

用土柱淋溶实验研究水杨酸对酸性土壤铝迁移的影响*

徐仁扣¹ 肖双成¹ 王 永^{1,2} 赵安珍¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所),南京 210008)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要 选择 2 种可变电荷土壤和 1 种酸性恒电荷土壤用土柱淋溶实验研究了水杨酸对土壤铝迁移的影响。结果表明,不同土壤由于矿物组成的差异,它们对有机酸的吸附容量有很大的不同,因此有机酸对不同土壤中铝的迁移有不同的影响。富铁土游离氧化铁的含量低于铁铝土,它对有机酸的吸附量也低于铁铝土的,因此在淋溶实验初期,有机酸对铝迁移的影响较小,在淋溶实验后期,由于土壤对有机酸的吸附达饱和状态,有机酸对铝的迁移表现出很强的促进作用,特别在有机酸初始浓度较高的情况下。铁铝土含有大量铁、铝氧化物,对有机酸有很高的吸附容量,有机酸对这类土壤铝迁移的影响很小。淋溶土对有机酸的吸附量很小,当有机酸的初始浓度较高时,淋溶实验开始后不久,有机酸就对铝的迁移表现出明显的促进作用。实验结果还表明,铝的迁移还与体系 pH 有关,低 pH 条件有利于土壤铝的溶解和迁移。

关键词 酸性土壤;水杨酸;淋溶实验;铝迁移

中图分类号 S153 **文献标识码** A

土壤酸化导致铝的大量溶解,土壤中铝的迁移和转化涉及土壤的发生和演变、铝对植物的毒性、铝对水生生态系统的负面影响及铝对人类健康的危害等多个方面。可溶性铝由酸化的陆地生态系统向水生生态系统的迁移被认为是导致地表水酸化的重要原因,当有有机络合剂存在时,铝的迁移会大大加速^[1]。这是因为当铝离子与有机络合剂形成络合物后,铝离子的抗水解能力增强,而且由于铝离子与有机物形成络合物后其所带正电荷减少,这些因素使铝在土壤中的移动性大大增加^[2]。研究结果已经表明,有机铝络合物在土壤剖面中的迁移在灰化土的形成过程中起着重要作用^[3~5]。虽然文献中已有很多关于铝在土壤中迁移和转化的研究报告,但至今为止,绝大多数研究是在温带地区的灰化土上进行的^[1,6~8],很少有研究涉及热带、亚热带地区酸性可变电荷土壤中铝的迁移行为。有机物是土壤中广泛存在的,低分子量有机酸是土壤有机物中较活泼的组分,它们对酸性土壤中铝的化学行为有多方面的影响。本

文选择水杨酸作为有机酸的代表,研究其对酸性可变电荷土壤中铝迁移的影响,并选择 1 种酸性恒电荷土壤进行对比研究。其研究结果可以加深人们对酸性土壤中铝的化学行为的了解,为酸性土壤的改良和土壤铝毒的控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土样

本文选用 2 种代表性可变电荷土壤(富铁土和铁铝土),1 种酸性恒电荷土壤(淋溶土)。富铁土采自位于江西余江县境内的中国科学院红壤生态实验站,发育于第四纪红色黏土母质。铁铝土采自广东徐闻县,发育于玄武岩母质。淋溶土采自南京市江宁区某茶园,母质为下蜀黄土。富铁土和铁铝土为 70 cm 以下的底层土壤,淋溶土为 0~20 cm 的表层土壤。土样风干磨细过 20 目筛备用。供试土样的基本性质见表 1。

* 国家自然科学基金项目(40271062)资助

作者简介:徐仁扣(1965~),男,博士,研究员,主要从事土壤表面电化学的研究工作

收稿日期:2005-10-26;收到修改稿日期:2006-04-20

表 1 供试土样的基本性质
Table 1 Basic properties of soils used

土壤 Soil	地点 Location	pH	交换性铝 Exchange- able Al (mmol kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	游离铁 Free iron oxide (g kg ⁻¹)	主要粘土矿物 Dominant clay minerals
富铁土 Ferralsols	江西余江 Jiangxi	4.7	25.8	10.6	1.7	32.6	高岭石、水云母和少量蛭石
铁铝土 Ferralsols	广东徐闻 Guangdong	5.1	4.3	8.0	13.8	108.3	高岭石、三水铝石和赤铁矿
淋溶土 Argosols	江苏南京 Jiangsu	4.5	7.5	12.0	16.1	24.7	高岭石、水云母和蛭石

kaolinite; hydrous mica; vermiculite; gibbsite; hematite

1.2 实验方法

淋溶实验用长 30 cm、内径 5 cm 的塑料土柱,底部放置 2 张定性滤纸,其上放置 3 cm 厚的石英砂,再均匀装土 20 cm,土样上部再放置 2 cm 厚的石英砂。配制含一定浓度的水杨酸和 0.1 mmol L⁻¹ KCl 的混合溶液,用盐酸和 KOH 将溶液的 pH 调至 4.7。用蠕动泵向土柱中匀速加入有机酸的溶液,用 100 ml 容量瓶采集淋出液,每采集 100 ml 淋出液记为 1 次采样。分别测定淋出液的 pH、可溶性铝和水杨酸的浓度。pH 用玻璃电极法测定,可溶性铝用 8-羟基喹啉比色法 (pH8.3) 测定^[9],水杨酸用紫外分光光度法测定,测定波长为 304 nm,测定前用 1:1 盐酸将溶液 pH 调至 1.0,并放置 1 h 以消除铁、铝离子的干扰^[10]。

2 结果与讨论

2.1 水杨酸对富铁土中铝迁移的影响

图 1 是三种水杨酸浓度下富铁土淋出液中铝浓度的动态变化的结果,当水杨酸的初始浓度为 0.25 和 1.0 mmol L⁻¹ 时,在前 20 次的淋出液中铝的浓度几乎不随时间而变化,而且两种处理之间铝的浓度相差不大。但当水杨酸的初始浓度为 1.0 mmol L⁻¹ 时,自 20 次采样以后淋出液中铝的浓度有所增加,特别是 30 次采样后铝的浓度有比较显著的增加。当水杨酸的初始浓度为 2.5 mmol L⁻¹ 时,前 7 次采

样的淋出液中铝的浓度基本保持不变,但从第 8 次采样起,铝的浓度开始增加,特别是从第 11 次采样后,铝的浓度有一个持续显著的增加,直至第 23 次采样后铝的浓度的增幅变缓。淋出液中铝的浓度的变化趋势与淋出液中水杨酸浓度的变化趋势基本一致(图 2),这是因为水杨酸通过与铝形成可溶性络合物促进土壤中铝的溶解和迁移^[11],因此溶液中水杨酸浓度的大小决定了其对铝迁移的影响程度的大小。由于可变电荷土壤对有机酸有一定程度的吸附^[10,12],有机酸的吸附影响其在土壤固液相间的分布,并从而影响淋出液中有机酸的浓度及其对铝迁移的影响。图 2 中的结果表明,当用水杨酸溶液对富铁土进行淋溶实验时,开始阶段加入土壤中的水杨酸的大部分被土壤吸附,淋出液中水杨酸的浓度较加入液中的低得多,而且不同处理之间的差异不大。随着淋溶实验的进行,土壤对水杨酸的吸附逐渐达到饱和,所以对水杨酸初始浓度为 2.5 mmol L⁻¹ 的处理,采样 12 次后淋出液中水杨酸的浓度开始显著增加,约在 24 次后逐渐达到稳定状态。但对水杨酸初始浓度为 1.0 mmol L⁻¹ 的处理,采样 29 次后淋出液中水杨酸的浓度才有比较明显的增加,说明水杨酸初始浓度越低,达到吸附饱和所需要的时间越长。随着淋出液水杨酸浓度的增加,铝的浓度也大幅增加,说明只有存在于溶液中的有机酸才能对土壤铝的迁移起到促进作用。

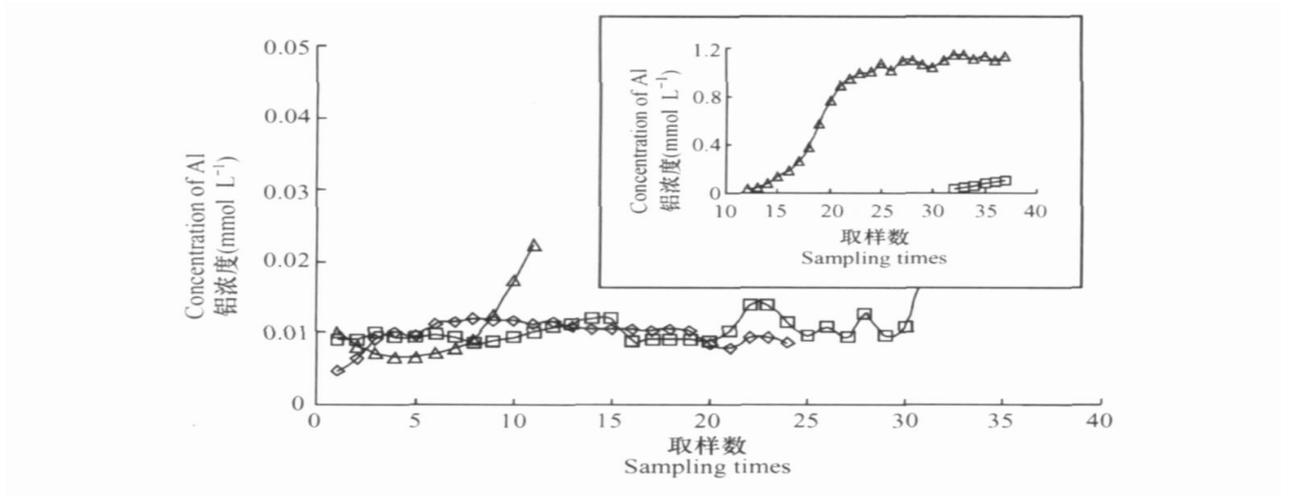


图1 不同浓度水杨酸对富铁土中铝迁移的影响(0.25 mmol L⁻¹; 1.00 mmol L⁻¹; 2.50 mmol L⁻¹)

Fig. 1 Effect of salicylic acid at its different concentrations on migration of Al in Ferrosols(0.25 mmol L⁻¹; 1.00 mmol L⁻¹; 2.50 mmol L⁻¹)

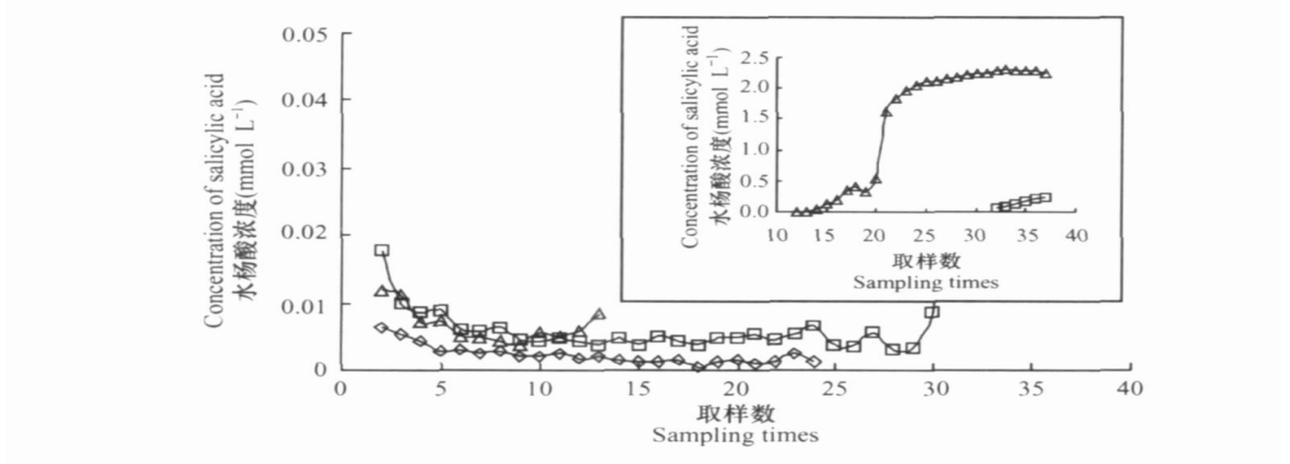


图2 富铁土淋出液中水杨酸浓度的动态变化(0.25 mmol L⁻¹; 1.00 mmol L⁻¹; 2.50 mmol L⁻¹)

Fig. 2 Dynamics of salicylic acid concentration in leachate from Ferrosols(0.25 mmol L⁻¹; 1.00 mmol L⁻¹; 2.50 mmol L⁻¹)

2.2 水杨酸对铁铝土中铝迁移的影响

水杨酸对铁铝土中铝迁移的影响如图3所示,结果表明在不同水杨酸初始浓度下,除开始几个点异常外,在20次采样之前淋出液中铝的浓度均处于非常低的水平,说明加入土壤中的水杨酸的绝大部分被土壤吸附(图4),它在此阶段对铝的迁移的促进作用很小。采样20次后铝的浓度开始增加,特别是采样40次后低有机酸浓度下淋出液中铝的浓度有显著增加,但水杨酸初始浓度为2.5 mmol L⁻¹的体系,40次采样后淋出液中铝的浓度不但没有增加,反而有所下降。淋溶实验后期低浓度有机酸处理中铝浓度的增加是由于溶液中有机的浓度有所增加(图4),有机酸对铝的迁移有一定的促进作用;另一个重要原因是体系pH明显降低(图5),pH的

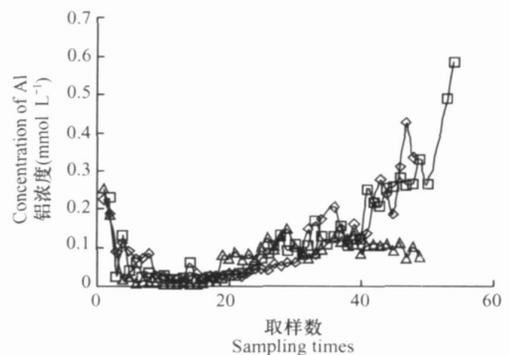


图3 不同浓度水杨酸对铁铝土中铝迁移的影响(0.25 mmol L⁻¹; 1.00 mmol L⁻¹; 2.50 mmol L⁻¹)

Fig. 3 Effect of salicylic acid at its different concentrations on migration of Al in Ferrosols (0.25 mmol L⁻¹; 1.00 mmol L⁻¹; 2.50 mmol L⁻¹)

降低导致铝的溶解度增加,铝迁移增强。水杨酸的初始浓度为 2.5 mmol L^{-1} 的处理,铝的浓度不升反降可能是由于有机酸的大量吸附导致土壤表面负电荷增加^[13],从而使土壤交换性铝增加^[14],或者增加土壤对铝离子的吸附量^[15,16],导致可溶性铝减小^[16],对图 4 中淋出液水杨酸浓度动态变化的分析可以进一步说明这一点。

图 4 结果表明,对所有处理在 25 次采样之前,淋出液中水杨酸的浓度均处于非常低的水平,说明加入体系中的水杨酸几乎全部被土壤所吸附。水杨酸初始浓度为 0.25 mmol L^{-1} 的处理,在整个研究的时间范围内淋出液水杨酸的浓度均处于很低水平,当水杨酸的初始浓度为 1.0 mmol L^{-1} 时,采样 42 次

以后水杨酸的浓度才有所增加,这比图 2 中富铁土中水杨酸浓度的增加要滞后很多,说明铁铝土对水杨酸的吸附容量较富铁土大,这与我们用一次平衡实验所观察到的结果一致^[10]。水杨酸的初始浓度为 2.5 mmol L^{-1} 时的结果进一步证明了这一点,在此条件下采样 25 次后淋出液水杨酸的浓度开始明显增加,但与图 2 中富铁土的结果不同,在 25 次与 49 次采样之间,淋出液水杨酸的浓度呈直线增加,说明铁铝土对水杨酸的吸附反应一直持续进行,即使淋溶实验结束时,该土壤对水杨酸仍未达到吸附饱和。而富铁土在采样 24 次后,土壤对水杨酸就基本达到吸附饱和,淋出液水杨酸浓度不再增加(图 2)。

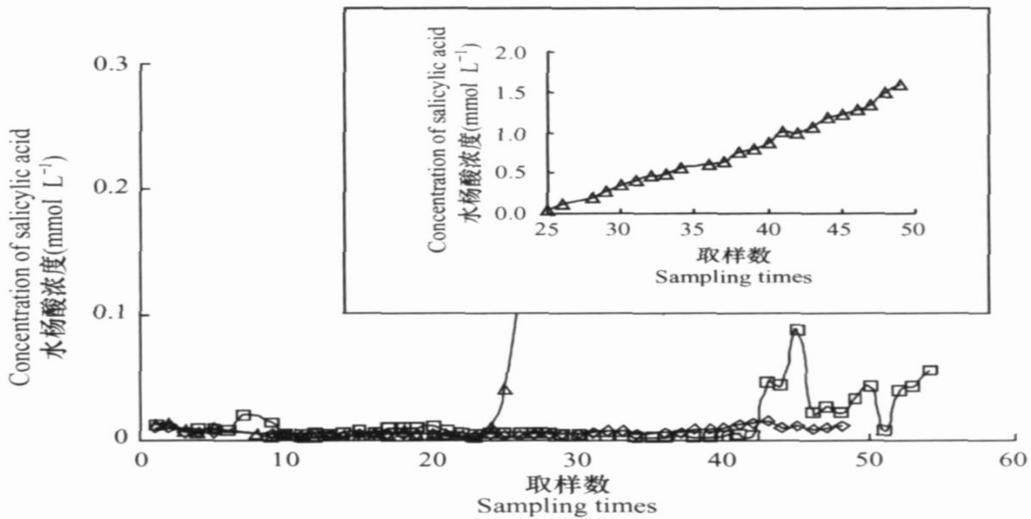


图 4 铁铝土淋出液中水杨酸浓度的动态变化 (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

Fig. 4 Dynamics of salicylic acid concentration in leachate from Ferraliosols (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

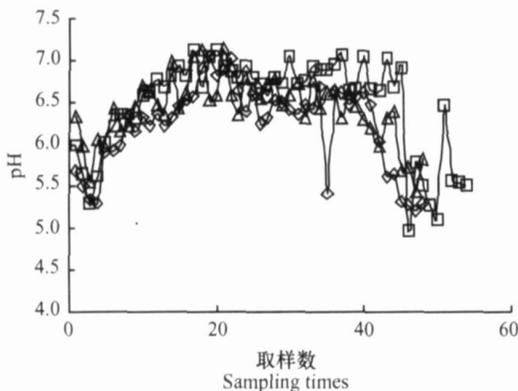


图 5 不同水杨酸初始浓度下铁铝土淋出液的 pH (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

Fig. 5 pH of leachate from Ferraliosols at different initial concentration of salicylic acid (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

不同可变电荷土壤对水杨酸吸附能力的差异主要与土壤的矿物组成,特别是土壤游离氧化铁的含量有关,如表 1 所示铁铝土游离氧化铁含量为 108.3 g kg^{-1} ,较富铁土高得多(32.6 g kg^{-1})。由于土壤氧化铁是阴离子的主要吸附剂,铁铝土中大量的氧化铁导致这类土壤对有机酸有很高的吸附容量,因此有机酸对这类土壤中铝迁移的促进作用较小。

2.3 水杨酸对淋溶土中铝迁移的影响

水杨酸对淋溶土中铝迁移的影响如图 6 所示,结果表明水杨酸对铝迁移的促进作用随有机酸初始浓度的增加而增强,当水杨酸初始浓度为 2.5 mmol L^{-1} 时,采样 6 次后淋出液中铝的浓度就达到了较高的水平,以后一直维持在较高的水平,说明高浓度的有机酸对淋溶土中铝的迁移有明显的促进作用。水杨酸的初始浓度低时,它仍表现出对铝

迁移的促进作用,但其影响程度比高浓度时的要小得多。水杨酸初始浓度为 1.0 mmol L^{-1} 时,采样 28 次前淋出液中铝的浓度高于水杨酸初始浓度为 0.25 mmol L^{-1} 的体系,但采样 34 次后结果相反,这主要因为此时前一体系淋出液的 pH 高于后一体系的(图 7),水杨酸初始浓度为 0.25 mmol L^{-1} 的体系中,pH 的降低导致铝的溶解度增加,铝的移动性增强。

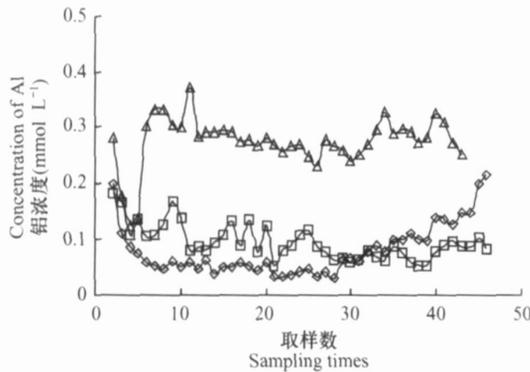


图 6 不同浓度水杨酸对淋溶土中铝迁移的影响 (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})
Fig. 6 Effect of salicylic acid at its different concentrations on migration of Al in Argosols (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

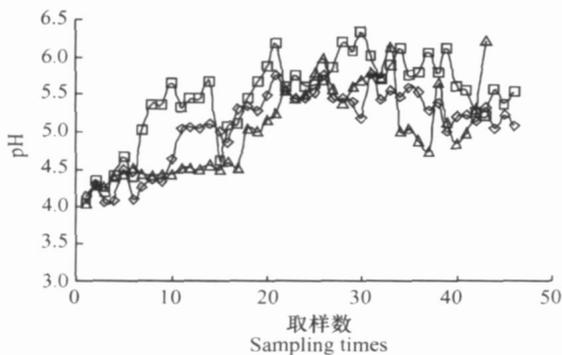


图 7 不同水杨酸初始浓度下淋溶土淋出液的 pH (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})
Fig. 7 pH of leachate from Argosols at different initial concentration of salicylic acid (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

淋出液中铝浓度的动态变化与水杨酸浓度的变化趋势基本一致(图 8)。图 8 中结果表明,水杨酸初始浓度为 2.5 mmol L^{-1} 时,采样 8 次后淋出液中水杨酸的浓度就达到稳定状态,随后变化很小,这与铁铝土和富铁土中的结果有很大的不同,这说明淋溶土由于游离氧化铁含量低,它对有机酸的吸附容量小,所以在用有机酸进行淋溶实验过程中土壤容

易对有机酸达到吸附饱和,导致大量有机酸留在土壤溶液中,这些有机酸促进了铝的迁移,特别在有机酸初始浓度较高的情况下。

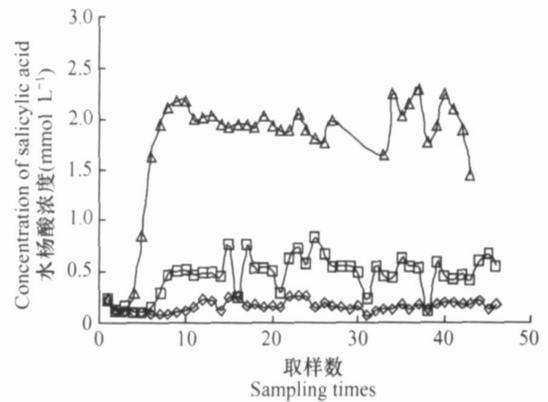


图 8 铁铝土淋出液中水杨酸浓度的动态变化 (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})
Fig. 8 Dynamic change of salicylic acid concentration in leachate from iron aluminum soil (0.25 mmol L^{-1} ; 1.00 mmol L^{-1} ; 2.50 mmol L^{-1})

由于不同土壤矿物组成不同,它们对有机酸的吸附能力有很大的不同,有机酸对不同土壤中铝迁移的影响也不同。可变电荷土壤如铁铝土,由于含有大量铁、铝氧化物,这类土壤对有机酸有很高的吸附容量,有机酸对这类土壤中铝迁移的促进作用较小。而恒电荷土壤,如过渡带地区的淋溶土对有机酸的吸附量小,有机酸对土壤铝迁移的促进作用较大。富铁土游离氧化铁的含量介于铁铝土和淋溶土之间,它对有机酸有一定的吸附容量,在淋溶实验的前期,有机酸对铝迁移的影响很小,但当土壤对有机酸达到吸附饱和后,有机酸对铝的迁移表现出很强的促进作用。当然土壤 pH 也是影响土壤铝迁移的重要因素,低 pH 有利于土壤铝的溶解和迁移。

参考文献

- [1] Sposito G. The Environmental Chemistry of Aluminum. Boca Raton: CRC Press, 1996. 169 ~ 220
- [2] Satoh F, Sakuma T, Okajima H. A toposequence of fine-textured soils in the hilly area of the northernmost part of Hokkaido. III. Importance of chelating low molecular organic acids in the migration process of aluminum and iron. Soil Sci. Plant Nutr., 1990, 36: 251 ~ 260
- [3] Bloomfield C. The possible significance of polyphenols in soil formation. J. Sci. Food Agric., 1957, 8: 389 ~ 393
- [4] Coulson C B, Davies R I, Lewis D A. Polyphenols in leaves and superficial humus from mull sites. J. Soil Sci., 1960, 11: 20 ~ 29
- [5] Lundstrom U S. Significance of organic acids for weathering and the podzolization process. Environment International, 1994, 20: 21 ~ 30

- [6] Soulsby C, Reynolds B. Modeling hydrological processes and aluminum leaching in an acid soil at Llyn Brianne, mid-Wales. *Journal of Hydrology*, 1992, 138: 409 ~ 429
- [7] LaZerte B D, Scott L. Soil water leachate from two forested catchments on the Precambrian Shield, Ontario. *Canadian Journal of Forest Research*, 1996, 26: 1 353 ~ 1 365
- [8] Kopčák J, Ulrich K, Hejzlar J, *et al.* Natural inactivation of phosphorus by aluminum in atmospherically acidified water bodies. *Water Research*, 2001, 35: 3 783 ~ 3 790
- [9] 李九玉, 徐仁扣, 季国亮. 8-羟基喹啉(pH8.3)分光光度法测定酸性土壤中的可溶性铝. *土壤*, 2004, 36(3): 307 ~ 309. Li J Y, Xu R K, Ji GL. Determination of soluble Al in acid soil solution using spectrophotometry with 8-hydroxyquinoline at pH8.3 (In Chinese). *Soils*, 2004, 36(3): 307 ~ 309
- [10] 肖双成, 徐仁扣. 邻苯二甲酸和水杨酸在可变电荷土壤中的吸附行为. *土壤学报*, 2005, 42(6): 824 ~ 829. Xiao S C, Xu R K. Adsorption behavior of phthalic and salicylic acids by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6): 824 ~ 829
- [11] Li J Y, Xu R K, Ji GL. Dissolution of aluminum in variably charged soils as affected by low-molecular-weight organic acids. *Pedosphere*, 2005, 15: 484 ~ 490
- [12] 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. Xu R K, Qian W, Li J Y. Adsorption of low molecular weight organic acids by latosols (In Chinese). *Soils*, 2004, 36(4): 446 ~ 448
- [13] Xu R K, Zhao A Z, Ji GL. Effect of low molecular weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 264: 322 ~ 326
- [14] Li J Y, Xu R K, Xiao S C, *et al.* Effects of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284: 393 ~ 399
- [15] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响. *土壤学报*, 2004, 41(1): 164 ~ 167. Xu R K, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic acids on adsorption of aluminum by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1): 164 ~ 167
- [16] Xu R K, Li J Y, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic anions on adsorption of aluminum by variable charge soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 168(1/4): 249 ~ 265

STUDY ON EFFECT OF SALICYLIC ACID ON MIGRATION OF ALUMINUM IN ACID SOILS WITH LEACHING EXPERIMENT

Xu Renkou¹ Xiao Shuangcheng¹ Wang Yong^{1,2} Zhao Anzhen¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Two variable charge soils and one acid constant charge soil were chosen to investigate the effect of salicylic acid on migration of Al with leaching experiment. The results showed that the different soils had different adsorption capacity for salicylic acid due to the difference in soil mineral compositions, and thus the effect of salicylic acid on the migration of Al in different soils was different. The Ferralosols with high content of free iron oxides has the great adsorption capacity for salicylic acid and thus small promotion of the acid on migration of Al was observed in this soil. The content of free iron oxides in Ferrosols was lower than that in Ferralosols, the adsorption capacity for salicylic acid in the former was also smaller than that in the latter. Therefore at the earlier stage of leaching experiment, the effect of salicylic acid on migration of Al was small, but the great promotion was observed in the soil at the latter stage of leaching experiment, especially at high initial concentration of salicylic acid. The Argosols has small adsorption capacity for salicylic acid, the organic acid showed obvious promotion on Al migration in the soil at high initial concentration of the acid after the start of leaching experiment. The results also indicated that the migration of Al was also related to the pH of soil systems. Low pH promoted the dissolution of Al and the migration of Al in soils as well.

Key words Acid soil; Salicylic acid; Leaching experiment; Migration of Al