

# 磷-铅-柠檬酸在红壤胶体上相互作用机理初探\*

左继超 苏小娟 胡红青<sup>†</sup> 朱俊 付庆灵

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

**摘要** 以红壤胶体为对象,通过等温平衡试验,研究了柠檬酸对红壤胶体吸附磷的影响,以及吸附磷和柠檬酸后弃去上清液(次级吸附)和保留上清液(共吸附)两种方式对红壤胶体固定铅的影响。结果表明,柠檬酸对红壤胶体磷吸附产生抑制作用,且随着柠檬酸浓度增加而抑制作用增强;用 Langmuir 方程拟合时,红壤胶体对磷的吸附反应常数  $K$ 、最大吸附量  $X_m$  均随柠檬酸初始浓度增加而降低。吸附磷和柠檬酸后,两种处理方式对铅的固定量影响有明显差异,总体上,次级吸附试验中铅的固定量低于共吸附;且两种方式中铅的固定量均随磷初始浓度及磷吸附量的增加而增加,随柠檬酸浓度升高而降低。共吸附中铅固定量在柠檬酸初始浓度为  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  和磷初始浓度小于  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$  时达到较高值,说明在此浓度下磷和柠檬酸的共同存在促进了红壤胶体对铅的固定。

**关键词** 磷;铅;柠檬酸;吸附-解吸;红壤胶体

**中图分类号** S153 **文献标识码** A

土壤中重金属不能被生物分解或者化学降解,可通过渗漏进入地下水,或直接被植物吸收进入食物链,对生态环境以及人体健康构成严重威胁<sup>[1]</sup>。由于铅中毒事件的不断发生,有关铅污染及毒害的研究越来越受到国内外学者的重视,铅污染土壤的修复治理也倍受土壤与环境领域研究者的关注<sup>[2-4]</sup>。

近年来,根据磷与铅的相互作用来调控环境中铅有效性的原理,而采用含磷物质(包括水溶性磷酸盐、磷肥、磷矿粉等)来修复土壤铅污染的研究是国际上该领域的关注热点<sup>[5-7]</sup>。铅离子与土壤溶液中的磷酸根形成磷酸铅沉淀,或者难溶性含磷物质通过先溶解再与铅离子形成沉淀,从而达到固定铅的目的;同时,稍过量的磷又可被植物吸收利用<sup>[3]</sup>。铅的这种固化作用因磷的种类不同而不同, Mignardi 等<sup>[8]</sup> 研究表明,添加人工合成磷灰石和天然磷矿粉可有效降低土壤中水溶性铅含量。也有报道指出,水溶性含磷物质比磷矿粉等难溶性磷对污染土壤中的铅修复效果好<sup>[9-10]</sup>。因此,在铅污染土壤修复应用中含磷物质的磷供给速度即磷有效性将是影响修复效果的一个重要因素。

植物根际环境中普遍存在  $0.01 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$  的乙酸、酒石酸和柠檬酸等低分子量有机酸<sup>[11]</sup>。有机酸可与重金属形成配合物而影响土壤和矿物对重金属的吸附和解吸。研究表明,有机酸存在时土壤对重金属的吸附为“峰形”曲线<sup>[12]</sup>。同时,有机酸通过与磷竞争吸附位点、交换解吸、络合溶解等机理可提高磷的有效性;其活化磷酸盐能力顺序一般为:柠檬酸 > 草酸 > 酒石酸 > 苹果酸<sup>[13]</sup>。已有研究表明,利用含磷物质修复铅污染土壤,先加乙酸对土壤进行预酸化的处理较之没有预酸化处理更为有效地降低了铅的生物可利用性<sup>[14]</sup>。Jiang 等<sup>[15]</sup> 研究表明草酸活化磷矿粉较未活化的磷矿粉能更有效地固定铅。

显然,有机酸在磷活化和重金属钝化方面具有非常复杂的功能。一方面它与重金属络合而增强重金属移动性,另一方面它也通过磷活化来增强对重金属的固定。近年来,有机酸与磷、重金属以及磷与重金属的两两相互作用已得到土壤与环境领域研究者的广泛研究,而有关磷-铅-有机酸三者相互作用机制的研究鲜见报道。因此,本文通过平衡试验,研究了柠檬酸和磷共存下对红壤胶体固定铅

\* 国家自然科学基金项目(41071165)、国家“863”计划(2012AA101402)资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

作者简介:左继超(1987—),男,河北承德人,硕士研究生,主要从事土壤环境化学方面的研究。E-mail: jczuo1121@163.com

收稿日期:2013-01-21;收到修改稿日期:2013-07-16

的影响。为进一步探讨磷-铅-有机酸三者相互作用机理提供初步资料;同时,为利用磷和柠檬酸共同修复铅污染土壤提供一定理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试红壤采自中国科学院鹰潭红壤生态实验站,属第四纪红黏土母质发育。土壤采自表层(0~20 cm),自然风干磨细过筛后,沉降法提取 $< 2 \mu\text{m}$ 的黏粒部分,制得Ca质胶体;磨细过0.25 mm筛备用。供试土壤胶体基本理化性质为:有机质含量 $17.93 \text{ g kg}^{-1}$ (重铬酸钾氧化法-外加加热法);游离 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量 $42.41 \text{ g kg}^{-1}$ (连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法);阳离子交换量 $29.22 \text{ cmol kg}^{-1}$ (乙酸铵交换法);全铅 $13.80 \text{ mg kg}^{-1}$ (王水-高氯酸消煮-原子吸收光谱法);全磷 $0.46 \text{ g kg}^{-1}$ (高氯酸-硫酸消煮-钼锑抗比色法);矿物组成为高岭石、1.4 nm矿物、水云母(X射线衍射)。

供试试剂:一水合柠檬酸(文中用cit表示),磷酸二氢钾,硝酸铅,均为分析纯。

### 1.2 柠檬酸对红壤胶体吸附磷影响试验

称取0.1 g红壤胶体于系列50 ml塑料离心管中,分别加入0~1.2 mmol L<sup>-1</sup>的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液(pH 5.0,用稀 $\text{HNO}_3$ /NaOH调节,下同)和0、0.1、0.5 mmol L<sup>-1</sup>柠檬酸溶液(pH 5.0),用cit0、cit0.1、cit0.5表示;使离心管中溶液总体积为15 ml,背景电解质为 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 。在25℃和225 r min<sup>-1</sup>下振荡2 h,平衡22 h,3 900 r min<sup>-1</sup>离心12 min,过滤,测定平衡液pH及磷含量,计算磷吸附量。重复3次。

### 1.3 红壤胶体对铅的次级吸附-解吸试验

1.2中离心后的残渣用无水酒精洗2次,以去除游离态磷和柠檬酸。向处理过的土壤胶体中分别加入含 $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ (铅浓度由等温吸附试验确定)的 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液(pH 5.0)15 ml。在25℃和225 r min<sup>-1</sup>振荡2 h,平衡22 h,3 900 r min<sup>-1</sup>离心12 min,过滤,测定平衡液中 $\text{Pb}^{2+}$ 和P浓度,计算土壤胶体对 $\text{Pb}^{2+}$ 的次级吸附量。吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 的土壤胶体用无水酒精洗2次,然后加入15 ml  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液,225 r min<sup>-1</sup>振荡2 h,平衡22 h,离心后测上清液中 $\text{Pb}^{2+}$ 离子浓度,计算铅的解吸量。此试验为吸附磷和柠檬酸后弃去上清液,定义为次级吸附试验,记为方式A。

## 1.4 磷、柠檬酸和铅在红壤胶体上的共吸附试验

称取0.1 g土壤胶体于系列50 ml塑料离心管中,分别加入5 ml系列磷溶液(0~3.6 mmol L<sup>-1</sup>)和5 ml柠檬酸溶液(0、0.3和1.5 mmol L<sup>-1</sup>)。按柠檬酸浓度将3个处理分别表示为cit0、cit0.1、cit0.5,振荡2 h,加入5 ml  $300 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 溶液。使最终 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度为 $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,柠檬酸浓度为0.1 mmol L<sup>-1</sup>和0.5 mmol L<sup>-1</sup>,P系列浓度为0~1.2 mmol L<sup>-1</sup>。在25℃和225 r min<sup>-1</sup>下振荡2 h,静置平衡22 h,3 900 r min<sup>-1</sup>离心10 min,过滤,测定平衡液中 $\text{Pb}^{2+}$ 和P的浓度。此试验吸附磷和柠檬酸后不弃去上清液,定义为共吸附试验,记为方式B。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柠檬酸对红壤胶体吸附磷的影响

由图1可见,红壤胶体对磷的吸附量随磷初始浓度的增加而增加,大致分为急骤和缓慢上升两个阶段<sup>[16]</sup>。初始磷浓度为 $0.6 \text{ mmol L}^{-1}$ 时,其吸附量快速升高至 $1 335 \text{ mg kg}^{-1}$ ;当初始磷浓度由 $0.6 \text{ mmol L}^{-1}$ 增加至 $1.2 \text{ mmol L}^{-1}$ 时,磷吸附量的增加幅度有所减小,仅为24.5%。柠檬酸的加入显著降低了红壤胶体对磷的吸附量,且cit0.5处理红壤胶体对磷的吸附量明显低于cit0和cit0.1处理,说明柠檬酸抑制红壤胶体对磷的吸附。

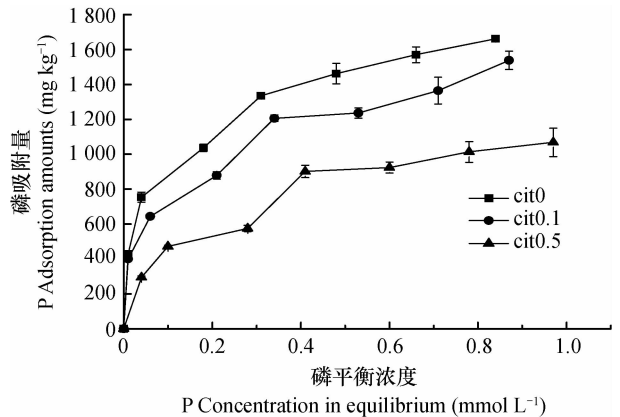


图1 不同浓度柠檬酸下红壤胶体对磷的吸附等温线  
Fig. 1 Adsorption isotherms of P on red soil colloids as affected by citric acid concentration

已有研究认为,柠檬酸能抑制土壤对磷的吸附,增加磷的有效性。其机制包括络合作用、竞争吸附点位和酸性溶解作用等<sup>[17-20]</sup>。三种浓度柠檬酸处理的红壤胶体对磷吸附量差异明显,而本试验

是在加入液 pH 5.0 的条件下进行,且吸附平衡后的 pH 变化分别为 6.34 ~ 5.81、6.31 ~ 5.90、6.39 ~ 5.91(未列出),说明供试条件下酸性溶解机理不起主要作用<sup>[21]</sup>。向土壤胶体中同时加入磷和柠檬酸后,柠檬酸根与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  竞争红壤胶体表面吸附位点。随着柠檬酸浓度的增加,其占据的表面吸附位点增多,从而使得吸附磷的位点数目减少,土壤胶体吸附磷量下降。柠檬酸根的吸附还可以改变铁铝氧化物的表面电性,从而增大磷酸根吸附的静电排斥作用<sup>[22-23]</sup>。

由表 1 可以看出,三种处理中红壤胶体对磷的吸

附曲线可以用 Langmuir 方程很好地拟合,相关系数  $R^2$  达 0.88 ~ 0.91。说明柠檬酸存在下红壤胶体对磷的吸附仍符合 Langmuir 方程。cit0.1 和 cit0.5 两个处理与对照 cit0 相比,其最大吸附量  $X_m$  分别降低了 6.6% 和 19.6%,说明柠檬酸通过竞争吸附位点和络合作用减少了对磷的最大吸附量。 $K$  值与土壤胶体对磷的亲合力有关, $K$  值越大表明磷与土壤结合越牢固,吸附的磷越难释放<sup>[16]</sup>。随着柠檬酸浓度由 0 增加至 0.5  $\text{mmol L}^{-1}$ , $K$  值由 0.676 降低至 0.165,说明柠檬酸浓度的提高不仅抑制磷的吸附、降低其吸附量,同时还增加了红壤胶体吸附态磷的有效性<sup>[16]</sup>。

表 1 不同浓度柠檬酸存在下磷吸附等温线的 Langmuir 模型拟合参数

Table 1 Parameters of fitting with the Langmuir equation of P adsorption isotherm as affected by initial citric acid concentrations

柠檬酸加入浓度 Initial citric acid concentration ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Langmuir 方程 Langmuir equation	$X_m$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$K$	$R^2$
0	$C/X = 6.019 \times 10^{-4}C + 8.905 \times 10^{-4}$	1 611	0.676	0.887 6
0.1	$C/X = 6.443 \times 10^{-4}C + 1.986 \times 10^{-3}$	1 552	0.325	0.883 3
0.5	$C/X = 8.018 \times 10^{-4}C + 4.858 \times 10^{-3}$	1 247	0.165	0.912 2

注: Langmuir 方程为:  $C/X = C/X_m + 1/KX_m$ 。式中, $X$ : 磷吸附量( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $C$ : 平衡液浓度( $\text{mg L}^{-1}$ );  $X_m$ : 最大吸附量( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $K$ : 与结合能有关的常数  
Notes: Langmuir equation:  $C/X = C/X_m + 1/KX_m$ , where  $X$  stands for phosphate adsorption amount ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $C$  for P concentration in equilibrium solution( $\text{mg L}^{-1}$ );  $X_m$  for maximum adsorption; and  $K$  for adsorption reaction constant

## 2.2 红壤胶体对铅的次级吸附-解吸

从图 2 中可以看出,不同初始浓度柠檬酸条件下,红壤胶体对铅的固定量均随磷加入浓度及磷吸附量的增加而增加;而随着柠檬酸浓度的增加,相同浓度磷处理中铅的固定量逐渐减小。单独磷处理中磷浓度由 0 增加至 1.2  $\text{mmol L}^{-1}$ ,铅的固定量由 10.65  $\text{g kg}^{-1}$  增加至 12.76  $\text{g kg}^{-1}$ ,表现为促进铅吸附的作用。而单独柠檬酸处理浓度分别为 0、0.1、0.5  $\text{mmol L}^{-1}$  时,铅固定量分别为 10.65、10.61、9.93  $\text{g kg}^{-1}$ ,表现为逐渐抑制铅吸附的作用。

土壤胶体吸附磷后,其表面化学性质发生改变,如土壤胶体表面负电性增加或者土壤胶体中铁铝氧化物吸附  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  而成为新的阴离子<sup>[23]</sup>,产生诱导吸附作用而增加对铅的固定量。体系中的柠檬酸也可使土壤胶体表面正电荷减少,负电荷增加,但柠檬酸对电荷的影响程度小于磷酸根<sup>[22]</sup>。在无柠檬酸条件下,土壤胶体对磷的吸附量较大,而对铅的固定量也较大。供试浓度下柠檬酸存在时,对铅的吸附表现为抑制作用,同时占据了一部分磷吸附点位,使土壤胶体固定磷量减少,从而导致固定铅量也减小,这种作用随柠檬酸浓度增加而

增强。而且初始柠檬酸浓度高时,其解吸到溶液中的部分还可能与铅形成络合物从而减小铅的固定量。

随着磷吸附量的增加,cit0、cit0.1 和 cit0.5 处理中铅的解吸率均逐渐减小,分别为 23.6% ~ 8.6%、21.1% ~ 10.0%、21.7% ~ 16.9%。还可以看出,相同磷加入量下,铅解吸率随柠檬酸浓度增加而提高,即添加柠檬酸一定程度上减少了红壤胶体对铅的固定(图 3)。一般而言,静电吸附的离子可被中性盐交换<sup>[24]</sup>,而随着铅固定量的增加,铅的解吸率却减小,说明铅在红壤胶体表面的吸附并非简单的电性吸附,而是吸附的磷酸根导致的红壤胶体对铅的专性吸附<sup>[25]</sup>。分析认为,由于土壤胶体吸附磷酸根量逐渐增加,为  $\text{Pb}^{2+}$  通过与邻近的磷酸根或者柠檬酸络合物相连接而被吸附创造了条件。故此专性吸附态铅逐渐升高,这在一定程度上为“桥链”作用<sup>[26]</sup> 提供了证据。进一步推测可能是吸附在土壤表面的阴离子(包括有机酸和磷酸根)与铅形成表面三元络合物,从而增加了红壤胶体对铅的固定量,且这种形态的铅不易解离。

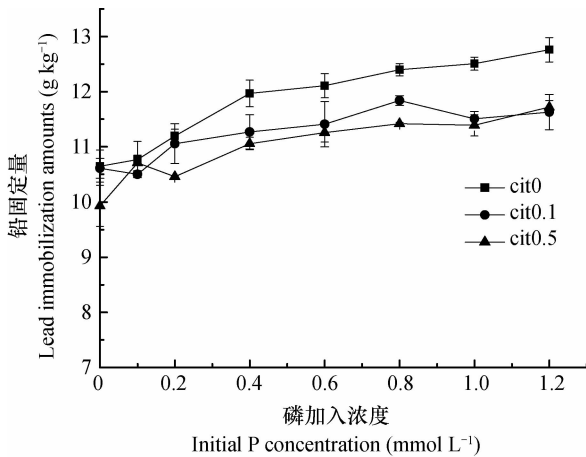


图2 加入方式 A 中不同磷加入浓度对红壤胶体固定铅的影响

Fig. 2 Pb immobilization by red soil colloids in Treatment A as affected by initial P concentration

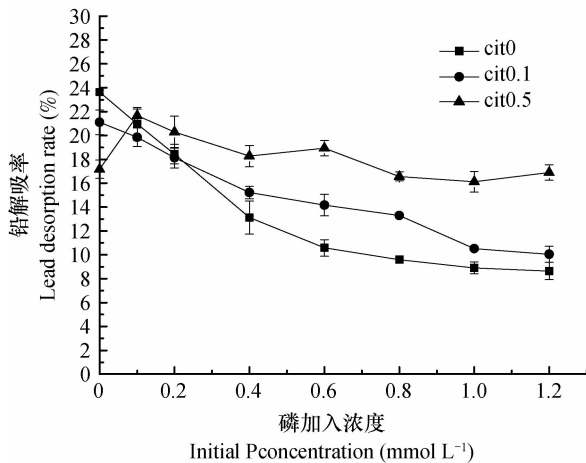


图3 加入方式 A 中不同磷加入浓度对铅解吸率的影响

Fig. 3 Pb desorption in Treatment A as affected by initial P Concentration

### 2.3 共吸附对红壤胶体固定铅的影响

由图 4 可见,磷浓度变化对红壤胶体固定铅离子有显著影响。无柠檬酸时,随着磷加入浓度增加,红壤胶体固定铅量增加;在低浓度磷(0 ~ 0.4 mmol L<sup>-1</sup>)时,促进效率急剧增加,磷添加浓度大于 0.4 mmol L<sup>-1</sup>时,红壤胶体对铅固定率达 94.5% 以上。当处理中添加不同浓度的柠檬酸时,红壤胶体固定铅量变化显著。cit0.1 处理中,低浓度磷(<0.4 mmol L<sup>-1</sup>)存在时,与对照(cit0)相比增加红壤胶体对铅的固定量;而磷浓度继续增加,其固定铅量则低于对照处理,但仍高于土壤胶体本身对铅的固定量。这说明在磷及 0.1 mmol L<sup>-1</sup>柠檬酸存在下促进了红壤胶体对铅的固定,尤其是在低浓度磷时,促进效果更显著。柠檬酸加入量为 0.5 mmol L<sup>-1</sup>

时,与对照相比,显著抑制了红壤胶体对铅的固定,而且随着磷浓度由 0 增加至 1.2 mmol L<sup>-1</sup>,其对红壤胶体固定铅的增加量仅为 1.30 g kg<sup>-1</sup>。这与 Hu 等<sup>[12]</sup>的报道一致,他们认为有机酸在浓度低时可通过增加吸附位点而增加土壤和矿物对重金属的吸附,而浓度高时则可在溶液中与重金属络合,减少其被土壤吸附。

图 5 为磷吸附量与铅固定量的关系,可以看出试验中红壤胶体对铅的固定量与磷的吸附量呈线性正相关( $r \geq 0.839$ ),意味着红壤胶体固定铅与吸附磷之间相关密切。图中还可以看出,其斜率随着柠檬酸浓度增加而减小,说明一定浓度的柠檬酸可以络合吸附态铅,从而减小铅固定量。

考虑到 pH 较高时可能有 Pb(OH)<sub>2</sub> 沉淀,试验中将溶液 pH 调为 5.0。25 °C 下 Pb(OH)<sub>2</sub> 的溶度积  $K_{sp}$  为  $1.42 \times 10^{-20}$ ,试验中加入的 Pb<sup>2+</sup> 浓度为  $4.8 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>,得到  $[Pb^{2+}] \times [OH^-]^2 = 4.8 \times 10^{-22} < K_{sp}$ ,故加入溶液时不会有 Pb(OH)<sub>2</sub> 沉淀生成。磷酸铅为沉淀,但试验中加入的磷酸二氢钾在 pH 5.0 条件下,大部分以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 存在;且在加入 Pb<sup>2+</sup> 前,部分 P 已经被吸附在红壤胶体表面,所以也不会加入溶液的过程中产生磷酸铅沉淀。

值得注意的是,共吸附试验中 cit0 和 cit0.1 两个处理红壤胶体对铅的固定量与次级吸附试验中对应处理的铅固定量相比明显增加,而 cit0.5 处理中铅的固定量则略小于次级吸附试验。共吸附时,磷和柠檬酸先于铅加入,如柠檬酸浓度较低,它首先与磷竞争吸附位点;当柠檬酸吸附饱和时可能还剩余部分位点可被磷占据,那么在土壤胶体表面就存在共同吸附磷和柠檬酸的位点。当 Pb<sup>2+</sup> 加入时,依然可以被这些位点专性吸附,甚至可能在土壤胶体表面形成磷-铅-柠檬酸三元络合物<sup>[10,27]</sup>,从而大大增加了铅的固定量。对共吸附和次级吸附两试验的磷吸附量进行 Langmuir 方程拟合发现,相应的 cit0、cit0.1 两个处理的最大磷吸附量分别为 3 227、2 706 mg kg<sup>-1</sup>(未列出)和 1 611、1 552 mg kg<sup>-1</sup>(表 1)。显然,B 试验中 cit0 和 cit0.1 处理促进铅吸附作用大于 A 试验的原因与磷酸根和铅的协同作用有关。磷吸附在土壤胶体表面后,产生诱导吸附作用而增加对铅的固定量;铅的吸附促进溶液中磷酸根的进一步吸附,从而再增加铅的固定。虽然溶液中磷酸根与铅的浓度积小于  $K_{sp}$ ,但当它们吸附至土壤胶体表面时,由于协同吸附作用在表面大量富集,从而形成表面共沉淀,大大增加了磷和铅的吸

附量。而在高浓度柠檬酸( $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )存在时,由于体系中还存在大量游离的柠檬酸,与加入的 $\text{Pb}^{2+}$ 形成了柠檬酸-铅络合物;或者是高浓度柠檬酸又重新溶解了土壤胶体表面产生的磷-铅类物质,从而与次级吸附相比其固定铅量又有所降低。

总之,红壤胶体吸附磷和柠檬酸后对铅的次级吸附与共吸附比较说明,三种物质大量共存的体系中可能会有磷-铅类物质沉淀或者磷-铅-柠檬酸三元络合物产生,从而使共吸附中低浓度柠檬酸和磷存在下铅的固定量大大增加。但其机理仍需进一步探讨。

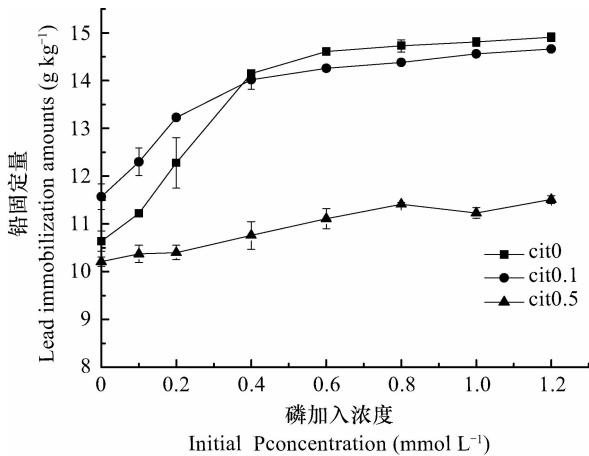


图4 加入方式B中不同磷加入浓度对红壤胶体固定铅的影响

Fig. 4 Pb immobilization by red soil colloids in Treatment B as affected by initial P concentration

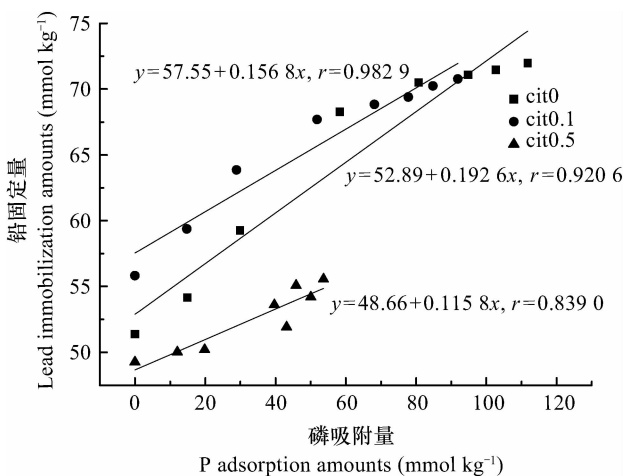


图5 加入方式B中磷吸附量与铅固定量相关关系

Fig. 5 Correlation of P adsorption amounts and Pb immobilization amounts in Treatment B

### 3 结论

柠檬酸的存在对红壤胶体磷吸附有明显抑制作用,降低其吸附量的同时还增加了红壤胶体吸附态磷的有效性,这种作用随柠檬酸用量的增加而增强。次级吸附-解吸试验中,不同浓度柠檬酸条件下,红壤胶体对铅的固定量均随磷加入浓度及磷吸附量的增加而增加;而随着柠檬酸浓度的增加,相同浓度磷处理中铅的固定量又逐渐减小。吸附磷和柠檬酸后保留上清液而直接加入铅溶液,铅固定量在柠檬酸和磷初始浓度分别为 $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ 和小于 $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$ 时达到较高值,且铅固定量与磷吸附量有显著线性相关。可见,柠檬酸在磷活化和铅固定方面有重要的作用。可以控制三者的浓度等条件来调控可能产生的“三元络合物”的稳定性,从而增加土壤胶体对铅的固定量。然而三者之间复杂的相互作用机理仍需进一步深入探讨。

### 参考文献

- [1] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 II. 污染土壤的健康风险评估. 土壤学报, 2006, 43(1): 142—151. Li Z B, Luo Y M, Song J, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards II. Health risk assessment of polluted soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(1): 142—151
- [2] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. The Science of the Total Environment, 2003, 305(1/3): 117—127
- [3] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1140—1144. Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. Effects of phosphate amendments on Pb extractability and movement of phosphate in contaminated soil (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(7): 1140—1144
- [4] 王英辉, 伍乃东. 铅污染土壤的植物修复技术研究. 中国土壤与肥料, 2007(5): 6—10. Wang Y H, Wu N D. Recovery the soil polluted by plumbum applying phytoremediation technology (In Chinese). Soil and Fertilizer Sciences in China, 2007(5): 6—10
- [5] Raicevic S, Kaludjerovic R T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117(1): 41—53
- [6] Sneddon I R, Orueetxebarria M, Hodson M E, et al. Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. Environmental Pollution, 2006, 144(3): 816—825

- [ 7 ] Spuller C, Weigand H, Marb C. Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(2): 378—387
- [ 8 ] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 354—360
- [ 9 ] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(2): 564—572
- [ 10 ] Zwonitzer J C, Pierzynski G M, Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 143(1): 193—209
- [ 11 ] 沈阿林, 李学垣. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用. *植物营养与肥料学报*, 1997, 3(4): 363—371. Shen A L, Li X Y. The composition characteristics of low-molecular-weight organic acids in soil and their roles on soil material cycling (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1997, 3(4): 363—371
- [ 12 ] Hu H Q, Liu H L, He J Z, et al. Effect of selected organic acids on cadmium sorption by variable-and permanent-charge soils. *Pedosphere*, 2007, 17(1): 117—123
- [ 13 ] 龚松贵, 王兴祥, 张桃林. 低分子量有机酸对红壤无机磷活化的作用. *土壤学报*, 2010, 47(4): 692—697. Gong S G, Wang X X, Zhang T L. Release of inorganic phosphorus from red soils induced by low molecular weight organic acids (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4): 692—697
- [ 14 ] Hettiarachchi G, Pierzynski G, Ransom M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(4): 1214—1221
- [ 15 ] Jiang G J, Liu Y H, Huang L, et al. Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(5): 919—925
- [ 16 ] 王艳玲, 朱红霞, 王琳, 等. 有机酸对红壤磷素吸附特性的影响. *土壤通报*, 2011, 42(3): 685—691. Wang Y L, Zhu H X, Wang L, et al. Effect of organic acids on phosphorus adsorption characteristic in red soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(3): 685—691
- [ 17 ] 胡红青, 贺纪正, 李学垣, 等. 有机酸对酸性土壤吸附磷的影响. *华中农业大学学报*, 1997, 16(1): 37—42. Hu H Q, He J Z, Li X Y, et al. Effect of organic acids on phosphate adsorption by acid soil (In Chinese). *Journal of Huazhong Agricultural University*, 1997, 16(1): 37—42
- [ 18 ] 胡红青, 李妍, 贺纪正. 土壤有机酸与磷素相互作用的研究. *土壤通报*, 2004, 35(2): 222—229. Hu H Q, Li Y, He J Z. Interaction of organic acids and phosphorus in soils (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(2): 222—229
- [ 19 ] 房福力, 李玉中, 李巧珍, 等. 柠檬酸与土壤磷相互作用的研究进展. *中国农学通报*, 2012, 28(18): 26—30. Fang F L, Li Y Z, Li Q Z, et al. Research advance in the interaction of citric acid and phosphorous in soils (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(18): 26—30
- [ 20 ] Kafkafi U, Bar Y B, Rosenberg R, et al. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: II. Organic anion competition. *Soil Science Society of America Journal*, 1988, 52(6): 1585—1589
- [ 21 ] 田春丽, 介晓磊, 刘世亮, 等. 富啡酸对石灰性潮土中磷吸附-解吸及其对锌次级吸附-解吸的影响. *农业环境科学学报*, 2012, 31(3): 530—537. Tian C L, Jie X L, Liu S L, et al. Effects of fulvic acid (FA) on P adsorption-desorption in calcareous chao soil (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(3): 530—537
- [ 22 ] 徐仁扣. 低分子量有机酸对可变电荷土壤和矿物表面化学性质的影响. *土壤*, 2006, 38(3): 233—241. Xu R K. Effect of low-molecular-weight organic acids on surface chemical properties of variable charge soils and minerals (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(3): 233—241
- [ 23 ] 王艳玲, 章永辉, 何园球. 红壤基质组分对磷吸附指数的影响. *土壤学报*, 2012, 49(3): 552—559. Wang Y L, Zhang Y H, He Y Q. Effect of soil matrix components on phosphate sorption index in red soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 552—559
- [ 24 ] Krishnamurti G, Huang P, Kozak L. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: Influence of phosphate. *Soil Science*, 1999, 164(12): 888—898
- [ 25 ] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的静电吸附与专性吸附特征. *土壤学报*, 2003, 40(1): 103—109. Yang Y T, Zhang Y P. The characteristics of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1): 103—109
- [ 26 ] 陈苗苗, 张桂银, 徐明岗, 等. 不同磷酸盐下红壤对镉离子的吸附-解吸特征. *农业环境科学学报*, 2009, 28(8): 1578—1584. Chen M M, Zhang G Y, Xu M G, et al. Effect of different phosphate on adsorption-desorption of cadmium in red soil (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8): 1578—1584
- [ 27 ] Li X Y, Dong Y Y, Luo H T. Effects of phosphate adsorption on adsorption-desorption and availability of Cu and Zn ions in ultisols and alfisols. *Pedosphere*, 2000, 10(4): 355—362
- [ 28 ] Raicevic S, Perovic V, Zouboulis A I. Theoretical assessment of phosphate amendments for stabilization of (Pb + Zn) in polluted soil. *Waste Management*, 2009, 29(5): 1779—1784

## PRELIMINARY RESEARCH ON MECHANISM OF PHOSPHORUS, LEAD AND CITRIC ACID INTERACTION IN RED SOIL COLLOID

Zuo Jichao Su Xiaojuan Hu Hongqing<sup>†</sup> Zhu Jun Fu Qingling

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

**Abstract** Batch isothermal equilibrium experiments were conducted to investigate phosphate adsorption by red soil colloids with addition of citric acid, and effects of two different treatments, (A) removing or (B) retaining supernatant after the samples reached equilibrium on lead immobilization by red soil colloids. Results show that citric acid inhibited phosphate sorption on red soil colloids, and the effect intensified with increasing citric acid concentration. When the Langmuir equation was used to fit isothermal adsorption curve of phosphate on red soil colloids, the adsorption reaction constant ( $K$ ), the maximum adsorption quantity ( $X_m$ ) decreased with increasing initial concentration of citric acid. And the two treatments affected differently lead immobilization capacity of red soil colloids. On the whole, lead immobilization capacity was lower in Treatment A than in Treatment B, and increased with increasing initial P concentration and P adsorption rate, but, decreased with increasing citric acid concentration. In Treatment B, Pb immobilization capacity peaked when the initial citric acid concentration was  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  and initial phosphate concentration was lower than  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$ , which indicate that in this condition, the coexistence of phosphate and citric acid jointly promote lead immobilization by red soil colloids.

**Key words** Phosphate; Lead; Citric; Adsorption-desorption; Red soil colloid

(责任编辑:汪枳生)