

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^①

徐仁扣

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 低分子量有机酸是土壤中广泛存在的, 它们参与土壤中许多化学过程, 在营养元素活化、解铝毒和矿物风化等方面发挥重要作用。本文综述了可变电荷土壤和矿物对低分子量有机酸的吸附及这类有机酸对土壤的表面电荷、动电性质和土壤吸附无机阴、阳离子的影响, 为从事相关研究工作的同志提供参考。

关键词: 低分子量有机酸; 可变电荷土壤; 表面化学; 离子吸附

中图分类号: S153

低分子量有机酸是土壤中广泛存在的一类非常活泼的物质, 特别是在根际环境中^[1-3]。土壤中的有机酸主要来源于植物根系的分泌, 植物残体的分解和土壤微生物的代谢^[3-5]。有机酸参与土壤中许多重要的反应如矿物风化、解铝毒、营养元素的活化和重金属的迁移转化等^[6-11]。但近年来有人对低分子量有机酸在土壤中的作用提出质疑, 认为在通常的土壤条件下, 土壤溶液中单个有机酸的浓度非常低, 不致于对诸如矿物风化等土壤化学过程产生重要影响^[12]。Jones 等^[13]认为造成这一现象的主要原因是: 目前用稀酸和水作为提取剂所测得的有机酸是土壤有机酸中的游离部分, 这部分有机酸仅占总有机酸的很小一部分, 而土壤中有机酸的绝大部分是以吸附态存在于土壤固相部分。虽然有机酸的吸附使得它们的某些功能不能发挥出来, 但这些有机酸在可变电荷土壤中的吸附改变了土壤的表面电学性质, 并对土壤中与表面有关的某些化学过程产生重要影响。文献上已有不少综述文章对土壤中低分子量有机酸的来源、组成及其在各种土壤过程中的作用进行了介绍^[3-4, 14-15]。本文主要结合本实验室近年来开展的一些研究工作, 就低分子量有机酸在可变电荷土壤和矿物表面的吸附及其对土壤表面化学性质的影响作一综述。

1 有机酸在土壤和矿物表面的吸附

关于有机酸的吸附, 到目前为止的绝大多数研究工作主要是在合成的纯矿物如针铁矿、氧化铝体

系中进行的, 用实际的土壤进行的研究很少。研究结果表明, 大多数有机酸阴离子在铁、铝氧化物表面的吸附行为与无机阴离子相似, 即吸附量随体系 pH 的增加而逐渐降低。不同阴离子在同一吸附剂表面的吸附行为存在很大的差异。关于有机酸的吸附机理, 一般认为有机酸可以分别在矿物表面形成内圈型或外圈型表面络合物, 不同有机酸吸附机理不同^[16]。红外光谱的研究结果表明柠檬酸、草酸和水杨酸均可通过在针铁矿表面形成内圈型表面络合物而被牢固吸附, 在氧化铝表面的吸附具有相似的机制。在这一吸附过程中, 有机酸的羧基与氧化物表面的羟基发生配位交换反应, 羧基中的氧原子与矿物表面的铁或铝原子形成化学键。除羧基外, 水杨酸中的羟基也可与针铁矿表面的铁成键, 这样一个水杨酸分子可以交换针铁矿表面同一个铁原子上的两个羟基, 形成稳定的表面螯合物^[17]。Biber 和 Stumm^[18]用原位漫反射红外光谱 (ATR-FTIR) 的研究结果也表明, 水杨酸可以在针铁矿表面形成五元环的表面螯合物, 但在氧化铝表面形成带氢键的假六元环表面螯合物。带 3 个羧基的柠檬酸可在针铁矿表面形成双齿表面络合物^[19], 这一过程还涉及羧基与表面之间的氢键的作用^[16]。但在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面, 柠檬酸被认为形成单齿表面络合物^[20]。有研究结果表明乳酸和邻苯二甲酸主要通过静电作用形成外圈型表面络合物被氧化物吸附^[16, 21], 因为这两种酸的吸附量随体系离子强度的增加而减小。但 Tejedor-Tejedor 等^[22]用红外光谱获得的研究结果清楚地表

^①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40271062) 资助。

作者简介: 徐仁扣 (1965—), 男, 江苏东台人, 博士, 研究员, 主要从事可变电荷土壤表面化学的研究。E-mail: rkxu@issas.ac.cn

明邻苯二甲酸的羧基可以与针铁矿表面的铁原子形成单齿或双齿表面络合物。这一结果似乎与外圈型表面络合物的机制相矛盾,但作者认为其实并不矛盾。因为在一定的条件下同一体系中两种吸附机制可以同时存在,即部分邻苯二甲酸形成内圈型表面络合物,而该酸的另一部分形成外圈型表面络合物。红外光谱只能证明内圈型表面络合物的存在,它并不能排除外圈型表面络合物的形成。

虽然土壤中的铁、铝氧化物是阴离子的主要吸附剂,但有机酸在可变电荷土壤中的吸附行为与铁、铝氧化物体系中的有所不同。如作者等^[23]的研究结果表明,广东徐闻砖红壤对柠檬酸和草酸的吸附量均随体系 pH 的升高而增加,约在 pH 5.0 时达最大,然后逐渐减小。Jones 和 Brassington^[24]的结果也表明体系 pH 对有机酸在土壤中的吸附量的影响比有机酸在氧化铁表面吸附的影响要小得多。这是因为可变电荷土壤是由恒电荷矿物和可变电荷矿物组成的复合体系,它的表面化学性质与氧化铁和氧化铝等纯可变电荷矿物有所不同,它们对有机酸的吸附也具有不同的特点。研究结果表明土壤氧化铁是有机酸的主要吸附剂,土壤游离氧化铁含量越高,它

对有机酸的吸附量越大。如广东徐闻砖红壤游离氧化铁的含量 (156.4 g/kg) 比江西进贤红壤的 (51.1 g/kg) 高得多,因此前者对水杨酸和邻苯二甲酸的吸附量约为后者的 2 倍^[25]。纯矿物体系中的研究结果也表明,针铁矿对这两种酸的吸附量约为高岭石的 5 倍。有机酸在土壤中的吸附也涉及内圈型表面络合物(专性吸附)和外圈型表面络合物(静电吸附)的形成两种机制。如果有机酸以静电作用被土壤吸附,那么这部分吸附的有机酸可以被以静电吸附为主的无机阴离子如 Cl^- 所取代,而专性吸附的有机酸则不能。因此通过解吸实验可以对两种方式吸附的有机酸的相对比例进行比较,表 1 是这方面的一个具体结果。用 0.1 mol/L 的 NaCl 对两种可变电荷土壤吸附的有机酸进行解吸实验,根据吸附量和解吸量计算出解吸率,其大小代表了静电吸附的有机酸占总吸附量的百分比。在砖红壤中,邻苯二甲酸的静电吸附分数在 16.7% ~ 27.1% 之间,相应的专性吸附的分数在 82.3% ~ 72.9% 范围内;水杨酸静电吸附的比例高于邻苯二甲酸,吸附分数在 23.9% ~ 38.5 % 之间,专性吸附分数在 76.1% ~ 61.5% 范围内。红壤中,邻苯二甲酸的静电吸附分

表 1 不同吸附平衡浓度时吸附的有机酸的解吸率比较

Table 1 Desorption rates of organic acids adsorbed at different equilibrium concentrations

砖红壤				红壤			
邻苯二甲酸		水杨酸		邻苯二甲酸		水杨酸	
平衡浓度 (mmol/L)	解吸率 (%)	平衡浓度 (mmol/L)	解吸率 (%)	平衡浓度 (mmol/L)	解吸率 (%)	平衡浓度 (mmol/L)	解吸率 (%)
0.023	16.7	0.044	29.6	0.043	31.1	0.104	47.7
0.048	18.7	0.130	33.1	0.144	35.4	0.235	48.0
0.168	23.7	0.321	36.9	0.383	36.3	0.483	51.4
0.301	25.0	0.467	36.9	0.547	36.5	0.669	52.1
0.674	27.1	0.905	38.5	1.015	36.5	1.155	55.1

数在 30.3% ~ 36.5 % 之间,专性吸附分数在 69.7% ~ 63.5% 范围内;水杨酸的静电吸附分数在 42.4% ~ 55.1% 之间,专性吸附分数在 57.6% ~ 44.9% 范围内。从这些结果可以看出,专性吸附是主要的吸附机制,特别在砖红壤中。

2 有机酸对表面电荷和动电性质的影响

2.1 有机酸对表面电荷的影响

离子专性吸附的一个后果是改变土壤表面的电荷性质,如磷酸根、硫酸根、铬酸根和 F^- 均能增

加可变电荷土壤的表面负电荷,减小其表面正电荷,使表面的净负电荷量增加^[26-28]。有机酸可以在可变电荷土壤和矿物表面发生专性吸附,形成内圈型表面络合物或螯合物,因此它们也会对土壤和矿物的表面电荷产生影响。Bowden 等^[29]的研究结果表明,存在于体系中的柠檬酸使针铁矿表面正电荷减少,表面负电荷增加,但柠檬酸对电荷的影响程度小于磷酸根,且表面净负电荷的增加量随体系 pH 的增加而减小,与有机酸在针铁矿表面的吸附量随 pH 的变化趋势一致。Shanmuganathan 和 Oades^[30]研究

了柠檬酸对采自澳大利亚经过包铁处理的红棕壤表面电荷的影响,结果表明柠檬酸使土壤的表面正电荷减少约70%,使表面负电荷有明显增加。近年来作者等^[31]用采自中国南方的3种可变电荷土壤,比较系统地研究了低分子量有机酸对土壤表面电荷的影响。研究结果表明,与对照相比,4种酸均不同程度地增加了土壤表面负电荷的量,减小了表面正电荷的量。4种酸对负电荷影响的大小顺序为:柠檬酸 $\approx$ 苹果酸 $>$ 草酸 $>$ 醋酸,对正电荷影响的大小顺序是:柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 草酸 $>$ 醋酸。这一顺序与这些有机酸在土壤表面吸附量的大小顺序相一致^[23]。有机酸对负电荷的增加作用随体系pH的升高而增加,对正电荷的减小作用呈相反的变化趋势。表面电荷与有机酸加入量之间的关系的研究结果表明,土壤表面的负电荷随有机酸加入量的增加逐渐增加,正电荷先随有机酸加入量的增加迅速减小,而后再逐渐减小。有机酸对正、负电荷的影响与无机阴离子 SO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 对可变电荷土壤表面电荷的影响趋势相似^[26-27]。这一影响结果还说明,在低浓度下,有机酸主要通过中和土壤表面的正电荷来增加净负电荷的量,在较高浓度下有机酸可以通过吸附直接增加表面负电荷的量。同一种有机酸对不同土壤表面正电荷影响程度的大小顺序是:昆明砖红壤 $>$ 徐闻砖红壤 $>$ 江西红壤,这一顺序与土壤游离氧化铁含量的顺序一致。这是因为土壤氧化铁是有机酸的主要吸附剂,有机酸主要通过其自身在可变电荷土壤上的吸附来影响土壤的表面电荷性质。当用DCB法将可变电荷土壤的游离氧化铁去除后,有机酸对土壤表面电荷的影响很小^[31],因为去铁土壤对有机酸的吸附量很低^[23]。

2.2 有机酸对动电电位的影响

动电电位(Zeta电位)表示胶体双电层的固定层和自由溶液之间的电位降,它是表征胶体表面双电层特征的重要参数,也是决定胶体体系的分散、絮凝和沉降等的重要因素。研究结果表明存在于体系中的有机酸使可变电荷土壤的Zeta电位减小,甚至使Zeta电位的符号由正变负^[32-33]。不同有机酸对Zeta电位的影响的大小顺序为:草酸 $>$ 柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 醋酸,这与它们对表面电荷的影响的大小顺序基本一致,也与Naidu和Harter^[34]报道的结果一致。Zeta电位的结果进一步说明部分吸附的有机酸进入了可变电荷土壤双电层的紧密层,改变了土壤的表面电荷状况,影响了土壤胶体的表面电位。有

机酸对土壤Zeta电位的影响程度随有机酸初始浓度的增加而增加,随体系pH的增加而减小。“等电点IEP”被定义为土壤所有源的电荷总和为零时的pH,换言之,等电点也可看作是Zeta电位为零时的pH。从Zeta电位与pH的关系图中计算出的3种可变电荷土壤在不同有机酸体系中的IEP的值列于表2中。有机酸的存在使土壤的IEP降低,不同有机酸影响的大小顺序与它们对Zeta电位的影响的大小顺序一致。当体系的pH值大于IEP时,土壤带净负电荷,所以体系的IEP越低,土壤越易带净负电荷。因此,从Zeta电位求得的IEP也从另一个方面反映了土壤的表面电荷状况。实际上土壤的动电性质和静电性质是相互联系的。表2中一个有趣的现象是草酸体系中土壤的IEP低于柠檬酸体系中的,这与2种酸对土壤表面电荷的影响结果相反。产生这一现象的原因可能是草酸的分子结构比柠檬酸简单,它更易靠近土壤胶体的表面,而柠檬酸的分子结构比较复杂、体积较大,当它在土壤胶体表面吸附时会导致双电层的厚度增加,使表面电位增加。

表2 3种可变电荷土壤在不同有机酸体系中的IEP

Table 2 Isoelectric point (IEP) of soils in the presence of different organic acids

有机酸	IEP		
	昆明砖红壤	徐闻砖红壤	江西红壤
醋酸	7.0	6.0	5.1
马来酸	6.4	5.5	4.3
苹果酸	4.7	4.0	3.5
柠檬酸	4.0	3.5	3.2
草酸	3.7	<3.0	<3.0

有机酸对土壤表面电荷和Zeta电位的影响具有重要的实际意义。热带、亚热带地区由于高温多雨,土壤淋溶作用强烈,土壤的CEC和盐基饱和度都很低,有机酸可以通过增加土壤的净负电荷来增加土壤对营养性盐基离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 的吸附量,提高土壤的肥力。

3 有机酸对阳离子吸附的影响

3.1 有机酸对 K^{+} 吸附的影响

有机酸的专性吸附改变了可变电荷土壤的表面电荷性质,这必然影响土壤对离子的吸附。作者等^[35]选择 K^{+} 作为静电吸附的阳离子的代表,研究

了低分子量有机酸存在下可变电荷载土壤与该离子的作用。研究结果表明,有机酸的存在增加了可变电荷载土壤对 K^+ 的吸附量,4 种有机酸对 K^+ 吸附促进作用的大小顺序是:柠檬酸>苹果酸>草酸>醋酸,这一顺序与这 4 种有机酸对表面电荷的影响程度的大小顺序完全一致。说明有机酸主要通过增加可变电荷载土壤表面的净负电荷来增加土壤对 K^+ 的吸附量,因为 K^+ 是典型的静电吸附阳离子。不同 pH 下的研究结果表明,醋酸和柠檬酸对广东徐闻砖红壤中 K 吸附的促进作用先随 pH 增加而增加,约在 pH 5.3 左右达最大,然后随 pH 增加而减小。土壤对 K^+ 的吸附量也随有机酸加入量的增加而增加,这一方面是由于土壤表面的净负电荷随有机酸加入量的增加而增加;另一方面,有机酸的加入增加了有机络合态 Al 的量,从而使土壤溶液中游离态 Al 浓度减小,减小了 Al 对土壤表面负电荷位的竞争吸附作用。

3.2 有机酸对重金属离子吸附的影响

有关低分子量有机酸对重金属离子吸附的影响,国内外文献上已有不少报道,这些研究主要涉及 Cu 和 Cd 两种元素,也有关于 Zn、Pb 等其他重金属元素的研究报道。有机酸可以增加或减小土壤和矿物对重金属的吸附量,其影响的方向决定于土壤和有机酸的性质及反应条件。一般在温带地区的恒电荷土壤中,有机酸主要通过和重金属离子形成可溶性络合物抑制土壤对重金属的吸附^[36-38]。这是因为这类土壤对有机酸的吸附能力很弱,加入体系中的有机酸的绝大部分留在溶液中,当它们与重金属离子形成络合物后,离子所带的正电荷减小,与土壤之间的吸附亲和力减弱。可变电荷载土壤和矿物中的情况与恒电荷土壤中的有所不同,一般在酸性条件下,有机酸增强了土壤和矿物对重金属离子的吸附能力,因为这时土壤和矿物对有机酸有很高的吸附容量^[39-46],有机酸和重金属的协同吸附增加了土壤和矿物对重金属离子的吸附量。但在较高 pH 条件下,有机酸对可变电荷载土壤和矿物吸附重金属的影响的趋势与恒电荷土壤中的相似,有机酸的存在反而降低了矿物和土壤对重金属离子的吸附量^[37, 44-45],因为高 pH 下土壤和矿物对有机酸的吸附量减小,加入体系中的大部分有机酸留在溶液中,这部分有机酸通过与金属离子的络合降低了土壤对其的吸附量。在可变电荷载土壤和矿物体系中有有机酸对重金属离子的吸附的增强作用还随有机酸初始浓度

的增加而增加,在某一浓度时达最大,随后逐渐减小,在高浓度时有有机酸甚至对重金属的吸附起抑制作用。这是因为随着有机酸初始浓度的增加,土壤和矿物表面逐渐对有机酸达到饱和吸附,导致平衡时溶液中有机酸浓度也显著增加,这部分有机酸通过与重金属离子形成可溶性络合物减小土壤和矿物对重金属的吸附量。

有机酸促进可变电荷载土壤和矿物吸附重金属的机制涉及下列 3 个方面^[47]:①通过改变可变电荷载土壤和矿物的表面电荷性质,增强了重金属离子与吸附剂之间的静电相互作用;②形成重金属离子-有机酸-吸附剂表面三元络合物;③形成表面共沉淀。

有机酸在可变电荷载土壤和矿物表面的吸附增加了土壤的表面负电荷,减小了土壤的表面正电荷,土壤净负电荷的增加导致其对重金属阳离子的吸附量增加。根据化学平衡原理,以静电力吸附的阳离子可以被其他静电吸附的阳离子如 K^+ 取代,因此通过研究被土壤吸附的重金属离子在中性盐溶液中的解吸过程可以探讨有机酸的这一影响机制。近期作者等^[48]的研究结果表明,砖红壤在水杨酸和邻苯二甲酸体系中增加吸附的 Cu^{2+} 中有一部分可以被 KNO_3 解吸,证明上述机制的存在。在有机酸体系中重金属离子解吸增量与吸附增量的比值代表了静电吸附的分数,在水杨酸体系中其值在 76%~89% 之间,说明水杨酸主要通过增加土壤表面的净负电荷增加土壤对 Cu^{2+} 的吸附量。

形成表面三元络合物一直被认为是可变电荷载矿物体系中阴、阳离子协同吸附的重要机制。Ali 和 Dzombak^[43]用表面络合模型对邻苯二甲酸、白屈氨酸(chelidamic acid)与 Cu^{2+} 在针铁矿体系中的协同吸附机制进行了模拟研究,结果表明表面络合模型可以很好地拟合实验结果。但多数情况下,形成表面三元络合物的机制只能是理论上的推测,目前很难通过化学方法将其与表面共沉淀区分开。可喜的是随着现代表面分析技术的发展,一些新的表面分析方法为重金属离子的吸附机制的研究提供了直接和有效的手段。如基于同步辐射的 X-射线精细结构光谱(EXAFS)可以提供吸附的重金属离子周围配位原子的种类、配位数及原子间的间距(键长)等重要参数,可以为吸附机制的探讨提供直接的光谱学证据。Collins 等^[47]使用 EXAFS 的研究结果表明,柠檬酸和草酸与 Cd^{2+} 在针铁矿表面的协同吸附的主要机制是形成表面沉淀。Bargar 等^[49]用傅立叶

变换红外光谱 (FTIR) 和 EXAFS 技术研究了 Pb(II) 和 EDTA 在针铁矿表面的协同吸附, 结果表明 Pb(II)EDTA²⁻ 以外圈型表面络合机制吸附在针铁矿表面, 没有发现表面三元络合物的形成。Fitts 等^[50] 用 FTIR 和 EXAFS 研究了 Cu²⁺、谷氨酸在 γ -Al₂O₃ 表面的协同吸附机制, 发现在不同的 pH 条件下形成不同的表面三元络合物。在酸性条件下谷氨酸的氨基与 Cu²⁺ 成键, 羧基与氧化铝成键, 形成氧化铝-谷氨酸-Cu²⁺ 表面三元络合物; 在碱性条件下, 形成氧化铝-Cu²⁺-谷氨酸表面三元络合物。看来不同体系及不同的反应条件下, 表面协同吸附的机制具有不同的特点。有关这个方面, 目前仅在合成的纯矿物体系中有少量的研究报道。由于上述表面分析技术为表面反应机制的探讨提供了直接的光谱学证据, 因此, 用 EXAFS、FTIR 及原位 ATR-FTIR (漫反射红外光谱) 等技术研究表面反应机制将是今后表面化学研究的一个重要方向。

3.3 有机酸对可变电荷土壤吸附 Al 的影响

可变电荷土壤多为酸性土壤, Al 毒是这类土壤上作物生长不良的主要原因, 有研究表明低分子量有机酸可以通过络合作用缓解 Al 对植物的毒性。有机酸也可对土壤中 Al 的溶解起促进作用^[51]。由于土壤和矿物表面对 Al 有很强的吸附亲和力, 因此, 可变电荷土壤中 Al 的吸附-解吸平衡对 Al 的化学行为有重要影响。Al 可以静电力和专性作用两种方式被土壤吸附, 以静电力吸附的 Al 称为土壤交换性 Al。有机酸的吸附会改变土壤的表面电荷性质, 有机酸又与 Al 之间存在一定的络合作用, 因此, 有机酸的存在应该对土壤 Al 的吸附行为产生影响。近年来作者等^[52-53]的研究结果证明了这一假设, 结果表明在低 pH 下柠檬酸、苹果酸和酒石酸可以显著增加高度风化的可变电荷土壤对 Al 的吸附量。有机酸对 Al 吸附的促进作用随有机酸初始浓度的增加而增加, 在某一浓度时达最大, 然后逐渐减小^[52]。如 pH 4.0 时柠檬酸使昆明砖红壤、广东徐闻砖红壤和广州赤红壤对 Al 的吸附量分别增加了 131.9%、104.8% 和 32.9%。有机酸对 Al 吸附的促进作用随 pH 的增加而减小, 在较高 pH 下有机酸对 Al 吸附表现出抑制作用。在 0.5 mmol/L 的柠檬酸体系中, 昆明砖红壤、徐闻砖红壤和广州赤红壤对 Al 的吸附由增加变减小的转折点 pH 分别为 4.30、4.20 和 4.05。吸附 Al 的解吸实验的结果表明, 有机酸对 Al 吸附的促进作用也涉及静电作用和表面三元络

合物的形成两种机制^[54]。如在 pH 3.9 时, 苹果酸、酒石酸和柠檬酸对徐闻砖红壤吸附 Al 的促进作用中, 静电吸附所占的分数分别为 21.4%、29.3% 和 30.0%, 通过形成表面三元络合物吸附的分数分别为 78.6%、70.7% 和 70.0%。研究结果还表明, 体系的组成对有机酸的促进作用也有影响。当用 0.01 mol/L 的醋酸/醋酸钠作为体系的 pH 缓冲溶液时, 有机酸对 Al 吸附的促进作用比不用 pH 缓冲溶液时为低, 而且在增加吸附的 Al 中静电吸附的成分也是前者低于后者^[52, 54]。这可能是醋酸的存在减小了土壤对其他有机酸的吸附量, 尽管土壤对醋酸的吸附容量很小^[23], 但由于前者的初始浓度是后者的 20 倍, 其影响是不能忽略的。较高 pH 下有机酸主要通过形成可溶性的有机 Al 络合物抑制了土壤对 Al 的吸附。不同有机酸对 Al 吸附的抑制能力的大小与这些有机酸与 Al 形成络合物的稳定常数的大小相一致^[52-53]。

由于 Al 是酸性土壤中本身存在的元素, 当向酸性可变电荷土壤中加入低分子量有机酸, 不另外加入 Al 时, 有机酸同样导致土壤交换性 Al 增加。特别对高度风化、游离氧化铁含量较高的可变电荷土壤, 交换性 Al 有显著的增加。有机酸的影响程度随体系 pH 的增加而逐渐减小。不同有机酸促进交换性 Al 增加的能力的大小顺序为: 柠檬酸 > 草酸 > 丙二酸 > 苹果酸 > 酒石酸 > 水杨酸 > 马来酸 > 乳酸^[55]。

4 有机酸对阴离子吸附的影响

4.1 有机酸对 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 吸附的影响

关于低分子量有机酸对专性吸附阴离子吸附的影响, 文献上已有不少报道, 但至今很少有人涉及这些有机酸对静电吸附的阴离子如 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 在可变电荷土壤表面吸附的影响。作者等^[56-57]近期的研究表明, 存在于体系中的有机酸使土壤对 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 的吸附量减小, 柠檬酸对 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 吸附的抑制作用大于草酸和苹果酸。有机酸对两种无机阴离子吸附的抑制作用随 pH 的增加而减小。有机酸可以通过两种机制影响土壤对 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 的吸附。一方面, 正如上面提到的, 有机酸在可变电荷土壤中既存在静电吸附, 又存在专性吸附, 有机酸可以通过竞争土壤表面的正电荷位抑制土壤对两种无机阴离子的吸附; 另一方面, 有机酸在可变电荷土壤表面的专性吸附增加了土壤的表面负电荷,

减小了土壤的表面正电荷, 土壤表面负电荷的增加增强了土壤对阴离子的排斥作用, 导致对阴离子的吸附量减少。研究结果还表明, 在相同条件下有机酸对 NO_3^- 的抑制作用大于对 Cl^- 的, 高 pH 下柠檬酸对 NO_3^- 在可变电荷土壤表面的负吸附也存在抑制作用, 但相关的原因还有待今后的进一步研究。

4.2 有机酸对磷酸根、硫酸根和 F^- 吸附的影响

自上世纪 70 年代以来, 人们已经对低分子量有机酸对可变电荷土壤和矿物表面吸附磷酸根的影响进行了广泛的研究, 存在于体系中的有机酸可以不同程度地降低土壤对磷酸根的吸附量, 使土壤中磷的活动性和生物有效性增加。近期发表的综述文章已经对此进行了详细的总结和介绍^[58], 本文不再赘述。

硫酸根也是常见的专性吸附阴离子, Liu 等^[59]的研究结果表明, 针铁矿对草酸的吸附亲和力大于对硫酸根的, 比如在 pH 3.5 ~ 6.0 范围内, 当等物质的量的草酸和硫酸根加入针铁矿体系中, 吸附的草酸与吸附的硫酸根的比值在 2.25 ~ 3.78 范围内。草酸的存在明显抑制了针铁矿对硫酸根的吸附, 但硫酸根只在 pH 很低时才会对草酸吸附有明显的抑制作用。Ali 和 Dzombak^[60]研究了硫酸根与邻苯二甲酸在针铁矿表面的竞争吸附, 结果表明针铁矿对硫酸根和邻苯二甲酸具有相似的吸附亲和力。当两者共存时, 它们能有效竞争针铁矿表面的吸附位, 特别在低 pH 下。作者等的研究表明, 在低 pH 下可变电荷土壤对硫酸根的吸附亲和力大于对邻苯二甲酸的, 但在较高 pH 下结果相反(待发表资料)。Evans 和 Anderson^[61]用土柱淋溶实验研究了有机酸对吸附的硫酸根在土壤中淋溶的影响, 结果表明有机酸增强了硫酸根在土柱中的移动性, 硫酸根的淋溶量随有机酸浓度的增加而增大, 丁二酸的促进作用大于草酸。这些结果说明, 加入有机酸导致吸附的硫酸根解吸, 增强了它的移动性。Martinez 等^[62]的结果也表明, 低分子量有机酸的存在减少了可变电荷土壤对硫酸根的吸附量, 在所选用的 13 种有机酸中柠檬酸、草酸和酒石酸的影响最大。

F^- 是土壤中广泛存在的一种元素, 可变电荷土壤对 F^- 有比较强的专性吸附作用。研究结果表明柠檬酸、草酸和丙二酸的存在均使土壤对 F^- 的吸附量减少, 草酸和丙二酸的影响明显大于柠檬酸。这可能是由于草酸和丙二酸的分子结构比较简单, 可以有效地与 F^- 竞争土壤表面的吸附位。草酸对 3 种可

变电荷土壤吸附 F^- 的抑制作用的大小顺序是: 昆明砖红壤 > 徐闻砖红壤 > 江西红壤。这与土壤中所含游离氧化铁的大小顺序一致。可变电荷土壤中的铁、铝氧化物是阴离子吸附的主要载体, 随着土壤中氧化铁含量的增加, 土壤对 F^- 和有机酸的吸附量增加, 它们对表面吸附位的竞争作用也增强^[63]。解吸实验的结果说明, 低分子量有机酸可以促进吸附性 F^- 的解吸, 不同有机酸影响的大小顺序为: 草酸 > 丙二酸 > 柠檬酸 > 苹果酸, 与这些有机酸对 F^- 吸附的抑制作用的大小顺序一致^[64]。

5 结语

有机酸的吸附是可变电荷土壤中有机酸的重要化学行为, 有机酸的吸附会对土壤的表面电荷和动电性质产生影响, 并从而影响土壤中养分元素和污染元素的行为和活性。到目前为止, 虽然文献上已有大量的关于有机酸吸附的研究报道, 但这些工作大多采用合成的纯矿物如针铁矿、氧化铝等进行的, 用实际土壤进行研究的很少。所以今后应加强有机酸在可变电荷土壤中吸附过程的研究, 以便对有机酸在这类土壤中的化学行为和功能有更深入的了解。对有机酸促进重金属吸附的机制, 虽然文献中已经提出了很好的假设, 也有一些实验验证, 但不同作者报道的结果还很不一致, 有必要进行更为深入的探讨。借现代表面分析技术, 深入研究有机酸及其他无机阴离子与重金属离子在可变电荷矿物和土壤表面的协同吸附机制将是表面化学研究的一个新的领域。

参考文献:

- [1] Fox TR, Comerford NB. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1139-1144
- [2] Zheng Y, Zhang FS. Effect of soil moisture on release of low-molecular-weight organic acids in root exudates and the accumulation of iron in root apoplasm of peanut. *Pedosphere*, 2000, 10 (4): 333-338
- [3] Jones DL. Organic acids in the rhizosphere—A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205: 25-44
- [4] Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review. *Geoderma*, 2001, 99: 169-198
- [5] Sheng A, Li XY, Kanamori T, Ono S, Arai T.

- Low-molecular-weight aliphatic organic acids in soils incubated with plant residues under different moisture conditions. *Pedosphere*, 1997, 7: 79-86
- [6] Boyle JR, Voigt GK, Sawhney BL. Chemical weathering of biotite by organic acids. *Soil Sci.*, 1974, 117 (1): 42-45
- [7] Hue NV. Effects of organic acid/anions on P adsorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 1991, 152: 463-471
- [8] Hue NV, Craddock GR, Adams F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50 (1): 28-34
- [9] Zhu, YG, Luo JX. Release of soil nonexchangeable K by organic acids. *Pedosphere*, 1993, 3 (2): 269-276
- [10] Feng K, Lu HM, Sheng HJ, Wang XL, Mao J. Effect of organic ligands on biological availability of inorganic phosphorous in soils. *Pedosphere*, 2004, 14 (1): 85-92
- [11] Zhang YS, Shao XH, Lin XY, Scherer HW. Effect of organic acids and protons on release of non-exchangeable NH_4^+ in flooded paddy soils. *Pedosphere*, 2005, 15 (3): 273-280
- [12] Drever JI, Stillings LL. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloid Surface A*, 1997, 120: 167-181
- [13] Jones DL, Dennis PG, Owen AG, Hees PAW. Organic acid behavior in soils-misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil*, 2003, 248: 31-41
- [14] 沈阿林, 李学垣, 吴受容. 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
- [15] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. *土壤*, 2005, 37 (3): 243-250
- [16] 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
- [17] Parfitt RL, Russell JD. Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Sci.*, 1977, 28: 297-305
- [18] Biber MV, Stumm W. An *in situ* ATR-FTIR study: the surface coordination of salicylic acid on aluminum and Iron(III) oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 763-768
- [19] Geelhoed JS, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 2119-2123
- [20] Boily JF, Fein JB. Experimental study of cadmium-citrate coadsorption on to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 2929-2938
- [21] Nilsson N, Persson P, Lövgren L, Sjöberg S. Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite($\alpha\text{-FeOOH}$) particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 4385-4395
- [22] Tejedor-Tejedor MI, Yost EC, Anderson MA. Characterization of benzoic and phenolic complexes at the goethite/aqueous solution interface using cylindrical internal reflection fourier transform infrared spectroscopy. 2. Bonding structures. *Langmuir*, 1992, 8: 525-533
- [23] 徐仁扣, 钱薇, 李九玉. 砖红壤吸附低分子量有机酸的初步研究. *土壤*, 2004, 36 (4): 446-448
- [24] Jones DL, Brassington DS. Sorption of organic acids in acid soils and implications in the rhizosphere. *Europ. J. Soil Sci.*, 1998, 49: 447-455
- [25] 肖双成, 徐仁扣. 邻苯二甲酸和水杨酸在可变电荷土壤中的吸附行为. *土壤学报*, 2005, 42 (6): 1006-1011
- [26] 赵安珍, 张效年. 磷酸盐吸附对可变电荷土壤正、负电荷的影响. *土壤学报*, 1997, 34 (1): 123-129
- [27] 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: 107-134
- [28] 徐仁扣, 赵安珍, 季国亮. CrO_4^{2-} 对两种可变电荷土壤表面电荷的影响. *土壤*, 2005, 37 (3): 317-320
- [29] Bowden JW, Nagarajah S, Barrow NJ, Posner AM, Quirk JP. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.*, 1980, 18: 49-60
- [30] 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
- [31] 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 (2): 322-326
- [32] Xu RK, Li CB, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 277: 243-247
- [33] 李成保, 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对砖红壤

- 动电性质的影响. 土壤学报, 2004, 41 (5): 676-680
- [34] Naidu R, Harter RD. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 644-650
- [35] Xu RK, Zhao AZ, Ji GL. Effect of low molecular weight organic anions on adsorption of potassium by variable charge soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2005, 36 (7/8): 1029-1039
- [36] Harter RD, Naidu R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.*, 1995, 55: 219-263
- [37] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究. 土壤学报, 2002, 39 (1): 29-36
- [38] 杨亚提, 张一平. 陪伴阴离子对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响. 土壤学报, 2003, 40 (2): 218-223
- [39] Balistrieri LS, Murry JW. The influence of the major ions of seawater on the adsorption of simple organic acids by goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 1151-1160
- [40] Davis JA, Leckie JO. Effects of complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 1978, 12: 1309-1315
- [41] Elliott HA, Huang CP. The adsorption characteristics of Cu(II) in the presence of chelating agents. *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, 70 (1): 29-45
- [42] Lamy I, Djafer M, Terce M. Influence of oxalic acid on the adsorption of cadmium at the goethite surface. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57/58: 457-465
- [43] Ali MA, Dzombak DA. Effect of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 291-304
- [44] Chaiidchai P, Ritchie GSP. The effect of pH on zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of citrate and oxalate. *J. Soil Sci.*, 1992, 43: 723-728
- [45] 张桂银, 董元彦, 李学垣. 不同 pH、电解质浓度条件下草酸对针铁矿吸附 Cd(II)的影响及机制. 植物营养与肥科学报, 2001, 7 (3): 305-310
- [46] 徐仁扣, 肖双成, 李九玉. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附铜的影响. 农业环境科学学报, 2004, 23 (2): 304-307
- [47] Collins CR, Vala Ragnarsdottir K, Sherman DM. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 2898-3002
- [48] 徐仁扣, 肖双成, 季国亮. 低分子量有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制. 中国环境科学, 2005, 25 (3): 334-338
- [49] Bargar JR, Persson P, Brown Jr GE. Outer-sphere adsorption of Pb(II)EDTA on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 2957-2969
- [50] Fitts JP, Persson P, Brown Jr GE, Parks GA. Structure and bonding of Cu(II)-glutamate complexes at the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 220: 133-147
- [51] 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
- [52] Xu RK, Li JY, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic anions on adsorption of aluminum by variable charge soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 168 (1/4): 249-265
- [53] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响. 土壤学报, 2004, 41(1): 164-167
- [54] 徐仁扣, 姜军. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附铝的影响机制. 生态环境, 2005, 14 (2): 253-256
- [55] Li JY, Xu RK, Xiao SC, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 284: 393-399
- [56] 徐仁扣, 杨玛丽, 赵安珍, 王强盛. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附 NO_3^- 的影响的初步研究. 土壤学报, 2005, 42 (1): 156-158
- [57] Xu RK, Yang ML, Wang QS, Ji GL. Effect of low molecular weight organic acids on the adsorption of Cl^- by variable charge soils. *Pedosphere*, 2004, 14 (3): 405-408
- [58] 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
- [59] Liu F, He JZ, Colombo C, Violante A. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. *Soil Sci.*, 1999, 164: 180-189
- [60] Ali MA, Dzombak DA. Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 1061-1071
- [61] Jr Evans A, Anderson TJ. Aliphatic acids: influence on

- sulfate mobility in a forested cecil soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1136-1139
- [62] Martinez CE, Kleinschmidt AW, Tabatabai MA. Sulfate adsorption by variable charge soils: Effect of low-molecular-weight organic acids. *Biol. Fertil. Soils*, 1998, 26: 157-163
- [63] 徐仁扣, 王亚云. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附氟的影响. *环境科学学报*, 2003, 23 (3): 405-407
- [64] 徐仁扣, 王亚云, 赵安珍. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中吸附性氟解吸的影响. *土壤*, 2003, 35 (5): 392-396

Effect of Low-Molecular-Weight Organic Acids on Surface Chemical Properties of Variable Charge Soils and Minerals

XU Ren-kou

(*Key State Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China*)

Abstract: Low-molecular-weight (LMW) organic acids exist widely in soils and play an important role in soil processes such as mineral weathering, nutrient mobilization, and detoxification of Al. This article reviews the adsorption of LMW organic acids by variable charge soils and minerals, and the effects of these organic acids on surface charges, electrokinetic properties, and adsorption of inorganic ions by variable charge soils. The contents of the paper can serve related soil researchers as a useful reference.

Key words: Low-molecular-weight organic acid, Variable charge soil, Surface chemistry, Ion adsorption