

# 向日葵根分泌物对土壤水合铁氧化物 (HFO) 吸附Cd<sup>2+</sup>的促进效应\*

黄承玲<sup>1</sup> 张道勇<sup>3</sup> 潘响亮<sup>2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>贵州省植物园 贵阳 550004)

(<sup>2</sup>中国科学院新疆生态与地理研究所 乌鲁木齐 830011)

(<sup>3</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

**摘要** 研究了向日葵 (*Helianthus annuus*) 根分泌物对水合铁氧化物 (HFO) 吸附Cd<sup>2+</sup>的行为的影响。结果表明, 向日葵根分泌物具有促进HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的作用。随着pH升高, HFO对Cd<sup>2+</sup>的平衡吸附量增加, 向日葵根分泌物促进了HFO对镉的吸附。Langmuir方程和Freundlich方程可用来描述HFO对Cd<sup>2+</sup>的等温吸附行为, 拟二级速率方程可描述HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学。等温吸附参数和吸附动力学参数表明向日葵根分泌物增加了HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的速率、强度及吸附容量。HFO吸附Cd<sup>2+</sup>是一个熵增的吸热反应。向日葵根分泌物的存在使HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附更容易自发。图4表3参19

**关键词** 水合铁氧化物; 镉; 吸附; 根分泌物; 向日葵

CLC S154.4: X53

## Effect of Exudates from *Helianthus annuus* Root on Cd<sup>2+</sup> Adsorption by Hydro Ferric Oxide\*

HUANG Chengling<sup>1</sup>, ZHANG Daoyong<sup>3</sup> & PAN Xiangliang<sup>2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>Guizhou Botanical Garden, Guiyang 550004, China)

(<sup>2</sup>Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

(<sup>3</sup>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract** The effect of root exudates from *Helianthus annuus* on adsorption of Cd<sup>2+</sup> by hydro ferric oxide (HFO) was investigated. It was demonstrated that the adsorption of Cd<sup>2+</sup> by HFO was enhanced when the root exudates from *H. annuus* existed. The adsorption capacity of Cd<sup>2+</sup> by HFO increased with increasing of initial solution pH. The root exudates increased the Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity when pH varied from 3 to 8. Both the Langmuir and Freundlich isotherms well represented the experimental data, and the pseudo-second order equation well described the kinetic data. Isothermal and kinetic studies showed that the root exudates increased the adsorption strength and adsorption rate. The adsorption of Cd<sup>2+</sup> by HFO was an endothermic process whereas the spontaneity of the reaction was enhanced in the presence of the root exudates. Fig 4, Tab 3, Ref 19

**Keywords** hydro ferric oxide; root exudates; *Helianthus annuus*; cadmium; adsorption

CLC S154.4: X53

镉是土壤中常见的有毒污染物, 可对土壤生态系统产生毒害, 并可通过食物链危害动物和人类。我国土壤环境的镉污染严重, 受镉污染的地区涉及11个省市的25个地区, 农田污染面积约13333.3 hm<sup>2</sup>, 污染区稻米中的镉含量在1.32~5.43 mg/kg之间, 随工业废弃物排放到环境中镉的总量超过6.8×10<sup>5</sup> kg<sup>[1]</sup>。水合铁氧化物 (HFO) 是土壤中常见的矿物, 对重金属具有良好的吸附功能<sup>[2]</sup>, 因此HFO对土壤中重金属的迁移转化具有重要的影响<sup>[3]</sup>。根分泌物是由植物根分泌的有机组分, 主要由酚类物质、有机酸、氨基酸与植物高铁载体 (Phytosiderophore, PS)、酶等有机物组成<sup>[4]</sup>。植物根分泌物与土壤固体表面及土壤中各种重金属离子相互作用<sup>[5]</sup>, 从

而影响土壤中重金属的吸附, 进而影响重金属向地下水环境、河流、湖泊等水体中的可迁移性以及农作物的生物有效性。因此研究根分泌物对土壤吸附重金属的影响具有重要的意义。目前关于根分泌物对土壤中重要的重金属镉的吸附影响的研究还相对有限。本文主要报道向日葵 (*Helianthus annuus*) 根分泌物对土壤中常见的HFO吸附镉的行为的影响研究结果。

## 1 材料与方法

### 1.1 水合铁氧化物 (HFO) 的制备

HFO的制备方法<sup>[6]</sup>如下: 在500 mL 0.5 mol/L的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶液中慢慢加入60 g NaOH。在反应期间不断通入氮气防止碳酸盐化。沉淀物用去离子水彻底冲洗干净, 去除多余的游离态离子。获得的沉淀在25 °C下烘干水分, 研磨均匀, 过200目筛, 室温避光保存备用。

### 1.2 根分泌物

将在市场上购买的向日葵种子播种于花盆中, 用珍珠岩为培养基质。将花盆放于人工气候箱中培养。温度设为20

收稿日期: 2009-02-19 接受日期: 2009-04-24

\*中国科学院“百人计划”项目、中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (No. KZCX2-YW-335) 和国家自然科学基金项目 (No. 40872169) 资助 Supported by the “100 Distinguished Scientists” Program of the Chinese Academy of Sciences (CAS), the Key Oriented Project of Knowledge Innovation program of CAS (No. KZCX2-YW-335), and the National Natural Science Foundation of China (No. 40673070)

\*\*通讯作者 Corresponding author (E-mail: xiangliangpan@163.com)

℃, 光照时间设为14 h, 湿度为80%. 充分供给种子发芽的水分. 将长出真叶的向日葵幼苗用清水洗净根表面的珍珠岩, 再用去离子冲洗根部3次. 然后将根部完整、大小一致的幼苗每100株放入装有2 L 0.01 mmol/L  $\text{CaCl}_2$ 溶液的容器中. 将容器置于光照环境中6 h, 用充气泵向溶液中通气. 6 h后将已含有根分泌物的溶液通过0.45  $\mu\text{m}$ 的滤膜抽滤后放入4 ℃的冰箱冷藏保存<sup>[7]</sup>.

### 1.3 吸附实验

等温吸附实验采用批量吸附实验: 分别称取0.2 g HFO置于50 mL离心管中, 加入一系列不同浓度的含 $\text{Cd}^{2+}$ 的0.005 mol/L  $\text{NaNO}_3$  (作为支持电解质) 溶液10 mL,  $\text{Cd}^{2+}$ 浓度为25、50、100、200、300 mg/L, 然后加入10 mL已提取的根分泌物, 调节初始pH为5.5. 将离心管放入恒温气浴振荡箱中5、10、15、25 ℃下分别振荡4 h, 平衡后离心, 测定上清液中的 $\text{Cd}^{2+}$ 含量.

pH对HFO吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的影响: 在同一个 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度下作pH的影响实验.  $\text{Cd}^{2+}$ 为50 mg/L, pH分别调节为3、4、5、6、7、8. 将离心管放入恒温气浴振荡箱中25 ℃下振荡4 h, 测定平衡后的pH, 离心, 测定上清液中的 $\text{Cd}^{2+}$ 含量.

吸附动力学实验: 分别称取1 g HFO置于250 mL锥形瓶, 加入 $\text{Cd}^{2+}$ 为50 mg/L的0.005 mol/L  $\text{NaNO}_3$ 溶液50 mL, 加入50 mL向日葵根分泌物, 调节pH为5.5, 将锥形瓶放入振荡器中25 ℃下振荡, 在1、5、10、15、30、60、90、120、150、180、210、240 min取样2 mL, 离心后测上清液中 $\text{Cd}^{2+}$ 含量.

所有吸附实验另外以去离子水代替根分泌物作对照实验.

### 1.4 分析方法

溶液pH用PHS-25B型数字酸度计测定; 溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度用PE5100PC原子吸收光谱仪测定; 根分泌物浓度用有机碳表示, 用TOC仪测定. 测试重复3次, 试验结果采用平均值.

### 1.5 数据分析

1.5.1 吸附动力学 应用拟二级速率方程对HFO吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的动力学数据进行拟合.

$$t/Q_t = 1/k_1 Q_c^2 + t/Q_c \quad (1)$$

式中,  $t$ 为时间, min;  $Q_t$ 为 $t$ 时的吸附量, mg/g;  $Q_c$ 为平衡吸附量, mg/g;  $k_1$ 为速率常数.

1.5.2 等温吸附 分别采用Langmuir方程和Freundlich方程对实验数据进行拟合.

$$(1) \text{ Langmuir方程: } C_e/Q_c = C_e/Q_m + Q_m/b \quad (2)$$

式中,  $Q_c$ 为平衡吸附量, mg/g;  $C_e$ 为 $\text{Cd}$ 平衡浓度, mg/L;  $Q_m$ 为最大吸附量, mg/g;  $b$ 为吸附剂对于吸附质的亲和力, 也称吸附能或吸附强度, 可反映吸附过程吸附热大小.

$$(2) \text{ Freundlich方程: } \lg Q_c = \lg C_e/n + \lg k_2 \quad (3)$$

式中,  $Q_c$ 为平衡吸附量, mg/g;  $C_e$ 为 $\text{Cd}$ 平衡浓度, mg/L;  $1/n$ 为吸附指数,  $1/n$ 在0.1~0.5之间表示吸附易进行,  $1/n > 2$ 表示吸附难进行, 即 $1/n$ 越小, 表示吸附越易进行;  $k_2$ 为吸附系数.

1.5.3 吸附热动力学 因为Langmuir方程中的 $b$ 可以反映吸附热的大小, 所以可以通过吉布斯方程来表示温度对吸附能 $b$ 的影响. 吉布斯方程:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\text{由(1)和(2)得到: } \ln b = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (6)$$

式中,  $\Delta G^\circ$ 为吸附的标准自由能改变量, kJ/mol;  $\Delta H^\circ$ 为标准吸附热, kJ/mol;  $\Delta S^\circ$ 为吸附的标准熵变值, J/K;  $R$ 为气体摩尔常数,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , 为 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ;  $T$ 为绝对温度, K;  $b$ 为平衡吸附常数.  $\Delta H^\circ > 0$ , 表示吸附的热效应为吸热反应.  $\Delta S^\circ > 0$ 表示吸附过程中熵增.  $\Delta G^\circ < 0$ , 说明吸附过程为自发反应.  $|\Delta G^\circ|$ 、 $Q_m$ 、 $b$ 有相同的变化趋势, 即表观自由能越负, 说明 $\text{Cd}^{2+}$ 与土壤或矿物结合的程度 $b$ 越大, 反应越易进行; 同时 $Q_m$ 越大. 反之亦然.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同pH条件下向日葵根分泌物对HFO吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的影响

随着pH的升高, HFO对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量增大(图1). 当pH由3升高至6时, 对照处理和根分泌物处理的HFO的镉吸附量都显著增大. 在pH为3时, 对照吸附量为2.78 mg/g, 向日葵根分泌物吸附量为3.34 mg/g; 当pH升高至6时, 对照吸附量为8.32 mg/g, 根分泌物吸附量为8.70 mg/g, 分别增大了5.54 mg/g和5.36 mg/g. 当pH从6升高至8时, 两种处理的HFO对镉的吸附量增幅不大. 在相同的pH下, 根分泌物吸附量大于对照. 随着pH升高, HFO对 $\text{Cd}^{2+}$ 的平衡吸附量在pH 3~7时增大, pH > 7后, 吸附量的增长趋于稳定, 可能是因为pH较高时,  $\text{OH}^-$ 大量增加, 生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀, 致使其在溶液中的浓度降低.

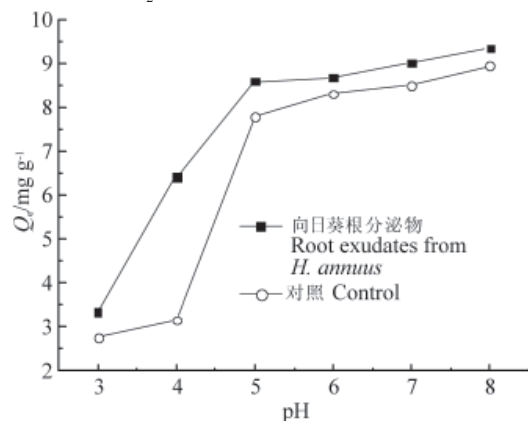


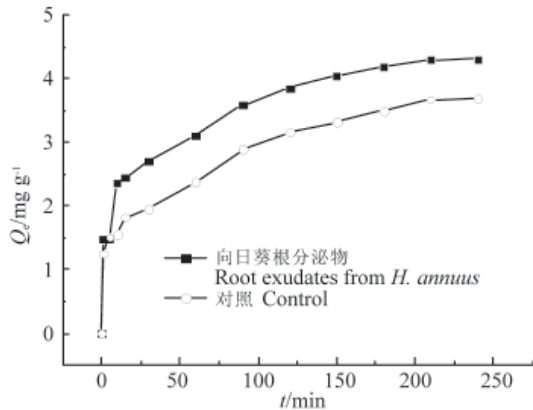
图1 不同pH下HFO对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附变化

Fig. 1 Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  by HFO at different initial solution pH values

pH对HFO吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的影响与不同pH条件HFO表面的物理化学性质及 $\text{Cd}$ 形态有关. 首先, 随着体系pH升高, HFO表面的负电荷增加, 因而对重金属离子的吸附力加强. 其次,  $\text{Cd}^{2+}$ 在氧化物表面的专性吸附随pH升高而增强, pH上升大部分被吸附重金属转变为专性吸附. 最后是随着pH升高, 土壤溶液中多价阳离子和氢氧离子的离子积增大, 因而生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀的机会增大, 致使其在溶液中的浓度降低<sup>[8-10]</sup>.

### 2.2 向日葵根分泌物对HFO吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的影响

在整个吸附动力学过程中, 根分泌物处理的HFO对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量大于对照组(图2), 说明根分泌物促进了HFO对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附. 在初始阶段, HFO快速吸附 $\text{Cd}^{2+}$ . 在前10 min, 根分泌物处理的HFO和对照组HFO对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量分别达到了平衡吸附量的46.7%和53.8%. 随后HFO以较慢的速度吸附 $\text{Cd}^{2+}$ , 在210 min时根分泌物处理的HFO和对照组HFO对 $\text{Cd}^{2+}$

图2 HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学Fig. 2 Adsorption kinetics of Cd<sup>2+</sup> by HFO

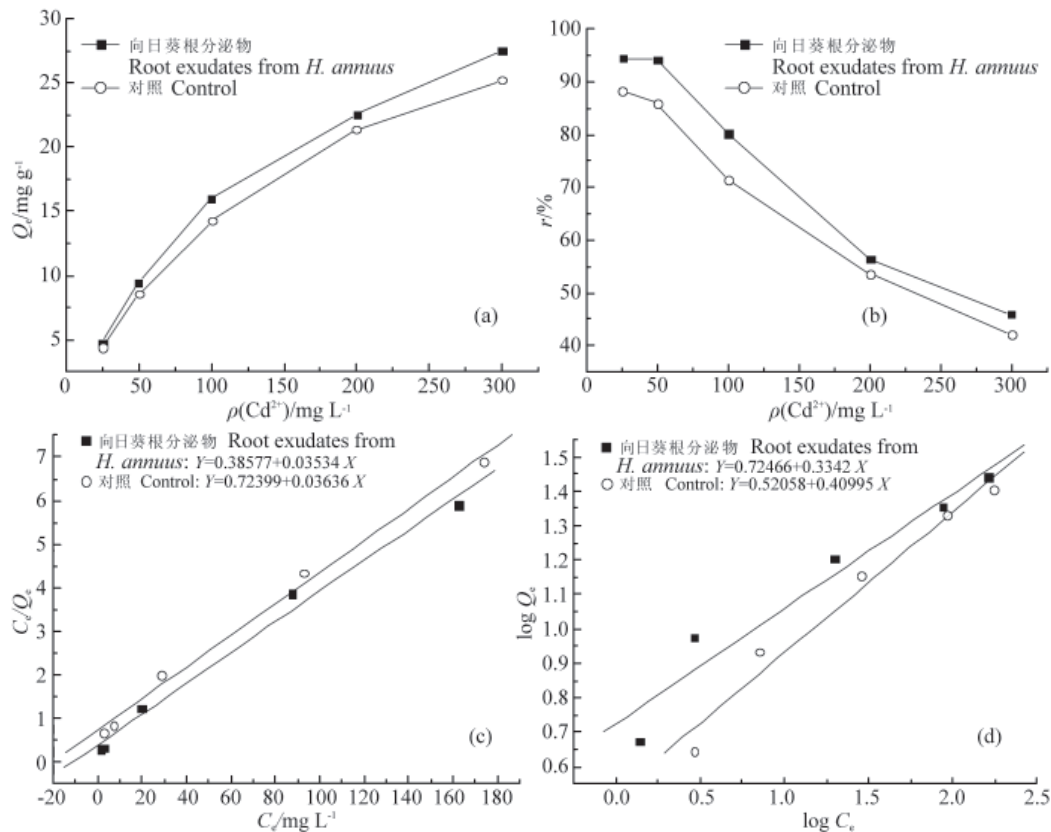
的吸附基本都达到了平衡. 为了定量描述根分泌物对HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的动力学特征, 应用了拟二级速率方程对实验数据进行拟合. 结果发现拟二级速率方程可满意地拟合HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的动力学 ( $r_{\text{对照}} = 0.992$ ,  $r_{\text{根分泌物}} = 0.997$ ). 拟合结果表明吸附速率 ( $k_1$ ) 从对照组的0.048增加到了添加了根分泌物之后的0.068, 吸附容量  $Q_e$  从对照组的3.85 mg/g增加到了根分泌物处理的4.55 mg/g.

### 2.3 向日葵根分泌物对HFO等温吸附Cd<sup>2+</sup>的影响

从图3可以看出, 随着Cd<sup>2+</sup>处理浓度的增大, HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附量增大, 而吸附率却减小, 而且对照处理的HFO的吸附量小于根分泌物处理的HFO, 相应的吸附率也比根分泌物处理的小. 可见, 根分泌物的存在促进了HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附. Langmuir和Freundlich方程都可良好地拟合等温吸附数据 ( $r > 0.97$ ,  $P < 0.001$ ), 表1列出了两个方程拟合所获得的参数. 从Langmuir方程拟合的结果来看,  $Q_m(\text{根分泌物}) > Q_m(\text{对照})$ , 说明根分泌物处理的HFO的最大吸附量大于对照处理的HFO;  $b$  表示HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附度,  $b_{\text{根分泌物}} > b_{\text{对照}}$ , 可见, 有根分泌物存在时, HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力增强. 从Freundlich方程拟合的结果来看,  $1/n_{(\text{对照})} > 1/n_{(\text{根分泌物})}$ , 可见, 根分泌物处理的HFO更易吸附Cd<sup>2+</sup>;  $k_2(\text{根分泌物}) > k_2(\text{对照})$ , 同样证明根分泌物处理的HFO更易吸附Cd<sup>2+</sup>.

从上面的结果可以看出, 向日葵根分泌物可以促进HFO吸附Cd<sup>2+</sup>. 有研究也报道了有机酸有助于提高铁氧化物(针铁矿)对镉的吸附<sup>[11-13]</sup>. 例如不同浓度柠檬酸的存在可以促进针铁矿对Cd<sup>2+</sup>的吸附<sup>[12]</sup>, 其原因可能是Cd<sup>2+</sup>能与柠檬酸和草酸等有机酸形成沉淀. 另有一些研究则发现有有机酸抑制了铁氧化物(针铁矿)对重金属的吸附<sup>[14-15]</sup>. 这种吸附机制有:

(1) 有机配体与重金属离子竞争吸附点位; (2) 有机配体与

图3 HFO对Cd<sup>2+</sup>的等温吸附行为Fig. 3 Isothermal adsorption of Cd<sup>2+</sup> by HFO

(a) 不同Cd<sup>2+</sup>初始浓度下HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附量; (b) 不同Cd<sup>2+</sup>初始浓度下HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附率; (c) HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的Langmuir方程模拟; (d) HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的Freundlich方程模拟

(a) The adsorption capacity at different initial solution pH values; (b) The adsorption percentage at different Cd<sup>2+</sup> concentrations; (c) Langmuir modeling of the adsorption; (d) Freundlich modeling of the adsorption



表1 有无根分泌物存在下HFO对Cd<sup>2+</sup>的等温吸附模拟参数  
Table 1 Parameters of isotherm models for adsorption of Cd<sup>2+</sup> by HFO with and without root exudates

处理 Treatment	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$	$b$	$r$	$1/n$	$k$	$r$
根分泌物处理 With root exudates	28.57	73.26	0.994	0.33	5.25	0.97
对照 CK	27.78	38.58	0.997	0.41	3.31	0.99

\* $P_{0.001} = 0.951, N = 5$

表2 HFO对镉的吸附容量和热力学特征参数(1)  
Table 2 Capacity and thermodynamic parameters of adsorption of Cd<sup>2+</sup> by HFO (1)

处理 Treatment	5 °C		10 °C		15 °C		25 °C	
	$Q_m/\text{mg g}^{-1}$	$b$	$Q_m/\text{mg g}^{-1}$	$b$	$Q_m/\text{mg g}^{-1}$	$b$	$Q_m/\text{mg g}^{-1}$	$b$
根分泌物 With root exudates	22.22	22.91	23.26	35.24	24.39	50.81	26.32	77.4
对照 CK	21.28	12.02	22.73	17.35	23.81	26.12	25.0	43.86

重金属离子发生配合反应形成水溶性配合物,提高了重金属离子的移动性;(3)有机配体与重金属形成配合物的化合价低于原有金属离子的化合价,甚至带有负电荷,从而减少了带负电的吸附载体对重金属离子的吸附。(4)有机配体的存在抑制了重金属离子的水解,减少了重金属离子水解成羟基金属离子而被吸附的数量<sup>[16-17]</sup>。还有一些研究表明有机酸的存在对铁氧化物(针铁矿)吸附Cd<sup>2+</sup>是起抑制作用还是促进作用取决于有机酸的浓度。例如,在pH为5.0、Cd<sup>2+</sup>浓度为35.0 mg/L时,较低浓度的有机酸可促进针铁矿吸附Cd<sup>2+</sup>,而在较高浓度有机酸存在时则抑制针铁矿吸附Cd<sup>2+</sup><sup>[17]</sup>。可见,根分泌物的加入是促进还是抑制土壤及矿物对镉的吸附很大程度上受所选植物的种类、土壤和矿物的类型、重金属离子的种类和浓度以及相互作用的环境条件的影响<sup>[18-19]</sup>。

表3 HFO对镉的吸附容量和热力学特征参数(2)

Table 3 Capacity and thermodynamic parameters of adsorption of Cd<sup>2+</sup> by HFO (2)

处理 Treatment	根分泌物 With root exudates			对照 CK 1		
	$\Delta G^\circ$ KJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ KJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ KJ K <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ KJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ KJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ KJ K <sup>-1</sup>
5 °C	-7.27			-5.56		
10 °C	-8.38	54.48	0.222	-6.7	58.14	0.229
15 °C	-9.49			-7.85		
25 °C	-11.71			-10.14		

## 2.4 向日葵根分泌物对HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的热力学影响

不同温度条件下向日葵根分泌物对HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的影响可由Langmuir方程拟合,得到最大平衡吸附量 $Q_m$ 和平衡吸附系数 $b$ (表2)。同样将 $\ln b$ 与 $1/T$ 作图拟合得图4,  $r_{\text{对照}} = -0.990$ ,  $r_{\text{根分泌物}} = -0.982$ ,呈极显著负相关。通过Gibbs公式计算出 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 和 $\Delta S^\circ$ (表3)从而可了解HFO对Cd<sup>2+</sup>吸附的机理。

从表2可以看出,随着温度升高,两种处理的HFO对镉的最大平衡吸附量都增大,平衡吸附系数同样也增大。同一个温度下,  $Q_m(\text{根分泌物}) > Q_m(\text{对照})$ ,  $b_{\text{根分泌物}} > b_{\text{对照}}$ ,与等温吸附实验一致,说明根分泌物促进了HFO对镉的吸附。从表3可知,HFO吸附Cd<sup>2+</sup>的 $\Delta G^\circ < 0$ ,说明HFO对镉的吸附是自发反应;  $|\Delta G^\circ|$ 随着温度升高而增大,说明温度升高促进反应的进行。 $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$ ,表明HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附是一个熵增的吸热反应,进一步表明温度升高有助于反应进行。根分泌物处理的HFO的 $\Delta H^\circ$ 为54.48 kJ/mol,对照处理的HFO的 $\Delta H^\circ$ 为58.14 kJ/mol,说明吸附镉的机理可能是化学键力和配位基交换。

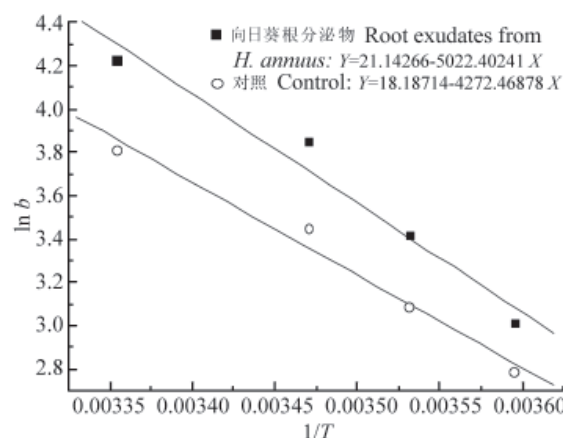


图4  $\ln b-1/T$ 关系图

Fig. 4 Plot of  $\ln b$  versus  $1/T$

## 3 结论

向日葵根分泌物能够促进HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附,其等温吸附过程可用Langmuir方程和Freundlich方程来描述并且符合拟二级速率方程。HFO对Cd<sup>2+</sup>的平衡吸附量随着pH升高而增加。HFO吸附Cd<sup>2+</sup>是一个熵增的吸热反应,向日葵根分泌物使HFO对Cd<sup>2+</sup>的吸附更容易自发产生。

## References

- Kong QH (孔庆瑚). Effects on people healthy by Cd pollution in environment. *Acta Acad Med Zhejiang* (浙江省医学科学院学报), 2001, 12 (1): 122
- Ponthieu M, Juillot F, Hiemstra T, van Riemsdijk WH, Benedetti MF. Metal ion binding to iron oxides. *Geochim et Cosmochim Acta*, 2006, 70: 2679~2698
- Ettler V, Vrtišková R, Mihaljevič M, Šebek O, Grygar T, Drahotka P. Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids - simulators of rhizospheric soil solutions. *J Hazardous Mat.* doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.068
- Marschner H. Mineral Nutrition in Higher Plants. London, UN: Academic Press, 1995
- Mench M, Morel JL, Guekert A. Metal binding properties of high molecular weight soluble exudates from maize (*Zea mays* L.) roots. *Biol & Fert Soils*, 1987, 3: 165~169
- Gadde RR, Laitinen HA. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Anal Chem*, 1974, 16 (13): 2022~2026

- 7 Zhao FJ, Hamon RE, McLaughlin MJ. Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization. *New Phytol*, 2001, **151**: 613~620
- 8 Du CY (杜彩艳), Zu YQ (祖艳群), Li Y (李元). Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil. *J Yunnan Agric Univ* (云南农业大学学报), 2005, **20** (4): 539~542
- 9 Zhou DM, Chen HM. Effects of organic acid, o-phenylenediamine and pyrocatechol on cadmium adsorption and desorption in soil. *Water Air, Soil Pollutions*, 2003, **145**: 109~121
- 10 Ding JH (丁疆华), Wen YM (温琰茂), Shu Q (舒强). Fraction transformation of cadmium and zinc in soils. *Urban Environ & Urban Ecol* (城市环境与城市生态), 2001, **14** (2): 47~51
- 11 Liu WJ (刘文菊), Zhang XK (张西科), Zhang FS (张福锁). The mobilization of root exudates on CdS in rice rhizosphere and their effect on Cd uptake and transport. *Acta Ecol Sin* (生态学报), 2000, **20** (3): 448~451
- 12 Lackovic K, Angove MJ, Wells JD, Johnson BB. Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid. *J Colloid & Interface Sci*, 2004, **269**: 37~45
- 13 Collins CR, Ragnarsdottir KV, Sherman DM. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1999, **63** (19/20): 2989~3002
- 14 Elliott HA, Denny CM. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. *J Environ Qual*, 1982, **11**: 658~662
- 15 McBride MB. Reactions controlling heavy metal solubility in soil. *Adv Soil Sci*, 1989, **10**: 1~56
- 16 Liu GL (刘华良). Effect of organic acids on cadmium and copper desorption from soils: [Master's Degree Dissertation]. Wuhan, China (武汉): Huazhong Agricultural University, 1999
- 17 Gao YZ (高彦征). Fractionation and desorption of Heavy Metal Cadmium and Copper in Some Soils in Hubei Province: [Master's Degree Dissertation]. Wuhan, China (武汉): Huazhong Agricultural University 1999
- 18 Liao M. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite. *Pedosphere*, 2006, **16** (2): 185~191
- 19 Harter RDR, Naidu R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soil. *Adv Agron*, 1995, **55**: 219~264