

# 砖红壤吸附低分子量有机酸的初步研究

徐仁扣<sup>1</sup> 钱薇<sup>1</sup> 李九玉<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 中国科学院研究生院 北京 100039)

## ADSORPTION OF LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS BY LATOSOLS

XU Ren-kou<sup>1</sup> QIAN Wei<sup>1</sup> LI Jiu-yu<sup>1,2</sup>

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**摘要** 本文用一次平衡法研究了砖红壤对柠檬酸、草酸和醋酸等3种低分子量有机酸的吸附反应。结果表明砖红壤对多元羧酸有很高的吸附容量,3种有机酸吸附量的大小顺序为:柠檬酸>草酸>醋酸。土壤体系中有有机酸的吸附量先随pH的增加而增加,约在pH5.0左右达最大,然后逐渐减小。土壤中的氧化铁是有机酸吸附的主要载体,当用DCB法将土壤游离氧化铁去除后,土壤对有机酸的吸附量大幅度减小。

**关键词** 有机酸;吸附;砖红壤

**中图分类号** S153

由植物根系分泌和植物残体分解所产生的低分子量有机酸是土壤中广泛存在的<sup>[1,2]</sup>,这些有机酸对土壤中发生的许多化学和生物过程产生重要影响<sup>[3]</sup>,其影响的程度不仅决定于有机酸的数量,还决定于这些有机酸本身在土壤中的行为,如有机酸的吸附行为<sup>[4]</sup>。有机酸的吸附影响有机酸在土壤固-液相间的分配,并从而对土壤的某些表面化学性质和溶液化学性质产生影响<sup>[5,6]</sup>。关于低分子量有机酸及其阴离子的吸附问题,文献上早有报道,但至今为止的绝大部分研究工作均采用合成的Fe、Al氧化物等纯矿物来进行<sup>[7,8]</sup>,直接用土壤,特别是用热带、亚热带地区的可变电荷土壤进行的研究很少。本文报道这方面的一些初步研究结果。

### 1 材料和方法

所用的土壤样品分别采自广东徐闻和云南昆明,均为玄武岩发育的砖红壤,主要粘土矿物为高岭石、三水铝石和赤铁矿。土样的基本性质见表1。所用的有机酸为柠檬酸、草酸和醋酸,均为化学试剂,它们是土壤中自然存在的。

表1 供试土样的基本性质

采样点	pH	交换性 Al (mmol/kg)	CEC (cmol/kg)	有机质 (g/kg)	游离氧化铁 (g/kg)
云南昆明	5.40	0.69	5.28	7.2	211.4
广东徐闻	5.44	0.60	7.15	7.0	156.4

实验方法如下:先配制含一定浓度的有机酸和0.01 mol/L的NaClO<sub>4</sub>混合溶液。用5.0 mol/L NaOH将溶液pH调至所需值,然后将25ml该混合溶液加入含0.500g土壤样品的离心管中,加入1滴甲苯以抑制微生物对有机酸的分解作用。摇匀后将离心管放在25°C(±1°C)的恒温水浴中振荡2h,放置22h后离心10min(3000转/分),上清液过0.25 μm孔径的微孔滤膜后供测定用。溶液中的有机酸用离子色谱方法测定<sup>[9]</sup>。根据加入的有机酸总量和溶液中残留有机酸的差值计算土壤对有机酸的吸附量。实验中设置2个重复,并考察实验结果的标准差。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 有机酸的吸附等温线

图1是徐闻砖红壤对3种有机酸的吸附等温线。

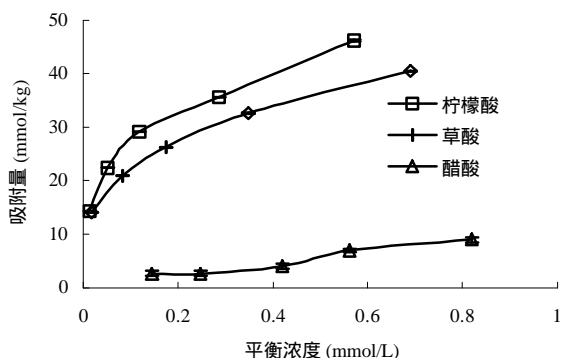


图 1 徐闻砖红壤对有机酸的吸附等温线(pH4.0)

3 种有机酸在砖红壤中吸附量的大小顺序是：柠檬酸>草酸>醋酸。在相同条件下柠檬酸和草酸的吸附量比醋酸大得多，这与有机酸本身的性质有关。有机酸除了通过静电作用被土壤吸附外，主要通过其活性官能团 - COOH 和 - OH 与土壤中的 Fe、Al 氧化物的金属原子形成表面络合物而被可变电荷土壤吸附，官能团的种类和数量及形成表面络合物的稳定常数(logKs)的大小影响有机酸的吸附量及吸附强度。柠檬酸带有 3 个 - COOH 和 2 个 - OH，草酸仅带 2 个 - COOH，而且柠檬酸与 Fe、Al 原子形成的络合物的稳定常数(11.5, 7.98)均高于草酸者(7.53, 6.16)，所以土壤对柠檬酸的吸附量高于对草酸的吸附量。醋酸仅含 1 个 - COOH，它与 Fe、Al 形成单齿络合物，且稳定常数很低(3.38, 1.6)，而柠檬酸和草酸均可与上述两金属原子形成稳定的 5 元环或 6 元环的螯合物，其稳定性比单齿络合物高得多<sup>[10]</sup>，这是土壤对柠檬酸和草酸的吸附量比对醋酸高得多的主要原因。

### 2.2 pH 对土壤吸附有机酸的影响

图 2 显示了 pH 对徐闻砖红壤吸附有机酸的影响，图中结果表明土壤对 3 种有机酸的吸附量均先随 pH 的增加而增加，约在 pH5.0 左右(草酸在 pH4.8 左右)达最大，然后逐渐减小。有机酸为弱酸，主要以阴离子的形态为土壤所吸附，随着 pH 的增加有机酸的离解度增加，有机阴离子的浓度增加，有机酸吸附量增加。低 pH 下溶液中较多的可溶性 Al 也会通过形成可溶性络合物抑制有机酸的吸附。较高 pH 使土壤表面的负电荷增加，正电荷减少，胶体表面对阴离子的排斥作用增强，土壤对有机酸的吸附量减小。用合成的 Fe、Al 氧化物的研究表明，有机酸在这些氧化物表面的吸附量是随着体系 pH 的增加而增加的<sup>(7, 8)</sup>。这与土壤体系中的结果有所不

同，说明有机酸在土壤中的吸附行为比在纯矿物中要复杂。

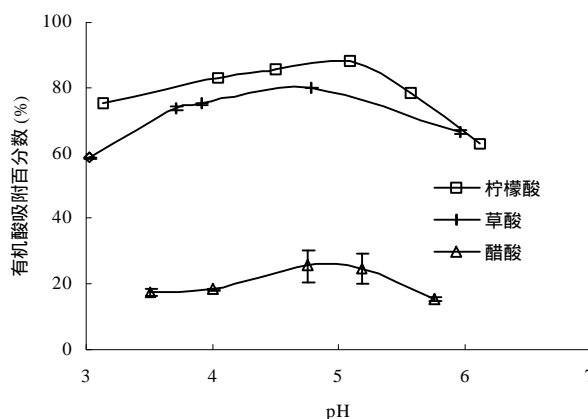


图 2 pH 对徐闻砖红壤吸附有机酸的影响  
(有机酸的初始浓度为 0.7 mmol/L)

从图 2 还可以看出砖红壤对柠檬酸和草酸有很大的吸附容量，当有机酸的初始浓度为 0.7 mmol/L 时(相当于每千克土中加入 35 mmol 有机酸)，柠檬酸的最大吸附量可达 88%，草酸可达 80%，而醋酸的最大吸附量仅为 25% 左右。

### 2.3 土壤中氧化铁的作用

对无机阴离子的研究结果已经表明可变电荷土壤中的氧化铁在阴离子吸附中起重要作用<sup>[11]</sup>。本文的结果表明，氧化铁对有机酸的吸附也起着重要作用。当用 DCB 法将土壤中的游离氧化铁去除后，土壤对有机酸的吸附量大幅度减小(图 3)。昆明砖红壤的氧化铁含量高于徐闻砖红壤，它对柠檬酸的吸

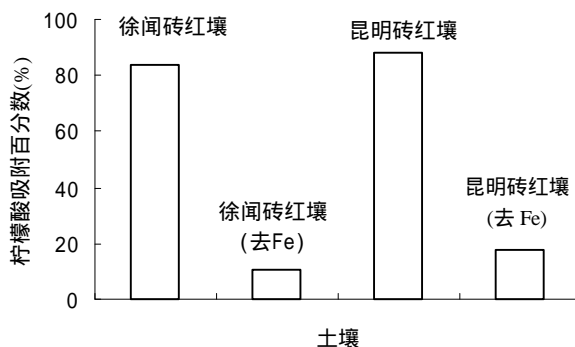


图 3 去除游离氧化铁对有机酸吸附的影响  
(pH4.0, 有机酸的初始浓度为 0.5 mmol/L)

附量也高于徐闻砖红壤。去除游离氧化铁后，两种土壤对柠檬酸的吸附百分数分别从 88% 和 83% 降至 17% 和 10%。去 Fe 后两种土壤对柠檬酸的吸附量存在的差异可能主要与土壤的矿物组成有关，如

昆明砖红壤含有一定量的氧化钛，它对阴离子也有一定的吸附<sup>[11]</sup>。

#### 参考文献

- 1 Shen A, Li XY, Kanamori T, Ono S, Arao T. Low-molecular-weight aliphatic acids in soils incubated with plant residues under different moisture conditions. *Pedosphere*, 1997, 7(1): 79 ~ 86
- 2 Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review. *Geoderma*, 2001, 99: 169 ~ 198
- 3 Han XG, Jordan CF. Mobilization of phosphorus by naturally occurring organic acids in Oxisols and Ultisols. *Pedosphere*, 1995, 5 (4): 289 ~ 303
- 4 Jones DL, Brassington DS. Sorption of organic acids in acid soils and its implication in the rhizosphere. *J. Soil Sci.*, 1998, 49: 447 ~ 455
- 5 Xu RK, Zhao AZ, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, 264: 322 ~ 326
- 6 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤*, 1998, 30 (4): 214 ~ 217
- 7 Filius JD, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Adsorption of small weak organic acids on goethite: modeling of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 195: 368 ~ 380
- 8 Horanyi G. Specific adsorption of simple organic acids on metal (hydr) oxides: a radiotracer approach. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 254: 214 ~ 221
- 9 Krzyszowska AJ, Blaylock MJ, Vance GF, David MB. Ion-chromatographic analysis of low molecular weight organic acids in spodosol forest floor solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 1565 ~ 1571
- 10 Shanmuganathan RT, Oades JM. Influence of anions on dispersion and physical properties of the a horizon of a red-brown earth. *Geoderma*, 1983, 28: 257 ~ 277
- 11 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社. 1996, 1~ 8, 107 ~ 134

\*\*\*\*\*

(上接第 441 页)

## EVALUATION OF MICROELEMENT CONTENTS OF TOBACCO SOILS IN SOUTHWEST SICHUAN

TAO Xiao-qiu

(Sichuan tobacco testing and monitoring center, Chengdu 610017)

**Abstract** Available microelements of 200 soil samples taken from tobacco soils in Southwest Sichuan were measured. Distribution patterns of their contents were discussed. The results show that in the tobacco soils in Southwest Sichuan, available Cu, Fe, and Mn are quite rich. Most of the soils are deficient in available Zn. The whole tobacco region is extremely low in available B. The findings of the research can be used as guidelines for optimal fertilization of tobacco.

**Key words** Tobacco soil, Microelement, Content evaluation, Southwest Sichuan