

低分子量有机酸对红壤和黄褐土 K^+ 吸附动力学的影响*

占丽平¹ 丛日环¹ 李小坤^{1,2†} 鲁剑巍^{1,2} 王瑾¹ 王箐¹ 廖志文¹

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要 采用连续流动法研究了低分子量有机酸影响下供试土壤的钾素吸附动力学特征,探讨了描述土壤 K^+ 吸附动力学的最优模型。结果发现,有机酸(苹果酸、柠檬酸)作用下,红壤吸附的 K^+ 量均低于对照(不加有机酸)处理,0.1 mmol L⁻¹草酸处理除外。黄褐土对 K^+ 的吸附因 K^+ 浓度的不同而差异明显。当 K^+ 浓度为 0.1 mmol L⁻¹时,有机酸作用下黄褐土吸附的 K^+ 量低于对照,而当 K^+ 浓度为 1.0 mmol L⁻¹时,有机酸作用下的黄褐土 K^+ 吸附量高于对照。 K^+ 吸附反应速度与时间的自然对数 $\ln t$ 间存在良好的线性关系($r_{0.05} = 0.754, r_{0.01} = 0.874$)。1.0 mmol L⁻¹ KCl 处理的初始吸附速率较高,反应速度降低的较快。对红壤、黄褐土吸附 K^+ 的数据进行拟合,双常数方程、指数方程和 Elovich 方程拟合效果较好,都达到了极显著水平,一级动力学方程拟合效果不好。双常数方程的相关系数(r)高于 Elovich 方程和指数方程,双常数方程是描述红壤和黄褐土在有机酸作用下 K^+ 吸附动力学的最优模型。结果表明,有机酸对两种土壤吸附能力的影响均表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸。有机酸作用下红壤和黄褐土的 K^+ 吸附过程主要受土壤电荷的影响。

关键词 红壤;黄褐土;低分子量有机酸;钾;吸附动力学

中图分类号 S154 **文献标识码** A

土壤中的钾含量较为丰富^[1],但大部分钾是矿物态的,多数植物很难在短期内利用这部分钾素,提高植物对土壤钾素资源的利用效率是解决植物钾营养问题的重要途径。土壤水溶性钾和交换性钾是土壤钾库最活跃的组成,土壤中钾离子的去向取决于不同形态钾之间的平衡^[2],土壤钾素的释放和固定是一个可逆的过程,受外界环境影响较大^[3],钾离子在固液相间的平衡又决定了肥料钾在土壤中的去向和土壤固钾能力^[4]。吸附是土壤中一个非常重要的过程,土壤通过吸附作用可以影响某些物质的在土壤中的活动性或有效性^[5]。研究钾离子的吸附动力学性质对了解阳离子型养分在土壤固相表面的作用机理及评价土壤保持和供应钾素能力有重要的理论与实践意义。土壤中钾素的吸附、释放速率及数量决定着钾进入土壤后的去向和土壤供钾能力。

在自然条件下,养分胁迫时植物根系会分泌出

大量有机酸类物质^[6-7],通过这些有机物质的作用,包括质子参与置换和水解作用或者有机阴离子的螯合作用等来活化土壤中的钾,以满足植物生长对该养分的需求。有研究指出植物能够直接利用金云母等矿物中的钾^[8-9],其中的作用机制包含有机酸促进矿物钾的释放^[10-11]。Xu^[12]研究了低分子量有机酸对可变电荷土壤 K^+ 吸附的影响,指出有机酸的存在增加了可变电荷土壤对 K^+ 的吸附量,土壤对 K^+ 的吸附量也随有机酸加入量的增加而增加。目前很多学者研究了施肥条件下的土壤 K^+ 的吸附动力学性质,明确了施肥对 K^+ 吸附动力学性质产生的影响,但对于低分子量有机酸对土壤 K^+ 吸附动力学性质的影响研究报道较少,且没能较好地反映钾吸附释放的动态过程。本研究采用连续流动法,模拟植物根系分泌有机酸的种类和数量,研究有机酸作用下红壤(RS)和黄褐土(YS)的钾离子吸附动力学,阐明有机酸在植物活化利用土壤钾

* 国家自然科学基金项目(41001178)、公益性行业(农业)科研专项经费项目(201203013)、华中农业大学新进博士科研启动专项(2009BQ080)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

† 通讯作者, E-mail: lixiaokun@mail.hzau.edu.cn, Tel: 027-61379276

作者简介:占丽平(1988—),女,湖南石门人,硕士研究生,主要研究方向为土壤肥力。E-mail: zhan.li.ping@163.com

收稿日期:2011-11-06;收到修改稿日期:2012-04-30

素方面的作用。揭示低分子量有机酸在植物活化利用土壤钾方面的作用,为提高植物对土壤钾素资源的利用效率提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为我国南方地区具有代表性的2种水稻土:简育水耕人为土(红壤)和铝质湿润锥形土(黄褐土),取样深度为耕作层0~20 cm。其中红壤取自湖南长沙,由 Q_2 红色黏土母质发育而成,质地

为黏壤,黏粒含量为29.0%,主要黏土矿物为高岭石、1.4 nm 过渡矿物和水云母,属可变电荷土壤。黄褐土取自湖北襄樊,由 Q_3 黄土母质发育而成,质地为黏土,黏粒含量为40.1%,主要黏土矿物为水云母、蛭石及少量高岭石,属恒电荷土壤。供试土壤基本理化性状采用常规方法测定^[13],见表1,其中水溶性钾用去离子水浸提,速效钾用 1.0 mol L^{-1} 的 NH_4OAc 浸提,酸溶性钾用 1.0 mol L^{-1} 的沸 HNO_3 提取。全钾用 NaOH 熔融法提取。pH水土比为2.5:1。采用X射线衍射法测定土壤黏土矿物组成。

表1 供试土壤的理化性状
Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

土壤 Soil	pH	CEC (cmol kg^{-1})	有机质 OM (g kg^{-1})	水溶性钾 Water solution K (mg kg^{-1})	速效钾 Available K (mg kg^{-1})	全钾 Total K (g kg^{-1})	砂粒 Sand (g kg^{-1})	粉粒 Silt (g kg^{-1})	黏粒 Clay (g kg^{-1})
红壤 Red Soil	5.2	15.5	27.5	67	192	14.2	382.1	328.3	289.6
黄褐土 Yellow-cinnamon Soil	6.7	24.3	14.9	10.7	141.4	17.1	210.1	388.6	401.3

注:砂粒粒径为2~0.05 mm;粉粒粒径为0.05~0.002mm;黏粒粒径<0.002mm Note: Particle size of sand (2~0.05mm), of silt (0.05~0.002mm) and of clay (<0.002mm)

1.2 供试有机酸

根系分泌的低分子量有机酸(以下简称有机酸)主要包括柠檬酸、草酸、苹果酸等^[14-15],因此本

试验选用的有机酸分别为:草酸(OA)、柠檬酸(CA)和L-苹果酸(MA,以下简称苹果酸),均为分析纯。化学性质见表2。

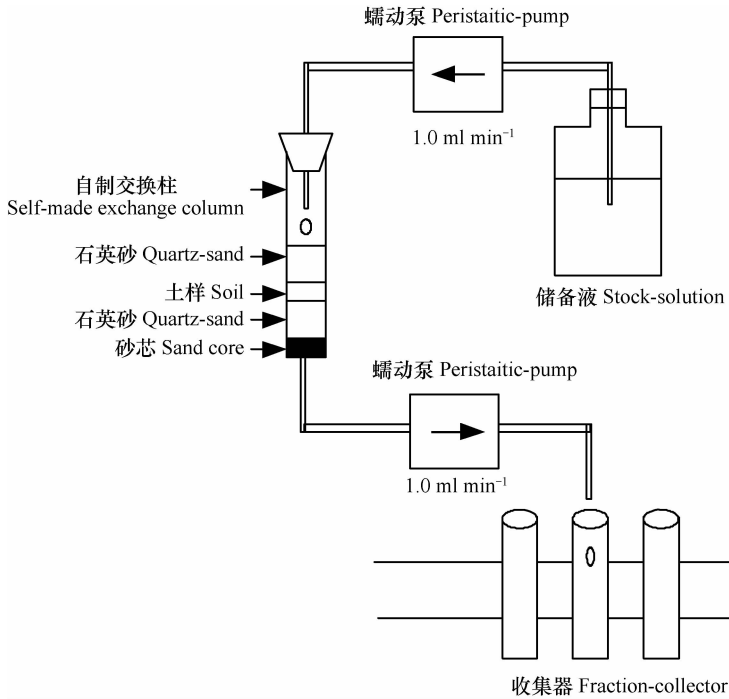
表2 供试低分子量有机酸的化学性质
Table 2 Properties of some low-molecular weight organic acids used

有机酸种类 Organic acids	化学式 Chemistry formula	基团形式 Ligand form	解离常数 Dissociation constants		
			pk1	pk2	pk3
草酸 Oxalic acid	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	H_2L	1.23	4.19	—
柠檬酸 Citric acid	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	H_3L	3.14	4.77	6.39
L-苹果酸 L-Malic acid	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	H_2L	3.41	5.11	—

1.3 试验设计

准确称取0.500 g土样(1mm筛)装入自制的交换柱中(图1)。先用去离子水自上而下以 1 ml min^{-1} 的流速流经土柱,检验流出液中的 K^+ 浓度(四苯硼钠比浊法),直到检测无 K^+ 为止。

将土柱中多余水分抽干后,用不同浓度的有机酸+氯化钾(KCl)的混合溶液(去离子水配制)自上而下以 1 ml min^{-1} 的流速流经土柱。在0~20、20~60、60~120 min时间段内取样,时间间隔分别为2、4、6 min。为了防止流入液中的气泡和滴落过程中

图 1 K^+ 吸附、释放动力学装置图Fig. 1 Setup of the experimental apparatus used for determination of K^+ adsorbing-releasing kinetics

液体蒸发带来的误差,在测定前用万分之一的天平精确测定流出液的体积(经实验测得流出液的密度等于 1.000 g cm^{-3})。

滤出液中的 K^+ 用火焰光度计进行测定。以相应浓度的氯化钾(KCl)溶液吸附试验作为对照。钾离子浓度为 0.1 mmol L^{-1} 、 1.0 mmol L^{-1} KCl;有机酸浓度为 0.1 mmol L^{-1} 、 1.0 mmol L^{-1} 。

1.4 数据处理及数学模拟

1.4.1 钾的累积吸附量 钾的累积吸附量 q_t (mg kg^{-1})参考文献[16]用下式计算:

$$q_t = \sum \Delta q_i = \sum (\Delta C \times V/w)$$

式中, Δq_i 为反应时段 Δt 的吸附量 (mg kg^{-1}); ΔC 为反应前后溶液 K^+ 浓度差 ($\mu\text{g ml}^{-1}$); V 为滤液的收集体积 (ml); w 为土样重 (g)。

1.4.2 反应速度 反应速度是指单位时间内单位质量土壤吸附的钾量^[16]。

$$\bar{V}_a = \frac{\Delta q_{ia}}{\Delta t}$$

式中, Δq_{ia} 为某段时间内 K^+ 吸附量 (mg kg^{-1}), \bar{V}_a 为相应时段的平均吸附速度 ($\text{mg kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), Δt 为反应时间 (min)。

1.4.3 土壤钾吸附动力学方程 常用来描述土壤钾释放的动力学模型及其表达式主要有以下

几种^[4,16-17]:

Elovich 方程: $q_t = a + b \ln t$

指数方程(Exponential function): $\ln q_t = \ln a - b \ln t$

双常数方程(Two-constant equation): $q_t = a t^b$

一级动力学方程(First order): $\ln(q_0 - q_t) = a - b t$

上述模型中 q_0 为土壤钾最大吸附量, q_t 为 t 时刻土壤钾吸附量, t 为反应时间, a 、 b 为模型常数。模型的拟合性是指由模型所得计算值与实测值的符合程度,常用相关系数(r)和实测值与模拟值的标准差(SE)来判定, r 越大、 SE 越小,拟合性越好。

1.4.4 数据处理 试验数据统计分析和作图利用 SPSS Statistics 17.0 软件和 Microsoft Office 软件。试验数据的差异显著性水平($p < 0.05$)通过最小显著法(LSD)进行检验。

2 结果与分析

2.1 有机酸影响下土壤对 $0.1 \text{ mmol L}^{-1} K^+$ 的吸附过程

从图 2 中可看出,当 KCl 浓度为 0.1 mmol L^{-1} 时,供试的三种有机酸对两种土壤吸附 K^+ 的影响差异较大,除 0.1 mmol L^{-1} 草酸作用下红壤的吸附量(97.9 mg kg^{-1})大于对照(58.1 mg kg^{-1}),其他

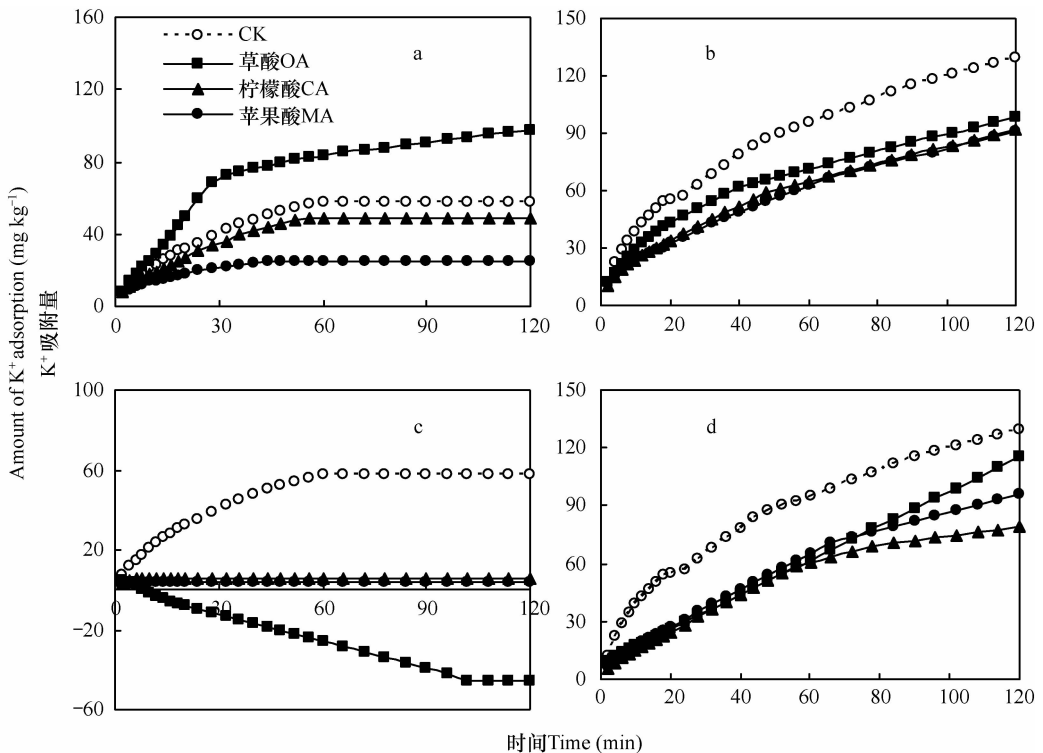
处理均表现为有机酸作用下土壤吸附的 K^+ 量低于对照,表明在 K^+ 浓度较低的情况下,有机酸的加入抑制了土壤对 K^+ 的吸附,这可能与有机酸与土壤胶体竞争吸附 K^+ 及有机酸活化钾有关。

有机酸浓度为 0.1 mmol L^{-1} 时,红壤各处理吸附 K^+ 能力的大小顺序为:草酸 > 对照 > 柠檬酸 > 苹果酸(图 2a),这一顺序与有机酸的解离常数的大小顺序正好相反:草酸 < 柠檬酸 < 苹果酸,说明在低浓度(0.1 mmol L^{-1})有机酸条件下,有机酸的解离常数越大,与 K^+ 竞争土壤胶体吸附位点的 H^+ 越多,从而对红壤吸附 K^+ 的抑制作用越强,草酸的解离常数最低,对红壤吸附 K^+ 起促进作用,这可能是由于草酸吸附 K^+ 的能力较低,且能通过其阴离子在红壤表面上吸附,从而增加红壤表面的净负电荷来增加红壤对 K^+ 的吸附量。有机酸浓度为 0.1 mmol L^{-1} 时,黄褐土各处理吸附 K^+ 能力的大小顺序为:对照 > 草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸(图 2b),这可能与有机酸的解离常数有关,解离常数越低,对黄褐土吸附 K^+ 的抑制作用越弱。

图 2c 表明,有机酸浓度为 1.0 mmol L^{-1} 时红壤各处理吸附 K^+ 能力为:对照 > 柠檬酸 \approx 苹果酸 >

草酸,草酸处理表现出释 K^+ ,有机酸浓度增加,对红壤吸附 K^+ 的影响作用发生变化,红壤属可变电荷土壤,含大量铁铝氧化物,土粒表面的 $Al-OH$ 和 $Fe-OH$ 都是阴离子的配位吸附点,低分子量有机酸在这些点位发生配位交换吸附时,其离解提供的阴离子促使土壤表面负电荷量增加^[18]。三种有机酸中,柠檬酸含有羟基功能团最多,与铁、铝的螯合作用最强,增加土壤表面负电荷量的作用也最强,因此柠檬酸处理的红壤对 K^+ 的吸附能力最强;草酸为二元酸,络合能力较强,能够促进土壤矿物钾的释放^[17],同时水解能力亦很强,柠檬酸和苹果酸的水解能力较弱,所以草酸处理的红壤出现了 K^+ 的释放,说明有机酸在一定条件下能够促进土壤 K^+ 的释放,从而提高植物的钾素有效性。黄褐土为:对照 > 草酸 > 苹果酸 > 柠檬酸(图 2d)。黄褐土属恒电荷土壤,表面主要带负电荷,游离氧化铁铝含量低,可能原因是有机酸与恒电荷表面的负电荷点位发生缩合反应,消除了部分负电荷,导致土壤表面负电荷量降低,对 K^+ 的吸附能力也因此降低^[19]。

无论添加有机酸与否,红壤的吸附能力都要低于黄褐土,这可能与土壤性质有关,红壤是可变电



注: a: 红壤, 0.1 mmol L^{-1} 有机酸; b: 黄褐土, 0.1 mmol L^{-1} 有机酸; c: 红壤, 1.0 mmol L^{-1} 有机酸; d: 黄褐土, 1.0 mmol L^{-1} 有机酸 Note: a: red soil, 0.1 mmol L^{-1} LMWOAs; b: yellow-cinnamon soil, 0.1 mmol L^{-1} LMWOAs; c: red soil, 1.0 mmol L^{-1} LMWOAs; d: yellow-cinnamon soil, 1.0 mmol L^{-1} LMWOAs

图 2 0.1 mmol L^{-1} K^+ 浓度下不同浓度有机酸处理的土壤 K^+ 吸附量

Fig. 2 Effect of LMWOAs on K^+ adsorption of the soils in 0.1 mmol L^{-1} K^+ concentration

荷土壤(即带有正电荷又带有负电荷),需要较大的吸附结合能;而黄褐土是恒电荷土壤(带有大量负电荷,很少带有正电荷),容易吸附 K^+ 。

2.2 有机酸影响下土壤对 $1.0 \text{ mmol L}^{-1} K^+$ 的吸附过程

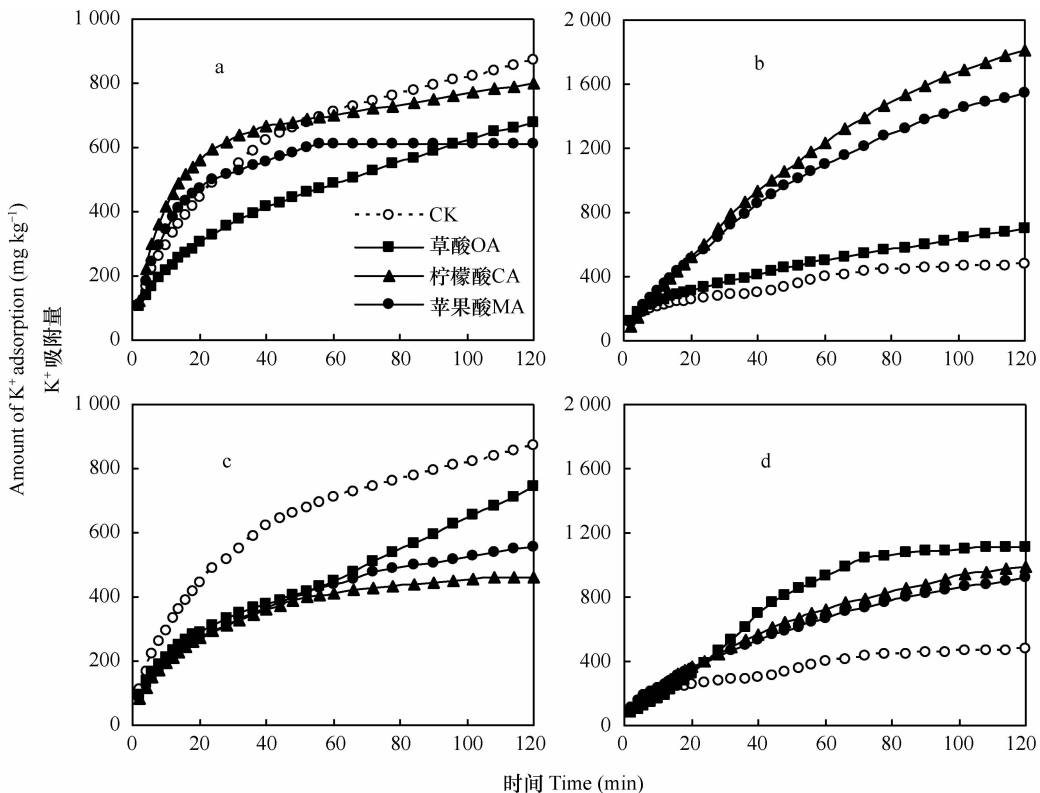
$1.0 \text{ mmol L}^{-1} K^+$ 浓度下,有机酸对土壤吸附 K^+ 的影响因土壤类型的不同而差异显著 ($p < 0.05$),表现为有机酸作用下红壤吸附的 K^+ 量低于对照,黄褐土则高于对照(见图3)。

由图3a可以看出,当有机酸浓度为 0.1 mmol L^{-1} 时,红壤吸附 K^+ 量依次为对照 (873.4 mg kg^{-1}) > 柠檬酸 (801.7 mg kg^{-1}) > 草酸 (678.3 mg kg^{-1}) > 苹果酸 (612.0 mg kg^{-1}),苹果酸处理首先达到平衡,这可能与有机酸和土壤本身的性质及 K^+ 浓度有关。 K^+ 浓度较高时,柠檬酸处理的红壤吸附 K^+ 最多,这可能与柠檬酸的基团形式有关,柠檬酸含有羟基功能团最多,与铁、铝的螯合作用最强,增加土壤表面负电荷量的作用也最强,因此柠檬酸处理的红壤对 K^+ 的吸附能力最强。图3b表明,黄褐土

K^+ 吸附量为柠檬酸 ($1812.9 \text{ mg kg}^{-1}$) > 苹果酸 ($1543.5 \text{ mg kg}^{-1}$) > 草酸 (701.3 mg kg^{-1}) > 对照 (473.4 mg kg^{-1}),有机酸的加入明显增加了黄褐土对 K^+ 的吸附量,这可能与黄褐土本身的土壤性质有关,黄褐土属恒电荷土壤,带有大量负电荷, K^+ 容易被土壤吸附。

有机酸浓度为 1.0 mmol L^{-1} 时,红壤在其吸附反应的前 60 min 内,三种有机酸处理土壤的吸附 K^+ 能力没有明显差别,之后表现为草酸 > 苹果酸 > 柠檬酸(图3c);黄褐土的有机酸处理 K^+ 吸附量均高于对照,表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸(图3d)。

将两种 K^+ 浓度处理进行比较可得到:淋洗液中 K^+ 的浓度越大,吸附过程越快,吸附量越大,这与龙怀玉等^[20]的研究结果一致。而且有机酸处理对两种土壤吸附 K^+ 的影响因 K^+ 浓度的不同而有所不同,所以低分子量有机酸对土壤 K^+ 吸附的影响是由 K^+ 浓度、有机酸和土壤本身的性质等因素综合作用的结果。



注: a: 红壤, 0.1 mmol L^{-1} 有机酸; b: 黄褐土, 0.1 mmol L^{-1} 有机酸; c: 红壤, 1.0 mmol L^{-1} 有机酸; d: 黄褐土, 1.0 mmol L^{-1} 有机酸 Note: a: red soil, 0.1 mmol L^{-1} LMWOAs; b: yellow-cinnamon soil, 0.1 mmol L^{-1} LMWOAs; c: red soil, 1.0 mmol L^{-1} LMWOAs. d: yellow-cinnamon soil, 1.0 mmol L^{-1} LMWOAs

图3 $1.0 \text{ mmol L}^{-1} K^+$ 浓度下不同浓度有机酸处理的土壤 K^+ 吸附量

Fig. 3 Effect of LMWOAs on K^+ adsorption of the soils in $1.0 \text{ mmol L}^{-1} K^+$ concentration

2.3 反应速度与时间的关系

试验表明,不同反应时段 K^+ 平均吸附速度(以下简称吸附速度)不同,由快反应和慢反应两部分组成。随吸附平衡状态趋近,反应速度不断降低。反应速度与反应时间的关系符合方程:

$$\bar{V}_a = A + B \ln t$$

式中, t 为时间, A 、 B 为常数,其中 B 反映了速度随时间降低的快慢趋势, \ln 为自然对数^[15]。

由表 3 可知,吸附反应速度与时间的自然对数 $\ln t$ 间存在良好的线性关系,达到显著或极显著水平($r_{0.05} = 0.754, r_{0.01} = 0.874$)。1.0 mmol L⁻¹ KCl 处理的 A 值明显高于 0.1 mmol L⁻¹ 的处理,这说明前者的初始吸附速率高于后者。 B 为负值表明随着时间的延长反应速度不断降低, B 值越大,反应速度降低的就越慢。1.0 mmol L⁻¹ KCl 处理的 B 值较小,说明其反应速度降低的较快。

表 3 红壤、黄褐土 K^+ 吸附反应速度(V_a)与反应时间($\ln t$)的回归方程

Table 3 Regression equations of velocity (V_a) versus time ($\ln t$) of K^+ adsorption in the two soils

处理		0.1 mmol L ⁻¹ KCl			1.0 mmol L ⁻¹ KCl		
Treatments		A	B	r	A	B	r
红壤 Red Soil	CK	3.29	-0.73	0.944 8 **	44.01	-9.64	0.927 3 **
	0.1 mmol L ⁻¹ OA	4.45	-0.94	0.886 1 **	31.35	-6.82	0.791 3 *
	0.1 mmol L ⁻¹ CA	2.86	-0.64	0.901 0 **	57.51	-13.38	0.924 3 **
	0.1 mmol L ⁻¹ MA	2.07	-0.50	0.832 7 *	49.42	-11.63	0.935 5 **
	1.0 mmol L ⁻¹ OA	-0.05	-0.10	0.197 2	28.56	-5.98	0.763 0 *
	1.0 mmol L ⁻¹ CA	0.79	-0.20	0.686 2	29.34	-6.73	0.874 0 **
	1.0 mmol L ⁻¹ MA	0.52	-0.13	0.690 3	28.15	-6.22	0.842 5 *
处理		0.1 mmol L ⁻¹ KCl			1.0 mmol L ⁻¹ KCl		
Treatments		A	B	r	A	B	r
黄褐土 Yellow-cinnamon Soil	CK	5.38	-1.13	0.899 2 **	30.35	-7.05	0.722 8
	0.1 mmol L ⁻¹ OA	4.24	-0.90	0.861 5 *	34.35	-7.62	0.742 3
	0.1 mmol L ⁻¹ CA	3.38	-0.69	0.815 3 *	43.18	-7.30	0.953 2 **
	0.1 mmol L ⁻¹ MA	3.33	-0.69	0.719 8	45.65	-8.59	0.903 5 **
	1.0 mmol L ⁻¹ OA	2.20	-0.34	0.531 1	30.15	-5.39	0.679 0
	1.0 mmol L ⁻¹ CA	2.28	-0.42	0.869 5 *	36.03	-7.33	0.797 6 *
	1.0 mmol L ⁻¹ MA	2.41	-0.42	0.838 4 *	35.01	-7.24	0.819 0 *

注 Note: $r_{0.05} = 0.754, r_{0.01} = 0.874$

2.4 土壤钾吸附动力学方程的比较

对红壤、黄褐土吸附 K^+ 的数据进行拟合,结果见表 4、表 5。其中一级动力学方程的拟合效果不好,达不到显著水平,方程未列出。

0.1 mmol L⁻¹ KCl 淋洗条件下,三种方程在描述两种土壤吸附 K^+ 动力学时,都达到了极显著水平,其中 Elovich 方程红壤的 $r = 0.585 2 \sim 0.979 5$,黄褐土的 $r = 0.902 1 \sim 0.978 6$;指数方程红壤的 $r = 0.775 1 \sim 0.991 6$,黄褐土的 $r = 0.945 9 \sim 0.981 8$;双常数方程红壤的 $r = 0.564 8 \sim 0.989 5$,黄褐土的

$r = 0.990 7 \sim 0.999 2$ 。

当 KCl 浓度为 1.0 mmol L⁻¹ 时, Elovich 方程红壤的 $r = 0.942 3 \sim 0.993 3$,黄褐土的 $r = 0.948 8 \sim 0.966 0$;指数方程红壤的 $r = 0.906 1 \sim 0.990 1$,黄褐土的 $r = 0.887 0 \sim 0.991 2$;双常数方程红壤的 $r = 0.934 7 \sim 0.999 6$,黄褐土的 $r = 0.973 7 \sim 0.998 7$ 。总体而言,双常数方程的相关系数高于 Elovich 方程和指数方程,所以双常数方程是描述红壤和黄褐土在有机酸作用下 K^+ 吸附动力学的最优模型。

表 4 0.1、1.0 mmol L⁻¹ KCl 溶液下有机酸对红壤吸附 K⁺ 的方程Table 4 Equations for describing K⁺ adsorption under the effect of organic acids in soils treated with 0.1 and 1.0 mmol L⁻¹ KCl, separately

处理 Treatments	Elovich 模型 $k_i = a + b \ln t$ Elovich equation			指数模型 $\ln k_i = \ln a - b \ln t$ Exponential equation			双常数模型 $k_i = a t^b$ Two-constant equation		
	方程 Equation	r	SE	方程 Equation	r	SE	方程 Equation	r	SE
0.1 mmol L ⁻¹ KCl	$q_t = -11.22 + 15.48 \ln t$	0.977 8**	16.69	$\ln q_t = \ln 66.33 - 12.37 \ln t$	0.980 4**	17.48	$q_t = 10.02 t^{0.40}$	0.959 6**	16.17
	$q_t = -25.78 + 26.18 \ln t$	0.979 5**	28.19	$\ln q_t = \ln 107.52 - 14.41 \ln t$	0.991 6**	29.18	$q_t = 12.97 t^{0.44}$	0.959 9**	27.21
	$q_t = -8.71 + 12.97 \ln t$	0.971 3**	14.02	$\ln q_t = \ln 56.36 - 12.26 \ln t$	0.974 6**	14.79	$q_t = 8.79 t^{0.39}$	0.959 9**	13.61
	$q_t = 2.94 + 5.02 \ln t$	0.967 7**	13.42	$\ln q_t = \ln 26.21 - 5.84 \ln t$	0.962 7**	5.73	$q_t = 8.21 t^{0.25}$	0.938 2**	5.25
	$q_t = 30.01 - 14.35 \ln t$	0.937 6**	15.81	$\ln q_t = -\ln 71.78 - 55.26 \ln t$	0.989 6**	16.31	$q_t = -0.41 t^{1.00}$	0.989 5**	15.82
1.0 mmol L ⁻¹ OA	$q_t = 4.54 + 0.30 \ln t$	0.585 2	0.45	$\ln q_t = \ln 146.84 - \ln(t + 48.55)$	0.775 1*	0.43	$q_t = 4.66 t^{0.05}$	0.564 8	0.44
1.0 mmol L ⁻¹ MA	$q_t = 2.94 + 0.22 \ln t$	0.609 1	0.32	$\ln q_t = \ln 3.93 - 1.07 \ln t$	0.896 0**	0.36	$q_t = 3.03 t^{0.06}$	0.586 6	0.31
1.0 mmol L ⁻¹ KCl	$q_t = -148.09 + 207.39 \ln t$	0.991 2**	222.01	$\ln q_t = \ln 888.16 - 12.31 \ln t$	0.973 9**	17.48	$q_t = 125.26 t^{0.41}$	0.990 9**	218.98
	$q_t = -116.31 + 151.63 \ln t$	0.972 4**	163.91	$\ln q_t = \ln 659.60 - 13.99 \ln t$	0.941 4**	29.18	$q_t = 76.62 t^{0.45}$	0.999 6**	166.06
	$q_t = 41.45 + 162.19 \ln t$	0.990 7**	173.67	$\ln q_t = \ln 791.77 - 6.26 \ln t$	0.988 0**	14.79	$q_t = 222.16 t^{0.28}$	0.960 4**	167.54
	$q_t = 53.58 + 129.33 \ln t$	0.973 5**	139.72	$\ln q_t = \ln 652.49 - 5.99 \ln t$	0.990 1**	5.73	$q_t = 197.93 t^{0.26}$	0.934 7**	133.72
	$q_t = -143.08 + 157.01 \ln t$	0.942 3**	172.53	$\ln q_t = \ln 681.83 - 16.40 \ln t$	0.906 1**	16.31	$q_t = 58.82 t^{0.52}$	0.991 8**	178.74
1.0 mmol L ⁻¹ OA	$q_t = -31.40 + 105.18 \ln t$	0.993 3**	112.47	$\ln q_t = \ln 477.31 - 9.31 \ln t$	0.969 5**	0.43	$q_t = 94.43 t^{0.35}$	0.983 9**	110.30
1.0 mmol L ⁻¹ MA	$q_t = -89.44 + 128.94 \ln t$	0.982 7**	138.63	$\ln q_t = \ln 560.62 - 12.80 \ln t$	0.953 7**	0.36	$q_t = 74.48 t^{0.43}$	0.997 9**	138.84

注: q_t 为 t 时的钾吸附量 (mg kg⁻¹), r 为相关系数, SE 为实测值与拟合值的标准差, $r_{0.05} = 0.754$, $r_{0.01} = 0.874$ 。Note: q_t (mg kg⁻¹) stands for K adsorption at t minute, r for correlation coefficient and SE for standard errors between observation and fitting for comparison of the Kinetics models

表 5 0.1、1.0 mmol L⁻¹ KCl 溶液下有机酸对黄褐土吸附 K⁺ 的方程

Table 5 Equations for describing K⁺ adsorption under the effect of organic acids in soils treated with 0.1 and 1.0 mmol L⁻¹ KCl, separately

处理 Treatments	Elovich 模型 $k_t = a + b \ln t$ Elovich equation			指数模型 $\ln k_t = \ln a - b \ln t$ Exponential equation			双常数模型 $k_t = a t^b$ Two-constant equation		
	方程 Equation	r	SE	方程 Equation	r	SE	方程 Equation	r	SE
0.1 mmol L ⁻¹ KCl	$q_t = -30.18 + 31.06 \ln t$	0.976 0**	33.51	$\ln q_t = \ln 131.32 - 15.93 \ln t$	0.955 8**	35.40	$q_t = 12.66 t^{0.49}$	0.998 4**	33.71
	$q_t = -20.42 + 22.91 \ln t$	0.978 6**	24.69	$\ln q_t = \ln 97.47 - 14.85 \ln t$	0.959 0**	26.08	$q_t = 10.45 t^{0.47}$	0.998 2**	24.78
	$q_t = -24.33 + 22.03 \ln t$	0.962 1**	23.95	$\ln q_t = \ln 95.31 - 19.56 \ln t$	0.956 1**	25.72	$q_t = 7.00 t^{0.54}$	0.999 0**	24.36
	$q_t = -23.70 + 21.43 \ln t$	0.950 7**	23.43	$\ln q_t = \ln 94.80 - 20.86 \ln t$	0.945 9**	25.47	$q_t = 6.33 t^{0.56}$	0.999 2**	24.10
	$q_t = -43.44 + 27.39 \ln t$	0.902 1**	30.81	$\ln q_t = \ln 144.34 - 43.25 \ln t$	0.956 2**	34.39	$q_t = 2.18 t^{0.82}$	0.997 6**	32.74
	$q_t = -31.61 + 21.90 \ln t$	0.955 1**	23.89	$\ln q_t = \ln 95.31 - 27.00 \ln t$	0.981 8**	25.51	$q_t = 4.13 t^{0.63}$	0.990 7**	24.05
1.0 mmol L ⁻¹ MA	$q_t = -37.58 + 25.20 \ln t$	0.943 9**	27.66	$\ln q_t = \ln 113.99 - 30.61 \ln t$	0.972 9**	29.86	$q_t = 3.74 t^{0.69}$	0.997 8**	28.32
1.0 mmol L ⁻¹ KCl	$q_t = -12.60 + 97.70 \ln t$	0.966 0**	105.98	$\ln q_t = \ln 456.66 - 8.77 \ln t$	0.887 0**	112.13	$q_t = 88.68 t^{0.36}$	0.990 5**	107.65
	$q_t = -88.26 + 147.61 \ln t$	0.963 7**	160.30	$\ln q_t = \ln 656.79 - 12.60 \ln t$	0.912 5**	171.55	$q_t = 85.79 t^{0.43}$	0.998 4**	163.97
	$q_t = -764.33 + 494.59 \ln t$	0.952 4**	540.41	$\ln q_t = \ln 2175.98 - 30.16 \ln t$	0.982 2**	575.58	$q_t = 71.08 t^{0.69}$	0.996 8**	547.50
	$q_t = -571.22 + 410.14 \ln t$	0.958 7**	446.62	$\ln q_t = \ln 1772.33 - 25.45 \ln t$	0.976 9**	476.66	$q_t = 82.47 t^{0.62}$	0.996 9**	451.76
	$q_t = -536.51 + 342.76 \ln t$	0.948 8**	375.29	$\ln q_t = \ln 1474.33 - 29.00 \ln t$	0.991 2**	396.01	$q_t = 56.64 t^{0.65}$	0.973 7**	372.25
	$q_t = -296.32 + 249.98 \ln t$	0.960 5**	271.95	$\ln q_t = \ln 1084.28 - 21.26 \ln t$	0.964 6**	292.43	$q_t = 70.67 t^{0.56}$	0.998 0**	276.15
1.0 mmol L ⁻¹ MA	$q_t = -254.70 + 227.35 \ln t$	0.962 8**	247.03	$\ln q_t = \ln 983.67 - 19.85 \ln t$	0.959 9**	265.39	$q_t = 71.22 t^{0.54}$	0.998 7**	250.83

注: q_t 为 t 时的钾吸附量 (mg kg⁻¹), r 为相关系数, SE 为实测值与拟合值的标准差。 $r_{0.05} = 0.754, r_{0.01} = 0.874$ Note: q_t (mg kg⁻¹) stands for K adsorption at t minute, r for correlation coefficient and SE for standard error between observation and fitting for comparison of the Kinetics models

3 讨论与结论

低分子量有机酸一旦进入土壤,由于羧基的络合作用,它将很快被土壤吸附,影响土壤的表面电荷性质和溶液化学性质,进而对土壤养分元素的有效性等造成影响^[21]。低分子量有机酸的吸附也受到很多因素的影响,例如温度和水土比等^[22]。有机酸进入土壤后将离解为 H^+ 和阴离子基团, H^+ 进入土壤后可以转化为表面正电荷、可溶性铝和可交换性酸^[23]。但是由于土壤的组成和性质不同,不同土壤中 H^+ 三种去向的贡献不同。随着 H^+ 输入量的增加,土壤中可溶性铝的含量也增加。可变电荷土壤中可溶性铝增加的顺序为红壤 > 赤红壤 > 铁质砖红壤。恒电荷土壤的可交换性酸量明显大于可变电荷土壤。但从总的看来, H^+ 加入量的变化对可交换性酸量的影响不大^[24]。

对于红壤来说,有机酸作用下土壤吸附的 K^+ 量均低于对照(0.1 mmol L⁻¹ 草酸处理除外),说明红壤在有机酸作用下的 K^+ 吸附强度小于无酸条件下的吸附强度。这一方面是由于有机酸作用下,有机配位体与土壤胶体竞争吸附 K^+ ,随着 K^+ 浓度增加,络合作用增强, K^+ 吸附量降低;另一方面,与土壤电荷有关,红壤属可变电荷土壤,可变电荷土壤不仅带有较多的负电荷,也带有一定量的正电荷,其吸附的 K^+ 受到表面正电荷的排斥,因而需要较高的吸附结合能才能保持 K^+ 吸附于土壤表面,吸附 K^+ 也不易解吸^[25]。有机酸浓度为 0.1 mmol L⁻¹ 时,红壤各处理吸附 K^+ 能力的大小顺序为:草酸 > 对照 > 柠檬酸 > 苹果酸,有机酸浓度为 1.0 mmol L⁻¹ 时红壤各处理吸附 K^+ 能力为:对照 > 柠檬酸 ≈ 苹果酸 > 草酸,草酸处理表现出释 K^+ 。然而,Xu 等^[12] 研究低分子量有机酸存在下可变电荷土壤与 K^+ 的作用,结果表明,有机酸的存在增加了可变电荷土壤对 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,土壤对 K^+ 的吸附量也随有机酸加入量的增加而增加。这与本文的研究结果不一致,其原因可能与本研究所采用的有机酸浓度较低有关。

有机酸影响下,黄褐土对 K^+ 的吸附因 K^+ 浓度的不同而差异明显。当 K^+ 浓度为 0.1 mmol L⁻¹ 时,黄褐土吸附的 K^+ 量低于对照,而当 K^+ 浓度为 1.0 mmol L⁻¹ 时,有机酸作用下的 K^+ 吸附量高于对照。这可能是因为黄褐土(恒电荷土壤)带有大量

负电荷,很少带有正电荷,因而吸附的 K^+ 受到的斥力小,容易被土壤吸附,也容易通过其他离子而交换下来^[25]。目前,对于有机酸如何影响黄褐土对 K^+ 的吸附还有待于进一步的研究。

由试验结果可知,红壤在有机酸作用下吸附 K^+ 量的降低幅度基本上均大于黄褐土,这与土壤电荷数量(CEC)大小顺序相反,说明电荷数量较高的土壤胶体,有机酸对其吸附容量的影响较小。这是胶体表面对 K^+ 的静电引力与有机配位体对 K^+ 的络合能力之间竞争的结果^[26]。

K^+ 吸附反应速度与时间的自然对数 $\ln t$ 间存在良好的线性关系,1.0 mmol L⁻¹ KCl 处理的初始吸附速率较高,反应速度降低的较快,说明在吸附反应中, K^+ 浓度越高,初始吸附速率越高,反应速度降低越快;不同有机酸处理下的土壤 K^+ 吸附反应速度不同,这可能与有机酸本身的结构和性质有关,另一方面也受到有机酸浓度的影响;各处理红壤和黄褐土的 K^+ 吸附反应速度不同,这可能与土壤本身的理化性质有关,有研究表明^[4,27],土壤 K^+ 吸附速度与土壤 CEC、黏粒、有机质和速效钾含量之间存在相关性。在吸附反应中,Elovich 方程、双常数方程和指数方程拟合效果较好,达到了显著水平。总体来说,双常数方程和一级动力学方程分别是描述红壤和黄褐土在有机酸作用下 K^+ 吸附动力学的最优和最差模型。但同一动力学方程对不同处理土壤的拟合性不同,这说明有机酸影响了 K^+ 吸附动力学,但这种影响与土壤类型、有机酸浓度、钾离子浓度等因素密切相关^[27]。

参考文献

- [1] 张会民,徐明岗,吕家珑,等. 长期施钾下中国 3 种典型农田土壤钾素固定及其影响因素研究. 中国农业科学, 2007, 40(4): 749—756. Zhang H M, Xu M G, Lü J L, et al. Potassium fixation and affecting factors of three typical soils under long-term potassium fertilization in China (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(4): 749—756
- [2] 龙怀玉,蒋以超,李韵珠. 褐土和潮土 K^+ 吸附动力学研究. 土壤学报, 2000, 37(4): 563—568. Long H Y, Jiang Y C, Li Y Z. Study on K^+ adsorption kinetics of chao and cinnamon soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(4): 563—568
- [3] 谭得水,金继运,黄绍文,等. 长期施钾及小麦秸秆还田对北方典型土壤固钾能力的影响. 中国农业科学, 2010, 43(10): 2 072—2 079. Tan D S, Jin J Y, Huang S W, et al. Effect of long-term application of K fertilizer and wheat straw to soil on potassium fixation capacity of selected soils from northern China (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(10): 2 072—2 079

- [4] 熊明彪, 田应兵, 宋光煜, 等. 紫色土 K^+ 吸附解吸动力学研究. 土壤学报, 2004, 41(3): 354—361. Xiong M B, Tian Y B, Song G Y, et al. Study on K^+ adsorption-desorption kinetics of purple soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(3): 354—361
- [5] Wu C X, Wang J J, Zhang S Z, et al. Adsorption and desorption of methiopyrsulfuron in soils. Pedosphere, 2011, 21(3): 380—388
- [6] Gerierson P F. Organic acids in the rhizosphere of *Banksias integrifolia* L. F. Plant and Soil, 1992, 144(2): 259—265
- [7] Zhang F S, Ma J, Cao Y P. Phosphorus deficiency enhances root exudation of low-molecular weight organic acids and utilization of sparsely soluble inorganic phosphates by radish. (*Raphnus sativus* L) and rape (*Brassica napus* L) plants. Plant and Soil, 1997, 196: 261—264
- [8] Hinsinger P, Dufey J E, Jaillard B. Biological weathering of micas in the rhizosphere as related to potassium absorption by plant roots// Perrson H, MicMichael B L. Plant roots and their environment. Oxford: Elsevier Science Publishers, 1991: 98—105
- [9] 崔建宇, 王敬国, 张福锁. 肥田萝卜、油菜对金云母中矿物钾的活化与利用. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(4): 328—334. Cui J Y, Wang J G, Zhang F S. Mobilization and utilization of structural potassium in phlogopite as affected by plant species (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1999, 5(4): 328—334
- [10] Song S K, Huang P M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Sci Soc Am J, 1988, 52(2): 383—390
- [11] Wang J G, Zhang F S, Zhang X L, et al. Release of potassium from K-bearing minerals: Effect of plant roots under P deficiency. Nutrient Cycling in Agroecosystem, 2000, 56(1): 45—52
- [12] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low molecular weight organic anions on adsorption of potassium by variable charge soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2005, 36(7/8): 1 029—1 039
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 2000: 30—109. Bao S D. Soil agricultural chemical analysis (In Chinese). Beijing: China Agricultural Press, 2000: 30—109
- [14] Fox T R, Comerford N B, McFee W W. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. Soil Sci Soc Am J, 1990, 54(6): 1 763—1 767
- [15] Lan M, Comerford N B, Fox T R. Organic anions effect on phosphorus release from spodic horizon. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59(6): 1 745—1 749
- [16] 薛泉宏, 尉庆丰, 李宝安, 等. 黄土性土壤 K^+ 吸附和解吸动力学研究. 土壤学报, 1997, 34(2): 113—122. Xue Q H, Wei Q F, Li B A, et al. Study on K^+ adsorbing-desorbing kinetics of loessial soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1997, 34(2): 113—122
- [17] 王东升, 梁成华, 王文华. 低分子量有机酸作用下棕壤、褐土钾的释放动力学研究. 辽宁农业职业技术学院学报, 2005, 7(1): 1—3 Wang D S, Liang C H, Wang W H. The dynamics research on the cinmon releasing of brown soil extracted by low molecular weight organic acid (In Chinese). Journal of Liaoning Agriculture College, 2005, 7(1): 1—3
- [18] 丛日环, 李小坤, 鲁剑巍, 等. 低分子量有机酸对红壤和黄褐土钾素转化的影响. 土壤学报, 2009, 46(3): 532—536. Cong R H, Li X K, Lu J W, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on transformation of potassium in red soil and yellow-cinnamon soil in south China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(3): 532—536
- [19] 徐仁扣, 赵安珍, 季国亮. 低分子量有机酸对砖红壤表面电荷的影响. 土壤通报, 2003, 34(6): 510—512. Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of Low-molecular-weight organic acids on surface characteristics of latosols (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2003, 34(6): 510—512
- [20] 龙怀玉, 李韵珠, 蒋以超. K^+ 浓度对褐土和潮土钾吸附动力学的影响. 土壤学报, 2001, 38(2): 226—234. Long H Y, Li Y Z, Jiang Y C. K^+ adsorption kinetics of fluvo-aquic and cinnamon soil under different K^+ concentrations (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(2): 226—234
- [21] 喻艳红, 李清曼, 张桃林, 等. 红壤中低分子量有机酸的吸附动力学. 土壤学报, 2011, 48(1): 202—206. Yu Y H, Li Q M, Zhang T L, et al. Adsorption Kinetics of low molecular weight organic acids in red soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2011, 48(1): 202—206
- [22] 喻艳红, 张桃林, 李清曼, 等. 温度和水土比对红壤吸附低分子量有机酸的影响. 土壤, 2011, 43(1): 50—55. Yu Y H, Zhang T L, Li Q M, et al. Effect of temperature and solution/Soil ration on adsorption of low molecular weight organic acid in red soil (In Chinese). Soils, 2011, 43(1): 50—55
- [23] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils: I. Mechanisms of reaction. Soil Sci, 1991, 151(6): 436—443
- [24] 朱茂旭, 蒋新, 杨杰文, 等. 可变电荷土壤和恒电荷土壤与氢离子相互作用机理. 地球化学, 2001, 30(2): 194—199. Zhu M X, Jiang X, Yang J W, et al. The mechanism of interaction of constant and variable charge soils with H^+ ions (In Chinese). Geochimica, 2001, 30(2): 194—199
- [25] 徐明岗. 恒电荷土壤与可变电荷土壤 K^+ 的吸附特性. 土壤肥料, 2002, 2: 13—17. Xu M G. Study on characteristics of K^+ adsorption by constant charge soils and variable charge soils (In Chinese). Soil Fertilizer, 2002(2): 13—17
- [26] 杨亚提, 王旭东, 张一平, 等. 小分子有机酸对恒电荷土壤胶体 Pb^{2+} 吸附-解吸的影响. 应用生态学报, 2003, 14(11): 1 921—1 924. Yang Y T, Wang X D, Zhang Y P, et al. Effect of low molecular weight organic acids on Pb^{2+} adsorption and desorption by constant charge soil colloids (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14(11): 1 921—1 924
- [27] 刘代欢, 杜立宇, 梁成华, 等. 长期定位施肥蔬菜保护地土壤 K^+ 吸附解吸动力学研究. 土壤学报, 2010, 47(1): 177—181. Liu D H, Du L Y, Liang C H, et al. Kinetics of K^+ adsorption and desorption in soil of vegetable fields under protection and long-term fertilization (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(1): 177—181

EFFECT OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON K^+ ADSORPTION KINETICS OF RED SOIL AND YELLOW-CINNAMON SOIL

Zhan Liping¹ Cong Rihuan¹ Li Xiaokun^{1,2†} Lu Jianwei^{1,2} Wang Jin¹ Wang Zheng¹ Liao Zhiwen¹

(¹ College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(² Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtse River), Ministry of Agriculture, Wuhan 430070, China)

Abstract Effects of low molecular weight organic acids (LMWOA) on K^+ adsorption kinetic characteristics of Red Soil and Yellow-cinnamon Soil were studied with the continuous flowing method to explore an optimal model for describing K^+ adsorption kinetics. Results show that the red soils in all the LMWOA treatments, except in the treatment of 0.1 mmol L^{-1} oxalic acid, adsorbed less K^+ than it did in CK (soil without addition of LMWOA), and the yellow-cinnamon soils varied in K^+ absorption significantly with K^+ concentration. When K^+ concentration was 0.1 mmol L^{-1} , the yellow-cinnamon soils adsorbed less K^+ than it did in CK, but when K^+ concentration was raised up to 1.0 mmol L^{-1} , they adsorbed more than it did in CK. The K^+ adsorption capacities of the two soils varied with the type of organic acid, showing an order of oxalic > citric > malic. The reaction velocity of K^+ adsorption in the two soils was found to be in a good linear relationship with the natural logarithm of time “ $\ln t$ ” ($r_{0.05} = 0.754$, $r_{0.01} = 0.874$). The treatment of 1.0 mmol L^{-1} K^+ was higher in initial adsorption rate, but dropped faster in reaction velocity. In fitting the data of K^+ adsorption in the red soil and yellow-cinnamon, the two-constant, exponential and Elovich equations were all quite effective, reaching the level of extreme significance, but the first order equation was not so good. The correlation coefficient of the two-constant equation was higher than that of the exponential equation and the Elovich equation, which rendered two-constant equation the best-suited model to describe K^+ adsorption kinetics in the soils treated with organic acids. Under the effect of organic acids, K^+ adsorption in the two soils was mainly influenced by soil charge.

Key words Red soil; Yellow-cinnamon soil; Low molecular organic acids; Potassium; Adsorption kinetics