

低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响*

陆文龙¹⁾ 张福锁 曹一平 王敬国

(中国农业大学农业部植物营养重点实验室, 北京 100094)

摘要 模拟植物在缺磷胁迫下, 根系分泌的有机酸种类和数量, 用流动法研究了柠檬酸、苹果酸、草酸和酒石酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响。结果表明: 有机酸均能明显降低土壤对磷的吸附, 不同有机酸降低磷吸附的能力大小的次序为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 酒石酸。

pH对有机酸抑制土壤吸附磷的影响十分复杂, 如酒石酸对2, 3和4号土壤磷吸附的抑制随着pH从6.5升高到8.0而增加, 而酒石酸对1号土壤磷吸附的抑制随着pH从6.5升高到8.0而降低。

回归分析结果表明, 描述有机酸对土壤磷吸附动力学影响的最优方程为一级动力学方程, 其次为抛物线扩散方程和双常数方程, 最差模型为Elovich方程。可以认为有机酸对土壤磷吸附的影响是一级反应。

有机酸主要通过消除石灰性土壤中磷吸附位点(CaCO_3), 抑制土壤对磷的吸附。

关键词 磷吸附动力学, 低分子量有机酸, 石灰性土壤

中图分类号 Q945.12

本试验目的为: 1. 采用化学动力学(流动法)研究不同有机酸在不同pH下对石灰性土壤磷吸附的影响; 2. 研究肥料长期定位试验中不施磷(磷耗竭)和施磷(磷累积)的土壤中, 有机酸对磷吸附动力学性质的影响。

缺磷条件下, 许多植物的根系主动或被动释放大量的有机物进入根际, 其中低分子量有机酸, 如甲酸、柠檬酸、苹果酸、草酸和醋酸等^[1~3], 在根分泌物中占相当比例。业已证明, 这些有机酸和它们相应的有机阴离子在改善植物磷营养方面起着十分重要的作用。

对有机酸影响土壤磷吸附已作了一定的研究, 但由于以往大多研究采用化学热力学方法(平衡法), 且所选用的有机酸浓度不一, 因而使得研究结果不尽相同。如Earl等将有机酸阴离子减少磷酸根吸附的机制归结为有机酸对土壤固相表面铁、铝离子的络合溶解作用, 消除了大量吸附位点^[4]。何振立等^[5]认为有机酸阴离子降低磷酸根吸附的机制主要是竞争

* 国家自然科学基金项目资助(项目编号39790100)

1) 现工作单位天津市土壤肥料研究所, 300192

收稿日期: 1997-11-21; 收到修改稿日期: 1998-06-28

专性吸附。近年研究表明,植物在缺磷条件下,有机酸的分泌量可达 $50\mu\text{mol/g}\pm^{[6,7]}$ 。另外,由于根分泌的有机酸作用于根际土壤磷的转化是一个动态过程,因而热力学方法所得结果,不能真实反映根际土壤中有机酸对磷转化影响的动态过程。流动法具有较小的水土比^[8],并可模拟植物根系不断分泌有机酸及根系不断吸收养分的过程,且具有实验过程较短的优点,因此流动法能较好地模拟根系分泌的有机酸对根际土壤磷吸附的影响。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤: 1(不施磷)、2(施磷 P_2O_5 $135\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$)号土采自北京昌平实验站中国农业大学肥料长期定位试验地; 3(不施磷)、4(施磷 P_2O_5 $135\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$)号土采自天津市土壤肥料研究所肥料长期定位试验地,供试土壤均为潮土,供试土壤的基本理化性状见表 1。

表1 供试土壤的基本理化性状

Table 1 Some physical and chemical properties of soils tested

土样 编号 Soil No.	采样 地点 Site	样本数 Samples	pH ¹⁾	有机质 O.M. (g/kg)	CaCO ₃ ²⁾ (%)	粘粒含量 ($<0.005\text{mm}$) clay (g/kg)	全氮 Total N (N g/kg)	速效磷 ³⁾ Available P (P ₂ O ₅ mg/kg)	速效钾 Available K (K ₂ O mg/kg)
1	北京	20	8.00	12.30	5.28	30	0.77	1.70	97.30
2	北京	20	7.80	13.00	4.46	32	0.85	11.20	98.30
3	天津	20	8.80	21.20	11.49	40	1.00	2.00	139.00
4	天津	20	8.78	26.30	10.53	42	1.30	15.00	115.00

1) 水土比 5:1 pH 电极测定; 2) 快速滴定法; 3) Olsen-P 法, 其余用常规方法进行测定。

1.2 溶液配制

磷溶液用分析纯的 KH_2PO_4 配制,浓度为 $15\text{mg}/\text{kg}$; 供试有机酸包括柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸,均用分析纯试剂配制。各有机酸的量均为 $50\mu\text{mol}/\text{g}\pm^{[9]}$ 。它们的有关性质见表 2。溶液 pH 用稀 KOH 或 HCl 分别调节至 6.5 或 8.0。以 KH_2PO_4 溶液为对照,以 KH_2PO_4 + 有机酸溶液为处理,研究有机酸对土壤磷吸附的影响。

表 2 供试有机酸的性质^[9]

Table 2 Properties of some low-molecular weight organic acids used

有机酸种类 Organic acids	基团形式 Ligand form	解离常数 ¹⁾ Dissociation constants			log k_{a1}
		p k_1	p k_2	p k_3	
柠檬酸 $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	H ₃ L	3.14	4.77	6.39	7.98
草酸 $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	H ₂ L	1.23	4.19	-	6.16
酒石酸 $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	H ₂ L	3.22	4.82	-	5.62
苹果酸 $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	H ₂ L	3.40	5.11	-	5.40

1) 引自参考文献 [10]

1.3 实验方法

动力学装置采用林玉锁和薛家骅^[11]所设计的方法。实验在恒温条件下进行,温度为 $298 \pm 0.5\text{K}$ 。将准确称取的 1 克土样装入流动柱,热平衡后,开启蠕动泵,使含磷溶液或含磷和有机酸的溶液以 $1\text{ml}/\text{min}$ 的速度通过土柱,每隔 5 分或 10 分钟用自动部分收集器收集淋洗液。其体积由称重法求得,磷的浓度用钼蓝法测定,Ca 的浓度用原子吸收测定。根据进样液与收集液浓度差来计算土壤吸附磷的量;根据收集液中钙的浓度和体积计算不同时间段内钙的释放量,并由此可得磷吸附量和钙的释放量随时间变化的动力学曲线。每次实验重复 3 次。

1.4 计算公式

磷吸附量计算公式:

$$S_t = (C_i - C_t) \times V/m \quad (1)$$

S_t 为 t 时间段内土壤对磷的吸附量, C_i 为进样液中磷的浓度, C_t 时间为 t 时的收集液中磷的浓度, V 为收集液体积, m 为土重。

钙释放量计算公式:

$$S_t = C_t \times V/m \quad (2)$$

S_t 为 t 时间段内钙的释放量, C_t 时间为 t 时的收集液中钙的浓度, V, m 含义同前。

一级动力学方程^[12]:

$$\log(1 - S_t/S_m) = -K_a' t + A \quad (3)$$

S_t 为 t 时间段内土壤对磷的吸附量, S_m 为最大吸附量, t 为反应时间, K_a' 为表观吸持速率常数, A 为一常数。

抛物线扩散方程^[13]:

$$S_t/S_m = R t^{1/2} + C \quad (4)$$

S_t, S_m 含义同前, t 为反应时间, R 为相对扩散系数, C 为一常数。

Elovich 方程^[14]:

$$S_t = a + b \ln t \quad (5)$$

S_t, t 含义同前。

双常数方程:

$$\log S_t = \log a + b \log t \quad (6)$$

S_t, t 含义同前, a, b 为常数。

2 结果与分析

2.1 不同有机酸对石灰性土壤磷吸附量的影响

图 1 和图 2 为 pH6.5 和 pH8.0 时,有机酸对石灰性土壤磷吸附的影响。从图可以看出,石灰性土壤磷最大吸附量与土壤中有效磷的含量呈反相关。长期施磷的 2、4 号土壤,磷吸附量明显低于长期不施磷的 1、3 号土壤,如在 pH8.0 时,长期不施磷的 1 和 3 号土壤磷的最大吸附量分别为 137.54 和 $182.27\text{mg}/\text{kg}$; 而 2 和 4 号土壤磷的最大吸附量分别为 114.1 和 $159.26\text{mg}/\text{kg}$ 。

供试有机酸均能明显降低土壤对磷的吸附,其降低程度与有机酸种类关系密切(图 1、

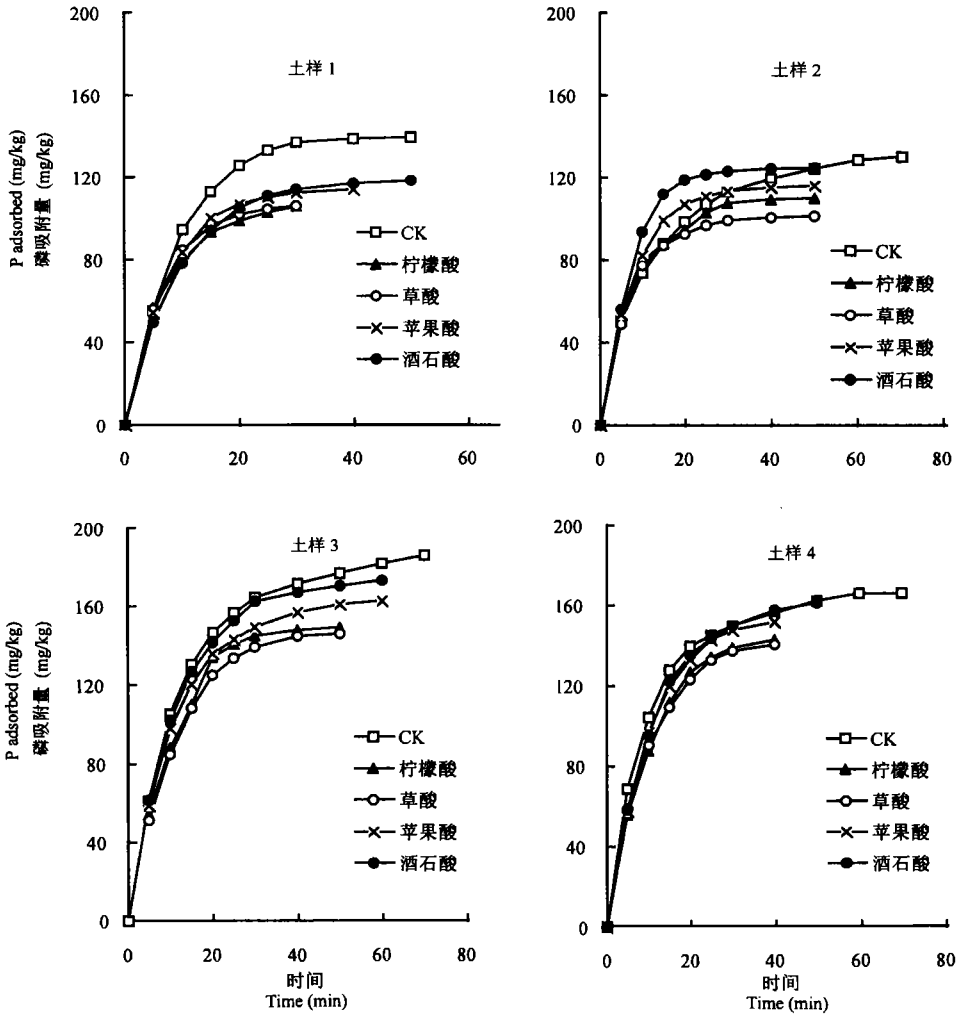


图1 有机酸对石灰性土壤磷吸附的影响(pH6.5)

Fig.1 The influence of organic acids on P adsorption by soils (pH=6.5)

图 2 和表 3)。与对照相比,草酸和柠檬酸降低石灰性土壤对磷的吸附作用最为明显,如在 pH6.5 和 8.0 时,柠檬酸降低石灰性土壤磷吸附的幅度为 14.00%~28.07%,平均降幅为 19.63%;草酸降低石灰性土壤磷吸附的幅度为 14.90%~25.12%;平均降幅为 19.83%;而苹果酸的作用次之,它降低石灰性土壤磷吸附的幅度为 8.75%~18.13%;平均降幅为 12.76%;抑制作用最差的是酒石酸,降低幅度仅为 2.95%~14.99%,平均降幅为 9.17%。石灰性土壤上不同有机酸降低磷吸附能力大小的次序为草酸≥柠檬酸>苹果酸≥酒石酸。从图还可以发现,有机酸降低石灰性土壤磷吸附的差异在前 10 分钟是不易区分的,这可能是由于有机酸对石灰性土壤磷高能位吸附的影响较小,而其对低能位吸附影响较为明显。

有机酸降低磷吸附的效应与介质 pH 关系复杂(表 3),如与 pH6.5 时柠檬酸对 1、2、3、4 号土壤磷吸附的抑制作用相比, pH8.0 时柠檬酸对它们吸附磷的抑制分别增加 3.95%、

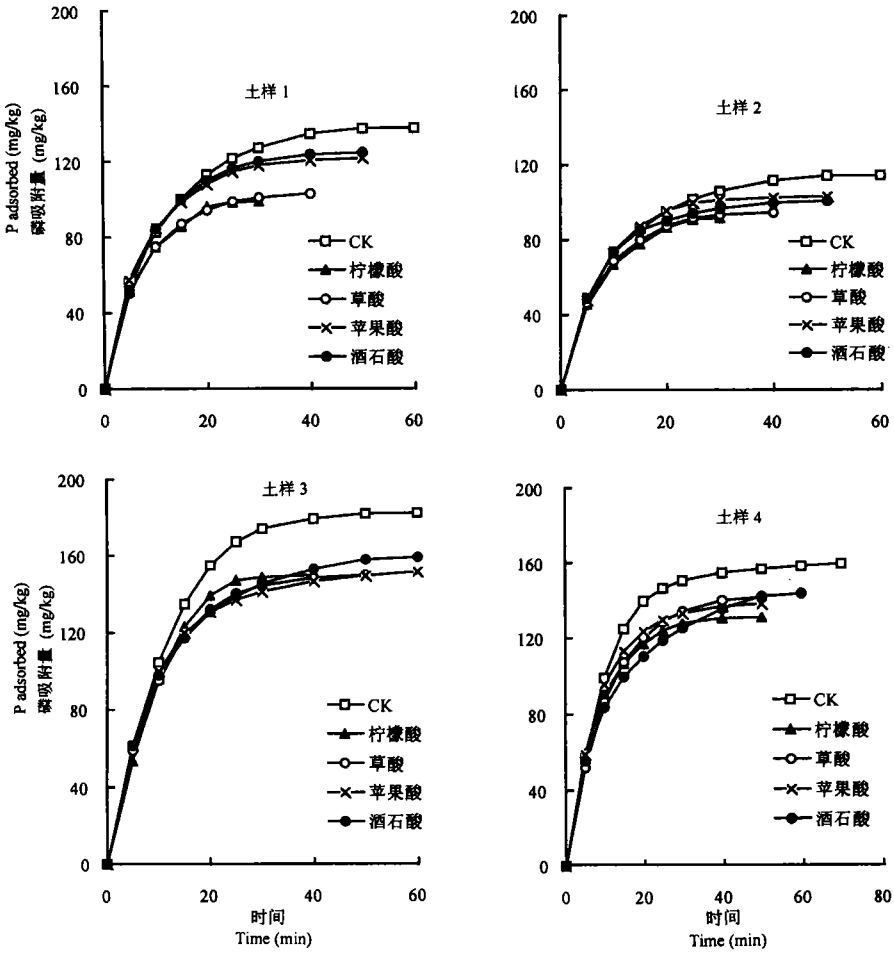


图2 有机酸对石灰性土壤磷吸附的影响(pH=8.0)

Fig.2 The influence of organic acids on P adsorption by soils (pH=8.0)

表3 有机酸降低石灰性土壤磷吸附的效率

Table 3 The efficiency of LOA on decreasing P adsorption by calcareous soils(%)¹⁾

土壤编号 Soil No.	柠檬酸 Citric	草酸 Oxalic	苹果酸 Malic	酒石酸 Tartaric
pH6.5				
1	24.12	23.95	18.13	14.99
2	15.58	22.38	10.74	4.19
3	19.66	21.39	12.45	6.92
4	14.00	15.37	8.75	2.95
pH8.0				
1	28.07	25.12	11.63	9.45
2	19.99	17.56	10.03	12.22
3	17.90	17.95	17.06	12.75
4	17.73	14.90	13.25	9.92

1) Efficiency of LOA=1-(P adsorbed in the presence of LOA/ P adsorbed when applied alone)^[15]

4.41%、-1.76% 和 3.73%；而 pH 值对酒石酸抑制石灰性土壤磷吸附的影响比柠檬酸更为明显，与 pH6.5 时酒石酸对 1、2、3、4 号土壤磷吸附的抑制作用相比，pH8.0 时酒石酸对它们吸附磷的抑制分别增加 -5.54%、8.03%、5.83% 和 9.80%。

2.2 有机酸与磷共吸附时石灰性土壤钙的释放

图 3 为有机酸与磷酸根共吸附时石灰性土壤钙释放的动力学曲线。与对照相比，有机酸明显促进了钙的释放，差异达极显著 ($P = 0.01$)。不同有机酸释放土壤钙的能力不同，柠檬酸的作用最大，苹果酸和酒石酸的作用次之，由于草酸与钙形成的草酸钙溶解度极低，故用原子吸收测定的结果并不能真正反映草酸溶解 CaCO_3 的能力。不同有机酸释放钙能力的大小与它们 $\log k_{A1}$ 的值大小次序一致。有机酸对石灰性土壤钙释放的影响还与土壤中 CaCO_3 的含量高低有一定的关系。由表 1 可知，3、4 号土壤中 CaCO_3 的含量是 1、2 号土壤的 2 倍，而柠檬酸对 1、2 号土壤钙的最大累积释放量为 600mg/kg 左右，而在 3、4 号

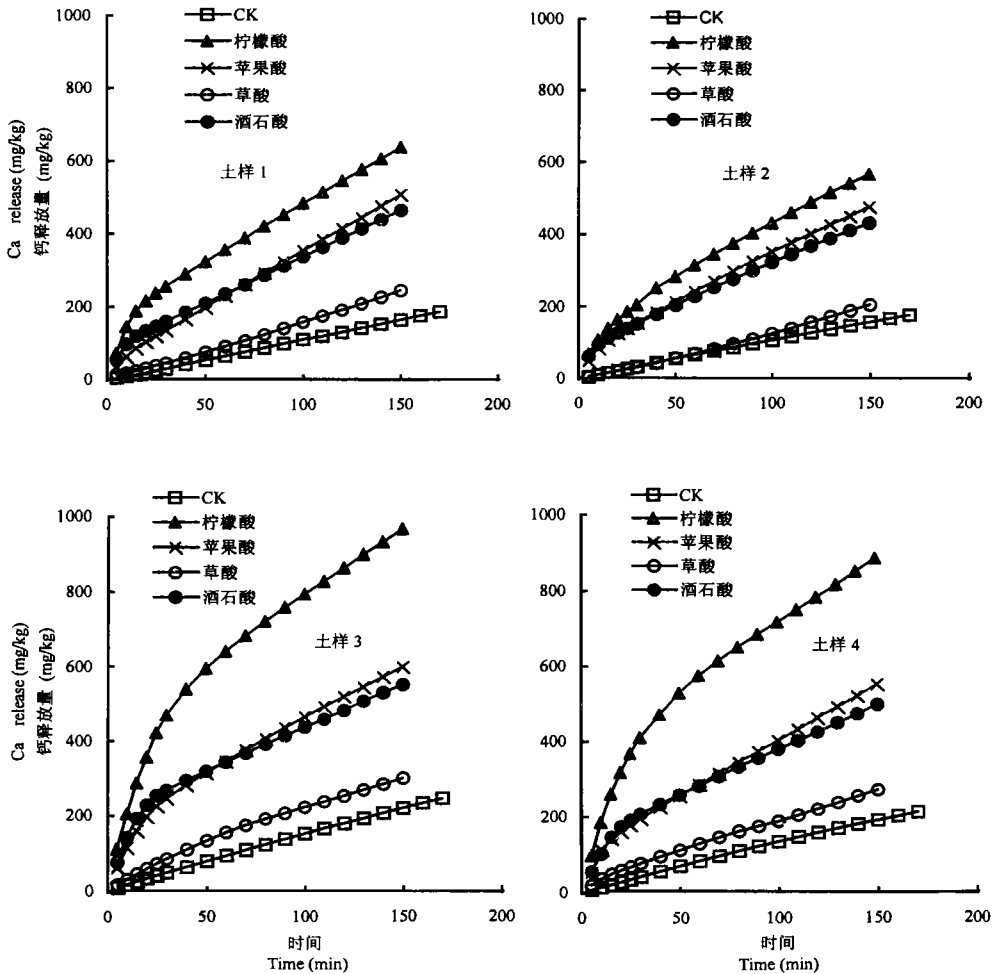


图3 有机酸与磷酸根共吸附时Ca的释放(pH6.5)

Fig.3 Ca release influenced by organic acids (pH=6.5)

土壤上该值达 1000mg/kg 左右。综合有机酸对石灰性土壤中钙的释放和有机酸对土壤吸附磷的结果,可以看出,有机酸降低土壤对磷的吸附与钙的释放量之间呈显著正相关。

2.3 土壤磷吸附动力学模型

土壤对磷吸附动力学可用多种模型进行拟合^[12~14]。不同模型对土壤磷吸附动力学的拟合效果不同。模型拟合程度的好坏可用相关系数(r)和标准误差(Se)来判断,即 r 值愈大, Se 愈小,拟合愈好。本文采用一级动力学方程、抛物线扩散方程、Elovich 方程和双常数

$$\text{方程对实验数据进行拟合。 } S_e = \sqrt{\frac{\sum (s_i - \hat{s}_i)^2}{n - 2}} \quad r = \sqrt{1 - \frac{\sum (s_i - \hat{s}_i)^2}{\sum (s_i - \bar{s}_i)^2}}$$

式中 S_i 、 \hat{S}_i 、 \bar{S}_i 和 n 分别为吸附量的测定值、计算值、平均值和测定次数。在 $298 \pm 0.5K$ 时,四种动力学方程对不同土壤磷吸附实验结果拟合结果见表 4。

表4 四种动力学方程的相关系数(r)和标准误差(Se) ($298 \pm 0.5K$)

Table 4 Correlation coefficients (r) and standard errors (Se) of four kinetics equations for phosphorus adsorption by soils ($298 \pm 0.5K$)

土壤编号 Soil No.	Elovich 方程 Elovich equation		抛物线方程 Parabolic diffusion equation		双常数方程 Two-constant rate equation		一级动力学方程 First-order equation	
	r	Se	r	Se	r	Se	r	Se
1	0.9754	5.4226	0.9287	0.0759	0.9671	0.0385	0.9938	0.0690
2	0.9663	5.1056	0.9109	0.0800	0.9553	0.0400	0.9894	0.0915
3	0.9742	8.4223	0.9195	0.0906	0.9592	0.0507	0.9942	0.0708
4	0.9777	6.3558	0.9288	0.0809	0.9620	0.0440	0.9880	0.0916
平均	0.9734	6.3266	0.9220	0.0819	0.9609	0.0433	0.9914	0.0807

注:表中数据(r 和 Se)为对照、柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸的平均数

从表 4 可以看出,描述有机酸对土壤磷吸附影响的动力学过程的最优方程为一级动力学方程,其次为抛物线方程和双常数方程,最差模型为 Elovich 方程。由此,可以初步认为有机酸对土壤磷吸附的影响是一个简单的一级反应。

比较表中同一方程对长期施磷和不施磷土壤的拟合程度可以发现,四种方程对不施磷土壤的拟合程度均好于施磷土壤,如以一级动力学方程为例,1 号和 3 号土壤的 r 值和 Se 值分别为 0.9938–0.9942 和 0.0329–0.0368,而 2 号和 4 号土壤的 r 值和 Se 值分别为 0.9980–0.9894 和 0.0544–0.0778。由此可以推测,同一方程对同一土壤不同施磷水平的拟合程度不同,这可能是由于土壤性质,尤其是土壤中磷的含量与形态不同造成的。

3 讨论

有机酸对石灰性土壤磷吸附有明显的抑制作用。不同有机酸降低石灰性土壤磷吸附的能力大小为草酸 \geq 柠檬酸 $>$ 苹果酸 \geq 酒石酸。有机酸主要通过消除土壤中磷吸附位点抑制土壤对磷的吸附。与对照相比,供试的四种有机酸均能溶解石灰性土壤中大量的

CaCO_3 , 而 CaCO_3 是土壤中极为重要的吸磷基质^[16~18]。有机酸降低土壤磷吸附的效应与介质 pH 关系十分复杂, 其原因有待于进一步的研究。

石灰性土壤磷的最大吸附量与土壤中有效磷的含量呈负相关, 这可能是由于在长期不施磷的土壤中, 磷处于极度耗竭状态, 使得土壤具有较大吸附磷的潜力。

回归分析结果表明描述有机酸对土壤磷吸附动力学影响的最优方程为一级动力学方程, 这一结果与薛泉宏等^[19]研究结果不同, 他们认为描述黄土性土壤磷吸附的最优模型为 Elovich 方程, 造成结果不同的原因可能是由于供试土壤的性质不同, 也可能是由于有机酸作用的结果。

本研究得出的有机酸降低土壤磷吸附的作用要高于 Lopez-Hernandez 等^[20], 何振立等^[5]的研究结果, 可能的原因是在他们的研究中采用的是平衡法, 不能移去被有机酸络合溶解的 Fe、Al 和 Ca 等, 造成土壤对它们的重新吸附, 从而使他们的研究结果低于本研究结果。

参 考 文 献

1. 马 敬, 曹一平, 李春俭, 张福锁. 磷胁迫下植物根系有机酸的分泌及其对土壤难溶性磷的活化. 见: 现代农业中的植物营养与施肥. 北京: 中国农业科技出版社, 1995. 149~152
2. Fox T, Comerford N, McFee W. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990, 54:1763~1767
3. Fox T, Comerford N, McFee W. Kinetics of phosphorus release from spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990, 56:290~294
4. Earl K D, Syers J K, McLaughlin J R. Origin of the effects of citrate, tartrate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, 43:674~678
5. 何振立, 袁可能, 朱祖祥. 有机阴离子对磷酸根吸附的影响. *土壤学报*, 1990, 27(4):377~383
6. Dinkelaker B, Romheld V, Marschner H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant, Cell and Environment*, 1989, 12:285~292
7. Gerke J, Wilhelm Romer, Albrecht Jungk. The excretion of citric and malic acid by proteoid roots of *Lupinus albus* L.; effect on soil solution concentrations of phosphate, iron, and aluminum in the proteoid rhizosphere in samples of an oxisol and a luvisol. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 1994, 157:289~294
8. Sparks D. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Adv. Agron.*, 1985, 38:231~266
9. Hue N V. Effect of organic acids / anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Science*, 1991, 152:463~471
10. CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. 74th Edition. CRC Press, 1993~1994
11. 林玉锁, 薛家骅. 几种动力学方程用于描述土壤中锌吸持动力学特性的比较. *南京农业大学学报*, 1989, 12(1):111~117
12. Sparks D L. *Soil Physical Chemistry*. Florida: CRC Press, 1986
13. Crank J. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1975
14. Chien S H, Clayton W R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Am. J.*, 1980, 44:260~264
15. Deb D L, Datta N P. Effect of association anions on phosphorus retention in soil: I. Under variable phosphate concentration. *Plant Soil*, 1967, 26, 303~316
16. Lopez-Pineiro A, Garcia Navarro. Phosphate sorption in vertisols of southwestern Spain. *Soil Science*, 1997, 162, 69~77
17. Solis P, Torrent J. Phosphate sorption by calcareous vertisols and inceptisols of Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.*,

1989, 53:456~459

18. Wang M K, Tzou Y M. Phosphate sorption by calcite, and iron-rich calcareous soils. *Geoderma*, 1995, 65: 249~261
19. 薛泉宏, 尉庆丰, 薛喜乐. 黄土性土壤在连续液流条件下吸附、解吸磷酸根的动力学研究. *土壤学报*, 1995, 32(2): 142~150
20. Lopez-Hernandez D, Siegert G, Rodriguze J V. Competitive adsorption of phosphorus with malate and oxalate by tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50:1460~1462

INFLUENCE OF LOW-MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS ON KINETICS OF PHOSPHORUS ADSORPTION BY SOILS

Lu Wen-long Zhang Fu-suo Cao Yi-ping Wang Jing-guo

(*Key laboratory of Plant Nutrition, Ministry of Agriculture, Beijing 100094*)

Summary

It was simulated that plant roots excreted different kinds of organic acids under phosphorus stress, and the effects of citric, malic, oxalic and tartaric acid on kinetics of phosphorus adsorption by calcareous soils have been investigated by flow technique method. Results show that all these acids can reduce phosphorus adsorption by the soils and the extent of reduction is closely related to the kinds of organic acids. The ability of organic acids to reduce phosphorus adsorption in calcareous soils is in the order of oxalic \geq citric > malic \geq tartaric acid.

The effect of pH on reducing soil phosphorus adsorption by organic acids was very complicated. For example, the inhibiting effect of tartaric acid on phosphorus adsorption by soil 2, 3, and 4 increased with increase in pH from 6.5 to 8.0, while the inhibiting effect of tartaric acid on phosphorus adsorption by soil 1 decreased with increase in pH.

Regression analysis reveals that the first order Kinetic equation is the best one to describe the phosphorus adsorption kinetics as affected by organic acids, followed by Parabolic diffusion equation and Two-constant rate equation, and then by Elovich equation. According to the research, the influence of low-molecular weight organic acids on kinetics of phosphorus adsorption by the soils is a first order reaction.

Organic acids inhibit adsorption mainly by eliminating the phosphorus sorption sites in the soils. Compared with control, All the four kinds of organic acids tested can dissolve a large amount of CaCO_3 in calcareous soils, thereby considerably reducing phosphorus adsorption by soils.

Key words Phosphorus adsorption kinetics, Low-molecular weight organic acids, calcareous soils