

草酸对不同土壤中 Cd Zn 吸附及其交互作用影响的初步研究

孟昭福¹, 张院民¹, 邓 晶²

(1.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学图书馆, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:研究了草酸对 Cd²⁺、Zn²⁺单一及复合条件下在陕西壤土、黄绵土、黑垆土、黄褐土、砂土 5 种土壤中的吸附特征,并探讨了草酸的影响机制。结果表明,除在低 Zn²⁺平衡浓度下,5 种土壤中草酸促进了 Zn²⁺的吸附外,总体上在 Cd²⁺、Zn²⁺单一处理及其复合处理中,草酸降低了土壤对 Cd²⁺、Zn²⁺的吸附。草酸既没有改变壤土、黑垆土吸附能力最强、砂土吸附能力最弱的结果,也没有改变 Cd²⁺、Zn²⁺之间的相互拮抗作用。草酸对 Cd²⁺、Zn²⁺吸附的影响机制主要在于其与 Cd²⁺、Zn²⁺形成络合物。草酸主要通过降低电性引力的方式减弱土壤对 Cd²⁺的吸附能力,而对于 Zn²⁺,在低平衡浓度下,草酸对 Zn²⁺吸附的促进作用来源于在土壤氧化物矿物表面形成少量的三元表面络合物的桥键合效应,在高平衡浓度下,对 Zn²⁺吸附的抑制作用来源于草酸对土壤有机质化学吸附点位的竞争。对 Cd²⁺、Zn²⁺吸附起决定作用的依然是土壤本身性质。

关键词:复合吸附;草酸;镉;锌

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)11-2265-06

Effects of Oxalic Acid on the Adsorption and Interaction of Cd²⁺, Zn²⁺ in Different Soils

MENG Zhao-fu¹, ZHANG Yuan-min¹, DENG Jing²

(1.College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Library of Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The effects of oxalic acid on the Cd²⁺, Zn²⁺ adsorption at both Cd²⁺ or Zn²⁺ sole treatment and Cd²⁺ + Zn²⁺ complex treatment in 5 kind of soils, i.e. Lou soil, Loessial soil, Dark loessial soil, Yellow cinnamon soil and Sandy soil, were carried out and the adsorption mechanism were discussed also. The results showed that oxalic acid could decrease Cd²⁺ or Zn²⁺ adsorption in both Cd²⁺ or Zn²⁺ sole treatment and Cd²⁺ + Zn²⁺ complex treatment as a whole, except that oxalic acid promote Zn²⁺ adsorption in 5 kind of soils at lower Zn²⁺ equilibrium concentration. The adsorption capacity sequence of 5 kinds of soils, that Lou soil and Dark Loessial Soil had a strongest adsorption capacity while the Sandy soil's adsorption was the least, and inter-antagonism between Cd²⁺ and Zn²⁺ adsorption in soils were not changed by coexistence of oxalic acid. The affecting mechanism of oxalic acid on the Cd²⁺ or Zn²⁺ adsorption was its complexing action. Oxalic acid decreases the Cd²⁺ adsorption in soils by reducing the electrostatic-attraction of soil, but the effects of oxalic acid on Zn²⁺ adsorption was affected by Zn²⁺ equilibrium concentration. Oxalic acid could promote the Zn²⁺ adsorption in lower Zn²⁺ equilibrium concentration by bridge-bonding of ternary-complex-compound formed on the surface of soil oxide mineral, but decrease the Zn²⁺ adsorption in higher Zn²⁺ equilibrium concentration by competing with the chemical adsorption sites on the surface of soil organic materials. As a results, oxalic acid could affect but not decided Cd²⁺ or Zn²⁺ adsorption in 5 kinds of soils, the soil properties were the determining factors.

Keywords: complex adsorption; oxalic acid; cadmium; zinc

土壤中有机酸主要来源于土壤有机质及植物根生长分泌的成分,其对营养元素、污染元素的活化

及促进植物吸收具有重要作用,对于土壤中重金属的生物有效性也具有重要的影响^[1-2]。土壤中重金属呈多种重金属共存的复合污染状态,共存的不同重金属之间具有相互作用,这种相互作用会导致土壤中重金属生物有效性的变化^[3]。由于有机酸对不同重金属的影响不同,其对不同重金属之间交互作用的影响研究对于重金属的生物有效性来说更具有实际意义。因此,

收稿日期:2011-05-14

基金项目:国家自然科学基金项目(40301021)

作者简介:孟昭福(1968—),男,辽宁盖州人,博士,教授,博士生导师,主要从事土壤污染及修复方面的研究。

E-mail: zfmeng1996@263.net

研究土壤中小分子有机酸对重金属的吸附及不同重金属之间交互作用的影响,对于了解土壤中有有机酸成分对重金属的作用机制,减轻和防治土壤中重金属的危害,保护农业生态环境和人体健康都具有重要意义。

许多研究表明有机酸对土壤重金属元素具有重要作用。罗洪亮等^[4]研究发现,柠檬酸、草酸和乙酸对土壤吸附铜既有促进作用,又有抑制作用,吸附曲线呈峰型特征,3种有机酸对吸附的促进作用表现为柠檬酸>乙酸>草酸,对吸附的抑制作用表现为柠檬酸>草酸>乙酸。胡红青等^[5]的结果表明,土壤吸附有机酸后负电荷量增加,pH对有机酸共存下土壤吸附Cu的影响不同^[6]。王擎运等^[7]认为柠檬酸显著抑制碱性土壤对铜离子的吸附,对铜离子在酸性土壤中吸附行为的影响随加入铜离子浓度的不同而异,低浓度时柠檬酸对铜离子的吸附有抑制作用,而随着铜离子浓度的升高,柠檬酸反而促进土壤对铜离子的吸附。该结果也得到了其他学者的证实^[8-10]。我们前期^[11-12]对陕西省5种土壤中Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺在单一及复合条件下的吸附特征及机理进行了研究,在前期工作的基础上,研究陕西5种土壤中有机酸对上述重金属在单一及复合条件下的吸附及其交互作用特征,对于干旱半干旱地区土壤重金属污染的防治具有实际意义。虽然土壤中小分子有机酸对重金属影响的研究已有较多报道,但小分子有机酸对土壤中、特别是干旱半干旱地区土壤中不同共存重金属之间交互作用影响的研究少见报道。

本文以陕西省主要的土壤塬土、黄绵土、黑垆土、砂土以及黄褐土为研究对象,以草酸作为小分子有机酸,以Cd²⁺、Zn²⁺为重金属污染物,通过平衡吸附的方法研究在草酸共存下,2种重金属在单一及复合处理条件下在5种土壤中的吸附及其交互作用特征,旨在为农业生态环境中重金属复合污染的治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样分别为塬土、黄绵土、黑垆土、黄褐土、砂土,其中塬土、砂土均采自杨凌,黄绵土、黑垆土、黄褐土分别采自米脂、洛川和汉中。采样深度均为0~20 cm。土样采集后风干,过2 mm筛。供试土样基本理化性质见表1。

重金属污染物采用3CdSO₄·8H₂O(AR),ZnSO₄·7H₂O(AR);小分子有机酸采用草酸(AR)。

1.2 实验设计

单一处理重金属离子浓度(分别以Cd²⁺、Zn²⁺计)均设为1.5、10、20、50、100 mg·L⁻¹ 6个浓度梯度,复合处理Cd²⁺+Zn²⁺混合离子总浓度等于单一离子时相应浓度的浓度,均设为0.5+0.5、2.5+2.5、5+5、10+10、25+25、50+50 mg·L⁻¹ 6个浓度梯度,各单一及复合处理溶液均以0.01 mol·L⁻¹NaNO₃作为支持电解质溶液以保证溶液离子强度恒定。共存的草酸的浓度设为100 mg·L⁻¹,以未加草酸的单一及复合处理为对照(见前文^[11-12])。实验温度设20℃,每个处理设3个重复。

1.3 实验方法

实验以批处理(Batch)法进行。分别称取1.000 0 g(精确至±0.000 5 g)供试土样于6只50 mL聚乙烯离心管中,以移液管分别加入10.00 mL上述不同浓度梯度的单一或复合重金属离子溶液,将离心管放入水浴恒温振荡器中,严格控制温度,恒温振荡24 h后,3 600 r·min⁻¹离心10 min,取上清液测定Cd²⁺浓度,差减法确定供试土样中Cd²⁺的吸附量。

Cd²⁺的测定采用日立Z-5000型原子吸收分光光度计,以火焰法测定,塞曼效应校正背景吸收。以上测定均以插入标准法进行分析质量控制。

2 结果与分析

在草酸存在下,Cd²⁺单一及复合条件下的吸附等

表 1 供试土样基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of soils used

土壤 Soil	pH	粘粒 Clay(<0.01 mm)/ g·kg ⁻¹	CEC/ mmol·kg ⁻¹	OM/ g·kg ⁻¹	比表面 Specific surface area/ cm ² ·g ⁻¹	游离铁(Fe ₂ O ₃)Free iron/ g·kg ⁻¹
塬土 Lou Soil	8.21	510	146.0	13.1	1.67×10 ⁵	11.8
黄绵土 Loessial Soil	8.38	210	44.8	5.40	9.33×10 ⁴	7.86
黑垆土 Dark Loessial Soil	8.31	420	101.7	11.5	1.12×10 ⁵	10.6
黄褐土 Yellow Cinnamon Soil	6.80	620	215.3	13.8	2.05×10 ⁵	23.2
砂土 Sandy Soil	8.70	49	13.8	3.0	8.84×10 ⁴	—

温线见图1, Zn^{2+} 单一及复合条件下的吸附等温线见图2。

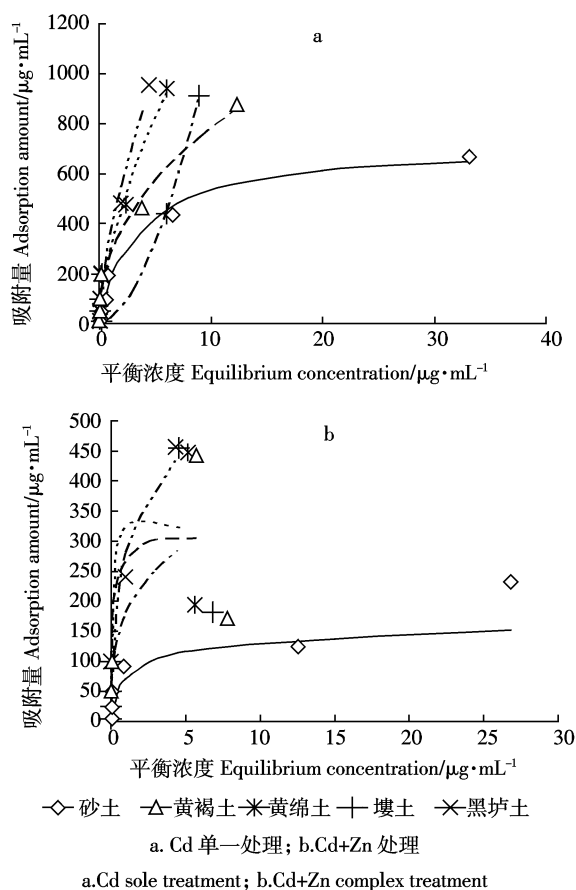


图1 草酸存在下 Cd^{2+} 在不同土壤中的吸附等温线

Figure 1 Cd^{2+} adsorption isotherms in different soils with oxalic acid coexisted

2.1 草酸存在下 Cd^{2+} 的吸附等温线

2.1.1 草酸对 Cd^{2+} 吸附的影响

与没有草酸共存^[12]比较,图1结果表明,从吸附等温线的形状上看,除单一 Cd^{2+} 处理在壤土中吸附等温线由L型转变为S型外,其余Cd单一及Cd+Zn复合处理下 Cd^{2+} 吸附等温线基本上呈现L型,总体上与没有草酸共存的 Cd^{2+} 吸附等温线类型一致,表明草酸的共存并未影响 Cd^{2+} 吸附等温线类型,其对 Cd^{2+} 吸附的主要机制影响不大。从对吸附量的影响上看,除砂土中草酸的存在对 Cd^{2+} 的单一吸附影响不大、在黄绵土和黄褐土Cd+Zn复合处理中使Cd在低平衡浓度时的吸附高于无草酸共存外,总体上土样中草酸的共存均显著降低了 Cd^{2+} 的吸附,显示出草酸的存在对于 Cd^{2+} 的吸附具有抑制作用,降低了 Cd^{2+} 的吸附,这一点在Cd单一及Cd+Zn复合处理下、在5种不同性质的土壤中具有共性,显示草酸的抑制作用对于 Cd^{2+} 吸附

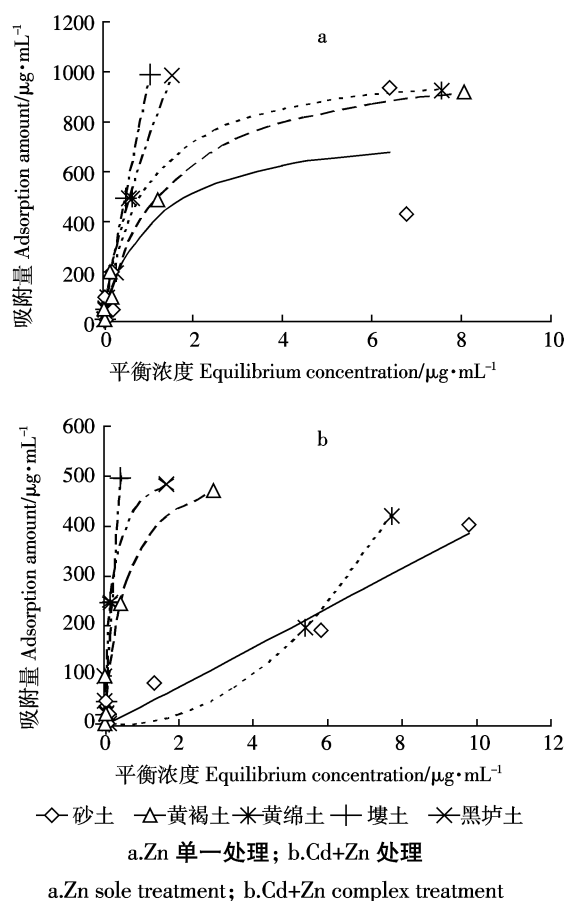


图2 草酸存在下 Zn^{2+} 在不同土壤中的吸附等温线

Figure 2 Zn^{2+} adsorption isotherms in different soils with oxalic acid coexisted

的普遍性,这显然是由 Cd^{2+} 本性所决定的。

2.1.2 不同土样中 Cd^{2+} 的吸附

图1结果显示,草酸存在下, Cd^{2+} 在不同土样中的吸附等温线呈现的高低顺序为:在 Cd^{2+} 单一处理中黑垆土>黄绵土>壤土>黄褐土>砂土;在Cd+Zn复合处理中,黑垆土>黄绵土>黄褐土>壤土>砂土。前文^[12]研究表明,20℃时无草酸存在下不同土样吸附 Cd^{2+} 的高低顺序为: Cd^{2+} 单一处理,黑垆土>壤土>黄绵土>黄褐土>砂土;Cd+Zn复合处理,黑垆土>壤土>黄褐土>黄绵土>砂土。比较可见,草酸的共存并没有影响黑垆土对于 Cd^{2+} 的最强的吸附,而砂土依然是吸附最差的土样,但具有较为显著变化的是草酸使得壤土的吸附能力下降较大,而黄绵土的下落相对较小,显示出草酸对于不同类型土样有不同的影响。

2.1.3 草酸存在对 Cd^{2+} 单一与Cd+Zn复合处理的影响

图1结果显示,在草酸的共存下,在相同的平衡浓度下,均表现为Cd>Cd+Zn的高低顺序,依然显示出 Zn^{2+} 对 Cd^{2+} 的拮抗作用,这一点与没有草酸共存的

情况^[12]完全一致,且在 5 种土样中均有良好的一致性。该结果进一步证实前述草酸对于 Cd²⁺吸附的机制影响不大的结论。

2.2 草酸存在下 Zn²⁺的吸附等温线

2.2.1 草酸对 Zn²⁺吸附的影响

图 2 结果表明,Zn²⁺的吸附等温线类型与没有草酸共存比较^[11],总体上没有太大变化,除 Cd+Zn 处理在黄绵土和黄褐土中等温线呈现 S 型外,总体均呈现 L 型,同样显示出吸附机制的一致性。比较草酸共存对 Zn²⁺吸附的影响可知,在 Zn²⁺单一处理条件下,除壤土和黑垆土中草酸的共存均显著增大了 Zn²⁺吸附外,其余 3 种土样均显示出低 Zn²⁺平衡浓度下草酸促进了 Zn²⁺吸附,而高 Zn²⁺平衡浓度下,草酸抑制了 Zn²⁺吸附的结果,显示出草酸影响的浓度效应。

图 2 结果同时显示,在 Cd+Zn 复合条件下,除壤土、黑垆土和黄褐土中草酸的共存对 Zn²⁺吸附影响与单一吸附类似外,草酸共存影响在黄绵土和砂土中出现了变化,这导致 Zn²⁺吸附由于草酸的存在而降低。上述结果表明,在黄绵土和砂土中,草酸与 Cd 共同对 Zn 吸附产生影响,这一点与前述 Cd²⁺的影响不同,显示出草酸共存影响在金属离子类型上的差异。

2.2.2 不同土样中 Zn²⁺的吸附

图 2 显示草酸共存下,Zn²⁺在不同土样中的吸附等温线。在 Zn²⁺单一处理中:壤土>黑垆土>黄绵土>黄褐土>砂土,Cd+Zn 复合处理中:壤土>黑垆土>黄褐土>黄绵土>砂土。在没有草酸共存的对照处理中^[11],Zn²⁺单一处理不同土样对 Zn²⁺吸附的顺序是黑垆土>壤土>黄绵土>黄褐土>砂土,而 Cd+Zn 处理中不同土样对 Zn²⁺吸附的顺序是黑垆土>壤土>黄褐土>黄绵土>砂土。和没有草酸的土样比较可见,在草酸共存下,壤土和黑垆土依然是吸附较强土样,砂土依然吸附最差,显示出草酸导致土样吸附 Zn²⁺的高低顺序变化不大,对 5 种土壤的影响具有一致性。

2.2.3 草酸存在对 Zn²⁺单一与 Cd+Zn 复合处理的影响

图 2 结果显示,在草酸共存和相同的 Zn²⁺平衡浓度下,除壤土中 Zn²⁺单一与 Cd+Zn 复合处理差异不大外,其余均表现为 Zn>Cd+Zn 的高低顺序,总体上显示出 Zn²⁺与 Cd²⁺的相互拮抗作用,这一点与 5 种土壤中没有草酸共存的情况^[11]完全一致。

3 讨论

草酸的 $pK_{a1}=1.25$, $pK_{a2}=4.29$,因此在供试土壤样

品中草酸完全离解成 $C_2O_4^{2-}$,具有和 Cd²⁺、Zn²⁺形成络合物的能力,其与 Cd²⁺、Zn²⁺形成络合物累积稳定常数 $\lg\beta_2$ 分别为 5.77、7.60^[13]。在相同条件下,草酸与 Zn²⁺形成络合物的稳定性要高于 Cd²⁺。

在 Cd²⁺、Zn²⁺单一处理下,草酸的加入对于 Cd²⁺和 Zn²⁺影响机制不同。草酸的加入在 5 种土壤中均降低了 Cd²⁺的吸附,对于 Zn²⁺则与 Zn²⁺的平衡浓度有关,在低平衡浓度下草酸的加入促进了 Zn²⁺的吸附,而在高平衡浓度下抑制了 Zn²⁺的吸附。有研究表明,有机配体对土壤及矿物吸附重金属离子既有促进作用,也有抑制作用,这与配体种类、浓度、重金属种类、吸附体的性质、介质的 pH 值离子强度等有关^[14-15]。小分子有机酸在土壤中对重金属吸附的影响主要是通过电性效应、桥键合效应、竞争效应等产生的^[1],对于重金属吸附的促进和抑制作用都有报道^[1,16-17]。

我们的已有研究表明,Cd²⁺吸附主要是通过有机质的羧基、羟基的电性引力吸附以及粘粒矿物上电荷吸附为主的方式^[12],而 Zn²⁺在土壤中的吸附由(以粘土矿物表面的离子交换吸附和表面能的吸附为主的)物理吸附和(与有机质的酚羟基和羧基相结合的)化学吸附所决定,但主要以化学吸附作用为主^[11]。草酸对于 Cd²⁺影响显然主要是通过与 Cd²⁺生成络合物,一方面其络合物正电荷的荷电性下降,另一方面由于草酸的加入使得土壤溶液 pH 下降,导致土壤表面负电荷吸附点位数量下降,因此土壤通过电性引力的方式对 Cd²⁺的吸附能力减弱,最终导致在草酸共存条件下,Cd²⁺的吸附能力下降的结果。应该指出的是,壤土的吸附能力下降较大,这可能是由于草酸使得壤土中碳酸盐分解使得以碳酸镉形式沉淀的 Cd²⁺游离出来的结果。

草酸对于 Zn²⁺吸附的影响机制与 Cd²⁺有所不同,由于 Zn²⁺在土壤中以有机质的酚羟基和羧基相结合化学吸附为主,草酸与有机质的酚羟基和羧基等化学吸附基团之间对于 Zn²⁺具有竞争性,在高 Zn²⁺平衡浓度下,草酸和 Zn²⁺形成络合物,类同于草酸和 Cd²⁺相互作用的方式影响土壤电性引力对 Zn²⁺的吸附,草酸和土壤中的化学吸附点位对 Zn²⁺的竞争效应显现,因而降低了 Zn²⁺的吸附,这一点和他人的结果类同^[18]。而在低 Zn²⁺平衡浓度下,草酸促进了 Zn²⁺的吸附,这一点和小分子有机酸在可变电荷土壤中的行为比较类似,在可变电荷土壤中,有机酸主要通过自身在土壤矿物上的吸附并增加土壤的表面负电荷而增加重金属离子的静电吸附量,或者有机酸与重金属离子

在土壤表面形成三元表面络合物来促进重金属的吸附^[16-17],而在恒电荷土壤中,由于草酸是二元酸,也具有少量的在土壤氧化物矿物表面形成三元表面络合物的桥键合效应作用^[19],从而促进 Zn^{2+} 的吸附。

从供试土壤角度看,草酸共存对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 在 5 种土壤的影响和没有草酸共存条件下具有一致性,总体上依然呈现黑垆土、壤土对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 具有最强的吸附能力,砂土吸附能力最差的结果。表明在草酸共存下,决定重金属离子吸附的土壤性质依然是以土壤有机质 OM、粘粒含量为主^[11-12],这一点 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 具有共性。可见草酸共存对石灰性土壤吸附重金属离子的基本性质影响不大,对于这 5 种石灰性土壤中重金属吸附的影响具有共性,对吸附起决定作用的依然是土壤本身性质。

Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 复合条件下,草酸共存下虽然使得 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附量均有下降,但 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 还依然保持着相互拮抗的交互机制,这一点和没有草酸共存条件下具有一致性。已有研究表明, Zn^{2+} 共存吸附与 Cd^{2+} 吸附机制类似,其对 Cd^{2+} 吸附的影响主要是通过有机质的羧基、羟基的电性引力吸附以及粘粒矿物上电荷的竞争性吸附所造成的^[11,20],而 Cd^{2+} 对 Zn^{2+} 的吸附竞争主要是竞争以电性吸附所吸附的那一部分 Zn^{2+} ,即通过竞争电性吸附点位造成的。草酸和 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 均能形成络合物,其稳定常数相差不大,因此在草酸共存下, Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 还依然保持着相互拮抗的交互机制。

4 结论

(1)草酸对于 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附的影响,除在低 Zn^{2+} 平衡浓度下,草酸促进了 Zn^{2+} 的吸附外,总体上在 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 单一处理和 $\text{Cd}+\text{Zn}$ 复合处理中,草酸的共存均表现为降低 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附。与无草酸处理对比,草酸既不改变壤土、黑垆土吸附能力最强,砂土吸附能力最弱的结果,也不改变 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 之间的相互拮抗作用。

(2)草酸对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附的影响主要是与 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 形成络合物,对于 Cd^{2+} ,草酸主要通过降低电性引力的方式减弱土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力,而对于 Zn^{2+} ,在低平衡浓度下草酸对 Zn^{2+} 吸附的促进作用来源于在土壤氧化物矿物表面形成少量的三元表面络合物的桥键合效应作用,在高平衡浓度下对 Zn^{2+} 吸附的抑制作用则主要来源于草酸对土壤有机质化学吸附点位的竞争。对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附起决定作用的依然是土壤本身性质。

参考文献:

- [1] 李仰锐,徐卫红,刘吉振,等.有机酸对土壤中镉形态及其生物有效性影响的研究进展[J].广东微量元素科学,2005,12(4):12-17.
LI Yang-rui, XU Wei-hong, LIU Ji-zhen, et al. Advances of effect of organic acid on Cd forms and bioavailability in soil[J]. *Trace Elements Science*, 2005, 12(4):12-17.
- [2] 林琦,陈英旭,陈怀满,等.有机酸对 Pb、Cd 的土壤化学行为和植株效应的影响[J].应用生态学报,2001,12(4):619-622.
LIN Qi, CHEN Ying-xu, CHEN Huai-man, et al. Effect of organic acids on soil chemical behavior of lead and cadmium and their toxicity to plants[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(4):619-622.
- [3] 王吉秀,祖艳群,李元.镉锌交互作用及生态学效应研究进展[J].农业环境科学学报,2010,29(增刊):256-260.
WANG Ji-xiu, ZU Yan-qun, LI Yuan. The Interaction of cadmium and zinc and its ecological effects[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(Suppl):256-260.
- [4] 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.
LUO Hong-liang, ZHOU Jian, HUANG Zhao. Effect of organic acids on absorptive Cu in soil[J]. *Carsologica Sinica*, 2002, 21(3):160-164.
- [5] 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.
HU Hong-qing, LIU Hua-liang, HE Ji-zheng. Effects of several organic acids on copper adsorption by soils with permanent and variable charges [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2):232-237.
- [6] 王胜利,张俊华,刘金鹏,等.土壤吸附铜离子的研究进展 [J].土壤,2007,39(2):209-215.
WANG Sheng-li, ZHANG Jun-hua, LIU Jin-peng, et al. A review of studies on sorption of copper ion in soil[J]. *Soils*, 2007, 39(2):209-215.
- [7] 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.
WANG Qing-yun, ZHAO Bing-zi, ZHANG Jia-bao, et al. Effect of humic acid and citric acid on adsorption and desorption of copper in different soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):583-589.
- [8] 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.
LI Hong-jun, LI Ying, ZHANG Gui-yin, et al. Effect of organic acids on Cu(II) sorption in meadow cinnamon soil and red soil[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(4):343-347.
- [9] 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.
- [10] Wang F, Pan G, Li L. Effects of free iron oxyhydrates and soil organic matter on copper sorption-desorption behavior by size fractions of aggregates from two paddy soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*,

- 2009, 21(5):618-624.
- [11] 孟昭福, 满楠, 邓晶, 等. 几种土壤在单一 Zn 及 Cd Cu 共存条件下对 Zn 的吸附[J]. 土壤通报, 2011, 42: 待刊.
MENG Zhao-fu, MAN Nan, DENG Jing, et al. Adsorption of Zn in soils with Cd Cu coexistence[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42: in Publishing.
- [12] 孟昭福, 万丹, 邓晶, 等. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 复合条件下 Cd^{2+} 在陕西五种土壤中的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1): 71-77.
MENG Zhao-fu, WAN Dan, DENG Jing, et al. Adsorption of Cd^{2+} with Cu^{2+} Zn^{2+} coexistence in soils of Shaanxi, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1): 71-77.
- [13] Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: McGraw-Hill Professional, 1998.
- [14] Naidu R, Harter R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, 62(3): 644-650.
- [15] Harter R D, Naidu R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1995, 55: 219-263.
- [16] 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.
XIE Dan, XU Ren-kou, JIANG Xin, et al. Effect of organic acids on competitive adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3): 704-710.
- [17] 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.
XU Ren-kou, XIAO Shuang-cheng, LI Jiu-yu. Effect of low molecular weight organic carboxylic acids on adsorption of copper by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(2): 304-307.
- [18] 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.
YANG Ya-ti, WANG Xu-dong, ZHANG Yi-ping, et al. Effect of low molecular weight organic acids on Pb^{2+} adsorption and desorption by constant charge soil colloids[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 1921-1924.
- [19] 黄丽, 刘畅, 胡红青, 等. 不同 pH 下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, 2007, 44(4): 643-649.
HUANG Li, LIU Chang, HU Hong-qing, et al. Effects of organic acids on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption on goethite and bentonite at different pH[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(4): 643-649.
- [20] Arias M, Perez-Novo C, Lopez E, et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils[J]. *Geoderma*, 2006, 133(3-4): 151-159.