

# 有机酸对恒电荷土壤表面电荷性质的影响\*

廖丽霞<sup>1, 2</sup> 胡红青<sup>1†</sup> 贺纪正<sup>1</sup>

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

## EFFECTS OF ORGANIC ACIDS ON SURFACE CHARGE CHARACTERISTICS OF PERMANENT CHARGE SOILS

Liao Lixia<sup>1, 2</sup> Hu Hongqing<sup>1</sup> He Jizheng<sup>1</sup>

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

(2 College of Environmental Sciences & Engineering, Huanan Technology University, Guangzhou 510640, China)

关键词 恒电荷土壤; 有机酸; 表面电荷

中图分类号 S153 文献标识码 A

低分子量有机酸在土壤中随着各种有机物的分解和生物的生命活动不断形成、转化并累积, 形成一些较高浓度的有机酸微区, 影响养分的生物有效性和根际系统中的物质循环。随着根际化学的兴起, 根际土壤化学和元素行为越来越引起广大土壤科学工作者的关注<sup>[1~6]</sup>。

有机酸在土壤上的吸附影响土壤养分元素的形态与分布、迁移与转化、有效性与累积<sup>[1]</sup>。研究表明, 阴离子发生专性吸附时能使土壤表面的正电荷减少, 负电荷增加, 超过一定数量后, 不再引起土壤负电荷的增加<sup>[7, 8]</sup>。有机质对土壤表面电荷的影响, 大多研究是从土壤去除有机质后, 土壤表面电荷的变化入手。Perrott 研究发现有机质使无定形铝硅酸盐的负电荷增加, 去除有机质使土壤的表面负电荷量减少<sup>[9]</sup>。近年来, 相关研究集中在有机质或有机酸对其他离子吸附解吸及转化的影响<sup>[2~4]</sup>, 以及对可变电荷土壤表面性质的影响<sup>[5, 6]</sup>, 但缺少有机酸对恒电荷土壤和可变电荷土壤电荷性质影响的比较研究。

本文探讨乙酸、草酸、酒石酸、柠檬酸等低分子量有机酸对我国恒电荷土壤(黄褐土、黄棕壤)和可

变电荷土壤(砖红壤)表面电荷性质的影响, 以阐明高浓度有机酸微区(特别是根际)中有机酸的作用, 对探讨植物微量元素的有效性和土壤重金属污染的治理有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土样

供试土壤为取自湖北枣阳的黄褐土、湖北孝感的黄棕壤和海南詹县的砖红壤, 其基本性质与粘土矿物和氧化物组成见前文<sup>[10]</sup>。供试土样风干后磨细, 过 60 目筛备用。

称取以上土样(重复 1 次)于离心管中, 选取浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ (以下称低浓度)和  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ (以下称高浓度)的有机酸(乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸)溶液按水土比 20:1 加入土壤中, 振荡 3 h, 平衡 24 h 后离心, 用  $0.002 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl 洗涤 2 次, 再用 95% 的乙醇洗涤 2 次,  $40^\circ\text{C}$  烘干, 过 60 目筛, 制得吸附有机酸的土样备用。

### 1.2 土壤正负电荷量的测定

采用改进的 Schofield 法<sup>[11]</sup>。分别称取自然土

\* 国家自然科学基金项目(40371065)资助

† 通讯作者, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 廖丽霞(1975~), 女, 硕士, 现工作单位: 华南理工大学环境工程系

收稿日期: 2004-08-16; 收到修改稿日期: 2005-03-16

样和吸附有机酸的土样若干份(相当于烘干重 2.00 g)于塑料离心管中,用 KCl 淋洗至  $K^+$  饱和,用 KOH 和 HCl 调 pH 至 2~8,在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  下间歇振荡 12 h,离心,弃去上清液,再用 20 ml  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 洗 3 次,测定最后一次的土壤悬液 pH 以及  $\text{Cl}^-$  和  $K^+$  的含量,称重计算土壤残留溶液体积。最后用  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  洗土壤至无  $\text{Cl}^-$ 。收集  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  洗液,自动电位滴定仪测定  $\text{Cl}^-$ ,火焰光度计测定  $K^+$ 。用  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  洗液中的  $K^+$  和  $\text{Cl}^-$  分别扣除前一次测得的残留液  $K^+$  和  $\text{Cl}^-$  量,得到土壤实际吸附的  $K^+$

和  $\text{Cl}^-$  量,分别代表土壤的负电荷量和正电荷量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机酸对黄棕壤和黄褐土电荷量的影响

四种有机酸对黄棕壤正、负电荷的影响如图 1 所示。在供试 pH 范围,有机酸吸附明显减少土壤表面负电荷量,减幅不随 pH 而变化,维持在一固定值;正电荷量在土壤吸附有机酸前后没有变化,这一变化趋势与可变电荷土壤不同,目前尚未见报道。

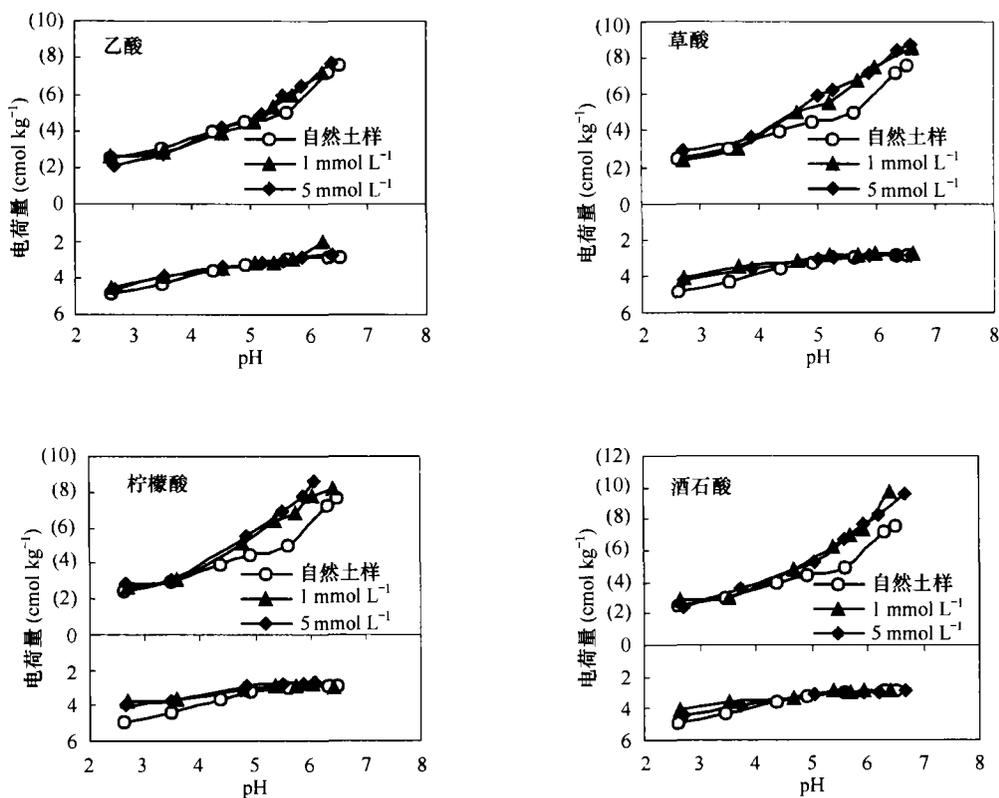


图 1 有机酸对黄棕壤表面电荷的影响(纵坐标轴部分数值加括号指负电荷量)

不同有机酸对黄棕壤负电荷量的影响大小顺序为:高浓度时,草酸 > 乙酸  $\approx$  酒石酸 > 柠檬酸;低浓度时,草酸 > 柠檬酸 > 酒石酸 > 乙酸。有机酸浓度不同时,柠檬酸、草酸的两种浓度对黄棕壤电荷量的影响没有明显差别,高浓度的乙酸、酒石酸对黄棕壤负电荷量的影响强于低浓度的。

黄褐土吸附有机酸后(图 2),其负电荷量的变化趋势与黄棕壤的相似,只是随有机酸种类不同,影响强度略有不同。在供试 pH 范围内,有机酸种类

对黄褐土的影响顺序为:低浓度时,草酸 > 酒石酸 > 柠檬酸 > = 乙酸;高浓度时,草酸 > 乙酸 > 酒石酸 > 柠檬酸。低浓度时的顺序黄棕壤与黄褐土不一致,原因尚不清楚。

不同浓度有机酸相比,高浓度的乙酸对黄褐土负电荷量的影响强于低浓度的,而两种浓度下柠檬酸、草酸、酒石酸对黄褐土负电荷量的影响没有明显差别。

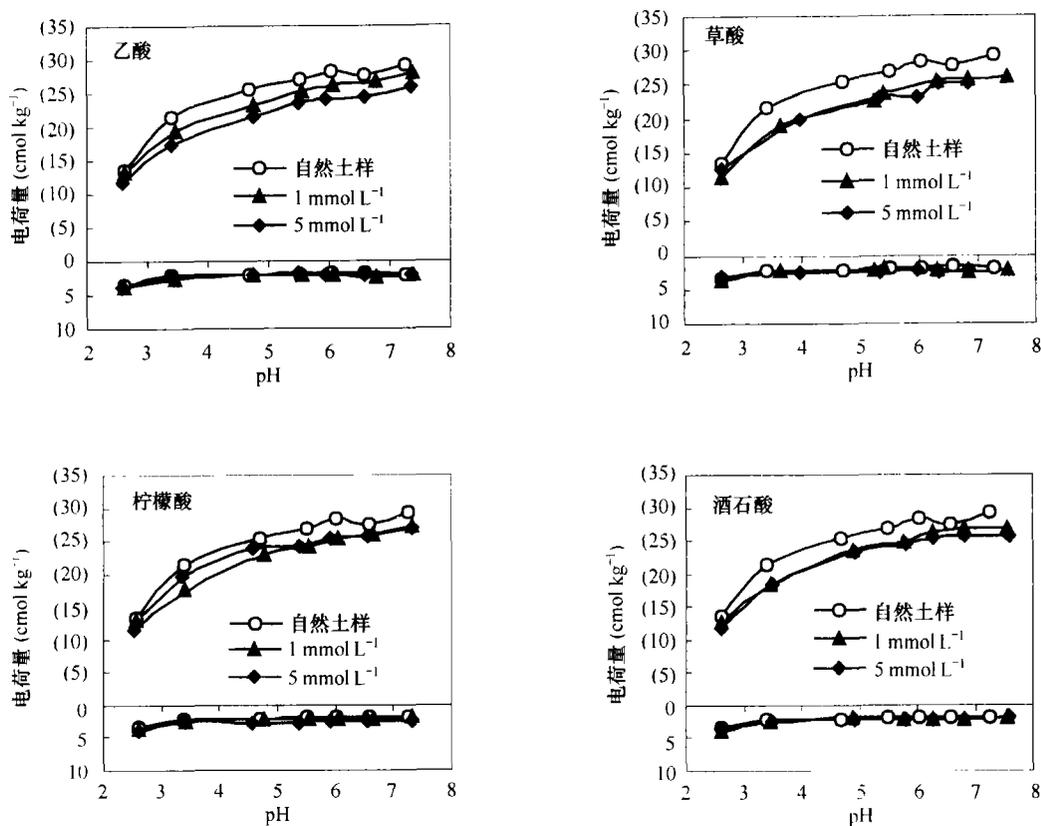


图2 有机酸对黄褐土表面电荷的影响(纵坐标轴部分数值加括号指负电荷量)

可以看出,黄褐土、黄棕壤两种恒电荷土壤吸附低分子量有机酸后,负电荷量有所降低。对恒电荷土壤,游离氧化铁铝含量低,吸附阴离子主要靠边缘断键形成的羟基或配位水分子,所以吸附有机酸后,正电荷量并无变化,这与可变电荷土壤不同。黄褐土、黄棕壤表面主要带负电荷,吸附有机酸后负电荷量降低,原因可能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,所以有机酸吸附不但没增加土壤表面的负电荷量,反而消除了部分负电荷,但其影响机制尚不清楚,有待进一步研究。

## 2.2 有机酸对砖红壤电荷量的影响

四种有机酸对砖红壤正、负电荷的影响如图3所示。四种酸除乙酸外,在一定pH范围内均明显增加土壤表面负电荷量,pH越高,影响强度越大;减少表面正电荷量,pH愈低减少愈多,到pH2.7时,草酸、柠檬酸和酒石酸体系中正电荷的减少量分别为

1.0、1.2和1.0  $\text{cmol kg}^{-1}$ ,pH高于5后,吸附有机酸的土壤与自然土壤相比正电荷量均无变化(表1)。有机酸对负电荷的增加作用随体系pH的升高而增加,对正电荷的减少作用呈相反的变化趋势。这一结果与文献中报道结果一致<sup>[5,8]</sup>。四种有机酸对砖红壤负电荷量的影响大小顺序为:柠檬酸>酒石酸≈草酸>乙酸;对正电荷影响的大小顺序为:柠檬酸>酒石酸≈草酸>乙酸。

就砖红壤净电荷量变化来看(见表1),吸附柠檬酸者较自然土壤变幅为1.2~2  $\text{cmol kg}^{-1}$ ,吸附草酸者与吸附酒石酸者较自然土壤变幅相近,均为1~1.2  $\text{cmol kg}^{-1}$ ,吸附乙酸者没有明显变化。有机酸种类对砖红壤净电荷量的影响大小顺序为:柠檬酸>酒石酸≈草酸>乙酸。

乙酸、草酸、酒石酸在两种供试浓度下对砖红壤电荷量的影响无显著差别,只有高浓度的柠檬酸使砖红壤的负电荷量略高于低浓度时的。

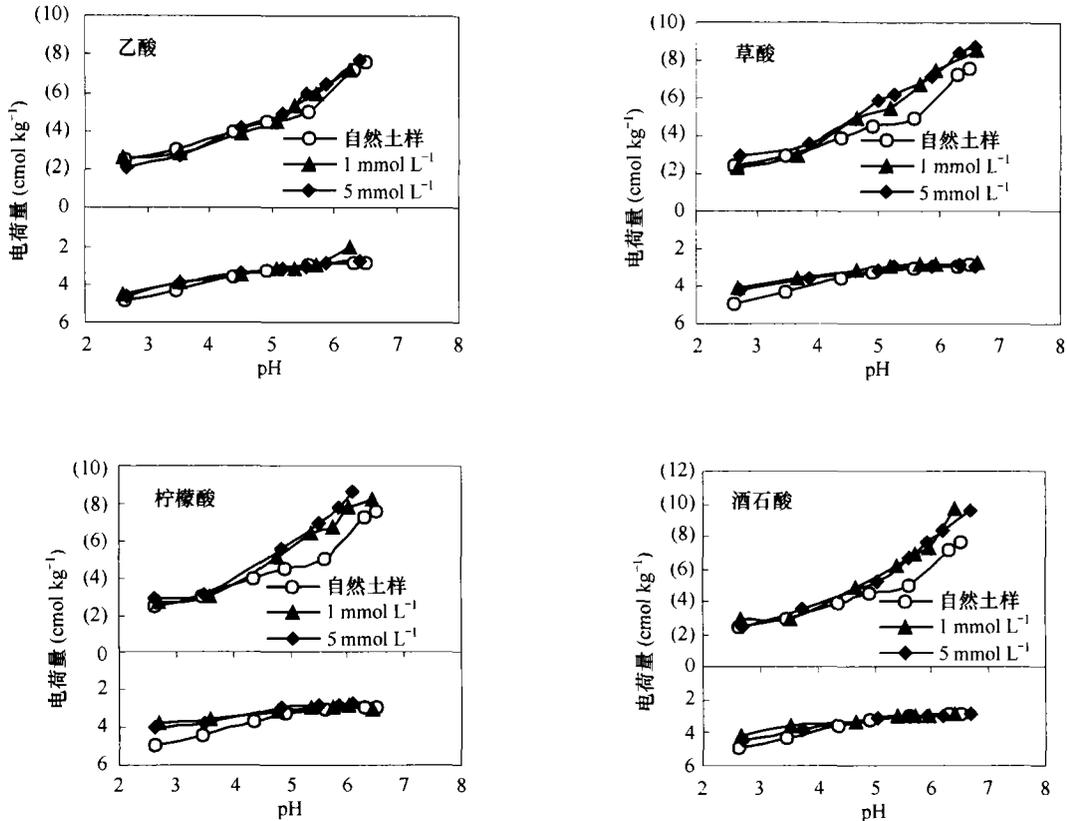


图3 有机酸对砖红壤表面电荷的影响(纵坐标轴部分数值加括号指负电荷量)

表1 供试自然土壤和吸附有机酸的土壤在不同 pH 范围的电荷量变幅 (cmol kg<sup>-1</sup>)

土壤	项目	乙酸		草酸		柠檬酸		酒石酸	
		1 mmol L <sup>-1</sup>	5 mmol L <sup>-1</sup>	1 mmol L <sup>-1</sup>	5 mmol L <sup>-1</sup>	1 mmol L <sup>-1</sup>	5 mmol L <sup>-1</sup>	1 mmol L <sup>-1</sup>	5 mmol L <sup>-1</sup>
黄棕壤	pH	3.2~7.2	3.2~7.2	3.4~7.2	3.2~7.2	3.3~7.2	3.3~7.2	3.2~7.2	3.2~7.2
	净负电荷	1.8	3	3.5	3.5	2.2	2.2	2.0	3.0
黄褐土	pH	3.4~7.5	3.4~7.5	3.7~7.5	3.7~7.5	3.3~7.5	3.3~7.5	3.5~7.5	3.5~7.5
	净负电荷	2.3	4.3	4.8	4.8	2.4	2.4	3.0	3.0
砖红壤	pH	2.6~6.5	2.6~6.5	2.7~5	2.7~5	2.7~5	2.7~5	2.7~5	2.7~5
	正电荷	—	—	-1~0	-1~0	-1.2~0	-1.2~0	-1.0~0	-1.0~0
	pH	2.6~6.5	2.6~6.5	4.0~6.5	4.0~6.5	4.0~6.5	4.0~6.5	4.0~6.5	4.0~6.5
	负电荷	—	—	0~1.2	0~1.2	0~1.8	0~2	0~1.2	0~1.3

注:正值为电荷量增加,负值为电荷量减少,—表示变化不规则或无变化

砖红壤吸附低分子量有机酸后,正电荷量降低,负电荷量升高,这与文献中有机酸与无机阴离子专性吸附对土壤电荷量影响的报道一致<sup>[5,6,8]</sup>。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。而且铁铝氧化物带正电荷,有机酸在表面发生配位交换后,部分正电

荷点位被占据,导致正电荷量降低。

供试两种浓度下,高浓度柠檬酸对砖红壤负电荷量的影响强于低浓度的,这与徐仁扣等对红壤的研究结果一致<sup>[5]</sup>,在低浓度下,有机酸主要是中和土壤表面的正电荷量,而较高浓度下,有机酸阴离子的吸附直接增加了表面负电荷。草酸、乙酸、酒石酸供试两种浓度对砖红壤负电荷量的影响没有显著差异,柠檬酸比它们的羧基数量多,增加土壤表面负电

荷量的作用也更强。

综上所述,不同有机酸对土壤电荷量的影响程度取决于土壤类型和羧基数量。有机酸在土壤表面发生专性吸附时,因形成配位络合物而使土壤表面的正电荷量减少,发生电性吸附时,则可能使土壤表面的净负电荷量增加。土壤吸附有机酸后,表面负电荷量发生改变。恒电荷土壤吸附有机酸后,负电荷量减少,但减幅不随 pH 变化。可变电荷土壤吸附有机酸后负电荷量增加,pH 越高增加愈多。砖红壤增幅明显升高的起始 pH 为 4.0,在其 PZC 附近。在  $\text{pH} < \text{PZC}$  时,土壤带正电荷,负电荷量几无变化,当  $\text{pH} > \text{PZC}$  时土壤带负电荷,随着 pH 升高到有机酸的解离常数,有机酸解离并提供负电荷。所以随着 pH 升高,砖红壤吸附有机酸后负电荷量增加,且随 pH 升高增幅也升高。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Jones D L, Brassington D S. Sorption of organic acid on soils and its implication in the rhizosphere. *Eur. J. of Soil Sci.*, 1998, 49: 447 ~ 455
- [ 2 ] van Hees P A W, Vinogradoff S I, Edwards A C, *et al.* Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: Effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. *Soil Biol. Biochem.*, 2003, 35(8): 1 015 ~ 1 026
- [ 3 ] Hu H Q, He J Z, Li X Y. Effects of organic ligands on adsorption of phosphate on a noncrystalline Al hydroxide. *In: Violante A, Huang P M, Bollag J-M, et al. eds. Developments in Soil Science*, 28 (A). Amsterdam: Elsevier Science, 2002. 311 ~ 317
- [ 4 ] Liao M, Xie X M. Cadmium release in contaminated soils due to organic acids. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 223 ~ 228
- [ 5 ] 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
- [ 6 ] Xu R K, Zhao A Z, Ji G I. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2003, 264: 322 ~ 326
- [ 7 ] 陈家坊. *土壤化学原理*. 北京: 科学出版社, 1984
- [ 8 ] 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(2): 123 ~ 129
- [ 9 ] Perrott K W. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. *Clay & Clay Miner.* 1977, 25: 417 ~ 421
- [ 10 ] 胡红青, 刘华良, 贺纪正. 几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响. *土壤学报*, 2005, 42(2): 232 ~ 237
- [ 11 ] 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 等. 中南地区几种土壤的表面电荷特性Ⅲ. 土壤的电荷量、电荷零点 (PZC) 和净电荷零点 (PZNC). *土壤学报*, 1999, 36(3): 361 ~ 368