

邻苯二甲酸和水杨酸在可变电荷土壤中的吸附行为*

肖双成 徐仁扣[†]

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 研究了 2 种低分子量有机酸邻苯二甲酸和水杨酸在 2 种代表性可变电荷土壤红壤和砖红壤中的吸附行为。结果表明, 可变电荷土壤对有机酸的吸附容量较大, 对邻苯二甲酸的吸附亲和力大于对水杨酸的亲和力, 在砖红壤中 2 种有机酸的吸附量大于在红壤中的, 这与土壤的游离铁、铝氧化物的含量一致。土壤氧化铁在有机酸吸附中起着重要作用, 粘土矿物如高岭石对有机酸的吸附量很小。有机酸的吸附涉及专性吸附和静电吸附 2 种机制, 并以前者为主。当 pH 小于 4.5 时, pH 的改变对有机酸的吸附影响不大; 当 pH 大于 4.5 时, 有机酸的吸附量随 pH 的增加而减小。

关键词 可变电荷土壤; 吸附行为; 水杨酸; 邻苯二甲酸

中图分类号 S153 文献标识码 A

低分子量有机酸是土壤中广泛存在的, 特别在根际环境中^[1-3]。有机酸参与土壤中许多重要的反应如矿物风化、解铝毒、营养元素的活化和重金属的迁移转化等^[3-5]。它们在可变电荷土壤中的吸附可以改变土壤的表面电化学性质^[6,7], 从而影响某些无机养分元素在土壤中的有效性^[8,9]。近年来有人对低分子量有机酸在土壤中的作用提出质疑, 认为在通常的土壤条件下, 土壤溶液中单个有机酸的浓度非常低, 不致于对诸如矿物风化等土壤化学过程产生重要影响^[10]。Jones 等认为造成这一现象的主要原因是: 目前用稀酸和水作为提取剂所测得的有机酸是土壤有机酸中的游离部分, 这部分有机酸仅占总有机酸的很小一部分, 而土壤中有有机酸的绝大部分是以吸附态存在于土壤固相部分^[11]。因此, 土壤对有机酸的吸附将对有机酸的化学行为及其生态功能产生重要影响。对低分子量有机酸在人工合成的铁、铝氧化物上的吸附行为及吸附机制已进行了很多研究^[12,13], 但相比之下直接用土壤

进行的研究很少^[14]。虽然纯矿物的结果可为研究土壤中的化学现象提供参考, 但现有的研究结果表明^[14,15], 低分子量有机酸在土壤与在铁、铝氧化物中的吸附行为具有不同的特点。所以有必要对有机酸在土壤中的吸附现象及其机制进行深入研究。本工作研究了两种芳香族有机酸在两种代表性的可变电荷土壤上的吸附行为, 并对吸附机制进行了初步的探讨。

1 材料与方法

所用的土壤样品分别采自广东省徐闻县和江西省进贤县。前者为玄武岩母质发育的砖红壤, 主要粘土矿物为高岭石、三水铝石和赤铁矿; 后者为第四纪红色粘土母质发育的红壤, 主要粘土矿物为高岭石、水云母、三水铝石和石英。土样的基本性质见表 1。所用的有机酸为邻苯二甲酸和水杨酸, 均为化学试剂, 它们是土壤中自然存在的。

表 1 供试土样的基本性质

Table 1 Basic properties of studied soils

采样点 Location	pH	CEC (cmol kg^{-1})	有机质 O. M. (g kg^{-1})	游离氧化铁 Free Fe_2O_3 (g kg^{-1})	游离氧化铝 Free Al_2O_3 (g kg^{-1})	粘粒含量 Clay content (< 2 μm) (%)
江西进贤 Jinxian, Jiangxi	4.80	8.91	4.40	51.1	15.5	41.6
广东徐闻 Xuwen, Guangdong	5.09	8.02	13.8	108.3	46.6	62.5

* 国家自然科学基金项目(40271062)和中国科学院南京土壤研究所创新前沿领域项目(ISSASIP0108)资助

[†] 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 肖双成(1976-), 男, 研究实习员, 主要从事土壤表面电化学的研究工作

收稿日期: 2004-10-26; 收到修改稿日期: 2005-03-28

实验方法如下, 先配制含一定浓度的有机酸和 0.001 mol L^{-1} NaCl 的混合溶液。用 5.0 mol L^{-1} NaOH 将溶液 pH 调至所需的值, 然后将 25 ml 该混合溶液加入含 1.00 g 土壤样品的离心管中, 加入 1 滴甲苯以抑制微生物对有机酸的分解作用。摇匀后将离心管放在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) 的恒温水浴中振荡 2 h , 放置 22 h 后离心 10 min (3000 r min^{-1}), 上清液供测定用。溶液中的有机酸用紫外光谱法测定^[16], 测定波长分别为: 邻苯二甲酸 280 nm ; 水杨酸 304 nm 。测定前用 $1:1$ 的 HCl 将溶液 pH 调至 1.0 以下, 以消除溶液中铝等易与有机酸形成络合物的金属阳离子对测定的干扰。根据加入的有机酸的总量和溶液中残留的有机酸的差值计算土壤对有机酸的吸附量。在吸附实验的残留土样中加入 25 ml 0.1 mol L^{-1} NaCl 溶液, 以解吸吸附的有机酸, 将溶液与土样混合均匀后振荡 1 h , 离心 10 min 后过滤, 滤液供测定有机酸用。根据解吸液中有机酸的浓度、吸附实验中残液的体积和浓度计算有机酸的解吸量。

实验中设置 2 个重复, 并考察实验结果的标准差。

2 结果与讨论

2.1 有机酸的吸附等温线和解吸曲线

2 种有机酸在 2 种土壤中的吸附等温线如图 1 和图 2 所示。比较同一土壤中 2 种酸吸附量的大小可以看出土壤对邻苯二甲酸的吸附量大于对水杨酸的吸附量。如在平衡浓度分别为 0.2 和 0.5 mmol L^{-1}

时, 砖红壤对邻苯二甲酸的吸附量分别为 16.2 和 $19.0 \text{ mmol kg}^{-1}$, 分别相当于有机酸加入量的 76.4% 和 60.3% ; 对水杨酸的吸附量分别为 10.4 和 $13.4 \text{ mmol kg}^{-1}$, 分别相当于有机酸加入量的 67.5% 和 51.7% 。这些数据说明土壤对邻苯二甲酸的吸附亲和力大于对水杨酸的亲和力。被吸附的有机酸的解吸结果进一步证明了这一点。从图可见, 虽然邻苯二甲酸的吸附量高于水杨酸, 但在砖红壤中它们的解吸曲线几乎重合, 在红壤中也相差不多。说明水杨酸比邻苯二甲酸易于被中性盐所解吸。比较两种土壤对有机酸的吸附结果可以发现砖红壤对有机酸的吸附量大于红壤的, 如在吸附平衡浓度分别为 0.2 和 0.5 mmol L^{-1} 时, 红壤对邻苯二甲酸的吸附量分别为 9.4 和 $11.1 \text{ mmol kg}^{-1}$, 分别相当于有机酸加入量的 65.3% 和 47.0% ; 对水杨酸的吸附量分别为 6.3 和 8.0 mmol kg^{-1} , 分别相当于有机酸加入量的 55.8% 和 39.0% 。不同土壤对有机酸吸附量的差异主要与土壤的矿物组成和表面化学性质有关。众所周知土壤中的铁、铝氧化物是阴离子吸附的主要载体, 这两种氧化物在土壤中的含量越高, 土壤对阴离子的吸附量越大。从表 1 可知砖红壤游离氧化铁和游离氧化铝的含量均比红壤高得多, 这是前者对有机酸的吸附量高于后者的主要原因。此外, 红壤的 CEC 高于砖红壤的, 所以在相同的 pH 条件下前者所带的表面负电荷量高于后者。由于有机酸是以阴离子的形态为土壤所吸附, 负电荷对其具有排斥作用, 负电荷增加将不利于有机酸的吸附。

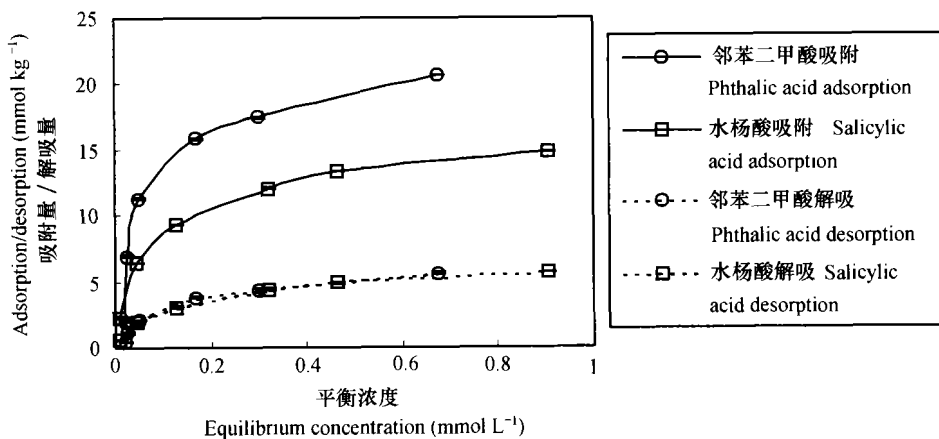


图 1 有机酸在砖红壤中的吸附等温线和解吸曲线 (吸附平衡液的 pH 为 4.84)

Fig. 1 Adsorption isotherms and desorption curves of organic acids in Rhodic Ferralsol at pH 4.84

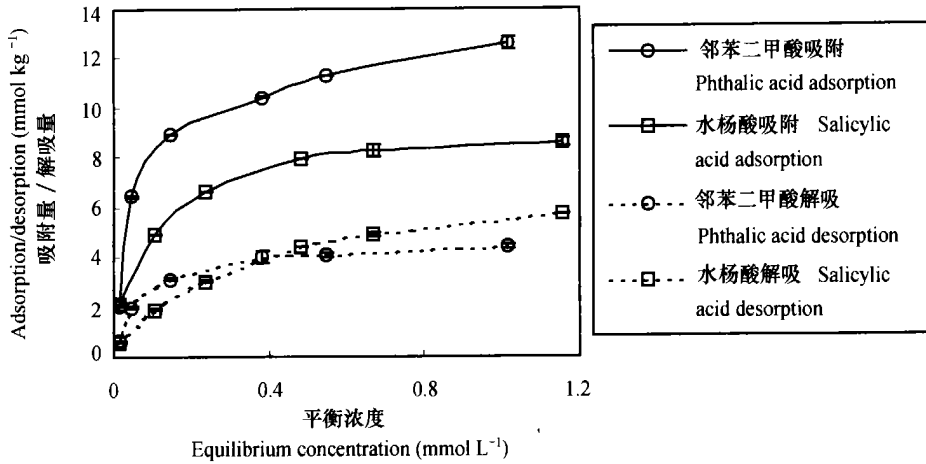


图2 有机酸在红壤中的吸附等温线和解吸曲线(吸附平衡液的pH为4.72)

Fig. 2 Adsorption isotherms and desorption curves of organic acids in Haplic Acrisol at pH 4.72

有机酸在铁、铝氧化物表面的吸附涉及专性吸附和静电吸附两个方面,它们在土壤中的吸附也应具有相似的机制。发生专性吸附时有机酸通过活性基团与铁、铝原子形成内圈型表面络合物,以这种方式吸附的有机酸不能被以静电吸附为主的阴离子如Cl⁻所交换而解吸。通过静电作用吸附的有机酸可以被Cl⁻解吸。因此,图1和图2中有机酸的解吸量实际上代表了通过静电力被土壤吸附的有机酸的量。由某一平衡浓度时的吸附量和对应的解吸量可计算出有机酸的解吸率,结果列于表2中。从解吸率可以估算出静电吸附和专性吸附占总吸附量的相对比例。由于吸附平衡浓度各不相同,无法对表2中有机酸的解吸率进行一对一的比较,但可对其变

化范围进行对比和分析。在砖红壤中,邻苯二甲酸的静电吸附分数在16.7%~27.1%之间,相应的专性吸附的分数在82.3%~72.9%范围内;水杨酸静电吸附的比例高于邻苯二甲酸,吸附分数在23.9%~38.5%之间,专性吸附分数在76.1%~61.5%范围内。红壤中,邻苯二甲酸的静电吸附分数在30.3%~36.5%之间,专性吸附分数在69.7%~63.5%范围内;水杨酸的静电吸附分数在42.4%~55.1%之间,专性吸附分数在57.6%~44.9%范围内。从这些结果可以看出,在可变电荷土壤中有机的专性吸附占有很高的比例。这与Jones等预期的情况相一致,他们建议用KH₂PO₄作为土壤有机酸的提取剂^[11]。

表2 不同吸附平衡浓度时吸附的有机酸的解吸率的比较

Table 2 Desorption rates of organic acids adsorbed at different equilibrium concentration

砖红壤 Rhodic Ferralsol				红壤 Haplic Acrisol			
邻苯二甲酸 Phthalic acid		水杨酸 Salicylic acid		邻苯二甲酸 Phthalic acid		水杨酸 Salicylic acid	
平衡浓度	解吸率	平衡浓度	解吸率	平衡浓度	解吸率	平衡浓度	解吸率
Equi. con.	Desorp. rate	Equi. con.	Desorp. rate	Equi. con.	Desorp. rate	Equi. con.	Desorp. rate
(mmol L ⁻¹)	(%)	(mmol L ⁻¹)	(%)	(mmol L ⁻¹)	(%)	(mmol L ⁻¹)	(%)
0.023	16.7	0.044	29.6	0.043	31.1	0.104	47.7
0.048	18.7	0.130	33.1	0.144	35.4	0.235	48.0
0.168	23.7	0.321	36.9	0.383	36.3	0.483	51.4
0.301	25.0	0.467	36.9	0.547	36.5	0.669	52.1
0.674	27.1	0.905	38.5	1.015	36.5	1.155	55.1

Equi. con. = Equilibrium concentration; Desorp. = desorption

2.2 pH对土壤吸附有机酸的影响

图3和图4显示pH对2种土壤吸附有机酸的影响。结果表明,2种有机酸在红壤和砖红壤中吸

附量随pH具有相似的变化趋势。当pH小于4.5时邻苯二甲酸的吸附量随pH的改变无明显变化,水杨酸的吸附量随pH的增加而增加,但增幅很小;

当 pH 大于 4.5 时, 2 种酸的吸附量均随 pH 的增加而减小, 但邻苯二甲酸的降幅大于水杨酸的。邻苯二甲酸在 2 种土壤中吸附量随 pH 的变化趋势与文献上报道的其在针铁矿上的吸附结果相似^[16]。水杨酸的吸附量随 pH 的变化趋势与柠檬酸和草酸的结果相似^[15], 但前者的变幅小于后者。在 pH 对有机酸吸附的影响中, 需考虑两个相反的过程。一方面随着 pH 的增加土壤的表面负电荷增加, 土壤表面对阴离子的排斥作用增强; 另一方面, 随着 pH 增加有机酸的离解度增加, 这有利于有机酸在土壤表面的吸附。在低 pH 下 2 个过程同时起作用导致有机酸的吸附量随 pH 的改变变化不大; 在较高 pH 下, 如 pH 大于 4.5 时, 由于此时有机酸的一级离解基本完成(水杨酸和邻苯二甲酸的 pK_{a1} 分别为 2.98 和 2.95), pH 的增加导致表面负电荷的增加成为主要的影响因素。

从图 4 可以看出红壤中吸附有机酸的解吸量随 pH 的变化趋势与吸附量的变化趋势相同。从

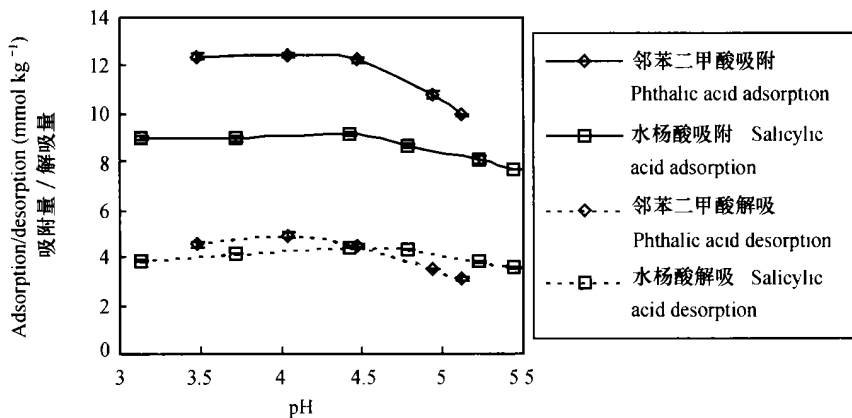


图 4 pH 对红壤中有机酸的吸附和解吸的影响(有机酸的初始浓度为 1.0 mmol L^{-1})

Fig. 4 Effect of pH on adsorption and desorption of organic acids in Haplic Acrisol (initial concentration of organic acid was 1.0 mmol L^{-1})

2.3 氧化铁的作用

为了考察氧化铁在有机酸吸附中的作用, 比较了人工合成的针铁矿、砖红壤、红壤和高岭石在相同 pH 和相同初始浓度下对有机酸的吸附量, 结果如图 5 所示。几种吸附剂对 2 种有机酸吸附量的大小顺序为: 针铁矿 > 砖红壤 > 红壤 > 高岭石。可以看出氧化铁在有机酸的吸附过程中起着重要作用, 粘土矿物对有机酸的吸附量比较小。徐仁扣等研究砖红壤对脂肪族有机酸的吸附行为时也发现, 当用化学方法将土壤游离氧化铁去除后, 土壤对有机酸的吸附量显著减小, 与本研究的结果一致^[15]。

计算的解吸率来看, 邻苯二甲酸在 31.2% ~ 39.6% 范围内, 水杨酸在 43.0% ~ 50.2% 范围内。说明在本研究的 pH 范围内, pH 的改变对解吸率的影响不大。

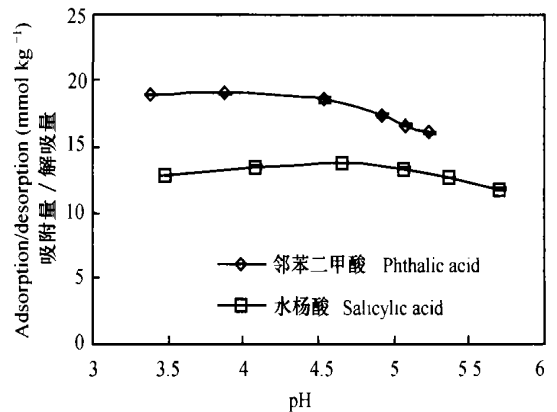


图 3 pH 对砖红壤吸附有机酸的影响(有机酸的初始浓度为 1.0 mmol L^{-1})

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of organic acids by Rhodic Ferralsol (initial concentration of organic acid was 1.0 mmol L^{-1})

3 结 论

由于可变电荷土壤含有大量的铁、铝氧化物, 它们对低分子量有机酸的吸附容量较大。有机酸在土壤中的吸附涉及专性吸附和静电吸附两种机理, 并以前者为主。土壤的化学组成和性质对有机酸的吸附行为有重要影响。可变电荷土壤对低分子量有机酸的吸附受环境条件如 pH 等影响。当 pH 小于 4.5 时, pH 对 2 种有机酸的吸附量的影响不大; 但当 pH 大于 4.5 时, 有机酸的吸附量随 pH 的增加而减小。由于

可变电荷土壤对有机酸有较强的吸附能力,当考察有机酸在这类土壤中的行为及其生态功能时,应同时关注这类酸本身在土壤中的吸附和解吸行为。

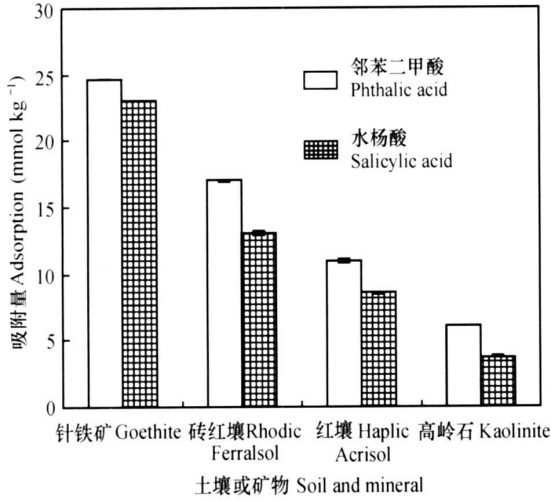


图5 不同土壤和矿物对有机酸吸附量的比较(pH 4.83, 有机酸的初始浓度为 1.0 mmol L⁻¹)

Fig 5 Comparison in adsorption of organic acids between different soils and minerals at pH 4.83 (initial concentration of organic acid was 1.0 mmol L⁻¹)

参考文献

- [1] Shen A, Li X Y, Karamori T, *et al.* Low-molecular-weight aliphatic acids in soils incubated with plant residues under different moisture conditions. *Pedosphere*, 1997, 7: 79~ 86
- [2] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular weight carboxylic acids in soil solution—A review. *Geoderma*, 2001, 99: 169~ 198
- [3] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere—A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205: 25~ 44
- [4] Han X G, Jordan C F. Mobilization of phosphorus by naturally occurring organic acids in Oxisols and Ultisols. *Pedosphere*, 1995, 5: 289~ 303
- [5] Van Breemen N, Finlay R, Lundström U S, *et al.* Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition. *Biogeochemistry*,

2000, 49: 53~ 67

- [6] 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
- [7] Xu R K, Li C B, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 277: 243~ 247
- [8] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low molecular weight organic anions on adsorption of potassium by variable charge soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2005, 36(7/8): 1 029~ 1 039
- [9] 徐仁扣, 杨玛丽, 赵安珍, 等. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附 NO₃⁻ 的影响的初步研究. *土壤学报*, 2005, 42(1): 164~ 166. Xu R K, Yang M L, Zhao A Z, *et al.* Preliminary study on effect of low molecular weight organic acids on adsorption of NO₃⁻ by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(1): 164~ 166
- [10] Drever J I, Stilling L L. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1997, 120: 167~ 181
- [11] Jones D L, Dennis P G, Owen A G, *et al.* Organic acid behavior in soils—misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil*, 2003, 248: 31~ 41
- [12] Filius J D, Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. Adsorption of small weak organic acids on goethite: Modeling of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 195: 368~ 380
- [13] Horanyi G. Specific adsorption of simple organic acids on metal (hydr) oxides: A radiotracer approach. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 254: 214~ 221
- [14] Jones D L, Brassington D S. Sorption of organic acids in acid soils and its implication in the rhizosphere. *Europ. J. Soil Sci.*, 1998, 49: 447~ 455
- [15] 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: 446~ 448. Xu R K, Qian W, Li J Y. Adsorption of low molecular weight organic acids by latosol (In Chinese). *Soils*, 2004, 36: 446~ 448
- [16] Ali M A, Dzombak D A. Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 1 061~ 1 071

ADSORPTION BEHAVIOR OF PHTHALIC AND SALICYLIC ACIDS BY VARIABLE CHARGE SOILS

Xiao Shuangcheng Xu Renkou[†]

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

Abstract Adsorption of phthalic and salicylic acids by two variable charge soils, Haplic Acrisol and Rhodic Ferralsol, was investigated in this study. Results show that both soils were high in adsorption capacity for two organic acids and higher in affinity for phthalic acid. The quantities of the two organic acids adsorbed by Rhodic Ferralsol were larger than by Haplic Acrisol and this result consisted with the content of iron and aluminum oxides in the two soils. The iron oxides in these soils played a significant

role in the adsorption of organic acids, but the soil minerals such as kaolinite showed a small adsorption capacity for organic acids. The adsorption of organic acids involved two mechanisms: specific adsorption and electrostatic attraction, but the former was the major one for the two organic acids. Little effect of pH on adsorption of the organic acids was observed below pH4.5, whilst the adsorption decreased with the increase in pH beyond pH4.5.

Key words Variable charge soil; Adsorption behavior; Salicylic acid; Phthalic acid

欢迎订阅 2006 年《土壤学报》

《土壤学报》是中国土壤学会主办、中国科学院南京土壤研究所承办、科学出版社出版的学术性期刊, 主要刊登土壤科学各分支学科及相关领域(如植物营养科学、肥料科学、环境科学、国土资源等领域)的最新研究成果, 包括学术论文、研究简报、综述与专论、问题讨论等。读者对象主要为土壤学及相关学科的科技人员、高等院校师生和管理干部等。

《土壤学报》2006 年为双月刊, 大 16 开, 160 页, 国内外公开发行。国内统一刊号: CN 32-1119/P, 国际标准刊号: ISSN 0564-3929。国内邮发代号: 2-560, 每期定价 50.00 元, 全年定价 300.00 元; 国外邮发代号: BM45, 每期定价 50.00 美元, 全年定价 300.00 美元。订购处: 全国各地邮局。总发行: 科学出版社; 地址: 北京东黄城根北街 16 号; 邮政编码: 100717; 电话: 010-64034563; E-mail: journal@cspg.net。

编辑部地址: 南京市北京东路 71 号 中国科学院南京土壤研究所《土壤学报》编辑部。邮政编码: 210008; 电话: 025-86881237, 86881238; 传真: 025-86881000; E-mail: actapedo@issas.ac.cn; 网址: <http://trxb.periodicals.net.cn>, <http://trxb.chinajournal.net.cn>。

欢迎订阅 2006 年《土壤》杂志

《土壤》杂志是我国土壤科学领域最具权威性的专业期刊之一, 是中国科技核心期刊, 已被《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录, 被认定为《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》来源期刊。

《土壤》办刊宗旨: 以科学的态度, 求实的精神, 严谨的作风, 传播土壤科学最新研究成果, 交流改土培肥经验, 普及土壤科学知识, 提倡百家争鸣, 活跃学术思想, 繁荣我国土壤科学事业, 促进农业生产, 服务于国民经济建设。

《土壤》自 1958 年创刊以来, 在选题上紧密结合国民经济建设、改革开放的发展形势, 以前及时反映国内外土壤科学发展的最新动向为目的, 刊载土壤科学方面的学术论文、试验研究报告、文献综述、简报、科研和生产实践中的新技术、新方法、国内外考察报告等。

《土壤》杂志从 2003 年改版, 双月刊, 大 16 开本, 双栏排版, 112 页, 彩色封面, 双月 25 日出版。

新版《土壤》杂志以能最大限度为作者、读者提供服务为宗旨, 注重新思想、新理论、新技术方法的探讨, 注重对实际应用的指导。有深度、广度; 严肃、严谨; 流畅、活泼; 形成独特的风格, 成为深受广大作者、读者欢迎的期刊。

《土壤》期刊的邮发代号: 28-21, 每期定价 25.00 元, 全年定价 150.00 元。全国各地邮局均可订阅, 也可随时直接向《土壤》编辑部订阅。

地址: 江苏南京市北京东路 71 号, 中国科学院南京土壤研究所《土壤》编辑部, 邮政编码: 210008, 电话和传真: 025-86881236, 电子邮箱: soils@mail.issas.ac.cn

欢迎订阅、投稿和刊登综合信息。