

# 红壤中低分子量有机酸的吸附动力学\*

喻艳红<sup>1,3</sup> 李清曼<sup>2</sup> 张桃林<sup>1</sup> 王兴祥<sup>1†</sup>

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

## ADSORPTION KINETICS OF LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS IN RED SOIL

Yu Yanhong<sup>1,3</sup> Li Qingman<sup>2</sup> Zhang Taolin<sup>1</sup> Wang Xingxiang<sup>1†</sup>

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

(2 Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

(3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

关键词 低分子量有机酸; 红壤; 吸附动力学

中图分类号 S153 文献标识码 A

低分子量有机酸在土壤中广泛存在<sup>[1]</sup>, 尤其是在根际土壤中<sup>[2]</sup>, 其主要来源于动植物残体的分解、微生物的代谢、植物根系的分泌和土壤中有机物的转化等<sup>[2-3]</sup>。由于羧基的强络合作用, 低分子量有机酸一旦进入土壤将很快被土壤吸附<sup>[4-5]</sup>, 影响土壤的表面电荷性质和动电性质<sup>[6-7]</sup>, 进而影响其在土壤中的作用<sup>[8-9]</sup>。关于低分子量有机酸的吸附, 尤其是低分子量有机酸对其他离子吸附影响的研究已有很多报道<sup>[4-5, 10]</sup>, 但多数是在静态平衡基础上进行的。目前针对土壤低分子量有机酸吸附动力学的研究尚不多见。而开展这方面的研究对于深入了解和预测低分子量有机酸在土壤的吸附过程和去向有着重要的意义。

本文以红壤为材料, 对草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附动力学及其过程中 pH 的动态变化进行了探讨, 并运用不同的吸附动力学模型对吸附动力学结果进行了拟合, 希望借此能够进一步了解有机酸在固-液界面上的吸附过程及吸附机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试土壤采自中国科学院红壤生态实验站(28°13' N, 116°55' E)的马尾松林地土壤(5 ~ 20 cm)。所采土样风干、磨细、过 0.25 mm 筛备用。该土壤为第四纪红黏土发育的典型红壤, 土壤质地为黏土(<0.002 mm 黏粒含量 41.2%), pH 为 4.49(水(ml): 土(g) = 2.5: 1), 有机质含量为 25.80 g kg<sup>-1</sup>(重铬酸钾容量法), 游离氧化铁含量为 32.14 g kg<sup>-1</sup>(DCB 法), 游离氧化铝含量为 5.77 g kg<sup>-1</sup>(DCB 法), 主要黏土矿物为高岭石和水云母。

实验选取草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸作为研究对象, 因为这 4 种低分子量有机酸均是土壤中自然存在的优势有机酸<sup>[1]</sup>。供试低分子量有机酸均为分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

称取若干份过 0.25 mm 筛的土样 0.500 g 于 100 ml 离心管中, 分别加入 25 ml 柠檬酸(1 mmol L<sup>-1</sup>)、

\* 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-438 和 KSCX1-YW-09)资助

† 通讯作者, E-mail: xxwang@issas.ac.cn

作者简介: 喻艳红(1979—), 女, 河南信阳人, 博士研究生, 主要从事土壤化学方面的研究。E-mail: yhyu@issas.ac.cn

收稿日期: 2009-03-31; 收到修改稿日期: 2009-06-09

酒石酸( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ )、苹果酸( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ )和草酸( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ )溶液,再分别加 2 滴甲苯抑制微生物的活性,混匀,在  $25(\pm 1)^\circ\text{C}$  条件下恒温振荡 1、3、5、10、20、30、45、60、120、180、360、720、1 440 min,取出后立即  $3\ 500 \text{ r min}^{-1}$  离心 5 min,上清液过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜,一部分溶液用于测定 pH,另一部分溶液利用高效毛细管电泳测定有机酸浓度。所有实验重复 3 次。有机酸吸附量( $S_t, \text{mmol kg}^{-1}$ )的计算公式为: $S_t = (C_0 - C_t)V/W$ 。式中  $C_0$  为有机酸初始浓度( $\text{mmol L}^{-1}$ ); $C_t$  为吸附后溶液中有机酸浓度即测定的有机酸浓度( $\text{mmol L}^{-1}$ ); $V$  为溶液体积(ml); $W$  为土壤质量(g)。

### 1.3 吸附动力学模型

动力学方程是描述阴阳离子在土壤中化学行为的重要手段<sup>[11]</sup>。目前应用较多的有以下几种动力学模型<sup>[12]</sup>。

$$(1) \text{一级动力学方程 } \log(1 - S_t/S_m) = -K_a t + A$$

$$(2) \text{抛物扩散方程 } S_t/S_m = Rt^{1/2} + C$$

$$(3) \text{Elovich 方程 } S_t = a + blnt$$

$$(4) \text{双常数方程 } \log S_t = \log a + blogt$$

式中, $S_t$  为  $t$  时间段内土壤对有机酸的吸附量; $S_m$  为有机酸最大吸附量; $t$  为反应时间; $K_a$  为表观吸附速率常数; $A$  为常数; $R$  为相对扩散系数; $C$  为常数; $a$  和  $b$  也均为常数。

### 1.4 低分子量有机酸的测定

低分子量有机酸采用高效毛细管电泳间接紫外检测法测定(仪器为北京彩陆科学仪器有限公司生产的 CL1030 高效毛细管电泳仪),测定条件参考 Wang 等<sup>[13]</sup>的文献,进行了适当修改。具体测定条件如下:毛细管总长度 58 cm,有效分离长度 50 cm;缓冲溶液为 pH5.6 的  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  十四烷基三甲基溴化铵和  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  的磷苯二甲酸氢钾混合溶液; $25^\circ\text{C}$  条件下恒温检测,检测波长 254nm,分离电压  $-15 \text{ kV}$ ,虹吸进样 10 s。草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸 4 种低分子量有机酸在 5 min 内均能很好地分离,而且 4 种低分子量有机酸在  $0.1 \sim 1 \text{ mmol L}^{-1}$  内呈很好的线性相关,相关系数  $r > 0.999$ ,迁移时间和峰值的相对标准偏差小于 5%。

## 2 结果与分析

### 2.1 低分子量有机酸的吸附动力学

#### 2.1.1 低分子量有机酸在红壤中的吸附动态

有机酸的吸附动力学如图 1 所示,4 种低分子量有机酸的吸附动力学曲线趋势相同,即吸附量均是先

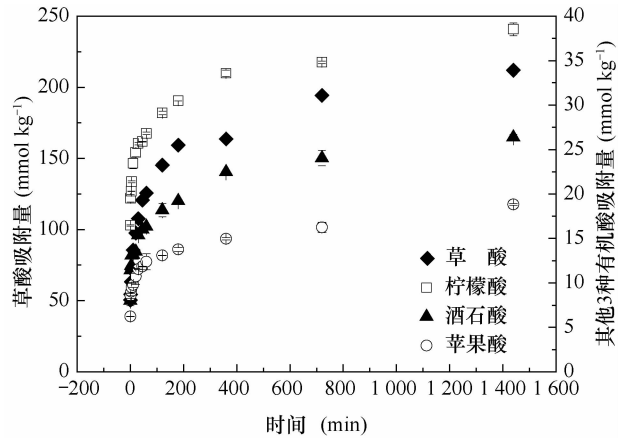


图 1 草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸在红壤中的吸附动力学

随着振荡时间的增加急剧上升(快反应),然后缓慢上升至趋于平稳(慢反应);同时有机酸的瞬时吸附速率( $dS_t/dt$ —— $S_t$  表示吸附量; $t$  表示时间)逐渐减小,而吸附量随着时间的增加而增加。这主要是因为有机酸吸附初始阶段吸附点位周围聚积高浓度的有机酸根离子,所以初始阶段的反应速率较快;但随着反应的进行溶液中的有机酸根离子和土壤表面的吸附点位均减少,而且土壤吸附有机酸以后土壤表面的负电荷增加而导致土壤表面对有机酸的静电斥力作用增强,从而导致有机酸吸附速率下降,尽管如此,慢反应仍将长时间延续下去。4 种低分子量有机酸的吸附动力学曲线趋势虽然相同,但吸附量存在较大差别,其吸附量的大小顺序为草酸 > 柠檬酸 > 酒石酸 > 苹果酸。此处草酸吸附量最大主要与草酸的初始浓度较大( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ )有关。土壤对有机酸的吸附亲和力大小一方面与有机酸本身的结构和性质有关;另一方面可能还受有机酸初始浓度的影响<sup>[5]</sup>;此外,可能还与溶液 pH 有关,因为 pH 对不同有机酸的解离有不同的影响;土壤类型也是影响有机酸吸附亲和力的一个重要因素<sup>[4]</sup>。因此,不同实验条件下有机酸的吸附量顺序可能不同,如徐仁扣等<sup>[14]</sup>的研究发现砖红壤在 pH4.0、有机酸初始浓度为  $0 \sim 1 \text{ mmol L}^{-1}$  条件下对柠檬酸的吸附量大于对草酸的吸附量;而 Jones 和 Brassington<sup>[4]</sup>的研究发现英国的酸性灰化土、潜育土和美国的强淋溶土在 pH4.5、有机酸初始浓度  $0 \sim 1 \text{ mmol L}^{-1}$  条件下对草酸的吸附量均大于对柠檬酸的吸附量。

**2.1.2 低分子量有机酸的吸附动力学模型** 在  $25(\pm 1)^\circ\text{C}$  时,一级动力学方程、抛物扩散方程、Elovich 方程和双常数方程对草酸、柠檬酸、酒石酸

和苹果酸的吸附动力学数据的拟合结果见表1。由表1可知,4种动力学方程对4种低分子量有机酸在红壤中吸附动力学过程的拟合结果均达到了极显著相关,即4种低分子量有机酸的吸附均可以很好地用4种动力学方程描述。但是通过相关系数 $r$ 值可以看出,4种动力学方程的拟合情况有所差异,其中双常数方程的拟合效果最优;Elovich方程和抛物扩散方程其次;一级动力学方程最差,这可能与有机酸的吸附过程并不是一个简单的一级动力学过程,而是一个更复杂的反应过程有关。Aharoni等<sup>[15]</sup>也指出,如果实验数据与Elovich方程具有较高的相关系数,吸附过程是非均相的扩散过程,即此处红壤对有机酸的吸附反应并不是简单的一级反应,而是一个由反应速率和扩散因子综合控制的过程。为了了解有机酸在红壤中吸附动力学的有

关特性,我们用双常数方程对动力学数据进行了进一步处理,其过程如下:

$$\ln(dS_t/dt) = \ln V = (b-1)\ln t + \ln a \quad (1)$$

式中, $V$ 为土壤对有机酸的吸附速率; $a$ 和 $b$ 为双常数方程中的两个常数; $b-1$ 为吸附速率对数与时间对数的线性方程的斜率; $\ln a$ 为 $t=1$ 时刻吸附速率的自然对数。通过式(1),可以求出任意时刻土壤对有机酸的吸附速率。

图2为吸附速率的自然对数与时间的自然对数的关系图,由图2得到的4种低分子量有机酸的线性推导方程如下:

$$\text{草 酸: } \ln V = -0.804 \ln t + 3.995 \quad (2)$$

$$\text{柠檬酸: } \ln V = -0.904 \ln t + 2.922 \quad (3)$$

$$\text{酒石酸: } \ln V = -0.878 \ln t + 2.339 \quad (4)$$

$$\text{苹果酸: } \ln V = -0.892 \ln t + 2.076 \quad (5)$$

表1 红壤中有机酸吸附的几种动力学模型拟合

有机酸	一级动力学方程		抛物扩散方程		Elovich 方程		双常数方程	
	$\log(1 - S_t/S_m) = -K_a t + A$	$r$	$S_t/S_m = Rt^{1/2} + C$	$r$	$S_t = a + b \ln t$	$r$	$\log S_t = \log a + b \log t$	$r$
草 酸	$y = -0.0002x - 0.139$	0.855**	$y = 0.0117x + 0.218$	0.934**	$y = 22.59x + 37.97$	0.989**	$y = 0.196x + 1.735$	0.995**
柠檬酸	$y = -5E-05x - 0.088$	0.826**	$y = 0.0039x + 0.168$	0.954**	$y = 2.626x + 17.33$	0.981**	$y = 0.096x + 1.269$	0.994**
酒石酸	$y = -6E-05x - 0.070$	0.845**	$y = 0.0044x + 0.132$	0.969**	$y = 2.118x + 9.029$	0.960**	$y = 0.122x + 1.016$	0.981**
苹果酸	$y = -2E-05x - 0.030$	0.841**	$y = 0.0017x + 0.060$	0.972**	$y = 1.353x + 7.216$	0.969**	$y = 0.108x + 0.901$	0.990**

\*\* 表示极显著水平  $p < 0.01$  ( $n = 14$ )

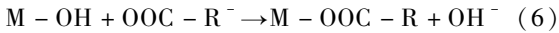
从图2可以看出,不同反应阶段,有机酸的吸附速率是不同的,反应速率呈随时间延长逐渐减小的趋势。不同有机酸的吸附速率大小不一致,在1440 min反应时间内,草酸的吸附速率最大,一方面草酸与铁铝的络合稳定常数较大;另一方面有机酸为弱酸,主要以阴离子的形态为土壤所吸附,而草酸在初始溶液中离子形态的百分比含量最多,所以草酸与土壤的反应速度最快。苹果酸的吸附速率最小,因为其解离常数最大,以离子形态存在的比例最小;另外其与铁铝的稳定络合常数也最小。而柠檬酸和酒石酸的吸附速率居中。

由图2吸附速率的自然对数( $\ln V$ )与时间的自然对数( $\ln t$ )之间的关系可以看出,4种低分子量有机酸的吸附动力学过程可以以 $\ln V = 0$ 为界线分为2个阶段。草酸的第1阶段可以看作是0~120 min,此阶段草酸的吸附速率一直维持在 $\ln V > 0$ ,吸附量占到了整个反应过程的68.6%;第2阶段(120~1440 min),草酸吸附量虽然仍然在不断增加,但吸

附速率减慢( $\ln V < 0$ )。柠檬酸的第1阶段可以看作是0~20 min,此阶段内柠檬酸的吸附速率很快,一直维持在 $\ln V > 0$ ,且吸附量占到了整个反应过程的64.0%;第2阶段(20~1440 min),柠檬酸的吸附量继续增加,但吸附速率减缓( $\ln V < 0$ )。酒石酸和苹果酸的吸附速率一直较相近,0~10 min可以看作是酒石酸和苹果酸与红壤作用的第1阶段,此阶段内的吸附速率一直维持在 $\ln V > 0$ ,且它们的吸附量分别占到了整个反应过程的50.0%和51.8%;第2阶段(10~1440 min),酒石酸和苹果酸的吸附量仍然在继续增加,但吸附速率减慢( $\ln V < 0$ )。有机酸动力学反应过程与磷、氟在土壤中的动态反应过程相似<sup>[16-17]</sup>,即整个吸附过程可以看作2个阶段——快反应阶段(第1阶段)和慢反应阶段(第2阶段)。快反应阶段既受溶液中有机酸浓度的影响,又受土壤固相活性点位浓度的影响,此阶段是土壤对有机酸的表面吸附阶段;而慢反应阶段与有机酸进入土壤颗粒内部的点位排列有关,是有机酸从土壤胶体表面进入土壤颗粒内部的过程。

## 2.2 红壤吸附低分子量有机酸过程中 pH 的动态变化

图 3 是有机酸吸附过程中溶液 pH 随时间变化的曲线图。草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸溶液的初始 pH 分别为 2.34、3.25、3.22 和 3.36,有机酸吸附过程中溶液 pH 的变化趋势与吸附动力学变化趋势一致,即随着反应时间的增加,反应体系 pH 呈现先快速上升后缓慢上升至趋于平稳。这可能与以下反应有关:



如果土壤与有机酸发生如式(6)所示的反应,那么土壤每吸附 1 个单位的有机酸就会释放 1 个单位的羟基,致使溶液 pH 持续上升。

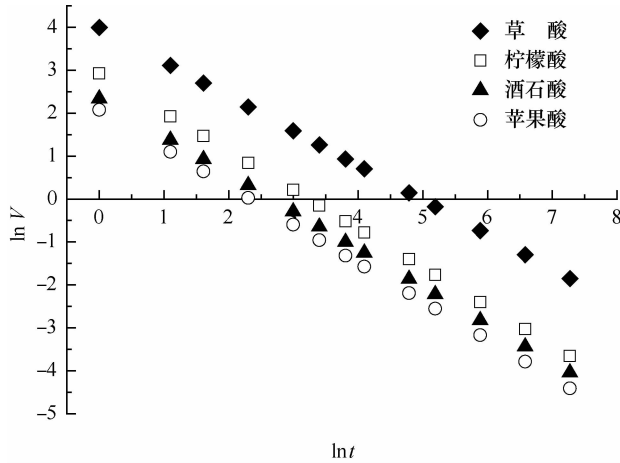


图 2 吸附速率的自然对数( $\ln V$ )与时间的自然对数( $\ln t$ )之间的关系

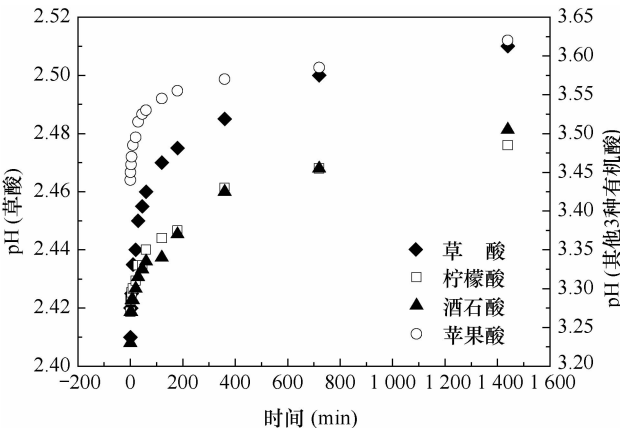


图 3 有机酸吸附过程中 pH 的动态变化(图中数据为均值,所有数据的标准偏差均小于 1%)

## 2.3 有机酸吸附量与 pH 变化的关系

有机酸悬液 pH 的变化与吸附量的变化之间的关系见图 4。图中草酸的初始浓度为  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,柠

檬酸、酒石酸和苹果酸的初始浓度均为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。有机酸吸附量的变化( $\Delta S$ )和 pH 的变化( $\Delta \text{pH}$ )可以用式(7)和式(8)表述:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}(t) - \text{pH}(0.05) \quad (7)$$

$$\Delta S = S_t - S_{0.05} \quad (8)$$

式中, $S$  表示有机酸吸附量, $t$  表示反应时间, $S_{0.05}$  表示反应 0.05 min 时的有机酸吸附量, $\text{pH}(0.05)$  表示反应 0.05 min 时的悬液 pH。草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸在 0.05 min 时的吸附量和悬液 pH 分别为: 50.43、16.48、7.80、6.23  $\text{mmol kg}^{-1}$  和 2.41、3.27、3.23、3.44。由图 4 可以看出,有机酸吸附量的变化与 pH 的变化之间呈极显著正相关关系( $p < 0.0001, n = 14$ ),这说明 pH 的升高一方面可能是土壤的缓冲作用;而另一方面可能是有机酸的主要吸附机理为专性吸附,因为专性吸附的一个重要后果就是  $-OH$  的释放<sup>[18]</sup>。Horányi 用放射性示踪法证实了草酸在金属氧化物表面以专性吸附为主<sup>[19]</sup>。

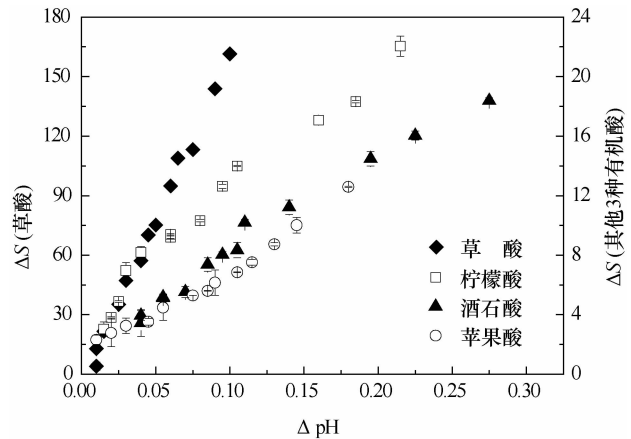


图 4 有机酸吸附量的变化与 pH 的变化之间的关系( $\Delta \text{pH}$  和  $\Delta S$  均是相对 0.05 min 时的值)

## 3 结论

草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附过程均可以分为 2 个阶段:快反应阶段和慢反应阶段,且不同有机酸的快反应阶段不同;一级动力学方程、抛物扩散方程、Elovich 方程和双常数方程均能够很好地描述草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸在红壤中的吸附动力学,但以双常数方程的拟合效果为最优,Elovich 方程和抛物扩散方程其次,一级动力学方程相对较差;红壤对 4 种低分子量有机酸的吸附速率顺序为:草酸 > 柠檬酸 > 酒石酸 > 苹果酸;土壤吸附有机酸过程中溶液 pH 随有机酸吸附量的增加而

升高,且溶液 pH 的变化和有机酸吸附量的变化呈极显著正相关关系。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-A review. *Geoderma*, 2001, 99 (3/4): 169—198
- [ 2 ] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere-A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205(1): 25—44
- [ 3 ] Shen Y, Ström L, Jönsson J Å, et al. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica* L.) cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. *Soil Biology and Biochemistry*, 1996, 28(9): 1 163—1 169
- [ 4 ] Jones D L, Brassington D S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *European Journal of Soil Science*, 1998, 49(3): 447—455
- [ 5 ] Ström L, Owen A G, Godbold D L, et al. Organic acid behaviour in a calcareous soil: Sorption reactions and biodegradation rates. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33 ( 15 ): 2 125—2 133
- [ 6 ] Xu R K, Li C B, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1): 243—247
- [ 7 ] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264(2): 322—326
- [ 8 ] Lopez-Hernandez D, Siegert G, Rodriguez J V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50(6): 1 460—1 462
- [ 9 ] Li J Y, Xu R K, Tiwari D, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(10): 1 750—1 759
- [ 10 ] Hu H Q, He J Z, Li X Y, et al. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. *Environment International*, 2001, 26(5/6): 353—358
- [ 11 ] 李学垣. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [ 12 ] 陆文龙, 张福锁, 曹一平, 等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响. *土壤学报*, 1999, 36 ( 2 ): 189—197
- [ 13 ] Wang M, Qu F, Shan X Q, et al. Development and optimization of a method for the analysis of low-molecular-mass organic acids in plants by capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, 989(2): 285—292
- [ 14 ] 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
- [ 15 ] Aharoni C, Sparks D L, Levinson S, et al. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55: 1 307—1 313
- [ 16 ] Luengo C, Brigante M, Avena M. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311(2): 354—360
- [ 17 ] 魏志远, 黎成厚, 漆智平. 几种土壤氟吸附动力学研究. *土壤通报*, 2006, 37(4): 720—722
- [ 18 ] 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
- [ 19 ] Horányi G. Specific adsorption of simple organic acids on metal (hydr) oxides: A radiotracer approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 254(2): 214—221