,混匀浸泡过夜后超声30 min,用湿筛法分离出 $>2 \text{ mm}$ 和2~0.25 mm的组分,剩下的浊液用沉降-虹吸法分离,通过Stokes定律计算沉降时间,用虹吸-沉降法反复提取出粒径 <0.002 、0.053~0.002、0.25~0.053 mm的土粒,直至悬液接近澄清。以上步骤重复多次,直至样品达到试验分析所需要的数量,将所有的样品冷冻干燥后,磨细过0.15 mm筛备用。

1.2.2 土壤理化性质的测定

土壤pH值采用电位计法,水土比为2.5:1^[13];有机质采用重铬酸钾外加热法^[13];游离氧化铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法(DCB法)提取,邻啡罗啉比色法测定^[13];阳离子交换量(CEC)采用醋酸铵交换法(pH=7.0)^[13]。供试土壤pH呈强酸性(表1),本次土壤样品采集于蒙山茶园,随着化学肥料等的大量施入,茶园土壤的酸化趋势严重^[14],茶树根部分泌出的部分有机酸会对土壤的酸碱度产生影响。蒙山茶园土壤原土及不同粒径土壤团聚体的有机质、游离氧化铁和CEC的分布一致,依次为:0.25~0.053 mm粒径组 $>2\sim 0.25 \text{ mm}$ 粒径组 $>0.25\sim 0.053 \text{ mm}$ 粒径组 $>0.053\sim 0.002 \text{ mm}$ 粒径组 $>0.002 \text{ mm}$ 粒径组。

1.3 低分子量有机酸作用下茶园土壤原土及各粒径土壤团聚体对 Cu^{2+} 的吸附实验

在50 mL的离心管中加入处理后的蒙山茶园土壤原土及不同粒径土壤团聚体各0.20 g,随后加入浓

表1 原土和不同粒径团聚体的基本性质

Table 1 Basic properties of bulk soil and particle-size fractions

土壤类型 Soil type	土壤粒径 Soil granularity/mm	pH	有机质 Organic Matter/g·kg ⁻¹	游离氧化铁 Free oxide iron/g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	各粒径含量 The content of each particle size/%
黄壤	原土	3.76	28.17	14.66	15.45	—
	2~0.25	4.05	18.25	8.29	9.58	3.60
	0.25~0.053	3.98	9.65	5.14	5.54	40.91
	0.053~0.002	3.79	32.46	17.61	18.21	38.20
	<0.002	3.83	45.35	25.62	26.73	17.26

度分别为 0、40、80、120、160 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液 5 mL, 以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为支持电解质, 用体积比为 1:1 的 HCl 和 5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 将混合溶液调至所需 pH 值; 分别加入 4 mL 有机酸(柠檬酸、苹果酸、草酸), 有机酸浓度设置为 0、0.1、0.5、1、5、10 mmol·L⁻¹, 恒温(25±1)°C 在大容量冷冻恒温振荡机上以 180 r·min⁻¹ 振荡 22 h, 随后将样品取出, 在(25±1)°C 环境中静置 2 h, 再放入低速离心机中离心(转速为 4000 r·min⁻¹)10 min, 取上清液上机测定。吸附量用差减法求得, 实验设三次重复。

1.4 数据处理方法

选用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 三个方程对实验进行拟合, 选出拟合效果最优的方程。方程式为:

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{C}{X} = \frac{C}{X_m} + \frac{1}{K_f X_m} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \lg X = \frac{1}{n} \lg C + \lg K_L \quad (2)$$

$$\text{Temkin 方程: } X = A + B \lg C \quad (3)$$

式中: X 为吸附量, mg·kg⁻¹; X_m 为最大吸附量, mg·kg⁻¹; K_L 为吸附能量有关的常数; C 为平衡液浓度, mg·L⁻¹; K_f 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数; n 为与温度有关的常数; A 、 B 为方程参数。

将所测得的数据用 SPSS 进行相关统计分析, 用 Microsoft Excel 等软件进行热力学方程拟合。

2 结果分析

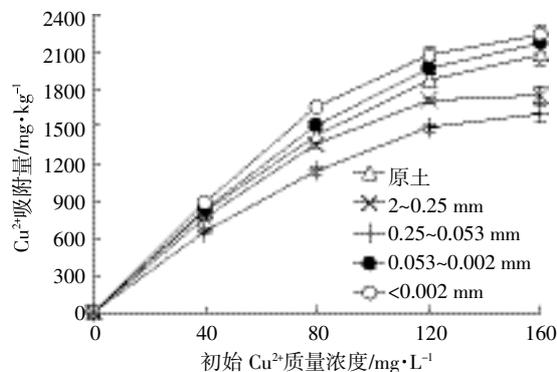
2.1 茶园原土及不同粒径土壤团聚体对 Cu²⁺ 的吸附

由图 1 可知, Cu²⁺ 在茶园土壤原土及其不同粒径土壤团聚体中的吸附量随其初始浓度的升高有所增加, 吸附增长趋势总体表现为先快后慢。其中最小粒径(<0.002 mm)的最大吸附量为 2 237.84 mg·kg⁻¹, 0.25~0.053 mm 粒径的最大吸附量仅有 1 604.20 mg·kg⁻¹, 茶园土壤原土及各粒径土壤团聚体的吸附量大小顺序为(<0.002 mm)粒径组>0.053~0.002 mm 粒径组>原土>2~0.25 mm 粒径组>0.25~0.053 mm 粒径组。

从表 1 数据可以得知, 土壤各粒径中的有机质、阳离子交换量和游离氧化铁的含量大小顺序为 0.25~0.053 mm 粒径组<2~0.25 mm 粒径组<原土<0.053~0.002 mm 粒径组<(<0.002 mm)粒径组, 与各粒径土壤对 Cu²⁺ 的吸附量大小顺序一致。由此可知, 受有机质、游离氧化铁和阳离子交换量影响, 其含量越高, Cu²⁺ 的吸附量越大。缪鑫等^[4]以及乔冬梅等^[7]的研究表明, 有机质和游离氧化铁促进了 Cu²⁺ 在土壤中的吸附, 与本研究的结果一致, 有机质中的羧基、酚羟基和 Cu²⁺ 通过螯合作用形成稳定的专性吸附, 使其固定在土壤表面不易移动。当 Cu²⁺ 进入土壤中时, 迅速占据亲和力较高的吸附点位, 导致吸附量快速增长, 随着初始 Cu²⁺ 浓度的升高, 因吸附趋于饱和而增速放缓。商冉等^[15]研究了低分子有机酸对棕壤吸附铜的影响, 结果表明随着 Cu²⁺ 浓度增加, 土壤对 Cu²⁺ 的吸附增幅变缓, 亦与本研究一致。由图 1 可知, <0.002 mm 粒径的土壤团聚体颗粒对 Cu²⁺ 的吸附量最大, 其吸附量始终高于其他各粒径。这与小粒径具有较大的比表面积有关, 姜强等^[16]的研究同样表明土壤团聚体对砷的吸附量向最小粒径富集, 与本研究结果相似。

2.2 有机酸对茶园土壤吸附 Cu²⁺ 的影响

加入三种低分子量有机酸后, 茶园土壤原土及各

图1 原土及不同粒径团聚体对 Cu²⁺ 的吸附曲线Figure 1 Adsorption curves of Cu²⁺ by raw soil and particle-sized soil micro-aggregates

粒径团聚体对 Cu^{2+} 的吸附量依旧随着 Cu^{2+} 浓度的升高而上升,各粒径土壤团聚体对 Cu^{2+} 的吸附趋势一致,表现为先增加后降低,吸附大小顺序依次为:(<0.002 mm)粒径组 $>0.053\sim 0.002$ mm 粒径组 $>$ 原土 $>2\sim 0.25$ mm 粒径组 $>0.25\sim 0.053$ mm 粒径组(图2)。加入 $0.1\sim 1$ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的柠檬酸或苹果酸后, Cu^{2+} 的吸附量有所上升,且在 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大后开始下降。以 Cu^{2+} 浓度为 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附量为例,加入 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸后,粒径 <0.002 mm 的土壤团聚体吸附量达到 2734.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相对于添加柠檬酸之前增加了 496.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,提高了 22.18% ;加入 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸后,粒径 <0.002 mm 的土壤团聚体吸附量达到 2868.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比未加酸时提高了 23.06% 。加入 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苹果酸后,吸附量上升为 2592.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比未加酸时增加了 15.87% ;加入 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苹果酸后,吸附量更是增加了 19.98% 。加入 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸后,各粒径土壤团聚体在不同 Cu^{2+} 浓度条件下的吸附量达到最大值, 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 浓度下粒径 <0.002 mm 的土壤团聚体吸附量为 2416.73 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,提高了 7.99% 。这是因为低浓度有机酸作用时,溶液中仅存在少量的有机酸根离子,这些离子被土壤吸附增加了土壤表面的负电荷量,所以 Cu^{2+} 大量被吸附,导致吸附量上升。

随着有机酸浓度的增加,重金属元素的配基增多,有机官能团对 Cu^{2+} 的螯合作用加强,进而与土壤团聚体形成竞争吸附,土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力远不及有机酸中有机官能团对 Cu^{2+} 的络合能力,致使 Cu^{2+} 不得不在溶液中而无法被土壤吸附。当柠檬酸或苹果酸浓度 >1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、草酸浓度 >0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cu^{2+} 的吸附量减少至未加酸时的吸附量之下。粒径 <0.002 mm 的土壤团聚体在 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 浓度下加入 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸后,吸附量降为 2189.28 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比未加酸时降低了 2.17% ;而加入 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苹果酸后,吸附量降为 1943.95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比未加酸时的吸附量降低了 13.13% ;加入 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸后,吸附量降为 1923.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比未加酸时降低了 14.05% 。随着有机酸的进一步加入,甚至可以夺回部分已经被吸附在土壤表面的 Cu^{2+} 。本试验在加入 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸后,粒径 <0.002 mm 的土壤团聚体在 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 浓度下吸附量分别降低了 5.71% 、 15.81% 和 23.39% 。

土壤中的低分子量有机酸能够利用其本身的作用改变土壤表面电荷性质,进而影响土壤对重金属离子

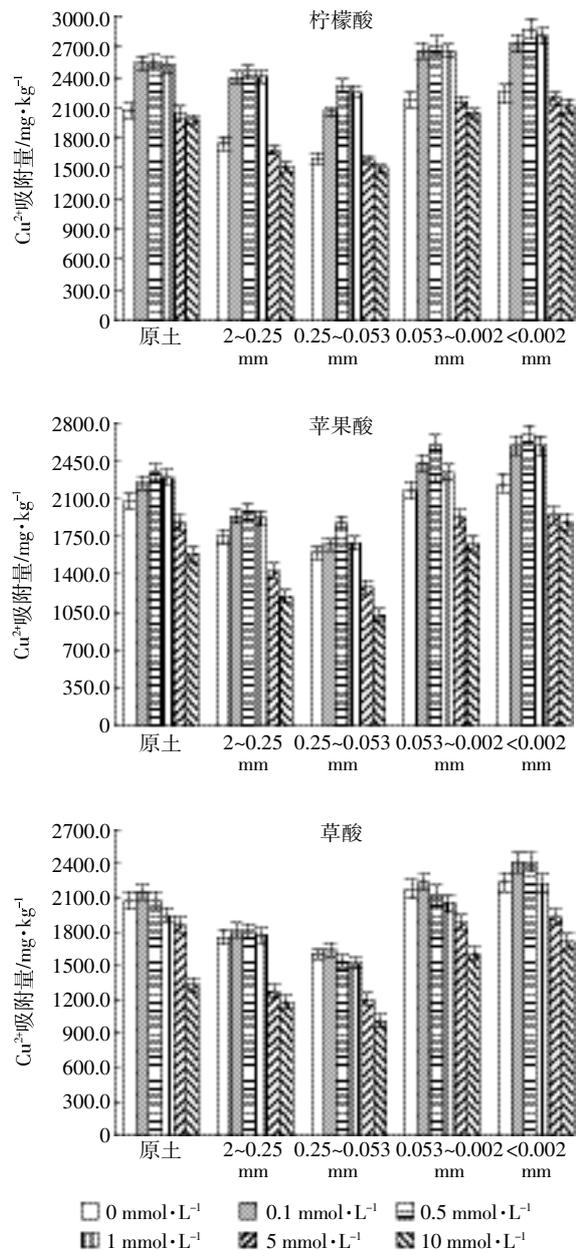


图2 有机酸加入量对各粒级土壤吸附 Cu^{2+} (160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的影响
Figure 2 Effects of organic acid application rate on the adsorption of particle-sizes soil (Cu^{2+} 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

的吸附^[17]。因此,本研究选取三个不同浓度的有机酸,以期能够探讨出不同类型、不同浓度的低分子量有机酸对铜在土壤团聚体中的吸附特性的影响。苹果酸和柠檬酸属于三元酸,相比于二元酸的草酸能够提供更多的配位基团,导致三种低分子量有机酸对土壤吸附 Cu^{2+} 的促进或抑制作用出现在不同的浓度上。苹果酸、柠檬酸在低浓度($0\sim 1$ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时对 Cu^{2+} 的吸附具有促进作用,而随着浓度的增加,有机酸自身的基团会和土壤形成竞争,土壤表面的吸附点位被基团

大量占据,使得土壤中的重金属离子无法被土壤吸附,导致吸附量下降^[18]。因此,随着浓度的增加,柠檬酸或苹果酸对 Cu²⁺的吸附又产生了抑制作用,且苹果酸大于柠檬酸。与前两种低分子量有机酸不同,草酸在浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ 时吸附量就达到了最大,当草酸浓度>0.1 mmol·L⁻¹ 时,Cu²⁺的吸附量便开始逐渐下降。由此可知,草酸浓度在 0~0.1 mmol·L⁻¹ 时,对 Cu²⁺的吸附起到促进作用,浓度>0.1 mmol·L⁻¹ 的草酸对 Cu²⁺的吸附有抑制作用。

茶园土壤原土及各粒径的土壤团聚体,在加入三种低分子量有机酸后,吸附量大小顺序与各粒径土壤团聚体中有机质、游离氧化铁和阳离子交换量的含量分布一致。这是因为 Cu²⁺的吸附受有机质、游离氧化铁等的影响较大,土壤中的有机质是决定土壤对重金

属吸附的关键因素,其对 Cu²⁺有较强的亲和力,可与 Cu²⁺进行配位反应,将 Cu²⁺吸附在土壤中^[19]。而氧化铁表面存在的水合基(-OH₂)、配位羟基(-OH)能对 Cu²⁺产生强烈的专性吸附和非专性吸附,其含量越高,吸附能力越强^[20]。同种有机酸对 5 个粒径的土壤团聚体吸附 Cu²⁺的影响一致,其吸附变化趋势相同,吸附量均为先增加后减少的“锋形”趋势。

2.3 有机酸对茶园土壤等温吸附 Cu²⁺的方程拟合

原土及各粒径土壤团聚体的 Langmuir 方程(表2)、Freundlich 方程、Temkin 方程的拟合参数(R²) 在加入不同浓度的柠檬酸后,分别为 0.972 4~0.999 8、0.853 1~0.991 2、0.935 5~0.998 9,加入不同浓度的苹果酸后,依次为 0.982 5~0.999 6、0.816 5~0.987 9、0.873 3~0.995 7,加入不同浓度的草酸后,分别为 0.967 3~

表2 加入有机酸后原土及各粒径土壤团聚体对 Cu²⁺的等温吸附参数

Table 2 The parameters of isothermal adsorption of Cu²⁺ by raw soil and particle-sized soil micro-aggregates with organic acid

酸浓度 Acid concentration/ mmol·L ⁻¹	粒径 Particle size/ mm	Langmuir 方程								
		柠檬酸			苹果酸			草酸		
		X _m	K	R ²	X _m	K	R ²	X _m	K	R ²
0.1	原土	3333	0.05	0.999 4**	2500	0.06	0.998 6**	2500	0.07	0.998 3**
	2~0.25	3333	0.04	0.983 4**	2500	0.06	0.990 2**	2000	0.08	0.994 6**
	0.25~0.053	3333	0.03	0.972 4**	2000	0.05	0.999 2**	2000	0.04	0.996 7**
	0.053~0.002	3333	0.06	0.999 0**	3333	0.06	0.999 6**	2500	0.08	0.997 7**
	<0.002	3333	0.17	0.997 7**	3333	0.11	0.997 9**	2500	0.13	0.999 3**
0.5	原土	3333	0.12	0.996 9**	2500	0.13	0.998 3**	2500	0.05	0.996 1**
	2~0.25	3333	0.06	0.993 8**	2500	0.09	0.994 0**	2500	0.04	0.997 6**
	0.25~0.053	3333	0.04	0.973 6**	2000	0.07	0.989 4**	2000	0.03	0.984 3**
	0.053~0.002	3333	0.16	0.999 4**	3333	0.15	0.999 8**	2500	0.06	0.991 8**
	<0.002	3333	0.20	0.998 4**	3333	0.21	0.998 7**	3333	0.07	0.995 2**
1	原土	3333	0.06	0.996 7**	2500	0.08	0.987 2**	2500	0.04	0.993 4**
	2~0.25	3333	0.05	0.975 7**	2500	0.07	0.989 1**	2500	0.04	0.996 4**
	0.25~0.053	3333	0.03	0.978 2**	2000	0.05	0.982 5**	2500	0.02	0.967 3**
	0.053~0.002	3333	0.08	0.999 8**	2500	0.13	0.996 3**	2500	0.05	0.992 2**
	<0.002	3333	0.19	0.998 3**	2500	0.2	0.999 6**	2500	0.07	0.995 3**
5	原土	2500	0.05	0.996 2**	2500	0.05	0.993 6**	2500	0.03	0.995 6**
	2~0.25	2500	0.03	0.987 1**	1667	0.04	0.992 8**	1667	0.04	0.981 7**
	0.25~0.053	2000	0.03	0.992 3**	1667	0.03	0.995 0**	1667	0.02	0.997 4**
	0.053~0.002	2500	0.05	0.980 4**	2500	0.05	0.992 7**	2500	0.05	0.992 2**
	<0.002	2500	0.07	0.997 5**	2500	0.07	0.994 7**	2500	0.06	0.996 8**
10	原土	2500	0.04	0.995 5**	2000	0.05	0.999 4**	1667	0.05	0.987 7**
	2~0.25	2500	0.02	0.993 9**	1429	0.04	0.988 7**	1429	0.04	0.977 4**
	0.25~0.053	2500	0.02	0.993 1**	1429	0.03	0.990 6**	1429	0.02	0.995 4**
	0.053~0.002	2500	0.05	0.996 3**	2000	0.07	0.997 7**	2000	0.05	0.992 6**
	<0.002	2500	0.06	0.999 5**	2000	0.09	0.992 7**	2000	0.07	0.986 9**

注:**表示参数检验在 P<0.01 水平下极显著。

Note:** indicates that the parameter test is very significant at the P<0.01 level.

0.999 3、0.858 8~0.991 6、0.906 2~0.997 0, 三个方程均能较好地拟合等温吸附数据,其中均以 Langmuir 方程拟合效果最佳。由此可知,茶园土壤原土及各粒径团聚体对铜的吸附以单层吸附为主。

有研究表明,在 Freundlich 方程中, K 值是观察土壤对重金属吸附能力大小的一个重要参数, K 值越大则吸附能力越强^[21]。本试验结果中, Freundlich 方程的 K 值最大值均出现在粒径 <0.002 mm 中,这是因为最小粒径具有较大的比表面积,且其有机质、游离氧化铁以及 CEC 含量高于其他所有粒径,有利于 Cu^{2+} 在土壤中的专性吸附,故吸附能力最强,与江承香等^[22]的研究结果一致。以加入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸的拟合结果为例, K 值最大为 0.20, 出现在 <0.002 mm 粒径,其吸附能力最大, $0.25 \sim 0.053$ mm 粒径 K 值最小为 0.04,其吸附能力最弱。在不同有机酸浓度中, Freundlich 方程中 K 值大小均为 (<0.002 mm) 粒径组 $>0.053 \sim 0.002$ mm 粒径组 $>$ 原土 $>2 \sim 0.25$ mm 粒径组 $>0.25 \sim 0.053$ mm 粒径组。该结论与本次实验中茶园土壤原土和各粒径土壤团聚体对 Cu^{2+} 的吸附能力结果表述一致。

3 结论

(1) 加入低分子量有机酸后的茶园土壤原土及各粒径土壤团聚体对 Cu^{2+} 的吸附量随着 Cu^{2+} 浓度的增加而增加,吸附速度先快后慢,吸附量大小顺序依次为 (<0.002) mm 粒径组 $>0.053 \sim 0.002$ mm 粒径组 $>$ 原土 $>2 \sim 0.25$ mm 粒径组 $>0.25 \sim 0.053$ mm 粒径组,与各粒径土壤中的有机质、游离氧化铁以及 CEC 含量大小顺序一致。

(2) 三种低分子量有机酸对土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响随其加入量的增加表现为先促进后抑制,该影响在各粒径土壤团聚体中表现一致,柠檬酸、苹果酸和草酸在低浓度时对土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 有促进作用,高浓度时起抑制作用。

(3) 加入低分子量有机酸后的茶园土壤原土及各粒径土壤团聚体对铜的吸附以单层吸附为主,并以 Langmuir 方程的拟合效果最佳。

参考文献:

- [1] Uriuadams J Y, Keen C L. Copper, oxidative stress, and human health[J]. *Molecular Aspects of Medicine*, 2005, 26(4/5): 268-298.
- [2] Xu R K, Zhao A Z. Effect of biochars on adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by three variable charge soils from southern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 8491-8501.
- [3] Guerra F, Trevizam A R, Muraoka T, et al. Heavy metals in vegetables and potential risk for human health[J]. *Scientia Agricola*, 2012, 69(1): 54-60.
- [4] 缪鑫,李兆君,龙健,等. 不同类型土壤对汞和砷的吸附解吸特征研究[J]. *核农学报*, 2012, 26(3): 552-557.
MIU Xin, LI Zhao-jun, LONG Jian, et al. Mercury and arsenic adsorption-desorption behaviors in the different soils[J]. *Acta Agriculturae Sinica*, 2012, 26(3): 552-557.
- [5] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [6] Farrell M, Perkins W T, Hobbs P J, et al. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1): 55-64.
- [7] 乔冬梅, 庞鸿宾, 齐学斌, 等. 黑麦草分泌有机酸的生物特性对铅污染修复的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(12): 195-199.
QIAO Dong-mei, PANG Hong-bin, QI Xue-bin, et al. Effect of biological nature of organic acid exudation from ryegrass on phytoremediation of lead pollution[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(12): 195-199.
- [8] 王鑫, 梁成华, 陈辉, 等. 低分子量有机酸对棕壤吸附 Cr (VI) 特性的影响研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(8): 13-16.
WANG Xin, LIANG Cheng-hua, CHEN Hui, et al. Effects of low molecular weight organic acids on brown soil adsorption characteristics of Cr (VI) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 37(8): 13-16.
- [9] 王金贵, 吕家珑, 李宗仁. 小分子有机酸对六种典型土壤中镉吸附-解吸的影响[J]. *土壤通报*, 2013(6): 1501-1507.
WANG Jin-gui, LÜ Jia-long, LI Zong-ren. Effect of low molecular weight organic acids on the adsorption-desorption of Cd in six types soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013(6): 1501-1507.
- [10] 卢金伟, 李占斌. 土壤微团聚体研究进展[J]. *水土保持研究*, 2002, 9(1): 81-85.
LU Jin-wei, LI Zhan-bin. Advance in soil aggregate study[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2002, 9(1): 81-85.
- [11] 董长勋, 潘根兴, 陆建虎, 等. 黄泥土微团聚体颗粒组对 Cu^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. *生态环境*, 2006, 15(5): 988-992.
DONG Chang-xun, PAN Gen-xing, LU Jian-hu, et al. Adsorption and desorption of Cu^{2+} by bulk samples and size fractions of micro-aggregates of a paddy soil[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5): 988-992.
- [12] Six J, Paustian K, Elliott E T, et al. Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size classes and aggregate-associated carbon [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(2): 681-689.
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Soil agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [14] 吴士文, 索炎炎, 张峥嵘, 等. 南方茶园土壤酸化特征及交换性酸在水稳性团聚体中的分布[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(1): 195-199.
WU Shi-wen, SUO Yan-yan, ZHANG Zheng-rong, et al. Acidification of tea plantation soil and distribution of exchangeable acidity in water-stable aggregate[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(1): 195-199.

- [15] 商冉, 李光德, 曲衍波, 等. 低分子量有机酸对棕壤吸附铜效果的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(10):4242-4243.
SHANG Ran, LI Guang-de, QU Yan-bo, et al. Effect of low molecular weight organic acid on adsorption of Cu^{2+} in brown soil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, 36(10):4242-4243.
- [16] 姜强, 夏建国, 杨奕, 等. 名山河流域水稻土微团聚体对砷(As^{5+})的吸附-解吸特性[J]. 水土保持学报, 2014, 28(6):148-154.
JIANG Qiang, XIA Jian-guo, YANG Yi, et al. Adsorption and desorption characteristics of As^{5+} on the paddy soil micro-aggregates in Ming-shan watershed[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(6):148-154.
- [17] 胡浩, 潘杰, 曾清如, 等. 低分子量有机酸淋溶对土壤中重金属 Pb Cd Cu 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1611-1616.
HU Hao, PAN Jie, ZENG Qing-ru, et al. The effects of soft leaching with low molecular weight organic acids on Pb, Cd, Cu and Zn[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1611-1616.
- [18] 曹庆良, 夏建国. 低相对分子质量有机酸对无机纳米颗粒吸附-解吸 Ca^{2+} 的影响[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(3):245-250.
CAO Qing-liang, XIA Jian-guo. Effect of the organic acids at low molecular weight on the adsorption and desorption of Ca^{2+} by soil inorganic nanoparticles[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(3):245-250.
- [19] Arabzai A, Honma S. Adsorption and transport of heavy metal ions in saturated soils[J]. *Proceedings of the School of Engineering of Tokai University*, 2014, 39:27-32.
- [20] Perelomov L, Cozzolino V, Pigna M, et al. Adsorption of Cu and Pb on goethite in the presence of low-molecular mass aliphatic acids[J]. *Geomicrobiology*, 2011, 28(7):582-589.
- [21] Hadgu F, Gebrekidan H, Kibret K, et al. Study of phosphorus adsorption and its relationship with soil properties, analyzed with langmuir and freundlich models[J]. *Agriculture, Forestry and Fisheries*, 2014, 3(1):40-51.
- [22] 江承香, 夏建国, 贺文林, 等. 老冲积黄壤微团聚体对 As(V) 与 P 竞争吸附-解吸特性[J]. 水土保持学报, 2015, 29(5):212-219.
JIANG Cheng-xiang, XIA Jian-guo, HE Wen-lin, et al. Competitive adsorption and desorption characteristics of micro-aggregates to arsenic and phosphorus in Old Alluvial Yellow Soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(5):212-219.

新书推荐



环境生物资源与应用

付保荣、马溪平、张润洁 等编著

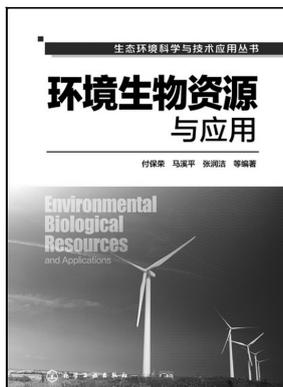
本书从环境监测、环境净化、生态恢复、现代生物技术等几个方面出发,利用国内外研究实例,提出一个环境生物资源学科领域的理论框架,包括环境生物资源的概念、属性、分类、功能,生物多样性保护、环境生物资源开发利用原则等,有助于今后更好地利用生物资源解决环境问题。

※书号:9787122272454

※定 价:78.0

※开本:16

※出版日期:2017年2月



厌氧微生物学与污染水处理(第二版)

马溪平、徐成斌、付保荣 等编著

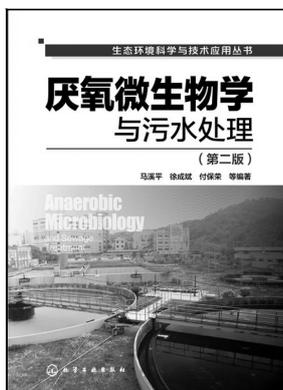
全书共分11章,从厌氧微生物学、废水厌氧生物处理的生物化学原理出发,论述了影响废水厌氧生物处理的环境因素、厌氧生物处理的废水特性、厌氧生物处理反应工艺、厌氧反应器和废水处理工艺设计、厌氧生物处理工艺运行管理与控制、难降解有机化合物的厌氧生物降解、废水厌氧处理应用实例以及废水厌氧生物处理的研究和分析方法。

※书号:9787122282613

※定 价:86.0元

※开本:16

※出版日期:2017年2月



如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn

服务电话:010-64518888,64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店:<http://hxgyCBS.tmall.com>

邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街13号 化学工业出版社

如要出版新著,请与编辑联系,联系电话:010-64519525。