

几种有机酸对土壤中磷活动性的增强效应*

李成保 徐仁扣 肖双成

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

EFFECTS OF SOME ORGANIC ACIDS ON ENHANCEMENT OF PHOSPHORUS MOBILITY IN SOILS

Li Chengbao Xu Renkou Xiao Shuangcheng

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

关键词 有机酸; 土壤; 磷活动性; 配位吸附; 竞争作用

中图分类号 S153.2 文献标识码 A

由富营养化导致的地表水和地下水水质的恶化是当今全球关注的主要环境问题之一。富营养化主要是由于磷在地表径流、生活污水和流向地表水和地下水体的土壤渗滤液中的迁移。近年来随着大量的有机废弃物在土壤中的应用,磷在土壤表层和亚表层中的活动性显著增加^[1~3]。这不仅归结于有机废弃物中的有机磷和无机磷^[4,5],也归结于由植物根系所分泌的和土壤中植物残体分解所产生的可溶性有机大分子和低分子量有机酸与磷的相互作用^[6~9](1)、有机配位体与钙的络合作用^[10,11]以及有机分子对土壤表面电荷的影响等^[12]。

研究柠檬酸、苹果酸和胡敏酸对砖红壤、黄棕壤和黑土粘粒吸附磷酸根解吸的影响,阐明其有机阴离子对土壤磷活动性的增强效应,将可定量说明当土壤中存在常见生物固体(污泥、绿肥和厩肥)时,在室内和田间试验中所观察到的磷活动性的增强效应,为进一步应用和发展模拟土壤中含有机废弃物时磷的迁移、反应和形态变化的机理模型提供实验数据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

供试土壤为砖红壤(广东徐闻)、黄棕壤(江西南

京)和黑土(黑龙江哈尔滨),取自 1 m 深的底土。砖红壤的主要粘土矿物为高岭石、三水铝石和氧化铁。黄棕壤的主要粘土矿物为水化云母和蛭石。黑土的主要粘土矿物为水化云母和含有一定量的皂石和绿泥石,其粘粒还含有有机质。提取小于 2 μm 的粘粒,电析成 H、Al 质,烘干、磨碎。三种土壤粘粒还要为钙离子饱和。可用 1 mol L⁻¹ 的 Ca(NO₃)₂ 溶液来饱和土样,然后倾除上清液,重复 3 次。再用蒸馏水多次洗去游离的 Ca(NO₃)₂,直至洗净为止。然后烘干、磨碎,供制备悬液用。

1.2 有机试剂

供试柠檬酸、苹果酸为市售化学试剂,胡敏酸是由富含有机质的四川省的一个森林土壤按腐殖酸的经典制备法^[13]提取的。柠檬酸的解离常数对数值(pK)为 3.1、4.8 和 6.4,苹果酸为 3.4 和 5.1,至于胡敏酸,假定其分子中含有 4 个羧基和 3 个酚羟基,分子量约为 2 000^[14]。

1.3 磷的吸附和解吸平衡

关于时间、离子强度和 pH 对磷吸附影响的实验操作按文献^[15]进行。将一定量的钙饱和土样加到三角瓶中,再加入一定体积的 KH₂PO₄(1.61 mmol L⁻¹)和一定量的 KCl 溶液,制备土壤悬液的总加入磷(Q_p)为 86 mmol kg⁻¹,KCl 浓度为 0.01 ~ 0.02 mol L⁻¹,

* 南京市科学技术局南京市科技发展计划项目(No. 200305003)资助

作者简介:李成保(1939~),江苏张家港人,研究员,主要从事土壤、水的物理化学性质的研究

收稿日期:2004-06-21;收到修改稿日期:2004-10-09

(1) Bar-Yosef B. The effect of root excretion on the mobility of phosphorus in soil. British-Israeli Symposium on "Transport Processes in Soil". Rothamsted, 14 Sep., 1989

粘粒浓度为 0.5 % ~ 1 %。然后用橡皮塞封住三角瓶口,在 SHA-C 恒温振荡器上在 25 °C 下振荡 2 h,每天 2 次。在 SP-250A 生化培养箱中 25 °C 下平衡 3 d。在这期间反复调节悬液 pH 至定值。并在 3 个土壤的同一批试验中,分别在每个三角瓶中顺序加入不同量的有机酸,振荡 2 h,每天 2 次。再在 25 °C 下平衡 3 d。最后,测定清液的 pH、P 和 Ca 的浓度。每个试验重复 2 次。

2 结果与讨论

2.1 钙饱和砖红壤、黄棕壤和黑土的磷吸附等温线

图 1 绘示了钙饱和砖红壤、黄棕壤和黑土的 P 吸附等温线。由图 1A 可见,砖红壤在 pH 6.0 时的 P 饱和吸附量约为 50 mmol kg⁻¹,pH 7.6 时约为 40 mmol kg⁻¹。这可能是由于砖红壤中的氧化铁在较低 pH 下带正电荷较多,与磷作用生成的粉红磷铁矿 (Fe(OH)₂H₂PO₄) 的溶解度随 pH 降低而减小所致。黄棕壤在两个 pH 值 (5.7、7.2) 下的两条 P 吸附等温线 (图 1B) 重叠在一起,其饱和吸附量约为 35 mmol kg⁻¹。黑土在 pH 5.1 时的 P 吸附等温线位于 pH 6.8 者之上 (图 1C),其饱和吸附量分别约为 45 和 50 mmol kg⁻¹。

2.2 不同有机阴离子对钙饱和砖红壤、黄棕壤和黑土粘粒上吸附磷的解吸作用的影响

根据 3 种土壤的磷吸附等温线 (图 1),这里选用的磷加入量为 86 mmol kg⁻¹,约为饱和吸附量的 2 倍。不同有机酸及其浓度对钙饱和砖红壤、黄棕壤和黑土粘粒上吸附磷的解吸作用的影响绘于图 2。由图 2A 可见,钙饱和砖红壤悬液在磷加入量 86 mmol kg⁻¹ 下,增加有机酸浓度对磷解吸的影响。当胡敏酸的初始浓度从 0 增加到 0.067 6 mmol L⁻¹ 时,能很有效地释放吸附磷,溶液磷浓度由 0.165 mmol L⁻¹ 增加到 0.249 mmol L⁻¹,即增加 51 %。柠檬酸在初始浓度 0.01 或 0.43 mmol L⁻¹ 时磷解吸的效果比胡敏酸差得多,仅增加 16 %。对于苹果酸,当其初始浓度从 0 增加到 0.1 mmol L⁻¹ 时,溶液磷浓度无变化;当其浓度由 0.1 增至 0.43 mmol L⁻¹ 时,非但不会释放吸附磷,反而会增加溶液磷的吸附 (约 8 %)。磷酸根在氧化铁上的配位吸附是引起砖红壤悬液中磷吸附的主要动因^[16]。这里可看出,这种配位吸附的磷酸根易为胡敏酸和柠檬酸根所替代,但难以为苹果酸根替换。可以设想,在试验 pH 下含有不同数量负电荷基团的这三种有机酸会增加砖红壤粘粒

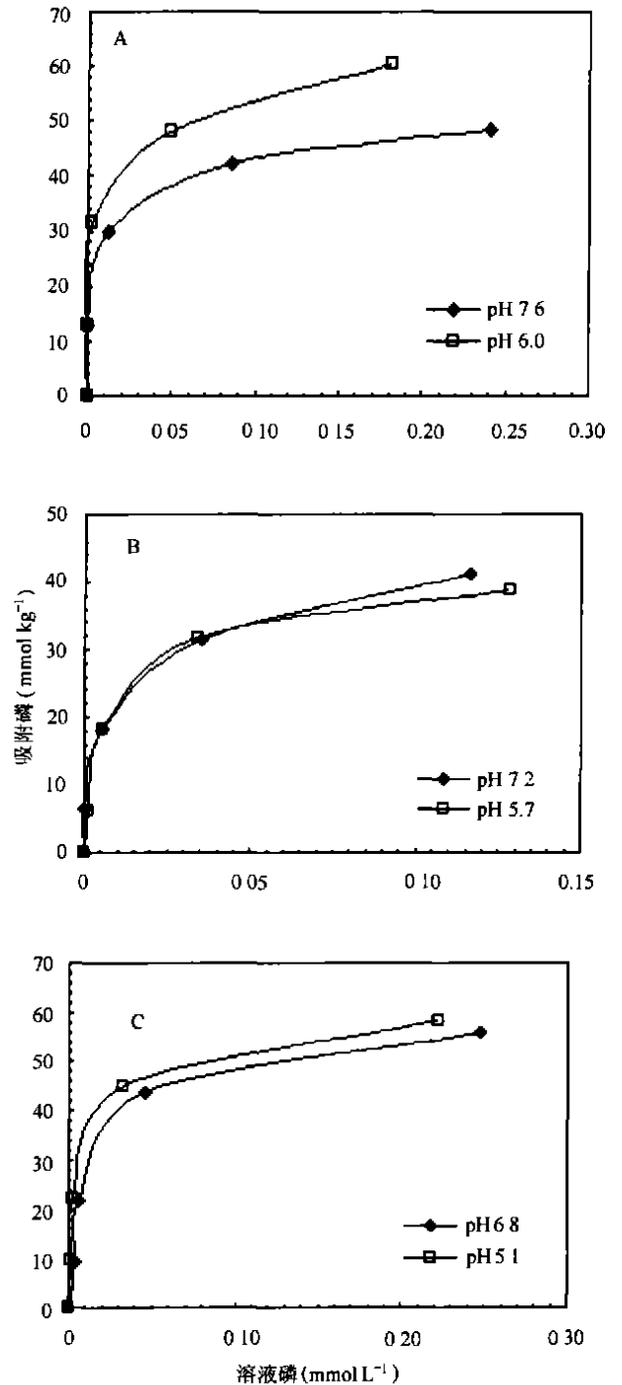


图 1 0.02 mol L⁻¹ KCl 中钙饱和砖红壤 (0.5 %) (A)、黄棕壤 (0.5 %) (B) 和黑土悬液 (1 %) (C) 在两个 pH 值下 25 °C 时的磷吸附等温线

的表面负电荷,胡敏酸最明显,其次是柠檬酸,再次是苹果酸^[12]。表面负电荷的增加会引起吸附磷酸根的释放,负电荷增加愈多,释放的磷酸根就愈多,苹果酸增加的负电荷量很少且不足以释放磷酸根。

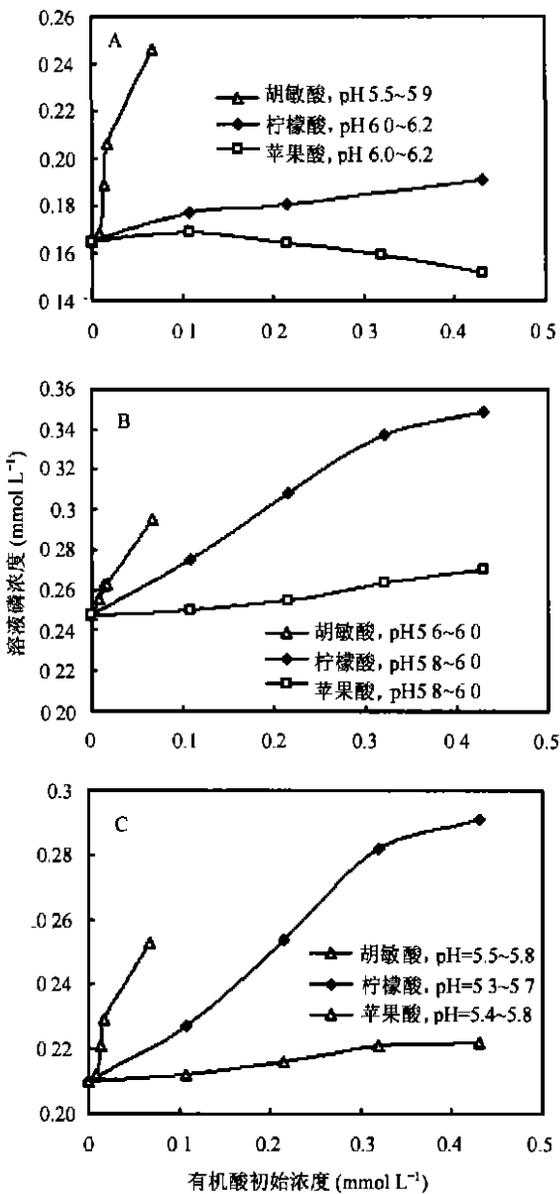


图 2 5 下有机酸浓度对钙饱和砖红壤(A)、黄棕壤(B)和黑土粘粒(C)上吸附磷的解吸作用的影响(磷加入量为 86 mmol kg^{-1} 。土壤悬液(0.5%)中的 KCl 浓度为 0.01 mol L^{-1} 。平衡时间为 72 h)

在加入 86 mmol kg^{-1} 磷下,钙饱和黄棕壤悬液中有有机酸浓度对吸附磷解吸的影响见图 2B。可以看出,当胡敏酸的初始浓度由 0 增加到 $0.0676 \text{ mmol L}^{-1}$ 时,吸附磷的释放效果很好,溶液磷浓度增加 19%;柠檬酸在初始浓度逐渐增加至 0.43 mmol L^{-1} 时,解吸才相当明显,溶液磷浓度增加 41%左右;在测定浓度范围内,苹果酸对吸附磷释放的效果较差,溶液磷浓度仅增加 9%。

图 2C 示明了钙饱和黑土悬液在这磷加入量下有机酸浓度增加对磷解吸的影响。在测定浓度范围内,加入胡敏酸、柠檬酸和苹果酸引起的溶液磷浓度增加分别为 20%、39%和 6%。随着酸浓度的增加,三种有机酸释放吸附磷量的顺序为胡敏酸 > 柠檬酸 > 苹果酸,与钙饱和黄棕壤的一样。

在试验条件下,加入有机酸之前,三种土壤吸附磷量的顺序为砖红壤 > 黑土 > 黄棕壤(表 1),平衡溶液中的磷浓度顺序则刚好相反。在有机酸浓度低时,苹果酸对释放吸附磷几乎无效,胡敏酸比苹果酸有效得多;在初始浓度 0.43 mmol L^{-1} ,柠檬酸释放的磷比苹果酸有效。由表 1 得知,在初始浓度 $0.0676 \text{ mmol L}^{-1}$,砖红壤、黄棕壤和黑土悬液加入胡敏酸后平衡溶液中磷浓度的增量(C_p)分别为加入柠檬酸者的 10 倍、4 倍和 3 倍;在 0.43 mmol L^{-1} 浓度下,黑土和黄棕壤加入柠檬酸后的 C_p 分别为加入苹果酸者的 7 倍和 5 倍。

2.3 不同土壤悬液中溶液磷浓度的增量率随有机酸初始浓度的变化

某一有机酸(初始)浓度和零浓度下土壤悬液中溶液磷浓度之差与零浓度者的比值可定义为土壤悬液中溶液磷的增量率。由这些增量率可易于比较有机酸加入量对增强磷活动性的影响。

在假若胡敏酸分子量为 2 000 是基本正确的前

表 1 加入有机酸前不同钙质土壤悬液(0.5%)的吸附—解吸平衡性质和不同有机酸初始浓度下平衡清液中磷浓度的增量(C_p)¹⁾

土壤	pH	吸附磷 (mmol kg^{-1})	溶液磷 (mmol L^{-1})	溶液钙 (mmol L^{-1})	C_p (mmol L^{-1})						
					$0.0676 \text{ mmol L}^{-1}$			0.43 mmol L^{-1}			
砖红壤	5.6	52.6	0.165	0.303	0.081	0.008	0.002	10.1	0.026	-	0.013
黑土	5.5	43.6	0.210	0.373	0.043	0.011	0.001	3.91	0.081	0.012	6.75
黄棕壤	6.0	36.0	0.248	1.39	0.047	0.017	0.001	2.76	0.101	0.022	4.59

1) 土壤粘粒($< 2 \mu\text{m}$)为钙离子饱和,加入磷总量 Q_p 为 86 mmol kg^{-1} 。、和 分别表示胡敏酸、柠檬酸和苹果酸

提下^[14],从图 3A 清楚得知,砖红壤悬液中溶液磷的增量率在胡敏酸初始浓度 0.009 08 到 0.018 mmol L⁻¹ 范围内急剧增加,高达 0.25 后缓慢增加,在 0.067 6 mmol L⁻¹ 时高达 0.5。黑土和黄棕壤在胡敏酸的试验浓度范围内溶液磷的变化相类似,增量率逐渐由 0 增至 0.2。由胡敏酸的加入引起的溶液磷的增量率,砖红壤比黑土和黄棕壤大得多。这表明,在三种有机酸中,胡敏酸对吸附在砖红壤中铁铝氧化物上的磷的解吸最有效,这与具有 7 个功能团的胡敏酸分子对磷酸根有很强的竞争吸附作用有关。

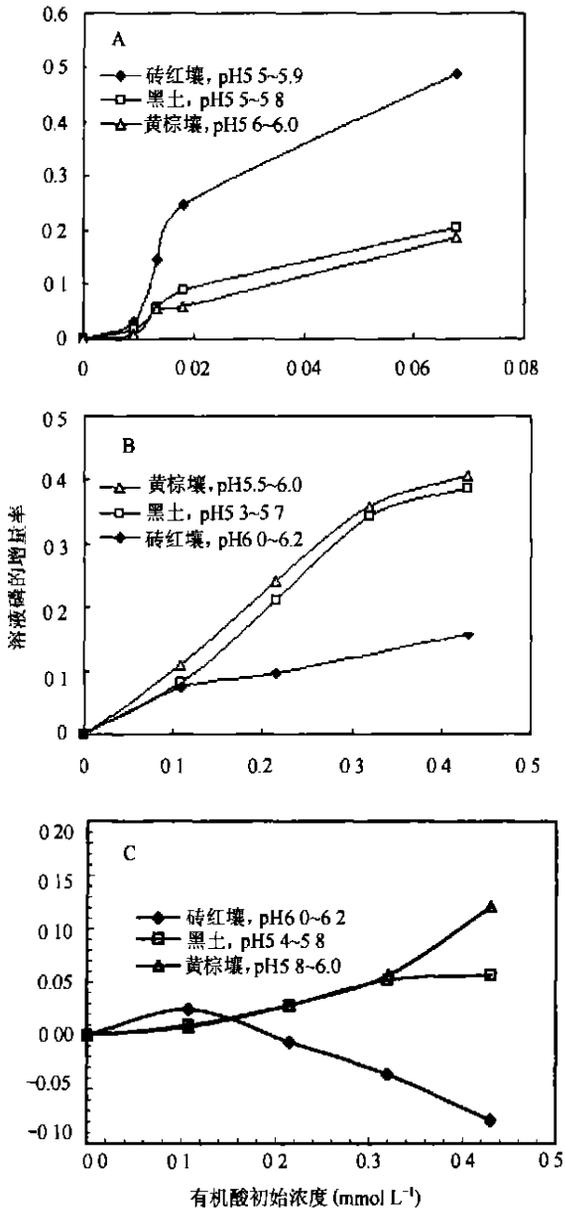


图 3 含 0.01 mol L⁻¹ KCl 的不同土壤悬液中溶液磷的增量率与胡敏酸(A)、柠檬酸(B)和苹果酸(C)的初始浓度的关系

至于柠檬酸的竞争吸附作用,由图 3B 可以看出,黄棕壤和黑土悬液中溶液磷浓度的增量率随柠檬酸浓度由 0 到 0.32 mmol L⁻¹ 明显增加,在 0.32 到 0.43 mmol L⁻¹ 浓度下缓慢增加。砖红壤悬液中磷浓度的增量率先是明显增加,在 0.108 到 0.43 mmol L⁻¹ 浓度下增加较少。在柠檬酸浓度 0.43 mmol L⁻¹ 下,黄棕壤、黑土和砖红壤中溶液磷的最大增量率分别为 0.41、0.40 和 0.15 表明,柠檬酸对黄棕壤和黑土中磷活动性的增强作用较砖红壤明显。

由图 3C 可以看出苹果酸的竞争吸附作用,在苹果酸浓度由 0 到 0.32 mmol L⁻¹ 下,黄棕壤和黑土悬液中溶液磷浓度的增量率缓慢增加到 0.05,然后黄棕壤中继续增加到 0.12,而黑土中没有变化。砖红壤悬液中溶液磷增量率在苹果酸浓度由 0 到 0.108 mmol L⁻¹ 内略有增加,由 0.108 增至 0.43 mmol L⁻¹ 时逐渐减小,在 0.2 到 0.43 mmol L⁻¹ 范围内磷增量率由 0 变成负值(-0.08)。这些结果表明,苹果酸不仅不会增加砖红壤中磷的活动性,反而会减小之。其机理有待研究。

在试验 pH(见表 1)下,砖红壤、黄棕壤和黑土粘粒的表面负电荷密度分别约为 3、22 和 29 cmol kg⁻¹,砖红壤粘粒表面还带有约 1.5 cmol kg⁻¹ 的正电荷密度^[17]。这些负电荷点会通过 Ca²⁺ 离子与 H₂PO₄⁻ 形成表面吸附的磷酸盐络合物^[18]。表 1 示明,砖红壤、黄棕壤和黑土粘粒的吸磷量分别 52.6、36.0 和 43.6 mmol kg⁻¹。显然,黄棕壤和黑土粘粒是通过这一形成钙磷络合物来吸附磷的,而作为可变电荷土壤的砖红壤粘粒可以通过表面正电荷对 H₂PO₄⁻ 离子的静电吸引作用,和 H₂PO₄⁻ 离子与土壤表面基团的配位交换^[16] 吸附磷酸根。后者可形成表面吸附的铁(铝)磷酸盐络合物。因此,从图 3 可以推理如下,胡敏酸既能释放与铁络合和与钙络合的磷,还能减少砖红壤的表面正电荷,从而减弱对 H₂PO₄⁻ 离子的电性吸附作用,它是一种强竞争吸附剂;柠檬酸能释放钙络合磷,但难以释放铁络合磷;苹果酸较难释放钙络合磷,且不能释放铁络合磷。

总而言之,有机酸对三种土壤磷活动性的增强效应的顺序为胡敏酸 > 柠檬酸 > 苹果酸。胡敏酸对增强砖红壤中的磷活动性较黄棕壤和黑土中者更明显,而柠檬酸对增强黄棕壤和黑土中的磷活动性较砖红壤中者更有效。苹果酸对黄棕壤和黑土中吸附磷的释放微弱,而对砖红壤则不能释放吸附磷。

致谢 以色列农业科学研究所土壤、水和环境科学研究所 B. Bar - Yosef 教授对本项研究的试验设计提供了宝贵

意见,作者在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Beklioglu M. A review on the control of eutrophication in deep and shallow lakes. *Turkish Journal of Zoology*, 1999, 23(4) : 327 ~ 336
- [2] Deboz K, Petersen S O, Kure L K, *et al.* Evaluating effects of sewage and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties. *Applied Soil Ecology*, 2002, 19(3) : 237 ~ 248
- [3] Warren G P. Influence of soil properties on the response to phosphorus in some tropical soils: I. Initial response to fertilizer. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(3) : 337 ~ 344
- [4] Petersen S O, Henriksen K, Mortensen G K, *et al.* Recycling of sewage and household compost to arable land: fate and effects of organic contaminants, and impact on soil fertility. *Soil and Tillage Research*, 2003, 72(2) : 139 ~ 152
- [5] Pascual J A, Moreno J L, Hernandez T, *et al.* Persistence of immobilized and total urease and phosphatase activities in a soil amended with organic wastes. *Bioresource Technology*, 2002, 82(1) : 73 ~ 78
- [6] Bar-Yosef B. Root excretions and their environmental effects: Influence on availability of phosphorus. In: Waisel Y, Kafkafi U, Eshel A. eds. *Plant Roots: The Hidden Half*. New York: Marcel Dekker, 1990. 529 ~ 557
- [7] Fox T R, Comerford N B. Low-molecular weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1139 ~ 1144
- [8] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere -A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205 : 25 ~ 44
- [9] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution: A review. *Geoderma*, 2001, 99: 169 ~ 198
- [10] Hadas A, Bar-Yosef B, Fortnoy R. Extractability of phosphorus in manure pellets enriched with fertilizer phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 443 ~ 448
- [11] Kafkafi U, Bar-Yosef B, Rosenberg R, *et al.* Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: II. Organic anion competition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52: 1585 ~ 1589
- [12] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, 264: 322 ~ 326
- [13] Stevenson F J. *Humus Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1982. 36 ~ 46, 285 ~ 307
- [14] 科诺诺娃著,陈恩健等译. *土壤有机质*. 北京: 科学出版社, 1959. 4 ~ 9
- [15] Bar-Yosef B, Kafkafi U, Rosenberg R, *et al.* Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effect of time, ionic strength, and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52: 1580 ~ 1585
- [16] Zhang G Y, Yu T R. Coordination adsorption of anions. In: Yu T R. ed. *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford Univ. Press, 1997. 175 ~ 216
- [17] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Interactions of cations with electrolyzed clay fraction of soils as inferred from Wien effect in soil suspensions. *Pedosphere*, 2003, 13(1) : 59 ~ 66
- [18] Talibudeen O. Precipitation. In: Greenland D J, Hayes M H B. eds. *The Chemistry of Soil Processes*. John Wiley & Sons Ltd, 1981. 87 ~ 109