

柠檬酸对蒙山茶园土壤微团聚体吸附—解吸 Cu^{2+} 的影响

李欣雨¹, 夏建国², 黄江伟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: 以蒙山茶园土为对象, 运用平衡液吸附法以及 NaNO_3 溶液解吸法探讨了柠檬酸对原土及各粒径土壤微团聚体吸附—解吸 Cu^{2+} 的特性, 以期明确柠檬酸对土壤吸附解吸铜的过程中产生的影响。结果表明, 加入柠檬酸后, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 原土和各粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附有所增加, 吸附量大小顺序为: ($<0.002\text{ mm}$) $>$ ($0.053\sim 0.002\text{ mm}$) $>$ 原土 $>$ ($2\sim 0.25\text{ mm}$) $>$ ($0.25\sim 0.053\text{ mm}$), 与土壤微团聚体中游离氧化铁、阳离子交换量以及有机质含量大小顺序一致; 柠檬酸对 Cu^{2+} 的吸附既有促进作用又有抑制作用, 低浓度 ($0\sim 1\text{ mmol/L}$) 的柠檬酸促进土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附, 而高浓度 ($>1\text{ mmol/L}$) 的柠檬酸则降低其吸附, 吸附量在柠檬酸浓度为 0.5 mmol/L 时达到最大; Langmuir、Freundlich、Temkin 3种方程对其等温吸附过程的拟合均达到了极显著水平 ($p < 0.01$), 其中以 Langmuir 方程的拟合效果最佳, 说明加入柠檬酸后的原土及各粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附以单层吸附为主; 随着铜浓度的上升, 土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的易解吸率不断增加, 柠檬酸的进一步加入使得土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的解吸率上升, 而解吸大小顺序与吸附顺序相反。

关键词: 柠檬酸; 土壤微团聚体; Cu^{2+} ; 吸附; 解吸

中图分类号: S152.4; S153

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2016)06-0239-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2016.06.040

Effect of Citric Acid on Adsorption and Desorption of Cu^{2+} in Microaggregate of Tea Plantation Soil in MengShan

LI Xinyu¹, XIA Jianguo², HUANG Jiangwei², LI Linjia², SONG Chengyuan²

(1. College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130;

2. College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130)

Abstract: Through selecting the soil from tea garden in Mengshan as the research object, effect of citric acid on adsorption-desorption of Cu^{2+} by soil micro-aggregates was investigated using the methods of equilibrium liquid adsorption and the NaNO_3 solution as desorption. The results showed that the adsorption of Cu^{2+} by raw soil and different sizes fractions of the micro-aggregates increased, with the concentration of Cu^{2+} increased. Influenced by free ferric oxide, cation exchange capacity and organic matter, the adsorption capacity of Cu^{2+} was diminishing as the following sequence: ($<0.002\text{ mm}$) $>$ ($0.053\sim 0.002\text{ mm}$) $>$ raw soil $>$ ($2\sim 0.25\text{ mm}$) $>$ ($0.25\sim 0.053\text{ mm}$); The low concentration of citric acid ($0\text{ to }1\text{ mmol/L}$) was beneficial to the adsorption of Cu^{2+} , while the high concentration of citric acid ($>1\text{ mmol/L}$) inhibited the adsorption. Adsorption capacity reached the maximum when the concentration of citric acid was 0.5 mmol/L . Easy desorption rate increased with the concentration of Cu^{2+} increased, and the order of desorption was opposite to adsorption. The increase in concentration of citric acid would increase the desorption of Cu^{2+} . The fitting of 3 equations (Langmuir, Freundlich, and Temkin) to the isothermal adsorption process reached a significant level ($p < 0.01$), and the fitting effect of Langmuir equation was the best. The adsorption of Cu^{2+} on the soil micro-aggregates after adding citric acid was mainly absorbed by single layer.

Keywords: citric acid; soil micro-aggregates; Cu^{2+} ; adsorption; desorption

收稿日期: 2016-06-12

资助项目: 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)

第一作者: 李欣雨(1993—), 女, 四川广安人, 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(1967—), 男, 重庆南川人, 博士, 主要从事土地利用与环境演变研究。E-mail: xiajianguo@126.com

随着城市的发展,工业化的推进,土壤污染问题层出不穷,相比于常规关注度较高的三废污染来说,土壤重金属污染具有相对的隐蔽性和不可预见性。植物的生长离不开铜,但是过多的铜进到土壤中反而威胁土壤安全,甚至可以经由食物链对人畜产生危害^[1]。重金属在土壤中的累积、迁移等行为与它在土壤界面上的吸附—解吸过程密切相关,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^[2]。土壤中铜的活性及有效性受 pH、游离氧化铁铝和有机质等影响^[3]。茶树根分泌的低分子有机酸,能够与铜产生螯合作用,影响铜的迁移转化能力^[4]。柠檬酸是常见的一种低分子量有机酸,徐仁扣等^[5]认为柠檬酸能对可变电荷土壤吸附铜产生显著影响。此外,罗洪亮等^[6]的研究结果表明不同有机酸对土壤吸附铜的影响不同,其中柠檬酸对吸附的抑制和促进作用都很强烈。而土壤微团聚体是反映土壤聚集程度和粘土特性的一个指标,不少研究指出,通过土壤微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^[7]。目前国内外对铜吸附解吸的研究更多的是将土壤作为一个整体^[8-9],指出土壤性质、环境因子及低分子量有机酸等都可对其产生影响,但专门针对不同粒径微团聚体中对铜的吸附解吸特征研究较少。因此,本文选取蒙山茶园土壤为例进行分析,研究原土及不同粒径土壤微团聚体在不同浓度梯度的柠檬酸作用下对 Cu^{2+} 的吸附—解吸影响,描述部分土壤组分对其吸附—解吸的作用,以求为提高蒙山茶园土的土壤质量、对 Cu^{2+} 在该片区的污染源防治工作提供相应的理论依据。

1 材料与方法

1.1 土样采集处理与基本性质的测定

选择蒙山茶园土壤作为样品,采集表层土壤 20 cm 以内的土样,带回实验室后在冰柜中保鲜储存,取出适量土样自然风干后磨碎,过筛后储存于室内通风处。供试重金属离子为 Cu^{2+} ,用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别配制为 10, 20, 40, 60, 80, 120, 160 mg/L Cu^{2+} 溶液。

pH 值的测定选用 1 : 2.5 土水比,用 Mettler—Toledo 电位计测定;有机质含量采用外加热(Turin)法测定;游离氧化铁铝采用 DCB 法测定;阳离子交换量采用醋酸铵交换法测定。

将土壤分为 2~0.25, 0.25~0.053, 0.053~0.002, <0.002 mm 4 个粒径组,不同粒径的土壤微团聚体采取超声波分散法、沉降—虹吸法提取^[10]。

1.2 加入柠檬酸的不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附—解吸试验

在 50 ml 的离心管中加入蒙山茶园土原土及各粒径土壤微团聚体各 0.20 g,随后加入浓度分别为

0, 10, 20, 40, 60, 80, 120, 160 mg/L Cu^{2+} 溶液 5 ml,以 0.01 mol/L NaNO_3 为支持电解质,用体积比为 1 : 1 的 HCl 和 5 mol/L 的 NaOH 将混合溶液 pH 调至 4.0,与土壤 pH 一致;分别加入 4 ml 柠檬酸,柠檬酸浓度设置为 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 mmol/L,恒温(25±1)℃在大容量冷冻恒温振荡机上以 180 r/min 振荡 22 h,随后将样品取出,在(25±1)℃环境中静置 2 h,再放入低速离心机中离心(转速为 4 000 r/min)10 min,取上清液上机测定(根据实际情况选择稀释与否),用差减法求得吸附量。

将吸附试验后的离心管及剩余样品置于天平上称重并记录数据,随后添加 5 ml 0.1 mol/L NaNO_3 溶液至离心管中进行解吸,恒温(25±1)℃振荡 22 h,静置 2 h 后再以 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液进行上机测定,通过原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu^{2+} 含量,减去土壤残留液中的 Cu^{2+} 含量即为 Cu^{2+} 的解吸量,重复解吸 3 次,3 次解吸之和为易解吸量,剩下的则为难解吸量。

1.3 数据分析

Cu^{2+} 的吸附量 Q_m (mg/kg) 计算公式为:

$$Q_m = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

式中: V 为吸附初始溶液的体积(L); C_0 为吸附初始溶液的浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡溶液的浓度(mg/L); M 为土样重量(g)。

Cu^{2+} 的解吸量 Q_n (mg/kg) 计算公式为:

$$Q_n = \frac{V_a C_a - V_c C_e}{M}$$

式中: V_a 为解吸平衡溶液的体积(L); C_a 为解吸平衡溶液的浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡溶液的浓度(mg/L); V_c 为吸附平衡溶液残留土样中的体积(L); M 为土样重量(g)。

V_c 的数值与土样中残留液数值可视为相等,即吸附试验倾出上清液后离心管和内容物的重量减去土样和离心管重量。

选用 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 3 个方程对试验过程结果进行拟合,选出拟合效果最优的方程。方程式为:

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

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

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

式中: X 为吸附量(mg/kg); X_m 为最大吸附量(mg/kg); K_L 为吸附能量有关的常数; C 为平衡液浓度(mg/L); K_F 、 $1/n$ 、 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

Excel 进行热力学方程拟合。

2 结果与分析

2.1 原土与不同粒径土壤微团聚体的分布特征和基本理化性质

从表 1 可以看出,蒙山茶园土的土壤 pH 介于 3.7~4.1 之间,大部分 < 4.0 ,呈酸性。是因为茶树根部会分泌出有机酸,使土壤 pH 向酸性发展,且明显低于非茶园土壤。蒙山茶园土原土及不同粒径土壤微团聚体的有机质、游离氧化铁和 CEC 的分布一致,表现

表 1 原土和不同粒径土壤微团聚体的基本性质

土壤类型	粒径/mm	pH	有机质/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	游离氧化铁/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	CEC/($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	各粒径含量/%
原土	原土	3.76	28.17	14.66	15.45	—
	2~0.25	4.05	18.25	8.29	9.58	3.61
水稻土	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	17.28

2.2 原土及不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附

2.2.1 原土及各粒径土壤微团聚体等温吸附 Cu^{2+} 的特征

由图 1 可知, Cu^{2+} 在茶园土原土及不同粒径土壤微团聚体中的吸附量随其初始浓度的升高而呈上升趋势,在 10~120 mg/L 的浓度范围内,各粒径对 Cu^{2+} 的吸附量快速上升。土壤有机质中的羧基、酚羟基和 Cu^{2+} 通过螯合作用形成稳定的专性吸附,当 Cu^{2+} 进入土壤中时,迅速将具有较高亲和力的吸附点位占据,导致吸附量快速增长。在 120~160 mg/L 的高浓度范围内,各粒径吸附速度放缓,吸附量缓慢增加。随着初始 Cu^{2+} 浓度的升高,高亲和力的吸附点位几乎被完全占据甚至趋于饱和,低亲和力的吸附点位开始发挥作用,因此吸附量继续上升但速度放缓。其中,最小粒径 < 0.002 mm 的吸附量最大,在 160 mg/L 时达到 2 237.84 mg/kg, 0.25~0.053 mm 粒径吸附量最小,最大吸附量仅有 1 604.19 mg/kg,原土位于各粒径之间。原土及 4 个粒径的土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附增长表现出先快速后放缓的趋势,有机质和游离氧化铁对土壤中铜离子的吸附效果产生影响,促进了 Cu^{2+} 在土壤中的吸附^[3]。

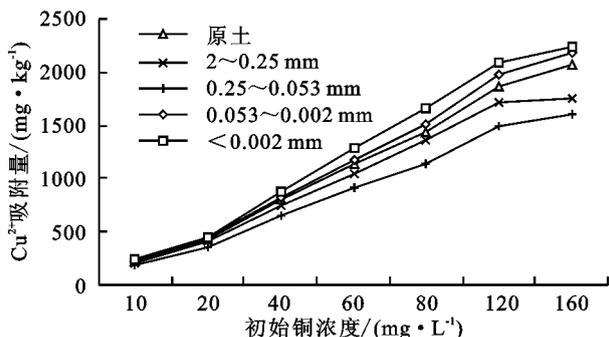


图 1 原土及不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附曲线

高冉等^[12]研究了低分子有机酸对棕壤吸附铜的影响,结果表明随着 Cu^{2+} 浓度增加,土壤对 Cu^{2+} 的

为(0.25~0.053) mm $<$ (2~0.25) mm $<$ 原土 $<$ (0.053~0.002) mm $<$ (< 0.002) mm。其中土壤有机质的含量最高为 < 0.002 mm 粒径的 45.35 g/kg,这可能是因为最小粒径的土壤微团聚体颗粒具有较大的比表面积,其有机质结合的能力较强^[11]。茶园土游离氧化铁含量在 5.14~25.62 g/kg 之间,最大含量 25.62 g/kg。游离氧化铁铝等可以促进土壤对重金属的吸附,能够使离子稳定的结合在土壤中而难以移动或被植物吸收,对缓解土壤重金属的片源污染具有重要意义。

吸附增幅变缓与本次研究一致。土壤微团聚体颗粒对 Cu^{2+} 的吸附富集朝向最小粒径,这与小粒径具有较大的比表面积有关,同时也与不同粒径土壤微团聚体中的有机质、游离氧化铁含量以及阳离子交换量呈正相关,研究结果与姜强等^[13]的结论一致。

2.2.2 添加柠檬酸后茶园土原土及不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的等温吸附特征

从表 2 可以看出,在不同浓度的柠檬酸作用下,随着 Cu^{2+} 浓度的升高,蒙山茶园土的土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附量不断上升,当 Cu^{2+} 处于一个固定的浓度时,其吸附量的变化受柠檬酸的浓度影响表现不同,呈先增加后减少的趋势,其大小顺序为:(< 0.002) mm $>$ (0.053~0.002) mm $>$ 原土 $>$ (2~0.25) mm $>$ (0.25~0.053) mm,吸附量依旧向最小粒径富集。其中加入 0.1~1 mmol/L 浓度范围内的柠檬酸后, Cu^{2+} 的吸附量有所上升,且吸附量在 0.5 mmol/L 时达到最大。这是因为低浓度柠檬酸作用时,溶液中仅存在少量的柠檬酸根离子,这些离子被土壤吸附增加了土壤表面的负电荷量,因此 Cu^{2+} 大量被吸附,引起吸附量上升。而当柠檬酸浓度 > 1 mmol/L 时, Cu^{2+} 的吸附量减少至未加酸时的吸附量之下。随着柠檬酸浓度的增加,有机官能团对 Cu^{2+} 的螯合作用加强,与土壤微团聚体形成竞争吸附,而土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力远不及柠檬酸有机官能团对 Cu^{2+} 的络合能力,致使 Cu^{2+} 不得不在溶液之中无法被土壤吸附^[14],而浓度的继续增加甚至可以夺回部分吸附在土壤表面的 Cu^{2+} ,最终导致吸附量降低。因此,随着柠檬酸的不断加入,土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附变化趋势为先上升后降低。徐仁扣等^[5]在研究低分子有机酸对铜的吸附研究与本次试验结果相似,其促进作用最大出现在 1 mmol/L,随后逐渐降低,这可能与土壤自身类型不同有关。

表 2 不同浓度柠檬酸作用下原土及各粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附量

Cu^{2+} 浓度	柠檬酸浓度	Cu^{2+} 吸附量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				
		原土	2~0.25 mm	0.25~0.053 mm	0.053~0.002 mm	<0.002 mm
10	0	219.96	209.59	185.91	223.09	237.04
	0.1	220.11	212.71	195.15	223.52	246.17
	0.5	244.36	230.28	205.40	247.08	248.02
	1	227.90	218.73	204.88	229.02	247.99
	5	218.02	184.20	183.37	223.00	229.42
	10	209.53	158.21	150.12	218.54	223.54
20	0	424.08	405.52	360.37	440.10	455.22
	0.1	433.41	421.88	383.46	441.51	473.34
	0.5	476.43	439.27	408.01	482.23	487.31
	1	439.52	423.94	393.54	442.05	474.99
	5	410.53	357.68	340.99	414.91	435.55
	10	346.08	304.06	289.95	406.60	435.33
40	0	807.78	753.97	644.59	829.43	875.04
	0.1	825.29	793.24	721.25	862.08	928.59
	0.5	924.84	857.08	793.37	939.55	941.52
	1	849.02	799.78	751.57	882.28	939.73
	5	777.27	651.98	675.27	794.06	815.82
	10	755.30	581.02	569.95	784.33	810.03
60	0	1140.80	1050.55	920.18	1181.21	1292.02
	0.1	1188.00	1146.97	999.75	1249.00	1376.58
	0.5	1334.32	1213.80	1123.21	1358.11	1408.11
	1	1250.70	1180.10	1100.71	1267.72	1381.20
	5	1101.85	921.90	880.34	1164.72	1166.37
	10	1036.06	810.73	777.20	1092.17	1129.54
80	0	1431.40	1355.25	1143.37	1510.72	1655.69
	0.1	1538.22	1522.32	1374.52	1649.16	1846.09
	0.5	1673.08	1563.95	1450.63	1772.77	1869.53
	1	1626.72	1544.25	1443.56	1664.07	1854.29
	5	1397.52	1139.15	1130.65	1454.61	1496.27
	10	1315.16	1039.05	975.20	1396.75	1449.53
120	0	1874.03	1708.47	1485.79	1973.02	2082.92
	0.1	2135.35	2137.99	1652.53	2227.56	2424.71
	0.5	2305.47	2207.31	1827.98	2443.70	2525.30
	1	2229.06	2189.46	1811.10	2280.08	2446.59
	5	1741.96	1563.62	1351.80	1744.89	2001.61
	10	1678.46	1363.69	1329.45	1742.78	1902.41
160	0	2074.64	1748.58	1604.20	2174.62	2237.84
	0.1	2539.88	2399.55	2057.56	2650.98	2734.10
	0.5	2548.28	2432.45	2316.33	2714.95	2868.33
	1	2541.65	2404.00	2252.49	2659.62	2805.52
	5	2050.07	1682.00	1583.25	2054.39	2189.28
	10	1922.39	1513.62	1494.34	1967.89	2110.15

注: Cu^{2+} 浓度为初始 Cu^{2+} 质量浓度 (mg/L), 下同; 柠檬酸浓度为 (mmol/L)。

土壤中的低分子有机酸能够利用其本身的作用改变土壤表面电荷性质, 进而增加土壤对重金属离子的吸附。柠檬酸在低浓度 ($0 \sim 1 \text{ mmol/L}$) 时对 Cu^{2+} 的吸附具有促进作用, 以铜浓度为 160 mg/L 的吸附量为例 (表 3), 加入 0.5 mmol/L 的柠檬酸后, $<0.002 \text{ mm}$ 粒径的土壤微团聚体吸附量达到 2868.33 mg/kg , 相对于添加柠檬酸之前增加了 630.49 mg/kg , 提高了 23.06% 。随着酸浓度的增加, 低分子量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

有机酸的基团大量占据, 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^[15]。当柠檬酸加入浓度为 5 mmol/L 时, $<0.002 \text{ mm}$ 粒径吸附量为 2189.28 mg/kg , 降低了 1.73% , 加入柠檬酸 10 mmol/L 时, 吸附量降低了 5.83% , 说明高浓度 ($>1 \text{ mmol/L}$) 的柠檬酸对 Cu^{2+} 的吸附有抑制作用。

2.2.3 加入柠檬酸后原土及不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 等温吸附过程的拟合 本文选用 Langmuir、Freundlich、Temkin 方程来拟合加入柠檬酸后的茶园土原土及其不同粒径土壤微团聚体的吸附结果 (表 4)。从表 4 可以看出, Langmuir、Freundlich、Temkin 方程的拟合均达到了极显著水平 ($p < 0.01$), 其中 Langmuir 方程的拟合效果最佳, 拟合参数 (r) 介于 $0.9891 \sim 0.9977$ 之间, 可知蒙山茶园土原土及各粒径微团聚体的对 Cu^{2+} 以单层吸附为主。

表 3 加入不同浓度柠檬酸后各粒径土壤微团聚体在 160 mg/L 铜浓度时吸附变化

土壤粒径/ mm	柠檬酸浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	最大吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变化量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变化率/ %
原土	0	2074.64	—	—
	0.1	2539.88	465.23	22.42
	0.5	2548.28	473.64	18.65
	1	2521.65	447.01	17.54
	5	2050.07	-24.58	-0.97
	10	1982.39	-92.25	-4.50
2~0.25	0	1748.58	—	—
	0.1	2399.55	650.97	32.84
	0.5	2452.45	703.86	29.33
	1	2404.00	655.42	26.73
	5	1682.00	-66.58	-2.77
	10	1513.62	-234.96	-13.97
0.25~0.053	0	1604.20	—	—
	0.1	2057.56	453.36	29.95
	0.5	2316.33	712.14	34.61
	1	2252.49	648.30	27.99
	5	1583.25	-20.95	-0.93
	10	1494.34	-109.86	-6.94
0.053~0.002	0	2174.62	—	—
	0.1	2650.98	476.36	31.88
	0.5	2714.95	540.32	20.38
	1	2659.62	485.00	17.86
	5	2158.83	-15.79	-0.59
	10	2045.39	-129.23	-5.99
<0.002	0	2237.84	—	—
	0.1	2734.10	496.26	24.26
	0.5	2868.33	630.49	23.06
	1	2805.52	567.68	19.79
	5	2189.28	-48.56	-1.73
	10	2110.15	-127.70	-5.83

土壤对重金属的吸附能力可以通过 Langmuir 方程中的常数 K 来表征, 如果反应可以在室温下自发地进行, 则 K 值不为负。 K 值大则自发性强, 有利于重金属

的吸附。在 Freundlich 方程中, K 值是反映土壤对重金属吸附能力大小的一个重要参数, K 值越小则吸附能力越弱^[16]。通过表 4 可知, 土壤微团聚体吸附 Cu^{2+}

的能力由大到小依次为: $(< 0.002) \text{mm} > (0.053 \sim 0.002) \text{mm} > \text{原土} > (2 \sim 0.25) \text{mm} > (0.25 \sim 0.053) \text{mm}$, 该结论与本次试验结果一致。

表 4 加入柠檬酸后原土及各粒径土壤微团聚体的等温吸附参数

柠檬酸浓度/ (mmol · L ⁻¹)	粒径/ mm	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
		X_m	K	R	n	K	R	A	B	R
0.1	原土	3333.33	0.05	0.9946**	1.58	223.10	0.9939**	-131.27	1396.80	0.9749**
	2~0.25	3333.33	0.04	0.9924**	1.48	181.72	0.9879**	-284.66	1437.90	0.9753**
	0.25~0.053	2500.00	0.04	0.9891**	1.53	135.64	0.9876**	-375.95	1195.40	0.9776**
	0.053~0.002	3333.33	0.06	0.9990**	1.57	256.74	0.9861**	-42.22	1475.30	0.9844**
	<0.002	3333.33	0.19	0.9964**	2.22	583.18	0.9747**	776.89	1088.50	0.9565**
0.5	原土	2500.00	0.21	0.9944**	2.47	562.47	0.9935**	739.90	921.80	0.9601**
	2~0.25	3333.33	0.07	0.9936**	1.76	283.92	0.9907**	93.84	1248.40	0.9720**
	0.25~0.053	3333.33	0.04	0.9922**	1.54	171.16	0.9855**	-291.94	1311.40	0.9840**
	0.053~0.002	3333.33	0.20	0.9957**	2.38	618.44	0.9926**	837.33	1005.60	0.9630**
	<0.002	3333.33	0.27	0.9965**	2.42	723.60	0.9845**	1010.30	1026.70	0.9573**
1	原土	3333.33	0.07	0.9968**	1.65	271.64	0.9883**	34.47	1364.60	0.9774**
	2~0.25	3333.33	0.05	0.9906**	1.55	208.21	0.9891**	-168.73	1386.90	0.9689**
	0.25~0.053	3333.33	0.03	0.9926**	1.51	154.63	0.9897**	-344.04	1303.00	0.9776**
	0.053~0.002	3333.33	0.07	0.9977**	1.63	289.67	0.9855**	69.76	1430.60	0.9817**
	<0.002	3333.33	0.21	0.9953**	2.41	659.17	0.9749**	913.73	999.64	0.9401**
5	原土	2500.00	0.06	0.9958**	1.80	209.60	0.9813**	-77.62	1058.00	0.9835**
	2~0.25	2500.00	0.03	0.9954**	1.57	113.58	0.9815**	-381.21	1024.80	0.9813**
	0.25~0.053	2000.00	0.03	0.9963**	1.63	111.35	0.9806**	-338.57	925.73	0.9844**
	0.053~0.002	2500.00	0.06	0.9911**	1.83	232.43	0.9728**	-13.46	1071.00	0.9787**
	<0.002	2500.00	0.08	0.9945**	1.89	272.08	0.9850**	95.79	1081.70	0.9749**
10	原土	2500.00	0.04	0.9951**	1.72	176.32	0.9922**	-184.04	1062.00	0.9831**
	2~0.25	2500.00	0.02	0.9973**	1.42	71.71	0.9901**	-534.64	999.04	0.9842**
	0.25~0.053	2500.00	0.02	0.9964**	1.38	62.24	0.9899**	-580.68	998.94	0.9824**
	0.053~0.002	2500.00	0.06	0.9954**	1.80	209.27	0.9902**	-77.17	1055.00	0.9825**
	<0.002	2500.00	0.07	0.9961**	1.87	250.26	0.9903**	34.76	1063.00	0.9840**

注: ** 表示参数检验在 $p < 0.01$ 水平下极显著; * 表示在 $p < 0.05$ 水平下显著; ns 表示参数检验不显著。

2.3 柠檬酸对茶园土原土及其不同粒径土壤微团聚体解吸 Cu^{2+} 的影响

2.3.1 茶园土原土及其不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的解吸特征

从表 5 可知, 随着初始 Cu^{2+} 质量浓度的升高 Cu^{2+} 的解吸率不断增加, 原土及不同粒径土壤微团聚体的解吸率由小到大顺序为: $(< 0.002) \text{mm} < (0.053 \sim 0.002) \text{mm} < \text{原土} < (2 \sim 0.25) \text{mm} < (0.25 \sim 0.053) \text{mm}$, 与吸附量呈相反趋势。这主要是由不同粒径微团聚体中土壤组分的含量引起的。土壤对重金属离子吸附能力可以通过解吸的多少表现出来, 而土壤的专性吸附和非专性吸附的强弱又影响其解吸量的多少, 有机质、游离氧化铁等含量多的土壤对 Cu^{2+} 的专性吸附性能强于该含量少的土壤, 土壤组分含量越多, Cu^{2+} 就越难从土壤表面上解吸出来。因此, 有机质、游离氧化铁等含量最高的 $< 0.002 \text{mm}$ 粒径微团聚体对铜的解吸率最低。而 $0.25 \sim 0.053 \text{mm}$, $2 \sim 0.25 \text{mm}$ 粒径土壤组分含量较低, 其解吸率较高, 这是因为有机质、游离氧化铁等减少, 降低了它的专性吸附性能, 土壤表面的离子更多是通过静电作用等吸附在土壤表面, 结合能低且吸附不稳定, 因此容易被解吸出来。

2.3.2 添加柠檬酸后原土及不同粒径微团聚体对 Cu^{2+} 的解吸特征

由表 6 可知, 加入柠檬酸后的茶园土原土及其不同粒径土壤微团聚体的易解吸率小于其难解吸率, 可知茶园土对 Cu^{2+} 的专性吸附占据主要地位。随着 Cu^{2+} 浓度的升高, 茶园土原土及其不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的易解吸率不断上升, 难解吸率呈下降趋势。这是因为在低浓度条件下, Cu^{2+} 进入到土壤中, 首先发生专性吸附, Cu^{2+} 不易被解吸, 因此难解吸率较高; 随着 Cu^{2+} 浓度的升高其专性吸附比例降低, 非专性吸附开始占据主要地位, 因此在 Cu^{2+} 浓度较高时难解吸率有所降低。添加柠檬酸后, Cu^{2+} 的易解吸率有所上升, 且随着柠檬酸的不断加入, 易解吸率表现出不断上升的趋势。添加了柠檬酸的茶园土原土及其不同粒径土壤微团聚体的易解吸率由大到小依次为: $(0.25 \sim 0.053) \text{mm} > (2 \sim 0.25) \text{mm} > \text{原土} > (0.053 \sim 0.002) \text{mm} > (< 0.002) \text{mm}$, 难解吸率与之相反。

当柠檬酸浓度在 $0 \sim 0.5 \text{mmol/L}$ 时, 加入的柠檬酸含量较少, 受其影响较少, 通过静电吸附在土壤表面的离子很不稳定, 容易被解吸出来, 因此解吸率有所增加。而随着柠檬酸浓度的升高, 一部分的

Cu^{2+} 与溶液中的有机配合物与结合,使得 Cu^{2+} 得以在溶液中继续残留,另一部分有机配合物则与 Cu^{2+} 竞争土壤表面的吸附位点,使得 Cu^{2+} 无法被土壤吸附而被迫留在溶液中,因此解吸量得以增加,对 Cu^{2+} 的解吸产生了促进作用。 Cu^{2+} 易解吸率虽然呈不断上升趋势,但是难解吸率始终高于易解吸,说明 Cu^{2+} 在茶园土各粒径中的吸附以专性吸附为主,专性吸附位点中的金属离子很难被 NaNO_3 溶液等中性盐解吸,且受柠檬酸作用, Cu^{2+} 易与吸附在土壤表面的有机酸阴离子形成三元络合物,吸附稳定更加不易释放出来^[17]。

表 5 原土及不同粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的解吸率

Cu^{2+} 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	各粒径(mm)土壤团聚体对 Cu^{2+} 解吸率/%				
	原土	2~0.25	0.25~0.053	0.053~0.002	<0.002
10	12.30	17.62	28.33	9.94	6.94
20	14.49	23.15	28.47	10.92	8.98
40	16.92	23.99	31.44	11.79	9.07
60	16.94	26.54	32.93	14.81	10.71
80	20.65	28.85	36.02	15.63	11.59
120	22.84	29.51	39.34	16.01	12.87
160	23.05	32.60	39.97	16.47	14.30

表 6 添加柠檬酸后原土及各粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的解吸率

柠檬酸浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	初始 Cu^{2+} 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	原土		2~0.25 mm		0.25~0.053 mm		0.053~0.002 mm		<0.002 mm	
		易解吸率	难解吸率	易解吸率	难解吸率	易解吸率	难解吸率	易解吸率	难解吸率	易解吸率	难解吸率
0	10	12.30	87.70	17.62	82.38	28.33	71.67	9.94	90.06	6.94	93.06
	20	14.49	85.51	23.15	76.85	28.47	71.53	10.92	89.08	8.98	91.02
	40	16.92	83.08	23.99	76.01	31.44	68.56	11.79	88.21	8.50	91.50
	60	16.94	83.06	26.54	73.46	32.93	67.07	14.81	85.19	10.71	89.29
	80	20.65	79.35	28.85	71.15	36.02	63.98	15.63	84.37	11.59	88.41
	120	22.84	77.16	29.51	70.49	39.34	60.66	16.01	83.99	12.87	87.13
	160	23.05	76.95	32.60	67.40	39.97	60.03	16.47	83.53	14.30	85.70
0.1	10	15.51	84.49	18.26	81.74	28.46	71.54	11.86	88.14	8.04	91.96
	20	16.30	83.70	23.79	76.21	30.73	69.27	13.43	86.57	10.06	89.94
	40	17.20	82.80	25.11	74.89	31.80	68.20	13.69	86.31	10.16	89.84
	60	18.46	81.54	26.72	73.28	34.01	65.99	15.78	84.22	11.42	88.58
	80	22.24	77.76	29.21	70.79	37.88	62.12	17.13	82.87	12.92	87.08
	120	23.14	76.86	30.01	69.99	40.24	59.76	18.73	81.27	13.24	86.76
	160	23.81	76.19	35.39	64.61	41.25	58.75	18.82	81.18	15.50	84.50
0.5	10	15.97	84.03	20.34	79.66	28.66	71.34	12.88	87.12	8.80	91.20
	20	16.72	83.28	25.84	74.16	31.01	68.99	14.13	85.87	11.11	88.89
	40	18.38	81.62	25.97	74.03	33.48	66.52	15.27	84.73	13.68	86.32
	60	18.82	81.18	28.65	71.35	35.91	64.09	16.90	83.10	13.85	86.15
	80	22.50	77.50	30.85	69.15	39.16	60.84	17.10	82.90	14.15	85.85
	120	23.95	76.05	32.57	67.43	41.42	58.58	18.76	81.24	14.51	85.49
	160	24.99	75.01	36.55	63.45	41.93	58.07	19.18	80.82	16.72	83.28
1	10	17.43	82.57	22.11	77.89	29.54	70.46	14.92	85.08	10.82	89.18
	20	18.54	81.46	28.19	71.81	32.56	67.44	15.95	84.05	14.63	85.37
	40	20.29	79.71	28.21	71.79	35.51	64.49	17.23	82.77	15.10	84.90
	60	21.75	78.25	29.65	70.35	36.90	63.10	18.21	81.79	17.00	83.00
	80	24.53	75.47	32.14	67.86	39.61	60.39	18.90	81.10	18.43	81.57
	120	24.89	75.11	32.91	67.09	42.85	57.15	21.10	78.90	19.22	80.78
	160	25.20	74.80	37.18	62.82	43.46	56.54	21.75	78.25	19.53	80.47
5	10	18.45	81.55	26.35	73.65	33.06	66.94	17.57	82.43	15.59	84.41
	20	20.82	79.18	33.58	66.42	38.76	61.24	18.20	81.80	16.87	83.13
	40	22.23	77.77	35.26	64.74	42.99	57.01	19.91	80.09	18.51	81.49
	60	24.83	75.17	37.54	62.46	43.65	56.35	20.37	79.63	20.36	79.64
	80	28.74	71.26	39.72	60.28	45.86	54.14	21.66	78.34	20.75	79.25
	120	31.88	68.12	41.53	58.47	46.57	53.43	22.70	77.30	21.30	78.70
	160	32.51	67.49	41.97	58.03	46.82	53.18	23.10	76.90	22.02	77.98
10	10	19.26	80.74	30.88	69.12	36.74	63.26	18.03	81.97	17.60	82.40
	20	22.24	77.76	34.52	65.48	40.09	59.91	21.77	78.23	18.31	81.69
	40	25.20	74.80	38.94	61.06	43.65	56.35	24.00	76.00	19.20	80.80
	60	26.43	73.57	39.50	60.50	44.58	55.42	24.37	75.63	21.78	78.22
	80	30.62	69.38	40.15	59.85	46.20	53.80	25.12	74.88	22.91	77.09
	120	32.15	67.85	41.79	58.21	46.81	53.19	26.40	73.60	23.86	76.14
	160	33.03	66.97	42.01	57.99	47.68	52.32	27.01	72.99	24.08	75.92

3 结论

(1)加入柠檬酸后的蒙山茶园土壤原土及各粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附量随着 Cu^{2+} 浓度的增加而增加,吸附量大小顺序与土壤中有有机质、游离氧化铁以及 CEC 含量顺序一致,表现为: (<0.002) $\text{mm} > (0.053 \sim 0.002) \text{mm} > \text{原土} > (2 \sim 0.25) \text{mm} > (0.25 \sim 0.053) \text{mm}$;

(2)低浓度柠檬酸($0.1 \sim 1 \text{ mmol/L}$)促进土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附,且在 0.5 mmol/L 的酸浓度时促进作用最大,高浓度的柠檬酸($>1 \text{ mmol/L}$)抑制其对 Cu^{2+} 的吸附,柠檬酸对吸附 Cu^{2+} 的促进和抑制作用在各粒径中表现一致;

(3)加入不同浓度柠檬酸后,各粒径土壤微团聚体中对 Cu^{2+} 的解吸始终呈现上升趋势,解吸率随有机酸浓度的增加而上升,解吸量与吸附量大小顺序相反,专性吸附在土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附过程中占主要地位;

(4)Langmuir、Freundlich、Temkin 方程均能较好地拟合加入柠檬酸后的各粒径对 Cu^{2+} 的等温吸附过程,其中 Langmuir 方程的拟合效果最佳,加入柠檬酸后的原土及各粒径土壤微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附以单层吸附为主。

参考文献:

- [1] 徐仁扣,钱薇,李九玉,等. 砖红壤吸附低分子量有机酸的初步研究[J]. 土壤,2004,36(4):446-448.
- [2] 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.
- [3] 洪舒蔓,夏建国,张世熔,等. 名山河流域水稻土组分对微团聚体吸附-解吸铜的影响[J]. 环境科学学报,2010,30(3):578-586.
- [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.
- [5] 徐仁扣,肖双成,李九玉,等. 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.

- [6] 罗洪亮,周剑,黄钊,等. 有机酸对几种土壤吸附铜的影响[J]. 中国岩溶,2002,21(3):160-164.
- [7] 卢金伟,李占斌. 土壤团聚体研究进展[J]. 水土保持研究,2002,9(1):81-85.
- [8] 汪洁,袁涛,郭广勇,等. 不同伴随阴离子对水稻土铜吸附-解吸的影响研究[J]. 环境科学与管理,2011,36(1):40-42,70.
- [9] 刘世亮,陈娇君,刘芳,等. 石灰性褐土中柠檬酸对土壤 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附-解吸的影响[J]. 环境化学,2012,31(6):849-855.
- [10] 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.
- [11] 袁颖红,李辉信,黄欠如,等. 不同施肥处理对红壤性水稻土微团聚体有机碳汇的影响[J]. 生态学报,2004,24(12):2961-2966.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 贺文林,夏建国,江承香,等. 柠檬酸对黄壤无机纳米微粒吸附-解吸 Cd^{2+} 的影响[J]. 水土保持学报,2015,29(2):242-247.
- [15] 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.
- [16] 林玉锁. Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较[J]. 土壤,1994,26(5):269-272.
- [17] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soil[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2003,264(2):322-326.
- [20] 严正娟. 施用粪肥对设施菜田土壤磷素形态与移动性的影响[D]. 北京:中国农业大学,2015.
- [21] Girmay G, Nyssen J, Poesen J, et al. Land reclamation using reservoir sediments in Tigray, northern Ethiopia[J]. Soil Use and Management,2012,28(1):113-119.
- [22] 靳娟娟,张林洪,吴华金,等. 土体强度与含水率及密实度的关系研究[J]. 科学技术与工程,2008,8(22):6148-6152.
- [23] 王恩姮,赵雨森,陈祥伟. 前期含水量对机械压实土壤结构特征的影响[J]. 水土保持学报,2009,23(1):159-163.
- [24] 罗先香,敦萌,闫琴. 黄河口湿地土壤磷素动态分布特征及影响因素[J]. 水土保持学报,2011,25(5):154-160.
- [25] 赵靓,侯振安,柴颖,等. 长期施磷对灰漠土无机磷形态的影响[J]. 水土保持学报,2014,28(3):236-242.

(上接第 225 页)

- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2005:70-86.
- [16] 胡振琪,肖武,王培俊,等. 试论井工煤矿边开采边复垦技术[J]. 煤炭学报,2013,38(2):301-307.
- [17] 胡振琪,王培俊,邵芳. 引黄河泥沙充填复垦采煤沉陷地技术的试验研究[J]. 农业工程学报,2015,31(3):288-295.
- [18] 曹宏杰,汪景宽,李双异,等. 水热梯度变化及不同施肥措施对东北地区土壤有机碳、氮影响[J]. 水土保持学报,2007,21(4):122-125.
- [19] 陆森,任图生. 不同温度下的土壤热导率模拟[J]. 农业工程学报,2009,25(7):13-18.